



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

- oOo -

**Influence d'une déformation plastique préalable
en traction sur les premiers stades de l'oxydation
d'un alliage Ni80-Cr20**

- oOo -

THESE

Présentée devant
l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR I.N.P.L.
(Sciences et Génie des Matériaux)

par

Jean-François SCHMITT
Ingénieur E.N.S.E.M.

Soutenue publiquement le 28 février 1992 devant la commission d'examen

- oOo -

JURY

Président	: Monsieur le Professeur	M. GANTOIS
Rapporteurs	: Madame le Professeur	E. BAUER-GROSSE
	Monsieur	L.C. DUFOUR
Examineurs	: Monsieur le Professeur	G. BERANGER
	Monsieur	R. MEVREL
	Monsieur	N. PACIA
	Monsieur	B. WEBER



D 136 008279 2

1992

A mon père, à ma mère.

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été effectués, d'abord au Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Mécanique et Energétique des Surfaces (Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique de Nancy), dirigé par Monsieur Daniel PAULMIER, ensuite au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (Ecole des Mines de Nancy) dirigé par Monsieur Michel GANTOIS, Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (I.N.P.L.). Que tous deux trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Bernard WEBER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui a bien voulu accepter de diriger mes recherches, d'orienter mon travail et mes réflexions. Par l'intérêt constant qu'il m'a manifesté, il m'a apporté une aide précieuse et efficace.

Mes remerciements vont ensuite à Monsieur Nicola PACIA, Chargé de Recherche au C.N.R.S. Ses qualités d'organisation et d'expérimentation m'ont permis de mener à bien ces travaux.

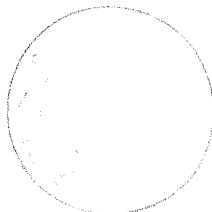
Philippe PIGEAT, Chargé de Recherche au C.N.R.S. m'a également apporté son précieux concours. Qu'il en soit remercié.

Je remercie Monsieur Michel GANTOIS, Professeur à l'I.N.P.L., d'avoir accepté de présider ce jury, Madame Elizabeth BAUER-GROSSE, Professeur à l'I.N.P.L. et Monsieur Louis Claude DUFOUR, Directeur de Recherche C.N.R.S. à Dijon (21), pour leur participation comme rapporteurs de ces travaux et membres du jury.

Mes remerciements vont également à Messieurs Gérard BERANGER, Professeur à l'U.T.C. de Compiègne (60), Rémy MEVREL, Ingénieur, Chef de Division à l'O.N.E.R.A. à Châtillon (92), qui ont accepté d'être membres de ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à ma soeur, Mademoiselle Emmanuelle SCHMITT, qui a assuré la plus grande partie de la dactylographie et de la mise en pages de ce mémoire.

Enfin, je remercie particulièrement Madame M.C. LEHMANN pour l'aide qu'elle m'a apportée et les membres du personnel du Laboratoire pour leur collaboration et leur gentillesse.



RESUME

Nous présentons l'étude de l'influence d'une déformation mécanique uniaxiale sur les premiers stades de l'oxydation d'un alliage Ni80-Cr20 polycristallin, à des températures comprises entre 550 et 830°C, sous quelques 10^{-4} Pa d'oxygène.

Les échantillons sont recuits et nettoyés par bombardement ionique au sein d'une enceinte à ultra-vide, déformés in situ à la température ambiante grâce à une micro-machine de traction. Après oxydation suivie en continu par spectrométrie d'électrons Auger, les échantillons sont transférés dans un autre appareil pour préciser la distribution de l'oxyde formé (analyse par microsonde à électrons Auger, profils de composition en et sous la surface).

Aux températures de 550, 650 et 750°C, nous montrons que les défauts induits par une déformation mécanique accélèrent la formation d'oxyde de chrome à la surface de l'alliage. Cet oxyde est le seul qui apparaît dans nos conditions expérimentales sous forme d'une pellicule compacte superficielle, après une période d'incubation plus ou moins longue. A des degrés variables, les analyses ponctuelles d'échantillons après oxydation révèlent que la croissance de l'oxyde s'effectue de façon hétérogène et qu'elle nécessite des relations d'orientation particulières avec le substrat. Par ailleurs, elles mettent en évidence l'incorporation d'oxygène à des concentrations supérieures à la solubilité limite à côté de plages où l'oxyde de chrome s'est développé. Grâce à des calculs théoriques associés à des modélisations des premières monocouches de l'alliage, nous rendons compte de façon simple de ces phénomènes.

A 830°C, cet oxyde ne se forme pas du fait de l'élimination par restauration thermique des défauts superficiels et l'incorporation d'oxygène est très peu dépendante de la déformation mécanique.

SOMMAIRE

<u>Introduction</u>	9
<u>Chapitre 1 : Etude bibliographique</u>	12
Résumé	13
1.1. L'oxydation des alliages Ni-Cr - Généralités	14
1.2. Cas des alliages Ni80-Cr2O (ou de composition voisine)	17
1.3. Conclusion	21
Références du chapitre 1	22
<u>Chapitre 2 : Conception et mise au point d'une micro-machine de traction pour ultra-vide</u>	24
Résumé	25
2.1. Introduction	26
2.2. Conditions à remplir par la micro-machine de traction	27
2.2.1. Contraintes liées à l'enceinte	27
2.2.2. Contraintes liées à l'échantillon	27
2.2.3. Caractéristiques liées à la contrainte mécanique	29
2.3. Description et fonctionnement de la machine	29
2.3.1. Principe de fonctionnement	29
2.3.2. Présentation de la micro-machine et matériaux utilisés	31
2.3.3. Principe des mesures et étalonnage	35
2.3.3.a Contrainte appliquée	35
2.3.3.b Déformation conventionnelle	38
2.4. Exemples d'essais de traction réalisés	38
2.5. Conclusion	42
Références du chapitre 2	43
<u>Chapitre 3 : Montage utilisé et protocole expérimental</u>	44
Résumé	45
3.1. Introduction	46
3.2. Dispositif expérimental associé à la machine de traction	46
3.3. Caractéristiques de l'alliage Ni80-Cr20 étudié	49
3.3.1. L'alliage brut de laminage	49

3.3.2. Etalonnage en température - Protocole de recuit adopté	50
3.3.2.a Etalonnage en température d'un ruban brut de laminage	50
3.3.2.b Protocole de recuit adopté	52
3.3.2.c Etalonnages en température de rubans recuits et de rubans recuits puis prédéformés mécaniquement	55
3.3.3. Essais d'oxydations préliminaires	56
3.3.4. Protocole expérimental des oxydations	59
3.4. Conclusion	62
Références du chapitre 3	63
 <u>Chapitre 4 : Présentation des résultats obtenus</u>	 64
Résumé	65
4.1. Introduction	66
4.2. Expériences réalisées - Mode opératoire	66
4.3. Mode de représentation des résultats	68
4.3.1. Expériences d'oxydation	68
4.3.2. Profils de composition sous la surface	69
4.4. Présentation des résultats	70
4.4.1. Oxydations à 750°C et autour de cette température	73
4.4.1.a Courbes d'oxydations	73
4.4.1.b Examens d'échantillons oxydés en microscopie optique	78
4.4.1.c Profils de composition correspondants	80
4.4.2. Oxydations à 650°C	89
4.4.2.a Courbes d'oxydations	89
4.4.2.b Profils globaux de composition	91
4.4.2.c. Analyses complémentaires	93
4.4.3. Oxydations à 550°C	97
4.4.3.a Courbes d'oxydations	97
4.4.3.b Profils de composition au niveau de certains détails	99
4.4.4. Oxydations à 830°C	103
4.4.4. a Courbes d'oxydations	103
4.4.4.b Profils globaux de composition et analyse de détails	106
4.5. Conclusion	108
Annexe	109
Références du chapitre 4	111

<u>Chapitre 5 : Synthèse des résultats et discussion</u>	112
Résumé	113
5.1. Introduction	114
5.2. Considérations générales sur l'ensemble des résultats obtenus	114
5.2.1. Oxydation préférentielle du chrome	114
5.2.2. Importance de l'état métallurgique	115
5.2.3. Hétérogénéité de la distribution de l'oxyde de chrome superficiel	116
5.3. Discussion sur les résultats d'oxydations obtenus aux différentes températures	117
5.3.1. Introduction	117
5.3.2. Oxydations à 550°C	118
5.3.3. Oxydations à 650°C	124
5.3.4. Oxydations à 750°C	128
5.3.5. Oxydations à 830°C	130
5.4. Remarques relatives aux modèles présentés et aux calculs associés	131
5.5. Cinétique de croissance latérale de l'oxyde de chrome	132
5.6. Conclusion	136
Références du chapitre 5	138
<u>Conclusion</u>	139

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La corrosion des matériaux, phénomène de nature physico-chimique provoquant leur altération et leur destruction graduelle par réaction avec le milieu environnant, doit être étudiée de manière approfondie, tant les retombées sur le plan économique, mais aussi sur celui de la sécurité, sont importantes.

Des méthodes de protection des matériaux contre ce phénomène doivent être développées. Pour cela, il est nécessaire de mieux connaître le comportement de ceux-ci à l'oxydation dans des conditions précises d'utilisation, souvent très sévères. Citons par exemple le cas des turbines à gaz où les matériaux constituant les aubes fixes doivent résister aux gaz chauds éjectés de la chambre de combustion et sont soumis à des gradients de températures importants. Les aubes mobiles sont également hautement sollicitées compte tenu des vitesses de rotation élevées et des températures atteignant plus de 1000°C.

Aussi, au cours des dernières décennies, des expériences réalisées dans des conditions proches de celles du milieu industriel se sont multipliées notamment sur les nouveaux matériaux, tels les superalliages qui permettent de résoudre des problèmes technologiques parmi les plus difficiles, et dont on essaie d'améliorer sans cesse les performances. Les échantillons testés sont portés à haute température dans des atmosphères très agressives et sont de plus fréquemment soumis à des sollicitations mécaniques et/ou thermiques.

De telles expériences font intervenir des processus complexes et de multiples paramètres. Pour les comprendre et faciliter leur interprétation, des études de nature plus fondamentale sont également réalisées. Leur objectif est de préciser sur des systèmes simples, et donc, a priori plus aisément modélisables, les principaux processus qui interviennent dans tout phénomène d'oxydation.

Les travaux que nous avons entrepris au Laboratoire vont dans ce sens. En effet, nous nous sommes fixés pour objectif d'étudier l'influence de défauts superficiels, et peut être aussi volumiques, créés par une déformation mécanique uniaxiale, sur la réactivité chimique de la surface de métaux et d'alliages (adsorption, désorption, ségrégation, réaction chimique superficielle) et plus particulièrement sur les premiers stades de leur oxydation.

Afin de nous placer dans des conditions expérimentales les mieux contrôlées possibles, tant au niveau de la pureté de la surface des échantillons que de celle de l'atmosphère oxydante imposée, nous travaillons sous ultra-vide.

Du fait de la spécificité des études que nous désirions entreprendre, nous avons été amenés, pour déformer mécaniquement in-situ nos échantillons, à concevoir, faire réaliser (en partie par le service des Prototypes du CNRS) et mettre au point une micro-machine de traction adaptée à l'ultra-vide.

Cet appareil original a été conçu de manière à permettre d'orienter l'échantillon (contraint mécaniquement ou non) dans l'enceinte, de le positionner précisément face à un analyseur donné (spectromètre d'électrons Auger, spectromètre de masse par exemple) et de le porter à haute température par effet Joule.

Une fois opérationnels, cette micro-machine de traction et l'ensemble du dispositif expérimental qui lui est associé, nous ont permis d'étudier l'influence d'une déformation mécanique sur les premiers stades de l'oxydation de rubans-échantillons d'alliage Ni80-Cr20.

Cet alliage, très utilisé à haute température, notamment dans les éléments chauffants de fours électriques domestiques ou industriels, a un comportement à l'oxydation, à la pression atmosphérique par exemple, fortement lié à son état métallurgique. Il est à la base de toute une série d'alliages à haute teneur en nickel résistant bien à l'oxydation à chaud et au fluage. Les plus résistants d'entre eux, les superalliages, sont durcis par des précipitations de phases intermétalliques ou de carbures, mais aussi par des dispersions d'oxyde(s) ou de produits réfractaires qui renforcent la tenue à chaud de leur matrice.

Pour bien caractériser les premiers stades de son oxydation à des températures élevées comprises entre 550 et 830°C (températures d'utilisation courante), nous travaillons sous faibles pressions d'oxygène (quelques 10^{-4} Pa, soit quelques 10^{-6} torr). Pour analyser la surface, chaque réaction est suivie en continu par spectrométrie d'électrons Auger et de nombreux échantillons sont transférés dans un autre appareil pour préciser la distribution de l'oxyde formé (analyse par microsonde à électrons Auger, établissement de profils de composition en surface et sous la surface). Afin de mettre en évidence sans ambiguïté l'influence de la déformation mécanique sur l'oxydation de l'alliage aux diverses températures étudiées, nous nous référons de façon systématique aux résultats de l'oxydation d'un échantillon à l'état recuit (échantillon non prédéformé).

Après une étude bibliographique sur le mode d'oxydation des alliages Ni-Cr, nous décrivons de façon détaillée la micro-machine de traction et l'ensemble du

dispositif associé. Nous donnons ensuite les caractéristiques principales de l'alliage étudié et celles de nos expériences d'oxydations (chapitres 1 à 3).

Enfin, après avoir présenté l'ensemble des résultats obtenus, nous en faisons la synthèse. Pour interpréter les évolutions des signaux Auger du nickel (848eV), du chrome (529 eV) et de l'oxygène (512 eV) enregistrés au cours de nos expériences d'oxydation, nous modélisons de façon simple les premières couches de l'échantillon d'alliage (couches analysées par le spectromètre d'électrons Auger) et développons quelques calculs théoriques qui nous permettent d'assez bien retrouver les valeurs expérimentales enregistrées (chapitres 4 à 5).

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

RESUME

Dans ce premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique de l'oxydation des alliages Ni-Cr, nous tentons de faire la synthèse de nombreux travaux en rapport avec notre étude, publiés au cours de ces dernières décennies.

Après avoir présenté quelques considérations thermodynamiques et cinétiques sur l'oxydation de ces alliages, nous décrivons les modes d'oxydation fréquemment rencontrés en fonction de leur teneur en chrome. Nous détaillons les principaux facteurs influençant le comportement des alliages Ni80-Cr20 (ou de composition voisine), l'alliage que nous avons particulièrement étudié ayant cette composition.

1.1. L'oxydation des alliages Ni-Cr - Généralités

La bonne résistance à l'oxydation d'un alliage Ni-Cr est souvent due à la présence d'une couche continue de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 qui permet de limiter efficacement les échanges entre les atomes métalliques de l'alliage et les atomes, molécules ou ions gazeux de l'environnement dans lequel il est placé. Il est donc important d'étudier les processus fondamentaux qui régissent la formation de cette couche protectrice et sa morphologie.

Les sections isothermes du diagramme d'équilibre du système Ni-Cr-O permettent de prévoir les phases thermodynamiquement stables pour un alliage placé sous une atmosphère donnée d'oxygène. Par exemple, la figure 1.1. montre une telle section à 1000°C . Celle-ci fait apparaître trois oxydes NiO, Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 , les seuls rencontrés dans la majorité des cas. Elle révèle en outre la très faible solubilité de l'oxygène dans l'alliage à la température considérée mais aussi le large domaine de stabilité de l'oxyde Cr_2O_3 . Cet oxyde est en effet le seul thermodynamiquement stable sur la plupart des alliages étudiés (sauf pour les alliages à faible teneur en chrome).

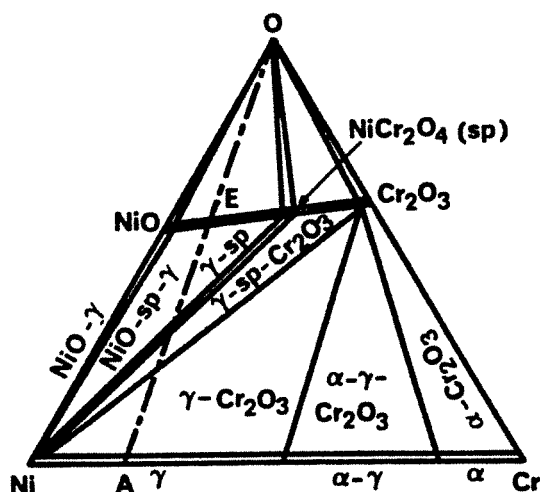


Figure 1.1. : Coupe du diagramme d'équilibre du système Ni-Cr-O à 1000°C (1).

De telles prévisions thermodynamiques sont cependant nettement insuffisantes du fait de l'importance des paramètres cinétiques (surtout diffusionnels) qui régissent la réaction. Ainsi, par exemple, l'oxyde NiO est souvent détecté en quantité non négligeable lors d'oxydations d'alliage Ni-Cr en raison de sa grande vitesse de croissance par rapport à celle de Cr_2O_3 . De plus, les seules considérations thermodynamiques ne nous fournissent pas de renseignements sur la

morphologie de la couche d'oxyde(s) formée. En particulier, elles ne nous indiquent pas si l'oxyde de chrome se présente sous forme d'une couche continue protectrice ou sous forme de particules internes d'oxyde Cr_2O_3 dispersées dans l'alliage.

Dès 1959, ce dernier point avait été particulièrement examiné par Wagner (2). A l'aide de la fraction volumique g d'oxyde précipité, ce dernier a déterminé dans quelles conditions l'oxyde se présente sous forme de particules ou sous forme d'une couche continue externe. Ainsi, selon la théorie de Wagner, une couche externe de Cr_2O_3 ne peut s'élaborer que si la fraction volumique g dépasse une certaine valeur critique. Dans ce cas, le volume d'oxyde de chrome formé dans la phase métallique entrave suffisamment la diffusion de l'oxygène vers l'alliage et permet au chrome de s'oxyder préférentiellement en surface. Dans le cas où cette valeur critique n'est pas atteinte, l'oxyde de chrome se présente sous forme de particules dispersées dans une matrice de nickel (particules internes d'oxyde) et les oxydes NiO et NiCr_2O_4 peuvent continuer à croître du fait de l'absence de couche protectrice.

De nombreux travaux sur l'oxydation des alliages Ni-Cr dont notamment les travaux de Moreau et Bénard (3) ont permis de proposer certains mécanismes d'oxydation de ces alliages selon la concentration en chrome qu'ils contiennent (oxydations réalisées sous des pressions allant typiquement de $1,013 \cdot 10^4$ à $1,013 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène). On distingue principalement trois grandes catégories d'alliages correspondant à des teneurs en chrome comprises entre 0 et 10%, 10 et 25% ou supérieures à 25%. Envisageons successivement ces trois cas :

- Teneur en chrome inférieure à 10% (catégorie I)

Pour ce groupe d'alliages, la fraction volumique d'oxyde Cr_2O_3 précipité est inférieure à la valeur critique requise pour la formation d'une couche externe continue de Cr_2O_3 . Pendant les premiers stades de la réaction apparaissent des germes de NiO , Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 à la surface de l'alliage. La cinétique de croissance de NiO étant nettement plus grande que celle de Cr_2O_3 et de NiCr_2O_4 , les germes de NiO initialement formés croissent latéralement et en épaisseur et recouvrent rapidement les germes de Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 . L'activité de l'oxygène à l'interface alliage/ NiO est suffisante pour la formation de Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 . L'oxygène diffuse donc de la couche de NiO vers l'alliage où des particules internes d'oxydes sont formées (au voisinage de l'interface NiO /sous-couche d'oxydation interne, l'activité de l'oxygène est suffisante pour convertir les particules de Cr_2O_3 en NiCr_2O_4). La couche externe de NiO continue à croître vers l'extérieur et le front de la sous-couche d'oxydation interne se déplace vers l'intérieur de l'alliage (fig.1.2.).

On assiste donc généralement pour de tels alliages à l'oxydation interne du chrome et à la croissance continue d'une couche de NiO (4 à 9). De nombreuses expériences ont permis de mettre en évidence un oxyde de nickel dense et compact dans sa partie externe surmontant une zone poreuse dans sa partie inférieure et qui croît vers l'intérieur (4,6,7,8). La diffusion des lacunes cationiques à travers la couche externe contrôle la cinétique d'oxydation de type parabolique. Le taux d'oxydation de ce type d'alliage est plus grand que pour le nickel pur du fait de la présence de chrome dans NiO qui augmente la concentration de lacunes cationiques (la constante de vitesse est augmentée jusqu'à un maximum situé vers 4 à 5% de chrome) (8,10).

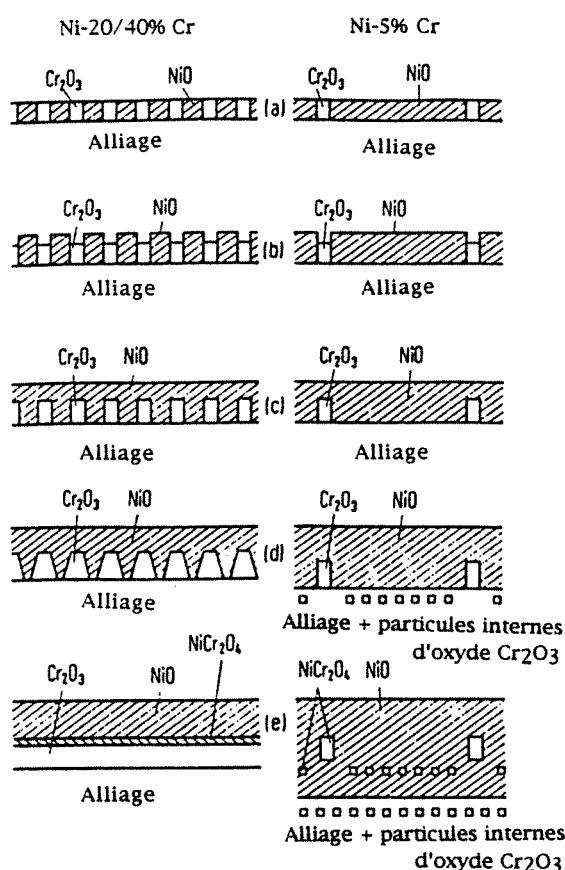


Figure 1.2. : Représentation simplifiée des premières étapes de l'oxydation d'un alliage Ni-Cr à faible teneur en chrome (5%) et à teneur en chrome plus élevée (20 à 40%) d'après (7). L'oxyde spinelle NiCr_2O_4 qui germe probablement dès le début de la réaction et qui se forme aussi par réaction entre NiO et Cr_2O_3 n'est pas représenté sur les premiers diagrammes par souci de simplification.

- Teneur en chrome comprise entre 10 et 25% (catégorie (II))

Sur les alliages de cette catégorie se forment au début de l'oxydation des germes de NiO , Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 à la surface des grains tandis qu'apparaît préférentiellement Cr_2O_3 au niveau des joints des grains. L'oxyde de nickel à croissance rapide s'étend latéralement et recouvre très vite les germes de NiCr_2O_4 et Cr_2O_3 initialement formés. En même temps naissent des particules internes d'oxyde Cr_2O_3 et parfois aussi de NiCr_2O_4 dans l'alliage sous-jacent. Malgré une fraction volumique d'oxyde précipité dans cette sous-couche plus grande que dans le cas des alliages de la catégorie précédente, on ne dépasse en général pas la fraction volumique critique définie par Wagner et nécessaire à l'élaboration d'une couche continue de Cr_2O_3 sous la couche externe de NiO . Cependant, cette dernière s'élabore fréquemment à partir des joints de grains. En effet, l'oxyde de chrome étant apparu en couche externe à ce niveau, la déplétion en chrome n'est pas aussi importante qu'à l'aplomb des grains. Ainsi, le chrome peut-il diffuser dans les joints de grains de l'alliage vers la zone de particules internes d'oxyde et permet en s'y oxydant d'augmenter la fraction volumique d'oxyde. La couche de Cr_2O_3 devient donc progressivement continue par croissance latérale à partir des joints de grains de l'alliage (phénomène surtout observé au delà de 1000°C). La cinétique devient parabolique et semble être déterminée par la diffusion des lacunes cationiques dans cette couche protectrice (4,7,8,10,11).

- Teneur en chrome supérieure à 25% (catégorie (III))

Les alliages de cette catégorie ont une teneur suffisante pour que la fraction volumique d'oxyde précipité dépasse la valeur critique indiquée par Wagner. L'oxydation de tels alliages conduit très rapidement à la formation d'une couche externe de Cr_2O_3 éventuellement surmontée de quelques îlots de NiO ou de NiCr_2O_4 formés au tout début de la réaction. La cinétique observée, de type parabolique, est très semblable à celle obtenue avec le chrome pur (5,6,8,9,12).

1.2. Cas des alliages $\text{Ni}_8\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}$ (ou de composition voisine)

La classification précédente des alliages binaires Ni-Cr en fonction de leur teneur en chrome permet de rendre compte de nombreux résultats expérimentaux mais demeure insuffisante en raison de l'influence considérable de certains autres paramètres (état métallurgique de l'échantillon, conditions de température et de pression, etc...) sur le comportement à l'oxydation d'un alliage donné. Aussi, dans la suite de cette étude bibliographique envisageons-nous de préciser ces paramètres et

leur influence sur la cinétique d'oxydation des alliages. Nous nous limitons volontairement aux alliages Ni80-Cr20 ou de composition voisine qui ont fait l'objet de nombreux travaux.

La germination préférentielle de Cr_2O_3 aux joints de grains ayant été clairement mise en évidence pour les alliages de la seconde catégorie (teneur en chrome comprise entre 10 et 25%) (5,13,14), des études ont été menées pour déterminer l'influence du facteur taille de grains sur l'élaboration d'une couche continue protectrice de Cr_2O_3 sur de tels alliages. Giggins et Pettit (5,15) ont par exemple établi que la couche de Cr_2O_3 se forme d'autant plus facilement que la taille moyenne des grains de l'alliage de départ est faible ou que sa surface est préalablement écrouie (expériences réalisées à des températures comprises entre 800 et 1200°C sous $1,013 \cdot 10^4$ Pa d'oxygène). Les travaux de Armanet et al. (11,16) sur des alliages Ni80-Cr20 (oxydés dans la gamme de température 800-1300°C sous $1,013 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène) confirment ces résultats. En effet, ces auteurs montrent que l'oxydation d'un échantillon brut de laminage (échantillon à petits grains, diamètre moyen : 30 μm) permet d'atteindre rapidement un état stationnaire pour lequel l'alliage est protégé par une couche duplex d'oxyde spinelle NiCr_2O_4 à l'extérieur et de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 continu en contact avec l'alliage. En revanche, l'oxydation d'un échantillon recuit (diamètre moyen des grains : 800 μm) mène à une couche d'oxydes plus importante constituée de chromite de nickel en contact avec l'alliage et d'oxyde de nickel externe. La quantité de NiO formée dans ce cas au début de la réaction étant trop élevée et, compte tenu de la faible longueur relative des joints de grains celle de Cr_2O_3 trop faible, l'état stationnaire n'est jamais atteint ou l'est tardivement. Les travaux menés par Stott et al. (17) sur le même thème vont également dans ce sens. Ainsi, la transition vers l'oxydation sélective du chrome peut-elle s'opérer fréquemment sur des échantillons d'alliages à teneur moindre en chrome mais écrouis préalablement ou à très petits grains. Ce phénomène est probablement dû à la diffusion aisée du chrome dans les joints de grains et dans les nombreux courts-circuits de diffusion créés par une prédéformation.

La température d'oxydation est un facteur important. Armanet et al. (11) ont par exemple noté, en oxydant à la même pression ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) des échantillons d'alliages Ni80-Cr20 ayant la même taille moyenne de grains, qu'une augmentation de température accélère l'établissement de la couche protectrice de Cr_2O_3 et donc diminue le retard dans l'apparition du stade parabolique (par exemple, la cinétique devient parabolique à partir de 30 heures d'oxydation à 800°C mais seulement de 8 heures à 1200°C). Toutefois, à des températures supérieures à 1000°C, les mêmes auteurs (11,16) ont mis en évidence la formation non négligeable d'oxydes de chrome volatils (comme par exemple CrO_3).

La pression d'oxygène joue également un grand rôle. Par exemple, le chauffage d'un échantillon d'alliage sous basse pression d'oxygène permet d'observer fréquemment l'oxydation sélective du chrome (7,8,9). En effet, le fait de diminuer la pression d'oxygène rend le flux d'oxygène pénétrant dans l'alliage négligeable alors que le flux de chrome dirigé vers l'interface alliage/atmosphère est inchangé. Le chrome vient donc s'oxyder préférentiellement en surface ou à son voisinage immédiat plutôt que de s'oxyder dans le volume de l'alliage (sous-couche de particules internes d'oxyde Cr_2O_3). De plus, la quantité de NiO initialement produite à la surface de l'alliage tend à être réduite, voire même éliminée. Ainsi, par exemple, lorsqu'un alliage $\text{Ni}_{85}\text{-Cr}_{15}$ est porté à 1000°C sous une pression de $1,013 \cdot 10^5$ Pa, une couche épaisse de NiO et de NiCr_2O_4 se développe jusqu'à ce qu'une couche continue de Cr_2O_3 s'établisse, réduisant alors le taux d'oxydation. En revanche, lorsque l'on chauffe le même alliage pendant 3 heures sous 0,67 Pa d'oxygène avant de l'exposer à cette même pression d'oxygène de $1,013 \cdot 10^5$ Pa, une fine couche relativement adhérente de Cr_2O_3 recouvre l'alliage et ralentit l'oxydation ultérieure (7).

La nature de l'atmosphère gazeuse a aussi une grande influence sur l'oxydation des alliages. Par exemple, la présence de vapeur d'eau dans le milieu réactionnel provoque de nombreux écaillages qui se produisent à cause de la vaporisation des oxydes de chrome formés; ceci empêche d'atteindre l'état stationnaire dans le cas d'alliages $\text{Ni}_{80}\text{-Cr}_{20}$ (16,18). Le phénomène est d'autant plus marqué que la taille des grains est petite, que les durées et températures d'oxydation sont élevées et que la pression partielle de vapeur d'eau est grande. De plus, dans ces cas se développent de nombreuses trichites (19).

Par ailleurs, la présence d'éléments très réactifs tel l'yttrium (20,21) ou d'une fine dispersion d'un oxyde très stable (21,22) favorise généralement l'établissement et/ou le caractère protecteur de la couche de Cr_2O_3 . Ainsi, des particules d'oxyde de thorium (2% de ThO_2) dispersées dans un alliage $\text{Ni}_{80}\text{-Cr}_{20}$ agissent lors de l'oxydation de l'alliage comme sites de germination, réduisent l'étape transitoire et la quantité d'oxydes contenant Ni (8).

Les quelques résultats expérimentaux précédents montrent que l'oxydation des alliages Ni-Cr est fortement dépendante des conditions initiales : état de surface de l'échantillon étudié (taille des grains, degré d'écrouissage, présence d'impuretés ou d'éléments d'addition en surface ou à son voisinage, etc...). Aussi, dans le but de mieux appréhender les différents processus qui régissent l'oxydation et de mieux maîtriser les paramètres responsables des résultats observés, des expériences portant sur les premiers stades de l'oxydation ont été entreprises. Les échantillons utilisés, généralement placés dans des enceintes à ultra-vide, y sont hautement purifiés puis

oxydés dans des conditions expérimentales parfaitement connues tant au niveau de l'état de surface de l'échantillon analysé qu'au niveau de la composition du milieu réactionnel.

Par exemple, Jeng et al. (23) ont étudié l'influence de l'oxygène à basse température sur des alliages Ni85-Cr15 et Ni77-Cr23 essentiellement par spectrométrie d'électrons Auger. Ils ont observé à la température ambiante trois étapes : jusqu'à 1 Langmuir d'exposition (1 Langmuir = 10^{-6} torr.s), l'oxygène se chimisorbe de façon dissociative sur l'alliage. Entre 1 et 5 Langmuir, le chrome s'oxyde alors que le nickel reste à l'état métallique. Enfin, pour des expositions plus longues, des germes d'oxyde de nickel NiO apparaissent sur les zones non encore oxydées. Ils ont également noté que les germes de NiO apparaissent plus tardivement à plus haute température (200 et 300°C) et qu'à 400°C, la surface se recouvre entièrement d'oxyde de chrome.

McIntyre et al. (24) ont, quant à eux, étudié l'influence de l'orientation cristallographique des grains d'un alliage Ni78-Cr22 sur leur comportement à l'oxydation à 600°C. En exposant les échantillons pendant quelques minutes sous des pressions allant de $1,3 \cdot 10^{-4}$ à $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa, ils ont noté que la nature de l'oxyde développé sur un grain donné dépend de son orientation cristallographique. Ainsi, certains grains donnent naissance à un oxyde riche en chrome alors que d'autres donnent plutôt naissance à un oxyde à teneur élevée en nickel. Ils ont de plus constaté que l'effet de l'orientation cristallographique est particulièrement bien mis en évidence sur des grains préalablement bombardés d'ions H^+ .

Enfin, ces auteurs (25) ont également identifié différents stades lors de l'oxydation d'un alliage de même composition sous faible pression (de 10^{-4} à 10^{-2} Pa) et dans la gamme 500-600°C. Par exemple, une exposition assez courte (de l'ordre de 5 minutes) sous 10^{-4} Pa de leurs échantillons conduit à la formation d'un film d'oxyde mixte constitué principalement de $NiCr_2O_4$. Au cours d'expositions plus longues, McIntyre et al. ont successivement constaté l'apparition et la croissance de deux générations de nodules d'oxyde de nickel sous-stoechiométriques en oxygène. La formation de ces nodules semble résulter, selon eux, de la diffusion aisée du nickel vers l'extérieur dans les nombreux défauts du substrat. Par ailleurs, ils ont également constaté l'existence d'une sous-couche riche en oxyde de chrome se formant par diffusion latérale du chrome au niveau des interfaces oxyde/métal et également par diffusion préférentielle dans les joints de grains.

Des expériences de nature fondamentale comme celles qui viennent d'être décrites ont été jusqu'à présent surtout menées sur le nickel pur (26 à 28) et sur le chrome pur (29,30) mais encore trop peu sur les alliages Ni-Cr, rendant difficile la comparaison des résultats correspondants avec ceux obtenus à plus haute pression. Il

apparaît donc indispensable de multiplier de tels travaux sur les alliages afin de préciser davantage l'ensemble des processus intervenant lors des premières étapes de leur oxydation : chimisorption, ségrégation éventuelle d'un constituant, germination, croissance des germes d'oxydes, etc...

Notons que nos propres travaux relatifs à l'influence d'une déformation préalable de 10% sur les premiers stades de l'oxydation d'un alliage Ni80-Cr20 et exposés dans la suite de ce mémoire vont dans ce sens. Ils visent à préciser le rôle des défauts superficiels et peut-être aussi volumiques sur la nucléation et la croissance des germes d'oxyde(s) dans des conditions expérimentales parfaitement contrôlées.

1.3. Conclusion

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans cette étude bibliographique montre que le comportement à l'oxydation des alliages Ni-Cr est régi par de nombreux paramètres et met en jeu des processus souvent complexes. Si certains d'entre eux sont déjà assez bien connus, il n'en demeure pas moins que des expériences de nature fondamentale ayant pour but l'étude dans des conditions parfaitement contrôlées d'un nombre restreint de paramètres doivent être multipliées. De cette façon, à plus ou moins long terme, les nombreux phénomènes d'oxydation d'alliages observés dans la réalité industrielle pourront être mieux appréhendés.

REFERENCES DU CHAPITRE 1

- (1) R.A. RAPP, High Temperature Corrosion, NACE Publication, San Diego, 6(1983)
- (2) C. WAGNER, Z. Elektrochem., 63(1959)772
- (3) J. MOREAU, J. BENARD, Compt. Rend. Acad. Sci., 237 (1953)1417
- (4) G. C. WOOD, Oxid. Met., 2(1970)11
- (5) C. S. GIGGINS and F. S. PETTIT, Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969)2495
- (6) N. BIRKS and H. RICKERT, J. Inst. Met., 91(1962-63)308
- (7) G. C. WOOD, Werkst. Korros., 6(1971)491
- (8) G. BERANGER, J. C. COLSON et F. DABOSI, Corrosion des matériaux à haute température, Ed. de Physique, (1987)
- (9) P. KOFSTAD, High temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, New-York, (1988)
- (10) H. V. ATKINSON, Oxid. Met., 24(1985)177
- (11) P. MOULIN, F. ARMANET, G. BERANGER et P. LACOMBE, Mem. Sci. Rev. Met., (1977)143
- (12) G. M. ECER and G. H. MEIER, Oxid. Met. , 13(1978)119
- (13) K. L. SMITH and L. D. SCHMIDT, J. Vac. Sci. Technol., 20(1982)364
- (14) M. LE CALVAR et M. LENGLET, J. Nucl. Mat., 173(1990)71
- (15) C. S. GIGGINS and F. S. PETTIT, Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969)2509
- (16) F. ARMANET, Thèse Compiègne (1984)
- (17) F. H. STOTT, P. K. N. BARTLETT and G. C. WOOD, Mat. Sci. Eng., 88(1987)163
- (18) F. ARMANET, P. MOULIN, A. M. HUNTZ, A. VEJUX, G. BERANGER, Mem. Sci. Rev. Met., (1979)119
- (19) F. ARMANET, A. VEJUX, G. JOHANNESSON and G. BERANGER, Oxid. Met., 15(1981)3
- (20) C. H. YANG, G. WELSCH, T. E. MITCHELL, J. Mat. Sci., 25(1990)1724
- (21) H. NAGAI, Mat. Sci. For., 43(1989)75
- (22) D. N. BRASKI, P. D. GOODELL, J. V. CATHCART and R. H. KANE, Oxid. Met., 25(1986)29
- (23) S. P. JENG, P. H. HOLLOWAY, C. D. BATICH and S. HOFFMANN, J. Vac. Sci. Technol., 5(1987)650
- (24) N. S. MCINTYRE, L. KOVER and T. C. CHAN, J. Vac. Sci. Technol., 4(1986)1866
- (25) N. S. MCINTYRE, T. C. CHAN and C. CHEN, Oxid. Met., 33(1990)457
- (26) P. H. HOLLOWAY, J. Vac. Technol., 20(1982)671
- (27) P. K. DE BOKX, F. LABOHM, O. L. J. GIJZEMAN, G. A. BOOTSMA and J. W. GEUS, Appl. Surface Sci., 5(1980)321
- (28) P. H. HOLLOWAY and J. B. HUDSON, Surface Sci., 43(1974)123
- (29) S. EKELUND and C. LEYGRAF, Surface Sci., 40(1973)179

- (30) P. DOLLE, M. ALNOT, J. J. EHRHARDT et A. CASSUTO, J. Elect. Spectr. Rel. Phenom., 17(1979)299

CHAPITRE 2

CONCEPTION ET MISE AU POINT D'UNE MICRO-MACHINE DE TRACTION POUR ULTRA-VIDE

RESUME

Nous avons mis au point une micro-machine de traction opérationnelle sous ultra-vide, appareil que nous décrivons dans ce chapitre.

Couplée à certaines techniques d'analyse des surfaces telle la spectrométrie d'électrons Auger, cette machine rend possible l'étude de l'influence d'une déformation mécanique sur une réaction superficielle dans des conditions parfaitement contrôlées (propreté de l'échantillon étudié et pureté de l'atmosphère imposée notamment). Le dispositif permet en outre d'appliquer une contrainte de traction uniaxiale à l'échantillon porté à haute température par effet Joule. Ce dernier peut décrire une trajectoire circulaire et se présenter devant les divers analyseurs nécessaires à nos études. Une table X, Y, Z dont la machine de traction est solidaire permet d'ajuster la position de l'échantillon face à un analyseur donné.

Cette machine de traction, instrument original, nous a permis d'étudier l'influence d'une déformation mécanique sur les premiers stades de l'oxydation d'un alliage Ni80-Cr20 (travaux qui font l'objet des chapitres suivants).

CONCEPTION ET MISE AU POINT D'UNE MICRO-MACHINE DE TRACTION POUR ULTRA-VIDE

2.1. Introduction

Du fait de la diversité des expériences d'oxydation menées sur des échantillons d'alliages ou de superalliages contraints ou (pré)déformés mécaniquement (essais de traction lente, oxydations d'échantillons préalablement déformés, etc...), de la complexité des phénomènes qui interviennent et d'une grande dispersion des résultats obtenus, les méthodes rationnelles de protection des matériaux sollicités mécaniquement contre le processus d'oxydation restent encore mal connues (1 à 3).

Aussi, des expériences sur des systèmes plus simples, menées dans des conditions les mieux contrôlées possibles tendent actuellement à se développer avec, pour objectif principal, celui de préciser les processus élémentaires qui interviennent lors de tout phénomène d'oxydation avec sollicitation(s) mécanique(s). A plus ou moins long terme, les résultats de ces expériences "fondamentales" devraient permettre de mieux appréhender les phénomènes d'oxydation sous contrainte observés dans la réalité industrielle et contribuer au développement de moyens efficaces de protection des matériaux.

Les expériences que nous avons entreprises au Laboratoire vont dans ce sens. Pour étudier précisément et dans des conditions bien contrôlées l'influence d'une contrainte ou d'une déformation mécanique uniaxiale sur la réactivité chimique de la surface d'un métal ou d'un alliage (adsorption, désorption, ségrégation, réaction chimique superficielle : oxydation superficielle par exemple), nous avons été amenés à concevoir une micro-machine de traction que nous pouvons placer dans une enceinte à ultra-vide classique munie des techniques usuelles d'étude des surfaces (spectrométrie d'électrons Auger, spectrométrie de masse notamment) (4).

La géométrie de l'enceinte, la technique de l'ultra-vide, le type d'échantillons et les traitements thermochimiques que nous voulons leur faire subir définissent un cahier des charges que nous exposons au premier paragraphe de ce chapitre. Nous décrivons ensuite la machine de traction que nous avons réalisée ainsi que tous les étalonnages qui ont été nécessaires pour pouvoir obtenir une courbe de traction conventionnelle. Enfin, nous présentons quelques essais de traction et concluons en montrant que notre dispositif est adapté aux études envisagées.

2.2. Conditions à remplir par la micro-machine de traction

2.2.1. Contraintes liées à l'enceinte

La figure 2.1. schématise la vue de face et de dessus de l'enceinte à ultra-vide qui reçoit la machine de traction. Elle montre que celle-ci doit pouvoir s'adapter sur la bride supérieure de l'enceinte, de diamètre nominal 100 mm.

Le vide résiduel dans l'enceinte étant inférieur ou égal à 10^{-7} Pa, celle-ci doit être étuvée à 200°C. Les matériaux composant la micro-machine doivent donc être compatibles avec cette température.

On remarque également que cinq piquages disposés sur un cercle reçoivent :

- un spectromètre d'électrons Auger;
- un spectromètre de masse;
- une jauge à ionisation;
- un canon à ions (que nous n'avons pas utilisé dans cette étude);
- un hublot d'observation.

Un sixième piquage est libre et prêt à recevoir toute technique supplémentaire que nous désirerions installer dans l'enceinte. Cette disposition géométrique des analyseurs impose à l'échantillon une rotation minimum de $3\pi/2$ sur un cercle de rayon 63,5 mm.

2.2.2. Contraintes liées à l'échantillon

Nous avons choisi d'utiliser des échantillons sous forme de rubans dont la largeur peut varier entre 2 et 5 mm et l'épaisseur entre 30 et 200 μm . Leur longueur ne doit pas être inférieure à 50 mm. Dans ce cas, il est aisé de choisir la section de l'échantillon de façon que l'on puisse :

- (i) le porter par effet Joule à toute température inférieure au point de fusion du matériau pour le recristalliser et le nettoyer in-situ;
- (ii) étudier l'influence de la température sur une réaction chimique;
- (iii) atteindre la charge à la rupture pour tout matériau pour une force inférieure à 50 daN transmise par la micro-machine.

Afin de minimiser les effets de bout (gradient de température) sur la cinétique des réactions chimiques, la longueur initiale de l'échantillon doit être aussi proche que possible de 100 mm et on doit alors pouvoir le déformer d'environ 20% (si lors d'une étude particulière, une déformation plus importante est nécessaire, il suffit de prendre une longueur de l'échantillon inférieure à 100 mm).

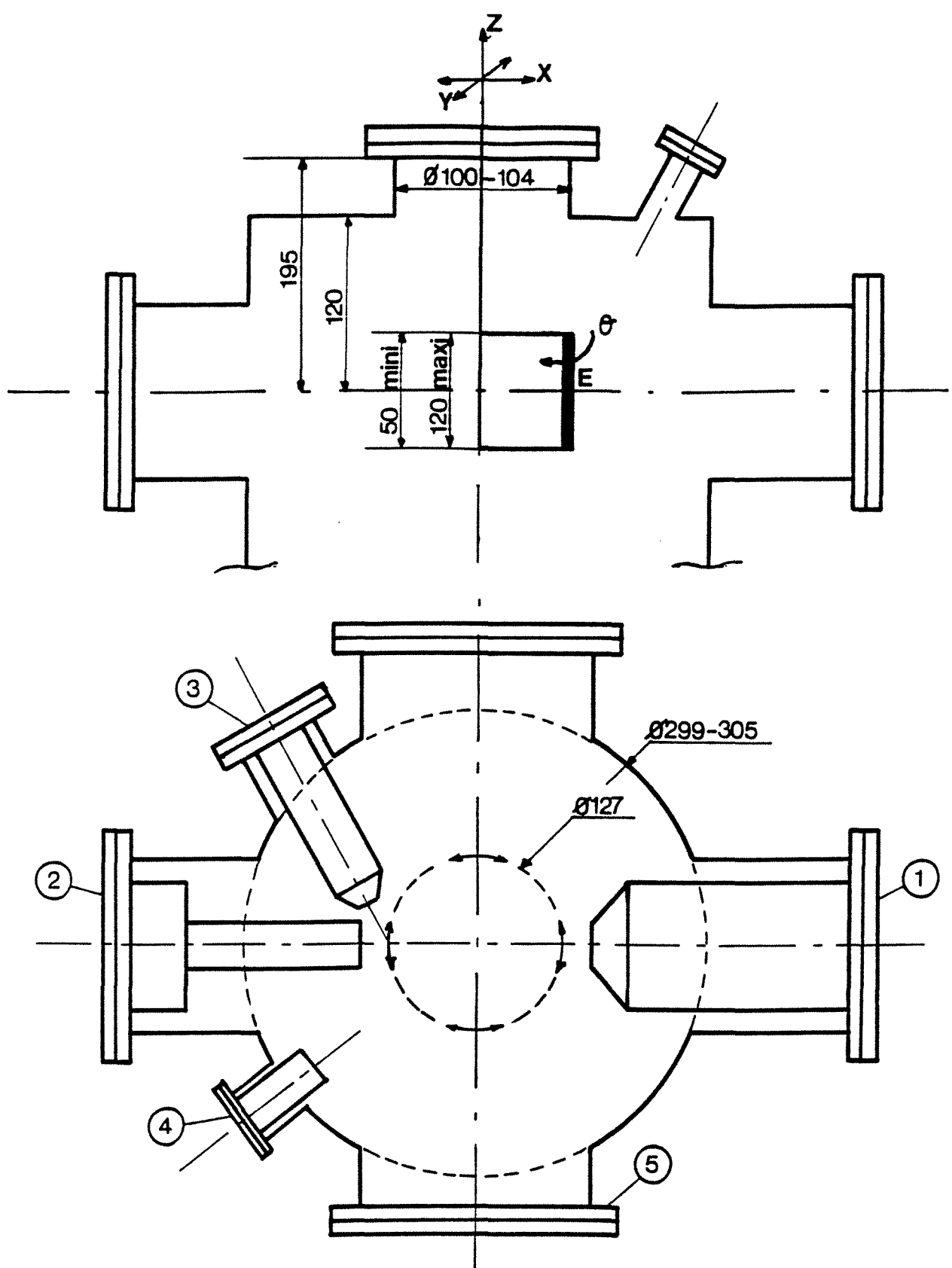


Figure 2.1. : Schéma de l'enceinte montrant les cotes principales que doit respecter la micro-machine de traction. (1) : spectromètre d'électrons Auger - (2) : spectromètre de masse - (3) : canon à ions - (4) : jauge à ionisation - (5) : hublot - (E) : échantillon.

Pour positionner avec précision l'échantillon devant les instruments d'analyse, il faut que celui-ci possède les degrés de liberté suivants :

- translations en X ($\Delta X = \pm 6$ mm), en Y ($\Delta Y = \pm 6$ mm), en Z ($\Delta Z = \pm 12,5$ mm);
- rotation en Θ ($\Delta\Theta = 3\pi/2$).

2.2.3. Caractéristiques liées à la contrainte mécanique

La contrainte imposée à l'échantillon est une contrainte de traction uniaxiale et nous devons pouvoir enregistrer le courbe de traction conventionnelle.

La machine est entraînée par un moteur pas à pas (200 pas par tour) capable de transmettre un couple de 2 m.N et pouvant fonctionner soit à déplacement constant, soit à force appliquée constante. La contrainte est mesurée à l'aide de jauges fixées sur une lame équicontraînte. Le déplacement est déterminé à partir de l'angle de rotation du moteur. Les mors se déplacent symétriquement par rapport au centre du ruban et leur distance varie entre 50 et 120 mm.

2.3. Description et fonctionnement de la machine

2.3.1. Principe de fonctionnement

La machine de traction que nous avons mise au point est schématisée sur la figure 2.2. décrivant les différents mouvements et leur action sur l'échantillon. Elle est solidaire de la bride (1) par l'intermédiaire de la pièce (2). Cette bride est montée sur une table X, Y, Z, qui permet de déplacer l'ensemble dans ces trois directions, et donc d'obtenir le positionnement précis de l'échantillon face à l'analyseur sélectionné par le mouvement (R2), comme nous allons le voir. Les passages tournants (R1) et (R2), étanches à l'atmosphère, agissent l'un sur la vis (V), l'autre sur la pièce (Δ), libre en rotation par rapport à (V). La rotation de (R1), donc de la vis (V), est transformée en mouvement linéaire des écrous (E1) et (E2) car ceux-ci sont guidés en translation par le rail de guidage fixe (2). Selon le sens de rotation de (R1), les écrous (E1) et (E2) s'éloignent ou se rapprochent, ce qui permet la charge ou la décharge de l'échantillon. Le pas de filetage de (E1) et (V1) est de sens contraire à celui de (E2) et (V2). Le mouvement (R1) est accouplé à la vis (V) par l'intermédiaire d'un ensemble d'engrenages (r1) dans le rapport 1/27. Il est actionné par un moteur pas à pas qui fait 27 tours lorsque la vis fait un tour, les écrous (E1) et (E2) se déplaçant alors de 1mm chacun. La démultiplication (r1) est nécessaire car les mouvements tournants ne transmettent que des couples inférieurs à 1m.N. Nous verrons dans le choix des matériaux que, compte tenu de la charge

30

imposée à l'échantillon, et malgré cette démultiplication, nous avons dû procéder à des traitements de surface pour diminuer le coefficient de frottement entre la vis et les écrous.

La rotation de (R2), manuelle, entraîne dans le même mouvement la pièce (Δ) libre en rotation par rapport à la vis. Cette pièce (Δ) comprend un rail de guidage dans lequel s'encastrent les mors (M1) et (M2) qui se trouvent ainsi emmenés en rotation avec elle. L'échantillon, solidaire de (M1) et (M2), tourne avec (Δ), peut décrire un angle de $3\pi/2$ et s'aligner face aux différents analyseurs (spectromètre d'électrons Auger, spectromètre de masse, etc ...) montés sur l'enceinte. (R2) est rendu solidaire de (Δ) par un couple d'engrenages dont le rapport de démultiplication est 1/3. Lorsque l'échantillon décrit $3\pi/2$, (R2) fait un angle de $9\pi/2$.

2.3.2. Présentation de la micro-machine et matériaux utilisés

Des photographies de la micro-machine de traction et de l'enceinte à ultra-vide associée sont présentées sur la figure 2.3. On reconnaît la table X, Y, Z et la bride supérieure (référéncée (1) sur la figure.2.2) portant les deux passages tournants ((R1) étant motorisé). Cette bride comporte également trois brides à joint cuivre de diamètre nominal 19 mm et équipées de passages électriques étanches pour l'alimentation de l'échantillon, l'enregistrement de la contrainte, etc ...

Les passages tournants (R1) et (R2) proviennent de l'entreprise Méca 2000. La table X, Y, Z, bien que réalisée au Laboratoire, ne présente pas de particularité autre que son dimensionnement par rapport à ce que l'on trouve chez les fabricants de matériels pour ultra-vide. Les pièces de fonderie sont en alliage d'aluminium.

La figure 2.4.a montre le montage tel qu'il a été réalisé pour ce qui concerne la partie traction et rotation de l'échantillon. Toutes les pièces sont en acier inoxydable à l'exception de la vis, des écrous et évidemment des céramiques qui sont destinées à l'isolement électrique de l'échantillon.

Le mors supérieur dans lequel s'encastre la pince qui maintient l'échantillon est dimensionné de manière à le considérer infiniment rigide par rapport au mors inférieur constitué des trois pièces (9_i) dont l'une d'elles (9₂), la plus importante, constitue la lame équicontraînte. Nous en donnerons le dessin au paragraphe suivant lorsque nous décrirons son étalonnage. La pièce (9₃) assure le guidage en rotation du mors et maintient la pince inférieure de l'échantillon en place en cas de rupture de celui-ci. L'échantillon est serré entre deux pièces symétriques qui forment les pinces à l'aide de deux vis. En prenant soin de faire dépasser l'échantillon de chaque côté de

ces pinces et de plier l'extrémité libre, nous n'avons pas observé de phénomènes de glissement entre celles-ci. La vis a été réalisée en deux parties pour permettre le montage de l'ensemble. Le matériau utilisé est un acier spécial Z2CN1710 qui lui confère une tenue au flambement nettement supérieure à celle d'un acier classique. Les écrous (réalisés dans un premier temps dans un alliage cuivre-béryllium) et la vis ont subi un traitement par injection de carbone sous très forte pression (traitement microseal) pour diminuer le coefficient de frottement vis-écrou, traitement qui s'est avéré inopérant sous vide. Nous avons donc opté pour des écrous en fonte mais, après un certain temps d'utilisation sous vide, nous avons observé des phénomènes de coincement liés à l'accumulation de particules de fonte entre vis et écrous. Nous sommes alors revenus aux écrous en cuivre-béryllium sur les parties filetées desquels nous avons déposé un film d'argent d'une dizaine de microns. Notre dispositif a alors donné entière satisfaction. Signalons enfin que les écrans thermiques sont destinés à protéger la vis mais surtout la jauge de contrainte qui est située sur la face supérieure de la lame et qui voit le rayonnement de l'échantillon. Son absence rend impossible toute mesure de contrainte du fait de la différence de températures qui s'établit entre les deux jauges après tout chauffage de l'échantillon.

La figure 2.4.b correspond à une vue de dessus simplifiée de la machine de traction en position "repliée", position qui permet son introduction dans l'enceinte : les guides (2) et (3) des écrous et des mors sont l'un contre l'autre, le diamètre (5) montre que l'encombrement total est compatible avec le diamètre 100 mm du piquage sur lequel se positionne la machine.

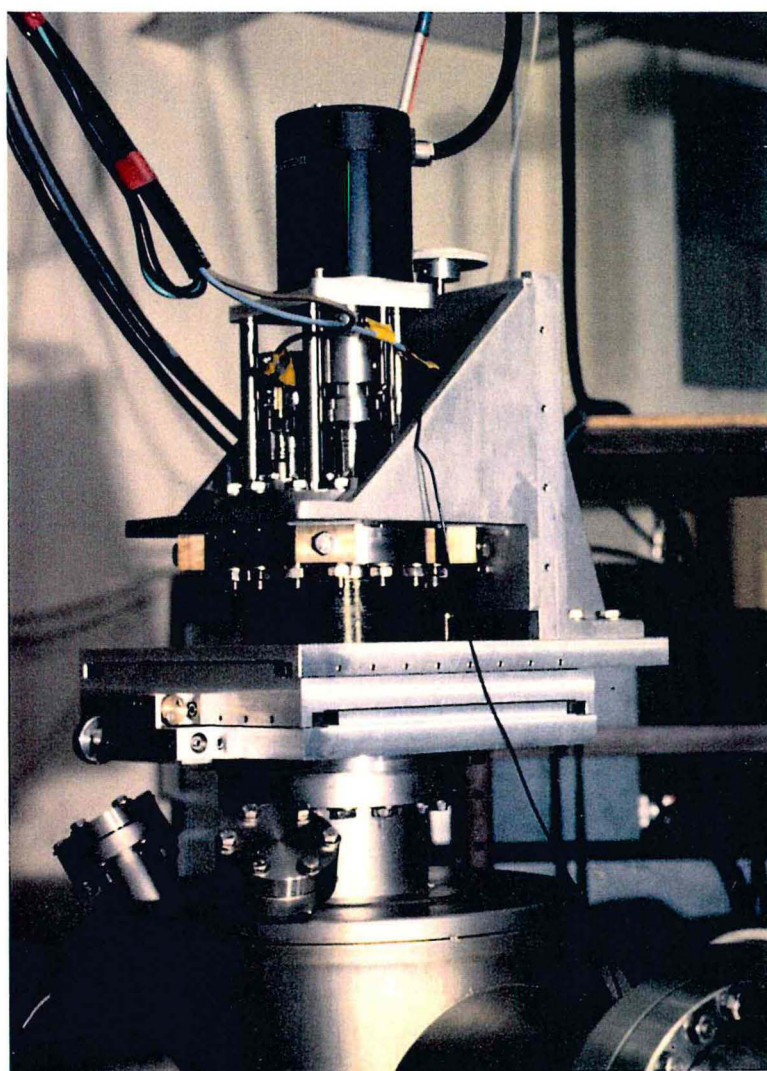
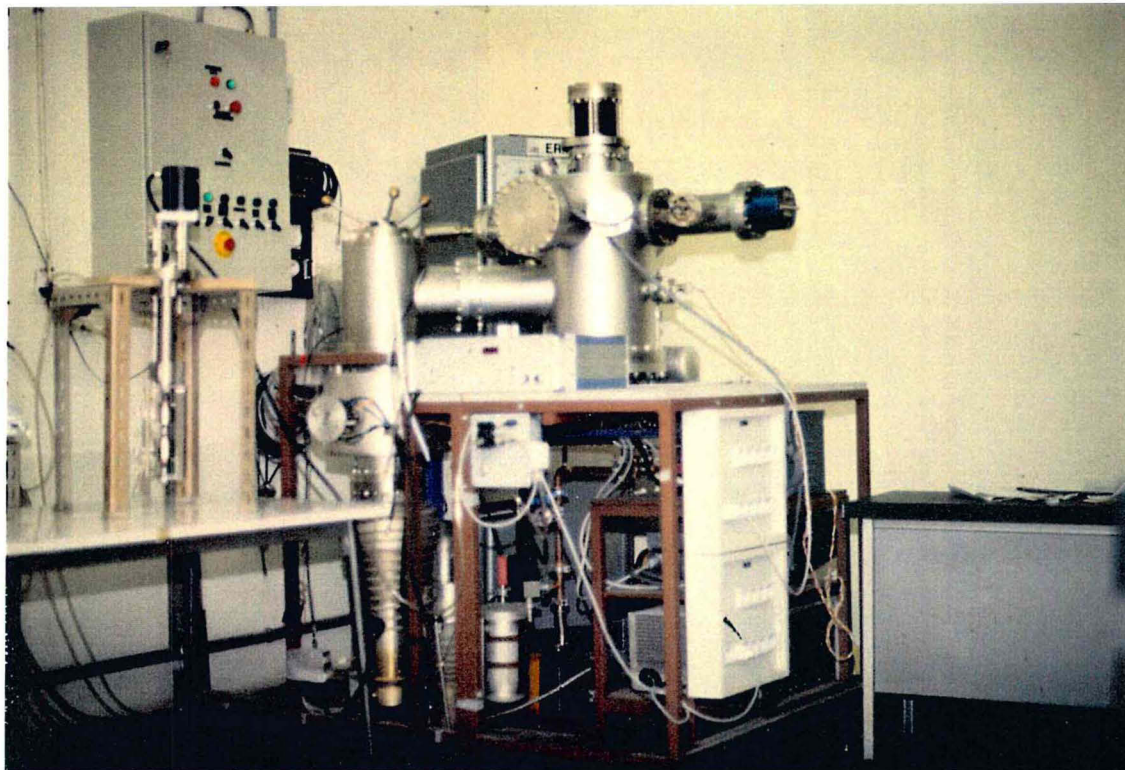


Figure 2.3. : Vues de la micro-machine de traction et de l'enceinte à ultra-vide associée.

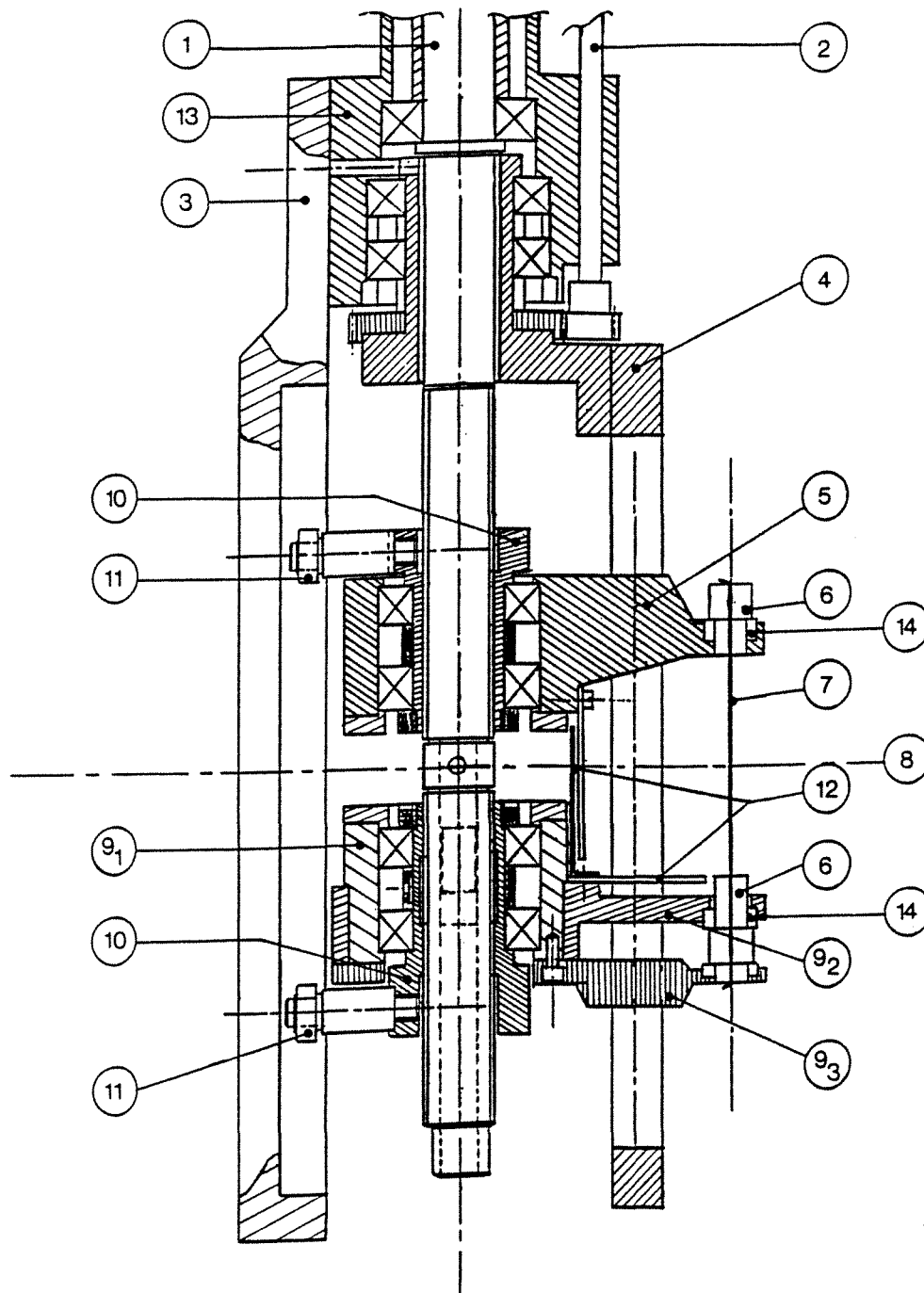


Figure 2.4.a : Coupe de la partie inférieure de la machine de traction. (1) : rotation (R1) de la vis centrale - (2) : rotation (R2) de l'échantillon - (3) : guide en translation des mors solidaires de (13) - (13) : pièce fixée sur la bride supérieure référencée (1) sur la figure 2.2. - (4) : guide en rotation des mors - (5) : mors supérieur - (6) : pince assurant le maintien de l'échantillon et servant d'amenées de courant - (7) : échantillon - (8) : axe d'analyse - (9_{1,2} et 3) : pièces constituant le mors inférieur ((9₂) est la lame équicontraînte, (9₃) est le guide en rotation) - (10) : écrous argentés - (11) : bagues de guidage des écrous - (12) : écrans thermiques - (14) : céramiques qui isolent électriquement l'échantillon.

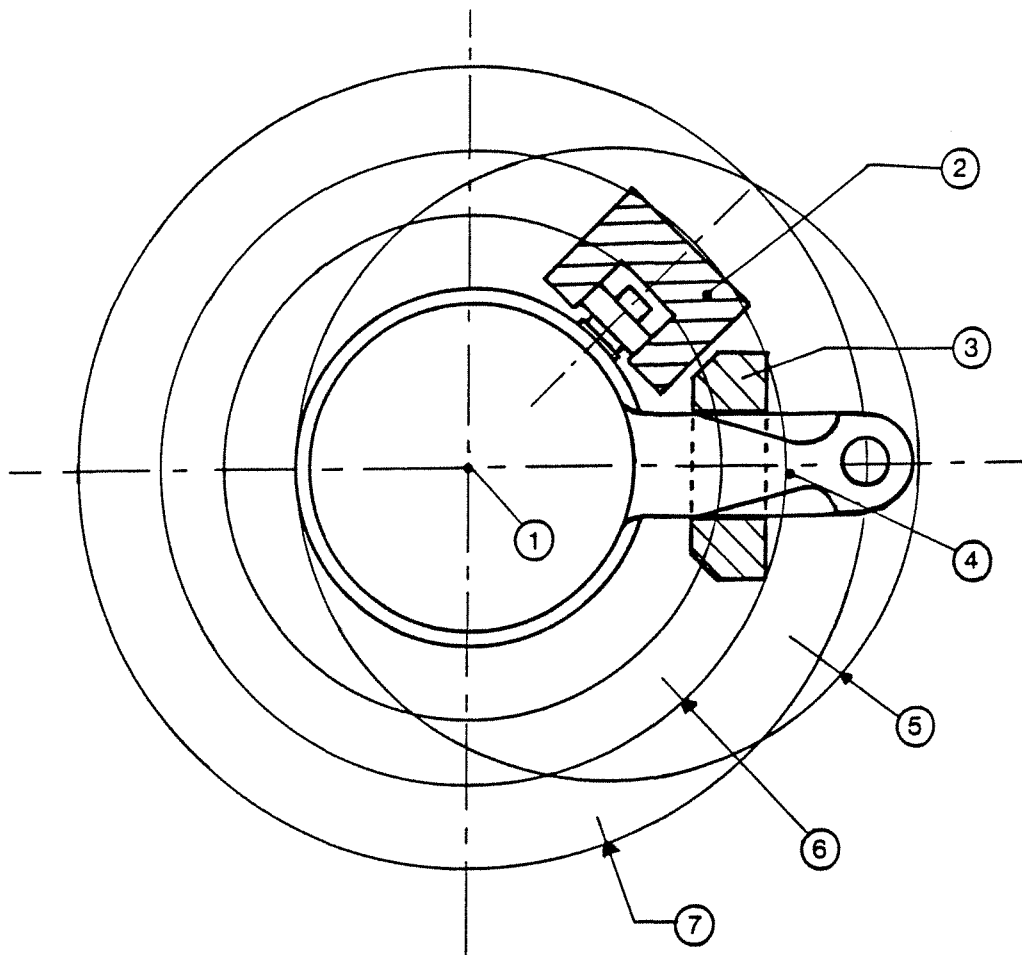


Figure 2.4.b : Situation en position repliée de la machine, des guides et des mors. (1) : axe de la vis centrale - (2) : guide fixe entraînant les écrous en translation - (3) : guide mobile entraînant les mors en rotation - (4) : lame équicontraainte, pièce (9₂) de la figure 2.4.a - (5) : diamètre d'encombrement de la machine (100 mm) - (6) : diamètre d'insertion de la machine (100 mm) - (7) : diamètre de rotation de l'échantillon dans l'enceinte.

2.3.3. Principe des mesures et étalonnage

2.3.3.a Contrainte appliquée

Deux jauges extensométriques sont collées de part et d'autre d'une lame équicontraainte. Elles sont identiques, leur résistance est de $350 \Omega (\pm 0,3\%)$ et ont un bon comportement jusqu'à des températures de 350°C . La lame équicontraainte (comme nous le vérifierons a posteriori) est en fait intégrée dans la géométrie de la pièce (9₂) de la figure 2.4.a. Rappelons qu'avec les deux autres pièces (9₁ et 9₃), elle constitue le mors inférieur. La figure 2.5. donne le dessin de cette pièce.

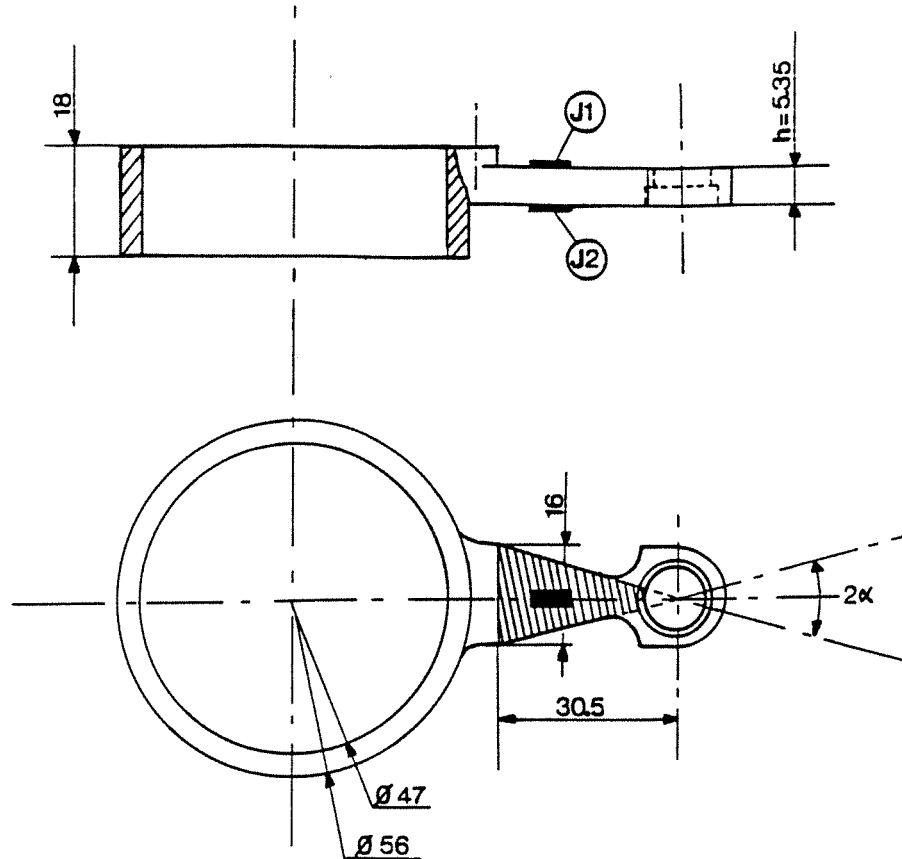


Figure 2.5. : pièce référencée (92) sur la figure 2.4.a. Elle intègre la lame équicontraainte qui est la zone hachurée. (J1) et (J2) sont les deux jauges extensométriques.

Elle montre le collage des jauges et la partie active de la lame. Pour une lame de forme triangulaire, on montre facilement qu'il existe entre la contrainte σ , la force F appliquée au sommet du triangle, et l'épaisseur h la relation :

$$\sigma = 6 F / 2 \operatorname{tg} \alpha . h^2$$

Pour une charge maximum F de 50 daN et compte tenu de la valeur de α (cf fig.2.5.) et de la limite d'élasticité de l'acier inoxydable (20 daN.cm^{-2}), on est conduit à la valeur de l'épaisseur de la lame de 5,35 mm. D'autre part, du fait que les jauges extensométriques permettent de mesurer une déformation minimale de $1 \mu\text{m}$, la force appliquée détectable est de 50 g. Le choix de cette "lame" s'est avéré bien adapté à notre étude.

Les deux jauges sont montées en demi-pont et sont actives toutes les deux. On augmente ainsi la sensibilité de la mesure tout en éliminant toute fluctuation due à des phénomènes de dilatation thermique de la lame lorsque le ruban est chauffé pendant une longue durée.

L'étalonnage de la lame équicontrainte a été réalisé de la façon suivante : après avoir placé un dynamomètre entre les mors de la machine et initialisé le signal du pont de jauges, nous avons enregistré la tension délivrée par ce pont pour chaque valeur de la charge appliquée (indication du dynamomètre). La courbe d'étalonnage obtenue est linéaire (fig. 2.6.). La linéarité parfaitement reproductible montre que l'on a proportionnalité entre la charge appliquée et la déformation de la lame et justifie a posteriori l'approximation de la lame équicontrainte. Ainsi, la contrainte de traction uniaxiale σ_{xx} appliquée à l'échantillon est directement proportionnelle à la différence de potentiels délivrée par le pont de jauges :

$$\sigma_{xx} = F/S_0 = K.V/S_0$$

où $K = 0,549 \text{ N.mV}^{-1}$ est la constante d'étalonnage du capteur de force, V (mV) le signal délivré par le pont de jauges, S_0 (mm^2) la section initiale de l'échantillon, et σ_{xx} (MPa) la contrainte de traction uniaxiale conventionnelle appliquée.

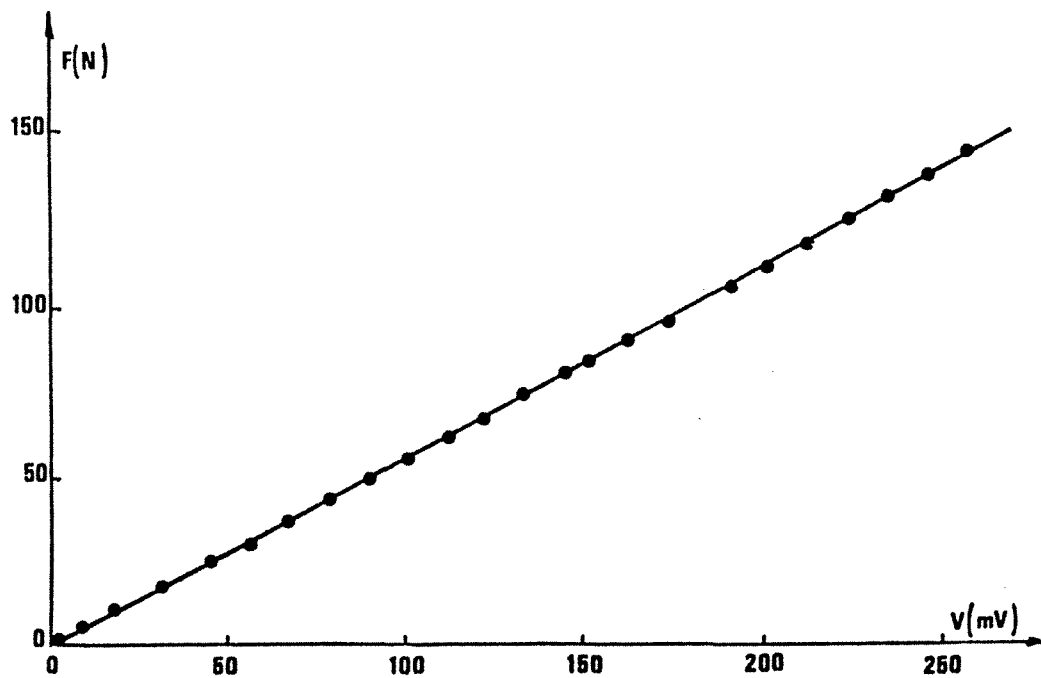


Figure 2.6. : Courbe d'étalonnage du capteur de force. F : charge appliquée entre les mors de la machine de traction - V : différence de potentiel délivrée par le pont de jauges.

2.3.3.b Déformation conventionnelle

Un boîtier de commande électronique, réalisé au Laboratoire, pilote le moteur pas à pas couplé à la machine de traction et permet principalement :

- d'ajuster la vitesse de déformation de l'échantillon directement liée à la vitesse de rotation du moteur (la vitesse maximale de déplacement des mors est de 10 mm.s⁻¹);

- d'asservir le moteur en contrainte, ce qui autorise, par exemple, la réalisation d'oxydation sous contrainte uniaxiale constante;

- d'évaluer la déformation conventionnelle $\epsilon_{XX} = \Delta l$ de l'échantillon : le nombre de pas effectués par le moteur et comptabilisé par le boîtier de commande permet de connaître le déplacement des deux écrous Δl_t . Ce déplacement inclut l'allongement de l'échantillon mais aussi un terme complémentaire Δl_m lié à la déformation de la machine de traction dont, entre autres, la déformation de la lame équicontraînte. En tenant compte de ce terme complémentaire caractéristique de la rigidité de notre machine, nous évaluons la déformation conventionnelle de l'échantillon comme suit :

$$\epsilon_{XX} = \Delta l / l_0 = (\Delta l_t - \Delta l_m) / l_0$$

Pour obtenir la courbe de rigidité de notre machine de traction, nous avons placé entre ses mors un barreau en acier inoxydable, considéré infiniment rigide dans la gamme de charges appliquées (charge maximale : 50 daN). Le nombre de pas effectués par le moteur requis pour l'application d'une charge donnée nous donne accès au terme Δl_m . La courbe d'étalonnage (fig. 2.7.) présente un début incurvé systématiquement observé sur toutes les courbes brutes charge/allongement obtenues : ce phénomène est dû au rattrapage du jeu existant dans les différents organes de la machine. Ce début de courbe est suivi par une partie linéaire. Notons que cette courbe d'étalonnage a été obtenue de façon parfaitement reproductible.

2.4. Exemples d'essais de traction réalisés

Nous décrivons dans cette partie certains essais de traction réalisés sur notre micro-machine dans le but de nous assurer de son bon fonctionnement tant à l'air que sous-vide. Nous avons utilisé essentiellement deux matériaux pour ces essais : le tungstène et un acier inoxydable au nickel-chrome austénitique; les caractéristiques de ces deux échantillons sont reportés dans le tableau 2.1.

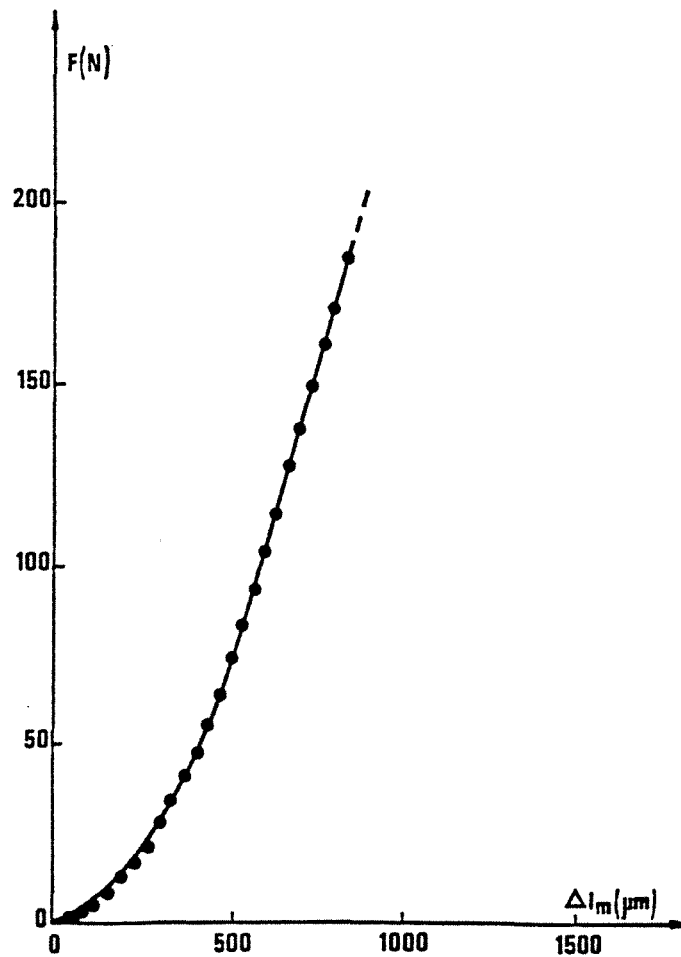


Figure 2.7. : Courbe de rigidité de la machine de traction. Δl_m : déplacement des écrous nécessaire à l'application d'une charge F entre les mors de la machine.

La figure 2.8. montre de quelle façon la courbe $F = f(\Delta l)$ est construite pour l'échantillon de tungstène : on effectue à charge constante la différence entre la courbe enregistrée pendant l'essai de traction $F = f(\Delta l_t)$ et la courbe de rigidité de la machine de traction $F = f(\Delta l_m)$. Les courbes de traction relatives à chaque matériau (fig 2.9. et 2.10.) permettent de calculer leur module d'Young. Nous obtenons 160 GPa dans le cas de l'acier inoxydable et 365 GPa dans celui du tungstène alors que les valeurs qui nous sont données par ailleurs sont respectivement 185 GPa ⁽⁵⁾ et 400 GPa ⁽⁶⁾ (tableau 2.1.). Pour l'acier inoxydable, nous avons procédé à la détermination du module d'Young avec une machine de traction conventionnelle (infiniment rigide par rapport aux éprouvettes) et avons aussi obtenu 160 GPa. De même, nous avons constaté un bon accord entre les valeurs des autres paramètres mécaniques (limite d'élasticité, charge à la rupture) déduites des essais effectués sur les deux machines. Notre micro-machine est donc bien adaptée à la réalisation d'essais de traction conventionnels.

Tableau 2.1. : Caractéristiques des échantillons étudiés pour les premiers essais de la machine de traction.

	Echantillon n° 1	Echantillon n° 2
Matériau	Tungstène (origine H. Gross Co)	Acier inoxydable austénitique type AISI 302
Module d'Young à 20°C	400 GPa (d'après (5))	185 GPa (d'après (6))
Largeur	3 mm	2 mm
Epaisseur	20 μm	100 μm
Longueur initiale	85 mm	80,5 mm

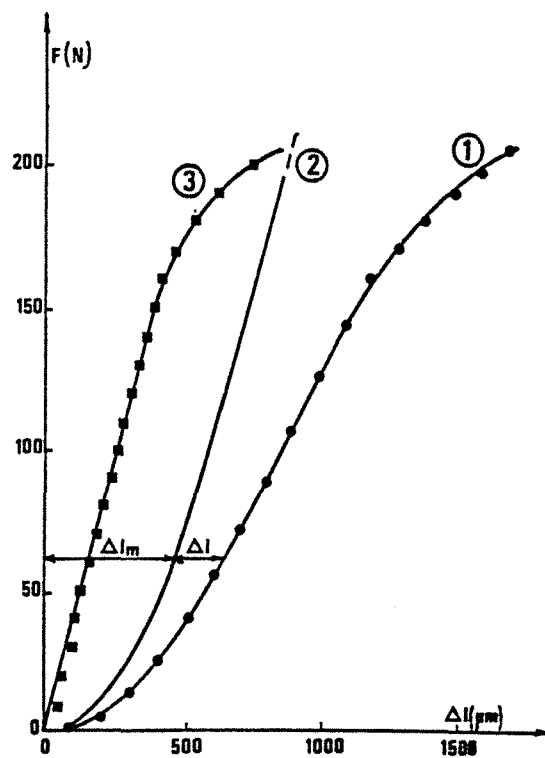


Figure 2.8. : Courbes intermédiaires permettant d'obtenir la courbe contrainte/déformation caractéristique du tungstène. (1) : courbe expérimentale $F = f(\Delta l_m + \Delta l)$ enregistrée pendant l'essai de traction - (2) : courbe de rigidité de la machine de traction $F = f(\Delta l_m)$ - (3) : courbe $F = f(\Delta l)$ relative au seul échantillon de tungstène.

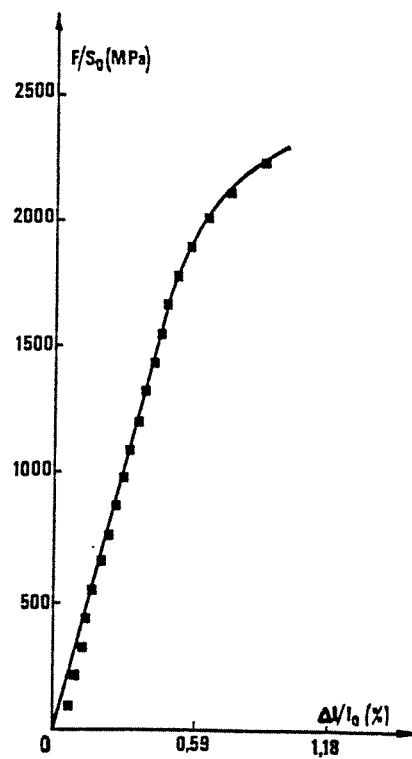


Figure 2.9. : Courbe de traction conventionnelle du tungstène à la température ambiante.

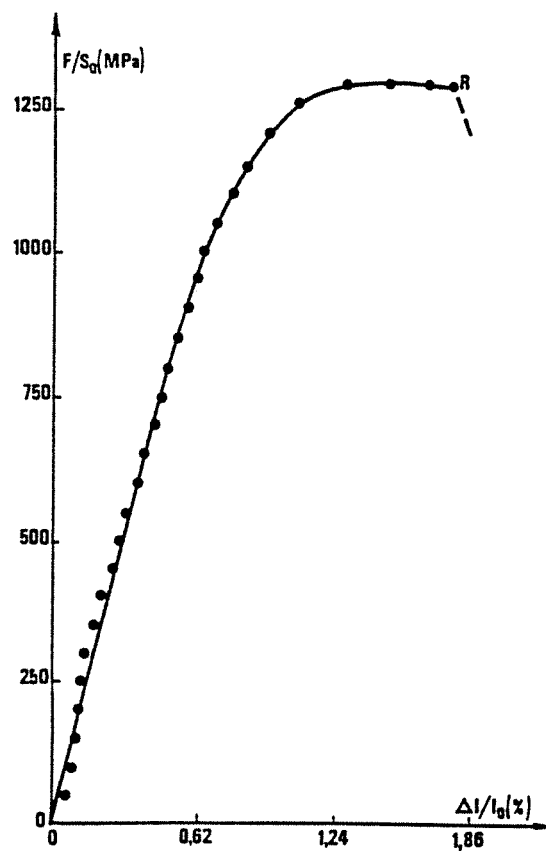


Figure 2.10. : Courbe de traction conventionnelle de l'acier inoxydable austénitique utilisé (type AISI 302) à la température ambiante.

2.5 Conclusion

La micro-machine de traction que nous avons conçue répond au cahier des charges que nous nous étions imposé, est adaptée à l'ultra-vide et aux expériences d'oxydation avec déformation entreprises au Laboratoire. Cet instrument, aisément maniable, présente de nombreux avantages : il permet par exemple de mener à bien des essais de traction à haute température, de maintenir l'échantillon sous contrainte tout en ayant suffisamment de degré de liberté pour le présenter devant un analyseur donné.

Combinée avec certaines techniques d'analyse des surfaces telle la spectrométrie d'électrons Auger, cette machine permet d'entreprendre différents types d'expériences relatives à l'étude de l'influence d'une déformation mécanique sur l'oxydation de métaux et d'alliages : oxydations d'échantillons préalablement écrouis à froid, tests d'oxydation sous contrainte imposée constante, essais d'oxydation avec traction lente. Les résultats de telles expériences, menées dans un milieu réactionnel d'une grande pureté et sur des échantillons dont la composition superficielle est connue, ne peuvent que contribuer à une meilleure interprétation des phénomènes complexes qui régissent tout processus d'oxydation des matériaux contraints mécaniquement.

Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, nous avons utilisé cette machine de traction pour l'étude de l'influence d'une déformation mécanique préalable sur l'oxydation à basse pression (quelques 10^{-4} Pa) et à haute température (de 550°C à 830°C) d'un alliage Ni80-Cr20 polycristallin.

Références du chapitre 2

- (1) J.C. COLSON, K.N. STRAFFORD and M. LAMBERTIN, J. Chim. Phys., 83(1986)745
- (2) G. BERANGER, J.C. COLSON et F. DABOSI, Corrosion des matériaux à haute température, Ed. de Physique, (1987)
- (3) V. GUTTMANN and M. MERZ, Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures, Applied Science Pub., London, (1983)
- (4) J.F. SCHMITT, M. BOUHAY, N. PACIA, P. PIGEAT and B. WEBER, Rev. Sci. Inst., 61(1990)2666
- (5) M. B. BEVER, Ed. Encyclopedia of Materials Science and Engineering Pergamon, New-york (1986), Vol 6 p 4160
- (6) V. N. KRIVOBOK, Mechanical Properties of Metals at Low Temperatures (National Bureau of Standards Cir. 520, 1952) p122.

CHAPITRE 3

MONTAGE UTILISE ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

RESUME

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes d'observation et d'analyse utilisées pour l'étude de l'influence d'une prédéformation mécanique sur les premiers stades de l'oxydation d'un alliage Ni80-Cr20.

Après avoir décrit de façon détaillée le dispositif expérimental associé à la micro-machine de traction, nous donnons les caractéristiques de l'alliage Ni80-Cr20 étudié. Le mode de préparation des échantillons, le protocole expérimental adopté pour nos oxydations ainsi que les quelques expériences préliminaires qui nous ont permis de le mettre au point sont finalement exposés.

3. 1. Introduction

Une fois opérationnels, la micro-machine de traction et l'ensemble du dispositif qui lui est associé (décrit dans les paragraphes suivants) nous ont permis d'étudier l'influence d'une prédéformation mécanique sur les premiers stades de l'oxydation d'un alliage Ni80-Cr20.

Compte tenu de l'importance de l'état initial physique et chimique de la surface des échantillons d'alliages Ni-Cr surtout au tout début de leur oxydation (voir chapitre 1), il est nécessaire de bien contrôler celui-ci avant d'entreprendre toute expérience d'oxydation.

Nous nous sommes donc dans un premier temps particulièrement attachés à la mise au point d'un protocole de recuit/nettoyage de nos échantillons nous permettant :

- (i) de bien les recristalliser pour obtenir un état standard de départ correspondant à un faible taux de défauts superficiels et volumiques, défauts que nous réintroduisons avant oxydation sur certains échantillons par déformation de 10% à température ambiante;

- (ii) d'avoir une contamination superficielle résiduelle minimale;

- (iii) d'avoir les conditions initiales précédentes toujours bien reproductibles.

Ce processus de recuit/nettoyage établi, nous avons mené quelques expériences d'oxydation préliminaires. Ces expériences ont contribué à la mise au point du protocole expérimental complet adopté pour nos oxydations avec ou sans déformation mécanique préalable.

3.2. Dispositif expérimental associé à la machine de traction

La micro-machine de traction précédemment décrite est placée dans une enceinte cylindrique à ultra-vide réalisée au Laboratoire (enceinte schématisée au chapitre précédent). Comme nous l'avons vu, celle-ci est équipée de différents analyseurs et appareils de mesure nécessaires à nos études.

L'ultra-vide (10^{-7} - 10^{-8} Pa, soit approximativement 10^{-9} - 10^{-10} torr) est atteint par l'intermédiaire d'une pompe primaire (pompe à palettes classique) et d'un groupe de pompage secondaire constitué de deux pompes à diffusion d'huile en série (débit de pompage de l'ordre de 350 l.s^{-1}). Le dispositif de pompage (fig. 3.1.) comprend de plus un baffle à eau et un sublimateur de titane refroidi pouvant faire office de piège cryogénique. Une vanne à joint indium de diamètre nominal 150 mm offre la

possibilité d'isoler momentanément le groupe de pompage lors d'une intervention dans l'enceinte.

L'ensemble du dispositif est tel qu'un vide de quelques 10^{-7} Pa est obtenu le jour suivant la remise sous vide après avoir étuvé à 200 °C l'enceinte pendant une douzaine d'heures. Nous considérons cette pression totale acceptable pour débiter nos expériences d'oxydation, la pression d'oxygène sous laquelle sont réalisées la plupart de nos oxydations étant de quelques 10^{-4} Pa.

La pression dans l'enceinte est mesurée par deux types de jauges : une jauge à ionisation (VARIAN) pour les pressions inférieures à 10^{-4} Pa et une jauge de type millitorr pour les pressions situées dans la gamme 10^{-1} - 10^{-2} Pa. Un spectromètre de masse quadripolaire (RIBER QMM 17) nous donne la possibilité de contrôler le vide résiduel et la pureté des gaz introduits (O_2 et Ar essentiellement) au cours de nos expériences.

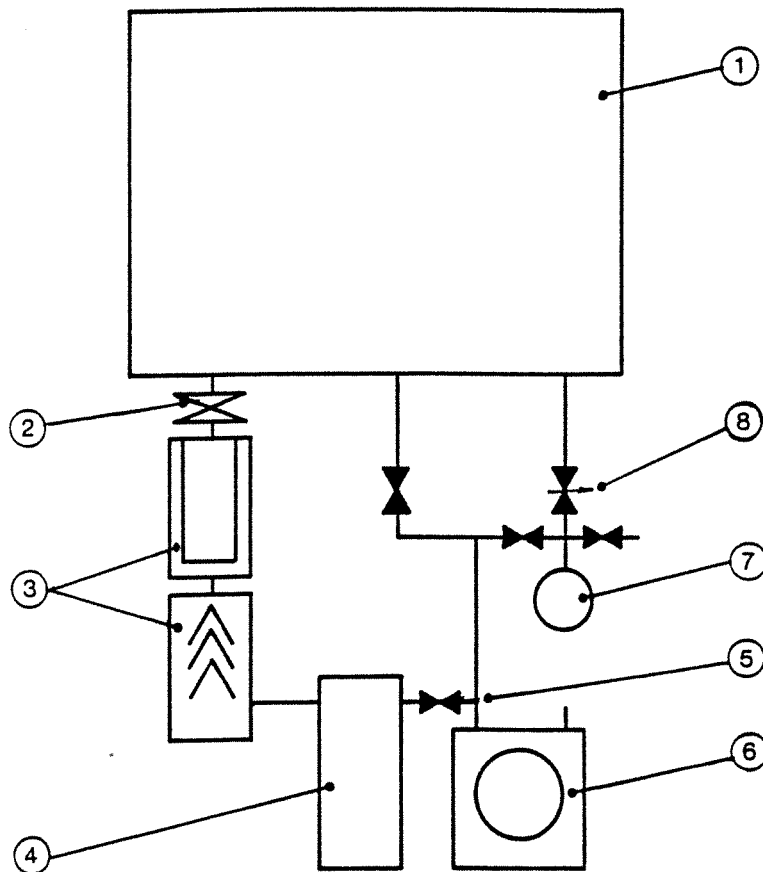


Figure 3.1. : Synoptique du groupe de pompage de l'installation. (1) : enceinte à ultra-vide - (2) : vanne secondaire à joint indium - (3) : groupe de pompage secondaire comprenant deux pompes à diffusion en série, un baffle à eau et un sublimateur de titane - (4) : réserve (en aval des pompes à diffusion) - (5) : électrovanne - (6) : pompe primaire à palettes - (7) : réserve de gaz (on dispose de deux réserves de ce type) - (8) : vanne microfuite permettant une introduction parfaitement contrôlée de gaz dans l'enceinte.

Un spectromètre d'électrons Auger (analyseur de type miroir cylindrique) nous permet de caractériser avec précision la surface de chaque échantillon lors de son traitement préparatoire (échantillon brut de laminage, échantillon recuit et nettoyé) et de suivre l'évolution de l'amplitude des signaux Auger du nickel (848 eV), du chrome (529 eV) et de l'oxygène (512 eV) au cours de son oxydation à haute température (température comprise entre 500 et 850°C) et sous basse pression (quelques 10^{-4} Pa).

Tous nos échantillons sont nettoyés in situ par bombardement ionique. Le dispositif de décapage ionique utilisé est celui d'une simple jauge à ionisation. Par exemple, sous une pression d'argon de quelques 10^{-2} Pa, l'échantillon étant porté à une tension de l'ordre de 1000 V, nous obtenons un courant ionique sur celui-ci de 50 $\mu\text{A.cm}^{-2}$. De plus, les échantillons peuvent être portés à haute température par effet Joule lors de leur nettoyage, ce qui nous permet d'éliminer facilement certains contaminants tel le soufre ségrégeant à haute température.

Lors de son oxydation, le ruban-échantillon préalablement recuit et nettoyé (voir protocole de recuit/nettoyage dans la suite de ce chapitre) est porté à haute température grâce à une alimentation (LAMBDA) maintenant constante l'intensité du courant le traversant. L'étalonnage en température étant connu (voir paragraphe suivant pour le protocole d'étalonnage) et nos conditions expérimentales d'oxydation étant telles que les épaisseurs d'oxyde formées sont faibles (voir paragraphe 3.3.3.), cette méthode simple de régulation à intensité de courant constante nous permet d'oxyder nos échantillons à température quasi-constante. Les oxydations sont réalisées sous flux permanent d'oxygène de pureté 99.998% provenant de la Société L'Air Liquide. Le protocole expérimental détaillé de nos oxydations est décrit à la fin de ce chapitre.

Pour préciser les résultats obtenus, de nombreux échantillons sont transférés après oxydation dans un autre dispositif. Celui-ci, constitué principalement d'une microsonde à électrons Auger et d'un système d'abrasion par bombardement ionique nous permet d'établir des profils de composition globaux sous la surface de nos échantillons oxydés (surface analysée englobant plusieurs grains) ou très locaux (surface analysée très petite par rapport à la taille des plus petits grains).

Nous indiquerons au chapitre suivant les réglages des analyseurs Auger utilisés pour le suivi en continu de nos oxydations et pour l'établissement des profils de composition des échantillons oxydés.

3.3. Caractéristiques de l'alliage Ni80-Cr20 étudié

3.3.1 L'alliage brut de laminage

Le matériau utilisé a été élaboré par la Société Imphy S.A.. Il est commercialisé sous forme de bandes et de fils qui servent d'éléments chauffants des fours électriques industriels ou domestiques. L'analyse des échantillons étudiés donnée par le fabricant est portée dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. : Composition des échantillons étudiés (donnée par le fabricant)

Elément	Ni	Cr	Si	Fe	Autres
% poids	Bal	19/21	1,2/1,5	$\leq 0,50$	- -

Comme l'indique le diagramme d'équilibre établi d'après les données de Taylor et Floyd ⁽¹⁾ (figure 3.2), pour la composition citée, il s'agit d'un alliage monophasé, solution solide c.f.c. de type austénitique dans la gamme de température qui nous intéresse [20 °C, 1300 °C].

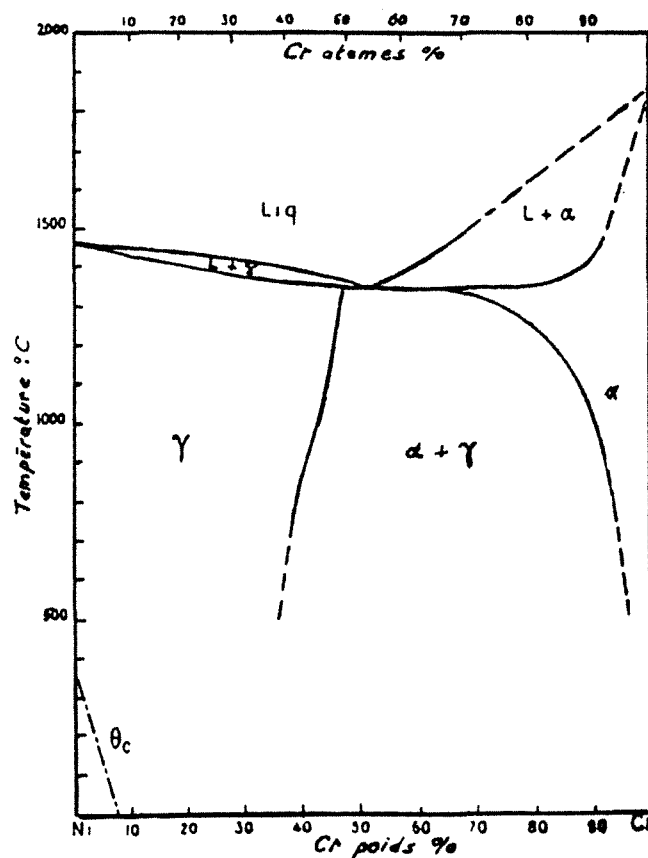


Figure 3.2. : Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage Ni-Cr⁽¹⁾.

Nos échantillons de longueur comprise entre 100 et 150 mm ont été découpés dans une bobine de largeur 2 mm et d'épaisseur 150 μm obtenue par laminage. A l'état non recuit, le diamètre moyen des grains est de l'ordre de 10 μm .

Nous avons analysé par spectrométrie d'électrons Auger un ruban brut de laminage juste après mise sous vide. Le spectre correspondant est représenté sur la figure 3.3. Nous constatons que la surface est fortement polluée, aucun nettoyage n'ayant été réalisé préalablement. Les intensités importantes du pic du carbone (272 eV) et du pic de l'oxygène (512 eV) peuvent être liés à la présence de carbures et d'oxydes tels carbures de chrome et oxydes de chrome mais plus probablement à une pollution par le monoxyde de carbone. Nous identifions en outre sur la figure 3.3.b les contaminants suivants : Ca (291 eV), N (381 eV), S (150 eV), et Si (92 eV). Les deux pics qui suivent le pic de soufre et qui ressemblent à un doublet n'ont pu être identifiés (énergies : 170 et 180 eV). Ces deux pics disparaissent au nettoyage. Dans certains cas, ils réapparaissent sur les deux rubans à la fois mais sans conduire à des résultats d'oxydations différents.

3.3.2. Etalonnage en température - Protocole de recuit adopté

3.3.2.a Etalonnage en température d'un ruban brut de laminage

Nous avons étalonné en température un tel échantillon (chauffage par effet Joule) en microsoudant au centre un thermocouple chromel/alumel. Le diamètre des fils de thermocouple utilisés (30 μm) est tel que les pertes thermiques par conduction sont négligeables compte tenu de la section du ruban-échantillon. La courbe $I = f(\theta)$ (intensité du courant de chauffage en fonction de la température du ruban-échantillon) obtenue est représentée sur la figure 3.4.

En développant une méthode d'approximation au sens des moindres carrés à l'ordre deux à partir des points expérimentaux (I, θ) pour des valeurs de l'intensité du courant comprise entre 2 et 5 A, on obtient la corrélation suivante :

$$\theta = - 23,833 I^2 + 294,398 I - 0,505 \quad (\theta \text{ en } ^\circ\text{C})$$
$$I \in [2 \text{ A}, 5 \text{ A}]$$

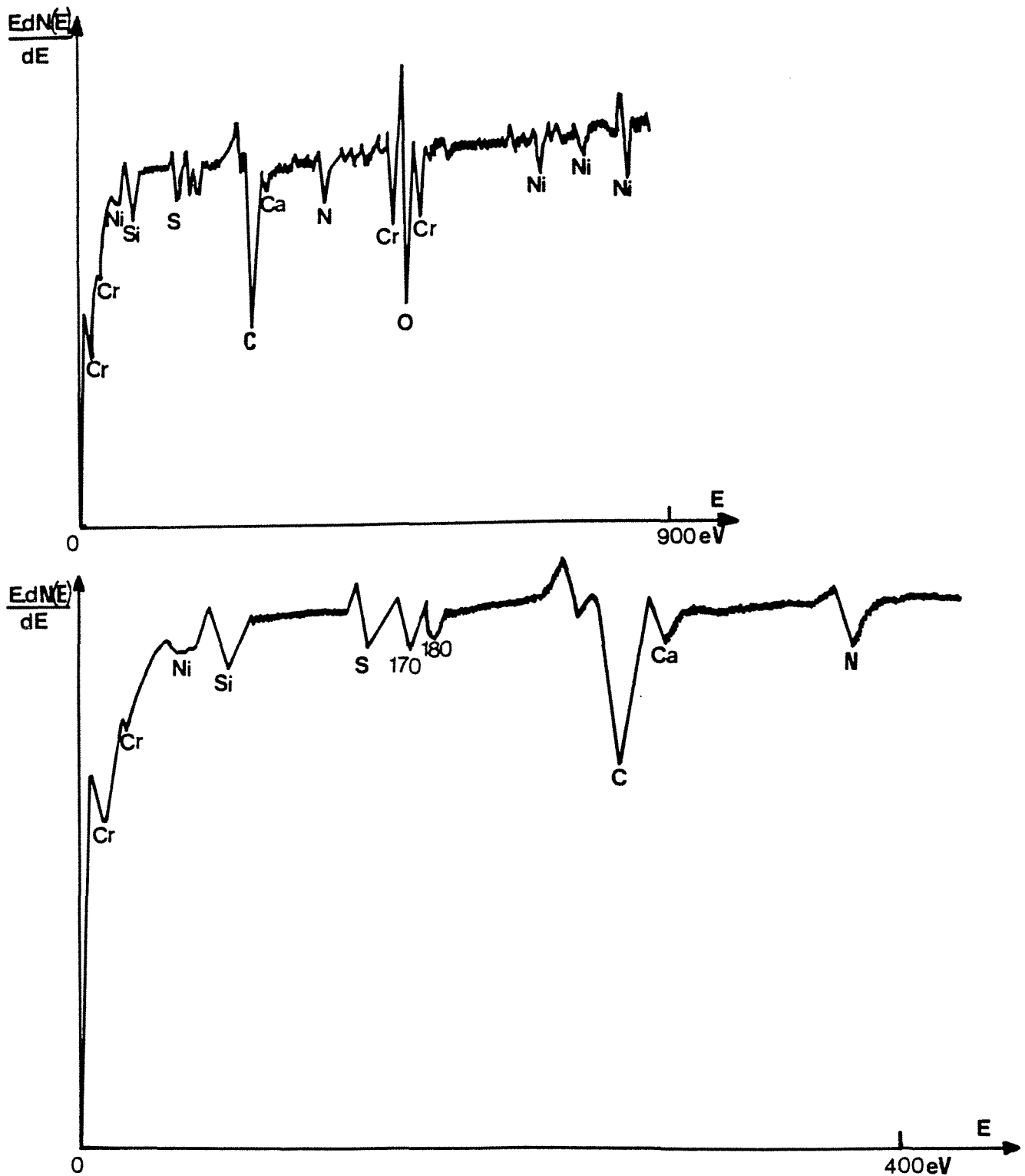


Figure 3.3. : Spectres d'électrons Auger d'un échantillon Ni80-Cr20 brut de laminage (sans aucun nettoyage) ($E_p = 1500$ eV - $I_e = 50$ μ A - Modulation d'amplitude : 5 V)

Figure 3.3.a : Spectre complet - Balayage en énergie : [0,900 eV]

Figure 3.3.b : Détail du spectre pour les basses énergies - Balayage en énergie : [0,400 eV].

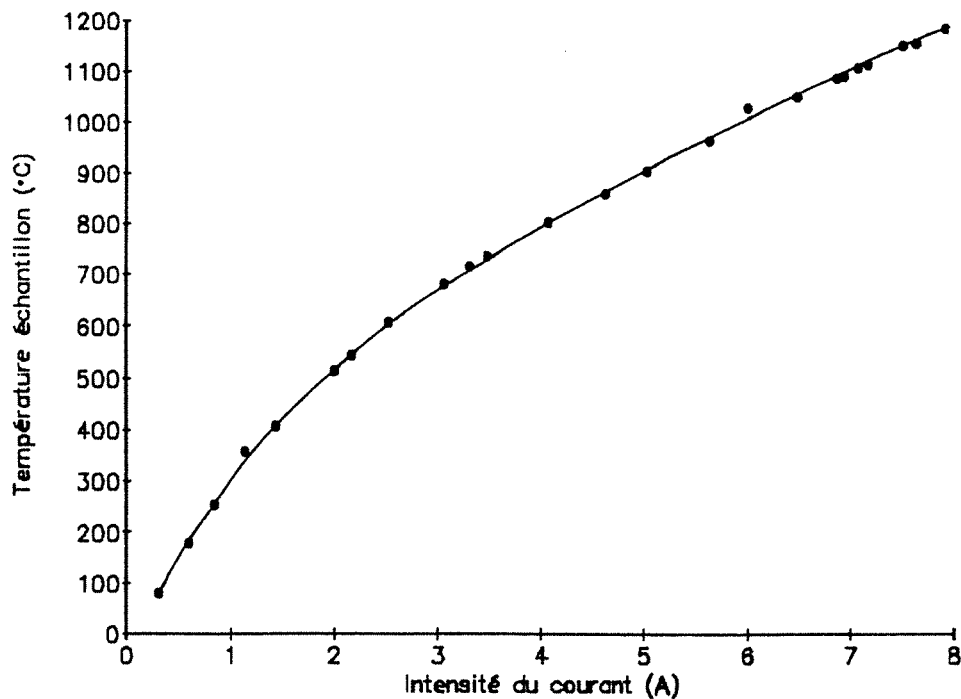


Figure 3.4. : Courbe d'étalonnage en température θ (°C) = $f(I(A))$ d'un ruban d'alliage Ni80-Cr20 brut de laminage (I intensité du courant de chauffage (A) ; thermocouple utilisé : chromel/alumel, fil de diamètre 30 μm). Comme nous le verrons dans les paragraphes qui suivent, l'étalonnage en température de rubans-échantillons recuits conduit à une courbe exactement identique.

3.3.2.b Protocole de recuit adopté

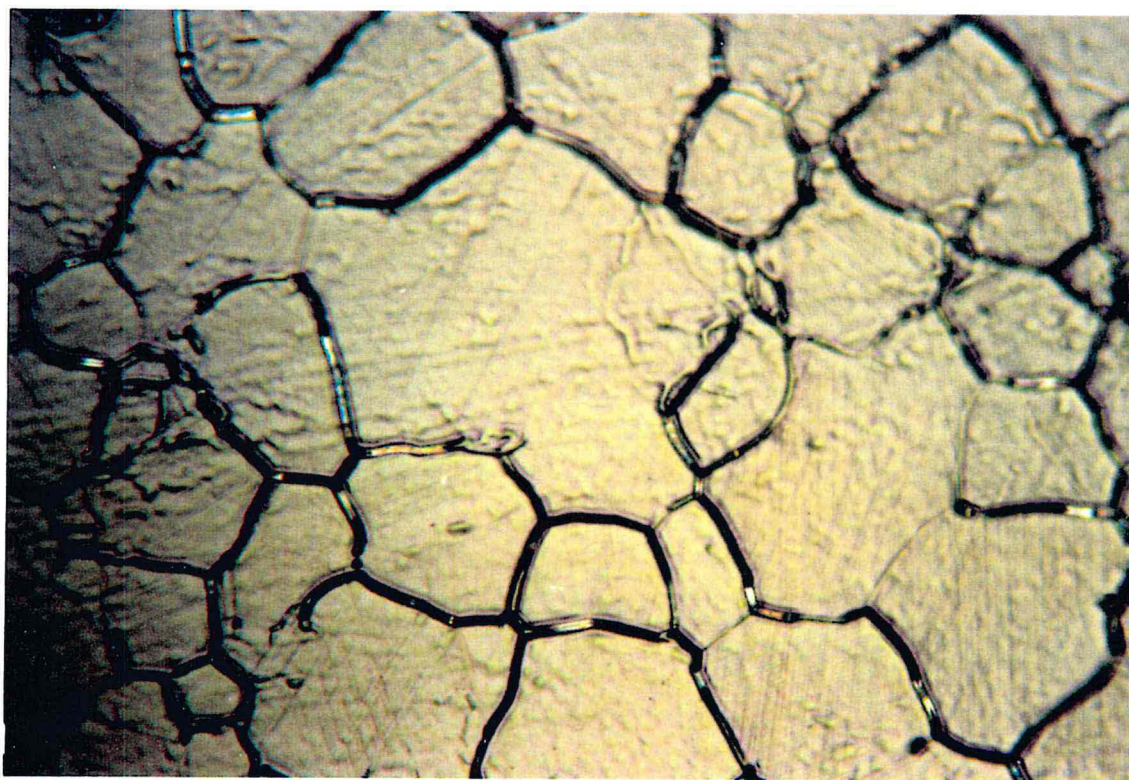
Afin d'obtenir un état standard de nos échantillons correspondant à une contamination superficielle résiduelle minimale et à un faible taux de défauts superficiels et volumiques (dans le but de les réintroduire ultérieurement par déformation plastique), nous avons réalisé plusieurs essais de recuit d'une durée de deux heures à différentes températures. Nous avons constaté au cours de ces essais que le fait de procéder à un nettoyage par bombardement ionique d'ions argon simultanément au recuit permet de minimiser facilement la teneur superficielle résiduelle en soufre après deux heures de traitement. Le protocole de recuit/nettoyage que nous avons finalement adopté est le suivant : l'échantillon est porté pendant deux heures à 1120°C sous atmosphère inerte d'argon (quelques 10^{-1} Pa) et est nettoyé simultanément par bombardement ionique. Ces conditions sont telles que :

- la température de 1120°C est assez élevée pour faire croître suffisamment les grains : le diamètre moyen des grains après recuit est de 190 μm

(fig. 3.5.) (des recuits à des températures légèrement supérieures nous ont fourni des tailles de grains sensiblement identiques);

- la composition (voir calculs à partir des signaux Auger au chapitre 4) après traitement reste voisine de la composition nominale atomique 78/22 (en fait, l'évaporation du chrome reste négligeable compte tenu de la courte durée du traitement et de la faible valeur de la tension de vapeur du chrome à 1120°C, de l'ordre de 10^{-6} Pa) ;

- la contamination résiduelle est faible (mis à part le silicium) et toujours reproductible. Les contaminants détectés après traitement à température ambiante sont indiqués dans le tableau 3.2. (Remarque : dans ce tableau, h_X/h_{Ni} correspond à l'intensité du signal Auger de l'élément résiduel X rapportée à celle du signal à 61 eV du nickel)



100 μ m

Figure 3.5. : Micrographie optique d'un ruban d'alliage Ni80-Cr20 recuit pendant 2 heures à 1120 °C (diamètre moyen des grains : 190 μ m).

Tableau 3.2. : Contaminants détectés sur les échantillons d'alliage à température ambiante par spectrométrie d'électrons Auger après traitement.

Elément	Si	P	S	C
Energie (eV)	92	120	150	272
$h_X/h_{Ni(61\text{ eV})}$	0,37	0,07	0,10	0,20

Nous sommes amenés à faire plusieurs remarques sur le prétraitement adopté :

- la teneur initiale volumique en silicium étant élevée (de l'ordre de 1,2% selon le fabricant), nous ne sommes pas parvenus à éliminer totalement le silicium avec notre montage de décapage ionique dans des délais raisonnables; cet élément ségrégeant toujours dès que l'on élève la température de l'alliage de quelques centaines de degrés;

- le pic du carbone (272 eV) est lié probablement à la présence de carbures de chrome formés lors du décapage par bombardement ionique. Ce pic disparaît dès que l'on porte l'échantillon à une température comprise entre 500 et 1000°C, intervalle dans lequel se situent toutes nos températures d'oxydation;

- le soufre est le contaminant dont on se débarrasse le plus facilement par bombardement ionique : de l'ordre de 1,5 lors des toutes premières minutes de chauffage à 1120°C, le rapport $h_S/h_{Ni(61\text{ eV})}$ obtenu à température ambiante après traitement est de l'ordre de 0,1. De plus, en procédant à un nouveau décapage par bombardement ionique à froid de quelques minutes de la surface de l'échantillon juste avant oxydation, on parvient à avoir une surface totalement exempte de ce contaminant pour des températures comprises entre la température ambiante et 900°C (le soufre contenu dans le volume non encore éliminé ne venant rapidement ségréger qu'au delà de 1000°C);

- de même que le silicium, le phosphore est difficilement éliminable par le protocole de recuit/nettoyage adopté et il en subsiste toujours quelques traces dès que le ruban est chauffé.

Signalons enfin que si ce mode de recuit/nettoyage ne nous permet pas de nous débarrasser de toutes les impuretés initialement présentes dans l'alliage, il nous offre l'avantage d'obtenir des échantillons dont la surface est bien caractérisée (taille des grains, teneur Ni/Cr inchangée, contaminants superficiels résiduels connus) et surtout parfaitement reproductible. Nous donnons figure 3.6. le spectre d'un ruban-échantillon juste avant oxydation (le ruban est alors sous quelques

10^{-4} Pa d'oxygène). Comme nous pouvons le constater, les seules impuretés résiduelles détectées sont le silicium et le phosphore.

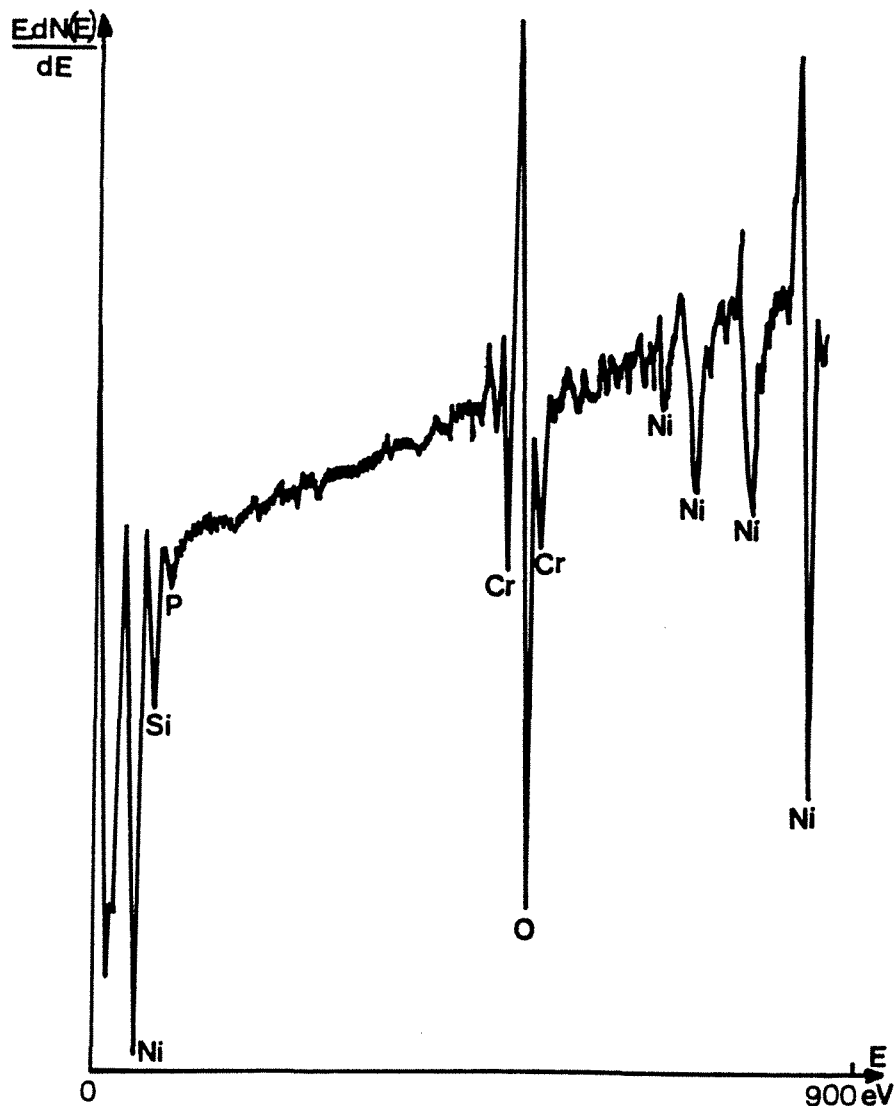


Figure 3.6. : Spectre d'électrons Auger d'un échantillon d'alliage Ni80-Cr20 juste avant oxydation (le ruban-échantillon est alors sous quelques 10^{-4} Pa d'oxygène). Les impuretés résiduelles sont essentiellement le silicium et le phosphore (mêmes réglages de l'analyseur Auger que ceux indiqués sur la figure 3.4.).

3.3.2.c Etalonnages en température de rubans recuits et de rubans recuits puis prédéformés mécaniquement

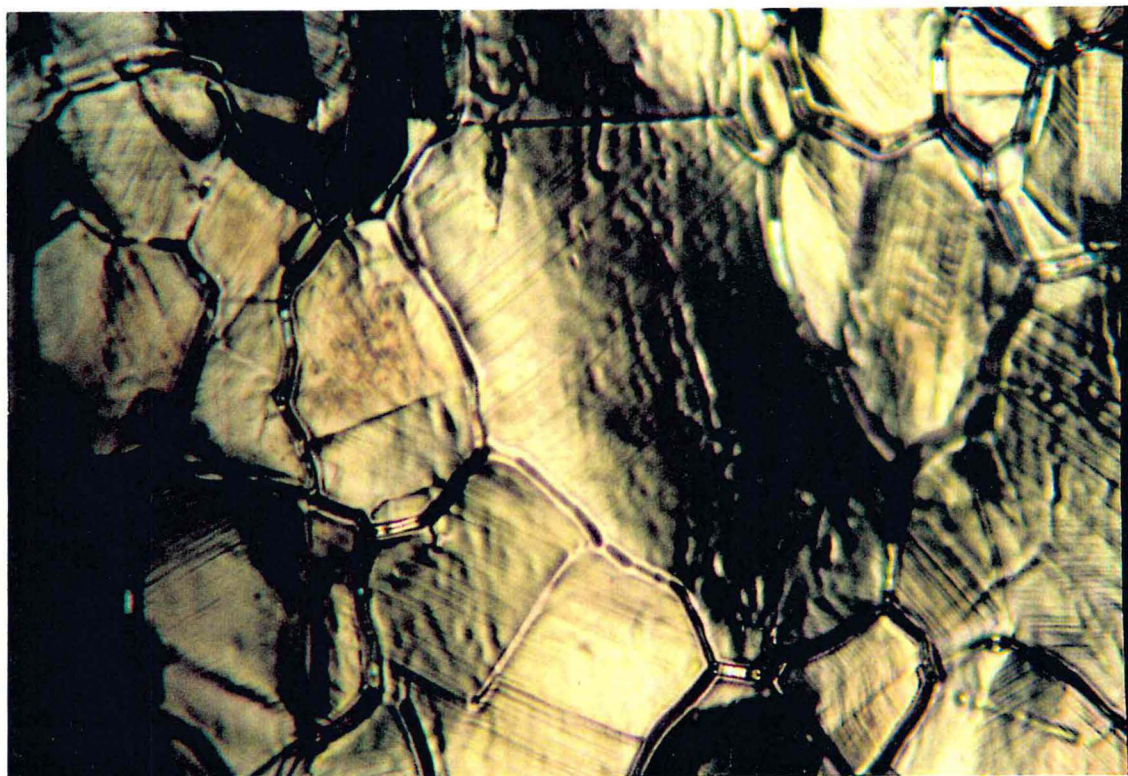
L'étalonnage en température décrit précédemment ayant été fait initialement sur ruban brut de laminage, nous avons vérifié de façon très reproductible sa validité sur ruban recuit.

Pour comparer le comportement à l'oxydation à la même température d'un ruban recuit et d'un ruban recuit puis préalablement déformé à froid, nous corrigeons l'intensité du courant à faire circuler dans le ruban-échantillon déformé de la façon suivante : on part de la relation $RI^2 = S.\epsilon.\sigma.T^4$ qui traduit le fait que toute la puissance fournie par effet Joule au ruban est transformée en énergie rayonnée (on suppose pour cela que les pertes thermiques par conduction et convection sont négligeables). Si l'on fait l'hypothèse raisonnable que l'émissivité globale hémisphérique ϵ n'est pas affectée par la déformation, il suffit d'écrire que le terme RI^2 doit être le même pour le ruban déformé et pour le ruban non déformé pour assurer une température identique (le terme $S.\epsilon.\sigma.T^4$ étant constant). La correction d'intensité à effectuer pour le ruban déformé est donc $\Delta I/I = x/2$ où I est l'intensité circulant dans le ruban non déformé et x le taux de déformation permanente du ruban déformé (on utilise le fait que la déformation plastique est isovolume). Nous avons vérifié la validité de cette formule de correction en procédant à l'étalonnage en température de rubans recuits puis déformés de 10 % et 15 %.

Ces dernières expériences nous ont permis d'observer en microscopie optique les rubans prédéformés obtenus : la taille moyenne des grains est sensiblement identique à celle d'un échantillon simplement recuit. En revanche, les grains présentent de nombreuses stries correspondant aux bandes de glissement. Leurs orientations correspondent assez bien aux directions $\pm 45^\circ$ caractéristiques d'un essai de traction longitudinale (figure 3.7.).

3.3.3. Essais d'oxydations préliminaires

Pour bien caractériser les premiers stades de nos oxydations et préciser l'influence d'une prédéformation mécanique sur ceux-ci, tous nos rubans-échantillons doivent être oxydés sous faible pression. Par ailleurs, la température à laquelle nous devons travailler doit être suffisamment basse pour éliminer le moins possible les défauts superficiels et peut-être volumiques induits par l'écroutissage préalable des échantillons, mais suffisamment élevée pour observer les phénomènes dans des délais raisonnables. Nous avons été guidés initialement pour le choix de la température d'oxydation par différents travaux publiés et relatifs à l'influence de la taille des grains des alliages Ni80-Cr20 sur leur cinétique d'oxydation sous haute pression. Ces travaux révélant que l'"effet taille de grains" est bien mis en évidence dans la gamme de températures 700-800°C, nous avons décidé de débiter nos expériences d'oxydations à 750°C. Les résultats concluants que nous avons obtenus à cette température ont justifié ce choix.



100 μm

Figure 3.7. : Micrographie optique d'un ruban d'alliage Ni80-Cr20 recuit/nettoyé selon le protocole habituel puis déformé de 10%. De nombreux grains présentent des bandes de glissement orientées selon les directions $\pm 45^\circ$ caractéristiques d'un essai de traction longitudinale.

Avant d'établir le protocole expérimental définitif de nos oxydations, des expériences préliminaires ont été réalisées dans le but d'avoir quelques indications sur le comportement à l'oxydation sous basse pression de nos échantillons d'alliage à 750°C (oxyde(s) formé(s), répartition, estimation d'épaisseur(s)).

Par exemple, l'oxydation d'un ruban d'alliage (brut de laminage ou recuit et nettoyé) sous quelques 10^{-4} Pa d'oxygène à 750°C suivie en continu par spectrométrie d'électrons Auger nous a fourni le résultat suivant : la teneur superficielle en nickel diminue progressivement (diminution de l'intensité du signal Auger à 848 eV correspondant) tandis que la surface se recouvre de plus en plus d'oxyde de chrome.

Dans la gamme 10^{-3} Pa, nous avons obtenu des résultats analogues. Par exemple, le spectre Auger d'un ruban brut de laminage (préalablement nettoyé par bombardement ionique à froid) après oxydation pendant 20 minutes à 750°C sous $2,7 \cdot 10^{-3}$ Pa d'oxygène est celui d'un oxyde de chrome, aucun pic Auger caractéristique du nickel n'étant visible (fig.3.8.). La valeur du rapport $h_{\text{O}}/h_{\text{Cr}^*}$ obtenue est de l'ordre de 3,7 où h_{O} et h_{Cr^*} désignent respectivement l'amplitude pic à pic du signal

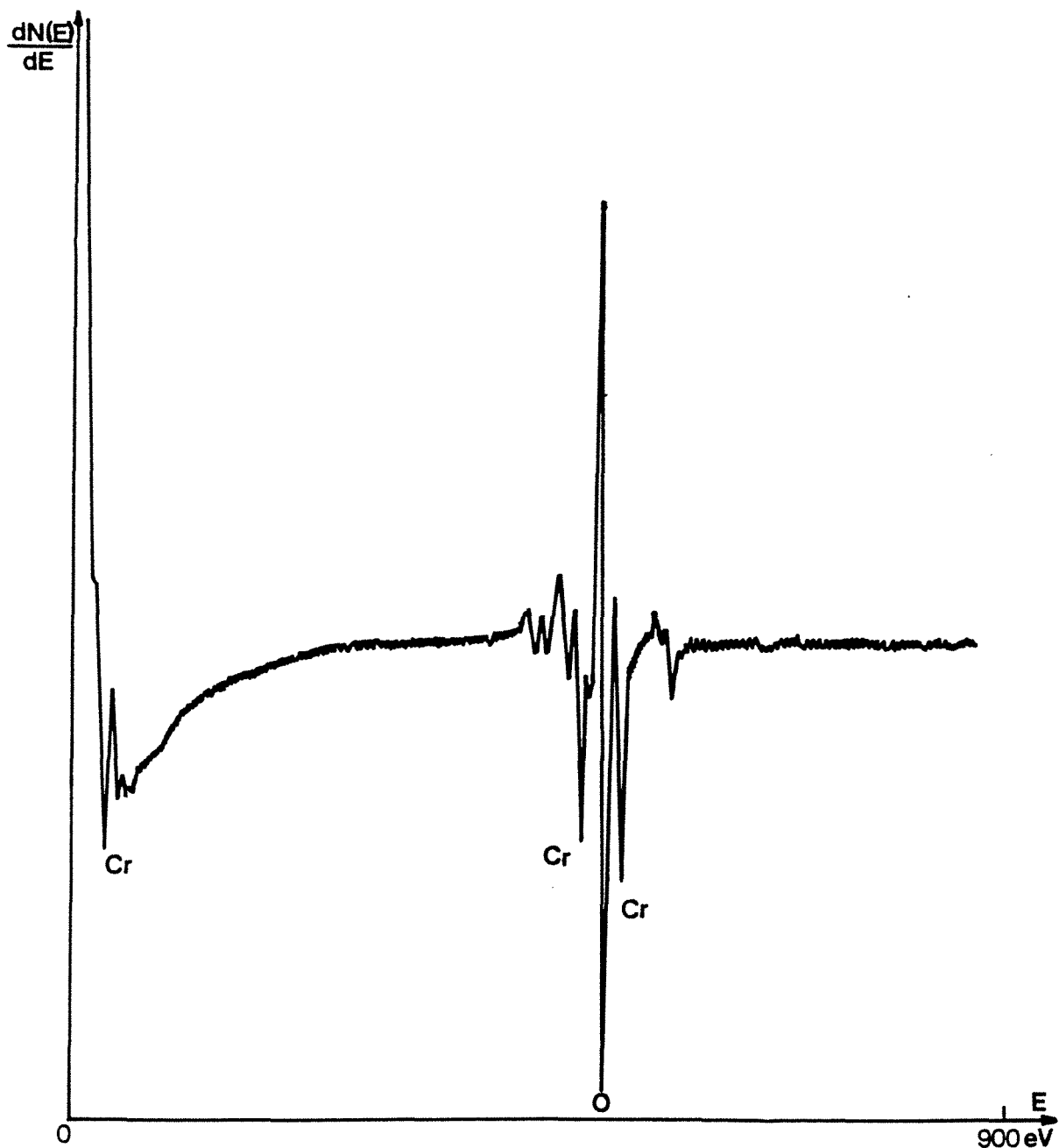


Figure 3.8. : Spectre d'électrons Auger d'un échantillon d'alliage Ni80-Cr20 (brut de laminage) oxydé pendant 20 minutes sous $2,7 \cdot 10^{-3}$ Pa d'oxygène à 750°C. Le spectre est caractéristique d'un oxyde de chrome (spectre obtenu avec une microsonde à électrons Auger et correspondant à une vue globale de l'échantillon - $E_p = 30$ KV - $I_e = 50$ nA). Le profil global¹ de composition sous la surface correspondant est représenté sur la figure 3.9.

¹ Cette notion est précisée au chapitre 4. Elle signifie que le signal Auger mesuré correspond à une surface suffisamment importante (plusieurs grains) pour que l'on puisse le considérer comme une valeur moyenne représentative de l'ensemble de l'échantillon.

Auger de l'oxygène (512 eV) et l'amplitude du demi-pic inférieur du signal du chrome (529 eV) (on ne considère que le demi-pic inférieur du chrome à 529 eV du fait du recouvrement de la partie positive de ce pic avec celui de l'oxygène très voisin). L'abrasion par bombardement ionique du même ruban nous a permis de mettre en évidence une couche d'oxyde de chrome pur de 30 nm d'épaisseur environ caractérisée par un long palier sur la courbe h_O/h_{Cr^*} autour de la valeur 3 (donc inférieure à la valeur 3,7 obtenue à l'extrême surface; voir plus loin pour les étalonnages; fig.3.9.). Cette épaisseur est suffisamment faible pour le mode de régulation en température à intensité de courant constante adopté (les variations de température en cours d'oxydation dues aux variations de la résistance électrique de l'échantillon peuvent être négligées, de même que la chute de température induite par la variation de l'émissivité en fin d'oxydation).

De telles expériences préliminaires ayant révélé des comportements à l'oxydation analogues, qu'il s'agisse d'échantillons d'alliage recuits ou non dans les gammes de pressions 10^{-4} et 10^{-3} Pa et de plus compatibles avec les résultats trouvés dans la littérature sur l'oxydation sélective du chrome à basse pression, nous avons convenu de travailler préférentiellement sous quelques 10^{-4} Pa d'oxygène, pression qui autorise le suivi en continu de nos oxydations par spectrométrie d'électrons Auger.

3.3.4. Protocole expérimental des oxydations

Pour être certains de mettre en évidence sans ambiguïté l'effet d'une prédéformation mécanique (à température ambiante) sur l'oxydation de l'alliage, nous avons placé, parallèlement à l'échantillon monté sur la machine de traction et déformé de 10% avant oxydation, un échantillon test qui nous permet d'avoir systématiquement l'oxydation de référence (oxydation sans prédéformation mécanique). Les deux rubans-échantillons sont recuits et nettoyés simultanément puis oxydés dans un ordre quelconque.

Le protocole expérimental complet adopté pour l'oxydation du ruban-échantillon de la machine de traction est le suivant : juste avant oxydation, l'échantillon est nettoyé par un court bombardement ionique à froid afin de s'affranchir de la contamination due au résiduel. Ce court nettoyage est suivi d'un recuit d'une durée de 5 minutes à 875°C pour éliminer les défauts superficiels éventuellement réintroduits. La durée et la température de ce recuit sont telles que le soufre ne vient pas ségréger en surface et les débuts d'oxydations sont parfaitement reproductibles. Un spectre d'électrons Auger complet de l'échantillon à la

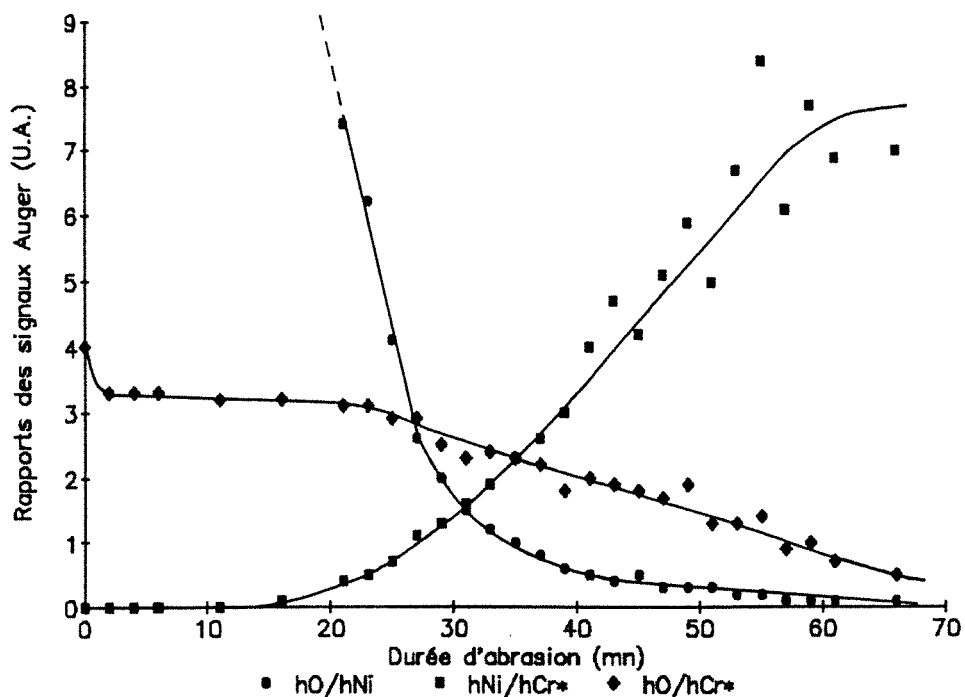


Figure 3.9. : Profil global de composition obtenu par abrasion ionique d'un ruban Ni80-Cr20 (brut de laminage) oxydé pendant 20 minutes à 750°C sous $2,7 \cdot 10^{-3}$ Pa d'oxygène. Le long palier que présente la courbe hO/hCr^* en début d'abrasion met en évidence une couche d'oxyde de chrome pur d'épaisseur 30 nm environ (la vitesse moyenne d'abrasion est estimée à $1,5 \text{ nm.mn}^{-1}$ - voir annexe du chapitre suivant).

température d'oxydation est ensuite enregistré pour contrôler son état de surface juste avant oxydation. Une fois l'échantillon refroidi, un flux d'oxygène de quelques 10^{-4} Pa est établi dans l'enceinte. L'échantillon est ensuite déformé de 10% à la température ambiante puis est porté à la température d'oxydation. Le fait d'avoir chimisorbé de l'oxygène à la surface de l'échantillon permet de minimiser la repollution de celui-ci pendant la phase de déformation. Au cours de l'oxydation, nous suivons l'évolution des signaux Auger du nickel (848 eV), du chrome (529 eV) et de l'oxygène (512 eV) et nous contrôlons périodiquement la pureté de la surface de l'échantillon.

Dans le cas du ruban de référence, les mêmes opérations sont effectuées; seule la phase correspondant à la déformation mécanique avant oxydation est supprimée. Le schéma de la figure 3.10. récapitule l'ensemble de ces opérations.

Remarque : le mode de représentation des résultats expérimentaux relatifs à chaque expérience d'oxydation est décrit au début du chapitre suivant.

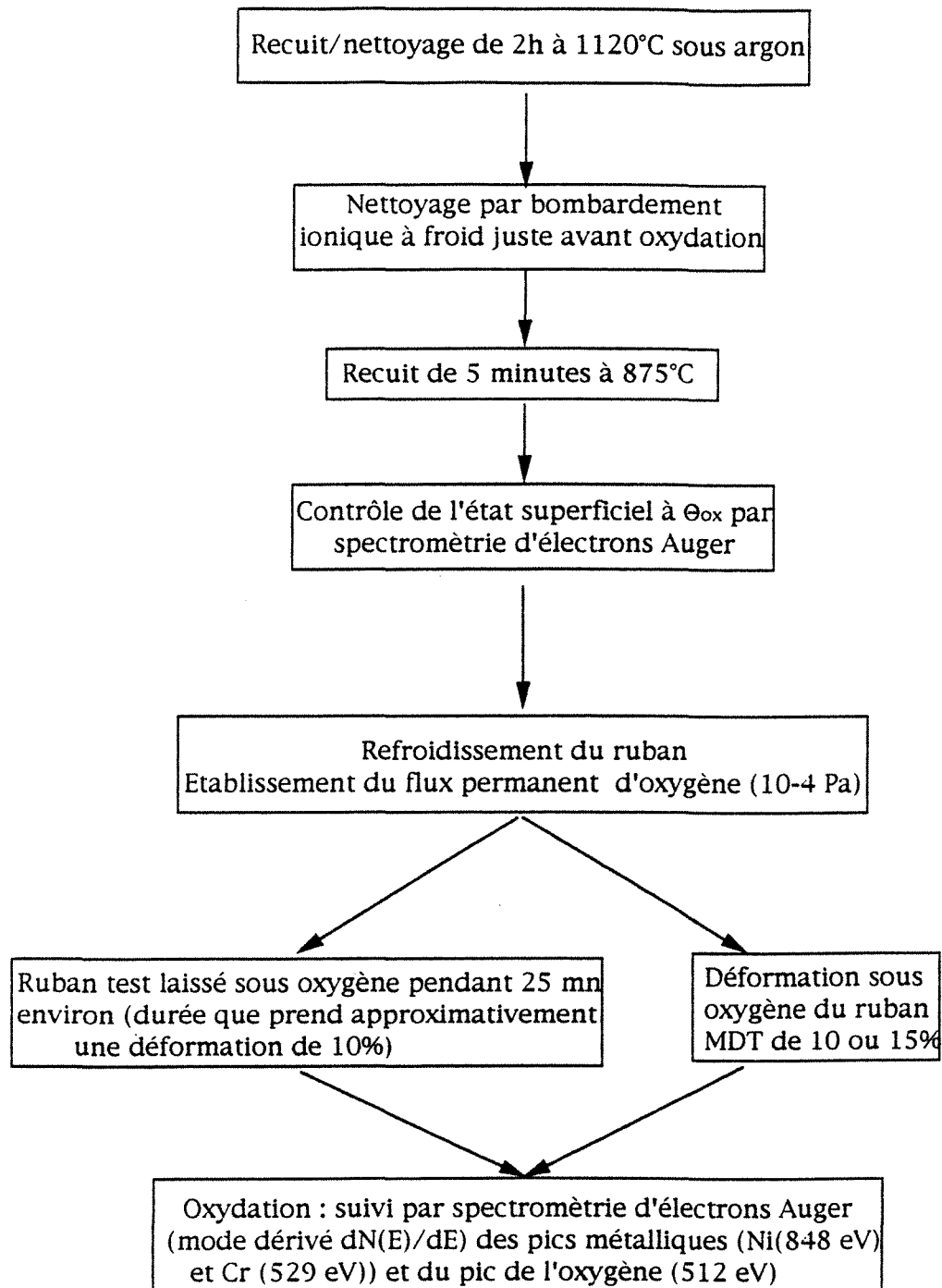


Figure 3.10. : Protocole expérimental adopté pour les expériences d'oxydation sous quelques 10^{-4} Pa d'oxygène de l'alliage Ni80-Cr20 avec et sans déformation préalable à la température ambiante.

3.4. Conclusion

Ces expériences préliminaires ont montré que l'ensemble de notre dispositif est opérationnel et bien adapté à l'étude de l'influence d'une déformation mécanique sur les premiers stades de l'oxydation de l'alliage.

Le protocole expérimental complet que nous avons mis au point pour mener à bien nos oxydations permet d'obtenir un état de surface de nos échantillons bien connu et surtout reproductible. De plus, le fait de préparer et de prétraiter systématiquement deux échantillons dont un seulement est déformé avant oxydation présente l'avantage d'avoir pour chaque couple d'échantillons les résultats de l'oxydation de référence (oxydation sans prédéformation) et de mettre ainsi en évidence sans ambiguïté l'effet de la prédéformation mécanique.

REFERENCES DU CHAPITRE 3

- (1) A. TAYLOR et R.W. FLOYD, J. Inst. Met., 80(1952)577

CHAPITRE 4

PRESENTATION DES RESULTATS OBTENUS

RESUME

Nous avons oxydé des échantillons d'alliage (prédéformés de 10% ou non) sous quelques 10^{-4} Pa d'oxygène à des températures comprises entre 550 et 830°C. Les oxydations ont été suivies en continu par spectrométrie d'électrons Auger et de nombreux échantillons ont été analysés après oxydation par microsonde à électrons Auger pour préciser la distribution de l'oxyde formé (établissement des profils de composition sous la surface et en surface).

Les résultats obtenus et présentés dans ce chapitre mettent en évidence le fait qu'une prédéformation mécanique de 10% accélère la formation d'oxyde de chrome (le seul formé dans nos conditions expérimentales) à la surface de l'alliage et révèlent aussi une distribution superficielle très hétérogène de cet oxyde.

PRESENTATION DES RESULTATS OBTENUS

4.1 Introduction

Nous avons étudié de façon comparative le comportement à l'oxydation sous quelques 10^{-4} Pa d'oxygène et dans la gamme de températures 550-830°C d'échantillons d'alliage préalablement déformés ou non à la température ambiante.

Le taux de déformation que nous avons adopté est de 10%. Celui-ci nous laisse une marge de sécurité suffisante vis-à-vis de la rupture éventuelle de l'échantillon en cours d'expérience (la rupture de nos échantillons se produisant entre 20 et 25 % de déformation) et est tel qu'il modifie notablement la cinétique d'oxydation de l'alliage, comme nous allons le voir dans ce chapitre.

La durée des expériences d'oxydation est variable selon la température et les rubans-échantillons étudiés. Sauf cas particulier, elle a été fixée pour un couple d'échantillons donné (échantillon non prédéformé et échantillon prédéformé correspondant) par la cinétique d'oxydation du ruban prédéformé : la réaction correspondante a en effet été interrompue dès le quasi-recouvrement de la surface par de l'oxyde de chrome (signal Auger du nickel en fin d'oxydation nul ou quasiment nul).

Après avoir rappelé les expériences réalisées, les conditions opératoires et le mode de représentation des résultats, nous présentons d'abord les nombreux résultats obtenus à la température de 750°C et autour de cette température.

Pour les compléter et préciser l'évolution avec la température de la cinétique d'oxydation d'échantillons d'alliage prédéformés ou non, les résultats d'expériences d'oxydations menées à plus basses températures (550 et 650°C) et à plus haute température (830°C) sont finalement exposés.

4.2. Expériences réalisées - Mode opératoire

Les rubans-échantillons que nous avons oxydés ont tous subi le même traitement préliminaire (recuit/nettoyage sous argon, court nettoyage et recuit juste avant oxydation). Ce prétraitement a été largement décrit au chapitre précédent. Rappelons qu'il permet d'obtenir des échantillons dont l'état de surface avant oxydation (taille des grains, contaminants résiduels) est connu et parfaitement reproductible.

Pour mettre en évidence sans ambiguïté l'influence d'une déformation mécanique de 10% sur l'oxydation sous basse pression de l'alliage, les échantillons ont été étudiés par couple : un échantillon déformé avant oxydation (monté sur la

machine de traction) et un échantillon test (placé à côté de l'échantillon précédent) donnant systématiquement les courbes d'oxydation de référence. Les deux échantillons de même provenance ont été montés et prétraités simultanément puis oxydés dans un ordre quelconque.

Nous avons suivi en continu toutes nos oxydations réalisées sous faible pression (quelques 10^{-4} Pa, soit quelques 10^{-6} torr d'oxygène) et à des températures comprises entre 550 et 830°C par spectrométrie d'électrons Auger (analyseur de type miroir cylindrique). Nous avons travaillé en mode dérivé $E.dN(E)/dE$, $N(E)$ étant le nombre d'électrons émis par l'échantillon à l'énergie E . Les spectres ont été établis avec une énergie primaire de 1500 eV, une intensité du courant échantillon de 50 μ A et une tension de modulation de 5 V. Compte tenu du diamètre du faisceau (de l'ordre de 300 μ m) et du diamètre moyen des grains de nos échantillons (190 μ m), les courbes d'oxydation obtenues à partir des signaux Auger du nickel (848 eV), du chrome (529 eV) et de l'oxygène (512 eV) nous donnent une moyenne du comportement à l'oxydation de chaque échantillon.

Pour préciser la distribution de l'oxyde formé au cours de nos oxydations, nous avons transféré de nombreux échantillons oxydés dans un autre appareil. Le dispositif, constitué principalement d'une microsonde à électrons Auger et d'un système d'abrasion ionique, nous a permis d'établir des profils de composition globaux sous la surface des échantillons (surface d'analyse sélectionnée de $250.10^{-3} \mu\text{m}^2$ incluant de nombreux grains et joints de grains) et des profils en des points bien particuliers de la surface (la surface d'analyse sélectionnée dans ce cas étant très petite par rapport à la taille des plus petits grains : $250.10^{-3} \mu\text{m}^2$). Les spectres enregistrés au cours de ces expériences ont été obtenus avec une énergie primaire de 30 KV et une intensité courant échantillon de 30 nA. L'abrasion par bombardement ionique (Ar^+) des échantillons a été effectuée avec une tension de 5 KV. Le taux d'abrasion est estimé à $1,5 \text{ nm.mn}^{-1}$ (vitesse d'abrasion évaluée par le calcul pour l'alliage et qui donne un bon ordre de grandeur des épaisseurs d'alliage et d'oxyde(s) abrasées, voir annexe à la fin de ce chapitre).

Par ailleurs, des profils de composition en surface selon des lignes (traversée de grains, de joints de grains, de plans de maillage) ont été établis avec ce même dispositif. Les signaux Auger suivis au cours de ces expériences sont les mêmes que ceux signalés pour le suivi en continu des oxydations.

Remarques

(i) Les premières valeurs des signaux Auger portées sur les profils de composition sous la surface doivent être interprétées avec prudence du fait de la contamination superficielle des échantillons par passage à l'air lors de leur transfert.

(ii) Un écart parfois important entre les points expérimentaux obtenus en fin d'oxydation d'un ruban-échantillon et les premières valeurs du profil global de composition correspondant peut être décelé. Il provient du fait que les zones analysées par les deux appareils sont a priori différentes et, comme nous le verrons, de l'hétérogénéité de l'oxydation.

(iii) Par souci de simplification, les couples de rubans-échantillons seront numérotés (en chiffres romains) au cours de la présentation des résultats correspondants.

4.3. Mode de représentation des résultats

4.3.1. Expériences d'oxydation

Pour chaque oxydation, nous disposons de l'évolution au cours du temps des amplitudes pic à pic des signaux Auger du nickel h_{Ni} (848 eV), de l'oxygène h_O (512 eV) et de l'amplitude du demi-pic inférieur du chrome h_{Cr^*} (529 eV) du fait du recouvrement de ce pic avec celui de l'oxygène très voisin.

A l'aide des facteurs de sensibilité relative $s_{Ni} = 0,27$, $s_{Cr} = 0,29$ et $s_O = 0,50$ déterminés expérimentalement par Davis et al. ⁽¹⁾ avec un analyseur à miroir cylindrique voisin de notre analyseur et une énergie primaire proche de celle à laquelle nous avons travaillé (faibles variations des facteurs aux basses énergies primaires), nous déterminons les intensités des signaux Auger normalisés suivants :

$$H_{Ni} = \frac{h_{Ni} / s_{Ni}}{h_{Ni} / s_{Ni} + 1,54 \cdot h_{Cr^*} / s_{Cr} + h_O / s_O} * 100$$

$$H_{Cr} = \frac{1,54 \cdot h_{Cr^*} / s_{Cr}}{h_{Ni} / s_{Ni} + 1,54 \cdot h_{Cr^*} / s_{Cr} + h_O / s_O} * 100$$

$$H O = \frac{hO/sO}{hNi/sNi + 1,54.hCr^*/sCr + hO/sO} * 100$$

$$(H_{Ni} + H_{Cr} + H_O = 100)$$

où le facteur 1,54 correspond au rapport de l'amplitude pic à pic du signal du chrome (h_{Cr}) sur l'amplitude du demi-pic inférieur du chrome (h_{Cr}^*) mesurée à partir de la ligne de base du spectre. Cette valeur a été déterminée à partir du spectre de référence du chrome pur obtenu par Davis et al. ⁽¹⁾ et des spectres obtenus sur nos échantillons d'alliage nettoyés et placés sous vide résiduel (pas de pic d'oxygène).

Cette normalisation des signaux permet de s'affranchir des fluctuations dans le temps des réglages de l'analyseur, de l'électronique associée et/ou de la position de l'échantillon. Les signaux normalisés représentés en unités arbitraires rendent compte simplement des teneurs superficielles en nickel, chrome et oxygène à un instant donné de la réaction. De plus, les facteurs de sensibilité relative adoptés sont tels que les signaux normalisés sont proches des teneurs atomiques dans le cas d'échantillons d'alliage recuits-nettoyés placés sous résiduel (valeurs de H_{Ni} et H_{Cr} voisines respectivement des teneurs atomiques nominales 78 et 22 du nickel et du chrome dans l'alliage, la valeur du rapport h_{Ni}/h_{Cr}^* étant égale à 5) et dans celui d'échantillons d'alliage couverts d'oxyde de chrome massif (valeurs de H_{Cr} et H_O voisines respectivement des teneurs atomiques 40 et 60 du chrome et de l'oxygène dans Cr_2O_3 , la valeur du rapport h_O/h_{Cr}^* étant égale à 3,7).

4.3.2. Profils de composition sous la surface

Pour chaque zone analysée, nous disposons de l'évolution des mêmes signaux Auger que précédemment (h_{Ni} , h_{Cr}^* et h_O) en fonction de la durée d'abrasion ionique.

Le même type de normalisation que pour les oxydations est adopté avec toutefois des facteurs de sensibilité différents en raison de la différence d'analyseur employé et de l'énergie primaire très élevée utilisée (30 KV au lieu de 1,5 KV). Nous avons donc adopté les facteurs de sensibilité relative : $s'_{Ni} = 1$, $s'_{Cr} = 1$ et $s'_O = 1,72$. Ces facteurs ont été évalués de la façon suivante : nous avons mesuré les amplitudes pic à pic des signaux Auger du nickel (848 eV) et du chrome (529 eV) à partir d'échantillons de nickel pur et de chrome pur et ce, avec les mêmes réglages de l'analyseur. Les amplitudes relevées étant systématiquement identiques, nous en

avons déduit l'égalité des facteurs de sensibilité du nickel et du chrome : $s'_{Ni} = s'_{Cr} = 1$. Par ailleurs, les spectres d'oxyde de chrome massif étant les mêmes avec les deux analyseurs, nous avons calculé le facteur de sensibilité s'_O en écrivant l'égalité des rapports : $s_O/s_{Cr} = s'_O/s'_{Cr}$. De cette façon, nous avons les mêmes valeurs de H_O et H_{Cr} pour l'oxyde de chrome massif avec les deux analyseurs (nous avons signalé au paragraphe précédent que ces valeurs sont proches des teneurs atomiques 40 et 60 du chrome et de l'oxygène dans Cr_2O_3).

4.4. Présentation des résultats

Pour faciliter la présentation et la compréhension de nos résultats d'oxydations, nous précisons ici quelques points importants.

(a) Valeurs de rapports particuliers entre h_O , h_{Cr^*} et h_{Ni} typiquement obtenues expérimentalement

Ces valeurs, qui sont des valeurs moyennes, sont portées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. : Valeurs de rapports particuliers entre h_O , h_{Cr^*} et h_{Ni} (les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux valeurs des rapports des signaux normalisés H_O , H_{Cr^*} et H_{Ni}).

	h_{Ni}/h_{Cr^*}	h_O/h_{Cr^*}	h_O/h_{Ni}
Alliage sous vide à température ambiante (avant oxydation)	5 (3,6)	- - -	- - -
Alliage avec une monocouche d'oxygène chimisorbé (avant oxydation)	5 (3,6)	6 (2,2)	1,2 (0,6)
Alliage très oxydé couvert d'une couche d'oxyde de chrome massif	- - -	3,7 (1,4)	- - -

(b) Valeurs initiales des signaux normalisés indiqués sur les courbes d'oxydation

Ces valeurs initiales (ordonnées à l'origine) des signaux, indiquées sur les courbes d'oxydation, correspondent à l'échantillon d'alliage sous oxygène (quelques 10^{-4} Pa) à température ambiante juste avant oxydation.

(c) Atténuation des signaux Auger du nickel et du chrome par l'oxygène chimisorbé

A partir d'expériences réalisées sur des échantillons de nickel pur et de chrome pur, nous avons déterminé les coefficients d'atténuation des signaux du nickel (848 eV) et du chrome (529 eV) par l'oxygène chimisorbé à la température ambiante. Les coefficients obtenus sont 0,8 pour le signal du nickel et 0,65 pour celui du chrome.

Sur nos échantillons d'alliage, la constance de la valeur du rapport h_{Ni}/h_{Cr}^* avant et après chimisorption d'oxygène, associée à la différence des coefficients d'atténuation, indique une légère ségrégation du chrome, induite par l'oxygène à la température ambiante. Pour simplifier, nous négligerons dans la suite ce phénomène de ségrégation à la température ambiante, car faible par rapport à celui observé aux températures d'oxydation étudiées, comme nous allons le voir.

(d) Evaluation de la composition superficielle atomique de l'alliage avant oxydation

Les signaux normalisés H_{Ni} et H_{Cr} peuvent être considérés comme égaux aux teneurs atomiques superficielles (teneurs dans les premières couches de l'alliage) en nickel ($c_{s,Ni}$) et en chrome ($c_{s,Cr}$) dans le cas d'échantillons d'alliage sous résiduel avant oxydation et à la température ambiante. En effet, avec les facteurs de sensibilité s_{Ni} et s_{Cr} adoptés, les valeurs de H_{Ni} et H_{Cr} obtenues sont très voisines des teneurs atomiques nominales (teneurs volumiques) en nickel et en chrome qui sont respectivement de 78% et 22%. Pour un échantillon donné, ces valeurs s'écartent peu de cette composition nominale 78/22 : elles varient entre 76/24 et 80/20, ce qui correspond à des rapports H_{Ni}/H_{Cr} compris approximativement entre 3 et 4.

Par ailleurs, en portant à différentes températures (comprises entre la température ambiante et 830°C) de tels échantillons recuits-nettoyés, toujours sous résiduel, on constate que les valeurs de H_{Ni} et H_{Cr} restent quasiment inchangées. On

peut donc en conclure qu'il n'y a pas de phénomène de ségrégation thermique de l'un des composants de l'alliage à la précision de nos mesures.

Compte tenu de ceci et de la remarque (c), les valeurs initiales des courbes d'oxydation (correspondant à l'échantillon d'alliage sous oxygène juste avant oxydation) permettent de calculer le rapport des compositions atomiques superficielles $c_{S,Ni}/c_{S,Cr}$ de l'alliage avant oxydation. Par exemple, un rapport de l'ordre de 4 est caractéristique d'une composition atomique superficielle $c_{S,Ni}/c_{S,Cr}$ de 80/20.

(e) Mise en évidence des phénomènes de ségrégation du chrome en début d'oxydation

Les phénomènes de ségrégation du chrome induite par l'oxygène en début d'oxydation peuvent être mis simplement en évidence par une diminution du rapport H_{Ni}/H_{Cr} au cours des premières minutes de réaction. Nous admettrons, en première approximation, que ce rapport est égal au rapport des teneurs atomiques superficielles (moyennes des premières couches) $c_{S,Ni}/c_{S,Cr}$ de l'alliage supposé non encore oxydé (approximation que nous ferons uniquement au début des oxydations).

(f) Vitesse de disparition d'oxygène chimisorbé en fonction de la température

Pour évaluer simplement l'importance du transfert d'oxygène dans le volume de l'alliage en fonction de la température, nous avons procédé comme suit : après avoir chimisorbé à température ambiante une monocouche d'oxygène sur des échantillons d'alliage nettoyés préalablement, nous les avons portés à différentes températures sous vide et avons suivi en continu la vitesse de disparition de l'oxygène par spectrométrie d'électrons Auger (suivi du signal de l'oxygène à 512 eV).

Les résultats obtenus au cours de cette expérience sont portés dans le tableau 4.2. Ils indiquent de grandes différences de vitesse de disparition d'une monocouche d'oxygène dans l'alliage avec la température. Par exemple, à 830°C, le phénomène est quasi-instantané alors qu'en dessous de 590°C, la disparition d'une monocouche d'oxygène n'est pas encore totale après 50 minutes de chauffage. De telles différences permettront d'interpréter l'évolution du signal H_0 de l'oxygène au début de nos oxydations (effectuées à des températures comprises entre 550 et 830°C).

Tableau 4.2. : Temps de disparition d'une monocouche d'oxygène chimisorbé en fonction de la température

Température de l'essai	Temps approximativement écoulé avant d'observer l'annulation du signal de l'oxygène
830°C	quelques secondes
725°C	4 minutes
700 °C	20 minutes
670 °C	30 minutes
590°C	le signal n'est pas encore nul après 50 minutes de chauffage

4.4.1. Oxydations à 750°C et autour de cette température

4.4.1.a Courbes d'oxydations

Nous avons oxydé différents couples de rubans-échantillons à 750°C sous quelques 10^{-4} Pa d'oxygène pendant des durées variables (de 3h à 6 h30 mn).

Les courbes d'oxydations relatives à un premier couple de rubans (couple (I)) sont représentées sur la figure 4.1. Considérons d'abord l'oxydation du ruban de référence (fig.4.1.a). Les courbes correspondantes mettent en évidence de fortes variations des signaux H_O , H_{Ni} et H_{Cr} au début de l'expérience. Elles sont dues essentiellement au passage dans le volume d'oxygène superficiel (le phénomène est non négligeable et rapide à cette température, voir expériences décrites au début du paragraphe 4.4.) et à une légère ségrégation du chrome induite par l'oxygène. En effet, le rapport H_{Ni}/H_{Cr} initialement de l'ordre de 3,5 (ce qui correspond à une composition superficelle atomique $c_{s,Ni}/c_{s,Cr}$ voisine de 78/22) diminue dès les premières minutes de la réaction. La valeur obtenue, de l'ordre de 2,5, est plutôt caractéristique d'une composition superficielle $c_{s,Ni}/c_{s,Cr}$ proche de 70/30. Après stabilisation, l'évolution des trois signaux est faible jusqu'à 300 minutes environ pour le ruban considéré. Comme le justifieront certains profils de composition présentés dans la suite, cette phase est caractéristique d'une période d'incubation. A partir de $t = 300$ mn, une augmentation significative de H_{Cr} correspond au début de la croissance de l'oxyde de chrome à la surface de l'échantillon.

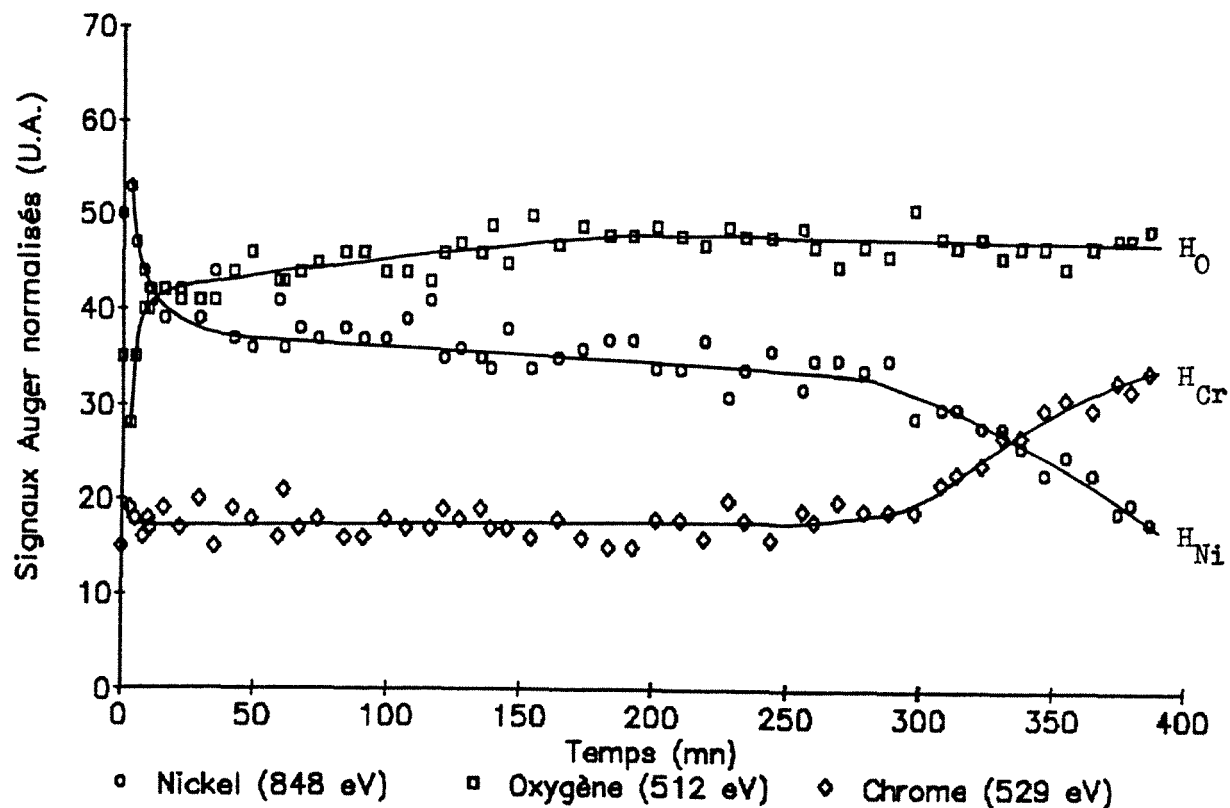
Les courbes d'oxydation relatives à l'échantillon prédéformé de 10% correspondant présentent globalement les mêmes caractéristiques initiales. Elles mettent cependant en évidence une période d'incubation beaucoup plus courte que dans le cas précédent. En effet, la phase pendant laquelle les signaux évoluent très peu prend fin ici à $t = 150$ mn. De ce fait, pour la même durée d'expérience (380 mn), la phase de croissance de l'oxyde de chrome superficiel est plus longuement observée. Les signaux de l'oxygène et du chrome deviennent en fin d'expérience de plus en plus caractéristiques de l'oxyde de chrome formé. La très faible valeur finale du signal H_{Ni} indique que la quasi-totalité de la surface de l'alliage est couverte d'oxyde de chrome.

L'effet de la prédéformation mécanique est donc bien visible sur les courbes d'oxydations de ce couple de rubans-échantillons. Les courbes relatives à l'échantillon prédéformé sont nettement en avance par rapport à celles de l'échantillon de référence correspondant, du fait d'une période d'incubation plus courte.

De tels résultats ont été observés sur d'autres couples de rubans-échantillons. Par exemple, les courbes d'oxydations d'un second couple de rubans-échantillons (couple (II) - fig. 4.2.) mettent, aussi clairement, le même phénomène en évidence. Notons que ces courbes présentent un écart par rapport à celles du couple de rubans précédent (couple (I)). Cet écart, assez souvent observé, est dû vraisemblablement à un mode de préparation non rigoureusement identique d'un couple de rubans-échantillons à l'autre. En effet, les oxydations à la même température de deux rubans prétraités simultanément et non prédéformés ont toujours conduit à des résultats voisins.

En outre, des expériences d'oxydations à 730 et 770°C ($\Delta\theta = \pm 20^\circ\text{C}$ autour de 750°C) menées sur deux échantillons recuits-nettoyés simultanément et non prédéformés ont été effectuées. Elles ont permis de mettre en évidence la faible incidence d'un écart de température autour de 750°C sur les résultats obtenus par rapport à celle d'une prédéformation mécanique de 10% (figure 4.3.). Ainsi, toute incertitude qui peut exister entre la température du ruban de référence et celle du ruban prédéformé¹ ne peut expliquer la différence enregistrée dans les résultats présentés sur les figures 4.1 et 4.2.

¹ Il s'agit de l'incertitude liée au fait que nous ne mesurons pas la température des échantillons, mais que nous imposons une intensité de courant constante, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.



Ruban-échantillon déformé
(fig. 4.1.b)

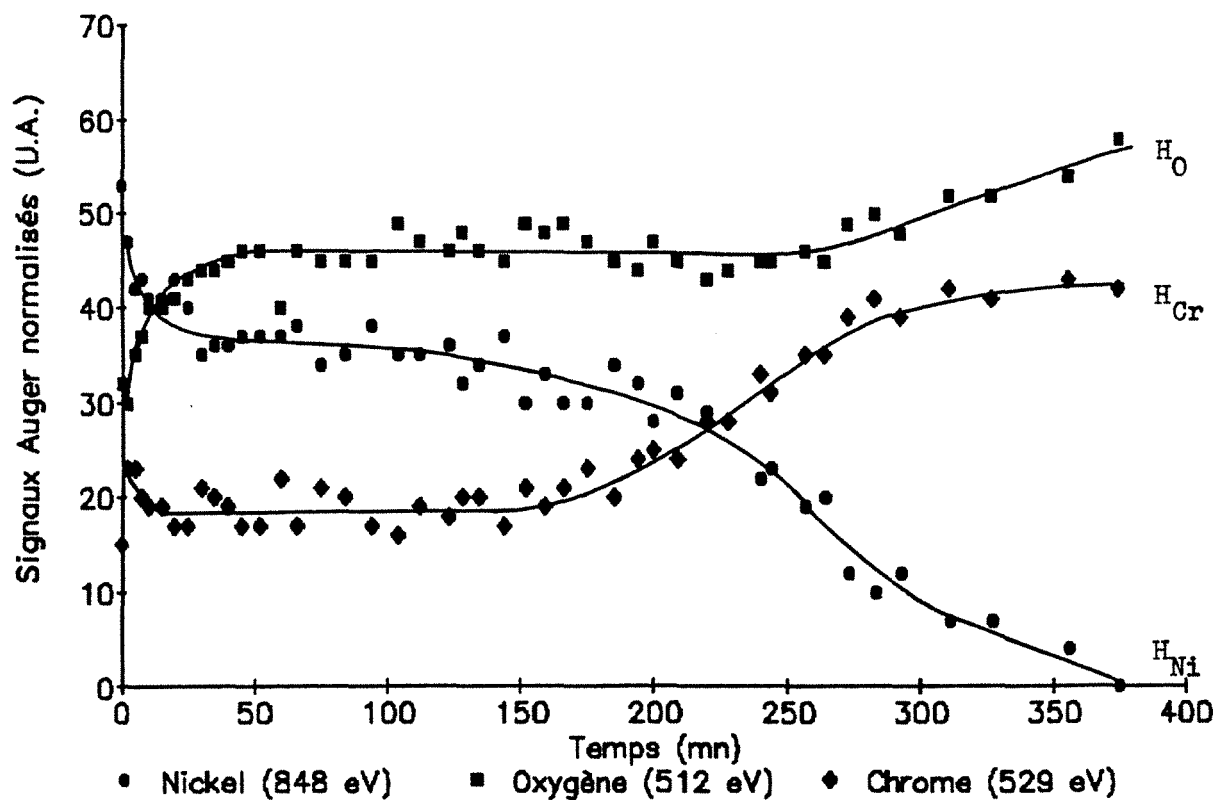
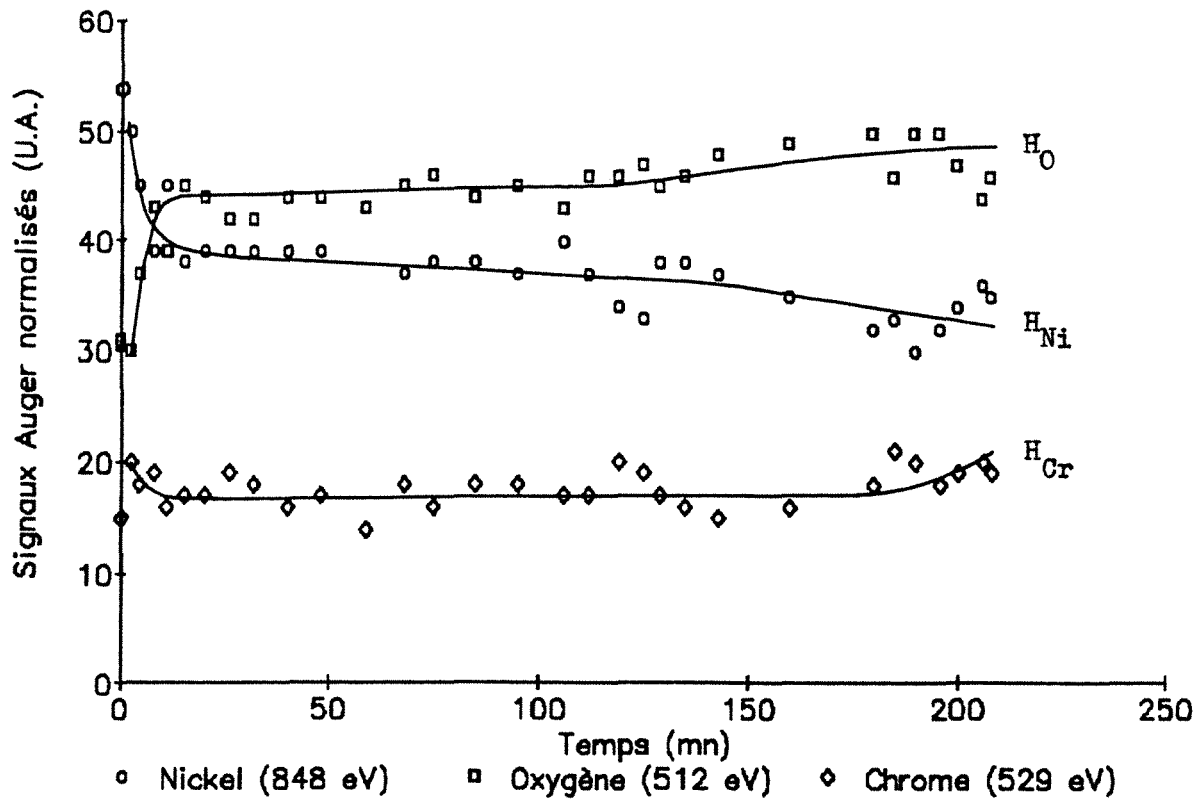


Figure 4.1. : Oxydations sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène à 750°C du couple de rubans-échantillons (I).

Ruban-échantillon de référence
(fig. 4.2.a)



Ruban-échantillon déformé
(fig. 4.2.b)

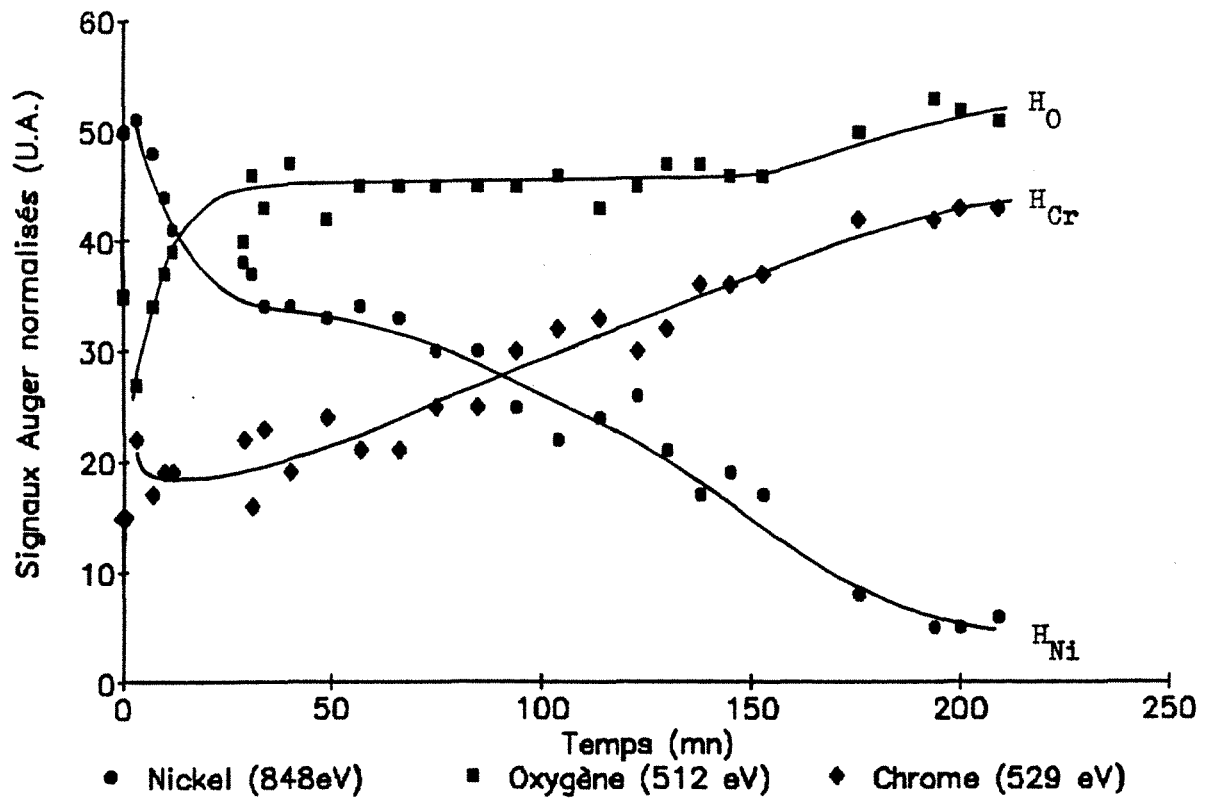
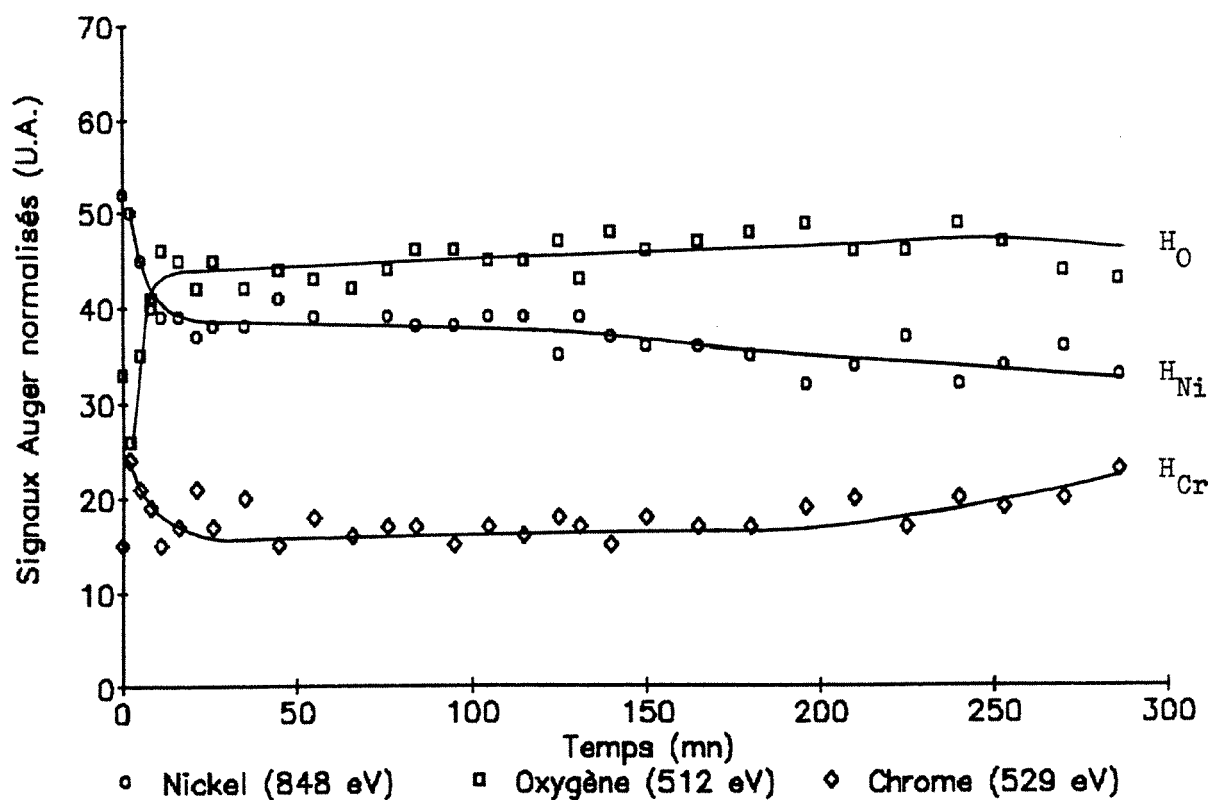


Figure 4.2. : Oxydations sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène à 750°C du couple de rubans-échantillons (II).

(fig. 4.3.a)



Ruban-échantillon oxydé à 770°C
(fig. 4.3.b)

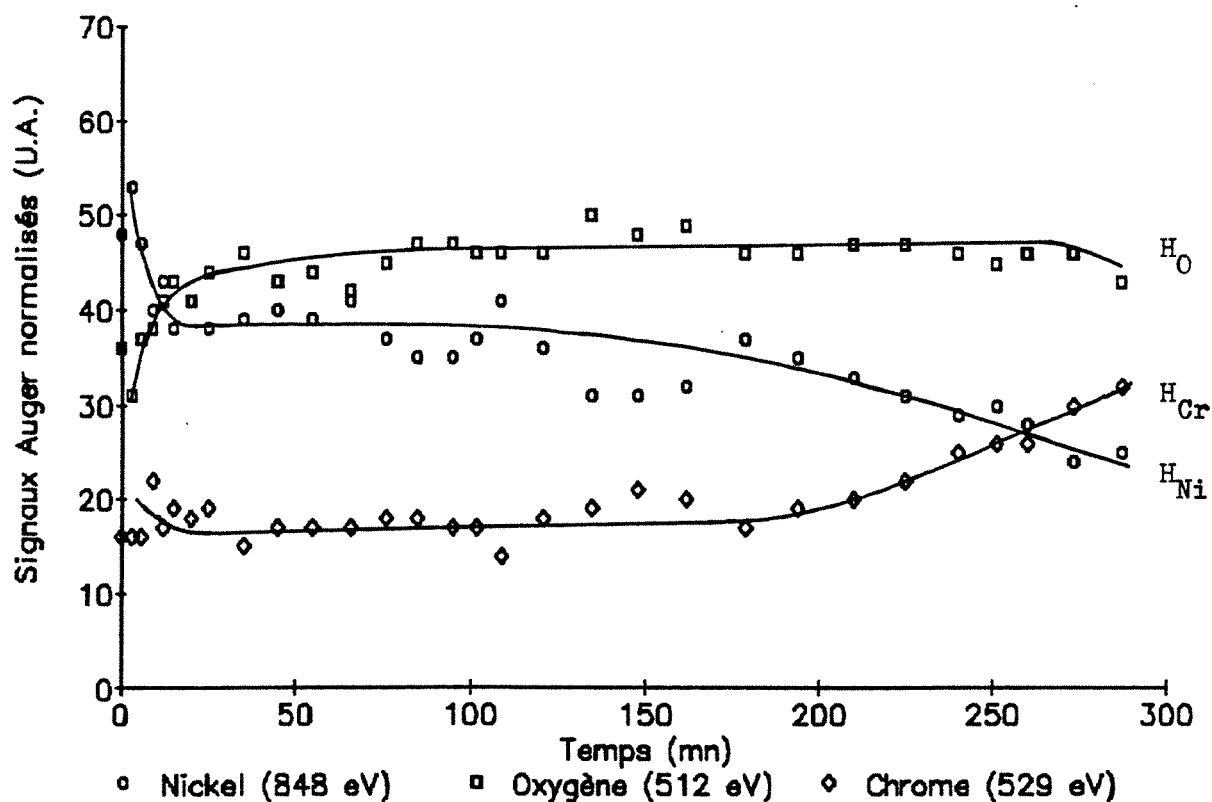


Figure 4.3. : Oxydations sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène à 730 et 770°C de rubans-échantillons non prédéformés (couple (III)).

4.4.1.b. Examens d'échantillons oxydés en microscopie optique

L'examen en microscopie optique des échantillons du couple (II) (oxydés à 750 °C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène pendant 3h30 mn - cf figure 4.2.) nous a permis d'obtenir des micrographies telles que celles des figures 4.4. Le ruban de référence a un aspect homogène peu différent de celui d'un ruban recuit et non encore oxydé sauf en quelques rares zones apparaissant plus sombres (fig.4.4.a). En revanche, les grains du ruban déformé ont des colorations variées et souvent non uniformes (fig. 4.4.b.). Sur les deux échantillons, certains grains présentent des bandes parallèles avec diverses colorations liées à la présence d'une ou de plusieurs macles (macles de recuit). Des analyses complémentaires décrites dans la suite permettront de mettre en évidence des taux d'oxydation très variables de part et d'autre du plan de maclage sur de tels grains. Enfin, les bandes de glissement dues à la prédéformation mécanique du ruban sont encore visibles sur la quasi-totalité des grains. L'échantillon prédéformé est globalement plus oxydé que le ruban de référence mais la distribution superficielle de l'oxyde formé est très hétérogène.

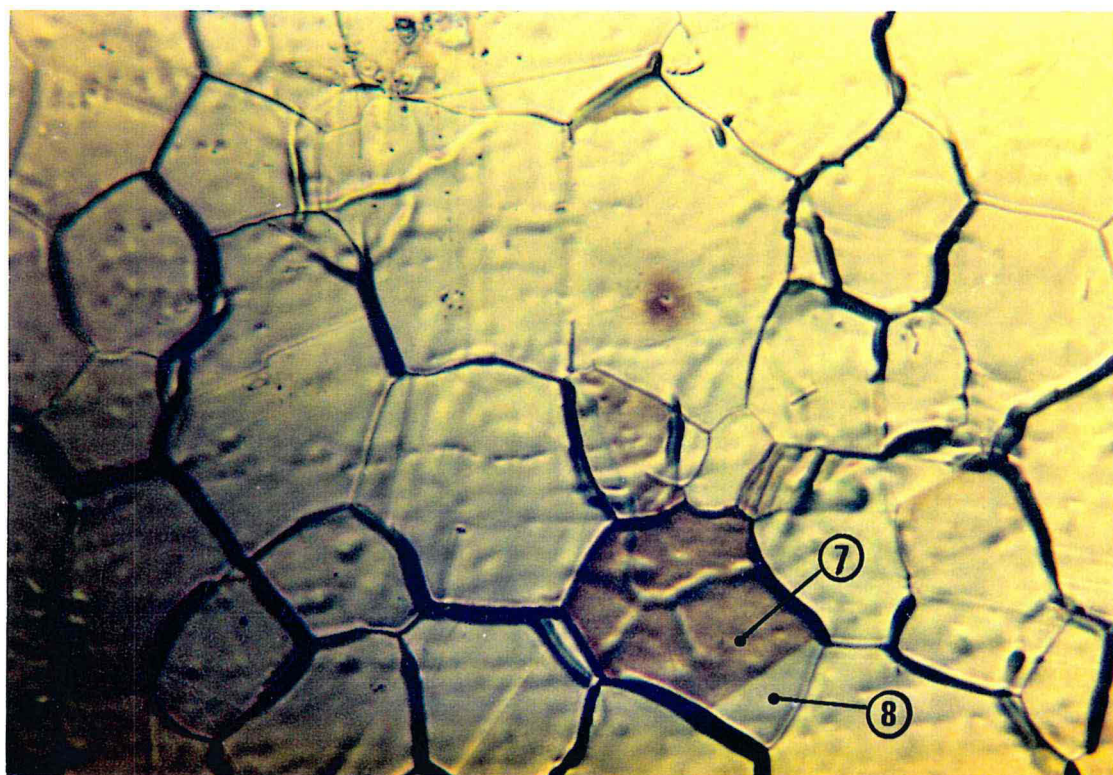
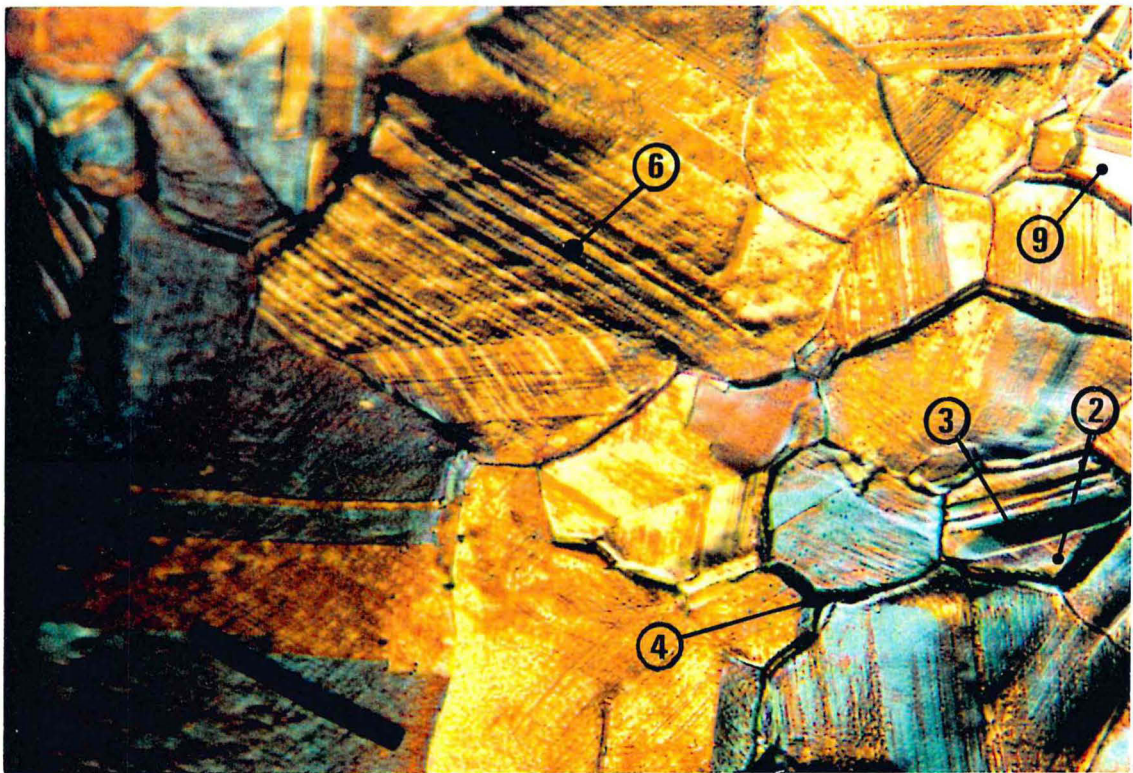
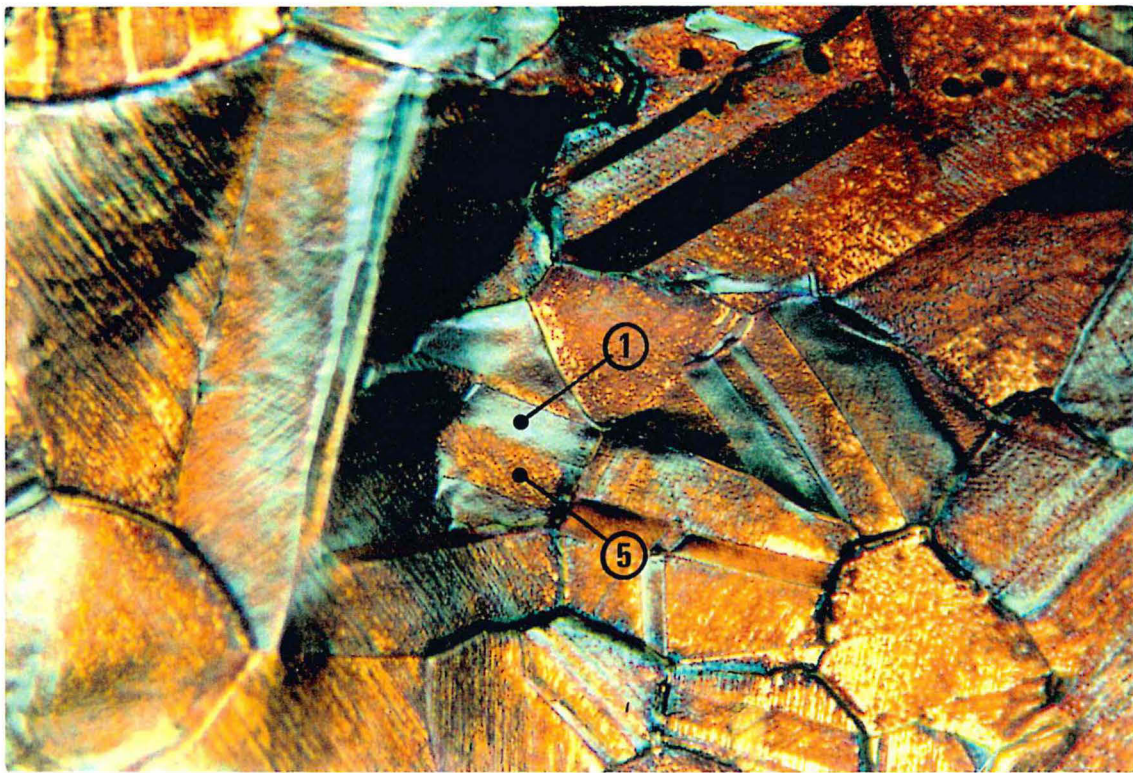


Figure 4.4.a : Micrographie optique du ruban de référence (II). Son aspect est voisin de celui d'un ruban simplement recuit non encore oxydé (ruban après oxydation sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène à 750°C pendant 3h 30mn).



100 μm

Figure 4.4.b : Micrographies optiques du ruban prédéformé mécaniquement de 10% correspondant (ruban II). Les grains se sont oxydés de façon très hétérogène (mêmes conditions d'oxydation).

Remarque : A chaque zone numérotée sur les micrographies correspond un profil de composition sous la surface présenté dans les paragraphes suivants.

4.4.1.c Profils de composition sous la surface correspondants

Pour préciser la distribution de l'oxyde formé, nous avons procédé à l'abrasion par bombardement ionique des échantillons du couple (II) (oxydés pendant 3 h30 mn, courbes d'oxydations fig.4.2.). Nous avons ainsi établi des profils globaux de composition sous la surface (surface analysée : $250.10^3 \mu\text{m}^2$) et des profils au niveau de certains détails de chaque ruban (surface analysée : $250.10^{-3} \mu\text{m}^2$). Les détails particulièrement étudiés sont numérotés sur les micrographies optiques présentées sur les figures 4.4. et leur numéro est rappelé dans le texte.

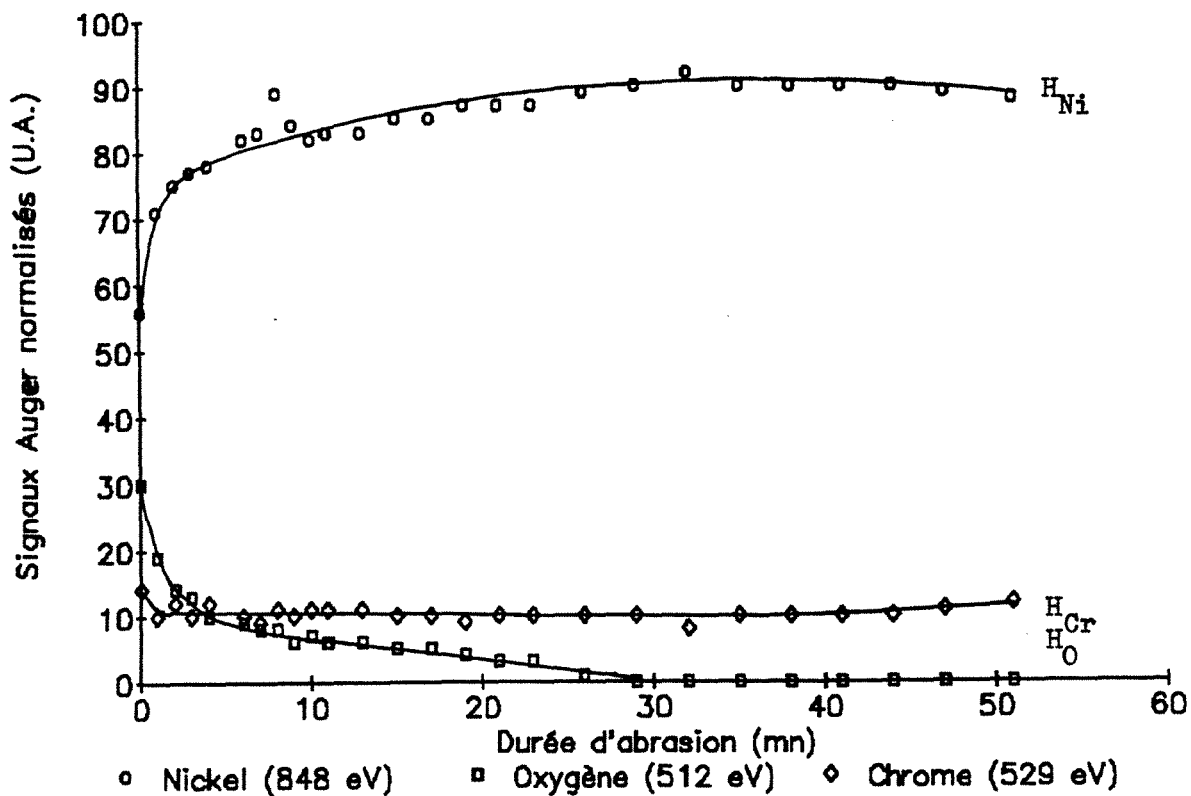
* Profils globaux de composition

Le profil global de composition du ruban de référence (fig. 4.5.a) est caractéristique d'un ruban sur lequel a crû très peu d'oxyde de chrome. Les signaux H_{Ni} et H_{Cr} deviennent rapidement proches des valeurs correspondant à l'alliage massif sous-jacent tandis que le signal de l'oxygène décroît continûment et s'annule à $t = 26$ mn (épaisseur abrasée équivalente de l'ordre de 39 nm). Comme nous le justifierons au paragraphe suivant avec les profils locaux de composition effectués sur ce ruban, le signal H_O de l'oxygène est dû ici à la contribution de quelques rares zones couvertes d'oxyde de chrome et à celle d'oxygène incorporé dans l'alliage dès le début de la réaction.

Le profil global de composition du ruban déformé correspondant est très différent (fig.4.5.b). Les valeurs des signaux obtenus au cours des premières minutes d'abrasion révèlent la présence de nickel en surface (H_{Ni} non nul), et donc la non-uniformité de la couche d'oxyde de chrome. Elles indiquent par ailleurs un léger enrichissement en oxygène au voisinage immédiat de la surface.

Après environ 6 minutes d'abrasion, H_O et H_{Cr} diminuent à la même vitesse (rapport H_O/H_{Cr} sensiblement constant et proche de 1) et ce jusqu'à $t = 41$ mn tandis que le signal H_{Ni} croît continûment. En fin d'abrasion (à partir de $t = 41$ mn environ, ce qui correspond à une épaisseur moyenne abrasée de 61,5 nm), le faible signal de l'oxygène correspondant à l'oxyde de chrome résiduel des zones les plus oxydées (et peut-être aussi à l'oxygène incorporé dans l'alliage) tend à s'annuler tandis que H_{Ni} et H_{Cr} tendent vers les valeurs de l'alliage sous-jacent.

Ruban-échantillon de référence
(fig. 4.5.a)



Ruban-échantillon déformé
(fig. 4.5.b)

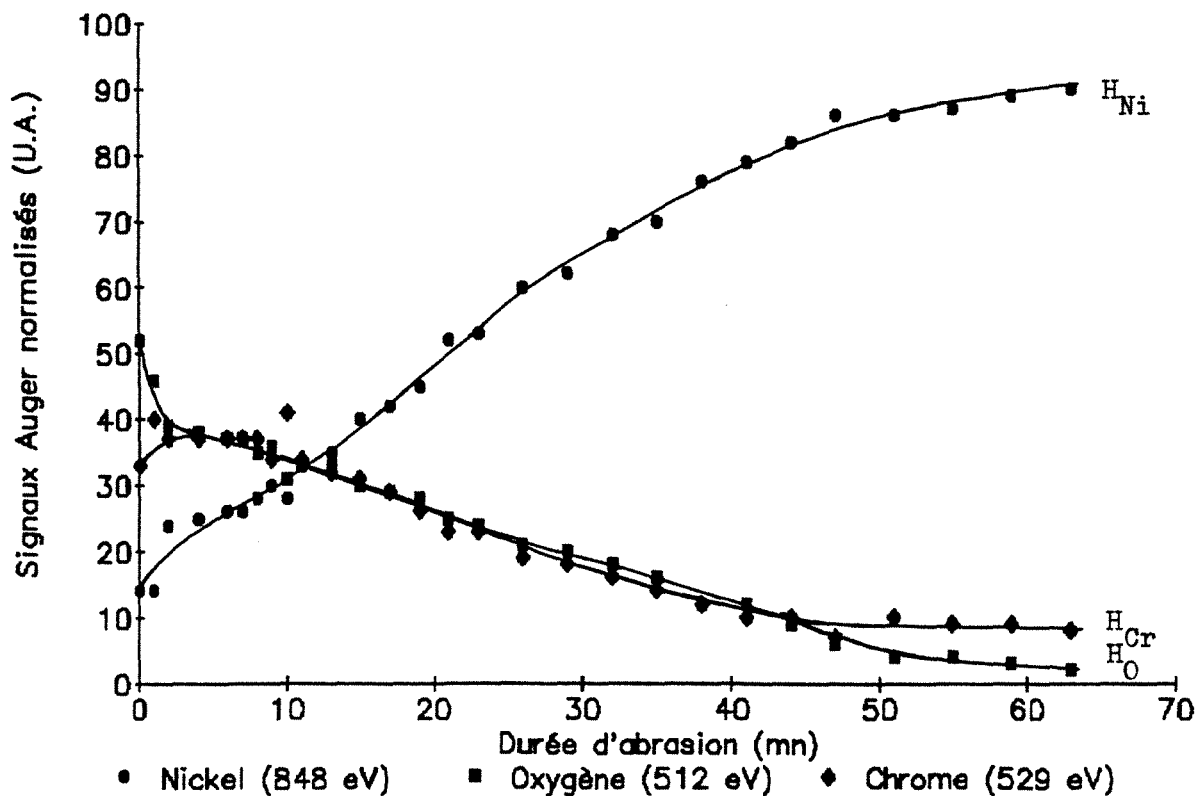


Figure 4.5. : Profils globaux de composition des rubans-échantillons du couple (II) après oxydations à 750°C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène pendant 3 h30 mn.

* Profils de composition au niveau de certains détails

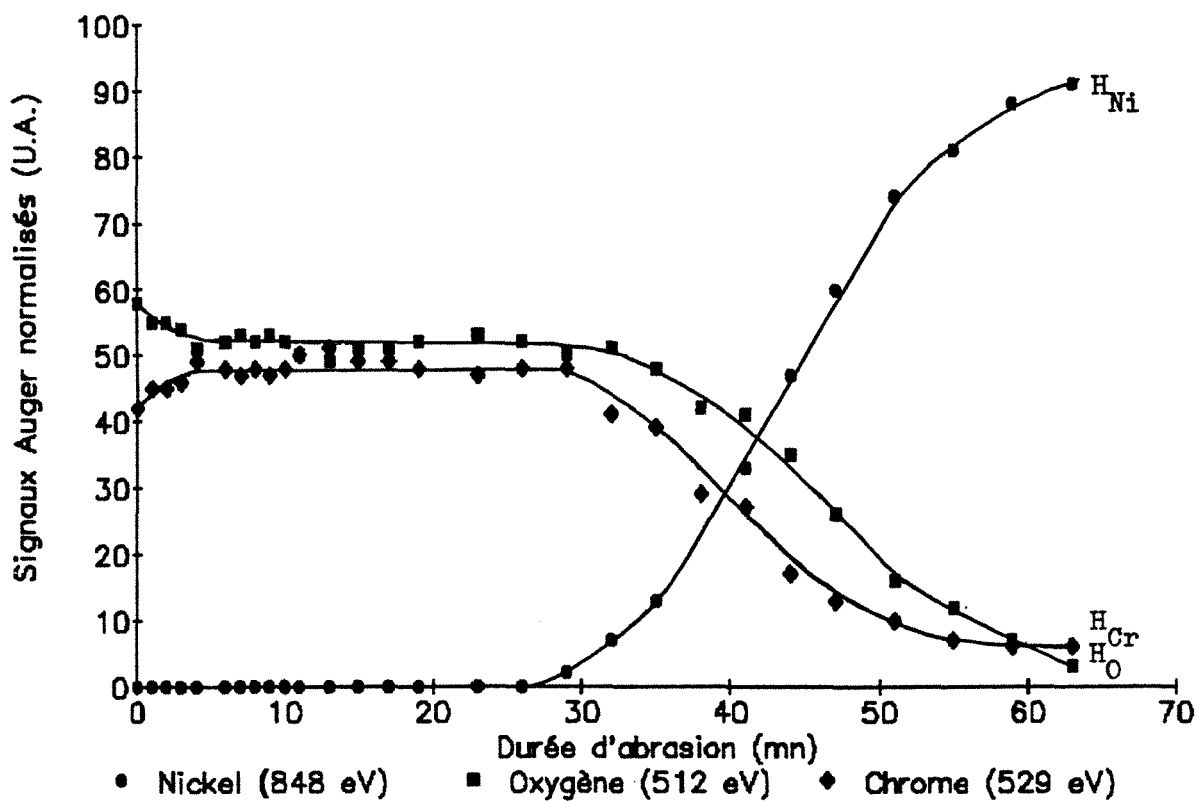
Les profils de composition obtenus au niveau de détails des deux rubans-échantillons ont été regroupés selon trois types (références (I) à (III)) que nous présentons ci-après.

* Profils de composition de type (I)

Cette catégorie de profils correspond aux zones les plus oxydées de l'échantillon prédéformé (fig.4.6., détails n°1 à 3). Les profils mettent en effet en évidence une couche uniforme d'oxyde de chrome pur présentant un enrichissement en oxygène au voisinage immédiat de l'interface externe. Cette couche est caractérisée par un signal H_{Ni} nul (ou très petit) et par des signaux H_O et H_{Cr} sensiblement constants ($H_O \# H_{Cr} \# 50$, $H_O/H_{Cr} \# 1$)². Son épaisseur varie d'une zone très oxydée à l'autre de 30 à 50 nm pour le ruban considéré (en adoptant le critère $H_{Ni} < 10$ pour l'évaluation de l'épaisseur de cette couche). Une sous-couche que nous pouvons qualifier de sous-couche mixte est ensuite détectée. Elle est caractérisée par un signal H_{Ni} continûment croissant et par des signaux H_O et H_{Cr} diminuant à des vitesses voisines (le rapport H_O/H_{Cr} varie peu en cours d'abrasion et est voisin du rapport obtenu dans la zone d'oxyde de chrome pur). Son épaisseur est de l'ordre de 40 nm (épaisseur estimée selon les critères $H_{Ni} > 10$ et $H_O/H_{Cr} \# 1$). Cette sous-couche est probablement liée à la distribution très hétérogène de l'oxyde de chrome à la surface des grains de l'échantillon et/ou à la présence de particules internes d'oxyde de chrome. Le signal H_{Cr} obtenu en fin d'abrasion ($H_O = 0$) rend compte de la faible teneur en chrome de l'alliage sous-jacent.

² Ce phénomène est peut-être lié à la présence d'un oxyde de chrome précurseur tel CrO , ou plus simplement, à une légère sous-stoechiométrie en oxygène de l'oxyde Cr_2O_3 .

Détail n°1
(fig. 4.6.a)



Détail n°2
(fig. 4.6.b)

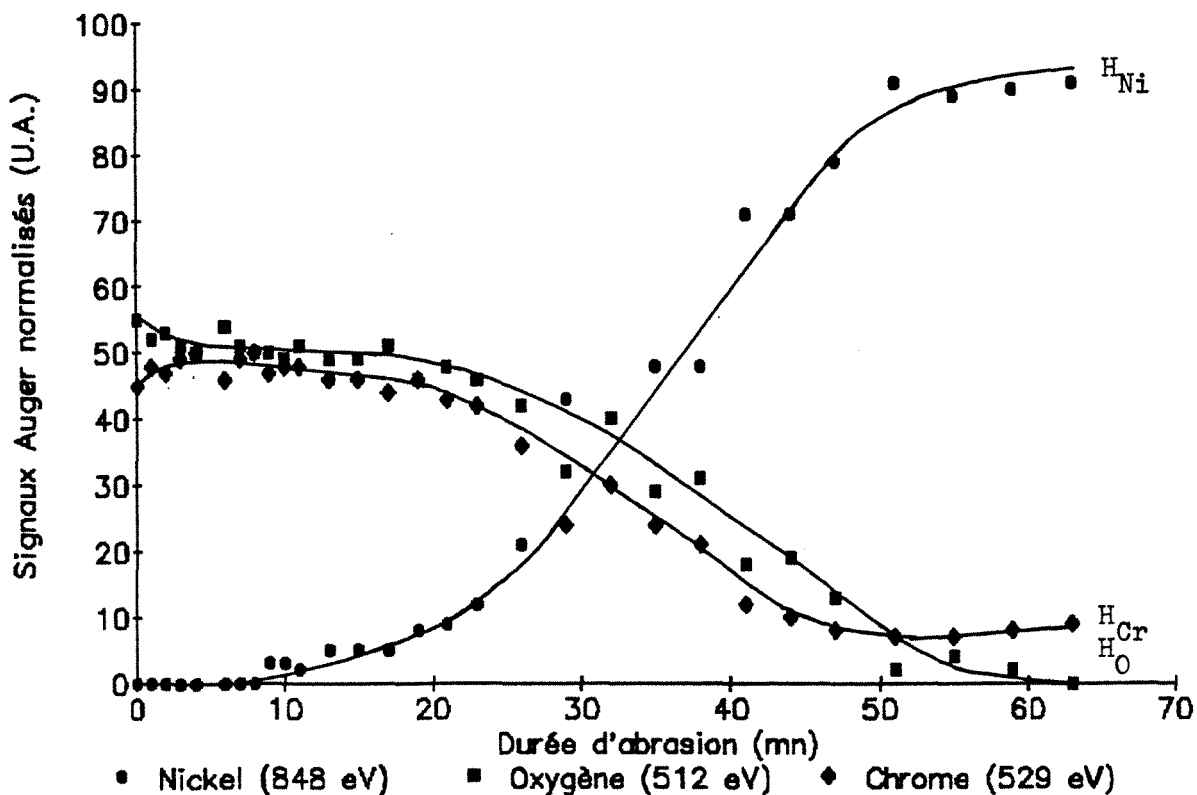


Figure 4.6. : Profils de composition de type (I) obtenus au niveau des zones les plus oxydées de l'échantillon prédéformé (II) révélant des épaisseurs d'oxyde de chrome pur de 30 à 50 nm (suite page suivante).

Détail n°3
(fig. 4.6.c)

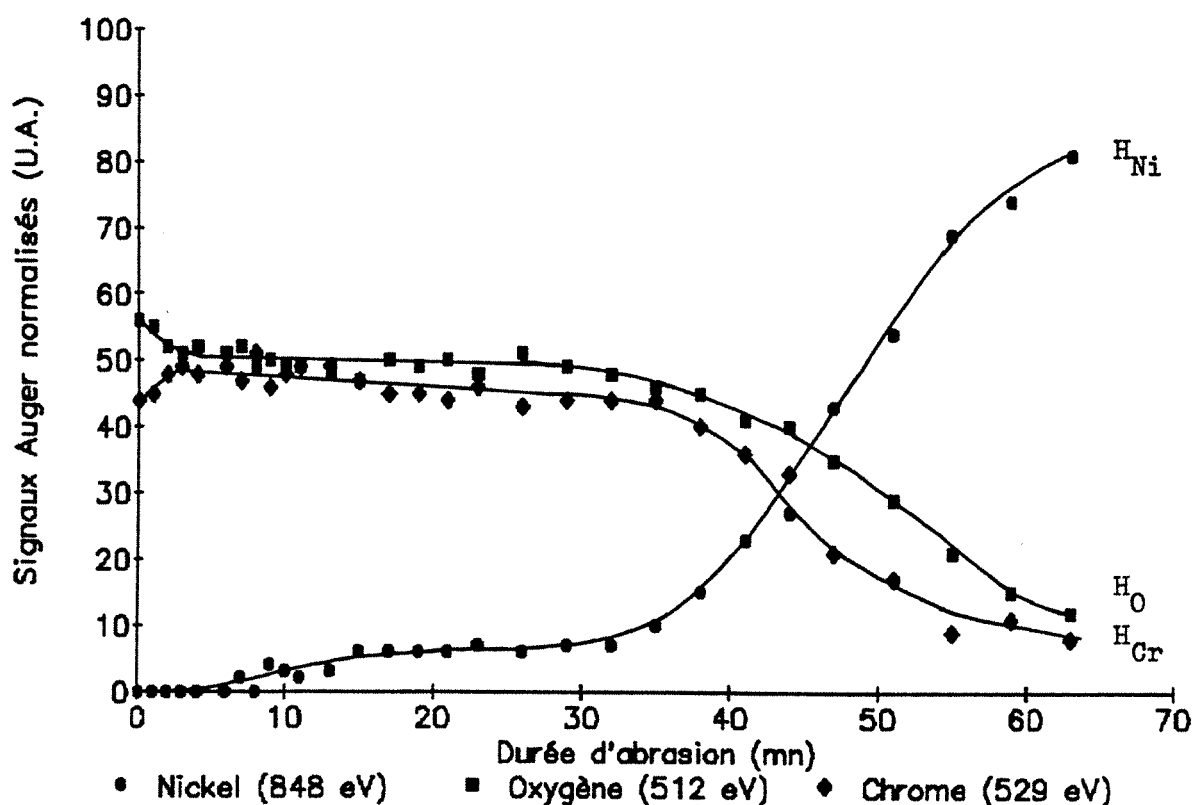


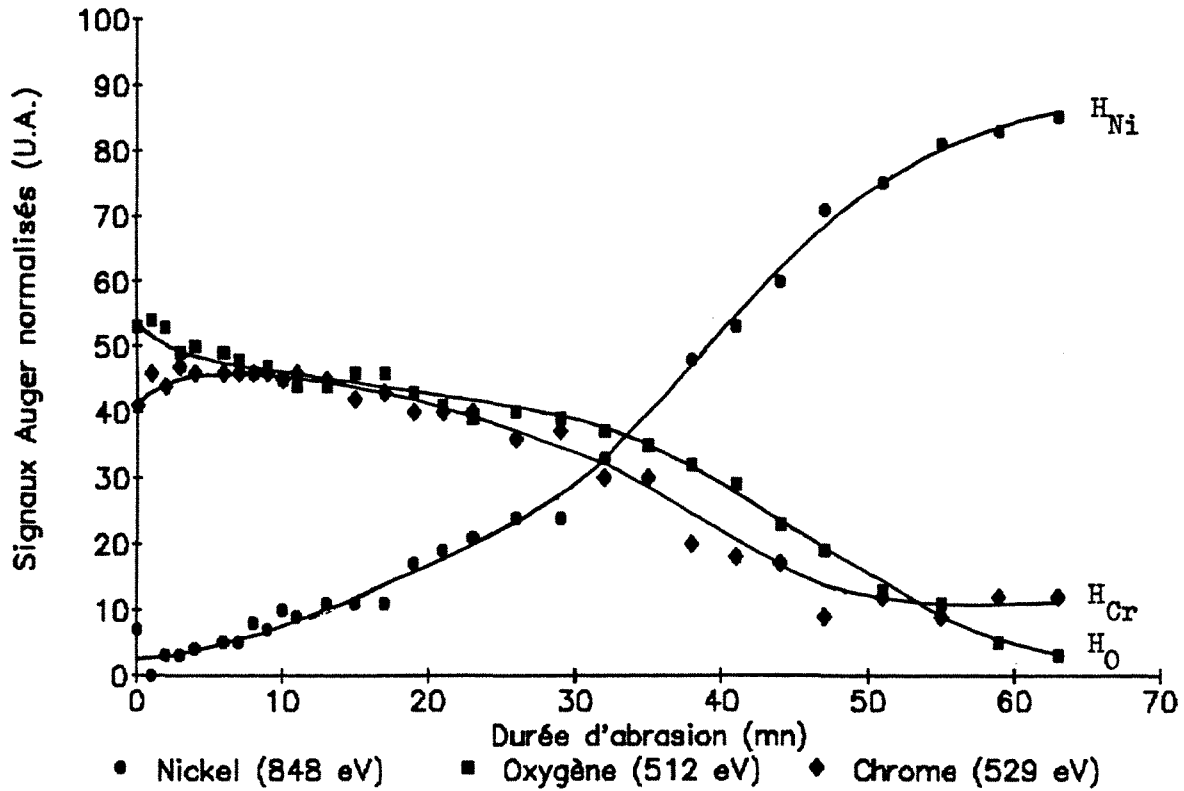
Figure 4.6. : Profil de composition de type (I) (légende complète page précédente).

* Profils de composition de type (II)

Les profils de cette seconde catégorie ont été obtenus au niveau de nombreux détails de l'échantillon prédéformé (joints de grains triples, grains apparaissant très sombres et fortement striés en microscopie optique etc ..., détails n°4 à 6, fig. 4.7.a à c) mais aussi de quelques rares zones sombres et joints de grains du ruban de référence (détail n°7, fig. 4.7.d). Ils mettent en évidence la croissance continue du signal du nickel dès les premières minutes d'abrasion et donc le fait que la couche superficielle d'oxyde de chrome pur n'est pas encore uniforme au niveau des détails analysés. De même que pour les profils de type (I), une sous-couche mixte aux caractéristiques identiques, d'épaisseur variant de 45 à 60 nm, est détectée. L'alliage massif sous-jacent présente une faible teneur en chrome (pour les détails n°5 à 7 notamment)

Les zones pour lesquelles un tel profil a été obtenu sont oxydées à un degré moindre que les zones analysées précédemment (absence de film superficiel continu d'oxyde de chrome pur).

Détail n°4
(fig. 4.7.a)



Détail n°5
(fig. 4.7.b)

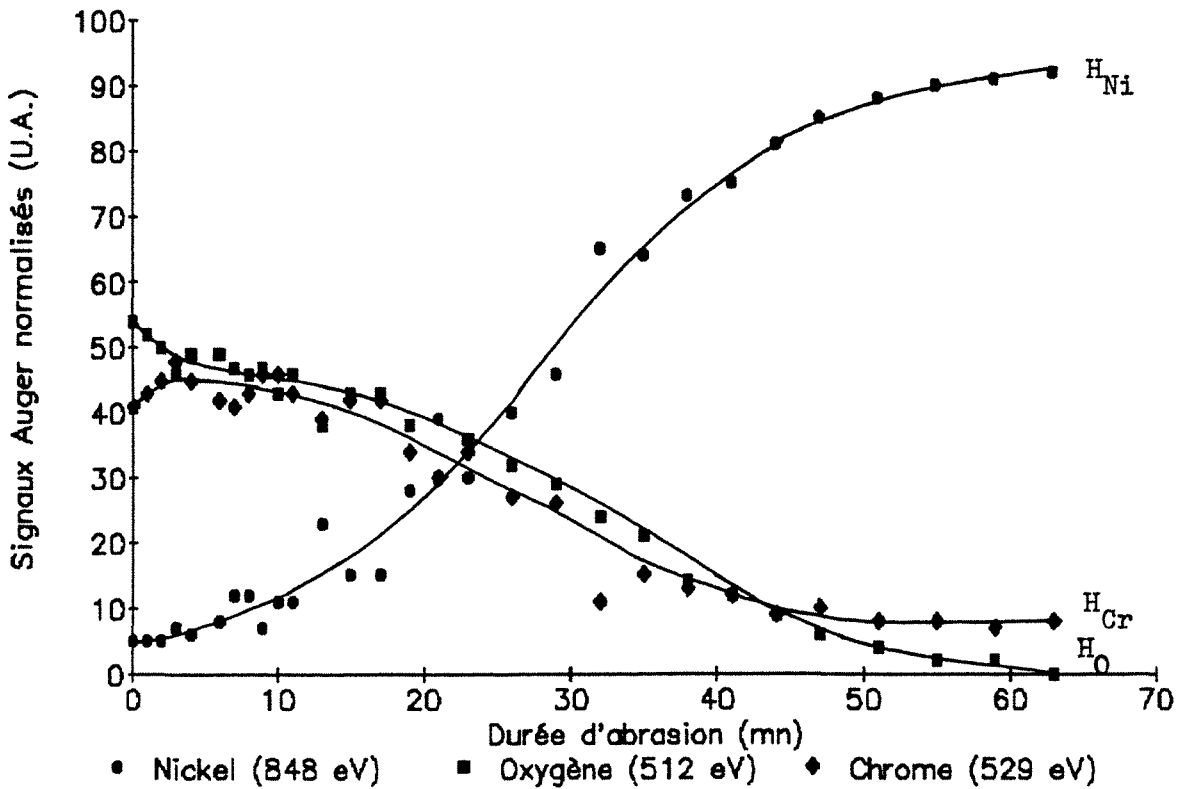
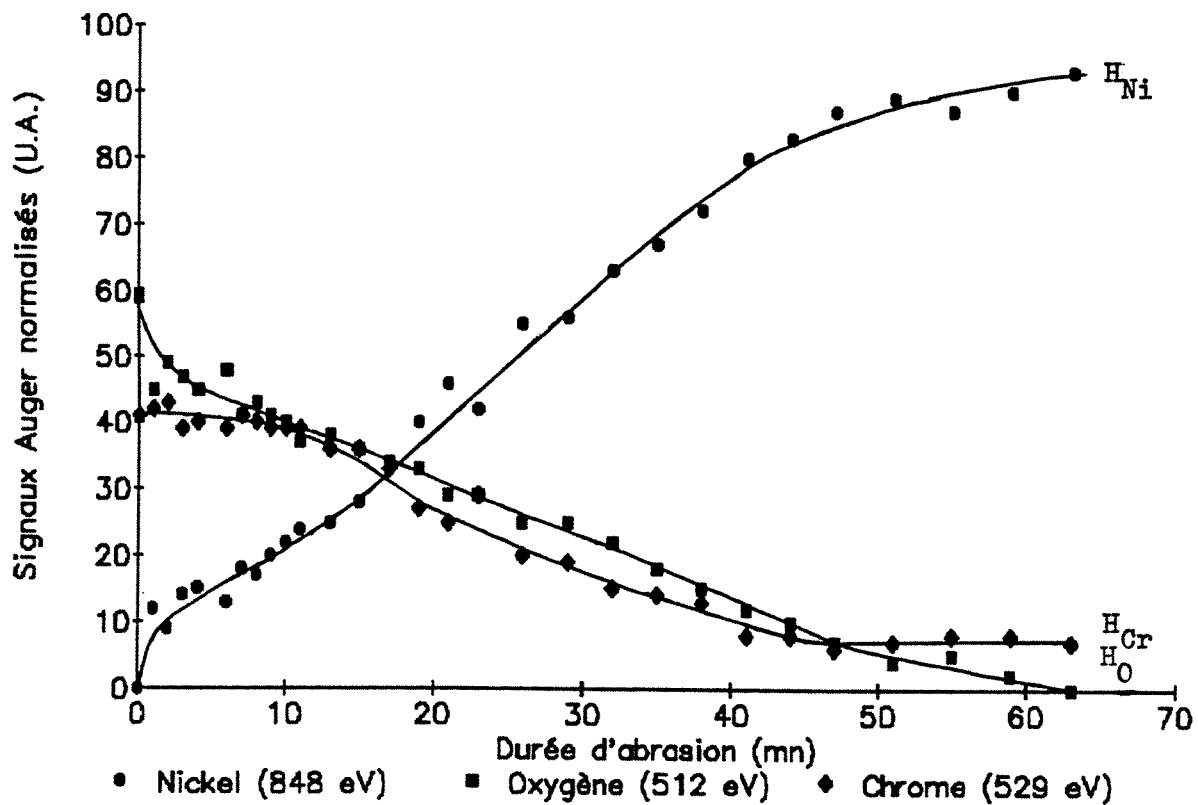


Figure 4.7. : Profils de composition de type (II) obtenus au niveau de nombreux détails de l'échantillon prédéformé mais aussi de quelques rares zones du ruban de référence. Ces profils révèlent l'absence de couche superficielle d'oxyde de chrome pur (suite page suivante).

Détail n°6
(fig. 4.7.c)



Détail n°7
(fig. 4.7.d)

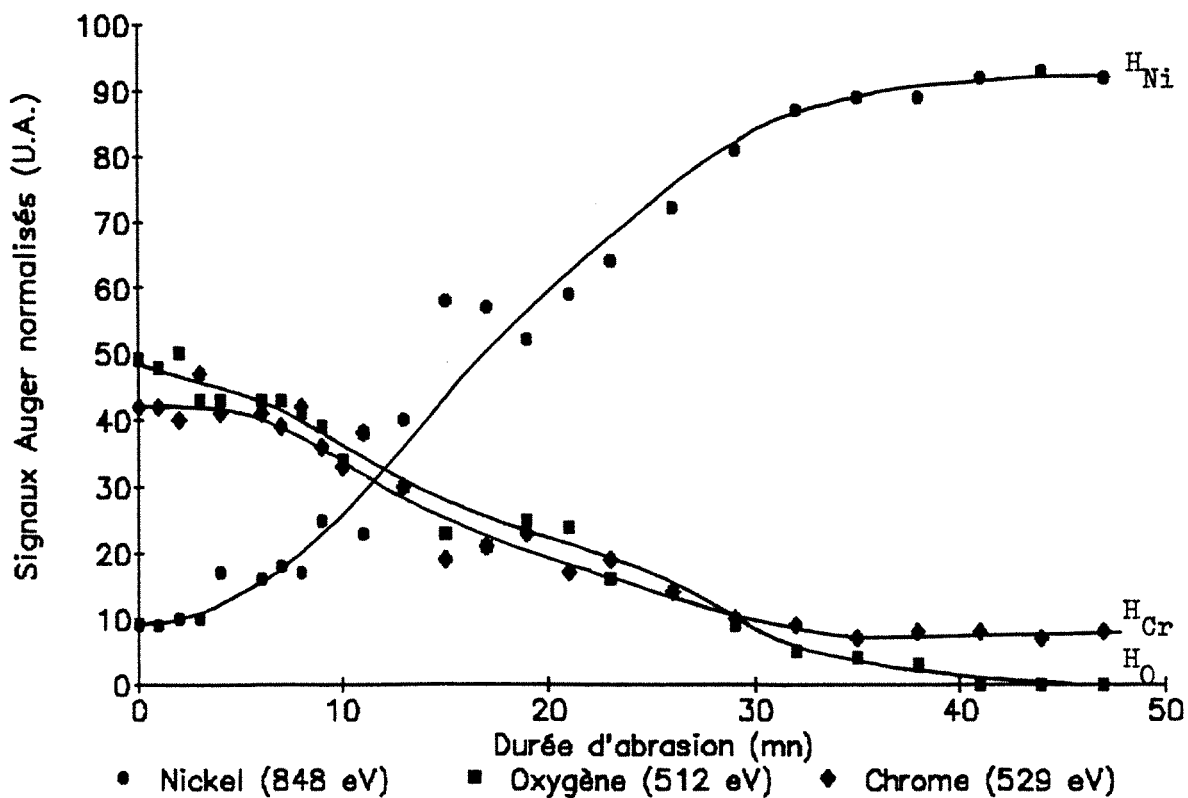


Figure 4.7. : Profils de composition de type (II) (légende complète page précédente).

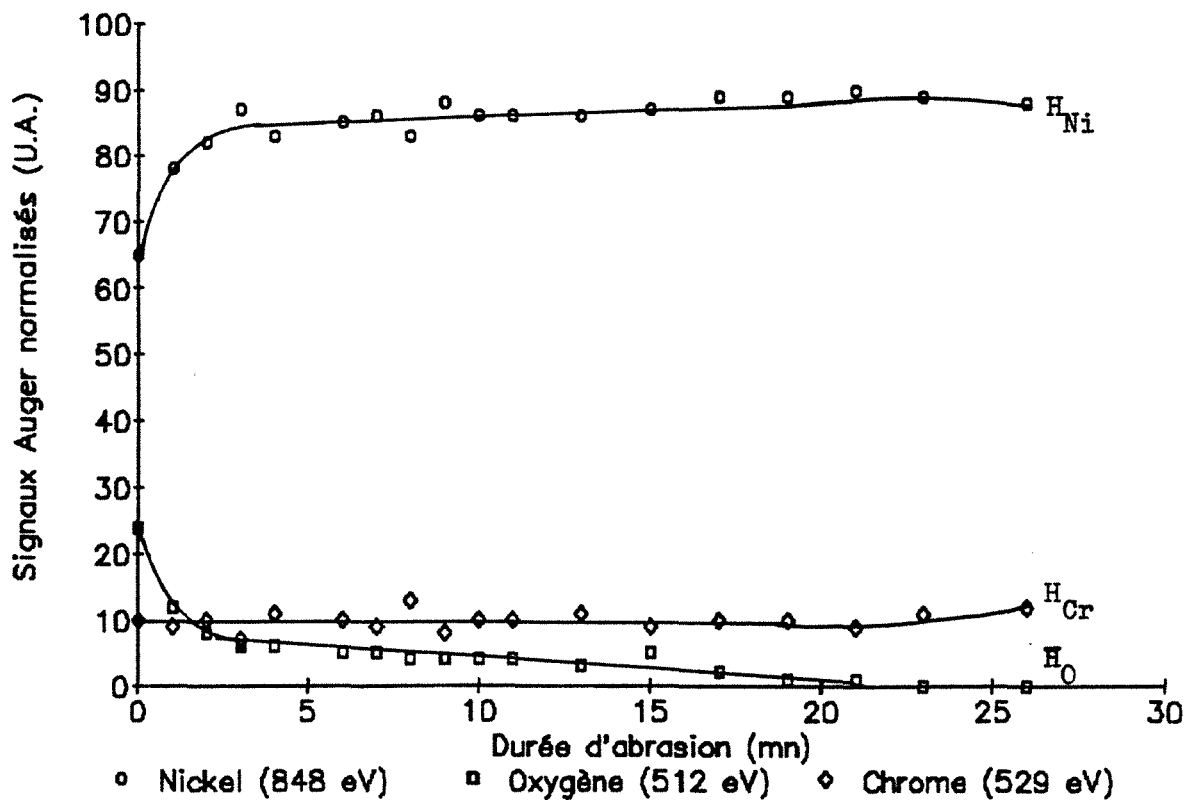
* Profils de composition de type (III)

Les profils de ce type correspondent à des zones très peu oxydées par rapport aux zones de types (I) et (II) précédentes (Fig. 4.8., détails n°8 et 9). Ils mettent en évidence une décroissance continue de la concentration en oxygène qui s'annule à 30 nm environ. Ils ont été obtenus sur la grande majorité des grains du ruban de référence (fig.4.8.a - détail n°8) et montrent que la croissance effective de l'oxyde de chrome superficiel n'a pas débuté malgré la longue durée de l'expérience (3 h30 mn) sauf en quelques rares zones plus foncées et auxquelles correspondent des profils de composition de type (II). Ce résultat confirme le fait que la longue phase observée lors de nos oxydations à 750°C et pendant laquelle les signaux évoluent très peu est bien caractéristique d'une période d'incubation précédant la croissance de l'oxyde de chrome superficiel.

Certaines zones du ruban prédéformé donnent également naissance à des profils de ce type (fig. 4.8.b - détails n° 9). Une bonne correspondance entre l'aspect de ces zones peu oxydées du ruban déformé et celui de la majorité des grains du ruban de référence est observée : leur aspect brun clair, dans nos conditions d'observation en microscopie optique, est très voisin de celui des grains d'échantillons simplement recuits.

Remarque : Les profils établis confirment une grande hétérogénéité de la distribution de l'oxyde de chrome à la surface de l'échantillon prédéformé analysé mais montrent aussi des taux d'oxydation très variables d'un point à l'autre de la surface de certains grains. Par exemple, les détails (1) et (5) d'un même grain du ruban déformé auxquels correspondent respectivement des profils de type (I) et (II) illustrent ce phénomène. Il en est de même pour les profils de types différents des détails (7) et (8) d'un même grain du ruban de référence qui montrent que l'oxydation superficielle n'a pas débuté sur la totalité du grain analysé (extrémité claire du grain très peu oxydée - profil de type (III)). Des analyses à d'autres températures d'oxydation confirmeront ce phénomène et révéleront qu'il se produit fréquemment au niveau de grains présentant une ou plusieurs macles(s).

Détail n°8
(fig. 4.8.a)



Détail n°9
(fig. 4.8.b)

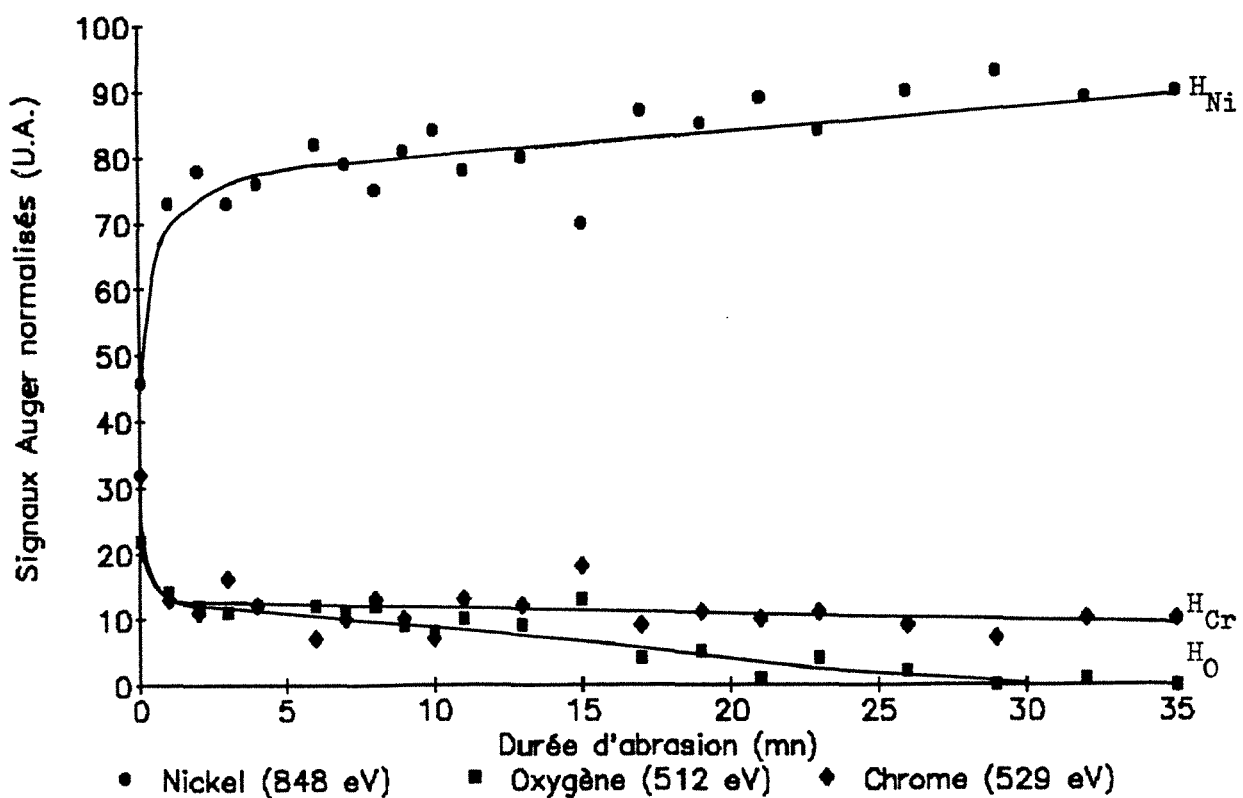


Figure 4.8. : Profils de composition de type (III) obtenus au niveau des zones les moins oxydées du ruban déformé et de la majorité des grains du ruban de référence.

4.4.2. Oxydations à 650°C

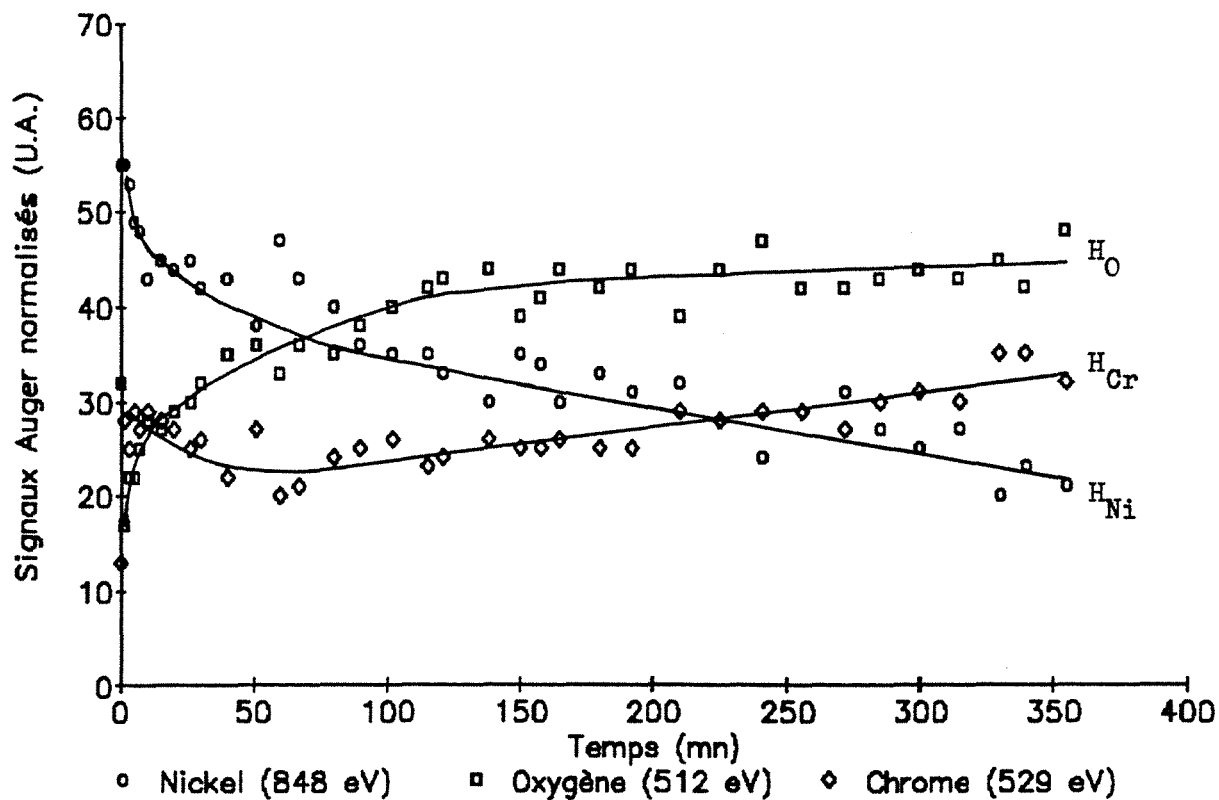
4.4.2.a Courbes d'oxydations

Les résultats d'oxydations à 650°C et sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène d'un couple de rubans-échantillons sont présentés sur la figure 4.9 (couple IV). Les courbes relatives au ruban de référence (fig.4.9.a) indiquent de fortes variations des signaux normalisés au début de la réaction correspondant à la diffusion d'oxygène superficiel dans le volume de l'alliage (phénomène moins important et plus lent qu'à 750°C compte tenu de la plus basse température, voir expériences décrites en préambule) et à une ségrégation du chrome induite par l'oxygène (phénomène du même ordre de grandeur que celui observé pour la température d'oxydation de 750°C). A partir de $t = 50$ mn, l'évolution des signaux du nickel, du chrome et de l'oxygène traduisent un enrichissement croissant de la surface en oxygène et en chrome. En fin d'expérience (à $t = 350$ mn), le signal non négligeable du nickel (de l'ordre de 20) indique que la surface n'est que très partiellement couverte d'oxyde de chrome.

Les courbes relatives à l'oxydation du ruban déformé correspondant débutent de façon analogue. On note cependant une augmentation considérable de la vitesse à laquelle disparaît le nickel de la surface de l'échantillon. La valeur nulle du signal H_{Ni} dès l'instant $t = 210$ mn rend compte du recouvrement complet de la surface par une pellicule d'oxyde de chrome. Les signaux H_O et H_{Cr} obtenus après cet instant sont très proches de ceux de l'oxyde de chrome massif.

Remarque : Compte tenu du fait qu'à partir de $t = 300$ mn, les signaux n'évoluaient plus (signaux caractéristiques de l'oxyde de chrome), la réaction a été arrêtée. La durée de la réaction est donc plus faible que celle de la réaction du ruban de référence. L'ensemble de l'échantillon étant recouvert d'oxyde de chrome, nous ne présentons qu'un profil global.

Ruban-échantillon de référence
(fig. 4.9.a)



Ruban-échantillon déformé
(fig. 4.9.b)

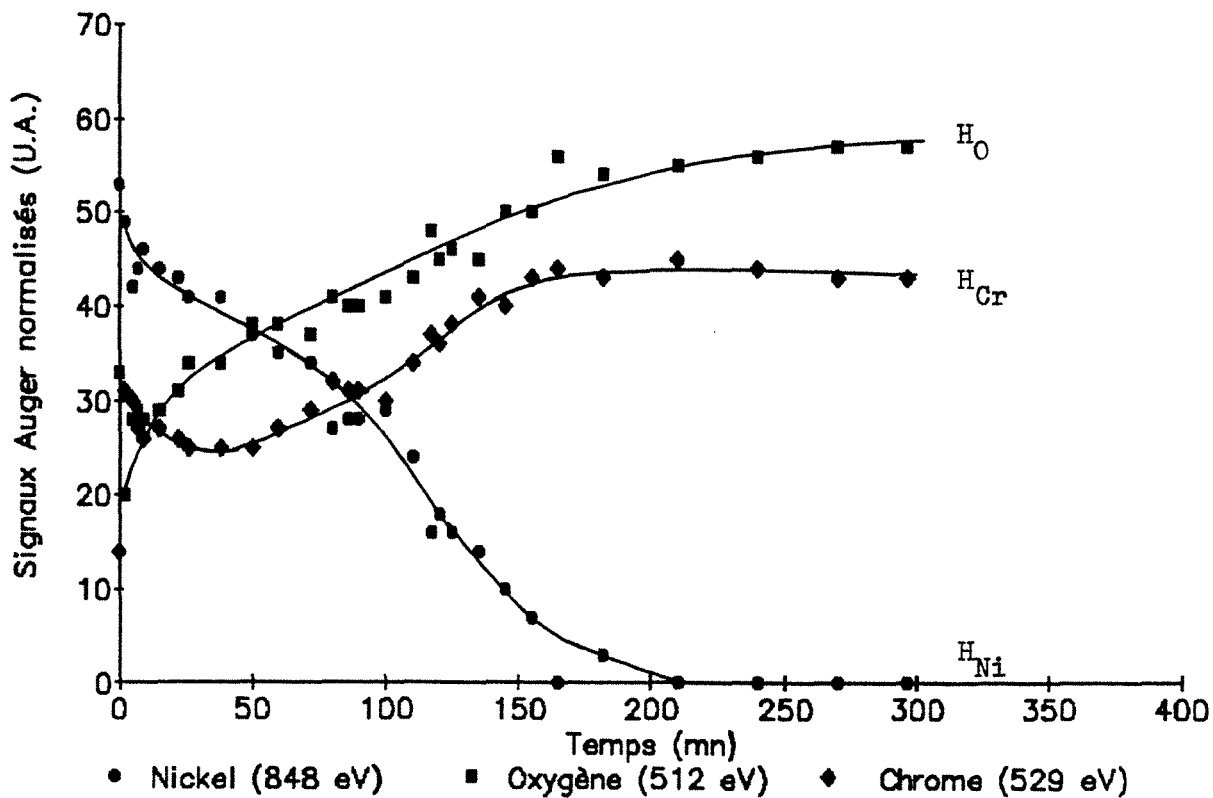


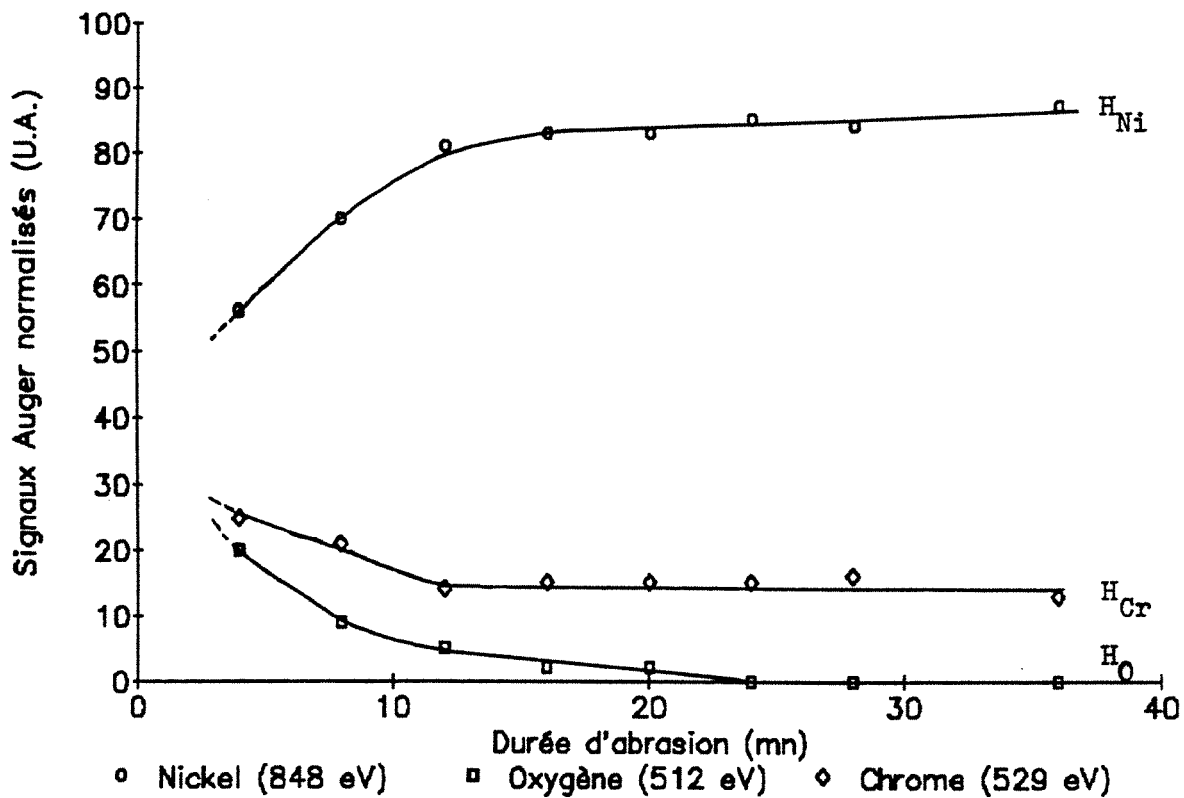
Figure 4.9. : Oxydations à 650°C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène du couple de rubans-échantillons (IV).

4.4.2.b Profils globaux de composition

Le profil global du ruban de référence (fig.4.10.a) met en évidence une décroissance continue du signal de l'oxygène qui s'annule à $t = 24$ mn, soit à environ 36 nm, valeur légèrement inférieure à celle obtenue précédemment pour le ruban de référence du couple (II), oxydé à 750°C (annulation à $t = 30$ mn, soit à environ 45 nm, fig.4.5.a). Les signaux H_{Ni} et H_{Cr} rendent compte de la composition de l'alliage sous-jacent dès l'annulation du signal H_O de l'oxygène. Ce profil, d'allure peu différente de celui obtenu pour le ruban de référence (II) présenté précédemment, est caractéristique d'un échantillon couvert de très faibles quantités d'oxyde de chrome (valeurs du signal H_{Ni} élevées après quelques minutes d'abrasion).

Le profil de composition correspondant au ruban déformé (fig.4.10.b) met en évidence une fine couche superficielle d'oxyde de chrome pur, d'épaisseur moyenne 13,5 nm environ (le signal H_{Ni} est nul pendant les premières minutes d'abrasion). De même que pour le profil de composition global du ruban déformé du couple (II) présenté précédemment, les signaux H_O et H_{Cr} décroissent ensuite à des vitesses sensiblement identiques (H_O/H_{Cr} voisin de 1) tandis que la surface analysée est de plus en plus riche en nickel (augmentation continue de H_{Ni}). Les signaux caractéristiques de l'alliage sous-jacent sont obtenus après avoir abrasé une épaisseur approximativement égale à 100 nm. Cette épaisseur, importante si l'on se réfère à celle obtenue pour le ruban déformé II (60 nm environ), doit être reliée à la plus longue durée d'oxydation de ce ruban (celle-ci est de 310 minutes alors qu'elle est de 210 minutes pour le ruban (II)).

Ruban-échantillon de référence
(fig. 4.10.a)



Ruban-échantillon déformé
(fig. 4.10b)

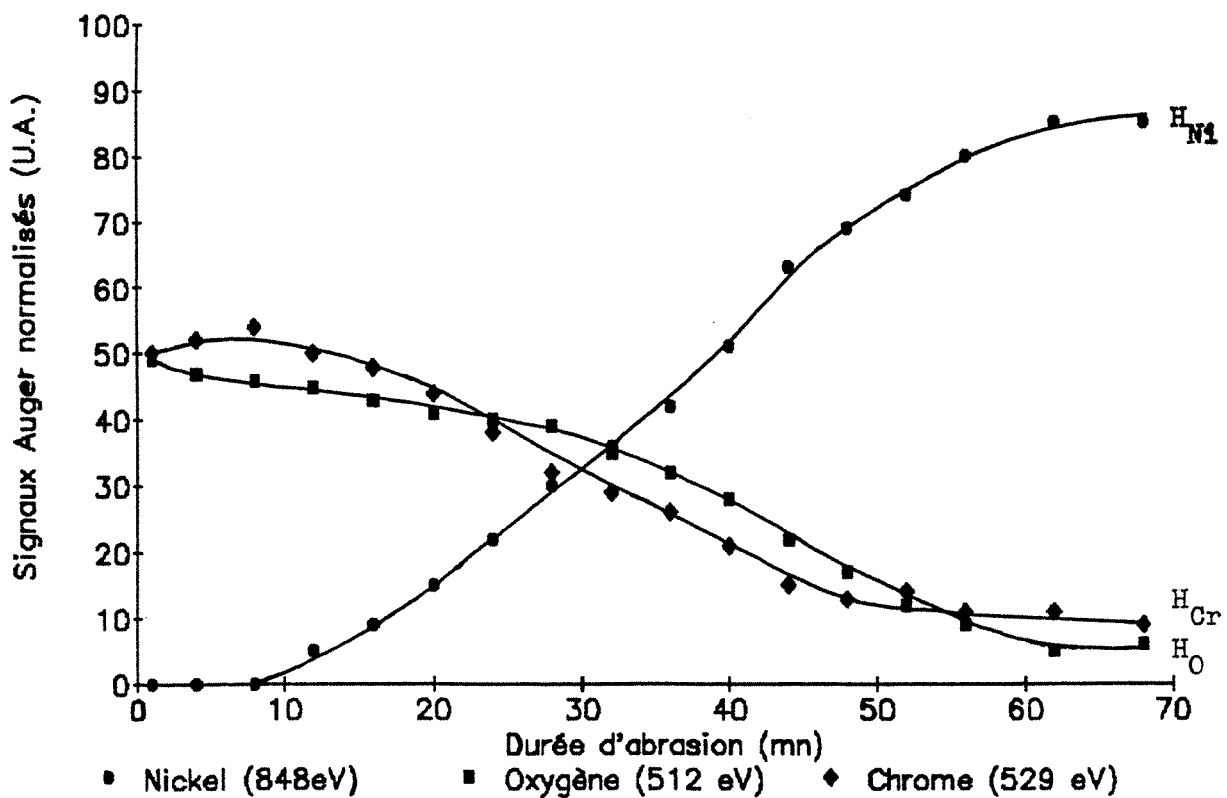
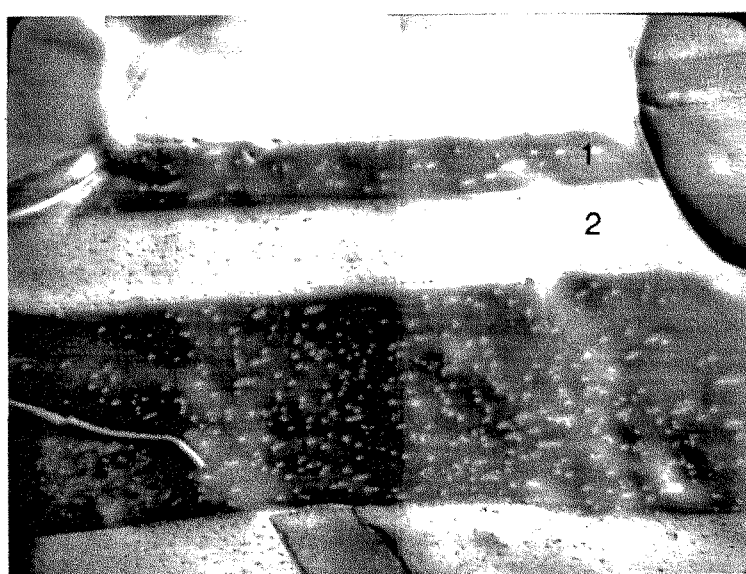


Figure 4.10 : Profils globaux de composition des rubans-échantillons du couple (IV) après oxydations à 650°C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène pendant 6 heures pour le ruban de référence et 5 heures pour le ruban prédéformé.

4.4.2.c Analyses complémentaires

Comme précédemment pour la température de 750°C, des analyses locales réalisées sur les rubans-échantillons révèlent une distribution hétérogène de l'oxyde de chrome formé. Nous donnons ci-après les résultats de quelques analyses que nous avons effectuées³.

Par exemple, des profils locaux en différents points d'un grain maclé du ruban de référence (fig. 4.11.) mettent en évidence des taux d'oxydation très différents de part et d'autre d'un plan de maclage (fig 4.12.). Le profil de composition relatif au côté apparaissant très sombre en microscopie électronique dans nos conditions d'observation (fig. 4.12.a) révèle qu'il s'agit d'une zone riche en oxyde de chrome (signal H_{Ni} faible pendant les premières minutes d'abrasion par rapport aux signaux H_O et H_{Cr}). En revanche le profil correspondant au côté d'aspect plus clair (fig. 4.12.b) montre qu'il s'agit d'une zone très peu oxydée (les valeurs caractéristiques de l'alliage massif sous-jacent étant très rapidement obtenues).



12,5 µm

Figure 4.11. : Grain maclé du ruban de référence (IV) oxydé à 650°C. Les zones analysées (1) et (2) de part et d'autre d'un plan de maclage présentent des taux d'oxydation très différents. (voir profils locaux de composition figure 4.12.).

³ Le ruban déformé étant couvert d'un film continu d'oxyde de chrome pur, nous nous sommes limités à des analyses ponctuelles sur le ruban de référence.

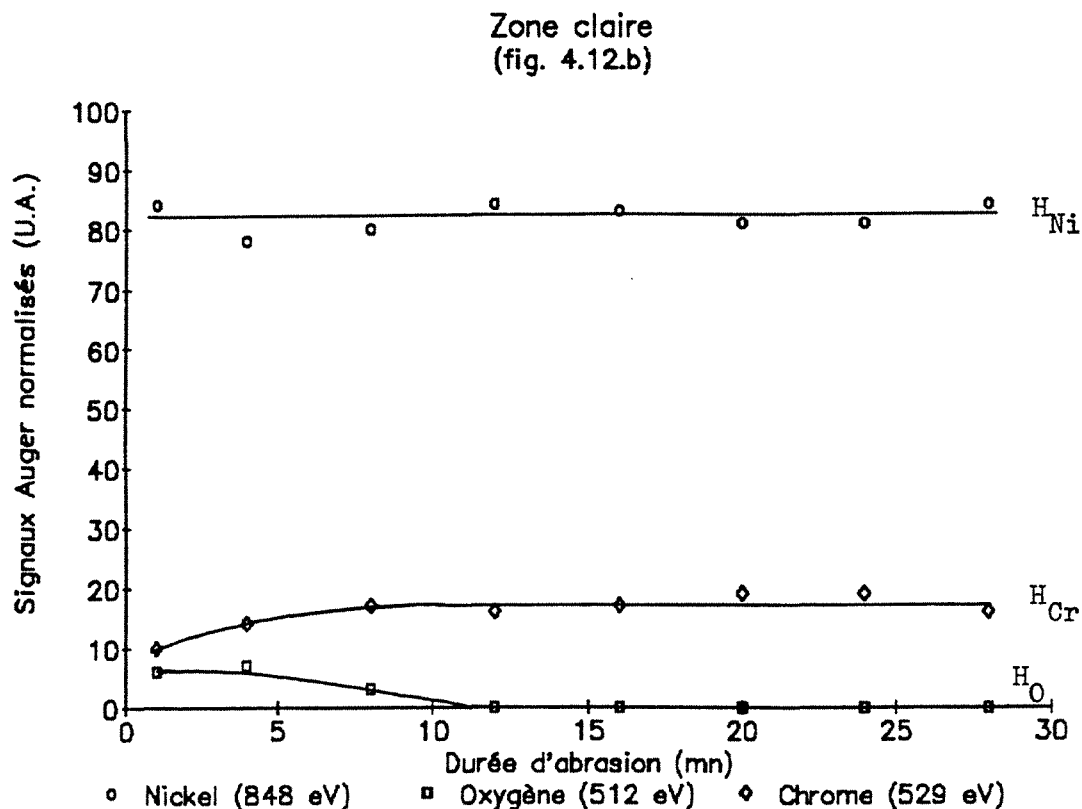
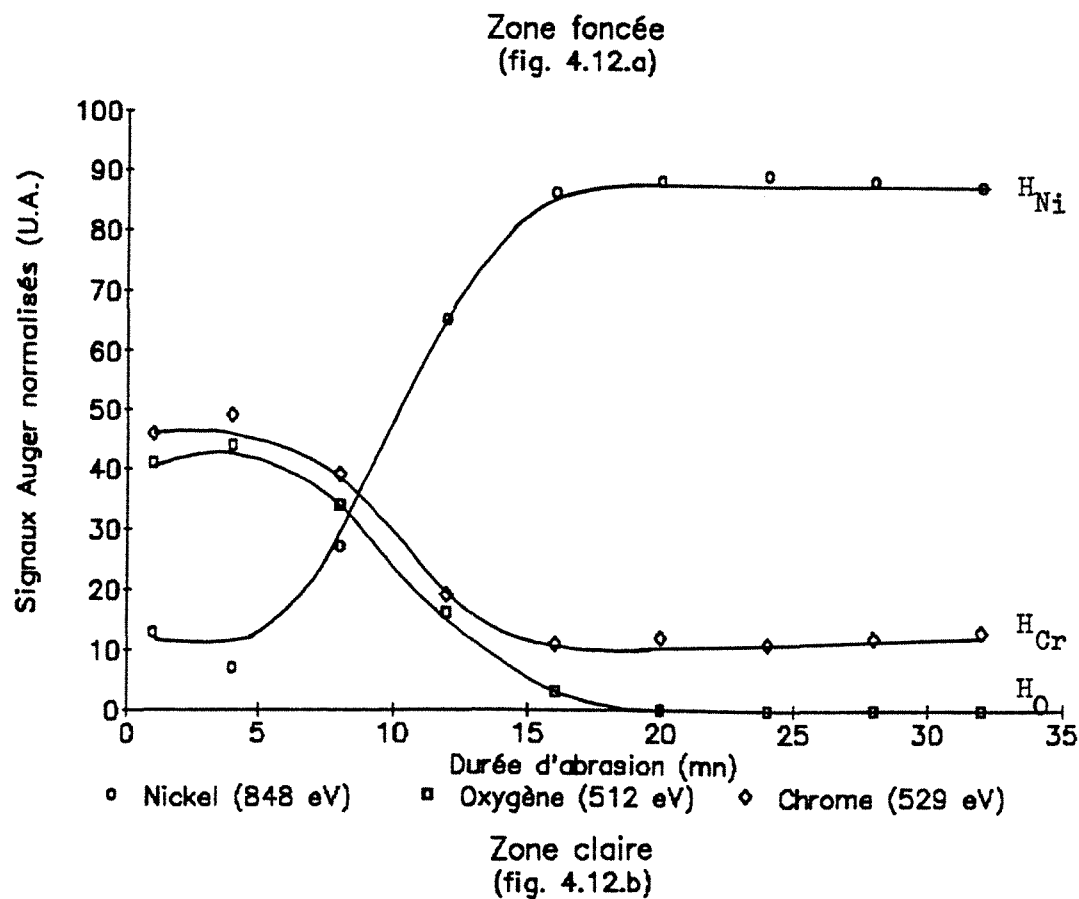


Figure 4.12. : Profils locaux de composition de part et d'autre d'un plan de maillage d'un même grain du ruban de référence (IV). Les macles d'aspects très différents en microscopie électronique (fig. 4.11.) présentent des taux d'oxydation également très différents.

De même, l'enregistrement des amplitudes des signaux Auger du nickel, du chrome et de l'oxygène selon une ligne traversant localement un plan de maillage d'un autre grain du même ruban met en évidence le fait que la croissance de l'oxyde de chrome superficiel s'est arrêtée au niveau du plan de maillage (fig. 4.13.).

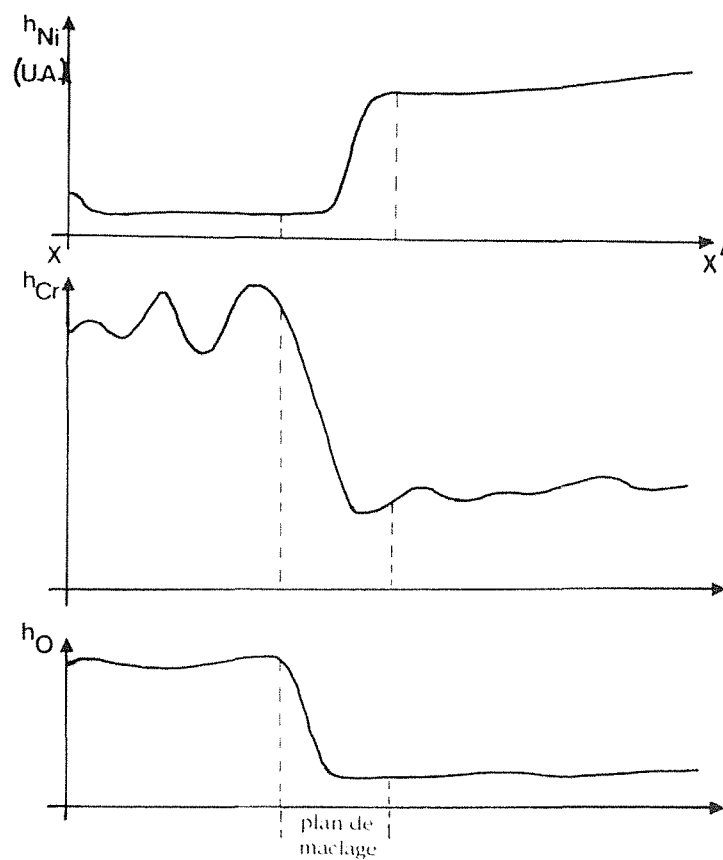
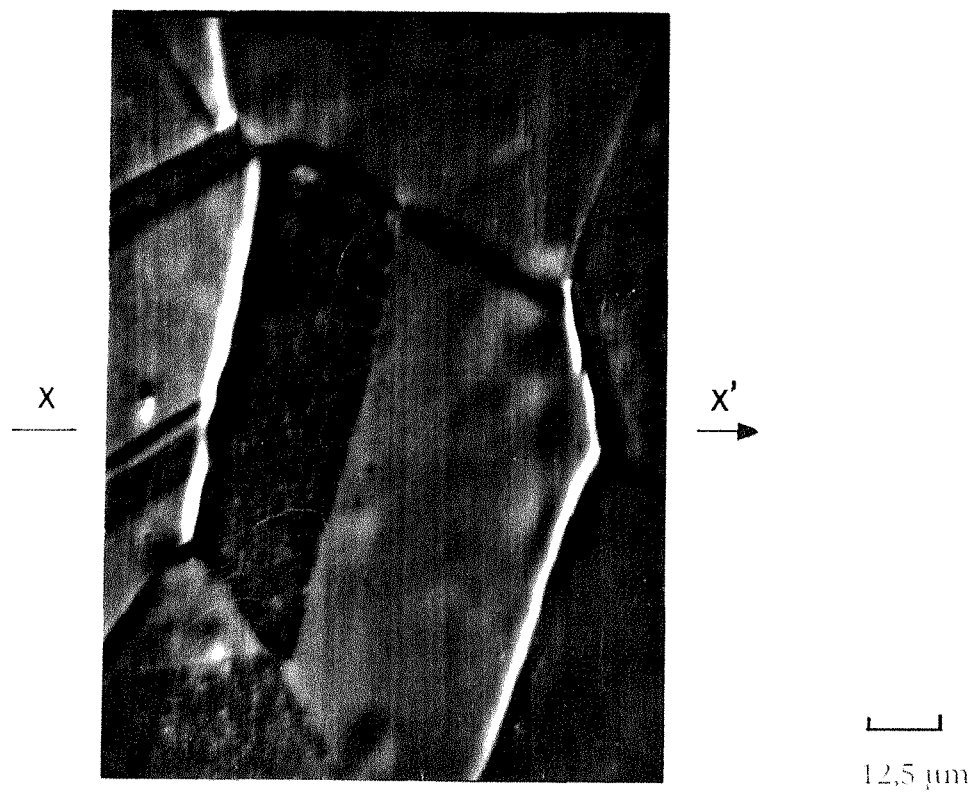


Figure 4.13. : Evolution des signaux Auger du nickel (848 eV), du chrome (529 eV) et de l'oxygene (512 eV) selon une ligne traversant localement le plan de maillage d'un grain du ruban de reference (IV). La croissance de l'oxyde de chrome s'est arrêtee au niveau du plan de maillage.

Par ailleurs, le même type d'enregistrement que précédemment des signaux Auger selon une ligne traversant un joint de grain de l'échantillon prédéformé révèle un léger enrichissement en oxygène et en chrome au niveau du joint de grain (fig. 4.14.).

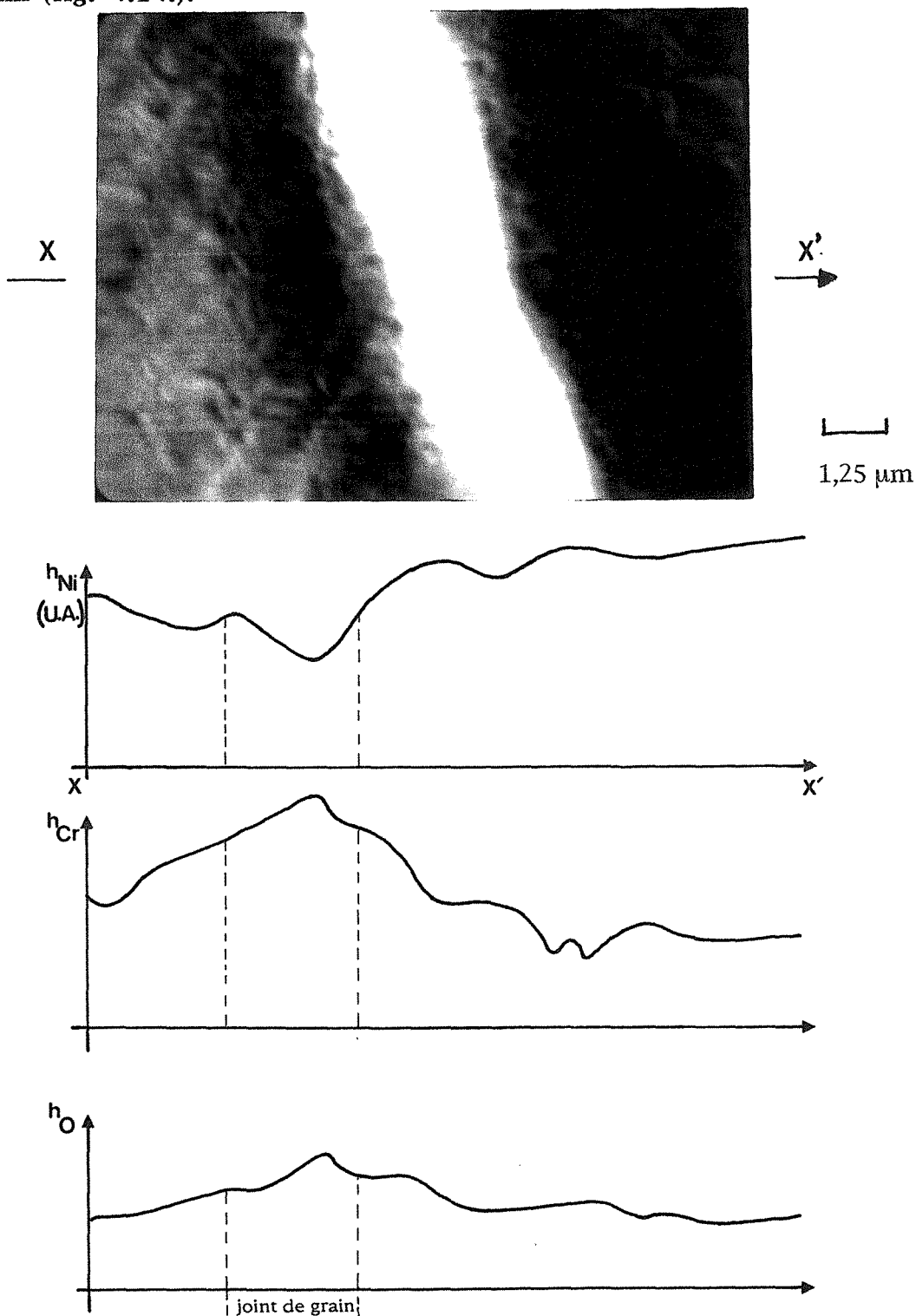


Figure 4.14. : Evolution des signaux Auger du nickel (848 eV), du chrome (529 eV) et de l'oxygène (512 eV) selon une ligne traversant localement un joint de grain du ruban déformé (IV). On note un enrichissement en oxygène et en chrome au niveau du joint de grain.

4.4.3 Oxydations à 550°C

Il s'agit de la plus basse température à laquelle nous avons travaillé. Nous présentons dans ce paragraphe les résultats des quelques expériences réalisées à cette température.

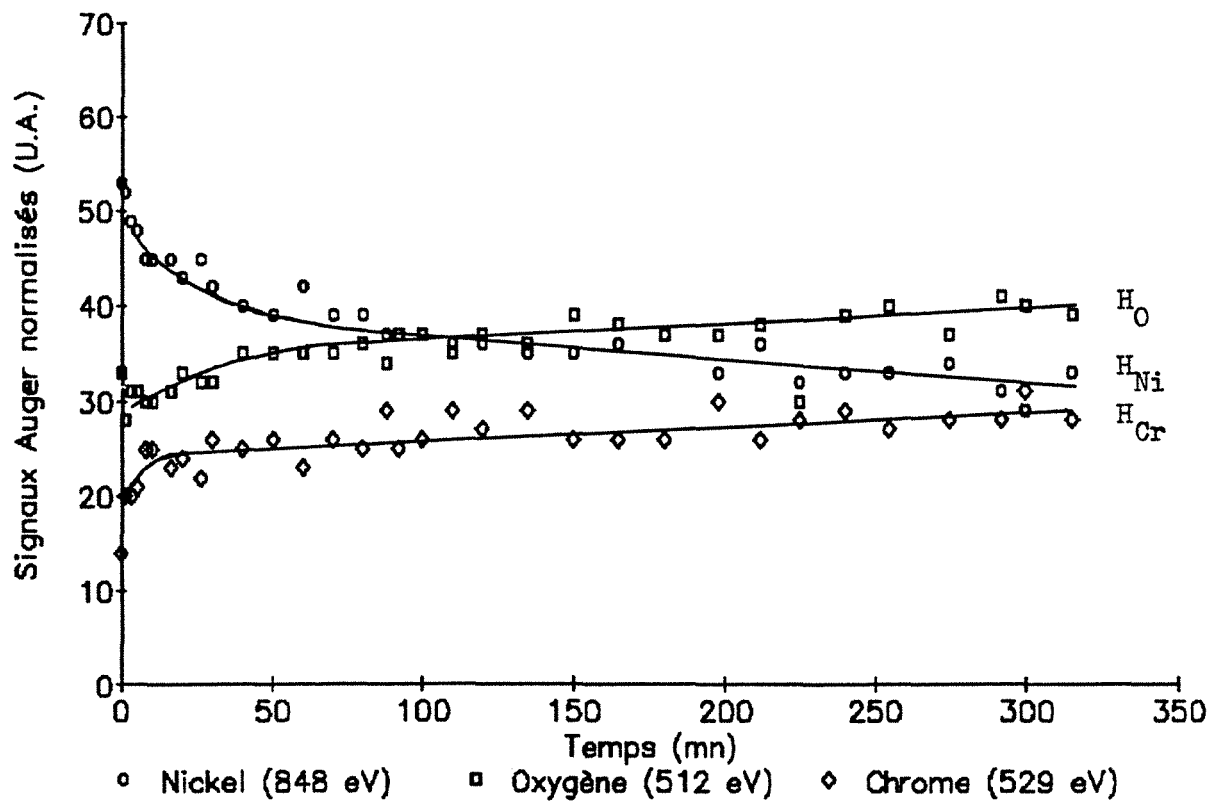
4.4.3.a. Courbes d'oxydations

Les courbes d'oxydations typiquement obtenues à 550°C sont représentées sur la figure 4.15. (couple de rubans-échantillons (IV)).

Pour le ruban de référence du couple considéré, des variations des signaux plus faibles qu'aux températures de 650 et 750°C sont observées au tout début de la réaction (fig.4.15.a). Ces variations sont ici principalement dues à une ségrégation du chrome induite par l'oxygène, du même ordre de grandeur que celle observée à 650 et 750°C. Le transfert d'oxygène dans le volume de l'alliage est en effet très lent à cette température (voir expériences décrites au début de ce paragraphe). Quelques minutes après le début de l'expérience, les signaux H_O , H_{Cr} et H_{Ni} sont stabilisés et leur variation est très faible pendant toute la durée de la réaction. L'allure globale des courbes obtenues est compatible avec la température d'oxydation plus basse. De même qu'à 650°C, le signal du nickel diminue régulièrement mais à une vitesse moindre.

Les courbes relatives au ruban prédéformé correspondant présentent les mêmes caractéristiques initiales (fig.4.15.b) mais la vitesse de diminution du signal H_{Ni} est à tout instant plus grande que la vitesse de diminution du même signal relatif au ruban de référence. Par exemple, à $t = 150$ mn, le signal H_{Ni} est de l'ordre de 15 pour le ruban prédéformé alors qu'il est encore supérieur à 30 pour le ruban de référence. En fin de réaction (à $t = 360$ mn), la surface de l'échantillon n'est pas totalement couverte d'oxyde de chrome, le signal H_{Ni} n'étant pas encore égal à 0.

Ruban-échantillon de référence
(fig. 4.15.a)



Ruban-échantillon déformé
(fig. 4.15.b)

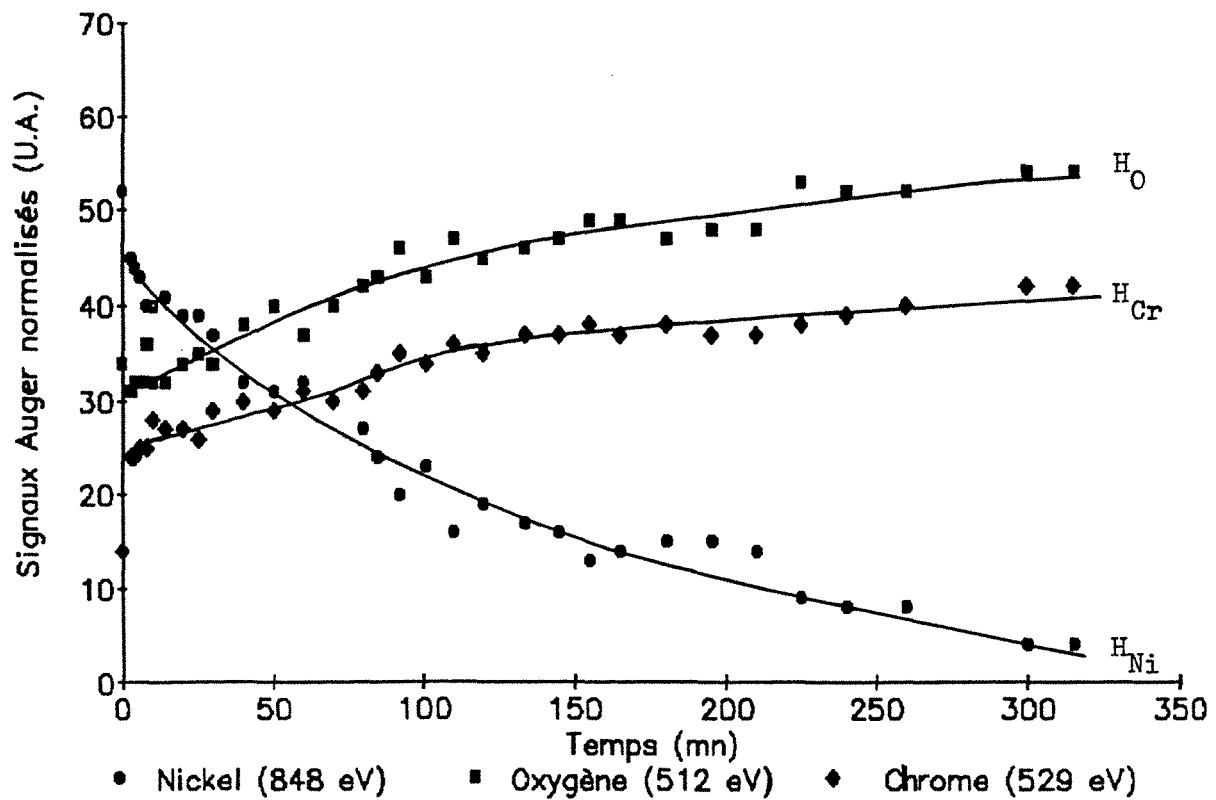


Figure 4.15. : Oxydations à 550°C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa du couple de rubans-échantillons (V).

4.4.3.b. Profils de composition au niveau de certains détails

Nous ne présentons ici que des profils de composition obtenus au niveau de détails des deux échantillons, profils plus significatifs que les profils globaux de composition dans le cas d'échantillons non encore totalement recouverts d'oxyde de chrome (H_{Ni} non nul).

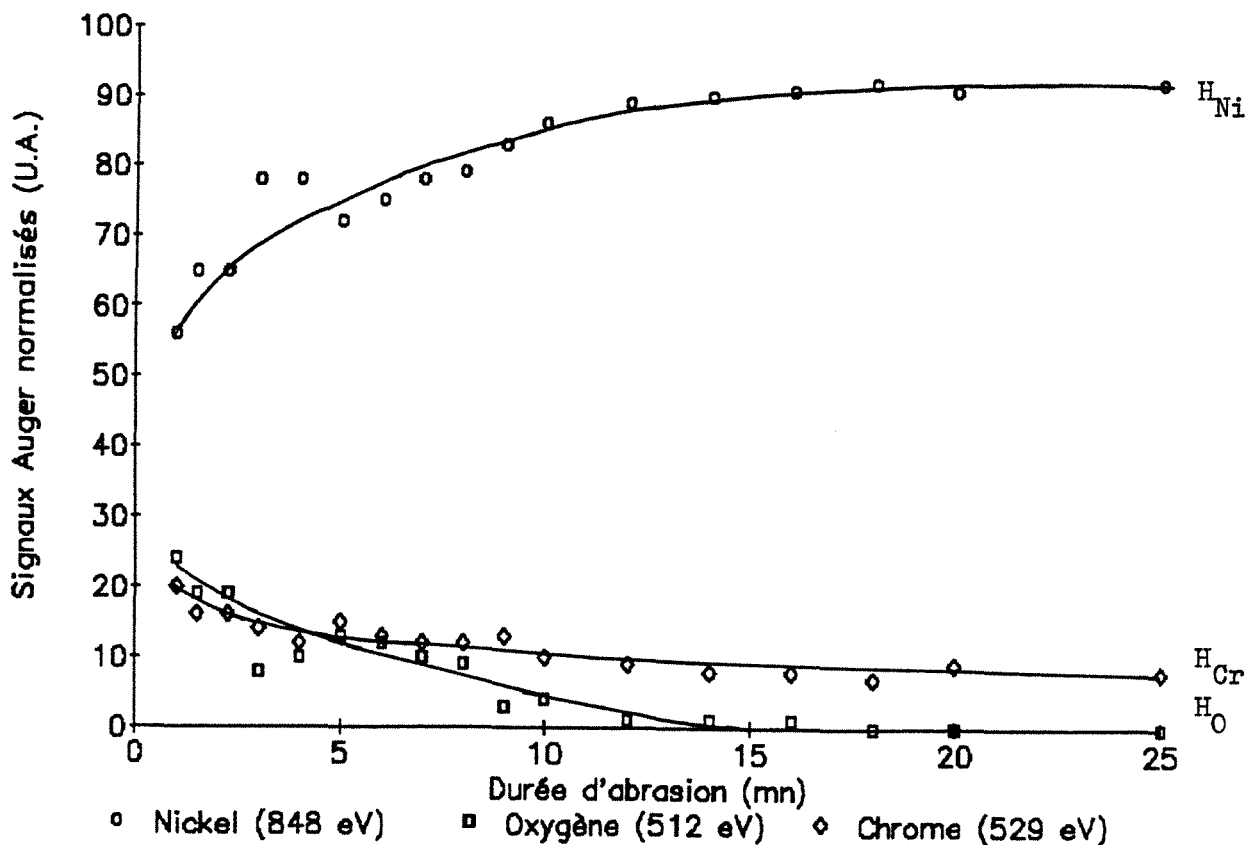
Des profils tels que ceux présentés sur la figure 4.16. et obtenus en de nombreux points du ruban de référence révèlent son faible taux d'oxydation. Les signaux de l'oxygène et du chrome évoluent de la même façon au cours des premières minutes d'abrasion (évolution probablement liée à la présence de faibles quantités d'oxyde de chrome à la surface des grains analysés) mais, rapidement, le signal de l'oxygène tend à s'annuler. A partir d'une quinzaine de minutes d'abrasion, les signaux H_{Ni} et H_{Cr} rendent compte de la composition de l'alliage sous-jacent ($H_O = 0$).

Quelques grains d'aspect plus clair dans nos conditions d'observation en microscopie électronique présentent un taux d'oxydation légèrement plus élevé (fig.4.17.).

Les profils obtenus au niveau de différents grains du ruban déformé révèlent des taux d'oxydation variables d'un grain à l'autre mais systématiquement plus élevés que les taux d'oxydation des grains du ruban de référence (fig.4.18.) Les valeurs du signal H_{Ni} obtenues en début d'abrasion sont en effet plus faibles que celles des profils relatifs au ruban de référence ($H_{Ni} < 30$). On note un enrichissement en oxygène au voisinage immédiat de l'interface externe. Des décroissances simultanées des signaux H_O et H_{Cr} sont observées en début d'abrasion. Elles sont probablement liées à l'oxyde de chrome déjà formé sur les grains analysés (le rapport H_O/H_{Cr} est voisin de celui de l'oxyde de chrome pur). Le signal H_O s'annule après environ 25 minutes d'abrasion, ce qui correspond à une épaisseur abrasée de l'ordre de 37,5 nm.

De même que pour le ruban de référence, quelques rares grains apparaissant plus clairs sont plus oxydés. Le profil de tels grains (fig.4.19.) est peu différent de ceux de la figure 4.18. mais les faibles valeurs initiales du signal H_{Ni} indiquent la présence d'un très mince film superficiel quasi-continu d'oxyde de chrome. Les valeurs initiales de H_O et H_{Cr} sont en effet proches des teneurs atomiques de l'oxygène et du chrome dans l'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

(fig. 4.16.a)



(fig. 4.16.b)

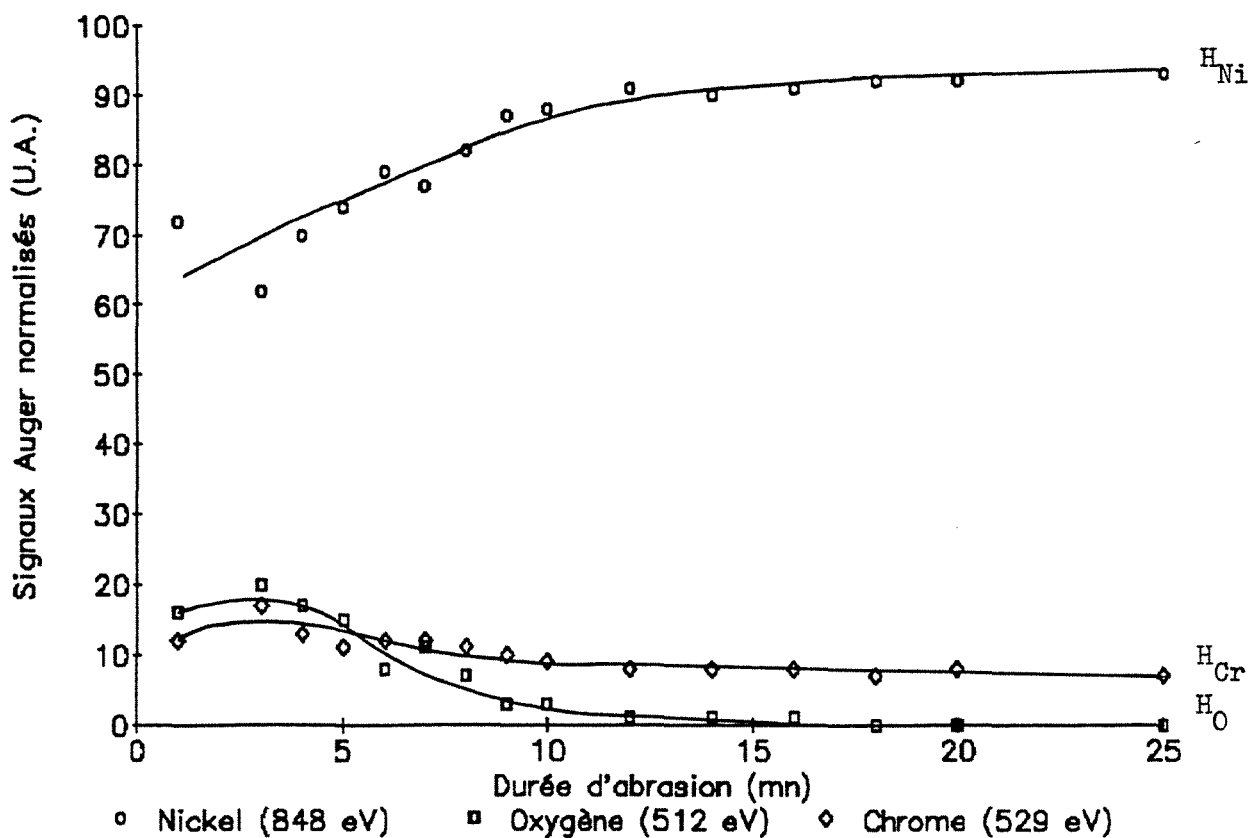


Figure 4.16.: Profils de composition au niveau de certains grains du ruban de référence (V) (oxydés à 550°C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa pendant 320 minutes) montrant leur très faible taux d'oxydation.

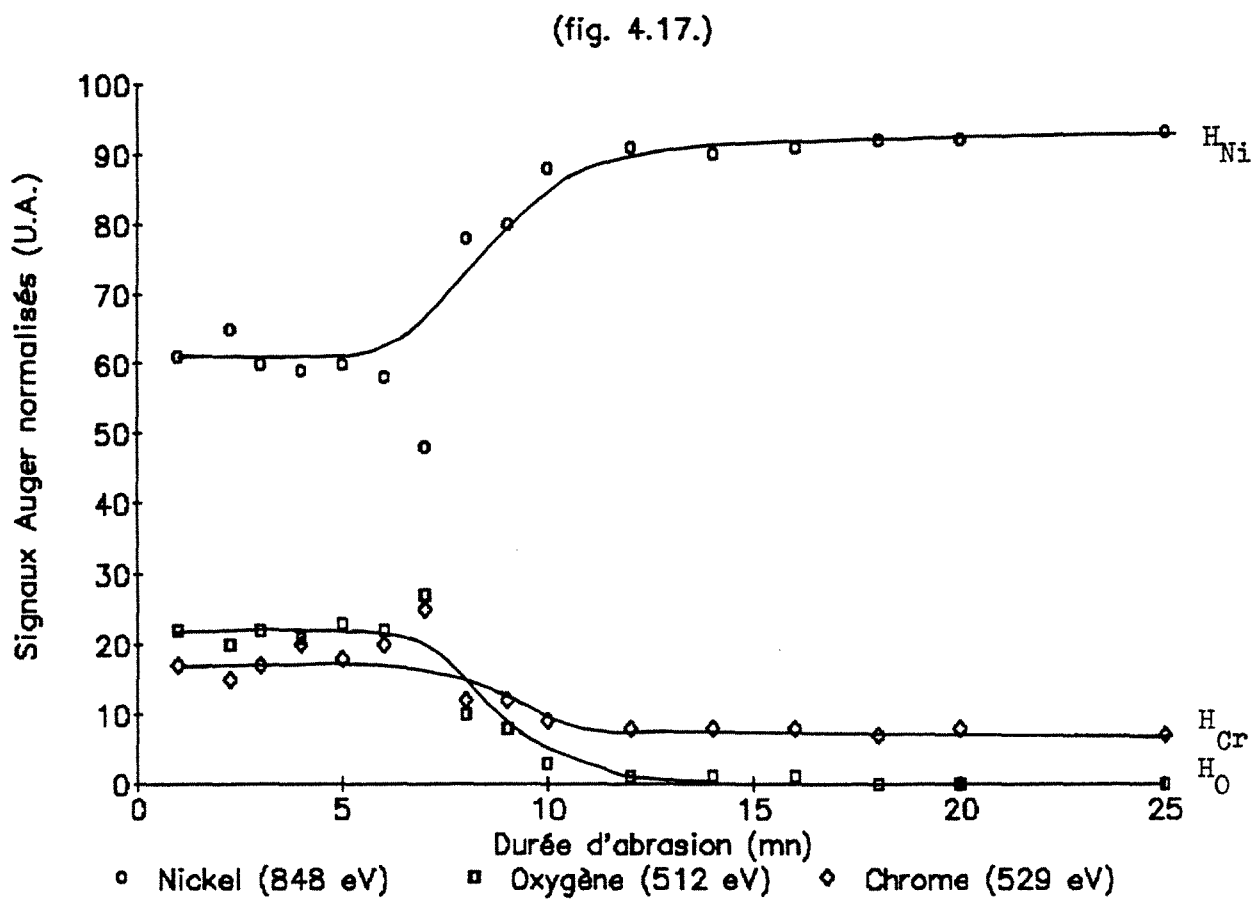
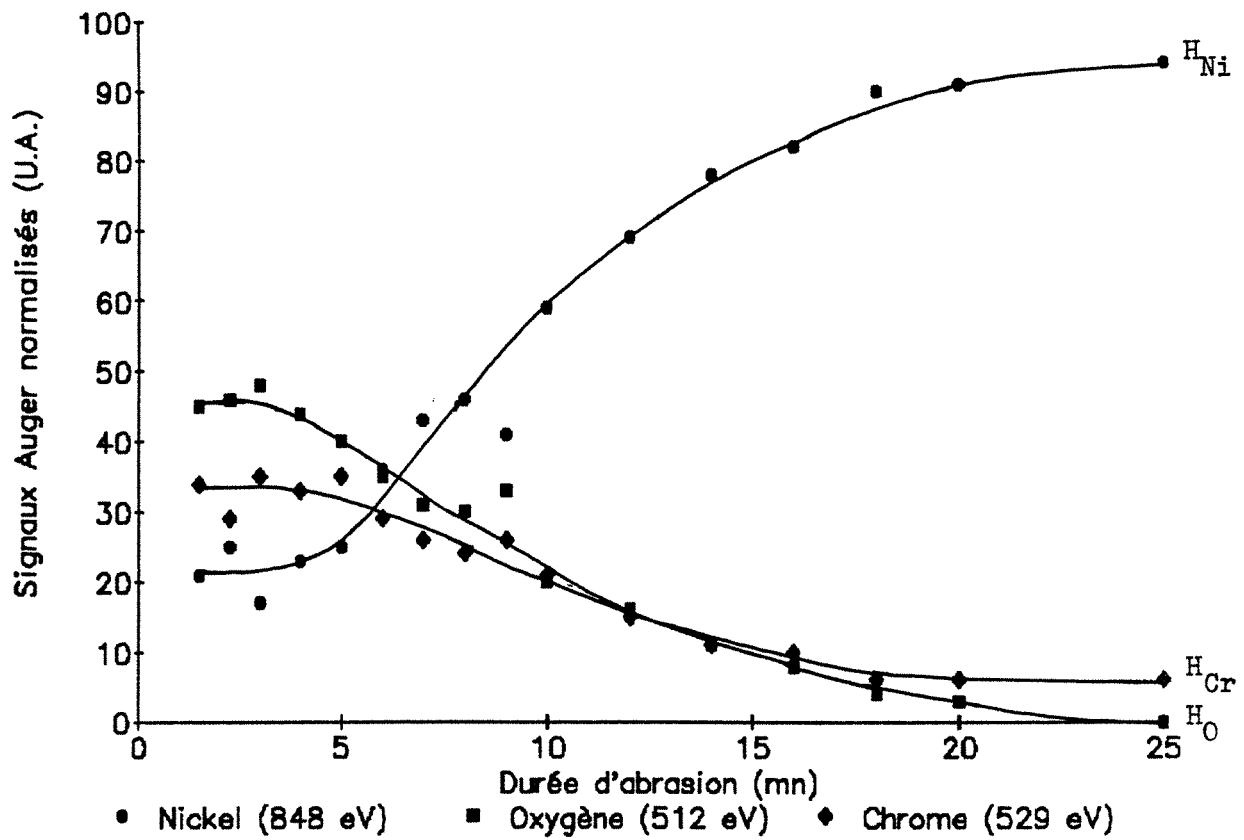


Figure 4.17. : Profil de composition au niveau d'un grain du ruban de référence (V) présentant un taux d'oxydation un peu plus élevé que la majorité des grains.

(fig. 4.18.a)



(fig. 4.18.b)

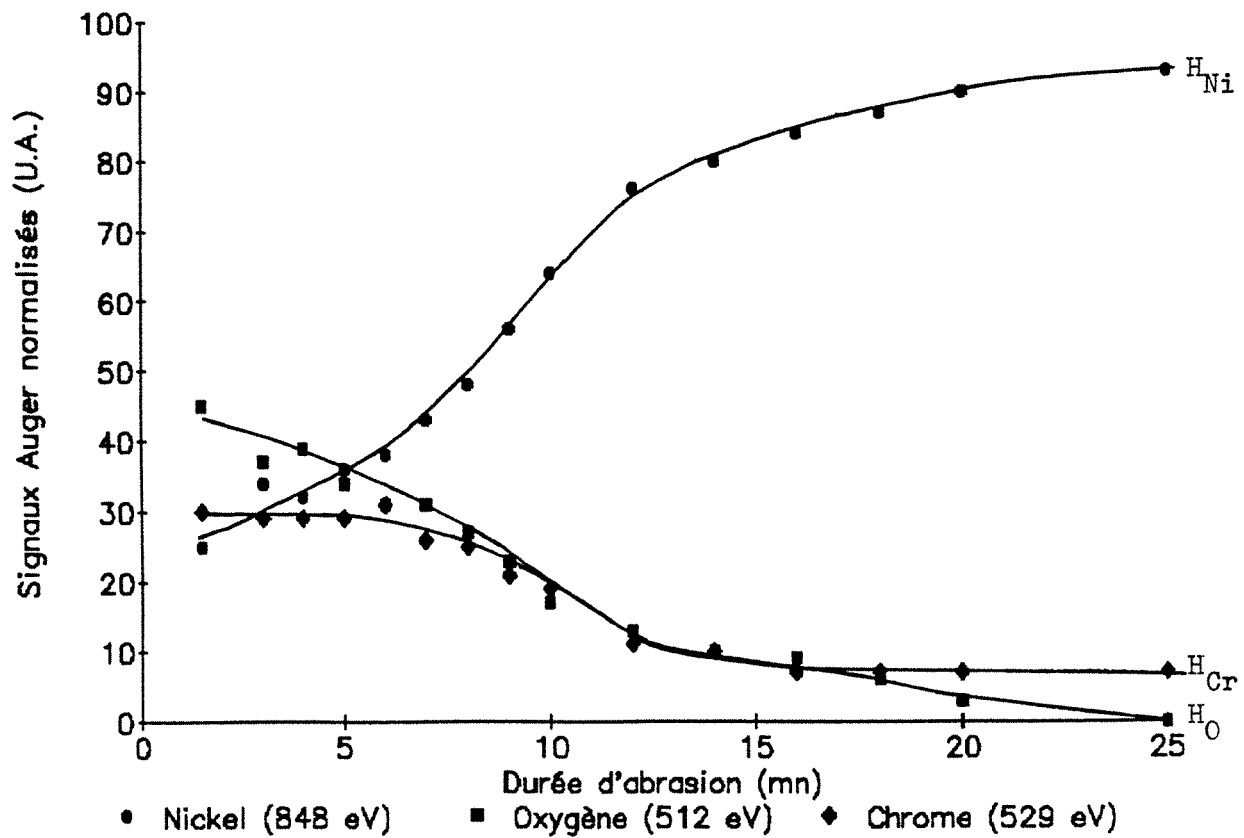


Figure 4.18.: Profils de composition au niveau de grains du ruban déformé (V). La majorité des grains donnent des profils de ce type.

(fig. 4.19.)

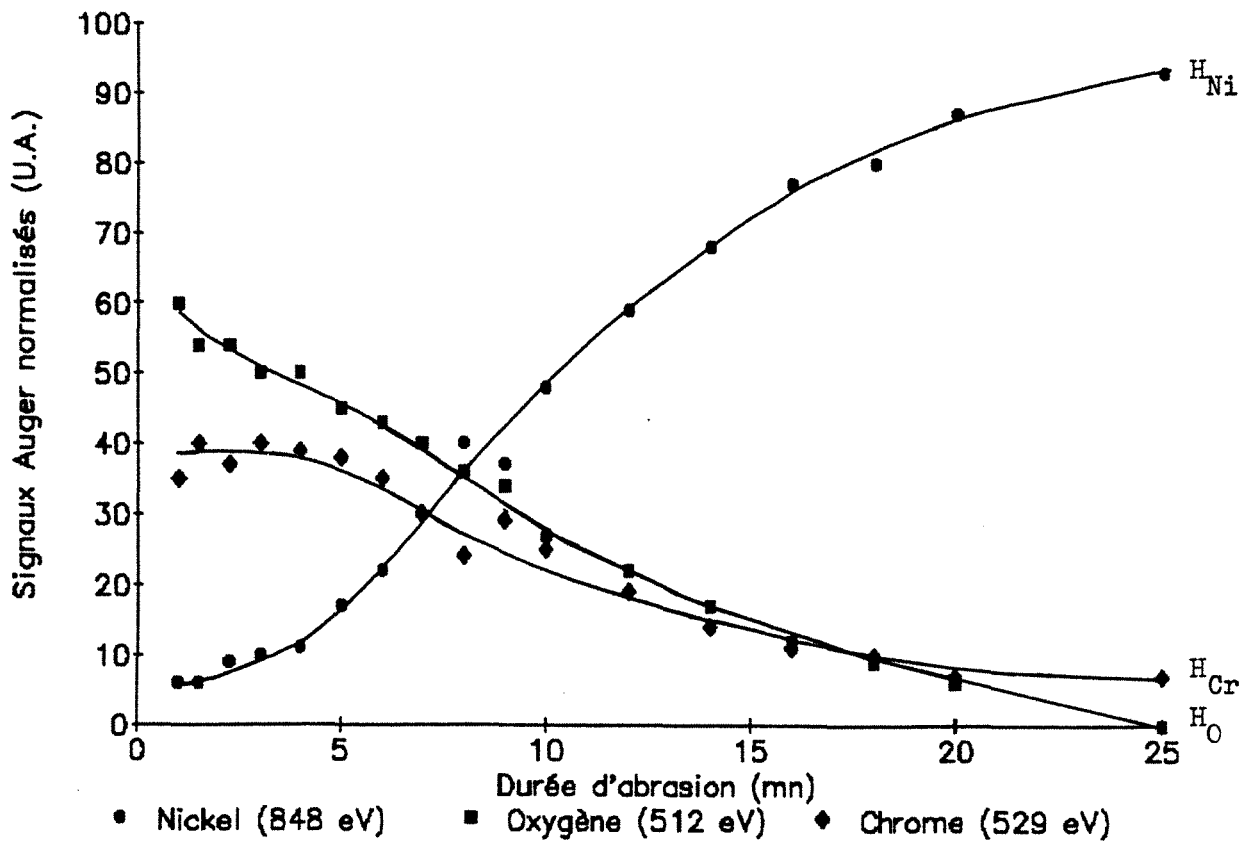


Figure 4.19. : Profil de composition au niveau d'un des grains les plus oxydés superficiellement du ruban prédéformé (V).

4.4.4. Oxydations à 830°C

Pour examiner dans quelles mesures une température d'oxydation plus élevée que les précédentes peut éliminer les défauts superficiels et volumiques créés par une déformation mécanique préalable ou, du moins, masquer leur influence, nous avons réalisé des expériences d'oxydation à 830°C.

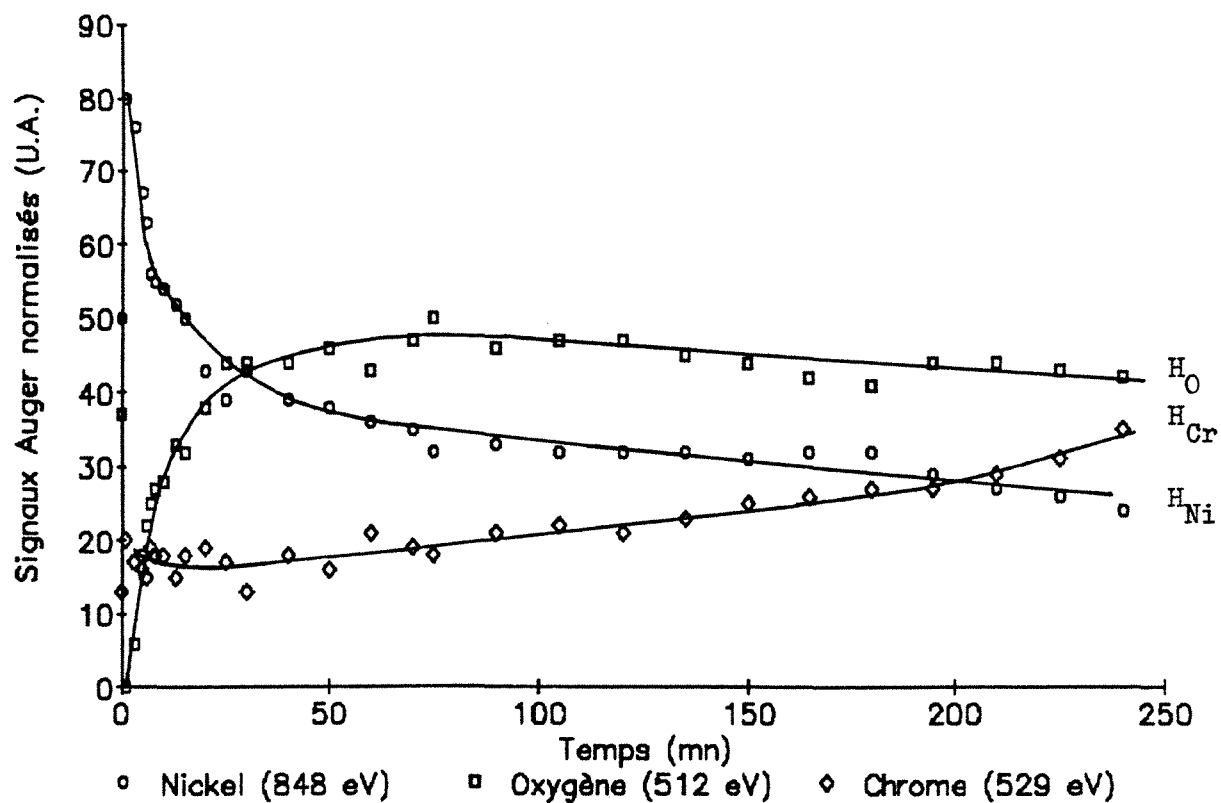
4.4.4.a. Courbes d'oxydations

Les courbes relatives à l'oxydation à 830°C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène d'un ruban de référence sont représentées sur la figure 4.20.a. Les signaux présentent d'importantes variations pendant les premiers instants de la réaction, dues à la diffusion importante d'oxygène superficiel dans le volume de l'alliage à cette température : le signal H₂O s'annule juste après avoir porté l'échantillon à 830°C. Du fait de ces importantes fluctuations, il est difficile de discerner un éventuel phénomène de ségrégation du chrome au tout début de la réaction. Après 30 minutes

environ, le signal H_O se stabilise autour de la valeur 45 et garde sensiblement cette valeur pendant toute la durée de l'expérience (4 heures). Au cours de cette phase, la croissance quasi-linéaire du signal H_{Cr} rend compte d'un enrichissement croissant en chrome dans les premières couches de l'échantillon. En fin d'expérience, la valeur du signal H_{Ni} révèle la faible quantité d'oxyde de chrome pur superficiel formée (H_{Ni} # 25).

Les courbes relatives au ruban prédéformé correspondant, oxydé dans des conditions rigoureusement identiques, montrent la très faible influence de la prédéformation mécanique sur la cinétique d'oxydation de nos échantillons à cette température d'oxydation plus élevée que les températures précédentes (fig.4.20.b). Les courbes obtenues sont en effet très voisines de celles du ruban de référence. Seule une très faible augmentation de la vitesse d'enrichissement de la surface en chrome est décelée (en fin d'expérience, H_{Ni} est de l'ordre de 20).

Ruban-échantillon de référence
(fig. 4.20.a)



Ruban-échantillon déformé
(fig. 4.20.b)

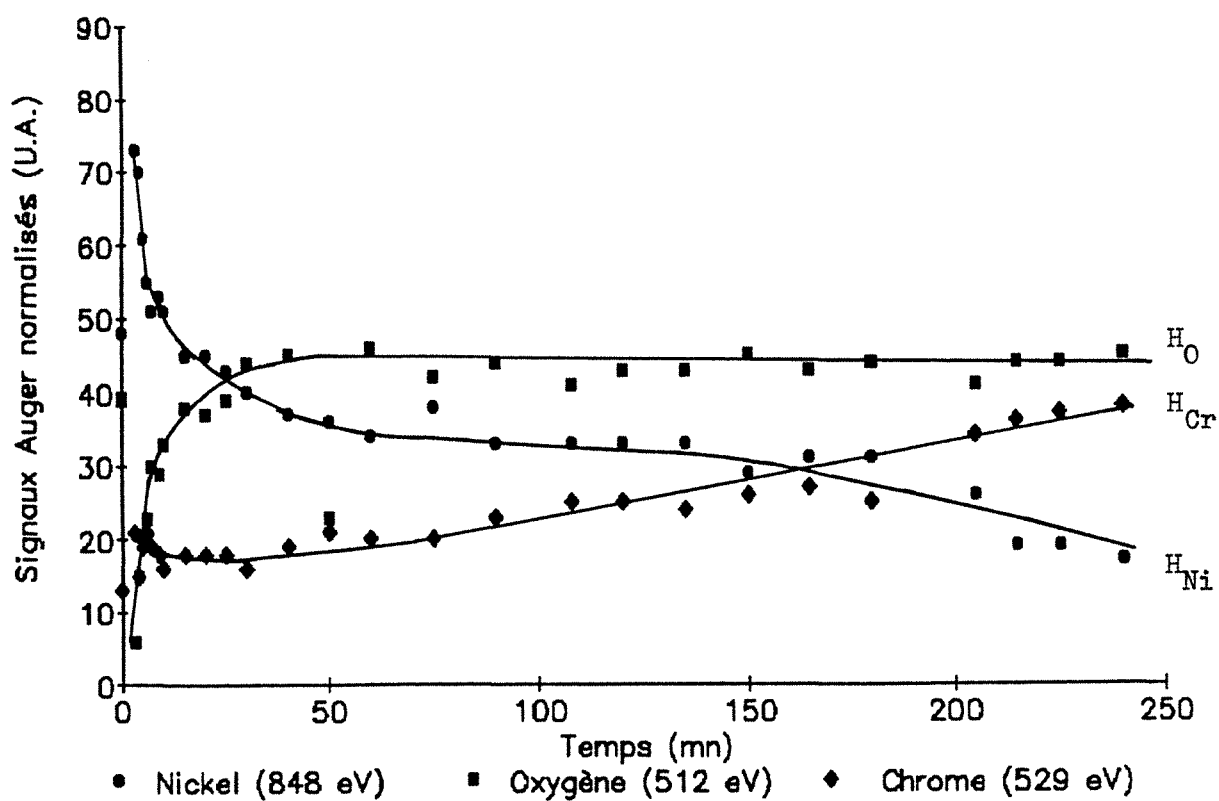


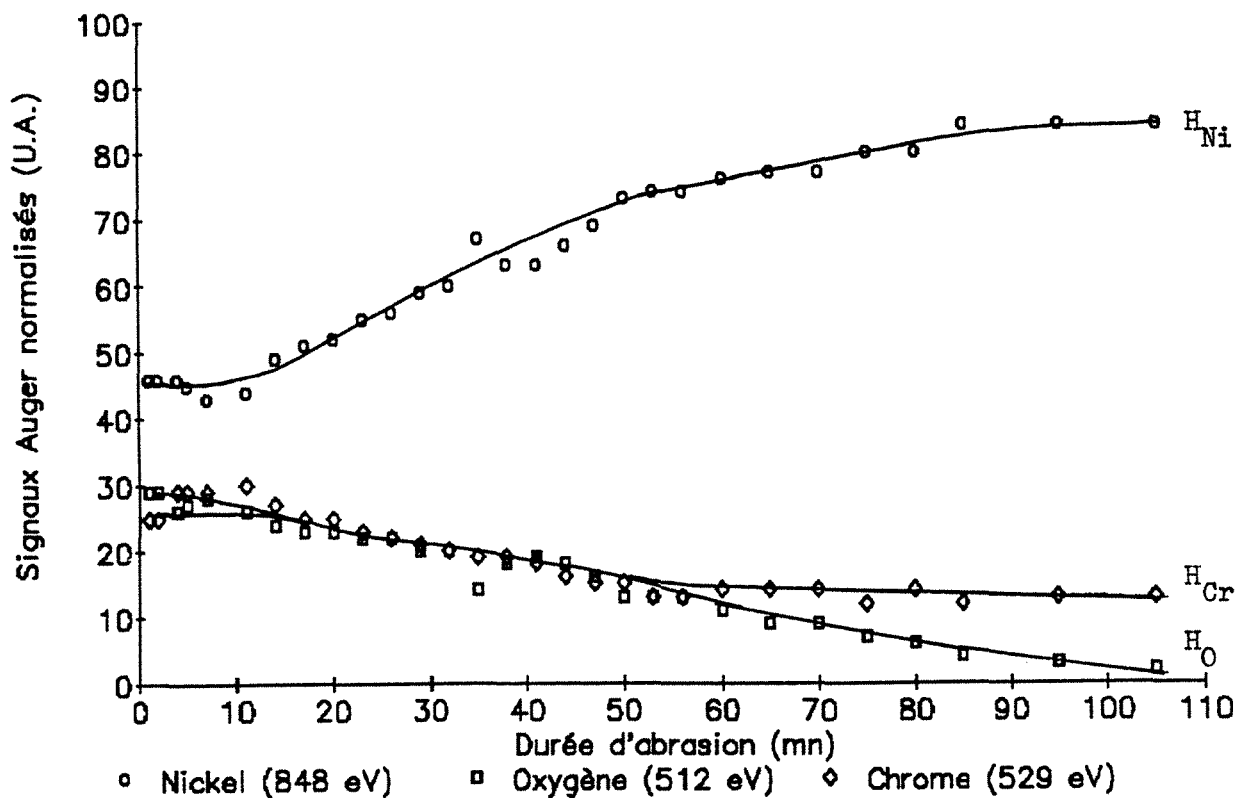
Figure 4.20. : Oxydations à 830°C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa d'oxygène du couple de rubans-échantillons (VI)

4.4.4.b. Profils globaux de composition et analyses de détails

De même que les courbes d'oxydations, les profils globaux de composition des deux rubans-échantillons sont peu différents (fig.4.21.). Le profil relatif à l'échantillon de référence (fig.4.21.a) révèle l'absence de film continu d'oxyde de chrome à la surface de l'échantillon (signal H_{Ni} non négligeable dès le début de l'abrasion). Ce résultat est compatible avec les signaux obtenus en fin d'oxydation (fig.4.20.a). Pendant une heure d'abrasion environ, les signaux H_O et H_{Cr} décroissent à des vitesses voisines (rapport H_O/H_{Cr} voisin de 1) tandis que le signal du nickel augmente de façon continue. Ces évolutions des signaux, déjà observées aux autres températures d'oxydation pour de nombreux profils de composition globaux et locaux, rendent ici très probablement compte de l'oxydation interne du chrome plutôt que de l'hétérogénéité de la distribution de l'oxyde de chrome à la surface de l'échantillon. En effet, des analyses de nombreux détails de l'échantillon, effectuées en début d'abrasion, ont systématiquement révélé l'absence de film superficiel continu d'oxyde de chrome (signal H_{Ni} non nul). Notons de plus, que l'annulation du signal H_O de l'oxygène n'est obtenue qu'après 110 minutes d'abrasion, soit une épaisseur abrasée équivalente d'environ 165 nm. A titre de comparaison, pour les rubans (II) oxydés pendant une durée équivalente (210 mn) à 750°C, l'oxygène n'est quasiment plus détecté à partir de 60 minutes d'abrasion seulement (épaisseur abrasée équivalente de l'ordre de 90 nm, voir fig.4.5.b).

Le profil global de composition du ruban déformé révèle un taux d'oxydation légèrement plus élevé : à tout instant, les valeurs de H_O et de H_{Cr} sont légèrement supérieures à celles relatives au ruban de référence (fig.4.21.b). De même que le profil du ruban de référence, ce profil rend probablement compte du phénomène d'oxydation interne du chrome; les nombreuses analyses de détails effectuées ayant également révélé l'absence de pellicule superficielle d'oxyde de chrome.

Ruban-échantillon de référence
(fig. 4.21.a)



Ruban-échantillon déformé
(fig. 4.21.b)

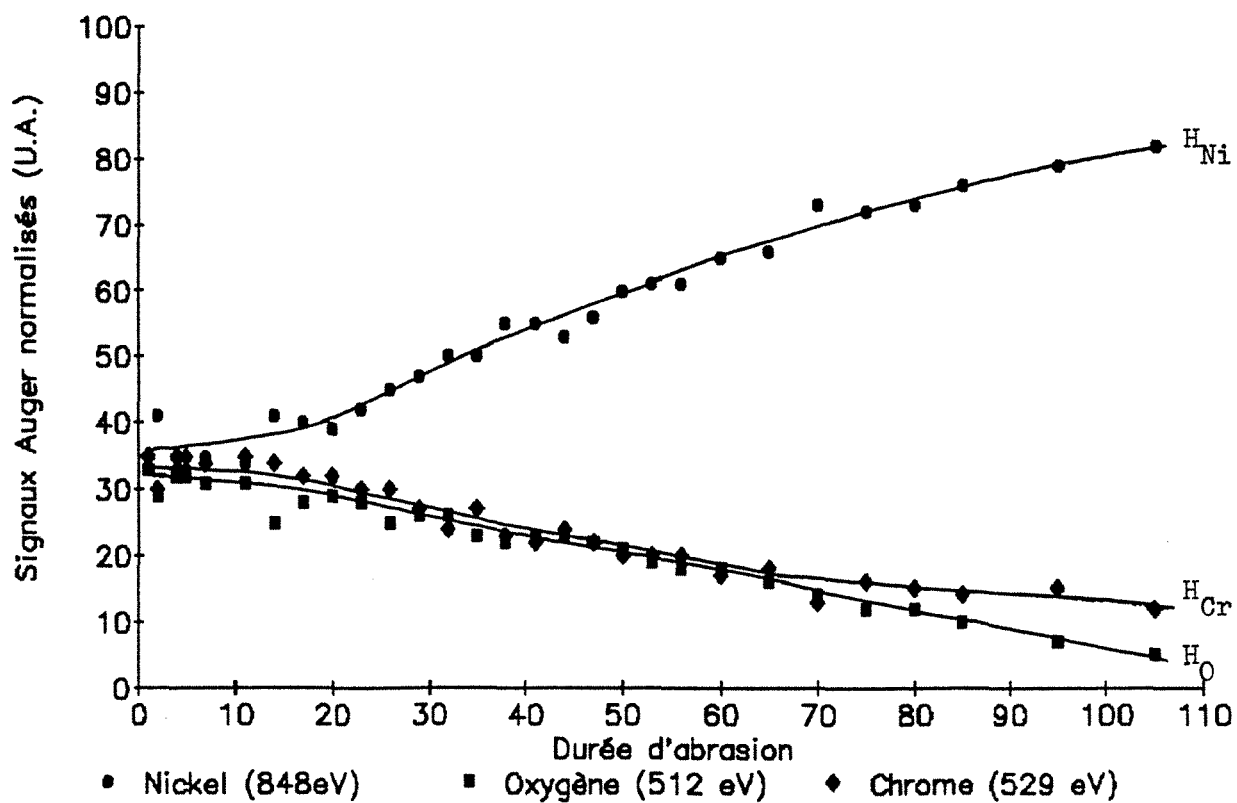


Figure 4.21. : Profils globaux de composition des rubans-échantillons du couple (VI) après oxydations à 830°C sous $3,3 \cdot 10^{-4}$ Pa pendant 4 heures.

4.5. Conclusion

Sauf à 830°C, les résultats présentés dans ce chapitre mettent en évidence la formation préférentielle d'oxyde de chrome dans nos conditions expérimentales, et le fait qu'une prédéformation mécanique de 10% accélère notablement la cinétique d'oxydation de l'alliage aux températures de 750, 650 et 550°C. Cette oxydation est précédée par un phénomène de ségrégation du chrome (ségrégation induite par l'oxygène) et une incorporation d'oxygène croissante avec la température (jusqu'à 25% au voisinage de la surface à 750°C).

A des degrés divers selon les échantillons, les analyses ponctuelles tels les profils locaux de composition sous la surface révèlent des taux d'oxydation variables d'un grain à l'autre, mais aussi fréquemment d'une zone à l'autre d'un même grain. Ce phénomène est en particulier bien visible sur les grains présentant une ou plusieurs macles de recuit.

A la température de 750°C, les profils locaux obtenus sur le ruban prédéformé analysé (oxydé pendant 210 minutes) mettent en évidence des zones couvertes d'oxyde de chrome pur présentant généralement un enrichissement en oxygène au voisinage de l'interface externe (épaisseur de l'ordre de 40 nm), des zones intermédiaires non encore couvertes d'un film continu d'oxyde de chrome pur mais aussi quelques plages sur lesquelles l'oxyde de chrome ne s'est quasiment pas développé. Celles-ci sont caractérisées par une décroissance continue du signal de l'oxygène (annulation à 30 nm environ). La majorité des grains du ruban de référence, oxydé dans les mêmes conditions, correspond à cette dernière catégorie.

A 650 et 550°C, les analyses effectuées sur les rubans déformés (oxydés pendant 300 minutes environ) révèlent également des zones couvertes d'un film continu ou quasi-continu d'oxyde de chrome pur, de plus faible épaisseur (par exemple, en moyenne de 13,5 nm sur l'ensemble du ruban oxydé à 650°C). En revanche, elles indiquent l'absence d'un tel film sur les rubans oxydés à 830°C pendant 240 minutes et ce, quelle que soit la zone analysée.

Enfin, les différents profils de composition sous la surface sont tels que les profondeurs d'annulation du signal de l'oxygène sont globalement croissantes avec la température. Celles-ci sont de l'ordre de 37,5 nm à 550°C, 105 nm à 650°C pour des durées d'oxydations d'environ 300 minutes, et de l'ordre de 90 nm à 750°C et 165 nm à 830°C pour des durées d'oxydations respectivement de 210 et 240 minutes.

L'ensemble des résultats obtenus est discuté et interprété au chapitre suivant.

ANNEXE

Calcul de la vitesse d'abrasion de l'alliage pour un courant ionique échantillon i de $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$ (courant ionique échantillon utilisé pour établir les profils de composition sous la surface présentés)

Données nécessaires :

- * densité de l'alliage : $d = 8,35 \text{ g.cm}^{-3}$
- * masse molaire de l'alliage : $M = 57,2 \text{ g.mol}^{-1}$
- * taux de pulvérisation pour l'alliage obtenu dans (2) : $\eta = 3,5$

Nombre moyen d'atomes de nickel et de chrome par cm^2 d'alliage :
 N_S (en atomes.cm^{-2})

Nous partons de la densité d de l'alliage et calculons le nombre n d'atomes contenu dans 1 cm^3 d'alliage :

$$n = d * N / M \quad (N \text{ nombre d'Avogadro})$$

$$n = 8,35 * 6,02.10^{23} / 57,2 = \underline{8,78.10^{22} \text{ atomes.cm}^{-3}}$$

Le nombre moyen d'atomes par cm^2 N_S est donc :

$$N_S = (n)^{2/3} = (8,78.10^{22})^{2/3} \approx \underline{2.10^{15} \text{ atomes.cm}^{-2}}$$

Nombre d'ions Ar^+ nécessaires pour enlever une couche d'alliage :
 N_{Ar^+} (en ions.cm^{-2})

Le taux de pulvérisation η étant pour l'alliage de 3,5, le nombre d'ions N_{Ar^+} est égal à N_S/η , soit numériquement $N_{\text{Ar}^+} = \underline{5,71.10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}}$

Temps nécessaire pour abraser une couche d'alliage : t (en s)

Le courant ionique i incident étant de $10 \mu\text{A.cm}^{-2}$, le nombre d'ions Ar^+ arrivant par seconde à la surface de l'échantillon est i/e où e est la valeur de la charge électrique portée par un ion Ar^+ ($e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$)

Le temps t nécessaire pour abraser une couche d'alliage nécessitant N_{Ar^+} ions Ar^+ est donc :

$$t = N_{Ar^+} / (i / e) = 5,71.10^{14} / (10.10^{-6} / 1,6.10^{-19}) = \underline{9,14 \text{ s}}$$

Epaisseur moyenne d'une couche et vitesse d'abrasion

Le volume moyen V occupé par un atome de l'alliage est obtenu à partir du nombre moyen d'atomes de nickel et de chrome contenu dans 1 cm^3 d'alliage selon :

$$V = 1/n = 1/8,78.10^{22} = 1,14.10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ soit } \underline{11,4.10^{-3} \text{ nm}^3}$$

L'épaisseur moyenne d'une couche est donc $v^{1/3}$, soit 0,225 nm

Nous en déduisons la vitesse moyenne d'abrasion :

$$v = 0,225/9,14 = 0,025 \text{ nm.s}^{-1} \text{ soit } \underline{1,5 \text{ nm.mn}^{-1}}$$

Remarques :

Cette valeur théorique de la vitesse d'abrasion est en bon accord avec la valeur expérimentale déterminée par exemple par M. Seo et al. ⁽³⁾ qui ont travaillé dans des conditions d'abrasion voisines des nôtres (abrasion d'un alliage Fe70-Cr30). La comparaison avec notre alliage est possible car les valeurs de η relatives aux éléments fer, nickel et chrome sont peu différentes.

Compte tenu de la grande hétérogénéité de la distribution de l'oxyde de chrome à la surface de nos échantillons et des faibles épaisseurs d'oxyde formées, nous n'avons pas effectué de correction de vitesse d'abrasion pour l'oxyde.

REFERENCES DU CHAPITRE 4

- (1) L.E. DAVIS, N.C. MACDONALD, P.W. PALMBERG, G.E. RIACH and R.E. WEBER, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries Inc, (1976).
- (2) D. P. WOODRUFF, T.A. DELCHAR, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press, (1986), p 250
- (3) M. SEO, G. HULTQUIST, F. BABA, N. SATO, Oxid. Met., 25(1986)163.

CHAPITRE 5

SYNTHESE DES RESULTATS ET DISCUSSION

RESUME

Dans ce chapitre, nous faisons la synthèse de l'ensemble des résultats qui viennent d'être présentés et nous proposons une interprétation globale.

Aux températures de 550, 650 et 750°C, les oxydations sont caractérisées par la croissance de l'oxyde de chrome à la surface de l'alliage, après une période d'incubation de durée variable. Cette croissance, qui s'effectue de façon très hétérogène, nécessite un certain nombre de défauts superficiels et des relations d'orientation particulières avec le substrat. Elle est précédée par l'incorporation d'oxygène dans l'alliage à des concentrations supérieures à la solubilité limite. L'importance de ce phénomène augmente avec la température.

Grâce à des calculs théoriques associés à des modélisations des premières monocouches de l'alliage (couches analysées par le spectromètre d'électrons Auger), nous rendons compte de façon simple de ces phénomènes.

A 830°C, les résultats sont très différents du fait de l'élimination par restauration thermique de défauts superficiels initiateurs de germes. Seul, le processus d'incorporation d'oxygène intervient. Ce dernier est peu dépendant de l'état métallurgique de l'alliage.

SYNTHESE DES RESULTATS ET DISCUSSION

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord les caractéristiques générales des oxydations de nos échantillons d'alliage, puis en interprétons et discutons les résultats à chaque température étudiée.

Nous introduisons des modélisations simples des premières couches atomiques analysées par le spectromètre d'électrons Auger pendant les oxydations à 550, 650 et 750°C, et vérifions par des calculs associés leur compatibilité avec les signaux enregistrés.

Enfin, pour préciser la cinétique de recouvrement de l'alliage par l'oxyde de chrome, nous étudions dans quelles mesures un modèle de croissance par îlots à partir d'un certain nombre de germes d'origine est compatible avec les expériences réalisées à ces trois températures.

5.2. Considérations générales sur l'ensemble des résultats obtenus

5.2.1. Oxydation préférentielle du chrome

Les oxydations de tous nos échantillons d'alliage, effectuées dans la gamme de température 550-830°C sous quelques 10^{-4} Pa, conduisent finalement à la formation d'une pellicule d'oxyde de chrome.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, ce phénomène d'oxydation préférentielle du chrome, en bon accord avec les prévisions thermodynamiques, est souvent observé lors du traitement sous faible pression (10^{-3} Pa d'oxygène par exemple) et à haute température d'échantillons d'alliage Ni-Cr. Il est principalement dû au fait que le flux d'atomes d'oxygène pénétrant dans l'alliage est inférieur ou comparable au flux opposé d'atomes de chrome, ce qui permet son oxydation en surface ou à son voisinage immédiat. Par ailleurs, lorsque les oxydes NiO et NiCr₂O₄ apparaissent dans de telles conditions, c'est en faibles quantités et l'on assiste fréquemment à leur réduction ultérieure par le chrome (1 à 3). Rappelons qu'un tel comportement n'est plus observé sous des pressions élevées d'oxygène (pression atmosphérique par exemple) car les oxydes contenant du nickel peuvent alors se former en quantités importantes pour des raisons cinétiques.

Contrairement à Mc Intyre et al (4,5) qui ont étudié les tous premiers stades de l'oxydation d'échantillons d'alliage Ni₈₂-Cr₁₈ (oxydations effectuées dans la gamme 500-600°C pendant quelques minutes seulement sous des pressions allant de quelques

10^{-4} à quelques 10^{-2} Pa), nous n'avons pas détecté la présence d'oxydes NiO et NiCr₂O₄ dans nos conditions expérimentales.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par Jeng et al (6) est délicate dans la mesure où ces auteurs ont étudié l'influence de l'oxygène sur des alliages de composition voisine du nôtre (Ni₈₅-Cr₁₅ et Ni₇₇-Cr₂₃) mais à des températures allant de la température ambiante à 400°C, gamme de températures très différente de celle de nos études. Notons simplement que les résultats que ces auteurs ont obtenus à 400°C sont en bon accord avec ce que nous avons observé. En effet, ils ont constaté que la surface de leurs échantillons se recouvre intégralement d'oxyde de chrome à cette température.

5.2.2. Importance de l'état métallurgique

Le comportement à l'oxydation de nos échantillons d'alliage est très dépendant de leur état métallurgique : les expériences réalisées à 750, 650 et 550°C montrent nettement qu'une prédéformation mécanique de 10% accélère la formation d'oxyde de chrome superficiel.

Ce phénomène est particulièrement marqué aux basses températures d'oxydations étudiées (650 et 550°C) pour lesquelles la cinétique globale d'oxydation est lente (fig. 4.9. et 4.15.). En revanche, il ne l'est quasiment plus à 830°C (fig. 4.20.) : les courbes d'oxydations d'un ruban de référence et du ruban prédéformé correspondant sont peu différentes, de même que les profils globaux de composition relatifs à ces deux échantillons (fig. 4.21.).

D'une façon générale, un écrouissage préalable à la température ambiante induit de nombreux défauts superficiels et volumiques. Dans le cadre de nos expériences, ces défauts, pour la plupart, ne sont pas éliminés aux températures d'oxydation étudiées les plus basses. Ils agissent comme sites de germination supplémentaires (défauts surfaciques) et/ou comme chemins de diffusion facile des espèces réagissantes dans l'alliage (défauts volumiques), ce qui justifie les augmentations de cinétiques observées. Nous essaierons dans la suite de donner quelques précisions sur l'importance de ces défauts aux différentes températures étudiées.

Rappelons que d'autres auteurs ont bien mis en évidence l'influence de l'état métallurgique sur le comportement à l'oxydation d'alliages Ni-Cr dans des gammes de températures et de pressions très différentes de celles de nos études. Par exemple, Giggins et Pettit (7) ont étudié l'effet de la taille des grains mais aussi d'une déformation superficielle (par bombardement de particules abrasives Al₂O₃) sur l'oxydation sélective du chrome dans le cas d'alliages à teneur en chrome comprise

entre 10 et 30% (oxydations à 900 et 1100°C sous $1,013 \cdot 10^4$ Pa d'oxygène). Ces auteurs ont montré que l'oxyde de chrome se forme d'autant plus facilement que les échantillons sont à petits grains ou écrouis superficiellement. De tels résultats ont été clairement confirmés par Armanet et al. (2,8,9) qui ont oxydé des échantillons d'alliage Ni80-Cr20 avec différentes tailles de grains (comprises entre 30 et 1600 μm) sous $1,013 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène entre 800 et 1300°C.

Enfin, une telle dépendance de l'état métallurgique sur l'oxydation préférentielle du chrome n'est pas propre aux seuls alliages binaires Ni-Cr. Par exemple, Rousselet et al. (10) qui ont étudié l'effet de déformations préalables par traction à la température ambiante sur la cinétique d'oxydation d'un alliage Inconel 600 (Ni76-Cr16-Fe8), ont établi que la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome est plus rapide sur des échantillons prédéformés (oxydations réalisées sous $1,013 \cdot 10^5$ Pa d'oxygène à 740°C).

On pourra trouver des articles de revue plus généraux sur ce sujet dans l'ouvrage collectif édité par Béranger, Colson et Dabosi (2).

5.2.3. Hétérogénéité de la distribution de l'oxyde de chrome superficiel

Les analyses effectuées en microscopie optique et électronique et les profils de composition en surface d'échantillons oxydés rendent compte d'une grande hétérogénéité de la distribution de l'oxyde de chrome formé.

A des degrés divers, pour toutes les températures d'oxydation étudiées (exceptée 830°C) et pour les échantillons déformés ou non, les taux d'oxydation sont, en effet, variables d'un grain à l'autre, mais aussi fréquemment d'une zone à l'autre d'un même grain. En particulier, les analyses effectuées sur des grains maclés des deux types d'échantillons tels, par exemple, des profils locaux de composition de part et d'autre de plan de maclage (voir fig. 4.11 et 4.12.), illustrent bien ce phénomène.

Ces résultats révèlent la dépendance de l'orientation cristallographique du substrat sur l'oxydation, phénomène qui, nous l'avons vu au chapitre 1, a été bien mis en évidence par Mc Intyre et al. (4).

5.3. Discussion sur les résultats d'oxydations obtenus aux différentes températures

5.3.1. Introduction

Considérons dans un premier temps les profils locaux de composition établis au niveau de détails des échantillons du couple (II) oxydés à 750°C.

Les profils de type (III) relatifs à de nombreuses plages du ruban de référence et à quelques-unes du ruban déformé (fig. 4.8.) mettent en évidence des quantités importantes d'oxygène à partir de la surface (gradient de concentration en oxygène) mais peu, voire pas, d'oxyde de chrome superficiel, contrairement à de nombreuses plages du ruban déformé (profils de types (I) et (II), fig. 4.6. et 4.7.). Compte tenu de la très faible solubilité de l'oxygène dans l'alliage (voir chapitre 1), ces quantités ne peuvent être dues qu'à l'apparition d'une nouvelle phase (vraisemblablement une fine dispersion de particules d'oxyde(s) dont la nature chimique reste à préciser).

Par ailleurs, la présence de zones d'oxyde de chrome pur (zones de type (I), fig. 4.6.) sur le seul ruban déformé et de macles diversement oxydées sur les deux échantillons montrent que la croissance de l'oxyde de chrome à partir de la surface nécessite des orientations particulières du substrat et un nombre suffisant de germes initiaux, lié au nombre de défauts superficiels.

Nous avons donc a priori deux processus distincts bien visibles à cette température : d'une part, incorporation d'oxygène et croissance d'oxyde(s) sous forme dispersée et, d'autre part, croissance d'oxyde de chrome pur à partir de la surface, ce dernier processus étant fortement dépendant de la densité de défauts superficiels du substrat et de son orientation.

Nous verrons dans les paragraphes suivants que ces deux phénomènes, d'importances relatives variant avec la température d'oxydation, permettent d'interpréter qualitativement les résultats obtenus.

Pour confirmer cette interprétation et tenter de retrouver de façon simple les valeurs des signaux au cours des expériences d'oxydation, nous modéliserons les premières couches de l'échantillon, analysées par le spectromètre d'électrons Auger et développerons quelques calculs théoriques. Dans cette approche, nous ne ferons pas intervenir le facteur temps, mais uniquement un paramètre x représentant la fraction surfacique d'alliage couverte d'oxyde de chrome pur à un instant donné de la réaction. La variation $x(t)$ sera ensuite étudiée.

5.3.2. Oxydations à 550°C

Contrairement aux autres températures étudiées, le phénomène d'incorporation d'oxygène dans le volume de l'alliage est négligeable à 550°C. Nous avons vu, en effet, qu'une monocouche d'oxygène chimisorbé diffuse très difficilement dans le volume à cette température (expériences préliminaires), point qui est confirmé par l'absence de variations brutales du signal H_O en début d'oxydation (fig. 4.15.).

Comme nous allons le voir, le seul processus de croissance d'oxyde de chrome à partir de la surface permet de rendre compte des résultats observés.

Considérons d'abord le cas de l'échantillon déformé. Du fait de la basse température et du grand nombre de défauts superficiels, nous avons très probablement un nombre élevé de germes (variable d'une zone à l'autre) à partir desquels croît lentement l'oxyde de chrome (vitesse de diffusion des espèces réagissantes lente). Ceci est confirmé par les profils locaux de composition présentés qui révèlent, au niveau des zones analysées, la présence d'oxyde de chrome en quantité variable (rapport H_O/H_{Cr} voisin de celui de l'oxyde de chrome pur en début d'abrasion) mais ne masquant pas et/ou ne recouvrant pas en totalité l'alliage sous-jacent (H_{Ni} non nul en début d'abrasion, fig. 4.18. et 4.19.).

En tenant compte des remarques précédentes, du phénomène de ségrégation du chrome induite par l'oxygène¹ et de la présence d'oxygène chimisorbé sur les zones non encore oxydées (confirmée par la valeur élevée de H_O dès le début de la réaction), nous pouvons modéliser de façon simple les premières couches de l'échantillon au cours de son oxydation comme l'indique le schéma de la figure 5.1.

Cette première modélisation est telle qu'à un instant donné de la réaction, nous analysons deux zones d'alliage distinctes seulement : l'une couverte d'oxyde de chrome pur (même si, dans la réalité, il s'agit d'un grand nombre de nodules d'oxyde), et l'autre couverte d'une monocouche d'oxygène chimisorbé.

Nous supposons que l'oxyde analysé a la stoechiométrie du sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 et, pour simplifier les calculs, que son épaisseur est telle que l'alliage sous-jacent n'est pas pris en compte par le spectromètre².

Nous désignerons dans toute la suite par x la fraction surfacique oxydée (la valeur de x est comprise entre 0 et 1), et par $y = 1 - x$ la fraction surfacique d'alliage complémentaire.

¹ La composition moyenne Ni/Cr au voisinage de la surface déduite des valeurs de H_{Ni} et H_{Cr} obtenues à l'instant initial des réactions a été évaluée à 70/30 pour l'ensemble des échantillons étudiés.

² Nous verrons dans la suite que nous tiendrons compte des 6 premières couches, quelle que soit la composition des couches analysées.

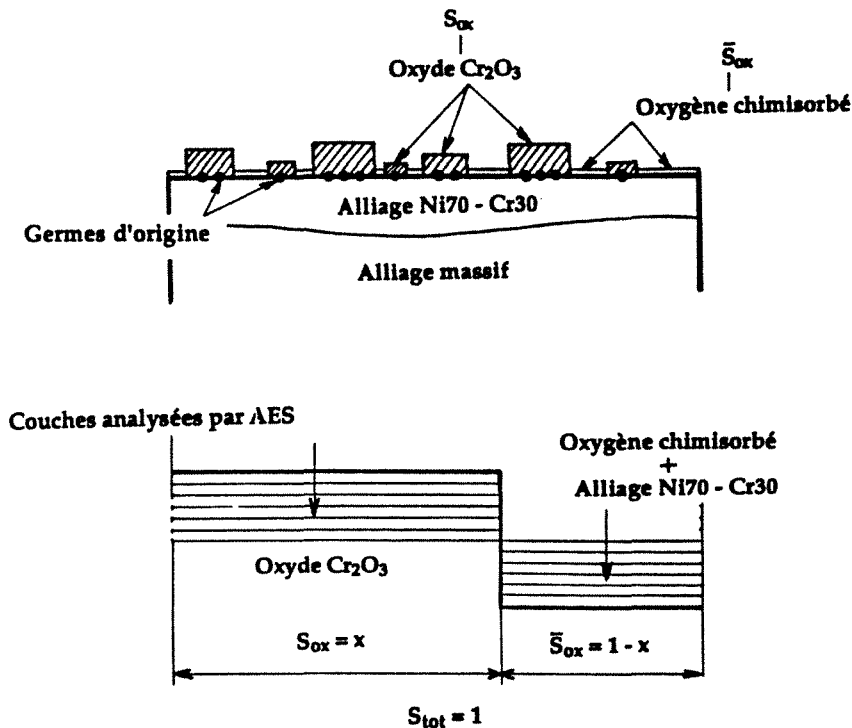


Figure 5.1. : Modélisation des premières couches de l'échantillon d'alliage au cours de la croissance de l'oxyde de chrome superficiel à 550°C (modèle n°1). Le phénomène d'incorporation d'oxygène dans le volume de l'alliage est négligeable à cette température. Chaque nodule d'oxyde de chrome se développe à partir d'un des nombreux germes présents à la surface de l'échantillon.

A partir de ces hypothèses, nous déterminons des fonctions théoriques N_{Ni} , N_{Cr} et N_O de la fraction surfacique x . Celles-ci vont nous permettre d'en déduire la composition atomique moyenne des premières couches de l'alliage analysées par le spectromètre.

La fonction N_{Cr} est, par exemple, déterminée en tenant compte de :

(i) : la fraction surfacique de l'échantillon d'alliage (x ou y) pour laquelle le chrome est présent dans les premières couches de l'échantillon (6 premières couches).

(ii) : la fraction atomique du chrome dans les composés où il est présent. Par exemple, cette fraction est de 0,4 pour le chrome dans Cr_2O_3 ; elle est de 0,3 pour le chrome dans les premières couches de l'alliage (composition Ni/Cr de 70/30).

(iii) : la profondeur à laquelle se trouve le chrome analysé. Nous introduisons pour cela des coefficients correctifs k_i évalués à partir de l'atténuation d'un signal Auger issu d'atomes situés à la profondeur z : $I = I_0 \cdot \exp(-z/\lambda)$, où I_0 désigne l'intensité du signal de la première couche et λ la profondeur d'échappement des électrons

Auger de l'élément analysé à l'énergie considérée (électrons Auger du chrome à 529 eV pour N_{Cr}).

Nous avons $k_i = \exp(-n_i \cdot e / \lambda)$ où e désigne l'épaisseur moyenne d'une couche et n_i le nombre de couches situées au-dessus des atomes théoriquement analysés.

Précisons les valeurs de e et λ adoptées pour le calcul des coefficients k_i .

Nous prenons pour les calculs de ces coefficients la valeur $\lambda = 1$ nm. Celle-ci est proche des profondeurs d'échappement des électrons Auger de l'oxygène, du chrome et du nickel respectivement aux énergies 512, 529 et 848 eV (11).

Le choix de e s'est avéré plus délicat. Nous avons déterminé dans un premier temps la valeur de l'épaisseur moyenne d'une couche dans les cas de l'alliage massif et de l'oxyde de chrome. A partir des densités de l'alliage ($8,35 \text{ g.cm}^{-3}$) et de l'oxyde de chrome ($5,21 \text{ g.cm}^{-3}$), nous avons calculé le volume moyen occupé par un atome dans l'alliage et dans l'oxyde. Nous en avons déduit la distance moyenne entre deux atomes dans chacun des cas (racine cubique des volumes moyens obtenus), distance que nous considérons égale à l'épaisseur moyenne d'une couche.

Compte tenu des valeurs obtenues (0,225 nm pour l'alliage et 0,365 nm pour l'oxyde) et de celle de l'épaisseur d'une monocouche d'oxygène chimisorbé, considérée égale au diamètre moyen d'un ion O^{2-} (0,266 nm), nous prenons pour le calcul des coefficients k_i une valeur unique pour e qui est 0,3 nm (valeur proche de la moyenne des trois valeurs précédentes).

Avec ces valeurs de λ et e , le coefficient k_1 calculé ($k_1 = 0,74$ correspondant à l'atténuation par une couche) est en assez bon accord avec les coefficients d'atténuation des signaux Auger du nickel et du chrome par l'oxygène chimisorbé déterminés expérimentalement sur des échantillons de nickel pur (coefficient d'atténuation égal à 0,8) et de chrome pur (coefficient d'atténuation égal à 0,65).

Cette valeur de k_1 est par ailleurs voisine de celles des coefficients d'atténuation données par Lorang et al. (10) pour le nickel et le chrome à l'état métallique (respectivement 0,760 et 0,706) et pour le chrome et l'oxygène à l'état oxydé (respectivement 0,750 et 0,747).

Les facteurs d'atténuation k_i adoptés pour les calculs sont indiqués dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. : Facteurs d'atténuation k_i adoptés pour les calculs ($e = 0,3$ nm et $\lambda = 1$ nm)

i indice de la couche analysée	1	2	3	4	5	6
k_i	1	0,74	0,55	0,41	0,30	0,22

Remarques :

(i) On désignera dans la suite par Σ la somme des 6 coefficients k_i ($\Sigma = 3,22$).

(ii) On néglige les contributions des couches situées en dessous de la 6^{ème} couche. Celles-ci sont inférieures ou égale à 5% de la contribution totale des 6 premières couches.

Ainsi, la contribution dans la fonction N_{Cr} des atomes de chrome sous forme d'oxyde Cr_2O_3 superficiel occupant une fraction surfacique x et d'épaisseur 6 couches monoatomiques est donnée par :

$$0,4 \cdot x \cdot (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)$$

$$\text{soit } 0,4 \cdot x \cdot \Sigma$$

De même la contribution des atomes de chrome de l'alliage s'écrit :

$$0,3 \cdot (1 - x) \cdot (k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6)$$

$$\text{soit } 0,3 \cdot (1 - x) \cdot (\Sigma - 1)$$

où le coefficient 0,3 correspond à la teneur atomique du chrome dans l'alliage sous-jacent (teneur Ni/Cr de 70/30) et le terme $(\Sigma - 1)$ rend compte de la présence d'une monocouche d'oxygène chimisorbé.

Ainsi, nous avons :

$$N_{Cr}(x) = 0,4 \cdot x \cdot \Sigma + 0,3 \cdot (1 - x) \cdot (\Sigma - 1)$$

De la même façon, nous obtenons pour la modélisation adoptée :

$$N_{Ni}(x) = 0,7 \cdot (1 - x) \cdot (\Sigma - 1)$$

$$\text{et } N_O(x) = 0,6 \cdot x \cdot \Sigma + 1 \cdot (1 - x) \cdot 1$$

Soit numériquement :

$$N_{Cr}(x) = 0,622 \cdot x + 0,666$$

$$N_{Ni}(x) = 1,554 \cdot (1 - x)$$

$$N_O(x) = 0,932 \cdot x + 1$$

Nous déduisons de ces fonctions les teneurs atomiques suivantes :

$$T_{Ni}(x) = \frac{N_{Ni}(x)}{N_{Ni}(x) + N_{Cr}(x) + N_O(x)} \cdot 100$$

$$T_{Cr}(x) = \frac{N_{Cr}(x)}{N_{Ni}(x) + N_{Cr}(x) + N_O(x)} \cdot 100$$

$$T_O(x) = \frac{N_O(x)}{N_{Ni}(x) + N_{Cr}(x) + N_O(x)} \cdot 100$$

$$(T_{Cr}(x) + T_{Ni}(x) + T_O(x) = 100)$$

soit numériquement :

$$T_{Cr}(x) = 19,317 \cdot x + 20,683$$

$$T_{Ni}(x) = 48,261 \cdot (1 - x)$$

$$T_O(x) = 28,944 \cdot x + 31,056$$

Ces teneurs atomiques théoriques, fonctions linéaires du taux de recouvrement x de l'alliage par l'oxyde de chrome massif, sont représentées sur la figure 5.2.

En considérant en première approximation³ que les signaux normalisés H_O , H_{Ni} et H_{Cr} obtenus expérimentalement sont représentatifs des teneurs atomiques en oxygène, nickel et chrome dans les premières couches de l'alliage, nous pouvons comparer les valeurs de ceux-ci aux valeurs prises par les teneurs théoriques.

³ Il s'agit d'une approximation puisque nous n'avons vérifié l'égalité entre signaux normalisés et teneurs atomiques que dans les cas particuliers d'échantillons d'alliage recuits nettoyés sous résiduel et d'échantillons couverts d'oxyde de chrome massif.

En faisant abstraction de la cinétique de la réaction, nous pouvons établir des corrélations entre les valeurs de H_{Ni} , H_{Cr} et H_O à un instant donné, le paramètre x et les valeurs des fonctions théoriques correspondantes.

Ainsi, par exemple, à $t = 25$ mn, nous avons $H_{Ni} \# 37$, $H_{Cr} \# 28$ et $H_O \# 35$ (voir fig. 4.15.b) ce qui, d'après les droites théoriques, correspond avec un bon accord à une fraction surfacique x d'alliage globalement couverte d'oxyde de chrome pur d'environ 25%. En effet, pour $x = 0,25$, nous avons $T_{Ni} = 36$, $T_{Cr} = 26$ et $T_O = 38$.

De cette façon, nous plaçons quelques triplets de valeurs expérimentales (H_{Ni} , H_{Cr} , H_O) sur la figure 5.2.⁴. Nous constatons que nous avons un bon accord entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales, et ce, quel que soit l'instant considéré de la réaction.

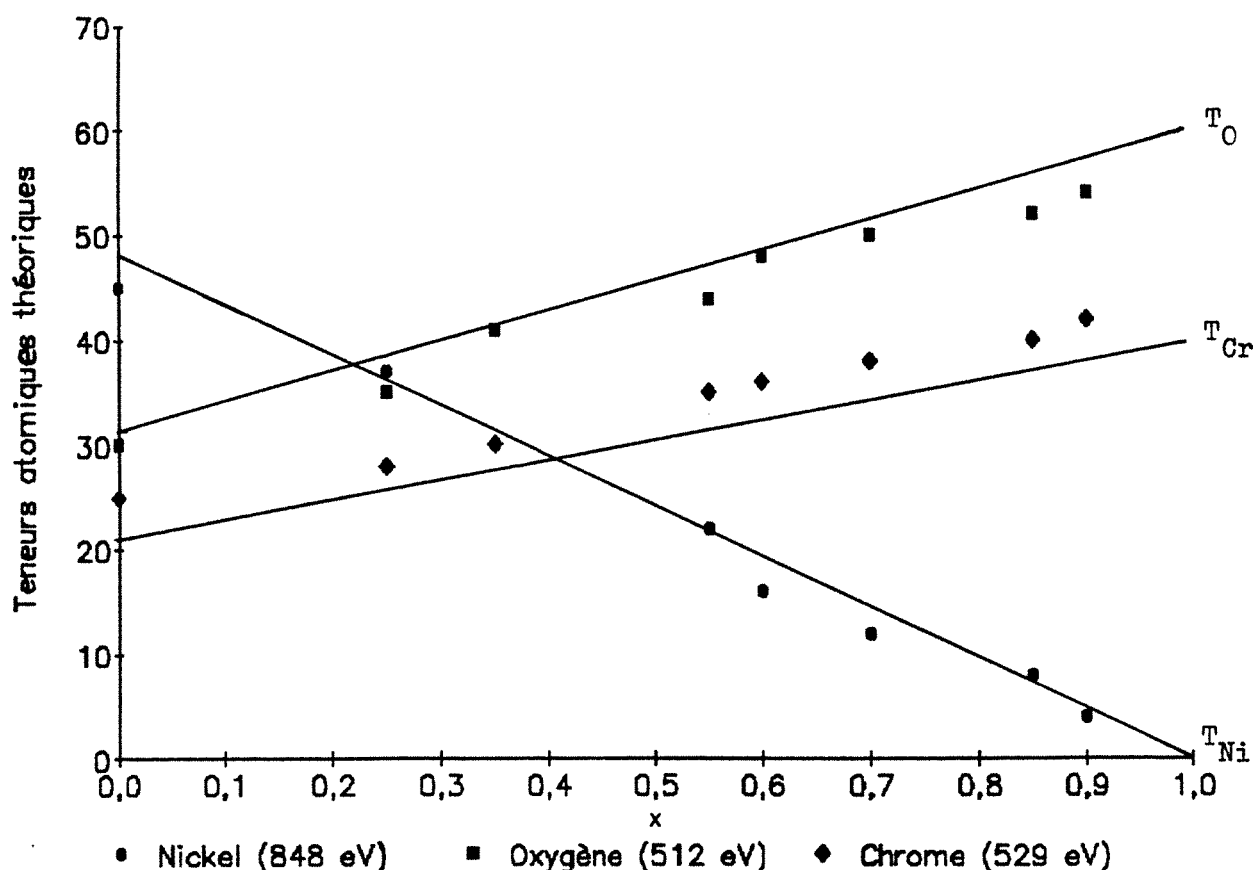


Figure 5.2. : Teneurs théoriques associées au modèle n°1. Les points expérimentaux placés sont issus de la figure 4.15.b (oxydation du ruban déformé (V) à 550°C).

Selon ce modèle, après 310 minutes, à l'arrêt de la réaction, la fraction surfacique d'alliage couverte d'oxyde de chrome est égale à 90% environ. Il n'est pas

⁴ Chaque triplet de valeurs expérimentales est placé de telle sorte que la somme des carrés des écarts de chaque valeur à la courbe théorique correspondante soit minimale (sauf pour $x = 0$). Les triplets indiqués correspondent à des instants croissants de la réaction.

possible de valider cette valeur par les profils présentés (fig.4.18. et 4.19.) car elle correspond à un taux de recouvrement moyen par l'oxyde de chrome dispersé sur l'ensemble des grains analysés. Remarquons simplement qu'elle est compatible avec les valeurs initiales du signal H_{Ni} obtenues lors d'analyses ponctuelles effectuées sur ce ruban en tout début d'abrasion.

La croissance de l'oxyde de chrome à la surface de l'échantillon de référence est plus lente du fait d'un nombre de défauts superficiels beaucoup plus faible (moins de germes) et probablement aussi d'une vitesse de diffusion moindre des espèces réagissantes (moins de défauts volumiques agissant comme courts-circuits de diffusion).

Comme pour le ruban déformé, des corrélations entre les valeurs des signaux expérimentaux et celles des teneurs théoriques associées au même modèle peuvent être établies avec un aussi bon accord. Par exemple, la valeur de x à l'arrêt de la réaction est de l'ordre de 35%. Cette valeur est cohérente avec les très faibles quantités d'oxyde de chrome superficiel détectées ponctuellement sur ce ruban (fig.4.16. et 4.17.).

5.3.3. Oxydations à 650°C

Considérons d'abord le cas du ruban déformé (IV). Du fait de la basse température d'oxydation et de l'écrouissage préalable, le nombre moyen de germes à la surface de l'échantillon est a priori toujours élevé (peut être un peu plus faible que sur le ruban (V) oxydé à 550°C), mais la croissance de l'oxyde à partir de ces germes, qui fait intervenir des processus diffusionnels, est plus rapide qu'à 550°C. Ainsi, après oxydation d'une durée équivalente à celle du ruban déformé (V) (de l'ordre de 300 mn), un mince film d'oxyde de chrome continu est détecté sur l'ensemble de cet échantillon (fig. 4.10.b).

Contrairement aux oxydations à 550°C (fig. 4.15.), la diminution du signal H_O de l'oxygène aux cours des premières minutes de l'oxydation (fig. 4.9.b) nous amène à tenir compte, en plus du processus de croissance d'oxyde de chrome à partir de la surface, du phénomène d'incorporation d'oxygène dans l'alliage que nous avons introduit au paragraphe 5.3.1. L'intervention de ce second processus qui, comme nous allons le voir, est encore d'importance relativement faible (par rapport à 750 et 830°C), est en accord avec la température d'oxydation plus élevée (vitesse de diffusion d'oxygène dans le volume plus grande qu'à 550°C, voir expériences préliminaires). Par ailleurs, il est confirmé par certains profils locaux établis au niveau de plages exemptes d'oxyde de chrome superficiel qui révèlent l'existence d'un gradient en

oxygène sous la surface avec des concentrations bien supérieures à la solubilité limite⁵ (fig. 4.12.b).

Pour en rendre compte de façon simple, nous faisons intervenir une concentration C_0 en atomes d'oxygène dans les premières couches de l'alliage. Nous supposons cette concentration constante quel que soit l'instant considéré après le début de la croissance de l'oxyde de chrome superficiel. Cela revient à faire l'hypothèse simplificatrice que ce phénomène de transfert d'oxygène dans le volume est surtout important au début de la réaction (pour les premières couches analysées), donc à dissocier dans le temps les deux processus que nous faisons intervenir pour l'interprétation. La seconde modélisation que nous adoptons est présentée sur la figure 5.3.

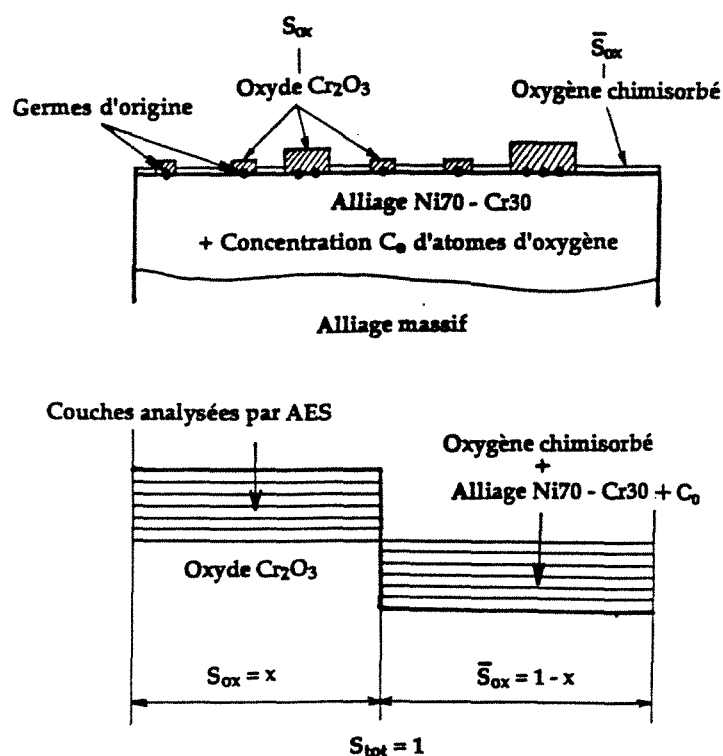


Figure 5.3. : Modélisation des premières couches de l'échantillon d'alliage au cours de la croissance de l'oxyde de chrome superficiel (Modèle n°2). La modélisation fait intervenir une concentration C_0 d'atomes d'oxygène constante rendant compte de l'incorporation d'oxygène dans le volume (au delà de la solubilité limite) à côté des plages superficielles d'oxyde de chrome.

⁵ Nous ne pouvons apporter ici la preuve expérimentale de l'existence d'un tel gradient sur des plages du ruban déformé dans la mesure où celui-ci est globalement couvert d'un film continu d'oxyde de chrome.

En gardant les mêmes notations et la même technique de calcul que pour le modèle précédent, les fonctions N_{Ni} , N_{Cr} et N_O s'écrivent à l'aide du paramètre C_O sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} N_{Ni}(x) &= (1 - x) \cdot (\Sigma - 1) \cdot (0,7 \cdot (1 - C_O)) \\ N_{Cr}(x) &= (1 - x) \cdot (\Sigma - 1) \cdot (0,3 \cdot (1 - C_O)) + x \cdot \Sigma \cdot 0,4 \\ N_O(x) &= (1 - x) \cdot (\Sigma - 1) \cdot C_O + x \cdot \Sigma \cdot 0,6 + (1 - x) \cdot 1 \cdot 1 \end{aligned}$$

En passant aux teneurs atomiques théoriques et en prenant toujours $\Sigma = 3,22$ nous obtenons numériquement :

$$\begin{aligned} T_{Ni}(x) &= 48,261 \cdot (1 - x) \cdot (1 - C_O) \\ T_{Cr}(x) &= 20,683 \cdot (1 - x) \cdot (1 - C_O) + 40 \cdot x \\ T_O(x) &= 68,944 \cdot (1 - x) \cdot C_O + 28,944 \cdot x + 31,056 \end{aligned}$$

Pour estimer la valeur de C_O , nous procédons de la façon suivante : en faisant abstraction des évolutions complexes des signaux observées en début de réaction, nous déterminons graphiquement l'instant t_0 à partir duquel le signal H_{Cr} se met à croître, instant que nous considérons caractéristique du début de la croissance de l'oxyde de chrome à la surface de l'échantillon. Nous obtenons $t_0 \approx 35$ mn. A cet instant, nous pouvons écrire en première approximation :

$$\begin{aligned} x &\approx 0 \text{ (très peu d'oxyde de chrome pur superficiel)} \\ \text{et } T_O(x=0) &= H_O(t_0) \quad (1) \end{aligned}$$

Cette dernière égalité nous permet de calculer C_O . Nous avons à l'instant t_0 considéré $H_O \approx 35$; en tenant compte de l'expression de $T_O(x)$, (1) devient :

$$\begin{aligned} 68,944 \cdot C_O + 31,056 &= 35 \\ \text{d'où } C_O &= 0,06. \end{aligned}$$

Nous constatons que cette valeur est compatible avec les quantités d'oxygène détectées sous la surface des zones de type (III) (pas ou très peu d'oxyde de chrome superficiel) du ruban de référence (fig. 4.12b).

Pour cette valeur, nous avons :

$$T_{Ni}(x) = 45,365 \cdot (1 - x)$$

$$T_{Cr}(x) = 20,558 \cdot x + 19,442$$

$$T_O(x) = 24,807 \cdot x + 35,193$$

Comme le montre la figure 5.4., les points expérimentaux placés s'écartent peu des droites représentatives de ces teneurs théoriques, quel que soit l'instant considéré à partir de $t_0 = 35$ mn.

De même, ces teneurs (même valeur de Co) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales relatives à l'oxydation du ruban de référence correspondant (fig. 5.5., corrélations établies à partir de $t = 35$ mn).

La valeur de x de 0,45 obtenue pour $t = 300$ mn (fin de l'expérience) est compatible avec le faible taux de recouvrement de cet échantillon par l'oxyde de chrome. (fig. 4.10.a).

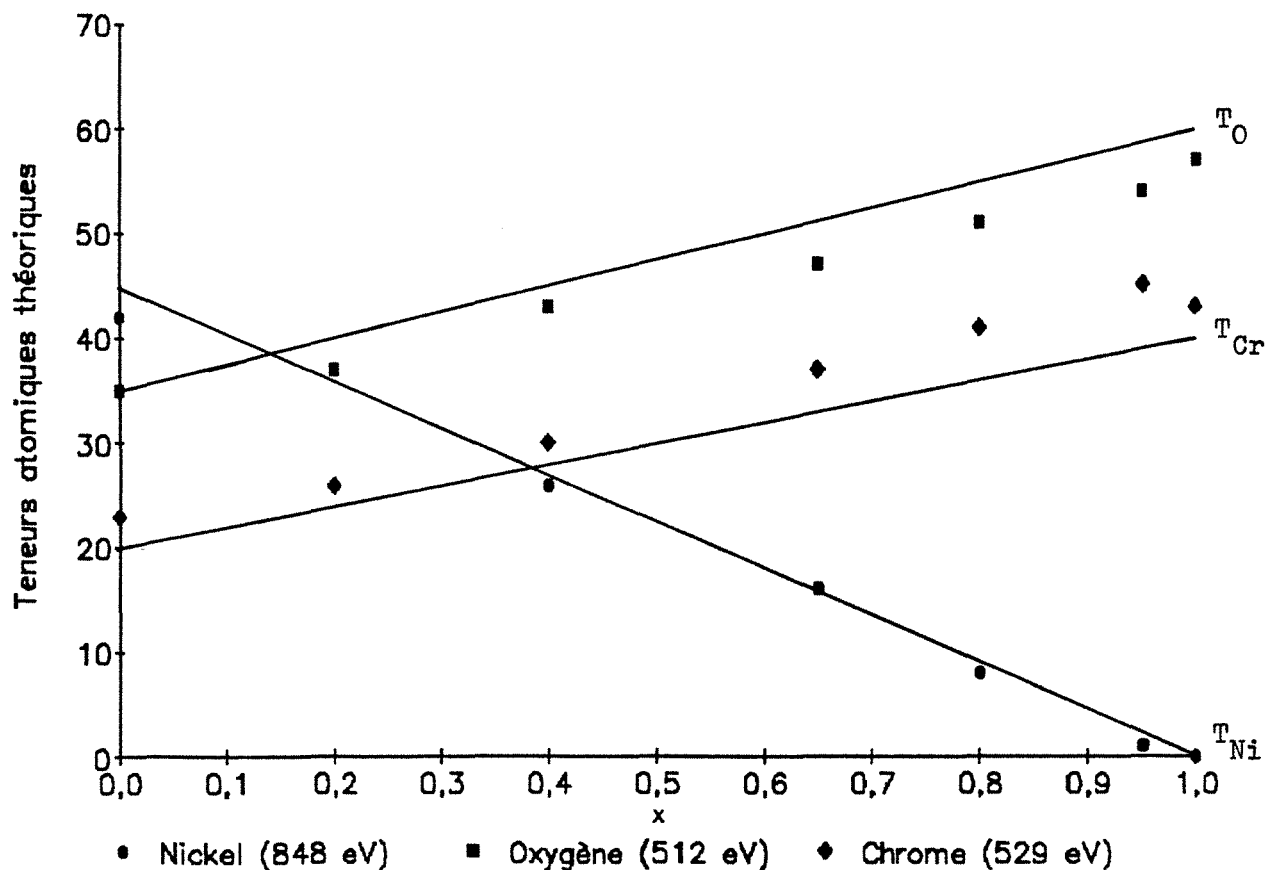


Figure 5.4. : Teneurs théoriques associées au modèle n°2. La concentration C_O en atomes d'oxygène supposée constante dans les premières couches de l'alliage est égale ici à 0,06. Les points expérimentaux placés sont relatifs à l'oxydation à 650°C du ruban déformé (IV) (fig. 4.9.b).

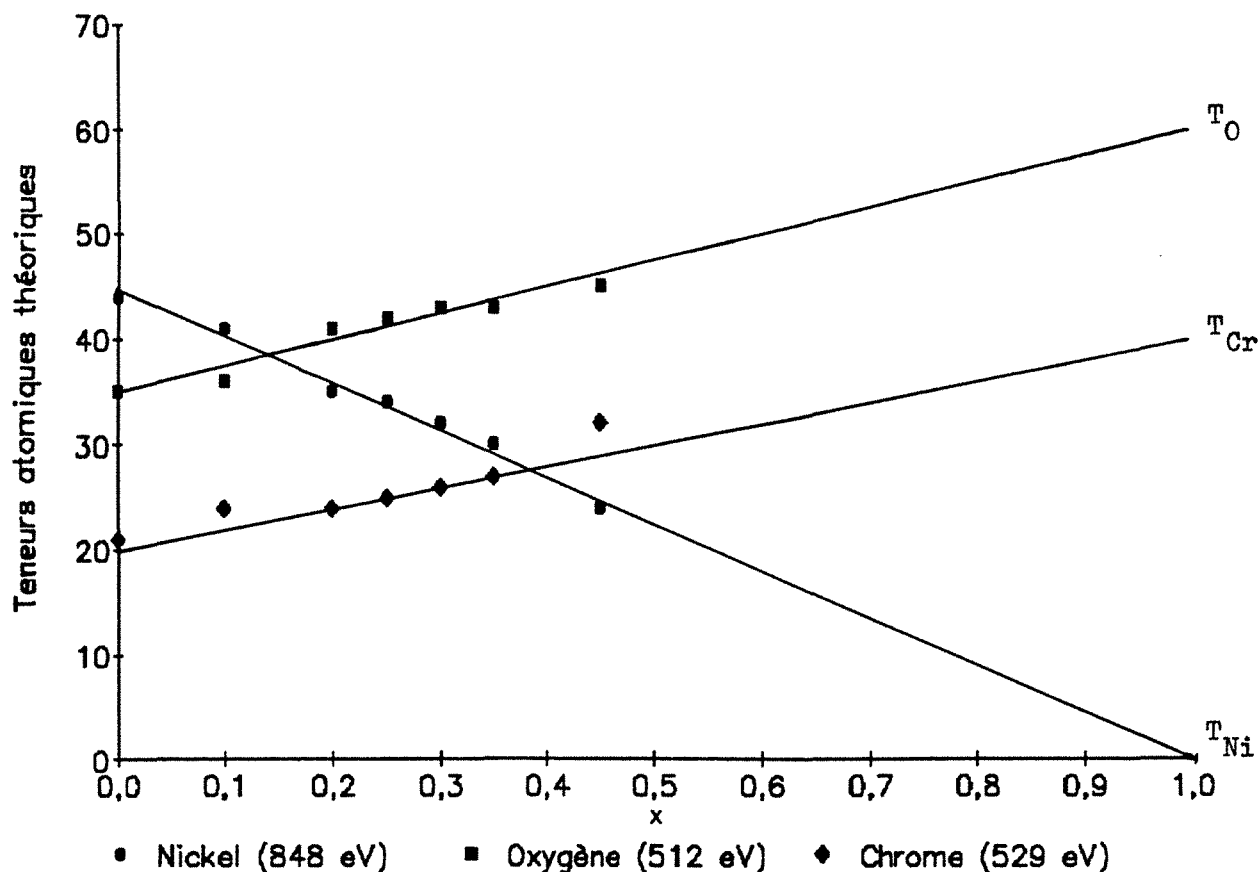


Figure 5.5. : Corrélations entre les valeurs expérimentales relatives à l'oxydation à 650°C du ruban de référence (IV) et les teneurs théoriques associées au modèle n°2 pour $C_O = 0,06$ (fig. 4.9. a).

Remarque : Le premier modèle présenté donne encore satisfaction à cette température du fait de la faible importance du processus d'incorporation d'oxygène. En revanche, nous allons voir que le recours à la modélisation que nous venons de présenter est pleinement justifié à la température de 750°C.

5.3.4. Oxydations à 750°C

Come nous l'avons mis en évidence au paragraphe 5.3.1., les deux processus que nous faisons intervenir sont bien visibles à cette température.

Considérons les oxydations des échantillons du couple (II).

L'oxyde de chrome ne s'est développé à la surface de l'échantillon de référence qu'en quelques rares zones auxquelles correspondent des profils de type (II) (zones couvertes d'un film d'oxyde de chrome quasi-continu). Ce phénomène est lié à l'absence (ou au nombre très faible) de germes sur la majorité des grains et donc à l'élimination par restauration thermique de nombreux défauts. Il lui correspond la longue période d'incubation enregistrée lors de l'oxydation (fig 4.2.a).

En revanche, cette période d'incubation est réduite dans le cas de l'échantillon déformé en raison de la densité de défauts superficiels et volumiques qui reste élevée et qui favorise l'apparition de germes à la surface de l'échantillon.

Notons que le nombre moyen de germes sur cet échantillon est vraisemblablement inférieur à celui des échantillons (IV) et (V) oxydés à 650 et 550°C pour les mêmes raisons que celles que nous venons d'évoquer dans le cas de l'échantillon de référence, mais la vitesse de croissance de l'oxyde à partir de chaque germe est plus élevée (vitesses de diffusion plus grandes à cette température). Ainsi, sur certaines zones de ce ruban, d'orientation particulière, est détectée une couche continue d'oxyde de chrome pur d'épaisseur notable allant de 15 à 45 nm et formée en 210 minutes seulement⁶.

Pour retrouver les valeurs expérimentales obtenues lors de l'oxydation de ce ruban, nous adoptons le même modèle que celui introduit pour les oxydations à 650°C (modèle n°2) mais avec une valeur de C_O différente.

Comme précédemment, nous déterminons C_O en considérant l'instant à partir duquel le signal H_{Cr} se met à croître, qui est ici de l'ordre de 25 minutes (fig. 4.2.b). L'égalité $H_O(t_0 = 25 \text{ mn}) = T_O(x = 0)$ nous permet de calculer C_O : $C_O = 0,20$. Cette valeur plus élevée qu'à 650°C, est compatible avec les quantités d'oxygène détectées au début de l'abrasion de zones de type (III) (fig. 4.8.).

Les teneurs théoriques correspondantes s'écrivent :

$$T_{Ni}(x) = 38,609 \cdot (1 - x)$$

$$T_{Cr}(x) = 23,454 \cdot x + 16,546$$

$$T_O(x) = 15,155 \cdot x + 44,845$$

La figure 5.6. rend compte d'un assez bon accord entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales (comprises entre 25 et 210 mn).

En fin de réaction, nous avons, selon ce modèle, un taux de recouvrement moyen d'environ 85%, valeur qui semble compatible avec les nombreux profils locaux établis sur cet échantillon et les micrographies optiques figurant au chapitre précédent (peu de zones de type (III)).

Remarque : Compte tenu de la longue période d'incubation observée lors de l'oxydation du ruban de référence, nous ne présentons pas de corrélations avec le modèle adopté. Celles-ci, difficiles à établir du fait des très faibles variations des signaux, impliquent des valeurs de x très voisines de 0.

⁶ Pour mémoire, la durée des oxydations à 550°C et 650°C des rubans déformés (V) et (VI) est de l'ordre de 300 minutes.

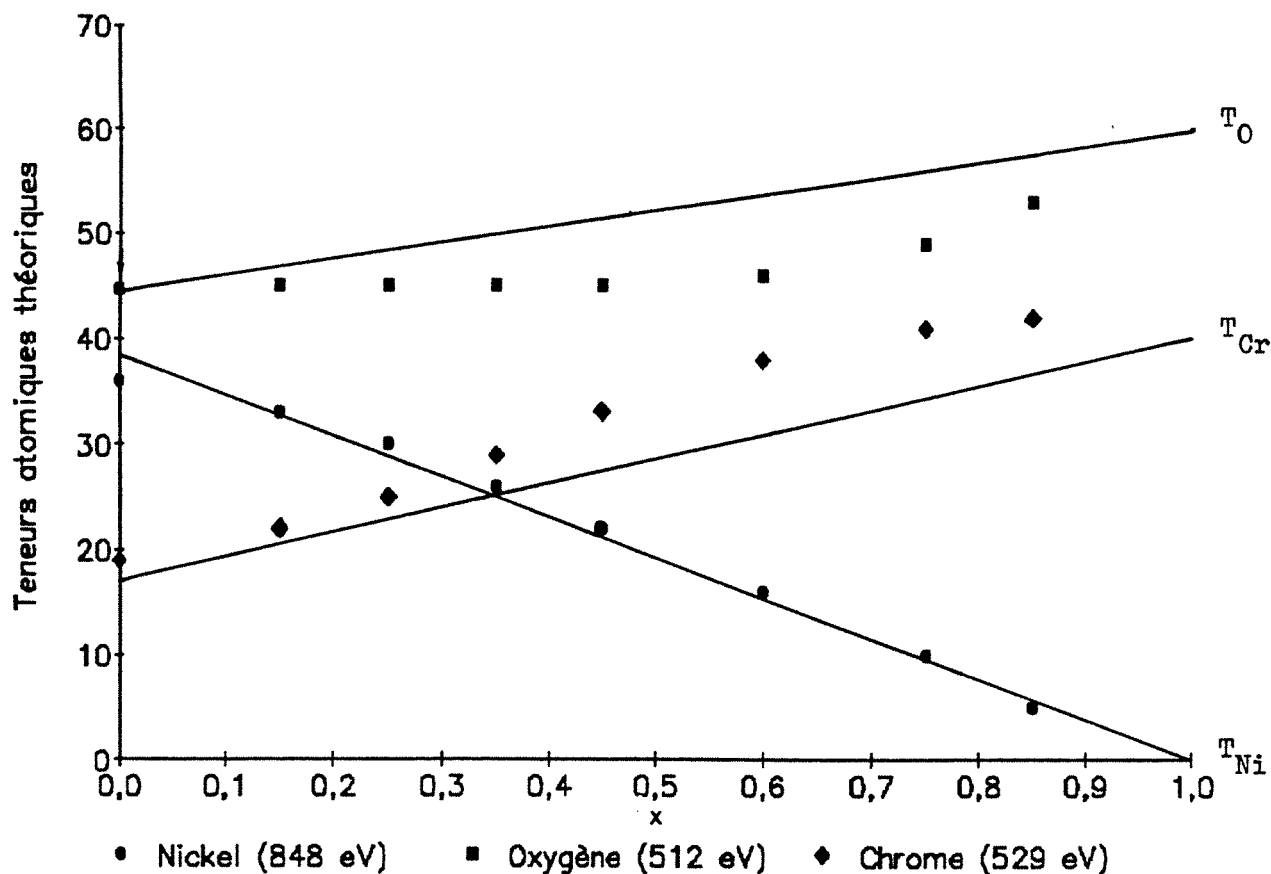


Figure 5.6. : Teneurs théoriques associées au modèle n°2. La concentration C_O en atomes d'oxygène est égale ici à 0,20. Les points expérimentaux placés sont issus de la figure 4.2.b (oxydation à 750°C du ruban déformé (II))

5.3.5. Oxydations à 830°C

Contrairement à ce que nous avons observé lors d'oxydations à 750°C de rubans déformés, tel par exemple le ruban déformé (II) (oxydé pendant 210 minutes), aucune plage d'oxyde de chrome pur n'a pu être mise en évidence sur les échantillons (VI) oxydés à 830°C pendant 250 minutes. Le phénomène d'"oxydation interne" reste prépondérant pendant toute la durée des expériences. Celui-ci peut limiter la concentration en oxygène à la surface de l'alliage en rendant tout processus de germination improbable (surface non saturée en oxygène) mais plus vraisemblablement, les défauts superficiels initiateurs de germes ont été éliminés quasiment totalement par restauration thermique.

Ce phénomène d'"oxydation interne" est compatible avec le passage presque instantané à 830°C d'une monocouche d'oxygène dans le volume de l'alliage (voir expériences préliminaires), l'annulation du signal de l'oxygène en début de réaction (fig. 4.20.), mais aussi avec les profils globaux des deux échantillons qui mettent en

évidence une profonde pénétration de l'oxygène. Rappelons que l'annulation de H_O n'est obtenue qu'après abrasion d'une épaisseur d'environ 160 nm (fig. 4.21).

D'après les évolutions des signaux en cours d'abrasion (décroissances simultanées de H_O et H_{Cr}), les particules d'oxyde(s) internes formées sont très probablement essentiellement des particules d'oxyde de chrome dont la distribution et la stoechiométrie restent à préciser.

Enfin, la croissance de telles particules n'est pas facile à modéliser avec les seules données expérimentales que nous possédons.

5.4. Remarques relatives aux modèles présentés et aux calculs associés

Sauf à 830°C où ils n'ont pu être effectués, les calculs associés aux modélisations adoptées sont cohérents avec les évolutions des signaux expérimentaux pendant toute la phase de croissance de l'oxyde de chrome superficiel, malgré un certain nombre d'hypothèses et d'approximations.

La concentration C_O en atomes d'oxygène qui intervient dans le second modèle est supposée constante dans les premières couches de l'alliage et au cours du temps (à partir du début de la croissance de l'oxyde de chrome). En réalité, la situation est plus complexe puisque nous analysons un gradient de concentration en oxygène sous la surface (fig. 4.8.) qui, de plus, varie certainement au cours de l'oxydation. La concentration C_O correspond donc à une concentration atomique moyenne dans les couches d'alliages analysées par le spectromètre. Elle permet de rendre compte de la présence de particules internes d'oxyde(s) dispersées dans l'alliage, sans préciser la nature de celles-ci. De même, la composition 70/30 varie probablement avec la durée d'oxydation.

Dans les modèles adoptés, nous n'avons pas supposé la distribution de l'oxyde de chrome hétérogène en épaisseur, ce qui est obligatoirement le cas. Quelques modèles faisant intervenir des fractions surfaciques couvertes de 1 à 6 couches d'oxyde de chrome ont été développés. Ils ont conduit à des valeurs des teneurs atomiques peu différentes de celles que nous avons données. Compte tenu du grand nombre de paramètres à prendre en considération et de la précision des résultats obtenus, la détermination d'un modèle faisant apparaître une distribution complexe de l'oxyde formé serait tout à fait illusoire.

5.5. Cinétique de croissance latérale de l'oxyde de chrome

A partir des corrélations établies pour les oxydations à 550, 650 et 750°C, nous pouvons tracer les courbes $x(t)$ correspondant à la cinétique de croissance latérale de l'oxyde de chrome à la surface de l'alliage. Par exemple, de telles courbes relatives à des échantillons déformés sont présentées sur les figures 5.7. à 5.9. (échantillons (II),(IV) et (V) oxydés à 750, 650 et 550°C).

Remarque : Nous nous limitons dans ce paragraphe aux cas d'échantillons déformés dans la mesure où les faibles variations des signaux au cours des oxydations des rubans de référence ne permettent pas d'avoir un intervalle d'étude suffisant pour les valeurs $x(t)$.

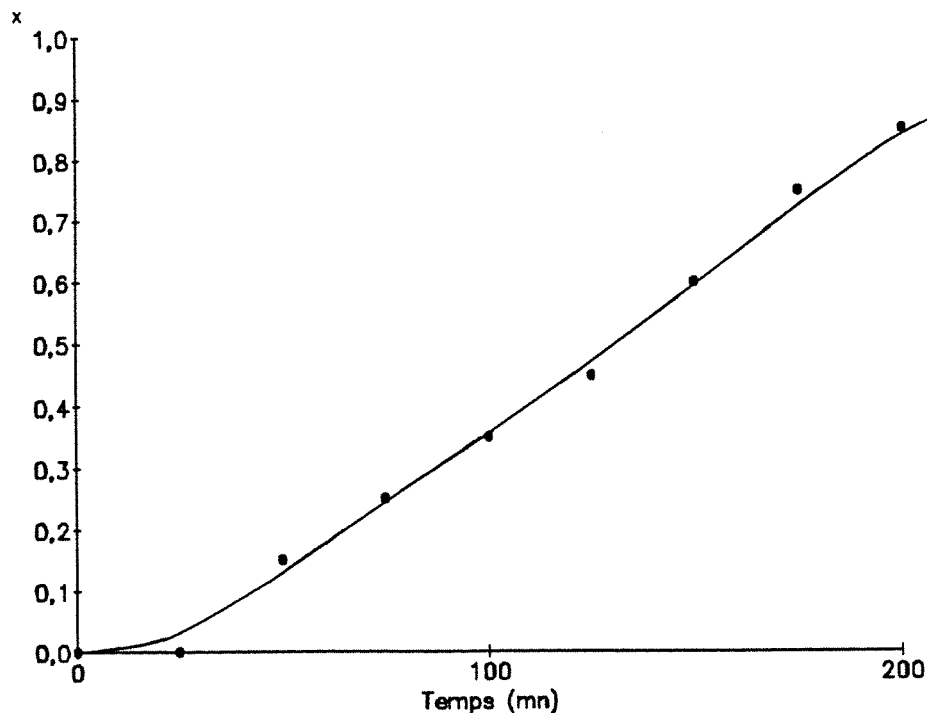


Figure 5.7. : Evolution du taux de recouvrement en oxyde de chrome (x) au cours de l'oxydation à 750°C du ruban déformé (II).

Etudions dans quelles mesures un modèle simple de croissance en îlots d'oxyde à partir d'un certain nombre de sites d'origine (modèle développé par Johnson, Mehl et Avrami (13,14)) est compatible avec ces courbes. Nous pouvons décrire succinctement ce modèle de la façon suivante :

On considère n germes initiaux disposés aléatoirement par unité de surface d'alliage, à partir desquels croissent des îlots d'oxyde. Ceux-ci se développent selon des

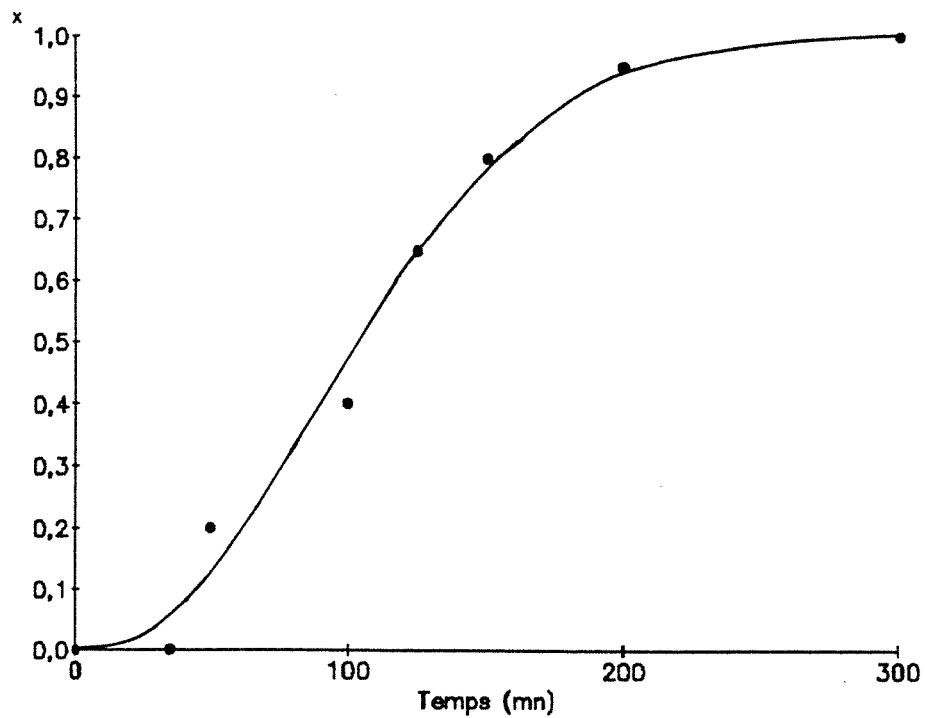


Figure 5.8. : Evolution du paramètre x en fonction du temps d'oxydation à 650°C du ruban déformé (IV).

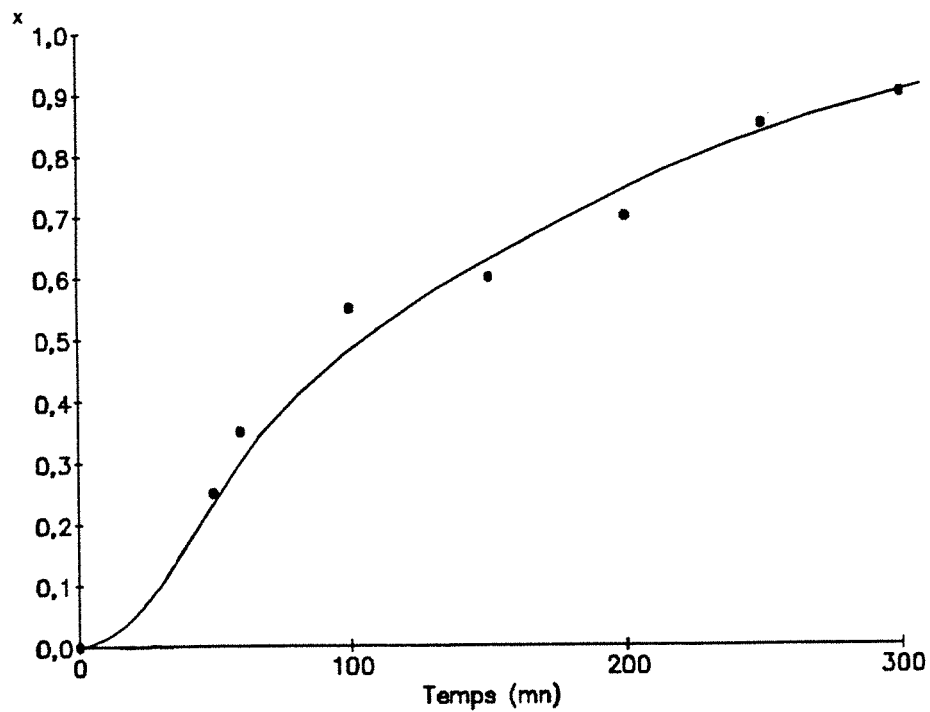


Figure 5.9. : Evolution du paramètre x au cours de l'oxydation à 550°C du ruban déformé (V).

disques concentriques (croissance isotrope) de rayon $R(t)$ qui finissent par se rejoindre (fig. 5.10.).

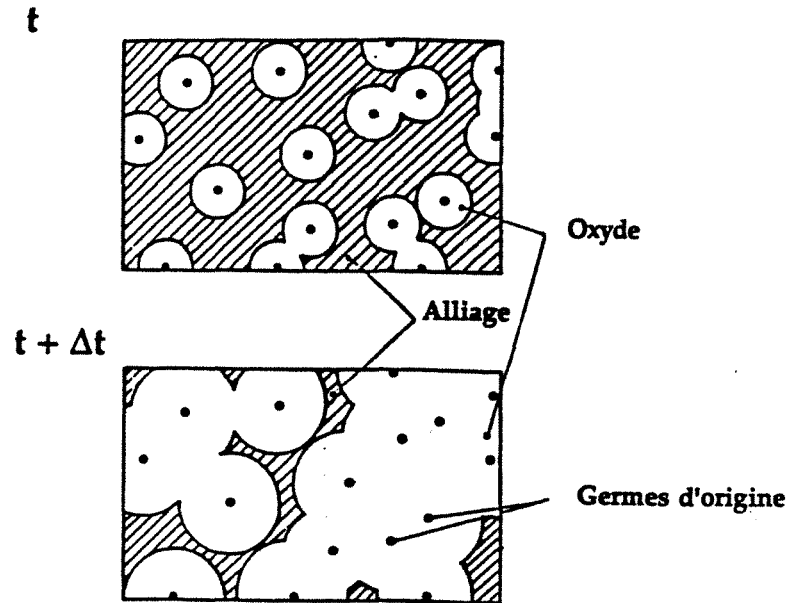


Figure 5.10. : Schéma de l'évolution des îlots d'oxyde. Nés à partir de n sites d'origine, ces îlots augmentent de surface et finissent par se rejoindre grâce à l'apport d'oxygène par le flux ϕ .

On calcule facilement (loi de Poisson ⁽¹³⁾) qu'à l'instant t , la fraction surfacique d'alliage couverte effectivement d'oxyde est :

$$x(t) = 1 - \exp(-\pi n R^2(t)) = 1 - \exp(-x^*(t)) \quad (2)$$

où $x^*(t)$ représente la fraction surfacique qu'occuperaient les n disques qui se seraient développés sans se chevaucher. La fraction de substrat non encore recouverte d'oxyde $\bar{x}(t)$ est :

$$\bar{x}(t) = \exp(-x^*(t))$$

La variation de la fraction surfacique x au cours d'une durée dt est :

$$dx/dt = 2 \pi n R(t) \exp(-\pi n R^2(t)) dR/dt = L(t) \cdot dR/dt \quad (3)$$

où $L(t) = 2 \pi n R(t) \exp(-\pi n R^2(t))$ représente la lisière réelle de la fraction surfacique occupée par l'oxyde.

Soit ϕ le flux d'atomes venant de la phase chimisorbée sur la surface $\bar{x}(t)$ d'alliage vers la lisière $L(t)$ des îlots. Si d' est le nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface d'oxyde, le nombre d'atomes d'oxygène piégés par ces îlots dans l'intervalle de temps dt est égal à :

$$d' dx = b v L(t) dt$$

$$\phi = d' dx/dt = b v L(t) \quad (4)$$

avec v le nombre de collisions des atomes chimisorbés par seconde et par unité de longueur de lisière et b , un coefficient de collage (compris entre 0 et 1).

On montre que v peut être considéré constant dans le cadre de nos expériences, ce qui permet d'en déduire que la vitesse de croissance latérale dR/dt l'est aussi. En effet, l'équation (4) peut s'écrire en tenant compte de (3) :

$$d' L(t) dR/dt = b v L(t)$$

$$d'où \quad dR/dt = b v / d' = \text{cste}, \text{ donc } R(t) = K \cdot t$$

En remplaçant dans (2), nous obtenons :

$$x(t) = 1 - \exp(-\alpha \cdot t^2)$$

où α est une constante proportionnelle au nombre de germes initiaux n et au coefficient de diffusion superficielle de l'oxygène.

Ainsi, un tel modèle ne permet de rendre compte de l'évolution des valeurs $x(t)$ que si la courbe $\ln(1 - x) = f(t^2)$ est une droite passant par l'origine. En adoptant le mode de représentation $\ln(1 - x)/t^2$, nous constatons que les valeurs $x(t)$ relatives aux échantillons déformés (II) et (IV) oxydés à 750 et 650°C satisfont à ce critère (fig. 5.11.).

En revanche, pour l'échantillon (V) oxydé à 550°C, la courbe $\ln(1 - x) = f(t^2)$ n'est pas linéaire, ce qui tend à montrer que le modèle que nous venons de décrire n'est peut-être pas assez général. Cependant, confirmer ou infirmer une telle hypothèse nécessiterait de multiplier les expériences d'oxydations sur échantillons déformés et non déformés. Tel n'a pas été l'objectif premier de notre étude. Aussi, compte tenu des expériences réalisées, nous limitons nous au modèle présenté qui est compatible avec certaines de nos expériences.

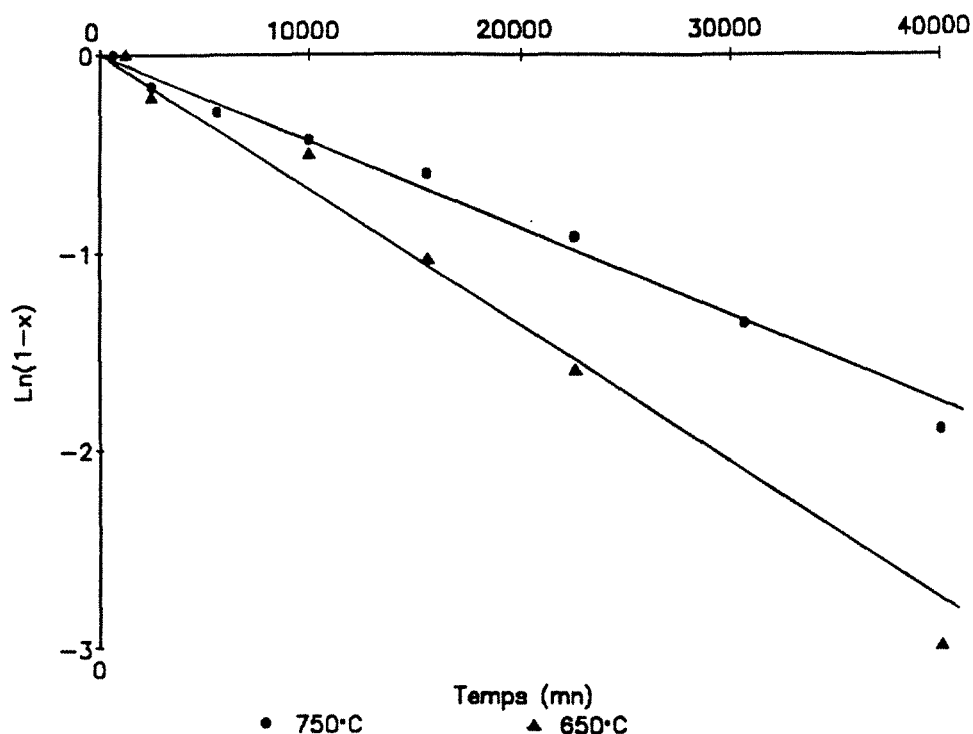


Figure 5.11. : Valeurs de $\ln(1 - x(t))$ portées en fonction de t^2 dans le cas des échantillons déformés (II) et (IV) oxydés à 750 et 650°C. La linéarité de la courbe obtenue montre que la cinétique de croissance latérale de l'oxyde de chrome peut être décrite par un modèle de croissance en îlots d'oxyde à partir d'un nombre n de sites d'origine pour les échantillons considérés.

5.6. Conclusion

Nous avons montré qu'à toutes les températures étudiées, exceptée 830°C, les oxydations sont caractérisées par la croissance de l'oxyde de chrome superficiel qui débute après une période d'incubation plus ou moins importante. Celle-ci nécessite un certain nombre de défauts superficiels initiateurs de germes et des relations d'orientation particulières avec le substrat. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'incorporation d'oxygène en début de réaction à des concentrations supérieures à la solubilité limite; l'importance de cette incorporation augmentant avec la température (celle-ci est négligeable à 550°C).

Pour rendre compte de ces phénomènes, nous avons modélisé les couches atomiques de l'alliage, analysées par le spectromètre d'électrons Auger pendant son

oxydation. Ces modélisations, comportant certes des hypothèses simplificatrices, ont cependant l'avantage de ne faire intervenir qu'un nombre restreint de paramètres. Les calculs qui leur sont associés nous ont permis de retrouver avec un bon accord les signaux expérimentaux enregistrés.

Nous avons également montré qu'un modèle de croissance latérale de l'oxyde de chrome à partir de n germes d'origine permet de décrire la cinétique de recouvrement par cet oxyde de certains échantillons déformés et oxydés à 650 et 750°C, mais qu'il s'avère indispensable de multiplier le nombre d'expériences dans les mêmes conditions expérimentales pour valider un tel modèle.

Enfin, à la température de 830°C, nos expériences sont marquées par la prépondérance du phénomène d'oxydation interne due à l'élimination par restauration thermique des défauts superficiels. Ce phénomène s'avère difficilement modélisable, compte tenu des informations que nous avons.

REFERENCES DU CHAPITRE 5

- (1) G.C. WOOD, Werkst. Korros., 6(1971)491
- (2) G. BERANGER, J.C. COLSON et F. DABOSI , Corrosion des matériaux à haute température, Ed. de Physique, (1987)
- (3) P. KOFSTAD, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, New-York, (1988)
- (4) N.S. MCINTYRE, L. KOVER, and T.C. CHAN, J.Vac. Sci. Technol., 4(1986)1866
- (5) N.S. MCINTYRE, T.C. CHAN, and C. CHEN, Ox. Met., 33(1990)457
- (6) S.P. JENG, P.H. HOLLOWAY, C.D. BATICH and S. HOFFMANN, J.Vac. Sci. Technol., 5(1987)650
- (7) C.S. GIGGINS and F.S. PETTIT, Tran. Met. Soc. AIME, 245(1969)2509
- (8) P. MOULIN, F. ARMANET, G. BERANGER, Mem. Sci. Rev. Met., (1977)143
- (9) F. ARMANET, Thèse Compiègne (1984)
- (10) J. ROUSSELET, G. BEN ABDERRAZIK, G. MOULIN, A.M. HUNTZ, Physical Chemistry of the solid states : Applications to metals and their compounds, Elsevier, (1984), p 561
- (11) C.R. BRUNDLE, and A.D. BAKER, Electron Spectroscopy, Academic Press, London, (1981)
- (12) G. LORANG, N. JALLERAT, K. VU QUANG and J.P. LANGERON, Surface Interface Anal., 16(1990)325.
- (13) B. DELMON, Introduction à la cinétique hétérogène, Techniq. Ed., Paris, (1969)
- (14) M. AVRAMI, J. Chem. Phys., 7(1939)1103, 8(1940)212, 9(1941)177

CONCLUSION

CONCLUSION

Le but de ce travail a été d'étudier dans des conditions contrôlées l'influence d'une déformation mécanique sur les premiers stades de l'oxydation d'un alliage Ni80-Cr20.

Pour cette étude, nous avons été amenés à mettre au point un dispositif de traction sous ultra-vide dont nous avons vérifié le bon fonctionnement et le caractère bien adapté à nos expériences.

Les travaux présentés dans ce mémoire confirment l'importance de l'état métallurgique sur l'oxydation sous faible pression de l'alliage. Ils apportent une contribution intéressante aux résultats déjà publiés sur l'oxydation de ce matériau à la pression atmosphérique (ou proche de cette pression).

Bien que constituant un système simple comparativement aux superalliages par exemple, cet alliage binaire a un comportement à l'oxydation qui nécessite encore, pour être parfaitement appréhendé, de nombreuses expériences.

Par exemple, le processus d'incorporation d'oxygène que nous avons mis en évidence, d'importance croissante avec la température, s'avère délicat d'interprétation avec nos données expérimentales. Nous avons vu que, compte tenu des quantités importantes d'oxygène détectées sous la surface de zones exemptes d'oxyde de chrome superficiel, il s'agit vraisemblablement de particules d'oxyde(s) finement dispersées. Plusieurs questions se posent : Quelle est la nature chimique de ces particules? Comment se développent-elles? S'agit-il d'un ou de plusieurs oxyde(s)? Enfin, la composition de cette nouvelle phase est-elle dépendante de la température? Pour apporter des éléments de réponse à ces questions, des études par microscopie électronique à transmission peuvent par exemple être envisagées.

Par ailleurs, nos résultats révèlent l'importance de l'orientation du substrat sur la croissance de l'oxyde de chrome superficiel. Il serait intéressant de préciser les orientations favorables et les relations d'épitaxie alliage/oxyde, en réalisant pour cela des lames minces à partir d'échantillons oxydés, que l'on analyserait par microdiffraction.

Pour compléter les travaux obtenus dans des conditions telles que seul l'oxyde de chrome apparaît (faible pression), il s'avérerait riche d'enseignements de comparer le comportement à l'oxydation d'échantillons déformés à celui

d'échantillons recuits sous des pressions croissantes d'oxygène. Ceci permettrait de préciser la pression à partir de laquelle les oxydes NiO et NiCr_2O_4 peuvent se développer, et surtout, le rôle d'une déformation mécanique uniaxiale sur la croissance des différents oxydes dans ce cas.

Enfin, sur le plan de la modélisation des phénomènes observés, nous avons proposé des représentations simples des premières couches atomiques de l'alliage, permettant de rendre compte de sa composition superficielle en cours d'oxydation. Ces modèles ne font intervenir que le minimum de paramètres nécessaires, mais ceux-ci ne sont pas encore connus avec suffisamment de précision. Adopter des modèles plus complexes, et sans doute plus proche de la réalité, n'aurait pas été réaliste. Par exemple, nous n'avons pas supposé la distribution de l'oxyde hétérogène en épaisseur à la surface de l'alliage, car les fractions surfaciques d'épaisseur inférieure à 6 couches d'oxyde ne sont pas connues. Mais, nous avons vérifié par ailleurs que faire intervenir ces fractions n'a que peu d'incidence sur la valeur des teneurs atomiques calculées.

Pour progresser dans la connaissance de ce système, nous proposons donc de procéder à de nouvelles investigations (microdiffraction, microscopie électronique à transmission), mais comme pour les autres études physico-chimiques de surface, une meilleure connaissance des paramètres de base, tels que les coefficients d'atténuation, s'avère nécessaire.