

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science, Technologie, Santé
Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques
et de Traitement de Surface

N° 50-2004

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Chimie, Chimie Physique

Spécialité : Procédés et Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Stéphane VALETTE

Soutenue le 30 Novembre 2004

Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique

Directeur de Thèse : Pierre Lefort

Co-encadrant : Alain Denoirjean

<u>Rapporteurs</u>	Monsieur A. Galerie	Professeur	INP de Grenoble
	Monsieur J. Amouroux	Professeur	ENSCP
<u>Examineurs</u>	Madame B. Hannyoy	Professeur	Université de Rouen
	Monsieur J.P. Grolhier	Professeur	Université Blaise Pascal (Clermont-F ^d)
	Monsieur P. Fauchais	Professeur	Université de Limoges
	Monsieur P. Lefort	Professeur	Université de Limoges
	Monsieur G.Trolliard	Professeur	Université de Limoges
	Monsieur A. Denoirjean	Chargé de recherche	Université de Limoges
	Monsieur A. Maitre	Chargé de recherche	Université de Nancy

*A mon fils, à ma femme,
A mes parents, à ma sœur.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de LIMOGES n°6638. Je tiens à remercier son directeur, Monsieur le Professeur Jean-François BAUMARD de m'y avoir accueillie.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Pierre LEFORT, Professeur de l'université de Limoges, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Sa disponibilité, ses conseils, ses réflexions ainsi que la grande indépendance qu'il a su m'accorder m'ont été très utiles tout au long de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Alain Denoirjean, Chargé de recherche au CNRS, qui a co-encadré ce travail, et qui m'a toujours accordé sa confiance pendant ces trois années. Je tiens également à le remercier pour sa gentillesse, sa grande disponibilité et son total dévouement de tous les jours.

A Monsieur le Professeur Pierre Fauchais, j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Messieurs Alain Galerie, Professeur de L'INP de Grenoble, et Jacques Amouroux, Professeur de l'ENSCP d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

A Madame Béatrice Hannyoy, Professeur de l'Université de Rouen, Monsieur Jean-Pierre Grolier, Professeur de l'Université de Blaise Pascal, ainsi qu'à Alexandre Maître d'avoir participé au jury de cette thèse,

Je remercie Monsieur Gilles Trolliard, Professeur de l'Université de Limoges, de m'avoir formé à la microscopie électronique en transmission.

Mes remerciements vont aussi :

*à Daniel Tétard pour sa disponibilité et ses conseils fructueux,
à Bernard Soulestin pour les échantillons de microscopie électronique,
à Jacques Aubreton pour les calculs thermodynamiques,
à Alain Grimaud pour ses ingénieuses idées,
à Pierre Carles pour le MEB,
à Jean François Goujeaud et Nicolas Lory pour leur conseils techniques.*

J'exprime ma très sincère reconnaissance à tous les enseignants du département Mesures Physiques de l'IUT du Limousin pour m'avoir chaleureusement accueilli, et plus particulièrement à Mesdames Paule Denoirjean et Colette Vandensteendam pour m'avoir encadré durant mes trois années de monitorat.

Je ne saurais oublier l'ensemble des étudiants et membres du Bâtiment Céramique qui ont contribué à faire de ces 3 années un moment inoubliable : Christophe, Sébastien M, Asif, Hervé, Thibaut, Carmen, Ricardo, Gilles, Brigitte, Robert, Nuno, Manue, Sébastien B, Davide, Thierry, Vincent, Aurélien, Julie, David, Gwen, Jérôme, Pascal et Sandrine.

Enfin j'aurais une pensée particulière pour ma femme dont le soutien tout au long de ces trois années m'a été précieux.

*« On n'enseigne pas ce que l'on veut ; je dirai même que l'on
n'enseigne pas ce que l'on sait ou ce que l'on croit savoir.
On n'enseigne que ce que l'on est. »*

Jean JAURES

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Etude bibliographique	5
1. Généralités sur les jonctions entre deux matériaux	7
2. Les liaisons céramique-métal	8
2.1. Aspect thermodynamique.....	8
2.2. Exemple du procédé moly-manganèse.....	9
2.3. Liaison avec préoxydation du métal	10
2.4. Solidité de la jonction.....	11
2.5. Cas des dépôts plasma.....	11
3. Généralités sur la projection plasma	12
3.1. La production du plasma.....	14
3.1.1. Fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé	14
3.1.2. Composition du jet de plasma.....	15
3.2. L'étape de projection.....	16
3.2.1. Injection des particules.....	16
3.2.2. Interactions plasma – particules.....	17
3.3. Construction des dépôts.....	19
3.3.1. Morphologie des particules écrasées.....	19
3.3.2. Solidification et empilement des lamelles.....	20
3.4. Interfaces et microstructure des dépôts.....	21
3.4.1. Oxydation des substrats métalliques	21
3.4.2. Microstructure des dépôts d'alumine.....	22
4. Oxydation du fer et des aciers sous oxygène et dioxyde de carbone	22
4.1. Les différents oxydes de fer.....	22
4.2. Oxydation du fer	23
4.2.1. Aspects thermodynamiques	23
4.2.2. Aspects cinétiques.....	26
4.2.3. Aspect morphologique	28
4.3. Oxydation des aciers.....	29
5. La wüstite et la magnétite.....	30
5.1. Composition et structure cristalline	30
5.2. Décomposition et oxydation de la wüstite en magnétite.....	35

Chapitre II Matériaux et techniques expérimentales 37

1. L'acier	39
2. La poudre d'alumine.	42
3. Les gaz.....	44
4. Projection plasma sous air.....	44
5. Oxydation par jet plasma sous atmosphère contrôlée.	47
6. Four de préoxydation.	47
7. Thermogravimétrie.....	48
8. Observations microscopiques.....	49
8.1. Microscopie optique.	49
8.2. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	49
8.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	50
8.4. Microscopie électronique à transmission (MET)	51
8.4.1. Le microscope.....	51
8.4.2. Préparation des échantillons.....	53
8.4.3. Analyse des clichés de diffraction	53
9. Microanalyse	55
10. Diffraction des rayons X	55
11. Caractérisation mécanique des dépôts.....	55

Chapitre III Formation contrôlée de la wüstite sur l'acier C40E..... 59

1. Oxydation par le jet plasma sous CO ₂	61
1.1. Injection du dioxyde de carbone comme gaz porteur.....	62
1.2. Soufflage de dioxyde de carbone à la surface des échantillons.....	63
1.3. Conclusion.....	67
2. Oxydation en four traditionnel sous atmosphère statique de CO ₂	68
2.1. Conditions expérimentales.....	69
2.2. Cinétiques d'oxydation.....	70
2.3. Caractérisation de la couche d'oxydes.....	73
2.3.1. Identification cristallographique (RX et MET).....	73
2.3.2. Observations morphologiques.....	78
2.4. Approche du mécanisme réactionnel de l'oxydation.....	84
2.4.1. Oxydation du fer	84
2.4.2. Oxydation du carbone	88

2.4.3. Mécanisme réactionnel global	95
3. Conclusion.....	98
Chapitre IV Caractérisation des revêtements	101
1. Influence du préchauffage plasma sur la couche de wüstite	104
2. Etalement des lamelles d'alumine sur les oxydes de fer	109
3. Morphologie du revêtement	114
4. Caractérisation cristallographique du dépôt d'alumine.....	116
5. Adhérence du revêtement.....	119
6. Caractérisation des interfaces.....	123
6.1. <i>Microanalyse EDS</i>	123
6.2. <i>Analyse microstructurale de la région interfaciale par M.E.T.</i>	124
6.2.1. Microstructure de croissance au voisinage des cristaux d'oxyde de fer « plats »....	125
6.2.2. Microstructure de croissance au voisinage des cristaux d'oxyde de fer « pyramidaux »	129
7. Conclusion.....	132
Conclusion générale	135
Annexes	137
Références bibliographiques	143

Liste des figures

Figure 1 : Schéma d'un assemblage par l'intermédiaire de boulons	7
Figure 2 : Schéma d'un assemblage type tenon/mortaise obtenu après solidification du solide 2, initialement liquide.....	7
Figure 3 : Enchaînement des phases dans le procédé moly-manganèse d'après [4]	10
Figure 4 : Enchaînement des phases dans le cas de la jonction kovar/porcelaine avec interphase vitreuse d'après [6]......	11
Figure 5 : Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface [8]	12
Figure 6 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé d'après [2]	13
Figure 7 : Développement d'un arc dans une tuyère d'après [9].....	14
Figure 8 : Phénomène d'engouffrement de l'air dans un jet plasma d'après [9].....	15
Figure 9 : Variation de la conductivité thermique des mélanges Ar-H ₂ en fonction de la température d'après [16]	16
Figure 10 : Diagramme de phase fer-oxygène à 10 ⁵ Pa d'après [58].....	23
Figure 11 : Stabilité oxydes de fer selon la pression d'oxygène et la température d'après [2]..	24
Figure 12 : Stabilité des oxydes de fer en fonction du rapport $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ et de la température	26
Figure 13 : Croissance de la wüstite sur une face d'un cristal de fer α lorsque la surface initiale du métal est un plan (001) d'après [59].....	28
Figure 14 : Diagramme de phase de la wüstite d'après Gavarrì et al. [84]	31
Figure 15 : Cluster de base [4:1] d'après [85]	33
Figure 16 : Types d'associations d'amas tétraédriques (4/1) répertoriés dans la littérature [84-86, 89-97]	33
Figure 17 : Structure spinelle inverse de la magnétite d'après [107]	36
Figure 18 : Diagramme d'équilibre Fe-C (%C en masse) d'après [58].....	40
Figure 19 : Microstructure de l'acier : a) vue d'ensemble et b) grains de perlite lamellaire	41
Figure 20 : Structure perlitique d'après [58]	41
Figure 21 : Diffractogramme X de la surface de l'acier.....	41
Figure 22 : Diffractogramme X de la poudre d'alumine identifiant la phase α -Al ₂ O ₃	43
Figure 23 : Micrographie M.E.B. de la poudre d'alumine	43
Figure 24 : Schémas de principe ; a) de la torche PT F4 avec cotation de la position de l'injecteur (b) et c) du banc de projection	45
Figure 25 : Profil thermique du dépôt	46

Figure 26 : Enceinte sous atmosphère contrôlée	47
Figure 27 : Schéma du four à atmosphère contrôlée	48
Figure 28 : Représentation schématique du dispositif thermogravimétrique	49
Figure 29 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.	50
Figure 30 : Principe optique d'un microscope électronique en transmission d'après [110]	52
Figure 31 : Echantillons pour l'observation au MET ; a) en vue plane et b) en vue transverse. 53	
Figure 32 : Construction géométrique des clichés de diffraction (a), et le cliché correspondant après développement du négatif d'après [109].....	54
Figure 33 : Schéma d'assemblage d'une éprouvette de traction	56
Figure 34 : Diffractogrammes X des échantillons préchauffés selon les conditions du Tableau VI.....	62
Figure 35 : Diffractogrammes X des échantillons types n°3 et n°4 préchauffés selon les conditions du Tableau VII.....	65
Figure 36 : Diffractogrammes X des échantillons type 5, 6, 7 et 8 préchauffés selon les conditions du Tableau VII.....	66
Figure 37 : Les deux sortes surfaces observées sur les aciers préchauffés sous atmosphère contrôlée ; a) échantillons des types 1, 3, 7, 8, constitués d'hématite et de magnétite, et b) échantillons des types 2, 4, 5 et 6 constitués seulement de magnétite	66
Figure 38 : a) Calculs de composition des espèces gazeuses dans un plasma de Ar/H ₂ /CO ₂ (67,5 %, 22,5% et 10% respectivement) et b) diagramme d'équilibre de la wüstite en fonction du taux de vapeur d'eau, x représentant l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde, d'après [111]	68
Figure 39 : Oxydation de l'acier sous CO ₂ en montée linéaire de température	71
Figure 40 : Isothermes d'oxydation de l'acier sous pression atmosphérique de CO ₂	71
Figure 41 : Isobares d'oxydation de l'acier C40E à 1183 K sous CO ₂	72
Figure 42 : Isothermes de la Figure 40 traitées par la méthode des affinités	72
Figure 43 : Isobares de la Figure 41 traitées par la méthode des affinités	73
Figure 44 : Diffractogramme X des surfaces des échantillons traités à 1183 K pendant 15 min et 6 h sous 10 ⁵ Pa de CO ₂ présentant les raies du fer α (Fe) et de la wüstite (W).....	74
Figure 45 : Vue plane au MET des cristaux de la couche de wüstite (a), avec b) diagramme de diffraction obtenu par sélection d'aire sur le cristal A, et c) vue grossie du cristal A	75
Figure 46 : Cliché de diffraction des électrons des cristaux d'oxyde selon l'axe de zone [100]	76

Figure 47 : Axe de zone [10-3], après rotation de 19° autour de la rangée réciproque [010] de la Figure 46.....	77
Figure 48 : Observation métallographique de l'enrobage d'un marqueur de platine au cours de la croissance de la couche d'oxyde	78
Figure 49 : Micrographie optique montrant la disparition de la perlite en cours d'oxydation de l'acier C40E (T = 1183 K et P _{CO₂} =10 ⁵ Pa).....	78
Figure 50 : Evolution de la surface de l'oxyde en fonction de la température et du temps sous 10 ⁵ Pa de CO ₂	79
Figure 51 : Observation MEB de la surface d'un échantillon oxydé pendant 5 minutes	80
Figure 52 : Surface MEB d'un échantillon traité pendant 15 minutes	81
Figure 53 : Observation au microscope optique de l'échantillon de la Figure 51	81
Figure 54 : Aspect de la surface des feuillets de wüstite (vue par AFM).....	82
a) allure générale et b) détail d'un cristal	82
Figure 55 : Morphologie des feuillets de wüstite après 4 heures d'oxydation (vue MEB).....	83
a)allure générale et b) nucléation de nouveaux cristaux orientés (111).....	83
Figure 56 : Observation de la tranche d'un échantillon traité pendant 6 heures à 1000°C sous 10 ⁵ Pa de CO ₂	83
Figure 57 : Isothermes d'oxydation entre 1183 et 1303 K sous une pression de CO ₂ de 10 ⁵ Pa, après une préoxydation de 120 minutes à 1183 K.....	85
Figure 58 : Diagramme d'Arrhenius appliqué aux pentes k des isothermes de décrochement de la Figure 57 (◆), des transformées diffusionnelles de la Figure 64 (■), et de la Figure 66 (▲).....	86
Figure 59 : Isobares d'oxydation sous 10 ⁴ à 10 ⁵ Pa de CO ₂ , après une pré-oxydation de 180 minutes sous 10 ⁴ Pa de CO ₂	87
Figure 60 : Evolution des pentes des isobares de la Figure 59 avec la pression de CO ₂	87
Figure 61 : Influence de la température sur le début des cinétiques sous 10 ⁵ Pa de CO ₂	89
Figure 62 : Transformée diffusionnelle du thermogramme à P _{CO₂} = 10 ⁴ Pa et T = 1183 K	89
Figure 63 : Isothermes d'oxydation de l'acier C40E sous 10 ⁴ Pa de CO ₂	90
Figure 64 : Transformées diffusionnelles des isothermes de la Figure 63	90
Figure 65 : Isothermes d'oxydation du carbone calculées à l'aide des cinétiques de la Figure 61 et des équations (28) et (29)	92
Figure 66 : Transformées diffusionnelles des courbes cinétiques de la Figure 65.....	92

Figure 67 : Isobares d'oxydation du carbone calculées à l'aide des équations (28) et (29) et des cinétiques de la Figure 41.....	93
Figure 68 : Transformées diffusionnelles des isobares d'oxydation de la Figure 67.....	94
Figure 69 : Influence de la pression de CO ₂ sur la constante de vitesse d'oxydation du carbone de l'acier C40E.....	94
Figure 70 : Cycle d'oxydation en wüstite de l'acier C40E.....	99
Figure 71 : Diagramme de diffraction des rayons X de la couche de wüstite synthétisée sous atmosphère statique de CO ₂	99
Figure 72 : Diagrammes de diffraction X des couches d'oxyde selon leur épaisseur : a) préchauffées et b) non préchauffées.....	105
Figure 73 : Identification par radiocristallographie de la phase stoechiométrique de la wüstite (noté *) au cours du préchauffage plasma d'un échantillon préoxydé.....	106
Figure 74 : Surface de la wüstite avant (a) et après préchauffage (b) à 350°C.....	106
Figure 76 : Observation MEB de la surface de l'échantillon préchauffé à 650°C.....	107
Figure 77 : Influence de la rugosité sur l'étalement des lamelles.....	110
Figure 78 : Evolution du diamètre moyen des lamelles d'alumine en fonction de la rugosité de la couche d'oxyde.....	111
Figure 79 : Aspect d'une lamelle sur la surface polie de la couche d'oxyde.....	111
Figure 80 : Modélisation du volume vide entre les grains d'oxyde de fer avant dépôt (a) et de la coupe de la surface de l'échantillon où s'est écrasé un splat.....	112
Figure 81 : Micrographie optique du revêtement d'alumine.....	115
Figure 82 : Observation M.E.B. de la fracture du dépôt d'alumine.....	115
Figure 83 : Cliché M.E.B. de la surface du dépôt d'alumine.....	116
Figure 84 : Diagramme de diffraction des Rayons X du dépôt d'alumine (surface).....	117
Figure 85 : Diagramme de diffraction des rayons X du dépôt d'alumine broyé.....	118
Figure 86 : a) Image MET de colonnes d'alumine γ dans le cœur du dépôt et b) cliché de diffraction des électrons correspondant selon l'axe de zone [-110].....	119
Figure 87 : a) Zone polycristalline d'alumines α , δ^* et de cuprite avec b) les clichés de diffraction des électrons.....	119
Figure 88 : Adhérence des dépôts d'alumine en fonction de l'épaisseur initiale de wüstite....	120
Figure 89 : Evolution de l'adhérence des dépôts en fonction de la rugosité de surface des couches d'oxyde.....	121
Figure 90 : Diffractogramme RX de dépôts d'alumine de faible épaisseur effectués sur des substrat préoxydés avec des couches de différentes épaisseurs.....	122

Figure 91 : Observation au MEB du dépôt d'alumine.....	123
Figure 92 : Profils de concentration du fer (Fe), de l'oxygène (O) et de l'aluminium (Al) réalisés sur la zone encadrée en blanc de la Figure 94.....	124
Figure 93 : Observation en section transverse de la région interfaciale.....	125
Figure 94 : Interface acier/oxyde de fer pour un cristal « plat »	126
Figure 95 : a) Interface oxyde de fer/alumine : vue générale.....	128
b) diagramme de diffraction des électrons [110] de l'alumine γ obtenu dans la région A.....	128
c) diagramme de diffraction des électrons obtenu à l'interface magnétite/alumine γ montrant un dédoublement de taches attestant d'une relation homoaxiale entre les deux phases spinelle.....	128
Figure 96 : Représentation schématique (sans échelle) de la zone interfaciale.....	128
acier/oxyde de fer	128
Figure 97 : Zone interfaciale présentant un cristal d'oxyde de fer pyramidal.....	129
a) vue générale et b) diagramme de diffraction des électrons du substrat.....	129
Figure 98 : Interface substrat/oxyde de fer dans le cas du cristal d'oxyde de forme « pyramidale ».....	130
Figure 99 : Interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une orientation commune des deux réseaux selon l'axe de zone [100].....	131
Figure 100 : Construction schématique de la continuité des phases du système substrat/oxyde de fer/Alumine- γ	133
Figure 101 : Cliché de diffraction des électrons de la phase P' selon l'axe de zone [100], d'après [90, 91].	140
Figure 102 : Cliché de diffraction des électrons de la phase P'' selon l'axe de zone [100], d'après [90, 91].....	140
Figure 103 : Représentation schématique du cliché de diffraction des électrons de l'alumine γ selon l'axe de zone [001] ; en noire les taches du sous-réseau anioniques, et en rouge celles du sous-réseau cationique affectées par les surstructures [119, 120].	141

Liste des tableaux

Tableau I : Composition de l'acier C40E	39
Tableau II : Composition de la poudre d'alumine	43
Tableau III : Teneur en impuretés des gaz utilisés	44
Tableau IV : Conditions de tir plasma.....	46
Tableau V : Caractéristiques du microscope électronique JEOL 2010.....	51
Tableau VI : Paramètres des essais de préchauffage plasma sous CO ₂	62
Tableau VII : Conditions de préchauffage	64
Tableau VIII : Condition de synthèse des couche de wüstite d'épaisseur différentes.....	103
Tableau IX : Adhérence des couches d'oxydes sur l'acier C40E selon leur composition avec ou sans préchauffage plasma.....	108
Tableau X : Epaisseur calculée du splat d'alumine au-dessus des sommets des grains d'oxydes de fer en fonction de son diamètre D et de la rugosité (Ra et Rt)	113

Liste des annexes

Annexe 1 : réseau réciproque	137
Annexe 2 : clichés de diffraction de la wüstite.....	138
Annexe 3 : clichés de diffraction des électrons de l'alumine γ	141

Introduction générale

Les coûts de production des pièces céramiques monolithiques sont souvent élevés. Il arrive parfois même qu'elles soient impossible à produire industriellement. Ceci, en plus, de leur fragilité et de leur difficulté de mise en forme, a conduit au développement des matériaux revêtus. Quasiment tous les secteurs industriels font appel à des composants métalliques ainsi traités : les transports, la mécanique, l'armement, l'électronique, la chimie et parachimie, le bâtiment, les sports et loisirs, même l'électroménager, et bien évidemment l'aérospatiale.

Les raisons de leur utilisation sont diverses : diminution de la corrosion sèche ou humide, meilleure résistance à la friction, au frottement, à la fatigue et au vieillissement ..., mais les performances des systèmes revêtus dépendent dans tous les cas de l'adhésion du revêtement sur le substrat.

La détermination expérimentale de leurs propriétés mécaniques et, en particulier de l'adhérence (énergie qu'il faut fournir au système adhérent pour séparer les deux constituants) sont donc nécessaires [1]. Dans ce but, des tests mécaniques plus ou moins complexes sont utilisés, et il est possible d'accéder dans certains cas aux énergies mécaniques de rupture interfaciale. En général, la situation n'est pas aussi simple que le laisse supposer cette brève description car dans la plupart des cas la notion d'interface doit être dépassée, et remplacée par celle, différente, de zone interfaciale aux caractéristiques physico-chimiques et mécaniques localement variables et distinctes de celles des deux matériaux qui ont été associés.

La réalisation par projection plasma à l'air libre (APS) de dépôts de matériaux céramiques (notamment l'alumine) met en jeu des phénomènes complexes : étude du jet de plasma, comportement des particules en vol, des propriétés microscopiques et macroscopiques des revêtements, etc.

Les travaux menés depuis près de trois décennies, au sein de l'axe « Procédé de Traitement de Surface » du laboratoire SPCTS de l'université de Limoges (UMR CNRS

6638) ont permis de quantifier beaucoup des paramètres influant sur la qualité des dépôts, et de définir des procédures optimisées de projection.

Le matériau choisi comme revêtement pour cette étude, est l'alumine, et le substrat un acier à basse teneur en carbone, l'acier C40E. L'alumine est un matériau céramique courant et de prix raisonnable, intéressant pour ses propriétés intrinsèques de dureté, d'inertie chimique, d'isolation électrique et thermique. Son utilisation en tant que revêtement de pièces métalliques permet de leur conférer de bonnes propriétés d'usage : résistance à l'usure et aux agressions chimiques, isolation thermique et électrique. Ainsi cette association acier/alumine peut présenter un intérêt particulier pour les applications à fortes sollicitations des industries mécanique, aéronautique et médicale.

La meilleure technique de réalisation d'un dépôt actuellement mise en œuvre au laboratoire nécessite deux étapes préliminaires : le sablage et le préchauffage des surfaces à recouvrir. Le sablage confère aux surfaces initiales une rugosité importante ($3 < Ra < 10 \mu\text{m}$) qui permet un bon ancrage des premières lamelles de céramique écrasées et répartit les contraintes mécaniques à l'interface sur une zone diffuse, évitant ainsi la rupture (facilitée par une interface plane). Le préchauffage est directement effectué par le panache du jet plasma, qui contient des espèces actives comme l'oxygène atomique provoquant l'oxydation superficielle des substrats métalliques.

Des travaux exploratoires récents [2] ont ouvert la voie à une alternative prometteuse au sablage. Il a, en effet, été montré que la présence de wüstite (Fe_{1-x}O) accroît à l'interface acier/alumine l'adhérence de la couche d'alumine, contrairement aux deux autres oxydes de fer (Fe_3O_4 et Fe_2O_3). Cependant l'explication de ce résultat demeure à ce jour du domaine de l'hypothèse.

Ceci constitue donc le point de départ du présent travail, qui nous a amené à suivre chacune des étapes du revêtement de l'acier C40E, partant de l'élaboration de la couche d'oxyde de fer jusqu'au dépôt d'alumine afin de caractériser la zone interfaciale dépôt/oxyde de fer/substrat et de déterminer l'origine de l'amélioration de l'adhérence observée.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré au bibliographique des différents volets de l'étude : quelques généralités sur la jonction de deux matériaux, une présentation du procédé de dépôt d'alumine par projection plasma sous air, l'oxydation du fer et des acier, et enfin la structure des oxydes formés.

Le chapitre II présente les matériaux utilisés ainsi que les techniques d'élaboration et les méthodes de caractérisation mises en oeuvre.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude morphologique, structurale et cinétique de la formation contrôlée de wüstite sur l'acier C40E, dans le jet de plasma ou bien en four sous atmosphère contrôlée.

Le dernier chapitre de ce mémoire se focalise sur la maîtrise du procédé de dépôt et la caractérisation des interfaces en suivant notamment l'influence du préchauffage plasma sur la couche de wüstite et, principalement, en caractérisant finement la zone interfaciale afin de comprendre pourquoi et dans quelles conditions les dépôts d'alumine adhèrent fortement sur la wüstite, pour proposer enfin un nouveau protocole de revêtement sur acier.

Chapitre I
Etude bibliographique

Ce chapitre se décompose en trois parties :

- la première consacrée aux différents modes de jonctions de deux matériaux, notamment les phénomènes régissant les liaisons céramique-métal ;
- le procédé de projection plasma est décrit dans un deuxième temps ;
- enfin, la troisième partie est consacrée à l'oxydation des aciers et du fer, où sont précisées les conditions thermodynamiques, morphologiques et cinétiques de formation de wüstite.

1. Généralités sur les jonctions entre deux matériaux

La liaison entre deux matériaux, quels qu'ils soient, peut se faire soit par une fixation mécanique soit par l'intermédiaire de liaisons entre atomes, qui apparaissent à l'interface séparatrice des deux matériaux.

Ces deux types de jonctions, qui ne sont pas exclusives l'une de l'autre, ne se font pas à la même échelle :

- la liaison mécanique se situe dans le domaine du visible ou du macroscopique : elle va de l'assemblage trivial par boulon (Figure 1) jusqu'au nappage des irrégularités de surface d'un solide par un liquide mouillant qui, se solidifiant, les enserme dans une liaison type tenon/mortaise ou queue d'aronde (Figure 2).

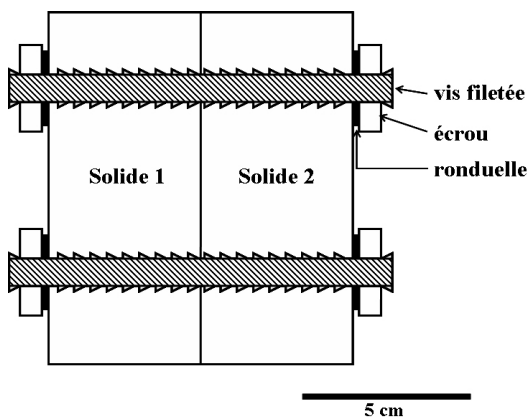


Figure 1 : Schéma d'un assemblage par l'intermédiaire de boulons

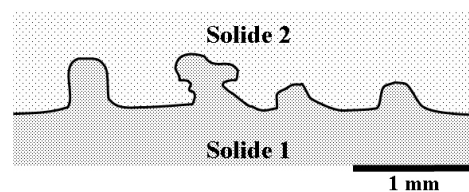


Figure 2 : Schéma d'un assemblage type tenon/mortaise obtenu après solidification du solide 2, initialement liquide

- la liaison entre atomes fait appel à des attractions d'ordre « physique » (sans échanges électroniques) type tension superficielle ou à de véritables réactions chimiques de surface avec établissement de liaisons métalliques, covalentes ou ioniques. Dans le premier cas, les énergies en jeu sont considérées comme faibles (de l'ordre de la dizaine de kJ/mol) mais peuvent évidemment aboutir à des jonctions très solides pourvu que les surfaces en contact soient suffisamment grandes. Dans le cas de liaisons « chimiques », les forces de jonction sont beaucoup plus grandes, pour des énergies de liaisons en général supérieures à 100 kJ/mol.

Dans la pratique l'assemblage de deux matériaux se fait, dans l'immense majorité des cas, par des dispositifs mécaniques spécifiques dont l'un deux est représenté à la Figure 1. Ils sont évidemment inopérants dès qu'il s'agit de faire des revêtements ou des pièces spéciales.

Le domaine des colles organiques renvoie le plus souvent au champ des liaisons « type physique ». Il peut correspondre à des valeurs d'adhérence supérieures à 60 MPa [3] mais implique des températures d'usage inférieures à 300°C en général [3], et requiert des surfaces propres et un mouillage des solides qui élimine au moins partiellement les adsorbats superficiels.

La technique la plus employée pour assembler des métaux est le brasage. L'assemblage des pièces métalliques se fait au moyen d'un métal d'apport à l'état liquide, dont la température de fusion est inférieure à celle des pièces à assembler, et mouillant le métal de base qui ne participe pas par fusion à la constitution du joint [3].

Pour les pièces à usage thermomécanique, ce sont bien des liaisons « chimiques » qui sont les plus recherchées, en particulier dans le cas des liaisons céramiques-métal.

2. Les liaisons céramique-métal

2.1. Aspect thermodynamique

Lorsque l'on recherche une liaison forte et résistant à haute température entre une céramique et un métal, c'est-à-dire impliquant une liaison de « type chimique » entre ces

matériaux, se pose immédiatement la question de sa faisabilité thermodynamique. En effet, par exemple avec une céramique de type oxyde A_xO_y il faut que la réaction avec le métal M formant l'oxyde mixte $M_wA_xO_y$:



soit thermodynamiquement faisable : la variation d'enthalpie libre qui lui est associée doit être négative. Or ceci n'est concevable que dans deux cas : soit l'oxyde A_xO_y est un sous-oxyde du métal A (cas très peu fréquent car la stabilité thermique de cet oxyde est alors en cause), soit le métal M est plus réducteur que A (ce qui signifie qu'il est donc très réactif face à l'oxygène et donc peu utilisable à température élevée dans l'air). Cette condition de faisabilité thermodynamique de la réaction du métal avec la céramique n'est ainsi quasiment jamais satisfaite pour les métaux et céramiques industriellement intéressants. De là vient toute la difficulté d'établissement des jonctions céramique-métal de type chimique.

Donc, il apparaît que chaque couple céramique/métal nécessite une étude exhaustive propre, avec mise en œuvre de procédés à chaque fois originaux et toujours complexes, comme par exemple le procédé moly-manganèse et impliquant des apports d'interphases c'est-à-dire l'introduction d'un matériau supplémentaire entre la céramique et le métal.

2.2. Exemple du procédé moly-manganèse

Le procédé moly-manganèse est une des techniques de métallisation de céramiques (principalement l'alumine) la plus utilisée avant la réalisation de l'assemblage final. Il consiste à fritter des poudres métalliques sur la surface de la céramique. L'utilisation du molybdène est dictée par son faible coefficient de dilatation thermique [4]. Une fine couche de pâte métallique, constituée d'un mélange molybdène-manganèse dont les teneurs (en pourcentage massique) sont 80% et 20% respectivement [4], est déposée sur la céramique de haute pureté, et l'ensemble est alors traité thermiquement dans la gamme de température comprise entre 1300°C et 1600°C dans un mélange gazeux humide N_2-H_2 (le dihydrogène étant saturé en eau à 18°C) en proportion volumique de 75% et 25% respectivement [4]. Le traitement thermique provoque la migration par capillarité vers l'interface externe des impuretés contenues dans l'alumine, et forme une phase vitreuse à la surface. Ensuite, l'utilisation de ce mélange gazeux permet une oxydation contrôlée du manganèse en MnO , alors que le molybdène n'est pas oxydé [4]. Le monoxyde de manganèse (MnO) réagit alors

avec l'alumine pour former la spinelle ($MnAl_2O_4$) [4]. Simultanément, les grains de molybdène sont frittés à la surface de la couche de spinelle, dont la fonction principale est de lier la céramique au film métallique de molybdène formé [4] comme le montre la figure 3. Pour achever la liaison avec une pièce métallique, il ne reste plus qu'à procéder à une soudure (ou une brasure), éventuellement précédée d'une métallisation (PVD ou électrochimique).

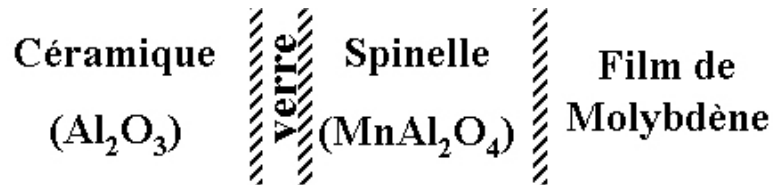


Figure 3 : Enchaînement des phases dans le procédé moly-manganèse d'après [4]

Il existe d'autres méthodes, plus ou moins complexes, mais toujours basées sur le même principe de continuité physicochimique aux interfaces. En général elles impliquent une préoxydation du métal.

2.3. Liaison avec préoxydation du métal

Le but de la préoxydation est de former une fine couche d'oxyde métallique très adhérente à la surface du métal d'une épaisseur déterminée et adaptée. Cette couche est superficielle mais aussi intergranulaire, l'attaque aux joints de grains étant responsable de la liaison mécanique entre le verre et le métal [5] grâce aux points d'accrochage créés aux limites de grains.

Ce procédé de préoxydation est utilisé dans le cas de la jonction kovar-porcelaine où l'acier (alliage fer-cobalt-nickel), préalablement oxydé, est lié à la porcelaine par une phase vitreuse. Lors du traitement de scellement, le verre est capable de mouiller l'oxyde et de le dissoudre. A l'interface, le verre se sature d'oxyde et il apparaît une zone de transition de phases entre la structure métallique et la structure covalente du verre qui permet d'atteindre un équilibre chimique et une continuité électronique [6]. Le gradient de concentration qui s'établit au sein du verre engendre évidemment des changements dans ses propriétés. Ainsi la viscosité, la tension superficielle et le coefficient de dilatation thermique sont modifiés [5].

On obtient, dans ce cas, une suite de phases dans la zone interfaciale comme représenté à la Figure 4.

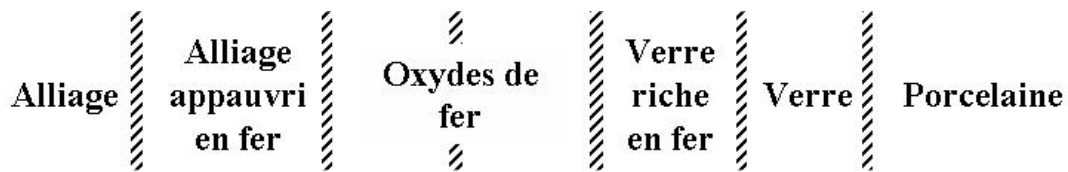


Figure 4 : Enchaînement des phases dans le cas de la jonction kovar/porcelaine avec interphase vitreuse d'après [6].

Il n'existe aucune discontinuité franche, aucune interface géométriquement définie dans une telle jonction, ce qui constitue l'un des critères essentiels de sa résistance mécanique.

2.4. Solidité de la jonction

Les pièces industrielles comprenant une jonction céramique-métal sont soumises à des contraintes mécaniques plus ou moins importantes selon la nature de leur usage, mais l'une des plus drastique est la contrainte d'origine thermique qui prend naissance dans la zone de l'interface des deux matériaux, surtout s'il y a une grande différence de coefficients de dilatation thermique des phases situées de part et d'autre d'une interface bien définie.

Zanchetta et al. [6] ont quantifié l'effet de la dissolution de la couche de préoxydation dans le verre sur le coefficient de dilatation. Pour des alliages destinés à être scellés au verre, lors du traitement de préoxydation, la réactivité sélective de l'oxygène avec certains métaux composant l'alliage entraîne des modifications graduelles de composition dans l'alliage de sorte que son comportement dilatométrique rejoint celui du verre. A l'inverse, en cours de scellement, le verre dissout la couche d'oxyde, ce qui rapproche également son coefficient de dilatation de celui de l'alliage sous-jacent.

2.5. Cas des dépôts plasma

Dans le cas de la projection plasma, les travaux [7, 8] montrent qu'en fait l'adhésion sur un substrat plan non rugueux est soit de type liaison de Van der Waals, ce qui implique un

état de propreté de la surface impeccable, mais qui cependant, dans tous les cas, correspond à une liaison faible, soit de type diffusionnel si le substrat et le dépôt, alors en général métallique, peuvent être maintenus à une température élevée pendant le tir, ce qui implique de projeter en atmosphère contrôlée, sinon sous vide partiel [8]. Il y a alors toujours formation d'une couche d'oxyde plus ou moins épaisse sur le métal.

Lorsque les surfaces sont rugueuses, l'accrochage est essentiellement de type mécanique quand la rugosité doit être adaptée à la taille des particules projetées [8]. En effet, lorsque la lamelle écrasée entoure le pic, elle le serre lorsqu'elle se contracte pendant son refroidissement (cf Figure 5), ceci d'autant plus si le substrat est maintenu à température ordinaire, ce qui ne permet pas ni la diffusion ni la formation d'un composé intermédiaire [8].

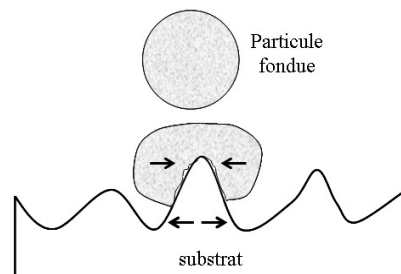


Figure 5 : Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface [8]

3. Généralités sur la projection plasma

La projection thermique par plasma d'arc soufflé est un procédé de traitement de surface permettant de réaliser des dépôts par apports de matière sur des substrats très divers : métallique, céramique, plastique, et même sur des matériaux tels que les verres, le papier ou le bois.

Les matériaux à déposer sont injectés sous forme de poudre (diamètre moyen de 30 à 90 μm) dans le jet de plasma dans le but d'obtenir des dépôts denses et adhérents. Les particules sont ensuite accélérées et fondues dans le jet, puis elles viennent s'écraser sur le substrat. Le dépôt est construit par empilement successif des lamelles : c'est une consolidation d'un grand nombre de lamelles individuelles solidifiées [9]. Sa qualité finale est conditionnée par le passage des grains de poudre de l'état solide à l'état fondu dans le jet plasma. En effet, il est primordial que la majorité des particules soient au moins dans un état plastique lors de leur

impact sur le substrat, mais il ne faut pas qu'elles soient à des températures trop élevées car au moment de leur impact, les gouttes risquent d'éclater [10].

La Figure 6 représente le principe du procédé de projection par plasma d'arc soufflé. Le procédé peut se décomposer en quatre phases importantes :

- génération de la source thermique, c'est-à-dire du jet de plasma, grâce à une torche à plasma,
- injection des poudres dans l'écoulement plasmagène à l'aide d'un injecteur interne et/ou externe,
- transfert thermique et de quantité de mouvement avec éventuellement réaction des particules dans le jet plasma (interaction plasma-particules),
- impact des gouttes sur un substrat préalablement préparé, formation des lamelles (lamelles) et empilement de ces dernières c'est-à-dire génération du dépôt.

Chaque phase du procédé plasma est critique du point de vue de la construction du dépôt. Cela nécessite par conséquent une très bonne compréhension des mécanismes et des phénomènes intervenant durant la projection.

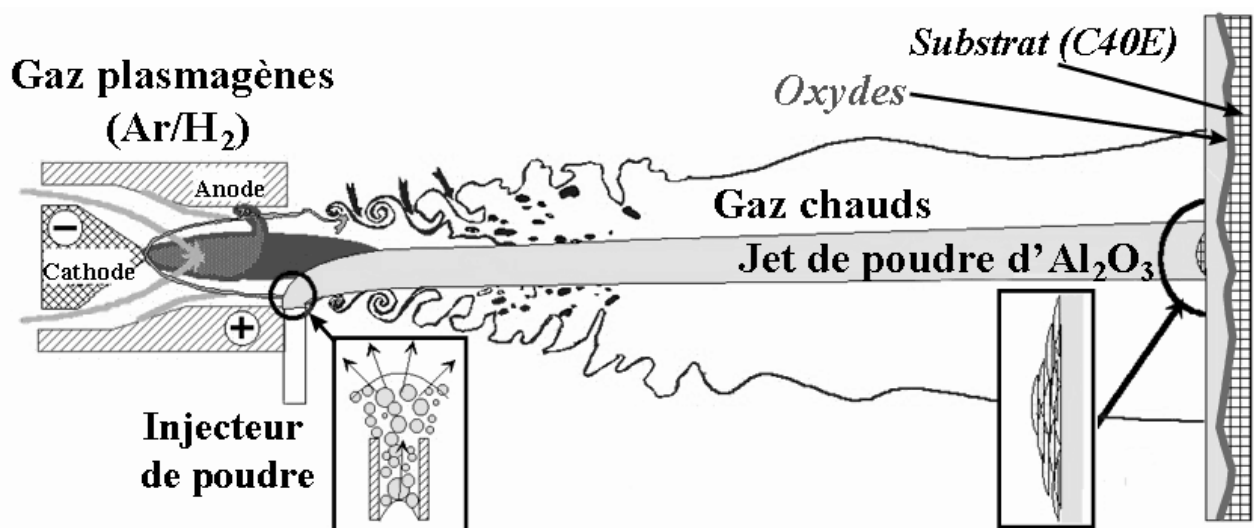


Figure 6 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé d'après [2]

3.1. La production du plasma

3.1.1. Fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé

Le jet plasma est obtenu par dissociation moléculaire et/ou ionisation d'un mélange de gaz dit plasmagène (généralement Ar-H₂) à l'aide d'un arc électrique (Figure 7). Celui-ci éclate entre la pointe d'une cathode conique en tungstène thorié, et la paroi d'une anode en cuivre concentrique à la cathode. Le développement de l'arc est représenté à la Figure 7 ci-dessous.

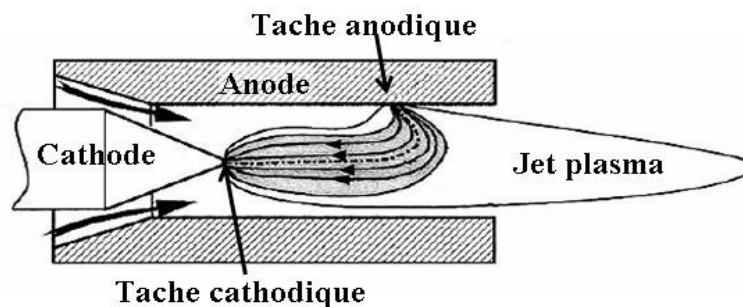


Figure 7 : Développement d'un arc dans une tuyère d'après [9]

L'arc peut se décomposer en différentes zones qui sont :

- la région proche de la cathode (zone ou tache cathodique) qui est le lieu d'émission des électrons nécessaires au fonctionnement de l'arc électrique ;
- la région proche de l'anode (zone ou tache anodique), qui assure la connexion entre le plasma et la tuyère à travers les couches limites thermique et électrique, et qui joue un rôle important pour assurer la continuité de passage du courant ;
- la colonne d'arc qui est composée de deux parties : d'une part une zone de développement, caractérisée par un écoulement laminaire et par une expansion de l'arc, conditionnée par la géométrie en pointe de cathode et le mode d'injection des gaz, et d'autre part une zone de développement de la turbulence jusqu'au lieu d'accrochage de la tache anodique sur la tuyère.

Les différentes études sur les fluctuations de tension [11, 12] montrent que le traitement thermique des particules, leur vitesse et leur température de surface peuvent être affectés par

les fluctuations du pied d'arc. De plus, l'écoulement « piston » ainsi généré participe à l'entraînement de l'atmosphère ambiante.

Le phénomène d'entraînement de l'air ou du gaz environnant dans le plasma est du type engouffrement, c'est-à-dire très différent de la turbulence classique : dès la sortie de tuyère, des anneaux de vortex liés aux différences de vitesse entre le jet et le gaz froid environnant se forment en périphérie du jet de plasma. Chaque anneau est alors entraîné par le jet et les anneaux successifs coalescent en aval du jet entraînant la formation d'une turbulence de très grande amplitude et dont une des composantes de vitesse turbulente est d'un ordre de grandeur plus élevé que les autres. Ceci cause l'engouffrement de l'air dans le plasma (Figure 8).

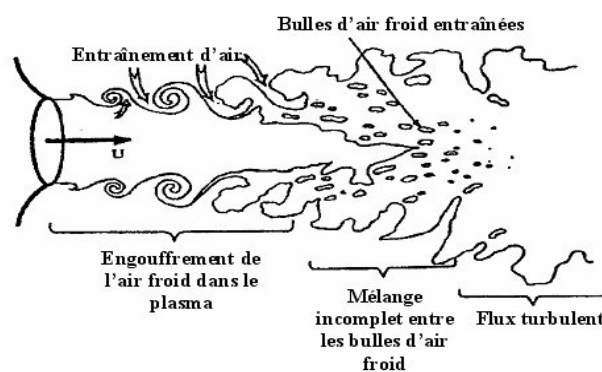


Figure 8 : Phénomène d'engouffrement de l'air dans un jet plasma d'après [9]

Le pompage de l'air joue un rôle majeur dans le refroidissement du jet et dans les phénomènes d'oxydation des particules en vol et durant le préchauffage des substrats métalliques [13,14].

3.1.2. Composition du jet de plasma

Le plasma thermique est par définition un milieu gazeux, partiellement ionisé et conducteur de l'électricité. Il résulte de l'ionisation partielle du gaz par l'arc électrique et est constitué d'un mélange de molécules, d'atomes, d'ions, de radicaux libres et d'électrons. A des pressions de l'ordre de celle de l'atmosphère, il présente des températures situées entre 4000 K et 15000K [15]. Après la dissociation (de 3000 à 5000 K pour H_2 et O_2 , et de 6000 à 8000 K pour N_2) ou l'ionisation (de 8000 à 16000 K pour Ar, H, N et O, et de 12000 à 26000 K pour He), l'enthalpie et la vitesse du plasma augmentent considérablement [15, 16]. Ainsi,

la chaleur spécifique (C_p) et la conductivité thermique (κ) du gaz plasmagène qui sont fonction de T approchent leurs valeurs maximales pour une pression constante [15, 16].

Le dihydrogène H_2 a les valeurs les plus élevées de κ aux températures 3000 et 12000 K comme le montre la représentation de la Figure 9. Ce gaz est donc souvent utilisé pour améliorer le transfert de chaleur plasma-particules. La vitesse du jet plasma est principalement contrôlée par la masse molaire des gaz. L'argon, possédant une masse molaire importante, il est le gaz plasmagène le plus utilisé [16].

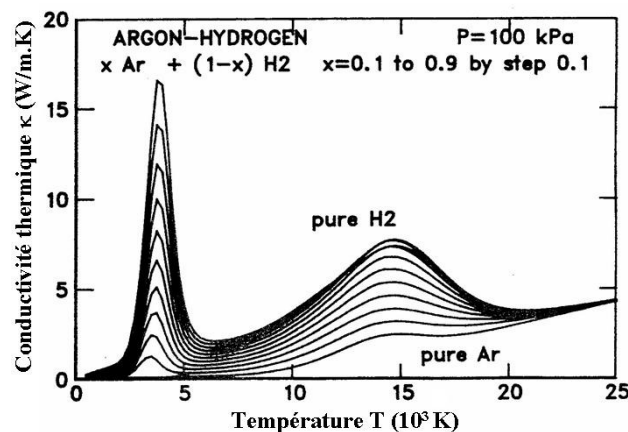


Figure 9 : Variation de la conductivité thermique des mélanges Ar- H_2 en fonction de la température d'après [16]

3.2. L'étape de projection

3.2.1. Injection des particules

L'injection des particules est un paramètre clé dans la maîtrise des dépôts plasma. En effet, une bonne qualité de dépôts est obtenue si les particules qui s'écrasent sur le substrat ont été convenablement accélérées et sont dans un état fondu ou proche. Les poudres sont introduites à l'aide d'un tube de diamètre interne de 1,5 à 2 mm en général perpendiculairement à l'axe du jet de plasma, soit en interne (c'est-à-dire à l'intérieur de la tuyère en aval du pied d'arc) soit en externe (c'est-à-dire en sortie de tuyère). Lorsque l'injection se fait à 60° d'inclinaison, Vardelle et al. [17, 18] ont observé un problème de collage des particules fondues sur la tuyère et l'extrémité de l'injecteur.

La poudre est amenée vers la sortie de l'injecteur grâce à un gaz porteur dont le débit varie en moyenne de 2 à 8 NL/min. Le gaz employé est de l'argon. Le débit de gaz

porteur contrôle la quantité de mouvement des particules en sortie de l'injecteur et conditionne leur pénétration dans le jet.

A l'intérieur de l'injecteur, les particules entrent en collision entre elles et avec les parois du tube [17–20]. Ces collisions ont deux conséquences : elles uniformisent la vitesse d'injection des particules, qui devient quasiment indépendante de leur diamètre, mais aussi elles entraînent une divergence de trajectoire des grains de poudre en sortie d'injecteur, divergence qui sera d'autant plus importante que les particules seront plus petites. De ce fait, les trajectoires très différentes les unes par rapport aux autres vont entraîner une accélération et un chauffage des particules très différents.

De plus, la quantité de mouvement des particules variant en fonction de leur taille, le débit massique du gaz porteur doit être ajusté pour qu'un maximum de particules pénètrent dans le plasma et pour qu'elles y aient un chauffage et une accélération optimales. Les études expérimentales ont souligné qu'une faible variation des paramètres d'injection pouvait provoquer des modifications très importantes du traitement de la poudre et donc la microstructure du dépôt [19-23].

La divergence des trajectoires impose que l'injection de la poudre se fasse le plus près possible du jet de plasma mais il faut tout de même éviter la fusion du tube et l'obstruction de la sortie de l'injecteur par des grains de poudre fondus et collés. Il ressort des études antérieures que les réglages sont optimaux si la trajectoire moyenne des particules fait un angle de 3 - 4 ° avec l'axe du jet de plasma [17, 24].

L'injection des particules dans le jet de plasma conditionne ainsi les trajectoires des particules et donc leur traitement. Le but est qu'un maximum de particules pénètrent dans le jet et suivent la trajectoire idéale sur laquelle les transferts plasma - particules (de chaleur, de quantité de mouvement) seront les mieux adaptés [25].

3.2.2. Interactions plasma – particules

Le transfert de quantité de mouvement du plasma aux particules est relativement complexe [26] car l'injection des particules modifie l'écoulement du plasma, par effet de charge par exemple [7]. Les transferts de quantité de mouvement, peuvent faire l'objet de calculs évaluant les forces en jeu [27] :

- la force « de traînée visqueuse » est la force la plus importante. Elle varie en fonction de l'évaporation de la particule et des effets de non-continuité dans la couche limite ;
- la force « de masse » ajoutée (liée au volume du fluide déplacé par la particule) ;
- la force « de thermophorèse » est liée aux gradients de température dans la couche limite induisant des gradients de concentration ;
- la force de gravité.

Il est admis que l'ensemble plasma – particule est un milieu très dilué (compte tenu des temps de séjour très faibles des particules dans le plasma), et donc que la force agissant sur la particule se réduit à un terme représentant la force de traînée [7, 16].

Le transfert thermique plasma-particule est principalement dû aux phénomènes suivants [28] : la conduction et la convection thermique dans la couche limite, le bombardement électronique, l'absorption de rayonnement et les réactions chimiques. En l'absence de réaction chimique, c'est le chauffage par conduction-convection dans la couche limite qui joue le rôle principal et les effets de rayonnement sont négligeables [16].

Un chauffage excessif des particules dans le plasma conduit à la formation d'un nuage de vapeur à leur périphérie nuisible au transfert thermique plasma – particule [28]. On a ainsi montré que si le nombre de Biot est supérieur à 0,03 (rapport des conductivités thermiques moyennes du plasma \bar{K} à celle de la particule part K_{part} en $W.m^{-1}.K^{-1}$), la particule n'a pas la possibilité d'évacuer vers l'intérieur la chaleur transmise par le plasma et sa surface peut atteindre des températures très supérieures à la température de fusion (proche de la température de vaporisation) alors que le cœur de la particule est toujours solide [16]. Ce phénomène est notamment important pour la plupart des matériaux réfractaires qui sont de mauvais conducteurs de la chaleur.

Bien que l'hydrogène favorise le phénomène d'évaporation, du fait de sa conductivité thermique élevée dans la gamme de température des plasmas, il est le gaz qui permet le meilleur transfert thermique [7] et ainsi le meilleur traitement des particules céramiques. C'est pourquoi il est généralement utilisé en mélange avec de l'argon, dans des proportions n'excédant que rarement 25% en volume, pour améliorer la conductivité du plasma tout en

évitant l'évaporation. Ainsi les céramiques sont projetées avec des plasma d'argon-hydrogène [7]. Le mode de fabrication des poudres à projeter entre aussi en compte dans l'efficacité du transfert thermique. La propagation de chaleur est plus importante pour les poudres de densité apparente faible (fabriquées par agglomération par exemple) que pour les poudres compactes [16].

L'état de la particule en vol est donc dépendant de sa nature, de sa trajectoire, et de sa vitesse, c'est-à-dire de son temps de séjour dans le plasma et du type de plasma considéré. Ainsi, la vitesse moyenne et la température de surface de particules d'alumine (fondues broyées de granulométrie $-22 +45 \mu\text{m}$) traitées par plasma d'arc (avec une tuyère de 7 mm, un mélange Ar-H₂ et I = 500A), et sont respectivement de 250 m/s et 2800 K [7].

3.3. Construction des dépôts

Le dépôt réalisé par projection plasma est constitué par l'empilement des particules qui s'écrasent à grande vitesse sur la pièce à recouvrir, préalablement préparée. Ce dépôt présente une structure lamellaire hétérogène constituée par un empilement de particules individuelles plus ou moins bien fondues [29].

3.3.1. Morphologie des particules écrasées

Après avoir été fondues, totalement ou partiellement, et accélérées par le plasma, les particules, lors de leur impact, subissent un choc qui entraîne leur déformation et leur aplatissement sous forme de lamelles [8]. Celles-ci sont fréquemment désignées par le terme anglais « splat » que l'on trouvera dans la suite du texte. Cet étalement est lié au transfert de l'énergie cinétique en énergie d'écoulement visqueux et en énergie de tension de surface [30, 31].

L'étalement des particules projetées par plasma a été largement étudié par des méthodes théoriques, numériques ou expérimentales. Tous ces travaux sont basés sur l'évaluation du degré d'étalement (ξ qui représente le rapport des diamètres respectifs de la particule en vol et de la lamelle) afin de déterminer les comportements d'étalement des particules projetées.

D'autres travaux ont été réalisés pour examiner les effets de la température [32, 33], de la rugosité [34, 35] et des propriétés thermiques de substrat [36] sur l'étalement et la

solidification des particules. L'effet de la mouillabilité de particule sur le substrat a été aussi évalué [37], la mouillabilité dépendant notamment des caractéristiques du substrat (rugosité, porosité, composition chimiques, état cristallin, ...).

Sur un substrat lisse ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$), avec un matériau projeté dont les propriétés des particules à l'impact sont similaires, deux morphologies principales des lamelles ont été observées [16] : des lamelles circulaires ou « éclaboussées ». Fakumoto et al. [38] ont montré que les splats « éclaboussés » se forment sur substrat froid ; lorsque la température du substrat augmente et passe au delà d'une température dite « de transition T_t », les lamelles prennent une forme circulaire. La température de transition semble dépendre de la désorption de condensats et adsorbats gazeux ainsi que de la mouillabilité du substrat [39]. Sur des substrats métalliques, lorsque la température passe très au-delà de T_t , on retrouve une morphologie « éclaboussée » [40, 41, 42] : il existe donc une température optimale du substrat qui, pour un couple substrat/dépôt donné, est toujours déterminée expérimentalement.

3.3.2. Solidification et empilement des lamelles

Les vitesses de refroidissement, mesurées par pyrométrie bichromatique pour des particules de zircone ou d'alumine, sont très rapides et proches de 10^7 à 10^8 K/s [7]. Les faibles épaisseurs des lamelles ($\sim 1 \mu\text{m}$) ainsi que les coefficients d'échanges thermiques estimés supérieurs à $10^5 \text{ W.m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ laissent supposer à McPherson [43], que, dans le cas de la projection plasma, le mode de refroidissement est en général limité par le transfert thermique à l'interface. Ce transfert thermique est influencé par la résistance thermique de contact et l'épaisseur de la lamelle, alors que la nature du substrat est sans importance [7]. Le transfert de chaleur se fait perpendiculairement au substrat ce qui entraîne la formation d'une structure colonnaire caractéristique des dépôts réalisés par projection thermique [7, 44-53]. Les premières lamelles solidifiées subissent un réchauffement induit par l'écrasement de la particule suivante au même endroit [44]. La chaleur est diffusée rapidement dans le substrat ou les couches déjà déposées à une vitesse qui dépend de nombreux paramètres (nature des matériaux, structure du dépôt, température de préchauffage du substrat, système de refroidissement, épaisseur du cordon de projection...) [54, 55]. La microstructure des dépôts par projection plasma est décrite dans le paragraphe 3.4.2.

Ce mode de construction lamellaire génère des microporosités, des fissurations inter et intralamellaires ainsi que des zones de contact imparfait au niveau des empilements lamelle - lamelle et lamelle - substrat qui influent sur les propriétés d'usage des matériaux revêtus.

3.4. Interfaces et microstructure des dépôts

3.4.1. Oxydation des substrats métalliques

Le préchauffage des substrats jusqu'à la température de transition T_t (cf paragraphe 3.3.1) est réalisé à l'aide du jet plasma et le transfert thermique se fait essentiellement par convection et conduction (le rayonnement du plasma étant négligeable) [7, 56]. Cette étape peut provoquer l'oxydation de surface des échantillons surtout dans le cas des métaux et des alliages, ce qui modifie la composition et la morphologie superficielle du substrat, avec d'importantes conséquences en terme d'adhésion des dépôts. Ainsi Pech et al. [15, 57] ont montré que le préchauffage sous air de l'acier C40E forme une double couche d'oxydes de fer (magnétite / hématite) et que l'adhérence des dépôts d'alumine chute d'autant plus fortement que le taux d'hématite augmente.

L'oxydation des substrats métalliques joue également un rôle sur l'étalement des lamelles. Ainsi, sur les substrats 304L (alliage Fer-Chrome-Nickel) préchauffés à 573 et 773K pour des durées entre 0 et 90 secondes, les lamelles éclaboussées de zircone et d'alumine se forment quand l'épaisseur de l'oxyde (spinnelle mixte $Fe_3Cr_3O_8$) dépasse une cinquantaine de nanomètres [7].

La couche d'oxyde n'est cependant pas toujours nuisible pour l'adhésion du dépôt. Le dépôt d'alumine, élaboré après la formation de $Fe_{1-x}O$ par préoxydation en four de l'acier C40E dans un environnement riche en CO_2 , possède des valeurs d'adhésion supérieures à 50 MPa [2]. Ce résultat, dont la justification n'a pas été prouvée, constitue d'ailleurs l'origine du présent travail, ainsi que présenté en introduction.

On retiendra donc que le préchauffage des aciers, indispensable au bon étalement des lamelles, introduit un composé supplémentaire à l'interface substrat/dépôt, dont l'influence va jusqu'à modifier la microstructure des dépôts au niveau des premières lamelles.

3.4.2. Microstructure des dépôts d'alumine

Les vitesses de refroidissement très rapides (surtout sur des substrats métalliques) conditionnent la structure des lamelles. Dans le cas des dépôts d'alumine effectués par projection plasma sur des substrats métalliques, à l'interface lamelle-substrat, la microstructure prédominante observée est l'alumine amorphe ou bien nanocristallisée. En effet, la vitesse de refroidissement très élevée empêche la nucléation de phases ordonnées d'alumine [45, 46]. Il a été signalé, à cette interface, des zones d'interdiffusion d'éléments du substrat et d'alumine [46], lorsque le substrat a fondu en surface au moment de l'impact de la particule d'alumine, mais ce point non encore véritablement établi, constitue un axe important du présent travail.

Lorsque l'on s'éloigne du contact lamelle-substrat, la structure du splat change graduellement. En effet, la zone d'alumine amorphe possède une diffusivité thermique beaucoup plus faible que le substrat. Elle agit alors comme une barrière thermique ce qui diminue de la vitesse de refroidissement, au fur et à mesure que l'on s'éloigne du substrat, ce qui permet une cristallisation du dépôt [44-46].

4. Oxydation du fer et des aciers sous oxygène et dioxyde de carbone

4.1. Les différents oxydes de fer

Le diagramme de phase Fe-O présenté à la Figure 10 [58], montre les domaines d'existence des trois variétés d'oxyde de fer pour les températures supérieures à 400°C ; la wüstite (Fe_{1-x}O), la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3). En dessous de 570°C, seule la magnétite et l'hématite sont présentes. La wüstite et la magnétite, qui jouent un rôle important dans la suite de ce travail font l'objet d'une étude bibliographique particulière (cf. paragraphe 5).

Au cours de l'oxydation du fer pur dans l'oxygène entre 200 et 570°C, il se forme une double couche d'oxyde de fer composée d'une couche interne de Fe_3O_4 et une couche externe d'hématite [15]. Au-dessus de 570°C, les trois variétés d'oxydes coexistent : une couche de wüstite adhérente au substrat recouverte de magnétite et une couche externe de Fe_2O_3 [58].

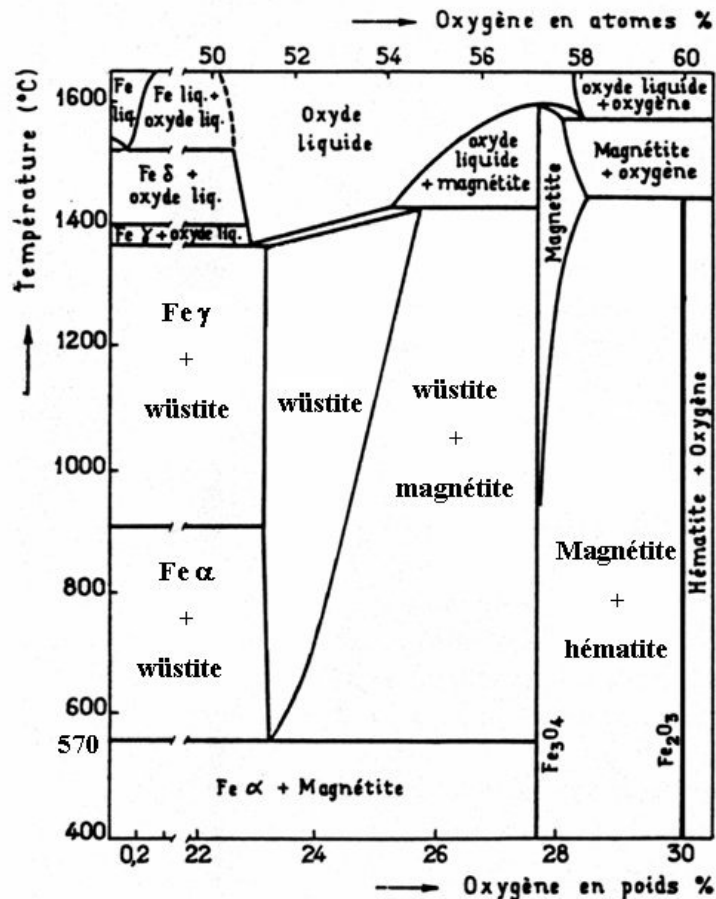


Figure 10 : Diagramme de phase fer-oxygène à 10^5 Pa d'après [58]

4.2. Oxydation du fer

4.2.1. Aspects thermodynamiques

La composition de l'oxyde formé dépend fortement de la pression d'oxygène comme illustrée au diagramme (p, T) de la Figure 11, qui donne les domaines de stabilité des différents oxydes de fer pour chaque température en fonction de la pression d'oxygène [2]. On peut constater que pour une température de 1300 K, l'hématite (Fe_2O_3) est présente lorsque $P_{\text{O}_2} \geq 4 \text{ Pa}$, le domaine d'existence de Fe_3O_4 est $8 \cdot 10^{-7} \leq P_{\text{O}_2} \leq 4 \text{ Pa}$ et celui de la wüstite $8 \cdot 10^{-11} \leq P_{\text{O}_2} \leq 8 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$. La synthèse de l'oxyde de plus faible degré d'oxydation nécessite donc de très faibles pressions d'oxygène qui ne sont couramment obtenues qu'en utilisant des mélanges oxydo-réducteurs tels que $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ ou bien CO_2 / CO . C'est ce dernier cas que nous allons détailler dans la suite.

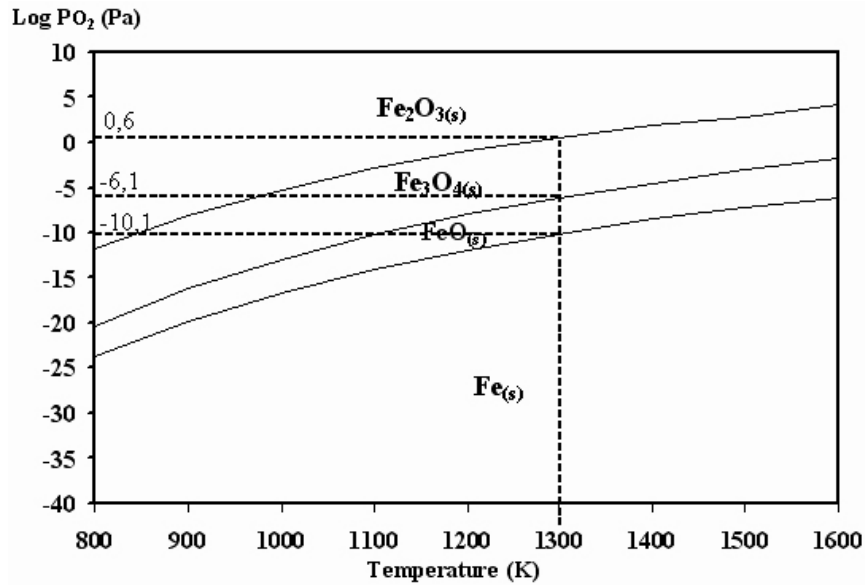
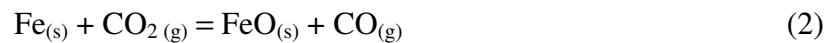
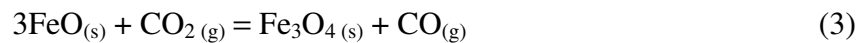


Figure 11 : Stabilité oxydes de fer selon la pression d'oxygène et la température d'après [2]

Pour les mélanges CO_2/CO , les réactions à considérer au-dessus de 570°C sont les suivantes [59] en admettant le monoxyde de fer stoechiométrique pour les calculs :



et



Pour une réaction r la variation d'enthalpie libre de la réaction ($\Delta_r G(T)$) s'exprime comme la somme des enthalpies libres molaires ($G_i(T)$) de chaque éléments rapportées à leur coefficients stoechiométriques, soit pour la réaction (2) :

$$\Delta_r G_2(T) = G_{\text{FeO}}(T) + G_{\text{CO}}(T) - G_{\text{CO}_2}(T) - G_{\text{Fe}}(T) \quad (4)$$

avec

$$G_i(T) = H_i(T) - T \cdot S_i(T) = H_i^\circ(298,15) + \Delta H_f^\circ(298,15) - T \cdot S_i(T) \quad (5)$$

où $H_i^\circ(298,15)$, $\Delta H_f^\circ(298,15)$ sont respectivement l'enthalpie standard de formation à $298,15\text{K}$ et la variation d'enthalpie standard de formation entre 0 et $298,15\text{K}$ [60]. Ces données thermodynamiques sont fournies pour chaque variété et à différentes températures dans les tables de référence [61]. De plus, la constante de réaction $K(T)$ et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ d'une réaction r sont liées par la relation :

$$\log K(T) = - \frac{\sum v_i G_i(T)}{RT \ln 10} = - \frac{\Delta_r G(T)}{RT \ln 10} \quad (6)$$

et pour la réaction (2), on a :

$$K_2(T) = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \quad (7)$$

d'où

$$\log \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \log K_2(T) \quad (8)$$

et ainsi pour la réaction (2) :

$$\log \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = - \frac{\Delta_r G_2(T)}{RT \ln 10} \quad (9)$$

Lorsque l'on considère la réaction (3), on obtient les relations suivantes :

$$\Delta_r G_3(T) = G_{Fe_3O_4}(T) + G_{CO}(T) - 3G_{FeO}(T) - G_{CO_2}(T) \quad (10)$$

et le rapport des pressions s'exprime en fonction de la température comme suit :

$$\log \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = - \frac{\Delta_r G_3(T)}{RT \ln 10} \quad (11)$$

Il est ainsi possible de déterminer, à l'aide des tables de données thermodynamiques [61], les enthalpies ($G_i(T)$) de chaque élément ainsi que les enthalpies libres des réactions (2) et (3). Les courbes $\log \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = f(T)$ de ce système sont tracées à la Figure 12, et permettent de

déterminer les domaines de stabilité des oxydes en fonction du rapport $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$.

On voit ainsi qu'à 1300K, le domaine de stabilité du monoxyde de fer correspond à une plage très large de mélanges CO/CO₂ allant de 5 à 84% de monoxyde de carbone.

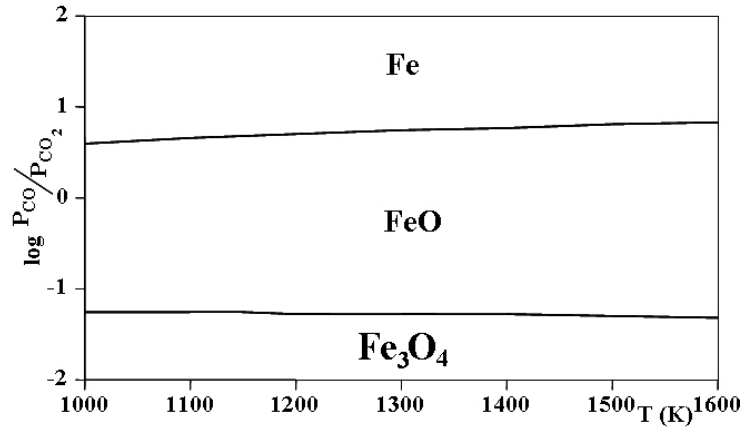
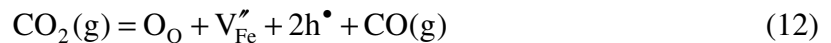


Figure 12 : Stabilité des oxydes de fer en fonction du rapport $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ et de la température

4.2.2. Aspects cinétiques

L'oxydation du fer pur sous atmosphère de dioxyde de carbone ou du mélange gazeux CO/CO₂ a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux [62-70], notamment ceux de Smeltzer [62] et de Kofstad [68-70] qui ont porté sur l'oxydation du fer pur dans CO₂ pur. Ces deux auteurs ont mis en évidence que seule la wüstite est formée lorsque la réaction se produit sous atmosphère pure de CO₂. La contradiction avec les résultats thermodynamiques présentés à la Figure 12 est évidente. La justification donnée par Kofstad [70] reprenant celle de Smeltzer [62] est que la valeur de l'activité de l'oxygène ($a_o^* = P_{CO_2}^* / P_{CO}^*$) à l'interface oxyde-gaz, ne correspond pas à celle nécessaire à la formation de magnétite. Ils définissent a_o^* selon la réaction à l'interface externe de formation de la wüstite :



où, selon la notation de Kröger-Vink [70], O_O représente un anion O²⁻ à sa place dans le réseau de la wüstite, V_{Fe}'' une lacune d'ion Fe²⁺, et h[•] un trou positif. A 1000°C l'activité de l'oxygène à l'interface oxyde-gaz s'exprime selon l'expression [70] :

$$\log a_o^* = \log \left(\frac{P_{CO_2}^*}{P_{CO}^*} \right) = \frac{11,595}{1-x} - 12,554 \quad (13)$$

où P_{CO₂}^{*}, et P_{CO}^{*} sont les pressions partielles des gaz à l'interface oxyde-gaz, et 1-x est l'écart à la stoechiométrie de la wüstite à la surface externe.

La seule présence de Fe₃O₄ détectée sous forme de précipités (pour des températures de traitement de 1200°C) par ces auteurs est attribuée à une vitesse de refroidissement trop faible ce qui conduit à la décomposition de la wüstite en magnétite (et wüstite stoechiométrique FeO) dont le mécanisme est détaillé au paragraphe 5.2 de ce chapitre.

La réaction d'oxydation du fer sous CO₂ ou dans les mélange CO/CO₂, qui répond à l'équation



suit une cinétique d'oxydation linéaire dans les premiers instants puis une loi parabolique pour des temps d'exposition plus longs. Smeltzer [62] conclut que l'oxydation linéaire est cinétiquement limitée par la vitesse d'incorporation dans le réseau de la wüstite d'oxygène chimisorbée (températures inférieures à 910°C, éq. (15)), et par la vitesse de dissociation du dioxyde de carbone (éq. (16)) ou l'incorporation d'oxygène dans la wüstite aux températures plus élevées selon les étapes élémentaires suivantes :



ou



où -s représente un site de sorption. La diffusion cationique du fer dans le réseau de la wüstite, au cours de cette période linéaire, est rapide par rapport à la réaction limitante interfaciale externe.

Lorsque l'épaisseur de wüstite augmente, la cinétique devient parabolique ce qui s'interprète comme résultant d'un changement d'étape limitante. C'est alors la diffusion des cations au travers de la couche d'oxyde qui limite la réaction [63, 65, 67-70]. Dans les mélanges CO/CO₂, que la vitesse d'oxydation soit linéaire ou parabolique, les constantes de vitesse diminuent avec la pression totale des gaz [70] ou avec celle de CO₂ [62, 63, 70].

4.2.3. Aspect morphologique

Il est connu dans la littérature que la wüstite possède une croissance épitaxiale à la surface du fer α [59, 71], comme le montre la Figure 13.

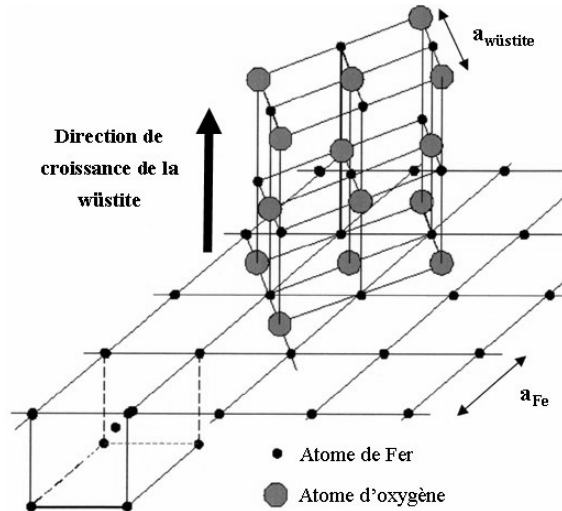


Figure 13 : Croissance de la wüstite sur une face d'un cristal de fer α lorsque la surface initiale du métal est un plan (001) d'après [59]

En fait, une face du cube de wüstite devient parallèle à la face de cube du fer α qui est la plus proche de la surface initiale mais la maille a pivoté de 45° et s'est translaturée (dans le plan commun aux deux réseaux, les arêtes des cubes de Fe_{1-x}O sont parallèles aux diagonales de la face du cube de fer α). Cette relation peut être écrite de la façon suivante pour la face (001) du fer [71]:

$$(001)_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}} // (001)_{\text{Fe-}\alpha}$$

$$[010]_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}} // [110]_{\text{Fe-}\alpha}$$

En fonction de l'orientation initiale de la surface du métal, le monoxyde de fer croît selon les relations suivantes [59]:

$$(001)_{\text{Fe-}\alpha} \rightarrow (001)_{\text{wüstite}}$$

$$(011)_{\text{Fe-}\alpha} \rightarrow (111)_{\text{wüstite}}$$

$$(111)_{\text{Fe-}\alpha} \rightarrow (021)_{\text{wüstite}}$$

Différents auteurs [68-70, 72-73] ont montré que l'oxydation initiale du fer au dessus de 950°C commence par la nucléation de cristaux de wüstite à la surface du fer γ (à cette température, c'est le domaine du fer γ de structure cubique à faces centrées), les cristaux de Fe_{1-x}O possédant également une relation cristallographique forte avec le fer γ sous jacent. En effet, Delaey et al. [74] rapportent que les deux mailles du fer α (cubique centrée) et γ (cubique à faces centrées) sont liées cristallographiquement par la relation ; $(111)_{\gamma} // (110)_{\alpha}$. On retrouve ainsi la même relation qu'entre la wüstite et le fer α , c'est-à-dire que si la surface libre du métal est un plan de densité maximum de fer α (soit (110)), il vient s'y adapter exactement un plan de densité maximum (111) de Fe_{1-x}O [59].

Cette relation cristallographique [68, 72, 73] entre le substrat et l'oxyde, en dépit de la forte valeur du coefficient d'expansion volumique à la formation de wüstite ($\Delta = 1,77$), explique que cet oxyde possède une bonne adhérence sur le fer, alors que l'oxyde de degré supérieur (hématite) se détache facilement de la surface. Cette bonne tenue est aussi favorisée par la plus grande plasticité de la wüstite [58, 75, 76], l'oxyde acceptant des déformations de fluage. Au contraire, lorsqu'il se forme de l'hématite, celle-ci, très peu plastique et de structure sans relation avec le substrat (hexagonale) conduit vite à la formation de soufflures très visibles [75, 76].

4.3. Oxydation des aciers

Les études faites par Abuluwefa et al. [77] mais également par Smeltzer et al. [78] sur des aciers comportant une faible teneur en carbone (% C en masse de 0,04 [77]) ou des alliages fer-nickel [78], ont montré que, pour de longues périodes de temps, l'oxydation sous atmosphère de dioxyde de carbone suit une cinétique linéaire avec des vitesses proportionnelles à la pression partielle de CO_2 .

Chang et al. [58] ont rappelé que, sous dioxygène, le carbone contenu dans l'acier diffuse du cœur vers l'interface métal/oxyde et réagit soit avec l'oxyde soit avec le gaz oxydant. Ceci a pour conséquence la formation d'un trou à cette interface et peut soit augmenter la vitesse d'oxydation si la couche d'oxyde se fissure (par suite de l'augmentation locale de la pression de CO), soit diminuer la vitesse de réaction si la couche ne se fissure pas. Smeltzer [78] a également mis en évidence que l'oxydation sous atmosphère CO/CO_2 des aciers fer-carbone (contenant 0,23-1,07 % masse de carbone) présente deux phénomènes

antagonistes ; la décarburation de l'acier (loi parabolique) entraîne une perte de masse visible dans les premiers instants alors que l'oxydation du fer (loi linéaire) provoque la formation de wüstite avec un gain de masse qui devient prépondérant lorsque la surface de l'échantillon est entièrement recouverte d'une couche compacte d'oxyde [78].

La décarburation des aciers a fait l'objet de nombreux travaux [58, 76, 78-83] qui mettent en évidence l'importance des phases (fer α ou fer γ) présentes à la température d'oxydation. Par exemple [58], la diffusion du carbone est plus rapide dans les aciers à 0,4% et 0,8% en masse car ils sont constitués (à $T > 850^\circ\text{C}$) de la phase γ où le coefficient de diffusion du carbone est rapide. Au contraire, les aciers composés des phases α ou $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ se décarburent plus lentement car le carbone diffuse moins rapidement dans ces deux phases [58, 79-83].

Enfin, l'effet des éléments d'alliage, moins nobles que le fer comme l'aluminium, le silicium ou le chrome, est la formation d'une couche protectrice des oxydes de ces éléments à l'interface métal-oxyde, qui inhibe la formation de wüstite. La présence de manganèse ne change pas sensiblement la vitesse d'oxydation dans la mesure où il se substitue au fer dans la wüstite. [58].

5. La wüstite et la magnétite

Eu égard au rôle joué par la wüstite sur des aciers revêtus [2] (interphase entre l'acier et le dépôt) et à la complexité de son organisation cristalline, il est apparu important de résumer l'état des connaissances sur sa composition et sa structure. On présente également la bibliographie concernant sa décomposition ou son oxydation sous forme de magnétite.

5.1. Composition et structure cristalline

Gavarri et al. [84-86] ont mis en évidence depuis longtemps, sur la base d'études dilatométriques et radiocristallographiques, la présence de plusieurs variétés allotropiques de la wüstite en fonction de la température [84]. Ils proposent une séparation du domaine d'existence stable de la wüstite par l'isotherme 911°C (température de transition fer- α / fer- γ). Au-dessus de cette température, en regard du fer- γ existerait l'espèce W, au dessous de cette

température, en regard du fer- α ce serait l'espèce W' , chaque espèce présentant trois sous domaines correspondant à trois variétés W_1 , W_2 , et W_3 pour l'espèce W et W'_1 , W'_2 et W'_3 pour l'espèce W' . Ces domaines correspondent à la présence de deux phases P' , et P'' (décrites plus loin). Une trempe effectuée à partir du domaine W_1 (ou W'_1) entraîne la formation de la phase P' , le domaine W_2 (ou W'_2) le mélange des phases de P' et P'' , et W_3 (ou W'_3) la phase P'' . Le diagramme de phase correspondant est représenté à la Figure 14.

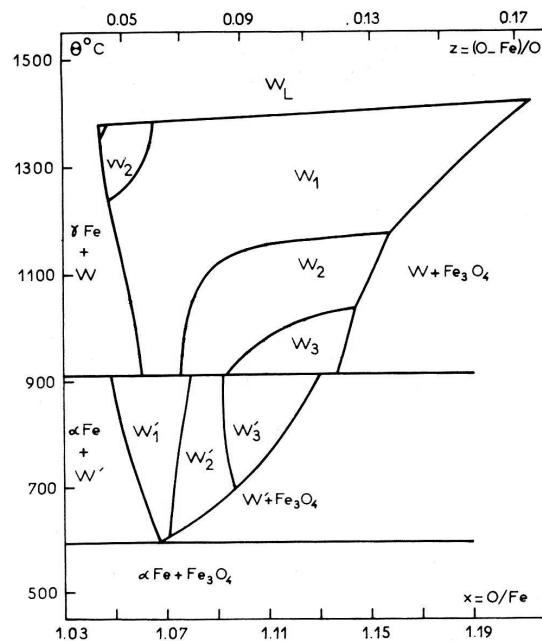
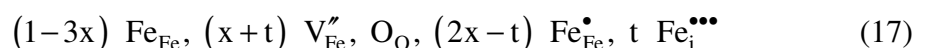


Figure 14 : Diagramme de phases de la wüstite d'après Gavarrri et al. [84]

La wüstite est décrite dans la littérature comme un composé non stoechiométrique de formule $Fe_{1-x}O$. Elle est caractérisée par un empilement ionique de type NaCl (c.f.c.) avec coexistence de lacunes de Fe^{2+} et de sites octaédriques et tétraédriques occupés par les cations Fe^{3+} .

Au plan de l'équilibre électrique, en utilisant la notation de Kröger-Vink [85], la wüstite peut être décrite par l'expression [84, 85, 87, 88] :



Les notations ci-dessus représentent :

- pour Fe_{Fe} les ions Fe^{2+} à leur place dans un site octaédrique du réseau c.f.c. ;

- pour O_O les anions O^{2-} à leur place dans le réseau ;
- pour V_{Fe}'' les lacunes cationiques du réseau ;
- pour Fe_{Fe}^{\bullet} les ions Fe^{3+} en position octaédrique dans le réseau (présentant donc une charge positive excédentaire par rapport à l'occupant « normal » du site (Fe^{2+})) ;
- pour $Fe_i^{\bullet\bullet\bullet}$ les ions Fe^{3+} « interstitiels », positionnés dans les sites tétraédrique du réseau.

Au bilan électrique, on vérifie bien que les charges négatives (\cdot) sont compensées exactement par les charges positives (\bullet), tandis qu'au plan massique on retrouve globalement la formule $Fe_{1-x}O$ dans laquelle sont confondus les $(1-3x) Fe^{2+}$ à leur place avec les $(2x-t) Fe^{3+}$ en sites octaédriques et les $(t) Fe^{3+}$ en sites tétraédriques. Cette situation est rendue possible en raison de la taille des ions Fe^{3+} , assez petits pour s'insérer dans des sites tétraédriques sans modifier sensiblement le réseau, et suffisamment gros pour pouvoir occuper les sites octaédriques.

Roth [87], par diffraction des neutrons, a été le premier à identifier cette localisation des différents ions. Du reste, l'existence de groupes « lacune- Fe^{3+} interstitiel » est corroborée par la présence, dans le réseau spinelle inverse de la magnétite (Fe_3O_4), de deux sites distincts [88].

Le rapport
$$\rho = \frac{x+t}{t} = \frac{m}{n} \quad (18)$$

du nombre de lacunes octaédriques au nombre d'ions Fe^{3+} en sites tétraédriques caractérise des amas (cluster) de m lacunes et de n sites tétraédriques occupés qui sont notés (m/n) .

Des études fines ont montré, d'une part, qu'il existe plusieurs types de clusters (2/1 associant 2 lacunes à un site tétraédrique occupé [87], ou 4/1 [85], représenté à la Figure 15, etc.) et d'autre part que ces clusters peuvent, selon les conditions de préparation ou de trempe de la wüstite [84-92], s'organiser dans l'espace de sorte de créer des surstructures (ordre à longue distance) comme illustré à la Figure 16.

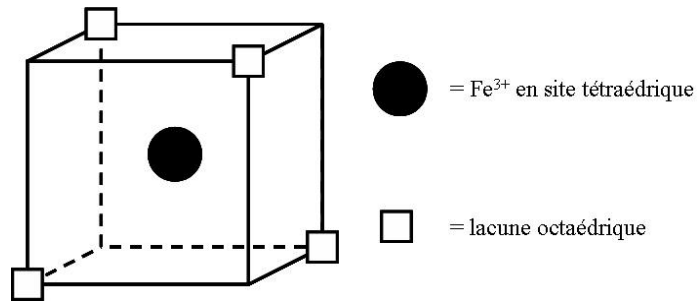


Figure 15 : Cluster de base [4:1] d'après [85]

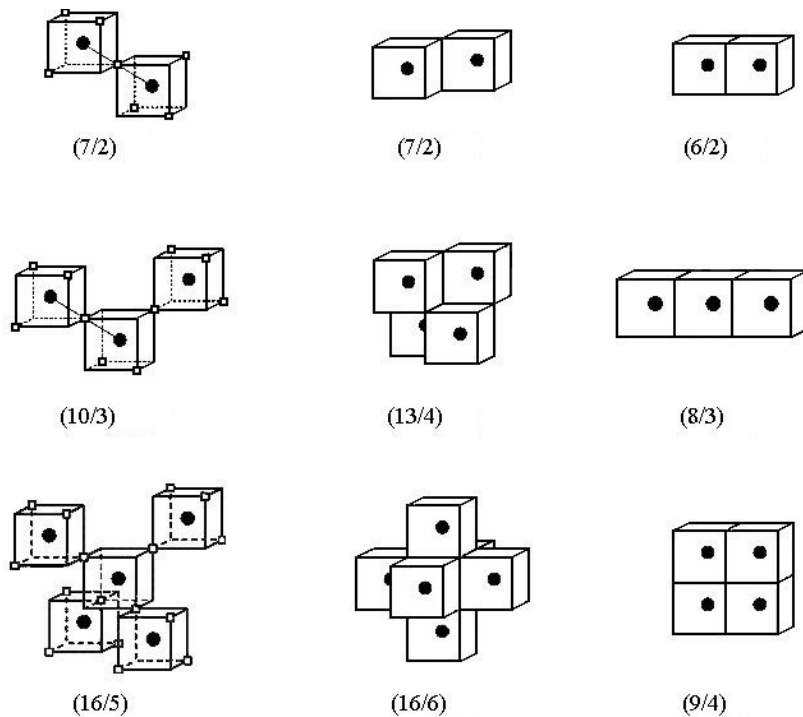


Figure 16 : Types d'associations d'amas tétraédriques (4/1) répertoriés dans la littérature [84-86, 89-97]

Certains arrangements de clusters sont susceptibles de donner la structure spinelle inverse de la magnétite (Fe_3O_4) comme l'ont montré Gavarri et al. [86]. En effet, dans le réseau spinelle inverse de la magnétite, un site tétraédrique occupé par un ion Fe^{3+} est associé en moyenne à deux lacunes. Cependant, l'ordre à longue distance dans la wüstite est distinct de celui de la structure spinelle inverse de la magnétite [88, 89], mais l'existence de petits îlots préfigurant la magnétite n'est pas pour autant exclue.

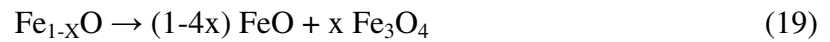
Les arrangements à longue distance des clusters sont répertoriés en trois familles P', P'' et P''' décrites comme suit :

- P' correspond à la surstructure définie par Koch et Kohen [88], avec un paramètre de maille de la surstructure de 3X. Andersson et al. [89], utilisant la diffraction des électrons sur des wüstites brutes de trempe dont la composition est comprise entre 0,95 et 0,91, confirment l'existence de P', structure dont la périodicité moyenne est non entière et comprise entre 2,6X et 2,7X. Cette surstructure P' correspond au domaine de stabilité W₁ dans la diagramme de phase de la Figure 14. D'autres auteurs [85, 90] rapportent, pour 1-x < 0,920, l'existence de la surstructure cubique P', dont la maille a environ 2,5 fois le paramètre de la maille FeO, très nette pour une composition Fe_{0,910}O. Cette structure P' consiste en un mélange des clusters (6/2), (8/3) et (12/4), dont le dernier amas devient prédominant dans la phase P'' [93].
- Pour une composition 1-x < 0,890 (domaine W₂), apparition d'une nouvelle forme cristallographique P'', plus ordonnée que P' et dont la maille a environ 5 fois le paramètre de la maille type FeO [84, 85]. Cette structure correspond dans le diagramme de la Figure 14 au domaine de stabilité W₃. Cependant, Andersson et al. montrent, pour la composition inférieure à 0,910 (domaine W₂), l'existence simultanée de P' et P'', cette dernière ayant une périodicité moyenne de 2,5X. Après un traitement thermique à 225°C pendant 30 minutes, la structure P' est complètement transformée en P'' [89].
- La phase P''' est plus ordonnée et est formée lors d'un recuit à 500°C de wüstite trempée [89].

Très récemment, Minervi et al. [97] ont démontré que pour un faible écart à la stoechiométrie, la phase P' peut être composée de plusieurs types de clusters. Ils incluent les clusters de type (4/1), (7/2) selon [110], (7/2) selon [111], (10/3) et certainement le (6/2). Ainsi, la variation de paramètre de maille observée par ces auteurs est compatible avec la coexistence de plusieurs types de cluster dans la wüstite de structure P'. Pour les régions ordonnées selon la structure P'', le cluster de type (12/4) est le meilleur candidat, sans que les types (10/4) selon [110] et (13/5) selon [110] ne puissent être exclus.

5.2. Décomposition et oxydation de la wüstite en magnétite

La wüstite est un composé très instable aux températures inférieures à 570°C comme le montre le diagramme de phase de la Figure 10. Elle subit une décomposition eutectoïde en α -Fe et Fe_3O_4 [98-106] selon les réactions suivantes :



et



Pour des températures comprises entre 300 et 570°C, ces réactions sont rapides [98, 102]. La première étape de cette réaction de décomposition est le réarrangement des atomes de fer au sein de la wüstite qui se produit avant qu'un changement de morphologie ne soit visible [103]. Cette décomposition eutectoïde, activée thermiquement, s'explique par le fait que le monoxyde de fer et la magnétite possèdent le même arrangement d'atomes oxygène (cubique à face centré), mais le nombre, l'arrangement et la charge des cations dans le réseau sont différents [98-106]. Presque tous les ions métalliques de la wüstite se situent dans les sites octaédriques, mais ces ions sont distribués, dans les composés de type spinelle (Fe_3O_4), selon les sites octaédriques et tétraédriques (8 Fe^{3+} dans les sites tétraédriques A, tandis que 8 Fe^{3+} et 8 Fe^{2+} sont dans les sites octaédriques B) comme le montre la Figure 17.

Au cours de la transformation wüstite \rightarrow magnétite, il y a migration d'une partie des cations des sites octaédriques ($1/4$) vers les sites tétraédriques de la wüstite provoquant la formation de la structure spinelle inverse de la magnétite [98, 99, 102, 103]. Le fer α n'est pas toujours observé, car les atomes de fer diffuseraient le long des joints de grains des cristaux de wüstite vers la surface où ils seraient oxydés en Fe^{2+} et Fe^{3+} (magnétite), avec formation d'une cristallisation superficielle [103].

Cependant une trempe permet d'obtenir facilement la wüstite à température ambiante.

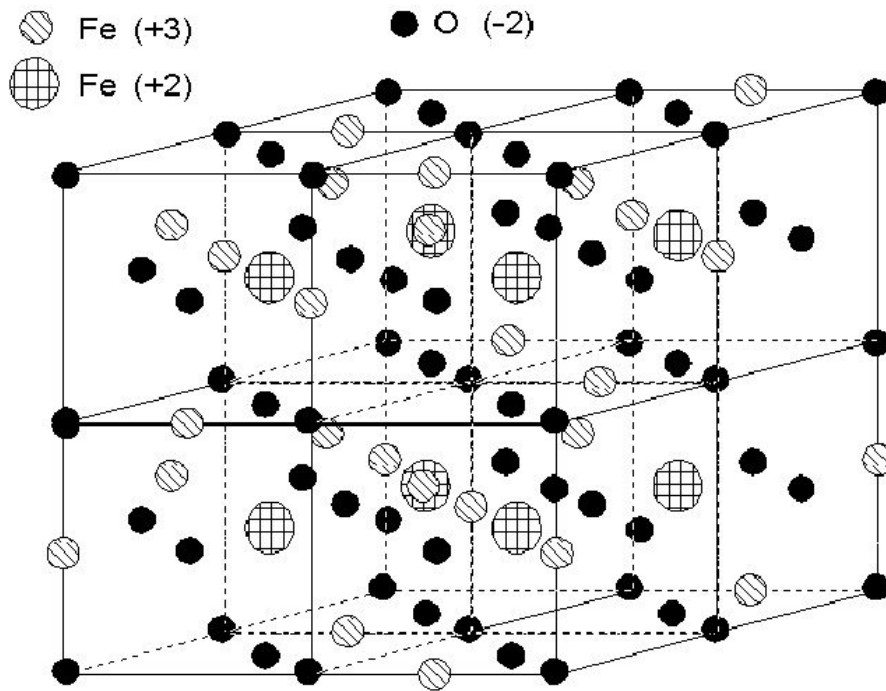


Figure 17 : Structure spinelle inverse de la magnétite d'après [107]

En plus de cette décomposition, la wüstite est un composé très sensible à l'oxydation [59, 101]. Il se forme, sous atmosphère riche en oxygène (air), une pellicule constituée par deux couches continues de Fe_3O_4 et de Fe_2O_3 [59]. Le mécanisme d'oxydation s'effectue en deux étapes, la première rapide est la formation de magnétite et la seconde, plus lente, l'oxydation de la magnétite en hématite [101].

La magnétite, formée par décomposition ou oxydation de la wüstite, se développe selon la même orientation que celle de Fe_{1-x}O (plans réticulaires de mêmes indices de Miller parallèles dans les deux réseaux), qui résulte de la concordance des deux réseaux d'anions O^{2-} [59, 72, 100].

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

1. L'acier

L'acier utilisé possède une teneur en carbone située aux alentours de 0,38% en masse, ce qui correspond aux aciers doux appelés C40E (plus couramment XC38). Il se présente sous forme de barreaux de 25 et 12 mm de diamètre fournis par la société Chaumeil (Brive, France).

Le Tableau I regroupe les principaux éléments de cet acier, dosés par spectroscopie d'étincelage par la société Air Liquide.

Elément	C	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	S	Ti	Fe
% massique	0,37	0,68	0,23	0,16	0,082	0,06	0,016	0,012	Bal

Tableau I : Composition de l'acier C40E

Le diagramme d'équilibre Fer-Carbone de la Figure 18 montre les différentes phases susceptibles d'être présentes aux températures d'étude [15] :

- l'austénite γ : solution solide d'insertion de carbone dans le fer γ (c.f.c.), pour $T > 830^\circ\text{C}$. L'acier est alors monophasé [58]. La nucléation de l'austénite intervient instantanément aux joints de grains des colonies de perlite et la croissance alors contrôlée par la diffusion du carbone. A haute température, la vitesse de croissance de l'austénite est extrêmement rapide [108] ;
- la ferrite α : solution solide d'insertion du carbone dans le fer α (phase c.c.) ;
- la cémentite ou carbure de fer Fe_3C : de teneur égale à 6,67% en masse de C, ce carbure est un composé interstitiel à maille orthorhombique. La cémentite est un carbure métastable, qui peut se décomposer en ferrite (ou austénite) et graphite selon :



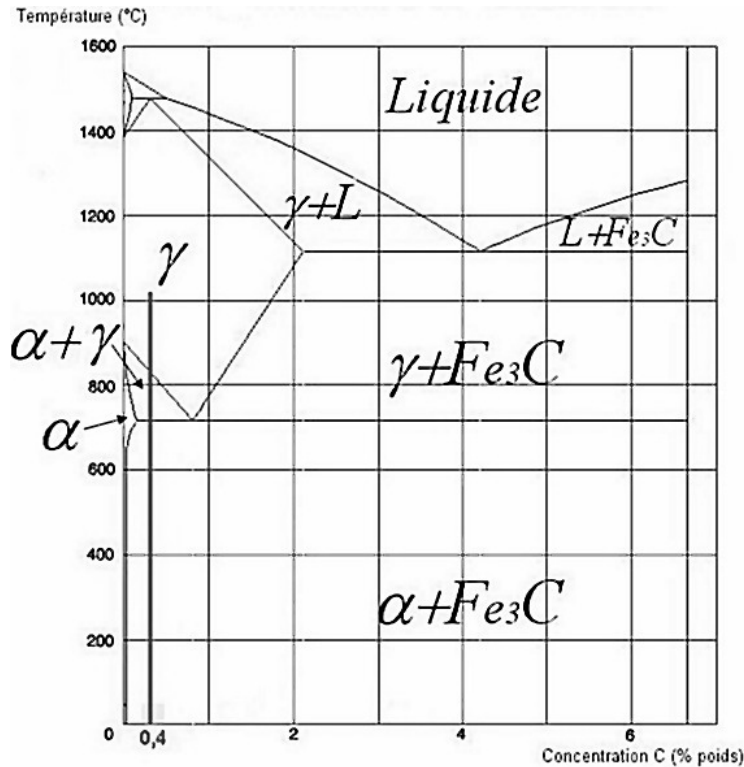
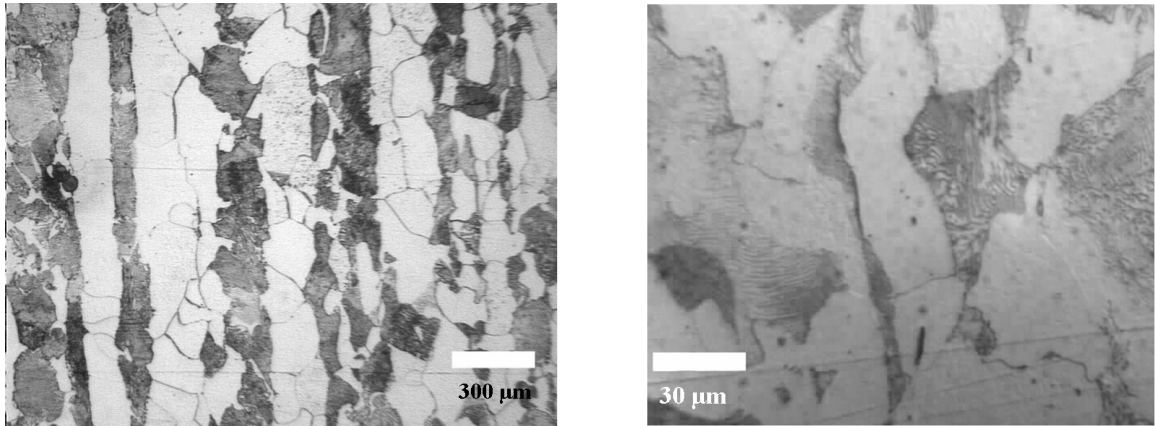


Figure 18 : Diagramme d'équilibre Fe-C (%C en masse)

La microstructure de l'acier C40E, observée en microscopie optique, est illustrée à la Figure 19 après polissage à la pâte diamantée ($\Phi = 1 \mu\text{m}$) et attaque chimique par une solution de nital (5% vol. HNO_3 et 95% vol. éthanol). On observe les grains sombres et striés caractéristiques de la pseudo-phase perlite et les grains clairs de ferrite conformément à ce qui était attendu au vu de sa composition nominale et du diagramme de phase. Les deux phases sont disposées en colonnes perpendiculaires à la surface des échantillons, c'est-à-dire dirigées dans le sens du barreau, conséquence du procédé industriel de fabrication des barreaux.

La perlite est l'agrégat eutectoïde formé de lamelles alternées de Fe_3C et de fer α (cf. Figure 20). La germination se fait à partir des joints de grains de la phase γ mère et implique évidemment une diffusion du carbone.

D'autres éléments dans l'acier jouent un rôle plus ou moins important sur son oxydation à haute température notamment le manganèse qui augmente la proportion de perlite dans les aciers doux et se substitue au fer dans la cémentite. Les autres éléments sont en quantité trop faible pour être considérés comme éléments d'alliage et ne jouent aucun rôle [15].



a

b

Figure 19 : Microstructure d'un échantillon d'acier découpé dans le sens longitudinal du barreau : a) vue d'ensemble et b) grains de perlite lamellaire

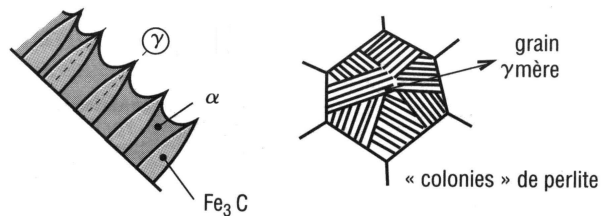


Figure 20 : Structure perlitique d'après [58]

La Figure 21 présente l'allure du spectre de diffraction X de l'acier, où l'on observe seulement la réponse du fer α (fiche JCPDS 87-0721).

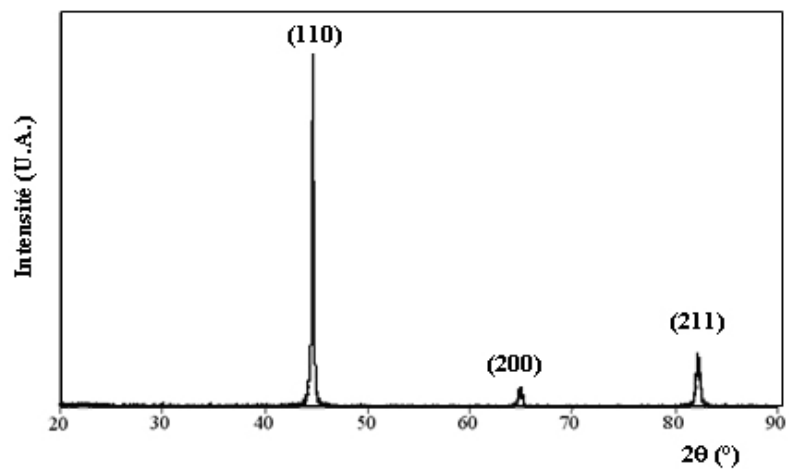


Figure 21 : Diffractogramme X de la surface de l'acier

Les échantillons traités par plasma, sous air, pour la réalisation de dépôts d'alumine ou bien dans une enceinte à atmosphère de CO₂ pour l'oxydation contrôlée, sont des disques de 5mm d'épaisseur découpés à la tronçonneuse dans les barres d'acier de 25 mm de diamètre.

Les pastilles utilisées pour les analyses thermogravimétriques, proviennent des barres de 12 mm de diamètre qui sont ramenées à la rectifieuse cylindrique (Cazeneuve, Optica 360) à 10 mm de diamètre et sont ensuite tronçonnées en pastilles de 1 mm d'épaisseur.

Avant d'être traités et analysés, les échantillons sont polis manuellement sur des papiers abrasifs en carbure de silicium puis avec de la pâte diamant afin d'assurer une bonne reproductibilité de l'état de surface initial. Chaque pièce est polie par étape avec des abrasifs de plus en plus fins (environ 2 min de polissage pour chaque grosseur de grains SiC) : on passe successivement d'un papier SiC de 120 mesh à un papier de 320 mesh puis 500, 1000 et enfin 4000 mesh. Pour affiner le polissage, on utilise ensuite des feutres sur lesquels on a déposé des grains diamantés de 3 µm puis 1 µm.

2. La poudre d'alumine.

La poudre d'alumine utilisée pour la réalisation des dépôts est fabriquée et commercialisée par la société HERMAN C.STARCK (Berlin). C'est une poudre fondue broyée de référence AMPERITE 740.1 [-45, +22 µm]. Cette poudre est constituée essentiellement de la phase stable α (corindon) comme le montre son spectre de diffraction des rayons X (fiche JCPDS 46-1212) reproduit à la Figure 22. Elle ne présente que peu d'impuretés d'après la fiche de composition du fabricant présentée dans le Tableau II, la présence du fondant Na₂O pouvant cependant abaisser légèrement sa température de fusion. L'observation au microscope électronique à balayage de la Figure 23, met en évidence la structure dense et anguleuse typique des poudres fondues-broyées avec un diamètre moyen de 26 µm environ.

Oxyde	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
%massique	0,01	0,02	0,19	Bal.

Tableau II : Composition de la poudre d'alumine

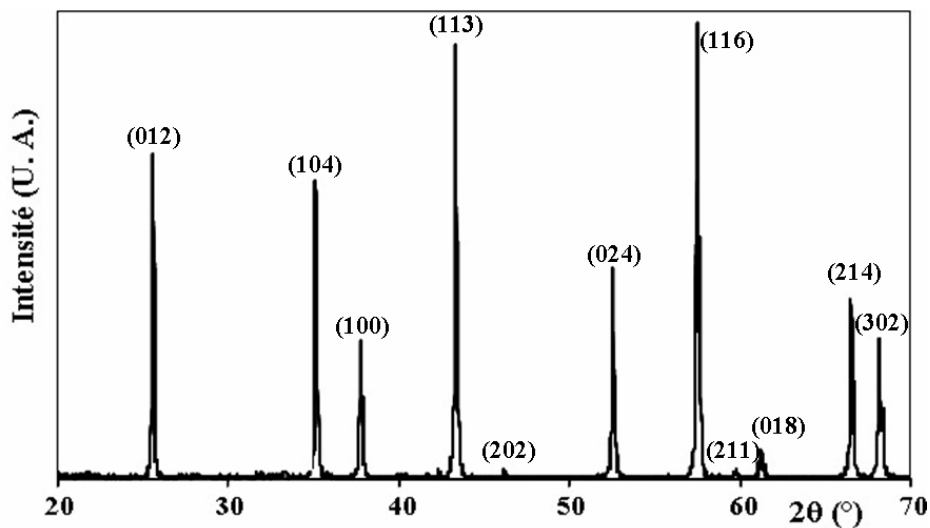


Figure 22 : Diffractogramme X de la poudre d'alumine identifiant la phase α -Al₂O₃

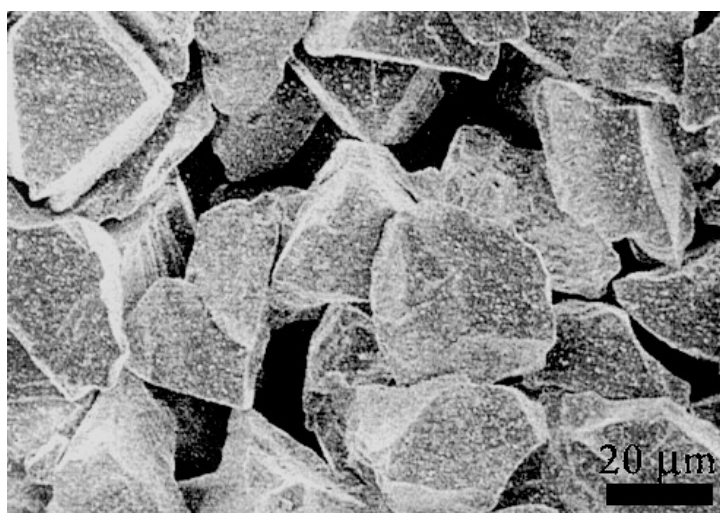


Figure 23 : Micrographie M.E.B. de la poudre d'alumine

3. Les gaz

L'argon U est fourni par Air Products S.A. (France) et le dioxyde de carbone provient de la société Air Liquide (France) ; ces deux gaz ont une qualité N35. L'argon Nertal utilisé en projection thermique est fourni par la société Air Liquide. Les teneurs des impuretés contenues dans ces gaz, données par les fournisseurs à titre indicatif (non certifiées), sont regroupées au Tableau III. Ces gaz possèdent une qualité industrielle choisie pour son bas coût, dans l'esprit des applications industrielles potentielles de ce travail.

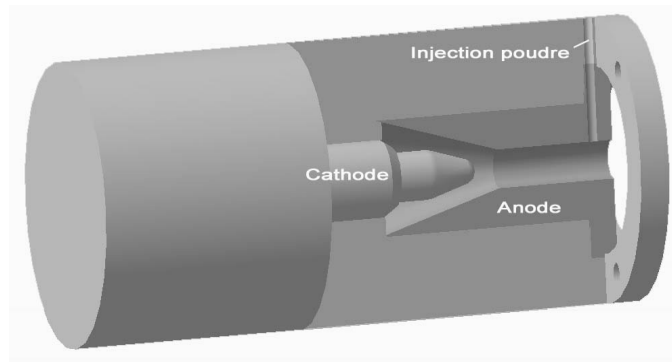
Gaz	Argon Nertal			Argon U		CO ₂	
	H ₂ O	O ₂	N ₂	H ₂ O	O ₂	H ₂ O	O ₂
Impuretés							
Teneur	< 300 ppm	<100 ppm	<100 µm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm	< 5 ppm

Tableau III : Teneur en impuretés des gaz utilisés

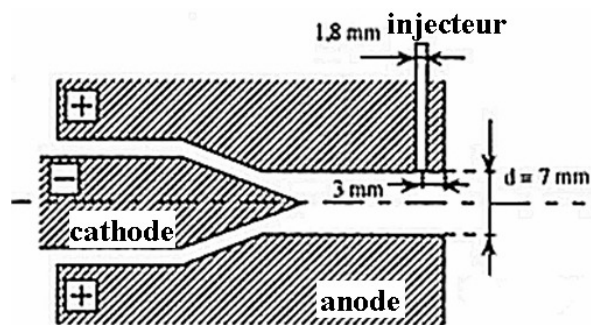
4. Projection plasma sous air

Le banc de projection se compose d'un cylindre porte-échantillon de 120 mm de diamètre pouvant recevoir 10 substrats cylindriques de 25 mm de diamètre. Il est mis en rotation selon un axe horizontal et la torche est translatée parallèlement à cet axe, à la distance de projection choisie. Un schéma de principe de l'ensemble de projection est présenté à la Figure 24. Le contrôle de la température de l'ensemble substrat-dépôt est un paramètre clé pour la qualité des dépôts. Un refroidissement par air comprimé en cours de projection assure une température moyenne des échantillons quasi constante pendant toute la durée du traitement [7]. Les conditions de tir sont regroupées dans le Tableau IV.

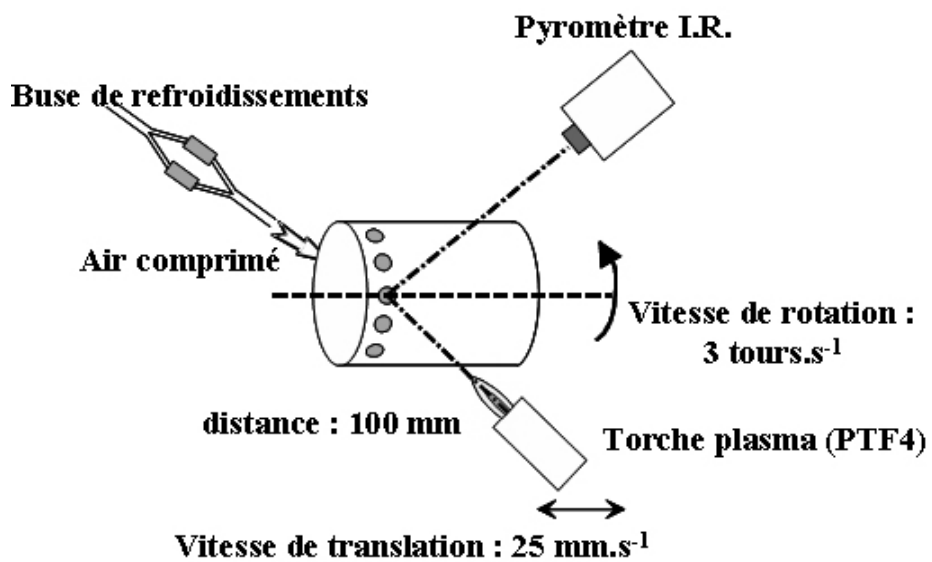
Les vitesses de rotation du cylindre (180 tr/min) et de translation de la torche (25 mm/s) correspondent à une vitesse relative de la torche par rapport au support de 8 mm/tr. Le profil thermique du dépôt, établi par visée pyrométrique infrarouge monochromatique (dans la gamme de longueur d'onde 8-14 µm correspondant au domaine de température 0-600°C), est représenté à la Figure 25.



a



b



c

Figure 24 : Schémas de principe ; a) de la torche PT F4 avec cotation de la position de l'injecteur (b) et c) du banc de projection

Type de torche	PTF4
Tension (V)	62
Intensité (I)	600
Diamètre de l'anode (mm)	7
Débit d'argon (NL/min)	45
Débit d'hydrogène (NL/min)	15
Distance de préchauffage (mm)	100
Température de préchauffage (°C)	350
Temps de préchauffage (s)	90
Distance d'injection de poudres (mm)	3 (en amont de la sortie de tuyère)
Diamètre de l'injecteur de poudres (mm)	1,8
Débit de gaz porteur (L/min)	5,5
Débit de poudres (g/h)	> 100
Vitesse de rotation des échantillons (tr/min)	180
Vitesse de translation de la torche (mm/sec)	25
Distance de projection (mm)	100

Tableau IV : Conditions de tir plasma

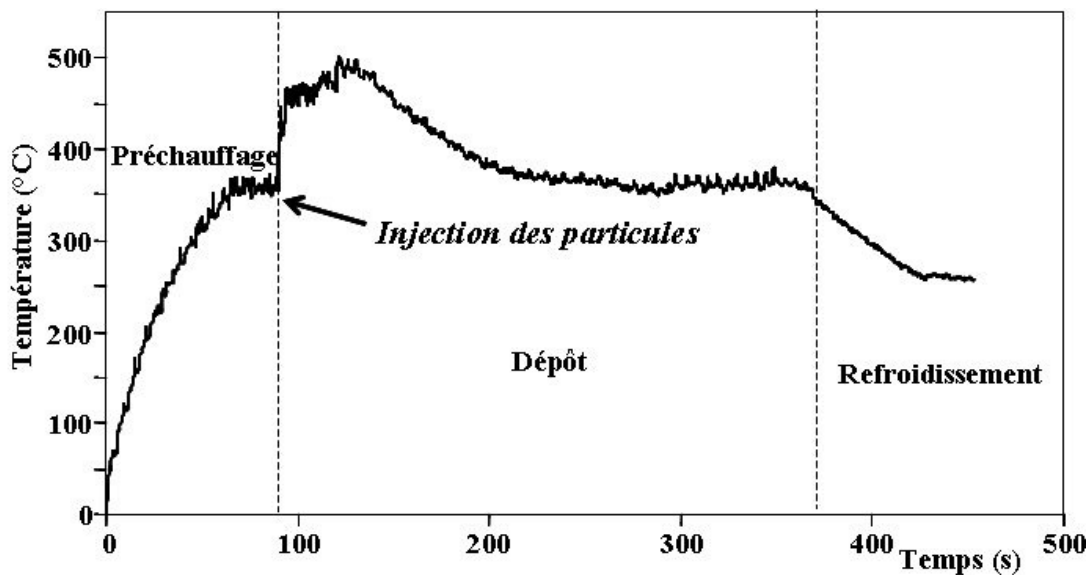


Figure 25 : Profil thermique du dépôt

5. Oxydation par jet plasma sous atmosphère contrôlée.

La chambre de tir utilisée est une enceinte à double paroi, construite en acier inoxydable. Elle est refroidie par circulation d'eau sous basse pression (0,3 MPa) et munie d'une porte amovible, ce qui permet de travailler sous air ou sous atmosphère contrôlée. La torche utilisée est de type PTF4 à arc soufflé avec réglage possible de la distance torche-substrat. Le CO₂ peut être injecté comme gaz porteur dans la torche ou bien à l'aide d'une bague fixée à la torche (Figure 26). Le suivi en température des échantillons se fait à l'aide d'un pyromètre optique (longueur d'onde de 5 μm et émissivité de 0,2).

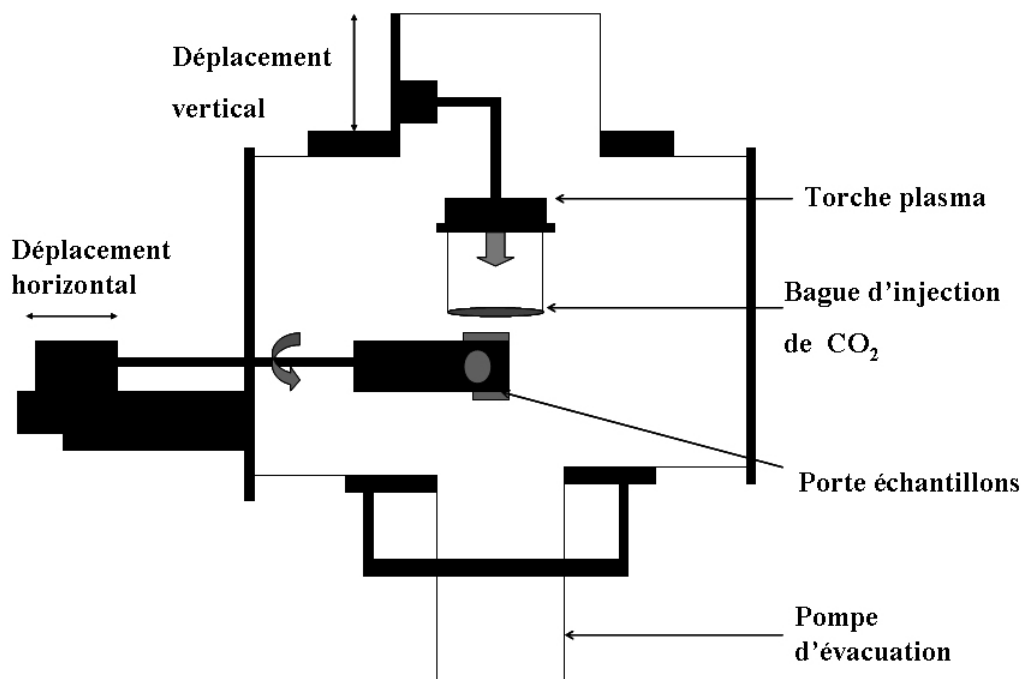


Figure 26 : Enceinte sous atmosphère contrôlée

6. Four de préoxydation.

L'obtention de la couche de préoxydation se fait généralement dans un four traditionnel tubulaire sous atmosphère contrôlée (Figure 27). Il se compose d'un tube d'alumine vertical entouré d'un résistor de MoSi₂. L'échantillon peut être descendu dans la zone chaude, ou retiré rapidement à l'aide d'un dispositif de suspension constitué d'une tige mobile.

Avant oxydation, les pastilles sont nettoyées aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant 2 minutes puis rincées à l'alcool et séchées sous jet d'air comprimé. Les conditions de traitement selon l'oxyde de fer que l'on veut obtenir sont présentées dans la partie expérimentale.

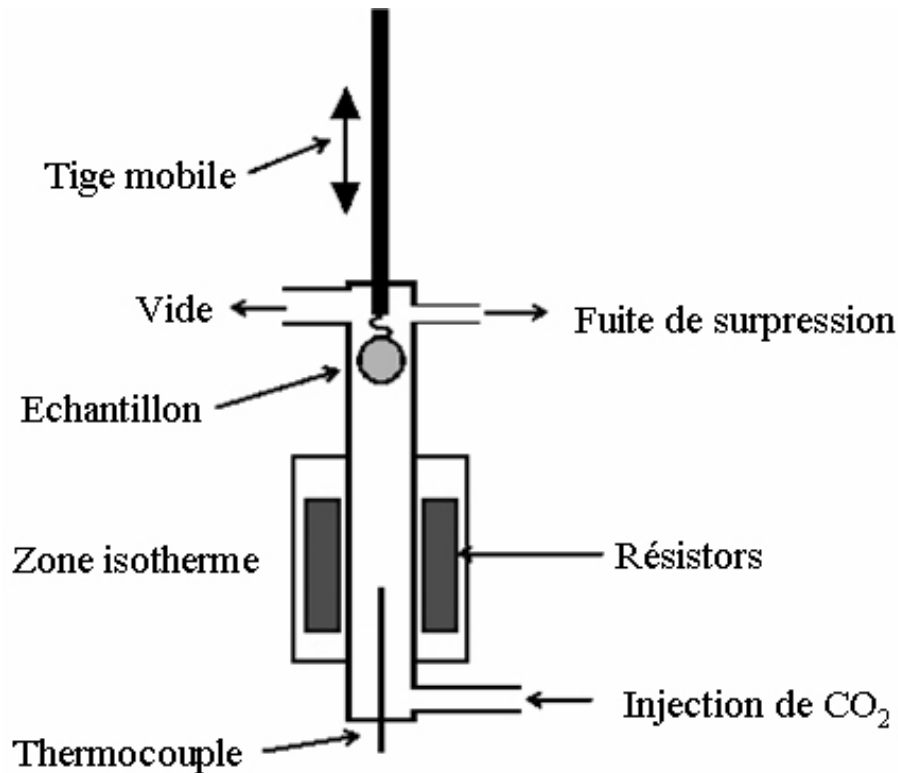


Figure 27 : Schéma du four à atmosphère contrôlée

7. Thermogravimétrie.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure 28. Il comprend une thermobalance Setaram type B70, couplée à un four à élément chauffant en MoSi_2 régulé par un programmateur Eurotherm et refroidi par eau. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine / platine rhodié, placé directement sous l'échantillon dans un tube d'alumine. L'enregistrement des résultats (évolution de la température, variation de masse de l'échantillon) se fait sur papier et sur disquette grâce à un boîtier de mesure du type ITI assurant la liaison avec un micro-ordinateur équipé du logiciel Thermo. L'échantillon peut être descendu rapidement dans la zone chaude du four ou en être extrait grâce à un dispositif de relevage manuel.

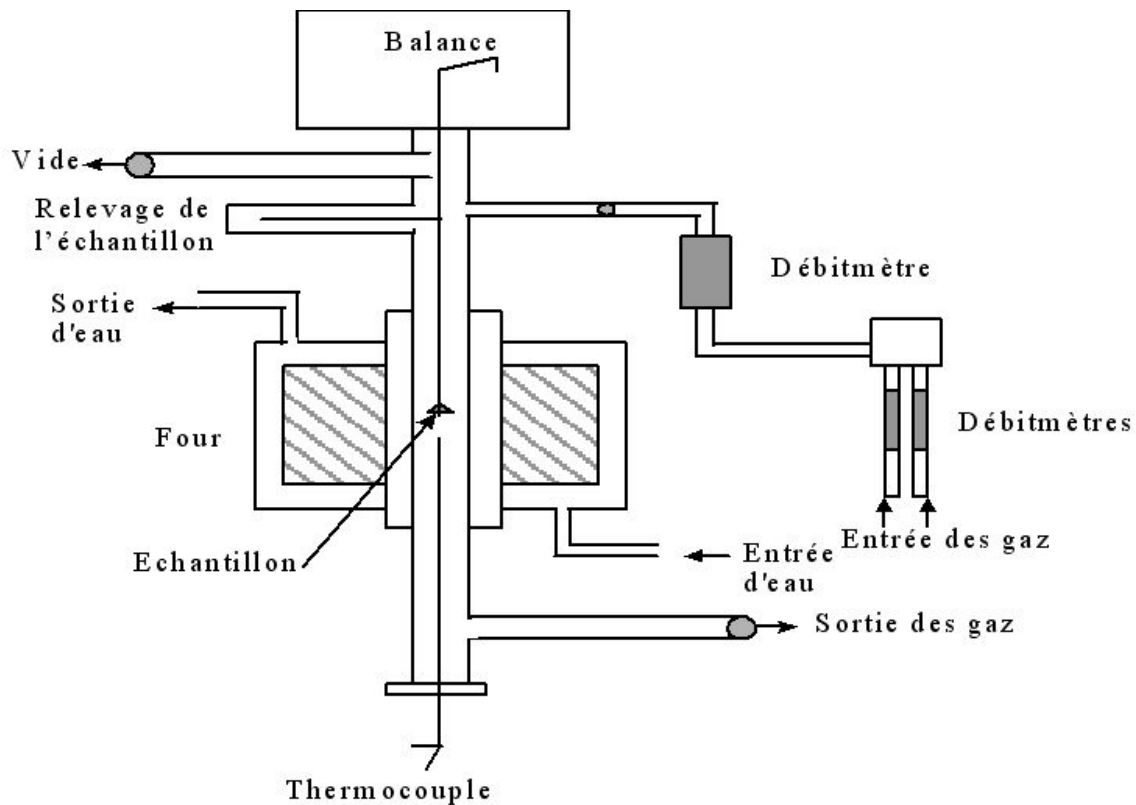


Figure 28 : Représentation schématique du dispositif thermogravimétrique

8. Observations microscopiques.

8.1. Microscopie optique.

Le microscope optique est un microscope métallographique OLYMPUS MO61, avec des grossissements allant de 50 à 180. Il est relié, grâce à une caméra Sony CCD Iris, à un ordinateur équipé d'un logiciel de traitement d'image (Matrox Inspector).

8.2. Microscopie à Force Atomique (AFM).

Les topographies de surface sont obtenues grâce à un microscope Nanoscope II (DIGITAL INSTRUMENTS Inc.). Celui-ci est équipé d'un système de déplacement piézo-électrique de 130 μm de débattement latéral et de 5 μm de dynamique verticale (Figure 29). La résolution du système est de 0,2 nm en latéral et 0,01 nm en vertical. Les dimensions de la surface analysée varient de 1 nm^2 à 0,1 mm^2 . Divers post traitements permettent d'améliorer le

contraste de l'image, de calculer des paramètres statistiques telle la rugosité et de mesurer des profils sur une ligne de coupe définie.

La Figure 29 résume le principe de fonctionnement du microscope : lors du déplacement de l'échantillon, les variations de topographie sous la pointe induisent des déformations du « cantilever » et des fluctuations lumineuses du faisceau réfléchi.

Pour la préparation de l'échantillon, un nettoyage est nécessaire pour éliminer toute trace de poussière ou de pollution. L'échantillon ne nécessite pas de propriétés particulières, mais la présence de charge électrique en surface peut perturber la mesure, créant des interactions parasites ou une répulsion du « cantilever », par exemple.

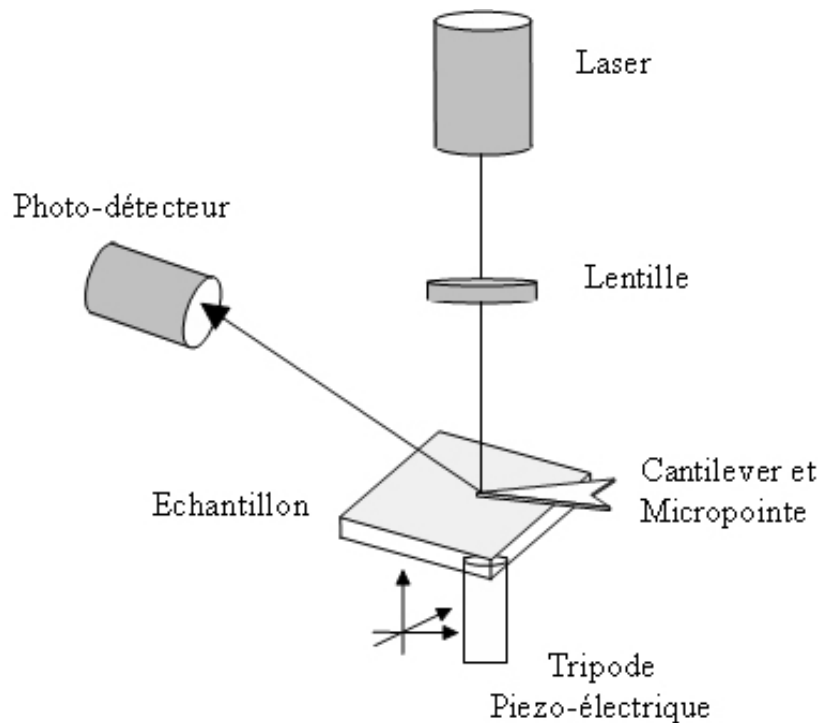


Figure 29 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

8.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les échantillons ont été observés au moyen d'un microscope à balayage (MEB) PHILIPS de type XL 30 sous une tension d'accélération maximale de 30 kV, elle est fixée à 20 kV pour la microanalyse. L'appareillage peut utiliser les électrons secondaires, (SE) ou rétrodiffusés (BSE).

8.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

8.4.1. Le microscope

L'ensemble des observations présentées, a été réalisées à l'aide d'un microscope JEOL 2010 fonctionnant à 200kV. Les caractéristiques de cet instrument sont données dans le Tableau V.

Tension d'accélération	200 kV
Longueur d'onde des électrons (λ)	0,00251 nm
Aberration sphérique	1 mm
Etalement de mise au point	10 nm
Diamètre du premier diaphragme de contraste	3,75 nm ⁻¹

Tableau V : Caractéristiques du microscope électronique JEOL 2010.

L'échantillon à observer doit être mince (quelques dizaines de nm) pour pouvoir être traversé par le faisceau électronique. L'utilisation de préparations ultrafines entraîne un relâchement des conditions de diffraction [109], ainsi le cliché de diffraction, observé sur un écran ou un film photographique plan perpendiculaire au faisceau incident, reproduit une section plane de l'espace réciproque de diffraction. Dans le cas d'échantillons polycristallins, les clichés de diffraction électronique seront constitués de cercles concentriques alors que pour un monocristal, il présente des taches ponctuelles.

Le principe de fonctionnement optique d'un microscope électronique à transmission est schématisé sur la Figure 30 [110].

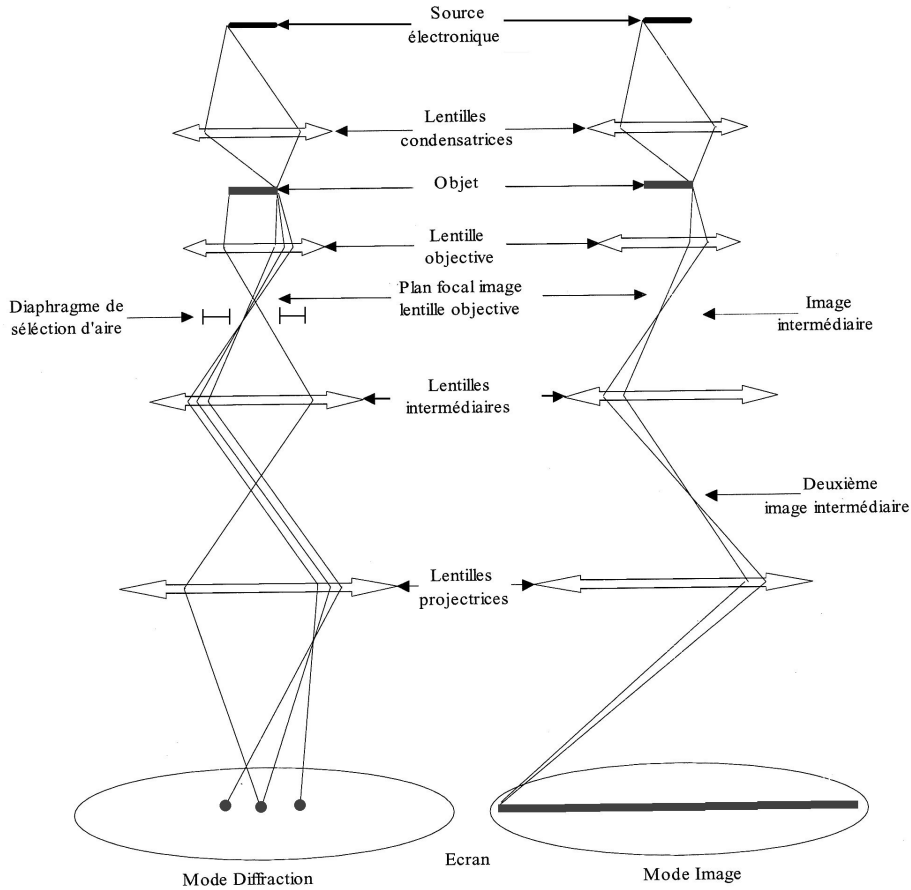


Figure 30 : Principe optique d'un microscope électronique en transmission d'après [110]

Les électrons produits par la source, sont accélérés par une différence de potentiel puis focalisés par les lentilles condensatrices sur l'échantillon. Après interaction avec la matière, les électrons qui traversent l'échantillon sont focalisés par la lentille objectif pour former la première image intermédiaire. En faisant varier la focalisation de la lentille intermédiaire, on peut obtenir sur l'écran du microscope soit une image (mode image), soit un diagramme de diffraction (mode diffraction) donnant naissance à une section plane du réseau réciproque [109]. L'image, ou le diagramme de diffraction, sont agrandis et envoyés jusqu'à l'écran fluorescent d'observation par le jeu des lentilles projectrices.

Dans notre cas, vu la nature des matériaux observés (wüstite et alumine présentant des défauts lacunaires), nous utiliserons uniquement la diffraction électronique en sélection d'aire appelée aussi diffraction en faisceau parallèle [110]. Cette technique consiste à utiliser un diaphragme de sélection d'aire qui permet d'isoler une zone de taille variable et de la faire

diffraction à partir d'un faisceau d'électron le plus parallèle possible (ce qui permet d'obtenir des taches diffractées fines) [110]. La sélection des zones diffractantes est facilitée par le fait que les parties cristallisées d'un échantillon apparaissent sombres en mode image [109].

8.4.2. Préparation des échantillons

Pour des observations en vue plane (Figure 31-a), les échantillons subissent préalablement un amincissement mécanique par fraisage, puis un amincissement ionique (à l'argon) pour former un trou d'observation dont les bords ne sont épais que de quelques nanomètres.

Pour les vues en coupe (Figure 31-b), les échantillons sont coupés en deux parties, qui sont collées face à face (oxyde/oxyde). On réalise alors des tranches qui sont amincies mécaniquement par polissage jusqu'à une épaisseur d'environ 30 nm. Enfin, le bombardement ionique permet de percer un trou dont les bords sont assez fins pour être observés.

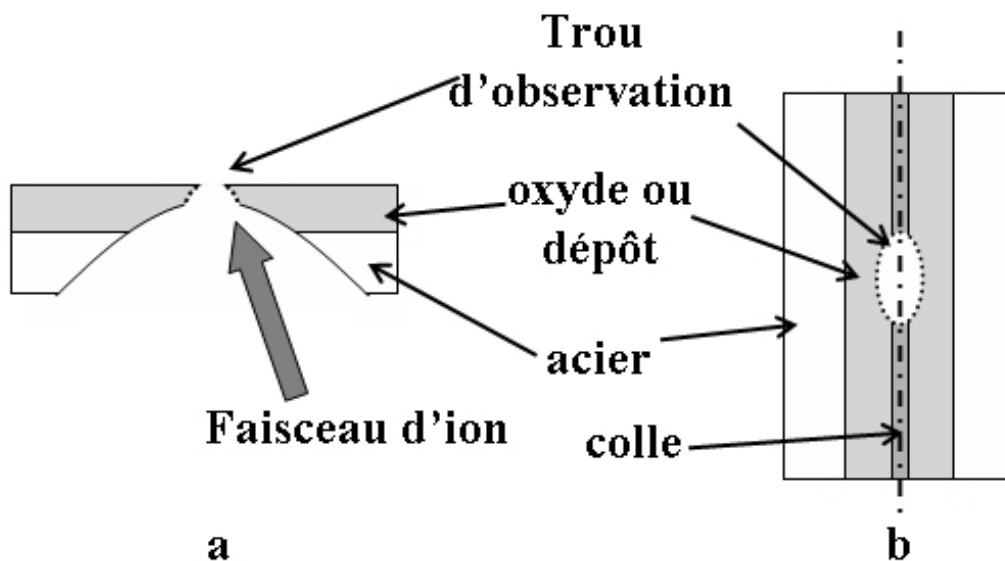


Figure 31 : Echantillons pour l'observation au MET ; a) en vue plane et b) en vue transverse

8.4.3. Analyse des clichés de diffraction

La Figure 32 montre la formation du cliché de diffraction, où L , appelée longueur de chambre du microscope (ou longueur de diffraction), représente la distance entre l'échantillon et l'écran. Dans l'approximation des petits angles, la distance réticulaire du composé qui diffracte est donnée par la relation suivante :

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda L}{R} = \frac{2\lambda L}{D} \quad (22)$$

où λ représente la longueur d'onde des électrons à 200 kV (exprimée en nm), L la longueur de chambre, et D la distance entre deux taches du réseau réciproque. Ainsi il est possible de calculer les paramètres cristallographiques de l'échantillon en comparant son mode de réseau et les distances interréticulaires calculées par simulation à l'aide d'un logiciel (CaRIne). Ainsi le cliché de diffraction (voir l'exemple de la Figure 32-b) représente le réseau réciproque du cristal diffractant.

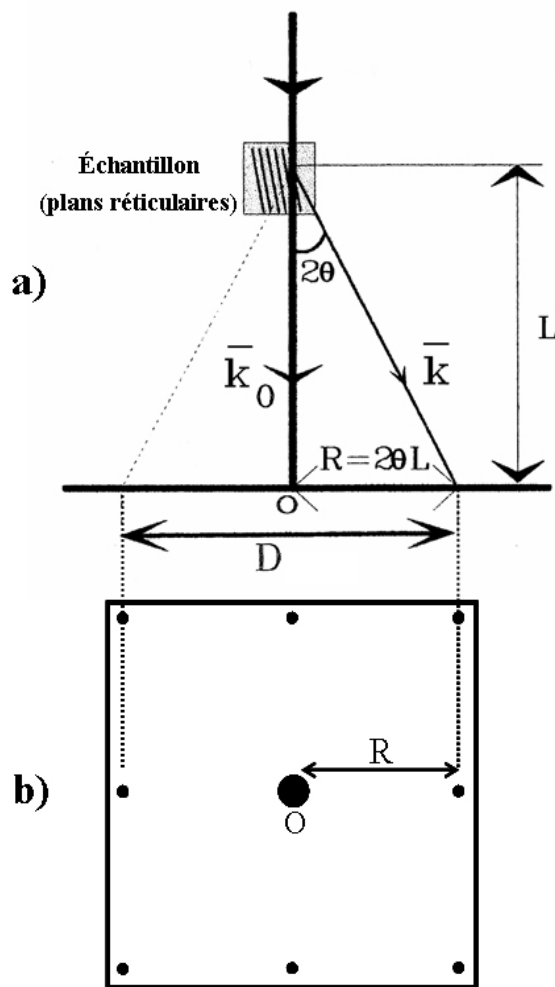


Figure 32 : Construction géométrique des clichés de diffraction (a), et le cliché correspondant après développement du négatif d'après [109]

La définition du réseau réciproque et les relations le liant au réseau direct, ainsi que les clichés caractéristiques de diffraction des électrons des composés étudiés (wüstite et alumine) sont regroupés en annexes 1 à 3.

9. Microanalyse

La composition et la distribution des éléments chimiques dans les échantillons est déterminée par un microanalyseur à dispersion d'énergie (Energy Dispersion Spectroscopy) EDS de type OXFORD ISIS 300 couplé au microscope Philips XL 30. La fenêtre du détecteur est de type SATW. Elle est constituée de barreaux de silicium de 20 μm espacés de 80 μm . Sur ce support repose une fenêtre fine transparente aux rayons X de basse énergie. Un flash d'aluminium de 200 à 300 \AA est déposé dessus, afin d'arrêter la lumière et de rendre la fenêtre conductrice pour éviter l'accumulation d'électrons.

10. Diffraction des rayons X

Les analyses radiocristallographiques sont obtenues grâce à un diffractomètre SIEMENS D5000 Kristalloflex fonctionnant sous une tension de 45 kV à 25 mA. Il est équipé d'une anticathode de cuivre et d'un détecteur linéaire ELPHYSE couplé à un monochromateur arrière en graphite pour éliminer la raie $K\beta$ du cuivre et la fluorescence éventuelle de l'échantillon. Les diagrammes sont obtenus par incrément de $0,03^\circ$ avec un temps de pose de 17s. Les diffractogrammes RX sont interprétés à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT Socabim de Siemens et de la base de données des fichiers JCPDS permettant d'identifier les phases cristallisées.

11. Caractérisation mécanique des dépôts

L'adhérence est évaluée selon le test ASTM 6633-799 avec une machine de traction ADAMEL-LHOMARGY DY 26. L'ensemble substrat/dépôt (Figure 33) est collé sur des éprouvettes de traction cylindriques (diamètre 25 mm, longueur 50 mm). La vitesse de traction est de 2 mm/min afin que la charge d'extension appliquée n'excède pas 1000 ± 100 N/s. L'adhérence apparente (σ_a) est définie comme le rapport de la force atteinte à la rupture (F_m) à l'aire du dépôt (S).

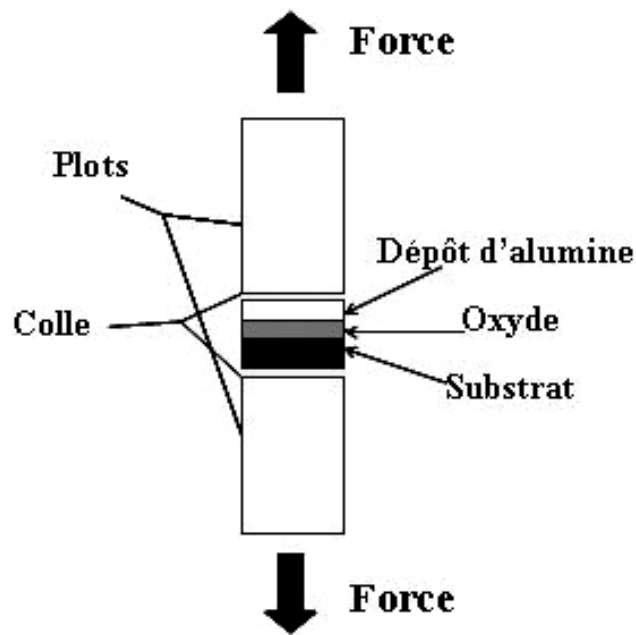


Figure 33 : Schéma d'assemblage d'une éprouvette de traction

La colle utilisée (Araldite AV 118) est thermodurcissable. Elle est polymérisée pendant 90 minutes à 150°C et possède une forte résistance en traction (60 MPa environ). Deux types de rupture peuvent être rencontrés : les ruptures cohésives localisées dans le dépôt (ou dans l'oxyde) et les ruptures adhésives au niveau des interfaces. La préparation des échantillons nécessite une attention toute particulière. En effet, un défaut d'alignement des plots entraîne des cisaillements qui faussent les mesures en introduisant une composante de cisaillement à la force. Un autre problème est la tenue à l'interface plot-substrat. Pour éviter une rupture intempestive dans cette zone, un traitement particulier des échantillons doit être effectué avant la mise en œuvre des essais.

Le côté du substrat qui n'est recouvert ni d'oxyde, ni de dépôt est poli au papier SiC 120 afin d'éliminer les traces d'oxyde et d'alumine mais surtout pour que les faces soient le plus parallèles possible afin d'assurer un alignement parfait des plots. Ce polissage se fait à sec pour éviter l'oxydation électrochimique de cette partie du substrat. Ensuite, le côté que l'on veut tester est soigneusement protégé (entouré de plusieurs épaisseurs de papier maintenue avec de l'adhésif résistant). Ainsi préparée, la face polie subit alors un sablage

pour créer des aspérités qui augmentent l'adhérence à l'interface plot-substrat (la face du plot ayant été également sablée).

Chapitre III

Formation contrôlée de la wüstite sur l'acier C40E

Les travaux antérieurs [2], qui ont servi de point de départ au présent travail, ont montré que les caractéristiques (composition, microstructure...) de la couche d'oxyde formée par préoxydation de l'acier sont réputées jouer un rôle capital dans l'adhésion des revêtements plasma. Il est donc indispensable de maîtriser finement les conditions de formation de cette couche pour en contrôler les paramètres qui pourraient déterminer l'adhésion. On sait (également [2]) que la couche de préoxydation ne doit pas contenir d'hématite et que la magnétite n'apporte pas d'aussi bons résultats finaux que la wüstite.

Il s'agit donc, dans ce chapitre de préciser comment contrôler la formation d'une couche de wüstite à la surface de l'acier C40E, en gardant à l'esprit que cette étude peut avoir d'importantes applications industrielles, et donc que l'étape de préoxydation doit répondre à un impératif de faisabilité économique. Dans une telle logique, il est clair que le procédé le plus simple – donc le moins coûteux – serait d'obtenir la wüstite directement par préchauffage plasma sur le banc de tir du revêtement juste avant son dépôt. Il est malheureusement établi [15] (cf. ch. I. § 3.4.1.) que le préchauffage plasma à l'air libre forme à la surface de l'acier une couche duplex d'hématite et de magnétite, disqualifiée pour l'adhésion d'un revêtement ultérieur.

En revanche, aucun travail n'a été consacré à l'oxydation superficielle des aciers sous jet plasma en atmosphère de dioxyde de carbone, pouvant éventuellement laisser espérer la formation de wüstite, au moins à l'interface interne (acier/oxyde).

La première partie expérimentale de cette étude y est donc consacrée.

1. Oxydation par le jet plasma sous CO₂

L'appareillage expérimental (enceinte sous atmosphère contrôlée) utilisé pour cette étude a été décrit au paragraphe 5 du chapitre II et permet d'étudier l'influence de plusieurs paramètres :

- gaz plasmagène : Ar-H₂ (45NL/min-15NL/min), Ar-He (10-50 NL/min), Ar (50 NL/min) ;
- la distance torche – substrats : 80, 100, 120 mm ;
- l'atmosphère dans l'enceinte : Air, CO₂, Ar ;

- le mode d'injection du CO₂ : comme gaz porteur ou injection dans la bague cf. Figure 26 ;
- la durée de traitement : 200, 240, 360 s.

1.1. Injection du dioxyde de carbone comme gaz porteur

Nous avons donc testé successivement les deux possibilités concernant l'injection de CO₂ en l'utilisant ou non comme gaz porteur. Les différentes configurations sont reportées au Tableau VI et les analyses par diffraction des RX correspondantes à la Figure 34.

Type d'essai	n°1	n°2
Atmosphère dans l'enceinte (Pa)	CO ₂ (10 ⁵)	CO ₂ (10 ⁵)
Durée de traitement (s)	240	240
Distance torche-substrats (mm)	100	100
Gaz plasmagène (NL/min)	Ar-H ₂ (45-15)	Ar-H ₂ (45-15)
Gaz porteur (NL/min)	CO ₂ (7)	0

Tableau VI : Paramètres des essais de préchauffage plasma sous CO₂

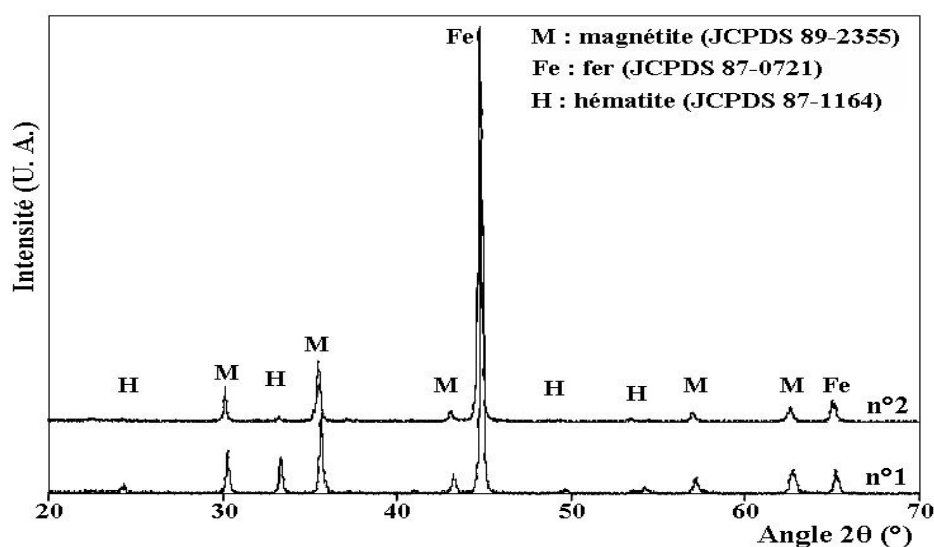


Figure 34 : Diffractogrammes X des échantillons préchauffés selon les conditions du Tableau

Les diagrammes de diffraction des RX de la Figure 34 montrent uniquement la présence de l'hématite et la magnétite (identifiées par les fiches JCPDS n°87-1164 et 89-2355 respectivement). Cependant, on note une oxydation différente lorsque l'injection de CO₂ se fait en gaz porteur (diffractogramme n°1) où, les pics de l'hématite sont bien visibles, alors que sans injection (diffractogramme n°2) il y a quasiment disparition de la réponse de l'hématite. L'oxydation des échantillons est donc plus marquée lorsque le CO₂ est injecté comme gaz porteur. La présence de cette couche duale laisse à penser que l'on est dans les conditions d'oxydation du fer sous pression partielle d'oxygène élevée, et, en supplément, nous observons au cours du traitement que la chambre est « envahie » par de la vapeur d'eau qui se condense sur les parois (de manière très importante dans les essais du type n°1).

Il est donc évident que la solution d'injecter le CO₂ comme gaz porteur doit être écartée car on retrouve la composition de la couche d'oxydation (Fe₃O₄ + Fe₂O₃) créée lors d'un préchauffage classique sous air [15, 57]. Cependant, le préchauffage sous atmosphère de dioxyde de carbone (sans l'injecter comme gaz porteur) influe malgré tout un peu sur l'oxydation de l'acier en limitant la formation d'hématite qui est très néfaste en terme d'adhésion [10, 57].

1.2. Soufflage de dioxyde de carbone à la surface des échantillons

Etant donné que l'injection comme gaz porteur de CO₂ n'a pas permis l'obtention de wüstite à la surface de l'acier, nous avons réalisé des préchauffages où l'injection de dioxyde se fait à l'aide d'une bague d'injection fixée sur la torche (cf. Figure 26). De ce fait, le gaz présent à la surface des échantillons est du CO₂ non dissocié par le plasma.

Six types d'essais, dont les conditions sont reportées au Tableau VII, ont été réalisées. Les valeurs des températures figurant dans ce tableau correspondent aux valeurs affichées par le pyromètre, qui sous-estime probablement la température réelle de la partie la plus superficielle des échantillons. Les essais se font en général sous atmosphère de CO₂ avec injection de celui-ci dans la bague. Seuls les essais du type n°3 impliquent une atmosphère neutre (Ar) avec injection de dioxyde de carbone uniquement dans la bague. Les diagrammes de diffraction des RX de la Figure 35 montrent encore la présence exclusive de magnétite (majoritaire) et d'hématite. Cependant, lorsqu'on travaille sous CO₂, l'intensité des pics de

Fe₃O₄ et de Fe₂O₃ diminue fortement, ce qui montre la faible épaisseur de la couche d'oxydes ainsi formée.

En particulier, la disparition presque complète de la réponse de l'hématite ne prouve pas de manière absolue qu'il n'y a pas formation de cette phase : sachant que la couche d'oxyde est très mince, il est probable qu'il n'y a pas suffisamment d'hématite pour qu'elle puisse être bien visible en radiocristallographie classique.

Type d'essai		n°3	n°4	n°5	n°6	n°7	n°8
Atmosphère de l'enceinte (Pa)		Ar (10 ⁵)	CO ₂ (10 ⁵)	CO ₂ (10 ⁵)	CO ₂ (10 ⁵)	CO ₂ (10 ⁵)	CO ₂ (10 ⁵)
Gaz plasma (NL/min)		Ar-H ₂ (45-15)	Ar-H ₂ (45-15)	Ar-He (10-50)	Ar-He (10-50)	Ar-He (10-50)	Ar-He (10-50)
Distance torche-substrat (mm)		100	100	100	100	70	70
Distance et débit d'injection de CO ₂	Distance (mm)	50	50	50	30	30	30
	Débit (NL.min ⁻¹)	7	7	7	7	7	7
Temps d'arrêt en zone de refroidissement (s)		10	10	10	10	7	1
Durée de traitement (s)		240	240	240	240	240	3600
Température (°C)		200	200	300	300	470	600

Tableau VII : Conditions de préchauffage

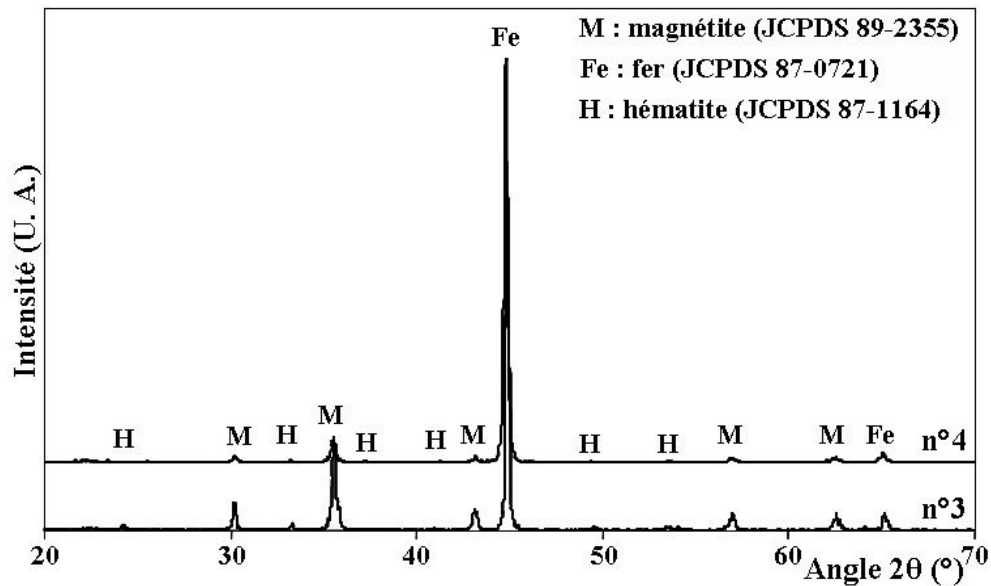


Figure 35 : Diffractogrammes X des échantillons types n°3 et n°4 préchauffés selon les conditions du Tableau VII

De la même manière que pour les essais n°1 et 2, nous observons, au cours du traitement, la formation d'eau sur les parois de la chambre, ceci étant dû à la réaction de l'hydrogène du gaz plasmagène avec l'oxygène provenant du dioxyde de carbone ; ce phénomène disparaît lorsqu'on remplace le mélange plasmagène Ar-H₂ par le mélange Ar-He. Les clichés de diffraction des rayons X correspondants, reportés à la Figure 36, montrent les points suivants :

- présence uniquement de la magnétite et de l'hématite ;
- l'intensité des pics de la magnétite est toujours beaucoup plus grande que celle de l'hématite ;
- la distance bague d'injection de CO₂/substrat n'influe pas de façon sensible sur l'oxydation ;
- la diminution du temps d'arrêt en zone de refroidissement et la réduction de la distance torche/substrat qui augmentent la température de surface favorisent logiquement l'oxydation (l'intensité des pics de diffraction des oxydes augmente).

Ainsi donc, dans ces conditions de traitement, il n'y a jamais formation de l'oxyde de fer recherché, à savoir la wüstite. De plus, les observations des surfaces au microscope

électronique à balayage de la Figure 37 (à comparer, au paragraphe 2.3.2 de ce chapitre, avec celles réalisées sur des couches de Fe_{1-x}O) ne présentent en aucun cas les cristaux caractéristiques de la wüstite [68]. On remarque que pour les échantillons dont les diagrammes de rayons X montrent la présence de Fe_3O_4 et de Fe_2O_3 (Figure 37-a), la surface est recouverte d'oxyde et présente un aspect tourmenté, alors que pour les échantillons sans hématite identifiée aux RX, la couche d'oxyde est de faible épaisseur au point que l'on observe toujours les rayures de polissage.

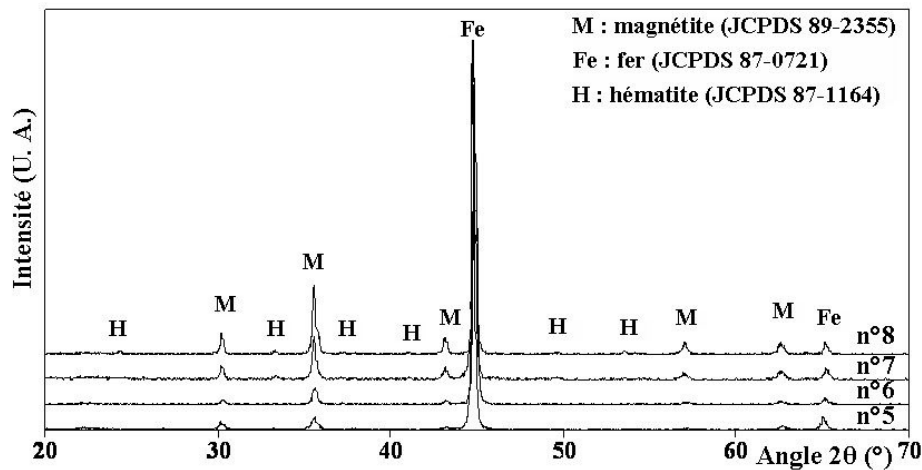


Figure 36 : Diffractogrammes X des échantillons type 5, 6, 7 et 8 préchauffés selon les conditions du Tableau VII

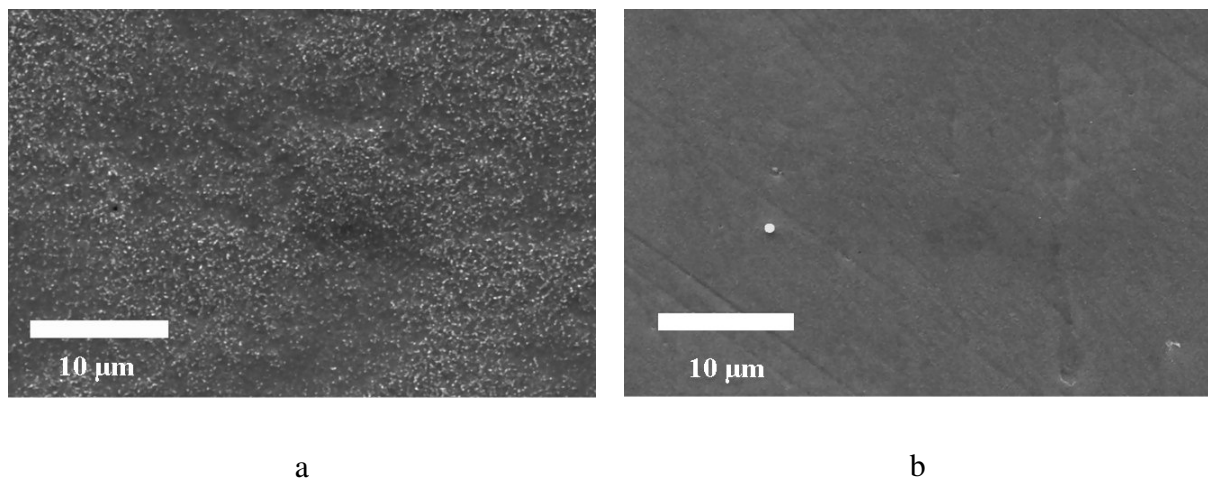


Figure 37 : Les deux sortes surfaces observées sur les aciers préchauffés sous atmosphère contrôlée ; a) échantillons des types 1, 3, 7, 8, constitués d'hématite et de magnétite, et b) échantillons des types 2, 4, 5 et 6 constitués presque exclusivement de magnétite

1.3. Conclusion

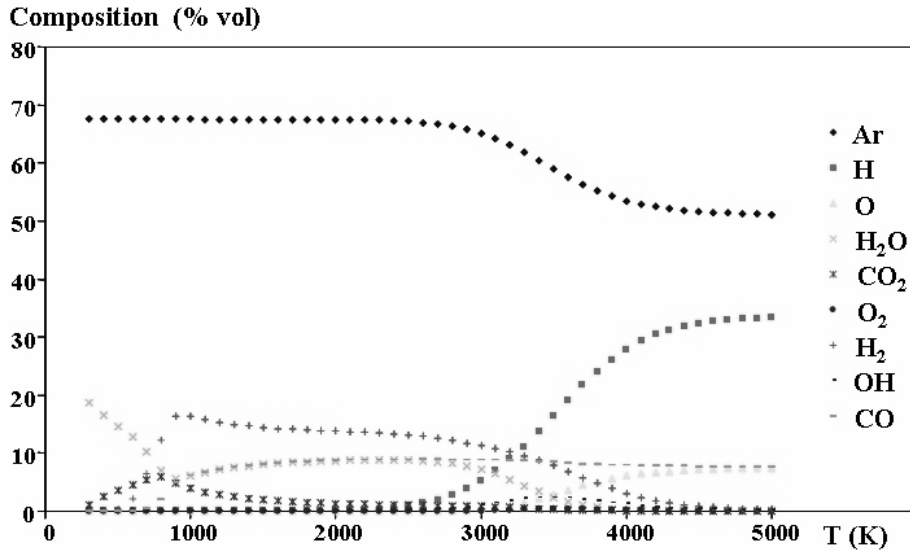
Il apparaît clairement que le prétraitement superficiel direct de l'acier par voie plasma ne permet pas d'obtenir (du moins dans des conditions réalistes au plan industriel) une couche fine d'oxyde comprenant au minimum un peu de wüstite.

Une première explication réside certainement dans la présence d'une pression résiduelle d'oxygène très supérieure à celle thermodynamiquement calculée ($P_{O_2} = 10^{-10}$ Pa comme présentée p. 22) pour la stabilisation du monoxyde de fer. Etant placé dans une atmosphère dynamique, l'échantillon est soumis en effet à une pression partielle résiduelle d'oxygène qui correspond environ à la teneur en oxygène des gaz utilisés. Cette pression partielle résiduelle d'oxygène doit, de plus, être majorée en raison de la qualité médiocre du vide préalablement obtenu dans l'enceinte ou de son étanchéité (dans le cas des essais en atmosphère contrôlée).

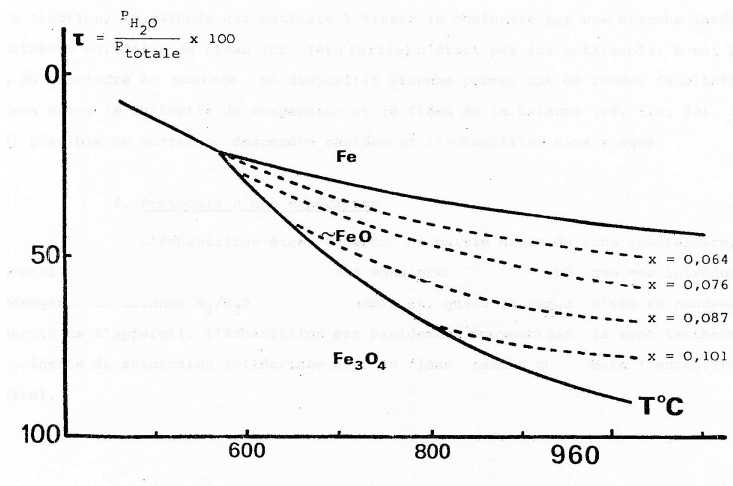
De plus, le gaz plasmagène contient de l'argon, et éventuellement du dioxyde de carbone, de l'hélium et de l'hydrogène qui, eux aussi, ne sont pas exempts d'oxygène. Les calculs de composition (Figure 38-a) effectués au laboratoire en considérant le plasma à l'équilibre thermodynamique et les gaz sans impureté montrent par exemple dans le cas d'un mélange plasmagène à 67,5 % en volume d'argon, 22,5 % d'hydrogène et 10 % de dioxyde de carbone, la formation de dioxygène et de variétés gazeuses exotiques, à priori peu favorables à la formation de wüstite.

Concernant l'hydrogène, il serait cependant légitime de s'interroger sur son rôle réducteur et sur le fait qu'il transforme l'oxygène en vapeur d'eau. En effet, il est possible dans un mélange H_2O/H_2 de synthétiser le monoxyde de fer par oxydation du fer pur [111]. Malheureusement, aux températures de surface probables des échantillons traités selon les conditions des Tableaux 6 et 7 (en général inférieures à 600°C) la proportion de vapeur d'eau requise (Figure 38-b) est relativement précise (20 à 25 %) pour espérer former la wüstite : techniquement il semble délicat d'obtenir ce résultat sans oxygène résiduel dans les conditions expérimentales du dispositif plasma utilisé, aussi cette piste n'a-t-elle pas été poursuivie.

Finalement, au plan pratique, la conclusion de cette première étude est que la préoxydation de l'acier à revêtir doit être faite obligatoirement en four traditionnel sous atmosphère contrôlée.



a



b

Figure 38 : a) Calculs de composition des espèces gazeuses dans un plasma de Ar/H₂/CO₂ (67,5 %, 22,5% et 10% respectivement) et b) diagramme d'équilibre de la wüstite en fonction du taux de vapeur d'eau, x représentant l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde, d'après [111]

2. Oxydation en four traditionnel sous atmosphère statique de CO₂

La question de la nécessité d'une étude à ce sujet peut être posée, dans la mesure où l'oxydation du fer et des aciers est réputée avoir été très exhaustivement étudiée il y a des

dizaines d'années. En fait, la recherche bibliographique du chapitre I montre que l'oxydation des aciers doux sous atmosphère de dioxyde de carbone impur (industriel) n'a jamais été étudié. Les travaux antérieurs ont été orientés vers la recherche des mécanismes réactionnels dans des conditions bien définies, c'est-à-dire le plus souvent avec des gaz de haute pureté et avec un contrôle fin de la pression partielle d'oxygène grâce à l'utilisation de mélange CO/CO₂.

Il n'existe par ailleurs aucun travail disponible qui soit consacré à la formation de wüstite en tant qu'oxyde recherché dans le cadre d'un process industriel. Or, le contrôle de la formation de la couche de wüstite (épaisseur, composition...) apparaissant ici comme crucial, il est donc apparu indispensable de suivre l'oxydation de l'acier C40E sous atmosphère de dioxyde de carbone (qui forme facilement le monoxyde de fer [62]). L'étude s'est ainsi développée dans deux directions :

- le volet « cinétique de la réaction » ;
- le volet « morphologie de la wüstite formée ».

A l'issue de cela, il est apparu utile de rechercher le mécanisme des réactions qui se produisent, afin d'optimiser les conditions de formation d'une couche de wüstite à caractéristiques contrôlées.

2.1. Conditions expérimentales

Les premiers travaux réalisés au laboratoire par Alexandre Maître [2] concernant l'influence de l'oxydation de l'acier C40E sur la tenue des dépôt d'alumine réalisés par projection plasma ont montré que la présence de wüstite favorisait l'adhésion de ces dépôts en comparaison aux deux autres oxydes de fer.

Les conditions de synthèse des différents oxydes de fer, en four, déterminées par cet auteur sont les suivantes :

- l'hématite est obtenue en plaçant l'échantillon à une température de 880°C sous air pendant 5 minutes ;

- la magnétite est obtenue en four à 900°C sous vide d'air (2,6 Pa environ). L'échantillon est placé dans la zone isotherme pendant 45 minutes puis trempé à l'air.
- la synthèse de la wüstite se fait à 1000°C en four sous atmosphère dynamique de CO₂ (10 NL/min) après un dégazage sous vide (palier d'une heure à 300°C).

Or, dans ces conditions la couche de monoxyde de fer contient une quantité non négligeable de magnétite. La qualité médiocre du CO₂ (industrielle) peut expliquer ce phénomène dans la mesure où la synthèse de wüstite nécessite une pression partielle d'oxygène très faible (de l'ordre de 10⁻¹⁰ Pa (cf. Figure 11)) et que ce gaz peut en contenir jusqu'à 5 ppm (cf. Tableau III). De plus l'atmosphère étant dynamique, il y a renouvellement permanent et pas d'évolution de sa composition au cours du temps pour atteindre le rapport P_{CO}/P_{CO₂} nécessaire à la formation de cet oxyde seul, même dans la zone environnant l'échantillon.

C'est pour cela que nous avons repris le protocole d'Alexandre Maître [2], mais en travaillant sous atmosphère statique de CO₂ tout en conservant la qualité industrielle de ce gaz. Les échantillons utilisés pour les études cinétique et morphologique suivantes sont des pastilles de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur dont la provenance, la composition et la préparation ont été précisées au chapitre II (p. 36-39), ainsi que les matériels utilisés.

2.2. Cinétiques d'oxydation

L'oxydation sous pression atmosphérique de CO₂ d'une pastille d'acier C40E placée en montée linéaire de 5 K.min⁻¹ est sensible dès 750 K, s'accélère nettement vers 1250 K et devient très rapide à partir de 1350 K environ, comme le montre la Figure 39.

Ces résultats nous conduisent à sélectionner, pour l'étude isotherme, une gamme de températures allant de 1183 K à 1283 K. La Figure 40 présente ainsi l'évolution du gain de masse par unité de surface ($\Delta m/S$) pour des isothermes d'oxydation de 6 heures. Les courbes cinétiques font apparaître une faible perte de masse initiale (inférieure à 0,30 mg.cm⁻²) pour des durées ne dépassant pas 90 min, qui est suivie par une prise de masse linéaire avec le temps quelle que soit la température. Les isobares d'oxydation sont tracées sur la Figure 41 pour des pressions de CO₂ comprises entre 10⁴ et 10⁵ Pa, à une température de 1183 K. Les

courbes cinétiques sont très dépendantes de la pression partielle de CO_2 . On observe, pour les plus faibles pressions, seulement une perte de masse, atteignant $0,95 \text{ mg/cm}^2$ au bout de 6 h et qui tend vers la quantité de carbone par unité de surface contenue dans l'échantillon ($\approx 1,18 \text{ mg/cm}^2$ avec un échantillon de 1 mm d'épaisseur, en négligeant les bords). Le traitement des isothermes (Figure 42) et des isobares (Figure 43) par la méthode des affinités [112] montre qu'elles ne se superposent pas dans une affinité par rapport au temps.

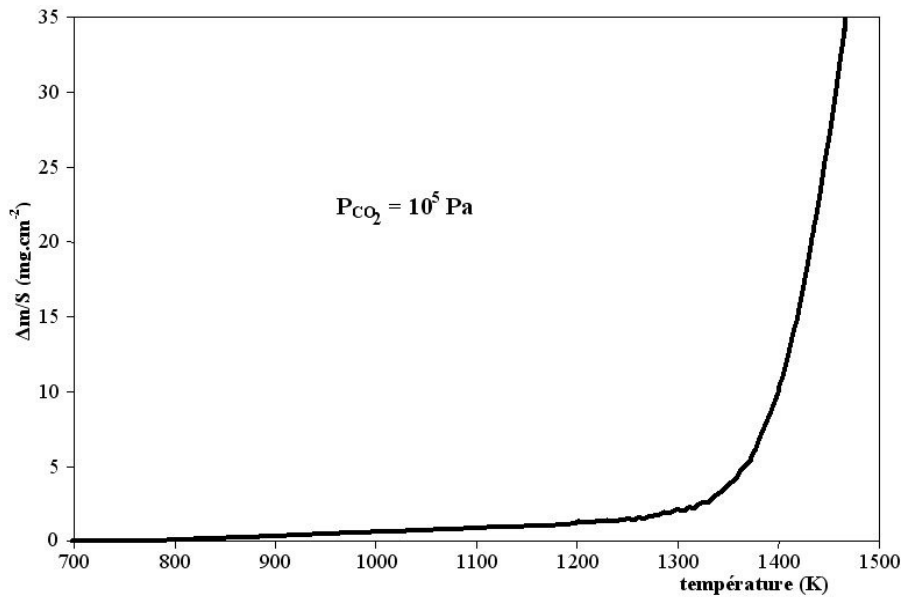


Figure 39 : Oxydation de l'acier sous CO_2 en montée linéaire de température de 5 K.min^{-1}

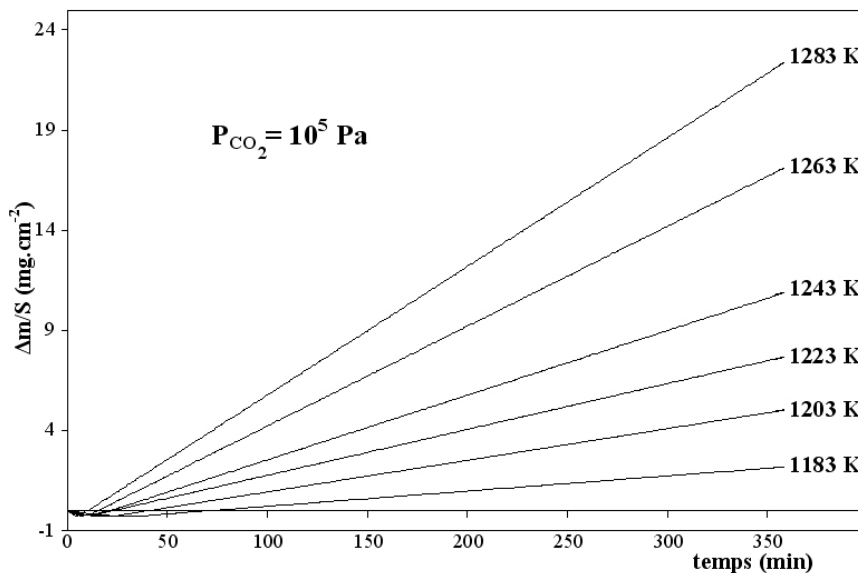


Figure 40 : Isothermes d'oxydation de l'acier sous pression atmosphérique de CO_2

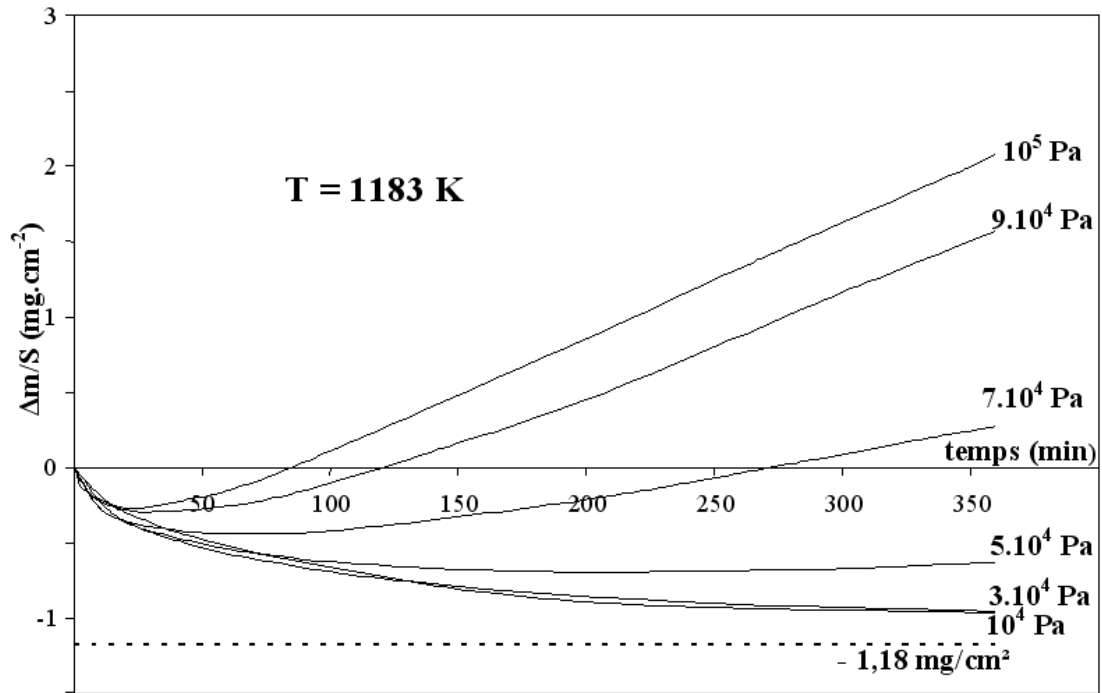


Figure 41 : Isobares d'oxydation de l'acier C40E à 1183 K sous CO₂

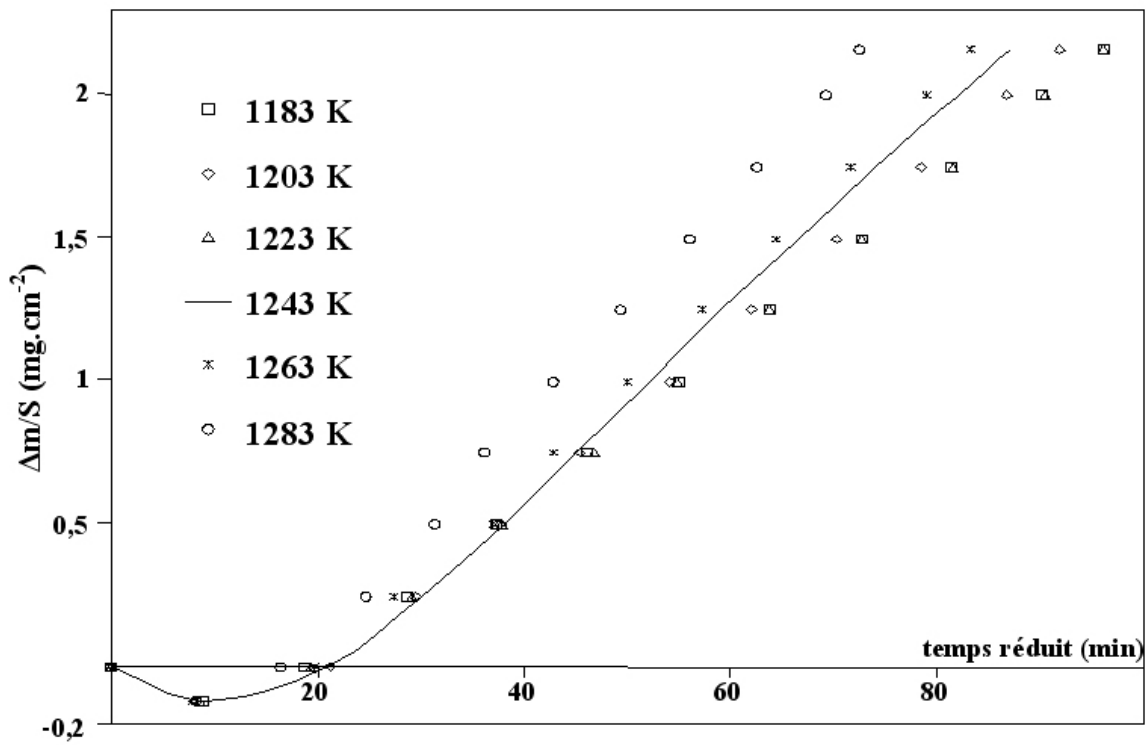


Figure 42 : Isothermes de la Figure 40 traitées par la méthode des affinités

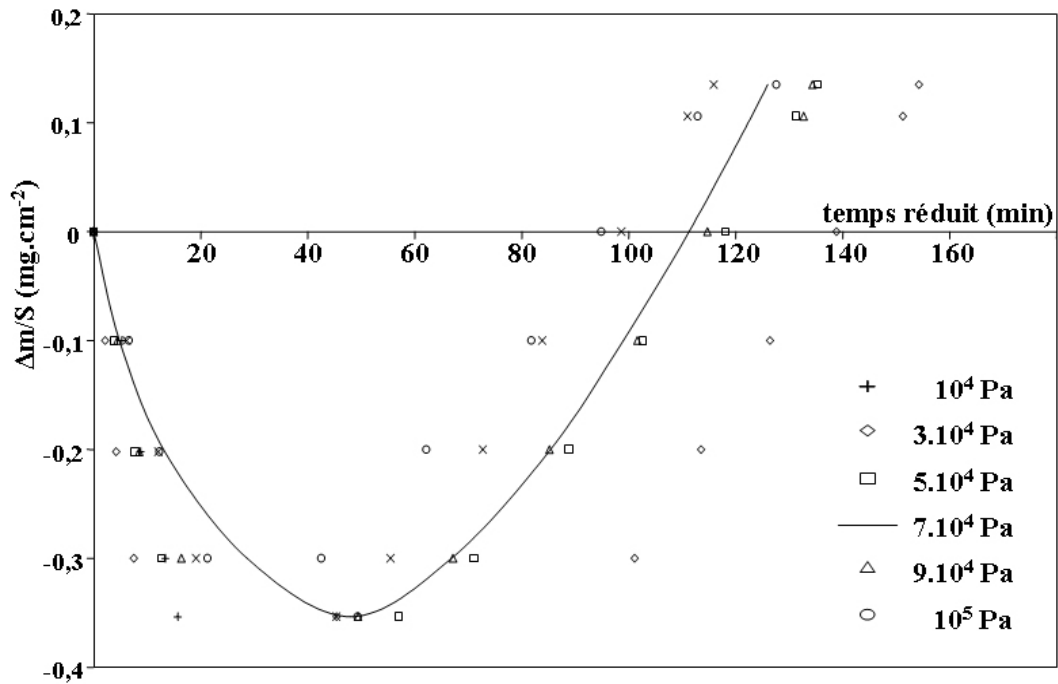


Figure 43 : Isobares de la Figure 41 traitées par la méthode des affinités

L'oxydation de l'acier C40E sous CO_2 est donc clairement le résultat de plusieurs réactions avec changement d'étape limitante dans le domaine étudié ($T \in [1183-1283 \text{ K}]$, $P_{\text{CO}_2} \in [10^4-10^5 \text{ Pa}]$, $t \in [0-360 \text{ min}]$).

2.3. Caractérisation de la couche d'oxydes

2.3.1. Identification cristallographique (RX et MET)

Les diffractogrammes X de la surface rapportés à la Figure 44 identifient la wüstite (W) comme seul produit formé, quelles que soient les températures ou les durées de traitement. La disparition de la réponse du substrat (Fe) lorsque le temps d'oxydation s'accroît s'explique par l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde. Après un traitement de 15 minutes à 1183 K (Figure 44), les cristallites de wüstite semblent orientées de façon plus ou moins aléatoire tandis qu'une orientation préférentielle franche selon (111) est mise en évidence après 6 heures de traitement.

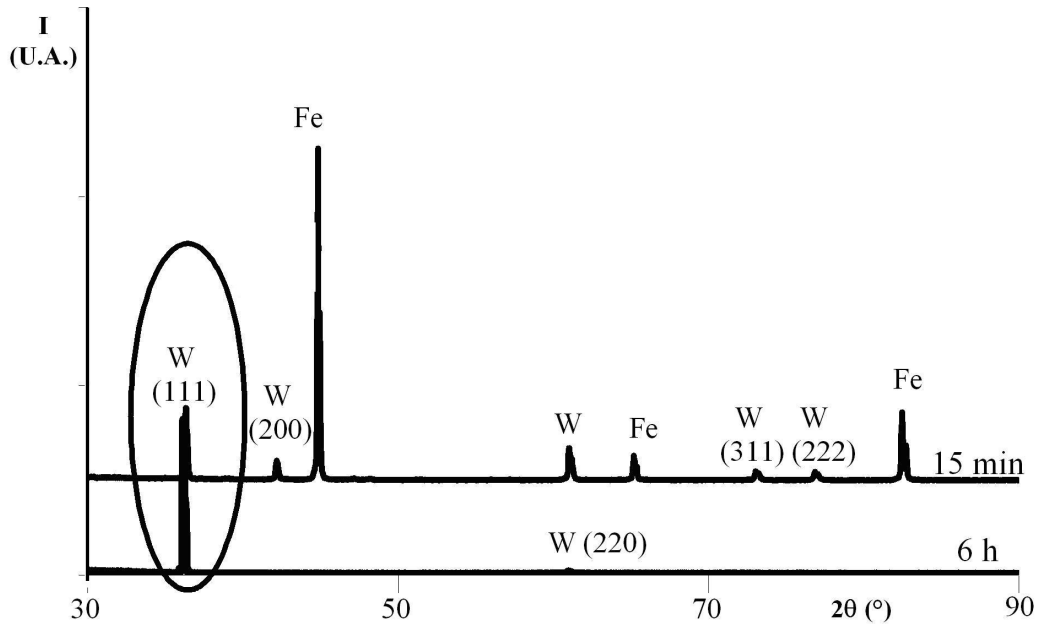


Figure 44 : Diffractogramme X des surfaces des échantillons traités à 1183 K pendant 15 min et 6 h sous 10^5 Pa de CO_2 présentant les raies du fer α (Fe) et de la wüstite (W)

Des observations au microscope électronique à transmission (MET) ont été menées sur la surface des couches de wüstite. La Figure 45 présente les clichés obtenus sur un échantillon traité pendant 15 minutes à 1000°C sous une pression de 10^5 Pa de dioxyde de carbone. La couche d'oxyde apparaît constituée de cristallites micrométriques (1 à 7 μm). Tous ces cristaux présentent, selon l'orientation, des contrastes mouchetés laissant supposer l'existence de ségrégations intragranulaires (Figure 45-c) [84-86].

Les clichés de diffraction des électrons (Figure 45-b) du cristal A montrent le réseau réciproque du grain, selon l'axe de zone [100]. La figure 46 représente un agrandissement de ce diagramme de diffraction. Ces cristaux de wüstite présentent généralement des diagrammes de diffraction assez complexes (Figure 45-b). L'analyse détaillée de ce diagramme à la Figure 46 met en évidence la présence de taches de forte intensité s'indexant à partir de la structure c.f.c. de NaCl (FeO). Chaque tache fondamentale du c.f.c. est entourée par des taches supplémentaires ou satellites en forme de disque. La présence de telles réflexions satellites

traduit une sous stoechiométrie en fer de l'oxyde FeO, largement décrite dans la littérature [88-90, 95, 96].

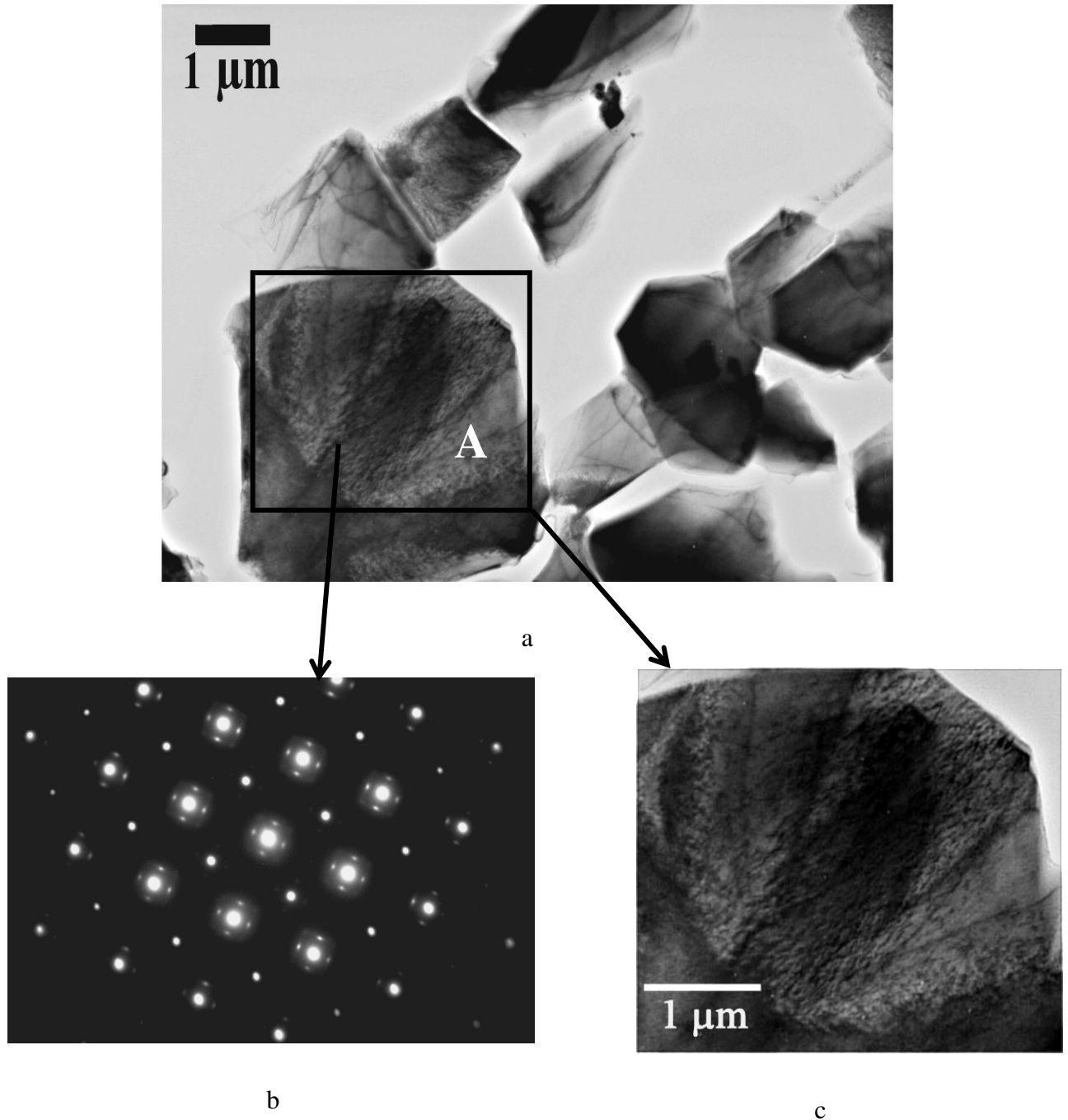
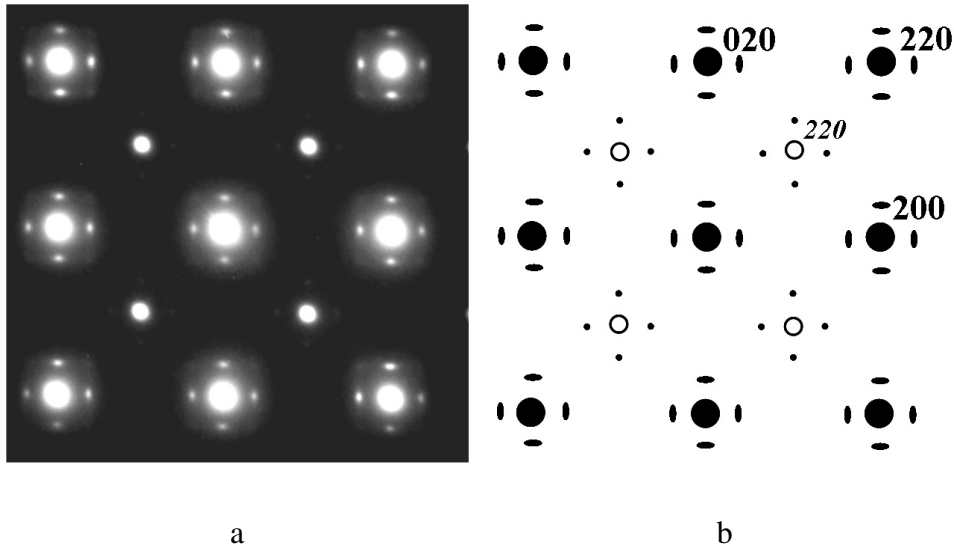


Figure 45 : Vue plane au MET des cristaux de la couche de wüstite (après traitement à 1000°C sous 10^5 Pa de CO_2 pendant 15 min) (a), avec b) diagramme de diffraction obtenu par sélection d'aire sur le cristal A, et c) vue grossie du cristal A



- Taches du c.f.c. de la wüstite.
- Satellite du c.f.c. de la wüstite
- Taches s'indexant dans une maille de paramètre double de celui de la wüstite uniquement visible aux électrons [91]

Figure 46 : Cliché de diffraction des électrons des cristaux d'oxyde selon l'axe de zone [100]

La périodicité des taches de surstructure est de 1,167 nm, soit $2,714 a_0$ ($a_0 = 0,43$ nm paramètre de maille « idéal » de FeO). Ces taches sont attribuables à la présence de clusters distribués de façon homogène dans FeO et au sein desquels des atomes de fer manquent (lacunes). L'écart à la stoechiométrie de la wüstite peut alors être aisément établie [89] à partir de la périodicité des taches satellites. Il s'agit de la phase P' comportant principalement des clusters de type (4/1), (7/2) selon [110] d'après [97] (cf. p 32), et dont la composition est comprise entre $Fe_{0,95}O$ et $Fe_{0,91}O$.

En plus des réflexions fondamentales (●) et satellites (•) décrites précédemment, le diagramme de diffraction des électrons du plan de base (Figure 46) présente des taches relativement intenses indexées 220 (○). Ces taches n'appartiennent pas à la wüstite et résultent de la contribution de domaines diffractants de type « magnétite » hétéroépitaxiés dans $Fe_{1-x}O$ [91], présentés p.33.

L'exploration du réseau réciproque du cristal de la Figure 45-a confirme la présence de ces domaines de type « magnétite » au sein de la wüstite (Figure 47). On révèle en effet, la

présence de rangées de nœuds interdites dans le diagramme de diffraction de la wüstite P' (Figure 47 : voir flèches) et indexées à partir du réseau de la magnétite.

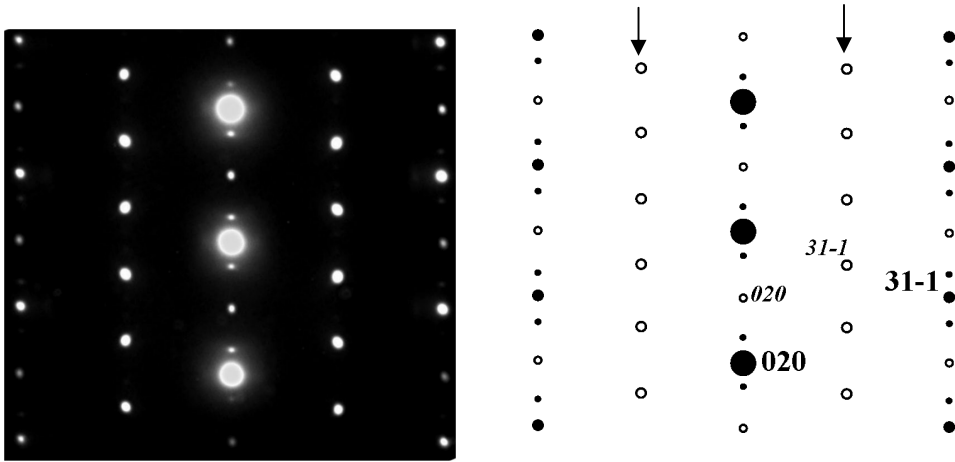


Figure 47 : Axe de zone [10-3], après rotation de 19° autour de la rangée réciproque [010] de la Figure 46

En résumé, la couche d'oxyde est donc constituée essentiellement de wüstite sous-stoechiométrique avec un arrangement de clusters correspondant à la structure P' décrite dans la littérature, c'est-à-dire la wüstite la plus oxygénée. Cette wüstite présente un écart à la stoechiométrie (1-x) compris entre 0,91 et 0,95. Ce résultat est particulièrement intéressant car il nous permet d'évaluer expérimentalement le rapport P_{CO}/P_{CO_2} au niveau de l'échantillon grâce à la composition de la wüstite qui joue, d'une certaine façon, le rôle d'un « capteur de pression » de monoxyde de carbone dégagé par la réaction. En effet, à l'aide de la relation (13) :

$$\log a_o^* = \log \left(\frac{P_{CO_2}^*}{P_{CO}^*} \right) = \frac{11,595}{1-x} - 12,554 \quad (13)$$

donnant la valeur d'activité de l'oxygène (a_o^*) à 1273 K à l'interface oxyde-gaz [69] en fonction de l'écart à la stoechiométrie de la wüstite, il est possible de déterminer les valeurs du rapport P_{CO}/P_{CO_2} au niveau de l'interface oxyde/gaz. Ainsi il vient que

$$-0,187 < \log(P_{CO}/P_{CO_2}) < 0,348 \quad (23)$$

On peut vérifier que cet intervalle correspond bien au domaine de stabilité de la wüstite représenté à la Figure 12 où ce rapport est compris à la température de 1273 K entre -1,276 et 0,737.

2.3.2. Observations morphologiques

2.3.2.1. Résultats généraux

Afin de déterminer la direction de croissance de la couche de wüstite, un marqueur de platine a été placé en surface de l'échantillon avant oxydation et on peut observer sur la Figure 48 que la couche oxydée tend à l'enrober après 6 h d'oxydation à 1183 K sous 10^5 Pa de CO_2 : il y a donc croissance vers l'extérieur de la couche d'oxyde, conformément à ce qui a toujours été constaté lors de l'oxydation du fer et des aciers [62-70, 73-78].

Une observation métallographique en coupe d'un échantillon oxydé durant 6 h à 1183 K sous 10^5 Pa de CO_2 (Figure 49) montre une évolution de la microstructure de l'acier : la pseudo-phase perlite du substrat (agrégats lamellaires) tend à disparaître rapidement au voisinage de la surface au profit de la phase ferrite α , ce qui témoigne de l'apparition d'un gradient de carbone décroissant en allant du cœur de la pastille vers l'extérieur.

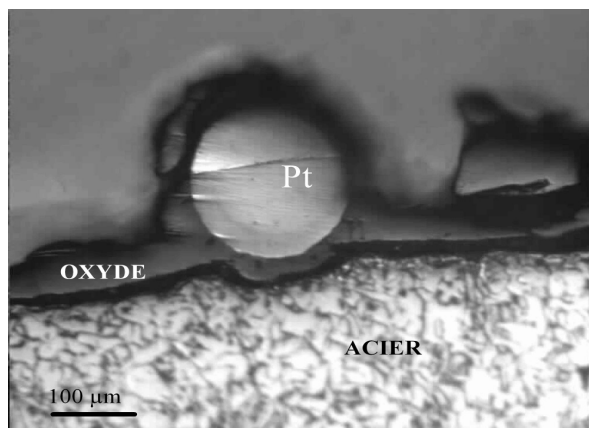


Figure 48 : Observation métallographique de l'enrobage d'un marqueur de platine au cours de la croissance de la couche d'oxyde

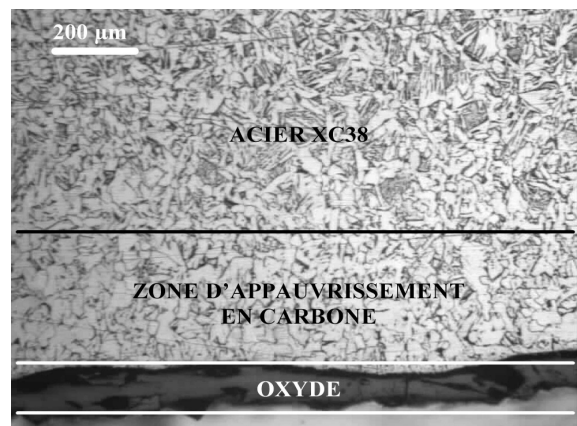


Figure 49 : Micrographie optique montrant la disparition progressive de la perlite en cours d'oxydation de l'acier C40E ($T = 1183$ K et $P_{\text{CO}_2} = 10^5$ Pa)

La Figure 50 qui décrit l'évolution de la surface de la wüstite en cours d'oxydation, confirme l'importance de la croissance cristalline avec le temps pour une même température (comparer les Figures 50-d et 50-a où la taille des grains passe en 345 min de 5 à 50 μm environ) et également avec la température pour une même durée de 360 min (cf Figures 50-a, 50-b et 50-c, correspondant à une taille de grains croissant de 50 à 150 μm).

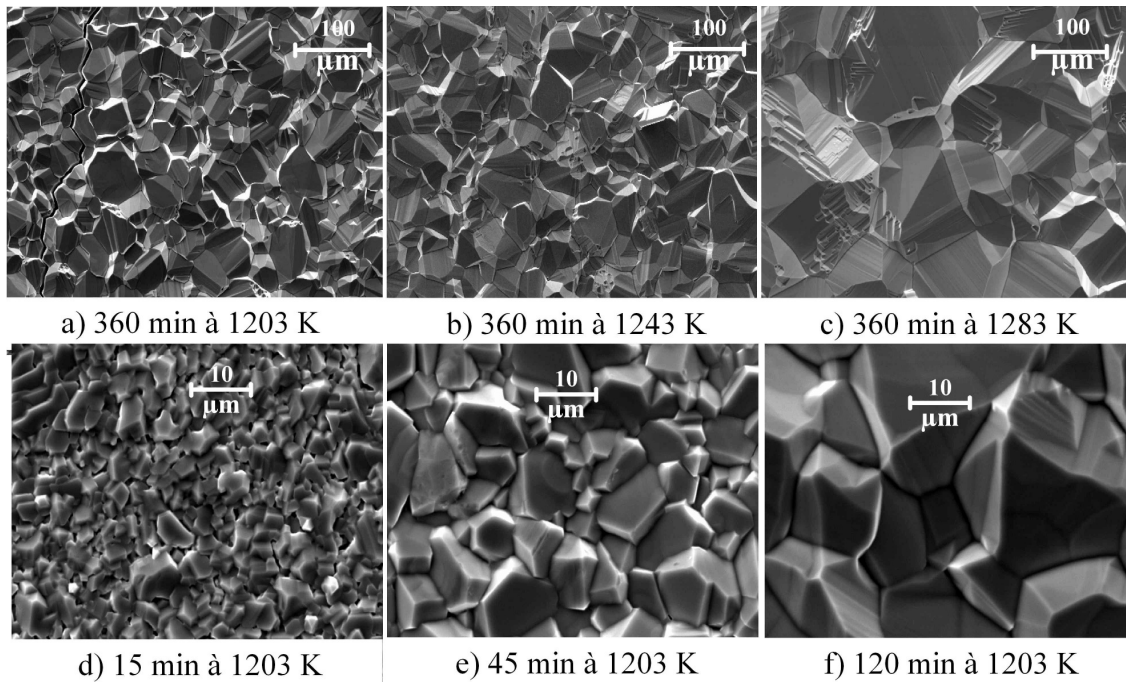


Figure 50 : Evolution de la surface de l'oxyde en fonction de la température et du temps sous 10^5 Pa de CO_2

On remarque parfois des fissures dans la couche (Figure 50-a notamment) sans qu'il soit possible de dire si elles sont apparues en cours de réaction ou au refroidissement, ainsi qu'une certaine tendance au déchaussement des grains au cours de leur croissance (Figure 50-e et 50-f) qui se guérit lorsque les grains deviennent très gros (Figure 50-c). La Figure 50-d témoigne également de la présence de l'oxyde dès les premiers instants, malgré une perte de masse de $0,32 \text{ mg/cm}^2$, mais on constate que les grains de wüstite semblent ici bien individualisés et séparés les uns des autres par des « vallées » qui caractérisent une très importante porosité ouverte.

Ces résultats mettent en exergue l'évolution importante de la taille des cristaux de wüstite au cours de la réaction ce qui pourrait conditionner l'adhésion des dépôts plasma

ultérieurs d'alumine. C'est pour cela que nous avons étudié plus précisément la morphologie de ces cristaux en fonction du temps de traitement pour une température donnée.

2.3.2.1. Croissance des cristaux de wüstite

Pour cette étude, la température et la pression de dioxyde de carbone ont été fixées respectivement à 1000°C et 10^5 Pa, seul le temps de traitement variant de 5 minutes à 6 heures.

La Figure 51 présente la surface d'un échantillon oxydé pendant 5 minutes. Elle met en évidence deux régions caractéristiques de la surface de l'oxyde :

- la première notée A est recouverte de cristaux de wüstite de taille importante ;
- la seconde (B), où la surface de l'acier est toujours visible par endroits et où il y a seulement de petits grains d'oxyde.

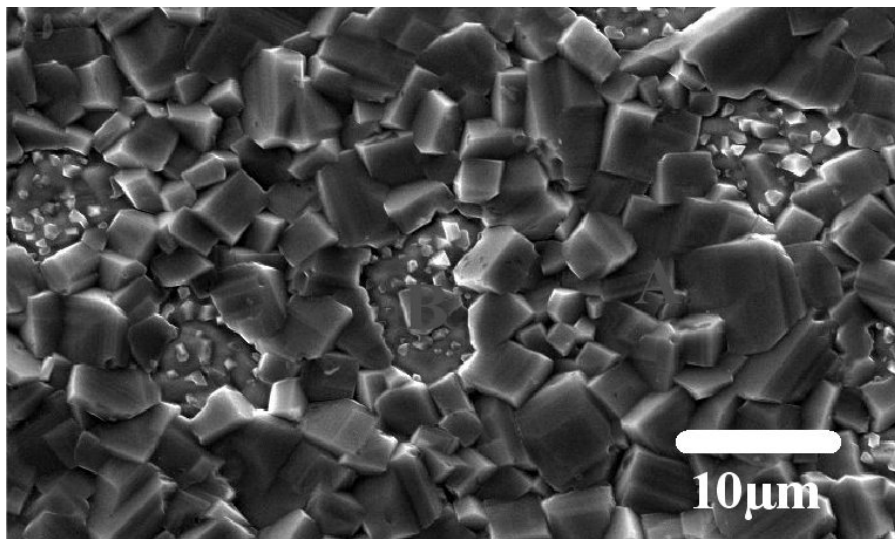


Figure 51 : Observation MEB de la surface d'un échantillon oxydé pendant 5 minutes

Au bout de 15 minutes de traitement, les cristaux de wüstite recouvrent entièrement la surface de l'échantillon comme le montre la Figure 52, avec encore une différenciation de la taille des cristaux correspondant aux régions A et B décrites précédemment.

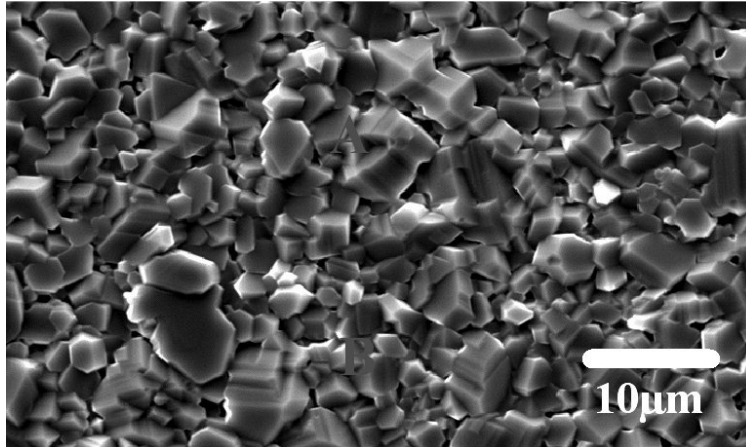


Figure 52 : Surface MEB d'un échantillon traité pendant 15 minutes

Une observation au microscope optique (Figure 53), montre la structure d'ensemble de la couche d'oxyde de l'échantillon de la Figure 52. Il y apparaît, en plus, que le film possède des zones (entourées) où les cristaux de wüstite se présentent en feuillets d'aspect lamellaire, ce qui témoigne d'une orientation similaire des grains de ces zones.

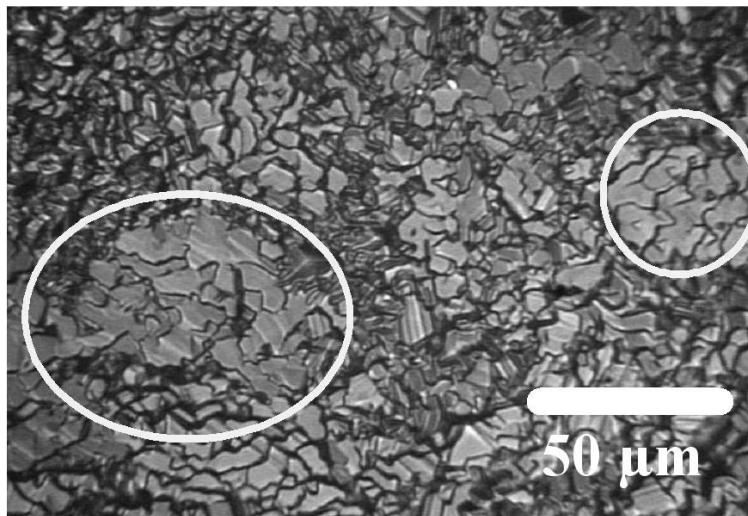


Figure 53 : Observation au microscope optique de l'échantillon de la Figure 51

Lorsque la durée d'oxydation augmente (45 minutes), les cristaux grossissent et possèdent alors une taille et une morphologie relativement homogènes. Les 2 zones (A et B) observées pour des temps de traitement plus faibles (cf Figure 51) ne sont alors plus visibles.

Des clichés de microscopie AFM pris sur des échantillons traités à 1000°C sous 10^5 Pa de CO_2 pendant 45 minutes sont présentés à la Figure 54. ils illustrent plus précisément les structures feuilletées (Figure 54-a) avec leur succession de plans cristallographiques parallèles (Figure 54-b).

A la Figure 55, on observe, sur les échantillons traités dans les mêmes conditions mais pour des durées plus longues (4 h), que les feuillets (Figure 55-a) présentent des germes d'oxyde orientés de façon bien caractéristique selon la direction (111) (Figure 55-b).

Aucune corrélation n'a pu être observée entre la microstructure du substrat et ces zones feuilletées. Il est évident que l'accrochage mécanique du revêtement d'alumine sera très différent selon la morphologie de la surface, en feuillet ou en gros cristaux.

Enfin, pour une durée d'oxydation maximale (6 heures), la Figure 56 met en évidence une croissance importante et spécifique de la wüstite localisée sur la tranche des échantillons : elle se caractérise par la présence d'excroissances (aiguilles) qui sont orientées dans toutes les directions. Celle-ci prouve une intense diffusion cationique sur les bords, sans justification évidente a priori, souvent observée dans l'oxydation du fer et des aciers et caractéristique, selon Kofstad [68] de la germination de cristaux à la surface des premiers grains de wüstite.

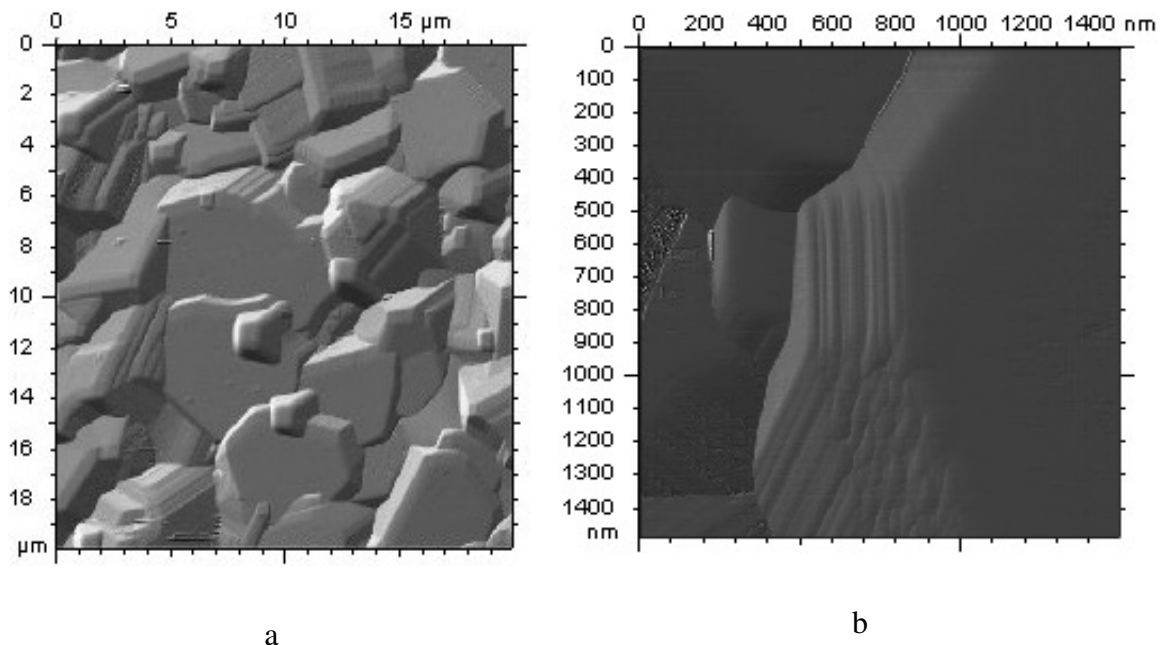
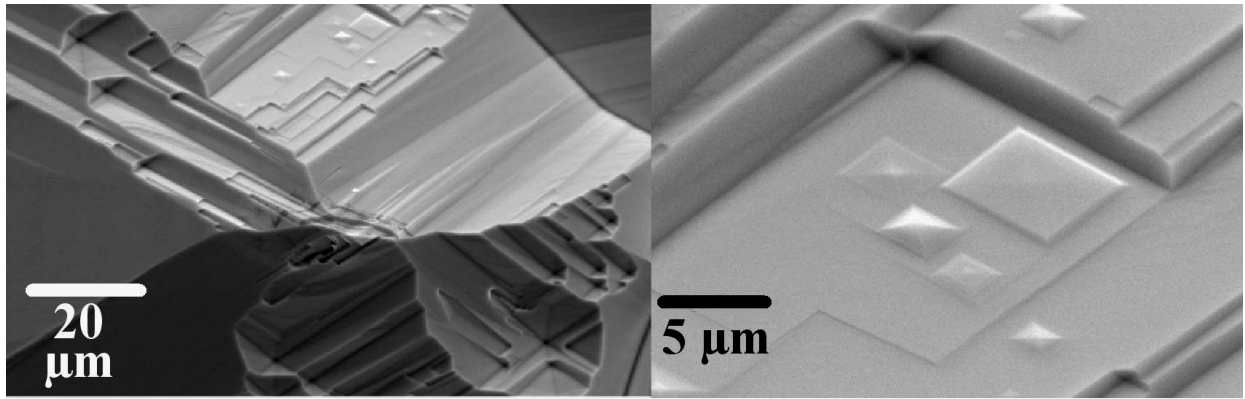


Figure 54 : Aspect de la surface des feuillets de wüstite (vue par AFM)

a) allure générale et b) détail d'un cristal



a

b

Figure 55 : Morphologie des feuillets de wüstite après 4 heures d'oxydation (vue MEB)
 a) allure générale et b) nucléation de nouveaux cristaux orientés (111)

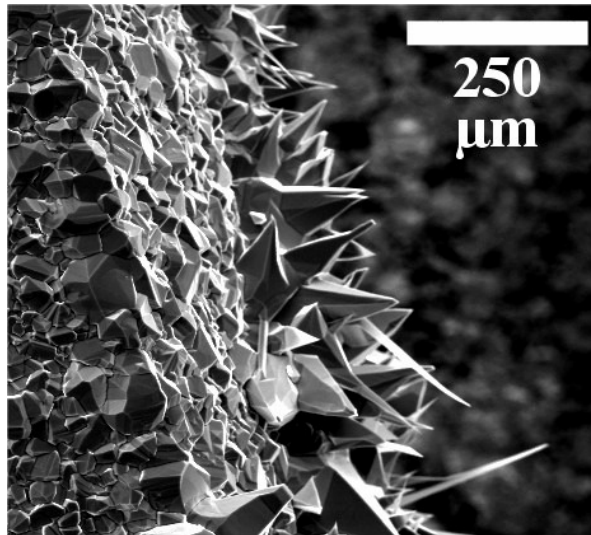


Figure 56 : Observation de la tranche d'un échantillon traité pendant 6 heures à 1000°C sous
 10^5 Pa de CO_2

2.3.2.2. Conclusion

Toutes ces observations mettent en évidence une croissance de la wüstite qui peut être décrite selon trois étapes :

- nucléation à la surface du substrat de la wüstite, présentant alors des tailles de grains différentes (cf Figures 49 et 50). Cette nucléation différentielle peut être

due à une taille des grains de fer sous-jacent différentes [68-70, 73]. Lorsque la surface est entièrement recouverte de monoxyde de fer, il apparaît une orientation spécifique des cristaux composants ces zones (Figure 53), qui dénote une relation cristallographique forte entre le substrat et l'oxyde [59, 68, 71-73] ;

- grossissement des grains avec une croissance en feuillets (Figure 54) et une homogénéisation de la taille des cristaux (Figure 60). Cette croissance typique de la wüstite explique l'aspect fortement texturé des couches d'oxyde [68-70] ;
- germination secondaire [68, 73] de cristaux d'oxyde à la surface du premier film de wüstite lorsque le temps de traitement est relativement long (cf. Figure 55), et, au niveau des bords de l'échantillon, l'apparition de cristaux en forme d'aiguille.

2.4. Approche du mécanisme réactionnel de l'oxydation

L'objectif de cette partie consiste à comprendre l'enchaînement des réactions élémentaires qui se produisent au cours de la formation de la couche de wüstite. Cette connaissance est indispensable si l'on espère maîtriser les conditions d'élaboration d'une couche de préoxydation contrôlée en épaisseur et en morphologie.

L'ensemble des observations cinétiques et morphologiques est plutôt conforme aux résultats publiés dans la littérature [62-70, 77, 81, 113-115] (dans des conditions cependant assez différentes). On peut ainsi attester l'existence de deux réactions plus ou moins simultanées selon les conditions. La première, prépondérante au début est l'oxydation du carbone. Elle conduit à une perte de masse par dégagement de monoxyde de carbone, qui peut tendre vers la masse de carbone contenue initialement dans l'échantillon. La seconde est l'oxydation du fer, qui forme la wüstite, et provoque un gain de masse important à pression atmosphérique de CO_2 ; elle devient prédominante après quelques minutes d'oxydation.

2.4.1. Oxydation du fer

L'oxydation du fer n'apparaît avec certitude sur le thermogramme de la Figure 40 que lorsqu'elle devient prépondérante par rapport à la décarburation de l'acier.

Cependant, l'observation des surfaces au microscope électronique à balayage et l'analyse par diffraction des rayons X (Figures 44 et 51) montrent que le monoxyde de fer

apparaît dès les premiers instants du traitement. Si l'on excepte la décarburation initiale, l'allure des cinétiques est tout à fait linéaire, ce qui, compte tenu de la morphologie des échantillons, conduit à penser que l'oxydation est contrôlée par une réaction de surface. Pour suivre seulement cette réaction d'oxydation, dans une zone où la décarburation peut être considérée comme achevée, nous avons utilisé la méthode des décrochements [112, 116]. Les cinétiques correspondantes sont représentées à la Figure 57.

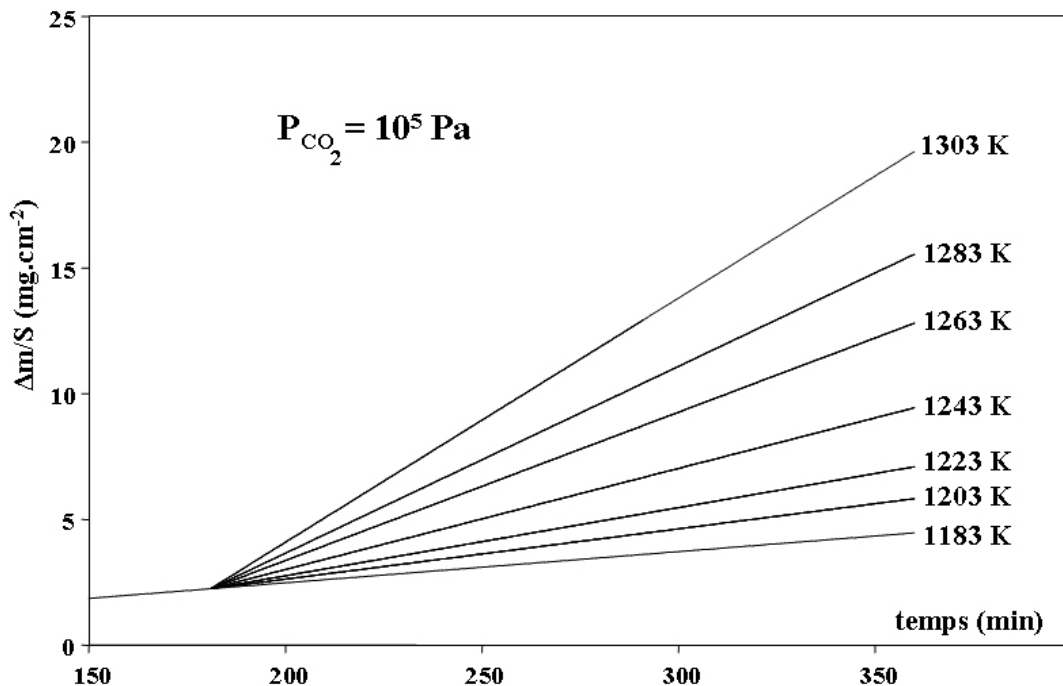


Figure 57 : Isothermes d'oxydation entre 1183 et 1303 K sous une pression de CO_2 de 10^5 Pa , après une préoxydation de 120 minutes à 1183 K

Nous avons réalisé les sauts de température de 1183 à 1303 K, pour une pression de 10^5 Pa de CO_2 , après 3 heures de traitement à 1183 K ($\Delta m/S \approx 1 \text{ mg}/\text{cm}^2$). Ces cinétiques sont linéaires et on peut déduire directement de leurs pentes k l'énergie d'activation apparente E :

$$E = 245 \pm 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (24)$$

comme illustré sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 58.

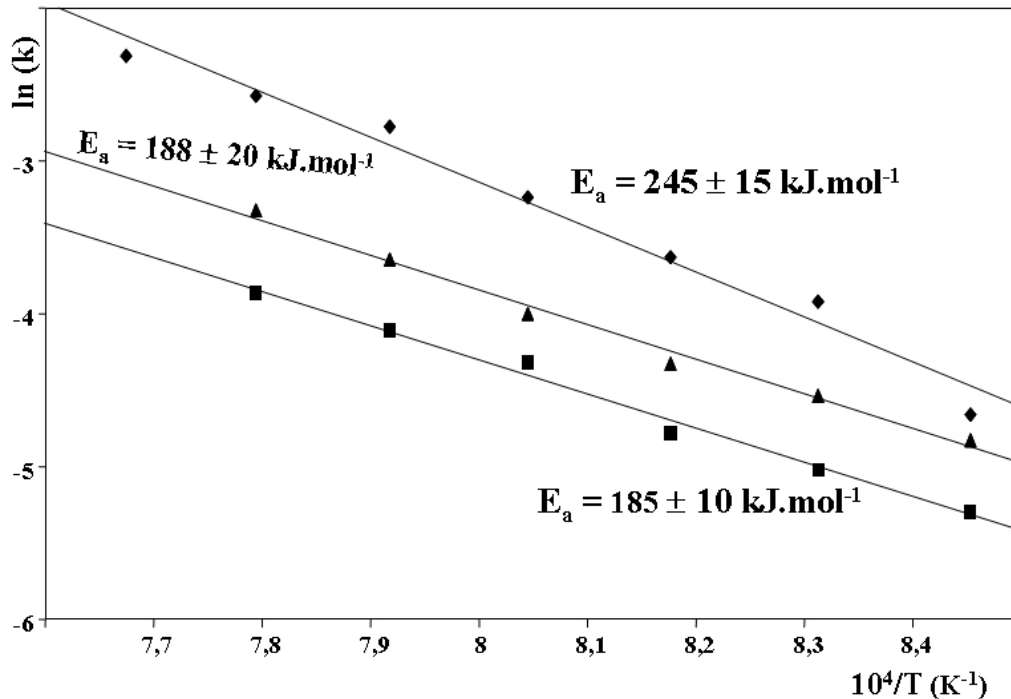


Figure 58 : Diagramme d'Arrhenius appliqué aux pentes k des isothermes de décrochement de la Figure 57 (\diamond), des transformées diffusionnelles de la Figure 64 (\blacksquare), et de la Figure 66 (\blacktriangle)

Concernant les isobares, les cinétiques linéaires de la Figure 41 sont fortement dépendantes de la pression de dioxyde de carbone, et ici encore, on ne peut pas séparer les deux réactions d'oxydation et de décarburation. Nous avons donc réalisé un nouveau décrochement, en pression de CO_2 , après 3 heures de traitement à 1263 K sous 10^4 Pa de CO_2 . La température et la durée du premier palier sont choisies pour situer le décrochement dans une zone où l'oxydation est plus importante que la décarburation. Il aurait été évidemment préférable de réaliser ce prétraitement sous une pression de 10^5 Pa mais le vidage du four pour l'introduction du mélange Ar- CO_2 aurait créé une incertitude de l'ordre d'une dizaine de minutes sur l'instant du décrochement. La Figure 59, qui regroupe ces résultats, montre qu'après le saut de pression, la cinétique linéaire ne s'observe que pour des gains de masse supérieurs à 1 mg/cm^2 : on admettra donc que le mécanisme réactionnel ne devient unique que dans ce domaine.

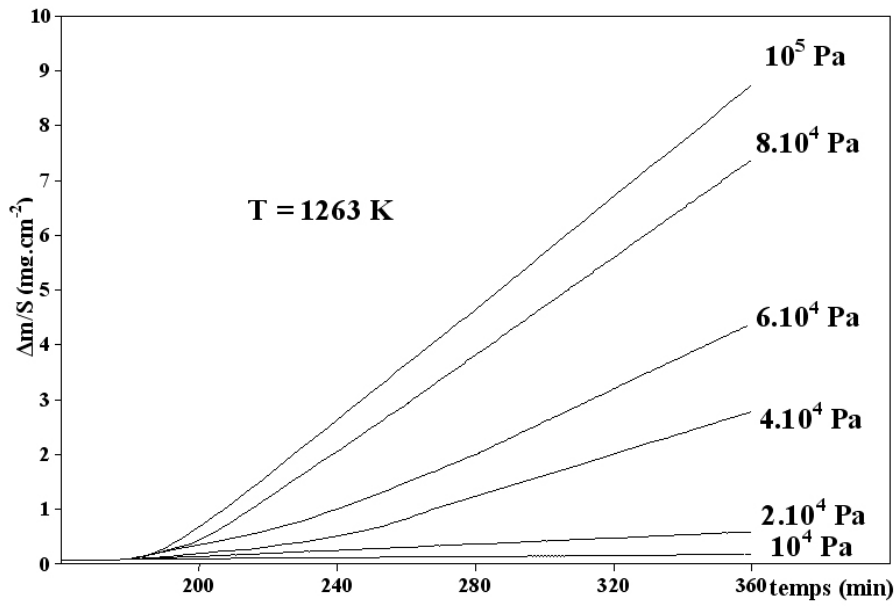


Figure 59 : Isobares d'oxydation sous 10^4 à 10^5 Pa de CO_2 , après une pré-oxydation de 180 minutes sous 10^4 Pa de CO_2

L'exploitation cinétique se limite donc à quatre isobares, dont les pentes conduisent (Figure 60) à une loi de pression linéaire:

$$\frac{d(\Delta m/S)_{\text{Fe}}}{dt} = 9,6 \cdot 10^{-9} \times P_{\text{CO}_2}^{1,00 \pm 0,05} \quad (T = 1263 \text{ K}) \quad (25)$$

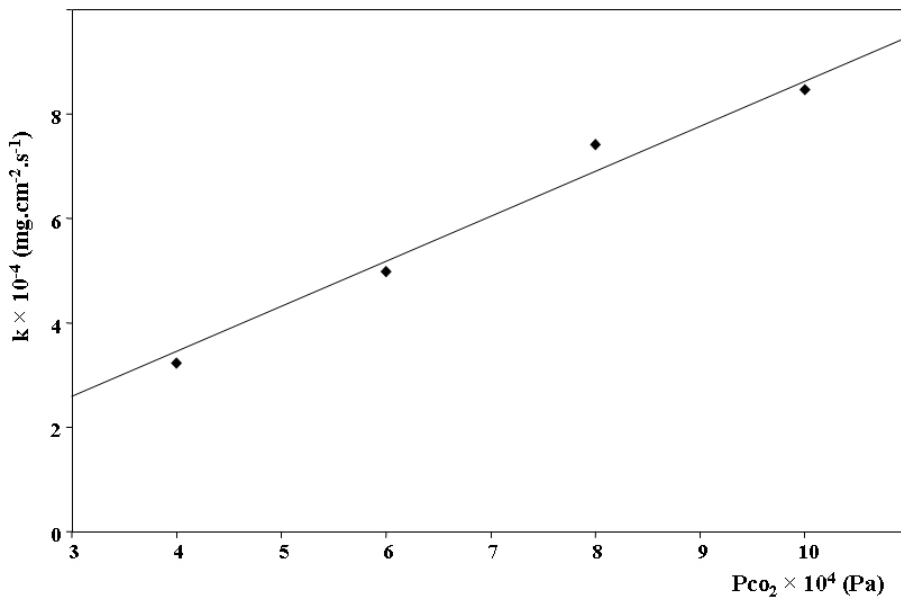


Figure 60 : Evolution des pentes des isobares de la Figure 59 avec la pression de CO_2

Compte tenu de la valeur calculée de l'énergie d'activation (éq. (24)) la loi de vitesse V_{Fe} (exprimée en $mg.cm^{-2}.s^{-1}$) de l'oxydation du fer s'établit à :

$$V_{Fe} = \frac{d(\Delta m/S)_{Fe}}{dt} = 133 \times P_{CO_2} \times e\left(\frac{-245000}{RT}\right) \quad (26)$$

dans les intervalles de température et pression respectifs $1183 \leq T \leq 1303$ K et $4.10^4 \leq P_{CO_2} \leq 10^5$ Pa.

2.4.2. Oxydation du carbone

Si l'on observe l'évolution du gain de masse sous 10^5 Pa de CO_2 avec la température pendant les premiers instants (Figure 61) on remarque une perte de masse qui diminue tant en quantité qu'en durée lorsque la température augmente. Cela signifie que l'oxydation du carbone ne l'emporte sur celle du fer que pour des durées relativement courtes et surtout aux plus basses températures : on vérifie ici que le carbone commence à s'oxyder sous dioxyde de carbone, à plus basse température que le fer [78], mais, même à 1183 K, la réaction d'oxydation du fer masque toujours, au moins partiellement, celle du carbone. Cependant le réseau des isobares de la Figure 41 ainsi que les observations morphologiques montrent toutefois qu'aux plus basses température et pression ($T = 1183$ K, $P_{CO_2} = 10^4$ Pa) l'oxydation du carbone se produit quasiment seule. La représentation linéaire de la courbe cinétique correspondante en coordonnées $((\Delta m/S)^2, t)$, pendant les 100 premières minutes, tracée à la Figure 62, prouve que cette réaction suit, à son début, une loi parabolique, pour des pertes de masse inférieures à $0,6 mg.cm^{-2}$.

Pour déterminer l'énergie d'activation apparente liée à la décarburation, nous avons donc travaillé sous une pression de dioxyde de carbone limitée à 10^4 Pa et pour des pertes de masses inférieures à $0,6 mg.cm^{-2}$. Les isothermes correspondantes sont présentées à la Figure 63. La représentation linéaire de ces courbes cinétiques en coordonnées $((\Delta m/S)^2, t)$, tracée à la Figure 64, prouve que cette réaction suit une loi parabolique.

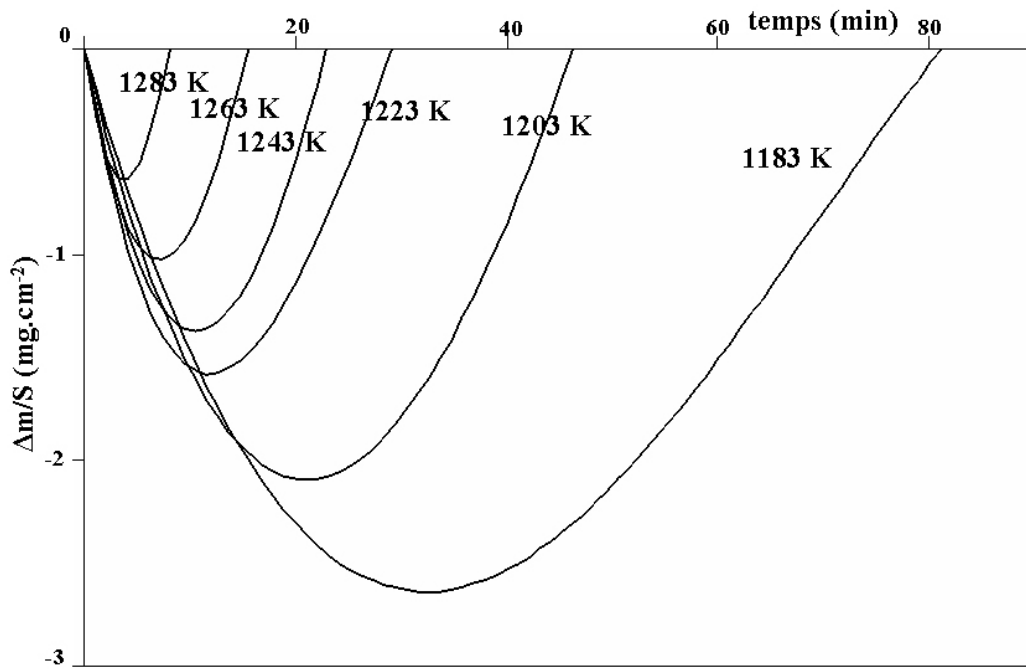


Figure 61 : Influence de la température sur le début des cinétiques sous 10^5 Pa de CO_2

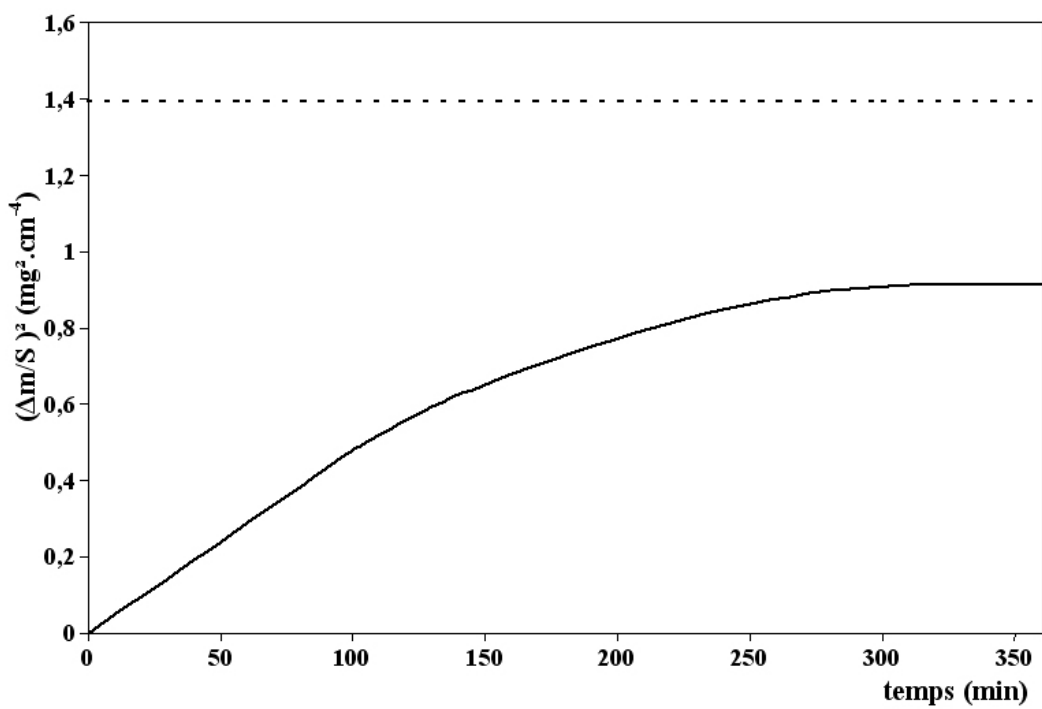


Figure 62 : Transformée diffusionnelle du thermogramme à $P_{\text{CO}_2} = 10^4$ Pa et $T = 1183$ K

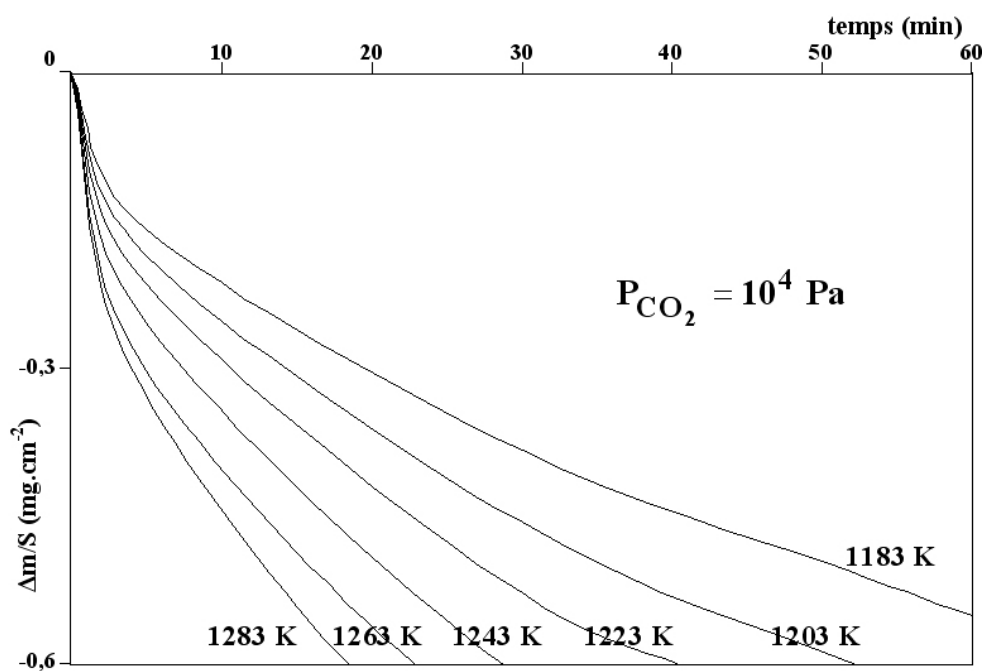


Figure 63 : Isothermes d'oxydation de l'acier C40E sous 10^4 Pa de CO_2

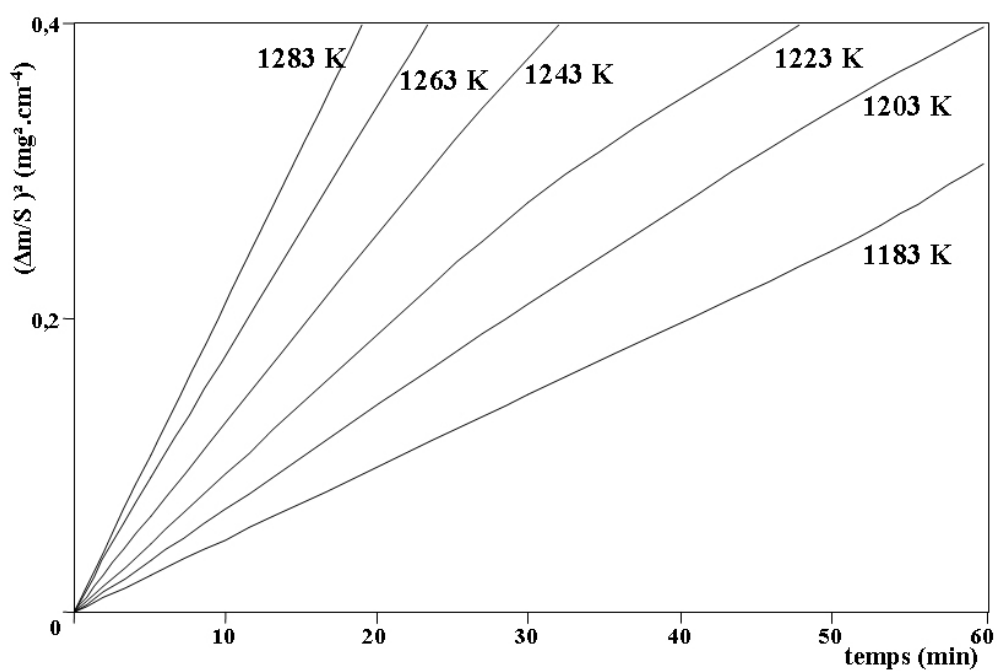


Figure 64 : Transformées diffusionnelles des isothermes de la Figure 63

On en déduit une énergie d'activation apparente de $185 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (cf. la représentation d'Arrhenius de la Figure 58), et la loi de vitesse globale de la réaction de décarburation sous 10^4 Pa de CO_2 s'établit ainsi à :

$$\frac{d(\Delta m/S)_C}{dt} = \frac{1}{(\Delta m/S)_C} \times 6,7 \cdot 10^3 \times e\left(\frac{-185000}{RT}\right) \quad (27)$$

où $d(\Delta m/S)_C/dt$ est exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et T en K.

Concernant l'influence de la pression, compte tenu de l'importance de l'effet pondéral de l'oxydation du fer à plus haute pression, il n'est malheureusement pas possible de calculer directement la loi de pression correspondant à l'oxydation du carbone.

Toutefois, si l'on fait la double hypothèse que les réactions d'oxydation du fer et du carbone n'interfèrent pas quantitativement entre elles, et que la loi de vitesse de l'oxydation du fer définie précédemment (éq. (26)) est valable dès le début de la réaction, alors on peut accéder à la cinétique d'oxydation du carbone en admettant l'équation (28) :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \left(\frac{\Delta m}{S}\right)_{\text{Fe}} + \left(\frac{\Delta m}{S}\right)_C \quad (28)$$

qui relie la variation globale de masse $\Delta m/S$ à celles de l'oxydation du fer $(\Delta m/S)_{\text{Fe}}$ et du carbone $(\Delta m/S)_C$. Ainsi, les valeurs de $(\Delta m/S)_C$ peuvent être déterminées à l'aide des cinétiques expérimentales du début de l'oxydation (Figure 61) qui fournissent $\Delta m/S$ et des valeurs calculées de $(\Delta m/S)_{\text{Fe}}$ données par l'équation (29) :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_{\text{Fe}} = 133 \times P_{\text{CO}_2} \times e\left(\frac{-245000}{RT}\right) \times t \quad (29)$$

établie par intégration de la loi de vitesse (26) avec la condition initiale $(\Delta m/S)_{\text{Fe}} = 0 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour un temps $t = 0 \text{ s}$.

Il est possible de valider ce modèle simple sur l'exemple du début du réseau des isothermes (Figure 61) pour lequel le traitement direct est possible. Les isothermes d'oxydation du carbone calculées dans ces conditions à l'aide des équations (28) et (29) sont présentées à la Figure 65. Elles peuvent être linéarisées par la transformée diffusionnelle $(\Delta m/S)^2$ comme illustré à la Figure 66.

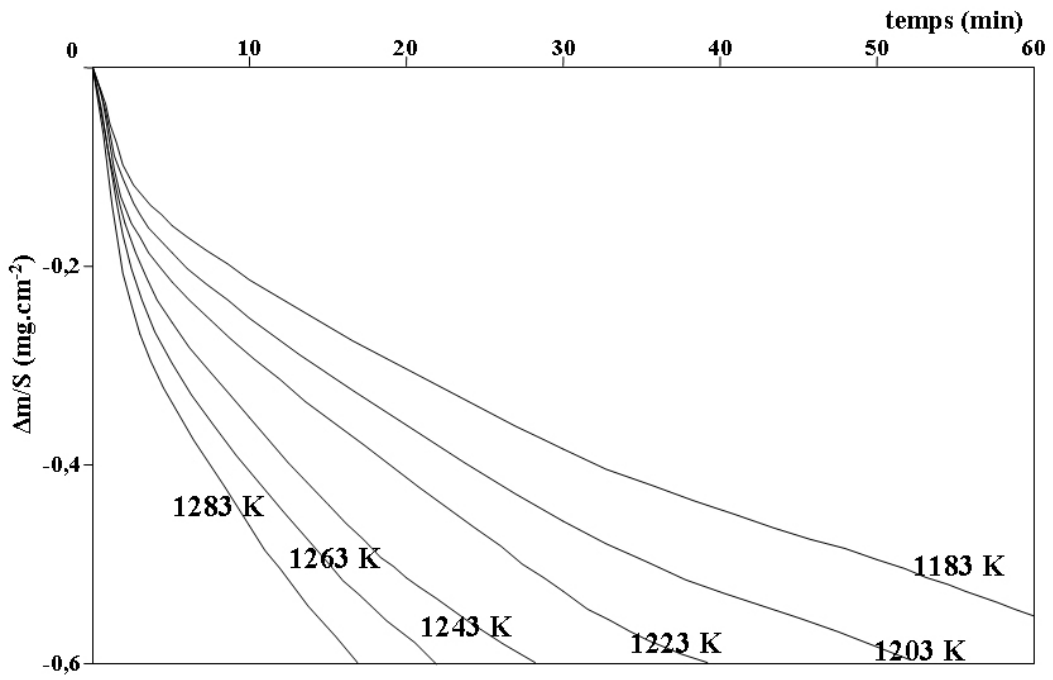


Figure 65 : Isothermes d'oxydation du carbone calculées à l'aide des cinétiques de la Figure 61 et des équations (28) et (29)

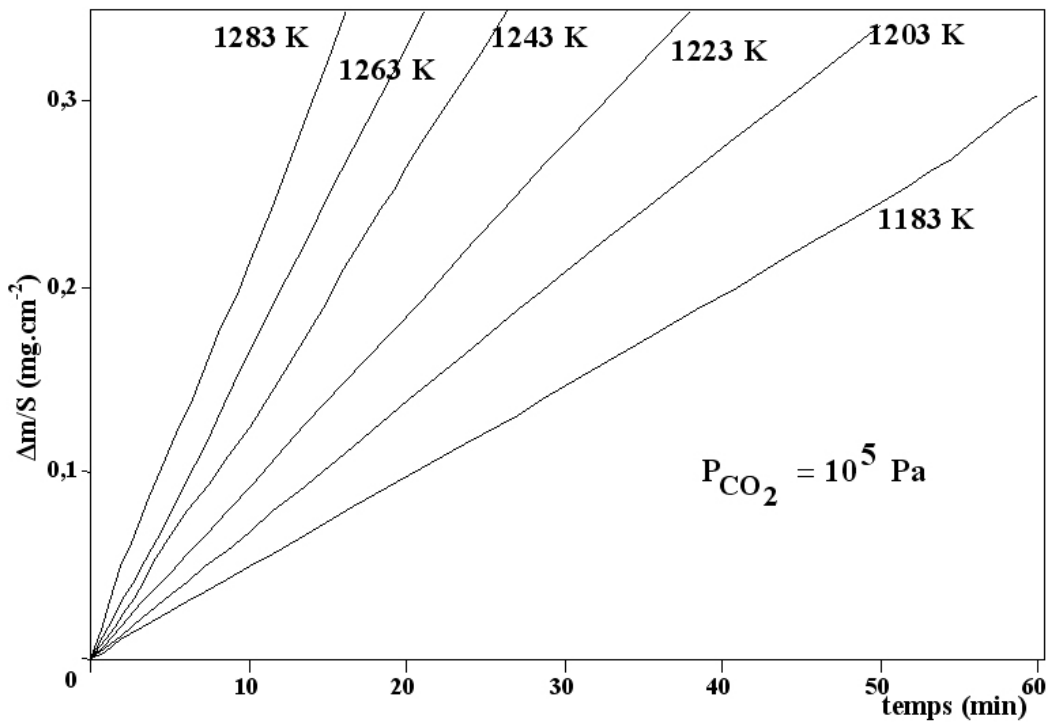


Figure 66 : Transformées diffusionnelles des courbes cinétiques de la Figure 65

Les pentes de ces transformées s'inscrivent linéairement dans le diagramme d'Arrhenius de la Figure 58 et on en déduit une énergie d'activation $E = 188 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en excellent accord avec la valeur calculée précédemment sous pression réduite de CO_2 . L'ensemble de ces résultats valide notre modèle défini par l'équation (28). On applique donc le même traitement au début des isobares d'oxydation de l'acier de la Figure 41. Les isobares d'oxydation du carbone sont déterminées comme précédemment à l'aide des équations (28) et (29) (cf. Figure 67) et linéarisées (Figure 68) par la transformée diffusionnelle $(\Delta m/S)^2$ dont les pentes k_C ($\text{mg}^2.\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) acceptent le modèle de Freundlich [112] (Figure 69), ce qui conduit à la loi de pression

$$k_C = 1,5.10^{-4} \times P_{\text{CO}_2}^{0,40 \pm 0,09} \quad (T = 1183 \text{ K}) \quad (30)$$

Compte tenu de la valeur calculée de l'énergie d'activation apparente (éq. (27)) la loi de vitesse (exprimée en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de l'oxydation du carbone s'établit ainsi à :

$$V_C = \frac{d(\Delta m/S)_C}{dt} = \frac{1}{(\Delta m/S)_C} \times 186 \times P_{\text{CO}_2}^{0,40} \times e\left(\frac{-185000}{RT}\right) \quad (31)$$

pour $10^4 < P_{\text{CO}_2} < 10^5 \text{ Pa}$ et $1183 < T < 1283 \text{ K}$.

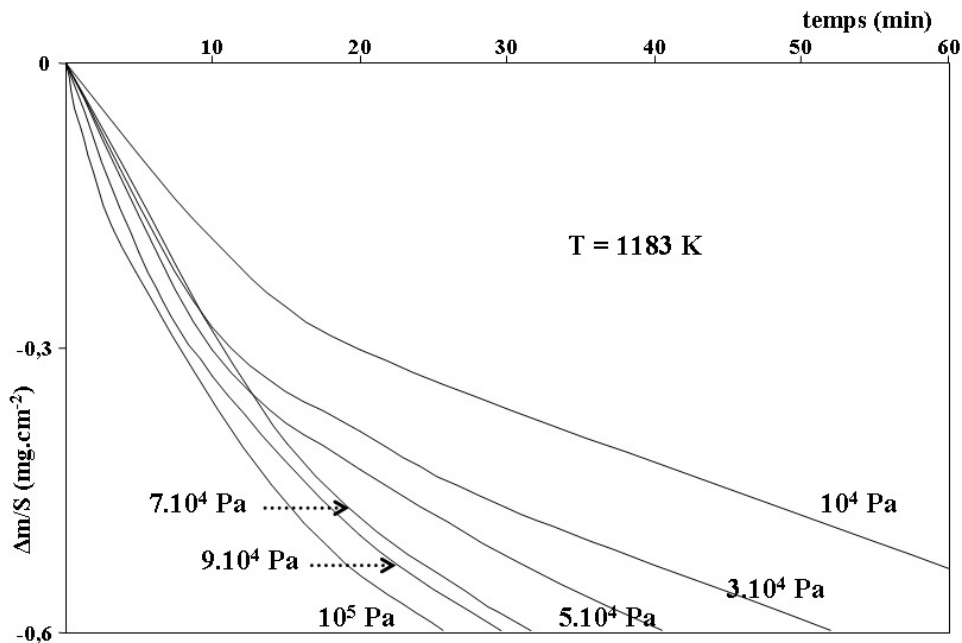


Figure 67 : Isobares d'oxydation du carbone calculées à l'aide des équations (28) et (29) et des cinétiques de la Figure 41

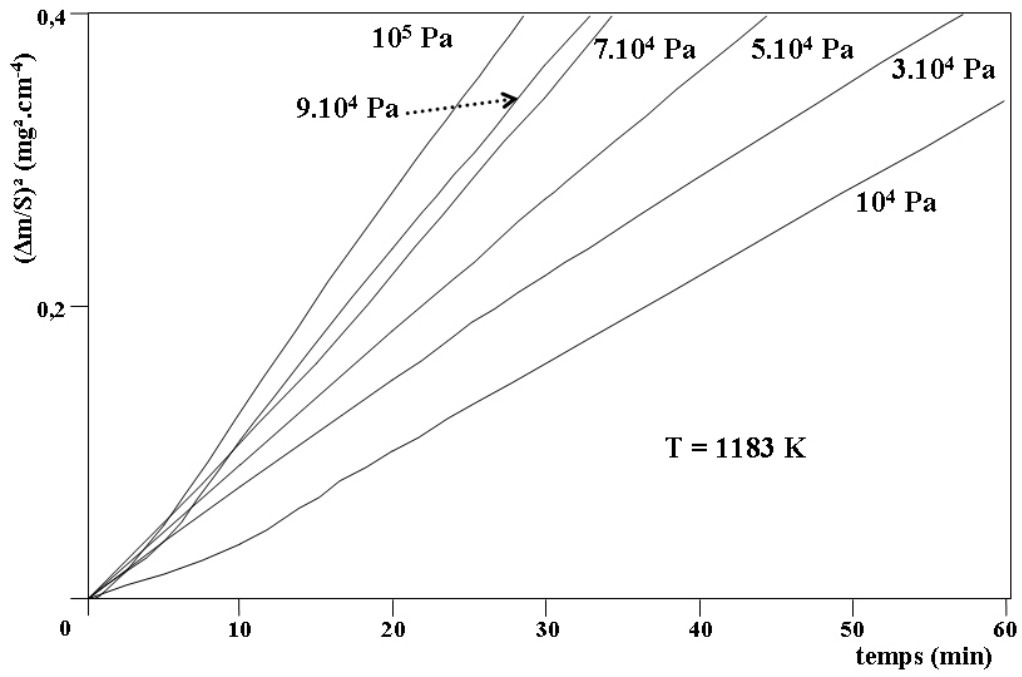


Figure 68 : Transformées diffusionnelles des isobares d'oxydation de la Figure 67

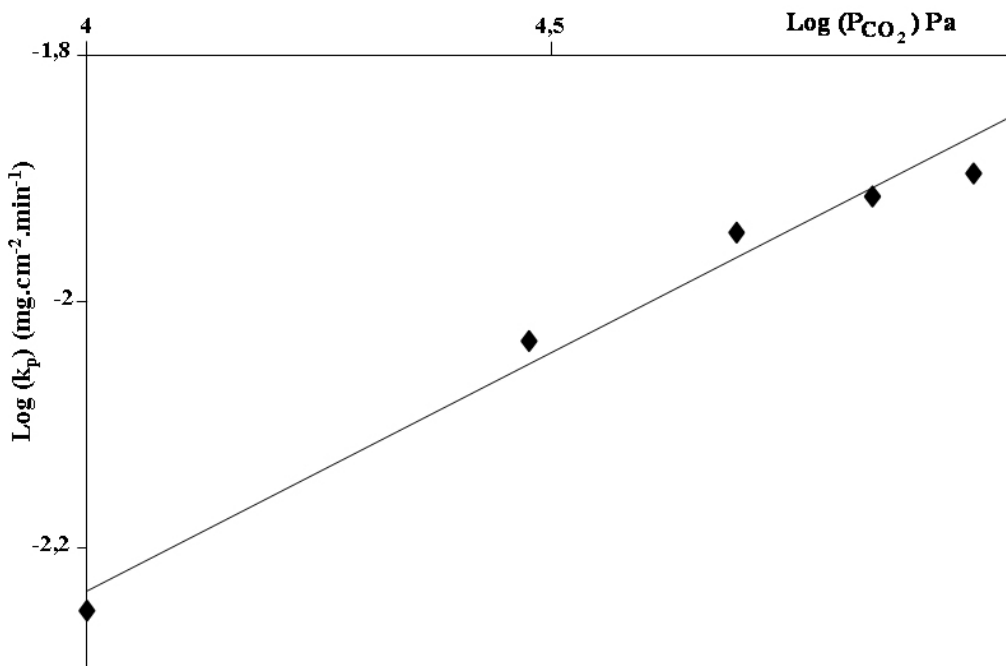


Figure 69 : Influence de la pression de CO_2 sur la constante de vitesse d'oxydation du carbone de l'acier C40E

L'expression du gain de masse $(\Delta m/S)_C$ obtenue à partir de l'intégration de l'équation (31), avec pour condition initiale $(\Delta m/S) = 0 \text{ mg.cm}^{-2}$ au temps $t = 0 \text{ s}$, est donnée par l'équation (32) :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)_C = -19,3 \times P_{\text{CO}_2}^{0,20} \times e\left(\frac{-185000}{2RT}\right) \times \sqrt{t} \quad (32)$$

Cette loi demeure valable tant que le modèle de diffusion en milieu semi-infini [112] s'applique, c'est-à-dire tant qu'il reste du carbone en teneur initiale (0,37% en masse) au cœur des échantillons. Si on admet en première approximation un gradient linéaire de carbone dans l'acier en cours d'oxydation, le modèle s'applique donc tant que la moitié du carbone initial environ n'a pas été consommée, soit donc tant que $\Delta m/S$ demeure inférieur à environ $-\frac{1,18}{2} = -0,59 \text{ mg/cm}^2$ pour un échantillon d'épaisseur initiale de 1 mm. Ce raisonnement est confirmé par l'observation de la Figure 62 où l'on remarque que la loi parabolique cesse effectivement d'être suivie pour des valeurs de $(\Delta m/S)_C$ voisines de $-0,6 \text{ mg/cm}^2$.

2.4.3. Mécanisme réactionnel global

Sachant que la variation de masse de la réaction d'oxydation de l'acier C40E sous atmosphère de dioxyde de carbone est une combinaison de la décarburation de l'acier et de l'oxydation du fer qui sont apparues comme pondéralement distinctes l'une de l'autre, on peut décrire l'avancement de la réaction à son début à l'aide des équations (28), (29) et (32) sous la forme :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = -19,3 \times P_{\text{CO}_2}^{0,20} \times e\left(\frac{-185000}{2RT}\right) \times \sqrt{t} + 133 \times P_{\text{CO}_2} \times e\left(\frac{-245000}{RT}\right) \times t \quad (33)$$

pour $10^4 < P_{\text{CO}_2} < 10^5 \text{ Pa}$ et $1183 < T < 1283 \text{ K}$.

Dans le même intervalle de pressions et de températures pour des gains de masses supérieurs à $1,0 \text{ mg/cm}^2$, la vitesse d'oxydation du carbone devient très faible et peut être négligée face à celle du fer, et ainsi la loi de vitesse globale est alors donnée par l'équation (26).

Au sujet du mécanisme de la réaction d'oxydation du carbone (34) :



(les indices [C40E] et [G] indiquant que le carbone est présent dans l'acier ou en phase gazeuse respectivement) en fonction des résultats cinétiques on peut proposer la chaîne de réactions élémentaires suivantes en accord avec les études précédentes [78-82, 111, 117] :

- 1 - sorption (dissociative ou non) du dioxyde de carbone à la surface du solide (*rapide*) ;
- 2 - réaction des espèces adsorbées avec le carbone de l'acier (*rapide*) ;
- 3 - désorption du monoxyde de carbone (*rapide*) ;
- 4 - diffusion centrifuge du carbone dans la phase austénitique de l'acier pour compenser celui disparu en surface, avec création d'un gradient de concentration dans le solide. Cette réaction est lente et cinétiquement limitante.

On note bien qu'au-dessus de 1073 K, températures de traitement, l'acier est monophasé, dans le domaine austénitique [58]. L'interprétation de la loi de pression en $P_{CO_2}^{0,40}$ est très difficile car il est probable que la présence de cristaux de wüstite en quantité croissante à la surface de l'acier modifie, au cours du temps la concentration superficielle des espèces adsorbées. Ceci tendrait à montrer que les deux réactions d'oxydation du fer et du carbone ne sont pas complètement indépendantes, même si l'effet pondéral de cette dépendance relative est très faible.

En ce qui concerne l'oxydation du fer, l'expérience du marqueur de platine (Figure 48) montre qu'il y a diffusion centrifuge du fer, résultat bien connu d'ailleurs, depuis longtemps [76, 59, 117]. Cependant la linéarité des cinétiques prouve que ce n'est pas cette étape qui gouverne la réaction, mais l'une des réactions d'interface, soit externe ($Fe_{1-x}O/CO_2$) soit interne (substrat/ $Fe_{1-x}O$), sans qu'il soit possible d'aller plus avant sur la base de nos résultats expérimentaux avec des échantillons plans [118]. Toutefois, si l'on considère que la réaction d'oxydation suivie cinétiquement a été précédée par la décarburation, le substrat qui s'oxyde est donc un acier très appauvri en carbone. Le système étudié est ainsi très proche du système Fe/ CO_2 .

Les études antérieures [62-70] à son sujet ont montré que la réaction cinétiquement limitante se produit en surface, à l'interface $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{CO}_2$, suivant une loi de vitesse linéaire et que l'oxydation est gouvernée par la dissociation du dioxyde de carbone en monoxyde avec adsorption d'ions oxygène selon :



ou bien par l'incorporation des ions oxygène adsorbés dans le réseau de la wüstite suivant :



La loi de pression observée (en P_{CO_2}) est cohérente avec les résultats antérieurs [59, 68–70, 76] pour une réaction d'oxydation contrôlée par la dissociation, à la surface de la wüstite, du dioxyde de carbone en ion oxygène adsorbé et en monoxyde de carbone.

Ce modèle, cohérent avec l'ensemble des résultats expérimentaux du présent travail et avec la littérature, laisse cependant dans l'ombre la période transitoire $\approx 0,6 < \left(\frac{\Delta m}{S}\right)_C < \approx 1 \text{ mg/cm}^2$ et surtout la question de l'évacuation du CO formé par l'oxydation du carbone à l'interface interne (acier-oxyde).

En effet, au début ($(\Delta m/S)_C < 0,6 \text{ mg/cm}^2$), on peut penser que les fissures et les pores observés (cf Figure 50-d) favorisent le libre accès du dioxyde de carbone à la surface de l'acier, à travers la couche d'oxyde, ainsi que le départ du monoxyde de carbone, sans que les diffusions de ces gaz ne soient cinétiquement limitantes. Mais, cette hypothèse n'est pas validée pour les longues durées car la présence de fissures n'est plus systématique. Ainsi la question de l'élimination éventuelle des dernière traces de carbone reste posée. Quand la couche d'oxyde devient épaisse et dense, si le dégagement de CO se produisait toujours à l'interface substrat/oxyde, il entraînerait un décollement partiel de l'oxyde et probablement une modification du mécanisme d'oxydation [117]. Il est aussi exclu que les atomes de carbone ou bien les molécules de CO et CO_2 puissent diffuser (par diffusion volumique) au travers de la couche d'oxyde dans la mesure où leur solubilité est négligeable dans Fe_{1-x}O [76]. Ainsi la persistance d'une certaine « porosité » dans la couche de Fe_{1-x}O (entre les cristaux), tant que tout le carbone n'est pas éliminé demeure l'hypothèse la plus plausible.

3. Conclusion

L'oxydation de l'acier C40E sous CO_2 produit, comme attendu, de la wüstite en suivant deux réactions distinctes et simultanées :

1. la décarburation, qui est prépondérante aux faibles pressions partielles de dioxyde de carbone (10^4 Pa) et aux températures les plus basses (1183 K). Cette réaction suit une cinétique parabolique limitée par la diffusion du carbone dans l'acier. Elle est rapide, influencée par la pression, et conduit en quelques minutes au départ presque complet du carbone de la zone superficielle de l'acier ;
2. l'oxydation du fer, toujours présente, qui demeure la seule réaction pondéralement sensible après quelques dizaines de minutes aux températures et pressions les plus élevées. Elle suit une loi linéaire correspondant à un mécanisme réactionnel très proche de celui du fer pur.

Dans ces conditions, l'utilisation de la préoxydation de l'acier C40E dans la perspective de son revêtement par des oxydes projetés par voie plasma pose un véritable problème. En effet, si la formation d'une couche de wüstite se révèle très efficace pour l'accrochage du dépôt, elle peut diminuer les caractéristiques mécaniques de l'acier en raison de la décarburation qui l'accompagne. Il convient donc de veiller, dans cette application de l'oxydation de l'acier, à ce que la couche de monoxyde de fer demeure très mince et soit obtenue sous pression de CO_2 plutôt élevée. Une étude est à réaliser pour savoir si les dépôts plasma d'alumine demeurent vraiment adhérents lorsque la couche de préoxydation est particulièrement fine.

En fonction de l'ensemble des résultats, le protocole de synthèse de wüstite dans le four est donc le suivant ; l'échantillon est introduit dans la partie haute du four, et on réalise un dégazage sous vide (palier d'une heure à 300°C) et lorsqu'il est terminé, le four est placé sous circulation de CO_2 (10 NL/h). Puis juste avant que le four soit à la température de palier voulue, on arrête le balayage de CO_2 et on fait descendre l'échantillon dans la zone isotherme (lorsque le palier thermique de traitement est atteint). Quand le maintien en palier est achevé (durée variable selon l'épaisseur d'oxyde souhaitée), l'échantillon est remonté dans la partie froide du four pour tremper la wüstite et le four est alors remis sous circulation de CO_2 , ce qui

le maintient à la pression atmosphérique et évite l'entrée d'air. Le cycle thermique est schématisé à la Figure 70. Le diagramme de diffraction des rayons X présenté à la Figure 71 de la couche d'oxyde synthétisée dans ces conditions pendant 15 minutes confirme que nous avons bien uniquement formé la wüstite conformément aux résultats de Smeltzer [62] et Kofstad [70].

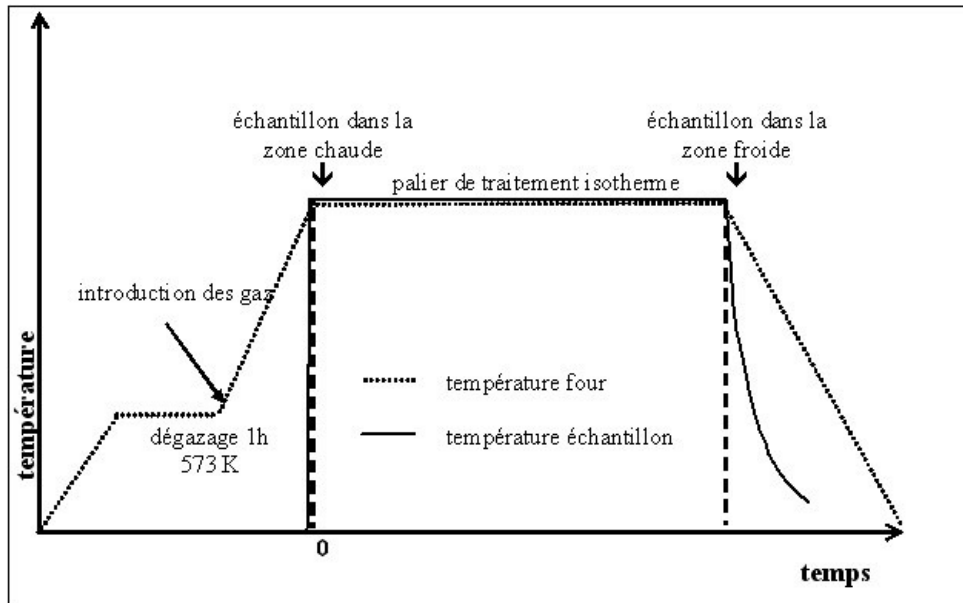


Figure 70 : Cycle d'oxydation en wüstite de l'acier C40E

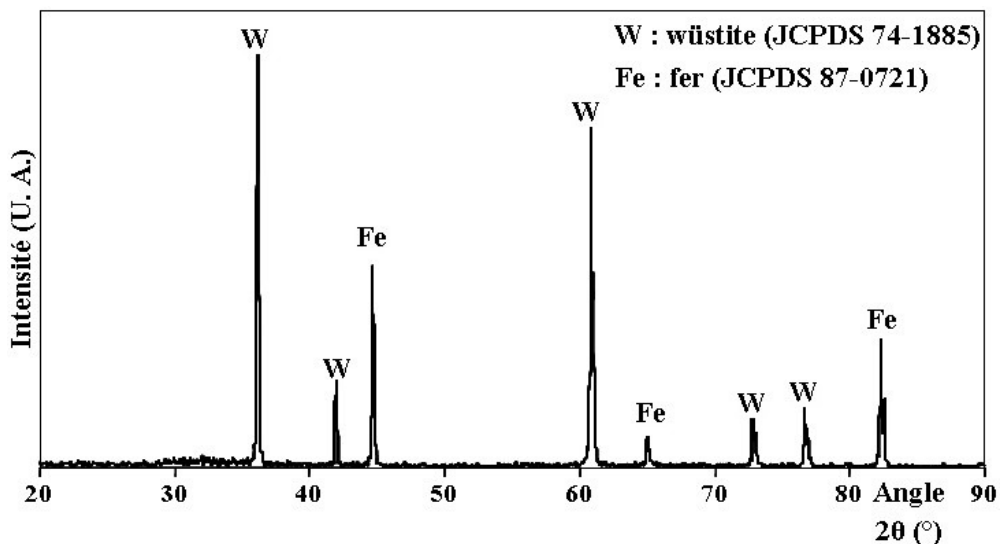


Figure 71 : Diagramme de diffraction des rayons X de la couche de wüstite synthétisée sous atmosphère statique de CO_2

Chapitre IV

Caractérisation des revêtements

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre bibliographique, la wüstite est connue pour être un composé instable [103] aux températures inférieures à 570°C, et subit dans ce cas une décomposition et une oxydation en magnétite (voire en hématite).

Or, le procédé de revêtement que nous nous proposons de mettre en œuvre comprend les étapes principales suivantes :

- préoxydation superficielle des substrats en four traditionnel sous CO₂ pour former la wüstite ;
- préchauffage sous jet plasma des pièces préoxydées ;
- dépôt plasma d'alumine.

Ainsi, au cours du préchauffage, les échantillons préoxydés sont portés à une température de plusieurs centaines de degrés, mal connue, mais vraisemblablement dans le domaine de l'instabilité de la wüstite qui le recouvre.

Il est donc nécessaire de connaître l'évolution de la couche de wüstite pendant le préchauffage. Pour cela, nous avons préoxydé sous CO₂ plusieurs échantillons de telle manière qu'il soient recouverts de couches de wüstite d'épaisseurs différentes : 0,27 µm, 0,5 µm, 1,2 µm et 4,5 µm (ces épaisseurs ont été déterminées par pesée des plaques). Le Tableau VIII fournit les conditions de leur obtention et quelques caractéristiques. Ils ont été ensuite préchauffés sous jet plasma dans les conditions du procédé de dépôt.

Épaisseur (µm)	0,27	0,5	1,2	4,5
Température (°C)	930	970	1000	1000
Temps (min)	15	15	15	45
Ra (µm)	0,16	0,21	0,24	0,85

Tableau VIII : Conditions de synthèse des couches de wüstite d'épaisseur différente

1. Influence du préchauffage plasma sur la couche de wüstite

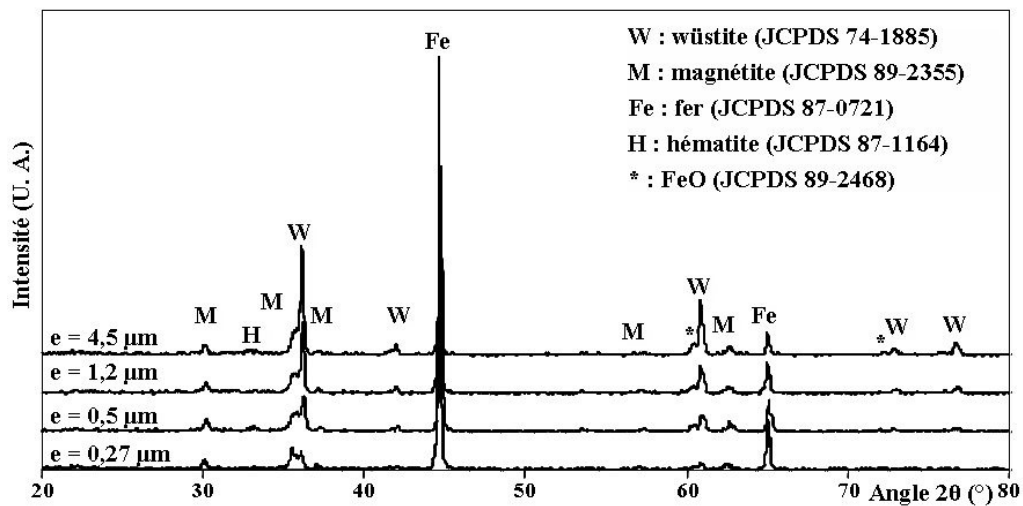
La Figure 72-a présente les diagrammes de diffraction des Rayons X obtenus, après le préchauffage plasma du substrat recouvert de wüstite à environ 350°C pour chaque épaisseur, en comparaison du diagramme de ces échantillons avant le préchauffage (Figure 72-b). On vérifie à la Figure 72-b que tous les échantillons initiaux sont bien composés uniquement de la phase wüstite correspondant à la fiche JCPDS n°74-1885, et que l'intensité relative des pics du substrat (identifié à l'aide de la fiche JCPDS n°87-0721) diminue par rapport à celle de la wüstite lorsque l'épaisseur des échantillons augmente. Après le traitement thermique à environ 350°C, les diagrammes de la Figure 72-a apporte trois informations importantes :

1. l'apparition dans tous les cas de la magnétite (Fe_3O_4) et d'infimes traces d'hématite (Fe_2O_3) correspondant au fiches JCPDS n° 89-2355 et n° 87-1164 respectivement ;
2. la hauteur relative des pics de wüstite diminue par rapport à celle des échantillons initiaux non préchauffés ;
3. il apparaît plusieurs pics, notés * ; ils sont identifiés à l'aide de la fiche JCPDS n° 89-2468 et sont attribués à la wüstite stœchiométrique. Pour une meilleure visualisation, nous avons regroupé sur la Figure 73 les plages angulaires où apparaissent ces pics pour l'échantillon possédant la plus grande épaisseur initiale d'oxyde (4,5 μm). On peut constater que ces pics sont plus visibles pour les plages angulaires 60-62° et 72-78°, que pour la plage 35-37° où il y a recouvrement partiel avec les pics de la magnétite et de la wüstite non stœchiométrique.

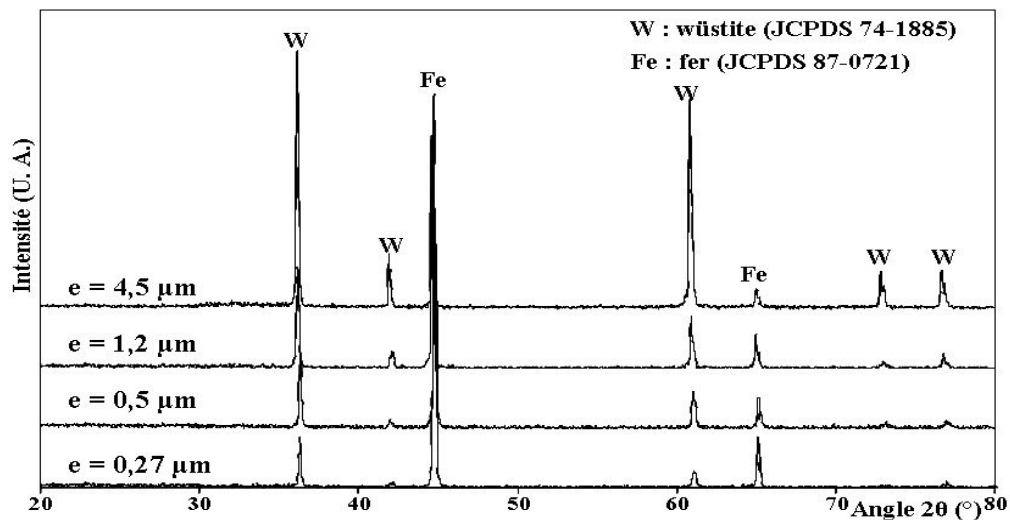
En dépit de ces modifications microstructurales, l'observation au MEB de la Figure 74 ne montre aucune modification structurale sensible de la surface de l'échantillon par comparaison avec celle d'un échantillon non préchauffé, et, en particulier, on ne constate pas l'apparition des microstructures superficielles caractéristiques de la magnétite et de l'hématite (cf infra Figure 76).

Au vu de ces résultats, le préchauffage à 350°C pendant 90s conduit ainsi à la transformation partielle de la couche de wüstite en magnétite (avec une faible présence d'hématite) mais il est impossible de préciser la localisation de cette transformation (à la surface ou bien à l'interface acier/oxyde). Cependant, il est logique qu'il y ait d'abord

oxydation de la wüstite en monoxyde stoechiométrique puis décomposition eutectoïde de celui-ci en fer et magnétite et que cette dernière s'oxyde en hématite sous l'effet du panache plasma très oxydant [57]. L'aspect des pics de la Figure 73, où l'on voit une sorte de continuité entre les phases wüstite initiale et magnétite, pourrait ainsi témoigner de glissements de phases progressifs au cours de la transformation $Fe_{1-x}O \rightarrow Fe_3O_4$ [98].



a)



b)

Figure 72 : Diagrammes de diffraction X des couches d'oxyde selon leur épaisseur : a) préchauffées et b) non préchauffées

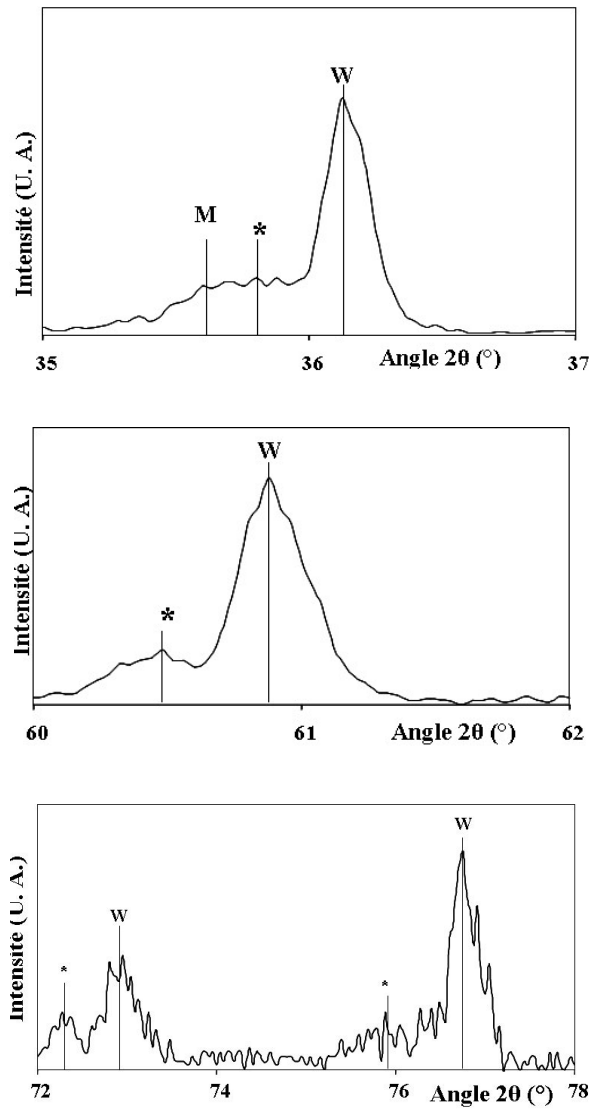
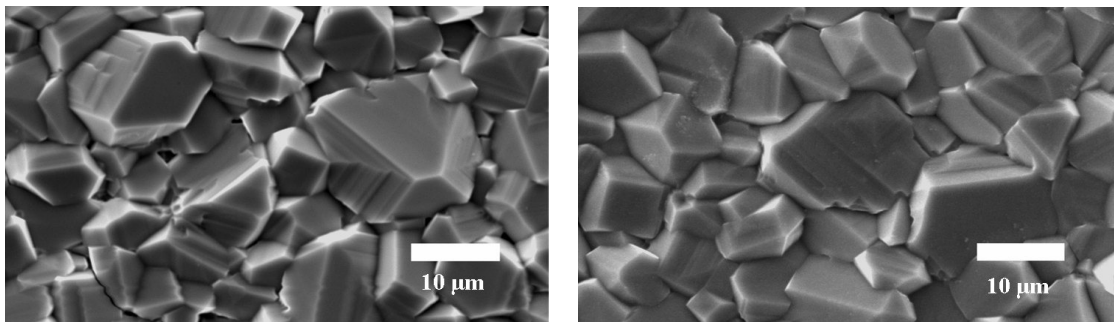


Figure 73 : Identification par radiocristallographie de la phase stoechiométrique de la wüstite (noté *) au cours du préchauffage plasma d'un échantillon préoxydé



a)

b)

Figure 74 : Surface de la wüstite ($e = 4,5 \mu\text{m}$) avant (a) et après préchauffage (b) à 350°C

Un préchauffage à plus haute température ($\approx 650^{\circ}\text{C}$) a été effectué pour tester l'effet de la température. L'analyse en diffraction des rayons X (Figure 75) montre que durant ce préchauffage fort, il y a transformation totale de la couche de wüstite en magnétite et en hématite par le panache plasma. L'analyse en microscopie électronique à balayage (Figure 76) met en évidence une évolution microstructurale importante de la couche d'oxyde. En effet, nous observons la disparition des cristaux lamellaires caractéristiques de la wüstite (cf Figure 54) et l'apparition de grains superficiels de taille de beaucoup plus fine et entourés d'une forte porosité ouverte caractéristiques de l'hématite [103].

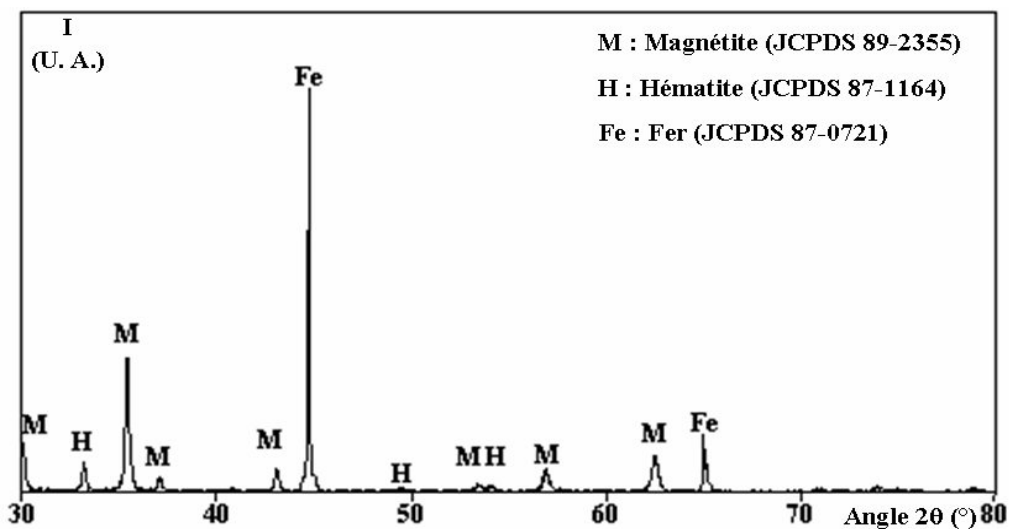


Figure 75 : DRX de la couche d'oxyde après préchauffage à 650°C

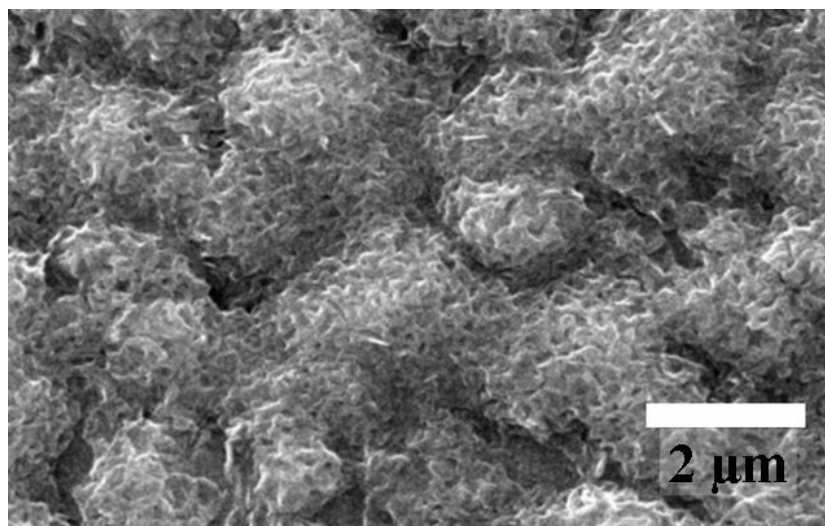


Figure 76 : Observation MEB de la surface de l'échantillon préchauffé à 650°C

En conclusion, le préchauffage à $\approx 350^{\circ}\text{C}$ pendant 90 secondes entraîne la transformation partielle de la couche de wüstite en magnétite (via FeO) avec des traces d'hématite sans changement microstructural sensible. En revanche, effectué à $\approx 650^{\circ}\text{C}$, ce type de traitement provoque la transformation complète de la wüstite en magnétite et hématite, avec un changement d'aspect de surface extrêmement important. Ceci s'explique évidemment par la grande réactivité de la wüstite en milieu oxydant, réactivité d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Or la présence de cette double couche d'oxyde (magnétite/hématite) provoque la chute catastrophique de l'adhérence d'un dépôt, car lors du refroidissement, les contraintes thermiques entraînent la fracture du dépôt au niveau de l'interface magnétite/hématite. Pour quantifier cet effet désastreux du préchauffage, on a préparé des échantillons recouverts de wüstite (épaisseur de $4,5\ \mu\text{m}$) selon le protocole présenté précédemment ($P_{\text{CO}_2} = 10^5\text{Pa}$, $T = 1000^{\circ}\text{C}$ et $t = 45\text{min}$), tandis que d'autres étaient traités en sorte d'obtenir une couche de magnétite ou d'hématite. Pour former la magnétite, on a travaillé à 900°C pendant 45 minutes sous $2,6\ \text{Pa}$ d'air et, pour obtenir l'hématite, sous air pendant 5 minutes à 880°C . Certains de ces échantillons ont ensuite été préchauffé à $\approx 350^{\circ}\text{C}$ par le jet plasma, puis ont subi le test de traction décrit au paragraphe 11 du chapitre II, en sorte de déterminer l'adhérence des couches d'oxydes. D'autres échantillons ont subi directement le test de traction sans préchauffage plasma préalable.

Le Tableau IX fournit les résultats de ces mesures d'adhérences.

Nature de l'oxyde (épaisseur)	Adhérence de la couche d'oxyde (MPa)	
	Sans préchauffage plasma	Après préchauffage plasma
Wüstite ($4,5\ \mu\text{m}$)	58,5	47,2
Magnétite ($20\ \mu\text{m}$)	28,2	18,7
Hématite ($10\ \mu\text{m}$)	8,7	8,3

Tableau IX : Adhérence des couches d'oxydes sur l'acier C40E selon leur composition avec ou sans préchauffage plasma

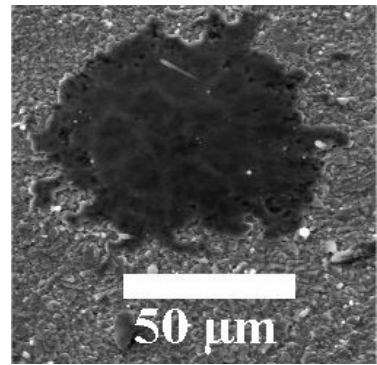
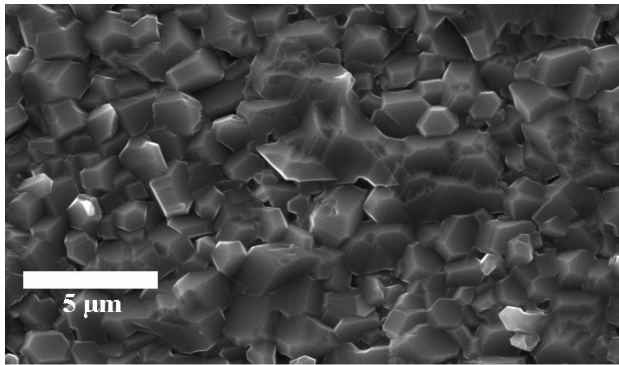
Il apparaît clairement que le préchauffage (indispensable pour le bon étalement des splats d'alumine lors du dépôt ultérieur cf. p.18) a bien un effet négatif marqué sur l'adhérence des couches d'oxydes, et ceci quelle que soit leur composition. L'adhérence diminue ainsi de 11,3 MPa pour la wüstite, de 9,5 MPa pour la magnétite (ceci correspond évidemment à l'apparition de l'hématite sur les échantillons, ainsi qu'il a été vu plus haut). La diminution (faible :0,4 MPa) de l'adhérence de la couche d'hématite est probablement due à l'effet des contraintes de dilatation lors du préchauffage qui fragilise encore plus la couche (cyclage thermique).

On en déduit que le préchauffage, si l'on veut qu'il soit utile, ne doit pas entraîner la disparition de la wüstite au contact de l'acier et sera donc limité par la suite à une température de 350°C environ et à une durée totale de 90s. Dans ces conditions, on note en effet que la wüstite, même partiellement transformée en magnétite et en hématite, possède encore une adhérence élevée (47,2 MPa) sur l'acier.

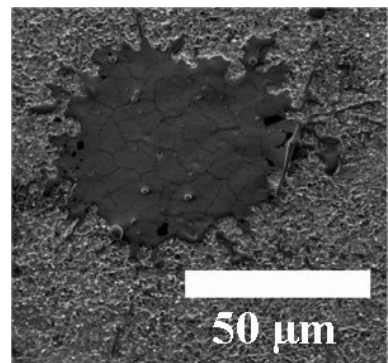
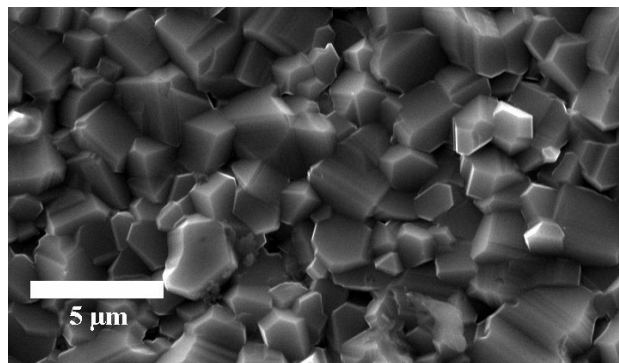
2. Etalement des lamelles d'alumine sur les oxydes de fer

En contrôlant la température et la durée de traitement en four, il est donc possible d'obtenir des couches de wüstite ayant une rugosité et une épaisseur contrôlées. La Figure 77 rappelle les observations au microscope électronique à balayage de la surface de l'oxyde obtenu dans différentes conditions de temps et de température et montrent l'étalement de splat associé (cf. Tableau VIII).

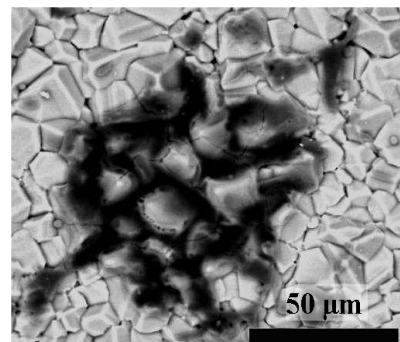
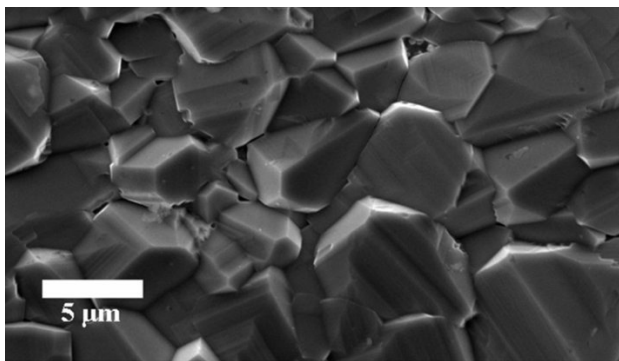
Les splats, pour les Ra inférieurs ou égaux à 0,32 μm , ne possèdent pas de différences morphologiques importantes. Ils présentent un aspect circulaire, avec des bords tourmentés, et on révèle la présence de quelques éclaboussures, d'autant plus importantes que le Ra est plus élevé. La présence de microfissures dénote un bon contact lamelle/substrat et donc un transfert thermique correct. Lorsque la rugosité devient plus importante (Ra = 0,85 μm), les splats sont fortement déchiquetés et il n'en demeure qu'une partie au fond des creux de la surface.



Epaisseur = 0,27 μm et Ra = 0,16 μm



Epaisseur = 1,2 μm et Ra = 0,24 μm



Epaisseur = 4,5 μm et Ra = 0,85 μm

Figure 77 : Influence de la rugosité sur l'étalement des lamelles

Pour différencier plus nettement l'influence de l'état de surface pour de faibles rugosités ($Ra < 0,32\mu m$), nous avons regroupé sur la Figure 78 l'évolution du diamètre moyen des lamelles en fonction du Ra. Il y apparaît une diminution sensible de l'étalement des splats

avec la rugosité. On observe le plus grand diamètre moyen des splats pour des échantillons oxydés puis polis au papier SiC 4000 mesh ce qui permet d'obtenir une surface très lisse ($Ra=0,06 \mu\text{m}$) et, on obtient alors des lamelles parfaitement circulaires avec un réseau de microfissures régulier, comme le montre la micrographie de la Figure 79.

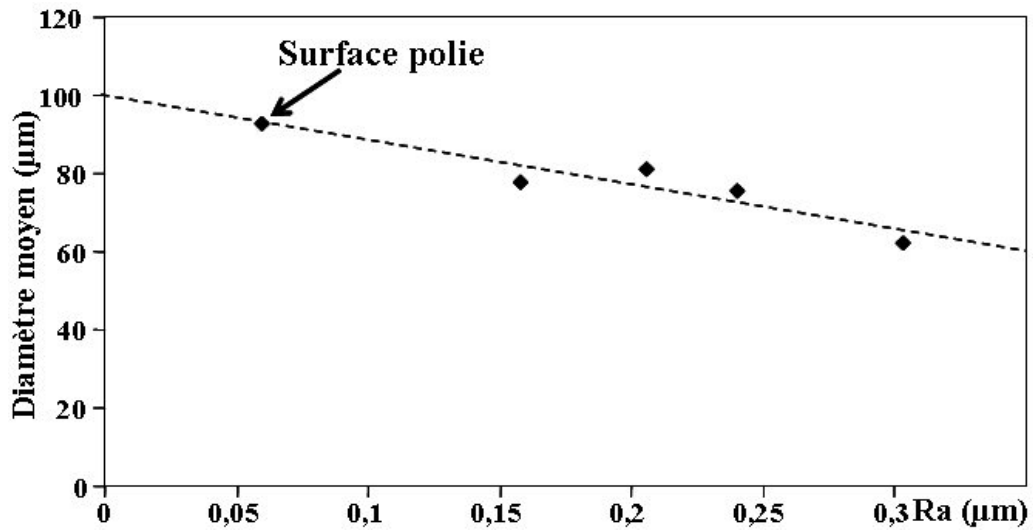


Figure 78 : Evolution du diamètre moyen des lamelles d'alumine en fonction de la rugosité de la couche d'oxyde

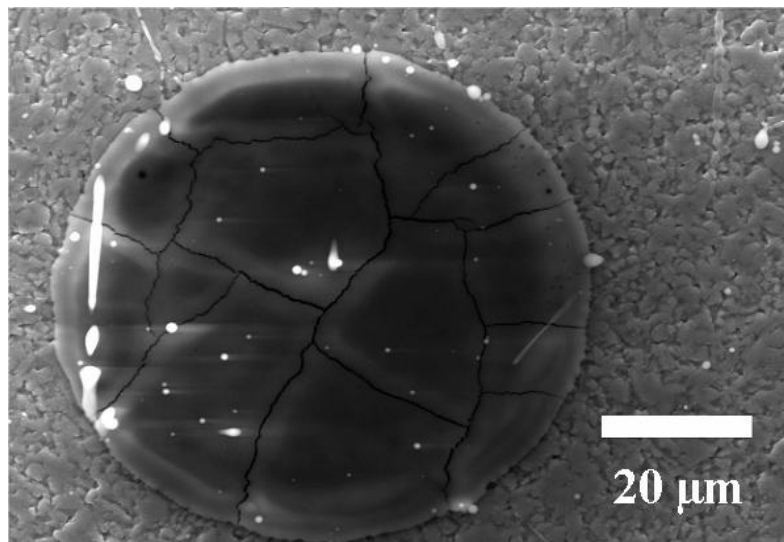


Figure 79 : Aspect d'une lamelle sur la surface polie de la couche d'oxyde

Le ralentissement de l'étalement des splats avec la rugosité peut avoir deux origines : soit les aspérités freinent l'avancée du front liquide, soit l'essentiel de la phase liquide est « épongée » par les « trous » de la surface rugueuse. Un calcul rapide permet de trancher entre ces deux hypothèses par la mise en œuvre d'une modélisation élémentaire prenant en compte les simplifications suivantes :

- les « trous » entre les grains sont supposés avoir la forme présentée à la Figure 80-a où l est la longueur des grains ;
- les grains sont supposés semblables et « pointés », ce qui donne, en vue de coupe, le profil présenté à la Figure 80-b, où e représente l'épaisseur des splats au-dessus du sommet des cristaux d'oxyde de fer.

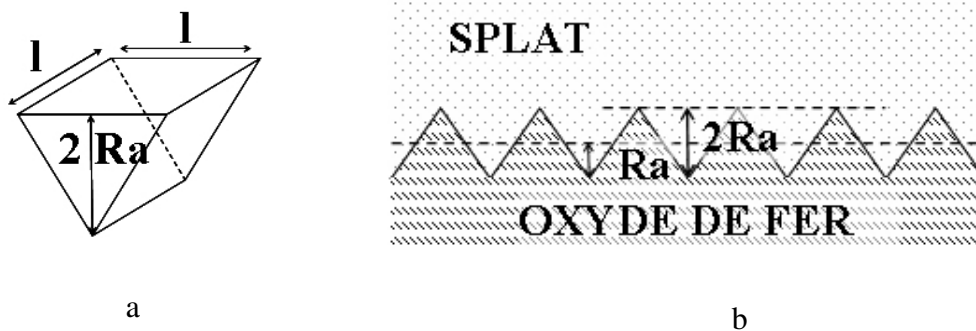


Figure 80 : Modélisation du volume vide entre les grains d'oxyde de fer avant dépôt (a) et de la coupe de la surface de l'échantillon où s'est écrasé un splat

Dans ces conditions, le volume unitaire à combler entre les grains (cf. Figure 80-a) est

$$v = Ra \times l^2 \quad (37)$$

correspondant à la surface $s = l^2$. Ainsi un splat de diamètre D , qui recouvre une surface S

$$S = \frac{\pi D^2}{4} \quad (38)$$

remplit donc un nombre de « trous » entre les grains d'oxyde de fer $N = \frac{S}{l^2}$, le volume total V des « trous » remplis par le splat liquide étant alors :

$$V = N \times v = \frac{S}{l^2} \times Ra \times l^2 = \frac{\pi D^2}{4} Ra \quad (39)$$

indépendant de la taille des grains de l'oxyde de fer.

Au-dessus des « pics » d'oxyde de fer le volume V' du splat s'exprime en fonction de l'épaisseur restante du splat e par :

$$V' = \frac{\pi D^2}{4} e \quad (40)$$

et le volume total d'une goutte d'alumine fondue de diamètre d (juste avant son écrasement) est donc relié au diamètre du splat et à la rugosité de la surface par la relation

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = \frac{\pi D^2}{4} (e + Ra) \quad (41)$$

le diamètre moyen d de la poudre d'alumine utilisée est de 26 μm (cf. p. 39). Compte tenu des phénomènes d'évaporations survenant au cours de leur passage dans le jet plasma, cette valeur sera ramenée empiriquement à 24 μm .

Dans ces conditions, et compte tenu des mesures de D et de Ra reportées à la Figure 78, et grâce à la relation (41) on peut déterminer la valeur de e par l'expression

$$e = \frac{9200}{D^2} - Ra \quad (42)$$

Le Tableau X fournit les calculs de e pour les différents états de surface (Ra et Rt) de l'oxyde de fer.

Ra (μm)	0,06	0,16	0,21	0,24	0,32
Rt (μm)	0,37	0,88	1,26	1,92	3,15
D (μm)	93	78	81	76	62
9200/D ²	1,06	1,51	1,4	1,59	2,39
e (μm)	1	1,35	1,19	1,35	2,07

Tableau X : Epaisseur calculée du splat d'alumine au-dessus des sommets des grains d'oxydes de fer en fonction de son diamètre D et de la rugosité (Ra et Rt)

Les résultats concernant les épaisseurs sont en parfait accord avec ceux que l'on détermine expérimentalement (épaisseur de l'ordre de 1 à 2 μm , cf infra). La valeur du R_a est toujours très inférieure au rapport $9200/D^2$, ce qui signifie que la proportion d'alumine qui sert à « combler les trous de la surface » demeure toujours faible par rapport au volume total du splat.

On en déduit aussi que c'est principalement la rugosité qui freine de façon très sensible l'étalement du splat, ce qui conduit à son épaissement.

Par ailleurs, en considérant l'évolution du R_t qui représente la profondeur de rugosité maximale (entraxe verticale entre le point le plus haut et le point le plus bas), on s'aperçoit que lorsque R_t est très supérieur à l'épaisseur calculée du splat (notamment pour un $R_a=0,32\mu\text{m}$, $e=2,07 \mu\text{m}$ et $R_t=3,15 \mu\text{m}$), alors il est impossible que le splat puisse recouvrir tous les grains, et donc que les grains d'oxyde de fer les plus gros doivent être toujours visibles, le splat suivant alors les « vallées » que décrivent les cristaux. Cette déduction est parfaitement confirmée par la Figure 77 où pour un $R_a = 0,85 \mu\text{m}$ la particule fondue suit alors la morphologie de la surface.

Il existe donc une rugosité optimale pour une taille de gouttes fondues données. Ainsi pour la granulométrie de la poudre d'alumine utilisée dans cette étude, la rugosité ne doit pas excéder la valeur $R_a = 0,24 \mu\text{m}$ sous peine de risquer d'éclatement (« splashing »). De plus, la présence de cristaux d'oxyde de fer à la surface de l'acier n'est en aucun cas néfaste au refroidissement des splats, car quelle que soit la rugosité de la surface de la couche initiale de wüstite, on observe des microfissures au sein des lamelles, ce qui montre qu'il y a un contact splat/oxyde parfait avec un bon transfert thermique perpendiculaire au substrat.

3. Morphologie du revêtement

Une section polie d'un dépôt, réalisé sur une couche de wüstite de 1,2 μm d'épaisseur ayant subi un préchauffage de 90 secondes à 350°C, a été observée par microscopie optique afin d'examiner sa microstructure (Figure 81). Cette micrographie nous renseigne sur la répartition générale assez homogène des pores et la construction lamellaire du revêtement qui

résulte de l'empilement successif des splats. Cependant, elle ne permet pas de mettre clairement en évidence les contacts interlamellaires.

Une micrographie MEB (Figure 82) d'une zone de fracture d'un dépôt illustre bien en revanche la structure colonnaire des splats et met en évidence la présence de porosité inter et intra lamellaire, ainsi qu'une microfissuration inter splat témoin d'un bon contact entre les lamelles. Ceci est confirmé par le cliché de la surface du dépôt de la Figure 83, où la fissuration des splats est bien visible.

La présence de la couche d'oxyde de fer n'influe donc pas sur la morphologie lamellaire et colonnaire du cœur du dépôt habituellement observée [44-48].

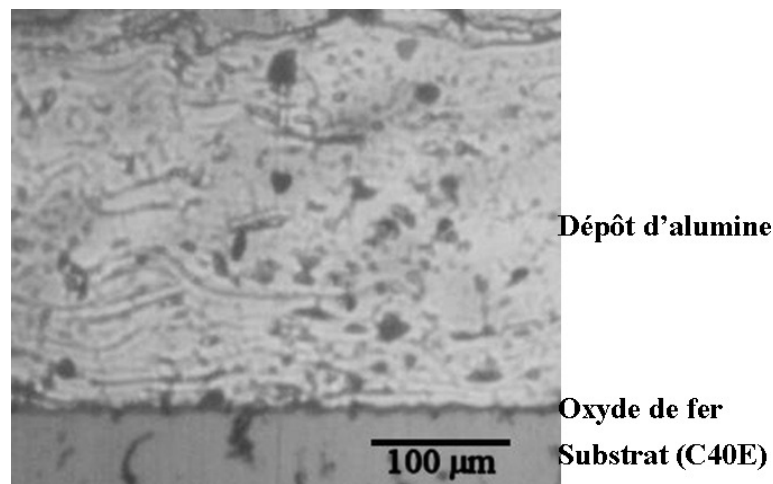


Figure 81 : Micrographie optique du revêtement d'alumine

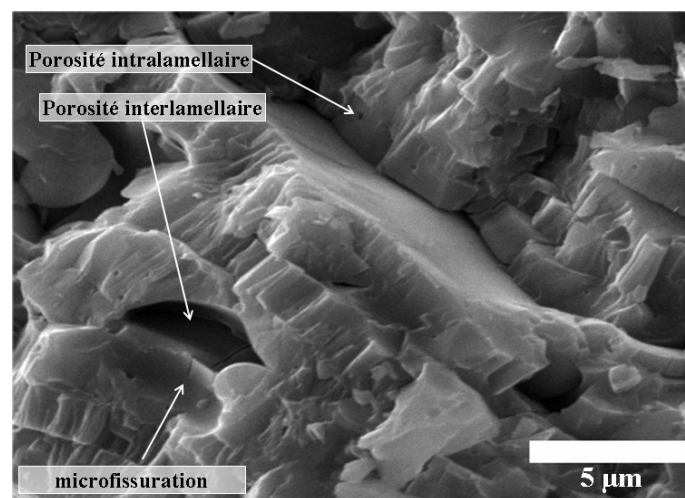


Figure 82 : Observation M.E.B. de la fracture du dépôt d'alumine

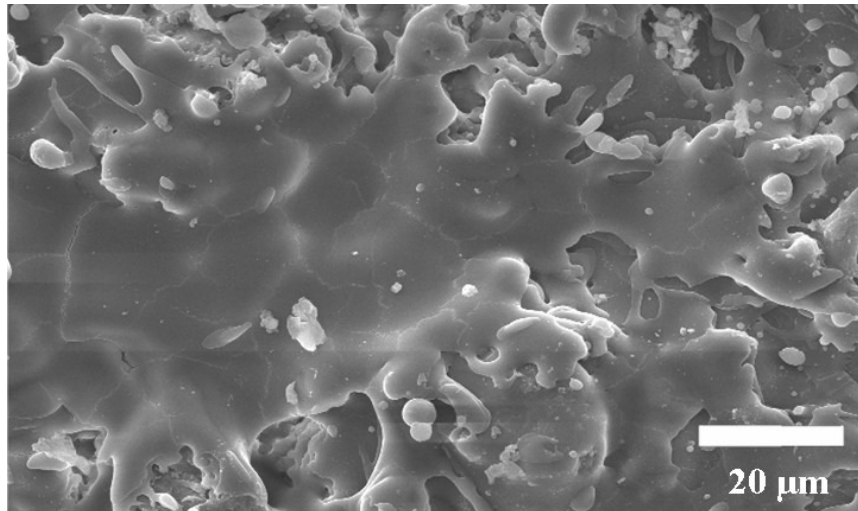


Figure 83 : Cliché M.E.B. de la surface du dépôt d'alumine

4. Caractérisation cristallographique du dépôt d'alumine

Alors que la poudre de départ est constituée de corindon (α Al_2O_3 , cf. p. 39), le diagramme de diffraction des Rayons X (Figure 78) de la surface d'un dépôt d'alumine, montre la présence majoritaire de la phase métastable de l'alumine γ , avec les raies $(400)_\gamma$ et $(440)_\gamma$ intenses, bien définies et relativement étroites, et les raies $(111)_\gamma$, $(220)_\gamma$, $(311)_\gamma$ et $(511)_\gamma$ d'amplitudes plus faibles et élargies.

Ceci est révélateur de la présence de défauts étendus concernant le sous réseau cationique de la structure. En effet, la structure de l'alumine γ a été décrite comme étant de type spinelle (MgAl_2O_4) lacunaire sur la base de 32 atomes d'oxygène dans un réseau cubique à faces centrées, les atomes d'aluminium occupant la moitié des sites octaédriques (16) et 8 des 64 sites tétraédriques, avec l'existence de lacunes sur le réseau cationique [118, 119]. Par conséquent, les raies fondamentales de types $(400)_\gamma$, $(440)_\gamma$, $(222)_\gamma$ dont le facteur de structure dépend essentiellement des anions, laissent supposer un réseau anionique (de type spinelle) non affecté par ces défauts, alors que les raies $(111)_\gamma$, $(220)_\gamma$, $(311)_\gamma$ et $(511)_\gamma$, ont un facteur de structure qui dépend de façon prépondérante des cations sont affectées par la présence de lacunes entraînant une altération des raies observées sur le diffractogramme.

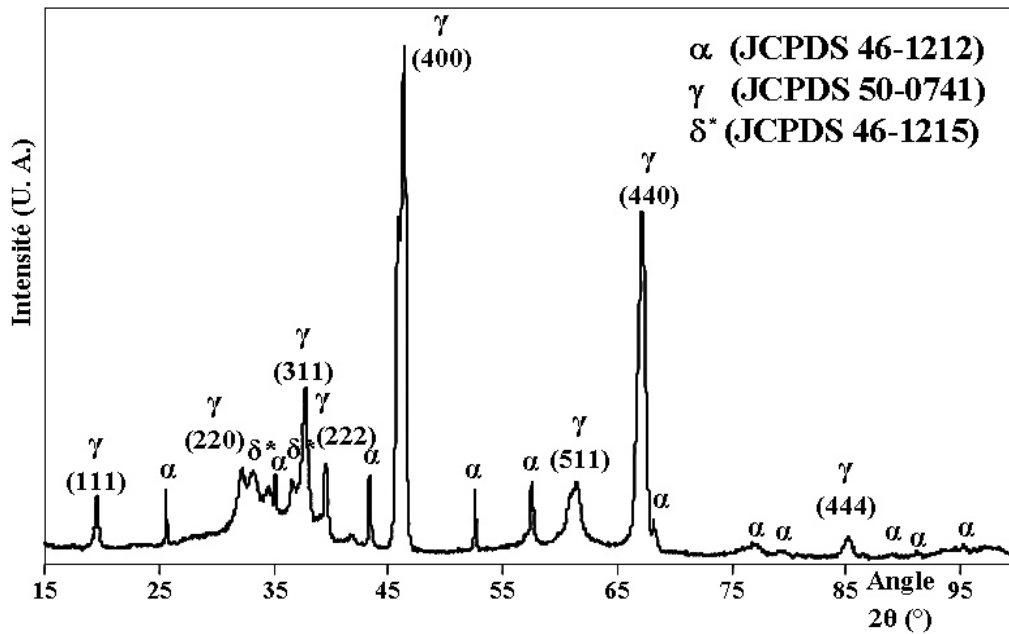


Figure 84 : Diagramme de diffraction des Rayons X du dépôt d'alumine (surface)

Il demeure malgré tout une quantité assez importante de corindon et on note aussi la présence d'alumine de transition (δ^*). L'origine de ces phases a été justifiée par différents auteurs [44-48], qui ont observé dans des conditions analogues des régions polycristallines de croissance équiaxe constituées de nanocristaux d'alumine, généralement α , et quelque fois des alumines de transition. Il est admis que l'arrivée d'une particule à l'état liquide sur une précédente solidifiée entraîne, par une sorte de recuit, des transformations en phase solide de l'alumine γ du fait de son réchauffement après trempe [44, 45], entraînant la formation de l'alumine stable α , avec possibilité d'obtenir des alumines de transition (δ , δ^* , θ , λ) selon la vitesse de refroidissement. La présence de ces deux zones d'alumine γ et α nanocristalline n'est ainsi justifiée que dans le dépôt, c'est-à-dire entre la première couche de splats et la dernière passe, car dans ce dernier cas, il n'y a pas d'effet de « recuit » dû aux lamelles suivantes.

Ce raisonnement est vérifié par l'analyse X du dépôt d'alumine après arrachement et broyage, reporté à la Figure 85. On y voit que les hauteurs relatives des pics de corindon et d'alumine de transition (δ^*) augmentent fortement par rapport à celles des pics de l'alumine γ observés lors de l'analyse de surface (comparer les Figures 78 et 80). Cela confirme donc que les phases α Al_2O_3 et δ^* Al_2O_3 sont localisées dans le cœur du dépôt.

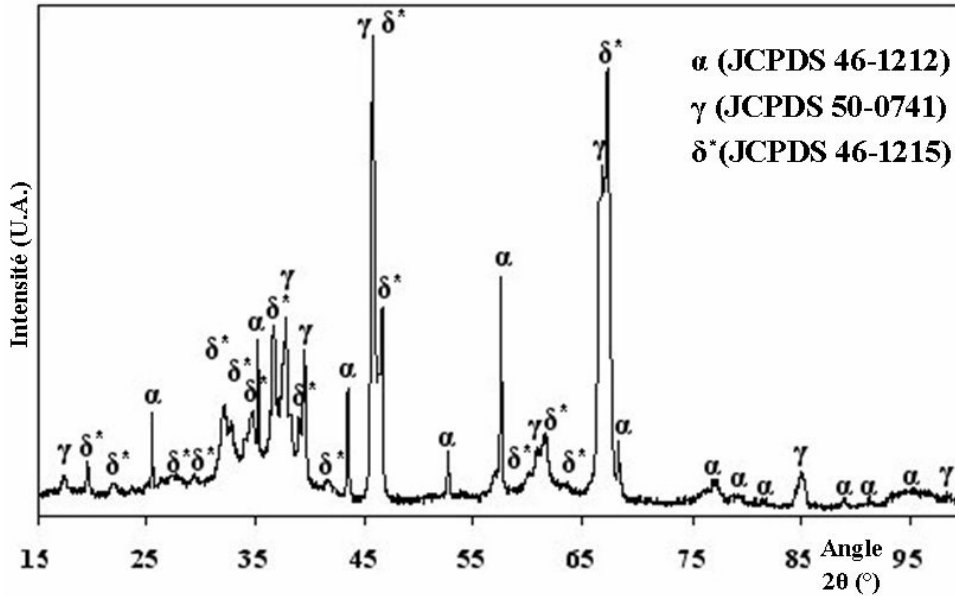


Figure 85 : Diagramme de diffraction des rayons X du dépôt d'alumine broyé

L'analyse en microscopie électronique en transmission confirme la présence des différentes variétés d'alumine. La Figure 86-a met en évidence une structure colonnaire majoritaire dans le dépôt, et le cliché de diffraction correspondant (Figure 86-b) montre que les colonnes sont constituées uniquement d'alumine γ . Sur ce cliché, on observe la présence de satellites diffus, orientés et allongés dans les directions [100] du réseau spinelle. Ces satellites sont localisés au voisinage des taches de diffraction du sous-réseau cationique (200), (220). Ils confirment l'existence d'un arrangement plus ou moins ordonné des cations et des lacunes dans le sous-réseau cationique [118, 119].

Si l'aspect colonnaire des dépôts est le plus fréquemment rencontré, il existe également des zones polycristallines (Figure 87-a) où la diffraction des électrons (Figure 87-b) révèle la présence deux types d'anneaux. Ceux de plus grand diamètre (1, 2 et 3 de la Figure 87-b) fins et discontinus correspondent aux alumines α et δ^* , et ceux notés 4 et 5, diffus, correspondent à la phase cuprite de l'oxyde de cuivre dont la présence est due à l'évaporation de la tuyère de cuivre lors de la réalisation du dépôt. On peut donc conclure que le dépôt d'alumine est inhomogène en microstructure comme en cristallisation.

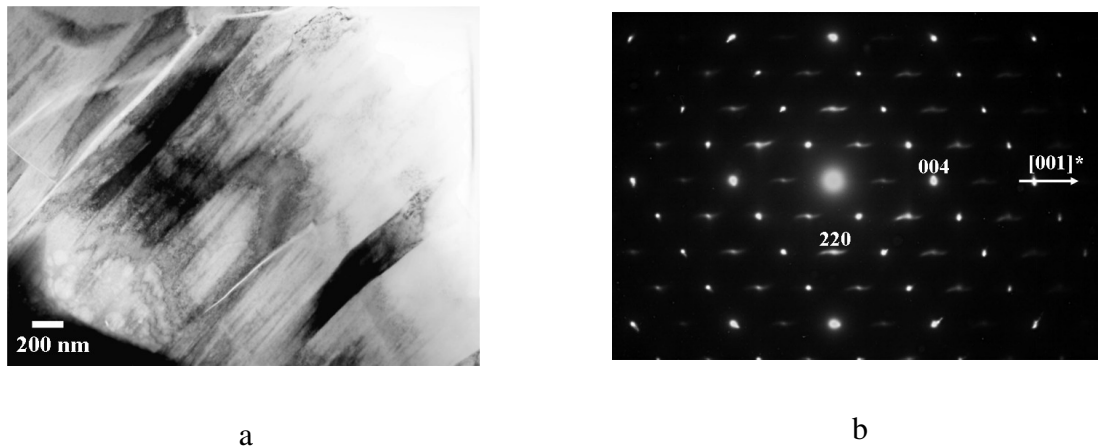


Figure 86 : a) Image MET de colonnes d'alumine γ dans le cœur du dépôt et b) cliché de diffraction des électrons correspondant selon l'axe de zone $[-110]$

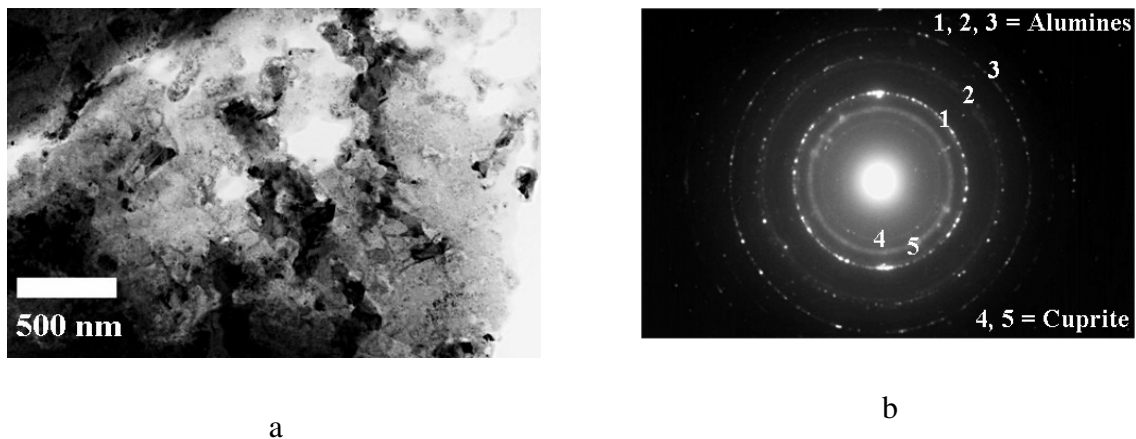


Figure 87 : a) Zone polycristalline d'alumines α , δ^* et de cuprite avec b) les clichés de diffraction des électrons

5. Adhérence du revêtement

Les tests de traction sur les pièces revêtues ont montré qu'en aucun cas la rupture n'est observée à l'intérieur du dépôt d'alumine ni à l'interface alumine/oxyde de fer. Elle se produit soit à l'interface alumine/colle soit à l'intérieur de la couche d'oxyde de fer. Cela signifie clairement qu'il n'a pas été possible de quantifier mécaniquement l'adhérence de l'alumine sur les oxydes de fer, en raison de sa très forte valeur. En revanche, il a été possible de tester la résistance à l'arrachement de l'ensemble substrat/oxydes de fer/alumine, en particulier en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer. En effet, la cohésion et l'adhérence sur le substrat de la couche d'oxyde est très liée à son épaisseur : lorsque la couche d'oxyde de fer

s'épaissit, elle se fracture plus facilement de par l'apparition de contraintes de croissance qui augmentent fortement avec l'épaisseur et perd en adhérence [75].

Le graphique de la Figure 88 donne les valeurs d'adhérence correspondantes en fonction de l'épaisseur de wüstite initiale contrôlée lors de la préoxydation en four. On vérifie ainsi que l'adhérence des dépôts diminue lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente. En fait, les deux modes de ruptures présentés plus haut sont rencontrés : au niveau de la colle (résistance trop faible de celle-ci) pour les épaisseurs inférieures à 2 μm et au sein de la couche d'oxyde de fer (cohésive) pour des épaisseurs supérieures. Les valeurs d'adhérence dans le premier cas ne reflètent pas l'adhérence effective du dépôt, mais seulement la résistance de la colle. Par contre lorsque l'épaisseur est supérieure à 2 μm , les valeurs recueillies représentent la cohésion de la couche d'oxyde et en aucun cas l'adhésion du dépôt d'alumine sur la couche.

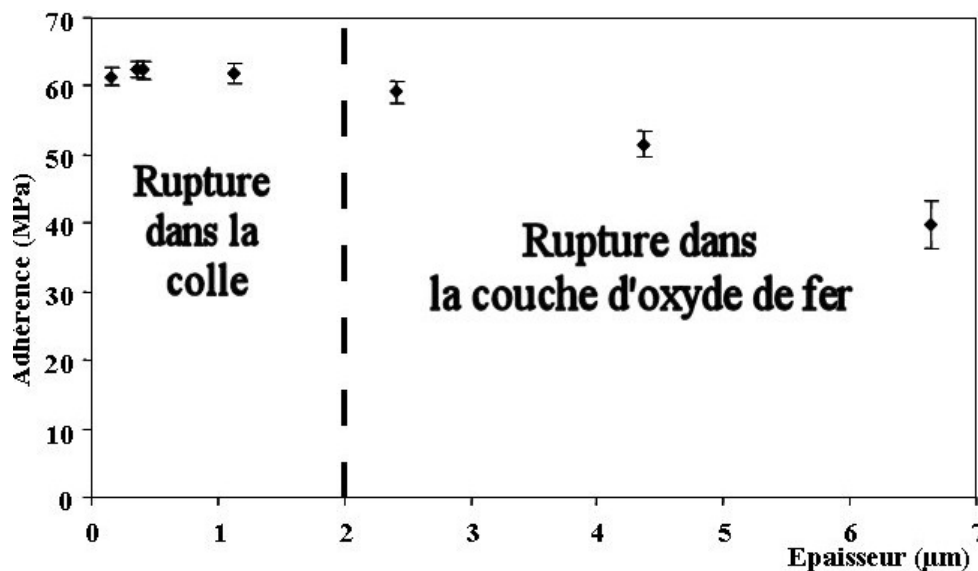


Figure 88 : Adhérence des dépôts d'alumine en fonction de l'épaisseur initiale de wüstite

Comme il a été observé (voir § 2) que l'épaisseur de la couche d'oxyde varie en même temps que la rugosité, et malgré le fait que la rupture, lorsque la résistance de la colle n'est pas dépassée, se produit toujours dans la couche d'oxyde de fer, nous avons recherché une éventuelle corrélation entre la rugosité de la wüstite et l'adhérence du dépôt. La Figure 89 confirme qu'il n'y a aucune relation claire entre l'adhérence du revêtement et la rugosité. Toutefois, un échantillon préalablement oxydé en sorte qu'il soit couvert d'une couche de wüstite de 0,4 μm d'épaisseur a été poli jusqu'à obtenir une rugosité très faible ($R_a = 0,06$

μm) sans modifier sensiblement l'épaisseur de l'oxyde, puis il a été revêtu d'alumine dans les mêmes conditions que les autres échantillons. Son adhérence (dont le point représentatif est placé sur la Figure 89) n'est que de 36 MPa et la rupture s'est produite à l'interface oxyde de fer/alumine (rupture adhésive), mais il est possible que le polissage ait fissuré la surface de la wüstite la rendant plus fragile.

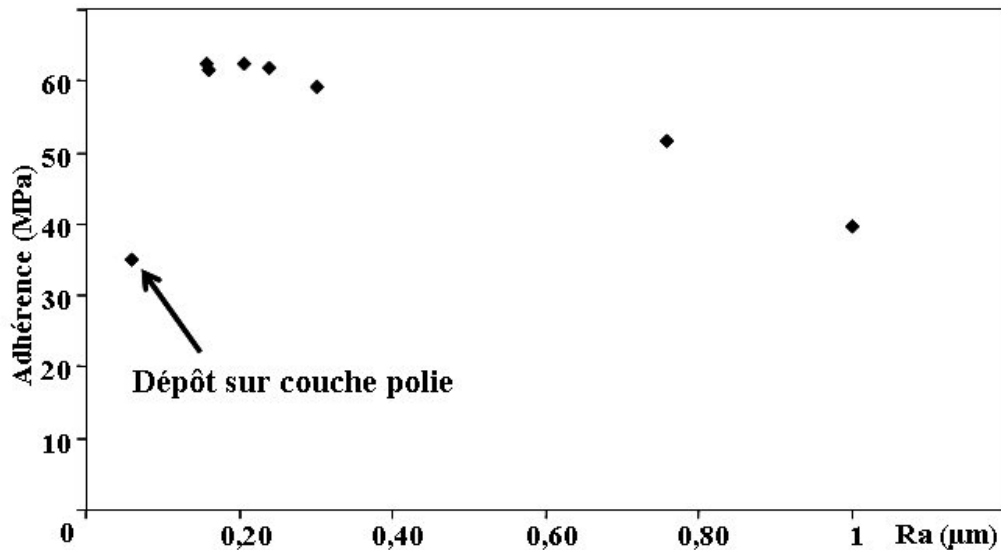


Figure 89 : Evolution de l'adhérence des dépôts en fonction de la rugosité de surface des couches d'oxyde

On peut donc conclure de ces essais que l'adhésion entre l'alumine et la couche des oxydes de fer est excellente, sans qu'on puisse affirmer, en l'état, l'origine de la qualité de cette jonction (mécanique, à travers la rugosité ou autre, cf. infra). L'examen de la Figure 88 donne à penser qu'une couche très mince de wüstite est suffisante pour conférer une exceptionnelle adhérence du dépôt, mais malheureusement aucune quantification n'a pu être faite dans nos conditions expérimentales. Un autre avantage à ne former qu'une mince couche de wüstite est que cela ne nécessite que des temps très courts : en conséquence la zone appauvrie en carbone, dans l'acier, a une faible épaisseur, ce qui limite la dégradation de ses propriétés mécaniques.

Pour rechercher l'existence d'une éventuelle liaison de type chimique entre la couche d'alumine et celle des oxydes de fer (avec formation de phases mixtes), nous avons repris une étude radiocristallographique de la surface de dépôts minces pour lesquels le faisceau X

traverse l'ensemble des couches présentes. Ainsi la Figure 90 , qui regroupe les diffractogrammes X de fins dépôts d'alumine ($\sim 2 \mu\text{m}$) réalisés sur des épaisseurs d'oxyde croissantes (identiques aux échantillons utilisés pour l'étude du préchauffage : $0,27 \mu\text{m}$, $0,5 \mu\text{m}$, $1,2 \mu\text{m}$ et $4,5 \mu\text{m}$), nous montre la réponse du substrat, du dépôt d'alumine et de la couche d'oxydes de fer. Les pics de cette dernière (Fe_{1-x}O et Fe_3O_4) correspondent à ceux observés sur les échantillons ayant subi seulement le préchauffage à 350°C et décrits à la page 99 (cf. Figure 72-a). Mais il n'apparaît pas de pic montrant la présence d'une phase intermédiaire (type hercynite : FeAl_2O_4) pouvant justifier l'aspect chimique de l'adhésion des deux matériaux [2]. Le dépôt présente, comme attendu, en majorité la phase métastable γ Al_2O_3 et, dans une proportion moindre, la phase stable α (corindon). La zone mal définie située entre 30 et 35° correspond à l'alumine de transition identifiée précédemment.

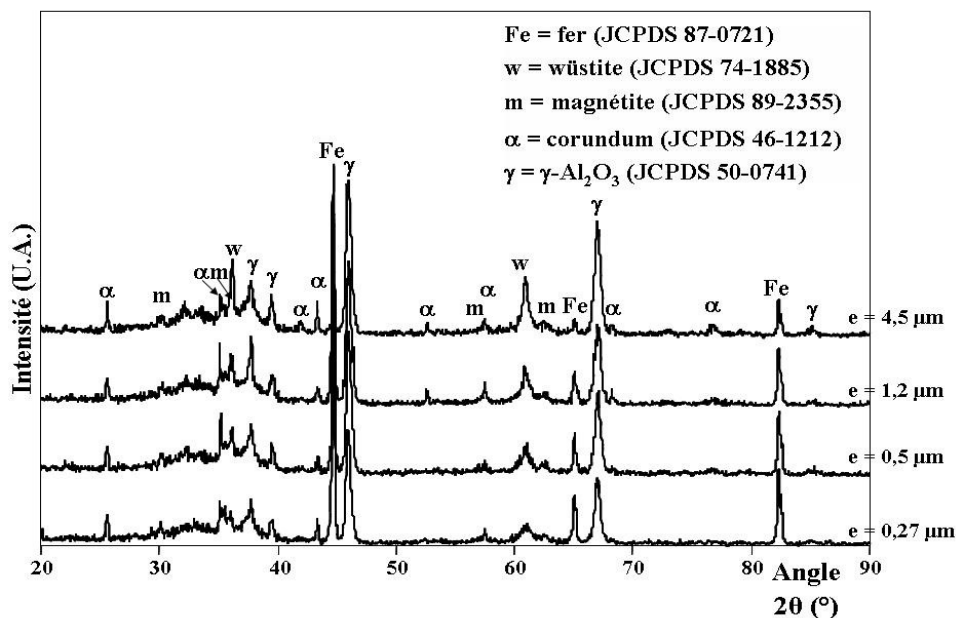


Figure 90 : Diffractogramme RX de dépôts d'alumine de faible épaisseur effectués sur des substrat préoxydés avec des couches de différentes épaisseurs

En résumé, s'il existe réellement une adhésion chimique entre les oxydes de fer et l'alumine (zone de gradient de concentration entre espèces majoritaires de part et d'autre de la zone interfaciale), celle-ci n'existe que sur des épaisseurs trop minces, et donc des quantités de matière trop faibles pour être détectable en radiocristallographie. Nous avons donc recherché son existence par des techniques plus fines (EDS et MET).

6. Caractérisation des interfaces

En fait, lorsqu'on étudie la qualité de l'accrochage du revêtement d'alumine sur l'acier, c'est l'ensemble des deux zones interfaciales acier/oxyde de fer et oxyde de fer/alumine qui sont sollicitées. On a vu plus haut qu'il y avait probablement grand avantage à former initialement une couche de wüstite très fine. Ceci exacerbe l'importance des zones interfaciales sur la qualité de la jonction puisque les deux interfaces deviennent extrêmement proches l'une de l'autre.

Nous avons donc préparé une couche fine de wüstite d'environ $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur par passage des pièces en four classique sous $10^5\ \text{Pa}$ de CO_2 (atmosphère statique) pendant 15 minutes à 1000°C . Puis nous les avons recouvertes d'alumine après un préchauffage de 90 s à 350°C . Elles ont ensuite été tronçonnées et polies à la pâte diamant.

6.1. Microanalyse EDS

La Figure 91 présente une vue transverse de l'acier recouvert d'oxyde de fer et d'alumine.

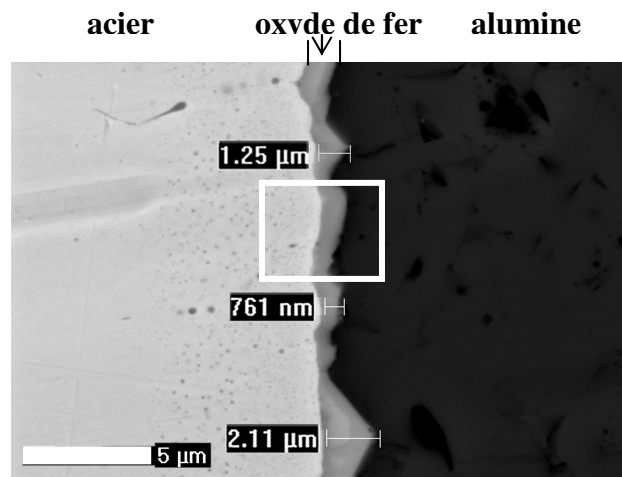


Figure 91 : Observation au MEB du dépôt d'alumine

La couche d'oxyde de fer est compacte et formée de cristaux « plats » ou « pyramidaux ». Les deux interfaces ne présentent aucune fissure, ce qui démontre un bon contact, un bon accrochage entre les différents matériaux et une absence apparente de

perturbation mécanique due au tronçonnage et au polissage. La Figure 92 regroupe le profil de concentration obtenu par EDS, au niveau des interfaces, des espèces majoritaires du système, à savoir le fer, l'oxygène et l'aluminium. Nous observons que la réponse du fer est majoritaire dans l'acier et diminue progressivement pour devenir nulle lorsque l'on atteint le dépôt. L'oxygène et l'aluminium ont un profil analogue, c'est-à-dire une réponse quasi nulle dans l'acier et qui augmente lorsque que l'on atteint l'oxyde de fer et le dépôt. La décroissance ou la croissance progressive de ces profils ne permet malheureusement pas de conclure sur une interdiffusion de ces trois espèces car le diamètre de la zone excitée par le faisceau électronique ($\approx 1 \mu\text{m}^2$) est supérieur à l'épaisseur de l'interphase d'oxyde de fer. Par ailleurs, l'appareillage utilisé (cf. p. 52) ne permet pas de microanalyse quantitative de l'élément oxygène.

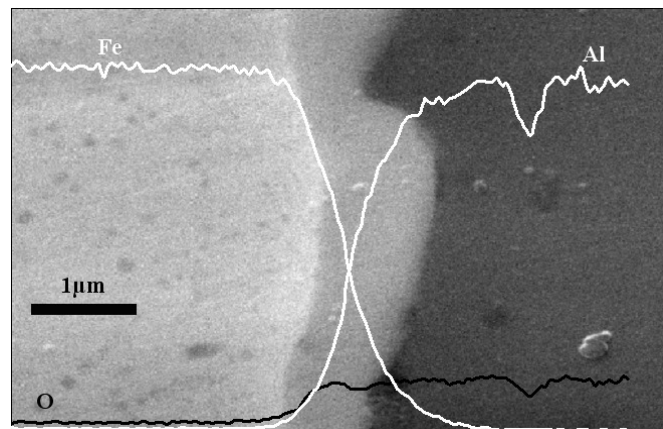


Figure 92 : Profils de concentration du fer (Fe), de l'oxygène (O) et de l'aluminium (Al) réalisés sur la zone encadrée en blanc de la Figure 94

Il est donc indispensable d'utiliser une technique encore plus fine d'analyse des interfaces. C'est dans cette optique que nous avons fait appel à la microscopie électronique en transmission qui apparaît comme étant la technique la plus appropriée à cette étude.

6.2. Analyse microstructurale de la région interfaciale par M.E.T.

La Figure 93, réalisée au microscope électronique à transmission, montre une vue générale de la zone interfaciale entre le substrat (acier C40E), la couche intermédiaire d'oxyde de fer (synthétisée en four pendant 15 minutes à 1000°C sous 10^5 Pa de CO_2) et le

dépôt d'alumine (réalisé après un préchauffage de 350°C pendant 90 s). Les deux interfaces acier/oxyde de fer et oxyde de fer/alumine sont abruptes et ne présentent aucune fissure. Les zones claires qui sont présentes à l'interface oxyde de fer/alumine, sont la conséquence d'un amincissement préférentiel de l'alumine lors de la préparation de l'échantillon.

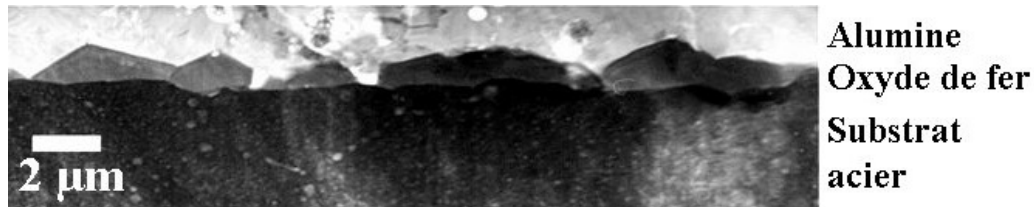


Figure 93 : Observation en section transverse par MET de la région interfaciale d'un échantillon

Cette vue générale (Figure 93) à faible grandissement permet de retrouver les deux morphologies de cristaux d'oxyde de fer mises en évidence précédemment au MEB (Figure 91), à savoir : des grains relativement « plats » et d'autres en forme de « pyramides ». Nous avons voulu savoir si ces deux morphologies de grains correspondaient à des microstructures de croissance distinctes.

6.2.1. Microstructure de croissance au voisinage des cristaux d'oxyde de fer « plats »

La figure 94-a montre un monocristal de fer α en position de diffraction (contraste d'amplitude). Il est orienté selon l'axe de zone [111] (figures 94-b). La couche d'oxyde à la surface du substrat est continue et composée de domaines diffractants de quelques microns à peine, faiblement désorientés entre eux. Le cœur du cristal d'oxyde de fer donne le diagramme de diffraction de la magnétite orienté selon l'axe de zone [110] (figure 94-d). Lorsque l'on sélectionne une zone proche du substrat, il apparaît que le cliché de diffraction est complexe. Il présente des taches satellites très diffuses selon a^* caractéristiques de la phase P' de la wüstite (voir agrandissement et flèches Figure 94-c). En outre, la comparaison des diagrammes de diffraction du substrat (figures 94-b) et des oxydes de fer (Figure 94-c et 94-d) donne à penser que les plans cristallins (110) du fer α et (111) de la wüstite (P') et de la magnétite sont quasi parallèles entre eux.

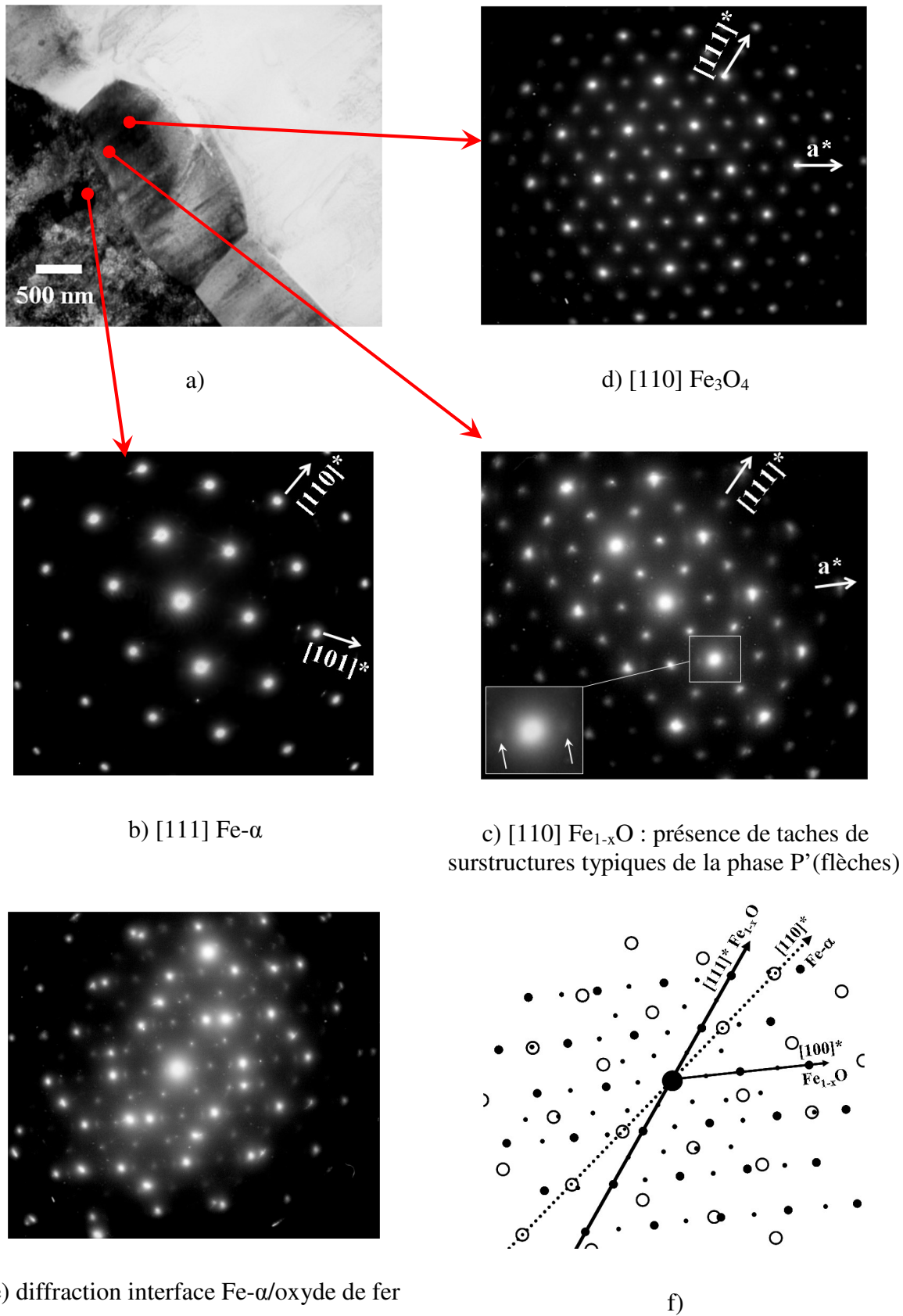


Figure 94 : Interface acier/oxyde de fer pour un cristal « plat »

L'orientation serait alors du type :

- orientation normale : $(110)_{\text{Fe-}\alpha} \approx // (111)_{\text{wüstite}}$;
- orientation dans le plan : $[111]_{\text{Fe-}\alpha} \approx // [110]_{\text{wüstite}}$.

Le diagramme de diffraction obtenu simultanément sur les deux phases (Figure 94-e) montre une légère désorientation entre ces deux familles de plans. Ce résultat est cependant intéressant car cette relation structurale entre fer α et wüstite a déjà été soulignée à maintes reprises [59-71] et constitue l'un des mécanismes de cette transformation minéralogique d'oxydation. Un examen approfondi de ce diagramme montre également la présence de taches satellites très diffuses (de la même manière que pour la Figure 94-c) le long de la rangée $[100]^*$ de la wüstite. La croissance homoaxiale entre magnétite et wüstite a déjà été décrite [72]. Elle est la conséquence d'une transformation de type topotactique (cf. chapitre I § 5.2).

Lorsqu'on se dirige vers l'interface magnétite/alumine, les premiers splats d'alumine ont une microstructure strictement colonnaire comme le rappelle la Figure 95-a. Le diagramme de diffraction par sélection d'aire obtenu sur la région A (Figure 95-a) atteste de la présence d'alumine γ . Les taches de diffraction caractéristiques d'une mise en ordre lacunes-cations (par exemple 220) au sein de la phase spinelle sont typiquement plus ponctuelles que lorsque l'alumine est située au milieu du dépôt (voir Figure 86-b). La mise en ordre accrue au voisinage de l'interface avec la magnétite est vraisemblablement liée au préchauffage (avant la phase de dépôt), ce dernier limitant l'effet de trempe de l'alumine dans les premiers splats. Le diagramme de diffraction obtenu à l'interface magnétite/alumine démontre l'orientation homoaxiale parfaite entre magnétite et alumine γ (Figure 95-c).

La très forte analogie structurale entre ces deux composés de type spinelle laisse supposer la possibilité d'un mécanisme d'interdiffusion couplée entre cations (Fe^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) d'une part et lacunes cationiques d'autre part. Ce mécanisme, qui pourrait permettre une accommodation chimique d'un désaccord paramétrique au voisinage de l'interface magnétite/alumine γ , n'a cependant pas été étudié dans le cadre de cette étude et une caractérisation chimique et fine par spectrométrie dispersive en énergie pourrait apporter des renseignements supplémentaires.

6.2.2. Microstructure de croissance au voisinage des cristaux d'oxyde de fer « pyramidaux »

Les îlots d'oxyde de fer de forme pyramidale se situent à l'aplomb de zones clairement polycristallines du substrat (Figure 97-a).

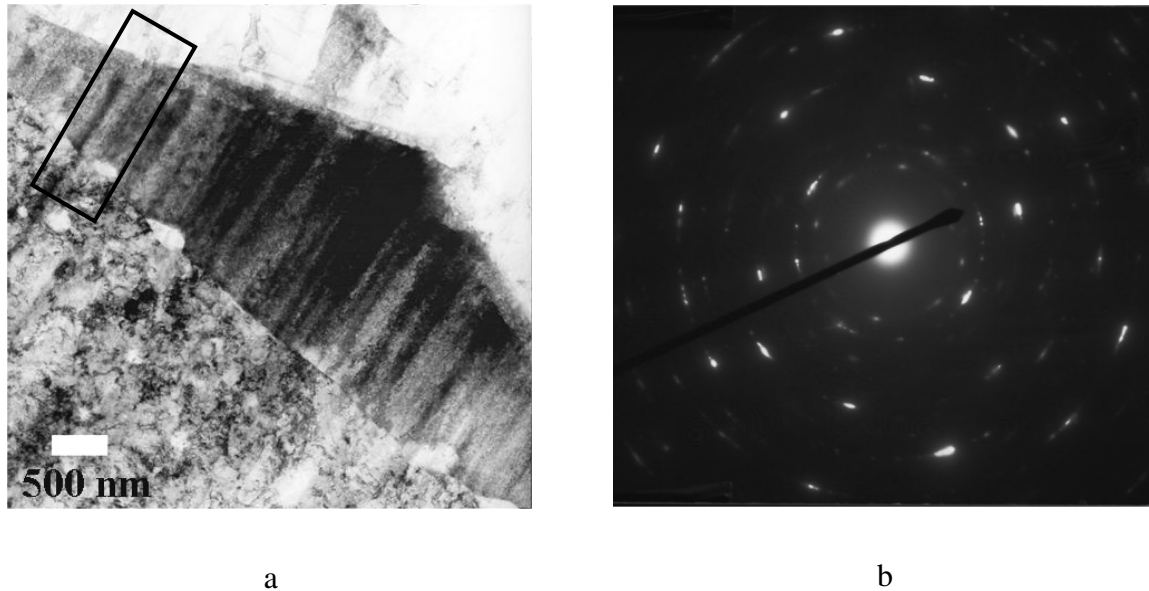


Figure 97 : Zone interfaciale présentant un cristal d'oxyde de fer pyramidal
a) vue générale et b) diagramme de diffraction des électrons du substrat

Le diagramme de diffraction obtenu par sélection d'aire sur le substrat (Figure 97-b) s'indexe avec le fer α . Compte tenu de la très petite taille des cristaux, de fer α (100 à 200nm), et de leur distribution aléatoire, l'îlot d'oxyde de fer s'est développé indépendamment du substrat. Au sein de l'îlot, une croissance colonnaire est observée (Figure 97-a). Les colonnes étant fortement désorientées les unes par rapport aux autres, l'îlot consiste en un agrégat polycristallin de colonnes d'oxyde de fer dont le diamètre atteint 100 à 200 nm. La taille des colonnes est tout à fait comparable à celle des cristaux de fer α sous-jacent et il est possible que chaque colonne d'oxyde de fer ait nucléé sur l'un de ces cristaux. La Figure 98 montre un agrandissement de la région dans laquelle l'îlot est le moins épais (voir région encadrée de la Figure 97-a).

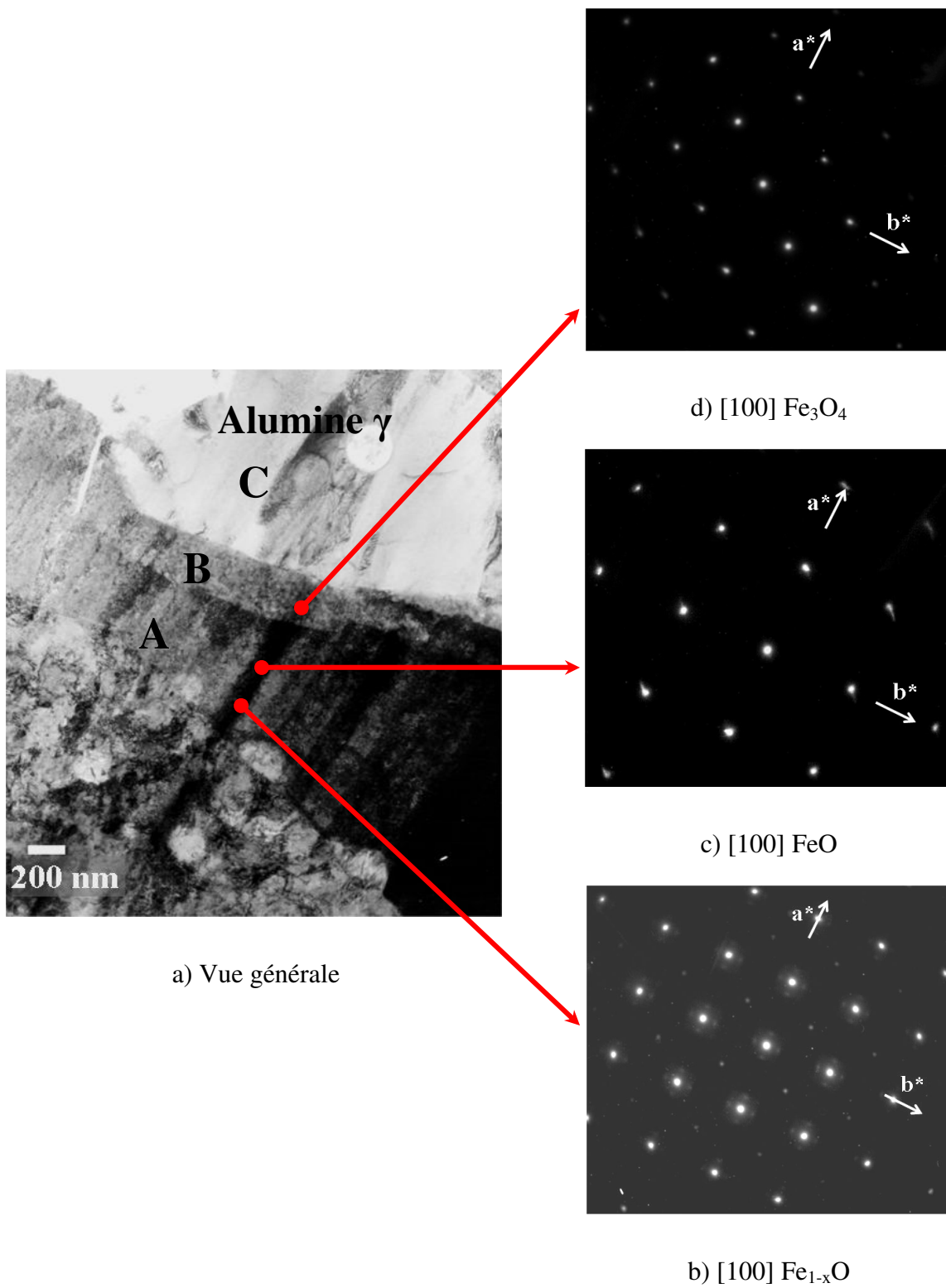
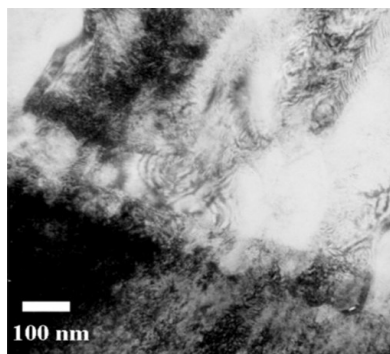


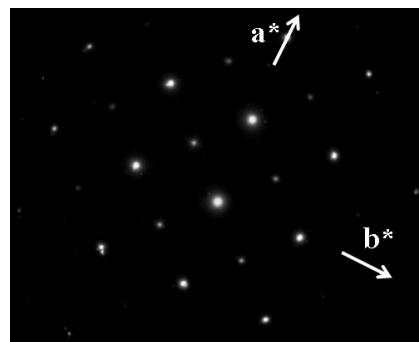
Figure 98 : Interface substrat/oxyde de fer dans le cas du cristal d'oxyde de forme « pyramidale »

On remarque que la couche d'oxyde de fer se scinde en deux domaines (A et B). Le diagramme de diffraction des électrons obtenu en sélection d'aire sur l'une des colonnes (A) située en limite de la zone épaisse (Figure 98-b) montre la présence de wüstite au voisinage de l'interface interne (substrat/oxyde de fer). On relève en effet la présence des taches satellites typiques de la phase P' de la wüstite. Lorsque que l'on se déplace vers l'interface externe (toujours dans le domaine A), le diagramme de diffraction évolue notablement (Figure 98-c). L'orientation cristallographique reste la même mais seul le sous réseau de type NaCl est visible. Ce cliché s'indexe avec la maille NaCl de la wüstite stoechiométrique (FeO). La partie supérieure de la couche d'oxyde de fer en contact avec l'alumine présente quant à elle le réseau réciproque classique de la magnétite selon l'axe de zone [100] (Figure 98-d).

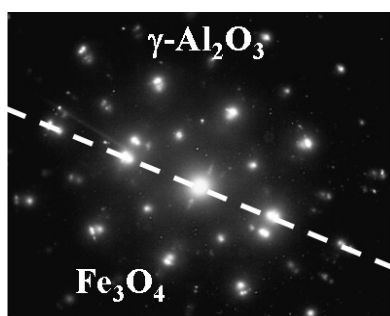
La figure 99 illustre l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$. Elle présente un agrandissement entre les domaines B et C mis en évidence à la Figure 98-a. L'alumine γ (Figure 99-b) qui possède, ici encore, une structure colonnaire, est hétéroépitaxiée de façon homoaxiale sur la magnétite sous-jacente (Figure 99-c), c'est-à-dire qu'elle possède le même axe de zone que Fe_3O_4 .



a)



b) [100] $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$



c) diagramme des électrons en aire sélectionnée à l'interface magnétite/alumine γ

Figure 99 : Interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une orientation commune des deux réseaux selon l'axe de zone [100]

Ainsi donc, si nous n'avons pas pu retrouver sur la zone d'oxyde « pyramidal » la relation d'épitaxie entre le fer α et la wüstite en raison de la trop faible taille de grains du substrat, nous retrouvons cette relation dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde quelle que soit la nature exacte de la phase oxyde cristallisée, et elle conditionne également la cristallisation de l'alumine γ (Figure 102 et 104), seule phase détectée au niveau de l'interface externe.

7. Conclusion

Ce chapitre, et plus particulièrement la partie consacrée à l'étude des interfaces, a permis de trouver l'origine probable de l'influence bénéfique d'une couche de wüstite sur l'adhérence de dépôts d'alumine réalisés par projection plasma. Cependant pour obtenir un effet optimum, il apparaît nécessaire de contrôler précisément l'épaisseur de la couche d'oxyde lors de sa synthèse en four.

Des valeurs d'adhérences aussi élevées que celles supposées ici (puisque non mesurables) s'expliquent par la construction d'un système complexe dont le noyau est la présence de la wüstite. Elle crée, à l'aide de relations locales d'épitaxie avec les cristaux de fer α du substrat (Figures 94), une accroche chimique très forte au niveau de l'interface interne. La magnétite qui se forme (via FeO stoechiométrique) lors du préchauffage à partir de la wüstite, se développe toujours en hétéroépitaxie homoaxiale favorisant ainsi la présence de liaisons chimiques fortes à l'interface. La présence de la structure spinelle inverse de la magnétite entraîne à son tour la cristallisation en épitaxie des premières lamelles d'alumine γ .

Pour résumer schématiquement, nous avons reporté à la Figure 100 une représentation (sans échelle) de l'ensemble du revêtement, en notant que somme toute et de façon imagée la wüstite joue le rôle d'une « colle cristallographique », car elle permet l'établissement d'une continuité des réseaux cristallins depuis le substrat jusqu'aux premières lamelles d'alumine.

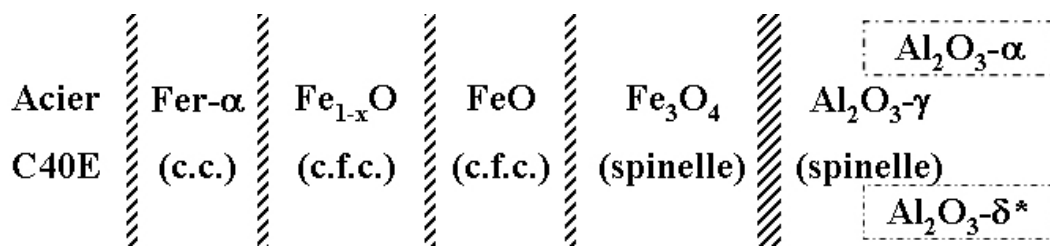


Figure 100 : Construction schématique de la continuité des phases du système substrat/oxyde de fer/Alumine- γ

Conclusion générale

Le présent travail a eu pour but de quantifier l'adhésion chimique des dépôts d'alumine réalisés sur un acier fer-carbone C40E. Nous avons donc introduit une interphase de wüstite (Fe_{1-x}O) entre le revêtement et le substrat métallique, afin de pouvoir travailler sur des substrats initialement lisses et ainsi de supprimer les contraintes techniques liées au sablage.

La première étape a donc visé à produire directement la wüstite lors du préchauffage. L'oxydation contrôlée en wüstite du substrat par le panache du jet plasma est apparue impossible. En effet, la nature des gaz (industriels) ainsi que la nécessité d'un contrôle parfait de la pression partielle en oxygène du milieu réactionnel, ne permettent pas la formation de cet oxyde de fer. Il a donc été décidé de synthétiser une couche de wüstite dans un four sous atmosphère statique de dioxyde de carbone avant la réalisation du dépôt d'alumine.

L'étude en thermobalance de l'oxydation de l'acier C40E sous dioxyde de carbone a montré que seule la wüstite est formée et que cette oxydation se compose de deux réactions simultanées, que sont la décarburation superficielle de l'acier et l'oxydation du fer. Pour limiter l'influence de la décarburation qui peut diminuer les caractéristiques mécaniques de l'acier, il est nécessaire de travailler à pression élevée et pendant un temps relativement restreint. Dans ces conditions, on favorise l'oxydation de l'acier en wüstite tout en limitant le départ du carbone.

L'influence du préchauffage plasma, sur les couches de monoxyde de fer, est identique quelle que soit l'épaisseur de celle-ci. Ce traitement thermique entraîne la décomposition (et/ou l'oxydation) partielle de la wüstite, majoritairement en magnétite. Les conditions satisfaisantes de préchauffage ont été déterminées (350°C pendant 90s), pour des températures de préchauffage plus élevées, de l'hématite se forme, avec des conséquences désastreuses en terme de tenue de l'oxyde sur le substrat.

Malgré l'apparition de la phase magnétite, les dépôts d'alumine possèdent des valeurs d'adhérence extrêmement élevées, de telle sorte qu'il est impossible de la quantifier lorsque l'épaisseur de la couche de wüstite est inférieure à 2 μm , la rupture se produisant alors dans la

colle. Pour des épaisseurs d'oxyde de fer supérieures, c'est la diminution de la cohésion de la couche d'oxyde de fer qui est responsable de la perte d'adhésion du revêtement. Ainsi pour que l'adhérence soit optimale, il est impératif de réaliser les dépôts d'alumine sur une couche initiale de wüstite ne dépassant pas 2 μm d'épaisseur.

Le mécanisme d'adhésion du dépôt est relativement complexe. La wüstite procure une très bonne tenue au substrat grâce à des relations structurales locales fortes. Cette oxyde possède également des relations épitaxiales avec la magnétite qui se forme, via FeO stoechiométrique, lors du préchauffage. La présence de Fe_3O_4 en contact avec les premiers splats d'alumine, qui cristallisent sous la forme γ , permet, du fait de la similitude des structures spinelles de ces deux oxydes, une accommodation des paramètres cristallins et favorise ainsi une adhésion essentiellement de type chimique.

Ces résultats d'adhérence remarquables, pour des dépôts réalisés sur substrat initialement lisse, laissent présager de nouvelles applications de ce procédé de revêtement. Il est possible de s'affranchir de l'étape de sablage qui entraîne une modification microstructurale superficielle des substrats et rend quasiment impossible de revêtir des pièces de faible épaisseur. Ainsi en introduisant, par oxydation contrôlée, une interphase de wüstite, il sera possible de revêtir des tôles minces. Cependant, ce nouveau procédé ne peut intervenir que dans le cas d'alliages fer-carbone ou du moins pouvant s'oxyder préférentiellement en wüstite. Il pourrait donc être intéressant de mener ce type d'étude pour d'autres couples substrat-dépôt.

Annexes

Annexe 1 : réseau réciproque

L'importance fondamentale de la notion d'espace et de réseau réciproque apparaît surtout lors de l'interprétation des phénomènes de diffraction. En effet, l'objet étant repéré dans l'espace direct (espace objet), les phénomènes de diffraction sont localisés dans l'espace réciproque correspondant (espace de diffraction) [109]. Tous les éléments se rapportant à l'espace réciproque sont généralement notés avec (*).

1. Définition du réseau réciproque

Dans le cas d'un milieu cristallin, on définit les réseaux suivant :

- un nœud N du réseau cristallin (réseau direct) est repéré par un vecteur \vec{r}_n :

$$\vec{ON} = \vec{r}_n = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (43)$$

où u, v, w coordonnées numériques d'un nœud du réseau direct, et $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vecteurs de base du réseau direct.

- Un nœud G du réseau réciproque est repéré par un vecteur \vec{r}_g^* :

$$\vec{OG} = \vec{r}_g^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (44)$$

où h, k, l coordonnées numériques d'un nœud du réseau réciproque, et $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ vecteurs de base du réseau réciproque.

2. Relation d'orientation entre rangées réciproques et rangées directes

Soit une famille de plans (hkl) du réseau direct et la rangée $[hkl]^*$ du réseau réciproque ayant les mêmes indices, alors on a [109] :

- une rangée réciproque (notée $[hkl]^*$) perpendiculaire à la famille de plans directs de mêmes indice : $[hkl]^* \perp (hkl)$,
- pour des raisons de réciprocité, une rangée directe ($[uvw]$) perpendiculaire à la famille de plans réciproques de mêmes indices : $[uvw] \perp (uvw)^*$.

Annexe 2 : clichés de diffraction de la wüstite

L'étude bibliographique effectuée au chapitre précédent montre que la wüstite est un composé possédant une mise en ordre à longue distance, ce qui a pour effet de donner des clichés en diffraction des électrons très caractéristiques. En utilisant la chambre de diffraction des rayons X de type Guinier par transmission, Bauer et al. [90] observent sur tous les clichés ;

- la présence des trois premières raies du c.f.c. de type NaCl de la wüstite stoechiométrique FeO
- le déplacement de ces raies qui se fait toujours dans le sens des angles de Bragg croissants lorsque la teneur en lacunes augmente, indiquant une diminution du paramètre cristallin du c.f.c. [90].
- l'apparition de raies supplémentaires, dont le nombre et l'intensité augmentent avec la teneur en lacunes. La position de ces raies diffère selon la composition (1-x) de la wüstite considérée.

Ces mêmes auteurs ont réalisé une étude en diffraction des R. X. sur monocristaux de compositions extrêmes [91] ($\text{Fe}_{0,940}\text{O}$ et $\text{Fe}_{0,892}\text{O}$) en utilisant la méthode par réflexion de Bragg-Brentano. Ils observent en comparant les strates (hk0), les taches (200) et (020) du c.f.c. et des taches supplémentaires ou satellites dont le nombre et l'intensité augmentent avec l'écart à la stoechiométrie. La forme des taches supplémentaires est différente de celle des taches du c.f.c. Chaque tache du c.f.c. est entourée de la même façon par les taches supplémentaires. Comme l'avaient découvert Koch et Cohen [88], l'entourage d'une tache (hkl) du c.f.c. est composée de taches satellites situées aux sommets, centre des faces et milieux des arêtes d'un cube de côté $2\delta a$, la tache du c.f.c. occupant le centre du cube cela peut se traduire par la relation :

$$(h + n\delta, k + n'\delta, l + n''\delta) \quad (45)$$

avec n, n', et n'' pouvant prendre les valeurs 0 ou ± 1 [91].

En comparant ces résultats avec les clichés de diffraction des phases P' et P'' des auteurs [90, 91] (Figure 101 et 103 respectivement) réalisés en microscopie électronique pour les mêmes compositions, nous constatons qu'il apparaît des taches en plus sur les clichés électroniques:

- certaines peuvent s'indexer à l'aide de la relation (35) avec n , n' , ou n'' prenant au moins la valeur ± 2 : ce sont les satellites du deuxième ordre entourant les taches type NaCl de la wüstite. Ces taches sont présentes essentiellement pour la phase P'' [89]
- d'autres taches, uniquement visibles aux électrons et pourtant plus intenses que les satellites du premier ordre qui eux sont visibles aux R. X. peuvent s'indexer dans une maille c.f.c. de paramètre double de celui de la wüstite [90, 91] ; des satellites du premier ordre sont présents avec une intensité très faible, entourant ces taches visibles pour les phases P' et P'' .

Les taches pouvant s'indexer dans une maille c.f.c. de paramètre double de celui de la wüstite, présentent sur le cliché selon l'axe de zone (100) de la Figure 101, les mêmes extinctions que celles de la magnétite (extinction des plans [200]) [91]. Cependant, Bauer et al. rappellent que l'on devrait observer un dédoublement des taches de la maille type NaCl de la wüstite car le paramètre cristallin de la magnétite (0,8394 nm [107]) est un peu inférieur au double de celui de la wüstite (0,860 nm). Ces taches ont déjà été signalées dans la littérature [89, 91, 95] et les auteurs les attribuent à des petits domaines ordonnés de maille de paramètre double de celui de la wüstite. Par la technique du champ sombre, Bauer et al. [91] ont mis en évidence ces petits domaines dont la taille n'excède pas la centaine d'angströms et qui sont répartis de façon aléatoire dans la matrice de la wüstite. Mais il est difficile de savoir s'il s'agit de domaines ordonnés de maille double trop petits pour diffracter au RX ou s'il s'agit de petits domaines de magnétite, avec un paramètre plus grand que celui habituellement connu. D'autres auteurs [89] ont décrit ce phénomène comme le résultat de la double diffraction, ou bien que ces domaines de magnétite se formeraient au cours de l'observation au microscope [91]. Andersson et al. [89] observent également des taches satellites très faibles autour de ces réflexions mises en évidence à la Figure 101, et en tournant autour de la rangée réciproque $[0k0]^*$, ils attribuent ces satellites de deuxième ordre à de la diffusion multiple.

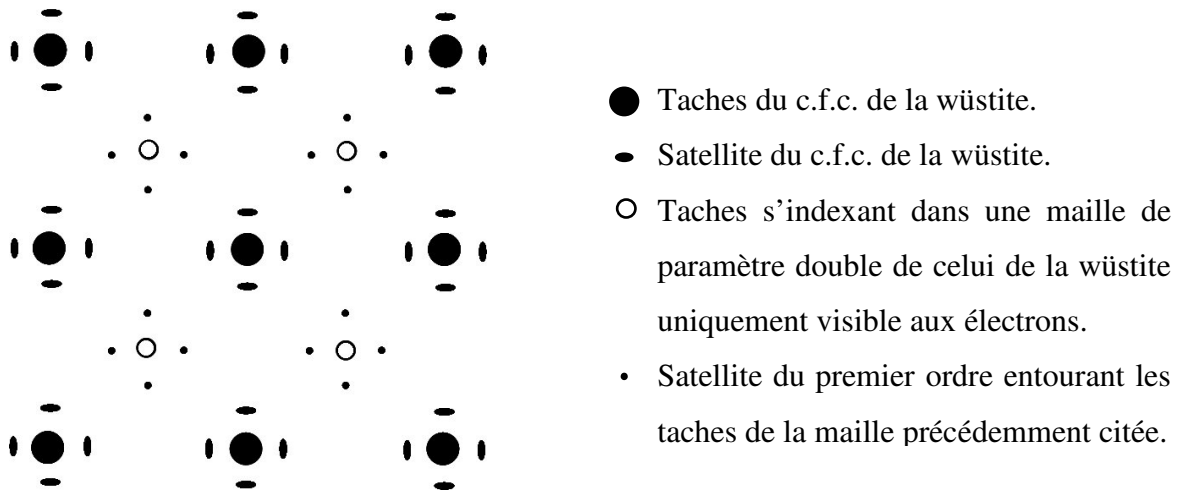


Figure 101 : Cliché de diffraction des électrons de la phase P' selon l'axe de zone [100], d'après [90, 91].

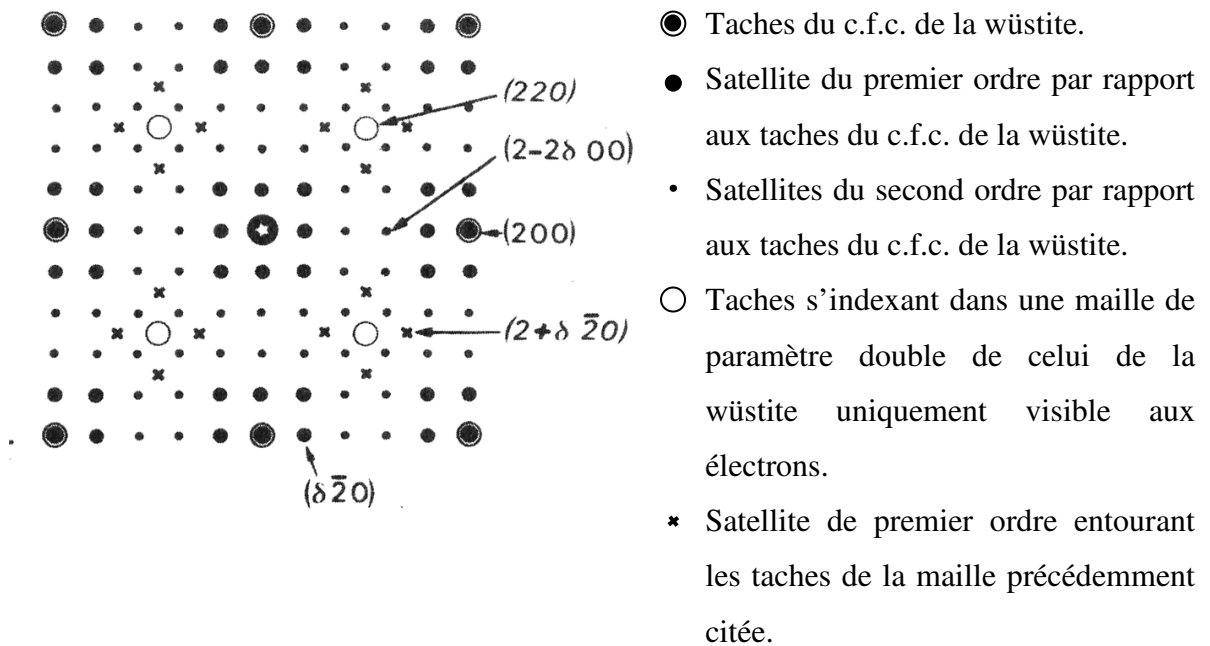


Figure 102 : Cliché de diffraction des électrons de la phase P'' selon l'axe de zone [100], d'après [90, 91].

Annexe 3 : clichés de diffraction des électrons de l'alumine γ

La caractéristique prépondérante des clichés de diffraction des électrons est la présence de satellites diffus (Figure 103), orientés et allongés dans les directions $[100]$ du réseau spinelle. Ces satellites sont localisés au voisinage des taches de diffraction du sous-réseau cationique (220) , (111) [119].

Des taches supplémentaires de faible intensité apparaissent en position de surstructure aussi bien par rapport au sous-réseau cationique ((200) qui est éteinte pour la structure spinelle), que par rapport aux extinctions du réseau c.f.c. ces réflexions mettent en évidence l'existence d'un arrangement plus ou moins ordonné des cations et des lacunes sur le sous-réseau cationique. Ces surstructures ne s'observent pas sur le réseau anionique car il n'est pas affecté par la présence de lacunes.

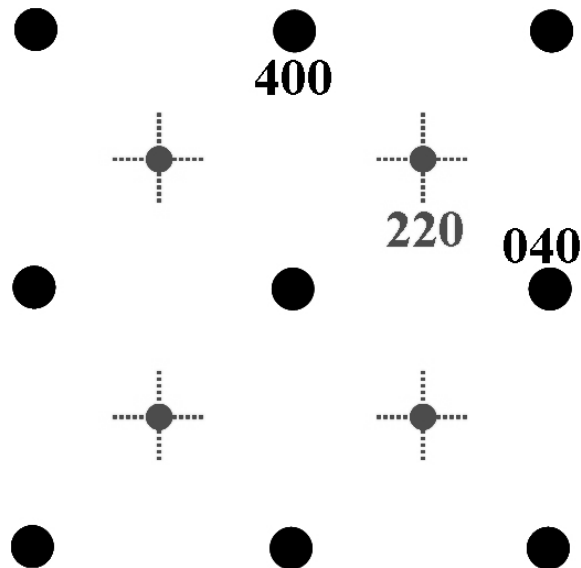


Figure 103 : Représentation schématique du cliché de diffraction des électrons de l'alumine γ selon l'axe de zone $[001]$; en noir les taches du sous-réseau anionique, et en rouge celles du sous-réseau cationique affectées par les surstructures $[119, 120]$.

Références bibliographiques

- [1] TOSCAN F. Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur aciers inoxydables. Thèse de doctorat de l'INPG. Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004, 214 p.
- [2] MAITRE A., DENOIRJEAN A., FAUCHAIS P., LEFORT P. Plasma-jet coating of preoxidized XC38 steel: influence of the nature of the oxide layer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 15, 2002, p. 3887-3893.
- [3] DARQUE-CERETTI E., FELDER E. Adhésion et adhérence. Collection Sciences et Techniques de l'Ingénieur, Ed. CNRS : Paris, 2003, 388 p.
- [4] YANG S. H., KANG S. Fracture behavior and reliability of brazed alumina joints via Mo-Mn process and active metal brazing. *Journal of Materials Research*. 15, 10, 2000, p. 2238-2243.
- [5] LABRADOR M. Procédé de revêtement par émaillage de l'invar et du kovar et leur oxydation dans l'air chaud. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 1998, 124 p.
- [6] ZANCHETTA A., GABBAY E., LEFORT P. Thermal expansion and adhesion of ceramic to metal sealings: case of porcelain-kovar junctions. *Journal of the European Ceramic Society*, 15, 1995, p. 233-238.
- [7] BIANCHI L. Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôt céramiques : mécanisme de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 1995, 197 p.
- [8] MELLALI M. Influence de la rugosité et de la température du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 1994, 292 p.
- [9] PLANCHE M.P. Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesses d'écoulement. Thèse de doctorat d'université. Limoges : Université de Limoges, 1995, 140 p.
- [10] SAMPATH S., HERMAN H. Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1996, 5, 4, p. 445-456.

- [11] PLANCHE M.P., BOLOT R., LANDEMARRE O., CODDET C. Comparison between experimental and numerical results obtained on in-flight particles characteristics, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, (ed.) C. Codet, (Pub.) ASM International OH-USA, 1998, p. 355-360.
- [12] HRABOVSKY M., KONRAD M., KOPECKY V., HLINA J. Fluctuations of light intensity in thermal plasma jet generated by water stabilized d.c. arc torch, Proc. of the International Symposium of Plasma Chemistry, (ed.) J.V. Heberlein, D.W. Erine, J.T. Roberts, (Pub.) University of Minneapolis, MN, USA, 1995, p. 1627-1632.
- [13] PFENDER E., FINCKE J., SPORES R. Entrainment of cold gas into thermal plasma jets, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1991, 11, 4, p. 529-543.
- [14] PATEYRON B., DELLUC G., ELCHINGER M.F., FAUCHAIS P. Study of the behaviour of the heat conductivity and transport properties of a single reacting system : H₂-air and H₂-air-Ar. Dilution effect in spraying process at atmospheric pressure, J. of High Temperature Chem. Proc., 1992, 1, 3, p. 325-332.
- [15]. PECH J. Préoxydation générée par jet de plasma d'arc soufflé. Relation entre surface, oxydation et adhérence de dépôts. Thèse de doctorat d'université. Rouen. Université de Rouen, 1999, 174 p.
- [16] SYED A.A. Co-projection d'alumine et d'acier par plasma d'arc. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 2004, 300p.
- [17] VARDELLE M., VARDELLE A., FAUCHAIS P. Spray parameters and particle behavior relationship during plasma spraying, J. Thermal Spray Technology, 2, 1, 1993, p. 79-92.
- [18] VARDELLE M., VARDELLE A., FAUCHAIS P., Li K.I., DUSSOUBS B., THEMELIS N.J. Controlling particle injection in plasma spraying, J. Thermal Spray Technology, 10, 2, 2001, p. 267-284.
- [19] FINKE J.R., SWANK W.D., HAGGARD D.C. The influence of injector geometry and carrier gas flow rate on spray pattern, in Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, p. 335-402.
- [20] FINKE J.R., SWANK W.D., HAGGARD D.C. More on the influence of injector geometry and carrier gas flow rate on spray pattern, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, p. 9-14.

- [21] VARDELLE M., VARDELLE A., FAUCHAIS P., LEGER A.C. Influence of the Variation of Plasma Torch Parameters on Particle Melting and Solidification, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, p. 535-541.
- [22] JOSHI S.V. Plasma spraying of WC-Co Part I: Theoretical investigation of particle heating and acceleration during spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 2, 1993, p. 127-131.
- [23] JOSHI S.V., SRIVASTAVA M.P., Plasma spraying of WC-Co part II : experimental study of particle deposition and coating microstructure, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 2, 1993, p. 133-136.
- [24] SWANCK W.D., FINCKE J.R., HAGGARD D.C. Behaviour of Ni-Al particles in argon : helium plasma jets, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 3, 1993, p. 243-250.
- [25] VARDELLE A., FAUCHAIS P., DUSSOUBS B., THEMELIS N.J. Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18, 4, 1998, p. 551-574.
- [26] FAUCHAIS P., VARDELLE A. Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying. *International Journal of Thermal Science*, 39, 2000, p 852-870.
- [27] DUSSOUBS B., Modélisation tri-dimensionnelle du procédés de projection plasma : influence des conditions d'injection de la poudre et des paramètre de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement, Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 1998, 300p.
- [28] VARDELLE A., Etude numérique des transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à pression atmosphérique et des particules solides. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 1987, p.
- [29] FAUCHAIS P., VARDELLE A., DUSSOUBS B., Quo vadis thermal spraying?, *J. Thermal Spray Technology*, 10, 1, 2001, p 44-66.
- [30] MADJESKI J. Solidification of droplets on a cold surface. *International Journal of Heat Mass Transfert*, 19, 1976, p. 325-332.
- [31] BENNET T., POULIKAKOS. Splat-quench solidification : estimating the maximum spreading of droplet impacting a solid surface. *Journal of Materials Science*, 28, 1993, p. 963-970.
- [32] SAMPATH S., JIANG X.Y, MATEJICEK J., LEGER A.C., VARDELLE A. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma

sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia, *Material Science and Engineering A*, 272, 1999, p. 181-188.

[33] JIANG X., MATEJICEK J., SAMPATH S. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part II: Case study for molybdenum, *Material Science and Engineering A*, 272, 1999, p. 189-198.

[34] GAWNE D. T., GRIFFITHS B. J., DONG G. The influence of pretreatment on the adhesion of ceramic coatings on steel, *Trans IMF*, 6, 75, 1997, p. 205-207.

[35] MOREAU C., GOUGEON P., LAMONTAGNE M. Influence of Substrate preparation on the flattening and cooling of plasma-sprayed particles, *Journal of Thermal Spray Technology*, 4, 1995, p. 25-33.

[36] COLLINGS E. W., MARKWORTH A. J., McCOY J. K., SAUNDERS J. H. Splat-quench solidification of freely falling liquid-metal drops by impact on a planar substrate, *Journal of Material Science*, 25, 1990, p. 3677-3682.

[37] FUKUMOTO M., NISHIOKA E., MATSUBARA T. Effect of interface wetting on flattening of freely fallen metal droplet onto flat substrate surface, in *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, (ed.) C.C. Brendt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, p. 759-765.

[38] FUKUMOTO M., KATOH S., OKANE I. Splat behavior of plasma sprayed particles on flat substrate surface, in *Thermal Spraying Current Status and Future Trends*, (ed.) A. Ohmori, (pub.) High Temp. Soc. of Japan, 1, 1995, p. 353-359.

[39] FUKUMOTO M., HAMADA K., SHIIBA M. Dependence of thermal sprayed particle/substrate interface microstructure on substrate temperature, in *Thermal Spray: Advancing the Science & Applying the Technology*, (ed.) C. Moreau, B. Marple, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, p. 1047-1052.

[40] BIANCHI L., LEGER A. C., VARDELLE M., VARDELLE A., FAUCHAIS P. Splat formation and cooling of plasma sprayed zirconia, *Thin Solid Films*, 1997, 305, p. 35-47.

[41] BIANCHI L., DENOIRJEAN A., BLEIN F., FAUCHAIS P. Microstructural investigation of plasma-sprayed ceramic splats, *Thin Solid Films*, 1997, 299, p. 125-135.

[42] FUKUMOTO M., NISHIOKA E., NISHIYAMA T. New criterion for splashing in flattening of thermal sprayed particles onto flat substrate surface. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 161, p. 103-110.

[43] McPHERSON R. The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 83, 1981, p. 297-310.

- [44] KURODA S., DENDO T., KITAHARA, S. Quenching stress in plasma Sprayed Coating and its Correlation with the Deposit Microstructure. *Journal of Thermal Spray Technology*, 4, 1, 1995, p.75-84.
- [45] GUILMANY J. M., NUTTING J., DOUGAN M.J. A Transmission Electron Microscopy Study of the Microstructures Present in Alumina Coatings Produced by Plasma Spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 6, 4, 1997, p.425-429.
- [46] CHEN H. C., PFENDER E., DZUR B., NUTSCH G. Microstructural Characterization of Radio Frequency and Direct Current Plasma-Sprayed Al₂O₃ Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 9, 2, 2000, p.264-273.
- [47] DAMANI R. J., MAKROCZY P. Heat treatment induced phase and microstructural development in bulk plasma sprayed alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 20 2000, p. 867-888.
- [48] GUILMANY J. M., NUTTING J., PORTILLO J., URBAN M. The structure of an interlayer used to improve the adhesion of plasma sprayed Al₂O₃ coatings on to a steel substrate. *High Temperature Surface Engineering*, 1996 , p. 275-281.
- [49] CHRASKA T., KING A. H. Transmission electron microscopy study of rapid solidification of plasma sprayed zirconia _ part I. First splat solidification. *Thin Solid Films*, 397, 2001, p. 30-39.
- [50] CHRASKA T., KING A. H. Transmission electron microscopy study of rapid solidification of plasma sprayed zirconia _ part II. Interface and subsequent splat solidification. *Thin Solid Films*, 397, 2001, p. 40-48.
- [51] CHEN H. C., HEBERLEIN J., PFENDER E. TEM characterization of plasma-sprayed thermal barrier coatings and ceramic-metal interfaces after hot isostatic pressing. *Thin Solid Films*, 301, 1997, p. 105-114.
- [52] LI H., KHOR K.A., CHEANG P. Thermal sprayed hydroxyapatite splats: nanostructures, pore formation mechanism and TEM characterization. *Biomaterials*, 25, 2004, p. 4063-4071.
- [53] HAURE T. Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 2003, 205 p.
- [54] HADDADI A., GRIMAUD A., DENOIRJEAN A., NARDOU F., FAUCHAIS P. Crystalline growth within alumina and zirconia coatings with coating temperature control during spraying, in *Thermal Spray : Practical Solutions for Engineering Problems*, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, p. 615-622.

- [55] HADDADI A., NARDOU F., FAUCHAIS P., GRIMAUD A., LEGER A. C. Influence of substrate and coating temperature on columnar growth within plasma sprayed zirconia and alumina, in *Thermal Spray : A United Forum for Scientific and Technological Advances*, (ed.) C.C. Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1997, p. 671-680.
- [56] MELLALI M., FAUCHAIS P., GRIMAUD A. Influence of substrat roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coatings. *Surface and Coatings Technology*, 81, 1996, p.275-286.
- [57]. PECH J., HANNOYER B. Influence of oxide layer promoted by d.c. plasma preheating on the adhesion coating and role of the initial surface pretreatment. *Surface and Interface Analysis*, 30, 1, 2000, p. 585-588.
- [58] CHANG Y. N., WEI F. I. High-temperature oxidation of low-alloy steels. *Journal of Materials Science*, 24, 1, 1989, p. 14-22.
- [59] BENARD J. *Oxydation des métaux*. ed. Gauthier-Villars. Paris : 1964, Tome II, p 513.
- [60] MAITRE A, LEFORT P. Représentation thermodynamique des systèmes solides réactifs : Application à la réduction carburante de divers oxydes. *L'actualité chimique*, 1999, p. 35-41.
- [61] CHASE M. W., DAVIES C. A., DONNEY J.R., FRURIP D. J., Mc DONALD R. A., SYVERUD A. N. *JANAF Thermomechanical tables*, 3rd edition, ed. American Ceramics Society and Institute of physic for the N.B.S., New York, 1986.
- [62] SMELTZER W. W. Kinetics of wüstite scale formation on iron. *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p; 377-383.
- [63] PETTIT F., YINGER R., WAGNER J. B. Jr. Mechanism of oxidation of iron in CO-CO₂ mixtures. *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 617-623.
- [64] PETTIT F., WAGNER J. B. Jr. Transition from the linear to the parabolic rate law during the oxidation of iron to wustite in CO-CO₂ mixtures. *Acta Metallurgica*. 12, 1, 1964, p. 35-40.
- [65]. GIESEN A., HERZLER J., ROTH P. High temperature oxidation of iron atoms by CO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 15, 2002, p. 3665-3668.
- [66] GEMMA K., KAWAKAMI M., KOBAYASHI C., ITOH N., TOMIDA M. Kinetics of oxidation of pure iron near the eutectoid temperature of wüstite. *Journal of Materials Science*, 25, 11, 1990, p. 4555-4561.
- [67] YAN C., OETERS F. Kinetics of iron oxidation with CO₂ between 1300 and 1450°C. *Steel Research*, 65, 9, 1994, p. 355-361.

- [68] BREDESEN R. KOFSTAD P. On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: I. Scale morphology and reaction kinetics. *Oxidation of Metals*, 34, 5-6, 1990, p. 361-379.
- [69] BREDESEN R. KOFSTAD P. On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: II. Reaction mechanisms during initial oxidation. *Oxidation of Metals*, 35, 1-2, 1991, p. 107-137.
- [70] BREDESEN R. KOFSTAD P. On the oxidation of iron in carbon dioxide + carbon monoxide gas mixtures: III. coupled linear parabolic kinetics. *Oxidation of Metals*, 36, 1-2, 1991, p. 27-56.
- [71] OUDAR J. *La chimie des surfaces*. Collection sup, ed presses universitaire de France (1973), p. 110-122.
- [72] KIM B. K., SZPUNAR J. A. Orientation imaging microscopy for the study on high temperature oxidation. *Scripta Materialia*, 44, 2001, p. 2605-2610.
- [73] LEE M., RAPP R. A. Coalescence of wüstite grains during iron oxidation in a Hot-Stage Environmental SEM. *Oxydation of Metals*, 27, 3/4, 1987, p.187-197.
- [74] VAN DER VEN A., DELAEY L. Models for precipitate growth during the $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ transformation in Fe-C and Fe-C-M alloys. *Progress in Materials Science*, 40, 1996, p. 181-264.
- [75] MITCHELL T. E., VOSS D. A., BUTLER E. P. The observation of stress effects during the high temperature oxidation of iron. *Journal of Materials Science*, 17, 1982, p. 1825-1833.
- [76] VAGNARD G., MANENC J. Influence de l'oxydation sur la concentration du carbone au voisinage de la surface des aciers. *Circulaire d'Information Technique-Centre de Documentation Sidérurgique*, 26, 4, 1969, p. 1073-1086.
- [77] ABULUWEFA H. T., GUTHRIE R. I. L., AJERSCH, F. Oxidation of low carbon steel in multicomponent gases: part I. reaction mechanisms during isothermal oxidation. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 28A, 8, 1997, p. 1633-1641.
- [78]. BILLINGS G. J, SMELTZER W.W., KIRKALDY J. S. Oxidation and decarburization of Iron-Carbon alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 117, 1, 1970, p. 111-117.
- [79] KUCERA J. BROZ P. ADAMASZEK K. *Acta Technica CSAV*, 45, 1, 2000, p. 45-64.
- [80] PYYRY I., KETTUNEN P. Decarburization in plain carbon steel. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 2, 2, 5, 1973, p.265-268.

- [81] OIKAWA H., REMY J. F., GUY A. G. Decarburization of alloy steels. ASM Transaction Quarterly, 61, 1968, p.110-114.
- [82] BARNETT J. H., ARMSON F. J. The role of scale in the decarburization of steel by atmospheres of air and carbon monoxide/carbon dioxide mixtures at 700°C and 1100°C. Iron and Steel (London), 43, 3, 1970, p. 151-157.
- [83] KUCERA J., ADAMASZEK K. The relation between decarburization and oxidation of the steels heated at high temperature in ambient air. Acta Technica CSAV, 46, 1, 2001, p. 51-60.
- [84] CAREL C., GAVARRI J. R. Introduction to description of phase diagram of solid wüstite : I. Structural evidence of allotropic varieties. Materials Research Bulletin, 11, 1976, p. 745-756.
- [85] GAVARRI J. R., CAREL C., WEIGEL D.. Introduction to description of phase diagram of solid wüstite : II. Structural review. Materials Research Bulletin, 11, 1976, p; 917-926.
- [86] GAVARRI J. R., CAREL C., WEIGEL D. Contribution à l'étude structurale de la wüstite solide à haute température. Journal of solid state chemistry, 29, 1979, p. 81 -95.
- [87] ROTH W. L. Defect in the crystal and magnetic structures of ferrous oxide. Acta Crystallographica, 13, 1960, p. 140-149.
- [88] KOCH F., COHEN J. B.. The defect structure of $Fe_{1-x}O$. Acta Crystallographica, B25, 1969, p. 275-287.
- [89] ANDERSSON B., SLETNES J. O. Decomposition and ordering in $Fe_{1-x}O$. Acta Crystallographica, A33, 1977, p. 268-276.
- [90] BAUER E., PIANELLI A. I – Mise au point de la structure lacunaire de la wüstite et nécessité de nouvelles recherches expérimentales. Materials Research Bulletin, 15, 1980, p. 177-188.
- [91] BAUER E., PIANELLI A., AUBRY A., JEANNOT F. II - Nouvel aspect structural des wüstites métastables pures et substituées. Materials Research Bulletin, 15, 1980, p. 323-337.
- [92] MROWEC S., PODGORECKA A. Review : Defect structure and transport properties of non-stoichiometric ferrous oxide. Journal of Materials Science, 22, 1987, p. 4181-4189.
- [93] NOWOTNY J., REKAS M. Defect structure and thermodynamic properties of the wüstite phase ($Fe_{1-x}O$). Journal of the American Ceramic Society, 72, 1989, p. 1221-1228.
- [94] NIHOUL G., GAVARRI J. R., CAREL C. The commensurate (10/4) cluster model in quenched wüstite P''. New simulation of HREM direct images. Acta Crystallographica, B47, 1991, p. 333-337.

- [95] WELBERRY T. R., CHRISTY A. G. A paracrystalline description of defect distribution in wüstite, Fe_{1-x}O . *Journal of Solid State Chemistry*, 117, 1995, p. 398-406.
- [96] WELBERRY T. R., CHRISTY A. G. Defect distribution and diffuse X-ray diffraction pattern of wüstite, Fe_{1-x}O . *Physical Chemistry of Minerals*, 24, 1997, p. 24-38.
- [97] MINERVINI L., GRIMES R. W. Defect clustering in wüstite. *Journal of physics and chemistry of solids*, 60, 1999, p. 235 – 245.
- [98] KODAMA T., TOMINAGA K. TABATA M., YOSHIDA T., TAMAURA T. Decomposition of carbon dioxide to carbon with active wüstite at 300°C. *Journal of American Ceramic Society*, 75, 5, 1992, p. 1287-1289.
- [99] WEIDENKAFF A., NUESCH P., WOKAUN A., RELLER A. Mechanistic studies of the water spilling reaction for producing solar hydrogen. 101-103, 1997, p. 915-922.
- [100] GLEESON B., HADAVI S. M. M., YOUNG D. J. Isothermal transformation behaviour of thermally-grown wüstite. *Materials at High Temperatures*, 17, 2, 2000, p. 311-319.
- [101] MORI K., OKADA T., TAKAGI Y., TAKADA Y., MIZOGUCHI T. Oxidation and disproportionation of wüstite studied by mössbauer spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, 1999, p. 189-191.
- [102] ZHANG C.-L., LI S., WU T.-H., PENG S.-Y. Reduction of carbon dioxide into carbon by the active wüstite and the mechanism of the reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 58, 1999, p. 139-145.
- [103] SCHMID B., AAS N., GRONG O., ODEGARD R. High-Temperature oxidation of iron and the decay of wüstite studied in situ ESEM. *Oxidation of Metals*, 57, 1-2, 2002, p. 115-130.
- [104] TOKUMITSU K., NASU T. Preparation of lamellar structured $\alpha\text{-Fe/Fe}_3\text{O}_4$ complex particle by thermal decomposition of wüstite. *Scripta Materialia*, 44, 2001, p. 1421-1424.
- [105] RYZHONKOV D. I., SORIN S. B. Kinetics of the reduction of wüstite of different composition. *Solid State Ionics*, 117, 1999, p. 145-150.
- [106] SANO T., TSUJI M., TAMAURA Y. Effect of foreign cation of Zn(II) or Mn(II) ion in FeO-wüstite on its disproportionation reaction below 575°C. *Solid State Ionics*, 104, 1997, p. 311-317.
- [107] FLEET M. E. The structure of magnetite : Defect structure II. *Acta Crystallographica*, B38, 1982, p. 1718-1723.
- [108] SHTANSKY D. V., NAKAI K., OHMORI Y. Pearlite to austenite transformation in an Fe-2,6Cr-1C alloy. *Acta materialia*, 47, 9, 1999, p. 2619-2632.

- [109] EBERHART J. P. Analyse structurale et chimique des matériaux. 2^e ed. Paris : Dunod, 1997, 614 p.
- [110] TENEZE N. Etude structurale par diffraction des rayons X et de neutrons et microscopie électronique en transmission de microphases de type perovskite hexagonale déficitaire en cation B. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 2001, 249p.
- [111] RAYNAUD P. Application de la symétrie cylindrique à l'oxydation du fer et du titane par l'oxygène ou les mélanges de hydrogène-vapeur d'eau. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 1980, 152p.
- [112] BARRET P. Cinétique Hétérogène, ed. Gauthier-Villars : Paris 1973, 574. p.
- [113] CAUDRON E., BUSCAIL H. Hot corrosion resistances of yttrium-implanted and unimplanted low-manganese-carbon steels. *Materials Characterization*, 45, 2, 2000, p. 95-104.
- [114] BUSCAIL H., LARPIN J. P. The influence of cerium surface addition on low-pressure oxidation of pure iron at high temperatures. *Solid State Ionics*, 92, 3-4, 1996, p. 243-251.
- [115] BUSCAIL H., COURTY C., LARPIN J.-P. Effects of ceria coatings on pure iron oxidation. Comparison with extra low carbon steels. *Journal de Physique IV*, 5, 1995, p. 375-380.
- [116] SURLA K., VALDIVIESO F., PIJOLAT M., SOUSTELLE M., PRIN-LAMAZE M. Kinetic study and modelling of the oxidation of magnesium by oxygen. *Annales de Chimie (Paris)*, 25, 8, 2000, p. 601-614.
- [117] GOURSAT A. G. Essai de coordination des processus cinétiques d'oxydation du fer à température élevée, par emploi de la symétrie cylindrique. Thèse de doctorat d'université. Université de Poitiers, 1970, 80 p.
- [118] BILLY M., VALENSI G. Vitesse de réaction des métalloïdes sur les métaux quand les réactions interfaciales se composent avec la diffusion : application à la sulfuration de l'argent. *Journal de Chimie Physique*, 53, 1956, p. 832-844.
- [119] FARGEOT D. Etude des phases métastable de l'alumine projetée par chalumeau à plasma. Thèse de doctorat d'université. Université de Limoges, 1987, 125 p.
- [120] REPELIN Y., HUSSON E. Etudes structurales d'alumines de transition. I-Alumines gamma et delta. *Materials Research Bulletin*, 25, 1990, p.611-621.