



TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR

Réf. : **M1425 V2**

Date de publication :
10 mars 2005

Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés

Cet article est issu de : **Mécanique | Tribologie**

par **Gérard BÉRANGER, Henri MAZILLE**

Résumé Suivant l'échelle retenue, nanométrique, microscopique ou macroscopique, la caractérisation des surfaces sera différente. Elle reste malgré tout définie comme une interface, partie externe d'un solide avec par exemple un gaz, un milieu aqueux, une phase condensée ou un lubrifiant. Cet article est consacré aux différentes approches permettant d'aborder la notion de surface : cristallographique, physique, thermodynamique. Est également traitée le cas des surfaces industrielles et leur caractérisation pratique.

Pour toute question :
Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **02/10/2016**

Pour le compte : **7200051155 - epfl biliotheque // yves BELLOUARD // 128.179.253.43**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés

par **Gérard BÉRANGER**

Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne (UTC)
Membre de l'Académie des Technologies

et **Henri MAZILLE**

Professeur Émérite à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA)

1. Approche cristallographique et géométrique d'une surface	M 1 425 - 2
2. Approche physique d'une surface	— 4
3. Approche thermodynamique et énergétique d'une surface	— 4
3.1 Énergie de surface et tension superficielle.....	— 4
3.2 Mouillabilité et caractérisation	— 5
3.2.1 Détermination de la mouillabilité.....	— 6
3.2.2 Application au mouillage des céramiques	— 7
3.3 Adsorption sur les surfaces	— 7
3.4 Les différentes surfaces	— 8
3.4.1 Surface propre	— 8
3.4.2 Surface conditionnée	— 8
3.4.3 Surface industrielle.....	— 9
4. Surfaces industrielles et leur caractérisation pratique	— 10
4.1 Surfaces industrielles.....	— 10
4.1.1 Notion de surface à « l'usine à chaud ».....	— 10
4.1.2 Évolution de la surface à « l'usine à froid ».....	— 10
4.2 Caractérisation pratique des surfaces industrielles.....	— 12
4.2.1 Caractérisation analytique	— 12
4.2.2 Caractérisation géométrique	— 15
4.2.3 Caractérisation mécanique	— 16
4.2.4 Caractérisation structurale et texturale.....	— 19
Pour en savoir plus.....	Doc. M 1 424

I l existe différentes façons d'appréhender les surfaces, par exemple en termes d'échelle ou de propreté. Mais on peut aussi distinguer les surfaces modèles des surfaces industrielles, donc réelles. Les caractéristiques correspondantes ne seront pas nécessairement les mêmes. Si le physicien du solide va s'intéresser à la structure électronique des atomes de surface et observer celle-ci à l'échelle nanométrique, l'ingénieur et le technicien vont regarder la surface comme une empreinte de l'outil qui a permis de l'obtenir ou de la conditionner. L'échelle de l'observation ne sera pas la même : de nanométrique voire microscopique dans le premier cas, elle sera méso- et le plus souvent macroscopique dans le second [9] [10].

Quelle que soit la discipline, la surface est communément définie comme la partie ou la limite externe d'un solide. Compte tenu du fait que tout matériau est généralement utilisé dans un environnement donné (air, gaz, milieu aqueux, phase condensée, lubrifiant, etc.), la surface doit être considérée comme une **interface** : solide – gaz, solide – liquide, voire solide – solide. Dans ce contexte, compte tenu des profils de composition ou de caractéristiques dans la zone voisine de la surface, on introduit même la notion d'**interphase**, ce qui permet d'introduire celle de propriétés adaptatives (gradient d'indices de réfraction par exemple).

1. Approche cristallographique et géométrique d'une surface

Si on considère un matériau cristallin, donc avec un arrangement périodique des atomes, la surface introduit une discontinuité dans celui-ci. Dans le cas d'une structure cubique centrée (celle d'un acier ferritique par exemple), si on « coupe » le cristal par un plan {100} passant par le sommet commun à huit cubes adjacents, on s'aperçoit que le nombre de coordination N_c (nombre de plus proches voisins qui, dans notre cas, sont au centre de ces huit cubes) passe de huit à quatre (figure 1). Pour rétablir l'équilibre des champs de force auxquels ils sont soumis, les atomes de la surface nouvellement créée, vont avoir tendance à modifier les liaisons avec leurs plus proches voisins soit en surface, soit dans le volume sous-jacent, soit encore en échangeant de nouvelles liaisons avec des atomes, des molécules ou des ions de l'environnement ; cela explique la réactivité des atomes de surface, qui est donc fonction de « l'orientation » de cette surface. Nous en donnerons quelques exemples par la suite.

Si la surface est faiblement inclinée par rapport à une surface dite « singulière » comme celle citée précédemment, elle sera constituée de larges terrasses de surface singulière et de petites marches, souvent monoatomiques. Lorsque la surface singulière est d'indice simple et que les marches sont peu nombreuses, une telle surface est dite « vicinale ». La distance entre les marches d'une surface vicinale diminue quand la différence d'orientation entre la surface vicinale et la surface singulière augmente. Quand les marches deviennent très proches les unes des autres et que leur nombre est important, il devient difficile de parler de terrasses et on a une surface générale ; suivant la position des atomes sur cette surface, leur nombre de proches voisins ne sera pas le même. Une approche plus fine consiste à prendre aussi en considération les deuxièmes plus proches voisins : ainsi dans le cas de la figure 1, un atome d'un plan de coupe {100} perdra non seulement quatre des huit plus proches voisins, mais aussi un des six deuxièmes voisins, comme d'ailleurs tout atome du plan situé juste en dessous de la surface.

Ce modèle est simpliste, mais il a le mérite de montrer aisément qu'une surface « modèle » propre aura toujours une certaine rugosité à l'échelle atomique. On pourrait s'attendre, de ce qui précède, que la structure cristalline soit fortement perturbée en surface ; en fait, s'il se produit bien une relaxation due à la création de toute surface, celle-ci est faible et ne concerne que le tout dernier plan atomique : le dernier plan atomique tel qu'on peut l'observer par diffraction d'électrons lents est à une distance du plan suivant légèrement différente de celle observée en volume. Il y a :

- expansion (ou relaxation positive) pour les solides ioniques, y compris pour certaines céramiques ;
- contraction (ou relaxation négative) pour les métaux.

Cette différence peut s'expliquer par le compromis entre les forces d'attraction et de répulsion dues aux atomes chargés (ions), quand il y a création d'une surface dans un cristal ionique, ce qui revient à dire que les interactions atomiques sont approximativement additives, alors que pour les métaux, les énergies de liaison ne le sont pas. Cette description pourrait être élargie en considérant les niveaux électroniques des électrons de valence et l'énergie de cohésion d'un cristal métallique, afin de rendre compte quantitativement (y compris en signe) de la relaxation.

Ces perturbations peuvent se manifester aussi par des relaxations tangentielles lorsqu'on considère un cristal de petite taille. Outre les relaxations indiquées précédemment, qui se produiront sur toutes les faces, on peut aussi observer un changement des angles entre les arêtes de la maille cristalline :

- plus aigus en relaxation positive ;
- plus obtus en relaxation négative.

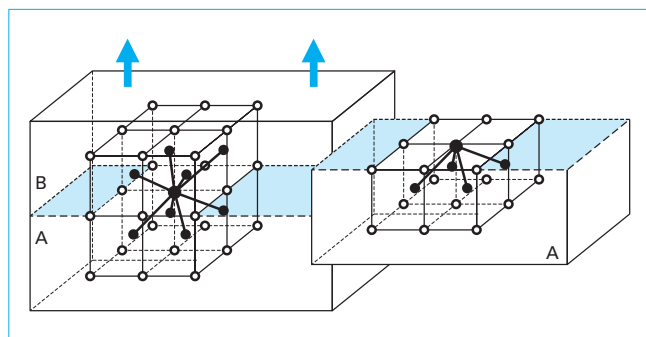


Figure 1 – Coordination (proches voisins) d'un atome dans la structure cubique centrée (cc) en volume (à gauche) et en surface (à droite)

Cela s'accompagne d'un phénomène de dilatation ou de compression du paramètre en volume, selon le signe de l'expansion de surface. On peut en déduire que la taille du cristal aura une incidence marquée sur l'importance de l'effet précédent. Des effets similaires peuvent être identifiés au voisinage des marches.

Dans le cas des métaux et alliages, les atomes constitutifs sont identiques ou de caractéristiques similaires. Pour d'autres matériaux, les atomes sont au moins de deux types différents. Ainsi dans les céramiques, dont les liaisons sont souvent ioniques, nous avons des ions chargés positivement (les cations) et des ions chargés négativement (les anions). On distingue alors quelques structures types (structures simples) dont l'une des plus classiques est celle du chlorure de sodium, NaCl. Cette structure, globalement cubique, est en fait constituée de deux sous-réseaux cfc imbriqués et décalés de $a/2$, a étant le paramètre de la maille cfc. L'un des sous-réseaux correspond aux cations Na^+ et l'autre aux anions Cl^- . Si on fait une coupe du cristal par des plans simples, ceux-ci comprendront soit des ions des deux signes, cas des plans {100} ou {110}, soit des ions d'un même signe, cas des plans {111}. Dans le cas de la structure cc, type chlorure de césium, CsCl, on aboutira à une conclusion identique, mais cette fois-ci, c'est la famille de plans {100} qui ne contiendra que des ions de même signe. Dans le cas de la structure type de la sphalérite (ou blende, sulfure de zinc, ZnS) dont la structure cfc est identique à celle du diamant, ce sont les deux familles de plans {100} et {111} qui ont la particularité de ne comporter qu'un seul type d'ions Zn^{2+} ou S^{2-} . Ce qui vient d'être exposé pour des composés ioniques AB, peut être étendu à des composés plus complexes comme A_2B , AB_2 , A_2B_3 , etc.

Sans développer plus en détail cette simple analyse, on conçoit aisément que la structure des matériaux a une incidence sur la nature et l'arrangement des atomes ou des ions dans un plan de coupe donné ; cela prend toute son importance dans le cas de matériaux polycristallins, cas le plus général en pratique. Certaines propriétés sont alors différentes de grain à grain. C'est le cas de la dureté, mais aussi de la réactivité (corrosion, catalyse), de l'énergie de surface et de l'adhésion (collage) par exemple, qui sont fonction de l'orientation des grains en surface.

Ainsi, lors de l'oxydation d'un métal par les gaz, pour de faibles durées d'exposition, l'épaisseur du film d'oxyde dépend de l'orientation des grains : on obtient des films épitaxiaux dont la couleur, due à un phénomène d'interférences, varie selon cette orientation. De même, en corrosion électrochimique, la vitesse d'attaque ne sera pas identique pour chaque grain ; cela s'exprime autrement en disant que le potentiel électrochimique est lui aussi fonction de l'orientation des grains.

Ces différences de réactivité constituent un moyen fort utile pour révéler la structure des métaux et alliages, lors d'une observation métallographique (figure 2). On procède, après un polissage mécanique soigné qui généralement ne permet pas, à lui seul, de

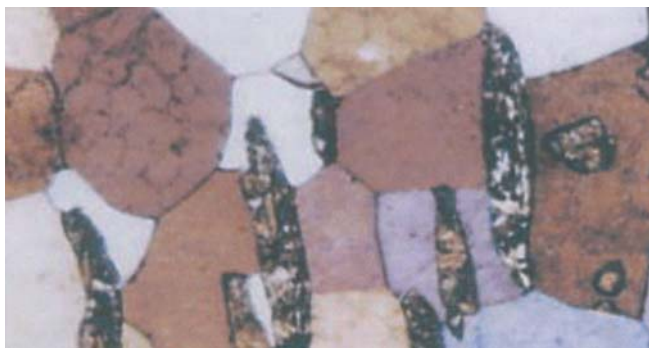


Figure 2 – Structure d'un acier inoxydable révélée par attaque métallographique [11]

« révéler » les grains, à une attaque dite « métallographique » dans un réactif chimique adapté à chaque métal ou alliage. Le potentiel électrochimique, lié à l'énergie de surface, dépend, nous l'avons vu, de l'orientation des grains. Chaque grain, ayant son orientation propre (sauf dans le cas de matériaux fortement texturés), aura donc localement son propre potentiel, ce qui conduira à l'existence de couples galvaniques entre des grains voisins. Cette notion de cathode et d'anode dans un couple de grains reste cependant relative, car un même grain peut être à la fois anodique pour un grain voisin et cathodique pour un autre grain en contact. La formation de tels couples va entraîner un « gravage » différent des grains, révélant ainsi la structure. Ce gravage peut être amplifié par une attaque sélective au niveau des joints de grains. En effet, l'énergie des joints est fonction du type de joint et de la désorientation relative des deux grains adjacents : le joint n'est donc pas attaqué de façon symétrique. Certains scientifiques mettent à profit les données géométriques fournies par le sillon intergranulaire (largeur, profondeur, angles caractéristiques), pour remonter à un modèle énergétique du joint. Nous reviendrons sur cet aspect, de façon un peu plus détaillée, lors de la caractérisation structurale des surfaces (§ 4.2.4).

Retenons que cette attaque, localisée aux joints de grains, peut être aggravée par les ségrégations d'éléments résiduels, qui ont diffusé du cœur vers les joints ; cette ségrégation, favorisée par l'existence de la zone désordonnée du joint, peut avoir une grande importance dans les phénomènes de corrosion : selon les teneurs en éléments résiduels, on peut par exemple passer d'un contexte de corrosion généralisée ou uniforme à une attaque intergranulaire (localisée aux joints de grains). Certains **aciers inoxydables** peuvent être sensibles à ce type d'attaque, notamment si leur teneur en silicium ou en phosphore est insuffisamment contrôlée. Ce phénomène est très différent de la corrosion intergranulaire plus classique des aciers inoxydables à l'état dit « sensibilisé », due à une déchromisation au voisinage des joints, suite à la précipitation intergranulaire de carbures de chrome, Cr_{23}C_6 , et cela, quelle que soit la structure de base de l'acier considéré.

Sur le plan pratique, cet effet de l'orientation des grains est mis en pratique dans le cas des tôles minces en **aciers non alliés** (aciers ferritiques de structure cc), pour les boîtes de conserve ; même si ces tôles à usage alimentaire sont revêtues, on leur confère, par traitements thermomécaniques, une très forte texture afin de réduire au maximum, les éventuels risques d'attaque des grains.

Notons cependant qu'il s'agit là essentiellement de simples caractéristiques géométriques et cristallographiques qui, en toute rigueur, ne sont valables qu'à basse température ; car à moyenne ou haute température, la mobilité des atomes, régie par les lois de la diffusion en surface ou dans le volume en subsurface, va intervenir : comme la diffusion est activée théoriquement, ce phénomène va produire des modifications et des réarrangements de la surface qui contribueront à l'ensemble des défauts de surface.

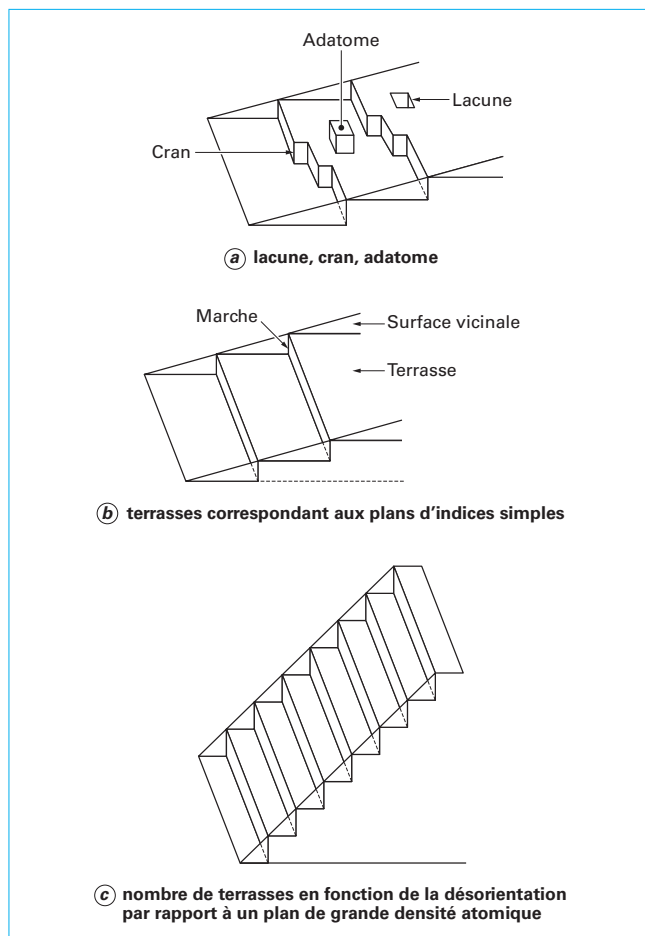


Figure 3 – Défauts d'une surface vicinale faiblement désorientée, avec schématisation du modèle TLK, d'après G. Béranger, C. Richard, C. Langlade-Bomba et B. Vannes [12]

En effet à fine échelle, la surface va presque toujours comporter des défauts qui sont généralement décrits par le **modèle dit TLK**, dont nous avons donné précédemment quelques brèves notions (figure 3) [ce qui signifie : T : Terrasse (terrasse) ; L : Ledge (lisière de marche) ; K : Kink (cran ou décrochement)].

En d'autres termes, la surface présente une certaine rugosité, totalement différente de la rugosité macroscopique résultant du mode d'obtention (par usinage et par abrasion par exemple) et de préparation d'une surface réelle ou industrielle. Cette rugosité macroscopique peut être appréhendée de façon simple et aisée avec l'ongle d'un doigt : analyse sensorielle. Pendant longtemps, l'approche expérimentale, et donc la « vision » que l'on pouvait avoir d'une surface, était réalisée par diffraction des électrons lents (DEL ou LEED) et par microscopie à émission de champ, en opérant sur des pointes, comme celles obtenues avec des métaux réfractaires, tungstène par exemple. Les techniques de microscopie en champ proche s'étant beaucoup développées, on obtient maintenant des images sur des surfaces planes et cela sur différents types de matériaux. La microscopie à force atomique (AFM) est ainsi devenu un outil puissant et fort utile dans ce domaine.

Chaque marche et chaque cran constituent autant de sites à énergie superficielle plus importante, ce qui leur confère une réactivité plus forte ; en d'autres termes, une surface est d'autant plus réactive, qu'elle est plus rugueuse à l'échelle atomique. Cela permet

aussi d'expliquer pourquoi une surface courbe a une réactivité qui dépend de son rayon de courbure ; en effet, quand celui-ci est faible, la densité de défauts de surface, et notamment de crans, est plus grande que celle d'une surface à grand rayon. Ainsi, il a été montré, pour une surface présentant une pointe dont les rayons de courbure principaux sont R_1 et R_2 , que l'accroissement de **potentiel chimique** ΔU de cette surface, par rapport à une surface plane est :

$$\Delta U = \Omega \left[\left(\gamma + d^2\gamma/d\theta_1^2 \right) 1/R_1 + \left(\gamma + d^2\gamma/d\theta_2^2 \right) 1/R_2 \right]$$

avec Ω volume atomique,
 γ énergie (ou tension) superficielle,
 θ_i angle polaire décrivant une courbe de rayon R_i ,
 $d^2\gamma/d\theta_1^2$ et $d^2\gamma/d\theta_2^2$ courbures du « γ -plot » dans les directions principales.

Toutes les informations récentes recueillies sur les surfaces propres confirment la présence de défauts : adatome, adlacune, marche, décrochement, etc. On constate aussi que, sur la dernière rangée atomique d'une marche (lisière) comportant un décrochement ou cran, le nombre de proches voisins n'est pas le même pour chaque atome. Si on élève la température d'un matériau comportant une telle surface avec défauts, les entropies de vibrations, plus fortes en surface qu'en volume et les entropies de position (désordre) vont conduire à la multiplication de défauts.

Les surfaces peuvent ainsi être classées de façon simple en trois catégories :

les surfaces singulières de grande densité atomique, dont l'énergie de surface est minimale ;

les surfaces vicinales, dont la désorientation est faible par rapport aux plans de grande densité atomique ; ces surfaces peuvent être décrites par le modèle TLK, le nombre de marches augmentant avec l'angle de désorientation ;

les surfaces complexes qui vont présenter une rugosité importante, non décrite par le modèle précédent.

2. Approche physique d'une surface

Ce que l'on vient de décrire pour les métaux, les céramiques et plus généralement les composés ioniques, s'applique donc aussi aux oxydes. Or, tout métal (sauf l'or) est recouvert au contact de l'air d'un film d'oxyde (voire d'hydroxyde) dit naturel ; ce film est très mince puisque son épaisseur, qui varie selon la nature du substrat, est de quelques unités à une dizaine de nanomètres. Il en résulte que, suivant l'orientation de la surface, les premiers plans présentent des caractéristiques électrostatiques variables.

La structure électronique des atomes est perturbée au voisinage d'une surface, en raison de la rupture des liaisons (liaisons pendantes) et des distorsions structurales. Même pour une surface propre et idéale, ne comportant aucun défaut de structure ou de composition (non stœchiométrie), la forme des bandes d'énergie est perturbée par rapport à celle du volume ; ainsi, le partage des électrons entre les anions et les cations est modifié et la bande interdite (« gap ») est réduite. Ces changements sont d'autant plus marqués que le nombre de liaisons rompues est élevé. On peut en déduire que les surfaces idéalement planes sont peu réactives ; quant aux marches, aux crans, voire aux lacunes (figure 3), tous ces défauts constituent des sites réactifs pour l'oxygène. L'étude des défauts de surface présente donc un grand intérêt, non seulement pour connaître l'état électronique, mais aussi pour en déduire la réactivité vis-à-vis du milieu environnant. C'est ce qui explique que de nombreuses études expérimentales ont été réalisées, tant

en catalyse qu'en corrosion, à l'aide de différentes techniques comme la photoémission X et ultraviolette (XPS et UPS) et la spectroscopie de pertes d'électrons. Des approches par simulation numérique et par dynamique moléculaire ont aussi contribué à ce domaine, en particulier pour déterminer la forme des densités d'état. Ainsi, à titre d'exemple, on peut citer des travaux réalisés sur des plans (110) de dioxyde de titane TiO_{2-x} , faiblement sous stœchiométrie en oxygène, qui ont montré l'existence d'un état à 0,8 eV sous la bande de conduction ; cet état s'élargit avec l'augmentation de l'écart à la stœchiométrie x , et peut même finir par chevaucher la bande de conduction [13] [14].

L'existence des liaisons coupées et des modifications des densités électroniques associées prend toute son importance dans le cas des matériaux semi-conducteurs comme le silicium, le germanium et l'arséniure de gallium. Dans ces matériaux pour lesquels les liaisons sont fortement covalentes donc dirigées, la création d'une surface ne peut pas modifier les longueurs de ces liaisons, et les angles d'hybridation des orbitales doivent être respectés. Les liaisons pendantes ainsi créées vont cependant entraîner des modifications pour tenter de minimiser l'énergie superficielle : elles ne vont pas provoquer de relaxation accompagnée d'une augmentation (dilatation) ou d'une diminution (compression) des distances interréticulaires, comme nous l'avons précisé ci-dessus, mais s'accompagner d'une véritable reconstruction avec modification de la structure électronique en surface. Différents modèles, notamment pour le silicium, ont été proposés suivant les plans {111} ou {100} par exemple. Tous ces modèles ont pour objectif de supprimer le maximum de liaisons pendantes : ainsi dans un modèle récent appelé DAS (*dimer adatom stacking fault*), le nombre de telles liaisons n'est que de 19 au lieu des 49 de la maille 7×7 ; un tel modèle, comme son nom l'indique, fait intervenir des adatoms, des dimères d'atomes et même des fautes d'empilement. Dans le même esprit, on a aussi étudié la reconstruction du plan {100} de métaux comme le platine, Pt, l'iridium, Ir, et l'or, Au [15].

Dans ces reconstructions, on peut aboutir à des transformations structurales, d'où des transitions de phases. On imagine donc bien que des méthodes permettant de localiser les atomes ou d'atteindre les phases bidimensionnelles constituent des outils de choix pour ce type d'étude. Nous renvoyons le lecteur à des ouvrages spécialisés [16] à [20].

3. Approche thermodynamique et énergétique d'une surface

3.1 Énergie de surface et tension superficielle

À plusieurs reprises, dans ce qui précède, nous avons fait référence à l'**énergie de surface**, aussi appelée **énergie superficielle** ou encore **travail spécifique de surface**. C'est une grandeur fort importante, utilisée en thermodynamique des surfaces.

L'**énergie de surface** correspond à « l'excédent » d'énergie libre qu'il faut fournir à l'aire A d'une surface donnée, pour l'augmenter d'un incrément (ou accroissement) dA , en tenant compte de la nécessité de rééquilibrer les liaisons atomiques superficielles et en supposant que la température, le volume du solide et le nombre de constituants (au sens de la règle des phases) restent constants.

Cette énergie est rapportée à l'unité d'aire de surface ; elle s'exprime en joules par mètre carré ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$), mais des sous-multiples sont souvent utilisés.

Dans le cas des liquides, mais aussi des solides, on fait souvent appel à la notion de **tension superficielle** γ , grandeur caractéristique de la surface et reliée au potentiel thermodynamique. L'unité de tension superficielle est le newton par mètre (N/m^{-1}) ; comme précédemment, il existe des sous-multiples.

- Pour ces grandeurs, on trouve encore dans quelques ouvrages, des unités de l'ancien système CGS :
 $1 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} = 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
ou encore : $1 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
- Notons que pour beaucoup d'auteurs, **l'énergie de surface et la tension superficielle sont confondues**. Cela a pour conséquence que cette dernière est aussi exprimée en joules par mètre carré.

Si on reprend les calculs présentés par A. Cornet et J.-P. Deville [18], on peut écrire, pour la variation d'énergie interne, en séparant l'énergie de création d'une surface du travail mécanique résultant de l'action d'une pression P sur un volume V de matériau :

$$dU = -PdV + TdS + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (1)$$

avec T température thermodynamique (exprimée en Kelvin),
 S entropie,
 μ_i potentiel chimique de l'espèce i ,
 N_i nombre de particules des espèces chimiques i .

En introduisant dans l'expression générale précédente, la notion de quantités d'excès définies dans le cadre de la thermodynamique de Gibbs, on aboutit à :

$$dU^s = TdS^s + \gamma dA + \sum_{i=2}^n \mu_i dN_i^s \quad (2)$$

la création d'une surface étant par définition, une quantité d'excès.

Cette relation peut s'intégrer :

$$U^s = TS^s + \gamma A + \sum_{i=2}^n \mu_i N_i^s \quad (3)$$

En introduisant les différents potentiels thermodynamiques d'excès associés aux quantités d'interface et/ou de surface, on obtient pour n composants :

$$F^s = \gamma A + \sum_{i=2}^n \mu_i N_i^s \quad (4)$$

$$G^s = \sum_{i=2}^n \mu_i N_i^s \quad (5)$$

$$\Omega^s = \gamma A \quad (6)$$

avec F^s énergie libre de Helmholtz,
 G^s enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs,
 Ω^s grand potentiel,

et dans le cas d'un seul composant ($n = 1$) :

$$F^s = \gamma A \text{ et } G^s = 0$$

On constate que le terme γ est proportionnel à un potentiel thermodynamique. L'évolution d'une surface non contrainte ne peut se faire que par diminution du produit γA .

Si l'aire de la surface est aussi modifiée, la solution est plus complexe, mais peut quand même être trouvée.

En dérivant par rapport à A , la relation (4) exprimant F^s pour n constituants, on aboutit à :

$$dF^s/dA = \gamma + A d\gamma/dA + \sum_{i=2}^n \mu_i dN_i^s$$

Cette relation montre que toute contrainte appliquée en surface ou en son voisinage immédiat (zone de subsurface) va entraîner des modifications de tension superficielle. Ces contraintes de surfaces vont agir sur les modifications structurales évoquées ci-dessus (relaxation et reconstruction).

Il peut être montré, en exploitant la relation exprimant l'énergie interne d'excès, que la variation de la tension superficielle est fonction des potentiels chimiques de tous les constituants du matériau considéré sauf un et aussi de l'état réel de la surface. Cela rend difficile les comparaisons des valeurs expérimentales, en raison des différences dans les protocoles expérimentaux. Compte tenu de ce qui précède, la tension superficielle va dépendre du plan cristallin de la surface et plus précisément du caractère plus ou moins dense de celui-ci. La tension superficielle pour les métaux est voisine de l'unité ; elle peut atteindre deux à trois joules par mètre carré pour certains métaux comme le cuivre ou le tungstène. Il semblerait que l'évolution de l'énergie superficielle avec le numéro atomique soit assez semblable à celle de l'énergie de cohésion.

Les considérations théoriques précédentes permettent de tirer quelques conséquences en science et ingénierie des surfaces. Tout d'abord, une surface idéalement propre est instable, cela résulte du fait que la tendance se fera en faveur d'une diminution du produit γA . En l'absence de toute espèce chimique dans le milieu environnant (en ultravide), c'est le terme A qui va être modifié. En présence de molécules étrangères, il y aura adsorption et/ou réaction. Toute surface fraîchement préparée se couvrira immédiatement d'une couche de contamination (film d'oxyde, atomes chimisorbés, molécules physisorbées) ; ainsi, l'adsorption de molécules organiques sera aisée. On peut aussi en déduire, ce qui est conforme aux observations expérimentales, que le film d'oxyde naturel sera toujours constitué dans sa partie externe, de l'oxyde correspondant au degré d'oxydation le plus élevé du métal. De même, en pratique, les surfaces carburées ou nitrurées seront très stables, ce qui est mis en pratique industriellement. Les surfaces des matériaux polymères sont aussi très stables, rendant délicate, voire difficile, toute opération de dépôt métallique ; il faudra avoir recours à des modifications de surface par des méthodes adaptées, notamment par plasma, pour traiter ces surfaces en vue de leur conférer d'autres propriétés fonctionnelles.

Sur un plan concret, indiquons que la tension superficielle est à l'origine de la rétention d'une goutte de liquide à l'extrémité d'un compte-gouttes et l'empêche de tomber. La notion de tension superficielle gouverne aussi le phénomène de **mouillabilité**. Ce phénomène a beaucoup d'importance en élaboration des métaux et dans leur mise en œuvre (brasage, soudage, galvanisation, traitements électrolytiques, fragilisation par les métaux liquides, adhésion métal-polymère et conséquences en collage, etc.). Il permet aussi d'expliquer le rôle des liquides tensioactifs sur une surface et, de façon plus générale, d'expliquer l'effet Rehinder.

3.2 Mouillabilité et caractérisation

La tension superficielle concerne toutes les interfaces : liquide/gaz, solide/gaz et solide/liquide. Dans le domaine des surfaces des matériaux, la dernière est particulièrement importante, puisqu'elle permet de comprendre une partie du comportement des matériaux solides en présence d'un liquide. Quand une goutte d'un liquide donné est déposée sur la surface d'un solide, elle s'étale et adopte une configuration d'équilibre (figure 4). L'angle θ , dit de contact, résulte de l'équilibre des tensions des trois interfaces solide/liquide (γ_{SL}), liquide/vapeur (γ_{LV}) et solide/vapeur (γ_{SV}) ; ces grandeurs sont liées entre elles par la relation d'Young :

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

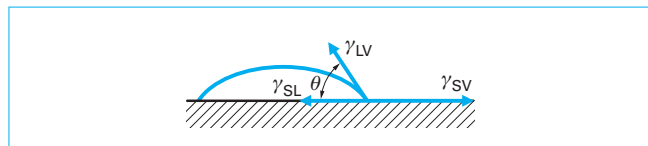


Figure 4 – État d'équilibre d'une goutte de liquide posée sur un solide

On distingue quatre cas :

- le liquide s'étale spontanément et le mouillage est parfait : $\theta = 0^\circ$;
- le mouillage est bon : $0^\circ < \theta < 90^\circ$;
- le mouillage est mauvais : $90^\circ < \theta < 180^\circ$;
- il n'y a pas de mouillage : $\theta = 180^\circ$.

L'énergie fournie lors de l'étalement de la goutte est traduite par l'angle θ de contact. Le travail à exercer pour séparer, de façon réversible, le solide du liquide s'exprime, pour une unité d'aire de surface, par :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (8)$$

En combinant la relation (8) avec celle de Young (7), on obtient de Young-Dupré :

$$\cos \theta = W_{SL} / \gamma_{LV} - 1 \quad (9)$$

Cette relation (9) montre que le mouillage résulte de la compétition entre, d'une part, la cohésion traduite par la tension superficielle γ_{LV} et, d'autre part, l'attraction des atomes du liquide par ceux du solide, exprimée par l'énergie d'adhésion solide/liquide W_{SL} .

3.2.1 Détermination de la mouillabilité

On déduit de ce qui précède que la détermination de la mouillabilité se ramène à la mesure de l'angle θ de contact. Il existe deux types de méthodes soit de type statique, soit de type dynamique.

3.2.1.1 Mesure statique

Par une visée optique, on détermine directement l'angle θ de contact d'une goutte de liquide déposée avec précaution sur la surface du matériau solide considéré. Pour augmenter la précision de la mesure, on procède à une projection optique sur écran plat. Cette méthode est très simple d'utilisation, mais les mesures doivent être répétées pour avoir une valeur moyenne, en raison d'une certaine dispersion provoquée par la rugosité de la surface et par les hétérogénéités soit de structure, soit de composition chimique. Cette méthode, utilisée industriellement, permet d'avoir des informations pratiques quant à la propreté de la surface ; elle est aussi mise en œuvre en élaboration, pour la caractérisation des surfaces de réfractaires au contact de métaux liquides et pour l'estimation des risques éventuels de réactivité entre le solide et le liquide, phénomène à l'origine de l'encrassement de fours industriels (cas des fours canaux par exemple) ou d'appareils comportant un garnissage.

3.2.1.2 Mesure dynamique

■ La méthode tensiométrique consiste, dans son principe, à immerger et à émerger successivement un échantillon solide dans le liquide et à mesurer la force F exercée sur le bras d'une balance, en fonction de l'enfoncement d (figure 5). Cette force F s'exprime par :

$$F = \gamma_{LV} \cdot \ell \cdot \cos \theta$$

avec γ_{LV} la tension de surface du liquide dans l'air,
 ℓ le périmètre de l'échantillon.

Cela revient toutefois à supposer que le système est en équilibre, ce qui est vrai en première approximation, car la vitesse relative du solide par rapport au liquide est faible ($< 1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$). En fait, la force mesurée doit être diminuée du poids apparent p de l'échantillon dans l'air :

$$F = \gamma_{LV} \cdot \ell \cdot \cos \theta - p = \gamma_{LV} \cdot \ell \cdot \cos \theta - p \cdot S \cdot \ell \cdot g$$

avec p masse volumique du solide,
 S aire de surface en contact,
 g accélération due à la pesanteur.

■ La méthode de la balance méniscographique est très utilisée dans l'industrie pour assurer le suivi de la mouillabilité lors d'opérations de

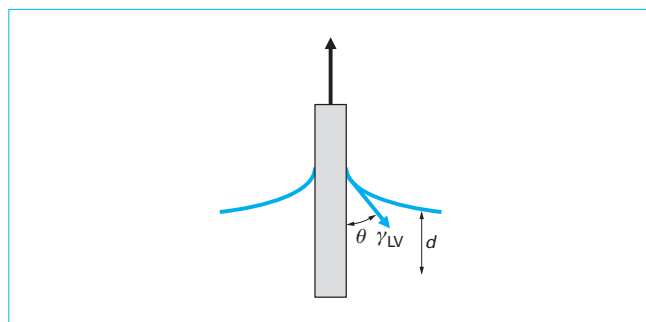


Figure 5 – Principe de mesure dynamique de la tension superficielle (méthode tensiométrique)

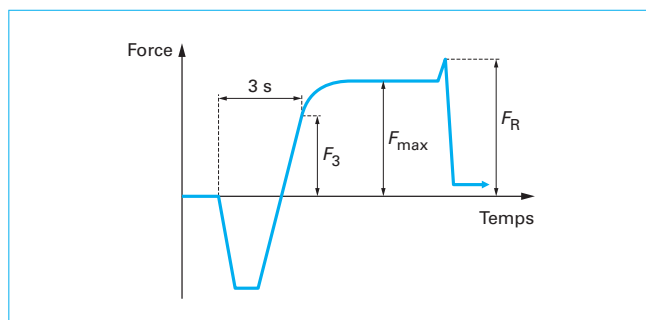


Figure 6 – Suivi, en fonction du temps, de la force exercée sur une lame d'acier immergée dans un bain de zinc (méthode méniscographique)

traitements de surface de produits plats, par exemple lors d'immersions dans des métaux liquides (procédés au trempé ou au défilé). Cette méthode consiste à immerger de façon rapide, un échantillon plat dans un bain métallique liquide, à une température donnée, jusqu'à une profondeur contrôlée, puis à suivre en fonction du temps, à l'aide d'une balance, l'évolution de la résultante des forces (figure 6). Là aussi, on doit déduire cette résultante F_R du poids apparent de l'échantillon dans l'air. Cette technique, mise en œuvre dans le cas de la galvanisation des tôles d'acier, fournit trois grandeurs :

— la tension interfaciale :

$$\gamma_{LV} = F_R g / \ell$$

— l'angle θ de contact :

$$\cos \theta = (F_{\max} + p \cdot g \cdot S \cdot d) / \ell \cdot \gamma_{LV}$$

— la vitesse de mouillage :

$$d\theta/dt = 180 - \arccos [(F_3 + p \cdot S \cdot d) / F_R]$$

avec S aire de la section,

p masse volumique du liquide,

d profondeur d'immersion,

ℓ périmètre du solide.

La méthode permet de plus, de suivre la réactivité entre l'acier et le zinc liquide et de prendre en compte l'influence des éléments d'addition dans le bain.

■ **La méthode de la balance de Wilhemly** est aussi une méthode tensiométrique qui utilise l'immersion d'une lame. Il est possible, à partir des données recueillies à l'aide d'une balance, de déterminer les variations d'enthalpie correspondant aux liaisons de type acide-base (au sens de Lewis), qui sont fort utiles pour prévoir l'adhésion des polymères sur différentes surfaces.

Les méthodes brièvement décrites précédemment supposent que chaque système étudié est à l'équilibre. Or très souvent, il y a réactivité entre le liquide et le solide et pour des raisons de cinétiques, le système n'est pas à l'équilibre (il n'y a pas égalité, donc continuité des potentiels chimiques aux interfaces) ; l'aire interfaciale peut aussi évoluer. Il convient donc d'être très prudent dans l'exploitation des résultats et notamment de ceux obtenus à l'aide de la balance ménisographique (puisque'elle consiste à effectuer une mesure en fonction du temps).

Dans le cas de l'étalement d'une goutte, si celle-ci mouille complètement la surface, il faut sur le plan physique, prendre en compte le fait que les bords de la goutte se déforment et donnent naissance à un film très mince avec des forces moléculaires qui, d'après les travaux de P.G. de Gennes, deviennent le « moteur » de l'étalement ; tout se passe comme si la goutte en cours d'étalement est entourée d'un film « précurseur », dont le diamètre s'accroît au cours du temps. Lors de l'étalement, il y a dissipation d'énergie qui correspond aux frottements visqueux. Pour plus de développements dans ce domaine scientifique, qui a connu de gros progrès au cours des deux dernières décennies, nous renvoyons le lecteur à des ouvrages spécialisés [13] [21].

3.2.2 Application au mouillage des céramiques

Compte tenu de l'importance pratique du mouillage des solides par les métaux liquides, tant en élaboration qu'en exploitation, le choix d'une céramique pour bains fondus doit se faire de façon approfondie. Le mouillage entre une céramique et un matériau métallique est particulier dans la mesure où il s'effectue à l'interface métal – céramique constituant une discontinuité brutale dans les propriétés, puisque les liaisons sont différentes dans les deux types de matériaux. Dans les métaux, elle est métallique avec une délocalisation des électrons, alors que dans les céramiques, la liaison est ionique ou covalente, avec résonance possible (tableau 1) ; il en résulte, dans ces deux derniers cas de liaison, que la mobilité des électrons est très réduite.

En pratique, les céramiques fortement ioniques, sont difficilement mouillées par les métaux liquides. Pour de nombreux métaux à l'état liquide, l'angle de contact est bien plus faible sur le carbure de silicium SiC, que sur la magnésie MgO, ou sur l'alumine (tableau 2). Le métal lui-même, joue aussi un rôle à travers ses caractéristiques de bandes ; on doit enfin tenir compte du point de fusion.

Nous avons déjà mentionné la possibilité d'avoir une réactivité entre les deux types de matériaux, réactivité gouvernée par l'affinité chimique des éléments en présence. Ainsi, l'affinité du métal pour l'élément électronégatif de la céramique peut être un indicateur de la réactivité pouvant intervenir à l'interface entre le métal fondu et la céramique. En fait, l'approche est plus complexe puisqu'il faudrait aussi tenir compte des interactions possibles entre le métal de la céramique et le métal liquide. En pratique, on est amené à faire la différence entre « mouillage réactif » et « mouillage non réactif ». Le premier est caractérisé par la formation d'un composé tridimensionnel, alors que le second n'implique pas un tel composé autre que dans son caractère bidimensionnel (film précurseur) ; dans ce dernier cas, on parle aussi de « mouillage capillaire ». Toutes ces considérations sont importantes dans le choix d'une céramique convenable. Il existe un certain nombre de données qui ont été compilées et explicitées ; nous renvoyons le lecteur à des ouvrages spécialisés sur le phénomène d'adhésion, comme celui de E. Darque-Ceretti et E. Felder [14]. Ces auteurs montrent que la distinction entre ces deux types de mouillage n'est pas indépendante de l'aspect cinétique d'étalement et qu'il serait plus adapté de distinguer entre mouillage avec transfert de masse et mouillage sans transfert.

Tableau 1 – Pourcentage de liaison ionique et covalente dans quelques céramiques,
d'après E. Darque-Ceretti et E. Felder [14]

Matériaux céramiques	Pourcentage de liaison	
	ionique	covalente
MgO	≈ 100	–
Al ₂ O ₃	63	37
SiO ₂	51	49
Si ₃ N ₄	30	70
SiC	12	88

Tableau 2 – Angles de contact (en degrés) de quelques métaux liquides sur céramiques,
d'après E. Darque-Ceretti et E. Felder [14]

Métal	MgO	Al ₂ O ₃	SiC	Graphite	Température (°C)
Ni	152	150	36	45	1 500 1 150
Sn	–	174	149	150	1 100
Fe	–	141	–	37	1 550
Pb	–	132	–	138	900
Co	–	125	–	48	1 500
Cu	133	129-155	140	140	1 150-1 100
Si	–	82	37	15	1 450
Al	–	48	42	39	1 250
Cr	–	141	–	–	900

3.3 Adsorption sur les surfaces

Compte tenu de ce qui a été présenté dans l'approche cristallo-graphique et thermodynamique d'une surface native, celle-ci est par essence réactive ; dès son contact avec une atmosphère, même raréfiée, nous avons vu qu'elle se recouvrait assez rapidement de molécules et d'atomes étrangers. L'épaisseur de cette couche adsorbée est très faible : une à plusieurs couches atomiques. Les caractéristiques de cette couche dépendent de divers paramètres comme la nature du substrat, l'orientation cristalline (si on travaille sur un monocristal), la température, la composition du gaz et les pressions partielles. Compte tenu de la faible épaisseur des films adsorbés, leur étude requiert l'utilisation de méthodes sensibles et adaptées. Citons par exemple la diffraction des électrons de faible énergie (électrons lents), DEL, et l'emploi d'éléments radioactifs comme le soufre ³⁵S. Plusieurs équipes à travers le monde ont contribué à ce type de travaux, mais c'est surtout l'équipe de chercheurs de J. Bénard qui, en France, a le plus contribué comme pionniers, à la connaissance des phénomènes d'adsorption. Il a été en particulier démontré à partir des isothermes d'adsorption, en opérant dans des conditions rigoureuses de température et de pression et aussi de propreté des surfaces, que le phénomène d'adsorption était réversible et qu'il pouvait répondre aux lois de

la thermodynamique. Cela a aussi permis d'introduire le concept de structures bidimensionnelles.

Le phénomène d'adsorption est compliqué et son approche, en termes de mécanisme, a nécessité de travailler sur des monocristaux puisque l'orientation cristalline, la densité atomique surfacique, le nombre de liaisons pendantes, etc., y jouent un rôle. En présence d'adsorbats, la structure électronique d'une surface est modifiée. On a l'habitude de classer les énergies de liaison E en deux domaines :

— le domaine de la **physisorption** correspondant à $E < 0,5$ eV ; les liaisons sont de type Van der Waals ou hydrogène et il y a peu d'interactions d'origine électronique car les liaisons sont moléculaires et faibles ;

— le domaine de la **chimisorption** correspondant à $E > 0,5$ eV ; il y a mise en commun ou transfert d'électrons et les liaisons sont fortes.

Selon de nombreux auteurs, il existe cinq types d'isothermes d'adsorption. L'isotherme de Langmuir (solutions superficielles idéales sans interaction entre les atomes d'adsorbat), la plus connue, correspond à une adsorption en monocouche et traduit un phénomène de chimisorption. Les isothermes BET, quant à elles, impliquent une adsorption multicouche avec des interactions fortes ou faibles et décrivent la physisorption. D'autres types d'isothermes comme celles de Fowler – Guggenheim (dans le cas de solutions régulières avec interactions), ont été proposées [15].

Toute surface vierge qui a tendance à s'enrichir par adsorption, en fixant des éléments provenant de l'environnement soit gazeux, soit liquide, peut aussi le faire par ségrégation ; les atomes d'éléments mineurs, voire résiduels, vont avoir tendance à « monter en surface ». Les lois qui gouvernent ces deux mécanismes sont en fait les mêmes ; elles amènent à introduire un **taux de recouvrement** θ que l'on associe à un élément donné. Ce taux, sans dimension, est le rapport entre la fraction atomique superficielle réelle et la fraction atomique superficielle maximale de l'espèce considérée ; il est fonction de l'activité de l'espèce dans le milieu environnant (pression partielle pour un gaz, concentration pour un liquide) ou dans le solide (concentration) :

$$\theta_i = A/(1 + A)$$

avec $A = p_i/p_t \cdot \exp(-\Delta G_i^{\text{ads}}/RT)$ pour un gaz,

$$\theta_i = B/(1 + B)$$

avec $B = C_i \cdot \exp(-\Delta G_i^{\text{seg}}/RT)$ pour un liquide,

où ΔG_i^{ads} et ΔG_i^{seg} les variations d'enthalpies libres d'adsorption et de ségrégation,

p_i la pression partielle de l'espèce i ,

p_t la pression totale,

C_i la concentration de l'espèce i dans le liquide.

Plusieurs espèces peuvent s'adsorber et on doit alors distinguer les cas où ces espèces sont ou non en compétition sur les sites d'adsorption. Les équations des isothermes gardent cependant la même forme, même si, dans le cas de la compétition, on doit introduire des termes supplémentaires.

Il est à noter que pour exprimer la réactivité d'une surface par rapport à un milieu, on peut appliquer les lois de l'adsorption. Ainsi, en poursuivant ce raisonnement, on peut décrire, par ce type d'approche, le cas du « greffage électrochimique » sur un polymère (réaction électrochimique). Dans les termes énergétiques, on doit alors introduire un terme électrique, ce qui revient à étendre la notion de potentiel chimique à celle de potentiel électrochimique (comme on le fait en thermodynamique électrochimique, pour aboutir, en particulier, à la loi de Nernst).

Les phénomènes d'adsorption conditionnent un certain nombre de propriétés des surfaces, justifiant ainsi les nombreuses études qui leur ont été consacrées :

- le travail d'extraction des électrons ;
- la conductibilité électrique et la susceptibilité magnétique ;
- le facettage et la striation, observés dans des conditions particulières, permettant la « minimisation » de l'énergie libre ;
- la réactivité d'une surface vis-à-vis de l'environnement, donc l'ensemble des phénomènes cinétiques qui conditionnent la formation d'une (ou plusieurs) nouvelles phases en termes de germination et croissance : l'**oxydation** (plus particulièrement marquée à haute température, en raison de l'activation thermique des constantes de vitesse), la **corrosion électrochimique** et les phénomènes associés comme la **passivité** ;
- les opérations de conditionnement, notamment avant assemblage par collage ;
- les traitements de surface pour assurer de nouvelles fonctionnalités ; ce domaine est très vaste, mais on peut citer, à titre d'exemple, l'adsorption du soufre à la surface des aciers permettant d'inhiber la ségrégation superficielle du carbone (dans le cas des aciers extra-doux, la surface est traitée avec des composés soufrés).

3.4 Les différentes surfaces

De ce qui précède, il résulte qu'il existe non seulement un effet d'échelle dans la manière de considérer une surface, mais qu'il faut aussi tenir compte de son histoire, c'est-à-dire de la façon dont elle a été obtenue, conditionnée, traitée ; sa fonctionnalité va en dépendre, donc ses propriétés et ses domaines d'usage. Cela nous amène à distinguer : la surface propre, la surface conditionnée et la surface industrielle.

3.4.1 Surface propre

Cette notion, introduite et développée dans les années 1930-1950, fait appel à la surface d'un monocristal au contact du vide. On peut par exemple l'obtenir dans certains cas, par clivage dans l'ultravide ou par nettoyage ionique (avec souvent des risques de facettage ou d'apparition de figures géométriques, comme des « demoiselles coiffées »). Cette surface introduit une perturbation des états électroniques ; pour traiter ce problème, le physicien utilise trois modèles, qui diffèrent entre eux par les interactions « électron – ion » et qui sont appliqués plus particulièrement aux métaux :

- le modèle du « jellium », pour les métaux de faible densité électronique, comme le sodium, le potassium, le rubidium ou le césium ;
- le modèle des électrons presque libres, pour les métaux de forte densité électronique, comme le lithium, le magnésium ou l'aluminium ;
- le modèle des liaisons fortes pour les métaux dits de transition, dont la bande est étroite, comme le fer, le nickel, le cobalt, etc., y compris les métaux exotiques, comme le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium et le tantale (éléments des colonnes 4 et 5 (IVb et Vb) de la classification périodique).

Cette notion de surface propre permet d'introduire quelques calculs simples, comme par exemple dans le cadre de la théorie de l'électron libre, celui de l'énergie de surface, et de relier cette dernière à l'énergie de Fermi du métal.

3.4.2 Surface conditionnée

Lors d'études en laboratoire, comme celles relatives à la corrosion humide, à l'oxydation à moyenne ou haute température, à la tribologie, etc., il est nécessaire de reproduire un état de surface identique avant chaque essai, pour minimiser la dispersion des

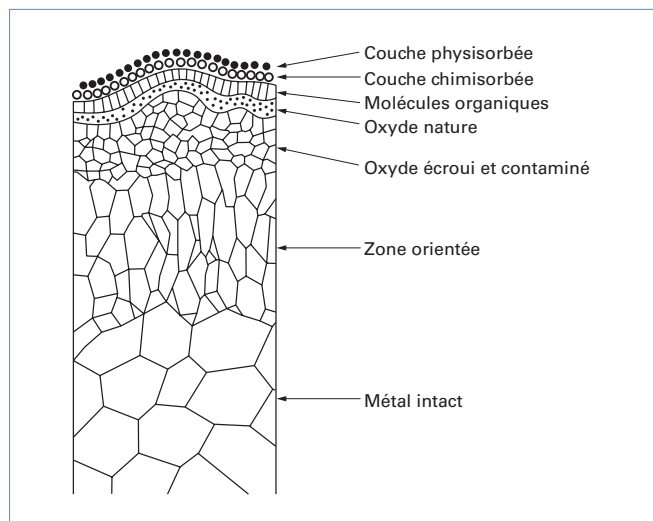


Figure 7 – Représentation schématique de l'état structural et analytique, après préparation par polissage abrasif,
d'après G. Béranger [12]

résultats. La surface des échantillons ou des éprouvettes est alors soumise à une série d'opérations préliminaires de préparation par un polissage mécanique (au papier de carbure de silicium ou sur feutre avec suspension de poudre calibrée d'alumine ou de diamant), suivi d'un polissage chimique ou électrochimique, puis souvent d'un traitement thermique dans une atmosphère contrôlée. Ce dernier a pour but de « détendre » la pièce et/ou de provoquer une recristallisation afin d'avoir une structure (taille et forme des grains) et une texture bien définies. La surface obtenue est, en principe, d'aspect brillant et elle semble propre. Cependant,

sa composition et ses caractéristiques structurales et texturales restent encore souvent différentes de celles rencontrées au cœur de l'éprouvette : sur le plan analytique, au cours du traitement thermique, des phénomènes de ségrégations directe et/ou inverse se sont produits ; de plus, cette surface même vierge, dès son exposition à l'atmosphère du laboratoire, s'est recouverte d'un film d'oxyde(s) et/ou d'hydroxyde(s) dont l'épaisseur est de quelques nanomètres, suivant les métaux, avec adsorption de molécules contenues dans l'environnement (CO_2 , SO_2 , Cl_2 ... et autres molécules organiques) ; cette contamination est aisément mise en évidence à l'aide des méthodes modernes d'analyse.

La figure 7 représente schématiquement la zone superficielle d'un matériau métallique après polissage abrasif. La figure 8 illustre de façon plus précise la contamination en oxygène, en carbone et en silicium, d'un échantillon de zirconium après diverses opérations de préparation de surface par polissage mécanique au papier de carbure de silicium, suivi ou non d'un polissage sur feutre à l'alumine ou à la pâte diamantée ou d'un polissage chimique dans un bain fluonitrique. Notons d'ailleurs que ce type de bain, largement utilisé dans l'industrie pour de nombreux métaux (avec des compositions variables suivant les cas), laisse en surface des traces d'espèces fluorées qui peuvent avoir notamment des conséquences sur le vieillissement des structures collées.

3.4.3 Surface industrielle

Les surfaces obtenues après différentes opérations industrielles de laminage, d'étirage, d'emboutissage, d'usinage, etc., sont très différentes dans leurs caractéristiques de celles décrites pour les surfaces modèles ou conditionnées. En comparaison avec ces dernières, il convient de prendre en compte une épaisseur plus importante de zone superficielle contaminée et perturbée par ces opérations industrielles, même si des traitements thermiques ultérieurs ont été effectués. Compte tenu de l'importance pratique de ces notions, nous consacrerons tout le paragraphe suivant (§ 4) aux surfaces industrielles et à leur caractérisation pratique.

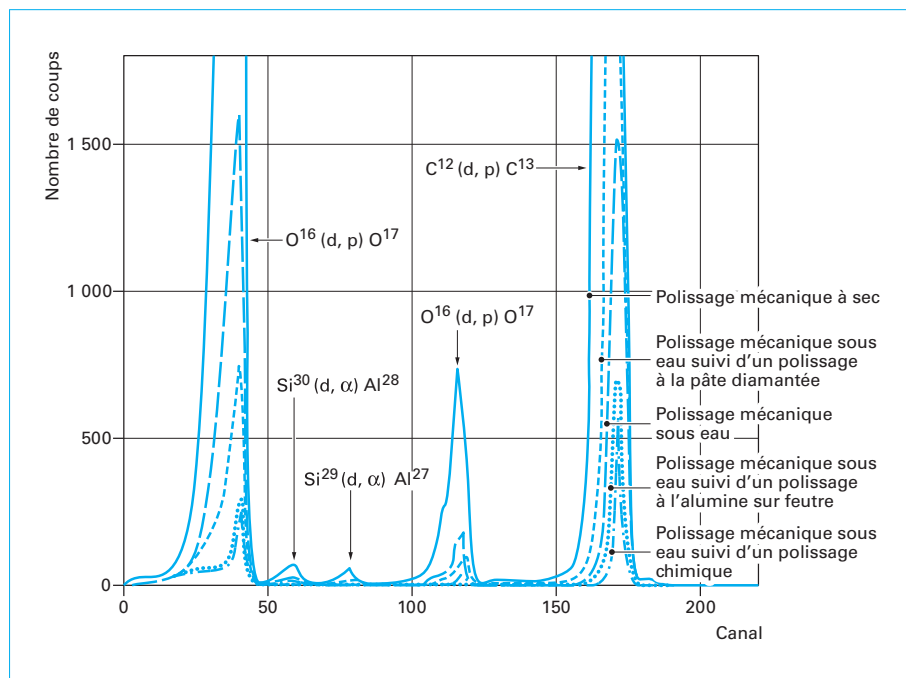


Figure 8 – Analyse par réaction nucléaire des impuretés O, Si, C, introduites en surface du zirconium lors de différentes opérations de préparation de surface, d'après G. Béranger [22]

4. Surfaces industrielles et leur caractérisation pratique

4.1 Surfaces industrielles

L'aspect d'une surface industrielle dépend de l'ensemble des opérations réalisées ; en particulier, elle comporte toujours « l'empreinte » de l'outil de mise en forme. Chaque surface devra donc être contrôlée de façon appropriée, avant mise en service. Pour ce faire, il faut disposer d'un outil ayant une bonne profondeur de champ pour observer précisément la topographie de cette surface ; le microscope électronique à balayage est souvent choisi, car sa gamme de grandissement est très large (de $\times 30$ à $\times 30\,000$ fois dans certains cas). Chaque secteur industriel peut ainsi se constituer un « atlas » des principaux faciès, selon l'outil de finition ; dans le cas d'une surface plane d'un produit en acier, on pourra trouver par exemple :

- les rayures régulières et croisées de fraisage ;
- les rayures resserrées après rectification ;
- la topographie morcelée, voire « mamelonnée » après greinaillage ;
- la « ponctuation » ou les « sillons » après traitement au laser, etc.

Outre ses aspects topographiques, une surface industrielle a, nous l'avons vu précédemment, une structure et une composition plus complexes qu'une surface polie mécaniquement en laboratoire. Les différentes zones superficielles (figure 7) sont plus perturbées et la zone chimiquement affectée est souvent beaucoup plus contaminée par les produits lubrifiants utilisés en laminage ou étirage (y compris à chaud) et en emboutissage. La zone perturbée mécaniquement peut s'étendre sur une profondeur plus importante, qui dépend de l'opération effectuée : le corroyage par exemple, peut altérer la surface sur une épaisseur variable de plusieurs dizaines à quelques centaines de micromètres. Outre les déformations et les contraintes résiduelles, des gradients de concentration importants peuvent exister et modifier l'ensemble des propriétés de surface. Notons que les frontières entre les différentes zones sont floues, car elles dépendent des conditions opératoires de chaque étape du procédé. Les perturbations entraînées dans la zone superficielle sont parfois telles, qu'il est nécessaire, pour des applications spécifiques, de recourir à un décapage soigné, pour éviter les effets souvent néfastes, de gravage.

Pour illustrer ce qui précède et pour confirmer que les états de surface peuvent être très différents suivant les étapes concernées, nous avons choisi de décrire, à titre d'exemple, l'évolution des caractéristiques superficielles rencontrées sur produits plats en acier au carbone, dans deux cas :

- d'une part, depuis la sortie de la coulée continue, jusqu'au laminage à chaud (« usine à chaud ») ;
- d'autre part, depuis l'étape de décapage jusqu'au laminage de finition (« usine à froid ») [21].

4.1.1 Notion de surface à « l'usine à chaud »

Dans ce cas, la terminologie « état de surface » des demi-produits recouvre essentiellement la notion de défautologie, avec des défauts dont les dimensions peuvent aller jusqu'à plusieurs millimètres. Des méthodes de caractérisation physique non destructives sont utilisées à cette fin et non des méthodes d'analyse de surface. Cependant, il ne faudra pas confondre pour autant, les caractéristiques de surface et les défauts de celle-ci, en particulier les criques (rives, transversales ou longitudinales) sur les brames de coulée continue, criques qui sont liées aux conditions de fabrication.

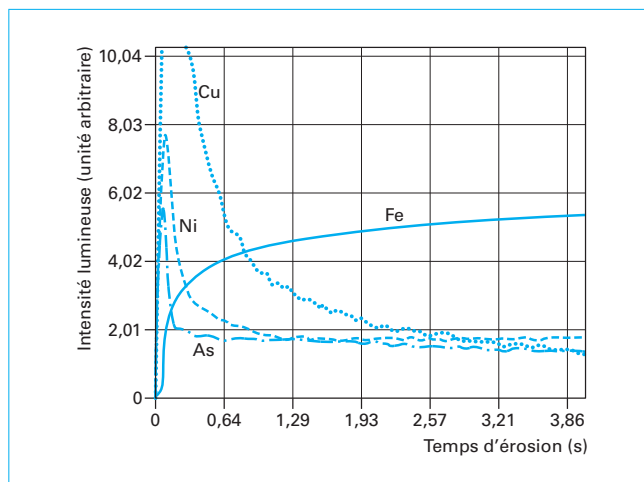


Figure 9 – Analyse élémentaire obtenue par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) d'une surface de tôle d'acier extra-doux décapée ; mise en évidence d'éléments redéposés (Cu, Ni, As), d'après G. Béranger et J.-C. Charbonnier [21]

Lors des traitements thermomécaniques, la surface des demi-produits se modifie à chaud et en particulier s'oxyde. À l'état brut, les brames sont donc recouvertes de calamine, dite calamine primaire, qui s'est formée pendant le réchauffage avant corroyage à chaud. En fonction de l'efficacité du décapage préalable, de l'état des cylindres et des conditions de laminage, des défauts localisés peuvent prendre naissance à la surface du métal, comme par exemple des incrustations, des pailles, des repliures... Pour les produits plats relaminés à froid, à la sortie des cylindres finisseurs du train à bandes, sur la table d'attente, il peut se former aussi des calamines dites secondaires ; leurs structures et leurs caractéristiques dépendent des conditions de bobinage et des conditions de refroidissement des bobines ; ces calamines sont éliminées par décapage en bain acide.

On devine aisément que les caractéristiques des calamines vont jouer un rôle important dans les opérations de décalaminage, que ce soit par mode mécanique et/ou par mode chimique. Après décapage, on observe souvent (même à l'œil), des défauts dont l'origine remonte aux opérations de réchauffage et de corroyage. Ces dernières doivent donc être conduites de façon adaptée, pour éviter au maximum les défauts.

4.1.2 Évolution de la surface à « l'usine à froid »

Cette évolution est à considérer attentivement, car les états de surface qui résultent des différentes opérations, et notamment du décapage acide, conditionnent l'aptitude aux traitements de surface et aux revêtements ultérieurs. Ainsi, le décapage acide (HCl , H_2SO_4), laisse des hydroxydes à la surface du métal de l'acier extra-doux. Ces hydroxydes peuvent contenir divers éléments provenant de la redéposition électrochimique et des molécules d'inhibiteurs (présence de soufre, carbone, etc.). Tous ces éléments chimiques peuvent facilement être détectés à l'aide des techniques classiques d'analyse de surface : ainsi, on peut trouver du cuivre, du nickel, de l'arsenic (figure 9).

Tout cela joue un rôle sur l'aspect de la tôle à la sortie des bains, en particulier sur sa couleur. Les opérations de rinçage ont également de l'importance pour les propriétés d'aspect. Le contact avec les cylindres de laminage à froid et les émulsions utilisées, laisse sur la tôle, des « fines » de fer provenant de l'abrasion des cylindres, des résidus carbonés liés aux huiles, ou encore des savons résultant de

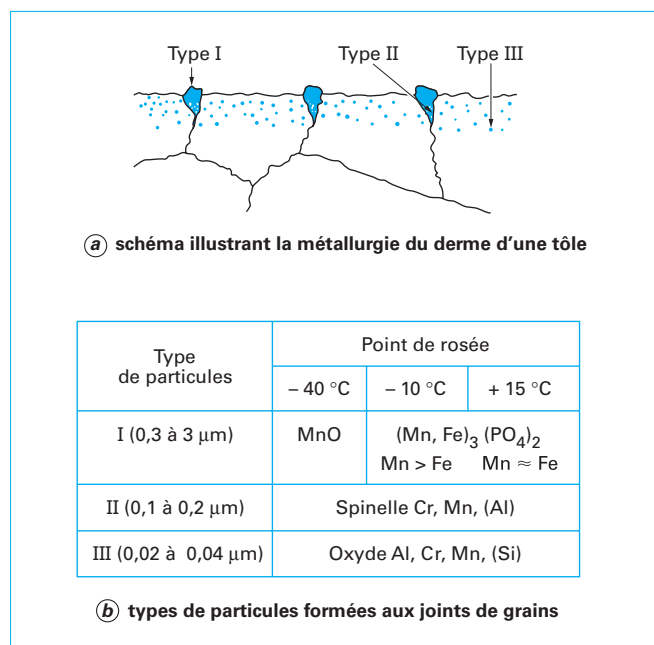


Figure 10 – Schéma illustrant la métallurgie du derme d'une tôle, après recuit de longue durée sous atmosphère réductrice pour le fer,
d'après G. Béranger et J.-C. Charbonnier [21]

l'interaction des espèces précédentes. Ces composés vont ensuite évoluer, au cours du recuit de la tôle mince, que celui-ci soit effectué sous cloche ou en continu. À l'issue du recuit (ou du « skin-pass » qui modifie assez peu les caractéristiques chimiques de la tôle), la bande présente une peau de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur, dont la composition est très différente de celle du volume, (figures 10a et 10b, dans le cas d'un recuit de longue durée). La surface de la tôle est recouverte de particules d'oxydes, de nature et de taille différentes suivant l'atmosphère, la température et la durée du recuit.

À titre d'exemple, le tableau 3 résume les modifications qui viennent d'être décrites et que peut subir la surface d'une tôle d'acier doux, à différentes étapes de sa fabrication. Notons que la topographie et la texture de la tôle évoluent aussi au cours des étapes précitées.

Compte tenu de l'importance des états de surface, étroitement liés aux opérations élémentaires citées ci-dessus, sur les propriétés d'emploi, on est amené, sur le plan industriel, à introduire la notion de filiation des propriétés de surface en vue d'optimisation, car chaque étape a une influence, en termes de rugosité et de composition chimique, notamment sur les étapes ultérieures et donc sur les propriétés d'usage impliquant les surfaces.

Exemple : lors de la galvanisation au trempé de pièces en acier, on peut citer l'influence du silicium et du phosphore et plus particulièrement de leur état de liaison ; l'épaisseur et la texture du revêtement de zinc dépendent de l'état oxydé ou non, de ces deux éléments ; en effet, le silicium et le phosphore en solution solide dans l'acier, amènent à la formation d'une épaisse couche dispersée de zinc, alors qu'à l'état oxydé, ces deux éléments conduisent à une structure stratifiée plus mince.

Tableau 3 – Caractéristiques de la surface d'une tôle d'acier extra-doux, aux différentes étapes de sa fabrication,
d'après G. Béranger et J.-C. Charbonnier [21]

Étapes de fabrication	Éléments endogènes (origine métal de base)	Éléments exogènes (origine milieu extérieur)
Réchauffage et laminage à chaud	<ul style="list-style-type: none"> Rejets d'éléments à l'interface, oxydations sélectives Incrustations de calamine 	<ul style="list-style-type: none"> Défauts mécaniques, pailles, arrachements, marques de cylindre
Décapage acide puis huilage	<ul style="list-style-type: none"> Redépôts Cu, Ni Éléments restés à l'interface (C, As, P) Restes de calamine (sous-décapage) Rugosité de la surface (piqûres, surdécapage) 	<ul style="list-style-type: none"> Restes d'inhibiteurs (N, S) Huile Sels du bain (Cl⁻, SO₄²⁻) Ca²⁺ (eau de rinçage) Rugosité due au skin-pass Pollutions diverses (C, film d'hydroxydes de fer)
Laminage à froid		<ul style="list-style-type: none"> Vieillessement de l'huile au stockage avant laminage à froid Huile polluée des organes mécaniques et huile « craquée » Fines de fer (abrasion) Savons métalliques Rugosité finale, fonction des cylindres et de la lubrification
Recuit : —base —continu après dégraissage électrolytique	Ségrégations d'éléments, oxydations sélectives (interne, externe) Mn, Si, Al, Cr, P	<ul style="list-style-type: none"> Si : dégraissage électrolytique ⇒ gel de silice C (craquage des huiles) Ca, S, N venant des huiles de laminage à froid + additifs
« Skin-pass »		<ul style="list-style-type: none"> À sec : marques répétitives, rugosité des cylindres Humide : polluants déjà présents + composés organiques supplémentaires ⇒ couche homogénéisée, pas de marquage de la tôle

Ce que nous avons décrit pour les aciers au carbone pourrait être étendu à d'autres nuances d'aciers, y compris inoxydables, ainsi qu'à d'autres matériaux métalliques. En conclusion, quel que soit le matériau, il convient d'ajuster l'épaisseur du « derme » d'une surface industrielle, car les propriétés d'emploi recherchées en dépendent.

4.2 Caractérisation pratique des surfaces industrielles

Elle repose sur l'utilisation de méthodes adaptées qui ont pour but de répondre à certains critères, souvent de nature normative, ou tout du moins de définir, donc de connaître la surface d'un matériau donné, ayant subi une succession d'opérations élémentaires d'obtention, de préparation ou encore de conditionnement. Cette caractérisation est de type :

- **analytique** : connaître la nature des éléments chimiques, leur concentration, leur valence et parfois leurs liaisons chimiques ;
- **géométrique ou topographique** : tracer le profil de rugosité et déterminer certains critères physiques et statistiques associés à celui-ci ;
- **mécanique** : mesurer des déformations et, par le calcul, en déduire des contraintes associées avec leur signe (contraintes de tension ou de compression), leur intensité et, si possible, leur distribution ;
- **structural et textural** : observer la taille et la forme des grains, leurs orientations et leurs « poids » (textures) en ayant présent à l'esprit que ces caractéristiques ne sont pas les mêmes en surface (ou en zone superficielle) et à cœur. Cela est valable pour les matériaux monolithiques et prend toute son importance dans le cas des revêtements épais.

D'autres caractérisations peuvent être effectuées notamment quant aux propriétés physiques de la surface (conductibilité électrique, susceptibilité magnétique, pouvoir réflecteur, etc.) ou encore sur l'aspect ; ce dernier point est majeur dans tous les domaines d'application où la perception visuelle du matériau fait partie des critères de choix, comme en architecture, en mobilier urbain et domestique ou encore en carrosserie automobile. Cela est du ressort de l'analyse sensorielle qui ne sera pas traitée dans ce texte. Nous renvoyons le lecteur à des ouvrages spécialisés, en particulier ceux consacrés à la couleur (y compris dans son acception anatomique, physiologique et psychologique).

Nous allons décrire les caractérisations usuelles des surfaces, à travers les critères, les mesures et les méthodes associées, en se limitant pour ces dernières à leur principe, à leurs avantages et inconvénients, donc à leurs limites. Il existe des traités particuliers consacrés à ces méthodes ; ils peuvent être consultés avec profit [Doc. M 1 427].

4.2.1 Caractérisation analytique

Le but étant de connaître la composition de la surface et de la zone sous-jacente, sur une profondeur plus ou moins grande, mais en général faible, il convient d'utiliser des méthodes sensibles et de grande spécificité analytique. C'est dans ce domaine, que de très grands progrès en recherche et développement ont été réalisés au cours des deux ou trois dernières décennies.

Toutes les méthodes répondent au même principe, à savoir d'envoyer, sur la surface à analyser, un faisceau primaire constitué d'un rayonnement (UV, rayons X, rayonnement γ , etc.) ou d'électrons (dits primaires dans ce cas), ou encore de particules neutres (neutrons) ou chargées (deutrons ou deutons, protons, particules α , ions divers, appelés aussi dans ce cas « ions primaires », etc.). Ce faisceau primaire va interagir avec la matière et provoquer l'émission d'un faisceau secondaire qui contient l'information recherchée et qui va donc être analysé ; l'ensemble du dispositif est ainsi, de façon très simplifiée, constitué d'une source fournissant le

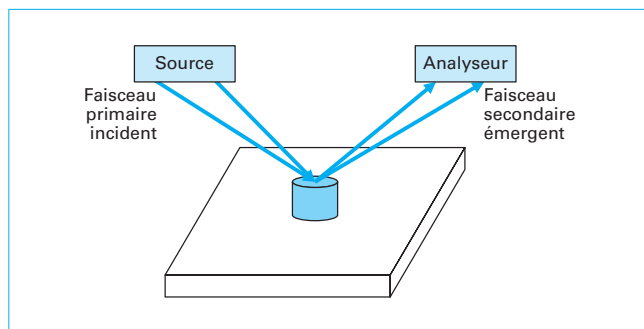


Figure 11 – Schéma de principe des méthodes physiques d'analyse de surface

faisceau primaire et d'un analyseur pour traiter le faisceau secondaire (figure 11). L'atmosphère dans l'appareil dépend du type d'analyse réalisée ; dans la majorité des cas, il s'agit d'un vide poussé (au moins vide secondaire et souvent ultravide). Chaque méthode a ses caractéristiques propres, ce qui fait que, par mesure de précaution, il est souvent conseillé d'en mettre en œuvre plusieurs, afin de recouper et surtout de compléter les informations obtenues. Parmi ces caractéristiques, on distingue :

- les dimensions surfaciques de la zone analysée et la résolution latérale ;
- la profondeur analysée et la résolution associée ;
- la sensibilité ;
- la spécificité ;
- le caractère qualitatif ou quantitatif de l'analyse ;
- l'éventuelle information sur la liaison chimique ;
- la durée d'analyse et son coût.

Le tableau 4 rassemble, pour les principales méthodes utilisées en pratique, le principe, les caractéristiques associées et la dénomination (souvent faite par un sigle en lettres majuscules), dont nous complétons la signification ou la traduction, puisque très souvent les noms de ces méthodes sont anglo-saxons, même si, curieusement, beaucoup de ces méthodes ont été inventées, développées et parfois commercialisées en France.

Les mesures dépendent en partie du protocole expérimental mis en œuvre ; cela a pour conséquences, que des dispersions peuvent être observées dans les mesures et dans les résultats obtenus par des laboratoires différents. Pour y remédier, à l'initiative notamment d'instances communautaires européennes, des comparaisons effectuées dans le cadre de « round Robin » ont été mises en place ; elles consistent à faire travailler, rigoureusement dans les mêmes conditions et sur les mêmes échantillons, différents laboratoires utilisant le même type d'appareil, afin de mettre au point un protocole commun et précis, pour augmenter la signification et donc l'intérêt des résultats.

Il est souvent nécessaire de connaître le profil de concentration d'un élément chimique donné, c'est-à-dire son évolution avec la profondeur. Certaines méthodes sont, par leur principe même, « auto-érodantes », comme la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) ou la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) ; pour d'autres, il faut recourir à l'utilisation d'une méthode appropriée, pour éliminer couche par couche (de façon contrôlée et si possible homogène), afin de procéder à une analyse à chaque profondeur atteinte. Dans ce dernier cas, il faut veiller à ne pas provoquer de perturbations de composition, par élimination préférentielle par exemple ou par redéposition sur la surface de certains éléments, voire modifier l'état de valence et donc de liaisons de ces éléments. Moyennant quelques précautions, l'abrasion ionique, pratiquée sous vide, s'est révélée, par expérience, fort utile ; certains appareils, comme les spectromètres de photoélectrons (ESCA) ou les spectromètres d'électrons Auger (AES), sont dotés d'un tel dispositif.

Tableau 4 – Principales caractéristiques des méthodes physiques d’analyse des surfaces,
d’après [13] [16] à [20] [23] à [25]

Méthode	Principe : (source d’excitation)	Principe : (signal détecté)	Diamètre du faisceau incident (μm)	Profondeur analysée	Sensibilité (g)	Informations
Spectroscopie d’électrons AUGER (AES)	électrons	électrons	10^2 à 10^3	0,5 à 2 nm	10^{-12} à 10^{-15}	composition qualitative et quantitative ($Z > 3$)
Microsonde AUGER (balayage)	électrons	électrons	≈ 2	0 à 1,5 nm	10^{-14}	composition qualitative et quantitative ($Z > 3$) + image
Spectroscopie de photoélectrons	émission électronique	électrons (ESCA) RX (XPS) UV (UPS)	10^2 à 10^3	0 à 5 nm	10^{-12}	composition et liaisons ($Z > 2$)
Spectroscopie de masse d’ions secondaires (SIMS)	ions primaires	ions secondaires	10^3 à 10^4	monocouche	10^{-15}	composition + érosion grande sensibilité à H
Analyse nucléaire (MAN + PIXE, ERDA)	particules chargées	particules (p ou α)	10^3	monocouche à quelques couches	10^{-12} à 10^{-13}	composition qualitative et quantitative
Spectroscopie d’ions lents	ions lents	diffusion élastique (ions lents)	10^3	monocouche	–	composition cristallographique
Diffraction des électrons lents (LEED)	électrons lents (10 à 100 eV)	diffusion élastique (électrons)	10^3	1 à 3 couches	–	cristallographie
Diffraction d’atomes	atomes (MeV)	atomes (MeV)	–	monocouche	–	cristallographie vibrations
Spectroscopie de décharge luminescente (SDL)	électrons (pulvérisation cathodique)	ions excités dans un plasma	10^3 à 10^4	0,5 à 1,5 nm	10^{-13} à 10^{-14}	composition
Rétrodiffusion élastique de particules chargées (RBS)	ions légers	Rétrodiffusion d’ions légers (H+, He+...)	quelques à 10^3	10 à 2 000 nm	–	éléments lourds composition ($Z > 6$) + image (avec Z nombre de protons)

AES	Spectrométrie d’électrons Auger.
AFM	Microscopie à force atomique.
DAS	Dimère adatomate faute d’empilement (stacking fault)
DEL	Diffraction des électrons lents (LEED).
EDS	Spectrométrie X dispersive en énergie (EMPA).
EELS	Spectrométrie de perte d’énergie des électrons.
ESCA	Spectrométrie de photoélectrons (UPS, XPS).
IRTF	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.
MAN	Microanalyse nucléaire (NRA, ERDA, PIXE).
MEB	Microscopie électronique à balayage.
MET	Microscopie électronique en transmission (TEM).
RBS	Spectroscopie de diffusion élastique.
SDL	Spectroscopie à décharge luminescente (GDS, GDOS).
SIMS	Spectrométrie de masse d’ions secondaires.
WDS	Spectrométrie X dispersive en longueurs d’onde (microsonde).

La figure 8 illustre l’intérêt de l’une de ces techniques d’analyse, dans le cas particulier d’une surface d’un échantillon de zirconium, après polissage. La présence de carbone et de silicium en surface est bien mise en évidence ; elle résulte du cisaillement des grains d’abrasif en carborundum, SiC, avec enclassement de quelques particules dans la zone superficielle du métal. Cette caractérisation a été réalisée par analyse nucléaire de l’oxygène ^{16}O , du carbone ^{12}C et de deux isotopes du silicium, ^{29}Si et ^{30}Si , en provoquant des réactions nucléaires à l’aide de deutérons (noyaux de deutérium) de 900 keV d’énergie incidente. Compte tenu de la formule SiC (un atome de carbone pour un atome de silicium), on pourrait penser que le pic obtenu pour le carbone est de même intensité que celui résultant de la somme des deux pics respectifs aux deux isotopes

du silicium ; il n’en est rien, car les sections efficaces (traduisant le rendement des réactions), sont très différentes : celle du carbone est plus importante que celle du silicium.

L’examen approfondi du pic obtenu pour l’oxygène, selon la réaction $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}^*$, confirme un autre intérêt de cette méthode d’analyse (figure 12). Dans son principe, cette méthode consiste à classer, en énergie, les protons émis lors de la réaction provoquée par un bombardement de deutérons monoénergétiques ; le pic comprend deux parties :

— l’une, pour les plus fortes énergies de protons, qui traduit l’existence d’un pic d’oxyde de surface dont l’épaisseur peut être calculée à partir du nombre de protons émis par référence avec le

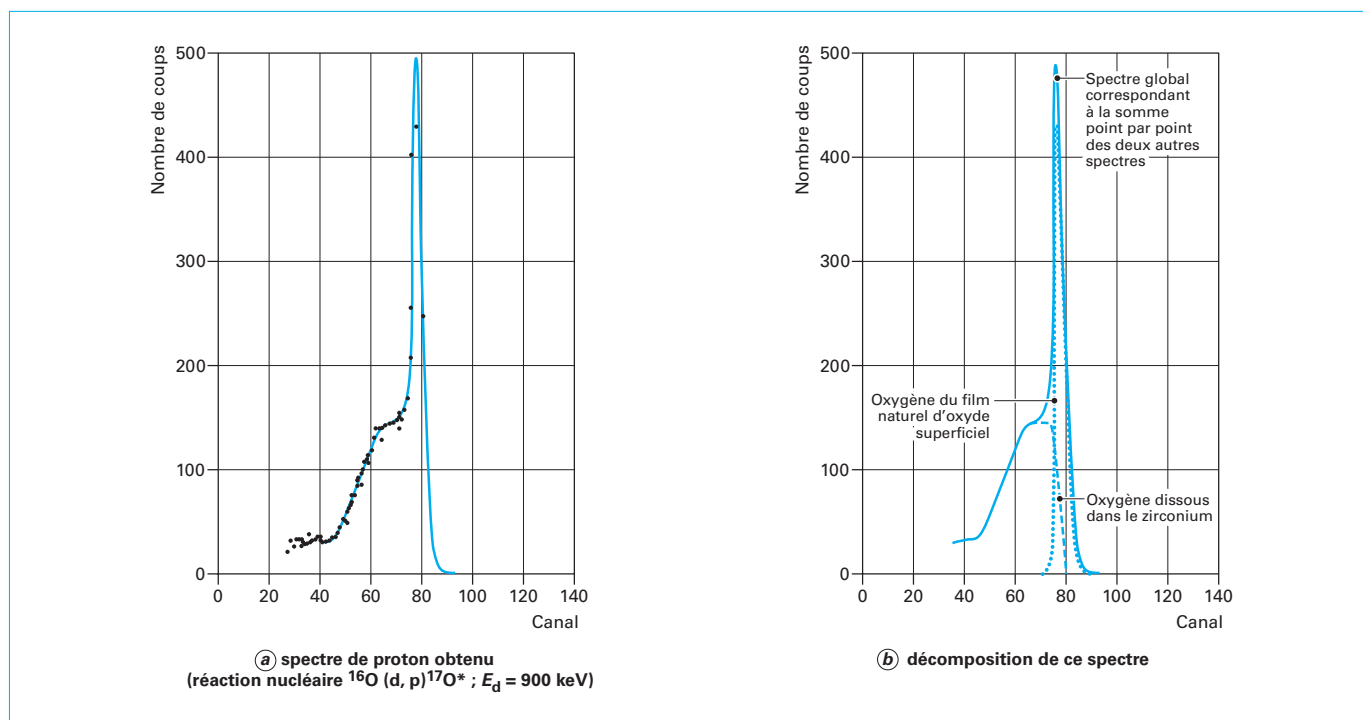


Figure 12 – Spectre de protons obtenu sur un échantillon de zirconium poli chimiquement, d'après G. Béranger [22]

cas d'un échantillon témoin (et en connaissant un certain nombre de caractéristiques physiques propres à la méthode) ; cette épaisseur est ici de 7 nm, du même ordre de grandeur que celle de la plupart des métaux. Dans le cas des aciers inoxydables, le film passif obtenu, y compris industriellement, après décapage fluonitrique et rinçage, a une épaisseur de 2 à 3 nm, suivant les conditions et suivant la nuance d'acier ;

— l'autre, pour les plus faibles énergies, qui indique la présence d'oxygène dissous dans le métal sous-jacent à l'oxyde, sous forme d'une solution solide interstitielle à teneur constante. L'oxygène, élément mineur ou résiduel, considéré comme impureté, est en fait ici, volontairement ajusté à une teneur donnée (fixée par une norme selon les usages), de l'ordre de quelques centaines de ppm, pour conférer au métal des propriétés mécaniques souhaitées, de dureté notamment : l'oxygène est un élément durcissant, mais aussi fragilisant à forte teneur et sa solubilité maximale est de l'ordre de 29 atomes %.

On voit donc, que l'on peut aisément distinguer ces deux composantes en oxygène et cela pour une durée d'analyse d'une à quelques minutes. Si maintenant, on procède sur une telle pièce, à un traitement thermique sous vide secondaire, dit de recuit (pour « relaxer » les contraintes de surface ou pour stabiliser le grain), on observe une dissolution de l'oxyde (partielle ou totale suivant la température et la durée du recuit) et une reconstruction d'un nouveau film d'oxyde naturel en surface, lors de la remise au contact de l'air, après traitement. Aux deux précédentes composantes, vient s'en ajouter une troisième, due à la dissolution. Cela est aisément mis en évidence par la même méthode d'analyse de surface.

Dans le même esprit, il est parfois important de connaître avec précision, la composition en surface d'un acier après traitement thermique. Suivant les pressions partielles d'espèces réactives (et plus particulièrement d'oxygène) dans l'atmosphère du four et suivant la température et la durée du traitement, on observe des enrichissements ou des appauvrissements en éléments majeurs

pour les aciers alliés et les aciers inoxydables, et en éléments mineurs pour tout type d'aciers. Pour connaître la distribution des éléments avec la profondeur, il est alors nécessaire de choisir une méthode « auto-érodante » (ou associée à un dispositif d'abrasion), puisque la composition en surface est différente de celle à cœur, comme l'illustre la figure 9, dans le cas du décapage acide d'une tôle d'acier extra-doux. Ces différences de composition sont particulièrement mises en évidence après décapage chimique.

Exemple : le rapport Cr/Fe d'un alliage fer – chrome peut être très élevé au voisinage de la surface, quand le bain d'attaque chimique est oxydant ; il y a en fait, enrichissement en chrome en surface.

De nombreux autres exemples pourraient être présentés pour d'autres matériaux. Ils témoignent tous de la grande sensibilité et de l'intérêt des méthodes d'analyse de surface. Un dernier exemple pourrait être fourni avec l'analyse de l'élément fluor sur la surface de nombreux matériaux métalliques ayant subi un décapage chimique en bain acide fluonitrique, avant assemblage par collage : grâce aux analyses de surface, il a été montré que les traces résiduelles de fluor sur la surface avaient un effet néfaste sur la tenue dans le temps (vieillessement) d'un tel assemblage et qu'il convenait de prendre des précautions, pour l'éliminer par des rinçages soignés à l'eau chaude.

Notons que ces méthodes d'analyses ont été, et sont encore, très utilisées pour caractériser les films d'oxydation anodique obtenus sur des métaux valves (niobium, tantale, titane, zirconium...), pour déterminer, suivant les conditions d'anodisation, les épaisseurs de ces films et tracer des échelles de couleur, puisque ces films sont interférentiels et donc colorés. Ces méthodes permettent aussi d'identifier les espèces ioniques incorporées dans les films et provenant du bain d'anodisation.

Retenons enfin, que la plupart de ces méthodes d'analyse de surface s'appliquent aussi bien aux surfaces proprement dites qu'aux traitements de surface.

4.2.2 Caractérisation géométrique

Il s'agit là de déterminer les irrégularités de la surface, donc sa topographie. Pendant longtemps, l'approche était réalisée par contact mécanique à l'aide d'un palpeur. Fort utile et aisée à mettre en œuvre, cette méthode trouve sa limite avec le rayon de courbure de la pointe du palpeur. Pour cette raison, dans certains cas, on procède successivement à des tracés de profils rugosimétriques avec deux palpeurs ayant des rayons différents.

À partir d'un profil de rugosité tracé sur une longueur L , on peut déterminer, en pratique courante, trois critères :

— **la rugosité totale** R_t correspondant à l'amplitude crête à creux :

$$R_t = Z_{\max} - Z_{\min}$$

avec Z hauteur de la crête par rapport au profil moyen ;

— **la rugosité moyenne** R_a correspondant à l'amplitude du profil moyen :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z| dx$$

(ce facteur, est très employé dans l'industrie, mais il est sujet à débat) ;

— **la profondeur d'aplanissement** R_p .

À ces trois critères, dont le premier R_t est physique et les deux autres R_a et R_p , sont statistiques, on peut ajouter l'**écart-type** σ de la distribution :

$$\sigma^2 = \frac{1}{L} \int_0^L Z^2 dx$$

Il existe bien d'autres critères qui sont définis dans les normes françaises NF EN ISO 4287, NF EN ISO 1302, E 05-017 ; la première norme présente dix huit critères qui donnent tous les écarts géométriques d'un profil donné. On définit ainsi un **taux de portance** T_{pz} qui exprime (en pourcentage) la fraction portante du profil, à la profondeur Z . Le profil est alors caractérisé par une courbe de portance dite de « Abbott-Firestone ».

Les critères R_t , R_a et R_p sont déterminés directement à l'aide d'un calculateur en ligne, à partir d'un profil tracé en deux dimensions, 2D. Il peut être intéressant de visualiser l'état de rugosité d'une surface en traçant une série de courbes (2D), de façon à obtenir une nappe en trois dimensions (3D). Cette visualisation peut aussi être satisfaite, suivant l'échelle souhaitée, en observant la surface à l'aide d'un microscope électronique (MEB) ou à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM).

Aux critères précédents, il convient d'adjoindre d'autres éléments, pour décrire les motifs (cratères, crêtes, vallées, plateaux...) et aussi pour rendre compte que la surface moyenne n'est pas toujours plane, mais peut être bombée, voire en cuvette. Il peut arriver, que, suivant le type d'usinage de la surface, on soit ramené à des cas simples et bien définis ; ainsi le profil peut être :

— sinusoïdal avec :

$$\sigma = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} R_a \approx 1,11 R_a$$

— gaussien avec :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\pi}{2}} R_a \approx 1,25 R_a$$

Dans ce dernier cas, on considère que la distribution des sommets est aussi gaussienne, auquel cas, l'écart-type σ de cette distribution est identique à celui du profil ; il en résulte alors que :

$$R_t \approx 6 \sigma$$

Toutes ces considérations sont importantes lorsque les surfaces sont sollicitées soit mécaniquement, soit chimiquement. Ainsi, si deux surfaces rugueuses S_1 et S_2 , avec des écarts-types σ_1 et σ_2 ,

sont en contact, on peut décrire ce système comme s'il était constitué d'une surface idéalement plane et d'une surface opposée dont l'écart-type σ serait défini par :

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2$$

Cette simplification permet de modéliser le contact et de prendre en compte le mode d'obtention de ces surfaces, par exemple le tournage, la rectification ou le polissage, qui vont agir directement sur les aspérités. Lors d'un contact entre ces deux surfaces, il y a un enfoncement sur une profondeur d de la surface plane conduisant à n aspérités ou pics :

$$n = N \int_d^\infty \phi(Z_s) dZ_s$$

avec $\phi(Z_s)$ fonction cumulative du nombre d'aspérités en contact par rapport au nombre total d'aspérités.

On peut, pour simplifier, attribuer à chaque sommet de chaque aspérité le même rayon de courbure β en supposant qu'un sommet qui dépasse l'altitude d est comprimé d'une valeur δ égale à :

$$\delta = Z_s - d$$

avec Z_s altitude du sommet considéré.

Le rayon du microcontact a est alors égal à :

$$a = (\delta\beta)^{1/2}$$

et son aire A_i à :

- $A_i = \pi \delta\beta$ si le domaine est élastique ;
- $A_i = 2 \pi \delta\beta$ si le domaine est plastique.

Dans ce dernier cas, on considère l'aire de la calotte de la sphère pénétrant dans le corps déformable. La force F_1 s'exerçant sur cette aspérité est égale à :

$$F_1 = 6 \pi \sigma_e \delta\beta \approx 2 \pi H \delta\beta$$

avec H dureté du matériau ($H \approx 3 \sigma_e$ dans le cas des matériaux durs).

Ainsi, les aspérités sont déformées jusqu'à ce que les n sommets au contact puissent supporter la force F_N appliquée soit :

$$F_N = n \cdot 2 \pi H \delta\beta = H A_R$$

avec A_R aire réelle de la surface de contact.

Il en résulte que le nombre de sommets au contact croît linéairement avec la charge. À partir de la force F_N et de l'aire réelle de contact A_R , on peut exprimer la pression effective de contact P_R :

$$P_R = F_N / A_R = k E^* (\sigma/\beta)^{1/2}$$

avec k compris entre 0,3 et 0,4,

E^* module équivalent utilisé en tribologie,

σ écart-type sur β .

On peut aussi définir un **indice de plasticité** Ψ (selon Greenwood et Williamson) égal à :

$$\Psi = E^* / H (\sigma/\beta)^{1/2}$$

qui prend en compte les équations de Hertz, ce paramètre peut également s'écrire $\Psi = \sigma/\delta$. Il est possible, dans ces conditions, de conclure que :

- si $\Psi < 1$, la déformation est élastique ;
- si $\Psi > 1$, la déformation est plastique.

Considérons, par exemple, le cas d'un acier non allié (soit $E^* = 10^5$ GPa), avec pour antagoniste au contact :

— soit un acier inoxydable austénitique (dureté de 200 HV, ou 2 GPa) ;

— soit le même acier ayant subi une nitruration superficielle (dureté de 1 200 HV, ou 12 GPa).

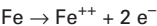
Tableau 5 – Calcul de l'indice de plasticité ψ suivant le mode d'obtention de la surface pour deux couples acier/acier inoxydable (A) et acier/acier nituré (B), d'après G. Béranger, C. Richard, C. Langlade-Bomba et B. Vannes [12]

Mode d'obtention	σ (μm)	β (μm)	σ/β	N	$N/(\sigma/\beta)^{1/2}$	ψ	
						A	B
Polissage très fin	0,028	2 400	10^{-5}	9 000	0,073	0,16	0,027
Rectification	0,13	800	$1,6 \times 10^{-4}$	6 000	0,061	0,66	0,11
Tournage.....	–	60	0,05	3 400	0,045	11,7	1,9

Le tableau 5 présente des valeurs de ψ pour ces deux couples, en admettant qu'il y a N aspérités par unité de longueur (nombre/m) en contact.

Le produit $N(\sigma/\beta)^{1/2}$ varie peu. Les risques de plastification dépendent de la dureté du matériau le plus tendre et de son état de surface.

La notion de rugosité est aussi importante à prendre en compte pour décrire ou interpréter la réactivité d'une surface. Ainsi, en oxydation à haute température, on peut favoriser la germination d'une phase sur les crêtes, ce qui, suivant les cas, aura une incidence directe sur le caractère protecteur des couches formées au cours de l'étape de croissance et donc sur la vitesse de corrosion. De même en corrosion aqueuse, le simple effet géométrique de la rugosité peut générer des attaques plus ou moins limitées, voire localisées : une surface d'acier assez rugueuse abandonnée à l'air, verra les vallées décorées par la rouille. Cela s'explique par le fait que le film d'eau qui va recouvrir la surface (par exemple par suite des cycles diurne – nocturne), va être le siège d'un phénomène de dissolution d'oxygène de l'air ; les creux seront en contact d'une eau moins oxygénée que les crêtes et il va en résulter la création d'une pile électrochimique, dite à différence d'aération (pile d'Evans) : les zones métalliques voisines des vallées seront anodiques et vont se corroder selon la réaction :



Les ions ferreux Fe^{++} vont ensuite, par réactions électrochimiques et chimiques (vieillessement), donner naissance à la rouille.

Indiquons enfin, que des sillons profonds dans une surface peuvent, par effet d'entaille, provoquer l'amorçage de fissures, en présence de contraintes résiduelles ou appliquées. On voit donc, à travers ces quelques exemples, que l'on peut, par simple contrôle de la rugosité d'une surface, optimiser son comportement en service.

4.2.3 Caractérisation mécanique

Cette approche revient à déterminer l'état de déformation et donc à calculer les contraintes mécaniques résiduelles correspondantes.

Les contraintes présentes en surface ou dans la zone de subsurface sont de deux types :

- les **contraintes internes**, correspondant pour l'essentiel aux contraintes résiduelles qui proviennent de l'histoire du matériau tout au long des étapes d'élaboration, de transformation, de traitement, de mise en forme, d'assemblage (soudage notamment), de parachèvement ;
- les **contraintes appliquées**, encore appelées contraintes de travail qui se répartissent en contraintes de surface et de volume.

Nous nous intéresserons ici aux premières, à savoir les **contraintes internes**, même si l'ensemble des contraintes appliquées est très important, puisque cela peut conditionner, en partie, le comportement des pièces en service. Les contraintes

internes prennent toute leur importance lorsqu'on se réfère à des hétérogénéités ; en effet, elles génèrent des accommodations, en particulier de nature élastique, ayant un caractère plus ou moins local, ce qui a pour conséquence de modifier le taux de charges effectives, notamment en surface, et donc d'agir sur le comportement de structures mécaniques.

Dans le cadre d'une approche élasto-plastique, on considère les contraintes en termes de niveaux :

- le **niveau 1** : ce sont les contraintes appelées spécifiquement **contraintes résiduelles** ; en l'absence de forces appliquées elles sont équilibrées ; lorsque la pièce est sollicitée mécaniquement de façon externe, ces contraintes se superposent aux contraintes appliquées. Plusieurs méthodes peuvent être mise en œuvre pour les évaluer (cf. ci-dessous) ;
- le **niveau 2** : ces contraintes s'exercent à l'échelle des grains ; elles proviennent des incompatibilités plastiques intergranulaires ; elles peuvent être évaluées à partir de l'élargissement des pics de diffraction ;
- le **niveau 3** : il s'agit cette fois-ci des incompatibilités plastiques liées aux dislocations, à des précipités ou à des inclusions, etc. Ces contraintes ne sont pas accessibles à la mesure, même de façon indirecte, compte tenu de l'échelle ; il est montré qu'elles avoisinent les valeurs théoriques (celles du cœur des dislocations). Cependant, ces contraintes, par suite des interactions entre les défauts du réseau et des conséquences au fluage, peuvent être estimées de façon convenable.

■ Les **contraintes résiduelles** (niveau 1) ont suscité beaucoup de mises au point méthodologiques. On distingue : les méthodes destructives, les méthodes semi-destructives et les méthodes non destructives.

● Les méthodes destructives

Le retour à l'équilibre de la pièce est suivi quand elle est progressivement détruite à l'aide d'une méthode « douce » d'usinage ne générant pas de nouvelles contraintes. Il s'agit de la méthode de Sachs, qui n'implique aucune hypothèse quant à la répartition des champs de contraintes, mais qui impose de connaître les constantes élastiques de chacun des domaines.

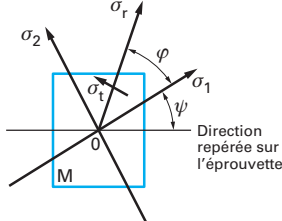
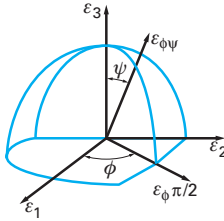
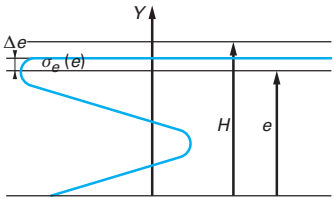
● Les méthodes semi-destructives

Elles consistent, après enlèvement local de matière, à mesurer la relaxation à l'aide de jauges de déformation. Ainsi, on perce un trou et on place autour, des jauges disposées en rosette ; une variante, fort utile, est de faire un trou « pas à pas » et de procéder à une mesure de déformation à chaque étape : il s'agit de la **méthode dite du trou incrémental** (tableau 6a). Cette méthode a été pratiquée avec succès pour quantifier les contraintes et leur distribution après un traitement de surface, sur une profondeur assez importante, la profondeur du trou n'étant pas en soi une limite ; toutefois, la méthode de perçage ne doit pas être contraignante, condition qui n'est pas toujours facile à satisfaire.

● Les méthodes non destructives

On utilise dans ce cas, la distance interréticulaire d'une famille de plans cristallographiques. S'il y a déformation élastique, ces plans

Tableau 6 – Formulation mathématique associée à chaque méthode pour la détermination de la distribution des contraintes résiduelles, d'après C. Richard, G. Béranger et C. Coddet

a) Méthode du trou incrémental	b) Méthode par diffraction X	c) Méthode de la flèche
$\sigma_{3hn} = 0$ $\sigma_{1hn} = \frac{\varepsilon_n^1 (A_{hn} + B_{hn} \sin 2\theta_n) - \varepsilon_n^2 (A_{hn} + B_{hn} \cos 2\theta_n)}{2A_{hn}B_{hn}(\sin 2\theta_n + \cos 2\theta_n)}$ $\sigma_{2hn} = \frac{\varepsilon_n^2 (A_{hn} + B_{hn} \cos 2\theta_n) - \varepsilon_n^1 (A_{hn} + B_{hn} \sin 2\theta_n)}{2A_{hn}B_{hn}(\sin 2\theta_n + \cos 2\theta_n)}$ $\theta_n = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[\frac{\varepsilon_n^1 - 2\varepsilon_n^2 + \varepsilon_n^3}{\varepsilon_n^1 - \varepsilon_n^3} \right]$ <p>avec $\varepsilon_n^1 \varepsilon_n^2 \varepsilon_n^3$ déformations correspondant aux contraintes existant dans le même incrément avant perçage,</p> <p>$A_{hn} B_{hn}$ coefficients d'influence,</p> <p>hn profondeur de l'incrément,</p> <p>$\sigma_{1hn} \sigma_{2hn}$ contraintes principales à la profondeur hn,</p> <p>θ_n angle que fait la direction σ_i avec une direction de référence.</p> 	<p>• Loi des « sinus carrés psi » : $\sin^2 \psi$</p> $\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sin^2 \psi \sigma_{\phi} - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$ <p>avec σ_1 et σ_2 contraintes principales,</p> <p>$\sigma_3 = 0$.</p> <p>• Constantes radiocristallographiques S_i :</p> $\frac{1+\nu}{E} = \frac{1}{2} S_2 (h k \ell)$ $\frac{-\nu}{E} = S_1 (h k \ell)$ 	$\sigma_e = -4 \frac{Ee^2}{\ell^2} \frac{df}{\Delta e} + 8 \frac{Ee}{\ell^2} (f_H + f_e) + \frac{8E}{3\ell^2} \int_H^e e df$ <p>avec H épaisseur de l'éprouvette,</p> <p>f_H flèche initiale,</p> <p>e épaisseur,</p> <p>f_e flèche après enlèvement de la couche d'épaisseur Δe,</p> <p>ℓ longueur de l'éprouvette,</p> <p>E module d'Young.</p> 

vont s'écarter en traction et se rapprocher en compression. Il en résulte une variation de cette distance interréticulaire qui peut être mesurée par diffraction soit des rayons X, soit des neutrons ; la première est la plus utilisée, compte tenu de l'accessibilité plus aisée à un générateur de rayons X, même si le système de détection doit être adapté à ce type de mesures. À partir de la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda$$

avec d distance interréticulaire pour une famille donnée (h, k, ℓ) de plans,

θ angle de diffraction (ou angle de Bragg),

λ longueur d'onde monochromatique du rayonnement X (ou de l'onde associée aux neutrons),

k ordre de diffraction.

■ En différenciant la loi de Bragg, on aboutit à :

$$\Delta d/d = \Delta \theta \cotan \theta_0$$

La valeur de $\Delta \theta$ est déterminée par le déplacement du pic de diffraction correspondant à la famille de plans donnée de distance interréticulaire d , et cela par rapport à la position de ce pic quand le matériau est au repos, donc non contraint (θ_0). Ce déplacement, que l'on peut mesurer aisément, permet de calculer la déformation ε , puisque $\varepsilon = \Delta d/d$.

En pratique, on utilise la loi dite des $\sin^2 \psi$, avec évaluation des constantes radiocristallographiques (tableau 6b).

Cette méthode requiert, dans son utilisation, certaines conditions, comme l'absence de textures marquées et de gros grains, ainsi que la connaissance des constantes radiocristallographiques. Elles peuvent aussi parfois poser quelques difficultés dans la détermination des gradients de contraintes.

Une autre méthode non destructive consiste à mesurer les changements de vitesse de propagation d'ondes ultrasonores, puisque ces vitesses dépendent de l'état de contrainte d'un matériau.

Dans le **cas de matériaux magnétiques**, la méthode dite de Barkhausen peut s'avérer utile. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un matériau, il y a déplacement des parois des domaines magnétiques ou parois de Bloch (phénomène de magnétostriction). Un signal appelé « bruit Barkhausen » est généré lorsque tous les mouvements des domaines sont cumulés. Or, ce phénomène est sensible à la présence et à la distribution de contraintes, puisque celles-ci influencent la façon dont les domaines vont choisir leur direction de magnétisation et s'y verrouiller ; ainsi, les contraintes de traction augmentent le bruit alors que les contraintes de compression le diminuent. On opère en pratique avec une référence à l'état détendu de toute contrainte.

En dehors de ces méthodes, d'autres plus simples ont été proposées, comme celle qui consiste à mesurer la courbure d'un échantillon : c'est la **méthode de la flèche** ; assez simple d'emploi,

Tableau 7 – Comparaison de quelques paramètres de différentes méthodes de détermination de distribution de contraintes,
d'après C. Richard, G. Béranger et C. Coddet [13]

Paramètres	Trou incrémental	Diffraction X	Flèche incrémentale	Flèche
Contraintes considérées	2 D	3 D	2 D isotropes et uniaxiales	2 D isotropes et uniaxiales
Durée de mesure d'un profil	3 heures	5 heures à plusieurs jours	5 à 10 heures	quelques minutes
Contrainte minimale mesurable	10 à 30 MPa	1 à 30 MPa	20 à 40 MPa	20 à 40 MPa
Caractère + ou – destructif de la méthode	Semi-destructive	Non destructive pour les mesures en surface	Destructive	Non destructive
Zone minimale d'analyse	1 mm ²	1 à 4 mm ²	1 400 mm ²	1 400 mm ²
Possibilités de travailler sur site	oui	oui	non	oui
Dépouillement des résultats	Facile, automatique	Facile, automatique	Assez difficile	Facile
Coût d'équipement	15 à 25 k€	50 à 150 k€	1 à 2,5 k€	1 à 2,5 k€
Mise en œuvre opératoire	Simple	Assez simple	Assez simple	Simple
Précision	10 %	+/- 40 MPa	+/- 25 MPa	+/- 25 MPa
Profil des pièces multicouches	*** (1)	* (1)	** (1)	** (1)
Mesure dans les dépôts superficiels < 20 µm		*** (1)	* (1)	* (1)

(1) le nombre de « * » correspond à l'intérêt de pratiquer la méthode.

elle impose toutefois des géométries particulières pour l'échantillon (tableau 6c).

Il est intéressant de signaler que ces diverses méthodes sont utilisées industriellement, non seulement en laboratoire, mais aussi sur site. Cela confirme leur grande souplesse de mise en œuvre.

Le tableau 7 permet de comparer les principaux paramètres des méthodes les plus utilisées pour la détermination de la distribution des contraintes de surface.

Quelques méthodes, non décrites ici, sont encore au stade du laboratoire, même si leur intérêt a déjà été montré ; c'est le cas de la spectrométrie Raman laser qui a été employée pour déterminer les contraintes et leur distribution dans les couches de zirconium formées sur l'alliage Zircaloy 4[®] des gaines de combustibles des réacteurs à eau pressurisée (REP).

■ La **dureté superficielle**, mesurée perpendiculairement à la surface, à l'aide d'un indenteur (ou pénétrateur), est une propriété intéressante à connaître, même si elle n'est pas intrinsèque. En fait, elle est souvent utilisée pour caractériser un traitement de surface ou un revêtement, en particulier pour les dépôts obtenus par voie chimique en phase gazeuse (procédés CVD) ou par projection thermique, et éventuellement refondus, par exemple par traitement laser. Plusieurs types d'indenteurs peuvent être employés (tableau 8), les indenteurs Knoop et surtout Vickers étant les plus fréquemment utilisés. Tous ces indenteurs sont utilisés sous des charges F variables, mais souvent faibles (de 0,01 à 0,5 N), pour opérer en conditions de microdureté ; en effet, il convient dans ce cas, que « la profondeur de l'empreinte rémanente soit inférieure à un dixième de l'épaisseur du revêtement afin de minimiser l'influence du substrat » ; la mise en œuvre de ces méthodes d'indentation fait l'objet de normes, notamment la norme NF L06-351.

Le tableau 8 résume aussi quelques relations permettant d'exprimer la dureté en fonction de la charge appliquée F (en newton) et selon le type de pénétrateur :

— D diamètre de la bille et d diamètre de l'empreinte (dureté Brinell) ;

— h profondeur de pénétration d'une bille de diamètre 1,587 5 mm (dureté Rockwell) ;
— d moyenne des deux diagonales de l'empreinte d'une pyramide à base carrée (dureté Vickers) ;
— d grande diagonale d'une pyramide à base losange (172°) (dureté Knoop).

La **dureté Vickers HV** apparaît ainsi, à un coefficient de proportionnalité près, comme le rapport entre la charge appliquée F et l'aire surfacique de la trace apparente en surface. Si cette trace n'est pas trop déformée, on prend la moyenne des deux diagonales. Cependant, il peut arriver, suite à des effets d'anisotropie, que cette trace apparente n'ait pas la forme d'un carré, mais plutôt celle d'un losange : dans ce cas on prend le produit des deux diagonales différentes.

Pour la **dureté Knoop**, le principe de calcul est le même, mais le coefficient de proportionnalité est différent de celui de la dureté Vickers. Notons toutefois, qu'il existe une correspondance entre ces deux duretés.

Les unités utilisées sont très variables suivant les secteurs concernés. On trouve essentiellement deux usages ; l'un consiste à exprimer la dureté en gigapascal (GPa), même si le système international (SI) en vigueur doit être utilisé ; ces mesures de dureté sont réalisées sur des éprouvettes de qualification ou sur des témoins de production. Les comparaisons obtenues entre différents services et laboratoires sont toujours délicates, car il est difficile de s'affranchir du mode d'application de la charge, mode manuel ou mode pneumatique.

En dépit de cette réserve, on peut classer les métaux d'après leur **dureté normalisée** H qui est définie comme étant le rapport entre la valeur de la dureté H et le module d'élasticité d'Young :

$$H = H/E$$

rapport qui peut être assimilé, en première approximation, à celui de la limite d'écoulement plastique σ_e au même module d'Young : σ_e/E .

Tableau 8 – Géométrie et traces associées des différents indenteurs Brinell, Rockwell, Vickers et Knoop,
d'après C. Richard, G. Béranger et C. Coddet [13]

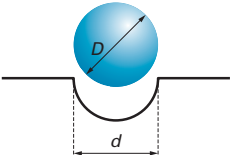
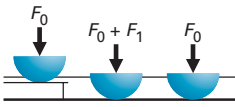
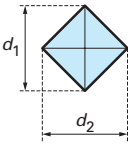
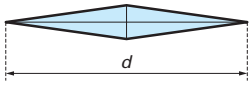
Dureté Brinell	Dureté Rockwell	Dureté Vickers	Dureté Knoop
Mesure de l'empreinte d'une bille (<i>acier ou carbure de tungstène</i>) après enlèvement de la charge	Mesure de l'accroissement rémanent h de la profondeur de pénétration NF EN ISO 6508	Pyramide droite base carrée 136° (faces) et 148° (arêtes)	Pyramide base losange 172°
			
$HB = \frac{0,102 \times 2F}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$ avec F (en N) = $k \times 9,81 \times D^2$ (en mm) k (aciers) = 30	$HR = 130 - \frac{h \text{ (en mm)}}{0,002}$ Différentes formes de pénétrateur : — HRB : bille $\varnothing 1,5875$ mm — HRC : cône 120°	$HV = 0,189 \frac{F \text{ (en N)}}{d^2 \text{ (en mm)}}$ avec $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$: moyenne des longueurs des diagonales	$HK = 1,45 \frac{F \text{ (en N)}}{d^2 \text{ (en mm)}}$

Tableau 9 – Dureté normalisée de quelques métaux, alliages et céramiques

Matériau	Dureté normalisée H	
Métaux purs	cuivre : $1,2 \times 10^{-3}$	fer : $0,9 \times 10^{-3}$
Alliages métalliques	laiton : $0,9 \times 10^{-2}$	acier : $1,2 \times 10^{-2}$
Céramiques	alumine : 4×10^{-2}	zircone : 6×10^{-2}

Quelques valeurs sont reportées dans le tableau 9.

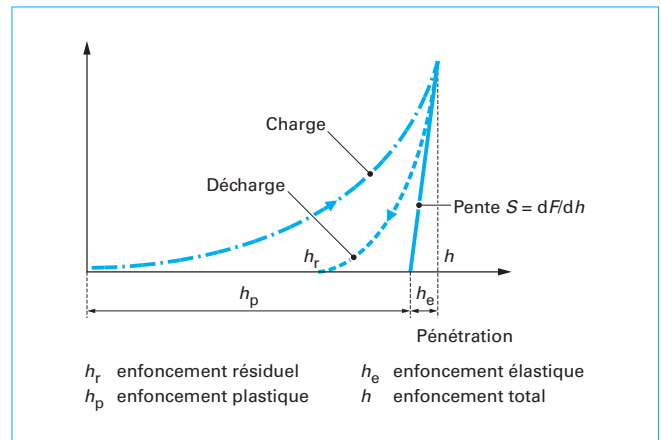
Indiquons, pour mémoire, que la dureté normalisée serait de 15×10^{-2} pour le diamant. D'après le tableau 9, on peut donc dire que pour les métaux, ce sont les propriétés de plasticité qui dominent, alors que pour les céramiques, ce sont davantage les propriétés d'élasticité.

Une alternative apparue ces dernières années permet de s'affranchir de l'influence du substrat : c'est la technique de la **nano-indentation**. Les tests de nanodureté permettent d'obtenir la dureté et le module d'Young de revêtements, même minces. On mesure en continu la force normale et la profondeur de pénétration, ce qui permet de suivre en temps réel la nano-indentation ; on obtient ainsi une courbe de charge et de décharge avec les informations correspondantes (figure 13).

L'utilisation croissante de revêtements obtenus par les techniques de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) et de PVD (*Physical Vapor Deposition*) justifie l'emploi de cette technique pour les caractériser mécaniquement, y compris pour la limite d'élasticité et les propriétés viscoélastiques. Des caractérisations ont pu être ainsi réalisées sur des couches de carbone adiamantin, dit DLC (*Diamond Like Carbon*).

4.2.4 Caractérisation structurale et texturale

Dans un matériau cristallisé, chaque joint de grains constitue une zone de défauts, comportant des lacunes et des dislocations, pour permettre le raccordement des réseaux de grains adjacents, qu'ils soient ou non de même structure (matériau monphasé) ou de structures différentes (matériau polyphasé). Compte tenu de cet état structural particulier, des phénomènes de ségrégation (directe ou



inverse) et de précipitation, associés au mouvement atomique, peuvent s'y produire. La partie émergente d'un joint en surface va donc être le siège d'une réactivité particulière quand le matériau est en contact d'un milieu chimique. Cette réactivité va elle-même dépendre de l'énergie du joint par rapport à celle de la matrice, donc du type de joint, et de sa désorientation, ainsi que de son état structural et analytique (atomes ségrégés, précipités) ; elle va se traduire par la création d'un sillon intergranulaire qui, si l'attaque est prolongée, peut conduire à un phénomène de **corrosion intergranulaire** (CIG) et à un déchaussement des grains ; ce phénomène débute évidemment toujours en surface. Nous avons vu précédemment (§ 1), l'exemple de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables « sensibilisés » par un traitement thermique spécifique à chaque nuance, qui provoque la précipitation de carbures de chrome Cr_{23}C_6 au niveau des joints de grains et conséquemment, la « déchromisation » de la zone voisine. Mais cela peut aussi se produire dans des états non sensibilisés ; dans ce cas, le sillon d'attaque intergranulaire est obtenu soit au potentiel d'abandon de la pièce au contact du milieu agressif (en fait le potentiel est imposé par un couple redox du milieu, ce qui conduit à une attaque chimique), soit en

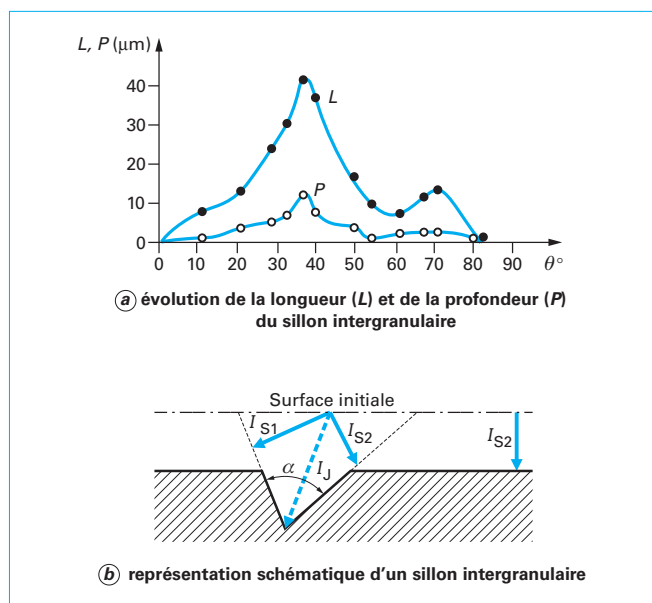


Figure 14 – Évolution de la longueur et de la profondeur du sillon intergranulaire, en fonction de la désorientation de deux grains adjacents, d'après L. Beaunier, cité par G. Béranger et F. Dabosi [15]

condition de potentiel imposé (attaque électrochimique avec l'aide d'un potentiostat). L'ensemble des sillons contribue à révéler la structure et permet l'observation métallographique. Chaque sillon a une forme géométrique bien définie, dont les caractéristiques, largeur, profondeur, pentes des parois, sont fonction de la structure et de l'orientation de chaque grain (figure 14a). Il a été montré qu'on pouvait, notamment dans le cas de joints classiques de flexion ou de torsion, associer au joint de grain et au cœur du grain, des intensités de courant de dissolution respectivement I_S et I_J (figure 14b), qui, selon la loi de Faraday sont reliées entre elles, pour une dissolution isotrope, par :

$$I_J/I_S = (\sin \alpha/2)^{-1}$$

Dans le cas d'une dissolution anisotrope, il faut prendre en compte, les intensités des courants de dissolution respectives de deux grains adjacents, I_{S1} et I_{S2} ; on aboutit à une formule équivalente à la précédente.

Cette approche permet d'étudier les effets de matrice, de ségrégation, de structure, de défauts (en particulier de dislocations) ; à titre d'exemple, on peut citer l'application à l'étude de la ségrégation du soufre dans le nickel, aux conséquences pratiques importantes, y compris pour les alliages base nickel.

La **diffusion intergranulaire** est aussi le reflet de l'énergie des joints, donc de leur réactivité. Ainsi, le produit P_J de la diffusivité intergranulaire D_J par la « largeur » moyenne et apparente δ du joint varie aussi avec la désorientation θ du joint (en fait, désorientation des deux grains adjacents pour un type de joint donné) ; on constate, dans la variation de P_J avec θ , des points singuliers, pour une température donnée, qui correspondent à certaines orientations particulières et bien définies (figure 15). Cette réactivité différente suivant les joints peut être révélée par une autoradiographie, à la suite de la diffusion intergranulaire d'un traceur radioactif : l'influence de la géométrie du joint sur l'autodiffusion intergranulaire se traduit par des noircissements différents (concentrations différentes de traceurs radioactifs en surface dressée à la profondeur considérée) ; ce moyen expérimental révèle sa spécificité, en particulier, en montrant la différence entre la partie cohérente (accord symétrique des

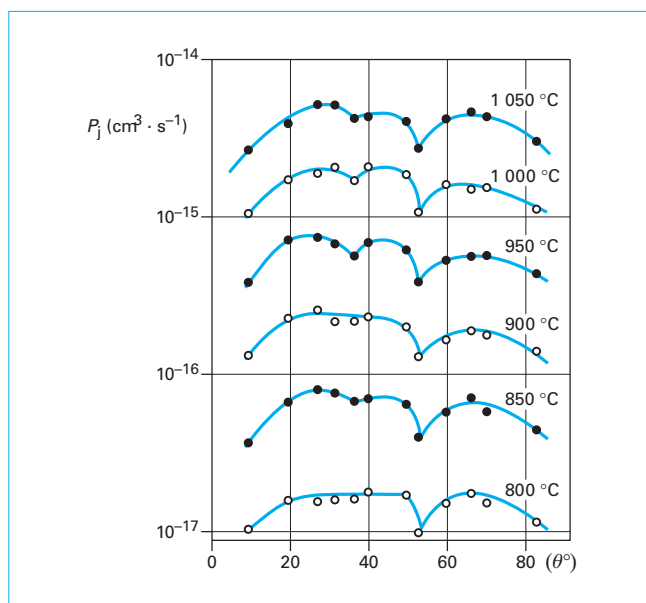


Figure 15 – Évolution du terme P_J avec la désorientation, pour des bicristaux d'acier inoxydable à différentes températures, d'après K.T. Aust, cité par G. Béranger et F. Dabosi [15]

réseaux ou plan miroir) et la partie incohérente (désaccord avec défauts de structure) d'une macle (figure 16).

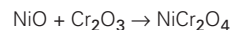
Les joints sont donc une zone à énergie différente du reste de la matrice. Leurs caractéristiques varient selon leur type et leur origine ; leurs propriétés peuvent donc varier considérablement et notamment quant à la ségrégation, selon que cette dernière est ou n'est pas à l'équilibre. Nous ne développerons pas cet aspect ici. La complexité des mécanismes et donc des propriétés des joints résulte, pour l'essentiel, de deux faits :

- d'une part, leurs origines peuvent être différentes ; les joints sont créés lors de l'élaboration ou de la transformation des matériaux : solidification, frittage, traitements thermomécaniques... ;
- d'autre part, la propension des joints à dissoudre des éléments, souvent peu solubles dans le réseau cristallin, donc dans le cœur des grains ; cela concerne notamment les métalloïdes, soufre, oxygène, bore, phosphore, etc.

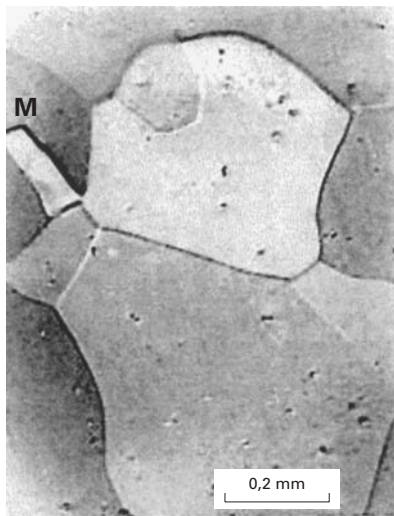
On conçoit donc bien que l'intersection des joints avec une surface donnée, confère à celle-ci, de façon locale, un comportement particulier qui est différent du reste de la surface, au cœur des grains. Cela justifie une nouvelle fois, la nécessité d'une caractérisation structurale soignée des surfaces.

De nombreuses propriétés d'usage des matériaux impliquant leur surface sont aussi conditionnées par la taille et l'orientation des grains, autrement dit, la **texture du matériau**.

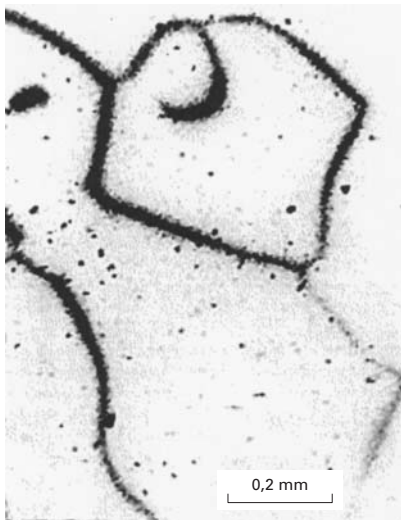
Exemple : la tenue à l'oxydation à haute température des alliages nickel – chrome, Ni80-Cr20 (l'un des alliages utilisés pour les résistances électriques de fours industriels) est favorisée par des grains de petite taille ; en effet, dans ce cas, l'existence de nombreux joints de grains, augmente la diffusion intergranulaire du chrome qui, en parvenant à la surface, s'oxyde pour donner un film protecteur de Cr_2O_3 ; plus la quantité d'oxyde formé est importante, plus l'effet protecteur est marqué. On observe de plus, un effet secondaire lié à la formation de l'oxyde spinelle NiCr_2O_4 , par réaction à l'état solide entre l'oxyde de nickel NiO et l'oxyde de chrome Cr_2O_3 :



Cet oxyde mixte est lui-même protecteur.



(a) cliché après attaque métallographique



(b) autoradiographie

Figure 16 – Influence de la géométrie des joints de grains sur l'autodiffusion intergranulaire du fer (recuit de diffusion de 30 jours à 650 °C, sous atmosphère d'argon) ; la macle M n'est marquée sur l'autoradiographie que dans sa partie non cohérente,
d'après C. Leymonie et P. Lacombe, Rev. Mét., 54 (1957) 653 ; Courtesy P. Guiraldenq [26]

Dans cet esprit, on confère aux tôles en acier doux utilisées pour l'emballage alimentaire, une texture très marquée pour éviter les effets de piles électrochimiques (galvaniques) de grain à grain, qui pourraient favoriser le gravage pouvant résulter de l'attaque locale par le milieu alimentaire.

Cette opération permet ainsi de développer en surface les orientations les moins sensibles à la corrosion (cf. § 1).

Nous avons vu aussi (cf. § 2) que la métallographie et tout l'arsenal des techniques qui lui sont associées (microscopie optique, microscopie électronique à balayage...) permettent une bonne approche pour appréhender la microstructure des surfaces, c'est-à-dire observer la forme des grains, leur taille, la présence éventuelle de plusieurs phases (révélées suite à leur différence de réactivité lors de l'attaque métallographique par un réactif chimique, comme par exemple dans le cas des aciers inoxydables austéno-ferritiques, dits **duplex**), ou encore de précipités et/ou d'inclusions. Les précipités et les inclusions peuvent être analysés et identifiés par des techniques de caractérisation locale, telles que la microsonde électronique, la microsonde Auger, la microfluorescence X et la microdiffraction X (ces deux dernières techniques requièrent des sources très lumineuses, comme celles qu'on peut trouver sur des extensions de rayonnement synchrotron au Lure à Orsay ou à l'ESRF à Grenoble et qui se trouvera aussi sur une ligne spécialement dédiée à cette utilisation sur l'installation « Soleil »). On sait en effet que des particules de seconde phase, comme des inclusions de sulfures, peuvent au sein de certaines matrices métalliques, austénitiques notamment, créer des piles locales et provoquer des attaques localisées. Cela a non seulement de l'importance en corrosion, mais aussi en usinage chimique.

Exemple : la découpe chimique des « shadow-masks » en alliage Invar® pour la télévision couleur, pour laquelle il importe de contrôler la nature, la forme (caractère enrobé ou non) et la taille des inclusions de sulfures dont certaines, compte tenu de leur émergence en surface, pourraient avoir un effet néfaste sur le front d'attaque.

La texture, définie par le « poids » des orientations dans une surface, a un rôle important non seulement en corrosion, comme nous venons de le voir, mais aussi, en mise en forme, par emboutissage notamment (phénomène possible de cordage) et en frottement et usure (tiges de vérins par exemple).

Il faut enfin bien avoir présent à l'esprit que la texture est souvent différente en surface et à cœur d'un matériau ; cela résulte de l'ensemble des opérations thermomécaniques subies antérieurement par le matériau. Cette texture est déterminée, en général, par des techniques de diffraction X ; il existe plusieurs méthodes comme la méthode de Schülz ou celles plus modernes qui mettent en œuvre des goniomètres de texture automatisés. La profondeur analysée dépend de l'énergie du rayonnement incident, donc de la longueur d'onde des rayons X utilisés (nature de l'anticathode). La diffraction des neutrons peut constituer une alternative intéressante, notamment pour des pièces plus massives. Cette approche trouve tout son intérêt dans le cas des traitements de surface, pour lesquels il convient d'optimiser le dépôt, donc les paramètres de la technique utilisée.



**TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR**

L'expertise technique et scientifique de référence

Techniques de l'Ingénieur vous apporte une information précise et fiable pour l'étude et la réalisation de vos projets.

Actualisées en permanence, les **ressources documentaires** profitent aujourd'hui à plus de **300 000 utilisateurs** et sont la référence pour tout ingénieur, bureau d'études, direction technique et centre de documentation.

Depuis près de 70 ans, **3 500 experts** contribuent quotidiennement à développer, enrichir et mettre à jour cette documentation professionnelle unique en son genre.

L'intégralité de ces ressources représente plus de **9 000 articles**, répartis dans plus de **430 bases documentaires**, accessibles sur internet, en téléchargement PDF, et sur tablette.

4 BONNES RAISONS DE CHOISIR TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

- Une **actualisation permanente** du fonds documentaire
- Un **comité d'experts** scientifiques et techniques reconnus
- Une **collection scientifique et technique incontournable** sur le marché francophone
- L'espace actualité pour suivre les **tendances et innovations** de vos secteurs



DES SERVICES ASSOCIÉS À CHAQUE ABONNEMENT

- **Service de questions-réponses** ⁽¹⁾⁽²⁾ : interrogez les plus grands spécialistes des domaines couverts par vos bases documentaires. Votre abonnement vous permet en effet de poser des questions techniques ou scientifiques.
- **Les articles Découverte** : un article vous intéresse, mais ne fait pas partie de votre abonnement ? Techniques de l'Ingénieur vous offre la possibilité de l'ajouter.
- **Le Dictionnaire technique multilingue** : 45 000 termes scientifiques et techniques – avec illustrations et légendes – en français, anglais, espagnol, allemand.
- **Les Archives** : vos bases documentaires s'enrichissent et sont mises à jour en ligne en permanence. Les Archives conservent la mémoire de ces évolutions et vous permettent d'accéder aux versions antérieures de vos articles, ainsi qu'à ceux qui traitent des technologies plus anciennes.

Profitez également de l'impression à la demande ⁽¹⁾, pour commander une ou plusieurs éditions papier supplémentaires de vos bases documentaires (sur devis).

(1) Disponible pour la France, le Luxembourg, la Belgique, la Suisse et Monaco.

(2) Non disponible pour les établissements scolaires, écoles, universités et autres organismes de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE :

SAGEMCOM



SAFRAN
AEROSPACE DEFENCE SECURITY



ARKEMA

groParisTech

3M

SIEMENS

ROLEX

COS
A Division of the American Chemical Society

DASSAULT
AVIATION

EADS

L'ORÉAL

SAINT-GOBAIN



Schneider
Electric

THALES



LES + DES OFFRES PACK

- Un large choix de **+ de 60 thématiques** pour des besoins de contenu plus larges
- Des **tarifs préférentiels sur mesure** adaptés à vos besoins

LES UNIVERS DOCUMENTAIRES

- Plus de 430 bases documentaires et plus de 9 000 articles en 14 univers

-  Sciences fondamentales
-  Environnement - Sécurité
-  Énergies
-  Technologies de l'information
-  Mécanique
-  Innovations
-  Génie industriel
-  Biomédical - Pharma
-  Procédés Chimie -Bio - Agro
-  Matériaux
-  Mesures - Analyses
-  Électronique - automatique
-  Construction
-  Transports



POUR EN SAVOIR PLUS SUR LES OFFRES DE PACKS...

... contactez le service Relation Clientèle
qui se chargera de vous rediriger vers un chargé d'affaires :

Tél : +33 (0)1 53 35 20 20

Email : infos.clients@teching.com
www.techniques-ingenieur.fr

LES AVANTAGES **TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR**

Le droit d'accès, annuel ou pluriannuel, permet une consultation illimitée des ressources documentaires sélectionnées, ainsi que le téléchargement des versions PDF des articles de référence ou fiches pratiques inclus dans ces ressources. Les droits d'accès sont proposés en monoposte ou multiposte.

▪ ACTUALISATION PERMANENTE

Mises à jour permanentes, publication de **nouveaux articles** de références et fiches pratique : un contenu complet sur le sujet qui vous intéresse, des alertes par email.

▪ DES SERVICES INCLUS

En plus de l'accès aux ressources documentaires, chaque souscription offre un **accès privilégié** à un **ensemble de services**.

▪ MOBILITÉ



Votre abonnement étant **100 % web**, vous pouvez le consulter à tout moment, sur n'importe quel ordinateur ou sur nos versions **iPad et Android**.



Pour accompagner vos équipes et projets,
CHOISISSEZ

les offres de formation et conseil

MONTEZ EN COMPETENCE

- Des formations personnalisées, réalisées au sein de votre établissement et à vos dates
- Un accompagnement à la mise en conformité réglementaire
- Des missions d'audit et de recommandations techniques

LES ENGAGEMENTS **TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR**

- Un réseau d'experts reconnus pour vous conseiller
- Une veille scientifique et technique pour mieux décider
- Les dernières obligations HSE pour être en règle
- Les clés en management des hommes et des projets pour gagner en efficacité

Consultez l'intégralité
des programmes sur le site
de Techniques de l'Ingénieur,
espaces **FORMATION** et **CONSEIL**

www.techniques-ingenieur.fr



RESSOURCES
DOCUMENTAIRES



FORMATION



CONSEIL