Influence de l'orientation des grains de ferrite sur l'oxydation sélective de l'acier

Si Chen

▶ **To cite this version:**

Si Chen. Influence de l'orientation des grains de ferrite sur l'oxydation sélective de l'acier. Autre. Ecole Centrale Paris, 2012. Français. NNT : 2012ECAP0018 . tel-00718913

HAL Id: tel-00718913

https://theses.hal.science/tel-00718913

Submitted on 18 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES

ÉCOLE CENTRALE PARIS

THÈSE

Présentée par

Si CHEN

Pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Laboratoire d'accueil : **Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux**

SUJET :

Influence de l'orientation des grains de ferrite sur l'oxydation sélective de l'acier

Soutenue le 7 mars 2012 devant la commission d'examen :

Christine GOYHENEX	**IPCMS Strasbourg**	**Rapporteur**
Yves WOUTERS	**Université de Grenoble**	**Rapporteur**
Dominique CHATAIN	**Université Aix-Marseille**	**Présidente du jury**
Yves BIENVENU	**École des Mines de Paris**	
Grégory GENESTE	**École Centrale Paris**	
Marie-Laurence GIORGI	**École Centrale Paris**	
Jean-Bernard GUILLOT	**École Centrale Paris**	
Jean-Michel MATAIGNE	**ArcelorMittal**	

2012ECAP0018

École Centrale Paris
Grande Voie des Vignes
92295 CHÂTENAY-MALABRY

«Expliquer du visible compliqué par de l'invisible simple »

— Jean-Baptiste PERRIN

Les Atomes, Préface (1912)

À ma famille

À mes chers amis

感谢你们的支持和鼓励

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier la directrice de cette thèse, Madame Marie-Laurence Giorgi, pour avoir proposé ce sujet de thèse, pour avoir assuré l'orientation de ce travail avec beaucoup de détermination, pour m'avoir encadré dans mes activités expérimentales, et aussi pour m'avoir corrigé avec patience les fautes d'orthographe en français ce qui a assuré la qualité rédactionnelle du manuscrit.

Mes remerciements vont également à Monsieur Grégory Geneste, co-directeur de cette thèse, pour m'avoir appris de A à Z des approches de simulation atomique, pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Jean-Bernard Guillot, co-directeur de cette thèse, pour sa disponibilité et ses encouragements réguliers.

Je remercie aussi Monsieur Patrick Perré, directeur du laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) de l'École Centrale Paris (Châtenay-Malabry), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir assuré les bonnes conditions de travail pendant la préparation de thèse.

Je suis également très reconnaissant à Madame Christine Goyhenex et Monsieur Yves Wouters d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'aux membres du jury, Madame Dominique Chatain, Monsieur Yves Bienvenu, et Monsieur Jean-Michel Mataigne pour toutes leurs questions, remarques et suggestions.

De plus, je voudrais remercier tous ceux qui m'ont aidé au cours de mon travail, en particulier Madame Nathalie Ruscassier pour ses compétences sur le microscope électronique à balayage, Monsieur Paul Haghi-Ashtiani pour sa disponibilité, sa patience et sa maîtrise du microscope électronique à transmission, Monsieur David Balloy pour ses nombreuses explications et la mise au point des caractérisations à la spectroscopie de décharge luminescente, Monsieur Thierry Auger pour la coupe de l'échantillon par l'abrasion ionique, Monsieur Jean Trubuil pour l'aide qu'il m'a apportée sur de nombreuses préparations des échantillons, les problèmes de matériels et de matériaux, et Madame Dominique Faivre pour les dépannages informatiques des stations de calcul.

J'exprime aussi ma profonde reconnaissance à Annie Boemare, Amélie Ollivier Leduc, Emile Bévillon, Jules Diawara, Carole Garnier, Yassine Ferchichi, Mustafa Sager, Charles Brussieux, Julien Colombeau, Julien de Jager, Amélie Fau, Pin Lv, Hongbo Liu pour m'avoir donné de nombreux conseils pratiques qui m'ont permis de mieux avancer dans mon travail.

Je tiens aussi à remercier Madame Gloria Foulet, Monsieur Jean-Marie Fleureau, Monsieur François Wenger et Mickaël Anoufa pour tous leurs aides dans mes trois années de monitorat, pour m'avoir appris à enseigner, à savoir transmettre les connaissances, à progresser et à faire progresser.

Je remercie également Barbara Simon, Sandra Julien-Anchier, Catherine Lhopital, Géraldine Carbonel, et Émilie Bouveret-Rossignol pour leur assistance administrative extrêmement efficace qui m'ont rendu la vie plus facile et qui m'ont permis de mieux concentrer sur mes travaux de recherche.

Enfin, un grand merci à tous ceux que je n'ai pas encore cités, à l'ensemble des membres du Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) et à tous les collègues de laboratoires voisins à l'École Centrale Paris, tels que les collègues du Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), du Laboratoire Mécaniques des Sols, Structures et Matériaux (MSSMAT), en particulier Hervé Duval, Mathilde Charters, Victor Zymla, Anna Zymla, Arnaud Buch, Moncef Stambouli, Brahim Dkhil, Corrine Roussel, Jamila El Bekri, Gilles Boemare, Frédéric Boudy, Biyu Tian, Zhaohuan Mai, Jing He, Haochen Zhu, Wenjun Zhang, Yaqin Yang, Kaho Yim, Cyril Breton, Fabian Laux, Nadine Moussa, Amaury Bros, Sofien Cavagnol, Haixiang Zhao, Jing Shen, Yang Hu, Lydie Louis, Romain Jarrier, Bertrand Dupé, Marc-David Braida, Agnès Benard, Mourad Zaïdi, Frédéric Lagrèze, Céline Ly, Fernando Lucas Goncalves e Oliveira, Caroline Freissinet, Monika Routaboul, Yanzhong Wang … cela a été un grand plaisir de partager le quotidien avec vous tous ! Merci de vos soutiens permanents sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir ! Merci de vos amitiés qui ont fait de ce travail une période très enrichissante pour moi ! Merci à tous !

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale 1

1 État de l'art des études sur l'oxydation sélective 5

1.1 Problème de l'oxydation sélective dans l'industrie de la galvanisation 5

1.2 Étude de l'oxydation sélective par la voie expérimentale 9

1.2.1 Conditions opératoires étudiées 9

1.2.1.1 Composition des aciers étudiés 9

1.2.1.2 Cycle thermique du recuit continu 10

1.2.1.3 Atmosphère contrôlée 12

1.2.2 Techniques d'analyse employées 14

1.2.3 Principaux résultats expérimentaux sur les alliages ferritiques 15

1.2.3.1 Ségrégation des éléments d'addition vers la surface 16

1.2.3.2 Nature des oxydes formés 17

1.2.3.3 Taux de couverture des oxydes et distribution de taille des particules d'oxydes 18

1.2.3.4 Structure de la surface et germination préférentielle 21

1.3 Modélisations de l'oxydation sélective 24

1.3.1 Version originale du modèle de Wagner 24

1.3.2 Versions améliorées du modèle de Wagner 29

1.3.3 Récapitulation des études d'oxydation sélective par modélisation 35

1.4 Conclusions de la synthèse bibliographique 37

2 Études expérimentales 39

2.1 Matériaux étudiés et méthodes expérimentales 39

2.1.1 Matériaux étudiés 39

2.1.1.1 Composition chimique des matériaux utilisés 39

2.1.1.2 État cristallin des matériaux utilisés 40

2.1.2 Préparation des échantillons 42

2.1.2.1 Recuit préalable de recristallisation 42

2.1.2.2 Polissage mécanique 43
2.1.3 Recuit destiné à l'étude de l'oxydation sélective 44
2.1.3.1 Description du montage 44
2.1.3.2 Contrôle de l'atmosphère 47
2.1.3.3 Cycles thermiques 48
2.1.3.4 Récapitulation : Conditions du recuit destiné à l'étude de l'oxydation sélective 49
2.1.4 Techniques de caractérisation 50
2.1.4.1 Caractérisations des particules d'oxydes 50
2.1.4.2 Caractérisation de l'orientation des grains de surface 59
2.1.4.3 Caractérisation de concentration des éléments d'addition en profondeur 60
2.1.4.4 Récapitulation des méthodes expérimentales 63
2.2 Phénomènes d'oxydation sélective des alliages FeMn : Résultats expérimentaux 65
2.2.1 Ségrégation du manganèse vers la surface 65
2.2.1.1 Comportement à l'extrême surface [0-120 nm] 65
2.2.1.2 Comportement en profondeur du manganèse [0-3 µm] 68
2.2.2 Nature chimique des oxydes formés sur la surface 70
2.2.3 Caractéristiques géométriques des particules formées lors du recuit 74
2.2.3.1 Évolution de l'état d'oxydation des surfaces en fonction de la composition de l'alliage 74
2.2.3.2 Évolution de l'état d'oxydation des surfaces en fonction de l'orientation des grains 78
2.2.3.3 Hauteur des particules 93
2.2.4 Récapitulations des phénomènes d'oxydation sélective 94
2.2.4.1 Oxydation externe 94
2.2.4.2 Oxydation interne 95
2.2.4.3 Discussion à propos de la transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe ... 97
2.3 Conclusions de la partie expérimentale 100
3 Approches numériques 103
3.1 Méthode de simulation atomique et validation du schéma numérique choisi 103

3.1.1 Présentation de la méthode 103
3.1.1.1 Généralités 103
3.1.1.2 Le logiciel de calcul SIESTA 108
3.1.1.3 Mise en œuvre du code 108
3.1.2 Validation de la méthode 110
3.1.2.1 Énergie de formation de FeO et MnO 110
3.1.2.2 Énergies de surface du fer 117
3.1.2.3 Énergie de formation d'une lacune dans le fer pur 120
3.1.3 Conclusions de la validation de la méthode de simulation 121
3.2 Études de la réactivité surfacique 122
3.2.1 Adsorption d'un atome d'oxygène sur les surfaces parfaites du fer 122
3.2.1.1 Adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface {100} du fer 123
3.2.1.2 Adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface {110} du fer 125
3.2.1.3 Comparaison de l'adsorption de l'atome d'oxygène sur les différentes orientations 127
3.2.2 Évolution de l'énergie d'adsorption de l'oxygène en fonction du degré d'oxydation pour {100} 129
3.2.3 Influence de Mn sur l'adsorption de l'oxygène sur la surface du fer 131
3.2.3.1 Adsorption de l'oxygène en présence de Mn sur le premier plan de la surface du Fer {100} 131
3.2.3.2 Adsorption de l'oxygène en présence de Mn sur le premier plan sous la surface du Fer {100} 133
3.2.4 Extraction des espèces métalliques sur les différentes orientations 135
3.2.4.1 Extraction des espèces métalliques de la surface {100} du fer 135
3.2.4.2 Extraction des espèces métalliques de la surface {110} du fer 137
3.2.5 Énergie d'oxydation de surface et formation des oxydes 137
3.2.6 Conclusions de l'étude de réactivité surfacique 139
3.3 Études du régime de diffusion atomique 140
3.3.1 Diffusion interne (diffusion en volume) 140

3.3.2 Diffusion en surface 144
3.3.2.1 Diffusion sur la surface {100} du fer alpha 144
3.3.2.2 Diffusion sur la surface {110} du fer alpha 145
3.3.2.3 Comparaison de la diffusion sur les différentes orientations 146
3.3.3 Conclusions de l'étude de régime de diffusion 147
3.4 Conclusions de la partie numérique 148
Conclusions générales et perspectives 149
Références bibliographiques 153
Liste des figures 163
Liste des tableaux 167
Sommaire des annexes 169
Annexe A. Polissage mécanique 171
Annexe B. Réplique des oxydes 173
Annexe C. Compléments sur les caractérisations par SDL 177
Annexe D. Diamètre critique de germe 187
Annexe E. Résultats de calculs *ab initio* 189

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Un des procédés les plus utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion est la galvanisation : les pièces ou tôles sont immergées dans un bain métallique liquide, contenant principalement du zinc. Après rapide formation d'une première couche de composés – qui sont les produits de diverses réactions de surface – le métal se recouvre d'une couche de zinc qui se solidifie. Le revêtement obtenu protégera l'acier par voie électrochimique durant son utilisation.

Pour permettre l'adhésion du revêtement galvanisé, il est nécessaire que la surface de l'acier soit nue et propre : cet état de surface est obtenu grâce à un recuit préalable sous atmosphère réductrice. Ce recuit provoque également la recristallisation du métal que le laminage à froid a écroui.

Quand l'acier contient des éléments d'alliage plus oxydables que le fer, ceux-ci s'oxydent préférentiellement en diffusant vers la surface. Des particules d'oxyde, ou même des films, germent et croissent sur cette surface, ce qui a pour effet de diminuer sa mouillabilité par le zinc, de gêner l'adhésion de la couche protectrice déposée et d'affecter sa qualité.

L'objectif de notre travail, à la fois expérimental et théorique, qui prend la suite de recherches déjà menées au laboratoire LGPM (Giorgi [1], Zaïdi [2], Ollivier-Leduc [3]) est de décrire et, si possible, quantifier les premières étapes qui conduisent à la formation des oxydes de surface. Pour atteindre cet objectif, nous avons simplifié le système en utilisant des alliages modèles fer-manganèse : le manganèse, plus oxydable que le fer, diffusa vers la surface et formera des oxydes, que nous supposons formés essentiellement d'oxyde de manganèse. Ce sont donc les étapes successives de diffusion en volume et en surface, d'adsorption de l'oxygène, de germination en surface et de croissance des particules d'oxydes que nous étudierons pour le système fer-manganèse-oxygène.

Dans une **première partie** de ce manuscrit, nous présentons l'état de l'art de l'étude de l'oxydation sélective pour situer nos travaux par rapport à ceux qui sont déjà publiés. À travers une synthèse bibliographique, nous parcourons les conditions opératoires sous lesquelles se déroulent habituellement les phénomènes de l'oxydation sélective que nous souhaitons étudier, ainsi que les techniques de caractérisation couramment utilisées. Puis nous résumons les principaux résultats de la littérature sur les phénomènes de l'oxydation sélective observés expérimentalement. Enfin nous présentons dans cette partie un résumé des travaux de modélisation des mécanismes de l'oxydation sélective, présentés dans la littérature.

La **deuxième partie** du mémoire est consacrée à la présentation des techniques expérimentales utilisées et des résultats obtenus dans notre travail. Nous décrivons les matériaux utilisés et leurs traitements thermiques de laboratoire, qui visent à simuler le traitement de recuit industriel. En caractérisant les surfaces par microscopie électronique à balayage et par EBSD (*Electron Back Scattered Diffraction*), on peut relier les formes et les densités des particules d'oxydes à l'orientation cristallographique du plan sur lequel elles reposent. Nous utilisons aussi la microscopie électronique en transmission qui permet d'identifier les particules d'oxydes, après leur extraction de la surface de l'acier recuit grâce à une technique de double réplique. La technique de spectroscopie à décharge luminescente donne une mesure du profil de la fraction de manganèse en profondeur et permet d'estimer sa diffusivité.

Dans une **troisième partie** du manuscrit, nous présentons les outils théoriques que nous utilisons, les calculs de validation qui permettent de retrouver des résultats déjà publiés et des résultats nouveaux pour le système fer-manganèse. Nous avons entrepris des calculs fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé en utilisant le code SIESTA. Les principales caractéristiques de ce code sont :

- le traitement des électrons de cœur en utilisant des pseudo-potentiels (qui permettent de ne traiter explicitement que 14 électrons pour le fer ($3p^6\ 4s^2\ 3d^6$) et 13 pour le manganèse ($3p^6\ 4s^2\ 3d^5$)) ;
- l'application de conditions aux limites périodiques aux structures atomiques étudiées ;
- et l'utilisation d'une base d'orbitales atomiques numériques localisées.

Les calculs de validation conduisent en général à un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux de la littérature, aussi bien pour les calculs en volume (« bulk ») que pour les calculs de surfaces particulières -- choisies ici selon les plans cristallographiques de plus bas indices.

Avec ce schéma numérique ainsi validé, nous avons étudié :

- l'adsorption de l'oxygène sur de telles surfaces, avec ou sans substitution d'un atome de manganèse à un atome de fer sur les couches supérieures ;
- la diffusion de l'oxygène, du fer et du manganèse adsorbés sur de telles surfaces.

Enfin dans la partie de **conclusions et perspectives**, nous ferons d'abord une synthèse de nos résultats, et proposerons ensuite des voies d'expériences et des voies théoriques nouvelles qui pourraient permettre de répondre aux interrogations apparues au cours de ce travail. Nous essaierons également de donner quelques pistes éventuelles pour relier certains des résultats

théoriques à ceux de l'expérience pour diagnostiquer les paramètres dominants dans la formation des particules d'oxydes en surface durant l'oxydation sélective des alliages binaires.

1 ÉTAT DE L'ART DES ÉTUDES SUR L'OXYDATION SÉLECTIVE

L'acier est un matériau d'utilisation courante en raison de son faible coût, de ses bonnes caractéristiques mécaniques et de sa longévité. Mais sans protection efficace, il rouille, ce qui entraîne, en plus du préjudice esthétique, des coûts de maintenance élevés. Puisque les garanties de résistance à la corrosion des tôles d'acier doivent correspondre à la durée de vie prévue pour les équipements (10 ans pour l'automobile et de 10 à 20 ans pour le bâtiment), il est indispensable de trouver un moyen durable de le protéger, d'où l'application de divers procédés de dépôt de couches de protection.

La galvanisation à chaud compte parmi les traitements les plus utilisés en raison de sa productivité industrielle et d'un coût de production minimisé. Selon une étude de marché, le nombre de lignes de galvanisation en continu atteindra 125 en 2012 en Europe pour une production annuelle de 34 millions de tonnes d'acier revêtu [4].

Malgré un procédé exploité depuis près de 80 ans [5] pour une grande partie des aciers à galvaniser, de nouvelles difficultés apparaissent à la suite du développement de nouveaux types d'acier dans lesquels on ajoute divers éléments d'addition afin d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes en vue de l'allègement des véhicules, et de l'économie d'énergie.

Dans ce premier chapitre du manuscrit, nous commençons par recenser l'état de l'art des études concernant la problématique de galvanisation des nouveaux aciers à haute limite d'élasticité. Cette synthèse bibliographique est composée de trois parties principales : une première partie pour éclairer la localisation du problème dans le contexte global du procédé ; une deuxième partie dévoile les phénomènes observés par les expérimentateurs ; et une troisième partie approfondit la compréhension des phénomènes de l'oxydation sélective à travers des études théoriques de simulation et modélisation numérique.

1.1 PROBLÈME DE L'OXYDATION SÉLECTIVE DANS L'INDUSTRIE DE LA GALVANISATION

Cette première partie a pour but d'éclairer quelques points de notre travail. Nous commençons par une brève description du procédé de galvanisation, et présentons ensuite où se situe la problématique de notre travail sur l'oxydation sélective.

La galvanisation à chaud consiste à recouvrir la surface des aciers par une couche anticorrosion à base de zinc en immergeant les tôles d'acier dans un bain de zinc (ou d'alliage de zinc) en fusion à une température voisine de 450°C [6].

Les principales étapes du procédé de galvanisation en continu changent peu d'une ligne industrielle à l'autre. La Figure 1-1 présente comme exemple une installation moderne de galvanisation en continu d'ArcelorMittal :

- Les bobines d'acier, issues de laminage à froid, arrivent sur la ligne de galvanisation. On nettoie leur surface des huiles de laminage par une étape de dégraissage, puis de rinçage de surface, chimique ou électrochimique ;
- La tôle subit ensuite un recuit métallurgique de recristallisation (température de l'ordre de 800°C pendant 30 à 40 secondes) dans un four sous une atmosphère d'azote et d'hydrogène (5 à 20 vol.% H_2) sèche (ayant un point de gel[1] inférieur à −30°C). Les oxydes de fer superficiels sont réduits durant cette étape pour exposer la surface métallique à l'alliage de zinc fondu afin d'assurer une bonne cohésion entre la tôle et le revêtement[2] ;
- À la suite des deux principales étapes de préparation de surface, la tôle est immergée dans le bain de l'alliage de zinc fondu pendant quelques secondes et emporte une couche de zinc liquide en sortie de bain ;
- Le revêtement se solidifie progressivement dans la tour de refroidissement, et passe ensuite par l'opération de skin-pass (laminage de faible allongement) qui donne à la bande sa planéité, ses caractéristiques mécaniques et sa rugosité finales. En dernier lieu, les tôles sont essentiellement huilées pour éviter la corrosion superficielle du zinc lors du stockage.

[1] La pression de vapeur saturante de l'eau vapeur en équilibre avec de la glace ne dépend que de la température. Cette température est appelée le point de gel, qui est couramment utilisé comme une mesure de l'humidité des mélanges gazeux.

[2] Le fer métallique en contact avec l'alliage de zinc fondu (contenant de l'aluminium et parfois du magnésium) se couvre d'une fine couche intermétallique, par exemple de $Fe_2Zn_5Al_x$, qui assure une bonne adhérence de la couche de protection anticorrosion à la surface de l'acier.

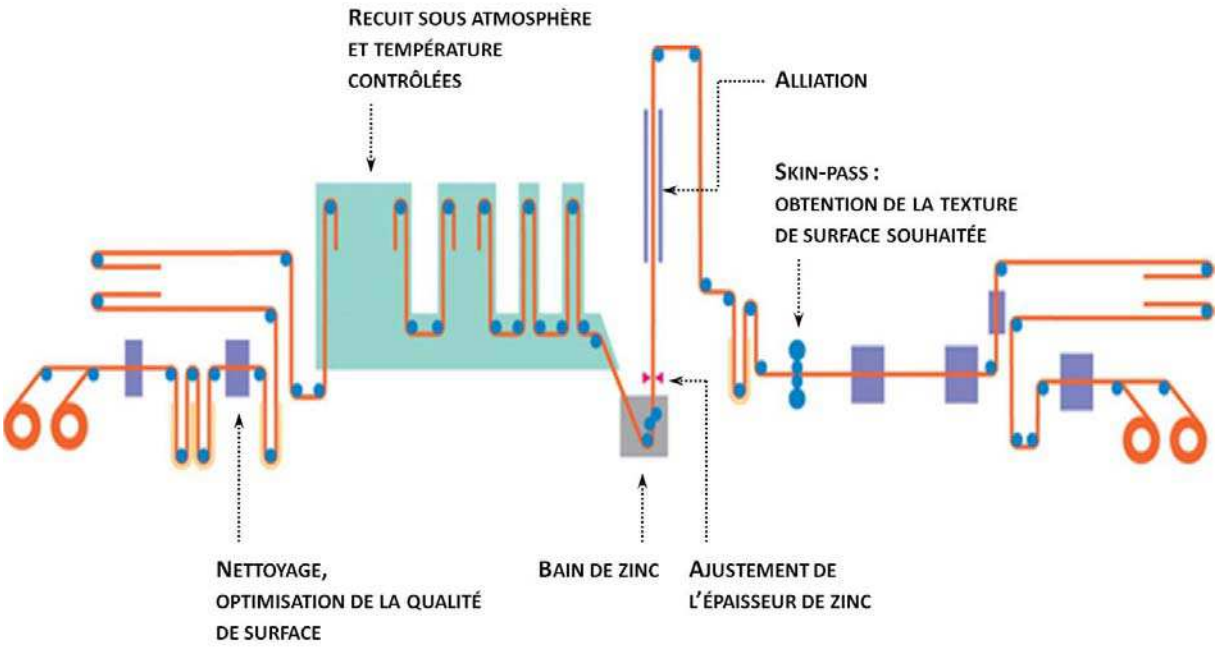


FIGURE 1-1 : SCHÉMA D'UNE LIGNE DE GALVANISATION EN CONTINU (SOURCE WWW.ARCELORMITTAL.COM)

Ce procédé de galvanisation est très répandu dans le monde industriel pour les traitements d'une grande partie des aciers traditionnels à galvaniser. Cependant, pour certaines catégories d'acier, par exemple les aciers à haute limite d'élasticité (HLE), des défauts de manque local de revêtement peuvent être observés à la sortie de la ligne. Cela signifie qu'un problème de mouillage entre la surface de ces aciers et le zinc fondu est survenu.

De nombreuses études ont été réalisées pour situer l'origine de ce problème [7–9], et on a découvert la formation de particules d'oxydes durant l'étape de recuit. Ce sont ces particules qui gênent le mouillage de la surface par le bain de zinc.

Par divers moyens de caractérisation, on a identifié la nature de ces particules d'oxydes [8,10–12], qui sont constituées des oxydes des éléments d'addition les moins nobles comme Mn ou Si. Les oxydes de fer sont bien réduits par le traitement de recuit sous l'atmosphère d'azote et d'hydrogène, mais en même temps, les éléments d'addition plus oxydables comme le manganèse et le silicium ségrégent vers la surface et forment des particules d'oxydes. Ce phénomène d'oxydation des éléments d'addition est donc ce que l'on appelle ici l'oxydation sélective. C'est un phénomène très problématique chez les galvanisateurs parce que la présence de ces particules d'oxydes sur la surface peut empêcher localement le mouillage durant l'étape d'immersion de l'acier dans le bain fondu et provoquer des défauts de revêtement. La recherche de solutions d'amélioration du procédé et la

garantie de qualité des aciers revêtus nécessitent une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation sélective comme la germination et la croissance de ces particules d'oxydes.

1.2 ÉTUDE DE L'OXYDATION SÉLECTIVE PAR LA VOIE EXPÉRIMENTALE

Dans cette partie, nous présentons une revue bibliographique des études expérimentales de l'oxydation sélective des aciers après un traitement thermique représentatif du recuit continu industriel. Nous commençons par les conditions opératoires des travaux réalisés, puis les techniques de caractérisation pour observer les divers phénomènes de l'oxydation sélective des aciers, et enfin les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les phénomènes physiques que l'on a mis en évidence.

1.2.1 CONDITIONS OPÉRATOIRES ÉTUDIÉES

Les dispositifs utilisés dans les études de l'oxydation sélective des aciers sont généralement conçus pour effectuer des essais dans des conditions très proches des conditions opératoires des lignes industrielles. Les aciers étudiés sont souvent des aciers industriels complexes mais aussi des aciers modèles binaires ou ternaires. Afin de diagnostiquer l'influence de différents facteurs, de nombreux auteurs se sont intéressés à étudier les effets de composition de l'acier et des conditions du recuit. Dans l'objectif de pouvoir mieux comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous commençons par une synthèse des conditions opératoires réalisées par les différentes équipes.

1.2.1.1 COMPOSITION DES ACIERS ÉTUDIÉS

Le développement des aciers à haute limite d'élasticité est très demandé par l'industrie de l'automobile qui cherche à minimiser le poids des voitures pour diminuer la consommation d'essence par kilomètre. Il faut alors être capable de diminuer l'épaisseur des tôles d'acier utilisées tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques de résistance et d'emboutissage. Ces aciers à hautes performances sont notamment les aciers IF (*Interstitial Free*)[3], les aciers DP (*Dual Phase*)[4] et les aciers TRIP (*TRansformation Induced Plasticity*)[5] qui contiennent des éléments d'addition comme le manganèse, le silicium, l'aluminium, le bore, le phosphore. Les aciers étudiés pour l'oxydation sélective sont essentiellement ces aciers industriels sur lesquels on observe souvent des défauts de mouillage dans le traitement de galvanisation, ainsi que des alliages modèles binaires (FeX, X=Si, Mn, Al) ou ternaires (FeMnSi) qui ont été choisis pour simplifier le système afin de mieux comprendre les enjeux de l'oxydation sélective.

La Figure 1-2 présente les compositions en manganèse et en silicium des aciers étudiés dans la littérature [9,12–31]. La composition des nuances d'acier étudiées est principalement dans les gammes [0-0,5%mass.] pour le silicium et [0-2%mass.] pour le manganèse.

[3] De structure ferritique.

[4] Constitués d'une phase ferritique et d'une phase martensitique.

[5] Contiennent de la ferrite, de la bainite et de l'austénite résiduelle.

Dans notre étude, nous nous intéresserons à l'oxydation sélective d'alliages modèles binaires contenant du manganèse qui formeront des oxydes dont la structure cristalline est moins compliquée que pour les oxydes des autres éléments d'addition, ce qui facilitera l'analogie entre l'étude expérimentale et l'étude théorique de simulation atomique que nous souhaitons mener.

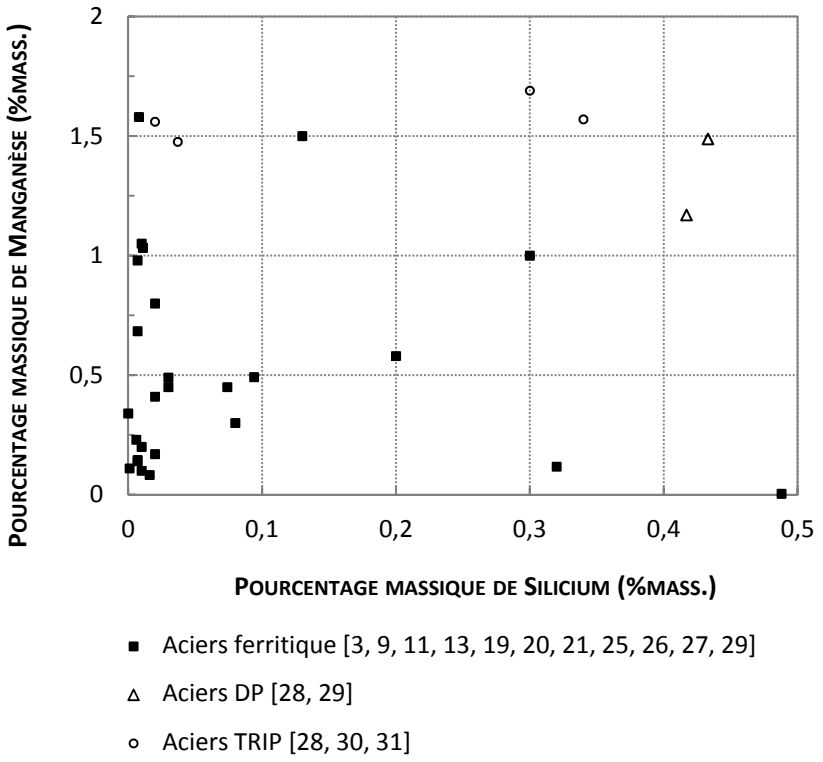


FIGURE 1-2 : COMPOSITIONS EN MANGANÈSE ET EN SILICIUM DES ACIERS ÉTUDIÉS DANS LA LITTÉRATURE

1.2.1.2 Cycle thermique du recuit continu

Les traitements thermiques effectués dans les études de l'oxydation sélective présentent des profils très similaires au profil du recuit continu sur les lignes de galvanisation en continu dans l'industrie. La Figure 1-3 [32] présente un profil classique de température d'un recuit industriel.

Le processus se déroule en trois étapes : une étape de chauffe très rapide jusqu'à la température désirée du recuit continu (800°C dans l'exemple) ; une étape de maintien pendant un temps court (une vingtaine de secondes dans l'exemple) ; et une étape de refroidissement très rapide dans la première minute (7°C·s^{-1} dans l'exemple). Il s'agit en fait de faire passer la bande d'acier en continu à une vitesse donnée dans un four de recuit maintenu à température fixée. Dès que la bande d'acier entre dans le four, elle se trouve dans un milieu maintenu à haute température et atteint donc très rapidement la température du four qui va être maintenue jusqu'à la sortie du four. Après sa sortie du four, la bande d'acier subit un refroidissement jusqu'à la température d'immersion dans le bain de zinc fondu.

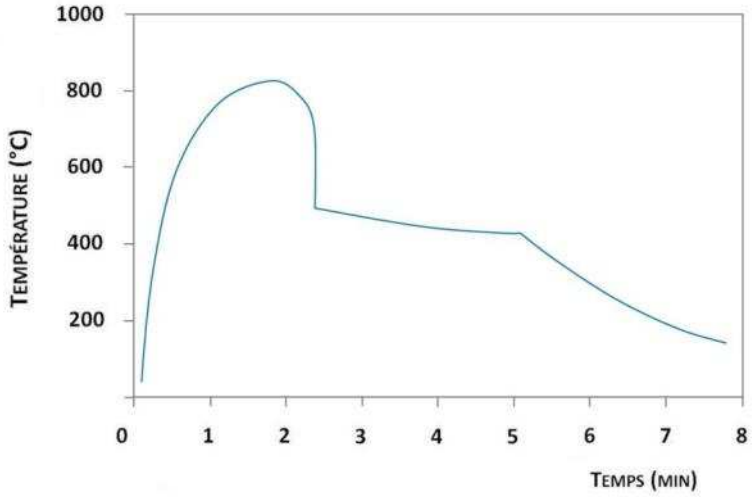


FIGURE 1-3 : PROFIL CLASSIQUE DE TEMPÉRATURE D'UN RECUIT INDUSTRIEL[6] [32]

Dans les nombreuses expériences de la littérature [8,9,11,12,16,17,19–23,25–27,33–35], on trouve que la vitesse de chauffe de la première étape est comprise entre 6 et 15 °C·s^{-1}. La température de maintien est comprise entre 800°C et 850°C, et le temps de maintien est de 40 à 60s. La vitesse de refroidissement est de l'ordre de 10°C·s^{-1}.

Par ailleurs, certaines équipes [8,11,12,17,18,25,27,36,37] ont étudié l'effet de la température de recuit (entre 580°C à 875°C) ainsi que la durée de son maintien (entre 0 à 6000s) afin de mieux comprendre leurs influences sur l'oxydation sélective.

Un recuit préliminaire de recristallisation est ajouté dans les travaux de Drillet *et al.* [19] et Isobe *et al.* [9] pour séparer les phénomènes de recristallisation et d'oxydation sélective qui se produisent en même temps dans les recuits classiques avec des aciers écrouis provenant du laminage à froid. Ce pré-recuit de recristallisation se déroule à une température légèrement plus élevée que la température de transition de phase α↔γ (915°C, cf. Figure 2-1) pendant un temps suffisamment long (de l'ordre de 30 min à une heure) pour favoriser une restructuration totale. Le pré-recuit se termine par un refroidissement long avec une vitesse assez lente (de l'ordre de 3 °C·min^{-1}) pour favoriser une recristallisation complète. La couche de fer oxydé est enlevée par un polissage avant que l'échantillon ne soit soumis au second recuit pour l'étude de l'oxydation sélective.

[6] Le temps de maintien vers 450°C peut être beaucoup plus court.

1.2.1.3 ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE

Dans l'objectif de réduire les oxydes de fer, le recuit continu dans l'industrie de la galvanisation est en général effectué sous une atmosphère réductrice d'azote-hydrogène. La réaction de la réduction des oxydes de fer est de la forme [28] :

$$Fe_xO_y + y\ H_2 \leftrightarrow x\ Fe + y\ H_2O \qquad \textbf{ÉQUATION 1-1}$$

D'après la thermodynamique, cette réaction dépend de la température et du rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau p_{H_2O} et la pression partielle d'hydrogène p_{H_2} dans le mélange de gaz. Il y a donc trois grandeurs caractéristiques pour l'atmosphère du recuit : la température du recuit, la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère du four, et la fraction volumique d'H_2 dans le mélange d'azote-hydrogène.

La pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère du four est conventionnellement caractérisée par la température de point de rosée, qui est une donnée thermodynamique caractérisant l'humidité dans un gaz. Le point de rosée d'un gaz est la température à laquelle la pression de vapeur saturante est égale à la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans le gaz[7]. La Figure 1-4 présente le graphe de la pression partielle d'H_2O (Pa) en fonction de la température du point de rosée (°C) et du point de gel (°C) [38,39]. Par exemple, un point de rosée de −37°C correspond à une pression partielle d'eau de 25,8 Pa et à un point de gel de −33,7°C.

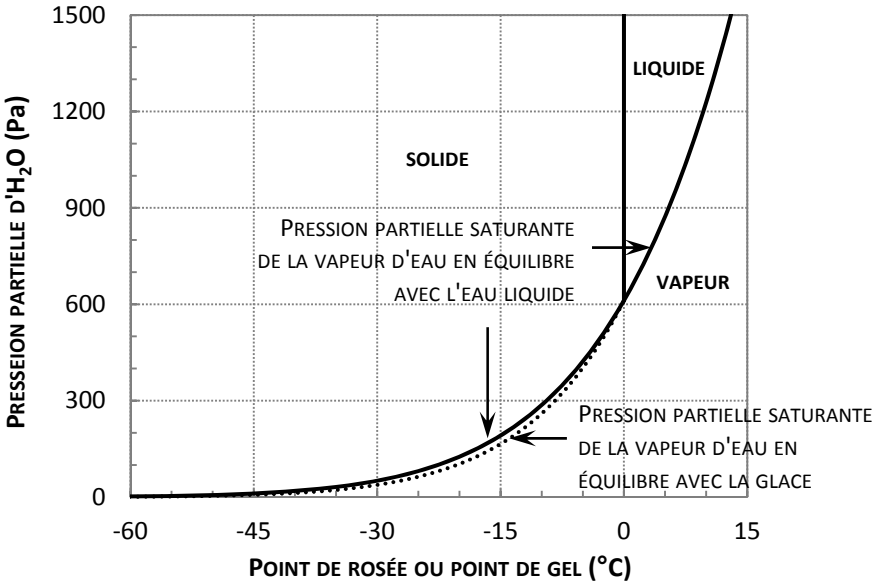


FIGURE 1-4 : PRESSION PARTIELLE D'EAU EN FONCTION DU POINT DE ROSÉE (°C)

[7] Si le gaz humide est progressivement refroidi, la température de rosée correspond à l'apparition d'eau liquide. On parle de point de gel quand on considère l'apparition de glace lorsqu'on travaille à des températures inférieures à 0°C (voir note (1) p. 4).

Pour des raisons de sécurité et d'économie, la fraction volumique d'H_2 est limitée à 5 à 15% vol. dans le mélange d'azote-hydrogène employé. On remarque que les études mettent principalement en œuvre des atmosphères composées de N_2 avec 5%vol. d'H_2 [8,10,12,14–18,20,22–27,29–31,33–37,40–42].

La Figure 1-5 montre, pour une atmosphère N_2-H_2 avec 5 et 15% vol.% H_2, les domaines de stabilité du fer et de ses oxydes en fonction de la température et du point de rosée. Les conditions de recuit fréquemment employées se trouvent bien dans le domaine stable du fer métallique. Thermodynamiquement parlant, on parvient bien à réduire les oxydes de fer dans la zone de températures de 700 à 900°C avec des points de rosée de −60 à +10°C (correspondant à des pressions partielles d'eau entre 2 et 1228 Pa) sous l'atmosphère N_2-H_2 de 5 à 15% vol.% H_2.

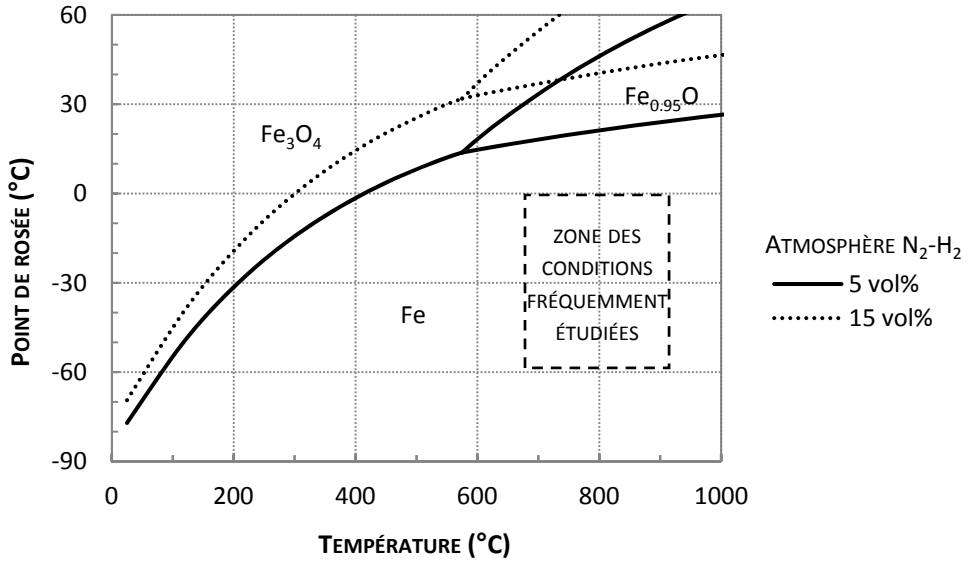


FIGURE 1-5 : STABILITÉ DU FER ET DE SES OXYDES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DU POINT DE ROSÉE

Cependant, les éléments d'addition comme Mn, Si, et Al sont malheureusement plus oxydables que le fer, et dans les conditions de recuit habituelles dont on a parlé ici, la réaction se produit dans le sens de l'oxydation de ces éléments sous la forme suivante (Équation 1-2) [41] :

$$x\,M + y\,H_2O \leftrightarrow M_xO_y + y\,H_2 \qquad \textbf{ÉQUATION 1-2}$$

Cette réaction dépend également de l'humidité de l'atmosphère. De nombreux auteurs ont étudié l'oxydation sélective des éléments d'addition avec différents points de rosée [10,16–20,22,23,25,26,28,30,31,34,36,40]. La Figure 1-6 montre l'exemple des domaines de la stabilité du manganèse et de ses oxydes sous l'atmosphère N_2-5% H_2 à 800°C en fonction de la concentration de manganèse dans l'alliage et de l'humidité de l'atmosphère exprimée en point de rosée. On voit que, pour une concentration donnée, selon l'humidité de l'atmosphère dans laquelle on réalise le recuit,

on se trouve essentiellement dans le domaine stable des oxydes MnO ou Mn_3O_4 (MnO étant toujours l'oxyde le plus stable). Le manganèse métallique n'est stable que pour un point de rosée inférieur à −60°C.

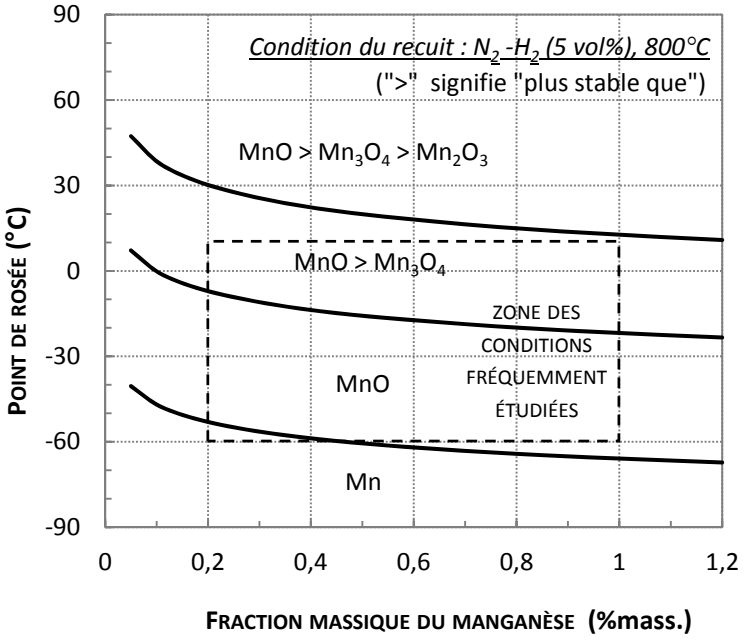


FIGURE 1-6 : STABILITÉ DU MANGANÈSE ET DE SES OXYDES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE MANGANÈSE ET DU POINT DE ROSÉE

En résumé, les points de rosée choisis dans les études sur l'oxydation sélective varient de -60 à +10°C, ce qui correspond à des pressions partielles d'eau entre 2 et 1228 Pa. Ces conditions restent suffisantes pour la réduction des oxydes de fer, mais on remarque que l'on ne peut pas éviter l'oxydation sélective des éléments d'addition les plus oxydables.

1.2.2 TECHNIQUES D'ANALYSE EMPLOYÉES

De nombreuses techniques d'analyse ont été employées dans les travaux de recherche sur l'oxydation sélective pour relever les informations sur la nature des particules d'oxydes, les caractéristiques géométriques de la surface couverte de particules d'oxydes et l'évolution de la composition en profondeur due à l'oxydation sélective.

- La technique d'imagerie par la microscopie électronique à balayage (MEB) est la plus utilisée [3,8–11,14,17–20,22–25,30,31,33,35,36,42,43] dans l'observation de l'état de surface, pour déterminer notamment les dimensions latérales des particules d'oxydes et le facettage de la surface. Équipée d'un détecteur EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*), le MEB permet également de déduire les orientations cristallines des grains de surface [3] ;

- La microscopie à force atomique (AFM) permet d'estimer la hauteur des particules d'oxydes qui complète la caractérisation géométrique des oxydes [3] ;
- La microscopie électronique en transmission (MET) est utilisée pour caractériser les particules d'oxydes cristallins extraits de la surface par une préparation préliminaire de double réplique [3,12,17,19–21,35,42,43] ;
- La technique XPS (Spectroscopie des photoélectrons X, appelée aussi ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)) est fréquemment employée pour étudier les liaisons chimiques dans les composés, ce qui permet de déterminer la nature des composés présents sur la surface oxydée [3,8,10,11,16,22,23,33,35,36] ;
- La spectroscopie à décharge luminescente SDL (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES*) [3,9,11,14,15,17,19,20,24,31,43–45] permet l'analyse élémentaire qualitative et quantitative en profondeur des échantillons ;
- La spectroscopie de masse d'ions secondaires (*Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS*) permet d'avoir des informations chimiques en surface (aire de quelques centaines de μm^2) et en profondeur jusqu'à une profondeur de 10 µm [18] ;
- La spectroscopie des électrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy, AES*) permet d'obtenir une distribution en surface des éléments, après une érosion ionique éventuellement pour des informations en profondeur [18].

Comme l'oxydation sélective de nos échantillons a une cinétique lente à la température ambiante, il n'est pas gênant d'appliquer ces techniques d'analyse après avoir sorti du four les échantillons refroidis malgré une mise à l'air. Seule une couche d'oxydes de fer très fine se forme et peut croître dans le temps. La conservation des échantillons dans un dessiccateur est suffisante pour éviter l'évolution significative des échantillons.

1.2.3 PRINCIPAUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LES ALLIAGES FERRITIQUES

Nous recensons dans cette partie les principaux résultats expérimentaux obtenus sur les alliages ferritiques[8]. Nous nous sommes intéressés essentiellement à la ségrégation des éléments d'addition vers la surface, à la nature des oxydes formés sur la surface, à la distribution des particules d'oxydes, et à la germination préférentielle liée à la structure de la surface.

[8] En effet les alliages binaires FeMn que nous avons étudiés sont essentiellement ferritiques (cf. 2.1.1).

1.2.3.1 SÉGRÉGATION DES ÉLÉMENTS D'ADDITION VERS LA SURFACE

Les éléments qui se trouvent fréquemment enrichis à la surface des échantillons sont le manganèse [3,9,11,13,17,19–21,25–27,29,34,44–46], le silicium [3,9,11,17,19–21,26,29,34,45,46], l'aluminium [3,11,13,17,19,21,34,45], et parfois, le phosphore [13,17,19,20,46], et le bore [14,16,43–45].

L'enrichissement des éléments d'addition est en général quantifié par la technique de SDL [3,9,11,13–15,17,19,24,31,43–45]. La Figure 1-7 donne un exemple de l'évolution des principaux éléments d'addition caractérisés par la technique de SDL dans les travaux d'Ollivier *et al.* [45] sur un échantillon IF-Ti recuit à 800°C avec un palier de 320s. Si l'on prend le profil du manganèse comme exemple, la tendance d'évolution est la suivante : en partant de la profondeur 0, qui est la surface de l'acier, on observe d'abord une concentration élevée à la surface, elle diminue ensuite rapidement vers ce que l'on appelle le front de précipitation avant d'augmenter lentement jusqu'à atteindre la concentration de manganèse dans le cœur du matériau. Dans la première zone entre la surface (profondeur 0) et le front de précipitation, le manganèse existe sous forme d'oxydes. Puis dans la deuxième zone, entre le front de précipitation et le cœur de l'acier, le manganèse est dans son état métallique. Le profil d'évolution caractérise la diffusion du manganèse du cœur de l'acier (composition en Mn du matériau étudié) vers le front d'oxydation (faible concentration en Mn).

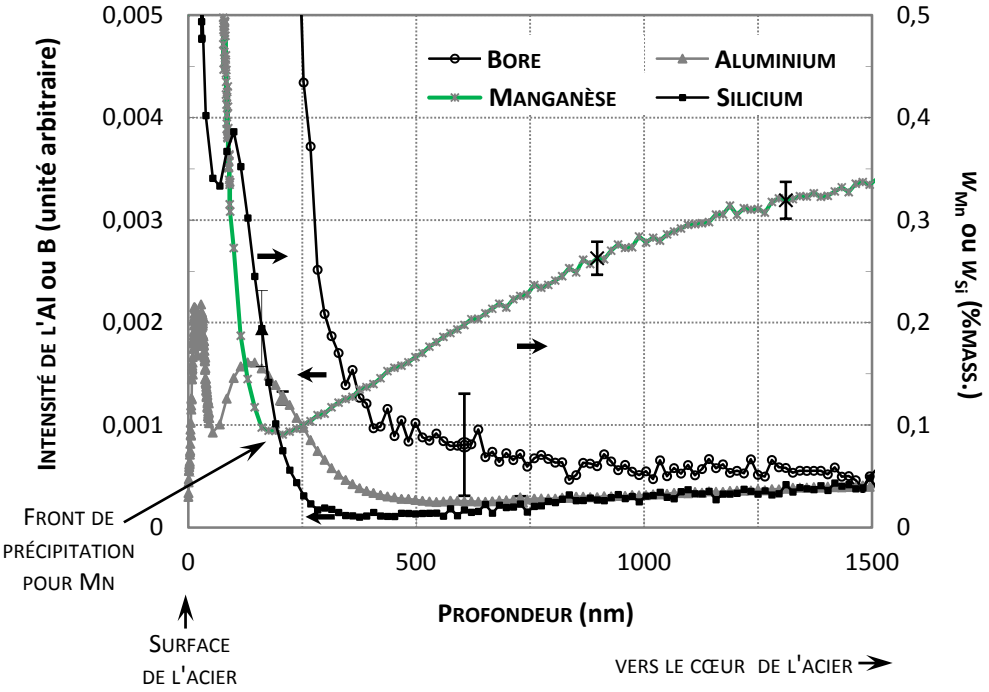


FIGURE 1-7 : PROFILS SDL DES INTENSITÉS DES SIGNAUX POUR AL ET B, ET DES FRACTIONS MASSIQUES POUR MN ET SI EN FONCTION DE LA PROFONDEUR (L'ABSCISSE 0 CORRESPOND À LA SURFACE DE L'ACIER) POUR UN ACIER RECUIT À 800°C PENDANT 320 S [45]

D'une manière générale, les profils d'évolution des éléments d'addition en profondeur montrent principalement trois informations : (i) l'enrichissement significatif des éléments d'addition vers la surface, qui peut atteindre plus de dix fois la composition dans le cœur du matériau ; (ii) la profondeur du front de précipitation à l'intérieur de l'acier, qui est la profondeur de la concentration minimale de la zone appauvrie ; (iii) et le profil de diffusion de l'élément du cœur du matériau vers le front de précipitation, la dérivée de la concentration des éléments d'alliage dans cette zone permet d'estimer le coefficient de diffusion à l'intérieur de l'alliage.

De nombreux auteurs ont présenté des mesures SDL dans leurs travaux [3,9,11,17,19,20,45]. Pour le manganèse [3,9,11,17,19,20,45], on trouve globalement, un enrichissement à la surface de plus de 30 fois sa composition dans le cœur du matériau, une profondeur du front de précipitation de 0,05 à 0,4 µm, un coefficient de diffusion de $9{,}1.10^{-16}$ à $2{,}6.10^{-15}$ $m^2 \cdot s^{-1}$. Pour le silicium [3,9,11,17,19,20,45], on mesure un enrichissement à la surface de 20 à 30 fois sa composition dans le cœur du matériau, une profondeur du front de précipitation de 0,1 à 0,5 µm, un coefficient de diffusion de $1{,}5.10^{-15}$ à $3{,}6.10^{-15}$ $m^2 \cdot s^{-1}$; et pour l'aluminium [3,11,17,19,45], on trouve un enrichissement à la surface de 10 à 20 fois sa composition dans le cœur du matériau, et une profondeur du front de précipitation de 0,1 à 0,4 µm.

1.2.3.2 NATURE DES OXYDES FORMÉS

De nombreux auteurs ont caractérisé la nature des oxydes formés sur la surface des aciers par différents moyens : les techniques XPS et EDS (spectroscopie dispersive en énergie) associé au MEB, ou au MET. D'après les résultats, on trouve que les oxydes formés dépendent de la composition de l'acier, et des conditions de recuit, comme la température et l'humidité de l'atmosphère. Pour des conditions voisines des recuits industriels, les oxydes les plus fréquemment analysés sont MnO [3,8,10,11,16,22,23,25–27,33,35,36], SiO_2 [3,10–12,18,22,26,33], $MnSiO_3$ [3,8–11,18], Mn_2SiO_4 [3,9–12,19,22], Al_2O_3, $MnAl_2O_4$ ou des oxydes de bore comme B_2O_3[9] [3,8,10,11,16,19,22].

Les principaux résultats des auteurs sur la nature des oxydes présents à la surface de l'acier sont présentés dans la Figure 1-8, en fonction du point de rosée et de la composition en manganèse et en silicium de l'acier ($w'_{Mn} = \frac{w_{Mn}}{w_{Mn}+w_{Si}}$ avec w_{Mn} et w_{Si}, les fractions massiques de manganèse et silicium), pour les oxydes simples du type MnO et SiO_2 et pour les autres oxydes comme $MnSiO_3$ et Mn_2SiO_4. On voit que, indépendamment du point de rosée, quand la teneur en silicium est grande (w'_{Mn} faible), l'oxyde formé est SiO_2, tandis que, quand la teneur en manganèse est dominante (w'_{Mn}

[9] B_2O_3 n'existe cependant pas seul, mais lié à d'autres oxydes en solution solide, comme le MnO.

tend vers 1), on trouve essentiellement du MnO, puis pour les concentrations intermédiaires, ce sont les oxydes mixtes qui se forment lors de l'oxydation sélective.

Ces résultats sont cohérents avec la stabilité thermodynamique des oxydes prédits par les calculs d'énergie de Gibbs pour les alliages binaires (FeSi ou FeMn) ou ternaires FeSiMn [3]. Pour les recuits sous une atmosphère N_2-5%vol.H_2 à 800°C avec un point de rosée dans la zone de −50 à −30°C, l'oxyde le plus stable est MnO pour les alliages binaires FeMn (%mass. en Mn ∈ [0,2 ; 2,0]), et SiO_2 pour les alliages binaires FeSi. Dans le cas des alliages ternaires FeMnSi (%mass. en Mn ∈ [0,2 ; 2,0] et %mass. en Si ∈ [0,01 ; 0,1]), $MnSiO_3$ et Mn_2SiO_4 sont thermodynamiquement stables [3].

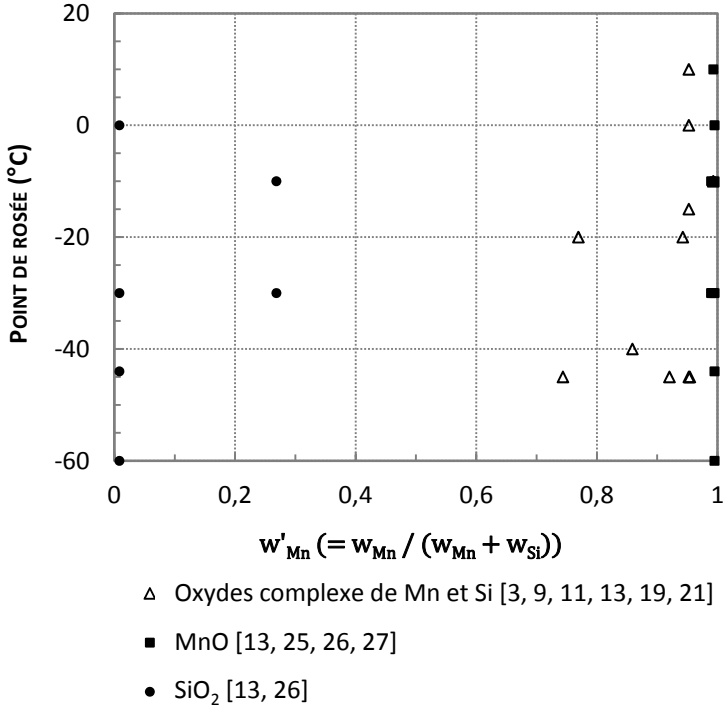


FIGURE 1-8 : NATURE DES PRINCIPAUX OXYDES FORMÉS PENDANT UN RECUIT CONTINU, EN FONCTION DU POINT DE ROSÉE ET DE LA COMPOSITION EN MANGANÈSE ET EN SILICIUM DE L'ACIER

1.2.3.3 TAUX DE COUVERTURE DES OXYDES ET DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES D'OXYDES

Le niveau d'oxydation sélective est généralement caractérisé par le taux de couverture par les oxydes sur la surface. La technique de caractérisation couramment utilisée est l'imagerie de microscopie électronique à balayage (MEB). Le taux de couverture par les oxydes est calculé par analyse d'images de la façon suivante : on fait la somme des surfaces occupées par les particules d'oxydes et on la divise par la surface totale observée [3,17,19]. Le taux de couverture par les oxydes permet de comparer le niveau d'oxydation sélective entre les essais sur différents échantillons soumis à différentes conditions de recuit.

La Figure 1-9 trace l'évolution du taux de couverture en fonction du point de rosée avec quelques résultats obtenus sur des échantillons de composition comparable[10] [3,17,19,21,29]. Le taux de couverture ne semble pas varier beaucoup en fonction de l'évolution de l'humidité de l'air. Il est malgré tout plus important à bas point de rosée.

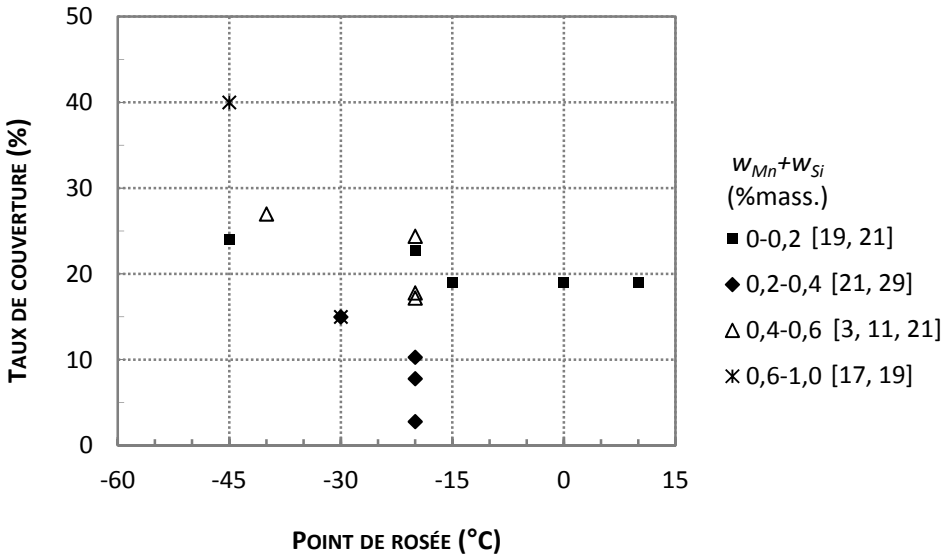


FIGURE 1-9 : ÉVOLUTION DU TAUX DE COUVERTURE PAR LES OXYDES EN FONCTION DU POINT DE ROSÉE

On trace ensuite l'évolution du taux de couverture par les oxydes en fonction de la somme des fractions massiques en manganèse et silicium [3,17,19,21,29] (Figure 1-10). Il apparaît que, dans des conditions de recuit comparables, le taux de couverture croît généralement avec l'augmentation de concentration des éléments d'addition dans l'acier.

[10] Ce sont essentiellement des aciers IFTi qui contiennent du Mn et du Si et qui sont très peu alliés par d'autres éléments d'addition. Les concentrations en manganèse de ces échantillons s'étalent de 0,14 %mass. à 0,8 %mass., et les concentrations en silicium sont de 0,007 %mass. à 0,2 %mass.

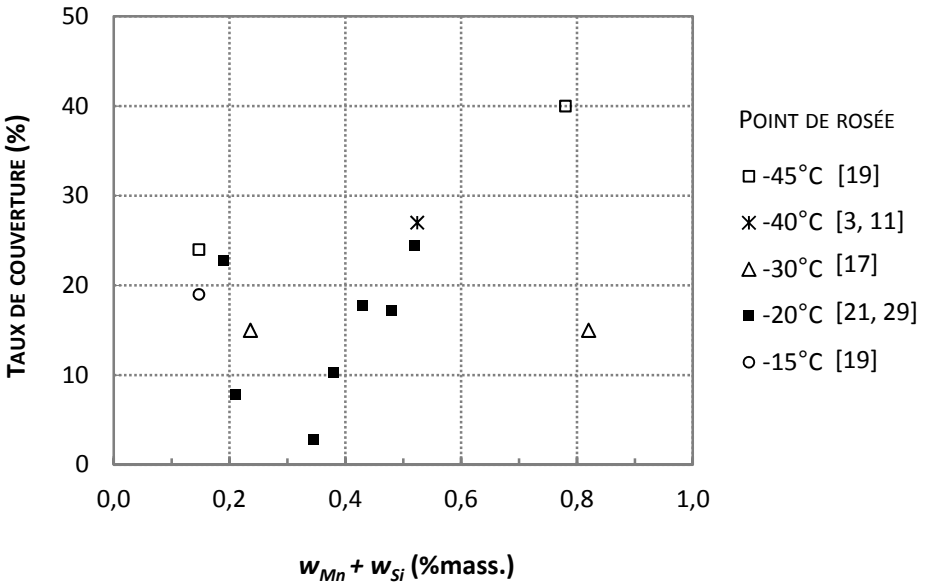


FIGURE 1-10 : ÉVOLUTION DU TAUX DE COUVERTURE DES OXYDES EN FONCTION DE LA SOMME DES FRACTIONS MASSIQUES EN MANGANÈSE ET SILICIUM

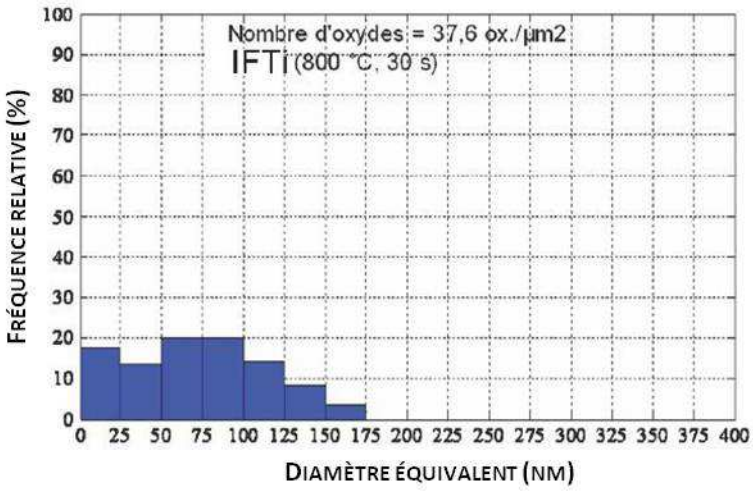
L'analyse des images MEB permet d'estimer la statistique de distribution de tailles des particules d'oxydes, ainsi que la population surfacique des particules. En comparant la distribution des particules d'oxydes entre les recuits réalisés avec des temps de maintien différents, on arrive à extraire des informations sur la croissance des particules d'oxydes au cours du temps [3].

La Figure 1-11 montre un exemple de comparaison de la distribution de tailles des particules en fonction du temps de recuit (30 s pour la Figure 1-11(a) et 120 s pour la Figure 1-11(b)) [3]. On constate, dans cet exemple, une diminution de la densité surfacique[11] des particules d'oxydes lorsque le temps de recuit augmente (37,60 ox/µm^2 pour 30 s et 8,70 ox/µm^2 pour 120 s), et une augmentation de la population d'oxydes de grands diamètres équivalents[12].

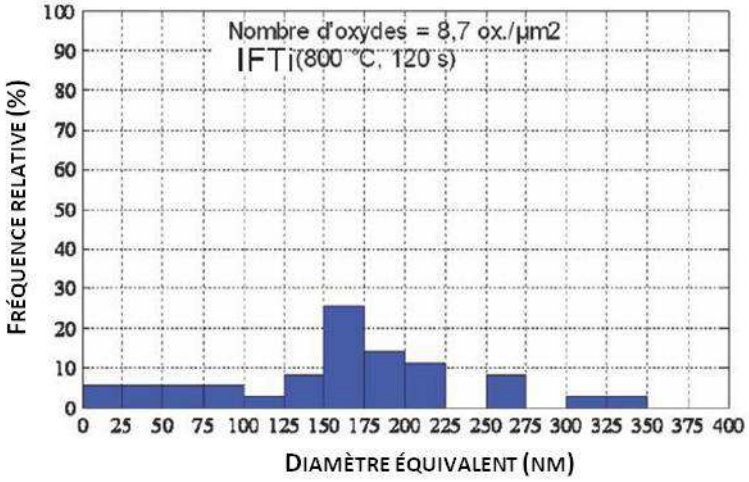
Par rapport au paramètre caractéristique de taux de couverture par les oxydes, la distribution de taille des particules d'oxydes donne des informations plus précises de l'état de l'oxydation sélective. Mais le taux de couverture reste le paramètre caractéristique le plus utile pour la galvanisation, car les oxydes ne sont pas mouillés par le métal liquide.

[11] Nombre de particules par unité d'aire surfacique.

[12] Le diamètre équivalent d'une particule de forme irrégulière est le diamètre d'un disque qui a une surface égale à celle de la particule. Notons S la surface de la particule, et D_{eq} son diamètre équivalent : $S = \frac{1}{4}\pi {D_{eq}}^2$, c'est-à-dire $D_{eq} = 2\sqrt{S/\pi}$.



(A) ÉCHANTILLON IFTI RECUIT À 800°C, TEMPS DE MAINTIEN DE 30 S



(B) ÉCHANTILLON IFTI RECUIT À 800°C, TEMPS DE MAINTIEN DE 120 S

FIGURE 1-11 : COMPARAISON DE LA DISTRIBUTION DE DIAMÈTRE ÉQUIVALENT DES PARTICULES D'OXYDES

1.2.3.4 STRUCTURE DE LA SURFACE ET GERMINATION PRÉFÉRENTIELLE

Le recuit occasionne très souvent un facettage[13] de la surface. La structure de la surface dépend des conditions opératoires du recuit, de la composition chimique de l'acier et de l'orientation cristallographique des grains. Les observations MEB des échantillons recuits, montrent une germination préférentielle des oxydes sur les joints de grains et les marches de la surface [3,19,27,29].

[13] L'énergie de surface d'une face instable d'orientation donnée peut diminuer par l'apparition de deux autres orientations stables. Ce phénomène de facettage de la surface se produit par une légère reconstruction de la surface pour minimiser l'énergie de surface. La surface est alors composée de terrasses séparées par des marches.

Dans les travaux d'Ollivier Leduc [3], les oxydes de grandes tailles ont été observés sur les joints de grains (Figure 1-12). On voit aussi qu'il y a une différence de distribution de tailles des particules d'oxydes entre des grains voisins qui ont probablement des orientations de grain différentes.

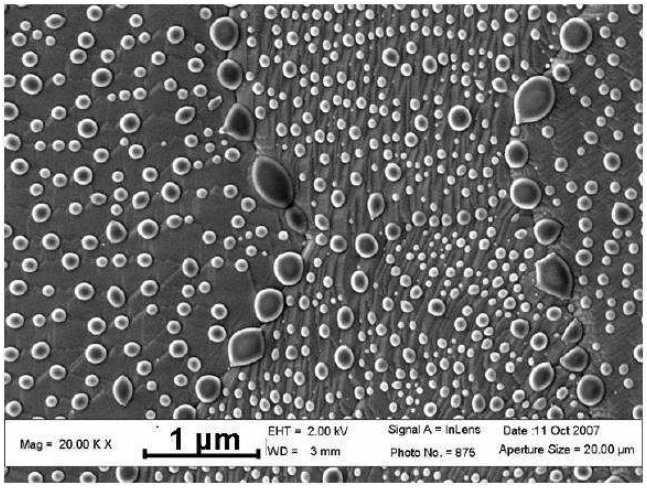


FIGURE 1-12 : STRUCTURE DE LA SURFACE ET GERMINATION PRÉFÉRENTIELLE [3]

La caractérisation EBSD et l'imagerie MEB montrent une différence de distribution de tailles des particules d'oxydes sur les différentes orientations de grains. La Figure 1-13 donne un des principaux résultats d'Ollivier Leduc [3] sur les effets de l'orientation des grains : la cartographie EBSD est réalisée sur un alliage ternaire de Fe-0,5%Mn-0,1%Si recuit à 800°C pendant 60 s. Les quatre images MEB correspondent à quatre grains d'orientation différente. Sur cet exemple, on voit que les facettes sont différentes sur les quatre grains. La taille des particules et la densité surfacique de particules varient d'une orientation à l'autre. L'état de l'oxydation de la surface est hétérogène d'un point de vue macroscopique. On voit également que les particules se trouvent principalement sur les marches de facettage de la surface. Cet exemple présente donc des liens entre l'orientation des grains et la formation des particules d'oxydes.

De façon plus quantitative, la Figure 1-14 présente l'évolution de la densité surfacique des oxydes en fonction de l'orientation des grains sur l'échantillon de l'alliage Fe-0,5%Mn-0,1%Si recuit à 800°C pendant 60 s. Les densités surfaciques des oxydes sont de 50±8, 24±2 et 15±2 par μm^2 pour l'orientation {100}, {110} et {111} respectivement. Les mesures du diamètre équivalent des particules sur ces trois orientations montrent que les particules sont plus petites sur l'orientation {100} (58±42 nm) et l'orientation {111} (59±41 nm) que sur l'orientation {110} (92±38 nm).

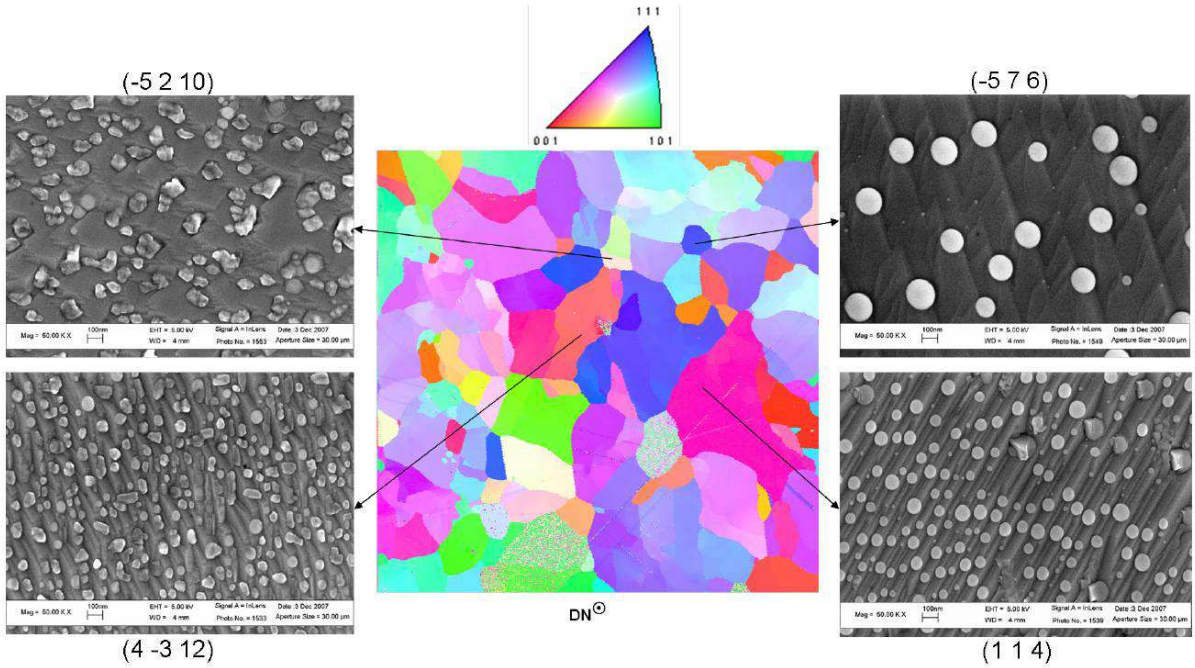


FIGURE 1-13 : COMPARAISON DE DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES FORMÉES SUR LES DIFFÉRENTES ORIENTATIONS DES GRAINS D'UN ALLIAGE TERNAIRE DE FE-0,5%MN-0,1%SI RECUIT À 800°C PENDANT 60 S [3] (DIMENSION DE CARTOGRAPHIE EBSD : 1100 µm × 1100 µm)

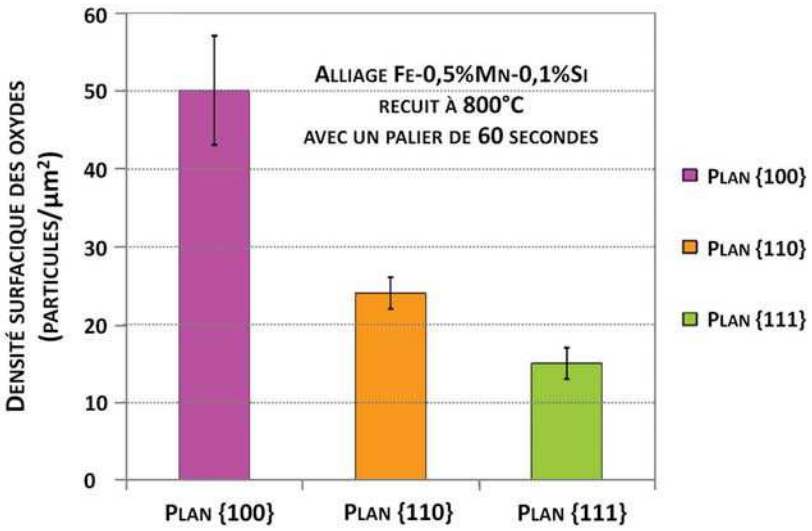


FIGURE 1-14 : DENSITÉS SURFACIQUES DES PARTICULES OBTENUES SUR DES GRAINS {100}, {110} ET {111} DE L'ALLIAGE FE-0,5%MN-0,1%SI RECUIT À 800°C AVEC UN PALIER DE 60 SECONDES [3]

Les mécanismes de cette germination préférentielle sur les surfaces de différentes orientations restent encore peu connus. L'un des objectifs de notre travail consistera à étudier les mécanismes de ces phénomènes locaux, afin de fournir à plus long terme des clés pour la prévision de l'oxydation sélective en fonction des types d'acier et des conditions de recuit.

1.3 MODÉLISATIONS DE L'OXYDATION SÉLECTIVE

Les approches de modélisation présentent un rôle important dans l'extrapolation des résultats expérimentaux. Nous recensons dans cette partie l'état de l'art des travaux théoriques de modélisation réalisés dans les études de l'oxydation sélective.

Le modèle de base dans les études de l'oxydation sélective est le modèle de diffusion de Wagner [47] écrit pour l'oxydation sélective des alliages binaires. Par la suite, de nombreux auteurs [18,25,48–60] ont développé différentes versions dérivées du modèle de Wagner en proposant des améliorations de la version originale. La réaction d'interface et l'effet des précipités dans la matrice, sont pris en compte dans les différentes versions de modèle amélioré. Ces études modélisent essentiellement l'oxydation interne des alliages dans le cadre de la corrosion sèche des matériaux et ils prédisent la profondeur du front d'oxydation. Puis ces modèles peuvent être utilisés pour estimer la transition entre l'oxydation interne et l'oxydation externe.

Dans cette partie, nous commençons par une brève description de la version originale du modèle de Wagner et essayons ensuite de présenter dans l'ordre chronologique quelques améliorations du modèle original de Wagner durant les dernières années par différentes équipes de recherche.

1.3.1 VERSION ORIGINALE DU MODÈLE DE WAGNER

Depuis sa publication il y a cinquante ans, le modèle de Wagner [47] reste le modèle fondateur dans les études de l'oxydation interne des alliages métalliques malgré ses nombreuses hypothèses et limitations.

Ce premier modèle contient une étude précise de la diffusion, à partir de la loi de Fick, écrite en une dimension, et considère les hypothèses suivantes : l'alliage étudié est un alliage binaire, un seul élément s'oxyde, la nature de l'oxyde formé est unique, la solubilité de l'oxyde formé est faible dans la matrice d'alliage, la cinétique de croissance des particules d'oxydes est très rapide, et l'influence des précipités est négligeable sur la diffusion des atomes.

Plus concrètement, en considérant l'oxydation interne d'un seul élément M d'un alliage binaire qui forme un oxyde unique du type MO_ν, avec un front de précipitation à la position $\xi(t)$ à l'instant t, le modèle original de Wagner s'écrit avec les équations suivantes :

$$\frac{\partial O}{\partial t}(x,t) = D_O \frac{\partial^2 O}{\partial x^2}(x,t) \qquad \text{pour } 0 < x < \xi(t) \qquad \textbf{ÉQUATION 1-3}$$

$$\frac{\partial M}{\partial t}(x,t) = D_M \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}(x,t) \qquad \text{pour } x > \xi(t) \qquad \textbf{ÉQUATION 1-4}$$

avec x la distance à la surface, O et M les fractions molaires d'oxygène et de l'élément M respectivement, D_O et D_M les coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'élément M dans la matrice de l'alliage. Ces deux équations décrivent la diffusion selon la loi de Fick pour de faibles fractions molaires en une dimension. On distingue deux zones : le domaine $0 < x < \xi(t)$ qui est la zone de précipitation de MO_v avec une concentration nulle de l'élément M non oxydé et une fraction molaire d'oxygène dissous non nulle ; puis le domaine $x > \xi(t)$ vers le cœur de la matrice de l'alliage avec une concentration en oxygène dissous nulle mais une fraction molaire de l'élément M non nulle.

La Figure 1-15 illustre cette évolution de la fraction molaire de l'oxygène dissous dans le domaine $0 < x < \xi(t)$, et l'évolution de la fraction molaire de M dans le domaine $x > \xi(t)$ en fonction de la distance x à la surface (située en $x = 0$).

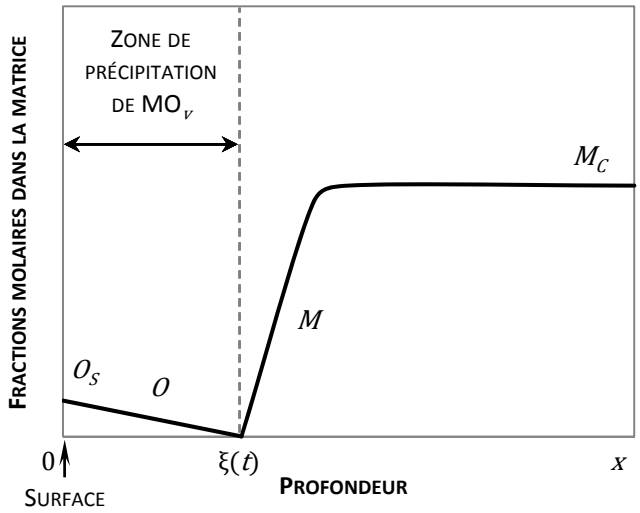


FIGURE 1-15 : ÉVOLUTION DE LA FRACTION MOLAIRE D'OXYGÈNE DISSOUS ET DE L'ÉLÉMENT M EN FONCTION DE LA PROFONDEUR *X* DANS LA VERSION ORIGINALE DU MODÈLE DE WAGNER

Dans ce modèle, les conditions aux limites au front de précipitation sont les suivantes :

$$O(\xi(t),t) = M(\xi(t),t) = 0 \qquad \text{pour } t > 0 \qquad \textbf{ÉQUATION 1-5}$$

$$-v\, D_M \frac{\partial M(\xi(t)^+,t)}{\partial x} = D_O \frac{\partial O(\xi(t)^-,t)}{\partial x} \qquad \text{pour } t > 0 \qquad \textbf{ÉQUATION 1-6}$$

avec $O(\xi(t),t)$ et $M(\xi(t),t)$ les fractions molaires de l'oxygène et de l'élément M respectivement au front de précipitation $x = \xi(t)$ à l'instant t, v le coefficient stœchiométrique de l'oxyde MO_v. D'après ces conditions aux limites, on suppose qu'au front de précipitation, les flux de l'oxygène et de l'élément M sont entièrement consommés pour former les précipités de l'oxyde sous forme MO_v

(Équation 1-6), les fractions molaires de l'oxygène dissous et de l'élément M sont donc toutes les deux nulles (Équation 1-5).

De plus, on a encore deux conditions aux limites, en $x = 0$ et $x \to \infty$:

$$O(0,t) = O_s \qquad \text{pour } t \geq 0 \qquad \textbf{ÉQUATION 1-7}$$

$$M(+\infty,t) = M_c \qquad \text{pour } t \geq 0 \qquad \textbf{ÉQUATION 1-8}$$

avec O_s la fraction molaire de l'oxygène à l'extrême surface qui est en équilibre avec l'oxygène de l'atmosphère, et M_c la fraction molaire de l'élément M dans le cœur de l'alliage. Pour chaque instant t, on considère que la fraction molaire à l'extrême surface et la fraction molaire dans le cœur de l'alliage (loin de la zone de précipitation) ne varient pas et sont égales à leurs valeurs initiales.

Rappelons que les conditions initiales pour ce modèle sont les suivantes :

$$O(x,0) = 0 \qquad \text{pour } x > 0 \qquad \textbf{ÉQUATION 1-9}$$

$$O(x,0) = O_s \qquad \text{pour } x = 0 \qquad \textbf{ÉQUATION 1-10}$$

$$M(x,0) = M_c \qquad \text{pour } x \geq 0 \qquad \textbf{ÉQUATION 1-11}$$

avec $O(x,0)$ et $M(x,0)$ les fractions molaires de l'oxygène et de l'élément M respectivement à une profondeur x à l'instant $t = 0$. À l'instant initial, la concentration d'oxygène dissous est nulle dans l'alliage sauf à l'extrême surface, et la concentration de l'élément M est égale à la valeur M_c dans l'ensemble de matrice.

Comme on suppose que la cinétique du processus est gouvernée par la diffusion et non par la formation des particules d'oxydes, la profondeur d'oxydation est une fonction parabolique du temps :

$$\xi(t) = 2\gamma\sqrt{D_O t} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-12}$$

avec γ un paramètre sans dimension qui peut être déterminé par la solution des équations 1-6 à 1-12 :

$$\frac{O_s}{M_c} = \frac{\nu \exp(\gamma^2)\,\mathrm{erf}\,\gamma}{\sqrt{\emptyset}\exp(\gamma^2\emptyset)\,\mathrm{erfc}\left(\gamma\sqrt{\emptyset}\right)} \qquad \text{avec } \emptyset = \frac{D_O}{D_M} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-13}$$

où erf est la fonction d'erreur telle que

$$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-\zeta^2} d\zeta \qquad \textbf{ÉQUATION 1-14}$$

et erfc est la fonction d'erreur complémentaire,

$$\mathrm{erfc}(z) = 1 - \mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta \qquad \textbf{ÉQUATION 1-15}$$

Les évolutions de la fraction molaire de l'oxygène dissous et de l'élément M en fonction de la distance à la surface à l'instant t, peuvent être déduites en résolvant le système d'équations 1-3 à 1-12, et on obtient :

$$O(x,t) = O_s \left(1 - \frac{\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_O t}}\right)}{\mathrm{erf}\,\gamma} \right) \qquad \text{pour } 0 \leq x \leq \xi(t) \qquad \textbf{ÉQUATION 1-16}$$

$$M(x,t) = M_c \left(1 - \frac{\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_M t}}\right)}{\mathrm{erfc}\,(\gamma \emptyset^{1/2})} \right) \qquad \text{pour } x \geq \xi(t) \qquad \textbf{ÉQUATION 1-17}$$

Le modèle de Wagner permet de modéliser l'oxydation interne sous contrôle diffusionnel. On peut également envisager de prédire les conditions de transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe à partir du modèle de Wagner. Par la connaissance de la position du front de précipitation $\xi(t)$ qui dépend du flux d'oxygène entrant et du flux de l'élément oxydable (Équations 1-5 et 1-6), on peut admettre que l'oxydation externe est un cas limite du mode d'oxydation interne dans le cas où la diffusion de l'oxygène est bloquée à la surface. Wagner [47] a proposé que la transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe ait lieu quand la fraction volumique des précipités d'oxydes au front de réaction atteint une valeur critique et devient bloquante pour la diffusion de l'oxygène vers le cœur de l'alliage.

Pour calculer la fraction volumique critique de transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe, Wagner [47] applique les équations 1-16 et 1-17 à la condition aux limites au front de précipitation (Équation 1-6), et obtient l'Équation 1-13. En considérant que la position du front de réaction est complètement déterminée par la diffusion de l'oxygène et que l'élément M est peu consommé dans la zone $x > \xi(t)$, on est dans le cas limite où $\gamma \ll 1$ et $\gamma\, \emptyset^{1/2} \gg 1$, soit $\frac{D_M}{D_O} \ll \frac{O_s}{M_c} \ll 1$. L'Équation 1-13 peut être simplifiée et on obtient l'équation suivante :

$$\gamma \approx \left(\frac{O_s}{2\, \nu\, M_c} \right)^{1/2} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-18}$$

De plus, Wagner [47] introduit g la fraction molaire d'oxydes MO_v formés à l'intérieur de la matrice métallique, et V le volume molaire de l'alliage de base, g/V est la concentration de l'oxyde en mol/m^3. En considérant que le front de précipitation d'aire A avance d'une distance $d\xi$, le nombre de moles d'oxyde précipité doit être égal au nombre de moles de M qui arrivent au front par diffusion, soit :

$$\frac{g}{V} A d\xi = \lim_{\epsilon \to 0} \left(\frac{D_M \, A}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_{x=\xi+\epsilon} \right) dt \qquad \textbf{ÉQUATION 1-19}$$

Grâce à l'Équation 1-12 et en dérivant l'Équation 1-17 pour obtenir $\frac{\partial M}{\partial x}$, on obtient l'expression d'un coefficient d'enrichissement α :

$$\alpha = \frac{g}{M_c} = \left[\gamma \, \pi^{1/2} \emptyset^{1/2} \exp(\gamma^2 \emptyset) \operatorname{erfc}\left(\gamma \emptyset^{1/2}\right) \right]^{-1} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-20}$$

En combinant l'Équation 1-18 et l'Équation 1-20, on peut estimer la valeur critique de la fraction molaire de l'oxyde précipité (notée g^*), au-dessus de laquelle la fraction molaire de l'oxyde précipité devient trop importante et la diffusion de l'oxygène sera bloquée dans les couches supérieures.

À partir de g^*, on calcule la fraction volumique critique g_v^* selon l'équation suivante :

$$g_v^* = g^* \frac{V_{MO_v}}{V} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-21}$$

où V_{MO_v} est le volume molaire de l'oxyde MO_v.

Wagner [47] prédit alors la transition entre l'oxydation interne et externe par M_c^* qui est la valeur critique de la fraction molaire initiale en élément M dans l'alliage étudié :

$$M_c^* = \left(\frac{\pi \, g_v^* \, V \, O_s \, D_O}{2 \, \nu \, V_{MO_v} \, D_M} \right)^{1/2} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-22}$$

où V est le volume molaire de l'alliage de base, V_{MO_v} est le volume molaire de l'oxyde MO_v.

Rapp [59] a testé en 1965 cette théorie de Wagner avec l'exemple concret de l'oxydation d'un alliage Ag-In, et il a estimé une fraction volumique critique g_v^* d'environ 0,30 dans le cas de la formation de l'oxyde de $InO_{1,5}$.

1.3.2 VERSIONS AMÉLIORÉES DU MODÈLE DE WAGNER

À partir du modèle de Wagner [47] publié dans les années cinquante, de nombreux auteurs ont proposé des améliorations pour se rapprocher des conditions d'oxydation sélective plus complexes. Nous présentons dans cette partie les améliorations proposées jusqu'à nos jours dans les différents travaux d'étude.

Une première amélioration non linéaire du modèle de Wagner a été suggérée par Kirkaldy [48] en 1971. Il introduit un facteur dans le coefficient de diffusion de l'oxygène en considérant qu'il dépend de la fraction volumique de matrice non occupée par les précipités dans la zone oxydée :

$$D_O = D_O^c \frac{V_m}{V_m + V_p} = D_O^c (1 - g_v) \qquad \textbf{ÉQUATION 1-23}$$

avec D_O le coefficient de diffusion de l'oxygène dans une matrice contenant des précipités, D_O^c le coefficient de diffusion de l'oxygène dans une matrice sans précipité, V_p le volume occupé par les précipités, V_m le volume de matrice métallique dans la zone oxydée, $(V_m + V_p)$ étant le volume total de la zone oxydée, et g_v la fraction volumique des précipités d'oxydes formés à l'intérieur de la matrice métallique.

Kirkaldy [48] considère que la diffusion de l'élément M se produit dans le cœur de l'alliage uniquement et donc que le coefficient de diffusion de l'élément M n'est pas influencé par la présence de précipités. Kirkaldy [48] ne modifie pas D_M dans son approche.

L'approximation de Kirkaldy [48] sur le coefficient de diffusion repose sur deux hypothèses : (i) la forme des précipités doit être cylindrique avec un axe parallèle à la direction de diffusion, cette hypothèse est moins forte quand la fraction volumique des précipités est faible ; (ii) les courts-circuits de diffusion à l'interface précipité-matrice ne sont pas pris en considération, cela implique une erreur sur le résultat qui peut être élevée dans les cas où l'effet de raccourci devient important en présence de nombreux précipités.

Finalement, le coefficient de diffusion de l'oxygène proportionnel à la fraction volumique de matrice métallique dans la zone oxydée a été l'amélioration essentielle dans la version de Kirkaldy [48] par rapport à la version originale de Wagner [47].

En 1978, sept ans après la version de Kirkaldy [48], Laflamme et Morral [49] ont développé leur version en prenant en compte la solubilité réelle de l'oxyde formé. En introduisant K_s, le produit de solubilité de l'oxyde formé, Laflamme et Morral [49] considèrent que la version originale du modèle de Wagner [47] (ainsi que la version améliorée de Kirkaldy [48]) est un cas limite quand le produit de

solubilité de l'oxyde formé est égal à zéro. Dans ce premier cas limite où $K_s \to 0$, la fraction de précipités est constante dans la zone supérieure oxydée et la précipitation se produit à l'interface entre la matrice métallique et la couche oxydée. Ils ont discuté ensuite un deuxième cas limite quand le produit de solubilité de l'oxyde formé est égal au produit de la fraction molaire de l'oxygène à l'extrême surface qui est en équilibre avec l'oxygène de l'atmosphère et la fraction molaire de l'élément M dans le cœur de l'alliage. Dans ce second cas où $K_s \to O_s M_c$, la précipitation est continue à travers la couche oxydée lorsque celle-ci se forme. Ils considèrent que les atomes de la phase gazeuse ont une mobilité supérieure à celle des atomes du soluté dans le métal, et ils trouvent que la quantité de précipités suit une fonction d'erreur à travers la couche oxydée.

Ensuite en 1981, Whittel *et al.* [50] ont développé leur version en tenant compte de la formation des oxydes des deux éléments dans l'alliage binaire étudié. Dans les versions précédentes, on négligeait l'oxydation du métal de base (Fe) et on formait un seul type d'oxyde de l'élément d'addition M. En prenant l'exemple d'un alliage binaire FeMn et en considérant qu'il se forme les oxydes de FeO et MnO, Whittel *et al.* [50] ont démontré que, dans ces conditions, il n'y a pas de délimitation nette du front de précipitation, la concentration de l'élément varie continument de la surface vers le cœur du matériau, les oxydes précipitent partout dans la zone oxydée et pas seulement au front d'oxydation. La composition de l'oxyde formé varie également en fonction de la profondeur. Les propriétés thermodynamiques du système oxygène - élément oxydé et les paramètres cinétiques sont considérés comme des facteurs importants dans la compréhension des mécanismes de l'oxydation sélective.

En 1991, Mataigne *et al.* [18] ont ajusté le modèle en introduisant une correction sur le coefficient de diffusion pour tenir compte de l'influence des raccourcis de diffusion créés suite à la formation et à la croissance des interfaces précipité-matrice. En supposant que l'énergie d'activation de diffusion dans les joints de grains est égale à 0,5 fois l'énergie d'activation de diffusion dans un monocristal, ils proposent la formule suivante pour l'estimation de la valeur critique de la fraction molaire initiale en élément M dans la transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe :

$$M_c^{*\prime} = \left(\frac{\pi \, g_v^* \, V \, O_s \, D_O' \exp\left(-E_O/2RT\right)}{2 \, \nu \, V_{MO_v} \, D_M' \exp\left(-E_M/2RT\right)} \right)^{1/2} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-24}$$

avec D_O' et D_M' les facteurs de fréquence de diffusion de l'oxygène et de l'élément M dans la matrice d'alliage, E_O et E_M les énergies d'activation de diffusion de l'oxygène et de l'élément M dans la matrice d'alliage, R la constante universelle des gaz parfaits, et T la temperature.

Les énergies d'activation de diffusion E_O et E_M sont plus faibles dans les joints de grains que dans les grains monocristallins. Mataigne *et al.* [18] ont modélisé et comparé deux cas en tenant compte ou non de l'effet de raccourci des joints de grains des interfaces précipité-matrice pour l'oxydation d'un alliage FeSi.

Mataigne *et al.* [18] ont également proposé une approche dans les cas où l'alliage en question contient plusieurs éléments oxydables. Ils suggèrent qu'il faut comparer le flux entrant de l'oxygène à la somme des flux sortants de chaque élément oxydable. Le nouveau critère de transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe est proposé sous la forme suivante :

$$\sum_M M_c\left(v\ D_M\ V_{MO_v}\right)^{1/2} \geq \left(\frac{\pi\ g_v^*\ V\ O_s\ D_O}{2}\right)^{1/2} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-25}$$

Dans l'Équation 1-25, on compare la somme des contributions individuelles de tous les éléments oxydables et le flux de l'oxygène seul. L'oxydation externe a lieu quand la somme des contributions individuelles de tous les éléments oxydables est supérieure au flux de l'oxygène, et on se trouve dans les conditions critiques de transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe quand l'égalité de cette équation est remplie.

Ce modèle de diffusion de plusieurs éléments (Équation 1-25) ne tient pas compte des interactions éventuelles entre les diffusions simultanées des différents éléments, ce qui n'est pas toujours vrai dans le cas réel. La validation quantitative de ce modèle n'est pas évidente dans la pratique à cause de la présence de nombreuses grandeurs physiques dans l'Équation 1-25, qui ne sont connues qu'approximativement.

Un exemple concret a été donné par Mataigne *et al.* [18] sur la comparaison de deux aciers de compositions comparables en Si, Al, Mn et P mais différente en B. Sans l'ajout de bore, l'acier étudié s'oxyde en interne ; avec l'ajout de bore même en très faible quantité, l'acier étudié s'oxyde en externe. Le modèle montre que cela s'explique par la diffusion du bore qui est très rapide par rapport aux autres éléments (Si, Al, Mn et P). L'oxygène est alors consommé par la formation des oxydes de bore, ce qui diminue artificiellement le flux d'oxygène vis-à-vis des éléments qui diffusent moins vite.

Entre 1995 et 1998, Gesmundo *et al.* [51–55] ont effectué plusieurs études sur l'oxydation sélective des alliages binaires. Ils ont notamment étudié l'effet de la sursaturation sur la formation des oxydes et en particulier l'effet des concentrations de l'oxygène et de l'élément oxydé au front d'oxydation. Ils prennent en compte le fait qu'il faut établir une sursaturation au front d'oxydation pour que les nouvelles particules d'oxydes puissent se germer.

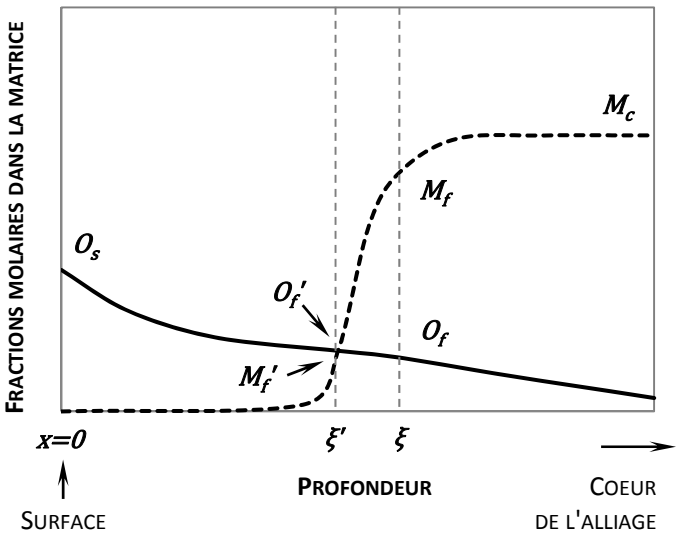


FIGURE 1-16 : PROFILS EN PROFONDEUR DES CONCENTRATIONS EN OXYGÈNE ET EN ÉLÉMENT OXYDÉ M [52]

Comme le montre la Figure 1-16 [52], les fractions molaires de l'oxygène et de l'élément M au front d'oxydation $x = \xi$ sont notées O_f et M_f. Le produit $(O_f)^{\nu} M_f$ est supérieur au produit K_S de solubilité de l'oxyde MO_ν formé. On définit le rapport $\frac{(O_f)^{\nu} M_f}{K_S}$ [14] comme le rapport de sursaturation noté η. La germination des nouvelles particules a lieu quand η est supérieur à une valeur critique η^*.

La sursaturation est présente dans une zone entre les abscisses $x = \xi'$ et $x = \xi$. En $x = \xi'$, les fractions molaires de l'oxygène et de l'élément M sont notées O_f' et M_f' et le produit $(O_f')^{\nu} M_f'$ est égal à K_S. Pour une profondeur $\xi' \leq x \leq \xi$, le rapport de sursaturation η augmente lorsque x augmente de ξ' à ξ.

L'amélioration essentielle de Gesmundo *et al.* [52] est d'avoir démontré que, pour un système donné dont les valeurs de produit de solubilité de l'oxyde formé K_S et des coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'élément oxydé D_O et D_M sont fixées, on peut calculer les variations des concentrations en oxygène ou en élément M au front d'oxydation ($x = \xi$), en fonction du rapport de sursaturation η qui dépend de la composition initiale de l'alliage et de la nature de l'oxyde formé.

Jusqu'en 1998, pendant les 40 ans qui suivent sa publication, le modèle de Wagner s'enrichit avec de nombreuses améliorations qui permettent de s'approcher de plus en plus de la réalité. Cependant, la résolution analytique du modèle devient plus en plus complexe. Il est généralement impossible de résoudre le modèle non-linéaire analytiquement sans de nombreuses hypothèses simplificatrices. Les

[14] En toute rigueur, il faut utiliser les activités.

auteurs [56,58,60,61] ont alors commencé à développer des solutions numériques du modèle de Wagner amélioré.

En 2004, Huin *et al.* [58] ont proposé un modèle numérique s'appuyant sur une discrétion en éléments finis en 1D (selon la profondeur x). Le système étudié est un alliage d'une seule phase contenant plusieurs éléments d'addition en solution et formant un nombre limité d'oxydes. Dans un volume élémentaire, pour chaque élément d'addition i :

$$C_i^T = C_i^D + \sum_{\alpha=1}^{n_p} \nu_{i\alpha} \cdot C_i^{P_\alpha} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-26}$$

avec C_i^T la fraction molaire totale de chaque élément i qui représente la somme des fractions molaires de l'élément i sous toutes les formes (dans la matrice comme dans les précipités), C_i^D la fraction molaire de l'élément i dissous dans la matrice, $C_i^{P_\alpha}$ la fraction molaire de l'oxyde α formé dans l'alliage, $\nu_{i\alpha}$ le coefficient stœchiométrique de l'élément i dans l'oxyde α, et n_p le nombre de formes d'oxydes.

En considérant que le coefficient de diffusion de l'élément i (noté D_i) dans la matrice est indépendant de la profondeur x et ne varie pas en fonction du temps [58], pour une température donnée, l'équation de diffusion pour chaque élément i peut être simplifiée et écrite sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C_i^T}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i^D}{\partial x^2} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-27}$$

Le maillage est composé de nœuds aux profondeurs $x_1 = 0, x_2, \dots, x_n$ séparés par les distances $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$. Les nœuds de maillage sont moins espacés à la surface que dans le cœur de l'alliage.

La procédure de résolution numérique du modèle consiste en deux étapes élémentaires consécutives. On commence par résoudre les équations de la diffusion sur chaque volume élémentaire pour passer de t à $t + \Delta t$. On calcule ensuite l'équilibre thermodynamique local avec le produit de solubilité K_s pour estimer la fraction d'oxydes précipités. Puis on prend en compte l'influence des précipités formés dans l'itération suivante sur la résolution des équations de la diffusion.

Huin *et al.* [58] ont modélisé, en 2004, grâce à cette approche numérique, des systèmes de plus en plus complexes, notamment des systèmes non isothermes contenant plusieurs éléments d'addition

qui forment des précipités de plusieurs oxydes simples (MnO, SiO_2, Al_2O_3) ou mixtes (Mn_2SiO_4). Dans ces systèmes non isothermes, la température varie en fonction du temps, et comme les coefficients de diffusion et la solubilité des oxydes formés dépendent de la température, ils varient donc aussi en fonction du temps. Ces variations ont pu être prises en compte dans le modèle par l'approche de la discrétisation du temps (intervalle Δt).

Quelques exemples d'applications concrètes ont été donnés par Huin *et al.* [58] sur des alliages binaires de FeAl, FeMn et des alliages ternaires de FeMnSi : (i) Ils ont trouvé que, pour un alliage ternaire contenant 1,225 %mass. de Mn et 0,075 %mass. de Si, le front de précipitation de l'oxyde de manganèse (MnO) est beaucoup plus près de la surface que celui de l'oxyde de silicium (SiO_2). Ceci peut être expliqué par le grand écart entre leurs produits de solubilité ($7{,}19 \cdot 10^{-12}$ pour MnO et $3{,}07 \cdot 10^{-23}$ pour SiO_2 à 800°C). Face à la même quantité d'oxygène disponible, la précipitation du MnO exige un enrichissement de manganèse beaucoup plus important que l'enrichissement du silicium pour la précipitation de SiO_2 à cause de son très grand produit de solubilité. (ii) Pour un alliage ternaire contenant 1,235 %mass. de Mn et 0,12 %mass. de Si avec un traitement thermique non isotherme (composé d'une montée linéaire en température de 130 s de 20°C à 800°C, un palier de 40 s à 800°C et une descente linéaire de 800°C à 500°C en 100 s), ils ont trouvé que l'enrichissement du manganèse paraît déjà significatif à la fin de la montée en température, puis que le front d'oxydation se décale vers une profondeur plus importante pendant le maintien à 800°C, enfin que le profil de concentration en manganèse varie peu durant le refroidissement. (iii) Toujours pour cet alliage ternaire contenant 1,235 %mass. de Mn et 0,12 %mass. de Si traité avec un cycle thermique non isotherme, ils ont mis en évidence, par la modélisation, l'influence de l'humidité de l'atmosphère sur l'oxydation sélective. Ils ont constaté que l'enrichissement des éléments d'addition à la surface est moins important à un point de rosée plus élevé (+15°C au lieu de −40°C), mais que le front d'oxydation se décale vers une profondeur plus importante.

Par ailleurs, Huin *et al.* [58] utilisent une approche thermodynamique pour prédire les formes d'oxyde précipité sur un alliage de composition connue, à un point de rosée donné. Ils tracent un diagramme de stabilité des oxydes avec les domaines de coexistence des oxydes en fonction de la concentration des éléments d'addition (Mn et Si). Ce diagramme est un outil préalable pour connaître les formes d'oxyde précipité. Les précipitations de ces oxydes sont ensuite prises en compte pour une meilleure modélisation de l'évolution de la concentration des éléments en profondeur.

Le modèle amélioré de Huin *et al.* [58] ne tient cependant pas compte de l'influence de la présence des précipités d'oxydes sur la diffusion de l'oxygène. En réalité, le coefficient de diffusion de

l'oxygène dépend non seulement de la température mais aussi de la fraction volumique des oxydes formés à l'intérieur de la matrice métallique. Pour améliorer cet aspect, Brunac *et al.* [61] ont repris en 2009 la méthode de Kirkaldy de 1971 [48], qui propose une variation du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique des précipités (Équation 1-23). Ils ont introduit ce coefficient de diffusion modifié dans le modèle numérique résolu par une discrétisation au cours du temps. Les résultats des modélisations avec ou sans diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de la fraction volumique de précipités formées sont comparés entre eux. Un exemple concret sur un alliage binaire contenant 0,5 %mass. Al montre que le front d'oxydation se trouve plus près de la surface dans le cas où l'influence de la présence des précipités sur le coefficient de diffusion de l'oxygène est prise en compte.

Enfin, Leblond [60] a proposé une estimation de la fraction massique critique des précipités qui provoque une transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe. En combinant la méthode de Kirkaldy [48] et la version originale du modèle de Wagner [47], il obtient la fraction massique critique des précipités donnée par l'équation suivante :

$$P_{cr} = \frac{1}{1 + \sqrt{V_{s-p}/V_{s-m}}} \qquad \textbf{ÉQUATION 1-28}$$

où P_{cr} est la fraction massique critique des précipités au-dessus de laquelle l'oxydation de l'alliage passe de l'oxydation interne à l'oxydation externe, V_{s-p} est le volume massique des précipités, et V_{s-m} est le volume massique de la matrice métallique. La méthode de Leblond [60] prédit que, pour l'alliage Ag-In, la fraction massique critique des précipités est de 0,45, ce qui correspond à peu près au double de l'estimation de Rapp [59], qui trouve une fraction volumique critique de 0,3, c'est-à-dire une fraction massique critique de 0,23. Cela dit, l'Équation 1-23 sous-estime probablement l'impact de la présence des précipités sur le coefficient de diffusion de l'oxygène.

1.3.3 RÉCAPITULATION DES ÉTUDES D'OXYDATION SÉLECTIVE PAR MODÉLISATION

En résumé, les études d'oxydation sélective par la modélisation sont essentiellement fondées sur le modèle de Wagner, qui est un modèle macroscopique de diffusion. Le modèle de Wagner permet d'étudier l'oxydation interne des alliages binaires principalement et donne une piste possible pour estimer la transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe.

À partir du modèle de Wagner, de nombreux auteurs [18,25,48–60] ont développé des versions améliorées, en prenant en compte l'influence de la présence des précipités sur la diffusion de l'oxygène et de l'élément oxydé et du produit de solubilité des oxydes formés.

Cependant, ces modèles n'apportent pas de description fine des mécanismes de l'oxydation externe comme la germination et la croissance des particules d'oxydes sur la surface. Or ce sont ces particules d'oxydes en surface qui gênent le dépôt du revêtement de zinc pendant la galvanisation en continu. Nous nous sommes donc intéressés dans ce travail à modéliser l'oxydation externe pour une meilleure compréhension de la germination et de la croissance des particules d'oxydes.

1.4 CONCLUSIONS DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Le recuit continu dans l'industrie de la galvanisation a pour but de restaurer la structure cristalline de l'acier qui provient du laminage à froid et de réduire les oxydes de fer. Habituellement, il est réalisé sous une atmosphère N_2-5%vol.H_2 à environ 800°C avec un temps de maintien de l'ordre d'une minute, précédé par une montée en température rapide (de l'ordre de 10°C·s^{-1}) et suivi par un refroidissement rapide (de l'ordre de 10°C·s^{-1}).

Malgré un procédé exploité depuis près de 80 ans [5] pour une grande partie des aciers à galvaniser, de nouvelles difficultés sont apparues à la suite du développement de nouveaux aciers dans lesquels on ajoute divers éléments d'addition comme le manganèse, le silicium et l'aluminium. Ces éléments sont plus oxydables que le fer, et dans les conditions habituelles de recuit industriel, leurs oxydes sont thermodynamiquement stables.

De nombreuses études ont été menées pour la compréhension de cette oxydation sélective. Pour les études expérimentales, les recuits sont réalisés dans des conditions comparables à un recuit industriel et sont effectués sur des aciers industriels mais aussi sur des alliages modèles binaires ou ternaires pour simplifier le problème. Les nuances d'aciers ou d'alliages étudiées sont principalement incluses dans les gammes [0-0,5 %mass.] pour le silicium et [0-2 %mass.] pour le manganèse.

Les techniques de caractérisation comme l'imagerie du MEB (*microscopie électronique à balayage* ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*), la cartographie EBSD (*Electron BackScattered Diffraction*), la topographie AFM (A*tomic Force Microscope*), la microscopie du MET (*Microscope Électronique en Transmission*), et les spectres XPS (*X-Ray Photoelectron Spectrometry*) et SDL (*Spectrométrie à Décharge Luminescente*) sont fréquemment employées pour connaître la nature chimique des particules d'oxydes formées sur la surface, la texture de surface, la distribution de tailles des particules, et la position du front d'oxydation.

Les résultats de la littérature montrent clairement un enrichissement des éléments d'addition à la surface de l'acier ce qui confirme l'oxydation sélective de ces éléments. La nature des oxydes formés le plus fréquemment sont MnO, SiO_2, $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4, Al_2O_3 suivant les conditions de recuit et la composition de l'acier étudié. Le point de rosée est un paramètre important pour les réactions de réduction des oxydes de fer et d'oxydation sélective des éléments d'addition. Avec la caractérisation EBSD, on a remarqué une influence de l'orientation des grains sur la formation de ces particules d'oxydes, mais les mécanismes restent encore très peu connus. La compréhension des phénomènes locaux nécessite plus d'investigations.

En appui des expériences, les approches de modélisation apportent des clés pour l'interprétation et l'extrapolation des résultats expérimentaux. Dans les travaux de recherche sur l'oxydation sélective, on trouve principalement des études sur l'oxydation interne avec le modèle de Wagner, qui est un modèle macroscopique de diffusion. Le modèle initial a été amélioré par de nombreux auteurs. L'influence des précipités sur la diffusion de l'oxygène et des éléments d'addition et le produit de solubilité des oxydes sont pris en compte dans les versions améliorées du modèle. La transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe peut être prédite lorsque les précipités bloquent complètement la diffusion de l'oxygène vers le cœur de l'acier. Cependant, la modélisation de l'oxydation externe, en particulier la germination et la croissance de particules d'oxydes en surface, reste très peu abordée.

Étant donnés les manques observés dans la littérature, nous nous sommes intéressés à la compréhension des phénomènes locaux de l'oxydation sélective des aciers et à la modélisation de la formation des particules d'oxydes à la surface.

Pour cela, nous emploierons les nouveaux outils de simulation *ab initio*, qui ont été développés depuis une dizaine d'années et qui permettent d'obtenir des informations à l'échelle atomique. Une partie expérimentale est également prévue afin d'obtenir des données de référence à comparer aux résultats numériques. Nous effectuerons les recuits dans le laboratoire sur des alliages modèles dans des conditions comparables à celles de l'industrie.

La structure cristalline de MnO est cubique, SiO_2 et Al_2O_3 sont polymorphes et $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4 sont des oxydes complexes. MnO est finalement l'oxyde le moins compliqué parmi ceux que l'on trouve fréquemment dans les études de l'oxydation sélective. Nous choisissons donc des alliages binaires de fer et de manganèse comme alliages modèles dans notre étude afin de pouvoir faciliter l'analogie entre les études expérimentale et théorique de simulation que nous souhaitons aborder.

2 ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

Nos objectifs pour l'étude expérimentale sont de parvenir à mieux comprendre les mécanismes élémentaires d'oxydation et à obtenir des résultats expérimentaux que nous comparerons à nos résultats de simulations numériques qui sont à l'échelle atomique. Il est donc très important d'établir les méthodes expérimentales appropriées afin d'étudier précisément les phénomènes d'oxydation sélective et de pouvoir extraire le plus grand nombre possible d'informations.

Dans ce chapitre, nous décrirons dans un premier temps, les matériaux utilisés, leurs préparations préliminaires, le protocole de traitement de recuit dédié à l'étude de l'oxydation sélective et les techniques de caractérisations qui nous permettent d'analyser les échantillons de façon pertinente. Les phénomènes découverts par nos études expérimentales sont présentés par la suite.

2.1 MATÉRIAUX ÉTUDIÉS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord les matériaux modèles que nous avons choisis pour cette étude, puis les protocoles de préparation, et ensuite les traitements thermiques pendant lesquels l'oxydation sélective se produit. Nous décrivons à la fin les techniques de caractérisation mises en œuvre qui permettent d'analyser les échantillons de façon pertinente. Plusieurs techniques ont été utilisées afin d'observer les textures de substrat, l'orientation des grains, les géométries des particules d'oxyde, la nature chimique et élémentaire des oxydes, et la concentration des éléments d'addition en profondeur.

2.1.1 MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

2.1.1.1 COMPOSITION CHIMIQUE DES MATÉRIAUX UTILISÉS

Étant donné que cette étude prend la suite des travaux effectués au LGPM sur la compréhension des mécanismes d'oxydation sélective des aciers, nous avons choisi de garder une certaine cohérence avec les systèmes étudiés auparavant dans notre équipe. Sachant que dans la thèse d'Ollivier Leduc [3], soutenue en février 2009, les échantillons étudiés sont principalement des aciers industriels complexes et quelques alliages ternaires de Fe-Mn-Si, nous avons estimé qu'il était nécessaire de choisir des matériaux modèles plus simples pour mieux mettre en évidence les phénomènes complexes d'oxydation sélective.

Nous avons donc décidé de travailler avec des alliages binaires à base de fer pour cette étude de la germination et de la croissance des oxydes en surface des aciers ferritiques. En tenant compte des difficultés intrinsèques de notre méthode de simulation numérique (partie 3.1), nous avons choisi

finalement une série d'alliages binaires de fer et de manganèse avec 4 concentrations différentes : 0,5 %mass., 1 %mass., 1,5 %mass. et 2 %mass. en fractions massiques de manganèse exprimées en pourcentage. Selon leur teneur en manganèse, nous les présentons dans ce manuscrit de la manière suivante : FeMnX%, où X% est le pourcentage massique de manganèse (par exemple, FeMn0,5% signifie que l'alliage Fe/Mn contient 0,5%mass. de manganèse).

Ces alliages binaires ont été élaborés par la société *Goodfellow* et nous sont livrés sous forme d'une tôle de 2 mm d'épaisseur de dimensions 10 cm×10 cm. Les compositions chimiques de ces échantillons sont présentées dans le Tableau 2-1. Elles sont analysées par la technique de spectrométrie d'émission optique à source étincelle dans les laboratoires d'*ArcelorMittal Research* à Maizière-lès-Metz. Ces analyses ont été réalisées avec un appareil SPECTROLAB M10 de la société SPECTRO dans des conditions d'excitation optimale propre à chaque élément.

TABLEAU 2-1 : COMPOSITIONS DES ALLIAGES UTILISÉS (%MASSIQUE)

	C	Mn	Si	B	N	Al	P	S	Ti	Cr	Co	Ni	Cu	Nb	Mo
FeMn0,5%	0,0023	0,539	0,002	<0,0003	0,0028	<0,0003	0,002	0,002	<0,0001	<0,0005	0,001	0,002	0,007	0,001	0,001
FeMn1%	0,0013	1,043	0,002	<0,0003	0,0028	<0,0003	0,002	0,001	<0,0001	<0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
FeMn1,5%	0,0016	1,680	0,002	<0,0003	0,0030	<0,0003	0,002	0,003	<0,0001	<0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
FeMn2%	0,0022	2,214	0,002	<0,0003	0,0027	<0,0003	0,002	0,001	<0,0001	<0,0005	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001

2.1.1.2 ÉTAT CRISTALLIN DES MATÉRIAUX UTILISÉS

Le diagramme d'équilibre binaire Fe-Mn présenté sur la Figure 2-1 (Massalski *et al.* [62]) nous indique les domaines de stabilité des différentes phases. En connaissant les compositions en manganèse de nos échantillons de 0,5 à 2% massique, nous pouvons déduire l'état cristallin à l'équilibre thermodynamique de nos échantillons en fonction de la température de travail.

Étant donné que la température des cycles thermiques de nos traitements d'oxydation sélective reste égale ou inférieure à 800°C (partie 2.1.3.3), les alliages que nous étudions dans ce travail se situent essentiellement dans le domaine de stabilité de la ferrite (fer alpha) qui a une structure cubique centrée. Plus précisément, selon Troiano *et al.* [63], la frontière entre la ferrite (fer alpha), et le domaine de coexistence de la ferrite α et l'austénite γ à 800°C se trouve à 3,2% en fraction massique de manganèse. Cela confirme que les alliages FeMn0,5%, FeMn1%, FeMn1,5% et FeMn2% sont sous forme de ferrite à 800°C à l'équilibre thermodynamique.

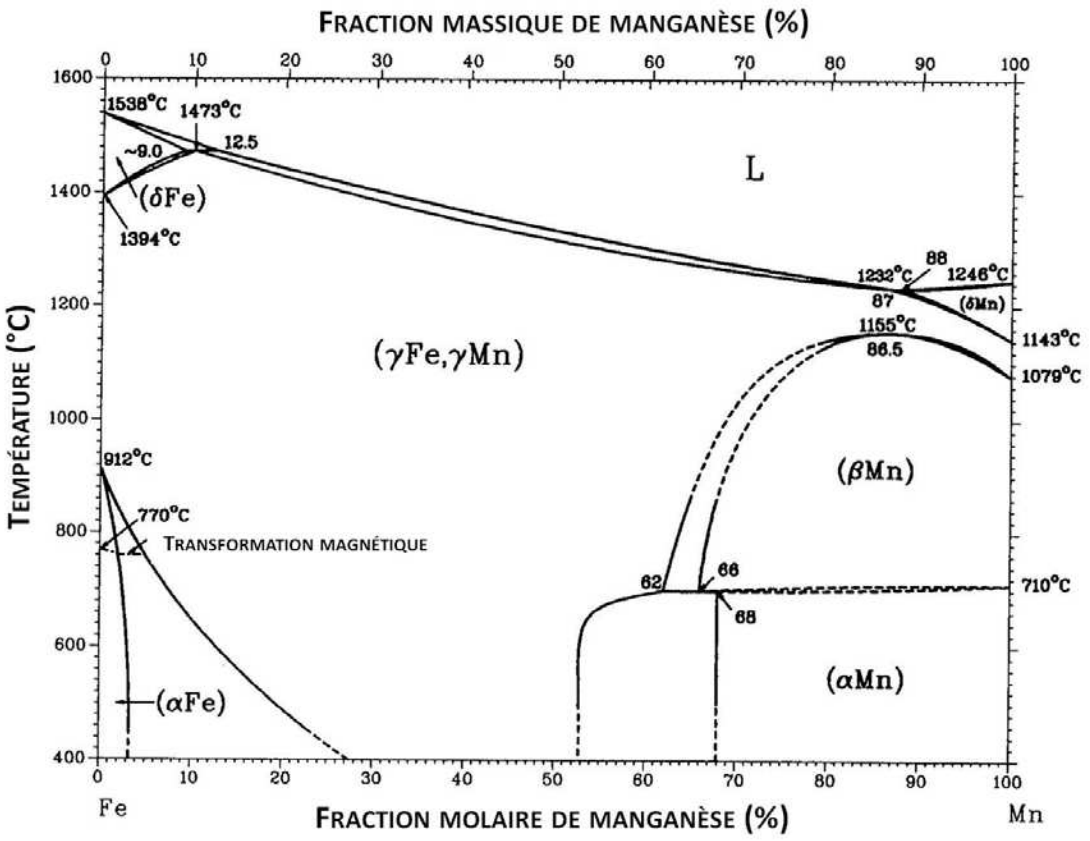


FIGURE 2-1 : DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE DE L'ALLIAGE BINAIRE DE FE-MN [62]

D'après le diagramme de phases [62], il ne se produit pas de transition de phase durant le recuit et le refroidissement des échantillons FeMn0,5%, FeMn1%, FeMn1,5% et FeMn2%. Par ailleurs, il existe une transformation magnétique de la ferrite autour de 770°C pour les quatre alliages étudiés. Cette transformation magnétique ne change probablement pas les particules d'oxydes déjà formées, mais l'influence de cette transformation magnétique durant la montée en température sur la germination des particules n'est pas connue.

Nous ne connaissons pas précisément la procédure de fabrication des alliages fournis par *Goodfellow*, les plaques d'alliages, obtenues par laminage, sont probablement partiellement écrouies. Si nous appliquons le recuit directement sur ces échantillons bruts, il va se produire un phénomène de recristallisation, en même temps que l'oxydation sélective. Or l'état initial d'écrouissage des plaques reçues peut être différent d'une plaque à l'autre. Nous préférons donc séparer l'effet de la recristallisation et les phénomènes d'oxydation sélective. Pour cela, nous effectuons un recuit préalable de recristallisation avant le traitement de recuit destiné à l'étude de l'oxydation sélective. Les protocoles sont détaillés dans la partie 2.1.2.

2.1.2 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

2.1.2.1 RECUIT PRÉALABLE DE RECRISTALLISATION

Comme mentionné auparavant dans la partie 2.1.1.2, nous réalisons systématiquement un recuit préalable de recristallisation sur tous nos échantillons, afin d'éliminer l'influence d'une recristallisation qui diffèrerait d'une tôle à l'autre. Il permet également d'obtenir des gros grains qui faciliteront les observations et les comparaisons des grains de différentes orientations, ce qui est un point essentiel de cette étude.

Ce recuit de recristallisation est réalisé dans un four tubulaire horizontal à résistances dans lequel nous faisons circuler de l'hélium (*AirLiquide*, moins de 3ppm d'H_2O, de 2ppm d'O_2, et de 0,5ppm de C_nH_m) sous une pression de 3 bars relatifs à un débit de 40 $L \cdot h^{-1}$. Dans ces conditions, il se forme essentiellement des oxydes de fer à la surface des échantillons et il ne se produit pas de phénomènes d'oxydation sélective du manganèse qui est minoritaire. Le manganèse n'est pas préférentiellement consommé dans ce traitement préalable (comme le montrent les analyses SDL dans l'Annexe C).

Pour effectuer un recuit de recristallisation efficace, nous avons choisi de le réaliser à la température de 930°C, qui est légèrement supérieure aux températures de transition de phase entre la ferrite (phase α) et l'austénite (phase γ) pour nos alliages binaires de FeMn (Figure 2-1). Le passage de la structure cubique centrée (phase α) à la structure cubique à faces centrées (phase γ) permet de favoriser une restructuration totale et d'éliminer le plus possible les dislocations issues du laminage.

La régulation de la température du four est réalisée par un régulateur PID, couplé à des thermocouples intégrés près des résistances thermiques, ce qui permet de maintenir un palier de température stable. Un thermocouple supplémentaire à l'intérieur du tube au centre du four permet de mesurer la température réelle près de l'échantillon. La température que nous prenons en compte pour ce recuit de recristallisation est donc la température relevée par ce thermocouple fixé au-dessus de l'endroit où nous positionnons l'échantillon.

En ce qui concerne la durée de recuit, quelques essais préliminaires ont montré qu'une durée de 30 minutes était suffisante pour ce traitement, nous n'observons pas de différence significative entre les échantillons recuits pendant 30 minutes et ceux qui sont recuits pendant une plus longue durée [3]. Nous effectuons donc systématiquement le pré-recuit de recristallisation à 930°C pendant 30 minutes.

À la fin de ce pré-recuit, l'échantillon est déplacé vers l'entrée du four dans une zone plus froide.[15] Toujours sous hélium, l'échantillon se refroidit lentement avec une vitesse inférieure à 1°C/s. La structure de l'échantillon se transforme de l'austénite en ferrite durant ce refroidissement lent. L'échantillon est retiré du four lorsqu'il atteint la température ambiante.

En résumé, durant le traitement de pré-recuit, les échantillons d'alliage binaire de FeMn, découpés en plaque de 20 mm×20 mm, sont recuits à 930°C pendant 30 minutes sous atmosphère inerte d'hélium. Ils sont ensuite refroidis lentement jusqu'à la température ambiante ce qui permet une recristallisation en ferrite, qui a une structure cubique centrée.

L'échantillon est couvert d'une couche d'oxydes de fer à l'issue de ce pré-recuit de recristallisation. Le polissage mécanique que nous effectuons pour éliminer cette couche est présenté dans la partie 2.1.2.2.

2.1.2.2 POLISSAGE MÉCANIQUE

Afin d'enlever la couche d'oxydes de fer formée pendant le recuit de recristallisation et retrouver la surface métallique, et pour obtenir une surface de rugosité faible[16], les plaques d'alliages sont polies mécaniquement selon un protocole de polissage en 5 étapes qui lui donne un aspect miroir.

La procédure comprend plusieurs étapes (Annexe A) : deux premières étapes de polissage avec des papiers abrasifs et trois étapes de polissage avec des pâtes diamantées qui permettent d'obtenir une surface de faible rugosité moyenne (R_a) de l'ordre de quelques nanomètres. Ces étapes permettent également d'enlever environ 200 µm d'épaisseur de la surface de l'échantillon, ce qui assure la suppression totale de la couche d'oxydes de fer formée pendant le recuit de recristallisation[17].

Après le polissage, les échantillons sont nettoyés aux ultra-sons dans un bain d'éthanol puis séchés rapidement à température ambiante à l'aide d'un sèche-cheveux. Ils sont ensuite placés dans un dessiccateur pour les protéger contre l'humidité atmosphérique qui risque de ré-oxyder le fer avant son utilisation dans le recuit dédié à l'étude de l'oxydation sélective.

[15] La bride à l'entrée du four est refroidie à l'eau pour protéger les joints d'étanchéité.

[16] Les particules d'oxydes se forment préférentiellement sur les rayures de polissage. Pour éliminer le plus possible cette influence, une faible rugosité est nécessaire.

[17] À l'aide des mesures de SDL, nous trouvons que l'épaisseur de cette couche oxydée est de l'ordre de 20 µm (Annexe C).

2.1.3 RECUIT DESTINÉ À L'ÉTUDE DE L'OXYDATION SÉLECTIVE

Les recuits destinés à l'étude de l'oxydation sélective sont effectués dans un four à lampes infrarouges, sous atmosphère contrôlée, avec des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées. Dans cette partie, nous décrivons tout d'abord le montage. Les conditions expérimentales, telles que l'atmosphère contrôlée et les cycles thermiques du recuit, sont ensuite détaillées de manière synthétique. Nous donnons à la fin un récapitulatif des échantillons traités dans notre étude.

2.1.3.1 DESCRIPTION DU MONTAGE

Le montage expérimental (Figure 2-2) contient essentiellement quatre parties : (i) la partie centrale : le four à lampes avec son enceinte tubulaire en quartz dans laquelle nous fixons l'échantillon à recuire ; (ii) le système d'alimentation de gaz avec un humidificateur qui permet de régler la pression partielle d'eau souhaitée ; (iii) le système de régulation de température qui pilote le cycle thermique du four à l'aide d'un thermocouple soudé directement sur l'échantillon ; et (iv) le système d'acquisition des mesures qui permet de surveiller en temps réel et d'enregistrer les évolutions d'humidité de l'atmosphère et de température de l'échantillon durant le recuit.

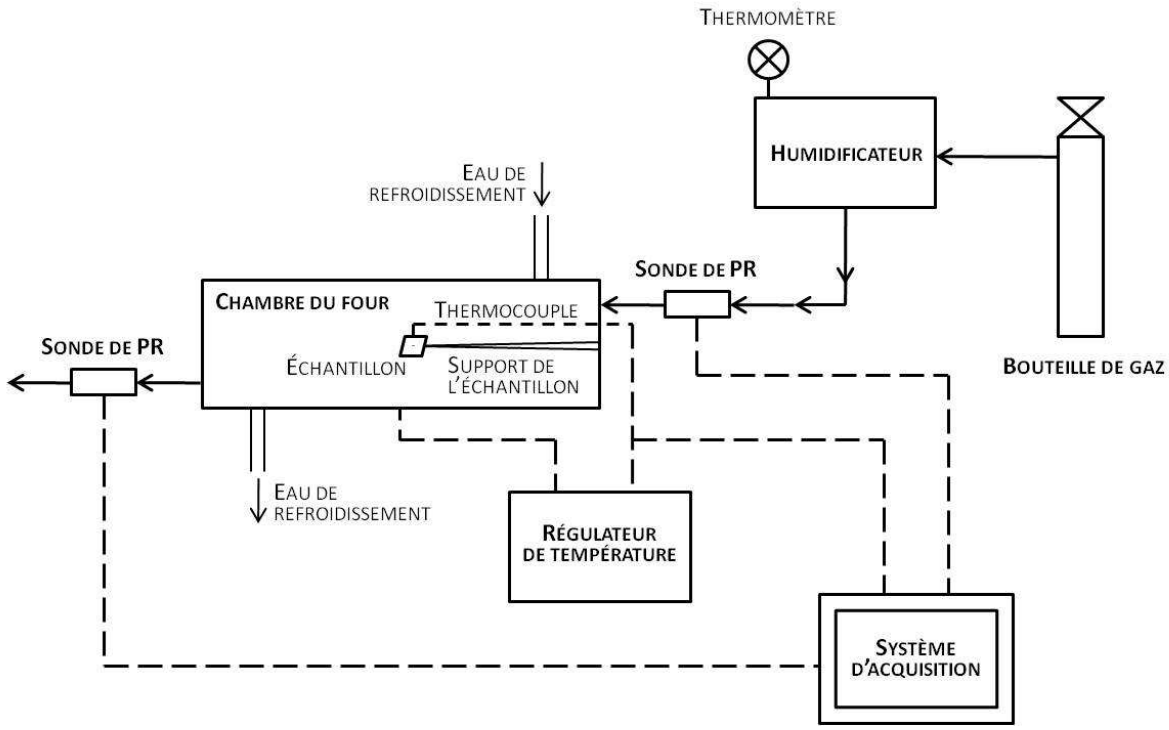
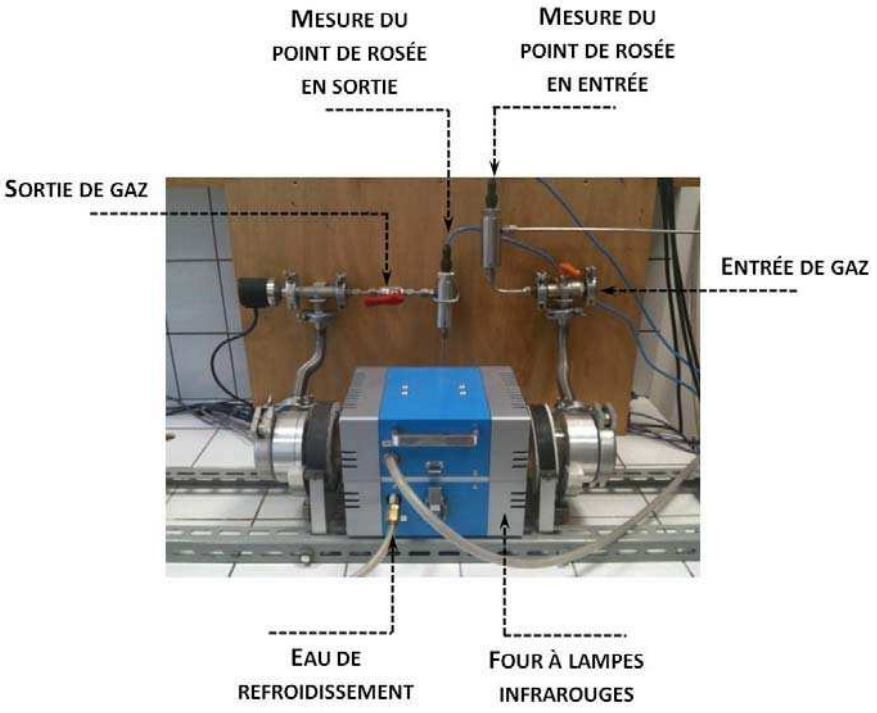


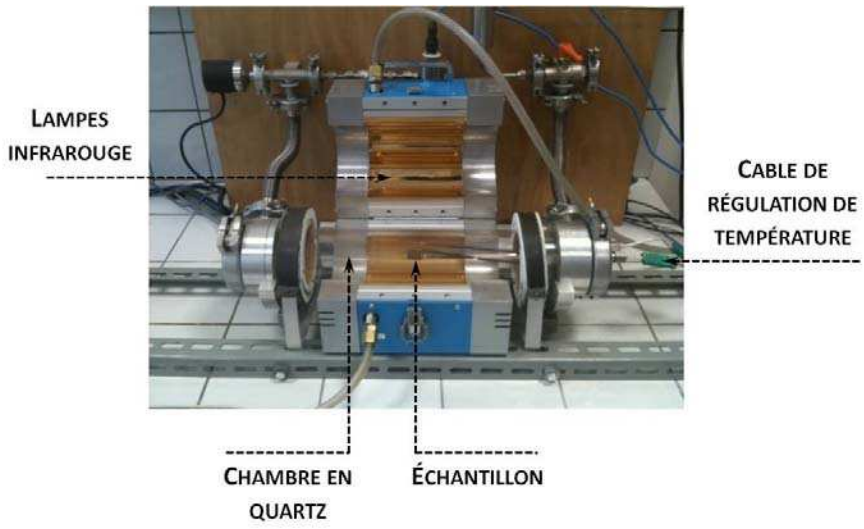
FIGURE 2-2 : SCHÉMA REPRÉSENTATIF DU MONTAGE DE RECUIT POUR L'ÉTUDE DE L'OXYDATION SÉLECTIVE

Les principales composantes du four tubulaire à lampes infrarouges *Ulvac Sinku-Riko* sont présentées par les deux photos de la Figure 2-3 : l'une montre l'extérieur du four avec les connexions vers le

reste du montage (entrée et sortie de gaz, positionnement des sondes de point de rosée) ; et l'autre montre l'intérieur du four avec l'échantillon fixé sur le porte-échantillon.



(A) VUE DE L'EXTÉRIEUR



(B) POSITIONNEMENT DE L'ÉCHANTILLON

FIGURE 2-3 : PHOTOGRAPHIE DU FOUR À LAMPES INFRAROUGES

La chambre en quartz est cylindrique avec un diamètre interne de 8 cm. L'échantillon est positionné au centre de la chambre dans l'axe du cylindre à l'aide d'un porte-échantillon, formé d'une tige d'alumine. Deux thermocouples sont soudés directement sur l'échantillon pour la régulation et la mesure de températures. La mise en chauffe du four est pilotée par le régulateur *Ulvac Sinku-Riko*

TPC-1000, qui permet de programmer les montées en température avec une vitesse bien définie et un maintien de durée précise.

La Figure 2-4 montre plus clairement les positions des soudures sur l'échantillon par un schéma. L'échantillon, qui a la forme d'un carré de 2cm×2cm, est soutenu par une tige en alumine avec une encoche à son extrémité. Deux thermocouples sont soudés sur l'échantillon, un au centre du carré et l'autre dans un coin. Celui qui se trouve au centre du carré est le thermocouple de régulation, qui sert à fournir les valeurs de référence au régulateur du four pour piloter la mise en chauffe. Celui qui se trouve dans un coin du carré est le thermocouple dit thermocouple de mesure (ou de surveillance) et il permet d'évaluer la dispersion de température sur l'échantillon.

Les mesures des deux thermocouples sont suivies par le système centralisé d'acquisition et sont enregistrées régulièrement. Dans nos nombreux essais, nous constatons en moyenne une différence de 16±5°C entre les deux thermocouples. Cela signifie que nous avons une incertitude de 2% sur la température à 800°C, qui est la température de nos recuits (partie 2.1.3.3). On peut considérer que cet écart est faible et que la température sur l'échantillon est homogène. Cet ensemble nous permet de bien maîtriser la réalisation des cycles thermiques du recuit dans notre étude (partie 2.1.3.3).

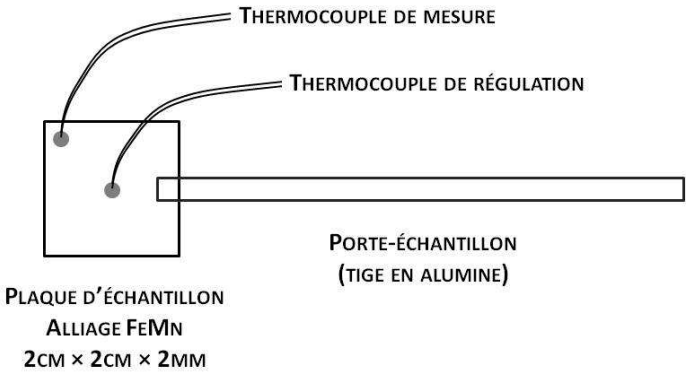
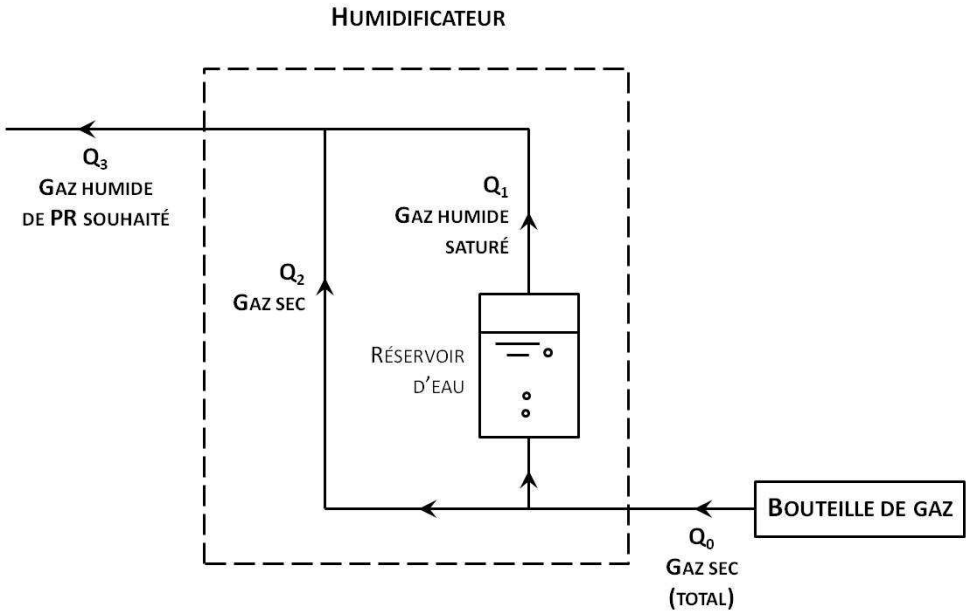


FIGURE 2-4 : POSITIONS DES SOUDURES DE THERMOCOUPLE SUR L'ÉCHANTILLON (VUE DE DESSUS)

À propos du contrôle de l'atmosphère, l'enceinte du four est balayée par un flux continu de gaz de composition et humidité précises. Comme indiqué dans la Figure 2-2, la pression partielle d'eau souhaitée est réglée à partir du gaz sec, avec la composition souhaitée, à l'aide d'un générateur d'humidité (*Panametrics*). Le principe de fonctionnement de l'humidificateur est schématisé dans la Figure 2-5. L'humidificateur mélange un flux de gaz sec et un flux de gaz saturé en eau dans les bonnes proportions. En connaissant la température de travail de l'humidificateur, qui est la température ambiante mesurée et affichée par un thermocouple intégré sur le générateur d'humidité, nous pouvons connaître précisément la concentration d'eau dans le gaz saturé qui sort

du réservoir d'eau. Il suffit donc de mélanger le gaz saturé avec le gaz sec dans les bonnes proportions pour obtenir le gaz humide avec le point de rosée souhaité.



(*NOTA* : LES DÉBITS Q_0, Q_1, Q_2, Q_3 SONT RÉGLÉS AVEC DES DÉBITMÈTRES)

FIGURE 2-5 : PRINCIPE DE L'HUMIDIFICATEUR

Deux sondes de point de rosée sont installées respectivement à l'entrée et à la sortie de gaz du four pour surveiller l'évolution de la pression partielle d'eau dans le four. Les mesures sont suivies et enregistrées par le système d'acquisition en même temps que les mesures de température.

2.1.3.2 CONTRÔLE DE L'ATMOSPHÈRE

Afin de réaliser nos essais dans des conditions comparables au recuit continu sur les lignes industrielles de galvanisation à chaud (partie 1.1), nous avons choisi d'effectuer nos recuits sous une atmosphère de N_2-5 %vol. H_2 à un débit de 45 $L{\cdot}h^{-1}$ avec une pression partielle d'eau précise.

Le gaz sec de N_2-5 %vol. H_2 est fourni par *AirLiquide* sous la forme d'une bouteille sous pression avec moins de 3 ppm d'H_2O et moins de 2 ppm d'O_2. Comme présenté dans la partie 2.1.3.1, le gaz sec passe dans un générateur d'humidité pour régler la teneur souhaitée en vapeur d'eau.

Dans nos essais, le point de rosée du gaz qui circule dans le four a été fixé à −37°C, voisin de celui qui règne dans le four de recuit des lignes de galvanisation. Ce point de rosée correspond à une valeur de la pression partielle de vapeur d'eau de 25,8 Pa et à une valeur de la pression partielle d'oxygène de $9{,}8.10^{-19}$ Pa à 800°C. Cette atmosphère gazeuse permet la réduction des oxydes de fer à la température de recuit de 800°C mais est oxydante vis-à-vis du manganèse dissous dans les alliages

étudiés (partie 1.2.1.3). L'atmosphère utilisée est adéquate pour mettre en évidence les phénomènes d'oxydation sélective.

2.1.3.3 CYCLES THERMIQUES

Notre objectif était de réaliser nos essais dans des conditions comparables au recuit continu sur les lignes industrielles de galvanisation à chaud[18]. Nous avons donc choisi de conduire nos recuits suivant un cycle thermique, qui se déroule en trois phases comme le montre la Figure 2-6 :

i. une montée en température linéaire de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffe de $6°C \cdot s^{-1}$;
ii. un palier à 800°C pendant 60 s ;
iii. un refroidissement rapide de 800°C à 400°C, qui dure environ 4 minutes.

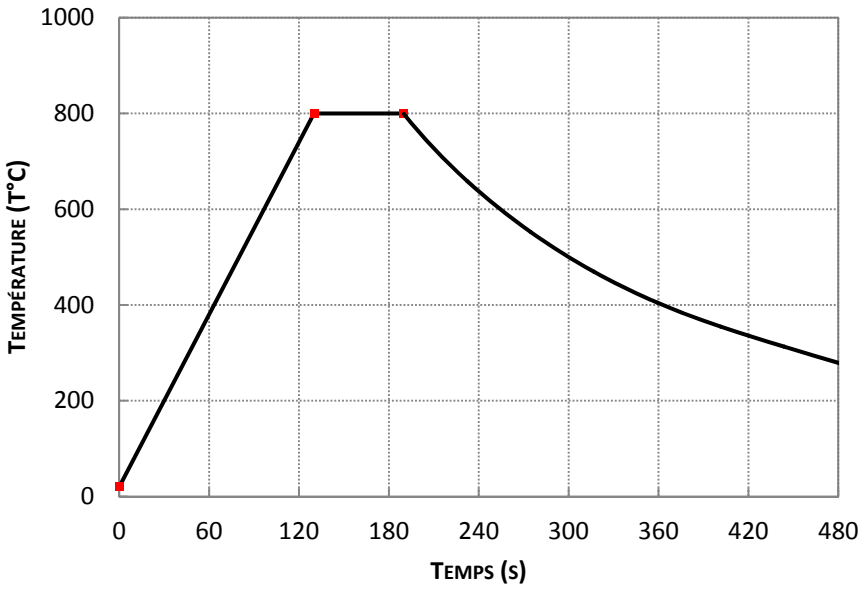


FIGURE 2-6 : ÉVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE DANS LE FOUR LORS D'UN RECUIT D'ÉTUDE DE L'OXYDATION SÉLECTIVE

Notons que les lampes infrarouges du four (partie 2.1.3.1) s'éteignent instantanément à la fin de deuxième étape après le palier de maintien, l'échantillon se trouve donc toute de suite dans un gaz froid (température ambiante) qui balaie le montage en continu. Cette forte différence de températures entre l'échantillon et le gaz assure une vitesse de refroidissement initiale qui atteint

[18] Sur les lignes industrielles, les bandes d'acier défilent dans un four de recuit qui chauffe en continu à 800°C. Les bandes d'acier entrent dans le four à la température ambiante, subissent un chauffage rapide pendant leurs premiers instants dans le four avant d'atteindre la température du four. Leur séjour dans le four dure 1 min environ. (partie 1.1)

environ 7°C·s^{-1}. Ce refroidissement rapide agit comme une trempe pour les réactions d'oxydation sélective.

Les échantillons sont sortis du four lorsqu'ils sont refroidis à la température ambiante, et ils sont ensuite conservés dans un dessiccateur avant les caractérisations pour les protéger contre l'humidité de l'air ambiant qui peut causer la formation de rouille.

2.1.3.4 RÉCAPITULATION : CONDITIONS DU RECUIT DESTINÉ À L'ÉTUDE DE L'OXYDATION SÉLECTIVE

En résumé, les recuits sont réalisés dans les conditions suivantes : L'échantillon est placé au centre du four tubulaire à lampes infrarouges à l'aide d'un support, sa température est suivie par deux thermocouples soudés sur l'échantillon (un au centre et un dans un coin). La chauffe du four est régulée avec les mesures du thermocouple positionné au centre de l'échantillon. Le cycle thermique du recuit se déroule en trois étapes : une montée rapide de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffe constante de 6°C·s^{-1} ; un palier de maintien à 800°C pendant un temps court de 60 secondes ; et un refroidissement rapide qui agit comme une trempe pour les réactions d'oxydation sélective avec une vitesse initiale de 7°C·s^{-1}.

L'atmosphère dans le four est stabilisée aux conditions souhaitées avant la mise en route du cycle thermique. Le mélange N_2-5%vol.H_2 circule à un débit de 45 L·h^{-1}. Le point de rosée est réglé au moyen d'un générateur d'humidité à -37°C (soit une pression partielle d'eau voisine de 19 Pa, ou d'oxygène de $5{,}3 \cdot 10^{-19}$Pa à 800°C). Les points de rosée à l'entrée et à la sortie du four sont mesurés tout au long de l'expérience. L'échantillon n'est mis à l'air qu'après avoir atteint la température ambiante.

Nous rappelons que tous nos échantillons se présentent sous la forme d'une plaque de 20 mm×20 mm avec environ 2 mm d'épaisseur, et qu'ils ont tous subi un recuit de recristallisation et un polissage mécanique avant d'être recuits dans le four à lampes infrarouges pour l'étude de l'oxydation sélective.

Après ce recuit, les échantillons sont prêts à être observés par les différentes approches de caractérisation. En attendant d'être caractérisés, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur afin de les protéger contre la corrosion à l'air humide.

Quatre alliages FeMn de différentes compositions (FeMn0,5% ; FeMn1% ; FeMn1,5% et FeMn2%) sont étudiés dans ce travail avec les mêmes conditions de recuit.

2.1.4 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

De nombreuses techniques de caractérisation ont été employées dans cette étude afin d'analyser les échantillons de façon pertinente. Nous décrivons dans cette partie les techniques de caractérisation mises en œuvre ainsi que les préparations nécessaires en amont. Nous les présentons ici suivant trois catégories : (i) caractérisation des particules d'oxydes ; (ii) caractérisation de surface de l'alliage ; et (iii) analyse élémentaire en profondeur[19]. Enfin nous terminons cette partie par une récapitulation des échantillons caractérisés.

2.1.4.1 CARACTÉRISATIONS DES PARTICULES D'OXYDES

Afin de bien connaître les particules d'oxydes qui se sont formées à la surface de nos échantillons, nous avons mis en œuvre de nombreuses techniques pour obtenir trois informations principales sur ces particules : (i) leur nature chimique ; (ii) leurs caractéristiques géométriques ; et (iii) la répartition des particules sur la surface qui permet d'évaluer l'oxydation sélective de la surface d'une manière plus globale.

2.1.4.1.1 ANALYSE DE LA NATURE CHIMIQUE DES PARTICULES

Pour déterminer la nature chimique des particules d'oxydes, nous avons utilisé une technique de réplique extractive qui permet de transférer les particules d'oxydes sur un film de carbone et nous observons ensuite ces répliques avec un microscope électronique en transmission (JEOL 1200 EX).

La technique de réplique provient d'un protocole du laboratoire CANMET-MTL (CANada center for Minerai and Energy Technology – Materials Technology Laboratory) : une première réplique permet d'extraire les particules d'oxydes avec un film de polymère ; et une seconde réplique permet de transférer les particules d'oxydes sur un film de carbone.

Dans la première étape, nous attaquons tout d'abord la surface de l'échantillon à observer avec une solution de nital à 3% (pourcentage massique d'acide nitrique pur dans l'éthanol) afin de faciliter le déchaussement des oxydes. Nous déposons ensuite un film d'acétate de cellulose, assoupli préalablement dans l'acétone, sur la surface de l'échantillon avec les particules d'oxydes partiellement déchaussées. Quand l'acétone s'est évaporée, le polymère entoure les particules avec une grande adhérence. Les particules d'oxydes sont arrachées en décollant le film sec de la surface de l'échantillon.

Dans la deuxième étape, nous déposons d'abord une couche fine de carbone sur le polymère du côté qui était en contact avec la surface d'alliage recuit. Ce dépôt de film de carbone est effectué à l'aide

[19] Les profils des éléments en profondeur permettent d'estimer la diffusivité des éléments d'addition vers la surface et donc la vitesse d'alimentation pour former les particules en surface.

d'un évaporateur de carbone sous vide (Annexe B). La Figure 2-7 montre un schéma de la réplique après le dépôt de carbone. On poursuit le protocole par la dissolution du film de polymère avec de l'acétone et on obtient des morceaux de film de carbone avec des particules d'oxydes emprisonnées. Ces morceaux sont recueillis sur des grilles en cuivre qui servent de support et qui sont adaptées aux observations au MET (Annexe B pour plus de détails).

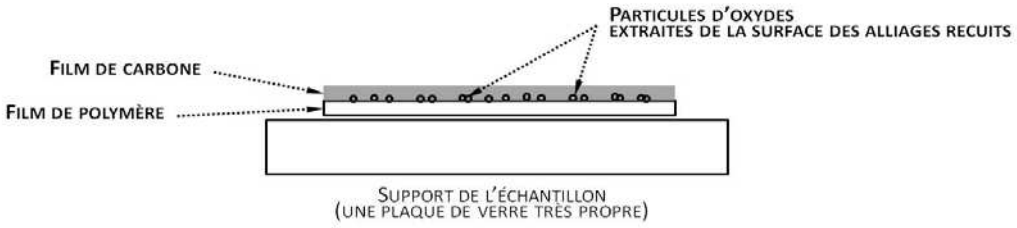
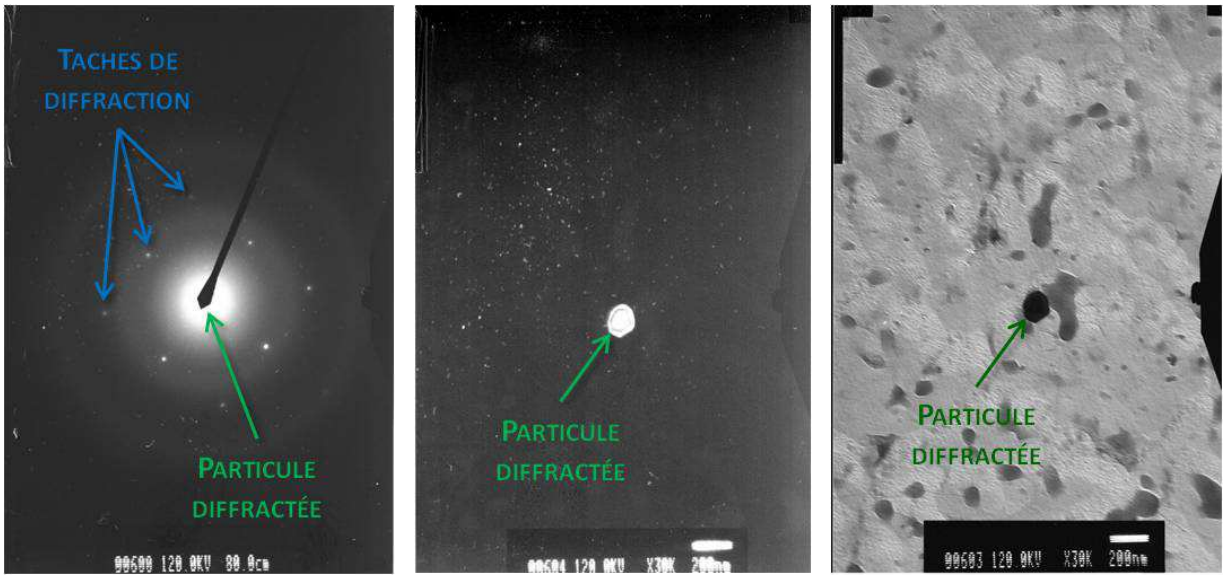


FIGURE 2-7 : SCHÉMA REPRÉSENTATIF DE LA RÉPLIQUE APRÈS LE DÉPOT DE CARBONE

Pour l'observation au MET ([64] pour les principes de fonctionnement), nous enregistrons trois informations : l'image des particules en champ clair ; l'image des particules en champ sombre et les clichés de diffraction. Les images en champ clair nous montrent l'ensemble des particules présentes et les plis du film de carbone ; les images en champ sombre mettent en évidence les parties qui diffractent des particules selon une famille de plans {hkl} correspondant à un spot de diffraction sélectionné ; et les clichés de diffraction sont exploités pour en déduire la nature chimique des particules. La Figure 2-8 montre un exemple des observations enregistrées sur la même particule.



(A) CLICHÉ DE DIFFRACTION (B) IMAGE EN CHAMP SOMBRE (C) IMAGE EN CHAMP CLAIR

FIGURE 2-8 : EXEMPLE DE L'OBSERVATION D'UNE PARTICULE D'OXYDES AU MET

Pour interpréter ces clichés de diffraction, il faut d'abord établir la liste des oxydes que l'on peut trouver à l'issue de l'oxydation des alliages fer-manganèse, c'est-à-dire les oxydes fer et de manganèse, simples et mixtes : FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, MnO, Fe_2MnO_4. Ensuite il faut trouver dans les bases de données ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*[20]), pour chaque oxyde, sa structure cristallographique, le groupe d'espace auquel il appartient, les paramètres de maille (Tableau 2-2).

TABLEAU 2-2 : EXTRAITS DES DONNÉES ICSD DES DIFFÉRENTS OXYDES DE FER ET DE MANGANÈSE, SIMPLES ET MIXTES

Oxydes	Structure cristallographique	Groupe d'espace	Paramètre de maille	Source
FeO	Cubique	Fm3m	a=4,312 Å	[65]
$Fe_{0,94}O$	Rhomboédrique	R3m	a=3,021 Å, α=60°	[66]
Fe_3O_4	Cubique	Fd3m	a=8,39 Å	[67]
Fe_2O_3	Rhomboédrique	R3C	a=5,431 Å, α=55,26°	[68]
MnO	Cubique	Fm3m	a=4,444 Å	[69]
Mn_2O_3	Cubique	Ia3−	a=9,408 Å	[70]
MnO_2	Tétragonale	P42/mnm	a=4,388 Å, c=2,865 Å	[71]
Mn_3O_4	Tétragonale	I41/amds	a=5,762 Å, c=9,439 Å	[72]
Fe_2MnO_4	Cubique	Fd3m	a=8,511 Å	[73]

À partir de ces données de caractéristiques cristallographiques, nous pouvons calculer les distances interréticulaires $D_{(hkl)}$ et les projections sur le plan de l'écran d'acquisition dans les conditions de fonctionnement du microscope. Prenons l'exemple de MnO qui a une structure cubique avec une symétrie Fm3m (Tableau 2-2). Son paramètre de maille est $a = 4{,}444$ Å. L'expression de la distance interréticulaire $D_{(hkl)}$ pour une maille cubique est définie par l'Équation 2-1.

$$D_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad \textbf{ÉQUATION 2-1}$$

Pour faciliter la lecture des clichés de diffraction réels et la comparaison avec les valeurs de distances interréticulaires calculées, nous utilisons le logiciel JEMS (*Java version of the EMS electron microscopy*

[20]L'Inorganic crystal structure database (ICSD) est une base de données regroupant les structures de cristaux inorganiques. L'ICSD fut fondée en 1978 par Günter Bergerhoff (Université de Bonn) et I. David Brown (Université McMaster). Elle est maintenant produite par le Fachinformationszentrum Karlsruhe et le National Institute of Standards and Technology. Réf : http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html

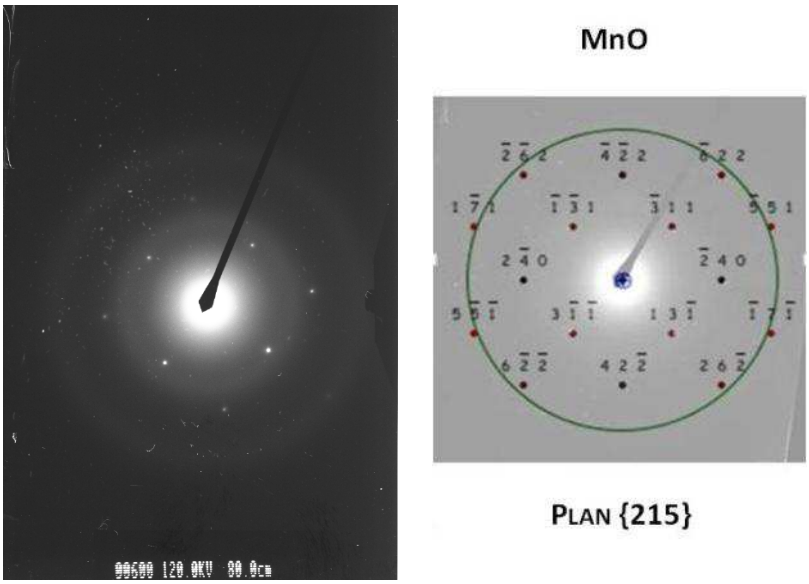
simulation program[21]) pour nous aider à simuler les spots de diffraction dans le plan du film argentique qui est l'écran d'acquisition pour enregistrer les clichés dans notre microscope. En introduisant les paramètres du microscope (la longueur d'onde de la radiation utilisée $\lambda = 3{,}35 \times 10^{-12} m$, le rayon de la sphère d'Ewald $k_i = 1/\lambda = 3{,}0 \times 10^{11} m^{-1}$, la longueur L de la focale $L = 80\ cm$), nous pouvons calculer, grâce à la règle de Thalès ($R = \frac{L}{D_{(hkl)} k_i}$), la distance R sur le support photographique qui correspond aux premiers plans (hkl) de diffraction. Le Tableau 2-3 donne les valeurs de R pour notre exemple de l'oxyde MnO.

TABLEAU 2-3 : PREMIERS PLANS (HKL) DE DIFFRACTION DE MNO

h	k	l	$D_{(hkl)}$ (en m)	R (en cm)
1	**1**	**1**	$2{,}57 \cdot 10^{-10}$	1,04
0	**0**	**2**	$2{,}22 \cdot 10^{-10}$	1,21
0	**2**	**2**	$1{,}57 \cdot 10^{-10}$	1,71
1	**1**	**3**	$1{,}34 \cdot 10^{-10}$	2,00
2	**2**	**2**	$1{,}28 \cdot 10^{-10}$	2,09
0	**0**	**4**	$1{,}11 \cdot 10^{-10}$	2,41
1	**3**	**3**	$1{,}02 \cdot 10^{-10}$	2,63
0	**2**	**4**	$9{,}94 \cdot 10^{-11}$	2,70
3	**3**	**3**	$8{,}55 \cdot 10^{-11}$	3,13
1	**1**	**5**	$8{,}55 \cdot 10^{-11}$	3,13

La Figure 2-9 montre l'exemple d'un cliché de diffraction réel obtenu au MET sur un de nos échantillons et le cliché de diffraction calculé à l'aide du logiciel JEMS pour le MnO dans le plan {215}. La comparaison des deux clichés montre qu'ils sont similaires, et on peut conclure que le cliché de diffraction correspond à MnO.

[21] Réf : http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html (développé par P. Stadelmann, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse)



(A) CLICHÉ DE DIFFRACTION RÉEL (B) CLICHÉ DE DIFFRACTION SIMULÉ

FIGURE 2-9 : EXEMPLE DE COMPARAISON ENTRE LES CLICHÉS DE DIFFRACTION RÉEL ET SIMULÉ

En résumé, pour déterminer la nature chimique des particules d'oxydes, nous réalisons les simulations des clichés de diffraction pour les oxydes listés dans le Tableau 2-2. Ce sont tous les oxydes qui peuvent se former sur un alliage FeMn lors de l'oxydation sélective. Nous comparons ensuite ces clichés calculés avec les clichés de diffraction réellement obtenus sur nos échantillons (préparés par l'approche de double réplique, Annexe B) pour trouver les oxydes correspondants et les plans de diffraction.

2.1.4.1.2 CARACTÉRISATIONS GÉOMÉTRIQUES DES PARTICULES D'OXYDES

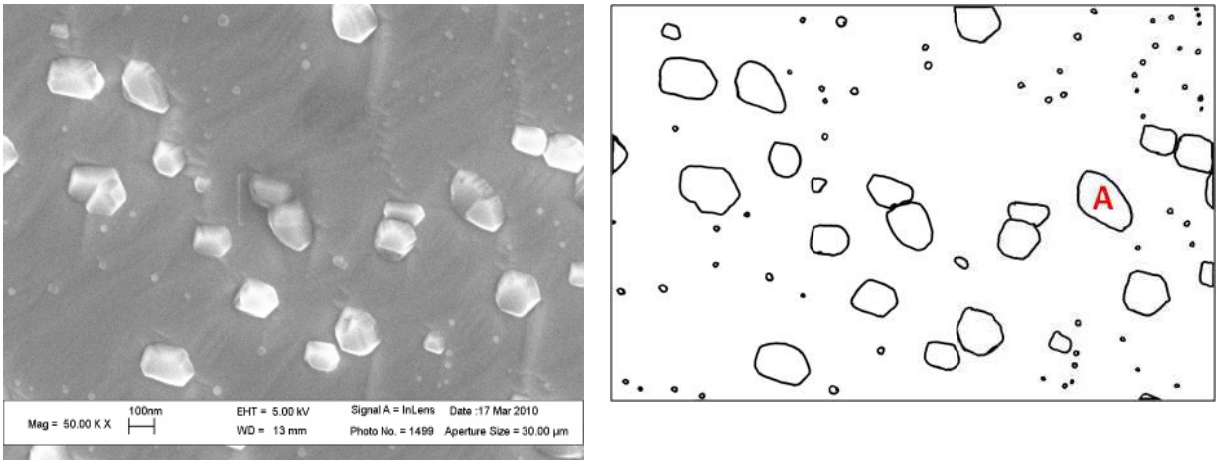
Pour observer les caractéristiques géométriques des particules d'oxydes, nous avons utilisé la technique de l'imagerie du MEB (microscope électronique à balayage). Les estimations des dimensions latérales des particules sont effectuées par analyse d'image sur les images de la surface, et l'estimation de la hauteur des particules est effectuée sur les images de la tranche de l'échantillon préparée par abrasion ionique [74].

Le microscope électronique à balayage à effet de champ que nous avons utilisé est un MEB-FEG LEO 1530, qui nous permet de prendre les photographies de la surface de l'échantillon à fort grandissement. Les images sont ensuite analysées à l'aide du logiciel *ImageJ*[22].

La Figure 2-10 montre un exemple de micrographie MEB prise à un grandissement de 50 000× de la surface de l'échantillon. Comme les oxydes de Fe et de Mn ne sont pas assez isolants, les images que l'on obtient par le MEB sont souvent très mal contrastées, ce qui rend la reconnaissance

[22] Réf. : http://rsbweb.nih.gov/ij/ (développé par Wayne Rasband, *National Institutes of Health*, Maryland, USA)

automatique des contours de particules très difficile. Il faut donc tracer tout d'abord les contours des particules à la main sur un film transparent, puis traiter l'image scannée par le logiciel *ImageJ* pour en extraire les données quantitatives des caractéristiques géométriques des particules.



(A) MICROGRAPHIE MEB INITIALE (B) IMAGE TRAITÉE

FIGURE 2-10 : EXEMPLE DE TRAITEMENT D'IMAGE À 50 000×

Avec le logiciel *ImageJ*, nous pouvons mesurer les grandeurs suivantes : (i) la surface occupée par chaque particule ; (ii) le périmètre d'une particule donnée ; (iii) la circularité[23] du contour de la particule considérée ; (iv) les diamètres de Féret, maximal et minimal, qui correspondent à la distance maximale (ou minimale) entre deux tangentes parallèles sur des côtés opposés de la particule (Figure 2-11) ; et (v) le diamètre équivalent D_{eq}, qui est calculé à partir de la surface d'une particule (notée S) : en considérant le disque de même surface S, ce diamètre équivalent est $D_{eq} = 2\sqrt{S/\pi}$.

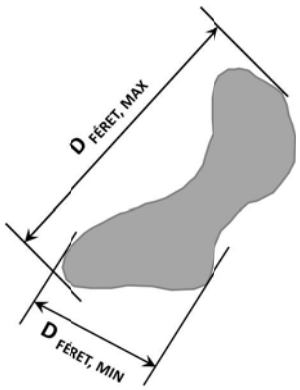


FIGURE 2-11 : DÉFINITION DES DIAMÈTRES DE FÉRET MAXIMAL ET MINIMAL

[23] La circularité d'une particule est calculée par *ImageJ* selon l'équation suivante : $Circularité = \frac{4\pi \times Surface}{Périmètre^2}$.

Prenons l'exemple de la particule A dans la Figure 2-10(B), les résultats de l'estimation des dimensions latérales sont listés dans le Tableau 2-4.

TABLEAU 2-4 : EXEMPLE DES GRANDEURS MESURÉES POUR L'ESTIMATION DES DIMENSIONS LATÉRALES D'UNE PARTICULE (POUR L'EXEMPLE DE LA PARTICULE A SUR LA FIGURE 2-10)

Grandeurs mesurées	**Résultats** (pour l'exemple de la particule A sur la Figure 2-10**)**
Surface (nm^2)	$3{,}36\times10^4$
Périmètre (nm)	735
Circularité (0-1)	0,78
$D_{Féret\ max}$ (nm)	272
$D_{Féret\ min}$ (nm)	166
D_{eq} (nm)	207

À partir des données géométriques de chaque particule sur une surface donnée, on peut établir la répartition des particules sur la surface de l'échantillon avec des paramètres tels que le nombre de particules par unité de surface, la distribution de tailles de particules, le taux de couverture surfacique et la taille moyenne des particules, qui sont les paramètres indispensables pour évaluer le degré d'oxydation de la surface étudiée.

Pour le nombre de particules par unité de surface, l'analyse est effectuée sur des images de dimensions 1,51 µm × 2,32 µm, le logiciel *ImageJ* reconnaît automatiquement les particules sur l'image scannée des contours des particules dessinés à la main et donne le nombre de particules présentes sur l'image (les particules au bord sont prises en compte). Le nombre de particules par unité de surface est obtenu en divisant le nombre total des particules sur l'image donnée par la surface totale de l'image traitée (Équation 2-2) :

$$N_{p-surf} = \frac{N_{p-tot}}{S_{image}} \qquad \textbf{ÉQUATION 2-2}$$

avec N_{p-surf} le nombre de particules par unité de surface, N_{p-tot} le nombre total de particules sur une image de dimensions 1,51 µm × 2,32 µm, S_{image} la surface de l'image traitée égale à 3,50 μm^2.

À propos de la distribution de tailles de particules, les fréquences relatives sont calculées sur des intervalles de 25 nm de diamètre équivalent des particules. Nous comptons, par exemple, le nombre de particules de D_{eq} entre 0 et 25 nm, et divisons ce nombre par le nombre total de particules sur la

surface analysée. Avec cette analyse de distribution de tailles des particules, on peut savoir quel est le diamètre équivalent le plus présent parmi les particules formées.

La Figure 2-12 donne un exemple de résultat de l'analyse de distribution de tailles de particules réalisée sur l'image donnée en exemple dans la Figure 2-10. On voit que les particules de petite taille (moins 50 nm) sont plus nombreuses que les plus grandes dans cet exemple.

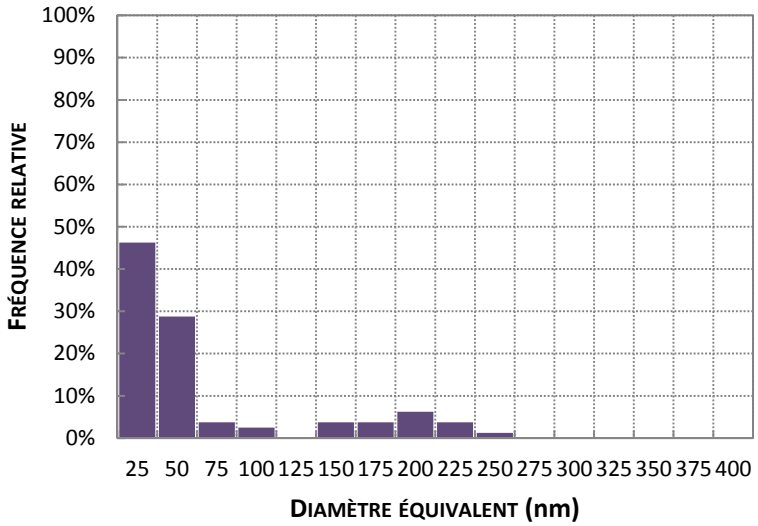


FIGURE 2-12 : EXEMPLE D'ANALYSE DE DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES

Pour le taux de couverture, nous prenons la somme des surfaces occupées par chaque particule et nous la divisons par la surface totale de l'image traitée :

$$\tau = \frac{\sum S_p}{S_{image}} \qquad \textbf{ÉQUATION 2-3}$$

avec τ le taux de couverture (%) des oxydes, S_p la surface occupée par une particule, et S_{image} la surface de l'image traitée.

Puis le diamètre équivalent moyen des particules est calculé à partir de la surface moyenne des particules, qui est égale à la somme des surfaces occupées par les particules divisée par le nombre total de particules présentes sur la surface donnée. Le diamètre équivalent moyen des particules est exprimé par :

$$D_{moy} = 2\sqrt{\frac{\sum S_p}{\pi \times N_{p-tot}}} \qquad \textbf{ÉQUATION 2-4}$$

avec D_{moy} le diamètre équivalent moyen des particules, S_p la surface occupée par une particule, N_{p-tot} le nombre total de particules sur l'image.

Le Tableau 2-5 présente les résultats d'analyse des grandeurs caractéristiques des particules de l'image présentée sur la Figure 2-10.

TABLEAU 2-5 : GRANDEURS MESURÉES POUR LES PARTICULES DE LA FIGURE 2-10

Grandeurs mesurées	**Résultats** (pour l'image présentée sur la Figure 2-10**)**
Densité surfacique de particules, $N_{p\text{-}surf}$ (μm^{-2})	23,6
Taux de couverture par les oxydes, τ (%)	12,8%
Diamètre équivalent moyen des particules, $D_{moy\ eq}$ (nm)	72

En résumé, pour l'estimation des dimensions latérales des particules d'oxydes, nous effectuons l'analyse (à l'aide du logiciel *ImageJ*) des images de la surface acquises par le microscope électronique à balayage (MEB). Les principales grandeurs mesurées peuvent être classées en deux catégories : (i) les grandeurs caractéristiques de chaque particule, comme la surface, le périmètre, la circularité, le diamètre équivalent et les diamètres de Féret ; (ii) les indicateurs statistiques de la répartition des particules sur la surface, comme le nombre de particules par unité de surface, le taux de couverture par les oxydes, et le diamètre équivalent moyen des particules.

Enfin, pour l'estimation de la hauteur des particules, nous avons préparé des tranches de l'échantillon en utilisant la technique d'abrasion ionique (*Gatan*, *Ilion*$^{+\ TM}$), qui permet d'éroder la surface. L'échantillon est tout d'abord coupé à la tronçonneuse pour exposer une zone d'intérêt (la zone entre les deux soudures de thermocouple). L'abrasion ionique de la surface de coupe permet un polissage très fin qui découpe soigneusement les particules d'oxydes. La Figure 2-13 montre une tranche d'échantillon avec l'acier qui apparaît en gris et le vide en noir. Les mesures de la hauteur des particules sont réalisées à l'aide du logiciel *ImageJ*.

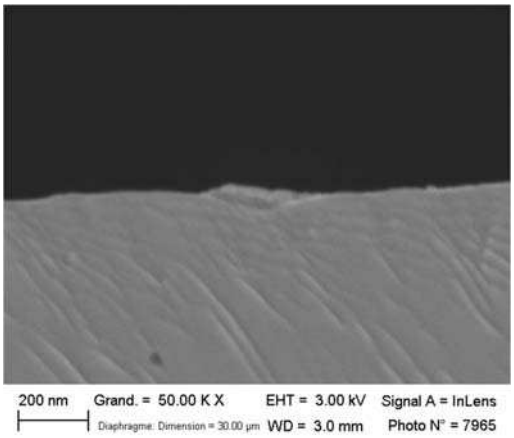


FIGURE 2-13 : EXEMPLE D'IMAGE DE LA TRANCHE DE L'ÉCHANTILLON

2.1.4.2 CARACTÉRISATION DE L'ORIENTATION DES GRAINS DE SURFACE

Pour connaître l'orientation des grains de l'alliage, nous employons la technique EBSD (*Electron Back Scattered Diffraction Nordif/TSL*) implantée dans le microscope électronique à balayage (MEB-FEG Field Emission Gun Scanning Electron Microscope, LEO 1530). Cette technique utilise l'indexation des diagrammes de Kikuchi [75], et permet de connaître les plans (hkl) parallèles au plan de surface de l'échantillon [76].

La Figure 2-14 donne un exemple de cartographie EBSD. Elle représente l'ensemble des résultats sur chaque point d'analyse. Les orientations cristallines de chaque point d'analyse sont indiquées par des nuances de couleur (données par le triangle de référence). À l'aide du logiciel OIM™ Analysis[24], on peut extraire les valeurs de l'orientation cristalline (exprimée en indices de Miller *hkl*) pour chaque point d'analyse, et on peut aussi obtenir la valeur moyenne pour chaque grain.

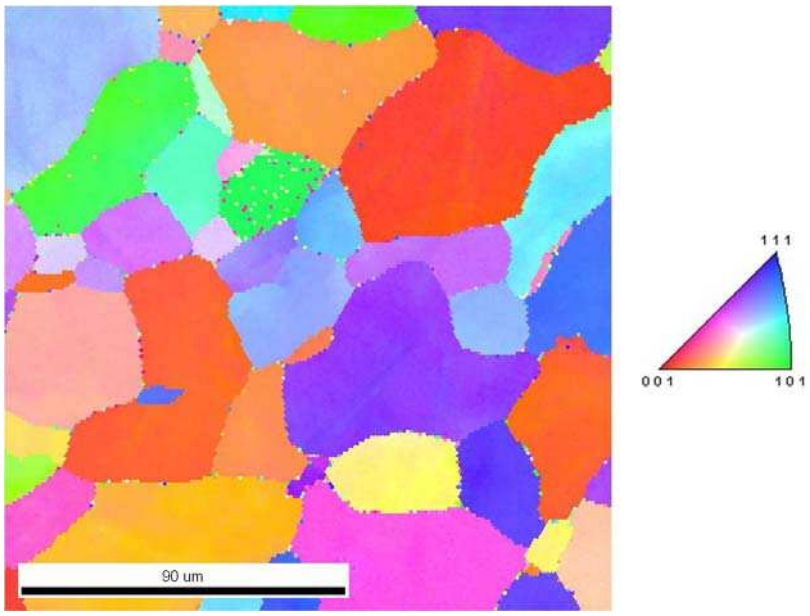


FIGURE 2-14 : EXEMPLE DE CARTOGRAPHIE EBSD SUR UN ÉCHANTILLON FEMN2% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C

Le logiciel OIM™ Analysis fournit également la carte des indices de qualité d'un diagramme de Kikuchi. Les indices de qualité décrivent l'intensité moyenne des bandes de diffraction par rapport au bruit de fond. Cet indice est très sensible aux imperfections locales du cristal et aux joints de grains. La carte des indices de qualité présentée dans la Figure 2-15 correspond à la cartographie EBSD de la Figure 2-14. Les traits bleus caractérisent les endroits où les angles de désorientation sont supérieurs à 15°, ils correspondent aux fortes désorientations qui se trouvent surtout au niveau des joints de

[24] Réf : http://www.edax.com/Products/EBSD/EDAX-OIM-Analysis-System-EBSD.aspx (développé par EDAX, AMETEK Materials Analysis Division. AMETEK, Inc.)

grains. Les traits en rouge ou en vert désignent les endroits où les angles de désorientation sont entre 2 et 15 degrés, ce qui peut correspondre à des sous-joints de grains. Lorsqu'on n'observe pas de désorientations au sein d'un même grain, on peut conclure que la surface s'est bien recristallisée.

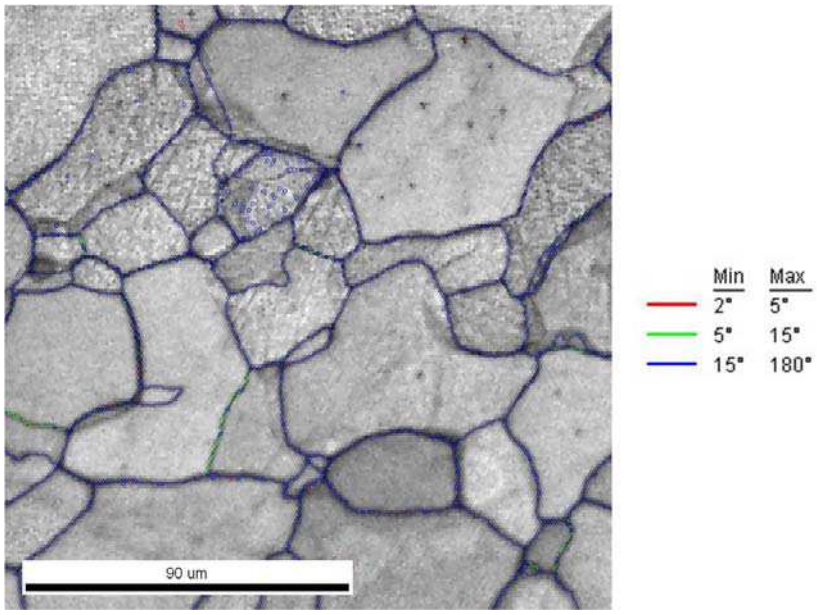


FIGURE 2-15 : EXEMPLE DE CARTE DES INDICES DE QUALITÉ (LES ANGLES DE DÉSORIENTATION SONT DESSINÉS EN ROUGE ET VERT POUR LES ANGLES INFÉRIEURS À 15°, ET EN BLEU POUR UN ANGLE DE DÉSORIENTATION SUPÉRIEUR À 15°)

En résumé, la technique EBSD nous permet de caractériser la texture locale de la surface, qui est un aspect très important dans l'étude de la formation des particules en surface.

2.1.4.3 CARACTÉRISATION DE CONCENTRATION DES ÉLÉMENTS D'ADDITION EN PROFONDEUR

Les profils de concentration des éléments en profondeur permettent d'estimer la diffusivité des éléments d'addition vers la surface et donc la vitesse d'alimentation de matière pour former les particules en surface. Pour déterminer ces profils, nous avons utilisé la technique de spectroscopie à décharge luminescente (SDL, dite aussi en anglais : *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*, soit GDOES, Annexe C).

L'appareil utilisé pour réaliser nos mesures (LECO GDS 850A) est localisé au Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR CNRS 8107) de l'École Centrale de Lille. Les conditions de fonctionnement sont 600 V de tension et 9 torrs de pression avec une durée d'analyse de 90 s et le diamètre de la zone de bombardement ionique est de 4 mm.

Les intensités du signal sont tout d'abord enregistrées en fonction du temps d'analyse de l'érosion. Les résultats sont ensuite convertis en concentration des éléments en fonction de la profondeur d'érosion. Pour ce faire, nous effectuons deux opérations préalables :

i. Une calibration de l'intensité du signal recueilli à l'aide des matériaux de référence de compositions connues et certifiées, qui nous permettent de relier l'intensité du signal pour chaque élément à sa fraction massique dans le matériau ;

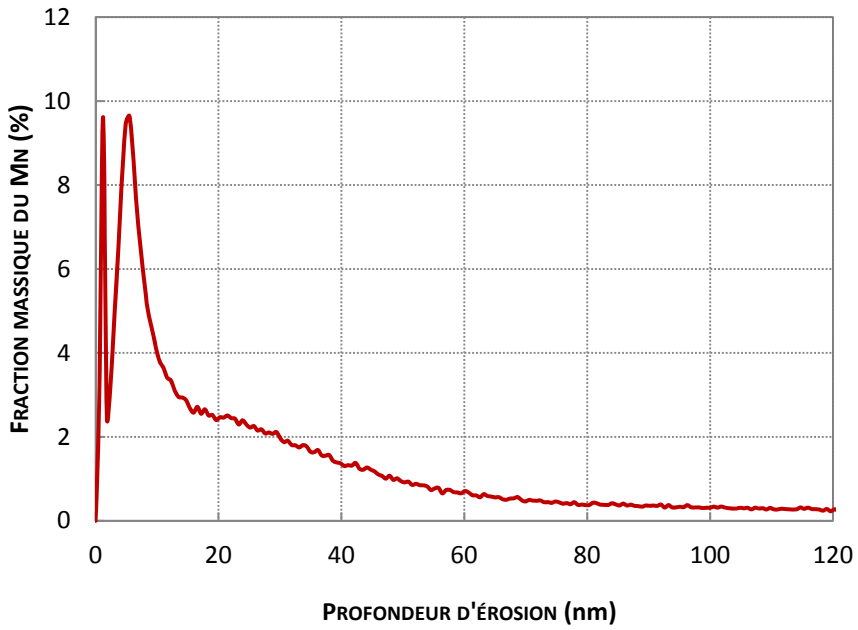
ii. Une estimation de la vitesse moyenne d'érosion par des mesures de profondeur érodée après un temps d'analyse donné.

Les détails de la calibration et de l'estimation de la vitesse d'érosion se trouvent dans l'Annexe C. Les calibres ont été choisis pour couvrir le domaine des fractions massiques des éléments dans les échantillons à analyser (Annexe C), et les profondeurs d'érosion sont mesurées par le microscope interférométrique (*Zygo, NewView 6000*, Annexe C).

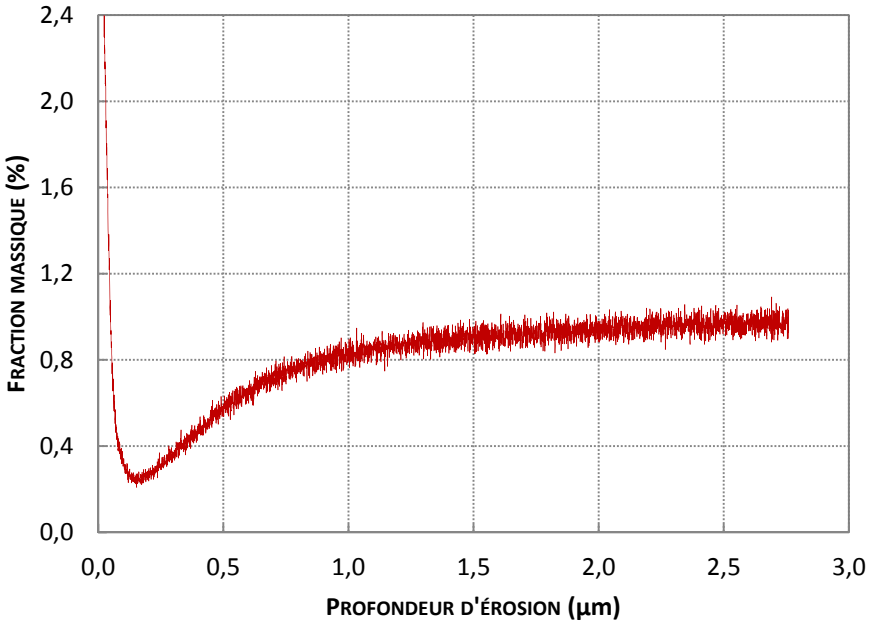
En toute rigueur, la vitesse d'érosion varie légèrement entre les oxydes et le fer. Dans les premiers instants, l'érosion de la surface se passe à la fois sur les particules d'oxydes et sur la surface de l'alliage non couverte par les particules d'oxydes. Les mécanismes exacts ne sont pas explicitement connus pour nos alliages de FeMn, on traite habituellement les données de l'analyse en supposant que la vitesse d'érosion est constante durant l'analyse. Nous avons effectué plusieurs mesures de profondeur d'érosion à la fin des analyses sur plusieurs échantillons. Nous trouvons une vitesse moyenne d'érosion de 1,84±0,44 $\mu m \cdot min^{-1}$ dans nos essais (en divisant la profondeur d'érosion par le temps d'analyse de 90 s).

La Figure 2-16 montre un exemple de nos résultats d'analyse SDL sur un échantillon FeMn1% recuit pendant 60 secondes à 800°C. Les deux figures tracent l'évolution de la fraction massique de manganèse en fonction de la profondeur. Elles sont issues de la même mesure mais présentées avec deux échelles différentes afin de pouvoir observer les profils d'évolution à l'extrême surface Figure 2-16−A) et à plus grande échelle vers le cœur de l'échantillon (Figure 2-16−B).

Nos mesures s'arrêtent à la profondeur de 2,76 µm dans la Figure 2-16−B, ce qui correspond à la durée d'analyse de 90s avec la vitesse d'érosion de 1,84 $\mu m \cdot min^{-1}$.



(A) À L'EXTRÊME SURFACE DE L'ÉCHANTILLON [0-120 nm] (X=0 CORRESPOND À LA SURFACE)



(B) VERS LE CŒUR DE L'ÉCHANTILLON [0-3 µm] (X=0 CORRESPOND À LA SURFACE)

FIGURE 2-16 : EXEMPLE D'ÉVOLUTION DE LA FRACTION MASSIQUE DE MANGANÈSE EN PROFONDEUR OBTENU PAR SDL SUR UN ÉCHANTILLON FEMN1% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C

2.1.4.4 RÉCAPITULATION DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les méthodes expérimentales sont présentées dans la Figure 2-17.

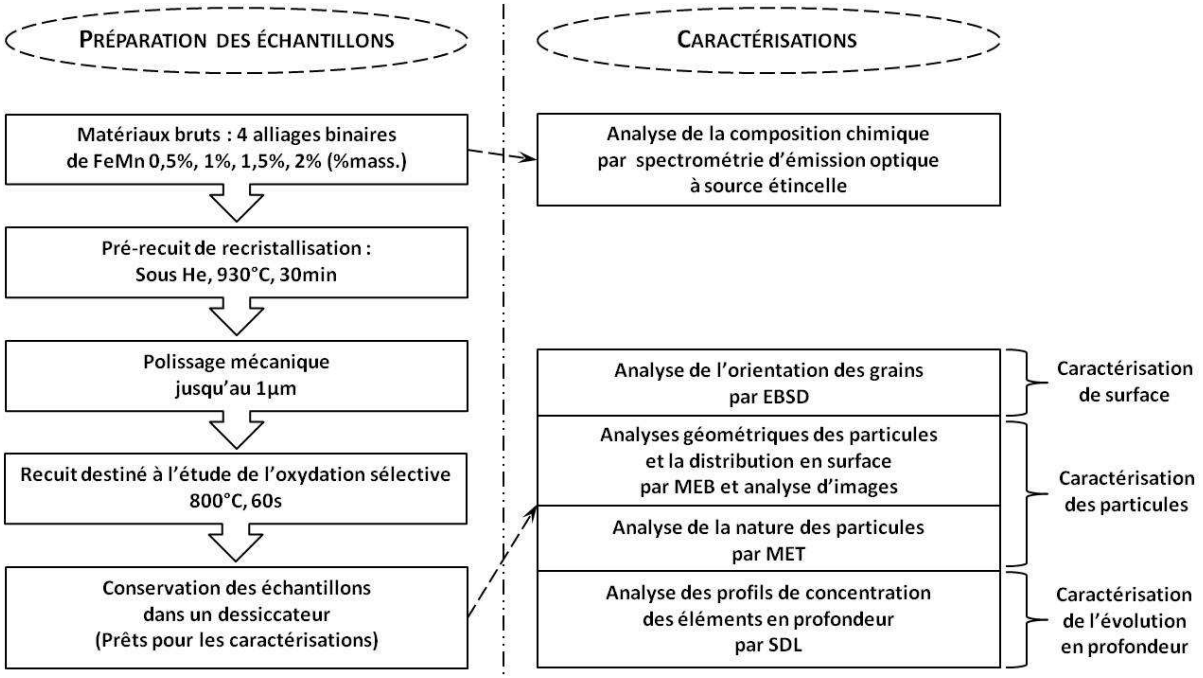


FIGURE 2-17 : RÉSUMÉ DES PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

En résumé, nous avons étudié quatre alliages binaires de FeMn de compositions différentes (0,5% ; 1% ; 1,5% et 2%). Leurs compositions chimiques sont analysées par spectrométrie d'émission optique à source étincelle. Les échantillons se présentent sous la forme d'une plaque de 20 mm×20 mm avec environ 2 mm d'épaisseur.

Un pré-recuit de recristallisation est effectué systématiquement sur tous les matériaux bruts que l'on reçoit de la part de notre fournisseur pour éliminer l'influence d'une recristallisation qui diffèrerait d'une tôle à l'autre. Le pré-recuit de recristallisation est réalisé sous hélium à 930°C pendant 30 min.

La surface est couverte d'une couche d'oxyde de fer à l'issue du pré-recuit, il faut donc un polissage mécanique pour enlever cette couche et retrouver la surface métallique. Le polissage mécanique se déroule progressivement en cinq étapes et permet d'obtenir une surface de faible rugosité moyenne de l'ordre de quelques nanomètres. Les échantillons sont ensuite nettoyés dans l'éthanol aux ultra-sons puis séchés avant le recuit destiné à l'étude de l'oxydation sélective.

Ce recuit est effectué dans un four à lampes infrarouges. L'atmosphère du four est un mélange N_2-5%vol.H_2 qui circule à un débit de 45 $L{\cdot}h^{-1}$. L'humidité du gaz est fixée à l'aide d'un générateur d'humidité à −37°C (soit une pression partielle d'eau d'environ 19 Pa). Le cycle thermique du traitement est comparable à celui du recuit continu sur les lignes industrielles de galvanisation à

chaud avec une montée rapide de température à 6°C·s^{-1} jusqu'à 800°C, suivie par un palier de maintien à 800°C qui dure 60 secondes. Le recuit se termine par un refroidissement rapide avec une vitesse initiale d'environ 7°C·s^{-1}. Les échantillons sont sortis du four lorsqu'ils sont à température ambiante et sont conservés dans un dessiccateur en attendant d'être caractérisés par de nombreuses méthodes d'analyse.

Pour caractériser la texture locale de surface, nous avons utilisé la technique d'EBSD. Puis la technique du MET nous a servi à trouver la nature des particules d'oxydes. L'analyse de distribution des particules d'oxydes est effectuée sur les images du MEB par analyse d'images. Enfin pour la caractérisation de l'évolution des éléments en profondeur, les échantillons sont analysés par la technique SDL.

2.2 PHÉNOMÈNES D'OXYDATION SÉLECTIVE DES ALLIAGES FEMN : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans cette partie, nous présentons les phénomènes de l'oxydation sélective que nous avons mis en évidence avec nos résultats expérimentaux à l'échelle microscopique. Nous commençons par confirmer qu'il se produit de l'oxydation sélective avec la ségrégation du manganèse vers la surface. Nous présentons ensuite la nature chimique des particules formées en surface. Puis nous exposons les mesures des paramètres géométriques des particules d'oxydes sur la surface en fonction de la composition des alliages et de l'orientation des grains. Enfin nous terminons la partie par une récapitulation de l'ensemble des phénomènes d'oxydation sélective que l'on a mis en évidence avec nos résultats expérimentaux.

2.2.1 SÉGRÉGATION DU MANGANÈSE VERS LA SURFACE

Avec la technique SDL (2.1.4.3 et Annexe C), nous avons mesuré les évolutions de la teneur massique de manganèse en fonction de la profondeur sur quatre alliages FeMn (0,5%, 1%, 1,5% et 2%) recuits pendant 60 s à 800°C sous N_2-5%vol.H_2. Les profils de fraction massique du manganèse (Figure 2-18) montrent clairement un enrichissement fort du manganèse à la surface avec une concentration qui est supérieure à 10 fois la concentration dans le cœur du matériau.

Ces profils (Figure 2-18) sont en bon accord avec ceux présentés dans la littérature (partie 1.2.3.1) : on observe en effet une concentration élevée à la surface, qui diminue ensuite rapidement lorsque l'on s'éloigne de la surface en direction du front de précipitation avant d'augmenter lentement jusqu'à atteindre la concentration de manganèse dans le cœur du matériau. Dans la première zone entre la surface et le front de précipitation, le manganèse existe sous forme d'oxydes. Dans la seconde zone qui est plus large, le manganèse est dans son état métallique et le profil d'évolution caractérise la diffusion du manganèse du cœur de l'acier vers le front de précipitation. Les comportements différents dans ces deux zones sont présentés de façon plus détaillée dans les paragraphes suivants.

2.2.1.1 COMPORTEMENT À L'EXTRÊME SURFACE [0-120 nm]

La Figure 2-19 présente les évolutions de la teneur massique de manganèse en fonction de la profondeur entre la surface et le front de précipitation qui se trouve autour de 120 nm pour les quatre alliages FeMn (0,5%, 1%, 1,5% et 2%) recuits pendant 60s à 800°C sous N_2-5%vol.H_2.

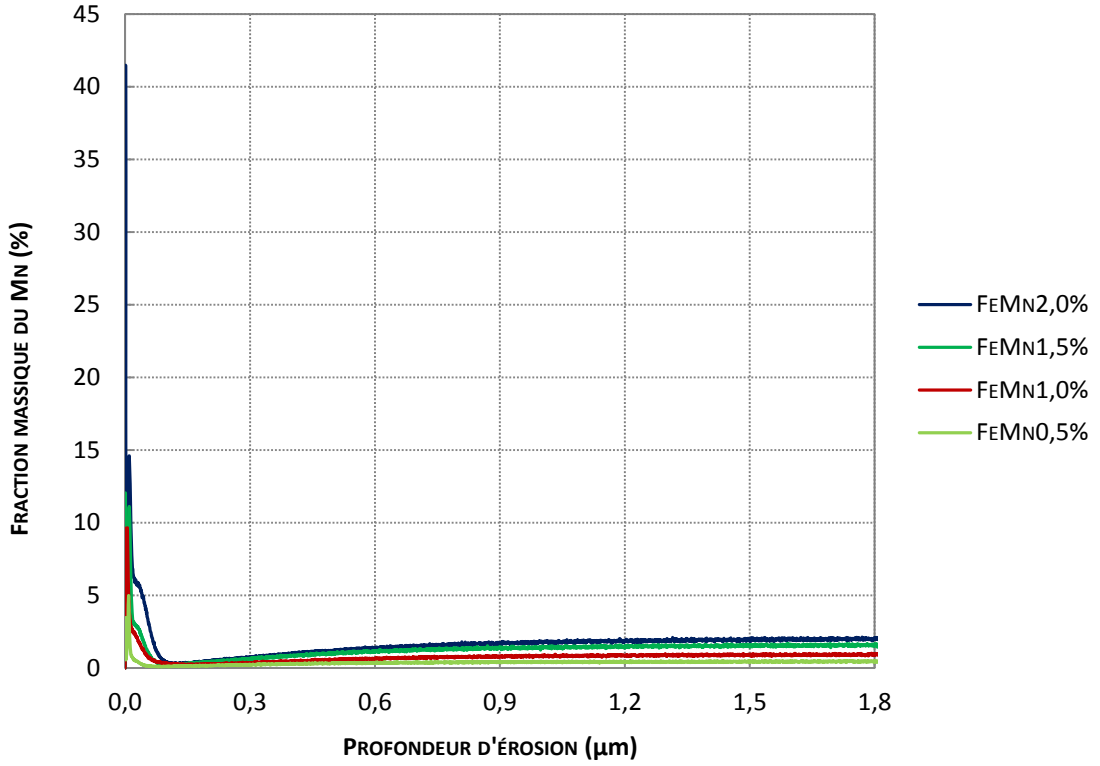


FIGURE 2-18 : SÉGRÉGATION DU MANGANÈSE VERS LA SURFACE MESURÉE PAR LA TECHNIQUE SDL SUR 4 ALLIAGES FEMN (0,5% ; 1% ; 1,5% ET 2%) RECUIT SOUS N_2-5%VOL.H_2 PENDANT 60 S À 800°C

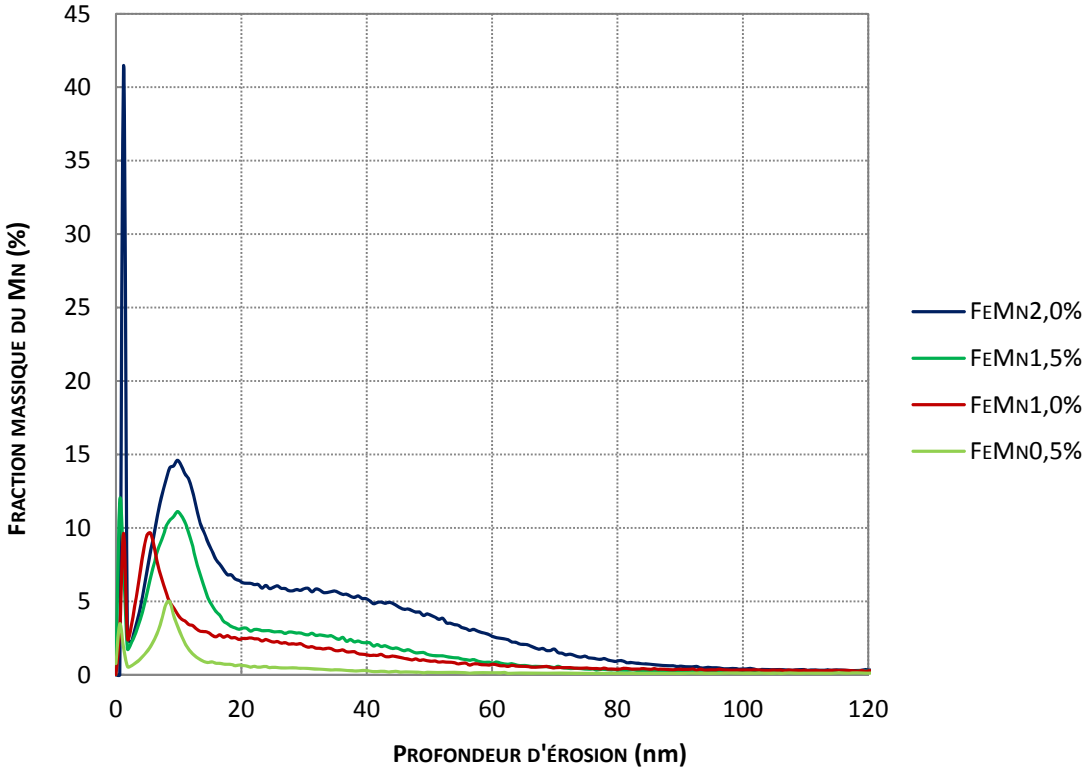


FIGURE 2-19 : COMPARAISON DE L'ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE MANGANÈSE À L'EXTRÊME SURFACE EN FONCTION DE LA DISTANCE À LA SURFACE ET DE LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE

En prenant l'exemple de l'échantillon FeMn2,0%, on distingue quatre tendances sur le profil SDL jusqu'à une profondeur de l'ordre de 120 nm :

(i). le domaine [0-2 nm], où l'on observe un premier pic très étroit qui augmente jusqu'à 42% en fraction massique de manganèse, ceci correspond au signal de démarrage de l'ionisation de la surface et d'après nos mesures (Figure d'annexe C-3, Annexe C), il est plus élevé (deux à trois fois) que la valeur réelle ;

(ii). le domaine [2-18 nm], où apparaît un deuxième pic d'une amplitude proche de 15% en fraction massique du Mn, cette amplitude est 7,5 fois plus élevée que la concentration du manganèse dans le cœur du matériau qui est de 2% ;

(iii). le domaine [18-38 nm], où la teneur massique du manganèse reste à peu près constante autour de 6%, c'est-à-dire 3 fois la concentration du manganèse dans le cœur du matériau ;

(iv). le domaine [38-120 nm], où la teneur massique du manganèse décroît pour atteindre la teneur minimale en manganèse qui détermine la position du front de précipitation.

De même, la forme des trois autres courbes des échantillons FeMn0,5%, FeMn1% et FeMn1,5% suit les mêmes tendances : avec un premier pic très étroit qui correspond au démarrage de l'ionisation de la surface ; puis un deuxième pic d'une largeur d'environ 10 à 20 nm avec un maximum à environ 5 à 10 nm sous la surface, qui correspond à l'oxydation externe de la surface ; puis un palier d'une longueur d'environ 20 nm, qui correspond à une couche ; et enfin une zone de décroissance très marquée jusqu'à ce que la fraction massique du manganèse atteigne la teneur minimale (à une profondeur d'environ 100 à 120 nm), dans cette zone le manganèse se trouve également sous forme oxydée et il s'agit toujours de la couche d'oxydation interne.

Même si les tendances d'évolution des concentrations sont communes aux 4 compositions, on observe quelques différences qui sont dues à une influence de la composition d'alliage sur la ségrégation du manganèse vers la surface : (i) le sommet du deuxième pic se décale légèrement vers une profondeur plus importante et sa largeur augmente lorsque la concentration du manganèse augmente dans le cœur de l'alliage, ceci peut signifier une croissance plus importante des oxydes externes sur la surface des alliages les plus concentrés ; (ii) la hauteur des paliers (domaine [18-38 nm]) est plus grande pour l'alliage le plus concentré en manganèse, cela montre que la taille ou le nombre d'oxydes sélectifs augmentent avec la concentration en manganèse dans l'alliage ; (iii) l'oxydation interne est très limitée pour l'alliage FeMn0,5%.

2.2.1.2 COMPORTEMENT EN PROFONDEUR DU MANGANÈSE [0-3 µm]

La Figure 2-20 présente les profils d'évolution de la concentration en manganèse en fonction de la profondeur de 0 à 3 µm et met en évidence le minimum de la courbe, pour les quatre alliages FeMn (0,5%, 1%, 1,5% et 2%) recuits pendant 60 s à 800°C sous N_2-5%vol.H_2.

Les allures des profils de concentration en manganèse sont semblables pour les 4 alliages, avec une importante décroissance près de la surface (décrite plus en détail dans la partie 2.2.1.1), une zone d'appauvrissement, puis une augmentation jusqu'à la concentration dans le cœur de l'alliage. Ces profils de concentration illustrent l'appauvrissement en manganèse lié à la ségrégation du manganèse vers la surface. L'allure de ces courbes est caractéristique du phénomène de diffusion décrit par Wagner [47].

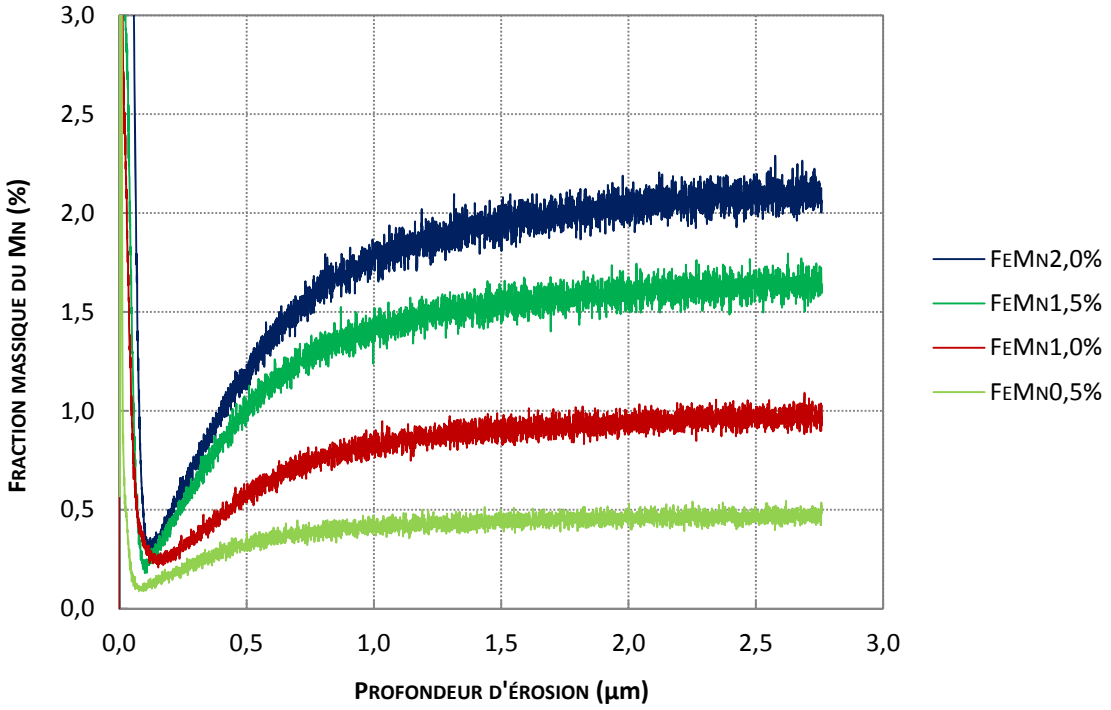


FIGURE 2-20 : COMPARAISON DE L'ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU MANGANÈSE EN PROFONDEUR POUR LES 4 ALLIAGES FEMN RECUIT SOUS N_2-5%VOL.H_2 PENDANT 60 S À 800°C

Le minimum des profils de concentration est localisé au voisinage de 0,1 µm (Figure 2-21), et il s'éloigne légèrement de la surface lorsque la concentration en manganèse augmente dans l'alliage. Cette tendance est claire pour les échantillons FeMn0,5%, 1,5% et 2%, seul l'échantillon FeMn1% se comporte différemment.

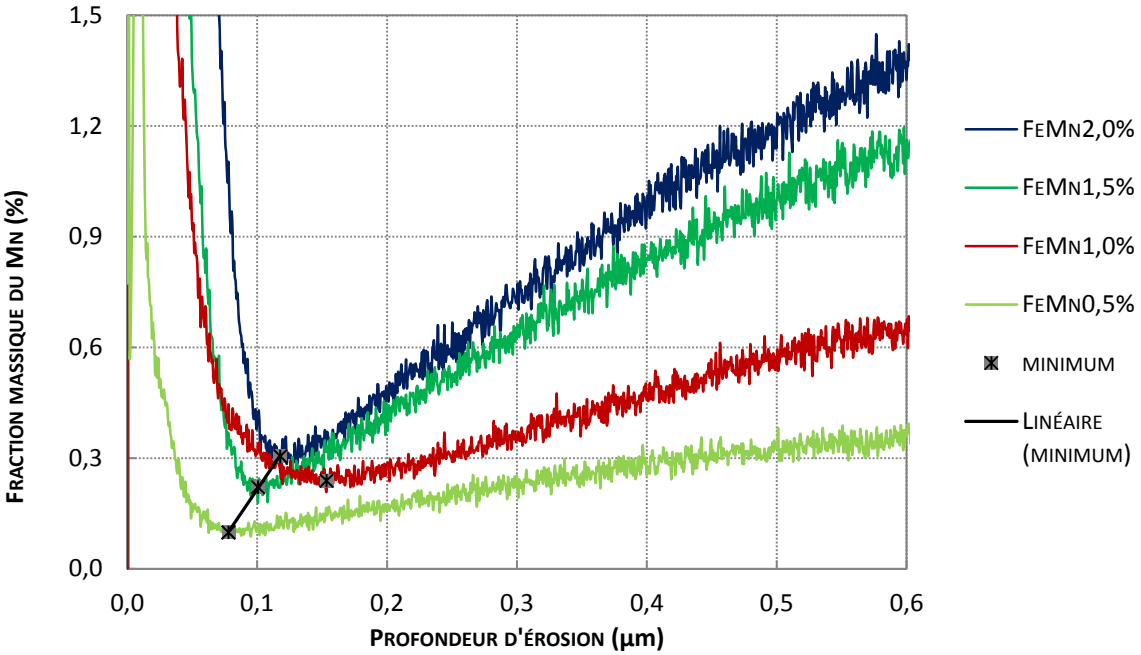


FIGURE 2-21 : ÉVOLUTION DU FRONT DE PRÉCIPITATION SUR LES 4 ÉCHANTILLONS DE COMPOSITIONS DIFFÉRENTES

Ce minimum du profil d'évolution de la concentration en manganèse est ce qu'on appelle le front de précipitation des oxydes. Le Tableau 2-6 présente les fractions massiques du manganèse aux fronts de précipitation des oxydes pour les 4 échantillons FeMn de compositions différentes et pour un acier IFTi [3,45] (0,45%mass. Mn, 0,074%mass. Si, 0,034%mass. P, et 0,049%mass. Al) préparé dans des conditions voisines des nôtres.

TABLEAU 2-6 : FRACTION MASSIQUE DU MANGANÈSE AU FRONT DE PRÉCIPITATION DES OXYDES

Échantillon	ξ (nm)	$w_{Mn\,min}$ (%)
FeMn2,0%	118	0,305
FeMn1,5%	101	0,221
FeMn1,0%	153	0,239
FeMn0,5%	78	0,099
IFTi [3,45]	150	0,080

On voit que, pour les échantillons FeMn0,5%, 1,5% et 2%, la profondeur du front de précipitation des oxydes augmente lorsque la concentration en manganèse augmente, et la valeur de la concentration minimale en manganèse augmente aussi légèrement. Le minimum de l'échantillon FeMn1% est le seul qui s'écarte significativement de cette tendance (Figure 2-21), ce qui explique très probablement d'une incertitude due à la préparation de l'échantillon.

En comparant nos résultats avec ceux de la littérature [3,45], nous trouvons que les valeurs minimales de concentration en manganèse de notre échantillon FeMn0,5% et d'un acier IFTi contenant 0,45%mass. de Mn [3,45] sont du même ordre de grandeur (0,10% pour FeMn0,5% et 0,08% pour l'acier IFTi). La profondeur du front de l'oxydation est néanmoins légèrement plus grande sur cet acier IFTi que sur notre échantillon FeMn0,5% (150 nm pour l'acier IFTi et 78 nm pour FeMn0,5%). Finalement, pour les 4 échantillons FeMn et l'acier IFTi, la profondeur du front d'oxydation ne varie pas beaucoup et se trouve autour de 120 µm (120±30 nm). Ollivier-Leduc *et al.* [3,45] ont constaté également que $w_{Mn\,min}$ varie peu pour un temps de recuit entre 30 et 320 secondes si on garde les mêmes conditions opératoires (température, atmosphère), par contre la profondeur du front d'oxydation augmente avec le temps de maintien pendant le recuit. Dans notre cas, $w_{Mn\,min}$ augmente légèrement quand la concentration en Mn de l'alliage augmente, et la profondeur du front d'oxydation augmente aussi légèrement.

2.2.2 NATURE CHIMIQUE DES OXYDES FORMÉS SUR LA SURFACE

Après avoir mis en évidence l'enrichissement du manganèse vers la surface pendant le recuit par la technique SDL (partie 2.2.1), nous avons étudié la nature chimique des oxydes formées en surface.

L'observation au microscope électronique à balayage nous a permis d'avoir un premier aperçu de l'état de la surface oxydée pour un échantillon FeMn1% recuit pendant 60 s à 800°C (Figure 2-22). La surface est couverte par des particules d'une taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres. En comparant avec les études d'oxydation sélective de la littérature [3,7–9,13], nous supposons que ces particules sont des oxydes de manganèse qui se sont formés pendant le recuit. Afin de connaître la nature chimique de ces particules, une préparation de réplique extractive est utilisée pour s'affranchir de l'effet de la matrice en fer. La technique de diffraction des électrons permet de caractériser les particules extraites par la méthode de double réplique présentée dans la partie 2.1.4.1.1.

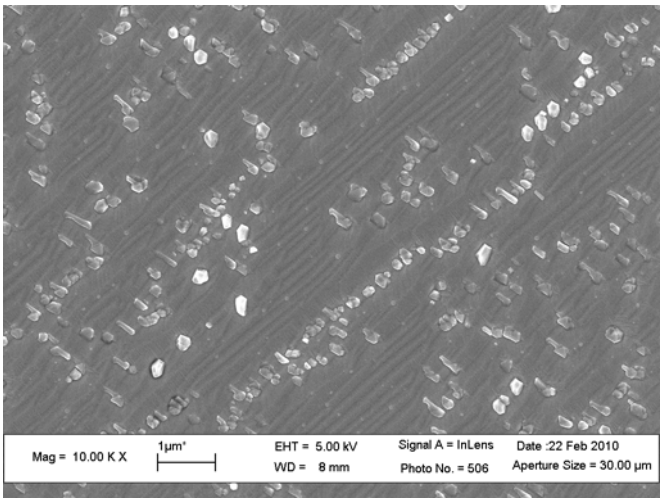
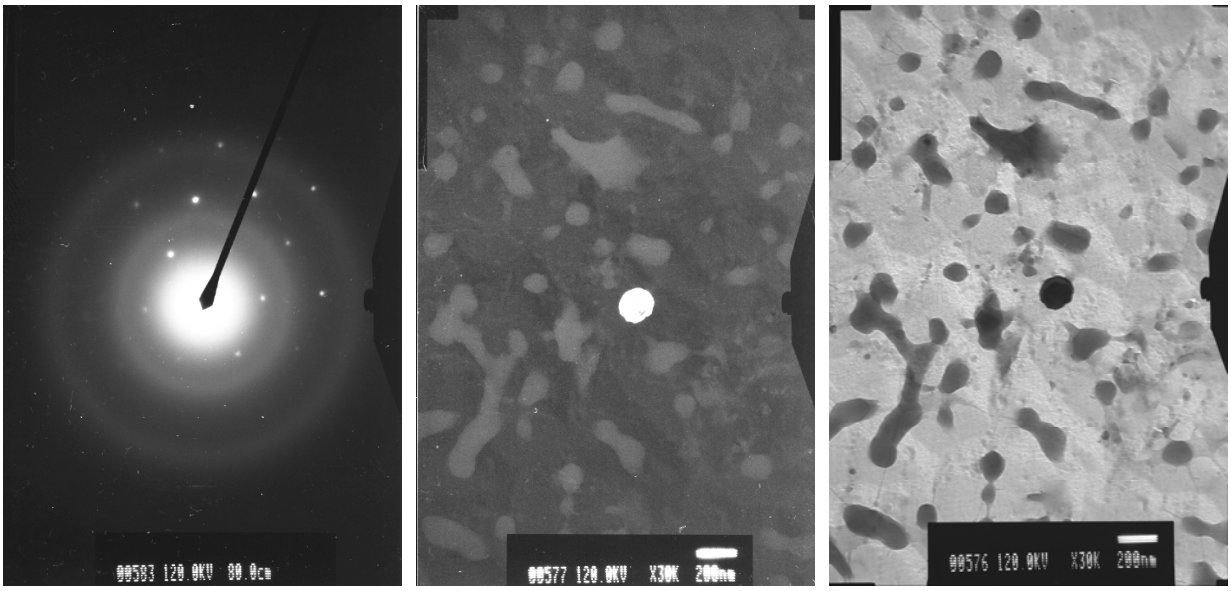


FIGURE 2-22 : PERMIER APERÇU DE L'ÉTAT DE SURFACE OXYDÉE D'UN ÉCHANTILLON FEMN 1% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C

La Figure 2-23 présente un exemple de l'observation d'une réplique extraite d'un échantillon FeMn1% recuit pendant 60 s à 800°C sous N_2-5%H_2. Cette observation au MET a été difficile pour deux raisons : premièrement à cause de la petite taille des particules, qui génèrent un signal de diffraction très faible; deuxièmement à cause des pertes de particules pendant la préparation de la double réplique, le nombre de particules extraites par unité d'aire surfacique étant insuffisant pour obtenir des anneaux de diffraction de diagramme de poudre exploitables. Malgré les difficultés, nous avons pu obtenir quelques clichés exploitables comme le montre la Figure 2-23.

La Figure 2-23-A est un cliché de diffraction obtenu pour une particule trouvée sur la réplique, la Figure 2-23-B met en évidence la particule qui diffracte sur l'image de la surface en champ sombre, puis la Figure 2-23-C présente l'image de la surface en champ clair sur laquelle on peut voir les alentours de la particule. Les taches de diffraction obtenues sont nettes, et le D_{eq} de la particule est de l'ordre de 100 nm.

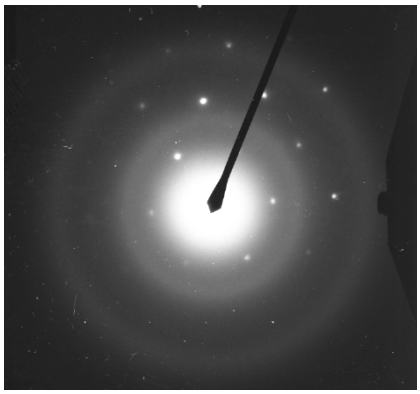


(A) CLICHÉ DE DIFFRACTION (B) IMAGE EN CHAMP SOMBRE (C) IMAGE EN CHAMP CLAIR

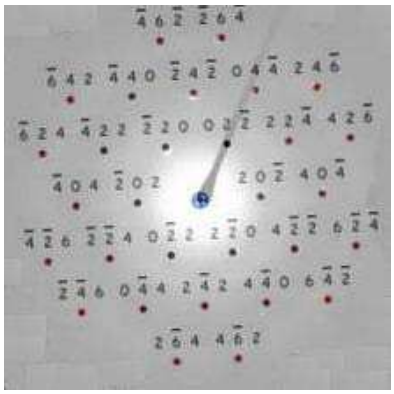
FIGURE 2-23 : OBSERVATION D'UNE RÉPLIQUE EXTRAITE D'UN ÉCHANTILLON FEMN 1% RECUIT PENDANT 60S À 800°C

À l'aide du logiciel JEMS et avec les bases de données ICSD (Tableau 2-2), nous avons comparé les clichés de diffraction obtenus expérimentalement aux clichés de diffraction calculés pour les oxydes possibles. Les clichés de plusieurs particules trouvées sur la réplique de l'échantillon FeMn1% recuit ont été exploités et présentés dans la Figure 2-24. Ces clichés de diffraction sont en bon accord avec les clichés de diffraction calculés pour MnO, les trois clichés réels coïncident respectivement aux clichés de diffraction dans la direction d'incidence des électrons [111], [105] et [215] du MnO. Quelques taches de diffraction manquent sur les clichés réels par rapport aux clichés calculés, ce qui s'explique par la petite taille et la forme irrégulière des particules d'oxyde observées.

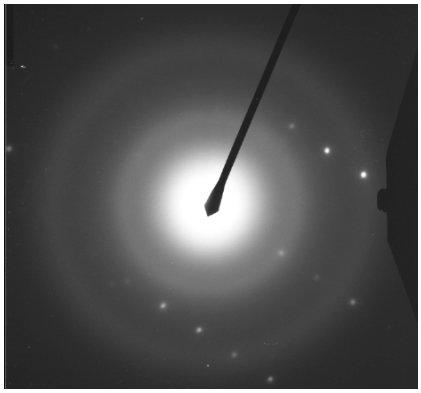
Il est très difficile de déterminer s'il existe une fraction de FeO dans ces particules par cette analyse, parce que les structures cristallographiques des oxydes FeO et MnO sont très voisines. Dans les conditions opératoires de nos recuits, d'après les calculs thermodynamiques, le fer reste a priori sous forme métallique (Figure 1-5), et l'oxyde stable de manganèse est le MnO (Figure 1-6). Les particules extraites et observées au MET sont donc probablement des particules de MnO.



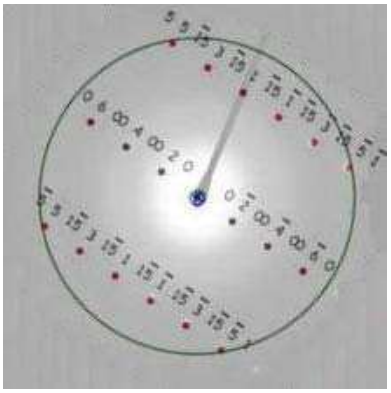
(A-1) CLICHÉ DE DIFFRACTION RÉEL



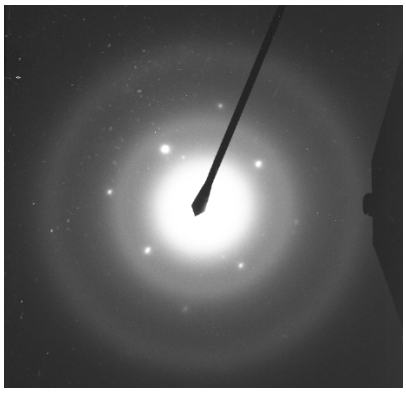
(A-2) CLICHÉ DE DIRECTION [111] CALCULÉ POUR MNO



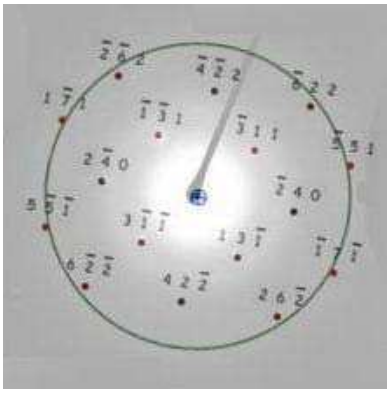
(B-1) CLICHÉ DE DIFFRACTION RÉEL



(B-2) CLICHÉ DE DIRECTION [105] CALCULÉ POUR MNO



(C-1) CLICHÉ DE DIFFRACTION RÉEL



(C-2) CLICHÉ DE DIRECTION [215] CALCULÉ POUR MNO

FIGURE 2-24 : COMPARAISON DES CLICHÉS DE DIFFRACTION RÉELS ET SIMULÉS

2.2.3 CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DES PARTICULES FORMÉES LORS DU RECUIT

Afin d'approfondir notre étude sur l'effet de la composition de l'alliage et de l'influence de l'orientation des grains sur l'oxydation sélective, nous avons caractérisé les quatre alliages FeMn (0,5%, 1%, 1,5% et 2%mass.) recuits pendant 60 secondes à 800°C sous N_2-5%vol.H_2 au microscope électronique à balayage pour analyser les dimensions latérales et la distribution des nanoparticules d'oxydes. Les résultats sont présentés ci-dessous en deux parties : (i) la comparaison de l'oxydation sélective des quatre alliages de compositions différentes ; (ii) l'effet de l'orientation des grains sur la formation des particules d'oxydes.

2.2.3.1 ÉVOLUTION DE L'ÉTAT D'OXYDATION DES SURFACES EN FONCTION DE LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE

En comparant les images MEB de nos échantillons, nous avons pu trouver quelques points communs pour l'oxydation superficielle des alliages FeMn de concentrations différentes en manganèse.

La Figure 2-25 montre quelques exemples de micrographies de la surface des quatre alliages FeMn après le recuit. Ces micrographies montrent tout d'abord pour chacun des échantillons un point triple et des joints de grains (colonne de gauche, grandissements de 6000 à 10 000 ×). Les micrographies de la colonne de droite montrent un zoom (grandissements de 30 000 à 50 000 ×) sur un grain quelconque de la surface pour mieux voir les particules. Ces images sont prises sur des endroits choisies aléatoirement sur la surface de chacun des échantillons.

On peut suggérer cinq points communs entre les quatre alliages FeMn0,5% ; 1% ; 1,5% et 2% :

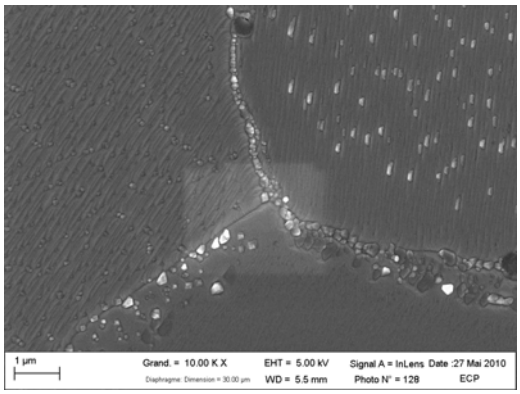
(i). Les quatre alliages FeMn sont couverts de particules de petites tailles (quelques dizaines de nanomètres) ;

(ii). Les joints de grains sont décorés de particules d'oxydes et on observe parfois une zone sans oxydes près des joints de grains, qui montre que le manganèse est consommé par une croissance des oxydes préférentiellement aux joints de grains ;

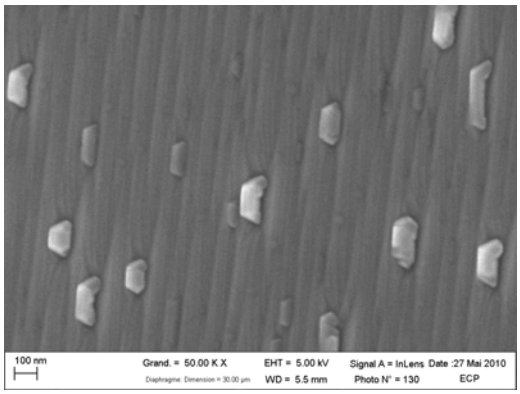
(iii). La densité surfacique d'oxydes ou leur taille sont très différentes sur les différents grains d'un même échantillon;

(iv). Les particules semblent bien cristallisées avec des formes de cubes ou de polyèdres ;

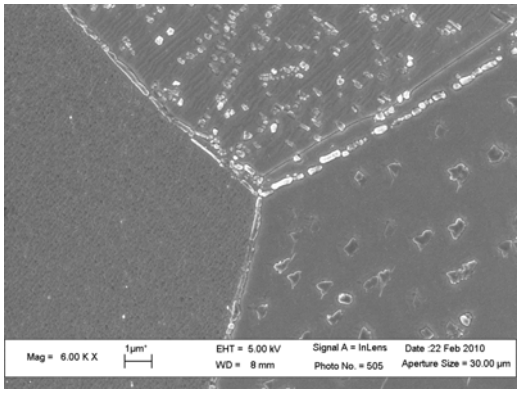
(v). Les particules se trouvent généralement bien alignées sur les facettes de la surface.



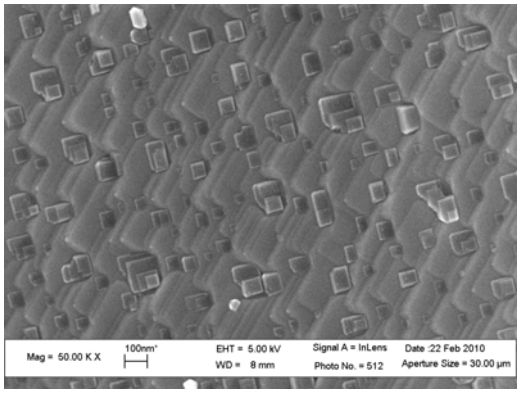
(A-1) UN POINT TRIPLE SUR FEMN0,5%



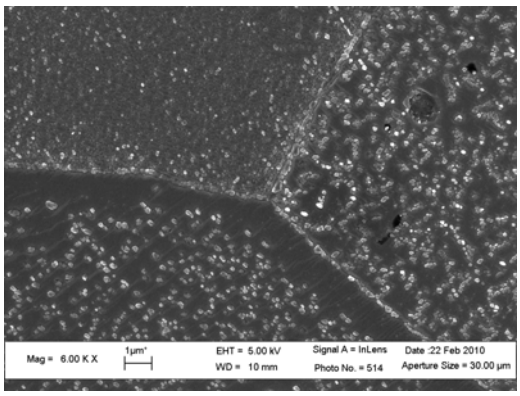
(A-2) ZOOM D'UN GRAIN SUR FEMN0,5%



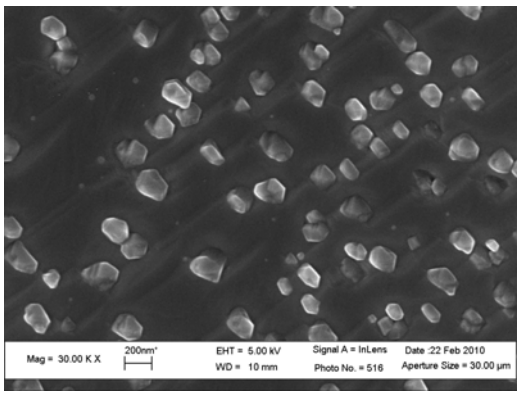
(B-1) UN POINT TRIPLE SUR FEMN1%



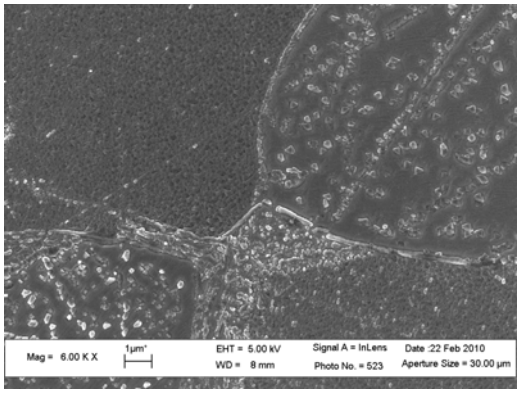
(B-2) ZOOM D'UN GRAIN SUR FEMN1%



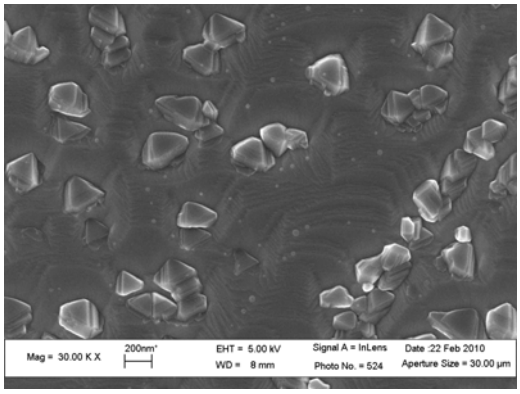
(C-1) UN POINT TRIPLE SUR FEMN1,5%



(C-2) ZOOM D'UN GRAIN SUR FEMN1,5%



(D-1) UN POINT TRIPLE SUR FEMN2%



(D-2) ZOOM D'UN GRAIN SUR FEMN2%

FIGURE 2-25 : EXEMPLE DE MICROGRAPHIES MEB OBTENUES SUR LA SURFACE DES ALLIAGES FEMN 0,5%; 1%; 1,5% ET 2%

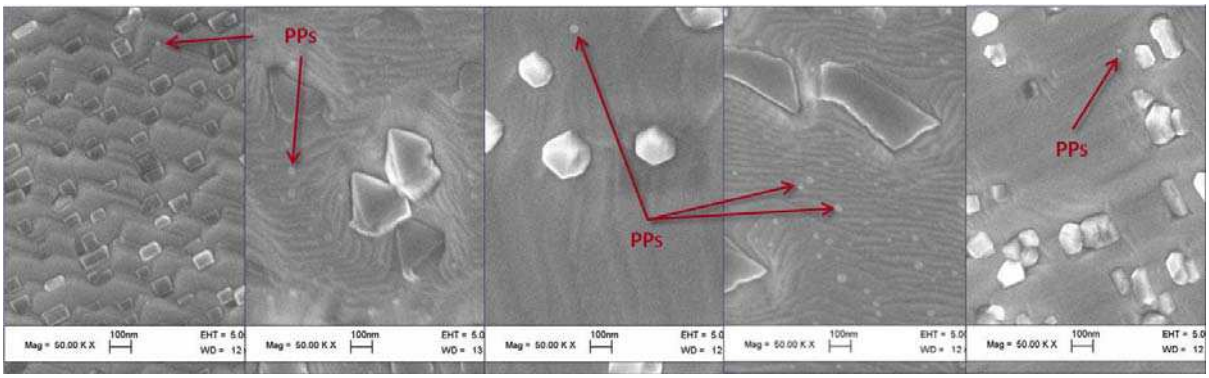
Malgré les points communs constatés ci-dessus, nous distinguons quelques différences d'une concentration en manganèse à l'autre. En nous appuyant sur l'exemple des alliages FeMn1% et FeMn2% présenté dans la Figure 2-26, nous pouvons voir les principales différences :

(i). Même sans quantification précise, on voit que le taux de couverture par les oxydes est plus élevé sur l'alliage FeMn2% que sur l'alliage FeMn1% après le recuit de 60 secondes sous N_2-5%vol.H_2 à 800°C ;

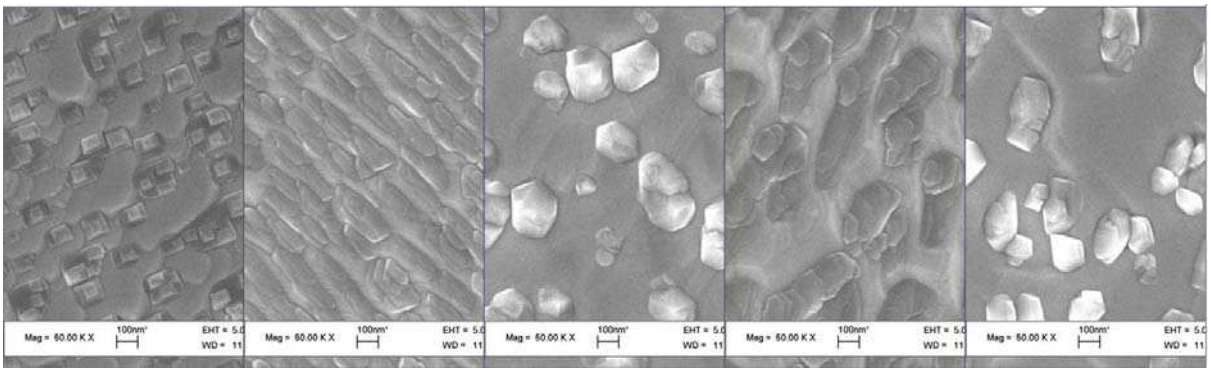
(ii). Les particules paraissent plutôt individuelles sur l'alliage FeMn1% tandis que l'on trouve plus souvent des agglomérats de particules sur l'alliage FeMn2% ;

(iii). On observe sur l'alliage FeMn1% de nombreuses particules (appelées « PPs » sur la Figure 2-26-A) d'une taille de l'ordre d'une dizaine de nanomètres qui semblent avoir une forme sphérique. Ces particules n'existent pas sur l'alliage FeMn2% ;

(iv). Enfin, le nombre de particules par unité de surface est généralement plus grand sur l'alliage FeMn1% que sur l'alliage FeMn2%.



(A) MICROGRAPHIES MEB SUR FEMN1% RECUIT PENDANT 60S À 800°C[25]

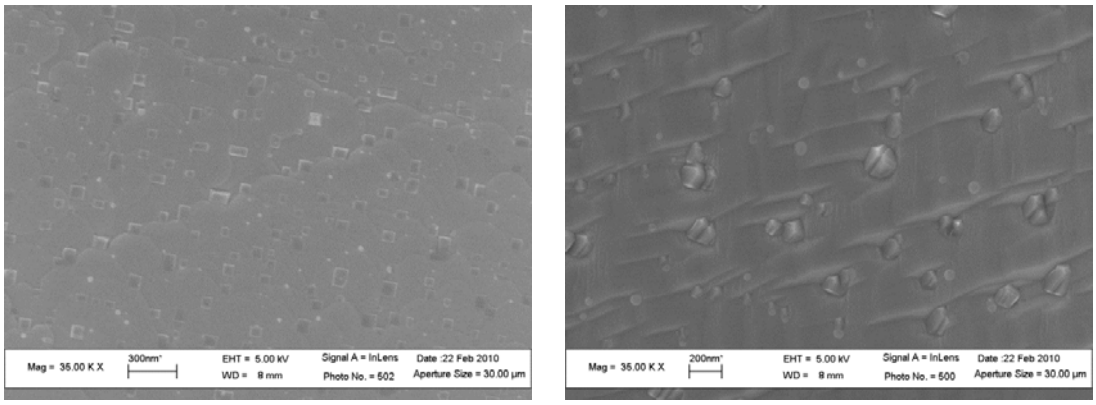


(B) MICROGRAPHIES MEB SUR FEMN2% RECUIT PENDANT 60S À 800°C

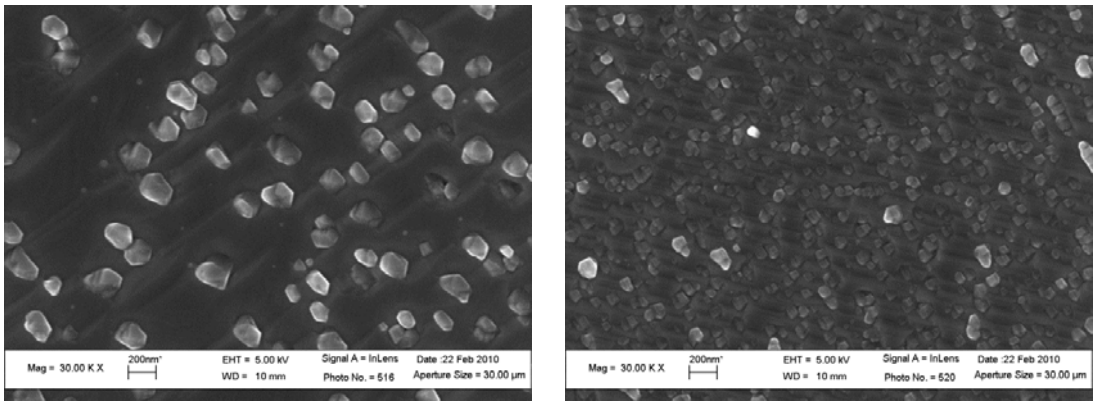
FIGURE 2-26 : COMPARAISON GLOBALE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES FEMN1% ET 2%

[25] « PPs » désigne les petites particules d'une taille de l'ordre d'une dizaine de nanomètres qui semblent avoir une forme sphérique.

De même, pour les alliages FeMn0,5% et FeMn1,5%, de manière générale, les surfaces sont plus couvertes par les particules d'oxydes sur l'alliage de FeMn le plus concentré (Figure 2-27).



(A) MICROGRAPHIES MEB SUR FEMN0,5% RECUIT PENDANT 60S À 800°C



(B) MICROGRAPHIES MEB SUR FEMN1,5% RECUIT PENDANT 60S À 800°C

FIGURE 2-27 : COMPARAISON GLOBALE DE L'OXYDATION DES ALLIAGES FEMN0,5% ET 1,5%

On trouve en moyenne que la taille des particules augmente dans l'ordre suivant : FeMn2% > FeMn1,5% > FeMn1% > FeMn0,5%. Cependant, on remarque une grande diversité de formes des particules d'oxydes sur les différents grains d'un même échantillon, ce qui suggère que les mécanismes de germination et de croissance des particules d'oxydes dépendent beaucoup de la texture locale de la surface. Pour pouvoir mieux comparer les différents alliages, nous poursuivons notre étude sur la compréhension des mécanismes d'oxydation en fonction de la texture locale de la surface et en particulier des orientations des grains.

2.2.3.2 ÉVOLUTION DE L'ÉTAT D'OXYDATION DES SURFACES EN FONCTION DE L'ORIENTATION DES GRAINS

À l'aide de la technique EBSD combinée avec l'imagerie du MEB, nous avons pu établir des liens entre les caractéristiques géométriques des particules et l'orientation des grains de surface. Les échantillons caractérisés à cet effet sont principalement des échantillons de l'alliage FeMn1% recuits pendant 60 secondes sous N_2-5%vol.H_2 à 800°C. Nous commençons donc par présenter les résultats sur ces échantillons de FeMn1%, puis nous présentons les résultats obtenus pour des échantillons de FeMn2% afin d'apporter une comparaison quantitative de l'oxydation des deux alliages.

La Figure 2-28 et la Figure 2-29 montrent deux exemples[26] de cartographies EBSD mesurées sur un échantillon de FeMn1% avec trois images MEB sur trois grains d'orientation différente pour chacune des cartographies EBSD.

Pour faciliter la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation numérique, nous nous sommes intéressés essentiellement, comme le montrent la Figure 2-28 et la Figure 2-29, aux orientations {100}, {110} et {111}, qui sont les plans les plus simples et les plus accessibles par les méthodes de simulation que nous envisageons d'effectuer. Les comportements des grains d'orientation {hkl} ({100}, {110} ou {111}, avec quelques degrés de désorientation) sont similaires quelque soit le grain. Les orientations proches des plans {100}, {110} et {111} sont désignées respectivement par les nuances de couleur rouge, verte et bleue sur les cartographies EBSD (voir le triangle de référence, Figure 2-28 et Figure 2-29). On peut choisir facilement les grains à observer (grains d'orientation proche des plans {100}, {110} ou {111}) par les nuances de couleur et enregistrer les images de surface à l'imagerie du MEB. On peut aussi connaître les orientations exactes des grains en analysant les données brutes d'EBSD à l'aide du logiciel OIM™ Analysis, et calculer les angles de désorientation de ces grains par rapport aux plans de référence que nous avons choisis {100}, {110} et {111}.

[26] Deux cartographies EBSD prises sur le même échantillon à deux endroits différents.

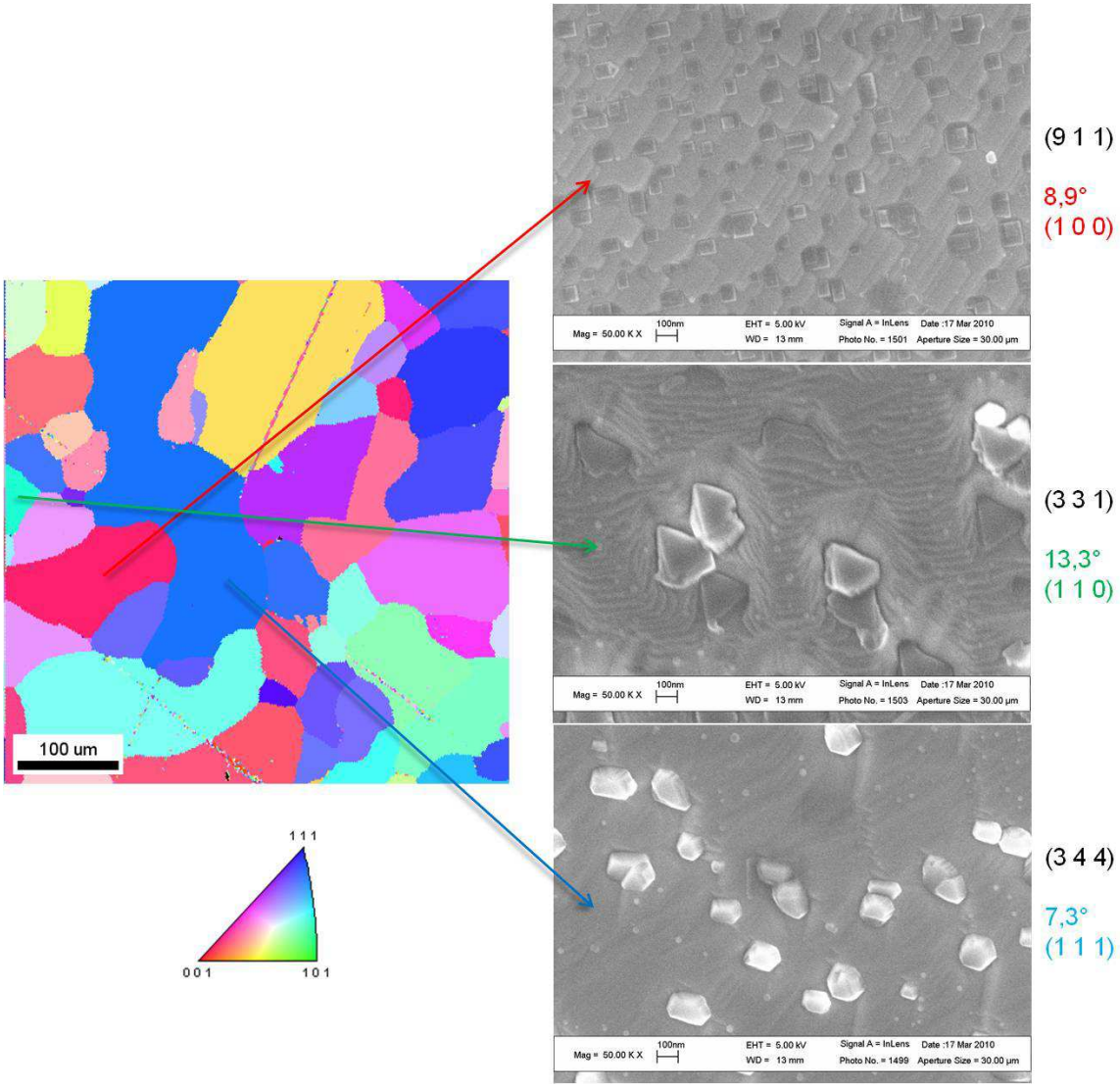


FIGURE 2-28 : CARTOGRAPHIE EBSD ET IMAGES MEB DE GRAINS DE DIFFÉRENTES ORIENTATIONS SUR L'ALLIAGE FEMN1% RECUIT PENDANT 60S À 800°C (EXEMPLE N°1)

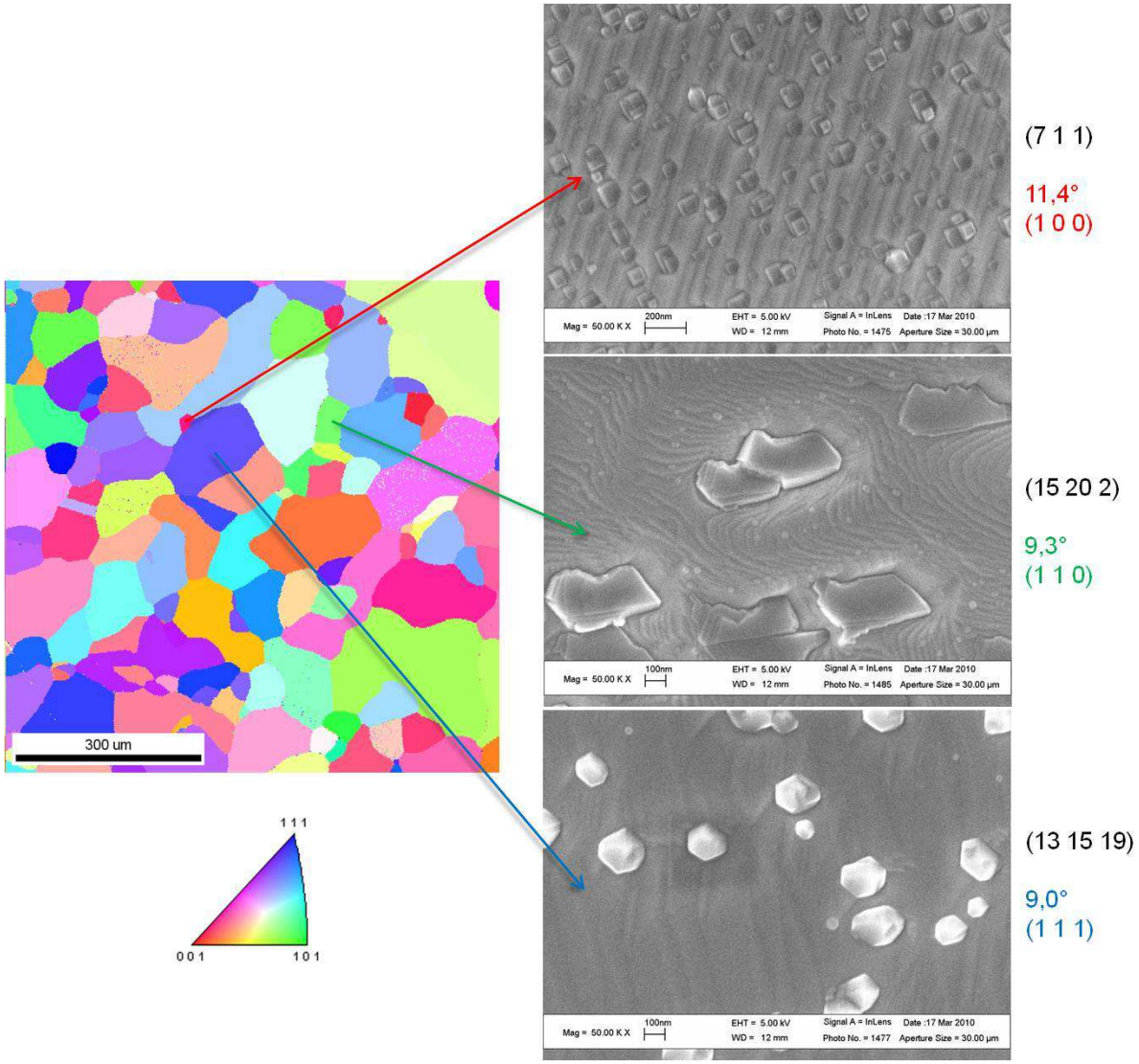
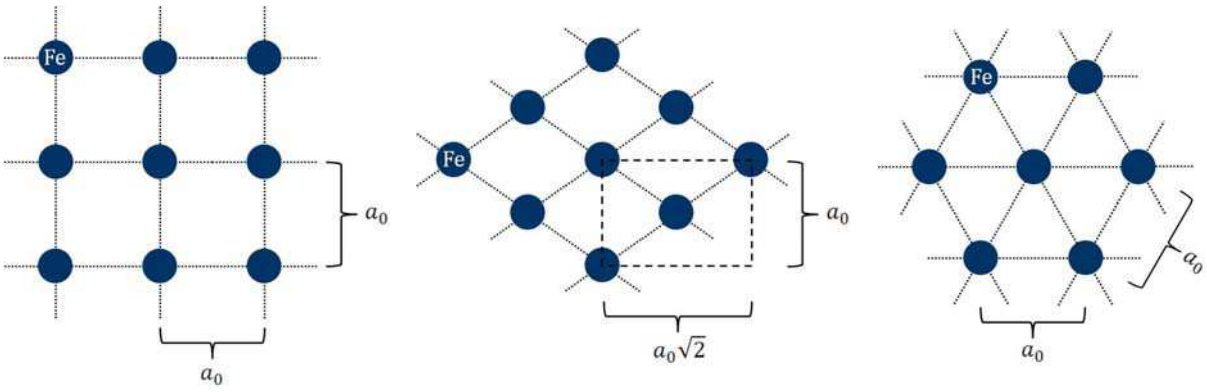


FIGURE 2-29 : CARTOGRAPHIE EBSD ET IMAGES MEB DE GRAINS DE DIFFÉRENTES ORIENTATIONS SUR L'ALLIAGE FEMN1% RECUIT PENDANT 60S À 800°C (EXEMPLE N°2)

En se fondant sur les images MEB, on peut observer des formes géométriques de particules qui dépendent fortement des grains. Comme le montrent les Figure 2-28 et Figure 2-29, les particules ont une forme cubique sur les grains d'orientation proche du plan {100}, tandis que les particules sur les grains d'orientation proche du plan {110} sont des triangles ou des parallélépipèdes et sur les grains d'orientation proche du plan {111} ont des formes hexagonales ou polyédriques. Cela prouve l'existence de l'influence de l'orientation des grains sur la formation des particules d'oxydes présentes sur la surface de l'alliage FeMn 1% lors du recuit sous N_2-5%vol.H_2 à 800°C. Sachant que les réseaux cristallins des surface Fe(100), Fe(110) et Fe(111) sont respectivement des réseaux carrés, parallélépipédiques et hexagonaux (Figure 2-30), il existe probablement un effet d'épitaxie à l'interface entre l'oxyde et alliage ou un effet de direction préférentielle de la diffusion en surface,

qui peuvent entraîner cette correspondance entre la forme des particules d'oxydes et les réseaux cristallins de la surface.



(A) FE(100) (B) FE(110) (C) FE(111)

FIGURE 2-30 : STRUCTURE CRISTALLINE DES SURFACES FE(100), FE(110) ET FE(111) (OÙ a_0 EST LE PARAMÈTRE DE MAILLE)

Entre ces particules d'oxydes d'une centaine de nanomètres de dimension caractéristique, il existe une autre population de particules d'oxydes d'une dizaine de nanomètres de dimensions caractéristique et qui semblent avoir une forme sphérique (avec un grandissement de 50 000 ×). À cause de leur petite taille et de difficultés techniques dues à la faible conductivité de ces particules, nous n'avons pas pu voir les éventuelles facettes de ces petits cristaux avec un grandissement plus important. En comparant leur taille qui est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres avec le diamètre critique de germe qui est estimé à 4,2±2,4 nm (Annexe D et [77–80]), on peut dire que ces petites particules sont déjà des cristaux de petite taille, qui contiennent environ 10 000 atomes chacun. On peut évoquer plusieurs raisons pour expliquer que ces cristaux de petite taille n'ont pas pu croître comme les autres qui ont atteint une taille de 10 ou 20 fois plus élevée : (i) la germination des particules d'oxydes est continue dans le temps, celles qui ont germé plus tôt ont pu atteindre une taille plus grande ; (ii) la croissance est compétitive entre les particules, dans le cas où la diffusion des atomes est rapide en surface, la croissance des particules peut être plus favorable que la formation de nouveaux germes. Des études plus approfondies à l'échelle atomique sont nécessaires afin de mieux comprendre ce phénomène.

Pour analyser nos résultats quantitativement, nous avons effectué des analyses d'image sur les micrographies MEB et nous avons pu extraire les caractéristiques géométriques des particules d'oxydes et les comparer entre elles en fonction de l'orientation des grains. Les principaux résultats pour l'alliage FeMn1% recuit pendant 60 secondes à 800°C sont rassemblés dans le Tableau 2-7. Les résultats sont regroupés par orientation {100}, {110}, {111}, et l'orientation exacte du grain analysé est précisée avec l'angle de désorientation. Le taux de couverture indique le pourcentage de la

surface couverte par les particules d'oxydes. Dans l'analyse de taille des particules, nous avons classé les particules en deux populations de caractéristiques très différentes : (i) les grands cristaux (notés « GC ») qui ont des formes de cubes ou de polyèdres d'une centaine de nanomètres de dimension caractéristique ; (ii) les petits cristaux « PPs » d'une dizaine de nanomètres de dimension caractéristique. Leurs tailles sont exprimées en diamètre équivalent moyen dans le Tableau 2-7. Nous présentons également le nombre de particules par unité de surface pour ces deux populations de particules et au total.

TABLEAU 2-7 : CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DES PARTICULES D'OXYDES EN FONCTION DE L'ORIENTATION DES GRAINS SUR L'ALLIAGE FEMN1% RECUIT PENDANT 60S À 800°C

Orientation de référence	Angle de désorienta-tion	Image	Taux de couverture (%)	$D_{eq\ moy}$ (nm)		Nb de particule (par µm^2)		
				GC	PPs	GC	PPs	Total
100	8,9°	Figure 2-28	21,6%	76±31	16±2	39,4	3,7	43,1
	11,4°	Figure 2-29	19,3%	71±30	18±3	40,2	0,9	41,1
110	9,3°	Figure 2-29	13,4%	268±121	25±5	1,7	31,4	33,1
	13,3°	Figure 2-28	14%	200±86	27±5	4,3	14,8	19,1
111	7,3°	Figure 2-28	12,8%	151±55	25±6	5,7	17,2	22,9
	9,0°	Figure 2-29	9,6%	150±10	33±7	4,5	0,9	5,4

Les résultats, qui sont reproductibles, montrent les points suivants :

(i). Le taux de couverture décroît en fonction de l'orientation des grains dans l'ordre suivant : {100} > {110} > {111} avec les valeurs moyennes de 20,5±1,2%, 13,7±0,3% et 11,2±1,6% ;

(ii). La taille moyenne des grands cristaux GC est la plus petite sur les surfaces {100} avec une valeur de 73±3 nm. Ces grands cristaux GC sont plus grands sur les orientations {110} et {111} avec des diamètres équivalents moyens de 234±34 nm et 151±1 nm respectivement ;

(iii). La taille moyenne des petits cristaux PPs est également plus petite sur les plans {100} avec un $D_{eq\ moy}$ de 17±1 nm, quand la taille moyenne des petits cristaux PPs est de l'ordre de 25 nm pour les plans {110} et {111} (26±1 nm pour {110} et 29±4 nm pour {111}) ;

(iv). Le nombre de grands cristaux GC par unité de surface est beaucoup plus grand (10 à 20 fois) sur les plans {100} que sur les plans {110} et {111} ;

(v). On trouve très peu de petits cristaux PPs sur les plans {100} (2,3±1,4 PPs/µm^2), tandis que le nombre de petits cristaux PPs par unité de surface est très important sur les plans {110} (23±8 PPs/µm^2). Les plans {111} présentent une dispersion plus grande du nombre de petits cristaux PPs suivant le grain considéré (9±8 PPs/µm^2).

On peut comparer nos résultats avec ceux la thèse d'Ollivier Leduc [3], qui a étudié l'influence de l'orientation des grains sur un alliage ternaire FeMnSi (0,5%mass. Mn, 0,1%mass. Si) recuit dans des conditions comparables aux nôtres. La densité surfacique des oxydes (ou le nombre total de particules par unité de surface) décroît en fonction de l'orientation des grains dans l'ordre suivant pour les résultats d'Ollivier Leduc [3] comme pour les nôtres : {100} > {110},{111}. Pour la taille moyenne des particules en diamètre équivalent, Ollivier-Leduc [3] a trouvé 92±38 nm pour la surface {110}, 57±43 nm pour la surface {100}, et 58±43 nm pour la surface {111}. Cela reste cohérent avec nos résultats qui montrent également que les particules sur la surface {110} sont plus grandes que sur les deux autres orientations. La taille moyenne des particules sur nos échantillons est plus grande que sur les siens, et nous trouvons une différence plus importante entre la taille des particules sur la surface {100} et la surface {111}. Cette différence est certainement due à la différence des compositions chimiques des deux échantillons (FeMn1% pour nous et alliage ternaire FeMnSi contenant 0,5%Mn et 0,1%Si).

Afin d'avoir plus de renseignements sur la distribution de taille de particules, nous avons tracé la fréquence relative des particules formées en fonction du diamètre équivalent avec des classes de 25 nm de large. Nous comptons, par exemple, le nombre de particules qui ont un D_{eq} compris entre 0 et 25nm, et divisons ce nombre par le nombre total de particules présentes sur l'image analysée. Les histogrammes présentés dans les Figure 2-31 et Figure 2-32 correspondent aux résultats obtenus sur les images des Figure 2-28 et Figure 2-29. Nous constatons que, sur les surfaces {100}, la distribution de taille de particules ressemble à une gaussienne avec un sommet de 32% autour de 75 nm et d'une largeur de 150 nm environ. En revanche sur les surfaces {110}, la plupart des particules présente un D_{eq} entre 0 et 50 nm (de 80 à 90%), les grandes particules sont peu nombreuses avec un D_{eq} de quelques centaines de nm. Enfin, pour les surfaces {111}, la taille des particules s'étale essentiellement entre 0 et 250 nm, avec une distribution répartie de façon plus homogène que sur les plans {100} et {110}.

En résumé, sur les échantillons de l'alliage FeMn1%, nous trouvons que la surface du plan {100} favorise la formation de petites particules d'oxydes en forme de cubes de l'ordre de 70 nm de

diamètre équivalent, tandis que sur les grains {110} coexistent des particules d'oxydes de grande taille d'un diamètre équivalent qui peut atteindre plus de 200 nm et des toutes petites particules d'une taille de l'ordre de 25 nm. Ceci peut être dû au facettages des surfaces, qui est très différent sur les trois groupes d'orientation et qui interagit différemment sur la croissance des oxydes. La diffusion en surface des atomes est probablement plus facile sur le plan {110} que sur le plan {100}. Si l'on suppose que la germination des particules d'oxydes est continue dans le temps et que la croissance des particules d'oxydes est sous contrôle diffusionnel en surface, les premières particules germées auront plus de facilité à croître sur une surface où la diffusion des atomes en surface est plus rapide. La croissance rapide des premières particules germées peut consommer davantage les éléments oxydables et ainsi ralentir la germination et la croissance des nouvelles particules. On trouve donc à un moment donné une grande dispersion de taille des particules. Des études plus approfondies à l'échelle atomique auront pour objectif de comprendre ces différents mécanismes. Une étude expérimentale de l'oxydation au cours du recuit (qui n'a pas pu menée pendant la thèse) pourrait également apporter des renseignements sur ces mécanismes.

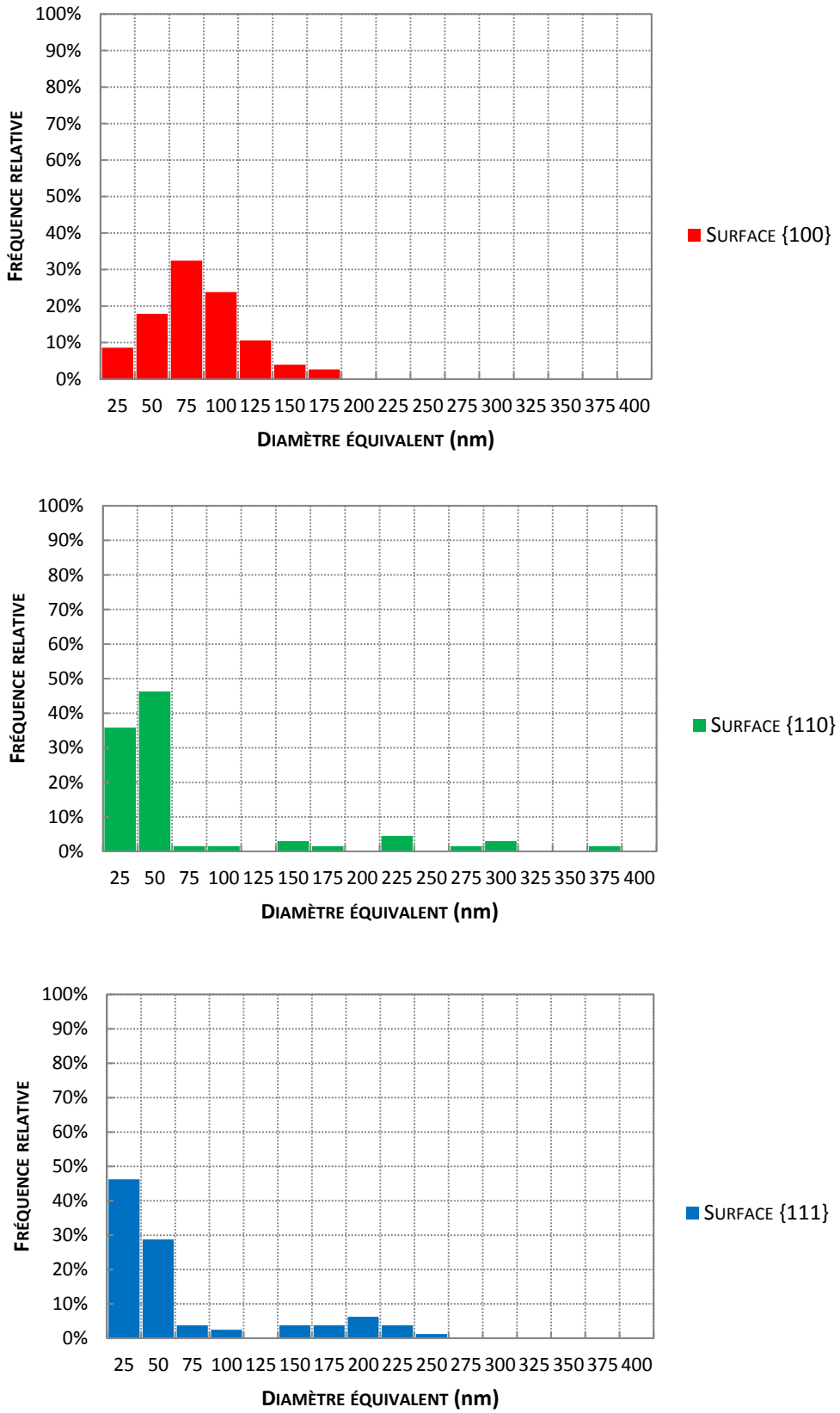


FIGURE 2-31 : DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES SUR FEMN 1% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C (EXEMPLE N°1)

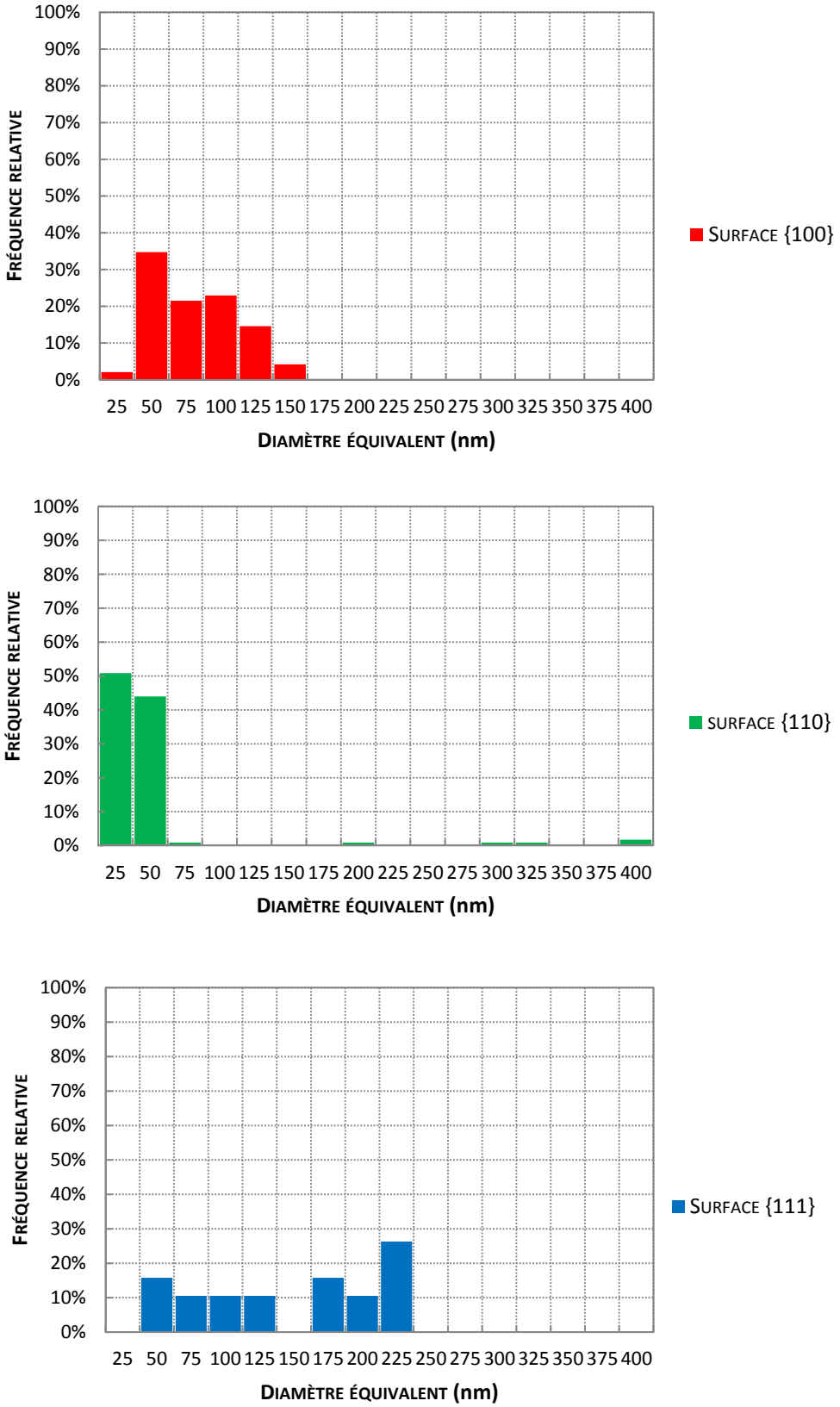


FIGURE 2-32 : DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES SUR FEMN 1% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C (EXEMPLE N°2)

Nous avons également étudié les échantillons de FeMn2% par la technique EBSD couplée avec l'imagerie du MEB. Nous nous intéressons toujours à des grains d'orientations proches des plans {100}, {110} ou {111}. La Figure 2-33 et la Figure 2-34 montrent deux exemples[27] de cartographies EBSD et trois images MEB sur trois grains d'orientation différente. Les orientations exactes des grains caractérisés ainsi que les angles de désorientation par rapport aux plans {100}, {110} et {111} sont précisés à côté des images MEB. Les formes géométriques des particules sont liées aux orientations des grains et elles sont similaires à celles trouvées pour l'alliage FeMn1%(Figure 2-28 et Figure 2-29), c'est-à-dire que les particules sont de forme cubique sur les plans proches du plan {100}, de forme triangulaire sur les plans proches du plan {110} et de forme polyédriques sur les plans {111}. Les caractéristiques géométriques quantitatives des particules d'oxydes sur l'alliage FeMn2% recuit pendant 60 s à 800°C sont présentées dans le Tableau 2-8 en fonction de l'orientation des grains.

TABLEAU 2-8 : CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DES PARTICULES D'OXYDES EN FONCTION DE L'ORIENTATION DES GRAINS SUR L'ALLIAGE FEMN2% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C

Orientation de référence	Angle de désorientation	Image	Taux de couverture (%)	$D_{eq\ moy}$ (nm)		Nb de particule (par µm²)		
				GC	PPs	GC	PPs	Total
100	4,4°	Figure 2-33	36,6%	112±58	29±11	29,2	1,4	30,6
	4,7°	Figure 2-34	30,2%	137±68	36±14	16,3	3,7	20,0
110	5,5°	Figure 2-34	23,8%	179±213	33±6	3,0	5,7	9,7
	5,8°	Figure 2-33	14,9%	190±142	33±8	3,4	2,0	5,4
111	5,5°	Figure 2-34	18,1%	111±71	42±27	12,6	5,7	18,3
	7,1°	Figure 2-33	16,8%	148±66	33±8	8,0	4,9	12,9

[27] Deux cartographies EBSD prises sur le même échantillon à deux endroits différentes.

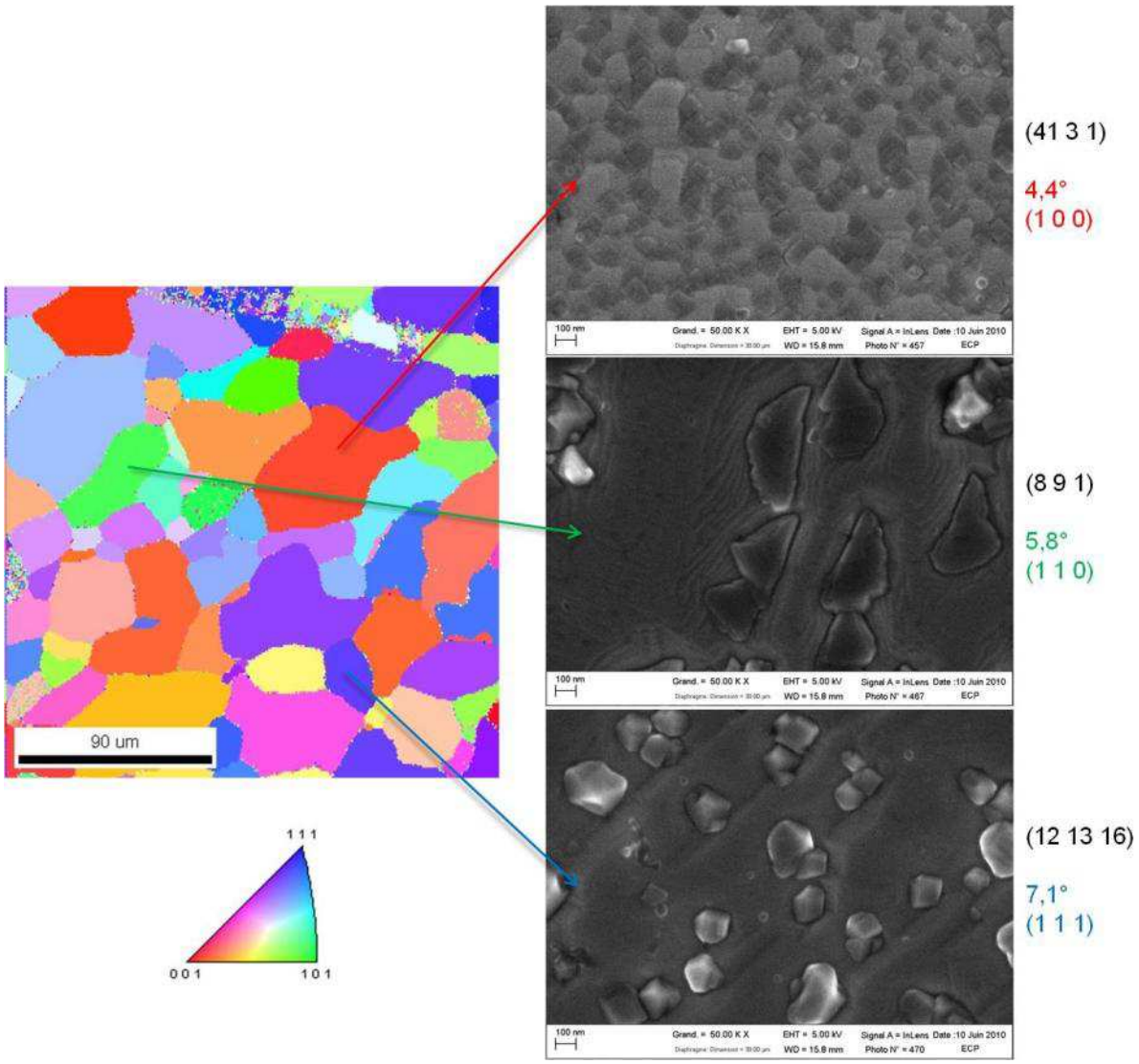


FIGURE 2-33 : CARTOGRAPHIE EBSD ET IMAGE MEB DES GRAINS DE DIFFÉRENTE ORIENTATION SUR L'ALLIAGE FEMN2% RECUIT PENDANT 60S À 800°C (EXEMPLE N°1)

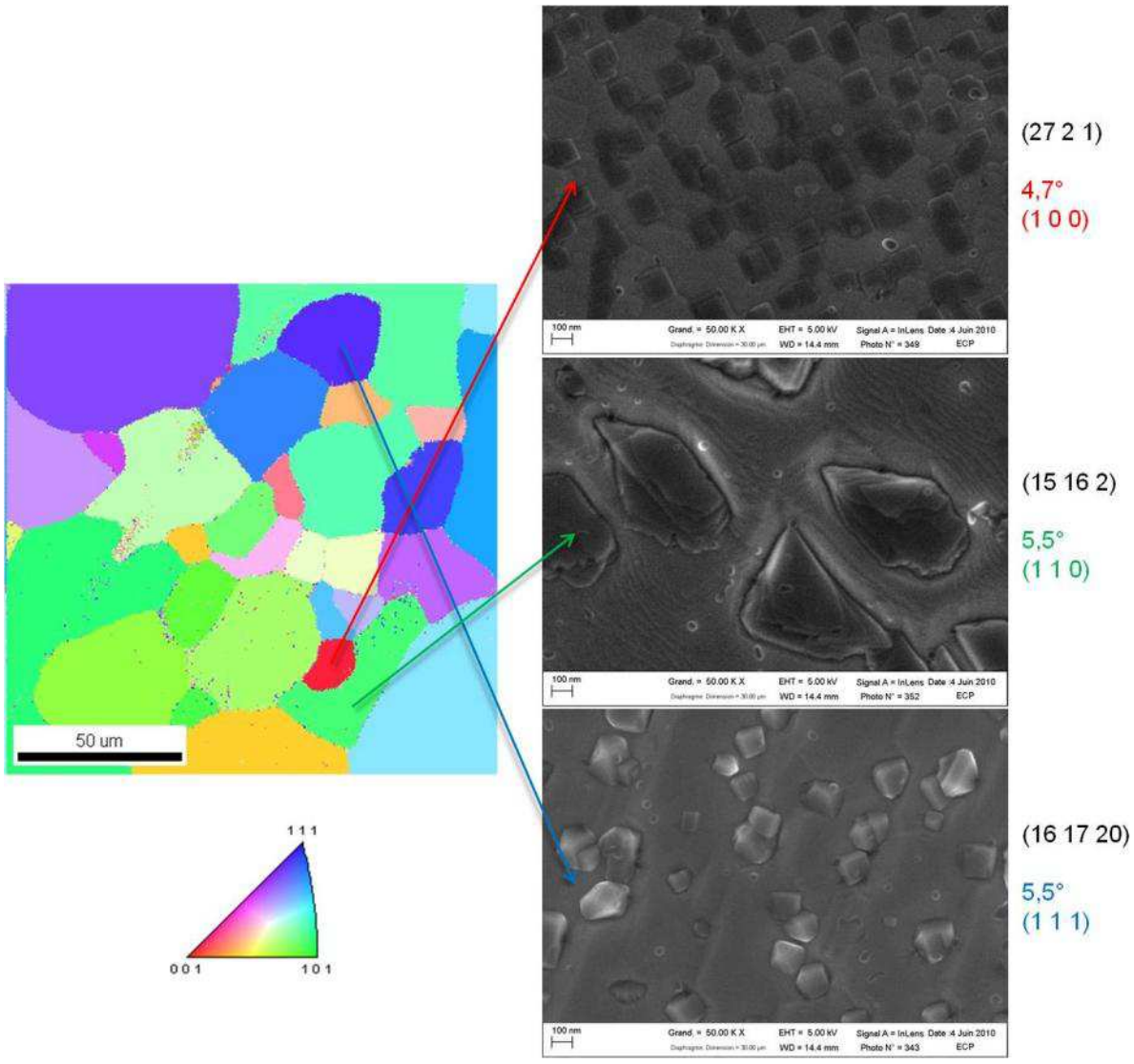


FIGURE 2-34 : CARTOGRAPHIE EBSD ET IMAGE MEB DES GRAINS DE DIFFÉRENTE ORIENTATION SUR L'ALLIAGE FEMN2% RECUIT PENDANT 60S À 800°C (EXEMPLE N°2)

Les principaux résultats, qui sont reproductibles, sont les suivants :

(i). Le taux de couverture par les oxydes décroît en fonction de l'orientation des grains dans l'ordre suivant : {100} > {110} > {111} avec les valeurs moyennes de 33,4±3,2%, 19,4±4,5% et 17,5±0,7% ;

(ii). On trouve essentiellement des grands cristaux GC et très peu de petits cristaux PPs sur les trois orientations, et la densité surfacique des grands cristaux GC est significativement plus élevée sur la surface {100} que sur les plans {111} et {110};

(iii). Le D_{eq} moyen des grands cristaux GC est plus élevé sur les plans {110} (185±6 nm) que sur les plans {111} et {100} (129±18 nm pour {111} et 125±12 nm pour {100}) ;

(iv). Le D_{eq} des petits cristaux PPs est de l'ordre de 33 nm sur les trois orientations ;

(v). La densité surfacique des particules décroît en fonction de l'orientation des grains dans l'ordre suivant : {100} > {111} > {110} avec les valeurs moyennes de 25±5 particules/μm^2, 16±3 particules/μm^2 et 8±2 particules/μm^2.

En comparant avec les résultats de l'alliage FeMn1%, nous remarquons que l'évolution du taux de couverture en fonction de l'orientation des grains est la même pour FeMn1% et FeMn2% ({100} > {110} > {111}). La surface est environ 1,5 fois plus couverte par les oxydes (pour les trois orientations) sur l'alliage FeMn2% que sur l'alliage FeMn1%. Le nombre de petits cristaux PPs est plus faible sur l'alliage FeMn2% que sur l'alliage FeMn1% et ce phénomène est particulièrement significatif sur les plans {110}. La taille moyenne des petits cristaux PPs est légèrement plus élevée sur l'alliage FeMn2% (en comparaison avec l'alliage FeMn1%). Mis à part pour les plans {100}, nous n'avons pas remarqué d'augmentation de la taille moyenne des grands cristaux GC sur les plans {110} et {111} de l'alliage FeMn2% par rapport à l'alliage FeMn1%.

Pour voir plus clairement les évolutions de la distribution de taille des particules sur l'alliage FeMn2%, nous avons tracé les distributions de taille de particules dans les Figure 2-35 et Figure 2-36. Par comparaison avec celles obtenues sur FeMn1% des Figure 2-31 et Figure 2-32, on constate que, pour les plans {100} {110} et {111}, la distribution de taille des particules s'étend plus largement sur FeMn2% que sur FeMn1% et l'allure de la distribution a une forme plus écrasée. Nous remarquons, sur l'alliage FeMn2%, une forte diminution du nombre de particules de D_{eq} entre 0 et 50 nm, une augmentation du nombre des grosses particules et surtout une augmentation de diamètre équivalent D_{eq} des grosses particules qui dépasse 400 nm et peut aller jusqu'à 600 nm pour les plans {110}.

Tous ces phénomènes (taux de couverture plus élevé, moins de germes, distribution de taille plus étalée) sont certainement dus au fait qu'il y a plus de manganèse disponible dans l'alliage FeMn2% que dans l'alliage FeMn1%.

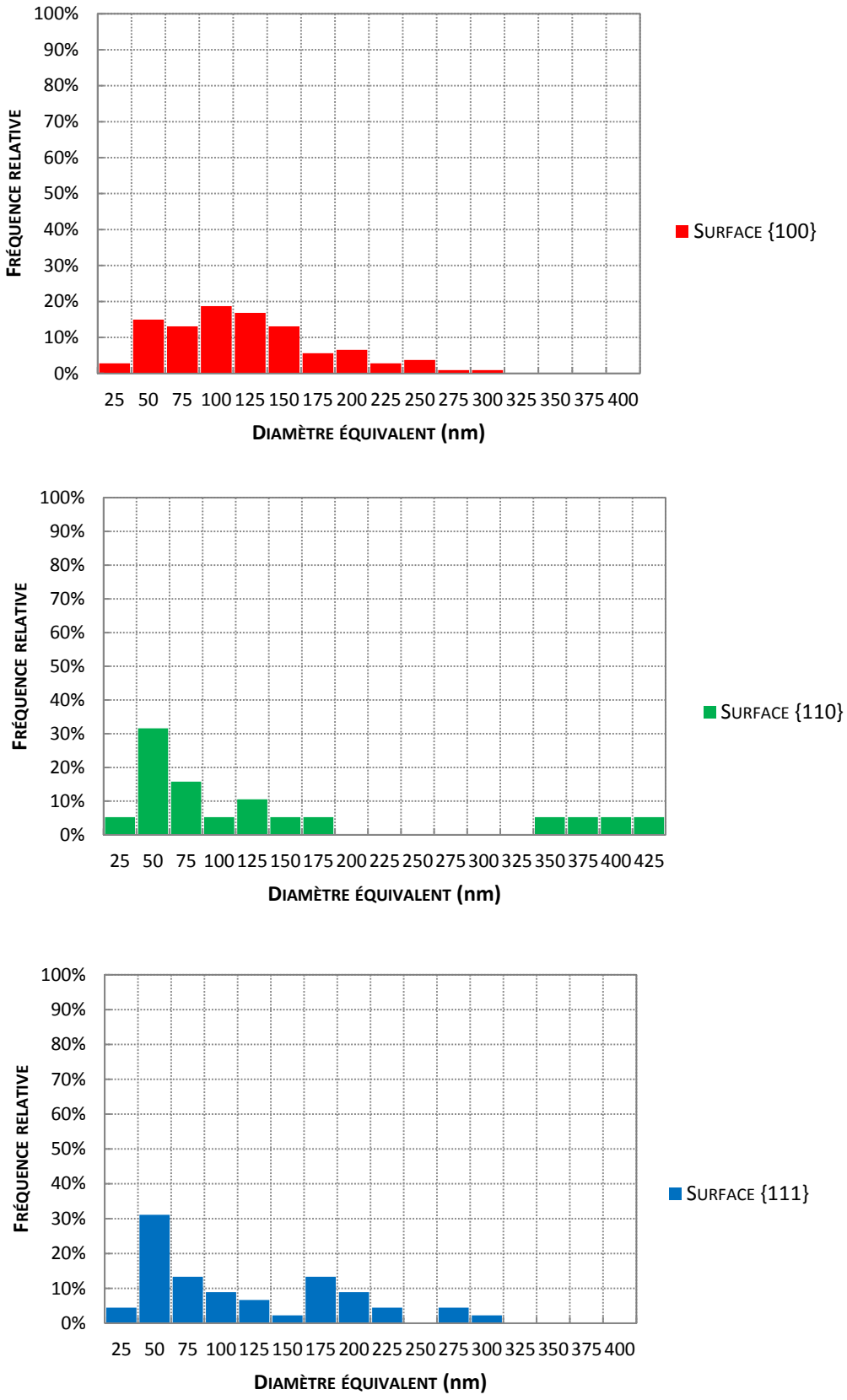


FIGURE 2-35 : DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES SUR FEMN 2% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C (EXEMPLE N°1)

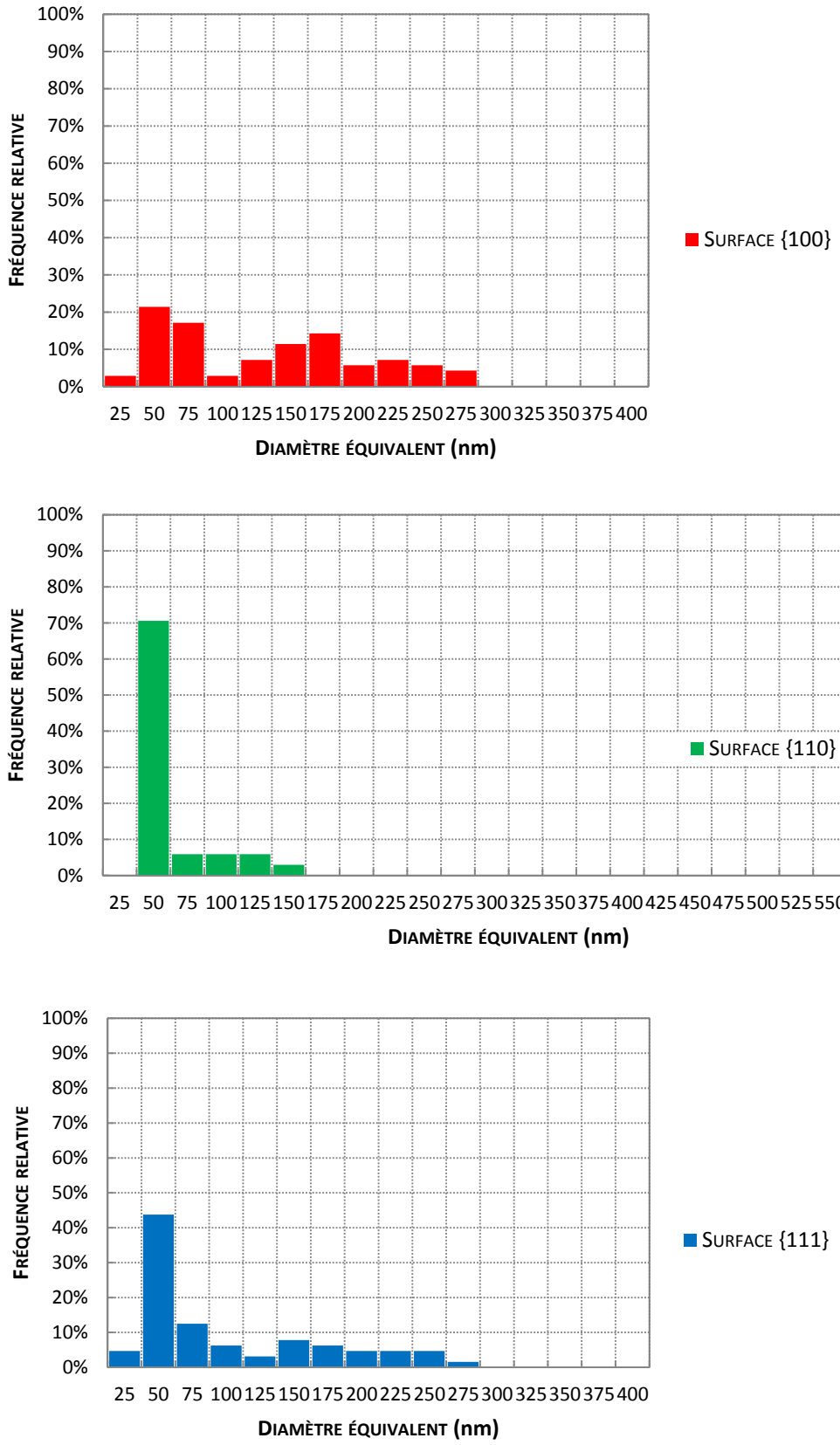


FIGURE 2-36 : DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES SUR FEMN 2% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C (EXEMPLE N°2)

2.2.3.3 HAUTEUR DES PARTICULES

Pour estimer la hauteur des particules, nous avons observé au MEB la tranche d'un échantillon préparée à l'aide de la technique d'abrasion ionique (*Gatan, Ilion*$^{+}$ ^{TM}) qui permet de polir très finement une coupe. L'échantillon caractérisé est un échantillon FeMn1% recuit pendant 60 secondes sous N_2-5%vol.H_2 à 800°C. Les images MEB obtenues sont présentées dans la Figure 2-37.

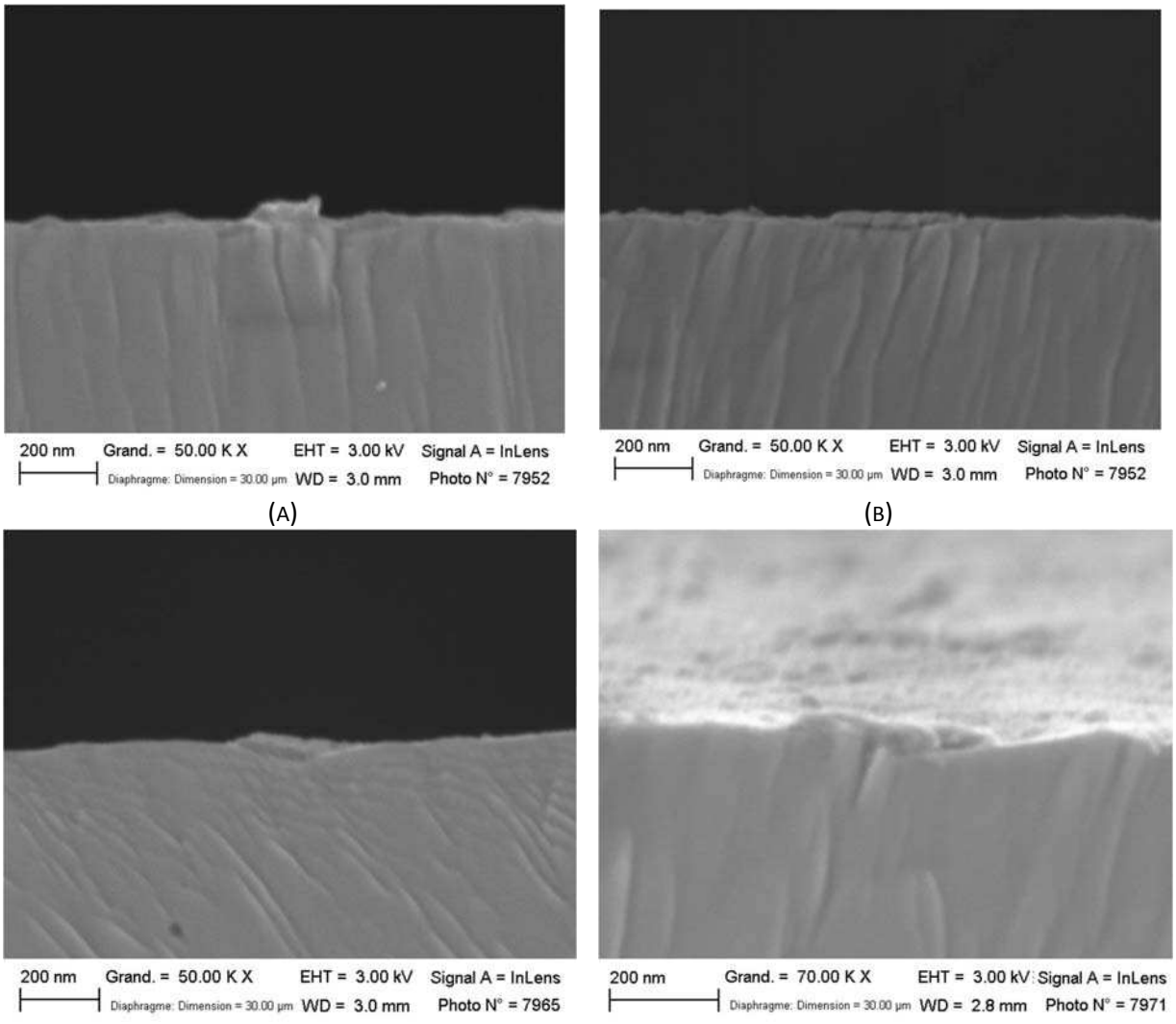


FIGURE 2-37 : IMAGES MEB DE LA TRANCHE D'UN ÉCHANTILLON FEMN1% RECUIT PENDANT 60 S À 800°C

Sur les photos, l'acier apparaît en gris et le vide en noir. Les oxydes sont donc présents entre le gris et le noir. La difficulté avec la préparation de l'échantillon[28] est de savoir si l'oxyde est coupé dans le plan de l'observation. Pour les images A, B, C et D de la Figure 2-37, les oxydes semblent bien présents dans le plan de coupe, ils sont adossés aux facettes de l'acier. À l'aide du logiciel *ImageJ*,

[28] Pour améliorer cette première observation, un revêtement de nickel protecteur pourrait être depose par électrodéposition sur la surface de l'acier, avant de partiquer l'abrasion ionique.

nous avons effectué une estimation de la hauteur des particules d'oxydes sur ces images, et nous trouvons une valeur moyenne de 58±17 nm.

2.2.4 RÉCAPITULATIONS DES PHÉNOMÈNES D'OXYDATION SÉLECTIVE

Dans cette partie, nous présentons une récapitulation des phénomènes d'oxydation sélective observés dans notre étude expérimentale. Pour faciliter la compréhension, nous présentons les phénomènes en deux grandes parties : oxydation externe et oxydation interne.

2.2.4.1 OXYDATION EXTERNE

Les observations au MEB montrent que les surfaces de nos échantillons FeMn recuits sous N_2-5%H_2 à 800°C sont couvertes par des particules discrètes d'oxydes. La forme et la distribution des particules varient fortement d'un grain à l'autre sur le même échantillon. Le taux de couverture par les oxydes est plus élevé sur les échantillons les plus concentrés en manganèse. Par exemple, le taux de couverture par les oxydes sur l'échantillon FeMn2% varie de 15% à 40% selon les grains quand le taux de couverture sur l'échantillon FeMn1% varie de 10% à 20%. Nous constatons également une augmentation de la taille des particules formées et une diminution de la présence des petites particules de taille d'une dizaine de nanomètres (qui paraissent sphériques sous grandissement 50 000 ×) sur les échantillons les plus concentrés en manganèse.

En associant la technique EBSD à l'imagerie du MEB, nous avons mis en évidence un lien fort entre l'orientation des grains et les caractéristiques géométriques des particules formées sur la surface. Les formes géométriques des particules d'oxydes sont respectivement des cubes, des triangles (ou losanges) et polyèdres sur les surfaces proches du plan {100}, {110} et {111}. Si l'on compare la forme des particules d'oxydes avec le réseau cristallin de la surface (Figure 2-30), il semble qu'il existe un effet d'épitaxie à l'interface entre l'oxyde et l'alliage ou un effet de direction préférentielle de la diffusion en surface. Il faut cependant des études plus approfondies à l'échelle atomique pour confirmer et mieux comprendre ces mécanismes. Par ailleurs, nous trouvons, que la taille moyenne des particules augmente en fonction de l'orientation des grains dans l'ordre suivant : {100}<{111}<{110} pour les échantillons FeMn1% et FeMn2%. Le taux de couverture ne varie pas dans le même ordre que la taille des particules mais plutôt dans l'ordre inverse : {111}<{110}<{100}. Avec des particules de plus petites tailles, les orientations proches de {100} ont une fraction de surface couverte par les oxydes plus élevée que les orientations {110} et {111}. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la littérature [3].

Le profil d'évolution du manganèse en fonction de la profondeur que nous avons caractérisé à l'aide de la technique SDL montre que : (i) le front d'oxydation est proche de la surface (ξ se trouve entre

120 et 150 nm), ceci est en bon accord avec la littérature[3,45] (150 nm pour un acier IFTi contenant 0,45%mass. Mn) ; (ii) l'enrichissement en manganèse est présent à la surface des échantillons jusqu'à une profondeur de l'ordre de 60 nm (Figure 2-19) ce qui est du même ordre de grandeur que la hauteur des particules mesurée sur la tranche de l'échantillon, les premiers pics (qui se trouvent entre 0 et 20 nm) sur le profil d'évolution du manganèse en profondeur correspondent à l'érosion des calottes des particules d'oxydes sur la surface de l'échantillon, tandis que les paliers qui se trouvent entre environ 20 nm et 40 nm en profondeur pourraient correspondre à la partie basse des grandes particules d'oxyde qui sont partiellement encastrées dans l'alliage.

2.2.4.2 OXYDATION INTERNE

Comme on le voit sur les profils d'évolution de concentration du manganèse en profondeur (Figure 2-20), l'élément oxydable (le manganèse) s'enrichit à la surface suite à la formation des particules d'oxydes, ce qui crée en même temps une zone appauvrie en manganèse jusqu'à une profondeur de 1,5 µm environ. Le profil d'évolution de la concentration en manganèse en profondeur à partir de la profondeur du front de l'oxydation (où la concentration en manganèse est minimale) caractérise la diffusion de l'élément oxydable de l'alliage vers la surface. Une estimation du coefficient de diffusion du manganèse peut être réalisée par une modélisation des profils de manganèse en profondeur.

En appliquant une modélisation simple à partir de la loi de Fick, nous écrivons pour l'intervalle $\xi < x < +\infty$:

$$D_{Mn}\frac{\partial^2 Mn}{\partial x^2}(x,t) = \frac{\partial Mn}{\partial t}(x,t) \qquad \textbf{ÉQUATION 2-5}$$

Avec ξ la profondeur du front de l'oxydation, D_{Mn} le coefficient de diffusion apparent[29] du manganèse à 800°C en m^2/s, Mn la fraction massique du manganèse, x la profondeur, et t le temps de diffusion.

Les conditions aux limites sont les suivantes au front d'oxydation et dans le cœur de l'alliage :

$$Mn(\infty, t) = Mn_0 \qquad \textbf{ÉQUATION 2-6}$$

$$Mn(\xi, t) = Mn_\xi \qquad \textbf{ÉQUATION 2-7}$$

En faisant l'hypothèse d'un maintien isotherme (c'est-à-dire d'une diffusivité constante), l'équation du profil de concentration est le suivant :

[29] Le coefficient de diffusion apparent ou global prend en compte l'ensemble des mécanismes de diffusion (diffusion en volume, aux joints de grains et aux dislocations).

$$Mn(x,t) = Mn_0 - \left(Mn_0 - Mn_\xi\right)\left(\frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Mn}t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\xi(t)}{2\sqrt{D_{Mn}t}}\right)}\right) \qquad \textbf{ÉQUATION 2-8}$$

Par la méthode des moindres carrés[30], nous avons optimisé le produit $D_{Mn}t$ pour obtenir les profils d'évolution de concentration du manganèse en profondeur pour les 4 alliages de concentration différente (Figure 2-38). Comme chaque profil d'évolution présente une largeur importante de trait qui est due à l'incertitude de mesure par SDL, nous avons effectué trois optimisations, la première sur le contour supérieur du nuage des points, la seconde sur le contour inférieur du nuage des points et la dernière sur le profil moyen. Ceci permet d'estimer l'écart-type de nos résultats sur le produit du coefficient de diffusion et du temps de diffusion ($D_{Mn}t$) optimisé. Les valeurs de $D_{Mn}t$ (en m^2) sont respectivement $1{,}75\pm0{,}62\cdot10^{-13}$, $2{,}50\pm0{,}65\cdot10^{-13}$, $2{,}00\pm0{,}35\cdot10^{-13}$ et $2{,}30\pm0{,}34\cdot10^{-13}$ pour l'échantillon FeMn0,5%, FeMn1%, FeMn1,5% et FeMn2%.

Notre traitement thermique n'étant pas isotherme, nous devons introduire une durée équivalente t_{eq} pour la montée en température. Le temps de diffusion t doit être la somme de t_{eq} et du temps de maintien à 800°C (60 s). Pour pouvoir estimer t_{eq}, nous aurions besoin des profils d'évolution de concentration en manganèse sur des échantillons recuits avec le même cycle thermique interrompu pendant la montée en température et le maintien. Comme nous n'avons que des échantillons recuits dans les mêmes conditions avec le même temps de maintien de 60 s, nous adoptons ici la valeur optimisée par Ollivier Leduc [3,45] avec les essais effectués dans les conditions comparables aux nôtres. Ce temps équivalent t_{eq} est de l'ordre de 40 s, ce qui donne un temps de diffusion t de l'ordre de 100 s.

Les valeurs estimées du coefficient de diffusion sont présentées dans le Tableau 2-9. Comme les 4 échantillons ont subi le même traitement thermique lors du recuit d'oxydation sélective, nous avons gardé les mêmes temps de diffusion t=100 s pour la modélisation des 4 profils. Le coefficient de diffusion estimé augmente en moyenne légèrement avec la concentration en manganèse dans l'alliage (sauf pour FeMn1%), mais reste à peu près du même ordre de grandeur. En faisant une moyenne des valeurs de coefficient de diffusion du manganèse, nous trouvons un coefficient de diffusion apparent D_{Mn} de **$2{,}1\pm0{,}5\cdot10^{-15}$ $m^2\cdot s^{-1}$**. Il est légèrement inférieur au coefficient de diffusion estimé par Ollivier Leduc [3,45], qui est de $2{,}6\pm0{,}4\cdot10^{-15}$ $m^2\cdot s^{-1}$ pour un acier IFTi contenant 0,45%mass. de Mn, 0,074%mass. de Si et 0,049%mass. d'Al.

[30] C'est-à-dire trouver les paramètres qui permettent d'obtenir la moyenne de $(Mn_{mod}-Mn_{exp})^2$ minimisée.

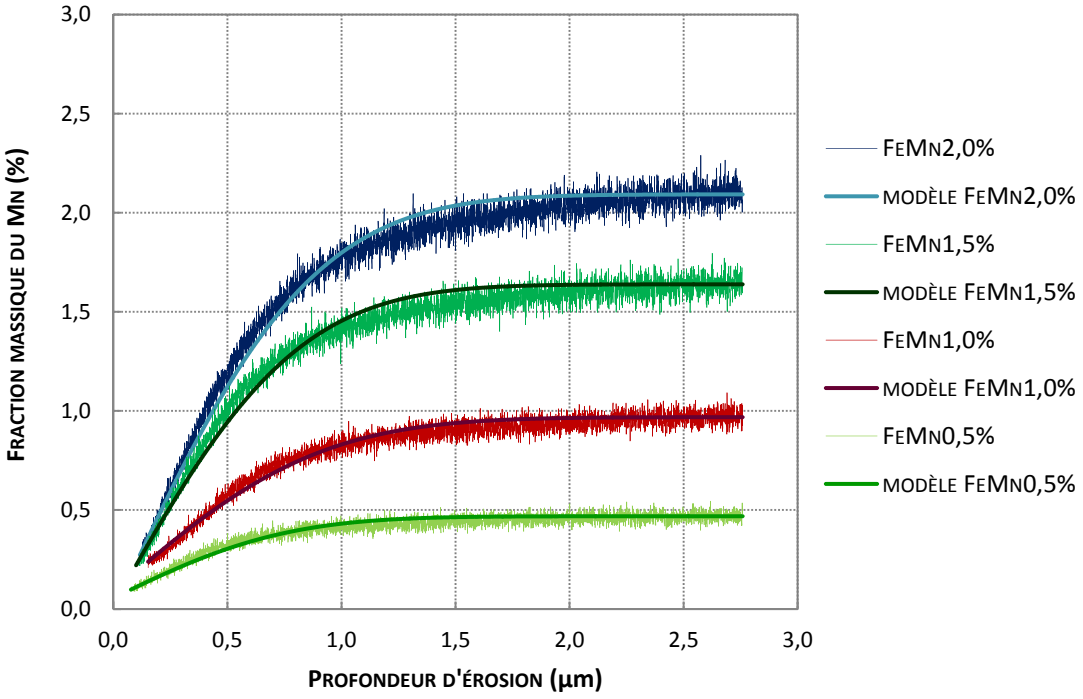


FIGURE 2-38 : MODÉLISATION DU PROFIL DE MANGANÈSE EN PROFONDEUR

TABLEAU 2-9 : PARAMÈTRES DE MODÉLISATION DU PROFIL DE MANGANÈSE EN PROFONDEUR

Échantillon	ξ (nm)	Mn_ξ (%)	Mn_0 (%)	$D_{Mn}(m^2/s)$	t(s)	$Moy(Mn_{mod}-Mn_{exp})^2$
FeMn0,5%	78	0,099±0,008	0,469±0,023	$1{,}75\pm0{,}62\cdot10^{-15}$	100	$6{,}93\pm3{,}10\cdot10^{-04}$
FeMn1,0%	153	0,239±0,022	0,969±0,034	$2{,}50\pm0{,}65\cdot10^{-15}$	100	$1{,}47\pm0{,}61\cdot10^{-03}$
FeMn1,5%	101	0,221±0,023	1,640±0,045	$2{,}00\pm0{,}35\cdot10^{-15}$	100	$3{,}75\pm1{,}84\cdot10^{-03}$
FeMn2,0%	118	0,305±0,027	2,090±0,051	$2{,}30\pm0{,}34\cdot10^{-15}$	100	$5{,}02\pm2{,}39\cdot10^{-03}$

2.2.4.3 DISCUSSION À PROPOS DE LA TRANSITION DE L'OXYDATION INTERNE À L'OXYDATION EXTERNE

Comme suggéré par Wagner [47], dans le cas où le processus qui gouverne la cinétique de croissance serait la diffusion en volume de l'oxygène et des éléments d'alliage, on peut évaluer une fraction molaire critique en élément d'addition M au-dessus de laquelle l'oxydation de l'élément M est externe (Équation 1-22).

L'estimation de cette fraction molaire critique M_c^* n'est cependant pas facile à cause des incertitudes sur les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène et du manganèse, et aussi à cause de la difficulté de l'estimation de la fraction volumique critique g_v^*.

Dans le Tableau 2-10, nous avons recensé les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène et du manganèse trouvées dans la littérature, nous avons également reporté la valeur de D_{Mn} que nous avons estimée par la modélisation des profils de diffusion du manganèse en profondeur caractérisés par SDL. Nous pouvons introduire les valeurs maximales ou les valeurs minimales des coefficients de diffusion dans l'Équation 1-22 pour estimer un intervalle des valeurs de M_c^*.

TABLEAU 2-10 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION À 800°C DE L'OXYGÈNE ET DU MANGANÈSE DANS LE FER

Élément diffusé	Coefficient de diffusion ($m^2 \cdot s^{-1}$)	Réf.	D_{max} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	D_{min} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	D_{moy} ($m^2 \cdot s^{-1}$)
O	$8{,}01 \cdot 10^{-12}$	[81]	$6{,}39 \cdot 10^{-11}$	$8{,}01 \cdot 10^{-12}$	$2{,}76 \pm 2{,}54 \cdot 10^{-11}$
	$6{,}39 \cdot 10^{-11}$	[18]			
	$2{,}61 \cdot 10^{-11}$	[82]			
	$1{,}24 \cdot 10^{-11}$	[83]			
Mn	$9{,}06 \cdot 10^{-16}$	[81]	$2{,}60 \cdot 10^{-15}$	$6{,}41 \cdot 10^{-16}$	$1{,}40 \pm 0{,}91 \cdot 10^{-15}$
	$6{,}41 \cdot 10^{-16}$	[18]			
	$6{,}99 \cdot 10^{-16}$	[84]			
	$2{,}60 \cdot 10^{-15}$	[3,45]			
	$2{,}14 \cdot 10^{-15}$	Partie 2.2.4.2			

Pour la fraction volumique critique g_v^*, Rapp [59] a présenté une valeur de 0,30 dans le cas de la formation de l'oxyde de $InO_{1,5}$, et cette valeur a été reprise par Mataigne *et al.* [18] et Ollivier Leduc [3] dans l'estimation de M_c^* pour les aciers FeMn, FeSi, FeMnSi et IFTi. La méthode la plus récente sur l'estimation de g_v^* est celle de Leblond en 2010 [60]. En utilisant l'Équation 1-28, nous trouvons pour les alliages FeMn dans le cas de la formation de l'oxyde de MnO que la valeur de g_v^* est de 0,26. Cependant, d'après Leblond [60], sa méthode surestime la valeur de g_v^* d'un facteur de 2. Si l'on tient à corriger cette erreur, la valeur de g_v^* serait de 0,13 dans notre cas.

En introduisant les valeurs maximales ou minimales des paramètres concernés dans l'Équation 1-22, nous trouvons que la fraction molaire critique M_c^* se trouve dans l'intervalle de 0,25%mass. à 2,5%mass. en manganèse pour les alliages FeMn (à un point de rosée de −37°C). C'est un bon ordre de grandeur si on compare avec les valeurs calculées par Ollivier Leduc [3] : 1,50%mass. au point de rosée de −40°C et 1,75%mass. au point de rosée de −37°C.

Cette estimation n'est cependant pas assez précise pour distinguer les mécanismes sur nos échantillons de FeMn dont les concentrations s'étalent de 0,5% à 2%mass. en manganèse. Des

études des mécanismes de germination et de croissance des particules d'oxydes avec une méthode plus appropriée sont nécessaires pour mieux comprendre le phénomène.

2.3 CONCLUSIONS DE LA PARTIE EXPÉRIMENTALE

En résumé, nous avons réalisé notre étude expérimentale de l'oxydation sélective pour 4 alliages FeMn de différentes concentrations : 0,5%, 1%, 1,5% et 2%. Les recuits d'oxydation sélective sont réalisés sous N_2-5%H_2 avec un cycle thermique qui se déroule en trois phases : une montée en température linéaire de la température ambiante jusqu'à 800°C à une vitesse de chauffe de 6°C·s^{-1}, un palier à 800°C pendant 60s, et un refroidissement rapide qui agit comme une trempe pour les réactions d'oxydation sélective avec une vitesse initiale de 7°C·s^{-1}.

Nous avons mis en évidence une ségrégation et un enrichissement du manganèse vers la surface par la technique SDL, qui prouve que l'oxydation sélective du manganèse a eu lieu sur nos échantillons de FeMn recuits. L'observation à l'imagerie du MEB a confirmé la formation de particules sur la surface de nos échantillons. À l'aide d'une technique de double réplique et de la diffraction des électrons du MET, nous trouvons que les particules d'oxyde sont formées de MnO.

En associant la technique EBSD à l'imagerie du MEB, nous avons trouvé un lien entre l'orientation des grains et la formation des particules. Les formes géométriques des particules d'oxydes sont respectivement des cubes, des triangles (ou losanges) et polyèdres sur les surfaces proches du plan {100}, {110} et {111}, ce qui prouve l'influence de l'orientation des grains sur l'oxydation sélective des alliages FeMn.

Par l'analyse des images MEB, nous avons pu quantifier les caractéristiques géométriques des particules, comme la fraction de surface couverte par les oxydes et la distribution de diamètre des particules sur les différents grains. Le taux de couverture par les oxydes sur l'échantillon FeMn2% varie de 15% à 40% selon les grains quand celui mesuré sur l'échantillon FeMn1% varie de 10% à 25%. La taille moyenne des particules augmente en fonction de l'orientation des grains dans l'ordre suivant : {100}<{111}<{110}. Par exemple pour l'échantillon FeMn1%, la taille moyenne des particules en diamètre équivalent est de 73±3 nm sur les surfaces {100}, puis 151±1 nm pour les plans {111} et 234±34 nm pour les {110}. Mais le taux de couverture ne varie pas dans le même ordre : {111}<{110}<{100} (11,2±1,6%, 13,7±0,3% et 20,5±1,2% dans le cas de l'alliage FeMn1%).

Avec une concentration plus importante en manganèse, la surface de l'alliage FeMn2% est plus couverte que l'alliage FeMn1%, et nous constatons également une augmentation de la taille des particules formées et une diminution de la présence de germes en comparaison avec l'alliage FeMn1%.

Par l'observation de la tranche de l'échantillon préparé à l'abrasion ionique, nous estimons que la hauteur des particules d'oxydes est de l'ordre de 60 nm sur un échantillon de FeMn1% recuit à 800°C pendant 60 s.

Enfin, par l'analyse de l'évolution de la concentration du manganèse en profondeur (réalisée à l'aide de la technique SDL), nous trouvons que le front de précipitation est très proche de la surface (de 80 à 150 nm), et nous estimons un coefficient de diffusion du manganèse de l'ordre de $2{,}14 \cdot 10^{-15}$ m^2/s en considérant un temps de diffusion de 100 s, ce qui reste cohérent avec les valeurs de la littérature [3].

Nous avons effectué une estimation de la fraction molaire initiale en manganèse M_c^* au-dessus de laquelle l'oxydation du manganèse doit être externe. Nous trouvons que, à un point de rosée de −37°C, M_c^* varie de 0,25%mass. à 2,5%mass. en manganèse suivant les valeurs de coefficients de diffusion et de fraction volumique critique g_v^* estimés par différents moyens. Cette estimation est peu précise vis-à-vis de nos échantillons de FeMn dont les concentrations varient de 0,5% à 2%mass. de manganèse.

Pour une meilleure compréhension de l'ensemble de ces phénomènes, les moyens expérimentaux uniquement ne sont plus suffisants à cause des limitations de capacité de mesure. Par exemple, comme on peut à peine distinguer les particules de quelques nanomètres sur la surface, il est très difficile de comprendre les mécanismes de formation élémentaires. Nous trouvons très peu de résultats expérimentaux dans la littérature sur les grandeurs physiques de diffusion en surface ou sur l'énergie d'absorption de l'oxygène en fonction de l'orientation des grains, qui peuvent être des paramètres déterminants pour expliquer les différences d'oxydation d'une orientation des grains à l'autre.

Nous avons donc envisagé de mettre en œuvre des approches fondamentales et théoriques pour estimer ces grandeurs physiques très intéressantes afin d'essayer d'expliquer l'influence de l'orientation des grains sur l'oxydation de surface.

3 APPROCHES NUMÉRIQUES

Les études expérimentales nous ont permis de constater une influence de l'orientation des grains sur la formation des particules d'oxydes de manganèse pour les alliages binaires de FeMn recuits sous N_2-5%H_2 à 800°C. Nos études théoriques présentées dans ce chapitre ont donc pour objectif de mettre en évidence les différences des grandeurs physiques caractéristiques de l'interaction surfacique sur les différentes orientations.

Nous présentons, dans un premier temps, les méthodes de simulation atomique que nous avons employées dans cette étude et la validation du schéma numérique choisi. Puis les résultats de nos études sont présentés par la suite en deux parties : études de la réactivité surfacique et études de la diffusion atomique en surface.

3.1 MÉTHODE DE SIMULATION ATOMIQUE ET VALIDATION DU SCHÉMA NUMÉRIQUE CHOISI

Dans ce paragraphe, nous présentons, dans un premier temps, les théories de base sur lesquelles la méthode de simulation atomique est fondée. Nous présentons ensuite le code de calcul SIESTA [85,86] employé dans notre étude puis quelques approches de vérification et de validation de la méthode, en comparant nos résultats aux données existantes de la littérature.

3.1.1 PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE

3.1.1.1 GÉNÉRALITÉS

Notre étude vise à mieux comprendre, à l'échelle atomique, les mécanismes de l'oxydation sélective d'éléments d'alliage dans le fer. L'objectif sera donc de déterminer les structures atomiques de différents systèmes composés de fer, soluté et oxygène dans différentes configurations à l'équilibre (géométries atomiques « optimisées ») en calculant leurs énergies.

Notre étude repose sur des calculs *ab initio* qui utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [87]. Cette méthode consiste à substituer à la description par la fonction d'onde à plusieurs électrons (qui entre dans l'équation de Schrödinger, impossible à résoudre analytiquement et même numériquement au-delà de quelques dizaines de degrés de liberté), une description par la densité électronique dans la recherche de l'état fondamental d'un système de N électrons. Dans la formulation de Kohn et Sham [87], la DFT revient à résoudre un système d'équations mono-électroniques (équations dites « de Kohn et Sham ») dont la solution fournit un état de même

énergie et de même densité électronique que celles de l'état fondamental du système réel qui est considéré à 0K. Le potentiel effectif mono-électronique dans lequel les électrons sont plongés comprend trois termes : le potentiel externe créé par les noyaux, le potentiel d'interaction coulombienne entre paires d'électrons (Hartree) et un dernier terme, nommé potentiel d'échange-corrélation, dont l'expression est inconnue et doit être modélisée suivant plusieurs types d'approximations.

Les fonctions d'onde, solutions de ces équations, s'obtiennent comme combinaisons linéaires de fonctions formant une base de l'espace des états à un électron. On peut utiliser des bases d'ondes planes (très utilisées dans des calculs impliquant des conditions aux limites périodiques) ou des bases dites localisées qui sont généralement des orbitales atomiques centrées sur chaque noyau atomique du système étudié.

Différentes méthodes d'approximation du potentiel d'échange-corrélation sont utilisées, parmi lesquelles la LDA (Local Density Approximation) qui se fonde sur un modèle de gaz d'électrons homogène et la GGA (Generalized Gradient Approximation), dans laquelle on prend en compte la variation locale de la densité électronique par son gradient.

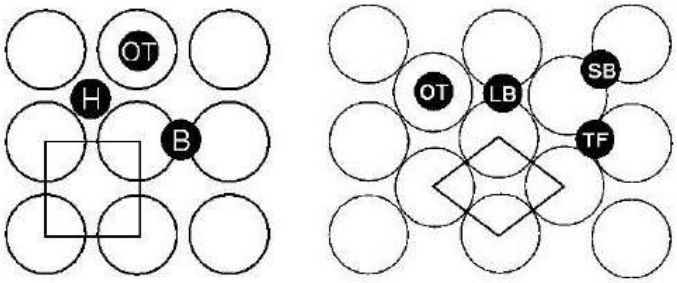
Enfin, comme le nombre important d'électrons rend les calculs très lourds, de nombreux codes ne prennent en compte que les électrons de valence (pour le fer, par exemple, les électrons $3p^6\ 4s^2\ 3d^6$) et utilisent des pseudo-potentiels pour tenir compte du potentiel créé par les cœurs ioniques (noyaux et électrons de cœur). Cette approche de pseudo-potentiels part du principe que dans les systèmes à étudier, seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons chimiques. Cette approximation (dite de « cœur gelé ») consiste donc à regrouper les électrons de cœur avec leur noyau afin de former un ion de cœur dont les états électroniques ne sont pas décrits explicitement. Les pseudo-potentiels représentent en effet le potentiel effectif ressenti par les électrons de valence (précisons que ce pseudo-potentiel est un opérateur non local, à la différence de l'opérateur de potentiel). Nous utilisons ici des pseudo-potentiels à norme conservée de type Troullier-Martins [88]. Ces pseudo-potentiels sont construits de façon à reproduire exactement la fonction d'onde « all-electron » (pour les niveaux de valence, les niveaux de cœur étant gelés) pour chaque moment angulaire au-delà d'un certain rayon de coupure, choisi pour chaque moment angulaire. Le rayon de coupure est généralement choisi au voisinage du dernier maximum de la fonction d'onde « all-electron ». En-deçà du rayon de coupure, la « pseudo-fonction d'onde » ne reproduit pas la structure nodale de la fonction « all-electron » et adopte une structure plus douce, qui conserve néanmoins la norme. Une fois les pseudo-fonctions d'onde construites, les pseudo-potentiels associés sont déterminés par inversion des équations de Kohn-Sham pour chaque moment

angulaire. Ainsi, à partir de chaque pseudo-potentiel correspondant à un moment angulaire donné, on construit un opérateur non local qui est appliqué ensuite au système étudié. Le pseudo-potentiel assure que la densité électronique est correctement reproduite au-delà des rayons de coupure, et que les niveaux d'énergie de valence correspondent également à ceux du calcul « all-electron », *pour l'atome isolé*. Dans le solide ou la molécule cependant, rien n'assure que ce sera le cas. L'usage des pseudo-potentiels constitue donc une approximation. La qualité que présente un pseudo-potentiel à reproduire fidèlement le calcul « all-electron » est appelée « transférabilité ».

La DFT est très utilisée en matière condensée pour la reproduction ou la prédiction de propriétés physico-chimiques variées car elle fournit énormément de renseignements sur le système étudié : énergie totale, densité de charges (d'où on peut déduire les degrés d'oxydation, la nature des liaisons chimiques, etc.), le magnétisme, les phonons, les propriétés optiques, les dipôles et moments multipolaires, etc. Au début limités aux calculs des petites molécules et des cristaux avec peu d'atomes dans la maille élémentaire, les calculs DFT sont aujourd'hui appliqués à l'étude de supercellules, surfaces, nano-fils. En particulier, l'adsorption de diverses espèces chimiques sur la surface du fer a fait l'objet de nombreuses études. Les surfaces (100) et (110) ont été étudiées en détail car elles présentent des différences intéressantes : la surface (100) est peu dense par rapport à la surface (110), qui est constituée d'une succession de plans denses. Il y a plus d'atomes par unité de surface sur un plan (110) et la distance inter-plan est plus grande que dans le cas du plan (100) ($0{,}707a_0$ contre $0{,}5a_0$, a_0 étant le paramètre de maille). De ce fait, ces deux plans de surface présentent des réactivités assez différentes vis-à-vis de diverses espèces atomiques (comme l'exemple de la Figure 3-2).

Jiang et Carter [89,90] ont étudié, grâce aux méthodes DFT, l'adsorption et la diffusion de l'atome hydrogène dans un volume et sur les surfaces planes de (100) et (110) de fer-α (cubique centré). Par l'analyse de la densité de charge d'électron, ils constatent que l'interaction H-Fe est très covalente dans le volume et aussi sur les surfaces de fer. Ils ont pu déterminer le site d'insertion préférentiel de l'atome hydrogène dans le volume de fer-α et les sites préférentiels d'adsorption de l'atome hydrogène sur les surfaces. Ils ont trouvé que la dissolution de l'hydrogène dans le volume du fer-α est endothermique, et l'hydrogène reste préférentiellement dans les sites tétraédriques du réseau cubique centré du fer-α. Les sites d'adsorption préférentiels sur les surfaces (100) et (110) sont respectivement le site au-dessus du centre d'un carré formé par 4 atomes voisins de fer de la surface Fe(100) (site « tétracoordinné », désigné « H » sur la Figure 3-1-(A)) et le site au-dessus du centre d'un triangle formé par 3 atomes voisins de fer de la surface Fe(110) (site « tricoordinné », désigné « TF » sur la Figure 3-1-(B)). Ils trouvent une énergie d'adsorption de −0,38 eV sur la surface (100) pour le site tétracoordinné, et une distance H-surface très courte de 0,37 Å, contre −0,71 eV sur la

surface (110) sur le site tricoordinné, avec une distance H-surface de 1,46 Å. Dans les deux cas, la distance entre H et les atomes de fer du plan de surface est à peu près constante (de 1,66 à 1,68 Å). En analysant les énergies de dissolution de l'hydrogène dans le volume de fer-α, les énergies d'insertion de l'hydrogène dans le deuxième plan en-dessous du plan de surface, et les énergies d'adsorption de l'hydrogène sur la surface du fer, les auteurs trouvent que l'atome d'hydrogène reste plus facilement sur la surface du fer que dans le volume, ce qui est cohérent avec la mesure de la faible solubilité de l'hydrogène dans le fer pur. Ils ont également étudié les trajectoires de diffusion de l'hydrogène dans le volume. Ils ont trouvé que, dans le volume de fer-α, l'atome d'hydrogène diffuse d'un site tétraédrique à un autre site tétraédrique voisin par une trajectoire courbe, mais pas par une ligne droite.

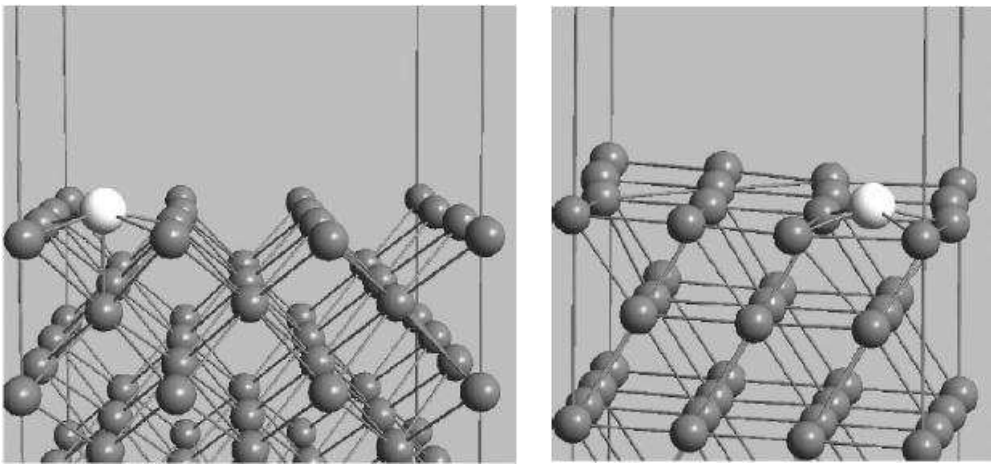


(A) SURFACE FE(100) (B) SURFACE FE(110)

FIGURE 3-1 : NOTATIONS DES SITES D'ADSORPTION DES ATOMES PAR JIANG ET CARTER [91]

Les mêmes auteurs ont étudié l'adsorption et la diffusion de l'atome de carbone sur les surfaces de fer à l'aide de la méthode DFT [91]. Ils trouvent que l'atome de carbone est fortement lié aux atomes de fer et préfère le site au-dessus du centre d'un carré formé par 4 atomes voisins de fer de la surface Fe(100) (site désigné « H » sur la Figure 3-1-(A)) et le site au-dessus des ponts formés par deux atomes de fer de deuxièmes voisins de la surface Fe(110) (site désigné « LB » sur la Figure 3-1-(B)). Ils ont pu constater que la distance interatomique du C-Fe est plus petite dans le cas de la surface Fe(100) que de la surface Fe(110), l'atome de carbone est lié de façon plus forte sur la surface (100) que sur la surface (110) : en effet, le carbone s'adsorbe sur la surface (100) sur le site tétracoordinné avec une énergie d'adsorption de −8,24 eV, contre −7,77 eV sur la surface (110) sur le site LB « long-bridge ». L'énergie d'adsorption plus forte dans le cas de la surface (100) s'explique par la très courte distance entre le carbone et les atomes de fer du deuxième plan en-dessous de la surface (l'atome de carbone fait en réalité 5 liaisons chimiques avec des atomes de fer contre seulement 4 dans le cas de la surface (110)) (Figure 3-2). La barrière d'énergie pour la diffusion de l'atome de carbone est de 0,96 eV sur la surface (110), qui est la surface plus dense, contre 1,45 eV sur la surface (100). L'atome de carbone reste préférentiellement dans les sites octaédriques (Figure 3-3) dans les sous-couches de la surface comme dans le volume de fer pur. L'atome de carbone est

plus stable dans les sous-couches de la surface Fe(110) que de la surface Fe(100) grâce à une relaxation plus importante (0,5 Å) des atomes de fer vers l'espace dans le cas de surface Fe(110). Les barrières d'énergie de diffusion de l'atome carbone de la surface vers les sous-couches de Fe(100) et Fe(110) sont respectivement 1,18 et 1,47 eV. Ils prédisent que la formation du graphite peut être plus favorable sur la surface Fe(110) couverte de carbone que Fe(100).



(A) SURFACE FE(100) (B) SURFACE FE(110)

FIGURE 3-2 : POSITION STABLE DE L'ATOME DE CARBONE SUR LES SURFACES DE FE(100) ET FE(110) (L'ATOME EN BLANC EST L'ATOME DE CARBONE ET L'ATOME EN GRIS EST L'ATOME DE FER) [91]

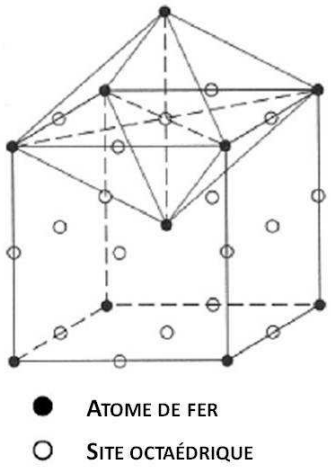


FIGURE 3-3 : SITES OCTAÉDRIQUE DANS LE FER-ALPHA [89]

Spencer *et al.* [92] et Todorova *et al.* [93] ont étudié l'adsorption de l'atome de soufre sur les surfaces de fer-α par la méthode DFT. Le site d'adsorption préférentiel sur Fe(110) est au-dessus du centre du losange formé par 4 atomes voisins de fer sur la surface Fe(110) (site « Long-Bridge », équivalent du site « LB » sur Figure 3-1-(B), énergie d'adsorption −5,82 eV). Sur la surface (100), le soufre s'adsorbe sur le site tétracoordinné avec une énergie de −6,10 eV. Les barrières d'énergie

pour la diffusion sont de 1,20 eV et 0,51 eV sur les surfaces (100) et (110) respectivement. Malgré une modification de la structure électronique de la surface, on constate que la structure et les propriétés des plans en-dessous de la surface restent inchangées.

En complément des études sur l'adsorption et la diffusion des atomes individuels dans le volume et sur les surfaces de fer, les méthodes DFT ont été également utilisées dans les études de l'adsorption dissociative des molécules de gaz comme CO [94], H_2S [95], et O_2 [96] sur les surfaces correspondant à différentes orientations cristallographiques. Blonski *et al.* [96] ont étudié l'adsorption dissociative de la molécule O_2 sur les surfaces de Fe(110) et Fe(100) préalablement recouvertes d'oxygène ou non. Jiang et Carter [94,95] ont étudié l'adsorption et la dissociation de CO et H_2S sur la surface Fe(110). Les sites préférentiels d'adsorption des molécules sur les surfaces ont été déterminés.

Les études citées ci-dessus ont été réalisées à l'aide de différents logiciels utilisant la DFT (SIESTA, ABINIT, VASP).

3.1.1.2 LE LOGICIEL DE CALCUL SIESTA

Le logiciel SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*) [85,86] effectue la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham [87] en développant les parties périodiques des fonctions d'onde sur une base d'orbitales atomiques numériques (ce sont donc des fonctions localisées). Ces orbitales sont obtenues par une résolution préalable des équations de Kohn-Sham sur des atomes isolés. SIESTA ne traite explicitement que les électrons de valence par le biais de pseudo-potentiels (de type Troullier-Martins [88] dans notre étude). Nous utilisons la fonctionnelle GGA-PBE [97] pour l'énergie d'échange-corrélation car cette fonctionnelle est connue pour fournir des résultats satisfaisants dans le calcul des énergies de liaison, d'adsorption et de cohésion, qui sont les paramètres physiques que nous souhaitons obtenir dans ce travail.

De nombreuses études ont utilisé le code SIESTA pour calculer des systèmes contenant du fer, par exemple : propriétés électroniques et magnétiques de dimères, en volume et sur la surface (100) [98], amas cristallins comportant de 2 à 17 atomes de fer [99], stabilité et mobilité de défauts dans le fer [100], structure et propriétés magnétiques du fer [101], et ségrégation de He dans un joint de grains du fer [102].

3.1.1.3 MISE EN ŒUVRE DU CODE

Pour mettre en œuvre un calcul avec le code SIESTA, il faut décrire un schéma numérique qui contient essentiellement 4 catégories d'information :

(i) les pseudo-potentiels, définis par les rayons de coupure des « pseudo-fonctions d'onde » (3.1.1.1) et les électrons traités dans la valence ;

(ii) la base[31] de fonctions sur laquelle les fonctions d'ondes de Kohn et Sham seront développées ;

(iii) la configuration géométrique des atomes dans le système avec ou sans optimisation libre de la taille de cellule élémentaire de calcul[32] ;

(iv) les critères numériques de convergence, comme par exemple la force maximale tolérée sur chaque atome après optimisation de la géométrie.

Dans notre étude, nous effectuons essentiellement nos calculs avec trois éléments chimiques : le fer, le manganèse et l'oxygène. Les électrons de valence que nous avons pris en compte pour chacun de ces éléments et les bases des orbitales utilisées qui en résultent sont présentés dans le Tableau 3-1. Notons que les électrons de semi-cœur 3p sont systématiquement pris en compte pour le manganèse et le fer, en raison de la présence des oxydes de ces éléments dans nos simulations.

TABLEAU 3-1 : PARAMÈTRES DE BASE ET ORBITALES DE VALENCE PRISES EN COMPTE

Élément	Orbitales de valence	Bases utilisées
Fe	$3p^6\ 4s^2\ 3d^6$	3p : double dzêta 4s : triple dzêta 3d : triple dzêta + polarisation 4p : simple dzêta
Mn	$3p^6\ 4s^2\ 3d^5$	3p : double dzêta 4s : triple dzêta 3d : triple dzêta + polarisation 4p : simple dzêta
O	$2s^2\ 2p^4$	2s : double dzêta 2p : triple dzêta + polarisation

[31] Une base en chimie quantique est un ensemble de fonctions utilisées afin de créer des orbitales moléculaires, qui sont développées comme des combinaisons linéaires de telles fonctions avec des poids ou coefficients à déterminer. Ces fonctions sont habituellement des orbitales atomiques, mais des bases composées d'ondes planes jusqu'à une longueur d'onde de coupure sont également utilisées.

[32] Le code SIESTA répète systématiquement la cellule élémentaire de calcul dans les trois dimensions de l'espace. On peut choisir d'optimiser ou pas la taille de cette cellule élémentaire selon l'objectif de l'étude. Par exemple, Il faut optimiser la taille de cette cellule élémentaire, dans le cas où on souhaite connaître les paramètres de maille d'un matériau en volume. Cependant, pour les calculs de surface ou les molécules isolées, on a besoin d'imposer un espace de vide suffisamment grand pour éviter les interactions des atomes avec ceux qui sont dans les cellules voisines, dans ce cas, il faut donc fixer la taille de cette cellule élémentaire.

En ce qui concerne les critères de convergence, les structures atomiques sont optimisées par un algorithme de gradient conjugué, jusqu'à ce que les composantes cartésiennes des forces soient toutes inférieures à 0,04 eV/Å, et la zone de Brillouin des divers systèmes étudiés est maillée suffisamment finement pour obtenir une valeur convergée de l'énergie totale à 0,01 eV près.

3.1.2 VALIDATION DE LA MÉTHODE

Avant de calculer les grandeurs physiques inconnues qui nous intéressent, il est indispensable de vérifier et valider les schémas numériques choisis avec le calcul de grandeurs physiques connues (sur des systèmes simples) et de comparer nos résultats avec les résultats disponibles dans la littérature.

Afin de sélectionner les grandeurs physiques pertinentes pour la validation de notre méthode, revenons sur l'objectif de ce travail qui est d'étudier les mécanismes de formation des oxydes des éléments d'addition comme le manganèse sur la surface du fer. Nous avons donc choisi de tester nos schémas numériques sur trois propriétés physiques : (i) les énergies de formation des oxydes en volume, qui prouvent qu'on simule de façon raisonnable la réactivité des éléments métalliques avec l'oxygène ; (ii) les énergies de surface du fer pur avec différentes orientations, qui montrent qu'on simule correctement les surfaces ; (iii) l'énergie de formation d'une lacune dans un volume qui permet de vérifier le comportement de nos simulations en présence de défauts ou de dopants.

Pour chacune des grandeurs physiques ciblées, il faut tout d'abord établir les équations chimiques pour identifier quels sont les calculs élémentaires à effectuer, puis on réalise un par un tous les calculs nécessaires pour obtenir les énergies totales minimisées de chaque système stable et on en déduit, par la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial, l'énergie associée à l'équation chimique choisie. Enfin nous comparons ce que nous obtenons avec les données que nous trouvons dans la littérature.

3.1.2.1 ÉNERGIE DE FORMATION DE FEO ET MNO

Nous avons tout d'abord validé notre schéma numérique en calculant l'énergie de formation des oxydes de fer et de manganèse suivant les équations chimiques suivantes :

$$Fe(\alpha) + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta E} FeO(s) \qquad \textbf{ÉQUATION 3-1}$$

$$Mn(cfc) + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\Delta E} MnO(s) \qquad \textbf{ÉQUATION 3-2}$$

D'après ces équations, il faut, pour obtenir les énergies de formation de ces oxydes, effectuer 5 calculs élémentaires : 4 calculs en volume pour le fer, le manganèse et leurs oxydes et un calcul de la molécule de dioxygène dans le vide. Dans les paragraphes suivants, nous présentons tout d'abord

brièvement ces calculs élémentaires des corps purs, puis les résultats de l'énergie de formation des oxydes.

Pour le fer pur, nous avons effectué le calcul d'une structure cubique centrée (Figure 3-4), en adoptant une maille cubique et un motif formé de deux atomes. Le code SIESTA répète cette cellule dans les trois directions en remplissant tout l'espace de la structure cubique centrée. Le paramètre de maille que nous trouvons, en minimisant l'énergie du système, varie de 2,836 à 2,896 Å, avec une configuration de calcul plus ou moins fine. En bon accord avec la valeur expérimentale de 2,867 Å [103] (erreur relative de +1%, Tableau 3-2). En utilisant la méthode LDA (plutôt que GGA), nous trouvons un paramètre de maille de 2,79 Å. Cette sous-estimation est caractéristique de cette approximation.

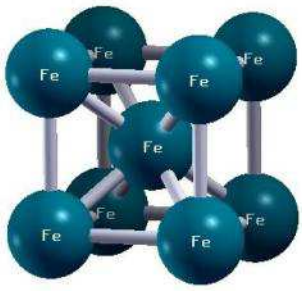
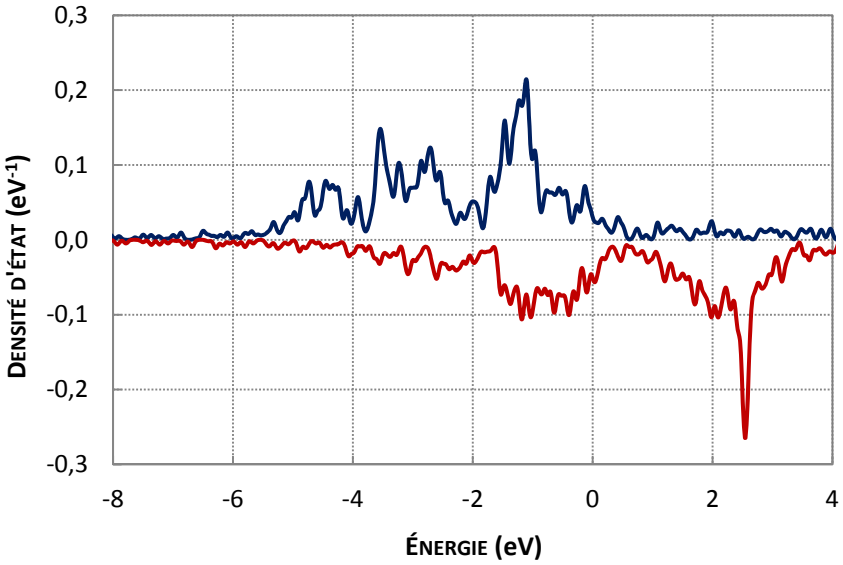


FIGURE 3-4 : STRUCTURE CUBIQUE CENTRÉE DU Fe PUR

La courbe donnant la densité d'états électronique en fonction de l'énergie est également correcte et en très bon accord avec les calculs de Izquierdo *et al.* [98], comme le montre la Figure 3-5 qui compare notre schéma à celui de la littérature [98]. Nous calculons également le moment magnétique du fer en volume : nous trouvons une valeur de 2,45 μ_B[33], en bon accord avec la littérature (2,22 μ_B [104]).

[33] Notons que le moment magnétique atomique calculé par SIESTA est obtenu à partir des populations de Mulliken des différentes orbitales, à la différence de la plupart des codes de calcul *ab initio* où il est obtenu par intégration de la magnétisation sur une sphère entourant les atomes.

(A)
NOTRE RÉSULTAT



(B)
IZQUIERDO ET AL. [98]

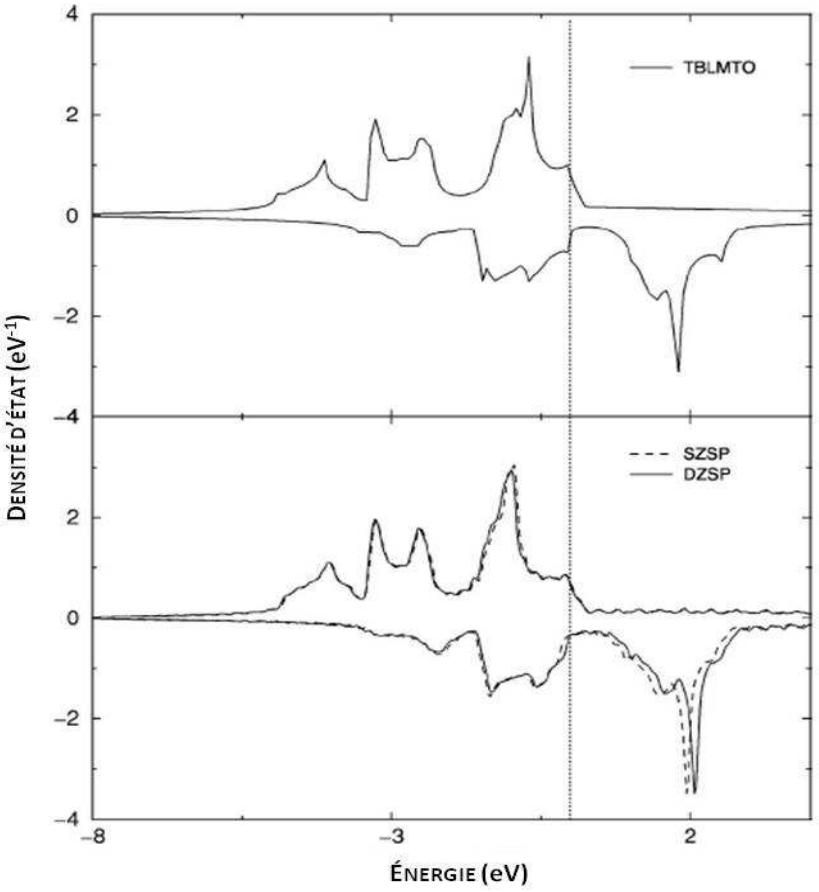


FIGURE 3-5 : COMPARAISON DES DENSITÉS D'ÉTATS[34] DU FE PUR EN VOLUME SIMULÉES AVEC DIFFÉRENTES MÉTHODES D'APPROXIMATIONS DE STRUCTURE DE BANDE AUTOUR D'UN ATOME : (A) NOTRE RÉSULTAT, LES BASES UTILISÉES SONT PRÉSENTÉES DANS LE TABLEAU 3-1 ; (B) LES RÉSULTATS DE LA LITÉRATURE [87] AVEC LES BASES DE MODÉLISATION DES ORBITALES MOLÉCULAIRES DE TBLMTO (*TIGHT-BINDING LINEAR MUFFIN-TIN ORBITAL*), SZSP (SIMPLE DZÊTA) ET DZSP (DOUBLE DZÊTA)

[34] La densité d'états électronique décrit le nombre d'états par intervalle d'énergie à chaque niveau d'énergie qui sont prêts à être occupés. Les valeurs sont généralement des nombres d'états par unité d'énergie (unité de mesure en eV^{-1}). Cependant, vu que le nombre d'états total dépend la taille du système, les valeurs absolues varient d'un système à l'autre sans normalisation, mais la forme de courbe reste similaire.

Pour l'oxyde de fer, nous avons réalisé le calcul d'une structure cubique à faces centrées (Fm3m, Tableau 2-2) de formule hypothétique *FeO* (alors que l'on sait que, dans la wüstite réelle, le rapport *O/Fe* est toujours supérieur à 1 et que cette wüstite est thermodynamiquement instable pour des températures inférieures à 848K) dans laquelle un ordre antiferromagnétique est imposé. Le paramètre de maille trouvé (4,312 Å) est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale (4,312 Å à 750°C [65]). On notera une légère distorsion (9,6°) de la maille stable trouvée par rapport à la structure cubique à faces centrées parfaite, en accord avec la distorsion rhomboédrique observée expérimentalement à basse température (distorsion associée à l'ordre antiferromagnétique de type AF II du composé).

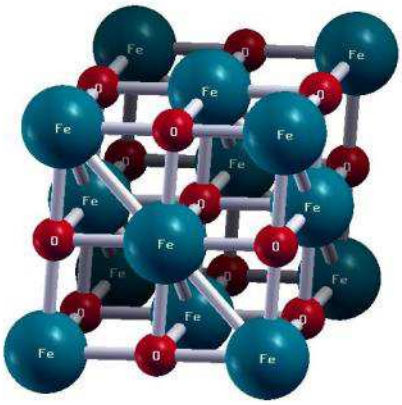


FIGURE 3-6 : STRUCTURE CUBIQUE À FACES CENTRÉES DU FeO

Le manganèse métallique existe, à la pression atmosphérique, sous différentes formes cristallines dénommées α, β, γ et δ. La structure α (appelée aussi structure A12), de groupe d'espace I-43m, est une structure bcc complexe à 29 atomes par maille primitive, stable à température ambiante. Elle est antiferromagnétique en-dessous de 95 K. La structure β (structure A13), de groupe d'espace $P4_132$, est également une structure complexe. Les structures γ (fcc) et δ (bcc), plus simples, sont stables uniquement à haute température (entre 1364 et 1410 K pour la phase γ, et entre 1410 et 1450 K pour la phase δ), mais peuvent malgré tout être stabilisées à température ambiante par épitaxie sur un substrat [105–107]. La phase γ a en particulier été obtenue par épitaxie sur GaAs(001) [106]. Dans notre étude, nous avons choisi comme référence cette structure γ (Figure 3-7).

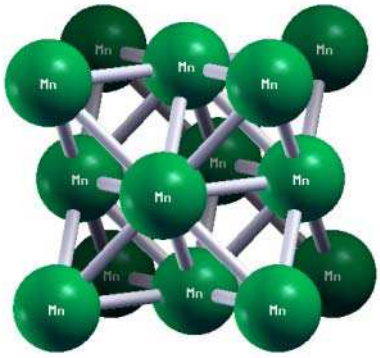


FIGURE 3-7 : STRUCTURE CUBIQUE À FACES CENTRÉES DU Mn

Cette structure γ du manganèse a déjà été étudiée par calculs *ab initio* par différents auteurs :

(i). Les calculs LSDA[35] de Jing *et al.* [105] fournissent pour le Mn fcc un paramètre de maille d'équilibre de 3,4 à 3,5 Å. La structure est non magnétique en-dessous de 3,65 Å tandis qu'un ordre magnétique apparaît au-delà.

(ii). Les calculs LSDA de Fuster *et al.* [108] fournissent également une structure non magnétique en-dessous de 3,85 Å et magnétique au-delà.

(iii). Sakuma [109] calcule le paramètre de maille d'équilibre à 3,75 Å.

La valeur expérimentale du paramètre de maille du Mn fcc est de 3,65 Å [106]. Cette structure γ du manganèse n'étant stable qu'à haute température, la question de son magnétisme ne se pose pas expérimentalement. Il a été choisi ici de considérer comme référence la structure fcc du Mn dans son état non magnétique.

Nous trouvons en GGA-PBE pour cette structure fcc (groupe d'espace Fm-3m, structure A1) un paramètre de maille d'équilibre de 3,60 Å, proche de la valeur expérimentale (3,65 Å). Un calcul complémentaire effectué avec SIESTA en LSDA (en régénérant un pseudo-potentiel LDA du Mn) fournit un paramètre de maille de 3,50 Å (en accord raisonnable avec Jing *et al.* [105]). Pour confirmation, nous avons effectué un calcul de cette même structure fcc du manganèse non magnétique avec le code ABINIT[36], dans le formalisme PAW[37] et dans les deux approximations : en GGA-PBE, nous trouvons un paramètre de maille de 3,58 Å et en LSDA un paramètre de maille de

[35]LSDA (« Local Spin-Density Approximation ») est une méthode d'approximation du potentiel d'échange-corrélation autre que la nôtre qui est le GGA-PBE (« Generalized Gradient Approximation - Perdew-Burke-Ernzerh »).

[36] Le code ABINIT emploie également la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme le code SIESTA. Mais ABINIT utilise les bases d'ondes planes tandis que SIESTA utilise les bases localisées.

[37] PAW (« projector augmented wave method ») est un type de bases d'ondes planes pour décrire la densité de charge de valence (le noyau et les électrons de cœurs sont modélisés par les approximations de pseudo-potentiel comme le GGA et le LDA).

3,50 Å, en excellent accord avec les résultats donnés par SIESTA dans ces deux approximations, ce qui nous conforte dans la stabilité et la qualité de notre schéma numérique basé sur des orbitales localisées.

Pour l'oxyde de manganèse MnO, nous avons également imposé la structure cubique à faces centrées (Figure 3-8) et un ordre antiferromagnétique. MnO est un oxyde paramagnétique à haute température, de structure cubique de type NaCl (groupe d'espace Fm-3m, paramètre de maille 4,444 Å [69]), et présentant un ordre antiferromagnétique à basse température (sa température de Néel est de 118K, [110]) s'accompagnant d'une distorsion rhomboédrique (groupe d'espace R-3m). La structure antiferromagnétique la plus stable est la structure dite AF II, dans laquelle les moments magnétiques des ions Mn sont ferromagnétiquement couplés dans les plans (111), et les plans (111) sont antiferromagnétiquement couplés les uns avec les autres. C'est cet ordre que nous avons imposé dans le calcul. La distorsion rhomboédrique prend la forme d'une compression le long de l'axe [111], faisant passer les angles de 90° dans la structure cubique à 90,62° (Shaked *et al.* [111]) dans la structure rhomboédrique. Le paramètre de maille que nous avons trouvé est égal à 4,527 Å, proche de la valeur expérimentale (4,444 Å [69]). La surestimation est de +1,8%, caractéristique de la GGA.

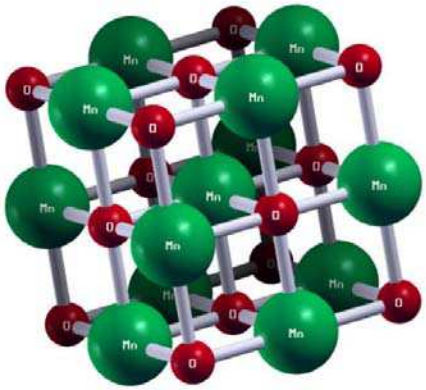


FIGURE 3-8 : STRUCTURE CUBIQUE À FACES CENTRÉES DU MnO

Le Tableau 3-2 rassemble les structures et les paramètres des mailles cubiques des solides.

TABLEAU 3-2 : STRUCTURES ET PARAMÈTRES DE MAILLE DES SOLIDES

Solide	Structure	Paramètre de maille (Å)	
		Notre résultat	Littérature
Fe	Cubique centrée	2,836 ; 2,896	2,867 [103]
FeO	Cubique à faces centrées	4,312	4,312 [65]
Mn	Cubique à faces centrées	3,060	3,065 [106]
MnO	Cubique à faces centrées	4,527	4,444 [69]

Nous avons aussi calculé les moments magnétiques des deux oxydes antiferromagnétiques. Dans *FeO*, le moment magnétique du fer est égal à 3,59 μ_B, et le moment magnétique du manganèse dans *MnO* est égal à 4,77 μ_B.

Les valeurs d'énergies de formation de FeO et MnO calculées par la méthode GGA-PBE sont rassemblées dans le Tableau 3-3 et comparées à des résultats calculés par la méthode de l'approximation de la densité locale (LDA), et à des valeurs expérimentales de l'enthalpie de formation des oxydes données par Barin [112,113]. Les valeurs expérimentales de l'enthalpie de formation sont des données obtenues à 298K, tandis que la méthode DFT permet d'obtenir des estimations à 0K. L'Équation 3-3 permet d'estimer la différence des enthalpies de formation à 0K et 298K pour la réaction décrite dans l'Équation 3-1. On suppose que la capacité calorifique à pression constante ne dépend pas de *T* dans ce calcul. On trouve une différence entre l'enthalpie de formation à 0K et 298K ($\Delta H_{(298K)} - \Delta H_{(0K)}$) *de* 0,17kJ/mol, qui est négligeable devant $\Delta H_{(0K)}$ (≈−287 kJ/mol).

$$\Delta H_{(0K)} = C_{p(FeO)} \times \Delta T_{(0\rightarrow 298)} + \Delta H_{(298K)} + (C_{p(Fe)} + \frac{1}{2} C_{p(O_2)}) \times \Delta T_{(298\rightarrow 0)} \qquad \textbf{ÉQUATION 3-3}$$

avec $\Delta H_{(T)}$ l'enthalpie de formation de FeO à la température *T* ; $C_{p(M)}$ la capacité calorifique à pression constante de M ; et $\Delta T_{(T1\rightarrow T2)}$ la différence de température (T_2−T_1).

TABLEAU 3-3 : ÉNERGIES DE FORMATION DES OXYDES DE FER ET DE MANGANÈSE [KJ/MOL]

Oxyde	GGA-PBE	LDA	Expérience (298K) [112,113]
FeO	−287	−272	−272
MnO	−392	−380	−385

Les deux méthodes (GGA-PBE et LDA) donnent des résultats voisins et très proches des valeurs expérimentales [112,113].

Bien que le calcul *ab initio* des énergies de formation des oxydes FeO et MnO donne des résultats en bon accord avec l'expérience, il faut noter que la LDA et la GGA ne reproduisent pas correctement la structure électronique de ces deux oxydes, qui sont des isolants à gap de Mott (gap 3d-3d). La GGA fournit bien une structure électronique isolante pour MnO (en bon accord avec la littérature [110,114]) mais le gap est de type transfert de charges (O 2p – Mn 3d). Quant à FeO, on le calcule métallique en GGA et non isolant, en bon accord avec ces mêmes auteurs [110,114]. Une meilleure description de la structure électronique ne pourrait sans doute être obtenue qu'en employant des méthodes plus sophistiquées pour décrire les électrons 3d, fortement corrélés dans ces deux matériaux (LDA+U, GGA+U). Par ailleurs, l'énergie de formation expérimentale de MnO prend pour référence le Mn α et non le Mn γ comme dans notre calcul.

3.1.2.2 ÉNERGIES DE SURFACE DU FER

Sachant que, dans notre étude, nous allons nous intéresser essentiellement aux phénomènes qui se produisent sur la surface, il est important de vérifier initialement que notre méthode nous permet de calculer correctement les énergies de surface du fer.

Comme le code SIESTA répète la cellule de base dans les trois directions de l'espace, nous utilisons, pour les calculs de surface, une maille contenant quelques plans atomiques surmontés d'une épaisseur de vide assez importante (17Å) pour que soit évitée l'interaction des cellules dans la direction verticale (Figure 3-9 et Figure 3-10).

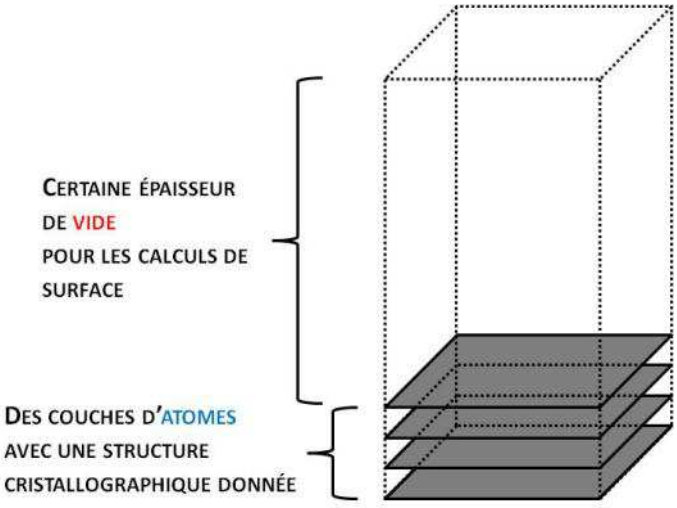


FIGURE 3-9 : SCHÉMA REPRÉSENTATIF D'UNE CELLULE DE BASE DANS LES CALCULS DE SURFACE

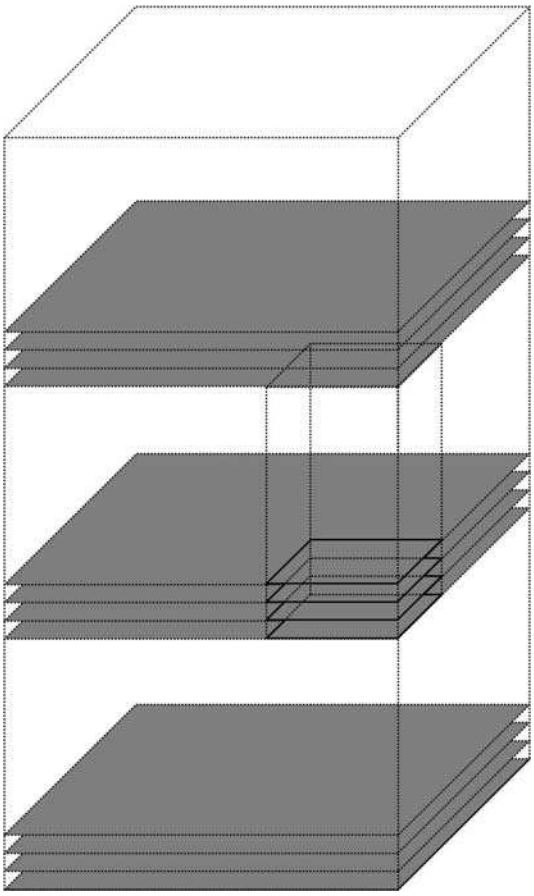


FIGURE 3-10 : RÉPÉTITION DE LA CELLULE DE BASE DANS LES TROIS DIRECTIONS À L'INFINI

Le principe des calculs est expliqué sur la Figure 3-11 : on calcule la différence entre les énergies de deux systèmes, l'un formé d'un certain volume de solide et l'autre du même volume coupé en deux par une surface. Cette différence est égale à 2 fois l'énergie de surface considérée.

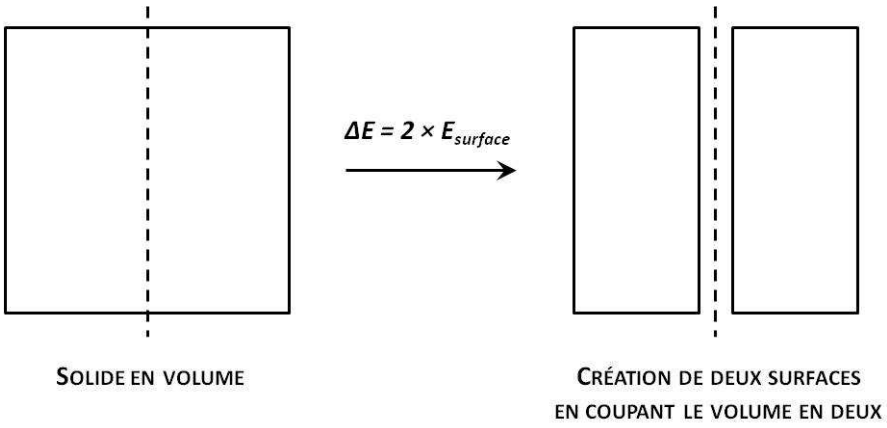


FIGURE 3-11 : PRINCIPE DE BASE DES CALCULS DE L'ÉNERGIE DE SURFACE DES SOLIDES

Nous avons tout d'abord cherché quel était le nombre de plans nécessaires à prendre en compte dans la cellule pour obtenir une valeur correcte de l'énergie de surface, la durée de calcul augmentant considérablement avec la taille du système, et donc avec ce nombre de plans. Les

résultats sont présentés dans la Figure 3-12 pour les plans cristallins {100}, {110} et {111}. On voit que l'énergie de surface converge vers une valeur à peu près constante lorsqu'on augmente le nombre de plans dans nos calculs : 6 plans pour {100}, 4 plans pour {110} et 5 plans pour {111} (si on souhaite une précision de 10^{-3} eV/Å^2).

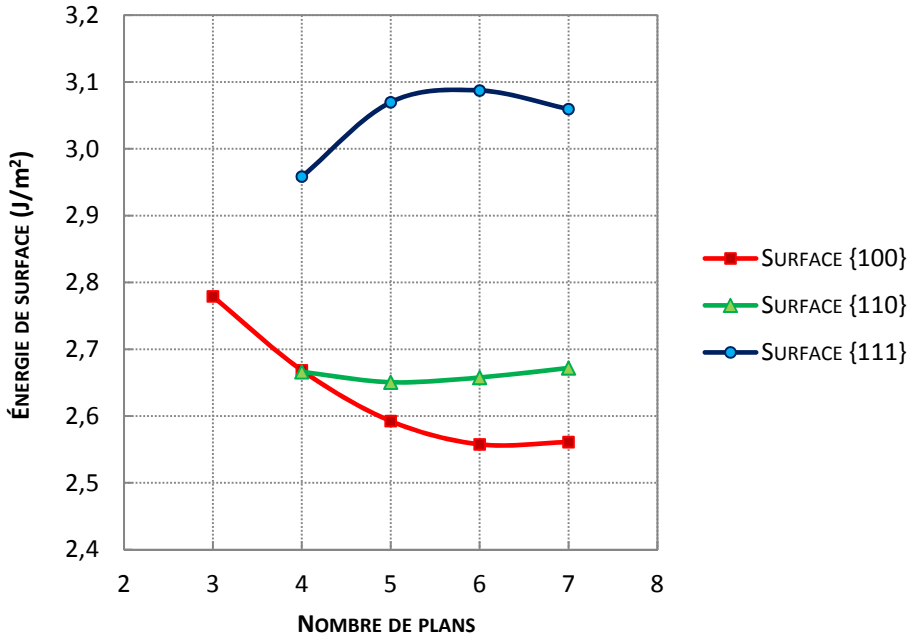


FIGURE 3-12 : ÉNERGIE DE SURFACE DU FE {100}, {110} ET {111}

Le Tableau 3-4 compare les résultats de nos calculs à ceux, théoriques et expérimentaux[38], trouvés dans la littérature [115–121]. Nous remarquons que nous surestimons de 10% environ les énergies de surface du fer par rapport aux résultats de la littérature mais les tendances de variation sont les mêmes : les énergies de surface des plans {100} et {110} sont très proches, tandis que l'énergie de surface du plan {111} est 0,3 J/m^2 plus grande.

TABLEAU 3-4 : ÉNERGIES DE SURFACE DU FER [J/m^2]

Orientation de surface	Nos résultats (pour 4 plans)	Résultats de la littérature [115–121]
{100}	2,67	2,35±0,10
{110}	2,67	2,33±0,08
{111}	2,96	2,66±0,05

[38] On trouve essentiellement deux types de résultats dans la littérature pour les énergies des monocristaux de fer à 0K : les résultats théoriques qui sont obtenus par les calculs basés sur la chimie quantique ou qui sont estimés à partir des valeurs expérimentales de l'énergie de surface du fer liquide à la température de fusion [121].

Nous avons vérifié également les moments magnétiques du fer dans nos résultats. Le Tableau 3-5 présente les valeurs des moments magnétiques du fer dans les calculs des surfaces avec 7 plans atomiques. On constate que les moments magnétiques des plans 1 et 7, qui sont les plans de surface, sont plus élevés que ceux des plans 2 à 6, qui se trouvent à l'intérieur du matériau. Ceci est en très bon accord avec les travaux d'Ostroukhov *et al.* [122], qui montrent que les moments magnétiques des atomes de fer sont plus élevés sur le premier plan de la surface par rapport à ceux qui se trouvent dans le volume plus loin de la surface.

TABLEAU 3-5 : VÉRIFICATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DU FER

N° de Plan	Fe(100)	Fe(110)
7	3,25	2,85
6	2,51	2,55
5	2,55	2,49
4	2,51	2,50
3	2,55	2,52
2	2,51	2,58
1	3,25	2,85

D'une manière générale, la convergence des calculs de systèmes comprenant des surfaces est très lente, ce qui nous a obligés à utiliser des facteurs de mixing très faibles pour la convergence des cycles auto-cohérents de structure électronique. Le calcul bâti sur une cellule comportant 4 plans atomiques nous donnant un résultat correct avec une erreur de 0,01 eV/Å^2 sur l'énergie de surface en comparaison au calcul avec 7 plans atomiques, c'est cette cellule que nous adopterons dans la suite. C'est un bon compromis entre précision et temps de calcul. Nous avons également vérifié que la cellule à 4 plans orientée {100} présente une augmentation des moments magnétiques de surface semblable à celle de la cellule à 7 plans.

3.1.2.3 ÉNERGIE DE FORMATION D'UNE LACUNE DANS LE FER PUR

Nous avons voulu calculer l'énergie de formation d'une lacune dans un volume de fer : elle est égale à 2,32 eV/atome (soit 223 kJ/mol), valeur obtenue en utilisant une supercellule de 16 atomes (maille conventionnelle de la structure cubique centrée doublée dans les trois directions).

Nous devons cependant préciser le schéma utilisé pour calculer cette énergie : on enlève un atome de fer d'un site et on replace l'atome enlevé dans le système, avec l'énergie d'un atome du réseau (c'est-à-dire que l'on procède à nombre d'atomes constants) :

$$E^{f}_{lacune} = E_{tot(15\ atomes+1\ lacune)} - 15/16\, E_{tot(16\ atomes)} \qquad \textbf{ÉQUATION 3-4}$$

où, $E_{tot(15\ atomes+1\ lacune)}$ désigne l'énergie d'une supercellule dans laquelle un atome de fer a été ôté, et $E_{tot(16\ atomes)}$ est l'énergie d'une supercellule sans défaut.

Malgré un schéma légèrement différent, employé par les expérimentateurs pour définir l'énergie de lacune, qui consiste à enlever un atome d'un site du réseau pour le placer *en surface*, notre résultat de simulation est assez proche de la valeur expérimentale de l'énergie de formation de lacune qui est de 2,0 eV/atome [123]. Comme la nature de la surface en question est importante dans le deuxième schéma habituellement employé par les expérimentateurs, il est difficile d'utiliser le même schéma dans les simulations atomiques, du fait que l'on doit préciser la structure cristalline de la surface considérée qui varie d'une terminaison à l'autre.

3.1.3 CONCLUSIONS DE LA VALIDATION DE LA MÉTHODE DE SIMULATION

Les différents résultats que nous avons présentés visaient à s'assurer que le schéma numérique choisi dans ce travail donnait des résultats satisfaisants et comparables à ceux de la littérature. On peut dire que le schéma de calculs, qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permet d'obtenir des résultats en bon accord avec la littérature. Nous notons cependant que, pour nos systèmes dont le fer est un élément majeur, les durées de calcul sont très importantes, ce qui nous interdira, dans notre première approche, de modéliser des systèmes dont les mailles comprennent un grand nombre d'atomes.

3.2 ÉTUDES DE LA RÉACTIVITÉ SURFACIQUE

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de simulation concernant la réactivité surfacique, comme l'adsorption de l'oxygène sur la surface, l'extraction des atomes métalliques de la surface pour différentes orientations, et l'estimation de l'énergie d'oxydation.

Deux séries de calcul ont été effectuées, l'une avec un paramètre de maille de 2,896 Å, l'autre avec un paramètre de maille de 2,836 Å, de façon à encadrer la valeur expérimentale qui est de 2,865 Å (Tableau 3-2). Les deux séries de calculs n'aboutissent pas à des différences significatives, les résultats montrés ci-après correspondent à la deuxième série. Les résultats de la première série sont donnés dans l'Annexe E, ainsi que les résultats correspondant à un slab de 6 plans pour les deux terminaisons (100) et (110).

3.2.1 ADSORPTION D'UN ATOME D'OXYGÈNE SUR LES SURFACES PARFAITES DU FER

L'énergie d'adsorption dissociative d'un atome d'oxygène sur la surface est la variation d'énergie due à la création d'une liaison chimique entre l'atome d'oxygène et les atomes de fer de la surface après avoir brisé la molécule O_2 dont provient l'atome d'oxygène. Elle peut être calculée avec le bilan présenté ci-dessous :

$$Surface\ parfaite\ de\ fer + \frac{1}{2} Molécule\ O_2 \xrightarrow{\Delta E} Surface\ avec\ un\ atome\ d'oxygène\ adsorbé \qquad \textbf{ÉQUATION 3-5}$$

Avec nos simulations *ab-initio*, nous calculons la variation d'énergie ΔE à partir des énergies totales du système avant et après adsorption, c'est-à-dire que l'énergie d'adsorption dissociative est la différence d'énergies entre la surface avec l'atome d'oxygène adsorbé et la surface parfaite plus la moitié de l'énergie de la molécule O_2 isolée.

$$E_{ads} = \Delta E = E_{tot(surface\ avec\ atome\ d'oxygène\ adsorbé)} - E_{tot(surface\ parfaite)} - \frac{1}{2} E_{tot(molécule\ de\ dioxygène\ isolée)} \qquad \textbf{ÉQUATION 3-6}$$

Étant donnée la présence de différents minima locaux d'énergie potentielle de la surface à l'échelle atomique, l'énergie d'adsorption diffère d'un site d'adsorption à l'autre. Cette partie est consacrée à étudier les différents mécanismes élémentaires d'adsorption dans l'objectif de mettre en évidence la différence de comportements d'adsorption de l'oxygène sur les différentes orientations de surface.

3.2.1.1 ADSORPTION D'UN ATOME D'OXYGÈNE SUR LA SURFACE {100} DU FER

Pour la surface {100} dont la maille est un carré simple, par raison de symétrie, on peut imaginer trois positions de haute symétrie pour l'adsorption de l'atome d'oxygène. Comme le présente la Figure 3-13, ces positions sont : (i) au-dessus d'un atome de fer en surface, position nommée T (pour *top*) ; (ii) au-dessus de la ligne entre deux premiers voisins en surface, position nommée B (pour *bridge*) ; et (iii) au-dessus du centre de la maille carrée, position nommée H (pour *hollow*).

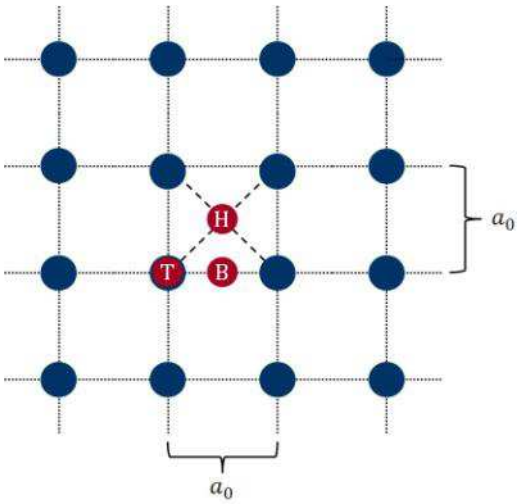
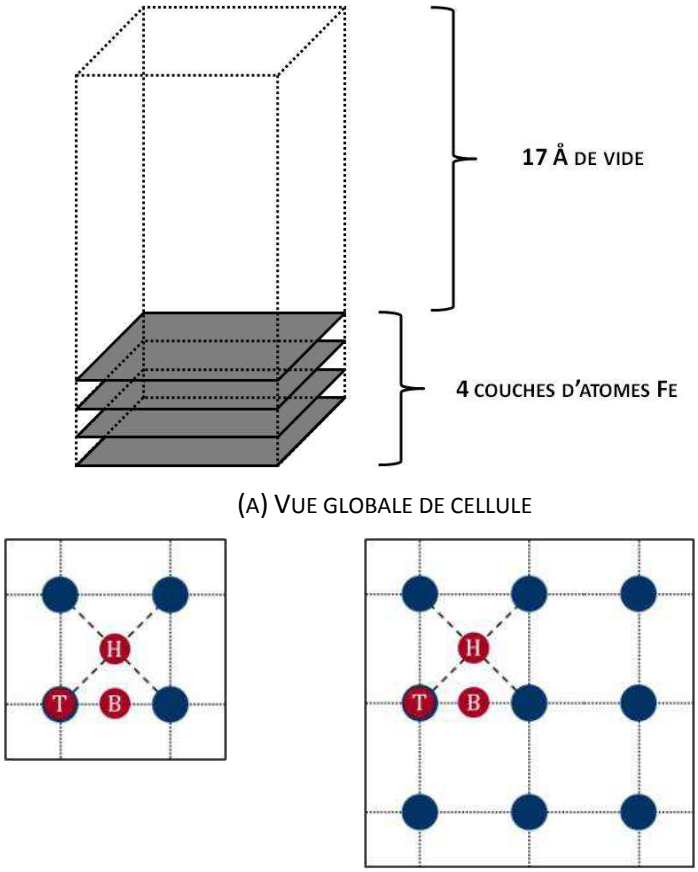


FIGURE 3-13 : SITES D'ADSORPTION AU-DESSUS D'UN PLAN {100} DU FER (VUE DE DESSUS)

Afin d'obtenir un temps de calcul raisonnable pour nos simulations, nous avons choisi d'effectuer les calculs de l'adsorption de l'atome d'oxygène sur la surface {100} du fer avec une cellule contenant 4 plans de fer et d'une largeur de 2×2 fois la maille élémentaire de la surface {100} et 17 Å de vide au-dessus (Figure 3-14). Dans ce cas, comme cette cellule est répétée dans les 3 directions, nous déposons un atome d'oxygène par 4 mailles élémentaires de la surface {100} et la concentration de l'oxygène en surface est donc assez importante. Pour estimer l'erreur sur l'énergie d'adsorption provoquée par cette concentration élevée d'oxygène par rapport à une concentration plus diluée, nous avons effectué aussi quelques calculs avec une cellule élargie horizontalement d'une largeur de 3 par 3 fois la maille élémentaire de la surface {100} (Figure 3-14).

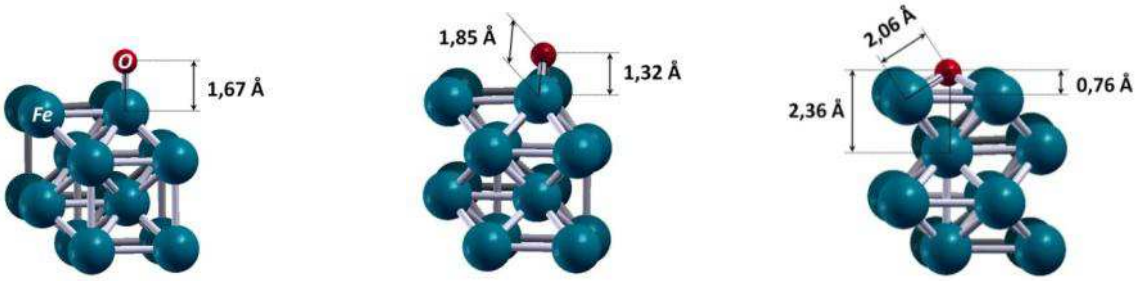


(A) VUE GLOBALE DE CELLULE

(B) MAILLE 2×2 (C) MAILLE 3×3

FIGURE 3-14 : CELLULES DE CALCUL DE BASE (À RÉPÉTER DANS LES TROIS DIMENSIONS)

La Figure 3-15 présente les positions des atomes obtenues par nos simulations, avec les comparaisons des distances interatomiques fer-oxygène et les distances oxygène-plan de surface. Nous trouvons que la distance fer-oxygène varie entre 1,67 (position T) et 2,06 Å (position H). Sur la position H, qui est le site d'adsorption le plus stable sur la surface {100}, l'atome d'oxygène est très proche du plan de la surface avec une distance de 0,76 Å (ce résultat est proche de celui trouvé pour l'adsorption d'hydrogène par Jiang et Carter [89]).



(A) POSITION T (B) POSITION B (C) POSITION H

FIGURE 3-15 : DISTANCES INTERATOMIQUES ET DISTANCES OXYGÈNE-SURFACE SUR FE {100}

Les résultats des énergies d'adsorption de l'atome d'oxygène que nous avons obtenues avec nos simulations sur la surface {100} pour ces différentes positions sont listés dans le Tableau 3-6. On voit que l'erreur sur les résultats entre les calculs effectués avec des cellules de différentes tailles est inférieure à 3%. Les résultats obtenus avec la maille 2x2 ont donc convergés avec une précision raisonnable.

TABLEAU 3-6 : ÉNERGIE D'ADSORPTION DISSOCIATIVE SUR LES DIFFÉRENTS SITES D'ADSORPTION SUR LA SURFACE FE {100}

Position	Énergie d'adsorption (eV par atome oxygène)		%Erreur
	Maille 2×2	Maille 3×3	
T	−2,10	-	-
B	−3,28	−3,47	3%
H	−4,01	−4,09	1%

En comparant ces résultats, nous trouvons que l'énergie d'adsorption E_{ads} est plus importante sur la position H que sur les deux autres sites d'adsorption. Cela signifie que le site le plus stable pour l'adsorption de l'atome d'oxygène sur la surface {100} du fer alpha est la position H, dont l'énergie d'adsorption dissociative est égale à −4,01 eV/atome d'oxygène. Notons que, dans cette position, l'atome d'oxygène se trouve à une distance très faible de la surface (0,76 Å).

3.2.1.2 ADSORPTION D'UN ATOME D'OXYGÈNE SUR LA SURFACE {110} DU FER

Toujours par raison de symétrie, au-dessus de la surface {110} dont la maille est un rectangle centré (Figure 3-16), nous pouvons repérer, quatre positions de haute symétrie comme sites d'adsorption de l'oxygène : ces positions sont : (i) au-dessus d'un atome de fer de surface, position nommée T (pour *top*) ; (ii) au-dessus de la ligne entre les deux premiers voisins en surface, position nommée SB (pour *short bridge*) ; (iii) au-dessus de la ligne entre les deux deuxièmes voisins en surface, position nommée LB (pour *long bridge*); (iv) au-dessus du centre de gravité du triangle formé par les trois atomes les plus proches les uns des autres en surface, position nommée TF (pour *three fold*). Le site T étant manifestement instable (une seule liaison avec un atome de surface), nous nous sommes limités au calcul des trios sites SB, LB et TF.

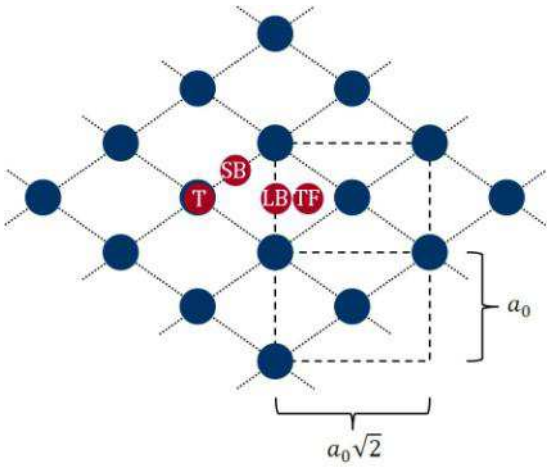
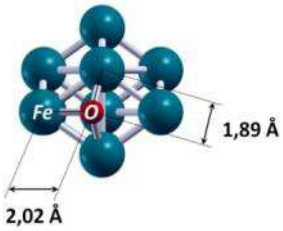
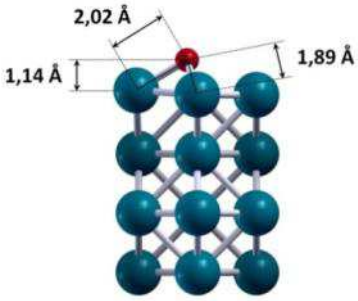


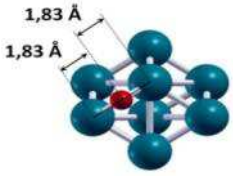
FIGURE 3-16 : SITES D'ADSORPTION AU-DESSUS D'UN PLAN {110} DU FER



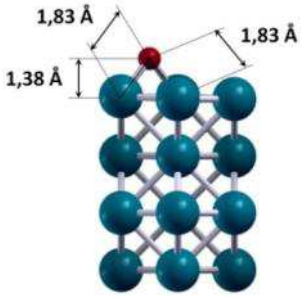
(A-1) POSITION TF VUE DE DESSUS



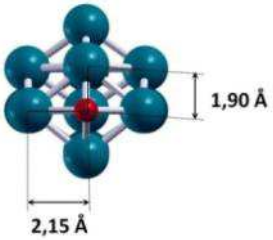
(A-2) POSITION TF VUE DE FACE



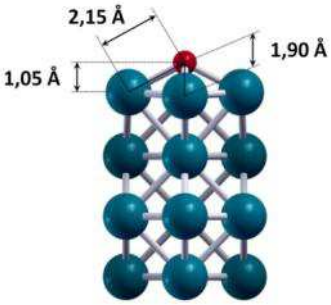
(B-1) POSITION SB VUE DE DESSUS



(B-2) POSITION SB VUE DE FACE



(C-1) POSITION LB VUE DE DESSUS



(C-2) POSITION LB VUE DE FACE

FIGURE 3-17 : DISTANCES INTERATOMIQUES ET DISTANCES OXYGÈNE-SURFACE SUR FE {110}

Les énergies d'adsorption d'un atome d'oxygène sur une surface {110}, obtenues avec nos simulations pour les différentes positions, sont listées dans le Tableau 3-7. On voit que E_{ads} est plus importante sur la position LB que sur les deux autres positions. Cela signifie que la position la plus stable de l'adsorption de l'atome d'oxygène sur la surface {110} du fer alpha est la position LB, dont l'énergie d'adsorption dissociative est égale à −3,71 eV/atome d'oxygène.

TABLEAU 3-7 : ÉNERGIE D'ADSORPTION DISSOCIATIVE DANS LES DIFFÉRENTS SITES D'ADSORPTION SUR LA SURFACE FE {110}

Position	Énergie d'adsorption (eV par atome d'oxygène)
TF	−3,67
SB	−3,16
LB	−3,71

Les comparaisons des distances interatomiques fer-oxygène et les distances oxygène-plan de surface sont schématisées dans la Figure 3-17. La distance fer-oxygène varie entre 1,83 et 2,15 Å, et la distance oxygène-plan de surface varie entre 1,05 et 1,38 Å.

3.2.1.3 COMPARAISON DE L'ADSORPTION DE L'ATOME D'OXYGÈNE SUR LES DIFFÉRENTES ORIENTATIONS

En prenant l'exemple des surfaces {100} et {110} du fer, nous essayons de mettre en évidence la différence de comportement de l'adsorption de l'atome d'oxygène sur les différentes orientations de surface.

L'énergie d'adsorption de l'atome d'oxygène est égale à −4,01 eV par atome d'oxygène sur la surface {100} dans le site le plus stable et à −3,71 eV par atome d'oxygène sur la surface {110}. Ceci signifie que la liaison est légèrement plus forte entre l'atome d'oxygène et la surface {100} qu'avec la surface {110}. L'atome d'oxygène est donc susceptible de s'adsorber avec une plus grande stabilité sur la surface {100} que sur la surface {110}.

Ces résultats sont en bon accord avec les calculs *ab initio* de Błoński *et al.* [96], qui trouvent −3,47 et −3,44 eV/atome d'oxygène respectivement pour les surfaces {100} et {110}, avec une concentration en oxygène plus faible que pour nos simulations.

On voit également que la distance entre l'atome d'oxygène et le plan de surface est beaucoup plus faible sur la surface {100} que sur la surface {110}. Par contre la distance interatomique fer-oxygène

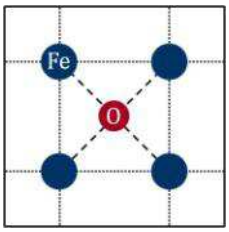
est toujours de l'ordre de 2 Å dans les deux positions stables (2,06 Å pour la position H de la surface {100} et 1,9 à 2,15 Å pour la position LB de la surface Fe{110}).

Nous constatons donc l'existence de différences notables de l'énergie d'adsorption de l'atome d'oxygène sur les surfaces de différentes orientations. Nous pouvons dire aussi que les atomes d'oxygène sont susceptibles d'avoir des mobilités différentes sur les différentes orientations de surface, et nous en discuterons plus en détails dans la partie sur la diffusion atomique (Partie 3.3).

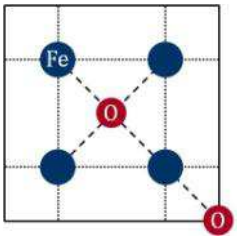
3.2.2 Évolution de l'énergie d'adsorption de l'oxygène en fonction du degré d'oxydation pour {100}

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à mettre en évidence l'évolution de l'énergie d'adsorption de l'oxygène en fonction du degré d'oxydation. Pour ce faire, nous augmentons le nombre d'atomes d'oxygène adsorbés sur des sites d'adsorption voisins.

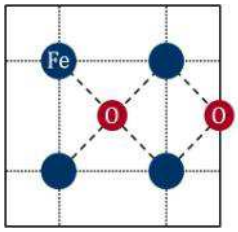
Toujours dans l'intention de limiter le temps de calcul, nous prenons la cellule de 4 plans de fer avec une largeur de 2×2 mailles élémentaires de surface et 17 Å de vide (Figure 3-14-A). Les positions de l'atome d'oxygène que nous avons choisies pour cette série de calculs sont présentées dans la Figure 3-18.



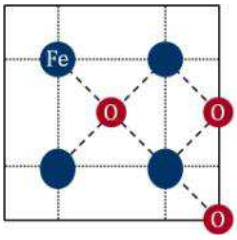
(A) 1 atome d'oxygène pour 4 mailles élémentaires de la surface



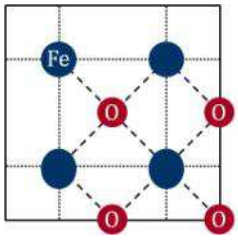
(B-1) 2 atomes d'oxygène pour 4 mailles
Positions diagonales



(B-2) 2 atomes d'oxygène pour 4 mailles
Positions voisinages



(C) 3 atomes d'oxygène pour 4 mailles



(D) 4 atomes d'oxygène pour 4 mailles

FIGURE 3-18 : POSITIONS DES ATOMES D'OXYGÈNE POUR L'ÉTUDE DU DEGRÉ D'OXYDATION SUR LA SURFACE {100}

Nous avons calculé les énergies d'adsorption dissociative en considérant que chaque atome d'oxygène adsorbé provient d'une molécule de dioxygène initialement. Le bilan et la formule de calcul sont les suivants :

$$Surface\ parfaite\ du\ fer + \frac{n}{2}\ O_2(molécule\ de\ dioxygène) \xrightarrow{\Delta E'} Surface\ avec\ n\ atomes\ d'oxygène\ adsorbés$$

ÉQUATION 3-7

$$E_{ads-disso} = \frac{1}{n}\Delta E' = \frac{1}{n}\Big[E_{tot(surface\ avec\ n\ atomes\ d'oxygène\ adsorbés)} - E_{tot(surface\ parfaite)} - \frac{n}{2} \times E_{tot(molécule\ de\ dioxygène)}\Big]$$

ÉQUATION 3-8

TABLEAU 3-8 : ÉNERGIE D'ADSORPTION SUR FE {100} EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OXYGÈNE ADSORBÉ

Nombre d'oxygènes adsorbés	Taux de recouvrement (% des sites stables)	Énergie d'adsorption dissociative (eV par atome oxygène)
1	25%	−4,01
2(diagonale)	50%	−3,87
2(voisinage)	50%	−3,85
3	75%	−3,70
4	100%	−3,60

L'énergie d'adsorption par atome devient de plus en plus faible lorsque la concentration de l'oxygène en surface augmente. Pour confirmer cet effet, nous avons calculé la variation d'énergie d'adsorption étape par étape, c'est-à-dire, l'énergie d'adsorption du N^{ème} atome d'oxygène sur une surface contenant N−1 atomes d'oxygène déjà adsorbés. Le bilan et la formule de calcul sont les suivants et les résultats sont présentés dans le Tableau 3-9.

$$Surface\ avec\ (n-1)\ atomes\ d'oxygène\ adsorbés + \frac{1}{2}O_2\ (molécule\ de\ dioxygène) \xrightarrow{\Delta E'} Surface\ avec\ n\ atomes\ d'oxygène\ adsorbés$$

ÉQUATION 3-9

$$E_{ads-disso} = \Delta E' = E_{tot(surface\ avec\ n\ atomes\ d'oxygène\ adsorbés)} - E_{tot(surface\ avec\ (n-1)\ atomes\ d'oxygène\ adsorbés)} - \frac{1}{2}E_{tot(molécule\ de\ dioxygène)}$$

ÉQUATION 3-10

TABLEAU 3-9 : ÉVOLUTION DE L'ÉNERGIE D'ADSORPTION EN FONCTION DU DEGRÉ D'OXYDATION DE LA SURFACE {100}

N^{ème} atome d'oxygène adsorbé	Énergie d'adsorption dissociative (eV/atome d'oxygène)
1er	−4,01
2ème	−3,69
3ème	−3,40
4ème	−3,29

Ces résultats prouvent de nouveau que l'énergie d'adsorption diminue en valeur absolue lorsque le degré d'oxydation de la surface initiale augmente. Il est de plus en plus difficile d'adsorber un atome supplémentaire (bien que la réaction reste très exothermique). Par la suite, on étudie l'influence des éléments d'addition comme Mn sur cette évolution de réactivité surfacique avec l'oxygène.

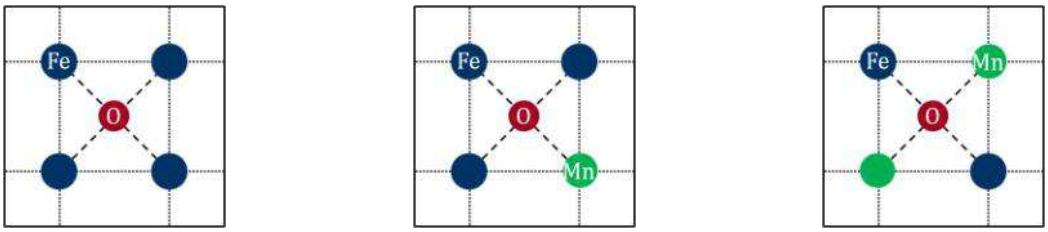
3.2.3 INFLUENCE DE MN SUR L'ADSORPTION DE L'OXYGÈNE SUR LA SURFACE DU FER

Nous avons étudié l'influence de la présence de manganèse sur l'adsorption de l'oxygène en dopant le plan de la surface ou le plan de subsurface (premier plan atomique sous le plan de surface) avec des atomes de manganèse. Nous avons calculé l'énergie d'adsorption de l'oxygène sur une telle surface. Puis nous l'avons comparée à l'énergie d'adsorption de l'oxygène sur les surfaces parfaites de fer pur.

À cause d'une durée de calcul importante, nous prenons toujours la cellule de 4 plans de fer avec une largeur de 2×2 mailles élémentaires de surface et 17 Å de vide (Figure 3-14). Nous remplaçons progressivement les atomes de fer par des atomes de manganèse en substitution, en surface ou en subsurface.

3.2.3.1 ADSORPTION DE L'OXYGÈNE EN PRÉSENCE DE MN SUR LE PREMIER PLAN DE LA SURFACE DU FER {100}

Pour étudier l'influence de la présence du manganèse sur le premier plan de la surface {100}, nous avons comparé l'énergie d'adsorption entre les trois cas présentés sur la Figure 3-19 : (a) l'adsorption de l'oxygène sur une surface parfaite de fer dans la position la plus stable (configuration calculée précédemment) ; (b) l'adsorption de l'oxygène sur la surface avec un atome de manganèse en substitution pour 4 mailles élémentaires de la surface ; (c) l'adsorption de l'oxygène sur la surface avec deux atomes de manganèse en substitution pour 4 mailles élémentaires de la surface.



(A) SANS DOPANT (B) 1 MN POUR 4 MAILLES (C) 2 MN POUR 4 MAILLES

FIGURE 3-19 : POSITIONS DES ATOMES DE MANGANÈSE SUR LA SURFACE {100} (VUE DE DESSUS)

Pour les surfaces dopées de manganèse (Figure 3-19-b et c), la référence de l'état initial avant oxydation est la surface parfaite avec le manganèse (mais sans oxygène). Les bilans et les formules de calcul sont les suivants :

$$Surface\ dopée\ de\ Mn + \frac{1}{2}O_2(molécule\ de\ dioxygène) \xrightarrow{\Delta E'} Surface\ dopée\ de\ Mn\ avec\ 1\ atome\ d'oxygène\ adsorbé$$

ÉQUATION 3-11

$$E_{ads-disso} = \Delta E' = E_{tot(surface\ dopée\ de\ Mn\ avec\ un\ atome\ d'oxygène\ adsorbé)} - E_{tot(surface\ dopée\ de\ Mn)} - \frac{1}{2}E_{tot(molécule\ de\ dioxygène)}$$

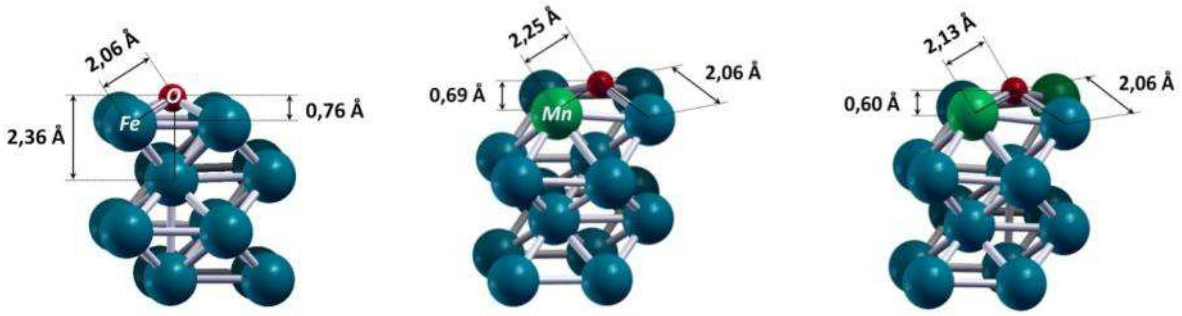
ÉQUATION 3-12

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3-10. Nous n'observons finalement pas de différence significative entre les 3 configurations de la Figure 3-19. Cela signifie que la présence de manganèse en substitution sur la surface {100} n'influence pas l'adsorption d'oxygène sur la surface {100} de manière significative. Ce ne sont donc pas des différences d'énergie d'adsorption d'oxygène qui explique l'oxydation sélective puisque l'atome d'oxygène ne montre pas de préférence pour le manganèse dans ces conditions. Nous devons continuer à chercher à comprendre les mécanismes atomiques de l'oxydation sélective en complétant nos études.

TABLEAU 3-10 : INFLUENCE DU MN PRÉSENT SUR LE PREMIER PLAN DE LA SURFACE {100} DU FER SUR L'ÉNERGIE D'ADSORPTION DISSOCIATIVE DE L'OXYGÈNE

Nombre d'atomes de manganèse par cellule	Énergie d'adsorption dissociative (eV par atome d'oxygène)
0	−4,01
1	−4,03
2	−3,92

La Figure 3-20 compare les distances interatomiques fer-oxygène et manganèse-oxygène et les distances oxygène-plan de surface pour les 3 configurations de la Figure 3-19.



(A) SANS DOPANT (B) 1 ATOME DE MANGANÈSE POUR 4 MAILLES (C) 2 ATOMES DE MANGANÈSES POUR 4 MAILLES

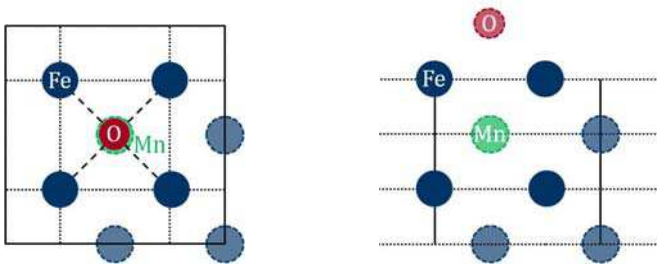
FIGURE 3-20 : DISTANCES INTERATOMIQUES ET DISTANCES OXYGÈNE-SURFACE SUR LES SURFACES Fe {100} DOPÉES DE MN

La distance manganèse-oxygène varie entre 2,13 et 2,25 Å, les liaisons fer-oxygène mesurent toujours 2,06 Å. La distance oxygène-manganèse est plus élevée que la distance oxygène-fer. Nous observons un léger décalage au-dessus du plan de surface des atomes de manganèse, et une diminution de la distance oxygène-plan de surface en présence de manganèse.

3.2.3.2 ADSORPTION DE L'OXYGÈNE EN PRÉSENCE DE MN SUR LE PREMIER PLAN SOUS LA SURFACE DU FER {100}

Nous avons étudié également l'influence du manganèse présent en subsurface (c'est-à-dire sur le premier plan atomique sous la surface) sur l'adsorption de l'oxygène en surface.

La Figure 3-21 montre la position de l'atome de manganèse dans notre simulation. La référence de l'état initial avant l'oxydation pour ce calcul est la surface parfaite sans oxygène avec le manganèse présent en subsurface.



(A) VUE DE DESSUS (B) VUE DE FACE

FIGURE 3-21 : POSITIONS DES ATOMES DE MANGANÈSE EN SUBSURFACE DU FE {100}

Le bilan et la formule de calcul pour l'énergie d'adsorption dissociative sont les suivants :

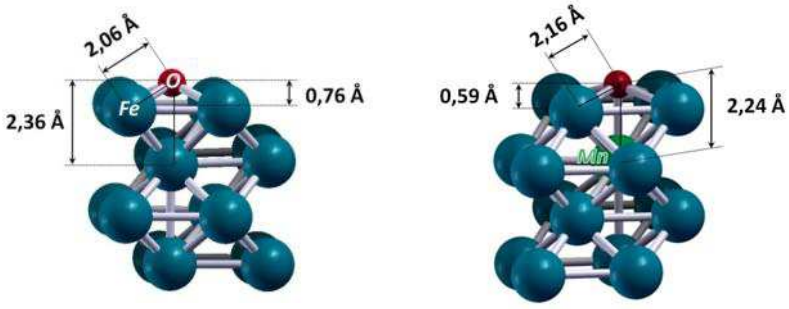
$$Surface\ dopée\ de\ Mn + \frac{1}{2}O_2(molécule\ de\ dioxygène) \xrightarrow{\Delta E'} Surface\ dopée\ de\ Mn\ avec\ 1\ atome\ d'oxygène\ adsorbé$$

ÉQUATION 3-13

$$E_{ads-disso} = \Delta E' = E_{tot(surface\ dopée\ de\ Mn\ avec\ un\ atome\ d'oxygène\ adsorbé)} - E_{tot(surface\ dopée\ de\ Mn)} - \frac{1}{2}E_{tot(molécule\ de\ dioxygène)}$$

ÉQUATION 3-14

Nous trouvons −4,03 eV par atome d'oxygène pour l'énergie d'adsorption dissociative de la molécule de dioxygène. La Figure 3-22 présente les distances manganèse-oxygène, fer-oxygène et oxygène-plan de surface.



(A) SANS DOPANT (B) AVEC 1 MANGANÈSE EN SUBSURFACE

FIGURE 3-22 : COMPARAISON DES DISTANCES INTERATOMIQUES SUR LES SURFACES Fe{100} AVEC MN EN SUBSURFACE

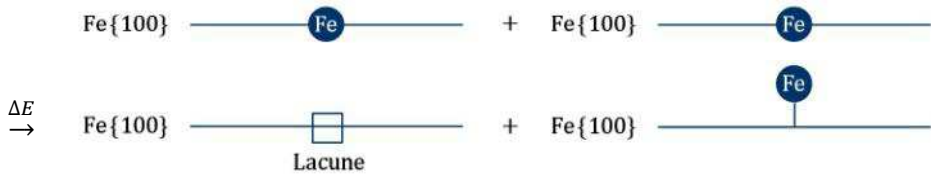
En comparant avec la maille de fer sans manganèse, nous trouvons que la présence de manganèse en subsurface n'a pas d'influence significative sur l'énergie d'adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface {100}. Par contre, nous observons une légère différence des distances interatomiques oxygène-plan de surface. La distance oxygène-manganèse est légèrement plus faible (2,24 Å) que la distance entre l'oxygène et l'atome de fer en subsurface (2,36 Å). L'atome d'oxygène est plus près de la surface lorsqu'un atome de manganèse se trouve en subsurface que dans la maille de fer sans dopant.

3.2.4 EXTRACTION DES ESPÈCES MÉTALLIQUES SUR LES DIFFÉRENTES ORIENTATIONS

Après avoir étudié l'adsorption de l'oxygène sur la surface dans différentes conditions de dopage au manganèse, nous nous sommes intéressés à l'énergie d'extraction des espèces métalliques sur les différentes orientations. Pour que les particules d'oxydes des éléments d'addition puissent croître sur la surface, il faut de l'oxygène dans l'atmosphère qui vient réagir avec les atomes de la surface, mais il faut aussi que les éléments métalliques sortent de la surface et viennent s'intégrer dans les particules d'oxydes. Afin d'essayer de comprendre et de quantifier ces mécanismes, nous avons effectué des simulations sur l'extraction des atomes de manganèse et de fer des surfaces {100} et {110} du fer.

3.2.4.1 EXTRACTION DES ESPÈCES MÉTALLIQUES DE LA SURFACE {100} DU FER

L'approche que nous avons adoptée pour évaluer l'énergie d'extraction est la suivante : un atome d'une surface parfaite est arraché, ce qui crée une lacune métallique en surface, et il est adsorbé ailleurs sur la surface parfaite (à une distance supposée infinie de la lacune de surface). Plus concrètement, les bilans utilisés pour le fer et le manganèse sont schématisés dans la Figure 3-23.



(A) EXTRACTION DE L'ATOME DE FE

(B) EXTRACTION DE L'ATOME DE MN

FIGURE 3-23 : REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE L'EXTRACTION DES ESPÈCES MÉTALLIQUES (FE ET MN)

À partir de ces schémas, nous estimons l'énergie d'extraction des espèces métalliques en calculant les énergies totales de chaque système. Nous utilisons toujours la cellule de 4 plans de fer avec une largeur de 2×2 mailles élémentaires de surface et 17 Å de vide (Figure 3-14). Pour les surfaces parfaites et la surface avec une lacune, les configurations géométriques sont uniques. Par contre, pour les calculs de l'atome métallique sur la surface {100}, il existe plusieurs sites d'adsorption possibles. Nous avons donc effectué les simulations pour les trois sites caractéristiques de la surface {100}, c'est-à-dire pour les positions H, B, et T que nous avons définies précédemment (Figure 3-13). Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau 3-11.

TABLEAU 3-11 : ÉNERGIE D'EXTRACTION DES ESPÈCES MÉTALLIQUES SUR LA SURFACE {100}

Élément	Position	Énergie d'extraction (eV par atome métallique)
Fe	**H**	**1,38**
	B	2,66
	T	3,43
Mn	**H**	**1,62**
	B	2,32
	T	2,63

Le site H (« Hollow ») étant le plus stable des trois, c'est bien sûr celui qui donne l'énergie d'extraction la plus faible dans les deux cas. Il est surprenant que l'énergie pour extraire un atome de Fe (1,38 eV) soit plus faible que celle pour extraire un atome de Mn (1,62 eV). Cela sous-entend que l'atome de Mn serait plus stable dans la matrice de fer que Fe lui-même. Pour vérifier ce résultat, nous avons calculé l'énergie de mélange Fe/Mn dans le volume du fer. Pour ce faire, nous calculons l'énergie d'une supercellule de fer pur (16 atomes) en volume puis l'énergie de la même supercellule dans laquelle un atome de Fe a été remplacé par un atome de Mn (cela correspond à un taux de substitution de 6,25%). L'énergie de mélange est obtenue en retranchant à cette dernière énergie l'énergie de Mn dans le volume par atome de manganèse plus 15/16 de l'énergie de la supercellule de Fe pur (Équation 3-15).

$$
\begin{aligned}
&E_{mélange} \\
&= E_{tot(1\ atome\ de\ Mn\ en\ substitution\ dans\ un\ volume\ de\ Fe-\alpha\ avec\ 15\ atomes\ de\ Fe)} \\
&- \frac{1}{n} E_{tot(un\ volume\ de\ Mn-\gamma\ avec\ n\ atomes\ de\ Mn)} \\
&- \frac{15}{16} E_{tot(un\ volume\ de\ Fe-\alpha\ avec\ 16\ atomes\ de\ Fe)}
\end{aligned}
\qquad \textbf{ÉQUATION 3-15}
$$

On obtient une énergie négative de −0,32 eV avec l'approximation GGA-PBE. En revanche, le même calcul effectué dans l'approximation LDA fournit une énergie de mélange positive de +0,20 eV. Dans le premier cas (GGA-PBE), il est favorable de former le mélange à partir des métaux purs (résultat en cohérence avec les énergies d'extraction ci-dessus). Dans le second cas (LDA), cela coûte de l'énergie de former le mélange, ce qui est en meilleur accord avec l'expérience (l'enthalpie de mélange Fe/Mn est positive, +24 kJ/mol) et avec les calculs LDA de Mirzoev *et al.* [124] (+23,7 kJ/mol). Même s'il est attendu que la GGA soit plus appropriée que la LDA pour la description des énergies

d'adsorption [125], la LDA donne de meilleurs résultats dans le cas de la description de l'énergie de mélange Fe/Mn et nous obtenons avec la GGA des énergies d'extraction peu précises mais du même ordre de grandeur.

3.2.4.2 EXTRACTION DES ESPÈCES MÉTALLIQUES DE LA SURFACE {110} DU FER

Le principe de calcul de l'énergie d'extraction d'un atome de la surface {110} reste le même que sur la surface {100}, avec une configuration de la surface qui est différente. Nous partons toujours des surfaces parfaites et nous arrachons un atome de la surface pour le mettre ailleurs au-dessus de la surface parfaite, en laissant une lacune. Pour la configuration avec l'atome métallique déposé sur la surface, nous avons effectué les calculs pour les quatre sites caractéristiques de la surface {110} (Figure 3-16), soit les positions T, TF, SB et LB. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau 3-12.

La position préférentielle des atomes de fer et de manganèse est le site LB (énergie d'extraction la plus faible). Dans le cas présent, il est plus facile d'extraire un atome de manganèse (0,83 eV) qu'un atome de fer (1,89 eV) de la surface {110}, contrairement au cas de la surface {100}. La probabilité que les atomes de manganèse sortent du plan de la surface est plus élevée que pour le fer. La concentration en manganèse qui diffuse sur la surface est certainement supérieure à la concentration en fer.

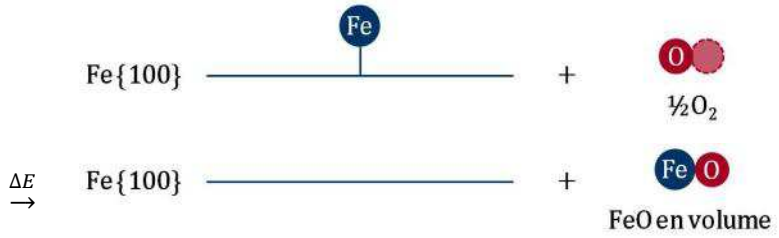
TABLEAU 3-12 : ÉNERGIE D'EXTRACTION DES ESPÈCES MÉTALLIQUES SUR LA SURFACE {110}

Élément	Position	Énergie d'extraction (eV par atome métallique)
Fe	T	2,33
	TF	1,96
	SB	2,18
	LB	**1,89**
Mn	T	1,00
	TF	0,84
	SB	0,88
	LB	**0,83**

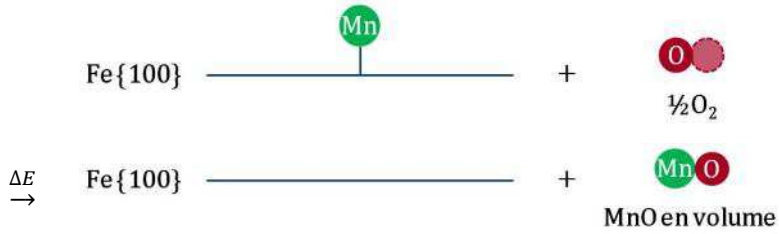
3.2.5 ÉNERGIE D'OXYDATION DE SURFACE ET FORMATION DES OXYDES

Après avoir montré que l'adsorption dissociative de l'oxygène n'est pas particulièrement favorisée par la présence de manganèse en substitution sur la surface, nous nous sommes intéressés à étudier

l'oxydation d'un atome métallique sur la surface avec l'hypothèse qu'il interagit avec une molécule d'oxygène et qu'il s'intègre dans une particule d'oxyde en volume. Le bilan imaginé est schématisé ci-dessous :



(A) OXYDATION DE L'ATOME DE FER DE LA SURFACE



(B) OXYDATION DE L'ATOME DE MANGANÈSE DE LA SURFACE

FIGURE 3-24 : BILAN DE L'OXYDATION DE L'ATOME MÉTALLIQUE SUR LA SURFACE

Ce bilan néglige l'énergie d'interface entre la particule d'oxyde qui se forme et la surface du fer, ainsi que l'énergie de surface des particules d'oxyde.

Nous avons réalisé ces calculs sur les surfaces {100} et {110}, avec les sites préférentiels des atomes de fer et de manganèse comme état initial : la position H sur la surface {100} (Figure 3-13) et la position LB sur la surface {110} (Figure 3-16). Les calculs des oxydes en volume ont déjà été présentés dans la partie 3.1.2.1. Les résultats obtenus pour l'énergie d'oxydation définie à partir des bilans de la Figure 3-24 sont présentés dans le Tableau 3-13.

TABLEAU 3-13 : ÉNERGIE D'OXYDATION D'UN ATOME MÉTALLIQUE SUR LES DIFFÉRENTES SURFACES

Surface	Élément	Position	Énergie d'oxydation (eV par atome métallique)
{100}	Fe	H	−3,16
	Mn	H	−4,16
{110}	Fe	LB	−3,42
	Mn	LB	−4,00

L'oxydation de l'atome de manganèse est toujours plus favorable que celle de l'atome de fer. Ceci reste cohérent avec ce que l'on trouve dans la partie expérimentale. Les calculs mettent en évidence l'oxydation sélective du manganèse pour les aciers contenant du manganèse. Si l'on prend comme état de départ un atome inséré dans la surface plutôt qu'un atome adsorbé, on obtient les mêmes tendances (il suffit pour cela d'ajouter les énergies d'extraction calculées précédemment) : sur la surface {100}, l'énergie d'oxydation du fer est de −1,78 eV contre −2,54 eV pour Mn, tandis que sur la surface {110}, elle est de −1,53 eV pour le fer et −3,17 eV pour Mn.

Il existe une légère différence entre les différentes orientations. L'écart entre l'énergie de l'oxydation de l'atome de fer en surface et celle du manganèse est plus élevé sur la surface {100} que sur la surface {110}. En revanche, cette différence s'inverse lorsque l'on prend comme état de départ l'atome inséré dans la surface.

3.2.6 CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE DE RÉACTIVITÉ SURFACIQUE

Nos calculs ont mis en évidence les résultats suivants :

(i) Les sites d'adsorption d'oxygène sont la position H pour la surface {100} du fer et la position LB pour la surface {110} du fer ;

(ii) L'adsorption de l'oxygène est plus forte sur la surface {100} que sur la surface {110} ;

(iii) La présence de Mn en surface ou en subsurface n'a pas d'influence significative sur l'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène ;

(iv) Il est plus favorable d'oxyder un atome de Mn qu'un atome de Fe de la surface, en considérant comme état final les oxydes volumiques (FeO et MnO). Ceci est dû à la forte valeur de l'énergie de formation de MnO par rapport à celle de FeO.

3.3 ÉTUDES DU RÉGIME DE DIFFUSION ATOMIQUE

La réactivité de surface permet d'aboutir à la germination hétérogène des particules, mais la vitesse de croissance dépendra aussi de la mobilité des éléments concernés, c'est-à-dire que la vitesse de réaction peut être limitée par la diffusion volumique ou surfacique des éléments.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des simulations concernant la mobilité des atomes en volume et en surface. Nous estimons les barrières d'énergie des phénomènes de diffusion sur les différentes orientations pour essayer de comprendre les différences entre les oxydes qui se forment sur les différentes orientations.

3.3.1 DIFFUSION INTERNE (DIFFUSION EN VOLUME)

Quand on parle de la diffusion dans le volume d'un solide cristallin, on distingue essentiellement deux mécanismes : le mécanisme lacunaire et le mécanisme interstitiel [126]. Dans notre cas, nous étudions et comparons la diffusion des atomes de fer, de manganèse et d'oxygène dans le volume du fer-α. Étant donnée la taille de ces éléments par rapport à l'espace disponible au sein du réseau des atomes du fer, le mécanisme de diffusion du fer et du manganèse dans le volume de fer est un mécanisme lacunaire. La diffusion de l'oxygène obéit désormais à un mécanisme interstitiel.

Dans le cas d'une diffusion lacunaire, l'atome diffuse par des sauts atomiques en échangeant sa position avec le site vide voisin, appelé lacune voisine. Le mécanisme nécessite donc la présence de lacunes dans le volume du solide cristallin pour que la diffusion lacunaire soit possible. Par convention, l'énergie de diffusion que l'on détermine comprend deux parties : l'énergie de formation des lacunes dans la matière et l'énergie d'activation (de migration) des atomes se déplaçant vers une lacune voisine. Cette relation est exprimée par l'équation suivante :

$$E_d = E_l + E_m \qquad \textbf{ÉQUATION 3-16}$$

avec E_d l'énergie de diffusion lacunaire, E_ll'énergie de formation d'une lacune dans la matière, et E_m l'énergie de migration de l'atome par les sauts atomiques vers le site vide voisin.

L'énergie de formation d'une lacune dans le volume de fer- α est de 2,32 eV par lacune créée (valeur obtenue avec une cellule de calcul de 2×2×2 fois la maille élémentaire de fer-α — c'est-à-dire une lacune est créée parmi 16 sites du réseau cristallin de fer-α, paragraphe 3.1.2.3.). Il reste donc à déterminer l'énergie de migration des atomes de fer, de manganèse et d'oxygène dans le volume de fer-α, afin de pouvoir estimer l'énergie de diffusion de ces trois éléments par mécanisme lacunaire.

Pour déterminer la barrière d'énergie de migration d'un atome vers une lacune voisine dans le volume du fer-alpha, nous avons effectué une série de calculs en plaçant l'atome qui diffuse à différents endroits sur le chemin de migration, qui est la droite tracée entre la position de la lacune et la position initiale de l'atome qui diffuse. Comme le montre la Figure 3-25, l'atome diffuse à partir de sa position initiale ($w = 0$) en suivant l'axe (ow) vers la position initiale de la lacune ($w = d = a\sqrt{3}/2$, avec a : paramètre de maille). Le chemin de diffusion est divisé en six parties par cinq positions de transition ($w = d/6, d/3, d/2, 2d/3, 5d/6$). On calcule l'évolution de l'énergie du système (ΔE) sur ces cinq positions par rapport à l'énergie du système initial (Figure 3-26), ou bien l'énergie du système final avec les positions de l'atome ayant diffusé et de la lacune inversées mais qui possèdent à priori la même énergie que la configuration de départ.

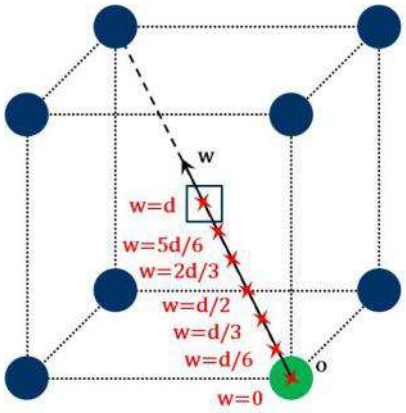
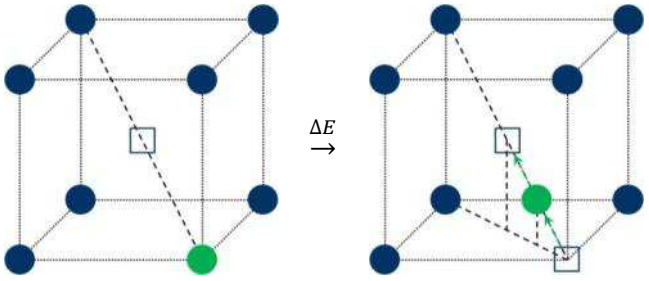


FIGURE 3-25 : POSITIONS CALCULÉES DANS L'ÉTUDE DE LA MIGRATION DES ATOMES PAR LE MÉCANISME LACUNAIRE DANS LE VOLUME DE FER-ALPHA



(A) POSITION DE DÉPART (B) POSITION DE COL

FIGURE 3-26 : PRINCIPE DE CALCUL DE LA BARRIÈRE D'ÉNERGIE DE MIGRATION LACUNAIRE DANS LE VOLUME DE FER-ALPHA

Pour obtenir un bon compromis entre temps de calcul et précision, nous avons estimé les énergies de migration en volume avec une cellule de 2×2×2 mailles élémentaires (répétées dans les trois dimensions). Une lacune est présente pour 16 sites dans le réseau cristallin de fer-alpha.

Les résultats confirment que, par raison de symétrie, la position à mi-chemin ($w = d/2 = a\sqrt{3}/4$) est l'endroit le plus difficile à passer (position de col). La différence d'énergie du système entre la configuration à mi-chemin ($w = d/2 = a\sqrt{3}/4$) et la configuration de départ est donc la barrière d'énergie de migration que nous cherchons. Cette barrière d'énergie est de 0,65 eV par atome diffusé dans le cas de l'autodiffusion de fer.

Nous avons effectué également les calculs d'énergie de migration du manganèse et de l'oxygène[39] dans le volume du fer-α. Les résultats de barrière d'énergie de migration sont présentés dans le Tableau 3-14, avec les résultats de l'autodiffusion du fer.

TABLEAU 3-14 : BARRIÈRE D'ÉNERGIE DE MIGRATION DANS LE VOLUME DE FER-ALPHA

Élément	Barrière d'énergie de migration lacunaire dans le volume (eV par atome diffusé)
Fe	0,65
Mn	0,50
O	0,16

En appliquant l'Équation 3-16 pour calculer les énergies de diffusion lacunaire, et en prenant les résultats de l'énergie de formation d'une lacune, nous pouvons déduire les barrières d'énergie de diffusion du fer, du manganèse et de l'oxygène dans le volume du fer-α (Tableau 3-15).

TABLEAU 3-15 : BARRIÈRE D'ÉNERGIE DE DIFFUSION DANS LE VOLUME DE FER-ALPHA

Élément	Barrière d'énergie de diffusion lacunaire dans le volume (eV par atome diffusé)
Fe	2,97
Mn	2,82
O	2,48

Dans le cas de la diffusion interstitielle de l'oxygène, l'atome diffuse par des sauts atomiques entre deux positions stables voisines. Comme le montre la Figure 3-27, nous avons effectué plusieurs simulations pour trouver la position stable de l'oxygène en interstitielle. Les positions calculées sont

[39] La diffusion de l'oxygène par le mécanisme lacunaire a été calculée par précaution. Cela confirmera que le scénario de diffusion interstitielle est plus favorable que la diffusion lacunaire de l'oxygène dans le volume de fer-alpha.

présentées dans la Figure 3-27, et elle sont les positions entre les deux atomes de fer de premiers voisins, entre les deux deuxièmes voisins, et entre les deux troisièmes voisins (notées respectivement site 11, site 22 et site 33 sur la Figure 3-27).

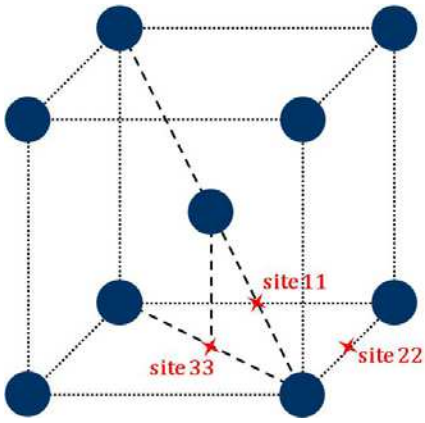
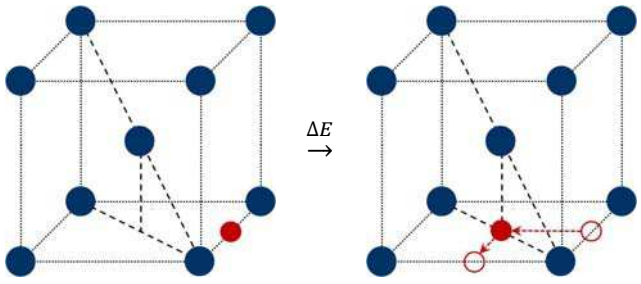


FIGURE 3-27 : POSITIONS CALCULÉES DANS L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION INTERSTITIELLE DE L'OXYGÈNE DANS LE VOLUME DE FER-ALPHA

Selon les énergies totales obtenues pour ces trois configurations, nous constatons que la position la plus stable est la position entre les deuxièmes voisins (site 22), et la diffusion est plus favorable en passant par la position entre les troisièmes voisins (site 33) que par la position entre les premiers voisins (site 11). La barrière d'énergie de diffusion interstitielle de l'oxygène dans le volume de fer-alpha est donc calculée selon le bilan énergétique présenté dans la Figure 3-28. Nous trouvons que la barrière d'énergie de diffusion interstitielle de l'oxygène est de 0,06 eV par atome diffusé.



(A) POSITION DE DÉPART (B) POSITION DE COL

FIGURE 3-28 : PRINCIPE DE CALCUL DE LA BARRIÈRE D'ÉNERGIE DE DIFFUSION INTERSTITIELLE DE L'OXYGÈNE DANS LE VOLUME DE FER-ALPHA

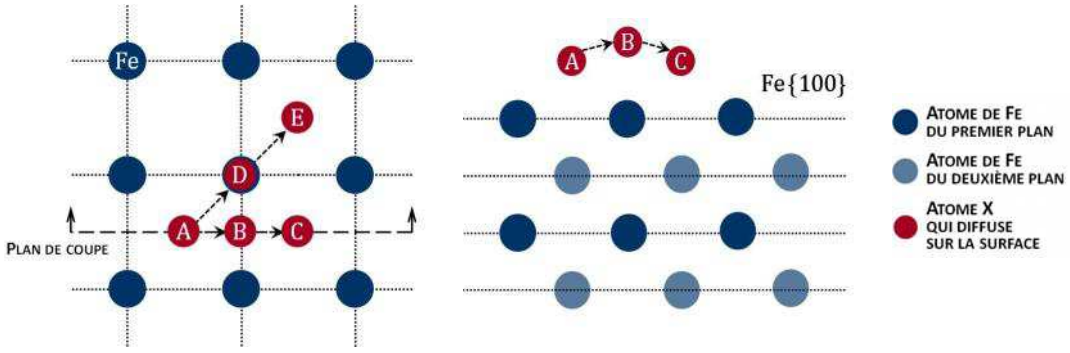
En résume, nous trouvons que la barrière d'énergie de diffusion de l'oxygène est beaucoup plus faible que celle de manganèse et du fer, ce qui est cohérent avec le fait que le coefficient de diffusion de l'oxygène est plus grand que celui du manganèse (Tableau 2-10).

3.3.2 DIFFUSION EN SURFACE

Étant donnés les processus divers de diffusion en surface, nous commençons par étudier la migration des adatomes en surface : les adatomes sautent d'un site d'adsorption à un site voisin. Dans cette partie, la migration des adatomes de fer, de manganèse et d'oxygène est étudiée sur les surfaces {100} et {110} du fer.

3.3.2.1 DIFFUSION SUR LA SURFACE {100} DU FER ALPHA

Par raison de symétrie, il existe essentiellement deux chemins de migration quand l'adatome saute d'un site d'adsorption à un site voisin, c'est-à-dire d'une position « H » (Figure 3-13) à une autre position « H » voisine. Comme le montre la Figure 3-29, l'atome adsorbé sur sa position d'adsorption stable (position A) peut sauter vers la position stable voisine (position C) en passant par une position de col (position B), ou sauter au-dessus d'un atome de fer (position D) et arriver à la position E. Les positions A, C, et E sont les positions les plus stables de l'adsorption d'un adatome, c'est-à-dire pour lesquelles l'énergie du système est minimale. La position D (position « T » sur la Figure 3-13) est de plus haute énergie que B (position « B » sur la Figure 3-13) pour tous les atomes adsorbés étudiés (Fe, Mn, O). Le chemin de diffusion naturel est donc le chemin ABC. La barrière d'énergie de migration de l'adatome en surface est donc la différence entre l'énergie du système avec l'adatome sur la position de col du chemin de migration, soit la position B sur le chemin ABC et celle de la position stable A.



(A) VUE DE DESSUS (B) VUE DE COUPE

FIGURE 3-29 : MIGRATION DE L'ADATOME SUR LA SURFACE {100} DU FER-ALPHA

Les simulations sont réalisées avec une cellule contenant 4 plans de fer d'une largeur de 2 par 2 fois la maille élémentaire de la surface {100} et 17 Å de vide (Figure 3-14). Les barrières d'énergie de migration sont calculées pour l'atome de fer, de manganèse et d'oxygène pour les deux chemins de migration sur la surface {100} de la façon suivante :

$$E_{m(premier\ voisin)} = \Delta E_{A\to B\to C} = E_{tot(configuration\ B)} - E_{tot(configuration\ A\ ou\ C)}$$

ÉQUATION 3-17

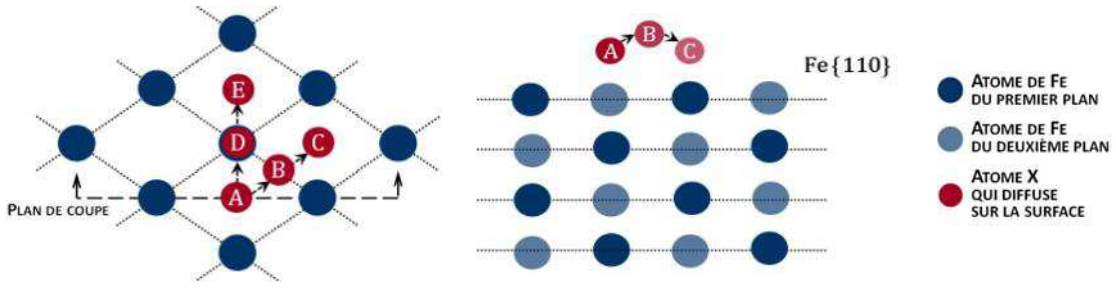
Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-16. Nous observons une différence importante entre les différents éléments. Les atomes de manganèse et d'oxygène sont vraisemblablement beaucoup plus mobiles que l'atome de fer sur la surface {100} de fer-α, avec une barrière d'énergie de migration environ deux fois plus faible. **C'est le fer qui diffuse le plus difficilement sur la surface {100}.**

TABLEAU 3-16 : BARRIÈRE D'ÉNERGIE DE MIGRATION SUR LA SURFACE DE FE {100}

Élément	Barrière d'énergie de migration sur Fe{100} (eV par atome diffusé)
Fe	1,27
Mn	0,70
O	0,73

3.3.2.2 DIFFUSION SUR LA SURFACE {110} DU FER ALPHA

Après avoir étudié la migration des atomes sur la surface {100}, nous nous sommes intéressés à la diffusion sur la surface {110}. La Figure 3-30 présente les deux chemins de migration de l'adatome qui saute d'un site stable à l'autre sur la surface {110} du fer-alpha. La cellule de calcul utilisée est une cellule qui contient 4 plans de fer d'une largeur de 2 par 2 fois la maille élémentaire de la surface {110} et 17 Å de vide au-dessus (Figure 3-14). La diffusion des atomes de fer, de manganèse et d'oxygène est étudiée.



(A) VUE DE DESSUS (B) VUE DE COUPE

FIGURE 3-30 : MIGRATION DE L'ADATOME SUR LA SURFACE {110} DU FER-ALPHA

Naturellement, le chemin ABC est le plus probable, comme dans le cas précédent. Les barrières d'énergie de migration entre les deux sites stables « Long-Bridge » sont calculées avec l'équation équations suivante :

$$E_{m(premier\ voisin)} = \Delta E_{A\rightarrow B\rightarrow C} = E_{tot(configuration\ B)} - E_{tot(configuration\ A\ ou\ C)}$$

ÉQUATION 3-18

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-17, on voit que, sur la surface {110}, c'est l'oxygène qui diffuse le plus difficilement (barrière de 0,54 eV). De plus, nous trouvons que la barrière d'énergie de migration de l'atome de manganèse est spectaculairement faible (0,05 eV) par rapport au fer et à l'oxygène. **C'est donc l'oxygène qui est le moins mobile sur la terminaison {110} alors que le manganèse est vraisemblablement extrêmement mobile.**

TABLEAU 3-17 : BARRIÈRE D'ÉNERGIE DE MIGRATION SUR LA SURFACE DE Fe {110}

Élément	Barrière d'énergie de migration sur Fe {110}
Fe	0,29
Mn	0,05
O	0,54

3.3.2.3 COMPARAISON DE LA DIFFUSION SUR LES DIFFÉRENTES ORIENTATIONS

Afin de mettre en évidence des différences qu'on peut repérer entre la diffusion des différents éléments sur les différentes orientations, nous avons rassemblé les résultats de barrière d'énergie de migration sur les surfaces {100} et {110} (Tableau 3-18).

TABLEAU 3-18 : COMPARAISON DES BARRIÈRES D'ÉNERGIE DE MIGRATION SUR LES SURFACES {100} ET {110}

Élément	Barrière d'énergie de migration (eV par atome diffusé)	
	Fe {100}	**Fe {110}**
Fe	1,27	0,29
Mn	0,70	0,05
O	0,73	0,54

La diffusion semble globalement plus favorable sur la surface {110} que sur la surface {100}. Pour chaque élément différent, cette tendance est plus ou moins importante, mais ces résultats sont en très bon accord qualitatif avec les barrières de diffusion calculées sur ces deux surfaces pour d'autres

éléments chimiques (H, C, S – calculs de la littérature [90–92]). Tous les éléments chimiques diffusent plus facilement sur la surface {110} que sur la surface {100}. Cette tendance semble plus significative pour les atomes de fer et de manganèse que pour l'atome d'oxygène. En particulier pour l'atome de manganèse, la barrière d'énergie de migration est plus de dix fois plus petite sur la surface {110} que sur la surface {100}. Comme la migration de l'atome de manganèse est plus facile que l'atome de fer, la probabilité pour que l'atome de manganèse rencontre les germes d'oxydes formés et s'y intègre est plus élevée.

3.3.3 CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE DE RÉGIME DE DIFFUSION

Dans cette partie, nous avons mis en évidence les résultats suivants :

(i) La barrière d'énergie de diffusion de l'oxygène dans le volume de fer alpha est plus faible que celle du manganèse et du fer (Tableau 3-15), ce qui est cohérent avec le fait que le coefficient de diffusion de l'oxygène est plus grand que celui du manganèse (Tableau 2-10) ;

(ii) Tous les éléments chimiques étudiés (Fe, Mn, O) diffusent plus facilement sur la surface {110} que sur la surface {100}. On s'attend donc à une cinétique de croissance plus rapide sur la surface {110} ;

(iii) Sur la surface {100}, le fer diffuse plus difficilement que Mn et O. Sur la surface {110}, c'est l'oxygène qui est le moins mobile et le Mn le plus mobile.

3.4 CONCLUSIONS DE LA PARTIE NUMÉRIQUE

Cette étude numérique nous a permis de dégager certaines caractéristiques microscopiques de l'oxydation sélective. Nous avons mis en évidence que l'oxydation sélective ne s'opère pas par une adsorption de l'oxygène qui serait plus favorable sur certains sites de surface associés à la présence d'éléments chimiques à priori plus réactifs (Mn dans notre cas). Nous avons en effet montré que l'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène, très forte sur les surfaces du fer (de l'ordre de −3,5 à 4,0 eV par atome d'oxygène), n'est pas influencée par la présence de Mn en surface ou en sous-surface. Il faut donc chercher ailleurs les mécanismes élémentaires de cette oxydation sélective. Nous avons alors montré que l'oxydation d'un atome Mn inséré dans la surface ou adsorbé sur celle-ci est beaucoup plus favorable que l'oxydation d'un atome de fer, lorsqu'on considère comme état final les oxydes volumiques MnO et FeO.

En ce qui concerne les aspects cinétiques, nous avons montré des différences significatives entre les deux surfaces {100} et {110} : globalement la diffusion est plus rapide sur la surface {110} (les barrières de diffusion des différentes espèces chimiques impliquées y sont systématiquement plus faibles, voire beaucoup plus faibles dans le cas de Mn). De plus les mobilités relatives des différentes espèces chimiques sont différentes : alors que c'est le fer qui diffuse le plus difficilement sur la surface {100}, c'est l'oxygène qui est le moins mobile sur la surface {110}. Le Mn semble extrêmement mobile sur cette dernière surface.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

La galvanisation des tôles d'acier en continu, procédé le plus répandu pour l'élaboration des revêtements en zinc, est de nos jours, bien maitrisée. La recherche vise maintenant à augmenter la productivité des lignes industrielles et à améliorer encore la qualité des revêtements. Ces préoccupations amènent à s'interroger sur les mécanismes de l'oxydation sélective, qui intervient pendant l'étape de recuit. En effet, lors du traitement thermique à 800°C sous atmosphère N_2-5%vol. H_2, le fer est réduit et les éléments d'alliage ségrégent vers la surface où ils peuvent s'oxyder. La présence de particules d'oxydes sur le fer peut alors gêner la mouillabilité par le zinc des tôles d'acier.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux études déjà menées sur l'oxydation sélective lors d'un recuit de galvanisation, ce qui a orienté notre choix des caractéristiques du recuit (température, composition de l'atmosphère, point de rosée), proches des conditions industrielles. Grâce à une étude succincte de la stabilité thermodynamique des oxydes, nous avons pu établir une première liste d'oxydes potentiellement présents dans notre étude. Enfin, le recensement de différents modèles classiques d'oxydation interne a permis de décrire l'oxydation, à la surface et en profondeur du matériau.

Notre étude a comporté un volet expérimental et un volet théorique.

Les expériences ont été réalisées sur des alliages FeMn binaires de fer et de manganèse, contenant 0,5%, 1%, 1,5% et 2%mass. en manganèse. Nous avons effectué des essais de recuit d'oxydation sélective avec un cycle thermique comparable à celui du recuit continu industriel de l'industrie. Grâce à plusieurs techniques de caractérisation, nous avons pu accéder à des informations précises de tailles de particules en surface, de nature chimique de ces particules, et d'évolution de la concentration en manganèse en fonction de la profondeur. MnO est l'oxyde présent en surface après le recuit à 800°C pendant 60 secondes sous N_2-5%H_2. On observe une influence de l'orientation des grains de surface sur la forme et la distribution de tailles des particules. Les précipités adoptent respectivement des formes cubique, de triangle (ou de losange) et polyédrique sur les plans d'orientation proche de {100}, {110} et {111}. Il existe donc probablement un effet d'épitaxie à l'interface entre l'oxyde et la matrice métallique. La taille moyenne des particules augmente en fonction de l'orientation des grains dans l'ordre suivante : {100}<{111}<{110}. Mais le taux de couverture varie différemment, il augmente dans l'ordre suivant : {111}<{110}<{100}.

En comparant les résultats des alliages FeMn de différentes compositions, nous avons montré que la surface de l'alliage FeMn2% est plus couverte par les particules d'oxydes que l'alliage FeMn1%, et nous avons également constaté une augmentation de la taille des particules formées et une diminution de la présence des germes par comparant avec l'alliage FeMn1%. Ces faits expérimentaux s'expliquent principalement par la concentration en Mn plus élevée pour FeMn2%.

Par l'analyse de l'évolution de concentration du manganèse en profondeur, nous avons trouvé que le front de précipitation est très proche de la surface (de 80 à 150 nm environ), nos échantillons sont plutôt sous le régime d'oxydation externe. Nous avons estimé un coefficient de diffusion du manganèse de l'ordre de $2{,}14 \cdot 10^{-15}$ m^2/s en considérant un temps de diffusion de 100 s, ce qui reste cohérent avec les valeurs de la littérature [3].

Dans la compréhension et la modélisation des mécanismes d'oxydation sélective, il existe surtout des modèles macroscopiques d'oxydation interne comme celui de Wagner [47]. À notre connaissance, il n'existe pas de modèle permettant d'expliquer l'effet de l'orientation des grains. Nous avons décidé d'utiliser une méthode de calculs *ab initio* pour cette oxydation externe, et en particulier pour déterminer des mécanismes élémentaires qui permettraient d'expliquer l'influence de l'orientation des grains sur la germination et la croissance des particules d'oxydes.

L'étude numérique s'est intéressée à la réactivité surfacique et à la diffusion.

Nous avons pu trouver que, dans des cas simplifiés, la simple présence de manganèse en surface ou en sous-surface n'a pas d'influence significative sur l'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène. Par contre, l'oxydation d'un atome de Mn inséré dans la surface ou adsorbé sur celle-ci est beaucoup plus favorable que l'oxydation d'un atome de fer, lorsque l'on considère comme état final les oxydes volumiques MnO et FeO. Ces calculs confirment l'oxydation préférentielle du manganèse.

En ce qui concerne les différences liées à l'orientation des grains, il est apparu que l'adsorption de l'oxygène est plus favorable sur la surface {100} que sur la surface {110} (énergie d'adsorption plus élevée en valeur absolue sur {100}). Pour les aspects diffusionnels, nous avons également montré des différences significatives entre les deux surfaces {100} et {110} : la diffusion est plus rapide sur la surface {110} (les barrières de diffusion des différentes espèces chimiques impliquées y sont systématiquement plus faibles, voire beaucoup plus faibles dans le cas de Mn que sur la surface {100}). Les atomes Mn semblent extrêmement mobiles sur la surface {110}. Ces différences de diffusivités pourraient expliquer que les tailles des particules sur l'orientation {110} sont plus élevées que sur l'orientation {100}. Une grande diffusivité du Mn en surface peut favoriser la croissance des cristaux, alors qu'une faible diffusivité va plutôt favoriser leur germination.

Pour poursuivre ce travail, il serait intéressant de compléter les simulations sur des orientations différentes ou sur des éléments d'addition qui posent le même problème d'oxydation (comme le silicium).

D'un point de vue expérimental, il serait intéressant d'étudier la germination et la croissance des particules d'oxydes, en réalisant des recuits avec un cycle thermique interrompu dans la montée en température ou sur le palier de maintien, et éventuellement des recuits avec un cycle thermique prolongé avec un temps de maintien plus long. Ces expériences permettraient de mettre en évidence la température à laquelle se produit la germination et ensuite d'étudier la croissance des particules. Elles permettraient également d'étudier l'influence de l'orientation des grains sur cette germination et cette croissance.

À partir des calculs déjà réalisés et des expériences complémentaires d'observation de la germination et de la croissance des particules d'oxydes, il serait envisageable de développer un outil simple pour prédire le taux de couverture en lien avec la composition de l'alliage et la distribution d'orientations des grains de la surface d'acier. Cet outil pourrait résoudre les équations de la diffusion des éléments dans le volume de la matrice métallique (comme les modèles de Wagner) et intégrer comme condition aux limites à la surface des lois de germination et de croissance de particules d'oxydes La prédiction du taux de couverture des aciers à galvaniser pourrait aider sur les lignes de galvanisation à ajuster les conditions opératoires pour améliorer la qualité des produits finis.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Giorgi M.-L., 2000, « Étude des cinétiques des réactions de galvanisation », Thèse, Ecole Centrale Paris.

[2] Zaïdi M., 2008, « Mouillabilité de surface hétérogènes fer - oxydes par le plomb et l'étain », Thèse, Ecole Centrale Paris.

[3] Ollivier-Leduc A., 2009, « Étude des mécanismes de germination et de croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique », Thèse, Ecole Centrale Paris.

[4] Faderl J., 2007, « Continuous galvanizing in europe: Yesterday-today-tomorrow », Proc. 7th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2007, Osaka, Japon, p. 14.

[5] Lamesch J., 2005, « The world history of galvanizing », Revue de Métallurgie, **102**(2), p. 8.

[6] Quantin D., 2004, « Galvanisation à chaud - Procédés », Techniques de l'ingénieur, (M1531).

[7] Marder A. R., 2000, « The metallurgy of zinc-coated steel », Progress in Materials Science, **45**(3), p. 191-271.

[8] Cvijovic I., Parezanovic I., et Spiegel M., 2006, « Influence of H2-N2 atmosphere composition and annealing duration on the selective surface oxidation of low-carbon steels », Corrosion Science, **48**(4), p. 980-993.

[9] Isobe M., Kato C., et Mochizuki K., 1998, « Effect of Additional Annealing on Hot-Dip Galvanizability of Si and Mn Added IF-Steel », Warrendale, PA, p. 121-125.

[10] Swaminathan S., et Spiegel M., 2007, « Thermodynamic and kinetic aspects on the selective surface oxidation of binary, ternary and quarternary model alloys », Applied Surface Science, **253**(10), p. 4607-4619.

[11] Ollivier-Leduc A., Giorgi M.-L., Balloy D., et Guillot J.-B., 2010, « Nucleation and growth of selective oxide particles on ferritic steel », Corrosion Science, **52**(7), p. 2498-2504.

[12] Drillet P., Zermout Z., Bouleau D., Mataigne J., et Claessens S., 2004, « Selective oxidation of high Si, Mn and Al steel grades during recrystallization annealing and steel/Zn reactivity », Proc. 6th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2004, The Association for Iron and Steel Technology, Chicago, USA, p. 1123.

[13] Hertveldt I., 2000, « Hot Dip Galvanizing and Galvannealing of Ti and Nb Stabilized Interstitial Free High Strength Steels. », Thèse, University of Ghent.

[14] Vanden Eynde X., Servais J. P., Bordignon L., et Lamberights M., 2004, « Hot-dip galvanisability of B-bearing IF-Ti steels », Proc. 6th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2004, The Association for Iron and Steel Technology, Chicago, USA, p. 373.

[15] Bordignon L., Angeli G., Bolt H., Hekkens R., Maschek W., Paavilainen J., et Vanden Eynde X., 2002, « Enhanced Hot Dip Galvanising by controlled oxidation in the annealing furnace », Proc. of the 44th MWSP Conf., Mechanical Work and Steel Processing Conference Proceedings, Iron and Steel Society, p. 833.

[16] Parezanović I., et Spiegel M., 2004, « Influence of B, S, P, Si and C Segregation on the selective Oxidation of Dual Phase and Interstitial Free Steels », Proc. 6th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2004, The Association for Iron and Steel Technology, Chicago, USA, p. 401.

[17] Angeli G., Deinhammer H., Faderl J., Angeli H., Papst I., et Wolpers M., 2002, « Distribution and Composition of surface oxides on high strength IF-steels after recrystallisation annealing », Proc. of the 44th MWSP Conf., Mechanical Work and Steel Processing Conference Proceedings, Iron and Steel Society, p. 825.

[18] Mataigne J. M., Lamberigts M., et Leroy V., 1992, « Developments in the annealing of steel sheets », Proceedings of an international symposium, TMS Ferrous Metallurgy Committee, 1991 Fall Meeting Cincinnati, p. 511.

[19] Drillet P., Zermout Z., Bouleau D., et Mataigne J. M., 2001, « Selective oxidation of IFTi stabilized steels during recrystallization annealing, and steel/Zn reactivity », Proc. 5th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2001, Verlag Stahleisen Gmbh, Düsseldorf, Brussels, Belgium, p. 195-202.

[20] Hertveldt I., Cooman B. C., et Claessens S., 2000, « Influence of annealing conditions on the galvanizability and galvannealing properties of TiNb interstitial-free steels, strengthened with phosphorous and manganese », Metall and Mat Trans A, **31**(4), p. 1225-1232.

[21] Olefjord I., Leijon W., et Jelvestam U., 1980, « Selective surface oxidation during annealing of steel sheets in H_2/N_2 », Applications of Surface Science, **6**(3-4), p. 241-255.

[22] Parezanović I., et Spiegel M., 2005, « Selective oxidation and surface segregation in high strength steels during short term annealing in H_2-N_2: Influence of B on surface chemistry », Steel research international, **76**(11), p. 832-839.

[23] Feliu Jr S., et Pérez-Revenga M. L., 2004, « Effect of alloying elements (Ti, Nb, Mn and P) and the water vapour content in the annealing atmosphere on the surface composition of interstitial-free steels at the galvanising temperature », Applied Surface Science, **229**(1-4), p. 112-123.

[24] Giorgi M.-L., 2007, « Continuous Annealing of ferritic steels and wettability by liquid metals ».

[25] Loison D., Huin D., Lantéri V., Servais J. P., et Cremer R., 2001, « Selective oxidation of Fe-Mn alloys: surface characterization and modelling », Proc. 5th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2001, Verlag Stahleisen Gmbh, Düsseldorf, Brussels, Belgium, p. 203-209.

[26] Vanden Eynde X., Servais J. -P, et Lamberigts M., 2002, « Thermochemical surface treatment of iron–silicon and iron–manganese alloys », Surface and Interface Analysis, **33**(4), p. 322-329.

[27] Martinez C., Cremer R., Loison D., et Servais J. P., 2001, « In-situ investigation on the oxidation behaviour of low alloyed steels annealed under N2-5%H2 protective atmospheres », Steel research, **72**(11-12), p. 508-511.

[28] Vanden Eynde X., Servais J. P., Bordignon L., et Lamberigts M., 2001, « Application of surface analysis techniques in the investigation of coating metallurgical problems », Proc. 5th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2001, Verlag Stahleisen Gmbh, Düsseldorf, Brussels, Belgium, p. 187-194.

[29] Leijon W., Augustsson P.-E., et Olefjord I., 1988, « Surface characteristics of continuously annealed steel sheet in heat treated and pickled conditions », Surface engineering, **4**(3), p. 250-258.

[30] Mahieu J., Cooman B. C., et Claessens S., 2001, « Galvanizability of high-strength steels for automotive applications », Metall and Mat Trans A, **32**(11), p. 2905-2908.

[31] Maki J., Mahieu J., Claessens S., et De Cooman B. C., 2001, « Hot Dip Galvanising of Si-free CMnAl TRIP Steels », Proc. 5th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2001, Verlag Stahleisen Gmbh, Düsseldorf, Brussels, Belgium, p. 623.

[32] Brun C., 1996, « Recuit continu », Techniques de l'ingénieur, (M7955).

[33] Parezanović I., et Spiegel M., 2004, « Surface Modification of Various Fe–si and Fe–mn Alloys By Oxidation/Reduction Treatments », Surface Engineering, **20**(4), p. 285-291.

[34] Lamberigts M., et Servais J.-P., 1999, « Use of XPS to investigate surface problems in ULC deep drawing steels », Applied Surface Science, **144-145**, p. 334-338.

[35] Feliu Jr S., et Pérez-Revenga M. L., 2004, « Effect of presence of alloying elements in interstitial-free and low-carbon steels on their surface composition after annealing in reducing atmospheres (dew point=-30°C) », Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, **35A**(7), p. 2039-2050.

[36] Bellhouse E. M., Mertens A. I. M., et McDermid J. R., 2007, « Development of the surface structure of TRIP steels prior to hot-dip galvanizing », Materials Science and Engineering: A, **463**(1-2), p. 147-156.

[37] Lamberigts M., et Servais J.-P., 2000, « Surface reactions occurring on Fe-based alloys submitted to heat treatments under protective or reactive atmospheres », Surface and Interface Analysis, **30**(1), p. 327-332.

[38] Lide D. R., 1994, Hdbk of Chemistry & Physics 75th Edition, CRC Press.

[39] Crétinon B., 1995, « Mesure des paramètres de l'air humide », Techniques de l'ingénieur, (R3045).

[40] Usuki N., 1995, « Dependence of surface condition on zinc wettability for Si additional steel sheet », CAMP-ISIJ, **8**, p. 647.

[41] Giorgi M.-L., 2003, « Continuous Annealing of High Strength Steels », rapport ILZRO.

[42] Giorgi M.-L., Guillot J.-B., Ollivier A., et Goodwin F., 2007, Proc. 7th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2007, Osaka, Japon, p. 409.

[43] Suzuki Y., et Kyono K., 2003, « Effect of B in low carbon steels on the Si and Mn selective surface oxidation behavior during continuous recrystallization annealing », Tetsu-to-hagané, **89**(11), p. 1158-1164.

[44] Suzuki Y., Kyono K., Kato C., et Mochizuki K., 2002, « Influence of B in steel on the morphology of selectively formed Mn-oxides on the steel sheet surface during recrystallization annealing », Tetsu-to-hagané, **88**(11), p. 763-770.

[45] Ollivier-Leduc A., Giorgi M.-L., Balloy D., et Guillot J.-B., 2011, « Study of selective oxidation by means of glow discharge optical emission spectroscopy », Corrosion Science, **53**(4), p. 1375-1382.

[46] Bordignon L., 2001, « Hydrodynamic Effects on Galvanising of High Strength Steels », ISIJ International, **41**(2), p. 168-174.

[47] Wagner C., 1959, « Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen », Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, **63**(7), p. 772-782.

[48] Kirkaldy J. S., 1971, « Chapter 6: Ternary Diffusion and Its Relationship to Oxidation and Sulfidation », Oxidation of Metals and Alloys, American Society for Metals, Metals Park, OH, p. 101.

[49] Laflamme G. R., et Morral J. E., 1978, « Limiting cases of subscale formation », Acta Metallurgica, **26**(12), p. 1791-1794.

[50] Whittle D. P., Gesmundo F., Bastow B. D., et Wood G. C., 1981, « The formation of solid solution oxides during internal oxidation », Oxid Met, **16**(1-2), p. 159-174.

[51] Gesmundo F., et Gleeson B., 1995, « Oxidation of multicomponent two-phase alloys », Oxid Met, **44**(1-2), p. 211-237.

[52] Gesmundo F., Castello P., Viani F., et Roos C., 1998, « The Effect of Supersaturation on the Internal Oxidation of Binary Alloys », Oxidation of Metals, **49**(3), p. 237-260.

[53] Gesmundo F., et Niu Y., 1999, « The Formation of Two Layers in the Internal Oxidation of Binary Alloys by Two Oxidants in the Absence of External Scales », Oxidation of Metals, **51**(1), p. 129-158.

[54] Gesmundo F., Viani F., et Niu Y., 1997, « The internal oxidation of two-phase binary alloys beneath an external scale of the less-stable oxide », Oxid Met, **47**(3-4), p. 355-380.

[55] Niu Y., et Gesmundo F., 2001, « An Approximate Analysis of the External Oxidation of Ternary

Alloys Forming Insoluble Oxides. I: High Oxidant Pressures », Oxidation of Metals, **56**(5), p. 517-536.

[56] Huin D., Saint-Raymond H., Loison D., Bertrand F., et Cornu M. J., 2004, « Selective Oxidation During Annealing of Steels: A Comparison between Modeling and Experimental Results », Proc. 6th Int. Conf. on Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2004, The Association for Iron and Steel Technology, Chicago, USA, p. 1135.

[57] Huin D., Lanteri V., Loison D., Autesserre P., et Gaye H., 1996, « Modelling of internal oxidation of several elements », Microscopy of oxidation 3, Cambridge, p. 573.

[58] Huin D., Flauder P., et Leblond J.-B., 2005, « Numerical Simulation of Internal Oxidation of Steels during Annealing Treatments », Oxid Met, **64**(1-2), p. 131-167.

[59] Rapp R. A., 1965, « Kinetics, Microstructures and Mechanism of internal Oxidation - Its Effect and Prevention in High Temperature Alloy Oxidation », Corrosion, **21**, p. 382.

[60] Leblond J.-B., 2010, « A Note on a Nonlinear Version of Wagner's Classical Model of Internal Oxidation », Oxid Met, **75**(1-2), p. 93-101.

[61] Brunac J.-B., Huin D., et Leblond J.-B., 2010, « Numerical Implementation and Application of an Extended Model for Diffusion and Precipitation of Chemical Elements in Metallic Matrices », Oxid Met, **73**(5-6), p. 565-589.

[62] Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., et Kacprzak L., 1990, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Material Park, Ohio.

[63] Troiano A. R., et McGuire F. T., 1943, « A study of the iron-rich iron-manganese alloys », Transactions of American Society for Metals, (31), p. 340-364.

[64] Jouffrey B., et Karlik M., 2008, « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images », Techniques de l'ingénieur, (M4135).

[65] Benard J., 1949, « Research on variations in composition of wüstite », Bulletin de la Societe Chimique de France, **5**(16), p. 109-119.

[66] Willis B. T. M., et Rooksby H. P., 1953, « Change of structure of ferrous oxide at low temperature », Acta Crystallographica, **6**(11), p. 827-831.

[67] de Boer F., van Santen J. H., et Verwey E. J. W., 1950, « The Electrostatic Contribution to the Lattice Energy of Some Ordered Spinels », The Journal of Chemical Physics, **18**(8), p. 1032-1034.

[68] Zachariasen W. H., 1928, Oslo, p. 90.

[69] Jay A. H., et Andrews K. W., 1945, « Note on oxide systems pertaining to steel - making furnace slags: FeO-MnO, FeO-MgO, CaO-MnO, MgO-MnO », The Journal of the Iron and Steel Institute (London), **152**, p. 15-18.

[70] Morozov I. S., et Kuznetsov V. G., 1949, « The Crystal Structure of Mn2O3 », Izv. Akad. Nauk

SSSR, Otdel. Khim. Nauk, p. 343.

[71] Kondrashev Y. D., et Zaslavskii A. I., 1951, « Structure of manganese dioxide modifications », Izv. AN SSSR, Ser. Fiz., **15**(2), p. 179-186.

[72] Aminoff G., 1926, Z. Kristallogr., (64), p. 475-490.

[73] Konig U., et Chol G., 1968, J. appi. Cryst., (1), p. 124.

[74] Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G., et Laub D., 2007, Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission, Université de Saint-Etienne.

[75] Baudin T., et Brisset F., 2008, « L'EBSD : historique, principe et exemples d'applications, Microscopie électronique à balayge et Microanalyses », EDP Sciences, p. 534-544.

[76] Baudin T., 2010, « Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations », Techniques de l'ingénieur, (M4138).

[77] Klein J.-P., Boistelle R., et Jasques D., 1989, « Cristallisation: aspects théoriques », Techniques de l'ingénieur, (J1500).

[78] http://thermodata.online.fr, 2005, « Electronic data bank for thermodynamic quantities », Thermodata.

[79] Bayer V., Franchini C., et Podloucky R., 2007, « Ab initio study of the structural, electronic, and magnetic properties of MnO(100) and MnO(110) », Phys. Rev. B, **75**(3), p. 035404.

[80] Weast R., 1970, Handbook of Chemistry & Physics, CRC PRESS INC @, Cleveland, Ohio.

[81] Oikawa H., 1982, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, **68**, p. 1489.

[82] Swisher J. H., 1968, « Internal Oxidation of Iron-Manganese Alloys », Transactions of the metallurgical society of AIME, **242**, p. 1035.

[83] Takada J., Yamamoto S., Adachi M., et Metallkde Z., 1986, Z. Metallkde., **77**, p. 6-11.

[84] Kučera J., et Stránský K., 1982, « Diffusion in iron, iron solid solutions and steels », Materials Science and Engineering, **52**(1), p. 1-38.

[85] Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., García A., Junquera J., Ordejón P., et Sánchez-Portal D., 2002, « The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation », J. Phys.: Condens. Matter, **14**(11), p. 2745-2779.

[86] Ordejón P., Artacho E., et Soler J. M., 1996, « Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems », Phys. Rev. B, **53**(16), p. R10441.

[87] Kohn W., et Sham L. J., 1965, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », Phys. Rev., **140**(4A), p. A1133.

[88] Troullier N., et Martins J. L., 1991, « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations », Phys. Rev. B, **43**(3), p. 1993.

[89] Jiang D. E., et Carter E. A., 2004, « Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles », Phys. Rev. B, **70**(6), p. 064102.

[90] Jiang D. E., et Carter E. A., 2003, « Adsorption and diffusion energetics of hydrogen atoms on Fe(110) from first principles », Surface Science, **547**(1-2), p. 85-98.

[91] Jiang D. E., et Carter E. A., 2005, « Carbon atom adsorption on and diffusion into Fe(110) and Fe(100) from first principles », Phys. Rev. B, **71**(4), p. 045402.

[92] Spencer M. J. S., Hung A., Snook I. K., et Yarovsky I., 2003, « Sulfur adsorption on Fe(110): a DFT study », Surface Science, **540**(2-3), p. 420-430.

[93] Todorova N., Spencer M. J. S., et Yarovsky I., 2007, « Ab initio study of S dynamics on iron surfaces », Surface Science, **601**(3), p. 665-671.

[94] Jiang D. E., et Carter E. A., 2004, « Adsorption and dissociation of CO on Fe(110) from first principles », Surface Science, **570**(3), p. 167-177.

[95] Jiang D. E., et Carter E. A., 2005, « First principles study of H2S adsorption and dissociation on Fe(110) », Surface Science, **583**(1), p. 60-68.

[96] Błoński P., Kiejna A., et Hafner J., 2008, « Dissociative adsorption of O2 molecules on O-precovered Fe(110) and Fe(100): Density-functional calculations », Phys. Rev. B, **77**(15), p. 155424.

[97] Perdew J. P., Burke K., et Ernzerhof M., 1996, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », Phys. Rev. Lett., **77**(18), p. 3865.

[98] Izquierdo J., Vega A., Balbás L. C., Sánchez-Portal D., Junquera J., Artacho E., Soler J. M., et Ordejón P., 2000, « Systematic ab initio study of the electronic and magnetic properties of different pure and mixed iron systems », Phys. Rev. B, **61**(20), p. 13639.

[99] Diéguez O., Alemany M. M. G., Rey C., Ordejón P., et Gallego L. J., 2001, « Density-functional calculations of the structures, binding energies, and magnetic moments of Fe clusters with 2 to 17 atoms », Phys. Rev. B, **63**(20), p. 205407.

[100] Fu C. C., et Willaime F., 2008, « First principles calculations in iron: structure and mobility of defect clusters and defect complexes for kinetic modelling », Comptes Rendus Physique, **9**(3-4), p. 335-342.

[101] García-Suárez V. M., Newman C. M., Lambert C. J., Pruneda J. M., et Ferrer J., 2004, « First principles simulations of the magnetic and structural properties of Iron », Eur. Phys. J. B, **40**(4), p. 371-377.

[102] Zhang L., Shu X., Jin S., Zhang Y., et Lu G.-H., 2010, « First-principles study of He effects in a bcc Fe grain boundary: site preference, segregation and theoretical tensile strength », J. Phys.: Condens. Matter, **22**(37), p. 375401.

[103] Kohlhaas R., Donner P., et Schmitz-Pranghe N., 1967, Z. Angew. Phys., **23**, p. 245.

[104] Kittel C., 1986, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York.

[105] Jing C., Cao S. X., et Zhang J. C., 2003, « Lattice constant dependence of magnetic properties

in bcc and fcc Fe_{x}Mn_{1-x} alloys », Phys. Rev. B, **68**(22), p. 224407.

[106] Wu D., Liu G. L., Jing C., Wu Y. Z., Loison D., Dong G. S., Jin X. F., et Wang D.-S., 2001, « Magnetic structure of Co_{1-x}Mn_{x} alloys », Phys. Rev. B, **63**(21), p. 214403.

[107] Jin X., Chen Y., Lin X. W., Dong D. S., Chen Y., Xu M., Zhu W. R., Wang X., Shen X. L., et Li L., 1997, « Interface structure of fcc Mn on GaAs(001) », Applied Physics Letters, **70**(18), p. 2455-2457.

[108] Fuster G., Brener N. E., Callaway J., Fry J. L., Zhao Y. Z., et Papaconstantopoulos D. A., 1988, « Magnetism in bcc and fcc manganese », Phys. Rev. B, **38**(1), p. 423-432.

[109] Sakuma A., 1998, « First Principles Calculation for the Magnetic Structure of γ-Mn », Journal of the Physics Society Japan, **67**(8), p. 2815-2817.

[110] Pask J. E., Singh D. J., Mazin I. I., Hellberg C. S., et Kortus J., 2001, « Structural, electronic, and magnetic properties of MnO », Phys. Rev. B, **64**(2), p. 024403.

[111] Shaked H., Faber J., et Hitterman R. L., 1988, « low-temperature magnetic structure of mno: a high-resolution neutron-diffraction study », Phys. Rev. B, **38**(16), p. 11901.

[112] Barin I., et Knacke O., 1973, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, Berlin.

[113] Barin I., Knacke O., et Kubaschewski O., 1977, Thermochemical properties of inorganic substances (supplement), Springer-Verlag, Berlin.

[114] Fang Z., Solovyev I. V., Sawada H., et Terakura K., 1999, « First-principles study on electronic structures and phase stability of MnO and FeO under high pressure », Phys. Rev. B, **59**(2), p. 762-774.

[115] Spencer M. J. S., Hung A., Snook I. K., et Yarovsky I., 2002, « Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces », Surface Science, **513**(2), p. 389-398.

[116] Spencer M. J. S., Hung A., Snook I. K., et Yarovsky I., 2002, « Further studies of iron adhesion: (111) surfaces », Surface Science, **515**(1), p. L464-L468.

[117] Błoński P., et Kiejna A., 2004, « Calculation of surface properties of bcc iron », Vacuum, **74**(2), p. 179-183.

[118] Błoński P., et Kiejna A., 2007, « Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces », Surface Science, **601**(1), p. 123-133.

[119] Vitos L., Ruban A. V., Skriver H. L., et Kollár J., 1998, « The surface energy of metals », Surface Science, **411**(1-2), p. 186-202.

[120] Chamati H., Papanicolaou N. I., Mishin Y., et Papaconstantopoulos D. A., 2006, « Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe(100) », Surface Science, **600**(9), p. 1793-1803.

[121] Tyson W. R., et Miller W. A., 1977, « Surface free energies of solid metals: Estimation from

liquid surface tension measurements », Surface Science, **62**(1), p. 267-276.

[122] Ostroukhov A. A., Floka V. M., et Cherepin V. T., 1995, « Surface magnetic moments and electronic structure of Cr(100), Fe(100), and Ni(100) near the Fermi level », Surface Science, **331-333**(Part 2), p. 1388-1393.

[123] De Schepper L., Segers D., Dorikens-Vanpraet L., Dorikens M., Knuyt G., Stals L. M., et Moser P., 1983, « Positron annihilation on pure and carbon-doped α-iron in thermal equilibrium », Phys. Rev. B, **27**(9), p. 5257-5269.

[124] Mirzoev A. A., Mirzaev D. A., et Yalolov M. M., 2009, « Magnetic State of Components of Fe-Mn Alloys and Mixing energy: First-Principles Calculation », Proceedings of the World Congress on Engineering, **I**.

[125] Nascimento M. A. C., 2001, Theoretical aspects of heterogeneous catalysis, Springer.

[126] Philibert J., 1985, Diffusion et transport de matière dans les solides, Les éditions de Physique.

[127] Malherbe J., Chapon P., Martinez H., Mazan S., Niveau F., et Donard O., 2007, « La Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL) à détection optique comme technique de spéciation du solide : potentiel et limitations », Spectra Analyse, (258), p. 20-25.

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Schéma d'une ligne de galvanisation en continu (source www.ArcelorMittal.com)..... 7
Figure 1-2 : Compositions en manganèse et en silicium des aciers étudiés dans la littérature 10
Figure 1-3 : Profil classique de température d'un recuit industriel [32] 11
Figure 1-4 : Pression partielle d'eau en fonction du point de rosée (°C) 12
Figure 1-5 : Stabilité du fer et de ses oxydes en fonction de la température et du point de rosée 13
Figure 1-6 : Stabilité du manganèse et de ses oxydes en fonction de la concentration de manganèse et du point de rosée 14
Figure 1-7 : Profils SDL des intensités des signaux pour Al et B, et des fractions massiques pour Mn et Si en fonction de la profondeur (l'abscisse 0 correspond à la surface de l'acier) pour un acier recuit à 800°C pendant 320 s [45] 16
Figure 1-8 : Nature des principaux oxydes formés pendant un recuit continu, en fonction du point de rosée et de la composition en manganèse et en silicium de l'acier 18
Figure 1-9 : Évolution du taux de couverture par les oxydes en fonction du point de rosée 19
Figure 1-10 : Évolution du taux de couverture des oxydes en fonction de la somme des fractions massiques en manganèse et silicium 20
Figure 1-11 : Comparaison de la distribution de diamètre équivalent des particules d'oxydes..... 21
Figure 1-12 : Structure de la surface et germination préférentielle [3] 22
Figure 1-13 : Comparaison de distribution de taille des particules formées sur les différentes orientations des grains d'un alliage ternaire de Fe-0,5%Mn-0,1%Si recuit à 800°C pendant 60 s [3] (Dimension de Cartographie EBSD : 1100 µm × 1100 µm) 23
Figure 1-14 : Densités surfaciques des particules obtenues sur des grains {100}, {110} et {111} de l'alliage Fe-0,5%Mn-0,1%Si recuit à 800°C avec un palier de 60 secondes [3] 23
Figure 1-15 : Évolution de la fraction molaire d'oxygène dissous et de l'élément M en fonction de la profondeur *x* dans la version originale du modèle de Wagner..... 25
Figure 1-16 : Profils en profondeur des concentrations en oxygène et en élément oxydé M [52] 32
Figure 2-1 : Diagramme d'équilibre de l'alliage binaire de Fe-Mn [62]..... 41
Figure 2-2 : Schéma représentatif du montage de recuit pour l'étude de l'oxydation sélective 44
Figure 2-3 : Photographie du four à lampes infrarouges 45
Figure 2-4 : Positions des soudures de thermocouple sur l'échantillon (Vue de dessus)..... 46
Figure 2-5 : Principe de l'humidificateur 47

Figure 2-6 : Évolution de la température dans le four lors d'un recuit d'étude de l'oxydation sélective 48
Figure 2-7 : Schéma représentatif de la réplique après le dépot de carbone 51
Figure 2-8 : Exemple de l'Observation d'une particule d'oxydes au MET 51
Figure 2-9 : Exemple de comparaison entre les clichés de diffraction réel et simulé 54
Figure 2-10 : Exemple de traitement d'image à 50 000× 55
Figure 2-11 : Définition des diamètres de Féret maximal et minimal 55
Figure 2-12 : Exemple d'analyse de distribution de la taille des particules 57
Figure 2-13 : Exemple d'image de la tranche de l'échantillon 58
Figure 2-14 : Exemple de cartographie EBSD sur un échantillon FeMn2% recuit pendant 60 s à 800°C 59
Figure 2-15 : Exemple de Carte des indices de qualité (les angles de désorientation sont dessinés en rouge et vert pour les angles inférieurs à 15°, et en bleu pour un angle de désorientation supérieur à 15°) 60
Figure 2-16 : Exemple d'évolution de la fraction massique de manganèse en profondeur obtenu par SDL sur un échantillon FeMn1% recuit pendant 60 s à 800°C 62
Figure 2-17 : Résumé des protocoles expérimentaux 63
Figure 2-18 : Ségrégation du manganèse vers la surface mesurée par la technique SDL sur 4 alliages FeMn (0,5% ; 1% ; 1,5% et 2%) recuit sous N_2-5%vol.H_2 pendant 60 s à 800°C 66
Figure 2-19 : Comparaison de l'évolution de la concentration de manganèse à l'extrême surface en fonction de la distance à la surface et de la composition de l'alliage 66
Figure 2-20 : Comparaison de l'évolution de la concentration du manganèse en profondeur pour les 4 alliages FeMn recuit sous N_2-5%vol.H_2 pendant 60 s à 800°C 68
Figure 2-21 : évolution du front de précipitation sur les 4 échantillons de compositions différentes. 69
Figure 2-22 : Permier aperçu de l'état de surface oxydée d'un échantillon FeMn 1% recuit pendant 60 s à 800°C 71
Figure 2-23 : Observation d'une réplique extraite d'un échantillon FeMn 1% recuit pendant 60s à 800°C 72
Figure 2-24 : Comparaison des clichés de diffraction réels et simulés 73
Figure 2-25 : Exemple de Micrographies MEB obtenues sur la surface des alliages FeMn 0,5%; 1%; 1,5% et 2% 75
Figure 2-26 : Comparaison globale de l'oxydation des alliages FeMn1% et 2% 76
Figure 2-27 : Comparaison globale de l'oxydation des alliages FeMn0,5% et 1,5% 77
Figure 2-28 : Cartographie EBSD et images MEB de grains de différentes orientations sur l'alliage FeMn1% recuit pendant 60s à 800°C (exemple N°1) 79

Figure 2-29 : Cartographie EBSD et images MEB de grains de différentes orientations sur l'alliage FeMn1% recuit pendant 60s à 800°C (exemple N°2) 80
Figure 2-30 : structure cristalline des surfaces Fe(100), Fe(110) et Fe(111) (où a_0 est le paramètre de maille) 81
Figure 2-31 : Distribution de taille des particules sur FeMn 1% recuit pendant 60 s à 800°C (exemple N°1) 85
Figure 2-32 : Distribution de taille des particules sur FeMn 1% recuit pendant 60 s à 800°C (exemple N°2) 86
Figure 2-33 : Cartographie EBSD et image MEB des grains de différente orientation sur l'alliage FeMn2% recuit pendant 60s à 800°C (exemple N°1) 88
Figure 2-34 : Cartographie EBSD et image MEB des grains de différente orientation sur l'alliage FeMn2% recuit pendant 60s à 800°C (exemple N°2) 89
Figure 2-35 : Distribution de taille des particules sur FeMn 2% recuit pendant 60 s à 800°C (exemple N°1) 91
Figure 2-36 : Distribution de taille des particules sur FeMn 2% recuit pendant 60 s à 800°C (exemple N°2) 92
Figure 2-37 : Images MEB de la tranche d'un échantillon FeMn1% recuit pendant 60 s à 800°C 93
Figure 2-38 : Modélisation du profil de manganèse en profondeur 97
Figure 3-1 : Notations des Sites d'adsorption des atomes par Jiang et Carter [91] 106
Figure 3-2 : Position stable de l'atome de carbone sur les surfaces de Fe(100) et Fe(110) (l'Atome en blanc est l'atome de carbone et l'atome en gris est l'atome de fer) [91] 107
Figure 3-3 : Sites octaédrique dans le fer-alpha [89] 107
Figure 3-4 : Structure cubique centrée du fe pur 111
Figure 3-5 : Comparaison des Densités d'états du Fe pur en volume simulées avec différentes méthodes d'approximations de structure de bande autour d'un atome : (A) Notre résultat, les bases utilisées sont présentées dans le Tableau 3-1 ; (B) Les résultats de la litérature [87] avec les bases de modélisation des orbitales moléculaires de TBLMTO (*tight-binding linear muffin-tin orbital*), SZSP (simple dzêta) et DZSP (double dzêta) 112
Figure 3-6 : Structure cubique à faces centrées du FeO 113
Figure 3-7 : Structure cubique à faces centrées du Mn 114
Figure 3-8 : Structure cubique à faces centrées du MnO 115
Figure 3-9 : Schéma représentatif d'une cellule de base dans les calculs de surface 117
Figure 3-10 : Répétition de la cellule de base dans les trois directions à l'infini 118
Figure 3-11 : Principe de base des calculs de l'énergie de surface des solides 118
Figure 3-12 : Énergie de surface du fe {100}, {110} et {111} 119

Figure 3-13 : Sites d'adsorption au-dessus d'un plan {100} du fer (Vue de dessus) 123
Figure 3-14 : Cellules de calcul de base (à répéter dans les trois dimensions) 124
Figure 3-15 : Distances interatomiques et distances oxygène-surface sur Fe {100}..... 124
Figure 3-16 : Sites d'adsorption au-dessus d'un plan {110} du fer..... 126
Figure 3-17 : Distances interatomiques et distances oxygène-surface sur Fe {110}..... 126
Figure 3-18 : Positions des atomes d'oxygène pour l'étude du degré d'oxydation sur la surface {100} 129
Figure 3-19 : Positions des atomes de manganèse sur la surface {100} (Vue de dessus)..... 132
Figure 3-20 : Distances interatomiques et distances oxygène-surface sur les surfaces Fe {100} dopées de Mn 133
Figure 3-21 : Positions des atomes de manganèse en subsurface du Fe {100} 133
Figure 3-22 : Comparaison des distances interatomiques sur les surfaces Fe{100} avec Mn en subsurface 134
Figure 3-23 : Représentation schématique de l'extraction des espèces métalliques (Fe et Mn) 135
Figure 3-24 : Bilan de l'oxydation de l'atome métallique sur la surface 138
Figure 3-25 : Positions calculées dans l'étude de la migration des atomes par le mécanisme lacunaire dans le volume de fer-alpha..... 141
Figure 3-26 : Principe de calcul de la Barrière d'énergie de migration lacunaire dans le volume de fer-alpha..... 141
Figure 3-27 : Positions calculées dans l'étude de la diffusion interstitielle de l'oxygène dans le volume de fer-alpha 143
Figure 3-28 : Principe de calcul de la Barrière d'énergie de diffusion interstitielle de l'oxygène dans le volume de fer-alpha 143
Figure 3-29 : Migration de l'adatome sur la surface {100} du fer-alpha 144
Figure 3-28 : Migration de l'adatome sur la surface {110} du fer-alpha 145

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Compositions des alliages utilisés (%massique) 40
Tableau 2-2 : Extraits des données ICSD des différents oxydes de fer et de manganèse, simples et mixtes 52
Tableau 2-3 : Premiers plans (hkl) de diffraction de MnO 53
Tableau 2-4 : Exemple des grandeurs mesurées pour l'estimation des dimensions latérales d'une particule (pour l'exemple de la particule A sur la Figure 2-10) 56
Tableau 2-5 : Grandeurs mesurées pour les particules de la Figure 2-10 58
Tableau 2-6 : Fraction massique du manganèse au front de précipitation des oxydes 69
Tableau 2-7 : Caractéristiques géométriques des particules d'oxydes en fonction de l'orientation des grains sur l'alliage FeMn1% recuit pendant 60s à 800°C 82
Tableau 2-8 : Caractéristiques géométriques des particules d'oxydes en fonction de l'orientation des grains sur l'alliage FeMn2% recuit pendant 60 s à 800°C 87
Tableau 2-9 : Paramètres de modélisation du profil de manganèse en profondeur 97
Tableau 2-10 : Coefficients de diffusion à 800°C de l'oxygène et du manganèse dans le fer 98
Tableau 3-1 : Paramètres de base et orbitales de valence prises en compte 109
Tableau 3-2 : Structures et paramètres de maille des solides 116
Tableau 3-3 : Énergies de formation des oxydes de fer et de manganèse [kJ/mol] 116
Tableau 3-4 : Énergies de surface du fer [J/m^2] 119
Tableau 3-5 : Vérification des moments magnétiques du fer 120
Tableau 3-6 : Énergie d'adsorption dissociative sur les différents sites d'adsorption sur la surface Fe {100} 125
Tableau 3-7 : Énergie d'adsorption dissociative dans les différents sites d'adsorption sur la surface Fe {110} 127
Tableau 3-8 : Énergie d'adsorption sur Fe {100} en fonction de la concentration en oxygène adsorbé 130
Tableau 3-9 : Évolution de l'énergie d'adsorption en fonction du degré d'oxydation de la surface {100} 131
Tableau 3-10 : Influence du Mn présent sur le premier plan de la surface {100} du fer sur l'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène 132
Tableau 3-11 : Énergie d'extraction des espèces métalliques sur la surface {100} 136
Tableau 3-12 : Énergie d'extraction des espèces métalliques sur la surface {110} 137

Tableau 3-13 : Énergie d'oxydation d'un atome métallique sur les différentes surfaces 138
Tableau 3-14 : Barrière d'énergie de migration dans le volume de fer-alpha 142
Tableau 3-15 : Barrière d'énergie de diffusion dans le volume de fer-alpha 142
Tableau 3-16 : Barrière d'énergie de migration sur la surface de Fe {100} 145
Tableau 3-17 : Barrière d'énergie de migration sur la surface de Fe {110} 146
Tableau 3-18 : Comparaison des barrières d'énergie de migration sur les surfaces {100} et {110} ... 146

SOMMAIRE DES ANNEXES

Annexe A. Polissage mécanique 171

Annexe B. Réplique des oxydes 173

Annexe C. Compléments sur les caractérisations par SDL 177

Annexe D. Diamètre critique de germe 187

Annexe E. Résultats de calculs *ab initio* 189

Annexe A. POLISSAGE MÉCANIQUE

Le travail de polissage mécanique est réalisé à l'aide d'un système modulaire de polissage automatisé « *Struers Rotoforce-4/RotoPol-31/Multidoser* » (Figure d'annexe A-1). Chaque échantillon est fixé sur un support d'échantillon en résine d'une forme cylindrique à l'aide d'un ruban adhésif double face. Un système tournant permet d'accueillir 6 échantillons à la fois.

FIGURE D'ANNEXE A-1 : SYSTÈME DE POLISSAGE MÉCANIQUE

Le polissage se fait progressivement étape par étape avec des abrasifs de plus en plus fins. Les premières étapes commencent par des papiers abrasifs et les dernières se réalisent à l'aide de pâtes diamantées avec des lubrifiants contenant de l'éthanol. Les paramètres essentiels de chaque étape sont présentés dans le Tableau d'annexe A-1.

TABLEAU D'ANNEXE A-1 : PARAMÈTRES ESSENTIELS DES ÉTAPES DE POLISSAGE MÉCANIQUE[40]

N° d'étapes	Type d'abrasif	Force (N)	Temps (min)
1	Papier SiC #320 (46 µm)	15	5
2	Papier SiC #1000 (18 µm)	15	5
3	Pâte diamantée 9 µm	15	6
4	Pâte diamantée 3 µm	15	6
5	Pâte diamantée 1 µm	10	2

[40] Plusieurs paramètres interviennent lors du polissage, tels que la pression appliquée et le temps de polissage. Ces paramètres dépendent de la dureté et de la ductilité du matériau, les configurations de polissage sont donc différentes en fonction du matériau à polir.

Après le polissage, les échantillons sont lavés dans un bac à ultrasons pendant plusieurs minutes (3~5 min), et ils sont ensuite rincés à l'éthanol et séchés avec de l'air comprimé. La rugosité moyenne de la surface de l'échantillon après le polissage est de l'ordre de quelques nanomètres.

Annexe B. RÉPLIQUE DES OXYDES

Le protocole de réplique que nous avons adopté est inspiré d'un protocole de double réplique de la surface décrit par Catherine Bibby du laboratoire canadien de technologie des matériaux de CANMET. Dans un premier temps, l'échantillon subit une attaque au Nital (3-5% mass. d'acide nitrique dans de l'éthanol) pour faciliter le déchaussement des particules d'oxydes.

On drape ensuite la surface d'un film d'acétate de cellulose préalablement assoupli dans l'acétone pendant quelques secondes. Puis on retire le film de polymère avec précaution lorsque le solvant s'est évaporé et que le film est sec. On fixe ce film sur une plaque de verre (*G250-2 Agar Scientific*) avec le côté de l'empreinte de la surface vers le haut.

À l'aide d'un système d'évaporation sous vide à pompe de diffusion (*LADD*, Figure d'annexe B-1), on dépose une couche fine de carbone sur le film de polymère et sur son support en verre. Les deux crayons de carbone fixés sur les deux électrodes sont du graphite sous forme cylindrique de 3mm (*E431 Agar Scientific*) de diamètre et d'environ 2,5 cm de longueur. L'un des deux a un profil plat au bout quand l'autre est pré-taillé comme le montre la Figure d'annexe B-2. En vue d'obtenir un dépôt de film de carbone de bonne propriété de transparence aux électrons pour l'observation au microscope, les conditions opératoires optimales retenues sont une durée d'évaporation de 2 secondes avec la tension appliquée aux bornes des électrodes de 85 V.

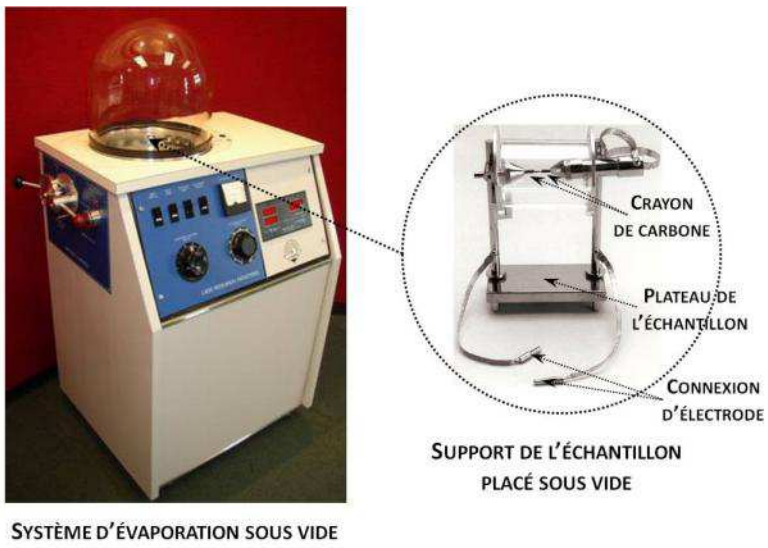


FIGURE D'ANNEXE B-1 : SYSTÈME D'ÉVAPORATION SOUS VIDE

FIGURE D'ANNEXE B-2 : CRAYON DE CARBONE PRÉ-TAILLÉ (*E431 AGAR SCIENTIFIC*)

Après le dépôt de carbone, les particules d'oxydes se trouvent entre le film de polymère et le film de carbone. On dissout soigneusement le film de polymère pour l'observation au MET. La dissolution du film de polymère est effectuée suivant un processus bien contrôlé pour éviter la déformation brusque du film de polymère qui peut endommager le film de carbone. On assouplit d'abord légèrement le film de polymère en le chauffant à 110°C pendant 10 minutes. Puis on coupe plusieurs morceaux de 2mm×2mm, ces morceaux sont ensuite placés sur de petites grilles en cuivre (*G234, Agar Folding Grids*). À l'aide d'un système de dissolution (Figure d'annexe B-3), le contact entre polymère et le dissolvant se fait par capillarité. On remplit la burette avec du dissolvant jusqu'au niveau le plus haut des billes en verre sans que le liquide touche la grande grille en inox. Le dissolvant monte ensuite par capillarité à travers la grande grille en inox du niveau 1 puis les grilles en inox du niveau 2 et enfin arrive sur les grilles en cuivre contenant le film de double réplique.

FIGURE D'ANNEXE B-3 : SYSTÈME DE DISSOLUTION PAR LA CAPILLARITÉ

Afin d'assurer au mieux la dissolution du polymère et obtenir une réplique de bonne qualité, nous appliquons cinq dissolutions successives avec dans un premier temps deux attaques dans l'acétone diluée (3 unités en volume d'eau ajoutée dans 7 unités en volume d'acétone) pour débuter la

dissolution en douceur, puis trois attaques dans l'acétone pour une dissolution complète de polymère.

Après la dissolution du film de polymère, on obtient sur les grilles des bouts dd film de carbone avec des particules d'oxydes emprisonnées dessus. Lorsque l'acétone s'est totalement vaporisée, les échantillons sont prêts à être observés au MET. Ces répliques sont stockées dans un dessiccateur pour minimiser les pollutions et les contaminations en attendant les observations au MET.

Annexe C. COMPLÉMENTS SUR LES CARACTÉRISATIONS PAR SDL

Le principe de base de la SDL ressemble au fonctionnement des tubes lumineux de type néon où un ensemble anode-cathode placé sous une faible pression de gaz rare va produire de la lumière[127]. Plus concrètement, dans la SDL, l'échantillon tient le rôle de la cathode, un ensemble mécanique appelé lampe sert d'anode. L'ensemble anode-cathode est traversé par un gaz d'argon à faible pression qui va partiellement s'ioniser sous l'effet d'un champ électrique et former un plasma. Les ions d'argon sont attirés vers la cathode par le potentiel négatif et entrent en collision avec la surface de l'échantillon. Ces collisions provoquent l'érosion progressive de la surface de l'échantillon et aussi l'émission d'électrons dits secondaires qui vont alimenter et maintenir le plasma. Dans la zone lumineuse du plasma, l'émission de la lumière est induite par la désexcitation des atomes, des ions d'argon et des atomes pulvérisés de la surface. Les photons collectés ont des longueurs d'onde caractéristiques des éléments dans le plasma et permettent donc de connaître la composition chimique de l'échantillon. Pour accéder à une réponse quantitative, il faut effectuer une calibration préalable qui permet de relier l'intensité du signal obtenue pour un élément à sa fraction massique. Des mesures de vitesse d'érosion sont nécessaires pour établir le lien entre le temps et la profondeur d'érosion.

(A) Calibration préalable de la mesure par SDL

Le Tableau d'annexe C-1 décrit les teneurs massiques des matériaux de référence, de composition certifiée, utilisés pour la calibration de l'appareil. Ils ont été choisis pour encadrer les teneurs massiques des échantillons à analyser, et ont donc des teneurs massiques comprises entre 0,1 et 1,77 % mass. pour le manganèse.

TABLEAU D'ANNEXE C-1 : TENEUR MASSIQUE DES MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE UTILISÉS POUR LA CALIBRATION DU SPECTROSCOPE DE DÉCHARGE LUMINESCENTE

Teneur (%mass.)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	B	Ti
36038	0,07	0,54	1,57	0,025	0,025	17,2	0,1	-	-
BAS SS 457/2	0,307	0,105	0,327	0,01	0,045	-	0,087	0,005	-
BAS SS 461/1	0,0103	0,374	0,686	0,0053	0,0051	14,727	-	-	-
BSLAS 9	0,087	0,088	1,66	0,077	0,004	1,32	0,24	0,006	0,1
BSLAS 10	0,78	1,01	0,31	0,007	0,027	0,059	0,019	0,0006	0,008
ECRM 1664	0,201	0,062	0,472	0,011	0,026	0,071	0,022	0,0002	0,001
K6	0,51	0,3	0,79	0,02	0,026	0,96	-	-	-
K9	0,096	0,59	1,53	0,01	0,018	0,64	-	-	0,11
K10	0,155	0,88	1,77	0,022	0,02	17,5	-	-	-
SUS B3	0,39	0,26	0,6	0,03	0,04	1,3	0,03	-	-
Vaskut B20	0,008	0,005	0,09	0,012	0,013	0,03	0,01	-	(<0,002)

En connaissant les fractions massiques du manganèse dans ces matériaux de référence (appelés calibre), nous établissons une courbe d'étalonnage avec les intensités du signal du Mn détectées par SDL sur ces matériaux de référence. Nous obtenons un facteur de 13,2 pour convertir l'intensité du signal du Mn détecté par SDL en fraction massique du Mn.

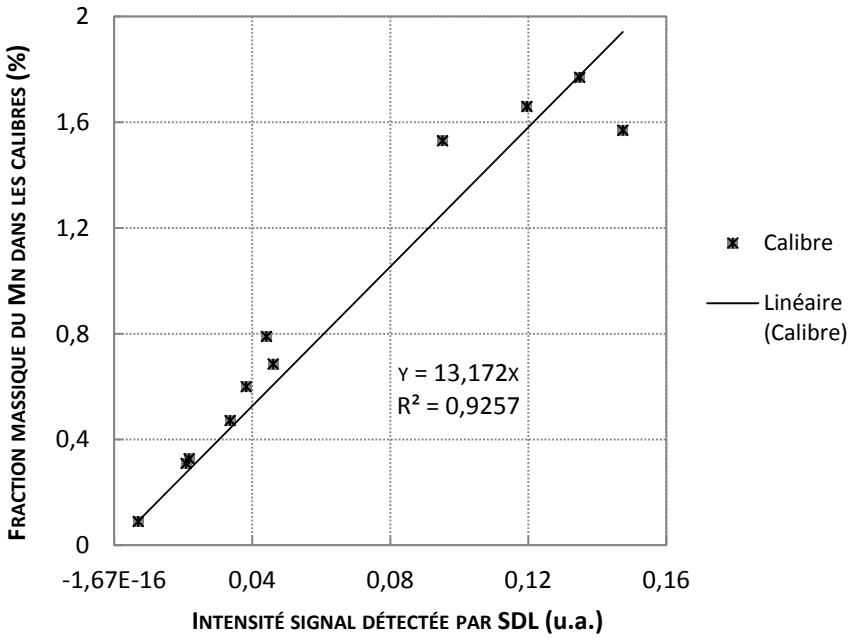


FIGURE D'ANNEXE C-1 : COURBE D'ÉTALONNAGE DE CONVERSION DE L'INTENSITÉ DU SIGNAL EN FRACTION MASSIQUE DE MANGANÈSE

Le Tableau d'annexe C-2 présente une comparaison entre les concentrations du manganèse que nous obtenons à une profondeur de 2,75 µm sur nos échantillons et les valeurs de l'analyse chimique des échantillons effectuée dans les laboratoires d'ArcelorMittal *Research* à *Maizière-lès-Metz* par la technique de Spectrométrie d'émission optique à source étincelle.

TABLEAU D'ANNEXE C-2 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN MANGANÈSE DES ALLIAGES OBTENUES PAR SDL AVEC LES ANALYSES D'ARCELORMITTAL

Alliage	Concentration en manganèse (%)		
	Analyse par ArcelorMittal	Nos mesures à 2,75 µm sous la surface	
	Sans pré-recuit[41]	Avant le recuit d'OS[42]	Après le recuit d'OS
FeMn0,5%	0,539	0,485	0,469
FeMn1%	1,043	0,960	0,969
FeMn1,5%	1,680	1,650	1,640
FeMn2%	2,214	2,098	2,090

Nous constatons que nos mesures sont en moyenne 6,6% moins grandes que celles d'ArcelorMittal. Cette sous-estimation provient probablement en partie de l'incertitude de l'étalonnage mais aussi peut être due à la différence de parcours des échantillons avant leur analyse : les échantillons analysés par ArcelorMittal sont les échantillons bruts que nous avons reçus de *GoodFellow* ; nos mesures de concentration en manganèse sont réalisées après le pré-recuit de recristallisation et avant ou après le recuit destiné à l'étude de l'oxydation sélective. La concentration en manganèse à la profondeur de 2,75 µm est peut-être légèrement perturbée par l'oxydation de surface. On ne retrouve peut-être pas encore la concentration en manganèse du cœur du matériaux à la profondeur de 2,75 µm.

(B) Vitesse d'érosion par SDL

Si on suppose que la vitesse d'érosion est constante durant l'analyse, on peut la calculer à partir de la profondeur d'érosion à la fin de l'analyse et du temps d'analyse. Pour mesurer la profondeur érodée après l'analyse SDL, nous avons utilisé le microscope interférométrique (*Zygo, NewView 6000*).

La Figure d'annexe C-2 présente la surface érodée observée au microscope interférométrique. La zone bombardée est un disque d'environ 4 mm de diamètre. Entre la zone érodée et la zone non

[41] Sans le recuit préalable de recristallisation (présenté dans la partie 2.1.2.1).
[42] Abréviation du recuit dédié à l'étude de l'oxydation sélective.

érodée, on trouve une zone de transition qui n'est pas érodée mais dont la morphologie de surface a été modifiée par l'échauffement de l'échantillon durant l'analyse. En évitant cette zone de transition, nous mesurons une profondeur moyenne de la zone érodée (la zone colorée en bleu et vert sur la Figure d'annexe C-2-B) par rapport à la surface non-érodée (la zone jaune sur la Figure d'annexe C-2-A).

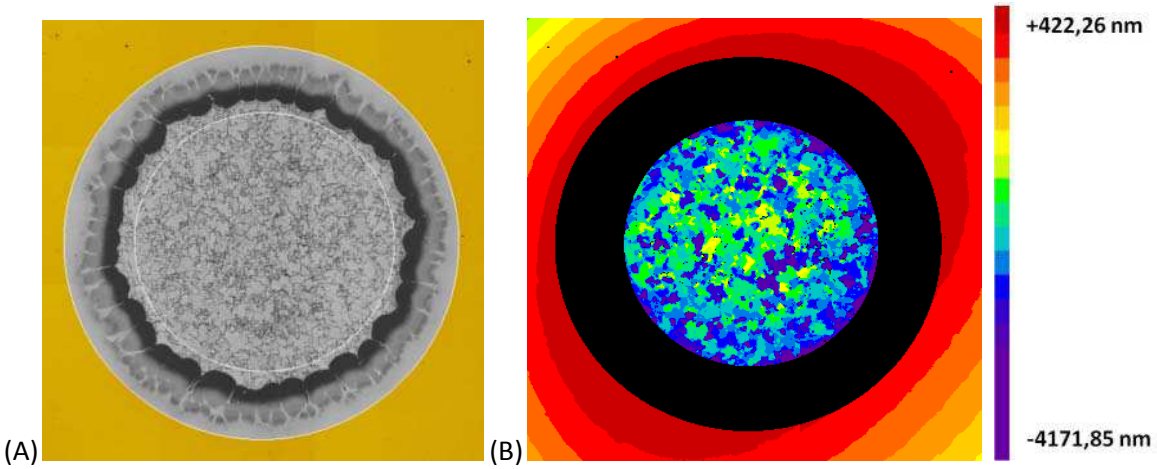


FIGURE D'ANNEXE C-2 : MESURES DE PROFONDEUR D'ÉROSION AU MICROSCOPE INTERFÉROMÉTRIQUE

Les mesures ont été réalisées sur tous les échantillons qui ont subi une analyse SDL, pour obtenir une valeur moyenne de la profondeur érodée. La vitesse moyenne d'érosion, trouvée en divisant la profondeur érodée par 90 s qui est la durée de nos analyses, est de 1,84±0,44 µm·min^{-1}.

(C) Mesure de l'épaisseur de la couche oxydée de l'échantillon après le pré-recuit de recristallisation

Afin d'estimer l'épaisseur de la couche oxydée de nos échantillons après le pré-recuit de recristallisation, nous avons utilisé la technique SDL pour suivre le profil de concentration en manganèse en profondeur sur un échantillon FeMn1,5% pré-recuit sous hélium à 930°C pendant 30 min (non poli).

Comme le montre la Figure d'annexe C-3, nous avons effectué successivement plusieurs analyses standardisées (d'une durée de 90 secondes) de la même zone d'analyse de l'échantillon avec les mêmes conditions (600V de tension et 9 torrs de pression) jusqu'à atteindre la profondeur où la concentration en manganèse retrouve la valeur de la concentration en manganèse dans le cœur de notre alliage (environ 1,5% dans le cas de l'échantillon FeMn1,5%).

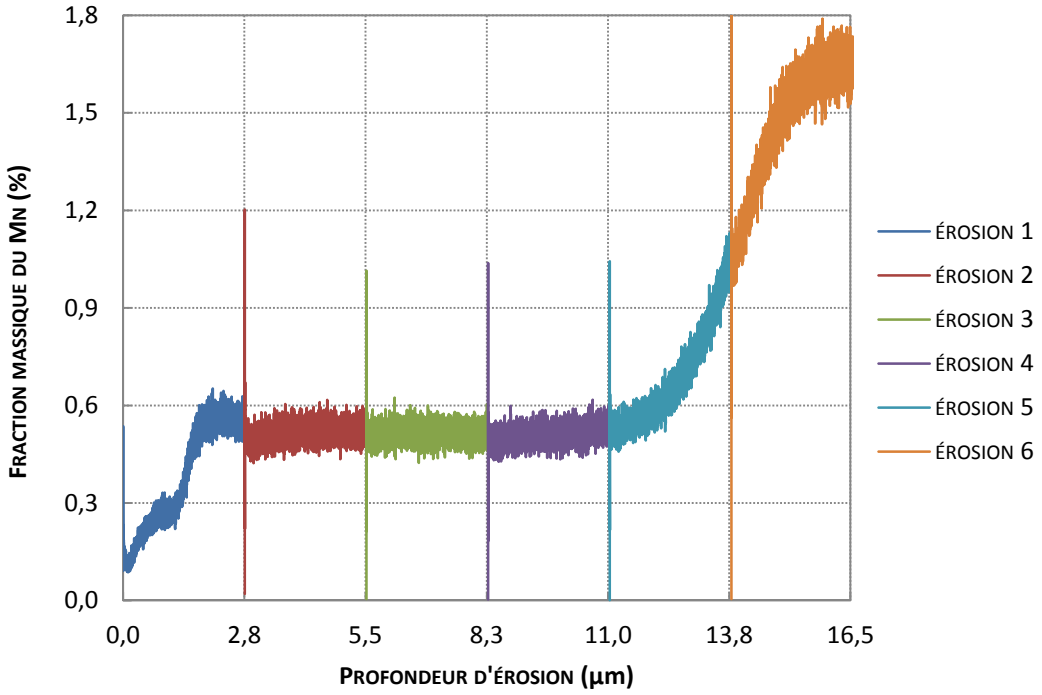


FIGURE D'ANNEXE C-3 : PROFIL DE CONCENTRATION EN MANGANÈSE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR D'ÉROSION MESURÉ PAR SDL SUR UN ÉCHANTILLON FEMN1,5% PRÉ-RECUIT NON POLI

Nous supposons que la vitesse d'érosion est constante (1,84 µm/min) durant toutes ces analyses successives. Chaque analyse standardisée (de 90 secondes) correspond donc une profondeur d'érosion d'environ 2,75 µm. Les pics qui se trouvent aux profondeurs d'érosion de n×2,75 µm (n=1, 2, …, 5) correspondent aux artéfacts de démarrage[43] de chaque analyse.

Globalement, nous trouvons que la fraction massique du manganèse augmente de 0,1% à environ 0,6% de 0[44] à 2,8 µm, et reste ensuite à peu près constante (environ 0,5%) entre 2,8 et 11,0 µm. À partir de 11,0 µm, la fraction massique du manganèse augmente progressivement et atteint la valeur de 1,5% vers 15 µm. La fraction massique du manganèse se stabilise vers 1,6% à la fin de la sixième analyse (entre 15 et 16,5 µm de profondeur). Cela montre que l'épaisseur de la couche oxydée de nos alliages FeMn est de l'ordre de 20 µm.

Étant donné que le polissage mécanique que nous appliquons après le pré-recuit permet d'enlever une couche de la surface de 200 µm environ, on est sûr que la couche oxydée formée pendant le pré-recuit est entièrement éliminée avant le recuit destiné à l'étude de l'oxydation sélective.

[43] En raison de l'artéfact de démarrage d'ionisation des atomes de la surface, le signal du premier point de mesure est souvent le double de la valeur réelle.

[44] La profondeur de 0 correspond à la surface de l'échantillon.

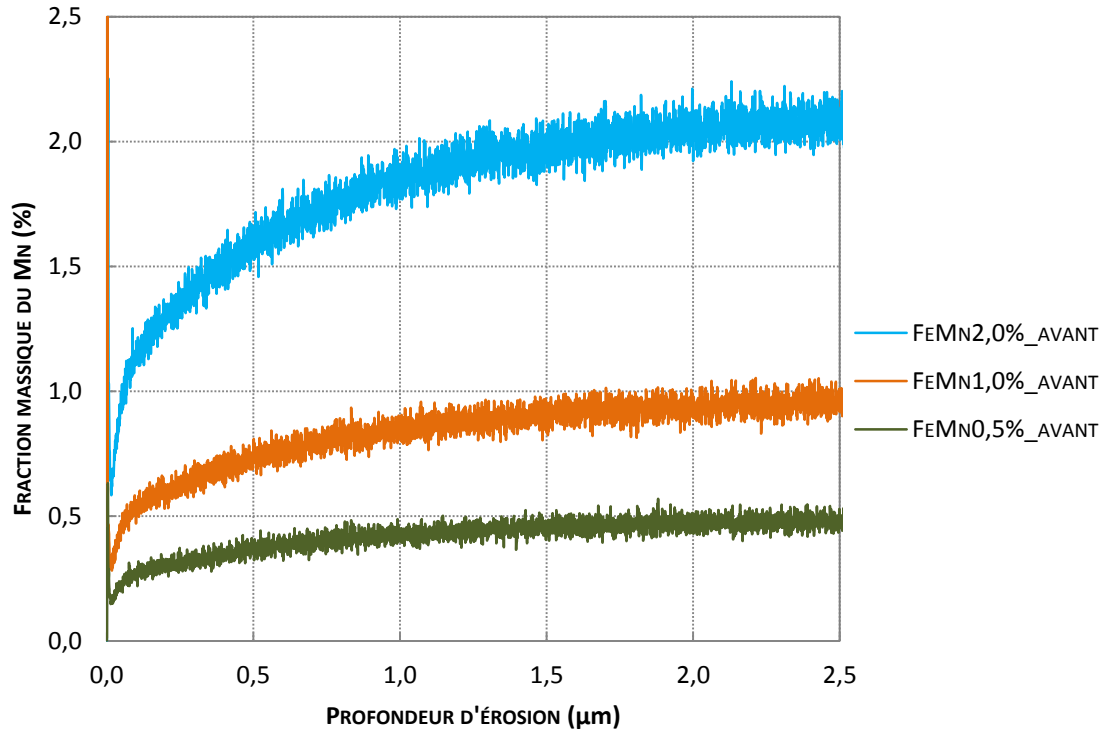
Ces analyses SDL montrent aussi que le manganèse n'est pas préférentiellement consommé dans le pré-recuit de recristallisation. Dans les conditions de pré-recuit (hélium à 930°C pendant 30 min), il se forme essentiellement des oxydes de fer à la surface.

(D) Profils de concentration en manganèse en profondeur avant le recuit d'oxydation sélective

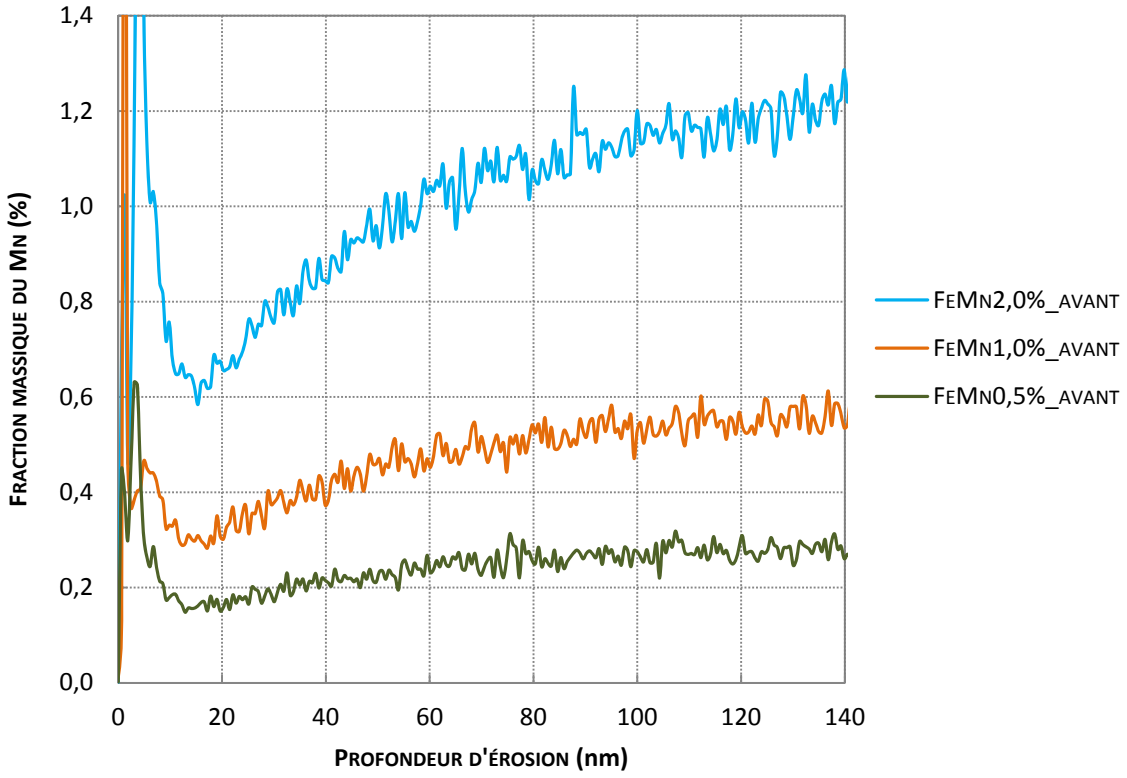
Dans l'objectif de vérifier l'état initial de l'échantillon avant le recuit d'oxydation sélective, nous avons effectué des mesures de fraction massique de manganèse en fonction de la profondeur par la technique SDL sur les échantillons de FeMn 0,5%, 1% et 2% après le pré-recuit et le polissage mécanique. Les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions (600 V de tension, 9 torrs de pression, 90 secondes d'analyse) que les mesures réalisées sur l'échantillon pré-recuit non poli et les échantillons après le recuit de l'oxydation sélective.

La Figure d'annexe C-4 présente les profils de concentration en manganèse obtenus sur les 3 échantillons après le pré-recuit et le polissage mécanique (Figure A pour une vue globale de 0 à 2,5 µm et Figure B pour un zoom de l'extrême surface de 0 à 140 nm en profondeur). Nous observons, sur ces profils d'évolution de la concentration en manganèse en profondeur, un appauvrissement du manganèse vers la surface : les fractions massiques du manganèse à la surface (vers 15 nm en profondeur) correspondent à un tiers des concentrations du manganèse dans le cœur des échantillons ; les fractions massiques du manganèse croissent linéairement entre 15 nm et 60 nm et atteignent la moitié des concentrations du manganèse dans le cœur des échantillons à la fin de cette croissance linéaire ; puis les fractions massiques du manganèse continuent à augmenter de 60 nm à 2,5 µm avec une croissance ralentie jusqu'à atteindre la valeur de la concentration du manganèse dans le cœur de l'échantillon.

On observe également un enrichissement en manganèse à l'extrême surface (Figure d'annexe C-4-B). Cet enrichissement en manganèse, présent initialement sur les échantillons, dû à l'oxydation du fer et du manganèse qui se déroule sous air. Les alliages FeMn sont donc initialement légèrement oxydés. Il faut noter que les échantillons caractérisés ici par SDL sont restés plusieurs semaines dans un dessiccateur et plusieurs jours sous air avant d'être analysés. L'oxydation du fer et du manganèse est sans doute plus importante pour ces échantillons que pour les échantillons qui sont toujours restés dans un dessiccateur, avec un délai de 3 à 5 jours entre le polissage mécanique de l'échantillon pré-recuit et le recuit dédié à l'oxydation sélective (protocole habituellement utilisé).



(A) Vue globale [0 à 2,5 µm]



(B) Extrême surface [0-140 nm]

FIGURE D'ANNEXE C-4 : PROFILS DE CONCENTRATION EN MANGANÈSE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR D'ÉROSION MESURÉS PAR SDL SUR LES ÉCHANTILLONS FEMN0,5%, 1% ET 2% APRÈS LE PRÉ-RECUIT ET LE POLISSAGE MÉCANIQUE ET AVANT LE RECUIT DE L'OXYDATION SÉLECTIVE

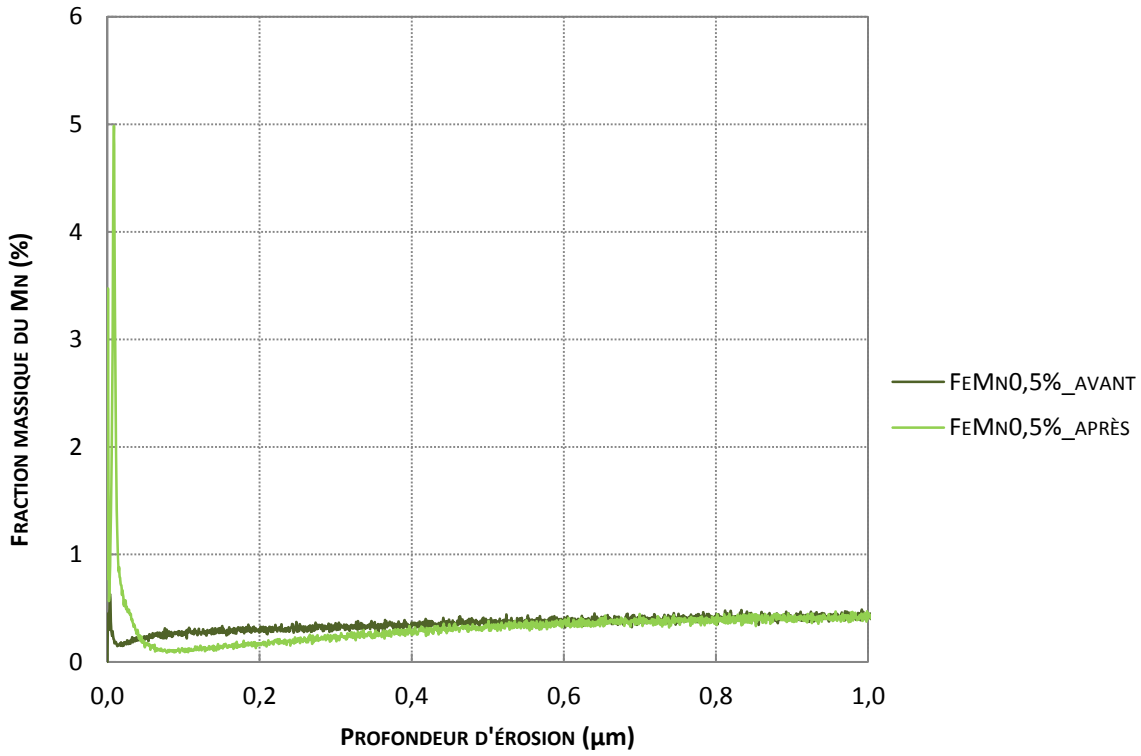
(E) Comparaison des profils de concentration en manganèse en profondeur avant et après le recuit de l'oxydation sélective

Afin de mettre en évidence le changement dû au recuit de l'oxydation sélective, nous traçons les deux profils de concentration en manganèse de l'alliage FeMn0,5% avant et après le recuit de l'oxydation sélective dans la Figure d'Annexe C-5 (Figure A pour une vue globale de 0 à 1,0 µm et Figure B pour un zoom de l'extrême surface de 0 à 100 nm en profondeur).

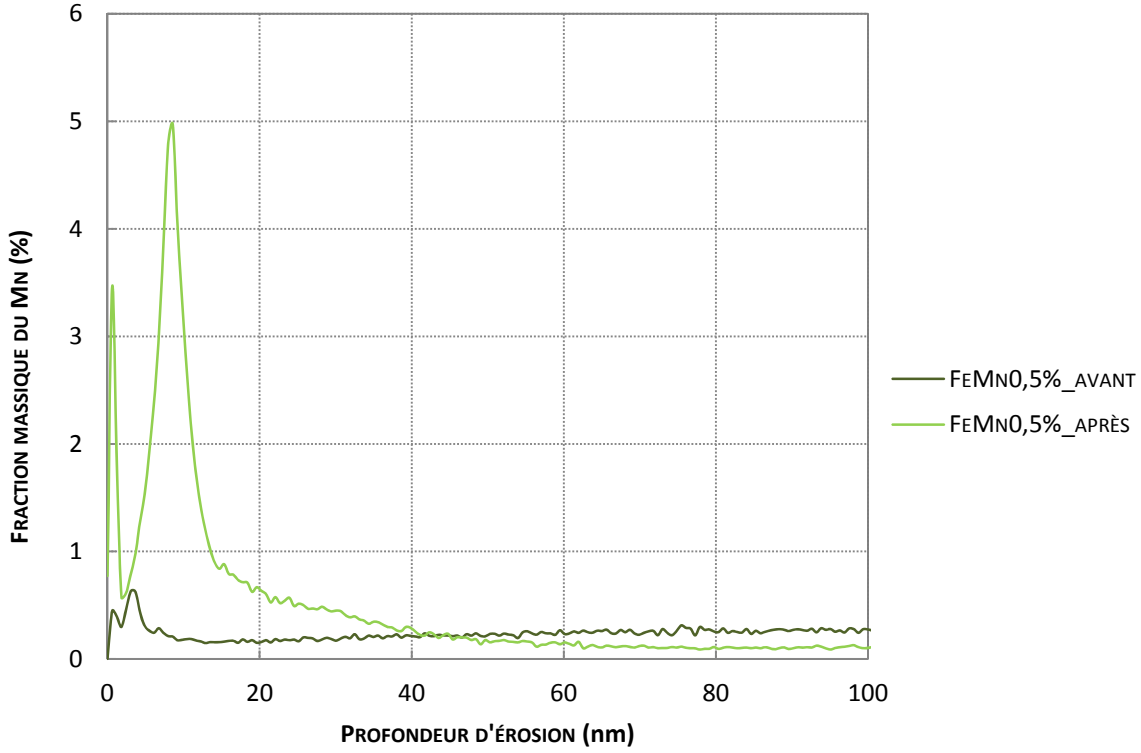
Nous remarquons que la fraction massique du manganèse est largement plus élevée à l'extrême surface de l'échantillon après le recuit d'oxydation sélective qu'avant (Figure d'Annexe C-5-B). La différence significative des deux pics à la profondeur de 10 nm confirme le phénomène d'enrichissement du manganèse à l'extrême surface. L'amplitude du signal du démarrage d'ionisation de la surface augmente également avec la concentration surfacique en manganèse de l'échantillon.

De même, la comparaison des deux profils de concentration en manganèse en profondeur de l'alliage FeMn2% avant et après le recuit d'oxydation sélective est présentée dans la Figure d'Annexe C-6 (Figure A pour une vue globale de 0 à 1,0 µm et Figure B pour un zoom de l'extrême surface de 0 à 100 nm en profondeur). Nous remarquons toujours que l'amplitude du signal de démarrage d'ionisation est beaucoup plus élevée sur l'échantillon après recuit que sur l'échantillon avant recuit. Cela signifie que, malgré une surestimation probable de la concentration réelle du manganèse en surface, le signal de démarrage reste significatif. Nous remarquons également que la concentration en manganèse est très élevée de la surface de l'acier jusqu'à une profondeur de l'ordre de 70 nm sur l'échantillon après le recuit dédié à l'étude l'oxydation sélective. Cette augmentation de concentration est bien supérieure à la concentration en Mn sur un échantillon non recuit.

Finalement, les profils de concentration en manganèse en profondeur avant et après le recuit dédié à l'étude de l'oxydation sélective sont très différents : la légère oxydation du manganèse observée avant le recuit est négligeable devant l'oxydation sélective du manganèse qui se produit pendant le recuit.

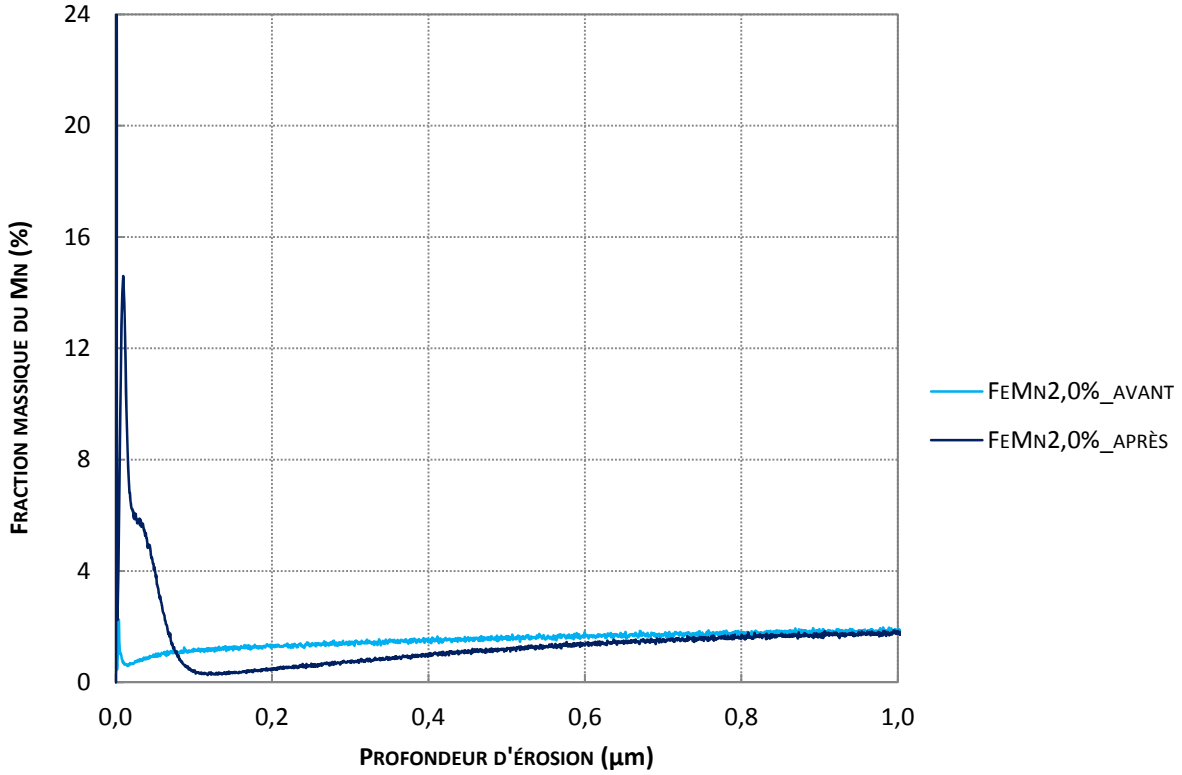


(A) Vue globale [0 à 1,0 µm]

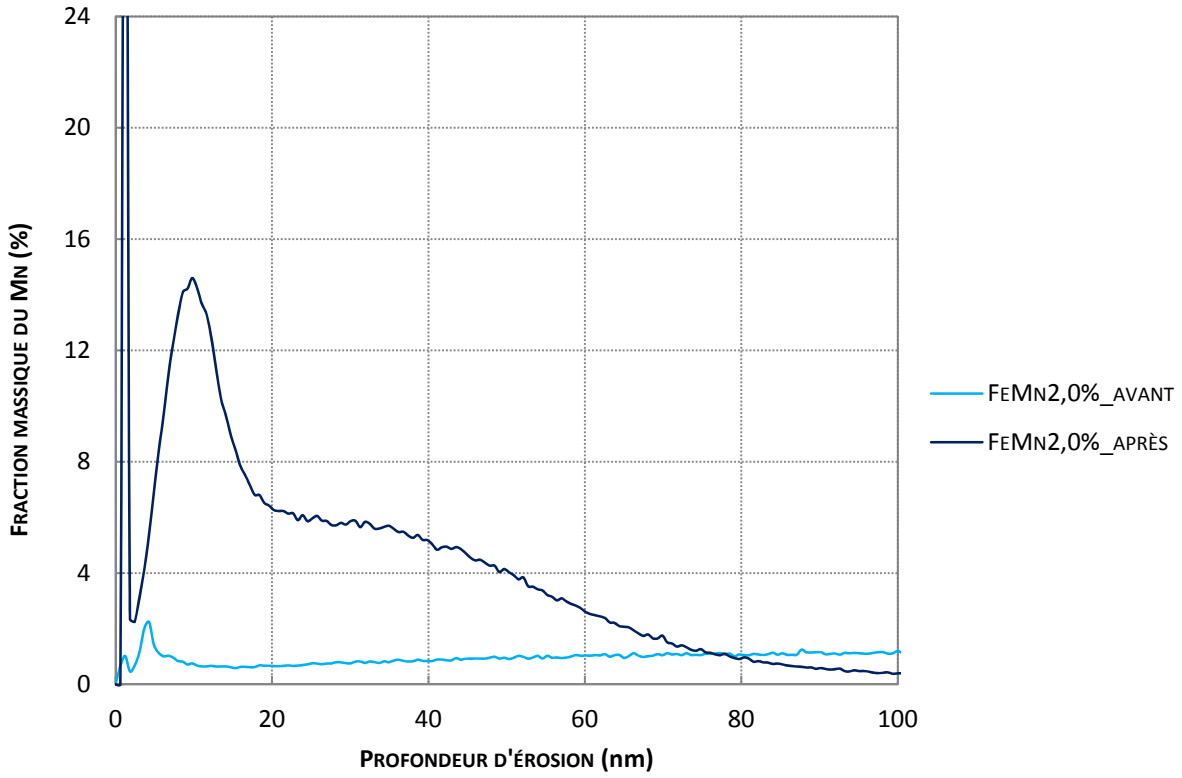


(B) Extrême surface [0-100 nm]

FIGURE D'ANNEXE C-5 : COMPARAISON DES PROFILS DE CONCENTRATION EN MANGANÈSE EN PROFONDEUR DES ÉCHANTILLONS FEMN0,5% AVANT ET APRÈS LE RECUIT D'OXYDATION SÉLECTIVE



(A) Vue globale [0 à 1,0 µm]



(B) Extrême surface [0-100 nm]

FIGURE D'ANNEXE C-6 : COMPARAISON DES PROFILS DE CONCENTRATION EN MANGANÈSE EN PROFONDEUR DES ÉCHANTILLONS FEMN2% AVANT ET APRÈS LE RECUIT D'OXYDATION SÉLECTIVE

Annexe D. DIAMÈTRE CRITIQUE DE GERME

Pour estimer le diamètre critique d'un germe de MnO, nous avons considéré la germination primaire hétérogène. Selon l'équation dite de Gibbs-Thomson [77], la taille du germe critique dépend de la température, du degré de sursaturation, comme décrit dans l'Équation d'Annexe D-1 :

$$d^{crit} = \frac{4\,V_{mol}\,\gamma}{N_A\,k\,T\,ln\beta} \qquad \textbf{ÉQUATION D'ANNEXE D-1}$$

avec d^{crit} le diamètre critique de germe (en nm), V_{mol} le volume molaire du MnO (13,22·10^{6} m^{3}/mol [80]), γ l'énergie de surface de MnO (0,86 J/m^{2} [79]), N_A le nombre d'Avogadro (6,022·10^{23} /mol), k la constante de Boltzmann (1,38·10^{-23} J/K), T la température (K), et β le degré de sursaturation.

Nos expériences se déroulent à 800°C, $T = 1073{,}15$K dans l'Équation d'Annexe D-1 pour cette estimation du diamètre critique de germe.

Le degré de sursaturation est estimé à partir de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère, la concentration du manganèse dans l'alliage, et le produit de solubilité comme décrit dans l'Équation d'Annexe D-2 [77] :

$$\beta = \frac{N_c \left(\frac{P_{O_2}}{P_0}\right)^{\frac{1}{2}}}{K_s} \qquad \textbf{ÉQUATION D'ANNEXE D-2}$$

avec N_c la fraction molaire du manganèse dans le cœur de l'alliage, P_{O_2} la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère (9,8·10^{-19} Pa pour un point de rosée de −37°C à 800°C), P_0 la pression atmosphérique (10^{5} Pa), et K_s le produit de solubilité de MnO (7,19·10^{-12} [78]).

Le Tableau d'annexe D-1 présente les degrés de sursaturation estimés dans les conditions opératoires de nos expériences et le diamètre critique de germe correspondant. Le diamètre critique de germe trouvé pour nos échantillons est en moyenne de 4,2±2,4 nm.

TABLEAU D'ANNEXE D-1 : ESTIMATION DU DIAMÈTRE CRITIQUE DE GERME

Alliage	β	d^{crit} (nm)
FeMn0,5%	1,95	7,64
FeMn1%	3,9	3,74
FeMn1,5%	5,85	2,88
FeMn2%	7,8	2,48

Annexe E. RÉSULTATS DE CALCULS *AB INITIO*

(A) Les énergies de surface de fer

Cette annexe contient les résultats des énergies de surface obtenus avec un paramètre de maille latéral égal au paramètre de maille théorique de 2,836 Å en fonction du nombre de plans contenus dans la cellule élémentaire de calcul.

TABLEAU D'ANNEXE D-1 : ÉNERGIE D'UNE SURFACE {100} DU FER

Nombre de plans	Énergie [eV/Å^2]	Énergie [J/m^2]
3	0,1735	2,779
4	0,1666	**2,669**
5	0,1618	2,593
6	0,1596	2,558
7	0,1599	2,561

TABLEAU D'ANNEXE D-2 : ÉNERGIE D'UNE SURFACE {110} DU FER

Nombre de plans	Énergie [eV/Å^2]	Énergie [J/m^2]
4	0,1664	**2,666**
5	0,1654	2,651
6	0,1659	2,658
7	0,1668	2,672

TABLEAU D'ANNEXE D-3 : ÉNERGIE D'UNE SURFACE {111} DU FER

Nombre de plans	Énergie [eV/Å^2]	Énergie [J/m^2]
4	0,1857	**2,959**
5	0,1916	3,070
6	0,1927	3,087
7	0,1910	3,059

(B) Résultats de calculs *ab initio* en imposant a_0=2,896Å

Cette annexe contient les résultats de calculs *ab initio* obtenus en imposant un paramètre de maille latéral égal au paramètre de maille théorique de 2,896 Å.

Surface (100)

Voici l'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène (à partir de la molécule O_2) pour différents taux de recouvrement. Les atomes O sont tous placés sur le site « H » :

TABLEAU D'ANNEXE D-4 : ÉNERGIE D'ADSORPTION DISSOCIATIVE D'OXYGÈNE SUR LA SURFACE {100} DU FER

Configuration	Énergie d'adsorption dissociative (eV/atome O)	Taux de recouvrement
1 atome O	−3,94	25%
2 atomes O	−3,83	50%
3 atomes O	−3,73	75%
4 atomes O	−3,68	100%

Barrières de diffusion des différentes espèces chimiques :

TABLEAU D'ANNEXE D-5 : BARRIÈRES DE DIFFUSION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES CHIMIQUES SUR LA SURFACE {100} DU FER

Espèce qui diffuse	Barrière d'énergie (eV)
O	0,68
Fe	1,33
Mn	0,84

L'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène dans le cas d'un atome Mn présent en surface est de −3,94 eV. On ne voit donc aucune différence avec le cas où Mn est absent.

L'énergie d'extraction d'un atome de Fe ou de Mn de la surface est de 1,31 eV et 1,56 eV respectivement.

Surface (110)

L'énergie d'adsorption dissociative, calculée pour le site tricoordinné « TF », est de −3,82 eV/atome O. En présence de Mn dans le plan de surface, cette énergie est de −3,63 eV/atome O.

Barrières de diffusion des différentes espèces chimiques :

TABLEAU D'ANNEXE D-6 : BARRIÈRES DE DIFFUSION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES CHIMIQUES SUR LA SURFACE {110} DU FER

Espèce qui diffuse	Barrière d'énergie (eV)
O	0,50
Fe	0,34
Mn	0,10

L'état de transition est à chaque fois le site « SB ». Notons que l'oxygène est stable dans le site « TF » (avec un taux de recouvrement de 25%), alors que Fe et Mn se stabilisent dans le site « LB ». On confirme la valeur beaucoup plus basse des barrières de diffusion dans le cas de la surface (110), comme attendu.

(C) Résultats *ab initio* en imposant a_0=2,896Å et un slab de 6 plans

Voici maintenant les résultats des mêmes calculs effectués avec un slab de 6 plans au lieu de 4.

Surface (100)

Le Tableau d'annexe D-7 rassemble les énergies d'adsorption dissociative de l'oxygène (à partir de la molécule O_2) pour différents taux de recouvrement. Les atomes O sont tous placés sur le site « H » :

TABLEAU D'ANNEXE D-7 : ÉNERGIE D'ADSORPTION DISSOCIATIVE D'OXYGÈNE SUR LA SURFACE {100} DU FER EN UTILISANT UN SLAB DE 6 PLANS

Configuration	Energie d'adsorption dissociative (eV/atome O)	Taux de recouvrement
1 atome O	−3,89	25%
2 atomes O	−3,79	50%
3 atomes O	−3,67	75%
4 atomes O	−3,63	100%

Barrières de diffusion des différentes espèces chimiques :

TABLEAU D'ANNEXE D-8 : BARRIÈRES DE DIFFUSION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES CHIMIQUES SUR LA SURFACE {100} DU FER EN UTILISANT UN SLAB DE 6 PLANS

Espèce diffusante	Barrière d'énergie (eV)
O	0,70
Fe	1,24
Mn	0,74

On constate que les résultats sont quasi-identiques à ceux obtenus avec le slab de 4 plans. L'énergie d'adsorption dissociative de l'oxygène dans le cas d'un atome Mn présent en surface est de −3,92 eV (−3,80 eV dans le cas de 2 atomes O, −3,70 eV dans le cas de 3 atomes O et −3,65 eV dans le cas de 4 atomes O, soit pour un recouvrement en oxygène de 100%).

L'énergie d'extraction d'un atome de Fe ou de Mn de la surface est de 1,62 eV et 1,74 eV respectivement.

Surface (110)

L'énergie d'adsorption dissociative, calculée sur le site tricoordinné « TF », est de −3,85 eV/atome O. En présence de Mn dans le plan de surface, cette énergie est de −3,65 eV/atome O. Ces résultats sont donc quasi-identiques à ceux obtenus avec le slab à 4 plans.

Barrières de diffusion des différentes espèces chimiques :

TABLEAU D'ANNEXE D-8 : BARRIÈRES DE DIFFUSION DES DIFFÉRENTES ESPÈCES CHIMIQUES SUR LA SURFACE {100} DU FER EN UTILISANT UN SLAB DE 6 PLANS

Espèce diffusante	Barrière d'énergie (eV)
O	0,53
Fe	0,36
Mn	0,12

Là encore, les résultats sont quasi-identiques à ceux obtenus avec le slab à 4 plans.

Influence de l'orientation des grains de ferrite sur l'oxydation sélective de l'acier

RÉSUMÉ :

Le procédé de galvanisation en continu consiste à recouvrir les tôles d'aciers d'un revêtement de zinc en les immergeant dans un bain métallique fondu. Lors du recuit continu à 800°C sous atmosphère N_2-H_2 qui précède l'immersion de la tôle dans le bain, la structure de l'acier est recristallisée et les oxydes de fer sont réduits. Il se produit en même temps la ségrégation et l'oxydation des éléments d'alliages moins nobles que le fer, les oxydes formés pouvant être à l'origine de défauts de revêtement. Afin de mieux comprendre les réactions d'oxydation sélective qui se produisent à la surface et en profondeur de l'acier, nous avons étudié la germination et la croissance d'oxydes sélectifs sur un acier ferritique.

Des alliages binaires de FeMn ont été étudiés dans ce travail. Les particules d'oxyde sont composées de l'oxyde de manganèse MnO. L'oxydation externe dépend de l'orientation cristallographique du substrat. Des particules de différentes formes sont observées sur des grains de ferrite d'orientations différentes : des particules cubiques se trouvent sur la surface (100), des particules triangulaires sur la surface (110) et des particules hexagonales sur la surface (111).

Une étude théorique plus approfondie a été réalisée à l'aide de simulation numérique par la méthode DFT et le code SIESTA. Aucune influence significative de la présence de manganèse n'a été trouvée sur l'énergie d'adsorption dissociative du dioxygène à l'échelle atomique. Cependant, la barrière de diffusion des atomes de Fe, Mn, et O est beaucoup plus faible sur la surface (110) que sur la surface (001). Ceci peut être une explication de la raison pour laquelle la taille des particules est plus grande sur la surface (110) que sur la surface (100).

MOTS-CLÉS : RECUIT CONTINU, OXYDATION SÉLECTIVE, MODÉLISATION DE RÉACTIVITÉ SURFACIQUE, MÉCANISME DE DIFFUSION, CALCUL AB INITIO

Influence of ferrite grain orientation on selective oxidation of steel

ABSTRACT :

Continuous galvanizing process involving immersion in a molten zinc bath is commonly used to form zinc coatings on steel sheets. Before hot-dip galvanizing, the steel sheets are annealed at a temperature of 800°C in a N_2 atmosphere containing 5 vol.% of H_2, with only traces of water. This heat treatment is used to recrystallize the steel substrate and to reduce the iron oxides in order to improve the wettability by liquid zinc. At the same time, the less-noble alloying elements of the steel preferentially oxidize and diffuse towards the surface. The aim of this study is a better understanding of selective oxidation of ferritic steels.

The binary alloys of FeMn are studied in this work. The oxide particles are found to be composed of manganese oxide MnO. External oxidation is found to be dependent on the crystallographic orientation of the substrate. Particles of different shapes are observed on ferrite grains of different orientations: square particles are found on the (100) surface, triangle particles on the (110) surface and hexagon particles are found on the (111) surface.

Further theoretical study was carried out using numerical simulation with DFT method and SIESTA code. No significant influence of manganese presence has been found on the dissociative adsorption energy of dioxygen at the atomic scale. However, the diffusion barrier of the Fe, Mn, and O atoms are much less on the (110) surface than on the (001) surface. This can be an explanation for why the particles are bigger on the (110) surface than on the (100) surface.

KEYWORDS : CONTINUOUS ANNEALING, SELECTIVE OXIDATION, SURFACE REACTIVITY MODELING, MECHANISM OF DIFFUSION, AB INITIO CALCULATION