



ANALYSE CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES COUCHES D'OXYDE DE MOLYBDENE SUR L'ACIER INOXYDABLE 304L OBTENUES PAR OXYDATION SOUS ATMOSPHERE D'OXYGENE

Rachedi .N¹, Saidi.D².

1: UMBB, physique, Avenue de l'indépendance 35000 Boumerdes ,nacerarachedi@yahoo.fr

2: CRND, département de Métallurgie, BP 43, Draria, 16000, Alger,saidi-dj@yahoo.fr

Résumé :

Bien que les aciers inoxydables soient résistants à la corrosion, des phénomènes de dégradation peuvent être mis en évidence dans certaines applications. Afin de limiter au maximum la détérioration de ces matériaux à haute température ou dans certains milieux agressifs, il est nécessaire de minimiser voire d'annihiler ces phénomènes de corrosion. Une voie prometteuse dans ce domaine concerne l'élaboration de couches protectrices de ces aciers par des procédés de dépôt. A cet effet, on s'est intéressé à l'étude d'un revêtement métallique à base de molybdène « Mo » présentant un intérêt considérable et très bénéfique pour ses propriétés de protection contre la corrosion des aciers inoxydables 304L. Le dépôt de molybdène réalisé sur l'acier inoxydable 304L a été élaboré par la technique de pulvérisation magnétron RF, puis oxydé sous atmosphère d'oxygène et d'air à $T = 700^{\circ}\text{C}$ et la pression d'oxygène est de 62,5 % pendant deux heures. Le dépôt ainsi élaboré a été caractérisé par la technique de spectroscopie des électrons Auger (AES) et la diffraction des rayons X (DRX). Les profils de concentrations Auger en pourcentage atomique calculés par le logiciel de simulation Spectrum des éléments qui composent le dépôt tels que le molybdène, le fer, le chrome, le nickel, le carbone, l'azote et l'oxygène obtenus après 25 minutes de décapage par des ions d'argon met en évidence une forte inter diffusion des éléments qui forment le substrat. La formation des oxydes de MoO_3 , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 , ces phases ont été identifiées par la technique de diffraction des rayons X (DRX).

Mots clés : Acier inoxydable 304 L, plasma magnétron, molybdène, film passif, corrosion.

1 Introduction

Dans le domaine des hautes technologies, l'acier inoxydable 304L est un matériau important, largement utilisé dans plusieurs domaines de l'industrie de part sa bonne résistance à la corrosion dans les milieux agressifs et le bon comportement de l'oxyde de surface aux hautes températures

Il apparaît le plus souvent que les films passifs d'oxydes des aciers inoxydables austénitiques, sont généralement enrichis en chrome avec parfois des teneurs pouvant atteindre 50 à 90% de Cr [1,2]. L'expression de la double couche du film passif est avancée pour décrire la couche d'oxyde. Par contre la couche interne du film directement en contact avec le métal est constituée d'un mélange d'oxydes de



chrome et de fer enrichi principalement en oxyde de chrome. En outre, la partie externe contient des hydroxydes mixtes de chrome et de fer. Des structures complexes de type spinelle contenant des oxydes $Cr_2O_3/Fe_3O_4/Fe_2O_3$ sont également évoquées par certains auteurs [3].

Un grand nombre de travaux de recherche [3], focalisent leurs efforts sur la qualité de l'oxyde. Alors que l'effet du molybdène sur la formation de l'alliage de surface après oxydation n'a fait l'objet seulement que de quelques travaux, se limitant à l'effet du molybdène en tant qu'élément d'ajout dans les aciers inoxydables. De plus, le molybdène est connu pour être le constituant essentiel des aciers inoxydables qui freine la corrosion par piqûre, et permet aussi la formation d'un oxyde de surface de bonne qualité résistant aux hautes températures.

Plusieurs travaux [1,2,3] publiés ces dernières années dans le domaine, concernent la formation des couches minces obtenues par oxydation à l'air ou sous atmosphère d'oxygène à différentes températures et pressions.

La composition chimique et la structure des films d'oxyde ainsi formés sur les aciers inoxydables ont fait l'objet de plusieurs investigations aux moyens de la spectroscopie des électrons Auger (AES) [4], de la diffraction des rayons X (DRX)[5] et par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse par spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) [6].

L'amélioration de la résistance à la corrosion due au molybdène est attribuée à l'enrichissement de la surface et de l'interface de l'alliage par cet élément [5] et aussi à la formation de composés riches en molybdène.

2 Procédure expérimentale

On se propose, dans ce travail d'élaborer un dépôt de molybdène sur un substrat d'acier inoxydable du type 304L par la technique de pulvérisation magnétron RF puis oxydé sous atmosphère d'oxygène à $T=700^{\circ}C$ et la pression d'oxygène est de 62,5 % pendant deux heures . La composition chimique de l'acier est reportée sur le tableau (1) ci-dessous .

Tableau 1 - Composition chimique de l'acier inoxydable 304L.

Élément chimique	Fer	Chrome	Nickel	Carbone
Symbole chimique	Fe	Cr	Ni	C
Concentration (at.%)	72,9	18,0	9,0	0,1

Le substrat et la cible ont subi un nettoyage chimique selon la procédure ci-après. L'échantillon a subi, avant dépôt, un polissage avec des papiers abrasifs de granulométries décroissantes (de 250 jusqu'à 1000) puis, on a utilisé une solution d'alumine de taille de $0.3 \mu m$ pour avoir un polissage miroir. En outre, la surface de l'échantillon a été nettoyée par des solutions de trichloréthylène suivi d'acétone et d'éthanol. Le dépôt de molybdène a été réalisé par la technique de pulvérisation magnétron RF dans les conditions illustrées sur le tableau (2).



Tableau 2 - Conditions de dépôt de Mo sur l'acier inoxydable 304L.

Pression (mbar)	Puissance(W)	Polarisation du substrat (V)	Temps de dépôt (min)
5.10^{-2}	200	-25	40

Le dépôt de molybdène « Mo » a été réalisé par la technique de pulvérisation magnétron radiofréquence. Puis oxydé sous atmosphère d'oxygène à $T=700^{\circ}\text{C}$ et la pression d'oxygène est de 62,5 % pendant deux heures.

2.1 Caractérisation du dépôt

Pour voir l'évolution des éléments constituant les dépôts et les phases formées au cours de l'oxydation, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation telles que la technique de spectroscopie d'électrons Auger (AES), et la technique de diffraction des rayons X(DRX) .

3 Résultats et discussions

L'analyse des surfaces du dépôt après décapage ionique par la (AES) ainsi que le profil de répartition en fonction de la profondeur permettent la compréhension de beaucoup de processus tels que la diffusion et la corrosion et ségrégation interfaciale. La (DRX) nous permet d'identifier les phases formées.

3.1 Résultats de spectroscopie d'électrons Auger (AES)

Les transitions Auger du molybdène Mo_{MVV} (222,8 eV) , Fe_{LMM} (703 eV) , Cr_{LMM} (485,7 eV) , Ni_{LMM} (848 eV) , O_{KLL} (513 eV) , N_{KLL} (379 eV) et C_{KLL} (273 eV) nous ont permis de suivre les changements relatifs aux hauteurs pic à pic de ces différents éléments respectivement à 0 mn , 5 mn , 10 mn , 20 mn et 25 minutes de décapage ionique .

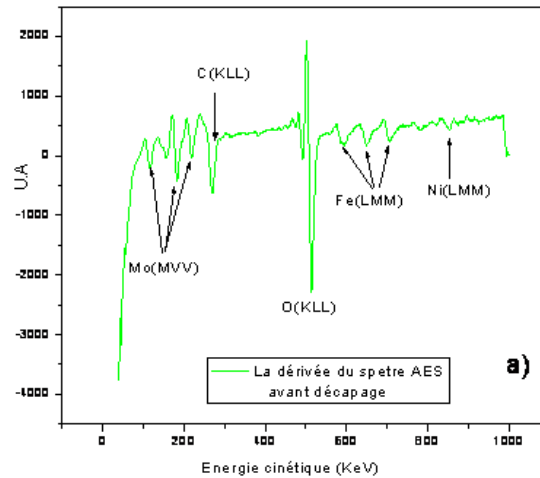
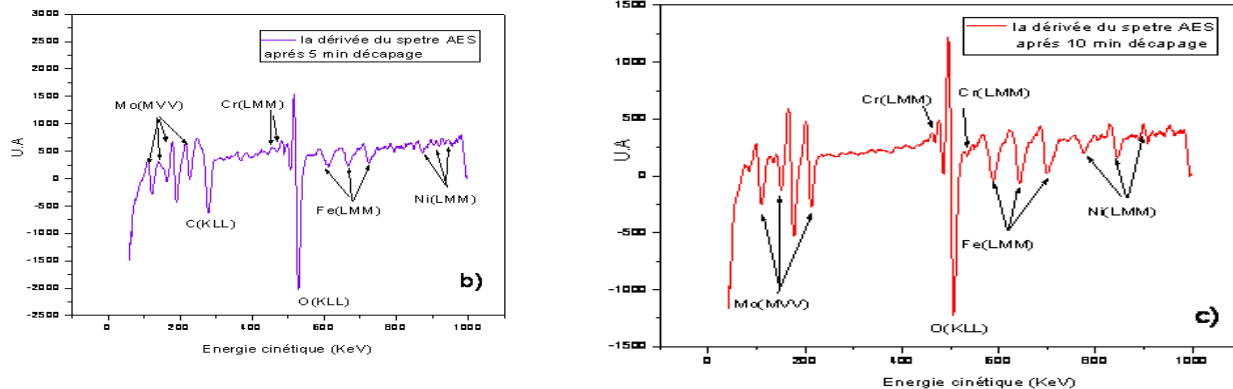


Figure (1) : Spectres Auger représentant l'état initial des transitions Auger des différents éléments du dépôt oxydé sous oxygène de pression 62,5% et $T=700^{\circ}\text{C}$ avant décapage.

La figure(1) représente l'état initial des transitions Auger des éléments qui constituent la surface du dépôt oxydé sous oxygène , le spectre AES enregistré avant le décapage ionique montre que la surface du dépôt est composée de molybdène ,carbone ,oxygène et du fer .L'accumulation du carbone à la surface du dépôt est due à la contamination des films de molybdène avant leur caractérisation. Leur intensité diminue et disparaît totalement après 20 minutes de décapage comme le montre la figure (4). L'apparition d'un pic d'oxygène à (513 eV) en forte concentration résulte de l'oxydation de l'échantillon sous atmosphère d'oxygène, par conséquent il y a formation des oxydes de molybdène et de fer. Probablement à cause de la ségrégation du fer en surface, on ne voit pas le chrome et du nickel à la surface du dépôt avant le décapage ionique.

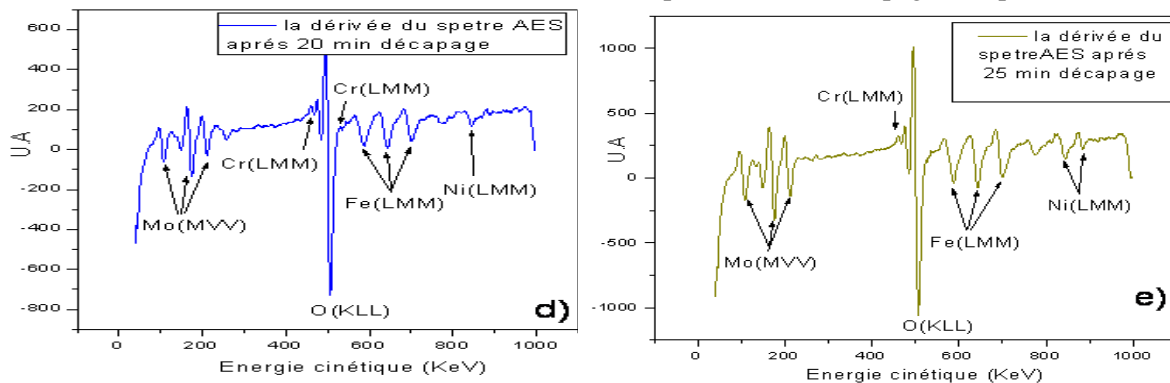


Figure(2) : Spectres Auger représentant l'évolution des transitions Auger des différents éléments du dépôt oxydé sous atmosphère de pression 62 ,5% O_2 après 5 et 10 minutes de décapage ionique .



Le spectre Auger enregistré après 5 minutes de décapage ionique représenté sur la figure (2.b) met en évidence une augmentation significative des transitions Auger relatives au molybdène, ainsi que l'apparition des éléments constitutifs du substrat tels que le fer, le chrome et le nickel en faible concentration dû à la ségrégation de ces éléments vers la surface du dépôt au cours de l'oxydation, par conséquent le pic d'oxygène apparaît dans le spectre Auger.

Après 10mn de décapage (figure (2.c)), on constate une augmentation significative des concentrations relatives aux molybdène, fer et nickel. Ainsi on observe une diminution importante en concentration du carbone de contamination et voir même leur disparition après 20mn de décapage ionique.



Figure(3) : Spectres Auger représentant l'évolution des transitions Auger des différents éléments du dépôt oxydé sous atmosphère de pression 62,5% O₂ après 20 et 25 minutes de décapage ionique.

On observe qu'après 20 mn de décapage ionique (figure (3.d)) une disparition totale des éléments de contamination car les transitions Auger enregistrés sont seulement celles du dépôt. L'apparition du pic d'oxygène dans le spectre Auger est due à l'oxydation du dépôt sous atmosphère d'oxygène à 700°C et formation des oxydes de molybdène, de fer, de chrome et de nickel.

Après un bombardement ionique de 25mn, on obtient le spectre Auger représenté sur la figure (3.e). On remarque un léger abaissement en concentration de molybdène et une augmentation significative en fer, en chrome et en nickel. Cette augmentation est due à l'interdiffusion de ces éléments entre la couche déposée et le substrat pendant l'oxydation.

En traçant la courbe des concentrations atomiques en fonction du temps durant le décapage ionique pour tous les éléments chimiques (Ni, Fe, O, Cr, C et Mo), la figure (4) montre les profils de concentrations atomiques calculés par le logiciel Spectrum des transitions Auger des éléments chimiques du dépôt de molybdène sur l'acier 304L après oxydation sous atmosphère d'oxygène dans un four à moufle à 700°C.

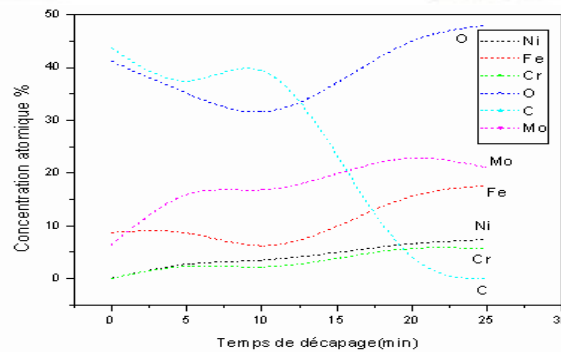


Figure (4) : Profil de concentration Auger en at % en fonction du temps de décapage des éléments chimiques (Ni, Fe, O, Cr, C et Mo) du film de molybdène déposé par plasma magnétron RF puis oxydé sous atmosphère d'oxygène.

Avant le décapage ionique, la surface est riche en oxyde de molybdène et de fer comme le montre les concentrations atomiques du molybdène et de fer qui sont plus élevées par rapport à celles du nickel et du chrome. La présence du carbone en forte concentration avant le décapage ionique est due à la contamination du dépôt avant l'érosion de la surface. En effet, 5 minutes de décapage ionique ont suffi pour voir une augmentation significative en transitions relatives au molybdène, fer jusqu'à 25 minutes. Ceci est dû à l'interdiffusion du fer à travers tout le film au cours de l'oxydation. En outre, on observe les concentrations atomiques de chrome et de nickel qui augmentent progressivement jusqu'à 25 mn de décapage et suivent les mêmes évolutions. On n'a pas atteint l'interface du dépôt (massif) parce que le temps de décapage ionique n'est pas suffisant.

Ce résultat a été observé dans les travaux de recherches sur l'étude d'un acier inoxydable duplexe oxydé sous atmosphère d'oxygène à une température de 700°C, on cite à titre de comparaison Crtomir Donik et Aleksandra Kocijian qui ont mis en évidence que le molybdène forme une barrière de diffusion pour le fer, chrome et le nickel entre le dépôt et le substrat c'est-à-dire à l'interface. Ainsi ils ont étudié la ségrégation de ces éléments vers la surface et l'influence du gaz d'oxygène dans le processus d'oxydation [7].

3.2 Résultats de diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse du dépôt de molybdène sur l'acier 304L après oxydation sous atmosphère d'oxygène dans un four à moufle à 700°C par la technique de diffraction des rayons X (DRX) donne le diffractogramme illustré sur la figure (5).

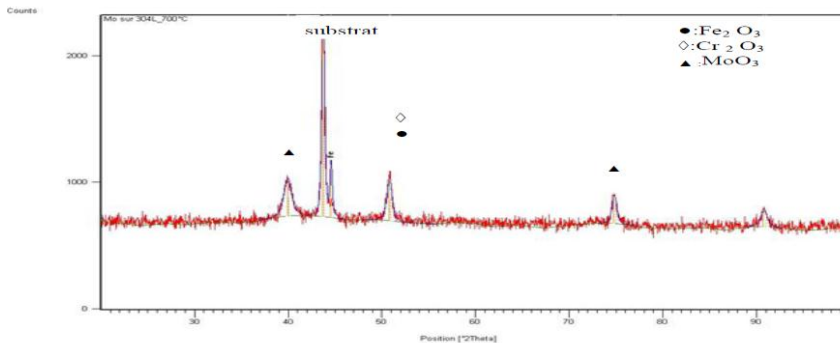


Figure (5) : Spectre DRX relatif au dépôt de Mo sur l'acier inoxydable 304L après oxydation sous atmosphère d'oxygène à 700°C dans un four à moufle.

Cette analyse nous montre la présence de plusieurs phases telles que la phase de molybdène sous forme d'un oxyde de type MoO_3 en plus des raies caractérisant le substrat.

La formation des oxydes de molybdène de type (MoO_3) a été signalée par plusieurs auteurs dans leurs travaux de recherches. nous citerons à titre de comparaison : les trois auteurs Habib M. Pathan, Sun-Ki Min qui ont mis en évidence la formation de cet oxyde dans leurs travaux de recherches sur l'électrosynthèse des films d'oxyde de molybdène sur un substrat de type d'acier [8]. En plus de la phase de molybdène, il apparaît deux oxydes respectivement de type hématite (Fe_3O_4) et l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) en accord avec les résultats des travaux déjà publiés [9].

4 Conclusion

Pour comprendre le phénomène relatif à la formation de la couche protectrice à base de molybdène en surface de l'acier inoxydable, des films de molybdène ont été obtenus par plasma magnétron RF. On a formé un oxyde en surface par oxydation sous atmosphère d'oxygène à 700°C. La qualité des couches d'oxydes ainsi formées s'avèrent conditionnées par le dépôt de molybdène et la présence d'éléments chimiques entrant dans la composition de l'acier inoxydable de type 304L.

La composition chimique des couches ont été étudiées par AES par la diffraction des rayons X. Le traitement d'oxydation permet de lier la qualité des couches, à une modification de la nature de certains composés et à une ségrégation superficielle du chrome, nickel et le fer après oxydation.

Les résultats d'analyse de surface obtenus par spectroscopie des électrons Auger ont permis de caractériser l'alliage de surface à base de molybdène issu du dépôt par plasma RF suivi d'une oxydation sous oxygène à 700°C.



5 Références

- [1] :I.Saeki , H.Kon, R. Furuichi , T. Naka, K.Mabu,M.Itoh "Corros .Sci" Vol 40, N°191, 1998.
- [2] : D.Briggs , M.P.Seah. "Practical surface analysis .in: Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy " Wiley. Chichester,Vol 1,pp509,1990.
- [3] : S. Shiba, A. Koga. Y. Shirak, H. Onishi,H.Yoko,J " Thin Solid films" Vol 303,N° 11, pp101,1997.
- [4] : Y.Ishikawa,T. Yoshimura ,J. Vac. Sci."Technol "Vol 13, pp 1847,1995.
- [5]: I. Saeki , H.Kon, R. Furuichi. T. Nakamura, Mabuchi, M. Itoh. " Corros. Sci",Vol 40,pp 191,1998.
- [6] : C.P. Jensen , D. F. Mitchell , M.J. Graham "Corros Sci" Vol 22, pp 1125 ,1982.
- [7] : Rikard Norling and Anders Nylund "the influence of temperature on oxide Scale formation during Errosion –Corrosion "Springer Science, Vol 68,pp 541-545,1994 .
- [8] : «M.Leohardt et al./Acta Materialia Vol 50 ,P 725-734, Decembre2002 .
- [9] : Habib M.P, Sun-Ki Min, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo "Electrosynthesis of molybdenum oxide thin films onto stainless substrates" Electrochemistry Communications Vol 8, P273–278 Novembre 2006.