



HAL
open science

Alliages métalliques pour l'étalon de masse de la balance du watt et des références secondaires

Paul-André Meury

► **To cite this version:**

Paul-André Meury. Alliages métalliques pour l'étalon de masse de la balance du watt et des références secondaires. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005. Français. NNT : 2005ENMP1320 . tel-00159327

HAL Id: tel-00159327

<https://pastel.hal.science/tel-00159327>

Submitted on 2 Jul 2007

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.



Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
Spécialité "Sciences et Génie des Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Paul-André MEURY

Le 7 Décembre 2005

**ALLIAGES METALLIQUES POUR L'ETALON DE MASSE DE LA
BALANCE DU WATT ET DES REFERENCES SECONDAIRES**

Directeur de thèse : Régine MOLINS, ENSMP-CDM

Jury

M. François LEPOUTRE	CNAM	Président
M. Marc HIMBERT	CNAM	Rapporteur
M. Bernard VIGUIER	CIRIMAT/ENSIACET	Rapporteur
M. Patrick PINOT	LNE-INM/CNAM	Examineur
M. André GOSSET	LNE	Examineur
Mme Régine MOLINS	CdM-ENSMP	Examineur
M. Terry QUINN	BIPM	Invité

**Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris,
B.P. 87, 91003 Evry Cedex**

A mon père...

REMERCIEMENTS

Au cours de cette thèse, j'ai partagé mon temps entre les locaux du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris (Evry) et ceux du Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (Paris). Je remercie MM. Jean-Pierre Trottier et Marc Mortureux, directeurs respectifs de ces deux établissements, pour m'avoir accueilli et fait confiance durant ces trois années.

Je remercie également M. André Keller, de l'Ecole des Mines de Paris, qui a été à l'origine de cette collaboration entre les deux établissements.

Dans ce projet, deux domaines principaux devaient être alliés: les matériaux et la métrologie. Mme Régine Molins et M. André Gosset m'ont apporté leurs compétences pour mener à bien ce travail. Je tiens à leur exprimer ma plus profonde gratitude pour leur encadrement sans faille, leurs encouragements répétés et la confiance dont ils ont fait preuve à mon égard dans les différentes initiatives que j'ai pu prendre.

Je suis reconnaissant M. François Lepoutre qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Je remercie MM. Marc Himbert et Bernard Viguier pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Un grand merci également à MM. Patrick Pinot et Terry Quinn pour avoir participé à ce jury.

Je remercie tout particulièrement Gérard Brabant pour l'aide qu'il m'a apporté durant les longues phases de polissage, mais aussi pour le montage et le développement des différentes machines mises en place au CDM. Ce précieux soutien, apporté quotidiennement avec grande gentillesse et bonne humeur, a permis de rendre les moments difficiles plus agréables. Merci aussi à Tanguy Madec et Isabelle Delhomme pour leur aide et le temps passé à m'apprendre le fonctionnement d'un comparateur de masse et pour avoir effectué mes expériences lorsque j'étais absent du LNE.

Je tiens également à remercier Anne-Marie Huntz, Michaele Herbst et Claude Séverac de l'Université d'Orsay pour leur contribution aux expériences de corrosion et à la caractérisation des couches d'oxydes. De même, merci à Gérard Genevès, chef de projet de la balance du watt française, ainsi qu'à Youssef Haidar et Zaccaria Silvestri, doctorants sur le projet pour leurs mesures de rugosité.

De manière générale, je remercie l'ensemble du CDM et du LNE pour m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions. Et spécialement : Antoine, Michel, James, Christophe, Jojo et Jean-Pierre de l'atelier pour la qualité de l'usinage de pièces que je leur demandais souvent (pour ne pas dire tout le temps) dans l'urgence; Odile Adam et Florence Coullon pour leur efficacité bibliographique; et enfin le personnel administratif.

D'un point de vue personnel, je profite de ces remerciements pour exprimer toute ma sympathie et ma reconnaissance aux personnes qui m'ont soutenu dans les moments douloureux traversés pendant cette thèse, mais avec qui j'ai également passé de très bons moments lors de longues discussions ou au cours de soirées : Cindy, Géraldine, Julie, Kamila, Mélissa, Arnaud, Damien, David, James, Jimmy, Kamel, Laurent, Nicolas, René, Thierry, et tous ceux que j'oublie certainement...

Enfin, je ne peux oublier de remercier ma mère, Sarah, Julien, Véronique, Patrice et Marion pour leur soutien inconditionnel, leurs conseils toujours avisés et leur patience, qui ont permis que ce travail aboutisse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
I. CONTEXTE DE L'ETUDE	7
I.1. Historique du kilogramme	9
I.2. Le prototype international du kilogramme et la nécessité de redéfinir l'unité de masse	10
I.3. Les voies pour la redéfinition du kilogramme	14
<u>I.3.1. Introduction</u>	14
<u>I.3.2. Vers une métrologie électrique quantique ?</u>	15
<i>I.3.2.1. Introduction</i>	15
<i>I.3.2.2. Etalon de tension par l'effet Josephson</i>	15
<i>I.3.2.3. Etalon de résistance par l'effet Hall quantique</i>	16
<i>I.3.2.4. Triangle de la métrologie quantique</i>	18
<u>I.3.3. Les mesures électriques</u>	19
<i>I.3.3.1. La lévitation magnétique</i>	19
<i>I.3.3.2. La balance du volt</i>	21
<u>I.3.4. Le comptage d'atomes</u>	22
<i>I.3.4.1. Le projet Avogadro – la sphère de silicium</i>	22
<i>I.3.4.2. L'accumulation d'ions</i>	23
I.4. La balance du watt	26
<u>I.4.1. Principe</u>	26
<i>I.4.1.1. Phase statique</i>	26
<i>I.4.1.2. Phase dynamique</i>	27
<u>I.4.2. Définition du kilogramme basée sur la constante de Planck</u>	28
<u>I.4.3. Les expériences de balance du watt actuelles</u>	29
<u>I.4.4. La balance du watt du Laboratoire National de Métrologie et d'Essais</u>	31
<u>I.4.5. L'étalon de masse pour la balance du watt française</u>	33
I.5. Les étalons secondaires	37
I.6. Références	41

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	45
II.1. Observations et analyses	47
<u>II.1.1. Polissage</u>	47
<u>II.1.2. Microscopie optique</u>	48
<u>II.1.3. Microscopie électronique à balayage</u>	48
<u>II.1.4. Microscopie électronique en transmission</u>	49
<i>II.1.4.1. Préparation des lames minces</i>	49
<i>II.1.4.2. Méthode des jets</i>	49
<i>II.1.4.3. Amincissement ionique</i>	49
<i>II.1.4.4. Observations et analyses</i>	50
<u>II.1.5. Microscopie en champ proche</u>	50
II.2. Analyses thermiques	52
<u>II.2.1. Thermodésorption</u>	52
<u>II.2.2. Thermogravimétrie</u>	55
II.3. Analyses chimiques	57
<u>II.3.1. Microanalyse X</u>	57
<u>II.3.2. Diffraction de rayons X (DRX)</u>	57
<u>II.3.3. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)</u>	58
II.4. Mesure de la dureté	60
II.5. Mesure de la susceptibilité magnétique	60
<u>II.5.1. Matériel</u>	60
<u>II.5.2. Principe de fonctionnement</u>	61
II.6. Mesure de la masse volumique d'un alliage	62
II.7. Comparaisons de masse	62
II.8. Nettoyage des étalons de masse	64
<u>II.8.1. Nettoyage/lavage du BIPM</u>	64
<u>II.8.2. Autres méthodes de nettoyage</u>	65
<u>II.8.3. Synthèse</u>	66
II.9. Références	67

III. ETALON DE MASSE POUR L'EXPERIENCE DE LA BALANCE DU WATT -----69

III.1. La référence internationale : le platine iridié Pt-Ir10-----	71
<u>III.1.1. Elaboration de l'alliage -----</u>	71
<u>III.1.2. Microstructure et homogénéité de l'alliage -----</u>	72
<u>III.1.2.1. Echantillon A-----</u>	72
<u>III.1.2.2. Echantillon B-----</u>	73
<u>III.1.3. Propriétés physiques de l'alliage Pt-Ir10 -----</u>	74
III.2. Cahier des charges pour l'étalon de masse de la balance du watt -----	75
III.3. Alliages dentaires Au-Pt -----	76
<u>III.3.1. Propriétés magnétiques des alliages Au-Pt-----</u>	76
<u>III.3.2. Composition des alliages dentaires Au-Pt-----</u>	76
<u>III.3.3. Elaboration des nouveaux alliages dentaires Au-Pt-----</u>	78
<u>III.3.4. Microstructure des nouveaux alliages dentaires Au-Pt-----</u>	79
<u>III.3.5. Synthèse -----</u>	80
III.4. Etude des alliages Au-Pt du CECM -----	81
<u>III.4.1. Introduction -----</u>	81
<u>III.4.2. Faisabilité d'un alliage homogène -----</u>	81
<u>III.4.3. Homogénéisation de la microstructure et durcissement de l'alliage ---</u>	83
<u>III.4.3.1. Etude de l'écrouissage -----</u>	84
<u>III.4.3.2. Etude de la recristallisation-----</u>	85
<u>III.4.3.3. Etude de l'adoucissement-----</u>	86
<u>III.4.4. Synthèse -----</u>	89
III.5. Alliages d'or PX Group -----	90
<u>III.5.1. Introduction -----</u>	90
<u>III.5.2. Alliage Au-Pt29 -----</u>	92
<u>III.5.3. Alliages Au-Pt15 + additif-----</u>	94
<u>III.5.3.1. Au-Pt15-B -----</u>	94
<u>III.5.3.2. Au-Pt15-Ga -----</u>	96
<u>III.5.3.3. Au-Pt15-Ti-----</u>	99
<u>III.5.4. Alliages Au-Ag-Cu-Pt -----</u>	102
<u>III.5.4.1. Au75-Ag12-Cu9-Pt4 -----</u>	104
<u>III.5.4.2. Au75-Ag9-Cu12-Pt4 -----</u>	106
<u>III.5.5. Propriétés physiques des alliages PX Group-----</u>	108
<u>III.5.6. Synthèse -----</u>	109

III.6. Autres candidats -----	110
<u>III.6.1. Le silicium</u> -----	110
<u>III.6.2. L'iridium</u> -----	111
III.7. Synthèse -----	112
III.8. Références -----	115

IV. DEFINITION D'UN NOUVEL ALLIAGE METALLIQUE POUR LA REALISATION D'ETALONS DE MASSE SECONDAIRES ----- 117

IV.1. Introduction -----	119
IV.2. Matériaux actuels -----	120
<u>IV.2.1. Les aciers inoxydables</u> -----	120
<i>IV.2.1.1. Aciers inoxydables austénitiques</i> -----	120
<i>IV.2.1.2. Traitements thermiques</i> -----	122
<i>IV.2.1.3. Alliages de l'étude</i> -----	123
<i>IV.2.1.4. Stabilité des aciers inoxydables</i> -----	127
IV.2.1.4.1. Corrosion et oxydation-----	127
IV.2.1.4.2. Les effets de l'humidité et la sorption d'eau -----	129
IV.2.1.4.3. Le dégazage sous vide -----	134
IV.2.1.4.4. Les effets du nettoyage et la contamination de surface-----	137
<i>IV.2.1.5. Synthèse</i> -----	138
<u>IV.2.2. L'Alacrite XSH</u> -----	140
<i>IV.2.2.1. Introduction</i> -----	140
<i>IV.2.2.2. Alliage de l'étude</i> -----	140
<i>IV.2.2.3. Stabilité de l'Alacrite XSH</i> -----	142
<i>IV.2.2.4. Synthèse</i> -----	144
IV.3. Sélection de nouveaux alliages -----	145
<u>IV.3.1. Alliages à base de cuivre</u> -----	145
<u>IV.3.2. Superalliages a base de nickel</u> -----	147
<i>IV.3.2.1. Généralités</i> -----	147
<i>IV.3.2.2. Superalliage monocristallin AM1</i> -----	149
<i>IV.3.2.3. Superalliages polycristallins</i> -----	153
IV.3.2.3.1. PM1500-----	153
IV.3.2.3.2. Waspaloy -----	155
IV.3.2.3.1. Udimet 720 -----	158

IV.4. Synthèse	164
IV.5. Références	166
V. REACTIVITE DE SURFACE	169
V.1. Introduction	171
V.2. Préparation des surfaces : Mise au point d'une procédure de polissage sur le monocristal	172
<u>V.2.1. Introduction</u>	172
<u>V.2.2. Procédures de polissage</u>	172
<u>V.2.3. Influence de la suspension d'alumine</u>	174
<u>V.2.4. Influence de la suspension de silice colloïdale</u>	175
<u>V.2.5. Influence de la combinaison des deux suspensions</u>	177
<u>V.2.6. Polissage SESO</u>	178
<u>V.2.7. Evaluation de la rugosité</u>	178
<u>V.2.8. Synthèse</u>	179
V.3. Essai "accélééré" d'oxydation de surface	180
<u>V.3.1. Introduction</u>	180
<u>V.3.2. Modes opératoires</u>	180
<i>V.3.2.1. Thermogravimétrie</i>	180
<i>V.3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	181
<i>V.3.2.3. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)</i>	181
<u>V.3.3. Caractérisation des couches d'oxydes</u>	182
<i>V.3.3.1. Acier inoxydable X18M25W</i>	182
<i>V.3.3.2. Alliage à base de cobalt : Alacrite XSH</i>	185
<i>V.3.3.3. Monocristal à base de nickel : AMI</i>	189
<i>V.3.3.4. Polycristal à base de nickel : Udimet 720</i>	193
<i>V.3.3.5. Synthèse</i>	197
<u>V.3.3. Thermogravimétrie</u>	197
V.4. Analyse de thermodésorption	200
<u>V.4.1. Protocole expérimental</u>	200
<u>V.4.2. Analyses</u>	203
V.5. Comparaisons de masse	207
<u>V.5.1. Introduction</u>	207
<u>V.5.2. Réalisation des empilements</u>	207
<u>V.5.3. Protocole expérimental et résultats</u>	209

V.6. Synthèse	214
V.7. Références	215
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	217

ANNEXES

Attaques chimiques utilisées pour la mise en évidence des microstructures

Théorie de la détermination de la susceptibilité magnétique volumique

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, l'unité de longueur a abandonné la règle de platine pour définir le mètre. Ce dernier est désormais défini par rapport à la vitesse de la lumière. Le kilogramme reste donc, à l'heure actuelle, la dernière des 7 unités du système international à être matérialisée. Sa définition est la suivante :

"Le kilogramme (kg) est l'unité de masse. Il est égal à la masse du prototype international du kilogramme"

Le prototype international du kilogramme est détenu par le BIPM (Bureau International des Poids et Mesures) à Sèvres (FR). Il consiste en un cylindre de 39 mm de hauteur et de 39 mm de diamètre, constitué de 90% de platine et de 10% d'iridium, et a été réalisé en 1879 par Johnson Matthey. Il est conservé dans l'air à pression atmosphérique sous 3 cloches de verre.

De par cette définition, l'unité de masse est supposée constante. Cependant, la dernière vérification des étalons internationaux par rapport au prototype international en 1989 montre bien qu'il existe une dérive de la masse des étalons en platine iridié, par rapport au prototype international, pouvant aller jusqu'à 2 µg par an. Il est donc probable que la masse du prototype international a aussi évolué depuis 1879.

Afin d'améliorer la stabilité de l'unité de masse et de pouvoir définir le kilogramme avec une incertitude de 10^{-8} , la dématérialisation du kilogramme monopolise l'attention de la communauté des métrologues. Des programmes de recherches importants sont en cours pour espérer proposer à la Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) de 2011 une nouvelle définition de l'unité de mesure de masse.

Le passage de la définition actuelle à une nouvelle définition nécessite la réalisation d'expériences dont la plus prometteuse à l'heure actuelle baptisée l'expérience de la "balance du watt", nécessite de disposer d'un étalon de masse raccordé au Prototype International actuel. Cet étalon doit présenter des caractéristiques très précises et être utilisé dans le vide. Cet étalon est à définir et à réaliser.

En parallèle, pour profiter de l'amélioration attendue de la conservation de l'unité de masse et assurer son transfert aux multiples et sous-multiples du kilogramme, il faut améliorer la stabilité des étalons de référence utilisés par les laboratoires de métrologie. En effet, l'amélioration de la définition de l'unité de masse ne fera pas disparaître la nécessité de disposer d'étalons matérialisés de masse. La seule méthode qui permet encore aujourd'hui la dissémination pratique de la grandeur masse, avec une très grande précision, est la comparaison des forces de gravité engendrées sur des étalons de masse. Une meilleure définition à terme de la grandeur masse ne peut que renforcer l'utilisation d'étalons de masse et la nécessité de mieux maîtriser leurs caractéristiques et leur tenue dans le temps.

Ces matériaux sont actuellement principalement en acier inoxydable et leur stabilité est largement moindre que celle du platine iridié. Cependant, seuls les phénomènes de surface de ces aciers ont été étudiés et aucune relation entre la structure du matériau et son comportement pondéral n'a été établie. Le remplacement de ces matériaux est donc aussi envisagé en sélectionnant un certain nombre de matériaux répondant à un cahier des charges précis.

Les travaux relatifs à l'étude des étalons de masse s'inscrivent dans un contexte large, en particulier les travaux du projet Euromet 734, intitulé "*Study of materials for the realization of mass standards*" et qui regroupent notamment les travaux réalisés par Silvestri et Haidar lors de leur thèse de doctorat.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le **chapitre I**, après un historique du kilogramme, montre la nécessité de redéfinir l'unité de masse en la reliant à une constante invariante de la physique. Les différentes voies envisagées par les métrologues sont détaillées, tout en s'attardant principalement sur l'expérience choisie par la France, la balance du watt, actuellement l'approche la plus prometteuse. Toutefois, l'expérience de la balance du watt nécessite l'utilisation d'un étalon matériel. L'utilisation du platine iridié n'étant pas envisageable pour des raisons que nous évoquerons dans ce chapitre, le choix d'un nouvel alliage métallique s'avère nécessaire.

Afin de caractériser les différents alliages retenus, un certain nombre de techniques expérimentales sont nécessaires. Ces différentes techniques seront développées dans le **chapitre II**. Ces techniques permettront, d'une part de contrôler l'homogénéité en volume des nouveaux alliages sélectionnés et de la comparer aux matériaux servant actuellement de référence, et d'autre part d'étudier différents types de phénomènes intervenant à la surface d'un alliage métallique.

Le **chapitre III** est consacré à l'étalon devant servir de référence dans la balance du watt. Après s'être attardé sur l'alliage en platine iridié formant la référence actuelle, nous verrons quels sont les alliages susceptibles de convenir à la réalisation de l'étalon de référence dans la balance du watt française.

Ensuite, nous nous pencherons sur les étalons de référence secondaires. Après avoir caractérisé les aciers inoxydables et présenté les résultats relatifs aux études visant à étudier la stabilité de ces matériaux, nos recherches porteront sur la sélection de nouveaux alliages susceptibles de convenir à la réalisation d'étalons de masse permettant le remplacement de ces aciers inoxydables. Cette étude métallographique sera l'objet du **chapitre IV**.

Enfin, après avoir sélectionné un certain nombre d'alliages métalliques, grâce à leur homogénéité en volume, l'étude de leur réactivité de surface devra être conduite afin de les confirmer ou non comme candidats au remplacement des aciers inoxydables. Le **chapitre V**

développe les différentes expériences menées pour cette étude : réalisation de tests de polissage afin d'obtenir les meilleurs états de surface accessibles, des tests de corrosion et de thermodésorption ou encore des comparaisons de masse afin de connaître la stabilité de ces matériaux par rapport à l'alliage de platine iridié.

CHAPITRE I

CONTEXTE DE L'ETUDE

- I.1. Historique du kilogramme**
- I.2. Le prototype international du kilogramme et la nécessité de redéfinir l'unité de masse**
- I.3. Les voies pour la redéfinition du kilogramme**
- I.4. La balance du watt**
- I.5. Les étalons secondaires**
- I.6. Références**

I.1. Historique du kilogramme

"Qu'il n'y ait plus sur le territoire deux poids et deux mesures"

Voilà la réclamation la plus fréquemment rencontrée dans les cahiers de doléances mis à la disposition du peuple par Louis XVI. Il faut attendre l'abolition de la royauté et la loi de l'Assemblée du 1^{er} août 1793, pour que s'établisse l'uniformité des poids et mesures sur le territoire de la République [Guedj2000].

Dans le nouveau système des poids et mesures, l'unité de masse est reliée au mètre. Il reste à déterminer la matière qui permettra de peser un certain volume. L'eau fut choisie comme référence, car elle se trouve partout sur le globe, est aisément purifiable et qu'un liquide offre une grande homogénéité ce qui facilite le pesage. Cependant, comme tous les corps, l'eau se dilate avec la chaleur et se condense avec le froid. Pour éviter toute référence à la température, la définition de l'unité de masse est définie de la façon suivante : "*l'unité de masse est le poids du décimètre cube d'eau distillée à son maximum de densité.*" Ce maximum de densité est atteint à la température de 4°C [Davis2003].

En parallèle, des étalons courants du kilogramme sont établis en platine. Ce métal a été choisi parce qu'il est "le moins dilatable par la chaleur, le moins condensable par le froid, bref le moins susceptible de s'altérer d'aucune sorte" [Guedj2000]. Le kilogramme prototype en platine a été réalisé par Fortin. Le 22 juin 1799, les étalons prototypes du mètre et du kilogramme en platine sont présentés au corps législatif et déposés le jour même aux Archives de France. Ils sont toujours connus sous les noms de *Mètre* et *Kilogramme des Archives*.

La Commission Internationale du Mètre, qui tint sa première réunion au mois d'août 1870, aborda rapidement les problèmes liés au kilogramme car on savait que la masse du *Kilogramme des Archives* n'était pas exactement égale à la masse d'un décimètre cube d'eau pure à son maximum de densité (ce n'est qu'en 1898 que Thiesen vérifia la formule acceptée de l'expansion thermique de l'eau et trouva une erreur [Guedj2000]). Cependant, des copies du *Kilogramme et du Mètre des Archives* avaient été distribuées aux différents pays ayant adopté le système métrique. La décision fut prise par la majorité de la Commission d'adopter un étalon international du kilogramme constitué par un étalon matériel ayant la même masse que le *Kilogramme des Archives*.

Depuis de nombreuses années, les membres de la Section française, avec en chef de file le métallurgiste Sainte-Claire Deville, s'étaient longuement penchés sur les éventuels candidats à la réalisation d'un nouvel étalon. Leurs choix s'étaient restreints aux métaux et aux alliages de métaux. Le fer et l'argent furent immédiatement éliminés en raison de leur rapide altération. De même, l'acier était considéré comme instable, le cuivre trop mou, le laiton et le bronze ayant un coefficient de dilatation trop différent de celui du platine. Enfin, l'iridium fut écarté à cause des difficultés pour le fondre et éviter les bulles d'air.

Au moment de leur fabrication, les étalons des Archives représentaient le dernier cri de la métallurgie (le platine ayant été découvert en 1735 en Colombie). Cependant, le platine pur était considéré comme trop mou et déformable. Ses alliages furent toutefois étudiés car la métallurgie du platine avait fait d'importants progrès depuis Janetty. Les alliages de platine avec le cuivre, l'or et l'argent furent éliminés parce qu'ils se stratifiaient en raison des différences de masse volumique [Plassa1996].

En 1875, la Commission Internationale du Mètre fut dissoute pour donner naissance à la Convention du Mètre [Davis2003]. Cette Convention créait le Comité International des Poids et Mesures (CIPM) et le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Le CIPM assure l'unification des unités de poids et mesures en agissant directement ou en soumettant des propositions à la Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM). Il faudra attendre la 11^{ème} CGPM en 1960 pour adopter le Système International d'unités (SI), définissant sept grandeurs de base, par rapport auxquelles toutes les autres unités sont reliées [BIPM1998].

Rapidement, Sainte-Claire Deville et Debray parvinrent à élaborer un alliage de platine avec 10% en masse d'iridium, qui présentait une dureté supérieure au platine pur et qui conservait les autres propriétés requises (résistance à la corrosion, forte densité, bonnes conductivités thermique et électrique, faible susceptibilité magnétique). Cet alliage fut définitivement adopté grâce au succès de la société Johnson Matthey dans la reproduction du procédé d'élaboration de Sainte-Claire Deville à l'échelle industrielle [McDonald1960].

I.2. Le prototype international du kilogramme et la nécessité de redéfinir l'unité de masse

En 1878, une commande pour la fabrication de trois cylindres d'alliage pur de 90 % en masse de platine et de 10 % en masse d'iridium fut passée à la Société Johnson, Matthey and Co. Une Commission Mixte (comprenant des membres de la Section française et des représentants du CIPM) fut créée pour surveiller la fabrication et comparer les trois étalons avec le Kilogramme des Archives. Après contrôle de la pureté de l'alliage par Sainte-Claire Deville et Stas qui avaient mis au point une méthode complexe pour déterminer leur contenu en Pt, Ir, Rh, Ru, Fe, ils furent livrés en 1880 et appelés KI, KII et KIII. Leur masse volumique ayant été déterminée afin de vérifier l'absence de cavités, ils furent encore martelés dans une virole en acier au moyen d'une puissante presse à balancier pour accroître leur densité. Ils furent ensuite polis et ajustés par le fabricant de poids et balances Collot [Plassa1996].

En premier lieu, ces étalons furent comparés à l'observatoire de Paris, avant et après nettoyage, au *Kilogramme des Archives*, à l'aide d'une balance spécialement conçue par Collot [Broch1885]. La Commission Mixte conclut que le poids dans le vide de KIII était identique à celui du *Kilogramme des Archives*, dans les limites dues à l'incertitude avec laquelle le

volume de ce dernier était connu. La finition de surface a été décrite comme étant "plutôt jolie mais pas spéculaire" [Thiesen1893].

Le prototype international du kilogramme \mathfrak{K} (KIII, grand K dans toutes les langues) "remplace" donc le *Kilogramme des Archives* en 1889. Il consiste en un cylindre de 39 mm de hauteur et de 39 mm de diamètre, constitué de 90% de platine et de 10% d'iridium. Il est conservé au BIPM à Sèvres (France) dans l'air à pression atmosphérique sous une triple cloche de verre (*Figure I.1.*).

En 1901, lors de la 3^{ème} *Conférence Générale des Poids et Mesures* [Davis2003], la définition de l'unité de masse devient la suivante :

"Le kilogramme (kg) est l'unité de masse. Il est égal à la masse du prototype international du kilogramme."



Figure I.1. : Prototype international du kilogramme \mathfrak{K} [photo BIPM]

De part sa définition, l'unité de masse est supposée constante. Cependant, pour le Système International, le fait qu'un objet matériel subsiste encore comme étalon primaire d'une unité de base du SI peut être considéré comme peu satisfaisant du point de vue de la métrologie car des doutes peuvent surgir quant à la stabilité du prototype international lui-même [Plassa1996].

En effet, le prototype international est sujet aux contaminations environnementales, à l'usure lors des manipulations ou des nettoyages, ainsi qu'aux phénomènes de surface tels que l'absorption, l'adsorption et/ou la désorption [Jabbour1999]. Ainsi, cette instabilité de la masse du prototype international s'est révélée lors des trois vérifications périodiques avec les prototypes nationaux fabriqués entre 1883 et 1884. La *Figure I.2.* montre que la 3^{ème} vérification périodique a révélé des variations de masse pouvant aller jusqu'à 50 μg en un siècle [Girard1994], soit 5.10^{-8} en valeur relative.

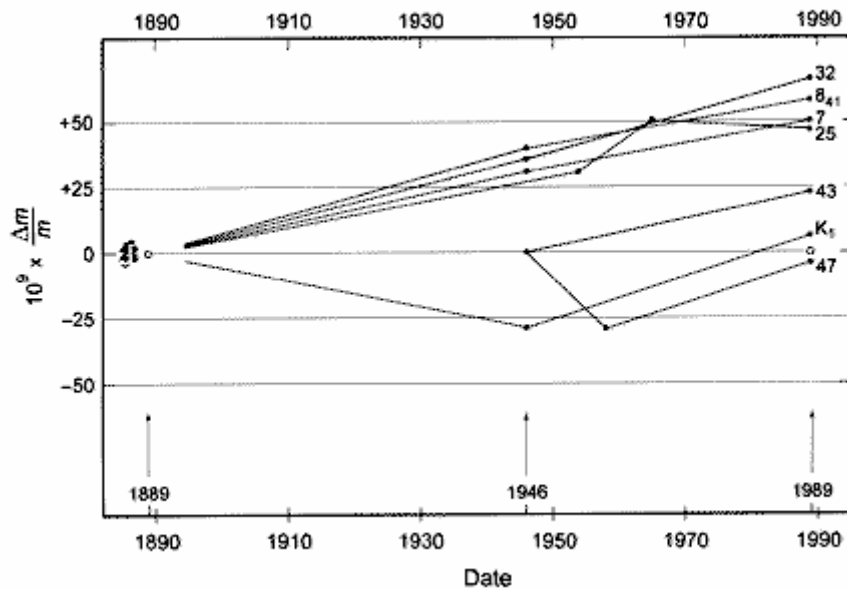


Figure.I.2. : Evolution des étalons nationaux en Pt-Ir par rapport au Prototype International [BIPM]

Cependant, cette étude ne donne aucune information quant à la stabilité du prototype international. Il n'est pas possible d'affirmer que le prototype international du kilogramme perd de sa masse ou que les copies prennent de la masse. La seule conclusion possible est qu'il existe une dérive relative de la masse, car il n'y a aucune raison pour que le prototype international soit plus stable que les copies officielles. Aujourd'hui encore, la cause de cette dérive est inconnue [Jabbour1999]. Les effets de surface interviennent certainement de façon importante, mais ils ne sont pas totalement compris et sont donc mal évalués.

Depuis plusieurs décennies, l'unité de longueur a abandonné la règle de platine pour définir le mètre. Ce dernier est désormais défini par rapport à la vitesse de la lumière. L'unité de masse reste donc la dernière unité de base du SI à être définie par un étalon matériel. Compte tenu de la précision relative des balances commerciales, qui atteint à l'heure actuelle des valeurs inférieures à 10^{-9} , il apparaît clairement que le champ de la métrologie des masses est couramment limité par la définition du kilogramme elle-même. De plus, \mathcal{K} est difficilement accessible et la vérification des prototypes nationaux ne peut s'effectuer fréquemment. Il devient donc impératif de mieux évaluer l'unité de masse actuelle.

De plus, l'incertitude relative sur la stabilité de la masse a des conséquences sur la détermination de trois autres unités de base du SI : la mole, le candela et l'ampère. De même, la définition de grandeurs électriques définies à partir de l'ampère, telles que le volt et l'ohm, mais aussi les valeurs de certaines constantes fondamentales de la physique comme la constante de Planck sont altérées par la dérive de l'unité de masse.

Aux vues de ces constatations, il devient nécessaire de redéfinir le kilogramme en reliant l'unité de masse à une constante physique fondamentale avec une incertitude relative inférieure à 10^{-8} . Si la détermination précise d'une de ces constantes est réalisée, il sera alors possible de caractériser plus exactement la stabilité de l'étalon de masse.

I.3. Les voies pour la redéfinition du kilogramme

I.3.1. Introduction

L'évaluation de la stabilité de l'étalon de masse ne pourra être effectuée que par comparaison à des grandeurs invariantes dans le temps.

Dans l'optique de relier l'unité de masse à une constante invariante de la physique, la décision fut prise lors de la 20^{ème} CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesures) en 1995 puis lors de la 21^{ème} CGPM en 1999 d'inciter les laboratoires de métrologie à entreprendre des études visant à contrôler la stabilité des étalons de masse et de parvenir à une redéfinition du kilogramme. Les recherches aboutirent sur deux types d'approches pour remplacer la définition de l'étalon matériel : les mesures électriques pour relier l'unité de masse à la constante de Planck et le comptage d'atomes pour définir le kilogramme par la constante d'Avogadro (*Figure I.3.*).

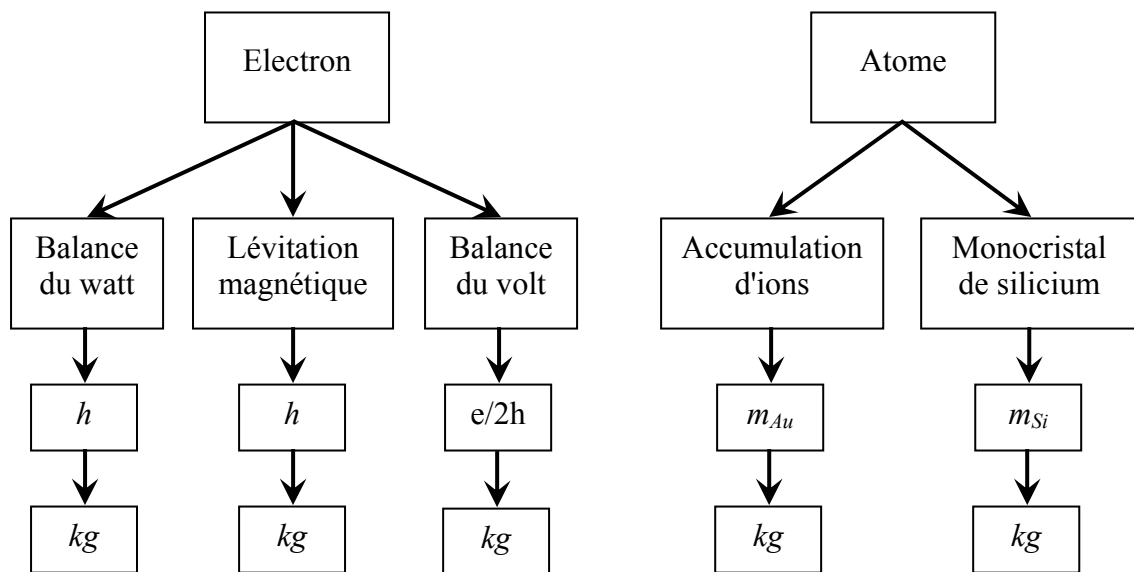


Figure I.3. : Différentes voies pour une nouvelle définition du kilogramme [Haddad2004]

Dans cette partie, nous débutons par les recherches effectuées à l'heure actuelle en métrologie électrique pour améliorer la précision sur les grandeurs telles que le volt ou l'ampère en les reliant à des grandeurs quantiques (constante de Planck), avant de développer les expériences électriques de lévitation magnétique et de balance du volt visant à redéfinir l'unité de masse. Nous terminerons cette partie en nous attachant sur les expériences de comptage d'atomes. La balance du watt, expérience choisie par la France pour la dématérialisation du kilogramme, sera développée dans la partie I.4.

I.3.2. Vers une métrologie électrique quantique ?

I.3.2.1. Introduction

Les grandeurs électriques sont définies dans le Système International d'unités (SI) par rapport à l'ampère, dont la définition, donnée ci-dessous, fut adoptée par la 9^{ème} CGPM en 1948 :

"L'ampère (A) est l'intensité d'un courant électrique constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force égale à $2 \cdot 10^{-7}$ newton par mètre de longueur".

Cependant, la réalisation pratique avec une exactitude élevée de cette définition est très difficile. Afin de réaliser des étalons de référence du volt et de l'ohm, le CIPM recommande, depuis 1990, l'utilisation respective de l'effet Josephson et de l'effet Hall quantique. Ces deux phénomènes sont basés respectivement sur la constante de Josephson K_J (estimateur du rapport $2e/h$) et la constante de Von Klitzing R_{J-90} (estimateur du rapport h/e^2) [Taylor1989]. Les grandeurs électriques sont désormais mesurées en fonction de ces deux constantes, permettant une amélioration des mesures de près de deux ordres de grandeur.

I.3.2.2. Etalon de tension par l'effet Josephson

L'effet Josephson est un phénomène quantique macroscopique observé à très basse température et dans certains métaux [Pöpel1992] [Reymann1993]. Lorsqu'une jonction Josephson (ensemble de deux supraconducteurs séparés par une mince barrière isolante, *Figure I.4.*) est portée à l'état supraconducteur (4K) et est irradiée par un rayonnement hyperfréquence (aux alentours de 70 GHz), il apparaît des niveaux de tension constante proportionnels à la constante de Josephson K_J , tels que :

$$V = n \times f \times \frac{h}{2e} = n \times f \times \frac{1}{K_J} \quad (I.1.)$$

où n est un entier, f la fréquence de la radiation, h la constante de Planck, e la charge de l'électron et K_J la constante Josephson.

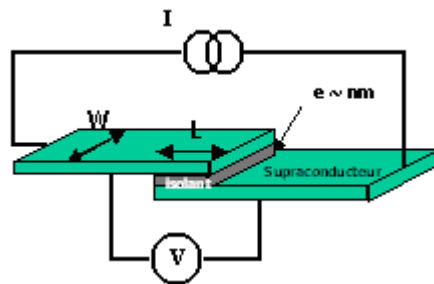


Figure I.4. : Schéma d'une jonction Josephson [www.lne.fr]

La stabilité des références de tension basées sur l'effet Josephson dépend uniquement de la stabilité de la fréquence de l'onde radiative qui peut atteindre 10^{-12} en valeur relative.

Les comparaisons les plus précises de tensions entre deux jonctions Josephson (de technologies différentes mais irradiées à la même fréquence) ont d'ailleurs montré un accord à 2.10^{-16} près en valeur relative [Piquemal2004]. Un accord international lors de la 18^{ème} CGPM de 1990 a adopté une valeur conventionnellement vraie de la constante de Josephson $K_{J-90} = 483\,597,9$ GHz/V. Lorsque qu'elle est exprimée en unités SI, une incertitude relative de 4×10^{-7} lui est associée.

I.3.2.3. Etalon de résistance par l'effet Hall quantique

L'effet hall quantique (EHQ) est observé à très basse température ($< 1,5$ K) dans un gaz électronique à deux dimensions (GE2D) de haute mobilité soumis à une forte densité de flux magnétique appliquée perpendiculairement au plan de conduction [Hartland 1992] [Chua 1999]. Le gaz bidimensionnel peut être réalisé à l'interface d'une hétérostructure AlGaAs/GaAs ou au niveau du canal Drain-Source d'un MOSFET silicium (Figure I.5.).

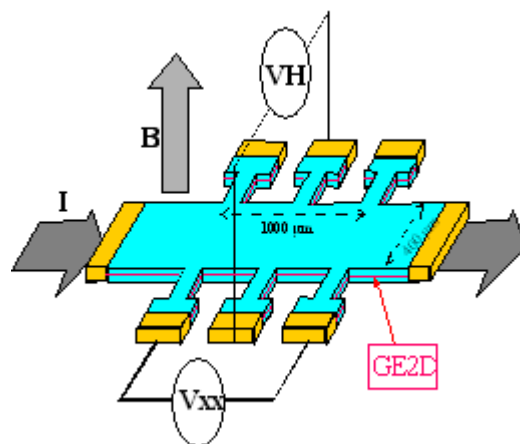


Figure I.5. : Schéma d'un gaz bidimensionnel avec une géométrie de barre de Hall [www.lne.fr]

Le GE2D présente une résistance de Hall, rapport de la tension de Hall au courant, qui peut prendre des valeurs quantifiées ne dépendant que de la constante fondamentale h/e^2 . A basse température et sous fort champ magnétique, on observe des plages de valeurs de B pour lesquelles R_H prend une valeur constante et quantifiée (*Figure I.6.*). La formation de ces plateaux s'accompagne toujours d'une chute de R_{xx} dont la valeur minimale peut être inférieure à $100 \mu\Omega$ [Piquemal2004-2]. Sur ces plateaux, R_H est égale à :

$$R_H = \frac{h}{e^2 i} = \frac{R_K}{i} \quad (I.2.)$$

où i est un entier et R_K la constante de von Klitzing.

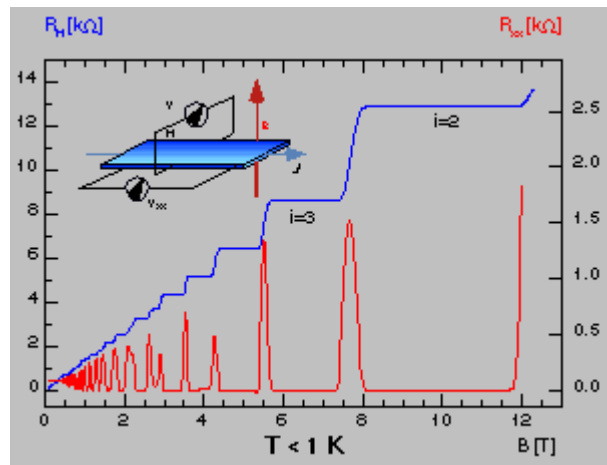


Figure I.6. : Variation de la résistance de Hall en fonction de B [www.metas.ch]

Similairement à l'effet Josephson, le CIPM recommande aux laboratoires nationaux de métrologie depuis le 1^{er} janvier 1990, l'utilisation de l'EHQ pour la conservation de l'ohm. Il fournit un étalon de résistance de valeur R_K/i ($i=2$ ou 4) dont la reproductibilité est assurée à quelques 10^{-10} . La valeur conventionnellement vraie de R_{K-90} est égale à $25\,812,807 \Omega$. Une incertitude relative de 1×10^{-7} entache cette valeur lorsqu'elle est exprimée dans le système SI.

I.3.2.4. Triangle de la métrologie quantique

La matérialisation des effets Josephson et Hall quantique à un haut niveau d'exactitude et plus récemment l'effet tunnel à un électron ont permis de réaliser le triangle de la métrologie quantique (*Figure I.7.*). Cette expérience vise à vérifier, par application de la loi d'ohm, la cohérence des constantes fondamentales h (constante de Planck) et e (charge de l'électron) et des valeurs impliquées dans ces trois phénomènes quantiques, en amenant la redondance nécessaire à l'estimation des incertitudes associées.

Compte tenu de l'écart existant entre l'incertitude relative des constantes K_{J-90} ($1\sigma = 4 \times 10^{-7}$) et R_{K-90} ($1\sigma = 1 \times 10^{-7}$) dans le Système International d'unités, la reproductibilité relative des effets Josephson ($\sim 10^{-11}$) et Hall quantique ($\sim 10^{-10}$), ainsi que l'évolution des besoins en matière d'exactitude sur les grandeurs électriques, il apparaît nécessaire d'améliorer les incertitudes mentionnées ci-dessus.

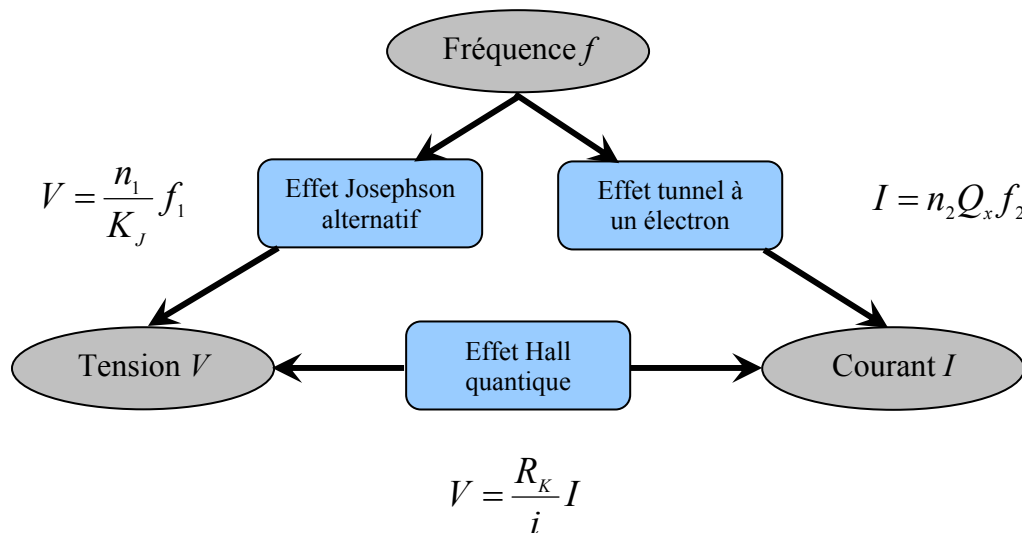


Figure I.7. : Triangle de la métrologie quantique [Haddad 2004]

I.3.3. Les mesures électriques

I.3.3.1. La lévitation magnétique

Le principe de cette expérience, exploré par Sullivan et Frederich [Sullivan1977], se positionne comme une possibilité de réaliser l'ampère. En utilisant la force agissant sur un corps ayant des propriétés diamagnétiques dans un champ magnétique non uniforme, l'expérience permettrait de relier le kilogramme aux effets Hall quantique et Josephson. En effet, quand un supraconducteur dans l'état Meissner (diamagnétisme parfait) est introduit dans le champ magnétique d'une bobine avec une densité de flux décroissante dans la direction verticale, une lévitation stable du corps peut être obtenue (Figure I.8.).

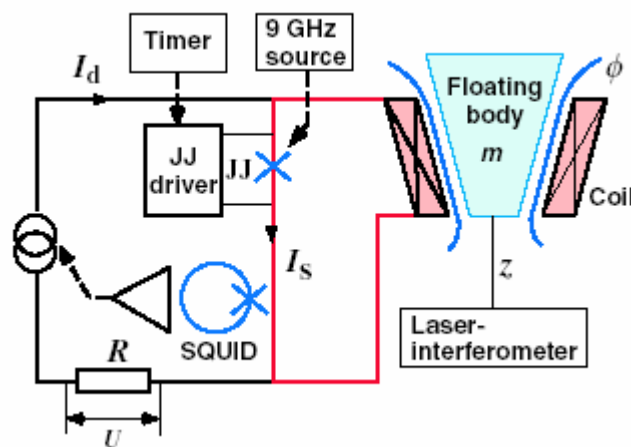


Figure I.8. : Principe de la lévitation magnétique [Einchenberger2003]

L'équation d'énergie du système peut être écrite sous la forme :

$$I \times U \times dt = I \times d\Phi = dA + dW \quad (I.3.)$$

où I est le courant qui circule dans la bobine, U la tension induite dans celle-ci, A le travail effectué par le champ pour soulever le corps et W l'énergie du champ magnétique.

Si le corps en lévitation a des propriétés diamagnétiques idéales et si le circuit d'enroulement est également supraconducteur, les termes d'énergie prennent la forme :

$$A = mgz \qquad W = \frac{1}{2} \Phi I \qquad (I.4.)$$

où m est la masse du corps en lévitation, g l'accélération de la pesanteur et z la hauteur de la masse en lévitation.

En considérant deux positions d'équilibre à des hauteurs Z_i et Z_f , la différence d'énergie entre ces deux points est donnée par :

$$\int_{\Phi_i}^{\Phi_f} I d\Phi = \frac{1}{2} (\Phi_f I_f - \Phi_i I_i) + mg(Z_f - Z_i) \qquad (I.5.)$$

Le courant I de la bobine supraconductrice est contrôlé par un SQUID de façon à ce qu'il soit égal au courant I_d , qui est mesuré par la chute de tension aux bornes d'une résistance de Hall. Lorsque le flux dans la bobine est augmenté de $\Delta\Phi = f_J \times \Delta t \times \Phi_0$, où f_J est la fréquence Josephson, Δt est l'intervalle de temps et Φ_0 le quantum de flux, le corps supraconducteur de masse m est levité et atteint la position d'équilibre Z_i mesurée par un interféromètre laser.

Comme le changement de flux est exprimé en fonction du quantum de flux magnétique, $\Phi_0 = h/2e$ et que le courant dans la bobine supraconductrice peut être mesuré en utilisant les effets Josephson et Hall quantique, l'expérience relie la masse du corps flottant à la constante de Planck. Les difficultés principales à surmonter sont dues aux composantes horizontales des forces de lévitation et aux déformations de l'objet en lévitation. De plus l'objet doit être parfaitement diamagnétique et sa masse doit être connue à basse température.

Cette étude a été menée au National Research Laboratory of Metrology (NRLM, désormais NMIJ) au Japon et au D I Mendeleev Research Institute of Metrology (VNIIM) en Russie. Les incertitudes relatives actuellement obtenues par le NRLM sont de l'ordre de 10^{-6} [Shiota2000].

I.3.3.2. La balance du volt

Dans cette approche, on compare la force électrostatique qui agit entre les plaques d'un condensateur de capacité C avec le poids mg d'une masse étalon m , où g est l'accélération de la pesanteur. Le principe de cette expérience est schématisé dans la *Figure I.9*. La plaque mobile du condensateur est suspendue à la balance. En position d'équilibre, les forces sont liées par la relation suivante :

$$mg = \frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (I.6)$$

où U est la tension aux bornes du condensateur et $\frac{\partial C}{\partial Z}$ le gradient de capacité dans la direction verticale.

La mesure de tension est effectuée par comparaison à un étalon de tension Josephson et la variation de capacité est exprimée en fonction de la résistance de Hall. Ainsi, un lien entre la masse m et la constante de Planck est établi. Dans un dispositif classique, la tension nécessaire est aux alentours de 10 kV et la masse test est de quelques grammes.

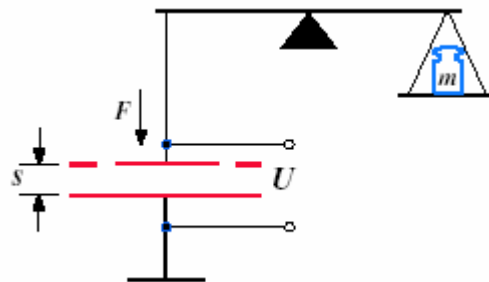


Figure I.9. : Principe de la balance du volt [Eichenberger2003]

En réalisant une telle expérience, Funck et Sienknecht de la Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) [Funck1991] ont atteint une incertitude-type relative de $6,3 \times 10^{-7}$ dans la détermination de h . Après avoir trouvé plusieurs erreurs systématiques dans l'appareillage, ce qui apporta des améliorations, Bego et al. ont proposé une nouvelle configuration pour la balance du volt, en utilisant une tension de 100 kV [Bego1999].

Cependant, les techniques disponibles actuellement ne permettent pas d'atteindre une incertitude meilleure que 10^{-7} . Les problèmes trouvent principalement leur source dans les hautes tensions exigées par l'expérience (10-100 kV), la dépendance en fréquence et en tension de la capacité et ses imperfections mécaniques.

I.3.4. Le "comptage" d'atomes

Alors que les mesures électriques visent à définir l'unité de masse en égalant des puissances mécaniques et électriques, le comptage d'atomes viserait à relier des unités de masse microscopiques aux unités macroscopiques. Dans cette approche, deux pistes peuvent être suivies :

- ✓ Compter le nombre d'atomes dans un objet macroscopique : c'est la base du "Silicon project". Le principe vise à relier la masse macroscopique à la masse atomique via le nombre d'Avogadro.
- ✓ Construire un objet macroscopique atome par atome tout en comptant leur nombre lors de leur accumulation. Cette approche est réalisée par la projection d'un nombre déterminé d'ions sur une cible dont la variation de masse est mesurée.

I.3.4.1. Le projet Avogadro – la sphère de silicium

La constante d'Avogadro, N_a , représente un nombre égal d'entités par mole, quelle que soit la substance. Le projet Avogadro se propose de relier le kilogramme en comptant le nombre d'atomes dans une sphère de silicium [Seyfried1994]. Le silicium a été choisi en raison de sa grande pureté, de sa structure quasi parfaite et de sa disponibilité commerciale. La masse d'une sphère de silicium est reliée à la constante d'Avogadro par l'équation :

$$N_a = \frac{V_{mol}}{V_{atom}} = n \frac{M_{Si}}{m} \frac{V}{V_0} \quad (I.7.)$$

$$\text{avec } V_{mol} = n \frac{M_{Si}}{m} V \quad \text{et} \quad V_{atom} = \frac{V_0}{n} \quad (n = 8 \text{ atomes})$$

où m et V sont la masse et le volume du monocristal de silicium, M_{Si} la masse molaire du silicium mesurée par spectroscopie et V_0 le volume d'une maille élémentaire de silicium mesurée par diffraction des rayons X.

Par cette expérience, la détermination de la constante d'Avogadro est actuellement effectuée avec une incertitude relative de 10^{-7} [Becker2003-1]. Les principales limitations résident dans :

- ✓ La présence d'impuretés et de défauts dans le monocristal de silicium, ce qui perturbe la détermination du volume de la maille élémentaire.
- ✓ La détermination de la composition isotopique du cristal (le silicium possède trois isotopes Si^{28} , Si^{29} , Si^{30}), limitant ainsi la détermination de la masse molaire.

Une réduction de l'incertitude est envisagée en utilisant un cristal contenant 99,99% de Si^{28} , permettant de limiter les corrections sur la détermination de la masse molaire du cristal. En effet, celle de l'atome Si^{28} est connue avec une incertitude relative combinée inférieure à 10^{-9} [Becker2003-2].

I.3.4.2. L'accumulation d'ions

Cette démarche vise à relier le kilogramme à la masse d'une particule fondamentale en comptant un grand nombre d'atomes identiques. Dans l'expérience débutée à la Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), on accumule un nombre donné d'atomes Au^{197} [Glaeser2003] [Becker2003-3]. Le principe est décrit par la *Figure I.10.*

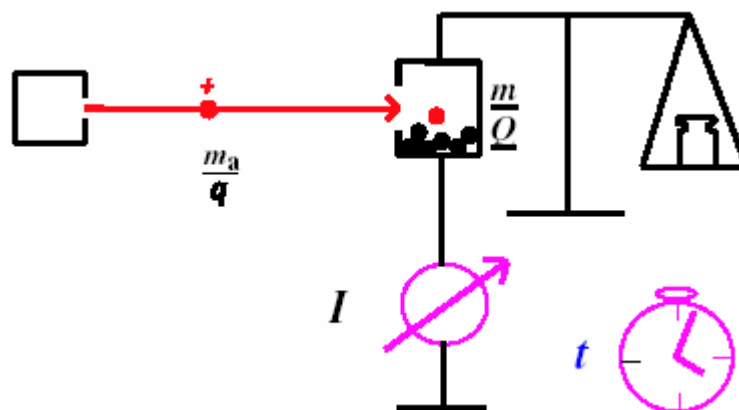


Figure I.10. : Concept expérimental de l'accumulation d'ions d'or [Glaeser2003]

Une source d'ions génère un faisceau d'ions d'or sous vide. Ces ions sont ensuite piégés par une électrode collectrice placée sur le plateau de pesée d'une balance, jusqu'à ce qu'une masse suffisante soit accumulée. Comme les ions en mouvement représentent un courant électrique, le courant I de neutralisation des ions collecté est mesuré puis intégré sur le temps

d'accumulation. La relation entre la masse m d'or accumulée et la charge totale Q calculée par intégration du courant au cours du temps est donnée par la relation suivante :

$$\frac{m_a}{q} = \frac{m}{Q} \quad \text{avec} \quad Q = \int I \times dt \quad \text{et} \quad m_a = m/N \quad (I.8.)$$

où m_a est la masse atomique de l'or, q la charge d'un ion et N le nombre d'ions collectés.

Le nombre d'ions accumulés est égal à $N = \frac{m}{m_a} = \frac{Q}{q}$. La masse m peut donc être calculée en reliant le nombre d'Avogadro à la masse molaire M et au nombre total d'ions injectés:

$$\frac{N}{N_a} = \frac{m}{M} \quad (I.9.)$$

Cependant, le comptage des ions injectés est pratiquement impossible. Avec le courant d'ions utilisé (10 μA), il faudrait des millions d'années pour compter 10 g d'or, même en utilisant les compteurs électroniques les plus rapides.

Une meilleure approche est de mesurer le courant des ions en fonction du temps et de prendre son intégrale pour la charge de tous les ions accumulés. Expérimentalement, le courant est mesuré par la chute de tension sur une résistance dans la ligne de courant. La résistance peut être mesurée en fonction de la résistance de Hall, dont on assume qu'elle est reliée à la constante de Planck, h , et à la charge élémentaire e par la relation :

$$R_H = \frac{h}{n_1 e^2} \quad (I.10.)$$

La tension, elle, peut être mesurée en terme de tension Josephson selon :

$$U_J = n_2 f \frac{h}{2e} \quad (I.11.)$$

où n_1 et n_2 sont des nombres entiers quantiques et f la fréquence d'une radiation micro-onde.

On peut alors écrire l'équation I.8 de la façon suivante:

$$m_a = \frac{2Z}{n_1 n_2} \int f dt m \quad (I.12.)$$

La principale limitation, en dehors du temps d'intégration qui peut être fortement réduit en utilisant une source de bismuth délivrant un courant d'ions de 10 mA, est la difficulté de conserver l'ensemble des ions sur l'électrode collectrice. L'incertitude relative obtenue pour ce genre d'expérience est actuellement de l'ordre de 10^{-3} [Glaeser2003]. Une réduction de cette incertitude d'un facteur supérieur à 100 est attendue par l'utilisation d'ions bismuth en remplacement des ions d'or et par les améliorations de mise en place actuellement en cours.

I.4. La balance du watt

I.4.1. Principe

Une expérience du type balance du watt constitue une alternative pour réduire les incertitudes sur les constantes K_{J-90} et R_{K-90} évoquées dans la partie I.3.2.4. [Lecollinet2001]. En comparant des puissances mécaniques et électriques, elle conduit à la détermination directe du produit $R_K K_J^2$, estimateur de la constante de Planck.

Le principe de la balance du watt a été proposé par B.P. Kibble en 1976 [Kibble1976]. La comparaison entre une puissance mécanique et une puissance électromagnétique résulte d'une mesure effectuée en deux étapes. La première phase, dite statique, effectue la comparaison entre la force de Laplace s'exerçant sur un conducteur parcouru par un courant et placé dans un champ d'induction et le poids d'une masse étalon. La deuxième phase, dite dynamique, permet de déterminer la tension induite aux bornes de ce même conducteur lorsqu'il est déplacé dans le même champ d'induction à vitesse connue. La détermination des grandeurs électriques par comparaisons à l'effet Josephson et à l'effet Hall quantique permet alors de relier directement l'unité de masse à la constante de Planck h ou au rapport $2e/h$. Les schémas de principe de ces deux phases, reportés dans les paragraphes I.4.1.1. et I.4.1.2., illustrent le fonctionnement de la balance du watt française.

I.4.1.1. Phase statique

Un conducteur de longueur l parcouru par un courant I est placé dans un champ magnétique B homogène, de telle sorte que la force de Laplace F_Z qui s'exerce sur celui-ci soit verticale. La force sur le conducteur est compensée par le poids d'une masse m soumise à l'accélération de la pesanteur g . L'équilibre de la balance se traduit par :

$$F = mg = BIl \quad (I.13.)$$

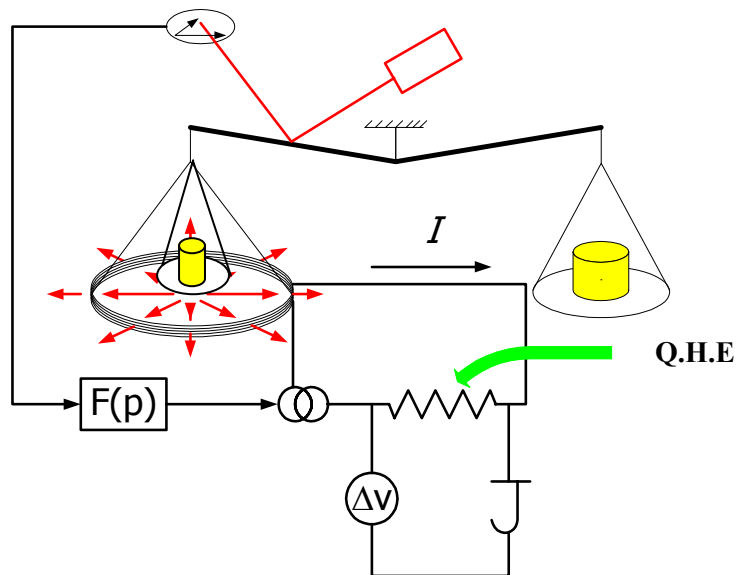


Figure I.11. : Mesure en phase statique

I.4.1.2. Phase dynamique

Cette deuxième phase consiste à déplacer, suivant la verticale, ce même conducteur mais en boucle ouverte cette fois, dans le même champ magnétique avec une vitesse v bien déterminée.

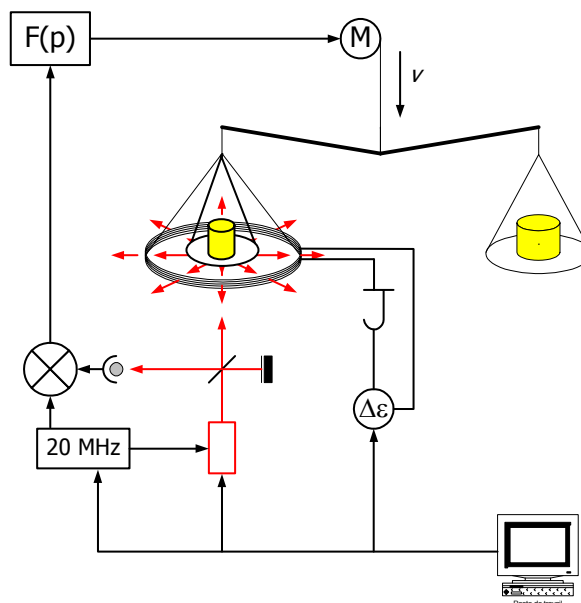


Figure I.12. : Mesure en phase dynamique

La force électromotrice ε induite aux bornes de la bobine est égale à :

$$\varepsilon = Bl \frac{dZ}{dt} = Blv \quad (I.14.)$$

Si l'invariance de l'induction magnétique B et celle de la longueur l de la bobine sont garanties pendant toute l'expérience, le produit Bl peut être éliminé entre les équations (I.13.) et (I.14.). On obtient alors :

$$mgv = \varepsilon I \quad (I.15.)$$

I.4.2. Définition du kilogramme basée sur la constante de Planck

Dans cette égalité, le premier terme représente une puissance mécanique, le second une puissance électrique.

Le courant I , mesuré par la différence de potentiel V provoquée aux bornes d'une résistance R placée en série dans le montage, et la tension ε peuvent être déterminés par comparaison à un étalon de tension à effet Josephson et à un étalon quantique de résistance (EHQ) :

$$mgv = \frac{A}{K_J^2 R_K} \quad (I.16.)$$

avec $A = f_1 f_2 i / k$

A partir des mesures de fréquence d'irradiation f_1 et f_2 , du rapport de résistance k , d'accélération de la pesanteur et de vitesse, on peut déterminer la relation entre la masse et la constante de Planck :

$$\frac{m}{h} = \frac{A}{4gv} \quad (I.17.)$$

La connaissance de la masse permet de déterminer la constante de Planck. Inversement, l'invariance de la constante de Planck constitue une référence à partir de laquelle la stabilité de l'étalon de masse peut être évaluée à tout moment. De plus, l'expérience de la balance du watt permet d'améliorer la connaissance des grandeurs électriques par la détermination de constantes fondamentales liées à l'électricité [Taylor1999].

Les travaux qui ont déjà été menés ont montré qu'une incertitude relative de 10^{-8} peut être atteinte. Cependant, il faut pour cela que chaque terme de l'équation (I.17.) puisse être mesuré avec une incertitude relative inférieure.

I.4.3. Les expériences de balance du watt actuelles

A l'heure actuelle, cinq projets de balance du watt sont réalisés ou en cours de réalisation : au Royaume Uni (National Physical Laboratory – NPL) [Kibble1990] [Robinson1997], aux Etats-Unis (National Institute of Standards and Technology – NIST) [Williams1998] [Olsen1991], en Suisse (Metrologie und akkreditierung schweiz – METAS) [Beer1999] [Beer2001] [Beer2003], et plus récemment en France au LNE [Lecollinet2001] [Geneves2003] et au BIPM. Chaque projet a ses propres spécificités de réalisation et les discussions fréquentes entre les différents instituts permet au projet français d'éviter certains écueils et de proposer des solutions innovantes.

Le développement de l'expérience du NPL a débuté en 1977 (*Figure I.13.*). La balance est formée d'un fléau symétrique de 1,2 m de longueur. Le couteau central supporte une masse de l'ordre de 70 kg. Dans cette expérience, la bobine mobile est placée dans un champ d'induction magnétique radial de 0,5 T engendré par un aimant permanent. La masse étalon de 1 kg est en cuivre doré. Dans la phase statique, le courant dans la bobine est déterminé en mesurant la chute de potentiel créée aux bornes d'une résistance de 50 Ω . Il est de l'ordre de 13 mA. Lors de la phase dynamique, le déplacement total est de 30 mm à une vitesse d'environ 1 mm.s^{-1} . La tension induite aux bornes de la bobine est de l'ordre de 0,5 V. L'ensemble du système est placé sous vide dans une enceinte régulée en température par circulation d'eau [Kibble1990].



Figure I.13. Photo de l'expérience de balance du watt du NPL [Eichenberger2003]

Peu après le Royaume-Uni, vers 1980, le laboratoire américain NIST a développé sa propre expérience. Les principales différences avec la balance du NPL résident dans le

remplacement du fléau par une roue permettant le déplacement vertical de la bobine et dans l'utilisation d'une bobine supraconductrice permettant, par circulation d'un courant, la production d'un champ magnétique de 0,1 T (*Figure I.14*). Pendant la phase statique, le courant circulant dans la bobine est mesuré en plaçant en série une résistance de 100 Ω . Il est de l'ordre de 10 mA. Dans la phase dynamique, la course totale est de 100 mm avec une vitesse de déplacement de 2,5 mm.s⁻¹, et la tension générée est de l'ordre du volt. Comme pour l'expérience anglaise, la masse étalon est de 1 kg. A l'origine, la balance fonctionnait dans l'air. Elle a été modifiée depuis, afin de placer certaines parties sous vide.

Le NIST a déjà obtenu des résultats significatifs avec une détermination de la constante de Planck avec une incertitude type relative combinée d'environ 9.10^{-8} [Taylor1999]. Ces résultats ont d'ailleurs fortement contribué à la détermination de la valeur de la constante de Planck lors du CODATA (Committee on Data for Science and Technology) de 1998.

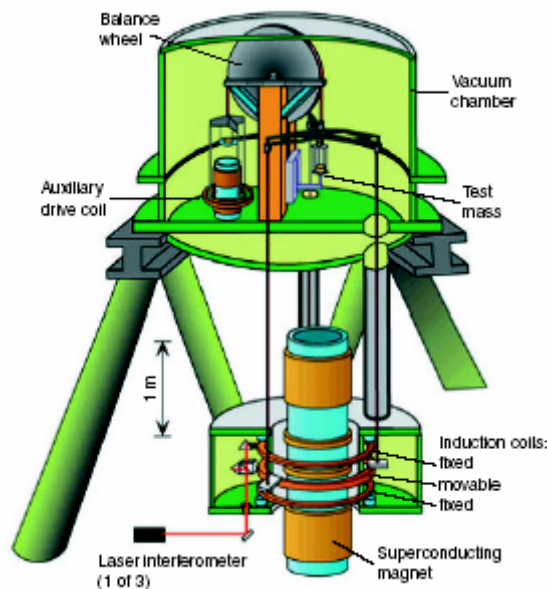


Figure I.14. Schéma de principe de l'expérience du NIST [Eichenberger2003]

Le projet suisse a été développé beaucoup plus récemment (1997). L'expérience est significativement différente des deux précédentes puisque l'objectif est de raccorder une masse de 100g en or. La balance utilisée est un comparateur de masse modifié ayant une portée de 2,2 kg et possédant une résolution de 0,1 μg . La bobine est en forme de 8 et est placée dans l'entrefer d'un aimant permanent délivrant un champ magnétique longitudinal de 0,5 T (*Figure I.15*). Pendant la phase statique, la force s'exerce sur la partie linéaire de la bobine. Dans le mode dynamique, la bobine est désolidarisée de la balance. Le mouvement vertical est transmis à la bobine par un système de parallélogramme déformable. La course est de 30 mm avec une vitesse de 3 mm.s⁻¹. L'ensemble de l'appareillage fonctionne sous vide.

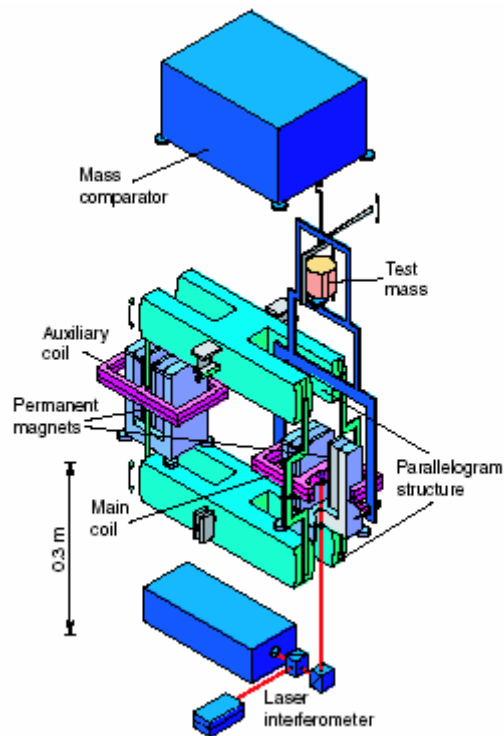


Figure I.15. Schéma de principe de l'expérience du METAS [Eichenberger2003]

I.4.4. La balance du watt du Laboratoire National de Métrologie et d'Essais

Le projet français fait intervenir plusieurs laboratoires, intervenant chacun dans son domaine de compétences (comme indiqué sur la *Figure I.16.*) afin d'obtenir les meilleures incertitudes sur chacune des mesures :

- ✓ Le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE),
- ✓ L'Institut National de Métrologie (LNE-INM),
- ✓ Le Laboratoire Systèmes de Références Temps – Espace (LNE-SYRTE),
- ✓ Le Laboratoire de Génie électrique de Paris (LGEP),
- ✓ Le Laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE)
- ✓ Le Laboratoire d'Instrumentation et de Relations Individu Système (LIRIS)
- ✓ L'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM)

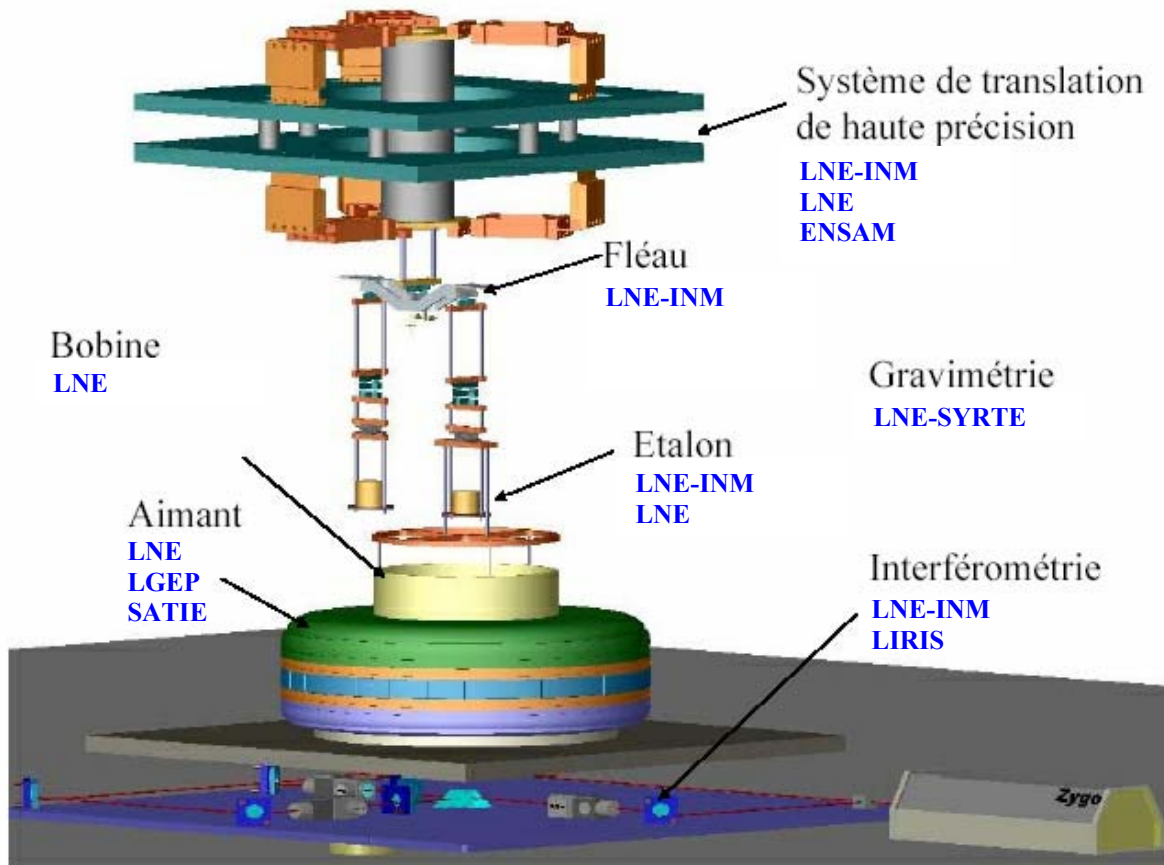


Figure I.16. : La balance du watt française [Ref. LNE]

Dans ce projet [Genevès2004], l'induction permanente sera assurée par un aimant permanent en samarium-cobalt (Sm-Co). L'expérience prévoit un montage équipé d'une balance à fléau symétrique. Un des bras du fléau supporte la bobine et l'étalon de masse, solidaires pendant toute la durée des mesures, l'autre bras supportant une tare. La rectitude de guidage sera assurée par un système de guidage à lames flexibles avec un quadruple cardan permettant de confondre les points d'application des forces électromagnétique et gravitationnelle. La mesure et l'asservissement en vitesse de la bobine seront basés sur un interféromètre optique. Enfin, la valeur de l'accélération de la pesanteur g sera mesurée à proximité de la balance par un gravimètre à atomes froids, développé spécialement en cette occasion.

Les principales caractéristiques de l'expérience sont données dans le *Tableau I.1.*

Induction B	1 T
Ø Bobine D	260 mm
Nombre de tours	600
Masse m	500 g
Courant I	5 mA
Résistance R	200 Ω
Tension E, V	1 V
Vitesse v	2 mm/s
Puissance dissipée	4 mW
Course verticale	40 mm

Tableau I.1. : Principales caractéristiques de l'expérience française de balance du watt [Pinot2005]

I.4.5. L'étalon de masse pour la balance du watt française

Dans l'expérience de balance du watt, l'utilisation d'un étalon en platine iridié risque d'introduire des erreurs lors des comparaisons, en raison de sa susceptibilité magnétique (voir partie III.1). En effet, l'intensité magnétique créée par l'aimant permanent n'est pas négligeable autour de l'étalon bien qu'il soit possible de la réduire à l'aide d'écrans. Or, pendant la phase dynamique, la masse étalon est en mouvement par rapport au champ magnétique. S'il existe un éventuel gradient vertical d'induction magnétique de 10^{-3} Tesla, une erreur de 25 μg sur un kilogramme en platine iridié serait induite, ce qui représente une erreur de $25 \cdot 10^{-9}$ en valeur relative.

De plus, l'expérience de la balance du watt française fonctionne sous vide avec une masse étalon de 500g. Or, le prototype international du kilogramme, lui, est conservé dans l'air. Il faut donc être capable de raccorder dans l'air l'étalon utilisé comme masse de référence dans la balance du watt à un étalon en platine iridié et connaître l'influence sur la masse du passage de l'air au vide.

Ensuite, l'utilisation d'un matériau de forte masse volumique est nécessaire pour réduire la surface active de l'étalon ainsi que les corrections de poussée de l'air lors des comparaisons dans l'air. Enfin, les expériences de balance du watt se déroulent sur de longues périodes. Il est donc nécessaire de disposer d'un matériau très stable dans le temps en limitant en particulier les effets de dégazage.

Un des schémas de raccordement de l'étalon de la balance du watt au Prototype international du kilogramme pourrait être le suivant (*Figure I.17.*):

- ✓ La référence française, le **Pt 35**, est raccordé au Prototype international du kilogramme par le BIPM, et est connue avec une incertitude relative de 5.10^{-9} ,
- ✓ On peut alors raccorder dans l'air un étalon de travail en platine iridié (**Pt_T**) par comparaison au **Pt 35**,
- ✓ Ensuite en réalisant un empilement de 8 disques de 125g en platine iridié formant un ensemble de 1 kg et en effectuant des comparaisons successives dans l'air et dans le vide entre cet empilement et **Pt_T**, il sera alors possible d'évaluer les variations de masse du platine iridié lors de son transfert entre l'air et le vide,
- ✓ L'étalon pour la balance du watt devant faire 500g, il sera nécessaire d'en réaliser deux pour disposer d'un empilement de 1 kg (BW1 et BW2),
- ✓ Les comparaisons successives dans l'air et dans le vide de l'empilement (BW1 + BW2) avec l'étalon **Pt_T** permettront alors de connaître les variations de masse de l'alliage retenu pour l'étalon de la balance du watt lors du transfert air-vide par rapport au platine iridié,
- ✓ Enfin, la comparaison, dans l'air et dans le vide, des deux masses de 500g destinées à la balance du watt permettra d'évaluer la stabilité de ces étalons.

Dans ce schéma de raccordement, l'étalon de masse destiné à la balance du watt sera raccordé au **Pt 35** et la stabilité du matériau lors du transfert entre l'air et le vide sera connue. De plus, deux étalons seront disponibles, ce qui réduira les risques de perte de traçabilité entre la référence nationale et l'étalon de la balance du watt.

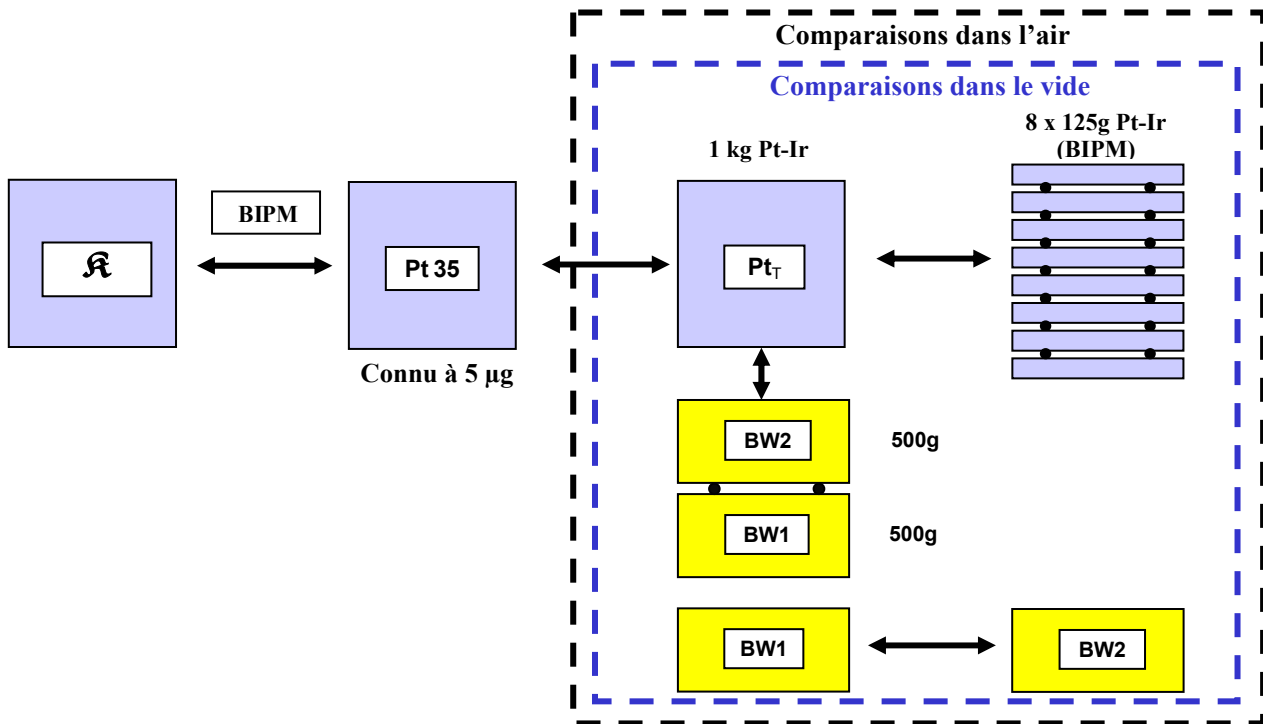


Figure I.17. : Schéma de raccordement de l'étalon de la balance du watt au prototype international du kilogramme

La recherche d'un matériau stable présentant une très faible susceptibilité magnétique et de forte masse volumique a déjà fait l'objet de plusieurs études. Le NPL utilise une masse de un kilogramme en cuivre OFHC (Oxygen Free High Conductivity) de grande pureté avec un revêtement en or [Robinson1997]. Le NIST et le METAS, quant à eux, ont réalisé des étalons en or pur [Eichenberger2003] : deux étalons totalisant une masse de 1 kg pour l'institut américain et un étalon de 100 g pour le laboratoire suisse.

L'or (comme le cuivre) se positionnait comme un bon candidat en raison de sa susceptibilité magnétique volumique très faible (de l'ordre de 10^{-5}), de sa masse volumique élevée et de sa bonne tenue à la corrosion. Cependant, le NIST a observé une usure importante de ses masses à la suite de campagnes intensives de mesures [Newell1999]. En effet, en raison de la faible dureté de ce métal à l'état pur, variant de 25 Hv à l'état recuit à 60 Hv à l'état écroui [Metals Handbook], la détérioration des étalons s'est avérée rapide. Les laboratoires américain et suisse ont d'ailleurs pour ainsi dire renoncé à l'utilisation de cette matière pour l'étalon de référence dans leur balance du watt.

Le NIST, grâce aux dimensions de son appareillage (une distance $>3\text{m}$ entre l'aimant et la masse référence), est moins sujet aux perturbations magnétiques et a reconsidéré l'alliage Pt-Ir10 ainsi que des aciers inoxydables spécifiques [Newell1999]. Le METAS, quant à lui, étudie d'autres pistes et s'est orienté vers des alliages d'or platiné, similaires à l'or pur au

niveau magnétique et possédant une dureté supérieure. La société Johnson Matthey a d'ailleurs élaboré un alliage Au-Pt10 pour le laboratoire suisse, mais l'homogénéité microstructurale de l'alliage s'est avérée insuffisante.

Dans le cadre de la définition et de la caractérisation d'un nouvel alliage métallique pour palier les lacunes de l'alliage de platine iridié dans les expériences française et suisse de la balance du watt, un projet européen a débuté en 2003. Ce projet, nommé EUROMET Mass 734, s'intitule *"Study of materials for the realization of mass standards"* et regroupe 9 participants, pilotés par le LNE-INM :

- ✓ Le BIPM,
- ✓ Le CECM, L'ENSMP, le LNE, le LNE-INM, Le LP CNAM, le LPUB pour la France,
- ✓ Le METAS pour la Suisse,
- ✓ Le SP pour la Suède.

Les recherches actuelles, sur les conseils de R. Davis du BIPM, s'orientent vers des alliages en or platiné comme a testé le METAS, mais en contrôlant la microstructure afin de parvenir à un matériau homogène permettant d'espérer une grande stabilité de la masse au cours du temps. D'autres pistes sont également explorées pour palier l'éventuel échec de ce type d'alliages. La caractérisation de ces différents matériaux est regroupée dans le Chapitre III. La 1^{ère} partie de ce travail de thèse est donc de caractériser, au niveau métallographique, un alliage métallique destiné à la réalisation de l'étalon de la balance du watt.

I.5. Les étalons secondaires

Pour assurer la diffusion de la grandeur masse, les laboratoires nationaux de métrologie (LNM) doivent disposer d'étalons de référence multiples et sous multiples de kilogramme, raccordés métrologiquement aux prototypes nationaux en platine iridié.

Lorsque l'on se penche sur le schéma de raccordement des multiples du kilogramme du prototype national (**Pt 35**) jusqu'à 50 kg au LNE (*Figure I.18.*), on s'aperçoit que la quantité de matière nécessaire est importante (~300 kg). De plus, ce schéma se limite au raccordement du kilogramme jusqu'à 50 kg. Or la gamme d'étalons de référence disponibles au LNE couvre la gamme de 1 mg à 5 tonnes. L'utilisation d'un matériau précieux comme le platine iridié n'est donc pas envisageable pour des raisons évidentes de coût.

Les étalons utilisés actuellement sont pour la plupart réalisés dans des alliages commerciaux en acier inoxydable. Afin de servir d'étalon de transfert, le LNE-INM a aussi sélectionné un alliage à base de cobalt, l'Alacrite XSH, et le NPL un alliage à base de nickel développé dans les années 1950, le Nimonic 105 [Plassa1984] [Plassa1989] [Plassa1993]. Cependant, ce type d'alliages présente un certain nombre d'inconvénients, comme des susceptibilités magnétiques relativement élevées ou encore des duretés relativement faibles. En ce qui concerne le magnétisme, des forces parasites, non discernables des forces gravitationnelles lors de la détermination de la masse, risquent d'apparaître en raison d'interactions entre étalons de masse ou avec les comparateurs de masse. Au sujet des faibles duretés, l'obtention de surfaces présentant un aspect "poli miroir" est rendue délicate et l'usure des étalons lors des fréquentes manipulations est accrue.

De plus, l'instabilité de leur masse est supérieure à celle des étalons en platine iridié. Si les résultats obtenus lors de comparaisons entre les différents types de matériaux sont similaires, en termes d'effets de surface, les différences de masse volumique permettent aux étalons en platine iridié de réduire par un facteur 2 (au moins) la surface en contact avec l'atmosphère environnante, et ainsi les phénomènes de réactivité de surface sont largement réduits [Davidson2003].

Et comme les laboratoires industriels demandent couramment des étalonnages réalisés avec une incertitude relative de 1.10^{-7} , la stabilité des étalons des laboratoires nationaux de métrologie doit être la meilleure possible. Pour profiter de l'amélioration attendue de la conservation de l'unité de masse grâce à l'expérience de balance du watt et assurer son transfert aux multiples et sous-multiples du kilogramme, il faut donc améliorer la stabilité des étalons secondaires de référence utilisés par les laboratoires nationaux de métrologie en définissant de nouveaux matériaux.

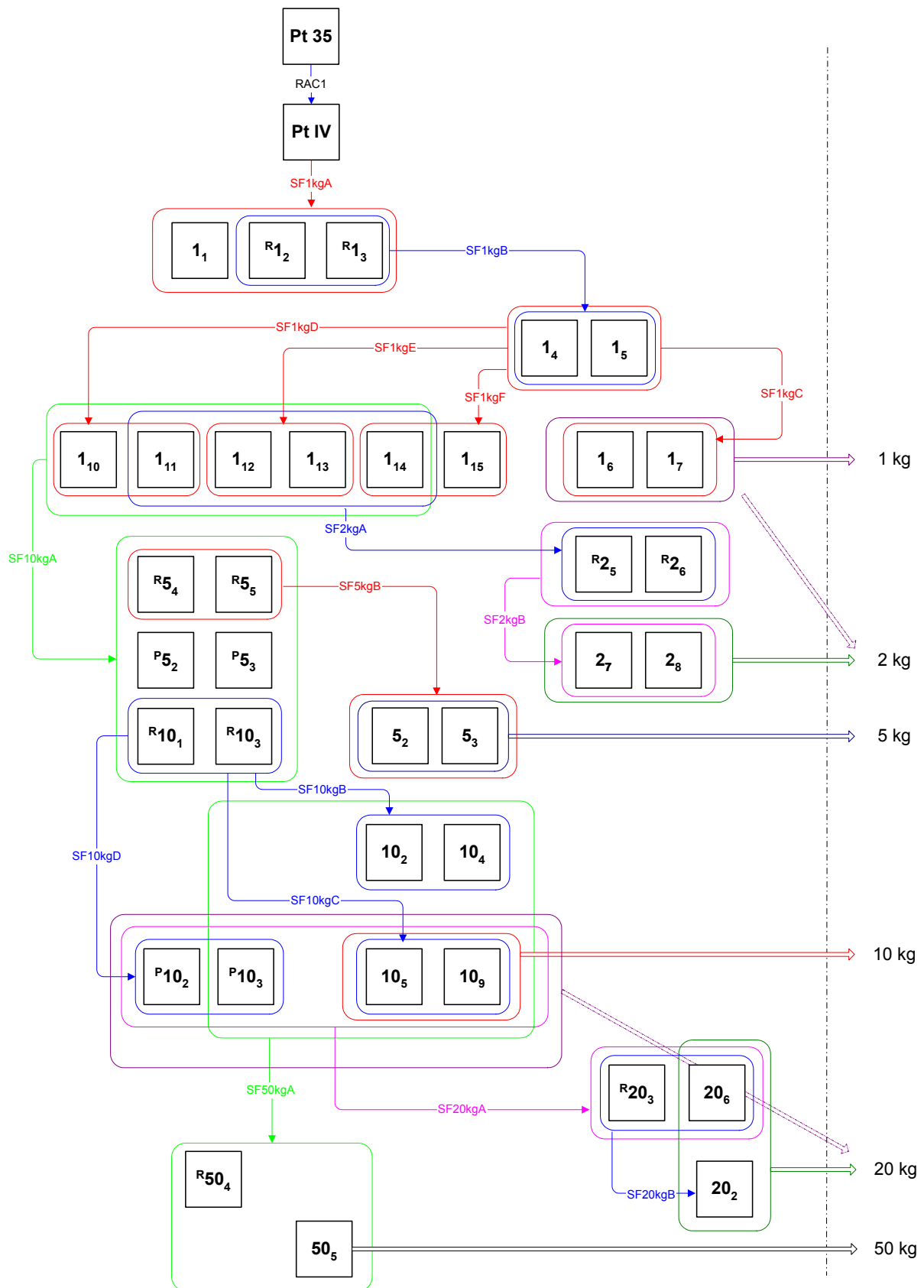


Figure I.18. : Schéma de raccordement des multiples du kilogramme du prototype national jusqu'à 50 kg [LNE2002-1]

Concernant l'élaboration d'étalons de référence secondaires, il n'existe pas de règle prescrivant un matériau spécifique. Plusieurs études ont d'ailleurs été menées sur différents matériaux.

Tout d'abord, en 1911, le CIPM a évoqué l'idée d'utiliser le tantale [Thornton1939]. Le tantale, grâce à une faible chaleur spécifique, permettrait aux masses d'atteindre rapidement la température de l'enceinte de la balance, malgré sa faible conductivité. De plus, avec un coefficient d'expansion thermique extrêmement faible, les changements de volume seront négligeables pour les fluctuations ordinaires de température. Cependant, ce métal possède une forte masse volumique ($16,6 \text{ g.cm}^{-3}$), ce qui augmenterait le terme correctif de façon importante lors de la conversion de "masse apparente" à "masse vraie" avec les étalons en laiton ou en bronze (matériaux utilisés à l'époque pour les étalonnages courants). Enfin, la réalisation d'étalons de grandes dimensions pose de grandes difficultés. En raison d'un point de fusion très élevé (2850°C), les pièces de tantale étaient préparées par métallurgie des poudres. Ce mode d'élaboration rend difficile l'obtention de lingots exempts de porosité. Malgré les progrès réalisés depuis cette époque en matière d'élaboration, ce métal n'a pas été reconsidéré pour la réalisation d'étalons de masse.

Ensuite, Thornton s'est intéressé au zirconium [Thornton1950]. Ce métal présente de larges similarités avec le tantale, malgré une affinité supérieure pour l'oxygène. Il est relativement dur à l'état pur et possède nombres des propriétés requises. De plus, son point de fusion n'est pas excessivement haut (1855°C), ce qui permet d'obtenir plus facilement un matériau non poreux par fusion. De plus, sa masse volumique ($6,5 \text{ g.cm}^{-3}$) permet d'avoir un faible terme correctif lors de la conversion de "masse apparente" à "masse vraie" avec les étalons en laiton. Les conclusions de cette étude furent les suivantes : dès que le zirconium avec la pureté requise sera disponible en quantité suffisante et à un prix acceptable, il est raisonnable d'envisager de réaliser des poids fractionnaires dans ce métal. Cependant, de façon identique au tantale, sa métallurgie était insuffisamment développée et les études n'ont pas été poursuivies.

Un troisième métal a également été testé. Il s'agit du niobium [Plassa1988] [Plassa1995]. Ce métal est de densité moyenne ($8,57 \text{ g.cm}^{-3}$), est peu réactif chimiquement et sa susceptibilité magnétique est faible, sans risque de formation de domaines magnétiques. Les études de stabilité massique effectuées ont montré une augmentation de la masse lors de la 1^{ère} année, mais ensuite, cette dernière s'est révélée constante. La prise de masse initiale est attribuée à la couche d'oxyde Nb_2O_5 spontanément formée et passivant le matériau. Cet oxyde est très stable (température de décomposition dans l'air : 1370°C) et protège le matériau de toute forme de corrosion. De plus, grâce au progrès de la métallurgie et des méthodes de raffinage par aluminothermie, il est disponible sous forme pure en quantité suffisante pour la réalisation d'étalons. D'autre part, pour compenser la faible dureté du matériau à l'état pur, il serait envisageable de le doper avec de l'azote. La dureté serait améliorée et on n'observerait pas de variations notables de ses propriétés chimiques. Cependant, malgré les prédispositions

du matériau, son élaboration se révèle extrêmement onéreuse (environ 1000 \$/kg). Un tel coût invalide irrémédiablement ce métal pour la réalisation d'étalons de masse secondaires.

En sus de ces études visant à sélectionner de nouveaux matériaux, la métrologie des masses s'est largement penchée sur la stabilité des matériaux utilisés à l'heure actuelle. Cependant, ces études se sont intéressées principalement aux phénomènes intervenant à la surface des étalons, et ce même sur les étalons en platine iridié. Ces études sont principalement basées sur les effets de la contamination de surface, de la résistance à la corrosion, de l'influence du nettoyage, de l'adsorption d'eau ou encore des effets de température, de pression et d'humidité [Kochsiek1982] [Plassa1989] [Plassa1993] [Ikeda1993] [Plassa1994] [Schwartz1994-1] [Schwartz1994-2] [Pinot 1994] [Cumpson1994] [Seah1994] [Pinot1996] [Pinot1997] [Plassa1998] [Angelini1998] [Angelini1998] [Taillade1999]. Ces études, qui seront développées dans le chapitre III montrent les difficultés rencontrées pour garantir la stabilité de la masse des étalons actuels dans le temps.

De plus, peu de relations ont été établies entre la structure en volume des matériaux et leur comportement pondéral. Une étude métallographique sur deux types de matériaux (aciers inoxydables et superalliages à base de nickel dont le Nimonic 105) a d'ailleurs mis en évidence un certain degré d'inhomogénéité de ces alliages, malgré la bonne qualité générale des matériaux [Plassa1984]. Il est donc apparu nécessaire d'étudier l'homogénéité en volume des matériaux utilisés actuellement pour la réalisation d'étalons de masse secondaires, avant de se pencher sur la sélection de nouveaux matériaux et étudier leur stabilité pondérale.

Le second objectif de ce travail de thèse consiste donc à effectuer la caractérisation métallographique des matériaux actuels et à sélectionner de nouveaux alliages susceptibles de convenir à la réalisation d'étalons de masse de référence secondaires. Ces alliages seront sélectionnés en fonction de leur composition, de leur mode d'élaboration et des propriétés physiques requises par un cahier des charges. Ensuite, leur stabilité pondérale sera évaluée à travers différentes études, tout en les comparant aux alliages actuels.

I.6. Références

- [Angelini1998]. E. Angelini, P. Bianco, M. Plassa, "Instability of stainless steel reference weights due to corrosion phenomena", 1998, *Corrosion Science*, **40**, n°7, pp. 1139-1148
- [Becker2003-1]. P. Becker, "Tracing the definition of the kilogram to the Avogadro constant using a silicon single crystal", 2003, *Metrologia*, **40**, pp. 366-375
- [Becker2003-2]. P. Becker, H. Bettin, H.U. Danzebrink et al., "Determination of the Avogadro constant via the silicon route", 2003, *Metrologia*, **40**, pp. 271-287
- [Becker2003-3]. P. Becker, M. Glaeser, "Avogadro constant and ion accumulation: steps towards a redefinition of the SI unit of mass", 2003, *Measurement science and technology*, **14**, pp. 1249-1258
- [Beer1999]. W. Beer, B. Jeanneret, B. Jeckelmann, et al., "A proposal for a new moving-coil experiment", 1999, *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, **48**, pp. 192-195
- [BIPM1998]. BIPM, "The International System of Units (SI), 1998, 7th edition
- [Broch1885]. O.J. Broch, "Rapport de la Commission Mixte chargée de la comparaison du nouveau prototype du kilogramme avec le Kilogramme des Archives de France", 1885, *Travaux et Mémoires du BIPM*, **4**, pp. 1-27
- [Cumpson1994]. P.J. Cumpson, M.P. Seah, "Stability of reference masses I : evidence for possible variations in the mass of reference kilograms arising from mercury contamination", 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 21-26
- [Davidson2003]. S. Davidson, "A review of surface contamination and the stability of standard masses", 2003, *Metrologia*, **40**, pp. 324–338
- [Davis2003]. R.S. Davis, "The SI unit of mass", 2003, *Metrologia*, **40**, pp. 299-305
- [Eichenberger2003]. A. Eichenberger; B. Jeckelmann, P. Richard, "Tracing Planck's constant to the kilogram by electromechanical methods", 2003, *Metrologia*, **40**, pp. 356-365
- [Genevès2005]. G. Genevès, P. Gournay, A. Gosset et al, "The BNM watt balance project", 2005, *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, **54**, pp. 850-853
- [Girard1994]. G. Girard, "The third periodic verification of national prototypes of the kilogram (1988-1992), 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 317-336

[Glaeser1991]. M. Glaeser, "Proposal for a novel method of precisely determining the atomic mass unit by the accumulation of ions", 1991, *Review of scientific instruments*, **62**, pp. 2493-2494

[Guedj2000]. D. Guedj, *Le mètre du Monde*, 2000, Seuil

[Haddad2004]. D. Haddad, " Mesure et contrôle de position et vitesse à l'échelle nanométrique : application à la balance du watt", 2004, *Thèse de doctorat de l'UVSQ*

[Ikeda1993]. S. Ikeda, K. Uchikawa, Y. Hashiguchi et al., "Surface analytical study of cleaning effects and the progress of contamination on prototypes of the kilogram", 1993, *Metrologia*, **30**, pp. 133-144

[Jabbour1999]. Z.J. Jabbour, "The Kilogram : last remaining artifact", 1999, *NCSL Workshop & Symposium*, 11-15 juillet 1999, Charlotte (NC), pp. 327-331

[Kibble1990]. B.P. Kibble, I.A. Robinson, J.H. Belliss, "A realization of the SI Watt by the NPL Moving-coil Balance", 1990, *Metrologia*, **27**, pp. 173-192

[Kochsiek1982]. M. Kochsiek, "Measurement of water adsorption layers on metal surfaces", 1982, *Metrologia*, **18**, pp. 153-159

[Lecollinet2001]. M. Lecollinet, C. Bordé, M. Chambon et al., "Vers une balance du watt française", 2001, *Congrès de Métrologie*, 20-25 octobre 2001, Saint-Louis, France

[LNE2002-1]. "Schéma de raccordement des étalons du LNE au prototype national", 2002, *Document interne de la division 33 du LNE*, **Ref. 331 M 0405-01**

[Lo-Hive1998]. J.P. Lo-Hive, G. Genevès, "Comparaisons d'étalons Josephson de tension à effet Josephson", 1998, *Bulletin du BNM*, **111**, pp. 3-12

[Maudet1927]. L. Maudet, *La création du BIPM et son œuvre*, 1927, Ed. Guillaume Ch., pp. 240-258

[McDonald1960]. D. McDonald, L.B. Hunt, *History of platinum and its allied metals*, 1960, Ed. Johnson Matthey, **15-16**

[Metals Handbook]. *Metals Handbook*, **Vol. 2**, 2002

[Moreau1975]. H. Moreau, *Le système métrique*, 1975, Editions Chiron

[Olsen1991]. P.T. Olsen, W.L. Tew, E.R. Williams et al., "Monitoring the mass standard via the comparison of mechanical to electrical power", 1991, *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, **40**, n°2, pp. 115-120

- [Pinot 1994]. P. Pinot, "Stability of mass standards made of XSH Alacrite: gravimetric study of the influence of cleaning", 1994/95, *Metrologia*, **31**, pp. 357-365
- [Pinot1996]. P. Pinot, "Etude de la stabilité des étalons de masse : application à l'étude des étalons de masse en Alacrite XSH", 1996, *Thèse de doctorat CNAM*
- [Pinot1997]. P. Pinot, "Stability of XSH Alacrite mass standards : study of the effect of the BIPM cleaning/washing method", 1997, *Metrologia*, **34**, pp. 133-141
- [Pinot2005]. P. Pinot, G. Genevès, P. Juncar et al., "Expérience française de balance du watt : conception et réalisation du comparateur de forces", 2005, 12^{ème} *Congrès International de Métrologie*, 20-23 juin 2005, Lyon, 6 p.
- [Piquemal2004]. F. Piquemal, "Etalons électriques fondamentaux actifs", 2004, *Techniques de l'ingénieur*, **R908**
- [Piquemal2004-2]. F. Piquemal, "Etalons électriques fondamentaux passifs", 2004, *Techniques de l'ingénieur*, **R905**
- [Plassa1984]. M. Plassa, M. Tolomelli, A. Torino, "Chemical properties of alloys for mass standards", 1984, *Proceedings of 10th IMEKO TC3 conference*, pp. 85-90
- [Plassa1988]. M. Plassa, E. Olzi, "Niobium as a possible constituent of mass standards", 1988, *Document CCM/88-13*
- [Plassa1989] M. Plassa, "La stabilité des étalons de masses", 1989, *Bulletin du BNM*, **76-77**, pp. 27-35
- [Plassa1993]. M. Plassa & al., "A special stainless steel for mass standards", 1993, *Proceedings of the international congress Mass and its Measurements*, Modena, Italy, pp. 216-219
- [Plassa1994]. M. Plassa, E. Angelini, "Variations in the mass of standard weights due to the contact with water", 1994, *Proceedings of the 13th IMEKO TC3 conference*
- [Plassa1995]. M. Plassa., A. Torino, E. Olzi, "Properties of niobium considered as a possible material for mass standards", 1995, *Proceedings of the 14th IMEKO TC3 conference*, Warszawa, Poland, pp. 29-34
- [Plassa1996]. M. Plassa, "Le prototype international du kilogramme; Un étalon réussi ; Histoire de son choix et de sa réalisation", 1996, *Bulletin du BNM*, **104**, 23-29

[Quinn1986]. T.J. Quinn, "New techniques in the manufacture of platinum-iridium mass standards", 1986, *Platinum Metals Review*, **30**, (2), pp. 74-79

[Robinson1997]. I.A. Robinson, B.P. Kibble, "The NPL moving coil apparatus for measuring the Planck's constant and monitoring the kilogram", 1997, *IEEE Transactions on Instrumentation and measurement*, **46**, pp. 596-600

[Schwartz1994-1]. R. Schwartz, "Precision determination of adsorption layer on stainless steel mass standards by mass comparison and ellipsometry; part I: Adsorption isotherms in air", 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 117-128

[Schwartz1994-2]. R. Schwartz, "Precision determination of adsorption layer on stainless steel mass standards by mass comparison and ellipsometry; part II: Sorption phenomena in vacuum", 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 129-136

[Seah1994]. M.P. Seah, J.H. Qiu, P.J. Cumpson, J.E. Castle, "Stability of reference masses II: The effect of environment and cleaning methods on the surfaces of stainless steel and allied materials", 1994, *Metrologia*, **34**, pp. 93-108

[Seyfried1994]. P. Seyfried, P. Becker, "The role of N_a in the SI: an atomic path to the kilogram", 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 167-172

[Taillade1999]. F. Taillade, J.C. Canit, F. Lepoutre et al., "Une méthode purement optique pour évaluer la pollution lors du nettoyage de la surface des étalons de masse", 1999, *Bulletin du BNM*, **115**, pp. 17-26

[Taylor1999]. B.N. Taylor, P.J. Mohr, "On the redefinition of the kilogram", 1999, *Metrologia*, **36**, pp. 63-64

[Thiesen1893]. M. Thiesen, "Kilogrammes prototypes", 1893-1899, *Travaux et Mémoires du BIPM*, **8-9**

[Thornton1939]. W.M. Thornton, Jr., "Tantalum as a material for standards of mass", 1939, *Journal of chemical education*, **16**, pp. 157-160

[Thornton1950]. W.M. Thornton, Jr., E.S. Hauber, "Zirconium as a material for fractional weights", 1950, *Journal of the Franklin institute*, **250**, pp. 39-44

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- II.1. Observations et analyses**
- II.2. Analyses thermiques**
- II.3. Analyses chimiques**
- II.4. Mesure de la dureté**
- II.5. Mesure de la susceptibilité magnétique**
- II.6. Mesure de la masse volumique d'un alliage**
- II.7. Comparaisons de masse**
- II.8. Nettoyage des étalons de masse**
- II.9. Références**

Afin de caractériser les différents matériaux présentés dans cette étude, tant au niveau microstructural qu'au niveau des phénomènes intervenant à leur surface, plusieurs techniques d'observation et d'analyse ont été nécessaires.

Ce chapitre recense ces différentes techniques. Tout d'abord, nous nous intéresserons aux différents moyens permettant la caractérisation en volume des matériaux d'une échelle microscopique à une échelle nanoscopique. Une autre technique de microscopie utilisée pour l'étude de la rugosité des surfaces sera également présentée.

Des analyses thermiques et chimiques ont été réalisées pour étudier les phénomènes de surface. D'autres paramètres, tels que la dureté, la susceptibilité magnétique ou encore la stabilité de la masse ont également été mesurés. La description des différents appareillages expérimentaux est effectuée dans ce chapitre.

Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons les différentes méthodes de nettoyages ayant fait l'objet d'études en métrologie des masses.

II.1. Observations et analyses

II.1.1. Polissage

. Quelle que soit la technique utilisée, les échantillons nécessitent d'être polis minutieusement. Suivant le type d'échantillon approvisionné, un enrobage est nécessaire. Celui-ci a été effectué à l'aide d'une résine polymérisant à chaud sous pression (180°C/10 min/ 20 kN).

Après tronçonnage (et un éventuel enrobage), les échantillons sont polis à l'aide de papier abrasif puis de pâte diamantée. Dans un premier temps, tous les échantillons sont polis au papier SiC de grades successifs 400, 600 puis 1200. Ensuite, en fonction de la dureté des matériaux, deux types de procédures de polissage ont été adoptés :

- ✓ Matériaux durs : polissage à la pâte diamantée 6 μm , 3 μm et 1 μm sur drap tissé (dit "dur"),
- ✓ Matériaux mous : polissage au papier SiC de grade 2400 puis 4000 suivi d'un polissage à la pâte diamantée de 1 μm sur drap floqué (dit "mou").

Avant chaque passage à un abrasif de plus petite granulométrie, les échantillons sont nettoyés à l'alcool dans un bain à ultrasons pour supprimer les impuretés et les restes d'abrasifs. Tous les matériaux subissent finalement un polissage rapide (<1 min) à l'OPS (solution de silice colloïdale en suspension) imbibant un drap en néoprène afin d'éliminer les dernières rayures.

Les différents matériaux sont ensuite attaqués chimiquement afin de mettre en évidence les microstructures. Les différents réactifs utilisés suivant les matériaux sont précisés en Annexe 1. Pour certains alliages, aucune attaque chimique n'a permis de révéler leur structure. Ces matériaux seront caractérisés en microscopie électronique en transmission. Le mode de préparation de ces échantillons est décrit dans le paragraphe I.1.4. de ce chapitre.

II.1.2. Microscopie optique

Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope binoculaire de type Axiovert 405M (ZEISS) en fond clair ou en lumière polarisée. Cet appareil permet la détermination de la structure des matériaux à gros grains ainsi que le repérage de pores sur de larges zones.

II.1.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode permettant de voir des détails très petits sur un échantillon. Sa résolution est de l'ordre de 0,1 μm . Elle consiste à mettre un échantillon sous vide puis à le bombarder avec un faisceau d'électrons. Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon. Ils sont diffusés de manière élastique ou inélastique, la zone influencée prenant la forme d'une poire.

Les électrons diffusés de manière élastique, c'est à dire conservant leur énergie cinétique, sont appelés électrons retrodiffusés. Leur diffusion résulte principalement de l'interaction coulombienne entre l'électron incident et le noyau de l'atome affecté. Ces électrons retrodiffusés permettent d'obtenir des contrastes liés à la composition chimique de l'échantillon. Le signal est d'autant plus intense que l'atome ciblé est lourd. Au cours du choc, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes. Ils provoquent l'ionisation de l'atome considéré et l'éjection d'un électron (provenant du nuage électronique). Les électrons collectés sont appelés électrons secondaires. Leur énergie est faible (typiquement de l'ordre de quelques eV) mais ces électrons permettent d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon.

La plupart des observations réalisées dans cette étude sont effectuées en contraste chimique, avec la détection des électrons retrodiffusés.

Les observations ont été réalisées, pour la majeure partie, à l'aide d'un MEB de type LEO 450 VP. Néanmoins, certains matériaux nécessitant des observations plus fines, un MEB à haute résolution de type ZEISS LEO DSM 982 (GEMINI) a été utilisé. Ce microscope est équipé d'un canon à émission de champ, permettant d'avoir une excellente résolution jusqu'aux basses tensions d'accélération : les résolutions théoriques sont de 1 nm à 30 kV et de 4 nm à 1 kV.

Des analyses chimiques peuvent également être réalisées lorsqu'un système d'analyse EDX est couplé au microscope. Lors de ces analyses chimiques, le choix de la tension d'accélération est important. Par exemple, l'or et le platine étant deux éléments très proches, il y a des interférences entre leurs raies d'émission. Une tension d'accélération élevée (30 kV) permet d'exciter d'avantage les raies de série L des deux éléments (>8 keV) et ainsi de mieux les discerner. En revanche, cette forte tension a pour contre partie de diminuer la résolution d'analyse du cuivre et de l'argent, éléments beaucoup plus légers (raies L < 4 keV).

II.1.4. Microscopie électronique en transmission

II.1.4.1. Préparation des lames minces

Une carotte de 3 mm de diamètre du matériau considéré est prélevée par électroérosion. Cette carotte est découpée en tranches d'environ 200 μm et amincie mécaniquement avec du papier SiC de grade 1200 jusqu'à une épaisseur comprise entre 130 et 80 μm suivant la technique utilisée pour l'amincissement final. Les superalliages base nickel sont amincis par la méthode des jets alors que les matériaux plus nobles, difficilement attaquables chimiquement sont amincis par bombardement ionique.

II.1.4.2. Méthode des jets

La méthode des jets est une technique de polissage électrochimique. Les lames minces sont placées dans une cellule ad hoc, et soumises à deux jets d'électrolyte incidents sur chaque face. La lame joue le rôle d'anode du système. L'électrolyte utilisé pour les superalliages base nickel est constitué en volume de 10% d'acide perchlorique, 45% d'acide acétique et 45% de butoxy-éthanol. Le polissage électrolytique est effectué à 30V, et à -10°C .

II.1.4.3. Amincissement ionique

Les lames sont amincies jusqu'à une épaisseur de 80 μm puis soumises à un meulage concave à l'aide d'un dimpler pour atteindre une épaisseur au centre de la lame d'environ 10 μm . Un polissage avec une fine suspension d'alumine est alors appliqué pour supprimer les dernières rayures. Enfin, la dernière étape de l'amincissement s'effectue en utilisant un amincisseur ionique (GATAN PIPS : Precision Ion Polishing System). Des ions argon (3,5 kV) abrasent la surface de l'échantillon, qui tourne sur lui-même, avec une incidence faible (6° puis 4° au final) jusqu'à obtention d'un trou. Les contours de ce trou permettent l'observation de zones très fines (<200 nm).

II.1.4.4. Observations et analyses

Les observations effectuées en microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type TECNAI F-20ST, à canon à émission de champ, équipé d'un détecteur STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) pouvant travailler en champ clair BF (Bright Field) ou en champ sombre DF (Dark Field) et d'un système d'analyse EDS (Electron Dispersive X-ray). Une tension de 200 kV a été adoptée pour les imageries et les analyses. Les profils X ont été effectués en mode STEM, avec une taille de sonde de quelques nanomètres. Cette grande résolution latérale est due à la faible épaisseur de matière analysée, la poire d'interaction électron-matière ne s'élargissant que pour des profondeurs supérieures à 100 nm. L'incertitude associée aux concentrations est inférieure à 5%.

Certaines images ont été réalisées en mode HAADF (High Angle Annular Dark Field ou fond noir annulaire à grand angle). Le grand angle de ce détecteur permet de récupérer les électrons diffusés inélastiquement au travers du matériau et de donner ainsi un contraste chimique. De plus, la longueur de caméra choisie permet d'analyser les électrons diffractés et de superposer un contraste cristallin au contraste chimique.

II.1.5. Microscopie en champ proche

Afin de caractériser les paramètres de surface, et en particulier la rugosité d'échantillons polis par différentes procédures, nous avons utilisé un microscope en champ proche. Cette étude a été menée dans le cadre d'une collaboration avec Y. Haidar et F. de Fornel de l'Université de Bourgogne.

La microscopie optique classique étudie les ondes diffractées par une surface lorsque celle-ci est éclairée par un faisceau lumineux. Cette méthode est limitée à des distances plus grandes que la longueur d'onde de la lumière (champ lointain). En effet, si on éclaire un objet plus petit que la demi-longueur d'onde de la lumière (fréquence supérieure à $2/\lambda$), cette dernière est diffusée sous forme d'une tache et on ne peut pas avoir une image nette du détail. L'objet, cependant, diffracte des ondes possédant des composantes non radiatives qui restent localisées au voisinage de l'objet avec une amplitude décroissant exponentiellement avec la distance à la surface. On parle d'ondes évanescentes. Et grâce au principe de retour inverse de la lumière, si un objet sub-longueur d'onde peut transformer des ondes progressives en ondes évanescentes, il peut transformer par diffraction des ondes évanescentes en ondes progressives [Haidar2004] [Vigoureux2003].

La microscopie optique en champ proche utilise ce principe. En éclairant un objet à l'aide d'une pointe sub-longueur d'onde placée dans le champ proche de l'objet, on crée une onde évanescente. Cette onde va être partiellement transformée en onde progressive et pourra

ainsi se propager et être détectée par une optique classique. De plus, en couplant ce type de microscope à un microscope de type "shear force" donnant une image topographique de l'échantillon, il sera plus aisé de comprendre les relations entre les propriétés structurales et optiques de la surface de l'objet.

L'un des paramètres qu'il est possible d'obtenir est la densité spectrale de puissance. Appelé aussi spectre de rugosité, elle représente la transformée de Fourier (TF) bidimensionnelle de la fonction d'autocorrélation (FAC) de la surface étudiée [Haidar2004]. Son expression en fonction de la pulsation spatiale $\vec{\omega}$ est donnée par la relation suivante :

$$\gamma(\vec{\omega}) = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 |\hat{h}(\vec{\omega})|^2 \quad (II.1.)$$

avec L la longueur du côté de la surface carrée observée, $\hat{h}(\vec{\omega})$ étant la TF bidimensionnelle du profil $h(x,y)$ (ou h_{ij} , s'agissant dans notre cas de mesures discrètes).

La hauteur quadratique moyenne δ (rms height : root mean square height), qui représente la valeur moyenne des carrés des écarts h_{ij} par rapport à la surface moyenne, a pour expression :

$$\delta^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} (h_{ij} - h_{moy})^2 ; h_{moy} = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} h_{ij} \quad (II.2.)$$

avec N^2 le nombre de points de mesures

La valeur δ de la rugosité est liée à la fenêtre fréquentielle spatiale atteinte $[f_{min}, f_{max}] = [1/L, N/2L]$. Dans notre étude, la longueur est fixée à $4 \mu\text{m}$ avec 256 points de mesures. La fenêtre de fréquence spatiale est donc $[0,25 - 32] \mu\text{m}^{-1}$.

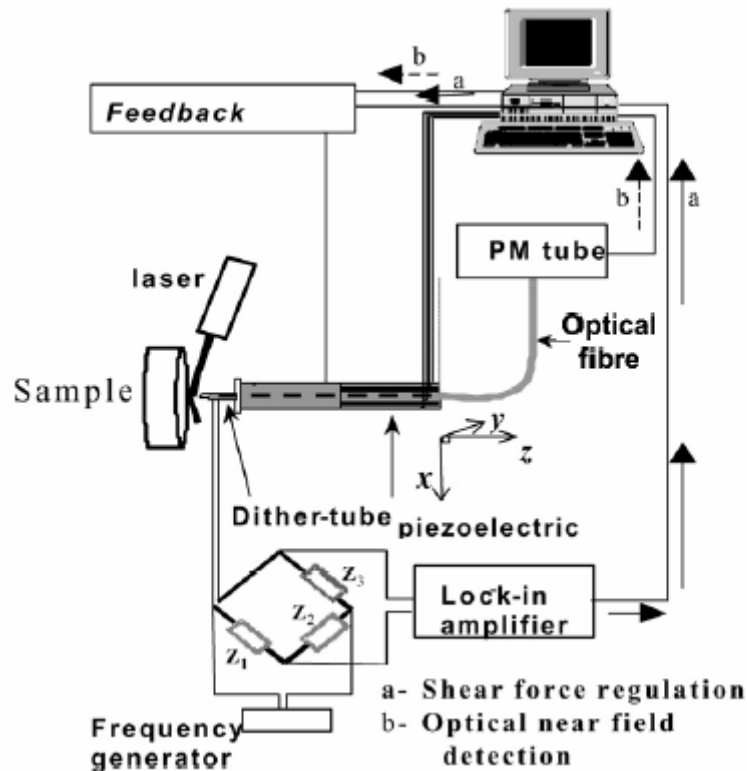


Figure II.1.: Schéma expérimental d'un microscope à champ proche optique avec asservissement de type "shear force" [Haidar2004]

II.2. Analyses thermiques

II.2.1. Thermodésorption

La thermodésorption est une méthode particulièrement bien adaptée à l'étude de la nature des adsorbats à la surface d'un métal. Cette méthode (aussi appelée TPD : Thermal Programmed Desorption) consiste à chauffer sous vide le matériau à analyser et à suivre au cours de la montée en température l'ensemble des espèces gazeuses désorbées à l'aide d'un spectromètre de masse.

Le spectromètre de masse permet de mesurer la masse d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, son ionisation produit généralement plusieurs types d'ions de masses distinctes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport masse/charge (rapport m/z) constitue le spectre de masse. D'un point de vue analytique, un tel spectre permet de caractériser et de doser la substance contenue dans l'échantillon, de déterminer sa masse moléculaire, et d'identifier certains éléments structuraux.

Le schéma de principe d'un spectromètre de masse est présenté dans la *Figure II.2.* L'ensemble se compose d'un collimateur, d'une source d'ions, d'un analyseur, d'un ensemble de détections d'ions et d'un interfaçage informatique pour le traitement des données.

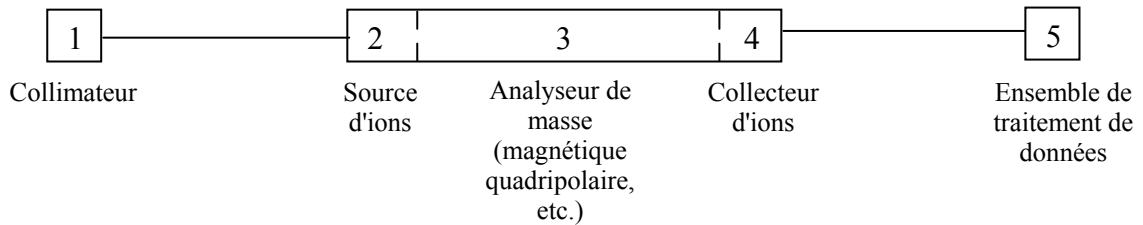


Figure II.2.: Eléments d'un spectromètre de masse [Botter1995]

Le collimateur permet de faire entrer la substance à analyser dans le spectromètre de masse. La source d'ions va permettre d'ioniser l'échantillon (vaporisé) et d'extraire, puis transmettre les ions dans la partie analyseur. Quant à l'analyseur, il trie les ions en fonction de leur rapport masse/charge. Dans notre cas, l'analyseur est quadripolaire (*Figure II.3.*), couvrant une gamme de masse de 1 à 100 u.m.a. (unité de masse atomique). Le filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles, idéalement de section hyperbolique, entre lesquelles on applique un potentiel continu U et un potentiel radiofréquence $V \cdot \cos \omega t$. Enfin, le détecteur est constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification des signaux associés aux ions de différentes masses séparés par l'analyseur.

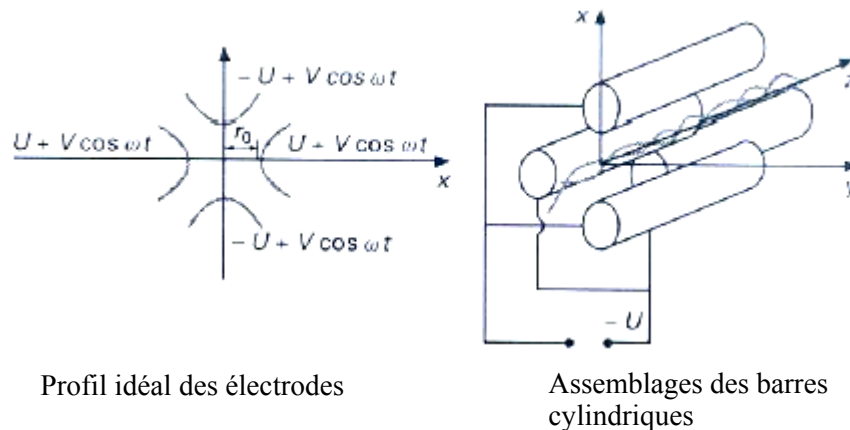


Figure II.3. : Analyseur quadripolaire [Botter1995]

L'appareillage disponible au CdM de l'ENSMP, a été acquis en partie grâce à un financement provenant du LNE dans le cadre d'une action d'incitation (*Figure II.4.*). Il est composé d'une enceinte (1), qui est mise sous vide à l'aide d'un groupe de pompage composé d'une pompe primaire sèche (2) et d'une pompe turbomoléculaire (3). Lorsque le vide a été

effectué une première fois dans l'enceinte, il est possible de le conserver grâce à une pompe ionique se trouvant sous l'enceinte. De plus, on peut alors introduire ou retirer un échantillon de l'enceinte grâce à la canne de transfert (4) reliant le sas d'introduction (5) à l'enceinte, le sas étant directement relié au groupe de pompage, sans casser le vide de l'enceinte. Une vanne tiroir (6) assure la bonne tenue au vide de l'enceinte lorsque le sas est à l'atmosphère.

Le four (7), placé au centre de l'enceinte assure le chauffage de l'échantillon par conduction. L'élément chauffant est en nitrure de bore (PBN), ce qui permet d'atteindre des températures maximales de l'ordre de 850°C. Le spectromètre de masse quadripolaire (8), de type Inficon Transceptor 2, équipé d'une tête de mesure type H100M, est placé à quelques centimètres de l'échantillon afin de collecter la majeure partie des gaz désorbés.

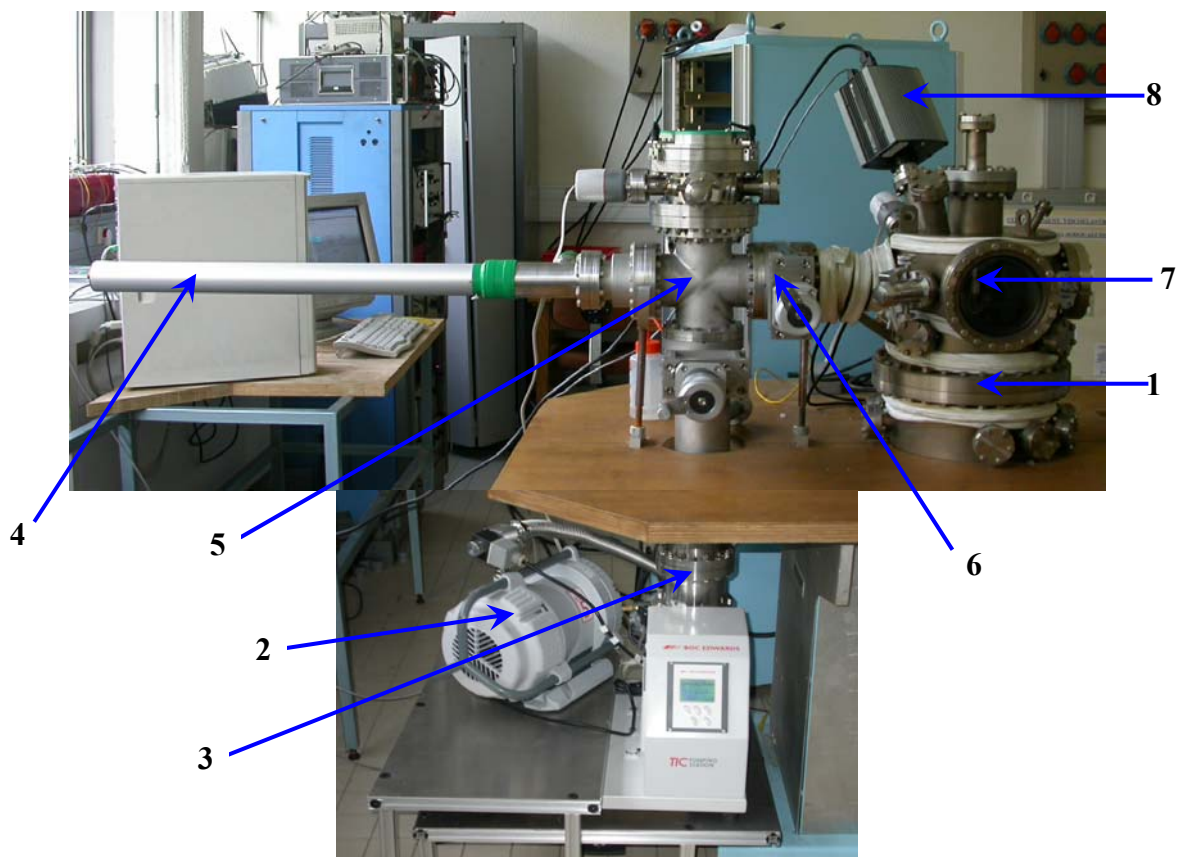


Figure II.4. : Installation de thermodésorption au CdM.

II.2.2. Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique basée sur "*la mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température*" (définition établie par l'International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry).

La thermogravimétrie permet donc de mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physico-chimique [Margueritat2002]. L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour la compréhension des phénomènes de dégradation intervenant dans les différents matériaux utilisés dans cette étude.

L'appareillage est constitué d'une thermobalance de type SETARAM TG-DTA 92 (ensemble microbalance et four), d'un programmateur et d'un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données. La microbalance de l'appareillage possède une résolution de 1 µg.

Sur le schéma de la thermobalance (*Figure II.5.*), on observe que d'un côté du fléau (1), l'échantillon est suspendu à un fil de platine (13), de l'autre un contrepoids équilibre la balance. Le fléau est asservi à position constante par le procédé suivant : un volet optique à fente (4) solidaire du fléau occulte partiellement la lumière émise par une source lumineuse (5) qui éclaire deux photo-résistances fixes (6). Un amplificateur à grand gain (9) reçoit le signal des photo-résistances. Le courant sortant de cet amplificateur circule dans une paire de solénoïdes (8) produisant sur un aimant (7) une force qui maintient le fléau en position d'équilibre. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse. Une différence de potentiel proportionnelle au courant d'équilibrage est amplifiée (11) et peut être exploitée numériquement par un contrôleur.

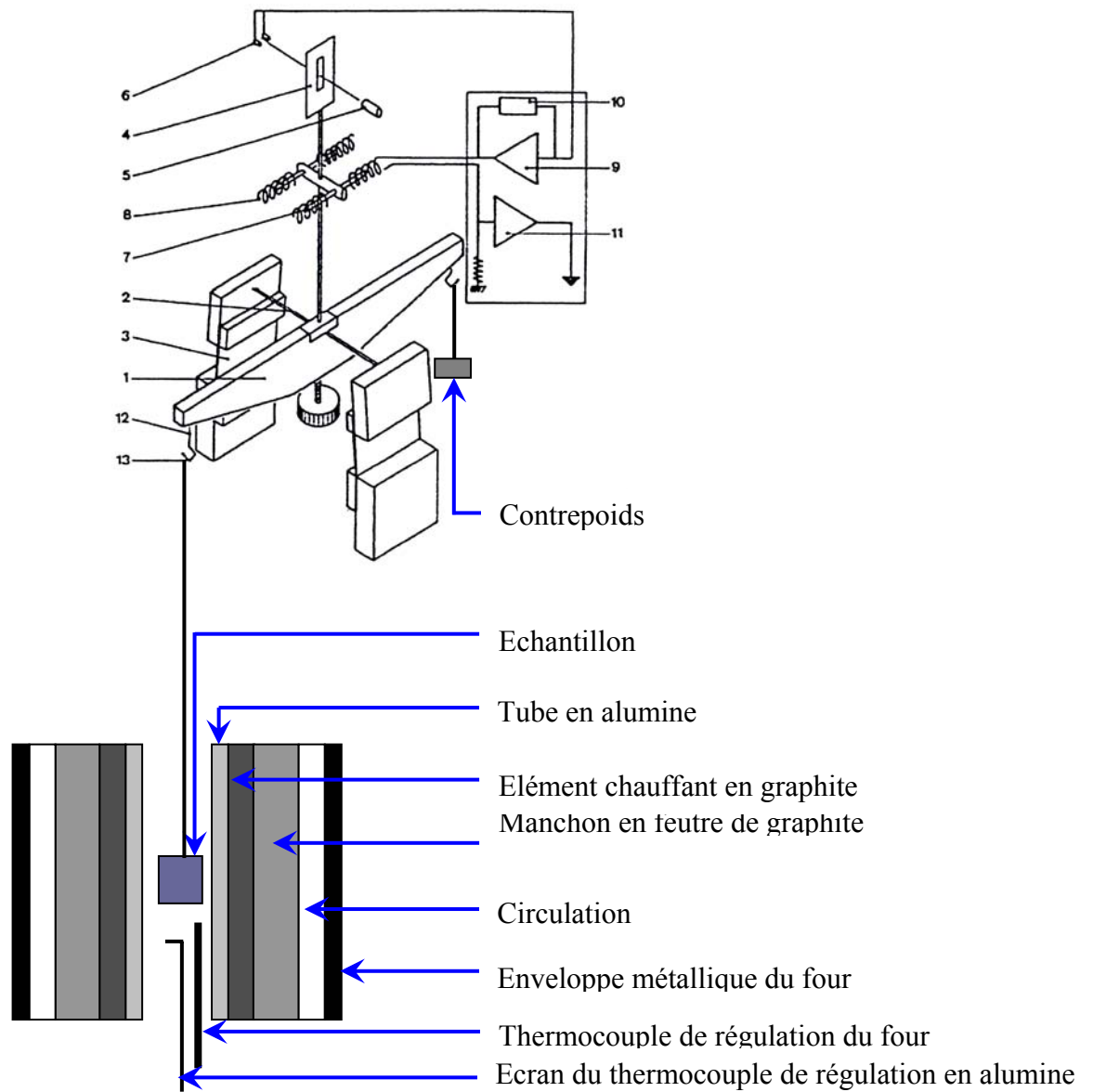


Figure II.5. : Schéma de la thermobalance [Margueritat2002]

II.3. Analyses chimiques

II.3.1. Microanalyse X

La microsonde de Castaing (EPMA, Electron Probe Micro-Analysis) est une méthode d'analyse consistant à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon soumis à un bombardement électronique. La microsonde permet alors des analyses quantitatives des différentes phases constitutives du matériau. Couplée à un microscope électronique à balayage, la microsonde traite principalement le signal en dispersion de longueur d'onde ou WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer).

L'énergie $h\nu$ du photon X, généré par la désexcitation de l'atome suite au départ d'un électron secondaire, est caractéristique des transitions électroniques de l'atome, et donc de sa nature chimique. On parle de raie d'émission caractéristique. La détection des RX en mode WDS est assurée par un monocristal taillé. Les photons arrivent parallèlement à un plan cristallographique (h k l). La loi de Bragg permet ensuite de distinguer les longueurs d'onde des photons en faisant varier leur incidence. On obtient ainsi le spectre d'intensité en fonction de la longueur d'onde émis par l'échantillon.

La microsonde utilisée au laboratoire est de type SX50 de la marque CAMECA. Elle permet d'obtenir des informations quantitatives précises (composition à 1% près) sur les éléments présents à la surface de l'échantillon. La mesure s'effectue à l'aide de 4 spectromètres verticaux. Pour s'assurer de la précision des mesures, un étalonnage est préalablement effectué avec des échantillons de matériaux de référence. La résolution spatiale varie de $1\ \mu\text{m}^3$ à $250\ \mu\text{m}^3$ suivant la taille de sonde utilisée. En effet, le faisceau incident pénètre d'environ $1\ \mu\text{m}$ dans le matériau mais la taille de sonde permet des analyses très locales ou le moyennage sur des fenêtres de $50 \times 50\ \mu\text{m}^2$.

L'incertitude sur la concentration de chaque élément dépend du nombre de comptage effectué sur l'élément. Pour des concentrations supérieures à 1%, on peut considérer que l'incertitude est d'environ 0,1%.

II.3.2. Diffraction de rayons X (DRX)

Dans une expérience de diffraction de rayons X, l'échantillon peut être un solide monocristallin, polycristallin ou bien encore une poudre. Il est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou focalisée.

Les photons X diffusés de manière élastique seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (II.3.)$$

avec λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ .

La loi de Bragg est une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si $\lambda \leq 2d$. Pour un cristal usuel, $2d$ est de l'ordre de quelques angströms, donc λ doit être aussi de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui correspond au domaine des rayons X. Le diffractomètre utilisé est composé d'un tube à anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 15,4184 \text{ nm}$.

II.3.3. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

L'XPS est une technique permettant de déterminer la composition chimique de l'extrême surface de matériaux solides. Le principe de cette méthode est relativement simple : on bombarde l'échantillon avec un faisceau de rayons X et on mesure l'énergie cinétique des électrons éjectés [Beccat1999].

Lorsque le photon X, d'énergie $h \cdot \nu$, interagit avec la matière, une partie de l'énergie sert à arracher un électron de "cœur" de l'atome. Cette quantité d'énergie correspond à l'énergie de liaison (E_l) de l'atome. L'autre partie de l'énergie incidente est transmise à l'électron sous forme d'énergie cinétique (E_c) (*Figure II.6.*). Ainsi, en négligeant l'énergie de recul de l'atome, la mesure de l'énergie cinétique de l'électron permet d'accéder à l'énergie de liaison caractéristique du niveau électronique dont le photoélectron est issu et donc à la nature chimique de l'atome et de son environnement.

L'appareillage utilisé est de type LHS10 (Leybold) et travaille sous un vide compris entre 10^{-7} et 10^{-8} Pa. L'anticathode est en magnésium délivrant des photons X d'énergie 1253,6 eV. Les analyses se sont effectuées en mode CAT (Constant Analyser Transmission).

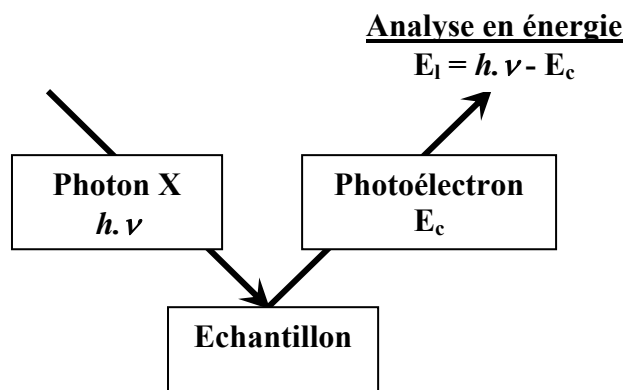


Figure II.6. : Méthode d'analyse en XPS

Le spectre principal est obtenu par les photoélectrons qui arrivent à la surface avec leur énergie cinétique initiale. Les photoélectrons qui ont interagi avec d'autres atomes, provoquant l'émission d'électrons secondaires, constituent le bruit de fond du spectre XPS.

La reconstruction du spectre principal permet d'aboutir à une analyse détaillée de la nature chimique de l'élément. La *Figure II.7.* montre un exemple de reconstruction du spectre expérimental obtenu pour l'élément oxygène sur un des matériaux de notre étude. On s'aperçoit que la reconstruction à 3 pics de spectre débouche sur l'obtention d'une certaine quantité de molécules d'H₂O (532,8 eV), de groupements HO⁻ (531,6 eV) ou d'ions O²⁻ (530,5 eV). Dans le chapitre V, nous ne présenterons que les spectres expérimentaux afin de voir l'évolution des éléments présents en surface des différents matériaux de l'étude, d'une part en fonction de l'atmosphère d'oxydation et d'autre part en fonction de la profondeur dans la couche d'oxyde grâce à l'abrasion de la surface par un faisceau d'ions argon.

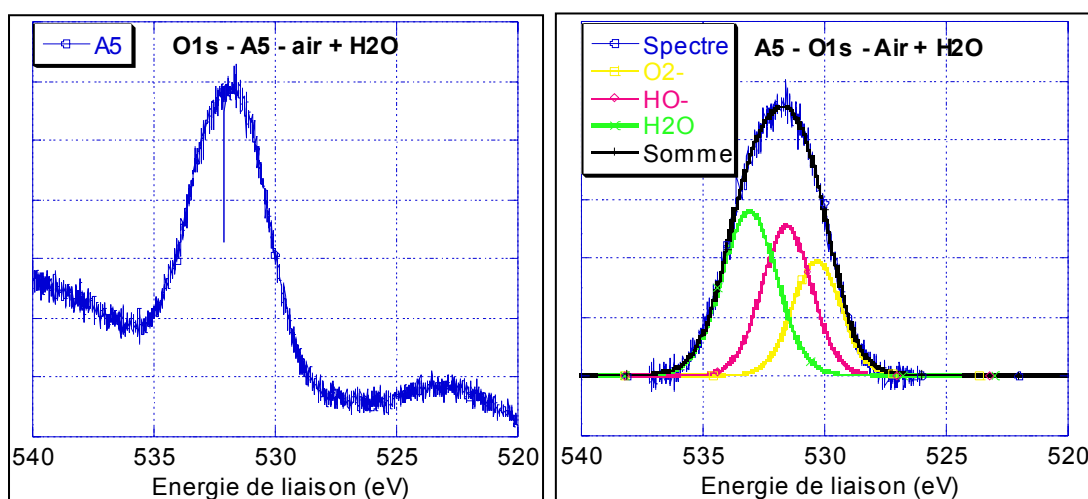


Figure II.7. : Exemple de spectre XPS. a : expérimental; b : reconstruction

II.4. Mesure de la dureté

La dureté Vickers des différents matériaux a été mesurée à l'aide d'un macroduromètre de type Dia Testor 2RcS (WOLPERT) permettant des analyses de la dureté globale en utilisant des poids de 10 ou 30 kg et d'un microduromètre de type Micromet 5124 (BUELHER) pour des mesures plus locales avec des charges de 100 g. Les valeurs fournies sont, dans tous les cas, une moyenne de 5 mesures.

II.5. Mesure de la susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique volumique χ_v des différents matériaux étudiés est réalisée à l'aide d'un susceptomètre de type BIPM mis au point par R.S. Davis [Davis1993] [Davis1995]. C'est une méthode relative, s'appuyant sur les caractéristiques magnétiques d'un aimant et d'un étalon connus, basée sur la mesure d'une variation de masse apparente qui peut se convertir en susceptibilité. L'incertitude sur la mesure de susceptibilité magnétique est d'environ 20% ($k=2$).

De plus, cette méthode permet l'évaluation du moment magnétique de l'échantillon. La détermination complète de la susceptibilité magnétique est décrite en Annexe 2.

II.5.1. Matériel

Le susceptomètre se compose des éléments suivants (*Figure II.8.*) :

- ✓ un comparateur de masse (1),
- ✓ une surface d'appui de hauteur réglable (2),
- ✓ un aimant et son support (3),
- ✓ un système de centrage (4).

Le comparateur de masse est du type MT5 de METTLER (portée 5 g, pas de quantification 1 μ g). Il est placé sur une plaque épaisse en aluminium dont l'horizontalité est réglable. Le couvercle fermant en partie supérieure la chambre de pesée est remplacé par une pièce de même forme générale, plus mince, en aluminium (AG3).

La surface d'appui est destinée à recevoir les échantillons à mesurer. Composée d'une plaque en aluminium (AG3), elle est supportée par deux colonnes fabriquées dans la même matière. La hauteur de la surface d'appui est réglée par l'adjonction sous les colonnes de cales. Ces cales de hauteur variable (2, 5 et 10 mm) ont été réalisées par couple pour respecter le parallélisme des surfaces.

L'aimant est logé en bout d'une tige support qui remplace le plateau du comparateur. Il est réalisé en associant deux aimants de même type (Vacodym 370 HR de 2,5 mm de hauteur et 5 mm de diamètre). La valeur du moment magnétique des deux aimants associés, m , est $0,0897 \pm 0,0005 \text{ A.m}^2$. Cette valeur a été obtenue après étalonnage par le LOM Versailles (Certificat de mesure du 20 octobre 2003).

Le système de centrage est composé d'un cylindre et d'un piston en laiton de même diamètre qu'un trou calibré au centre de la surface d'appui. Il permet le centrage de celle-ci par rapport à l'axe de symétrie de l'aimant.

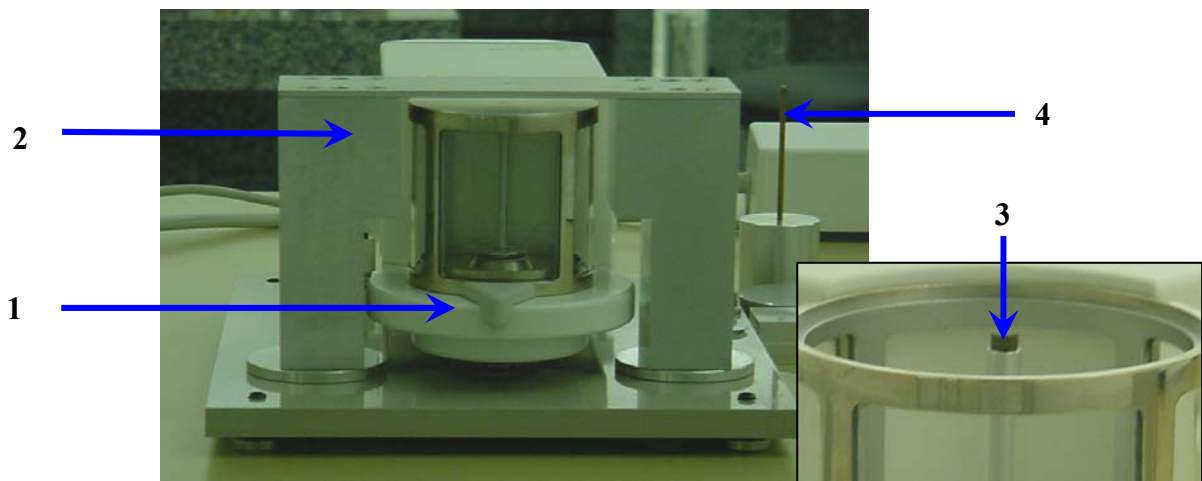


Figure II.8. : Susceptomètre de type Davis en salle propre au LNE et aimant au bout sa tige

II.5.2. Principe de fonctionnement

L'échantillon à caractériser est placé au-dessus de l'aimant sur le support qui enjambe la chambre de pesée. L'interaction entre l'aimant et l'échantillon se traduit par une force qui, selon la nature de l'échantillon (dia ou paramagnétique), s'ajoute ou se soustrait au poids de l'aimant. Cette force conduit à des variations sensibles de la masse de l'aimant perçue par la balance. Cela permet de déterminer la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Ce dispositif permet de déterminer la susceptibilité magnétique jusqu'à des valeurs inférieures à 0,0005 avec une précision de l'ordre de 5%. Pour des valeurs de susceptibilités inférieures, l'incertitude élargie est de l'ordre de 20%. Le dispositif permet également de contrôler que les masses n'ont pas été magnétisées pendant l'usinage et/ou le polissage.

II.6. Mesure de la masse volumique d'un alliage

La détermination précise de la masse d'un corps solide nécessite la connaissance de son volume afin que le terme de correction de la poussée de l'air agissant pendant la pesée puisse être calculé avec une précision suffisante. La masse volumique d'un corps solide est définie comme le quotient de sa masse et de son volume.

La détermination de la masse volumique s'effectue par pesée hydrostatique sur un échantillon monobloc. C'est la méthode la plus précise qui consiste à comparer un échantillon avec une masse de référence, d'une part dans l'air et d'autre part dans un liquide de densité connue. Au LNE, le liquide utilisé est de l'eau bidistillée à 20°C. Le calcul de la masse volumique du solide s'effectue de la façon suivante :

$$\frac{m_{c.a}}{m_{c.a} - m_{c.e}} \times \left(\left(m_{v.e} \times (1 - 0,000206 \times (T_e - 20)) \right) \times \left(1 + \lambda_{ech} \times (T_e - T_{ref}) \right) - m_{v.r.a} \right) + m_{v.r.a}$$

avec $m_{c.a}$ et $m_{c.e}$ les masses conventionnelles de l'échantillon dans l'air et dans l'eau respectivement, $m_{v.e}$ la masse volumique de l'eau, T_e la température de l'eau, T_{ref} la température de référence (20°C), λ_{ech} le coefficient de dilatation linéaire de l'échantillon et $m_{v.r.a}$ la masse volumique réelle de l'air.

Dans cette étude, la détermination de la masse volumique des matériaux s'est effectuée sur des échantillons de 100g. L'incertitude relative associée à la valeur de la masse volumique est au minimum de 5.10^{-4} [LNE2002-2].

II.7. Comparaisons de masse

Afin d'étudier la stabilité pondérale des différents alliages métalliques sélectionnés, des comparaisons de masse sont effectuées à l'aide d'étalons de masse réalisés dans les différents matériaux. Ces comparaisons de masse s'effectuent en salle propre dont les caractéristiques sont données dans le *Tableau II.1.*

<i>Température</i>	<i>Hygrométrie</i>	<i>Vitesse de l'air</i>	<i>Classe propreté</i>	<i>Supression</i>
20°C ± 0,1	50% ± 5	< 0,07 m.s ⁻¹	Iso 6	25 Pa

Tableau II.1. : Caractéristiques de la salle propre du LNE dans laquelle se sont effectuées les comparaisons de masse

Le comparateur de masse (M-one) utilisé pour cette étude a été réalisé par la société Mettler Toledo (*Figure II.9.*). C'est un comparateur automatique de très haut niveau métrologique comportant un carrousel (1) permettant la comparaison de 4 étalons allant

jusqu'à 1 kilogramme. Lorsque les étalons n'ont pas une masse nominale de 1 kg, des poids de substitution (2) sont ajoutés sur le plateau supérieur afin d'atteindre cette valeur. Les performances du comparateur permettent de comparer les étalons de 1 kg avec une incertitude de 0,3 μg , soit $3 \cdot 10^{-10}$ en valeur relative.

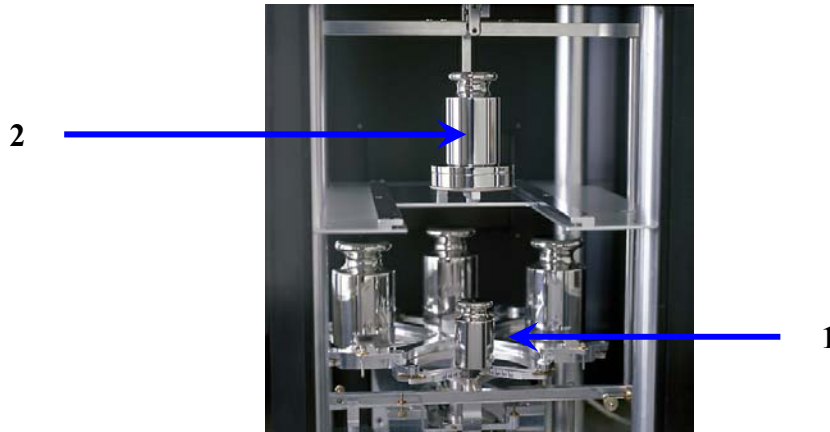


Figure II.9. : Comparateur de masse

Le comparateur est contenu dans une enceinte permettant la conservation d'un environnement constant, allant de la pression atmosphérique à un vide modéré (10^{-2} Pa), en passant par une atmosphère saturée par un gaz pur (azote...) (Figure II.10.). La pression et la température sont mesurées tout au long des comparaisons, tandis que l'humidité relative est relevée juste avant la fermeture de l'enceinte.

L'enceinte (1) du comparateur a également été équipée d'un sas de transfert (2) permettant l'introduction et le retrait d'étalons du plateau de pesée sans perturber l'atmosphère de l'enceinte. Une vanne tiroir (3) assure l'isolation entre le sas de transfert et l'enceinte du M-one. Tout cet équipement est disposé sur un marbre (4) découplé du plancher de la salle propre afin d'éviter au maximum les perturbations dues aux vibrations. Pour les mêmes raisons, le système de pompage est éloigné au maximum de l'enceinte.



Figure II.10. : Enceinte du comparateur et son sas de transfert en salle propre au LNE

II.8. Nettoyage des étalons de masse

II.8.1. Nettoyage/lavage du BIPM

Le nettoyage des étalons de masse a fait l'objet de nombreuses études. En 1946, la procédure adoptée par le BIPM pour le nettoyage des étalons en platine iridiée est la méthode dite de "nettoyage/lavage" [Girard1990]. La procédure est décrite ci-dessous :

Le nettoyage des échantillons s'effectue en utilisant des peaux de chamois. Les peaux sont préalablement nettoyées dans un mélange 1:1 diéther/ éthanol pendant 48h afin de dissoudre d'éventuelles particules qui pourraient se déposer à la surface des échantillons. Les échantillons sont alors frottés avec un morceau de peau de chamois imprégnée de ce mélange diéther/éthanol.

La deuxième étape consiste en un lavage à la vapeur d'eau des échantillons. Ce lavage est réalisé en salle de préparation des salles propres.

De l'eau bi-distillée contenue dans un ballon en pyrex est portée à ébullition à l'aide d'un chauffe-ballon. La vapeur d'eau est dirigée vers l'échantillon par un tube effilé ayant une ouverture d'environ 2 mm. L'étalon est placé sur 2 tiges métalliques, elles-mêmes posées sur une plaque de verre; L'ensemble est disposé sur un trépied pouvant effectuer un mouvement circulaire ou hélicoïdal autour de la verticale.

Le lavage se décompose de la façon suivante :

- ✓ lavage de la base supérieure du cylindre
- ✓ lavage de la partie cylindrique
- ✓ retournement de l'échantillon
- ✓ lavage de la 2^{ème} base
- ✓ lavage de la partie cylindrique

Le lavage d'un échantillon dure environ 50 minutes pour un étalon de 1 kg en platine iridié. Les éventuelles gouttes d'eau condensées qui restent à la surface sont éliminées à l'aide d'un papier optique dont la tranche est mise en contact avec chaque goutte.

A la suite de ce lavage, les masses sont déposées sur une plaque de verre nettoyée à l'alcool et recouverte d'une feuille de papier optique. L'ensemble est ensuite couvert par un cristallisateur pour limiter la contamination.

II.8.2. Autres méthodes de nettoyage

D'autres méthodes de nettoyage ont aussi été explorées : nettoyage à l'éthanol puis à l'isopropanol, par ultrasons avec de l'eau ou des solvants organiques, par bombardement aux ions argon sous ultra-vide, par traitement UV/Ozone, par immersion dans de l'eau déionisée bouillante, par traitement thermique ou encore avec un appareil SOXHLET. Davidson effectue une revue des différentes techniques testées [Davidson2003].

Différentes conclusions ont été tirées de ces études :

- ✓ Un nettoyage BIPM est néfaste pour les étalons en acier inoxydable, en raison de l'adsorption de vapeur d'eau entraînant des variations de masse non négligeables [Bonhoure1950] [Plassa1989].
- ✓ L'efficacité d'un nettoyage à l'éthanol sur un appareil SOXHELT sur les aciers inoxydables est identique au nettoyage/lavage du BIPM [Glaeser1991].
- ✓ Le meilleur et le plus reproductible nettoyage pour les étalons en acier inoxydable se révèle être l'immersion pendant 5 minutes dans de l'eau deionisée bouillante. Cependant, une brûlure de la surface peut être observée et l'état de l'oxyde de fer en surface peut être modifié [Seah1994] [Davidson2002] [Schwartz1994-3].
- ✓ Le frottement par un tissu imprégné d'un mélange diéthyléther-éthanol est une méthode efficace pour l'enlèvement de contaminants localisés [Davidson2002] [Schwartz1994-3].
- ✓ Durant un nettoyage aux ultrasons, on observe une efficacité différente suivant les solvants utilisés. De plus, au moins 2 nettoyages sont nécessaires pour obtenir un échantillon exempt d'hydrocarbures lourds [Plassa1989]. Enfin, cette technique laisse

la masse fortement instable pendant plusieurs semaines en raison de la modification de la couche d'oxydes [Davidson2002].

- ✓ Le traitement thermique (300-400°C) est nettoyant pour les aciers inoxydables mais il reste du carbone jusque 800°C. Et à cette température, c'est le soufre contenu au cœur de l'échantillon qui apparaît en surface. De plus, l'adsorption d'oxygène est très rapide après ce type de traitement [Plassa1989].
- ✓ L'isopropanol mouille fortement l'Alacrite XSH quel que soit son état de propreté. On observe une forte adhésion et une contamination importante de la surface par ce solvant peut intervenir. L'isopropanol est le principal responsable de l'instabilité de masse observée après nettoyage [Pinot1994] [Pinot1996].
- ✓ Le nettoyage par UV/O₃ enlève très bien la contamination carbonatée sur les étalons en platine iridié. Cependant, le mercure ou les sels inorganiques ne sont pas enlevés par ce nettoyage [Cumpson1996].
- ✓ Le bombardement aux ions argon s'est aussi révélé efficace pour le nettoyage de l'alliage en platine iridié, mais cette technique ne peut être employée sur des étalons de masse en raison du risque d'une perte de masse [Ikeda1993].

II.8.3. Synthèse

Pour les étalons en platine iridié, le BIPM et les laboratoires nationaux de métrologie utilisent toujours la procédure de nettoyage/lavage. Pinot a aussi montré que cette méthode est bien adaptée aux étalons en Alacrite XSH [Pinot1997]. Ce type de nettoyage remplace le nettoyage consistant à frotter les étalons avec un papier optique imprégné d'éthanol puis d'isopropanol, utilisé pendant une quinzaine d'années. Les étalons en superalliage base nickel réalisés au cours de cette étude ont donc été nettoyés en utilisant cette procédure. Le cobalt étant un élément très proche du nickel, les différents matériaux devraient avoir des comportements similaires vis à vis de ce type de nettoyage. En revanche, les étalons en acier inoxydable ont été nettoyés par la méthode utilisée par le BIPM, à savoir par frottement avec un tissu non ouaté imprégné d'un mélange 50/50 diéthyléther-éthanol [Picard2004].

II.9. Références

- [Beccat1999]. P. Beccat, P. DaSilva, Y. Huiban et al., "Quantitative surface analysis by XPS : Application to hydroheating catalysts", 1999, *Oil & Gas science and Technology-Rev. IFP*, **54**, 4, pp. 487-496
- [Bonhoure1950]. A. Bonhoure, 1950, *Procès-verbaux des Séances du CIPM*, **22**, pp 31-35
- [Botter1995]. R. Botter, G. Bouchoux, "Spectrométrie de masse", 1995, *Techniques de l'Ingénieur*, **P 2615**
- [Cumpson1996]. P.J. Cumpson, M.P. Seah, "Stability of Reference Masses IV: Growth of carbonaceous contamination on platinum-iridium alloy surfaces, and cleaning by UV/ozone treatment", 1996, *Metrologia*, **33**, pp. 507-532
- [Davidson2002]. S. Davidson, I. Severn, D. Bayliss, "Mass standards - a high-precision study of commonly used methods for cleaning stainless steel weights", 2002, *Measurement Science and Technology*, **13**, pp. 1178-1182
- [Davidson2003]. S. Davidson, "A review of surface contamination and the stability of standard masses", 2003, *Metrologia*, **40**, pp. 324–338
- [Davis1993]. R.S. Davis, "New method to measure the magnetic susceptibility", 1993, *Measurement Science and Technology*, **4**, pp. 141-147
- [Davis1995]. R.S. Davis, "Determining the magnetic properties of 1 kg mass standards", 1995, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **100**, pp. 209-225
- [Girard1990]. G. Girard, "Le nettoyage – Lavage des prototypes du kilogramme au BIPM", 1990, BIPM, Sèvres
- [Gläser1991]. M. Gläser, "Examen des méthodes de nettoyage de masses en acier inoxydable", traduction de l'article "Untersuchungen über Reinigungsmethoden an Gewichtstücken aus Edelstahl", 1991, PTB Bericht, Mitteilungen, **101**
- [Haïdar2004]. Y. Haidar & al., "Etude topographique d'un étalon de masse en acier inoxydable et optique en champ proche d'une surface en silicium de faible rugosité par SNOM", 2004, *Bulletin du BNM*, **3**, n°126
- [Hatakeyama1999]. T. Hatakeyama, F. X. Quinn, "Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science", 1999, 2nd ed., J. Wiley

[Ikeda1993]. S. Ikeda, K. Uchikawa, Y. Hashiguchi et al., "Surface analytical study of cleaning effects and the progress of contamination on prototypes of the kilogram", 1993, *Metrologia*, **30**, pp. 133-144

[LNE2002-2]. "Détermination de la masse volumique d'une masse étalon", 2002, *Procédure spécifique de la division 33 du LNE*

[Margueritat2002]. C. Margueritat-Regenet, "Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al, infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage", 2002, *Thèse de l'Ecole des Mines de Paris*

[Picard2004]. A. Picard, H. Fang, "Methods to determine water vapour sorption on mass standards", 2004, *Metrologia*, **41**, pp. 333-339

[Pinot 1994]. P. Pinot, "Stability of mass standards made of XSH Alacrite: gravimetric study of the influence of cleaning", 1994/95, *Metrologia*, **31**, pp. 357-365

[Pinot1997]. P. Pinot, "Stability of XSH Alacrite mass standards : study of the effect of the BIPM cleaning/washing method", 1997, *Metrologia*, **34**, pp. 133-141

[Plassa1989]. M. Plassa, "La stabilité des étalons de masses", 1989, *Bulletin du BNM*, **20**, 76-77, pp. 27-35

[Schwartz1994-1]. R. Schwartz, "Precision determination of adsorption layer on stainless steel mass standards by mass comparison and ellipsometry; part I: Adsorption isotherms in air", 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 117-128

[Schwartz1994-2]. R. Schwartz, "Precision determination of adsorption layer on stainless steel mass standards by mass comparison and ellipsometry; part II: Sorption phenomena in vacuum", 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 129-136

[Schwartz1994-3]. R. Schwartz, M. Glaeser, "Procedures for cleaning stainless steel weights, investigated by mass comparison and ellipsometry, 1994, *Measurement Science Technology*, **5**, pp. 1429-1435

[Seah1994] M.P. Seah, J.H. Qiu, P.J. Cumpson and J.E. Castle, "Stability of references masses II: The effect of environment and cleaning methods on the surfaces of stainless steel and allied materials", 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 93-108

[Vigoureux2003]. J.M. Vigoureux, "De l'onde évanescente de Fresnel au champ proche optique", 2003, *Annales de la fondation Louis de Broglie*, **28**, n°3-4, pp. 525-548

CHAPITRE III

ETALON DE MASSE POUR L'EXPERIENCE DE LA BALANCE DU WATT

- II.1. La référence internationale : le platine iridié Pt-Ir10**
- III.2. Cahier des charges pour l'étalon de masse de la balance du watt**
- III.3. Alliages dentaires Au-Pt**
- III.4. Etude des alliages Au-Pt du CECM**
- III.5. Alliages d'or PX Group**
- III.6. Autres candidats**
- III.7. Synthèse**
- III.8. Références**

Nous avons vu dans le chapitre I que l'expérience de la balance du watt nécessite l'utilisation d'un étalon matériel devant être raccordé métrologiquement à la référence internationale, réalisé dans un alliage de platine iridié. Cependant, cet alliage ne peut pas être utilisé en raison de sa susceptibilité magnétique. Différentes pistes ont d'ailleurs fait l'objet d'études par le NIST, le NPL et le METAS. Toutefois, ces études n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Après avoir caractérisé l'homogénéité en volume et les propriétés physiques de l'alliage en platine iridié, nous développerons les différentes pistes étudiées susceptibles de répondre au cahier des charges. A l'heure actuelle, les matériaux étudiés pour la réalisation de l'étalon de masse de la balance du watt française sont des alliages à base d'or ou encore de l'iridium pur.

III.1. La référence internationale : le platine iridié Pt-Ir10

III.1.1. Elaboration de l'alliage

Depuis la réalisation du prototype international du kilogramme \mathfrak{K} en 1879, la société Johnson Matthey (Royaume Uni) a plusieurs fois modifié le mode d'élaboration de l'alliage en platine iridié.

En 1986, Quinn expose le nouveau mode d'élaboration de l'alliage mis au point par la société anglaise. Le matériau doit contenir $(10 \pm 0,25)$ % en masse d'iridium, et pas plus de 0,2% (Rh, Pd, Ru), 0,5% (Fe) et 0,02% d'autres éléments. Après mélange des poudres des éléments constituant l'alliage, l'ensemble est chauffé et coulé selon la méthode de Durville. Ce procédé consiste à couler l'alliage fondu dans un moule en évitant toute formation de tourbillons qui seraient à l'origine de porosité ou d'inclusions. Le matériau est ensuite forgé à chaud entre 1000 et 1300°C, puis extrudé à 1200°C en utilisant du verre comme lubrifiant, pour donner un cylindre [Quinn1986]. Cette technique a été abandonnée en raison de l'existence d'un gradient radial de la concentration en iridium en fonction de la température. Or la masse volumique de l'alliage est très sensible à la concentration d'iridium.

Aujourd'hui, les barres de 7 kg permettant de réaliser 5 étalons de 1 kg sont désormais obtenues par coulée sous vide, suivie d'une fusion par bombardement électronique pour supprimer les impuretés. Le matériau est ensuite forgé après chauffage à 1250°C pendant 2 heures. Enfin, l'alliage est traité à 1000°C pendant 20 minutes.

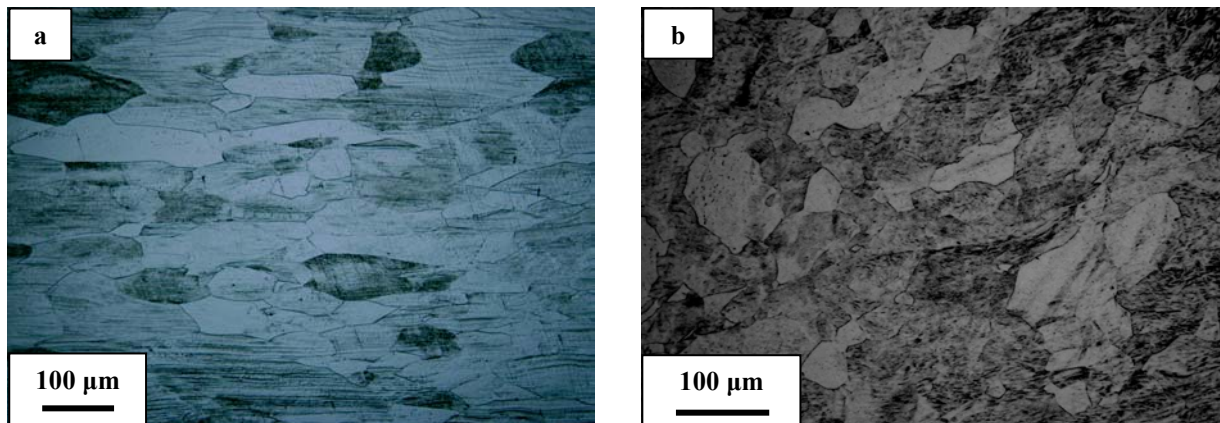
Pour apprécier l'homogénéité de l'alliage, des tests par radiographie gamma sont effectués afin de vérifier l'absence de cavités. De plus, les extrémités du barreau obtenu sont coupées et soumises à une détermination de leur masse volumique, qui ne doit pas être inférieure à 21530 kg.m^{-3} . Ces deux parties sont, a priori, les moins homogènes de la barre. Si elles se révèlent convenables, on considère que le reste du barreau est adapté à la réalisation d'étalons de masse.

III.1.2. Microstructure et homogénéité de l'alliage

La caractérisation métallurgique de l'alliage Pt-Ir10 a été effectuée sur des échantillons ayant été élaborés par deux méthodes différentes. Le LNE-INM a fourni un alliage coulé puis laminé par la société Enghelard CLAL (**A**). Le BIPM a fourni un échantillon (**B**) provenant d'une barre coulée et mise en forme par Johnson Matthey en 2003 en utilisant la nouvelle méthode décrite précédemment. Les deux échantillons se trouvent sous la forme de cylindre (diamètre = hauteur = 10 mm).

III.1.2.1. Echantillon A

La mise en évidence de la microstructure s'est révélée relativement difficile en raison de la noblesse des deux éléments constituant le matériau. L'attaque chimique, réalisée à l'eau régale bouillante (60 ml HCl, 30 ml HNO₃, T_{éb}= 103°C), sur des coupes polies aux abrasifs puis à la pâte diamantée jusqu'à une granulométrie de 1 µm, a permis de mettre en évidence la morphologie résultant du laminage. Les observations réalisées en microscopie optique ont révélé une structure à gros grains (compris entre 100 et 300 µm) de forme allongée dans le sens longitudinal. Dans le sens transverse, la taille et la forme de ces grains sont variables (*Figure III.1.*).



*Figure III.1. : Micrographies optiques de l'alliage Pt-Ir10 CLAL.
a: coupe longitudinale. b: coupe transverse*

Malgré cette relative hétérogénéité microstructurale, l'homogénéité du matériau au niveau chimique est vérifiée, comme le montre le profil de concentration réalisé à l'aide d'une microsonde de Castaing (*Figure III.2.*). Cet appareillage, permettant l'analyse chimique lors d'un balayage micrométrique à travers plusieurs grains, rend compte de la répartition du platine et de l'iridium dans l'alliage et met en évidence un matériau homogène. A l'échelle d'observation, il existe peu de ségrégations de l'un ou l'autre des éléments qui forment une solution solide sur toute la largeur du diagramme de phase, sans formation de phase métastable.

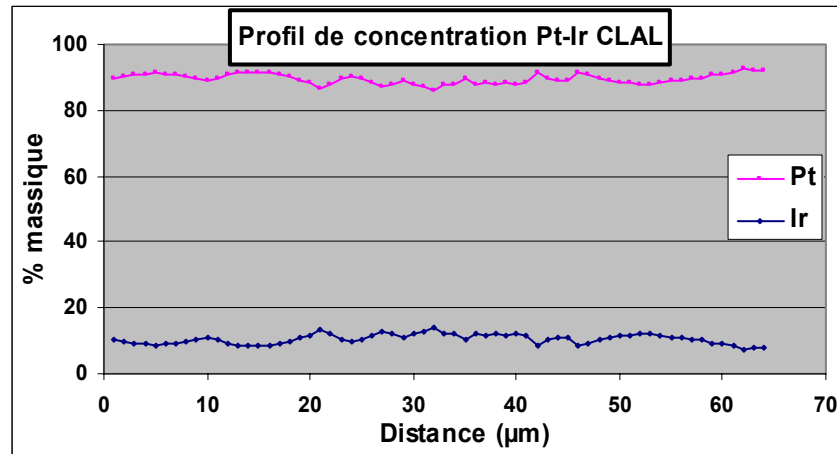


Figure III.2. : Pt-Ir10 CLAL. Profil de concentration (Microsonde de Castaing)

III.1.2.2. Echantillon B

Pour cet échantillon, aucune attaque chimique ou électrolytique n'a permis de mettre en évidence la microstructure de l'alliage. La détermination de la microstructure n'a été possible que par la préparation de lames minces par bombardement ionique pour des observations en microscopie électronique en transmission.

Les micrographies réalisées ont révélé une structure très homogène à grains fins, dont la taille est comprise entre 1 et 5 μm (Figure III.3.). Une telle taille de grains est généralement néfaste à la stabilité d'un matériau car les joints de grains, zones d'ordre perturbé, sont multipliées. Cependant, la propreté du mode d'élaboration du matériau permet d'obtenir une homogénéité au niveau chimique parfaite, ainsi que des joints de grains exempts de toute précipitation ou phase néfaste (Figure III.4.).

Johnson Matthey, en modifiant plusieurs fois le mode d'élaboration, a réussi à optimiser la microstructure et l'homogénéité chimique de l'alliage par rapport à la société Enghelard CLAL. Le matériau ainsi traité apparaît donc comme le plus convenable à la réalisation d'étalons de masse.

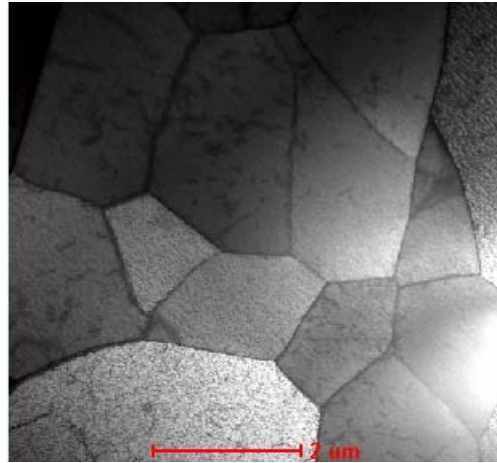


Figure III.3. : Micrographie de l'alliage Pt-Ir10 (MET)

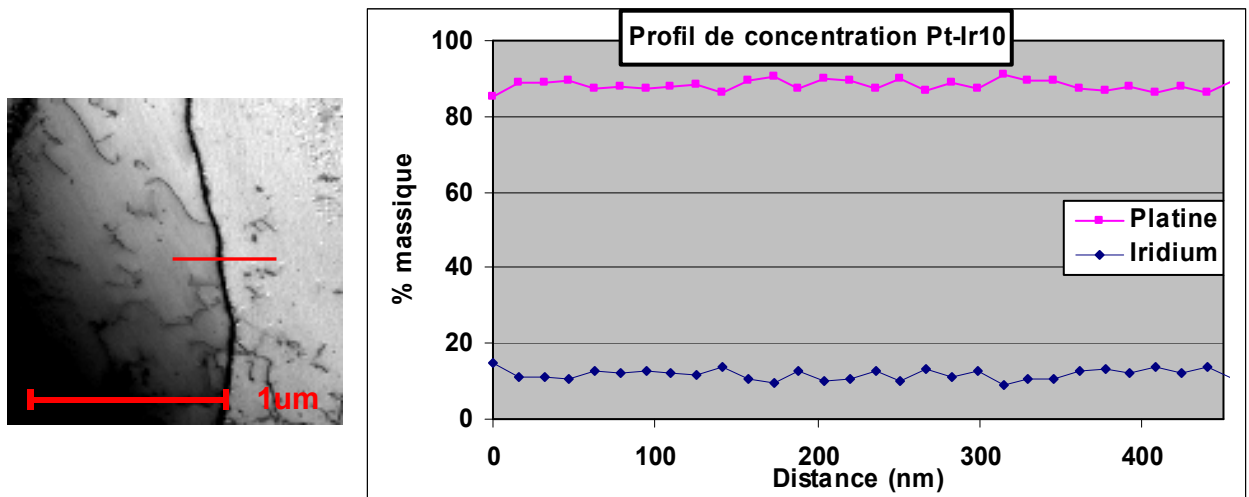


Figure III.4: Pt-Ir10. Micrographie et profil de concentration chimique à travers 2 grains (Microscopie électronique en transmission)

III.1.3. Propriétés physiques de l'alliage Pt-Ir10

Les duretés et susceptibilités magnétiques des deux alliages Pt-Ir10 ont été vérifiées lors de cette étude. Ces deux grandeurs se sont révélées identiques pour les deux matériaux. Seules les masses volumiques n'ont pas été mesurées, les dimensions des échantillons fournis ne permettant pas cette détermination, par pesée hydrostatique, avec une exactitude élevée. La valeur indiquée dans le *Tableau III.1.* est la valeur limite pour laquelle l'alliage Pt-Ir10 est considéré correct pour la réalisation d'un étalon de masse.

<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	<i>Dureté (Hv30)</i>	<i>Susceptibilité magnétique volumique</i>
21530	175 ± 5	2,4.10 ⁻⁴

Tableau III.1. : Propriétés physiques de l'alliage Pt-Ir10

III.2. Cahier des charges pour l'étalon de masse de la balance du watt

L'utilisation de l'alliage en platine iridié n'est pas envisageable dans l'expérience de la balance du watt française en raison de sa susceptibilité magnétique trop élevée. En effet, comme indiqué au chapitre I, une erreur non négligeable lors de la phase dynamique serait commise s'il existe un gradient vertical d'induction magnétique autour de l'étalon.

Afin de remplacer le platine iridié pour l'étalon de masse, un cahier des charges a été rédigé. Il repose sur 7 caractéristiques principales énoncées ci-après :

- ✓ ***Forte inertie chimique*** : excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation notamment
- ✓ ***Masse volumique élevée*** : pour limiter la surface active et les phénomènes de sorption
- ✓ ***Microstructure homogène*** : sans porosité ni gaz occlus pour réduire le piégeage de substance et les phénomènes de dégazage
- ✓ ***Conductivité thermique suffisante*** : pour minimiser les effets de température lors de pesage dans l'air
- ✓ ***Bonne conductivité électrique*** : pour éviter l'accumulation de charges électrostatiques
- ✓ ***Dureté suffisante*** : pour faciliter l'usinage et le polissage et réduire l'usure lors des manipulations (donc supérieure à celle de l'alliage Pt-Ir10)
- ✓ ***Susceptibilité magnétique faible*** : pour éviter les interactions avec les champs magnétiques environnants

Les premières recherches, menées par le LNE-INM, ont abouti sur l'utilisation de métaux précieux en raison de leur forte masse volumique, ainsi que leur susceptibilité magnétique faible. Cependant, leur emploi à l'état pur n'est pas envisageable en raison de la dureté très faible d'un métal. R.S. Davis du BIPM a évoqué, en 2002, la possible élaboration d'alliages en or platiné par une entreprise suisse, Qualident S.A.

III.3. Alliages dentaires Au-Pt

Qualident S.A., spécialisée dans la fabrication de prothèses dentaires, a proposé de fournir des alliages présentant une dureté supérieure à 200 Hv et une susceptibilité magnétique suffisamment faible tout en garantissant une homogénéité microstructurale convenable.

III.3.1. Propriétés magnétiques des alliages Au-Pt

Les propriétés magnétiques des alliages binaires Au-Pt, Pd-Rh, Pt-Ir ont été étudiées par Budworth et al. [Budworth1960]. Ces travaux ont mis en évidence que la susceptibilité magnétique des alliages Pd-Rh et Pt-Ir est toujours paramagnétique ($\chi > 0$) quels que soient les pourcentages des différents éléments. En revanche, dans l'alliage Au-Pt, le diamagnétisme ($\chi < 0$) de l'or diminue lorsque la teneur en platine augmente et tend vers zéro lorsque la teneur en platine atteint 30% atomique (Figure III.5.). Le paramagnétisme du platine compense ainsi le diamagnétisme de l'or. Une concentration supérieure en platine favorise un alliage paramagnétique.

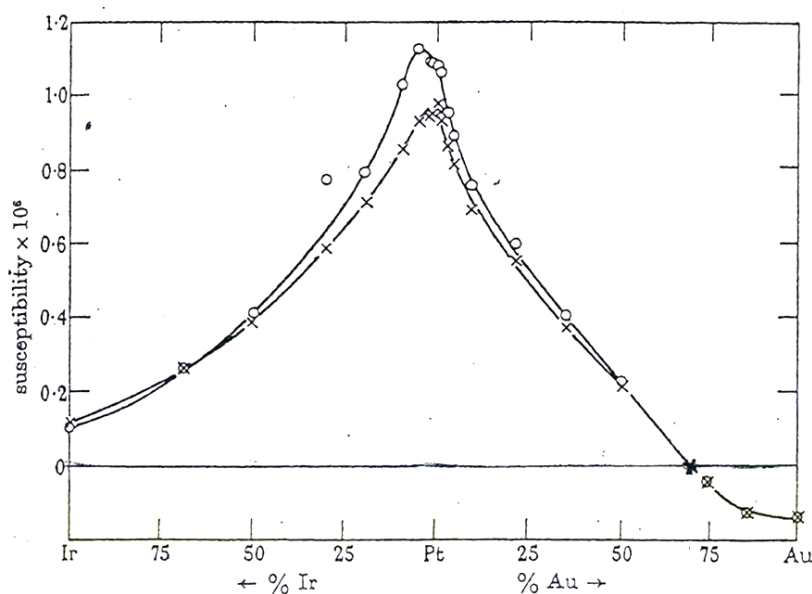


Figure III.5. : Susceptibilités magnétiques d'alliages de platine en fonction de la concentration en iridium et en or (o : 20K; x : 290K) [Budworth1960]

III.3.2. Composition des alliages dentaires Au-Pt

Dans un premier temps, le LNE-INM a sélectionné 5 alliages dentaires commerciaux, utilisés pour la technique ceramo-métallique, afin de vérifier les propriétés magnétiques. Ces alliages ont été choisis en raison de leur forte masse volumique et des duretés relativement élevées annoncées par le fournisseur. Les compositions chimiques et les propriétés physiques sont données dans le *Tableau III.2.*

<i>Nom</i>	<i>Composition chimique (‰ massique)</i>										<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	
	<i>Au</i>	<i>Pt</i>	<i>Pd</i>	<i>Ir</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Mn</i>	<i>In</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>		<i>Ta</i>
<i>Bioceram1</i>	860	114		1	8,5			15			1,5	19000
<i>Bioceram2</i>	885	968		0,2	2				15	1		19000
<i>Bioceram3</i>	865	115				2	1		14	1	1	19000
<i>Bioceram4</i>	844	106	25						22	1	1	18500
<i>Bioimplant1</i>	776	196							21		6	19000

Tableau III.2. : Compositions chimiques et masses volumiques des alliages dentaires en or platiné [www.qualident.ch]

Tout d'abord, la susceptibilité magnétique de ces alliages a été évaluée, au LNE, sur des plaquettes laminées à l'aide d'un susceptomètre de type Davis. Ces premières mesures ont de suite permis d'écarter l'alliage Bioceram 3 de la sélection en raison de son magnétisme largement supérieur aux autres matériaux sélectionnés (Tableau III.3.).

Une nouvelle campagne d'essai a alors été menée sur les 4 alliages retenus, dans le cadre d'une collaboration entre le LNE, le METAS et le BIPM. Les mesures ont été effectuées sur des cylindres (diamètre = hauteur = 10 mm), plus appropriés aux mesures par la méthode développée par R.S. Davis. Les résultats obtenus, en concordance pour les trois laboratoires, mettent en évidence un comportement diamagnétique ($\chi < 0$) pour Bioceram 1 et Bioimplant 1 et un comportement paramagnétique ($\chi > 0$) pour Bioceram 2 et Bioceram 4.

Cette différence s'explique par la présence de traces de fer dans la composition de ces deux derniers alliages. Le ferromagnétisme du fer qui perturbe facilement le diamagnétisme de l'or est un phénomène largement mis en évidence dans des travaux réalisés par Shih ou encore Kaufmann & al. [Shih1931] [Kaufmann1945]. Ces auteurs ont étudié les propriétés magnétiques d'alliages d'or en fonction de la teneur en fer et de la température. Les mesures réalisées par Shih en 1931 ont montré qu'une concentration de 0,1% en masse de fer est suffisante pour compenser le comportement diamagnétique de l'or pur. Le paramagnétisme augmente ensuite très rapidement jusqu'à une teneur en fer de 5% en masse. Enfin, l'alliage devient ferromagnétique lorsque la concentration en fer atteint 10% massique. Ces études ont été reprises par Kaufmann et al. qui ont confirmé en partie ces résultats. Un faible pourcentage de fer rend aussitôt le matériau paramagnétique mais le ferromagnétisme est atteint dès 3% en masse de fer (8% atomique). La différence entre ces résultats provient certainement du fait que les expériences de Shih ont été effectuées avec un champ appliqué relativement faible.

<i>Désignation</i>	<i>Susceptibilité magnétique volumique ($\times 10^{-5}$)</i>	
	<i>Plaquette</i>	<i>Cylindre</i>
<i>Bioceram 1</i>	-1,5	-2,7
<i>Bioceram 2</i>	+2,2	+1,3
<i>Bioceram 3</i>	+8,8	×
<i>Bioceram 4</i>	+1,4	+1,3
<i>Bioimplant 1</i>	-1,2	-2,3

Tableau III.3. : Au-Pt Qualident. Susceptibilités magnétiques volumiques mesurées au LNE

Pour éviter toute perturbation due à la présence du fer dans la composition de l'alliage, le LNE-INM a décidé de conserver uniquement deux alliages, Bioceram 1 et Bioimplant 1, pour la suite des études concernant la caractérisation du meilleur matériau pour réaliser l'étalon de référence dans la balance du watt française. De plus, toujours sur les conseils de R.S. Davis, il semble plus adapté d'utiliser un matériau diamagnétique. En effet, dans ce type de corps, il n'existe pas de moment magnétique permanent. L'application d'un champ magnétique externe induit un moment magnétique opposé au champ appliqué. Le matériau offre une grande résistance au passage du champ magnétique et les lignes de champ ne pénètrent pas dans le matériau. En revanche, dans les matériaux paramagnétiques, les atomes ont un moment magnétique non nul. Sous l'action d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent dans la direction du champ et augmentent avec le champ H appliqué [Davis2003]. Bien que les deux phénomènes soient réversibles, il apparaît clairement que l'utilisation d'un matériau diamagnétique comme étalon de masse permettra de limiter les erreurs lors des pesées si un éventuel gradient de champ magnétique provenant de l'aimant est présent.

III.3.3. Elaboration des nouveaux alliages dentaires Au-Pt

Afin de poursuivre les études sur l'or platiné, il a été demandé à Qualident SA de réaliser de nouveaux échantillons de Bioceram1 et Bioimplant1 en adaptant la méthode de coulée pour obtenir des échantillons de grande dimension et de bonne homogénéité microstructurale.

De nouveaux cylindres (diamètre = hauteur = 10 mm) ont été élaborés en coulée par cire perdue à partir des bandes laminées servant pour les prothèses dentaires. Cette méthode consiste à réaliser un premier moule dans lequel on vient couler de la cire. Lorsque la cire est dure, on la façonne avec une extrême précision à la forme de l'échantillon désiré. Cette pièce est alors recouverte d'un ciment liquide qui servira de moule de coulée pour l'alliage. Lorsque le ciment est sec, l'ensemble est chauffé à 300°C pendant 1 heure afin d'évacuer la cire de ce second moule. Il est alors traité à 800°C pendant 1 heure pour durcir le ciment et le rendre réfractaire. De petits morceaux de bandes laminées des alliages d'or platiné sont alors

refondus et coulés dans le moule. Lorsque l'alliage est solidifié et refroidi, il est ensuite traité à 1000°C pendant 30 minutes et trempé à l'eau (données fournies par Ch. Susz, ingénieur en charge du projet chez Qualident SA, lors du 1st Watt Balance Technical Meeting).

III.3.4. Microstructure des nouveaux alliages dentaires Au-Pt

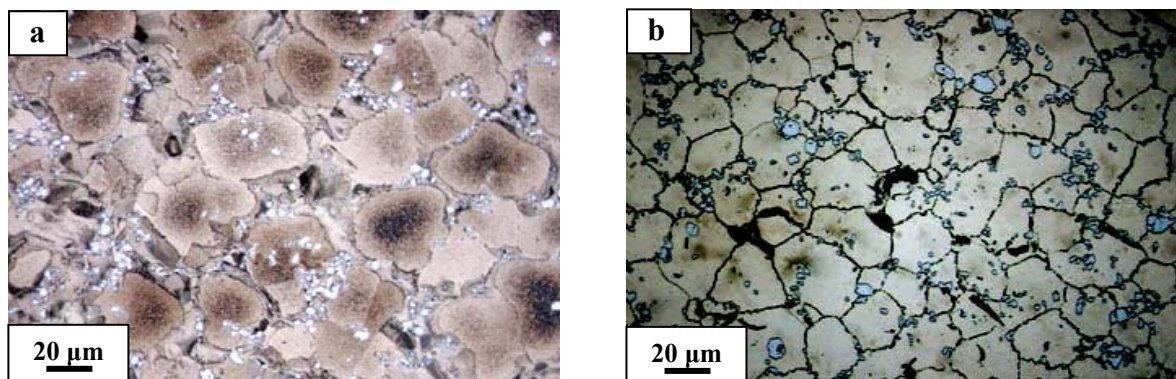
Tout d'abord, la susceptibilité magnétique des nouveaux alliages a été contrôlée. Les valeurs obtenues se sont révélées être très proches des valeurs précédemment mesurées.

La dureté des matériaux a aussi été contrôlée. Cependant, ces mesures n'ont pas confirmé les valeurs annoncées par le fournisseur: La nouvelle coulée a supprimé les caractéristiques préalablement obtenues sur les bandes laminées et ne permet pas d'atteindre la dureté requise par le cahier des charges (supérieure à celle du Pt-Ir) :

- 130 HV au lieu de 180 HV pour Bioceram1,
- 180 HV au lieu de 220 HV pour Bioimplant1.

De plus, le polissage jusqu'à obtention d'un "poli miroir" s'est révélé difficile avec l'apparition de petits trous à la surface de l'échantillon lors de l'utilisation de certaines granulométries de pâte diamantée ou lors d'un nettoyage à l'aide d'un bain à ultrasons. Une méthode particulière, adaptée aux deux alliages, a du être mise en œuvre.

L'attaque à l'eau régale à froid ($T = 0-5^{\circ}\text{C}$) et les observations au microscope optique ont révélé la présence de deux phases dans les deux types d'alliages (*Figure III.6.*). La phase majoritaire consiste en une structure à grains de taille comprise entre 10 et 50 μm . La phase minoritaire, quant à elle, forme de petits agrégats (entre 1 et 5 μm) dispersés de façon hétérogène dans le matériau.



*Figure III.6. : Micrographies optiques des alliages dentaires Au-Pt.
a. Bioceram 1; b. Bioimplant 1*

La composition des deux phases de ces alliages a été évaluée par microanalyse X à l'aide d'une microsonde de Castaing. La phase majoritaire est une phase riche en or et contenant 15-18% en masse de platine. Les petits agrégats dispersés forment, quant à eux, une phase riche en platine dans laquelle viennent ségréger les éléments d'addition tels que le tantale, le ruthénium, l'indium ou le zinc (*Figure.III.7.*). Ces éléments ont à la base été ajoutés pour améliorer les caractéristiques des prothèses dentaires telles que la résistance à la corrosion salivaire ou la biocompatibilité.

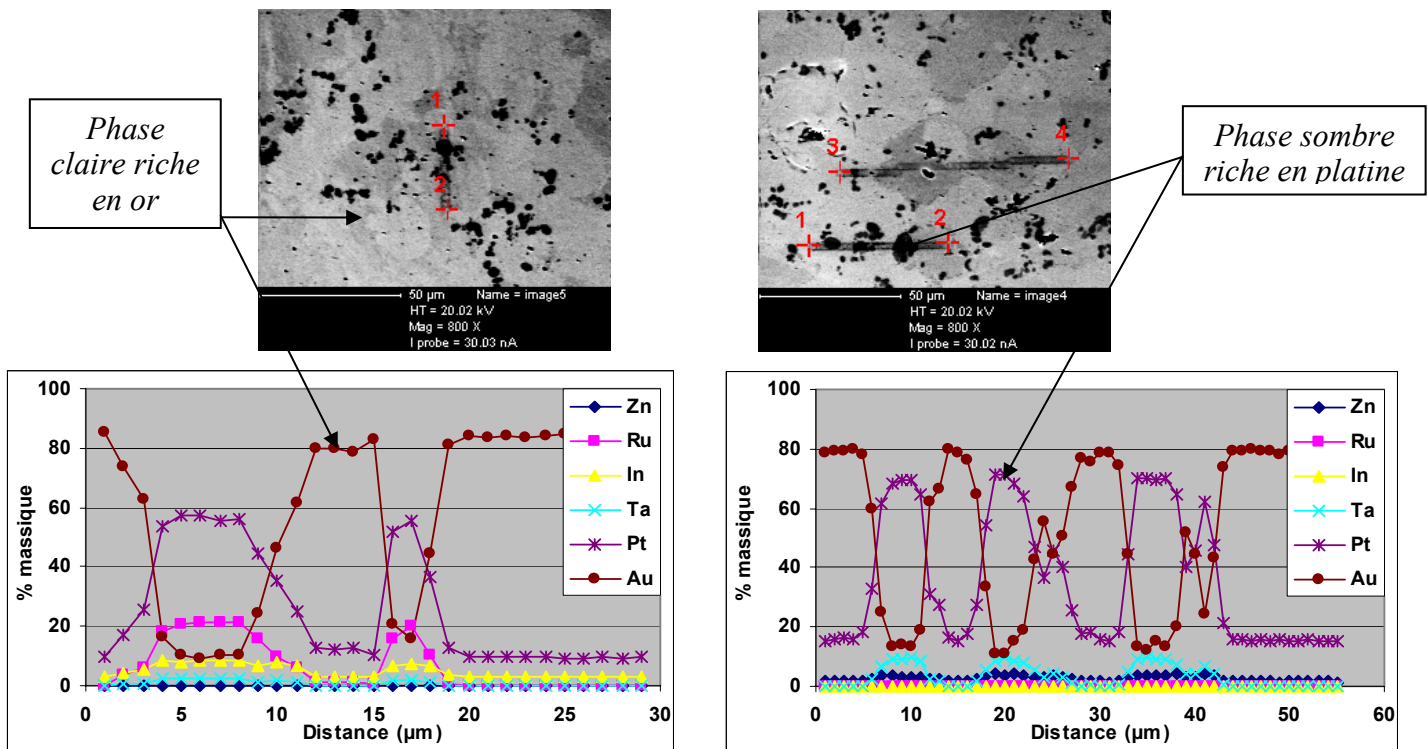


Figure III.7. : Microanalyse X des alliages dentaires Bioceram1 et Bioimplant1
(Microsonde de Castaing)

III.3.5. Synthèse

La caractérisation microstructurale des alliages Bioceram 1 et Bioimplant 1 met en évidence les limitations de ces matériaux pour la réalisation de l'étalon de référence dans la balance du watt. Les hétérogénéités obtenues sur des pièces de petites dimensions montrent la nécessité de modifier la composition et l'élaboration. Les éléments d'addition empêchent l'élaboration d'un alliage homogène et la coulée sous air facilite la présence d'hétérogénéités au sein du matériau (précipités, gaz occlus, porosité,...). Les nombreux précipités observés laissent supposer une instabilité de la masse lors des transferts air-vide nécessaires pour le raccordement de l'étalon de référence au prototype international. De plus, les valeurs de duretés sont insuffisantes pour permettre un polissage aisé et une manipulation sans risque de détérioration.

III.4. Etude des alliages Au-Pt du CECM

III.4.1. Introduction

Malgré l'abandon des alliages dentaires en or platiné fournis par la société Qualident SA, les différents participants du projet EUROMET Mass 734 ont décidé de poursuivre les recherches sur ce type de matériau, en raison du faible magnétisme, des masses volumiques élevées et du caractère noble de l'or et du platine. Cependant, en raison de l'hétérogénéité des alliages dentaires, notre première décision fut de tester un matériau élaboré uniquement à partir d'or et de platine pour étudier la faisabilité d'un matériau homogène (absence de précipités et de gradients de composition locaux). Après recherche, nous avons proposé une étude de faisabilité à un laboratoire universitaire spécialisé dans l'élaboration : le CECM (Centre d'Etudes Chimiques Métallurgiques/ Laboratoire CNRS à Vitry sur Seine).

III.4.2. Faisabilité d'un alliage homogène

Les premières discussions avec le CECM ont abouti sur le choix d'un composé en or contenant 12% atomique de platine. Cette composition permet de se trouver dans une zone où les deux éléments d'alliages forment une solution solide en évitant la formation de phases métastables (*Figure III.8.*). Les alliages ont été élaborés à partir d'or de qualité 99,999 et de platine de qualité 99,99.

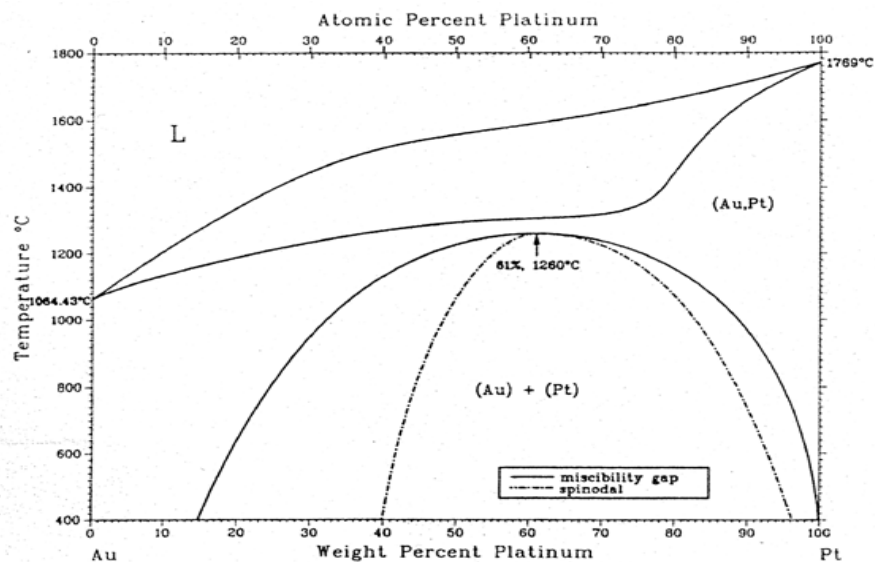


Figure III.8. : Diagramme de phase de Au-Pt [*Metal Handbook*]

Les fusions ont été effectuées par chauffage par induction à haute fréquence (gamme 100 KHz et 50 KW) en utilisant quatre creusets différents afin d'évaluer leur influence sur la propreté de l'alliage :

- ✓ creuset en nitrure de bore (BN),
- ✓ creuset en alumine (Al_2O_3),
- ✓ creuset en carbone vitreux (MgO),
- ✓ creuset à secteurs (creuset en cuivre conique sectorisé et refroidi par eau sous pression).

Les premières observations réalisées en microscopie optique ont mis en évidence une structure de solidification dendritique pour chacun des composés (*Figure III.9.*). L'analyse en microanalyse X avec une taille de sonde faible met en évidence des variations de composition liée à la structure dendritique. Ces observations indiquent que des traitements thermiques de remise en solution sont nécessaires post-élaboration.

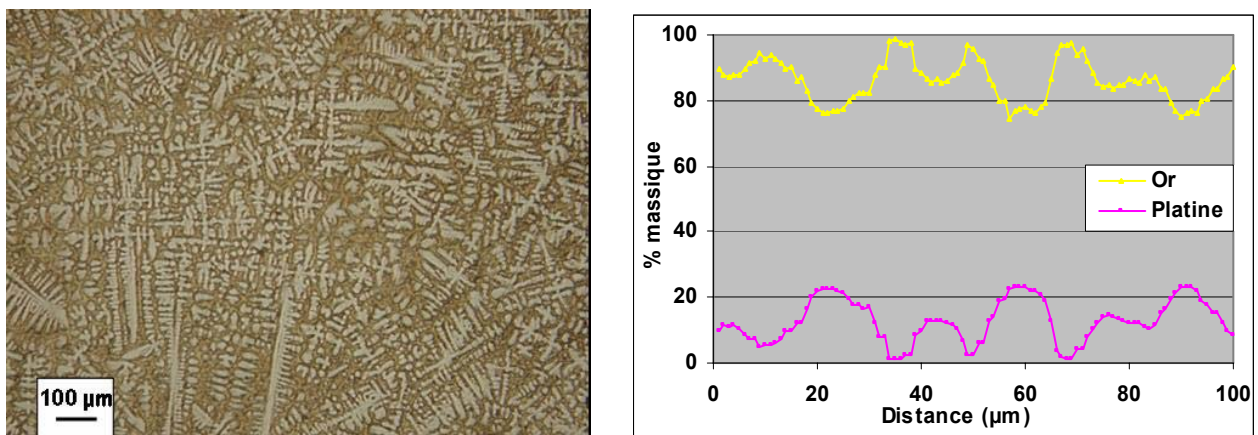


Figure III.9. : Au-Pt12. Microscopie optique et microanalyse X (microsonde de Castaing)

D'autres microanalyses X ont aussi été réalisées avec une taille de sonde plus importante, permettant de faire une moyenne de la concentration des différents éléments sur des fenêtres de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Ces moyennes ont été effectuées tous les $200 \mu\text{m}$. Ces mesures ont été conduites afin d'appréhender l'homogénéité du matériau sur une distance importante. L'absence de gradient de composition à travers les 6 mm de l'échantillon est vérifiée, ce qui confirme la très grande pureté des alliages élaborés (*Figure III.10*). De plus, lors de ces microanalyses X, aucune réaction avec les différents creusets n'a été détectée, malgré le caractère réfractaire de l'alliage.

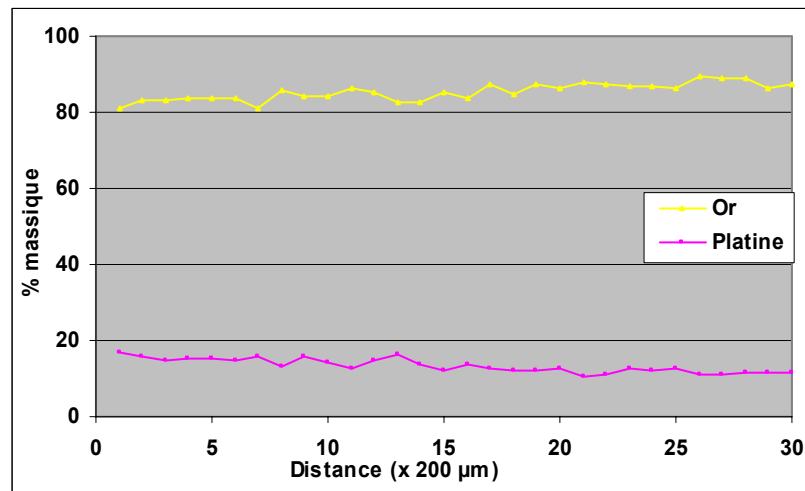


Figure III.10. : Au-Pt12. Mmicroanalyse X sur des fenêtres de 50 µm×50 µm (Microsonde de Castaing)

Parmi les 4 alliages coulés, le meilleur aspect morphologique a été obtenu par fusion en creuset en carbone vitreux. C'est donc ce type de creuset qui a été retenu pour la suite des études sur la réalisation d'un alliage Au-Pt12 correspondant au cahier des charges pour la réalisation de l'étalon de référence pour l'expérience de la balance du watt.

En revanche, l'expertise la plus gênante pour la validation de l'alliage dans le cadre de la masse étalon, est la mesure de dureté des échantillons. Celle-ci est de l'ordre de 60 Hv (pour des tailles de dendrites de 30 µm). Par comparaison, cette mesure est proche des valeurs connues sur les métaux purs de base (Au : 25-60 Hv, Pt 30-40 Hv). Un effet d'alliage plus conséquent sur la dureté du matériau était souhaité, afin d'espérer des valeurs pouvant atteindre au moins 130Hv.

III.4.3. Homogénéisation de la microstructure et durcissement de l'alliage

Pour homogénéiser et durcir l'alliage, des traitements thermomécaniques doivent être effectués. Tout d'abord, une remise en solution est nécessaire pour "gommer" la structure dendritique. Pour cela, deux traitements ont été appliqués au matériau brut de solidification :

- ✓ 800°C pendant 2 heures sous argon
- ✓ 900°C pendant 4 heures sous argon

III.4.3.1. Etude de l'écroutissage

Ensuite, il faut affiner la taille des grains jusqu'aux dimensions ultimes. La valeur idéale à atteindre serait 1 micromètre afin d'effectuer une comparaison directe de la dureté avec le Pt-Ir. Pour cela, les deux alliages précédemment remis en solution et le matériau brut de fusion sont écoués par des passes de laminages successives sur rouleaux à température ambiante, avec des déformations comprises entre 0 et 90%. On parle, dans ce cas, de déformations plastiques. La déformation d'un matériau est une grandeur sans dimension exprimée sous la forme suivante :

$$\varepsilon_i = \frac{e_i - e_0}{e_0} \quad (III.1)$$

avec e_0 et e_i , respectivement les épaisseurs initiale et à l'étape i du laminage.

Dans les matériaux cristallins, la déformation plastique est accomplie par des cisaillements correspondant à des mouvements de défauts linéiques que sont les dislocations. L'écroutissage reflète les valeurs de contraintes nécessaires pour faire passer des dislocations à travers un cristal contenant un champ d'autres dislocations. Les premiers stades de la déformation donnent lieu à une multiplication rapide des dislocations de chaque système de glissement. Ces interactions interagissent avec les obstacles que sont les joints de grains donnant lieu à un durcissement du matériau en fonction de la taille de grain.

L'évolution de la dureté en fonction du taux écouage a été mesurée à l'aide d'un microduromètre à 100g (*Figure III.11.*). L'alliage brut de solidification (à structure dendritique) peut atteindre environ 130 Hv mais après 94% de déformation. Après traitement thermique à 800°C sous argon pendant 2 heures, les laminages successifs induisent une augmentation de la dureté pour des taux de déformation plus faibles. Enfin, la dureté la plus élevée observée correspond à un échantillon traité à 900°C sous argon pendant 4 heures et déformé à 90%. Parmi tous les traitements testés, la dureté de l'alliage Au-Pt12 reste inférieure à 140 Hv malgré des déformations sévères.

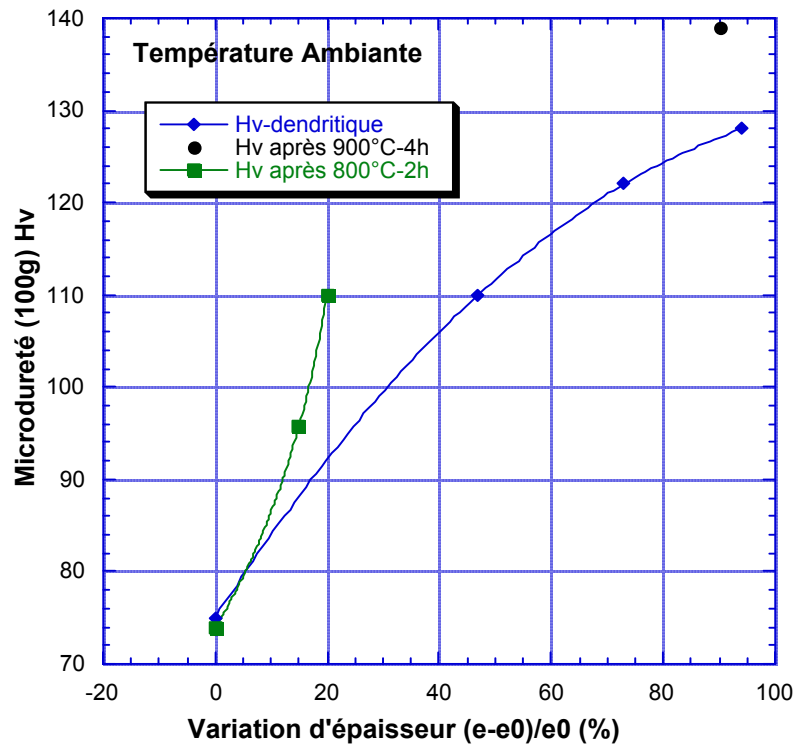


Figure III.11.: Au-Pt12. Evolution de la microdureté en fonction du taux de déformation

III.4.3.2. Etude de la recristallisation

A la suite de l'écroutissage, un traitement thermique de recristallisation est enfin appliqué afin d'homogénéiser la taille de grain et de supprimer les dislocations induites lors de la déformation. Ce traitement doit être effectué à des températures croissantes afin de déterminer celle à partir de laquelle se produit le phénomène de recristallisation. L'apparition du nouveau grain doit alors être contrôlé en temps afin d'éviter le phénomène de croissance granulaire par la suite. En effet, la croissance du grain ainsi formé entraînerait une diminution de la dureté.

Dans un premier temps, des traitements isochrones ont été appliqués, sur l'échantillon brut de solidification écrouti à 60%, pendant 30 minutes sous argon entre 200 et 800°C. Si l'écroutissage a permis d'améliorer la dureté, les traitements thermiques mettent en évidence la décroissance monotone de la dureté avec la température avec néanmoins un léger gain de dureté à 500°C (Figure III.12.).

La seconde valeur à 500°C a été obtenue pour un composé après traitement thermique à 800°C pendant 2 heures et déformé à 20%. Cet échantillon déformé une nouvelle fois à 8,5% atteint une dureté de 120Hv mais qui chute de nouveau à 110 Hv après 30 minutes à 500°C.

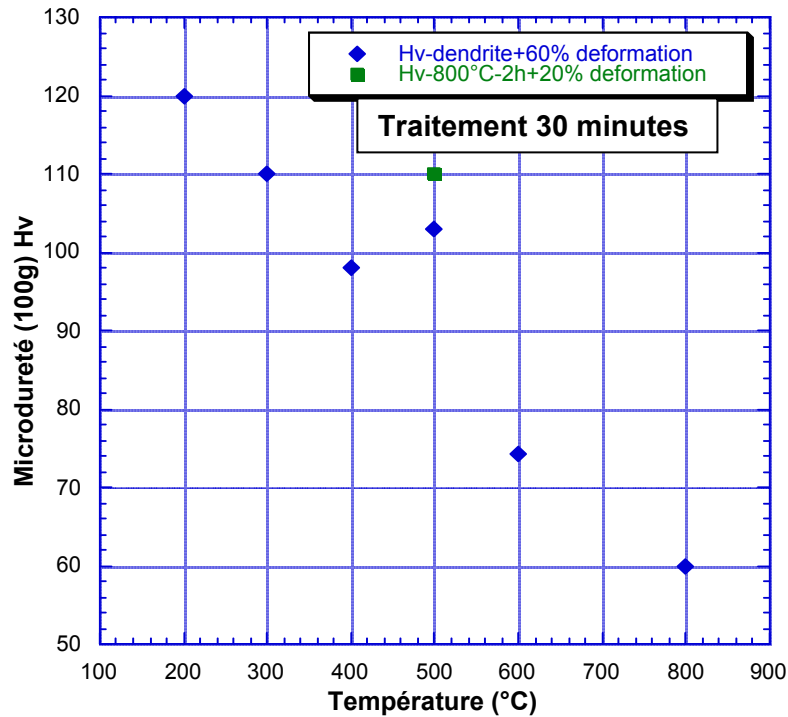


Figure III.12. : Au-Pt12. Evolution de la dureté lors de traitements isochrones

III.4.3.3. Etude de l'adoucissement

La température de 500°C, pour laquelle un gain de microdureté a été observé, a donc été choisie pour effectuer des traitements thermiques isothermes. De plus, cette étude s'est effectuée sur l'échantillon traité à 900°C sous argon pendant 4 heures et déformé à 90%, échantillon pour lequel la dureté la plus élevée a été observée :

Le but de cette partie de l'étude est double. D'une part, il est nécessaire d'évaluer la variation de la microdureté, supposée liée à la restauration de la structure d'écrouissage puis à la croissance cristalline. D'autre part, l'évaluation de la taille des grains devrait permettre de mettre en évidence le mécanisme de durcissement suivant la loi de Hall-Petch.

Ce mécanisme, mis en évidence dans les années 1950 par les deux auteurs lors d'études indépendantes [Hall1951] [Petch1953], montre l'augmentation de la limite d'élasticité lors d'une diminution de la taille de grains. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$\sigma_{0,2\%} = \sigma_0 + k.d^{-1/2} \quad (III.2.)$$

où $\sigma_{0,2\%}$ est la limite d'élasticité en MPa, d le diamètre moyen des grains en mm, σ_0 et k des constantes relatives au matériau étudié.

D'autre part, il est possible de relier la dureté d'un matériau à sa limite d'élasticité grâce à la relation proposée par Tabor [Tabor1975]:

$$H = 3\sigma_e \quad (III.3.)$$

où H est la dureté exprimée en MPa.

La dureté accessible en fonction de la taille de grain est par conséquent obtenue grâce à la relation suivante :

$$H = H_0 + 3.k.d^{-1/2} \quad (III.4.)$$

Dans le cadre des alliages Au-Pt12, seule l'extrapolation à une taille de grain de 1 micromètre sera en mesure de valider ou définitivement invalider l'alliage Au-Pt12 pour l'étalon de masse de la balance du watt.

Le premier constat est que l'alliage s'adoucit très vite après seulement quelques minutes de recuit à 500°C. La dureté chute de 139 Hv à 118 Hv après seulement 10 minutes. L'effet d'adoucissement s'atténue ensuite à partir de 15 minutes et la décroissance de microdureté devient plus faible pour atteindre 100 Hv après 2h30 de traitement (Figure III.13.). Par comparaison, les duretés obtenues sur l'alliage à structure dendritique écroui (taux de déformation de 60%) et le composé traité à 800°C sous argon pendant 2 heures puis déformé à 20% pour un taux plus faible sont reportées.

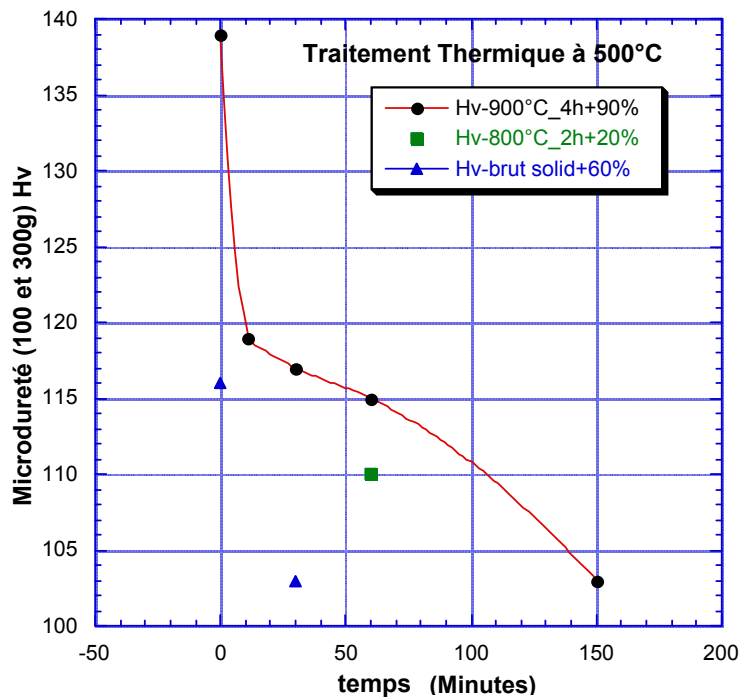


Figure III.13. : Au-Pt12. Evolution de la dureté en fonction de traitements isothermes

Afin d'établir la loi de Hall Petch pour l'alliage Au-Pt12, l'observation de la taille de grain a été effectuée sur les échantillons traités au cours de l'étude de ces traitements isothermes à 500°C. Après 10 minutes, les images obtenues en microscopie électronique à balayage montrent que les grains ne sont pas encore formés (*Figure III.14.*). Par endroit, il subsiste même des zones dendritiques. Après 30 minutes de maintien à 500°C, l'apparition des grains est observée. Ces grains ont une taille de l'ordre du micromètre et ont une forme allongée, caractéristique du laminage précédent (*Figure III.15.*). Lorsque le temps de maintien à 500°C augmente à 1 heure, ces grains deviennent de plus en plus formés (*Figure III.16.*). Leur taille reste de l'ordre du micromètre et la forme allongée est conservée. Cependant, quelques grains de taille supérieure apparaissent par endroits. Enfin, après 2h30, les petits grains ont tendance à éclater pour former de plus gros grains. Cette structure devient alors beaucoup moins homogène (*Figure III.17.*).

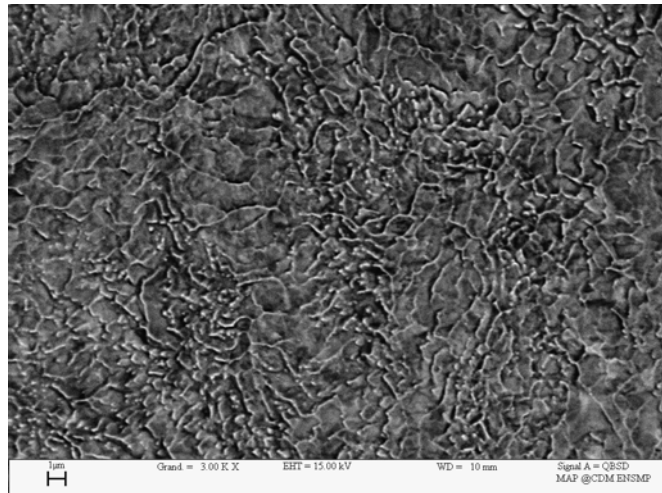


Figure III.14.: Au-Pt12. Traitement isotherme à 500°C pendant 15 minutes

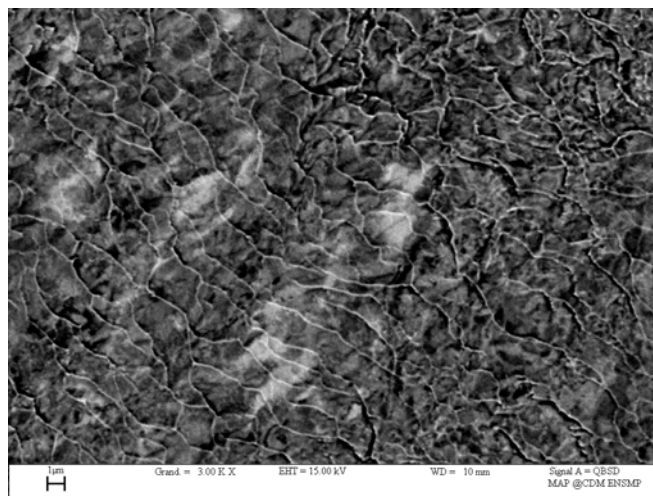


Figure III.15.: Au-Pt12. Traitement isotherme à 500°C pendant 30 minutes



Figure III.16. : Au-Pt12. Traitement isotherme à 500°C pendant 1 heure



Figure III.17. : Au-Pt12. Traitement isotherme à 500°C pendant 2 heures 30 minutes

III.4.4. Synthèse

Cette étude a permis de montrer que ce type d'alliage, malgré une bonne homogénéité chimique, ne convient pas pour la réalisation de la masse de référence dans la balance du watt. En effet, il était espéré obtenir une taille de grain supérieure avec ce type de traitements (~10 μm), afin de pouvoir la diminuer en atteignant une taille de l'ordre du micromètre et augmenter ainsi de façon significative la dureté du composé par cycles déformation-recristallisation. Les dernières images microstructurales montrent que cette taille limite est déjà atteinte alors que la dureté reste faible.

III.5. Alliages d'or PX Group

III.5.1. Introduction

Malgré les résultats peu convaincants obtenus lors des deux études précédentes pour la réalisation d'un alliage en or platiné répondant aux caractéristiques requises par le cahier des charges, la décision fut prise de poursuivre les études sur des alliages d'or, compte tenu du caractère noble de ce métal. C'est ainsi que la société PX Holding SA (PX Group) a été contactée afin qu'elle apporte son expertise en alliages de métaux précieux et trouve une solution matériau pour l'étalon de masse.

Après discussion, la société suisse a trouvé pertinent de poursuivre les recherches sur les alliages en or platiné. La 1^{ère} proposition effectuée a été d'étudier un alliage contenant 29% en masse de platine. Ce dernier doit posséder une susceptibilité très faible [Budworth1960] et il est espéré obtenir une dureté supérieure aux alliages Au-Pt12. Toutefois, cette composition peut poser un certain problème d'hétérogénéité en raison de la zone de démixtion observée sur le diagramme de phase Au-Pt (*Figure III.8.*).

L'autre possibilité pour accroître la dureté des alliages Au-Pt, sans augmenter la teneur en Pt et sans risque d'hétérogénéités, est d'introduire des éléments durcisseurs. La teneur en Pt choisie est de 15% en masse, pour s'assurer de l'homogénéité du matériau (limite de miscibilité). Les éléments proposés pour une première étude ont été B, Ga et Ti.

D'autre part, une alternative aux alliages Au-Pt est le développement d'alliages Au-Ag-Cu dont la dureté peut dépasser les 300 HV [Süss2004]. Le système Au-Ag-Cu est la base des alliages utilisés en joaillerie et dans l'industrie dentaire. L'alliage d'or 18 carats de composition 750Au-45Ag-205Cu (en ‰ massique), appelé 5N, en est un bon exemple, puisque sa dureté est de 325 HV à l'état vieilli à 280°C/1h [Gold]. Toutefois, cet alliage très résistant chimiquement (*Figure III.18.*) est moins noble et moins dense que l'alliage 3N de composition 750Au-125Ag-125Cu (en ‰ massique) et de dureté 230HV à l'état vieilli à 280°C/1h.

De plus, la dureté des alliages 18 carats du système Au-Ag-Cu peut être augmentée significativement par ajout de platine [Süss2004]. Les alliages Au-Ag-Cu-Pt qui ont été fournis par PX Holding SA sont de type 3N avec ajout de 4% en masse de platine en substitution au cuivre ou à l'argent.

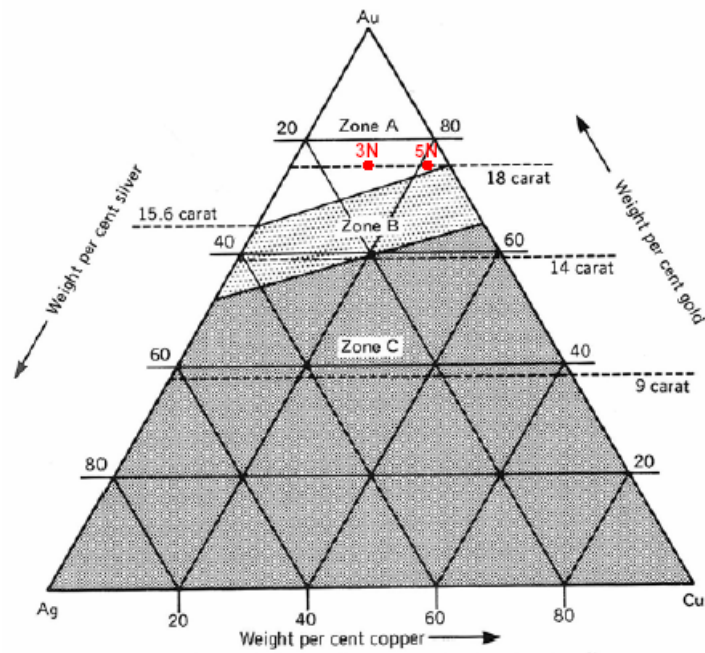


Figure III.18. : Résistance chimique des alliages Au-Ag-Cu. Zone A : immunité chimique et dissolution uniquement par l'eau régale; Zone B : attaque par des acides forts de Ag et Cu; Zone C : désintégration de l'alliage

Six compositions ont été élaborées par le manufacturier suisse :

- ✓ Au-Pt29
- ✓ Au-Pt15-B0,1
- ✓ Au-Pt15-Ga3
- ✓ Au-Pt15-Ti1
- ✓ Au-Ag12-Cu9-Pt4
- ✓ Au-Ag9-Cu12-Pt4

Les valeurs indiquées pour chaque élément sont des pourcentages massiques.

Dans un premier temps, la fusion des éléments s'est effectuée dans un creuset en quartz sous pression partielle de 200 mbar de Noxal 4 (90% argon – 10% hydrogène) et la coulée dans une lingotière en cuivre de diamètre 20 mm. Les traitements thermiques d'homogénéisation ou de recuit ont ensuite été réalisés sous Formiergas (75% azote – 25% hydrogène), suivis d'une trempe à l'eau. Les échantillons fournis pour la détermination de la susceptibilité magnétique, se trouvent sous la forme de cylindres de diamètre = hauteur = 10 mm. Ils sont dans l'état recuit ou homogénéisé, suivant la composition.

III.5.2. Alliage Au-Pt29

Le 1^{er} lingot obtenu présente des variations de couleurs perceptibles en surface, signe d'une relative hétérogénéité chimique macroscopique. De plus, de nombreux pores et une retassure profonde sont présents dans la partie haute du lingot. Au niveau métallographique, le matériau présente une structure dendritique similaire à l'alliage Au-Pt12 à l'état brut de coulée du CECM, mettant en évidence la nécessité d'une remise en solution. En revanche, la dureté de cet alliage est largement supérieure à celle de l'alliage Au-Pt12 (151 Hv contre 60-70 Hv).

Après homogénéisation à 1150°C/1h, l'alliage a une structure relativement homogène à grains équiaxes de taille d'environ 50 µm à cœur et proche de 100µm au bord du lingot. Ensuite, un laminage à la coche a été réalisé. Cependant, la rupture du fil coche est survenue en plusieurs endroits en raison de la présence de retassures du haut en bas du lingot. De plus, si l'écroutissage a permis d'augmenter la dureté par rapport à l'alliage homogénéisé, il ne permet pas de dépasser de façon significative celle obtenue sur l'alliage brut de coulée (Tableau III.4.). Enfin, les pores sont toujours présents.

<i>Etat</i>	<i>Ecroutissage (%)</i>	<i>T°C</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>HvI</i>	<i>±</i>
<i>Brut de coulée</i>	-	-	-	151	14
<i>Homogénéisé</i>	-	1150	1	101	4
<i>Ecrouti</i>	35,3	-	-	158	23

Tableau III.4. Evaluation de la dureté de l'alliage Au-Pt29

L'alliage a alors été refondu, coulé et homogénéisé une nouvelle fois afin d'entreprendre un forgeage à chaud. La fragilité du matériau a entraîné sur une rapide décohéation du lingot, indiquant que ce type de traitement mécanique n'est pas envisageable pour une telle composition.

Enfin, une dernière fonte a été effectuée, suivie d'une coulée dans une lingotière carrée de 13 mm. Ce changement de lingotière a permis d'obtenir un échantillon exempt de retassure. Après homogénéisation, l'alliage a subi un forgeage à froid jusqu'à une hauteur de 6,2 mm, suivi d'un recuit à 1050°C/1h. L'évaluation de la dureté a été réalisée sur un

échantillon à l'état écroui et sur un échantillon à l'état écroui puis recuit (*Tableau III.5.*). Les valeurs obtenues montrent que le matériau à l'état recuit présente une dureté largement supérieure à l'alliage Au-Pt12 du CECM. Cependant, elle reste inférieure à la valeur requise par le cahier des charges ($>175\text{Hv}$).

<i>Etat</i>	<i>Ecrouissage (%)</i>	<i>T°C</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>Hv1</i>	\pm
<i>Ecroui</i>	53	-	-	161	25
<i>Recuit</i>	-	1050	1	127	13

Tableau III.5. : Evaluation de la dureté de l'alliage Au-Pt29 forgé à froid puis recuit

La caractérisation métallographique de l'alliage ainsi écroui puis recuit a mis en évidence une structure homogène à grains équiaxes, de taille comprise entre 50 et 90 μm (ASTM 4-6) (*Figure III.19.*). Les analyses EDX (spectrométrie d'énergie) indiquent que la teneur en platine varie macroscopiquement entre 27 et 31%. De plus, il y a, par endroit, démixtion de l'or et du platine, avec quelques précipités riches en platine (*Figure III.20.*). Cet alliage n'est donc pas parfaitement homogène.

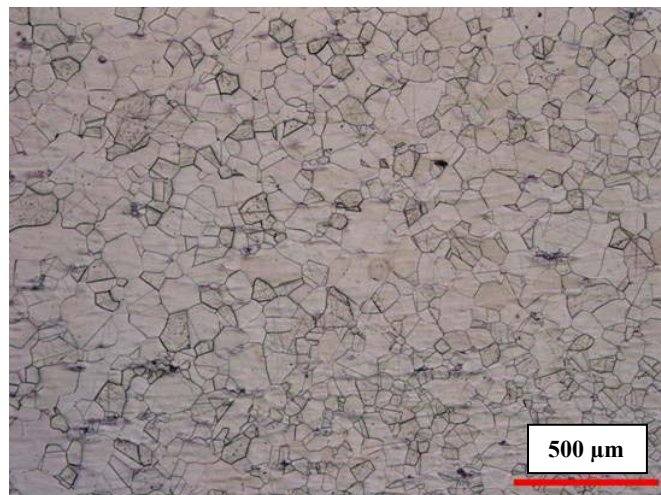


Figure III.19. : Micrographie optique de l'alliage Au-Pt29 homogénéisé, forgé à froid puis recuit

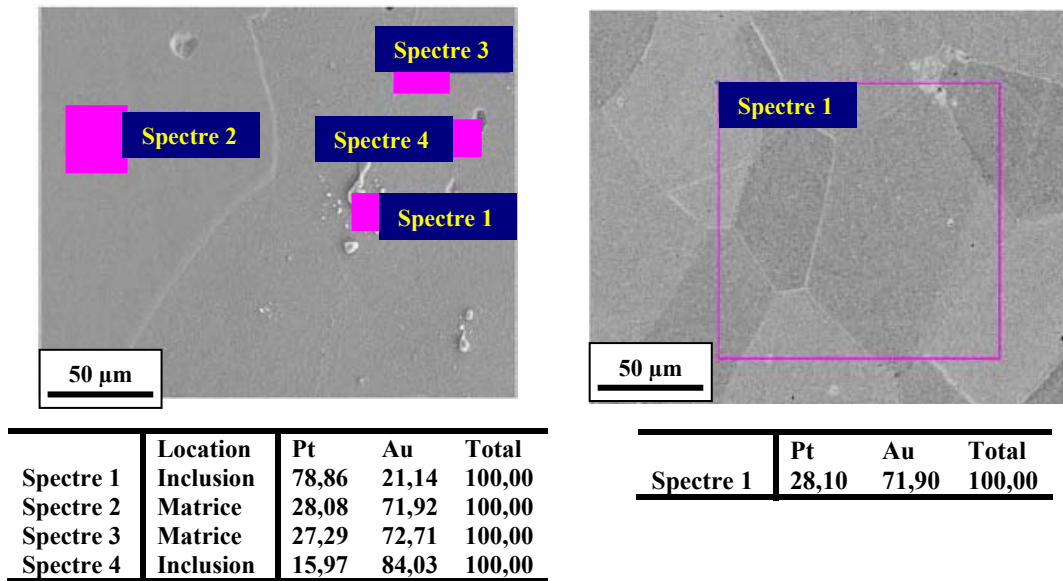


Figure III.20. : Micrographies MEB et analyses chimiques en EDX de l'alliage Au-Pt29 homogénéisé, forgé à froid puis recuit (% massique)

III.5.3. Alliages Au-Pt15 + additif

III.5.3.1. Au-Pt15-B

Le bore a été choisi comme élément d'addition car il est connu comme étant un affineur de grains et un durcisseur des alliages 18 carats [Ott2002]. La limite de solubilité du bore est de 3‰ en masse dans Au et quasi-nulle dans Pt (Figure III.21.). Le bore a un effet durcisseur dès 0.8‰ en masse dans l'alliage 3N18. Cependant, quand la teneur en bore est trop élevée, il y a des risques de fragilisation. C'est pourquoi, une teneur de 1‰ en masse de bore a été proposée.

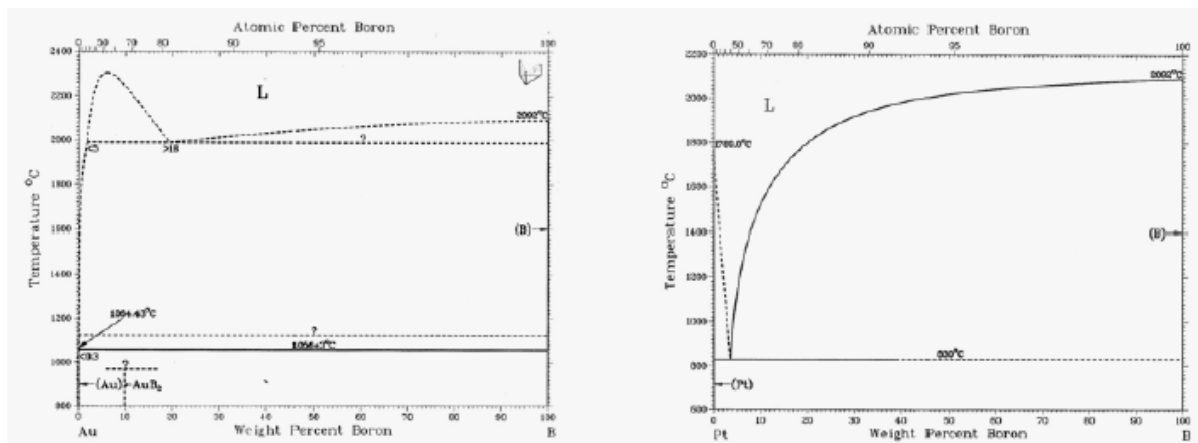


Figure III.21. : Diagrammes de phases binaires Au-B et Pt-B

Après fusion et coulée en lingotière cylindrique de diamètre 20 mm, l'alliage a été homogénéisé à 900°C/1h et trempé à l'eau avant d'être laminé à la coche jusqu'à 11 mm. Le barreau ainsi obtenu ne montre pas de défaut particulier, mettant en évidence la bonne déformabilité du matériau. L'alliage est ensuite recuit à 800°C/1h et un morceau du barreau de 20 mm est forgé à froid jusqu'à une épaisseur de 2,7 mm. L'échantillon obtenu subit alors un vieillissement à différentes températures pour évaluer l'incidence de cette dernière sur la dureté de l'alliage (*Tableau III.6.*). Comme pour l'alliage précédent, les valeurs obtenues à l'état recuit sont largement supérieures à celles obtenues pour l'alliage Au-Pt12 du CECM, mais toujours inférieures à celle requise par le cahier des charges pour l'étalon de masse de la balance du watt.

<i>Etat</i>	<i>Ecrouissage (%)</i>	<i>T°C</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>Hv1</i>	\pm
<i>Ecroui</i>	60,5	-	-	159	7
<i>Ecroui</i>	76,2	-	-	184	11
<i>Recuit</i>	-	800	1	108	8
<i>Durci</i>	-	400	1	115	5
<i>Durci</i>	-	500	1	112	1
<i>Durci</i>	-	600	1	111	6

Tableau III.6. : Evaluation de la dureté de l'alliage Au-Pt15-B

La caractérisation métallurgique de l'alliage a mis en évidence une structure homogène monophasée. Le bore a aussi joué son rôle d'affineur avec des tailles de grains comprises entre 20 et 40 μm (ASTM 6,5-7,5) (*Figure III.22.*).

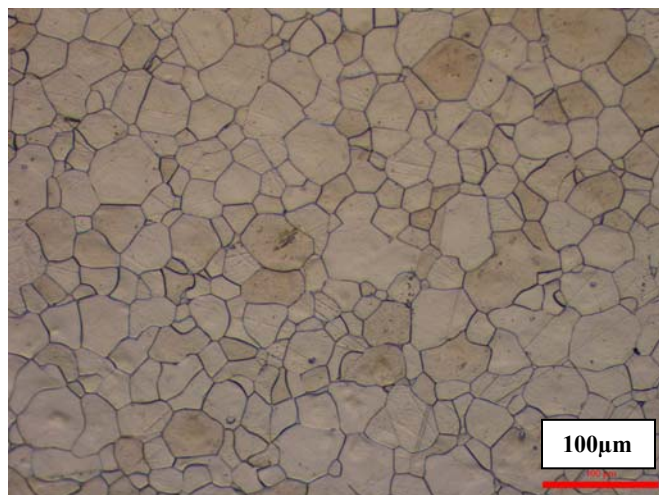


Figure III.22. : Micrographie optique de l'alliage Au-Pt15-B

Les analyses chimiques montrent une présence de silicium et la présence d'une phase riche en Si et Pt aux joints de grains (*Figure III.23.*). On peut également suspecter la présence

de bore dans cette phase intergranulaire qui serait due à une réaction entre le bore et le silicium du creuset en quartz. Cependant, les deux techniques utilisées lors des analyses chimiques (EDX et XRF) ne permettent pas la détection de cet élément léger. Le silicium apparaît être un élément "platino-gène". Il ségrège aux joints de grains et entraîne avec lui du platine.

D'autre part, la teneur en platine dans les grains varie entre 12,7 et 14,6% en masse.

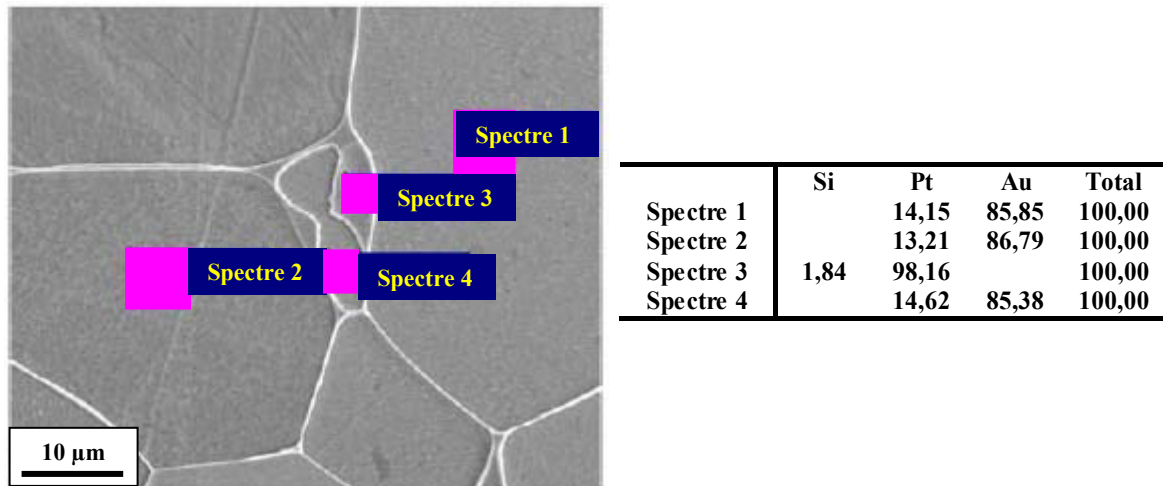


Figure III.23. : Micrographie MEB et analyse chimique EDX de l'alliage Au-Pt15-B (% massique)

III.5.3.2. Au-Pt15-Ga

Le gallium a été choisi comme 2nd élément d'addition car son ajout est connu comme durcisseur par précipitation dans les ors gris et le platine. En effet, le diagramme de phase binaire Pt-Ga indique une solution solide dans la partie riche en platine avec possible formation de phases intermétalliques fragiles (Figure III.24.). La solubilité à l'état solide est dépendante de la température, montrant la possibilité de durcissement par précipitation [Normandeau2001].

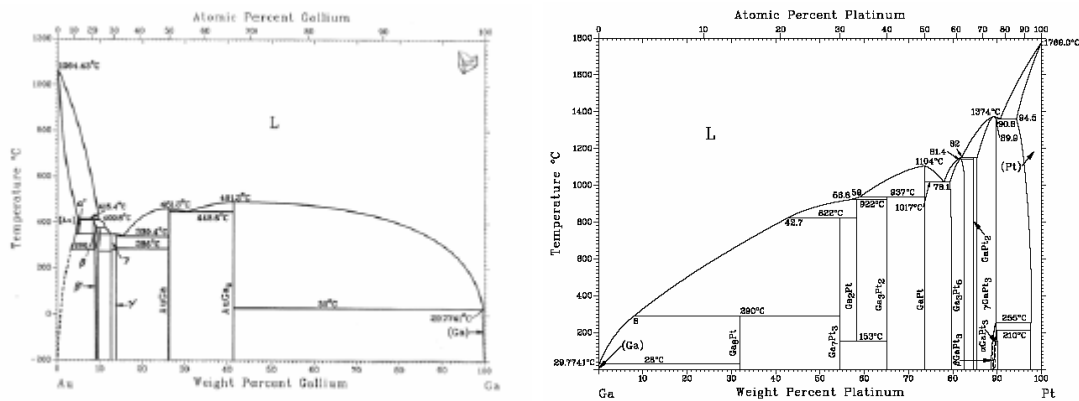


Figure III.24. : Diagrammes de phases binaires Au-Ga et Ga-Pt

Malgré la volonté d'élaborer un matériau monophasé pour la réalisation de l'étalon de référence dans l'expérience de la balance du watt, on peut tout de même considérer un matériau présentant une précipitation au sein de la matrice. La seule exigence réside dans le fait que cette précipitation soit homogène.

La teneur en Ga doit être supérieure à la limite de solubilité dans Au et Pt (>18.5% Ga) pour permettre un durcissement par précipitation lors d'un revenu de la structure recuite et trempée. Une teneur de 30% Ga devrait apporter un certain durcissement : il s'agit de la teneur choisie dans l'alliage de platine durcissable commercialisé par PX Précinox et d'une teneur sensiblement inférieure aux 40-50% Ga ajoutés à certaines brasures 18 carats courantes [Germann2005].

Après fusion, coulée et homogénéisation à 900°C/1h, le lingot a été laminé à la coche jusqu'à 13,7 mm. Lors de cette déformation, le barreau s'est rompu en plusieurs endroits, signe du manque de cohésion du matériau.

De façon identique à l'alliage Au-Pt29, le matériau a été refondu, coulé en lingotière carrée de 13 mm, puis homogénéisé à 900°C/1h. C'est dans cet état qu'un cylindre de diamètre = hauteur = 10 mm est fourni au LNE pour vérification de la susceptibilité magnétique. Cependant, l'alliage a ensuite été forgé jusqu'à une hauteur de 7 mm puis recuit à 800°C/1h. L'échantillon a ensuite subi différents traitements de durcissement afin d'évaluer l'évolution de la dureté en fonction de la température (Tableau III.7.). Cette étude montre que, malgré une faible dureté à l'état recuit (proche de l'alliage Au-Pt12 du CECM), le gallium apporte une capacité de durcissement par traitement thermique. Pourtant, celui-ci reste trop faible pour la réalisation de l'étalon de masse de la balance du watt.

<i>Etat</i>	<i>Ecrouissage (%)</i>	<i>T°C</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>Hv1</i>	\pm
<i>Ecroui</i>	40,2	-	-	147	7
<i>Ecroui</i>	52,9	-	-	145	8
<i>Recuit</i>	-	800	1	75	6
<i>Durci</i>	-	250	1	91	7
<i>Durci</i>	-	300		159	5
<i>Durci</i>	-	400		131	7
<i>Durci</i>	-	450		132	0
<i>Durci</i>	-	475		124	4
<i>Durci</i>	-	500	1	124	6
<i>Durci</i>	-	600	1	94	6

Tableau III.7. : Evaluation de la dureté de l'alliage Au-Pt15-Ga

D'autre part, au niveau microstructural, l'alliage montre un fort degré d'inhomogénéité. Les observations réalisées en microscopie optique révèlent une structure biphasée avec une matrice, formée de grains d'environ 60 μm (ASTM 5), dans laquelle sont répartis de façon inhomogène des petits précipités (*Figure III.25.*). De façon identique aux alliages Qualident SA, où les éléments d'addition ségrégaient avec le platine, l'analyse chimique réalisée en EDX a mis en évidence le caractère "platino-gène" du gallium, engendrant une démixtion de l'or et du platine (*Figure III.26.*). Une analyse à plus fine échelle révèle même une structure triphasée. Une très fine population de précipités regroupant les trois éléments d'alliage est présente au sein même des précipités formés par le gallium et le platine.

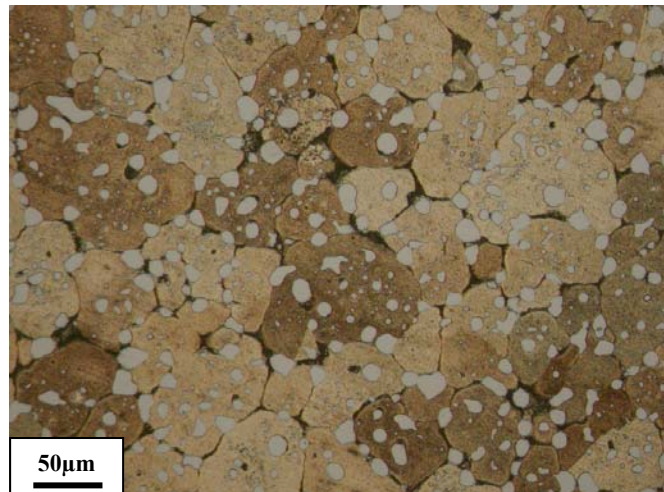


Figure III.25. : Micrographie optique de l'alliage Au-Pt15-Ga

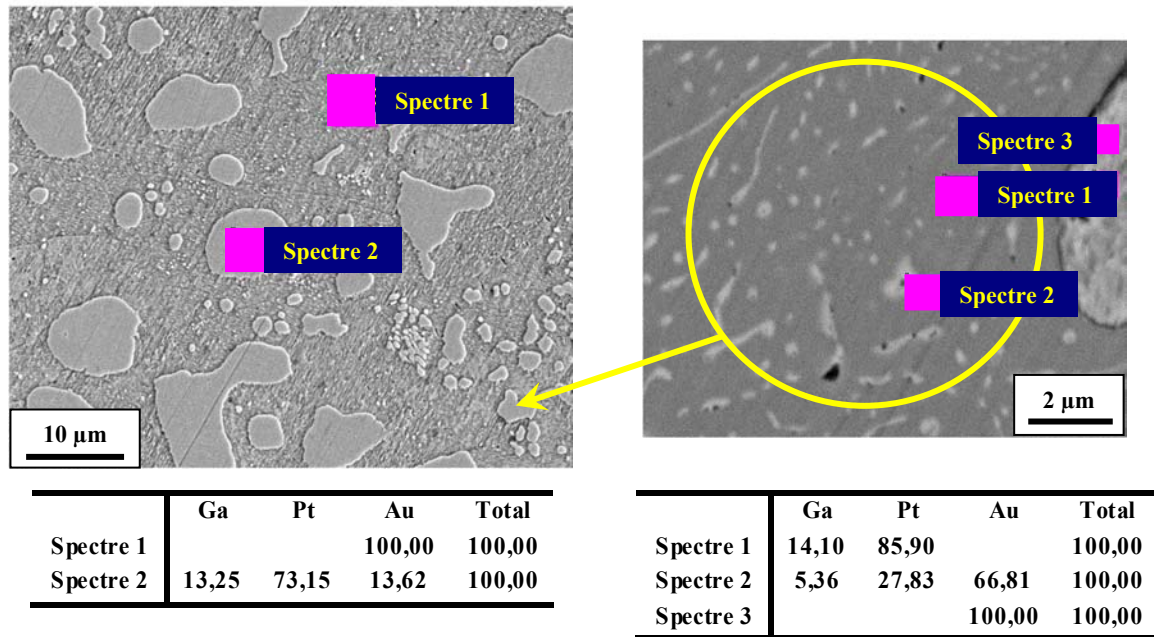


Figure III.26. : Micrographies MEB et analyses chimiques EDX de l'alliage Au-Pt15-Ga (% massique)

III.5.3.3. Au-Pt15-Ti

L'ajout de titane a été proposé en raison de son rôle de durcisseur connu dans l'or presque pur : l'alliage commercial "990 Gold" avec 1% Ti a par exemple, après vieillissement, une dureté de 240 Hv et une résistance à l'usure accrue [Gafner1989]. De plus, le titane est connu pour retarder la croissance granulaire dans les alliages d'or de bijouterie [Ott1981].

Selon la littérature, la solubilité du titane dans l'or peut dépasser les 3% (Figure III.27.) [Hansen1958]. Cependant, il est préférable de se limiter à une concentration de 1% en raison de la forte tendance du titane à former des composés intermétalliques Au-Ti, et ce dès 1,7% [Blatter1998] [Grimwade2000] [Fisher2002].

D'autre part, l'ajout de titane de 1 à 5% en masse dans le platine résulte en une augmentation de la dureté presque linéaire et des traitements thermiques adaptés permettent d'améliorer encore ce durcissement [Biggs2005]. Par exemple, un alliage contenant 2% Ti présente des duretés suffisamment faibles à l'état brut de coulée ou recuit pour être facilement mis en forme ou déformé. Des traitements thermiques supplémentaires permettent ensuite d'atteindre des duretés aux alentours de 400 Hv. De plus, l'alliage apparaît monophasé.

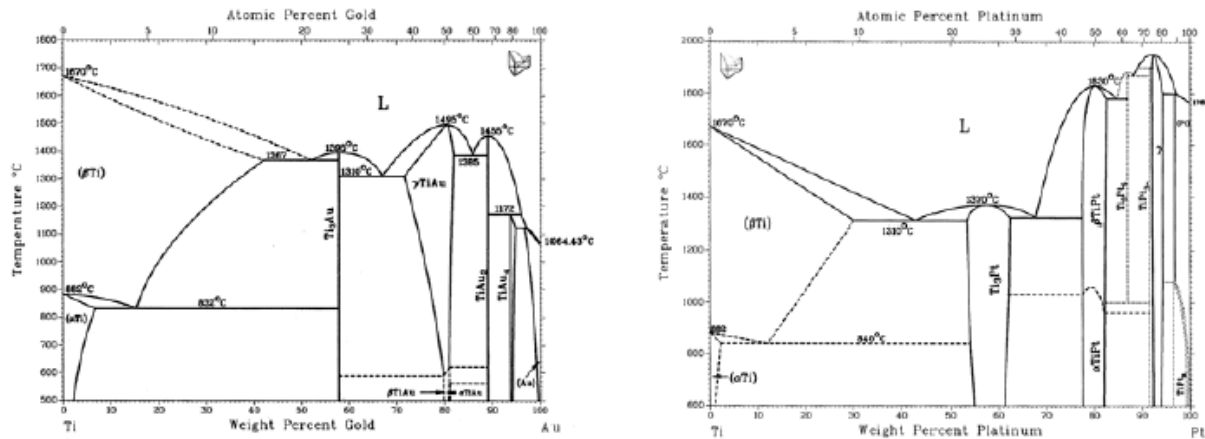


Figure III.27. : Diagrammes de phases binaires Au-Ti et Pt-Ti

Malgré les précautions prises lors de la fonte et de la coulée de l'alliage Au-Pt15-Ti1, le lingot présente de gros trous en surface contenant des oxydes de couleurs bleutées. De plus, le creuset initialement blanc est devenu noir-bleu. On peut donc supposer une réaction entre le titane et le quartz (SiO_2), ce qui a provoqué l'oxydation du titane.

Une refonte du lingot précédemment coulé a alors été entreprise dans un creuset en zircone (moins réactive avec le titane) avec ajout de titane après la fusion. Le refroidissement de l'alliage a été effectué dans le creuset en le plaçant sous vide afin de voir l'effet sur la porosité et pour que les oxydes flottants restent en surface. Lors de ce procédé, aucune réaction du métal liquide avec le creuset n'a été détectée. Cependant, le lingot présente toujours de grosses cavités à cœur et en surface. De plus, de fortes variations de couleurs de l'alliage mettent en évidence une hétérogénéité chimique. L'addition du titane au dernier moment après la fusion de la base Au-Pt15 a pourtant permis une meilleure intégration du titane. Mais l'utilisation de déchets contaminés en oxydes n'a pas facilité l'élaboration et explique par ailleurs les variations de concentration des éléments d'alliage.

Enfin, une nouvelle fonte avec des éléments purs a été réalisée dans un creuset en zircone. En fin de fusion de l'alliage Au-Pt15, le titane a été ajouté. L'ensemble a alors été coulé en lingotière carrée de 13 mm. De façon similaire aux deux précédentes fusions, le lingot présente toujours une forte porosité. Après homogénéisation à $900^\circ\text{C}/1\text{h}$, l'alliage a été forgé à froid. L'alliage a ensuite été recuit à $800^\circ\text{C}/1\text{h}$ puis durci à différentes températures pour mesurer l'évolution de la dureté (*Tableau III.8.*). Les valeurs mesurées à l'état recuit sont très faibles (proche de l'alliage Au-Pt12 du CECM à l'état recuit) et aucun durcissement n'est observé entre 250°C et 600°C .

<i>Etat</i>	<i>Ecrouissage (%)</i>	<i>T°C</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>Hv1</i>	\pm
<i>Ecroui</i>	72,7	-	-	104	3
<i>Recuit</i>	-	800	1	71	9
<i>Durci</i>	-	250	1	75	2
<i>Durci</i>	-	400	1	75	4
<i>Durci</i>	-	500	1	74	7
<i>Durci</i>	-	600	1	73	3

Tableau III.8. : Evolution de la dureté de l'alliage Au-Pt15-Ti

La caractérisation métallographique a révélé une structure biphasée comme pour l'alliage Au-Pt15-Ga (*Figure III.28.*). L'alliage est composé d'une matrice dans laquelle sont répartis de façon inhomogène de petits précipités. La taille des grains de la matrice est relativement fine avec une taille moyenne d'une dizaine de micromètres.

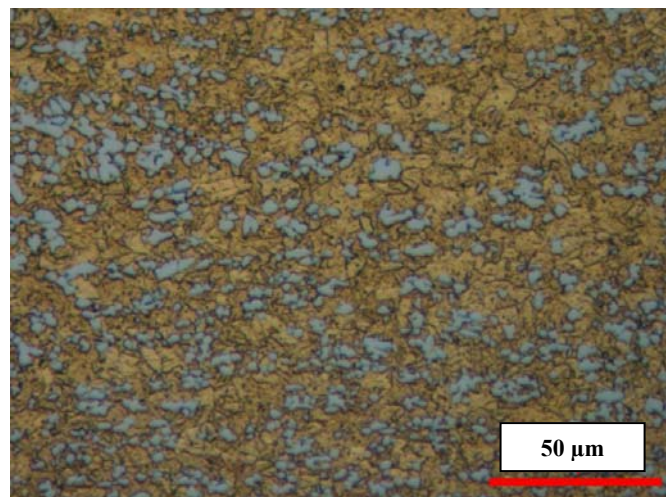


Figure III.28. : Micrographie optique de l'alliage Au-Pt15-Ti

Une analyse chimique macroscopique en XRF donne une composition moyenne de l'ordre de Au_{83,4}-Pt_{15,4}-Ti_{0,95}. En revanche, les analyses chimiques microscopiques globales réalisées en EDX mettent en évidence une relative hétérogénéité. La teneur en titane varie entre 1,1 et 1,7% suivant la zone analysée. Des analyses ponctuelles montrent, quant à elles, que la matrice est uniquement constituée d'or, tandis que la seconde phase est principalement composée de platine et contient le titane (*Figure III.29.*). Comme le gallium, le titane semble être un élément "platino-gène" car il entraîne une démixtion de l'or et du platine.

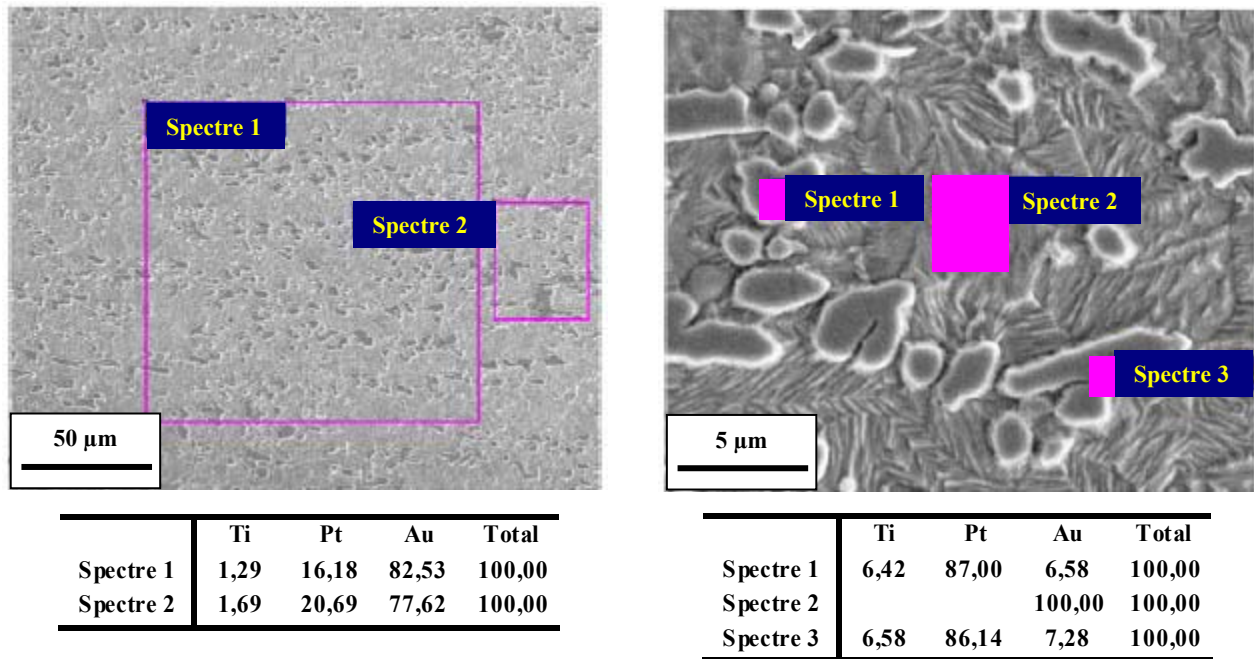


Figure III.29. : Micrographies MEB et analyses chimiques EDX de l'alliage Au-Pt15-Ti (% massique)

III.5.4. Alliages Au-Ag-Cu-Pt

Dans les alliages Au-Cu, le cuivre peut se substituer à l'or pour toute concentration à des températures supérieures à 410°C, en formant un réseau cubique à faces centrées (cfc) désordonné. A des températures inférieures, deux composés ordonnés peuvent être formés.

Ces deux solutions solides ordonnées (AuCuI et AuCuII) formées durant des traitements de vieillissement, sont des structures dans lesquelles les atomes d'or et de cuivre occupent des sites particuliers dans le réseau cristallin. Cet agencement provoque des changements dans la structure cristalline et permet le durcissement de l'alliage. La transformation de la phase désordonnée cubique à faces centrées (cfc) Au-Cu en phase ordonnée Au-Cu a deux formes cristallines définies dans les alliages d'or 18 carats. La 1^{ère} est tétragonale à faces centrées (tfc) (AuCuI) stable en dessous de 385°C et la 2^{nde} est orthorhombique (AuCuII) entre 385°C et 410°C (Figure III.30). Cette transformation apparaît lors d'un refroidissement lent, ou lors d'une trempe au dessus de 410°C suivie par un vieillissement entre 150°C et 300°C [Süss2004].

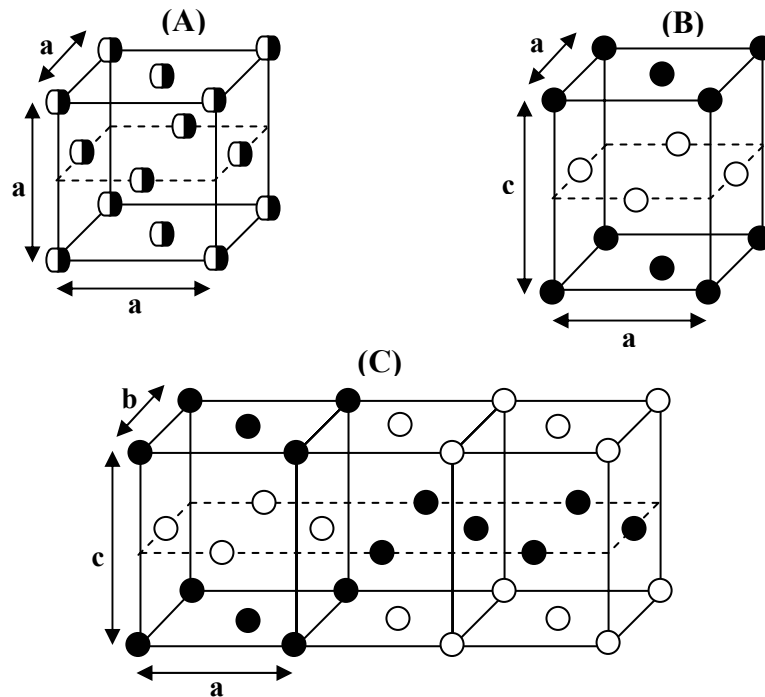


Figure III.30 : Représentation d'une maille élémentaire Au-Cu. (A) : structure cfc désordonnée; (B) : structure ordonnée tfc ; (C) : structure ordonnée orthorhombique (○ atome Au et ● atome Cu)

La mise en ordre du système Au-Cu peut s'étendre au système Au-Ag-Cu. De plus, il est connu qu'une éventuelle précipitation dans un alliage quaternaire Au-Ag-Cu-Pt ne joue pas de rôle particulier [Süss2004]. L'objectif est donc d'obtenir un alliage exempt de toute précipitation d'une phase riche en platine et de profiter de l'effet durcisseur induit par le platine.

Les phases ordonnées qui se forment durant les traitements de vieillissement, selon leur taille et leur distribution, peuvent renforcer considérablement les alliages d'or 18 carats. La différence de dureté entre les composés 3N et 5N s'explique par le ratio Cu/Ag. En effet, le cuivre agit plus fortement dans le durcissement de la solution solide en raison de la différence de rayon atomique entre Au et Cu, supérieure à celle entre Au et Ag. Toutefois, l'alliage 5N, plus riche en cuivre, est moins noble que l'alliage 3N.

Les alliages choisis ont donc été des alliages de type 3N (750Au-125Ag-125Cu, % massique), modifiés par ajout de platine en substitution à l'argent ou au cuivre. PX Group, ayant déjà étudié ce type d'alliages, a proposé un pourcentage en platine de 4% en masse, afin d'obtenir un matériau monophasé. Deux compositions ont été fournies : l'ajout de platine s'est effectuée tout d'abord en diminuant la teneur en cuivre, et ensuite en abaissant la concentration d'argent.

III.5.4.1. Au75-Ag12-Cu9-Pt4

Après fusion des éléments d'alliage et coulée en lingotière de cuivre de 20 mm, le lingot a subi les traitements suivants :

- ✓ Laminage à la coche jusqu'à 10 mm,
- ✓ Recuit à 600°C/1h,
- ✓ Forgeage à froid d'un morceau de 2 cm pris verticalement
- ✓ Recuit à 600°C/1h

Le contrôle de la microstructure de l'alliage a été effectué à la suite de chaque cycle (écrouissage + recuit). A la fin du 1^{er} cycle, les observations réalisées en microscopie optique révèlent une relative hétérogénéité du matériau (*Figure III.31.a*). La structure dendritique du matériau brut de coulée n'a pas été effacée par le cycle de déformation et est encore apparente à l'intérieur des grains. A la suite du 2^{ème} cycle (écrouissage + recuit), les grains sont formés et leur diamètre moyen est d'une dizaine de micromètres (ASTM 10-10,5) (*Figure III.31.b*).

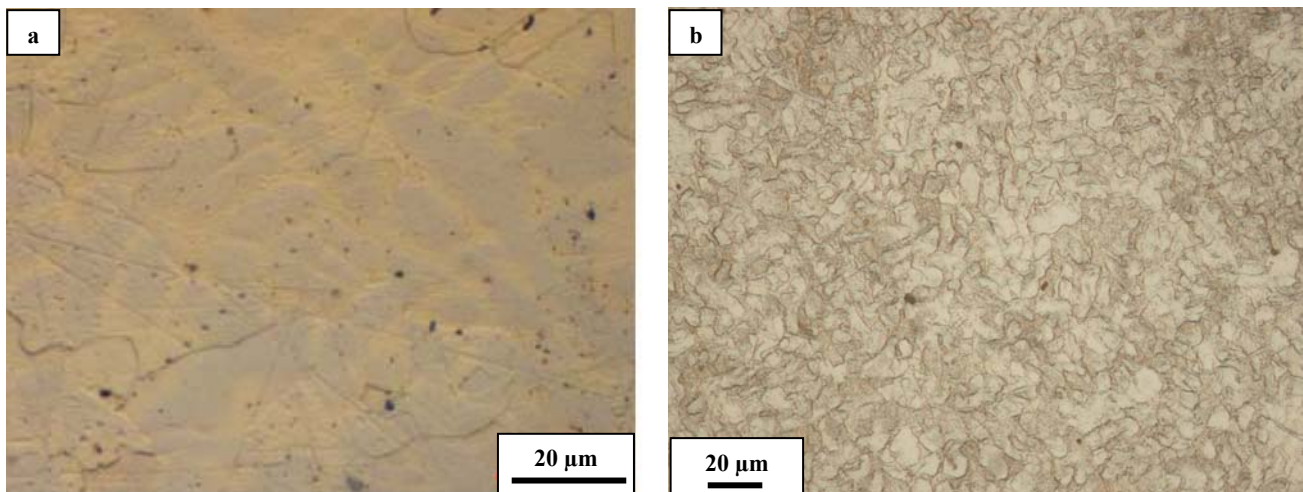


Figure III.31. : Micrographies optiques de l'alliage Au75-Ag12-Cu9-Pt4. a : après 1 cycle (écrouissage + recuit) ; b: après 2 cycles (écrouissage + recuit)

Les analyses ci-après, réalisées en EDX, ont été effectuées à 30 kV et 20 kV, respectivement (*Figure III.32*). Des spectres réalisés en plusieurs zones sont en relatif accord avec des variations de concentration comprises entre 8,8 et 10,25% pour le cuivre et entre 11,35 et 12,35% pour l'argent (% massique). Cet alliage n'est donc pas parfaitement homogène. Un traitement d'homogénéisation vers 800°C serait nécessaire avant les cycles d'écrouissage + recuit.

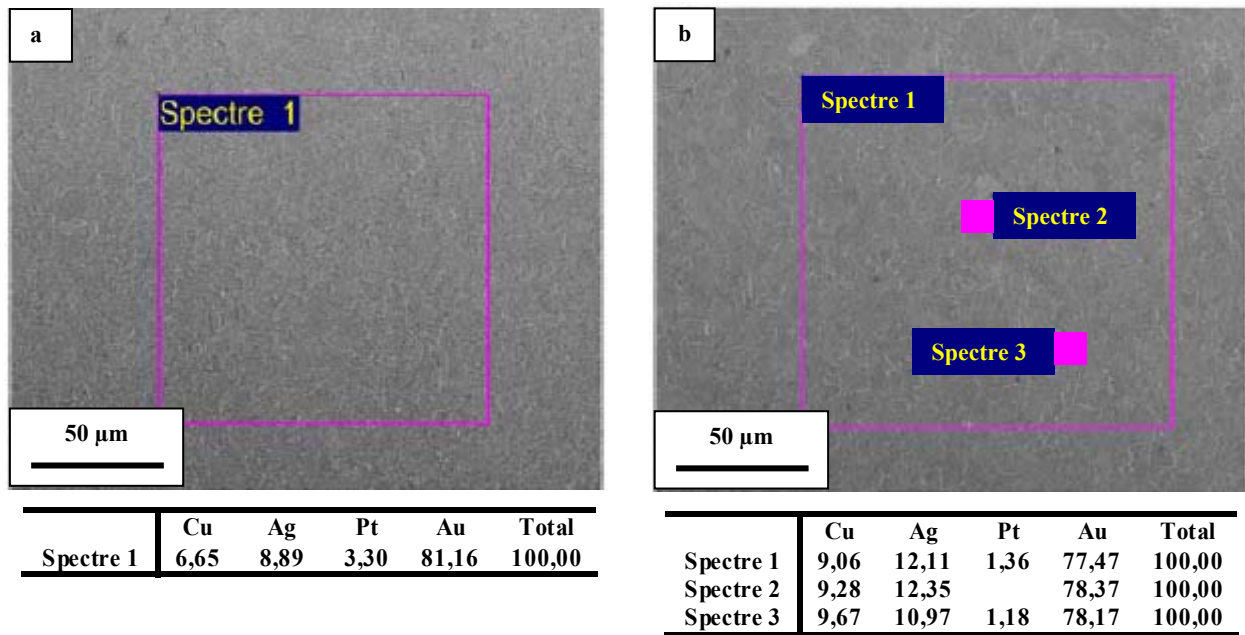


Figure III.32. : Micrographies MEB et analyses chimiques EDX de l'alliage Au75-Ag12-Cu9-Pt4. a : 30 kV; b : 20 kV (% massique)

Le matériau déformé a ensuite subi différents traitements de vieillissement afin d'évaluer l'évolution de sa dureté (Tableau III.9.). L'alliage montre une certaine capacité de durcissement avec une dureté maximale de 210 Hv. Si la dureté attendue, au regard de la littérature, n'est pas atteinte, cette valeur est en accord avec le cahier des charges de l'étalon de référence de la balance du watt.

<i>Etat</i>	<i>Ecrouissage (%)</i>	<i>T°C</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>Hv1</i>	<i>±</i>
<i>Ecroui</i>	67,4	-	-	246	9
<i>Recuit</i>	-	600	0,5	151	4
<i>Durci</i>	-	300	1	172	16
<i>Durci</i>	-	300	3	199	9
<i>Durci</i>	-	300	5	211	10
<i>Durci</i>	-	300	10	206	3
<i>Durci</i>	-	280	1	180	11

Tableau III.9. Evaluation de la dureté de l'alliage Au75-Ag12-Cu9-Pt4

III.5.4.2. Au75-Ag9-Cu12-Pt4

Cette composition a été coulée car l'alliage Au75-Ag12-Cu9-Pt4 ne présentait pas le durcissement escompté. De plus, il semble préférable de substituer le platine à l'argent et non au cuivre pour des raisons de tenue à l'oxydation.

Le cylindre fourni pour la vérification de la susceptibilité magnétique a été élaboré puis traité de façon identique à l'alliage Au-Ag-Cu précédent :

- ✓ Fusion et coulée en lingotière de cuivre
- ✓ Laminage à la coche jusqu'à 12,7 mm,
- ✓ Recuit à 600°C/1h,
- ✓ Forgeage à froid d'un morceau de 2 cm pris verticalement
- ✓ Recuit à 600°C/1h

Comme pour le 1^{er} alliage Au-Ag-Cu-Pt, les étapes de déformation ont été effectuées sans difficulté. La caractérisation métallographique, à la suite du 1^{er} cycle (écrouissage + recuit), montre que l'alliage présente des grains de taille moyenne d'une dizaine de micromètres (ASTM 9,5-10). Si la structure dendritique est supprimée, les grains n'apparaissent pas complètement formés. Le second cycle, tout en augmentant légèrement la taille de grain, permet d'homogénéiser cette taille aux alentours de 15-20 μm (ASTM 9) (*Figure III.33.b.*).

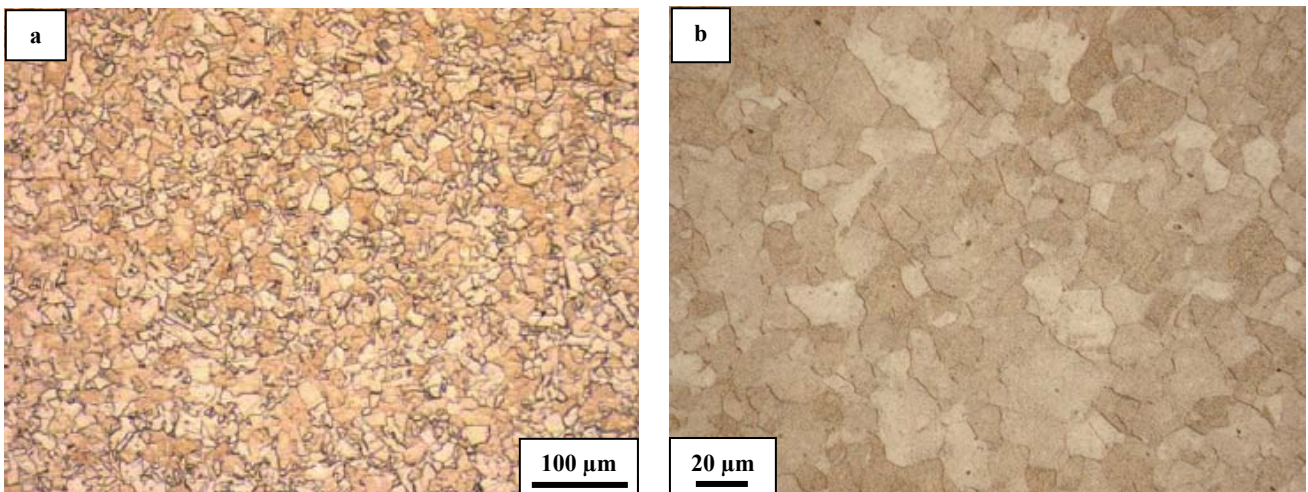


Figure III.33. : Micrographies optiques de l'alliage Au75-Ag9-Cu12-Pt4. a : après 1 cycle (écrouissage + recuit) ; b : après 2 cycles (écrouissage + recuit)

L'analyse chimique réalisée en utilisant une forte tension d'accélération (30 kV) rend compte d'une certaine variation de concentration en platine suivant les zones analysées. A plus faible tension, où le platine n'est pas détecté, la composition de l'alliage varie entre 11,1 et 12,6% de cuivre et entre 8 et 9,5% d'argent (*Figure III.34.*). Similairement à l'alliage Au75-

Ag12-Cu9-Pt4, cette dernière composition n'est pas parfaitement homogène et nécessiterait un traitement d'homogénéisation vers 800°C avant les cycles d'écroutissage + recuit.

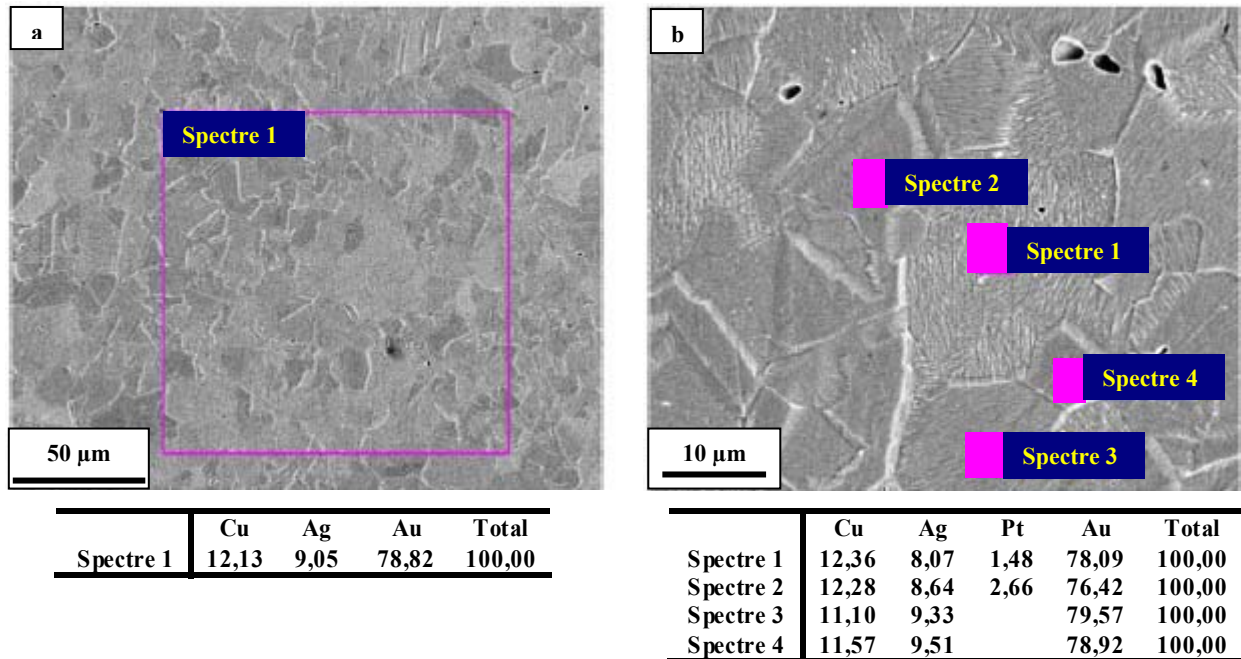


Figure III.34. Micrographies MEB et analyses chimiques EDX de l'alliage Au75-Ag9-Cu12-Pt4. a : 20 kV; b : 30 kV (% massique)

Comme pour l'alliage précédent, l'alliage déformé a été vieilli aux alentours de 300°C. Le matériau montre lui aussi une capacité de durcissement, permettant d'atteindre 250 Hv (Tableau III.10.). Les différences avec la littérature sont, là encore, significatives. Le durcissement à 300°C augmente progressivement avec le temps, mais n'atteint que 230 Hv après 5 heures de maintien, alors que Süsz annonce une dureté atteignant 325 Hv après 1 heure de durcissement à 300°C. Il pourrait être intéressant de prolonger ce vieillissement pour voir si un pic de dureté est atteint. Cela pourrait être comparable aux alliages contenant un des éléments Ru/Rh/Ir, pour lesquels le pic de dureté est atteint au bout de 10 heures [Süss2004]. Toutefois, un traitement d'une heure à 280°C permet d'atteindre une dureté de 250 Hv, ce qui est suffisant pour la réalisation d'un étalon de masse.

<i>Etat</i>	<i>Ecrouissage (%)</i>	<i>T°C</i>	<i>Durée (h)</i>	<i>Hv1</i>	\pm
<i>Ecroui</i>	48,9	-	-	213	23
<i>Ecroui</i>	74,4	-	-	267	8
<i>Recuit</i>	-	600	1	163	2
<i>Durci</i>	-	300	1	210	3
<i>Durci</i>	-	300	3	220	6
<i>Durci</i>	-	300	5	232	4
<i>Durci</i>	-	280	1	251	18
<i>Durci</i>	-	280	3	249	3

Tableau III.10. : Evaluation de la dureté de l'alliage Au75-Ag9-Cu12-Pt4

III.5.5. Propriétés physiques des alliages PX Group

Les échantillons fournis par PX Group se trouvaient, pour chaque composition, dans l'état présentant le maximum de dureté (excepté l'alliage Au-Pt15-Ga fourni à l'état recuit). Les structures métallurgiques et les duretés ont été vérifiées au Centre des Matériaux et les susceptibilités magnétiques ont été mesurées au LNE. Les différents échantillons approvisionnés ne permettant pas la détermination des masses volumiques par pesée hydrostatique, les valeurs rapportées dans le *Tableau III.11.* ont été estimées par la société suisse.

Les valeurs de susceptibilités magnétiques sont conformes aux résultats attendus, et se trouvent dans la gamme des 10^{-5} , comme les alliages fournis par Qualident SA. Si l'alliage binaire Au-Pt29 présente la plus faible susceptibilité magnétique, il diffère de la susceptibilité nulle escomptée.

	<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	<i>Dureté maximale (Hv0,1)</i>	<i>Susceptibilité magnétique volumique ($\times 10^{-5}$)</i>
Au-Pt29	19900	127	-1,6
Au-Pt15-B0,1	19600	115	-3,2
Au-Pt15-Ga3	18700	159	-3,5
Au-Pt15-Ti1	19000	75	-3
Au75-Ag12-Cu9-Pt4	16000	210	-2,9
Au75-Ag9-Cu12-Pt4	16000	250	-2,8

Tableau III.11. : Propriétés physiques des alliages PX Group

III.5.6. Synthèse

Les couleurs des alliages sont "conformes" aux compositions (*Figure III.35.*). 1 et 2 sont gris car ces alliages Au-Pt contiennent suffisamment de platine; 1 est plus gris et plus clair que 2 car sa teneur en Pt est de 29% au lieu de 15%. En revanche, 3 et 4 sont de couleur jaune-jaunâtre en dépit de leur base Au-15Pt ; ceci est dû à la structure biphasée de ces alliages. Enfin, 6 est un peu plus rouge que 5, ce qui provient de la teneur plus grande en Cu dans cet alliage Au-Ag-Cu-Pt.

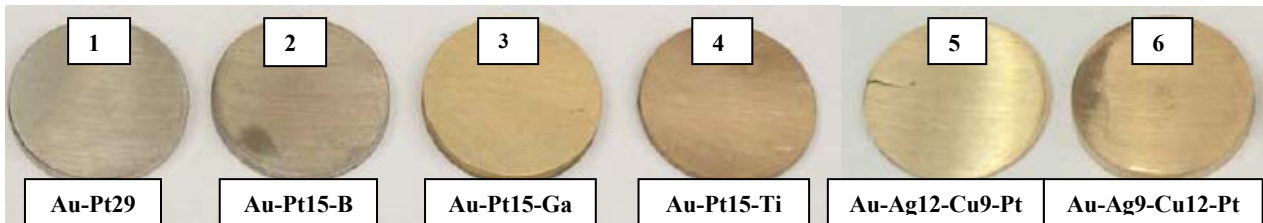


Figure III.35. : Photographie des différents alliages PX Group

L'alliage binaire Au-Pt29 montre une dureté à l'état recuit nettement supérieure à l'alliage Au-Pt12 étudié par le CECM. Toutefois, elle reste inférieure à la valeur recherchée pour l'alliage qui servira comme étalon de référence dans l'expérience de la balance du watt. De plus, les travaux ont montré les problèmes engendrés par la forte concentration en platine : coulée (retassures, porosité, hétérogénéités) et mise en forme (écrouissage fortement limité et rupture).

Au niveau des alliages Au-Pt15+additif, il est à noter que le bore a un effet durcisseur largement supérieur aux deux autres éléments et permet à l'alliage de présenter, à l'état recuit (108 Hv), une dureté proche de l'alliage Au-Pt29 (127 Hv). Par ailleurs, le bore est un affineur de grains comme le montre l'indice de grains ASTM supérieur à l'alliage binaire.

Le gallium, quant à lui, offre un caractère durcissant à l'alliage Au-Pt15 puisque l'addition de 3% Ga permet d'atteindre une dureté de 160Hv après traitement à 250°C alors qu'elle n'est que de 75 Hv à l'état recuit. Cependant, cet élément favorise la démixtion de l'or et du platine, puisque la structure est au moins biphasée, contrairement à la composition Au-Pt15 qui est monophasée.

Enfin, le titane, de façon identique au gallium, est un élément "platino-gène" et donne lieu, dès 1%, à une démixtion des phases (Au) et (Pt). De plus, cet élément génère de gros problèmes de fonderie (oxydation, porosité, hétérogénéité chimique) et n'apporte aucun durcissement.

En revanche, les alliages Au-Ag-Cu-Pt montrent une relativement bonne homogénéité chimique. Même s'il demeure quelques hétérogénéités, elles peuvent aisément être évitées par

un traitement d'homogénéisation avant d'effectuer les traitements de déformation [Germann2005]. De plus, ce type d'alliage 18 carats permet d'atteindre des duretés relativement élevées (> 200 Hv), ce qui répond au cahier des charges de l'étalon de référence pour la balance du watt. Comme l'homogénéité chimique est garantie, il serait peut-être pertinent de développer un alliage de type 3N contenant du bore comme durcisseur. Cet élément a montré un effet durcisseur par rapport à l'alliage Au-Pt12 du CECM. Il agirait également comme affineur de grains. Enfin, pour limiter la réactivité chimique de l'alliage 18 carats, il semble plus adapté de poursuivre les études sur l'alliage contenant le moins d'argent, à savoir l'alliage Au75-Ag9-Cu12-Pt4.

III.6. Autres candidats

Pour palier l'éventuel échec du durcissement des alliages d'or platiné, et si la résistance chimique des alliages Au-Ag-Cu-Pt n'est pas suffisante, d'autres pistes sont en cours d'exploration. Aux vues des faibles valeurs de susceptibilité magnétique (*Tableau III.12.*), le silicium et l'iridium apparaissent comme des candidats potentiels.

	<i>Pt-Ir</i>	<i>Au-Pt</i>	<i>Si*</i>	<i>Ir*</i>
<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	21530	19500	2330	22650
<i>Susceptibilité magnétique volumique (*10⁻⁵)</i>	+24	-2,5	-3,3	+3,7
<i>Dureté (Hv)</i>	175	100-130	1000	250-600

*Tableau III.12. : Propriétés physiques des matériaux candidats à la masse de référence dans la balance du watt; * : [Metals Handbook]*

III.6.1. Le silicium

Le silicium est déjà étudié en métrologie des masses dans le cadre du projet visant à déterminer de façon très précise la constante d'Avogadro, N_a . En effet, ce matériau présente l'avantage de former instantanément une couche d'oxyde en surface. Cette couche est très stable et permet de réduire les interactions du matériau avec le milieu ambiant. Les études menées par le BIPM et le METAS ont d'ailleurs mis en évidence les faibles variations de masses entre l'air et le vide ainsi que la reproductibilité de ce transfert [Picard2004] [Becker2003-1]. L'un des points négatifs de cet élément vient de sa faible masse volumique, ce qui entraîne des dimensions d'échantillons beaucoup plus importantes. Les effets de surface sont alors multipliés et les comparaisons dans l'air sont entachées de fortes incertitudes liées aux corrections de poussée d'Archimède. De même, bien que la susceptibilité magnétique de l'élément soit faible, un tel volume entrainerait augmenterait les erreurs magnétiques en cas de gradient d'induction magnétique lors de la phase dynamique de la balance du watt. Le second inconvénient pour l'utilisation de ce matériau comme étalon de référence dans la balance du watt réside dans le caractère isolant de ce matériau. Lors de comparaisons de masse dans l'air,

l'accumulation de charges électrostatique est difficilement contrôlable et évaluable. Les mesures risquent d'être largement faussées en raison de cette faible conductivité électrique.

III.6.2. L'Iridium

L'Iridium, quant à lui, est l'élément chimique qui possède la plus forte masse volumique. De plus, sa susceptibilité magnétique est dix fois plus faible que celle du platine iridié et au même niveau que les alliages d'or platiné. Sa dureté (entre 250 et 600 Hv selon l'état métallurgique [Metal Handbook]) est largement suffisante pour son utilisation en métrologie des masses. Cependant, ce matériau possède un point de fusion très élevé par rapport au platine ou à l'or (2410°C contre 1170°C et 1065°C respectivement). Ce paramètre rend difficile l'élaboration de pièces de grande dimension, ainsi que l'homogénéisation du matériau par des traitements thermomécaniques.

Les valeurs de susceptibilité magnétiques ainsi que les duretés ont été mesurées sur un cylindre ainsi que sur deux plaques. Les différents échantillons se trouvaient à l'état laminé. Les valeurs de susceptibilité se sont trouvées conformes aux données du handbook et les mesures de duretés ont donné des résultats aux alentours de 385 Hv.

La caractérisation métallurgique de l'alliage a tout de même été effectuée, malgré l'état métallurgique. En raison de sa noblesse, la microstructure du matériau a été difficile à mettre en évidence. La seule technique possible s'est avérée être la caractérisation au microscope électronique de lames amincies par un faisceau ionique. Les observations ont révélé une structure fortement déformée à gros grains (*Figure III.36.a*). Cette structure est caractéristique d'un laminage multidirectionnel. Les observations effectuées à plus fort grossissement au microscope électronique en transmission, ont mis en évidence une forte densité de cellules de dislocation à l'intérieur des grains (*Figure III.36.b*). Ce phénomène est en général synonyme d'un mauvais contrôle du temps et de la température de restauration du matériau.

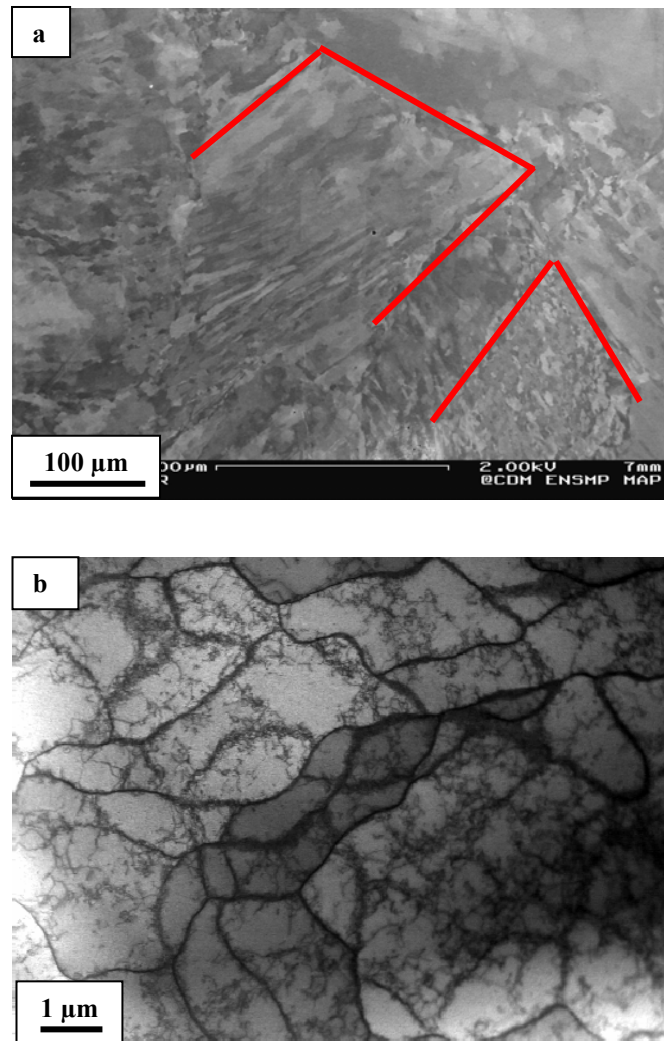


Figure III.36. : Micrographie de l'iridium pur à l'état laminé. a : MEB; b : MET

III.7. Synthèse

Le *Tableau III.13.* récapitule les différentes propriétés des alliages précieux et matériaux purs étudiés au cours de ce chapitre, ainsi que leurs avantages et inconvénients. La seule propriété commune à tous ces matériaux est leur faible susceptibilité magnétique, qui de plus est toujours du même ordre de grandeur. Cela rendra négligeable les effets des champs magnétiques environnant l'étalon de masse dans l'expérience de la balance du watt.

Les différentes études sur les alliages Au-Pt ont montré qu'une élaboration contrôlée est nécessaire pour obtenir des alliages homogènes et exempts de précipitations non contrôlées, néfaste pour la stabilité de la masse d'un étalon. De plus, malgré les nombreuses tentatives pour élaborer un tel alliage, il apparaît difficile d'atteindre une dureté supérieure à l'alliage Pt-Ir10 formant le prototype international (>175 Hv). Quels que soient l'élément

d'addition, le taux de déformation ou le traitement de vieillissement, la dureté de ces alliages ne dépasse pas 160 Hv.

En revanche, les alliages Au-Ag-Cu-Pt montrent une relative homogénéité chimique, bien que perfectible. De plus, les duretés atteintes par ces matériaux (>200Hv) permettent d'envisager un polissage aisé et une usure faible. Enfin, leur masse volumique inférieure n'entraînera pas de fortes corrections de poussée de l'air lors du raccordement à l'alliage Pt-Ir10. Les corrections seront même nulles si ce raccordement s'effectue sous vide. La plus forte incertitude sur ces alliages d'or 18 carats réside dans leur résistance chimique.

L'argent et le cuivre sont moins nobles que l'or ou le platine. L'oxydation de l'argent, en effet, ne peut pas entièrement être évitée car c'est un processus naturel. De plus, l'élément est sensible et réagit à la pollution atmosphérique. Le cuivre, quant à lui, présente une faible affinité pour l'oxygène et l'oxydation dans l'air produit une faible couche superficielle qui permet de ralentir le processus. De plus, le cuivre ne peut pas réduire l'hydrogène de l'eau. Bien qu'il faille approfondir les recherches sur la stabilité de ces alliages, il apparaît tout de même plus approprié de centrer les études sur l'alliage contenant le moins d'argent, c'est à dire l'alliage Au₇₅-Ag₉-Cu₁₂-Pt₄. Enfin, il est nécessaire d'effectuer toutes les études concernant la surface de ces matériaux : polissage, nettoyage, réactivité de la surface ...

En ce qui concerne le silicium et l'iridium, des études parallèles sont en cours pour étudier les phénomènes de surface. Ces deux matériaux présentent tous deux des avantages, mais aussi un certain nombre d'inconvénients qui limitent, à l'heure actuelle, leur considération pour la réalisation de l'étalon de référence pour la balance du watt.

	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Dureté maxi male (Hv)	Susceptibilité magnétique volumique (×10 ⁻⁵)	Avantages	Inconvénients
Pt-Ir10	21530	175	+24	✓ Homogénéité chimique	✓ Dureté un peu faible ✓ Susceptibilité magnétique trop élevée
Bioceraml	19000	120	-2,7	✓ Mode de coulée permettant de gros échantillons	✓ Microstructure hétérogène ✓ Dureté insuffisante
Bioimplant1	19000	180	-2,3	✓ Homogénéité chimique ✓ Bonne déformabilité	✓ Dureté très faible ✓ Possibilité de réaliser de gros échantillons
Au-Pt12	19000	110	Non mesurée	✓ Susceptibilité magnétique la plus faible	✓ Difficulté de coulée et de mise en forme ✓ Dureté insuffisante
Au-Pt29	19900	127	-1,6	✓ B bon affineur de grain ✓ Homogénéité chimique	✓ Dureté insuffisante
Au-Pt15-B	19600	115	-3,2	✓ Ga apporte une capacité de durcissement	✓ Microstructure hétérogène ✓ Dureté insuffisante ✓ Problème de fonderie avec Ti
Au-Pt15-Ga	18700	160	-3,5	-	✓ Résistance chimique ?
Au-Pt15-Ti	19000	75	-3	✓ Homogénéité chimique ✓ Bonne déformabilité ✓ Bonne capacité de durcissement	✓ Faible masse volumique ✓ Difficulté de coulée et de mise en forme
Au-Ag12-Cu9-Pt4	16600	210	-2,9	✓ Faible réactivité chimique ✓ Dureté très élevée	
Au-Ag9-Cu12-Pt4	16600	250	-2,8	✓ Dureté élevée ✓ Forte masse volumique	
Si	2330	1000	-3,3		
Ir	22500	200-450	+3,7		

Tableau III.13 : Récapitulatif des alliages étudiés pour la réalisation de l'étalon de référence de la balance du watt

III.8. Références

[Becker2003-2]. P. Becker, H. Bettin, H.U. Danzebrink et al., "Determination of the Avogadro constant via the silicon route", 2003, *Metrologia*, **40**, pp. 271-287

[Biggs2005]. T. Biggs, S.S. Taylor, E. van der Lingen, "The hardening of platinum alloys for potential jewellery application", 2005, *Platinum Metals Review*, **49**, pp. 2-15

[Blatter1998]. A. Blatter, D.A. Peguiron, "Explosive joining of precious metals", 1998, *Gold Bulletin*, **31**, n°3, pp 93-98

[Budworth1960]. D.W. Budworth, F.E. Hoare, J. Preston, "The thermal and magnetic properties of some transition element alloys", 1960, *Proceedings of Royal society, of London*, **A257**, pp. 250-262

[Davis2003]. R.S. Davis, M. Glaeser, "Magnetic properties of weights, their measurements and magnetic interactions between weights and balances", 2003, *Metrologia*, **40**, pp 339-353

[Fisher2002]. J. Fisher, "Effect of small additions of Ir on properties of a binary Au-Ti alloy", 2002, *Dental Materials*, **18**, issue 4, pp. 331-335

[Gafner1989]. G. Gafner, "The development of 990 gold-titanium: its production, use and properties", 1989, *Gold Bulletin*, **22**, n°4, pp. 112-122

[Germann2005]. L. Germann, A. Blatter, "Elaboration, mise en forme et caractérisation de 5 alliages précieux pour l'étalon de masse", 2005, *Rapport n° 05M862-A PX Holding SA*

[Gold]. www.gold.org

[Grimwade2000]. M. Grimwade, "A plain man's guide to alloy phase diagram: their use in jewellery manufacture – part 2", 2000, *Gold Technology*, **30**, pp. 8-15

[Hall1951]. E.O. Hall, "The deformation and aging of middle steel: iii. Discussion of results", 1951, *Proceedings of the Physical society of London*, **B64**, pp 747-753

[Hansen1958]. P.M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, 1958, Editions McGraw-Hill

[Kaufmann1945]. A.R. Kaufmann, S.T. Pan, J.R. Clark, "Magnetization of gold-iron and gold-nickel solid solutions", 1945, *Reviews of Modern Physics*, **17**, n°1, pp. 87-92

[Metals Handbook]. *Metals Handbook*, **Vol. 2**, 2002

[Normandeau2001]. G. Normandeau, D. Ueno, "Platinum alloy design for the investment casting process", 2001, *Platinum Guild International*, **8**, n°7, pp. 1-24

[Ott1981]. D. Ott, C.J. Raub, "Grain size of gold and gold alloys", 1981, *Gold Bulletin*, **14**, n°2, pp. 69-74

[Ott2002]. D. Ott, "Optimising gold alloys for the manufacturing process", 2002, *Gold Technology*, **34**, pp. 37-44

[Petch1953]. N.J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals", 1953, *Journal of Iron and Steel Institute*, **174**, pp 25-28

[Picard2004]. A. Picard, H. Fang, "Methods to determine water vapour sorption on mass standards", 2004, *Metrologia*, **41**, pp. 333-339

[Quinn1986]. T.J. Quinn, "New techniques in the manufacture of platinum-iridium mass standards", 1986, *Platinum Metals Review*, **30**, (2), pp. 74-79

[Shih1931]. J.W. Shih, "Magnetic properties of gold-iron alloys", 1931, *Physical review*, **38**, pp. 2051-2055

[Süss2004]. R. Süss, E. van der Lingen, L. Glaner, "18 carat yellow gold alloys with increased hardness", 2004, *Gold bulletin*, **37**, pp. 196-207

[Tabor1975]. D. Tabor, "Surface Physics of materials", vol. II, 1975, *Academic Press New York*

CHAPITRE IV
DEFINITION D'UN NOUVEL ALLIAGE
METALLIQUE POUR LA REALISATION D'ETALONS
DE MASSE SECONDAIRES

IV.1. Introduction

IV.2. Matériaux actuels

IV.3. Sélection de nouveaux alliages

IV.4. Synthèse

IV.5. Références

IV.1. Introduction

En raison du coût élevé du platine iridié, les étalons de références secondaires et les étalons de travail sont principalement en acier inoxydable. De même, pour remplacer ces alliages, deux autres alliages sont utilisés par deux laboratoires nationaux : l'Alacrite XSH pour le LNE-INM et le Nimonic 105 pour le NPL. Si ces alliages montrent une amélioration de la stabilité par rapport aux aciers inoxydables, il demeure que cette stabilité à long terme est inférieure à celle du platine iridié. Pour améliorer la précision lors de l'étalonnage des étalons secondaires nationaux (à l'heure actuelle 5.10^{-9}) et pour profiter de l'amélioration attendue de la conservation de l'unité de masse grâce à l'expérience de balance du watt, il apparaît nécessaire de réduire les sources d'erreurs dans la chaîne de mesures, principalement les incertitudes sur les corrections de poussées de l'air et l'instabilité des masses elles-mêmes.

Plusieurs études concernant la stabilité dans le temps de ces matériaux ont été menées, avec des observations dépassant plusieurs décennies. L'instabilité des étalons de masse peut être attribuée aux effets de volume et/ou aux effets de surface. Les effets de volume sont essentiellement dus à l'absorption ou la désorption de gaz tels que l'hydrogène [Angelini1998]. Les effets de surface résident dans l'adsorption de substances de l'atmosphère environnante ou à leur enlèvement lors des étapes de nettoyage par exemple. Les solvants utilisés lors de ces opérations (eau et alcool) peuvent aussi initier la corrosion de l'alliage, entraînant ainsi l'instabilité de la masse.

La plupart des études effectuées en métrologie des masses se sont principalement limitées aux effets de surface, pour quantifier les variations de masse observées. Mis à part l'étude métallographique réalisée par Plassa sur deux aciers et le Nimonic 105 [Plassa1984], il n'existe que très peu de données concernant la propreté métallurgique des matériaux utilisés pour la réalisation d'étalons de masse secondaires. De plus, aucune relation entre l'homogénéité en volume d'un matériau et la stabilité de sa masse n'a été établie.

Ce chapitre vise à sélectionner de nouveaux matériaux pour la réalisation d'étalons de masse de référence secondaires, en s'intéressant tout d'abord aux modes d'élaboration et aux compositions. Le cahier des charges est pratiquement identique à celui de l'étalon de masse de la balance du watt. L'élaboration doit être propre et contrôlée afin d'éviter toute porosité ou gaz occlus, la composition chimique doit être exempte de fer pour limiter la susceptibilité magnétique, la dureté doit être suffisante La seule différence réside dans le fait que la masse volumique de l'alliage doit être la plus proche possible de 8000 kg.m^{-3} , valeur conventionnellement choisie au niveau international pour la masse volumique des étalons de masse d'usage courant. L'intérêt de disposer d'étalons de référence de masse volumique proche de 8000 kg.m^{-3} est de réduire l'influence des corrections de poussée de l'air. Pour connaître la liste des caractéristiques techniques et métrologiques requises pour les étalons de masse, on peut se reporter à la recommandation R111 de l'OIML (Organisation Internationale de Métrologie Légale) [OIML2004].

La sélection des nouveaux alliages s'effectuera après avoir caractérisé les matériaux utilisés à l'heure actuelle, à savoir deux aciers inoxydables provenant de deux fabricants de masse du plus haut niveau métrologique et l'Alacrite XSH. Le Nimonic 105 n'a pas été caractérisé dans cette étude.

IV.2. Matériaux actuels

IV.2.1. Les aciers inoxydables

IV.2.1.1. Aciers inoxydables austénitiques

En métrologie des masses, les aciers utilisés sont des aciers inoxydables austénitiques. Ce type de matériaux présente deux caractéristiques principales : ils contiennent suffisamment de chrome pour leur conférer un caractère inoxydable (durabilité et résistance à la corrosion), et suffisamment d'éléments gammagènes (Ni, Mn, C, N,...), par rapport aux éléments alphagènes (Cr, Si, Mo, Nb), pour stabiliser une structure austénitique (cubique à faces centrées) à température ambiante. Cette structure du réseau cristallin permet d'obtenir des alliages présentant une faible susceptibilité magnétique, malgré la proportion en éléments ferro-magnétiques.

En effet, chaque élément peut être affecté d'un coefficient qui représente son pouvoir gammagène ou alphagène de stabilisation de l'austénite ou de la ferrite. Les coefficients d'équivalence sont définis par rapport au nickel et au chrome auxquels est attribué arbitrairement le coefficient 1.

Le manganèse est classé comme élément gammagène pour des teneurs inférieure à 7%. De plus, les aciers inoxydables austénitiques Fe-Cr-Ni dissolvent, à haute température, une certaine quantité de carbone, élément gammagène puissant. La solubilité du carbone diminue lorsque la température décroît et une certaine proportion du carbone précipite lentement sous forme de carbures riches en chrome (Cr_{23}C_6) ce qui a pour conséquence l'abaissement de la teneur en chrome dans les grains au voisinage des joints de grains. Cet appauvrissement local, appelé "sensibilisation", conduit au phénomène de corrosion intergranulaire [Auzoux2004]. Ainsi, si l'augmentation de la teneur en chrome favorise la résistance à la corrosion généralisée, elle doit rester inférieure à 30% en masse pour éviter la formation de carbures.

De même, si une augmentation de la teneur en nickel permet d'atteindre un domaine de solubilité totale avec le fer et augmente le domaine d'existence de l'austénite, une trop forte augmentation entraîne néanmoins un accroissement significatif de la susceptibilité magnétique de l'alliage.

Enfin, l'azote contribue lui aussi à stabiliser l'austénite. Associé à une basse teneur de carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire [Cunat2000]. Cependant, l'azote peut, comme le carbone, provoquer un appauvrissement local en chrome par formation de nitrures.

Pour ce qui concerne les éléments alphas, le silicium améliore les propriétés d'emploi à haute température mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage. De son côté, le molybdène améliore la résistance à la corrosion dans presque tous les milieux, à l'exception des solutions nitriques bouillantes.

La constitution des aciers inoxydables à température élevée peut être déterminée, en première approximation, à partir des sections isothermes du diagramme de Schaeffler (Figure IV.1.) en y reportant le point représentatif des valeurs des équivalents en chrome et en nickel calculés (% massique), par exemple, à partir des formules suivantes [Lacombe1990] :

✓ **Equivalent Ni** = % Ni + % Co + 0,5 (% Mn) + 30 (% C) + 0,3 (% Cu) + 25 (% N) (IV.1.)

✓ **Equivalent Cr** = % Cr + 2 (% Si) + 1,5 (% Mo) + 5,5 (% Al) + 1,75 (% Nb) + 1,5 (% Ti) + 0,75 (% W) (IV.2.)

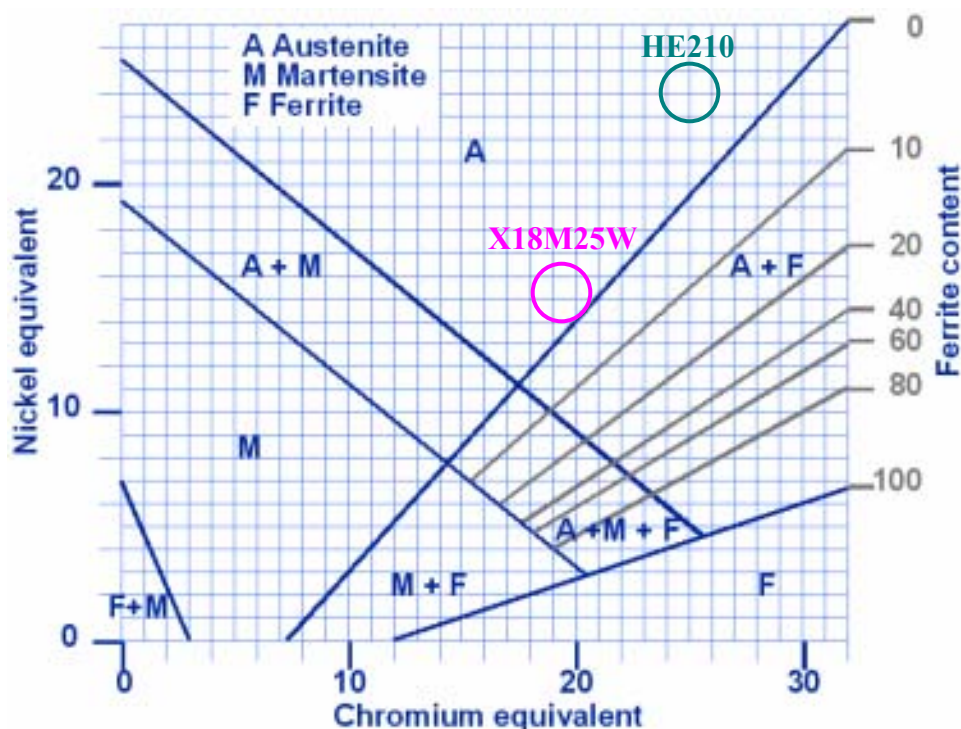


Figure IV.1. : Diagramme de Schaeffler

La proportion réelle en ferrite présente dans un acier inoxydable dépend non seulement de la composition chimique globale, mais aussi des vitesses de refroidissement à l'état solide, des traitements thermiques et thermo-mécaniques.

IV.2.1.2. Traitements thermiques

Pour éviter une précipitation non souhaitée, les aciers inoxydables austénitiques subissent, en général, un traitement dit d'"hypertrempe" qui consiste en un chauffage entre 1050°C et 1150°C, suivi d'un refroidissement rapide. Ce traitement a pour but de conserver à température ambiante, la phase austénitique formée à haute température pourtant thermodynamiquement instable. Cette technique est appliquée pour permettre de maintenir, ou de remettre, en solution dans l'austénite tous les éléments d'alliage, en particulier les carbures dont la précipitation dans les espaces intergranulaires favoriserait la corrosion cristalline. Lors d'un traitement hypertrempe, on obtient donc des microstructures monophasées [Elmer1990] [Pryds1998]. De plus ce traitement permet d'homogénéiser la structure sans faire grossir le grain de façon excessive [Hadar2004].

Le choix de la température d'hypertrempe s'oriente vers la partie haute de l'intervalle pour les nuances d'aciers contenant du molybdène afin de dissoudre les phases intermétalliques et le cas échéant les carbonitrides. La durée du maintien à la température d'hypertrempe doit être relativement longue en raison de la faible conductivité thermique des aciers austénitiques. Des durées de chauffage de 0,7 à 2,5 minutes par millimètre d'épaisseur sont préconisées. Le haut de la fourchette est choisi pour une élimination complète des contraintes résiduelles et le bas pour limiter le grossissement du grain [Sassoulas1997].

D'autres traitements sont susceptibles de limiter la formation d'inclusions. En effet, la résistance à la corrosion des aciers inoxydables est également influencée par des teneurs en oxygène, hydrogène et surtout en azote. Les teneurs en gaz dissous doivent donc être les plus faibles possibles. Et ce d'autant plus que ces éléments influencent également la stabilité des masses par le biais des phénomènes de dégazage.

Pour abaisser ces teneurs en gaz dissous, divers traitements sous vide sont envisageables : dégazage des lingots après coulée, fusion sous vide dans un four à induction, fusion au four à électrode consommable, fusion de zone, etc... [Royer1965]. Ces procédés permettent également la vaporisation de certaines impuretés (alcalins provenant des réfractaires utilisés pendant la coulée) et sont les seuls permettant l'élimination de l'hydrogène.

IV.2.1.3. Alliages de l'étude

Les deux matériaux présentés dans cette étude proviennent de deux fabricants de masse du plus haut niveau métrologique. Il s'agit du HE210 provenant de Haefner et du X18M25W élaboré par Aubert & Duval et utilisé par Zwiebel. Ils ont été développés pour la métrologie des masses en choisissant des alliages dans la large gamme des aciers inoxydables austénitiques : variations des teneurs en nickel et en chrome, ajustage de la masse volumique à 8000 kg.m^{-3} par ajout de tungstène dans la composition.... Les compositions de ces deux alliages sont données dans le *Tableau IV.1.*

	Composition chimique moyenne (% massique)	
	HE210	X18M25W
<i>Fe</i>	Base	Base
<i>Ni</i>	24	14
<i>Cr</i>	21	17,7
<i>Co</i>	-	-
<i>W</i>	0,04	0,02
<i>Mo</i>	2	1,8
<i>Mn</i>	0,9	1,7
<i>Cu</i>	1,2	0,1
<i>Ti</i>	0,04	0,04
<i>Autres</i>	C, Si, N	C, Si, S, P

Tableau IV.1. Compositions chimiques des 2 aciers inoxydables principaux utilisés pour la réalisation d'étalons de masse secondaires

Les deux aciers étudiés présentent des compositions et modes d'élaboration différents. Le X18M25W a été forgé entre 1100 et 900°C avant d'être hypertrempé après chauffage à 1050-1100°C, tandis que le HE210 a subi une fusion puis une refusion sous vide.

Malgré ces différences, les 2 alliages présentent des structures très proches. On observe des grains de tailles relativement dispersées entre 30 et 150 μm (ASTM 7-2,5) et fortement maclés (*Figure. IV.2.*). Pour le HE210, cette valeur est significativement différente de la valeur annoncée par l'élaborateur, qui donne une taille de grain inférieure ou égale à 40 μm (ASTM 6).

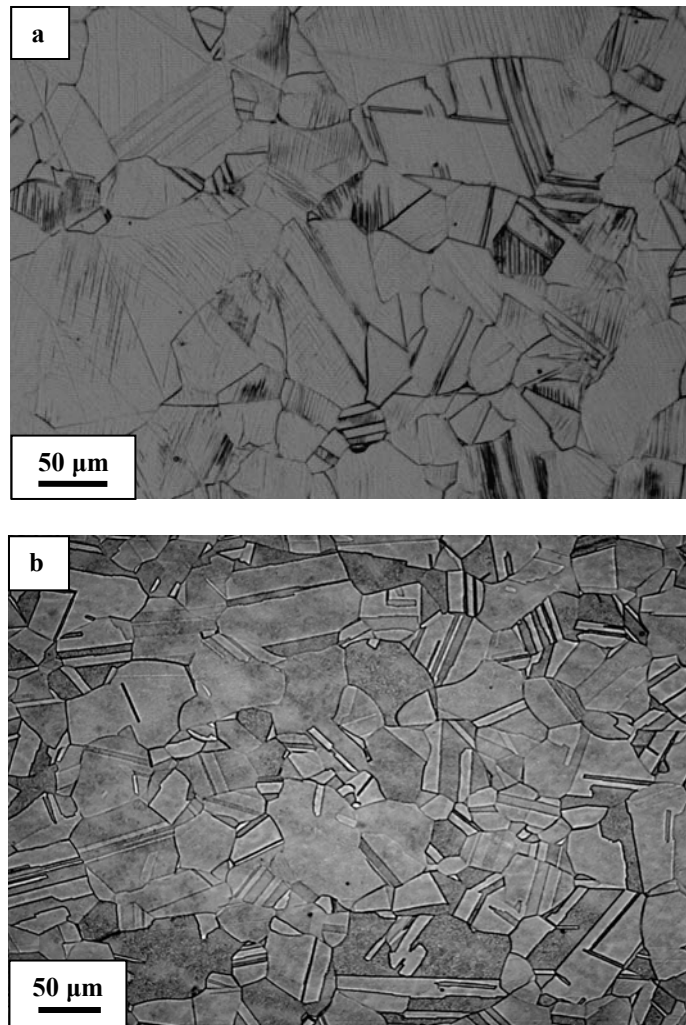


Figure IV.2. Micrographies optiques des aciers inoxydables; a. HE210; b. X18M25W

Pour autant, il n'apparaît que peu de ségrégations et d'inclusions. Les modes d'élaboration contrôlés ont permis d'obtenir une quantité minimale d'inclusions métalliques ou non, de gaz occlus, de traces d'éléments tels que As, Sb ou Sn, ou encore de cavités (Figure IV.3.). Les analyses X réalisées à l'aide d'une microsonde de Castaing ont révélé une composition chimique homogène lors de moyennages sur des fenêtres de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ (Figure IV.4.). De plus, ces analyses n'ont mis en évidence qu'une faible population d'oxydes de type $(\text{Ca,Al,Mg})_2\text{O}_3$, ou de sulfures CaS (Figure IV.5.). Cette homogénéité chimique permet d'obtenir des barreaux dont la masse volumique est homogène.

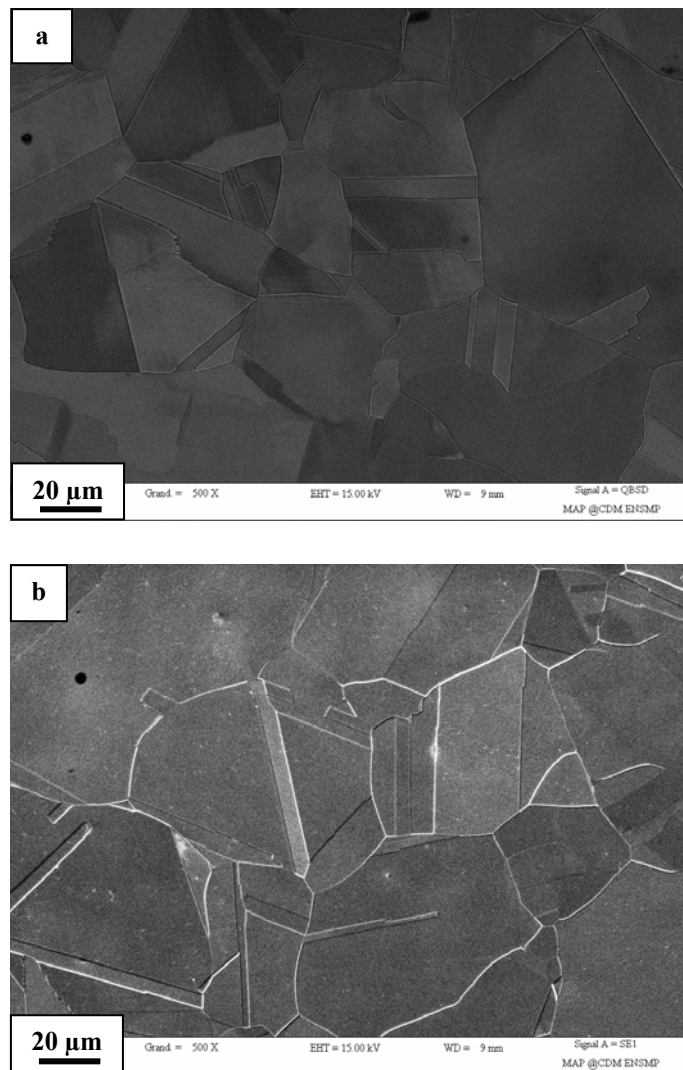


Figure IV.3. Micrographies MEB des aciers inoxydables; a. HE210; b. X18M25W

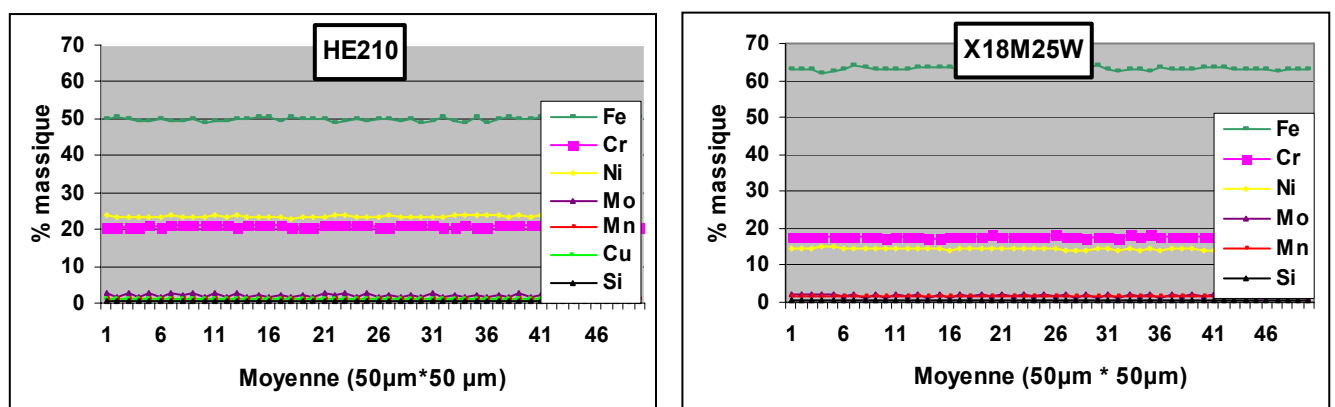


Figure IV.4. : Profils de concentration chimique des aciers inoxydables de l'étude (Microsonde de Castaing)

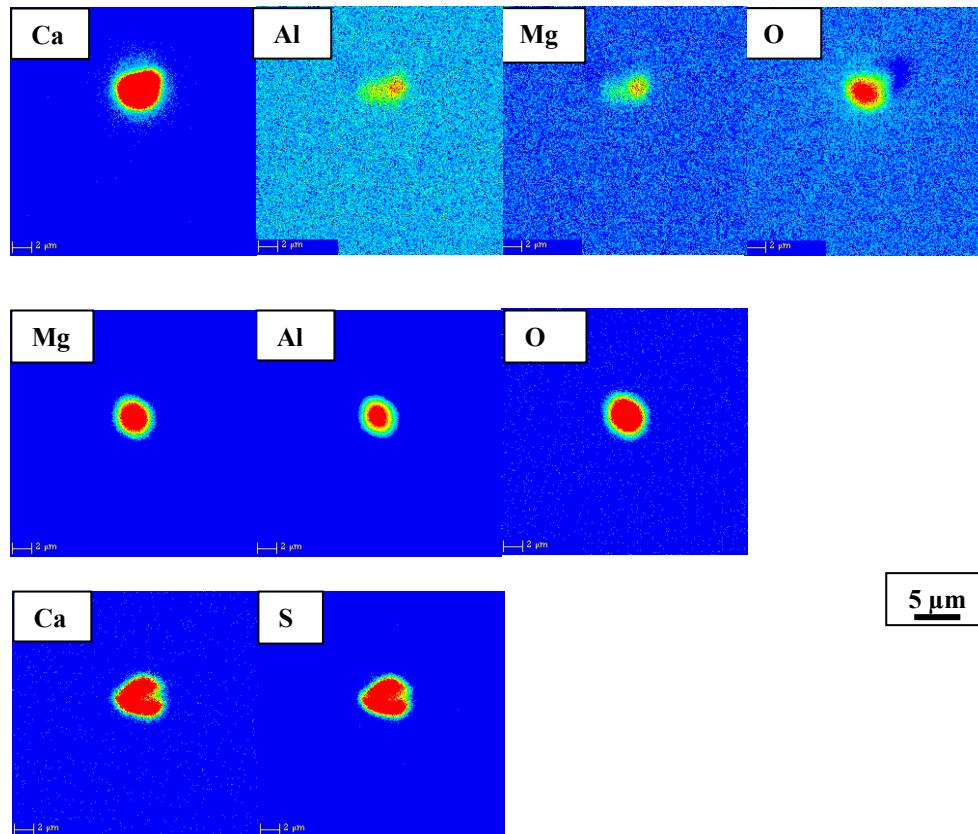


Figure IV.5. : Analyse X des aciers inoxydables de l'étude (Microsonde de Castaing)

Bien que les duretés déterminées sur ces deux alliages s'avèrent relativement faibles (170 HV et 200 HV), l'homogénéité chimique a facilité le polissage. Toutefois, compte tenu du cahier des charges qui recommande une résistance à l'usure élevée, ces duretés sont insuffisantes. Lors des nettoyages ou des manipulations répétées pendant les étalonnages, le risque de détérioration est accru et la perte de masse peut être significative. Enfin, les valeurs de susceptibilité magnétique sont au moins 10 fois supérieures aux valeurs affichées par l'alliage PtIr10 ($2,4 \cdot 10^{-4}$) (Tableau IV.2.).

	<i>HE210</i>	<i>X18M25W</i>
<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	8010	7990
<i>Dureté (Hv30)</i>	200 ± 5	170 ± 6
<i>Susceptibilité magnétique volumique</i>	33.10 ⁻⁴	32.10 ⁻⁴

Tableau IV.2. Propriétés physiques des aciers inoxydables

IV.2.1.4. Stabilité des aciers inoxydables

La stabilité des aciers inoxydables a été largement étudiée au travers d'études de surface. Les différents auteurs se sont principalement intéressés à 4 principaux domaines :

- ✓ La corrosion et l'oxydation,
- ✓ Les effets de l'humidité et la sorption d'eau,
- ✓ Le dégazage sous vide,
- ✓ Les effets du nettoyage et la contamination de surface.

Les effets des différentes méthodes de nettoyage ont été abordés dans le chapitre II. Ils ne seront traités dans cette partie que pour donner des valeurs de variations de masse.

IV.2.1.4.1. Corrosion et oxydation

Les éléments chimiques fondamentaux qui pilotent la résistance à la corrosion sont au nombre de trois dans les aciers à basse teneur en carbone [Lacombe1990]:

- ✓ Le chrome confère l'inoxidabilité au-delà du seuil de 10% pondéral. La résistance à la corrosion atmosphérique est multipliée par 100 par rapport aux aciers courants,
- ✓ Le molybdène renforce l'action du chrome. On choisit souvent une teneur de 2% en masse,
- ✓ Le nickel, qui a peu d'action lors de l'amorçage de la piqûration, améliore la résistance à la corrosion acide.

Parmi les différentes études menées sur la corrosion des aciers inoxydables, on peut citer celle de Lacombe, qui passe en revue un certain nombre d'alliages et établit un classement en fonction de la réponse du matériau face au degré de sévérité de la situation rencontrée (*Tableau IV.3.*). La note 3 correspond à l'exigence la plus sévère et la note 1 à l'exigence la moins forte ou à l'absence de contrainte pour ce critère. Les degrés de sévérité sont répartis comme suit :

1	Eau pure, atmosphère rurale
2	Eau industrielle, atmosphère urbaine, acidité faible
3	Eau de mer, atmosphère marine, acidité forte

Parmi les cases non annotées du tableau ci-après, quatre compositions (combinaisons 12% Cr/9% Ni) conduisent à des structures peu intéressantes. Les deux autres combinaisons (12% Cr/ 2% Mo) sont inutilisées car l'addition de molybdène à un acier à 12% de chrome, avec ou sans carbone libre, se révèle une stratégie moins intéressante que l'augmentation de la

teneur en chrome [Lacombe1990]. Les dix cases restantes correspondent aux grandes familles de base commercialisées, et si on admet une variation de $\pm 1\%$ pour le Cr, le Ni et le Mo, ces compositions représentent la quasi-totalité du tonnage.

	<i>Cr = 12</i>		<i>Cr = 17%</i>		
<i>Ni = 0</i>	1	-	2 AISI434	1 AISI430	<i>C = 0,07</i>
	1	-	2	1	<i>C = 0,02</i>
<i>Ni = 9</i>	-	-	3	2 AISI304	<i>ou/et</i> <i>Ti/Nb</i>
	-	-	3 AISI316	2	<i>C = 0,07</i>
	<i>Mo = 0</i>		<i>Mo = 2</i>		<i>Mo = 0</i>

Tableau IV.3. : Résistance à la corrosion de différents aciers inoxydables

Ce classement confirme les résultats obtenus par Baroux et Orlandi lors de l'étude des mécanismes d'amorçage de la corrosion en atmosphère marine [Baroux1983]. Cette étude montre que les phénomènes d'amorçage de la corrosion, qui déterminent l'évolution ultérieure de la surface, se produisent dans les premières heures d'exposition à l'atmosphère marine.

Au bout d'un an d'exposition à l'atmosphère marine, on peut classer les quatre aciers inoxydables étudiés (dont les références sont données dans le *Tableau IV.3.*) de la façon suivante face à leur résistance à la corrosion :

AISI 316 > AISI 304 > AISI 434 > AISI 430

Les variations de masse des aciers inoxydables, lors de réaction avec l'eau, ont aussi été examinées en immergeant des étalons de masse dans de l'eau, bouillante ou non, pendant des temps allant de quelques heures à plusieurs années. Les résultats ont montré que l'immersion dans l'eau à température ambiante de l'acier inoxydable AISI 304, conduit à des variations de masse faibles mais non négligeables. De plus le comportement de la masse en fonction du temps montre que seul un phénomène de surface est impliqué [Plassa1994]. La solubilité totale est principalement due à la dissolution du fer (ou plus précisément de l'oxyde de fer), ce qui était prévisible. La solubilité du chrome est négligeable et celle du nickel est faible.

L'immersion de l'acier AISI 304 dans de l'eau bouillante accélère très fortement la dissolution des métaux. Dans de l'eau bidistillée à température ambiante, la perte de masse s'élève à environ $3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ après 600 jours et atteint un palier; En revanche, dans de l'eau bouillante, la perte de masse est très élevée dans la première heure ($\sim 1,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) et se poursuit ensuite à un rythme s'atténuant progressivement. La perte de masse s'élève à 2,5

$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ au bout de 20 heures seulement [Angelini1998]. La vitesse de corrosion a été évaluée au point A de la *Figure IV.6.* à $5,3 \mu\text{m}/\text{an}$.

Dans cette étude, Angelini a aussi évalué les variations de masse en immergeant l'acier AISI 304 dans des solvants organiques bouillants (50:50 éthanol/diethyl éther) pour des durées variant de 5 minutes à 24 heures. Si le fer se dissout préférentiellement dans l'eau bouillante, le chrome et le nickel se dissolvent plus rapidement dans ce mélange. Toutefois, les variations de masse qui en découlent représentent environ le tiers des variations observées sur les échantillons immergés dans l'eau bouillante. La vitesse de corrosion est par conséquent plus faible et atteint une valeur de $1,9\cdot 10^{-2} \mu\text{m}/\text{an}$ au point B.

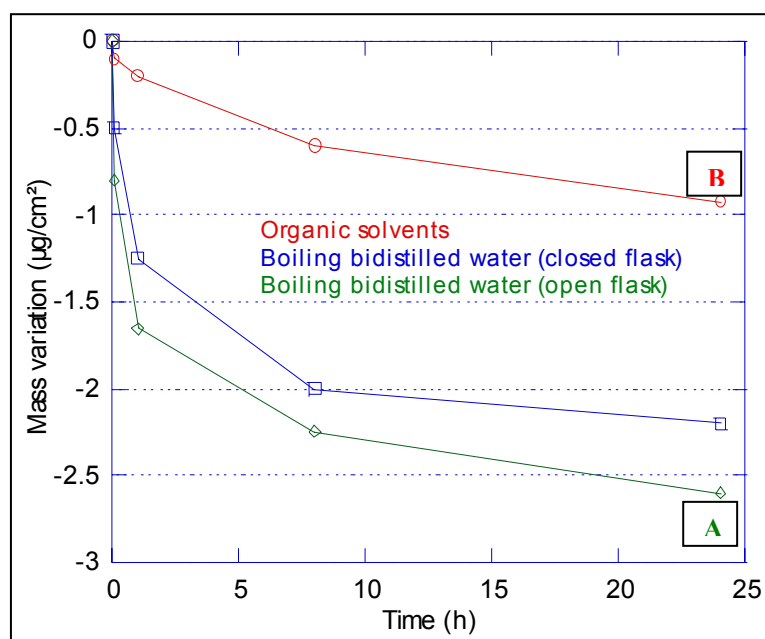


Figure IV.6. : Variation de masse par unité de surface en fonction du temps d'immersion [Angelini1998]

IV.2.1.4.2. Les effets de l'humidité et la sorption d'eau

En parallèle de ces études de corrosion, les métrologues se sont largement penchés sur les conséquences de l'humidité sur la stabilité de la masse des matériaux constituant les étalons de masse de référence. Les variations de masse sont dans ce cas principalement dues à la sorption d'eau. Dans cette partie, nous ne citerons que quelques références parmi les nombreuses existantes.

Les étalons peuvent entrer en contact avec de l'eau ou d'autres solvants, lors des opérations de nettoyage, pendant la détermination de la masse volumique. Ils peuvent également être accidentellement confrontés à des problèmes de condensation lors du transport

des masses en dehors des laboratoires, lors de travaux d'étalonnages ou lors d'inter-comparaisons.

Pour évaluer ces variations de masse, différentes campagnes ont été menées en faisant varier l'humidité relative de conservation des étalons. Dans des conditions environnementales normales, une couche d'eau se forme instantanément à la surface des solides. Une variation de masse s'ensuit : par exemple, d'après Plassa, la masse d'une couche d'eau monomoléculaire est de $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (et représente donc une épaisseur d'environ 0,2 nm), ce qui correspondrait à une prise de masse de 3 μg pour un étalon de 1 kg en acier inoxydable [Plassa1989]. L'épaisseur de cette monocouche est sensiblement différente de la théorie qui annonce une épaisseur de 0,3 nm [Nguyen1995] [Picard2004]. La variation de masse due à l'adsorption d'une monocouche d'eau serait donc plutôt aux alentours de $30 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 4,3 μg pour un étalon de 1 kg en acier inoxydable.

En outre, l'adsorption n'est pas limitée à une monocouche. L'épaisseur de cette couche dépend, entre autres, de l'humidité de l'air ambiant. Kobayashi a montré une variation de masse pour des étalons de masse en acier inoxydable de $0,65 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une humidité variant de 56% à 0%. La perte totale de masse est atteinte après 30 jours de conservation dans un air à 0% HR, tandis que la prise de masse lorsque l'humidité remonte à 56% est instantanée [Kobayashi1981]. Pour des humidités comprises entre 42% et 67 % HR, le coefficient d'adsorption a été calculé égal à $9,2 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}/\% \text{HR}$ (avec HR : Humidité Relative).

Kochsiek a réalisé des études gravimétriques pour mesurer la quantité d'eau adsorbée sur des surfaces métalliques. Ces mesures montrent que la prise de masse de l'acier inoxydable étudié (X5CrNi18-9), entre 20% et 80% d'humidité, est approximativement de $3,3 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}/\% \text{HR}$ [Kochsiek1982]. Cette prise de masse se révèle inférieure à celle d'un échantillon en platine iridié présentant la même rugosité ($R_z \approx 0,2 \mu\text{m}$). Dans ce dernier cas, le gain de masse a été évalué aux alentours de $4 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}/\% \text{HR}$, dans le même intervalle d'humidité.

Au KRISS (Korean Research Institute of Standards and Science), la détermination de la masse adsorbée à la surface d'étalons de masse en acier inoxydable s'est effectuée à l'aide d'artefacts de 1 kg. Ces artefacts ont une masse égale et un volume équivalent, mais présentent une large différence de surface. Cette large différence de surface permet de mieux quantifier les phénomènes de sorption. Les résultats obtenus par le laboratoire coréen montrent un taux d'adsorption de $1,6 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}/\% \text{HR}$ lorsque l'humidité relative varie entre 30% et 60% [Do1997].

En se basant sur ces études, Glaeser a proposé un polynôme du second degré permettant de modéliser le comportement de surfaces polies en acier inoxydable ($R_a \approx 0,2 \mu\text{m}$) pour une humidité comprise entre 25 et 65 % HR [Glaeser1991]. En prenant une humidité relative de référence de 45%, la variation de masse est donnée par l'équation IV.3.

$$\frac{\Delta m}{A} = 0,0106 \Delta h + 2,38.10^{-4} \Delta h^2 \quad (IV.3.)$$

avec Δm la variation de masse, A l'aire de la surface considérée et Δh la variation d'humidité relative

D'autres auteurs, tels que Picard et Fang ou Schwartz ont, quant à eux, couplé des comparaisons de masse à des mesures par ellipsométrie pour déterminer les couches adsorbées à la surface d'étalons en acier inoxydable [Picard2004] [Schwartz1994-1].. L'ellipsométrie mesure le changement de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface due à la sorption d'eau. L'épaisseur de la couche d'eau adsorbée à la surface est déduite de ces signaux ellipsométriques à l'aide d'un modèle mathématique.

Les deux auteurs disposent dans leur laboratoire respectif d'artefacts présentant des formes diverses. Le BIPM dispose d'artefacts de 1 kg en acier inoxydable et en platine iridiée, mais aussi d'artefacts en silicium ayant une masse de 115 g. Les artefacts du BIPM consistent en un cylindre plein et un empilement de 4 disques pour l'acier inoxydable et le platine iridiée. Les artefacts en silicium sont, pour l'un, une pièce massive ayant la forme d'une double lentille, et pour l'autre, un empilement de deux lentilles séparées par 3 billes. Les différences de surface entre les artefacts sont présentées sur la *Figure IV.7*. Les résultats obtenus sur l'alliage en platine iridiée et le silicium seront donnés à titre de comparaison.



Figure IV.7. : Photos des artefacts du BIPM [Picard2004]

Les mesures effectuées par Picard et Fang, sont exprimées en épaisseur de couche d'eau pour simplifier les comparaisons entre l'ellipsométrie et la gravimétrie. Pour obtenir les résultats en masse (en ng.cm^{-2}), les valeurs reportées dans le *Tableau IV.4*. doivent être multipliées par 100 en supposant que la densité de l'eau adsorbée est égale à la densité de l'eau liquide. De plus, lors des mesures gravimétriques, les épaisseurs des couches d'eau sont calculées en considérant qu'une couche d'eau représente une épaisseur de 0,3 nm et une masse de 30 ng.cm^{-2} .

	<i>Humidité relative</i>	<i>Gravimétrie</i>			<i>Ellipsométrie</i>		
		<i>Délai après nettoyage</i>	<i>Coefficient de sorption (nm)</i>	<i>Incertitude type (nm)</i>	<i>Délai après nettoyage</i>	<i>Coefficient de sorption (nm)</i>	<i>Incertitude type (nm)</i>
<i>X18M25W</i>	0,42<h<0,7 5	13 jours	0,6	0,06	13 jours	0,6	0,05
<i>Silicium</i>	0,30<h<0,5 7	7 jours	0,2	0,2	4 ans	0,3	0,01
	0,35<h<0,5 6	25 jours	1,0	0,13	0 jours	0,4	0,02
<i>Pt-Ir</i>	0,35<h<0,7 3	2 ans	1,8	0,2	-	-	-
	0,42<h<0,7 5	13 jours	1,2	0,08	32 jours	0,6	0,1

Tableau IV.4. : Evaluation des coefficients de sorption dans l'air humide

Pour l'alliage en platine iridié et le silicium, si les mesures ellipsométriques ont montré de bonnes répétabilités et reproductibilités, les mesures gravimétriques sont beaucoup plus dispersées. Les différences de surface entre les artefacts sont trop faibles pour obtenir des mesures de haute sensibilité. De plus, les états de surface du Pt-Ir, dont la finition a été réalisée à l'outil diamant, ne sont pas homogènes ($0,01 \mu\text{m} < \text{RMS} < 0,1 \mu\text{m}$).

Seuls les résultats obtenus par gravimétrie sur l'acier inoxydable sont en cohérence avec les mesures ellipsométriques. Cette cohérence entre les deux méthodes est probablement due aux polissages uniformes des surfaces ($\text{RMS} \sim 0,01 \mu\text{m}$) et à la grande différence de surface entre les deux artefacts. La variation de masse pour le X18M25W peut être estimée à $1,8 \text{ ng.cm}^{-2}/\% \text{HR}$, ce qui est en bon accord avec les résultats précédents.

La PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt), quant à elle, dispose d'une masse de 1 kg en acier inoxydable de forme OIML (Organisation Internationale de Métrologie Légale) et de deux empilements réalisés dans le même matériau (X2 NiCrMoCu 25-20). Le premier est constitué de 8 disques et le second de 16 disques. Les surfaces représentent respectivement 3 et 6 fois la surface de la masse OIML (*Figure IV.8.*).

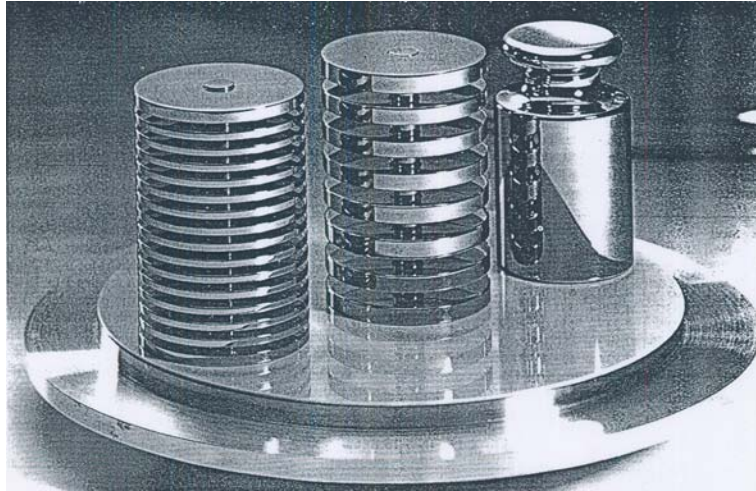


Figure IV.8. : Photos des artefacts en acier inoxydable de la PTB [Schwartz1994-1]

Schwartz a évalué les isothermes d'adsorption et de désorption pour cet acier inoxydable (X2 NiCrMoCu 25-20) poli et soigneusement nettoyé en faisant varier l'humidité relative entre 3 et 77%. Les mesures effectuées montrent une boucle d'hystérésis, indiquant que, pendant la désorption, de l'eau résiduelle est toujours présente à la surface même lorsque l'humidité est revenue à une valeur nominale similaire [Schwartz1994-1]. La boucle d'hystérésis se ferme à 0% HR, indiquant que toute l'eau adsorbée à la surface a désorbé (*Figure IV.9.*). Dans l'intervalle 30%-60% HR, une prise de masse moyenne est de 31 ng.cm^{-2} , ce qui représente approximativement une variation de $1 \text{ ng.cm}^{-2}/\%HR$.

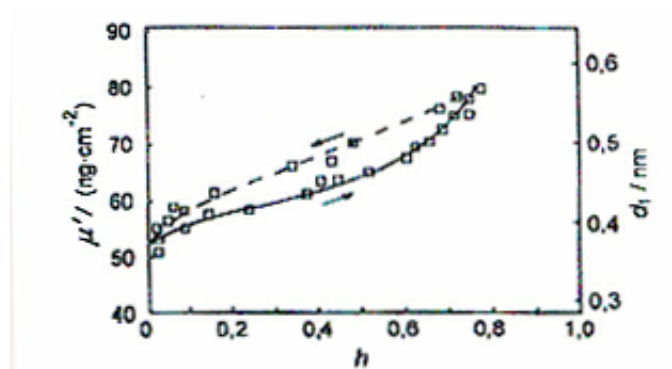


Figure IV.9. : Isotherme d'adsorption BET (ligne continue) pour des surfaces d'un acier inoxydable X 2 NiCrMoCu 25 20 soigneusement polies et nettoyées (ligne discontinue : désorption. μ' : variation de masse par unité de surface, d_1 : épaisseur de la couche adsorbée, h : humidité relative [Schwartz1994-1]

Quelles que soient les différences entre les résultats obtenus lors de ces différentes études (entre $1 \text{ ng.cm}^{-2}/\%HR$ et $30 \text{ ng.cm}^{-2}/\%HR$), les auteurs s'accordent à dire que suivant les variations d'humidité, la propreté de la surface est le paramètre prépondérant qui influence la stabilité de la masse. Plassa rapporte les différences de masse observées sur différents états de surface. Pour une humidité relative variant de 30% à 60% HR, les variations de masse sont de 35 ng.cm^{-2} pour une surface propre et de 90 ng.cm^{-2} pour une surface contaminée [Plassa1993]

IV.2.1.4.3. Le dégazage sous vide

Do et al. se sont intéressés au taux d'adsorption d'un acier inoxydable entre la pression atmosphérique (HR = 50%) et un vide de 0,02 Pa. Les résultats obtenus montrent un changement réversible de $0,35 \mu\text{g.cm}^{-2}$. L'hystérésis observée lors des cycles d'adsorption/désorption présente une largeur de 32 ng.cm^{-2} [Do1996].

Schwartz s'est aussi penché sur les phénomènes de sorption entre l'air et le vide. Un coefficient de 24 ng.cm^{-2} a été déterminé pour une transition de la pression atmosphérique (HR = 3%) à un vide moyen (0,1 Pa) (Figure IV.10.) [Schwartz1994-2]. Dans la gamme de pression de 5.10^{-3} Pa à 0,1 Pa, l'adsorption a été observée avec une vitesse constante d'environ $12 \text{ ng.cm}^{-2}/\text{jour}$, quel que soit l'état de propreté de la surface.

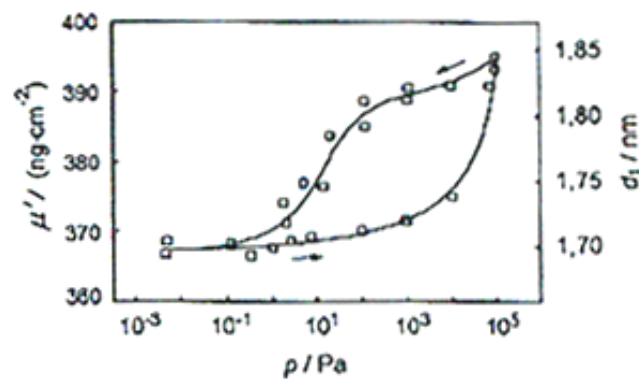


Figure IV.10. : Isothermes de sorption réversible, corrigées, pour des surfaces d'un acier inoxydable correctement polies et nettoyées (X12 CrNiS 18 8) en fonction de la pression p . μ' : variation de masse par unité de surface, d_1 : épaisseur calculée de la couche adsorbée [Schwartz1994-2]

Comme pour l'étude de l'effet de l'humidité, le BIPM a aussi combiné l'ellipsométrie à des mesures gravimétriques [Picard2004]. Les variations de masse ont été calculées pour un passage de la pression atmosphérique (HR = 50%) à un vide inférieur à 0,4 Pa. Les mesures gravimétriques comparent l'effet de la première désorption à la désorption constante, moyenne

de trois mesures successives du passage de l'air au vide en excluant le premier cycle. Les résultats montrent que la première désorption est de 4 à 8 fois supérieure à la désorption constante, sauf pour le platine iridié (*Tableau IV.5.*).

Les mesures ellipsométriques, quant à elle, indiquent des épaisseurs de couche d'eau inférieures aux mesures gravimétriques. Cet écart peut s'expliquer de deux façons : d'une part, le modèle mathématique utilisé peut être inadéquat et d'autre part, la surface effective des artefacts est largement supérieure à la surface géométrique calculée en raison de leur rugosité.

	Délai après nettoyage	Gravimétrie			Ellipsométrie		
		1 ^{ère} désorption (nm)	désorption constante (nm)	Incertitude type (nm)	Délai après nettoyage	Désorption constante (nm)	Incertitude type (nm)
X18M25W	6 jours	1,7	0,4	0,05	51 jours	0,4	0,01
Silicium	151 jours	2,2	0,6	0,35	4 ans	0,1	0,01
	7 jours	2,5	0,3	0,09	0 jours	0,2	0,01
Pt-Ir	2 ans	1,4	1,0	0,3	-	-	-
	6 jours	0,3	0,8	0,05	32 jours	0,3	0,02

Tableau IV.5. : Evaluation de la désorption lors du passage de l'air (HR = 50%) au vide (P<0,4 Pa)

D'autres mesures de désorption lors du passage air-vide ont été réalisées au NPL. Le NPL dispose, comme le BIPM, d'artefacts en acier inoxydable et en platine iridié. Ils sont formés d'un cylindre plein et d'un empilement de 4 disques, mais aussi d'un empilement de deux masses de 500 g (*Figure IV.11.*). Les différences de surface entre les artefacts sont données dans le *Tableau IV.6.* Les artefacts en acier inoxydable utilisés par le laboratoire anglais ont été réalisés en HE210 et proviennent de la société Haefner. Le NPL n'a effectué que des mesures gravimétriques [Davidson2004].



HE210	500s	2/300s	1000(2)
Pt-Ir	500p	2/300p	82

Figure IV.11. : Photos des artefacts en acier inoxydable du NPL [Davidson2004]

Les expériences effectuées visent à étudier deux phénomènes : d'une part, l'effet d'hystérésis lors d'un cycle air-vide-air et d'autre part, la répétition de passages air-vide. Les mesures ont été réalisées à la pression atmosphérique, sous vide partiel (~ 1 mbar) et sous vide poussé (10^{-3} mbar).

Lors des mesures effectuées sous vide partiel, les pertes de masse (pour les étalons présentant une surface supérieure) sont inférieures à celles observées sous un vide poussé. De plus, l'hystérésis observée montre que les pertes de masse lors des mesures sous un vide partiel sont supérieures lorsque les étalons ont été exposés sous vide poussé (Figure IV.12.). Cela suggère que la couche adsorbée n'est pas complète à la surface des artefacts. Ce comportement est similaire à celui observé lors de comparaisons des artefacts lors des changements d'humidité relative. Enfin, les valeurs finales mesurées à la pression atmosphérique sont en accord avec les valeurs initiales.

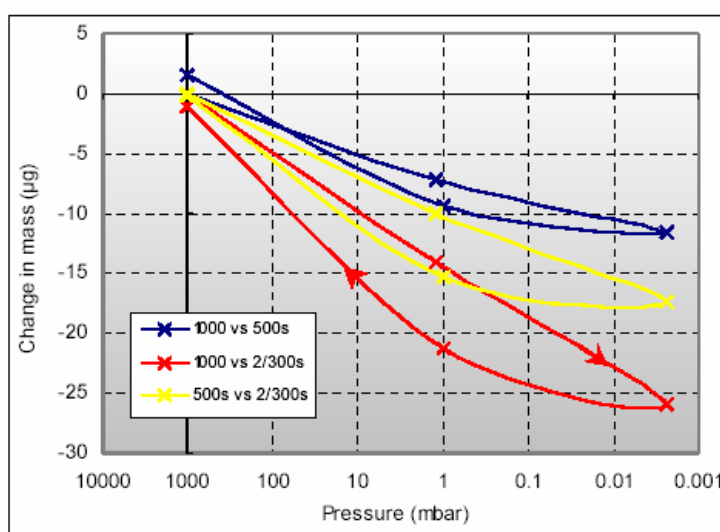


Figure IV.12. : Variation de masse lors du transfert entre l'air et le vide pour le HE210 au NPL

De même, la répétition de plusieurs transferts air-vide a été effectuée sur les artefacts en acier inoxydable et en platine iridié. Les changements de masse observés dans un vide partiel ont été mesurés lors du passage de la pression atmosphérique à un vide partiel, sans passage préalable par un vide poussé (*Tableau IV.6.*).

	Comparaison	Différence de surface (cm^2)	Air – vide partiel (100 Pa)		Air – vide (10^{-1} Pa)	
			Δm (μg)	$\Delta m/S$ ($\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$)	Δm (μg)	$\Delta m/S$ ($\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$)
HE210	1000(2) vs 500s	48,2	3,55	0,07	7,52	0,16
	1000(2) vs 2/300s	145,4	7,06	0,05	16,01	0,11
	500s vs 2/300s	97,1	4,94	0,05	11,40	0,12
	Moyenne			0,06		0,13
Pt-Ir	82 vs 500p	26,1	2,05	0,08	2,35	0,09
	82 vs 2/300p	78,2	3,96	0,05	7,16	0,09
	500p vs 2/300p	52,1	2,39	0,05	4,69	0,09
	Moyenne			0,06		0,09

Tableau IV.6. : Variation de masse lors de transferts air-vide successifs

Des mesures supplémentaires ont aussi été réalisées à l'aide d'un autre comparateur (HK1000MC) permettant de descendre sous un vide de 10^{-4} Pa. Si les variations de masse moyennes observées lors des mesures effectuées sous un vide de 10^{-1} Pa sont sensiblement différentes pour l'acier inoxydable et le platine iridié, elles sont très proches lorsque le vide atteint 10^{-4} Pa ($0,16 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$). On s'aperçoit alors d'une variation de masse linéaire en fonction d'une variation logarithmique de la pression. Pour les deux types de matériaux, la prise en compte de ces données permet d'établir une relation entre la perte de masse (Δm) et la pression p . Cette relation s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta m = 0,0558 - 0,00759 \ln p \quad (IV.4.)$$

IV.2.1.4.4. Les effets du nettoyage et la contamination de surface

Bonhoure décrit dans les Procès-verbaux des Séances du CIPM l'effet d'un nettoyage de type BIPM sur un acier inoxydable. La perte de masse s'élève à environ $100 \mu\text{g}$ lors du premier nettoyage. La répétition du processus conduit à une perte de masse supplémentaire inférieure à $10 \mu\text{g}$ [Bonhoure1948].

Dans les études réalisées à l'IMGC (Istituto di Metrologia Gustavo Colonnetti), Plassa et al. montrent que la contamination des étalons de masse est comprise entre $0,02$ et $0,05 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}/\text{an}$. Cependant, cette contamination peut être éliminée par une procédure de nettoyage appropriée. Le traitement d'étalons de masse en acier inoxydable à 450°C pendant 48 heures entraîne une perte de masse importante aux alentours de $1 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$. Cette diminution est probablement due à la suppression de contaminants induits lors de l'usinage ou

du polissage. En effet, un second traitement appliqué immédiatement après le premier n'a pas d'effet sur la stabilité de la masse. En revanche un nouveau traitement après 3 ans d'exposition à l'air du laboratoire entraîne une perte de masse de $0,3 \mu\text{g. cm}^{-2}$ [Plassa1991].

Downes et Armitage ont aussi étudié la stabilité d'étalons en acier inoxydable à la suite de nettoyage et de pesée hydrostatique. La perte de masse des étalons après un nettoyage au méthanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) se chiffre aux alentours de $60\text{-}70 \mu\text{g}$. Ce solvant a été utilisé au NPL pendant plusieurs années en raison de sa solubilité dans l'eau. La prise de masse à la suite de ce nettoyage atteint entre 10 et $20 \mu\text{g}$ au bout de $2\text{-}3$ mois avant de se stabiliser [Downes1996].

Armitage résume les travaux effectués lors du projet Euromet n°186. La contamination d'étalons en acier inoxydable est comprise entre $0,11 \mu\text{g.cm}^{-2}$ et $1,2 \mu\text{g.cm}^{-2}$ suivant les laboratoires [Armitage1995].

Enfin, Schwartz s'est aussi intéressé aux effets du nettoyage en utilisant l'ellipsométrie. L'efficacité de la méthode testée (frottage à l'aide d'un tissu imbibé d'un mélange éthanol/diéthyl éther, nettoyage dans un bain d'éthanol aux ultrasons pendant 15 minutes puis séchage dans un four sous vide 50°C , 50 Pa , 4 h) conduit à une perte de masse comprise entre 70 et $100 \mu\text{g}$ selon les échantillons. Cependant, les matériaux avaient préalablement été nettoyés à l'aide d'une peau de chamois "sale", ce qui avait conduit à une prise de masse. Il est donc délicat de tirer des conclusions de cette étude [Schwartz1994-1].

IV.2.1.5. Synthèse

Nous avons vu dans cette partie qu'il existe de très nombreuses nuances d'aciers inoxydables et que le choix est parfois difficile car ils n'ont pas tous le même comportement dans un milieu donné. Les aciers au nickel chrome sont en général austénitiques et le traitement d'hypertrempe, loin de les durcir, a au contraire la propriété de les adoucir.

Les aciers inoxydables austénitiques sont de loin les plus nombreux, en raison de leur résistance chimique élevée, de leur ductilité comparable à celle du cuivre ou du laiton, et aussi de leurs bonnes caractéristiques mécaniques.

La métrologie des masses s'est donc rapidement tournée vers ces alliages pour leur stabilité dans le temps face à des conditions d'utilisation ou des modes de conservation variés. De plus, leur coût largement moins élevé que celui des matériaux nobles permet aux laboratoires nationaux de métrologie et aux industriels de disposer d'étalons de masse couvrant la gamme de 1 g à 5 tonnes .

En terme d'effets de surface, il a été montré que les aciers inoxydables ont un comportement similaire à l'alliage de platine iridié [Davidson2003]. Conservés dans l'air, ils sont sensibles aux fluctuations d'humidité et sont exposés à une contamination par des substances hydrocarbonées. Toutefois, ils restent plus sensibles que le platine iridié aux nettoyages à la vapeur d'eau qui laisse la surface instable pendant de longues périodes. Le nettoyage par des solvants organiques est donc préconisé.

Toutefois, ces alliages possèdent quelques inconvénients majeurs pour la métrologie des masses. Leur dureté est relativement faible, ce qui multiplie les risques de dégradation lors des fréquentes manipulations lors d'étalonnages. De plus, leur susceptibilité magnétique est relativement élevée, ce qui induit des interactions avec les comparateurs de masse et donc augmente les incertitudes de mesure. Enfin, il existe peu d'études concernant la propriété métallurgique des aciers inoxydables utilisés en métrologie des masses. Certains phénomènes, tels que le dégazage à long terme, sont donc mal évalués.

IV.2.2. L'Alacrite XSH

IV.2.2.1. Introduction

Dès le début du XX^{ème} siècle, les alliages à base de cobalt ont vu le jour avec l'apparition de revêtements résistant à l'usure. Vers 1940, ces alliages ont été développés pour réaliser des aubes et vannes de turbine. Avec le développement des alliages à base de nickel durcis par précipitation dans les années 1950, les propriétés des alliages à base de cobalt ont été largement surpassées. De plus, le coût élevé du cobalt a contribué à reléguer ce type d'alliages au second plan de l'industrie des turbines à gaz. Cependant, ce type d'alliages forgés est toujours utilisé pour les raisons suivantes :

- ✓ Le cobalt possède un point de fusion supérieur aux alliages base fer ou base nickel, ce qui permet d'utiliser ces matériaux à des températures de services plus importantes,
- ✓ Les alliages à base de cobalt, grâce à une concentration élevée en chrome, offrent une résistance supérieure à la corrosion chaude,
- ✓ En général, les alliages à base de cobalt ont une résistance à la fatigue thermique supérieure aux alliages à base de nickel

La composition chimique des alliages à base de cobalt est analogue aux aciers inoxydables, et le rôle des différents éléments d'alliage est identique à ces systèmes d'alliages austénitiques. Un élément clé, le chrome, est ajouté avec des concentrations entre 20 et 30% en masse, pour conférer à l'alliage sa bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion et apporter un certain durcissement de la solution solide. Les éléments réfractaires tels que le tungstène et le molybdène sont eux aussi utilisés comme durcisseurs de solution solide.

Pour accroître la stabilité de la structure cubique à faces centrées (CFC) de la matrice base cobalt, le nickel ou le fer sont ajoutés avec des concentrations dépassant les 20% massique. Cette teneur permet de supprimer la transformation du cobalt en structure hexagonale compacte (HCP) à basse température. L'ajout de molybdène favorise aussi la stabilisation de la phase CFC, à l'inverse du tungstène et du chrome qui sont des stabilisateurs de la phase HCP [Sims1987].

IV.2.2.2. Alliage de l'étude

L'Alacrite XSH hypereutectique (Afnor CoCr20 WNi), utilisé par le LNE-INM comme étalon de transfert, est un alliage haute température à base de cobalt développé pour l'aérospatiale dans les années 1970. Il est fabriqué par Aubert & Duval (France) et est obtenu par laminage et forgeage à chaud sous vide entre 950°C et 1250°C. Il est alors traité à 1250°C pendant 30 minutes avant d'être trempé à l'air. Un recuit à une température inférieure à celle-

ci provoquerait l'apparition de carbures. Il a subi ensuite un vieillissement sous vide pendant 15 jours. La composition de l'alliage est donnée dans le *Tableau IV.7.*

Cet alliage présente une structure assez proche de celle des aciers inoxydables. Les grains ont une taille comprise entre 80 et 150 μm (ASTM 4,5-2,5) et contiennent de nombreuses macles (*Figure IV.13.*). Les points noirs sont des artefacts induits par l'attaque ionique qui a permis de révéler la microstructure. L'alliage ne présente pas de précipitation inter ou intragranulaire. Les micrographies réalisées en microscopie électronique en transmission montrent des joints de grains propres et exempts de toute précipitation.

Co	Cr	W	Ni	Fe	C
Base	20	15	10	<3	0,1

Tableau IV.7. : Composition chimique pondérale de l'Alacrite XSH

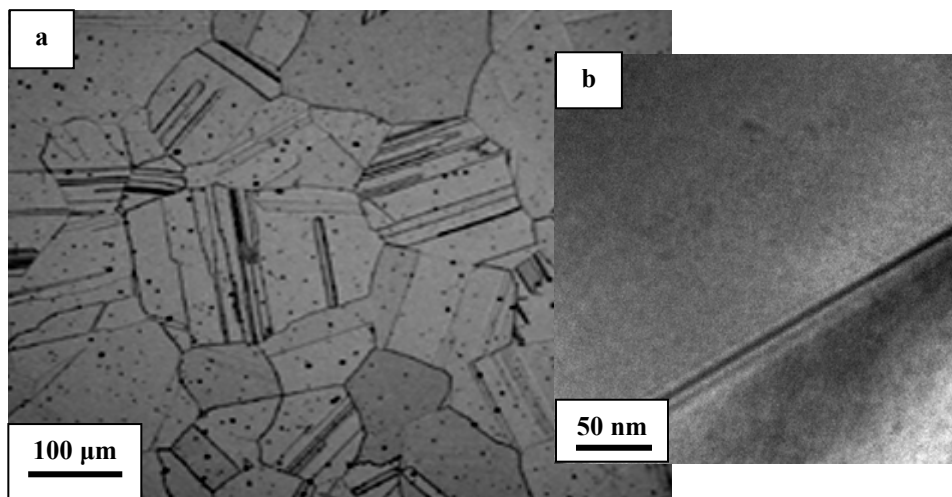


Figure IV.13. : Alacrite XSH. a. Microscopie optique; b. MET

La dureté de cet alliage (230 HV) est légèrement supérieure à celles des aciers inoxydables et sa susceptibilité magnétique est 2 à 3 fois inférieure (*Tableau IV.8.*).

	<i>Alacrite XSH</i>
<i>Masse volumique (kg.m^{-3})</i>	9150
<i>Dureté (Hv30)</i>	230 \pm 5
<i>Susceptibilité magnétique volumique</i>	13.10 ⁻⁴

Tableau IV.8. : Propriétés physiques de l'Alacrite XSH

Cependant, ce tableau recensant les propriétés physiques de l'Alacrite XSH montre que la masse volumique de l'alliage est largement supérieure à celle des aciers inoxydables. Pour un raccordement fréquent dans l'air d'étalons en acier inoxydable à un étalon en Alacrite XSH,

la différence de volume entre 1 kg en acier inoxydable et 1 kg en Alacrite XSH oblige l'apport d'une "correction différentielle de poussée de l'air" de 19 mg, ce qui augmente l'incertitude-type de comparaison, si les conditions environnementales ne sont pas strictement contrôlées.

En effet, pour des matériaux présentant des masses volumiques différentes, lorsqu'on compare une masse m_1 à une masse m_2 , on obtient la relation suivante :

$$m_1 \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{m1}} \right) = m_2 \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{m2}} \right) + \varepsilon \quad (IV.5.)$$

où ρ_a , ρ_{m1} , ρ_{m2} sont les masses volumiques de l'air, du matériau 1 et du matériau 2 respectivement, et ε le déséquilibre de la balance

Le terme correctif de poussée de l'air est alors donné par l'équation IV.6..

$$C_{da} = m_2 \times \rho_a \times \left(\frac{1}{\rho_{m1}} - \frac{1}{\rho_{m2}} \right) \quad (IV.6.)$$

Ainsi, la correction à apporter à la masse, due à la poussée de l'air, est de 150 mg pour un étalon en acier inoxydable, tandis que pour l'Alacrite XSH, elle est de 131 mg.

IV.2.2.3. Stabilité de l'Alacrite XSH

La plupart des études concernant la stabilité de cet alliage ont été réalisées par P. Pinot [Pinot1996]. L'auteur s'est principalement intéressé aux effets du nettoyage sur la stabilité de ce matériau. Initialement, la procédure de nettoyage adoptée par le LNE-INM consistait en un nettoyage tout d'abord à l'éthanol puis à l'isopropanol. L'étude réalisée en 1994 [Pinot1994] a permis d'établir plusieurs constatations quant à la stabilité de l'alliage à la suite d'un tel nettoyage :

- ✓ La perte de masse juste après le nettoyage a été évaluée sur deux étalons de 1 kg à $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivement,
- ✓ Cependant, cette perte de masse ne correspond pas seulement à la suppression des contaminants de surface, mais inclut aussi l'adsorption des solvants,
- ✓ La prise de masse, en fonction du temps, dans les semaines qui suivent le nettoyage, présente une allure logarithmique,
- ✓ La recontamination dans les heures qui suivent le nettoyage s'effectue à un rythme de l'ordre de $12 \mu\text{g}/\text{jour}$ ($\sim 0,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}/\text{jour}$),

- ✓ La prise de masse totale atteint environ 30 µg sur une période de 20 jours,
- ✓ La répétition d'un tel nettoyage entraîne une plus faible décontamination de l'ordre de 0,16 µg.cm⁻².

Cette étude a montré que la stabilité des étalons de masse en Alacrite XSH était fortement perturbée par ce type de nettoyage sur de longues périodes allant jusqu'à plusieurs mois. De plus, si la masse de l'étalon atteint finalement une valeur stable, le phénomène n'est pas reproductible.

Ces conclusions ont amené Pinot à s'intéresser aux effets du nettoyage/lavage du BIPM, sur ce matériau [Pinot1997]. Ce nettoyage/lavage consiste tout d'abord à frotter les étalons avec une peau de chamois imbibée d'un mélange 1:1 éthanol/diéthyl éther puis à les laver avec un jet de vapeur d'eau. Comme pour l'étude du nettoyage à l'éthanol puis à l'isopropanol, plusieurs nettoyages/lavages successifs ont été appliqués à deux étalons en Alacrite XSH. Le premier a montré une perte de masse d'environ 40 µg lors de chacun de deux premiers nettoyages. Un nettoyage supplémentaire n'a pas apporté de variation supplémentaire. Concernant le second étalon, la perte de masse principale a été mesurée aux alentours de 20 µg.

La contamination a alors été évaluée sur une période de 9 mois en maintenant l'étalon ayant perdu 80 µg lors de deux nettoyages dans l'enceinte du comparateur du LNE-INM. La prise de masse a été mesurée à 3,8 µg, correspondant à une variation de 5 µg sur la première année. Ce type de comportement a été observé sur un certain nombre d'étalons en platine iridié. Cette variation paraît donc satisfaisante pour la réalisation d'étalons de transfert afin de relier le prototype national du kilogramme aux étalons de référence des laboratoires nationaux. Cependant, cette instabilité est supérieure à celle recommandée par Girard, à savoir 1 µg/an pour les étalons en platine iridié [Girard1994].

Cette étude montre que le nettoyage aux alcools enlève les contaminants les plus lourds. L'application du jet de vapeur d'eau permet ensuite d'éliminer les résidus de solvants et stabilise la surface de l'alliage par adsorption d'eau et par oxydation. De plus, le fait que l'alliage ne contienne que peu de fer et pas de manganèse, deux éléments réactifs avec l'eau, peut expliquer ces résultats satisfaisants lors de l'application de ce nettoyage/lavage.

Plassa s'est aussi intéressé à l'Alacrite XSH pour étudier sa résistance à la corrosion par rapport à des aciers inoxydables (Chronitherm 30 sp, AISI310 et AISI304) et au Nimonic 105 [Plassa1993]. Les tests effectués ont été les suivants :

- ✓ Attaque par des réactifs chimiques,
- ✓ Exposition à différentes atmosphères (laboratoire de métrologie, flux forcé d'air extérieur, atmosphère chargée d'eau),
- ✓ Tests électrochimiques

Les résultats obtenus ont permis d'établir le classement suivant :

Alacrite XSH > Chronitherm 30 sp > Nimonic 105 > AISI 304 > AISI 310

IV.2.2.4. Synthèse

L'Alacrite XSH a été étudié pour le remplacement des aciers inoxydables comme étalons de transfert. Les études réalisées sur ce matériau se sont principalement intéressées à la stabilité de la surface en fonction des méthodes de nettoyage.

Cet alliage, conçu pour l'aéronautique, montre quelques améliorations par rapport aux aciers inoxydables. La faible présence de fer dans la composition du matériau permet de diminuer quelque peu la susceptibilité magnétique. De plus, sa tenue à la corrosion est supérieure à celle des aciers inoxydables, ce qui peut laisser supposer une meilleure stabilité à long terme.

Cependant, cet alliage a, lui aussi, quelques points faibles. D'une part, sa dureté n'est pas significativement supérieure à celle des aciers inoxydables ce qui ne permet pas de garantir une absence de dégradation lors des manipulations. D'autre part, sa masse volumique (9150 kg.m^{-3}) est largement supérieure aux 8000 kg.m^{-3} préconisés par la recommandation OIML R111 [OIML2004]. Si les corrections de poussées de l'air ne sont pas augmentées lors du passage de platine iridié à aux aciers inoxydables en passant par un étalon de transfert tel que l'Alacrite XSH, un raccordement fréquent des aciers inoxydables à l'Alacrite XSH devra être effectué dans des conditions environnementales strictement contrôlées, afin d'éviter une trop forte dégradation des incertitudes de comparaison. Une valeur proche de 8000 kg.m^{-3} est donc préférable pour limiter ces corrections de poussée de l'air lors du raccordement des étalons courants aux étalons de référence secondaires. De plus, si la stabilité lors du passage air-vide de ces références secondaires est maîtrisée, les corrections de poussée de l'air lors du passage Pt-Ir/références secondaires seront supprimées. Les incertitudes lors du raccordement des étalons courant aux étalons de référence secondaires seront alors diminuées.

IV.3. Sélection de nouveaux alliages

IV.3.1. Alliages à base de cuivre

Le cuivre, figurant parmi les métaux les plus nobles, présente une remarquable tenue dans de nombreux milieux corrosifs. De plus, le cuivre est le meilleur conducteur thermique et électrique après l'argent. Enfin, le cuivre présente une très faible susceptibilité magnétique volumique ($\chi_v \sim -1.10^{-5}$), ce qui lui vaut de nombreuses applications, en premier lieu, dans l'horlogerie. Cependant, la dureté de ce métal est faible à l'état pur (~ 50 Hv), ce qui ne permet pas d'envisager de l'utiliser non allié pour réaliser des étalons de masse de référence.

Le cuivre et le nickel sont miscibles en toutes proportions. Les propriétés dominantes des cupro-nickels résident dans leur excellente résistance à la corrosion par l'eau de mer, leurs propriétés anti-fouling ainsi que leurs bonnes caractéristiques mécaniques. Par ailleurs, le zinc est miscible avec le cuivre à hauteur de 40%. Les alliages cuivre-nickel-zinc sont appelés maillechorts. Leurs propriétés générales sont intermédiaires entre celles des laitons (Cu-Zn) et celles des cupro-nickels. Ils présentent une facilité de travail comparable à celle des laitons avec des caractéristiques mécaniques légèrement supérieures. Leur résistance à la corrosion est plus faible que celle des cupro-nickels, mais est néanmoins satisfaisante dans de nombreux milieux [Cuivre].

Ainsi, deux alliages à base de cuivre ont été sélectionnés. Ils ont une composition cuivre-nickel pour l'un (AP4) et cuivre-nickel-zinc pour l'autre (AP1D) et ont été fournis par la société MSX CLAL (*Tableau IV.9.*). Le 1^{er} alliage a été utilisé pour réaliser le corps de l'horloge atomique de l'observatoire de Paris (précision de 5.10^{-14} seconde sous vide à 10^{-10} Torr), pour lequel il fallait un "matériau absolument amagnétique, résistant au vide, permettant de réaliser des usinages complexes et capable de résister à la corrosion du temps".

	Composition chimique moyenne (% massique)	
	AP1D	AP4
<i>Cu</i>	Base	Base
<i>Ni</i>	25	45
<i>Zn</i>	11,5	-
<i>Métaux d'addition</i>	2,5	1,5

Tableau IV.9. : Composition chimique pondérale des alliages à base de cuivre AP1 et AP4

Les deux matériaux ont été obtenus par étirage à chaud avant d'être soumis à un recuit à 750°C sous atmosphère réductrice. L'attaque métallographique met en évidence une microstructure identique pour les deux alliages. On voit nettement l'effet de l'étirage qui donne aux grains cette forme allongée dans le sens longitudinal et de taille dispersée dans le

sens transverse (*Figure IV.14.*). Des précipités de type carbures sont présents aux joints de grains. Ils découlent de l'élaboration sous air des alliages.

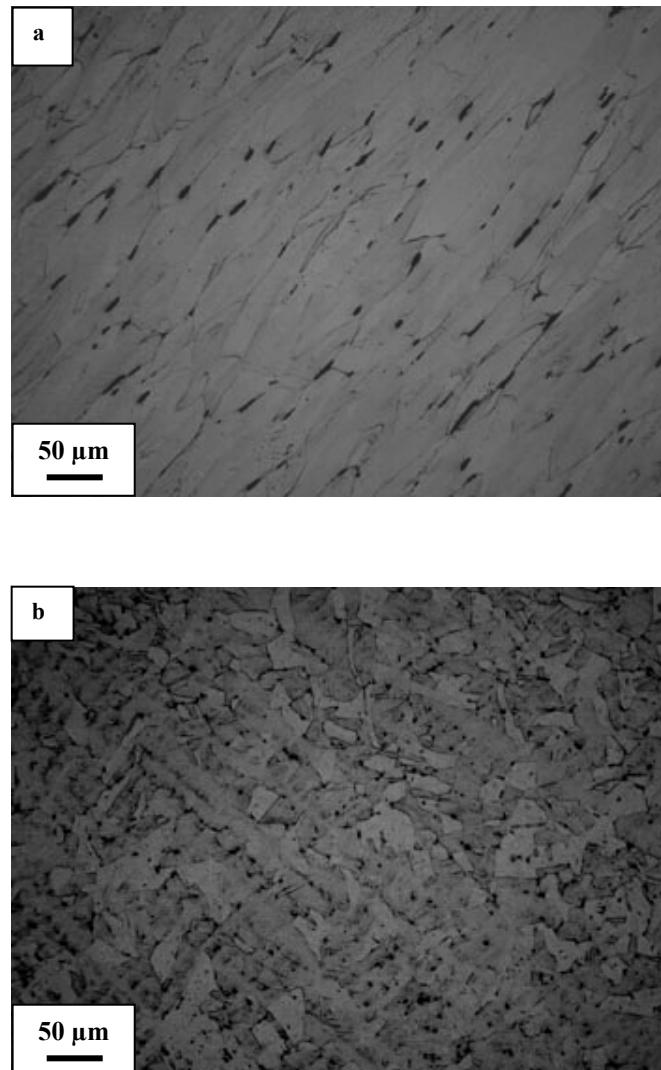


Figure IV.14. : Micrographies optiques de l'alliage AP1D. a : sens longitudinal; b: sens transverse

Toutefois, ces alliages présentent des duretés relativement équivalentes à celles des aciers inoxydables étudiées précédemment, et donc insuffisantes pour limiter les phénomènes d'usure et de détérioration. De plus, les masses volumiques des deux alliages sont relativement élevées et par conséquent éloignées des 8000 kg.m^{-3} recherchés. Seule la susceptibilité magnétique volumique de l'alliage AP1D est intéressante (*Tableau IV.10.*). En effet, la présence de zinc ($\chi_v \sim -1,2.10^{-5}$) dans la composition de l'alliage permet d'atténuer l'effet magnétique induit par le nickel. Ces matériaux ne conviennent donc pas à la réalisation d'étalons de masse secondaires de références. Aucune étude supplémentaire n'a été effectuée.

	<i>AP1D</i>	<i>AP4</i>
<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	8800	8910
<i>Dureté (Hv30)</i>	200 ± 10	220 ± 7
<i>Susceptibilité magnétique volumique</i>	1,3.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴

Tableau IV.10. : Propriétés physiques des alliages à base de cuivre AP1D et AP4

IV.3.2. Superalliages à base de nickel

IV.3.2.1. Généralités

Les superalliages à base de nickel sont des alliages métalliques dont les propriétés mécaniques augmentent avec la température (jusqu'à 0,7 à 0,8 fois sa température de fusion). Leur évolution a été étroitement liée au développement des turbines aéronautiques depuis la fin des années 1930.

Les superalliages étudiés consistent en une matrice austénitique γ , renforcée par la précipitation d'une phase intermétallique cohérente γ' . Grâce à l'amélioration des procédés d'élaboration et des traitements thermiques permettant un meilleur contrôle des microstructures, le nombre d'éléments constituant l'alliage a progressivement augmenté. Un superalliage comporte généralement entre 10 et 15 éléments dans des proportions notables, avec pour composition typique : base nickel, 10-20% de chrome, 5-10% de cobalt, 8% d'éléments γ' -gènes (aluminium et titane).

La matrice austénitique est une solution solide majoritairement composée de nickel dans laquelle se retrouvent tous les éléments principaux de l'alliage et forme un système désordonné (**phase γ**). Les précipités (en général cuboïdaux) forment un système ordonné (**phase γ'**) de type A_3B (ex : (Ni, Co, Cr)₃(Al, Ti, Ta)) (*Figure IV.15.*). Le paramètre de maille varie de 0.3561nm pour Ni₃Al pur à 0.3568 nm pour Ni₃(Al_{0,5}Ti_{0,5}). La phase γ' , phase durcissante, précipite à l'état solide à une température inférieure au solvus. La précipitation d'une phase γ' ordonnée à longue distance (structure L1₂) dans la matrice γ désordonnée (cubique faces centrées) est à l'origine des bonnes propriétés mécaniques à chaud. En revanche, il n'est pas possible d'utiliser la phase γ' seule car elle est très fragile, ce qui rend impossible sa mise en forme [Sims1987].

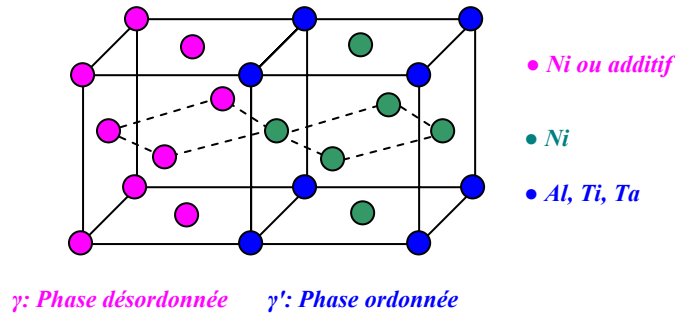


Figure IV.15. : Schéma représentatif des phases γ et γ' des superalliages à base de nickel de l'étude

Les teneurs des différents éléments sont strictement contrôlées. La matrice γ à base de nickel sert de solvant aux éléments d'alliages réfractaires : le tungstène, le molybdène et le chrome possèdent une solubilité à l'état solide raisonnable, apportant un durcissement important en augmentant le paramètre de maille cristalline. Le chrome et le molybdène ségrègent fortement vers la phase γ , tandis que le tungstène durcit les deux phases. De plus, avec des rayons atomiques supérieurs à celui du nickel et des coefficients de diffusion très faibles, ils assurent la distorsion élastique du réseau cristallin et s'opposent facilement aux mouvements des dislocations. Le chrome apporte aussi une protection contre la corrosion et à l'oxydation par la formation en surface d'oxyde de chrome. Le molybdène, lui, augmente la résistance à la corrosion par piqûre et par fissuration. [Jena1984].

La fonction du cobalt est relativement complexe. Élément très proche du nickel, il intervient peu comme élément durcissant ou comme constituant de la phase γ' . Sa présence peut cependant diminuer la solubilité dans la phase γ' d'éléments γ' -gènes, notamment le titane dans le système binaire Ni-Cr [Fleury1991].

L'aluminium a essentiellement deux rôles. D'une part sa présence en quantité suffisante favorise la tenue à l'oxydation à haute température par la formation en surface d'une couche continue d'alumine. D'autre part, il a un rôle durcissant comme constituant de la phase γ' , dont il assure la stabilité de la structure cubique L1₂.

Les autres éléments, Ti, Ta, Nb, γ' -gènes, sont ajoutés pour leur tendance à former la phase γ' et conduisent à une plus grande stabilité thermique de la phase Ni₃Al en limitant la quantité de phase γ' se remettant en solution à haute température [Fredholm1987]. Il a pu être démontré que les éléments Ti, Ta, W et Mo se substituent préférentiellement à Al alors que Cr et Co se partagent indifféremment entre les sites Ni et Al.

Les éléments d'addition ayant des rayons atomiques différents de celui de Ni ou de Al, le paramètre de maille va varier lors de leur ajout. Mais, comme ils se répartissent dans des proportions différentes entre les deux phases, ces dernières risquent de ne plus présenter le

même paramètre. Il faut donc régler finement la composition chimique pour bien obtenir deux phases γ et γ' présentant une faible différence de paramètre de maille cristalline. C'est cette cohérence qui permettra de stabiliser la microstructure de l'alliage en limitant l'énergie superficielle des interfaces γ/γ' .

IV.3.2.2. Superalliage monocristallin AM1

L'apparition des superalliages monocristallins a permis un accroissement des durées de vie des superalliages à base de nickel en augmentant la tenue du superalliage à haute température. Un superalliage monocristallin à base de nickel est fabriqué en fonderie par croissance d'un seul grain.

On utilise pour cela un procédé dit de *Bridgman* (un gradient thermique est créé par un ensemble four, écran, refroidisseur):

- ✓ Ce procédé se fait sous vide pour éviter l'oxydation.
- ✓ Le gradient thermique permet la croissance de petits cristaux en colonne.
- ✓ Un seul monocristal peut passer hors du sélecteur pour aller dans le moule.
- ✓ le sélecteur favorisera la croissance du grain dont l'axe cristallographique $\langle 001 \rangle$ sera le plus proche des lignes de flux thermiques

Le matériau étudié est un superalliage monocristallin à taux de soufre réduit. Il peut être obtenu soit à partir d'un traitement visant à réduire son taux de soufre (traitement de désulfuration) soit il est élaboré avec un taux de soufre très faible par la méthode de triple fusion. Les échantillons fournis par la société Snecma du Groupe Safran ont été élaborés par ce procédé.

Ce procédé consiste en une fusion par induction sous vide (*VIM*), suivie par une refusion sous laitier électroconducteur (*ESR*) puis une refusion à l'arc électrique sous vide (*VAR*). La fusion *VIM* assure un mélange homogène des matériaux naturels de départ. La refusion *ESR* agit comme un agent de raffinage en enlevant les clusters d'oxydes, tandis que la refusion *VAR* permet de s'appliquer à de grands échantillons [Forbes1999].

La composition chimique du monocristal est donnée dans le tableau ci-dessous :

	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Ta</i>	<i>W</i>	<i>Mo</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>
Min.	Base	6	7	5,1	1	7,5	5	1,8		
Max.	Base	7	8	5,5	1,4	8,5	6	2,2	0,01	0,2

Tableau IV.11. : Composition chimique pondérale de l'alliage monocristallin AM1

L'alliage se solidifie sous forme de dendrites dont la taille et les formes sont directement reliées aux conditions de solidification : gradient thermique et vitesse de déplacement dans les isothermes. Les troncs primaires des dendrites sont distants de 350 μm en moyenne (*Figure IV.16.*).

Lors du processus de solidification, la phase γ précipite en premier, suivie dans les derniers moments de la phase γ' primaire de composition eutectique. Puis, au cours du refroidissement à l'état solide, de fines particules de phase γ' précipitent dans la matrice γ , auxquelles s'ajoutent des microporosités inhérentes au procédé.

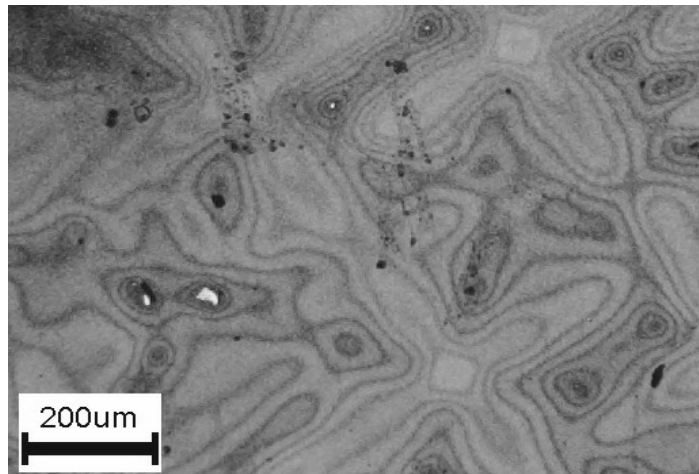


Figure IV.16. : Micrographie optique du monocristal AM1 brut de fonderie

Les barreaux monocristallins bruts de coulée sont d'abord soumis à un traitement thermique de trois heures à 1300°C sous vide, suivi d'une trempe à l'air. Le refroidissement rapide à l'air provoque alors une précipitation fine et homogène de la phase γ' secondaire de taille avoisinant les 0,2 à 0,3 μm .

Ce traitement thermique permet :

- ✓ d'une part, la remise complète en solution de la phase γ' (secondaire et primaire)
- ✓ d'autre part, une réduction des hétérogénéités de composition liées à la structure dendritique

Un premier revenu R_1 (1100°C/5h sous vide) est alors appliqué aux monocristaux. Ces derniers sont ensuite soumis à un second revenu R_2 (870°C/16h sous vide) permettant d'augmenter la fraction volumique de la phase γ' secondaire [Hanriot1993]. L'ensemble T, R_1 , R_2 , induit une microstructure métallurgique très homogène caractérisée par une

précipitation régulière de la phase cuboïdale γ' , noyée dans la matrice de phase γ . La taille des précipités avoisine les 0,5-0,7 μm alors que la largeur des couloirs de phase γ atteint en moyenne les 50 à 100 nm (*Figure IV.17.*). La fraction volumique de la phase durcissante γ' est de l'ordre de 70% [Poubanne1999]. La différence du paramètre de maille entre les deux phases est inférieure à 0,5% [Bickard1998].

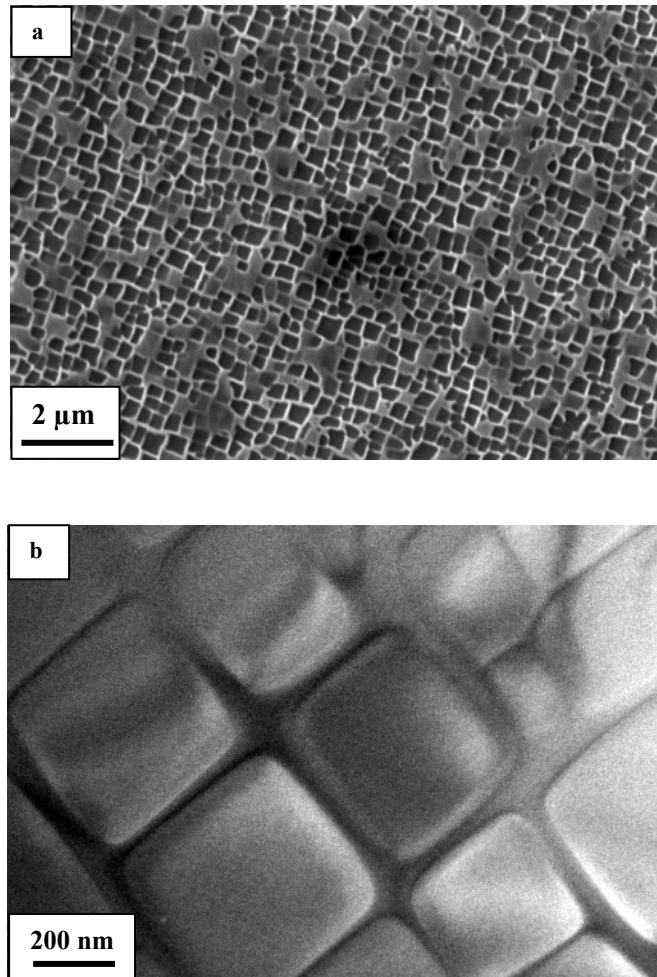


Figure IV.17. : Micrographies électroniques du monocristal AM1. a : MEB; b :MET

Des analyses chimiques ont aussi été effectuées lors des observations en microscopie électronique en transmission (*Figure IV.18*). Ces analyses montrent la répartition des différents éléments dans les deux phases du superalliage. La phase γ' est majoritairement composée de nickel (~80% massique) et contient les éléments tels que Al, Ti ou Ta. Le passage à travers la matrice γ montre la diminution de la teneur en nickel au profit du chrome, du cobalt, du tungstène ou encore du molybdène.

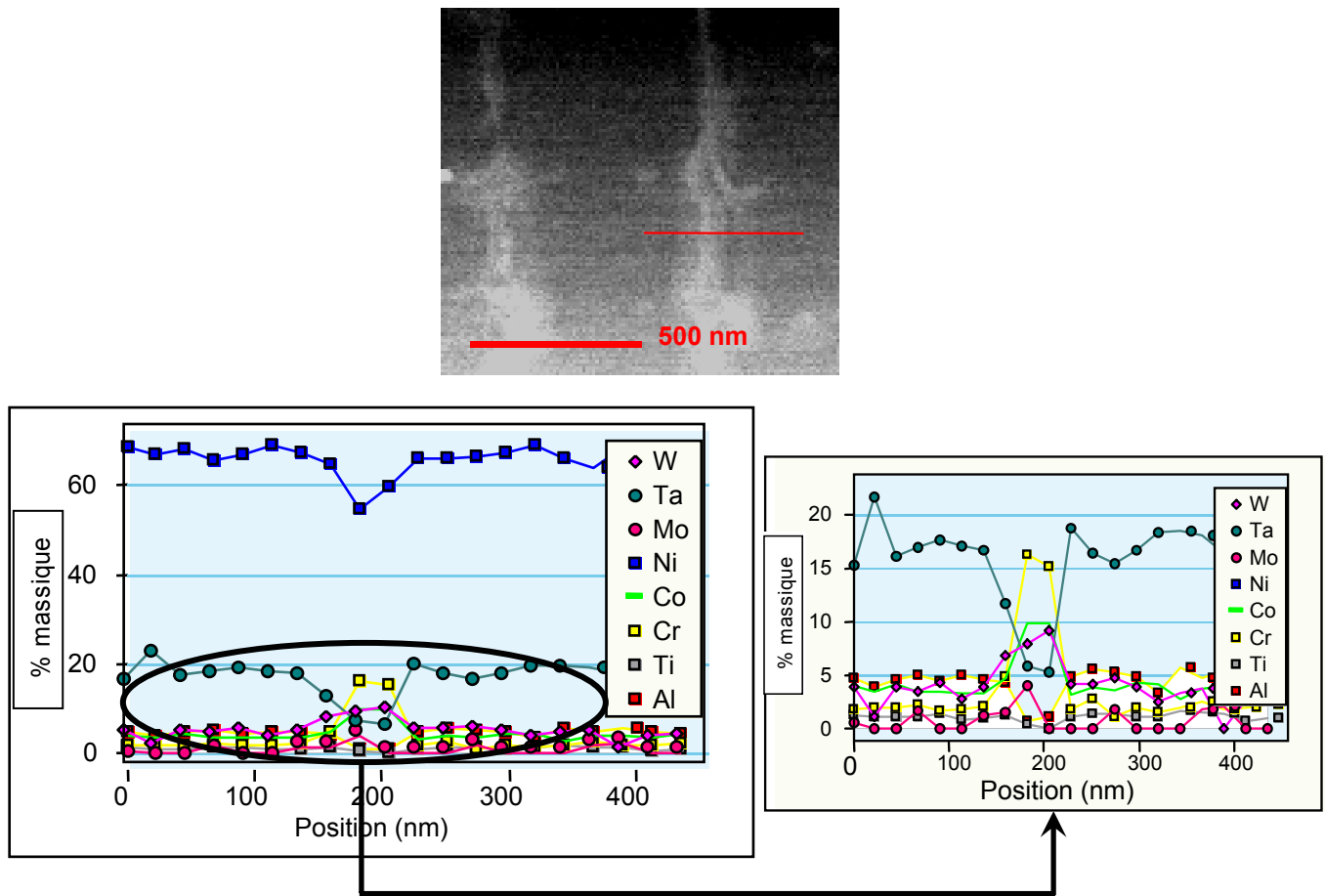


Figure IV.18. : Analyses chimiques (MET) du monocristal AM1.

En termes de propreté et de contrôle d'élaboration, l'AM1 répond aux caractéristiques recherchées. De plus, l'absence de fer dans la composition chimique du matériau permet d'obtenir une susceptibilité magnétique très faible, proche de celle du platine iridié. Enfin, la présence de la phase γ' durcissante confère une dureté élevée au matériau (Tableau IV.12.). Seule la masse volumique du superalliage s'écarte de la valeur requise de 8000 kg.m^{-3} . Les caractéristiques physiques de ce matériau répondent donc au cahier des charges pour la réalisation d'étalons de masse secondaires de référence.

<i>Masse volumique (kg.m^{-3})</i>	8630
<i>Dureté (Hv30)</i>	440 ± 7
<i>Susceptibilité magnétique volumique</i>	$2,8.10^{-4}$

Tableau IV.12. : Propriétés physiques du monocristal AM1

Cependant, l'objectif de l'étude est de pouvoir définir un nouvel alliage métallique pour la réalisation d'étalons de masse de 1g à 10kg, avec des géométries particulières. Le superalliage AM1 ne peut satisfaire aux dimensions requises par les étalons de masse.

Toutefois, grâce à sa propriété microstructurale, l'AM1 est conservé comme modèle pour les études futures de stabilité de la masse. Les recherches se sont alors tournées vers des alliages commerciaux disponibles en quantité suffisante et permettant l'élaboration de pièces de dimensions souhaitées. En effet, un étalon de 10 kg réalisé dans un alliage dont la masse volumique est de 8000 kg.m^{-3} , représente un cylindre d'environ 12 cm de diamètre et de hauteur. L'objectif est de trouver un alliage polycristallin possédant une structure intragranulaire proche de celle de l'AM1 et des joints de grains propres.

IV.3.2.3. Superalliages polycristallins

Afin de trouver un superalliage à base de nickel susceptible de répondre au cahier de charges pour la réalisation d'étalons de masse de référence secondaires, plusieurs élaborateurs tels que Plansee ou Aubert & Duval ont été contactés. Dans un premier temps, ces sociétés nous ont permis d'effectuer une pré-sélection d'alliages potentiels pouvant répondre à notre demande. Ensuite, ils nous ont aussi aidé à déterminer les traitements thermiques à appliquer en vue de l'application visée.

IV.3.2.3.1. PM1500

Le 1^{er} superalliage à base de nickel caractérisé dans cette étude est le PM1500 provenant de la société Plansee. Ce superalliage est un matériau renforcé par une dispersion d'oxyde Y_2O_3 (ODS, Oxide Dispersion Strengthening). La dispersion homogène de nanoparticules sphériques d' Y_2O_3 (10-40 nm) combinée à une microstructure à gros grains procure à l'alliage une excellente résistance au fluage. De plus, le PM1500 possède une forte résistance à la corrosion chaude et au verre fondu [Rapport Plansee].

L'alliage a été élaboré par compaction isostatique à chaud (HIP : Hot Isostatic Pressing) à partir de poudres, puis traité à 1300°C pendant 30 minutes avant d'être trempé à l'air. Sa composition est donnée dans le *Tableau IV.13.*

<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Y₂O₃</i>
Base	30	3	0,5	0,3	0,6

Tableau IV.13. : Composition chimique pondérale du PM1500

L'attaque chimique à l'eau régale a mis en évidence une microstructure dont les grains sont de taille relativement grosse ($\sim 200 \mu\text{m}$) et les précipités γ' dispersés de façon irrégulière le long des joints de grains et dans la matrice (*Figure IV.19.*).

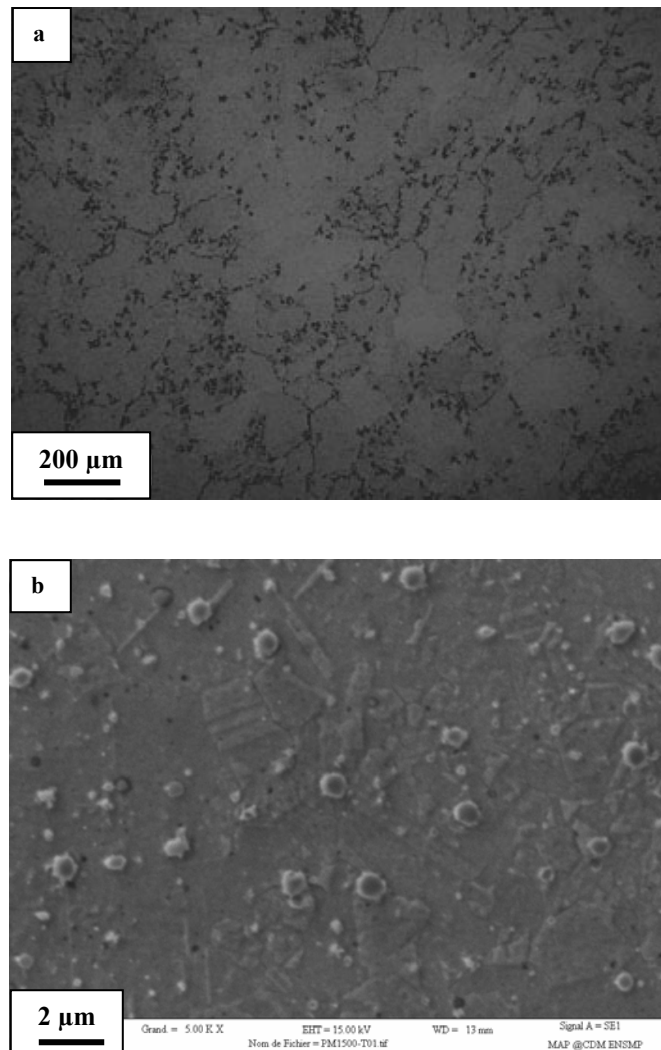


Figure IV.19. : Micrographie du superalliage PM1500; a : MO, b : MEB

De plus, les mesures de dureté et de susceptibilité magnétique donnent des résultats largement inférieurs à ceux obtenus avec le monocristal étudié précédemment (*Tableau IV.14.*). La présence de 3% en masse de fer influe largement sur la valeur de la susceptibilité magnétique. Cet alliage ne répond donc pas aux critères requis pour une utilisation comme étalon de référence secondaire. Il n'a donc pas été retenu pour la suite des études.

	PM1500
Masse volumique (kg.m^{-3})	8140
Dureté (Hv30)	300 ± 5
Susceptibilité magnétique volumique	$9,4.10^{-4}$

Tableau IV.14. : Propriétés physiques du superalliage PM1500

IV.3.2.3.2. Waspaloy

Aux vues du cahier des charges requis pour la réalisation d'un étalon de masse secondaire, la société Aubert & Duval a proposé le Waspaloy. Ce matériau, développé dès les années 1950 pour les turbines aéronautiques, montre une forte résistance aux hautes températures et une bonne résistance à la corrosion, notamment à l'oxydation, à des températures de service au-dessus de 650°C. Sa composition chimique est donnée dans le *Tableau IV.15.*

	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Mo</i>	<i>Zr</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>	<i>Autres</i>
Min.	Base	12	18	1	2,6	3,5	0,02	0,02		Mn, Si, B, Cu, S
Max.	Base	15	21	1,5	3,25	5	0,12	0,1	2	

Tableau IV.15. : Composition chimique pondérale du Waspaloy

Deux types de traitements ont été appliqués à l'alliage brut de forge (*Tableau IV.16.*). Le premier traitement est conseillé pour obtenir les meilleures caractéristiques de résistance en fluage à haute température, tandis que le deuxième traitement donne des propriétés optimales de résistance à la traction à température ambiante ou à haute température [specialmetals].

	<i>Remise en solution</i>	<i>Stabilisation</i>	<i>Précipitation</i>
<i>Traitement 1</i>	1080°C/4h/sous vide/TA	845°C/24h/sous vide/TA	760°C/16h/sous vide/TA
<i>Traitement 2</i>	995-1035°/4h/sous vide/TH	845°C/4h/sous vide/TA	760°C/16h/sous vide/TA

Tableau IV.16. : Traitements thermiques appliqués au Waspaloy (TA : trempe à l'air, TH : trempe à l'huile)

L'échantillon ayant subi le traitement 1 révèle une microstructure relativement homogène avec une taille de grain aux alentours de 200 µm (ASTM 1,5-2) (*Figure IV.20.a.*). Cependant, les grains sont fortement maclés et les joints de grains sont composés majoritairement de carbures de chrome (*Figure IV.21.*). De plus, de gros précipités γ' d'une taille avoisinant le micromètre sont dispersés de façon aléatoire dans le superalliage. Seule la précipitation de petits précipités γ' secondaires de forme sphérique (~50 nm) est répartie de façon homogène dans les grains du matériau (*Figure IV.20.b.*).

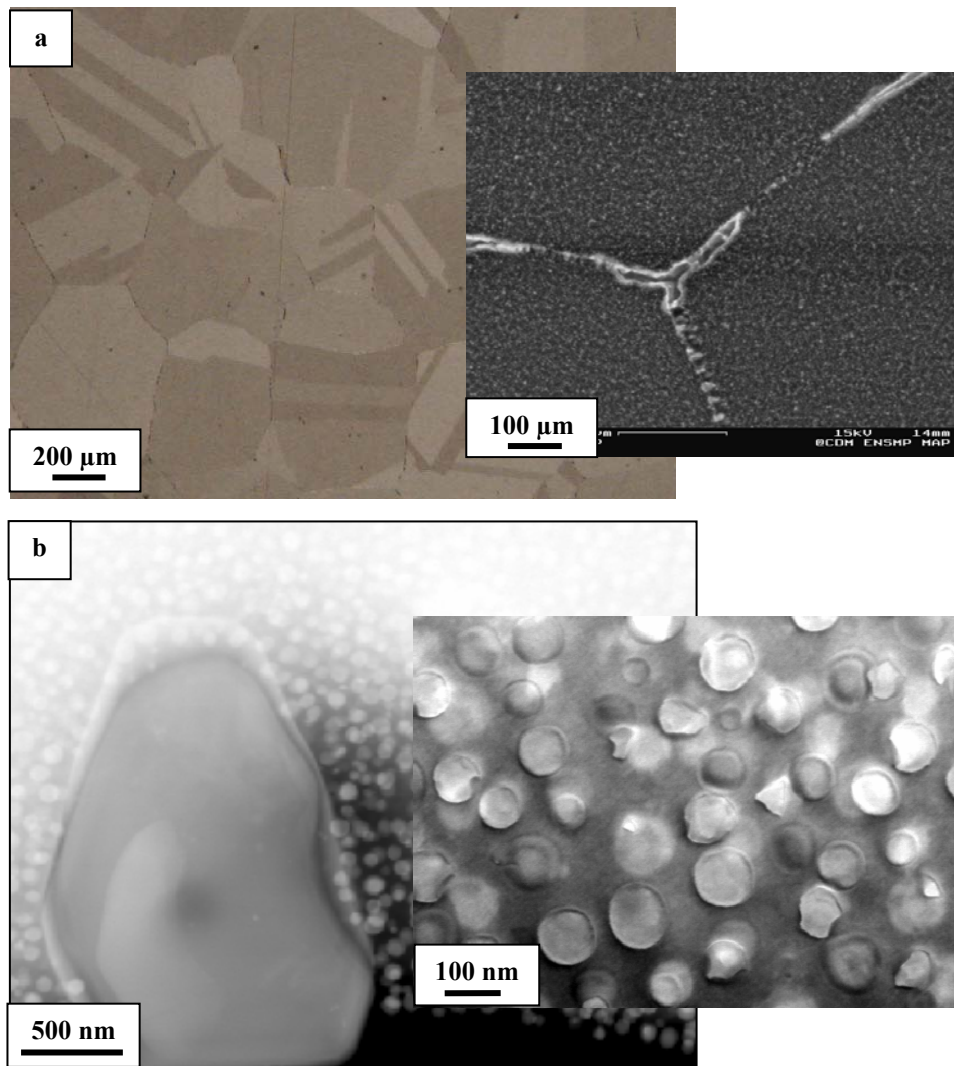


Figure IV.20. : Micrographies du Wapaloy après le traitement 1. a : MO et MEB; b : MET

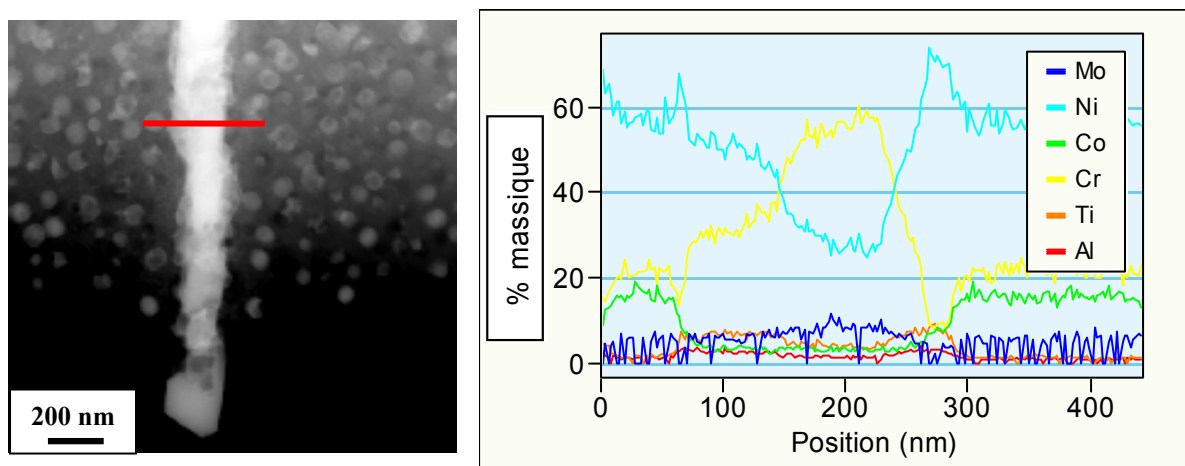


Figure IV.21. : Profil de concentration à travers un joint de grain (MET)

L'échantillon ayant subi le traitement 2 montre une microstructure beaucoup plus fine, avec une taille de grains comprise entre 30 et 80 μm (ASTM 7-4) (*Figure IV.21.a.*). Les observations réalisées en microscopie électronique en transmission montrent une relative hétérogénéité au niveau de la précipitation intergranulaire avec la présence de gros précipités γ' compris entre 200 et 500 nm. Une autre population de précipités γ' secondaires de forme sphérique et de taille avoisinant 150 nm est dispersée de façon hétérogène dans l'alliage. Enfin une troisième population de petits précipités γ' d'une taille voisine de 20 nm renforce la matrice de façon uniforme. Cet alliage, après le traitement 2, présente donc 3 niveaux de précipitation :

- ✓ de gros précipités γ' dans les joints de grains
- ✓ une population transgranulaire intermédiaire de précipités γ' dispersée
- ✓ une très fine population de γ' plus uniformément répartie dans la matrice

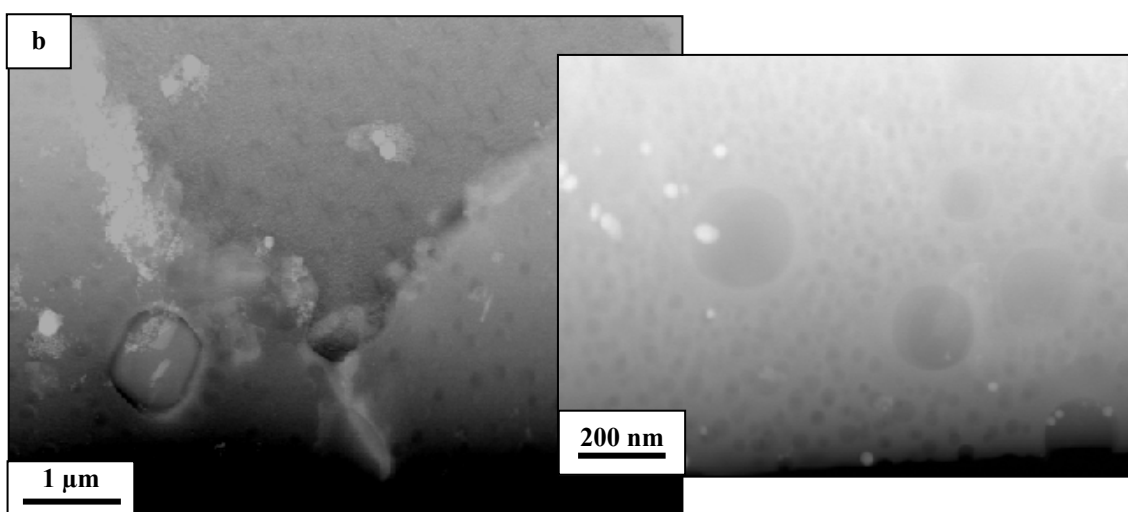
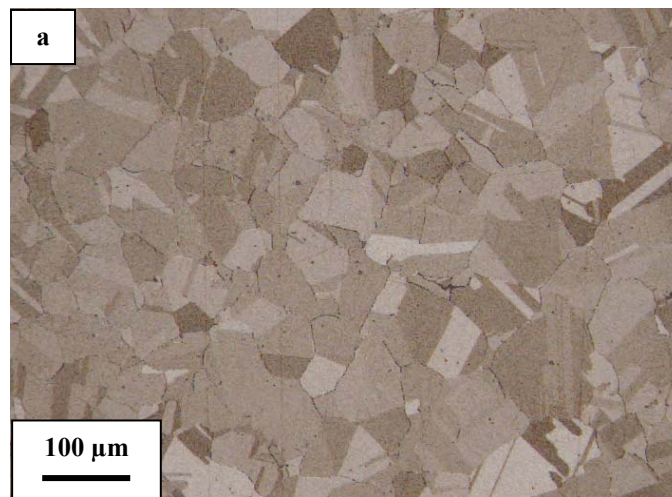


Figure IV.21. : Micrographies du Wapaloy après le traitement 2. a : MO; b : MET

Cette relative dispersion microstructurale (en termes de distribution de précipités) a suscité des interrogations quant à la stabilité de la masse de ce superalliage, quel que soit le traitement thermique appliqué. En effet, la complexité de cette microstructure risque de rendre délicate la compréhension des phénomènes observés lors de l'étude de stabilité de la masse.

Toutefois, la mesure des propriétés physiques des deux matériaux a mis en évidence des valeurs de dureté et de susceptibilité magnétique intéressantes. Les valeurs obtenues sont très proches de celles observées sur le monocristal AM1. De plus, la masse volumique n'est que légèrement supérieure aux 8000 kg.m^{-3} recherchés (*Tableau IV.17.*).

	<i>Traitement 1</i>	<i>Traitement 2</i>
<i>Masse volumique (kg.m^{-3})</i>	8240	8240
<i>Dureté (Hv30)</i>	440 ± 10	410 ± 12
<i>Susceptibilité magnétique volumique</i>	$5,2.10^{-4}$	$5,2.10^{-4}$

Tableau IV.17. : Propriétés physiques du Waspaloy

IV.3.2.3.1. Udimet 720

Aux vues du cahier des charges requis pour la réalisation d'un étalon de masse secondaire, l'Udimet 720 est le deuxième superalliage proposé par la société Aubert & Duval. Il est également retenu en raison de l'absence de fer dans sa composition chimique et de sa masse volumique proche de 8000 kg.m^{-3} .

Ce superalliage a été développé pour la réalisation d'aubes de turbines dans les années 1970. Ce n'est que des années plus tard qu'il fut utilisé pour fabriquer des disques de turbines dans le cas d'une structure à grains fins, en raison de sa ténacité et de sa résistance en fatigue [Bain1988]. Il se distingue, par ailleurs, des autres superalliages par la présence de tungstène en solution solide dans la matrice austénitique γ [Château1999].

Ce superalliage peut être élaboré par coulée-forgeage ou par métallurgie des poudres. Ce dernier procédé permet un meilleur contrôle de la microstructure, en particulier la taille de grains avec des traitements supersolvus. Cependant, ce type d'élaboration conduit généralement à la présence de gaz occlus (notamment l'argon), utilisés lors de l'atomisation des poudres. De plus, un matériau élaboré par métallurgie des poudres est en général largement plus coûteux qu'un alliage coulé [Helm2000]. Les échantillons qui ont été retenus pour la suite de l'étude ont été élaborés par la méthode de triple fusion.

Dans un premier temps, un échantillon d'une précédente étude a été mis en forme afin de vérifier la susceptibilité magnétique du matériau. L'alliage a été traité selon le traitement standard : $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$, vitesse de refroidissement $80^\circ\text{C}/\text{min}$, $650^\circ\text{C}/2\text{h}$, $760^\circ\text{C}/8\text{h}$, trempe à

l'air [Molins1996]. L'observation de cet alliage a révélé une structure à grains fins (de quelques μm à une dizaine de μm) et une répartition bimodale de précipités γ' durcissants (*Figure IV.22.a.*). De gros précipités de l'ordre du micromètre sont répartis de façon hétérogène dans l'alliage. Une fine dispersion intragranulaire de précipités de diamètre d'environ 30 nm renforce de façon uniforme la matrice de l'alliage (*Figure IV.22.b.*). Les joints de grains et les interphases sont exempts de toute précipitation.

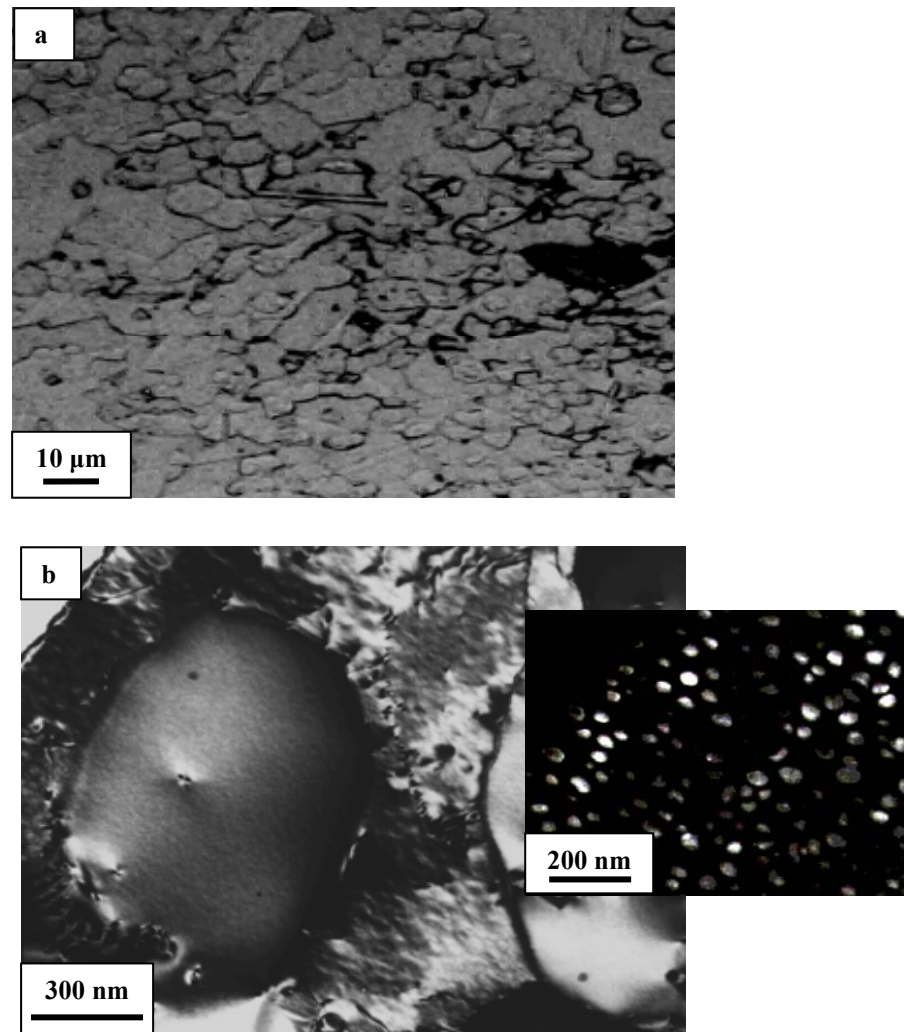


Figure IV.22. : Micrographies de l'Udimet 720. a : MO; b : MET

Cette microstructure montre, comme le Waspaloy, une relative hétérogénéité microstructurale. Les phénomènes intervenant lors de l'étude de la stabilité de la masse de l'alliage risquent d'être mal appréhendés.

L'Udimet 720 a donc été reconsidéré en raison des nombreuses études dont il a fait l'objet, notamment sur les effets des traitements thermiques sur sa microstructure en fonction des caractéristiques recherchées [Bain1988] [Keefe1992] [Furrer2001] [Monajati2004].

A l'aide des données recueillies dans la littérature et après discussion avec l'élaborateur, la société Aubert & Duval, il est apparu possible de maîtriser cette microstructure et de l'optimiser pour l'application visée en métrologie. En traitant le matériau à des températures appropriées, les grains grossissent et les précipités γ' primaires sont dissous. Des traitements ultérieurs permettent ensuite de contrôler la croissance des précipités γ' secondaires. L'objectif, pour notre étude, est de disposer d'un alliage à gros grains ayant une structure granulaire proche de la structure du monocristal.

L'alliage brut de forge a été fourni par la société Aubert & Duval. La composition chimique du matériau est donnée dans le *Tableau IV.18*.

	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>W</i>	<i>Mo</i>	<i>Zr</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>
Min.	Base	14	15,5	2,25	4,75	1	2,75	0,025	0,01	
Max.	Base	15,5	16,5	2,75	4,25	1,5	3,25	0,05	0,02	0.2

Tableau IV.18. : Composition chimique pondérale de l'Udimet 720

Comme pour le Waspaloy, deux types de traitements ont été appliqués à l'alliage brut de forge (*Tableau IV.19*). La température de remise en solution à 1170°C a été choisie car la littérature indique que le solvus des précipités γ' se situe entre 1140 et 1150°C et la dissolution des carbures $M_{23}C_6$ dans l'intervalle 1150-1170°C [Monajati2004]. La température de remise en solution permet aussi d'éviter la formation de la phase sigma.

	<i>Remise en solution</i>	<i>Stabilisation</i>	<i>Précipitation</i>
Traitement 1	1170°C/2h/sous vide/TH	760°C/8h/sous vide/TA	650°C/24h/sous vide/TA
Traitement 2	1170°C/2h/sous vide/TA	1080°C/4h/sous vide/TA	850°C/48h/sous vide/TA

Tableau IV.19. : Traitements thermiques appliqués à l'Udimet 720 (TA : trempe à l'air, TH : trempe à l'huile)

Le premier traitement, proche du traitement standard appliqué au premier alliage observé, a conduit à quelques améliorations de la microstructure, pour notre application en métrologie, par rapport à l'alliage à grains fins précédemment étudié. Les grains ont fortement grossi, mais leur taille est fortement dispersée (100-400 μm / ASTM 3,5-0). De plus, de façon similaire au Waspaloy traité selon le traitement 2, l'alliage montre une triple population de précipités γ' (*Figure V.23*). Des précipités γ' primaires de grosse taille (1-5 μm) sont répartis de façon aléatoire dans l'alliage, et majoritairement aux joints des grains. Les précipités γ' secondaires, de forme quasi-cuboïdale, renforcent les grains de façon uniforme. Enfin, de petits précipités sont dispersés dans la matrice entre les précipités γ' secondaires. Cette microstructure, en raison de sa complexité, n'apparaît pas adaptée pour la réalisation d'étalons de masse.

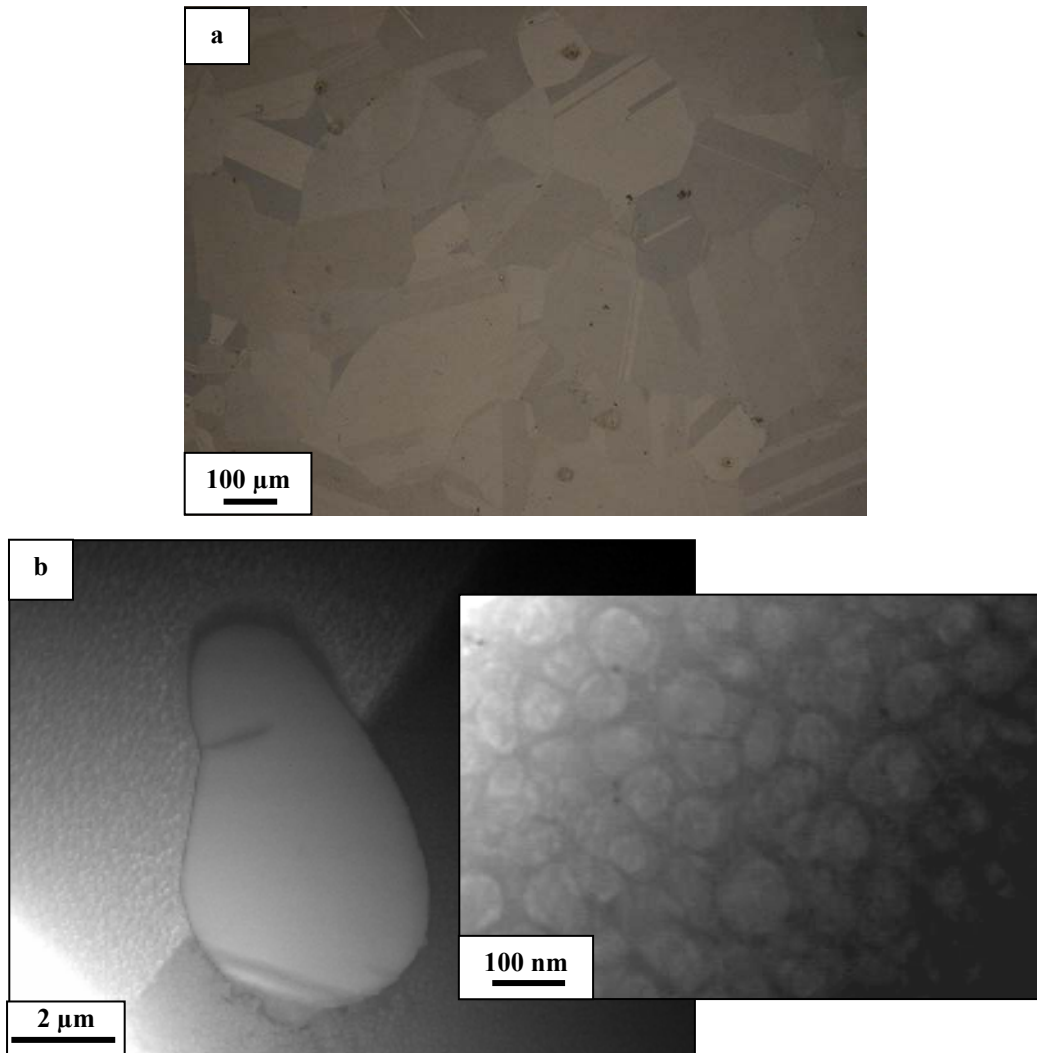


Figure IV.23. : Micrographies de l'Udimet 720 après le traitement 1. a : MO; b : MET

En revanche, le second traitement réalisé a conduit à un grossissement des grains vers une taille homogène comprise entre 300 et 400 μm (ASTM 0,5-0) (Figure IV.24.a.). De plus, les joints des grains sont exempts de précipités de type carbures. Ensuite, le traitement à 1080°C/4h permet la précipitation d'une fine et homogène distribution de précipités γ' . Enfin, le vieillissement du matériau à 850°C/48h permet le grossissement de ces précipités tout en restant sous forme quasi-cuboïdale [Monajati2004]. Les images prises en microscopie électronique en transmission ont permis de montrer la croissance des précipités γ' secondaires à l'intérieur des grains (Figure IV.24.b.). Cette microstructure granulaire ressemble fortement à celle du monocristal AM1 étudié précédemment. Enfin, une précipitation de très petits précipités γ' tertiaires (30 nm) renforce de façon uniforme les couloirs de la matrice.

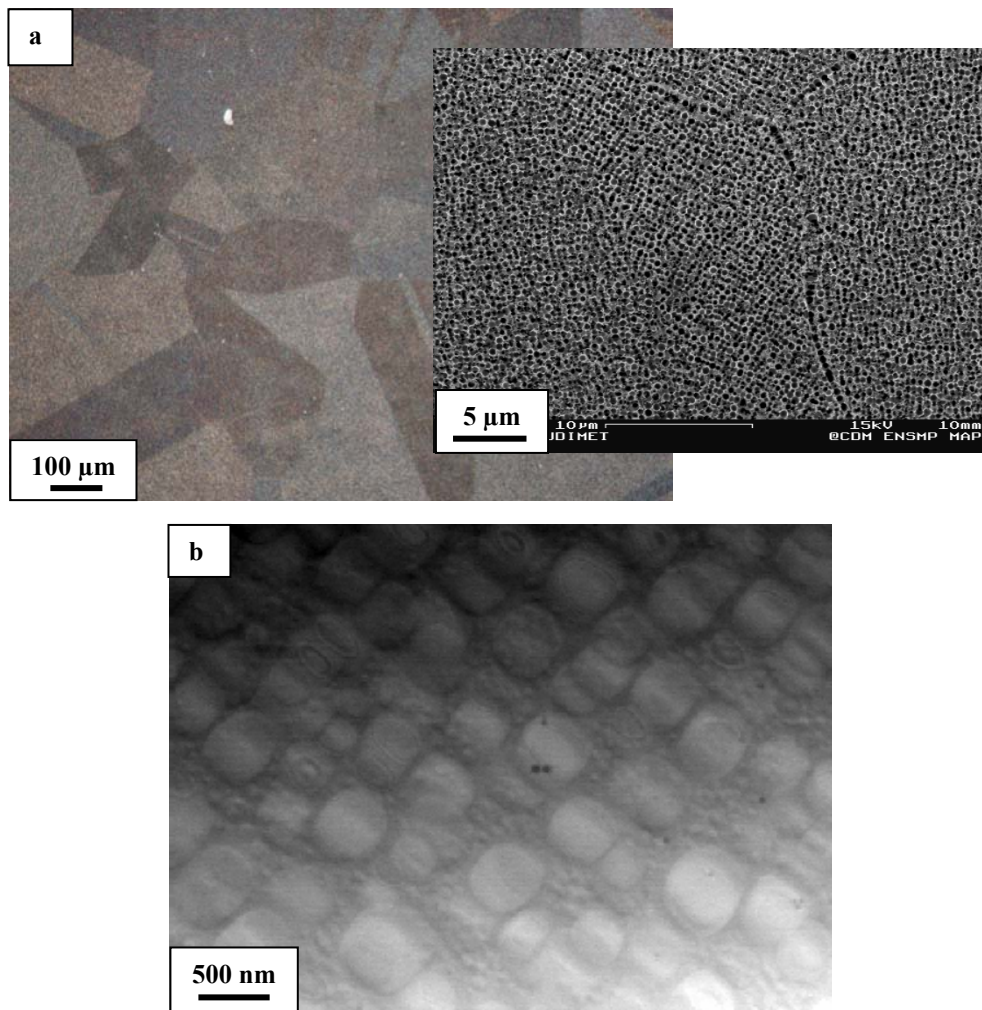


Figure IV.24. : Micrographies de l'Udimet 720 après le traitement 2. a : MO et MEB; b : MET

Les analyses chimiques effectuées sur l'échantillon ayant subi le traitement 2 en microscopie électronique en transmission montrent l'homogénéité chimique du matériau (Figure IV.25.). Comme pour le monocristal AM1, les précipités γ' sont majoritairement composés de nickel en combinaison avec le titane et l'aluminium. Les pointés effectués dans la matrice γ mettent en évidence la diminution de la teneur en nickel au profit du chrome et du cobalt.

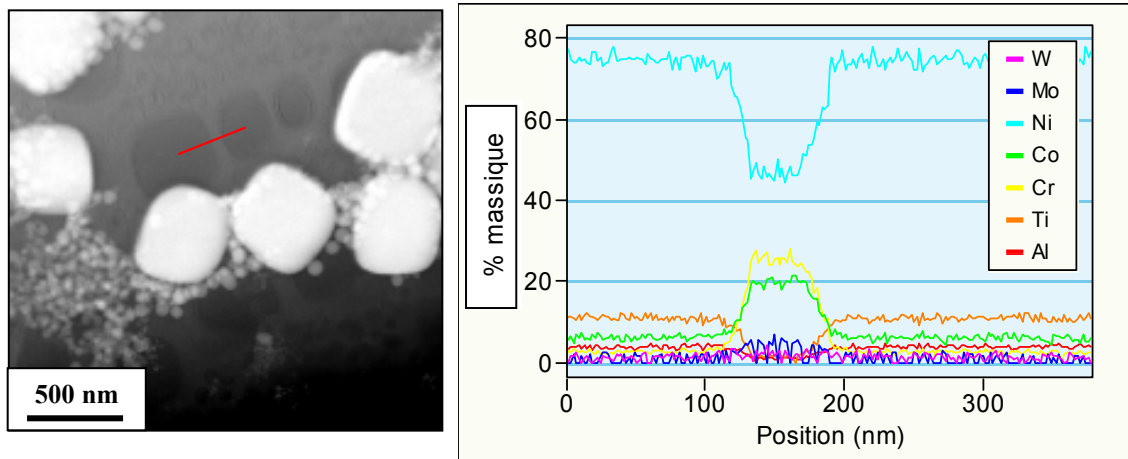


Figure IV.25. : Analyse chimique l'Udimet 720 après le traitement 2.
(Microscopie électronique en transmission)

L'Udimet 720 traité avec le traitement 2 répond donc à l'homogénéité en volume requise grâce à une élaboration et des traitements thermiques contrôlés. De plus, il possède des propriétés physiques supérieures aux aciers inoxydables et à l'Alacrite XSH et proches de celles de l'AM1 (Tableau IV.20.). Cet alliage affiche même une masse volumique de 8140 kg.m^{-3} , ce qui permet de limiter les corrections de poussée de l'air lors de comparaisons dans l'air avec des aciers inoxydables.

Masse volumique (kg.m^{-3})	8104
Dureté (Hv30)	460 ± 7
Susceptibilité magnétique volumique	$4,7.10^{-4}$

Tableau IV.20. : Propriétés physiques de l'Udimet 720 après le traitement 2

Ce superalliage, après le traitement thermique 2, se positionne donc comme un bon candidat au remplacement des aciers inoxydables pour la réalisation d'étalons de masse secondaires de référence.

IV.4. Synthèse

Ces résultats ont permis de mettre en évidence la supériorité de trois superalliages à base de nickel étudiés dans la section IV.3. Ils sont supérieurs en tous points aux aciers inoxydables et à l'Alacrite XSH, comme le montre le récapitulatif exposé dans le *Tableau IV.21*.

- ✓ Elaboration propre et contrôlée,
- ✓ Homogénéité en volume,
- ✓ Susceptibilité magnétique plus faible et proche de celle du platine iridié,
- ✓ Meilleure dureté.

Cependant, le Waspaloy montre une microstructure plus hétérogène. Cet alliage n'est donc pas retenu comme candidat potentiel au remplacement des aciers inoxydables. Seuls l'AM1 et l'Udimet 720 sont retenus pour les études de surface (stabilité et polissage) ainsi que les études gravimétriques.

Les trois autres alliages (alliages à base de cuivre et PM1500) possèdent également des propriétés physiques égales ou légèrement supérieures à celles des étalons actuels. Cependant, ils sont écartés de la sélection du point de vue de l'homogénéité des matériaux. Aucune étude supplémentaire ne sera effectuée sur ces matériaux.

L'étape suivante dans la caractérisation de nouveaux alliages métalliques pour la réalisation d'étalons de masse de référence secondaires est donc l'étude des effets de surface. Les alliages à base de nickel ont en effet été très peu étudiés en métrologie des masses et peu d'informations existent à leur sujet. Le Chapitre V sera donc consacré à l'étude de la stabilité du monocristal AM1 et du polycristal Udimet 720.

L'AM1 servira de modèle en raison de sa très grande homogénéité microstructurale. L'Udimet 720, lui, sera étudié en raison de sa microstructure proche de celle du monocristal après avoir subi le traitement 2. De plus, sa disponibilité dans de grandes dimensions et son coût raisonnable (70-80 euros/kg à l'état brut de forge) en font un candidat pour la réalisation d'étalons de masse. Si la stabilité du matériau est assurée, cela permettra d'envisager le remplacement des aciers inoxydables comme étalons de masse de référence secondaires.

	<i>Base</i>	<i>Présence de Fer (wt%)</i>	<i>Elaboration</i>	<i>Traitement thermique</i>	<i>Masse volumique (kg.m⁻³)</i>	<i>Suceptibilité magnétique volumique (×10⁻⁴)</i> <i>Incertitude ~20%</i>	<i>Dureté (HV30)</i>
<i>Pt-Ir</i>	Pt	<0,05	Coulée sous vide et forgeage à 1250°C	1000°C/20 min	21530	2,4	175
<i>X18M25W</i>	Fe	48	Forgeage à 1100°C	Hypertrempé 1150°C	~7990	32	170
<i>HE210</i>	Fe	45	Fusion sous vide Refusion sous vide	?	~8010	33	200
<i>Alacrite XSH</i>	Co	<3	Laminé et forgé entre 950 et 1250°C	1250°C/3h, TA puis vieilli sous vide	~9135	13,4	230
<i>MonoX base Ni</i>	Ni	<0,2	✓ <u>Triple fusion</u> Fusion par induction sous vide	1300°C/3h sous vide, 1100°C/5h sous vide, 870°C/16h sous vide	~8637	2,8	440
<i>Udimet 720</i>	Ni	<0,05	✓ Refusion sous laitier électroconducteur	1100°C/4h/TH 760°C/8h, TA, 650°C/24h, TA	~8104	4,4	500
<i>Waspaloy</i>	Ni	<1	✓ Refusion à l'arc électrique sous vide	1080°C/4h/TA 845°C/4h, TA, 760°C/16h/TA	~8240	4,7	410
<i>PM1500</i>	Ni	<3	Pressage isostatique à chaud (HIP)	1300°C/30 min, TA	~8140	9,4	300
<i>AP4</i>	Cu	-	Etirage à chaud	recuit sous atmosphère réductrice à 750°C, écrouit (t < 1h)	~8800	9	220
<i>AP1D</i>	Cu	-		~8910	1,3	200	

Tableau IV.21. : Récapitulatif des différents alliages et superalliages étudiés en comparaison avec la référence en platine iridié

IV.5. Références

[Angelini1998]. E. Angelini, "Instability of stainless steel reference weights due to corrosion phenomena", 1998, *Corrosion Science*, **40**, n°7, pp.1139-1148

[Auzoux2004]. Q. Auzoux, "Fissuration en relaxation des aciers inoxydables austénitiques - Influence de l'écrouissage sur l'endommagement intergranulaire", 2004, *Thèse de doctorat ENSMP*

[Bain1988]. K.R. Bain, M.L. Gambone, J.M. Hyzak et al., "Development of damage tolerant in Udimet 720", 1988, *Superalloys 1988*, ed. D.N. Duhal, G. Maurer et al., The Metallurgical Society, pp. 13-22

[Barroux1983]. B. Barroux, M.C. Orlandi, 1983, *Matériaux et Techniques*, **1-2**, pp 19-27

[Bickard1998]. A. Bickard, " Endommagement sous sollicitations thermiques et mécaniques d'une barrière thermique et d'un aluminure de nickel déposés sur un superalliage monocristallin", 1998, *Thèse de doctorat ENSMP*

[Chateau1999]. E. Château, "Comportement et endommagement en fluage à haute température du superalliage forgé à base de nickel Udimet 720", 1999, *Thèse de doctorat de l'ENSMP*

[Cuivre]. www.cuivre.org/index-3510.htm

[Cunat2000]. P.J. Cunat, "Aciers inoxydables : critères de choix et structure", 2000, *Techniques de l'ingénieur*, **M4540**

[Elmer1990]. J.W. Elmer, T.W. Eagar, S.M. Allen, "Single phase solidification during rapid-resolidification of stainless steel alloys", 1990, *Materials Weldability Symposium during Materials Week*, Detroit, 8-12 Oct. 1990, ASM International, pp. 143-150

[Fleury1991]. E. Fleury, "Endommagement du superalliage monocristallin AM1 en fatigue isotherme et anisotherme", 1991, *Thèse de doctorat ENSMP*

[Forbes1999] R.M. Forbes Jones, L.A. Jackman, "The structural evolution of superalloy ingots during hot working", 1999, *JOM*, **51**(1), pp. 27-31

[Fredholm1987]. A. Fredholm, "Monocristaux d'alliages à base de nickel : Relation entre composition, microstructure et comportement en fluage à haute température", 1987, *Thèse de doctorat ENSMP*

[Furrer2001]. D.U. Furrer, "A review of U720LI alloy and process development", 2001, *Materials Design approaches and Experiences, The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 281-296

[Girard1994]. G. Girard, "International Report: The Third Periodic Verification of National Prototypes of the Kilogram (1988-1992)", 1994, *Metrologia*, **31**, n°4, pp 317-336

[Hanriot1993]. F. Hanriot, "Comportement du superalliage monocristallin AM1 sous sollicitations cycliques", 1993, *Thèse de doctorat ENSMP*

[Helm2000]. D. Helm, O. Roder, "Influence of long term exposure in air on microstructure, surface stability and mechanical properties of Udimet 720LI", 2000, *Superalloys 2000*, ed. T.M. Pollock, R.D. Kissinger et al., The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 487-493

[Jena1984]. A.K. Jena, M.C. Chaturvedi, "The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys", *Journal of materials science*, 1984, **19**, pp. 3121-3139

[Keefe1992]. P.W. Keefe, S.O. Mancuso, G.E. Maurer, "Effects of heat treatment and chemistry on the long term phase stability of a high strength nickel bases superalloy", 1992, *Superalloys 1992*, ed. S.D. Antolovich, R.W. Stusrud et al., The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 487-496

[Lacombe1990]. P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, *Les aciers inoxydables*, 1990, Les Editions de Physique, p. 567

[Molins1995]. R. Molins, "Oxydation de superalliages à base de nickel – Identification des mécanismes et conséquences sur le mode de propagation des fissures en fatigue à haute température", 1995, *Thèse de doctorat de l'ENSMP*

[Molins1996]. R. Molins, E. Andrieu, "Etude de l'oxydation d'alliages à base de nickel en relation avec le comportement en fissuration", 1996, *Rapport DRET/ARMINES 92-017-00-017*

[Monajati2004]. H. Monajati, M. Jahazi, R. Bahrami et al., "The influence of heat treatment conditions on γ' characteristics in Udimet 720", 2004, *Materials Science and Engineering A*, **373**, pp. 286-293

[OIML2004]. "Revision of R111;Weights of classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃ et M₃. Part 1: Metrological and technical requirements", 2004, *Organisation Internationale de Métrologie Légale*

[Picard2004]. A. Picard, H. Fang, "Methods to determine water vapour sorption on mass standards", 2004, *Metrologia*, **41**, pp333-339

[Pinot 1994]. P. Pinot, "Stability of mass standards made of XSH Alacrite: gravimetric study of the influence of cleaning", 1994/95, *Metrologia*, **31**, pp. 357-365

[Pinot1996]. P. Pinot, "Etude de la stabilité des étalons de masse : application à l'étude des étalons de masse en Alacrite XSH", 1996, *Thèse de doctorat CNAM*

[Pinot1997]. P. Pinot, "Stability of XSH Alacrite mass standards: study of the effect of the BIPM cleaning/washing method", 1997, *Metrologia*, **34**, pp. 133-141

[Plassa1993]. M. Plassa, A. Calcatelli, "Surface and bulk phenomena as a limit to the stability of mass standards", 1993, *Proceedings Conference Mass and its measurement, Modena*, p. 119

[Rapport Plansee]. www.plansee.com/hlw/504_426_ENG-HTML.htm

[Poubanne1999]. P. Poubanne, " Etude et modélisation du comportement mécanique d'un superalliage monocristallin pour aube de turbine", 1999, *Thèse de doctorat Ecole Centrale de Paris*

[Pryds1998]. N.H. Pryds, S. Linderoth, A.S. Pedersen et al., "Microstructural investigation of a rapidly solidified 12Cr-Mo-V steel", 1998, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **29A**, pp. 367-376

[Riéty1989]. P. Riéty, "Correction différentielle de poussée de l'air", 1989, *Bulletin du BNM*, **76-77**, pp. 37-42

[Royer1965]. C. Royer et J. Duflot, "Traitement des aciers liquides par le vide", 1965, *Techniques de l'ingénieur*, **M1944**

[Sassoulas1997]. H. Sassoulas, "Traitements thermiques des aciers inoxydables", 1997, *Techniques de l'ingénieur*, **M1155**

[Sims1987]. C.T. Sims, *Superalloys II*, 1987, Ed. J. Wiley

[Specialmetals]. www.specialmetals.com/documents/Waspaloy.pdf

[Schwartz1994-1]. R. Schwartz, "Precision determination of adsorption layer on stainless steel mass standards by mass comparison and ellipsometry; part I: Adsorption isotherms in air", 1994, *Metrologia*, **31**, pp. 117-128

CHAPITRE V

REACTIVITE DE SURFACE

V.1. Introduction

V.2. Préparation des surfaces : mise au point d'une procédure de polissage sur le superalliage à base de nickel monocristallin

V.3. Essai "accélééré" d'oxydation de surface

V.3. Thermodésorption

V.4. Comparaisons de masse

V.5. Synthèse

V.6. Références

V.1. Introduction

La réactivité de la surface des étalons de masse tient un rôle primordial dans l'étude de la stabilité de la masse. En effet, une surface est l'interface entre le matériau et le milieu environnant. Toutes les interactions entre les atomes du matériau considéré et le milieu extérieur interviennent à ce niveau.

La rugosité et la morphologie sont des paramètres clés qui peuvent jouer sur les propriétés physico-chimiques des surfaces. D'une part, la rugosité permet de déterminer la surface apparente (active) de l'étalon afin de mieux évaluer les variations de masse par unité de surface. D'autre part, la (re)contamination des surfaces est un paramètre essentiel de la stabilité de la masse. La relation entre la morphologie de la surface et sa stabilité permet d'apporter d'éventuelles modifications dans la préparation des surfaces afin de mieux contrôler et atténuer les phénomènes d'ad/désorption.

Les phénomènes d'oxydation intervenant sur les surfaces sont eux aussi des paramètres essentiels quant à la stabilité des étalons de masse. Nous avons vu dans le chapitre précédent que de nombreuses études avaient été conduites sur les aciers inoxydables, certaines concernant aussi l'Alacrite XSH. L'examen des nouveaux matériaux sélectionnés pour la réalisation de masses de référence doit donc être réalisé afin d'évaluer leur comportement vis à vis de ces phénomènes. Pour cela, des tests de corrosion "accélérés" ont été menés sur les matériaux sélectionnés au chapitre IV. Ces tests ont consisté à effectuer un cycle thermique sous deux atmosphères différentes. Lors de ce cycle, la variation de masse des échantillons est mesurée en continue. Ensuite, la nature et la morphologie des oxydes formés en surface ont été caractérisées.

Dans un 3^{ème} temps, le dégazage des différents matériaux a été suivi en réalisant des mesures de thermodésorption. Cette expérience, qui consiste à soumettre un matériau placé sous vide à un régime de température, permet de connaître la nature et la quantité de gaz occlus à la surface de l'échantillon.

Enfin, la stabilité de la masse est le dernier paramètre étudié dans ce chapitre. A l'aide du comparateur M-one du LNE, la stabilité de la masse des différents matériaux de cette étude (étalons de référence secondaires) a été évaluée, lors de transferts successifs entre l'air et le vide, par rapport à celle de l'alliage en platine iridié composant le prototype international et dont le passage air-vide a déjà été étudié au BIPM et au NPL.

V.2. Préparation des surfaces : mise au point d'une procédure de polissage sur le superalliage à base de nickel monocristallin

V.2.1. Introduction

Afin de définir le meilleur état de surface accessible (à savoir la meilleure planéité et la plus faible rugosité), et ainsi limiter les phénomènes de sorption, une procédure de polissage spécifique doit être adaptée au matériau donné, avec la sélection du type d'abrasif, du temps de polissage, du lubrifiant ou encore du type de drap de polissage, pression... chacun de ces paramètres requérant une grande attention.

En ce qui concerne notre étude, la recherche de procédure la plus adéquate s'est effectuée sur le monocristal AM1, matériau modèle de notre étude (au niveau microstructural). En effet, bien que l'Udimet 720 se présente comme le candidat potentiel au remplacement des aciers inoxydables pour la réalisation d'étalons de masse de référence secondaires, le traitement thermique permettant d'obtenir une microstructure proche de celle de l'AM1 n'avait pas encore été optimisé au démarrage de ces travaux. Toutefois, les similitudes de composition, de dureté et de microstructure entre l'AM1 et l'Udimet 720 devraient découler sur un comportement équivalent des deux superalliages vis à vis de la procédure de polissage.

V.2.2. Procédures de polissage

Tous les échantillons présentés dans cette partie ont été polis manuellement. Leur taille était d'environ 40×15 mm pour une épaisseur de 3 mm.

Dans un premier temps, tous les échantillons ont été préparés selon la méthode ayant permis sa caractérisation métallographique : ils ont été tout d'abord polis à l'aide de papier SiC de grades successifs 1200, 2400 puis 4000, le dernier étant équivalent à une pâte diamantée de granulométrie de 3 μm . Ensuite, ils ont été polis sur des draps tissés (pour assurer une bonne planéité) chargés de pâte diamantée de 1 μm puis $\frac{1}{4}$ μm en utilisant un lubrifiant à base d'alcool. Comme pour la caractérisation métallographique, les échantillons sont nettoyés à l'alcool dans un bain à ultrasons pour retirer les résidus d'abrasifs et les impuretés.

L'étape finale de polissage a alors été appliquée en utilisant deux types de suspensions abrasives différentes, imprégnant un drap en néoprène :

- ✓ La première est une suspension légèrement acide contenant des particules d'alumine γ (pH=6). En effet, les particules d'alumine γ sont connues pour leur action abrasive en raison de leur dureté élevée (8 sur l'échelle Mohs) et de leur durabilité. Et si leur dureté est plus faible que celle des particules d'alumine α , leur taille (initialement 0,05 μm) ne diminue pas après un polissage prolongé (20 minutes) [Estragnat2004]. Le pH

acide de la suspension est obtenu par addition d'acide nitrique (HNO_3) dans l'eau. L'intervalle de pH de la suspension doit être compris entre 4 et 8, car autrement, la taille des particules augmente dans une solution trop acide ou trop alcaline [Choi2005].

- ✓ La deuxième suspension est une suspension de silice colloïdale de pH alcalin (OP-S pH=9,5-10). L'augmentation du pH d'une telle suspension (par addition de soude KOH) aux alentours de 11 aurait pour effet l'accroissement de son pouvoir chimique. En effet, un pH élevé permet la diminution du potentiel de surface des particules de silice et empêche leur agglomération [Pietsch1995] [Jang2000] [So2001] [Basim2003] [Seo2004]. La vitesse d'abrasion résultante serait alors plus élevée. La taille des particules de silice utilisée pour cette étude est de l'ordre de 0,04 μm . La dureté des particules de silice est inférieure à celle des particules d'alumine γ [Ahn2004].

Ces deux types de suspensions sont connus pour allier des effets de polissages chimique et mécanique (CMP : Chemical Mechanical Polishing) lorsque le pH est suffisamment acide (pH<4) ou basique (pH>9). Dans notre étude, le pH de la suspension d'alumine n'est pas assez acide et le polissage mécanique sera prépondérant. Seule la suspension de silice combinera les deux effets. Toutefois, les effets de l'application d'un tel procédé CMP sont mal évalués pour les alliages métalliques, et en particulier pour le nickel, en comparaison à ce procédé largement utilisé pour le silicium dans l'industrie microélectronique [Du2004].

Afin d'étudier les effets induits par ces deux suspensions sur l'évolution de la surface du monocristal, différentes procédures ont été appliquées aux différents échantillons. Tout d'abord, l'effet du temps de polissage de chaque suspension a été étudié séparément. Des tests ont ainsi été réalisés à l'aide de la suspension d'alumine avec des temps variant de 5 à 40 minutes. De même, trois échantillons ont été polis uniquement à la silice pour des temps de 5, 10 et 20 minutes. Ensuite, l'effet de la combinaison des deux suspensions a été caractérisé. Le *Tableau V.1.* récapitule les différentes procédures de polissage appliquées. Dans le cas d'une procédure où les deux suspensions interviennent, les chiffres indiqués en gras correspondent à la première suspension utilisée (soit silice, soit alumine).

<i>N° échantillon</i>		<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4_5</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
<i>Procédure</i>	<i>Al₂O₃</i>	5'	10'	20'	40'	-	-	-	10'	10'	10'	20'
	<i>SiO₂</i>	-	-	-	-	5'	10'	20'	1'	1'	5'	1'

Tableau V.1. : Récapitulatif de la dernière étape de polissage appliquée au monocristal

Un dernier échantillon a été envoyé à la société SESO (Société Européenne de Systèmes Optiques), société spécialisée dans le polissage de matériaux vitreux destinés aux appareillages optiques. Cette société nous proposait un test de polissage sur l'un de nos

échantillons métalliques avec pour objectif l'obtention d'une rugosité R_a comprise entre 0,5 et 1 nm. Cette société débute le polissage classiquement à la pâte diamantée et le poursuit avec des abrasifs de plus en plus fins. Toutefois, le type d'abrasif utilisé n'est pas connu (procédure confidentielle).

A la suite de ces différents polissages, les échantillons ont été nettoyés dans un bain à ultrasons, tout d'abord à l'eau distillée, puis à l'éthanol.

Pour chaque échantillon, plusieurs sites ont été sélectionnés pour estimer au mieux les paramètres de surface. Les images topographiques des surfaces, acquises à l'aide du SNOM de Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB), ont alors été comparées afin de suivre l'influence des différentes procédures appliquées. Tous les échantillons, polis manuellement, mettent en évidence la présence de cavités à la surface des différents échantillons. Ces défauts semblent provenir des étapes précédentes de polissage. En effet, on peut supposer que les grains de pâte diamantée s'incrudent à la surface du matériau durant le polissage et sont supprimés lors du nettoyage aux ultrasons.

V.2.3. Influence de la suspension d'alumine

Les images topographiques de la *Figure V.1.* montrent l'évolution de la surface du monocristal AM1 en fonction du temps de polissage à l'aide de la suspension d'alumine.

Après 5 minutes, la surface apparaît hétérogène et révèle une structure déformée de l'alliage avec de nombreuses rayures. Ces rayures proviennent vraisemblablement de l'étape précédente de polissage à la pâte diamantée au $\frac{1}{4}$ μm . Le temps de polissage n'a pas permis de les supprimer.

Après 10 minutes, cette structure déformée est toujours observée. Toutefois, la surface apparaît plus homogène. Un polissage de 20 minutes permet l'obtention d'une morphologie de surface moins rugueuse, donc plus satisfaisante. De plus, la microstructure du superalliage, à savoir la distribution des précipités γ' devient discernable. Toutefois, des rayures sont toujours présentes à la surface de l'alliage. Enfin, l'augmentation du temps de polissage à 40 minutes à l'aide de la suspension d'alumine permet de mettre en évidence la microstructure du matériau. Si les rayures sont totalement estompées, les précipités γ' apparaissent en relief tandis que la matrice est creusée.

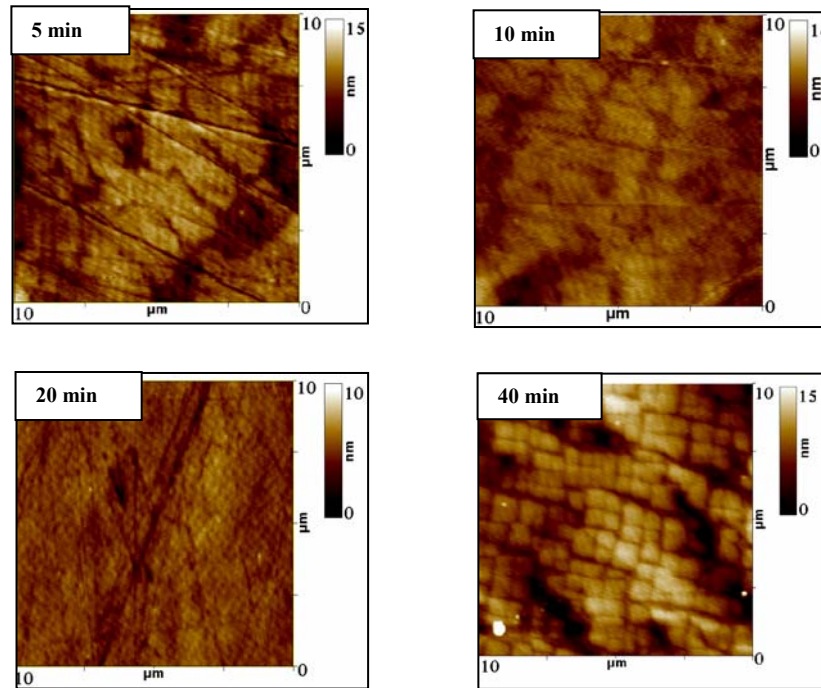


Figure V.1. : Images topographiques des surfaces polies à l'alumine (photos LPUB)

Il apparaît clairement que le temps de polissage à l'aide de la suspension d'alumine influence notablement l'état de surface du monocristal. Au fur et à mesure, les rayures sont progressivement supprimées et la microstructure du matériau est mise en évidence, avec la mise en relief des précipités γ' . Cela peut s'expliquer par la dureté des particules d'alumine présentes dans la suspension. En effet, comme la matrice γ est moins dure que les précipités γ' , cette phase est préférentiellement abrasée. Ce type de surface, après un polissage prolongé, ressemble aux surfaces du superalliage monocristallin CMSX-6 examinées par Kempf et al. après un polissage électrolytique dans une solution d'acide acétique et de sulfate d'ammonium [Kempf1998].

V.2.3. Influence de la suspension de silice colloïdale

La deuxième suspension abrasive utilisée, la silice colloïdale OP-S, révèle elle aussi la structure du monocristal. Cependant, contrairement aux résultats observés précédemment avec la suspension d'alumine, les précipités γ' n'apparaissent pas en relief et la surface du matériau révèle une structure en nid d'abeille (Figure V.2.). Il semble que cet abrasif favorise l'attaque chimique de la phase γ' par rapport à celle de la matrice environnante.

De plus, cette attaque chimique est rapide et relativement forte. Après 5 minutes de polissage, la structure en nid d'abeille est déjà mise en évidence et peu de rayures sont apparentes. Toutefois, de nombreux amas apparaissent en relief. Cette hétérogénéité peut certainement être attribuée à une répartition inhomogène de la suspension abrasive sur le drap de polissage.

La prolongation de ce polissage à 10 minutes conduit à la même morphologie de surface que celle observée précédemment. Les rayures sont supprimées mais la surface semble plus rugueuse. Les amas en relief et les trous sont de plus en plus discernables. Enfin, après 20 minutes de polissage, la suspension de silice colloïdale endommage considérablement la surface du monocristal. La matrice et les précipités γ' sont tous les deux fortement attaqués et la phase γ' apparaît en relief. La structure en nid d'abeille a disparu et la surface ressemble à celle observée lors du polissage durant 40 minutes à la suspension d'alumine. Cependant, la surface semble très ondulée.

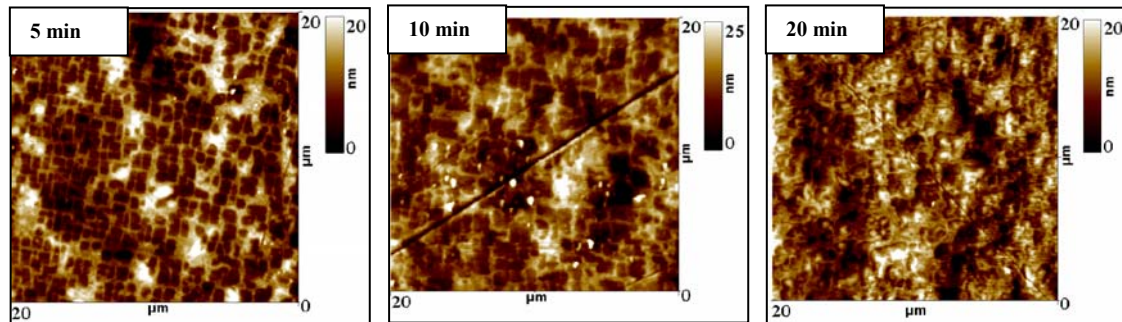


Figure V.2. : Images topographiques des surfaces polies à la silice colloïdale (photos LPUB)

L'effet du temps de polissage à l'aide de la suspension de silice colloïdale montre le même comportement que pour la suspension d'alumine : la prolongation du polissage conduit à la dégradation de la surface du superalliage et à la mise en relief de la phase γ' . De plus, la combinaison des effets mécaniques et chimiques entre la suspension de silice et le matériau accélère la vitesse de polissage. Il est donc nécessaire de polir l'alliage pendant un temps plus court pour obtenir une surface lisse.

La dissolution préférentielle de la phase intermétallique γ' de type A_3B peut être expliquée par le fait que l'aluminium et le tantale de l'alliage sont contenus majoritairement dans cette phase (cf. Figure IV.18.). Ces deux éléments, formateurs de la phase γ' , sont fortement affectés par des solutions basiques. Dans notre cas, les surfaces observées après un polissage très court à la silice colloïdale sont équivalentes à des surfaces ayant été attaquées chimiquement (mélange des réactifs Nital et Alder, par exemple) [Göken1996].

Toutefois, même avec un temps de polissage très court, la suspension alcaline de silice colloïdale ne convient pas pour le polissage d'étalons de masse. En effet, le fait que la phase γ' soit plus sévèrement attaquée que la matrice, alors que la suspension d'alumine retire principalement la matrice, conduit à une concentration de trous plus élevée à la surface de l'échantillon (pour rappel, la précipités γ' du monocristal AM1 représentent environ 70% du volume de l'alliage). Ces trous sont alors des sites privilégiés pour le piégeage de poussières ou de contaminants, ce qui résulte sur l'instabilité de la masse des étalons.

V.2.4. Influence de la combinaison des deux suspensions

Quatre combinaisons différentes ont été testées, en fonction des résultats obtenus précédemment. Chaque procédure a été fixée en faisant varier d'une part le temps de polissage des deux suspensions, et d'autre part leur ordre d'application (*Tableau V.1.*). Quelle que soit la procédure appliquée, la microstructure du matériau est mise en évidence et les précipités γ' apparaissent en relief. Malheureusement, toutes les surfaces apparaissent fortement endommagées (*Figure V.3.*). Si les rayures sont estompées, de nombreux trous sont présents et les surfaces apparaissent fortement ondulées.

L'observation de ces quatre surfaces n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, comme les polissages avec chacune des deux suspensions conduisent à des comportements opposés de la surface, il était espéré qu'une phase soit mise en évidence avec la première suspension et que la surface soit ensuite lissée par l'action de la seconde.

Cependant, des études complémentaires doivent être réalisées pour expliquer ces résultats, car ces hétérogénéités peuvent avoir plusieurs origines : une agglomération des particules des suspensions, une détérioration des draps de polissage ou encore une pression sur l'échantillon pas suffisamment contrôlée.

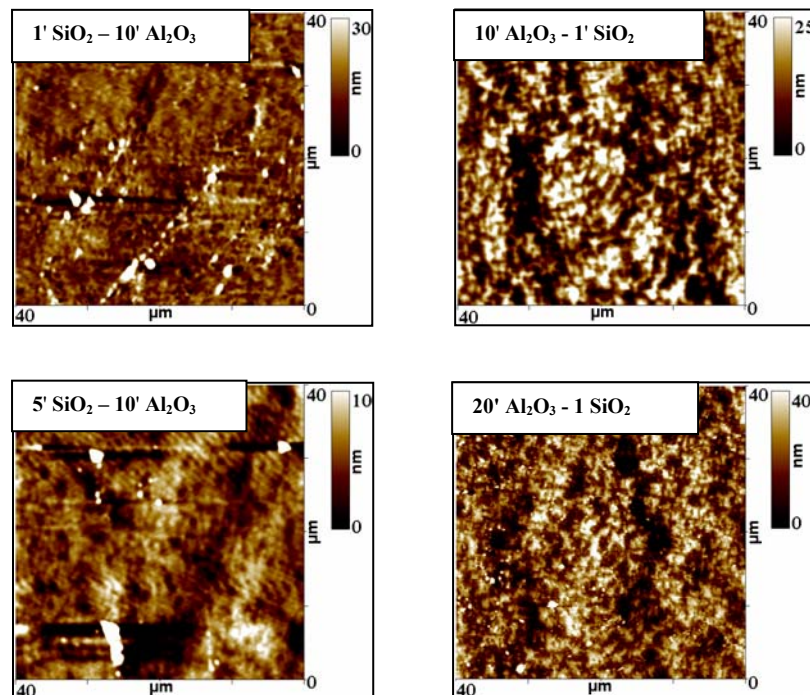


Figure V.3. : Images topographiques des surfaces polies en combinant les deux suspensions (photos LPUB)

V.2.4. Polissage SESO

Cet échantillon montre une morphologie de surface identique à l'échantillon poli pendant 5 minutes à l'aide de la suspension de silice colloïdale (*Figure V.4.*). Toutefois, cette surface apparaît plus homogène et exempte de trous et de bosses. La structure en nid d'abeille semble très plate et lisse.

Pour la même raison que pour les échantillons polis à la silice colloïdale, l'utilisation de cette procédure ne convient pas pour la réalisation d'étalons de masse. En effet, les creux présents à la surface représentent une trop large surface propice à une rapide contamination par des poussières ou autres contaminants.

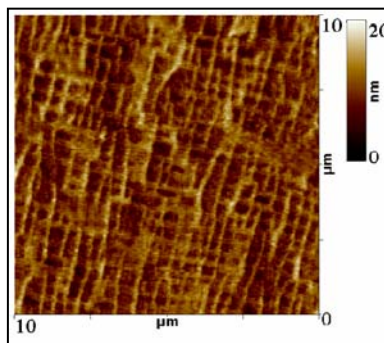


Figure V.4. : Image topographique de la surface polie par SESO (photo LPUB)

V.2.4. Evaluation de la rugosité des échantillons

L'évaluation de la rugosité des douze échantillons de l'étude a été effectuée en déterminant le même paramètre : la hauteur quadratique moyenne δ (root-mean-square height [rms height]). Pour chaque échantillon, dix sites ont été explorés et le paramètre δ a été déduit à l'aide de l'équation (II.2.) du chapitre II [Haidar2005].

Le *Tableau V.2.* reporte les valeurs moyennes des rugosités rms mesurées pour chaque procédure de polissage. Ces résultats mettent en évidence que le polissage de 20 minutes à l'aide de la suspension d'alumine donne la plus faible rugosité. Ces résultats sont en accord avec les images topographiques. Cette procédure est donc retenue pour le polissage des échantillons utilisés lors des études suivantes.

Procédure de polissage	Hauteur quadratique moyenne δ ; (S_δ) / nm
	Fréquences spatiales/ μm^{-1} [0,25 - 32]
5' Al_2O_3	1 (0,2)
10' Al_2O_3	0,9 (0,2)
20' Al_2O_3	0,7 (0,1)
40' Al_2O_3	2,3 (0,2)
5' SiO_2	3,3 (0,8)
10' SiO_2	3,8 (0,9)
20' SiO_2	3,8 (0,9)
1' SiO_2 + 10' Al_2O_3	4,5 (1,3)
10' Al_2O_3 + 1' SiO_2	4 (1)
5' SiO_2 + 10' Al_2O_3	3,5 (1,2)
20' Al_2O_3 + 1' SiO_2	5,5 (2)
SESO	2 (0,3)

Tableau V.2. : Valeurs des rugosités rms et de leur écart-type associé (S_δ)

V.2.5. Synthèse

Nous avons vu dans cette étude que la microscopie en champ proche avec régulation shear-force permet d'obtenir des images topographiques avec une haute résolution. Nombre de grandeurs physiques et de paramètres statistiques servant à caractériser la rugosité superficielle peuvent être extraits de ces images.

De plus, nous avons montré que l'utilisation de différentes suspensions abrasives avec des temps d'application différents mènent à des structures de surface du monocristal différentes. L'emploi d'une suspension basique contenant des particules de silice colloïdale favorise l'attaque de la phase γ' par rapport à la matrice environnante, tandis que les particules d'alumine agissent préférentiellement sur la matrice, en raison d'une faible activité chimique.

Enfin, la morphologie de la surface varie significativement en fonction du temps, et ce pour les deux suspensions. Dans ce type de polissage mécanique et chimique (CMP), la procédure doit donc être soigneusement contrôlée pour obtenir des résultats optimaux.

V.3. Essais "accélérés" d'oxydation de surface

V.3.1. Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude de la croissance des couches d'oxydes à la surface des différents matériaux en fonction des paramètres expérimentaux (atmosphère sèche ou humide). Les traitements thermiques d'oxydation ont été réalisés à l'aide d'une thermobalance permettant de mesurer la prise de masse des différents matériaux en fonction d'un cycle thermique imposé. La composition des couches d'oxydes est ensuite déterminée par diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante et par spectroscopie des photoélectrons X (XPS). L'observation des surfaces oxydées s'est effectuée au microscope électronique à balayage (MEB). Mis à part ces observations micrographiques, les expériences d'ATG, de DRX et d'XPS ont été réalisées au LEMHE (Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre) de l'Université d'Orsay.

Avant d'évaluer le comportement des différents matériaux en fonction du cycle thermique, les modes opératoires des techniques utilisées sont brièvement décrits. Les matériaux examinés sont l'acier inoxydable X18M25W, l'AlacriteXSH, le monocristal AM1 et l'Udimet 720.

V.3.2. Modes opératoires

V.3.2.1. Thermogravimétrie

Pour tenter d'appréhender les phénomènes intervenants à température ambiante, les tests d'oxydation accélérés ont été menés à une température relativement basse, à savoir 500°C. Bien que cette température soit trop élevée par rapport à l'application visée, elle a été retenue par rapport à la sensibilité de la méthode ATG et des moyens de caractérisation (MEB). De plus, une telle température permet tout de même d'éviter la formation d'oxydes stables à haute température, telle que la wüstite FeO stable au-delà de 570°C.

Les échantillons utilisés se trouvaient sous la forme de carrés de 10 mm de côté et de 1 mm d'épaisseur. Ils ont été abrasés avec des papiers SiC, puis polis à la pâte diamantée jusqu'à 1 µm pour obtenir une surface proche de l'état "poli miroir".

Les analyses thermogravimétriques ont été menées dans deux atmosphères différentes. Tout d'abord, nous avons choisi d'étudier le comportement en atmosphère sèche. L'air utilisé est de l'air synthétique ALPHAGAZ 1 SUPER AIR[®]. Sa teneur en eau est inférieure à 3 ppm. Dans un second temps, l'air sec est introduit dans un flacon contenant de l'eau liquide afin de créer une atmosphère humide pénétrant dans l'enceinte du four. L'eau contenue dans le flacon est maintenue à une température de 15°C grâce à un bain thermostaté. A cette température, la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air humide est de $16,8 \cdot 10^2$ Pa.

Le chauffage est résistif et la température est contrôlée par une régulation en puissance. Le cycle de chauffage est identique pour les deux atmosphères. Il consiste en une montée en température à partir de l'ambiante jusqu'à 500°C avec une rampe de 50°C.min⁻¹. Le palier est stabilisé pour une durée de 6 jours (144 heures) et le retour à la température ambiante s'effectue également à une vitesse de 50°C.min⁻¹.

Afin de s'affranchir des différences de poussée d'Archimède due à la différence de viscosité de l'air entre l'ambiante et une température de 500°C, un cycle thermique a été effectué sur un échantillon d'alumine Al₂O₃. En effet, ce matériau n'est pas altéré à une telle température. Les variations de masse observées sur l'échantillon d'alumine sont donc soustraites aux variations de masse des autres matériaux.

Contrairement aux analyses chimiques (DRX ou XPS) et aux observations MEB décrites séparément pour chaque matériau, les variations de masse observées en ATG sont regroupées et discutées en fonction de l'atmosphère d'oxydation.

V.3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de la composition des couches d'oxydes s'est effectuée avec une incidence rasante du faisceau fixée à 2°. Le diffractomètre utilisé est composé d'un tube à anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu}) = 15,4184 \text{ nm}$. La plage de balayage en 2 θ est fixée entre 20° et 80° par pas de 0,02°. Le temps de comptage par pas dure 4,5 secondes. La durée totale d'analyse par échantillon est donc de 3h45.

Afin d'apprécier au mieux les différences observées lors des cycles thermiques dans les deux atmosphères, l'analyse a aussi été effectuée sur un échantillon poli vierge de tout traitement.

La caractérisation des différents types d'oxydes est alors effectuée en repérant les valeurs d'angle 2 θ , puis en les comparant aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), base de données recensant les valeurs d'angle 2 θ des pics de diffraction des différents éléments purs ou des oxydes.

V.3.2.3. Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)

Les analyses effectuées en XPS ont été réalisées après l'observation des échantillons au MEB. Lors de ces observations, les couches d'oxydes avaient dû être métallisées avec une très fine couche d'or pour rendre les échantillons conducteurs. Il a donc fallu abraser les surfaces pour retirer cette pellicule métallique. L'abrasion s'est effectuée à l'aide d'un faisceau d'ions argon.

De plus, pour déterminer la composition des différentes couches d'oxydes en surface et à proximité du métal de base, les analyses ont été effectuées après plusieurs temps d'abrasion : 5, 30 et 90 minutes.

V.3.3. Caractérisation des couches d'oxydes

La caractérisation des différents matériaux de l'étude s'est effectuée après oxydation pendant 6 jours à 500°C.

V.3.3.1. Acier inoxydable X18M25W

Les observations réalisées au MEB montrent que les couches d'oxydes formées sur l'acier inoxydable sont très fines, quelle que soit l'atmosphère d'oxydation. En effet, la structure du matériau est visible sur les micrographies prises à un faible grandissement (*Figures V.5.a. et b.*). En revanche, les images à plus fort grandissement montrent certaines différences entre les deux atmosphères. En atmosphère sèche, la couche d'oxyde est bimodale avec une couche relativement uniforme composée de petits grains non jointifs, surmontée aux joints des grains par des filaments enchevêtrés. Lorsque l'air est chargé d'eau, la couche d'oxyde est composée de ces mêmes grains fins qui semblent plus compacts qu'en air sec. De plus, les filaments présents en atmosphère sèche n'apparaissent plus.

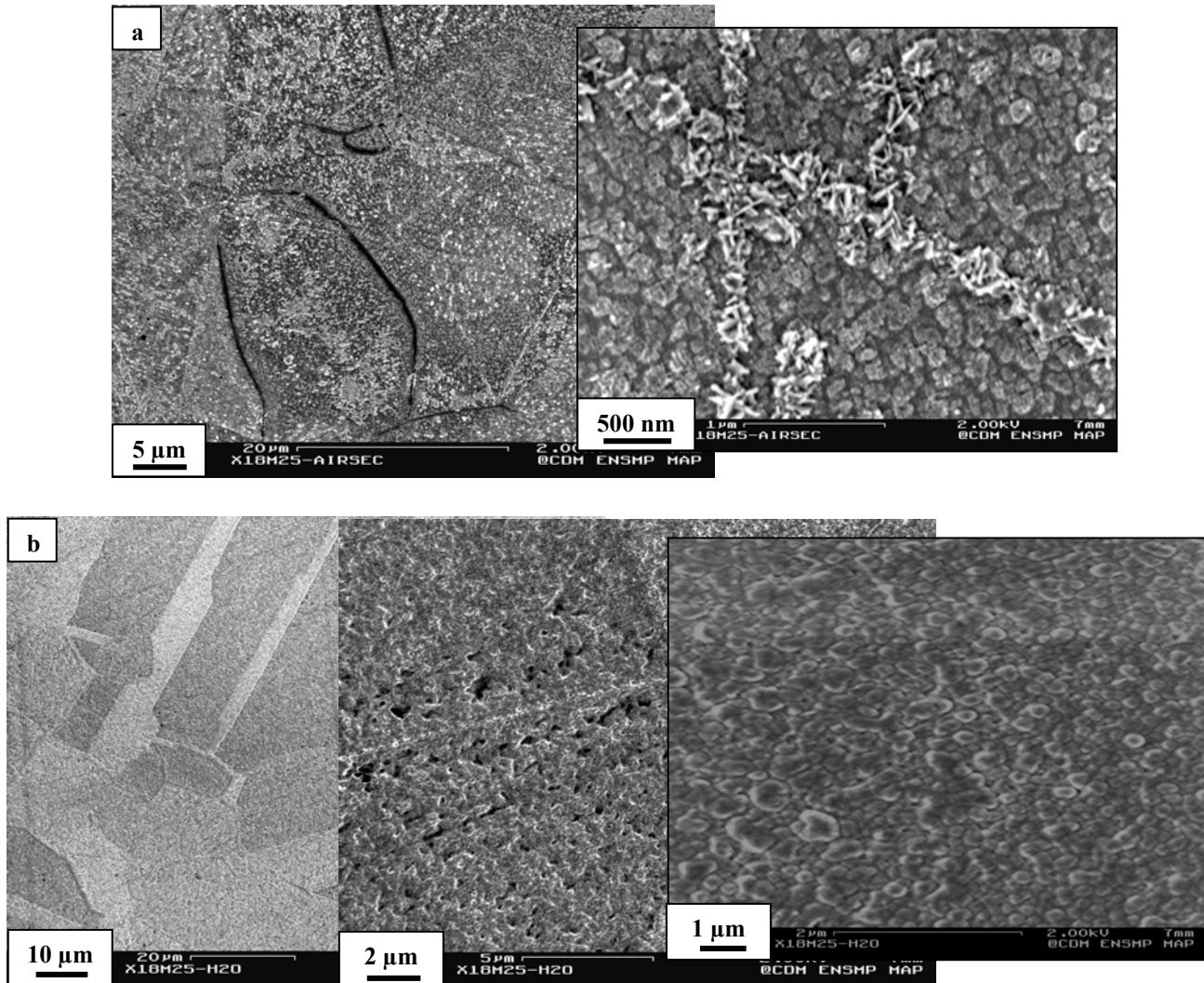


Figure V.5. : Micrographies MEB de l'acier inoxydable X18M25W oxydé.
a : air sec; b : air humide

La caractérisation de ces couches d'oxydes en diffraction des rayons X en incidence rasante a mis en évidence les mêmes principaux pics de diffraction pour le substrat vierge et les deux échantillons oxydés, avec pour seule différence leur intensité (Figure V.6.). Seuls deux pics supplémentaires apparaissent avec une faible intensité sur les échantillons oxydés par rapport au substrat vierge. La différence d'intensité entre les pics apparaissant aux mêmes valeurs d'angle peut avoir deux origines :

- ✓ La relaxation des contraintes induites lors du polissage mécanique aux abrasifs,
- ✓ L'orientation de l'échantillon sur la platine porte-échantillon inférant un léger défaut de parallélisme entre la surface oxydée et le plan d'alignement entre le tube RX (source) et le détecteur ponctuel (récepteur).

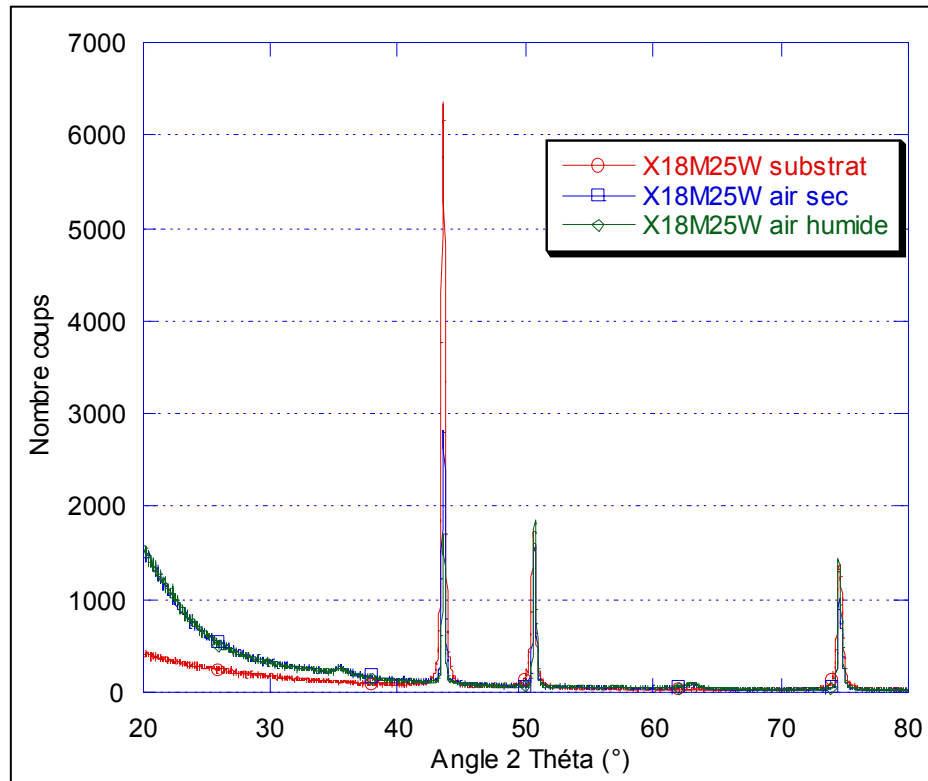


Figure V.6. : Diffractogramme de rayons X de l'acier inoxydable X18M25W en fonction de l'atmosphère d'oxydation

De plus, la détermination des oxydes en fonction des pics de diffraction s'est révélée délicate. En effet, suivant les fiches JCPDS observées, les valeurs d'angles 2θ calculées peuvent correspondre à deux types d'oxydes différents: l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 (fiches JCPDS 33-664 et 72-2303). La diffraction des rayons X ne nous permet pas de conclure.

En revanche, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a permis de différencier ces oxydes (Figure V.7.). Lorsque le temps d'abrasion est faible (5 minutes), les analyses réalisées sur les deux échantillons mettent en évidence une concentration élevée en ions Fe^{2+} (710 eV). Cette teneur en ions Fe^{2+} est synonyme de la présence de magnétite de type spinelle ($\text{Fe}^{2+}, 2\text{Fe}^{3+}$) O_4 . De plus, cette concentration en ions Fe^{2+} est supérieure lors du cycle thermique en atmosphère humide. Les petits grains formés en surface sont donc des particules de magnétite Fe_3O_4 .

Les "aiguilles" présentes sur l'échantillon oxydé en atmosphère sèche sont de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dont la structure est de type corindon. Les germes de cet oxyde se forment préférentiellement aux joints de grains des oxydes spinelles [Bruckel2003]. L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ doit aussi être présente sur l'échantillon oxydé en atmosphère humide, mais il est plus difficile de la discerner. En effet, Bruckel rapporte que les excroissances d'hématite qui se développent dans l'air humide ont une géométrie différente de celles observées lors d'une

oxydation sèche et ressemblent plus à des plaquettes [Bruckel2003]. Leur apparition aux joints de grains des spinelles explique le fait que la couche d'oxyde formée en atmosphère humide semble plus "couvrante" qu'en atmosphère sèche.

En ce qui concerne le chrome, il faut abraser la surface au moins 30 minutes pour observer la présence d'ions Cr^{3+} . De plus, on observe un gradient de concentration de cet élément : la teneur en chrome est élevée à proximité du métal de base, tandis que la surface en est entièrement dépourvue. On a donc substitution de cations Fe^{3+} (711 eV) par des cations Cr^{3+} (577 eV) dans les oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3 à l'approche de la surface du métal de base. Cette observation est reliée à une différence de la vitesse de diffusion du fer et du chrome puisque le taux d'oxydation du fer en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est plus rapide que celui du chrome en Cr_2O_3 [Holmes1968]. L'enrichissement en chrome des deux types d'oxydes s'effectue progressivement, car l'équivalence des rayons ioniques de Cr^{3+} et de Fe^{3+} (0,064 nm et 0,06 nm respectivement) permet l'existence de séries complètes de solutions solides stœchiométriques $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ et $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) [Bruckel2003].

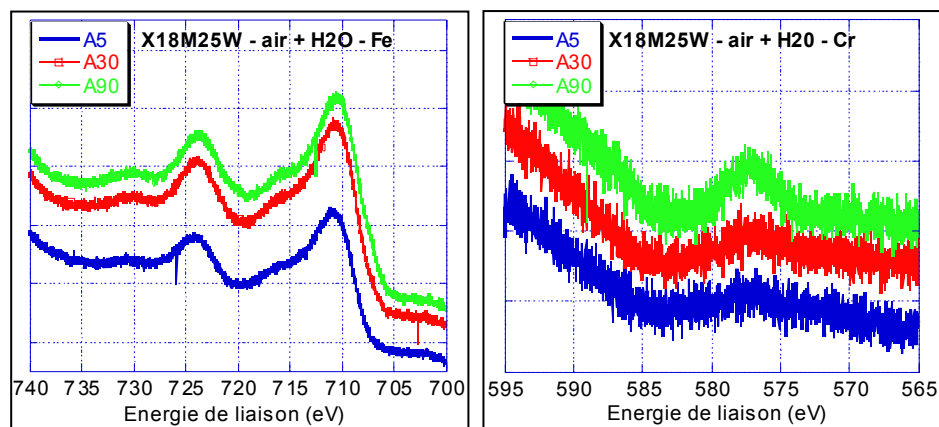


Figure V.7. : Spectres XPS de l'acier inoxydable X18M25W oxydé en atmosphère humide

V.3.3.2. Alliage base cobalt : Alacrite XSH

Les observations micrographiques réalisées sur les échantillons d'Alacrite XSH montrent de larges différences suivant l'atmosphère d'oxydation (Figure V.8.a. et b.).

En atmosphère sèche, l'échantillon présente de nombreuses zones où la couche oxydée est écaillée. De plus, elle semble composée de deux types de particules : d'une part, une couche uniforme composée de petits grains et d'autre part de plus gros cristaux ayant une taille allant jusqu'à une centaine de nanomètres et semblant couvrir partiellement la première couche. En revanche, lors du cycle d'oxydation en atmosphère humide, la couche d'oxyde formée apparaît très homogène et composée de fines particules (~10 nm).

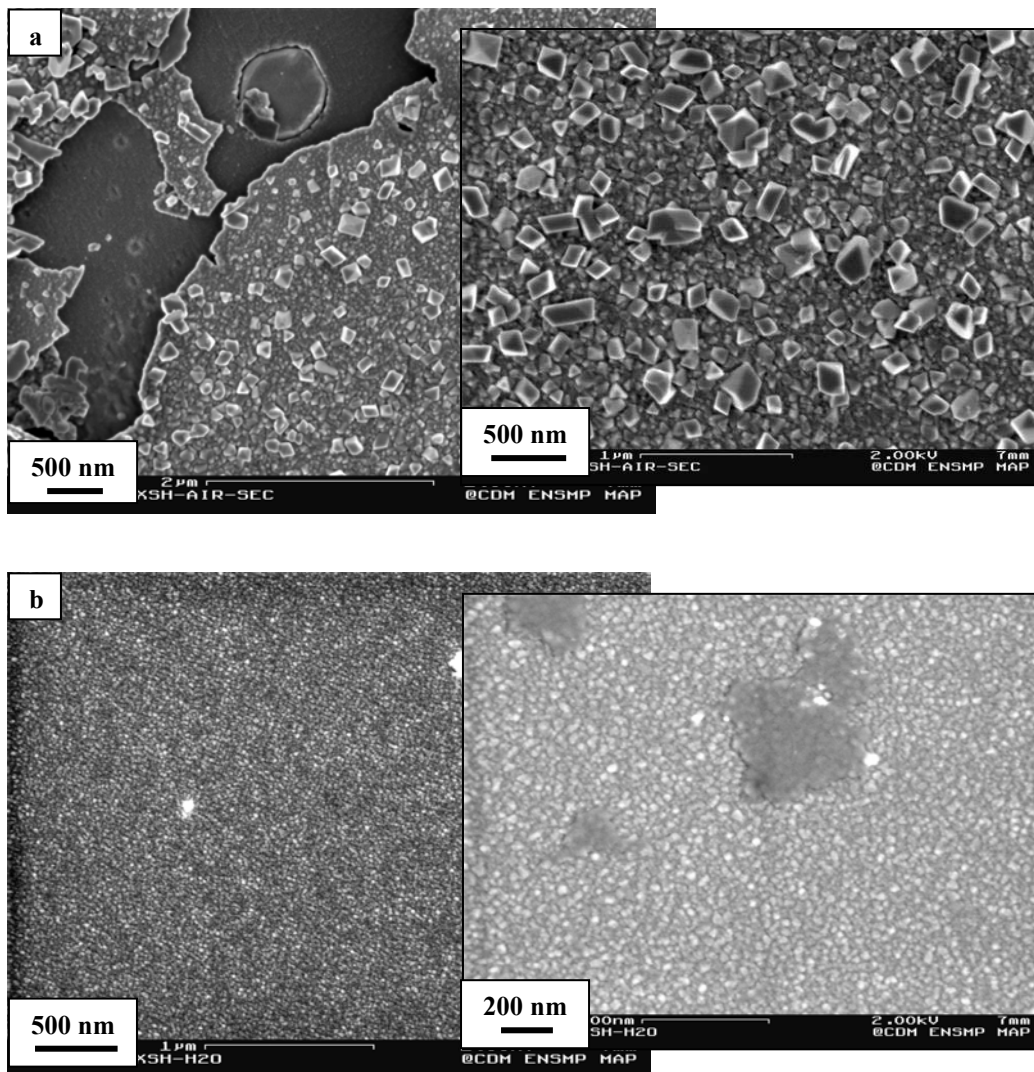


Figure V.8. : Micrographies MEB de l'Alacrite XSH oxydé. a : air sec; b : air humide

Les analyses en DRX ont permis d'identifier la composition de ces différents oxydes. Si les pics de diffraction observés sur le substrat vierge de tout traitement apparaissent également sur les deux échantillons oxydés (avec des différences d'intensité identiques à celles observées sur l'acier inoxydable), quatre pics supplémentaires sont mis en évidence (Figure V.9.). Toutefois, leur intensité est très faible en atmosphère humide, tandis qu'ils sont largement discernables après le cycle d'oxydation sous air sec. Ces quatre pics supplémentaires correspondent à un oxyde de type spinelle $(\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+})\text{O}_4$ (fiche JCPDS 24-326). La différence d'intensité des pics de diffraction de cet oxyde entre les deux atmosphères d'oxydation provient du fait que la couche formée en atmosphère humide est très mince. L'oxydation sous air sec conduit à une couche plus épaisse, et les pics du substrat qui apparaissent sur le diffractogramme sont atténués.

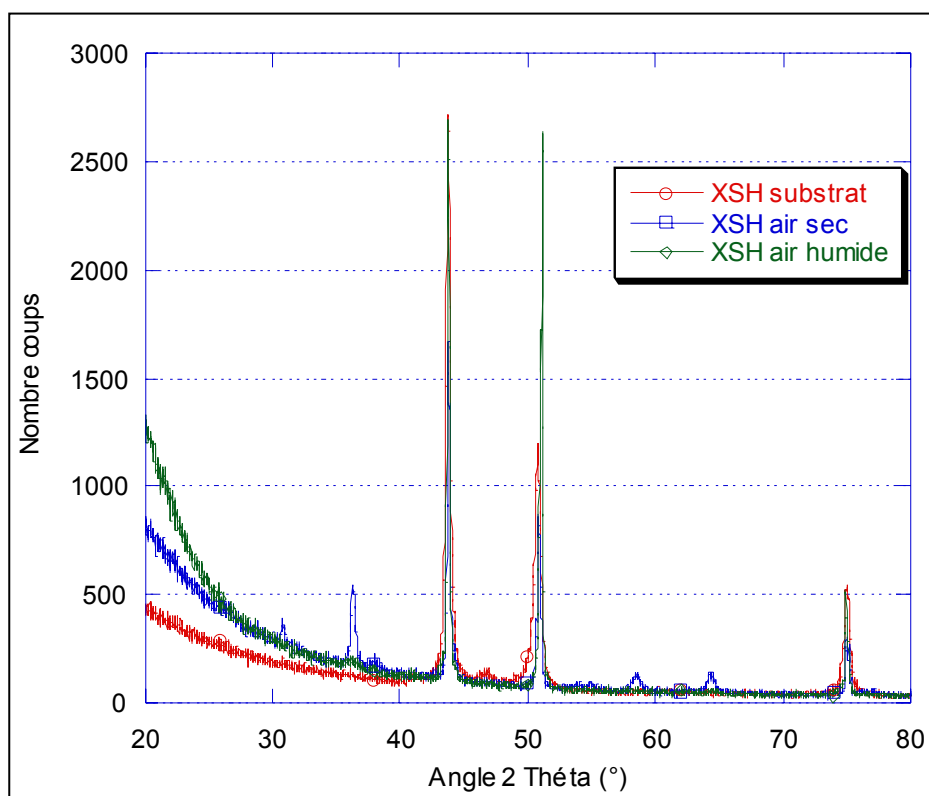


Figure V.9. : Diffractogramme de rayons X de l'Alacrite XSH en fonction de l'atmosphère d'oxydation

Les analyses XPS confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X et apportent des informations supplémentaires. Lorsque l'on considère le signal du nickel (Ni 2p), le spectre est identique pour les deux atmosphères d'oxydation et il semble peu influencé par le temps d'abrasion des ions argon. De plus, ce spectre ne ressemble pas à un spectre d'oxyde de nickel. Il s'agit donc uniquement du nickel contenu dans l'alliage, preuve supplémentaire que les couches d'oxydes formées sont relativement minces.

En revanche, les spectres des autres éléments tels que le cobalt, le chrome et l'oxygène diffèrent d'une part en fonction du temps d'abrasion et d'autre part de l'atmosphère d'oxydation (Figure V.10.). En ce qui concerne le spectre de l'oxygène, on constate qu'il ne varie pas en fonction du temps d'abrasion pour l'échantillon oxydé en atmosphère sèche et que les valeurs d'énergie correspondent principalement aux ions O^{2-} (530,5 eV). Il n'y a donc pas d'hydroxydes en surface de cet échantillon, contrairement à l'échantillon oxydé en atmosphère humide. En effet, le spectre de l'oxygène de cet échantillon a tendance à dériver vers les faibles valeurs d'énergie avec le temps d'abrasion, synonyme de la diminution des groupements H_2O et OH^- (531,6 eV) au profit des ions O^{2-} (530,5 eV).

Concernant les spectres du chrome et du cobalt, là aussi des différences apparaissent en fonction de l'atmosphère d'oxydation. Sous air sec, la concentration en chrome (Cr^{3+} : 577 eV) augmente avec le temps d'abrasion, tandis que celle du cobalt (Co^{2+} , Co^{3+} ~ 780,6 eV) a

tendance à diminuer. L'oxyde de type spinelle ($\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) O_4 , riche en cobalt et formant les gros cristaux d'oxydes en surface, a tendance à s'enrichir en chrome lorsqu'on se rapproche de l'alliage. En revanche, en atmosphère humide, on n'observe pas de changement de concentration ni du chrome, ni du cobalt au fur et à mesure de l'abrasion aux ions argon. La présence d'eau et d'hydroxydes de chrome et de cobalt en surface de l'alliage empêche le développement des gros cristaux d'oxydes de type spinelle riches en cobalt et limite ainsi l'épaisseur de la couche d'oxyde.

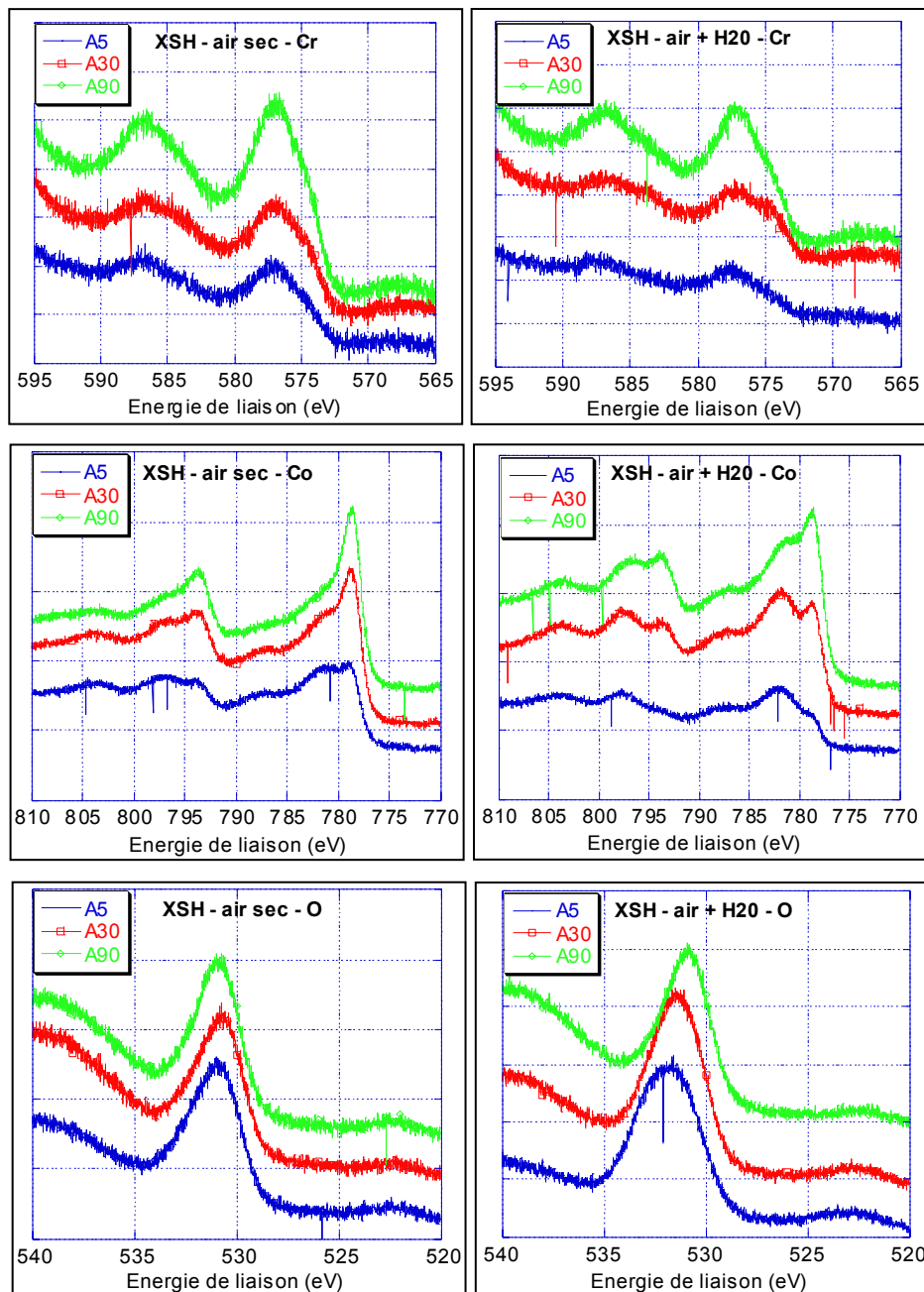


Figure V.10. : Spectres XPS des l'Alacrite XSH en fonction du temps d'abrasion

V.3.3.3. Monocristal à base de nickel AM1

Les observations micrographiques réalisées sur le monocristal AM1 après les cycles d'oxydation dans les deux atmosphères montrent également des comportements différents. Toutefois, contrairement aux deux alliages précédents, les excroissances apparaissent lors du cycle d'oxydation sous air humide et non pas en atmosphère sèche.

Le cycle thermique réalisé en atmosphère sèche révèle une oxydation des couloirs de la matrice γ , tandis que les précipités γ' semblent insensibles au traitement. Il n'apparaît pas de couche d'oxyde visible à l'échelle du MEB. Les particules formées sur les couloirs de la matrice γ se trouvent sous la forme de cuboïdes dont la taille est voisine de 50 nm (*Figure V.11.a.*). L'oxydation sous air humide conduit aussi à la formation de ces cuboïdes dans les couloirs de la matrice γ . Toutefois, ces derniers se trouvent recouverts par des plaquettes entrelacées. Ces plaquettes ont de plus tendance à "déborder" sur les précipités γ' (*Figure V.11.b.*). La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante favorise donc le développement des oxydes par rapport à une atmosphère sèche.

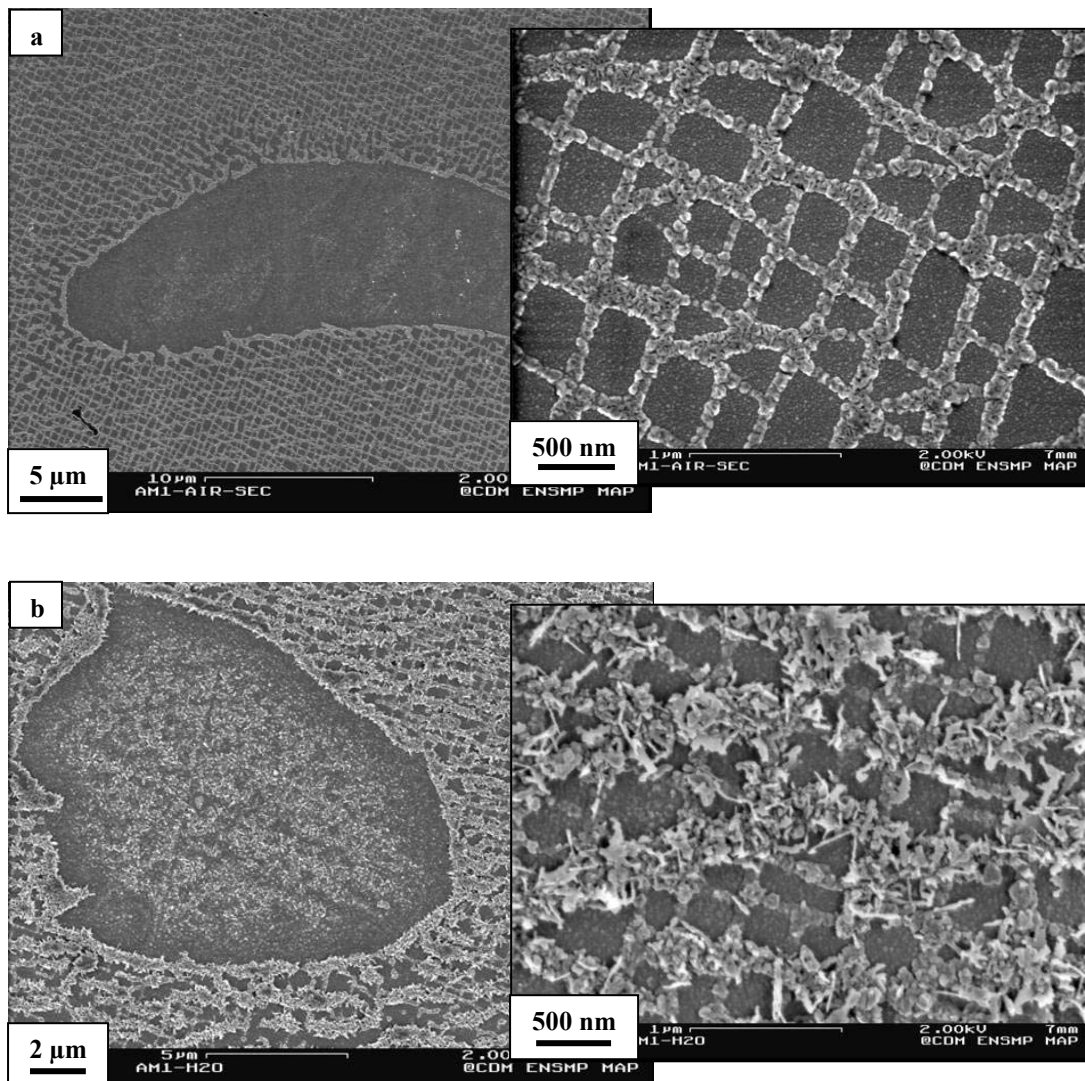


Figure V.11. : Micrographies du monocristal AM1 oxydé. a : air sec; b : air humide

L'analyse de la surface en DRX révèle la présence en surface de deux principaux composés. Tout d'abord, les deux pics principaux observés sur le substrat coïncident avec les pics de diffraction de la phase intermétallique Ni_3Al (fiche JCPDS 9-97), principal composé des précipités γ' et dont la cinétique d'oxydation est très lente. Le pic détecté à la valeur $2\theta = 43,6^\circ$ est aussi observé sur les deux échantillons oxydés mais avec un léger décalage vers la gauche ($43,2^\circ$). Ces pics correspondent à la superposition de la phase Ni_3Al et de l'oxyde NiO (fiche JCPDS 47-1049). Les autres pics observés sur les échantillons oxydés correspondent à l'oxyde NiO .

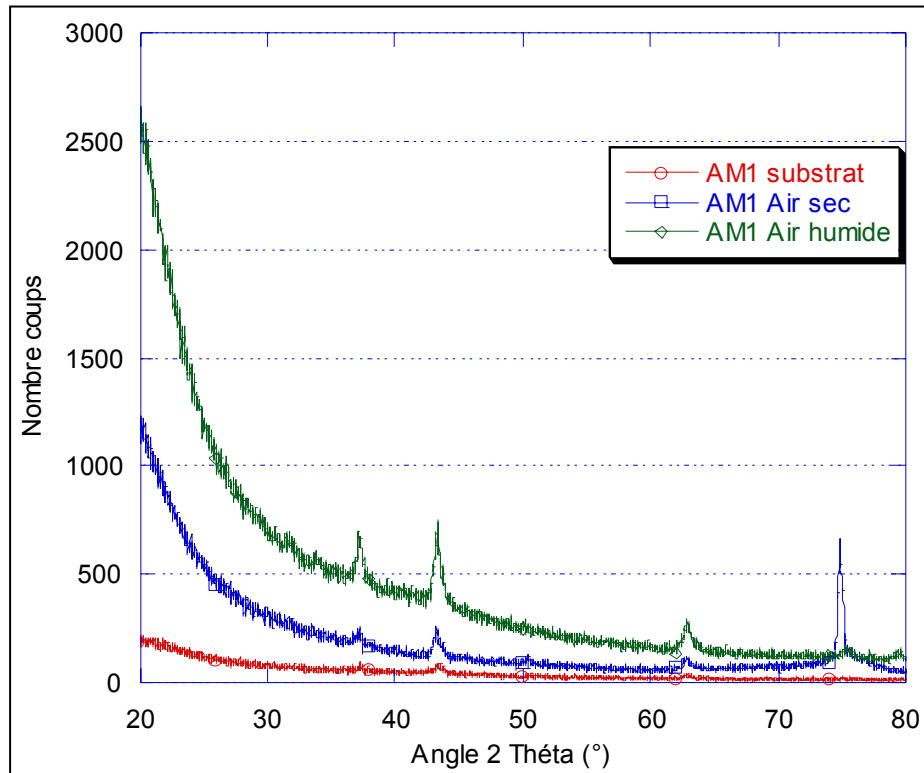


Figure V.12. : Diffractogramme de rayons X du monocristal AM1 en fonction de l'atmosphère d'oxydation

En XPS, la première constatation est que l'échantillon oxydé en atmosphère humide présente systématiquement des pics atténués par rapport à celui oxydé sous air sec, et ce même pour le spectre du nickel. Cela peut provenir du fait qu'il reste de l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon et que celle-ci masque les pics (effet d'atténuation). Cette constatation a été vérifiée par des analyses en DRX réalisées tout d'abord sur un substrat du monocristal vierge de tout traitement d'oxydation mais ayant été conservé un certain temps dans une boîte. Il s'est formé à la surface une couche amorphe qui masque ce qu'il y a en dessous (Figure V.13.). En effet, lorsque ce même échantillon est repoli, puis nettoyé et soigneusement séché, les pics du substrat détectés vers 43° et 51° sortent avec un signal largement supérieur. On peut donc conclure que de l'eau résiduelle présente en surface de l'échantillon traité en atmosphère humide a tendance à masquer les pics de diffraction du substrat.

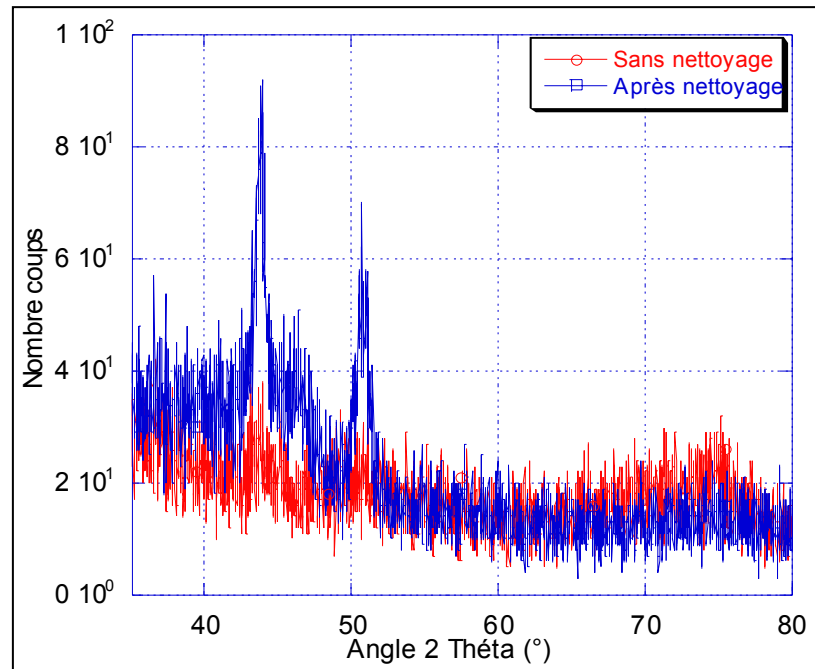


Figure V.13. : Diffractogrammes d'un échantillon d'AMI non oxydé, nettoyé ou non

Ensuite, les différents éléments caractérisés montrent la présence de nickel Ni et d'ions nickel Ni^{2+} (853 eV et 854,6 eV respectivement) (Figure V.14.). L'élément nickel provient des précipités γ' et les ions Ni^{2+} des cuboïdes d'oxydes formés en surface des couloirs de la matrice γ . Le cobalt, lui, apparaît lors de l'oxydation sous air sec alors qu'il est inexistant en atmosphère humide jusqu'à un temps d'abrasion de 90 minutes. De plus, sous air sec, on observe une dérive du spectre du cobalt vers les basses énergies en fonction du temps d'abrasion. Cette dérive est le signe de la présence d'oxyde CoO en surface de l'échantillon (c'est à dire dans les cuboïdes formés et couvrant les couloirs de la matrice γ , par substitution d'ions Co^{2+} aux Ni^{2+} dans l'oxyde NiO). On a donc un oxyde de type (Co,Ni)O en surface et l'abrasion supprime cet oxyde au profit de l'élément cobalt. Pourtant les pics de diffraction de DRX n'indiquaient pas la présence de cet oxyde. La non présence de cobalt en surface après oxydation en atmosphère humide est synonyme de l'absence de cet élément dans les aiguilles surplombant les cuboïdes. L'élément apparaît après un temps d'abrasion relativement long qui a permis de supprimer la quasi-totalité des plaquettes recouvrant les cuboïdes. En effet, les observations micrographiques réalisées sur l'échantillon oxydé en atmosphère humide montrent que la plupart des aiguilles ont été supprimées par l'abrasion aux ions argon (Figure V.15.).

En ce qui concerne le chrome, l'élément est présent sur l'échantillon oxydé sous air sec quel que soit le temps d'abrasion, mais en faible quantité. En revanche, il est absent de la surface oxydée en atmosphère humide jusqu'à un temps d'abrasion de 90 minutes. Les aiguilles recouvrant les cuboïdes et en partie les précipités γ' sont donc exemptes de cet élément.

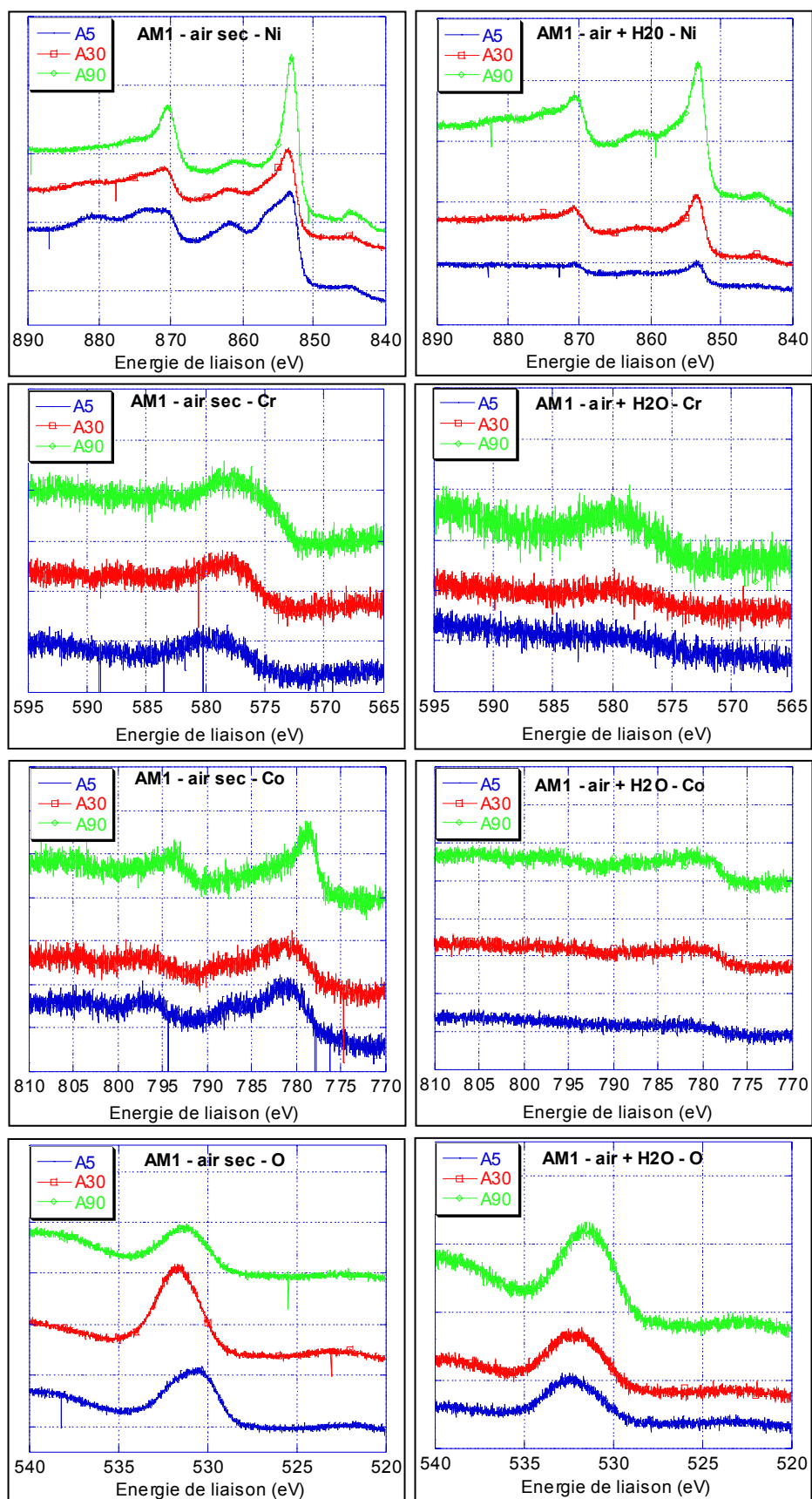


Figure V.14. : Spectres XPS des différents éléments détectés en surface de l'AM1 en fonction du temps d'abrasion

Pour le monocristal AM1, la couche externe est donc composée de NiO, tandis que la couche interne est enrichie en chrome sous forme d'ions Cr^{3+} (très certainement un mélange d'oxydes Cr_2O_3 et NiCr_2O_4). Ces constatations sont en bon accord avec les résultats d'études précédentes effectuées sur le monocristal à 650°C sous air montrant d'une part, la présence dans la couche externe de l'oxyde $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$, due à la croissance de ce dernier en cohérence avec l'épitaxie du grain, et d'autre part, l'enrichissement en chrome de la couche interne de l'oxyde à l'approche du métal de base [Molins1993-1] [Molins1993-2]

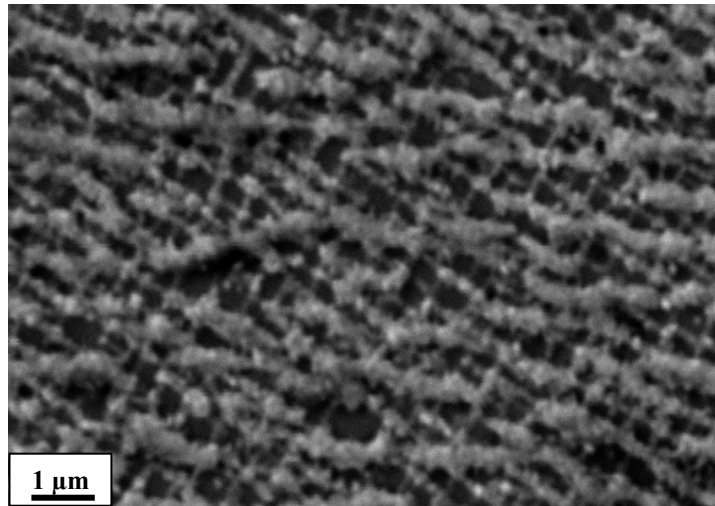


Figure V.15. : Micrographie du monocristal AM1 oxydé en air humide après 90 minutes d'abrasion

V.3.3.4. Polycristal à base de nickel Udimet 720

Les observations MEB réalisés sur les deux échantillons ont permis de mettre en évidence certaines différences en fonction de l'atmosphère d'oxydation. Sous air sec (*Figure V.16.a.*), la couche formée à la surface de l'Udimet 720 apparaît très homogène et composée de petites particules relativement fines (~ 50 nm). Lors du cycle thermique réalisé sous atmosphère humide, la matrice γ semble apparaître en relief, de façon similaire au monocristal AM1. On peut donc penser à une oxydation du nickel de la matrice sous la forme de l'oxyde NiO. Toutefois, l'ensemble de la surface est recouverte des petites particules observées précédemment lors du cycle en atmosphère sèche (*Figure V.16.b.*).

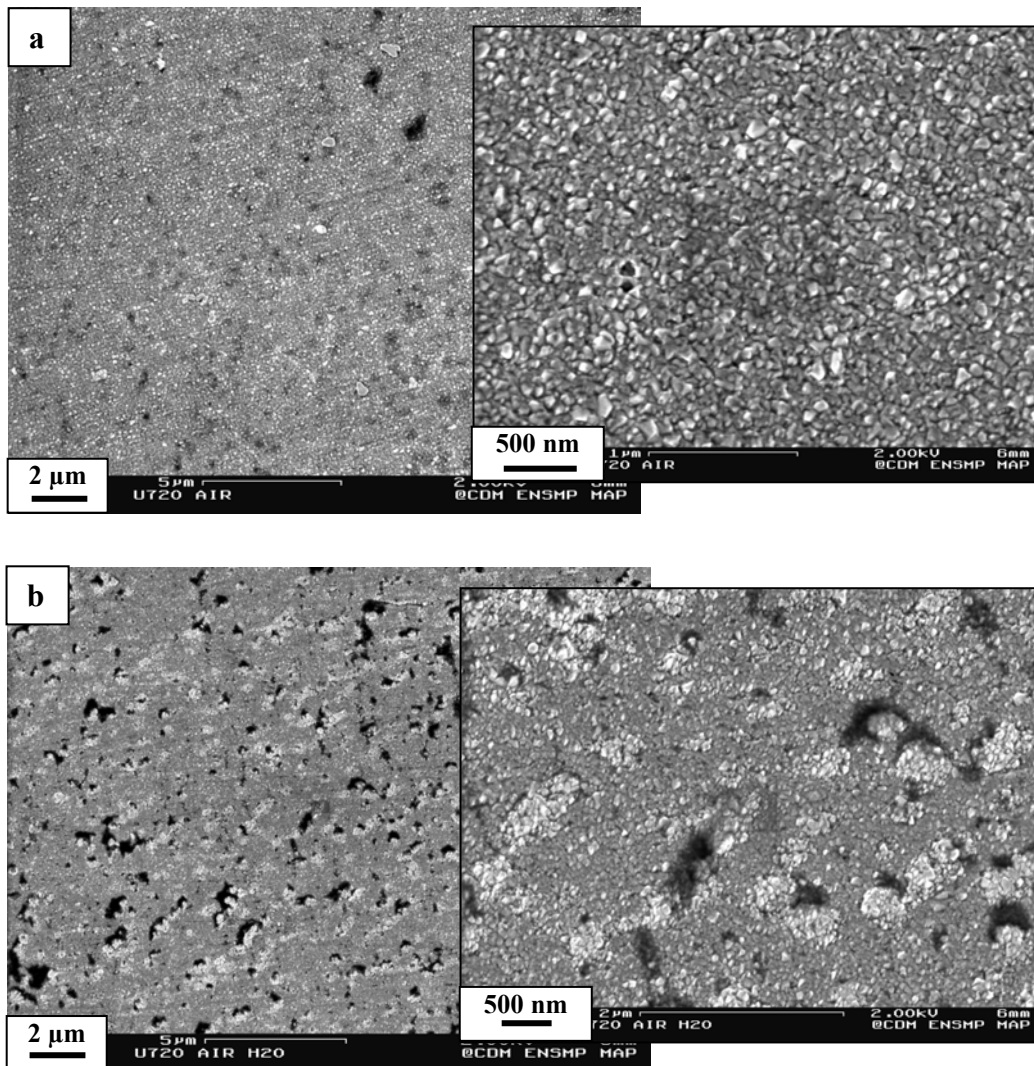


Figure V.16. : Micrographies du polycristal U720 oxydé. a : air sec; b : air humide

L'analyse XPS (Figure V.17.) permet d'identifier les oxydes formés en surface du superalliage polycristallin. Après le cycle thermique sous air sec et 5 minutes d'abrasion de la surface aux ions argon, lorsque l'on s'intéresse au spectre du nickel, les pics apparaissent à des énergies supérieures à celles des ions Ni^{2+} de l'oxyde NiO . Un des oxydes présent en surface pourrait être de type spinelle. Cette observation est vérifiée lorsque l'on s'intéresse au spectre du chrome mettant en évidence la présence de deux pics correspondant à Cr_2O_3 et à un oxyde de type spinelle. Après un temps d'abrasion faible, la couche d'oxyde formée en surface est donc composée de deux types d'oxydes : Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 . Le cobalt, quant à lui, est quasi-inexistant à la surface de l'alliage. Enfin, le spectre de l'oxygène montre une faible présence de groupements HO^- à la surface de l'échantillon (CrOH).

Après 30 minutes, l'oxyde NiO apparaît, mélangé à l'oxyde de type spinelle NiCr_2O_4 . En ce qui concerne le chrome, sa concentration augmente fortement avec cette prolongation du temps d'abrasion. On observe toujours l'oxyde Cr_2O_3 , mais également un oxyde de type

spinelle $(\text{Co,Cr})_3\text{O}_4$. Pour l'oxygène, le temps d'abrasion met en évidence la diminution des groupements HO^- au profit des ions O^{2-} .

Les analyses réalisées sur l'échantillon traité sous atmosphère humide montrent une superposition quasi-parfaite (en fonction du temps d'abrasion) des pics des différents éléments considérés. Les pics du nickel, du chrome et du cobalt ne "dérivent" pas, signe que les oxydes sont identiques lors de l'abrasion de la surface. Il n'y a pas de gradient de concentration d'un des éléments lorsque l'on s'approche du métal de base. Seule une légère dérive de l'oxygène est observée vers les valeurs de plus basse énergie, mettant en évidence la diminution de la teneur en H_2O et HO^- au profit des ions O^{2-} . La présence du mélange $\text{NiO-NiCr}_2\text{O}_4$ est observée après 5 minutes d'abrasion. La teneur en oxyde NiO est même supérieure à celle de l'oxyde spinelle. Comme précédemment, le spectre du chrome révèle la présence de Cr_2O_3 . En revanche, le spectre de l'oxygène montre une concentration largement supérieure en groupements HO^- par rapport à l'oxydation sous air sec. En corrélant ce spectre à celui du chrome, on constate qu'il s'agit de l'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La présence d'eau est aussi constatée en surface de l'échantillon lorsque le temps d'abrasion est très court.

Le comportement de l'Udimet 720 est donc significativement différent de celui du monocristal AM1, avec la présence d'oxyde de chrome en surface. Cette constatation peut s'expliquer d'une part par la teneur élevée en chrome de l'alliage (~15% en masse contre 7-8% pour l'AM1) et d'autre part par la concentration élevée de la phase γ découlant du traitement thermique appliqué pour optimiser la microstructure de l'alliage en vue de notre application. Les oxydes riches en chrome de type Cr_2O_3 et NiCr_2O_4 sont préférentiellement formés par rapport à l'oxyde NiO . De plus, la croissance de l'oxyde Cr_2O_3 s'effectue latéralement permettant l'établissement d'une couche continue à la surface du matériau [Chateau1999].

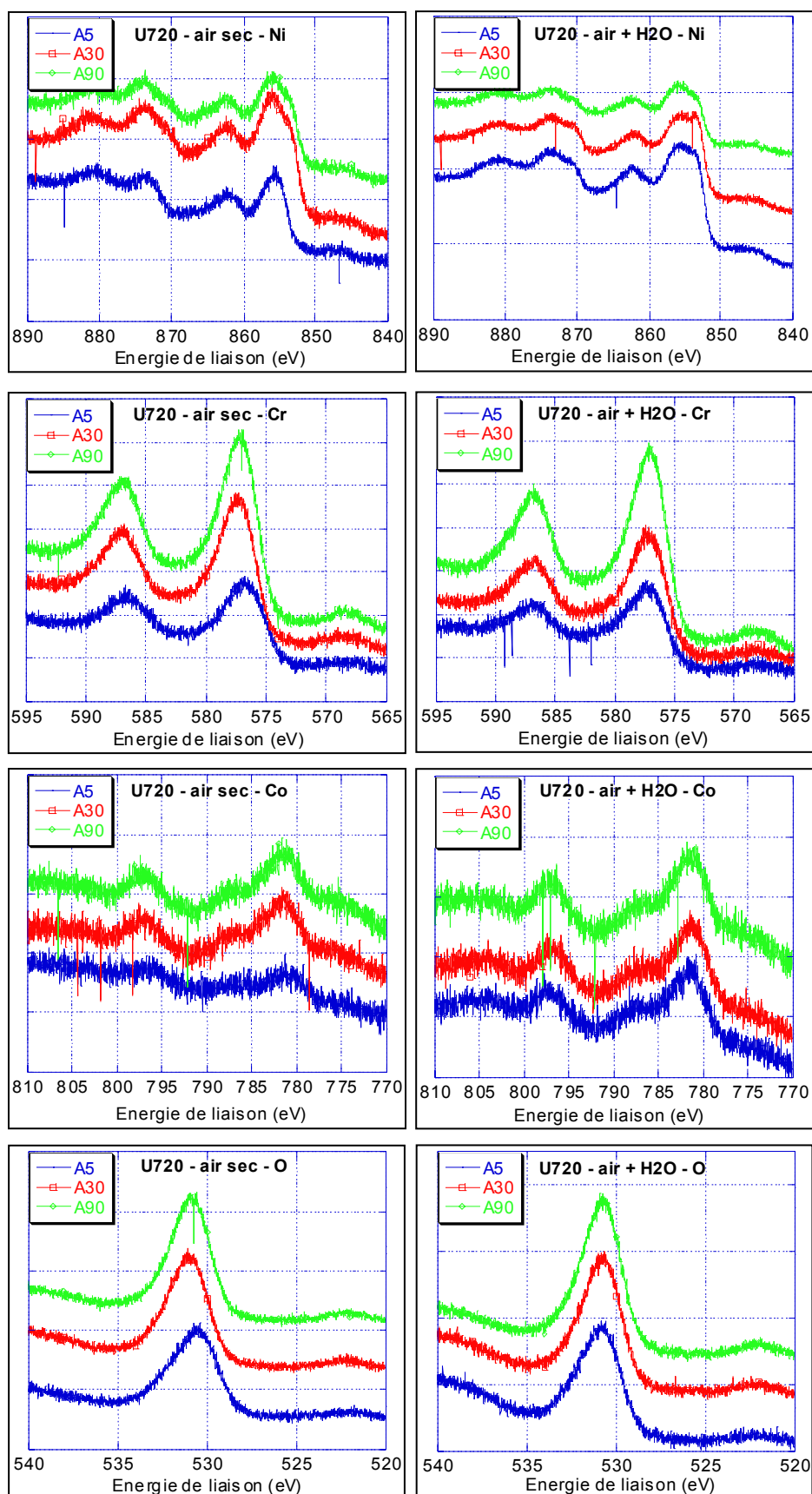


Figure V.17. : Spectres XPS des différents éléments détectés en surface de l'AMI en fonction du temps d'abrasion

V.3.3.5. Synthèse

Le *Tableau V.3.* récapitule les différentes observations réalisées sur les oxydes présents à la surface des différents matériaux en fonction de l'atmosphère d'oxydation :

X18M25W		Alacrite XSH		AM1		U720	
Couche mince relativement poreuse en air sec et plus couvrante en air humide		Croissance de gros cristaux; fortes traces d'écaillage	Couche mince et couvrante; particules fines et homogènes	Oxydation de la matrice avec "débordement" sur les précipités en air humide		Oxydation uniforme de la surface due à la forte teneur en chrome	
<i>Air sec</i>	<i>Air + H2O</i>	<i>Air sec</i>	<i>Air + H2O</i>	<i>Air sec</i>	<i>Air + H2O</i>	<i>Air sec</i>	<i>Air + H2O</i>
Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄ + hydroxydes		Co ₂ CrO ₄	(Co,Cr) ₃ O ₄ + hydroxydes	(Ni,Co)O	NiO + hydroxydes	Cr ₂ O ₃ + NiCr ₂ O ₄	NiO + Cr ₂ O ₃ + NiCr ₂ O ₄ + hydroxydes
Fe _{2-x} Cr _x O ₃ + FeFe _{2-x} Cr _x O ₄		CoCr ₂ O ₄		NiCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃	NiO + Cr ₂ O ₃ + NiCr ₂ O ₄ + CoCr ₂ O ₄	NiO + Cr ₂ O ₃ + NiCr ₂ O ₄	
Alliage							

Tableau V.3. : Oxydes formés en surface en fonction de l'atmosphère d'oxydation

V.3.4. Thermogravimétrie

L'observation et la caractérisation des différentes couches d'oxydes permettent d'expliquer les variations de masse des différents matériaux au cours des deux cycles thermiques (*Figure V.18* et *V.19.*).

Pour les deux atmosphères d'oxydation, l'acier inoxydable montre des comportements similaires. La prise de masse est relativement régulière, signe que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente progressivement. De plus, cette prise de masse est légèrement supérieure en atmosphère humide. Cette observation s'explique à l'aide des observations MEB mettant en évidence le caractère plus couvrant de la couche d'oxyde. La transformation de l'hématite α -Fe₂O₃ d'aiguilles en plaquettes augmente ainsi la quantité de cet oxyde et donc la prise de masse de l'échantillon. De plus, la quantité d'oxyde Fe₃O₄ est plus importante lors du cycle en atmosphère humide, ce qui contribue à augmenter la prise de masse.

En ce qui concerne le monocristal AM1, le comportement initial en atmosphère sèche ressemble fortement à celui de l'acier inoxydable. La prise de masse régulière est même sensiblement supérieure à celle de l'acier. Toutefois, après 5 jours d'oxydation, la prise de

masse semble se stabiliser. Toute la matrice est oxydée et recouverte par les cuboïdes NiO. On peut donc penser qu'une prolongation du temps d'oxydation permettrait de conclure qu'à long terme, le monocristal AM1 possède une plus grande stabilité que l'acier inoxydable. En revanche, lors du cycle d'oxydation en atmosphère humide, le monocristal réagit de façon identique à l'acier inoxydable. La prise de masse régulière ne semble pas se stabiliser, preuve que les aiguilles se formant en surface des cuboïdes NiO continuent de croître. Toutefois, contrairement au cycle réalisé en atmosphère sèche, la prise de masse du monocristal est inférieure à celle de l'acier inoxydable. L'AM1 réagit donc plus fortement en atmosphère humide, mais est moins perturbé que l'acier inoxydable à ce changement de conditions environnementales.

L'Udimet 720, lui montre un comportement relativement stable. Quelle que soit l'atmosphère d'oxydation, si la prise de masse initiale est la plus élevée, elle diminue ensuite rapidement et se stabilise au bout de deux ou trois jours. Cette prise de masse initiale élevée pourrait être attribuée à une pollution de surface. L'oxydation des particules contenues en surface conduit à une prise de masse élevée. Mais cette contamination est rapidement retirée, et la prise de masse qui s'ensuit est alors faible et stable. Lors du traitement en air sec, la prise de masse finale est équivalente à celle de l'acier inoxydable. Cependant, comme le matériau montre un comportement très stable après trois jours d'oxydation, l'Udimet 720 présente une meilleure tenue à long terme dans ce type d'atmosphère. Lors du second cycle thermique, réalisé sous air humide, les variations de masse observées sur l'Udimet 720 sont faibles et comparables à celles de l'Alacrite XSH.

Les observations MEB ont été d'une grande importance pour expliquer le comportement de l'Alacrite XSH. En effet, quelle que soit l'atmosphère d'oxydation, l'alliage présente les plus faibles prises de masse. De plus, ces dernières évoluent peu en fonction du temps de maintien dans une atmosphère donnée, surtout lors de l'oxydation sèche. Toutefois, nous avons montré que l'échantillon présentait de fortes traces d'écaillage lors du cycle thermique dans cette atmosphère. La stabilité du matériau est donc très relative. La prise de masse due à la croissance de la couche d'oxyde est donc "compensée" par cet écaillage. Le matériau, initialement considéré comme le plus stable lors de cette oxydation sèche se révèle alors, aux vues de ces courbes, comme étant le plus sujet à cette atmosphère oxydante et donc le moins stable. Le cycle thermique réalisé en atmosphère humide conduit à des variations de masse proches de celles de l'Udimet 720. L'alliage semble être stable dans cette atmosphère et la croissance des couches d'oxydes limitée. Contrairement au cycle thermique réalisé en atmosphère sèche, le matériau est moins sensible à cette température de 500°C en présence de vapeur d'eau. Les observations MEB ont d'ailleurs montré que la couche d'oxyde est uniforme et mince (on n'observe pas une excroissance des particules de spinelles $(\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+})\text{O}_4$). De plus, la surface est exempte de zones écaillées.

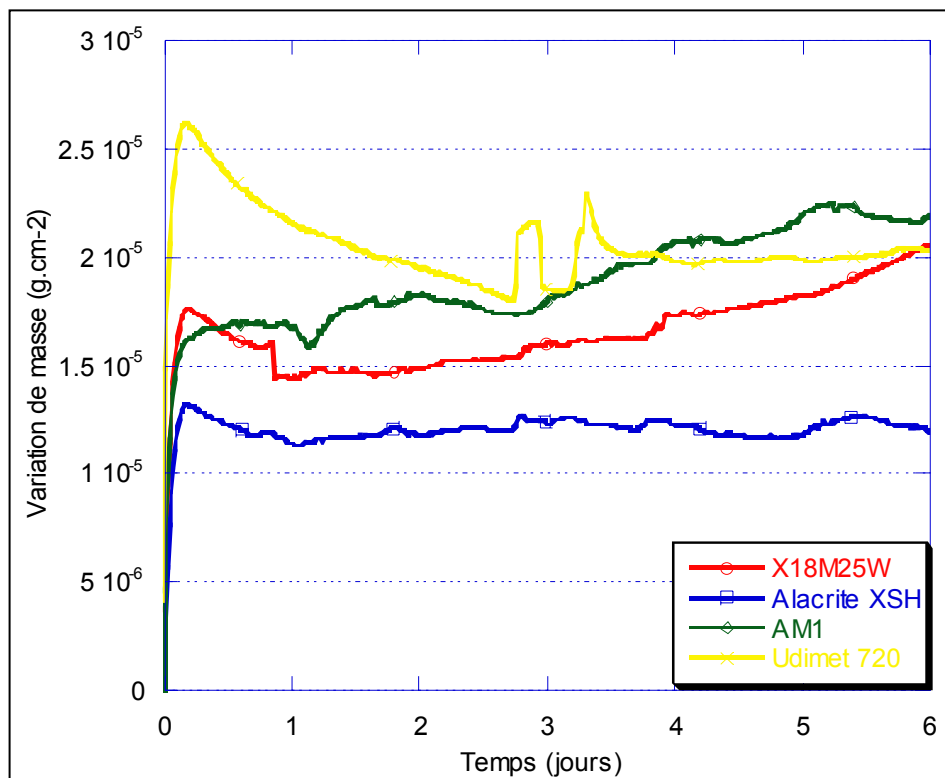


Figure V.18. : Variations de masse des différents alliages au cours du cycle d'oxydation en atmosphère sèche

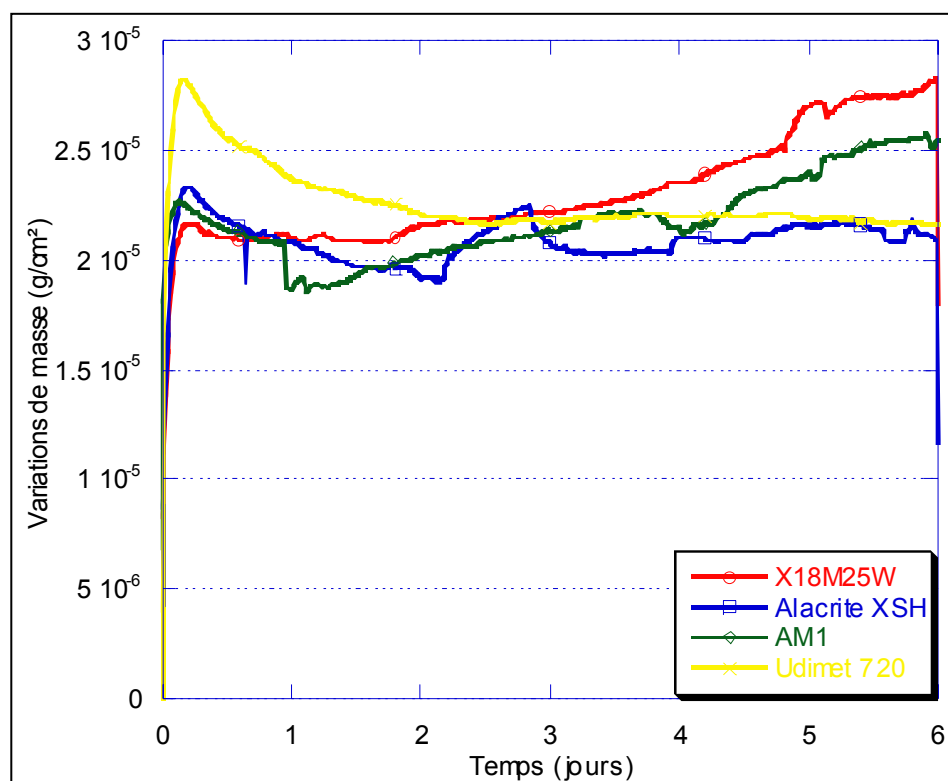


Figure V.19. : Variations de masse des différents alliages au cours du cycle d'oxydation en atmosphère humide

Nous avons vu dans cette partie la complémentarité des différentes techniques utilisées pour l'étude de la corrosion accélérée. Si les analyses thermogravimétriques permettent d'évaluer les variations de masse des différents matériaux de l'étude lorsqu'ils sont soumis à un régime de température dans une atmosphère déterminée, l'observation et la caractérisation des couches d'oxydes se formant en surface sont indispensables. En effet, nous avons vu que l'Alacrite XSH, par exemple, montre des variations de masse très faibles quelle que soit l'atmosphère d'oxydation. Pourtant, le matériau est très sensible aux tests effectués en atmosphère sèche avec une forte dégradation de la surface, comme le montrent les observations réalisées au microscope électronique à balayage. Cette constatation pourrait expliquer le fait qu'un nettoyage aux alcools est plus néfaste à la stabilité du matériau qu'un nettoyage/lavage de type BIPM. En effet, l'oxydation réalisée en atmosphère humide résulte sur l'obtention d'une couche très homogène.

Quant aux analyses chimiques, la diffraction des rayons X (DRX) permet de dissocier les composés présents en surface du matériau non traité de ceux formés lors des deux cycles thermiques. Enfin, la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) permet, en fonction du temps d'abrasion, de différencier les oxydes qui se forment préférentiellement en surface de ceux qui apparaissent à l'interface métal-oxyde.

V.4. Analyses de thermodésorption

L'étude des phénomènes de sorption à la surface des différents matériaux de l'étude s'est effectuée par thermodésorption (TDS). Cette technique consiste à chauffer un échantillon placé sous vide et à analyser les molécules qui désorbent de la surface à l'aide d'un spectromètre de masse. Le mode d'analyse est une désorption à température programmée (TPD), réalisée à l'aide de l'élément chauffant sur lequel repose l'échantillon. Pour cette étude, nous nous sommes limités aux molécules ayant une masse atomique comprise entre 0 et 50 uma (unité de masse atomique).

V.4.1. Protocole expérimental

Dans un premier temps, avant de débiter les analyses sur les différents échantillons, nous avons procédé à un étuvage de l'enceinte, afin de "nettoyer" au maximum les parois de l'enceinte et ainsi limiter l'analyse de contaminants contenus sur ces surfaces. Cet étuvage consiste à établir un vide optimal dans l'enceinte de mesure (aux alentours de 2.10^{-7} Pa), à amener le four à 600°C et maintenir cette température pendant plusieurs heures et à chauffer l'extérieur de l'enceinte à l'aide d'un cordon chauffant aux alentours de 70°C et laisser l'enceinte étuver pendant plusieurs jours. Au terme de cet étuvage, l'enceinte est maintenue sous vide pendant la totalité des expériences.

Ensuite, afin de s'affranchir des phénomènes parasites résiduels intervenant sur les surfaces des parois de l'enceinte, nous avons réalisé une analyse sans échantillon dans l'enceinte (analyse "à blanc") avant l'introduction de chaque matériau de l'étude. Ayant choisi d'effectuer deux cycles thermiques sur les différents matériaux, l'analyse "à blanc" s'est déroulée suivant le protocole choisi pour l'analyse des différents matériaux.

Toutefois, comme le montre la *Figure V.20.*, la température de surface d'un échantillon de 2 mm d'épaisseur est largement inférieure à celle de la surface du porte-échantillon. Lorsque le porte-échantillon est porté à 450°C avec une rampe de température de 7°C.min⁻¹ et maintenu à cette température pendant 2 heures, la température à la surface de l'échantillon ne dépasse pas 280°C. De plus, pour atteindre ce palier de 280°C, un certain retard est observé à la surface de l'échantillon par rapport au porte-échantillon. La rampe de montée en température de la surface de l'échantillon est quasi-linéaire et environ égale à 3,5-4°C.min⁻¹. La durée du palier à 280°C est alors approximativement égale à 110 minutes. Ensuite, la descente en température de 450°C jusqu'à l'ambiante a été programmée à 4°C.min⁻¹. Cependant, si cette rampe de descente en température est presque vérifiée entre 450°C et 100°C (~3,5°C.min⁻¹), ce qui correspond à un temps d'environ 105 minutes, il faut le même temps pour passer de 100°C à 45°C. Toutefois, le porte-échantillon et la surface de l'échantillon ont un comportement similaire lors de cette descente, avec malgré tout un léger retard pour l'échantillon. Ce retard provient de l'inertie calorifique de l'échantillon, plus importante que celle du porte-échantillon.

L'analyse "à blanc" a par conséquent été effectuée à 280°C avec une rampe de montée en température de 4°C.min⁻¹ et un temps de maintien de 110 minutes. Cette analyse permet par la suite de soustraire les pressions partielles des différents éléments détectés à celles de ces mêmes éléments détectés lors de la désorption des différents matériaux. Ce cycle blanc est également répété deux fois en attendant que la température du porte échantillon (et donc de la face supérieure de l'échantillon) soit revenue proche de l'ambiante (~45°C). Au bout de 2h30, le second cycle thermique démarre.

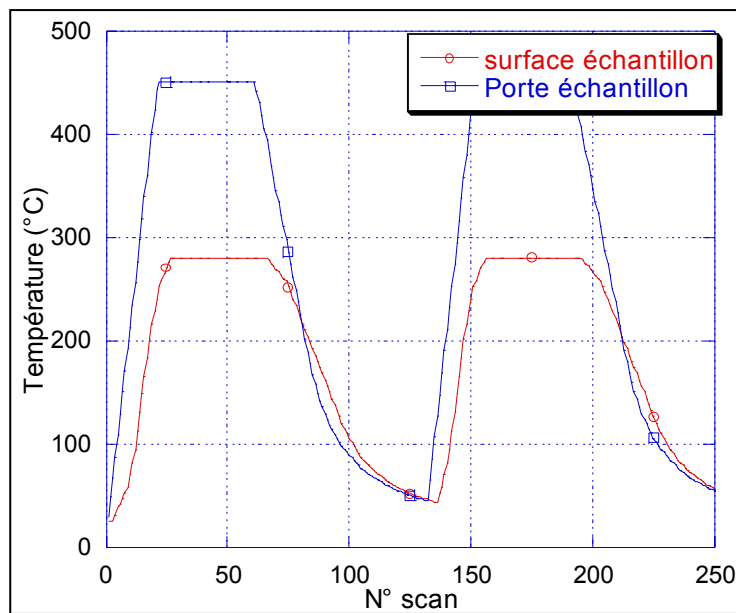


Figure V.20. : Différence de température entre la surface du porte-échantillon et celle de la surface de l'échantillon

Ensuite, un des échantillons à analyser est placé dans le sas après nettoyage à l'éthanol. On effectue alors le pompage du sas afin d'obtenir un vide proche de celui de l'enceinte d'analyse. Une pression supérieure dans le sas risquerait de contaminer l'enceinte lors de l'ouverture de la vanne tiroir isolant ces deux parties de l'appareillage. L'échantillon est conservé dans le sas une nuit entière avant d'être introduit dans l'enceinte à l'aide du système de translation.

Lorsque le matériau à analyser est enfin placé sur l'élément chauffant, le système de translation est retiré et la vanne tiroir séparant le sas de l'enceinte d'analyse est refermée. L'ouverture de la vanne tiroir crée une légère remontée de la pression dans l'enceinte de mesure. Toutefois, dès la fermeture de celle-ci, le vide revient rapidement aux alentours de $2 \cdot 10^{-7}$ Pa. L'analyse ne débute que lorsque le vide de l'enceinte est revenu à cette position d'équilibre. Pour atteindre en surface de l'échantillon une température de 280°C , le cycle thermique est donc fixé de la manière suivante :

- ✓ Montée en température jusqu'à 450°C avec une rampe de $7^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,
- ✓ Palier 450°C pendant 2 heures,
- ✓ Descente en température avec une rampe de $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Comme pour le cycle thermique blanc, ce cycle est répété deux fois avec une durée de 2h30 entre le début de la descente en température du four du premier cycle (pour atteindre une température d'environ 45°C) et le démarrage du chauffage du second.

V.4.2. Analyses

Les analyses de thermodésorption ont été effectuées récemment, en raison de la mise en place tardive du dispositif expérimental. L'interprétation des résultats est donc délicate et les protocoles expérimentaux doivent être mieux contrôlés afin d'appréhender efficacement les phénomènes observés sur les surfaces de nos matériaux.

Toutefois, les analyses effectuées ont permis de donner quelques indications sur le comportement des matériaux lors de ces mesures de thermodésorption. Un certain nombre de molécules désorbées à la surface des différents alliages de l'étude ont été détectées. De plus, ces molécules sont identiques dans chaque cas. Seules les pressions partielles sont légèrement différentes. Les principales molécules détectées sont les suivantes :

- ✓ H₂ (2),
- ✓ CH₂ (14),
- ✓ CH₃ (15),
- ✓ CH₄ (16),
- ✓ OH (17),
- ✓ H₂O (18),
- ✓ CO ou N₂ (28),
- ✓ C₂H₆ (30),
- ✓ O₂ (32),
- ✓ C₂H₅-OH (46)

Les chiffres indiqués entre parenthèses correspondent aux numéros atomiques des molécules détectées.

Les analyses montrent que les proportions des groupements CH₂ et CH₃ sont faibles, mais existent, quel que soit le matériau considéré (*Figure V.21.*). On retrouve également des molécules telles que C₂H₆, O₂ ou encore C₂H₅-OH. Les molécules C₂H₆ proviennent certainement de la dissociation des molécules d'éthanol C₂H₅-OH, cet alcool ayant été utilisé pour le nettoyage de nos différents échantillons. Ensuite, avec des pressions partielles de plus en plus importantes, on identifie des molécules de méthane CH₄ et d'hydrogène H₂, ou encore des groupements d'ions hydroxydes HO⁻. La présence des hydroxydes résulte sûrement de la dissociation de molécules d'eau ou encore des molécules d'alcool.

Enfin, pour tous les échantillons analysés, les principales molécules détectées sont l'eau H₂O et le monoxyde de carbone CO.

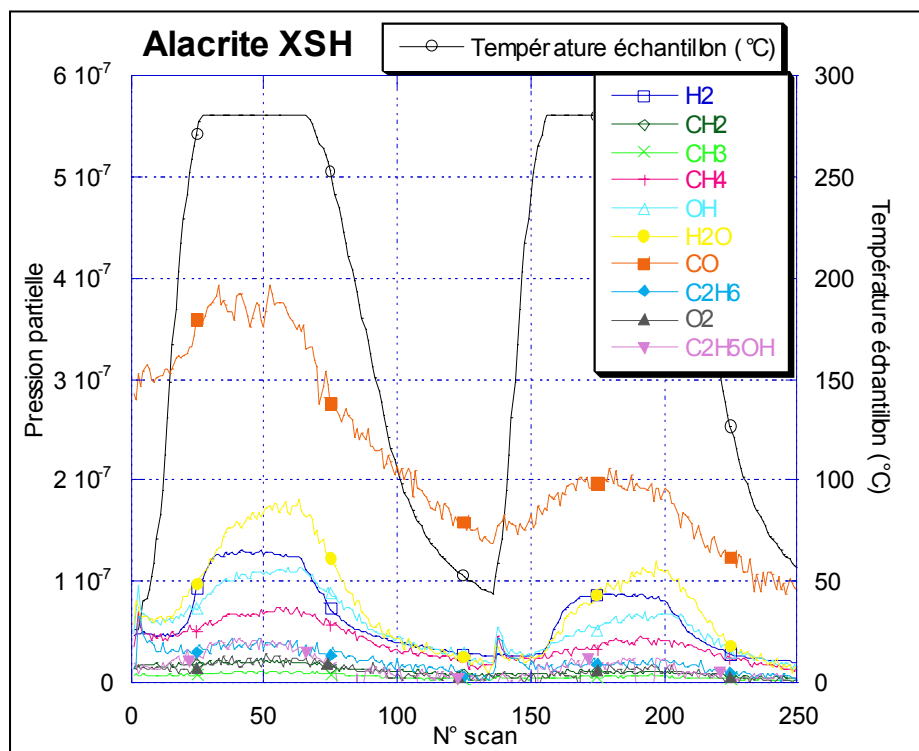
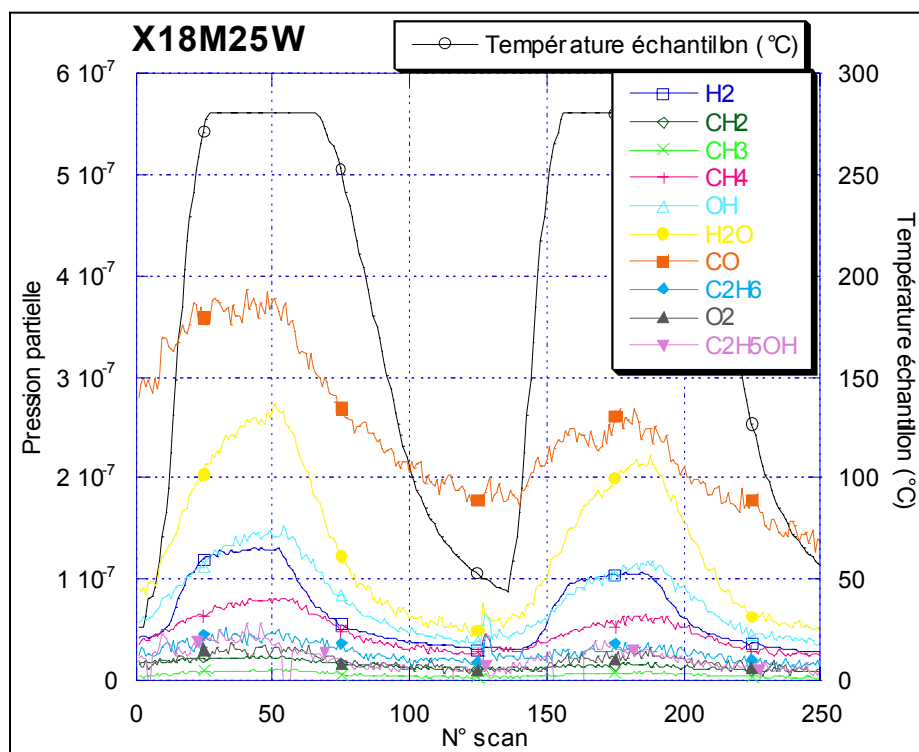
Aux vues des différents spectres observés, il apparaît que l'Alacrite XSH et l'acier inoxydable X18M25W désorbent moins que les superalliages à base de nickel. Il faut toutefois rester prudent sur l'interprétation du résultat obtenu sur l'alliage à base de cobalt en raison de la taille de l'échantillon analysé, largement supérieure à celle des autres matériaux.

L'échantillon couvre presque la totalité du porte-échantillon et donc on observe moins l'effet du dégazage de ce dernier (qui, pour rappel, est porté à 450°C alors que le spectre blanc a été réalisé à 280°C). Les superalliages à base de nickel semblent être les matériaux qui désorbent le plus, notamment l'Udimet 720. Cependant, là encore, il faut être réservé sur l'interprétation de ces mesures.

En revanche, il est observé une nette diminution du taux de dégazage lors de la répétition du cycle thermique. Il est possible d'affirmer que la thermodésorption a un effet nettoyant pour les différents matériaux. Cela pourrait être une piste à suivre pour la suite des études concernant le nettoyage des étalons de masse, en adaptant les températures et les temps de thermodésorption afin de ne pas dégrader la surface des étalons.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire qu'il est nécessaire de poursuivre les études sur ce dispositif expérimental afin d'améliorer les analyses de thermodésorption et pouvoir interpréter correctement les résultats obtenus. Par exemple, il sera nécessaire d'effectuer les mesures sur des échantillons de grandes dimensions pour s'affranchir au maximum des effets induits par le porte-échantillon.

Ensuite, pour différencier les différents éléments analysés, il sera nécessaire d'effectuer des expériences en appliquant un protocole bien défini. En effet, si deux éléments ont la même masse atomique, ils ne désorbent pas à la même température. Les essais consisteront à faire varier les rampes de chauffage, à modifier les températures de palier ainsi que les temps de maintien isotherme. Ces expériences futures permettront alors de déterminer les espèces qui désorbent, les températures de désorption, et par suite les énergies d'activation des différents composés.



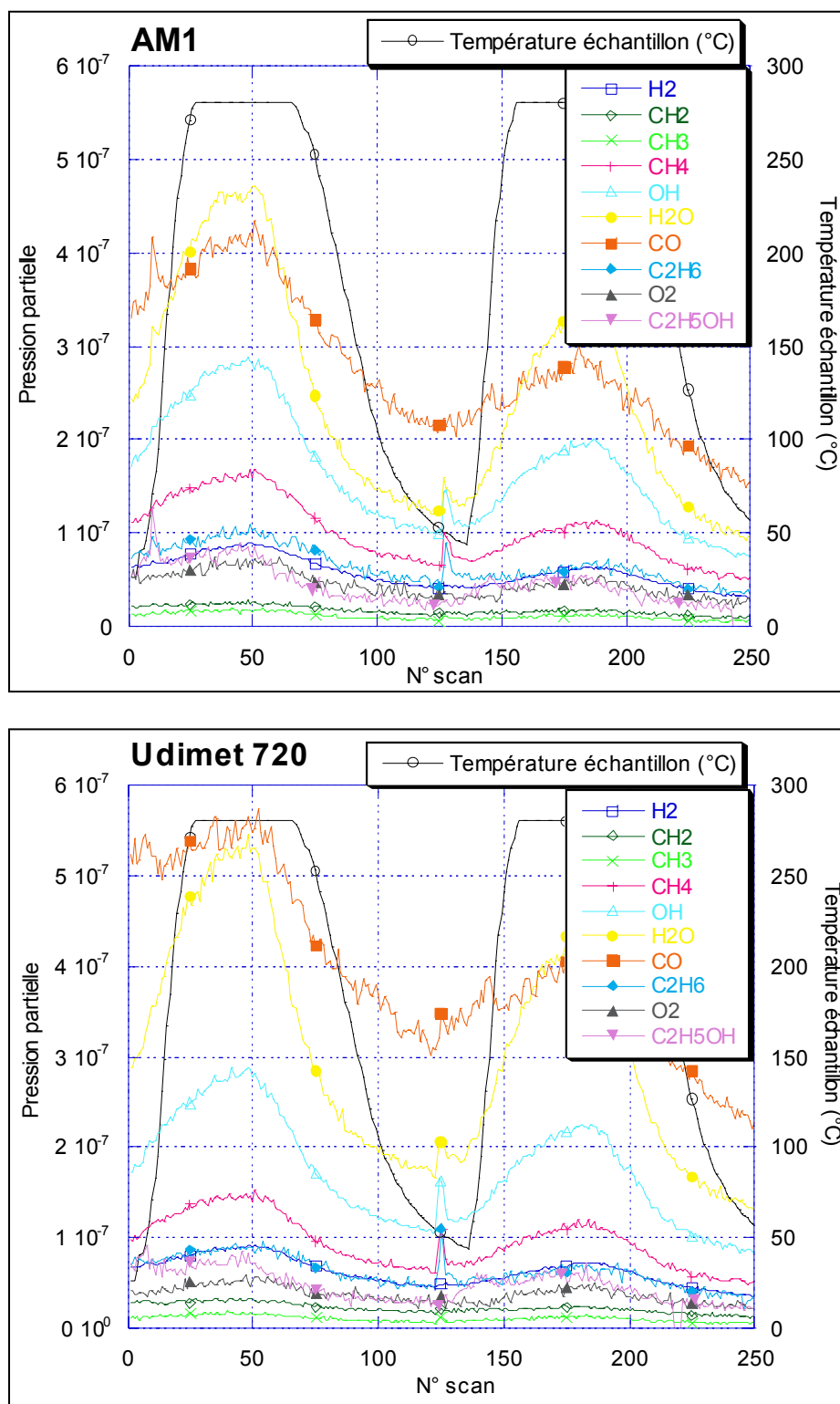


Figure V.21. : Pressions partielles des molécules désorbées à la surface des différents matériaux en fonction de la température de surface

V.5. Comparaisons de masse

V.5.1. Introduction

Le but de cette étude est de qualifier la stabilité des matériaux sélectionnés lors de leur transfert entre l'air et le vide et d'améliorer les incertitudes lors du raccordement des étalons industriels à la référence nationale en platine iridié. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le transfert air- vide de l'alliage de Pt-Ir10 a déjà été étudié par le BIPM et le NPL.

L'objectif initial était de comparer des échantillons d'AM1 et de Pt-Ir10 présentant des masses égales et des surfaces apparentes identiques. Cependant, il est rapidement apparu un problème : si les comparaisons dans le vide ne posent pas de souci particulier, les comparaisons dans l'air souffriront de la poussée d'Archimède en raison de la large différence entre les masses volumiques des deux alliages. En effet, lors d'une comparaison dans l'air entre 1 kilogramme en Pt-Ir10 ($m_v \approx 21530 \text{ kg.m}^{-3}$) et 1 kilogramme en acier inoxydable ($m_v \approx 8000 \text{ kg.m}^{-3}$), il faut appliquer une correction d'environ 90 mg due à la poussée de l'air.

Pour s'affranchir de la poussée d'Archimède, il apparaît donc nécessaire de pouvoir comparer des systèmes ayant des volumes équivalents. Pour cela, il a été décidé d'utiliser des échantillons de silicium monocristallin afin d'"abaisser" la masse volumique d'un étalon en platine iridié de façon plus importante qu'un étalon en AM1. Ce matériau (Si) présente une grande stabilité grâce à sa couche d'oxyde (silice SiO_2) formée instantanément en surface. Le BIPM et la PTB ont étudié la stabilité du silicium de façon approfondie lors du transfert air- vide, notamment pour le projet visant à déterminer la constante d'Avogadro.

V.5.2. Réalisation des empilements

Dans cette expérience, les deux échantillons de silicium ont des volumes différents, et donc des masses différentes. Cependant, afin d'évaluer les variations entre le platine iridié et les différents matériaux (aciers inoxydables, Alacrite XSH ou superalliages à base de nickel), il est nécessaire qu'ils aient une surface identique. Les cinq équations pour la réalisation de ces empilements sont donc

$$m(RS) + m(Si_1) = m(Pt-Ir10) + m(Si_2) \quad (V.1.)$$

$$V(RS) + V(Si_1) = V(Pt-Ir10) + V(Si_2) \quad (V.2.)$$

$$S(RS) + S(Si_1) = S(Pt-Ir10) + S(Si_2) \quad (V.3.)$$

$$S(RS) = S(Pt-Ir)10 \quad (V.4.)$$

$$S(Si_1) = S(Si_2) \quad (V.5.)$$

avec RS (références secondaires) désignant les aciers inoxydables, l'Alacrite XSH ou les superalliages à base de nickel

De plus, pour séparer les deux échantillons formant un empilement, nous avons utilisé trois fils de platine de diamètre 1 mm et formant un angle droit. La masse totale des fils de platine est d'environ 800 mg.

La résolution de ce système d'équations permet de déterminer les dimensions de chaque échantillon. On obtient les résultats suivants :

		V (cm ³)	S (cm ²)	m _v (g.cm ⁻³)	m (g)
Empilement 1	Platine	3,684 ± 8,6.10 ⁻⁴	28,7	21,53	79,3
	Silicium	13,836 ± 1,1.10 ⁻³	34,5	2,33	29,9
	Total	16,524 ± 2.10⁻³	63,2		109,2
Empilement 2	HE210	12,484 ± 7,8.10 ⁻⁴	30,8	7,99	100,0
	Silicium	3,940 ± 6,8.10 ⁻⁴	32,8	2,33	9,2
	Total	16,424 ± 1,5.10⁻³	63,6		109,2
Empilement 3	X18M25W	12,52 ± 7,8.10 ⁻⁴	30,8	8,01	100,0
	Silicium	3,940 ± 6,8.10 ⁻⁴	32,8	2,33	9,2
	Total	16,467 ± 1,5.10⁻³	63,6		109,2
Empilement 4	Alacrite XSH	10,948 ± 7,2.10 ⁻⁴	27,1	9,21	100,0
	Silicium	3,949 ± 6,8.10 ⁻⁴	32,8	2,33	9,2
	Total	14,898 ± 1,4.10⁻³	59,9		109,2
Empilement 5	AM1	11,578 ± 6,7.10 ⁻⁴	29,5	8,637	100,0
	Silicium	3,949 ± 6,8.10 ⁻⁴	32,8	2,33	9,2
	Total	15,53 ± 1,4.10⁻³	62,3		109,2
Empilement 6	U720	12,341 ± 7,6.10 ⁻⁴	30,6	8,103	100,0
	Silicium	3,949 ± 6,8.10 ⁻⁴	32,8	2,33	9,2
	Total	16,29 ± 1,4.10⁻³	63,4		109,2
Empilement 7	Waspaloy	12,138 ± 7,4.10 ⁻⁴	30,3	8,24	100,0
	Silicium	3,949 ± 6,8.10 ⁻⁴	32,8	2,33	9,2
	Total	16,08 ± 1,4.10⁻³	63,1		109,2
Fil platine		0,01	0,5	21,45	0,27
3 fils platine					0.809

Tableau V.4. : Dimensions des empilements destinés aux comparaisons de masse

Les différents échantillons formant les empilements ont été usinés et polis au Centre des Matériaux. Au cours du polissage, leur masse a été ajustée pour obtenir la valeur nominale désirée avec une précision inférieure à 90 mg. Seul le cylindre d'Alacrite XSH a été fourni par le LNE-INM (Figure V.22.).

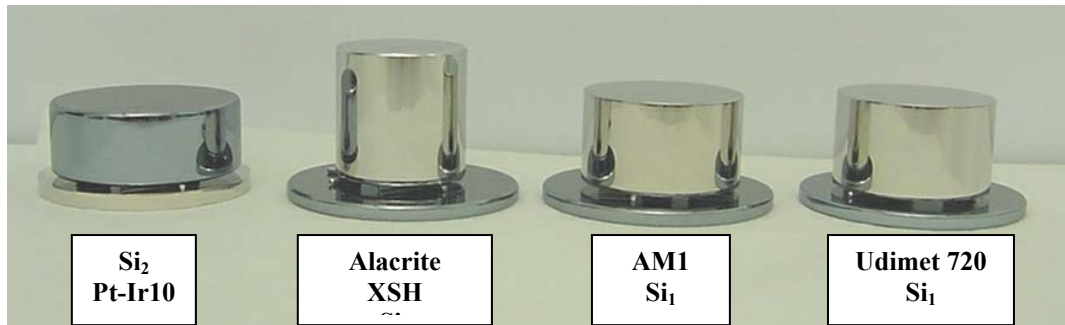


Figure V.22. : Empilements réalisés pour les comparaisons de masse

V.5.3. Protocole expérimental et résultats

Avant toute comparaison entre les différents empilements, les différents matériaux ont été nettoyés en utilisant la méthode la plus appropriée. Le platine iridié, l'Alacrite XSH et les superalliages à base de nickel ont été nettoyés suivant le protocole de nettoyage/lavage du BIPM. L'acier inoxydable et le silicium ont, quant à eux, été frottés à l'aide d'un tissu spécial (Milliken Anticon 100) imprégné d'un mélange 1:1 éthanol/diéthyl éther. Pour ces deux matériaux, le nettoyage appliqué correspond à celui effectué par Picard et Fang lors de l'étude de la sorption d'eau à la surface des étalons masse [Picard2004].

De plus, pour manipuler les différents étalons, des pinces de préhension ont été usinées afin de s'adapter à la taille de chaque échantillon.

Afin d'étudier la stabilité des différents matériaux par rapport au platine iridié lors du passage entre l'air et le vide, plusieurs transferts successifs ont été réalisés. En effet, Picard a constaté que le premier passage au vide montre une désorption plus importante que les suivants. Ce premier passage au vide agit comme un nettoyage qui retire une partie de la contamination hydrocarbonée et de l'eau contenue en surface [Picard2004]. Pour s'affranchir de ce phénomène, les différents empilements ont tous été placés et maintenus sous vide plusieurs fois successivement. Ainsi, on peut considérer que l'effet "nettoyant" du premier passage au vide n'est plus observé et que la stabilité après nettoyage des différents matériaux est atteinte.

Les premières séries de comparaisons ont été effectuées dans l'air. Pour cela, les différents empilements ont été placés dans le comparateur, centrés puis conservés plus de 48 heures avant le début des comparaisons. Cet intervalle de temps est nécessaire pour assurer la stabilisation de l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte du comparateur (équilibre de l'humidité relative sur les parois du comparateur et l'air) et pour permettre la mise en température des différents matériaux et ainsi limiter les effets de convection.

Lors des comparaisons dans l'air, la température, la pression et l'humidité relative sont mesurées afin de calculer la masse volumique de l'air à l'aide de la formule du BIPM 81/91.

Cette valeur est nécessaire pour apporter les corrections de poussée de l'air dues aux différences de volumes entre les différents empilements. En effet, malgré l'utilisation de cylindres de silicium, les différences de masse volumique entre les différents matériaux étudiés (entre 7980 et 9200 kg.m⁻³) font qu'il subsiste de légères différences de volume entre les empilements (*Tableau V.4.*). La température est mesurée à l'aide d'une sonde PT100, la pression avec un manomètre de type DPM1 et l'humidité relative avec un hygromètre à point de rosée.

Les comparaisons de masse sont effectuées la nuit pour s'affranchir au maximum des paramètres extérieurs, susceptibles de perturber les mesures : vibrations, entrée et sortie d'opérateurs des salles propres.

Le comparateur M-one disposant d'un carrousel à quatre postes, les mesures sur les six matériaux, en comparaison à l'empilement du platine iridié, ont été effectuées en deux cycles : aciers inoxydables (X18M2W et HE210) et Alacrite XSH tout d'abord, puis superalliages à base de nickel (AM1, Udimet 720 et Waspaloy) ensuite. Durant les transferts successifs entre l'air et le vide, les empilements restent en place dans le comparateur.

Les empilements sont comparés deux à deux suivant un ordre défini et suivant un cycle de type ABBA répété 6 fois consécutivement. Le premier cycle ABBA est systématiquement retiré du résultat final. Chaque résultat correspond donc à la moyenne de cinq cycles ABBA conservés, auquel on associe un écart type.

Le *Tableau V.5.* récapitule les variations de masse brutes observées des différents matériaux par rapport au platine iridié. Lors du passage de l'air au vide, les variations de masse sont comprises entre une centaine de microgrammes et environ 1,5 milligramme suivant le matériau considéré. Les plus petites variations sont observées pour les deux aciers inoxydables tandis que les plus fortes sont attribuées à l'Alacrite XSH. Les superalliages à base de nickel de l'étude présentent des variations oscillant entre 300 µg et 1,2 mg, l'Udimet 720 étant le matériau présentant les plus faibles évolutions.

		HE210 (9)/Ptrl		X18M25W (7)/Ptrl		XSH (12)/Ptrl		AM1 (4)/Ptrl		Waspaloy (13)/Ptrl		U720 (11)/Ptrl	
		Δm (μg)	S (μg)	Δm (μg)	S (μg)	Δm (μg)	S (μg)	Δm (μg)	S (μg)	Δm (μg)	S (μg)	Δm (μg)	S (μg)
Sous air	Série 1	-31400.94	0.39	15334.47	0.67	-3272.62	0.51	-3209.02	0.11	28454.46	0.39	2108.63	0.38
	Série 2	-31400.63	0.24	15335.58	0.3	-3272.78	0.51	-3207.92	0.31	28455.92	0.25	2109.22	0.15
	Série 3	-31401.77	0.51	15334.86	0.28	-3272.82	0.47	-3208.19	0.56	28455.61	0.23	2108.41	0.32
	Série 4	-31400.42	0.51	15335.84	0.72	-3272.73	0.48	-3208.81	0.33	28454.77	0.74	2108.22	0.5
Sous vide	Série 5	-31524.34	0.51	15261.09	0.23	-5211.65	0.3	-4409.32	0.27	27928.34	0.93	1822.21	0.22
	Série 6	-31524.3	0.11	15260.91	0.06	-5211.2	0.12	-4409.76	0.04	27928.23	0.11	1822.13	0.19
	Série 7	-31524.02	0.34	15262.07	0.19	-5210.11	0.41	-4410.08	0.39	27927.89	0.3	1821.84	0.17
	Série 8	-31523.96	0.32	15261.94	0.18	-5209.83	0.21	-4410.31	0.06	27927.83	0.08	1821.89	0.09
Sous air	Série 9	-31399.14	0.46	15337.31	0.37	-3273.75	0.57	-3210.56	0.18	28454.81	0.13	2108.31	0.57
	Série 10	-31400.14	0.12	15336.22	0.99	-3273.87	0.25	-3211.41	0.28	28454.63	0.26	2108.17	0.17
	Série 11	-31400.17	0.4	15335.83	0.33	-3273.53	0.57	-3211.8	0.33	28453.55	0.42	2108.05	0.67
	Série 12	-31400.58	0.51	15336.18	0.59	-3273.84	0.46	-3212.33	0.43	28453.14	0.55	2107.89	0.19
Sous vide	Série 13	-31523.9	0.39	15261.67	0.3	-5211.03	0.21	-4410.45	0.23	27927.06	0.21	1822.55	1.57
	Série 14	-31523.92	0.09	15261.64	0.13	-5210.7	0.31	-4409.01	0.24	27927.79	0.1	1822.46	0.12
	Série 15	-31523.72	0.21	15261.76	0.54	-5209.33	0.2	-4409.99	0.3	27928.22	0.09	1822.31	0.44
	Série 16	-31523.87	0.1	15262.05	0.16	-5209.3	0.17	-4410.03	0.1	27928.02	0.17	1822.27	0.08
Sous air	Série 17	-31399.78	0.33	15336.16	0.6	-3266.48	0.6	-3212.04	0.87	28454.81	0.25	2108.1	0.69
	Série 18	-31399.83	0.2	15336.49	0.43	-3266.34	0.27	-3211.04	0.87	28454.6	0.63	2108.06	0.73
	Série 19	-31399.64	0.43	15337.32	0.32	-3267.2	0.35	-3211.26	0.35	28453.61	0.49	2108.03	0.99
	Série 20	-31399.72	0.29	15336.98	0.37	-3266.6	0.28	-3210.68	0.16	28454.84	0.26	2107.97	0.64
Sous vide	Série 21	-31523.32	0.23	15262.36	0.31	-5210.59	0.14	-4409.02	0.05	27927.49	0.29	1822.45	0.06
	Série 22	-31523.59	0.12	15262.04	0.15	-5210.42	0.18	-4409.07	0.09	27928.31	0.04	1822.4	0.09
	Série 23	-31524.13	0.41	15261.81	0.29	-5209.69	0.09	-4409.78	0.19	27928.43	0.46	1822.78	0.64
	Série 24	-31523.86	0.08	15262.05	0.48	-5209.4	0.26	-4410.25	0.72	27928.34	0.44	1822.42	0.17
	Série 25	-31523.31	0.37	15262.2	0.26	-5208.84	0.11	-4410.03	0.32	27928.08	0.31	1822.28	0.51
	Série 26	-31523.62	0.14	15262.29	0.05	-5208.88	0.07	-4410.13	0.07	27928.15	0.07	1822.13	0.08
	Série 27	-31523.56	0.07	15262.07	0.79	-5208.72	0.11	-4409.97	0.24	27927.84	0.27	1822.01	0.15
	Série 28	-31523.59	0.08	15262.26	0.03	-5208.92	0.17	-4410.15	0.03	27927.74	0.09	1822.1	0.14
Sous air	Série 29	-31398.76	0.54	15336.81	0.53	-3261.76	0.34	-3203.38	0.36	28458.06	0.51	2110.26	0.49
	Série 30	-31399.21	0.31	15337.17	0.65	-3262.43	0.67	-3203.16	0.72	28458.48	0.17	2110	0.33
	Série 31	-31397.94	0.67	15338.52	0.44	-3262.82	0.46	-3203.22	0.57	28458.51	0.41	2109.74	0.83
	Série 32	-31397.5	0.26	15339.1	0.52	-3262.42	0.41	-3204.43	0.93	28456.24	0.81	2110.03	0.65
	Série 33	-31398	0.79	15338.48	0.47	-3263.17	0.31	-3202.34	1	28457.26	0.92	2110.14	0.76
	Série 34	-31398.22	0.3	15338.61	0.18	-3262.93	0.34	-3203.12	0.4	28456.75	0.52	2110.76	0.94
Sous vide	Série 35	-31522.81	0.26	15263	0.11	-5209.57	0.2	-4410.08	0.19	27927.23	0.21	1821.83	0.25
	Série 36	-31522.65	0.07	15262.86	0.16	-5209.88	0.15	-4408.72	0.09	27927.91	0.11	1822.79	0.13
	Série 37	-31522.83	0.24	15262.78	0.28	-5209.91	0.06	-4409.9	0.17	27928.71	0.1	1822.5	0.24
	Série 38	-31522.7	0.14	15262.62	0.33	-5209.73	0.35	-4409.98	0.07	27928.68	0.08	1822.57	0.11
	Série 39	-31522.91	0.46	15262.44	0.33	-5209.04	0.72	-4409.95	0.25	27928.5	0.24	1822.39	0.12
	Série 40	-31523.01	0.15	15262.37	0.26	-5209.37	0.28	-4409.89	0.07	27928.63	0.14	1822.57	0.1
Sous air	Série 41	-31397.33	0.57	15337.47	0.76	-3254.75	0.3	-3211.69	0.15	28454.38	0.21	2108.94	0.07
	Série 42	-31396.44	0.36	15338.47	0.34	-3254.38	0.64	-3211.87	0.16	28453.89	0.51	2109.16	0.11
	Série 43	-31398	0.4	15339.18	0.63	-3254.27	0.22	-3211.5	0.37	28454.22	0.69	2109.08	0.1
	Série 44	-31397.34	0.68	15339.59	0.64	-3254.6	0.84	-3211.67	0.18	28454.49	0.33	2108.96	0.26

Tableau V.5. : Variations de masse lors des transferts successifs air-vide des différents alliages de l'étude par rapport au platine iridié

Toutefois, ce tableau ne permet pas de visualiser la stabilité des matériaux lors des transferts successifs et surtout d'évaluer la reproductibilité de ces transferts. Pour étudier ces paramètres, nous avons procédé au calcul de la moyenne des premières séries de comparaisons effectuées dans l'air et dans le vide. Cette moyenne est alors soustraite des différentes séries de comparaisons, dans l'air ou dans le vide respectivement (Figure V.18.).

De cette façon, nous pouvons appréhender le comportement des différents alliages étudiés. En effet, si les aciers inoxydables montrent les plus faibles variations de masse par rapport au platine iridié lors du passage de l'air au vide, ce ne sont pas les alliages qui présentent la plus grande stabilité au cours des transferts successifs. Les variations observées pour ces deux matériaux sont relativement aléatoires et leur maintien dans une atmosphère donnée ne semble pas permettre d'atteindre une stabilité à long terme. Il existe toujours une évolution significative de la masse de ces matériaux par rapport à celle de l'alliage en platine iridié. De plus les écarts aux moyennes des premières séries dans l'air et dans le vide sont les plus importants pour ces deux alliages avec des variations atteignant $2,5 \mu\text{g}$, soit une évolution de la masse d'environ 80 ng.cm^{-2} par rapport au platine iridié.

En ce qui concerne l'Alacrite XSH, ce matériau révèle un comportement similaire aux aciers inoxydables. Lors des premiers transferts air-vide, la masse de l'alliage a même tendance à augmenter par rapport à celle du platine iridié. La sorption d'eau à la surface de ce matériau semble être plus rapide sur cet alliage, malgré une plus petite surface active de l'étalon utilisé pour cette étude (*Tableau V.3.*).

Pour deux des superalliages à base de nickel, l'AM1 et le Waspaloy, ces variations sont également significatives et le comportement des matériaux en fonction de l'atmosphère environnante est aussi aléatoire que pour les trois matériaux précédents. Seul l'Udimet 720 semble avoir un comportement proche de celui du platine iridié. En effet, les écarts aux moyennes sont les plus faibles pour ce matériau. Lors des 4 premiers transferts, les écarts observés sont inférieurs au microgramme ce qui représente une variation d'environ 30 ng.cm^{-2} , soit une monocouche d'eau. De plus, ce matériau atteint immédiatement une stabilité par rapport à l'alliage de platine iridié, dès son passage dans une atmosphère donnée. Son comportement lors des différents passages de l'air au vide (et inversement) est très proche de celui du platine iridié.

Cependant, il faut rester prudent quant à l'interprétation de ces résultats. En effet, les variations de masse observées restent relativement faibles, en raison des dimensions des étalons de l'étude. De plus, la procédure de polissage adoptée pour les différents échantillons (hormis l'alliage de platine iridié) a été la procédure donnant le meilleur résultat sur le monocristal AM1. Il est possible que l'état de surface final des différents étalons ne soit pas identique, ce qui augmenterait de façon significative la surface active et donc la sorption d'eau. Afin d'évaluer de façon plus significative l'évolution de la masse de ces différents matériaux par rapport à l'alliage de platine iridié, il sera nécessaire d'effectuer des mesures sur des étalons de 1kg, présentant une surface plus importante et d'étudier la rugosité des différents matériaux à la suite du polissage.

V.6. Synthèse

Nous avons étudié au cours de ce chapitre la réactivité de surface des différents matériaux destinés à la réalisation d'étalons de masse secondaires. Ces études ont consisté à mettre au point une procédure de polissage afin d'atteindre l'état de surface présentant la plus faible rugosité, puis à effectuer différents tests afin de comparer le comportement et la stabilité des différents matériaux. Ces tests ont comporté des essais de corrosion accélérés afin de caractériser les couches d'oxydes se formant en surface, des tests de thermodésorption pour connaître la nature des gaz et molécules présents en surface après le polissage et le nettoyage. Enfin, nous avons effectué des comparaisons de masse afin d'évaluer la stabilité de ces différents matériaux par rapport à l'alliage de platine iridié lors de transferts successifs entre l'air et le vide.

La mise au point de la procédure de polissage s'est effectuée sur le monocristal AM1. Nous avons montré que l'emploi d'une suspension d'alumine convient mieux qu'une suspension de silice colloïdale en raison de l'attaque préférentielle de la matrice γ , permettant de limiter ainsi les zones susceptibles d'être rapidement contaminées. Il faut désormais adapter cette procédure à l'Udimet 720, meilleur candidat pour le remplacement des aciers inoxydables pour la réalisation d'étalons de masse secondaires.

En effet, en plus d'une microstructure très propre (proche de celle du monocristal AM1, matériau modèle dans notre étude) et des propriétés requises par le cahier des charges en termes de dureté, de susceptibilité magnétique et de masse volumique, l'Udimet 720 a montré le meilleur comportement lors des différentes études effectuées dans ce chapitre, grâce notamment à la couche d'oxyde Cr_2O_3 , couvrant la surface et conférant ainsi un caractère inoxydable à l'alliage.

Tout d'abord, lors des tests d'oxydation accélérés, nous avons pu mettre en évidence que les prises de masse sont faibles et stables, quelle que soit l'atmosphère d'oxydation. Cela laisse supposer une épaisseur de couche d'oxyde relativement mince et uniforme, ce qui permet de découler sur une stabilité à long terme. Lors des tests de thermodésorption, l'Udimet 720 montre un comportement similaire aux autres matériaux. Les molécules et gaz présents en surface sont identiques aux autres alliages de l'étude. Enfin, cet alliage présente la meilleure stabilité massique par rapport à l'alliage de platine iridié lors des transferts successifs entre l'air et le vide. Les variations de masse observées sont très faibles et reproductibles.

En conclusion, nous avons décidé de poursuivre les études sur l'Udimet 720 pour valider (ou non) définitivement sa sélection comme matériau de référence pour la réalisation d'étalons de masse secondaires.

V.7. Références

- [Ahn2004]. Y. Ahn, J6Y. Yoon, C-W. Baek, Y-K. Kim, "Chemical mechanical polishing by colloidal silica-based slurry for micro-scratch reduction", 2004, *Wear*, **257**, pp 785-789
- [Basim2003]. G. B. Basim, B.M. Moudgil, "Slurry Design for chemical mechanical polishing", 2003, *KONA*, **21**
- [Bruckel2003]. P. Bruckel, "Oxydation de l'acier à outils X38CrMoV5 à 600°C-700°C et en présence de vapeur d'eau", 2003, *Thèse de doctorat de l'ENSMP*
- [Chateau1999]. E. Château, "Comportement et endommagement en fluage à haute température du superalliage forgé à base de nickel Udimet 720", 1999, *Thèse de doctorat de l'ENSMP*
- [Choi2005]. M-H. Choi, N-H Kim, J-H Lim, S-Y Kim, E-G Chang, "Agglomeration characteristic of particles in alumina slurry by addition of chemicals and milling process for Cu CMP", 2005, *Material Science & Engineering B*, **118**, pp306-309
- [Du2004]. T. Du, A. Vijayakumar, K. B. Sundaram, V. Desai, "Chemical mechanical polishing of nickel for applications in MEMS devices, 2004, *Microelectronic Engineering*, **75**, pp 234-241
- [Estragnat2004]. E. Estragnat, G. Tang, H. Liang, S. Jahanmir, & al., "Experimental investigation on mechanisms of silicon chemical mechanical polishing", 2004, *Journal of Electronic Materials*
- [Göken1996]. M. Göken, H. Vehoff, "Quantitative metallography of structural materials with the atomic force microscopy", 1996, *Scripta Materialia*, **35**, n°8, pp 983-989
- [Haidar2005]. Y. Haidar, "Etude en champ proche et en champ lointain de surfaces métalliques: apport des microscopies à sonde locale à l'étude des étalons de masse", 2005, *Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne*.
- [Holmes1968]. D.R. Holmes, "New corrosion-resistant high temperature heat exchanger materials", 1968, *Corrosion Science*, **8**, pp 603-622
- [Jang2000]. M. C. Jang, K. Joo, K. H. Auh, "CMP(chemical mechanical polishing) characteristics of langasite single crystals for SAW filter application", 2000, *Journal of ceramic processing research*, **1**, n°1, pp 1-8
- [Kempf1998]. M. Kempf, M. Göken, H. Vehoff, "Nanohardness for studying local mechanical properties of metals", 1998, *Applied Physics A*, **A 66**, pp 843-846

[Molins 1993-1]. R. Molins, E. Andrieu, "TEM Investigation of the Oxidation of Nickel-based Superalloys and Ni-Cr Alloys", 1993, *Microscopy of Oxidation-2*, Ed. Newcomb and Bennett, The Institute of Materials, pp 162-171

[Molins1993-2]. R. Molins, E. Andrieu, "Analytical TEM study of the oxidation of nickel based superalloys", 1993, *High Temperature Corrosion 3*, Les Editions de Physique, pp 469-475

[Picard2004]. A. Picard, H. Fang, "Methods to determine water vapour sorption on mass standards", 2004, *Metrologia*, **41**, pp333-339

[Pietsch1995]. G.J. Pietsch, Y.J. Chabal, G.S. Higashi, "The atomic-scale removal mechanism during chemo-mechanical polishing of Si(100) and Si(111)", 1995, *Surface Science*, **331-333**, pp395-401

[Seo2004]. Y-J. Seo, W-S. Lee, P. Yeh, "Improvements of oxide-chemical mechanical polishing performances and aging effect of alumina and silica mixed abrasiv slurries", 2004, *Microelectronic Engineering*, **75**, pp 361-366

[So2001]. J-H. So, S. H. Bae, S-M Yang, D. H Kim, "Preparations of silica slurry for wafer polishing via controlled growth of silica seeds", 2001, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **18**, 547-554

**CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

Nous avons vu dans cette étude que le kilogramme reste la seule unité de base du Système International d'unités (SI) dont la définition repose sur un étalon matériel, et non sur des constantes fondamentales de la physique. Cette définition pose de nombreux problèmes dont les principaux sont:

- ✓ La stabilité du prototype n'est pas vérifiée et les variations ne peuvent être correctement quantifiées,
- ✓ Les valeurs des copies nationales ne peuvent pas être vérifiées au plus haut niveau sans être directement comparées à \mathcal{K} . Le fait qu'un seul étalon assure la traçabilité de l'unité de masse à l'échelle mondiale n'est pas non plus sans poser d'importants problèmes de logistique.

Afin d'adapter le SI aux besoins croissants de la science et de la technologie, il s'avère indispensable de redéfinir le kilogramme à partir de constantes fondamentales. Une nouvelle définition s'imposera lorsque la relation entre la masse et une des constantes fondamentales atteindra une incertitude relative inférieure à 10^{-8} .

Depuis 1995 et la 20^{ème} CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesures), plusieurs laboratoires nationaux de métrologie ont débuté des expériences diverses et variées pour tenter de redéfinir le kilogramme par rapport à une constante fondamentale. Les deux approches possibles sont basées sur des mesures électriques ou sur le "comptage" d'atomes. La première voie vise à relier l'unité de masse à la constante de Planck, la seconde à la constante d'Avogadro.

Les mesures électriques, en particulier l'expérience de la balance du watt, sont actuellement les approches les plus prometteuses. La France a ainsi choisi en 2000 de débiter une expérience de balance du watt, à la suite de différents montages expérimentaux déjà mis en place par le NPL, le NIST et le METAS. D'ailleurs, très récemment, le BIPM a également décidé de se lancer dans la réalisation d'une telle expérience. En fonction de l'avancée des différents projets, chacun basé sur des montages expérimentaux bien différents, il est envisagé de redéfinir l'unité de masse lors de la Conférence Générale des Poids et Mesures en 2011.

La balance du watt vise à améliorer la définition de l'unité de masse, le kilogramme, en égalant une puissance mécanique par une puissance électrique. Les mesures électriques étant mesurées en termes de tension Josephson et basées sur l'effet Hall quantique, la masse peut être directement reliée à la constante de Planck. La connaissance de la masse permettra de déterminer la constante de Planck. Inversement, l'invariance de la constante de Planck constituera une référence à partir de laquelle la stabilité de l'étalon de masse pourra être évaluée à tout moment.

Toutefois, dans l'expérience française de la balance du watt, il n'est pas possible d'envisager l'utilisation du platine iridié pour réaliser l'étalon de masse de référence, en raison de la susceptibilité magnétique de l'alliage. Par ailleurs, l'expérience de la balance du watt

étant réalisée sous vide et le Prototype International \mathfrak{K} étant conservé dans l'air, il est nécessaire de disposer d'un étalon de forte masse volumique (la plus proche de celle du Pt-Ir10) afin de limiter au maximum les effets de surface ainsi que les corrections de poussée de l'air lors du raccordement de l'étalon de masse destiné à l'expérience de la balance du watt à la référence internationale du kilogramme \mathfrak{K} .

En remplacement de l'alliage de platine iridié, alliage actuellement parfaitement maîtrisé en terme d'élaboration aux vues de sa microstructure très homogène, plusieurs pistes ont été envisagées. Dans un premier temps, des alliages dentaires commerciaux à base d'or et de platine ont été étudiés, en raison de la faible susceptibilité magnétique de l'or (10 fois inférieure à celle du platine) et de la forte masse volumique de ces alliages permettant de limiter la surface active d'un étalon. Toutefois, la caractérisation microstructurale des différents alliages a mis en évidence une structure fortement hétérogène en raison des nombreux éléments d'alliages ajoutés pour l'obtention des caractéristiques recherchées pour la réalisation de prothèses dentaires.

Malgré cet échec, les recherches se sont poursuivies sur ce type d'alliages avec le CECM. Les alliages fournis ont été des alliages binaires à base d'or contenant 12% en masse de platine afin d'étudier la faisabilité d'un matériau homogène. Bien que l'homogénéité chimique ait pu être vérifiée, la dureté de ces matériaux, en dépit des traitements thermo-mécaniques réalisés, n'a jamais atteint la valeur minimale requise par le cahier des charges.

Les recherches se sont alors orientées vers une société suisse, spécialisée dans l'élaboration de métaux précieux pour l'industrie bijoutière, PX Group. Après discussion concernant notre application, l'utilisation d'un alliage à base d'or et de platine semblait très judicieuse. Peut-être suffirait-il de changer les teneurs des différents éléments de l'alliage ou encore d'ajouter en faible quantité un élément durcisseur tel que le bore, le gallium ou le titane, couramment utilisé en bijouterie?

De nouvelles expériences furent donc entreprises en ce sens. De plus, aux vues de notre cahier des charges requérant une dureté élevée et une bonne homogénéité chimique, PX Group proposa également de s'orienter vers des alliages connus pour ces propriétés : des alliages d'or 18 carats (75% en masse d'or) avec des teneurs variables en cuivre et en argent. Bien que le cuivre et l'argent soient moins nobles que l'or ou le platine, la métallurgie de ce type d'alliages est bien connue. De plus, un léger ajout de platine permettrait de rendre l'alliage plus noble tout en le durcissant. C'est ainsi que PX Group entreprit la réalisation de six échantillons de compositions différentes : quatre à base d'or et de platine et deux alliages d'or 18 carats.

Les différents alliages à base d'or et de platine réalisés par PX Group, avec ou sans additif, n'ont pas été à la hauteur des résultats escomptés. Si l'homogénéité chimique était atteinte, c'est la dureté qui n'atteignait pas la valeur désirée. Et lorsque la dureté requise était atteinte, c'est l'homogénéité en volume qui n'était pas satisfaisante.

Seuls les alliages d'or 18 carats ont montré de nettes améliorations par rapport aux alliages précédemment étudiés : La faible susceptibilité magnétique requise est assurée, les alliages montrent une capacité de durcissement largement suffisante (supérieure à 200 Hv pour les deux alliages étudiés), et enfin l'homogénéité chimique est rapidement atteinte. Des traitements thermiques plus appropriés permettraient même d'améliorer la microstructure afin de valider ce type d'alliages comme candidat pour la réalisation de l'étalon de masse de la balance du watt.

En parallèle de ces études visant à définir un alliage à base d'or pour la réalisation de l'étalon de référence dans l'expérience de la balance du watt française, les recherches se sont également orientées vers d'autres matériaux, pour palier à un éventuel échec de ces alliages de métaux précieux. D'une part, le silicium en raison de la couche d'oxyde protectrice formée instantanément en surface. Le matériau a d'ailleurs été largement étudié dans le cadre du projet Avogadro. Toutefois, sa faible masse volumique empêche son utilisation. D'autre part, l'iridium présente une masse volumique très élevée et une dureté à l'état pure convenable. Mais c'est l'élaboration d'un matériau homogène qui reste délicate actuellement.

Il est ressorti de cette première partie d'étude que l'alliage en platine iridié composant la référence internationale \mathcal{R} est un alliage très bien contrôlé actuellement et que peu d'alliages de métaux précieux parviennent à atteindre ce degré d'homogénéité et de stabilité. Le choix de ce matériau, datant pourtant de 1879, montre que les métallurgistes de l'époque avaient extrêmement bien étudié la question et étaient parvenu à réaliser un étalon de masse de référence mondiale avec la meilleure pérennité possible de la grandeur masse. Malheureusement, cet alliage ne peut pas être considéré pour l'expérience française de la balance du watt.

Le prochain objectif de l'étude pour la définition d'un nouvel alliage métallique pour la réalisation de l'étalon de masse de la balance du watt concerne donc principalement les alliages d'or 18 carats. Hormis l'amélioration de leur microstructure, les étapes suivantes seront l'étude des phénomènes intervenant à leur surface, tant au niveau du polissage et du nettoyage qu'au niveau de la stabilité de la masse lors du passage air-vide et à long terme dans une atmosphère définie. Pour cela, les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude pour la définition de nouveaux alliages métalliques pour la réalisation d'étalons de masse de référence secondaires seront utilisées (cf. chapitre V) : tests de polissage et de nettoyage, tests de corrosion accélérés et de thermodésorption, ou encore comparaisons de masse pour évaluer la stabilité de l'alliage sélectionné lors de son transfert entre l'air et le vide par rapport au platine iridié. Seules ces études permettront de valider (ou non) définitivement le matériau destiné à la réalisation de l'étalon de la balance du watt.

Dans la seconde partie de notre étude, nous nous sommes intéressés aux matériaux destinés à assurer la dissémination de la grandeur masse des sous multiples aux multiples du kilogramme de 1 mg à 5 tonnes. En effet, si la communauté des métrologues vise à redéfinir l'unité de masse en la reliant à une constante invariante de la nature, il n'en demeure pas moins que la seule façon, à l'heure actuelle, d'assurer cette dissémination est d'effectuer des comparaisons d'étalons de masse. Ces étalons de référence secondaires doivent être raccordés métrologiquement au Prototype International \mathcal{K}

Pour des raisons évidentes de coût, la réalisation de ces multiples et sous multiples ne peut pas être effectuée dans un alliage de métaux précieux. Ces étalons sont donc principalement des alliages commerciaux en acier inoxydable, spécialement développés pour la métrologie des masses. Toutefois les susceptibilités magnétiques sont relativement élevées ce qui favorise les interactions avec les comparateurs de masse et les duretés sont relativement faibles ce qui rend délicate l'obtention de surfaces présentant un aspect "poli miroir" et facilite l'usure des étalons lors des fréquentes manipulations. De plus, l'instabilité de leur masse est supérieure à celle des étalons en platine iridié.

Comme les besoins de l'industrie vont toujours grandissant (les incertitudes demandées pour des étalonnages courants atteignent 10^{-7} en valeur relative), la stabilité des étalons de référence secondaires des laboratoires nationaux de métrologie doit être la meilleure possible. Pour profiter de l'amélioration attendue de la définition de l'unité de masse avec les expériences de type balance du watt, la définition de nouveaux matériaux pour la réalisation d'étalons de masse secondaires devient indispensable, en établissant une relation entre l'homogénéité en volume des matériaux et leur comportement pondéral.

Cette seconde partie de l'étude a donc consisté tout d'abord à effectuer la caractérisation métallographique des matériaux actuels puis à sélectionner de nouveaux alliages susceptibles de convenir à la réalisation d'étalons de masse de référence secondaires en s'intéressant tout d'abord aux modes d'élaboration et aux compositions. Le cahier des charges est identique à celui de l'étalon de masse de la balance du watt. L'élaboration doit être propre et contrôlée afin d'éviter toute porosité ou gaz occlus, la composition chimique doit être exempte de fer pour limiter la susceptibilité magnétique, la dureté doit être suffisante La masse volumique de l'alliage, elle, doit être la plus proche possible de 8000 kg.m^{-3} .

La caractérisation métallurgique des aciers inoxydables austénitiques s'est effectuée sur deux alliages utilisés par deux fabricants d'étalons de masse du plus haut niveau métrologique. La microstructure révèle une certaine hétérogénéité avec des tailles de grains relativement dispersées. Toutefois, ces alliages sont homogènes chimiquement grâce à des modes d'élaboration relativement contrôlés. Leur remplacement s'avère toutefois nécessaire en raison de la susceptibilité magnétique trop élevée et de la dureté insuffisante.

Nous avons aussi caractérisé l'Alacrite XSH, alliage à base de cobalt envisagé pour servir de référence secondaire. Cet alliage présente quelques améliorations par rapport aux aciers inoxydables, mais son utilisation reste limitée, notamment en raison de sa masse volumique trop importante.

De nouveaux alliages ont été sélectionnés après une étude bibliographique. Deux alliages à base de cuivre ont été étudiés, mais ont été rapidement écartés en raison de leur hétérogénéité microstructurale et des propriétés physiques insuffisantes

Des superalliages à base de nickel ont alors été considérés. Nous nous sommes tout d'abord penchés sur un monocristal, l'AM1. Bien que cet alliage ne soit pas disponible commercialement et que la réalisation de pièces dans les dimensions souhaitées ne soit pas envisageable, le matériau a été conservé comme modèle de l'étude en raison de sa microstructure très contrôlée. Des traitements thermiques appropriés ont alors été appliqués à deux superalliages commerciaux polycristallins afin d'optimiser leur microstructure. Un des traitements a permis d'aboutir à une microstructure proche de celle du monocristal sur un des alliages, l'Udimet 720. De plus, sa dureté est élevée et sa susceptibilité magnétique est 10 fois inférieure à celles des aciers inoxydables. Cet alliage se positionne donc comme un bon candidat au remplacement des aciers inoxydables.

L'étape suivante pour la définition d'un nouvel alliage métallique pour le remplacement des aciers inoxydables a été la caractérisation de la réactivité de surface. Tout d'abord, nous avons mis au point une méthode polissage pour obtenir un état de surface présentant la meilleure planéité et la plus faible rugosité. Les différents tests ont été réalisés sur l'AM1, le traitement thermique optimisé de l'Udimet 720 donnant une structure proche de celle du monocristal n'ayant pas encore été défini. Il reste à adapter la procédure définie au polycristal.

Ensuite, nous avons réalisé des tests de corrosion accélérés pour étudier la prise de masse et la croissance des couches d'oxydes en surface des différents matériaux en fonction de l'atmosphère environnante. L'Udimet 720 a montré un comportement très stable, quelle que soit l'atmosphère. La prise de masse est faible et la stabilité est rapidement atteinte. En revanche les trois autres matériaux de l'étude ont montré des comportements moins stables. L'acier inoxydable et le monocristal ont des prises de masse croissantes et continues. L'Alacrite XSH montre des prises de masse faibles en atmosphère humide mais la surface apparaît fortement dégradée lors de l'oxydation sous air sec.

Des analyses de thermodésorption ont également été effectuées. Il a pu être montré que les molécules désorbant de la surface sont identiques pour chacun des quatre matériaux. Toutefois, cette méthode d'analyse ayant été développée très récemment, des tests supplémentaires doivent être effectués pour optimiser les protocoles expérimentaux et améliorer la caractérisation des phénomènes intervenant à la surface des différents alliages.

Enfin, la dernière technique utilisée pour évaluer la stabilité des différents alliages a été la réalisation de comparaisons de masse des alliages par rapport au platine iridié formant la référence internationale. Les mesures se sont effectuées dans l'air et dans le vide pour étudier la stabilité des alliages par rapport à l'alliage Pt-Ir et évaluer leur comportement lors de transferts successifs d'une atmosphère à l'autre. Là encore, l'Udimet 720 s'est révélé être l'alliage le plus stable par rapport à l'alliage de métaux précieux.

En conclusion de cette seconde partie d'étude, nous avons pu montrer que les aciers inoxydables utilisés actuellement en métrologie des masses pour la réalisation d'étalons de référence secondaires pouvaient être remplacés par de nouveaux alliages présentant un certain nombre d'avantages. L'Udimet 720 se place comme un candidat potentiel pour la réalisation de ces étalons de référence. Les études concernant la stabilité de cet alliage doivent être poursuivies pour valider définitivement le matériau, notamment en ce qui concerne la stabilité de la surface.

Pour conclure de façon générale sur cette étude, nous avons mis en évidence que le contrôle de l'élaboration des différents alliages pour la réalisation d'étalons de masse est un paramètre très important. La propreté métallurgique de la référence internationale en est un exemple.

Bien qu'il reste une quantité de travail importante pour valider le choix des différents matériaux pour l'application balance du watt ou les références secondaires, ce travail a permis d'ouvrir de nombreuses voies pour la sélection optimales des matériaux et des techniques appropriées pour suivre et comprendre la stabilité de la masse.

ANNEXES

ANNEXE 1

Attaques chimiques ou physiques utilisées pour la mise en évidence des microstructures

Alliages	Attaque
<i>Platine iridié</i>	Eau régale (HNO ₃ + 2 HCl), 65-75°C, 7-10 min Attaque PIPS de lames minces
<i>Or platiné</i>	Eau régale (HNO ₃ + 2 HCl), 0°C, 1 min
<i>Iridium</i>	Attaque PIPS de lames minces
<i>Acier inoxydable</i>	V2A Beize 70-80°C, 30 sec
<i>Alacrite XSH</i>	100mL HCl froid + 10 mL H ₂ O ₂ 30% froid, 10 sec Ou Attaque ionique
<i>Alliages à base de cuivre</i>	Réactif d'Alexandre
<i>Superaliages à base de nickel</i>	Eau régale (HNO ₃ + 2 HCl) , 0°C, 1-5 min Ou Kalling sans eau, 20°C, 1 min

ANNEXE 2

Théorie de la détermination de la susceptibilité magnétique volumique

On considère un échantillon homogène présentant une susceptibilité magnétique volumique isotrope χ , et une faible aimantation permanente, M , définie comme le moment magnétique par unité de volume en absence de champ appliqué. L'erreur magnétique commise en métrologie des masses est alors désignée par une force magnétique verticale qui peut être approximée par :

$$F = -\frac{\mu_0}{2} \frac{\partial}{\partial z} \int \chi' H.H.dV - \mu_0 \frac{\partial}{\partial z} \int M.H.dV$$

avec $\chi' = \chi - \chi_a$

χ : susceptibilité magnétique volumique de l'échantillon

χ_a : susceptibilité magnétique volumique de l'air ($3,6 \cdot 10^{-7}$)

μ_0 : perméabilité magnétique du vide ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$)

H : champ magnétique produit par l'aimant

L'axe Z est parallèle à \vec{g}

Cette équation est seulement valide pour de faibles valeurs de χ_v . On suppose aussi que la susceptibilité de l'alliage est linéaire et indépendante du champ appliqué, si ce dernier est inférieur à 4 kA.m^{-1} . Enfin, on suppose que l'effet de l'aimantation permanente peut être simplement ajouté comme un terme séparé de l'aimantation induite $\chi'H$. L'aimantation permanente est constante en amplitude et direction à travers tout l'échantillon et est indépendante de H en champ faible. Cela nous permet de simplifier l'équation de la force comme suit :

$$F = -\frac{\mu_0}{2} \frac{\partial}{\partial z} \int \chi' H.H.dV - \mu_0 M_z \frac{\partial}{\partial z} \int H_z.dV - \mu_0 M_x \frac{\partial}{\partial z} \int H_x.dV - \mu_0 M_y \frac{\partial}{\partial z} \int H_y.dV$$

avec M_z, M_x, M_y : composantes verticale et horizontales de M . Elles changent donc avec l'orientation de l'échantillon.

Sans la connaissance des champs magnétiques et des gradients au sein de la balance, ce modèle n'amène pas plus loin. Il est seulement possible de dire que compte tenu de la géométrie des échantillons (e.g. cylindres), ils peuvent être retournés sans changer la contribution de la susceptibilité, tandis que le signe de M_z est inversé.

Kochsiek a considéré que le champ magnétique variait linéairement sous la forme :

$$H(x, y, z) = H(z) = h_0 + h_1.z$$

avec h_0 et h_1 constantes.

Il a ainsi estimé que les matériaux retenus pour la réalisation d'étalons de masse devaient présenter une susceptibilité magnétique volumique inférieure à 0,003 et une aimantation permanente M_z inférieure en valeur absolue à $0,3 \text{ A.m}^{-1}$. Ces valeurs ont été obtenues dans l'hypothèse d'un champ magnétique au centre de la masse h_0 de 100 A.m^{-1} (soit deux fois et demi la valeur du champ terrestre) et d'un gradient h_1 de -5000 A.m^{-2} .

Par cette considération, l'expression de la force magnétique devient :

$$F = -\frac{\mu_0}{2} \frac{\partial}{\partial z} \int \chi' H_z \cdot H_z \cdot dV - \mu_0 M_z \frac{\partial}{\partial z} \int H_z \cdot dV$$

En considérant un échantillon sous forme de plaque semi-infinie et en approximant que l'aimant est sphérique et uniformément aimanté tout au long de son axe, seule la première intégrale est différente de 0. De plus, pour de grands échantillons, un aimant cylindrique produit la même force qu'un aimant sphérique d'égal moment. Et même s'il est bien connu qu'il est impossible d'aimanter uniformément des aimants cylindriques, l'approximation est bonne pour les aimants (Nd-Fe-B) utilisés.

En pratique, les effets des champs parallèles à l'axe de l'aimant, incluant les effets de la balance elle-même, sont supprimés en prenant la moyenne des forces résultantes des deux orientations opposées de l'aimant. La force résultant de l'interaction entre l'aimant et un échantillon (de géométrie quelconque et présentant une susceptibilité petite devant 1) lorsqu'ils sont retournés l'un après l'autre, est alors donnée par la relation suivante :

$$F = (\chi - \chi_a) \times \frac{\mu_0}{2} \times \frac{\partial}{\partial z} \int H \cdot H dV$$

En définissant par H_m la valeur maximale du champ auquel est soumis l'échantillon (sur sa face inférieure), l'expression précédente devient dans le cas d'une plaque semi-infinie distante de Z_0 du centre de l'aimant :

$$F_m = (\chi - \chi_a) \frac{3\pi\mu_0}{16} H_m^2 \cdot Z_0^2$$

De plus, l'aimant peut être assimilé à un dipôle magnétique de moment m dirigé selon la verticale, du fait de sa faible taille (5 mm de diamètre et de hauteur). On a alors H_m donné par l'expression :

$$H_m = \frac{m}{2\pi \times Z_0^2}$$

La force exercée par l'aimant sur la plaque semi-infinie devient alors :

$$F_m = (\chi - \chi_a) \frac{3\mu_0 \times m^2}{64\pi \times Z_0^4}$$

L'expression précédente est valable uniquement dans le cas d'une plaque semi-infinie. Pour des échantillons de forme cylindrique de hauteur h et de rayon r, il apparaît un terme de correction géométrique G défini par :

$$G = 1 - \left[\frac{Z_0}{Z_1} \right]^4 - \frac{1 + \left(\frac{r}{\sqrt{3}Z_0} \right)^2}{\left[1 + \left(\frac{r}{Z_0} \right)^2 \right]^3} + \left[\frac{Z_0}{Z_1} \right]^4 \frac{1 + \left(\frac{r}{\sqrt{3}Z_1} \right)^2}{\left[1 + \left(\frac{r}{Z_1} \right)^2 \right]^3}$$

avec $Z_1 = Z_0 + h$

La force de l'interaction entre l'aimant et l'échantillon est alors :

$$F = F_m \times G$$

La formule de la susceptibilité magnétique volumique devient donc :

$$\chi = \frac{64\pi \times Z_0^4 F}{3\mu_0 m^2 G} + \chi_a$$

On s'aperçoit, d'après cette formule, que la détermination de la susceptibilité magnétique volumique d'un échantillon passe par la détermination de F et Z_0 . La valeur Z_0 est calculée à partir d'un étalon de susceptibilité connue, en appliquant la formule ci-dessus, mais en effectuant le calcul à l'inverse. L'étalon de susceptibilité magnétique est un alliage de cuivre dont la susceptibilité magnétique volumique a été déterminée par le BIPM (ARCAP AP1M, $\chi=1,62.10^{-4}$). La force F est, quant à elle, déterminée à partir de la moyenne de la variation de masse apparente. Elle résulte de la moyenne des variations de masse mesurées, d'une part, lorsque l'échantillon est placé sur le pont dans différentes orientations et positions afin d'annuler l'effet d'une éventuelle aimantation, et d'autre part, lorsque l'aimant est positionné vers le haut ou vers le bas afin de supprimer la composante verticale due aux champs parallèles à son axe, multipliée par l'accélération de la pesanteur \vec{g} .

Résumé

L'unité de masse, le kilogramme, est la dernière unité de base du système international à être définie par un étalon matériel. Sa définition, datant de 1901, se trouve limitée par la stabilité du matériau formant le prototype international. Des dérives allant jusqu'à 2 μg par an sont d'ailleurs observées au niveau des copies du prototype international en platine iridié. Pour tenter d'améliorer la précision sur la détermination de l'unité de masse, différentes expériences ont débuté afin de relier le kilogramme à une constante fondamentale de la physique. L'un de ces programmes a pour nom "balance du watt" et vise à établir un lien entre des mesures mécaniques et des mesures électriques. Cette voie se présente à l'heure actuelle comme l'expérience la plus prometteuse. Dans le dispositif expérimental français, l'utilisation de l'alliage de Pt-Ir n'est pas envisageable comme étalon de masse de référence. Les recherches se sont alors orientées vers des alliages en or platiné et autres métaux précieux.

En parallèle la dissémination de l'unité de masse aux multiples et sous multiples du kilogramme de 1 g à 10 kg s'effectue généralement à l'aide d'étalons en acier inoxydable. Si la stabilité de la masse du prototype international n'est pas assurée, ce phénomène est encore plus accentué au niveau de ces étalons secondaires. Pour profiter de l'amélioration attendue de la conservation de l'unité de masse, il faut améliorer la stabilité de ces étalons. La caractérisation de nouveaux alliages métalliques pour réaliser des étalons et l'étude de leur stabilité devient donc nécessaire.

MOTS-CLÉS : kilogramme, étalons de masse, platine iridié, or platiné, superalliages, élaboration, homogénéité, rugosité, stabilité de la masse, inertie chimique.

Abstract :

The unit of mass, the kilogram, is the last base unit of the International System of Units (SI) defined by a material artefact. This definition is limited by the stability of the material that forms the international prototype. In fact, deviations that can reach 2 $\mu\text{g}\cdot\text{year}^{-1}$ are observed at the level of the official copies of the international prototype made of platinum iridium. In order to improve the stability of the unit of mass, several experiences began to link the kilogram to a fundamental constant. One of those programs, actually the most promising, is named "watt balance" and aims at linking mechanical measurements to electrical measurements. In this experience, a reference mass standard is necessary, but the use of the platinum iridium alloy is not conceivable. Researches are actually turned towards gold platinum alloys or other precious metals.

Moreover, the dissemination of the unit of mass, from 1 g to 10 kg, is generally carried out with stainless steel mass standards. As the stability of the international prototype is not ensured, this phenomenon is strongly accentuated at the level of these secondary standards. To take advantage of the expected improvement of the conservation of the unit of mass, it is necessary to increase the stability of the secondary mass standards. The characterization of new metallic alloys and the study of their stability become then necessary.

KEYWORDS : kilogram, mass standards, platinum iridium, gold platinum, superalloys, elaboration, homogeneity, roughness, mass stability, chemical inertia.