Classification
Physics Abstracts
9.126

ÉTUDE DE LA CONTAMINATION SUPERFICIELLE (O, C, N, F) DES MÉTAUX AU MOYEN DE LA MICROANALYSE NUCLÉAIRE (*)

G. BERANGER (**)

Division Matériaux, Département de Génie Mécanique
Université de Technologie de Compiègne, France

D. DAVID

Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure
tour 23, 2, place Jussieu, Paris, France

E. A. GARCIA et X. LUCAS

Laboratoire de Métallurgie Physique, Université Paris XI, Orsay, France

(Reçu le 12 juillet 1974, révisé le 9 octobre 1974)

Résumé. — La contamination superficielle du titane, du zirconium, du tantale, du niobium, du cuivre et de plusieurs autres métaux a été étudiée à la suite de divers traitements de polissage. On a recherché la présence d'oxygène, d'azote, de carbone et de fluor par microanalyse nucléaire. De nombreux procédés de polissage chimique ou mécanique ont été employés, ainsi que l'abrasion superficielle par bombardement ionique. Le but poursuivi est la détermination des meilleurs types de préparation de la surface d'échantillons destinés à des études physiques ou chimiques, comme celle des cinétiques d'oxydation.

Abstract. — The superficial contamination of titanium, zirconium, tantalum, niobium, copper and other metals during surface treatments has been studied. The oxygen, nitrogen, carbon and fluorine contents were estimated by microanalysis. Several polishing methods, chemical or mechanical, have been applied, as well as superficial etching by sputtering. The purpose is to determine the best method of surface preparation for subsequent physical or chemical studies, such as oxidation kinetics.

1. Introduction. — Le problème de l'analyse non destructive des éléments légers se pose chaque jour au métallurgiste. Les méthodes qu'il peut utiliser sont peu nombreuses et d'un emploi en général encore assez peu répandu [1]. Une nouvelle méthode d'analyse, fondée sur l'observation de réactions nucléaires [2], a pris place parmi celles-ci depuis quelques années, et certaines applications à la métallurgie en ont montré l'intérêt [3]. Nous décrivons ici plus en détail quelques nouvelles applications du même type. Toutefois, le principe de la méthode [4] et ses principales caractéristiques [5] ayant déjà été exposés, nous n'en ferons qu'un bref rappel.

Signalons auparavant que, étant donné l'intérêt du principe de ce type de méthode, des techniques simi-

laires sont utilisées par différents laboratoires. Elles mettent généralement en jeu, soit des deutons [6, 7] ou des tritons [8, 9] pour le dosage des isotopes C^{12} et O^{16} , soit des protons pour celui de O^{18} [3] et de F^{19} [10], soit des hélions [11, 12] dans le cas de O^{17} . Parmi les applications à caractère métallurgique, citons la participation de plusieurs de ces laboratoires à une étude comparative des méthodes de dosage de l'oxygène, du carbone et de l'azote, actuellement menée par le Bureau Eurisotop sous l'égide de la Commission des Communautés Européennes. De nombreuses applications à des domaines autres que la métallurgie sont également possibles [13], notamment en ce qui concerne l'électrochimie de l'état solide.

2. Rappel du principe de la méthode. — L'échantillon étudié est bombardé par un faisceau de particules monocinétiques, des deutons dans le cas des éléments étudiés ici : oxygène, carbone, fluor et azote. Ces particules pénètrent dans l'échantillon et donnent lieu à des

(*) Travail effectué avec le soutien du C. N. R. S. (RCP n° 157 et ATP Matériaux).

(**) Antérieurement : Laboratoire de Métallurgie Physique, L. A. C. N. R. S. n° 177, Université Paris XI, Orsay.

réactions nucléaires avec les noyaux de l'élément léger que l'on cherche à doser. Il y a alors création de noyaux résiduels et émission de nouvelles particules, ces dernières pouvant être aisément détectées. Leur nature et leur énergie dépendent du type de réaction nucléaire qui leur a donné naissance, ainsi que des conditions expérimentales. Ces particules sont observées au moyen d'un détecteur à semiconducteur, et une chaîne de mesure permet de leur faire correspondre un spectre caractéristique du profil de concentration de l'élément dosé, au sein de la matrice métallique [5]. Le bombardement de l'échantillon et l'analyse des particules émises sont simultanés.

Les réactions nucléaires utilisées en pratique pour doser l'oxygène, le carbone, le fluor et l'azote, sont respectivement $O^{16}(d, p) O^{17*}$ [3], $C^{12}(d, p) C^{13}$ [14], $F^{19}(d, \alpha) O^{17}$ [15] et $N^{14}(d, \alpha) C^{12}$ [16]. La profondeur intéressée par la mesure est de quelques microns. Cette méthode est donc particulièrement bien adaptée à l'étude des phénomènes de surface. Elle permet notamment de distinguer l'oxygène situé dans un mince film d'oxyde superficiel de celui dissous dans le métal sous-jacent [14, 17]. Des diffusions très profondes (plusieurs centaines de microns) peuvent également être étudiées [3, 4, 18], mais il faut alors avoir recours à des sectionnements pour analyser des surfaces planes situées à des profondeurs croissantes. Enfin, dans certains cas intermédiaires, des informations supplémentaires peuvent être tirées de l'étude d'un seul spectre au moyen d'un traitement mathématique convenable [5, 18].

Nous présentons ici des résultats relatifs à des traitements de préparation de surface, appliqués à divers métaux. Cette étude fait suite à celles que nous avons antérieurement effectuées, concernant le zirconium [14] et le niobium [17]. En effet, ces traitements provoquent généralement une contamination de la surface. Or, le comportement physique et physico-chimique d'échantillons métalliques dépend, dans une large mesure, de l'état de surface de ceux-ci, d'où l'importance d'une bonne connaissance de cette contamination.

Nous considérons le cas du titane et du zirconium, ainsi que, plus succinctement, celui du cuivre, de l'aluminium, du fer, du molybdène, du tantale et du niobium.

3. Etude du titane. — **3.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.** — Nous avons utilisé du titane élaboré suivant le procédé Kroll, sous forme de plaquettes de $10 \times 15 \times 1$ mm. Les résultats de l'analyse chimique de ce métal figurent dans le tableau I.

Après un polissage mécanique, les échantillons ont subi, à la température ambiante, soit un polissage chimique, soit un polissage électrolytique. Dans ce dernier cas, chaque échantillon, suspendu à un fil de titane, était entouré de trois cathodes en graphite, l'ensemble plongeant dans le bain de polissage. Le tableau II indique la composition des divers bains utilisés. En outre, nous avons eu recours à trois procédés

TABLEAU I

Analyse du titane, du zirconium et du niobium

Elément	Ti	Zr	Nb
H	50	< 50	< 10
C	170	170	25
N	150	20	20
O	930	410	100
Si	< 250	< 30	10
Fe	650	180	30
Hf		< 130	

Les concentrations sont exprimées en ppm.

TABLEAU II

Bains de polissage

Bain n°	1	2	3	4	5
Acide fluorhydrique	2 %	5 %	5 %	—	33 %
Acide sulfurique					19 %
Acide lactique					48 %
Acide nitrique	20 %	20 %		20 %	
Eau	78 %	75 %	95 %	80 %	

de polissage mécanique : le papier au carbure de silicium (numéros 220, 320, 400 et 600), le diamant, l'alumine. Ces traitements ont été appliqués, soit à des échantillons non recuits, soit à des échantillons préalablement recuits durant deux heures à 800 °C sous un vide de 10^{-6} torr.

3.2 RÉSULTATS. — L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau III. Un écart de 20 % n'est pas toujours significatif, car il peut correspondre aux fluctuations des concentrations mesurées en différents points de la surface d'un même échantillon. Les fluctuations statistiques des mesures elles-mêmes sont, comparativement, négligeables. Les limites de détection des différents éléments sont de l'ordre de $0,002 \times 10^{16}$ at/cm² pour l'oxygène [19] et de $0,01 \times 10^{16}$ at/cm² pour l'azote [16] et le fluor [19]. La sensibilité de l'analyse du carbone est nettement plus élevée, mais la précision des mesures est cependant moins bonne du fait des causes parasites de contamination de l'échantillon [5]. La précision est également moins bonne dans le cas du dosage de l'oxygène en présence d'azote, du fait de la superposition de certains des pics caractéristiques de ces éléments.

L'examen du tableau appelle les commentaires suivants :

— L'addition d'eau, lors du polissage mécanique au papier, réduit toujours la contamination en oxygène, azote et carbone (comparaison des échantillons 1 et 2).

— Dans le cas d'un polissage au papier sous eau, la comparaison des résultats obtenus pour les échantillons 2 et 3 montre qu'un recuit préalable diminue la contamination en carbone d'un facteur 2, les concentrations en oxygène et en azote augmentant légèrement.

TABLEAU III

Polissage du titane pur

N° Ech.	Traitement	Oxygène at/cm ² × 10 ⁻¹⁶	Azote at/cm ² × 10 ⁻¹⁶	Fluor at/cm ² × 10 ⁻¹⁶	Carbone at/cm ² × 10 ⁻¹⁶
1	PS	5	1,15	—	3,4
2	PE	4	0,14	—	2,8
3	PR + PE	5,2	0,17	—	1,5
4	PE + PA	2,8	0,07	—	3,0
5	PR + PE + PA	3,1	0,07	—	1,3
6	PE + PC, 20 s bain n° 1	4,3	0,07	0,19	1,5
7	PE + PC, 60 s bain n° 1	2,2	0,05	0,13	0,7
8	PE + PC, 120 s bain n° 1	2,3	0,05	0,18	0,8
9	PR + PE + PC, 60 s bain n° 1	2,4	0,05	0,19	1,0
10	PR + PE + PC, 60 s bain n° 3	7,4	0,07	0,46	1,8
11	PR + PE + PC, 60 s bain n° 4	7,7	0,11	—	1,6
12	PR + PE + PC, 60 s bain n° 2	2,9	0,06	0,14	1,0
13	PE + PC, 60 s bain n° 5	10,4	0,15	0,26	3,0
14	PR + PE + PC, 60 s bain n° 5	9,5	0,13	0,16	2,2
15	PR + PE + EL, 150 s bain n° 5 — 15 V, 0,2 A	3,9	0,06	0,12	1,1
16	PR + PE + EL, 600 s bain n° 5 — 15 V, 0,2 A	3,8	0,06	0,17	1,0
17	PD	5,0	0,06	—	1,3

PS) Polissage au papier 600 à sec.

PE) Polissage au papier 600 avec eau.

PR) Polissage au papier 320 sous eau.

+ recuit 2 h. à 800 °C.

PA) Polissage alumine.

PC) Polissage chimique.

EL) Polissage électrolytique.

PD) Polissage diamant.

Il est à noter qu'un tel recuit augmente la ductilité du métal. Il s'ensuit que l'abrasion mécanique devient plus efficace, la quantité de métal enlevée à chaque passe augmentant. Il y a, en outre, amélioration de l'état de surface de l'échantillon, donc diminution de sa rugosité et de sa surface apparente.

— L'influence d'un polissage à l'alumine est mise en évidence par l'examen des échantillons 2 et 4, non recuits. La contamination en oxygène et en azote diminue, mais celle en carbone ne varie pas sensiblement, ce qui montre que l'emploi de l'alumine ne parvient pas, dans les conditions envisagées, à éliminer les particules de carbone incrustées dans l'échantillon lors du polissage au papier. Il y a, néanmoins, amélioration marquée de l'état de surface. Pour des échantillons recuits (3 et 5), les variations des trois contami-

nations sont similaires à celles qui sont observées en l'absence de recuit.

— La comparaison des résultats de l'échantillon 2, d'une part, avec ceux des échantillons 6, 7 et 8, d'autre part, montre l'influence du bain de polissage chimique 1, pour des durées comprises entre 20 et 120 s. La contamination en oxygène, azote et carbone diminue progressivement, mais il apparaît à la surface de l'échantillon du fluor provenant du bain. La meilleure durée de traitement semble être de l'ordre de 1 min, une prolongation de celui-ci n'ayant pour effet que d'augmenter le déchaussement des grains.

— Les résultats des échantillons 7 et 9 montrent qu'il n'est pas possible d'attribuer une influence notable au recuit préalable lorsqu'un polissage chimique est appliqué. De même, le remplacement du

bain 1 par le bain 2, plus concentré en HF, n'augmente pas la contamination par le fluor (échantillons 9 et 12).

— En ce qui concerne la contamination par le fluor, trois cas doivent être envisagés. Nous avons tout d'abord vérifié que l'on ne détecte pas de fluor si le bain de polissage ne contient pas de HF (échantillon 11). Remarquons que le bain 4, utilisé pour cet échantillon, induit une forte contamination en oxygène. La concentration en fluor atteint au contraire une valeur maximale à la suite d'un polissage dans HF dilué, sans autre acide dans le bain (échantillon 10). Si le bain utilisé comprend HF en présence d'autres acides, la contamination par le fluor existe, mais elle est nettement plus faible que dans le cas précédent (échantillons 6 à 9 et 12 à 16).

— Un polissage chimique des échantillons 13 et 14 a été effectué, à titre d'essai, avec le bain 5. Ce bain est habituellement utilisé pour le polissage électrolytique. Le résultat est défavorable, la contamination étant trop élevée pour tous les éléments étudiés. Il n'en est pas de même si on utilise cette solution pour le polissage électrolytique, ainsi que le montrent les résultats obtenus sur les échantillons 15 et 16.

— Le polissage au diamant n'entraîne évidemment pas de contamination par le fluor (échantillon 17), mais les résultats, en ce qui concerne les autres éléments, ne sont pas meilleurs que la moyenne de ceux qu'il est possible d'obtenir par les autres procédés décrits ici.

4. Etude du zirconium. — En complément de travaux antérieurs consacrés aux procédés de polissage du zirconium [14], nous examinons ici l'influence d'un bombardement ionique sur la contamination superficielle de ce métal.

Les échantillons ont tout d'abord été polis dans un bain contenant en volume 40 % d'acide nitrique, 10 % d'acide fluorhydrique et 50 % d'eau. Ils ont été ensuite collés au moyen de laque d'argent au centre d'un disque de zirconium de 13 cm de diamètre, constituant la cathode d'un banc de pulvérisation cathodique de type triode. Ce disque était lui-même vissé sur une plaque de cuivre refroidie par circulation d'eau. Le bombardement était effectué sous atmosphère d'argon, à une pression de l'ordre de 10^{-3} torr, pendant des durées de 30 s, 1 min., 5 min. et 10 min. La tension d'accélération des ions était de 2 kV, la densité de courant moyenne sur la cathode de 0,23 mA/cm². Nous avons recherché la présence, à la surface des échantillons ainsi érodés, de l'oxygène, de l'azote et du fluor, ce dernier élément provenant de l'acide fluorhydrique du bain de polissage. Les résultats sont illustrés par les figures 1 et 2.

La figure 1 présente le spectre de distribution en énergie des protons émis lors de la réaction $O^{16}(d,p)O^{17*}$. La forme de ce spectre est caractéristique : le pic étroit situé du côté des hautes énergies indique l'existence d'une mince couche superficielle d'oxyde ; la partie plus basse, observée aux énergies moins élevées, correspond à de l'oxygène en solution

FIG. 1. — Spectres de la réaction $O^{16}(d,p)O^{17*}$, obtenus sur du zirconium poli, avant et après un bombardement ionique de 10 min. On observe, dans chaque cas, le pic de la réaction $O^{16}(d,p)O^{17}$ (1^{er} état excité) à 1 220 keV et le pic de la réaction $F^{19}(d,p)F^{20}$ (onzième état excité) à 1 110 keV.

solide dans le métal. En outre, ce spectre comporte à gauche, du côté des basses énergies, un petit pic provenant de la réaction $F^{19}(d,p)F^{20}$ (onzième état excité). Nous avons représenté sur le même dessin les résultats correspondant respectivement à un échantillon poli, mais non érodé, et à un échantillon identique érodé pendant 10 min. On constate, de cette façon, que le bombardement ionique entraîne une légère diminution de la quantité d'oxygène contenue dans la couche superficielle ; cette quantité est de l'ordre de $4,5 \times 10^{16}$ at/cm². Précisons cependant que l'échantillon est exposé à l'atmosphère entre la fin du bombardement ionique et l'analyse nucléaire, ce qui peut modifier sa composition superficielle.

La contamination par le fluor est plus difficile à chiffrer sur ce dessin en raison de la superposition partielle des pics du fluor et de l'oxygène. Son effet est plus perceptible sur la figure 2, qui correspond à une analyse dans des conditions expérimentales différentes des précédentes ; il s'agit des deux mêmes échantillons. Les réglages utilisés ici pour l'analyse nucléaire permettent de mieux distinguer les contributions respectives des différents éléments, et notamment de bien séparer celles de l'oxygène et du fluor. On observe, à la suite du bombardement ionique, la faible diminution de la teneur en oxygène déjà signalée. La contamination en azote ne varie pas sensiblement, et est de l'ordre de $0,20 \times 10^{16}$ at/cm². En revanche, la contamination par le fluor, initialement de $0,95 \times 10^{16}$ at/cm², disparaît presque complètement. Cette disparition peut difficilement être attribuée à une cause d'origine thermique, puisque les échantillons sont fixés sur un sup-

FIG. 2. — Spectres présentant les pics des différents éléments étudiés, obtenus sur du zirconium poli, avant (A) et après (B) un bombardement ionique de 10 min.

port refroidi. Nous avons d'ailleurs effectué des contrôles sur des échantillons identiques, recuits dans une atmosphère de même composition, pendant 10 min., à des températures égales ou inférieures à 200 °C, et aucune variation significative de leur contamination en fluor n'en est résultée. Il semble plutôt que l'érosion produite par le bombardement ionique fasse disparaître progressivement la couche d'oxyde superficielle, ainsi que la couche contaminée en fluor. La progressivité du phénomène est confirmée par l'examen des échantillons érodés pendant des durées intermédiaires.

La couche superficielle d'oxyde se reformerait ensuite spontanément au contact de l'air, le fluor apporté par le bain de polissage étant définitivement éliminé. Le second dosage d'oxygène ne traduirait donc pas l'état réel de la surface du métal à la fin du bombardement ; une étude plus précise du phénomène nécessiterait la réalisation de l'érosion ionique et de l'analyse nucléaire dans la même enceinte à vide.

Des résultats comparables ont été obtenus pour le tantale et le niobium. La figure 3 représente les spectres obtenus sur un échantillon de niobium poli, avant et après le bombardement ionique.

Cette étude analytique du traitement de surface par bombardement ionique a été complétée par des observations de la structure micrographique avant et après attaque. Ces observations ont été réalisées par microscopies optique et électronique à balayage. Dans les deux cas, la structure micrographique est bien révélée, et nous constatons de plus que le déchaussement des grains est de même importance (Fig. 4). Il

FIG. 3. — Spectres de la réaction $O^{16}(d, p) O^{17*}$, obtenus sur du niobium poli, avant et après un bombardement ionique de 10 min. Les pics observés sont les mêmes que dans le cas de la figure 1.

faut remarquer que, la pulvérisation s'effectuant dans un plasma, les ions incidents frappent chaque point de la cible suivant un grand nombre de directions. On

(a)

(b)

(c)

FIG. 4. — Surface d'un échantillon de niobium poli, observée au microscope. A : avant érosion, microscope optique, $\times 600$; B : après érosion de 10 min., microscope optique, $\times 500$; C : après érosion de 10 min., microscope à balayage, 30 kV, $\times 1\,000$.

évite ainsi le déchaussement des grains, causé par les variations de transparence cristalline d'un grain à l'autre, qui s'observe lorsque l'on utilise des faisceaux parallèles. Il y a, dans le cas du plasma, compensation statistique de cet effet. En outre, on n'observe pas de micro-reliefs à la surface des grains. Ceci est en effet important à vérifier car la surface apparente peut avoir une influence sur la forme du spectre.

5. Etude du cuivre et d'autres métaux. — 5.1 INFLUENCE D'UN POLISSAGE ÉLECTROLYTIQUE SUR LE CUIVRE OFHC. — Les échantillons, prélevés dans une plaque de cuivre, ont été amincis, soit par laminage, soit par découpage à la scie. Les échantillons laminés ont ensuite été recuits 2 h à 400 °C sous un vide de 2×10^{-6} torr. Après un polissage au papier au carbure de silicium mené jusqu'au n° 600, tous les échantillons ont été polis électrolytiquement pendant des durées variables dans un bain contenant $\frac{1}{3}$ d'alcool éthylique et $\frac{2}{3}$ d'acide orthophosphorique, sous une tension de 18 V. Ils ont ensuite été analysés à deux reprises, respectivement un jour et quatre jours après l'application du traitement de polissage. Les résultats concernant l'oxygène figurent dans le tableau IV et sont illustrés par la figure 5. Celle-ci représente un spectre dont la forme symétrique, sans élargissement vers les basses énergies, est caractéristique de l'absence d'oxygène dans la masse du métal.

FIG. 5. — Spectre de la réaction $O^{16}(d, p) O^{17*}$, obtenu sur un échantillon de cuivre.

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

— L'épaisseur de la couche d'oxyde varie en raison inverse de la durée du polissage, sa valeur minimale semblant être voisine de 40 Å pour des échantillons non laminés. Il faut remarquer que cette estimation de l'épaisseur repose sur l'hypothèse que la couche superficielle satisfait la formule chimique Cu_2O .

— La couche d'oxyde croît avec la durée du vieillissement à la température ambiante.

— Pour un même traitement de polissage, les échantillons laminés présentent une couche superficielle plus épaisse que les non laminés.

Le dosage de l'azote à la surface de ces échantillons est relativement imprécis en raison de la faible concentration de cet élément. Pour les échan-

TABLEAU IV
Polissage du cuivre

Durée du polissage min.	Echantillons laminés		Echantillons non laminés	
	Nombre d'atomes d'oxygène/cm ² × 10 ⁻¹⁶	Epaisseur d'oxyde équivalente Å	Nombre d'atomes d'oxygène/cm ² × 10 ⁻¹⁶	Epaisseur d'oxyde équivalente Å
10	4,2/5,7	190/250	2,5/4,3	115/190
15	2,6/3,0	115/130	2,2/2,6	100/115
30	1,1/1,7	50/75	0,9/1,1	35/50
50	1,0/1,7	45/75	0,9/1,0	40/45

Les deux valeurs de chaque couple correspondent aux deux analyses successives, effectuées à trois jours d'intervalle.

TABLEAU V
Polissage d'autres métaux

Métal	Mode de polissage	Composition du bain de polissage		Nombre d'atomes d'oxygène/cm ² × 10 ⁻¹⁶
Al	Polis. électro. 24 V 5 h	HClO ₄	20 cc	4,8
Fe	Polis. électro. 5 min.	C ₂ H ₅ OH	80 cc	1,7
		CH ₃ COOH HClO ₄	95 cc 5 cc	
	Polis. chim. 20 à 30 s	(COOH) ₂	8 g	2,1
		H ₂ SO ₄	5 cc	
		H ₂ O ₂ (110 vol.)	90 cc	
		H ₂ O	300 cc	
Mo	Polis. électro. 1 A/cm ² 15-18 V 1 min.	CH ₃ OH H ₂ SO ₄	70 cc 10 cc	0,7
Ta	Polis. chim. 20 s 0 °C	HF	20 cc	1,6
		H ₂ SO ₄	50 cc	
		HNO ₃	20 cc	
	Polis. chim. 1 min. 0 °C	HF	20 cc	3,2
		H ₂ SO ₄	50 cc	
		HNO ₃	20 cc	

tillons laminés, la teneur superficielle en azote varie de $0,3 \times 10^{16}$ at/cm² pour l'échantillon poli 10 min. à $0,2 \times 10^{16}$ at/cm² pour l'échantillon poli 50 min.

5.2 AUTRES MÉTAUX. — Nous avons appliqué divers traitements de polissage, chimiques ou électrolytiques, à des échantillons d'aluminium, de fer, de molybdène et de tantale. Le tableau V présente les résultats des dosages d'oxygène effectués à la surface de ces échantillons, après le traitement de polissage. Ils permettent de conclure que, dans tous les cas, il subsiste à la surface du métal un mince film contenant de l'oxygène.

6. **Conclusion.** — En ce qui concerne le titane, les plus faibles contaminations semblent être obtenues, soit en appliquant un polissage au papier n° 600 sous eau, suivi d'un polissage chimique dans le bain 1 durant 1 min., soit en procédant à un recuit sous vide suivi de polissages au papier n° 600 sous eau et à l'alumine. Cette dernière technique évite la contamination par le fluor. Un recuit préalable des échantillons entraîne une nette diminution de la concentration superficielle en carbone lorsqu'un polissage mécanique est appliqué ; en revanche, les concentrations en oxygène et en azote augmentent légèrement. D'autre part, ce recuit préa-

lable, quand il est suivi d'un polissage chimique, n'entraîne pas de modification notable des concentrations, sauf pour celles du fluor et du carbone, qui augmentent légèrement. Le polissage électrolytique, quant à lui, entraîne une contamination acceptable en oxygène. Il donne en outre un bon état de surface d'un point de vue géométrique. Pour cette raison, ce mode de préparation est souvent adopté pour les études d'oxydation à haute température du titane [20].

Appliquée au zirconium, au niobium et au tantale, l'érosion par bombardement ionique permet d'éliminer la contamination superficielle en fluor lorsque celle-ci s'est produite, par exemple à la suite d'un polissage chimique en bain fluoré. Il est probable que les autres éléments superficiels, comme l'oxygène, disparaissent également, mais la reconstitution du film d'oxyde naturel lorsque l'échantillon est remis en contact avec

l'atmosphère empêche toute conclusion définitive à ce sujet. L'examen microscopique de la surface des échantillons ainsi érodés montre qu'il n'y a pas d'accentuation du relief, telle qu'elle pourrait résulter du déchaussement des grains.

Enfin, le dosage de l'oxygène à la surface de Cu, Al, Fe, Mo et Ta permet, en faisant une hypothèse sur la nature du film, d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde résiduelle qui subsiste toujours à la surface de ces métaux, après divers traitements de polissage usuels.

Remerciements. — Les auteurs expriment leurs remerciements à M. G. Amsel, Directeur de Recherche au C. N. R. S., du Groupe de Physique des Solides de l'E. N. S., et à M. le Professeur P. Lacombe, du Laboratoire de Métallurgie Physique d'Orsay, qui ont bien voulu effectuer la critique de ce travail.

Bibliographie

- [1] « Table ronde sur les méthodes nouvelles d'observation et d'analyse en métallurgie », organisée par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (douze communications). *Revue Phys. Appl.* **3** (1968) 305.
- [2] AMSEL, G. et SAMUEL, D., *J. Phys. Chem. Solids* **23** (1962) 1707.
- [3] AMSEL, G., DAVID, D., BERANGER, G. et BOISOT, P., *Revue Phys. Appl.* **3** (1968) 373.
- [4] AMSEL, G., BERANGER, G., DE GELAS, B. et LACOMBE, P., *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 2246.
- [5] AMSEL, G., NADAI, J. P., D'ARTEMARE, E., DAVID, D., GIRARD, E. et MOULIN, J., *Nucl. Instrum. Meth.* **92** (1971) 481.
- [6] BARRANDON, J. N., DEBRUN, J. L., CUYERS, M., QUAGLIA, L. et ROBAYE, G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. C* **267** (1968) 1306.
- [7] QUAGLIA, L. et WEBER, G., *Radiochem. Radioanal. Lett.* **4** (1970) 89.
- [8] BARRANDON, J. N., Thèse, Orsay (1970).
- [9] BARRANDON, J. N. et SELTZ, R., *Nucl. Instrum. Meth.* **111** (1973) 595.
- [10] MOLLER, E. et STARFELT, N., *Nucl. Instrum. Meth.* **50** (1967) 225.
- [11] OLLERHEAD, R. W., ALMQVIST, E. et KUEHNER, J. A., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 2440.
- [12] COX, P. et ROY, C., *J. Electrochem. Technol.* **4** (1966) 121.
- [13] AMSEL, G., *Physics of Electrolytes* (Academic Press, London-N. Y.) 1972.
- [14] AMSEL, G., DAVID, D., BERANGER, G., BOISOT, P., DE GELAS, B. et LACOMBE, P., *J. Nucl. Mat.* **29** (1969) 144.
- [15] DIEUMEGARD, D., Thèse de 3^e cycle, Orsay (1971).
- [16] AMSEL, G., DAVID, D., *Revue Phys. Appl.* **4** (1969) 383.
- [17] BERANGER, G., BOISOT, P., LACOMBE, P., AMSEL, G. et DAVID, D., *Revue Phys. Appl.* **5** (1970) 383.
- [18] DAVID, D., Thèse, Paris (1973).
- [19] MAUREL, B., DIEUMEGARD, D. et AMSEL, G., *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1715.
- [20] GARCIA, E. A., Thèse d'université, Orsay (1974).