

TECHNICAL NOTES

ALTERATIONS DU PROFIL DE TEMPERATURE D'UN RUBAN DE TUNGSTENE CHAUFFE PAR EFFET JOULE, DUES A UNE OXYDATION

J. L. PROFIZI, M. NIVOIT, J. LEPAGE ET D. PAULMIER

Laboratoire d'Etudes et de Recherches en Mécanique et Energétique des Surfaces,
ERA (CNRS) no. 892, 6, rue du Joli Coeur, 54000 Nancy, France

(Reçu le 25 Octobre 1981 et sous forme modifiée le 3 Août 1983)

NOMENCLATURE

a	conductivité thermique du métal
I	courant de chauffage
N	quantité d'oxyde créée par unité de surface, nombre d'atome d'oxygène cm^{-2} (at. O cm^{-2})
p	périmètre de la section droite du ruban
P_{O_2}	pression d'oxygène
s	section droite du ruban
t	temps
T	température absolue
T_0	température ambiante
x	abscisse le long du ruban
Z_{ox}	vitesse de création des oxydes
Z_v	vitesse d'évaporation des oxydes.

Symboles grecs

ϵ	émissivité thermique hémisphérique totale de la surface $\epsilon(T)$
$\epsilon_w(T)$	émissivité thermique hémisphérique totale du tungstène
$\epsilon(N, T)$	terme de contribution de la couche d'oxyde, créée à la température T , à la variation de l'émissivité totale hémisphérique de la surface
ρ	résistivité électrique
σ	constante de Stefan $(5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4})$.

1. INTRODUCTION

LA DÉTERMINATION de la thermocinétique de l'oxydation du tungstène polycristallin a été conduite sur des rubans chauffés par effet Joule sous faible pression d'oxygène (0,5 Pa) [1].

Lors de l'oxydation on observe des 'zones chaudes' proches des amenées de courant; ces zones chaudes s'amplifient au cours des montées de température pratiquées pour l'analyse en thermodesorption des oxydes.

Nous montrons, par une modélisation du comportement en rayonnement, oxydation et désorption du ruban, que ces perturbations sont prévisibles et influent sur les mesures cinétiques.

2. MODELISATION

2.1. Equation

En régime stationnaire, la distribution des températures le long d'un conducteur de faible section chauffé par effet Joule est régie par l'équation différentielle classique [2]

$$-s \frac{d}{dx} \left(a \frac{dT}{dx} \right) - \rho \frac{I^2}{s} + p\sigma(T^4 - T_0^4) = 0, \quad (1)$$

avec

T = température à l'abscisse x

T_0 = température ambiante et des amenées de courant (constante)

I = courant de chauffage

a = conductivité thermique

ρ = résistivité électrique

ϵ = émissivité thermique hémisphérique totale

s = section droite } du ruban

p = périmètre } du ruban

σ = constante de Stefan ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$).

Dans l'équation (1) ne sont pas pris en compte:

(1) la conduction gazeuse, ce qui est justifié par les pressions très basses utilisées ($P_{\text{O}_2} = 0,5 \text{ Pa}$).

(2) L'effet Thomson qui, dans le cas présent, est négligeable devant l'effet Joule.

2.2. Grandeur physiques et leur modélisation

(a) *Section et périmètre* sont supposés constants car la réaction de surface ne consomme que très peu de tungstène pour les recouvrements en oxyde envisagés ici. Le tungstène utilisé a une porosité de l'ordre de 30% dont il faut tenir compte pour la résistivité et la conductibilité.

(b) *Résistivité électrique et conductibilité thermique* du tungstène sont indépendantes de la réaction de surface car l'oxygène ne diffuse pas en volume au cours de l'oxydation. Par contre, leur dépendance en température est exprimée à l'aide de lois polynomiales ou exponentielles obtenues par régression des résultats expérimentaux de la littérature [3-4].

(c) *L'émissivité totale hémisphérique* a été modélisée par une relation du type

$$\epsilon(T) = \epsilon(N, T) \cdot \epsilon_w(T), \quad (2)$$

où $\epsilon_w(T)$ est l'émissivité du tungstène nu, obtenue par régression de la littérature [4] et $\epsilon(N, T)$ le terme correctif du à la couche d'oxyde créée à la température T , N étant le recouvrement en oxygène fixé sur la surface (at. O cm^{-2}). Le terme $\epsilon(N, T)$ a été déterminé par l'expérience et correspond à la Fig. (1).

La connaissance de la cinétique d'oxydation [1-5], permet d'écrire à l'instant t

$$N = (Z_{\text{ox}} - Z_v)t,$$

avec

Z_{ox} = vitesse de création des oxydes

Z_v = vitesse d'évaporation

dont les énergies d'activation respectives sont 125 et 4200 kJ mol⁻¹ [1]. Nous nous placerons dans des conditions d'oxydation ou de désorption telles que seul l'un des phénomènes prédomine

oxydation $T < 900 \text{ K}$ et $P_{\text{O}_2} = 0,5 \text{ Pa}$

désorption $T > 1000 \text{ K}$ et $P_{\text{O}_2} < 5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$.

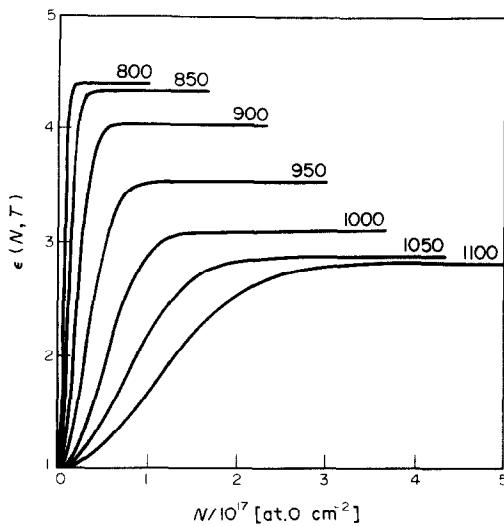


FIG. 1. $\epsilon(N, T)$, terme correctif de l'émissivité hémisphérique totale du tungstène lors de son oxydation à $p_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ Torr.

2.3. Analyse de la procédure expérimentale classique

Celle-ci représente deux phases successives :

(a) *Oxydation*. Un ruban de 8 cm de longueur, 1 mm de largeur et 25 μm d'épaisseur est chauffé par effet Joule à 900 K, sous une pression de 0,5 Pa d'oxygène. Les temps d'expérience (> 100 s) permettent de négliger l'inertie thermique du filament et de supposer le régime stationnaire établi à tout instant.

La régulation de température peut-être obtenue par asservissement à une valeur constante de la résistance totale de l'échantillon placé dans un pont de Wheatstone. Une méthode plus rigoureuse consiste à réguler la valeur de la résistance centrale isotherme du ruban à l'aide de prises de potentiels.

Le problème est de déterminer la quantité d'oxyde formée dans ces conditions.

(b) *Désorption*. Pour ce faire, le ruban est placé face à la source d'un spectromètre de masse ajusté sur l'oxyde WO_3 et sa température est augmentée linéairement. L'oxyde s'évapore à partir de 1000 ou 1100 K, suivant la vitesse de montée en température, et l'intégration de l'aire sous le pic de désorption conduit, après étalonnage, à la connaissance du recouvrement.

L'observation de l'oxydation et de la désorption permet d'affirmer la présence de 'zones chaudes' proches des amenées de courant. Lors de l'oxydation le phénomène apparaît pour un recouvrement au centre de quelques 10^{16} at. O cm^{-2} puis s'estompe en se rapprochant des extrémités. Une amplification notable du phénomène apparaît à la désorption provoquant même au centre du ruban une compétition entre la désorption thermique programmée et la propagation d'un front de désorption (extension des zones chaudes) à partir des amenées de courant.

3. CALCULS ET RESULTATS

3.1. Méthode numérique

L'accès aux profils de température fait appel à une méthode de calcul de régimes transitoires fictifs [6] ; celle-ci consiste à ajouter à l'équation (1) un terme d'accumulation d'énergie qui, si l'on ne s'intéresse qu'au régime stationnaire peut être modifié pour obtenir une convergence très rapide du calcul. Cette méthode utilise l'approximation des différences finies et nécessite une discrétisation de l'abscisse du ruban : nous avons opéré celle ci le plus souvent en 32 pas sauf pour le cas où de forts gradients thermiques dans le profil empêchent la convergence rapide.

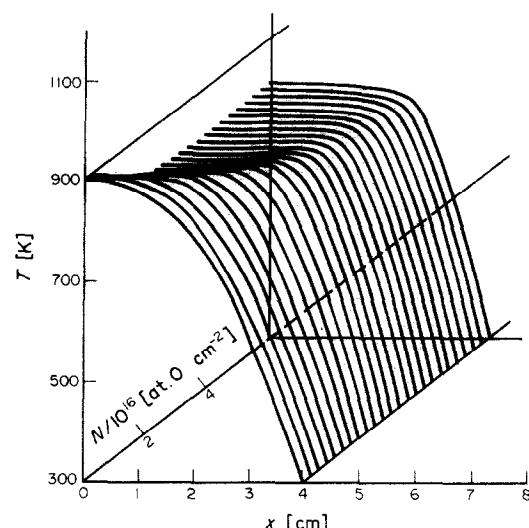


FIG. 2. Evolution du profil de température d'un ruban de tungstène de $25 \mu\text{m} \times 1 \text{ mm} \times 8 \text{ cm}$; lors de son oxydation à $p_{O_2} = 5 \times 10^{-3}$ Torr, N au centre croît jusqu'à 6×10^{16} at. O cm^{-2} . Le chauffage de l'échantillon par effet Joule est réalisé à résistance totale constante.

3.2. Oxydation

Le profil de température, lorsque l'on maintient la résistance totale constante est obtenu par itération sur l'intensité. La Fig. 2 montre l'évolution au cours du temps d'un profil de température le long du ruban et correspond à un recouvrement variant de 0 à 1×10^{17} at. O cm^{-2} . Le profil présente un redressement progressif vers l'amenée de courant et une diminution de la température centrale. Ce dernier phénomène est du au mode de régulation ; en effet la zone centrale, par une baisse de température, compense sur la résistance totale le réchauffement des extrémités.

La Fig. 3 indique dans le cas d'un asservissement idéal à température centrale constante, l'allure de la perturbation thermique au cours de l'oxydation. Si l'on étudie la répartition $N(x)$ (Fig. 4), on constate que le gradient d'émissivité est indépendant du mode de régulation thermique.

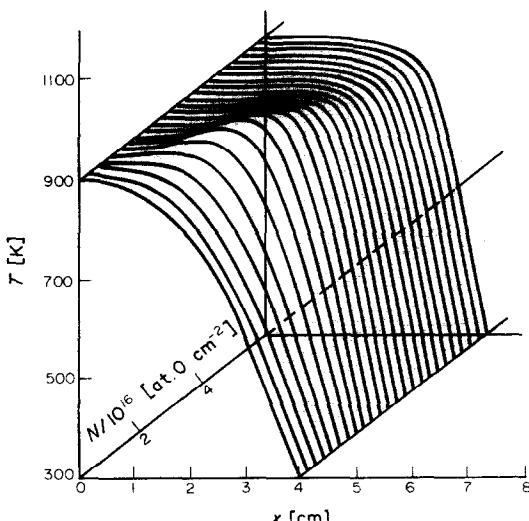


FIG. 3. Cas similaire à la Fig. 2 d'évolution du profil de température : la régulation de l'effet Joule est réalisée à température centrale constante.

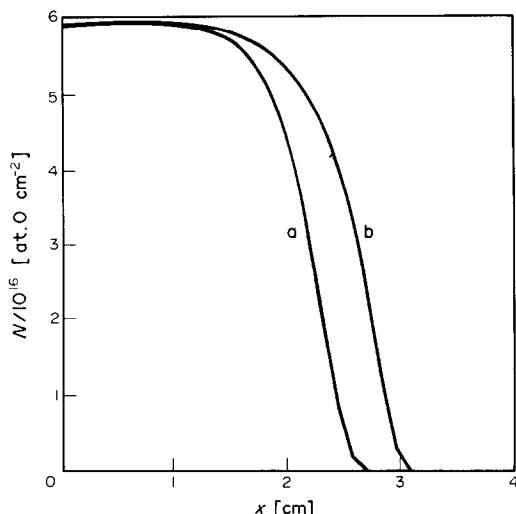


FIG. 4. Variation de la quantité d'oxyde le long du ruban de tungstène pour les deux cas expérimentaux : (a) régulation de résistance totale (cas de la Fig. 2); (b) régulation de température centrale (cas de la Fig. 3).

3.3. Désorption

La mesure de la cinétique d'oxydation consiste en une mesure intégrale du flux de désorption des oxydes que l'on impose lors d'une rampe de température. Pour négliger l'inertie thermique du filament les calculs en désorption sont menés en quasi statique, à des vitesses de $0,1$ et 1 K s^{-1} . De plus, tenant compte du champ de vision large du spectromètre de masse, nous avons évité une influence du gradient de répartition d'oxyde à l'oxydation en choisissant un ruban plus long; il comporte alors une zone isotherme plus importante (oxydée) de manière homogène.

Nous montrons à la Fig. 5 que l'interprétation de la cinétique de désorption elle-même peut être affectée de l'oxydation-désorption différenciée. L'aspect de la perturbation thermique indique une propagation d'un front de désorption concurrent de la désorption homogène programmée au centre. Le suivi à deux abscisses distinctes du

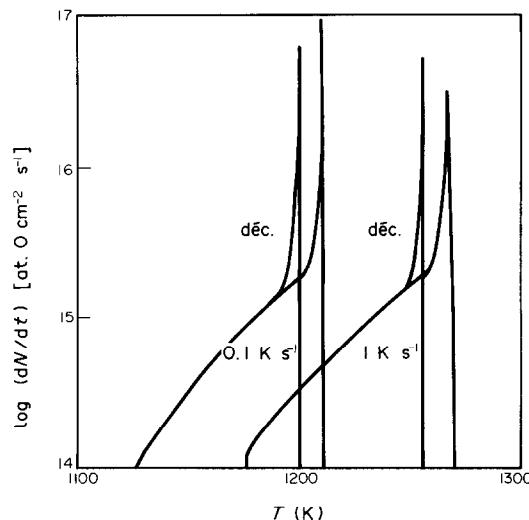


FIG. 6. Flux calculé de désorption des oxydes de tungstène au centre du ruban ; cas des rampes thermiques de la Fig. 5. L'indication 'déc' indique que le spectromètre de masse est décentré de 3 cm.

ruban du flux d'oxyde, sachant l'hypothèse d'un ordre cinétique nul en fonction du recouvrement, montre que ce résultat ne peut être retrouvé lorsque le spectromètre est décentré (Fig. 6). Cette erreur s'ajoute à l'erreur de température constatée et s'accroît avec la vitesse de désorption.

Remarques. Nous avons considéré le cas d'une couche d'oxyde très importante (300 à 500 couches monoatomiques) mais les phénomènes observés en désorption se constatent pour des recouvrements nettement plus faibles (30 couches monoatomiques), lorsque l'oxyde est créé à basse température et que la vitesse de montée en désorption est rapide ($> 10 \text{ K s}^{-1}$).

4. CONCLUSION

L'analyse exposée montre que des perturbations du profil de température d'un ruban peuvent survenir dès qu'une réaction de surface modifie sensiblement l'émissivité thermique. Ainsi dans des conditions expérimentales classiques d'études physicochimiques des surfaces, doit-on regarder avec soin l'influence possible sur la détermination de la température, des cinétiques et du bilan thermique, ce qui ne semble pas avoir été toujours le cas jusqu'à présent.

BIBLIOGRAPHIE

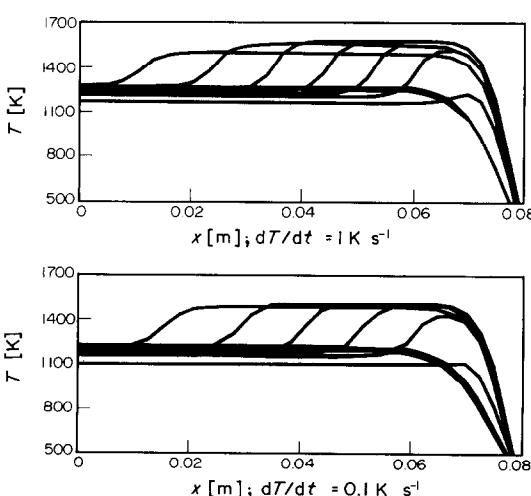


FIG. 5. Evolutions calculées du profil de température d'un ruban de tungstène de $25 \mu\text{m} \times 1 \text{ mm} \times 8 \text{ cm}$ lors de désorptions thermiques programmées à $0,1$ et 1 K s^{-1} ($N_{\text{initial}} = 10^{17} \text{ at. O cm}^{-2}$).

1. J. Lepage, Contribution à l'Etude de l'Oxydation du Tungstène, thèse d'Etat Institut National Polytechnique de Lorraine (1979).
2. H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*. Clarendon Press, Oxford (1959).
3. J. P. Langeron et G. Chaudron, *Monographie Sur les Métaux de Haute Pureté*, Tome 2, p. 630. Masson, Paris (1977).
4. Y. S. Touloukian and D. P. de Witt, *Thermophysical Properties of Matter*, Vols. 7 and 8. Plenum, New York (1972).
5. J. H. Singleton, Adsorption of oxygen on tungsten at temperatures from 300 to 800 K, *J. Chem. Phys.* **47**, 73 (1967).
6. S. L. Liu, Numerical solutions of two point boundary value problems in simultaneous second order nonlinear ordinary differential equation, *Chem. Engng. Sci.* **22**, 871 (1967).