Cinétique et mécanismes de corrosion sèche d'un cermet à base Cu-Ni

Fabien Rioult

▶ **To cite this version:**

Fabien Rioult. Cinétique et mécanismes de corrosion sèche d'un cermet à base Cu-Ni. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : . tel-00012081

HAL Id: tel-00012081

https://theses.hal.science/tel-00012081

Submitted on 4 Apr 2006

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 375 GP

THESE

Présentée par

Fabien RIOULT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

CINETIQUE ET MECANISMES DE CORROSION SECHE D'UN CERMET A BASE Cu-Ni

Soutenue à Saint-Etienne le 13 septembre 2005

COMPOSITION du JURY

Madame	**A.M**	**HUNTZ**	**Présidente**
Messieurs	**A.**	**GALERIE**	**Rapporteurs**
	B.	**PIERAGGI**	
Mesdames	**S.**	**BOUVET**	**Examinateurs**
	M.	**PIJOLAT**	
	F.	**VALDIVIESO**	
Monsieur	**A.P.**	**LAMAZE**	**Invité**

Thèse préparée au Centre " Sciences des Processus Industriels et Naturels "

REMERCIEMENTS

Ces années de thèse auront été pour moi une période très riche d'un point de vue technique mais aussi humain. Je garderai un très agréable souvenir de l'ensemble des personnes que j'ai rencontré et avec qui j'ai travaillé.

Je remercie très sincèrement Michèle Pijolat et Françoise Valdivieso pour m'avoir encadré avec beaucoup d'attention et de disponibilité. Ce fut un réel plaisir de bénéficier à la fois de leurs connaissances scientifiques et techniques mais aussi de leurs qualités d'écoute et pédagogiques.

Je remercie Marie Prin-Lamaze, ma tutrice de la compagnie Alcan, pour m'avoir permis de m'intégrer à l'ensemble du projet et pour ses très utiles conseils de chimiste hétérogène.

Un grand merci à Bernard Grindatto, Pierre Duroux et Ute Charosse pour leur bonne humeur quotidienne.

L'ensemble de mon sujet de recherche s'est déroulé dans les locaux du centre de recherche de Alcan CRV. J'y ai été accueilli chaleureusement et les outils techniques nécessaires à ce travail ont été mis à ma disposition. Je remercie Hugh Dunlop pour m'avoir fait une place au sein de son équipe.

Mes attentions vont en particulier à toute l'équipe du centre IS (Investigations Structurale). Ils m'ont permis de partager une ambiance de travail des plus agréables, ainsi que leurs connaissances très riches en techniques d'analyse.

Le projet, dont ce travail de thèse fait parti, est dirigé par Airy-pierre Lamaze que je remercie. Ce fut un plaisir pour moi et une expérience très riche que de travailler en collaboration avec l'équipe EMRA (Electrolyse et Matériaux Réfractaires Avancés) sur un projet de cette ampleur.

Je remercie également l'ensemble des étudiants en thèse sur ce projet. Stéphanie Corso, Laurent Casseyre, Cyril Condolf, Guillaume Bes et Anne Clauss avec qui les discussions sur le projet auront toujours été fructueuses. Le fait de travailler en collaboration avec eux a rendu le sujet d'autant plus passionnant.

RESUME

Mots clefs: cermet, oxydation, mécanismes, diffusion, interfaces.

Dans la recherche de nouveaux matériaux d'anode inerte pour l'électrolyse de l'aluminium, les cermets sont de bons candidats grâce à leurs propriétés conductrices et leur résistance à la corrosion. À une température de 960°C, ce matériau ne doit pas seulement résister à la corrosion du bain d'électrolyse, mais aussi à la corrosion par l'oxygène et des espèces fluorées de l'atmosphère gazeuse. Cette étude est consacrée à la cinétique de corrosion par O_2 et HF d'un cermet composé de ferrite de nickel ($Ni_xFe_{3-x}O_4$), d'oxyde de nickel ($Ni_yFe_{1-y}O$) et d'un alliage de cuivre-nickel (Cu_zNi_{1-z}).

Dans un premier temps, nous présentons les mesures thermogravimétriques à 960°C et à une pression partielle d'oxygène comprise entre 1 – 1000 hPa ainsi que les observations MEB des échantillons oxydés. L'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse d'oxydation est déterminée par des « décrochements », c'est-à-dire des sauts de pression pendant la réaction d'oxydation. Les résultats montrent qu'au-dessus d'une pression partielle de 51 hPa (P_{Cu}), la pression d'oxygène n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation. La présence des deux oxydes, CuO et Cu_2O explique cette indépendance. En effet, la pression partielle d'oxygène en dessous de l'interface CuO/Cu_2O est imposée par l'équilibre entre les deux oxydes. Pour P_{O2} inférieur à P_{Cu}, seul Cu_2O a été détecté dans la couche en croissance externe sur les échantillons oxydés, et la vitesse d'oxydation dépend de la pression partielle d'oxygène. Des analyses par microsonde électronique montrent la formation d'une sous-couche contenant une phase « monoxyde » notée (NiCuFe)O, ainsi que la consommation de la phase métallique initialement présente dans le matériau cermet et la formation d'oxyde de nickel en périphérie de la phase métallique. En plus de ces modifications, nous avons observé la dissolution d'une partie du cuivre dans les phases de ferrite de nickel et de monoxyde.

Ces résultats peuvent être expliqués par un mécanisme d'oxydation permettant à la fois une croissance externe (formation de CuO et du monoxyde en surface) et interne (diffusion d'oxygène par les joints de grains). La diffusion du cuivre vers la surface et la diffusion de l'oxygène vers le cœur du matériau doivent toutes deux être prises en compte pour expliquer la prise de masse mesurée pendant les expériences isothermes, tout comme l'influence de la pression partielle d'oxygène dans la gamme 1 – 51 hPa.

ABSTRACT

Keywords: cermet, oxidation, mechanisms, diffusion, and interfaces.

In the course of the development of new materials for inert anodes in the aluminum electrolysis process, cermets have been shown to be good candidates due to combined properties of conduction and resistance to corrosion. At temperatures as high as 900-1000°C, these materials must be particularly resistant, not only to the corrosion by the electrolytic bath, but also to the corrosion by the gaseous atmosphere, which contains oxygen and fluorides. This study was devoted to the kinetics of oxidation in air of a cermet composed with nickel ferrite ($Ni_xFe_{3-x}O_4$), nickel oxide ($Ni_yFe_{1-y}O$) and nickel-copper alloy (Cu_zNi_{1-z}) and corrosion by hydrogen fluoride.

First, we present thermogravimetric measurements at 960°C and P_{O2} in the range 1 – 1000 hPa and SEM observations of the oxidized samples. The influence of oxygen pressure on the rate of oxidation was determined by means of sudden changes in P_{O2} in the course of oxidation experiments. The data indicate that over a partial oxygen pressure of 51 hPa (P_{Cu}), the oxygen pressure did not influence the rate of oxidation. The presence of the two copper oxides, CuO and Cu_2O explains this independence. Thermodynamically, the coexistence of those two oxides determines the partial oxygen pressure under this interface. Below P_{Cu}, only Cu_2O was detected in the outermost layer of the oxidized samples, and the oxidation rate was found to depend on the oxygen pressure. Complementary analysis by EPMA showed the formation of a sub layer containing a monoxide phase (NiCuFe)O, the consumption of the metallic phases initially present in the bulk of the cermet, with nickel oxide localized around the metal phases. In addition to these modifications, it was observed the dissolution of small amounts of copper inside the grains of nickel ferrite and monoxide.

These results can be explained on the basis of an oxidation mechanism involving both external oxidation (copper oxides formation) and bulk oxidation (grain boundary oxygen diffusion). Diffusion of copper towards the surface and diffusion of oxygen inwards the material must account for the rate of weight gain measured in the isothermal experiments, as well as the influence of oxygen pressure in the rage 1 – 51 hPa.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS **3**

RESUME **5**

ABSTRACT **7**

TABLE DES MATIERES **9**

INTRODUCTION **15**

1 BIBLIOGRAPHIE **23**

1.1 GENERALITES SUR LES PHASES DU CERMET 23

1.1.1 Les spinelles 23
1.1.1.1 $NiFe_2O_4$ 23
1.1.1.2 $NiFe_2O_4$ substitué au cuivre 25
1.1.2 Les oxydes de nickel, fer et cuivre 25
1.1.2.1 NiO 25
1.1.2.2 FeO 26
1.1.2.3 CuO 27
1.1.2.4 Cu_2O 27
1.1.2.5 Ni(Fe)O 28
1.1.2.6 Ni(Cu)O 28
1.1.2.7 Ni(Cu,Fe)O 29
1.1.3 Les métaux et alliages de cuivre et de nickel 29
1.1.3.1 Cuivre 29
1.1.3.2 Alliages Cuivre-Nickel 29

1.2 LES MECANISMES D'OXYDATION 30

1.2.1 Oxydations externes et internes, généralités 30
1.2.1.1 Oxydations externes 30
1.2.1.2 Oxydations internes 30
1.2.1.3 Contraintes mécaniques 32
1.2.1.3.1 Rapport de Pilling et Bedworth (PBR) 32
1.2.1.3.2 Contraintes thermiques 33
1.2.2 Détermination des régimes limitants dans l'oxydation de métaux et d'alliages 33
1.2.2.1 Hypothèses de la modélisation 34
1.2.2.1.1 Test de pseudo-stationnarité 34
1.2.2.1.2 Test d'unicité de zone réactionnelle (test du ϕE) 35
1.2.2.1.3 Test du cas limite 38
1.2.3 Oxydation du cuivre et de ses alliages au nickel 39
1.2.3.1 Oxydation du cuivre 39
1.2.3.1.1 Cas où seule la cuprite est formée 40
1.2.3.1.2 Dans le cas où les deux oxydes, CuO et Cu_2O,sont présents 41
1.2.3.2 Oxydation d'alliages de cuivre-nickel 43
1.2.4 Oxydation d'oxydes 44

1.2.4.1 Oxydation du fer et ses oxydes, oxydation à couches multiples 44
1.2.4.2 Oxydation en phase homogène de spinelles 46
1.2.4.3 Oxydation interne de MeO 48
1.3 THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME FE-NI-CU-O 50
2 ETUDE MICROSTRUCTURALE DE LA DEGRADATION 55
2.1 LE MATERIAU INITIAL : COMPOSITION 55
2.2 THERMOGRAVIMETRIE, ALLURE DES COURBES 56
2.2.1 Géométrie des échantillons 56
2.2.2 Allure des courbes de prise de masse 57
2.3 VARIABILITE SUR LES ECHANTILLONS FOURNIS POUR L'ETUDE 58
2.3.1 Analyses par diffraction des rayons X 59
2.3.2 Influence de la variabilité sur la cinétique 60
2.4 EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE EN COURS DE TRANSFORMATION 62
2.4.1 En cours de transformation 62
2.4.1.1 Observations générales 62
2.4.1.2 La couche d'oxyde de cuivre 63
2.4.1.2.1 Pression partielle d'oxygène supérieure à 51 hPa 63
2.4.1.2.2 Pression partielle d'oxygène inférieure à 51 hPa 63
2.4.2 A la fin de l'oxydation 64
2.5 EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES ET DE LEURS PROPORTIONS 66
2.5.1 Phase métallique 67
2.5.1.1 Observation à l'échelle de la pastille 67
2.5.1.2 Observation à l'échelle d'une phase métallique 67
2.5.2 Phase monoxyde 70
2.5.3 Phase spinelle 71
2.6 MISE EN EVIDENCE DES OXYDATIONS INTERNE, EXTERNE OU MIXTE 72
2.6.1 Détermination du sens de croissance des couches à l'aide de marqueurs inertes . 72
2.6.1.1 Les marqueurs 73
2.6.1.2 Observations par MEB 74
2.6.1.3 Mise en évidence d'une oxydation interne 76
2.6.2 Oxydation sous oxygène 18 78
2.6.2.1 Détermination des zones contenant le traceur 78
2.6.2.2 Détermination des chemins de diffusion 79
2.6.2.3 Informations utiles pour le mécanisme 79
2.6.3 Proportion d'oxydation interne et externe 82
2.6.4 Participation des cations à l'oxydation 83
2.7 CONCLUSIONS 86
3 ETUDE CINETIQUE : EXPERIMENTATION ET MODELISATION 91
3.1 VERIFICATION DES HYPOTHESES DU MODELE 91
3.1.1 Reproductibilité 91

3.1.2 Pseudo-stationnarité 91
3.1.3 Unicité de zone réactionnelle : test du « ΦE » 94
3.1.4 Cas limite ou influence de « l'histoire de l'échantillon » 96
3.1.5 Conclusion des tests, choix de la zone d'étude (Domaine 2) 98

3.2 ETUDE DE LA FONCTION Φ 98

3.2.1 Influence de la pression partielle d'oxygène 99
3.2.2 Influence de la température 103
3.2.2.1 En présence de Cu_2O, à P_{O2} variable 103
3.2.2.2 En présence de CuO 104

3.3 PROPOSITION DE MECANISMES 107

3.3.1 Défauts ponctuels et notations 107
3.3.2 Les différentes étapes élémentaires des mécanismes 108
3.3.3 Faibles pressions d'oxygène (à 960°C, $P_{O2} < 51$ hPa) 109
3.3.3.1 Oxydation externe 110
3.3.3.1.1 Réaction entre le gaz et la cuprite, interface I_1 110
3.3.3.1.2 Réaction entre la cuprite et le monoxyde, interface I_2 110
3.3.3.1.3 Réaction entre le monoxyde et le spinelle, interface I_3 111
3.3.3.1.4 Réaction entre le spinelle et le monoxyde, interface I_5 112
3.3.3.1.5 Réaction entre le monoxyde et l'alliage, interface I_7 113
3.3.3.1.6 Annihilation des lacunes de la phase métallique, interface I_8 113
3.3.3.1.7 Bilan réactionnel 114
3.3.3.2 Oxydation interne 115
3.3.3.2.1 Réaction entre le gaz et la cuprite, interface I_1 116
3.3.3.2.2 Réaction entre la cuprite et le monoxyde, interface I_2 116
3.3.3.2.3 Réaction entre le monoxyde et le spinelle, interface I_3 117
3.3.3.2.4 Réaction entre le monoxyde, la porosité et l'oxygène, interface I_6 117
3.3.3.2.5 Bilan réactionnel 117
3.3.3.3 Cas particulier : création des précipités de spinelle 119
3.3.3.3.1 Réaction à la surface de la phase monoxyde, interface I_4 119
3.3.4 Fortes pressions d'oxygène (à 960°C, $P_{O2} > 51$ hPa) 120
3.3.4.1 Oxydation externe 122
3.3.4.1.1 Réaction entre le gaz et la ténorite, interface I_0 122
3.3.4.1.2 Réaction entre la ténorite et la cuprite, interface I_1 122
3.3.4.2 Oxydation interne 123
3.3.4.2.1 Réaction entre le gaz et la ténorite, interface I_0 123
3.3.4.2.2 Réaction entre la ténorite et la cuprite, interface I_1 123
3.3.4.2.3 Interaction entre l'oxygène aux joints de grains et les lacunes 124

3.4 DETERMINATION DU(ES) REGIME(S) LIMITANT(S) 124

4 DEGRADATION SOUS HF ET O_2 127

5 CONCLUSION GENERALE 131

RÉFÉRENCES 133

ANNEXE 1 : DEMONSTRATION DU TEST DE PSEUDO-STATIONNARITE 139

ANNEXE 2 : THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME FE-NI-CU-O 141

ANNEXE 3 : INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'AZOTE 153

ANNEXE 4 : INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'EAU 154

ANNEXE 5 : EXEMPLE DE DIFFUSION LIMITANTE DES LACUNES CATIONIQUES DE LA PHASE SPINELLE 155

ANNEXE 6 : EXEMPLE DE REACTION D'INTERFACE LIMITANTE, INTERFACE I_5 157

ANNEXE 7 : ORIGINE ET EXPRESSION DES COEFFICIENTS DE PARTAGE DE FLUX, σ ET β 158

ANNEXE 8 : EXPRESSION DE LA VITESSE D'OXYDATION EN PRESENCE DE CUO 159

ANNEXE 9 : SIMULATION DE L'EVOLUTION D'UNE PARTICULE D'ALLIAGE PENDANT L'OXYDATION 160

ANNEXE 10 : PHOTOS ET SCHEMA DE LA « THERMOBALANCE HF » 161

ANNEXE 11 : CARTOGRAPHIE MICROSONDE AU BORD ET AU CŒUR D'UN ECHANTILLON EN COURS D'OXYDATION 162

ANNEXE 12 : MATERIEL DE LABORATOIRE UTILISE 163

Introduction

INTRODUCTION

La production industrielle de l'aluminium utilise actuellement le procédé Hall-Heroult. C'est la réduction par électrolyse de l'alumine dans un bain cryolithique (Na_3AlF_6). Il comporte quelques désavantages directement liés à la réaction bilan de la réaction d'électrolyse [E1]. La production d'aluminium consomme du carbone (le carbone sert d'anode) et dégage du dioxyde de carbone. Donc, en plus d'avoir besoin d'anodes consommables qui nécessite un remplacement régulier (coût non-négligeable), le procédé produit un gaz à l'origine de l'effet de serre :

$$2\,Al_2O_3 + 3\,C = 4\,Al + 3\,CO_2 \quad [E1]$$

L'idéal serait de pouvoir utiliser des anodes inertes évitant la consommation de carbone en produisant de l'oxygène à la place du dioxyde de carbone.

$$2\,Al_2O_3 = 4\,Al + 3\,O_2 \quad [E2]$$

Une fois le matériau d'anode inerte trouvé, le nouveau procédé d'électrolyse se déroulera à 960°C et sera soumis à des pressions d'oxygène proches de 1000 hPa (étant donné que l'oxygène sera produit par la réaction). Pour que l'utilisation d'une anode inerte soit possible dans le procédé de fabrication de l'aluminium, il faut respecter différents critères :

- le matériau doit être bon conducteur et le rester pendant toute la durée de vie de l'anode,
- le matériau ne doit pas se dissoudre dans le bain cryolithique et résister à la corrosion pendant le fonctionnement,
- le matériau doit avoir une bonne résistance thermomécanique (il sera soumis à de fortes variations de température fortes pendant la mise en fonctionnement),
- le matériau doit résister à l'oxydation et aux espèces fluorées de la phase gazeuse,
- la pureté de l'aluminium fabriqué doit être comparable ou supérieure à celle du procédé Hall-Heroult,

- la durée de vie de l'anode inerte doit être suffisamment longue pour permettre un coût de fabrication inférieur à l'utilisation d'anodes de carbone.

Plusieurs types de matériaux ont déjà été étudiés comme anode inerte potentielle pour l'électrolyse de l'aluminium. Trois grandes familles se distinguent. En voici quelques exemples.

Tout d'abord, les oxydes qui montrent une bonne résistance à la réaction avec l'oxygène résultant du procédé, mais ont le désavantage d'être peu conducteur et trop soluble dans le bain cryolithique [Sad01] :

- l'oxyde de cérium, CeO_2,
- les ferrites de nickel et de cobalt, $NiFe_2O4$ et $CoFe_2O_4$,
- l'oxyde d'étain, SnO_2.

Ensuite, des anodes faites à partir d'alliages ont été examinées. Ces matériaux ont l'avantage d'être très conducteurs et thermomécaniquement performants. Ces alliages sont protégés par un film d'alumine qui se forme en surface. Malheureusement, ce dernier est soluble dans le bain cryolithique [Paw02]:

- alliage de cuivre-aluminium, Al-Cu,
- alliages de cuivre-nickel, Ni-Cu [Hau98].

Enfin, la famille des cermets, sur lesquels nous avons basé notre étude, tente de reprendre les avantages des deux familles précédentes. Les cermets sont à la fois bons conducteurs grâce à des oxydes semi-conducteurs et des phases métalliques. Ces phases métalliques sont protégées de l'oxydation et de la corrosion par la matrice céramique [Paw02]:

- cermet à base cuivre-fer-nickel, $NiFe_2O_4$-NiO-CuNi,
- cermet à base cuivre-fer-nickel-argent, $NiFe_2O_4$-NiO-CuNiAg.

Dans cette étude, nous avons cherché à évaluer et modéliser la résistance à l'oxydation et à la corrosion d'un matériau de la famille cermet.

✓ Présentation du matériau d'étude

Le matériau d'étude est un cermet (matériau ciblé pour devenir la base des anodes inertes), c'est-à-dire un matériau composé à la fois de phases métalliques et d'oxydes. Ce cermet est composé de trois phases avec la répartition spatiale suivante (Figure 1):

- en blanc, un alliage composé de cuivre et de nickel (Figure 1, a),
- en gris foncé, une phase spinelle (ferrite de nickel) qui entoure les phases métalliques et percole dans tout le matériau (Figure 1, b),
- en gris clair, une phase monoxyde (solution solide de NiO-FeO) (Figure 1, c),
- en noir, la porosité (Figure 1, d).

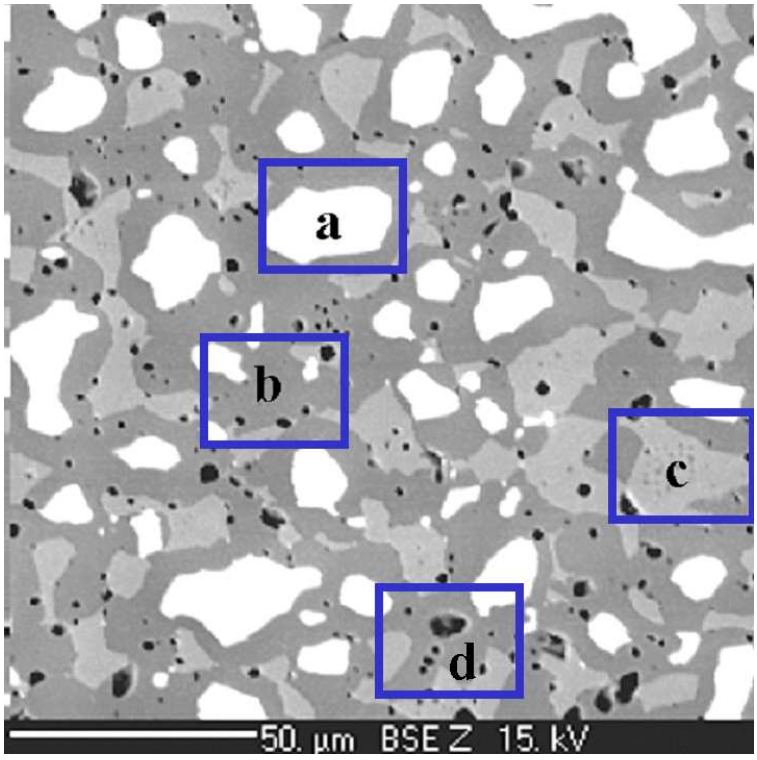


Figure 1: Cermet à base cuivre-nickel (E196 F181) : (a) phase métallique, (b) phase spinelle, (c) phase monoxyde et (d) porosité.

✓ **Conditions de fonctionnement de l'anode**

Pendant l'électrolyse, l'anode se trouve dans deux milieux différents et à une température de 960°C. Le premier milieu est liquide, c'est le bain cryolithique d'électrolyse (Na_3AlF_6). Le deuxième est gazeux, c'est l'atmosphère au-dessus du bain.

Le but de la thèse consiste à comprendre les mécanismes de dégradation de l'anode dans la phase gazeuse. Les gaz corrosifs sont principalement de l'oxygène et des espèces fluorées très corrosives à plus faible teneur (environ 20 hPa). Pour ces raisons, l'étude est découpée en deux étapes :

- l'étude de la dégradation dans une atmosphère riche en oxygène,
- l'étude de la dégradation dans une atmosphère composée de fluorure d'hydrogène (HF) et de mélanges avec l'oxygène.

✓ **Les objectifs de l'étude**

- Le premier objectif est de comprendre qualitativement l'évolution du matériau pendant sa dégradation en observant l'évolution de la microstructure, et de la chimie des phases pendant cette réaction et tout au long de son déroulement. Ces informations seront précieuses pour les personnes qui étudient la conductivité car pour la modélisation de ce domaine, la connaissance de la microstructure et de la chimie est essentielle. Cette partie se composera donc essentiellement d'expériences en themobalances (ATG), d'analyses au microscope électronique à balayage (MEB), microsonde électronique (EPMA) et de spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

- Le deuxième est de trouver un modèle cinétique qui décrit au mieux ce qui se produit dans le matériau pendant son oxydation, c'est-à-dire, identifier les étapes élémentaires décrivant les réactions à chacune des interfaces présentes et le(s) régime(s) limitant(s). Cette modélisation sera basée sur des vérifications d'hypothèses cinétiques. L'obtention expérimentale des lois de variation de la vitesse d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène

permettra la détermination de l'(des) étape(s) limitante(s). Connaissant alors l'ensemble du mécanisme et l'(es) étape(s) limitante(s) de l'oxydation, nous espérons pouvoir proposer des modifications du matériau afin de le rendre plus résistant à l'oxydation. Pour cette partie, l'étude expérimentale sera beaucoup plus quantitative et la thermobalance sera l'outil d'analyse privilégié.

- Le dernier objectif est de réaliser des expériences s'approchant le plus possible des conditions réelles d'électrolyse au niveau de la phase gazeuse. Au début de la thèse, la mise au point d'une thermobalance permettant d'effectuer des expériences à 960°C sous pression partielle de fluorure d'hydrogène, était en cours. La collaboration au développement et à la mise en service de cet appareil de mesure a permis de faire quelques expériences dans des mélanges gazeux d'oxygène et de fluorure d'hydrogène. L'analyse des échantillons obtenus, ainsi que l'allure des courbes cinétiques sont autant d'éléments utiles à l'évaluation de la dégradation du matériau dans les conditions réelles d'utilisation.

Chapitre 1

1 Bibliographie

Cette première partie présente l'ensemble des connaissances utiles à cette étude. Dans un premier temps, chacune des phases du matériau y est décrite et l'ensemble des informations utiles y est listé : les défauts ponctuels majoritaires, les structures cristallographiques, le rapport de Pilling-Bedworth, les coefficients de dilatation thermique…

Ensuite, nous décrivons la démarche expérimentale utilisée dans notre étude afin de vérifier les hypothèses sur lesquelles repose notre modélisation.

Enfin, nous présentons différents modèles d'oxydation de métaux et alliages (tel que le cuivre et ses alliages au nickel) et les oxydations d'oxydes qui sont des mécanismes dont nous nous sommes inspirés pour proposer un mécanisme d'oxydation du cermet.

1.1 Généralités sur les phases du cermet

1.1.1 Les spinelles

1.1.1.1 $NiFe_2O_4$

La densité du ferrite de nickel de stœchiométrie $NiFe_2O_4$ est de 5374 kg/m^3. Cette phase représente près de 50% de la proportion massique du cermet et est à l'origine de ses propriétés conductrices. Le ferrite de nickel est un spinelle inverse, c'est-à-dire du type $B[AB]O_4$ (les sites octaédriques seront notés entre crochets « [ ] »). Cette structure comporte deux types de sites où peuvent se placer les cations. La structure spinelle (sur une maille, 32 oxygènes sont présents) contient 64 sites tétraédriques dont 1/8 sont occupés par des cations et 32 sites octaédriques dont une moitié est libre. Donc, pour quatre atomes d'oxygène, il y a un site tétraédrique et deux sites octaédriques occupés (Figure 2).

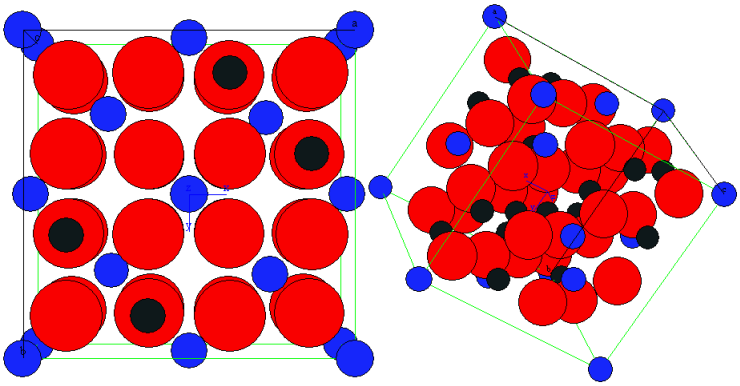


Figure 2: Structure cristallographique de $NiFe_2O_4$

Majoritairement, les auteurs proposent en site tétraédrique un ion Fe(III) et en site octaédrique un mélange des ions Ni(II), Fe(II), Fe(III) et de lacunes (en fonction de la stœchiométrie de la phase) [Tsu97]. Dans ce cas nous écrivons le ferrite de nickel de la manière suivante :

$$(Fe_{tet\,/\,spin}{}^{\circ})[(Fe_{oct/spin}{}')_x(Fe_{oct/spin})_y(Ni_{oct}{}')_z(V_{oct/spin}{}''')_{2-x-y-z}]O_4$$

avec

$(Fe_{tet\,/\,spin}{}^{\circ})$ correspond à un Fe (III) sur un site tétraédrique qui est 2+

$(Fe_{oct\,/\,spin}{}')$ correspond à un Fe (II) sur un site octaédrique qui est 3+

Nous verrons dans la suite que certains auteurs proposent aussi des cations en position interstitielle [Pet80].

La conductivité de cette phase est liée à la répartition et à la valence des cations de nickel et de fer sur ces sites. Cette conductivité est due au saut de polaron, qui peut être défini comme un électron ou trou d'électron. Le saut de polaron entre deux atomes voisins est appelé « hopping » et permet une conduction électrique du matériau. Dans les ferrites de nickel, les propriétés conductrices de cette phase sont associées à ce phénomène et plus particulièrement au saut d'électron entre les cations Fe (II) et les Fe(III) voisins dans la structure. Donc, plus le nombre de couples <Fe(II) , Fe(III)> est important et plus la conductivité est élevée. En d'autres termes, Fe_3O_4 est plus conducteur que $NiFe_2O_4$.

1.1.1.2 $NiFe_2O_4$ substitué au cuivre

Certaines publications présentent des ferrites de nickel substitués au cuivre. L'étude de cette phase peut s'avérer intéressante pour notre travail étant donné que pour des cermets oxydés nous voyons apparaître une teneur de 5% massique de cuivre dans le spinelle (cf. chapitre 2).

D'après M. N. Khan [Kha01], le cuivre contenu dans le spinelle se trouve préférentiellement en position tétraédrique alors que Woo Chul Kim [Chu00] le place à la fois sur les deux sites. Ici encore, les publications ne sont pas toutes unanimes sur la position des cations dans les ferrites. Nous écrirons le spinelle de la manière suivante :

$$(Fe_{tet/spin}{}^{\circ})[(Fe_{oct/spin}{}')_x (Fe_{oct/spin})_y (Ni_{oct/spin}{}')_z (Cu_{oct/spin}{}')_w (V_{oct/spin}{}''')_{2-x-y-z-w}]O_4$$

1.1.2 Les oxydes de nickel, fer et cuivre

Le matériau cermet que nous étudions est composé de solutions solides d'oxydes contenant du nickel, du fer et du cuivre. N'ayant pas un grand nombre d'informations à propos de ces solutions solides, nous avons commencé par faire une étude bibliographique sur les oxydes simples correspondants.

1.1.2.1 NiO

Cet oxyde possède une structure cristalline cubique de type NaCl (Figure 3). Sa densité est de 6700 kg/m^3 et sa couleur est verte.

C'est un semi-conducteur de type p ($Ni_{1-x}O$) dont l'écart à la stœchiométrie x est de l'ordre de 10^{-4}. Les défauts prédominants sont, en utilisant la notation de Kröger-Vink [Kro64], Ni_{Ni}° et $V_{Ni}^{''}$ [Haa01].

Entre 800 et 1100°C, la dépendance de la conductivité de NiO avec la pression d'oxygène varie entre $P_{O2}^{1/5}$ et $P_{O2}^{1/6}$, ce qui confirme la prédominance des lacunes cationiques doublement chargées comme défauts du matériau [Tri70].

Le coefficient d'auto-diffusion du nickel dans son oxyde est donné par Kofstad [Kof88] :

$$D_{Ni}(520\text{–}1400°C)=0{,}022\times\exp(-247(kJ/mol)/RT)\ \text{m}^2/\text{s}$$

alors que celui de l'oxygène dans ce même oxyde est beaucoup plus faible :

$$D_O(1100\text{–}1500°C)=6{,}2.10^{-4}\times\exp(-240(kJ/mol)/RT)\ \text{m}^2/\text{s}$$

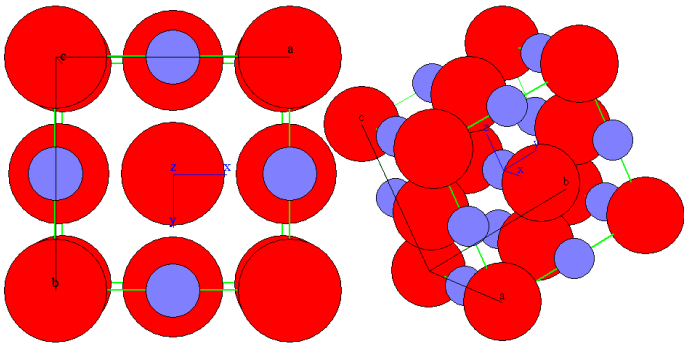


Figure 3: Structure cristallographique type NaCl (NiO, FeO, NiFeO)

1.1.2.2 FeO

Tout comme l'oxyde de nickel, sa structure est de type NaCl (Figure 3). Sa densité est de 6000 kg/m^3 et sa couleur est noire.

C'est un semi-conducteur de type p ($Fe_{1-x}O$) dont l'écart à la stœchiométrie x est de l'ordre de 5.10^{-2}, donc plus élevé que celui de l'oxyde de nickel. Les défauts prédominants, $Fe_I^{\circ\circ\circ}$, $V_{Fe}^{''}$ sont connus pour être sous forme de clusters $\{4\ V_{Fe}^{''}\ ;\ Fe_I^{\circ\circ\circ}\}^{5'}$ [Haa01].

Le coefficient d'auto-diffusion du fer dans son oxyde est donné par Kofstad [Kof88] :

$$D_{Fe}=8{,}6.10^{-3}\times\exp(-123(kJ/mol)/RT)\ \text{m}^2/\text{s}$$

1.1.2.3 CuO

La ténorite est de structure monoclinique (Figure 4). Sa densité est de 6310 kg/m^3 et sa couleur est noire. Peu d'informations sur ses défauts prédominants sont disponibles.

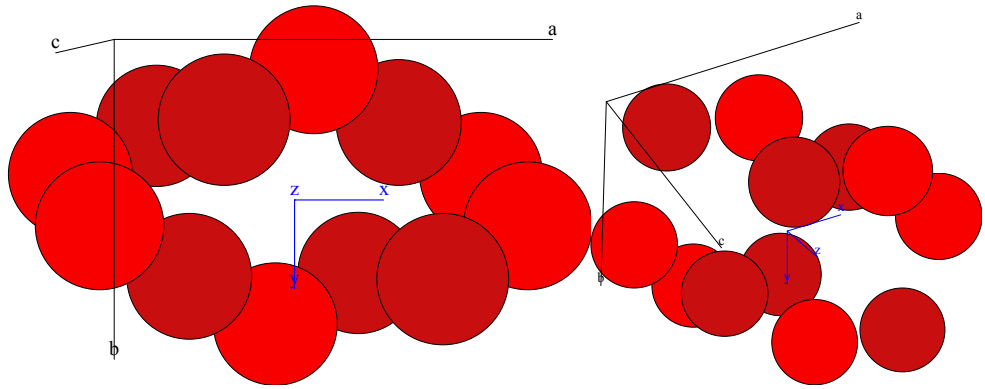


Figure 4: Structure cristallographique type CuO

1.1.2.4 Cu_2O

La structure du cristal de cuprite est cubique de type Pn3m (Figure 5). Sa couleur est rouge et sa densité est de 6000 kg/m^3. Cet oxyde est de type p, les défauts prédominants sont V_{Cu} et V'_{Cu} [Kro64].

Le coefficient de dilatation thermique (de 0 à 800°C) de cet oxyde est de 4,3.10^{-6} °C^{-1} alors que celui du métal est de 18,6.10^{-6} °C^{-1}, soit un rapport entre le coefficient de dilatation du métal et celui de l'oxyde de 4,3. Il y aura donc de fortes contraintes imposées par le refroidissement du cuivre et de son oxyde [Kof88].

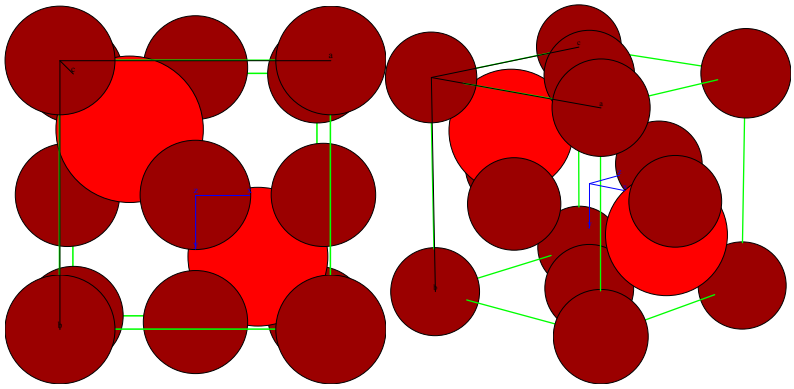


Figure 5: Structure cristallographique type Cu_2O

1.1.2.5 Ni(Fe)O

La conductivité électrique mesurée sur un monocristal de $(Ni_{1-x}Fe_x)O$ avec x compris entre 0,01 et 0,09 pour une température variant de 900 à 1200°C montre une dépendance avec la pression d'oxygène entre $P_{O2}^{1/5}$ et $P_{O2}^{1/6}$, comme le cristal de NiO pur. [Ric87]

FeO et NiO étant tous deux des oxydes de type p, il est peu probable que (Ni, Fe)O soit autre que de type p. De plus, la dépendance avec la pression d'oxygène est en accord avec la prédominance d'un défaut de type lacune cationique doublement chargée.

Nous retiendrons donc que les défauts sont Fe_{Ni} et $V_{Ni}^{''}$.

1.1.2.6 Ni(Cu)O

Peu de données sont disponibles sur cette solution solide $(Ni_{1-x}Cu_x)O$. Toutefois, J. Bularzik [Bul86] nous permet de savoir que cette solution solide existe avec une structure de type NaCl jusqu'à une valeur de x maximum de 0,3.

Nous ne connaissons pas le type de défauts présents dans cette solution solide mais supposerons qu'il est identique à celui de NiO, c'est-à-dire que nous considérerons les lacunes cationiques comme étant majoritaires.

1.1.2.7 Ni(Cu,Fe)O

Nous n'avons pas pu trouver d'informations sur cette solution solide.

1.1.3 Les métaux et alliages de cuivre et de nickel

1.1.3.1 Cuivre

Le cuivre est un métal de densité 8920 kg/m^3. Sa structure cristallographique est cubique face centrée (Figure 6).

1.1.3.2 Alliages Cuivre-Nickel

Les alliages de cuivre-nickel ont la même structure cristallographique que le cuivre et le nickel, c'est-à-dire une structure cubique face centrée. Le paramètre de maille de l'alliage suit la loi de Végard entre celui du nickel et du cuivre.

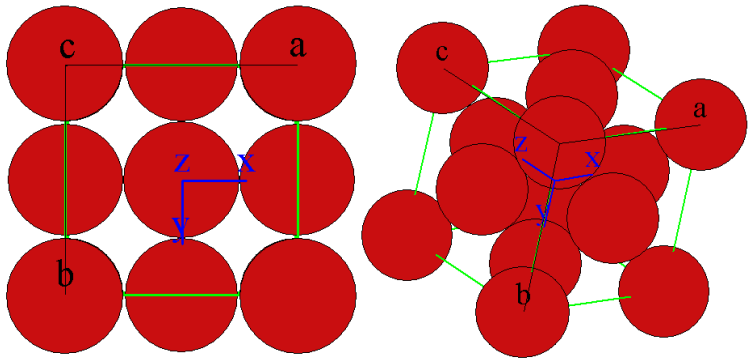


Figure 6: Structure cristallographique type cubique face centrée (Cu, Ni)

1.2 Les mécanismes d'oxydation

1.2.1 Oxydations externes et internes, généralités

Dans la recherche de mécanismes d'oxydation, le sens de croissance de l'oxyde est un élément de compréhension. La croissance externe est associée à la diffusion de cations vers l'extérieur pour réagir avec l'oxygène, tandis que la croissance interne correspond à une diffusion anionique. Nous verrons aussi que ces deux types de mécanismes d'oxydation n'imposent pas les mêmes contraintes mécaniques aux matériaux.

1.2.1.1 Oxydations externes

L'oxydation externe (ou oxyde à développement externe) signifie que les cations diffusent à travers l'oxyde pour réagir à l'interface oxyde/gaz et faire croître ainsi la couche d'oxyde vers l'extérieur (Figure 7). Ces cations peuvent se déplacer via des lacunes cationiques, des sites interstitiels ou des joints de grains.

Dans ce cas de croissance de l'oxyde, la différence de volume molaire entre l'oxyde et le métal n'entraîne pas de contraintes mécaniques sur le métal.

1.2.1.2 Oxydations internes

Contrairement au cas précédent, l'oxydation interne (ou oxyde à développement interne) ce ne sont pas les cations qui se déplacent mais les atomes d'oxygène qui diffusent vers le cœur du matériau (Figure 8). Ici encore, nous retenons deux principaux modes de diffusion : par lacunes anioniques, par des sites interstitiels ou des joints de grains.

Nous comprenons facilement, dans ce cas, que la croissance de l'oxyde vers le cœur du matériau peut imposer des contraintes mécaniques si le volume molaire de l'oxyde est supérieur à celui du métal, car la consommation du métal pour la réaction ne laisse pas assez de place à la formation de l'oxyde.

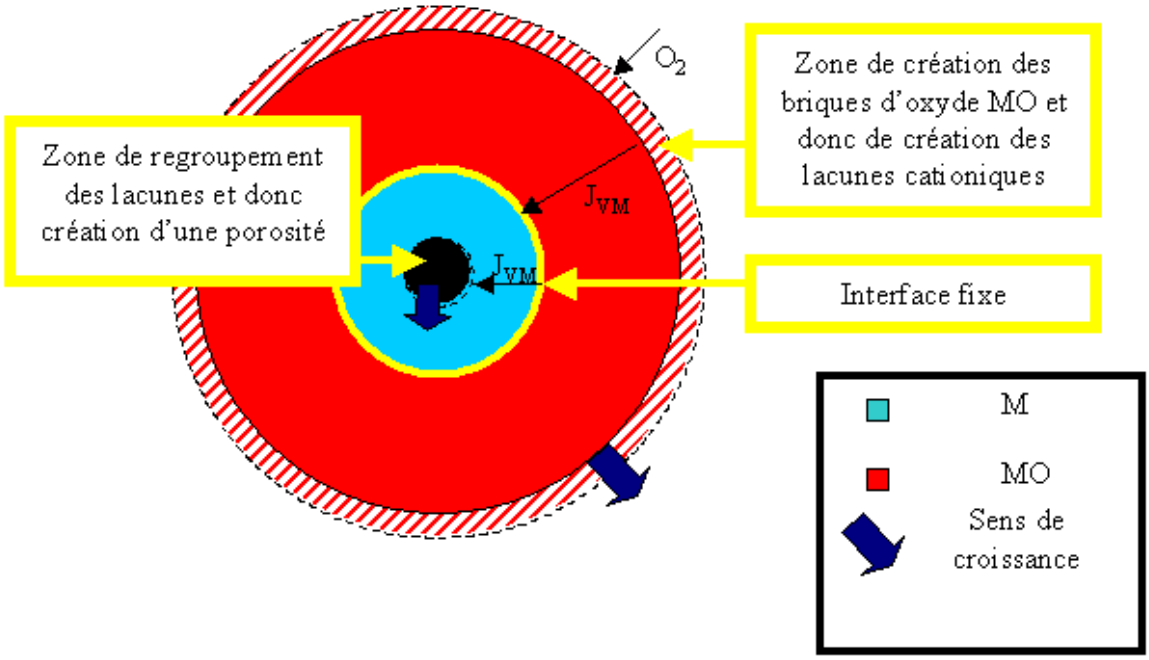


Figure 7: Mécanisme de croissance externe par diffusion des lacunes cationiques

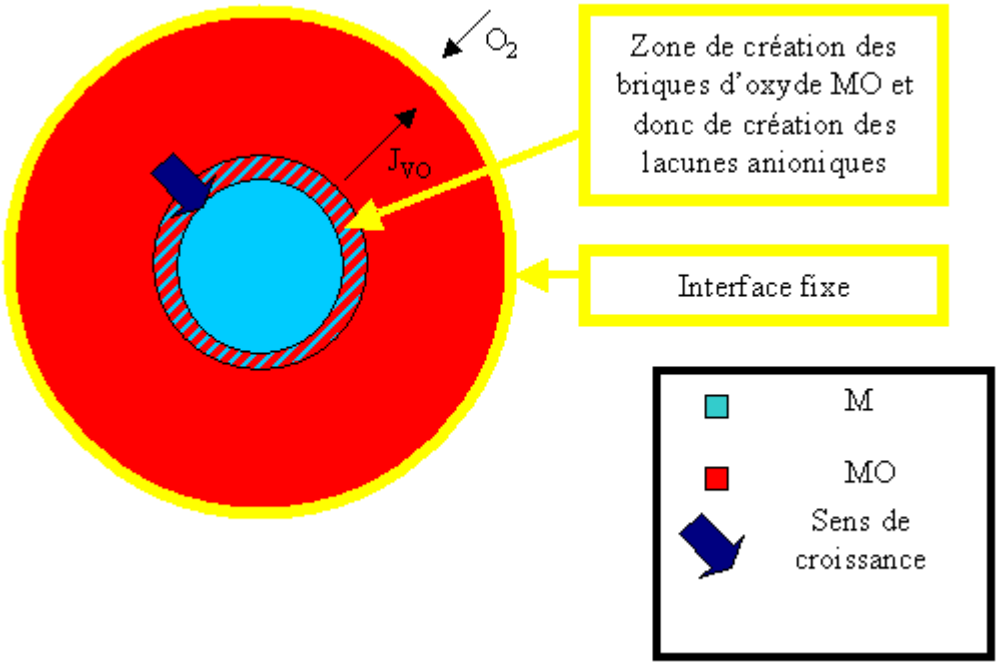


Figure 8: Mécanisme de croissance interne par lacunes anioniques

1.2.1.3 Contraintes mécaniques

Pendant une réaction d'oxydation, les matériaux peuvent être soumis à des contraintes mécaniques de deux origines différentes [Sar00]:

- les contraintes liées à la différence de volume entre l'oxyde et le métal,
- les contraintes liées aux différences de dilatation thermique entre le métal et l'oxyde.

1.2.1.3.1 Rapport de Pilling et Bedworth (PBR)

C'est le rapport entre le volume de produit formé par la réaction et le volume de réactif consommé pour le former. Il se définit comme suit :

$$PBR = \frac{\frac{1}{a}V(M_aO_b)}{V(M)} \quad [E3]$$

Lorsque le PBR est inférieur à 1, il existe des contraintes de traction sur l'oxyde et il n'est donc pas couvrant. Au contraire, s'il est supérieur à 1, l'oxyde est en compression. Dans le cas où ce ratio serait très élevé (supérieur à 2), les contraintes sont trop fortes et l'oxyde peut se fissurer ou se décoller.

Le Tableau 1 présente le PBR des oxydes présents dans le matériau étudié :

	Cu/CuO	Cu/Cu2O	Ni/NiO	Fe/Fe3O4	FeO/Fe3O4	[NiO+2FeO]/NiFe2O4
a	1	2	1	3	3	3
volume molaire initial (m^3/mol)	7,12E-06	7,12E-06	6,59E-06	7,09E-06	1,20E-05	1,17E-05
volume molaire final (m^3/mol)	1,26E-05	2,38E-05	1,11E-05	4,48E-05	4,48E-05	4,37E-05
PBR	1,77	1,67	1,69	2,10	1,25	1,24

Tableau 1: PBR pour les différents oxydes présents dans le document.

1.2.1.3.2 Contraintes thermiques

Outre les contraintes liées aux différences de volumes entre les réactifs et les produits de la réaction, il existe des contraintes mécaniques liées aux variations de température. Lorsque différentes phases sont présentes (c'est le cas dans une réaction d'oxydation dont l'avancement est inférieur à 1) et qu'elles n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation thermique (très souvent le cas), alors il est possible d'observer des fissurations et décollements des couches d'oxydes.

Les coefficients de dilatation thermique (rapport entre la variation de longueur par Kelvin sur la longueur à 273 K) des phases rencontrées dans le matériau sont répertoriés dans le Tableau 2 :

10^-6 /K	réactif	produit	rapport
Cu-Cu2O	18,6	4,3	4,3
Cu-CuO	18,6	9,3	2,0
Ni-NiO [Liu93]	17,6	14,5	1,2
Fe-FeO	15,3	12,2	1,3
FeO-Fe2O3	12,2	14,9	0,8

Tableau 2 : coefficients de dilatation thermique

Nous pouvons remarquer dans ce tableau que le cuivre et ses oxydes sont les systèmes les plus soumis à des contraintes mécaniques lors de variations de température. Il est donc possible que nous observions des fissures ou décollements de ces couches après refroidissement.

1.2.2 Détermination des régimes limitants dans l'oxydation de métaux et d'alliages

L'objectif de notre étude est en partie de déterminer les mécanismes et les régimes limitants de l'oxydation du cermet fournis par Alcan CRV. Nous nous sommes basés sur les travaux de plusieurs auteurs pour déterminer une méthodologie d'étude du matériau.

K. Surla [Sur98] et M. Tupin [Tup02] ont utilisé une méthodologie expérimentale commune basée sur les travaux de l'école des Mines de Saint-Etienne (centre SPIN) qui nous permettra de proposer une modélisation de la transformation du matériau en présence d'oxygène.

Nous décrivons ci-dessous une synthèse non exhaustive de leurs travaux, mais surtout des hypothèses émises lors de la modélisation et les expériences permettant de les vérifier.

1.2.2.1 Hypothèses de la modélisation

Une réaction hétérogène, comme l'indique son nom, est une réaction chimique qui se produit entre plusieurs phases. On peut donc définir des interfaces entre chacune de ces phases. La réaction impose aussi le mouvement de matière : les réactifs se déplacent pour se rencontrer et former le produit. Il faut donc aussi considérer des flux de matière.

Pour mettre en équation un système réactionnel, la relation fondamentale de la cinétique (bilan de matière) peut être appliquée à chacune des espèces intermédiaires. On obtient alors un système d'équations différentielles très difficile, voire impossible, à résoudre.

Il faut donc quelques hypothèses afin de simplifier ce système d'équations. Nous décrivons ci-dessous en quoi elles simplifieront la modélisation et comment vérifier expérimentalement leur validité.

1.2.2.1.1 Test de pseudo-stationnarité

Le système étudié est dit pseudo-stationnaire s'il n'y a pas d'accumulation d'intermédiaires réactionnels et si la variation des dimensions des zones réactionnelles est lente au cours du temps. La vitesse de formation ou de consommation de l'intermédiaire X à une interface quelconque sera donc toujours nulle [Sou97].

$$\frac{dn_X}{dt} = 0 \quad [E4]$$

L'hypothèse de pseudo-stationnarité est vérifiable en suivant la vitesse de transformation par deux techniques couplées. Les auteurs cités utilisent la thermogravimétrie et la calorimétrie. On peut alors montrer (Annexe 1 : Démonstration du test de pseudo-stationnarité) que si le système est pseudo-stationnaire:

$$\frac{d\Delta m}{dt} = A \times \frac{dQ}{dt} \quad \text{[E5]}$$

avec A une constante,

$\frac{d\Delta M}{dt}$ la vitesse de variation de masse et $\frac{dQ}{dt}$ le flux de chaleur

L'utilisation d'une thermobalance couplée à un analyseur calorimétrique (TG/DSC) permet d'obtenir simultanément la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur. La recherche de proportionnalité entre les deux mesures constituera le test de pseudo-stationnarité du système [Sur98, Tup02].

1.2.2.1.2 Test d'unicité de zone réactionnelle (test du ϕE)

Les réactions hétérogènes font intervenir des interfaces qui sont le lieu des étapes élémentaires et des flux de matière qui traversent les phases. Par conséquent la géométrie est un facteur à prendre en compte dans les cinétiques de réaction, que ce soit une surface lorsqu'il s'agit d'une réaction d'interface ou un volume lorsqu'il s'agit du déplacement de matière. De nombreux auteurs écrivent que la vitesse d'une transformation est le produit d'une loi d'Arrhenius et d'une fonction décrivant l'évolution de la géométrie à considérer en fonction des cas, selon l'équation [E6]. C'est une décomposition intéressante car simple à utiliser pour la modélisation, mais elle n'est pas toujours vraie. Elle doit donc être vérifiée avant d'être utilisée.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-\frac{E}{RT}) \times f(\alpha) \quad \text{[E6]}$$

avec α, le degré d'avancement

A, le facteur préexponentiel

E, l'énergie d'activation apparente

f(α), une fonction qui dépend du modèle de transformation et représente la géométrie du système réactionnel (forme des grains, étape limitante de diffusion ou d'interface interne) [Gal99].

Le test d'unicité de zone réactionnelle (ou test du ϕE) permet de vérifier que la vitesse de réaction s'écrit sous une forme plus générale, comme le produit d'une fonction géométrique (dépendant du temps) et d'une fonction appelée « réactivité surfacique de croissance », qui ne dépend que des variables intensives P et T. C'est le cas lorsque le mécanisme de croissance admet une étape limitante. Il est important de noter que la fonction "réactivité surfacique de croissance" ne suit pas forcément une loi d'Arrhenius [Sou97].

Ainsi, l'objectif de ce test est de vérifier si l'on peut écrire la vitesse de prise de masse de la manière suivante :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \Delta m_{\infty} \times \phi(P,T) \times E(t,\Delta m) \qquad [E7]$$

avec Δm_{∞} la variation de masse finale, Δm la variation de masse

$\phi(P,T)$ en mol.m^{-2}.s^{-1}, la réactivité surfacique de croissance.

$E(t,\Delta m)$ en m².mol^{-1}, la fonction d'espace, caractéristique des dimensions de la zone réactionnelle où se produit l'étape limitante de la croissance (fonction géométrique).

Dans l'hypothèse où l'équation [E7] est vérifiée, nous pourrons étudier séparément $\phi(P,T)$ et $E(t,\Delta m)$ pour proposer un modèle. De plus, la connaissance de ces fonctions permettra de prédire le comportement à l'oxydation du matériau pour des géométries autres que des pastilles.

La validité de l'équation [E7] est vérifiée à l'aide de décrochements en pression partielle ou en température (Figure 9) à différents avancements (Δm). [Sur98, Tup02]

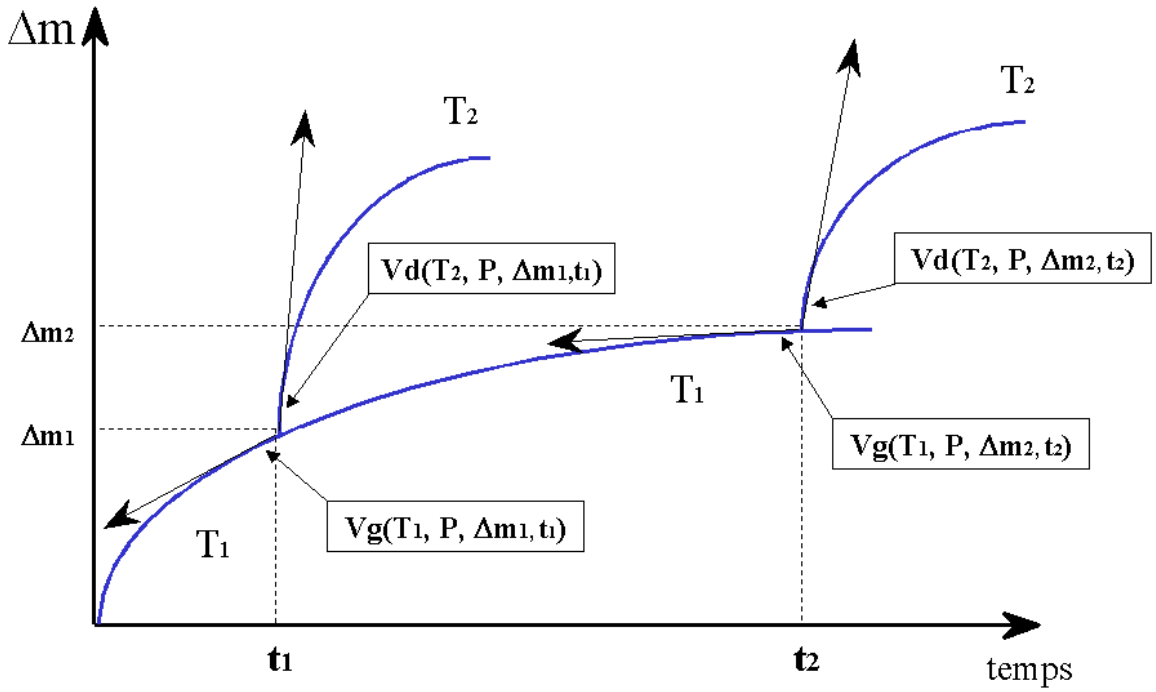


Figure 9: Décrochements en température à différents avancements

Par exemple, le passage d'une température T_1 à une température T_2 suffisamment rapidement pour ne pas laisser le temps au matériau de s'oxyder permet de conserver la fonction E constante pendant la variation (« décrochement »). Par contre, les vitesses avant et après ce décrochement sont différentes car elles dépendent de la température. Ainsi le rapport des vitesses à droite et à gauche du décrochement est égal au rapport des réactivités surfaciques de croissance et devra donc être constant (si l'hypothèse est valable) quel que soit l'avancement où le décrochement est fait.

$$\frac{V_g(T_1,P,m,t)}{V_d(T_2,P,m,t)} = \frac{\Phi(T_1,P)\times E(m,t)}{\Phi(T_2,P)\times E(m,t)} = \frac{\Phi(T_1,P)}{\Phi(T_2,P)} = f(T_1,T_2,P) \quad [E8]$$

C'est ainsi que nous vérifierons la validité de l'équation [E7].

Remarque : il existe des exceptions au test du ϕE. Ce test est également vérifié dans les cas où il y a plusieurs étapes limitantes mais qui se déroulent dans la même zone de réaction ou des zones de réactions dont les dimensions sont proportionnelles.

Exemple :

- $V = \Delta m_\infty [\Phi_1(P,T)E_1(m,t) + \Phi_2(P,T)E_1(m,t)] = m0[\Phi_1(P,T) + \Phi_2(P,T)]E_1(m,t)$

- $V = \Delta m_\infty [\Phi_1(P,T)E_1(m,t) + \Phi_2(P,T)E_2(m,t)] = m0[\Phi_1(P,T) + a\Phi_2(P,T)]E_1(m,t)$

si $E_2 = a\ E_1$

1.2.2.1.3 Test du cas limite

Il s'agit de vérifier si la prise de masse peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{dm}{dt} = \Delta m_\infty \times \phi(P,T) \times E(\Delta m) \quad [E9]$$

où E (et donc la vitesse d'oxydation) est fixée, à un instant donné, par la prise de masse de l'échantillon, indépendamment des conditions (T, P) dans lesquelles a été atteint cet avancement (c'est en particulier le cas lorsque l'un des processus, germination ou croissance de la nouvelle phase, est très rapide par rapport à l'autre).

La vérification de cette hypothèse se fait en comparant la vitesse de réaction sur des échantillons ayant atteint des avancements identiques, soumis exactement aux mêmes conditions de température et de pression, mais qui n'ont pas subi la même « histoire » [Sur98, Tup02].

Exemple :
Deux échantillons sont oxydés. L'échantillon 1 est oxydé à la température T_1 pendant toute la durée de l'expérience (depuis le début jusqu'à la fin de réaction). L'échantillon 2 est oxydé à la température T_2 depuis le début de la réaction jusqu'à l'avancement X., ensuite son oxydation se déroule dans les mêmes conditions que l 'échantillon 1 c'est-à-dire à la température T_1 (décrochement). Alors si au-delà de l'avancement X les vitesses sont égales, « l'histoire de l'échantillon » n'a pas d'influence sur sa vitesse de transformation (Figure 10).

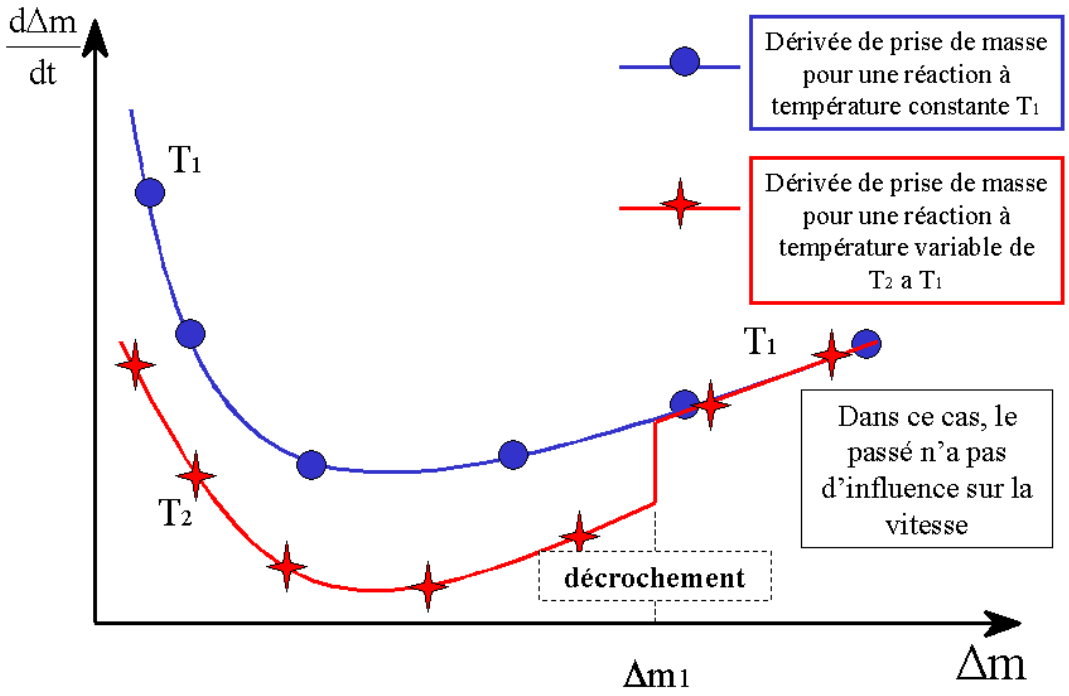


Figure 10: Exemple de vitesse en fonction de l'avancement avec des échantillons ayant subi des histoires différentes. Ici, le test du cas limite est vérifié, car les courbes de vitesses sont superposées après le décrochement de T_2 à T_1.

1.2.3 Oxydation du cuivre et de ses alliages au nickel

1.2.3.1 Oxydation du cuivre

La cinétique d'oxydation du cuivre métallique est parabolique au-delà de 600°C. La nature de la couche d'oxyde formée dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène. A haute température (1000°C) et faibles pressions d'oxygène, l'oxyde créé en surface est Cu_2O (cuprite) et la vitesse d'oxydation est proportionnelle à $P_{O2}^{1/7}$.

Le mécanisme d'oxydation du cuivre fait alors intervenir des lacunes de cuivre chargées V'_{Cu} et neutres V_{Cu} et l'étape limitante est la diffusion de ces lacunes à travers la couche d'oxyde [Hau97, Sar00].

Pour des pressions d'oxygène plus élevées (voisines de l'atmosphère), deux couches d'oxydes sont présentes. La couche interne est toujours Cu_2O et la couche externe CuO. Dans ce cas, la cinétique d'oxydation est parabolique mais ne dépend plus de la pression partielle d'oxygène. L'activité de l'oxygène est fixée par la coexistence des deux oxydes quelle que soit la pression partielle d'oxygène à l'extérieur [Hau97].

Ci-dessous nous présentons les mécanismes proposés dans ces deux cas.

1.2.3.1.1 Cas où seule la cuprite est formée

La Figure 11 représente la disposition du métal et de l'oxyde.

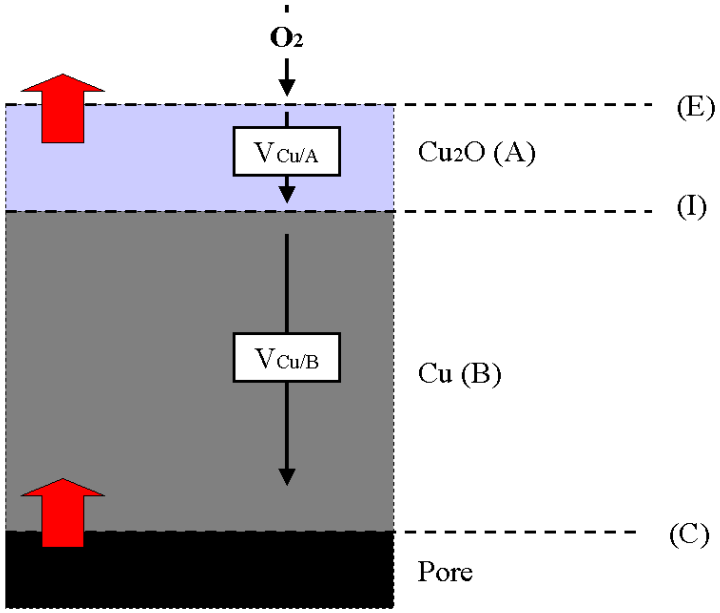


Figure 11: Schéma de l'oxydation du cuivre à faible pression d'oxygène.

A l'interface (E) (interface oxyde / gaz), il y a les réactions d'adsorption et de fabrication de la brique de Cu_2O, donc l'interface avance selon les étapes élémentaires suivants :

$$O_2+2s=2O-s \quad K_1$$

$$O - s = s + O_{O/A} + 2V_{Cu/A} \quad K_2$$

$$V_{Cu/A} = V'_{Cu/A} + h^\circ \quad K_3$$

A l'interface (I), a lieu l'échange des défauts du métal avec l'oxyde, c'est donc une interface fixe :

$$Cu_{Cu/B} + V_{Cu/A} = V_{Cu/B} + Cu_{Cu/A} \quad K_4$$

A l'interface (C), la réaction de cœur est l'annihilation des lacunes, ce qui forme une cavité (un pore), donc l'interface avance selon :

$$nV_{Cu/B} = 0 \quad K_5$$

1.2.3.1.2 Dans le cas où les deux oxydes, CuO et Cu_2O,sont présents

Il y a alors une interface supplémentaire ainsi que le montre la Figure 12.

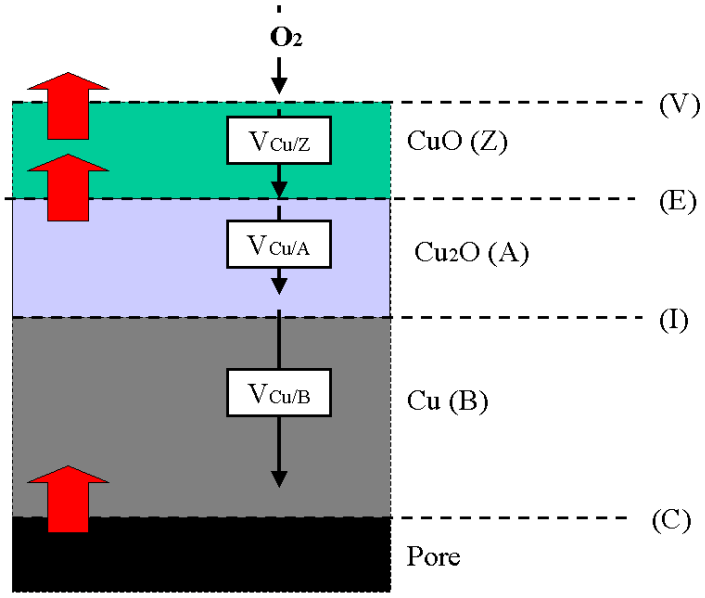


Figure 12: Schéma de l'oxydation du cuivre à forte pression d'oxygène.

Dans ce cas, les étapes sont les suivantes:

- ✓ à l'interface (V), les réactions d'adsorption et de fabrication de la brique de CuO prennent place. Cette interface est mobile:

$$O_2+2s=2O-s \quad K_{1b}$$

$$O-s = s + O_{O/Z} + V_{Cu/Z} \quad K_{2b}$$

$$V_{Cu/Z} = V'_{Cu/Z} + h^\circ \quad K_{3b}$$

$$V'_{Cu/Z} = V''_{Cu/Z} + 2h^\circ \quad K_{3c}$$

- ✓ à l'interface (E), qui est aussi mobile, il y a à la fois échange des défauts entre les oxydes et fabrication du Cu_2O à partir de CuO :

$$V_{Cu/Z} + Cu_{Cu/A} = V_{Cu/A} + Cu_{Cu/Z} \quad K_{4b}$$

$$V_{Cu/Z} + O_{O/Z} = O_{O/A} + 2V_{Cu/A} \quad K_{5b}$$

$$V_{Cu/A} = V'_{Cu/A} + h^\circ \quad K_3$$

Ces deux réactions fixent les activités des lacunes cationiques de ténorite et de cuprite à cette interface. Pour cette raison, la cinétique d'oxydation devient indépendante de la pression d'oxygène externe.

A l'interface (I), nous retrouvons la même réaction qu'à l'interface I lorsqu'il n'y a pas de ténorite. Cette interface reste fixe:

$$Cu_{Cu/B} + V_{Cu/A} = V_{Cu/B} + Cu_{Cu/A} \quad K_4$$

De même, l'interface (C) est le lieu de la réaction de cœur indépendante de la présence de CuO. Cette interface reste mobile :

$$nV_{Cu/B} = 0 \quad K_5$$

1.2.3.2 Oxydation d'alliages de cuivre-nickel

L'étude d'alliages de cuivre contenant de 2 à 5% massique de nickel démontre que la cinétique de réaction est parabolique. Plus la teneur en nickel est forte, plus l'oxydation est rapide. La dépendance par rapport à la pression partielle d'oxygène reste identique à celle de l'oxydation du cuivre métallique [Hau98].

Par contre les couches d'oxydes présentes sont plus complexes que dans le cas de l'oxydation du cuivre seul. Pour les faibles pressions partielles d'oxygène, deux couches d'oxydes se distinguent. La couche externe est une couche dense de Cu_2O et la couche interne est une couche poreuse composée de Cu_2O et de NiO. Dans le cas des pressions d'oxygène élevées, une couche de CuO supplémentaire est présente en surface.

L'épaisseur de la couche interne obtenue sous différentes conditions croît lorsque la pression d'oxygène ou la teneur en nickel augmente. Par contre, elle décroît avec la température.

En terme de mécanismes, la présence de NiO en interne implique le transport d'oxygène. Au tout début de l'oxydation, il y a précipitation de grains de NiO et de Cu_2O. Le cuivre ayant un coefficient de diffusion plus important dans la cuprite que celui du nickel dans NiO, une couche de Cu_2O commence à croître. A l'interface métal / oxyde, Cu_2O se dissocie et libère de l'oxygène qui migre dans l'alliage et oxyde Ni en NiO. Le cuivre diffuse à travers la couche de cuprite, Cu_2O, jusqu'en surface de l'échantillon. Ainsi la réaction du cuivre avec l'oxygène provenant du gaz permet la croissance de l'oxyde de cuivre par développement externe [Hau98].

Nous retiendrons que lorsque du nickel est présent dans une phase métallique de cuivre, les mécanismes d'oxydation ne sont pas identiques à ceux de l'oxydation du cuivre pur. Il y a effectivement une croissance externe de la cuprite mais aussi une oxydation interne du nickel.

1.2.4 Oxydation d'oxydes

1.2.4.1 Oxydation du fer et ses oxydes, oxydation à couches multiples

Les cations du fer ont plusieurs degrés d'oxydation possibles. Les oxydes de fer sont donc FeO (wüstite) qui contient essentiellement des ions Fe^{2+}, la magnétite Fe_3O_4 qui est une phase spinelle et qui contient un mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+}, Fe_2O_3 (hématite) qui est une phase perovskite qui contient essentiellement des Fe^{3+}.

A 1000°C, les défauts prédominants pour les deux premiers oxydes du fer (FeO, Fe_3O_4) sont les lacunes métalliques alors que pour l'hématite ce sont les lacunes d'oxygènes [Sar00].

Pendant l'oxydation du fer, les différents oxydes sont présents sous forme de couches successives (Figure 13).

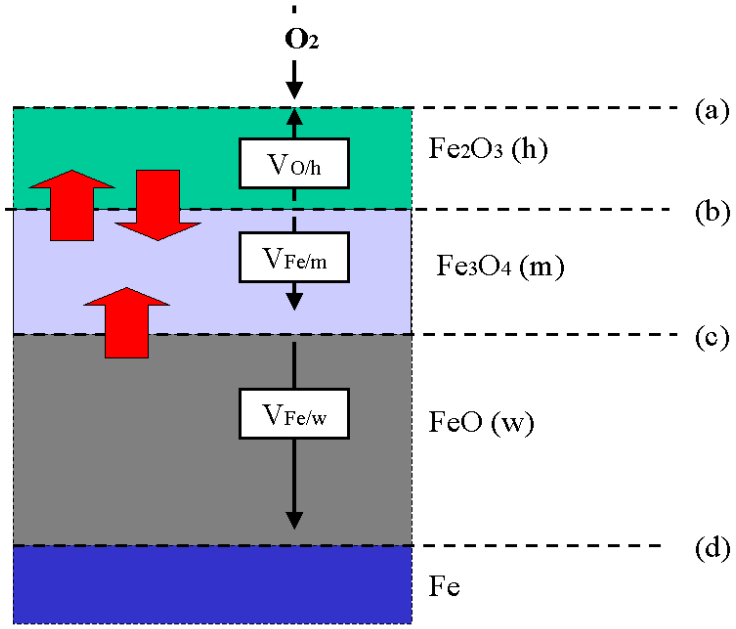


Figure 13: Schéma de l'oxydation du fer à forte pression d'oxygène.

Les réactions interfaciales s'écrivent alors (en supposant les défauts majoritaires comme neutres, pour simplifier l'écriture) comme suit [Sar00]:

- ✓ la sorption

$$O_2 + 2s = 2O - s \quad K_1$$

- ✓ la réaction externe

$$O - s + V_{O/h} = O_{O/h} + s \quad K_2$$

Pour l'interface hématite/magnétite, il y a deux réactions qui sont en compétition :
Tout d'abord, la croissance de l'hématite :

$$2Fe_{Fe/m} = 2V_{Fe/m} + 2\,Fe_{Fe/h} + 3\,V_{O/h} \quad K_3$$

- ✓ ensuite, la croissance de la magnétite :

$$4\,O_{O/h} = 4\,V_{O/h} + 3\,V_{Fe/m} + 4\,O_{O/m} \quad K_4$$

A l'interface magnétite/wüstite, les réactions sont :

- ✓ le transfert des lacunes de fer :

$$Fe_{Fe/w} + V_{Fe/m} = Fe_{Fe/m} + V_{Fe/w} \quad K_5$$

- ✓ la croissance de la wütsite aux dépens de la magnétite :

$$3\,Fe_{Fe/m} + 4O_{O/m} = 3\,Fe_{Fe/w} + V_{Fe/w} + 4\,O_{O/w} \quad K_6$$

- ✓ enfin, la réaction interne,

$$Fe + V_{Fe/w} = Fe_{Fe/w} \qquad K_7$$

Ce mécanisme décrit la croissance de la wüstite à son interface commune avec la magnétite par réduction de cette dernière. Quant à l'hématite et la magnétite, leur croissance est en compétition à leur interface commune.

L'auteur [Sar00] ajoute que d'un point de vue cinétique, l'oxydation du fer est limitée par la diffusion des espèces et que toutes les réactions d'interfaces présentées ci-dessus sont à l'équilibre thermodynamique. Il est donc normal que cette oxydation suive une loi parabolique.

1.2.4.2 Oxydation en phase homogène de spinelles

Nous allons ici présenter le modèle de Peterson [Pet80] proposé pour le mécanisme d'oxydation de Fe_3O_4 (depuis la formulation stœchiométrique vers la non-stœchiométrique). Nous nous intéressons à ce modèle car il nous semble proche, en terme de mécanismes, de l'oxydation du ferrite de nickel contenu dans le matériau d'étude.

Tout d'abord l'auteur revient sur le fait que ce spinelle possède en majorité des lacunes cationiques. Néanmoins, pour les faibles pressions d'oxygène, et lorsque la magnétite est en équilibre avec la wütsite (FeO), cette phase peut avoir un excès de cations en position interstitielle. Cependant, plus la pression partielle d'oxygène est forte, plus la non-stœchiométrie est importante (augmentation du nombre de lacunes de fer).

Lorsque l'auteur parle d'excès de cations pour les faibles pressions d'oxygène, il considère que des cations peuvent se positionner sur un site octaédrique ou tétraédrique libre. C'est une position dite interstitielle (notée i).

La réaction d'oxydation s'écrit de la manière suivante :

$$3\,Fe'_{oct} + \frac{2}{3}O_2 = 2\,Fe_{oct} + V'''_{oct} + \frac{1}{3}\,Fe_3O_4 \qquad K_1$$

Le fer peut passer en position interstitielle et libérer un site octaédrique :

$$Fe'_{oct} = Fe^{\circ\circ}_{i} + V'''_{oct} \qquad K_2$$

Les ions fer de degré d'oxydation 2 ou 3 se stabilisent en position interstitielle selon l'étape :

$$Fe^{\circ\circ}_{i} + Fe_{oct} = Fe^{\circ\circ\circ}_{i} + Fe'_{oct} \qquad K_3$$

Enfin, les lacunes peuvent aussi être des lacunes tétraédriques :

$$V'''_{oct} + Fe^{\circ}_{tet} = V''_{tet} + Fe_{oct} \qquad K_4$$

A partir de ces équilibres, il est possible d'établir des relations entre les concentrations en défauts :

$$[V'''_{oct}] = K_1 \frac{[Fe'_{oct}]^3 (a_{O_2})^{2/3}}{[Fe_{oct}]^2}$$

$$[V''_{tet}] = K_1 K_4 \frac{[Fe'_{oct}]^3 [Fe^{\circ}_{tet}] (a_{O_2})^{2/3}}{[Fe_{oct}]^3}$$

$$[Fe^{\circ\circ}_{i}] = \frac{K_2}{K_1} \frac{[Fe_{oct}]^2}{[Fe'_{oct}] (a_{O_2})^{2/3}}$$

$$[Fe^{\circ\circ\circ}_{i}] = \frac{K_3 K_2}{K_1} \frac{[Fe_{oct}]^3}{[Fe'_{oct}]^3 (a_{O_2})^{2/3}}$$

On peut remarquer qu'il y a deux types de dépendance avec la pression d'oxygène :

- ✓ en $a_{O2}^{2/3}$ pour $[V'''_{oct}]$ et $[V''_{tet}]$
- ✓ en $a_{O2}^{-2/3}$ pour $[Fe^{\circ\circ}_{i}]$ et $[Fe^{\circ\circ\circ}_{i}]$

Expérimentalement, le coefficient de diffusion des espèces passe d'une variation en $P_{O2}^{-2/3}$ à $P_{O2}^{2/3}$ (Figure 14), ce qui prouve qu'il y a un changement de défaut prédominant. Pour les faibles pressions d'oxygène, les fers interstitiels (Fe_i) sont prédominants alors que ce sont les lacunes cationiques pour les pressions d'oxygène plus fortes.

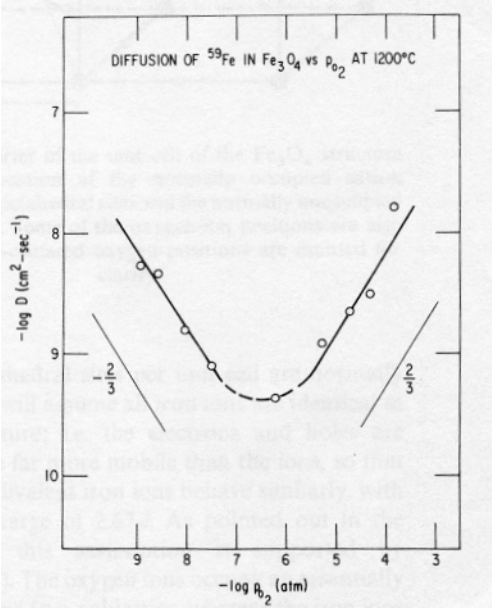


Figure 14: valeur du coefficient de diffusion du Fe dans Fe_3O_4 à 1200°C en fonction de P_{O2} (d'après [Pet80])

1.2.4.3 Oxydation interne de MeO

H. Schmalzried [Sch95] propose un mécanisme d'oxydation interne sur un oxyde noté MeO. L'oxydation de cet oxyde conduira à la formation de Me_3O_4. Dans notre cas nous pourrons remplacer « Me » par Ni, Fe voire Cu. La grande différence avec l'oxydation interne des

métaux est que celle des oxydes n'implique pas la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du matériau.

Cette oxydation va créer des précipités de Me_3O_4 dans la phase monoxyde tel que nous le montre la Figure 15 :

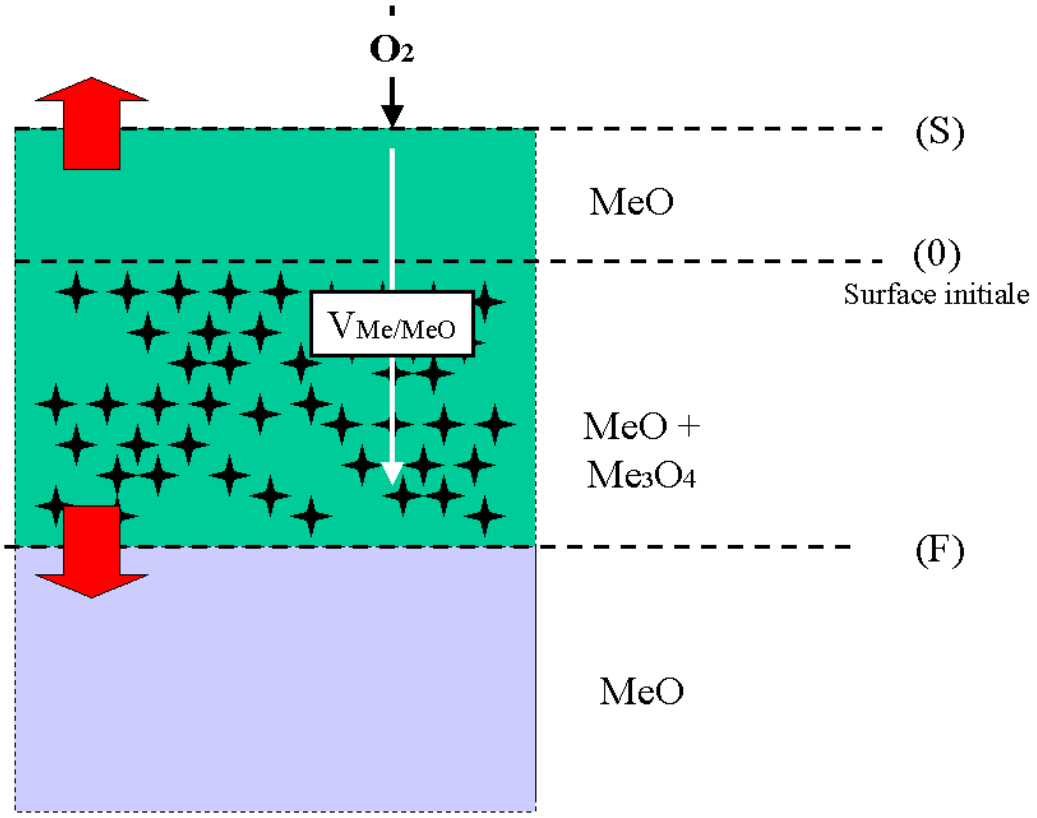


Figure 15: Schéma de l'oxydation interne d'un oxyde.

On comprend très bien, à partir des étapes aux différentes interfaces, comment la phase spinelle peut se former par oxydation interne alors qu'en même temps, une couche externe d'oxyde croît :

- ✓ tout d'abord à l'interface (S), interface mobile, les réactions sont (en supposant les défauts comme étant V''_{Me} et h°):

$$O_2 + 2s = 2O{-}s \qquad K_1$$

$$O\text{–}s = O_O + V''_{Me} + 2h^\circ + s \quad K_2$$

- ✓ ensuite à l'interface (F), mobile mais qui se déplace vers le cœur du matériau, il y a la formation du spinelle par petits précipités :

$$4O_O + V''_{Me} + 3Me_{Me} + 2h^\circ = Me_3O_4 \quad K_3$$

1.3 Thermodynamique du système Fe-Ni-Cu-O

Nous présentons ici une synthèse des résultats des calculs thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel FACTsage [Fact]. Les résultats détaillés sont reportés en Annexe 2 : Thermodynamique du système Fe-Ni-Cu-O.

Les bases de données thermodynamique (SGSL et Consortium) permettent d'estimer la proportion des phases présentes en fonction de la quantité d'oxygène contenue dans le matériau. Ceci permet de simuler leur évolution pendant une réaction d'oxydation à 960°C.

Les résultats des calculs montrent que les proportions de phases monoxyde et spinelle varient peu par rapport à la proportion de phase métallique (Figure 16). Effectivement l'alliage Cu(Ni) disparaît pour former Cu_2O. Ensuite, lorsque la teneur en oxygène continue d'augmenter, Cu_2O disparaît à son tour pour former CuO. A 960°C, lorsque les deux oxydes de cuivre sont présents dans le matériau, la pression partielle d'oxygène est fixée à 51 hPa par l'équilibre CuO/Cu_2O.

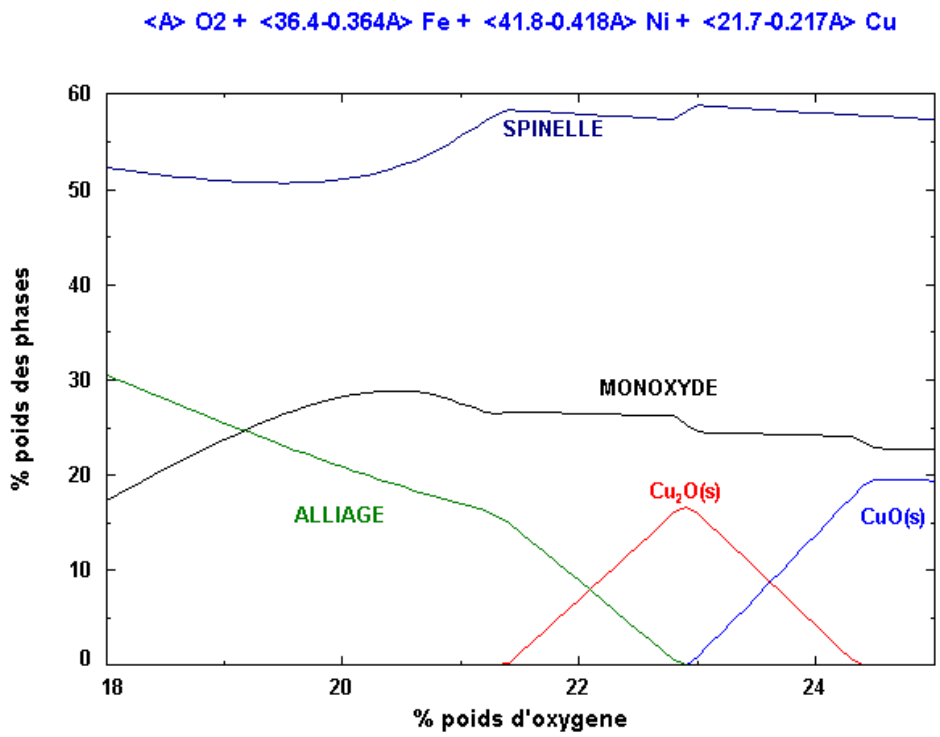


Figure 16: Simulation FACTsage de l'évolution de la proportion massique des phases pendant l'oxydation.

Toujours en se basant sur la même simulation, le modèle permet d'accéder à l'évolution de la chimie de chacune des phases pendant l'oxydation du cermet d'étude. Il est donc possible d'évaluer la teneur en nickel dans la phase métallique, mais aussi les proportions massiques de cations dans le spinelle et le monoxyde.

La phase métallique est la première à réagir à l'oxydation. En observant l'évolution du pourcentage massique des cations dans cet alliage, nous remarquons que la teneur en nickel ne cesse de décroître pendant l'oxydation. Le nickel contenu dans l'alliage est donc le premier élément à s'oxyder. Pour les phases spinelle et monoxyde, la teneur en nickel augmente et celle en fer diminue.

L'ensemble de ces résultats est confronté aux mesures faites dans l'étude de l'évolution microstructurale du cermet pendant l'oxydation.

Ces résultats de calculs se sont avérés corrects comme nous le verrons dans la suite de ce document. Toutefois, les bases de données des solutions solides ne sont pas complètes et ne ne contiennent pas de phases spinelle avec Ni-Fe-Cu. C'est pourtant un résultat expérimental que nous avons constaté.

Chapitre 2

2 Etude microstructurale de la dégradation

L'objectif de cette deuxième partie est d'observer les effets de l'oxydation sur le matériau d'étude, que ce soit d'un point de vue macroscopique à l'aide de mesures telles que la thermogravimétrie (ATG) ou la diffraction des rayons X (DRX) ou d'un point de vue microscopique en utilisant des techniques variées telles que le microscope électronique à balayage (MEB), la microsonde électronique (EPMA) ou la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

L'ensemble de ces observations renseigne qualitativement et quantitativement sur l'évolution du matériau dans son ensemble ou phase par phase. Toutes les connaissances acquises sur l'évolution du matériau présentées dans ce chapitre seront utilisées comme base de proposition d'un mécanisme d'oxydation.

2.1 Le matériau initial : composition

Le matériau cermet étudié est un cermet composé d'une phase ferrite de nickel, de monoxyde et de particules d'alliages métalliques (Figure 1) :

- la phase spinelle ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) est initialement composée de trois éléments : l'oxygène, le nickel et le fer. Les analyses DRX indiquent que cette phase représente 44 ±1 % massique du matériau. La valeur de x donnée par la microsonde est 0,8 (échantillon E196-F181). Cette phase a pour particularité de percoler dans l'ensemble du matériau de manière isotrope,

- la phase monoxyde ($Ni_yFe_{1-y}O$) est initialement composée des mêmes trois éléments : l'oxygène, le nickel et le fer. La valeur de y, donnée par l'analyse microsonde est 0,84 (échantillon E196-F181). La contribution massique de cette phase à l'ensemble du matériau est de 21 ±2 % (analyse DRX),

- la phase métallique (Cu_zNi_{1-z}) est composée de deux éléments : le cuivre et le nickel. La valeur de z dépend des échantillons et est en moyenne de 0,57±3% (analyse DRX, paramètre de maille). Cette phase représente 35 ±4% de la masse de l'échantillon,

- les porosités sont estimées (par mesure de densité et analyse d'images) comme étant inférieures à 5% du volume total.

2.2 Thermogravimétrie, allure des courbes

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse très utilisée pour suivre les réactions qui impliquent des variations de masse, telles que les réactions d'oxydation. C'est, de plus, une technique d'analyse très fine qui permet une grande liberté expérimentale sur l'atmosphère gazeuse et la température. Ce sera notre outil principal pour suivre l'évolution du cermet de manière macroscopique pendant l'oxydation.

2.2.1 Géométrie des échantillons

Pour les réactions hétérogènes, la géométrie de l'échantillon a un impact direct sur la cinétique de réaction, il est donc nécessaire de connaître ou de contrôler cette géométrie. Nous avons choisi de travailler sur des échantillons minces (permet de négliger les bords) qui sont des formes très simples à modéliser.

Les anodes sont fournies sous forme de barreaux cylindriques usinés à un diamètre de 9 ou 15 mm. Elles sont ensuite découpées par tranches de 0,5 mm (en moyenne). L'échantillon final est donc un disque (Figure 17).

Les oxydations se font dans des thermobalances bi-fours (symétriques) ou mono-four. Afin d'effectuer une oxydation uniforme sur toute la surface de la pastille, le montage suivant a été réalisé (Figure 17) : la pastille est posée dans un creuset d'alumine sans fond et repose sur deux tiges d'alumine, ce dispositif permettant au gaz de circuler de manière homogène autour de la pastille.

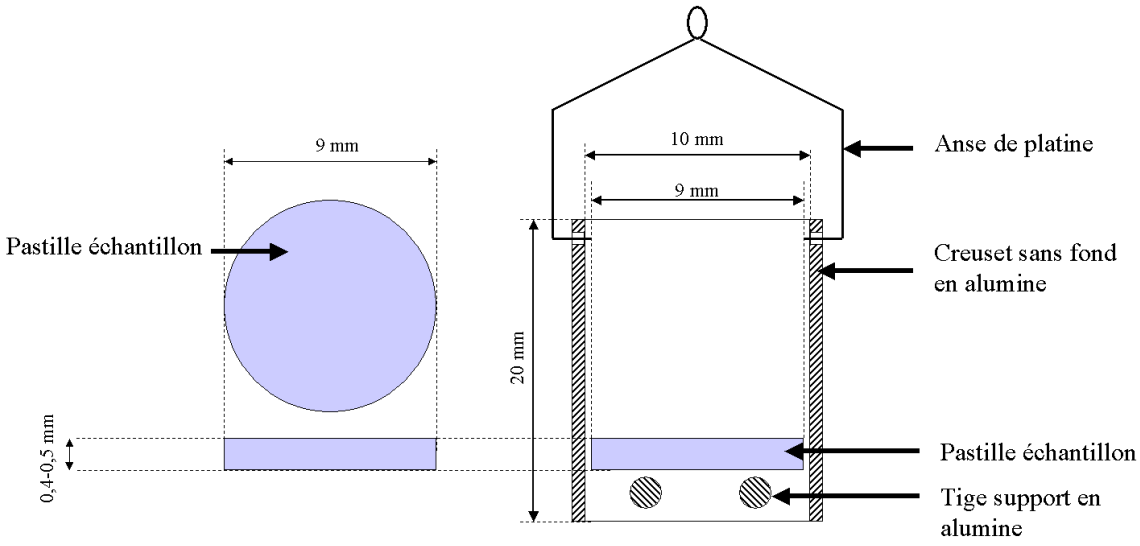


Figure 17: Schéma d'une pastille échantillon et du creuset sans fond utilisé pour les expériences en ATG .

Des analyses par microsonde électronique ont permis de vérifier que les pastilles étaient effectivement oxydées de manière identique, que ce soit sur la partie supérieure ou la partie inférieure. Cette observation est importante pour pouvoir interpréter correctement les prises de masse.

2.2.2 Allure des courbes de prise de masse

L'observation des courbes de prise de masse isothermes et isobares peut, à elle seule, apporter beaucoup d'informations sur la cinétique d'oxydation d'un matériau. Dans le cas de plaquettes, une courbe de type parabolique amènera à penser qu'une diffusion limite la réaction. Alors qu'une variation de masse linéaire correspondrait à une réaction d'interface limitante.

Si l'on observe la Figure 18, on peut remarquer que la courbe de prise de masse à 960°C a une allure para-linéaire. Cette courbe peut être décomposée en deux parties : la première qui est le début de l'oxydation, où la vitesse de prise de masse diminue rapidement. Cette prise de

masse est certainement liée à l'oxydation des particules de phases métalliques en surface de la pastille. Les études faites sur l'oxydation des alliages de cuivre et nickel démontrent des cinétiques d'oxydation limitées par la diffusion des lacunes cationiques dans les oxydes [Hau02]. Ceci pourrait expliquer l'allure de la première partie de prise de masse du cermet. Quant à la deuxième partie (au-delà de 15g/m² environ), la vitesse se stabilise et la prise de masse devient quasi-linéaire.

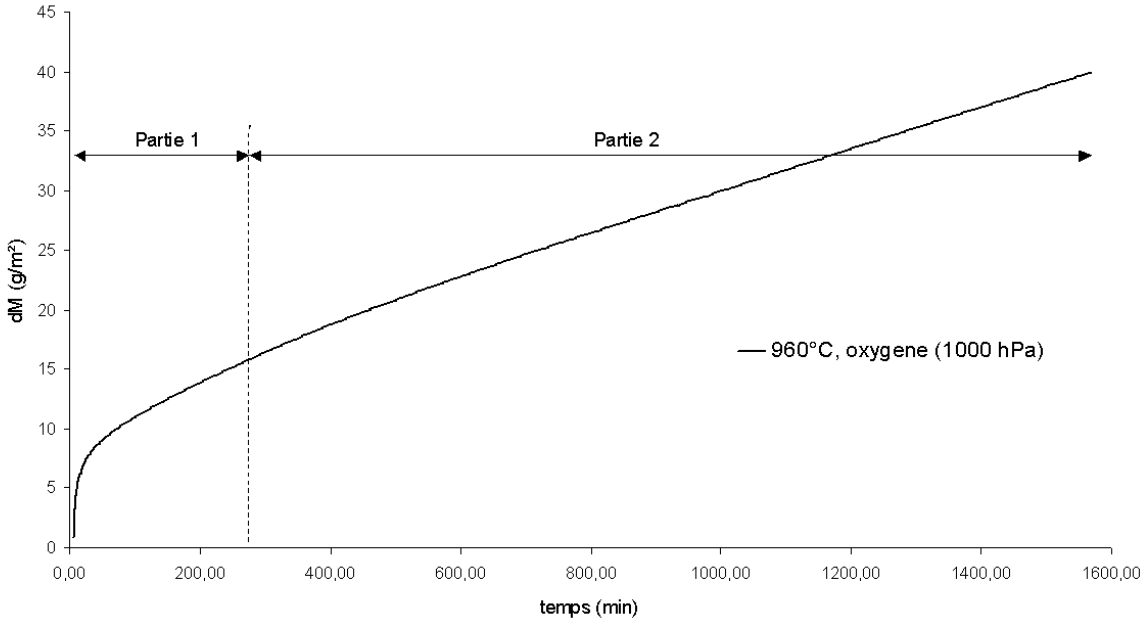


Figure 18: Prise de masse en fonction du temps pour 1600 minutes d'oxydation à 960°C sous oxygène (1000 hPa).

2.3 Variabilité sur les échantillons fournis pour l'étude

Plusieurs barreaux nous ayant été fournis, nous avons vérifié l'influence de la variation de leur composition sur la cinétique d'oxydation.

2.3.1 Analyses par diffraction des rayons X

A l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X, nous avons comparé les proportions massiques de chacune des phases dans chacun des barreaux, ainsi que la teneur en nickel dans la phase métallique.

Les résultats obtenus et présentés sur le Tableau 3 montrent que tous les barreaux de cermet ne sont pas identiques et que leurs compositions varient de la manière suivante :

- la proportion massique de la phase monoxyde est comprise entre 19,6 et 22,7%,
- la proportion massique de la phase spinelle est comprise entre 43,8 et 45,5%,
- la proportion massique de la phase métallique est comprise entre 30,6 et 38,0%,
- le pourcentage massique de nickel dans la phase métallique varie entre 38,2 et 45,3%.

Echantillon		RX % phases massique			Paramètres de maille (A)				Tailles de cristallites (A)		
		Monox	Ferrite	Metal	Monox	Ferrite	Metal	%Pd Ni dans Metal (+/- 1%)	Monox	Ferrite	Metal
E186	**F174**	18,2	43,8	38,0	4,196	8,354	3,575	45,3	1023	1439	436
E188	**F176**	21,0	45,5	33,5	4,194	8,354	3,580	39,4	1006	1467	556
E189	**F179**	22,7	44,0	33,3	4,195	8,354	3,580	39,5	1078	1423	584
E190	**F180**	19,6	44,4	36,0	4,194	8,354	3,577	42,3	952	1335	466
E196	**F181**	24,6	44,8	30,6	4,194	8,354	3,581	38,2	890	1120	489

Tableau 3: Caractérisation par DRX des différents barreaux de cermet utilisés pour l'étude.

Les pastilles utilisées pour les expériences sont découpées dans les barreaux de cermet, il est donc aussi nécessaire de connaître l'ordre de grandeur des variations de composition au sein d'un barreau. Les résultats du Tableau 4 montrent que les proportions des phases varient moins d'un bout à l'autre d'un barreau (relativement à la variation entre les barreaux).

Echantillon			RX % phases massique			Paramètres de maille (A)				Tailles de cristallites (A)		
			Monox	Ferrite	Metal	Monox	Ferrite	Metal	%Pd Ni dans Metal (+/- 1%)	Monox	Ferrite	Metal
E186	F174	Bord 1	18,2	43,8	38,0	4,196	8,354	3,575	45,3	1023	1439	436
E186	F174	Milieu	19,9	45,1	35,0	4,194	8,353	3,576	43,6	1031	1482	489
E186	F174	Bord 2	21,9	45,4	32,7	4,193	8,353	3,577	42,7	1083	1481	541

Tableau 4: Caractérisation par DRX du barreau de cermet E186-F174 en trois points.

En conclusion, les variations de composition de pastilles issues d'un barreau sont plus faibles que pour des pastilles provenant de barreaux différents. Par contre nous ne savons pas si ces variations ont une influence sur la cinétique d'oxydation du matériau.

Des comparaisons de vitesse d'oxydation par mesures thermogravimétriques présentées ci-dessous permettront d'apporter une réponse à cette question.

2.3.2 Influence de la variabilité sur la cinétique

Les courbes de prise de masse à 960°C entre des échantillons provenant de différents barreaux ne sont pas exactement superposables, même si l'allure de la prise de masse est similaire (Figure 19). Par contre, les échantillons issus d'un même barreau s'oxydent de manière reproductible (Figure 20), l'étude de l'influence des contraintes expérimentales (P, T) sera donc possible. C'est un résultat attendu, étant donné les différences de compositions présentées au paragraphe précédent. Par contre, nous éviterons de comparer l'influence des variables (P, T) sur des échantillons issus de barreaux différents.

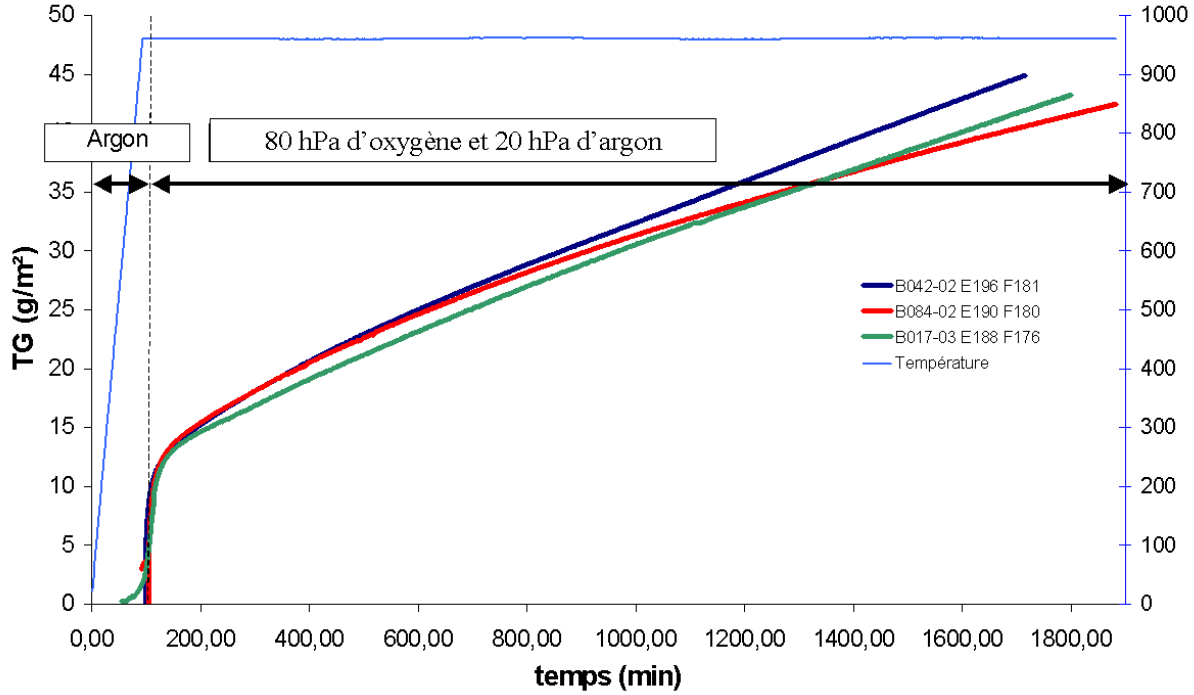


Figure 19: Comparaison des courbes de prise de masse obtenues pendant l'oxydation d'échantillons provenant de barreaux différents.

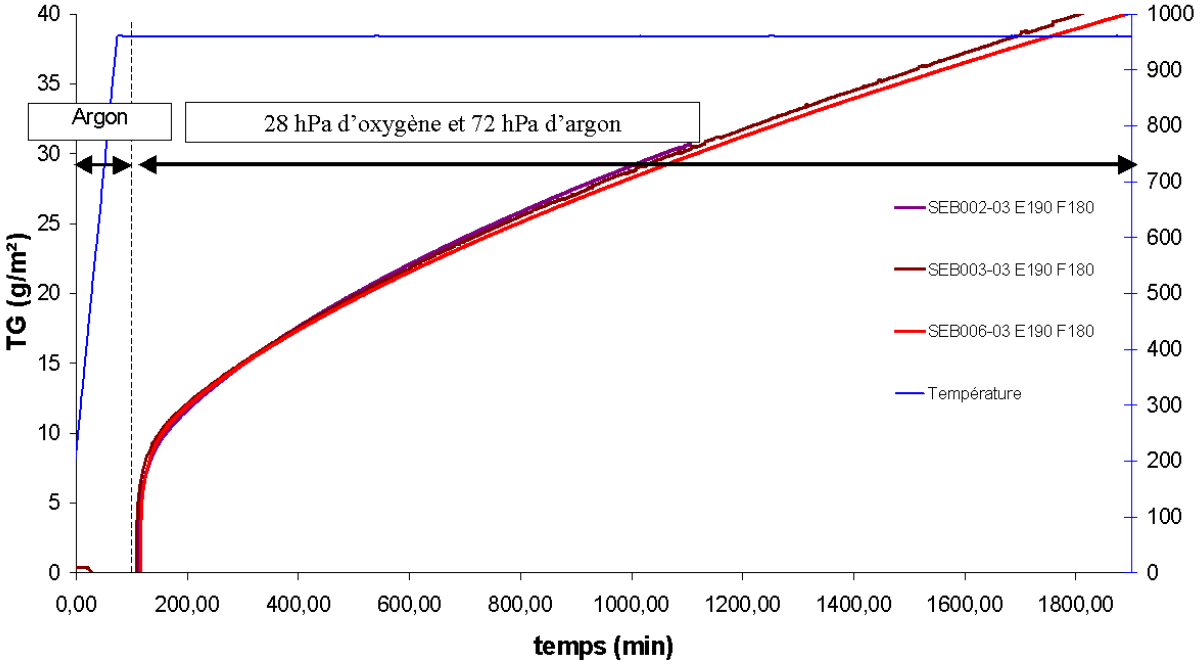


Figure 20: Comparaison des courbes de prise de masse obtenues pendant l'oxydation d'échantillons provenant d'un même barreau (E190 F180).

2.4 Evolution de la microstructure en cours de transformation

2.4.1 En cours de transformation

2.4.1.1 Observations générales

Un cermet oxydé pendant 4500 minutes à 960°C dans une atmosphère d'oxygène (1000 hPa) a été observé au microscope électronique (Figure 21). Nous pouvons répertorier plusieurs phénomènes (en partant du bord) :

- l'apparition de deux couches d'oxydes en surface (E_1 et E_2),
- une zone de disparition totale des phases métalliques (P_1),
- une zone où les phases métalliques disparaissent et laissent place à des cavités (P_2),
- au-delà, la composition similaire au cermet initial (C).

L'ensemble de ces zones et des phases qui les composent seront analysées en détail dans la suite.

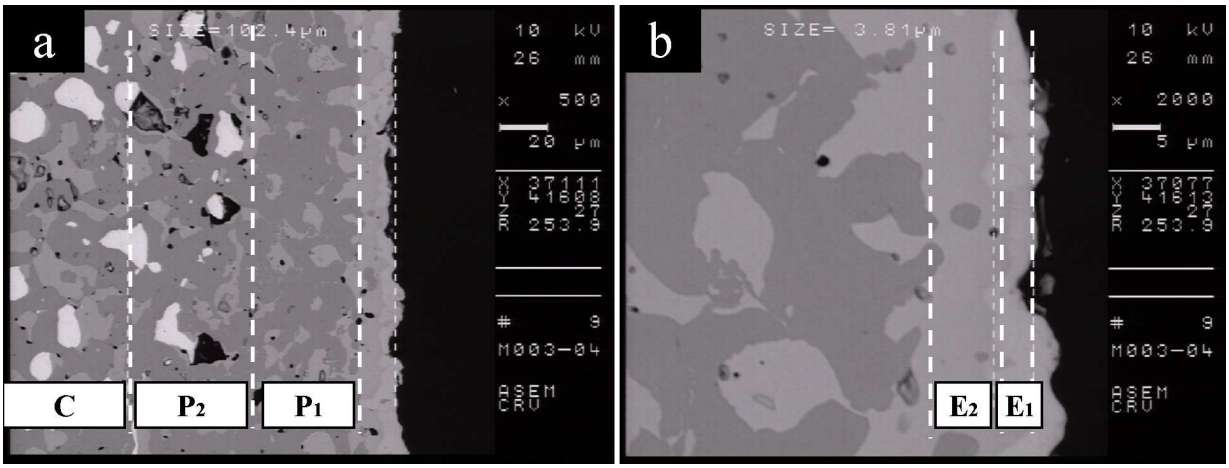


Figure 21: Représentation des zones caractéristiques d'un échantillon en cours d'oxydation. Oxydation de 4500 minutes à 960°C dans 1000 hPa d'oxygène (E186-F174)

2.4.1.2 La couche d'oxyde de cuivre

Cette section est séparée en deux parties car, comme pour l'oxydation du cuivre seul (se référer à la section 1.2.3.1), la nature de l'oxyde formé dépend de la pression partielle d'oxygène.

2.4.1.2.1 Pression partielle d'oxygène supérieure à 51 hPa

Les observations au MEB d'un échantillon partiellement oxydé à 960°C dans l'air (Figure 22) laissent apparaître les deux couches d'oxydes (E_1 et E_2) qui sont mentionnées dans la section précédente. La couche d'oxyde à la surface de la pastille est un film de ténorite (CuO, noté 2 sur la Figure 22b). La couche juste en dessous contient à la fois du nickel, du cuivre, du fer et de l'oxygène. C'est une solution solide dite « phase monoxyde (Ni, Fe, Cu)O» (notée 1 sur la Figure 22b).

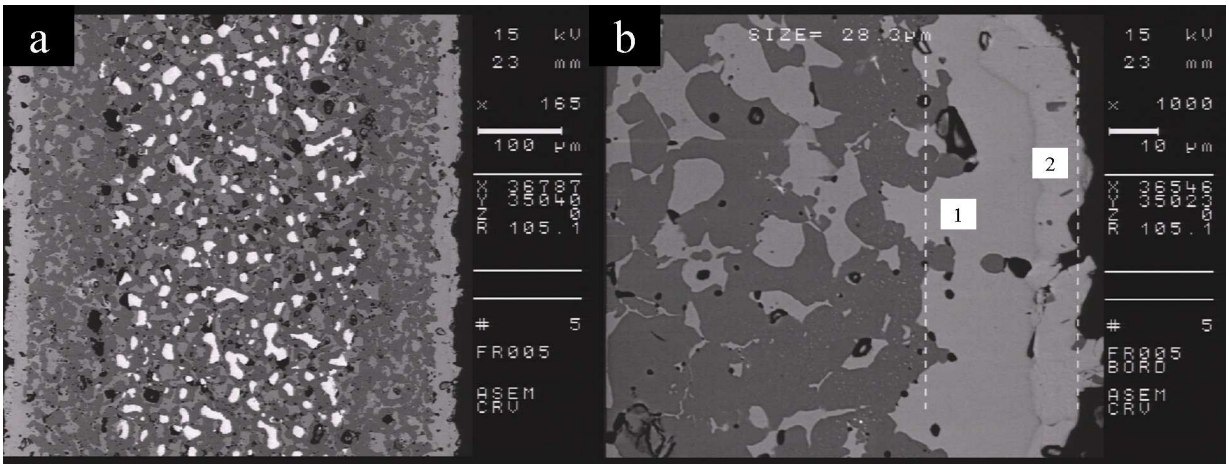


Figure 22: Observation MEB d'un échantillon oxydé 2880 minutes sous air à 960°C (Fr005-03).

2.4.1.2.2 Pression partielle d'oxygène inférieure à 51 hPa

Par contre, un échantillon oxydé dans une atmosphère ne contenant qu'une faible pression d'oxygène (0,7 hPa d'oxygène pour l'échantillon B092-02) présente en surface du cuivre oxydé sous la forme cuprite (Cu_2O). Ce sont les couches claires présentes en surface de la pastille sur la Figure 23.

Il faut retenir que ce résultat est similaire à celui de l'oxydation du cuivre seul ou des alliages cuivre-nickel : à faible pression d'oxygène, seul Cu_2O existe. Nous verrons dans la suite l'influence de ces oxydes et de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse d'oxydation du matériau.

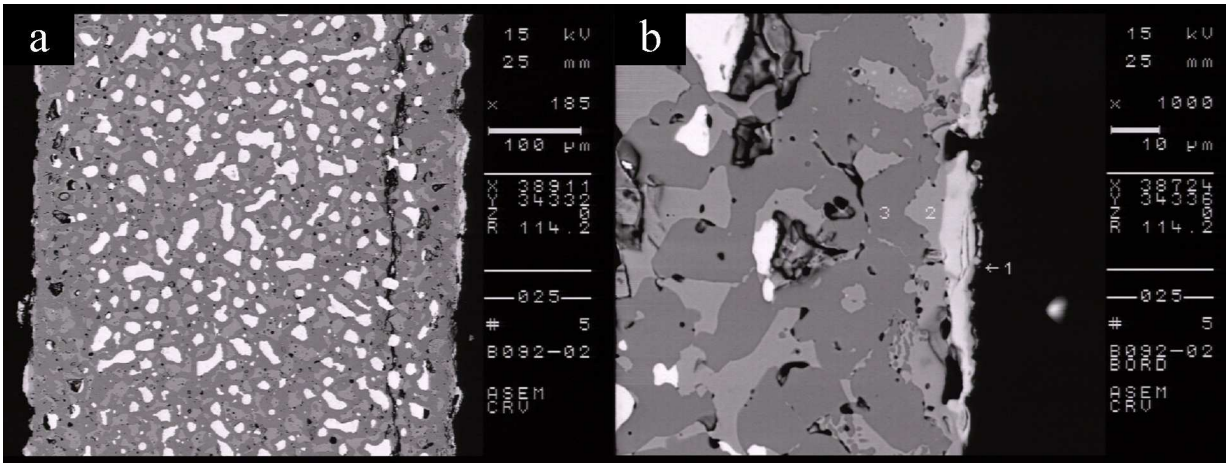


Figure 23: Observation MEB d'un échantillon oxydé 1000 minutes à 0,7 hPa d'oxygène à 960°C(B092-02).

2.4.2 A la fin de l'oxydation

Le diffractogramme obtenu à partir de pastilles (E188-F176) oxydées complètement à 200 hPa d'oxygène (Figure 24) renseigne sur les phases présentes en fin de réaction. Les phases spinelle et monoxyde sont toujours présentes et ont des compositions différentes des échantillons initiaux (comme le montrent les valeurs du paramètre de maille reportées dans le Tableau 5). La phase métallique a totalement disparu. Une nouvelle phase s'est formée, CuO. On peut observer sur la Figure 25 deux couches d'oxydes en surface de la pastille. Ci-dessous nous analyserons en détail les phases spinelle et monoxyde.

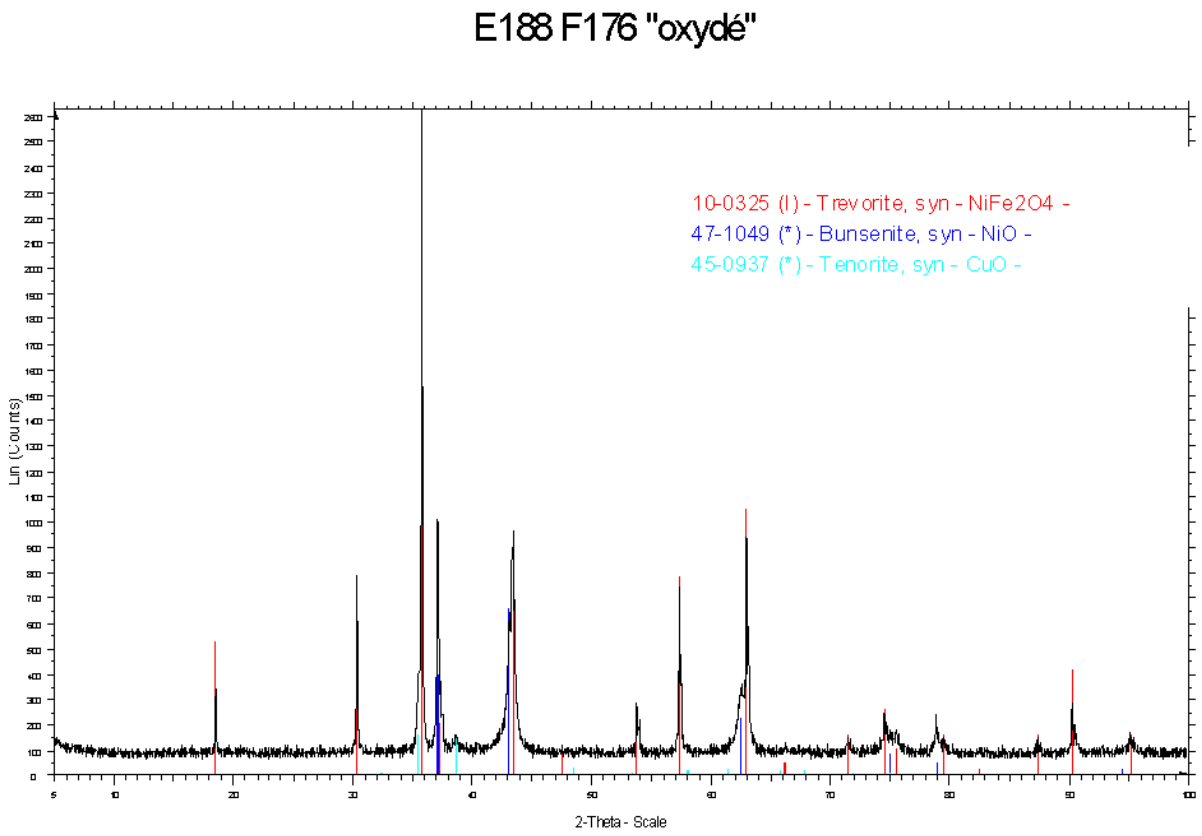


Figure 24: Diffractogramme d'un échantillon complètement oxydé (T=960°C, P_{O2}=200 hPa) (E188-F176).

		paramètres de maille (A)	
		Monox	Ferrite
E188	initial	4,194	8,354
E188	oxydé	4,197	8,343

Tableau 5: Comparaison des paramètres de maille des oxydes d'un échantillon avant et après oxydation complète.

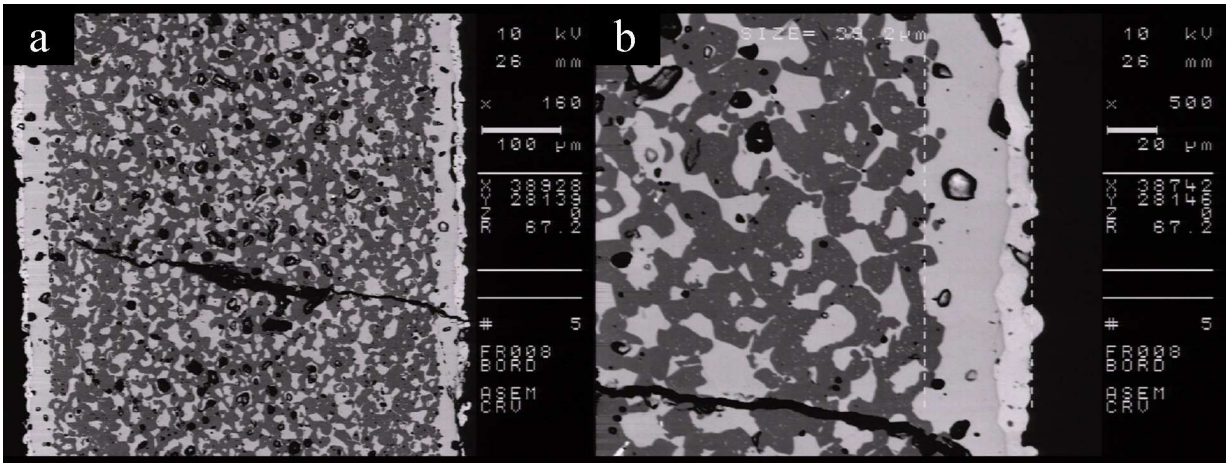


Figure 25: Image MEB d'une pastille complètement oxydée (E188-F176)

2.5 Evolution de la composition chimique des phases et de leurs proportions

Afin de compléter les connaissances du matériau et de la réaction d'oxydation acquises par les analyses MEB, l'évolution chimique des phases a été mesurée à l'aide d'une microsonde électronique.

Il a été montré que différentes zones caractéristiques existaient pendant la réaction et que certaines phases, telles que l'alliage ou l'oxyde de cuivre, apparaissaient ou disparaissaient. L'objectif de cette section est de décrire plus en détail la composition chimique des phases en fonction de la zone où elles se trouvent. Mais l'objectif est aussi de comparer les compositions chimiques des phases entre un matériau non oxydé, en cours d'oxydation et complètement oxydé.

Ci-dessous, nous présentons les résultats des analyses de la microsonde électronique effectuées sur des échantillons en cours d'oxydation (B042-02, B092-02 et B031-02) et un autre oxydé complètement (FR019-03). La composition au centre de la pastille en cours d'oxydation donne la composition initiale de la pastille (avant oxydation). Cette section est composée de trois parties qui décrivent chacune des trois phases principales du matériau : la phase métallique, la phase monoxyde et la phase spinelle.

2.5.1 Phase métallique

Deux échelles ont été observées pour décrire l'évolution de cette phase. D'abord, l'analyse à été faite à l'échelle de la pastille en dosant les éléments chimiques contenus dans les particules métalliques d'un bord à l'autre de l'échantillon. Ensuite, cette même mesure a été faite à l'échelle d'une particule métallique en cours de transformation.

2.5.1.1 Observation à l'échelle de la pastille

Seul l'échantillon en cours d'oxydation contient encore des phases métalliques. D'un bout à l'autre de l'épaisseur de la pastille, la composition des phases métalliques a été déterminée en leur centre afin de mesurer l'évolution de la concentration en nickel (cette démarche est la même pour les autres phases). Le profil obtenu (Figure 26) révèle que plus les particules d'alliage sont proches du bord (autrement dit, plus le cermet est oxydé) et moins elles contiennent de nickel. Le nickel est donc « sorti » de la phase métallique. Une observation à l'échelle d'une particule métallique apporte plus d'informations sur ce phénomène.

2.5.1.2 Observation à l'échelle d'une phase métallique

Les particules métalliques encore présentes vers les bords des pastilles en cours d'oxydation sont entourés d'une phase monoxyde (contraste identique à la phase monoxyde du matériau initial). Ces couronnes de monoxyde sont principalement observées sur la face de la particule métallique la plus proche de la surface de l'échantillon (Figure 27, image a).

Un profil effectué sur une particule métallique entourée de cette couronne de monoxyde (Figure 27, image b) montre que la phase métallique contient très peu de nickel (5% massique de nickel contre 38% avant l'oxydation). Par contre, la phase monoxyde créée à proximité est riche en nickel (Figure 28). La présence de fer dans cette phase est possible mais n'est pas prouvée. En effet, la proximité de la phase spinelle peut perturber le signal (phénomène de

fluorescence secondaire). A cause de la faible épaisseur de ces couronnes de monoxyde, l'information obtenue sera considérée comme qualitative.

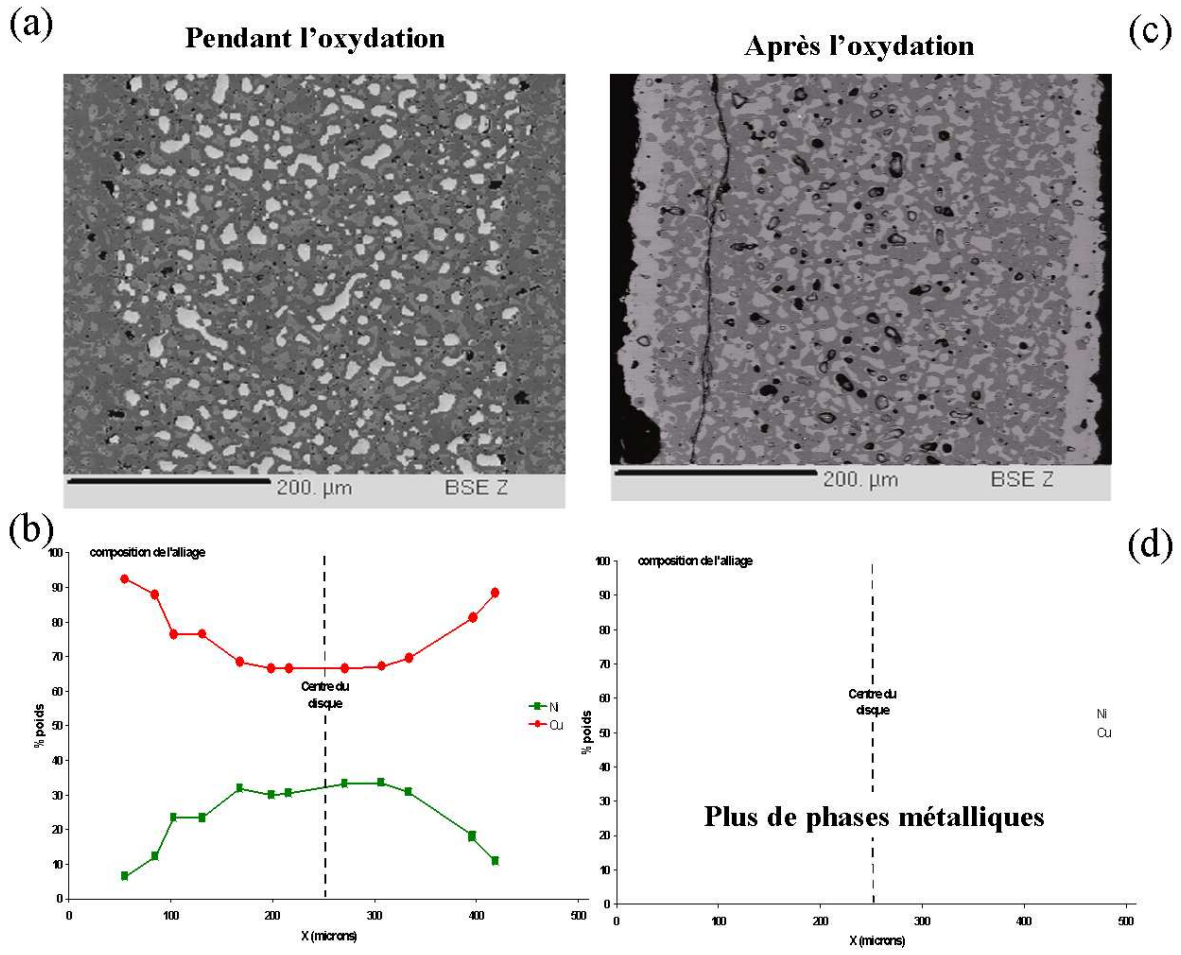


Figure 26: Micrographies et profils des concentrations en cuivre et nickel dans les particules métalliques sur l'épaisseur d'une pastille : (a) (b) un échantillon oxydé 30h (B042-02), (c) (d) un échantillon oxydé complètement (FR019-03).

Cette analyse montre que le nickel de la phase métallique diffuse à la périphérie de la particule d'alliage (en direction du bord de la pastille) pour s'oxyder en formant une phase monoxyde. La provenance de l'oxygène réagissant avec le nickel métallique sera précisé ultérieurement.

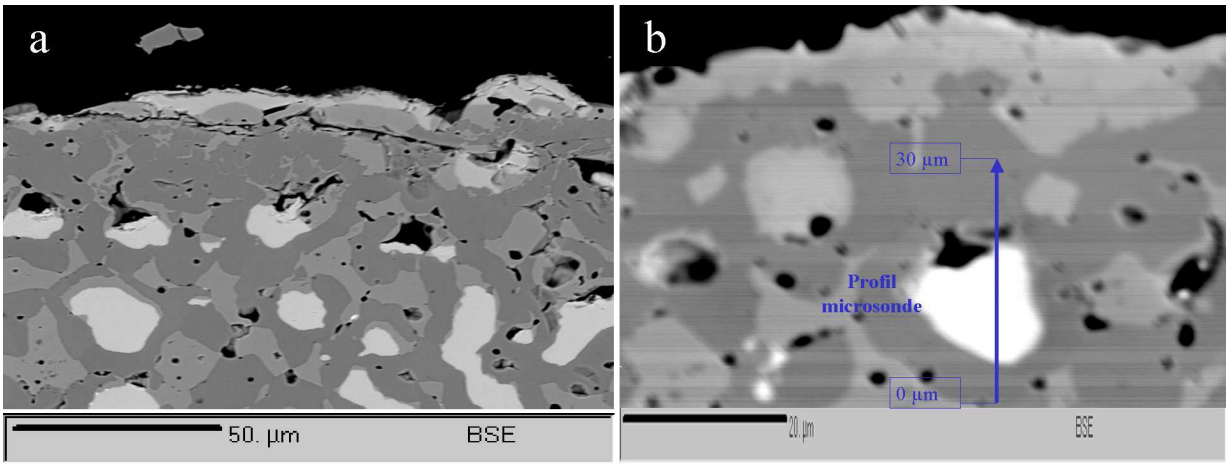


Figure 27: Image BSE d'une particule métallique d'un cermet oxydé 360 minutes (B031-02)

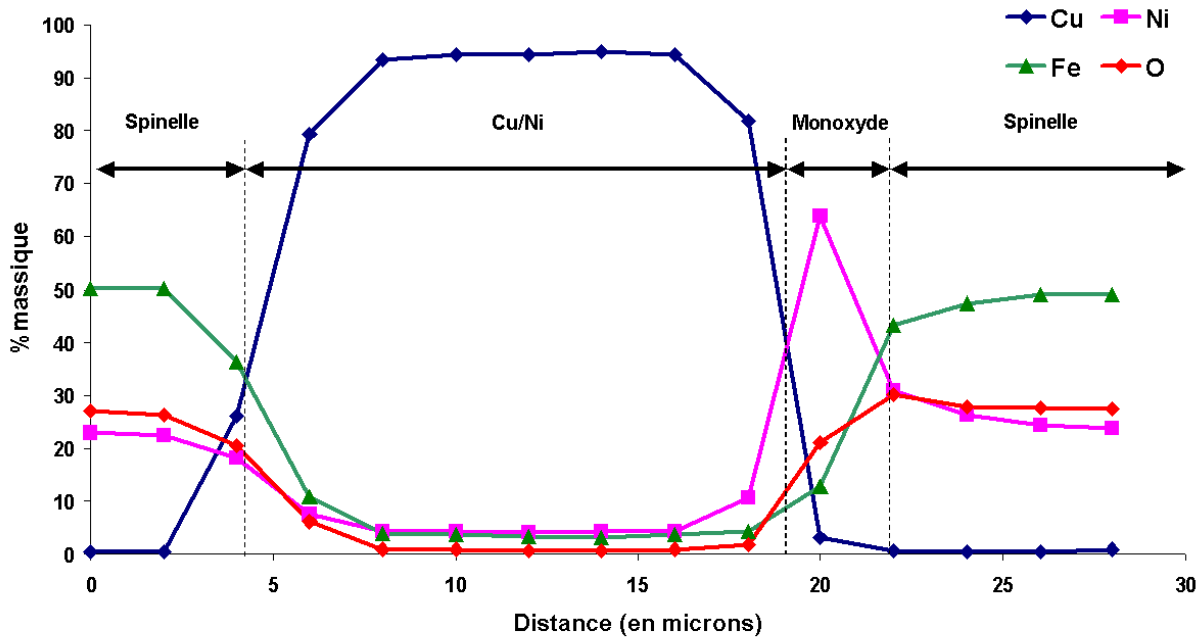


Figure 28: Profil de concentrations dans les phases situées le long de la flèche indiquée sur la Figure 27b (B031-02).

2.5.2 Phase monoxyde

Comme pour les particules métalliques, la composition de la phase monoxyde a été évaluée d'un bout à l'autre de l'épaisseur de la pastille, qu'elle soit en cours d'oxydation ou en fin de réaction.

L'évolution de la phase monoxyde au cours de l'oxydation du cermet se caractérise par la diminution du taux de fer et de nickel alors que le taux de cuivre augmente dans cette phase. La Figure 29 illustre ce résultat en présentant à la fois les dosages pour l'échantillon en cours d'oxydation et l'échantillon complètement oxydé.

Du matériau initial, fourni par le centre de recherche ALCAN CRV, au matériau totalement oxydé, la composition de la phase monoxyde varie de $Ni_{0,84}Fe_{0,16}O$ à la composition $Ni_{0,59}Cu_{0,29}Fe_{0,12}O$.

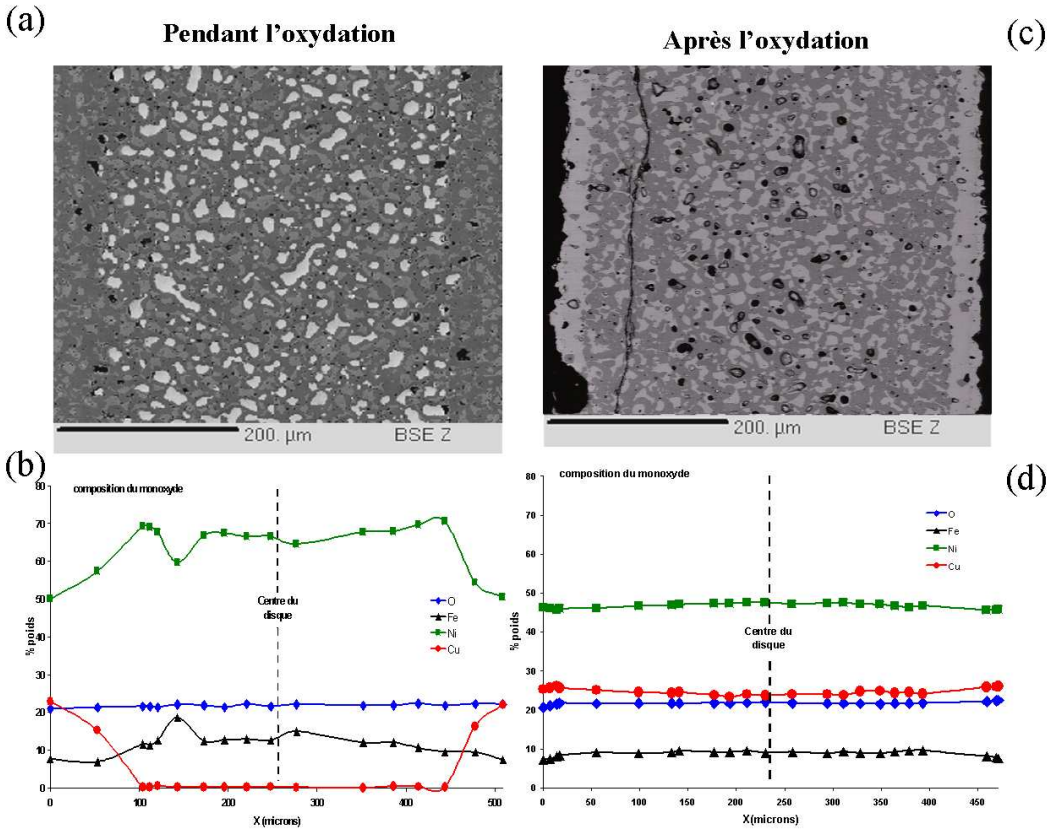


Figure 29: Micrographies et profils de concentration de la phase monoxyde sur l'épaisseur d'une pastille: (a) (b) un échantillon oxydé 30h (B042-02), (c) (d) un échantillon oxydé complètement (FR019-03).

2.5.3 Phase spinelle

L'étude de l'évolution de la phase spinelle pendant l'oxydation du matériau est très importante pour ce projet car c'est à elle que l'on associe les propriétés conductrices du matériau (cf. synthèse bibliographique). D'une manière très simplifiée, plus la stœchiométrie de la phase ferrite de nickel est proche de la magnétite (Fe_3O_4), plus elle est conductrice.

Mais la détermination de la composition des phases de ferrite de nickel sur les deux échantillons révèle que le taux de fer diminue et celui de nickel augmente depuis le centre vers les bords de la pastille (Figure 30). La composition du spinelle retourne donc vers la stœchiométrie $NiFe_2O_4$ lorsque le cermet s'oxyde. Par contre nous pouvons remarquer que le spinelle s'enrichit en cuivre (jusqu'à 5% massique) en fin de réaction. La composition de cette phase, du matériau initial au matériau oxydé, varie de $Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ à $Ni_{0,87}Cu_{0,18}Fe_{1,95}O_4$.

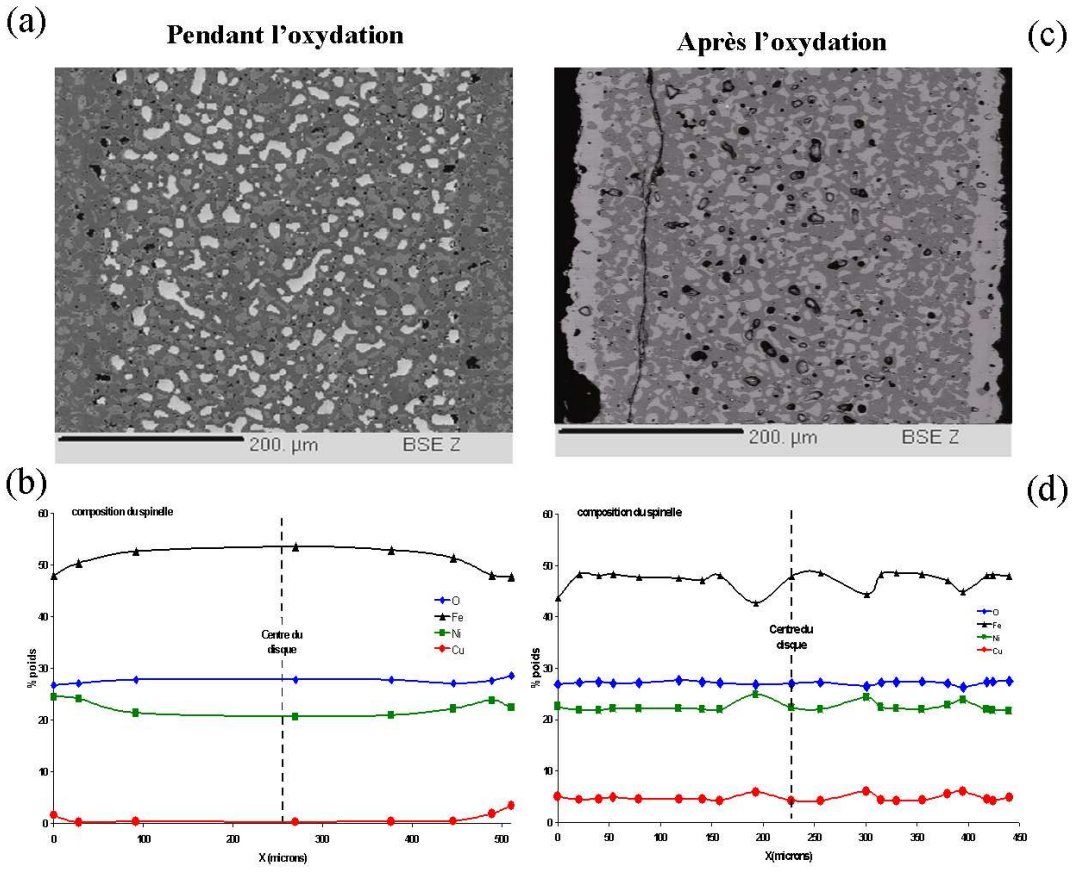


Figure 30: Micrographie et profil des concentrations dans les phases spinelle sur l'épaisseur d'une pastille : (a) (b) un échantillon oxydé 30h (B042-02), (c) (d) un échantillon oxydé complètement (FR019-03).

Nous n'avons pas vérifié expérimentalement les effets d'un dopage du ferrite de nickel par le cuivre sur sa conductivité. Toutefois nous pouvons penser que si le cuivre substitue le nickel, il n'aura aucun rôle sur la conductivité car ne modifiera pas la quantité de couples $<Fe^{2+}$, $Fe^{3+}>$. Par contre, le fait que la quantité de fer diminue dans cette phase implique qu'il y a moins de Fe^{2+} que dans le matériau initial, ce qui a très probablement un impact négatif sur la conductivité par saut de polaron dans la phase. La phase spinelle étant percolante et ayant un rôle essentiel pour la conductivité du matériau, l'oxydation du cermet est donc néfaste à sa conductivité.

2.6 Mise en évidence des oxydations interne, externe ou mixte

Comme cela a été rappelé dans la partie bibliographique, il existe deux catégories d'oxydations. En fonction des espèces diffusantes, il y a des oxydations internes et des oxydations externes.

Pour le cermet, deux couches d'oxydes en surface ont été observées. Sont-elles fabriquées par oxydation interne (l'oxygène entre-t-il dans la matrice initiale pour former ces couches ?) ou par oxydation externe (y-a-t-il diffusion des cations vers la surface?) ? C'est un élément essentiel à la compréhension du mécanisme et à la construction d'un modèle réaliste. Pour répondre à ces questions de manière expérimentale, nous avons retenu deux techniques:

- l'utilisation de marqueurs inertes,
- l'oxydation par $^{18}O_2$ couplée à une analyse SIMS.

2.6.1 Détermination du sens de croissance des couches à l'aide de marqueurs inertes

Le principe de détermination des sens de croissance de phases à l'aide de marqueurs consiste à déposer en surface du matériau initial un repère inerte qui pourra être observé après oxydation du matériau au MEB ou au microscope optique. Ce dernier indiquera alors la position de l'interface initiale et la déduction du sens de croissance des oxydes sera évidente. Si le marqueur reste en surface, c'est que l'oxydation est interne car l'oxygène sera entré dans

la matrice. Au contraire, si le marqueur se trouve à l'interface oxyde-métal (dans le cas simple de l'oxydation d'un métal), c'est que l'oxydation est externe et que les cations auront diffusé vers l'extérieur de la matrice.

2.6.1.1 Les marqueurs

Le marqueur choisi ici est l'or. Il est inerte à l'oxydation à ces températures et lorsqu'il est vaporisé en surface d'un matériau, il a tendance à former des gouttelettes facilement observables.

L'or est utilisé en tant que marqueur de deux manières différentes. Tout d'abord il a été déposé par sérigraphie sous forme de grilles. La Figure 31 montre schématiquement une pastille initiale après dépôt de la grille d'or d'une épaisseur d'environ 20 microns.

Ensuite, sur deux autres échantillons, il a été déposé par évaporation sous vide (sputtering) suffisamment longtemps pour qu'il forme, en surface du matériau, des gouttelettes assez grosses pour être observables au MEB.

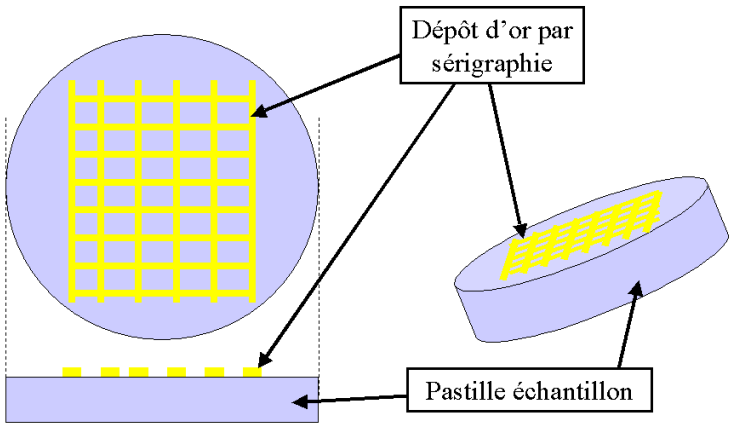


Figure 31: Dépôt d'or par sérigraphie sur une pastille de cermet et schéma du résultat en coupe.

2.6.1.2 Observations par MEB

L'échantillon recouvert de la grille d'or sérigraphiée a été oxydé à 960°C à 1000 hPa d'oxygène. Les deux autres échantillons, sur lesquels l'or a été vaporisé, ont été oxydés à des pressions partielles d'oxygène plus faibles (8 et 36 hPa).

Dans tous les cas, les résultats apportent la même conclusion. Sur la Figure 32 (sérigraphie), on remarque que la couche d'or (qui apparaît comme étant la phase la plus claire) est en contact avec la phase spinelle. De même, sur la Figure 33 et la Figure 34 (évaporation), on aperçoit les gouttelettes d'or qui sont principalement localisées à l'interface spinelle/monoxyde. Donc les deux couches d'oxydes de surface, que ce soit l'oxyde de cuivre (CuO ou Cu_2O en fonction de la pression utilisée) ou le monoxyde (NiFeCu)O, se développent vers l'extérieur de la pastille. L'oxydation dans ce cas est donc due à la diffusion des cations de cuivre, nickel et fer vers la surface, via les lacunes cationiques des deux couches d'oxydes (voir section 1.1.2).

Remarque : on peut observer quelques gouttelettes d'or dans des régions différentes de l'interface E_2/P_1. Il semble que le marqueur ait été déplacé mécaniquement par la croissance du monoxyde.

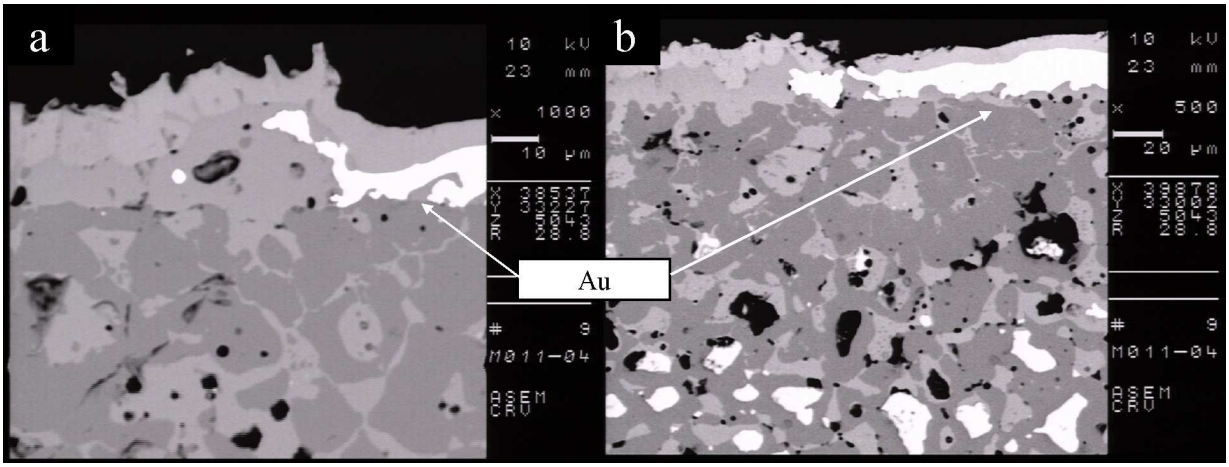


Figure 32: Echantillon oxydé à 1000 hPa après dépôt d'or par sérigraphie.

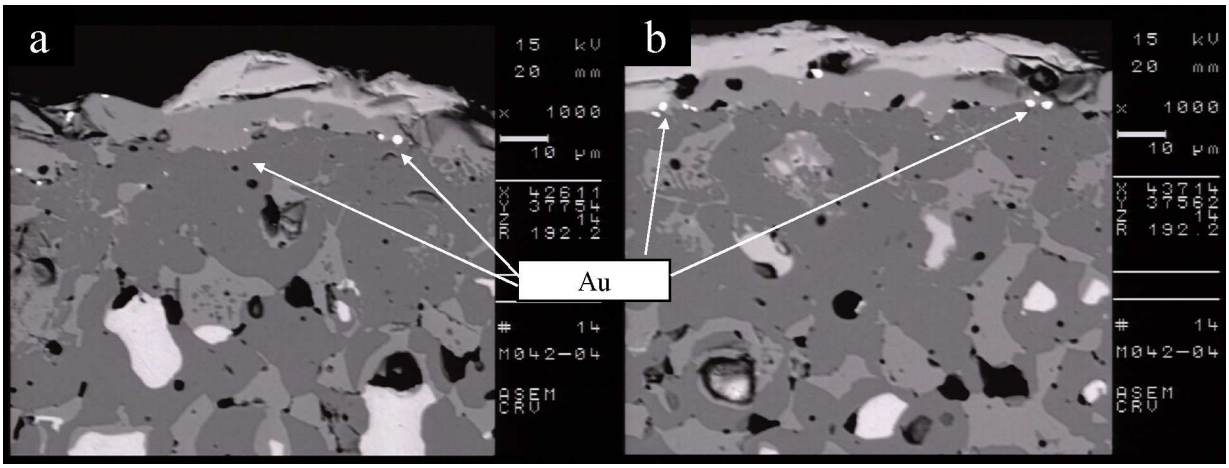


Figure 33: Echantillon oxydé à 8 hPa après évaporation d'or.

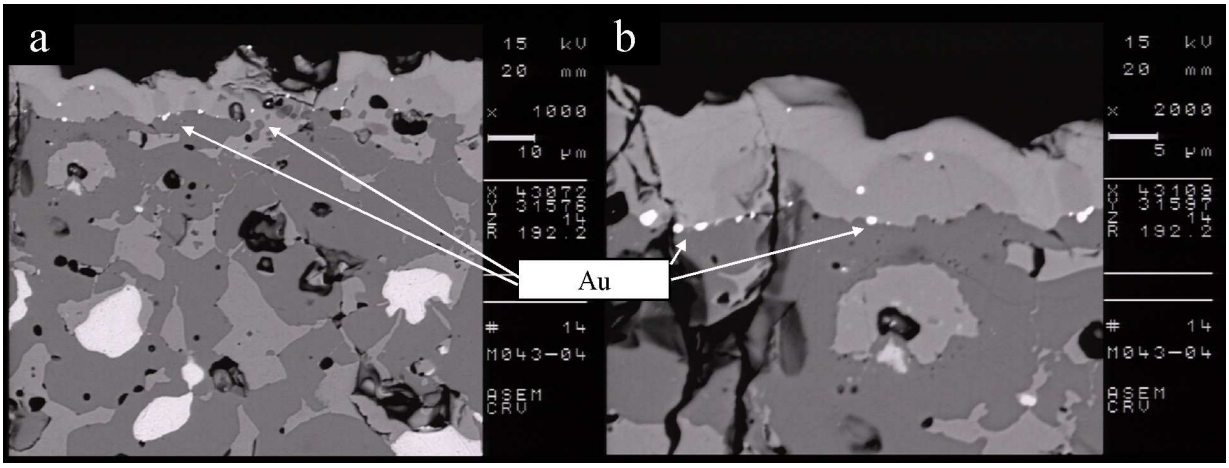


Figure 34: Echantillon oxydé à 36 hPa après évaporation d'or.

2.6.1.3 Mise en évidence d'une oxydation interne

Les couches d'oxydes compactes à la surface du matériau se développent donc par croissance externe. Pour autant, cela n'implique pas que seule l'oxydation externe soit à prendre en considération pour décrire la dégradation matériau.

Afin de le vérifier, la prise de masse théorique correspondant à ces couches externes a été calculée et nous l'avons comparée à la prise de masse obtenue par thermogravimétrie. Pour ce faire, nous avons utilisé des échantillons oxydés à forte pression d'oxygène (1000 hPa) jusqu'à différents avancements. Sur ces échantillons, la prise de masse finale est connue et l'épaisseur des distances caractéristiques, E_1 et E_2, peut être estimée grâce à des observations MEB.

Le Tableau 6 présente les calculs de prise de masse correspondant aux couches d'oxydes formées à la surface des pastilles de cermet. Il prouve que l'oxydation du matériau n'est pas uniquement externe car la prise de masse due aux deux couches d'oxydes est inférieure à la valeur mesurée par thermogravimétrie. Donc, une partie de l'oxygène réagissant avec le matériau est responsable d'une oxydation du cermet en interne. C'est donc un cas d'oxydation mixte, externe et interne.

De plus, la Figure 35 qui représente la prise de masse calculée (externe) en fonction de la prise de masse totale montre que la quantité d'oxygène lié à la croissance des oxydes en surface est corrélée par une relation affine à la prise de masse réelle. De manière approximative, seul un tiers de l'oxygène absorbé pour oxyder le matériau est utilisé dans la croissance externe.

Ces résultats amènent à se poser la question suivante : comment l'oxygène diffuse-t-il dans le matériau ?

L'étude bibliographique indique que les phases contenues dans le matériau ont toutes pour défaut majoritaire des lacunes cationiques. La diffusion de l'oxygène en volume est donc peu probable. Mais nous envisageons toutefois la possibilité que l'oxygène diffuse aux joints de grains.

Remarques : le terme « oxydation interne » est généralement utilisé pour décrire l'apparition d'oxydes à l'intérieur des métaux et alliages. Nous utiliserons ce terme « oxydation interne » pour décrire la réaction liée à la diffusion d'oxygène dans le cermet.

Masse volumique CuO kg/m^3	6310
Masse volumique NiO kg/m^3	6700

Surface (m²)	0,00012723

Temps d'oxydation (h)	10,00	18,00	40,00	75,00	135,00
Epaissseur CuO (microns) E1	2,30	3,93	4,48	8,67	8,85
Epaisseur monox surf (microns) E2	7,60	5,78	7,95	8,02	11,08
Masse CuO (g/m²)	14,51	24,77	28,29	54,69	55,84
Prise de masse CuO (g/m²)	2,94	5,02	5,73	11,08	11,31
masse NiO (g/m²)	50,92	38,69	53,27	53,71	74,26
Prise de masse NiO (g/m²)	10,86	8,25	11,36	11,46	15,84
prise de masse externe (g/m²)	13,80	13,27	17,09	22,53	27,15
prise de masse reelle (g/m²)	22,01	31,44	36,15	54,23	66,02

Tableau 6: Calcul de la prise de masse théorique due aux couches d'oxydes externes et comparaison avec les mesures par ATG.

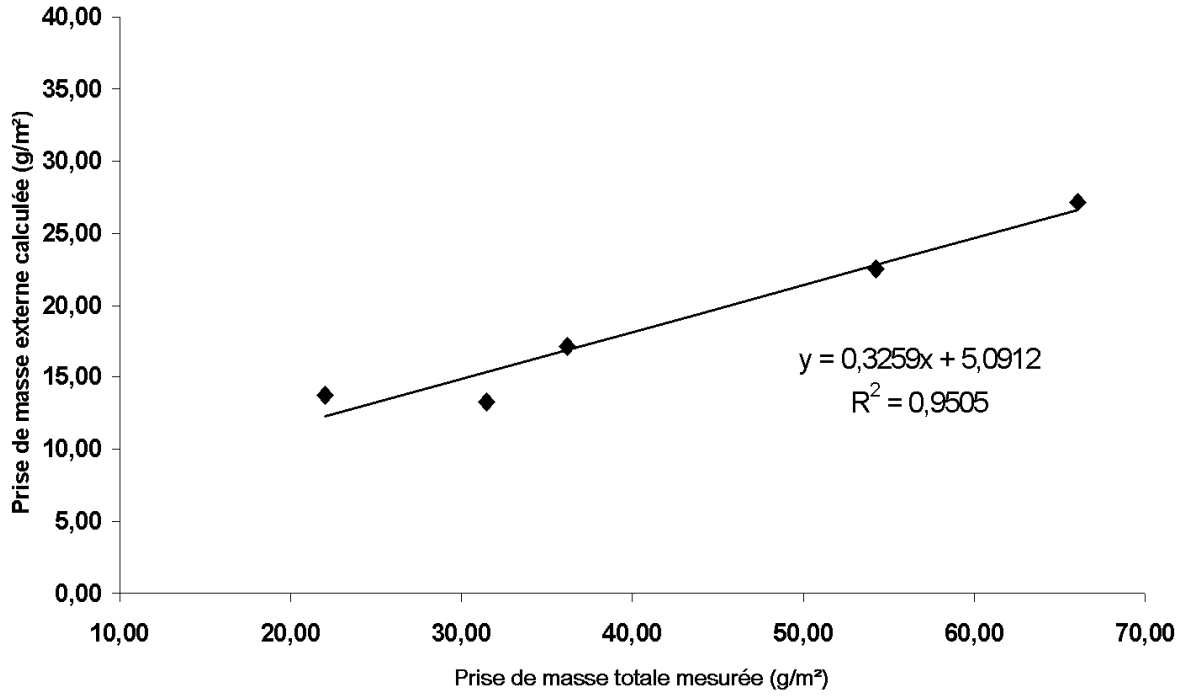


Figure 35: Relation entre la prise de masse totale et la prise de masse par oxydation externe de pastilles de cermet

2.6.2 Oxydation sous oxygène 18

Utiliser un traceur, comme l'oxygène 18 pour une réaction d'oxydation, permet d'observer les zones où l'oxygène provenant de l'atmosphère gazeuse du four s'insère dans le matériau pendant la réaction. On peut ainsi vérifier que l'oxygène pénètre effectivement dans la matrice initiale, déterminer son chemin de diffusion et la nature et localisation des phases qui se forment alors.

Le principe de cette expérience est d'oxyder le matériau à l'aide de $^{18}O_2$ ou d'un mélange d'oxygène 18 et 16. Ainsi, l'oxygène provenant de la réaction d'oxydation et celui provenant du matériau initial pourront être différenciés.

Cette expérience a été faite sur deux pastilles de cermet. Les oxydations ont été réalisées à 960°C pendant 24 heures dans une thermobalance monofour. La première (M003-05) a été oxydée dans une atmosphère contenant 900 hPa d'argon et 100 hPa d'oxygène dont 2% d'oxygène 18. La deuxième (M004-05) a été oxydée dans une atmosphère contenant 990 hPa d'argon et 10 hPa d'oxygène 18. Ces échantillons ont ensuite été enrobés dans une résine pour ultra-vide (Varian, Torr Seal, Low Vapor Pressure Resin), coupés transversalement, polis, puis analysés au NanoSIMS 50[1]. Les ions primaires utilisés pour cette analyse sont les ions Cs^+ et ont permis les cartographies suivantes à différentes échelles : ^{16}O, ^{18}O, FeO, NiO et CuO.

2.6.2.1 Détermination des zones contenant le traceur

La Figure 36 présente les résultats d'analyse NanoSIMS d'une coupe transverse du bord de la pastille M004-05. Les quatre zones caractéristiques y sont observables : E_1 et E_2 qui sont les couches d'oxydes externes, regroupées sous la notation E, ainsi que les zones P_1 et P_2.

[1] Analyse effectuée par F. Horréard et A. Merkulov, CAMECA, Courbevoie, France.

La zone E étant une couche formée à partir de l'oxygène de l'atmosphère du four, elle contient une très forte proportion d'oxygène 18, comme le montre l'image représentant le rapport $^{18}O/^{16}O$ (Figure 36, image f).

Lorsque l'on observe les zones P_1 et P_2, qui font partie de la pastille initiale, on remarque que seule la zone P_1 contient de l'oxygène 18 (Figure 36, image b). L'oxygène qui diffuse dans le matériau cermet est ainsi mis en évidence, ce qui confirme les résultats obtenus à l'aide des marqueurs inertes.

2.6.2.2 Détermination des chemins de diffusion

L'oxygène 18 n'est pas réparti de manière homogène dans une ou plusieurs phases du matériau (Figure 36 à Figure 38), ce qui serait la preuve d'une diffusion en volume. Au contraire, il se trouve plutôt concentré sur le pourtour des grains comme le montre par exemple l'observation de l'échantillon M003-05 (Figure 37, cadre a). Donc la diffusion de l'oxygène se fait par les joints de grains présents au sein du matériau.

2.6.2.3 Informations utiles pour le mécanisme

D'autres informations très utiles à la proposition d'un mécanisme peuvent être déduites de l'analyse NanoSIMS.

Dans un premier temps, nous constatons que la couronne de monoxyde formée dans la zone P_2 ne contient pas d'oxygène 18 mais de l'oxygène 16 (Figure 36, cadre a). Cette information permet de déduire que l'oxygène utilisé pour former cette phase ne provient pas de l'atmosphère mais de la phase spinelle à proximité. Cette construction de couronne de monoxyde implique donc la consommation de phase spinelle entourant les particules métalliques.

Ensuite, il est important de savoir quelle phase vient combler les cavités ex-métal dans la zone P_1. Ces zones étant initialement des particules d'alliage et temporairement des porosités, les phases qui comblent ces porosités devraient contenir de fortes teneurs en oxygène 18. C'est le

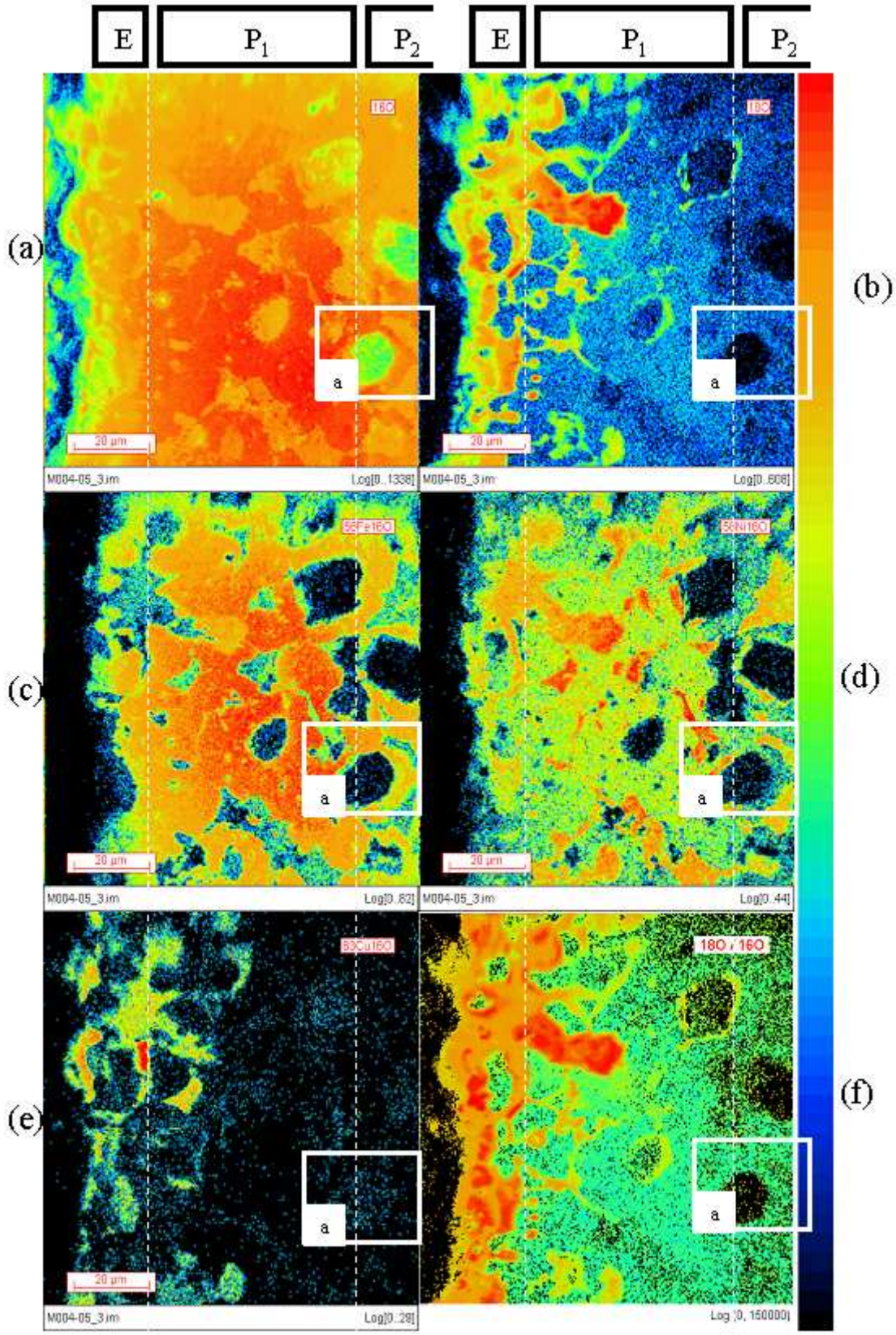


Figure 36: Cartographie NanoSIMS des éléments suivants : ^{18}O, ^{16}O, FeO, NiO, CuO et $^{18}O/^{16}O$. Le cadre (a) représente une zone de création de couronne de monoxyde autour d'une phase métallique (M004-05).

cas de certaines zones de la phase monoxyde (Figure 38, cadre a). Les cavités ex-métal sont donc remplacées par du monoxyde, (NiFeCu)O, dans la zone P_1.

Enfin, d'après le mécanisme d'oxydation d'oxydes de H. Schmalzried [Sch95] (section 1.2.4.3), l'apparition de précipités de spinelle au cœur d'un grain de monoxyde est due à la croissance d'une phase monoxyde autour de ce grain en utilisant l'oxygène extérieur. Cette création de brique de monoxyde est le moteur de la diffusion de cation de l'intérieur vers l'extérieur du grain, ce qui fait précipiter la phase spinelle. Suivant ce mécanisme, les précipités de spinelle ne devraient pas contenir d'oxygène 18, ce qui est vérifié sur l'échantillon M004-05 (Figure 38, cadre b). Ce mécanisme décrit donc parfaitement les observations.

La croissance de la couronne de monoxyde aux dépens de la phase spinelle, la formation de phase monoxyde dans les cavités ex-métal et le mécanisme d'oxydation interne du monoxyde par précipitation de phase spinelle sont toutes des informations qui nous permettront de proposer un mécanisme réaliste.

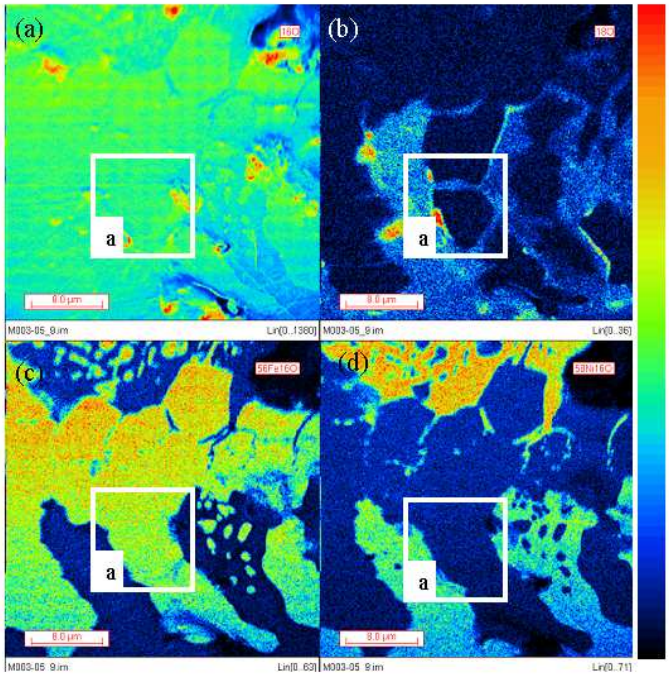


Figure 37: Cartographie NanoSIMS des éléments suivants : ^{16}O (a), ^{18}O (b), FeO (c), NiO (d), et mise en évidence de la présence de ^{18}O aux joints de grains d'une phase spinelle sur l'échantillon M003-05 (cadre a).

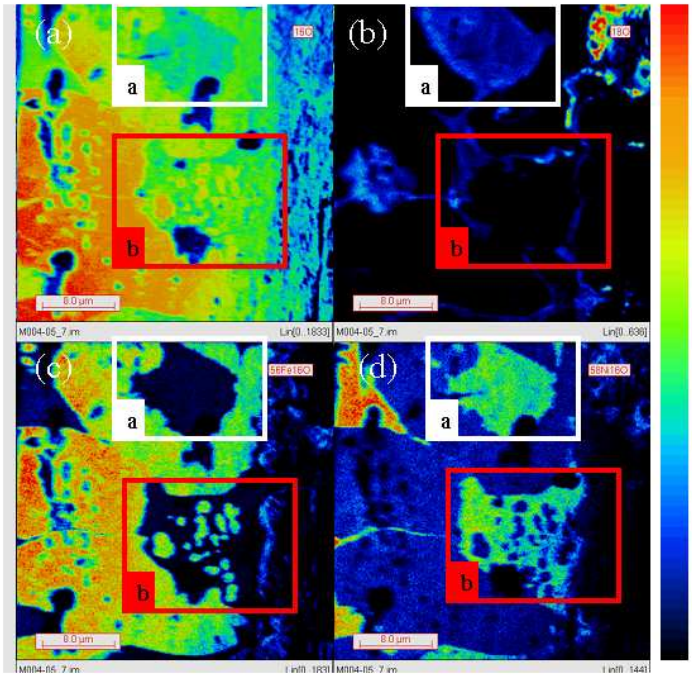


Figure 38: Cartographie NanoSIMS des éléments suivants : ^{16}O (a), ^{18}O (b), FeO (c), NiO (d), et mise en évidence d'oxygène 18 dans une phase monoxyde (cadre a) et de précipités de spinelle (ne contenant pas de ^{18}O) dans une autre phase monoxyde (cadre b) sur l'échantillon M004-05.

2.6.3 Proportion d'oxydation interne et externe

A ce stade, la phase qui comble les porosités ex-métal est connue et nous pouvons revenir sur les proportions d'oxydation interne et externe. Nous avons montré, à l'aide des marqueurs, qu'approximativement un tiers de l'oxygène absorbé pour la réaction se retrouvait dans les couches d'oxydes externes.

En raisonnant sur les volumes disponibles dans le matériau laissés par la disparition des particules métalliques, on remarque qu'approximativement seulement 60% de la phase monoxyde créée peut combler les cavités dans le matériau et donc que les 40% restant doivent être formé en surface.

Pour le vérifier, il faut utiliser les PBR du nickel, du cuivre et de leurs oxydes. Entre le nickel et l'oxyde de nickel, le PBR est égal à 1,69. Pour le cuivre et la ténorite, ce ratio est égal à 1,77 (section 1.2.1.3.1). En considérant que la phase métallique contient en moyenne 41% de nickel (section 2.3.1) et que le cuivre et le nickel deviennent une solution solide (NiCu)O dont

le paramètre de maille suit, hypothétiquement, la loi de Végard, le PBR entre l'alliage et la solution solide oxyde sera :

$$PBR_{<(Ni,Cu)O/(Ni,Cu)>} = \frac{0{,}41 \times V_{molaire<NiO>} + 0{,}59 \times V_{molaire<CuO>}}{0{,}41 \times V_{molaire<Ni>} + 0{,}59 \times V_{molaire<Cu>}} = 1{,}74 \quad [E10]$$

En considérant que l'oxyde comble en priorité les cavités ex-métal et que le reste se forme en surface, on trouve que le rapport entre la prise de masse externe et la prise de masse totale est équivalent à :

$$\frac{\Delta M(externe)}{\Delta M(total)} = \frac{Volume(oxyde\ externe)}{Volume\ (oxyde\ total)} = \frac{Volume\ (oxyde\ total) - Volume(oxyde\ interne)}{Volume\ (oxyde\ total)}$$

[E11]

$$\frac{\Delta M(externe)}{\Delta M(total)} = \frac{Volume\ (métal) \times [PBR_{<(Ni,Cu)O/(Ni,Cu)>} - 1]}{Volume\ (métal) \times [PBR_{<(Ni,Cu)O/(Ni,Cu)>}]} \quad [E12]$$

$$\frac{\Delta M(externe)}{\Delta M(total)} = \frac{0{,}74}{1{,}74} = 0{,}42 \quad [E13]$$

Sachant que la quantité d'oxygène utile à la formation des précipités de spinelle en interne et que la porosité initiale du matériau (qui peut, elle aussi, être le lieu de la formation d'oxyde) sont négligées, la valeur calculée de la proportion d'oxydation externe est majorée. Cette valeur calculée est donc en accord avec les résultats expérimentaux.

2.6.4 Participation des cations à l'oxydation

Trois cations peuvent s'oxyder dans le matériau cermet initial. Le cuivre et le nickel, qui sont à l'origine à l'état métallique, peuvent devenir des cations au degré d'oxydation (II) pour les pressions d'oxygène supérieures à 51 hPa. Quant au fer, il existe initialement au degré d'oxydation (II) et peut s'oxyder au degré d'oxydation (III).

L'objectif ici, est de déterminer la participation de l'oxydation des différents cations dans la prise de masse totale. Un bilan de matière sur des échantillons à différents degrés d'avancements dans l'oxydation permet de l'évaluer.

Le tableau ci-dessous permet d'estimer la prise de masse associée à l'oxydation de chacun des cations contenus dans le matériau. Le calcul est basé sur la connaissance des épaisseurs des zone P_1 et P_2 sur plusieurs échantillons à différents avancements de l'oxydation. La zone P_1 est la zone où toutes les phases métalliques ont disparu. On considère alors que l'ensemble du nickel et du cuivre de cette zone s'est transformé en cations de degré d'oxydation (II). Une prise de masse ((A), Tableau 7) y est associée. Dans la zone P_2, on considère uniquement l'oxydation du nickel des phases métalliques et non du cuivre. Une prise de masse ((B), Tableau 7) y est associée. La différence entre la prise de masse réelle mesurée et la prise de masse recalculée ((A+B), Tableau 7) permet d'estimer la prise de masse associée à l'oxydation du fer.

On peut déduire de ce calcul que la participation de l'oxydation de fer est négligeable devant celles du cuivre et du nickel dans la prise de masse du cermet pendant la réaction avec l'oxygène même si quelques points sont aberrants. Il permet aussi de retrouver la prise de masse totale uniquement à l'aide d'observations microscopiques (Figure 39).

Remarque :
Le degré d'oxydation des ions cuivre contenus dans la phase monoxyde n'a pas pu être identifié. Peu de données bibliographiques sont disponibles sur cette solution solide et la seule référence que nous ayons à notre disposition [Bul86] parle de solution solide NiO-CuO, donc d'un ion Cu (II). Pour ces raisons, nous considérerons ici et dans l'écriture des mécanismes (chapitre 3) que le cuivre contenu dans la phase monoxyde est Cu (II).

E186F174	
%massique phase metallique	38
%massique Ni dans l'alliage	45

temps d'oxydation (h)	10	18	40	75	135
Masse de métal disparu dans la zone P1 (mg)	6,89	9,82	15,20	21,28	25,97
Masse de Cu disparu (mg)	3,79	5,40	8,36	11,70	14,29
dM lié à l'oxydation Cu en Cu2+ dans la zone P1 (1)	0,96	1,37	2,12	2,97	3,63
Masse de Ni disparu (mg)	3,10	4,42	6,84	9,58	11,69
dM lié à l'oxydation Ni en Ni2+ dans la zone P1 (2)	0,84	1,20	1,85	2,60	3,17
dM de la zone P1 (A)=(1)+(2)	1,80	2,57	3,98	5,57	6,80
Masse de Nickel disparu dans la zone P2 (mg)	3,28	2,97	5,45	4,67	5,20
dM lié à l'oxydation Ni en Ni2+ dans la zone P2 (3)	0,89	0,80	1,48	1,27	1,41
dM de la zone P2 (B)	0,89	0,80	1,48	1,27	1,41
dM total (A)+(B)	2,69	3,37	5,46	6,83	8,21
dM total réel mesuré (mg) (4)	2,8	4	4,6	6,9	8,4
%dM lié à l'oxydation du cuivre (%a) = (1)/(4)x100	34,4	34,3	46,2	43,1	43,2
%dM lié à l'oxydation du nickel (%b) = [(2)+(3)]/(4)x100	61,8	50,1	72,4	56,0	54,5
%dM lié à l'oxydation du fer (%c) = 100-(%a)-(%b)	3,8	15,6	-18,6	0,9	2,3

	moyenne	ecart type
%dM lié à l'oxydation du cuivre	40,2	5,5
%dM lié à l'oxydation du nickel	59,0	8,6
%dM lié à l'oxydation du fer	0,8	12,3

Tableau 7: Détermination de la participation de chacun des cations du matériau dans la prise de masse lors de l'oxydation du cermet

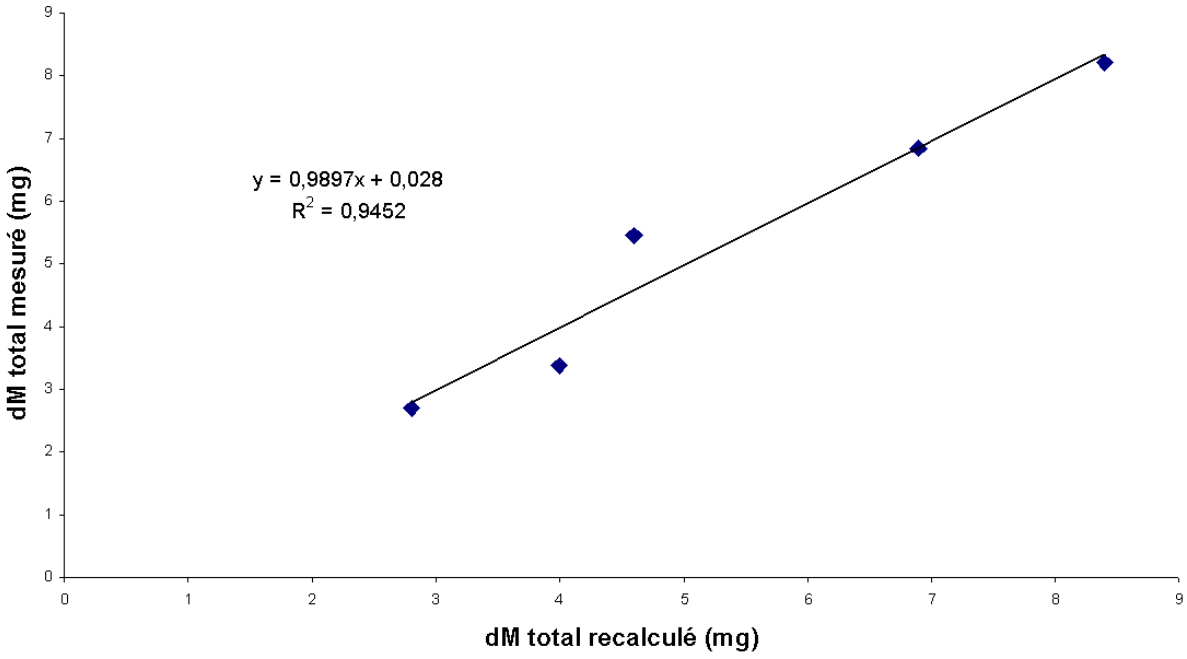


Figure 39 : Représentation de la prise de masse mesurée en fonction de la prise de masse calculée en considérant uniquement l'oxydation du cuivre et du nickel.

2.7 Conclusions

En conclusion de cette première partie de l'étude, consacrée au suivi qualitatif et quantitatif de l'évolution du matériau pendant son oxydation, nous avons observé des changements dans les phases présentes, mais aussi une variation de la composition de ces dernières.

Tout d'abord, il est important de noter que les phases présentes ne sont pas les mêmes en fonction de la pression d'oxygène appliquée au système. A 960°C, pour une pression d'oxygène supérieure à 51 hPa, CuO est présent en surface du matériau. Tandis que pour des pressions inférieures à cette valeur, l'oxyde est Cu_2O. Les autres phases sont présentes à toutes les pressions d'oxygène.

Ensuite, tel que le prédisait la thermodynamique (Annexe 2 : Thermodynamique du système Fe-Ni-Cu-O), le cermet n'est pas dans un état stable lorsqu'il est soumis à une atmosphère oxydante. La phase métallique disparaît progressivement depuis le bord vers le centre de la pastille. A l'échelle d'un grain d'alliage, le nickel est le premier élément à s'oxyder en formant une couronne de monoxyde à la périphérie du grain métallique et en consommant la phase spinelle à proximité (côté bord de la pastille). Puis le cuivre s'oxyde et migre en surface du matériau ou à l'intérieur des autres oxydes présents dans le matériau. La migration du cuivre laisse momentanément une bande poreuse dans le matériau qui sera comblée par du monoxyde (NiFeCu)O au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Ceci donne l'impression que la porosité migre vers le centre de la pastille.

Les deux autres phases présentes initialement dans le matériau continuent d'exister mais leur composition subit quelques variations.

Pour le monoxyde, une insertion de cuivre dans cette solution solide et une diminution légère du taux de fer sont observées (la thermodynamique prévoyait la disparition complète de cet élément, Annexe 2 : Thermodynamique du système Fe-Ni-Cu-O). Sa composition passe donc de $Ni_{0,84}Fe_{0,16}O$ à $Ni_{0,59}Cu_{0,29}Fe_{0,12}O$.

Pour le spinelle, le rapport fer/nickel diminue, ce qui veut dire que lorsque le spinelle est dans une atmosphère oxydante, sa composition évolue vers celle du ferrite de nickel

stœchiométrique. De plus nous avons aussi observé l'insertion de cuivre dans cette phase. Sa composition est alors passée de $Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ à $Ni_{0,87}Cu_{0,18}Fe_{1,95}O_4$.

Enfin, cinq zones caractéristiques sont présentes sur chacun des échantillons en cours d'oxydation. En allant du bord vers le cœur de l'échantillon on rencontre, les couches d'oxydes externes, E_1 et E_2 qui sont respectivement les couches compactes de CuO (ou Cu_2O en fonction de la pression partielle d'oxygène imposée au système pendant la réaction) et de la solution solide (Ni,Fe,Cu)O. Puis la zone P_1, qui fait partie de la matrice initiale de l'échantillon et où les phase métalliques ont complètement disparu. C'est une zone peu poreuse constituée de monoxyde et de spinelle. Plus en profondeur, la zone P_2 se présente comme le lieu de disparition des phases métalliques. Ces dernières sont appauvries en nickel qui a réagi avec la phase spinelle voisine pour former des couronnes de monoxyde. La disparition des phases métalliques laisse des cavités qui font de P_2 une zone poreuse. Enfin, la zone C ou zone de cœur représente le cermet non-oxydé et identique au matériau avant oxydation.

Chapitre 3

3 Etude cinétique : expérimentation et modélisation

Les outils nécessaires à l'étude cinétique sont maintenant à notre disposition. Nous connaissons l'évolution des phases et le sens de diffusion des espèces chimiques. De plus, des distances caractéristiques qui seront utiles à la description du modèle, sont définies.

Avant de proposer un mécanisme réactionnel, certaines hypothèses, qui permettent la simplification de la modélisation (hypothèse de l'étape limitante en particulier), ont été vérifiées en utilisant les tests présentés dans la bibliographie (section 1.2.2). Ensuite, un mécanisme sera décrit, et les lois de vitesses correspondant à différentes étapes limitantes possibles seront déterminées.

3.1 Vérification des hypothèses du modèle

3.1.1 Reproductibilité

Afin d'obtenir des informations sur l'influence de paramètres externes sur l'oxydation du cermet, il faut tout d'abord s'assurer que les expériences sont reproductibles lorsque ces paramètres ne changent pas. Cette vérification a déjà été présentée au paragraphe 2.3.2.

La conclusion était que la reproductibilité est meilleure sur des échantillons issus d'un même barreau que lorsqu'ils sont issus de barreaux différents. Nous choisissons donc de faire les tests par campagnes sur des échantillons provenant d'un même barreau.

3.1.2 Pseudo-stationnarité

Pour vérifier l'hypothèse de pseudo-stationnarité, il suffit de coupler deux techniques de mesures de la vitesse de la réaction (section 1.2.2.1.1). Avec les outils à notre disposition, le couplage le plus simple à mettre en œuvre est de comparer les signaux thermogravimétriques et calorimétriques.

Le test de pseudo-stationnarité a été réalisé dans une thermobalance SETSYS (Laboratoire de recherche SETARAM, Caluire). Celle-ci était dotée d'une canne ATD DSC à plateau qui permet d'avoir un meilleur contact et de mesurer plus précisément le flux de chaleur sur une pastille que les cannes ATD classiques. L'échantillon (sous forme de fragments de plaquettes, compte tenu des dimensions du porte-échantillon) est posé sur la canne à plateau et placé dans une atmosphère inerte, ici l'argon (l'argon a un pouvoir de diffusion de chaleur plus faible que l'hélium, le signal reçu par la canne DSC sera donc meilleur avec ce gaz), à 960°C. Une fois cette température atteinte, l'oxygène est introduit dans le flux de gaz afin de commencer la réaction.

Comme présenté dans la bibliographie, si le système est pseudo-stationnaire la dérivée de la prise de masse (DTG) doit être proportionnelle au flux de chaleur émis par la réaction.

Dès que l'oxygène est inséré dans le four, la DTG se superpose correctement avec le flux de chaleur, à un coefficient de proportionnalité près (en réalité, le signal mesuré est une différence de potentiel donnée par ATD) (Figure 40). Mais la présentation du signal DTG en fonction du flux de chaleur donne une information plus précise (Figure 41) avec deux droites de pente différente qui révèlent l'existence de deux domaines successifs dans le temps. Pour chacun de ces deux domaines, l'hypothèse de pseudo-stationnarité est vérifiée.

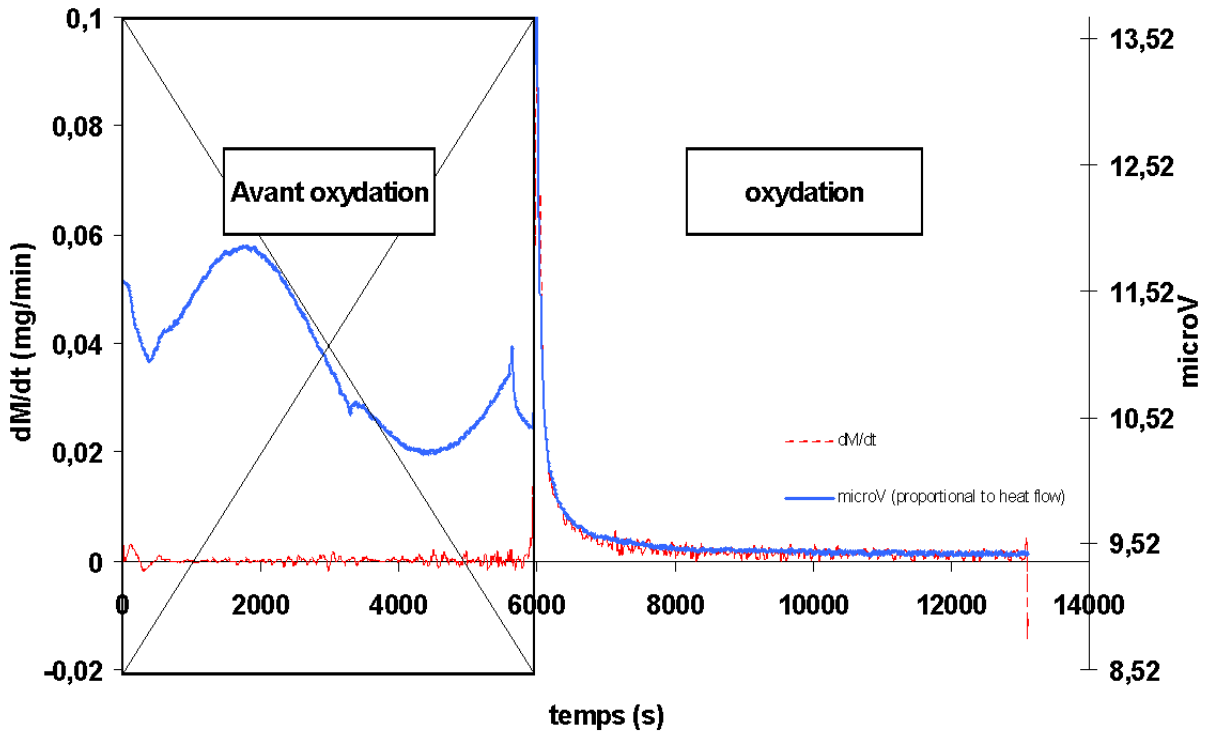


Figure 40: Comparaison des signaux DTG et ATD dans le temps.

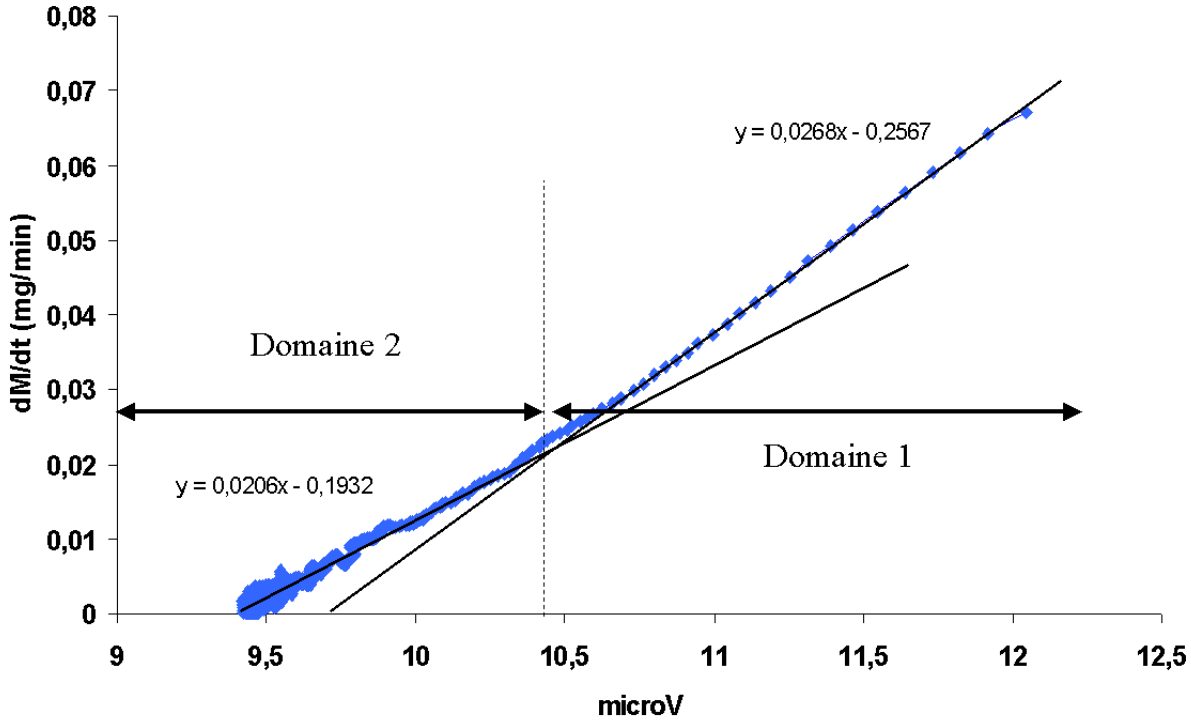


Figure 41: Signal DTG en fonction du signal ATD.

3.1.3 Unicité de zone réactionnelle : test du « ΦE »

Cette hypothèse permet d'écrire la vitesse de réaction comme un produit de deux fonctions, la fonction Φ(P,T) qui est la réactivité surfacique de croissance et la fonction E(Δm,t) qui est la fonction géométrique (section 1.2.2.1.2).

Le test correspondant (« test du ΦE ») a été mis en œuvre de la manière suivante : aux fortes pressions d'oxygène (200 hPa), l'échantillon est amené à 960°C et s'oxyde. A un avancement choisi, nous faisons varier la température très rapidement de 960 à 930°C afin d'observer la variation de vitesse dans ces nouvelles conditions (l'avancement, et donc la fonction géométrique, a très peu varié pendant le décrochement). Cette expérience est réitérée plusieurs fois en faisant le même décrochement de température, c'est-à-dire de 960°C à 930°C, mais pour des avancements différents (Figure 42).

La Figure 43 représente le rapport des vitesses mesurées de part et d'autre des décrochements. Elle démontre que ce test est vérifié (rapport constant) pour un avancement supérieur à 15 g/m² (échantillons en forme de pastilles). Il existe donc deux domaines : le domaine 1 où le test n'est pas validé et le domaine 2 où la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \Delta m_{\infty} \times \phi(P,T) \times E(t,\Delta m) \quad \text{[E14]}$$

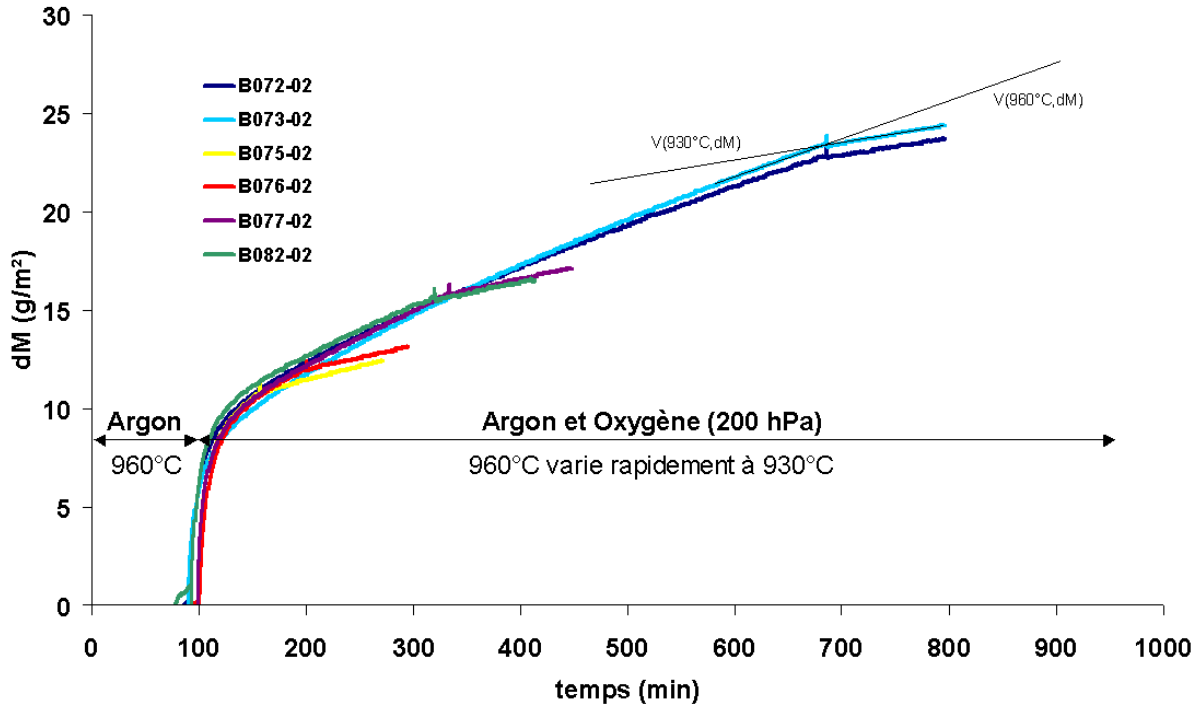


Figure 42: Décrochements en température à différents avancements pendant l'oxydation d'un cermet sous 200 hPa d'oxygène.

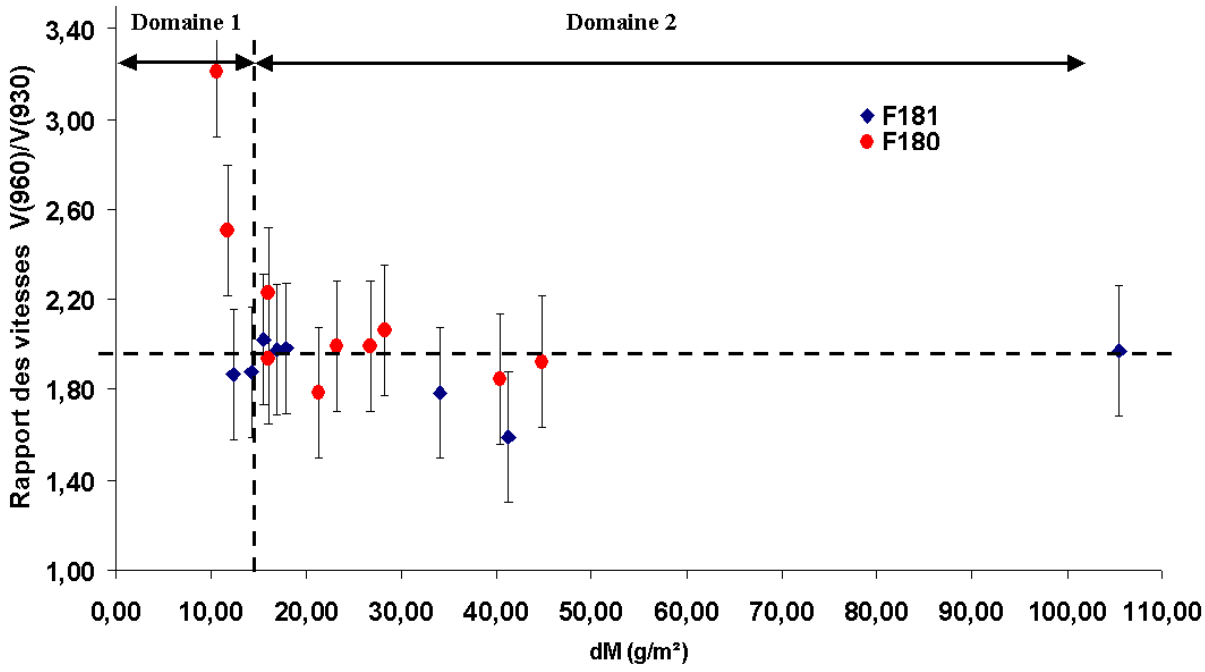


Figure 43: Rapports des vitesses avant et après les décrochements en température de 960 à 930°C sous 200 hPa d'oxygène.

3.1.4 Cas limite ou influence de « l'histoire de l'échantillon »

L'hypothèse du cas limite suppose que l'histoire qu'a subie l'échantillon pendant la réaction n'a pas d'influence sur sa vitesse. Pour vérifier cela, il suffit de comparer, pour un avancement identique, la vitesse de prise de masse d'échantillons n'ayant pas subi la même histoire. Cette histoire peut différer par les températures, mais aussi les pressions d'oxygène appliquées pendant la réaction. Nous vérifierons l'influence de ces deux contraintes sur la vitesse d'oxydation.

Premièrement, à 200 hPa d'oxygène, des pastilles de cermet ont été oxydées à 960°C puis la température fut abaissée de 30°C rapidement. Ensuite, la comparaison de leur vitesse d'oxydation après le décrochement à celle d'un échantillon oxydé à 930°C pendant toute la durée de l'expérience permet de mettre en évidence l'effet éventuel du passé qu'a subi l'échantillon.

On remarque alors que dans des conditions identiques, 930°C et 200 hPa d'oxygène, les vitesses sont identiques pour un avancement donné même si l'échantillon n'a pas subi la même histoire (Figure 44). Ceci n'est vérifié qu'au-delà de 15 g/m², le domaine 2 définie à la section 3.1.3.

Deuxièmement, pour étudier l'effet de la pression d'oxygène, une pastille a été oxydée à 960°C et à 1000 hPa d'oxygène, une seconde pastille a été oxydée sous 13 hPa d'oxygène puis un décrochement à 1000 hPa a été effectué à un avancement de 25 g/m².

La comparaison des vitesses d'oxydation au-delà de 25g/m² montre que la pastille oxydée à 13 hPa s'oxyde plus vite que celle qui a subi une oxydation continue à 1000 hPa (Figure 45).

En conclusion, le passé qu'a subi l'échantillon n'est pas sans effet. Des conditions de température différentes (variations de 30°C) n'ont pas d'influence sur la partie 2 de l'oxydation. Au contraire une variation de la pression d'oxygène a des conséquences sur la suite de l'oxydation.

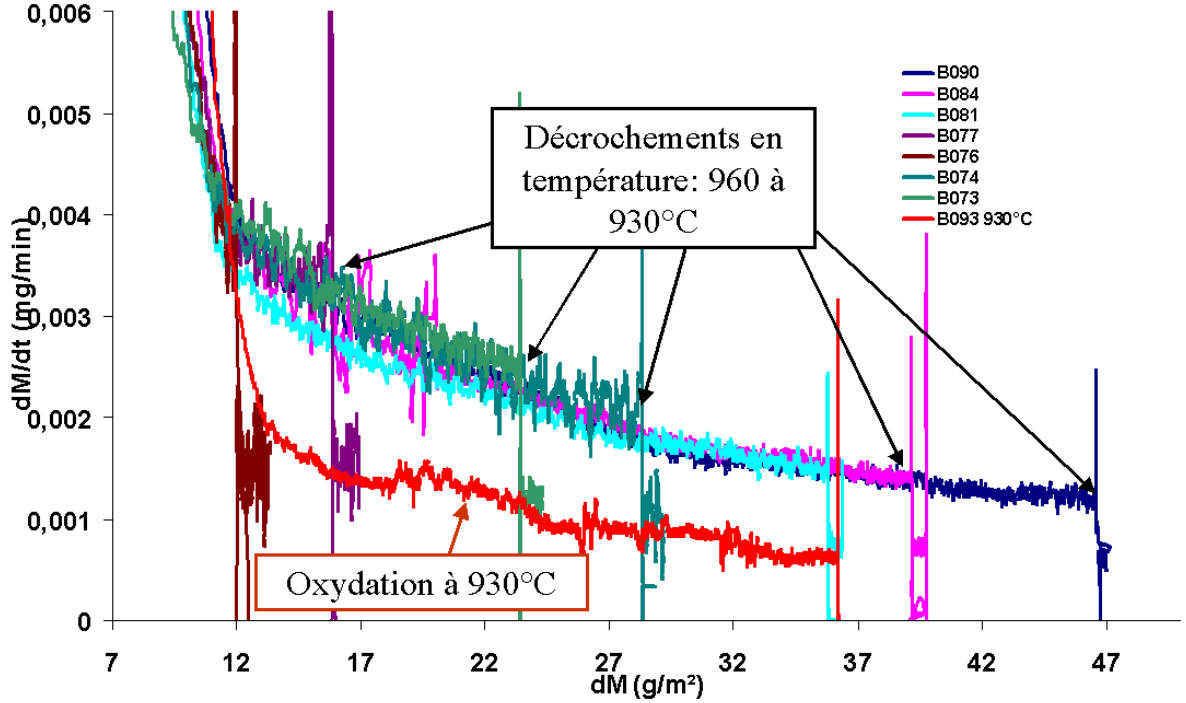


Figure 44: Comparaison de la vitesse de prise de masse en fonction de l'avancement sur des échantillons n'ayant pas subi la même histoire thermique à 200 hPa (E190-F180). En rouge, la dérivée de prise de masse pour une oxydation à 930°C. Les autres couleurs, des oxydations commencées à 960°C puis terminées à 930°C.

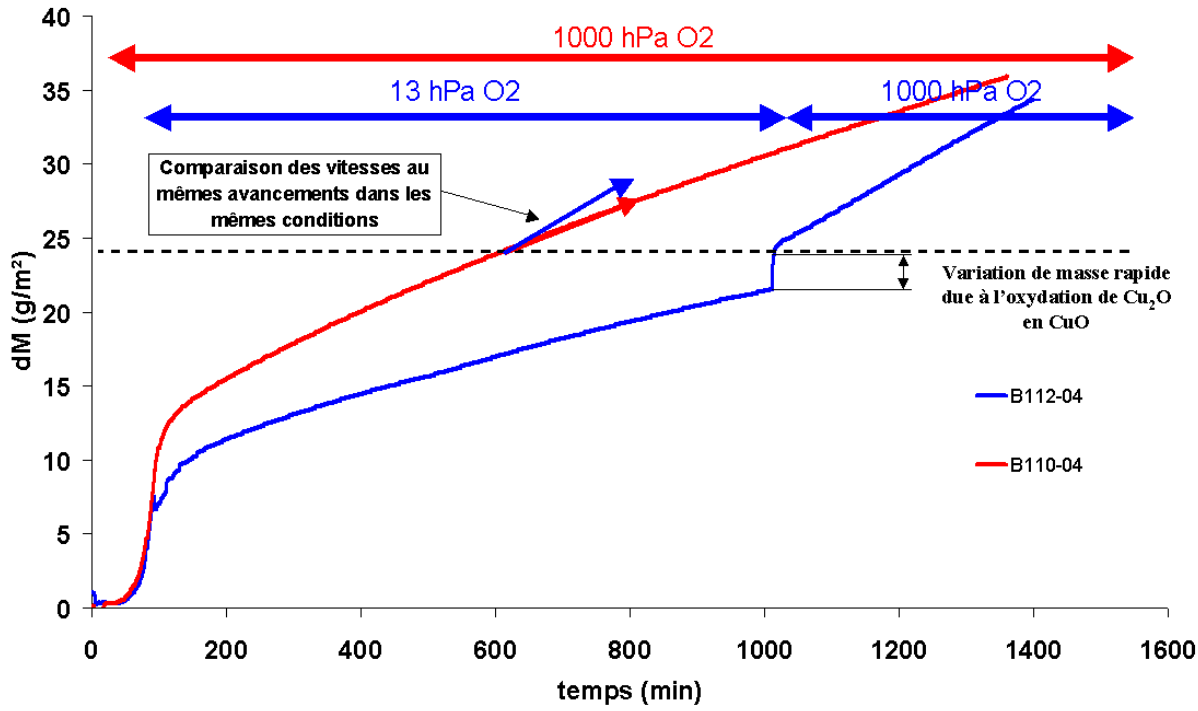


Figure 45: Influence de l'histoire de la pression d'oxygène appliquée sur l'échantillon à 960°C (E189-F179).

3.1.5 Conclusion des tests, choix de la zone d'étude (Domaine 2)

En conclusion de cette partie, tous les tests étaient soit positifs soit partiellement positifs. La pseudo-stationnarité est vérifiée dans deux domaines distincts, ce qui est en accord avec le test du ϕE qui met, lui aussi en évidence deux domaines. L'hypothèse d'unicité de zone réactionnelle n'est applicable que pour des avancements supérieurs à 15 g/m².

Le test du cas limite donne un résultat très particulier et qui devra être pris en considération pour la modélisation. Pour des pressions d'oxygène et températures identiques, les échantillons s'oxydent à la même vitesse quel que soit leur passé thermique, mais à des vitesses différentes s'ils n'ont pas subi les mêmes pressions d'oxygène dans le passé.

Pour des raisons d'utilité pour l'industriel et de modélisation, nous avons décidé de ne travailler que sur le domaine 2. C'est le domaine où les tests sont vérifiés (sauf le cas limite) et, de plus, c'est le domaine qui correspond à la dégradation à long terme du matériau et donc qui intéresse plus particulièrement l'application industrielle.

Sans avoir réellement étudié le domaine 1 de l'oxydation en détail ($\Delta M<15$ g/m²), nous pensons que la prise de masse pour un avancement inférieur à 15g/m² correspond à l'oxydation des premières rangées de particules métalliques présentes sur les bords de la pastille. La vitesse d'oxydation est donc plus rapide car elle correspondrait à l'oxydation directe d'un alliage cuivre-nickel (voir section 1.2.3).

3.2 Etude de la fonction Φ

A partir de cette section, l'étude se fait uniquement sur le domaine 2 de l'oxydation, c'est-à-dire pour des avancements supérieurs à 15 g/m² (pour des plaquettes). Dans ce domaine, la vitesse de réaction se décompose en produit de deux fonctions qui peuvent être étudiées séparément. Cette section est consacrée à l'étude de la fonction Φ qui dépend à la fois de la

température et de la pression d'oxygène imposée au système. Nous étudierons, dans un premier temps, l'influence de la pression d'oxygène, puis celle de la température

3.2.1 Influence de la pression partielle d'oxygène

Cette partie de l'étude doit permettre de déterminer le ou les régimes limitants de la réaction d'oxydation du cermet. Elle consiste quantifier les variations de la vitesse de prise de masse en fonction de la pression partielle d'oxygène imposée. Ces variations seront alors comparées à celles issues des modèles que nous proposons dans le paragraphe **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et permettront de choisir le modèle le plus réaliste.

Remarque : L'influence de l'azote et de la vapeur d'eau a été testé et s'est révélé sans influence sur la cinétique l'oxydation, (Annexe 3 : Influence de la pression partielle d'azote, Annexe 4 : Influence de la pression partielle d'eau).

Pour estimer l'influence de la pression d'oxygène, nous avons choisi de travailler par la méthode des décrochements (voir section 1.2.2) qui consiste à effectuer des variations rapides des pressions partielles. L'histoire de l'échantillon ayant un rôle sur la cinétique d'oxydation, l'étude de l'influence de la pression d'oxygène à l'aide d'expériences isobares serait difficile à interpréter. Par contre grâce à l'utilisation de décrochements, toutes les expériences d'une même série auront subi le même passé, et l'impact de la pression d'oxygène sera évalué pour la même morphologie du système réactionnel.

Deux campagnes de mesures ont été réalisées suivant le même principe. Dans les deux cas, il faut atteindre une prise de masse supérieure à 15 g/m² (domaine 2) pour faire un décrochement de pression d'oxygène.

Pour la première série de mesures, aux faibles pressions d'oxygène (P_{O2}<51 hPa), la réaction étant très lente, l'oxydation a tout d'abord été effectuée à 250 hPa d'oxygène pour passer assez rapidement au-dessus de 15 g/m² (environ 5 heures). Ensuite, un premier décrochement de pression d'oxygène a été réalisé afin d'obtenir une pression de 2,5 hPa d'oxygène. Ces conditions ont été appliquées pendant 1 heure puis un deuxième décrochement est réalisé jusqu'à des pressions d'oxygène variables selon les expériences, pour observer l'influence de

P_{O2}. C'est juste après ce décrochement que la vitesse de prise de masse est mesurée (Figure 46).

Remarque : le temps de décrochement (temps de passage d'une pression partielle d'oxygène à une autre) à été mesuré en couplant un spectromètre de masse en sortie de la thermobalance. Les mesures ont montré que les temps de décrochements étaient d'approximativement 15 minutes.

La vitesse d'oxydation est croissante avec la pression d'oxygène jusqu'à une valeur de 51 hPa. A partir de cette valeur, la vitesse devient indépendante de la pression d'oxygène (Figure 47). D'après les diagrammes thermodynamiques (Annexe 2 : Thermodynamique du système Fe-Ni-Cu-O), cette pression partielle d'oxygène est imposée, à 960°C, par la coexistence des deux oxydes de cuivre, la cuprite (Cu_2O) et la ténorite (CuO). De plus les observations microscopiques du chapitre précédent montraient, elles aussi, le changement de la nature de l'oxyde de cuivre en surface de la pastille à partir de cette même pression.

Dans l'étude bibliographique de l'oxydation du cuivre et de ses alliages de nickel (section 1.2.3), il est clairement démontré que la présence d'une interface CuO/Cu_2O impose son équilibre et fixe la pression d'oxygène. Dans le cas de l'oxydation du cermet, en dessous de 51 hPa, seul Cu_2O est présent en surface. Lorsque la pression partielle d'oxygène imposée est supérieure à cette valeur, seul CuO est observé. Pour autant, ceci ne prouve pas l'absence de Cu_2O. Bien au contraire, cette indépendance de la vitesse d'oxydation avec la pression d'oxygène à partir de 51 hPa tend justement à prouver que la cuprite coexiste avec la ténorite. La cuprite est certainement rapidement consommée et donc l'épaisseur de la couche reste trop faible pour être observée par les techniques utilisées ici.

Cette première série d'expériences ayant été réalisée en passant, dans un premier temps, par de fortes pression d'oxygène (250 hPa) (donc par la formation de CuO), et sachant que l'histoire de l'échantillon a une influence sur l'oxydation, une deuxième série a été effectuée en fixant constamment de faibles pressions d'oxygène (1-40 hPa). L'oxydation se fait dans un premier temps à 13 hPa d'oxygène et à 960°C pendant 15 heures, puis un changement rapide de la pression partielle d'oxygène est imposé. La vitesse d'oxydation est mesurée après ce décrochement (Figure 48).

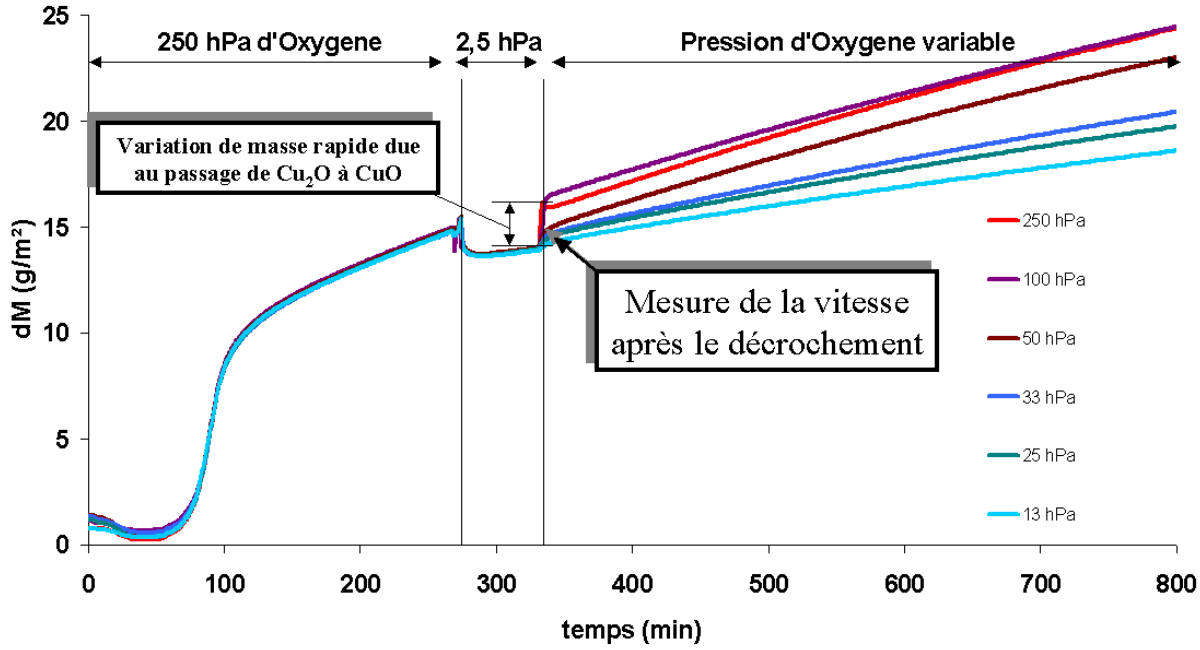


Figure 46: Décrochements en pression d'oxygène, série 1 (E186-F174)

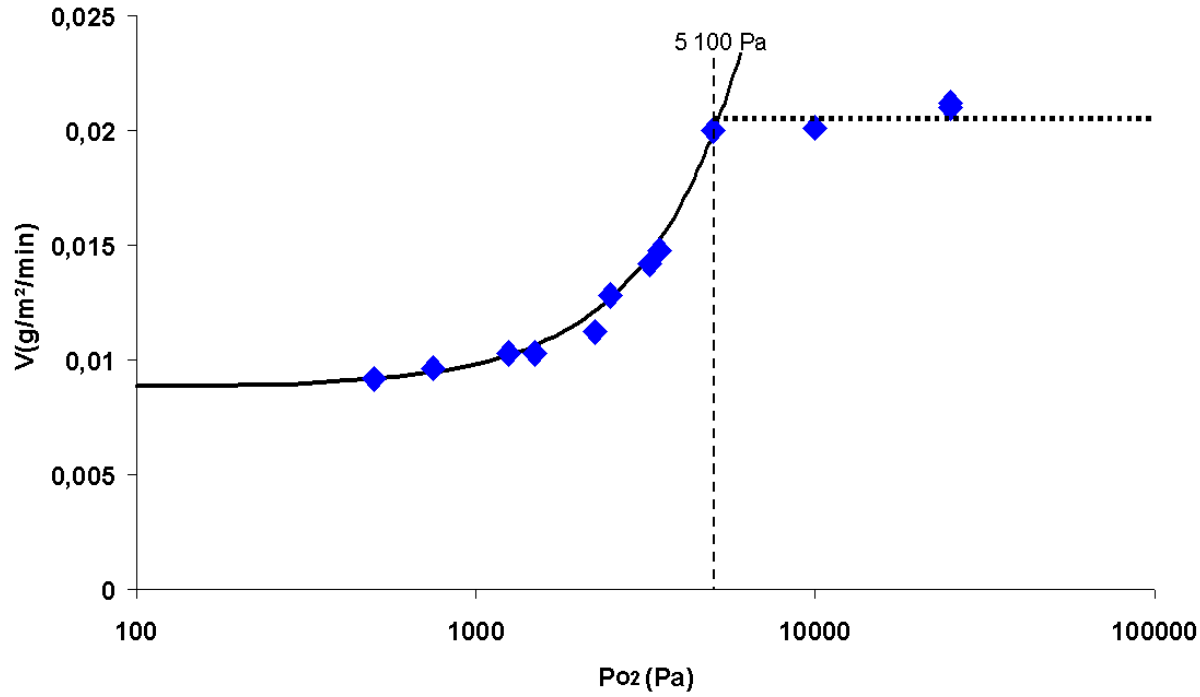


Figure 47: Evolution de la vitesse d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène, série 1 (E186-F174)

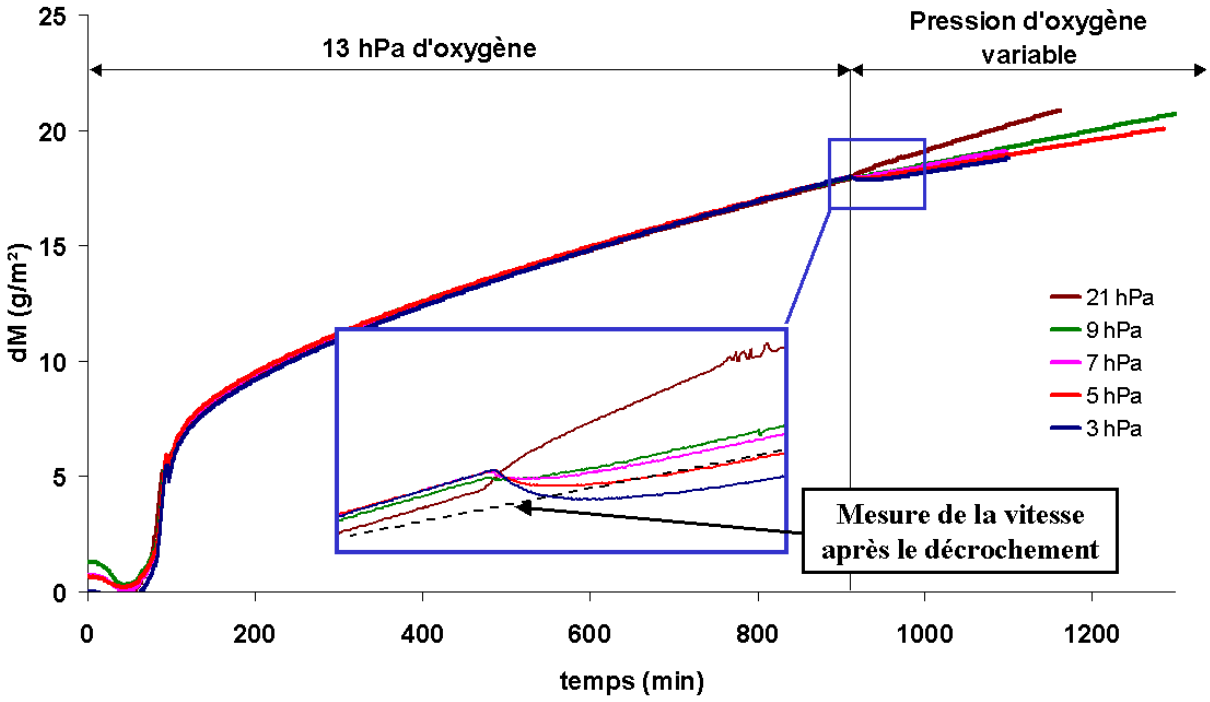


Figure 48: Décrochements en pression d'oxygène, série 2 (E189-F179)

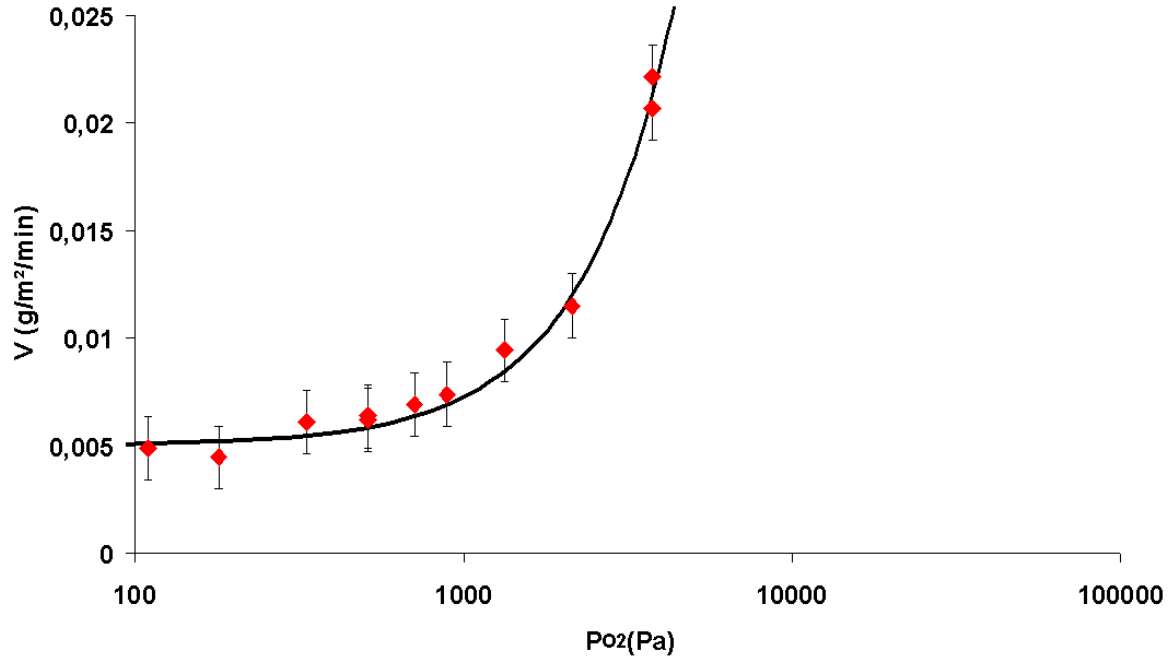


Figure 49: Evolution de la vitesse d'oxydation en fonction de la pression d'oxygène (inférieure à 40 hPa), série 2 (E189-F179)

La vitesse d'oxydation est toujours croissante avec la pression d'oxygène et l'allure de la courbe est identique à celle de la première série. Pour autant, nous verrons par la suite que si les lois qui s'ajustent sur ces deux séries de mesure sont identiques, elles ne font pas intervenir les mêmes constantes. On retrouve ici l'influence de l'histoire des échantillons, qui n'est pas la même pour les deux séries d'expériences.

3.2.2 Influence de la température

La fonction ϕ est fonction de P_{O2}, nous l'avons vu précédemment, mais aussi de la température. Une simplification supplémentaire à la modélisation consisterait à écrire la fonction ϕ comme le produit de deux fonctions, l'une dépendant de la température et l'autre dépendant de la pression d'oxygène. C'est ce que l'on appelle la « séparation des variables » [Sou90].

Afin de vérifier cette hypothèse, l'influence de la température sur l'oxydation est étudiée à différentes pressions d'oxygène lorsque la cuprite est en surface et à une pression unique lorsque la ténorite est présente (la vitesse étant indépendante de la pression d'oxygène dans cette gamme, l'étude à une pression unique suffit).

3.2.2.1 En présence de Cu_2O, à P_{O2} variable

En supposant que la séparation des variables s'applique, l'équation [E15] décrit la vitesse de réaction. Alors le rapport des vitesses de part et d'autre d'un décrochement en température sera indépendant de la pression d'oxygène (équation [E16]).

$$V(P,T) = \Delta m_{\infty} \times \Phi(P,T) \times E = \Delta m_{\infty} \times f(P) \times g(T) \times E \quad [E15]$$

$$\frac{V(P,960°C)}{V(P,930°C)} = \frac{\Phi(P,960°C)}{\Phi(P,930°C)} = \frac{f(P)g(960°C)}{f(P)g(930°C)} = \frac{g(960°C)}{g(930°C)} \quad [E16]$$

Des décrochements en température ont été effectués sur des pastilles de cermet en cours d'oxydation à des pressions partielles différentes. Le rapport des vitesses de prise de masse à 960°C et à 930°C diminue lorsque la pression d'oxygène augmente (Figure 50). Ce n'est donc pas un rapport constant et la séparation des variables ne peut pas être appliquée dans le cas du cermet. Ces résultats seront toutefois utilisés pour valider le modèle.

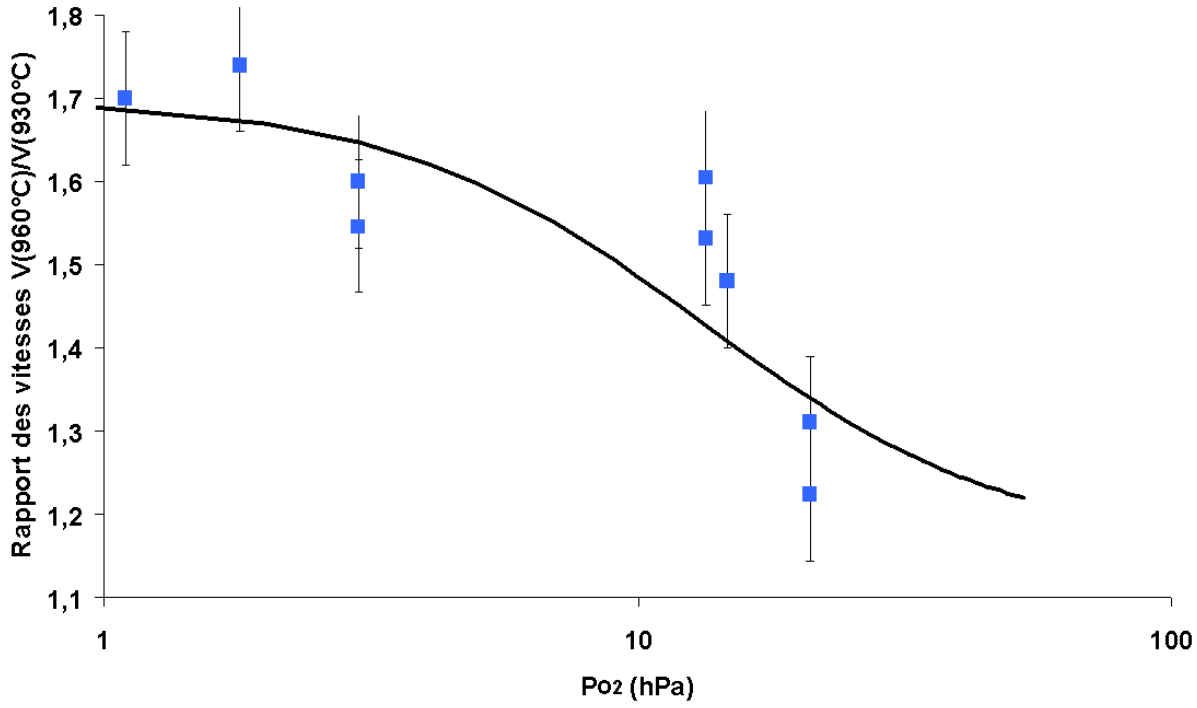


Figure 50: Valeur des rapports de vitesses avant et après des décrochements de 960°C à 930°C en fonction de la pression partielle d'oxygène.

3.2.2.2 En présence de CuO

La présence des deux oxydes de cuivre imposant leur pression d'oxygène d'équilibre au système, la fonction ϕ ne dépend que de la température.

Pour déterminer expérimentalement l'évolution de ϕ en fonction de la température, deux expériences sont suffisantes :

- une expérience à pression partielle d'oxygène et température de référence ($T_{ref,}$ P_{ref}) = (960°C, 200 hPa d'oxygène) (B081-02, Figure 51),
- une autre expérience faite avec plusieurs paliers de température (variable de 930°C à 980°C) (B097-02, Figure 51).

Pour un même avancement, le rapport des vitesses est égal au rapport des $\phi(P_{ref},T)/ \phi(P_{ref},T_{ref})$ d'après l'équation [E17] et il donnera l'évolution de ϕ en fonction de la température à une constante près d'après l'équation [E18].

$$\frac{V(P_{ref},T,\Delta m)}{V_{ref}(P_{ref},T_{ref},\Delta m)} = \frac{\Delta m_{\infty} \times \Phi(P_{ref},T) \times E}{\Delta m_{\infty} \times \Phi(P_{ref},T_{ref}) \times E} = \frac{\Phi(P_{ref},T)}{\Phi(P_{ref},T_{ref})} \qquad [E17]$$

$$\Phi(P_{ref},T) = \Phi(P_{ref},T_{ref}) \times \frac{V(P_{ref},T,\Delta m)}{V_{ref}(P_{ref},T_{ref},\Delta m)} \qquad [E18]$$

La représentation de l'évolution de la vitesse en fonction de l'inverse de la température montre qu'elle tend à suivre une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation apparente est de 363 kJ/mol (pour une température comprise entre 930 et 980°C) (Figure 52). La séparation des variables n'étant pas vérifiée pour des pressions inférieures à 51 hPa, il semble peu probable que cette hypothèse le soit quand la ténorite est présente (au-dessus de 51 hPa). La loi d'Arrhenius n'est donc très probablement qu'une asymptote à la loi réelle.

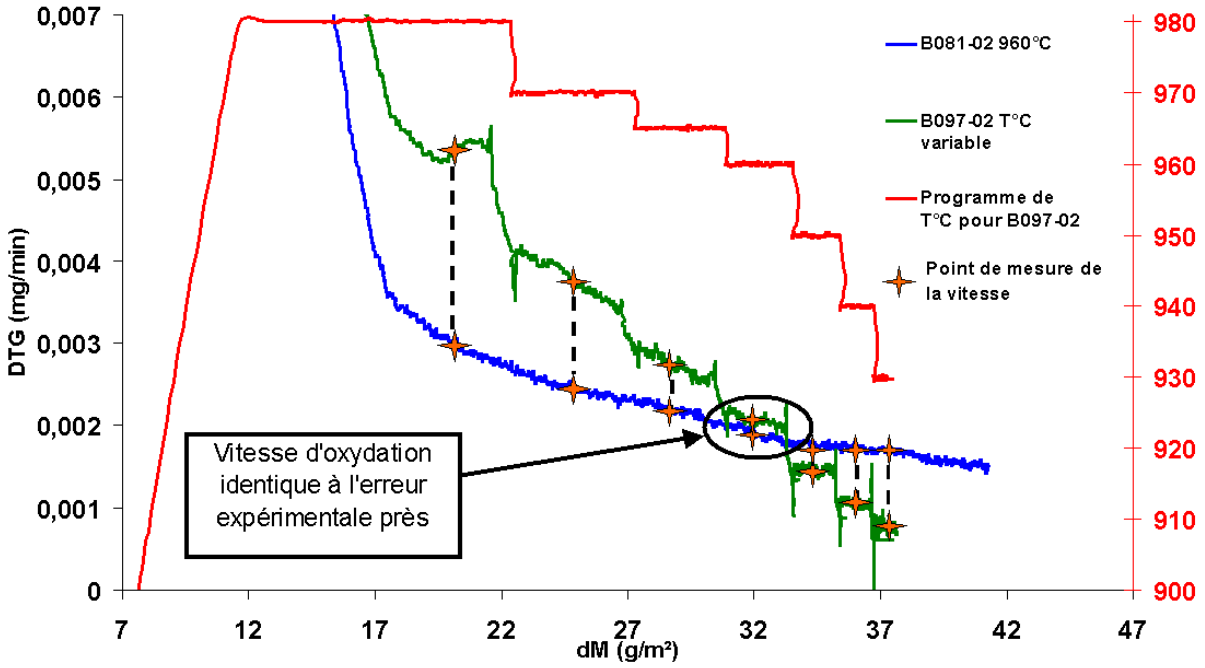


Figure 51: Vitesses de prise de masse pour une expérience comportant des paliers de température et une expérience isotherme (T_{ref}) (E190-F180).

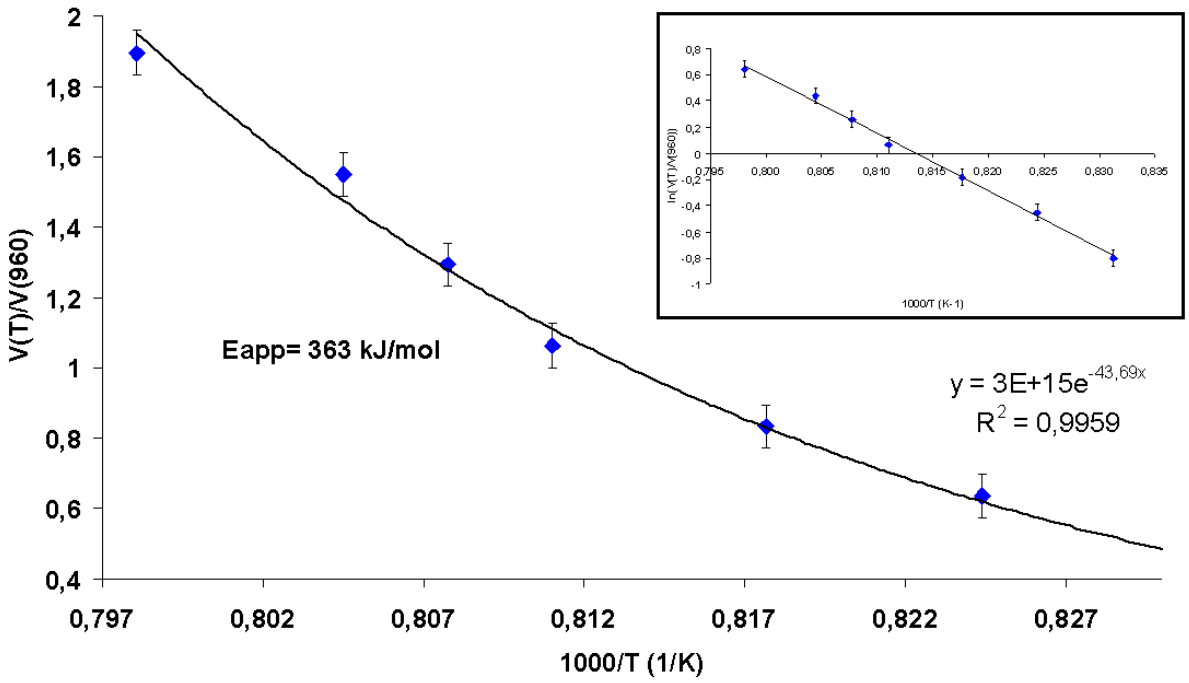


Figure 52: Rapport des vitesses en fonction de l'inverse de la température.

3.3 Proposition de mécanismes

Les mécanismes représentatifs d'une réaction doivent décrire le mieux possible les résultats expérimentaux. Dans le cas de l'oxydation du cermet, les phases présentes n'étant pas les mêmes en fonction de la pression partielle d'oxygène (au-dessus et au-dessous de 51 hPa, à 960°C), deux mécanismes sont décrits. Nous commencerons par un mécanisme où seule la cuprite se trouve en surface du matériau (Figure 53) et finirons par le cas où la ténorite est présente (Figure 55). Ces deux mécanismes sont eux-mêmes subdivisés en deux parties pour décrire séparément l'oxydation externe et l'oxydation interne. Auparavant, nous répertorions les défauts ponctuels considérés pour chacune des phases.

Remarques :
Dans la description des mécanismes, nous utiliserons indifféremment les termes « réactions » et « étapes élémentaires ».

L'écriture des constantes d'équilibres et des vitesses fait intervenir les activités des éléments. N'ayant aucune information sur les coefficients d'activités, nous utiliserons les concentrations molaires en supposant les solutions idéales.

3.3.1 Défauts ponctuels et notations

Les défauts considérés pour chacune des phases sont écrits en respectant la notation de Kröger-Vink [Kro64]. Nous devons cependant ajouter quelques précisions de notations:

- C = position cationique, qui peut être l'un des trois éléments du matériau (fer, nickel ou cuivre).
- Cu = cuivre, Fe = fer, Ni = nickel, lorsque la précision est nécessaire.
- oct = site octaédrique; tet = site tétraédrique, uniquement utilisés pour le spinelle.
- g = joint de grains.
- met = phase métallique, mono = phase monoxyde, spin = phase spinelle.
- SSM = solution solide de monoxyde, SSS = solution solide de spinelle.

Les défauts majoritaires de chacune des phases rencontrées sont:

- alliage cuivre-nickel: $V_{c/met}$
- phase monoxyde: $V_{c/mono}$'', h° [Tri70], [Haa01]
- phase spinelle: $V_{tet/spin}$'', $V_{oct/spin}$''', Fe_i°° et $C_{oct/spin}$' [Pet80], [Kan99]
- phase ténorite (CuO): $V_{Cu/CuO}$'', h°
- phase cuprite (Cu_2O): $V_{Cu/Cu2O}$', h° [Kro64]
- joints de grains: O_g'', h°

3.3.2 Les différentes étapes élémentaires des mécanismes

Un mécanisme est constitué d'un ensemble de réactions (ou étapes élémentaires) qui dans notre cas se sépare en trois catégories. La première catégorie correspond aux réactions entre les défauts d'une phase. Ces réactions peuvent donc se produire dans tout le volume de la phase considérée. La deuxième correspond aux réactions d'interface qui n'impliquent pas le déplacement de cette interface. C'est généralement un échange de défaut entre les deux phases en contact. Enfin, vient la catégorie des réactions qui vont permettre la construction ou destruction de briques. Ce sont donc des réactions d'interface qui permettent la consommation d'une phase aux dépens d'une autre et donc le déplacement de l'interface.

Le mécanisme décrit ci-dessous (Figure 53) comprend ces trois types de réactions auxquels nous associerons une couleur différente afin de faciliter la compréhension (Tableau 8).

Réactions entre les défauts d'une phase
Etapes d'interface qui n'impliquent pas le déplacement de cette interface
Etapes d'interface qui impliquent le déplacement de cette interface

Tableau 8: Code couleur des différentes réactions.

3.3.3 Faibles pressions d'oxygène (à 960°C, P_{O2} < 51 hPa)

La figure ci-dessous représente le cermet en cours d'oxydation et représente tous les phénomènes observés et décrit dans la section **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

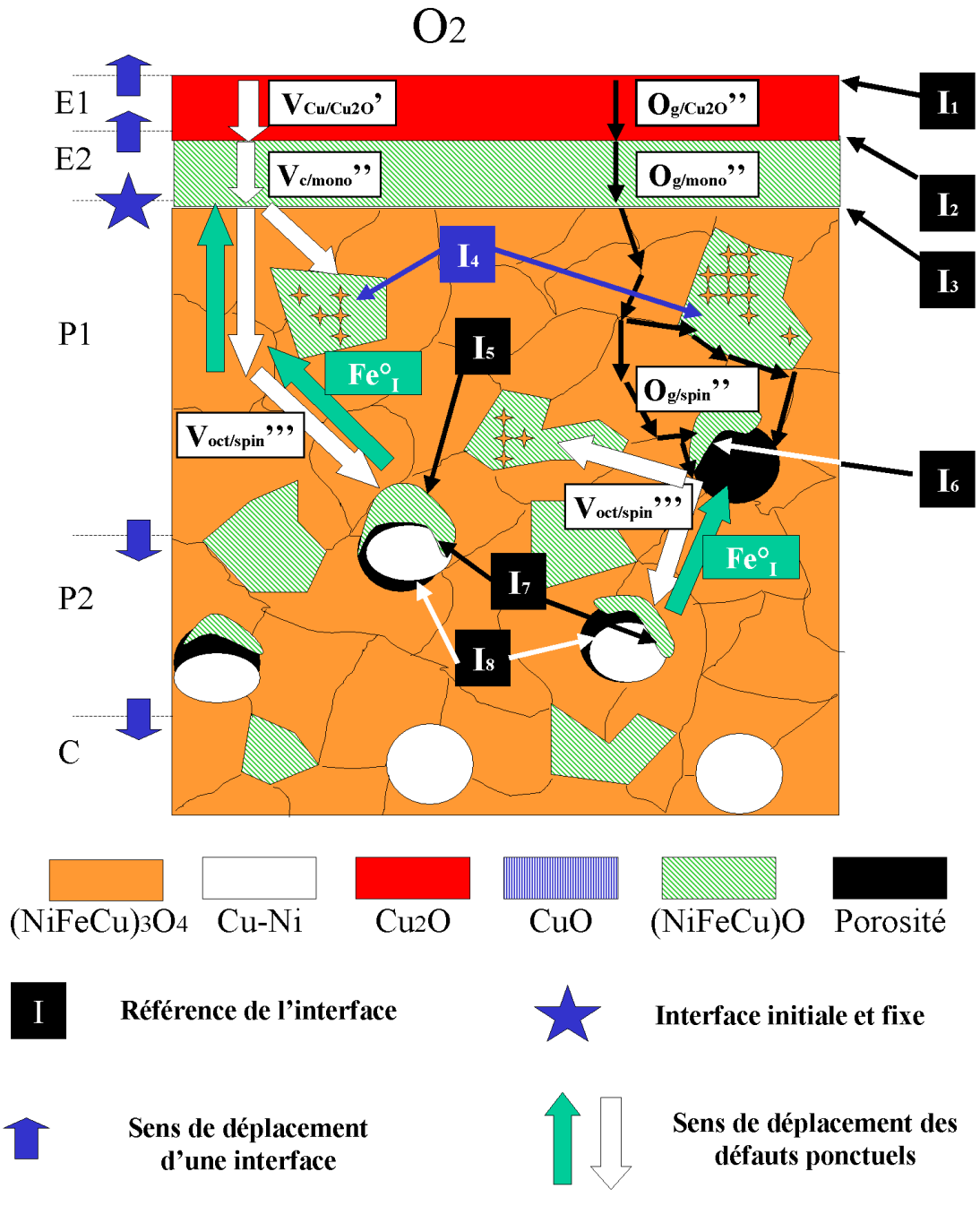


Figure 53: Schéma représentant le mécanisme d'oxydation du cermet à une pression partielle d'oxygène inférieure à 51 hPa.

3.3.3.1 Oxydation externe

L'oxydation externe décrit la croissance des deux oxydes de surface, le monoxyde (zone E_2) et l'oxyde de cuivre (zone E_1). Les interfaces I_1 et I_2, sont les lieux de fabrication des briques de ces oxydes.

3.3.3.1.1 Réaction entre le gaz et la cuprite, interface I_1

L'oxygène de la phase gazeuse s'adsorbe en surface de la couche de cuprite :

$O_2 + 2s \Leftrightarrow 2\,O - s$	R_1 (K_1)

Une fois l'oxygène adsorbé, il peut réagir sur cette interface pour créer une brique d'oxyde de cuivre :

$O - s \Leftrightarrow O_{O/Cu2O} + 2\,V_{Cu/Cu2O}' + 2h^\circ + s$	R_2 (K_2)

La réaction R_2 permet la construction de la brique de Cu_2O en surface et traduit le développement externe de cette phase. Deux lacunes de cuivre, qui sont le défaut principal de cette phase, naissent de cette réaction avec l'oxygène. L'apparition de ces défauts supplémentaires en surface crée un gradient de lacunes dans la phase. Ce gradient sera le moteur de la diffusion des lacunes vers le centre de la pastille à travers l'oxyde de cuivre pour réagir à l'interface I_2.

3.3.3.1.2 Réaction entre la cuprite et le monoxyde, interface I_2

L'interface I_2 est le lieu d'un échange entre le cuivre contenu dans la cuprite et le monoxyde (ce qui permet la diffusion du cuivre en surface de la pastille) :

$h^\circ + V_{Cu/Cu2O}' + Cu_{c/mono} \Leftrightarrow Cu_{Cu/Cu2O} + V_{c/mono}'' + 2\,h^\circ$	R_3 (K_3)

La couche de monoxyde étant en croissance externe aussi, il existe une seconde réaction qui permet la fabrication de cette phase aux dépens de la couche d'oxyde de cuivre :

$2V_{Cu/Cu2O}' + 2h^\circ + O_{O/Cu2O} \Leftrightarrow V_{c/mono}'' + 2h^\circ + O_{O/mono}$	R_4 (K_4)

Cette réaction permet d'expliquer la croissance du monoxyde en consommant l'oxyde de cuivre. Les défauts ponctuels du monoxyde peuvent alors migrer jusqu'à l'interface I_3.

3.3.3.1.3 Réaction entre le monoxyde et le spinelle, interface I_3

L'interface I_3 est une zone réactionnelle qui met en contact la solution solide de monoxyde (couche externe) et le spinelle. Ces deux phases contiennent toutes deux les trois cations du matériau et de l'oxygène. Quatre réactions peuvent se produire à cette interface : une étape de formation/destruction de phases (R_5) qui permet la formation d'une brique de spinelle en consommant quatre briques de monoxyde et trois réactions d'échange de cations (R_6, R_7, R_8).

$8\,Fe_{oct/spin}' + 4\,O_{O/mono} + 4\,V_{c/mono}'' + 8\,h^\circ \Leftrightarrow 2V_{oct/spin}''' + V_{tet/spin}'' + 4\,O_{O/spin} + 8\,Fe_{oct/spin}$	R_5 (K_5)
$2\,Fe_{oct/spin}' + V_{c/mono}'' + 2\,h^\circ + Ni_{oct/spin}' \Leftrightarrow Ni_{c/mono} + V_{oct/spin}''' + 2\,Fe_{oct/spin}$	R_6 (K_6)
$2\,Fe_{oct/spin}' + V_{c/mono}'' + 2\,h^\circ + Cu_{oct/spin}' \Leftrightarrow Cu_{c/mono} + V_{oct/spin}''' + 2\,Fe_{oct/spin}$	R_7 (K_7)
$3\,Fe_{oct/spin}' + V_{c/mono}'' + 2\,h^\circ \Leftrightarrow Fe_{c/mono} + V_{oct/spin}''' + 2\,Fe_{oct/spin}$	R_8 (K_8)

L'étude expérimentale à montré que cette interface est fixe (section 2.6). La réaction de déplacement d'interface est donc très certainement très lente par rapport aux trois autres réactions et ne devra pas être considérée à l'équilibre. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

Les lacunes tétraédriques du spinelle sont liées par une relation avec les lacunes octaédriques, de plus les lacunes cationiques ne sont pas les seuls défauts des spinelles. Ces structures peuvent aussi accepter des ions fer interstitiels :

$Fe_{i/spin}^{\circ\circ} + V_{oct/spin}^{'''} \Leftrightarrow Fe_{oct/spin}^{'}$	R_9 (K_9)
$Fe_{oct/spin} + V_{tet/spin}^{''} \Leftrightarrow Fe_{tet/spin}^{\circ} + V_{oct/spin}^{'''}$	R_{10} (K_{10})

Alors, les défauts de la phase spinelle, lacunes ou cations interstitiels ($V_{oct/spin}$''', $Fe_{i/spin}^{\circ\circ}$), diffusent dans le matériau en passant par la zone P_1 (les lacunes diffusent du bord vers le cœur et les ions fer interstitiels en sens inverse). Ils peuvent être utilisés pour deux réactions :

- réagir avec la phase monoxyde de la zone P_1 et créer des précipités de spinelle (cf. [Sch95]),
- continuer à diffuser jusqu'à la zone P_2 pour réagir à l'interface I_5 avec les couronnes de monoxyde entourant les particules métalliques (nous commencerons par décrire celle-ci).

3.3.3.1.4 Réaction entre le spinelle et le monoxyde, interface I_5

Les défauts de la phase spinelle qui ne sont pas consommés par la fabrication de précipités de spinelle à l'interface I_4 réagissent à l'interface I_5. C'est l'interface entre la couronne de monoxyde et la phase spinelle percolante. Cette interface est identique à l'interface I_3 (monoxyde/spinelle), mais dans ce cas les lacunes vont du spinelle à la phase monoxyde : l'interface avance aux dépens du spinelle (R_{11}) et il faut considérer les étapes d'échanges possibles des trois cations Ni(II), Cu(II), Fe(II) entre les deux phases (R_{12} à R_{14}) :

$2V_{oct/spin}^{'''} + V_{tet/spin}^{''} + 4O_{O/spin} + 8Fe_{oct/spin} \Leftrightarrow 8Fe_{oct/spin}^{'} + 4O_{O/mono} + 4V_{c/mono}^{''} + 8h$	R_{11} ($1/K_5$)
$Ni_{c/mono} + V_{oct/spin}^{'''} + 2Fe_{oct/spin} \Leftrightarrow 2Fe_{oct/spin}^{'} + V_{c/mono}^{''} + 2h^{\circ} + Ni_{oct/spin}^{'}$	R_{12} ($1/K_6$)
$Cu_{c/mono} + V_{oct/spin}^{'''} + 2Fe_{oct/spin} \Leftrightarrow 2Fe_{oct/spin}^{'} + V_{c/mono}^{''} + 2h^{\circ} + Cu_{oct/spin}^{'}$	R_{13} ($1/K_7$)
$Fe_{c/mono} + V_{oct/spin}^{'''} + 2Fe_{oct/spin} \Leftrightarrow 3Fe_{oct/spin}^{'} + V_{c/mono}^{''} + 2h^{\circ}$	R_{14} ($1/K_8$)

Rappelons les relations entre les défauts de la phase spinelle:

$Fe_{I/spin}^{\circ\circ} + V_{oct/spin}^{'''} \Leftrightarrow Fe_{oct/spin}^{'}$	R_9 (K_9)
$Fe_{oct/spin} + V_{tet/spin}^{''} \Leftrightarrow Fe_{tet/spin}^{\circ} + V_{oct/spin}^{'''}$	R_{10} (K_{10})

Les lacunes venant de la surface (ou les ions fer interstitiels se dirigeant vers la surface), ceci explique le fait que les couronnes de monoxyde soient préférentiellement localisées sur les faces des particules métalliques les plus proches de la surface de l'échantillon.

3.3.3.1.5 Réaction entre le monoxyde et l'alliage, interface I_7

La création de cette phase à proximité des particules d'alliage consomme le nickel contenu dans celles-ci et explique l'enrichissement en cuivre des particules métalliques de la zone P_2 (voir section 2.5.1). Une fois que la phase métallique est riche en cuivre, cet élément commence, à son tour, à réagir avec la phase monoxyde. Les deux réactions intervenant à cette interface sont donc l'oxydation du cuivre et du nickel métallique en Cu (II) et Ni (II):

$V_{c/mono}^{''} + 2h^{\circ} + Ni_{c/met} \Leftrightarrow Ni_{c/mono} + V_{c/met}$	R_{15} (K_{11})
$V_{c/mono}^{''} + 2h^{\circ} + Cu_{c/met} \Leftrightarrow Cu_{c/mono} + V_{c/met}$	R_{16} (K_{12})

3.3.3.1.6 Annihilation des lacunes de la phase métallique, interface I_8

L'étape d'annihilation des lacunes cationiques $V_{C/met}$ formées par R_{15} et R_{16} de la phase métallique provoque l'apparition de porosités au sein du matériau (voir section 2.4.1):

$n\,V_{M/met} \Leftrightarrow 0$	R_{17} (K_{13})

3.3.3.1.7 Bilan réactionnel

L'ensemble de ces étapes élémentaires constitue le mécanisme de réaction d'oxydation externe et explique d'une part la diffusion des cations vers la surface du matériau, d'autre part la création d'une couronne de monoxyde autour des particules métalliques et la création de pores.

Des combinaisons linéaires de ces différentes étapes conduisent aux réactions bilans de l'oxydation :

- la formation de l'oxyde de cuivre en surface:

$\frac{1}{2}O_2 + 2\,Cu_{c/met} \Leftrightarrow Cu_2O$	$K_1^{1/2}K_2(K_3K_{12}K_{13})^2$

- la formation de la solution solide de monoxyde (SSM) externe et interne (couronne):

$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{3}Fe_3O_4\,(SSS) + \frac{4}{3}Ni_{c/met} \Leftrightarrow FeO\,(SSM_{ext}) + \frac{4}{3}NiO\,(SSM_{int})$	$K_1^{1/2}K_2K_4K_8(K_{10}K_5)^{-1/3}(K_{11}K_{13})^{4/3}$
$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{3}Fe_3O_4\,(SSS) + \frac{4}{3}Cu_{c/met} \Leftrightarrow FeO\,(SSM_{ext}) + \frac{4}{3}CuO\,(SSM_{int})$	$K_1^{1/2}K_2K_4K_8(K_{10}K_5)^{-1/3}(K_{12}K_{13})^{4/3}$

- la formation de la couche externe de monoxyde (SSM):

$\frac{1}{2}O_2 + Cu_{c/met} \Leftrightarrow CuO\,(SSM_{ext})$	$K_1^{1/2}K_2K_4K_{12}K_{13}$
$\frac{1}{2}O_2 + Ni_{c/met} \Leftrightarrow NiO\,(SSM_{ext})$	$K_1^{1/2}K_2K_4K_{11}K_{13}$
$\frac{1}{2}O_2 + Ni_{c/met} + Fe_3O_4\,(SSS) \Leftrightarrow FeO\,(SSM_{ext}) + NiFe_2O_4\,(SSM)$	$K_1^{1/2}K_2K_4K_8(1/K_6)K_{11}K_{13}$

Remarque : la liste des équations bilans est non-exhaustive et nous n'avons présenté ici que les principales réactions. On pourrait par exemple écrire qu'un ion de nickel de la phase spinelle réagit à l'interface I_3 pour former la couche d'oxyde de surface, et oxyder un atome de cuivre au niveau de la phase métallique. Ce dernier viendrait remplacer l'atome de nickel dans la phase spinelle. Cette réaction bilan est possible, à partir des étapes élémentaires proposées, mais pas écrite. De nombreuses possibilités existent avec ce système.

Nous avons, dans chacune des étapes élémentaires, considéré une unique possibilité de degré d'ionisation des lacunes cationiques des différentes phases. Mais ces défauts peuvent posséder un degré d'ionisation autre que celui proposé. Il est même souvent possible que ce degré d'ionisation varie avec la pression d'oxygène et la température. Nous considérerons des équilibres supplémentaires qui permettent le passage d'un défaut à un autre (les constantes d'équilibres seront alors notées L, afin de les différencier facilement des autres constantes):

Cuprite	$V_{Cu/Cu2O} = V_{Cu/Cu2O}' + h^\circ \quad L_1$
Solution solide monoxyde	$V_{M/Mono} = V_{M/Mono}' + h^\circ \quad L_2$ $V_{M/Mono}' = V_{M/Mono}'' + h^\circ \quad L_3$
Solution solide spinelle	$V_{oct/Spin} + Fe_{oct/Spin}' = V_{oct/Spin}' + Fe_{oct/Spin} \quad L_4$ $V_{oct/Spin}' + Fe_{oct/Spin}' = V_{oct/Spin}'' + Fe_{oct/Spin} \quad L_5$ $V_{oct/Spin}'' + Fe_{oct/Spin}' = V_{oct/Spin}''' + Fe_{oct/Spin} \quad L_6$

3.3.3.2 Oxydation interne

Seulement un tiers de la prise de masse est associé à l'oxydation externe. Le reste est donc la conséquence de la diffusion d'oxygène dans le matériau. Les analyses réalisées par SIMS sur des échantillons oxydés par ^{18}O ont montré qu'il s'agissait de diffusion aux joints de grains (O_g'') (section 2.6.2).

La faible porosité de la zone P_1 est due à la réaction de l'oxygène au niveau des cavités ex-métal du matériau : l'oxygène diffusant aux joints de grains à la possibilité de réagir à la surface de ces pores pour créer des briques de phase monoxyde. Il a aussi été mis en évidence que l'oxygène ne diffuse pas jusqu'à la zone P_2. Le mécanisme suivant permet de décrire ces observations.

3.3.3.2.1 Réaction entre le gaz et la cuprite, interface I_1

La réaction d'adsorption est la même que pour l'oxydation externe :

$O_2 + 2s \Leftrightarrow 2\,O - s$	R_1 (K_1)

L'oxygène adsorbé ne fabrique pas d'oxyde de cuivre mais s'insère aux joints de grains :

$O - s \Leftrightarrow O_{g/Cu2O}'' + 2h^\circ + s$	R_{18} (K_{14})

3.3.3.2.2 Réaction entre la cuprite et le monoxyde, interface I_2

L'oxygène aux joints de grains doit traverser aussi l'interface I_2. C'est à dire que l'oxygène aux joints de grains de cuprite passe aux joints de grains de monoxyde. Les coefficients de diffusions de l'oxygène aux joints de grains des différentes phases sont différents, mais qu'en est-il des activités en oxygène? N'ayant pas cette information, nous choisissons d'écrire le passage d'un oxygène aux joints de grains de cuprite aux joints de grains de monoxyde comme une réaction associée à une constante d'équilibre (par analogie à une réaction d'échange). Dans le cas où les activités d'oxygène seraient égales, cette constante d'équilibre serait égale à 1. Le passage de l'oxygène aux joints de grains de cuprite au monoxyde s'écrit donc de la manière suivante :

$O_{g/Cu2O}'' + 2h^{\circ} \Leftrightarrow O_{g/mono}'' + 2h^{\circ}$	R_{19} (K_{15})

3.3.3.2.3 Réaction entre le monoxyde et le spinelle, interface I_3

De même à l'interface I_3, il existe un équilibre entre l'oxygène aux joints de grains de la phase monoxyde et celui de la phase spinelle:

$O_{g/mono}'' + 2h^{\circ} \Leftrightarrow O_{g/spin}'' + 2h^{\circ}$	R_{20} (K_{16})

3.3.3.2.4 Réaction entre le monoxyde, la porosité et l'oxygène, interface I_6

L'oxygène aux joints de grains peut alors diffuser jusqu'aux porosités où il réagit pour donner naissance à des briques de monoxyde (interface I_6):

$O_{g/mono}'' + 2h^{\circ} \Leftrightarrow O_{O/mono} + V_{c/mono}'' + 2\,h^{\circ}$	R_{21} (K_{17})

Le résultat de cette réaction est la formation de lacunes cationiques qui diffuseront à leur tour vers la zone P_2 en passant par le spinelle pour réagir sur l'interface I_5 et subiront alors les mêmes réactions (à partir de R_{11}) que celles décrites dans cette zone pour l'oxydation externe (oxydation de la phase métallique et formation de la couronne de monoxyde).

3.3.3.2.5 Bilan réactionnel

Des combinaisons linéaires de ces différentes étapes amènent aux réactions bilans de l'oxydation interne :

- La formation de la solution solide de monoxyde (SSM) à la place de la porosité ex-métal tout en formant la couronne de monoxyde autour des particules métalliques :

$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{3}Fe_3O_4\ (SSS) + \frac{4}{3}Ni_{c/met} \Leftrightarrow FeO\,(SSM_{int}) + \frac{4}{3}NiO\,(SSM_{int})$	$K_1^{1/2}K_{14}K_{15}K_{16}K_{17}K_8 (K_{10}K_5)^{-1/3}(K_{11}K_{13})^{4/3}$
$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{3}Fe_3O_4\ (SSS) + \frac{4}{3}Cu_{c/met} \Leftrightarrow FeO\,(SSM_{int}) + \frac{4}{3}CuO\,(SSM_{int})$	$K_1^{1/2}K_{14}K_{15}K_{16}K_{17}K_8 (K_{10}K_5)^{-1/3}(K_{12}K_{13})^{4/3}$

- La formation du monoxyde (SSM) sans création de couronne:

$\frac{1}{2}O_2 + Cu_{c/met} \Leftrightarrow CuO\,(SSM_{int})$	$K_1^{1/2}K_{14}K_{15}K_{16}K_{17}K_{12}K_{13}$
$\frac{1}{2}O_2 + Ni_{c/met} \Leftrightarrow NiO\,(SSM_{int})$	$K_1^{1/2}K_{14}K_{15}K_{16}K_{17}K_{11}K_{13}$
$\frac{1}{2}O_2 + Ni_{c/met} + Fe_3O_4\,(SSS) \Leftrightarrow FeO\,(SSM_{int}) + NiFe_2O_4\,(SSM)$	$K_1^{1/2}K_{14}K_{15}K_{16}K_{17} K_8(1/K_6)K_{11}K_{13}$

Remarque : les réactions bilans sont identiques à celles des réactions bilans de formation du monoxyde en croissance externe. Ce résultat n'est pas surprenant, il s'agit de la même réaction mais localisée à un endroit différent (les porosités). Seules quelques constantes d'équilibre changent.

3.3.3.3 Cas particulier : création des précipités de spinelle

La réaction d'apparition de spinelle dans la phase monoxyde est uniquement liée à l'oxydation des Fe(II) (du monoxyde) en Fe(III). La prise de masse liée à l'oxydation de cet élément est négligeable dans la réaction globale (section 2.6.4). C'est une réaction parallèle qui ne peut pas limiter l'oxydation de l'ensemble du système. Toutefois, c'est un phénomène observable dont nous présentons le mécanisme.

3.3.3.3.1 Réaction à la surface de la phase monoxyde, interface I_4

La présence de lacunes cationiques dans une phase monoxyde peut être à l'origine de la précipitation de phase spinelle dans cette phase (Figure 54). Ces lacunes cationiques peuvent provenir de deux sources différentes. Premièrement, les lacunes cationiques de la phase spinelle peuvent devenir des lacunes cationiques du monoxyde par échange de cations. Deuxièmement, l'oxygène aux joints de grains de la phase spinelle peut créer une brique de monoxyde et former une nouvelle lacune cationique de monoxyde. Les réactions à l'interface I_4 seront les suivantes :

$Ni_{c/mono} + 2\,Fe_{c/mono} + V_{c/mono}'' + 2h^{\circ} + 4\,O_{O/mono} \Leftrightarrow NiFe_2O_4(SSS)$	R_{22} (K_{18})
$Fe_{c/mono} + 2\,Fe_{c/mono} + V_{c/mono}'' + 2h^{\circ} + 4\,O_{O/mono} \Leftrightarrow Fe_3O_4$ (SSS)	R_{23} (K_{19})
$Cu_{c/mono} + 2\,Fe_{c/mono} + V_{c/mono}'' + 2h^{\circ} + 4\,O_{O/mono} \Leftrightarrow CuFe_2O_4$ (SSS)	R_{24} (K_{20})

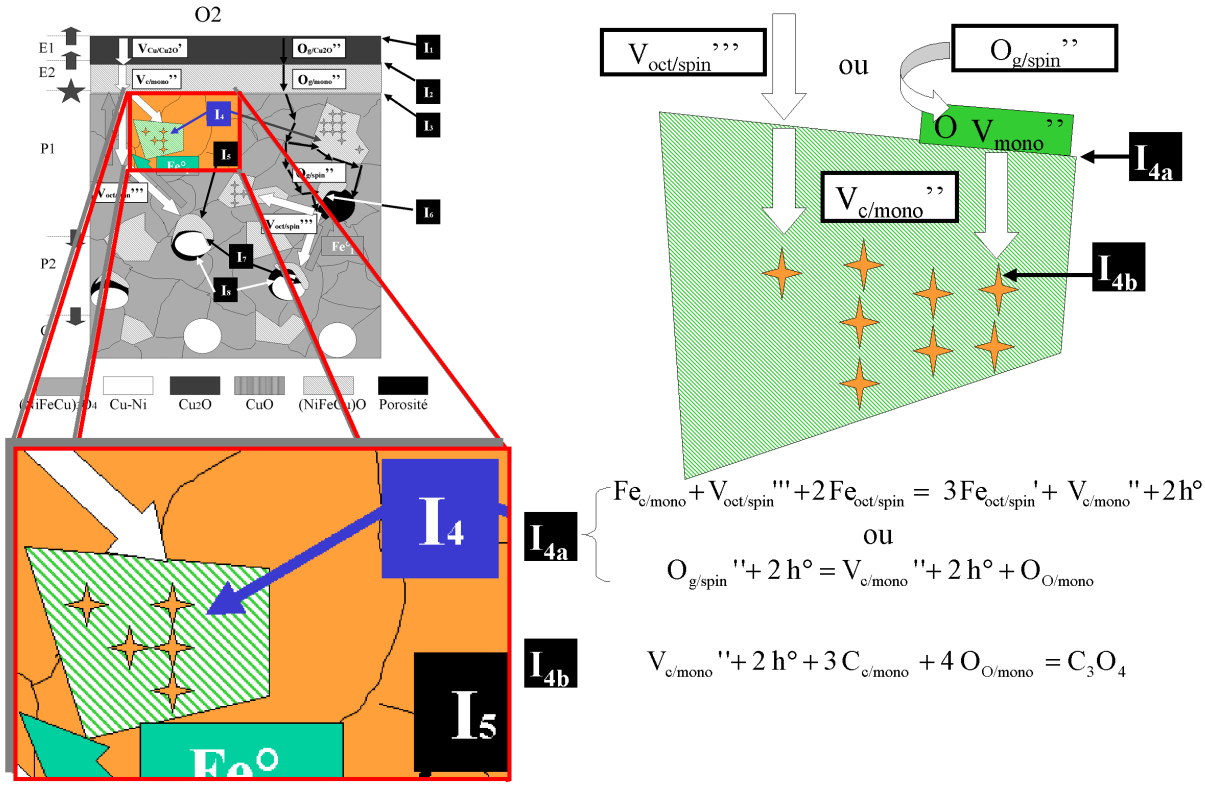


Figure 54: Mécanisme d'oxydation d'oxyde avec apparition de précipités.

3.3.4 Fortes pressions d'oxygène (à 960°C, P_{O2} > 51 hPa)

Le mécanisme présenté ci-dessus n'est valable que pour des pressions d'oxygène inférieures à 51 hPa si la température est de 960°C. La ténorite (CuO) doit être considérée en surface du matériau (Figure 55). De même, il faut considérer une oxydation externe et une oxydation interne.

Afin de bien différencier les étapes élémentaires de ce nouveau mécanisme de celles du précédent, les constantes d'équilibre seront notées M et les étapes Q.

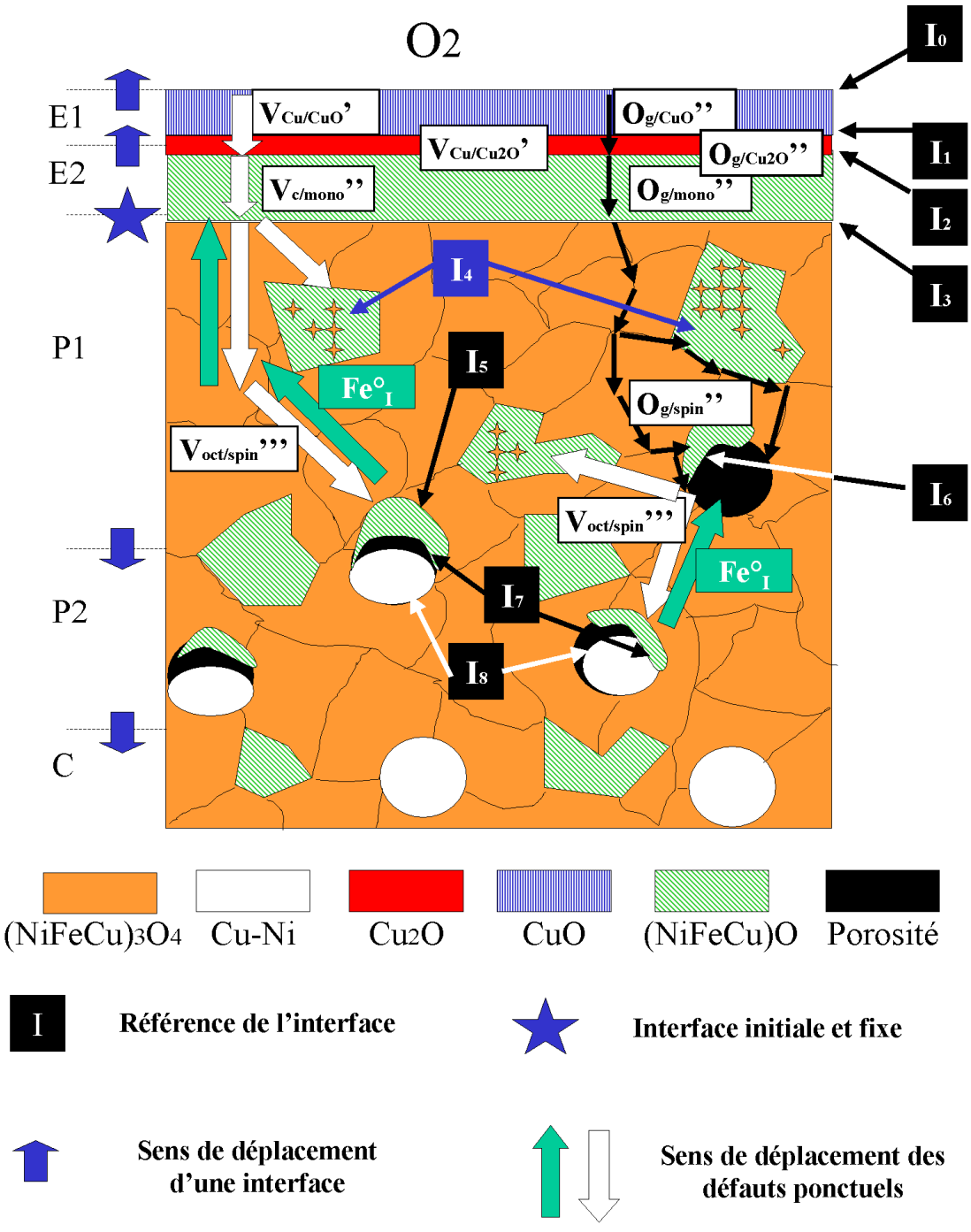


Figure 55: Schéma représentant les mécanismes d'oxydation du cermet à une pression partielle d'oxygène supérieure à 51 hPa.

3.3.4.1 Oxydation externe

Ce mécanisme est en fait très proche du précédent. Seules quelques réactions supplémentaires, dues à la présence de la phase CuO, interviennent.

3.3.4.1.1 Réaction entre le gaz et la ténorite, interface I_0

A l'interface I_0, la réaction d'adsorption reste la même mais l'oxygène s'adsorbant sur une phase différente, la constante d'équilibre est très certainement modifiée :

$O_2 + 2s = 2\,O\text{-}s$	Q_1 (M_1)

La réaction de croissance de l'oxyde s'écrit :

$O - s = O_{O/CuO} + V_{Cu/CuO}'' + 2h^\circ + s$	Q_2 (M_2)

3.3.4.1.2 Réaction entre la ténorite et la cuprite, interface I_1

Tout comme pour l'oxydation du cuivre (section 1.2.3.1), il y a deux réactions : l'échange de cuivre entre les deux oxydes de cuivre et la transformation de CuO en Cu_2O. Lorsque ces deux réactions sont à l'équilibre, elles fixent toutes les concentrations et donc la pression d'oxygène équivalente à cette interface :

$V_{Cu/CuO}'' + 2h^\circ + Cu_{Cu/Cu2O} = Cu_{Cu/CuO} + V_{Cu/Cu2O}' + h^\circ$	Q_3 (M_3)
$V_{Cu/CuO}'' + 2h^\circ + O_{Cu/CuO} = O_{Cu/Cu2O} + 2\,V_{Cu/Cu2O}' + 2h^\circ$	Q_4 (M_4)

De même, nous pouvons considérer d'autres degrés d'ionisation des lacunes pour la phase CuO :

Ténorite	$V_{Cu/CuO} = V_{Cu/CuO}' + h^\circ$ L_7 $V_{Cu/CuO}' = V_{Cu/CuO}'' + h^\circ$ L_8

En dessous de l'interface I_1, toutes les étapes sont identiques à celles du mécanisme précédent (section 3.3.3.1).

3.3.4.2 Oxydation interne

Pour l'oxydation interne, qui existe aussi pour des pressions fortes, l'oxygène aux joints de grains est généré dès la surface du matériau, à l'interface I_0.

3.3.4.2.1 Réaction entre le gaz et la ténorite, interface I_0

Les ions oxygène adsorbés s'insèrent partiellement aux joints de grains :

$O_2 + 2s = 2\,O\text{-}s$	Q_1 (M_1)
$O - s = O_g'' + 2h^\circ + s$	Q_5 (M_5)

3.3.4.2.2 Réaction entre la ténorite et la cuprite, interface I_1

L'oxygène diffuse vers l'interface I_1 où peut se produire la réaction suivante:

$O_{g/CuO}'' + 2h^\circ = O_{g/Cu2O}'' + 2h^\circ$	Q_6 (M_6)

Enfin, en dessous de l'interface I_1, toutes les étapes sont identiques à celles du mécanisme précédent (section 3.3.3.2).

3.3.4.2.3 Interaction entre l'oxygène aux joints de grains et les lacunes

Pour chacune des phases contenant à la fois des défauts volumiques et les défauts aux joints de grains, il existe des relations d'équilibre entre ces défauts :

- Pour la ténorite :

$V_{Cu/CuO}' + 2h^\circ + O_{O/CuO} = O_{g/CuO}'' + 2h^\circ$	Q_7 (M_7)

- Pour la cuprite :

$V_{Cu/Cu2O}' + h^\circ + O_{O/Cu2O} = O_{g/Cu2O}'' + 2h^\circ$	Q_8 (M_8)

- Pour la phase monoxyde :

$V_{c/mono}'' + 2h^\circ + O_{O/mono} = O_{g/mono}'' + 2h^\circ$	Q_9 (M_9)

3.4 Détermination du(es) régime(s) limitant(s)

Pour des raisons de confidentialité, cette section n'est pas publiée dans la version publique.

Chapitre 4

4 Dégradation sous HF et O_2

Pour des raisons de confidentialité, cette section n'est pas publiée dans la version publique.

Conclusion générale

5 Conclusion générale

La recherche de matériau d'anode inerte pour le procédé d'électrolyse de l'aluminium nous a amené à étudier la cinétique de dégradation d'un cermet. L'anode, dans son fonctionnement industriel, est plongée dans deux phases distinctes : le bain cryolithique et la phase gaz au-dessus de ce dernier. L'oxygène est le produit de la réaction pendant l'électrolyse de l'aluminium avec des anodes inertes. La phase gaz est donc riche en oxygène et contient des espèces fluorées issues du bain d'électrolyse.

Le matériau cermet étudié est composé d'une phase ferrite de nickel percolante, d'une phase monoxyde de nickel et de fer et d'un alliage de cuivre-nickel.

Cette étude a été traitée en deux parties, l'étude de l'oxydation du matériau cermet sous oxygène à différentes pressions partielles et l'étude de la corrosion dans des mélanges de gaz contenant du fluorure d'hydrogène à 960°C (température de l'électrolyse). L'objectif était d'observer et de modéliser les mécanismes de dégradation du matériau dans des conditions s'approchant de celles que le matériau subira dans les cuves d'électrolyse en fonctionnement.

Dans un premier temps, le sujet de recherche s'est focalisé sur les effets de l'oxygène sur le cermet. Des oxydations à 960°C et à différentes pressions partielles d'oxygène ont été effectuées et suivies dans des thermobalances. Les échantillons issus de ces réactions ont été observés par différentes méthodes (microscopie électronique, microsonde électronique et SIMS).

L'étude microstructurale a démontré la présence de 5 zones distinctes dans le matériau en cours de transformation. Deux couches denses d'oxydes à développement externe : un oxyde de cuivre à l'extrême surface (E_1), une solution solide de monoxyde (NiFeCu)O (E_2). Ensuite, au-dessous de l'interface correspondant à la surface initiale des échantillons, une zone P_1 très peu poreuse est présente. L'alliage y a complètement disparu et seuls le monoxyde et le spinelle subsistent. Plus en profondeur, une zone comprenant des phases métalliques en cours de réactions constitue P_2. Le nickel des phases métalliques réagit en premier avec l'oxygène de la phase spinelle entourant les particules métalliques pour former des couronnes de monoxyde. Alors lorsque l'alliage devient riche en cuivre, cet élément commence à s'oxyder, migrer vers

la surface et son départ crée des cavités dans cette zone. Enfin, en dessous de cette zone, le matériau est identique au cermet initial. Nous l'avons nommé zone de cœur (C).

En ce qui concerne la composition chimique des phases, les analyses faites par microsonde ont montré que le cuivre s'insérait dans les oxydes des zones transformées, que ce soit le monoxyde ou le spinelle. Nous avons pu aussi mettre en évidence que la nature de l'oxyde de cuivre en surface de l'échantillon oxydé dépendait de la pression partielle d'oxygène, en accord avec la thermodynamique. Au-dessous de 51 hPa d'oxygène, l'oxyde de cuivre est la cuprite (Cu_2O) alors qu'au-dessus de cette pression, la ténorite (CuO) est détectée.

Cette différence de phase, la présence de CuO ou Cu_2O en surface, n'est pas sans conséquence sur la vitesse d'oxydation. Celle-ci étudiée en fonction de la pression partielle d'oxygène à l'aide de décrochements a montré qu'elle était croissante avec la teneur en oxygène dans l'atmosphère au-dessous de 51 hPa. Alors qu'au-dessus de cette valeur, dès que la ténorite apparaît, la vitesse devient indépendante de cette variable. C'est un phénomène bien connu dans le cas de l'oxydation du cuivre et de ses alliages au nickel. Au-dessus de 51hPa, la coexistence des deux oxydes de cuivre, ténorite et cuprite, impose la pression partielle d'oxygène de l'équilibre CuO/Cu_2O, soit 51 hPa à 960°C.

RÉFÉRENCES

[Bul86] J. Bularzik, P.K. Davies, A. Navrotsky, *Thermodynamics of solid-solution formation in NiO-CuO*, Journal of the American Ceramic Society, [69] 796-799 (1986).

[Chu00] W. Chul Kim, S. Jin Kim, S. Wha Lee, S. Hee Ji, *Atomic migration and superexchange interaction in* $Ni_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$, IEEE transactions on magnetics, [36] 3399-3401 (2000).

[Cas05] L. Casseyre, *Mécanisme de dégradation électrochimique de matériaux d'anode pour l'électrolyse de l'aluminium*, LGC, INP de Toulouse (2005).

[Fact] Factsage System, 2004, www.factsage.com

[Gal99] A.K. Galwey, M.E. Brown, *Thermal decomposition of ionic solids*, Elsevier, Amsterdam (1999).

[Haa01] F.Haab, Th.Burhmester, M. Martin, *High temperature in situ X-ray absorption studies on the iron valence in iron doped nickel oxide* $(Ni_{1-x}Fe_x)_{1-\phi}O$, Solid State Ionics, [141-142] 289-293 (2001).

[Hau97] R. Haugsrud, P. Kofstad, *On the oxygen pressure dependence of high temperature oxidation of copper*, Material science forum, [251-254] 65-72 (1997).

[Hau98] R. Haugsrud, P. Kofstad, *On the high temperature oxidation of Cu-rich Cu-Ni alloys*, Oxidation of metals, [50] 189-213 (1998).

[Kan99] S.H. Kang, H.I. Yoo, *Nonstoechiometry and high-temperature thermodynamic properties of* $(Mg_{0,22}Mn_{0,07}Fe_{0,71})_{3-\delta}$ *ferrite spinel*, J. of Solid State Chemistry, [145] 276-282 (1999).

[Kha94] M. N. Khan, A. Memon, S. Al-Dallal, *Structural, electrical and spectroscopic studies of the system* $Ni_{1-x}Cu_xFe_2O_4$, Int. J. Electronics, [76] 953-959 (1994).

[Kof88] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Elsevier applied science, pp 162-240 (1988).

[Kro64] F.A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland publishing company, pp 406-418 (1964).

[Liu93] C. Liu, A.M. Huntz, J.L. Brun, *Origin and development of residual stresses in the Ni-NiO system: in-situ studies at high temperature by X-ray diffraction*, Materials Sciens and Engineering, [A160] 113-126 (1993).

[Paw02] R. P. Pawlek, *inert anodes: an update*, light metals, 449-456 (2002).

[Pet80] N. L. Peterson. W.K. Chen. D. Wolf, *Correlation and isotope effects for cation diffusion in magnetite*, J. Phys. Chem. Solids, [41] 709-719 (1980).

[Ric87] D.L. Ricoult. H. Schmalzried, *Electrical conductivity of iron-doped NiO single cristal at equilibrium and during internal oxidation*, Journal of the American Ceramic Society, [70] 669-674 (1987).

[Sad01] D. R. Sadoway, "inert anodes for the Hall-Heroult cell: The ultimate materials challenge.", JOM, [53] 34-35, (2001).

[Sar00] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche*, EDP science, pp 68-69 (2000).

[Sch95] H. Schmalzried, *Chemical kinetics of solids*, VCH, pp 211-217 (1995).

[Sou90] M. Soustelle, *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*, Masson, Paris, p 221 (1990).

[Sou97] M. Soustelle, M. Pijolat, *Experimental methods useful in the kinetics modeling of heterogeneous reactions*, Solid State Ionics, [95] 33-40 (1997).

[Sur98] Karine Surlat, *Oxydation d'un alliage aluminium-magnésium à l'état liquide. Méthodologie de détermination des mécanismes à partir d'expériences non-nécessairement reproductibles*, Ecole des mines de Saint-Etienne. (1998).

[Tri70] W.C. Tripp. N.M. Tallan, *Gravimetric determination of defect concentration in NiO*, Journal of the American Ceramic Society, [53] 531-533 (1970).

[Tsu97] K. Tsukimura, S. Sasaki, N. Kimizuka, *Cation distributions in nickel ferrites*, Jpn. J. Appl. Phys., [36] 3609-3612 (1997).

[Tup02] Marc Tupin, *Approfondissement des mécanismes d'oxydation de deux alliages de zirconium : Zircalloy-4 et ZrNbO, sous oxygène et sous vapeur d'eau. Comparaison des régimes cinétiquement limitants*, Ecole des mines de Saint-Etienne, (2002).

Annexes

Annexe 1 : Démonstration du test de pseudo-stationnarité

Dans un système de volume V, considéré comme le lieu de la réaction, la variation de la quantité de matière de X_i se décompose en deux termes : un terme dû à la réaction chimique et un terme dû aux diffusions dans le système.

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \sum_n \nu_{i,n} V_n - \frac{[X_i]}{V}\frac{dV}{dt} \quad \text{[E19]}$$

ou $v_{i,n}$ est le coefficient stœchiométrique

V_n la vitesse de l'étape n

Soit ce système à n+1 réactions (donc n intermédiaires) :

$$A \leftrightarrow \nu_{1,1} X_1$$
$$\nu_{1,2} X_1 \leftrightarrow \nu_{2,2} X_2$$
.....
$$\nu_{i-1,i} X_{i-1} \leftrightarrow \nu_{i,i} X_i$$
.....
$$\nu_{n,n+1} X_n \leftrightarrow B$$

alors

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \nu_{i,i} V_i - \nu_{i,i+1} V_{i+1} - \frac{[X_i]}{V}\frac{dV}{dt} = \nu_{i,i} V_i - \nu_{i,i+1} V_{i+1} - [X_i]\frac{d\log(V)}{dt} \quad \text{[E20]}$$

La pseudo-stationnarité implique deux choses :

- La stationnarité : $\frac{d[X_i]}{dt} = 0 \ \forall i$, d'un intermédiaire
- La faible variation des dimensions de la zone réactionnelle avec le temps : $\frac{d\log(V)}{dt} = 0$

alors

$$\forall i, \quad V_i = \frac{\nu_{i,i+1}}{\nu_{i,i}} V_{i+1} \quad \text{[E21]}$$

et si (j) est l'étape limitante du système,

$$V_i = \lambda_i \times V_j \quad \text{[E22]}$$

$$\text{avec } \lambda = f(\nu)$$

Concernant la calorimétrie,

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_i V_i \Delta H_i = V_j \sum_i \lambda_i \Delta H_i = V_j \Delta H \quad \text{[E23]}$$

et la thermogravimétrie,

$$\frac{d\Delta M}{dt} = \theta \times V_j \quad \text{[E24]}$$

avec θ un coefficient à déterminer en fonction de la stœchiométrie de l'étape d'adsorption

d'où

$$\frac{d\Delta M}{dt} = \frac{\theta}{\Delta H} \frac{dQ}{dt} \quad \text{[E25]}$$

Donc si le système est pseudo-stationnaire, il y a proportionnalité entre les mesures faites par calorimétrie et par thermogravimétrie.

Annexe 2 : Thermodynamique du système Fe-Ni-Cu-O

1 Les bases de données

Tous les calculs thermodynamiques présentés dans ce rapport ont été effectués à l'aide du logiciel FACTsage (informations sur www.factsage.com). Les bases de données utilisées pour notre étude sont celles mises à notre disposition par Alcan CRV :

- Consortium
- SGSL

Il faut rester prudent quant à l'utilisation des bases de données (qui sont mises à jour régulièrement). Ces réactualisations des bases ont montré des variations légères entre les anciennes et les nouvelles données. Ainsi, nous ne nous servirons pas de ces calculs pour avoir des valeurs exactes mais des ordres de grandeurs sur les diagrammes thermodynamiques. De plus, nous utiliserons nos expériences pour comparer le modèle FACTsage à la réalité afin d'avoir une idée de la précision que ces calculs peuvent nous apporter.

2 Calcul d'évolution du matériau pendant l'oxydation

2.1 Proportion massique des phases

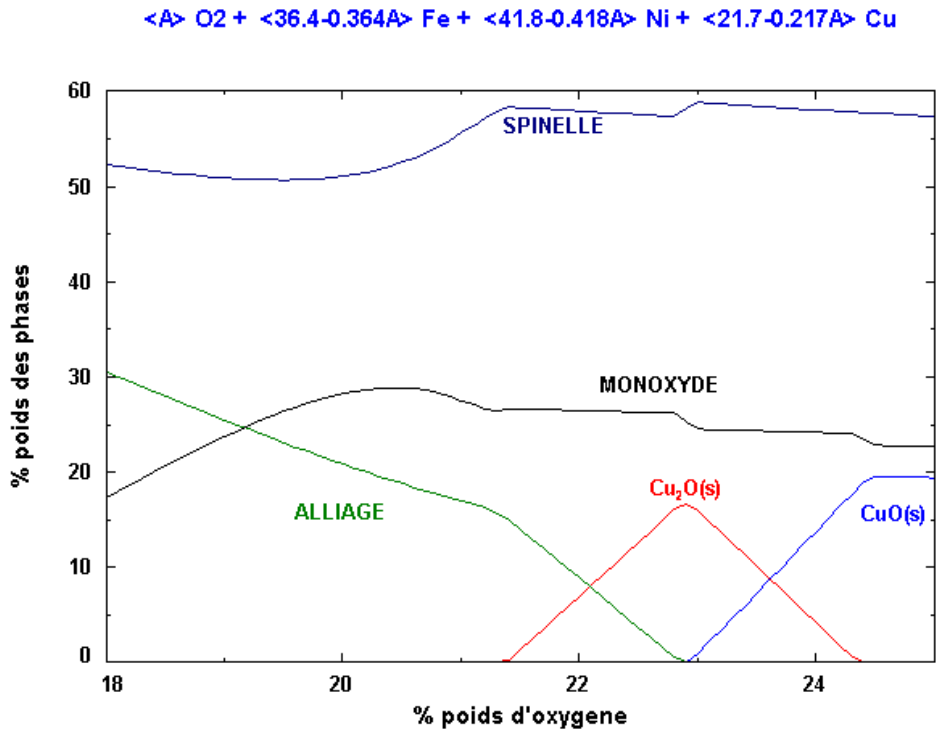
Ce modèle thermodynamique permet d'estimer la proportion des phases présentes en fonction de la quantité d'oxygène contenue dans le matériau. Ceci permet de simuler leur évolution pendant une réaction d'oxydation à 960°C.

Comme données d'entrée nous avons utilisé le pourcentage massique des quatre éléments contenus dans le matériau, mesuré par une analyse chimique du barreau E196-F181.

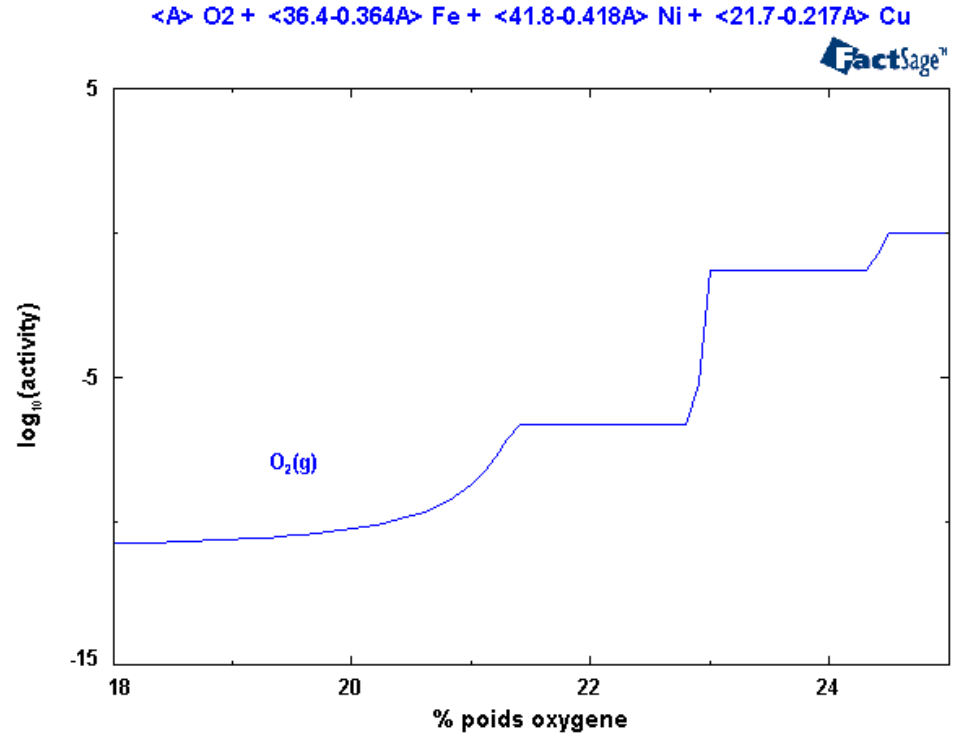
	%massique	%massique (cations uniquement)
O	18,5	0,0
Fe	29,7	36,4
Ni	34,1	41,8
Cu	17,7	21,7

Ainsi, nous avons fait varier la proportion massique d'oxygène depuis sa valeur initiale dans le matériau (18.5%) jusqu'à ce que les phases n'évoluent plus et que de l'oxygène gazeux commence à apparaître (environ 24%).

Comme nous pouvons le remarquer dans les graphes présentés ci-dessous, les proportions de phases monoxyde et spinelle varient peu par rapport à la proportion de phase métallique. Effectivement l'alliage Cu(Ni) disparaît pour former Cu_2O. Ensuite, lorsque la teneur en oxygène continue d'augmenter, Cu_2O disparaît à son tour pour former du CuO et ceci jusqu'à 24% massique d'oxygène où l'équilibre thermodynamique est atteint. Le nickel contenu à l'origine dans la phase métallique est réparti à la fois dans le spinelle et le monoxyde.



Simulation FACTsage de l'évolution de la proportion massique des phases pendant l'oxydation.



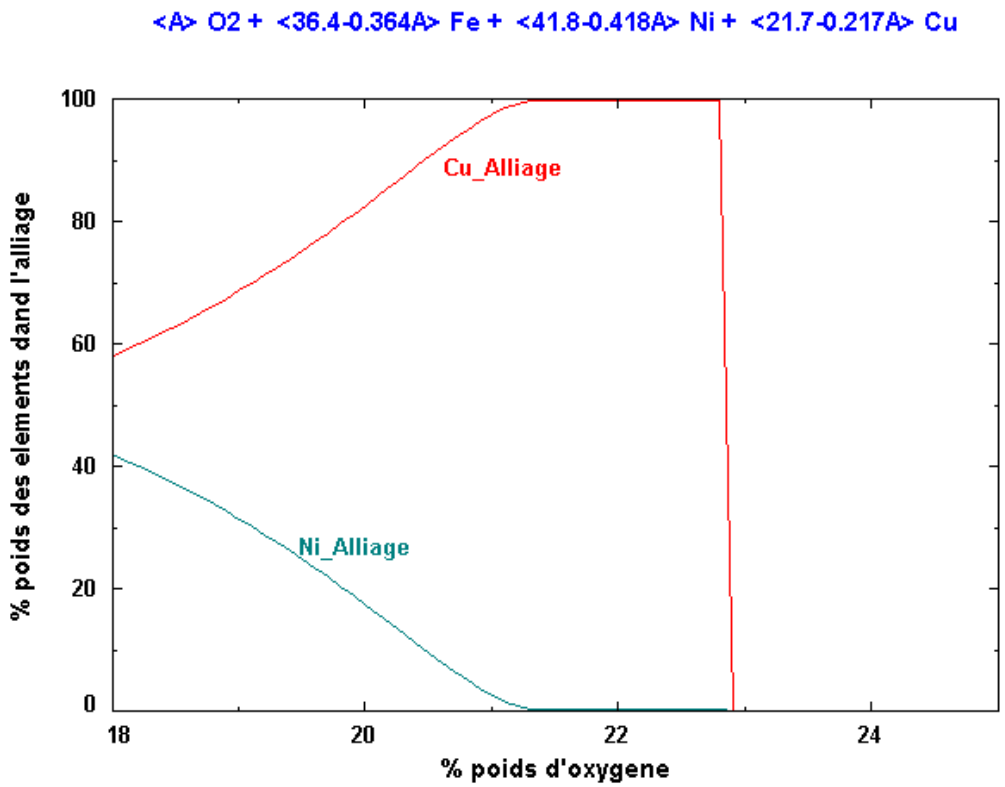
Simulation FACTsage de l'évolution de l'activité d'oxygène en fonction de l'oxygène contenu dans le matériau.

2.2 Evolution de la chimie des phases

Toujours en nous basant sur la même simulation, le modèle permet d'accéder à l'évolution de la chimie de chacune des phases pendant l'oxydation du cermet d'étude. Il est donc possible d'évaluer la teneur en nickel dans la phase métallique, mais aussi les proportions massiques de cations dans le spinelle et le monoxyde.

2.2.1 Phase métallique

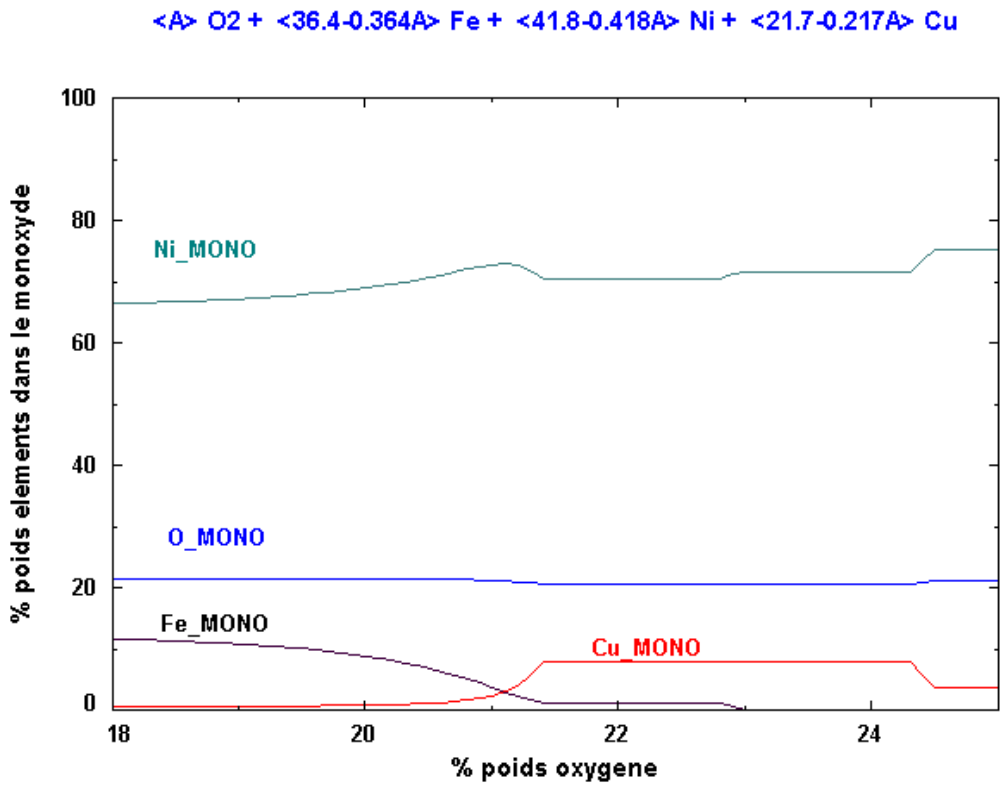
La phase métallique est la phase qui évolue le plus dans le matériau pendant une réaction d'oxydation puisqu'elle va même jusqu'à disparaître. En observant l'évolution du pourcentage massique des cations dans cet alliage, nous remarquons que la teneur en nickel ne cesse de décroître pendant l'oxydation.



Simulation FACTsage de l'évolution de la phase métallique pendant l'oxydation.

2.2.2 Phase monoxyde

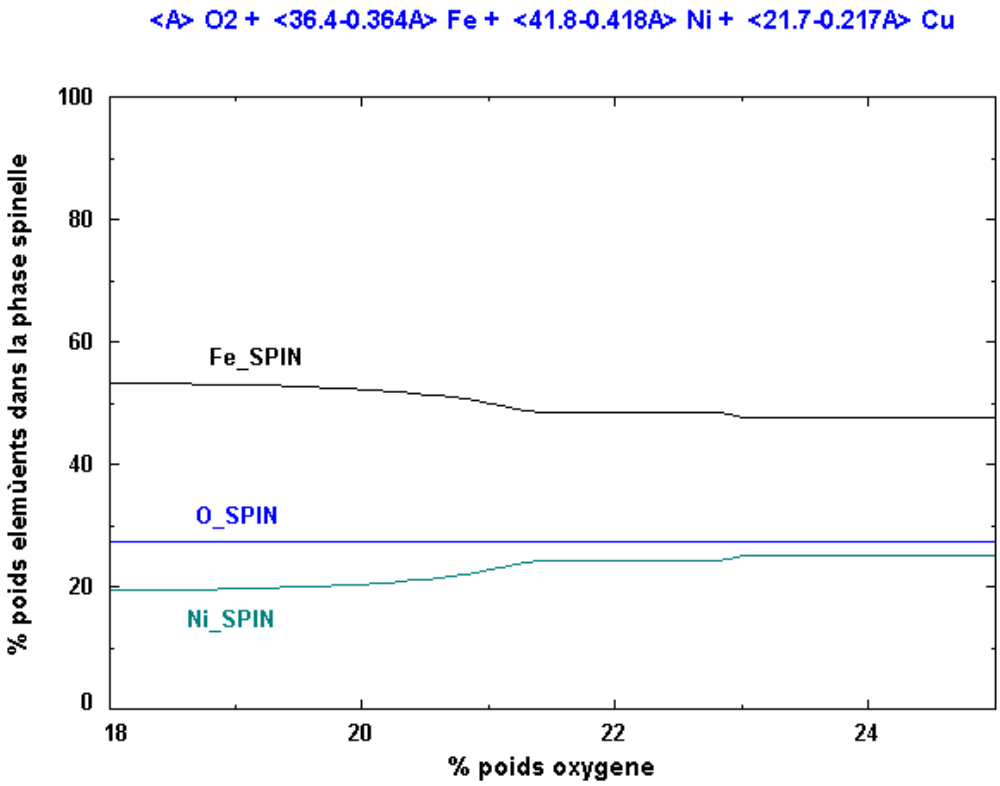
Il faut noter, dans le cas du monoxyde, que le taux de nickel a tendance à augmenter régulièrement pendant l'oxydation alors que celui du fer diminue. La présence de cuivre est constatée. Nous retiendrons une teneur en cuivre maximum d'environ 10% massique, ce qui n'est pas en accord avec les mesures microsonde (qui annoncent 25% massique).



Simulation FACTsage de l'évolution de la phase monoxyde pendant l'oxydation.

2.2.3 Phase spinelle

Le ferrite retourne vers la stœchiométrie $NiFe_2O_4$ pendant l'oxydation car le taux de nickel augmente et celui du fer diminue. Nous remarquerons que dans ce modèle il n'est pas possible de trouver du cuivre à l'intérieur du ferrite de nickel contrairement aux analyses présentées dans le document (à cause des bases de données).



Simulation FACTsage de l'évolution de la phase ferrite pendant l'oxydation.

2.2.4 Comparaison des expériences et du modèle thermodynamique

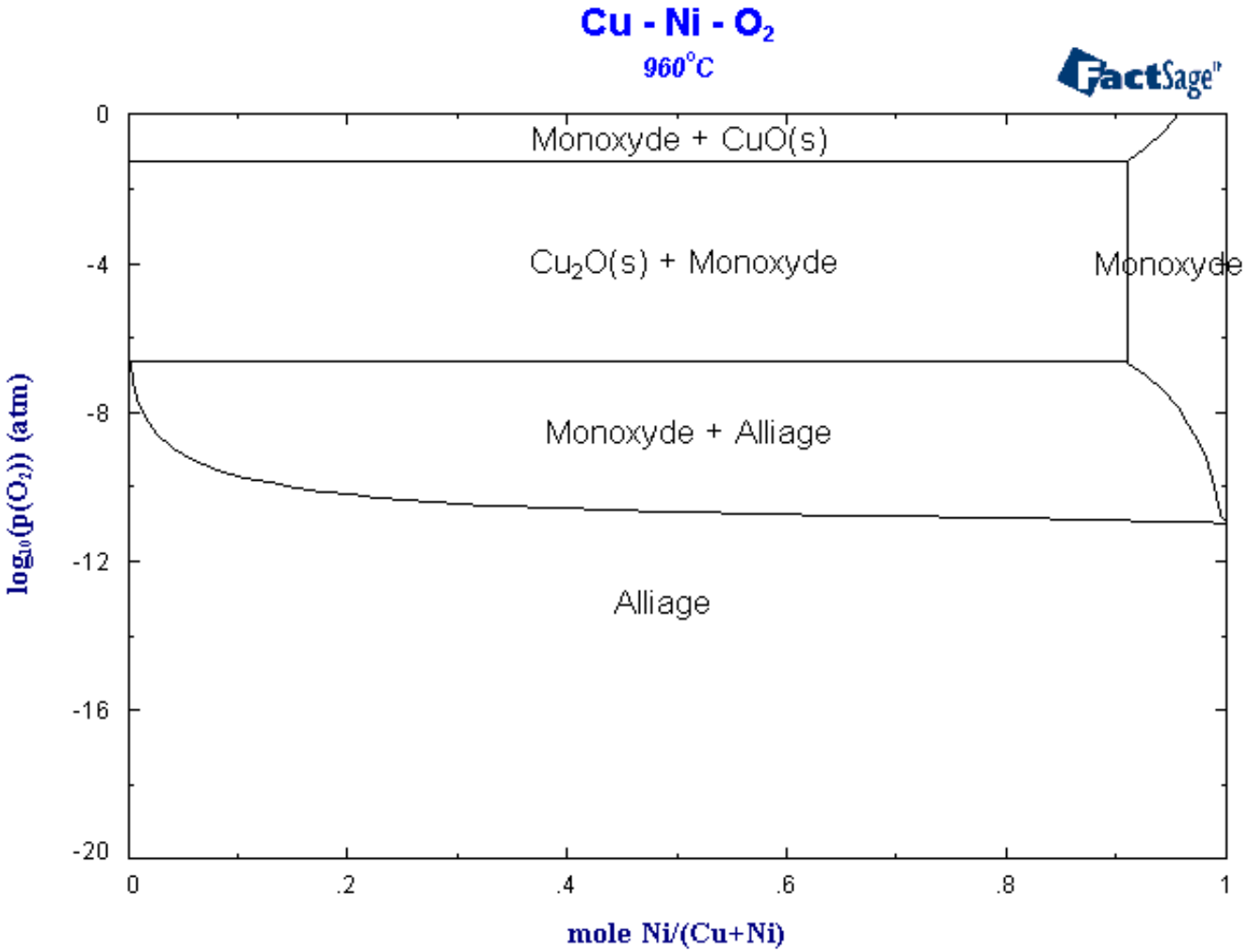
A partir des mesures faites sur nos échantillons initiaux et oxydés, nous avons comparé les proportions massiques des phases avec ce que prévoit le modèle FACTsage dans ces deux conditions. Le tableau ci-dessous présente ces résultats.

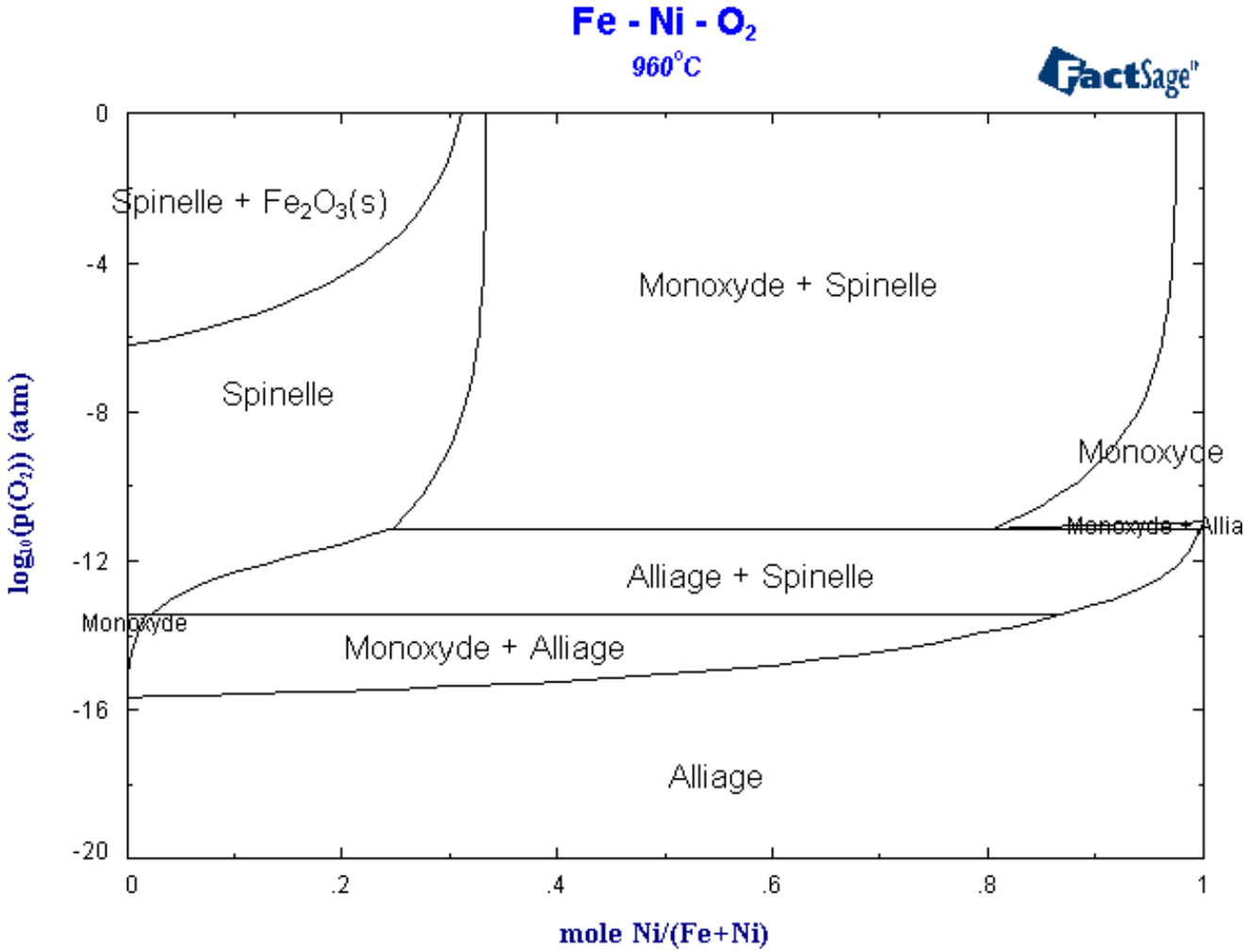
%massique	Initial E196-F181		Oxydé E188-F176	
	FACT	MESURE	FACT	MESURE
Alliage	28	31	0	0
Monoxyde	21	24	24	36
Spinelle	51	44	57	48
CuO	0	0	19	17

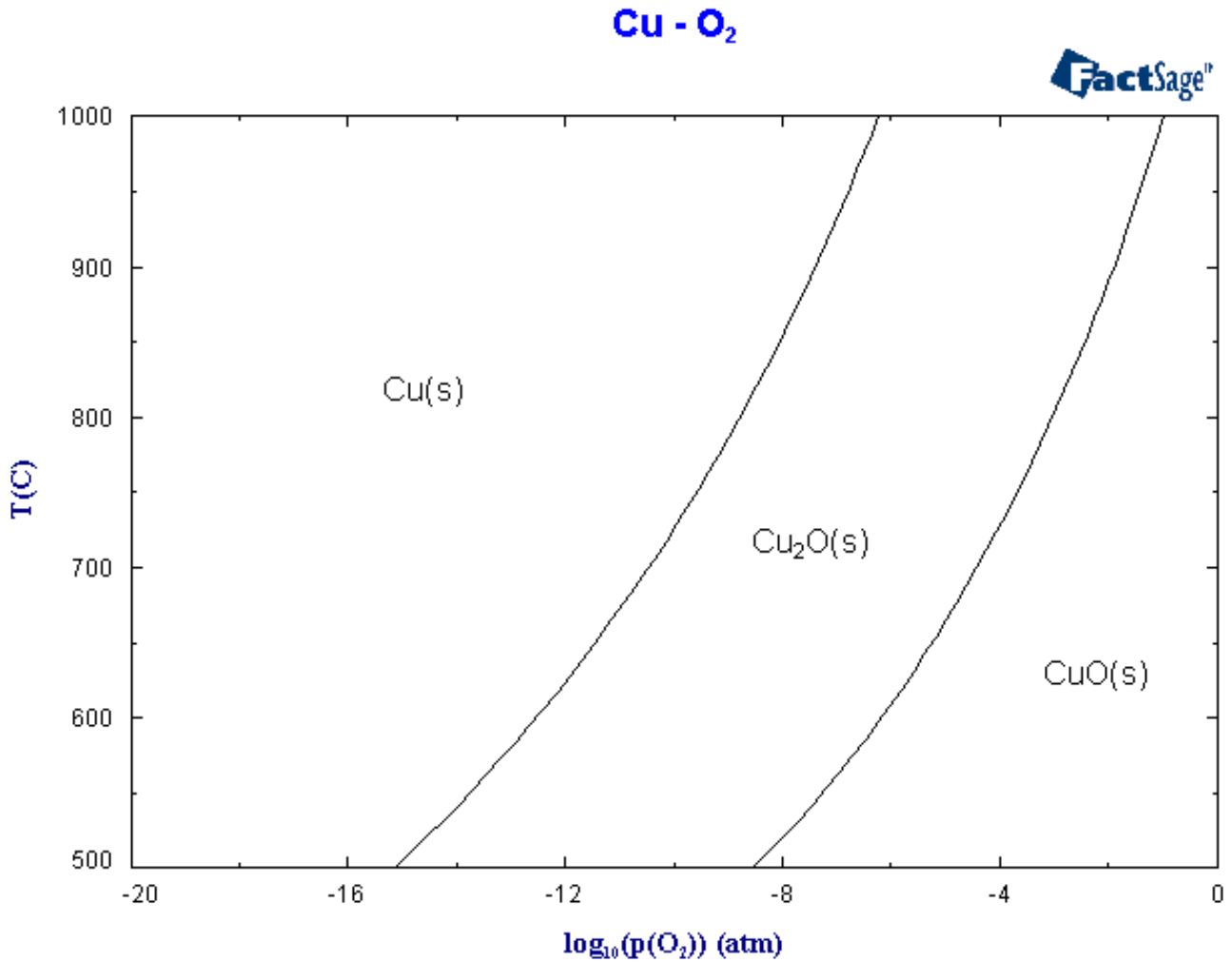
Comparaison du modèle FACTsage aux résultats expérimentaux.

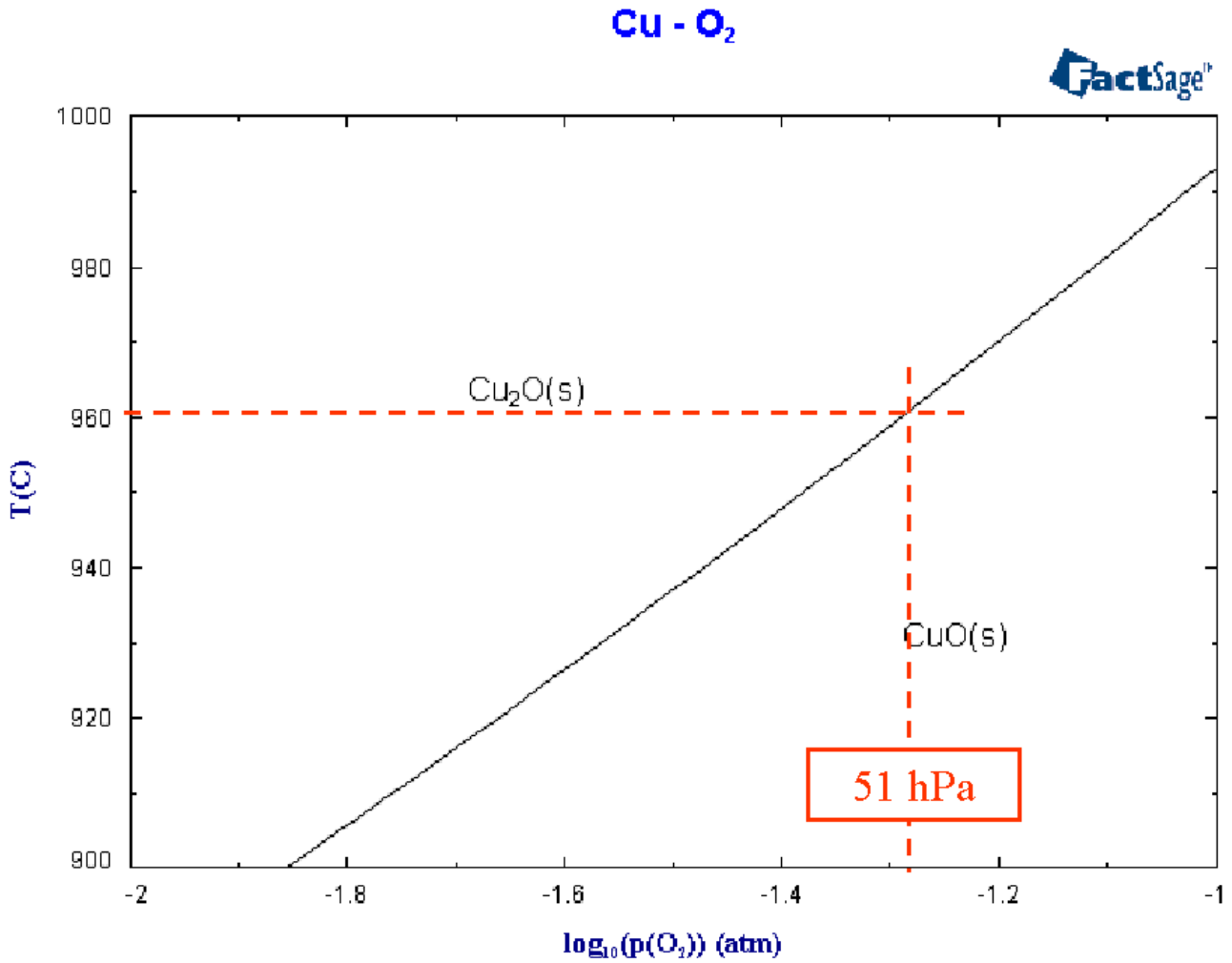
Pour conclure, les ordres de grandeurs des proportions massiques des différentes phases présentes données par ce modèle sont cohérents. Par contre, nous avons constaté que le modèle proposé ne permet pas d'inclure de cuivre dans le spinelle alors que nous mesurons expérimentalement sa présence à hauteur de 5% massique pour un échantillon complètement oxydé.

2.3 Diagrammes Cu-Ni-O_2, Fe-Ni-O_2 et Cu-O_2 en fonction de la température



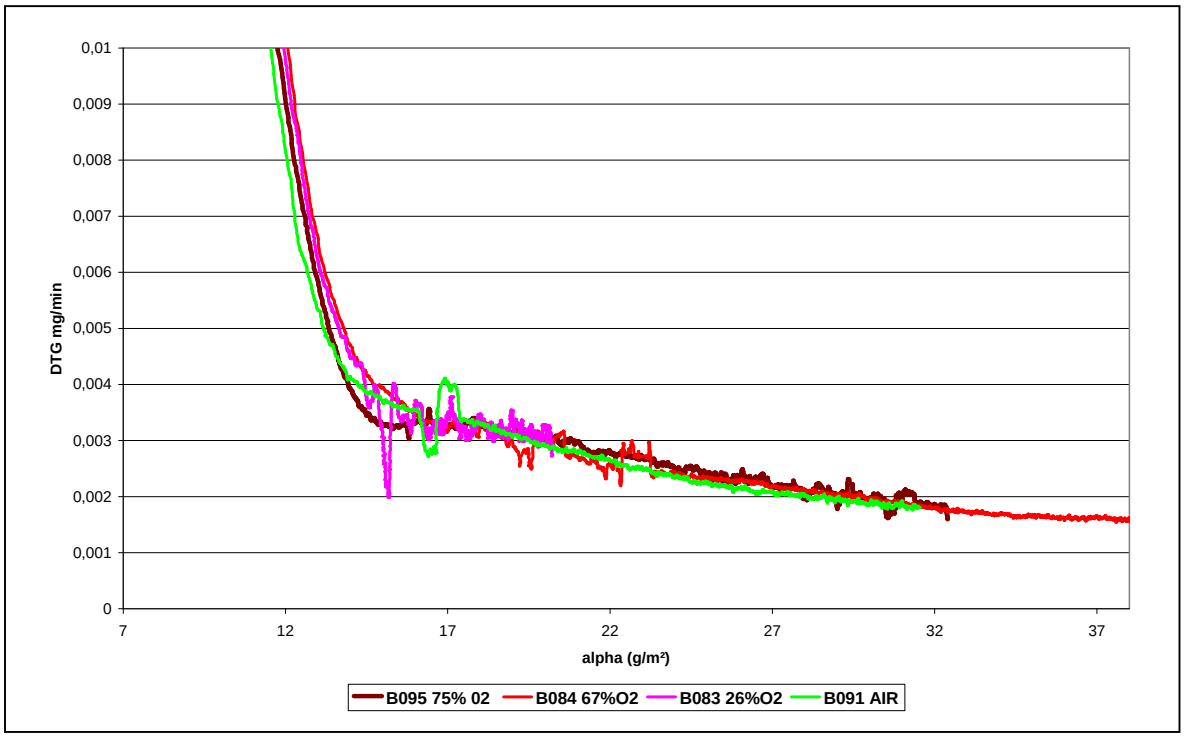

Fe - Ni - O2
960°C
FactSage
0
-4
-8
-12
-16
-20
log10(p(O2)) (atm)
Spinelle + Fe2O3(s)
Spinelle
Monoxyde + Spinelle
Monoxyde
Monoxyde + Allia
Alliage + Spinelle
Monoxyde
Monoxyde + Alliage
Alliage
0
.2
.4
.6
.8
1
mole Ni/(Fe+Ni)


Cu - O2
FactSage
1000
900
800
700
600
500
T(C)
Cu(s)
Cu2O(s)
CuO(s)
-20
-16
-12
-8
-4
0
log10(p(O2)) (atm)


Cu - O2
FactSage
1000
980
960
940
920
900
T(C)
Cu2O(s)
CuO(s)
51 hPa
-2
-1.8
-1.6
-1.4
-1.2
-1
log10(p(O2)) (atm)

Annexe 3 : Influence de la pression partielle d'azote

Parmi les expériences qui ont été faites nous avons réalisé des oxydations en four à moufle sous air. Nous devions donc vérifier que l'azote contenu dans l'air n'a aucune influence sur le résultat de nos expériences, qu'il n'intervient pas dans les mécanismes de réaction. Pour vérifier cela, il a suffit de comparer les vitesses de prise de masse entre des échantillons oxydés sous air sec (200 hPa d'oxygène et 80O hPa d'azote) avec d'autres oxydés dans une atmosphère d'argon mélangé à de l'oxygène. La figure ci-dessous démontre qu'il n'y a pas de différence entre les courbes et donc pas d'influence de l'azote sur la réaction.

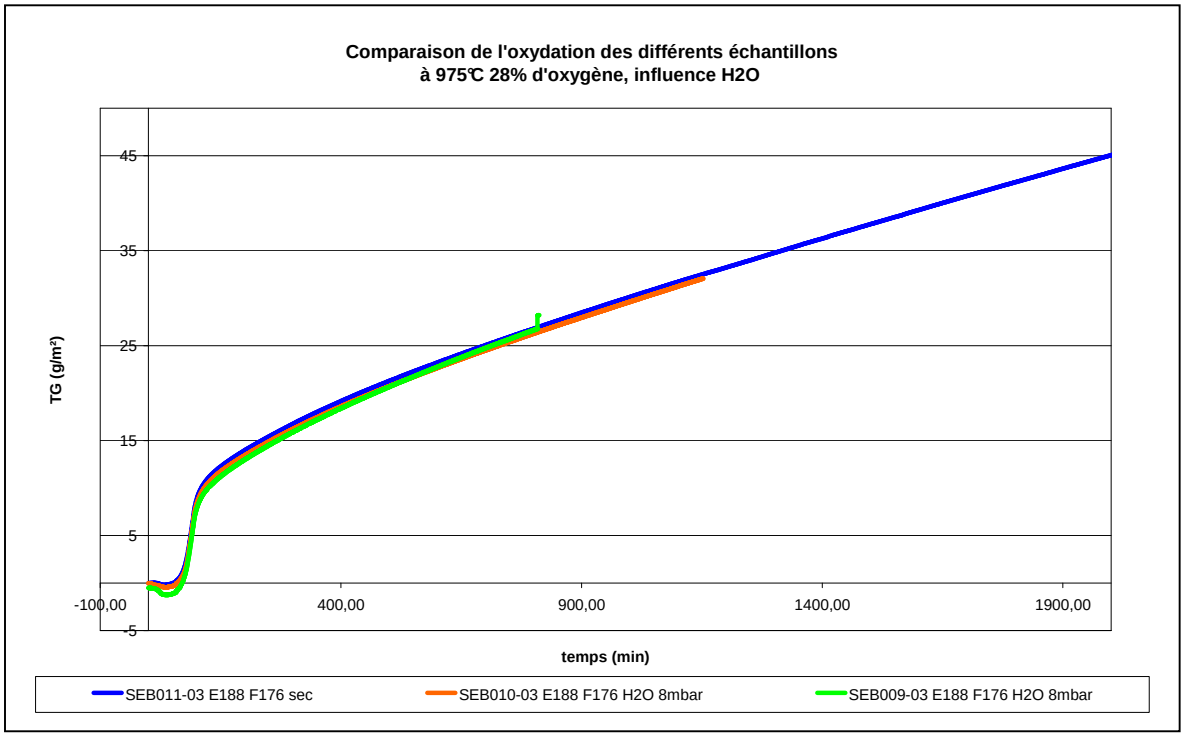


Influence de l'azote sur l'oxydation du cermet.

Annexe 4 : Influence de la pression partielle d'eau

Toujours pour les expériences réalisées dans le four à moufle, nous devons vérifier que la pression partielle d'eau n'a pas d'influence sur la réaction. En effet, l'utilisation d'un four à moufle ne garantit pas que l'air qui y circule soit sec. Nous devons donc envisager la possibilité qu'il y ait une pression partielle d'eau dans le four pendant les expériences.

De même que pour l'influence de l'azote, nous avons comparé l'oxydation avec ou sans vapeur d'eau en thermobalance. La superposition des courbes thermogravimétriques sur la figure ci-dessous démontre qu'il n'y a pas d'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation du cermet.



Influence de la pression partielle d'eau sur l'oxydation du cermet.

Annexe 5 : Exemple de diffusion limitante des lacunes cationiques de la phase spinelle

Pour des raisons de confidentialité, cette section n'est pas publiée dans la version publique.

Annexe 6 : Exemple de réaction d'interface limitante, interface I_5

Pour des raisons de confidentialité, cette section n'est pas publiée dans la version publique.

Annexe 7 : Origine et expression des coefficients de partage de flux, σ et β

Pour des raisons de confidentialité, cette section n'est pas publiée dans la version publique.

Annexe 8 : Expression de la vitesse d'oxydation en présence de CuO

Annexe 9 : Simulation de l'évolution d'une particule d'alliage pendant l'oxydation

Pour des raisons de confidentialité, cette section n'est pas publiée dans la version publique.

Annexe 10 : Photos et schéma de la « thermobalance HF »

Pour des raisons de confidentialité, cette section n'est pas publiée dans la version publique.

Annexe 11 : Cartographie microsonde au bord et au cœur d'un échantillon en cours d'oxydation

Pour des raisons de confidentialité, cette section n'est pas publiée dans la version publique.

Annexe 12 : Matériel de laboratoire utilisé

Thermogravimétrie :

- SETARAM TGA 24, bifour.
- SETARAM TGA 92, monofour.
- SETARAM Canne DSC plateau type S.

Microscopie:

- Microscope électronique à balayage (MEB) : DSM 95G, LEO 1530 et STEREOSCAN 440
- Microsonde électronique (EPMA) : CAMECA SX100
- SIMS: CAMECA NanoSIMS 50

Diffraction des rayons X :

- BRUKER D5000 (2θ = 5-100°, pas 0,02°, 4s/pas, rotation échantillon = 30 tr/min, 50kV, 35 mA)
- Logiciel Rietveld : FULLPROF

Enrobage et Polissage:

- Résine d'enrobage : STRUERS Polyfast
- Enrobeuse : STRUERS Prontopress-2
- Polisseuse : PRESI Mecapol P311
- Solution de polissage : BUEHLER Metadi (1, 3 et 6µm)

Pulvérisation :

- BALZERS SCD 050