HAL
open science

Corrosion du nickel en présence de V2O5

Evelyne Chassagneux

To cite this version:

Evelyne Chassagneux. Corrosion du nickel en présence de V2O5. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1986. Français. NNT : 1986INPG4201 . tel-00845629

HAL Id: tel-00845629

https://theses.hal.science/tel-00845629

Submitted on 17 Jul 2013

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 3D

THESE

présentée par

Evelyne CHASSAGNEUX

Agrégée de l'université
Ancienne élève de l'Ecole Normale Supérieure de Fontenay

pour obtenir le titre de **DOCTEUR**

de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de

l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité: GENIE DES PROCEDES)

CORROSION DU NICKEL EN PRESENCE de V_2O_5

Date de soutenance : 16 Octobre 1986

Composition du jury:

Monsieur	J. BESSON	Président
Messieurs	M. CAILLET	Rapporteurs
	J.C. COLSON	
	G. CLAUS	Examinateurs
	M. SOUSTELLE	
	G. THOMAS	

Thèse préparée au département de Chimie-Physique des processus industriels.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° D'ordre 3D

P.6

THESE

présentée par

Evelyne CHASSAGNEUX

Agrégée de l'université
Ancienne élève de l'Ecole Normale Supérieure de Fontenay

pour obtenir le titre de **DOCTEUR**

de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de

l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité: GENIE DES PROCEDES)

CORROSION DU NICKEL EN PRESENCE de V_2O_5

Date de soutenance : 16 Octobre 1986

Composition du jury:

Monsieur	J. BESSON	Président
Messieurs	M. CAILLET	Rapporteurs
	J.C. COLSON	
	G. CLAUS	Examinateurs
	M. SOUSTELLE	
	G. THOMAS	

Thèse préparée au département de Chimie-Physique des processus industriels.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Daniel BLOCH

Année universitaire 1985-1986

Vice-Présidents: B. BAUDELET
R. CARRE
H. CHERADAME
J.M PIERRARD

Professeurs des Universités

BARIBAUD	Michel	ENSERG
BARRAUD	Alain	ENSIEG
BAUDELET	Bernard	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Claude	ENSEEG
BESSON	Jean	ENSEEG
BLIMAN	Samuel	ENSERG
BLOCH	Daniel	ENSIEG
BOIS	Philippe	ENSHG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG
BONNIER	Etienne	ENSEEG
BOUVARD	Maurice	ENSHG
BRISSONNEAU	Pierre	ENSIEG
BRUNET	Yves	ENSIEG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG
CAILLERIE	Denis	ENSHG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG
CHARTIER	Germain	ENSIEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG
CHERADAME	Hervé	UERMCPP
CHERUY	Arlette	ENSIEG
CHIAVERINA	Jean	UERMCPP
COHEN	Joseph	ENSERG
COUMES	André	ENSERG
DURAND	Francis	ENSEEG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG
FOULARD	Claude	ENSIEG
GANDINI	Alessandro	UERMCPP
GAUBERT	Claude	ENSIEG
GENTIL	Pierre	ENSERG
GUERIN	Bernard	ENSERG
GUYOT	Pierre	ENSEEG
IVANES	Marcel	ENSIEG
JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
JOUBERT	Jean-Claude	ENSIEG
JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
LACOUME	Jean-Louis	ENSIEG
LESIEUR	Marcel	ENSHG
LESPINARD	Georges	ENSHG
LONGEQUEUE	Jean-Pierre	ENSIEG
LOUCHET	François	ENSEEG
MASSELOT	Christian	ENSIEG
MAZARE	Guy	ENSIMAG
MOREAU	René	ENSHG
MORET	Roger	ENSIEG
MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
OBLED	Charles	ENSHG
PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
PAUTHENET	René	ENSIEG
PERRET	René	ENSIEG
PERRET	Robert	ENSIEG
PIAU	Jean-Michel	ENSHG
POLOUJADOFF	Michel	ENSIEG
POUPOT	Christian	ENSERG
RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
RENAUD	Maurice	UERMCPP
ROBERT	André	UERMCPP
ROBERT	François	ENSIMAG
SABONNADIERE	Jean-Claude	ENSIEG
SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
SCHLENKER	Claire	ENSIEG
SCHLENKER	Michel	ENSIEG
SERMET	Pierre	ENSERG
SILVY	Jacques	UERMCPP
SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
TROMPETTE	Philippe	ENSHG
VEILLON	Gérard	ENSIMAG

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis
CHATELIN	Françoise

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche
CAILLET	Marcel	"
FRUCHART	Robert	"
JORRAND	Philippe	"
LANDAU	Ioan	"
ALLIBERT	Colette	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	"
ANSARA	Ibrahim	"
ARMAND	Michel	"
BINDER	Gilbert	"
BONNET	Roland	"
BORNARD	Guy	"
CALMET	Jacques	"
DAVID	René	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques	"
DRIOLE	Jean	"
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	"
GIVORD	Dominique	"
JOUD	Jean-Charles	"
KAMARINOS	Georges	"
KLEITZ	Michel	"
LEJEUNE	Gérard	"
MERMET	Jean	"
MUNIER	Jacques	"
SENATEUR	Jean-Pierre	"
SUERY	Michel	"
WACK	Bernard	"

Personnalités agrées à titre permanent à diriger des travaux de recherche (Décision du conseil scientifique)

E.N.S.E.E.G

BERNARD	Claude	FOSTER	Panayotis	RAVAINE	Denis
CAILLET	Marcel	GALERIE	Alain	SAINFORT	Paul
CHATILLON	Catherine	HAMMOU	Abdelkader	SARRAZIN	Pierre
CHATILLON	Christian	MALMEJAC	Yves	SIMON	Jean-Paul
COULON	Michel	MARTIN GARIN	Régina	TOUZAIN	Philippe
DIARD	Jean-Paul	NGUYEN TRUONG	Bernadette	URBAIN	Georges

E.N.S.E.R.G

BOREL	Joseph	DOLMAZON	Jean-Marc
CHOVET	Alain	HERAULT	Jeanny

E.N.S.I.E.G

BORNARD	Guy	KOFMAN	Walter	MAZUER	Jean
DESCHIZEAUX	Pierre	LEJEUNE	Gérard	PERARD	Jacques
GLANGEAUD	François			REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G

ALEMANY	Antoine	DARVE	Félix	ROWE	Alain
BOIS	Daniel	MICHEL	Jean-Marie	VAUCLIN	Michel

E.N.S.I.M.A.G

BERT	Didier	COURTIN	Jacques	FONLUPT	Jean
CALMET	Jacques	COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
		DELLA DORA	Jean		

U.E.R.M.C.P.P

CHARUEL	Robert

C.E.N.G

CADET	Jean	JOUVE	Hubert	PERROUD	Paul
COEURE	Philippe	NICOLAU	Yvan	PEUZIN	Jean-Claude
DELHAYE	Jean-Marc	NIFENECKER	Hervé	TAIEB	Maurice
DUPUY	Michel			VINCENDON	Marc

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T

DEMOULIN	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL	Gérard
DEVINE				PAULEAU	Yves

****

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la formation : M. J. CHEVALIER
Directeur des Recherches : M. MUDRY
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	COINDE	Alexandre	Gestion
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Métallurgie
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PERRIN	Michel	Géologie
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Chimie
	VERCHERY	Georges	Matériaux

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	LADET	Pierre	Entreprise et Travaux
	PLA	Jean Marie	Mathématiques
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M.	LESBATS	Pierre	Métallurgie

MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BISCONDI	Michel	Métallurgie
	CONRAD	Francis	Informatique
	DAVOINE	Philippe	Géologie
	DRIVER	Julian	Matériaux
Mle	FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM.	GIRARDOT	Jean Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Chimie
	KOBYLANSKI	André	Métallurgie
	LALAUZE	René	Chimie
	LANCELOT	Francis	Chimie
	LE COZE	Jean	Matériaux
	MONTHEILLET	Franck	Matériaux
	THEVENOT	François	Chimie
	TRAN MINH	Canh	Chimie

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM.	COURNIL	Michel	Chimie
	MAGNIN	Thierry	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Chimie

PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT ETIENNE

M.	VERGNAUD	Jean Marie	Chimie des Matériaux

"Notre univers serait une pauvre petite chose s'il n'y avait en lui matière à recherches pour tous les temps à venir"

Sénèque

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de chimie-physique des processus industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie Monsieur le Professeur M. Soustelle, Directeur de ce département pour m'avoir permis d'effectuer ces recherches et pour l'intérêt réel qu'il leur a porté.

Monsieur G. Thomas a assuré la direction de cette thèse avec dynamisme. Je lui exprime ma reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. Besson de l'INPG pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur M. Caillet de l'INPG et Monsieur Le Professeur J.C. Colson de l'Université de Dijon qui ont bien voulu examiner ce mémoire en tant que rapporteurs et membres du jury.

Je suis infiniment reconnaissante à Messieurs Bousquet, Bernasconi et Crambes du Centre de Recherches d'ELF-SOLAIZE qui sont à l'origine de cette étude et qui l'ont suivie. Tous mes remerciements vont à Monsieur G. Claus pour s'être intéressé à ce travail et pour sa participation au jury.

Que Madame J. Le Thiesse qui a exécuté la frappe du manuscrit, trouve ici toute ma reconnaissance.

J'exprime ma gratitude envers toutes les personnes qui ont participé à cette thèse particulièrement Madame A.M. Roger, Messieurs Jouffrey et Passet, et tous mes collègues de travail pour leur esprit d'entraide.

INTRODUCTION

Les fuels lourds, résidus peu coûteux de la distillation du pétrole sont brûlés dans les chaudières et constituent une source économique d'énergie. Néanmoins, la présence de certaines impuretés minérales pose des problèmes de corrosion à haute température (700 - 1000°C) désignée parfois sous le vocable d'OXYDATION CATASTROPHIQUE (1-2-3) : la combustion du fuel donne lieu à la formation de cendres (4) qui se déposent sur les matériaux des turbines à gaz et des fours de raffinage (5). Le remplacement du matériel corrodé constitue une charge financière importante à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations, nécessaire pour effectuer les réparations.

Le but des recherches menées à ce jour sur le sujet est double : déterminer le processus des phénomènes afin de trouver un remède et définir quels sont les matériaux résistants à la corrosion. Les tests et essais utilisés sont de trois sortes : soit des impuretés (V, Na) sont injectées dans l'atmosphère de combustion et différents matériaux sont comparés (6-7), soit la variation de masse d'un échantillon métallique revêtu de pentoxyde de vanadium est suivie lors de son oxydation dans l'air (8). Une troisième méthode consiste à immerger le matériau dans V_2O_5 fondu ou des mélanges V_2O_5 - Na_2SO_4 (9-10).

D'une façon générale il semble qu'il existe un seuil de température (de l'ordre de 600°C) au-dessous duquel il n'y a pas d'oxydation catastrophique ; cette température critique correspondrait au point de fusion de l'eutectique formé par V_2O_5 et les oxydes métalliques. Le mécanisme le plus fréquemment évoqué attribue à V_2O_5 ou aux vanadates à bas point de fusion le rôle d'un flux qui dissout les oxydes protecteurs (11). Cependant l'absence de structures fondues sur les surfaces qui subissent ce type de corrosion ont amené les industriels du pétrole à mettre en doute le mécanisme d'attaque par dissolution.

Les objectifs de notre travail consistent à définir une méthode pour étudier cette corrosion, comprendre les mécanismes fondamentaux et si possible proposer un remède contre cette attaque. Les recherches expérimentales et théoriques seront présentées en deux parties, même si elles ne sont pas indépendantes.

La première partie comprend une synthèse entre des notions de cinétique hétérogène et de physique des matériaux. L'oxydation des métaux à haute température est bien expliquée par la théorie de Wagner (12) concernant la diffusion par défauts ponctuels. Mais aux températures intermédiaires ($T < 0,75\ T_F$, T_F étant le point de fusion de l'oxyde), les défauts étendus du cristal tendent à court-circuiter la diffusion intracristalline. Aussi proposerons-nous un modèle prenant en compte ces deux types de diffusion. Avant d'étendre notre modèle au cas d'un métal oxydé en présence d'une phase condensée, ici V_2O_5, nous rappellerons les propriétés catalytiques du pentoxyde de vanadium, liées au couple rédox V^{4+}/V^{5+}.

La deuxième partie concerne l'étude expérimentale. Pour comprendre les mécanismes fondamentaux, nous n'avons pas cherché à reproduire les conditions réelles dans toute leur complexité. Bien au contraire, nous avons choisi d'étudier l'oxydation d'un métal pur, le nickel. Celui-ci, base de superalliages couramment utilisés, présente en outre l'avantage de donner en présence d'oxygène un seul oxyde NiO. La corrosion des échantillons, revêtus ou non de pentoxyde de vanadium sera étudiée dans une atmosphère d'oxygène pur sous diverses pressions, pour différentes épaisseurs du dépôt de V_2O_5, à 900°C essentiellement. Pour caractériser la morphologie de la couche obtenue nous présenterons les résultats obtenus par diffraction des rayons X en incidence oblique, spectroscopie des électrons Auger et microscopie électronique à balayage.

Enfin, à partir des informations recueillies sur la corrosion du nickel par V_2O_5, nous déduirons un moyen pour protéger le nickel et un acier inoxydable.

Première partie

* * *

Mécanismes d'oxydation

Chapitre I

LA DIFFUSION PAR DEFAUTS

L'oxydation d'un métal ou plus généralement l'attaque qu'exerce un gaz G sur un matériau M constitue un cas particulier de réaction hétérogène :

$$M + G \rightarrow C$$

Dès qu'un film du produit C recouvre l'échantillon, s'il est compact, comme c'est fréquemment le cas, la réaction ne peut se poursuivre que par suite d'une diffusion à l'état solide des réactants. Wagner (12) a montré que cette dernière a lieu par l'intermédiaire de défauts présents dans le composé C : la diffusion se produit grâce aux sauts successifs des atomes ou des ions d'un site en un site voisin à travers le cristal. Les mécanismes élémentaires de sauts mettent en jeu les phonons, les défauts ponctuels, linéaires ou bidimensionnels.

1.1 MECANISMES DE DIFFUSION EN VOLUME PAR DEFAUTS PONCTUELS

Pour rendre compte de la diffusion intracristalline, ou diffusion en volume, il faut faire appel aux défauts ponctuels : lacunes et interstitiels. Ces défauts sont décrits en détail par Kröger (77) . Citons simplement les lacunes cationiques ($Ni_{1-x}O$), les lacunes anioniques (V_2O_{5-x} solide) ou des interstitiels ($V_{2+Y}O_5$ liquide) (13). Pour illustrer notre étude nous considérons le cas d'un semi-conducteur p pour lequel la neutralité électrique est assurée par des trous d'électrons h^+. Pour un semi-conducteur de type n la démarche serait analogue.

Toute réaction d'oxydation peut être décomposée en une suite d'étapes élémentaires (14-15). Pour les écrire, explicitons dans quels cas elles seront valables.

Hypothèses

La couche de corrosion est supposée épaisse, à savoir supérieure à 0,1 µm de telle façon que le champ électrique créé par les différences de mobilité entre électrons et ions puisse être négligé.

Nous nous placerons dans le cas d'une couche adhérente et compacte : si la couche est décollée, le gaz corrosif a libre accès à la surface du métal, les processus élémentaires se réduisent à l'adsorption du gaz et à la réaction de surface. Si la couche est poreuse, elle peut être assimilée à un faisceau de capillaires dans lesquels le flux est la somme d'un terme de diffusion et d'un terme de convection (16).

Pour établir un système d'équations cinétiques et utiliser la théorie des vitesses absolues d'Eyring, le comportement des espèces réagissantes doit se rapprocher de l'idéalité. Aussi supposerons-nous que les défauts sont dilués et que dans un composé donné l'un d'entre eux prédomine, par exemple les lacunes ionisées une fois que nous noterons $\langle h^+\rangle^-_{2+}$ (notation de Besson (14) voir Annexe) dans NiO. Il sera alors possible d'exprimer la vitesse de chaque processus élémentaire. Nous traiterons l'exemple d'un oxyde MO à lacunes cationiques $\langle h^+\rangle^-_{2+}$ (type p).

Etapes élémentaires

La particule diffusante est $\langle h^+\rangle^-_{2+}$ + $(h^+)^+$. Elle est créée à l'interface externe (gaz-oxyde) à partir d'une molécule de gaz adsorbée.

Adsorption du gaz sur un site vacant

La phase adsorbée est considérée comme une solution de sites d'adsorption s et du composé binaire d'adsorption O-s. Les sites libres et les sites occupés sont supposés sans interaction, l'équilibre s'écrit :

$$\frac{1}{2}\,O_2 + s \rightleftharpoons O\text{-}s \qquad (1)$$

La condition d'équilibre, s'il a lieu, conduit alors à l'expression de l'isotherme de Langmuir :

$$\omega = \frac{K_a \sqrt{P}}{1 + K_a \sqrt{P}}$$

où ω représente la valeur à l'équilibre de la fraction de recouvrement de la surface, K_a la constante d'équilibre.

Demi-réaction d'interface externe

La couche de corrosion croît par l'extérieur. Au contact du gaz se forme une nouvelle unité de construction :

$$O\text{-}s \rightleftharpoons \underbrace{\langle O^{2-}\rangle^{0}_{2-} + \langle h^{+}\rangle^{-}_{2+}}_{\text{unité de construction}} + (h^{+})^{+} + s \qquad (2)$$

Dans le cas où cette réaction est à l'équilibre, on a :

$$K_e = \frac{|\langle h^{+}\rangle^{-}_{2+}|_e \; |(h^{+})^{+}|_e \; (1-\omega)}{\omega}$$

où $|\ |_e$ représentent les concentrations à l'interface externe, K_e la constante d'équilibre.

Puis les lacunes cationiques $\langle h^{+}\rangle^{-}_{2+}$ et les trous d'électrons diffusent dans la couche d'oxyde jusqu'à l'interface interne.

Demi-réaction d'interface interne

Un atome M du métal comble une lacune :

$$M + \langle h^{+}\rangle^{-}_{2+} + (h^{+})^{+} \rightleftharpoons \langle M^{2+}\rangle^{0}_{2+} + \langle\ \rangle \qquad (3)$$

où < > représente une lacune dans la matière métallique. Les lacunes ainsi créées s'annihilent par condensation à l'interface interne ou au coeur de l'échantillon, après diffusion (17) :

$$\langle\ \rangle \rightleftharpoons 0 \qquad (4)$$

Dans le cas où les réactions (3) et (4) sont à l'équilibre, on a :

$$K_i = \frac{1}{|<h^+>^-_{2+}|_i \; |(h^+)^+|_i}$$

où $|\;|_i$ représentent les concentrations à l'interface interne, K_i le produit des constantes des équilibres (3) et (4).

Une telle succession d'étapes élémentaires explique la croissance d'une couche compacte d'oxyde (Figure 1).

Régime cinétique

Chacun des processus élémentaires mentionnés possède sa vitesse propre. Si un seul de ces processus a des constantes de vitesse finies, les autres étant infinies, on a un régime pur de corrosion et le processus correspondant est dit limitant. Par exemple pour un régime limitant de diffusion, les autres processus sont à l'équilibre. Les concentrations aux interfaces peuvent alors être exprimées en fonction des constantes d'équilibre.

Dans l'exemple développé ci-dessus et compte-tenu du principe de neutralité électrique :

$$|<h^+>^-_{2+}| = |(h^+)^+|$$

on obtient :

$$|<h^+>^-_{2+}|_e = \sqrt{K_e K_a} \; P^{1/4}$$

et

$$|<h^+>^-_{2+}|_i = \frac{1}{\sqrt{K_i}}$$

La vitesse de croissance de l'oxyde est alors déterminée par le gradient en défauts ponctuels, suivant la première loi de Fick :

$$\vec{J} = - D \; \vec{\text{grad}} \; C$$

Figure 1

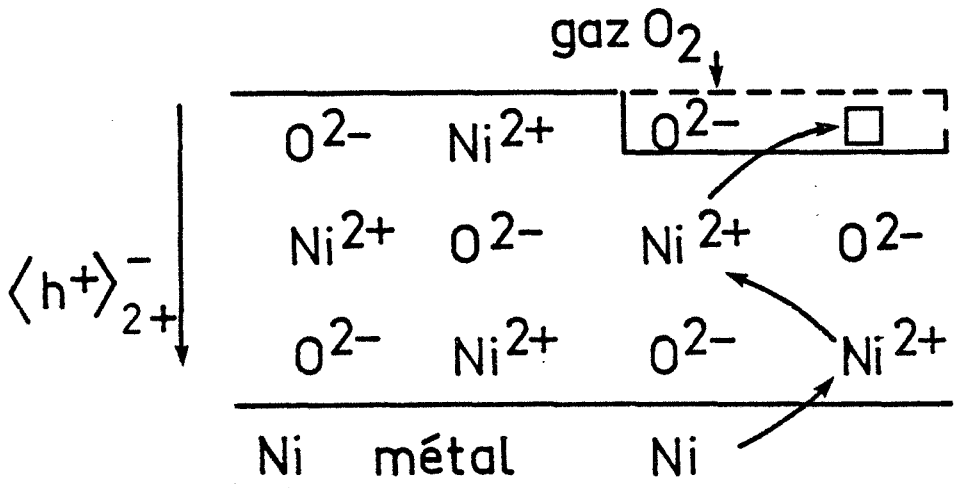


Schéma représentant la succession d'étapes élémentaires lors de l'oxydation du nickel

En régime pur, tous les processus autres que le processus limitant étant à l'équilibre, les concentrations en particules diffusantes sont constantes à chaque interface et l'état quasi-stationnaire est atteint pratiquement dès le début de la réaction. D'après la deuxième loi de Fick : $\partial C/\partial t = -\mathrm{div}\,\vec{J}$, et pour un coefficient de diffusion indépendant des trois coordonnées d'espace, on obtient alors un gradient linéaire. En notant y l'épaisseur de la couche à l'instant t et Ω le volume molaire de l'oxyde, la vitesse s'écrit :

$$v = \frac{1}{\Omega}\frac{dy}{dt} = J \simeq +D\,\frac{|\langle h^+\rangle^-_{2+}|_e - |\langle h^+\rangle^-_{2+}|_i}{y}$$

D'où $$\frac{dy}{dt} = +\frac{\Omega D}{y}\left(\sqrt{K_e K_a}\;P^{1/4} - \frac{1}{\sqrt{K_i}}\right)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\Omega D}{y}\sqrt{K_e K_a}\;P^{1/4}\left(1 - \frac{P_\infty}{P}\right)^{1/4}$$

avec $P_\infty = (K_e K_a K_i)^{-2}$ pression de l'équilibre global :

$$M + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons MO$$

Habituellement P_∞ est négligeable devant P. Par exemple, à 800°C $P_\infty \sim 10^{-9}$ Pa pour l'oxydation du nickel.

D'où $v \simeq \frac{D}{y}\,C_e$ (C_e : concentration à l'interface externe)

La loi cinétique pour un régime pur de diffusion est alors PARABOLIQUE : $y^2 = kt$ avec

$$k = 2\Omega\sqrt{K_e K_a}\;D\;P^{1/4}$$

Une fois écrites les étapes élémentaires d'un modèle d'oxydation, nous avons montré comment obtenir la loi cinétique y(t) et la loi de pression v(P). On peut les étudier expérimentalement en suivant la variation d'une grandeur macroscopique du système comme la variation de masse Δm en fonction du temps (thermogravimétrie). De nombreux travaux ont porté sur les lois de croissance parabolique pour des oxydes dont les défauts sont des lacunes cationiques.

La comparaison des constantes paraboliques expérimentales aux valeurs calculées par la théorie de Wagner montre que l'accord entre expérience et théorie est très correct tant que la température d'oxydation est supérieure ou de l'ordre des 3/4 de la température de fusion de la couche formée (18).

Par contre, aux températures plus basses, il existe des voies de diffusion plus faciles : les COURTS-CIRCUITS caractérisés par une énergie d'activation Q' plus basse que l'énergie d'activation Q de la diffusion intracristalline pure. La superposition des deux phénomènes donne lieu à la mesure d'un coefficient de diffusion qui ne suit pas une loi d'Arrhénius : sa variation avec T sera caractérisée par une énergie Q à haute température, une énergie Q' plus faible à basse température (Figure 2) (19).

Ces courts-circuits sont des défauts étendus du cristal : dislocations, joints de grains, surface extérieure du cristal, pores interconnectés ...

1.2. DIFFUSION PAR DEFAUTS ETENDUS

Pour décrire la diffusion d'un atome le long d'une dislocation isolée, on suppose que la dislocation forme un canal auquel on peut appliquer la première loi de Fick ; cette description étant analogue au modèle de diffusion aux joints de grains, c'est celui-ci que nous allons développer.

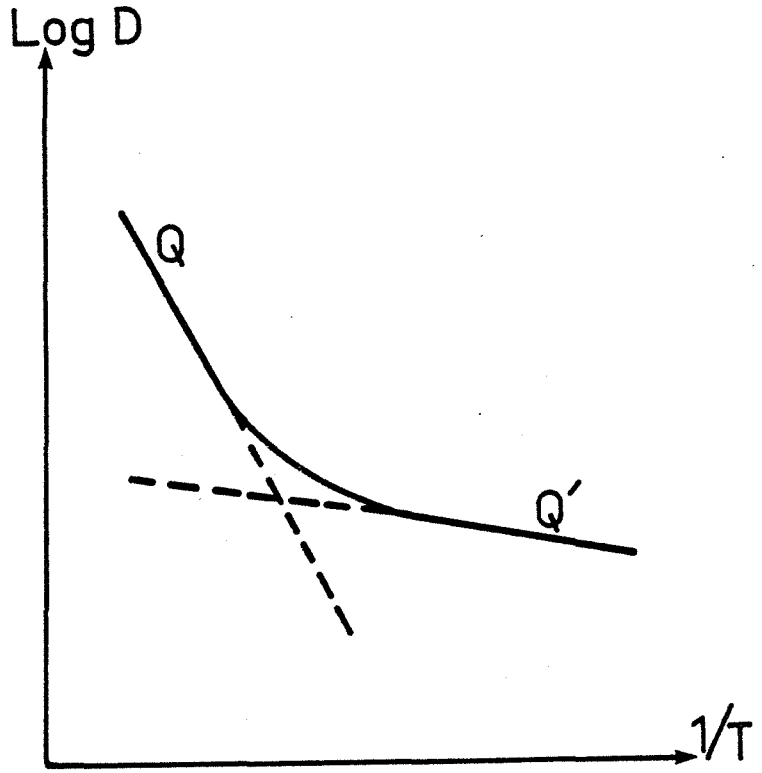
Diffusion aux joints de grains

Les solutions des équations de Fick ont été établies dans le cas simple d'un joint plan perpendiculaire à la surface libre : schéma du BI-CRISTAL (19-20).

Schématisation

Le joint est représenté comme une lame d'épaisseur δ limitée par deux plans parallèles perpendiculaires à la surface de l'échantillon (Figure 3). Il est caractérisé par un coefficient de diffusion D' beaucoup plus grand que le coefficient de diffusion en volume D.

Figure 2

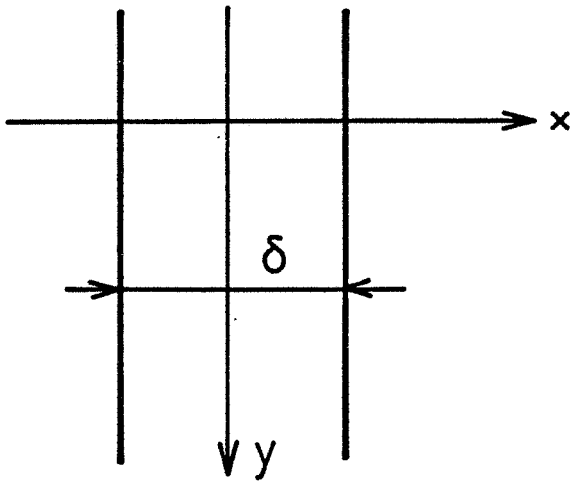


Variation du coefficient de diffusion avec la température absolue

Q énergie d'activation à haute température $T > 0,75\ T_F$ (oxyde) diffusion intracristalline

Q' énergie d'activation à basse température diffusion intercristalline

Figure 3



Schématisation d'un joint de grains par une lame d'épaisseur δ limitée par deux plans parallèles perpendiculaires à la surface de l'échantillon

D'après les deux lois de Fick, les équations s'écrivent alors :

dans le joint $$D'\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{pour } |x| < \frac{\delta}{2} \qquad (5)$$

en volume $$D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad \text{pour } |x| > \frac{\delta}{2} \qquad (6)$$

C étant la concentration de l'espèce diffusante, présente à l'instant initial sous la forme d'une couche mince déposée en surface.

Dans le cas d'expériences d'AUTODIFFUSION (pas d'effet chimique), des solutions aux équations (5) et (6) ont été proposées moyennant quelques hypothèses.

Modèle de Fischer (21)

Pour résoudre les équations (5) et (6), Fischer fait les hypothèses simplificatrices suivantes : il néglige la région voisine de la surface où la diffusion en volume est importante pour ne s'intéresser qu'aux profondeurs y assez grandes où la contribution du joint est prédominante.

L'équation (6) devient :

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

La largeur du joint étant très petite, la CONCENTRATION DANS LE JOINT est supposée INDEPENDANTE de x. D'où pour $|x| = \delta/2$, le flux de matière "perdue" par le joint du fait de la diffusion en volume est $-D\ \partial C/\partial x$ et la variation de la concentration par unité de temps correspondant à ce flux est

$$\frac{1}{\delta/2}\ D\ \frac{\partial C}{\partial x}$$

L'équation (5) devient :

pour $|x| = \frac{\delta}{2}$: $$\frac{2D}{\delta}\frac{\partial C}{\partial x} + D'\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

En surface la concentration est fixée à une valeur c_o supposée constante pendant tout le traitement de diffusion.

Dans ces conditions, la concentration moyenne $\bar{c}$ pour la pénétration y (dans une couche mince perpendiculaire à la direction de diffusion) est telle que :

$$\text{Log } \bar{c} = -\pi^{-1/4} \eta \beta^{-1/2} + \text{constante}$$

avec $\eta = y/(Dt)^{1/2}$

$$\beta = \frac{\delta/2}{(Dt)^{1/2}} \left(\frac{D'}{D} - 1\right)$$

Ainsi la variation linéaire de Log $\bar{c}$ = f(y) permet de calculer $\delta D'$ connaissant D.

La solution de Fischer est très utilisée dans les études de diffusion intergranulaire par radiotraceur et microsectionnement en particulier, à condition que la diffusion en volume soit assez faible.

Modèles moins restrictifs

Whipple (22) a repris la démarche de Fischer, mais en supposant que la diffusion intergranulaire n'est plus le seul phénomène prépondérant. La solution est de la forme :

$$c = c_1 + c_2$$

avec $c_1 = c_o \text{ erfc } \frac{\eta}{2}$ pour la contribution en volume,

c_2 représentant la contribution des joints est fonction d'une intégrale qui peut être calculée numériquement :

$$\begin{cases} c_2 = \dfrac{\eta}{\pi^{1/2}} \displaystyle\int_o^1 \exp -\left(\frac{\eta^2\tau^2}{4}\right) \cdot \text{erfc}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau^2\beta} - \frac{1}{\beta} + \mathcal{E}\right)\right) d\tau \\ \mathcal{E} = \left(x - \frac{\delta}{2}\right)(Dt)^{1/2} \quad \text{et} \quad \text{erfc}(u) = 1 - \dfrac{2}{\sqrt{\pi}} \displaystyle\int_o^u e^{-t^2} dt \end{cases}$$

Suzuoka (23) a proposé un calcul qui tient mieux compte des conditions physiques du système au niveau du dépôt superficiel : il considère le dépôt comme une source instantanée ce qui se traduit par une concentration initiale $c(x,y,o) = K\,\delta(y)$ ($\delta(y)$ fonction de Dirac nulle pour tout $y \neq 0$ et infinie pour $y = 0$). Pour η et β suffisamment grands, la solution de Suzuoka donne $\log c_2$ proportionnel à $\eta^{6/5}$. Les solutions ci-dessus sont valables dans le cas du bi-cristal. Pour être applicables à un polycristal, il est nécessaire que le diamètre moyen des grains soit supérieur à la distance de diffusion $\sqrt{Dt}$ afin d'éviter le recouvrement de la diffusion en volume issue des différents joints de grains.

Pour un polycristal, un autre facteur important est celui de l'orientation : le coefficient de diffusion $D'\phi$ dans un joint faisant un angle ϕ avec la normale se déduit du coefficient de diffusion D' déterminé à partir d'un joint perpendiculaire à la surface par la relation :

$$D'\phi = D' \cos^2\phi$$

Une désorientation par rapport à la normale conduit donc à une diminution de D'.

Les modèles précédents décrivent la diffusion intergranulaire sans hypothèse sur la structure élémentaire du joint de grain si ce n'est sa largeur moyenne δ. Dans sa théorie Le Claire (24) étudie la diffusion dans des dislocations ordonnées en réseau régulier, les joints de faible désorientation pouvant être décrits par une ou plusieurs familles de dislocations. Les solutions établies mettent en relief l'importance de la distance entre défauts vis-à-vis de $\sqrt{Dt}$.

Quant à l'analyse des mécanismes élémentaires de la diffusion, elle n'a été tentée que depuis une dizaine d'années seulement, la plupart des études des sauts élémentaires sont faites par simulations sur ordinateur (25-26). Elles semblent montrer que le mécanisme prédominant en auto-diffusion intergranulaire est lacunaire : les joints de grains étant des puits ou des sources de défauts ponctuels.

Une fois pris en compte les phénomènes de diffusion intergranulaire il faut encore considérer les phénomènes de diffusion latérale à partir des joints sur la surface. Aussi faut-il comparer les coefficients de diffusion des différents processus.

Comparaison des processus de diffusion

Généralement, la variation du coefficient de diffusion D avec la température suit une loi d'Arrhénius :

$$D = D_o \exp(-Q/RT)$$

Pour un mécanisme de diffusion par défauts ponctuels, l'énergie d'activation Q est la somme de l'enthalpie de formation Hf et de l'enthalpie de migration Hm du défaut : pour former une lacune, il faut par exemple tenir compte des interactions entre atomes voisins puis il faut l'éloigner pour éviter toute recombinaison, ce qui peut donner naissance à des contraintes élastiques plus ou moins relaxées dans le cristal.

Dans les régions de grand "désordre" (joints, surface du cristal), l'énergie d'activation pour la diffusion est donc plus faible : formation de défauts plus facile, relaxation des contraintes ...

Pour l'oxyde de nickel par exemple, les valeurs obtenues pour l'autodiffusion de Ni dans NiO sont, d'après Adda et Philibert (19) :

diffusion en volume	$Q = 67$ kcal mol^{-1}	; à 900°C	$D = 5\ 10^{-13}\ cm^2s^{-1}$
diffusion intergranulaire	$Q' = 30$ kcal mol^{-1}	; à 900°C	$D' = 4\ 10^{-11}\ cm^2s^{-1}$
diffusion superficielle	$Q_S = 27{,}5$ kcal mol^{-1}	; à 900°C	$D_S = 10^{-6}\ cm^2s^{-1}$

D'une façon générale, l'énergie d'activation pour la diffusion dans les courts-circuits est inférieure à l'énergie d'activation pour la diffusion en volume :

$$Q' \text{ ou } Q_S \simeq \frac{1}{2} \text{ à } \frac{2}{3}\ Q$$

La compétition entre ces différents processus est à l'origine de microstructures remarquables, résultat d'une diffusion anisotrope.

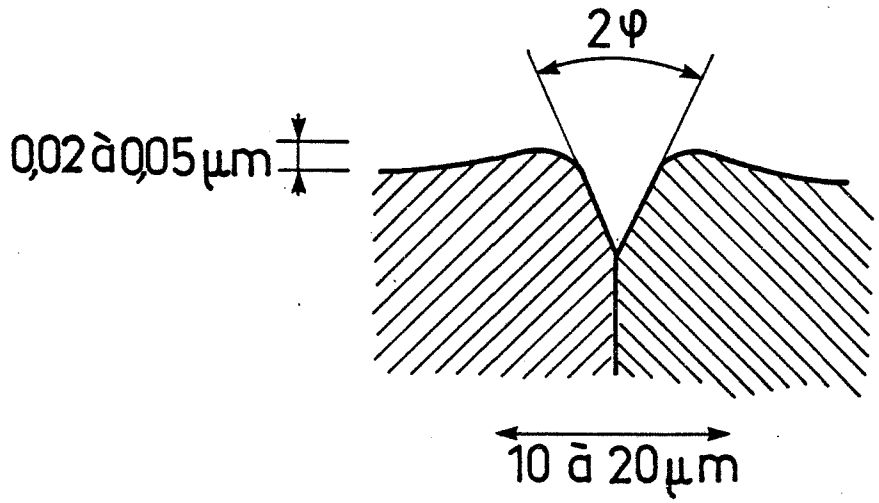
Couplage des processus de diffusion

Prenons le cas des microreliefs à l'interface oxyde-gaz. Le profil de la surface cristalline tend à se modifier pour réaliser l'état d'énergie libre minimale : une surface ondulée s'aplatit ; inversement les joints de grains se creusent : en effet la tension interfaciale est fonction de l'angle formé par les deux surfaces le long du joint ; le flux de diffusion va tendre à amortir le profil, mais ceci détruirait la valeur d'équilibre ϕ, le sillon intergranulaire doit donc se creuser continuellement pour maintenir cette valeur de ϕ. Pour un mécanisme de transport par diffusion (superficielle ou en volume), les atomes enlevés au sillon se retrouvent au voisinage, d'où deux rides de part et d'autre du sillon (Figure 4). Par contre si le transport s'effectue par la phase gazeuse (évaporation - condensation), la surface de part et d'autre du sillon est plane du fait du redepôt uniforme des atomes.

On retrouve de telles modifications topographiques dans le cas de la croissance de grains pyramidaux ou d'aiguilles (18-27). Du fait de l'isotropie de la diffusion en volume, la surface d'un oxyde devrait être plane. Ce n'est pas le cas aux températures intermédiaires, comme l'ont montré Raynaud et Brossard (28) pour l'oxydation du nickel. Le rôle des dislocations dans la croissance des couches d'oxyde est illustré figure 5. Le flux vers la surface est assuré par différents moyens : diffusion par les joints de grains, diffusion latérale et diffusion superficielle des cations vers les marches, intersections de dislocation vis avec la surface. Plus la température est faible plus la "pyramide" est pointue car le rapport D/D' diminue. On obtient une aiguille ou même un "whisker", fin cristal ayant l'allure d'un cheveu. Cependant au fur et à mesure de la croissance de la couche, le flux de cations décroît et le processus de recristallisation annihile des dislocations. La couche devient plane et la diffusion en volume conduit à des grains colonnaires.

L'oxydation préférentielle de certaines faces cristallines est une autre manifestation de la diffusion par les courts-circuits : Herchl et al. (29) ont ainsi comparé la croissance de NiO sur les faces (100), (110) et (111) du nickel entre 500 et 800°C sous oxygène sec. La face (100) s'oxyde plus vite. Cette anisotropie ne peut être expliquée par la diffusion en volume seule. Ainsi pour rendre compte de leurs résultats expérimentaux, de nombreux auteurs comme Atkinson (30), Elrefaie (31), Moulin (32) ont été amenés à utiliser le concept de coefficient de diffusion effectif introduit par Hart (33) :

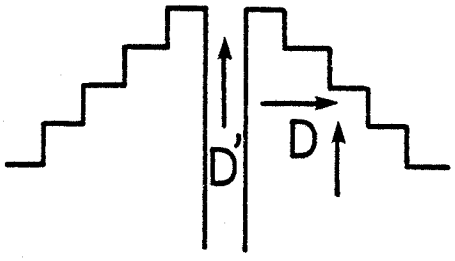
Figure 4



Profil d'un sillon intergranulaire
d'après Adda et Philibert (19)

Dans le cas d'un mécanisme de diffusion
(superficielle ou en volume)

Figure 5



Représentation schématique de la croissance d'un grain pyramidal
Role des dislocations d'après Rapp (18)

Chaque marche est l'intersection
d'une dislocation vis avec la surface

$$Deff = D(1-f) + D'f \qquad (7)$$

où f, fraction des atomes qui participent à la diffusion intergranulaire est fonction de la forme des grains et de la largeur des joints.

Le modèle de Hart est fondé sur la théorie atomique des phénomènes de transport : le flux d'atomes J qui traverse une surface unité pendant le temps t étant relié au libre parcours moyen $\sqrt{\overline{\lambda}^2}$ par :

$$J = \frac{\lambda^2}{2t} \frac{\partial c}{\partial x}$$

En notant $\sqrt{\overline{X}^2}$ le libre parcours moyen en volume, $\sqrt{\overline{l}^2}$ dans un joint, n le nombre de rencontres pendant le temps t, $\tau = ft/n$ le temps passé dans les joints, on a :

$$\overline{\lambda}^2 = n\ \overline{l}^2 + \overline{X}^2$$

$$D' = \overline{l}^2/2\tau$$

$$\frac{\overline{X}^2}{2} = D(1-f)\ t$$

D'où on déduit l'équation (7).

Nous verrons dans le chapitre suivant comment nous avons pu retrouver une expression voisine par des considérations cinétiques ; la diffusion en volume ne pouvant à elle seule expliquer les vitesses de croissance des couches aux températures intermédiaires, ni les anisotropies de diffusion, nous proposons un modèle de diffusions parallèles, en volume et dans les courts-circuits.

Chapitre II

MODELE D'OXYDATION M/O_2

Le modèle que nous allons présenter ci-après utilise le concept de défauts ponctuels associés aux joints de grains. Bien que les études expérimentales et théoriques soulignent le caractère essentiellement cristallin de la structure des joints de grains, la caractérisation des défauts ponctuels dans le joint reste très embryonnaire.

La structure réelle du joint est incertaine : peut-on parler de défauts bien localisés et individualisés ? Des études de simulation numérique (34-35) ont permis d'obtenir des renseignements sur les caractéristiques des défauts : dans le joint, la lacune est très mobile contrairement à l'interstitiel. A basses températures (pour $T < 0,4\ T_F$) les atomes diffusent par sauts discrets en s'échangeant avec une lacune. A hautes températures, le mécanisme de diffusion apparaît moins clair du fait du désordre croissant dans le joint, néanmoins il a été montré (26) qu'à $T = 0,8\ T_F$ la diffusion atomique procède encore par sauts discrets même si la structure des joints est mal définie. De plus, ces études ont montré que la différence entre les énergies de migration des lacunes en volume et dans le joint est faible : la diffusion du défaut n'est guère plus rapide dans le joint que dans le volume. La différence de plusieurs ordres de grandeur entre les coefficients de diffusion atomique s'expliquerait en grande partie par la différence des concentrations de défauts.

Notons enfin que les défauts ponctuels dans les joints jouent un rôle dans de nombreuses propriétés des matériaux : fluage, frittage. Ceci vient des propriétés intrinsèques de ces défauts (mobilité par exemple) ou de l'aptitude du joint à se comporter comme puits ou source de défauts ponctuels pour le cristal.

La confrontation, nécessaire en corrosion, de ces notions de métallurgie physique avec celles utilisées pour décrire les mécanismes en cinétique hétérogène nous a conduit à formuler un modèle de diffusions parallèles.

2.1. MODELE DE DIFFUSIONS PARALLELES

Les deux "branches" du circuit parallèle, pour utiliser une analogie électrique, sont constituées d'une part : du volume avec une "conductance" D, d'autre part des défauts étendus (ou courts-circuits) schématisés par une lame d'épaisseur δ, perpendiculaire à la surface, caractérisée par un coefficient D'.

La concentration C en défauts est une fonction de la coordonnée x (dans l'une ou l'autre des "branches", suivant la valeur de x par rapport à $\delta/2$) et de la coordonnée y, l'axe Oy étant normal à la surface. C(x,y,t) doit être solution des équations (5) et (6) que nous rappelons ci-dessous :

$$\text{pour } |x| < \frac{\delta}{2} \qquad D'\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right) = \frac{\partial C}{\partial t} \tag{5}$$

$$\text{pour } |x| > \frac{\delta}{2} \qquad D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right) = \frac{\partial C}{\partial t} \tag{6}$$

Compte tenu des énergies de migration des défauts peu différentes en volume et dans le joint, nous supposerons qu'il y a EQUILIBRE LOCAL des défauts ponctuels pour $|x| = \delta/2$ de telle façon que pour tout $|x| \neq \delta/2$, la concentration C en défauts ne dépende que de y (Figure 6). Ce profil arbitrairement simplifié permet de faire intervenir les défauts étendus, au moins à un niveau élémentaire.

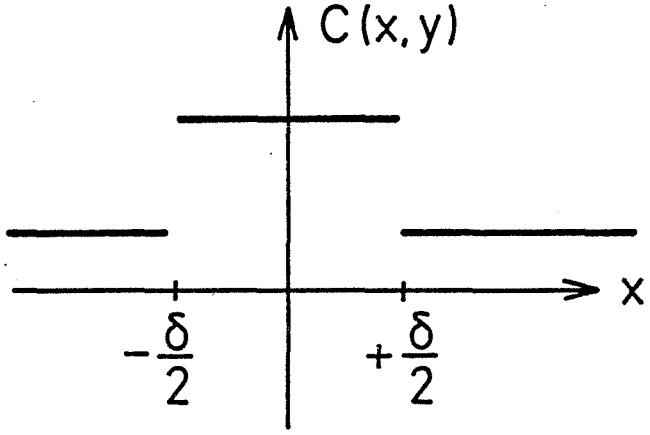
Nous supposerons de plus que l'état quasi-stationnaire est atteint. Les équations (5) et (6) se réduisent alors à :

$$\text{pour } |x| < \frac{\delta}{2} : D' \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \simeq 0$$

$$\text{et pour } |x| > \frac{\delta}{2} : D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \simeq 0$$

Par conséquent les gradients de concentration $\partial C/\partial y$ en volume et dans les courts-circuits sont constants.

Figure 6



$|x| < \frac{\delta}{2}$: zone des courts circuits

$|x| > \frac{\delta}{2}$: volume

$|x| = \frac{\delta}{2}$: on suppose l'EQUILIBRE LOCAL des défauts

Posons $A = \frac{\partial C}{\partial y}$ pour $|x| > \frac{\delta}{2}$

et $A' = \frac{\partial C}{\partial y}$ pour $|x| < \frac{\delta}{2}$

les gradients étant constants, on a :

$$A = \frac{C_i - C_e}{Y} \quad \text{et} \quad A' = \frac{C'_i - C'_e}{Y}$$

$|Y|$ étant l'épaisseur de la couche (l'axe des Y est ici orienté vers l'intérieur, voir figure 3),

C_i et C'_i les concentrations des défauts à l'interface interne (couche-métal) respectivement en volume et dans les courts-circuits,

C_e et C'_e les concentrations à l'interface externe (couche-gaz).

Nous noterons ϕ le rapport A'/A :

$$\phi = \frac{A'}{A} = \frac{C'_i - C'_e}{C_i - C_e} \qquad (8)$$

Les flux de diffusion J en volume et J' dans les courts-circuits sont donnés par l'équation de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial y} \simeq -D \frac{C_i - C_e}{Y}$$

et $$J' = -D' \frac{\partial C}{\partial y} \simeq -D' \frac{C'_i - C'_e}{Y}$$

Ainsi posées les bases du modèle de diffusions parallèles, nous pouvons appliquer les raisonnements utilisés pour la diffusion en volume.

2.2 VITESSE D'OXYDATION

Nous supposerons que les mécanismes élémentaires sont les mêmes en volume

et dans les courts-circuits, avec comme processus limitants les diffusions parallèles caractérisées par les flux J et J'.

L'épaisseur Y de la couche augmente de dY quand dn moles arrivent en surface par diffusion (pour un semi-conducteur de type p) suivant l'équation :

$$dY = \frac{\Omega}{\Sigma} dn$$

Ω étant le volume molaire de la couche formée, Σ la section droite traversée par le flux de diffusion.

Pour que dY soit en moyenne le même au-dessus du volume et des courts-circuits, les flux J et J' sont liés, le flux latéral ϕ_L de diffusion superficielle étant supposé ne pas être un processus limitant (Figure 7).

En un point B au-dessus du volume, le nombre de moles n_B varie par diffusion intracristalline et latérale :

$$\frac{dn_B}{dt} = S \cdot J + \phi_L \qquad (9)$$

S est la section droite traversée par le flux volumique.

De même, en un point C au-dessus des courts circuits :

$$\frac{dn_C}{dt} = S' J' - \phi_L \qquad (10)$$

S' étant la section droite des courts-circuits. Pour que dY soit le même, il faut que :

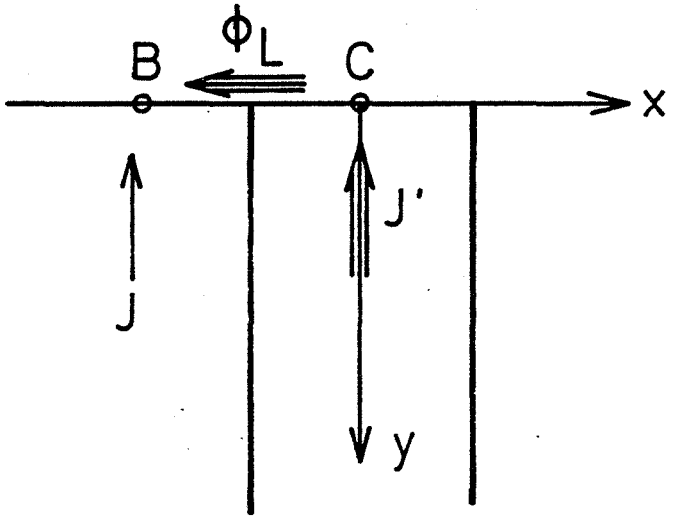
$$\frac{dn_B}{S} = \frac{dn_C}{S'} = \frac{dY}{\Omega} \qquad (11)$$

En combinant les équations (9), (10) et (11) on obtient :

$$\frac{1}{\Omega} \frac{dY}{dt} = \frac{JS + J'S'}{S + S'}$$

La vitesse d'oxydation $v = 1/\Omega \; dY/dt$ exprimée en mol $cm^{-2}s^{-1}$ est alors fonction de J, J' et de θ défini par :

Figure 7



Différents flux contribuant à la croissance de la couche

J : flux de diffusion en volume

J' : flux de diffusion dans les courts circuits

ϕ_L : flux latéral de diffusion superficielle

$$\theta = \frac{S'}{S + S'}$$

fraction de la surface attribuée aux courts-circuits. Pour des grains prismatiques à base carrée (Figure 8) on a :

$$S = g^2$$

$$S' = (g + \delta)^2 - g^2 \simeq 2g\delta \quad \text{pour} \quad \delta << g$$

d'où $\theta \simeq 2\frac{\delta}{g}$

Quelle que soit la forme des grains considérée, θ est un multiple (entier ou non) du rapport de l'épaisseur δ des courts-circuits sur la taille du grain g.

Par conséquent, pour un régime de diffusions parallèles, la vitesse d'oxydation s'écrit :

$$\boxed{v = J(1 - \theta) + J'\theta} \qquad (12)$$

ou encore, compte tenu des expressions de J, J' et ϕ :

$$v = \frac{C_e - C_i}{Y} (D(1 - \theta) + \phi\theta D') \qquad (13)$$

C_e et C_i étant des constantes fixées par les équilibres aux interfaces externe et interne, la loi cinétique obtenue est parabolique avec une constante notée k_{eff} telle que :

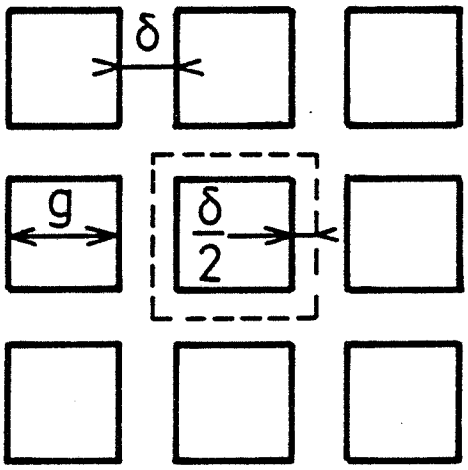
$$Y^2 = k_{eff}t \quad \text{et} \quad k_{eff} = k\left(1 + \phi\theta\frac{D'}{D}\right) \qquad (14)$$

k étant la constante correspondant à un régime pur de diffusion en volume (avec $\theta << 1$).

De la même façon, le coefficient de diffusion, noté D_{eff} peut s'écrire :

$$\boxed{D_{eff} = D\left((1 - \theta) + \phi\theta\frac{D'}{D}\right)} \qquad (15)$$

Figure 8



Surface de l'oxyde vue de dessus
Représentation schématique

Pour comparer cette expression à l'équation (7) qui donne le coefficient de diffusion effectif introduit par Hart, il est important de noter que les coefficients intervenant en oxydation (D et D') ne sont pas égaux aux coefficients mesurés dans les expériences, nous noterons désormais ces coefficients D* et D'*. L'équation de Hart s'écrit alors :

$$\boxed{D^*eff = D^* \left[(1 - f) + \frac{D'^*}{D^*} f \right]} \qquad (16)$$

Comparaison de D et D*

Etant donné que le flux d'atomes s'écrit

$$J = - \frac{\overline{\lambda}^2}{2t} \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

(voir fin du chapitre 1), on a d'après la théorie du mouvement aléatoire :

$$D = \beta a^2 \Gamma$$

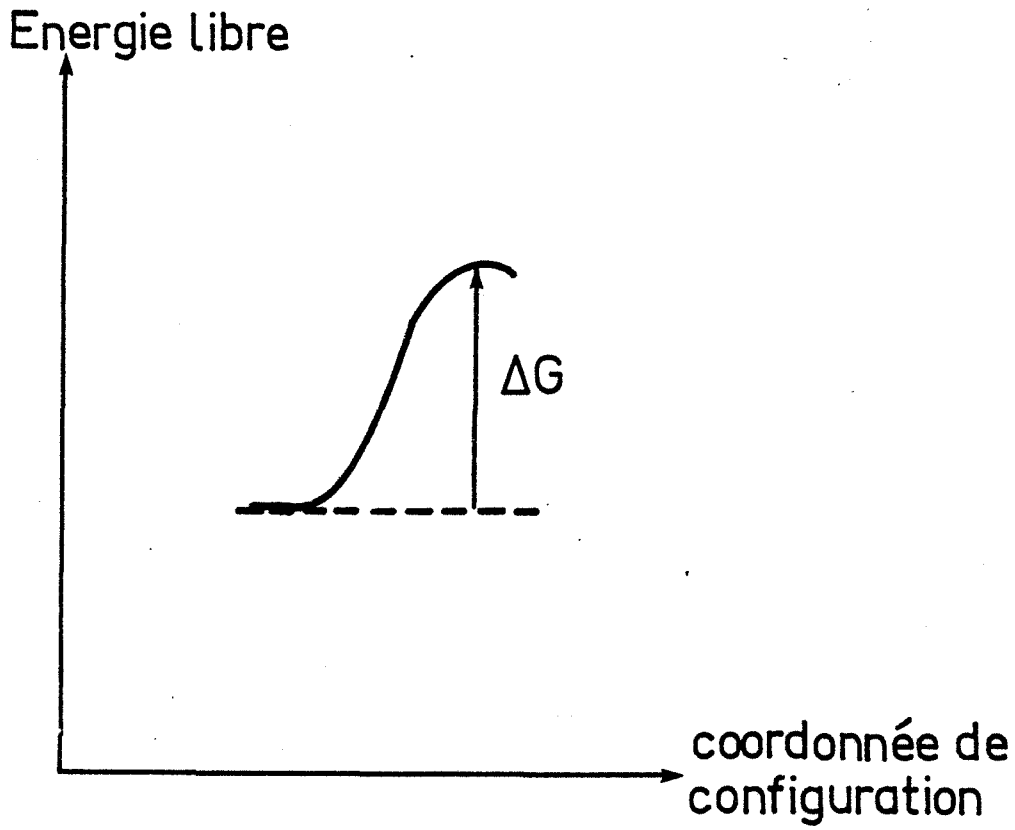
β est un facteur géométrique, a le paramètre cristallin et Γ la fréquence de saut.

La probabilité de saut est donnée par diverses théories (19) dont la théorie du complexe activé due à Eyring (Figure 9). La probabilité de saut ω vaut :

$$\omega = \nu \exp - \frac{\Delta Gm}{RT}$$

ν étant la fréquence de saut égale à kT/h pour un atome considéré isolément ; pour un système cristallin à N degrés de liberté intervient en plus le rapport des fonctions de partition à N modes et à (N - 1) modes normaux. Pour exprimer la fréquence de saut Γ, il faut maintenant préciser le mécanisme de la diffusion. Nous allons considérer deux cas.

Figure 9



Modèle d'Eyring :

Passage d'une barrière de potentiel

ΔG est la différence entre l'état stable et l'état activé

Le plus simple est celui d'atomes en solution solide d'insertion qui sautent d'une position interstitielle à une position interstitielle voisine. Dans ces conditions la fréquence de saut Γ est égale à la probabilité w, ce qui donne pour le coefficient de diffusion :

$$D = \beta a^2 \nu \exp\left(\frac{Sm}{R}\right) \exp\left(-\frac{Hm}{RT}\right)$$

Sm et Hm étant l'entropie et l'enthalpie molaire de migration des atomes. On écrit D sous la forme :

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Hm}{RT}\right)$$

D_o est appelé facteur de fréquence.

Considérons maintenant des atomes en solution solide de substitution avec un mécanisme faisant appel aux défauts ponctuels. Par exemple si la diffusion a lieu par lacunes, il faut, pour que le saut de l'atome considéré puisse se produire, qu'une lacune soit présente au site voisin. La fréquence effective de saut Γ est donc égale, non pas à w, mais à :

$$\Gamma = w \cdot N$$

N étant la fraction atomique des défauts (lacunes ou interstitiels). D'où l'expression du coefficient de diffusion noté D* :

$$D^* = \beta a^2 w N = D \cdot N$$

D étant le coefficient de diffusion des défauts. Pour des défauts dilués et sans interaction, N est donnée par :

$$N = \exp -\frac{Gf}{RT}$$

(lorsque les défauts sont à l'équilibre thermique), Gf étant l'enthalpie libre molaire de formation du défaut.

On a alors :

$$D^* = \beta a^2 \nu \exp - \frac{Gm + Gf}{RT}$$

ou en écrivant D* sous la forme :

$$D^* = D^*_o \exp - \frac{Hm + Hf}{RT}$$

$$D^*_o = \beta a^2 \nu \exp - \frac{Sm + Sf}{R}$$

Revenons maintenant à la croissance d'une couche d'oxyde, le coefficient D qui intervient dans l'équation de Fick $\vec{J} = - D \, \vec{\text{grad}} \, C$ se réfère à la migration du défaut de concentration C. Alors que le coefficient d'autodiffusion qui peut être mesuré par radiotraceurs est le coefficient D* calculé ci-dessus. Pour reprendre une expression de Hauffe (3) : les défauts du réseau sont leur propre "chauffeur" alors qu'un atome radiotraceur doit attendre un "taxi" pour pouvoir diffuser. Les coefficients D et D* sont liés par la relation :

$$\frac{D^*}{D} = \exp - \frac{Gf}{RT} \qquad (17a)$$

et de même dans les courts-circuits $\frac{D'^*}{D'} = \exp - \frac{G'f}{RT}$ (17b)

Nous retiendrons :

$$D^* = D^*_o \exp - \frac{Hm + Hf}{RT} \qquad (18a)$$

et $$D'^* = D'^*_o \exp - \frac{H'm + H'f}{RT} \qquad (18b)$$

Les indices ' étant relatifs aux courts-circuits.

Que représente ϕ ?

Nous avons vu d'autre part au paragraphe 1.1 que la concentration en défauts à l'un des interfaces est négligeable devant la concentration à l'autre

interface. Prenons l'exemple d'un oxyde de type p :

$$C_i \ll C_e$$

et nous supposerons de même

$$C'_i \ll C'_e$$

Ainsi, l'équation (8) se simplifie :

$$\phi \simeq \frac{C'_e}{C_e}$$

Ce facteur ϕ peut donc être interprété comme la constante de l'équilibre des défauts (pour $|x| = \delta/2$) à l'interface considéré :

<défauts en volume> $\rightleftharpoons$ <défauts dans les courts-circuits>

Soit ΔG l'énergie libre standard de cet équilibre, ΔG est telle que :

$$\Delta G = G'f - Gf$$

D'où $$\phi \simeq \exp - \frac{\Delta G}{RT} = \exp - \frac{G'f - Gf}{RT} \qquad (19)$$

En combinant les équations (17) et (19) on obtient :

$$\phi \frac{D'}{D} \simeq \frac{D'^*}{D^*}$$

En identifiant f et θ, on montre ainsi que les équations (15) qui découle de notre modèle de diffusions parallèles et (16) proposée par Hart sont analogues.

Le rapport des facteurs de fréquence D'^*_o/D^*_o a été évalué par Guiraldenq (20) dans le cas de l'autodiffusion et de la présence d'interactions chimiques. Aussi distinguerons-nous deux possibilités : défauts intrinsèques et défauts extrinsèques.

Défauts intrinsèques

Pour les métaux cubiques, il a été établi expérimentalement (20) que les énergies d'activation Q et Q' sont liées à la température de fusion par $Q \simeq 34\ T_F$ (Q en calmol^{-1} et T_F en °K) et $Q' \simeq 20\ T_F$.

A la température de fusion :

$$D^* \simeq 10^{-8}\ cm^2s^{-1} \quad \text{et} \quad D'^* \simeq 10^{-5}\ cm^2s^{-1}$$

d'où $$\frac{D'^*}{D^*} = \frac{D'^*_o}{D^*_o} \exp \frac{Q - Q'}{RT_F} \simeq 10^3 \quad \text{et} \quad \frac{D'^*_o}{D^*_o} \simeq 1$$

L'égalité des facteurs de fréquence signifie que les mécanismes de diffusion et en particulier les paramètres intervenant dans ces <u>mécanismes sont de même nature</u>, ce que nous avons <u>supposé à priori</u> (paragraphe 2.2).

D'autre part, d'après Guillope (34), les énergies de migration Hm et H'm sont voisines. En combinant les équations 18 et la relation $D^*_o \simeq D'^*_o$, on obtient :

$$\frac{D'^*}{D^*} \sim \exp - \frac{H'f - Hf}{RT}$$

Dans le cas intrinsèque notons $\Delta H_1 = H'f - Hf$ qui correspond à l'enthalpie de la réaction d'équilibre des défauts. Dans le cas de lacunes ionisées une fois, cet équilibre s'écrit :

$$\underset{\text{volume}}{\langle h^+\rangle^-_{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{court-circuit}}{\langle h^+\rangle^-_{2+}} \qquad \text{(E1)}$$

L'équation (14) devient :

$$\boxed{k_{eff} = k\left(1 + \theta \exp - \frac{\Delta H_1}{RT}\right)} \qquad (20)$$

Duffy et Tasker (35) ont calculé par simulation la différence entre l'énergie des lacunes cationiques en volume et dans les joints de grains de l'oxyde

de nickel. Pour quatre sortes de joint, ils ont obtenu comme valeurs : 20,3 - 10,6 - 10,8 et 3,5 kcal mol^{-1}.

Atkinson, Taylor et Hugues (30) ont comparé les valeurs mesurées kmes pour l'oxydation du nickel aux valeurs de k calculées à partir de la théorie de Wagner. Ils trouvent à 900°C (en $cm^2s^{-1} \times 10^{-11}$)

$$kmes = 1,9 \ (\pm 0,4)$$
$$k = 0,14$$

soit un rapport $\frac{kmes}{k} \simeq 14 \ (\pm 2)$.

En reportant ces valeurs dans l'équation (20), avec g = 1 µm, $\Delta H = -15$ kcal mol^{-1}, $\theta = 2\delta/g$ on trouve que la largeur δ est de l'ordre de 10 nm. Avec $\Delta H = -10$ kcal mol^{-1}, δ est de l'ordre de 100 nm.

Par conséquent, la zone touchée par la diffusion dans les courts-circuits représente à 900°C pour des défauts intrinsèques dans NiO, 1 à 10 % de la surface totale.

Défauts extrinsèques

Dans le cas d'interactions chimiques dues à des éléments étrangers introduits dans le réseau, les facteurs de fréquence D_o^* et $D_o'^*$ ne sont plus égaux ; il faut faire intervenir la fraction b des sites qui attirent ou repoussent le traceur et la contribution S_b des vibrations atomiques à l'entropie d'interaction entre soluté et joint ; nous noterons :

$$\frac{D_o'^*}{D_o^*} = B = b \exp - \frac{S_b}{R}$$

D'autre part, la présence d'impuretés modifie les concentrations en défauts ponctuels. Prenons l'exemple d'un ion I^{n+} avec n supérieur à 2 dans le réseau de l'oxyde de nickel (36). La neutralité électrique est modifiée :

$$|\langle h^+\rangle_{2+}^-| = (n - 2) \ |\langle I\rangle_{2+}^{(n-2)+}| + |(h^+)|$$

Pour $|(h^+)| >> |\langle I\rangle_{2+}^{(n-2)+}|$ on retrouve le cas intrinsèque sinon quand

$$|(h^+)| << |\langle I\rangle_{2+}^{(n-2)+}|$$

la concentration en défauts est proportionnelle à la concentration en impuretés, le flux de diffusion est augmenté et la constante d'équilibre entre les défauts à la frontière joint-volume est modifiée.

Si l'on note ΔH_2 la somme de l'enthalpie de ce nouvel équilibre et de l'énergie d'interaction entre le joint et l'élément diffusant, on obtient alors :

$$\boxed{k_{eff} = k\left(1 + B\,\theta \exp - \frac{\Delta H_2}{RT}\right)} \qquad (21)$$

Notons que cette expression de la constante parabolique a été obtenu en supposant que le paramètre θ est indépendant du temps. En toute rigueur ce n'est pas le cas en oxydation puisque les grains d'oxyde grossissent au fur et à mesure de la croissance de la couche (37).

2.3 INFLUENCE DE LA CROISSANCE DES GRAINS

Les courbes cinétiques montrent que la taille des grains d'oxyde évolue en cours d'oxydation. D'après Caplan et al. (38), la variation au cours du temps de la constante parabolique est d'autant plus grande que la taille du grain initial est plus faible. Pour tenir compte de ce phénomène, Smeltzer et ses collaborateurs (29) ont introduit une loi de croissance uniforme de l'aire $\mathcal{A}$ des grains :

$$\frac{d\mathcal{A}}{dt} = \text{constante}$$

De telles lois sont utilisées également pour décrire les processus de germination durant les premiers stades de l'oxydation. Bénard (39,1) considère la germination comme un phénomène de cristallisation secondaire, chaque germe se développant au milieu d'un film d'oxyde primaire comme un cristal se développe

au sein d'une solution sursaturée. Bouillon et Jardinier-Offergeld (40) montrent que la variation de masse par unité de surface peut être décrite par une loi de la forme $\Delta m/S = k_n t^n$ avec $n > 1$ pendant la formation des premiers germes, $n = 1$ jusqu'à ce que le recouvrement de la surface atteigne 35 à 40 %, puis n décroît.

Comme Herchl (29), nous décrirons le processus de croissance des grains par la loi simple :

$$g^2 = g_o^2 + Gt \qquad (22)$$

g_o étant la taille initiale du grain, G la constante de croissance.

D'après l'équation (13) :

$$v = \frac{1}{\Omega}\frac{dY}{dt} = \frac{C_e - C_i}{Y}\left(D(1-\theta) + \phi\theta D'\right)$$

D'où $YdY = \Omega(C_e - C_i)\left(D + \theta(\phi D' - D)\right) dt$

Avec $\theta = \frac{2\delta}{g} = 2\delta\,(g_o^2 + Gt)^{-1/2}$ on déduit :

$$YdY = \Omega(C_e - C_i)\left(D + 2\delta\,(\phi D' - D)\,(g_o^2 + Gt)^{-1/2}\right) dt$$

En intégrant et compte tenu de : $k = 2\Omega\,(C_e - C_i)\,D$, on obtient :

$$Y^2 = k\left(t + \frac{4\delta}{DG}(\phi D' - D)\left(\sqrt{g_o^2 + Gt} - g_o\right)\right)$$

$$Y^2 = kt\left[1 + \frac{4\delta}{DG}(\phi D' - D)\,\frac{\sqrt{g_o^2 + Gt} - g_o}{t}\right]$$

D'où pour $\delta \ll g_o$, la constante parabolique s'écrit :

$$k_{eff} = k\left(1 + \phi\frac{D'}{D}\,\frac{4\delta}{g_o}\,\frac{g_o^2}{Gt}\left(\sqrt{1 + Gt/g_o^2} - 1\right)\right) \qquad (23)$$

La comparaison des équations (14) et (23) montre que le facteur correctif : $g_o^2/Gt\ (\sqrt{1 + Gt/g_o^2} - 1)$ introduit pour tenir compte de la croissance des grains diminue quand le temps t augmente.

Ainsi du fait de la diffusion par les courts-circuits et de la croissance des grains, la "constante" parabolique diminue continuement au fur et à mesure de l'oxydation.

En abordant cette étude de corrosion, nous avons été confrontés à deux "langages" celui du cinéticien et celui du métallurgiste. La synthèse bibliographique présentée dans le premier chapitre et nos résultats expérimentaux qui sont décrits dans la deuxième partie nous ont amenés à étendre le modèle classique de diffusion en volume par défauts ponctuels au cas où les défauts étendus constituent un circuit "branché en parallèle" non négligeable.

Dans les conditions limites on retrouve bien sûr les cas purs :

Pour $\phi\ D'/D \to 0$, les courts-circuits sont bloqués, par la présence d'un composé dense et stoechiométrique par exemple. C'est un cas pur de diffusion en volume.

Pour $\phi\ D'/D \to \infty$, tout le flux de diffusion "passe par" les courts-circuits, c'est le cas lorsqu'un composé liquide attaque les joints de grains.

Ces deux cas limites seront envisagés au chapitre 3 dans le modèle de corrosion du nickel par V_2O_5.

Chapitre III

ETUDE THEORIQUE DU SYSTEME $Ni/V_2O_5/O_2$

Notre modèle d'oxydation présenté au chapitre précédent s'applique à un système M/O_2, corrosion d'un métal par l'oxygène gazeux. Nous allons l'étendre au cas où le métal est en contact avec une phase condensée de faible épaisseur et plus précisément au système $Ni/V_2O_5/O_2$. Une telle étude nécessite une mise au point préalable des propriétés du pentoxyde de vanadium.

3.1. PROPRIETES CATALYTIQUES DE V_2O_5

L'anhydride vanadique V_2O_5 intervient fréquemment comme catalyseur d'oxydation, dans la fabrication de l'acide sulfurique, ou l'oxydation de l'éthylène par exemple.

L'action catalytique aurait lieu à la surface même du catalyseur et serait expliquée par un phénomène d'oxydation-réduction alternatif, avec un échange de l'oxygène entre le catalyseur et l'oxygène moléculaire (1). L'action catalytique de V_2O_5 est probablement liée au couple d'oxydo-réduction : V^{4+}/V^{5+}. Ainsi le composé V_6O_{13} qui contient des V^{4+} et des V^{5+} jouerait un rôle important dans le comportement des catalyseurs industriels à base de V_2O_5 (41). Les oxydes de vanadium peuvent être décrits comme des assemblages d'octaèdres VO_6 plus ou moins parfaits. Dans V_6O_{13} l'assemblage est régulier, pour V_2O_5 l'octaèdre est fortement déformé, les distances O - V étant de 1,54 Å ; 1,77 Å (deux liaisons) ; 1,88 Å (trois liaisons).

D'après Gai (42), la structure déformée de V_2O_5 est à l'origine d'une tension du réseau, qui pourrait expliquer une réduction facile de V_2O_5 par réarrangement et cisaillement des octaèdres aboutissant alors à une configuration régulière, énergétiquement plus favorable.

Ces défauts de structure peuvent également être interprétés en termes d'écarts à la stoechiométrie : dans des conditions réductrices, la formation de lacunes d'oxygène est facilitée par cette structure déformée (42).

Stoechiométrie

Le solide V_2O_5 est un oxyde de type n avec un défaut d'oxygène (V_2O_{5-x}), sa conductivité varie suivant les directions cristallographiques et ne dépend pas de la pression partielle d'oxygène (13). Par contre pour V_2O_5 liquide (T_F = 670°C), la conductivité varie comme $PO_2^{-1/6}$ avant 800°C et comme $PO_2^{-0,28}$ au-dessus : le défaut prédominant, au-dessus de 800°C ne serait plus constitué de lacunes d'oxygène mais d'ions V^{4+} interstitiels : la non-stoechiométrie s'écrit alors $V_{2+y}O_5$. Avec l'oxygène on peut avoir l'équilibre suivant, écrit avec les notations de Besson (voir annexe) :

$$4\langle V^{4+}\rangle^{-}_{5+} + (V^{4+}) + \frac{5}{4}O_2 \rightleftharpoons 5\langle V^{5+}\rangle^{o}_{5+} + \frac{5}{2}\langle O^{2-}\rangle^{o}_{2-}$$

d'où y proportionnel à $PO_2^{-1/4}$.

De plus le mécanisme de conduction n'est pas le même suivant la pression d'oxygène. Kerby et Wilson (43) ont montré que pour une pression de 10^4 Pa (0,1 atm.), V_2O_5 subit une transition semi-conducteur → métal.

Conductivité

Pour $PO_2 > 10^4$ Pa, la conductivité K s'écrit :

$$K = A \exp -\frac{E}{RT}$$

Pour $PO_2 = 10^5$ Pa, E vaut 17 kcal mol^{-1}. La conduction est assurée par les sauts de petits polarons, formés autour des ions V^{4+}, vers les sites V^{5+} voisins (44).

Pour une pression d'oxygène inférieure à 10^4 Pa, le coefficient de température (-LnK/1/T) peut être négatif. Le comportement des électrons est collectif quand la distance entre cations devient inférieure à une certaine valeur critique (2,972 Å), à cause du départ des ions oxygène du bain fondu (43). Une telle diminution de la distance de séparation des cations entraîne le recouvrement des bandes de conduction et de valence d'où le saut d'électrons dans les orbitales 3d partiellement remplies.

Une transition du même type est bien connue pour l'oxyde VO_2 à 340°K.

On retrouve un comportement analogue pour le système V_2O_5 - Fe_2O_3 : les ions Fe^{3+} s'insèrent dans le réseau de V_2O_5 et augmentent le nombre d'ions V^{4+} (pour une composition inférieure à 20 mol % en fer, au-dessus $FeVO_4$ précipite).

Notons enfin un fait remarquable pour les systèmes ternaires V_2O_5-Na_2O-Fe_2O_3, V_2O_5-Na_2O-Cr_2O_3 et V_2O_5-Na_2O-MgO (45) : la température de fusion de composés ternaires de tels systèmes diminue quand la pression partielle de l'oxygène augmente (pour des compositions comprenant entre 1 et 36 % en moles de Na_2O). Tous ces phénomènes sont probablement liés à l'équilibre liquide, solide, gaz :

$$\underset{\text{liquide}}{(V_2O_5)} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{2\langle VO_2\rangle} + \underset{\text{gaz}}{\frac{1}{2}\,(O_2)}$$

VO_2 est solide jusqu'à 1360°C.

L'étude des équilibres liquide-solide des vanadates ou des bronzes de vanadium est importante dans la mesure où il est généralement admis que la corrosion "catastrophique" due au vanadium présent dans les résidus de fuels est liée à la présence de vanadates liquides. Certains mécanismes font même appel au concept d'oxoacido-basicité utilisé dans les milieux de sels fondus.

3.2 CORROSION PAR LES SELS FONDUS

Le potentiel d'acidité d'un milieu fondu est caractérisé par $pO^{2-} = -\log a_{O^{2-}}$. Il suit l'équilibre d'échange :

$$\text{Base} \rightleftharpoons \text{acide} + O^{2-}$$

Un oxyde métallique (NiO, Na_2O ...) est une base dont l'acide conjugué est le cation métallique (Ni^{2+}, Na^{2+}...). Un anion oxygéné (SO_4^{2-}, NiO_2^{2-}...) est une base dont l'oxyde correspondant (SO_3, NiO ...) est l'acide conjugué (46,47).

Ainsi les métaux corrodés se recouvrent d'une couche d'oxyde par la réaction : $Ni + O^{2-} \longrightarrow NiO + 2e^-$. L'oxyde peut être dissous de deux manières :

-dans un milieu acide (MoO_3 ou V_2O_5) suivant :

$$NiO \longrightarrow Ni^{2+} + O^{2-}$$

et $$\frac{1}{3} V_2O_5 + O^{2-} \longrightarrow \frac{2}{3} VO_4^{3-}$$

-dans un milieu de sulfate alcalin fondu où on peut avoir également une dissolution basique :

$$SO_4^{2-} \longrightarrow SO_3 + O^{2-}$$

et $$NiO + O^{2-} \longrightarrow NiO_2^{2-}$$

La stabilité des différentes espèces solubles (cations, anions) ou insolubles (oxydes) d'un même élément dans un solvant fondu à haute température, dépend donc des caractéristiques acido-basique (pO^{2-}) et du potentiel rédox du milieu. A partir des propriétés chimiques du vanadium dans l'eutectique LiCl - KCl fondu, Molina (48) a tracé le diagramme E, pO^{2-} pour le système oxydo-réducteur vanadium V/vanadium IV. Il est reporté figure 10. Dans la mesure où la valeur de pO^{2-} est fixée (par un tampon ou une grande concentration de O^{2-}) on peut prévoir la réaction d'un système oxydo-réducteur sur l'un des systèmes du vanadium. Dans une solution tamponnée en O^{2-} par l'équilibre :

$$V_2O_5 + O^{2-} \rightleftharpoons 2VO_3^-$$

si l'on met Ni^{2+}, NiO précipite pour $pO^{2-} < 2,9$. L'allure générale du diagramme montre que le système V^V/V^{IV} devient plus oxydant lorsque pO^{2-} croît.

Figure 10

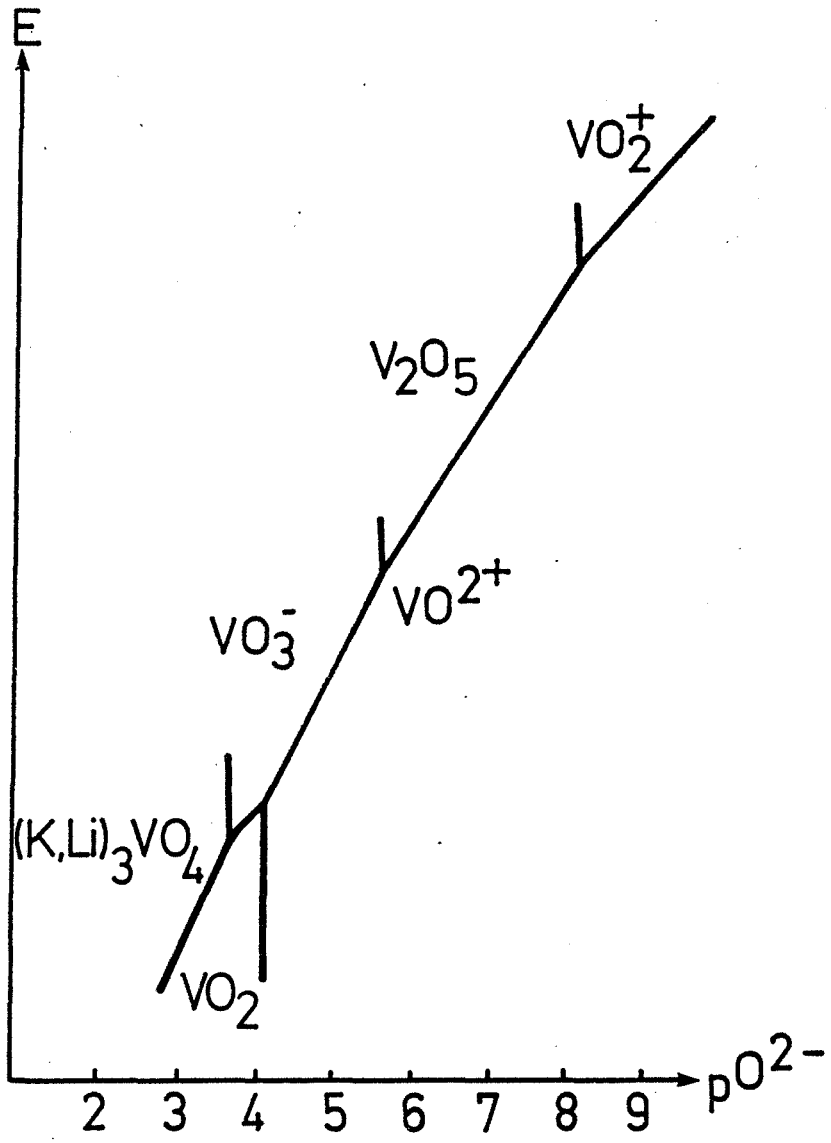


Diagramme (E, pO^{2-}) pour $|V^V| = |V^{IV}|$

Equilibres :

$$(K, Li)_3VO_4 + e^- \rightleftharpoons VO_2 + 2O^{2-} + 3(K^+, Li^+)$$

$$VO_3^- + e^- \rightleftharpoons VO_2 + O^{2-}$$

$$VO_3^- + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 2O^{2-}$$

$$V_2O_5 + 2e^- \rightleftharpoons 2VO^{2+} + 3O^{2-}$$

$$VO_2^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + O^{2-}$$

Composés du vanadium dans les chlorures alcalins fondus d'après Molina (48)

Dans le cas d'une solution non-tamponnée le point représentatif de l'état de la solution se déplace dans le plan (E, pO^{2-}) selon une trajectoire qui peut être complexe. Suivant les conditions physico-chimiques dans la couche de sel fondu, on aura ou on n'aura pas dissolution locale de la couche d'oxyde.

Ces phénomènes sont à la base d'un mécanisme de dissolution-précipitation encore appelé " fluxage" proposé par Rapp et Goto (49) (Figure 11). Ils supposent que la solubilité de l'oxyde est plus grande à l'interface oxyde/sel qu'à l'interface sel fondu/gaz. Par diffusion les ions métalliques quittent le site de dissolution pour une région où la solubilité est plus faible et où il y a reprécipitation de l'oxyde.

Misra et Whittle (50) expliquent avec ce mécanisme la corrosion du nickel revêtu de Na_2SO_4 (T_F = 884°C) dans une atmosphère contenant O_2 et SO_2. La dissolution serait acide pour un niveau élevé de SO_2 et une couche mince de sel fondu (0,3 mg cm^{-2}). Quand l'épaisseur du dépôt est plus grande (1,5 mg cm^{-2}) le gradient en SO_3 dans la couche fondue rendrait possible une dissolution basique.

En fait, Lillerud et Kofstad (51) ont montré qu'il était nécessaire de fixer l'activité du trioxyde de soufre SO_3. Leur étude a porté sur la corrosion du nickel par un dépôt de Na_2SO_4 (2,5 mg cm^{-2}) dans de l'air contenant une pression partielle contrôlée de SO_3, entre 660 et 900°C. Le nickel est corrodé lorsqu'une phase liquide Na_2SO_4 + $NiSO_4$ (température de l'eutectique : 671°C) peut se former. Or cette formation dépend de la température et de la pression partielle en SO_3. La couche externe est alors constituée de grains NiO et de sulfate fondu le long des grains. Quant à la couche interne, plutôt que de faire appel au mécanisme de dissolution-précipitation, ils suggèrent l'existence de chemins de diffusion rapide, pour le transport du nickel vers l'interface externe sous forme d'un réseau de sulfure de nickel (le système Ni-S a un eutectique à 635°C) à travers la couche d'oxyde NiO. Quand ces chemins sont établis, les processus de dissolution-précipitation de NiO dans le sulfate fondu n'ont aucune conséquence.

Ainsi nous retrouvons les "courts-circuits", base de notre modèle de diffusions parallèles.

Figure 11

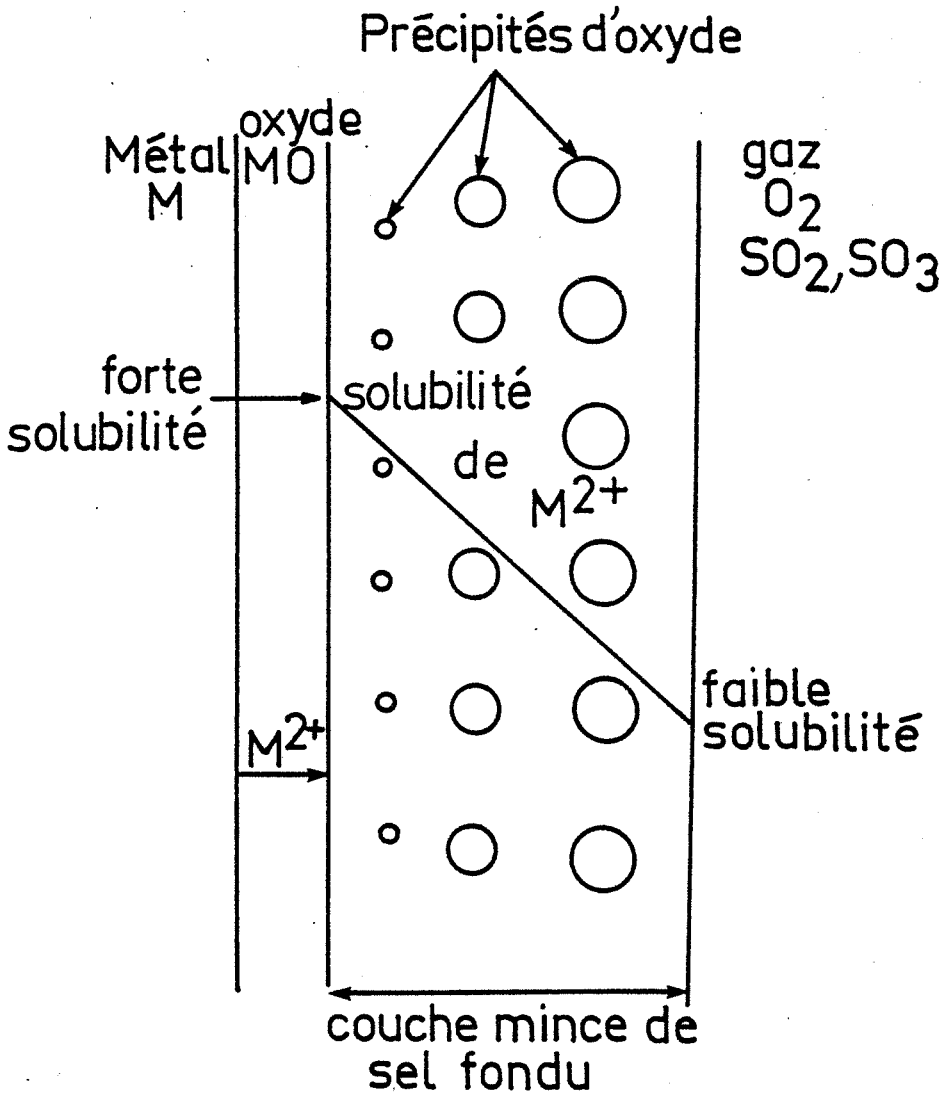


Schéma du mécanisme de dissolution-précipitation proposé par Rapp et Goto (49) avec pour critère un gradient inverse de solubilité :

forte solubilité à l'interface MO/sel fondu

faible solubilité à l'interface sel fondu/gaz

3.3 MODELE DE CORROSION DU NICKEL PAR V_2O_5

Connaissant la réactivité de V_2O_5 liée au système rédox V^{4+}/V^{5+}, nous allons étendre notre modèle à la corrosion du nickel revêtu d'un film mince de V_2O_5 dans une atmosphère d'oxygène pur, à des températures supérieures au point de fusion du pentoxyde de vanadium.

Comme au paragraphe 2.1 nous supposerons que la couche qui croît sur le métal est constituée de deux zones : l'une où la diffusion est en volume, l'autre d'épaisseur δ où la diffusion s'effectue dans des courts-circuits. Ces défauts étendus constituent un domaine préférentiel d'attaque : les liaisons métal-métal moins fortes induisent une énergie d'activation plus faible vis-à-vis de la corrosion et une grande réactivité (52). Aussi supposerons-nous qu'en régime permanent, V_2O_5 est localisé dans les courts-circuits de NiO (Figure 12). L'équilibre entre défauts (à $|x| = \delta/2$) qui s'écrivait simplement dans le cas de NiO pur (paragraphe 2.2, équilibre E1) devient :

$$<Ni^{2+}>^{0}_{2+} \rightleftharpoons ((Ni^{2+})) + ((e^-)) + <h^+>^{-}_{2+} \qquad (E2)$$

$<h^+>^{-}_{2+}$ est une lacune ionisée, dans le volume de NiO. $((Ni^{2+}))$ représente le défaut dans V_2O_5, $((e^-))$ un électron délocalisé (sous forme polarons) dans le quasi-réseau (13) de V_2O_5 fondu ou susceptible d'être piégé sur un site V^{5+} :

$$<V^{5+}>^{0}_{5+} + ((e^-)) \rightleftharpoons <V^{4+}>^{-}_{5+}$$

La neutralité électrique s'écrit :

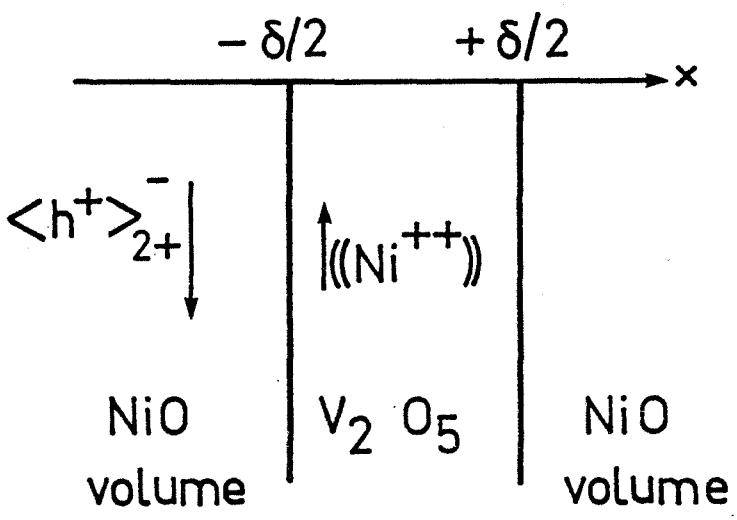
$$2|((Ni^{2+}))| = |((e^-))| \qquad (24)$$

et la constante de l'équilibre (E2) vaut :

$$K_2 = 2|((Ni^{2+}))|^2 \times C \qquad (25)$$

où $C = |<h^+>^{-}_{2+}|$ est la concentration en lacunes de nickel en volume.

Figure 12



Modèle de corrosion du nickel par V_2O_5

V_2O_5 est dans les courts-circuits de NiO

Si la "solution" de V_2O_5 contenant des ions nickel reste liquide, la zone touchée par les courts-circuits peut s'élargir par dissolution acide (voir paragraphe 3.2) suivant la réaction :

$$NiO \rightleftharpoons ((Ni^{2+})) + ((O^{2-}))$$

La corrosion devient alors "catastrophique" lorsque, par formation de micropores, le film d'oxyde n'est plus protecteur.

En fait, l'oxyde de nickel et l'anhydride vanadique peuvent réagir et former des vanadates (53) : NiV_2O_6 (T_F = 720°C), $Ni_2V_2O_7$ (T_F = 880°C) ; $Ni_3V_2O_8$ (T_F = 1220°C). Ainsi à 900°C on envisagera une réaction du type :

$$3((Ni^{2+})) + 6((e^-)) + \frac{3}{2}(O_2) + ((V_2O_5)) \rightleftharpoons \langle Ni_3V_2O_8 \rangle \quad (E3)$$

entre l'ion nickel, l'oxygène gazeux et V_2O_5 liquide. Nous noterons K_S le produit de solubilité, inverse de la constante de l'équilibre E3 :

$$K_S = |((Ni^{2+}))|_\infty^3 \; |((e^-))|_\infty^6 \; P_\infty^{3/2} \; a_{\infty V_2O_5}$$

toutes les valeurs notées ∞ étant des valeurs d'équilibre.Par conséquent si :

$$|((Ni^{2+}))|^3 \; |((e^-))|^6 \; P^{3/2} \; a_{V_2O_5} < K_S$$

il n'y a pas précipitation du vanadate. En combinant cette inégalité avec les équations (24) et (25), on obtient :

$$P < \frac{K_S}{a_{V_2O_5}}^{2/3} \frac{C^3}{2\,K_2^3} \qquad (26)$$

Nous avons montré au paragraphe 1.1 que C est une fonction de la pression sous la forme :

$$C = \sqrt{K_e K_a} \; P^{1/4}$$

lorsque le défaut prédominant dans l'oxyde de nickel est la lacune ionisée une fois.

L'inégalité (26) devient alors : $P < P_C$ avec

$$P_C = \frac{K_S}{a_{V_2O_5}}^{8/3} \quad \frac{(K_e K_a)^6}{2^4 \; K_2^{12}} \tag{27}$$

Ainsi dans le cas où les lacunes sont simplement ionisées, il peut apparaître un phénomène critique suivant la pression d'oxygène avec précipitation ou non d'un vanadate solide à 900°C.

Si le défaut prédominant est constitué de lacunes doublement ionisées : $< >_{2+}^{2-}$, l'équilibre E2 devient :

$$<Ni^{2+}>_{2+}^{O} \rightleftharpoons ((Ni^{2+})) \; + \; < >_{2+}^{2-} \tag{E4}$$

avec une constante $K_4 \; = \; |((Ni^{2+}))| \; \times \; |< >_{2+}^{2-}|$ (28)

La concentration $|< >_{2+}^{2-}|$ est fonction de la pression ; en reprenant un calcul analogue à celui mené pour les lacunes simplement ionisées on trouve :

$$|< >_{2+}^{2-}| \; = \; \beta \; P^{1/6} \tag{29}$$

avec β fonction de K_e et K_a.

L'équilibre E3 de précipitation restant le même, l'inégalité (26) devient :

$$P < \frac{K_S}{a_{V_2O_5}}^{2/3} \quad \frac{C^6}{2^4 \; K_4^6}$$

et compte tenu de l'équilibre (29), ceci montre qu'alors il n'y a plus de phénomène de pression critique. Suivant les valeurs des constantes K_S, K_e, K_a, K_4 ... on n'a ou on n'a pas précipitation du vanadate quelle que soit la pression.

Dans le même esprit, remarquons que l'équilibre (E2) peut être considéré comme la superposition des deux équilibres suivants :

$$<Ni^{2+}>_{2+}^{O} \rightleftharpoons \underbrace{((Ni^{2+})) \; + \; 2((e^-))}_{\text{dans le court-circuit}} \; + \; \underbrace{<h^+>_{2+}^{-} \; + \; (h^+)}_{\text{en volume}} \tag{E5}$$

et $\quad ((e^-)) + (h^+) \rightleftharpoons 0 \qquad$ (E6)

L'existence du phénomène critique de pression est liée à cet équilibre (E6) de "neutralisation" entre les trous d'électrons dans l'oxyde NiO de type p et les électrons (localisés ou non) de l'oxyde V_2O_5 de type n. Autrement dit, l'équilibre (E2) est une réaction d'oxydo-réduction. Les propriétés de V_2O_5 liées au couple V^{4+}/V^{5+} permettent de compenser les transferts de charge.

Nous allons maintenant développer le cas intéressant qui conduit à une pression critique avec comme défaut prédominant dans les courts-circuits : $((Ni^{2+}))$ alors qu'en volume diffuse $<h^+>^-_{2+}$. Les mécanismes de diffusion en volume et dans les courts-circuits étant différents, nous ne pouvons utiliser directement l'équation (21) permettant de calculer k_{eff}.

$P < P_C$: le vanadate ne précipite pas

Pour trouver l'expression de la vitesse d'oxydation, nous supposerons que les étapes élémentaires en volume sont celles décrites au chapitre I. Dans les courts-circuits, elles s'écriront :

- adsorption du gaz sur un site vacant :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftharpoons 0 - s$$

- demi-réaction d'interface externe :

$$((Ni^{2+})) + 2((e^-)) + 0 - s \rightleftharpoons <Ni>^0_{2+} + <O^{2-}>^0_{2-} + s$$

- diffusion du défaut

$$((Ni^{2+}))_{interne} \rightleftharpoons ((Ni^{2+}))_{externe}$$

- demi-réaction d'interface interne avec le métal :

$$Ni \rightleftharpoons ((Ni^{2+})) + 2((e^-)) + <\ >_{Ni}$$

$< >_{Ni}$ étant une lacune dans le métal, qui s'annihile à l'interface interne ou au coeur de l'échantillon après diffusion :

$$< >_{Ni} \rightleftharpoons 0$$

Les défauts $((Ni^{2+}))$ dans les courts-circuits, et $<h^{+}>^{-}_{2+}$ en volume sont en équilibre pour $|x| = \delta/2$ (voir l'interprétation de ϕ paragraphe 2.2) par l'intermédiaire de (E2).

Il suffit maintenant d'appliquer notre modèle de diffusions parallèles qui donne la vitesse v (équation 12)

$$v = J(1 - \theta) + J'\theta$$

avec $J \simeq D \frac{C_e}{Y}$

Nous allons calculer J'.

Le processus limitant étant la diffusion, les étapes d'adsorption et d'interfaces sont à l'équilibre, ce qui donne :

$$C'_e = |((Ni^{2+}))|_{externe} = \frac{1}{4\, K'_e K'_a}^{1/3} P^{-1/6}$$

et $$C'_i = |((Ni^{2+}))|_{interne} = \frac{K'_i}{4}^{1/3}$$

K'_a, K'_e, K'_i étant les constantes des équilibres d'adsorption, d'interface externe et d'interface interne.

Or $(K'_a K'_e K'_i)^{-2}$ est la pression P_∞ de l'équilibre global :

$$Ni + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons NiO$$

Généralement P_∞ est négligeable devant P d'où :

$$C'_e << C'_i$$

Le flux J' est alors donné par :

$$J' \simeq D' \frac{C_i'}{Y}$$

et la vitesse d'oxydation (équation 12) par :

$$v = D \frac{C_e}{Y} (1 - \theta) + D' \frac{C_i'}{Y} \theta$$

Nous considérons ici le cas où le vanadate ne précipite pas, dans les courts-circuits, la "solution" V_2O_5 contenant des ions nickel permet une diffusion plus rapide qu'en volume. On est alors dans un cas pur de diffusion dans les courts-circuits :

$$v \simeq D' \frac{C_i'}{Y} \theta$$

De plus θ est porportionnel à l'épaisseur δ de la zone des courts-circuits. Etant donné que la concentration en V^{4+} présente dans V_2O_5 diminue quand la pression d'oxygène augmente (voir paragraphe 3.1. Conductivité), l'oxoacidité de V_2O_5 augmente avec PO_2. On peut alors supposer que θ est une <u>fonction croissante de la pression</u> que nous noterons $\theta = f(P)$. Cette assertion sera corroborée par notre étude expérimentale. Par conséquent :

pour $$\boxed{P < P_C \qquad v \simeq f(P) \frac{D'}{Y} \frac{K_i'}{4}^{1/3}} \qquad (30)$$

La constante parabolique k est proportionnelle à D' et à une fonction croissante de P.

<u>$P > P_C$: le vanadate précipite dans les courts-circuits</u>

Dans ce cas le composé dans les courts-circuits est solide. Un tel précipité peut bloquer la diffusion. De tels phénomènes ont été observés lors de

l'implantation ionique d'éléments dont l'affinité pour l'oxygène est supérieure à celle du métal traité (54).

On trouve alors un cas pur de diffusion en volume : $k \simeq k_{volume}$ pour $P > P_C$.

Notons que cette valeur de la constante parabolique correspond à un cas de défaut extrinsèque : les ions V^{5+} dopant l'oxyde NiO, le flux de diffusion en volume est supérieur au flux correspondant pour NiO pur.

Sur la figure 13 on retrouve les différents cas :

(a) nickel pur avec selon notre modèle de diffusions parallèles

$$k = k_{volume} \left(1 + \theta \exp - \frac{\Delta H1}{RT}\right)$$

(b) nickel revêtu de V_2O_5

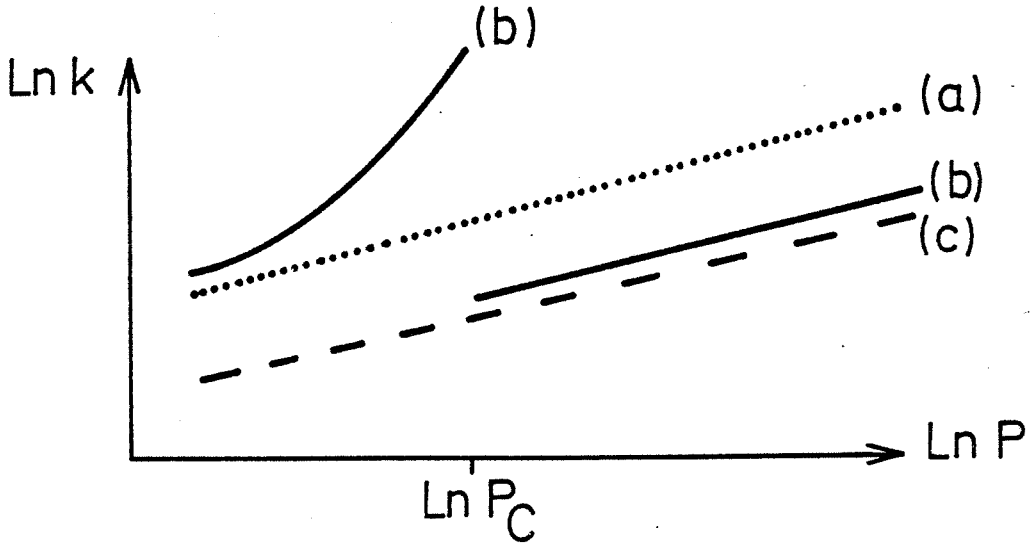
$P < P_C$	k proportionnel à D' f(P)	cas pur de diffusion dans les courts-circuits
$P > P_C$	$k = k_{2volume}$	cas pur de diffusion en volume dans NiO dopé

(c) nickel pur avec uniquement la diffusion en volume dans NiO pur.

Partant du modèle classique de diffusion en volume nous avons imaginé un modèle de diffusions parallèles qui prend en compte le rôle des courts-circuits, aux températures dites intermédiaires, pour une couche d'oxyde compacte et adhérente.

Cette dernière condition n'est pas toujours vérifiée : lors de sa croissance, l'oxyde est soumis à des contraintes (de compression la plupart du temps) qui sont plus ou moins bien relaxées par déformation plastique et qui peuvent donner lieu à la formation de pores interconnectés (55), de fissures ou de décollements de couches (56), l'oxygène accède alors directement au métal. Nous avons rencontré de tels phénomènes lors de notre étude expérimentale.

Figure 13



Loi de pression k(P)

(a) nickel pur - notre modèle de diffusions parallèles

(b) nickel revêtu de V_2O_5 - application (défaut $<h^{+}>_{2+}^{-}$ en volume)

(c) nickel pur - modèle de diffusion en volume

Deuxième partie

* * *

Etude expérimentale

Chapitre IV

METHODE D'ETUDE

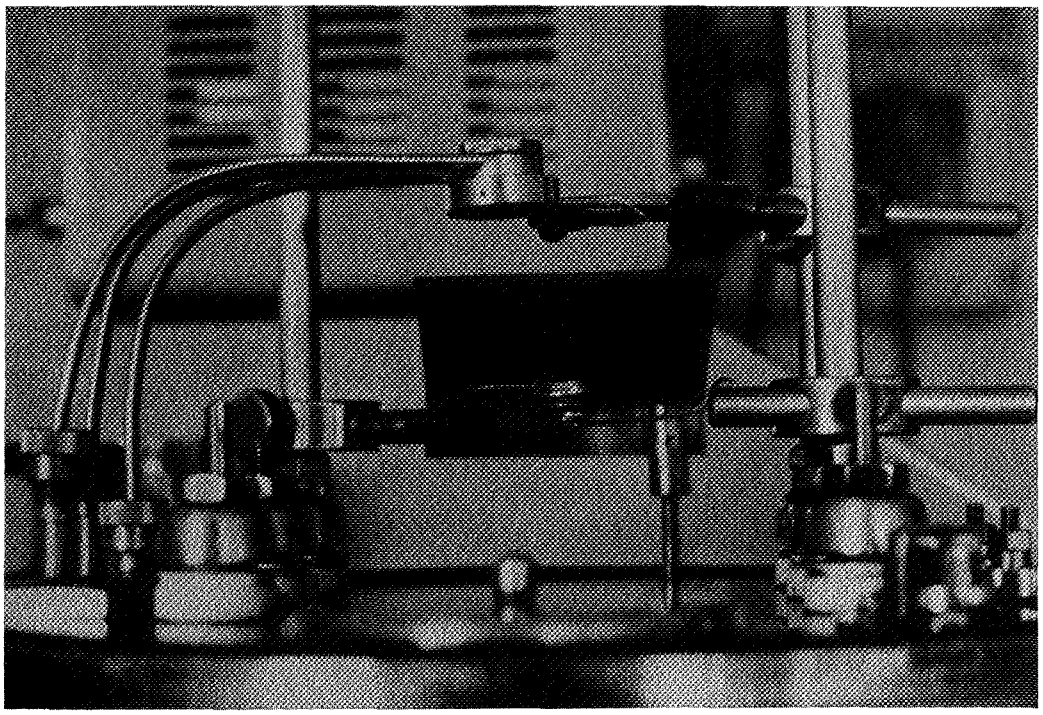
Dans le but de comprendre les mécanismes fondamentaux de la corrosion par V_2O_5, nous avons choisi de comparer l'oxydation d'échantillons de nickel pur (système Ni/O_2) à l'oxydation d'échantillons de nickel revêtus de pentoxyde de vanadium (système $Ni/V_2O_5/O_2$).

4.1 - LE DEPOT DE V_2O_5

V_2O_5 se présente sous la forme d'une poudre ocre. Pour éviter des projections de grains lors de l'évaporation, il est comprimé sous forme de pastilles et placé dans un creuset en platine. Ce creuset est entouré d'un filament chauffant en molybdène. Le substrat à revêtir est maintenu à quelques centimètres au-dessus de la source d'évaporation. L'épaisseur déposée est mesurée directement par la variation de période d'un cristal de quartz piézoélectrique, élément sensible du mesureur "Veeco QM 311". En effet un cristal de quartz activé par un oscillateur a une période de vibration τ, proportionnelle à l'épaisseur E des électrodes (en or) placées sur les faces opposées du cristal : $\tau = K\ E$. La densité ρ du dépôt étant affichée, le mesureur d'épaisseur calcule l'épaisseur e du dépôt :

$$e = \Delta E = \frac{\rho'}{\rho}\ \frac{\Delta\tau}{K}$$

ΔE, $\Delta\tau$ étant la variation respective de l'épaisseur des électrodes, et de la période du quartz ; ρ' est la densité du quartz. La tête de mesure (quartz et électrode) est placée sous la cloche de l'évaporateur près de l'échantillon à revêtir, le cristal et l'échantillon étant symétriques par rapport au creuset contenant V_2O_5 (photographie 1). Les dépôts obtenus, sous une pression résiduelle de $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, ont ainsi une épaisseur contrôlée dans la gamme 0,01 - 1 µm, obtenue en une seule opération d'évaporation.



Photographie 1 : Dispositif de dépôt par évaporation sous vide

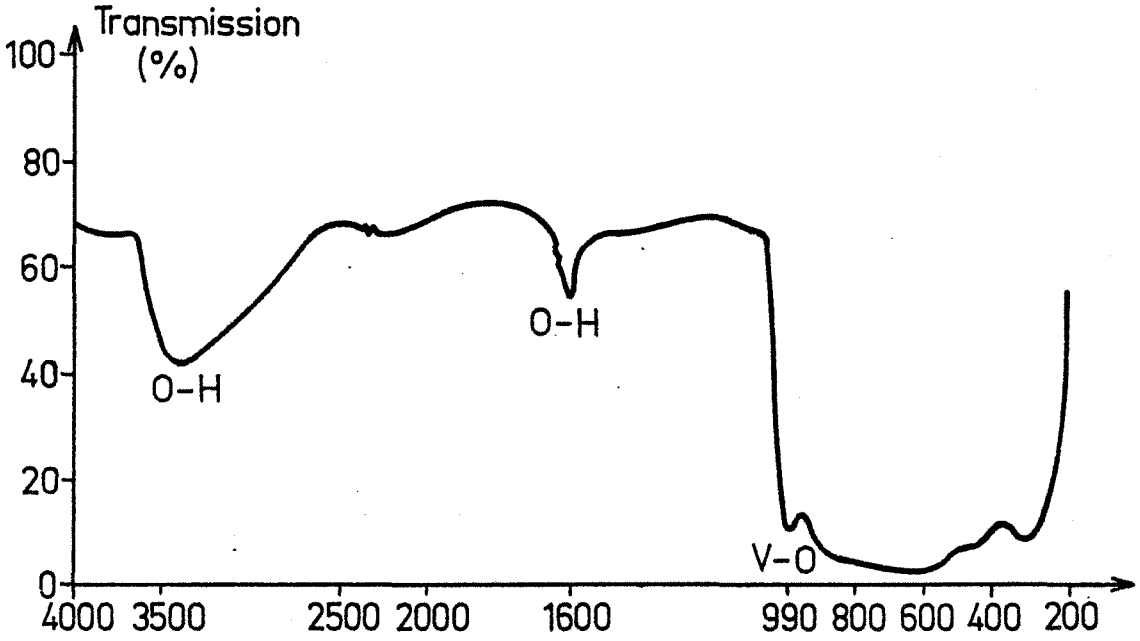
Avant d'étudier l'oxydation d'échantillons revêtus de V_2O_5, nous avons cherché à connaître la nature du dépôt.

Nature du dépôt

Le spectre d'absorption infrarouge du revêtement V_2O_5 sur des pastilles de KBr a été traçé avec un spectrophotomètre à double faisceau ("Perkin-Elmer 683"). Le faisceau de référence passe à travers une pastille de 200 mg de bromure de potassium et le faisceau échantillon traverse une pastille identique sur laquelle est déposé du V_2O_5 par évaporation sous vide. Cet appareil asservi à un calculateur ("Digital Equipment PDP 11/23") donne la densité optique pour chaque longueur d'onde (4000 à 200 cm^{-1}) correspondant à un pic d'absorption dans le spectre. Un tel spectre est représenté figure 14. Il montre que le dépôt est hydraté (bandes d'absorption O-H à 1600 et 3500 cm^{-1}). Entre 500 et 800 cm^{-1} une large bande d'absorption correspond à l'enveloppe des pics caractéristiques des vibrations V-O, génées ici par la présence de molécules d'eau. Les xérogels V_2O_5, nH_2O (avec n variant de 0,3 à 1,6) étudiés par Abello et al. (57), ainsi que les couches minces de V_2O_5 amorphe obtenues par Sanchez et al. (58) ont des spectres comparables montrant la modification des liaisons V-O. V_2O_5 amorphe ou sous forme de xérogel aurait une texture fibreuse susceptible d'accueillir des molécules d'eau, éventuellement par des liaisons de covalence entre le vanadium et l'oxygène de l'eau, ou par pont H.

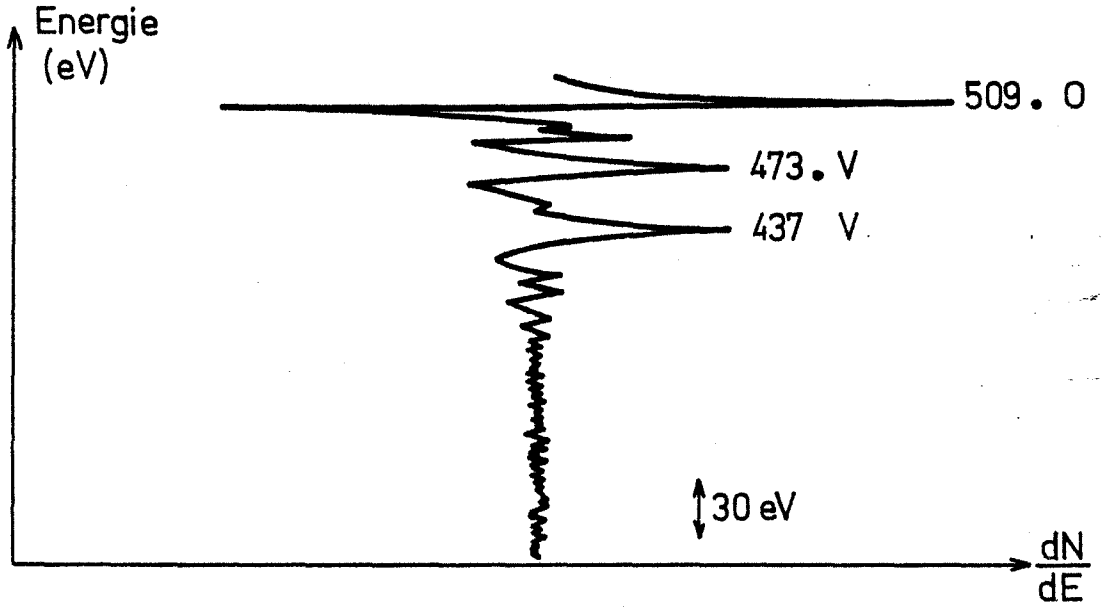
La spectroscopie des électrons Auger a permis de vérifier la stoechiométrie et la pureté du dépôt. Le spectromètre associé à un canon à argon fournit l'analyse de la couche en surface (résolution de l'ordre de 1 μm^2) et en profondeur par abrasion ionique (pour plus de détails voir paragraphe 6.2). La teneur d'un élément est donnée par la hauteur du pic de référence corrigée par la sensibilité relative à l'analyse Auger (59). La figure 15 montre le spectre du dépôt V_2O_5. Le rapport O/V des teneurs en oxygène et en vanadium a été calculé en différents points de la surface ainsi qu'en profondeur. La moyenne des 17 mesures est de 2,495 avec un écart type de 0,2 et une dispersion des valeurs dans l'intervalle : (2,29 2,71). Il est donc fort probable que le dépôt soit du V_2O_5, encore fallait-il le vérifier car la dissociation de V_2O_5 suivant :

Figure 14



Spectre d'absorption infra-rouge du dépôt de V_2O_5

Figure 15



Spectre Auger du dépôt V_2O_5

$$(V_2O_5) \rightleftharpoons 2\langle VO_2\rangle + \frac{1}{2}(O_2) \qquad (E7)$$

commence à une température à peine supérieure au point de fusion (60). De plus l'évaporation s'effectue sous pompage dynamique des gaz.

Par diffraction des rayons X on observe un halo là où devraient se trouver les raies de V_2O_5, ce qui indique que le dépôt est amorphe ou mal cristallisé.

Stabilité du dépôt

Le suivi isotherme de la cinétique d'oxydation d'un métal s'effectue généralement après un chauffage sous vide poussé de l'échantillon pour éviter toute préoxydation. Dans de telles conditions, V_2O_5 peut se décomposer (équilibre E7) ou se sublimer :

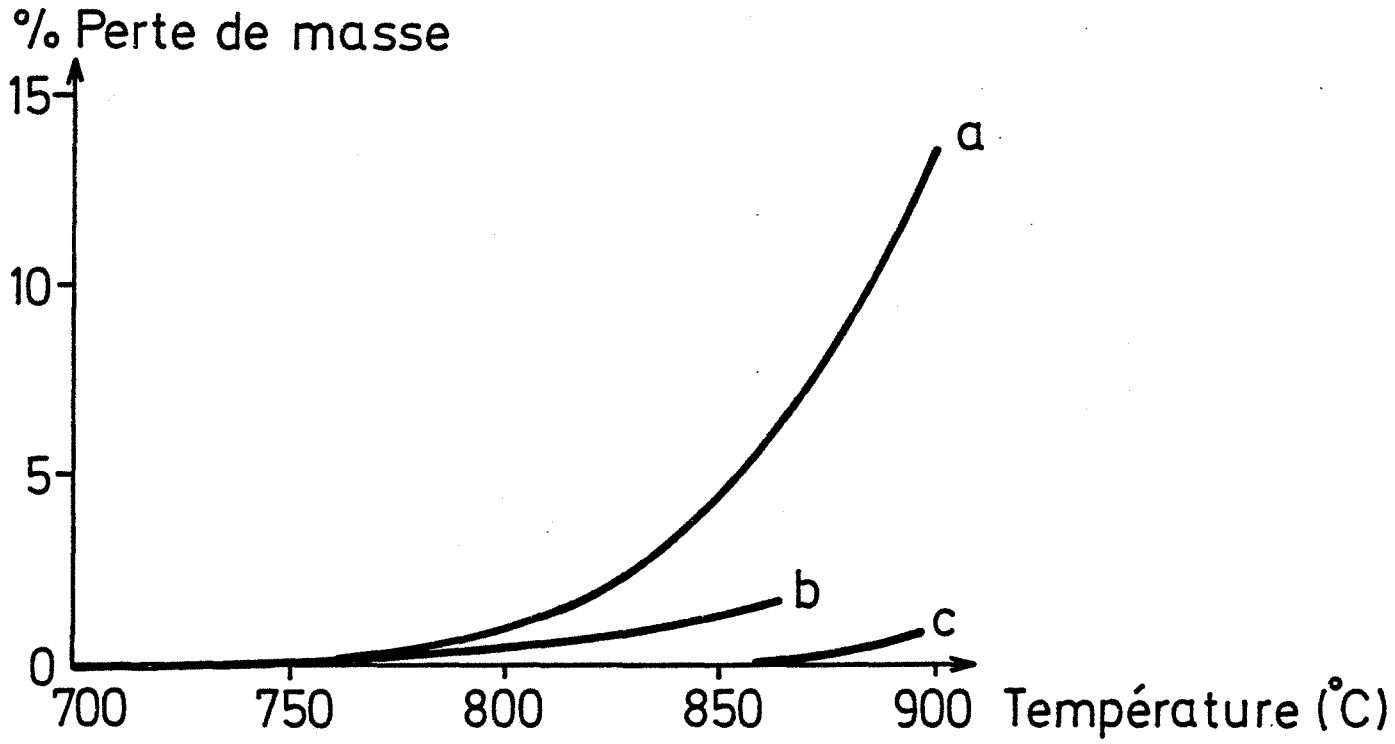
$$(V_2O_5)_l \rightleftharpoons (V_2O_5)_g \qquad (E8)$$

Les pressions P_{O_2} et $P_{V_2O_5}$ des équilibres (E7) et (E8) sont données Table I, d'après les valeurs de Barin et Knacke (61). Dans le but de chercher la pression la plus faible permettant d'éviter toute préoxydation du métal tout en respectant le dépôt, nous avons étudié en programmation linéaire de température (2°C min^{-1}), la variation de masse de 5 mg de V_2O_5 pulvérulent sous différentes pressions d'oxygène pur. La figure 16 montre qu'une pression 1 kPa est nécessaire pour ne pas avoir de détérioration sensible du dépôt jusqu'à 900°C.

4.2 - LE NICKEL

Le nickel, de pureté 99,999 %, est élaboré par le service des métaux purs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Il se présente sous forme de lingots à section droite à peu près elliptique. Les échantillons sont tous débités dans le même lingot en disques d'épaisseur 2 mm et de diamètre 12 à 13 mm. Les disques sont percés d'un trou de diamètre 0,8 mm pour permettre

Figure 16



Courbes A.T.G. de V_2O_5 en poudre
vitesse de chauffage 2°C min^{-1}

(a) P_{O_2} = 0,1 kPa

(b) P_{O_2} = 0,5 kPa

(c) P_{O_2} = 1 kPa

Table I

Température	727°C	827°C	927°C	
P_{O_2} (Pa)	1,1	56	173	Equilibre (E7)
$P_{V_2O_5}$ (Pa)	1	5	18	Equilibre (E8)

Pressions en Pascal des équilibres

(E7) $(V_2O_5)_l \rightleftharpoons 2\langle VO_2\rangle_s + \frac{1}{2}(O_2)_g$

(E8) $(V_2O_5)_l \rightleftharpoons (V_2O_5)_g$

leur suspension à la thermobalance par l'intermédiaire d'un fil de platine.

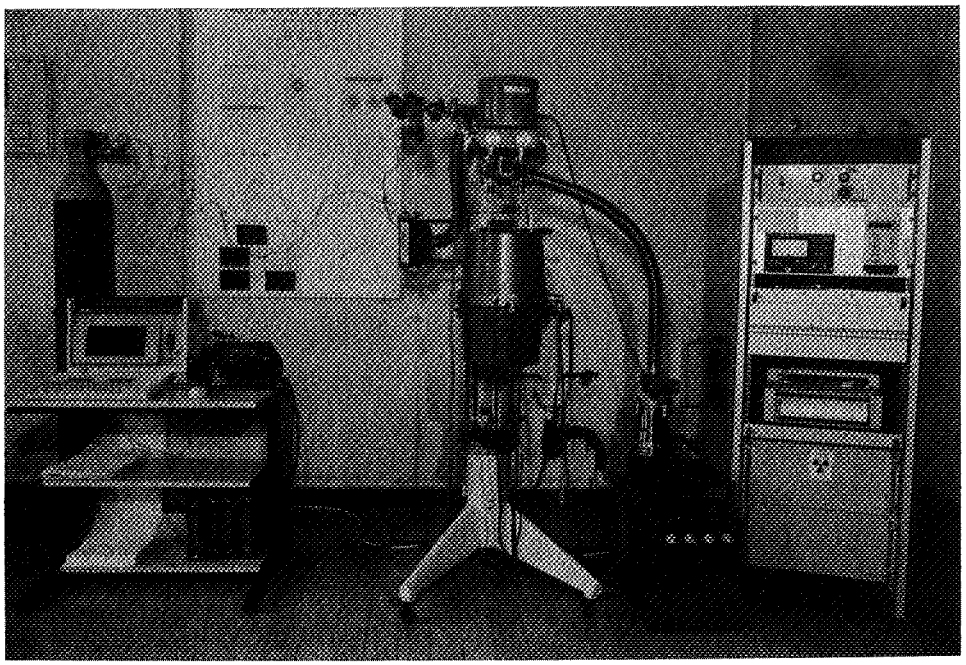
Les échantillons sont polis mécaniquement (polisseuse Mecapol 2B de "PRESI") :

- sur papier abrasif (SiC 400) jusqu'à planéité puis,
- sur un plateau de polissage spécial ("Metallodisc 31" de PRESI) qui permet de remplacer les multiples opérations des papiers abrasifs et qui est utilisé avec une pâte diamantée de 6 µm et un lubrifiant spécifique. Quinze à trente minutes sont nécessaires pour effacer les rayures du premier polissage.
- le passage des échantillons sur un drap spécial (DP. Mol de "STRUERS") recouvert de pâte diamantée 3 µm permet d'obtenir en quinze minutes un "poli miroir".
- on opère enfin un polissage de finition (pendant 1 minute sur un drap approprié (AP. CHEM de "STRUERS") avec une suspension (O P S de "STRUERS") qui permet, selon le fournisseur, d'éliminer les écrouissages résiduels. Il s'agit d'un traitement mécano-chimique donnant un état de surface qui semble parfait à l'oeil nu. Les échantillons polis sont, si besoin est, revêtus de V_2O_5 et placés dans la thermobalance.

4.3 - THERMOGRAVIMETRIE

La variation de masse des échantillons au cours de l'oxydation a été suivie grâce à une thermobalance (photographie 2). Le dispositif expérimental comprend :

- une microbalance (MTB 50-8 de "Setaram") avec 50 g de charge utile maximale, $4 \cdot 10^{-8}$ de la charge comme sensibilité relative. En pratique la stabilité dans un environnement constant est de 1 µg.
- un four symétrique (Four 1000 de "Setaram"), commandé par un programmateur-régulateur (TGC 85 de "Setaram") : la température maximale autorisée est de 1000°C, la vitesse de programmation peut être choisie dans la gamme 0,01 à 10°C mn^{-1}.
- un groupe de pompage (PT 150/4 de "Leybold-Heraeus"). Il comprend une pompe à palettes et une pompe turbomoléculaire qui permet en une minute d'atteindre une pression résiduelle de 1 Pa dans l'enceinte. Cette pression est détectée par une jauge Pirani reliée à un coffret de mesure



Photographie 2 : Dispositif d'analyse thermo-gravimétrique

(Mediovac 2S de "Leybold-Heraeus") dans la gamme : 10^{-2} . 10^{5} Pa.

- un manomètre à membrane (DIAVAC de "Leybold-Heraeus") mesure de façon plus précise la pression entre 100 et 10^{5} Pa : l'échelle est étalée entre 100 et 10 000 Pa. La pression d'oxygène introduite dans l'enceinte est mesurée par cet appareil.

Les données de masse sont enregistrées (servotrace de "SEFRAM") et stockées par l'intermédiaire d'un multimètre numérique avec sortie analogique (modèle 197 de "Keithley") sous contrôle d'un bus IEEE relié à un microordinateur (H.P. 86 ou Integral Personal Computer de "Hewlett-Packard").

Compte tenu des contraintes techniques et des problèmes de stabilité de V_2O_5, nous avons choisi la PROCEDURE suivante :

> l'échantillon de nickel, revêtu ou non de V_2O_5, est placé dans le tube en quartz de la thermobalance. Ensuite l'enceinte est vidée ($P < 10^{-1}$ Pa) à température ambiante. Puis est introduit 1 kPa d'oxygène pur. Le chauffage s'effectue à 10°C mn^{-1} sous cette pression jusqu'à la température choisie pour l'isotherme (900°C au maximum). Les coordonnées initiales de masse et de temps sont prises à 500°C, température en-deçà de laquelle le nickel ne s'oxyde pas de façon significative.

Dès que les conditions isothermes sont atteintes, la pression P d'oxygène est fixée à la valeur choisie pour chaque expérience : entre 1 et 80 kPa.

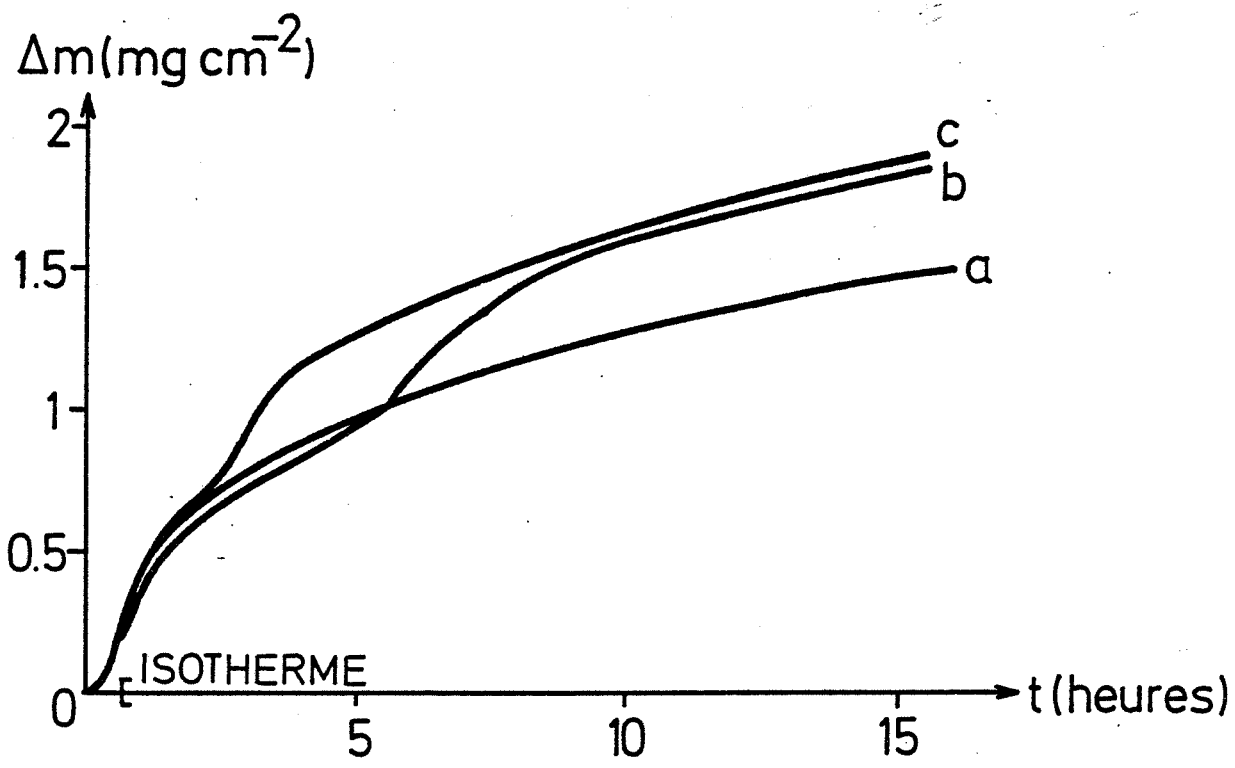
Pour illustrer cette procédure, la figure 17 montre les courbes de variations de masse en fonction du temps pour du nickel pur et du nickel revêtu de V_2O_5 à 900°C et sous 20 kPa. L'isotherme commence 40 minutes après le temps zéro. Dans ces trois expériences le début de l'oxydation est le même. Par contre, la présence du dépôt conduit à des ruptures de pente très nettes pour des valeurs de la variation de masse autour de 0,9 mg cm^{-2}.

Ces accidents sont dus à des décollements partiels de la couche et posent le problème de la stabilité mécanique des oxydes formés lors de la corrosion d'un métal ou d'un alliage.

Contraintes internes

La formation et la croissance d'un oxyde sur un métal sont à l'origine de contraintes internes qui sont plus ou moins bien relaxées suivant la plasticité de l'oxyde (56). Parmi les facteurs générateurs de contraintes, le plus connu est associé au changement de volume produit par la transformation du métal en oxyde. Ce changement est caractérisé par le rapport de Pilling - Bedworth, égal au rapport du volume d'oxyde formé sur le volume équivalent de métal consommé. Pour les métaux usuels (autres que les alcalins et alcalinoterreux) ce rapport est bien supérieur à l'unité. Il vaut 1,65 pour NiO (62). En relation avec ce rapport, le second facteur générateur de contraintes est l'établissement de relations d'épitaxie entre l'oxyde formé et le substrat métallique : l'accolement des réseaux cristallins du métal et de l'oxyde impose une déformation des réseaux et un état de contraintes au niveau de l'interface. De plus, lorsque la croissance de l'oxyde est contrôlée par la diffusion des cations vers l'interface externe, les lacunes ainsi créées dans le métal (phénomène dit d'injection de lacunes) peuvent conduire à la formation de pores à l'interface interne qui modifient la répartition des contraintes. Il n'est donc pas facile de prévoir et de quantifier la stabilité mécanique d'un oxyde au cours de sa croissance d'autant plus que la température et la vitesse de croissance ont un effet important sur les contraintes et leur relaxation. Parmi les autres facteurs générateurs de contraintes citons : la ségrégation ou la précipitation d'impuretés dans les joints de l'oxyde, les vitesses de diffusion différentes dans un matériau polyphasé, l'oxydation préférentielle des joints de grains, la géométrie du système ... Les études avec contraintes imposées (63) ont montré que la diffusion des espèces durant la corrosion augmente avec la contrainte. D'autre part, la recristallisation de l'oxyde au cours de sa croissance peut entraîner une réduction du niveau de contrainte soit par modification de l'énergie interfaciale, soit par réarrangement des dislocations produites par la déformation de l'oxyde. Lorsque les processus de déformation plastique ne permettent pas d'accommoder les contraintes engendrées au cours de l'oxydation, il se produit des fissures et cela se traduit par une brusque accélération de la vitesse d'oxydation (voir figure 17). De tels décollements ont également été observés lors de l'oxydation de l'alliage TA6V4 (62) ou lors de la sulfuration de monocristaux de MoO_3 (64).

Figure 17



Courbes ATG d'oxydation du nickel

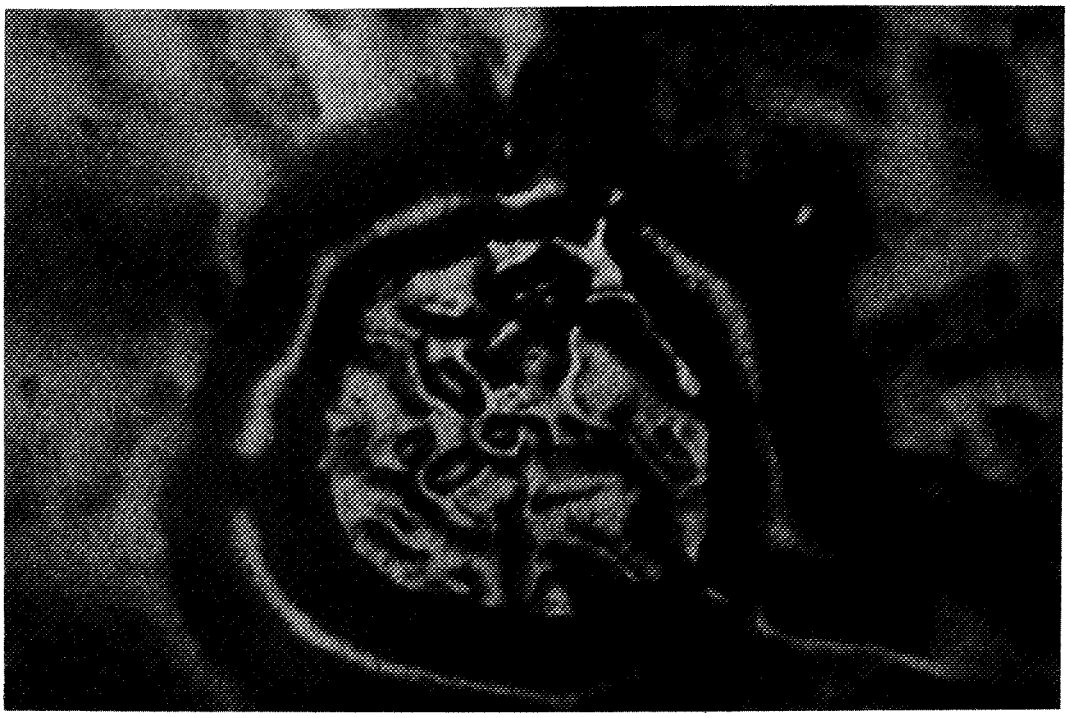
(a) nickel pur

(b) nickel revêtu de 0,025 µm de V_2O_5

(c) nickel revêtu de 0,05 µm de V_2O_5

Ces phénomènes de rupture de couche, lorsque le nickel est revêtu de V_2O_5 sont expliqués par notre modèle de diffusions parallèles (paragraphe 3.3) dans la mesure où la présence de V_2O_5 dans les courts-circuits modifie la répartition des contraintes dans l'oxyde de nickel. Il peut même y avoir synergie entre la vitesse de croissance de l'oxyde et la vitesse de sollicitation mécanique de la couche : plus les contraintes sont importantes, plus la densité des courts-circuits de diffusion est grande (62) ce qui entraîne une oxydation plus rapide. Le temps de la relaxation des contraintes, surtout aux interfaces métal oxyde et court-circuit volume, étant le même, les contraintes vont s'accumuler et l'effet synergétique s'amplifier. Nous n'avons hélas pas le moyen de vérifier cette conjecture. Notre seul témoin reste l'aspect des couches après retour à l'ambiante. L'examen de la surface au microscope métallographique révèle la présence de nombreux replis surtout pour les expériences à des températures inférieures à 900°C (photographie 3). Lors du refroidissement, il est même arrivé qu'une partie de la couche se soit décollée et ne soit pas restée sur l'échantillon (photographie 4). Ainsi les contraintes thermiques peuvent être à l'origine d'une corrosion importante des matériaux des chaudières soumis à des gradients et à des cycles thermiques.

Nous allons maintenant compléter cet aspect qualitatif de la corrosion par une étude quantitative des paramètres pression, et épaisseur du dépôt.



Photographie 3 : Surface d'un échantillon revêtu de V_2O_5, oxydé à 850°C
Microscope métallographique x 150

Photographie 4 : Surface d'un échantillon dont la couche est partie (oxydé à 900°C sous PO_2 = 20 kPa avec un dépôt de 0,5 µm)
Microscope métallographique x 150

Chapitre V

ETUDE CINETIQUE

La thermogravimétrie est une méthode qui permet de déterminer la cinétique du processus d'oxydation, à savoir la loi qui lie l'épaisseur de la couche formée ou la variation de masse Δm au temps t, dans des conditions isothermes. Les principales lois rencontrées en oxydation sont les suivantes :

- loi linéaire $\Delta m = k\ t$ lorsque le régime limitant est un processus d'interface, par exemple,
- loi parabolique $\Delta m^2 = k\ t$ quand la vitesse de croissance de la couche d'oxyde est limitée par la diffusion,
- loi logarithmique $\Delta m = a\ \mathrm{Ln}\ (1 + t/t_o)$ ou antilogarithmique : $1/\Delta m = a - b\ \mathrm{Ln}\ t$ que l'on peut rencontrer dans le cas des couches minces (inférieures à 10 nm) (16).

L'enregistrement des fichiers de données (Δm, t) permet de calculer rapidement par régression linéaire la loi cinétique qui donne le meilleur ajustement. Le signal de masse est converti par un multimètre numérique et le temps est donné par un chronomètre interne au micro-ordinateur. Le programme d'acquisition de ces paramètres stocke un couple de valeurs chaque fois que la variation de masse par rapport au point précédent vaut 0,01 mg cm^{-2}. A titre d'exemples, la variation de masse avant l'isotherme à 900°C est d'environ 0,2 mg cm^{-2} ; après 15 heures d'isotherme, elle varie entre 1 et 3 mg cm^{-2} soit un échantillonnage de 100 à 300 points. Le temps de réponse du voltmètre est de 0,4 seconde. Chaque point est la moyenne de 15 mesures pour éviter d'enregistrer des fluctuations dues à l'électronique. Par conséquent, toutes les six secondes peut être stockée une variation de masse de 0,01 mg cm^{-2} ou encore pour une loi linéaire 6 mg cm^{-2} h^{-1}.

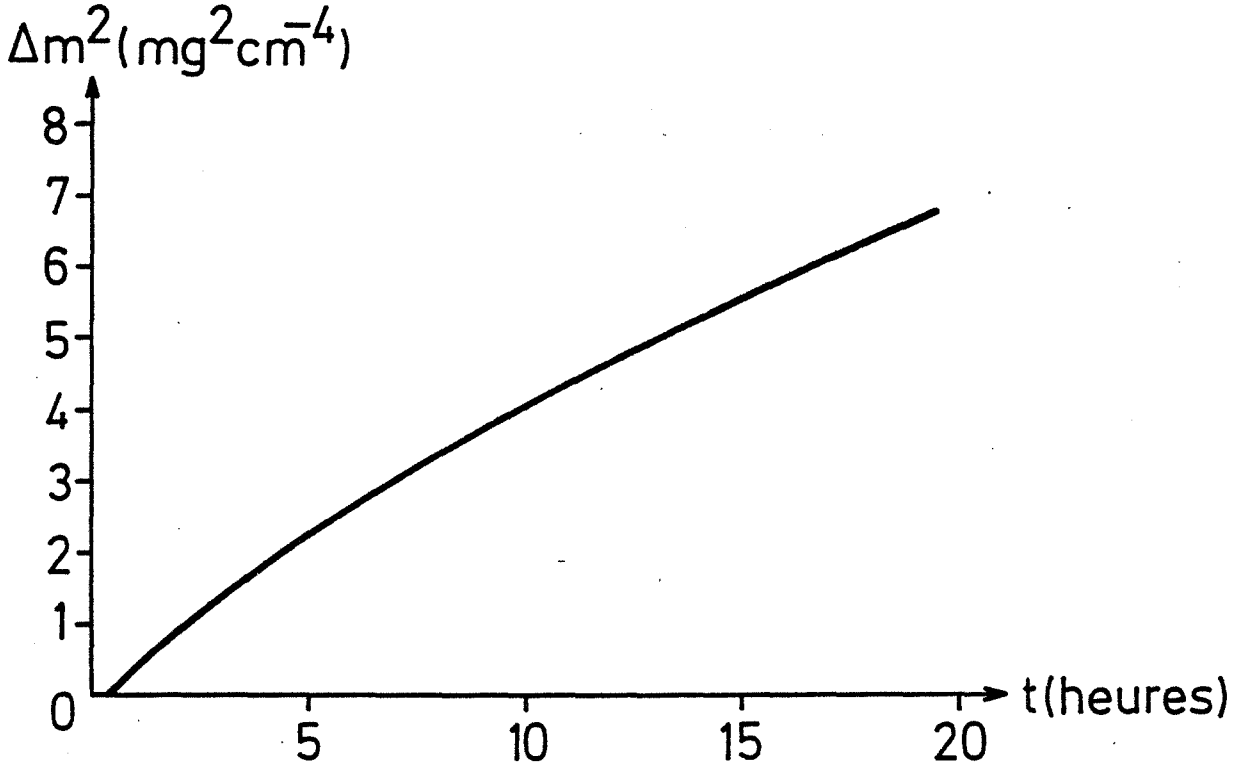
Pour toutes nos expériences, le meilleur ajustement de nos données correspond à une loi parabolique. Mais la parabole n'est pas parfaite comme le montre la figure 18. Il s'agit d'un échantillon de nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5, oxydé à 900°C sous 20 kPa d'oxygène pur. Entre le début (jusqu'à 1,1 mg cm^{-2}) et la fin (après 2 mg cm^{-2}), la constante parabolique k de la loi $\Delta m^2 = k\ t$ varie dans cette expérience de 58 %. Dans les mêmes conditions de température et de pression, pour un échantillon non revêtu, la variation n'est que de 26 % et la valeur de la "constante" ne se modifie plus après 0,9 mg cm^{-2}. Nous avons montré au paragraphe 2.3 que la diminution de la constante parabolique est liée aux phénomènes de recristallisation et de diffusion par les courts - circuits.

En présense de V_2O_5 la variation est plus grande. Une telle différence peut avoir deux origines. D'une part, il est possible qu'avec V_2O_5 les germes formés au début de l'oxydation soient plus petits. Ainsi Caplan et al. (38) ont montré que la constante parabolique varie beaucoup plus lors de l'oxydation de nickel écroui (par un polissage mécanique) que pour l'oxydation de nickel recuit (1 heure à 1100°C dans de l'Argon). Ils constatent que le grain de l'oxyde formé sur le nickel écroui est plus fin : 9 µm après 20 heures à 1100°C dans 10^5 Pa d'oxygène pur comparé à 20 µm dans les mêmes conditions pour le nickel recuit. La rugosité de surface du métal écroui amoindrit l'effet des grains du substrat sur la taille des grains de l'oxyde. A l'opposé, l'oxyde qui croît sur un métal recuit est plus anisotrope, du fait d'orientations cristallines privilégiées liées à une épitaxie oxyde-métal. En ce qui concerne notre étude, les processus de germination-croissance sont probablement différents pour un métal en contact avec une phase gazeuse et pour un métal séparé du gaz par une phase liquide. Ceci est d'autant plus vrai que V_2O_5 peut avoir un rôle catalytique important dans les premiers instants de l'oxydation : la réaction

$$Ni + V_2O_5 \longrightarrow NiO + V_2O_4$$

est thermodynamiquement favorable (la constante de cet équilibre vaut environ 10^5 à 900°C). La présence d'une phase liquide suggère une autre possibilité pour expliquer une telle variation de la constante parabolique. Lors des premiers stades de l'oxydation, la vitesse de croissance des germes est proportionnelle au coefficient de diffusion superficielle. Celle-ci étant plus rapide dans une phase liquide, la vitesse G de recristallisation est probablement plus grande en présence de V_2O_5.

Figure 18



Loi $\Delta m^2 = f(t)$

échantillon de nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5
à 900°C sous P_{O_2} = 20 kPa

Compte tenu de ces phénomènes et des éventuelles discontinuités de la courbe $\Delta m(t)$ (paragraphe 4.3, figure 17) nous avons choisi pour caractériser la vitesse, la valeur locale de la constante parabolique pour un degré d'avancement (Δm) donné. Cette valeur est notée k_{loc}. Elle est calculée à partir de la parabole locale $\Delta m^2 = k_{loc}\ t$, obtenue par régression linéaire sur 15 points entourant la valeur considérée de la variation de masse Δm.

Ainsi des courbes $\Delta m(t)$ on peut en déduire la loi de pression $k_{loc}(P)$ et l'influence de l'épaisseur du dépôt $k_{loc}(e)$.

5.1 - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE

La loi cinétique parabolique est compatible avec un processus limitant de diffusion. Dans le cas du nickel pur, nous avons vu au paragraphe 1.1 que la constante parabolique s'écrit :

$$k = 2\ \Omega \sqrt{KeKa}\ D\ P^{1/4}$$

si les défauts prédominants sont des lacunes ionisées une fois : $\langle h^+ \rangle^-_{2+}$. Pour des lacunes ionisées deux fois $\langle\ \rangle^{2-}_{2+}$, un calcul analogue conduit à $k = \beta\ P^{1/6}$. Lorsqu'on tient compte de la diffusion par les courts-circuits et de la croissance des grains (paragraphe 2.3), la constante parabolique k_{eff} s'écrit :

$$k_{eff} = k\ \left(1 + \phi \frac{D'}{D}\ \frac{4\delta}{go}\ \frac{go^2}{Gt}\ \left(\sqrt{1 + Gt/go^2} - 1\right)\right)$$

avec $$\phi \frac{D'}{D} \simeq \exp\ \left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

ΔH étant l'enthalpie de la réaction d'équilibre des défauts (intrinsèques) à l'interface $|x| = \delta/2$ court-circuit/volume.

Par conséquent, la loi de pression est la même pour k et k_{eff} (dans le cas de NiO pur) ; on peut écrire cette loi sous la forme $k = \beta\ P^{1/n}$. Les valeurs expérimentales de n varient, suivant les auteurs, dans l'intervalle 4-6. D'après Kofstad [13], il faut tenir compte à la fois des lacunes ionisées

une fois, des lacunes doublement ionisées et des éventuelles impuretés qui jouent un rôle important au niveau des équilibres électriques. Habituellement, pour étudier ces lois, les auteurs font varier la pression entre 1 et 10^5 Pa. Notre domaine d'étude est plus limité : 10^3 - 10^5 Pa, la limite inférieure étant fixée par les problèmes de décomposition de V_2O_5 (paragraphe 4.1). Le but de notre étude n'est pas d'obtenir la loi de pression pour NiO pur mais la comparaison d'échantillons revêtus à des substrats non revêtus de V_2O_5. Notons de plus que le nickel n'est pas chauffé sous vide mais sous 1 kPa d'oxygène pur. Dans de telles conditions nous avons trouvé une loi de pression pour le nickel pur en $P^{1/n}$ avec $n \simeq 4$ (à 900°C, calculé sur trois points).

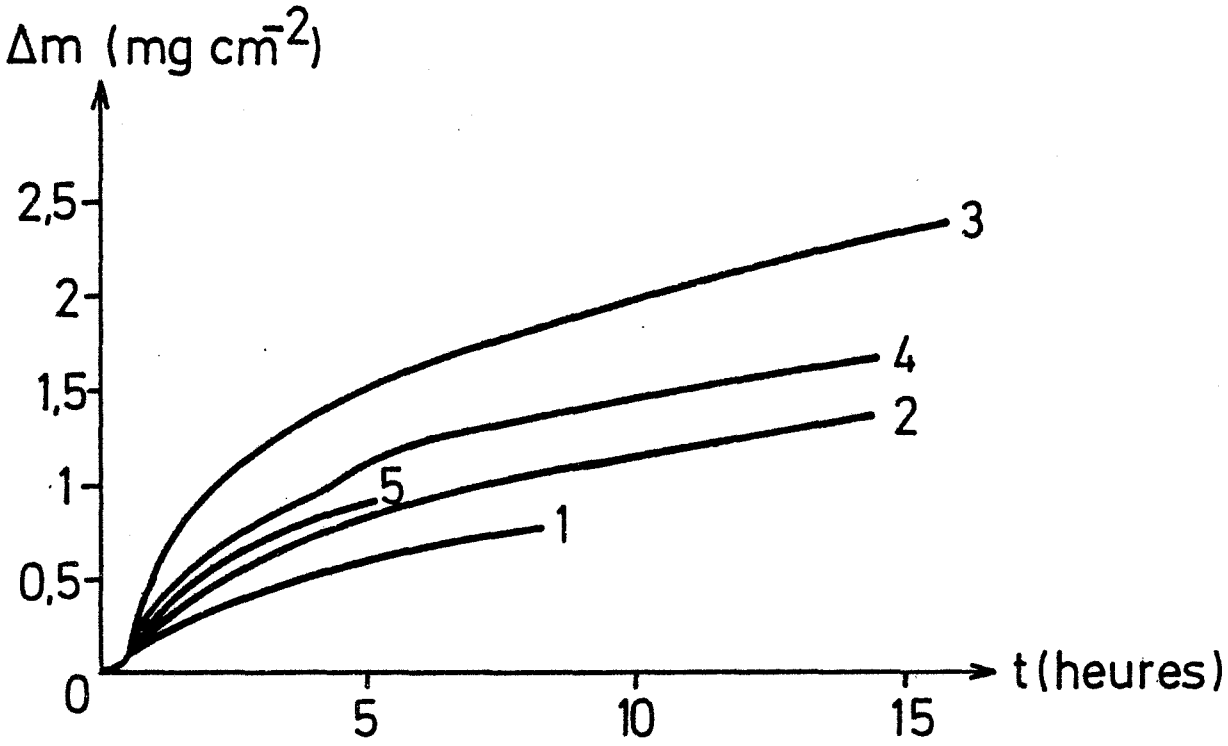
Par contre, <u>la loi de pression pour les échantillons revêtus est inhabituelle.</u>

La figure 19 montre les courbes $\Delta m(t)$ pour différentes pressions : 1 - 5 - 20 - 45 - 80 kPa, à 900°C pour du nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5. A partir de ces courbes ont été calculées les constantes paraboliques locales pour $\Delta m = 0{,}67$ mg cm^{-2} ce qui correspond à une couche de NiO d'épaisseur 1 µm si elle est compacte. La courbe $k_{loc} = f(P)$ est reportée figure 20. Elle passe par un maximum pour une pression d'oxygène voisine de 20 kPa (Les '*' correspondent à des échantillons, dits anciens, ayant déjà subis une corrosion puis repolis. Nous reviendrons sur ce point plus loin). Pour un dépôt de 0,25 µm, à 900°C on trouve aussi un maximum à 20 kPa (figure 21).

Pour un degré d'avancement différent ($\Delta m = 1$ mg cm^{-2}) on obtient un résultat analogue (figure 22). Par contre à plus faible température, l'effet est beaucoup moins accentué (figure 23). Encore faut-il être prudent car nous n'avons pas assez de points pour affirmer qu'il n'y a pas un maximum entre 1 et 20 kPa : le nombre limité d'échantillons neufs tous débités dans le même lingot, et le comportement parfois différent d'échantillons ayant subi d'autres traitements antérieurs (notés "anciens") ont réduit les possibilités d'expérimentation. Notons que nos valeurs sont comparées pour un même degré d'avancement et non à temps constant. Ce dernier critère est souvent utilisé en corrosion mais il n'est pas significatif de l'état de l'échantillon : pour que le gain de masse atteigne 1 mg cm^{-2} il faut quelques heures à 900°C et quelques jours à 800°C.

Ainsi on constate expérimentalement que la corrosion du nickel revêtu d'un film mince de V_2O_5 est liée à un phénomène de pression critique. Sous

Figure 19



Courbes Δm(t) à 900°C

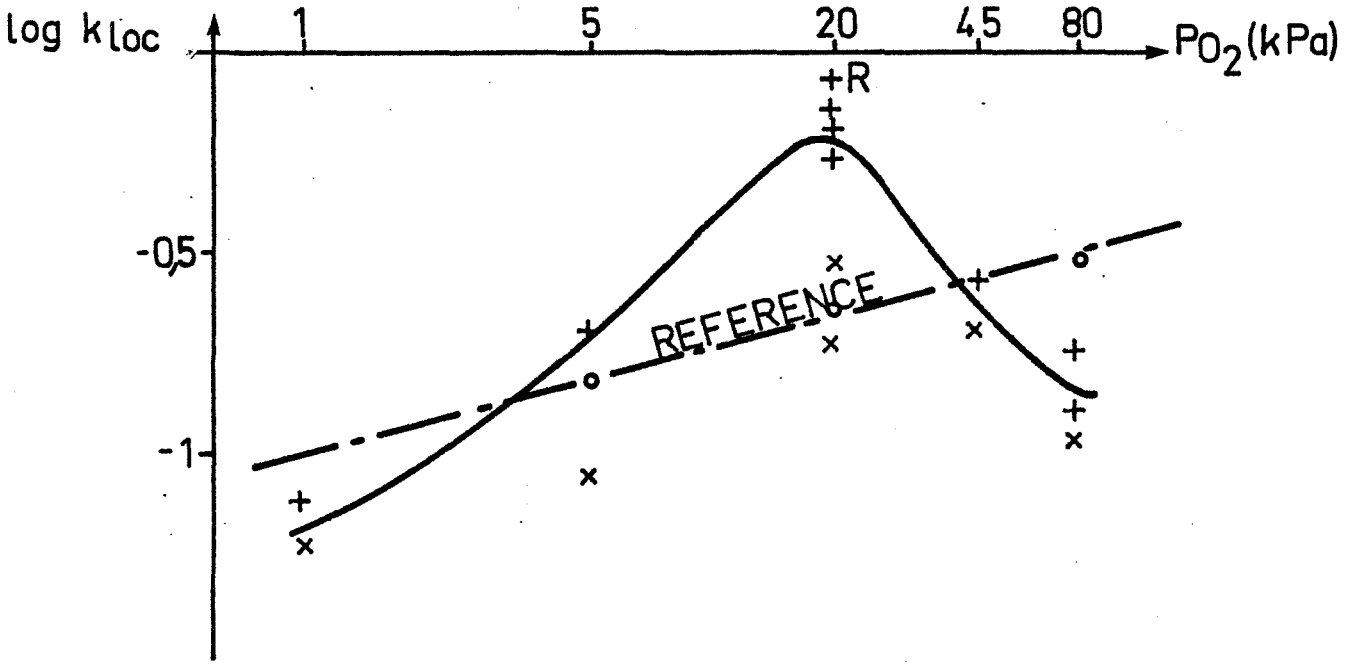
pour des échantillons revêtus de 0,5 µm de V_2O_5

(1) P_{O_2} = 1 kPa (2) P_{O_2} = 5 kPa

(3) P_{O_2} = 20 kPa

(4) P_{O_2} = 45 kPa (5) P_{O_2} = 80 kPa

Figure 20



Influence de P_{O_2} (900°C)

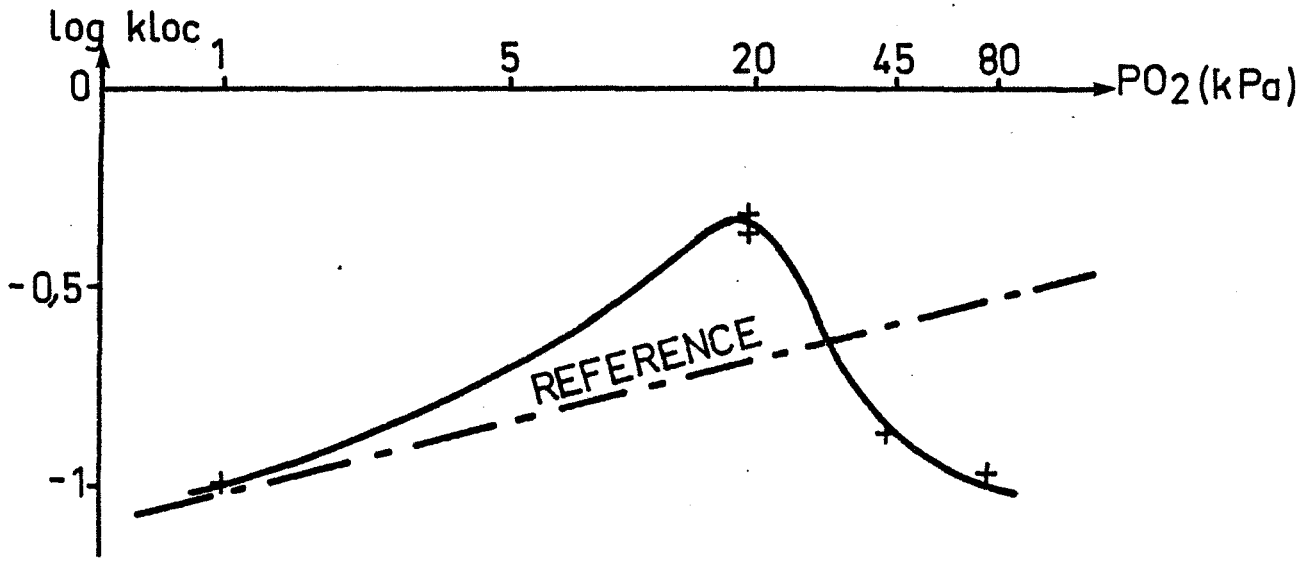
k_{loc} constante parabolique locale pour Δm = 0,67 mg cm^{-2}

+ échantillons revêtus de 0,5 µm de V_2O_5 (R : recuit)

x échantillons anciens

o référence : échantillons de nickel pur non revêtus

Figure 21

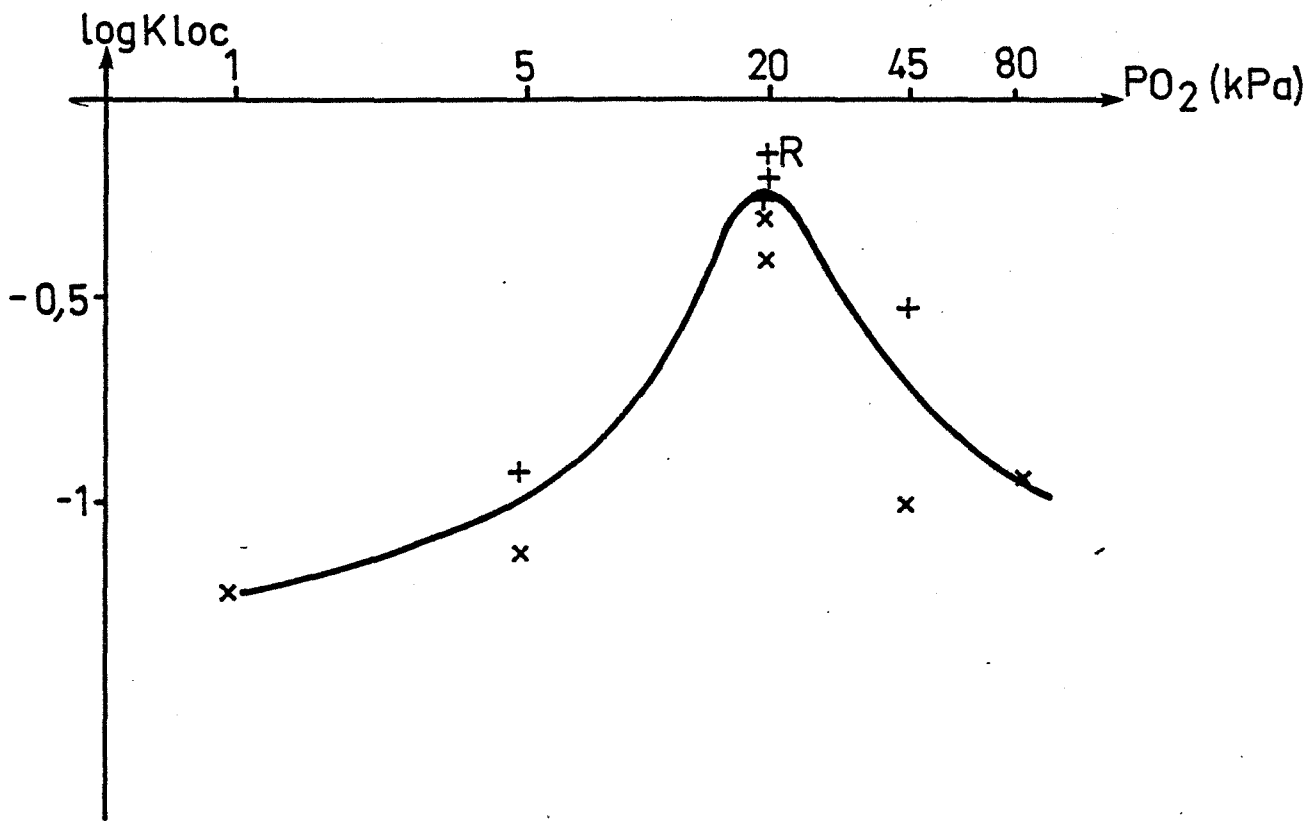


Influence de P_{O_2} (T = 900°C)

dépôt 0,25 µm

k_{loc} calculée pour Δm = 0,67 mg cm^{-2}

Figure 22



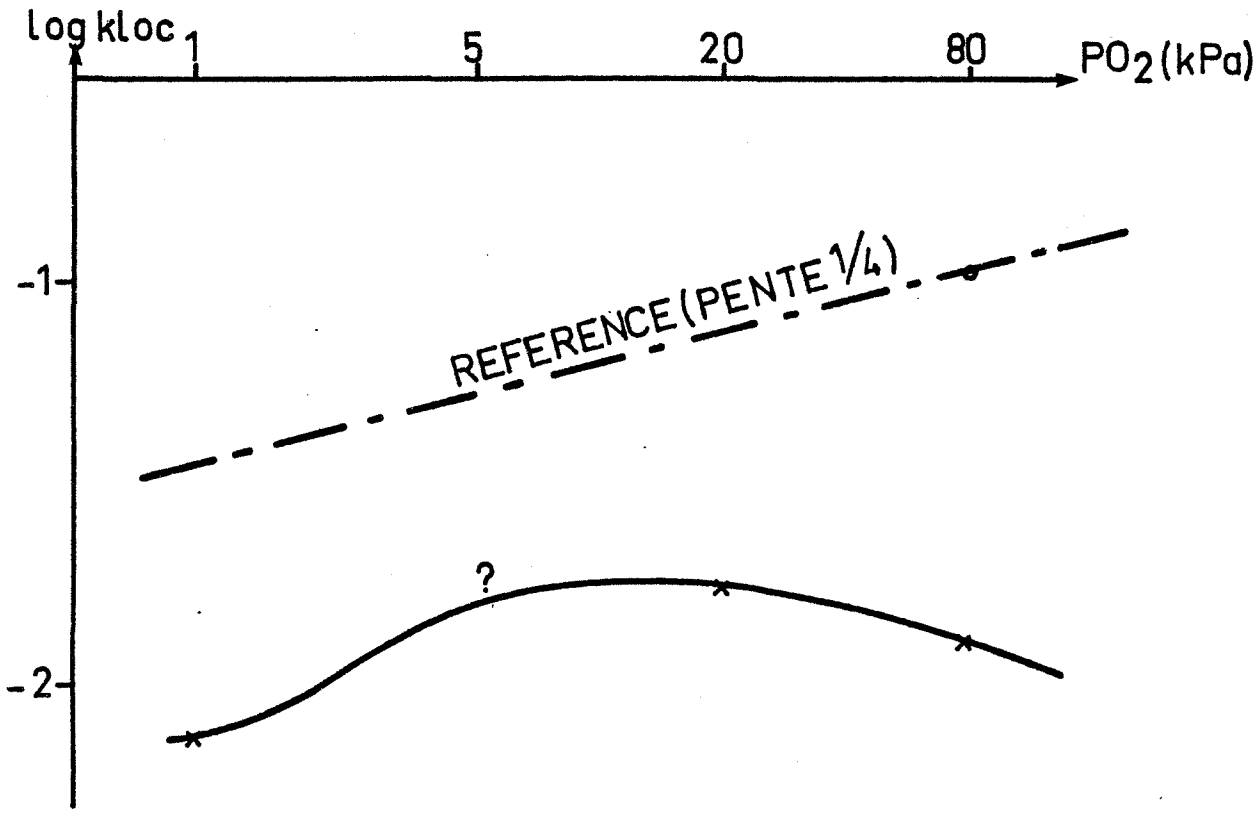
Influence de P_{O_2}

k_{loc} pour $\Delta m = 1$ mg cm^{-2}

+ dépôt 0,5 µm

x ancien

Figure 23



Influence de P_{O_2} à 800°C

dépôt 0,5 µm

k_{loc} calculée pour $\Delta m = 0,67$ mg cm^{-2}

80 kPa d'oxygène pur, la vitesse d'oxydation des échantillons revêtus de V_2O_5 est inférieure à celle du nickel pur (environ deux fois plus faible pour 0,5 µm de V_2O_5, à 900°C). Alors que pour 20 kPa cette vitesse peut être trois fois plus grande (pour 0,5 µm, à 900°C). Pour les pressions inférieures, les vitesses sont comparables. Un tel phénomène ne pouvait être expliqué par la seule diffusion en volume, d'où la nécessité d'un autre chemin de diffusion dans le cas des échantillons revêtus de V_2O_5. Quelle est alors la contribution de cet autre chemin dans le cas de l'oxyde pur ? Le développement de ces idées est à la base de notre modèle de diffusions parallèles. Au paragraphe 3.3 nous avons supposé que V_2O_5 était localisé dans les courts-circuits. Dans le pentoxyde liquide venait s'insérer des ions nickel par l'intermédiaire de l'équilibre E2 :

$$<Ni^{2+}>^{0}_{2+} \rightleftharpoons ((Ni^{2+})) + ((e^-)) + <h^+>^-_{2+} \qquad (E2)$$

$((e^-))$ étant un électron délocalisé où piégé sur un site V^{5+}. Ainsi dans l'hypothèse où le défaut prédomimant en volume est constitué de lacunes simplement ionisées : $<h^+>^-_{2+}$, le modèle conduit à un phénomène de pression critique P_c. En-dessous de cette pression la diffusion est plus rapide dans les courts - circuits, la vitesse s'écrit :

$$v = \frac{1}{\Omega}\frac{dY}{dt} = \frac{1}{Y} D' \theta \frac{K_i'}{4}^{1/3}$$

D' étant le coefficient de diffusion,

θ la fraction de la surface occupée par les courts-circuits,

K_i' une constante d'équilibre.

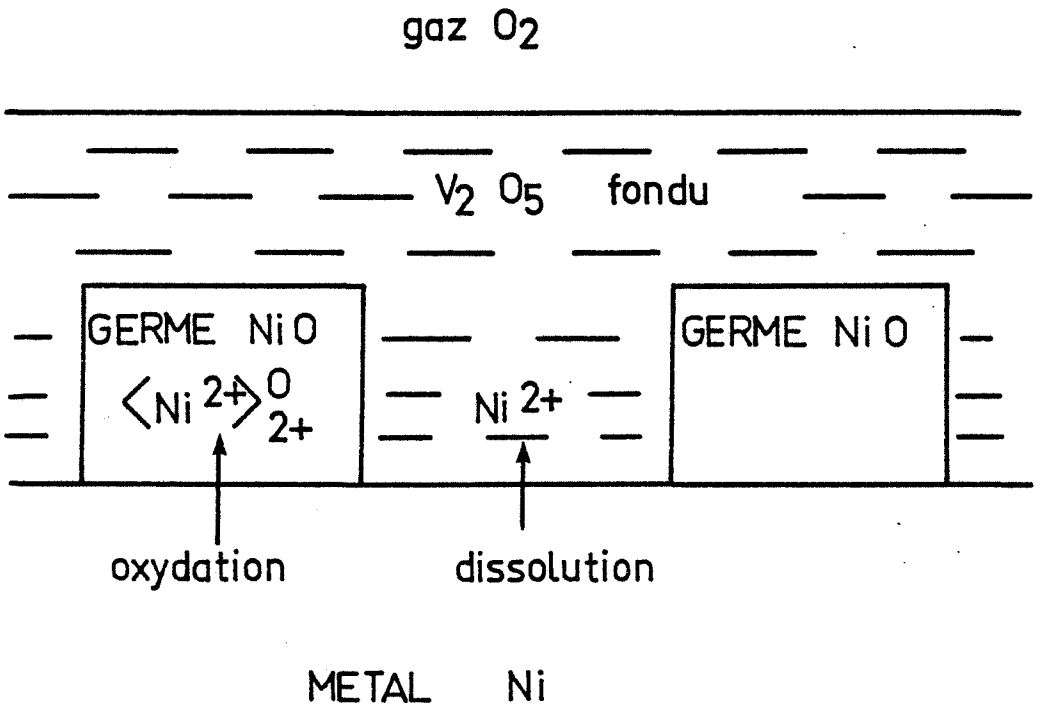
Au-dessus de cette pression critique, V_2O_5 "saturé en nickel" précipite sous forme vanadate, la diffusion dans les courts-circuits est bloquée, on a un régime pur de diffusion en volume et la vitesse vaut :

$$v = \frac{1}{\Omega}\frac{dY}{dt} = \frac{1}{Y} D \sqrt{KeKa}\, P^{1/4}$$

En résumé pour $P < P_c$ k est proportionnelle à θ

pour $P > P_c$ k varie comme $P^{1/4}$.

Figure 24



Schématisation des premiers stades de l'oxydation

On a deux voies possibles pour le nickel métallique :

(1) participer à la croissance du germe NiO :

$$Ni + \langle h^{+}\rangle^{-}_{2+} + (h^{+})^{+} \rightleftharpoons \langle Ni^{2+}\rangle^{O}_{2+} + \langle\ \rangle_{Ni}$$

(2) être dissous dans V_2O_5 :

$$Ni \rightleftharpoons ((Ni^{2+})) + 2((e^{-})) + \langle\ \rangle_{Ni}$$

Expérimentalement nous avons trouvé un maximum de vitesse pour P = 20 kPa, il est alors nécessaire que θ soit une fonction croissante de la pression d'oxygène. Rappelons que θ s'écrit $2\frac{\delta}{g}$ où δ est l'épaisseur de la zone touchée par la diffusion dans les courts-circuits, g l'épaisseur du grain. L'équilibre E2 ne modifiant pas l'interface volume/court-circuit, cette épaisseur δ, constante en régime stationnaire est définie dès les premiers instants de l'oxydation. Pour imaginer ce qui se passe alors, il faut tenir compte des propriétés de V_2O_5. Au paragraphe 3.1 nous avons vu qu'en-dessous de 10 kPa, la conduction de V_2O_5 est quasi-métallique, le nombre d'ions V^{4+} (ou d'électrons non localisés) décroît quand la pression d'oxygène augmente. L'équation "d'attaque" du nickel métallique :

$$Ni \rightleftharpoons ((Ni^{2+})) + 2((e^-)) + <>_{Ni}$$

est déplacée vers la droite, quand le nombre d'électrons (ou de V^{4+}) présents dans V_2O_5 diminue. Autrement dit, plus la pression d'oxygène augmente, plus V_2O_5 attaque le métal. Ainsi, supposons que pendant les premiers stades de l'oxydation, des germes d'oxyde de nickel se forment et parallèlement des atomes de nickel soient "dissous" dans V_2O_5 (figure 24); V_2O_5 étant plus réactif à forte pression d'oxygène, la zone attaquée par V_2O_5 représentée par l'épaisseur δ, croît avec la pression d'oxygène. Une telle hypothèse est corroborée par les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur du dépôt.

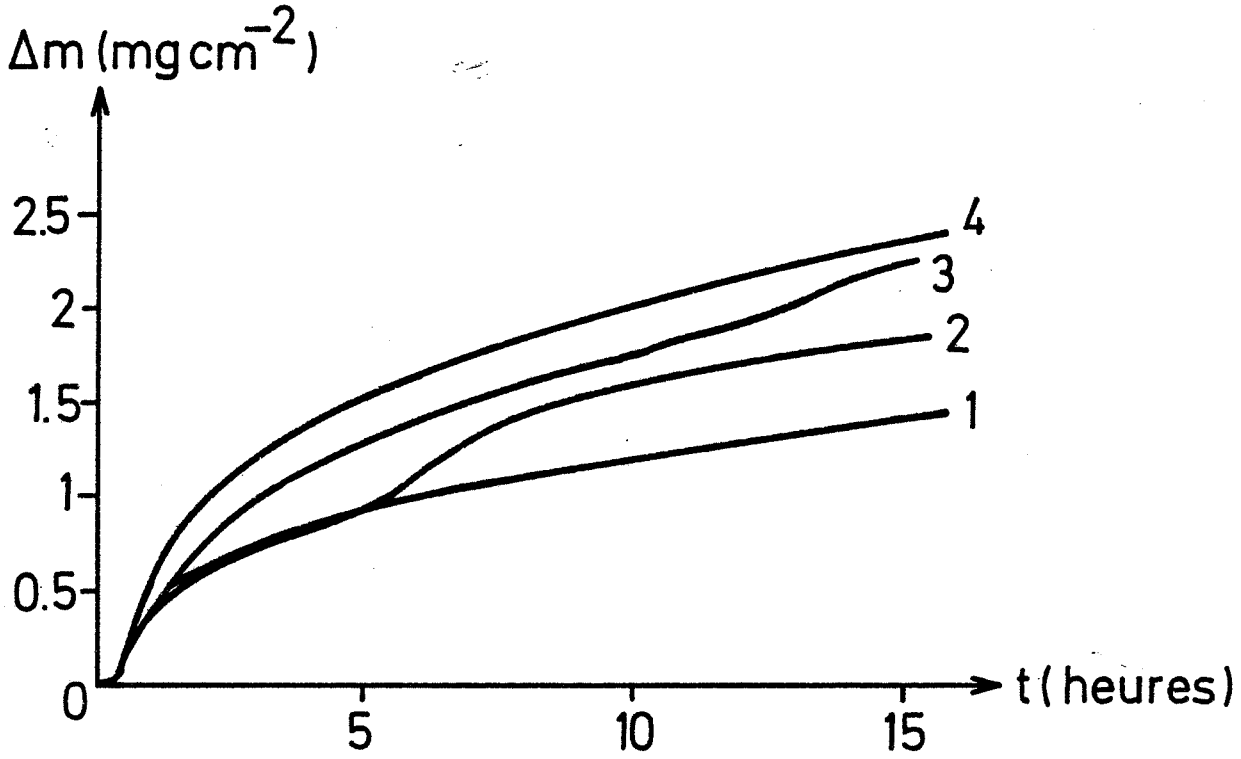
5.2 - INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU DEPOT DE V_2O_5

L'influence de ce paramètre a été étudiée pour une pression de 20 kPa d'oxygène pur, à 900°C. Sur la figure 25 sont reportées les courbes de variation de masse pour une épaisseur de V_2O_5 variant entre 0 et 0,5 µm. Nous avons calculé les valeurs locales de la constante parabolique en fonction de l'épaisseur pour divers degrés d'avancement :

- figure 26 a $\Delta m = 0{,}67$ mg cm^{-2}
- figure 26 b $\Delta m = 1$ mg cm^{-2}

La figure 26 c représente la valeur moyenne de la constante parabolique, cette moyenne est calculée par régression linéaire sur tous les points enregistrés

Figure 25



Courbes $\Delta m(t)$ à 900°C; P_{O_2} = 20 kPa

(1) sans dépôt
(2) e = 0,025 µm
(3) e = 0,25 µm
(4) e = 0,5 µm

pendant 15 heures d'expérience. Du fait des décollements de couche, les points sont plus dispersés dans ce dernier cas.

La relation liant la constante parabolique k et l'épaisseur e peut s'écrire : $k = k_o + \alpha e$ (31)

pour $\Delta m = 0{,}67$ mg cm^{-2} $\alpha \simeq 1$ (mg^2 cm^{-4} h^{-1} µm^{-1})

$\Delta m = 1$ mg cm^{-2} $\alpha \simeq 0{,}85$

pour la valeur moyenne $\alpha \simeq 0{,}5$

En comparant l'équation (31) à l'expression de k pour un régime pur de diffusion dans les courts-circuits :

$$k = \Omega D' \left(\frac{K_i'}{4}\right)^{1/3} \theta$$

valable pour e non nul, il vient que θ et e sont proportionnels : l'épaisseur de la zone attaquée par V_2O_5 est d'autant plus grande qu'il y a plus de V_2O_5.

5.3 - PROBLEMES POSES PAR L'HISTOIRE DES ECHANTILLONS

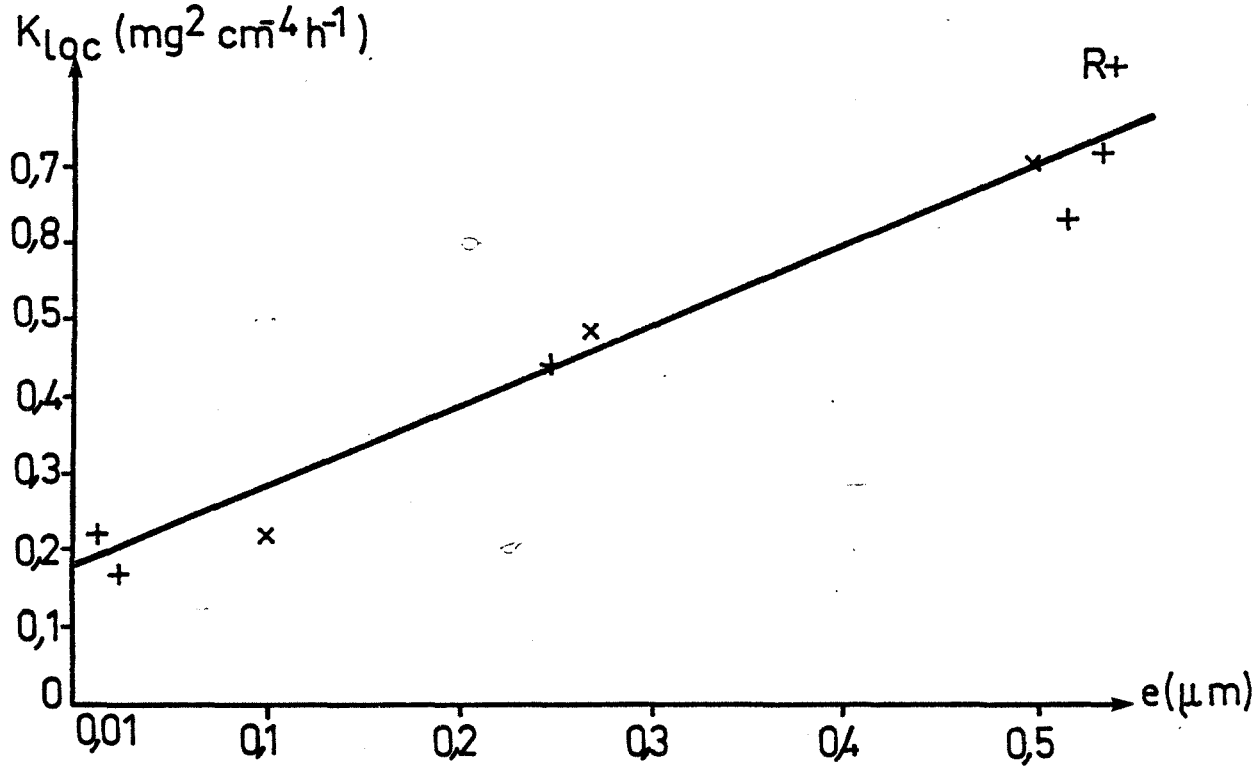
Nous avons appelé neufs les échantillons n'ayant jamais été corrodés, anciens ceux qui après une première corrosion sont repolis en vue d'une autre expérience. Chaque polissage enlève environ 0,1 mm de métal. La longueur de diffusion $\sqrt{D't}$ calculée avec le coefficient de diffusion intergranulaire vaut à 900°C, en 15 heures :

15 µm pour la diffusion du nickel dans le nickel,
4 µm pour la diffusion du vanadium dans le nickel,

(d'après les valeurs de Adda et Philibert [19]). Une simple diffusion dans la matrice métallique ne peut donc expliquer le comportement non reproductible des anciens (0,1 mm >> 15 µm).

D'autre part, le fait de recuire un échantillon neuf, 15 heures à 900°C sous vide ne lui donne pas un "comportement d'ancien", il serait même davantage

Figure 26 a



$k_{loc} = f(e)$

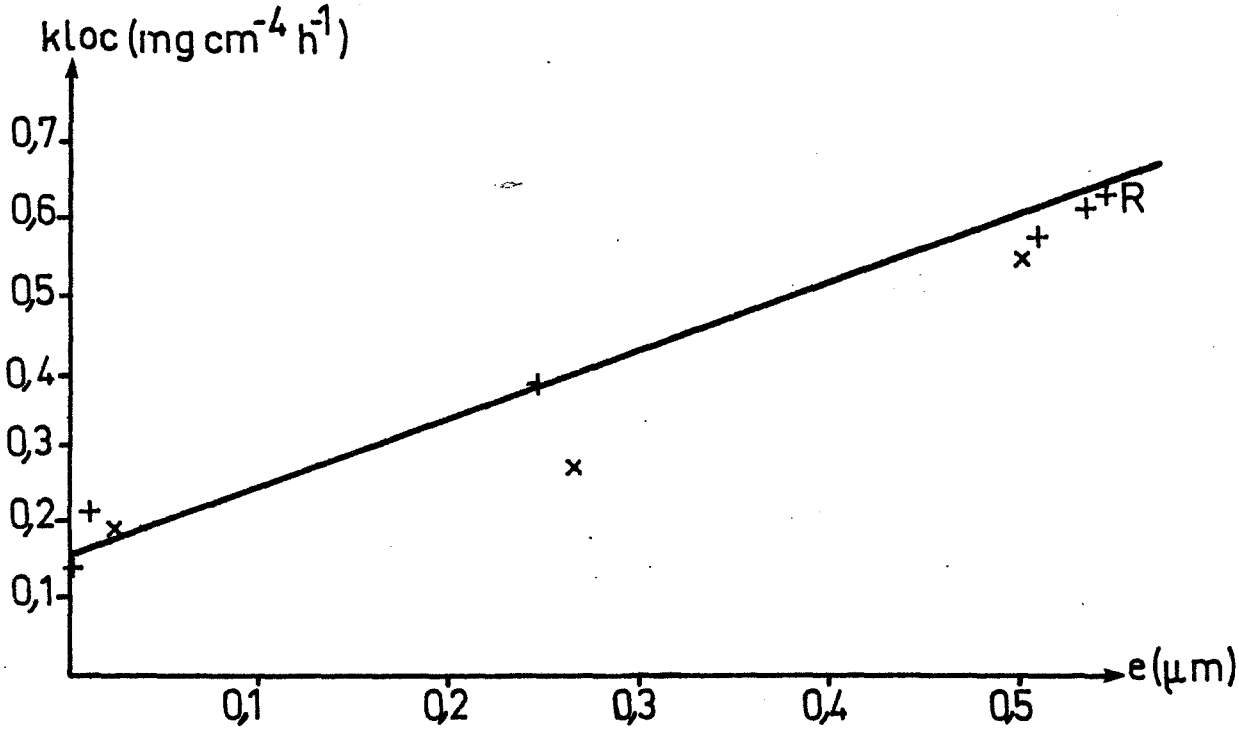
Constante locale calculée pour $\Delta m = 0,67$ mg cm^{-2}

+ neuf

* ancien

R recuit

Figure 26 b



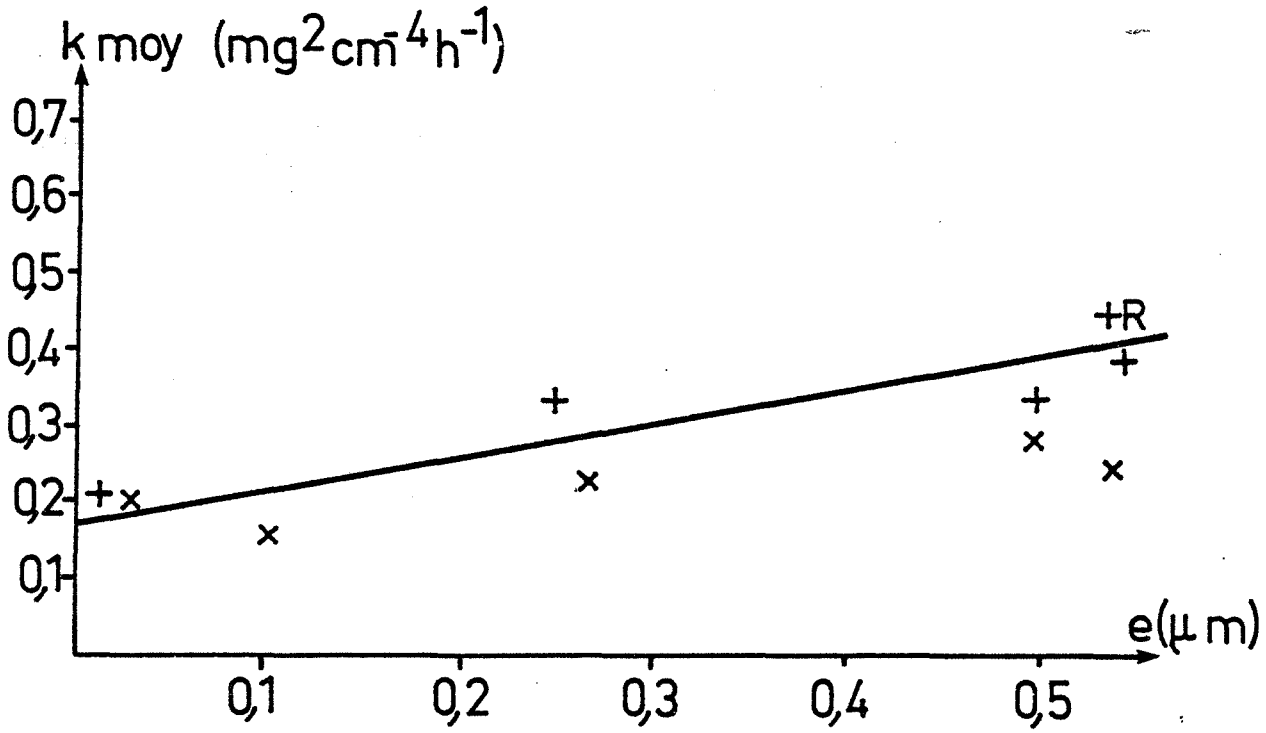
$k_{loc} = f(e)$

Constante locale calculée pour $\Delta m = 1$ mg cm^{-2}

+ neuf

* ancien

Figure 26 c



$k_{moy} = f(e)$

Valeur moyenne de la constante parabolique en fonction de l'épaisseur du dépôt

+ neuf

* ancien

attaqué par V_2O_5 (sur les figures 20 et 26, cet échantillon est repéré par 'R'). Un échantillon ancien s'oxyde plus vite (sans revêtement de V_2O_5) que le nickel pur (référence). De tels phénomènes peuvent s'expliquer si l'on admet que localement le vanadium entre dans la matrice métallique. On aurait alors un alliage Ni-V. Lors d'une oxydation ultérieure le vanadium plus oxydable remonterait vers l'interface externe pour reformer localement le pentoxyde liquide d'où une oxydation plus rapide. D'autres phénomènes plus complexes se posent : après plusieurs corrosions un ancien peut se comporter comme un neuf, il peut tout aussi bien avoir une vitesse de corrosion très lente, nous n'avons pû noter de tendance générale.

Lorsque la couche s'est décollée, au refroidissement par exemple, l'examen du substrat au microscope métallographique révèle des structures micrographiques remarquables par la palette de couleurs qu'elles offrent (sans faire appel à la lumière polarisée ou au contraste de phase interférentiel). Ces figures de corrosion, telles qu'elles sont nommées en métallurgie, font penser à celles obtenues en métallographie quand on révèle la micrographie de surfaces polies : le substrat est attaqué par des réactifs chimiques ou électrolytiques et c'est la corrodabilité différente de chaque phase attaquée qui permet de révéler la structure (65-66) (Planche couleur). Dans le chapitre suivant une étude plus détaillée des microstructures sera présentée.

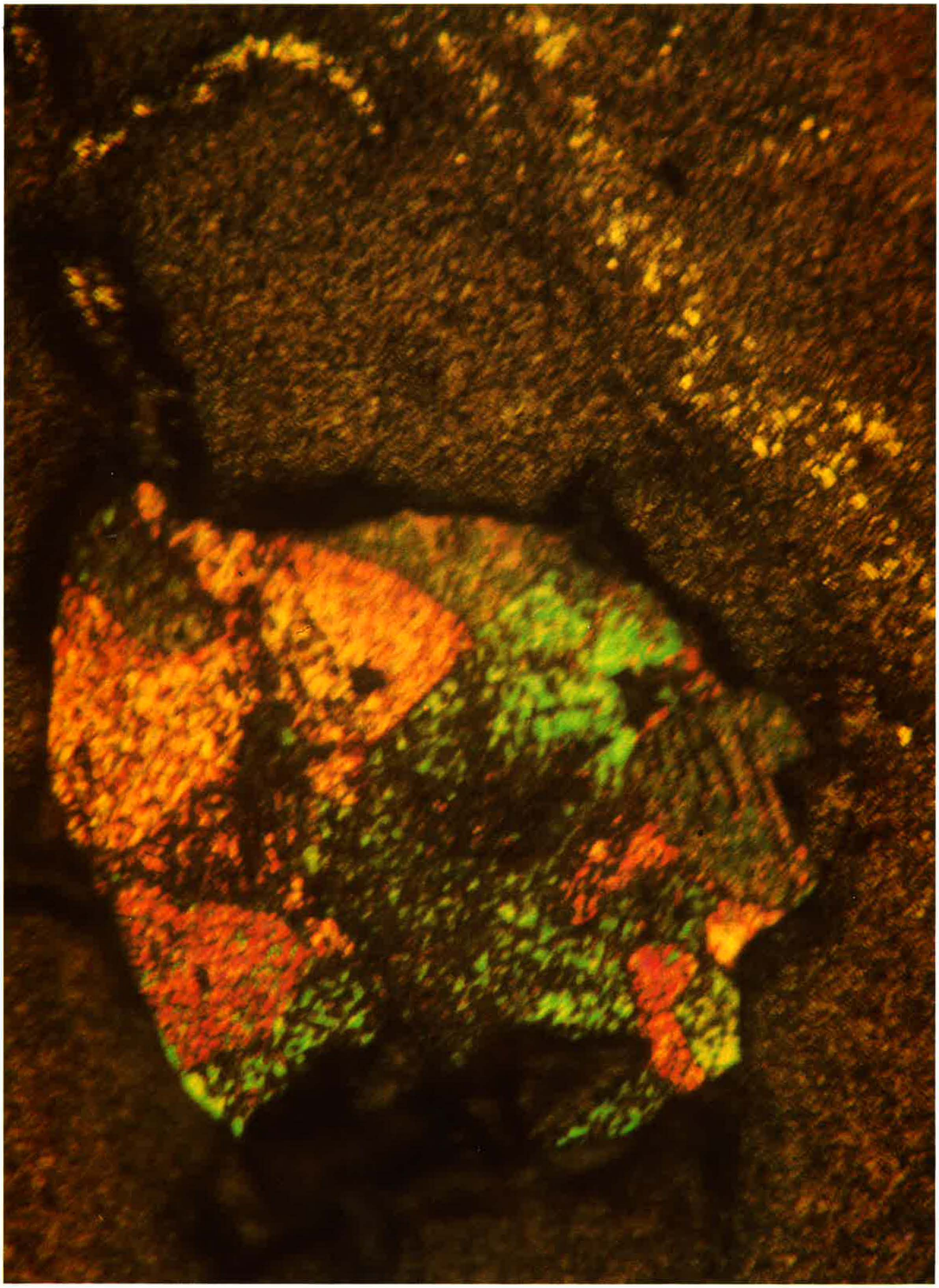


PLANCHE : Corrosion du nickel par V_2O_5 - T = 900°C - PO_2 = 5 kPa
Microscope métallographique - Lumière naturelle (x 2000)

Chapitre VI

ETUDE DES MICROSTRUCTURES

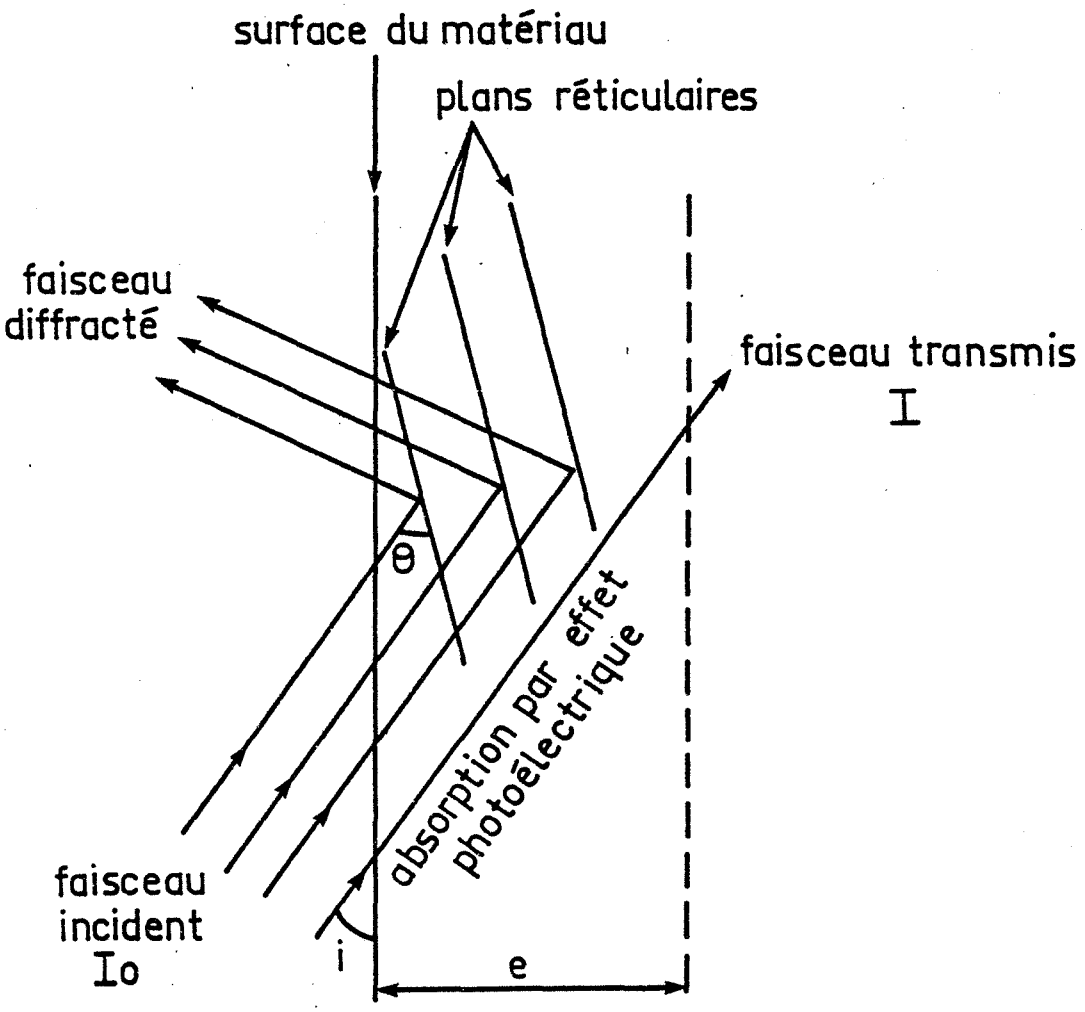
L'oxydation d'un échantillon de nickel revêtu de V_2O_5 donne, après 15 heures à 900°C, une variation de masse de quelques mg/cm^2 ce qui correspondrait à une épaisseur de quelques microns si la couche formée était de l'oxyde de nickel compact. Aussi, pour connaître la nature et la répartition des produits de la corrosion est-il nécessaire d'envisager des méthodes d'étude de couches minces. Qui plus est, l'emploi de méthodes non destructrives d'examen d'un échantillon unique permet de faire des recoupements souvent profitables.

6.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X EN INCIDENCE OBLIQUE

L'interaction des photons X avec la matière peut se manifester de deux manières différentes :

- le photon est diffusé par les électrons du cristal. La diffusion sans changement de longueur d'onde donne lieu au phénomène de diffraction : tous les atomes de la matière forment un ensemble de sources cohérentes dont les radiations peuvent interférer.
- le photon est absorbé et chasse un électron : c'est l'effet photoélectrique. L'intensité du faisceau diminue avec l'épaisseur x traversée (67) : $I/I_o = \exp(-\mu \rho x)$
  ρ est la masse spécifique du matériau, μ le coefficient d'absorption massique (figure 27) avec $x = e/\sin i$. Plus l'incidence est rasante, plus l'épaisseur e analysée est faible, les photons X étant plus rapidement absorbés. On peut prendre comme critère de profondeur d'analyse l'épaisseur pour laquelle 90 % du faisceau incident est absorbé d'où pour deux angles d'incidence i_1 et i_2 :

Figure 27



Absorption des photons X par la matière

$$I/I_o = \exp(-\mu \rho x)$$

$$x = e/\sin i$$

$$x = \frac{1}{\mu\rho} \text{ Ln } 10 = \frac{e_1}{\sin i_1} = \frac{e_2}{\sin i_2}$$

Le rapport des profondeurs d'analyse e_1/e_2 est égal au rapport des sinus. Ainsi la diffraction des rayons X à faible angle d'incidence permet l'analyse de couches minces.

L'appareillage utilisé est constitué d'un générateur "CGR Theta 60", d'une anticathode de cuivre équipée d'un monochromateur ($\lambda_{K\alpha_1}$ = 1,54051 Å), d'un goniomètre et d'un compteur proportionnel. Le faisceau incident et le porte - échantillon ont une position fixe, réglée pour un angle d'incidence i de 5°. En position de Bragg la raie la plus intense de l'oxyde de nickel correspond à un angle voisin de 20° (pour λ_{Cu}). Le rapport e_1/e_2 des profondeurs d'analyse correspondant à i_1 = 20° et i_2 =5° vaut 3,9.

Les premières expériences ont montré que la couche formée était de l'oxyde de nickel et un composé dont les raies en nombre restreint peuvent correspondre au vanadate $Ni_3V_2O_8$. L'absorption des rayons X étant un phénomène atomique, le coefficient d'absorption pour une molécule est en première approximation (67) une combinaison linéaire des coefficients atomiques. Nous avons groupé dans la Table 2 les données utilisées pour le calcul des coefficients μ de NiO et μ' de $Ni_3V_2O_8$ pour λ = 1,542 Å. Le rapport $\mu\rho/\mu'\rho'$ vaut 0,68. La profondeur d'analyse est donc plus faible pour le vanadate.

Notons d'autre part que la teneur en vanadate est très inférieure à celle en oxyde de nickel. En effet pour un dépôt de V_2O_5 de 0,5 µm, la quantité maximale de vanadate obtenu par la réaction :

$$3\ Ni + V_2O_5 + \frac{3}{2}\ O_2 \longrightarrow Ni_3V_2O_8$$

est de 0,044 mg cm^{-2}. Or pour tous les échantillons étudiés, la variation de masse enregistrée est supérieure à 0,2 mg cm^{-2}. C'est pourquoi en incidence non oblique les pics du vanadate sont mal résolus, d'autant plus que les pics du substrat métallique sont présents. L'analyse en incidence oblique permet de faire diffracter un plus grand nombre de cristallites. Néanmoins toutes les raies de $Ni_3V_2O_8$ n'apparaissent pas. Aussi s'est-il avéré nécessaire de disposer d'une référence pour répertorier les pics du vanadate visibles en présence de NiO. Pour cela, un mélange pulvérulent de 3 moles de NiO et de 1 mole de V_2O_5 a été chauffé sous oxygène pur à 900°C pendant 15 heures. Le produit

Table 2

Données pour le calcul des coefficients d'absorption de NiO et $Ni_3V_2O_8$

Elément	Numéro atomique	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	Coefficient massique d'absorption ($g^{-1}\ cm^2$)
Nickel	Z = 28	58,70	45,7*
Oxygène	Z = 8	16,00	11,5*
Vanadium	Z = 23	50,94	225,5*

* d'après Guinier (67) pour λ_{Cu} = 1,542 Å.

On trouve pour NiO μ = 38,4 $g^{-1}\ cm^2$ et pour $Ni_3V_2O_8$ μ' = 80,0 $g^{-1}\ cm^2$

Cristal	Fiche JCPDS	Densité calculée **
NiO	4-0835	ρ = 6,81
$Ni_3V_2O_8$	22-1194	ρ' = 4,85

** les densités sont calculées à partir des dimensions de la maille cristalline.

obtenu légèrement fritté est l'orthovanadate $Ni_3V_2O_8$ dont le spectre de diffraction est reproduit figure 28 a. Ce composé mélangé à température ambiante en proportions équimassiques avec de l'oxyde de nickel donne le spectre de la figure 28 b. La comparaison avec $Ni_3V_2O_8$ montre que la raie la plus intense du vanadate (correspondant à la distance réticulaire d = 2,51 Å) est dans le pied de la raie beaucoup plus intense (d = 2,41 Å) de NiO. La raie (d = 2,06) se superpose avec la raie (d = 2,088). Les seules autres raies qui apparaissent de façon nette ont pour distances réticulaires d = 2,85 - 2,98 - 3,24.

L'étude des microstructures proprement dite a porté sur 17 échantillons revêtus de 0,5 µm de V_2O_5, corrodés à 900°C sous diverses pressions d'oxygène (1 à 80 kPa) et pour différents degrés d'avancement (0,7 à 2,5 mg cm^{-2}). Le spectre obtenu n'est pas tout à fait le même suivant que la pression d'oxygène est inférieure ou supérieure à 20 kPa ; sur la figure 29 sont comparés les spectres de deux échantillons corrodés, l'un sous 5 kPa, l'autre sous 45 kPa au spectre du mélange NiO-$Ni_3V_2O_8$. Pour P supérieure à 20 kPa, les raies 2,85 - 2,98 - 3,24 du vanadate sont présentes alors que pour les valeurs inférieures de la pression, ces raies sont très mal définies.

A basse pression, l'oxyde de nickel et de vanadium formé est donc soit le vanadate mal cristallisé, soit une solution solide. Dans certaines conditions l'anhydride vanadique peut donner des composés mixtes (60) dans lesquels le vanadium se trouve à la fois à la valence IV et à la valence V : c'est le cas des bronzes de vanadium tels que $Na_2O.x\ V_2O_4.(6 - x)\ V_2O_5$ identifiés par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle (45).

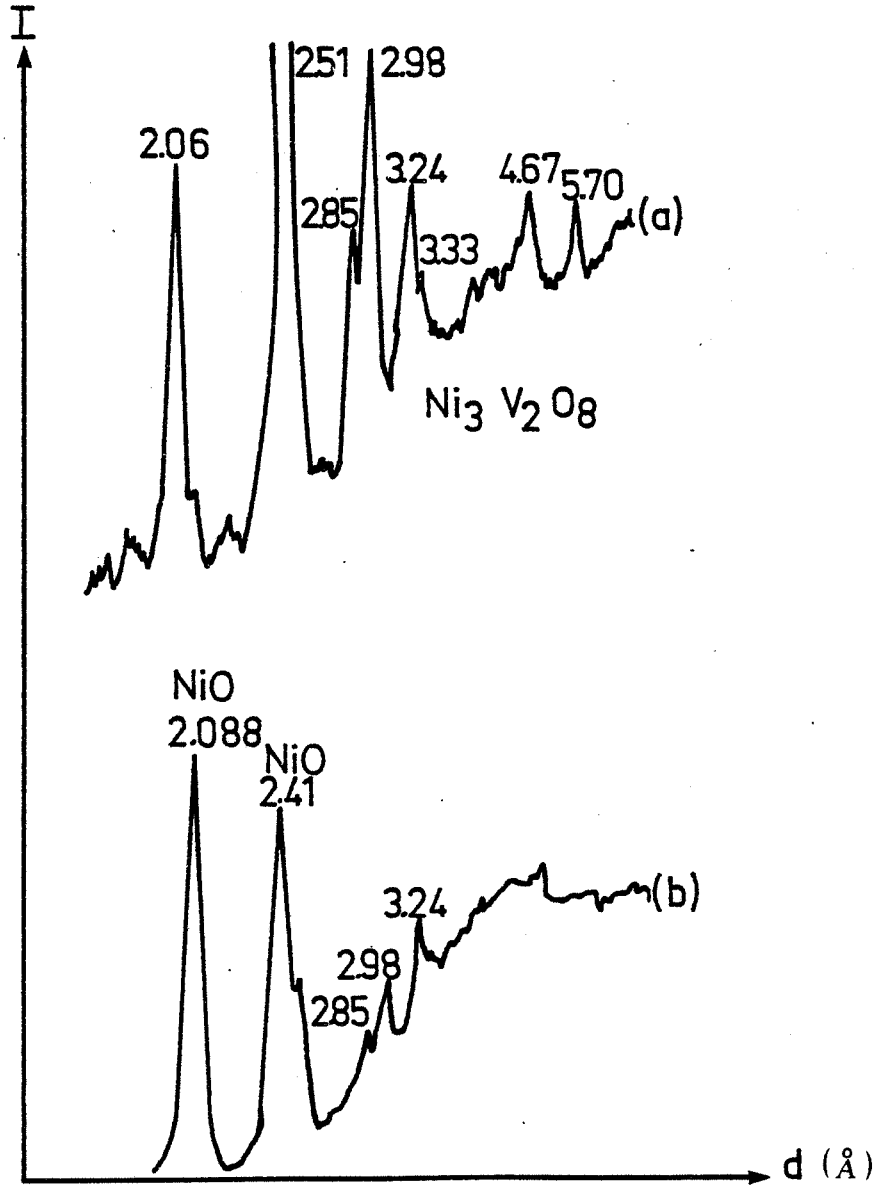
En faisant réagir un métal M (M = Mg, Zn, Co, Ni) sur V_2O_5, Galy et al. (68) ont obtenu pour de faibles valeurs du rapport $x = M/V_2O_5$ une solution solide d'ions insérés dans le réseau de V_2O_5 : $M_xV_2O_5$ ($x < 0,11$ pour M = Mg). Pour des valeurs plus grandes de x sont obtenus successivement :

- l'oxyde V_6O_{13} et simultanément un bronze de formule :

$$M^{2+}_{1+y}\ (V^{5+}_{3-y}\ V^{4+}_{y}\ O_8)_2 \qquad \text{avec } y \leqq 1 \quad (x < 0,44)$$

- VO_2, MV_3O_8 et $M_2V_2O_7$
- VO_2, MVO_3 ou M_2VO_4 et $M_2V_2O_7$

Figure 28



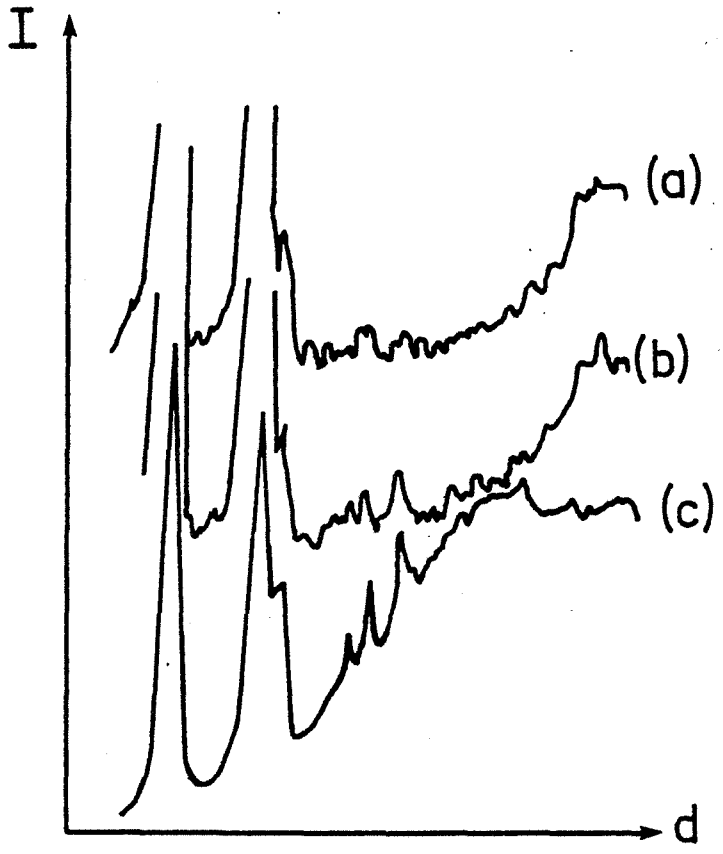
Diffraction des rayons X en incidence oblique

Spectres comparés de

(a) vanadate $Ni_3V_2O_8$

(b) mélange équimassique vanadate-oxyde de nickel

Figure 29



Diffraction des rayons X en incidence oblique

Spectres de

(a) nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5 corrodé sous P_{O_2} = 5 kPa à 900°C

(b) nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5 corrodé sous P_{O_2} = 45 kPa à 900°C

(c) mélange équimassique de poudres NiO, $Ni_3V_2O_8$

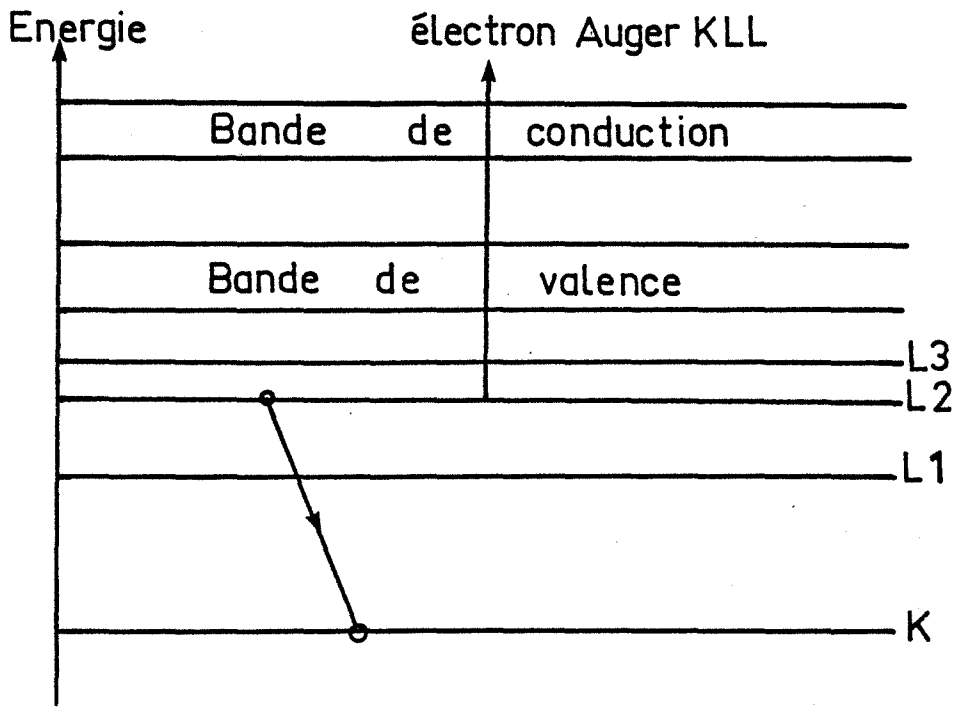
D'autre part, Gianoglio et Ramonda (69) ont étudié les produits obtenus par calcination à 800°C de mélanges V_2O_3, NiO, V_2O_5. Il se forme un composé ternaire $Ni_7V_5O_{17}$ et deux solutions solides de grande étendue correspondant aux formules $(V, Ni)_2O_3$ et $(V, Ni)_3O_5$. Les cristaux mixtes du type $(V, Ni)_3O_5$ peuvent coexister avec les oxydes de vanadium compris entre VO_2 et V_4O_7. Le terme limite de la solution solide $(V, Ni)_3O_5$ (tel qu'environ 27 % des atomes de vanadium soient remplacés par des atomes de nickel) est en équilibre avec $3NiO.V_2O_5$ et VO_2. La substitution des atomes de vanadium par des atomes de nickel n'entraîne qu'un léger déplacement du spectre de diffraction des sous - oxydes (les rayons ioniques de Ni^{2+}:$r_{Ni}2+$ = 0,78 Å et de V^{3+}:r_V3+ = 0,74 Å sont voisins ; r_V5+ = 0,59 Å). Ceci indique l'existence de solution solide d'insertion ou de substitution avec V_2O_5. Lors de la corrosion du nickel, suivant les conditions physico-chimiques du milieu il est probable que l'on obtienne un de ces composés mixtes de nickel et de vanadium.

L'étude de diffraction RX en incidence oblique a montré que la couche de corrosion est formée d'oxyde de nickel et probablement du vanadate pour les échantillons corrodés sous pressions d'oxygène supérieures à 20 kPa, alors que ce serait plutôt une solution solide aux basses pressions. Il reste à connaître la répartition de cet oxyde de vanadium et de nickel dans la matrice NiO.

6.2 - SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER

La spectroscopie des électrons Auger est une méthode d'analyse de surface, avec une résolution spatiale de l'ordre du μm^2. L'épaisseur analysée est de 0,5 à 5 nm. Les électrons Auger (figure 30) sont noyés dans un fond important d'électrons primaires. C'est pourquoi l'électronique de commande de l'analyseur est équipée d'un modulateur permettant d'améliorer la réponse. On obtient ainsi le spectre dN/dE (dérivée du nombre N d'électrons d'énergie E) en fonction de E. L'appareil utilisé est un spectromètre à miroir cylindrique couplé à un canon à électrons, coaxial et à balayage (RIBER ASC 2000). L'ensemble est monté sur une bride ultra-vide, sur laquelle est fixé le multiplicateur d'électrons. Les analyses ont été effectuées avec une vitesse de balayage en énergie de 1 eV/seconde, une modulation de 3 volts, un courant primaire de quelques 10^{-8} A,

Figure 30



Effet Auger

Exemple : un trou sur la couche K est comblé par un électron L_3
L'énergie libérée sert à éjecter un électron L_2

une pression d'Argon dans l'enceinte de 4 10^{-3} Pa.

Tous les éléments n'ont pas la même sensibilité à l'analyse Auger (71) : ainsi, les sensibilités relatives de l'oxygène et du vanadium sont respectivement 0,5 et 0,45 (1 pour l'Argent) pour une énergie primaire de 3 keV. Ces valeurs ont été calculées à partir d'échantillons de concentration connue (59) et sont valables pour les pics de référence de chaque élément : 509 eV pour l'oxygène, 473 eV pour le vanadium, 848 eV pour le nickel. Il est couramment admis que les hauteurs des pics sont des fonctions linéaires des teneurs. La teneur d'un élément est donc donnée par la hauteur du pic de référence corrigée par la sensibilité relative à l'analyse Auger. L'adjonction d'un canon à argon permet de connaître les profils de répartition par abrasion progressive de la surface. Mais il faut noter que l'abrasion ionique peut poser des problèmes tels que la réduction partielle des oxydes, le redépôt des couches abrasées et l'accentuation des défauts surfaciques du film étudié.

La figure 31 rappelle le spectre du dépôt V_2O_5 sur du nickel avant corrosion (paragraphe 4.1). Après corrosion, divers échantillons ont été analysés en différents points de la couche ; les rapports atomiques vanadium-oxygène (V/O) et nickel-oxygène (Ni/O) ont été calculés. Le nombre total de moles de vanadium n_v est lié à l'épaisseur e du dépôt de V_2O_5 supposé compact par la relation :

$$n_v = eS/\Omega V_2O_5$$

ΩV_2O_5 est le volume molaire du dépôt, S la surface de l'échantillon. Le nombre de moles d'oxygène n_o dans la couche provient du V_2O_5 initial et de l'oxygène gazeux ayant réagi avec le métal

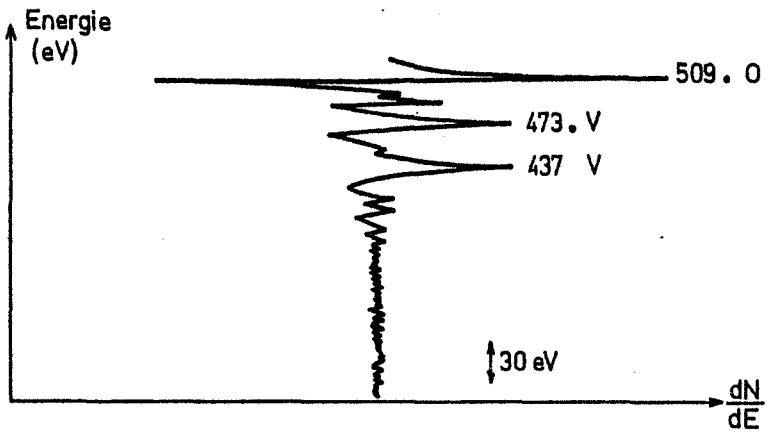
$$n_o = 2,5\ n_v + \Delta m\ .\ S/M_o$$

(M_o est la masse molaire de l'oxygène). D'où l'on tire :

$$n_o/n_v = 2,5 + (\Delta m\ .\ \Omega V_2O_5)\ /\ (e\ .\ M_o)$$

Ce rapport correspond à une distribution uniforme du vanadium dans la couche. L'analyse a été faite en différents points de la surface et en profondeur par abrasion ionique. *Le vanadium n'était pas présent dans toutes les aires*

Figure 31



Spectroscopie des électrons Auger
Spectre du dépôt V_2O_5 sur du nickel avant corrosion
Les pics 509 et 473 sont respectivement les pics de référence
de l'oxygène et du vanadium

analysées (environ 1 μm^2). Dans la Table 3 sont reportés les rapports n_v/n_o et (V/O) mesurés ; *il n'a pas été noté de variation significative du rapport V/O avec la profondeur.* La dispersion des valeurs provient de l'incertitude sur la mesure des hauteurs de pic. La figure 32 montre par exemple le spectre d'un échantillon pour lequel on observe localement les valeurs :

$$V/O = 0,195 \pm 0,015$$

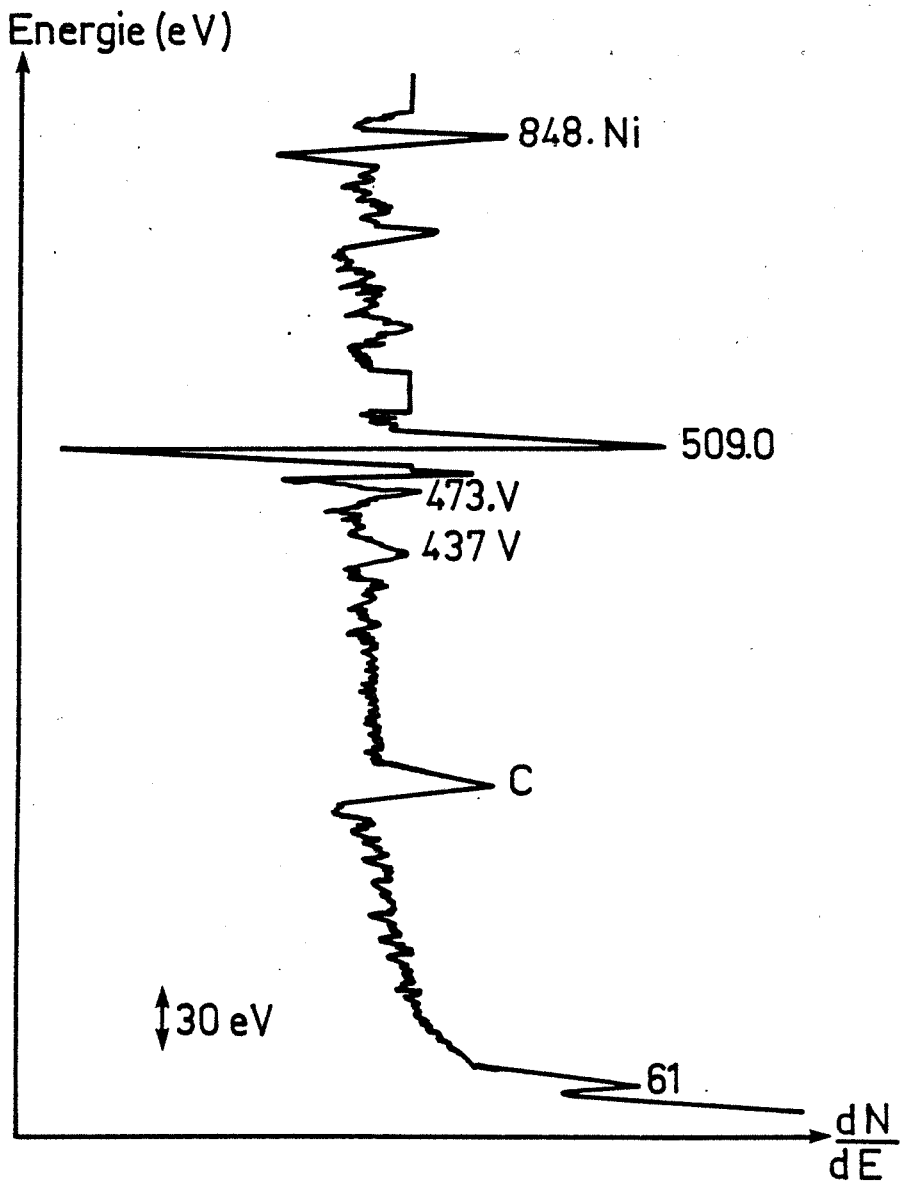
$$Ni/O = 0,72 \pm 0,06$$

Dans tous les cas, le rapport V/O mesuré est bien supérieur à la valeur n_v/n_o correspondant à une distribution uniforme. D'autre part V/O mesuré est inférieur à 0,4, ce qui montre qu'il ne reste pas de couche continue de V_2O_5 au-dessus de l'échantillon. Avant abrasion le rapport Ni/O est inférieur à 1. Aussi peut-on attribuer l'oxygène "excédentaire", au vanadium à un degré d'oxydation α tel que :

$$\alpha = (2\ O/V)\ (1 - Ni/O)$$

Du fait des incertitudes sur V/O et Ni/O, l'erreur sur α peut être très importante (pour l'échantillon de la figure 32:$\alpha = 2,9 \pm 0,8$). Pour dix échantillons corrodés sous diverses pressions et différents degrés d'avancement les valeurs de α obtenues varient dans l'intervalle (2, 4). Avec une erreur de plus de 25 % il n'est pas possible de connaître exactement le degré d'oxydation du vanadium dans la couche formée, d'autant plus que la réponse à l'analyse Auger du vanadium dispersé dans la couche de NiO est probablement différente de celle d'une couche continue de V_2O_5. Signalons aussi une interaction importante entre le faisceau électronique du spectromètre Auger et les échantillons, essentiellement pour ceux corrodés sous faible pression et pour de faibles degrés d'avancement. De tels phénomènes ont été observés par Tompkins et al. (70) : sous l'influence du bombardement électronique V_2O_5 est réduit irréversiblement en V_6O_{13} par occupation progressive des niveaux électroniques 3d du vanadium. De tels changements microstructuraux ont également été mis en évidence par Gai (42) (la réduction de V_2O_5 en V_6O_{13} correspond à une variation du nombre d'oxydation négligeable devant nos incertitudes expérimentales). L'interaction avec le faisceau électronique se traduit par des successions de charge et de décharge de l'échantillon, analogues à celles d'un condensateur, ce phénomène est donc probablement lié à la disposition du composé oxygéné de vanadium et de nickel dans la matrice NiO.

Figure 32



Spectroscopie des électrons Auger

Spectres d'un échantillon de nickel revêtu de V_2O_5, corrodé à 900°C

Table 3

Résultats des analyses Auger

V/O est le rapport vanadium-oxygène mesuré,

lorsque le vanadium est présent

Δm (mg cm^{-2})	0,71	0,81	1,05	1,34	1,65	1,89	2,15
Pression (kPa)	80	20	1	50	45	20	20
Dépôt de V_2O_5 (µm)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,27	0,5
n_v/n_o	0,02	0,02	0,014	0,011	0,009	0,004	0,007
V/O	0,06 à 0,13	0,08 à 0,12	0,08 à 0,19	0,13 à 0,16	0,15 à 0,17	0,09 à 0,17	0,11
Nombre de mesures	7	5	7	5	3	5	1

6.3 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

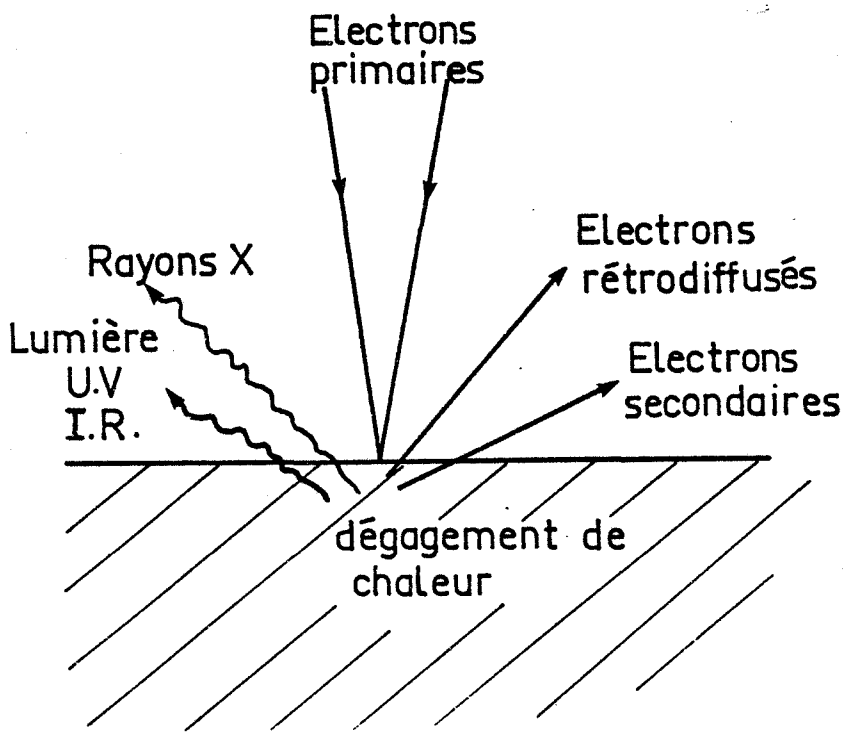
Le microscope à balayage utilisé est un "Jeol JSM 840". Il est muni d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (figure 33). Avec ce microscope à balayage on peut observer des échantillons massifs avec un grandissement de 20 à 20000 de façon courante, et une profondeur de champ de plus de 10 microns. Les électrons interagissent fortement avec la matière et en conséquence leur pouvoir de pénétration est très faible. Avec les électrons secondaires dont l'énergie vaut 10 à 50 eV, la résolution du microscope à balayage est de quelques dizaines de nanomètres : en effet, cette émission est très superficielle, et la diffusion des électrons primaires dans la cible élargit peu le point d'émission.

Les électrons rétrodiffusés d'énergie élevée (voisine de celle des électrons incidents 25 - 30 keV) permettent d'observer des différences de contraste dues à des orientations cristallines (pour une surface polie). En raison de la diffusion des électrons en profondeur dans la cible (de l'ordre du micron) la résolution du microscope utilisant les électrons rétrodiffusés est de quelques centaines de nanomètres.

Nous avons comparé l'oxydation d'échantillons revêtus de V_2O_5 à des échantillons non revêtus, pour le même degré d'avancement. Le cliché N1 montre la couche de NiO formée sur du nickel pur à 900°C, sous 80 kPa d'oxygène (Δm = 0,75 mg cm^{-2}). La surface externe du solide paraît surmontée d'un réseau d'arêtes analogue à ce qu'ont trouvé Elrefaie et al. (31). D'après Raynaud et Rapp (27), la croissance de NiO aux températures intermédiaires (inférieures à 1100°C) serait expliquée par la diffusion cationique aux joints de grains suivie d'une diffusion superficielle rapide vers les marches produites par les dislocations, d'où la présence de protubérances pyramidales sur la surface (voir paragraphe 1.2, couplage des processus de diffusion).

Dans les mêmes conditions (température, pression, degré d'avancement) un échantillon de nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5 laisse apparaître une microstructure différente (cliché N2) : la structure alvéolée de la surface est plus fine (la dimension d'une alvéole est de l'ordre de 0,1 µm). La présence d'aiguilles dispersées sur l'oxyde est probablement due au vanadium puisqu'elles n'étaient pas présentes pour le nickel pur. Les clichés N3 et N4 montrent respectivement du nickel pur et du nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5 oxydés

Figure 33



Signaux émis au point d'impact du faisceau électronique
d'un microscope à balayage d'après (71)

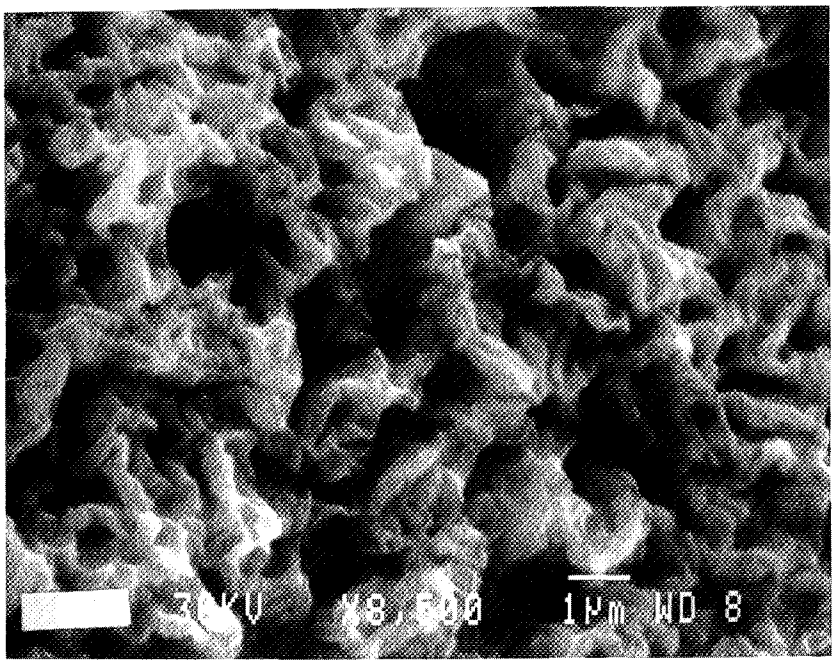
Le principe de la microsonde de Castaing est le même avec
un faisceau primaire mille fois plus intense
L'analyse X utilise les raies Kα (ou Lα)
caractéristiques de chaque élément

sous 1 kPa toujours pour le même degré d'avancement. On retrouve les aiguilles qui semblent normales à la surface et situées dans les alvéoles de 0,5 µm environ. Le cliché N5 (grossissement x 20000) montre clairement ces aiguilles qui pourraient être des précipités du vanadate mis en évidence par diffraction des rayons X. La présence de ce composé dans les alvéoles de NiO est peut-être à l'origine de l'effet condensateur observé pendant l'analyse Auger.

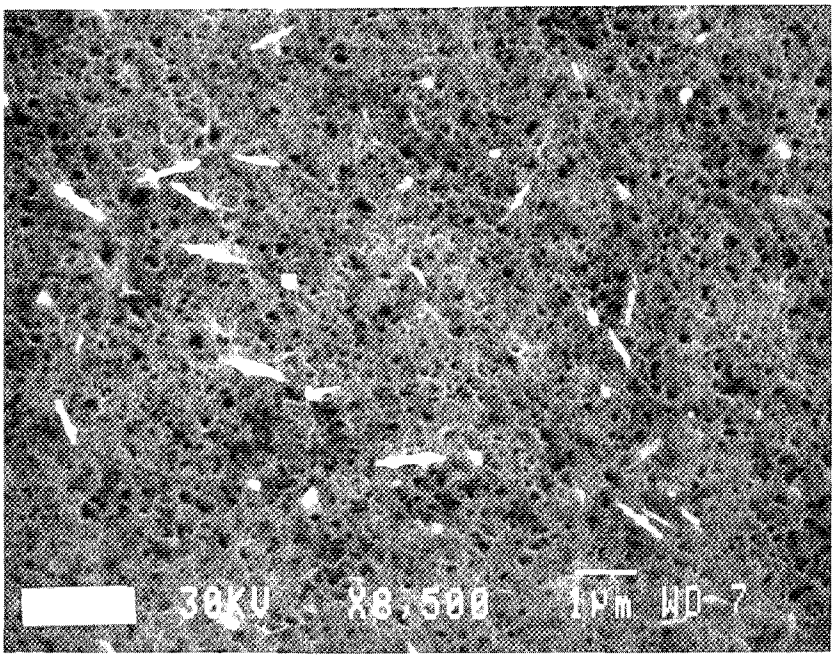
Ainsi ces trois méthodes d'analyse ont montré que la couche de corrosion est formée d'oxyde de nickel et d'un composé oxygéné de nickel et de vanadium. Le vanadium est localisé en certains endroits de la couche. Lorsque celle-ci a été obtenue sous faible pression d'oxygène apparaissent des aiguilles : probablement dues à l'oxyde de vanadium et de nickel. A haute pression, cet oxyde semble plutôt tapisser les parois des alvéoles (cliché N6).

Les études cinétique et morphologique ont jusqu'ici porté sur la corrosion du nickel. Nous allons voir dans le chapitre suivant comment, de notre étude fondamentale, nous pouvons déduire un moyen de protection et quels sont les résultats sur le nickel, puis sur un acier inoxydable.

Clichés M.E.B. Nickel oxydé sous PO_2 = 80 kPa



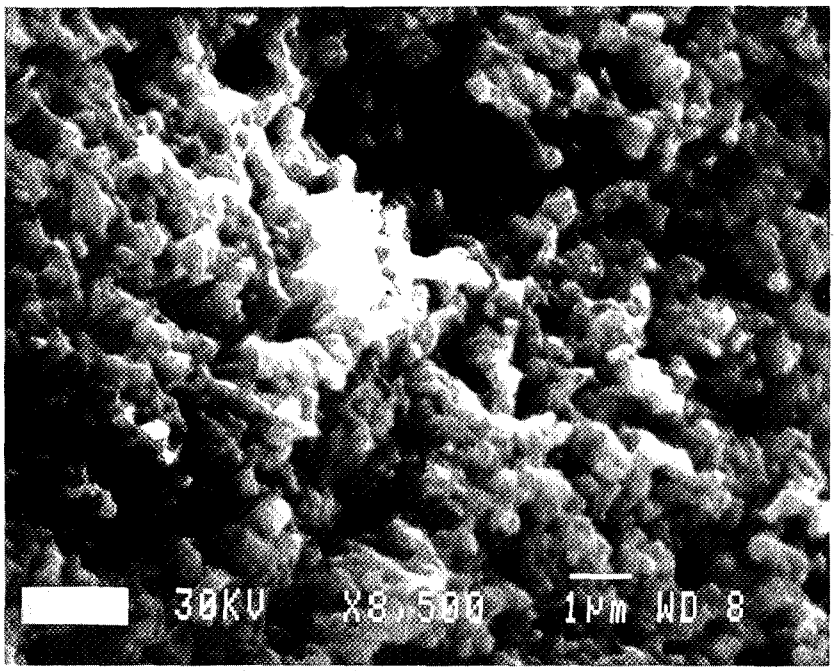
Cliché N1 : Nickel pur, $\Delta m = 0{,}75$ mg cm^{-2}



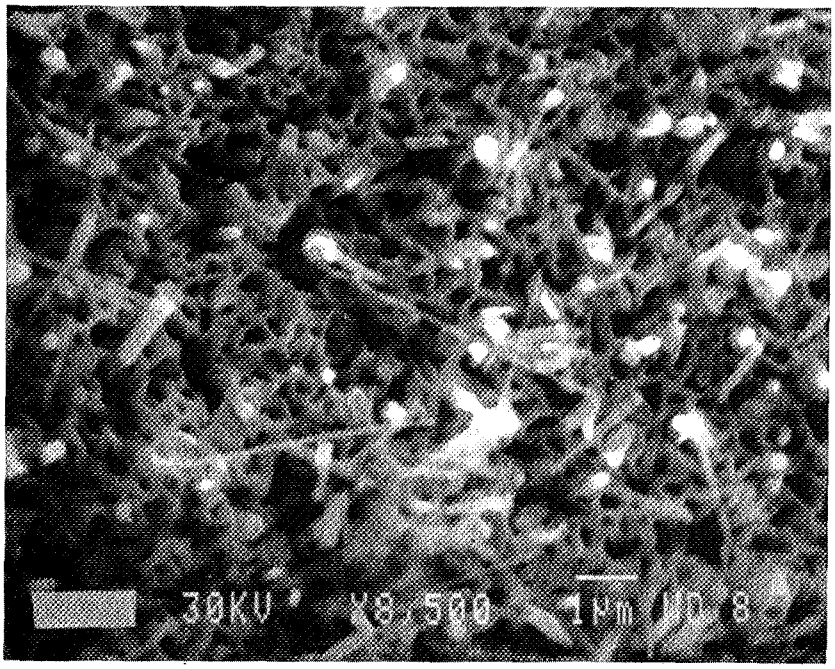
Cliché N2 : Nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5 ;

$\Delta m = 0{,}7$ mg cm^{-2}

Clichés M.E.B. Nickel oxydé sous PO_2 = 1 kPa

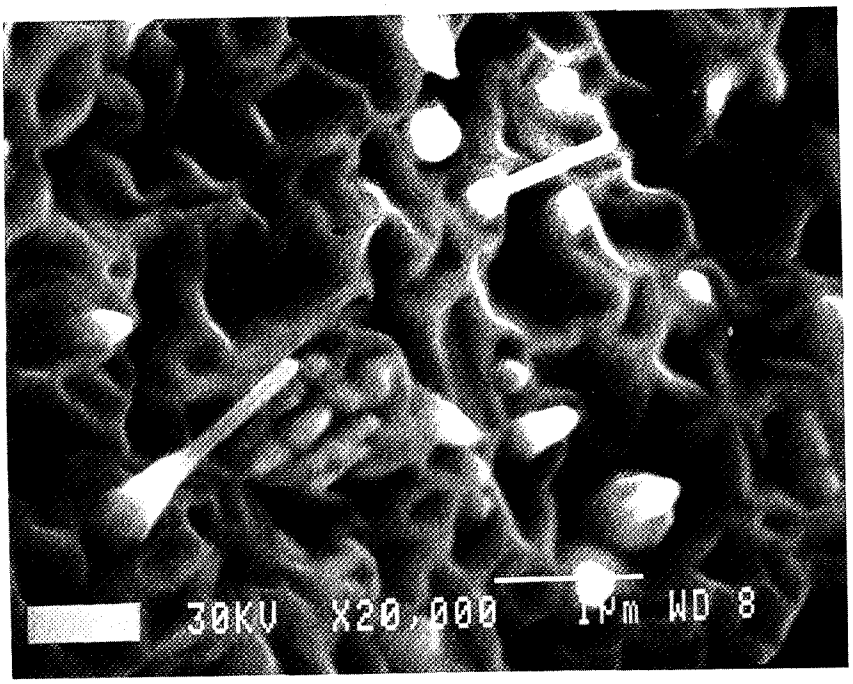


Cliché N3 : Nickel pur ; $\Delta m = 0,78$ mg cm^{-2}

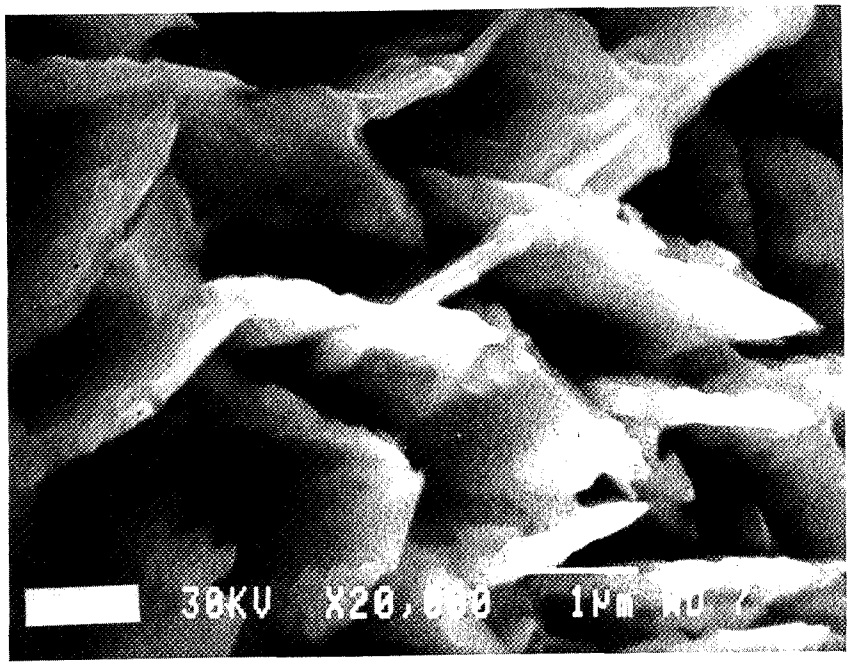


Cliché N4 : Nickel revêtu de 0,5 μm de V_2O_5 ;
$\Delta m = 0,7$ mg cm^{-2}

Clichés M.E.B. Nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5



Cliché N5 : Nickel corrodé sous PO_2 = 5 kPa
Δm = 1,34 mg cm^{-2}



Cliché N6 : Nickel corrodé sous PO_2 = 45 kPa
Δm = 1,65 mg cm^{-2}

Chapitre VII

DE LA CORROSION A LA PROTECTION

Nous avons jusqu'ici peu évoqué le problème réel à l'origine de cette étude : la corrosion des matériaux des chaudières qui brûlent les fuels lourds.

Par raffinage le pétrole brut est séparé en des fractions de plus en plus lourdes. Les produits du commerce correspondent à un mélange, en proportions déterminées de ces fractions. Notamment sont groupés sous le nom fuel : les fuels à usage domestique, les gas-oils (mélanges de diverses fractions du pétrole, ayant une faible viscosité), les fuels lourds, peu coûteux, qui proviennent des résidus de distillation ou d'unités de craquage. Les combustibles lourds ont des teneurs importantes en éléments métalliques : des métaux alcalins (Na) des alcalinoterreux (Ca), des métaux lourds (Ni, V) et du soufre à l'état de sulfures. A titre d'exemple, les fours de chauffage du pétrole brut (4) brûlent des fiouls contenant 2 à 3 % de soufre, 70 à 120 ppm de vanadium, 30 à 100 ppm de sodium et fonctionnent entre 800 et 950°C. Le vanadium est présent sous forme de porphyrine (composé de structure voisine de la chlorophylle (72)). Les cendres de fuels lourds se déposent sur les parties chaudes de la chambre de combustion. Le vanadium est transformé en pentoxyde V_2O_5. Dans une atmosphère de combustion très polluée (NaCl, Na_2SO_4, V_2O_5) on peut avoir destruction complète du matériau après une exposition de 100 heures (pour un alliage Ni-Co (6)).

Ce type de corrosion concerne essentiellement les chaudières de turbines industrielles à gaz et les fours de raffinerie. Ceux-ci comportent un certain nombre de faisceaux parallèles de tubes placés le long des parois de la chambre de combustion. Les fours tubulaires représentent un pourcentage important du coût de l'investissement d'une unité de raffinage (10 à 20 %) dans laquelle ils jouent un rôle essentiel, leur défaillance entraînant l'arrêt total de la production (5). Les dommages causés par la corrosion ont donc une influence certaine sur le coût de la production, la fiabilité de l'unité et son rendement énergétique.

Les remèdes contre ce type d'agression consistent, habituellement à :

- refroidir les supports de tube au-dessous de 700°C,
- injecter des additifs dans le fuel ou dans l'air de combustion pour augmenter les points de fusion des dépôts : dolomie, sulfate de magnésium (5), sels organiques de magnésium ou mélange Mg3 Al4 Si (47).

Les études EMPIRIQUES sur ce sujet (73-74-75) préconisent des rapports Mg/V variant de 2 à 5 suivant le matériau et la proportion Na/V. Il est précisé qu'il faut aussi ajouter des oxydes d'aluminium ou de manganèse pour éliminer l'effet du sodium, de plus la présence de SiO_2 rendrait les scories friables et faciles à éliminer.

- enfin on peut choisir un matériau résistant à cette attaque. L'alliage moulé commercialisé le mieux adapté est l'IN657 (49Cr - 49Ni - 1,5Nb).

Lors d'essais en semi-immersion (5) dans un mélange de 80 % de V_2O_5 et de 20 % de Na_2SO_4, à 800°C, la corrosion de l'acier HK40 (25Cr - 20Ni) est deux fois plus importante après 16 heures que celle de l'inconel IN657 après 300 heures. Mais l'IN657 est environ trois fois plus cher que l'acier HK40. Sur les surfaces horizontales on peut éviter cet alliage coûteux en protégeant les aciers traditionnels (type 25-20) par une couche de béton réfractaire.

Ainsi le problème industriel concerne un système complexe : un matériau dont les principaux constituants sont Fe-Cr-Ni-Co, une atmosphère contenant O_2, SO_2, H_2S, CO_2 ..., des fumées ou des cendres : Na, V, ...

En étudiant le système $Ni/O_2/V_2O_5$ nous avons pu isoler les paramètres : pression d'oxygène, épaisseur du dépôt. Notre étude fondamentale nous permet de conclure qu'il faut "neutraliser" V_2O_5. Ceci est d'autant plus vrai en présence de soufre et de sodium : V_2O_5 peut catalyser la formation de SO_3 à partir de SO_2 (c'est un procédé classique de fabrication de l'acide sulfurique) ; d'après la bibliographie (50-51) (paragraphe 3.2) c'est SO_3 qui est le plus corrosif. Quant au sodium il faut éviter la formation de vanadates de sodium à très bas point de fusion (525°C voir figure 34) toujours par le même processus : en "neutralisant" V_2O_5. Or le diagramme de phase de V_2O_5 et MgO (figure 35)

Figure 34

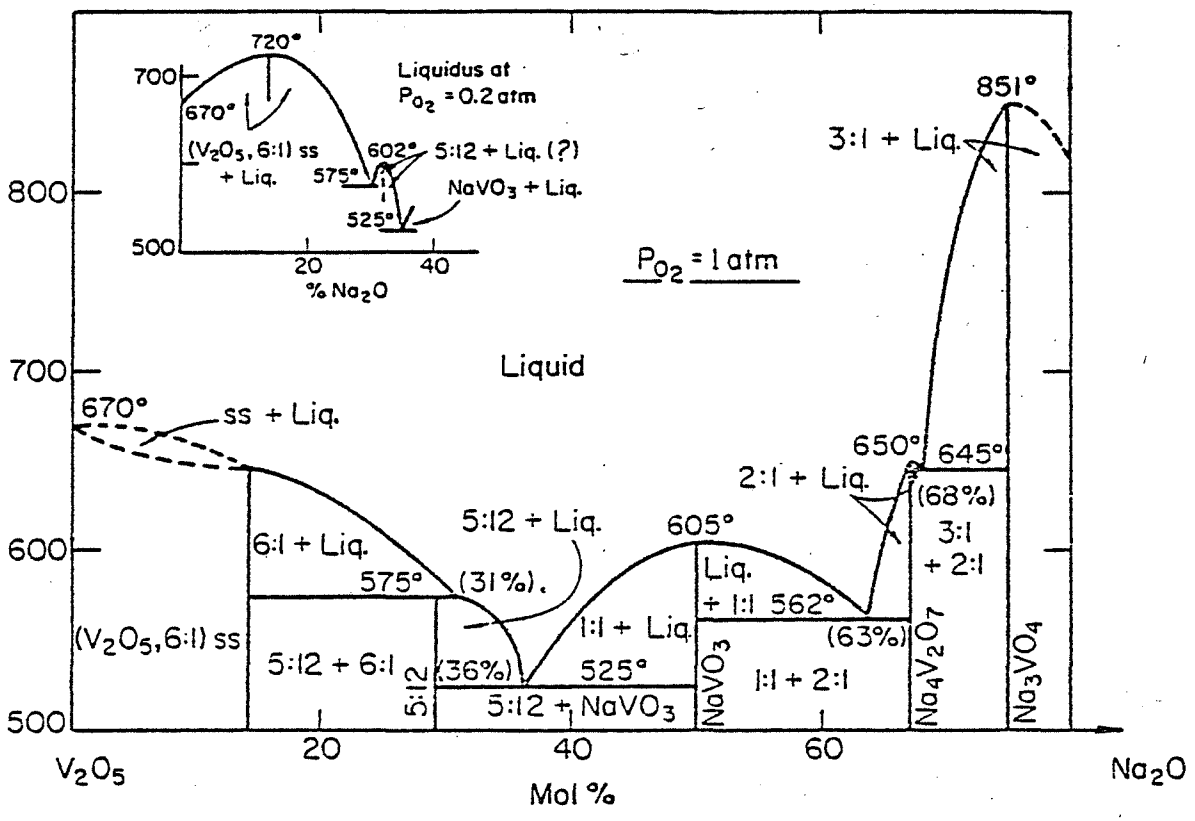
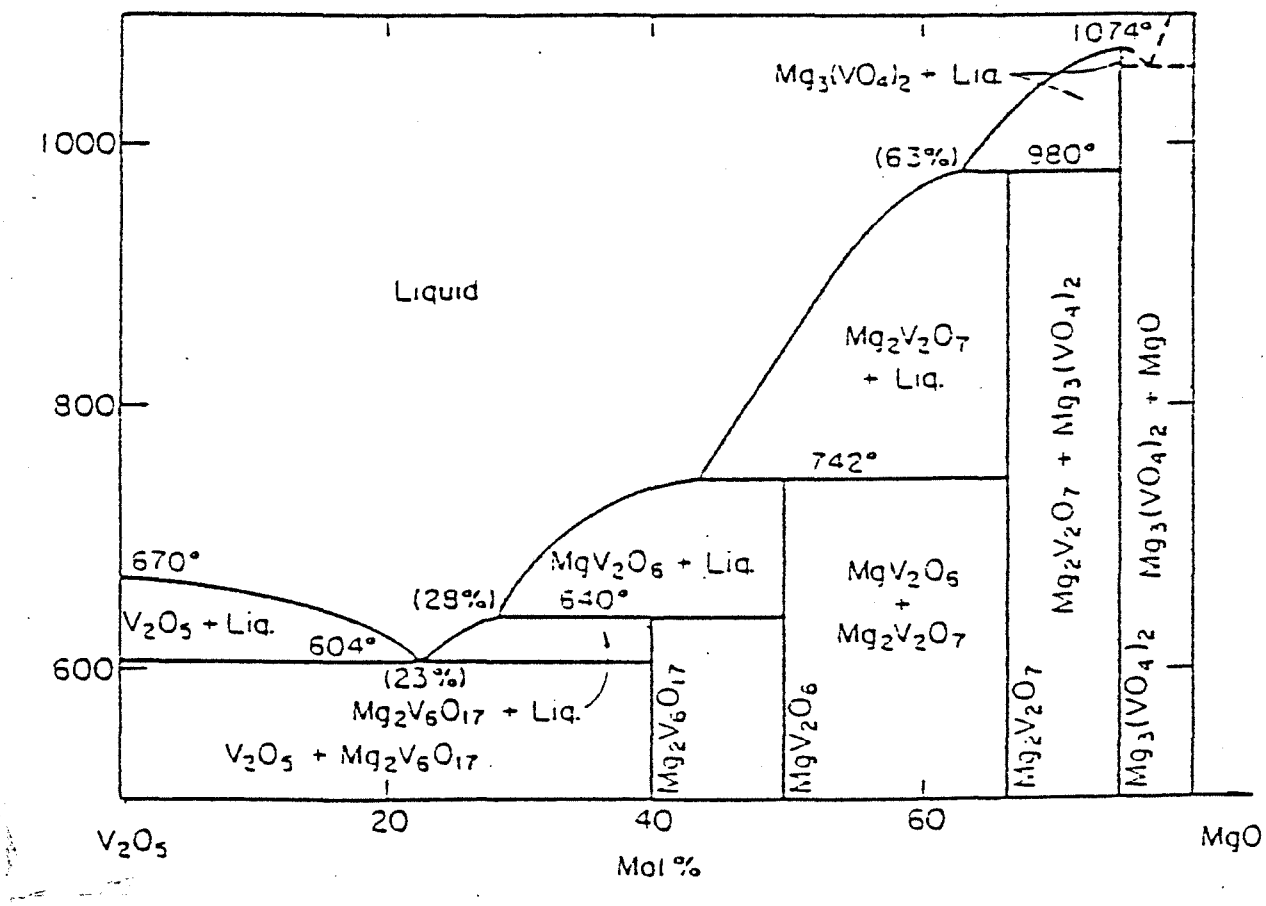


Diagramme V_2O_5 - Na_2O

D'après Kerby et Wilson (45)

Figure 35



Système V_2O_5 - MgO

d'après Kerby et Wilson (45)

montre qu'il faut environ 70 % de MgO en proportions molaires pour obtenir un composé dont le point de fusion soit supérieur à 950°C. La méthode de dépôt par évaporation sous vide (paragraphe 4.1) permet de contrôler la quantité d'élément à déposer. Ainsi nous avons pû étudier la protection du nickel contre la corrosion par V_2O_5 en utilisant un revêtement de magnésium.

7.1 - PROTECTION DU NICKEL CONTRE LA CORROSION PAR V_2O_5

Le point de fusion du magnésium est 650°C. Dès 500°C sa pression de vapeur n'est pas négligeable : de l'ordre de 1 Pa (la pression résiduelle lors de l'évaporation est de 5 10^{-2} Pa). Aussi pensons-nous que le dépôt de magnésium s'effectue plus par sublimation que par évaporation. L'épaisseur du dépôt est contrôlée par le mesureur à quartz (comme pour V_2O_5).

Pour étudier la protection du nickel, nous avons déposé 0,4 µm de magnésium sur chaque face d'un échantillon poli, puis 0,5 µm de V_2O_5. Le dépôt de magnésium est donc intercalé entre le métal et V_2O_5. Notons qu'entre chaque dépôt, l'échantillon est remis à l'air. A température ambiante la constante de l'équilibre :

$$Mg + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons MgO$$

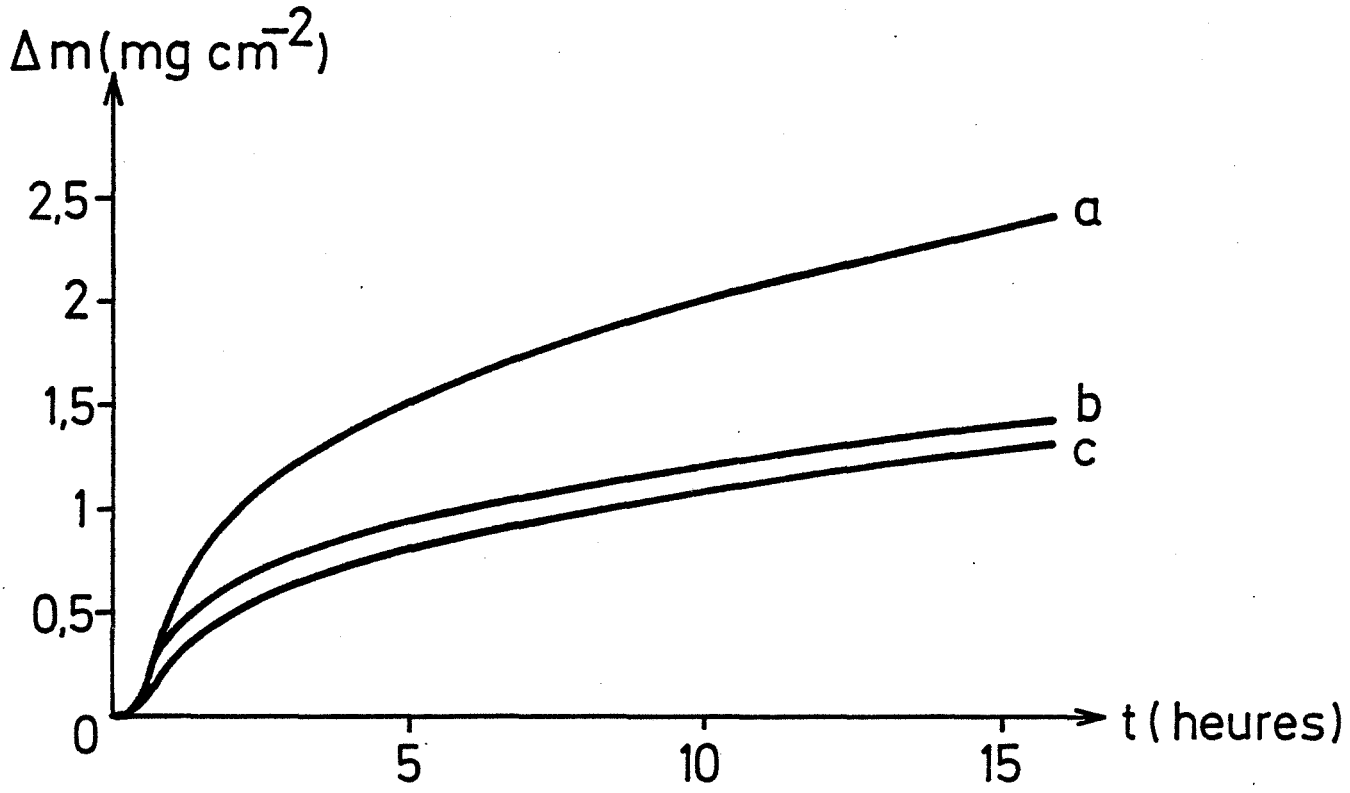
vaut 5 10^{99} $atm^{-1/2}$. Le magnésium et V_2O_5 sont déposés dans des proportions molaires 3/1, dans l'espoir d'avoir la réaction (de "neutralisation de V_2O_5") :

$$3\ Mg + \frac{3}{2} O_2 + V_2O_5 \longrightarrow Mg_3V_2O_8$$

Sur la figure 36 sont comparées les courbes cinétiques du nickel pur, du nickel revêtu de V_2O_5 et du nickel protégé par Mg et revêtu de V_2O_5.

Le spectre de diffraction des rayons X en incidence oblique de la couche obtenue montre qu'elle est formée essentiellement de l'oxyde de nickel, les raies des vanadates $Mg_3V_2O_8$ et $Ni_3V_2O_8$ sont faibles et mal définies.

Figure 36



Courbes de variation de masse en fonction du temps

$T = 900°C \quad P_{O_2} = 20$ kPa

(a) nickel revêtu de 0,5 µm de V_2O_5

(b) nickel pur (sans V_2O_5)

(c) nickel protégé par 0,4 µm de Mg, revêtu de 0,5 µm de V_2O_5

Le nickel est donc effectivement protégé par un dépôt de magnésium. Nous avons cherché à savoir si ces résultats restent valables pour un acier inoxydable et nous avons étendu notre étude à d'autres rapports Mg/V.

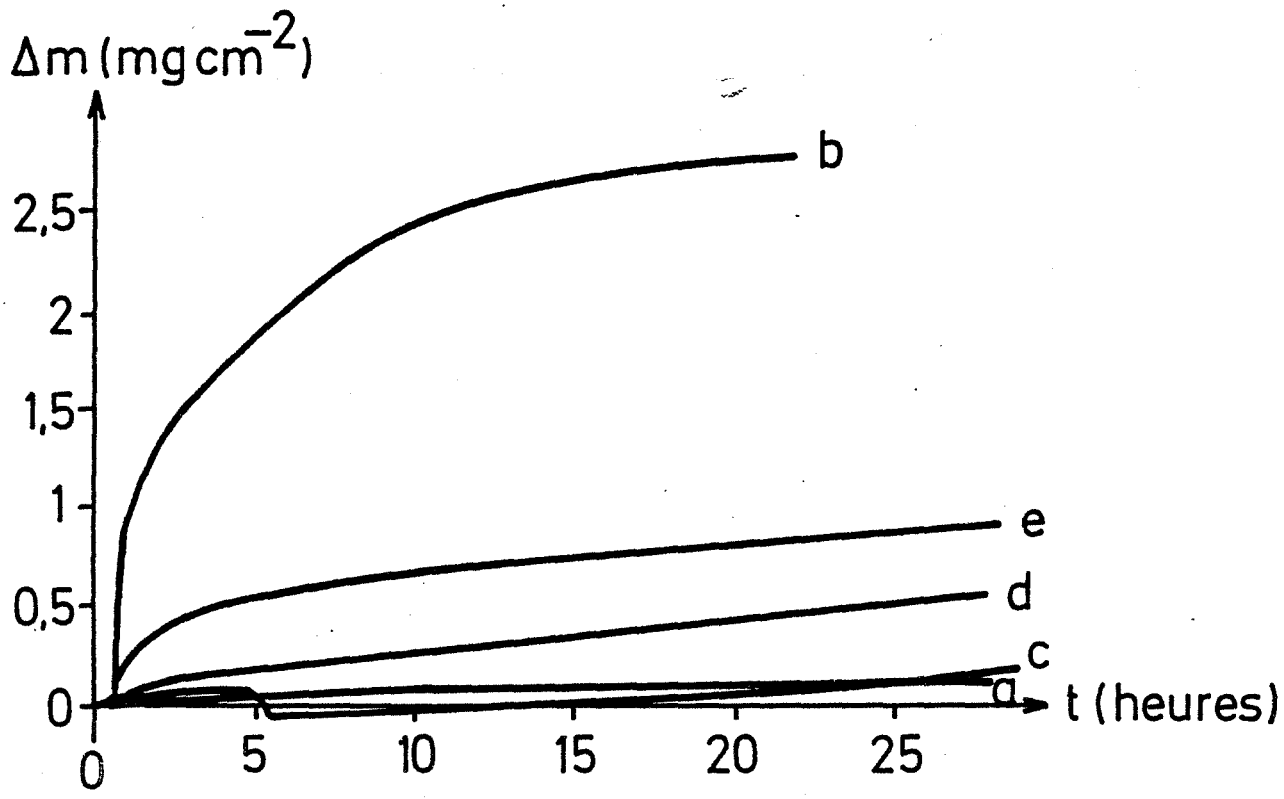
7.2 - CORROSION D'UN ACIER INOXYDABLE PAR V_2O_5

Les aciers traditionnels utilisés dans les fours sont du type 25-20. Aussi avons-nous choisi d'étudier le comportement de l'acier inoxydable AISI 310 Fe/Cr25/Ni20 (Mn < 2 %, Si < 1 %). L'oxydation de cet acier à 900°C sous 20 kPa d'oxygène pur (figure 37 a) ne donne après 28 heures de réaction qu'une variation de masse de 0,1 mg cm^{-2} correspondant à la formation de magnétite Fe_3O_4 et d'oxyde de chrome Cr_2O_3. Par contre l'attaque de l'acier revêtu de V_2O_5 est catastrophique en début de réaction (figure 37 b). Dans les mêmes conditions opératoires et pour Δm = 0,67 mg cm^{-2} la corrosion de l'acier est 4 fois plus rapide (2 mg cm^{-2} $heure^{-1}$) que celle du nickel. La loi cinétique est plutôt du type logarithmique $\Delta m = \alpha \, Ln \, (1 + t/t_o)$ et non parabolique. La variation totale de masse est de 2,77 mg cm^{-2} en 28 heures. Le spectre de diffraction RX montre que la couche de corrosion est formée de magnétite et d'une solution solide d'oxydes de fer et de chrome $(Fe, Cr)_2O_3$. En présence de V_2O_5 une couche continue protectrice de Cr_2O_3 ne peut donc pas se former.

Lucas et al. (8) ont étudié l'oxydation du chrome en présence de V_2O_5 (épaisseur : 0,15 µm environ) à 700°C, ils ont montré que le vanadium diffuse rapidement dans l'oxyde de chrome et forme une solution solide qui n'a pas les propriétés protectrices de Cr_2O_3.

Les clichés A1 et A2 de l'acier corrodé par V_2O_5 comparées aux clichés A3 et A4 de l'acier oxydé (sans dépôt) montrent que la couche formée en présence du pentoxyde de vanadium est beaucoup moins compacte.

Figure 37



Courbes de variation de masse en fonction du temps

$T = 900°C \quad P_{O_2} = 20$ kPa

(a) acier AISI 310 pur

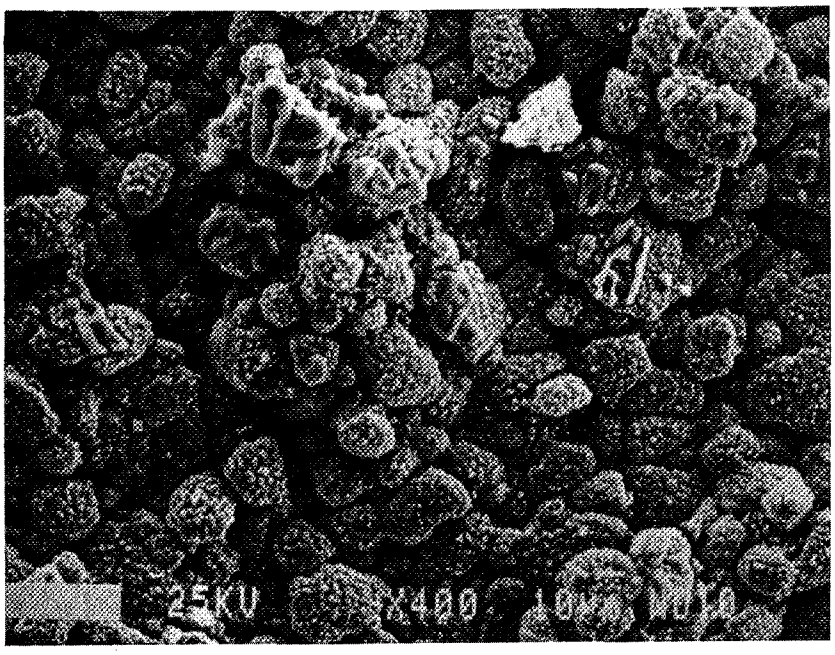
(b) acier revêtu de 0,5 µm de V_2O_5

(c) acier protégé Mg/V_2O_5 : 3/1

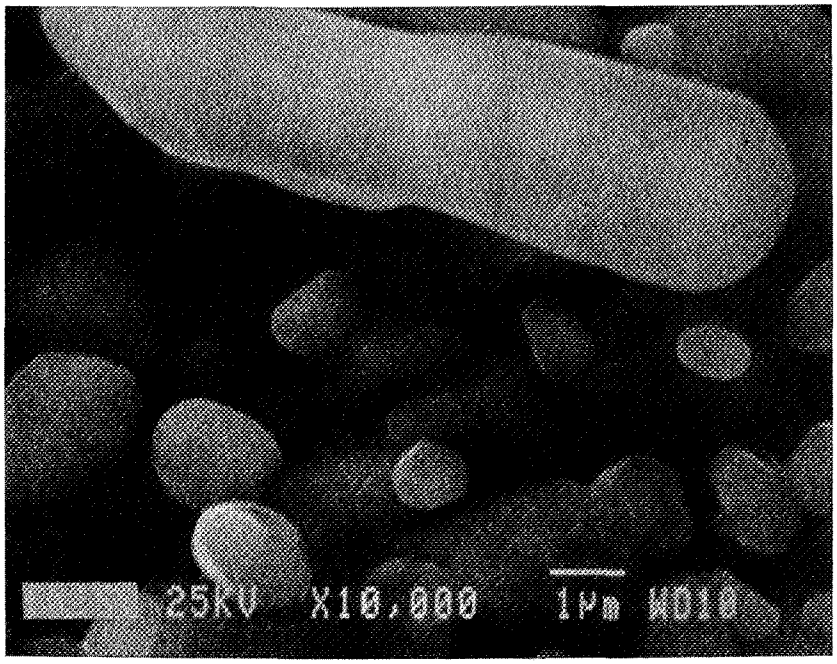
(d) acier protégé Mg/V_2O_5 : 2/1

(e) acier protégé Mg/V_2O_5 : 1/1

Clichés M.E.B. Acier inoxydable revêtu de V_2O_5 (0,5 µm) 900°C ;
PO_2 = 20 kPa ; Δm = 2,77 mg cm^{-2}

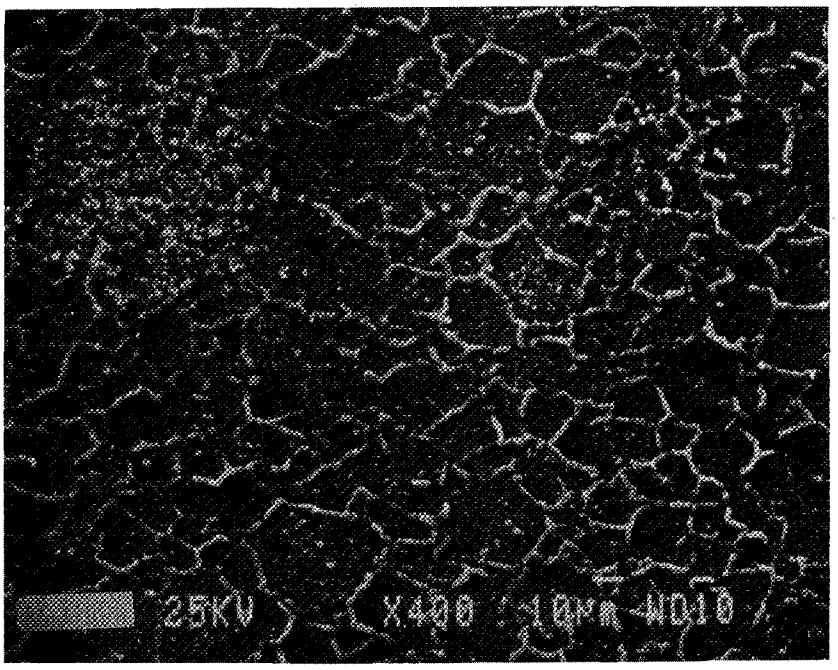


Cliché A1 : x 400

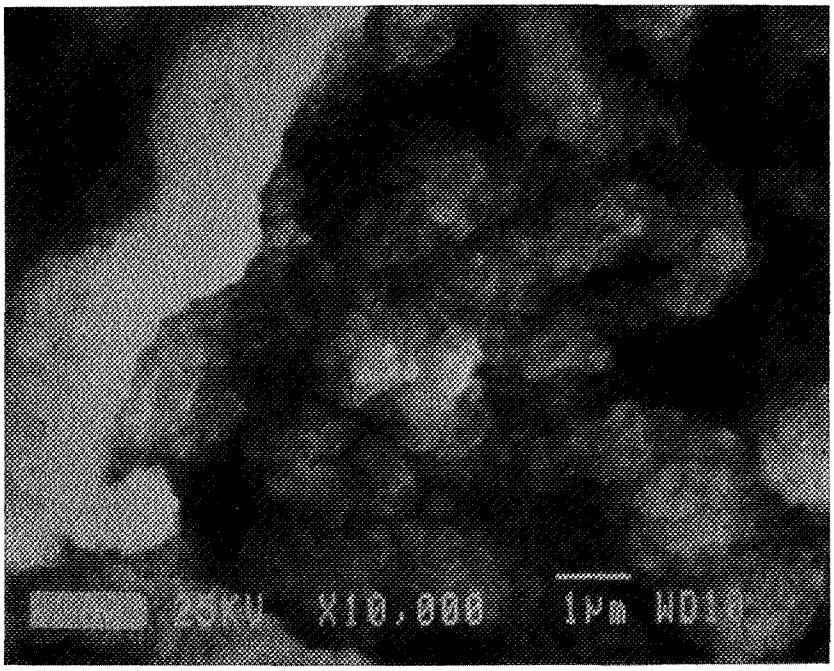


Cliché A2 : x 10000

Clichés M.E.B. Acier inoxydable sans dépôt 900°C ;
PO_2 = 20 kPa ; Δm = 0,1 mg cm^{-2}



Cliché A3 : x 400



Cliché A4 : x 10000

7.3 - PROTECTION DE L'ACIER INOXYDABLE CONTRE LA CORROSION PAR V_2O_5

La protection de l'acier a été effectuée pour trois proportions molaires :

3/1 (Mg : V_2O_5) figure 37 c (p 137)
2/1 figure 37 d
1/1 figure 37 e

ce qui correspond à des proportions massiques Mg/V respectivement de 0,8/1 ; 0,54/1 ; 0,27/1. Ces courbes de variation de masse sont comparées à celles de l'acier pur (figure 37a) et de l'acier revêtu de V_2O_5 non protégé (figure 37 b) ; pour être vraiment efficace la protection doit être au moins dans la proportion molaire 3/1. Au bout de 5 heures (figure 37 c), la perte de masse de 0,11 mg cm^{-2} est probablement due aux contraintes importantes qui s'exercent sur la couche dont une partie sur une des deux faces s'est décollée et n'est pas restée sur l'échantillon (placé verticalement dans le four) (cliché A5). Les couches obtenues ont été analysées par diffraction des rayons X en incidence oblique. Sur l'échantillon protégé dans les proportions 3/1 se sont formés Fe_3O_4 et $Mg_3V_2O_8$ dont les raies ont des intensités comparables et $(Fe, Cr)_2O_3$ en moindre teneur.

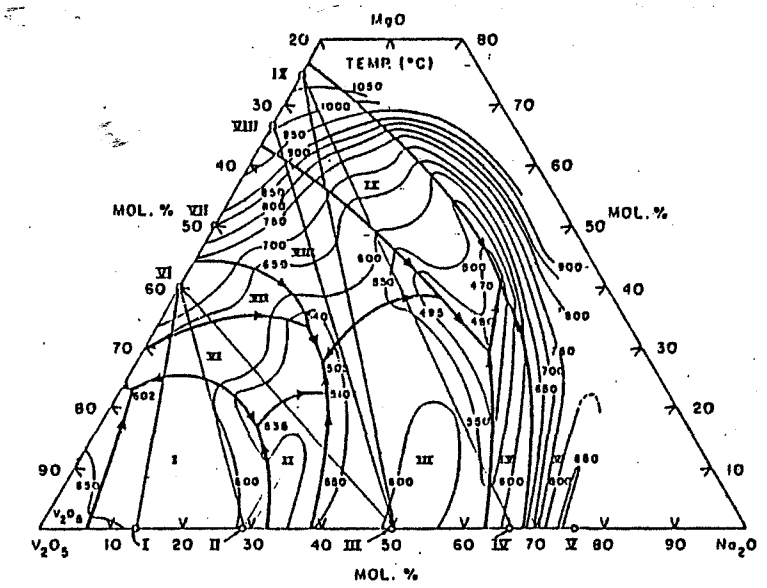
Sur les échantillons moins protégés, Fe_3O_4 prédomine mais on trouve également les vanadates $Mg_3V_2O_8$, $Mg_2V_2O_7$, MgV_2O_6 ainsi que $(Fe, Cr)_2O_3$. D'une façon générale, plus l'échantillon est protégé, moins la variation de masse est importante et plus la proportion de magnétite diminue. Fe_3O_4 est un oxyde dont les écarts à la stoechiométrie (13) s'écrivent $Fe_{3-y}O_4$. Le coefficient d'auto-diffusion (19) du fer dans Fe_3O_4 vaut 2 10^{-10} cm^2 s^{-1} à 900°C alors que celui du nickel dans NiO est de 8 10^{-13} cm^2 s^{-1}. L'acier pur est protégé par Cr_2O_3 contre la diffusion du fer liée à l'oxydation. En présense de V_2O_5, cette couche n'existe pas, aussi est-il nécessaire de "neutraliser" l'effet de V_2O_5 pour protéger l'acier. Sur le cliché A6 de l'acier protégé, on retrouve des polygones correspondant probablement à des joints de grains, analogues à ce que l'on voit sur les clichés A3 et A5. Les amas de forme arrondie placés au milieu de ces polygones sont agrandis sur le cliché A7. Sur

le cliché A8 on peut voir à côté des grains agglomérés, une plage claire (en forme de dos de chameau) semblable à celles apparaissant sur le cliché A1 (en forme de y par exemple) qui peut être une zone ayant subi une fusion. Sur le cliché A9 apparaît ce qui pourrait être un joint.

L'attaque d'un acier inoxydable par V_2O_5 est donc catastrophique, le vanadium empêche la formation d'un film protecteur d'oxyde de chrome et la couche n'est pas compacte. Par contre en proportions suffisantes, le magnésium réagit avec V_2O_5 pour former un vanadate solide, la couche formée ayant une compacité proche de celle obtenue avec de l'acier oxydé sans V_2O_5.

En pratique, il faut tenir compte aussi du sodium dont on peut prévoir l'action grâce au diagramme ternaire : $MgO.V_2O_5.Na_2O$ reporté figure 38. La composition molaire $MgO.V_2O_5$ 3/1 correspond à une composition massique 0,8/1 (Mg/V). Pour simplifier, nous avons reporté les compositions massiques 1/1/x (Mg/V/Na) pour x compris entre 0 et 3. D'après ce diagramme, pour des teneurs en sodium comprises entre 0,5 et 3, l'effet protecteur du magnésium est supprimé si la température dépasse 800°C et même 600°C pour x voisin de 1. D'après les diagrammes binaires $Al_2O_3.V_2O_5$ d'une part, $SiO_2.Na_2O$ d'autre part, l'effet protecteur des oxydes d'aluminium et de silicium préconisés par certains auteurs (74-75), est difficile à interpréter : le premier système forme un eutectique à 650°C, le deuxième à 800°C. Par contre le diagramme $SiO_2.Al_2O_3.MgO$ montre que l'on peut obtenir des composés à point de fusion élevés qui sont la base de nombreux produits réfractaires (76). Peut-être est-ce l'origine des remèdes trouvés empiriquement ?

Figure 38 Ternaire V_2O_5 . Na_2O - MgO (45)



I Na_2O, xV_2O_4, $(6-x)V_2O_5$

II $5Na_2O - xV_2O_4 - (12-x)V_2O_5$

III $NaVO_3$

IV $Na_4V_2O_7$

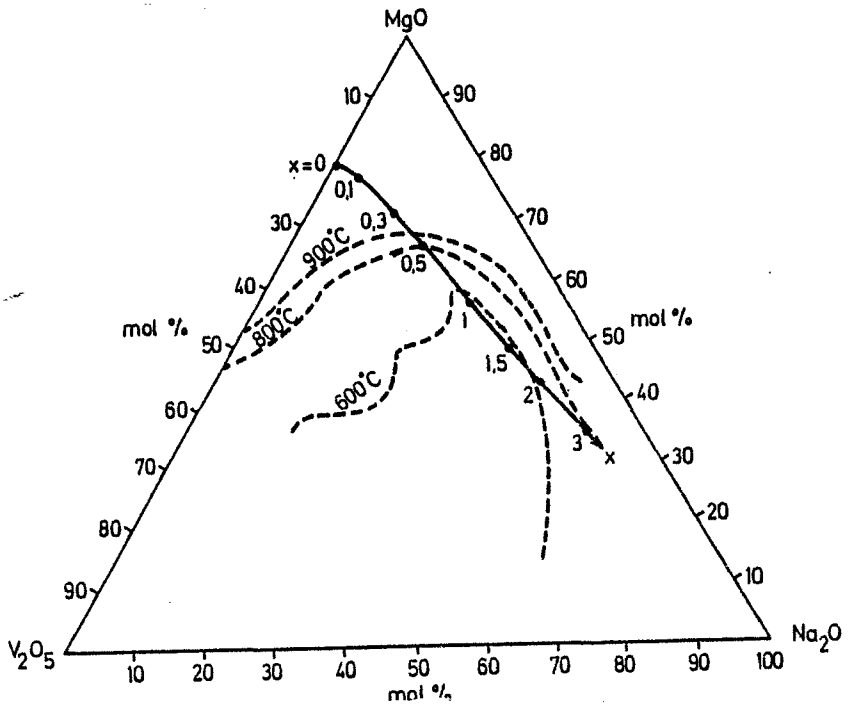
V Na_3VO_4

VI $Mq_2V_6O_{17}$

VII MgV_2O_6

VIII $Mq_2V_2O_7$

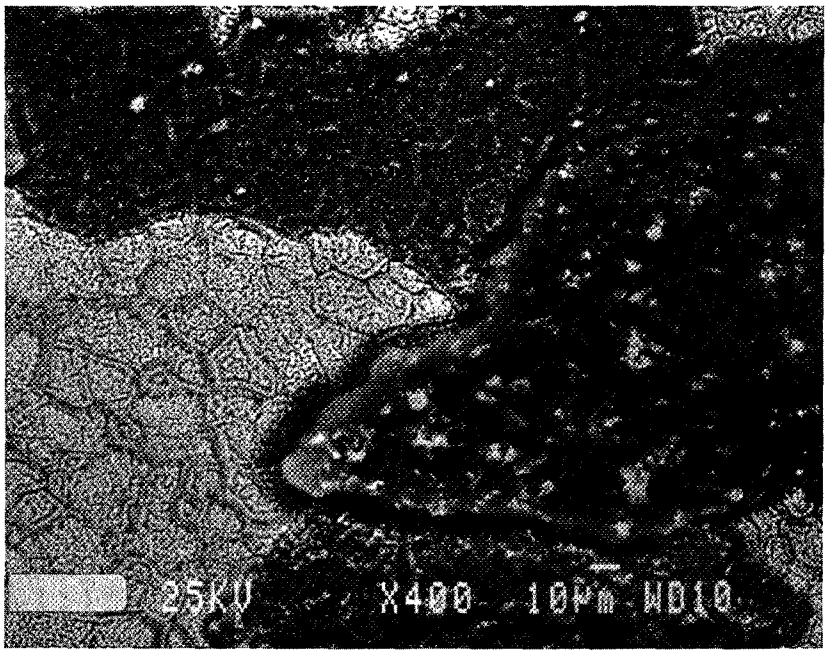
IX $Mq_3(VO_4)_2$



Positions dans ce diagramme pour des proportions massiques

Mg : V : Na de 1 : 1 : x

Cliché M.E.B.



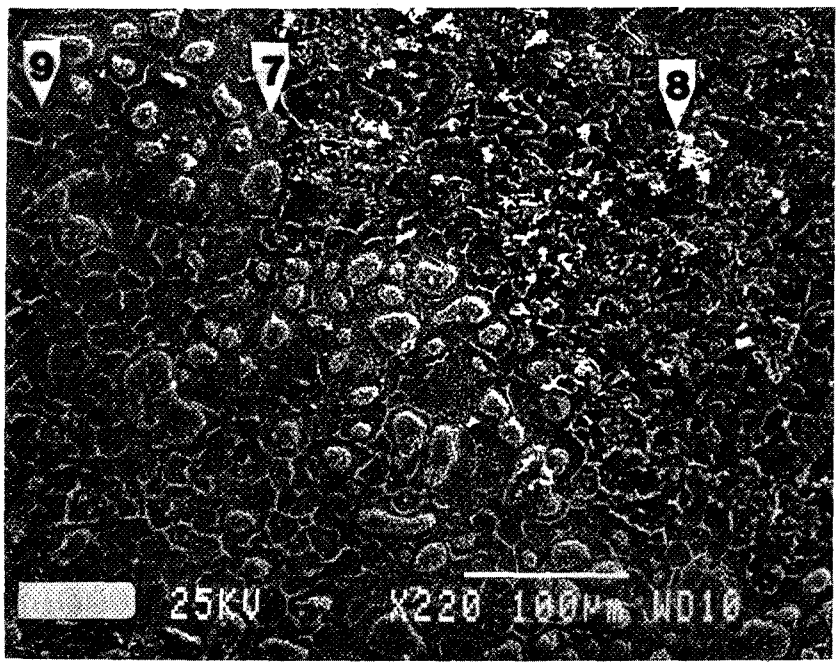
Cliché A5 : Image formée par les électrons rétrodiffusés x 400

L'acier inoxydable est revêtu de Mg puis de V_2O_5

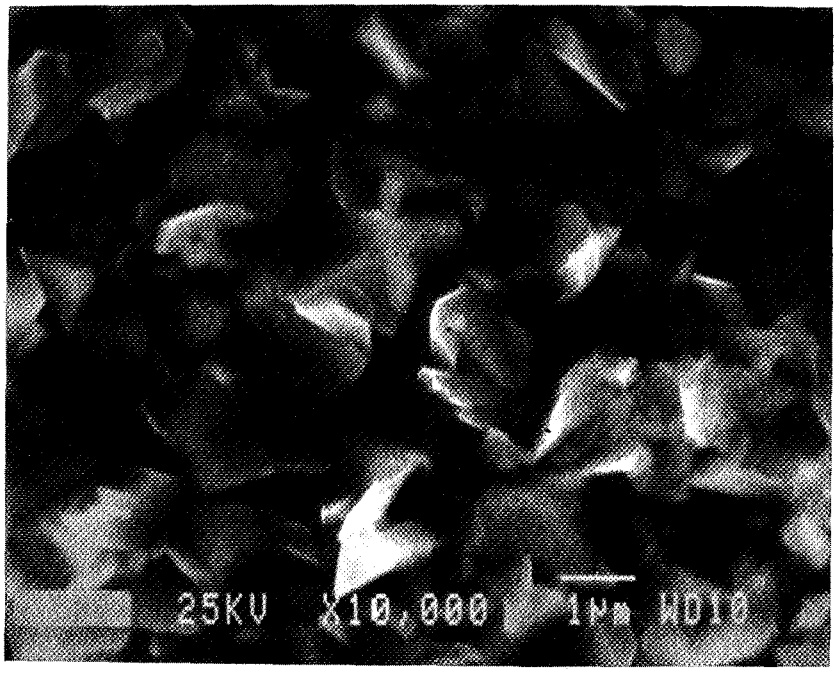
Proportions molaires Mg/V_2O_5 : 3/1

Une partie de la couche est tombée

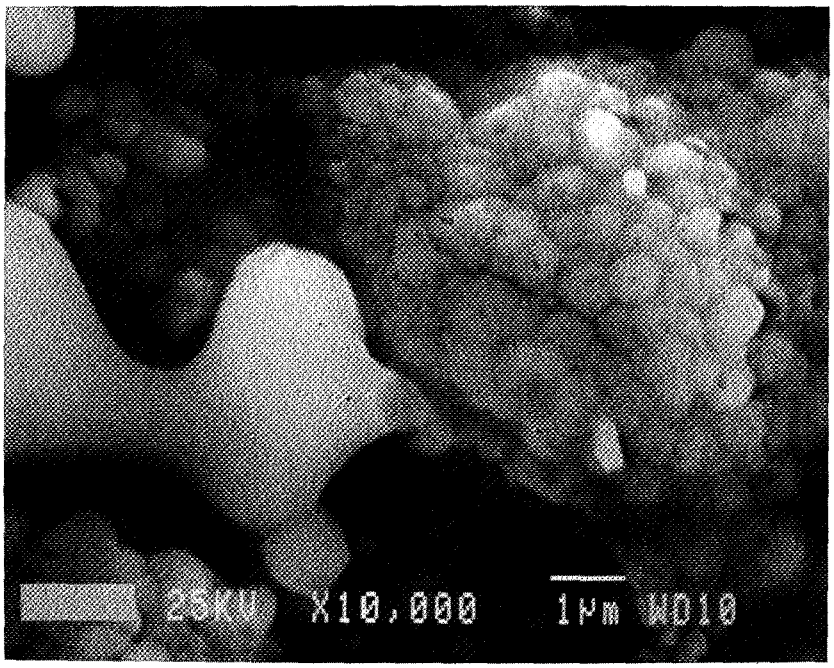
Clichés M.E.B. A6 à A9 Acier inoxydable ; Mg/V_2O_5 : 3/1
(Face sans parties décollées)



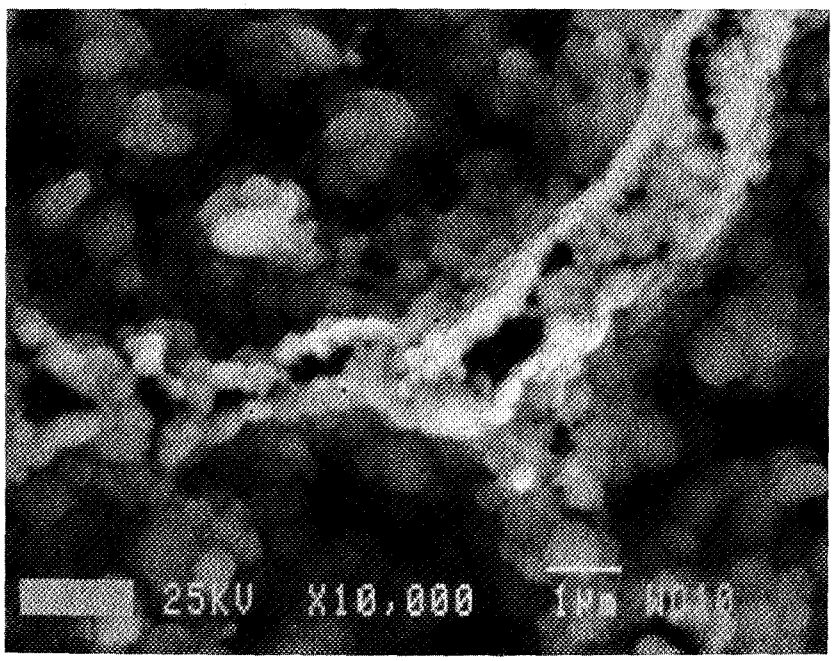
Cliché A6 : x 220



Cliché A7 : x 10000



Cliché A8 : x 10000 ("dos de chameau")



Cliché A9 : x 10000 (joint ?)

CONCLUSION

Etude de la corrosion du nickel

Les faits expérimentaux

L'enregistrement continu de la variation de masse d'échantillons de nickel revêtus ou non de V_2O_5 nous a permis de montrer que :

a) la présence de V_2O_5 est à l'origine de contraintes qui s'exercent sur la couche de corrosion et qui se manifestent par des ruptures de pente sur la courbe $\Delta m(t)$. L'effet néfaste de ces contraintes sur la tenue des oxydes est accentué par des variations brutales de la température.

b) la pression d'oxygène qui régit l'équilibre liquide-gaz-solide : $(V_2O_5) \rightleftharpoons \frac{1}{2}(O_2) + \langle V_2O_4 \rangle$ a une très grande influence sur la cinétique de la corrosion. A 900°C la vitesse est maximale pour une pression d'oxygène de 20 kPa et proportionnelle à l'épaisseur du dépôt sous cette pression.

L'étude morphologique de la couche de corrosion, après retour à la température ambiante montre qu'un composé oxygéné de nickel et de vanadium est réparti dans une matrice d'oxyde de nickel. Ce composé a pû être identifié au vanadate solide $Ni_3V_2O_8$ lorsque l'échantillon a été corrodé sous une pression d'oxygène supérieure à 20 kPa.

La modélisation

Lors de l'oxydation du nickel revêtu de V_2O_5, nous pouvons imaginer le mécanisme suivant : pendant les premiers instants de formation des germes de NiO, V_2O_5 joue le rôle d'un catalyseur d'oxydation. En régime stationnaire, les endroits où est localisé l'oxyde de vanadium et de nickel constituent des courts-circuits de diffusion tant que ce composé est liquide (ou présente

un fort écart à la stoechiométrie sous forme de solution solide de type $NiO-V_2O_4-V_2O_5$). Dès que les conditions physico-chimiques sont telles que le vanadate $Ni_3V_2O_8$ solide se forme, la couche d'oxyde ne peut croître que par diffusion en volume. Etant donné que dans l'oxyde de nickel pur, les cations peuvent diffuser par les deux voies : volume et court-circuit, l'oxydation du nickel, revêtu de V_2O_5, est ralentie quand les courts-circuits sont bloqués.

Autrement dit pour inhiber la corrosion par V_2O_5 il "suffit" de faire réagir le pentoxyde de vanadium de telle façon qu'il forme un composé solide...

Application

Le magnésium (qui est liquide à 900°C et par conséquent pourrait être considéré comme néfaste à priori !) réagit avec V_2O_5 pour donner un vanadate solide. Déposé sur le nickel ou sur un acier inoxydable, il protège le matériau contre la corrosion vanadique.

Dans notre étude, nous n'avons pas pris en compte les qualités du revêtement de magnésium. Pour être idéal un revêtement doit avoir une bonne ductilité, une bonne adhérence insensible aux variations de température, il doit résister à l'érosion et ne pas former par diffusion avec le substrat une sous-couche fragile, sans parler du coût économique du procédé de dépôt lui-même.

Ces paramètres sortent du cadre de notre travail mais seraient primordiaux dans une étude de faisabilité sur site réel.

ANNEXE : Symboliques des défauts ponctuels

Elements de structure de l'OXYDE MO	Notation de Besson (14)	Notation de Kröger-Vink (77)
Cation normal	$<M^{2+}>^{0}_{2+}$	M^{x}_{M}
Impureté I^{3+} sur un site cationique	$<I^{3+}>^{+}_{2+}$	$I^{\bullet}_{M}$
Lacune cationique ionisée une fois	$<h^{+}>^{-}_{2+}$	V'_{M}
Lacune anionique	$< >^{2+}_{2-}$	$V^{\bullet\bullet}_{o}$
Interstitiel cationique	(M^{+})	$M^{\bullet}_{i}$
Electron	e^{-}	e'
Trou d'électron	h^{+}	$h^{\bullet}$

Exemple (V_2O_5) V^{4+} interstitiel	(V^{4+})	$Va^{\bullet\bullet\bullet\bullet}_{i}$
V^{4+} sur un site V^{5+}	$<V^{4+}>^{-}_{5+}$	Va'_{va}
Lacune cationique	$< >^{5-}_{5+}$	V''''_{va}

BIBLIOGRAPHIE

1 - Benard J.,
"L'oxydation des métaux", Gauthier-Villars, Paris, 1962.

2 - Kofstad P.,
"High Temperature Oxidation of Metals", J. Wiley and Sons, New-York, 1966.

3 - Hauffe K.,
"Oxidation of Metals", Plenum Press, New-York, 1965.

4 - Ward D.M., Swales G.L.,
"Behaviour of high temperature alloys in aggressive environments",
Proc. Int. Conf. Petten, 1979, 829.

5 - Pingeot M.,
Mater. Tech., 1981, 69(12), 427.

6 - Davin A., Coutsouradis D., Habraken L.,
Metal-Slag-gas reactions and processes, 1975, 678.

7 - Bornstein N.S., Decrescente M.A., Roth H.A.,
Corrosion, 1972, 28, 264.

8 - Lucas G., Weddle M., Preece A.,
Journel of the iron and steel institute, 1955, 179, 342.

9 - Muroï S.I., Someno M.,
Trans. Iron Steel Inst. Jap., 1973, 13(2), 89.

10 - Ikeuchi I., Homma M., Kaneko H.,
J. Jpn Inst. Met., 1980, 44(7), 749.

11 - Kerby R.C., Wilson J.R.,
Journal of Engineering for power, Transactions of the ASME 1972.

12 - Wagner C.,
Z. Physik. Chem., 1933, B21, 25.

13 - Kofstad P.,
"Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in binary Metal Oxides", Wiley Interscience, New-York, 1972.

14 - Besson J.,
Journal de Chimie Physique, 1965, 62, 937.

15 - Lalauze R., Soustelle M.,
Journal de Chimie Physique, 1973, 10, 1433.

16 - Besson J.,
"Corrosion des matériaux à haute température", Ecole d'hiver du CNRS, Piau-Engaly 1985, V.

17 - Soustelle M., Lalauze R.,
Oxidation of Metals, 1973, 7(1) , 23.

18 - Rapp R.A.,
Metallurgical transactions A, 1984, 15A, 765.

19 - Adda Y., Philibert J.,
"La diffusion dans les solides", PUF, Paris 1966.

20 - Guiraldenq P.,
"Les joints de grains dans les matériaux", Ecole d'été de métallurgie physique, les éditions de Physique, France, 1984, 297-316.

21 - Fisher J.C.,
J. Appl. Phys., 1951, 22, 14 d'après (10).

22 - Whipple R.T.P.,
Phil. Mag., 1954, 45, 1225 d'après (10).

23 - Suzuoka T.,
Trans. Jap. Inst. Met., 1961, 25, 176 d'après (10).

24 - Le Claire A.D., Rabinovitch A.,
J. Phys. C : Solid State Phys., 1981, 14, 3863 d'après (10).

25 - Guiraldenq P.,
"Physical chemistry of the Solid State : Application to metals and their compounds", Ed. P. Lacombe, Elsevier 1984, 215.

26 - Guillope M., Ciccotti G., Pontikis V.,
Surface Science, 1984, 144, 67.

27 - Raynaud G.M., Rapp R.A.,
Oxidation of Metals, 1984, 21(1/2), 89.

28 - Raynaud G.M., Brossard L.,
Proc. Int. Congr. Met. Corr., 1984, 1, 27-34.

29 - Herchl R., Khoi N.N., Homma T., Smeltzer W.W.,
Oxidation of metals, 1972, 4(1), 35.

30 - Atkinson A., Taylor R.I., Hugues A.E.,
Phil. Mag. A, 1982, 45(5), 823.

31 - Elrefaie F.A., Manolescu A., Smeltzer W.W.,
J. Electrochem. Soc., 1985, 132(10), 2489.

32 - Moulin P., Huntz A.M., Lacombe P.,
Acta Metallurgica, 1980, 28, 745.

33 - Hart E.W.,
Acta Metallurgica, 1957, 5, 597.

34 - Guillope M.,
"Les joints de grains dans les matériaux", 1984, Ecole de Carry-Le-Rouet, Editions de Physique, Paris.

35 - Duffy D.M., Tasker P.W.,
Phil. Mag. A, 1984, 50(2), 143.

36 - Soustelle M., Lalauze R.,
C.R. Acad. Sc. Paris, 1971, 272, 359.

37 - Kofstad P.,
Oxidation of metals, 1985, 24 (5/6), 265.

38 - Caplan D., Graham M.J., Cohen M.,
J. Electrochem. Soc., 1972, 119(9), 1205.

39 - Benard J.,
"Processus de nucléation dans les réactions de gaz sur les métaux", CNRS Paris 1963.

40 - Bouillon F., Jardinier-Offergeld M.,
"Corrosion des matériaux à haute température" Ecole d'hiver du CNRS, Piau-Engaly 1985, VI.

41 - Wells A.F.,
"Structural inorganic chemistry" 1962 Londres, Oxford University Press.

42 - Gai P.L.,
Phil. Mag. A, 1983, 48(3), 359.

43 - Kerby R.C., Wilson J.R.,
Canadian Journal of chemistry, 1972, 50(17), 2865-2881.

44 - Bullot J., Cordier P., Gallais O., Gauthier M., Livage J.,
Journal of Non-crystalline Solids, 1984, 68, 123.

45 - Kerby R.C., Wilson J.R.,
Canadian Journal of chemistry, 1973, 51(7), 1032.

46 - Tremillon B.,
"La chimie en solvants non aqueux", 1971, P.U.F., Paris.

47 - Rameau J.J., Duret C., Morbioli R., Steinmetz P.,
"Corrosion des matériaux à haute température", Ecole d'hiver du CNRS, Piau-engaly, XXI.

48 - Molina R.,
Bull. Soc. Chim. France, 1961, 310.

49 - Rapp R.A., Goto K.S.,
Proc. 2nd Int. Symp. Motten salts, 1979, J. Braunstein ed. (Electrochem. Soc., Pennington).

50 - Misra A.K., Whittle D.P.,
Oxidation of metals, 1984, 22(1/2), 1.

51 - Lillerud K.P., Kofstad P.,
Oxidation of metals, 1984, 21 (5/6), 233.

52 - Beaunier L.,
"Les joints de grains dans les matériaux", 1984, Ecole de Carry-Le-Rouet, Editions de Physique, Paris.

53 - Brisi C.,
Annali di Chimica, 1957, 47, 806.

54 - Galerie A., Caillet M., Pons M.,
Huitième Congrès Européen de Corrosion, 1985, Cefracor Nice 66.

55 - Kofstad P.,
Oxidation of metals, 1985, 24(5/6), 265.

56 - Stringer J.,
Corrosion Science, 1970, 10, 513.

57 - Abello L., Lucazeau G.,
Journal de Chimie Physique, 1984, 81(9), 539.

58 - Sanchez C., Livage J., Audiere J.P., Madi A.,
Journal of Non-Crystalline Solids, 1984, 65, 285.

59 - Davis L.E., Mac Donald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.,
"Hanbook of Auger electron spectroscopy", 1976, Physical Electronics Industries, Minnesota.

60 - Pascal,
"Traité de Chimie Minérale", 1958, XII, Masson Ed. Paris.

61 - Barin I., Knacke O.,
"Thermochemical properties of inorganic substances", 1973, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

62 - Beranger G., Huntz A.M., Pieraggi B.,
"Corrosion des matériaux à haute température", Ecole d'hiver du CNRS, Piau-Engaly 1985, IX.

63 - Colson J.C., Toesca S., Pieraggi B.,
"Corrosion des matériaux à haute température", Ecole d'hiver du CNRS, Piau-engaly 1985, XII.

64 - Steinbrunn A., Lattaud C., Reteno H., Colson J.C.,
"Physical chemistry of the Solid State : applications to metals and their compounds", 1984, P. Lacombe (ed.), 551.

65 - Lacombe P., Mouflard L.,
Metaux corrosion industrie, 1953, 28.

66 - Lelong P., Dosdat J.,
Mem. Scient. Rev. Met., 1960, 57.

67 - Guinier A.,
"Théorie et technique de la radiocristallographie", 1964, Dunod, Paris.

68 - Galy J., Pouchard M.,
Bull. Soc. Chim. France, 1967, 1, 261.

69 - Gianoglio C., Ramonda G.,
Rev. Int. Htes Temp. et Réfract., 1973, 10, 27.

70 - Tompkins H.G., Curelaru I.M., Din K.S., Suoninen E.,
Applications of Surface Science 1985, 21, 280.

71 - Philibert J., Tixier R.,
"Méthodes et techniques nouvelles d'observation en métallurgie physique", 1972, Ed. B. Jouffrey, Paris, 419.

72 - Ekstrom A., Fookes C., Hambley T., Loeh H.J., Miller S.A., Taylor J.C.,
Nature, 1983, 306(5939), 173.

73 - May W.R, Zetlmeisl M.J., Bsharah L. Annand R.,
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 1973, 12(2), 145.

74 - Lee G.K.,
J. Univ. of Sheffield, 1969, 20, 8.

75 - Goldberg H.J., Bennett R.P.,
Inc. Power, 1980, 124(1), 73.

76 - Jouenne C.A.,
"Traité de Céramiques et Matériaux Mineraux", 1980, Ed. Septima, Paris, 185.

77 - Kröger F.A,
"The Chemistry of Imperfect Crystals", North-Holland publishing company, Amsterdam, 1964, 313.

LISTE ALPHABETIQUE DES AUTEURS

(Nom suivi du ou des numéro(s) de(s) reférence(s))

A

Abello (57)
Adda (19)
Annand (73)
Atkinson (30)
Audiere (58)

B

Barin (61)
Beaunier (52)
Benard (1-39)
Bennett (75)
Béranger (62)
Besson (14-16)
Bornstein (7)
Bouillon (40)
Bsharah (73)
Brisi (53)
Brossard (28)
Bullot (44)

C

Caillet (54)
Caplan (38)
Ciccotti (26)
Cohen (38)
Colson (63-64)
Cordier (44)
Coutsouradis (6)
Curelaru (70)

D

Davin (6)
Davis (59)
Decrescente (7)
Din (70)
Dosdat (66)
Duffy (35)
Duret (47)

E

Elrefaie (31)
Ekstrom (72)

F

Fisher (21)
Fookes (72)

G

Gai (42)
Galerie (54)
Gallais (44)
Galy (68)
Gauthier (44)
Gianoglio (69)
Goldberg (75)
Goto (49)
Graham (38)
Guillope (26-34)
Guinier (67)
Guiraldenq (20-25)

H

Habraken (6)
Hambley (72)
Hart (33)
Hauffe (3)
Herchl (29)
Homma (10-29)
Hugues (30)
Huntz (32-62)

I

Ikeuchi (10)

J

Jardinier-Offergeld (40)
Jouenne (76)

K

Kaneko (10)
Kerby (11-43-45)
Khoi (29)
Knacke (61)
Kofstad (2-13-37 51-55)
Kröger (77)

L

Lacombe (32-65)
Lalauze (15-17-36)
Lattaud (64)
LeClaire (24)
Lee (74)
Lelong (66)
Lillerud (51)
Livage (44-58)
Loeh (72)
Lucas (8)
Lucazeau (57)

M

Mac Donald (59)
Madi (58)
Manolescu (31)
May (73)
Miller (72)
Misra (50)
Molina (48)
Morbioli (47)
Mouflard (65)
Moulin (32)
Muroï (9)

P

Palmberg (59)
Pascal (60)
Philibert (19-71)
Pieraggi (62-63)
Pingeot (5)
Pons (54)
Pontikis (26)
Pouchard (68)
Preece (8)

R

Rabinovitch (24)
Rameau (47)
Ramonda (69)
Rapp (18-27-49)
Raynaud (27-28)
Reteno (64)
Riach (59)
Roth (7)

S

Sanchez (58)
Smeltzer (20-31)
Someno (9)
Soustelle (15-17-36)
Steinubrunn (64)
Steinmetz (47)
Stringer (56)
Suoninen (70)
Suzuoka (23)
Swales (4)

T

Tasker (35)
Taylor J.C. (72)
Taylor R.I. (30)
Tixier (71)
Toesca (63)
Tompkins (70)
Tremillon (46)

W

Wagner (12)
Ward (4)
Weber (59)
Weddle (8)
Wells (41)
Whittle (50)
Whipple (22)
Wilson (11-43-45)

Z

Zetlmeisl (73)

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Photographie 1 : Dispositif de dépôt par évaporation sous vide p 63

Photographie 2 : Dispositif d'analyse thermogravimétrique p 73

Photographie 3 : Surface d'un échantillon revêtu de V_2O_5 (replis) p 79

Photographie 4 : La couche de corrosion est partie p 81

Planche couleur : Figures de corrosion (nickel revêtu de V_2O_5) p 103

Clichés de microscopie électronique à balayage :

- Corrosion du nickel

N1 et N2	P_{O_2} = 80 kPa	Comparaison nickel pur et nickel revêtu de V_2O_5	p 123
N3 et N4	P_{O_2} = 1 kPa	Comparaison nickel pur et nickel revêtu de V_2O_5	p 125
N5 et N6	Comparaison P_{O_2} = 5 kPa et P_{O_2} = 45 kPa		p 127

- Corrosion de l'acier inoxydable AiSi 310 :

A1 - A2	Acier revêtu de V_2O_5	p 139
A3 - A4	Acier non revêtu	p 141
A5	Acier protégé : une partie de la couche est tombée	p 147
A6 à A9	Acier protégé : côte intact	pp 149-151

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION	3
Première Partie : MECANISMES D'OXYDATION	5
Chapitre 1 : LA DIFFUSION PAR DEFAUTS	5
1.1 - MECANISMES DE DIFFUSION EN VOLUME PAR DEFAUTS PONCTUELS	5
Hypothèses	6
Etapes élémentaires	6
Régime cinétique	8
1.2 - DIFFUSION PAR DEFAUTS ETENDUS	12
Diffusion aux joints de grains	12
Comparaison des processus de diffusion	18
Couplage des processus de diffusion	19
Chapitre 2 : MODELE D'OXYDATION M/O_2	23
2.1 - MODELE DE DIFFUSIONS PARALLELES	24
2.2 - VITESSE D'OXYDATION	27
Comparaison de D et D*	32
Que représente ϕ ?	35
Défauts intrinsèques	37
Défauts extrinsèques	38
2.3 - INFLUENCE DE LA CROISSANCE DES GRAINS	39

Chapitre 3 : ETUDE THEORIQUE DU SYSTEME $Ni/V_2O_5/O_2$ 43

3.1 - PROPRIETES CATALYTIQUES DE V_2O_5 43

Stoechiométrie 44

Conductivité 44

3.2 - CORROSION PAR LES SELS FONDUS 45

3.3 - MODELE DE CORROSION DU NICKEL PAR V_2O_5 50

$P < P_c$ le vanadate ne précipite pas 55

$P > P_c$ le vanadate précipite dans les courts-circuits 57

Deuxième Partie : ETUDE EXPERIMENTALE 61

Chapitre 4 : METHODE D'ETUDE 61

4.1 - LE DEPOT DE V_2O_5 61

Nature du dépôt 65

Stabilité du dépôt 69

4.2 - LE NICKEL 69

4.3 - THERMOGRAVIMETRIE 72

Procédure 75

Contraintes internes 76

Chapitre 5 : ETUDE CINETIQUE 83

5.1 - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE 86

5.2.- INFLUENCE DE L'EPAISSEUR DU DEPOT DE V_2O_5 95

5.3 - PROBLEMES POSES PAR L'HISTOIRE DES ECHANTILLONS 97

Chapitre 6 : ETUDE DES MICROSTRUCTURES 105

6.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X EN INCIDENCE OBLIQUE 105

6.2 - SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER 112

6.3 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 119

Chapitre 7 : DE LA CORROSION A LA PROTECTION 129

7.1 - PROTECTION DU NICKEL CONTRE LA CORROSION PAR V_2O_5 134

7.2 - CORROSION D'UN ACIER INOXYDABLE PAR V_2O_5 136

7.3 - PROTECTION DE L'ACIER INOXYDABLE CONTRE LA CORROSION PAR V_2O_5 143

CONCLUSION 153

ANNEXES : Notations des défauts ponctuels:symboliques de Besson et de Krôger-Vink 155

BIBLIOGRAPHIE 157

Liste alphabétique des auteurs 163

TABLE DES ILLUSTRATIONS 165

AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 15 titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de Messieurs

. M. CAILLET, Directeur de recherche
. J.C. COLSON, Professeur

Madame BONINI Evelyne épouse CHASSAGNEUX

est autorisée à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de L'ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE, spécialité "Génie des procédés".

Fait à Grenoble, le 24 septembre 1986

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,

Le Directeur de l'E M S E,

M. MERMET.

N° d'ordre : 3D

Résumé

Les défauts d'un cristal sont les porteurs de la diffusion. Le flux J des défauts ponctuels dans le volume du cristal et le flux J' des espèces diffusant dans les défauts étendus sont supposés parallèles dans notre modèle d'oxydation des métaux. La vitesse s'écrit $v = J(1 - \theta) + J'\theta$, θ est la portion de l'aire occupée par les "courts-circuits" constitués par les défauts étendus du cristal.

Ce modèle permet d'expliquer le comportement d'échantillons de nickel revêtus de V_2O_5 sous oxygène pur, à 900°C : la vitesse d'oxydation est maximale pour une pression d'oxygène de 20 kPa et proportionnelle à l'épaisseur du dépôt. L'étude morphologique (par diffraction RX en incidence oblique, spectroscopie Auger, M.E.B.) montre qu'un composé oxygéné de nickel et de vanadium est localisé dans la couche de l'oxyde NiO. Tant que ce composé est liquide ou non-stoechiométrique, la corrosion est catastrophique, sinon la diffusion est bloquée et la vitesse inférieure à celle observée pour le nickel pur.

A priori, un élément susceptible de réagir avec V_2O_5 pour former un solide peut protéger le matériau. Ainsi un revêtement de magnésium métallique sur le nickel ou sur un acier inoxydable (type 25-20) s'avère efficace.

Mots-clés

- Corrosion
- Cinétique
- Diffusion
- Défauts ponctuels
- Nickel
- Pentoxyde de vanadium
- Magnésium
- Oxydation
- Mécanismes
- Protection
- Joints de grains
- Acier inoxydable
- Vanadate