HAL
open science

Etude de la cinétique d'oxydation de l'alliage nickel-titane

Alain Martinez-Fortun

To cite this version:

Alain Martinez-Fortun. Etude de la cinétique d'oxydation de l'alliage nickel-titane. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1973. Français. NNT : . tel-00881194

HAL Id: tel-00881194

https://theses.hal.science/tel-00881194v1

Submitted on 7 Nov 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.

N° d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e cycle)
DE CHIMIE MINERALE

par

Alain MARTINEZ-FORTUN
Maître Es-Sciences

ETUDE DE LA CINETIQUE D'OXYDATION DE L'ALLIAGE NICKEL-TITANE

Soutenue le 16 mars 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	J. BESSON	*Président*
	L. BONNETAIN	*Examinateurs*
	M. CAILLET	
	M. SOUSTELLE	

N° d'ordre

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e cycle)
DE CHIMIE MINERALE

par

Alain MARTINEZ-FORTUN
Maître Es-Sciences

ETUDE DE LA CINETIQUE D'OXYDATION DE L'ALLIAGE NICKEL-TITANE

Soutenue le 16 mars 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	J. BESSON	*Président*
	L. BONNETAIN	*Examinateurs*
	M. CAILLET	
	M. SOUSTELLE	

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médedne légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

A Annick,

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Cinétique Hétérogène de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie Monsieur NELTNER et Monsieur VIELLEDENT, son successeur à la direction de l'Ecole, ainsi que Monsieur GILBERT pour l'aide matérielle qu'ils m'ont apportée.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur SOUSTELLE, Maître de Recherche, qui a assumé la direction de ce travail ; qu'il me soit permis de le remercier pour l'aide et les conseils judicieux qu'il m'a prodigués.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur BESSON pour l'intérêt réel qu'il a porté à ce travail, et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce Jury.

Monsieur le Professeur BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble et Monsieur CAILLET, Chargé de Recherche, ont bien voulu participer au Jury. Je les prie d'accepter mes sincères remerciements.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Doyen BONNIER et à Monsieur DRIOLLE, Maître de Recherche à l'Ecole Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, pour leur collaboration.

A tous mes camarades de laboratoire, j'adresse l'expression de ma très sincère et très amicale sympathie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I - ELABORATION ET CARACTERISATION DE L'ALLIAGE

I-1 - Elaboration de l'alliage

I-2 - Diagramme de phases

I-3 - Analyse de l'alliage

I-4 - Structure et paramètre de la phase étudiée

I-4-1 - Considérations générales

I-4-2 - Appareillage et mode opératoire

I-4-3 - Mesure du paramètre

I-4-4 - Nature de la solution solide

I-5 - Traitement des surfaces

I-5-1 - Généralités

I-5-2 - Etude des surfaces par microdureté

I-5-3 - Préparation des surfaces

I-6 - Préparation des éprouvettes

CHAPITRE II - ETUDE THERMODYNAMIQUE - PREVISIONS DES REACTIONS ET DU MODE D'OXYDATION

II-1 - Les réactions gaz-solide. Affinité des métaux pour l'oxygène

II-2 - Les réactions solide-solide

II-2-1 - Les réactions additives

II-2-2 - Les réactions d'échange

II-3 - Etude thermodynamique de l'oxydation sélective

II-3-1 - Les coefficients de diffusion dans l'alliage et dans l'oxyde sont infiniment grands

II-3-2 - Les coefficients de diffusion dans l'alliage sont finis

II-4 - Modes d'oxydation

II-4-1 - Morphologie des couches d'oxyde

II-4-2 - Influence des différents facteurs de la réaction sur la morphologie des couches d'oxyde

CHAPITRE III - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION

III-1 - Appareillage - Mode opératoire

III-2 - Oxydation du nickel pur

III-2-1 - Introduction

III-2-2 - Travail expérimental

III-2-3 - Interprétation

III-3 - Oxydation de l'alliage nickel-titane

III-3-1 - Bibliographie

III-3-2 - L'oxydation - Travail expérimental

III-4 - Morphologie et structure des couches d'oxyde

III-4-1 - Cas du nickel pur

III-4-2 - Cas de l'alliage

CHAPITRE IV - DISCUSSION - INTERPRETATION DES RÉSULTATS

IV-1 - Position du problème

IV-2 - Régime d'oxydation

IV-3 - Influence de la concentration en titane

IV-3-1 - Modèle de Hauffe

IV-3-2 - Modèle de Hauffe appliqué à l'alliage

IV-3-3 - Discussion du modèle

IV-4 - Influence de la pression et de la température

IV-4-1 - Influence de la pression et de la température sur les modèles de Hauffe appliqués à l'alliage Ni-Ti

IV-4-2 - Interprétation

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les conditions d'utilisation de matériaux conservant leurs propriétés mécaniques à hautes températures dans des applications telles que les turbo-machines ont provoqué un travail de recherche intensif sur les métaux purs qui, utilisés tels quels, ont vite montré leurs limites.

Par la combinaison de plusieurs éléments, on a essayé de compenser les défauts respectifs de chaque constituant ; l'étude des alliages ainsi formés s'élargit alors considérablement et devient, dans certains cas, très complexe.

Ces vingt dernières années, deux tendances se sont dessinées quant au travail sur les alliages à haute température : le premier groupe de chercheurs a concentré ses efforts sur la résistance des matériaux dans ces conditions de température, le second sur l'éclaircissement des mécanismes dans les réactions avec des agents corrosifs.

Actuellement, la convergence de ces travaux a conduit à l'utilisation d'un certain nombre de métaux de base, tels que le fer, le nickel, le cobalt..., alliés à d'autres éléments, tels que le chrome, l'aluminium, le silicium...

L'étude d'un mécanisme suppose que l'on se place dans des conditions types les plus simples possibles, afin qu'elles soient parfaitement reproductibles ; c'est pourquoi, le laboratoire s'est axé, dans un premier temps, sur les solutions solides de nickel, et d'éléments tels que le molybdène, le niobium et le titane.

La présente étude s'est fixée pour but, une meilleure compréhension des phénomènes régissant l'oxydation de l'alliage monophasé nickel-titane.

Le premier chapitre sera consacré à l'étude physique de l'alliage et constitue un préliminaire à l'oxydation de la solution solide ainsi caractérisée.

Le chapitre II constitue une approche théorique, en ce qui concerne les données thermodynamiques et les morphologies des couches d'oxydes.

Le travail expérimental est décrit au cours du chapitre III et un essai d'interprétation sera exposé au cours du chapitre IV.

ALAIN MARTINEZ-FORTUN,

vous prie de bien vouloir lui faire l'honneur d'assister à sa soutenance le 16 mars 73 -

- CHAPITRE I -

ELABORATION ET CARACTERISATION DE L'ALLIAGE

I-1 - ELABORATION DE L'ALLIAGE

L'alliage Ni-Ti nous est fourni par l'Ecole Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble où il est élaboré.

La base est constituée par du nickel obtenu par procédé Mond de pureté 99,97 %. L'élément d'addition est du titane obtenu par réduction des chlorures et de pureté 99,7 %. Les impuretés sont respectivement : O (40 ppm), C (150 ppm), S pour le premier élément et C, N, H, Fe, Si pour le second.

Le mélange est effectué dans un creuset d'alumine, et fondu dans un four à induction sous hélium. L'alliage subit ensuite un recuit d'homogénéisation de 48 heures sous ultra-vide (10^{-7} torr). Les lingots ont une forme cylindrique, de diamètre 25 mm et de hauteur 20 mm ; leur surface est recouverte d'une mince pellicule d'oxyde enlevée d'abord mécaniquement, ensuite électrolytiquement.

Le refroidissement est suffisamment lent pour que la taille des grains atteigne 1 à 3 mm. Il est à signaler que les lingots présentent de nombreuses soufflures autour de la retassure ; la taille des éprouvettes se fera, dans la mesure du possible, loin de cette zone. De même le pied du lingot montre de nombreux petits cristaux très maclés, caractéristiques de l'effet de peau ; une chute de 1 à 2 mm y sera pratiquée.

I-2 - DIAGRAMME DE PHASES

Le diagramme de phases du binaire Ni-Ti, étudié par de nombreux auteurs, commence maintenant à être connu avec précision (1), (2).

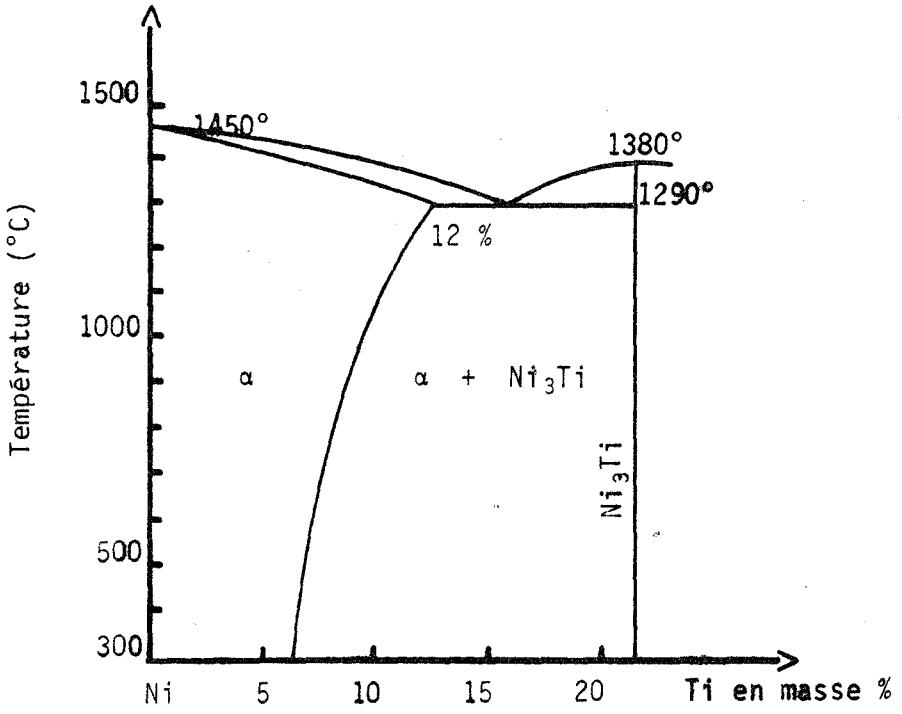


FIGURE 1

Diagramme d'équilibre des alliages nickel-titane
entre 0 et 20 % de titane

Si on considère la zone riche en nickel (3), on s'aperçoit que la solubilité du Ti dans le Ni est faible (figure 1), puisque le composé Ni_3Ti commence à précipiter pour une teneur de 6,3 % en poids de Ti à 300°C (8,2 % en atomes de Ti).

Cette limite est maintenant bien connue, car la précipitation du composé Ni_3Ti a fait l'objet de nombreux travaux (4) (5). En effet, l'apparition de Ni_3Ti soit sous la forme stable η de structure hexagonale DO_{24}, soit sous la forme métastable γ', de structure cubique LI_2 identique à la matrice, est capable de modifier profondément les propriétés mécaniques de l'alliage, ce qui justifie l'intérêt porté à la question.

Les concentrations en titane des différents alliages préparés, sont réparties de façon à couvrir l'ensemble de la zone monophasée α que nous allons étudier plus en détail.

I-3 - ANALYSE DE L'ALLIAGE

Le principe d'analyse consiste à doser l'élément d'addition, le reste étant la base.

Une solution de sulfate des deux métaux est obtenue, soit par attaque chimique de copeaux de l'alliage par l'acide sulfurique à 30 %, soit par dissolution électrochimique de plaquettes par le même acide. Le nickel est séparé du titane par une électrolyse sur cathode de mercure, en milieu pH 1. La forte surtension de l'hydrogène sur le mercure permet la réduction des ions Ni^{2+} en atomes métalliques qui passent en solution dans le mercure sous forme d'amalgame ; le Ti (IV) reste dans la phase aqueuse sous forme réduite (III). La disparition de la coloration verte indique que la séparation a été effectuée en totalité.

Le dosage des ions Ti (IV) est effectué par spectrophotométrie ; en effet, l'eau oxygénée donne avec Ti (IV) en milieu sulfurique (1,5 à 5,0 N) des complexes orangés. La méthode est sélective, très précise, mais peu sensible, ce qui n'est pas gênant dans notre cas, la teneur la plus faible de nos échantillons étant voisine de 1 %. L'eau oxygénée utilisée est à 3 % (10 volumes) ; la coloration est stable indéfiniment.

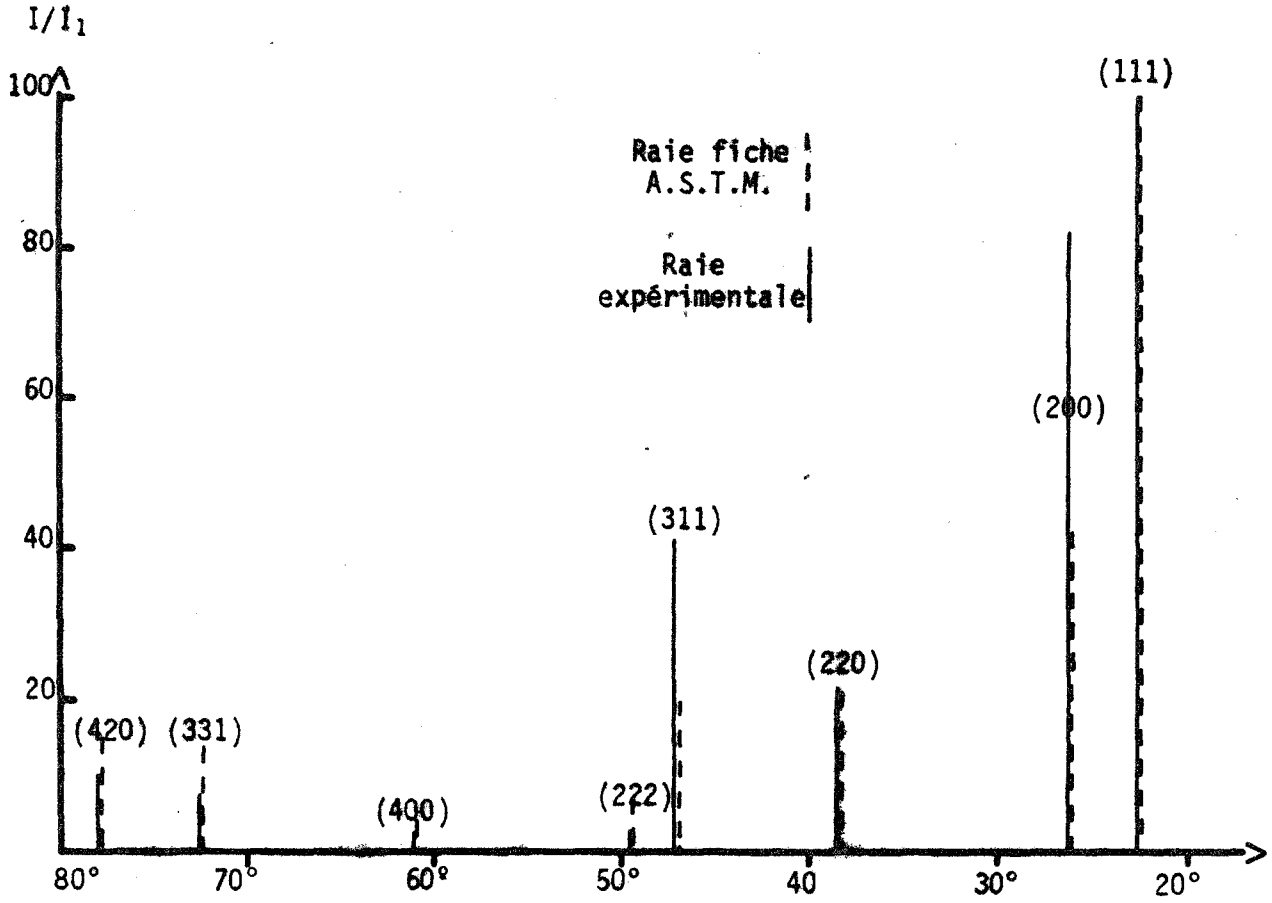


FIGURE 2

Diffractogrammes comparés des raies observées
et celles de la fiche A.S.T.M. pour le nickel pur

La mesure est effectuée pour une longueur d'onde de 410 mμ, le coefficient d'extinction molaire ε est alors de 700.

La composition des différents alliages élaborés se trouve dans le tableau I.

N°	*Ti en masse %*	*Ti en at. %*
1	0,95	1,17
2	1,11	1,37
3	1,99	2,49
4	2,54	3,19
5	3,51	4,46
6	3,74	4,76
7	4,87	6,27
8	4,96	6,39

TABLEAU I

I-4 - STRUCTURE ET PARAMETRE DE LA PHASE ETUDIEE

I-4-1 - Considérations générales

Le nickel cristallise dans le système cubique à faces centrées (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) de paramètre $a_0 = 3,5238 \pm 0,0005$ à 26°C (6-7-8). Il nous a semblé utile de contrôler la valeur de ce paramètre pour le nickel servant de base à nos alliages, puis de voir son évolution en fonction de la concentration en élément d'addition.

La figure 2 représente schématiquement le diffractogramme du nickel pur comparé à celui donné par les fiches A.S.T.M. (6). L'échantillon étant polycristallin, les intensités relatives observées ne sont évidemment pas totalement identiques, ce qui montre une orientation préférentielle des plans pendant la recristallisation du lingot. Cependant dans presque tous les cas, la totalité des plans est présente et la finesse des raies montre une assez bonne cristallisation, conformément à la grosseur des grains observés.

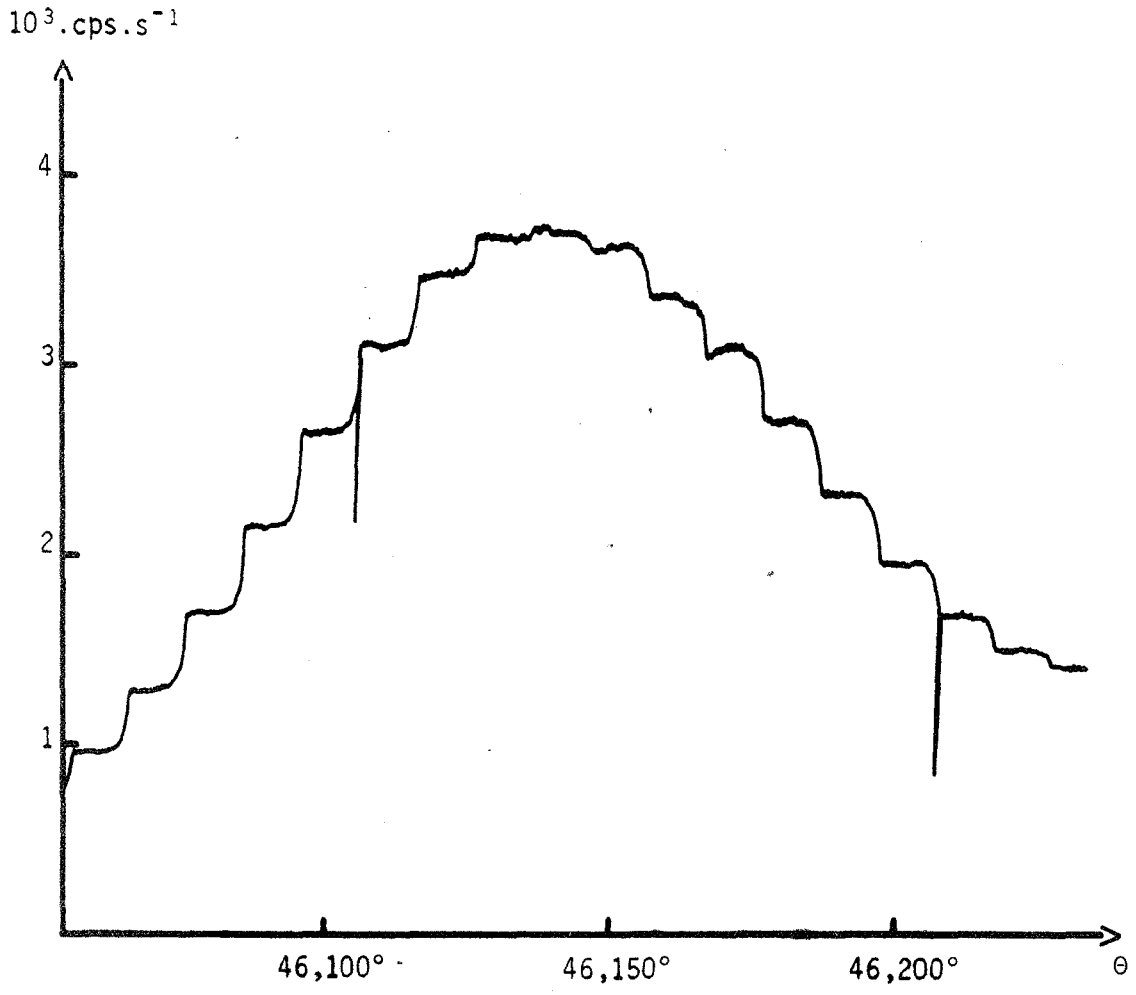


FIGURE 3

Enregistrement effectué pendant le comptage pas à pas d'une raie de l'alliage n° 5 (le pas est de 10^{-2}° - radiation K_{α_1} du Cu - source 19 mA, 40 KV - sensibilité du compteur 10^4 cps.s^{-1} - fentes d'entrée et de sortie 1 et 0,25 mm)

I-4-2 - Appareillage et mode opératoire

Les diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un ensemble de diffractométrie C.G.R. (Générateur Thêta 60 - Goniomètre universel de diamètre 500 mm - Ensemble électronique de comptage et de spectrométrie "Saphymo"). Un monochromateur à lame de quartz permet d'isoler la radiation K_{α_1} du cuivre, qui sera la longueur d'onde utilisée. La source produit un courant de 19 mA sous une tension de 40 kV.

On effectue les mesures par réflexion ; les éprouvettes sont fixées sur un porte-échantillon tournant après un polissage électrolytique, qui élimine toutes les tensions susceptibles de modifier les distances interréticulaires des différents plans, et par là-même d'entacher les mesures de paramètres d'erreurs non négligeables.

La position des raies est déterminée par comptage pas à pas, le nombre de coups étant enregistré par l'intermédiaire d'une imprimante digitale Kienzle, type D 11 G. La précision, lorsque l'intensité n'est pas trop faible (> 100 cps/s), est de l'ordre du pas le plus petit, c'est-à-dire $\Theta = 0{,}005°$. L'avance du goniomètre est automatique, le temps de comptage est fonction de l'intensité des raies et varie de 30 s à 2 mn. La figure 3 représente l'enregistrement pas à pas d'une raie de l'alliage n° 5 pendant une telle opération : les gradins successifs espacés de 0,01° montrent bien les différences d'énergies mesurées, bien que l'enregistrement soit d'une résolution très inférieure au comptage qui seul est pris en considération.

I-4-3 - Mesure du paramètre

Les maximums de toutes les raies étant ainsi déterminés, la correction de zéro du goniomètre est effectuée en saupoudrant l'échantillon d'argent et en étalonnant par rapport à la raie d'angle $\Theta = 19{,}0582°$ (25°C) correspondant aux plans (111). Eventuellement une correction de température est apportée à cette dernière mesure.

Pour chaque raie, le paramètre est tiré, bien sûr, de l'expression :

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

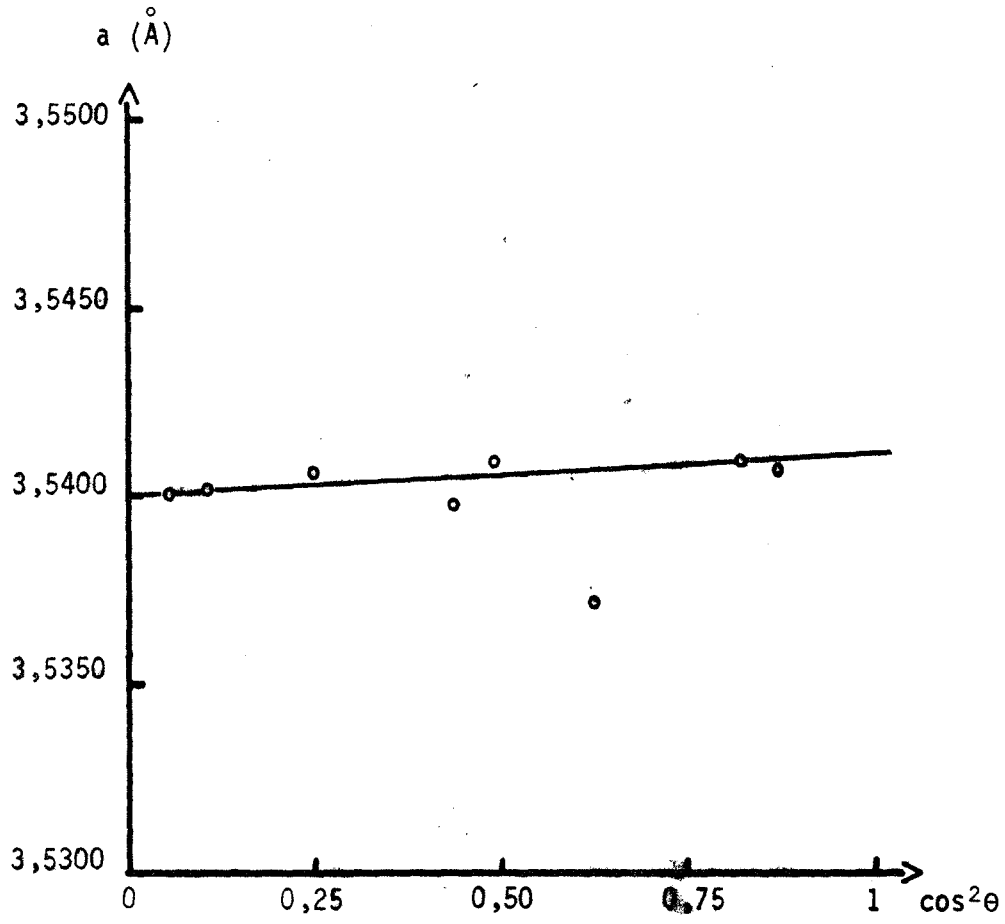


FIGURE 4

Détermination du paramètre de l'alliage (3,19 % at. Ti) par extrapolation à 90° des valeurs pour les différentes raies

La valeur exacte du paramètre est obtenue par extrapolation à l'origine de la droite qui relie les paramètres calculés pour chaque raie, en fonction du carré du cosinus de l'angle de la raie (9). De cette manière, les erreurs dues à l'excentricité de l'échantillon sont corrigées.

La figure 4 est un exemple de cette extrapolation pour l'alliage n° 4 (3,19 % at. Ti). Un assez bon alignement des points, surtout aux grands angles qui sont les plus importants, permet d'assurer une erreur sur la détermination du paramètre inférieure à 0,001 Å .

La figure 5 représente l'évolution du paramètre de la maille de l'alliage en fonction de la teneur en titane. On constate que la loi de Vegard est assez bien suivie jusqu'à 5 % d'atomes de titane, ensuite la droite semble s'infléchir.

Nos valeurs sont peu différentes de celles de POOLE et HUME-ROTHERY ramenées à 26°C (2), l'accroissement du paramètre étant légèrement plus sensible. Il est à noter que la valeur que nous avons trouvée pour le nickel pur (a_0 = 3,5239 Å) est plus proche de celle donnée par la fiche A.S.T.M. (6) : a_0 = 3,5237 Å, que celle des auteurs précédents, qui trouvent 3,5243 Å.

I-4-4 - Nature de la solution solide

Connaissant le paramètre de la maille de l'alliage, il nous est facile de déduire si la solution est d'insertion ou de substitution, en comparant la densité théorique et la densité expérimentale.

Soit Ω_M le volume de la maille de l'alliage, A_{Ni} et A_{Ti} les masses atomiques respectives du Ni et du Ti (A_{Ni} = 58,71 ; A_{Ti} = 47,90) (7), la composition étant donnée par les fractions atomiques N_{Ni} et N_{Ti}.

- *Solution d'insertion* :

Comme le nombre d'atomes de Ni est de 4 par maille dans le métal pur et dans l'alliage (structure cubique à faces centrées), le nombre d'atomes de titane par maille dans l'alliage est alors $4 \frac{N_{Ti}}{N_{Ni}}$. Si $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro, la densité théorique sera :

$$\rho = \frac{4}{\Omega_M \mathcal{N}} \left(A_{Ni} + \frac{N_{Ti}}{1 - N_{Ti}} A_{Ti}\right)$$

Dans cette relation, on voit que ρ croît si N_{Ti} croît.

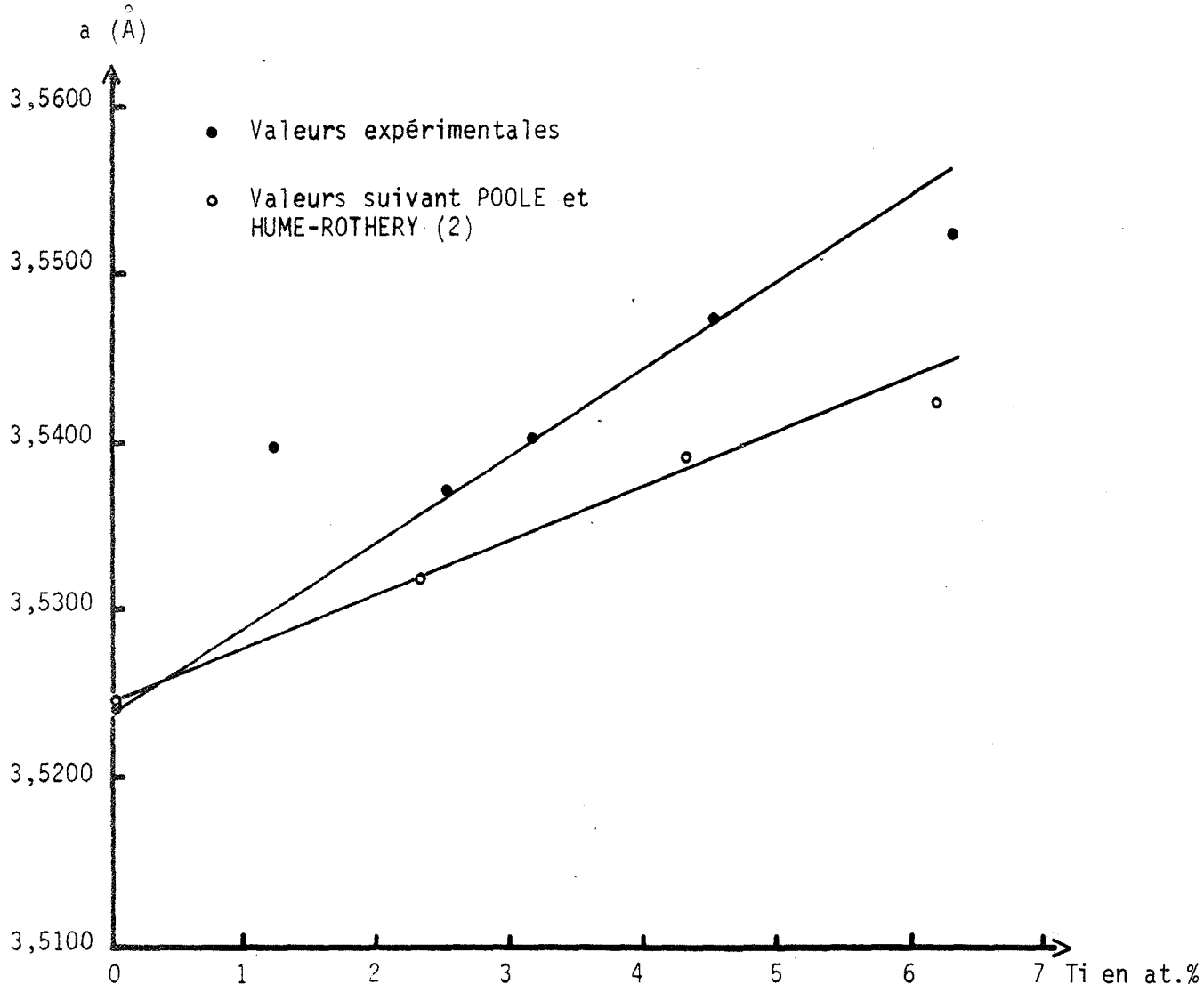


FIGURE 5

Paramètre de l'alliage Ni-Ti en fonction de la concentration en élément d'addition (26°C)

- *Solution de substitution* :

Des atomes de titane se substituent aux atomes de nickel, les quatre atomes se répartissent alors en $4\ N_{Ni}$ et $4\ N_{Ti}$ et la densité théorique vaudra :

$$\rho = \frac{4}{\Omega_M \mathcal{N}} (N_{Ni}\ A_{Ni} + N_{Ti}\ A_{Ti}) \qquad (1) \qquad \Omega_M = a^3$$

ou

$$\rho = \frac{4}{\Omega_M \mathcal{N}} \left[A_{Ni} - (A_{Ni} - A_{Ti})\ N_{Ti} \right]$$

comme A_{Ni} est supérieur à A_{Ti}, ρ décroît si N_{Ti} croît.

Si les rayons ioniques des éléments Ni et Ti sont très proches (Ni^{2+} : 0,69 Å ; Ti^{4+} : 0,68 Å) (7), les rayons atomiques des atomes neutres qui seuls doivent être pris en considération, sont nettement plus dissemblables (Ni : 1,37 Å ; Ti : 1,61 Å) (7). Le rayon atomique du titane étant supérieur à celui du nickel, il semble exclu qu'il puisse se glisser en insertion dans la maille cristalline du nickel. On peut donc prévoir à priori, en considérant les seuls effets stériques, que la solution sera de substitution.

C'est ce que confirme l'expérience. Nous avons effectué des mesures de densité des différents alliages. Sur la figure 6, on a porté les points correspondants aux mesures faites à 24°C par la méthode du flacon. Malgré l'imprécision d'une telle méthode, on peut faire passer d'une manière approximative la droite A par les différents points. La barre verticale représente pour chaque mesure l'erreur commise en supposant chaque pesée faite à $\pm\ 10^{-3}$ g.

On constate en tout cas, que la densité diminue lorsque la concentration en atomes de titane augmente, donc nous avons affaire à une solution de substitution.

La droite B représente la variation de la densité théorique calculée d'après la relation (1), avec pour expression des paramètres les valeurs moyennes tirées de la droite de Vegard de la figure 5. Comme on peut le constater, elle est sensiblement parallèle à la droite A qui donne la tendance de la variation de densité expérimentale.

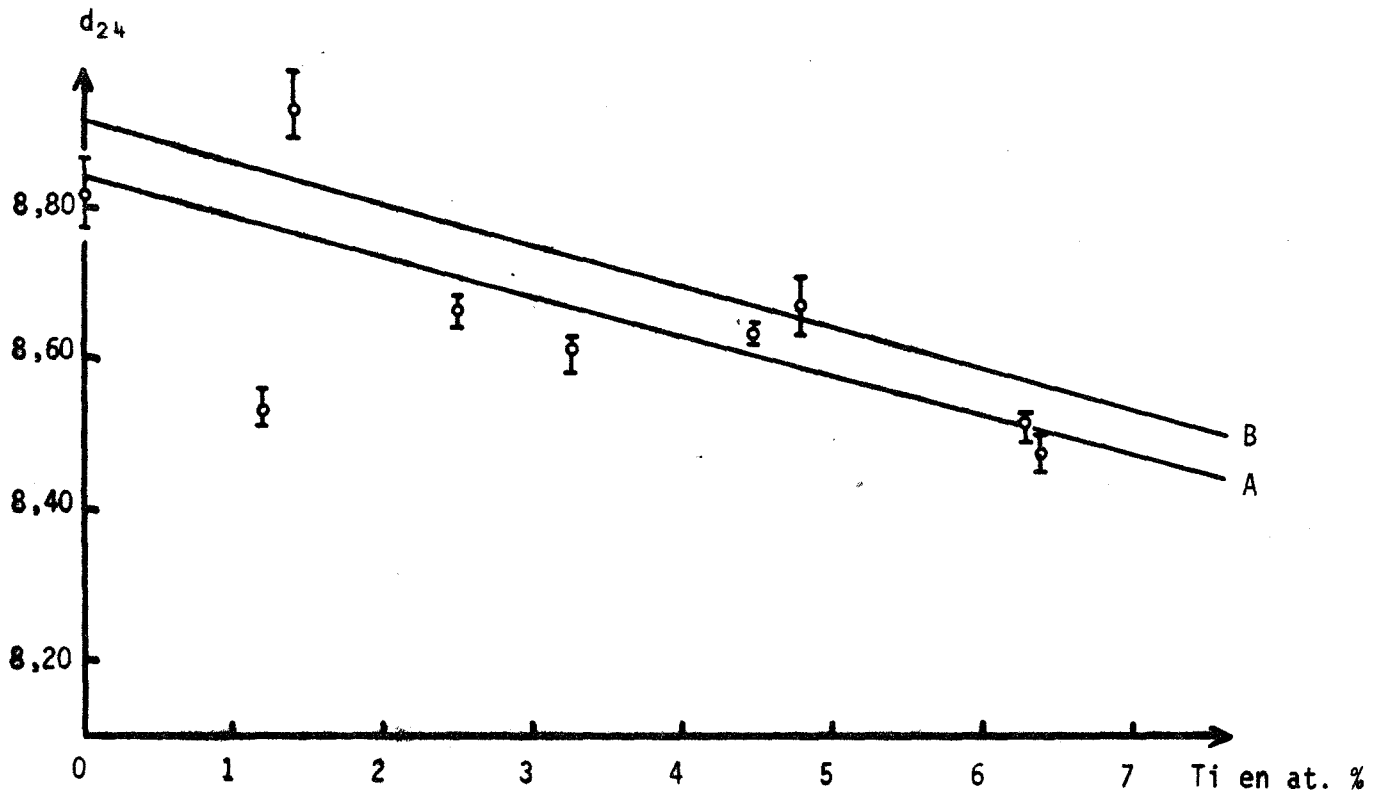


FIGURE 6

Comparaison des densités théoriques (B) et expérimentales (A) de la solution solide de substitution de l'alliage Ni-Ti

NOTA

On remarque que l'alliage N° 1 (1,17 at. % Ti) présente à l'examen micrographique un grand nombre de soufflures aux joints de grains, ce qui peut expliquer la faible densité observée et la valeur de son paramètre qui s'écarte sensiblement de la valeur attendue.

I-5 - TRAITEMENT DES SURFACES

I-5-1 - Généralités

Si on considère l'ensemble des publications relatives à l'oxydation des métaux et des alliages, on s'aperçoit qu'il existe une difficulté pour l'obtention de surfaces reproductibles. On constate que certains auteurs utilisent uniquement le polissage mécanique (papier abrasif et pâtes diamantées), d'autres un polissage chimique, d'autres enfin, un polissage électrochimique. Il est à noter aussi, que chaque fois que les résultats sont peu reproductibles, ces mêmes auteurs en attribuent la cause à leurs surfaces qui semblent présenter une réactivité plus ou moins variable. Des publications récentes (10) sur l'oxydation de l'alliage Ni-Cr contenant de la thorine (ThO_2) dispersée, montrent que le mode de polissage peut agir non seulement sur les lois cinétiques qui sont complètement modifiées, mais encore sur la morphologie des couches formées et sur la présence ou l'absence de certains oxydes.

Il ne fait pas de doute que l'écrouissage joue un rôle primordial dans ces cas-là. On sait qu'un métal (ou un alliage) travaillé mécaniquement subit des contraintes qui entraînent un écrouissage, et ceci jusqu'à une profondeur plus ou moins grande, fonction du traitement mécanique considéré. A titre d'exemple, les données ci-dessous relatives au zinc (métal relativement mou comme le Ni) sont significatives (tableau II) :

Traitement	*Profondeur de métal écroui*
Usinage au tour	135 microns
Lime douce	70 "
Papier 220	45 "
" 400	25 "
" 600	15 "

Une légère attaque électrochimique peut révéler des couches très perturbées malgré un excellent polissage au papier et au diamant qui donne, apparemment, une surface parfaite. La figure 7 est la micrographie de l'alliage n° 7 (p. 80) (6,27 % at. de Ti) dont la surface avait été fraisée ; on aperçoit de véritables "sillons d'écrouissage" insoupçonnables sous le polissage final au diamant (0,5 µ).

Il nous semble donc fondamental, pour avoir des résultats reproductibles et aussi comparables avec ceux d'autres auteurs, de présenter à l'oxydation des surfaces dépourvues de tout écrouissage. C'est pourquoi nous nous sommes penchés sur ce problème avec une attention toute particulière.

Deux aspects sont à considérer : l'étude des surfaces et des couches d'écrouissage, ensuite la mise au point du polissage électrolytique, à nos yeux indispensable.

I-5-2 - Etude des surfaces par dureté Vickers

La technique qui semble idéale pour étudier les couches superficielles est sans doute la dureté en général et plus particulièrement la microdureté Vickers. C'est une méthode, qui bien que simple en apparence, demande beaucoup de soin à mettre en oeuvre et une dispersion importante des résultats est souvent constatée.

Le microduromètre utilisé est un appareil "Durimet" (Leitz) permettant de travailler dans le domaine de la microdureté proprement dite (25 - 200 g) et dans le domaine de "dureté à charges réduites" (300 - 2 000 g).

On sait que l'écrouissage diminue en surface la taille des grains jusqu'à quelques dizaines d'Å, ce qui va avoir pour conséquence d'augmenter la dureté. C'est ainsi que l'alliage n° 1 (1,17 at. % Ti) voit sa dureté passer de 260 kg/mm^2 pour une surface très écrouie (surface fraisée, puis polie au papier 280 à 800, puis au diamant 15 µ) à 157 kg/mm^2 après un polissage électrolytique prolongé.

Des méthodes quantitatives permettent de chiffrer l'importance de la couche perturbée (11).

D'une manière générale, si on trace les variations de log P en fonction de log d (P charge appliquée exprimée en grammes, d diamètre de l'empreinte exprimée en microns), on constate que les courbes ont toujours une courbure double avec un point d'inflexion. Leur allure ressemble à celle de la fonction y = arc tg x, à une translation, une rotation et une déformation près.

Dans le cas de métaux écrouis, ou plus généralement, de métaux dont la surface est recouverte d'une couche de dureté différente, la courbe log P = f(log d) a la forme indiquée par la figure 8, la courbure pouvant se produire dans l'autre sens suivant la nature de la couche.

Les premiers et derniers points, tracés donc pour les très faibles et les très fortes charges sont alignés suivant des droites, caractéristiques respectivement de la dureté de la couche d'une part, et de la dureté du métal sous-jacent d'autre part. Sachant que la hauteur h de la pyramide de l'empreinte laissée par le pénétrateur est égale à 1/7 du diamètre de cette empreinte, et si nous admettons comme on le fait généralement que l'influence du métal sous-jacent à la couche d'écrouissage d'épaisseur E se fait sentir dès que l'on en a traversé une fraction égale à E/10, on en déduit facilement la relation :

$$E = \frac{10}{7} d_1 = 1,43\ d_1 \qquad (2)$$

Cette relation (2) détermine également la charge maximum qui ne doit pas être dépassée, si l'on veut déterminer la dureté propre de la couche. Si l'on exprime son épaisseur E (supposée connue) en mm, sa dureté H (supposée connue ou appréciée d'un coup de sonde) en kg/mm^2, on trouve (11) pour la charge limite exprimée en grammes :

$$P \leqslant 264.H.E^2 \qquad (3)$$

En ce qui concerne la deuxième inflexion de la courbe, les résultats expérimentaux sont assez concordants : l'influence de la couche cesse pratiquement de se manifester si la pointe de diamant a percé la couche pour toucher le support. La profondeur de pénétration h_2 est alors égale à l'épaisseur E de la couche et le diamètre d_2 correspondant devient :

$$E = \frac{d_2}{7} = 0,143\ d_2 \qquad (4)$$

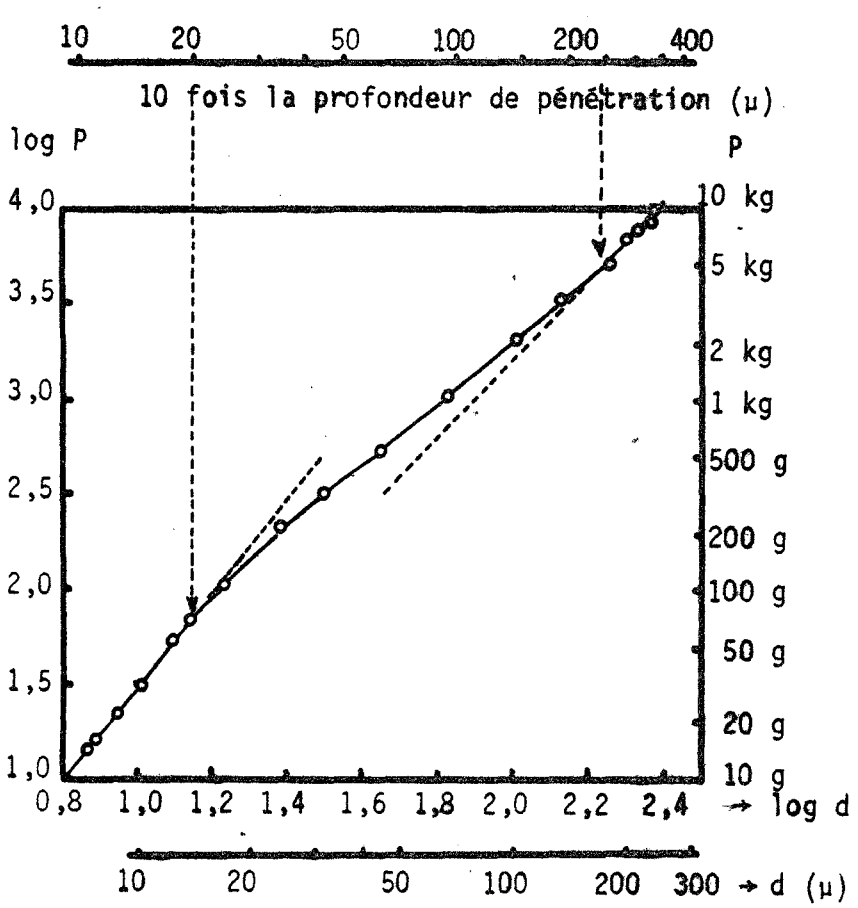


FIGURE 8

Détermination de l'épaisseur d'une couche de 20 μ

Cette relation permet de prévoir les charges qui doivent être dépassées si l'on veut mesurer au travers de la couche, la dureté du support ; on trouve :

$$P \geqslant 26\,400.H.E^2 \qquad (5)$$

Un grand nombre de pointés a été fait sur l'alliage n° 3 (2,49 at. % Ti), d'une part sur une surface tronçonnée, puis polie mécaniquement (papier et diamant), d'autre part sur l'autre face correspondante ayant subi un polissage électrolytique en plus du polissage mécanique. La figure 9 représente les variations de $P = f(\log d)$ jusqu'à la première inflexion.

Ces inflexions se produisent pour des diamètres d'empreintes :

$d_1(A) = 70\ \mu$ pour la courbe A (polissage mécanique)
$d_1(B) = 30\ \mu$ pour la courbe B (polissage électrolytique).

D'après l'équation (2), on en déduit les épaisseurs des couches d'écrouissage :

$E_B = 43\ \mu$ $\qquad$ $E_A = 100\ \mu$

L'équation (3) nous permet de calculer la charge qu'il ne faut pas dépasser si l'on veut étudier uniquement les couches écrouies, d'épaisseur 50 µ et de dureté 150 kg/mm^2, par exemple (valeurs moyennes) :

$$P \leqslant 264 \,.\, 150 \,.\, (50.10^{-3})^2 \sim 100 \text{ g.}$$

Par contre, si l'on veut étudier le coeur du métal, il faudra utiliser une charge au moins égale à la valeur donnée par (5) :

$$P \geqslant 26\,400 \,.\, 150 \,.\, (50.10^{-3})^2 \sim 10\,000 \text{ g, soit } 10 \text{ kg.}$$

On voit donc l'importance du phénomène et les précautions qu'il faut prendre pour ne pas donner des résultats totalement aberrants quant au comportement de la surface et des conséquences que cela entraîne vis à vis de l'oxydation. Il faudra donc veiller, lors de la préparation des éprouvettes, à se débarasser totalement de cette couche d'écrouissage par un polissage électrolytique suffisamment long.

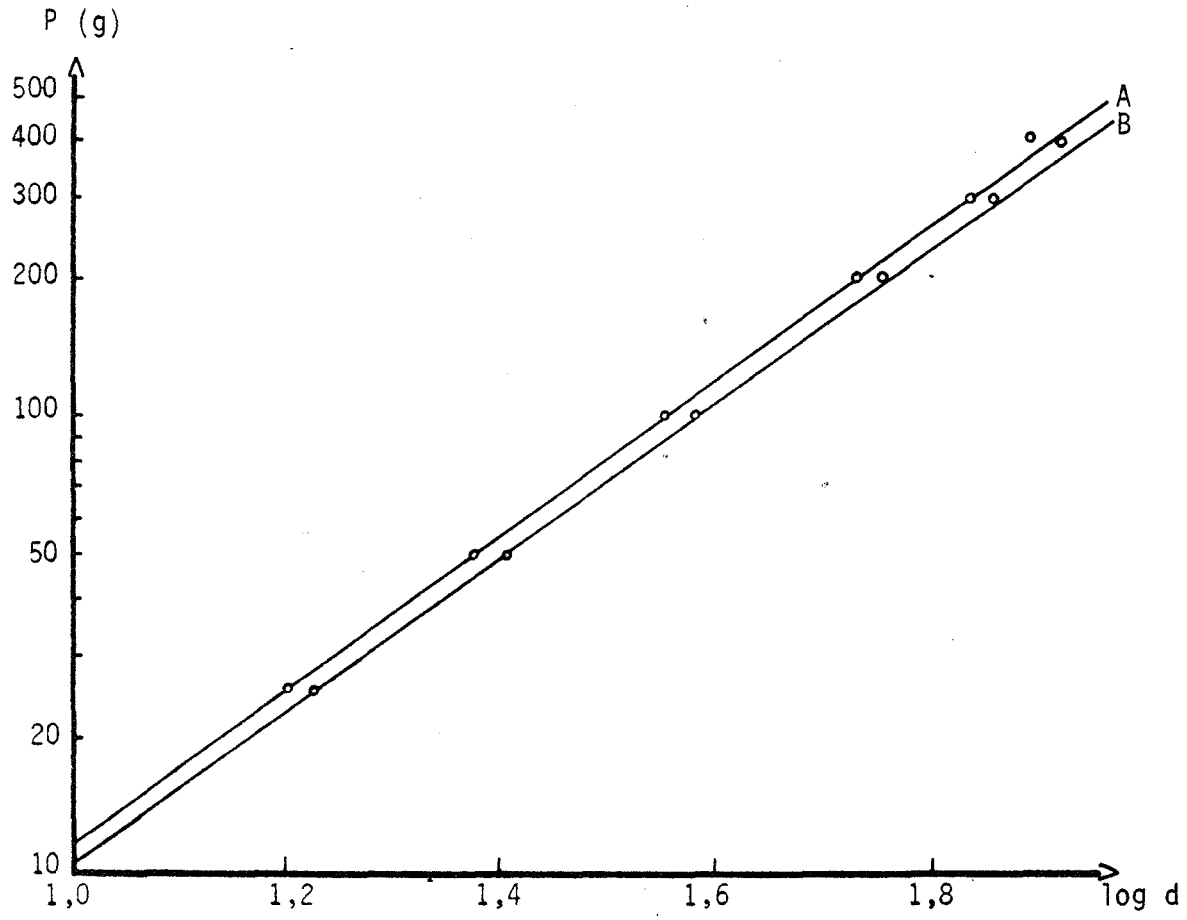


FIGURE 9

Evaluation de la couche d'écrouissage sur un échantillon d'alliage (2,49 % at. Ti). Courbe A : polissage mécanique ; courbe B : polissage électrolytique

A titre de vérification, nous avons tenu à nous assurer de l'homogénéité des alliages, en traçant la variation de la dureté en fonction du titre de l'alliage. Nous avons choisi une charge de 10 kg pour nous affranchir de l'influence de la couche superficielle, conformément aux calculs précédents. La variation de la macrodureté ainsi définie, est bien fonction monotone de la composition en élément d'addition ainsi que le montre la figure 10, où chaque point est la moyenne de 16 mesures effectuées au milieu du lingot et dans le pied.

L'alliage n° 1 s'écarte considérablement de la loi générale, et vient confirmer les mesures de paramètre et de densité sur son hétérogénéité. En extrapolant la mesure pour le nickel pur, on trouve une macrodureté de 75 kg/mm^2. D'une manière très grossière, on considère en général que $HV_{macro} = 0,85\ HV_{micro}$, ce qui fait donc pour cet élément $HV_{micro} = 89$ kg/mm^2. Cette valeur est plus faible que les valeurs généralement admises (environ 130 kg/mm^2), mais il faut dire que nous n'avons pas étalonné l'appareil de macrodureté, car seules les valeurs relatives sont importantes pour la vérification que nous voulions effectuer.

I-5-3 - Préparation des surfaces

Comme nous l'avons dit dans les paragraphes précédents, nous nous sommes attachés à l'obtention de surfaces reproductibles par polissage électrolytique.

C'est une technique qui est maintenant très utilisée, et si les mécanismes n'en sont pas toujours bien éclaircis, beaucoup de renseignements figurent dans la littérature. En fait, les résultats sont surtout fonction d'une mise au point empirique, car un grand nombre de paramètres d'égale importance interviennent ; il suffit de citer en plus d'éléments connus comme la constitution du bain, la tension, la densité de courant, la température, d'autres moins connus comme l'agitation, la concentration du bain, sa viscosité, son vieillissement, la forme et la nature des électrodes, etc...

On trouve beaucoup de renseignements sur la constitution des bains, nous en avons expérimenté un certain nombre, et les résultats sont très variables, peut-être à cause de paramètres importants qui ne sont pas toujours bien précisés. Théoriquement, tous les bains polissant le nickel pur doivent être efficaces pour la solution solide dont ce métal constitue la base.

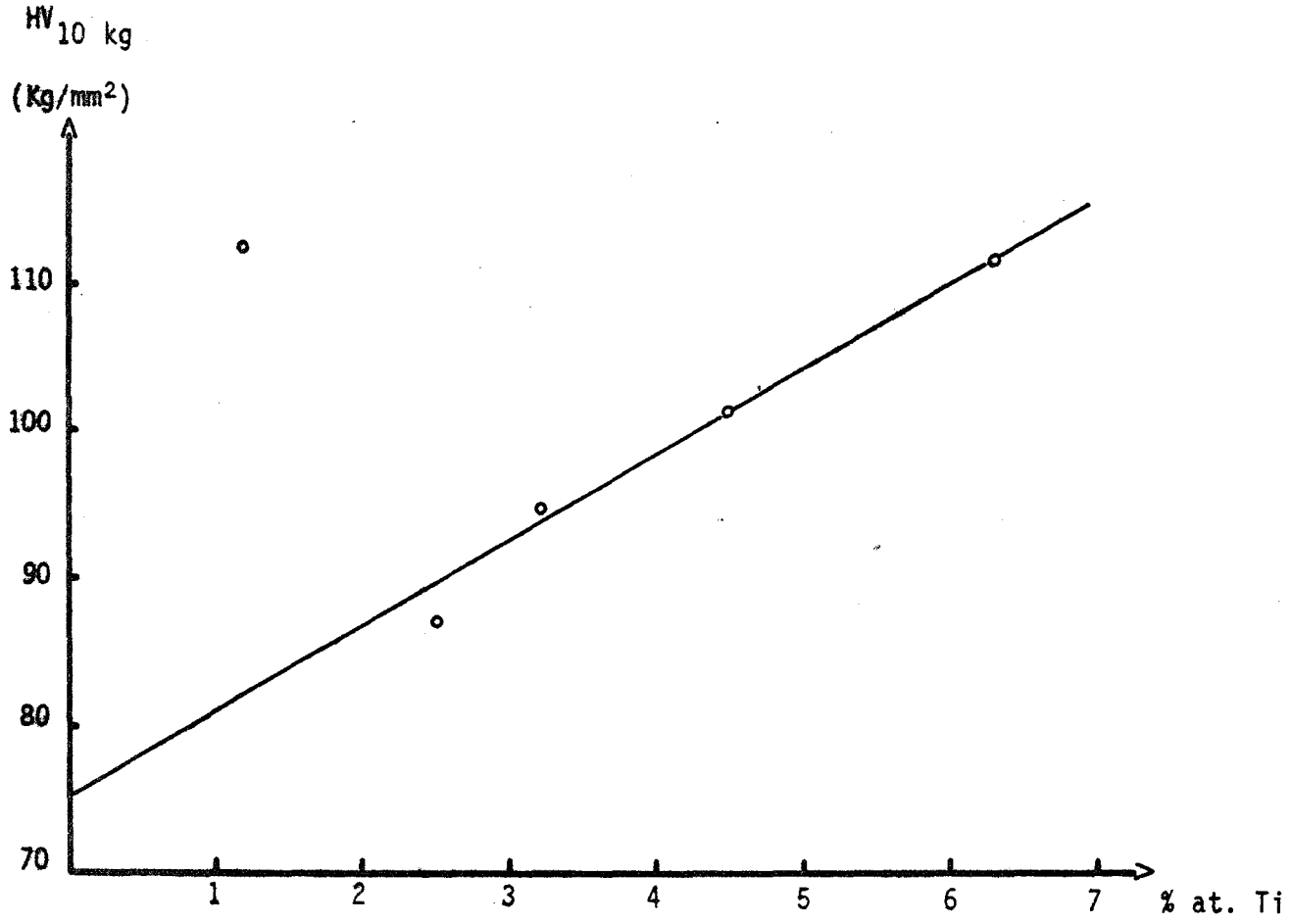


FIGURE 10

Variation de la dureté de la solution solide Ni-Ti
en fonction de la concentration en élément d'addition

Le tableau III ci-dessous rassemble quelques références concernant le polissage électrolytique du nickel et de ses alliages Ni-Ti :

Solution	*Voltage*	*Densité de courant*	*Temps*	*Température*	*Ref.*
60 % H_2SO_4 ds H_2O	10 - 20 V	15 - 33 A/dm^2	2 - 5 mn	30°C	(12)
15 % H_2SO_4 60 % H_3PO_4 2,5 % Al^{3+} 1,4 % Cr^{3+} 0,75 % Ni^{2+} Reste H_2O	2,5 V	5 - 54 A/dm^2	2 - 20 mn	30 - 105°C	(13)
30 % HNO_3 70 % CH_3OH	8 - 10 V			-30 à -60°C	(4)
Electrolyte A_2	40 V	1,5 A/dm^2	30 s	25°C	Méthode Diza-Electropol

TABLEAU III

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le mélange H_2SO_4, CH_3OH en dessous de 0°C et le produit distribué par la Société Prési sous le nom de "Bupac", à la température ordinaire. Pour des raisons de commodité, c'est ce dernier électrolyte que nous avons adopté.

La cellule de polissage est du type R, le poste d'alimentation "Polisec", modèle "REC", tous deux de marque "Prési".

En traçant la courbe représentant les variations de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué, on détermine le palier de polissage. La fin du palier correspond à :

- Tension : 27 - 28 V
- Densité de courant : 0,35 A/cm^2.

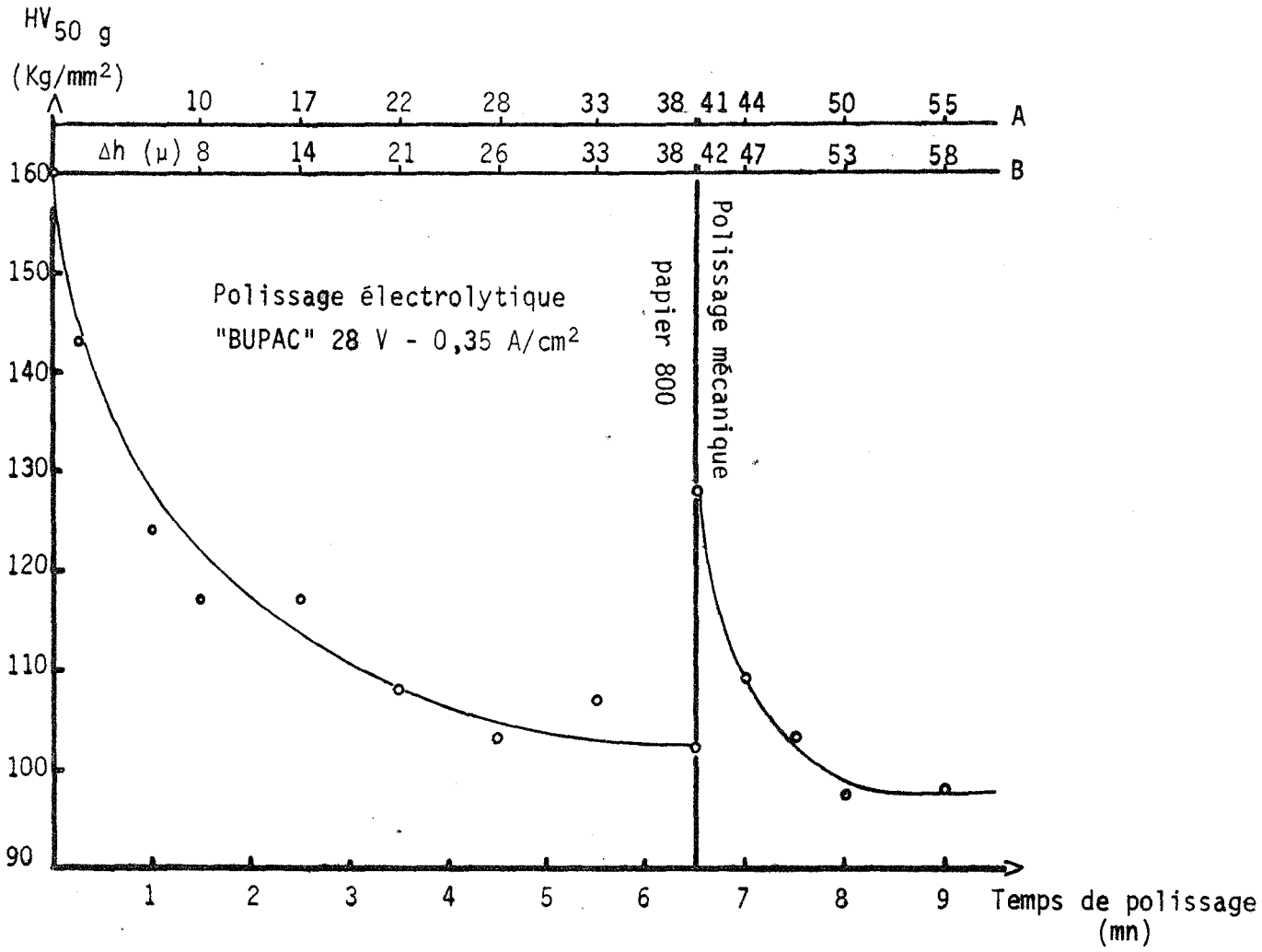


FIGURE 11

Variations de la dureté en fonction du temps de polissage électrolytique.
L'échelle A représente l'épaisseur enlevée par mesure directe ;
l'échelle B par mesure de perte de masse.

Les électrodes sont en acier inoxydable, le temps de polissage est fonction du degré d'écrouissage et sera déterminé dans le paragraphe suivant.

La surface obtenue dans ces conditions est parfaitement brillante et semble uniforme. L'observation micrographique montre la disparition des rayures dues au polissage mécanique, on peut noter l'absence de piqûres, et l'apparition des joints de grains.

I-6 - PREPARATION DES EPROUVETTES

Les éprouvettes d'oxydation ont la forme de plaquettes de 5 à 7 mm de côté, et d'environ 1 mm d'épaisseur, ce qui fait une surface d'environ 1 cm^2. Elles sont obtenues par tronçonnage des lingots à des cotes un peu supérieures, pour être ramenées aux dimensions données lors du polissage. Ce tronçonnage est effectué à l'aide de disques au carborundum de 0,4 mm d'épaisseur, sous arrosage avec de l'huile de coupe pour réduire l'écrouissage. Afin de les suspendre dans la thermobalance, les éprouvettes sont percées d'un trou de 0,5 mm de diamètre pour n'entraîner qu'une erreur réduite sur les mesures de surface et la géométrie de l'interface gaz-métal. Après découpage, les plaquettes sont enrobées dans de la résine polymérisable à froid pour être polies mécaniquement (papiers abrasifs grades 180 à 800).

D'une manière générale, compte tenu des variations de comportement, suivant l'état de surface des alliages vis à vis de l'oxydation, il nous a semblé fondamental pour obtenir une reproductibilité convenable de ne présenter à l'agent oxydant que des surfaces constantes quant à leur degré d'écrouissage. Nous avons vu une méthode dans le paragraphe I-5-2 qui permet d'apprécier l'épaisseur de la couche écrouie par microdureté. Etant donné que celle-là est essentiellement variable, suivant les traitements antécédents, nous avons pensé que la meilleure solution était de l'éliminer complètement. Nous avons opéré par enlèvements successifs de métal jusqu'à obtenir une dureté constante caractéristique du coeur.

La figure 11 montre l'évolution de la dureté en fonction du temps de polissage électrolytique, dans les conditions de préparation des éprouvettes. La charge choisie est de 50 g (voir § I-5-2) ; chaque point est la moyenne d'au moins dix mesures. L'évaluation de l'épaisseur enlevée Δh à chaque opération

peut sembler difficile : d'une part nous l'avons mesurée directement au palmer ($\Delta h = \Delta e/2$), et d'autre part calculée à partir de la perte de masse (Δm), connaissant la surface et la densité de l'éprouvette. Il se trouve que ces mesures concordent d'une manière tout à fait satisfaisante ; elles sont portées sur l'échelle supérieure de la figure 11 (échelles A et B).

Nous voyons qu'il ne faut pas moins de 6 mn 30 s de polissage pour voir la dureté passer de 160 kg/mm^2 à 100 kg/mm^2, ce qui correspond à une couche de 38 µ d'épaisseur. La vitesse d'enlèvement est sensiblement constante ; elle est de 6 µ par minute de polissage.

Au bout de 6 mn 30, l'aspect est brillant, les angles légèrement arrondis, aucune trace de piqûre ni d'attaque n'est décelable, et les joints de grain n'apparaissent que très finement ; cependant la surface est légèrement valonnée. Un court polissage au papier 800 permet de retrouver des faces parfaitement planes et n'affecte qu'une épaisseur d'environ 6 µ, comme le montre la partie droite de la courbe de la figure 11, puisqu'après 1 mn de polissage électrolytique, la dureté redevient environ égale à 100 kg/mm^2.

De ces mesures, nous déduisons notre mode de préparation des éprouvettes d'oxydation :

- enrobage et polissage mécanique jusqu'au papier 800,
- 6 mn de polissage électrolytique,
- reprise des faces au papier 800, mesure de la surface,
- 1 mn de polissage électrolytique.

Les éprouvettes sont nettoyées à l'alcool absolu et conservées dans de l'alcool éthylique de qualité RP jusqu'à leur utilisation.

- CHAPITRE II -

ETUDE THERMODYNAMIQUE - PREVISIONS DES REACTIONS ET DU MODE D'OXYDATION

A des divergences de points de vue sur l'explication des phénomènes régissant l'oxydation des métaux purs, s'ajoutent souvent des divergences quant aux phénomènes observés et aux lois cinétiques qui en résultent. On comprendra aisément que l'étude de la cinétique d'oxydation des alliages n'est pas chose aisée, mais depuis quelques années, beaucoup de progrès ont été faits dans ce sens, et le problème est loin de paraître aussi insoluble qu'avant.

Dans cet esprit, nous nous proposons de procéder suivant une démarche qui n'est pas celle habituellement utilisée : prévoir l'orientation de l'oxydation au travers des différents phénomènes que nous sommes à-même d'expliquer et de justifier par la théorie. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous nous attacherons aux aspects thermodynamiques des réactions d'oxydation.

II-1 - LES REACTIONS GAZ-SOLIDE - AFFINITE DES METAUX POUR L'OXYGENE

La thermodynamique nous permet de prévoir les réactions possibles. De précieux renseignements sont contenus dans les diagrammes (appelés parfois diagrammes d'Ellingham) représentant la variation de l'énergie libre de formation des oxydes en fonction de la température. Si nous considérons celui de la figure 12 nous pouvons déjà en déduire les renseignements suivants :

a) L'intersection des droites avec l'axe des abscisses donne la température à laquelle l'oxyde se décompose sous la pression atmosphérique.

NiO : $\Delta G° = 0$ pour $T = 2330°C$ ($T_f = 1960°C$)

TiO_2 : $\Delta G° = 0$ pour $T = 5480°C$ ($T_f = 1870°C$).

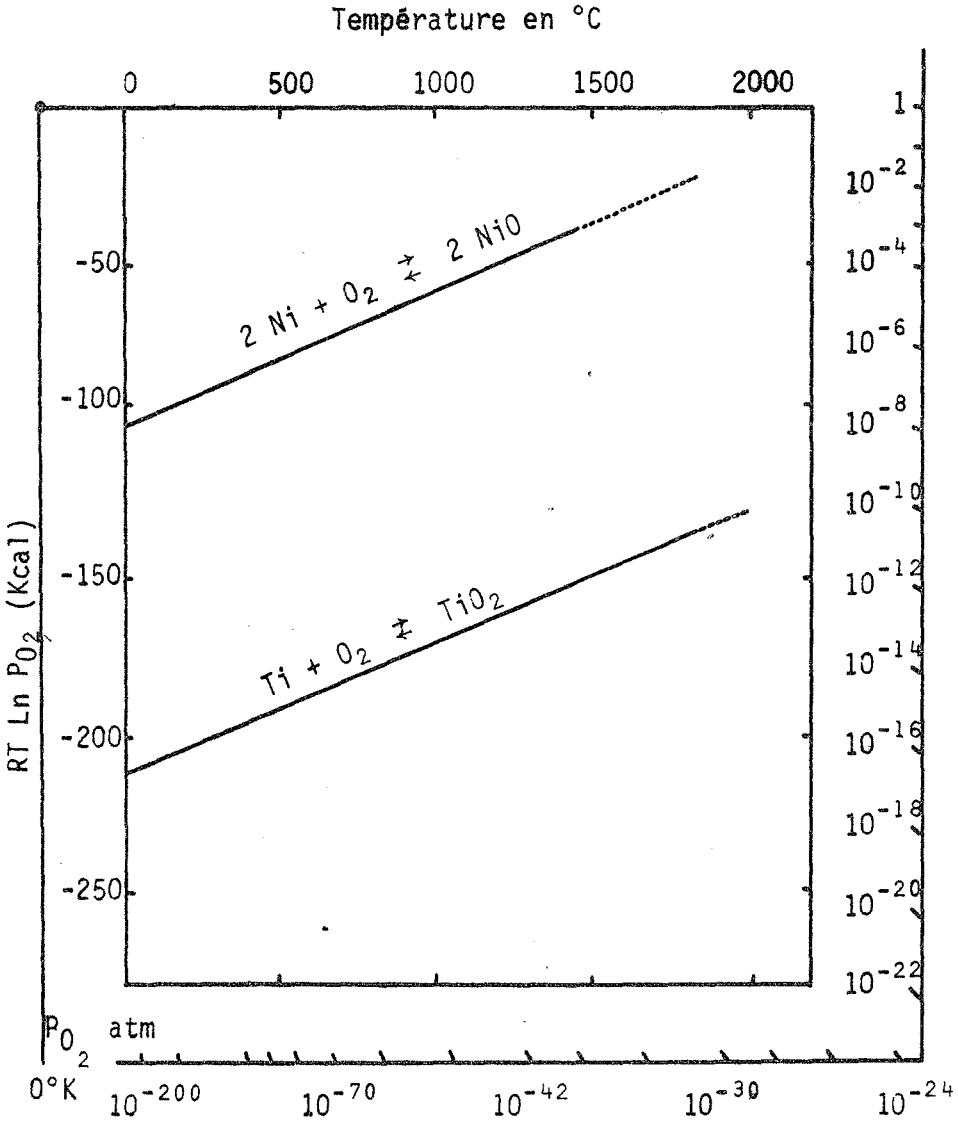


FIGURE 12

Variation de l'énergie libre de formation des oxydes de nickel et de titane en fonction de la température

Ceci en supposant une variation linéaire de l'énergie libre avec la température pour les oxydes considérés, ce qui n'est vrai qu'en première approximation et en négligeant la variation d'entropie des changements d'état.

b) L'examen de ces diagrammes nous permet de comparer l'affinité des métaux pour l'oxygène. Si on prend les valeurs extrêmes de température que nous sommes susceptibles d'utiliser (500 - 1400°C), on a :

$$2\ Ni + O_2 \rightleftarrows 2\ NiO \qquad (6)$$

$$\Delta G^\circ_{773} = -\ 78\ \text{Kcal/mole}$$
$$\Delta G^\circ_{1673} = -\ 39\ \text{Kcal/mole}$$

$$Ti + O_2 \rightleftarrows TiO_2 \qquad (7)$$

$$\Delta G^\circ_{773} = -\ 192\ \text{Kcal/mole}$$
$$\Delta G^\circ_{1673} = -\ 154\ \text{Kcal/mole}$$

On voit que les deux éléments ont une assez grande affinité pour l'oxygène ; cependant, celle du titane est nettement plus grande que celle du nickel, ce qui nous laisse penser que ce premier métal sera plus facile à oxyder.

Les rares et anciennes publications relatives à l'oxydation d'alliage Ni-Ti ne mentionnent jamais, pour le titane, la formation d'un autre oxyde que le dioxyde sous forme de rutile (14), (15), (16).

II-2 - LES REACTIONS SOLIDE - SOLIDE

Au bout d'un certain temps d'oxydation, nous sommes susceptibles de nous trouver en présence de plusieurs phases cristallines bien définies : l'alliage et les oxydes NiO et TiO_2. Des réactions vont donc pouvoir se poursuivre à l'état solide ; nous les classerons en deux catégories.

II-2-1 - Les réactions additives

a) L'addition de NiO et TiO_2 peut conduire à la formation d'un oxyde double ; on sait qu'il se forme souvent, quand on met en présence un oxyde de

nature acide à côté d'un oxyde de nature basique, ce qui est le cas ici, respectivement pour TiO_2 et NiO.

Suivant LOSHKAVEV et SYCHEVA (17), un seul composé se forme dans le système NiO - TiO_2 entre 800 et 1300°C, c'est $NiTiO_3$. Dans le cas où il existe un excès de l'un des oxydes dans le mélange, celui-ci reste à l'état libre. Ces mêmes auteurs, plus récemment (18), ont étudié la cinétique de formation du titanate à différentes températures. L'énergie d'activation apparente est de 44 Kcal/mole, et dans l'intervalle de température 1000 - 1100°C, la vitesse de formation de $NiTiO_3$ obéit à la loi empirique :

$$W = \frac{18,8}{t(0,18 + 0,9 \log t)^2}$$, où t est le temps.

Pour en revenir à des considérations thermodynamiques, on a pour la réaction de formation du titanate (19) :

soit : $NiO + TiO_2 \rightleftarrows NiTiO_3$

$$\Delta H^\circ_{298} = -4,5 \pm 0,6 \text{ Kcal/mole}$$
$$\Delta H^\circ_{1273} = -3,9 \pm 0,4 \text{ Kcal/mole}$$

soit : $2\,Ni + 3\,TiO_2 \rightleftarrows 2\,NiTiO_3 + Ti$

$$\Delta H^\circ_{298} = -123,7 \pm 1,7 \text{ Kcal/mole}$$
$$\Delta H^\circ_{1273} = -120,4 \pm 0,6 \text{ Kcal/mole}$$

DATTA (20) a montré que le composé Ni_2TiO_4, ne peut exister et ne peut être obtenu par synthèse en chauffant le mélange d'oxydes entre 650 et 1600°C.

b) Corrélativement à la formation d'un oxyde double, on peut envisager la formation de solutions solides. Une différence notable dans les systèmes cristallins des oxydes NiO (c.f.c. a_0 = 4,1684 Å), et TiO_2 (quadratique a_0 = 4,5994 Å, c = 2,9581 Å) empêche la miscibilité totale, mais la grande similitude de rayons ioniques entre les ions Ni^{2+} et Ti^{4+} favorise certaines miscibilités partielles. C'est ainsi que TROPIN (21) constate une faible solubilité de NiO dans TiO_2 et de TiO_2 dans $NiTiO_3$ qui augmente avec la température.

II-2-2 : Les réactions d'échange

Les oxydes NiO et TiO_2 étant formés, on peut se demander quel est l'oxyde qui peut réagir sur l'autre métal. Soit donc :

$$2\ NiO + Ti \rightleftarrows TiO_2 + 2\ Ni$$

On a, aux températures considérées :

$$\Delta G^{o}_{773} = -192 + 78 = -114 \text{ Kcal/mole}$$
$$\Delta G^{o}_{1673} = -154 + 39 = -115 \text{ Kcal/mole}$$

II-3 - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDATION SELECTIVE

II-3-1 - Les coefficients de diffusion dans l'alliage et dans l'oxyde sont infiniment grands

Nous allons, dans un premier temps, faire abstraction de tout facteur cinétique et supposer qu'à tout moment les éléments de l'alliage sont en contact avec une quantité suffisante d'oxygène pour que les réactions (6) et (7) soient équilibrées. Dans l'hypothèse où les oxydes sont insolubles l'un dans l'autre, les équilibres de dissociation des oxydes s'écrivent :

$$2 < NiO > \rightleftarrows 2 << Ni >> + [O_2] \qquad (8)$$

$$< TiO_2 > \rightleftarrows << Ti >> + [O_2] \qquad (9)$$

en faisant intervenir dans l'écriture les phases en présence avec les conventions :

< A >	A pur dans sa phase
<< A >>	A en solution solide
[A]	A gazeux.

Si on désigne par :

- x_A^i et x_A^o les fractions molaires du corps A, respectivement à l'interface interne (métal/oxydes) et au coeur de l'alliage,

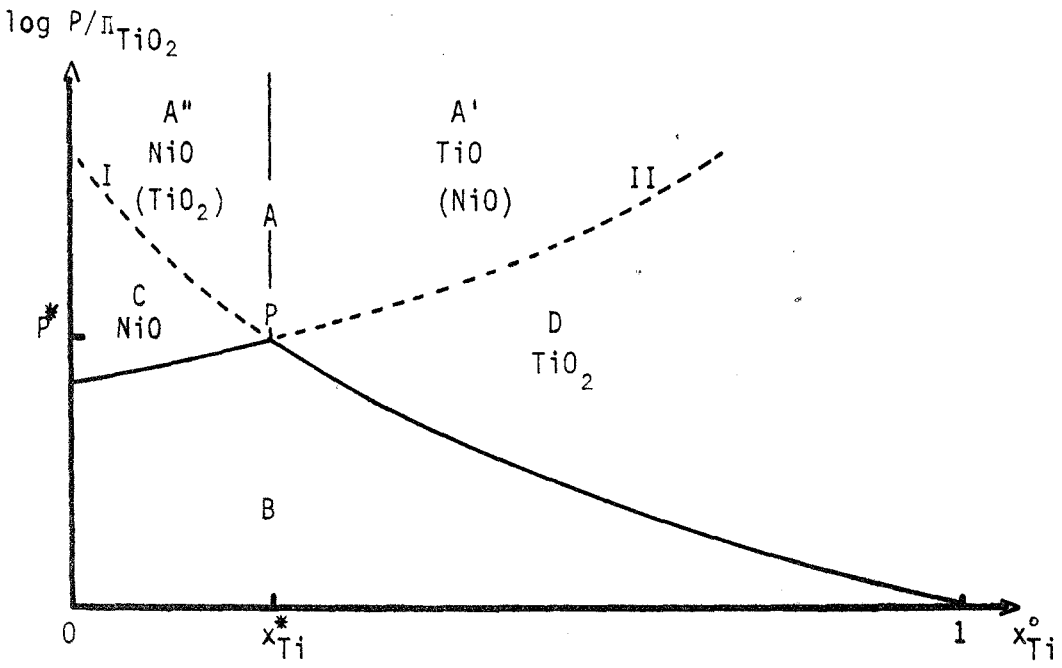


FIGURE 13

Allure des domaines d'équilibre des oxydes NiO et TiO_2

- Π_{AO} pression de dissociation de l'oxyde AO, l'équilibre étant écrit pour une mole d'oxygène,

- P pression d'oxygène de la phase gazeuse,

- P^i pression d'oxygène à l'interface interne.

En supposant la solution solide idéale (les activités sont assimilées aux fractions molaires), les conditions thermodynamiques d'équilibre à l'interface interne donnent les relations :

$$(x^i_{Ni})^2 \, P^i = \Pi_{NiO} \qquad (10)$$

$$x^i_{Ti} \, P^i = \Pi_{TiO_2} \qquad (11)$$

Comme les coefficients de diffusion sont très grands, $x^i_{Ni} = x^o_{Ni}$, c'est-à-dire que le nickel diffuse du coeur de l'alliage à travers celui-ci avec une très grande vitesse ($D^{Ni}_{Ni-Ti} = \infty$) ; de même, $x^i_{Ti} = x^o_{Ti}$ ($D^{Ti}_{Ni-Ti} = \infty$). A travers la couche d'oxydes, sans faire d'hypothèse sur sa morphologie, l'oxygène va aussi diffuser très rapidement, et on aura : $P^i = P$ ($D^o_O = \infty$).

Les relations (11) et (10) s'écrivent :

$$\log \frac{P}{\Pi_{TiO_2}} = - \log x^o_{Ti} \qquad (12)$$

et

$$\log \frac{P}{\Pi_{TiO_2}} = - 2 \log (1 - x^o_{Ti}) + \log \frac{\Pi_{NiO}}{\Pi_{TiO_2}} \qquad (13)$$

Traçons les courbes représentatives des fonctions ci-dessus en fonction de x^o_{Ti} ; elles représentent les pressions d'oxygène à l'équilibre, au-dessus d'une part de l'alliage Ni-Ti et de l'oxyde TiO_2 (courbe I) et d'autre part de l'alliage Ni-Ti et de l'oxyde NiO (courbe II) aux différentes températures. La figure 13 donne l'allure de ces fonctions. La courbe I sépare donc deux domaines, le domaine qui se trouve au-dessus d'elle, où TiO_2 est stable, car la réaction $Ti + O_2 \rightleftarrows TiO_2$ s'y produit de gauche à droite, et le domaine inférieur où TiO_2 est instable, la réaction étant déplacée vers la gauche. Il en est de même de la courbe II : au-dessus, NiO stable, au-dessous, NiO instable, la réaction $Ni + 1/2\ O_2 \rightleftarrows NiO$ évoluant dans un sens ou dans l'autre.

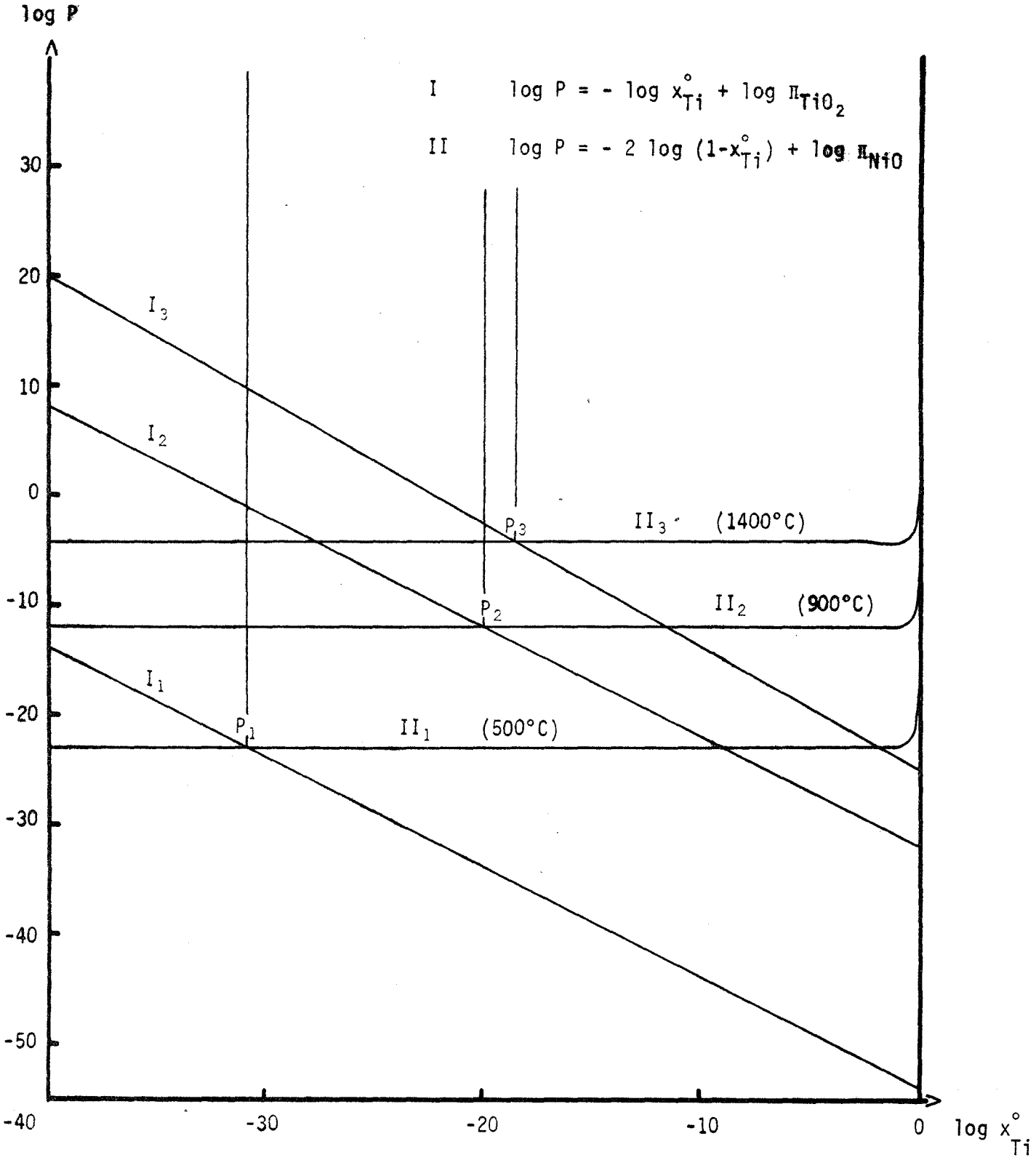


FIGURE 14

Limites des domaines d'équilibre des oxydes NiO et TiO_2
en supposant les coefficients de diffusion infinis

Il en résulte que ces deux courbes sécantes au point P (x^*_{Ti}, P^*) partagent le plan en quatre domaines :

Domaine A TiO_2 et NiO stables
Domaine B TiO_2 et NiO instables
Domaine C TiO_2 instable, NiO stable
Domaine D TiO_2 stable, NiO instable.

En fait, le domaine A se subdivise lui-même en deux, car la coexistence de NiO et de TiO_2 avec les métaux entraîne la réaction d'échange citée plus haut :

$$2\ NiO + Ti \rightleftarrows TiO_2 + 2\ Ni$$

En supposant non miscibles les deux oxydes, cette réaction va évoluer dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de la variation d'énergie libre, qui a pour expression :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT\ Ln \frac{(1 - x_{Ti})^2}{x_{Ti}}$$ à la température considérée.

Si $x > x^*_{Ti}$, la cinétique seule de la réaction qui évolue de la gauche vers la droite, déterminera les quantités relatives des deux oxydes. TiO_2 est donc stable dans ce domaine A', en présence d'une quantité plus ou moins importante de NiO.

Si $x < x^*_{Ti}$, la réaction évolue cette fois de droite à gauche, c'est le domaine A" de NiO avec TiO_2 en quantité variable.

En déduisant des diagrammes d'Ellingham, les valeurs de Π_{NiO} et de Π_{TiO_2}, aux différentes températures, on trace les courbes réelles qui définissent les conditions d'oxydation sélective du nickel ou du titane. La très faible valeur de Π_{TiO_2} (10^{-54} atm. à 500°C, 10^{-32} atm. à 900°C et 10^{-20} atm. à 1400°C), entraîne la quasi-disparition des domaines B, C et A"; ainsi que le montre la figure 14 représentant les domaines de stabilité des oxydes, calculés pour l'alliage Ni-Ti.

Pour une plus grande clarté dans la séparation des domaines, au lieu de tracer $\log P/\Pi_{TiO_2} = f(x^o_{Ti})$, nous avons utilisé les fonctions $\log P = f(\log x^o_{Ti})$.

Les droites $I_{1,2,3}$ d'équation $\log P = - \log x^{o}_{Ti} + \log \Pi_{TiO_2}$, représentent donc l'équilibre (7), aux températures de 500, 900 et 1400°C, les droites $II_{1,2,3}$ d'équation $\log P = - 2 \log (1 - x^{o}_{Ti}) + \log \Pi_{NiO}$, l'équilibre (6). Les coordonnées des points P d'intersection des droites I et II correspondent aux valeurs critiques x^{*}_{Ti} et P^{*} (Tableau IV).

	x^{*}_{Ti}	P^{*}
P_1 (500°C)	10^{-31}	10^{-23}
P_2 (900°C)	10^{-20}	10^{-12}
P_3 (1400°C)	$3\ 10^{-19}$	$5\ 10^{-5}$

TABLEAU IV

NOTA

On peut retrouver facilement les valeurs critiques x^{*}_{Ti} aux différentes températures à partir de l'expression de la variation d'énergie libre donnée plus haut. En effet, ΔG s'annule pour $x_{Ti} = x^{*}_{Ti}$, et on a :

$$\log \frac{(1 - x^{*}_{Ti})^2}{x^{*}_{Ti}} = \frac{\Delta G^{o}}{4,57\ T}$$

En remplaçant ΔG^{o} et T par leur valeur, il est aisé de vérifier que l'on retrouve les valeurs du tableau IV.

On en déduit pour l'intervalle $10^{-2} < x^{o}_{Ti} < 10^{-1}$, correspondant à la gamme de concentration de nos alliages, la limite des domaines D (formation exclusive de TiO_2) et A' (formation de TiO_2 avec NiO en quantité variable), les autres domaines ne pouvant exister. Ces résultats figurent dans le tableau V.

Température	*Formation de TiO_2 seul*	*Formation de TiO_2 (+ NiO)*
500°C	$P < 10^{-23}$ atm.	$P > 10^{-23}$ atm.
900°C	$P < 10^{-12}$ atm.	$P > 10^{-12}$ atm.
1400°C	$P < 5.10^{-5}$ atm.	$P > 5.10^{-5}$ atm.

TABLEAU V

Nous voyons que dans les conditions de pression de travail ($10^{-3} < P < 1$ atm) et quelle que soit la température, il ne faut pas s'attendre à une oxydation sélective ni du titane, ni du nickel, mais à la formation simultanée de TiO_2 et de NiO, le titane s'oxydant au détriment de NiO jusqu'à épuisement de celui-là, ensuite NiO se forme.

Tout notre raisonnement suppose que la pression extérieure P et la composition de l'alliage x^o_{Ti} sont imposées constantes. En fait, au cours de l'oxydation, la composition ne peut pas se maintenir constante et va évoluer. Ainsi, par exemple, si au départ, on se trouve dans la zone de fabrication de TiO_2 seul, la fraction molaire de titane diminue et le point représentatif de notre système se déplace sur une parallèle à l'axe des compositions jusqu'à ce qu'on arrive à la courbe d'équilibre (si la pression externe est supérieure à celle du point P), à ce moment commence l'oxydation du nickel en NiO. Il en sera de même, si on se trouve dans la zone de NiO seul ; l'équilibre se déplacera jusqu'à ce que commence l'oxydation du titane.

Nous avons fait cependant l'hypothèse que les coefficients de diffusion dans l'alliage et dans l'oxyde étaient infinis, or il n'en est pas ainsi ; l'oxygène va devoir diffuser au travers de la couche d'oxyde, le titane et le nickel au travers de l'alliage. C'est ainsi que les concentrations des réactants ne sont pas celles que nous avons supposées jusqu'à présent. On va donc voir, dans un paragraphe suivant, si nos prévisions sont affectées par ces considérations.

II-3-2 - Les coefficients de diffusion dans l'alliage sont finis

Les réactions de formation et de dissociation des oxydes supposent la diffusion des réactants vers les interfaces réactionnels, les fractions molaires pour ces équilibres devant tenir compte du gradient de concentration des constituants dans l'alliage. Les équilibres (10) et (11) font intervenir les grandeurs x^i_{Ni} et x^i_{Ti} qui ne sont plus égales à x^o_{Ni} et x^o_{Ti} respectivement.

Nous verrons dans le § II-4 que différents modes d'oxydation sont envisageables pour notre alliage ; pour simplifier, nous supposerons que la formation de la couche d'oxyde n'apporte que des modifications négligeables à la diffusion des particules diffusantes au sein du métal jusqu'aux interfaces réactionnels.

Nous supposerons que le nickel et le titane sont oxydés simultanément ; il va donc se créer un gradient de diffusion. Les coefficients de diffusion dans l'alliage sont respectivement donnés par les expressions :

$$D^{Ti}_{Ni-Ti} = 0{,}86 \exp(-61\,400/RT) \quad \text{selon SWALIN et MARTIN (22)}$$

$$D^{Ni}_{Ni-Ti} = 1{,}21 \exp(-66\,400/RT) \quad \text{selon SHINAEV (23)}$$

WAGNER (24) écrit la loi parabolique suivant la forme :

$$(\Delta x_{mét})^2 = 2\, k_c\, t$$

où k_c est la constante de corrosion et $\Delta x_{mét}$, la diminution d'épaisseur du métal ou de l'alliage.

La thermogravimétrie nous permet de mesurer les variations de masse par unité de surface de l'échantillon suivant la loi parabolique classique :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_p\, t$$

où Δm représente la variation de masse enregistrée, s la surface de l'échantillon, t le temps ; k_p s'exprime alors en $g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$.

Le calcul montre (voir Annexe I) que k°_c et k_p sont reliées par :

$$k^\circ_c = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{Ni}}{V_{NiO}}\right)^2 \left(\frac{M_{NiO}}{M_O\, \rho_{NiO}}\right)^2 k_p$$

V_{NiO} et V_{Ni} sont les volumes molaires de NiO et de Ni, M_{NiO} et M_O sont les masses molaires et atomique de NiO et de l'oxygène ; ρ_{NiO} la densité de NiO. La constante de corrosion du nickel k°_c s'exprime alors en $cm^2\ s^{-1}$.

Pour connaître les valeurs des fractions molaires x^i_{Ni} et x^i_{Ti} à l'interface réactionnel, il faut considérer le cas général de diffusion au travers d'une couche d'épaisseur variable. Ainsi la fraction molaire du nickel x_{Ni}, fonction de la distance X à la surface initiale et du temps, s'écrit (24) :

$$X_{Ni}(X,t) = x^{i}_{Ni} + (x^{o}_{Ni} - x^{i}_{Ni}) \frac{\mathrm{erf}\,|(X/2\sqrt{Dt})| - \mathrm{erf}\,|(\alpha/2\gamma)^{1/2}|}{1 - \mathrm{erf}\,|(\alpha/2\gamma)^{1/2}|}$$

Le symbole erf représente la fonction erreur, D est le coefficient de diffusion du nickel dans son oxyde NiO, tandis que α est le rapport des constantes de corrosion de l'alliage et du nickel pur k_c/k^{o}_{c}. L'expression précédente peut s'écrire :

$$\frac{x^{o}_{Ni} - x^{i}_{Ni}}{1 - x^{i}_{Ni}} = f\left[\left(\frac{\alpha}{2\gamma}\right)^{1/2}\right] = f(u) \qquad (14)$$

avec $f(u) = u\sqrt{\pi}\,\exp u^2\,(1 - \mathrm{erf}\,u)$.

Comme par hypothèse l'alliage est très riche en nickel, on a $\alpha \sim 1$. Ceci suppose que la couche d'oxyde externe se comporte comme la couche de NiO pur, ce qui est vrai en première approximation, comme le montrera le § III-4-2 relatif à la morphologie des couches observées.

Avec $u = \left(\frac{1}{2\gamma}\right)^{1/2}$, l'expression (14) devient :

$$x^{i}_{Ni} = \frac{x^{o}_{Ni} - f(u)}{1 - f(u)}$$

Nous avons rassemblé dans le tableau VI les valeurs numériques nécessaires au calcul de l'expression (14).

T°C	k_p $g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$	k^{o}_{c} $cm^2\ s^{-1}$	D^{Ni}_{Ni-Ti} $cm^2\ s^{-1}$	γ	u
500	$3,60\ 10^{-13}$	$1,03\ 10^{-13}$	$1,31\ 10^{-19}$	$1,27\ 10^{-6}$	$6,28\ 10^{2}$
900	$4,86\ 10^{-4}$	$1,39\ 10^{-4}$	$3,84\ 10^{-13}$	$2,76\ 10^{-9}$	$1,35\ 10^{4}$
1400	$7,20\ 10^{-2}$	$2,06\ 10^{-2}$	$2,09\ 10^{-9}$	$1,01\ 10^{-7}$	$2,22\ 10^{3}$

TABLEAU VI

Les valeurs de k_p sont indiquées dans le chapitre suivant où nous avons pris des valeurs moyennes.

k_c^o est donné par l'expression numérique :

$$k_c^o = 0{,}286\ k_p \qquad \text{(Voir annexe I)}$$

On constate que $u >> 1$; dans ce cas, on peut écrire :

$$1 - \text{erf}\ u \neq \frac{1}{\sqrt{\Pi}}\ \frac{\exp(-u^2)}{u}$$

Ceci entraîne $f(u) \neq 1$. On a alors $x_{Ni}^i \neq x_{Ni}^o$. On est ramené au cas précédent où les coefficients de diffusion sont considérés comme infinis.

Dans les conditions d'expérience, pour une pression d'oxygène comprise entre 1 et 300 torrs, et pour une concentration en titane comprise entre 0 et 8 % en atomes, nous devons donc prévoir une oxydation simultanée du nickel et du titane.

REMARQUE :

Nous avons assimilé, dans ces derniers calculs, P^i et P, en fait, la pression P^i à l'interface oxyde-métal peut être notablement différente de la pression partielle P établie au-dessus de l'éprouvette d'oxydation. Cependant, pour $P > 1$ torr, nous sommes certains que P^i ne peut atteindre 5.10^{-5} atmosphère qui est la condition d'oxydation sélective du titane. Nos conclusions ne sont pas modifiées, et ceci permet de justifier l'approximation que nous avons faite.

II-4 - MODES D'OXYDATION

II-4-1 - Morphologie des couches d'oxydes

La méthode la plus importante pour avoir une connaissance de la constitution physique et chimique d'une couche d'oxyde est sans doute la méthode métallographique sur coupe polie. Cependant, il apparaît qu'elle ne peut être révélatrice que si l'on a auparavant pris connaissance des diverses réactions qui peuvent se produire dans l'état solide, celles-ci pouvant être tout à fait variables suivant la composition de l'alliage, l'affinité des éléments pour l'oxygène, les vitesses de diffusion à travers les oxydes ou l'alliage, et la possibilité de réaction à l'intérieur des phases et aux interfaces de la couche.

Si l'on se reporte à la classification établie par BENARD et MOREAU (27), l'alliage appartient à la classe II : les deux éléments constitutifs se transforment en oxydes dans les conditions de l'expérience, comme on l'a montré dans les paragraphes précédents de ce chapitre.

Les différents cas possibles relatifs à la classe considérée, et compatibles avec les connaissances physico-chimiques que nous avons de l'alliage, sont fonction de plusieurs paramètres ; ce sont :

- la composition de l'alliage. Dans notre cas, on sait que la concentration en titane varie de 0 à 8,2 % en atomes ;

- la température d'oxydation ; l'intervalle étudié aura pour limites 500 et 1000°C ;

- le temps d'oxydation ;

- la pression d'oxygène que nous ferons varier de 1 à 300 torrs. Elle se trouvera ainsi toujours être supérieure aux pressions de dissociation des oxydes quelle que soit la température.

Dans le cadre de la classification précédente, nous pouvons donc envisager les cas suivants.

a) Groupe II_A

Supposons dans un premier temps, que les conditions d'expérimentation sont telles que les deux oxydes ne réagissent pas l'un sur l'autre pour créer une phase commune ; nous sommes alors dans le cas du groupe II_A. Comme l'élément d'addition est beaucoup plus oxydable que le métal de base, on a toujours l'inégalité :

$$P_{O_2} > \Pi_{NiO} > \Pi_{TiO_2}$$

nous sommes alors dans le cas II_{A_1} de la classification. Suivant la tendance de TiO_2 à coalescer et à diffuser, on peut envisager raisonnablement la morphologie des couches suivant les schémas rassemblés dans la figure 15.

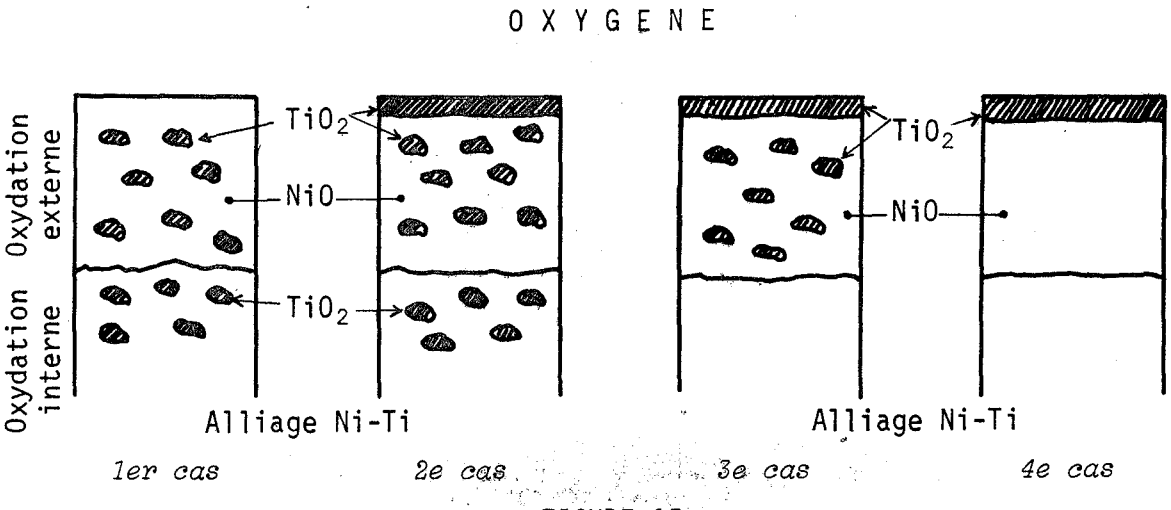


FIGURE 15

Cas II_{A_1} des types de morphologie suivant BENARD (27)

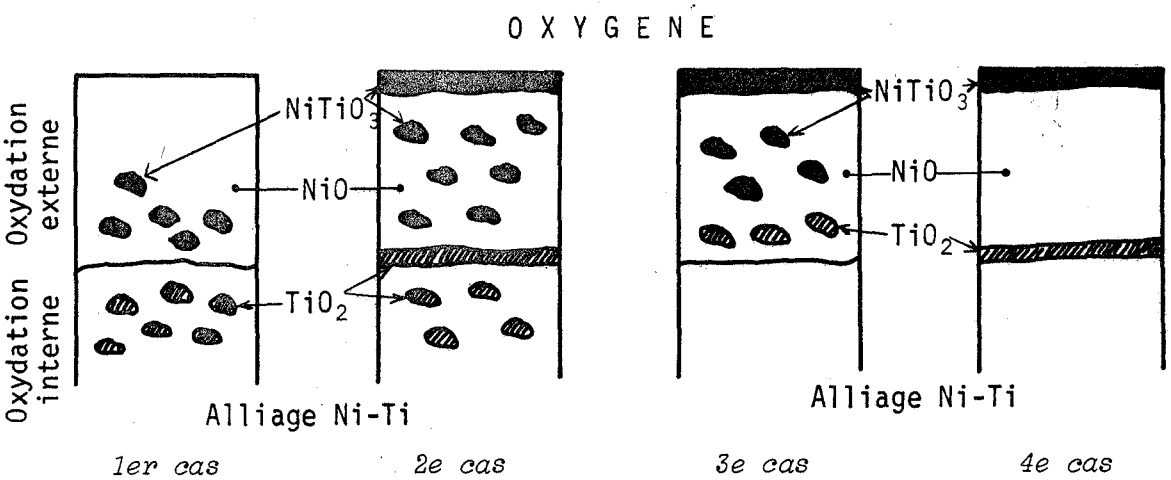


FIGURE 16

Cas II_{B_2} des types de morphologie suivant BENARD

Les premier et deuxième cas mettent en évidence une couche d'oxydation interne conformément aux observations de J.S. WOLF (15). En effet, les deux éléments ne se combinent pas à l'oxygène avec la même vitesse, et l'élément titane qui réagit le premier se trouve enrobé sous forme d'oxyde dans la matrice métallique constituée par le nickel. Nous n'envisageons pas la formation de couches poreuses observées par RAPP (28) lors d'oxydation d'alliages présentant une couche d'oxydation interne et justifiées par la théorie de la dissociation (association de lacunes).

Nous serons en présence des trois derniers cas si les ions Ti^{4+} sont susceptibles de diffuser rapidement et s'ils ont tendance à se rassembler. Cette formation d'une couche continue externe est caractéristique des alliages autoprotecteurs. Il faut, en outre, pour que de telles morphologies s'observent, que la couche externe soit constituée par un composé suffisamment stable à haut point de fusion, ce qui est le cas de TiO_2 (T_f = 1870°C).

De nombreuses publications sur l'oxydation de l'alliage Ni-Cr nous laissent penser qu'il pourrait y avoir une certaine similitude avec l'oxydation de l'alliage Ni-Ti. En effet, on peut constater un grand nombre de points communs entre le titane et le chrome :

- grande affinité pour l'oxygène

$$\Delta G^{\circ}_{773}\ (TiO_2) = -\ 192\ \text{Kcal/mole}$$
$$\Delta G^{\circ}_{773}\ (Cr_2O_3) = -\ 149\ \text{Kcal/mole},$$

énergies libres standard supérieures à celle du Ni :

$$\Delta G^{\circ}_{773}\ (NiO) = -\ 78\ \text{Kcal/mole}.$$

- les oxydes TiO_2 et Cr_2O_3 sont tous deux acides et semi-conducteurs de type n.

- les ions Cr^{3+} et Ti^{4+} ont des rayons ioniques voisins :

$$Ti^{4+} = 0{,}68\ \text{Å}$$
$$Cr^{3+} = 0{,}63\ \text{Å}$$

- la valence de ces ions est supérieure à celle du nickel.

- ils donnent tous deux des oxydes mixtes $NiTiO_3$ et $NiCr_2O_4$.

Dans le cas d'oxydation de l'alliage Ni-Cr, DAVIS et GRAHAM (10) ont observé la formation d'une couche continue mince, non pas à l'interface gaz-oxyde externe, mais à l'interface oxyde externe-oxyde interne. On peut donc supposer un phénomène identique dans le cas de l'alliage Ni-Ti, ce qui dédoublerait les trois derniers cas.

b) Groupe II_B

Nous nous trouvons dans ce cas lorsque deux cations s'associent à l'anion O^{2-} pour former un oxyde double. Les paragraphes précédents nous permettent d'envisager une telle éventualité, qui est même d'ailleurs fortement probable. Les oxydes NiO et TiO_2 étant considérés comme pratiquement insolubles, seul le cas II_{B_2} est possible. La figure 16 rassemble quelques types de morphologie possibles, un grand nombre pouvant être obtenu en modifiant les positions respectives des couches continues et discontinues, la seule condition thermodynamique imposée étant la position plus externe de l'oxyde double par rapport à l'oxyde simple TiO_2.

II-4-2 - Influence des différents facteurs de la réaction sur la morphologie des couches d'oxydes

a) Influence de la concentration

L'exemple frappant est celui des alliages Ni-Cr. Pour des teneurs en chrome inférieures à 6 %, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 précipite dans l'alliage, le spinelle $NiCr_2O_4$ est noyé dans NiO de la couche externe et la réaction se continue jusqu'à destruction complète du support. Quand le pourcentage en chrome est supérieur à 6 %, la vitesse d'oxydation diminue considérablement et, pour une addition de 20 %, la réaction devient négligeable à 1000°C. L'étude micrographique des pellicules formées sur ces alliages et l'analyse des phases montrent qu'elles sont constituées en majeure partie des oxydes $NiCr_2O_3$ et Cr_2O_3 en couches parallèles continues, caractère qui semble à l'origine du pouvoir autoprotecteur de ces alliages.

La remarque concernant la similitude entre le titane et le chrome nous laisse penser que la concentration puisse jouer un rôle important sur la morphologie des couches, bien qu'elle soit dans notre cas très limitée dans ses variations.

b) Influence de la température

On sait que la température a l'effet inverse de la concentration, qu'une élévation de celle-ci favorise le passage d'une couche continue à une couche discontinue.

c) Influence de la pression d'oxygène

Comme on l'a signalé, la pression partielle d'oxygène est un facteur important dont la variation peut modifier, dans certains cas, entièrement le processus d'oxydation d'un alliage de composition donnée. Ce facteur permet de définir l'existence d'un seul ou de deux oxydes en relation avec les affinités respectives des deux éléments constitutifs de l'alliage et par là-même, le type de morphologie dans lequel l'ensemble du processus doit être rangé. Dans notre cas, nous avons vu dans ce chapitre que l'influence de la pression ne peut jouer pour ce qui est de l'oxydation sélective d'un seul élément, mais il ne faut pas pour autant négliger ce facteur qui est susceptible de nous donner des renseignements précieux sur la nature des particules diffusantes. Ce problème sera donc abordé par la suite d'une manière beaucoup plus approfondie.

d) Morphologie de l'interface alliage-oxyde interne

Ce problème a été abordé par C. WAGNER (29) avec beaucoup de clarté. Suivant que le phénomène régulateur de la diffusion est la diffusion de Ni^{2+} et de Ti^{4+} dans les oxydes ou dans l'alliage, on peut s'attendre à un interface alliage-oxyde interne de profil rectiligne ou au contraire de profil sinueux et tourmenté.

- CHAPITRE III -

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION

III-1 - APPAREILLAGE - MODE OPERATOIRE

De nombreuses méthodes permettent de suivre les cinétiques des réactions gaz-solide. Dans le cas d'oxydation des métaux et alliages, il faut convenir que la thermogravimétrie est maintenant une méthode universellement utilisée. Conjointement à d'autres techniques que nous exposerons par la suite, c'est celle que nous avons choisie.

Nous avons utilisé une thermobalance "MTB 10-8" des Ets "SETARAM", sa sensibilité est de 10^{-7} g, elle est complétée d'un tarage électromagnétique et d'un décaleur d'origine. Le chauffage se fait au moyen d'un four symétrique "FS 10" 1000°C contrôlé par une régulation "SETARAM PRT 3000". Un enregistreur potentiométrique "SEFRAM GEPERAC" à deux plumes trace les variations de masse et de température. Cette dernière est mesurée au moyen d'un thermocouple placé à proximité immédiate de l'échantillon, à l'intérieur du tube laboratoire.

Le système de contrôle de l'atmosphère est classique : pompes à vide primaire et secondaire. La mesure de pression se fait par jauge "Pirani" pour les basses pressions et jauge "Diavac" à membrane de "LEYBOLD" pour les pressions plus élevées. Deux balayages à l'argon qualité "U" assurent une atmosphère dont la pression partielle en oxygène est négligeable ; en effet, on n'enregistre pas de variation de masse de l'échantillon à 900°C dans cette atmosphère sur la plus grande sensibilité de la balance. On peut donc attendre un parfait équilibre thermique avant d'admettre l'oxygène (qualité "N 48") dans l'enceinte à la pression désirée.

III-2 - OXYDATION DU NICKEL PUR

La bibliographie relative à l'oxydation du nickel pur, met en évidence l'importance considérable relative à la pureté de ce métal. C'est ainsi que KUBASCHEWSKI et GOLDBECK (30) résumant et discutant les travaux antérieurs à 1948,

relatifs à des nickels dont le total des impuretés est situé entre 0,3 % et 2 %, trouvent des constantes paraboliques d'oxydation variant du simple au décuple, les valeurs les plus basses correspondant aux nickels les plus purs.

La base de nos alliages étant constituée de nickel très pur (99,97 %), nous avons voulu dans un premier temps, comparer nos résultats relatifs à la cinétique d'oxydation de ce métal avec les résultats les plus récents publiés à ce jour.

Dans un second temps, il est intéressant, et c'est là notre but, de voir l'influence de certains éléments d'addition. Cette étude a déjà été entreprise pour quelques éléments, en particulier le chrome, le manganèse et le cobalt (27).

III-2-1 - Bibliographie

Depuis 1923, le nombre de publications relatives à l'oxydation du nickel dans l'air ou dans l'oxygène n'a cessé de croître. Si la loi parabolique est à peu près unanimement reconnue comme régissant la cinétique du phénomène (intervalle 600-1400°C), de nombreuses divergences existent quant à la valeur de cette constante parabolique et quant au mécanisme de la réaction.

Dans le tableau VII, nous avons récapitulé l'ensemble des résultats concernant la cinétique de la réaction entre 600 et 1400°C ; nous y avons apporté divers renseignements relatifs aux conditions opératoires.

On constate, dans les méthodes d'investigation employées, que l'analyse thermogravimétrique est presque toujours adoptée. Les mesures métallographiques complètent heureusement les informations précédentes. Dans les diverses publications qui paraissent actuellement, il faut admettre que la microsonde de CASTAING est une méthode qui prend une place de plus en plus importante lors de l'étude de la morphologie des couches. Si la nécessité de telles investigations ne se fait pas sentir pour les métaux simples, il n'en va pas de même pour les alliages où plusieurs éléments sont susdeptibles de produire de très nombreux oxydes qui souvent réagissent entre eux pour former des oxydes doubles. Nous reviendrons sur cette méthode lors de l'oxydation de l'alliage nickel-titane, objet de notre présente étude.

La pureté du métal joue un rôle prépondérant dans l'oxydation du nickel, et la récapitulation des résultats des dernières années est significative. La figure 17 concernant les variations de la constante parabolique en fonction de l'inverse de la température absolue, permet de mettre en évidence les énergies d'activation relatives au processus. Comme nous l'avons mentionné plus haut, certains éléments sont responsables de l'augmentation d'oxydabilité du nickel ; ceci est conforme à la théorie de WAGNER-HAUFFE (51) selon laquelle la vitesse d'oxydation de métaux donnant lieu à des pellicules de semi-conducteur présentant un défaut de métal, est accrue par l'addition de cations à valence plus élevée et inversement. Il en résulte que ce sont les résultats les plus anciens qui montrent la plus grande oxydabilité du nickel à cause du manque de pureté du métal (les impuretés étant toujours dans un état de valence supérieur ou égal à deux). Les résultats postérieurs à 1950 concernant des nickels très purs sont très sensiblement inférieurs en ce qui concerne la valeur de cette constante parabolique.

Nous avons précisé la pression d'oxygène relative aux différentes expérimentations. Si les lois trouvées sont variables d'un auteur à l'autre, aucun ne met en évidence une influence de la pression pour les températures inférieures à 1000°C. C'est ainsi que les résultats les plus récents de BERRY et PAIDASSI (41) montrent des lois d'oxydation identiques, lorsque la température ne dépasse pas 1000°C, qu'elles soient conduites sous atmosphère d'oxygène (760 torrs, ou sous air (152 torrs d'oxygène).

L'histoire de l'échantillon et son état de surface a aussi une importance plus ou moins grande suivant les auteurs, certains trouvant une oxydabilité différente suivant le tronçonnage, le dégazage, le recuit et le polissage (34)(35), alors que d'autres (41) ne constatent aucune incidence de ces paramètres. Nous pensons que ces divergences proviennent d'un état de surface variable quant à son degré d'écrouissage, et qu'il suffit de l'éliminer pour pouvoir s'affranchir complètement de ce facteur. Nous avons suffisamment approfondi la question au chapitre I, nos expériences ayant confirmé notre point de vue.

III-2-2 - Travail expérimental

a) Influence de la température

La figure 18 représente les courbes cinétiques relatives à l'oxydation du nickel pur sous une pression d'oxygène de 20 torrs. Certaines difficultés relatives

AUTEURS	*REF.*	*METHODES*	*PURETE Ni*	*PRESSION O_2*	k_p $mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$	*ENERGIE D'ACTIVATION*	*TRAITEMENT DE SURFACE*	*OBSERVATIONS*
KUBASCHEWSKI et GOLDBECK (1948)	(30)	Méthodes variées	97 à 99,7 %	variées	1400°C 1,11 10^{-2} 700°C 5,56 10^{-6}	700-1400°C 45 Kcal	Variés	Moyenne des résultats av. 1948
MOORE et LEE (1952)	(31)	Méthode volumétrique	99,8 %	100 mm	900°C 5,56 10^{-6} 600°C 2,78 10^{-8}	400 - 800°C 38,4 Kcal	Préoxydation 6h polissage chim.	
FREDERIK et CORNET (1955)	(32)	Mesure de variation de masse finale	99,95 %		1400°C 2,22 10^{-3} 800°C 1,39 10^{-6}	800-1400°C 51 Kcal		Méthode un peu simpliste
ZIMA (1957)	(33)	Mes. périod. de masse	99,95 %	760 mm	1260°C 3,41 10^{-3} 980°C 1,14 10^{-4}	980-1260°C 45,1 Kcal	polissage électrolytique	Lim. sens. à la pres. O_2 = 1 atm.
GULBRANSEN et ANDREW (1954, 57, 58)	(34)	Thermo-gravimétrie	99,95 %	76 mm	1050°C 4,8 10^{-4} 900°C 1,94 10^{-5} 550°C 1,08 10^{-8}	900-1050°C 68,3 Kcal 550 - 900°C 41,2 Kcal	Préoxydation 600°C	
SARTELL et Li (1961)	(35)	"	99,98 %	760 mm		950-1200°C 67 Kcal	recuit et poli chimiquement	
BAUR, BARTLETT et DNG (1963)	(36)	"	99,7 %	6,5 10^{-3} à 20,4 atm		1000-1200°C 50 Kcal	recuit et poli mécaniquement	Pas d'influence pr. > 1 atm. loi $P_O^{1/4}$ < 1 atm.
PHILLIPS (1963)	(37)	"	99,90 %		1300°C 1,95 10^{-3} 850°C 1,95 10^{-6} 730°C 2,78 10^{-7}	700-1300°C 38 Kcal	Ni fritté recuit 5 h 900°C H_2	Influence très faible de la pression

WOOD et WRIGHT (1965)	(38)	Thermograv. Métallogr. Microsonde	99,97 %	air (152 mm)	1300°C 5,18 10^{-4} 1000°C 6,24 10^{-5} 700°C 1,04 10^{-8}		polis. électro. infl. trait. de surface	
FUEKI et WAGNER (1965)	(39)	Thermo-gravimétrie	99,91 %	1,35 10^{-4} à 1 atm	pour pr. 76 mm 1400°C 3,5 10^{-3} 900°C 1,5 10^{-5}	900-1400°C 42,5 Kcal	poli mécaniquement recuit H_2 550°C	Loi de pression pour T > 1000°C
VAN DEN BROEK et MEIJERING (1968)	(40)	"	99,98 %	air (152 mm)	1000°C 1,3 10^{-4}	800 - 950°C 20 Kcal 950-1100°C 50 Kcal	recuit N_2 10 % H_2	
BERRY et PAIDASSI (1968)	(41)	"	99,975 % (Ni II)	760 mm et air (152 mm)	1400°C 1,37 10^{-2} 1000°C 7,40 10^{-5} 600°C 1,10 10^{-6}	1000-1400°C 57 Kcal 600-1000°C 24 Kcal	variés	pas d'influence de la pression pour T < 1000°C
NOS RESULTATS		"	99,97 %	20 mm	928°C 1,47 10^{-4} 835°C 1,56 10^{-5} 630°C 1,17 10^{-6}	835 - 928°C 64 Kcal 630 - 835°C 25 Kcal	poli électro-lytiquement	

TABLEAU VII

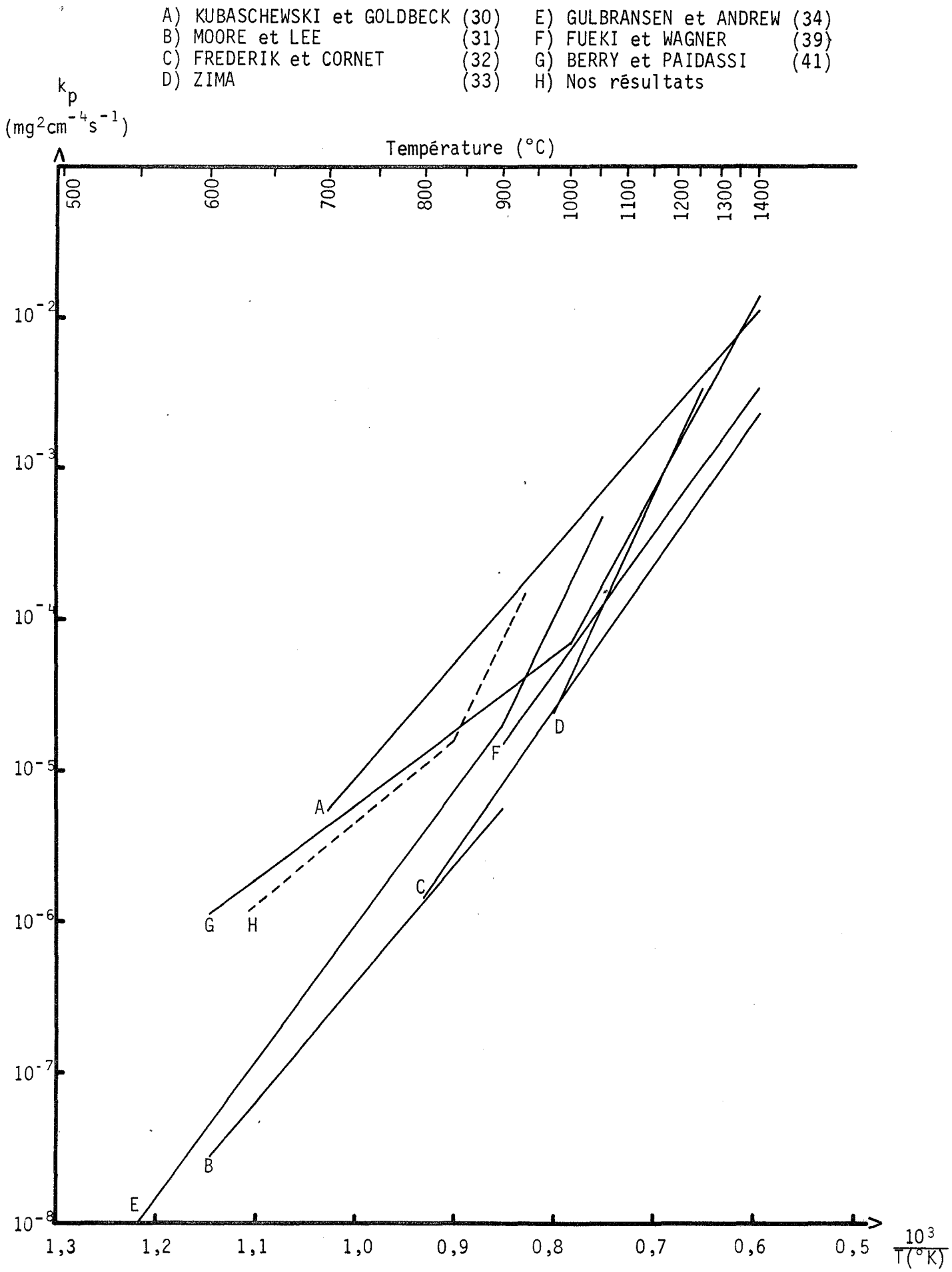


FIGURE 17

Variations de la constante parabolique en fonction de l'inverse de la température pour le nickel pur

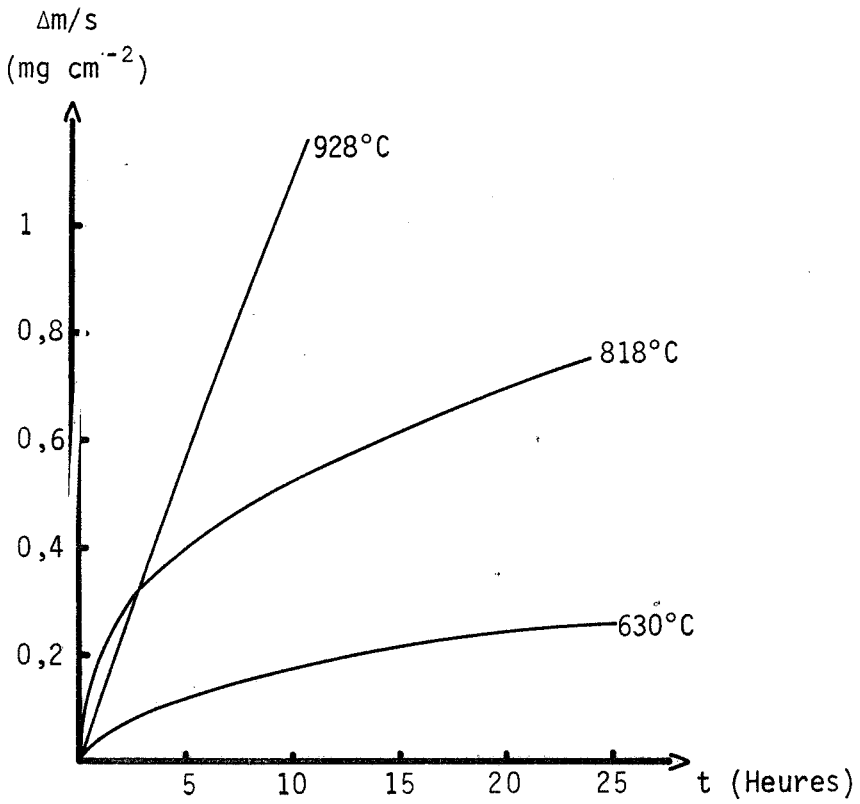


FIGURE 18

Allure des courbes cinétiques de l'oxydation du nickel pur sous une pression d'oxygène de 20 torrs

à la reproductibilité des résultats ont été signalées par la presque totalité des chercheurs étudiant l'oxydation par thermogravimétrie ; les courbes cinétiques publiées sont très souvent la moyenne de trois ou quatre expériences conduites dans les mêmes conditions.

Cette étude sur le nickel pur n'ayant pour nous qu'une simple valeur de vérification, nous n'avons pas cherché à obtenir une grande précision dans la détermination des valeurs expérimentales. Les résultats sont néanmoins très proches de ceux des autres auteurs dont les travaux sont récents.

b) Régimes d'oxydation

Si l'on trace les carrés des variations de masse (rapportées à l'unité de surface), en fonction du temps, les points s'alignent sur deux périodes, dont les durées sont en moyenne :

- de 2 h à 10 h
- de 15 h à 24 h.

La pente de la deuxième partie linéaire est plus grande que celle de la première.

Nous avons déterminé d'après les tracés précédents $(\frac{\Delta m}{s})^2 = f(t)$, les pentes pour les deux régimes paraboliques successifs ($mg^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$) ; leur moyenne a été reportée sur la figure 17. On constate que nos résultats sont assez proches de ceux de PAIDASSI et BERRY (41) aussi bien en ce qui concerne les valeurs des constantes paraboliques que les énergies d'activation. Pour ces auteurs, la courbe d'Arrhénius est constituée de deux segments de droites qui se coupent à une température de 900-1000°C suivant la pureté du métal mis en oeuvre. Dans notre cas, cette température se situe autour de 850°C. Nous justifierons ces divergences par la suite.

c) Morphologie des couches

L'observation des éprouvettes de nickel soumises à l'oxydation suggèrent quelques remarques intéressantes quant à l'aspect du protoxyde de nickel (NiO) formé en surface :

- la couleur évolue suivant la température ; gris-vert (600°C) jusqu'à vert foncé (950°C) en passant par des intermédiaires vert clair ;

- la couche est parfaitement adhérente et brillante pour NiO formé à 600°C, alors que lorsque la température augmente, une nouvelle couche se forme au-dessus de la précédente. Elle est plus claire, son adhérence est faible, elle se détache très facilement.

III-2-3 - Interprétation

Les résultats précédents nous montrent que :

- l'oxydation isotherme du nickel obéit à une loi parabolique (nous l'admettrons en première approximation, bien que les régimes ne soient pas absolument purs) ;

- l'énergie d'activation du processus réactionnel dans l'intervalle 600-850°C est de 25 Kcal/mole, et dans l'intervalle 850-950°C de 64 Kcal/mole.

- la ou les pellicules d'oxyde sont formées exclusivement de protoxyde pouvant se présenter sous des aspects différents.

Nous pouvons en déduire que les couches de NiO sont protectrices, l'étape limitante de l'oxydation est par conséquent la diffusion des ions.

a) Justification de la cinétique : structure en défauts de NiO.

La représentation schématique de la structure de NiO (Fig. 19), montre que les défauts de structure sont constitués par des lacunes cationiques représentées $< >^{2-}_{2+}$ suivant la formulation de J. BESSON (42). Ceci est en accord avec le fait que NiO est un semi-conducteur de type p. Pour que l'équilibre des charges électriques soit respecté, on constate que l'existence de ces lacunes entraîne la formation d'ions trivalents Ni^{3+} à raison de deux par lacune de nickel.

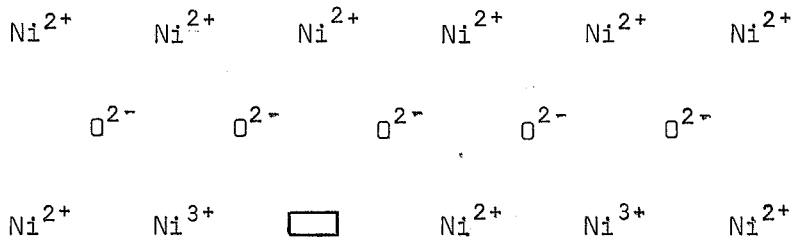


FIGURE 19

Schéma de la structure en défauts de NiO

On peut donc avoir les schémas suivants :

$$Ni_{1-x}O \equiv (1-3x) < Ni^{2+} >^{O}_{2+} + < O^{2-} >^{O}_{2-} + 2x < Ni^{3+} >^{+}_{2+} + x < >^{2-}_{2+} \quad (15)$$

$$Ni_{1-x}O \equiv (1-2x) < Ni^{2+} >^{O}_{2+} + < O^{2-} >^{O}_{2-} + x < Ni^{3+} >^{+}_{2+} + x < h^{+} >^{-}_{2+} \quad (16)$$

$$Ni_{1-x}O \equiv (1-x) << Ni^{2+} >^{O}_{2+} + < O^{2-} >^{O}_{2-} + x < 2\,h^{+} >^{O}_{2+} \quad (17)$$

Dans le premier cas, la lacune est doublement ionisée, on peut aussi imaginer que les trous d'électrons sont piégés dans la lacune, ce qui est représenté par les équations (16) et (17).

Le degré d'ionisation des lacunes a été sujet à de nombreuses controverses ; l'hypothèse de lacunes simplement ionisées de FUEKI et WAGNER (39) semble la plus probable. Elle est confirmée par le fait que la conductivité électrique croît comme la racine quatrième de la pression d'oxygène si celle-ci est supérieure à 10^{-4} atmosphère (43). Cette hypothèse est aussi celle de CHOI et MOORE (44) comme résultats d'études sur l'autodiffusion de Ni dans NiO. Bien que des publications récentes comme celle de BERRY et PAIDASSI (41) fassent encore état de lacunes à ionisation double, conformément à l'équation (15) et essaient de le justifier, la majorité des travaux publiés au cours des deux dernières années, semblent opter au contraire, pour le mécanisme illustré par l'équation (16).

Récemment un modèle a été proposé par BRIDGES et FASSEL Jr (45) pour le système O_2-NiO-Ni qui illustre les mouvements des défauts dans NiO et qui justifie parfaitement l'hypothèse de lacunes à simple ionisation.

Ce modèle n'est qu'une application du modèle théorique très général proposé par SOUSTELLE (47) concernant les demi-réactions d'interfaces externe et interne.

Trois étapes dans le mouvement des défauts sont envisagées :

- Formation et migration d'un trou.

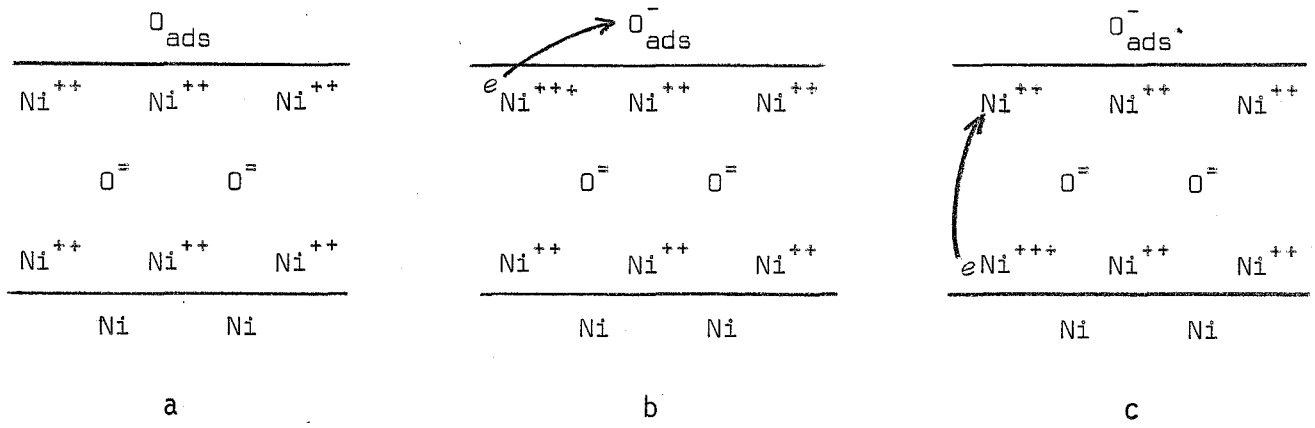


FIGURE 20

Formation et migration d'un trou d'électron dans NiO

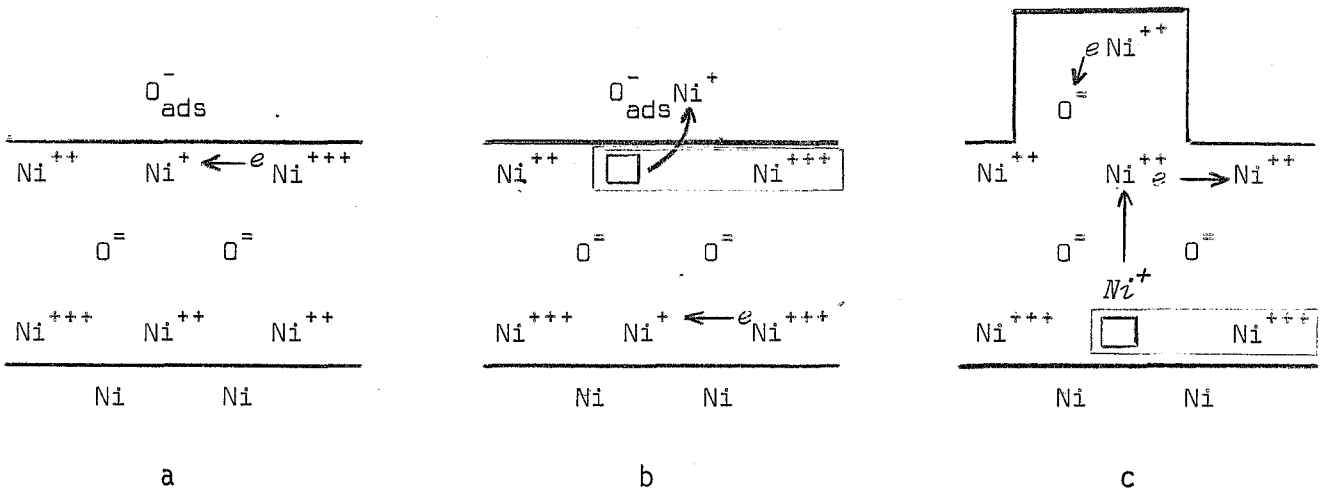


FIGURE 21

Formation et migration d'une lacune dans NiO

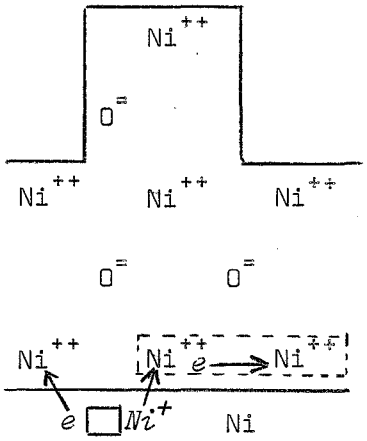


FIGURE 22

Neutralisation des défauts dans NiO

Dans la figure 20 a, un atome d'oxygène est adsorbé à la surface de l'oxyde ; dans la figure 20 b, il accepte un $\bar{e}$ d'un ion Ni^{2+} formant ainsi un ion O^- et d'une façon concommitante un trou d'$\bar{e}$ sous la forme de Ni^{3+}. Selon MORIN (46), la réaction $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + \bar{e}$ met en jeu 7,6 eV dans NiO pur. Le schéma 20 c montre la migration du trou à partir des sites Ni^{2+} sous-jacents. Cette migration est accompagnée d'un lent mouvement en sens inverse de lacunes chargées négativement afin de maintenir l'électroneutralité à travers l'oxyde.

- Formation et migration d'une lacune.

Dans la figure 21 a, deux ions Ni^{2+} adjacents à un O^- adsorbé échangent un électron pour former Ni^+ et Ni^{3+}. L'énergie requise pour la réaction $2\ Ni^{2+} \rightarrow Ni^+ + Ni^{3+}$ est d'environ 3,6 eV ; dans la figure 21 b, l'ion Ni^+ se lie avec l'O adsorbé formant ainsi dans le réseau la lacune à charge simple qui est en fait l'association d'un trou d'$\bar{e}$ et d'une lacune cationique. La figure 21 c montre la formation d'une nouvelle couche moléculaire d'oxyde, le groupe $Ni^-...O^-_{ads}$ échangeant un $\bar{e}$ pour devenir les ions O^{2-} et Ni^{2+} qui constituent le réseau ; ceci peut s'écrire avec les notations précédentes :

$$(Ni^-...\ O^-)_{ads} \rightarrow \langle O^{2-} \rangle^{O}_{2-} + \langle Ni^{2+} \rangle^{O}_{2+}$$

La réaction inverse $O^{2-} + Ni^{2+} \rightarrow O^- + Ni^+$ demande une énergie de 3,9 eV. Pendant ce temps, les lacunes migrent vers l'interface métal-oxyde comme le montre le schéma.

- Neutralisation des défauts.

Comme le montre la figure 22, à l'interface métal-oxyde, les défauts sont neutralisés par le passage d'un atome de Ni du métal dans l'oxyde. Spécifiquement, un électron est transféré vers le trou Ni^{3+} pendant qu'un ion Ni^+ occupe la lacune cationique et cède un électron au Ni^{3+} qui lui est associé. La lacune résultant de ce passage peut migrer à l'intérieur du métal et s'absorbe au niveau d'un joint de grain (48)(49).

b) Problème de la discontinuité de l'énergie d'activation à 850°C.

Comme nous l'avons constaté dans le § III-2-2, la courbe d'Arrhénius $K = f(1/T)$, est constituée par deux segments de droite se raccordant pour une

température voisine de 850°C. Pour les basses températures, la pente de la droite est faible (25 Kcal), alors que pour les températures supérieures à 850°C, elle est beaucoup plus forte (64 Kcal). Il s'agit d'interpréter la forme de cette courbe et en particulier de trouver l'origine de la brisure.

Il faut dire qu'un tel phénomène a été mis en évidence par quelques auteurs et pour des températures différentes : GULBRANSEN (34) à 900°C, VAN DEN BROEK et BERRY (40, 41) à 950°C ; ils trouvent donc une température critique supérieure de 50 à 100°C à celle que nous avons trouvée. Quand on connaît la difficulté de mesurer la température au voisinage immédiat de l'échantillon, à cause du gradient considérable existant dans la presque totalité des fours, on peut penser que c'est là que réside la source d'erreurs. C'est pour minimiser de telles erreurs, que nous avons placé le thermocouple dans l'enceinte même, à quelques millimètres de l'éprouvette.

Cependant, ceci n'est peut-être pas la seule explication car des travaux très récents comme ceux de KARAKOZOV (50) constatent la brisure pour une température aussi basse que 450°C.

Il faut constater que cette brisure, sans remettre en cause le mécanisme de la réaction de cinétique toujours parabolique, laisse supposer une modification importante quant à la diffusion. Les explications du phénomène vont dans ce sens : GULBRANSEN pense que ce changement de pente est dû à la perte d'adhérence des couches d'oxyde avec donc, une interruption du processus normal de diffusion ; quant à BERRY, éliminant la possibilité d'une surtempérature (réaction trop lente), il attribue à diverses causes cette anomalie dans la diffusion. Il admet que le tracé d'Arrhénius au-dessus de la température critique, correspond à un processus d'oxydation à l'état pur, tandis qu'au dessous, ce processus est perturbé par des facteurs parasites. Une diffusion accélérée dans un oxyde à lacunes métalliques peut résulter de l'existence de défauts accompagnant la déformation à chaud (création de lacunes et de dislocations excédentaires), de courts-circuits avec diffusion intergranulaire (ou suivant les dislocations) ou enfin, de lacunes excédentaires provenant d'impuretés ou d'état hors-équilibre.

Nos observations s'accordent parfaitement avec la remarque de GULBRANSEN : en effet, la perte d'adhérence de la couche d'oxyde se produit bien aux environs de 800-850°C ; cependant ceci ne constitue pas une explication suffisante, et ne justifie pas la valeur relativement faible par rapport aux autres auteurs de cette

température de transition. Il nous faut donc aller plus loin et suivre BERRY dans son essai d'interprétation.

Afin de se protéger contre la déformation à chaud, nous avons pris la précaution d'effectuer un préchauffage sous vide de 30 mn avant d'établir l'atmosphère d'oxygène à la pression convenue. Cette disposition nous a conduit d'une manière générale à des régimes plus réguliers, c'est-à-dire où l'accélération constatée vers la 10e heure diminuait de façon appréciable.

L'influence de la diffusion intergranulaire n'est certainement pas à négliger, elle pourrait effectivement intervenir au-dessous de 850°C dans l'oxyde et contribuer au changement de pente observé. Il est cependant très difficile de mettre expérimentalement un tel phénomène en évidence.

La troisième explication donnée par BERRY et PAIDASSI semblerait pouvoir apporter quelques éclaircissements. En effet, leur travail expérimental porte sur trois qualités de nickel de pureté différente, dénommées I (99,962 %), II (99,975 %) et III (99,986 %) où la principale impureté est le fer dont les teneurs respectives sont 200, 20 et 47 ppm. Connaissant l'augmentation de la concentration en lacunes due aux impuretés de valence supérieure (Fe^{3+}) au nickel, ces auteurs établissent par le calcul que le segment de basses températures de la courbe d'Arrhénius relative au coefficient d'autodiffusion des cations dans la pellicule, doit se déplacer parallèlement à lui-même vers les températures décroissantes, d'une distance proportionnelle à la concentration en ions métalliques (ici Fe^{3+}) occupant les sites du réseau ($< Fe^{3+} > \frac{+}{2+}$). C'est ainsi que pour le Ni I, le plus impur, la température critique est de 900°C, alors que pour le II et le III, elle est de 1000°C. Si l'on compare la pureté du nickel utilisé lors de nos expériences avec les qualités précédentes, on peut penser que l'influence de ces impuretés métalliques peut parfaitement justifier la valeur de la température de transition trouvée.

III-3 - OXYDATION DE L'ALLIAGE

III-3-1 - Introduction

Comme nous l'avons montré dans les § précédents, le nickel est certainement un des métaux qui a été le plus étudié. Dès que l'importance considérable des éléments d'addition a été mise en évidence, de nombreux essais ont été effectués pour connaître le comportement du nickel allié.

Il est assez surprenant de constater que pratiquement aucune recherche systématique n'ait été entreprise et seuls quelques éléments, à peu près toujours les mêmes, tels que le chrome, le fer par exemple, figurent dans ces travaux.

C'est ainsi que l'alliage nickel-titane n'a jamais été, jusqu'à ce jour, l'objet d'une attention particulière, ceci pour des raisons que nous ignorons, car on ne peut que constater l'importance industrielle de plus en plus importante que prend le titane. Hormis trois auteurs (14), (15), (16), qui ont abordé en partie l'étude de l'alliage en question, il nous a été impossible de trouver d'études systématiques.

III-3-2 - L'oxydation - Travail expérimental

Les méthodes expérimentales utilisées pour l'alliage, restent, bien sûr, les mêmes que pour le nickel pur. La préparation des éprouvettes a été décrite au chapitre I et le mode opératoire relatif à l'analyse thermogravimétrique au début de ce chapitre. Si les thermogrammes sont obtenus de façon simple, il n'en est pas de même, en ce qui concerne l'alliage, pour ce qui est de leur exploitation, leur interprétation semblant beaucoup plus complexe. D'utiles recoupements avec d'autres méthodes expérimentales sont nécessaires afin de préciser la morphologie et la nature des couches obtenues.

Dans un premier temps, nous nous limiterons aux études thermogravimétriques complétées dans un second temps, par des études micrographiques et à la microsonde de Castaing.

a) Influence de la température

Les figures 23 à 26 représentent les variations de masse des échantillons ramenées à l'unité de surface en fonction du temps. Chaque figure correspond à un titre et à une pression bien déterminés. Si l'on trace les carrés des abscisses en fonction du temps, on constate que les points s'alignent sensiblement pour des durées de six à sept heures, la droite s'incurvant légèrement pour une durée de 24 heures qui est l'intervalle de temps de chaque expérience. Il faut noter, d'autre part, que c'est cette construction (carrés en fonction du temps) qui donne le meilleur alignement (plutôt que les cubes ou les logarithmes) pour les températures supérieures à 700°C.

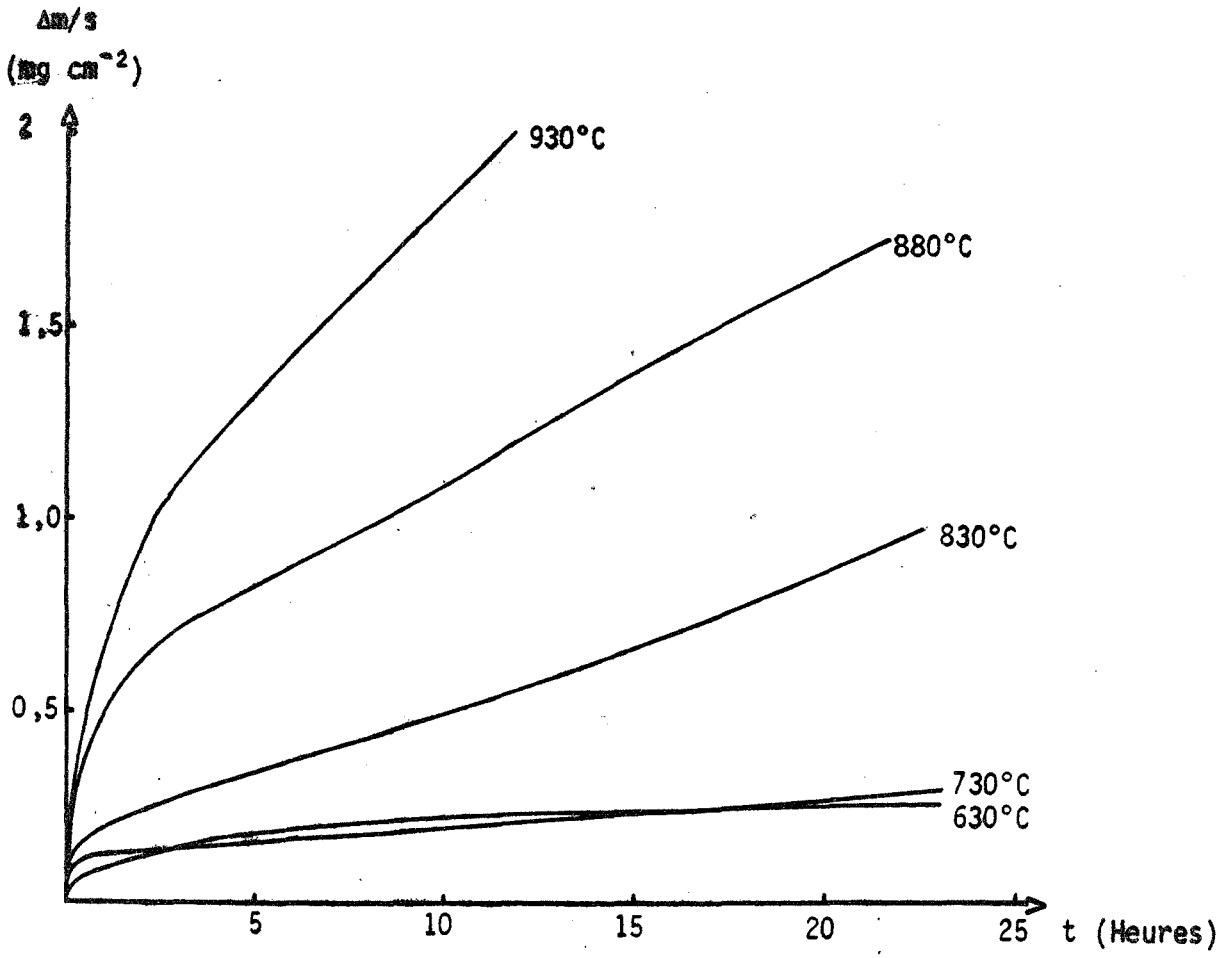


FIGURE 23

Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Ti (1,37 at % Ti - P_{O_2} = 20 torrs)

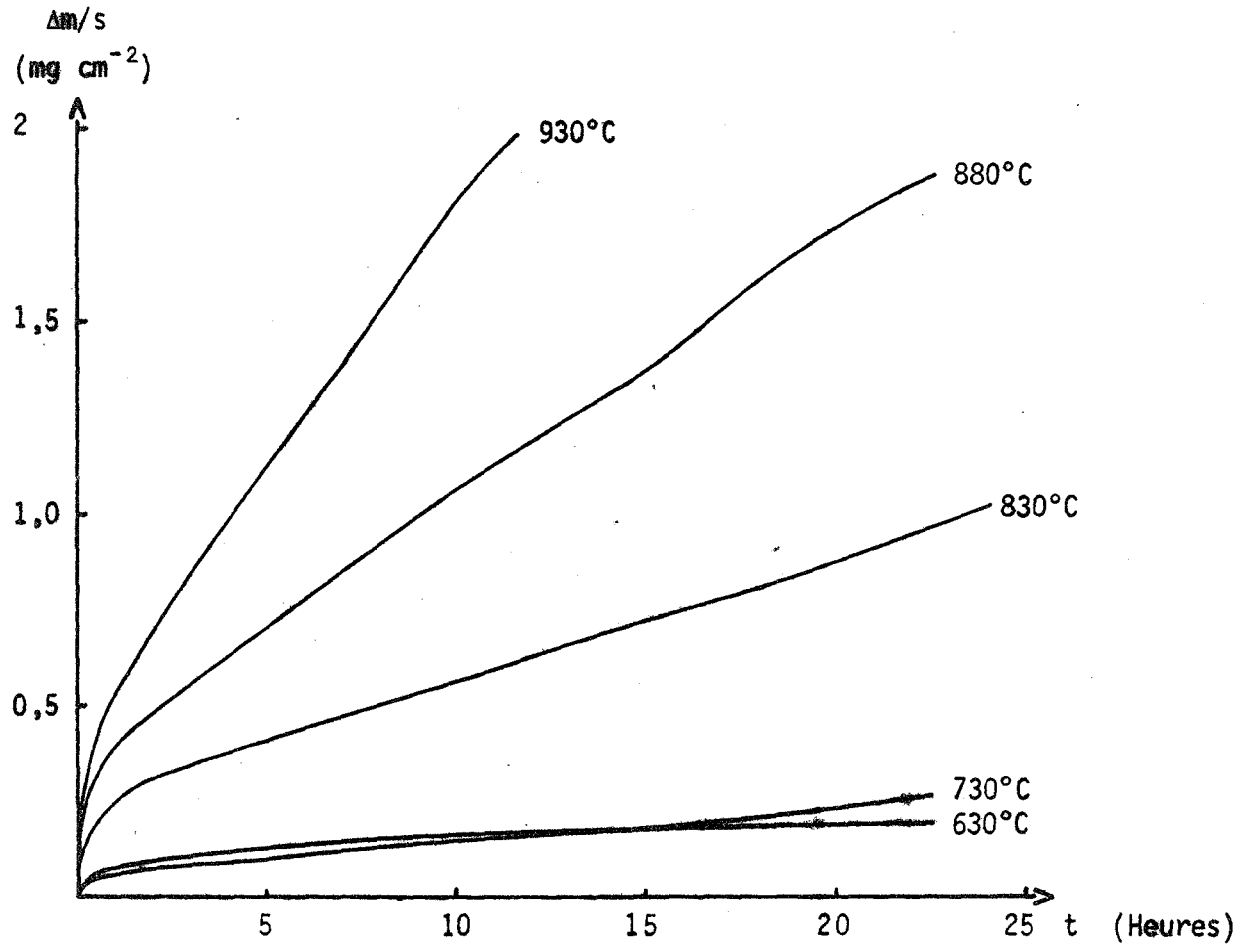


FIGURE 24

Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Ti
(4,76 at % Ti - P_{O_2} = 20 torrs)

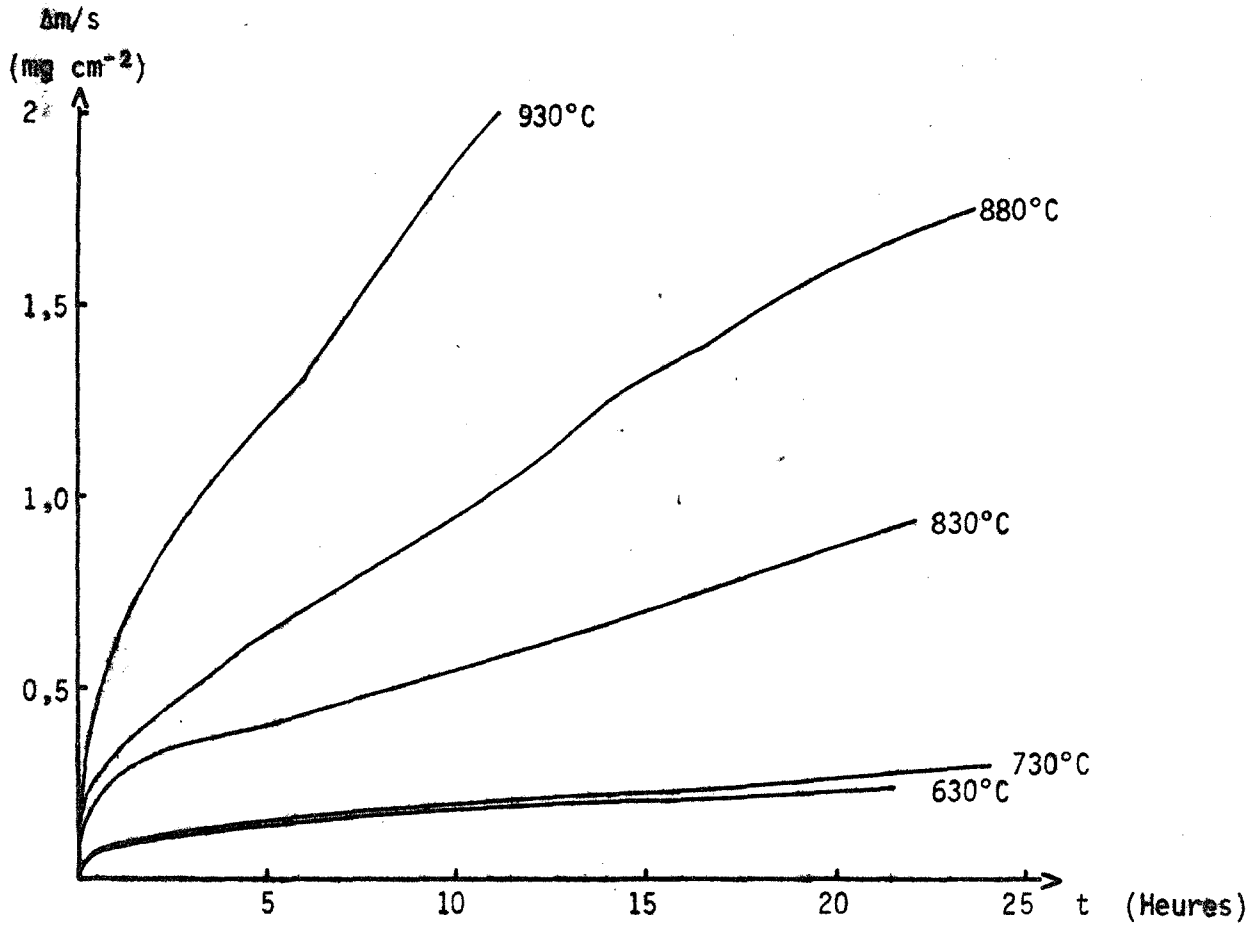


FIGURE 25

Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Ti (6,39 at % Ti - P_{O_2} = 20 torrs)

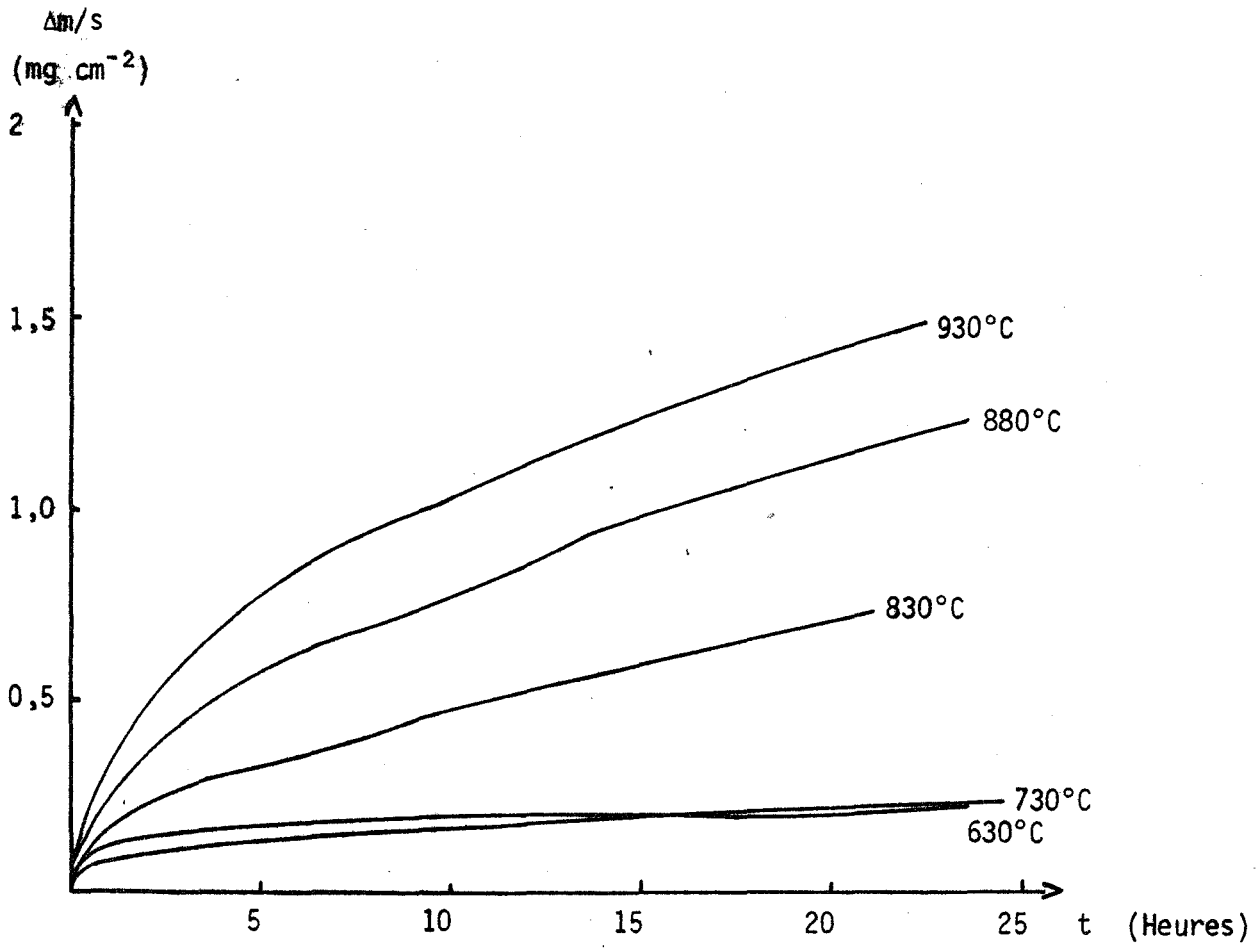


FIGURE 26

Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Ti (6,39 at % Ti - P_{O_2} = 2 torrs)

On remarque que la concavité de la courbe ainsi tracée, dirigée pour les basses températures (630°C) vers le bas, s'inverse pour les températures supérieures à 730°C. La figure 27 montre bien ce phénomène que nous avons enregistré pour toutes les autres expériences portant sur des pressions ou des titres différents ; les isothermes correspondant à des températures supérieures voient leur concavité diminuer et se rapprocher très sensiblement d'une droite (figure 28).

Il apparaît très nettement sur les figures 23 à 26 que le gain de masse pour les températures 630 et 730°C est sensiblement le même ; ceci nous laisse présager une énergie d'activation faible, alors que pour des températures supérieures l'énergie d'activation sera plus forte. Le régime n'étant pas rigoureusement parabolique pendant 24 heures, pour le calcul des constantes de vitesse, nous avons pris les valeurs correspondantes aux intervalles 5-10 h et 15-20 h, puis fait la moyenne.

La figure 29 illustre ce changement dans la valeur de la vitesse vers la dixième heure. L'ensemble des points s'aligne relativement bien suivant deux droites dont les pentes correspondent à des vitesses respectives de 23,9 10^{-6} et 36,6 10^{-6} mg^2 cm^{-4} s^{-1}.

Nous avons représenté sur la figure 30 l'influence de la température en coordonnées d'Arrhénius. Les droites tracées ne concernent que la partie "haute température", donc après la discontinuité citée plus haut.

On constate que l'alignement des points ne permet pas de mettre en évidence la variation de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en élément d'addition ; nous pensons en effet, que l'erreur faite dans le tracé de ces droites est de l'ordre des écarts notés entre les différentes valeurs. En ce qui concerne la partie "basse température" des constantes d'Arrhénius, on peut considérer que pour les températures inférieures à 700°C, la loi est beaucoup plus proche du régime linéaire que du régime parabolique, et que par conséquent, le calcul des constantes de vitesse paraboliques perd toute signification.

b) Influence de la concentration en titane

Comme nous l'avons vu au début de cette étude, le domaine de solubilité du titane dans le nickel est faible. Il nous a cependant paru intéressant d'essayer de mettre en évidence l'influence de la concentration sur la vitesse d'oxydation de l'alliage.

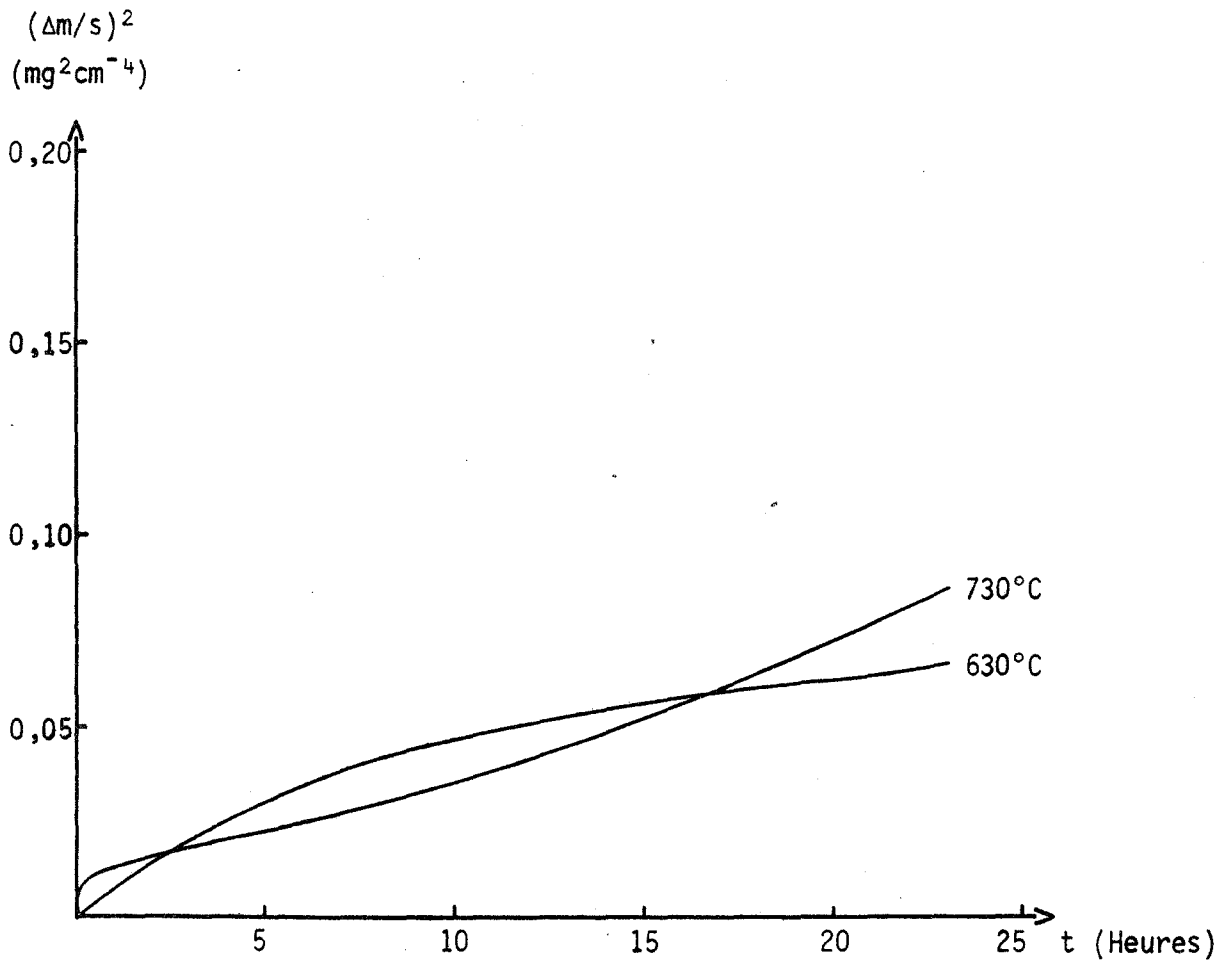


FIGURE 27

Carrés des gains de masse en fonction du temps
(1,37 at % Ti - P_{O_2} = 20 torrs)

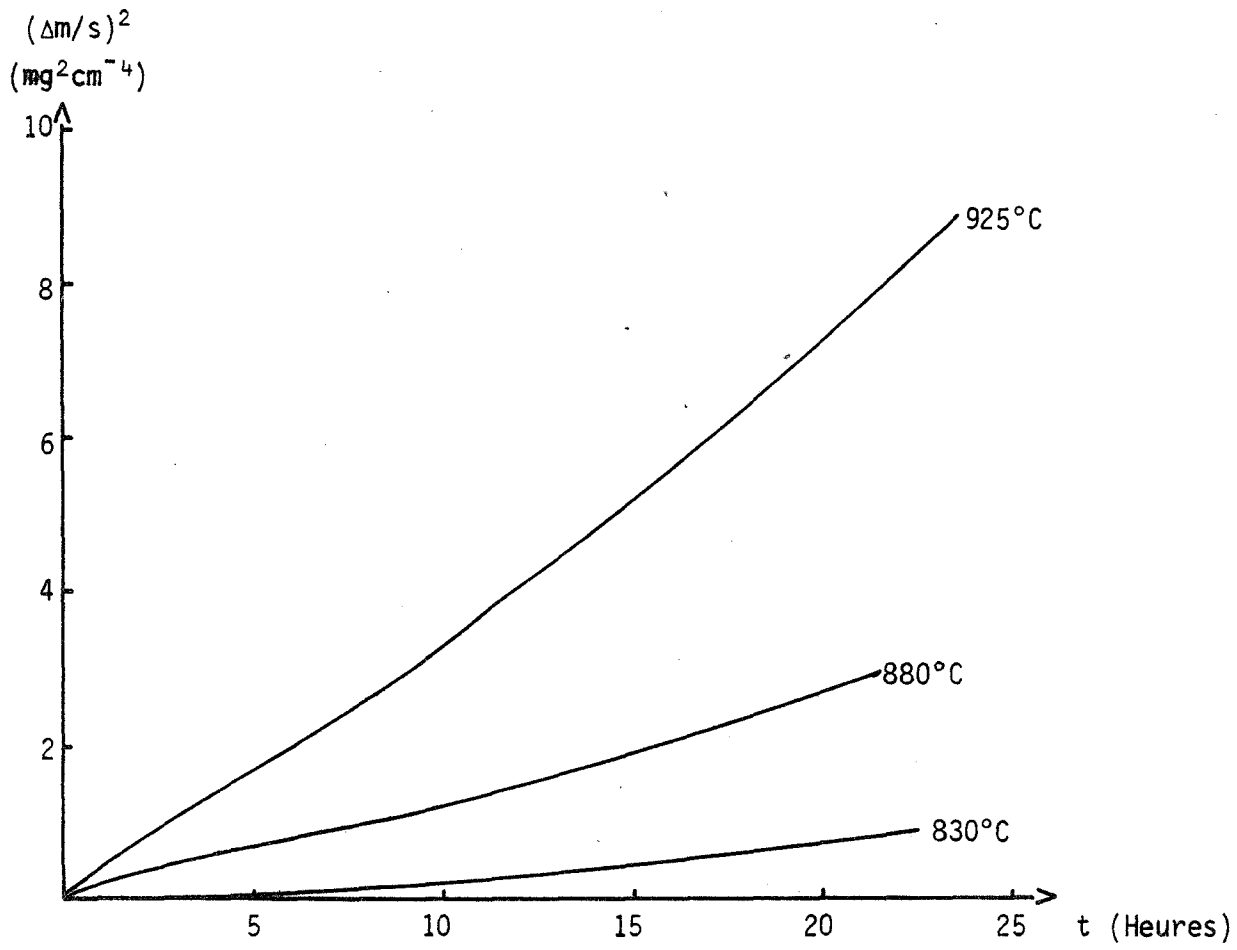


FIGURE 28

Carrés des gains de masse en fonction du temps
(1,37 at % Ti - P_{O_2} = 20 torrs)

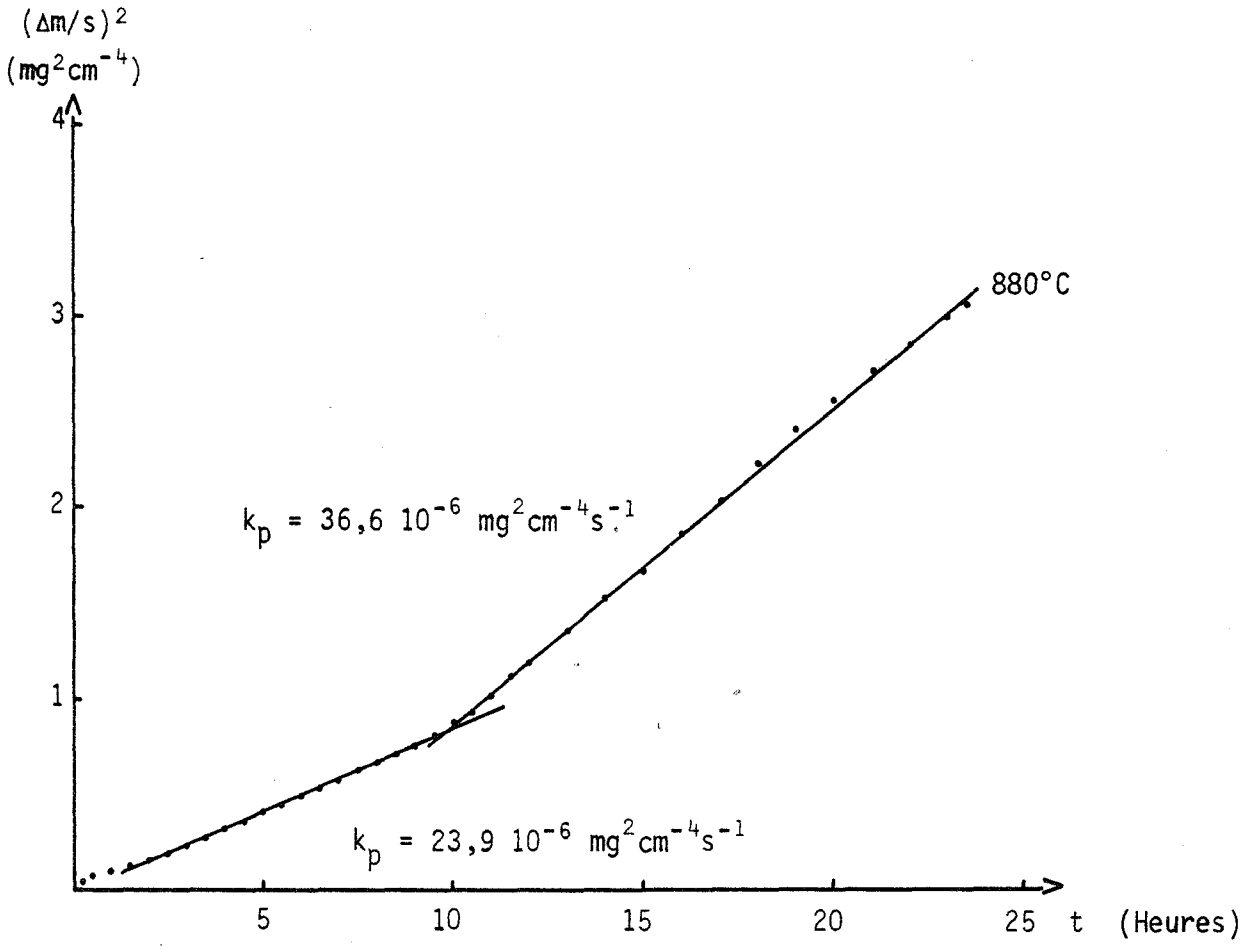
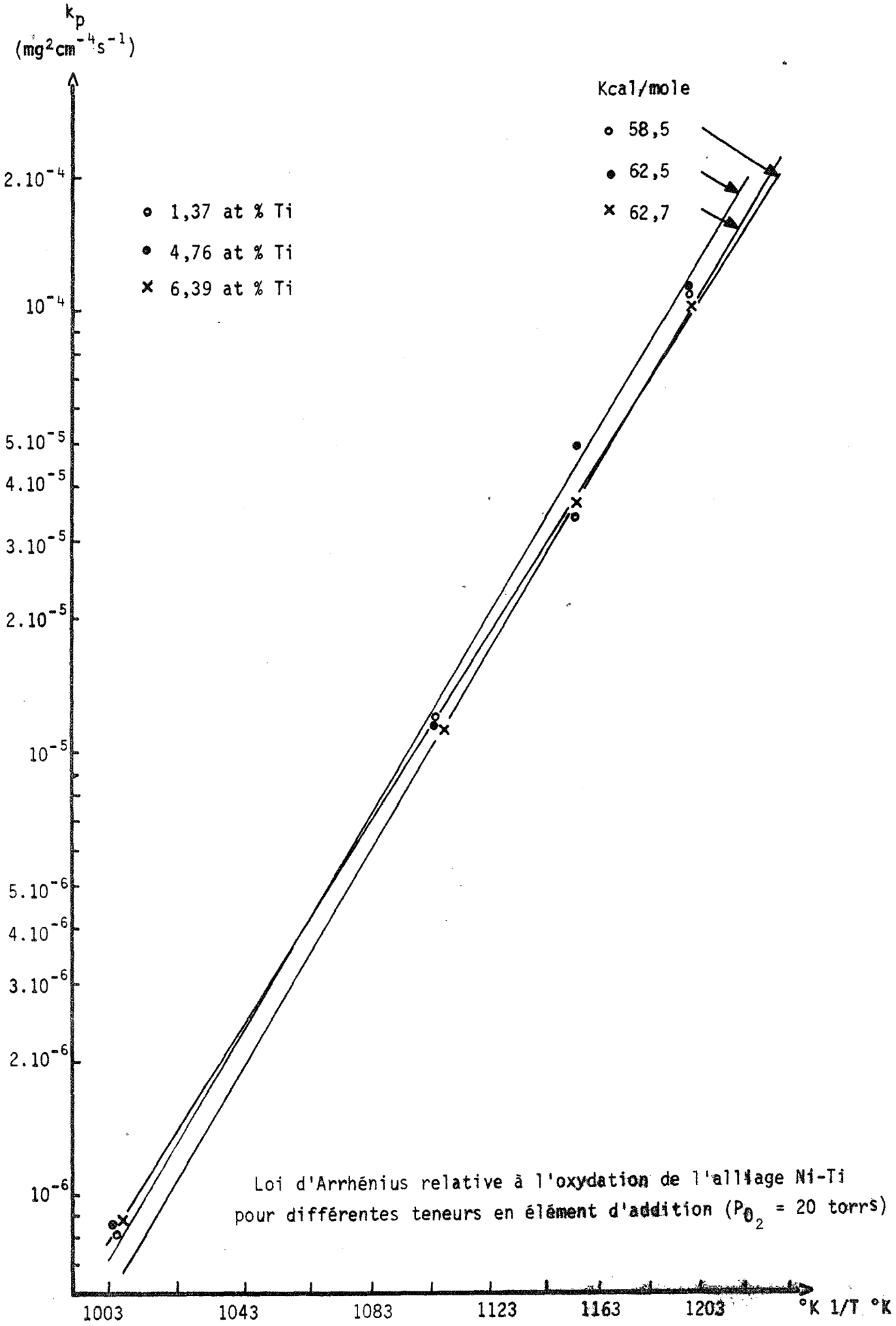


FIGURE 29

Variations de la constante parabolique au cours de l'oxydation de l'alliage Ni-Ti (6,39 at % Ti - 20 torrs)



Loi d'Arrhénius relative à l'oxydation de l'alliage Ni-Ti pour différentes teneurs en élément d'addition (P_{O_2} = 20 torrs)

FIGURE 30

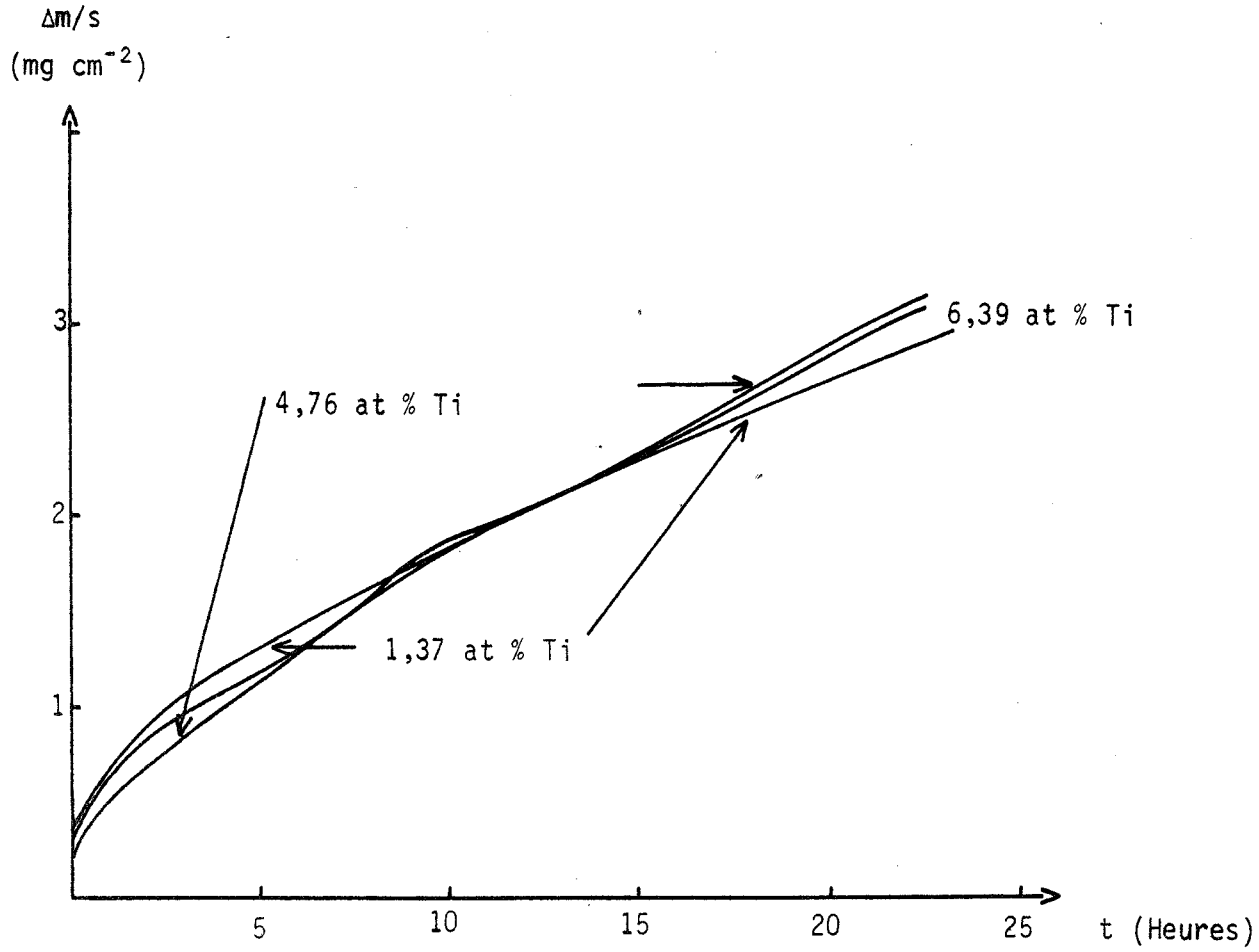


FIGURE 31

Gains de masse en fonction du temps à 925°C
pour différentes concentrations en titane

Considérons les thermogrammes relatifs aux différentes concentrations pour une même température ; comme pour l'énergie d'activation, leur observation ne montre pas de différence significative. Ainsi que l'illustre par exemple la figure 31, on constate que les gains de masse sont sensiblement les mêmes quelle que soit la concentration en titane ; nous voyons même que l'ordre des isothermes s'inverse vers la dixième heure. Il nous semblerait donc que la dispersion des résultats soit supérieure à l'influence de la concentration. Nous verrons dans le chapitre suivant consacré à la discussion, que c'est cette dernière hypothèse qu'il faut retenir.

c) Influence de la pression

Lorsqu'on est amené à faire du travail bibliographique sur l'oxydation des métaux et alliages, on constate que la pression de l'atmosphère oxydante est un facteur auquel on attache peu ou pas d'importance. Il nous semble, en effet, bien arbitraire de vouloir comparer des résultats expérimentaux concernant par exemple les vitesses d'oxydation sans tenir compte véritablement de la pression d'oxygène, comme le font beaucoup d'auteurs.

Dans cet esprit, nous avons essayé de mettre en évidence l'influence de la pression d'oxygène lors de nos expériences de thermogravimétrie, afin de voir si l'on peut dégager une loi comme certains auteurs l'ont fait à propos du nickel non allié. L'expérimentation nous a permis de mettre en évidence le phénomène de façon nette : sur la figure 32, on constate l'écart considérable dans les gains de masse pour différentes pressions à la température de 925°C. Cet écart est supérieur à l'incertitude sur le tracé d'une isotherme.

Quand il se forme un oxyde à défauts cationiques comme dans le cas du nickel, oxyde que l'on pourrait écrire, comme nous l'avons vu au §III-2-3, sous la forme $Ni_{1-x}O$, la relation entre la vitesse et la pression peut se mettre sous la forme :

$$k_p = c\, P_{O_2}^{1/n}$$

où k_p représente la constante de vitesse parabolique, P_{O_2} la pression partielle d'oxygène, et c une constante ; 1/n est une constante caractérisant le mécanisme de réaction mettant en cause les défauts ponctuels. Nous justifierons cette équation lors de la discussion.

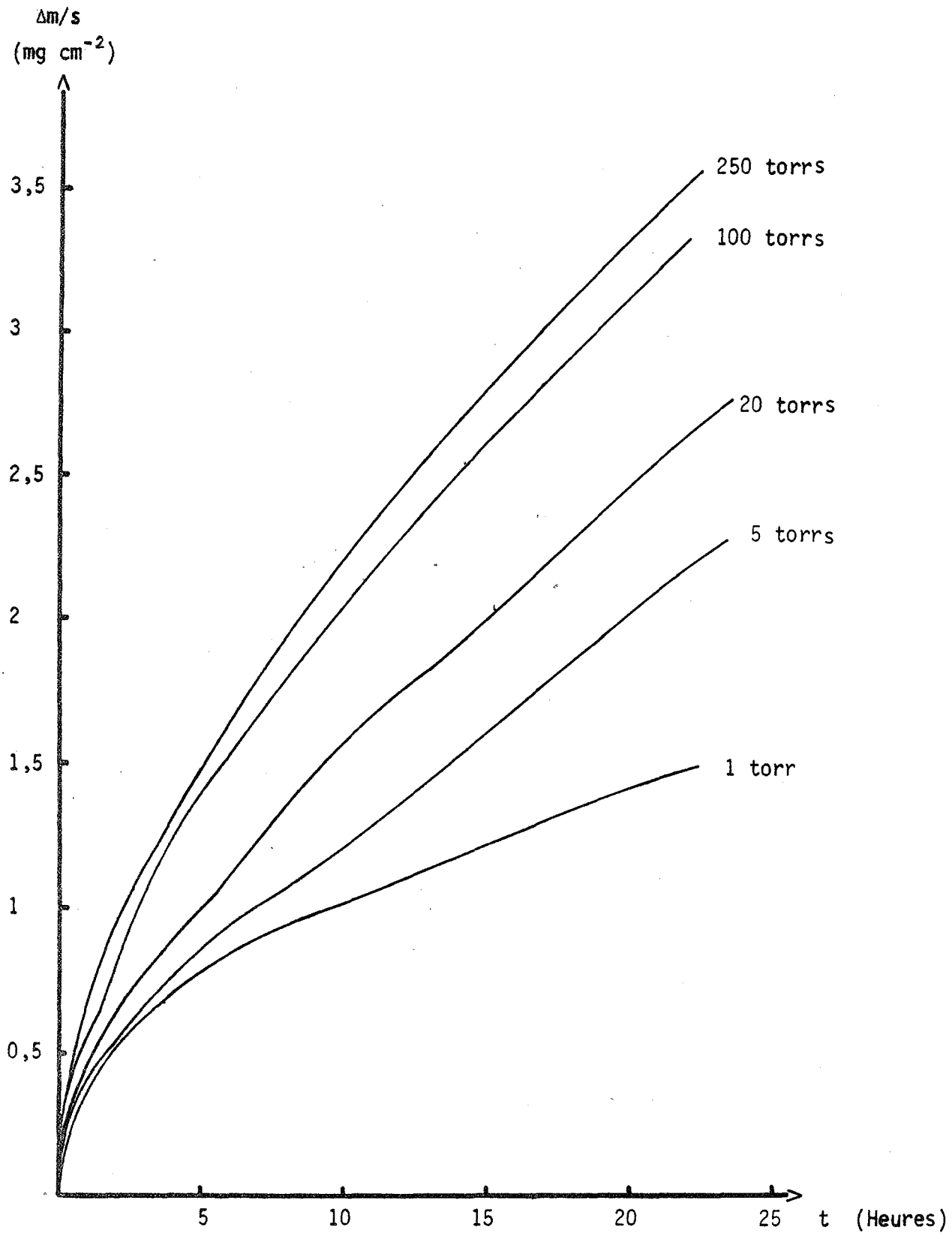


FIGURE 32

Gains de masse en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène (isotherme 925°C - concentration 6,39 at % Ti)

La figure 33 où nous avons porté log k_p en fonction de log P_{O_2} nous permet de déduire la valeur du terme 1/n qui est trouvée égale à 1/2. Nous allons voir dans le chapitre IV comment cette valeur peut être justifiée.

Nous pouvons affirmer de plus, que la pression semble intervenir de façon importante sur l'énergie d'activation du phénomène : la comparaison des figure 25 et 26 est, à ce sujet significative. Les isothermes semblent se resserer lorsqu'on passe de 20 torrs à 2 torrs. Le tracé de la courbe d'Arrhénius donne pour ce dernier cas une énergie d'activation de 38 Kcal, valeur très inférieure à la valeur de 62,7 Kcal trouvée pour 20 torrs.

III-4 - MORPHOLOGIE ET STRUCTURE DES COUCHES D'OXYDES

III-4-1 - Cas du nickel pur

L'étude descriptive de la morphologie des pellicules a fait l'objet d'une part importante des travaux de BERRY et PAIDASSI (41). Il nous a paru intéressant de mettre en évidence les points importants de ces investigations afin de pouvoir faire une comparaison avec nos remarques concernant notre alliage.

a) Anisotropie de croissance

Entre 400 et 800°C, la vitesse de croissance varie avec l'orientation des grains de nickel sous-jacent. Vers 800°C, cette anisotropie diminue progressivement quand la température augmente.

b) Interface NiO - Oxygène

La face externe de la couche est constituée de facettes lisses diversement orientées. Entre 900°C et 1200°C, on peut observer des excroissances sous forme d'arêtes de quelques microns de hauteur allant d'un bord à l'autre des joints de grain. Ces arêtes en général rectilignes deviennent plus ou moins sinueuses quand on augmente la durée d'oxydation.

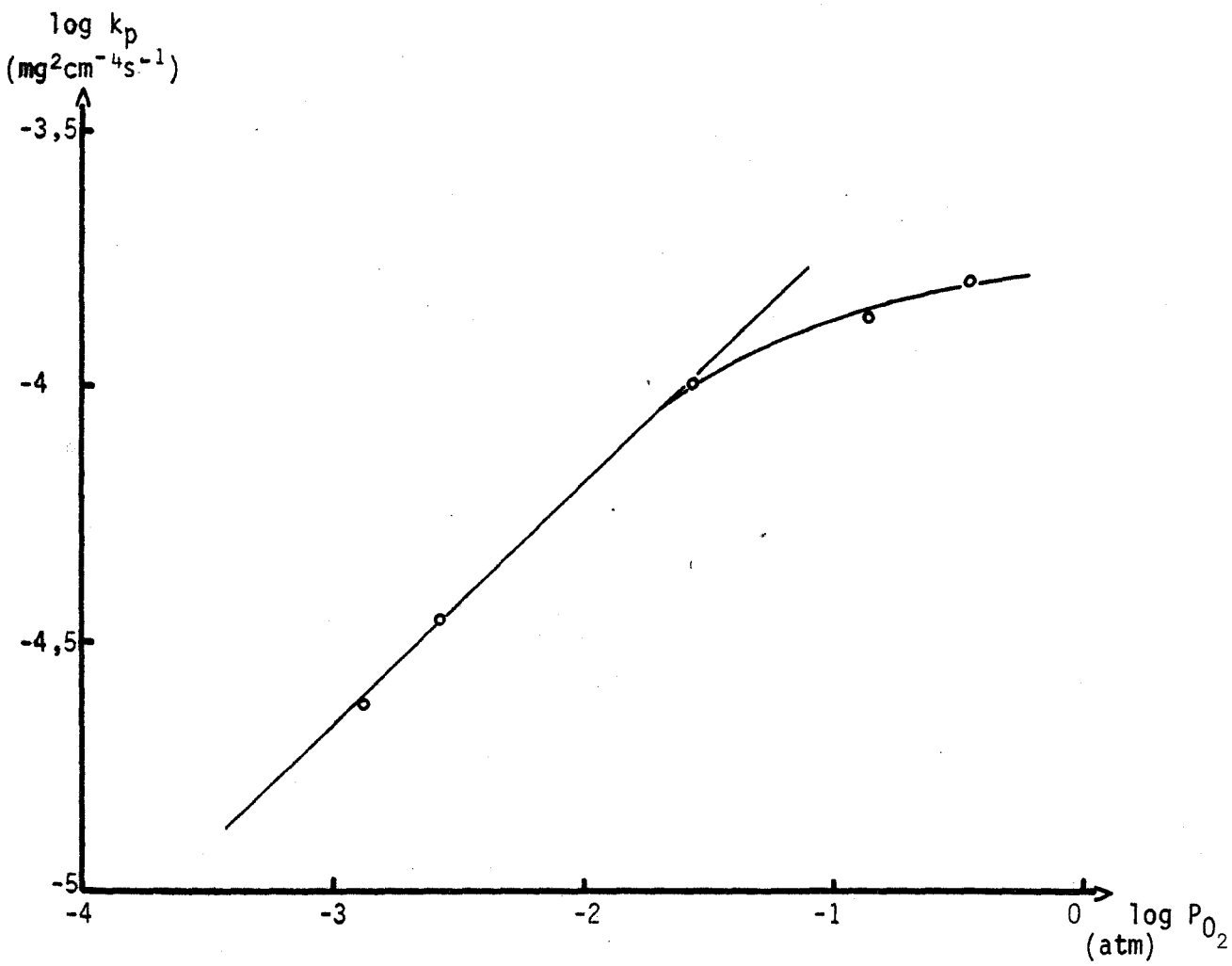


FIGURE 33

Relation entre la vitesse et la pression d'oxygène
de l'atmosphère oxydante à 925°

c) Interface Ni-NiO

A 800°C, on peut remarquer la pénétration d'oxyde entre les joints de grains lorsqu'on opère sur coupe polie. Ces irrégularités disparaissent quand la température s'élève, ce qui justifie l'éventuel rôle attribué à la diffusion intergranulaire.

En lumière polarisée, la couche d'oxyde qui apparaît noire est séparée du métal par une mince bande verte d'aspect poreux. Cette nouvelle couche est constituée de grains très fins contrairement à la couche supérieure à cristallisation grossière.

III-4-2 - Cas de l'alliage

Si l'observation de la morphologie des couches est souvent délicate à pratiquer, il est possible d'escompter des renseignements qui sont précieux lorsqu'il s'agit de justifier un mécanisme.

La couche d'oxydes a sensiblement le même aspect que dans le cas du nickel pur. Sa couleur évolue avec la température du vert clair (600°C) au vert foncé (950°C) ; la couche formée en 24 heures d'oxydation se décolle puis se détache quelles que soient les précautions prises lors du refroidissement de l'échantillon. Le support semble poreux, de couleur grise avec des plages jaunâtres. Toujours vers 800°C, commence à apparaître, au bout de 24 heures d'oxydation, pour les alliages dont la teneur est supérieure à 4 % en atomes de titane, une bande d'oxydation interne. Celle-ci augmente de largeur lorsque la température d'oxydation croît et avec la teneur en titane.

La figure 34 est une micrographie de la coupe transversale d'une telle couche. On voit parfaitement que comme dans le cas du nickel pur, elle est constituée de deux bandes, la plus interne d'aspect poreux.

Sur la figure 35, seule une petite partie de la couche est restée adhérente, le substrat métallique présente une large zone d'oxydation interne.

L'observation de la couche détachée permet de faire certaines remarques :

- la face externe (interface gaz-oxyde) est constituée par une multitude de petites facettes d'environ 5 µ de largeur.

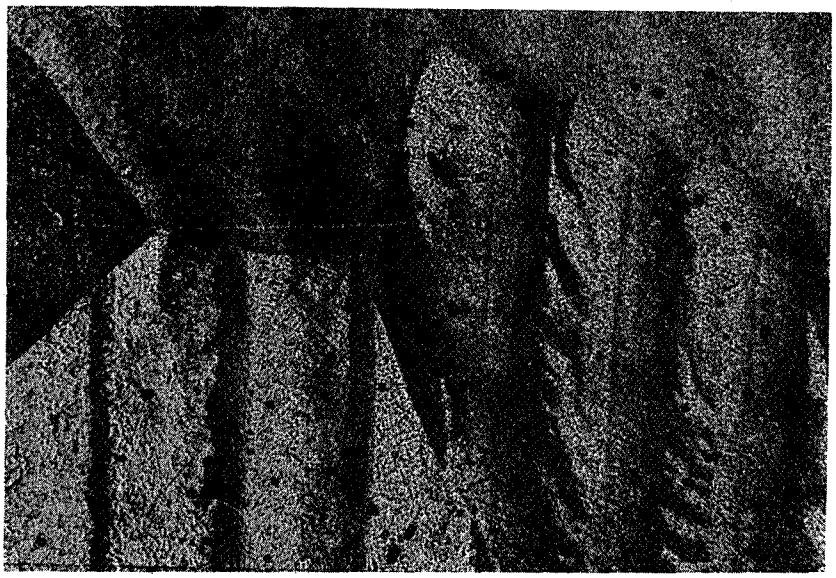


FIGURE 7

Sous-couche écrouie due au fraisage sur l'alliage Ni-Ti (x 50)

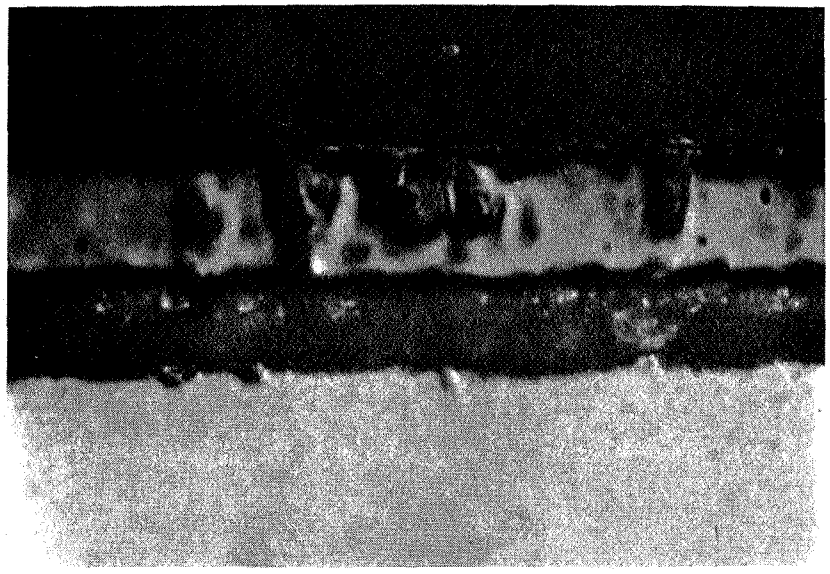


FIGURE 34

Micrographie de la couche externe d'oxydes formée pendant 24 h sur le Ni-Ti
(1,37 at. % Ti - 880°C - 20 torrs O_2) (x 1200)

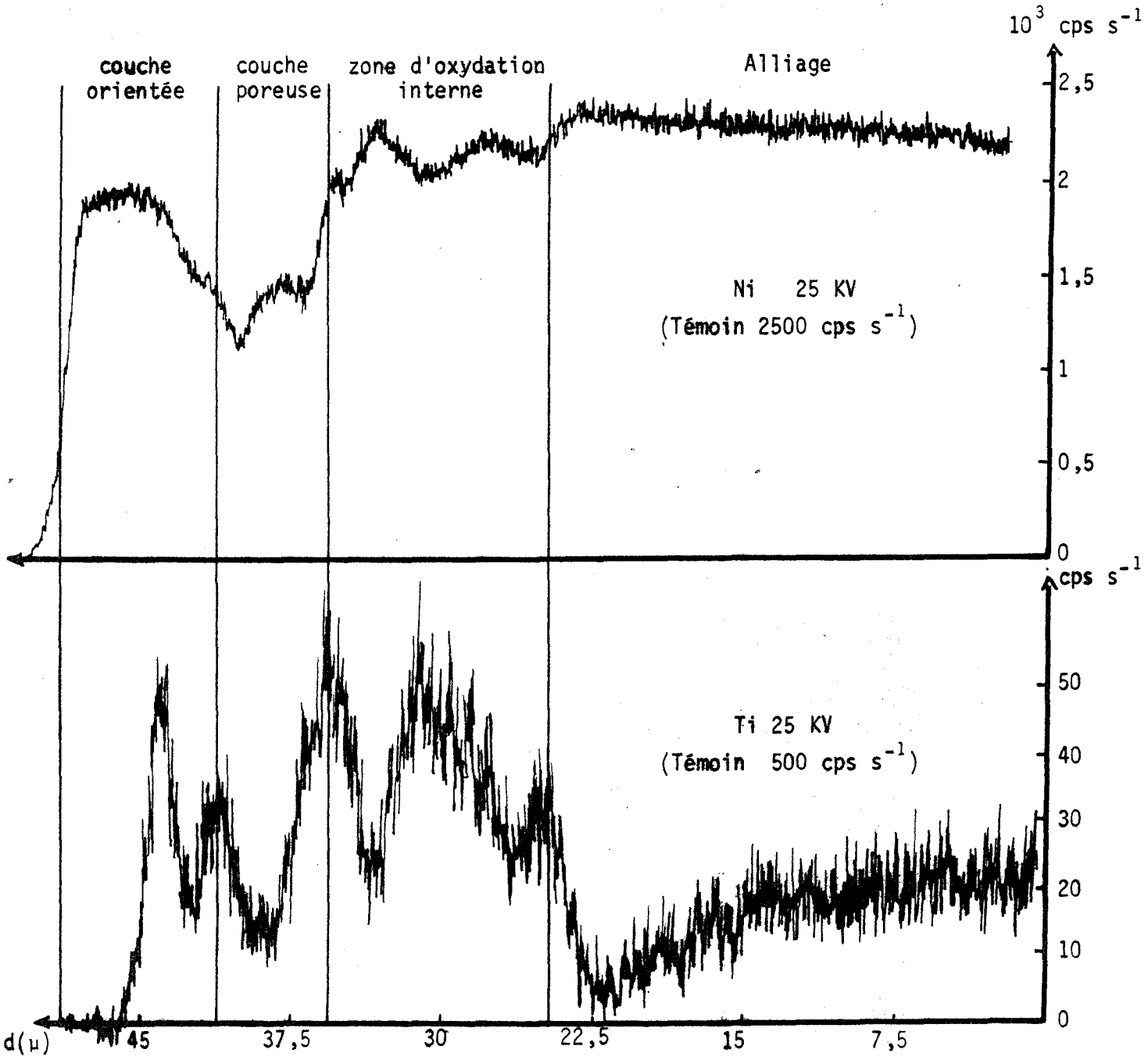


FIGURE 37

Analyse à la microsonde au travers de la couche complexe de la micrographie de la figure 35

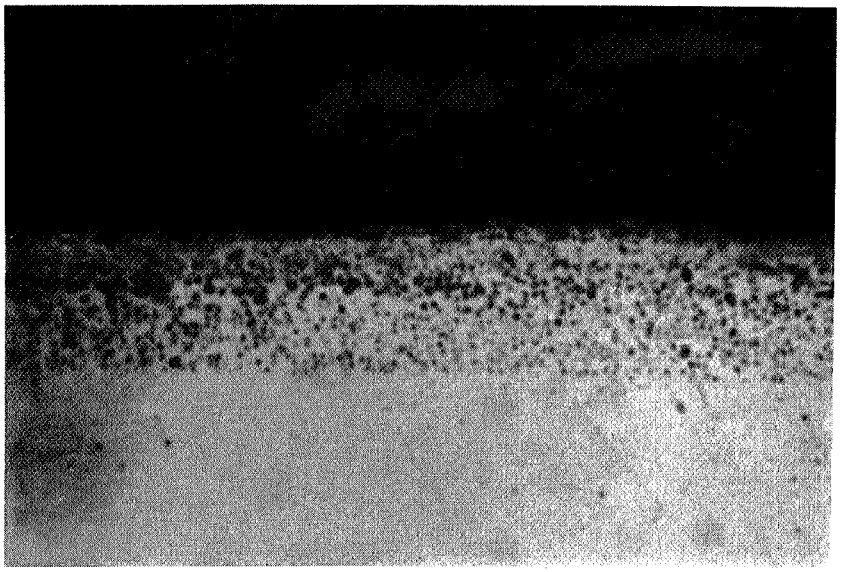


FIGURE 35

Micrographie des couches externes et internes d'oxydes formées pendant 24 h sur le Ni-Ti (6,39 at. % Ti - 930°C - 2 torr O_2) (x 1 200)

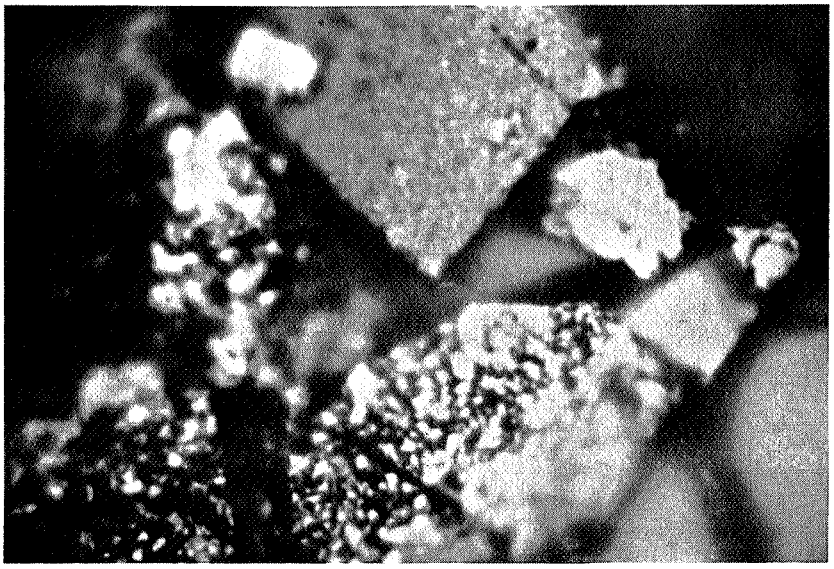


FIGURE 36

Morceaux de la couche externe d'oxydes vus de face
En bas, face externe (facettes), en haut face interne (poreuse) (x 400)

- la face interne est poreuse et d'aspect uniforme.

Ces particularités sont visibles sur la micrographie de la figure 36 qui montre deux morceaux de cette couche détachée qui sont vus sur l'une et l'autre faces respectivement.

En dépit des difficultés opératoires, des diffractogrammes ont pu être réalisés sur ces deux faces. Ils révèlent deux systèmes cristallins différents : en effet, les raies présentes sont celles du protoxyde NiO et du titanate $NiTiO_3$.

Il faut noter que la face extérieure est nettement orientée, les multiples facettes correspondant à des plans (200) de NiO, ainsi que le montre l'intensité de la raie située à 21,60° (radiation Cu K_{α_1}). Le substrat révèle la présence de NiO, $NiTiO_3$ et TiO_2.

Quelques analyses à la microsonde de Castaing, nous ont permis de confirmer nos hypothèses quant à la structure de la couche complexe d'oxydes.

La figure 37 représente une analyse faite à l'endroit précis montré par la micrographie de la figure 35. On voit, en particulier, dans la zone d'oxydation interne, que les pics du titane correspondent à des dépressions en nickel, ce qui montre bien le passage au travers de particules d'oxyde de titane. La diminution du nombre de coups pour les deux éléments, en ce qui concerne la couche poreuse s'explique par la nature même de cette couche qui doit absorber une grande partie du rayonnement. L'augmentation, enfin, de la teneur en titane confirme la présence de titanate à l'interface séparant les couches orientée et poreuse, et dans cette première couche.

On voit que les trois méthodes : micrographie, diffraction X et microsonde se complètent parfaitement pour établir la morphologie d'une couche aussi complexe que celle qui nous intéresse.

Sur la figure 38, nous avons schématisé la constitution de ces couches.

REMARQUE :

On constate, en effectuant un retour au § II-4, que cette structure est assez semblable au 2e cas II_{B_2} que nous avions prévu.

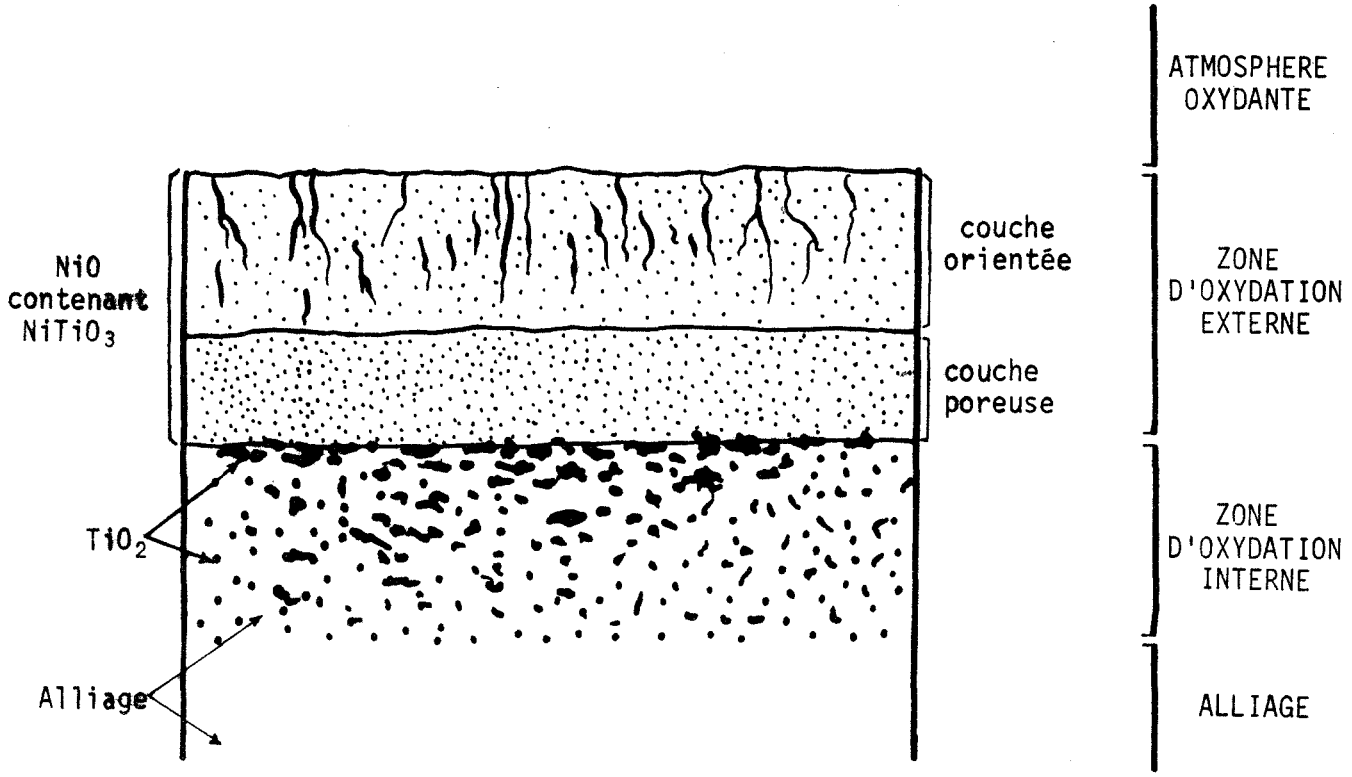


FIGURE 38

Représentation schématique des couches complexes d'oxydes formés sur l'alliage Ni-Ti

- CHAPITRE IV -

DISCUSSION
INTERPRETATION DES RESULTATS

IV-1 - POSITION DU PROBLEME

Après avoir approfondi nos connaissances quant à la structure de l'alliage au cours du premier chapitre, nous avons voulu essayer de prévoir comment il pourrait se comporter lors de son oxydation. La thermodynamique permet de savoir ce qui est possible quant à la réalité des réactions envisageables, mais il ne faut pas oublier que la cinétique régit quant à elle, la durée du phénomène, le rendant, à notre échelle, perceptible ou non.

Connaissant bien la structure de l'alliage, il nous a été possible de faire des hypothèses sur les morphologies possibles des couches d'oxydes. L'expérimentation nous permet, à ce stade, de confirmer ces hypothèses et enfin de les justifier.

La comparaison faite pour ce qui est de l'oxydation, entre le nickel pur et notre alliage, doit alors nous permettre de justifier les résultats trouvés et enfin de proposer des mécanismes compatibles avec ceux-ci.

IV-2 - REGIME D'OXYDATION

Nous avons, au cours du chapitre III, longuement étudié la cinétique de l'oxydation du nickel pur et comparé les divers résultats que la bibliographie nous offre. Nous avons essayé de justifier ces résultats, et nous ne nous étendrons donc pas beaucoup sur cette question. Un point cependant mérite quelque attention, et nous l'avons signalé : la comparaison, d'une part des constantes de vitesses paraboliques k_p et d'autre part, des énergies d'activation, n'a de valeur qu'à pressions égales puisque ce dernier facteur est loin d'être négligeable. Nous avons constaté que beaucoup d'auteurs comparent ces données pour des pressions variant du simple au décuple.

Bien d'autres paramètres sont difficiles à préciser et ceci tient essentiellement à la structure souvent hétérogène du matériau métallique, qui, de par sa pureté, son état de surface, la profondeur de sa couche écrouie, peut se comporter d'une manière radicalement différente comme adsorbant vis-à-vis de l'atmosphère corrosive. Nous avons déjà noté les remarques contradictoires des divers expérimentateurs pour ce qui est de l'influence de ce paramètre.

Il faut enfin constater que ces dernières années, les méthodes thermogravimétriques se sont considérablement développées de par le perfectionnement du matériel. Il ne fait aucun doute que les mesures en thermobalance actuelle, en continu, avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-7} g, sont infiniment moins sujettes à caution que les mesures ponctuelles. Nous pensons néanmoins pour notre part, que l'on ne peut guère espérer dans l'enregistrement des gains de masse une dispersion inférieure à 10 ou même 15 %, ce qui est considérable.

Nous avions dit, d'autre part, que le régime parabolique est celui qui semble le mieux concorder avec les mesures effectuées. Il faut préciser, et nous en avons fait la remarque, que nous n'avons pratiquement jamais une constante k_p fixe pendant 24 heures, puisqu'elle augmente de façon presque constante pendant cet intervalle de temps. Prendre la valeur moyenne pendant deux périodes de temps constitue évidemment une approximation qui vient s'ajouter aux imperfections du matériau utilisé et ceci explique peut-être la dispersion des résultats.

IV-3 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN TITANE

L'expérimentation nous a montré dans le chapitre précédent, que la concentration en titane ne modifiait que faiblement la vitesse de la réaction ; nous allons essayer de le justifier.

Dans ce but, nous avons adopté un modèle théorique élaboré par HAUFFE (44) qui considère que l'élément d'addition joue le rôle d'impureté vis à vis du métal de base. Il considère les paramètres pression et température comme constants afin de dégager l'influence de ces impuretés.

IV-3-1 - Modèle de Hauffe

Un certain nombre d'hypothèses constituent la base de ce modèle :

- l'oxydation du métal pur doit suivre le "mécanisme de Wagner" (diffusion dans le réseau), les règles en découlant ne s'appliquent pas dans le cas de diffusion intergranulaire ;

- les oxydes, NiO et TiO_2 dans notre cas, doivent former une solution solide de substitution où les ions conservent leur charge primitive (Ni^{2+} et Ti^{4+}) ;

- les ions sont distribués de façon homogène dans la couche, ce qui n'est probablement jamais vérifié exactement car ceci supposerait des vitesses d'oxydation et de diffusion égales en ce qui concerne les constituants de l'alliage.

La première hypothèse est vérifiée, nous supposerons que la troisième l'est aussi, en première approximation. En ce qui concerne la seconde, nous avons vu au chapitre précédent, qu'en fait, les oxydes TiO_2 et NiO ne forment pas totalement une solution solide. Cependant, nous l'avons signalé (§ II-2-1), il existe une solubilité notable des trois oxydes NiO, TiO_2 et $NiTiO_3$ l'un dans l'autre, nous permettant de penser que ceci est suffisant pour justifier l'adoption de ce modèle.

On sait, d'une manière générale, que pour un processus pur de diffusion, la vitesse d'oxydation s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = D\,V_e\,\frac{C_o - C_x}{X}$$

où X est l'épaisseur de la couche d'oxyde au travers de laquelle se produit la diffusion, D le coefficient de diffusion, V_e le volume équivalent (volume molaire) de l'oxyde, C_o et C_x les concentrations en particules diffusantes aux interfaces "O" et "X".

Si le processus de diffusion est déterminant, la demi-réaction d'interface "X" étant infiniment rapide, on a $C_x \ll C_o$ et,

$$\frac{dX}{dt} \neq D\, V_e \frac{C_o}{X}$$

On sait que la particule diffusante est constituée de deux entités de signe contraire : un porteur de charge et un porteur de matière. Ceux-ci sont plus ou moins dissociés suivant un équilibre régi par la loi d'action de masse appliquée aux défauts. Le responsable de l'accroissement de la couche est, bien sûr, le porteur de matière.

Considérons alors un oxyde de A contenant des ions de B provenant de l'oxydation d'un alliage AB. Suivant que l'oxyde de A est de type semi-conducteur n ou p, l'addition d'ions de B provoquera, afin que la neutralité électrique soit respectée, une augmentation en porteurs de matière si la valence de B est supérieure à A ou une diminution dans le cas contraire. Il en résultera une variation de vitesse dans le même sens. Le tableau VIII résume les différents cas.

Type d'oxyde de A	*Valence de l'ion de B*	*Effet sur la vitesse d'oxydation*
n	$z_B > z_A$ $z_B < z_A$	Diminution Augmentation
p	$z_B > z_A$ $z_B < z_A$	Augmentation Diminution

TABLEAU VIII

IV-3-2 - Modèle de Hauffe appliqué à l'alliage Ni-Ti

Dans l'oxydation du nickel, les particules diffusantes sont créées à l'interface externe (gaz-oxydes). En reprenant les hypothèses du § III-2-3 sur l'équilibre des défauts, nous arrivons à différentes interprétations du modèle.

a) Lacunes doublement ionisées

Ce cas correspond à l'expression (15) du § III-2-3.

Les porteurs de matière sont donc les lacunes de nickel : $< >^{2-}_{2+}$

Les porteurs de charge les ions Ni^{3+} du réseau : $< Ni^{3+} >^{+}_{2+}$

Ces porteurs se forment par la réaction :

$$O\text{-}s + 2 < Ni^{2+} >^{0}_{2+} \rightleftarrows < >^{2-}_{2+} + 2 < Ni^{3+} >^{+}_{2+} + < O^{2-} >^{0}_{2-} + s \qquad (18)$$

Pour le métal pur, les concentrations en défauts sont $C_e = |< >^{2-}_{2+}|$ et $C_h = |< Ni^{3+} >^{+}_{2+}|$; pour l'alliage (métal plus impuretés), elles deviennent : $C'_e = |< >^{2-}_{2+}|'$ et $C'_h = |< Ni^{3+} >^{+}_{2+}|'$. Sur la figure 39, nous avons représenté les structures en défauts du nickel pur et du nickel allié.

La loi d'action de masse pour l'équation (18) s'écrira :

$$C_e\, C_h^2 = K_o \qquad (19)$$

La neutralité électrique entraîne : $2\, C_e = C_h$ (20)

En ce qui concerne l'alliage, on a :

$$C'_e \,.\, C'^2_h = K_o \qquad (21)$$

et $$C'_e = \frac{C'_h}{2} + C_{Ti} \qquad (22)$$

où C_{Ti} représente la concentration en ions Ti^{4+} substitués aux Ni^{2+} : $|< Ti^{4+} >^{2+}_{2+}|$.

Le rapport des vitesses d'oxydation va donc être égal au rapport des concentrations en porteurs de matière : $k'/k = C'_e/C_e$. D'après les équations (21) et (22), on pourrait théoriquement tirer C'_e en fonction de K_o et C_{Ti}. Cependant, l'équation obtenue est du troisième degré et pour continuer le calcul théorique, on doit supposer que $C_{Ti} >> C'_h$.

Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}
O^{2-}	$\square$	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{3+}
Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}	Ti^{4+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}

FIGURE 39

Modification de l'équilibre des défauts (1er cas) due à la substitution d'un ion Ni^{2+} du réseau par un ion Ti^{4+}

Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}
O^{2-}	$\boxed{h^+}$	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}
Ni^{2+}	O^{2-}	$\boxed{h^+}$	O^{2-}	Ni^{2+}

Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ti^{4+}
O^{2-}	$\boxed{h^+}$	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}
$\boxed{h^+}$	O^{2-}	$\boxed{h^+}$	O^{2-}	$\boxed{h^+}$

FIGURE 40

Modification de l'équilibre des défauts (2e cas) due à la substitution d'un ion Ni^{2+} du réseau par un ion Ti^{4+}

En effet, la concentration en porteurs de charge est, en général, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} (voir § IV-3-3), quantité négligeable par rapport à la concentration en atomes de titane qui est de l'ordre de 10^{-2}. L'expression (22) devient : $C'_e \neq C_{Ti}$.

La rapport des vitesses d'oxydation s'écrit alors :

$$\frac{k'}{k} \neq \frac{C_{Ti}}{C_e}$$

On voit donc, dans ce cas, que la vitesse augmentera linéairement avec la concentration en titane.

b) Lacunes simplement ionisées

Ce cas correspond à l'expression (16) du § III-2-3. Les lacunes ionisées $< h^+ >^{-}_{2+}$ sont les porteurs de matière, les ions Ni^{3+} du réseau, $< Ni^{3+} >^{+}_{2+}$, sont les porteurs de charge. Ils se forment suivant l'équilibre :

$$O\text{-}s + < Ni^{2+} >^{O}_{2+} \rightleftarrows < h^+ >^{-}_{2+} + < Ni^{3+} >^{+}_{2+} + < O^{2-} >^{O}_{2-} + s$$

Pour le métal pur, les concentrations en défauts sont $C_e = |< h^+ >^{-}_{2+}|$ et $C_h = |< Ni^{3+} >^{+}_{2+}|$; pour l'alliage, elles deviennent C'_e et C'_h. La figure 40 représente cette structure.

La loi d'action de masse s'écrit $C_e \cdot C_h = K_o$, et la neutralité électrique $C_e = C_h$. Pour l'alliage, on a $C'_e \cdot C'_h = K_o$ et $C'_e = C'_h + 2\,C_{Ti}$.

Comme précédemment :

$$\frac{k'}{k} = \frac{C'_e}{C_e} = \frac{C_{Ti} + \sqrt{C_{Ti}^2 + C_e^2}}{C_e}$$

Dans ce cas, encore, on a une augmentation de la vitesse. Cette augmentation est supérieure à celle obtenue dans le cas précédent : en effet, si l'on suppose $C_{Ti} >> C_e$, le rapport précédent devient :

$$\frac{k'}{k} \neq \frac{2\,C_{Ti}}{C_e}$$

c) Lacunes non ionisées

C'est le dernier cas représenté par l'expression (17) du § III-2-3.

$$O\text{-}s \rightleftarrows \langle 2\,h^+ \rangle^{0}_{2+} + \langle O^{2-} \rangle^{0}_{2-} + s$$

Les lacunes deviennent à la fois porteur de charge et porteur de matière, la particule diffusante n'est donc pas dissociée. Pour le métal, on a :

$$C_e = C_h = \langle 2\,h^+ \rangle^{0}_{2+}$$

Par contre, si l'on introduit des ions Ti^{4+} en substitution, de nouvelles lacunes vont se former et elles seront probablement à ionisation unique, ce qui correspond, dans ce cas, à un état plus stable que le cas où elles sont doublement ionisées. Les concentrations en porteurs de charge deviennent :

$$C'_e = \left|\langle h^+ \rangle^{-}_{2+}\right|' + C_e \qquad \text{et} \qquad C'_h = C_{Ti} = \left|\langle h^+ \rangle^{-}_{2+}\right|'$$

La figure 41 illustre cette nouvelle représentation.

Il est facile de voir que l'on a :

$$\frac{k'}{k} = \frac{C_{Ti} + C_e}{C_e}$$

Là encore, il faut noter une augmentation de la vitesse avec l'accroissement de la concentration en titane.

IV-3-3 - Discussion du modèle

Nous venons de voir que théoriquement, nous devrions constater une augmentation de la vitesse d'oxydation du nickel pur par l'adjonction d'atomes de titane.

Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}
O^{2-}	$\boxed{2h^{+}}$	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
$\boxed{2h^{+}}$	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}

Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}
O^{2-}	$\boxed{2h^{+}}$	O^{2-}	Ti^{4+}	O^{2-}
$\boxed{2h^{+}}$	O^{2-}	$\boxed{h^{+}}$	O^{2-}	$\boxed{h^{+}}$

FIGURE 41

Modification de l'équilibre des défauts (3e cas) due à la substitution d'un ion Ni^{2+} du réseau par un ion Ti^{4+}

Dans les différentes relations que nous avons établies, suivant le modèle choisi, nous voyons que pour connaître l'augmentation théorique de la vitesse d'oxydation, il nous faut connaître les concentrations C_e en porteurs de matière. Les travaux très récents de OSBURN (52) montrent en fait, que la structure en défauts de NiO est complexe et composée à la fois des différentes possibilités que nous avons envisagées. D'après ses travaux, nous avons tiré les valeurs des concentrations en porteurs de matière ; elles sont rassemblées dans le tableau IX, pour un nickel comportant 200 ppm d'impuretés, à 900°C, et pour une pression de 20 torrs.

	$< >^{2-}_{2+}$	$< h^{+} >^{-}_{2+}$	$< 2\ h^{+} >^{0}_{2-}$
Concentration en at. %	$6,5\ 10^{-5}$	$1,7\ 10^{-6}$	$3,7\ 10^{-5}$

TABLEAU IX

Il est facile ainsi de calculer les rapports des vitesses, pour les trois modèles envisagés. La première équation donne un rapport de vitesse de 10^3, les deux autres de 3.10^4, pour un alliage à 5 % d'atomes de titane. Nous voyons donc que, théoriquement, la vitesse d'oxydation devrait augmenter de façon considérable, car le nombre de porteurs de matière croît de manière très importante.

Or, nous l'avons vu au chapitre précédent, la cinétique d'oxydation de l'alliage est sensiblement celle du nickel pur pour une concentration en titane variant de 0 à 7 %.

Il faut dire, tout d'abord, qu'on ne peut assimiler les fractions molaires en titane à l'interface réactionnel et les concentrations nominales au sein du métal, ces deux quantités pouvant être très différentes.

D'autre part, si on considère que la diffusion du nickel dans l'alliage, non seulement, n'augmente pas avec la concentration en titane, mais diminue, elle devrait entraîner une variation de la cinétique dans le même sens. Cette diminution de la diffusion est mise en évidence sur la figure 42 où sont portées les valeurs trouvées par SHINYAEV (23).

Enfin, il faut considérer que le titane s'oxyde lui aussi en diffusant vers l'interface gaz-oxyde pour former une zone d'oxydation externe, tandis que l'oxygène diffuse vers le sein du métal, en sens inverse, pour constituer une zone d'oxydation interne.

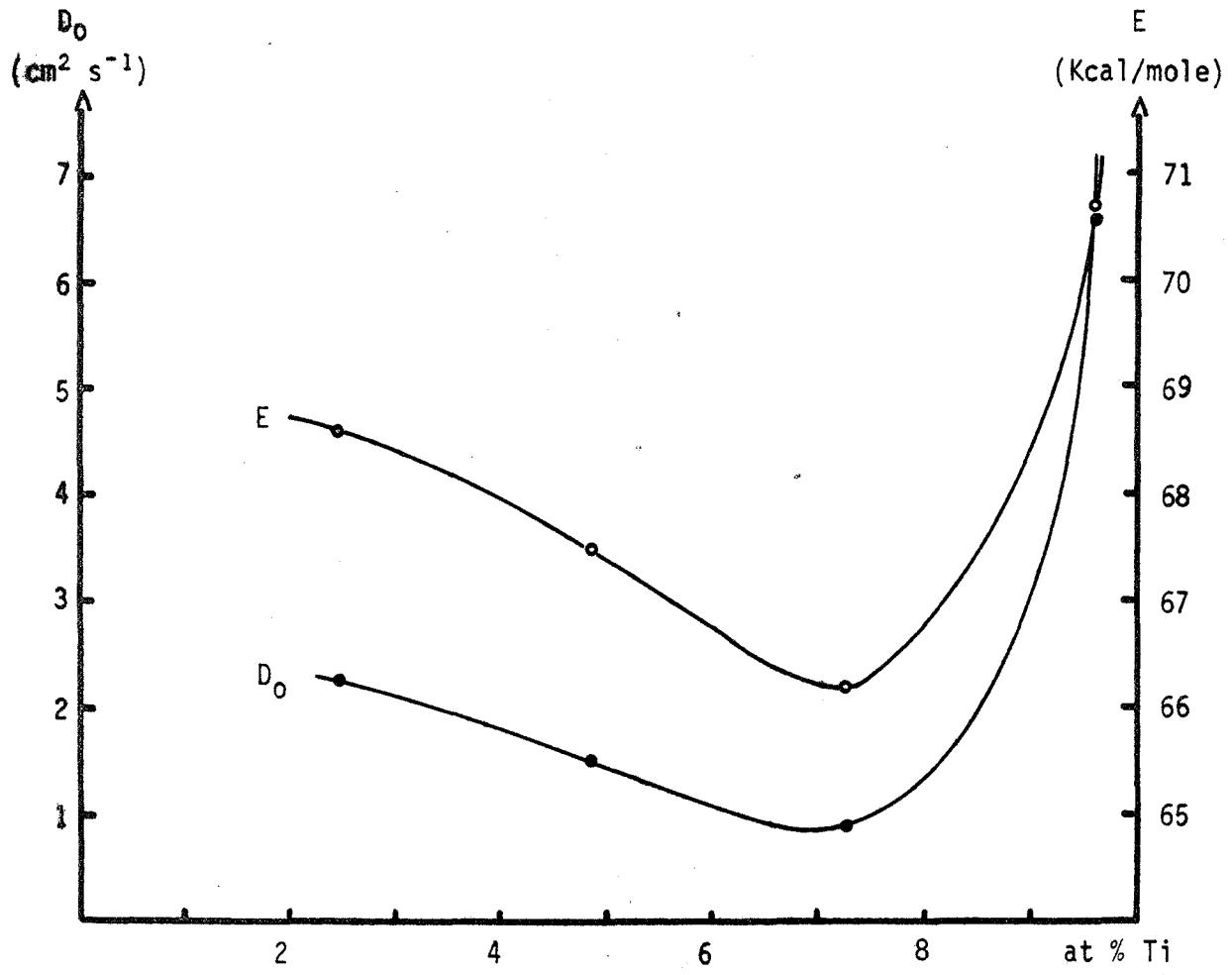


FIGURE 42

Coefficient de diffusion et énergie d'activation de diffusion du nickel dans l'alliage Ni-Ti en fonction de la concentration en titane

Les quantités de rutile ainsi formées vont participer de façon non négligeable à l'augmentation de masse enregistrée en thermobalance, et ceci d'une manière d'autant plus importante que la teneur est plus élevée.

On peut penser ainsi que ces deux facteurs antagonistes vont se compenser et justifient ainsi les résultats trouvés. Ceci explique que la thermogravimétrie ne puisse mettre en évidence l'influence de la concentration en titane lors de l'oxydation de l'alliage dans un domaine de composition aussi restreint.

IV-4 - INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE

Si le modèle de HAUFFE, tel que nous l'avons utilisé ne nous a pas apporté de justification quant à la cinétique de la réaction, il peut, par contre, nous permettre d'interpréter l'influence de la pression et de la température : il suffit de faire apparaître ces paramètres dans les équations de vitesse déjà écrites. L'étude théorique a été présentée par SOUSTELLE et LALAUZE (53) pour des cas particuliers.

IV-4-1 - Influence de la pression et de la température sur les modèles de Hauffe appliqués à l'alliage Ni-Ti

a) Lacunes doublement ionisées

En utilisant les mêmes notations qu'auparavant, la loi d'action de masse peut aussi se mettre sous la forme :

$$C_e \, C_h^2 = K_e \, K \sqrt{P}$$

K_e et K désignent respectivement les constantes d'équilibre et d'adsorption. En utilisant l'expression de la vitesse donnée au § IV-3-1, on arrive, pour le métal pur à :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e \, D}{X} \left(\frac{K_e \, K}{4}\right)^{1/3} P^{1/6}$$

Si on désigne par ΔH et ΔH_e les variations d'enthalpie qui accompagnent l'adsorption et la réaction d'interface, et par E_D l'énergie d'activation de diffusion, l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation du nickel pur sera :

$$E_a = E_D + \frac{\Delta H + \Delta H_e}{3}$$

En ce qui concerne l'alliage,

$$C'_e\, C'^2_h = K_e\, K \sqrt{P} \qquad \text{et} \qquad C'_e = \frac{C'_h}{2} + C_{Ti}$$

Avec la même hypothèse qu'auparavant $C_{Ti} \gg C'_h$, l'expression de la vitesse devient :

$$\frac{dX}{dt} \neq \frac{V_e\, D}{X}\, C_{Ti} \qquad \text{et} \qquad E_a \neq E_D$$

La présence de titane, dans ce cas, supprime l'influence de la pression alors que l'énergie d'activation est augmentée.

b) Lacunes simplement ionisées

On a cette fois :

$$C_e\, C_h = K_e\, K \sqrt{P}$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e\, D}{X}\, (K_e\, K)^{1/2}\, P^{1/4}$$

L'influence de la pression est, cette fois, beaucoup plus importante dans le métal pur ; l'énergie d'activation devient :

$$E_a = E_D + \frac{\Delta H + \Delta H_e}{2}$$

Si on considère l'alliage, on est conduit à l'expression complexe de la vitesse :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e\, D}{X} \left(C_{Ti} + (C^2_{Ti} + K_e\, K \sqrt{P})^{1/2} \right)$$

On voit encore que l'influence de la pression est encore diminuée, mais dans une mesure moindre que précédemment.

c) Lacunes non ionisées

$$C_e = K_e K \sqrt{P}$$

et la vitesse devient :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e D}{X} K_e K P^{1/2}$$

On voit que pour le métal pur, l'influence de la pression est très importante puisqu'elle s'exprime en $P^{1/2}$. L'énergie d'activation sera de :

$$E_a = E_D + \Delta H + \Delta H_e$$

En ce qui concerne l'alliage, il est aisé de démontrer que la vitesse sera égale à :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_e D}{X} (C_{Ti} + K_e K P^{1/2})$$

L'influence de la pression est encore diminuée, mais dans des proportions beaucoup plus faibles.

IV-4-2 - Interprétation

Nous venons de voir que ce modèle donne, en ce qui concerne la pression, des résultats assez précis.

Pour le nickel pur, nous voyons que suivant le mécanisme envisagé, la loi de pression fait apparaître l'exposant 1/n égal à 1/6, 1/4 ou 1/2. En ce qui concerne l'alliage, l'influence de la pression est diminuée par rapport à ces lois, mais de manière de moins en moins importante.

Il en résulte que notre loi de pression trouvée expérimentalement, légèrement inférieure à 1/2, nous laisse penser que le mécanisme 3) où les trous d'électrons sont piégés dans les lacunes, est prépondérant. Le mécanisme 2), où coexistent les charges positives sur les ions Ni^{2+} du réseau et dans les lacunes, ne doit pas être négligé, car il apporte une contribution à la création des défauts.

Ceci est conforme aux hypothèses actuelles, et des études de conductimétrie devraient confirmer ces interprétations.

L'influence de la température est marquée par l'évolution de l'énergie d'activation : comme le montrent les calculs, celle-ci augmente pour chaque modèle étudié.

CONCLUSION

Cette étude nous a permis d'apporter une contribution à la recherche sur l'oxydation des alliages. On a pu voir, au cours de ces quelques chapitres, combien les moyens d'investigation mis à la disposition du chercheur sont variés, et aussi combien leur limite est vite atteinte.

Nous avons, dans un premier temps, étudié la solution solide de substitution du titane dans le nickel, pour avoir plus de précisions sur sa structure, afin de pouvoir éliminer des facteurs très perturbants comme l'écrouissage. Les problèmes posés, à ce stade, sont d'ordre technologique et nous avons pu, à notre avis, les résoudre de manière satisfaisante.

En ce qui concerne l'oxydation elle-même, nous avons pu nous rendre compte à la fois de difficultés soulevées par les problèmes expérimentaux comme la reproductibilité des thermogrammes et de difficultés liées à l'interprétation de nos résultats.

Nous avons essayé, à partir de données théoriques générales, de dégager des prévisions relatives à la thermodynamique du système O-Ni-Ti, illustrant les conditions de formation des divers oxydes simples et doubles, NiO, TiO_2 et $NiTiO_3$. La cinétique régie par la diffusion de lacunes de nickel vers l'interface gaz-oxyde, apporte de nombreux renseignements, notamment par l'influence de la pression en $P^{1/2}$ qui laisse penser que de nombreuses lacunes ne sont pas ionisées. Il est alors possible d'avancer une série de mécanismes prédominants étant bien entendu que ceci ne résulte que du phénomène global apparent, et en tenant compte de la possibilité de coexistence de diverses autres réactions.

De par la diversité des problèmes posés, il semble nécessaire, à ce stade, d'utiliser de front, de nombreuses méthodes d'étude comme la thermogravimétrie, la diffractométrie, la conductimétrie, les techniques micrographiques et la microsonde.

D'une manière plus générale, cette étude nous montre que, contrairement aux prévisions du modèle de HAUFFE, qui laisse supposer une augmentation très forte de l'oxydation du nickel lorsqu'il est allié avec du titane, nous n'avons pas, en fait, de variation sensible pour cette cinétique. Il semble, à l'heure actuelle, très difficile de trouver un modèle capable de rendre compte, d'une manière satisfaisante, du comportement des alliages lors de l'oxydation, tant le nombre de paramètres à maîtriser est important.

La physique des défauts, de par l'importance qu'elle a acquise ces dernières années, permettra certainement, dans un proche avenir, de justifier de nombreux mécanismes proposés pour de nouveaux alliages que la technologie ne manquera pas de mettre au point grâce à l'inépuisable diversité qu'ils offrent.

- *ANNEXE I* -

La loi parabolique expérimentale s'écrit :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_p t$$

où m est la variation de masse enregistrée, s la surface de l'échantillon ; k_p s'exprime en $g^2 cm^{-4} s^{-1}$

Ou encore, en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée Δx_{ox},

$$(\Delta x_{ox})^2 = k'_p t$$

k'_p est alors en $cm^2 s^{-1}$

La relation entre les deux grandeurs mesurées est :

$$\Delta x_{ox} = \frac{\Delta m}{s} \cdot \frac{M_{NiO}}{M_o \, \rho_{NiO}}$$

où M_{NiO} est la masse molaire de NiO, M_O la masse d'oxygène correspondant à 1 mole de NiO, soit 1 at-gramme, ρ_{NiO} est la densité de l'oxyde.

WAGNER (24) préconise l'utilisation de la constante de corrosion k_c qui a mêmes dimensions qu'un coefficient de diffusion et qui intervient dans la loi parabolique modifiée sous la forme :

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{k_c}{\Delta x_{métal}}$$

où $\Delta x_{métal}$ est cette fois la variation d'épaisseur du métal, relation qui peut s'écrire en l'intégrant :

$$(\Delta x_{métal})^2 = 2\, k_c t \qquad (1) \qquad \text{or} \quad \Delta x_{métal} = \Delta x_{ox} \cdot \frac{1}{\phi}$$

ϕ est le coefficient d'expansion bien connu défini par PILLING et BEDWORTH par

$$\phi = \frac{\text{vol. molaire de NiO}}{\text{vol. atomique du Ni}}$$

On a ainsi :

$$(\Delta x_{métal})^2 = \frac{1}{\phi^2} \Delta x_{ox}^2 = \frac{1}{\phi^2} \left(\frac{M_{NiO}}{M_o \rho_{NiO}}\right)^2 . \left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = \frac{1}{\phi^2} \left(\frac{M_{NiO}}{M_o \rho_{NiO}}\right)^2 . k_p t$$

En identifiant avec la relation (1), il vient :

$$k_c = \frac{1}{2 \phi^2} \left(\frac{M_{NiO}}{M_o \rho_{NiO}}\right)^2 k_p$$

ce qui, numériquement, donne avec M_{NiO} = 66,71 g, ρ_{NiO} = 6,67 (7), M_o = 8 g et ϕ = 1,65 (25)

$$k_c = 0,286 \; k_p$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. MARGOLIN, E. ENCE, J.P. NIELSEN : Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., (1953), 197, 243.

(2) D.M. POOLE, W. HUME-ROTHERY : J. Inst. Metals, (1954-1955), 83, 473.

(3) J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT : Métallurgie Générale, Masson, Paris, 1969.

(4) A.J. ARDELL : Met. Trans., (1970), 1, 525.

(5) I. KIRMAN, D.H. WARRINGTON : J. Inst. Metals, (1971), June 99, 197.

(6) Fiche A.S.T.M. 4-0850 d'après SWANSON et TATGE : J. C. Reports, NBS 1951.

(7) Handbook of Chemistry and Physics, 49e édition, 1968-1969.

(8) R.W.G. WYCKOFF : Crystal Structures, 2nd édition, Intersciences Publishers, New-York, 1965, vol. 1.

(9) A. GUINIER : Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964, p. 222.

(10) H.H. DAVIS, H.C. GRAHAM, I.A. KVERNES : Oxidation of metals, (1971), 3, 431.

(11) H. BÜCKLE : L'essai de microdureté et ses applications, Publications Scientifiques et Techniques de l'Air, NT n° 90, Paris, 1960, 219.

(12) A.W. HOTHERSALL, R.A.F. HAMMOND : J. Electrodep. Tech. Soc., (1940), 16, 83.

(13) BATELLE MEMORIAL INSTITUTE : Br. Pat. (1944), 558, 727.

(14) J.W. HICKMAN, E.A. GULBRANSEN : Analyt. Chem., (1948), 20, 158.

(15) J.S. WOLF, J.W. WEETON, J.C. FRECHE : NASA technical note, TN D-2813, mai 1965.

(16) A.S. TUMAREV, L.A. PANUSHIN : Izvest. Vysshikh Ucheb. Zavedenii Chernaya Met., (1959), 2, n° 8, 117.

(17) B.A. LOSHKAREV, T.A. UST'YANTSEVA : Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mat., (1967), 3, (11), 2040.

(18) B.A. LOSHKAREV, N.A. SYCHEVA : Zh. Neorg. Khim., (1970), 15 (1), 16.

(19) I.A. NOVOKHASTSKII, L.M. LENEV : Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Tsvetn. Met., (1965), 8 (4), 68.

(20) R.K. DATTA, RUSTUM ROY : Z. Krist., (1965), 121 (6), 410.

(21) V.A. TROPIN, A.I. SHEINKMAN, G.V. KLESHCHEV, G.D. SHEREMET'EV : Vop. Opt. Mol. Spektrosk., (1968), 51.

(22) R.A. SWALIN, A. MARTIN : Trans. Met. Soc. AIME, (1956), 206, 567.

(23) A. YA. SHINAEV : Fiz. Metal. i Metalloved., (1966), 21 (5), 721.

(24) C. WAGNER : J. Electrochem. Soc., (1952), 99, 369.

(25) O. KUBASCHEWSKI, B.E. HOPKINS : Oxidation of metals and alloys, Butterworths Scientific Publications, LONDON, 1953.

(26) A. MORTON, W. BALDWIN : Trans. Am. Soc. Metals, (1952), 44, 1004.

(27) J. BENARD : L'oxydation des métaux, Gauthier-Villars, Paris, 1962.

(28) R.A. RAPP : Met. Soc. Conf., (1966), 47, 539.

(29) C. WAGNER : J. Electrochem. Soc., (1956), 103, 571.

(30) O. KUBASCHEWSKI, O. VON GOLDBECK : Z. Metallk., (1948), 39, 158.

(31) W.J. MOORE, J.K. LEE : J. Chem. Physics, (1951), 19, 255.
Trans. Faraday Soc., (1952), 48, 916.

(32) S.F. FREDERIK, I. CORNET : J. Electrochem. Soc., (1955), 102, 285.

(33) G.E. ZIMA : Trans. Amer. Soc. Metals, (1957), 49, 924.

(34) E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW : J. Electrochem. Soc., (1954), 101, 128.
(1957), 104, 451.
(1958), 105, 363.

(35) J.A. SARTELL, C.H. LI : J. Inst. Metals, (1961-1962), 90, 92.

(36) J.P. BAUR, R.W. BARTLETT, J.N. ONG Jr, W.M. FASSEL Jr : J. Electrochem. Soc., (1963), 110, 185.

(37) W.L. PHILLIPS Jr. : J. Electrochem. Soc., (1963), 110, 1014.

(38) G.C. WOOD, J.G. WRIGHT : Corros. Sci., (1965), 5, 841.

(39) K. FUEKI, J.B. WAGNER Jr : J. Electrochem. Soc., (1965), 112, 384.

(40) J.J. VAN DEN BROEK, J.L. MEIJERING : Acta Met., (1968), 16, (3), 375.

(41) J. PAIDASSI, L. BERRY : Métaux-Corrosion-Ind., (1969), 44, (524), 129.
Mém. Sci. Rev. Mét., (1968), 65, (9), 651.

(42) J. BESSON : J. Chim. Phys., (1965), 62, 937.

(43) Z.M. ZARZEBSKI, S. MROWEC : Oxidation of metals, (1969), 1, n° 2, 267.

(44) J.S. CHOI, W.J. MOORE : J. Phys. Chem., (1962), 66, 1308.

(45) D.W. BRIDGES, W.M. FASSEL Jr : Oxidation of metals, (1969), 1, n° 2, 279.

(46) F.J. MORIN : Semiconductors, N. B. HANNAY ed. (Reinhold Publishing Corp., New-York, (1959), p. 618.

(47) M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., (1970), 67, n° 2, 240.
(1970), 67, n° 10, 1773.

(48) M. SOUSTELLE, R. LALAUZE : C. R. Acad. Sci., (1972), 274 C, 1972.

(49) M. SOUSTELLE, R. LALAUZE : J. of oxidation of metals (à paraître).

(50) E.S. KARAKOZOV, I.N. SHABALIN : Fiz. Khim. Obrab. Mater., (1971), 5, 121.

(51) K. HAUFFE : Oxidation of metals, Plenium Press, New-York, (1965), p. 177.

(52) C.M . OSBURN, R.W. VEST : J. Phys. Chem. Solids, (1971), 32, 1343.

(53) M. SOUSTELLE, R. LALAUZE : C. R. Acad. Sci., (1971), 272, 359.

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale