

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

Marie-Josèphe Gouillon

▶ **To cite this version:**

Marie-Josèphe Gouillon. Etude de la cinétique d'oxydation de l'alliage nickel-molybdène. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1974. Français. NNT : . tel-00880493

HAL Id: tel-00880493

https://theses.hal.science/tel-00880493

Submitted on 6 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.

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

DÉPARTEMENT
DE CHIMIE

THÈSE

Doctorat de Spécialité (3e cycle)
de Chimie Minérale

présentée par

Marie-Josèphe GOUILLON

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

N° d'ordre

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

pour obtenir

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

par

Marie-Josèphe GOUILLON

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

Soutenue le 6 février 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J. BESSON — *Président*

L. BONNETAIN
M. SOUSTELLE
P. SARRAZIN
R. LALAUZE
— *Examinateurs*

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
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémélologie 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

Mle	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 Jeanninе	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Phillippe	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
Mle	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	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 30 Mai 1972

"L'expérience scientifique consiste à se cogner contre un roc et à se rendre compte ensuite que c'était réellement une pierre dure à laquelle on s'est heurté."

J. Robert OPPENHEIMER

A mes parents,

A ma famille,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique Hétérogène de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur LALAUZE, Maître de Recherche, sous la direction duquel ce travail a été réalisé, pour la constante sollicitude avec laquelle il m'a guidée, les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués.

Qu'il me soit permis de rappeler le souvenir de Monsieur le Professeur GILBERT† qui m'avait accueillie avec bienveillance au sein du Département de Chimie. Je remercie très vivement Monsieur SOUSTELLE, son successeur, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur BESSON qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury. Monsieur le Professeur BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble et Monsieur SARRAZIN, Maître-Assistant, ont bien voulu y prendre part ; je les prie d'accepter mes sincères remerciements.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur VIELLEDENT, Directeur de l'Ecole des Mines, et à tous les membres de l'Ecole qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, pour l'appui matériel qu'ils m'ont accordé.

Enfin je remercie très amicalement tous mes camarades de laboratoire, pour leur sympathique concours.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre I - *RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES*

I - Oxydation du nickel

Mécanisme de l'oxydation

II - Oxydation du molybdène

III - Oxydation de l'alliage nickel-molybdène

Chapitre II - *ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDATION*

I - Affinité des métaux pour l'oxygène

1 - Réactions solide-gaz

2 - Réactions solide-solide

II - Influence de la composition de l'alliage sur les stabilités relatives des différents produits formés

a - Diffusion rapide

b - Diffusion lente

Chapitre III - *PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES*

I - Préparation des échantillons

II - Techniques expérimentales

1 - Thermogravimétrie

a - Dispositif expérimental
b - Méthode expérimentale

2 - Radiocristallographie

3 - Microscopie optique

4 - Microscopie électronique à balayage

a - Principe
b - Techniques d'analyse

Chapitre IV - *ETUDE EXPERIMENTALE*

I - Etude des produits formés

1 - Influence de la durée d'oxydation

2 - Influence de la température d'oxydation

- de 600 à 900°C
- au-dessus de 900°C

3 - Influence de la composition de l'alliage

II - Etude cinétique

1 - Influence de la température

- entre 600 et 800°C
- au-dessus de 800°C

2 - Influence de la pression d'oxygène

3 - Influence de la composition

Chapitre V - *INTERPRETATION DES RESULTATS*

- Variation de la vitesse d'oxydation due à la présence d'impuretés
- Modèle proposé

CONCLUSION

- INTRODUCTION -

Au cours de l'oxydation d'un alliage A-B dans lequel A est le métal de base et B le métal d'addition, les produits formés peuvent être variés, plusieurs cas peuvent être observés :

1 - Un seul métal s'oxyde.

- le métal qui s'oxyde est le métal de base A. La pellicule est constituée par l'oxyde AO dans lequel sont formés des globules du métal B ou bien le métal B non oxydé peut former une zone enrichie dans l'alliage de base ;

- le métal qui s'oxyde est le métal d'addition B. L'élément B peut alors subir une oxydation interne sous forme d'oxyde BO dans la matrice du métal A pur. L'élément B peut également subir une oxydation externe avec formation d'une pellicule externe de BO.

2 - Les deux métaux A et B forment un oxyde AO et BO. Il faut alors distinguer deux cas :

- les deux oxydes AO et BO sont insolubles l'un dans l'autre, la pellicule d'oxydation est alors biphasée ;

- les deux métaux forment avec l'oxygène un composé de même structure que chacun des oxydes AO et BO.

Si les métaux A et B forment avec l'oxygène un oxyde double dont la structure est différente des oxydes AO et BO, la pellicule d'oxyde est biphasée, le composé ABO_2 étant dispersé dans la matrice formée par l'oxyde du constituant de base. Le phénomène d'oxydation interne peut également apparaître.

On conçoit ainsi que la cinétique d'oxydation de l'alliage A-B soit différente de celle du métal A pur.

Ce travail se propose de mettre en évidence ces différences et d'en donner une interprétation mathématique dans le cas particulier de l'alliage monophasé nickel-molybdène dans la partie riche en nickel de l'alliage.

CHAPITRE I

- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES -

Nous rassemblons dans ce chapitre des résultats bibliographiques concernant l'oxydation du nickel, du molybdène et de l'alliage nickel-molybdène au-dessous de 1 000°C.

I - OXYDATION DU NICKEL

De nombreuses recherches concernant l'oxydation du nickel ont été effectuées. Parmi celles-ci, nous citerons les travaux de MOORE et LEE (1), GULBRANSEN et ANDREW (2) (3) (4), FREDERIK et CORNET (5), ENGEL, HAUFFE et ILSCHNER (6), ULHIG, PICKETT et MACNAIRN (7), SARTELL et LI (8), BAUR J.P., BARTLETT, ONE, FASSELL (9), PHILLIPS (10), VASYUTINSKI, KARTMAZOV (11), WOOD et WRIGHT (12)...

Plus récemment, BERRY et PAÏDASSI (13) (14), ont apporté des précisions sur la cinétique du phénomène d'oxydation, sur les particularités morphologiques de la couche d'oxyde et sur le mécanisme de la réaction.

Ces derniers auteurs étudient, par voie gravimétrique, l'oxydation du nickel dans l'oxygène et dans l'air, pour les températures comprises entre 600 et 1 425°C et pour des durées d'oxydation atteignant parfois 100 heures.

Mise à part la période initiale, la cinétique du processus global d'oxydation obéit à la loi parabolique à constante additive :

$$(\Delta m)^2 = kt + k'$$

En dessous de 1 000°C, l'étude de l'influence de la température sur la valeur de la constante parabolique k montre que la loi d'Arrhénius :

$$k = ko\ e^{-E/RT}$$

est suivie avec une énergie d'activation E indépendante de la pureté du métal utilisé et égale à 24 kcal/mole.

Au-delà de 1 000°C, la loi d'Arrhénius est encore suivie avec une énergie d'activation E' supérieure à la précédente et variable avec la pureté du métal utilisé.

Les valeurs numériques des constantes de vitesse varient de 1 à 10 selon les auteurs. Les différences observées semblent provenir de la qualité du métal mis en oeuvre. Les impuretés présentes dans le métal ont une grande importance.

D'autre part, quelques auteurs, en particulier MOORE et LEE (1), soumettent leurs échantillons à un traitement de préoxydation, ce qui pourrait expliquer la divergence des résultats.

Mécanisme de l'oxydation :

Au cours de l'oxydation, le nickel se recouvre d'une couche compacte de protoxyde de nickel NiO, de sorte que très rapidement, les réactants nickel et oxygène sont séparés l'un de l'autre. Pour que la croissance de la couche d'oxyde se poursuive, nous sommes conduits à admettre différentes étapes faisant intervenir une particule diffusante, à savoir :

a - adsorption sur l'oxyde de l'oxygène dissocié

$$O + s \rightleftarrows O - s$$

à l'équilibre, on a :

$$\frac{\theta_\infty}{1 - \theta_\infty} = k \sqrt{PO_2}$$

θ_∞ désigne le degré de recouvrement de la surface par le gaz à l'équilibre, et k, la constante de l'équilibre d'adsorption.

b - réaction d'interface externe

La création de la particule diffusante a lieu à l'interface oxygène protoxyde de nickel par une réaction qui s'écrit sous forme quasi chimique (15) :

$$O - s + 2 < Ni^{2+} >^{o}_{2+} \rightarrow < >^{-2}_{+2} + 2 < Ni^{3+} >^{+}_{+2} + s + < O^{2-} >^{o}_{2-}$$

On sait en effet que l'oxyde de nickel est un semi-conducteur de type p à lacunes cationiques. L'équilibre des charges électriques est obtenu par l'apparition d'ions trivalents Ni^{3+}, résultant de la fixation des trous d'électrons sur des ions Ni^{2+} du réseau.

Si nous désignons par Ce, la concentration à l'interface oxyde-oxygène en lacunes cationiques, par Ch celle en ions Ni^{3+}, la loi d'action de masse s'écrit :

$$Ce\ Ch^2 = Ke\ K\ \sqrt{P}$$

La neutralité électrique locale dans l'oxyde impose :

$$Ce = 2\ Ch$$

donc $$4\ Ce^3 = Ke\ K\ \sqrt{P}$$

et $$Ce = \left(\frac{KeK}{4}\right)^{1/3} P^{1/6} \qquad (1)$$

c - diffusion du défaut

Le défaut est constitué par l'ensemble :

$$\left| < >^{-2}_{+2} , < Ni^{3+} >^{+}_{2+} \right|$$

Il diffuse de l'interface oxygène-oxyde vers l'interface oxyde-métal la diffusion des lacunes se faisant par saut d'une particule en position normale en sens inverse.

Le flux de particules à travers l'oxyde de nickel est donné par la 1re loi de Fick

$$J_X = - D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_X$$

où C désigne la concentration en particules diffusantes.

Bien que X augmente avec le temps, l'hypothèse de Wagner permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x \simeq 0$$

Il s'ensuit :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t \simeq \text{Cte} \quad \text{d'après la 2e loi de Fick}$$

et $$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t = \frac{C_X - C_e}{X}$$

Le flux est alors le même en tout point de la couche :

$$J_X = D \frac{C_e - C_X}{X}$$

d - consommation de la lacune

Elle a lieu à l'interface oxyde-métal selon la réaction :

$$< >^{-2}_{+2} + 2 < Ni^{3+} >^{+}_{+2} + Ni \rightleftarrows 3 < Ni^{2+} >^{0}_{2+}$$

à l'équilibre, on a :

$$4\ Ci^3 = \frac{1}{Ki} \qquad (2)$$

Ki désigne la constante de l'équilibre de la réaction d'interface interne.

Dans l'hypothèse d'un régime pur de diffusion, l'accroissement de l'épaisseur X de la couche en fonction du temps est :

$$\frac{dX}{dt} = Ve\ D\ \frac{Ce - Ci}{X}$$

Soit, en tenant compte des expressions (1) et (2) :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{VeD}{X}\left|\left(\frac{KeK}{4}\right)^{1/3} P^{1/6} - \left(\frac{1}{4\ Ki}\right)^{1/3}\right|$$

Lorsque le système nickel, oxyde de nickel est en équilibre thermodynamique avec l'oxygène, le gradient de concentration dans la couche d'oxyde est nul ; on peut écrire que

$$Ce = Ci$$

soit $$K\sqrt{\Pi} = \frac{1}{Ki\ Ke}$$

$$\frac{1}{Ki} = Ke\ K\sqrt{\Pi}$$

et $$\sqrt{\Pi} = \frac{1}{K\ Ke\ Ki}$$

finalement

$$\frac{dX}{dt} = Ve\ \frac{D}{X}\left|P^{1/6} - \Pi^{1/6}\right|\left(\frac{Ke\ Ki}{4}\right)^{1/3}$$

Compte tenu de la valeur de Π (10^{-12} atm), et du domaine de pression étudié (1 - 300 torrs), on peut écrire :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{VeD}{X} \left(\frac{Ke\ Ki}{4}\right)^{1/3} P^{1/6}$$

Par conséquent, la vitesse d'oxydation déterminée par la-diffusion des ions nickel varie comme $P^{1/6}$.

Ces résultats ne sont pas en contradiction avec ceux de MITOFF (16) dont les mesures expérimentales conduisent à une loi en $P^{1/6}$.

D'autre part, FUEKI et WAGNER (17) observent que la constante de vitesse d'oxydation parabolique de la forme :

$$k = C \left|P^{1/n} - P_o^{1/n}\right|$$

ne convient pas pour n'importe quelle pression. Aux basses pressions, la vitesse est indépendante de la pression. Pour des pressions plus élevées n varie de 6 à 3,5.

Enfin BERRY et PAÏDASSI (14) ont montré que les vitesses de réactions dans l'air (P_{O_2} = 152 mm de Hg) et dans l'oxygène pur (P_{O_2} = 760 mm de Hg) étaient identiques aux erreurs d'expérience près.

II - OXYDATION DU MOLYBDENE

Le molybdène est un métal qui présente une grande importance technologique. Il est souvent utilisé à l'état pur ou allié dans les structures travaillant à haute température. Il possède un ensemble de propriétés remarquables, en particulier, il a de bonnes propriétés mécaniques à chaud. Mais c'est un métal très oxydable dès 500°C.

De nombreux auteurs ont étudié son oxydation (18) (19) (20) (21) ; les oxydes formés peuvent être variés, cependant l'oxyde le plus couramment observé est le trioxyde de molybdène MoO_3 qui fond à 795°C. Sa tension de vapeur très élevée, empêche la formation de toute couche protectrice au-delà de 500°C.

Au-dessous de 400°C

GULBRANSEN et WYSONG (18), GORBOUNOVA et ARSLAMBEKOV (19) trouvent un film d'oxyde adhérent. Le seul oxyde formé est le trioxyde. Le régime cinétique est parabolique.

Au-dessus de 400°C

Des déviations par rapport à la loi parabolique sont observées par suite de la volatilisation du trioxyde de molybdène. La couche est alors constituée de dioxyde de molybdène à l'intérieur et de trioxyde à l'extérieur. A la sous-couche de MoO_2 se superpose par oxydation progressive, une couche extérieure de MoO_3.

SIMNAD et SPILNERS (20) trouvent une loi linéaire. A 650°C, la vaporisation de MoO_3 se produit sous une pression d'une atmosphère. A cette température, la couche interne de MoO_2 conserve une épaisseur constante. A plus haute température, on assiste à une importante accélération du phénomène.

JONES, MOSHER, SPEISER et SPRETNAK (21) oxydent le molybdène dans l'air, les couches formées sont au nombre de deux ou trois selon le temps et la température. La couche extérieure est encore MoO_3. Au début de la réaction, la couche interne contient deux oxydes :

l'oxyde "B" : MoO_z avec $2 < z < 3$

et l'oxyde "A" : $MoO_{z'}$, avec $z < z' < 3$

Lorsque l'oxydation se poursuit, l'oxyde "B" se transforme en oxyde "A". Le dioxyde stoechiométrique n'a pas été observé, il doit cependant exister au contact du métal sous forme d'une couche très mince.

Ces auteurs ont mis en évidence, la croissance de la couche par diffusion de l'oxygène vers l'interface métal-oxyde à l'aide de témoins de Cr_2O_3. Ces témoins se trouvent à l'extérieur après oxydation.

A 500°C, la loi d'évolution est paralinéaire. A plus haute température, la loi linéaire est atteinte d'autant plus rapidement que la température est plus élevée par suite du caractère non protecteur de MoO_3. La présence de MoO_3 liquide accroît la vitesse d'oxydation du molybdène.

Selon les auteurs précédents, il semblerait que l'on puisse admettre un mécanisme présentant des analogies avec le mécanisme proposé par LORIERS (22).

Les processus élémentaires peuvent être décrits de la façon suivante :

a) Croissance d'une couche compacte de composition voisine de MoO_2 contrôlée par un régime mixte de diffusion-réaction.

b) Croissance d'une couche non protectrice de MoO_3 contrôlée par un régime mixte d'interfaces.

Selon l'importance relative des phénomènes observés, les lois cinétiques varient :

A basse température, le trioxyde de molybdène (seul oxyde formé) est protecteur, la cinétique est déterminée par la diffusion des ions O^{2-} vers l'intérieur, la loi est parabolique.

A plus haute température, les deux oxydes sont présents, la couche interne de dioxyde de molybdène croît au détriment du métal, mais décroît par oxydation du dioxyde en trioxyde. Dans ce domaine de température, le trioxyde de molybdène se vaporise.

Pour interpréter les résultats fournis par la littérature, nous proposons le modèle suivant :

Nous admettons comme les précédents auteurs (18 à 21) que la couche externe de trioxyde de molybdène n'est pas protectrice, la croissance de la couche interne, de composition proche de MoO_2 s'effectue donc uniquement par diffusion de l'oxygène à travers cette couche, vers l'interface métal-dioxyde de molybdène. La couche externe croît par oxydation du dioxyde en trioxyde mais décroît par suite de la sublimation du trioxyde de molybdène.

Nous désignerons par :

- k_1 : la constante de vitesse parabolique d'augmentation de masse de l'échantillon accompagnant la croissance de la couche interne à l'interface molybdène, dioxyde de molybdène ;

- k_2 : la constante de vitesse de destruction de MoO_2 à l'interface dioxyde-trioxyde ;

- k_2' : la constante de vitesse de croissance de la couche externe de MoO_3 par suroxydation de MoO_2.

Il existe, entre k_2 et k_2', la relation :

$$k_2' = \frac{3}{2} k_2$$

- k_3 : la constante de vitesse de vaporisation du trioxyde de molybdène.

Le gain de masse de l'échantillon, au cours de l'oxydation, est dû d'une part à la croissance de la couche de composition voisine de MoO_2, d'autre part à la croissance de la couche externe de MoO_3.

La variation de l'accroissement de masse m_1, en fonction du temps pour la couche interne est :

$$\frac{dm_1}{dt} = \frac{k_1}{m_1} - k_2$$

Au début de la réaction, lorsque m_1 est petit, la vitesse de croissance de cette couche $\frac{dm_1}{dt}$ est très grande. Au cours du temps, la vitesse de la réaction se ralentit et la masse de l'échantillon tend vers une limite :

$$m_1 = \frac{k_1}{k_2}$$

La courbe $m_1 = f(t)$ représentée sur la figure 1 admet une tangente horizontale.

La vitesse de croissance massique de la couche externe de MoO_3 est :

$$\frac{dm_2}{dt} = k_2' - k_3$$

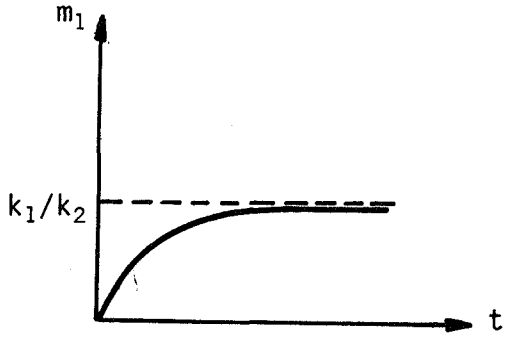


Fig. 1 - *Courbe de croissance d'une couche compacte de composition voisine de MoO_2 controlée par 1 régime mixte de diffusion-réaction au cours de l'oxydation du molybdène.*

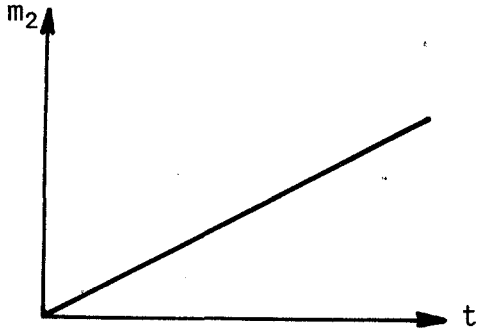


Fig. 2 - *Courbe de croissance d'une couche non protectrice de MoO_3 contrôlée par 1 régime mixte d'interfaces, au cours de l'oxydation du molybdène.*

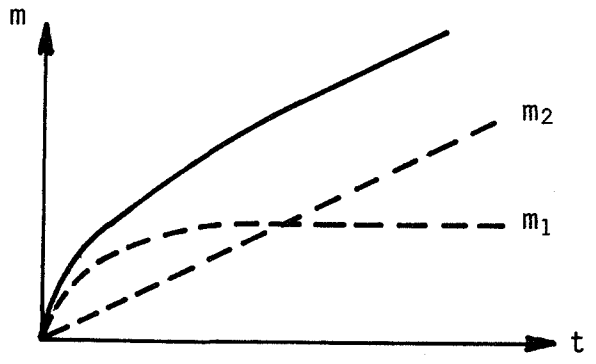


Fig. 3 - *Courbe de variation de masse totale d'un échantillon de molybdène au cours de l'oxydation, lorsque la vaporisation du trioxyde de molybdène est lente.*

et la courbe $m_2 = g(t)$ est une droite de pente $(k_2' - k_3)$ *(fig. 2)*.

L'accroissement de masse total de l'échantillon m est la somme des deux quantités m_1 et m_2.

Selon l'importance de la constante k_3 qui croît très rapidement avec la température, beaucoup plus rapidement que les constantes k_1 et k_2, la forme des courbes cinétiques varie.

a - Si k_3 est petit : la vaporisation de MoO_3 est très lente. Les différentes masses varient comme l'indique la figure 3 et le régime global est paralinéaire.

b - Si k_3 est grand : k_3 est supérieure à k_2', la droite $m_2 = g(t)$ a alors une pente négative.

La variation de masse de l'échantillon

$$m = m_1(t) + m_2(t)$$

est représentée sur la figure 4.

Ceci expliquerait l'oxydation catastrophique avec perte de masse de l'échantillon.

Entre ces deux cas extrêmes, s'accompagnant soit d'un gain de masse, soit d'une perte de masse de l'échantillon, on peut envisager le cas particulier où $k_3 = k_2'$.

c - Si $k_3 = k_2'$, la pente de la droite g(t) est nulle. On retrouve la courbe correspondant à $m_1 = f(t)$ *(fig. 5)*.

Nous rendons compte ainsi des différents types de courbes décrites dans la littérature.

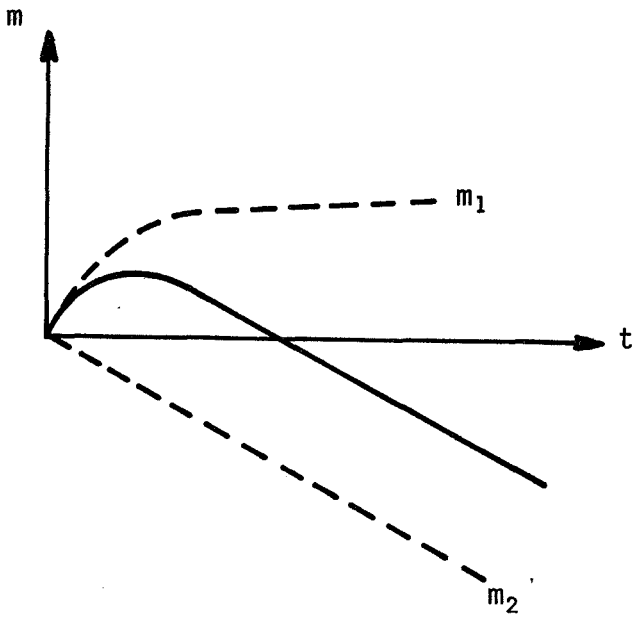


Fig. 4 - *Courbe de variation de masse totale d'un échantillon de molybdène, au cours de l'oxydation, lorsque la vaporisation du trioxyde de molybdène est rapide.*

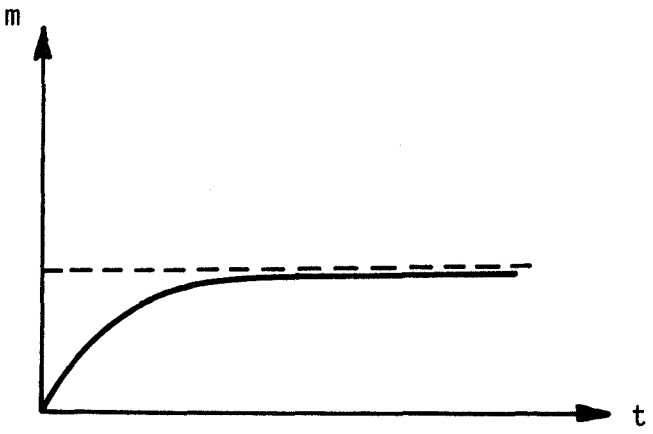


Fig. 5 - *Courbe de variation de masse totale d'un échantillon de molybdène, au cours de l'oxydation, lorsque* $k_3 = k'_2$.

III - OXYDATION DE L'ALLIAGE NICKEL-MOLYBDENE

Des recherches concernant l'oxydation de cet alliage ont été effectuées par PREECE et LUCAS (23) et plus récemment par BRENNER (24). Ce dernier étudie l'oxydation de l'alliage Ni-Mo contenant jusqu'à 20 atomes % de molybdène pour des températures inférieures à 1 000°C. Sauf au début de l'oxydation, la loi cinétique est parabolique et la constante de vitesse varie avec la température, selon une loi de type Arrhénius et sa valeur est influencée par la teneur en molybdène de l'alliage.

La vitesse s'accroît lorsque la teneur en élément d'addition (molybdène + tungstène) croît jusqu'à environ 3 atomes %, puis reste à peu près constante jusqu'à 12 atomes %. Enfin, elle décroît à nouveau pour prendre une valeur sensiblement identique à celle du nickel pur vers 20 atomes %. Les variations de la constante k en fonction de la température montrent que, bien qu'il y ait des variations assez importantes de l'énergie d'activation, la constante varie peu par rapport à celle du nickel pur.

L'oxydation produit trois couches distinctes : une couche externe constituée par la superposition de NiO et du molybdate de nickel, $NiMoO_4$, et d'une couche interne de MoO_2 à l'intérieur de l'alliage. Le trioxyde de molybdène n'a pas été observé.

On connaît peu de chose en ce qui concerne le molybdate de nickel si ce n'est qu'il est mou, qu'il a une couleur vert clair et qu'on l'obtient en chauffant un mélange de NiO et MoO_3 au-dessus de 500°C (25). Il n'a pas été possible de lui attribuer une structure cristallographique, il semble probablement appartenir au système quadratique. Stable jusqu'à 1 150°C, il se décompose au dessus de cette température en redonnant les deux oxydes. De plus, la non-adhérence des pellicules d'oxydation semble expliquée par un changement polymorphique accompagné d'une variation de volume assez importante au refroidissement (26).

Il est à noter que BRENNER étudie l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène contenant de petites quantités de tungstène. Cette contamination de l'alliage se produit au cours de sa préparation qui s'effectue en présence d'une électrode de tungstène.

D'autre part, l'oxydation décrite par BRENNER a lieu, non pas en atmosphère d'oxygène fixe comme dans nos expériences, mais en présence d'un flux constant d'oxygène gazeux.

Les divergences de nos résultats par rapport à ceux de BRENNER pourront donc être attribuées à la différence des matériaux utilisés et du mode opératoire.

CHAPITRE II

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE NICKEL-MOLYBDENE

L'oxydation des alliages suit les mêmes mécanismes réactionnels que ceux qui ont été décrits et discutés par un grand nombre d'auteurs dans le cas des métaux purs. Mais comme un alliage comprend, en général, deux ou plusieurs constituants oxydables, un plus grand nombre de paramètres interviennent, ce qui rend l'interprétation des résultats plus complexe pour les alliages que pour les métaux non alliés.

- Les composants d'un alliage ont des affinités différentes pour l'oxygène et les espèces participant à la réaction ne diffusent pas à la même vitesse dans l'oxyde et dans l'alliage.

- Contrairement à ce qui se produit au cours de l'oxydation d'un métal pur où la pellicule d'oxyde est constituée le plus souvent par la superposition de une ou plusieurs couches distinctes monophasées, l'oxydation d'un alliage binaire peut conduire à des pellicules où se rencontrent plusieurs phases d'oxydes mélangés à l'intérieur d'une même couche. Si un métal pur a la possibilité d'adopter plusieurs états de valence différents, on obtient après oxydation, une superposition d'oxydes tels que ceux dont la valence est la plus élevée soient en contact avec l'atmosphère d'oxygène. Pour un alliage, la composition et la structure des couches d'oxydes dépendent des conditions d'oxydation.

- Au point de vue cinétique, les lois de vitesse d'oxydation sont rarement simples. Elles s'écartent des expressions couramment rencontrées dans le cas des métaux purs.

- Enfin d'autres facteurs peuvent intervenir, lorsqu'il y a possibilité de formation d'oxydes à bas point de fusion. Ces derniers peuvent causer une oxydation accélérée ou catastrophique. Si l'oxygène se dissout dans l'alliage, le composant le moins noble de celui-ci forme un oxyde à l'intérieur, on dit qu'il y a oxydation interne.

Sauf pour des systèmes relativement simples, où un seul élément est susceptible de s'oxyder, il est difficile de préciser à priori le comportement d'un alliage, à l'oxydation.

Il est cependant possible de prévoir la formation de un ou plusieurs oxydes à partir des données thermodynamiques.

I - AFFINITE DES METAUX POUR L'OXYGENE

Au cours de l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène, on peut envisager la formation de différents composés : le protoxyde de nickel, le dioxyde de molybdène, le trioxyde de molybdène et le molybdate de nickel.

Les réactions conduisant à ces produits sont de plusieurs types :

1 - Réactions directes solide-gaz

Ce sont les réactions :

$$2\ Ni + O_2 \rightarrow 2\ NiO$$

$$Mo + O_2 \rightarrow MoO_2$$

$$\frac{2}{3}\ Mo + O_2 \rightarrow \frac{2}{3}\ MoO_3$$

$$2\ MoO_2 + O_2 \rightarrow 2\ MoO_3$$

La formation compétitive de ces différents oxydes dépend de l'affinité respective des métaux ou des oxydes pour l'oxygène.

On sait que l'affinité d'un métal pour l'oxygène est définie par l'enthalpie libre de Gibbs de formation de l'oxyde à pression et température constantes.

La comparaison des affinités des métaux pour l'oxygène s'effectue à l'aide du diagramme d'Ellingham (28). Sur ce diagramme on porte, en abscisses la température, en ordonnées l'enthalpie libre standard de formation ΔG° par mole d'oxygène.

L'équilibre de chaque réaction en fonction de la température est représenté par une droite d'ordonnée à l'origine égale à $\Delta H°$, enthalpie standard de formation et de pente égale à la variation d'entropie standard. Cette variation d'entropie est à peu près constante quel que soit le métal, donc toutes les droites obtenues sont à peu près parallèles entre elles.

Sur le diagramme de la figure 6, on a reporté les droites correspondant aux oxydes prévisibles (29) (30) (31) (32) (33) (34).

L'examen de ce diagramme montre que le molybdène a une plus grande affinité pour l'oxygène que le nickel. Des deux oxydes de molybdène susceptibles de se former, le dioxyde est le plus stable puisque la droite relative à cet oxyde est au-dessous de celle correspondant au trioxyde de molybdène.

Nous admettrons donc qu'au cours de l'oxydation de l'alliage, la réaction :

$$Mo + O_2 \rightarrow MoO_2$$

conduit à l'oxyde de molybdène le plus stable.

Quant à l'affinité de l'oxyde de molybdène pour l'oxygène, elle est faible par rapport à celle du nickel et du molybdène.

Dans l'ordre de stabilité décroissante, on rencontre le dioxyde de molybdène, le protoxyde de nickel et le trioxyde de molybdène. La suroxydation du dioxyde semble donc assez peu probable en présence de protoxyde de nickel.

2 - Réactions solide-solide

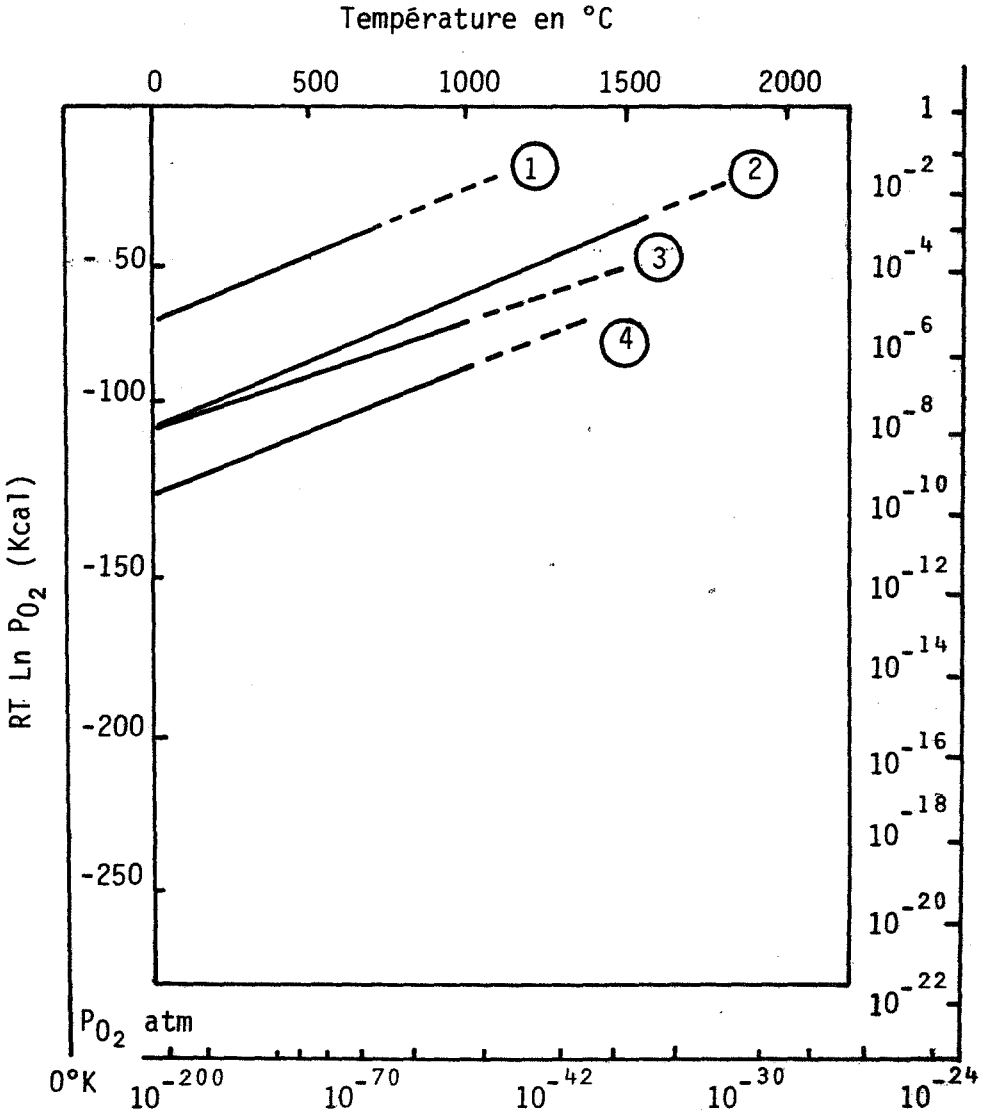
D'autres réactions plus complexes peuvent encore être envisagées. Ce sont :

a - Des réactions de déplacement

$$2\,NiO + Mo \rightarrow MoO_2 + 2\,Ni \qquad (1)$$

$$3\,NiO + Mo \rightarrow MoO_3 + 3\,Ni \qquad (2)$$

$$4\,NiO + Mo \rightarrow NiMoO_4 + 3\,Ni \qquad (3)$$



(1) $2\ MoO_2 + O_2 \rightarrow 2\ MoO_3$

(2) $2\ Ni + O_2 \rightarrow 2\ NiO$

(3) $2/3\ Mo + O_2 \rightarrow 2/3\ MoO_3$

(4) $Mo + O_2 \rightarrow MoO_2$

Fig. 6 - *Variation de l'énergie libre de formation des oxydes de nickel et de molybdène en fonction de la température.*

Comme le montre la figure 6, la réaction (1) de réduction de l'oxyde de nickel par le molybdène a une enthalpie libre standard $\Delta G^{\circ}_{1173} = -28$ kcal/mole (29) (30).

Cette valeur numérique indique que la réaction de réduction est possible. On peut aussi envisager la réaction (2). L'enthalpie libre standard de celle-ci est $\Delta G^{\circ}_{1173} = -18$ kcal/mole (29) (30) (32) (33) (34). Cette valeur, inférieure à celle correspondant à la réaction (1) permet de penser que la réaction (1) se produira de préférence à la réaction (2), ce qui confirme la difficulté de suroxydation de MoO_2 en présence de NiO.

La réaction (3) conduit à la formation d'un composé de type spinelle, le molybdate de nickel. Rares sont les données thermodynamiques correspondant à ce composé. Un calcul approché de ΔH°_{298} a été effectué par ZHARKOVA et GERASIMOV (38), qui indiquent la valeur numérique :

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -251{,}5 \text{ kcal/mole.}$$

L'enthalpie libre de la réaction (3) est donc vraisemblablement négative.

b - Réactions d'addition

$$NiO + MoO_3 \rightarrow NiMoO_4 \qquad (4)$$

Afin de déterminer des réactions (3) et (4) qui conduisent l'une et l'autre à la formation du molybdate de nickel, celle qui se produira, nous avons comparé les enthalpies libres de ces réactions.

On peut écrire :

$$\Delta G_3 = \Delta G_4 + \frac{3}{2} (\Delta G_{MoO_3} - \Delta G_{NiO})$$

L'enthalpie libre de formation du trioxyde de molybdène est plus négative que celle de l'oxyde de nickel, par conséquent ΔG_3 est plus négatif que ΔG_4. Cependant ΔG_3 et ΔG_4 sont peu différents *(fig. 6)*. D'autre part, étant donné la faible teneur en molybdène des alliages étudiés, la réaction (3) semble assez peu probable.

Finalement, dans le cas où la formation du molybdate de nickel se produit, il n'est pas possible de savoir quelle est, des réactions (3) et (4), celle que l'on peut attendre.

II - INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE SUR LES STABILITES RELATIVES DES DIFFERENTS PRODUITS FORMES

Dans tous les équilibres précédents, l'activité du métal a été prise égale à 1, ce qui correspond à un métal pur. Dans un alliage monophasé, il y a lieu de faire intervenir la fraction molaire x_i de chaque constituant i.

Nous nous proposons ici d'appliquer la théorie de Wagner (39) qui tient compte des processus de diffusion dans l'alliage et dans l'oxyde, au cours de l'oxydation.

Considérons que les seuls oxydes formés sont l'oxyde de nickel et le dioxyde de molybdène.

Pour les réactions :

$$2 \ll Ni \gg + |O_2| \rightarrow 2 < NiO > \qquad (5)$$

et

$$\ll Mo \gg + |O_2| \rightarrow < MoO_2 > \qquad (6)$$

Les conditions d'équilibre sont :

$$\Pi_{NiO} = x_i^2(Ni)\ P^i_{O_2} \qquad (7)$$

$$\Pi_{MoO_2} = x_i(Mo)\ P^i_{O_2} \qquad (8)$$

P_{O_2} désigne la pression d'oxygène à l'interface alliage-oxyde. Π_{NiO} et Π_{MoO_2} sont respectivement les pressions de dissociation de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de molybdène en présence du métal pur.

$x_i(Ni)$ et $x_i(Mo)$ sont les fractions molaires de nickel et de molybdène dans l'alliage à l'interface interne.

On suppose que le nickel et le molybdène forment une solution solide de substitution dans tout le domaine de concentration, que les deux oxydes ne réagissent pas l'un sur l'autre et qu'ils sont non miscibles.

a - La diffusion est rapide

A chaque instant, la composition de l'alliage à l'interface alliage-oxydes est très proche de celle de l'alliage de départ, c'est-à-dire :

$$x^o_{Ni} = x^i_{Ni}$$

et $$x^o_{Mo} = x^i_{Mo}$$

x^o_{Ni} et x^o_{Mo} désignent les fractions molaires en nickel et en molybdène dans l'alliage de départ.

Les équations d'équilibre (5) et (6) conduisent à :

$$\ln \frac{P_{O_2}}{\Pi_{NiO}} = -2 \ln x^i_{Ni} = -2 \ln (1 - x^i_{Mo})$$

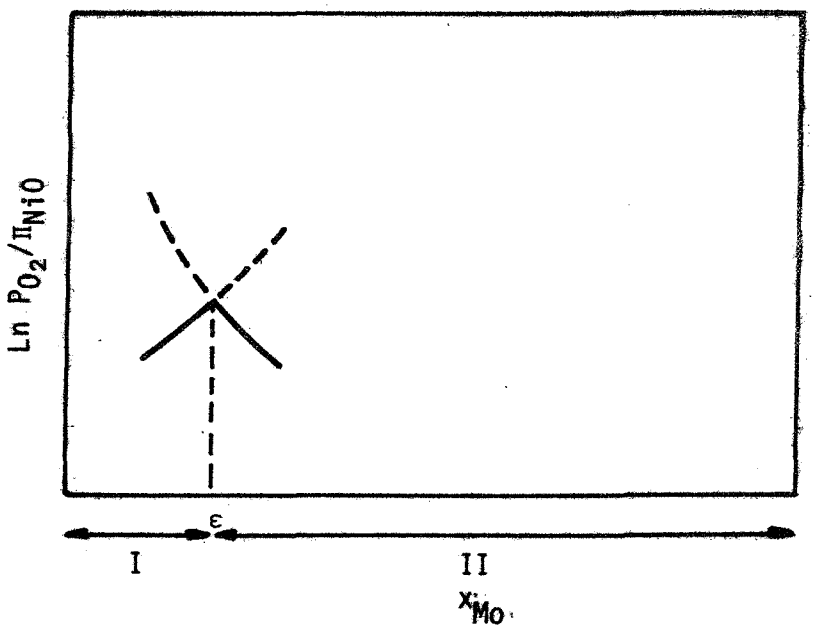
et

$$\ln \frac{P_{O_2}}{\Pi_{MoO_2}} = -\ln x^i_{Mo}$$

soit encore :

$$\ln \frac{P_{O_2}}{\Pi_{NiO}} = \ln \frac{\Pi_{MoO_2}}{\Pi_{NiO}} - \ln x^i_{Mo}$$

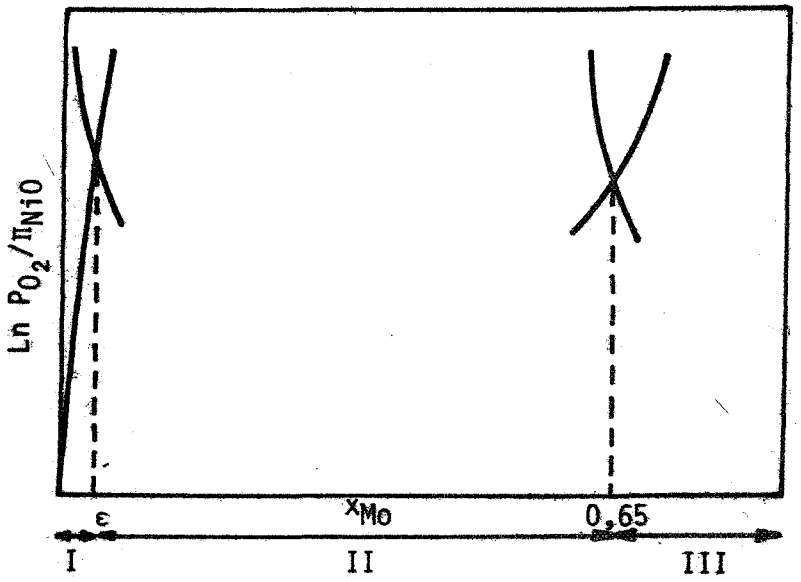
les courbes représentant les variations de $\ln P_{O_2}/\Pi_{NiO}$ en fonction de x^i_{Mo}, respectivement pour l'alliage en présence de NiO et pour l'alliage en présence de MoO_2 ont l'allure de la figure (7).



Région I : formation exclusive de NiO

Région II : formation exclusive de MoO_2

Fig. 7 - *Allure des domaines de stabilité des oxydes NiO et MoO_2 (diffusion rapide).*



Région I : formation exclusive de NiO

Région II : formation des deux oxydes NiO et MoO_2

Région III : formation exclusive de MoO_2

Fig. 8 - *Allure des domaines de stabilité des oxydes NiO et MoO_2 (diffusion lente).*

Ces courbes conduisent aux observations suivantes :

- Sur l'alliage riche en nickel, la pression d'équilibre de l'alliage en présence d'oxyde de nickel est inférieure à celle correspondant à l'équilibre de l'alliage en présence de MoO_2, MoO_2 sera donc instable par rapport à NiO.

- Sur l'alliage riche en molybdène, l'oxyde de molybdène sera stable. Le domaine de stabilité de l'oxyde de nickel est très étroit, les deux oxydes NiO et MoO_2 ont en effet des pressions de dissociation assez nettement différentes.

Ce diagramme *(fig. 7)* définit donc deux zones : l'une pour la formation de NiO seul, l'autre pour la formation de MoO_2 seul.

A partir du diagramme d'Ellingham *(fig. 6)*, on trouve les pressions de dissocation des oxydes de nickel et de molybdène :

à 900°C $\quad \Pi_{NiO} = 4 \times 10^{-12}$ atm.

$\Pi_{MoO_2} = 10^{-17}$ atm.

Il est aisé de calculer la teneur en molybdène de l'alliage *(fig. 7)* correspondant à l'intersection des courbes.

On peut écrire à partir des relations (7) et (8) :

$$\frac{\Pi_{NiO}}{\Pi_{MoO_2}} = \frac{x^{i\,2}(Ni)}{x_i\,(Mo)} = \frac{(1 - x^i_{Mo})^2}{x^i_{Mo}}$$

$$x^i_{Mo} \ll 1 \qquad \text{et} \qquad x^i_{Mo} = \frac{\Pi_{MoO_2}}{\Pi_{NiO}}$$

soit $\quad x^i_{Mo} = 2{,}5 \times 10^{-6}$ à 900°C.

Théoriquement, lorsque la diffusion est considérée comme très rapide, ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

Sur l'alliage nickel-molybdène ayant une teneur en molybdène inférieure à $2,5 \times 10^{-6}$, le seul oxyde stable est NiO. Sur un alliage nickel-molybdène ayant une teneur en molybdène plus élevée, le seul oxyde stable est le dioxyde de molybdène MoO_2.

b - La diffusion dans l'alliage est lente

- L'alliage nickel-molybdène est riche en nickel.

Considérons que la diffusion dans l'alliage n'est plus aussi rapide que nous l'avions supposée précédemment, la fraction molaire en nickel à l'interface alliage-oxyde sera donc inférieure à la fraction molaire initiale x^o_{Ni} de l'alliage.

A partir d'un modèle de diffusion dans l'alliage décrit par Wagner, la fraction molaire en nickel à l'interface alliage-oxyde fonction de la composition de l'alliage est donnée par :

$$x_i(Ni) = \frac{x_{Ni} - F(u)}{1 - F(u)}$$

avec : $$u = \left(\frac{1}{2\gamma}\right)^{1/2}$$

$$\gamma = \frac{D}{k_o^c}$$

$$F(u) = \Pi^{1/2} u \exp u^2 \, (1 - \operatorname{erf} u).$$

D est le coefficient de diffusion du nickel dans l'alliage contenant une faible proportion de molybdène :

$D = 1,27 \exp(-67\,200/RT)$ $cm^2/sec.$ (40) à (43).

k_c^o est la constante de corrosion du nickel pur.

On obtient donc :

$$x_{Ni} = x_{i_{Ni}} \left|1 - F(u)\right| + F(u).$$

à l'interface alliage-oxyde de nickel, lorsque seul le nickel s'oxyde x^i_{Ni} a la valeur numérique trouvée précédemment

soit : $x^i_{Ni} = 1 - x^i_{Mo} = 1 - 2,5 \times 10^{-6} = 1 - \varepsilon$

et $x_{Ni} = 1 - \varepsilon + \varepsilon F(u)$

soit $x_{Mo} = \varepsilon \left|1 - F(u)\right|$

Nous ne considérerons que le cas limite où $\gamma = 1$, c'est-à-dire $D = k^o_c$.

Dans ces conditions $F(u) = 0,35$

$$x_{Mo} = 2,5 \times 10^{-6} \times 0,65 = 1,6 \times 10^{-6}$$

Sur l'alliage nickel-molybdène, il y aura oxydation du nickel seul pour $x_{Mo} < 1,6 \times 10^{-6}$, lorsque le coefficient de diffusion du nickel dans l'alliage a une valeur finie.

- L'alliage est riche en molybdène.

L'élément qui s'oxyde est ici le molybdène, le coefficient de diffusion du molybdène dans l'alliage sera considéré comme égal à la constante d'oxydation du molybdène pur.

Nous sommes donc comme précédemment dans le cas limite où $k^o_c = D$, c'est-à-dire $\gamma = 1$.

On a alors :

$$x^i_{Mo} = \frac{x^o_{Mo} - F(u)}{1 - F(u)}$$

$$x^o_{Mo} = x^i_{Mo} \left|1 - F(u)\right| + F(u)$$

Comme nous l'avons vu au paragraphe II-a, $x^i_{Mo} \simeq 0$

donc $x^o_{Mo} \simeq F(u)$

à 900°C $x^o_{Mo} \simeq 0,65.$

On observera donc une oxydation du molybdène seul, lorsque x^o_{Mo} sera supérieur à 0,65, dans le cas où on considère la diffusion dans l'alliage.

Le diagramme de la figure 8 permet de définir trois zones.

En plus des deux zones évoquées dans le cas d'une diffusion infiniment rapide des métaux, apparaît une troisième zone, dans laquelle les deux oxydes NiO et MoO_2 sont attendus.

En conclusion, ces calculs montrent que pour des alliages nickel-molybdène contenant jusqu'à 13 atomes % de molybdène, les deux oxydes NiO et MoO_2 sont stables.

CHAPITRE III

PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude cinétique et morphologique de l'oxydation de l'alliage a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales.

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons utilisé des échantillons métalliques sous forme de plaquettes massives obtenues à partir de lingots cylindriques ; les alliages utilisés sont élaborés par le laboratoire de thermodynamique et de physicométallurgie de Grenoble à partir de métaux de base relativement purs. Les échantillons tronçonnés subissent un traitement de surface systématique.

Les plaquettes de dimensions approximatives 8 mm x 6 mm x 1,5 mm ayant une surface voisine de 1 cm^2, sont soumises successivement à un polissage mécanique et à un polissage électrolytique. Une telle préparation de l'échantillon permet d'obtenir un état de surface reproductible.

a - Polissage mécanique

Les échantillons sont enrobés dans une résine polymérisable à froid pour faciliter leur manipulation. Le polissage s'effectue sans courant d'eau et sur différents papiers abrasifs dont la granulométrie varie de 180 à 800.

Ce mode de polissage et surtout le tronçonnage de l'alliage détermine un écrouissage plus ou moins profond de la partie superficielle du métal. La structure de celle-ci est altérée, le polissage électrolytique nous est donc apparu indispensable.

b - Polissage électrolytique

Il permet de mettre à nu la surface de l'échantillon en éliminant la couche d'écrouissage superficiel et d'obtenir des états de surface reproductibles. Tous nos échantillons ont donc été soumis au polissage électrolytique. L'électrolyte utilisé est le "BUPAC". Cette solution brevetée est préparée par la Société "PRESI". Le polissage s'effectue pendant deux minutes sous une tension de 22 volts, l'électrolyte étant constamment refroidi par un courant d'eau froide.

L'état de surface obtenu est satisfaisant, il fait apparaître les joints de grains. Les échantillons dégraissés sont ensuite conservés dans l'alcool éthylique absolu.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - Thermogravimétrie

Les mesures cinétiques ont été réalisées par thermogravimétrie.

a - Le dispositif expérimental *(fig. 9)*

Il comprend :

- La thermobalance "M.T.B. 10^{-8}" fabriquée par la Société "SETARAM". C'est une balance à fléau articulé sur un ruban de torsion et fonctionnant à déviation nulle.

Un volet optique solidaire du fléau occulte partiellement le faisceau lumineux d'une microlampe qui éclaire deux photocellules fixes. Le support de ce volet est muni de deux aimants permanents à haute stabilité qui plongent dans quatre solénoïdes fixes de rééquilibrage.

Un amplificateur à grand gain et comportant des circuits stabilisés à haute efficacité, reçoit le signal délivré par les photocellules. Il en résulte un courant de compensation dans ces solénoïdes qui maintient parfaitement le fléau au cours de la pesée. L'enregistrement de ce courant, proportionnel à la variation de masse subie par l'échantillon traduit sur un diagramme, l'évolution de la masse.

Les variations de ce courant sont enregistrées sur un enregistreur de type potentiométrique "MECI" de sensibilité ± 1 mV avec zéro central, échelle 250 mm. Cette balance a une sensibilité de 4×10^{-6} g.

La microbalance "M.T.B. 10^{-8}" a l'avantage d'être symétrique. A l'un des bras de fléau, on suspend une substance inerte de volume voisin de celui de l'échantillon. Un tel montage symétrique permet de compenser la poussée d'Archimède.

- Les tubes laboratoires et le four :

La microbalance est équipée d'un "four symétrique 1 000°C". La température du four est maintenue constante par l'intermédiaire d'un thermocouple chromel-alumel, relié à un programmateur régulateur de température "P.R.T. 3 000" à actions proportionnelles, intégrales et dérivées. L'échantillon étudié est suspendu à l'un des bras de fléau de la balance par l'intermédiaire d'une tige de quartz.

La détermination précise de la température d'oxydation s'effectue à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur du tube laboratoire en quartz au voisinage de l'échantillon.

- Le système de vide :

Il est constitué par une pompe primaire à palettes "BEAUDOUIN" et par une pompe secondaire à diffusion de vapeur d'huile au silicone. Les pressions sont mesurées entre 10^{-3} et 760 torrs par une jauge "Alphavac" ; la pression résiduelle après pompage à l'intérieur de l'enceinte est de l'ordre de 10^{-4} torr.

b - Méthode expérimentale

L'échantillon étudié est suspendu à l'un des bras de fléau de la balance, puis l'appareil, dans lequel on a réalisé le vide, est soumis à un balayage à l'argon (argon U) afin de diminuer la pression partielle d'oxygène résiduelle.

Après mise en température du four, l'échantillon est maintenu sous vide à cette température pendant une heure. L'instant initial de la réaction est déterminé par l'introduction de l'oxygène (oxygène N 48).

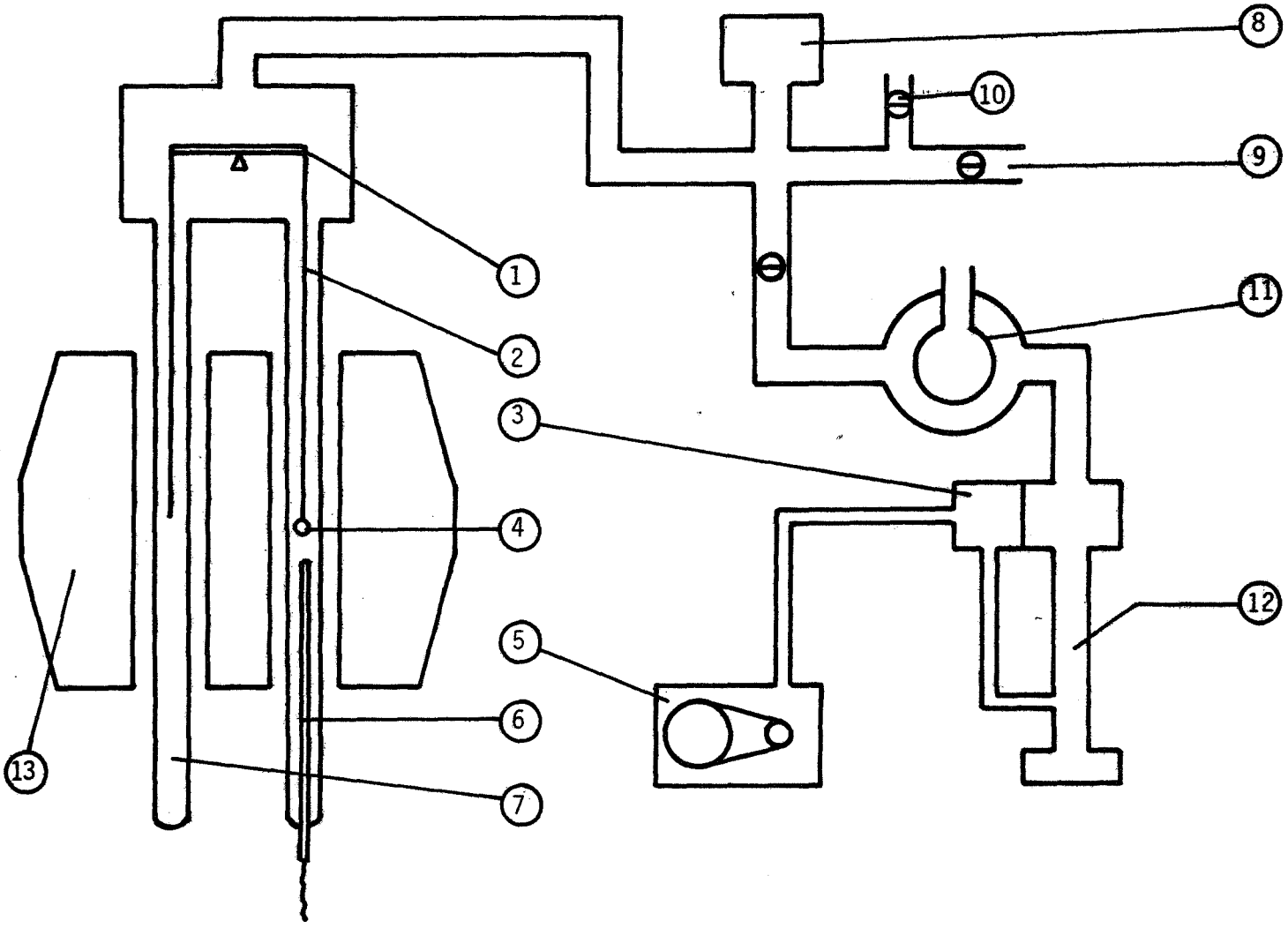


Fig. 9

1	Balance MTB 10^{-8}
2	Suspension en quartz
3	Système "by pass"
4	Echantillon
5	Pompe à palettes
6	Thermocouple de mesure de la température
7	Enceinte réactionnelle en quartz
8	Jauge de pression
9	Entrée d'oxygène
10	Entrée d'argon
11	Piège à azote liquide
12	Pompe à diffusion
13	Four 1100°C

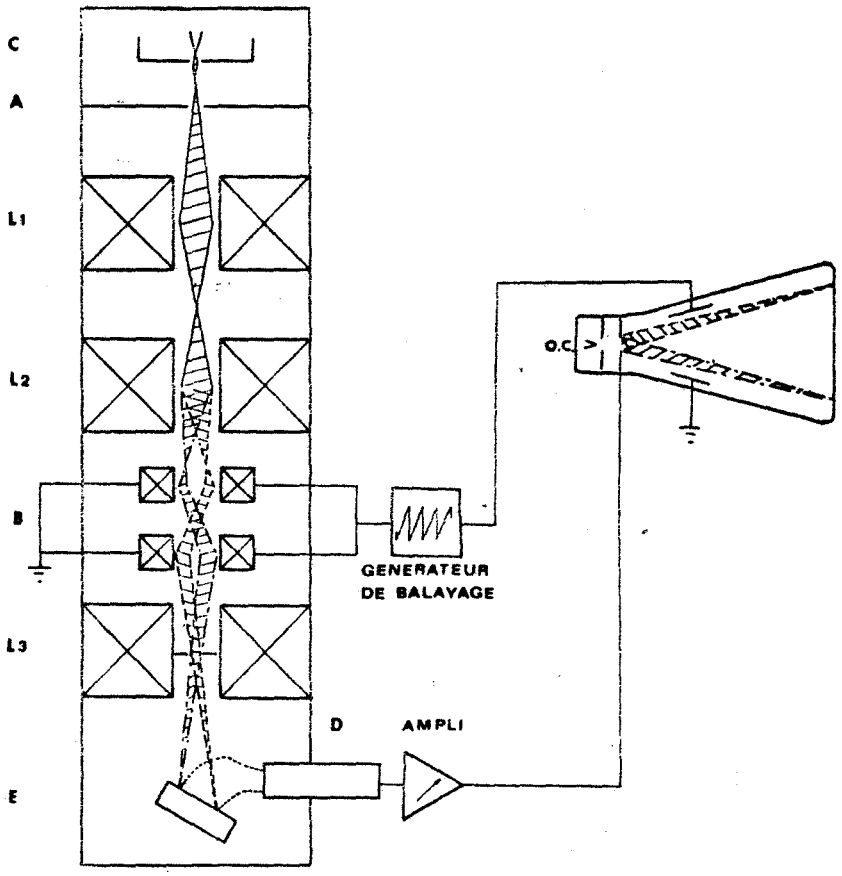


Fig. 10 - *Schéma de principe du microscope électronique à balayage.*

Les différentes manipulations ont été effectuées à température et à pression constantes.

L'étude des produits formés et de leur structure a été effectuée à l'aide de quatre techniques principales : la radiocristallographie, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et l'analyse par microsonde électronique.

2 - La radiocristallographie

Nous avons utilisé un diffractomètre "C.G.R. THETA 60" equipé d'un compteur proportionnel. La raie K_{α_1} du cuivre $\lambda = 1,5405$ Å est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe.

3 - La microscopie optique

L'examen des surfaces métalliques et des couches d'oxydation sur une coupe transversale de l'échantillon a été fait à l'aide du microscope métallographique "REICHERT, type METAVERT", travaillant par réflexion.

4 - La microscopie électronique à balayage

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage "type 07" fabriqué par la Société "CAMECA", couplé avec une microsonde électronique permettant d'identifier les éléments présents au point d'impact des électrons.

Un tel appareil apporte des renseignements très précieux sur la structure et la composition des couches d'oxydation.

a - Principe *(fig. 10)*

Ce type d'appareil donne une image agrandie d'un échantillon en utilisant l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés produits sous l'impact d'un faisceau d'électrons.

L'appareil comporte essentiellement un canon à électrons C qui permet de former sur une anode A, une source d'électrons (cross-over) ayant une énergie réglable de quelques Kev (1 à 50).

Des lentilles électromagnétiques L_1 et L_2 donnent de cette source des images réduites et permettent de régler l'intensité du faisceau ; un système de bobines de déflexion B permet de commander la déviation du faisceau que la dernière lentille L_3 focalise en une sonde électronique aussi fine que possible à la surface de l'échantillon E.

Le détecteur D reçoit un signal émis par l'échantillon sous l'impact des électrons incidents. Ce signal amplifié sert à moduler la brillance du spot d'un oscilloscope cathodique (OC) dont la déflexion est synchronisée avec celle du faisceau du microscope.

La colonne du microscope est sous-vide (10^{-7} T). L'échantillon peut être translaté, basculé et tourné afin d'optimiser les conditions d'observation.

La synchronisation du balayage de l'échantillon par la sonde électronique et de l'oscilloscope cathodique, fait correspondre à chaque point de l'échantillon un point de l'écran. Si, sur l'échantillon, on balaye point par point et ligne par ligne un carré de 0,1 mm de côté et s'il correspond sur l'écran un carré de 10 cm de côté, on observe une image agrandie 1 000 fois. Ce grandissement peut être modifié, en changeant l'aire de la plage balayée sur l'échantillon et en conservant une aire balayée constante sur l'oscillographe.

Le grandissement maximum est de 100 000. En fait, la résolution de l'appareil limite le grandissement utile à 30 000. La qualité et le contraste de l'image observée dépendent de la nature du signal détecté et du réglage extrêmement souple et délicat de la chaîne d'amplification qui permet de moduler l'intensité de l'oscilloscope.

Le diamètre de la sonde est de 100 Å et la divergence inférieure à 10^{-2} rd. Avec une ouverture angulaire aussi faible, le faisceau se trouve pratiquement au point sur une grande distance. On a une profondeur de champ bien plus grande qu'en microscopie optique et électronique classique.

En pratique, la profondeur de champ est du même ordre de grandeur que la plage balayée.

L'appareil utilisé est équipé d'un spectromètre à rayons X permettant d'identifier les éléments présents au point d'impact des électrons ou de rechercher la répartition des éléments présents dans une certaine plage, ceci au moyen d'images X et électroniques obtenues par balayage du faisceau sur l'échantillon.

b - Techniques d'analyse

Deux techniques d'analyse sont possibles :

- l'analyse ponctuelle

Elle permet de déterminer la concentration en différents éléments en un point déterminé de l'échantillon. Le spectrographe étant réglé sur une longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, on mesure l'intensité I émise par l'échantillon. On mesure ensuite I_o, émise par un témoin constitué de l'élément pur.

En première approximation, on peut admettre que la concentration en élément à doser est :

$$C = \frac{I}{I_o}$$

- l'analyse linéaire

Si le faisceau d'électrons balaye l'échantillon, on obtiendra une courbe continue donnant la répartition en un élément déterminé sur le parcours du faisceau électronique. Le couplage microscope à balayage - microsonde a l'avantage d'obtenir sur l'image électronique de la zone analysée la répartition des divers éléments présents.

Nous en verrons l'application à l'étude de l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène et à la détermination de la nature et de la composition des différents produits formés.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE NICKEL - MOLYBDENE

Nous présentons ici nos résultats expérimentaux relatifs à des alliages formant une solution solide de substitution et dont la composition correspond à la zone riche en nickel, c'est-à-dire contenant moins de 13 atomes % de molybdène.

Ces résultats apportent des renseignements morphologiques et cinétiques sur l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène, pour ce domaine de composition.

L'oxydation des échantillons a été réalisée dans l'intervalle de température 600 - 1 100°C et pour des pressions d'oxygène comprises entre 1 et 300 torrs.

I - ETUDE DES PRODUITS FORMES AU COURS DE L'OXYDATION

Cette étude a été effectuée sur des échantillons préalablement oxydés. Etant donné la complexité des produits formés durant l'oxydation de ces alliages, nous envisagerons l'influence des différents facteurs : durée d'oxydation, température et composition de l'alliage.

1 - Influence de la durée d'oxydation

L'oxydation réalisée à 900°C sur un alliage à 12,2 atomes % de molybdène permet d'observer les phénomènes suivants :

- Dès les premiers instants (quelques minutes) de l'oxydation, il y a formation d'une pellicule d'oxydes adhérente. L'étude aux rayons X de cette couche initiale permet de caractériser outre l'alliage support deux oxydes : le protoxyde de nickel NiO et le dioxyde de molybdène MoO_2 qui cristallisent respectivement dans le système cubique faces centrées et dans le système monoclinique (44) (45) (46).

- Au fur et à mesure que la durée d'oxydation augmente, ces deux produits sont encore observés mais le spectre de rayons X présente une très nette diminution de l'intensité des raies correspondant à MoO_2 au profit de celles correspondant à NiO. Au début de la réaction, il y a donc oxydation simultanée du nickel et du molybdène.

A l'issue de ces résultats et conformément aux prévisions thermodynamiques, le dioxyde de molybdène qui est le plus stable des oxydes de molybdène se forme préférentiellement. La présence simultanée de cet oxyde avec le protoxyde de nickel peut s'expliquer par un appauvrissement en molybdène à l'interface alliage-oxyde. Cet appauvrissement étant provoqué par la consommation du molybdène sous forme de MoO_2 et par une diffusion relativement lente de cet élément dans l'alliage.

Pour confirmer cet appauvrissement, nous avons mesuré par rayons X le paramètre de la maille cristallographique de l'alliage avant et après oxydation. En effet, l'alliage cristallise dans le même système que celui du nickel pur, mais la présence de molybdène qui a un rayon atomique (r = 1,47 Å) (47) supérieur à celui du nickel (r = 1,245 Å) (47) provoque une augmentation du paramètre.

Il s'ensuit qu'un appauvrissement en molybdène à l'interface alliage-oxyde doit provoquer une diminution de ce paramètre.

Nos mesures aux rayons X sont reportées dans le tableau I et confirment bien notre hypothèse.

	Ni	*Ni-Mo 12,2 at. % avant oxydation*	*Ni-Mo 12,2 at. % après oxydation*
a°_{A}	3,5238	3,5697	3,5387

Tableau I

- L'examen au microscope électronique à balayage d'une coupe transversale réalisée sur un échantillon oxydé pendant 20 heures montre l'existence de deux couches distinctes superposées *(fig. 11)* : une couche externe parfaitement comptacte et une couche interne d'aspect poreux. La non-adhérence de la couche externe est mise en évidence sur cette microphotographie. L'aspect poreux de la couche interne est confirmé par la microphotographie de la figure 12 qui montre la surface de l'échantillon après écaillement partiel de la couche externe.

Dans le but de mieux localiser les produits formés, nous avons tenté d'analyser individuellement chaque couche d'oxydes. Du fait de la faible adhérence de la couche externe, cette dernière a pu être analysée séparément. Nous avons ainsi caractérisé dans cette couche exclusivement le protoxyde de nickel.

Pour la couche interne analysée directement sur son support métallique, on observe par diffraction aux rayons X, les raies de l'oxyde de nickel, celle de l'oxyde de molybdène MoO_2 et les raies du nickel de la matrice métallique, ce qui confirme encore le caractère poreux de cette couche interne.

Une étude quantitative par microsonde électronique donne des résultats similaires.

Sur les microphotographies des figures 13 et 14, apparaissent respectivement les profils de concentration en nickel et en molybdène dans les différentes couches. Ces profils obtenus directement sur la microphotographie de la partie de l'échantillon analysée conduisent aux observations suivantes :

a - La couche externe ne contient pas de molybdène *(fig. 14)*, ce qui conduit à prouver que l'oxyde de nickel externe ne renferme pas et ne dissout pas de dioxyde de molybdène. Cette méthode d'analyse précise donc les résultats obtenus par diffraction aux rayons X sur la possibilité d'une solution solide des deux oxydes. Elle écarte la possibilité de dissolution d'ions Mo^{4+} sous forme d'impuretés dans l'oxyde de nickel NiO externe, tout au moins en grandes quantités.

b - La couche interne contient encore du nickel *(fig. 13)*, mais fait apparaître du molybdène qui doit s'y trouver sous forme de dioxyde de molybdène caractérisé aux rayons X. La couche interne apparaît donc comme un film complexe formé d'un agglomérat de NiO et MoO_2.

couche externe

couche interne

alliage

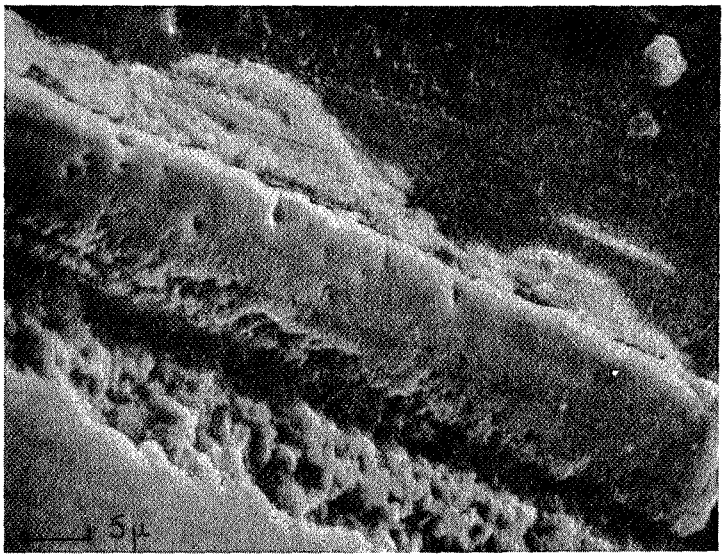


Fig. 11 - *Nickel-molybdène (12,2 at. % Mo)*

couche interne

couche externe

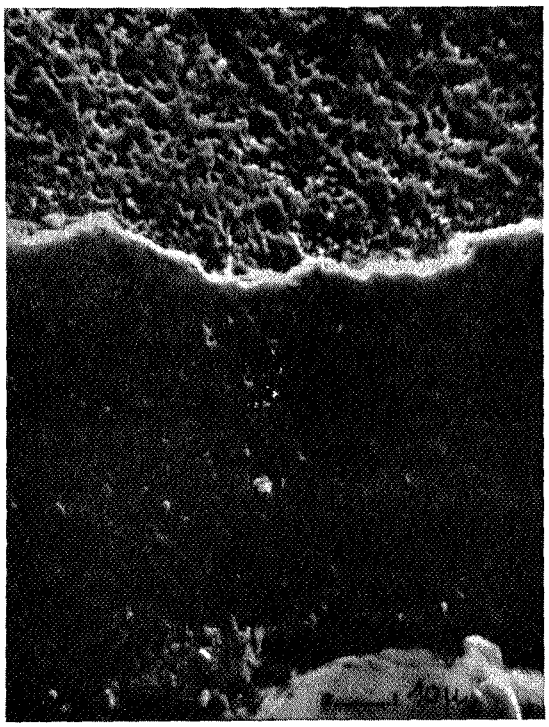


Fig. 12 - *Nickel-molybdène (12,2 at. % Mo)*

Profil de concentration en nickel

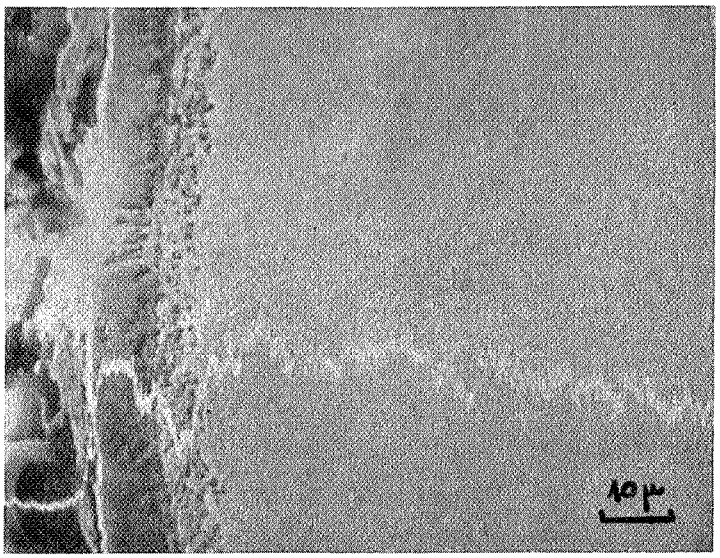


Fig. 13 - *Nickel-molybdène (12,2 at. % Mo)*

Profil de concentration en molybdène

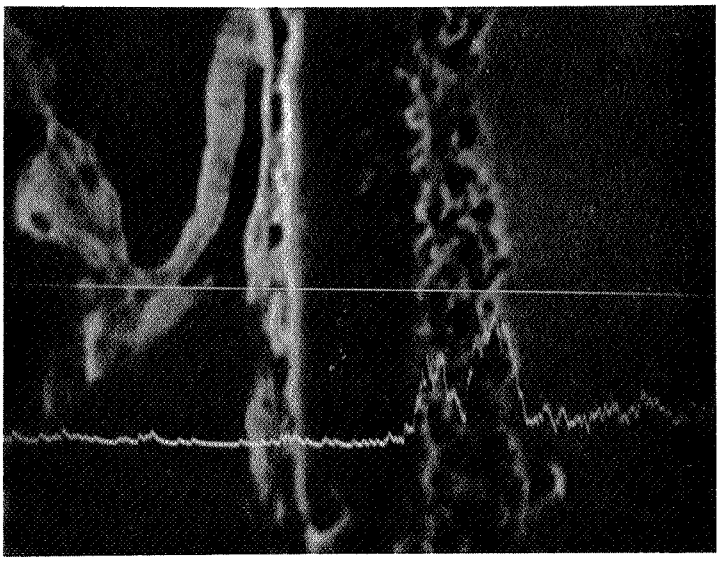


Fig. 14 - *Nickel-molybdène (12,2 at. % Mo)*

2 - Influence de la température d'oxydation

- Dans l'intervalle de température 600 - 900°C, les couches d'oxydes formées sont celles que nous venons de décrire. Jusqu'à la température de 800°C environ, les couches d'oxydes sont adhérentes, la couleur de l'oxyde de nickel varie du gris au vert clair, lorsque la température d'oxydation s'élève.

Au-delà de 800°C et après refroidissement, la couche externe n'est plus adhérente, elle se détache très facilement de l'échantillon. Au-dessous de celle-ci, on observe une seconde couche bleutée très adhérente au métal.

- Au-dessus de 900°C, le diagramme de rayons X réalisé sur un échantillon de l'alliage à 12,2 atomes % oxydé pendant 20 heures à 1 050°C permet d'identifier deux composés nouveaux : le molybdate de nickel qui ne peut être observé qu'après arrachement de la couche externe non adhérente, et le trioxyde de molybdène MoO_3.

Comme nous l'avons déjà signalé, le molybdate de nickel, composé de type spinelle, peut se former à partir des deux réactions suivantes :

$$4\ NiO + Mo \rightarrow NiMoO_4 + 3\ Ni \qquad (1)$$

et

$$NiO + MoO_3 \rightarrow NiMoO_4 \qquad (2)$$

Ces deux réactions sont l'une et l'autre thermodynamiquement possibles, toutes deux s'effectuent avec une variation d'enthalpie libre standard négative. Cependant, l'apparition simultanée dans le diffractogramme de rayons X des raies correspondant au molybdate de nickel et au trioxyde de molybdène, semble montrer que la réaction (2) est la plus probable.

Au-dessous de 900°C, l'absence de MoO_3 empêche l'apparition du molybdate de nickel.

3 - Influence de la composition de l'alliage

- Entre 600 et 900°C

Comme nous l'avons déjà noté, les produits observés par rayons X sont identiques quelle que soit la composition de l'alliage.

L'observation au microscope électronique à balayage montre que l'épaisseur de la couche poreuse est faible sur un échantillon contenant peu de molybdène *(fig. 15)*. Il n'est d'ailleurs pas possible en effectuant une analyse quantitative par microsonde de mettre en évidence la présence du molybdène dans les couches d'oxydation obtenues sur un échantillon à 0,6 atomes % de molybdène.

La teneur en molybdène de la couche poreuse interne augmente avec la teneur en molybdène de l'alliage.

- Au-dessus de 900°C, nous avons signalé la présence de $NiMoO_4$ sur un échantillon à 12,2 atomes % de molybdène. Des expériences conduites sur des alliages à teneurs en molybdène variable, montrent qu'en fait, le molybdate de nickel n'apparaît plus sur les alliages de composition 1,8 atomes %, c'est-à-dire sur des alliages à faible teneur en molybdène.

La microphotographie de la figure 16 montre les couches d'oxydation obtenues sur un alliage à 0,6 atomes % de molybdène oxydé 20 heures à 1 050°C. La couche externe de NiO a une épaisseur notable. Au-dessous de celle-ci, on observe une couche interne poreuse d'épaisseur faible par rapport à celle de NiO. Le dosage des deux éléments nickel et molybdène dans ces couches ne permet pas de conclure à la présence du molybdate de nickel. Du moins s'il est présent, il s'y trouve en très petites quantités.

D'autre part, à la température de 1 050°C, par opposition aux oxydes formés à plus basse température, il est assez paradoxal de remarquer que les couches d'oxydes sont parfaitement adhérentes comme on peut l'observer sur la microphotographie de la figure 16.

Sur la surface de l'échantillon, le protoxyde de nickel se présente sous forme de gros cristaux idiomorphes avec un relief accentué *(fig. 17)*.

Ces mêmes observations ont été effectuées par BERRY et PAÏDASSI (48) dans le cas de nickels pratiquement purs.

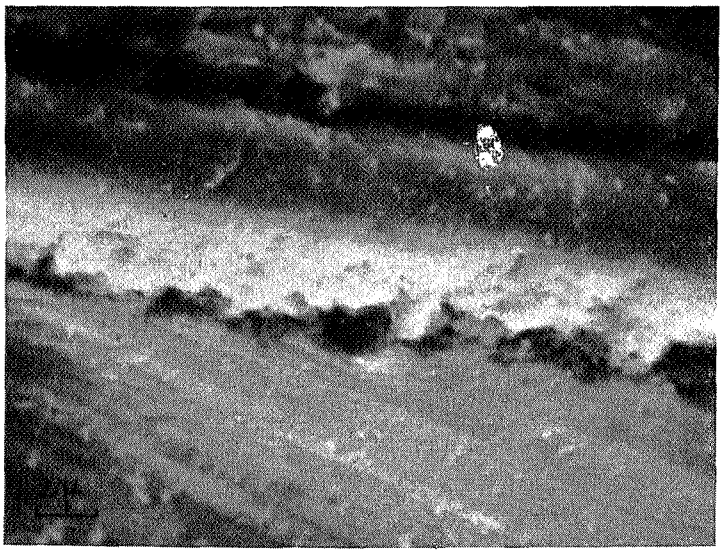


Fig. 15 - *Nickel-molybdène (0,6 at. % Mo)*

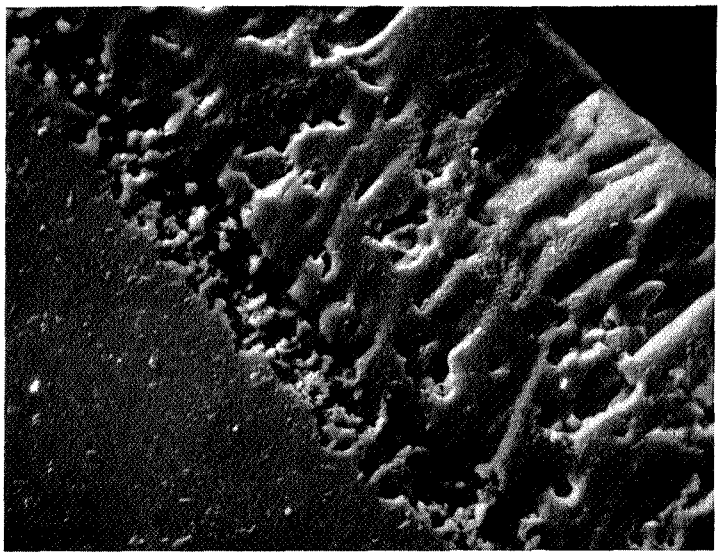


Fig. 16 - *Nickel-molybdène (0,6 at. % Mo)*

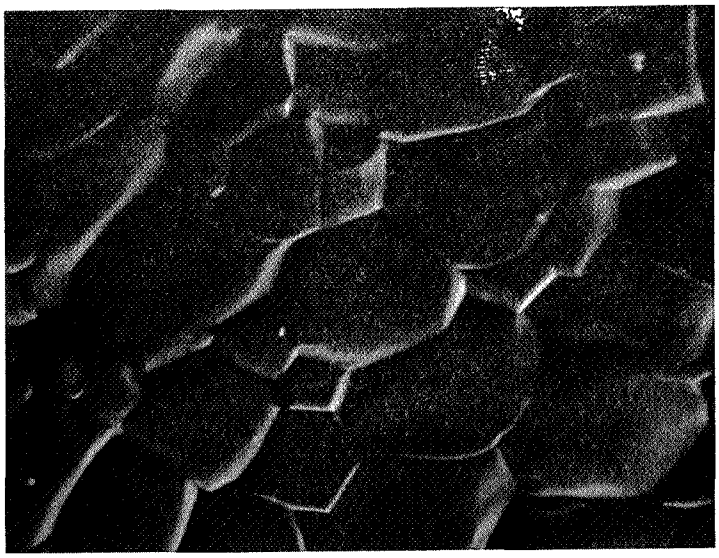


Fig. 17 - *Nickel-molybdène (7,5 at. % Mo)*

II - ETUDE CINETIQUE

L'étude cinétique par thermogravimétrie a été réalisée entre 600 et 1 000°C pour des alliages contenant 0,6 ; 1,8 ; 7,5 et 12,2 atomes % de molybdène.

Le domaine de pression étudié est limité aux pressions variant de 1 à 300 T. Nous nous sommes intéressés à l'influence des différents paramètres, température, pression et composition sur la cinétique de l'oxydation.

1 - Influence de la température

Nos expériences ont été réalisées pour différentes températures comprises entre 600 et 1 000°C, à la pression constante de 30 T. Les enregistrements thermogravimétriques relatifs aux quatre types d'échantillons : 0,6 ; 1,8 ; 7,5 et 12,2 atomes % de molybdène sont donnés par les figures 18, 19, 20, 21.

- Entre 600 et 800°C environ, l'allure des courbes nous a conduits à envisager des lois cinétiques de type parabolique de la forme :

$$\Delta m^2 = kt$$

où Δm représente l'accroissement de masse de l'échantillon, k, la constante de vitesse.

Sur les figures 22, 23, 24 et 25, on a reporté le carré des accroissements de masse en fonction du temps ; les droites ainsi représentées permettent le calcul des constantes de vitesse k pour chacune des compositions étudiées. Ces valeurs sont notées dans le tableau II. Nous y avons aussi inscrit les constantes de vitesse d'oxydation du nickel pur obtenues par BERRY et PAÏDASSI (14).

- Au-dessus de 800°C

Au voisinage de 800°C, l'allure des courbes thermogravimétriques est modifiée. En particulier de 800 à 900°C, l'oxydation qui débute selon un processus comparable à celui observé aux températures inférieures présente une période d'accélération au bout de 5 heures.

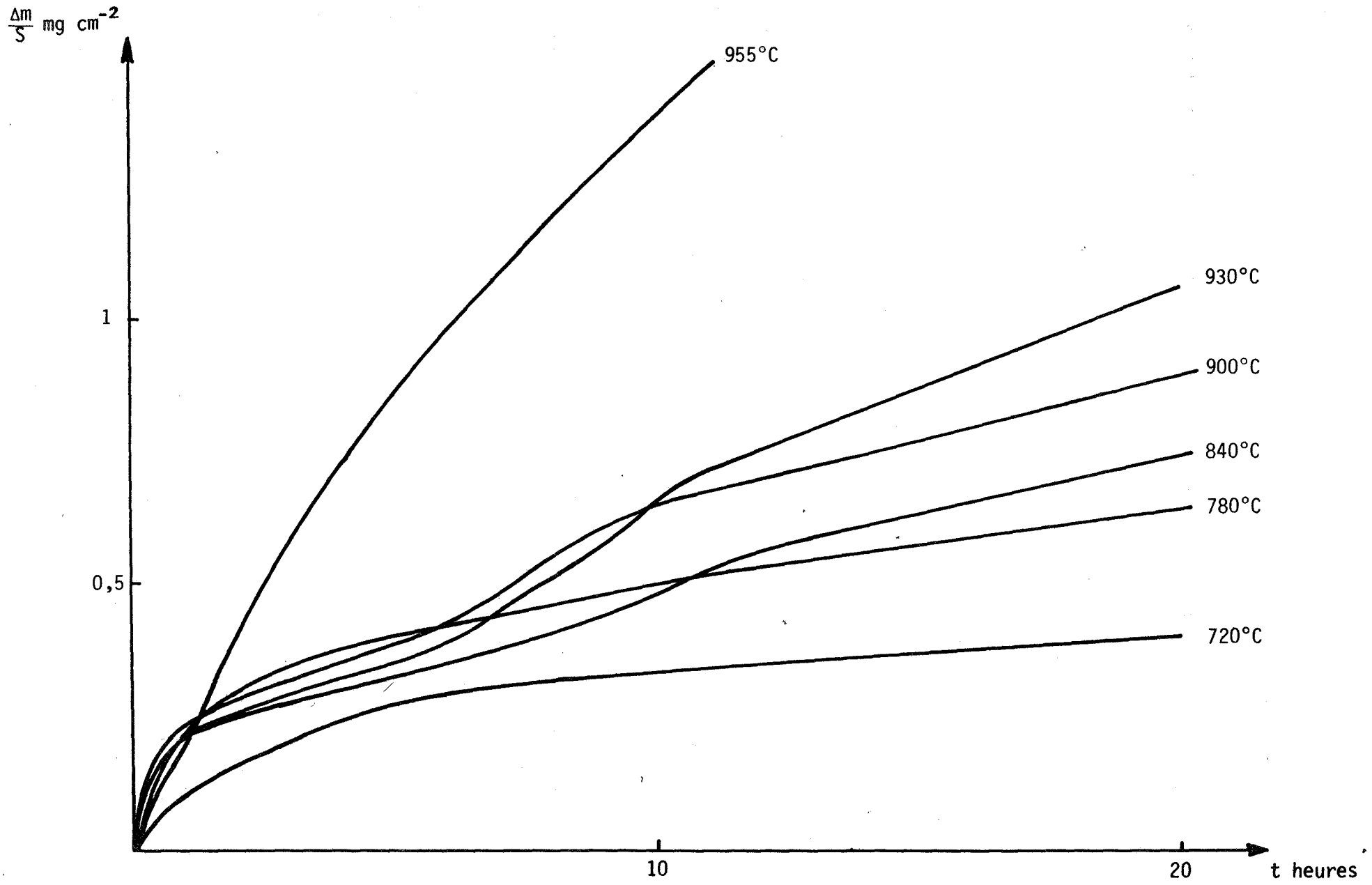


Fig. 18 - *Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Mo (0,6 at. % Mo - P = 30 torrs).*

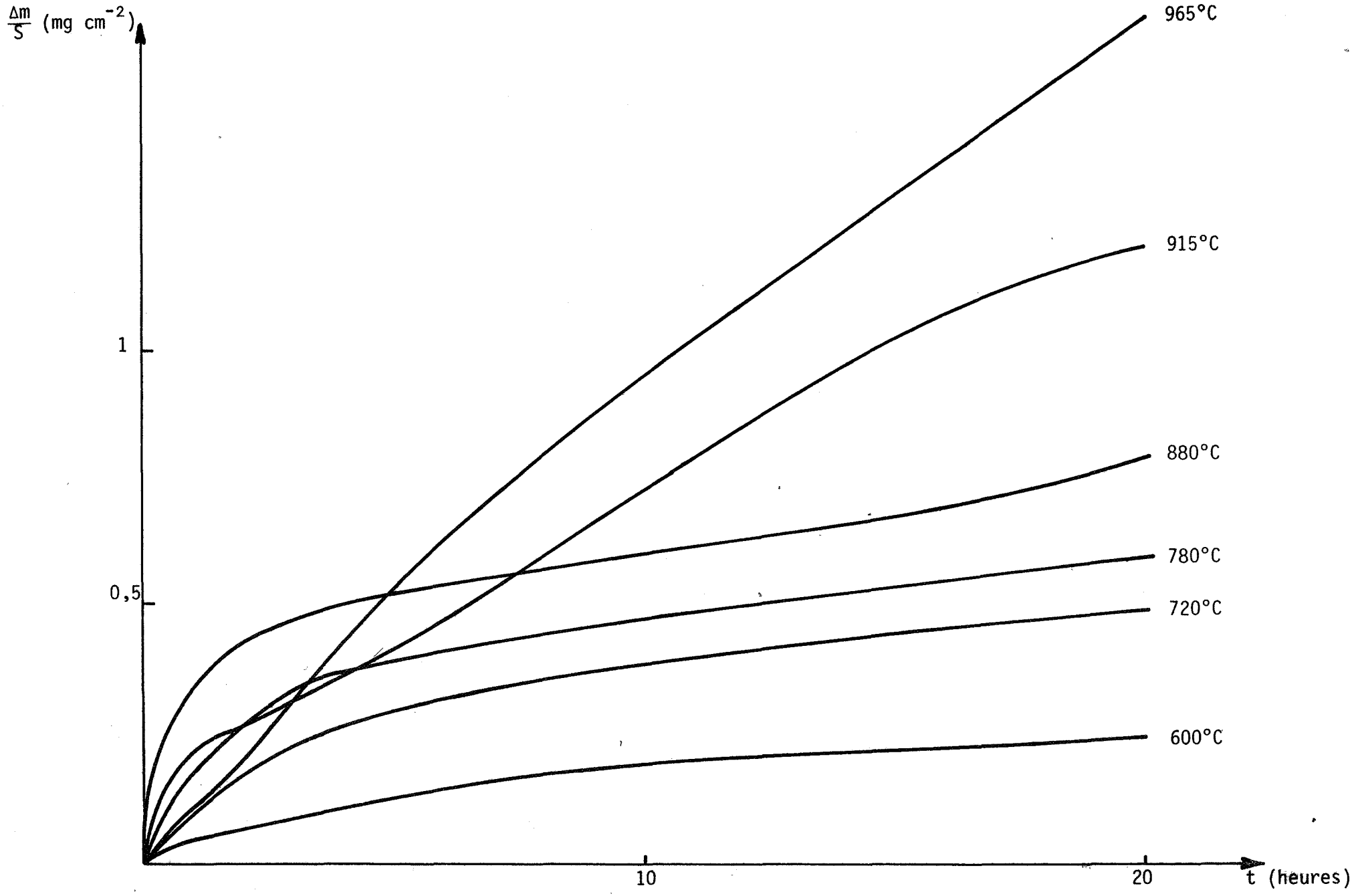


Fig. 19 - *Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Mo (1,8 at. % Mo - P = 30 torrs).*

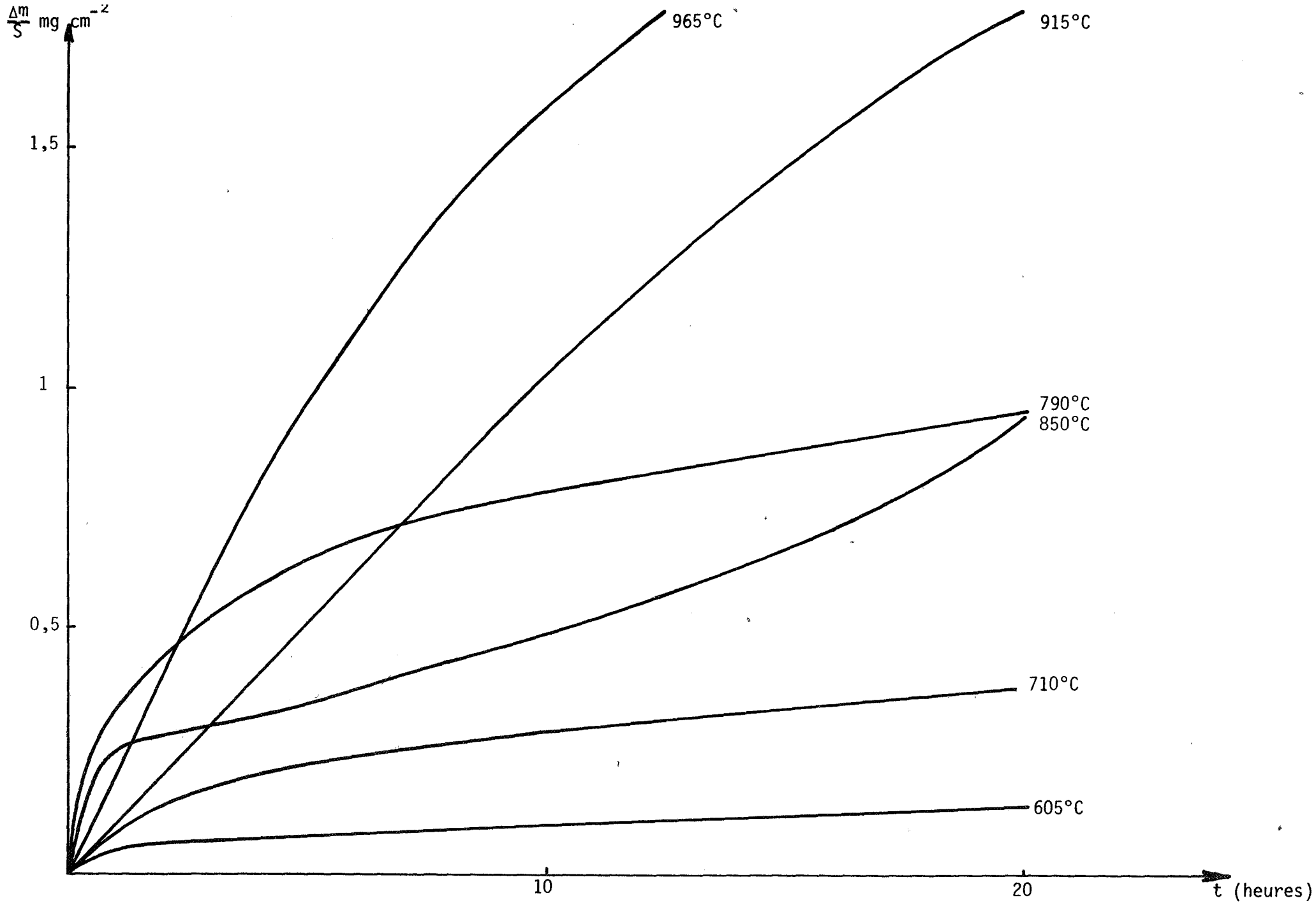


Fig. 20 - *Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Mo (7,5 at. % Mo - P = 30 torrs).*

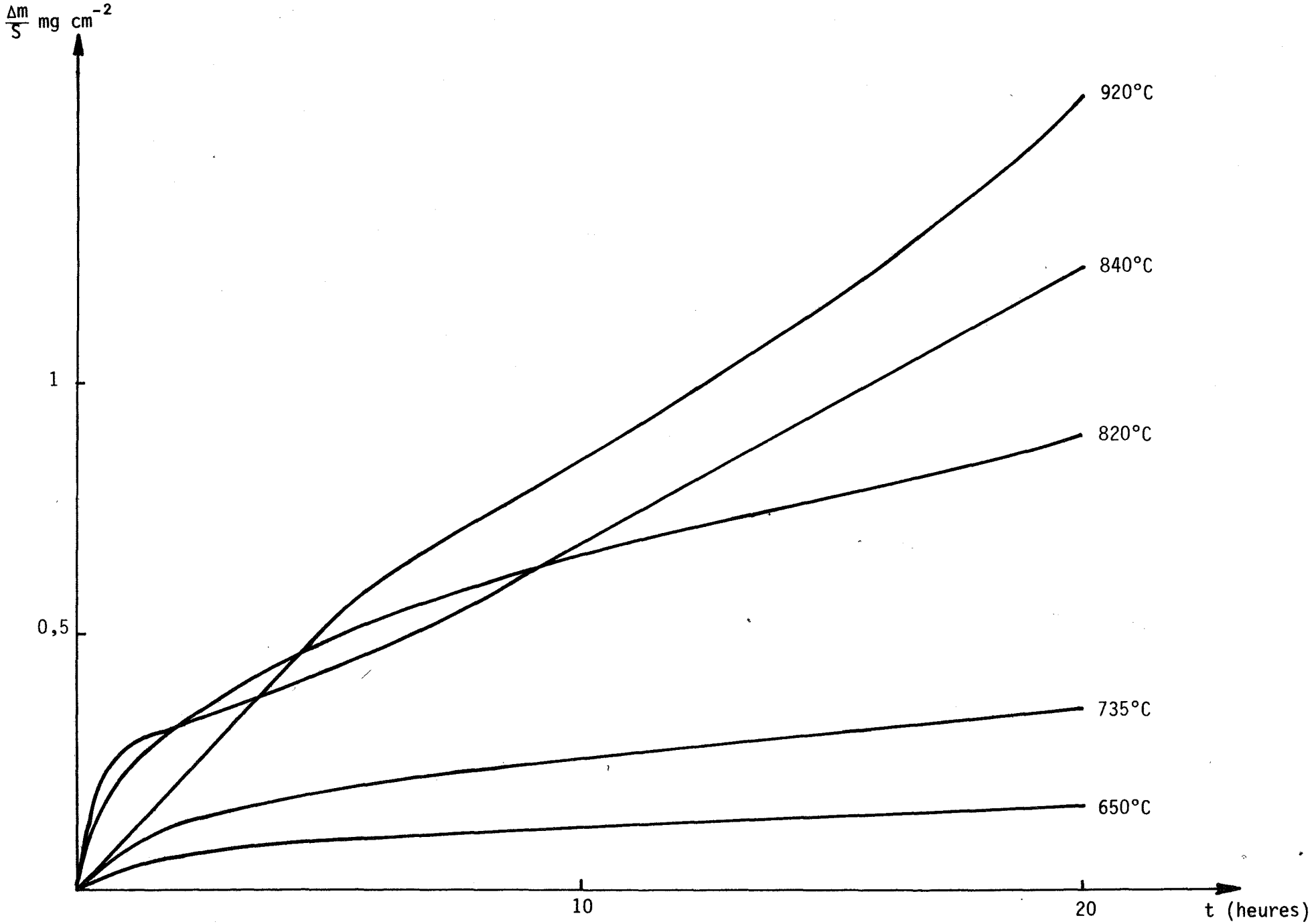


Fig. 21 - *Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Mo (12,2 at. % Mo - P = 30 torrs).*

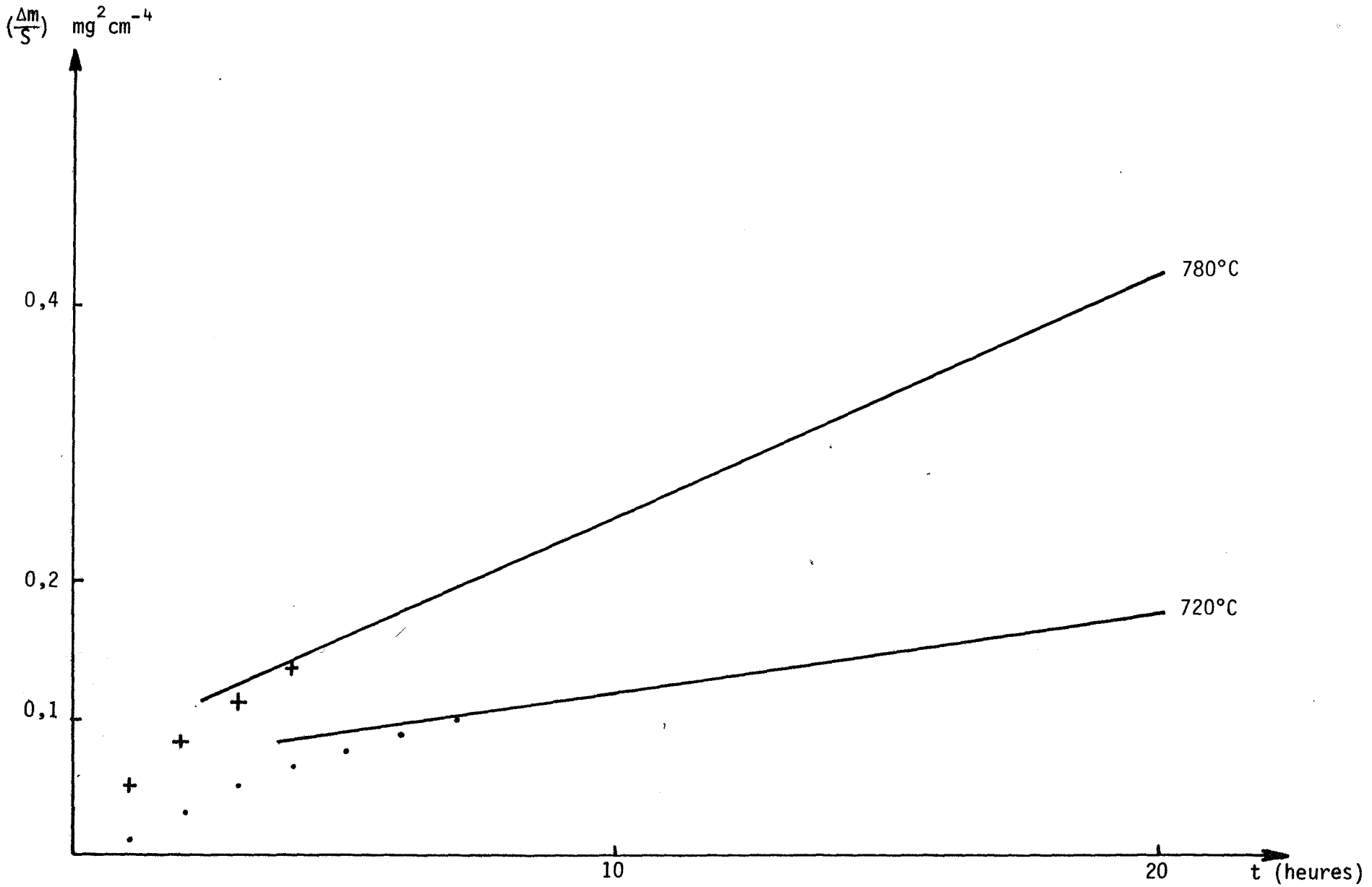


Fig. 22 - *Carrés des gains de masse en fonction du temps (0,6 at. % Mo - P = 30 torrs).*

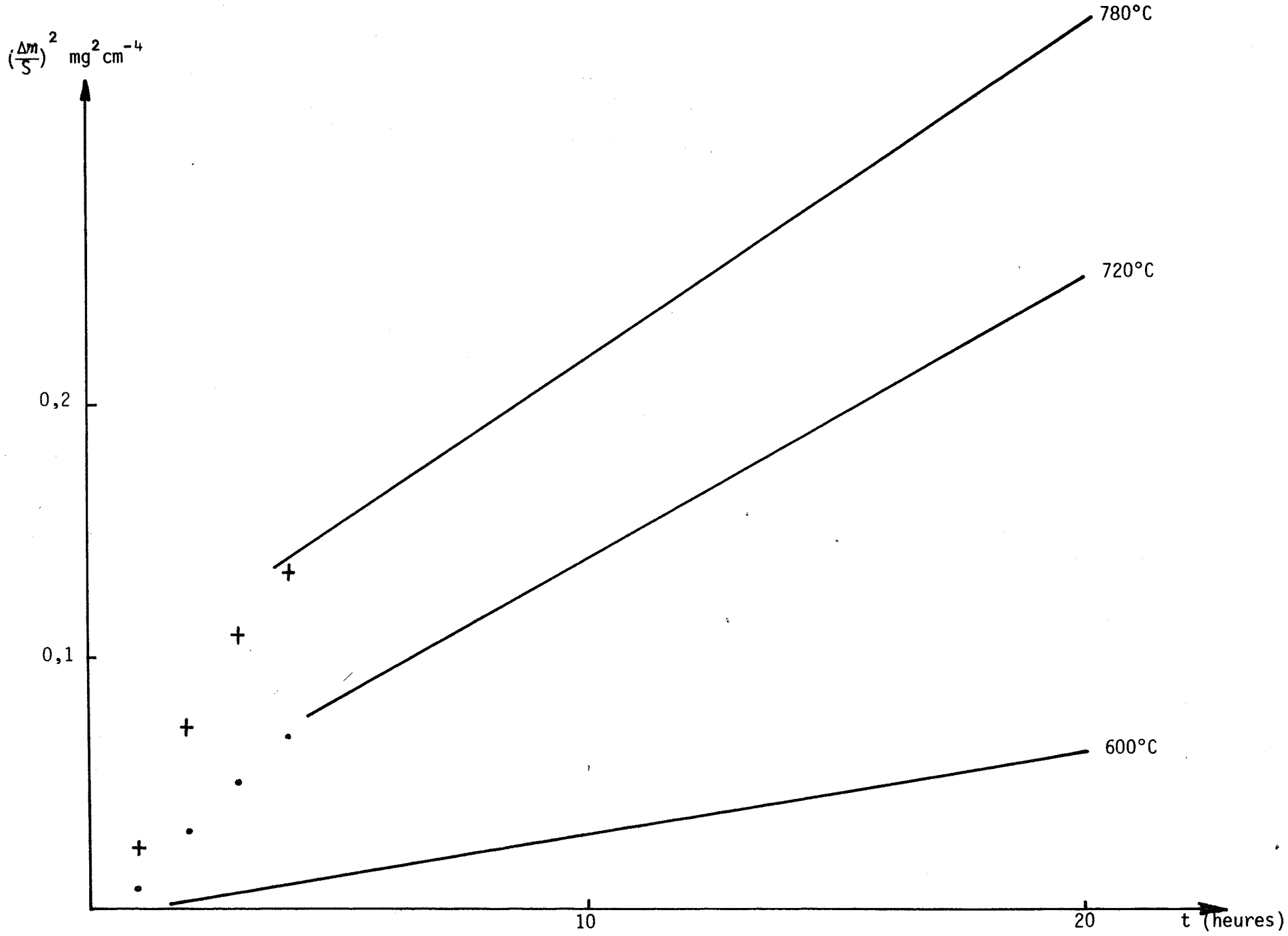


Fig. 23 - *Carrés des gains de masse en fonction du temps (1,8 at. % Mo - P = 30 torrs).*

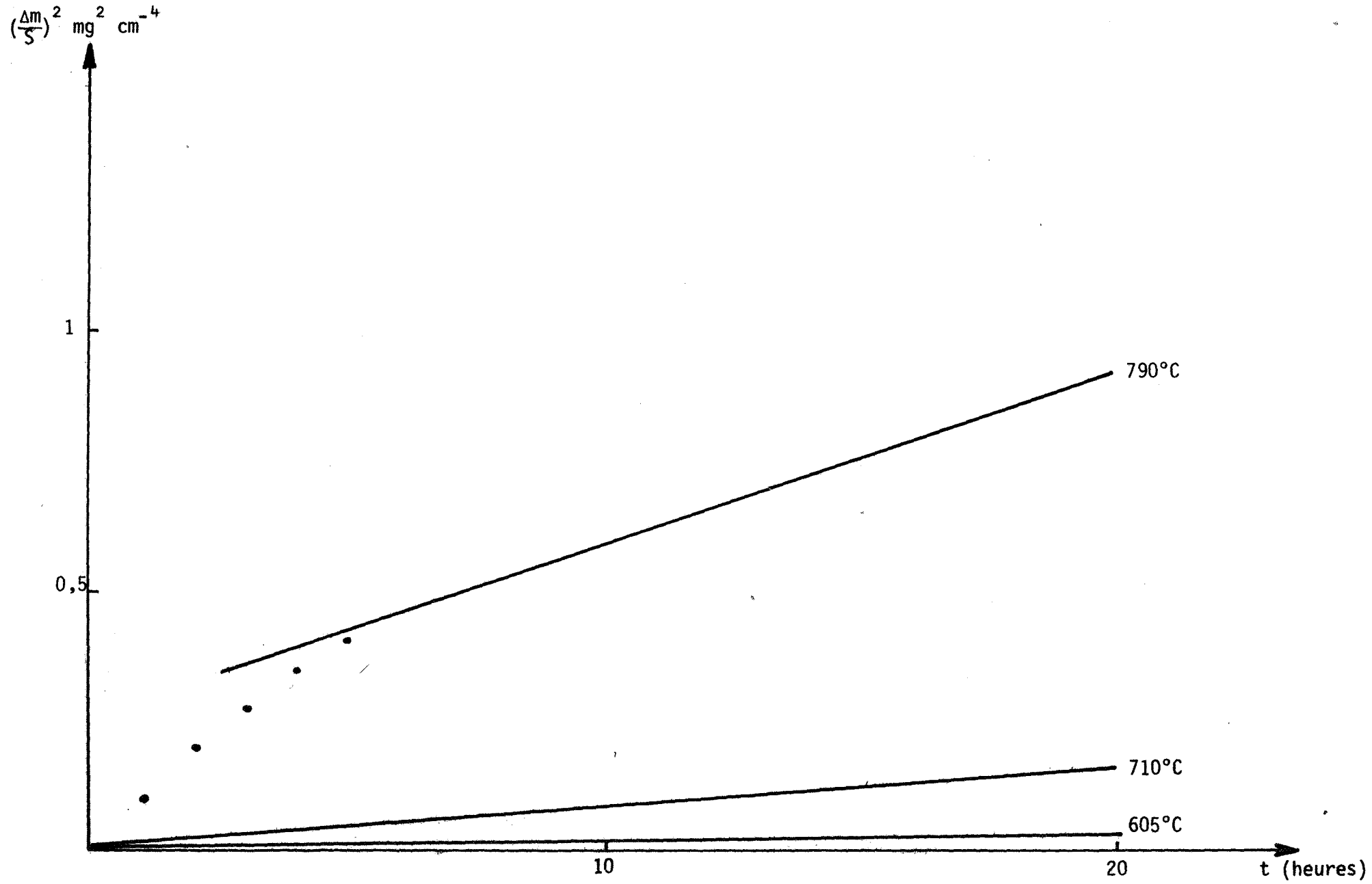


Fig. 24 - *Carrés des gains de masse en fonction du temps (7,5 at. % Mo - P = 30 torrs).*

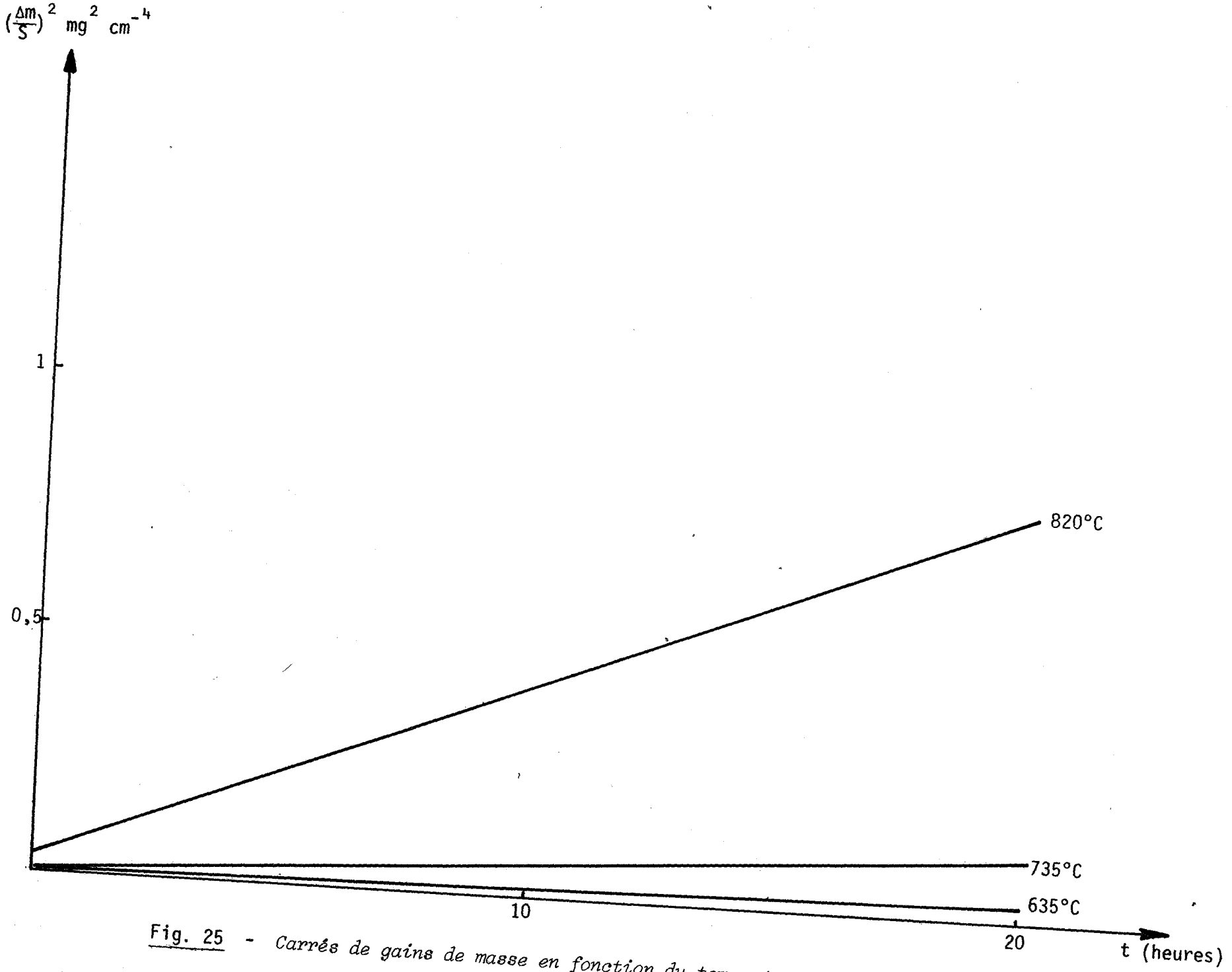


Fig. 25 - *Carrés de gains de masse en fonction du temps (12,2 at. % Mo - P = 30 torrs).*

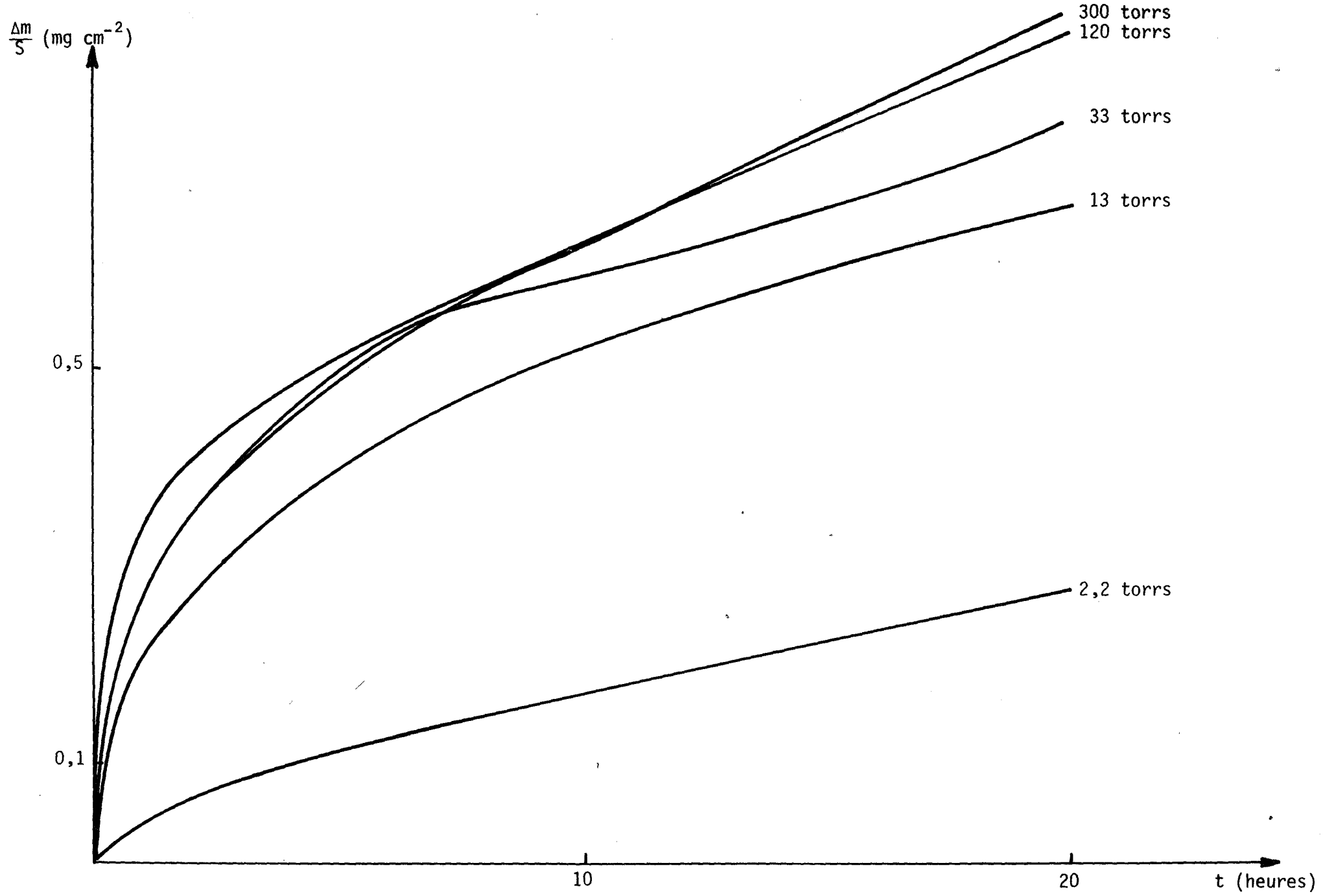


Fig. 26 - *Gains de masse en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène (1,8 at. % Mo - T = 780°C).*

Ni pur (14)

température °C	600	700	800
k mg^2 cm^{-4} s^{-1} x 10^{12}	1,9	8,4	20

Ni - Mo 0,6 at. % de molybdène

température °C	720	780
k mg^2 cm^{-4} s^{-1} x 10^{12}	1,2	4,8

Ni - Mo 1,8 at. % de molybdène

température °C	600	720	780
k mg^2 cm^{-4} s^{-1} x 10^{12}	1	3	3,7

Ni - Mo 7,5 at. % de molybdène

température °C	605	710	790
k mg^2 cm^{-4} s^{-1} x 10^{12}	0,7	1,8	8

Ni - Mo 12,2 at. % de molybdène

température °C	635	735	820
k mg^2 cm^{-4} s^{-1} x 10^{12}	0,4	1,6	10

Tableau II

Au-dessus de 900°C, durant les premières heures de l'oxydation, le phénomène est linéaire.

Les courbes cinétiques des figures 18 à 21, correspondant aux différentes compositions étudiées montrent que la modification de la forme des courbes cinétiques est toujours observée dans la même zone de température.

2 - Influence de la pression d'oxygène

L'étude de l'influence de la pression d'oxygène a été effectuée pour des pressions d'oxygène purs comprises dans l'intervalle 1 - 300 T.

a - Oxydation de l'alliage à la température de 780°C

Les enregistrements thermogravimétriques relatifs à un alliage contenant 1,8 atomes % de molybdène sont donnés par la figure 26. L'allure des courbes, dans tout le domaine de pression, nous a conduits à envisager des lois cinétiques de type parabolique.

Sur la figure 27, on a reporté le carré des accroissements de masse en fonction du temps.

Sauf au début de l'oxydation, quelle que soit la pression utilisée, on peut conclure à un régime cinétique diffusionnel (pur ou mixte).

La variation de la constante de vitesse en fonction de la pression d'oxygène pur est reportée sur la figure 28.

On constate que la constante de vitesse tend vers une valeur asymptotique.

Aux basses pressions, la constante de vitesse varie selon une loi en $\sqrt{P}$ *(fig. 29)*, ce qui traduit une dissociation de l'oxygène adsorbé.

b - Oxydation de l'alliage à 805°C

Les enregistrements thermogravimétriques correspondant à un alliage à 12,2 atomes % sont représentés à la figure 30.

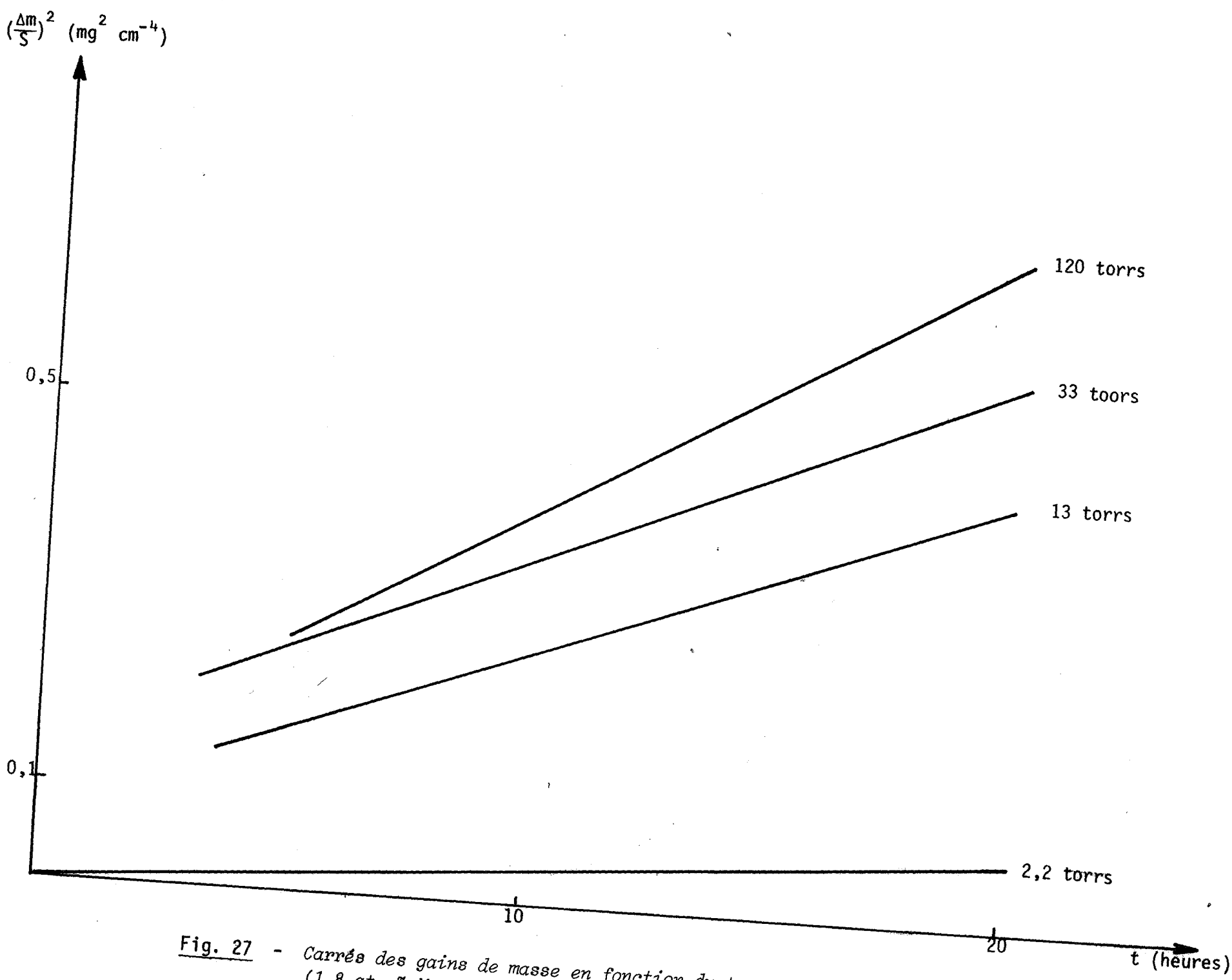


Fig. 27 - *Carrés des gains de masse en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène (1,8 at. % Mo - T = 780°C).*

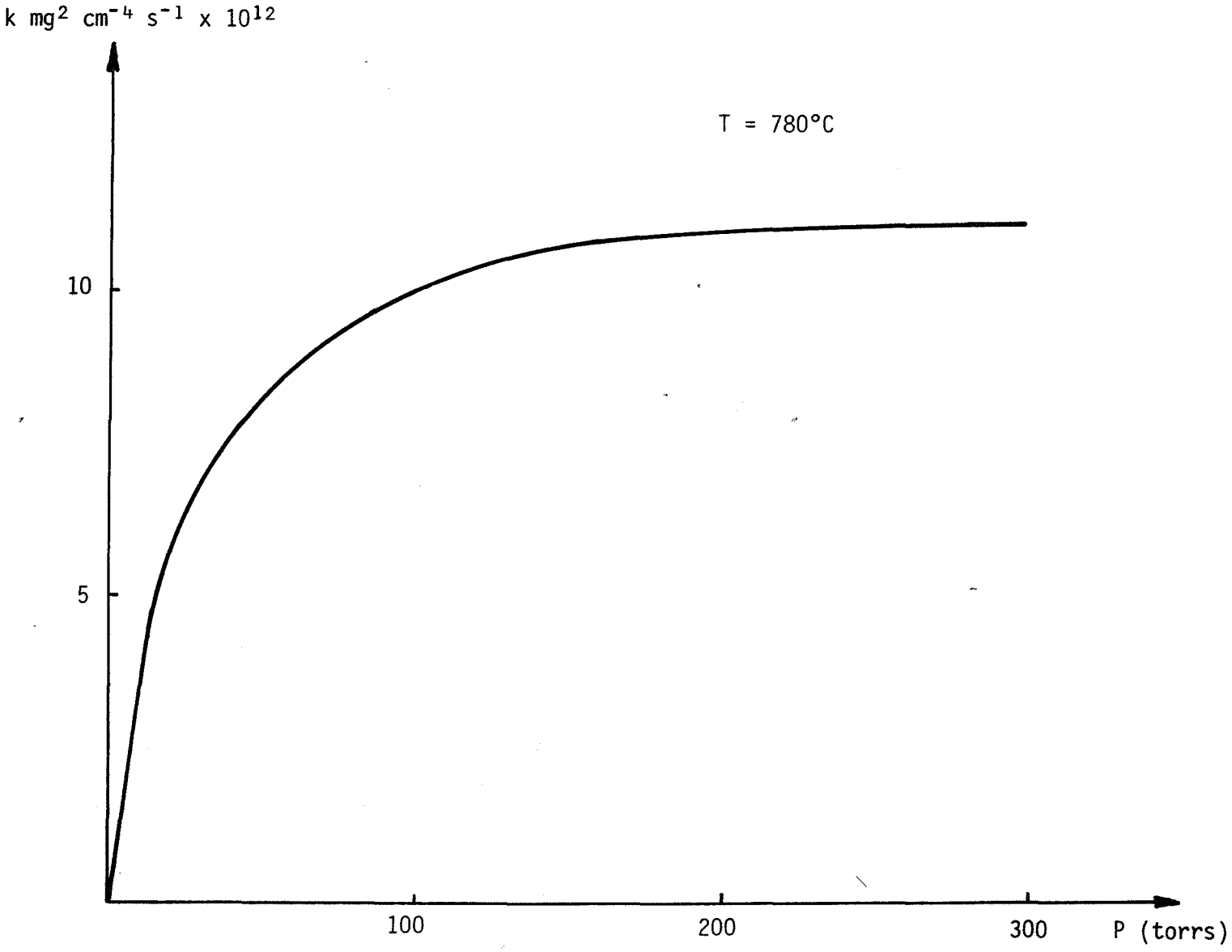


Fig. 28 - *Variation de la constante d'oxydation parabolique en fonction de la pression d'oxygène de l'atmosphère oxydante (1,8 at. % Mo - T = 780°C).*

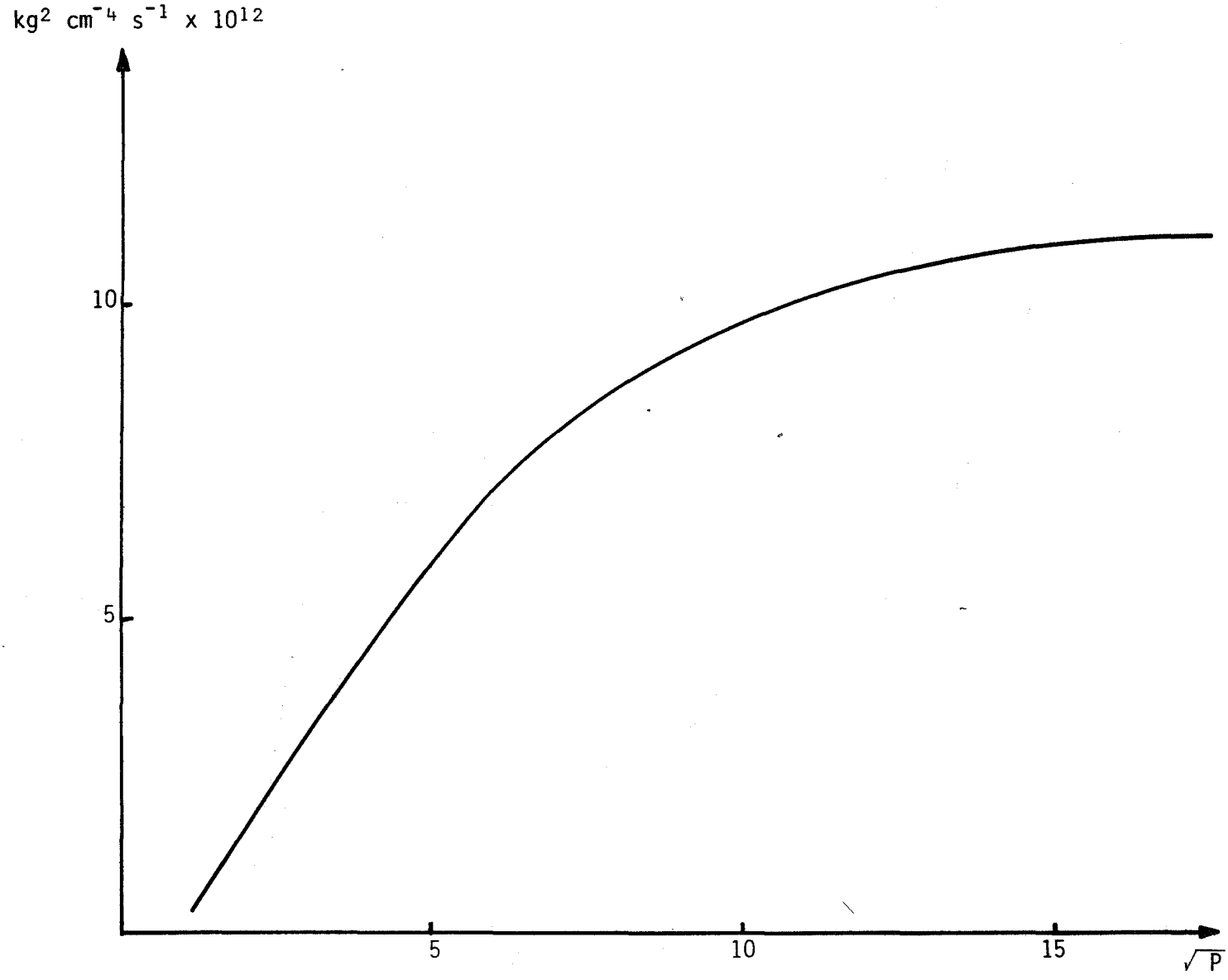


Fig. 29 - *Influence de la pression d'oxygène sur la constante de vitesse (1,8 at. % Mo - T = 780°C).*

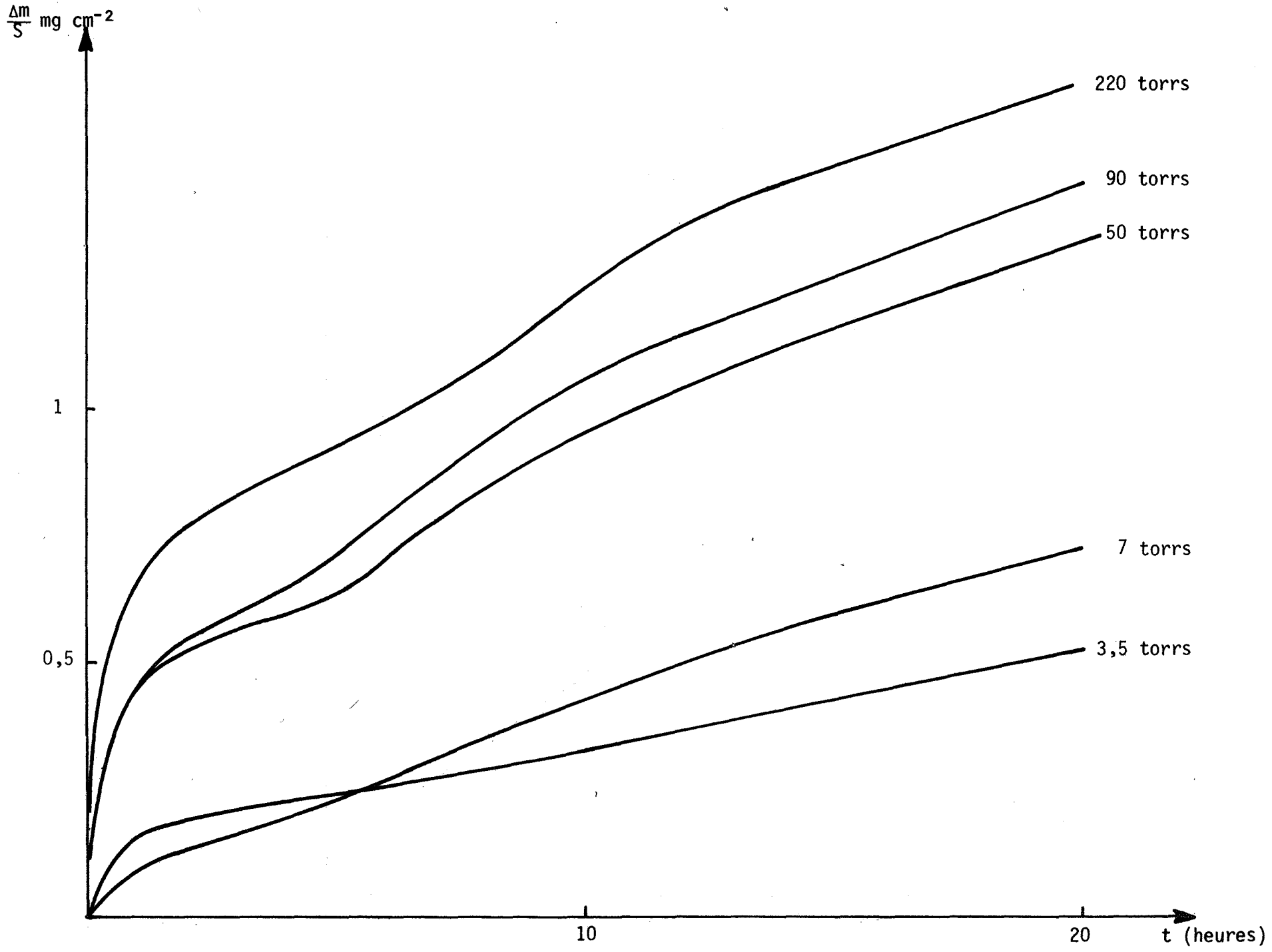


Fig. 30 - *Gain de masse en fonction du temps lors de l'oxydation de l'alliage Ni-Mo (12,2 at. % Mo - T = 805°C).*

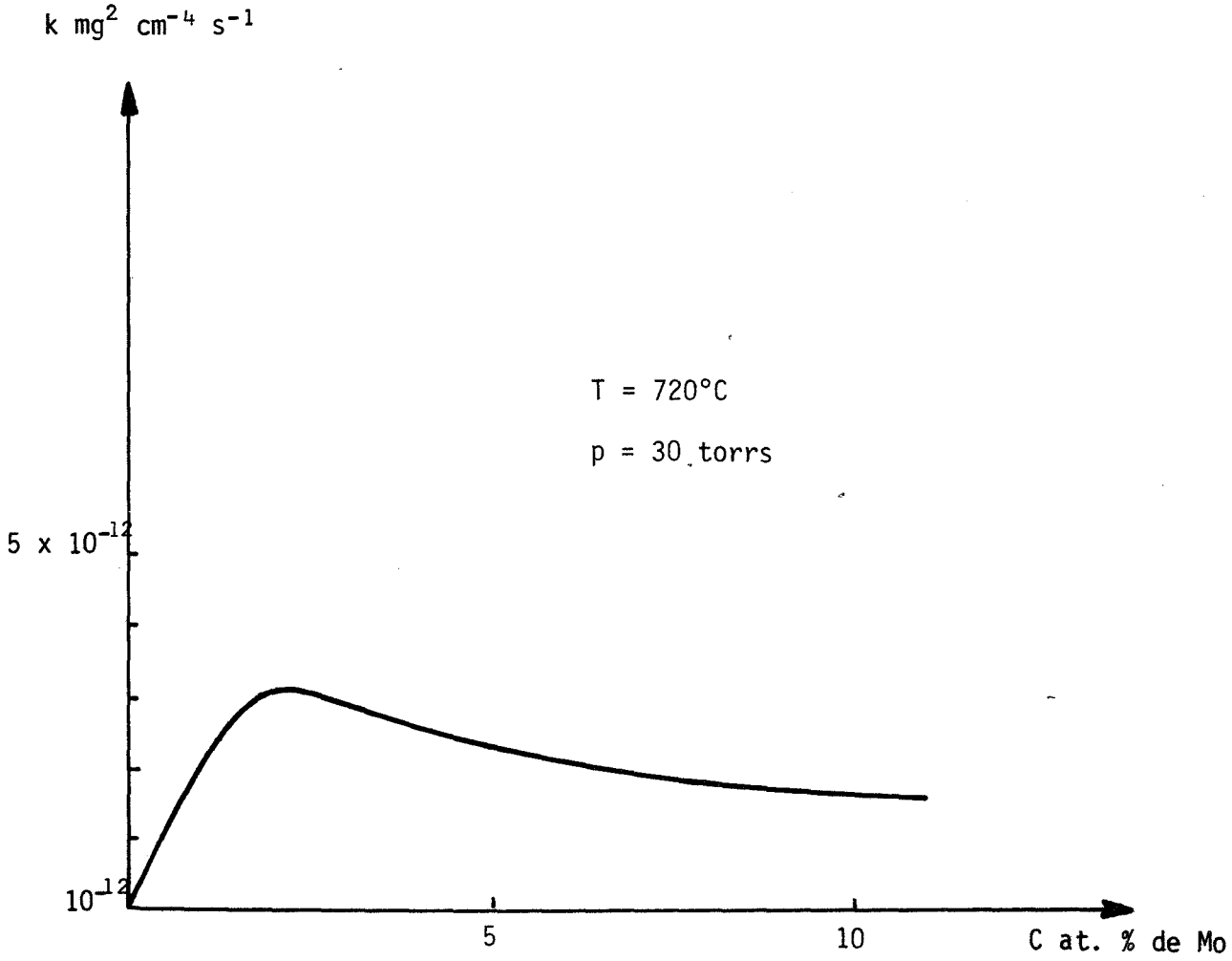


Fig. 31 - *Variation de la constante d'oxydation parabolique en fonction de la teneur en molybdène de l'alliage (T = 720°C, P = 30 torrs).*

Sauf aux basses pressions, les courbes obtenues n'ont pas une forme simple comme nous l'avions déjà noté dans ce domaine de température. Elles correspondent à un processus complexe d'oxydation faisant, sans doute, intervenir des phénomènes autres que la diffusion.

3 - Influence de la composition

Nous avons tenté de mettre en évidence l'influence de la teneur en molybdène de l'alliage sur le processus d'oxydation dans les deux domaines de température que nous avons distingués : le premier pour lequel la cinétique d'oxydation correspond à un régime parabolique, le second où le processus cinétique est complexe.

- Au-dessous de 800°C

La figure 31 donne les variations de la constante de vitesse parabolique à la pression d'oxygène pur de 30 T, à la température de 720°C.

Jusqu'à 1,8 atomes % de molybdène, on observe que l'oxydation s'accélère avec la teneur en molybdène de l'alliage puis l'oxydation se ralentit pour des alliages contenant 7,5 et 12,2 atomes % de molybdène.

Ces valeurs numériques font apparaître une valeur de la constante d'oxydation du nickel pur à cette température très supérieure à celles d'alliages nickel-molybdène contenant 0,6 à 12,2 atomes % de molybdène.

- Au-dessus de 800°C

Les thermogrammes obtenus lors de l'oxydation des alliages contenant 0,6, 1,8, 7,5 et 12,2 atomes % de molybdène à la température de 920°C, sous une pression d'oxygène pur de 30 T, sont reportés à la figure 32. Afin de comparer la cinétique d'oxydation des alliages avec celle du nickel pur, nous avons réalisé dans les mêmes conditions, l'oxydation d'un échantillon de nickel non allié.

La courbe d'oxydation du nickel pur a une allure parabolique. L'introduction de petites quantités de molybdène modifie la forme des courbes cinétiques, le mécanisme de l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène est différent de celui du nickel pur.

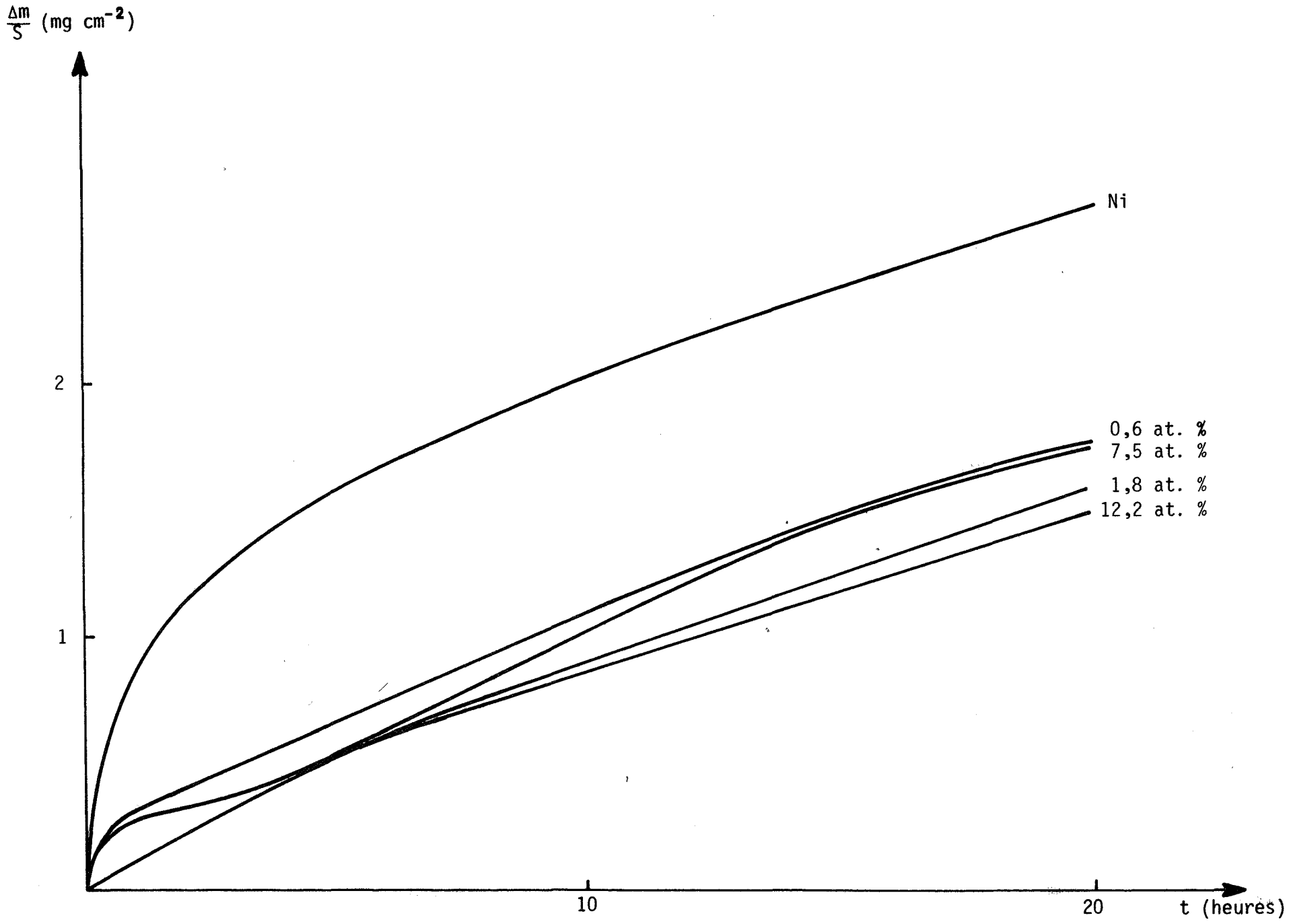


Fig. 32 - *Gains de masse en fonction du temps pour différentes concentrations en molybdène (P = 30 torrs - T = 920°C).*

L'addition de quantités croissantes de molybdène modifie la partie initiale des courbes dans un intervalle de temps compris entre 0 et 5 heures. Ensuite, l'oxydation se poursuit avec une vitesse sensiblement constante.

Au point de vue quantitatif, les quatre alliages étudiés s'oxydent de manière identique, compte-tenu de la reproductivilité des résultats (de l'ordre de 10 %), le nickel pur s'oxyde plus que ces alliages nickel-molybdène.

CHAPITRE V

INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultats expérimentaux concernant l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène exposés dans le chapitre précédent ont montré que :

1) La vitesse d'oxydation de l'alliage est ralentie par rapport à celle du nickel pur.

2) Il y a formation de deux couches d'oxydes superposées.

3) A l'exclusion des résultats obtenus pour des températures supérieures à 800°C où l'on observe un décollement de la couche externe, le régime cinétique observé est d'allure parabolique.

Généralement, les variations de la vitesse d'oxydation par rapport à celle du métal de base s'expliquent dans la littérature, par la présence d'impuretés dans les oxydes formés ou par la formation d'une couche plus protectrice et faisant intervenir les deux types d'oxydes.

Dans l'hypothèse d'une variation de la vitesse due à la présence d'impuretés, on sait en effet qu'on peut envisager que la croissance de la couche d'oxyde s'effectue selon un processus pur de diffusion et que dans les produits formés existe une solution solide de l'oxyde du métal d'addition B dans celui du métal de base A. Les ions du métal B apparaissent comme des impuretés dans le réseau de l'oxyde du métal A.

Hauffe (50) a élaboré un modèle théorique rendant compte de l'influence de certaines impuretés dans l'oxyde sur la vitesse d'oxydation d'un métal.

Considérons un oxyde de A contenant des ions de B provenant de l'oxydation de l'alliage AB. La valence des ions de B peut être supérieure ou inférieure à celle de A. Selon le type de conductibilité de l'oxyde AO nous envisagerons deux cas :

1er cas : l'oxyde AO est de type n

La formule d'un tel oxyde non stoechiométrique est $A_{1+x}O$ ou AO_{1-y}. La substitution par des cations de valence supérieure à celle des cations de l'oxyde du métal de base diminue la concentration en ions métalliques interstitiels de $A_{1+x}O$ ou en lacunes d'oxygène dans AO_{1-y} et par conséquent diminue la vitesse d'oxydation.

La substitution par des cations de valence inférieure accroît la concentration des défauts ponctuels dans l'oxyde et accroît la vitesse de croissance de cet oxyde.

2e cas : l'oxyde AO est de type p

Dans un oxyde de type p, le défaut est constitué soit par un défaut de métal A_{1-x},O, soit par un excès d'oxygène AO_{1+y}, par rapport à la stoechiométrie. L'introduction de cations de valence supérieure accroît donc la concentration en lacunes métalliques dans A_{1-x},O ou la concentration en oxygène interstitiels dans AO_{1+y}, et par conséquent accroît la vitesse de croissance de cet oxyde.

Par un raisonnement identique, on montre que la vitesse d'oxydation est diminuée par introduction d'un ion de valence inférieure.

Dans notre cas, de telles considérations montrent donc que la présence d'ions Mo^{4+} de valence supérieure à 2 dans l'oxyde de nickel NiO de type p, devrait conduire à une augmentation de la vitesse d'oxydation de l'alliage par rapport à celle du nickel pur.

Rappelons que l'analyse par microsonde électronique n'a pas permis de déceler la présence de molybdène dans la couche externe de NiO. Il est cependant possible que de petites quantités s'y trouvent effectivement, mais nos résultats

étant en désaccord avec le modèle de Hauffe, nous admettrons que la modification de la conductibilité de NiO par la présence de molybdène n'est pas le processus déterminant.

Cette dernière hypothèse étant à rejeter, nous avons tenté d'expliquer la variation de la vitesse d'oxydation par la présence de deux oxydes à la surface de l'échantillon oxydé.

Pour cela, nous proposons l'interprétation suivante : Soit un alliage A-B conduisant à la formation de deux oxydes superposés AO et BO purs dans leur phase *(fig. 33)*.

La couche AO (NiO) pour laquelle le processus de croissance généralement admis est la diffusion de lacunes de nickel, croît par diffusion du métal A à partir de l'alliage vers l'extérieur. L'élaboration de AO est donc liée à la diffusion des ions de A à travers la couche interne BO et à travers la couche de AO.

La couche BO (MoO_2) croît par diffusion de l'oxygène vers l'intérieur (21). La croissance de la couche interne fait donc intervenir, d'une part la diffusion de l'oxygène à travers la couche externe de AO, -on peut penser à une diffusion à travers des pores existant dans cet oxyde ou à l'intervention dans l'oxyde de nickel, de défauts autres que les lacunes de nickel- et d'autre part la diffusion de l'oxygène à travers BO.

Nous admettrons pour les ions de A et pour l'oxygène, l'hypothèse de Wagner, c'est-à-dire un gradient de concentration linéaire dans les deux oxydes.

Pour hypothèse, nous poserons que la croissance de chaque couche prise séparément est limitée par un processus de diffusion.

Nous désignerons par :

D_O : le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la couche de BO

D_A : " " de A " " de AO

C_1^A C_2^A C_3^A : les concentrations en A aux interfaces 1, 2, 3

C_1^O C_2^O C_3^O : " oxygène " 1, 2, 3

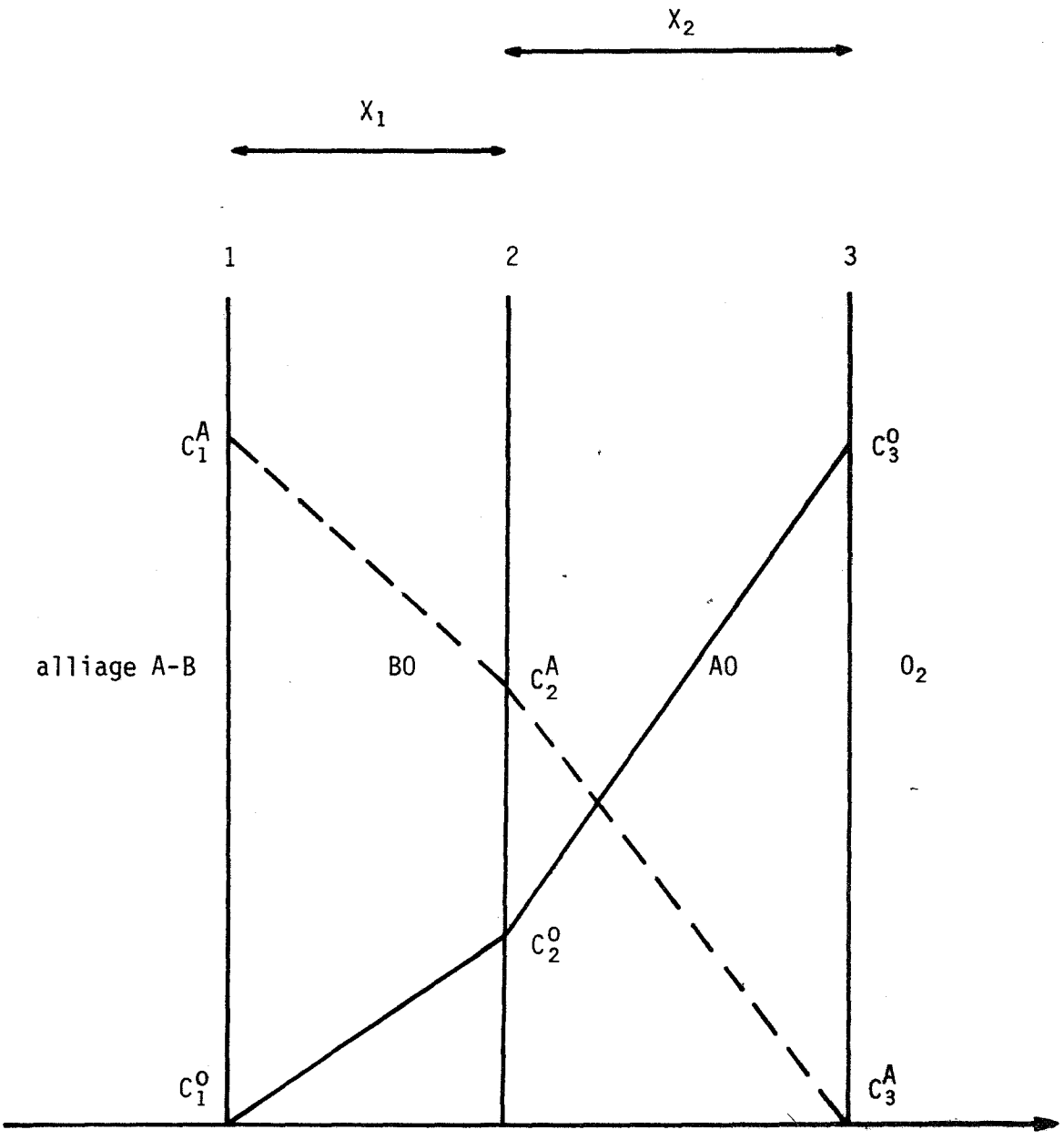


Fig. 33

V_e et V'_e : les volumes molaires respectivement des oxydes BO et AO

X_1 et X_2 : l'épaisseur des couches de BO et AO.

- La vitesse de croissance de la couche interne est :

$$\frac{dX_1}{dt} = V_e D_o \frac{C_2^o - C_1^o}{X_1} \qquad (1)$$

en considérant C_1^o négligeable devant C_2^o, on peut écrire :

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{V_e D_o}{X_1} C_2^o$$

En admettant un gradient de concentration linéaire dans la couche externe, on peut écrire :

$$C_2^o = C_3^o - \alpha X_2 \qquad (2)$$

C_3^o étant déterminé par la pression gazeuse d'oxygène,

et $$\frac{dX_1}{dt} = V_e D_o \frac{C_3^o - \alpha X_2}{X_1} \qquad (3)$$

soit : $$\frac{dX_1}{dt} = \frac{K_1}{X_1} - V_e D_o \alpha \frac{X_2}{X_1} \qquad (4)$$

K_1 désignant la constante d'oxydation de B pur.

- La vitesse de croissance de la couche externe est :

$$\frac{dX_2}{dt} = V'_e D_A \frac{C_2^A - C_3^A}{X_2} \qquad (5)$$

avec les mêmes hypothèses que précédemment :

$$\frac{dX_2}{dt} = V'_e D_A \frac{C_2^A}{X_2} \qquad (6)$$

Nous admettrons encore un gradient de concentration linéaire de A dans la couche interne de BO et nous poserons :

$$C_2^A = C_1^A - \beta X_1 \qquad (7)$$

donc $$\frac{dX_2}{dt} = V'_e D_A \frac{C_1^A - \beta X_1}{X_2} \qquad (8)$$

soit : $$\frac{dX_2}{dt} = \frac{K_2}{X_2} - V'_e D_A \beta \frac{X_1}{X_2} \qquad (9)$$

Le système des équations différentielles (4) et (9) n'admet pas de solution simple. Nous allons donc calculer une valeur approchée de X_1 à partir de l'équation (4) en négligeant le second terme.

L'équation (4) simplifiée devient :

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{K_1}{X_1} \qquad (10)$$

La solution de cette équation est naturellement :

$$X_1 = \sqrt{2 K_1 t} \qquad (11)$$

reportons cette valeur approchée dans l'équation (9) :

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{K_2}{X_2} - V'_e D_A \beta \frac{(2 K_1 t)^{1/2}}{X_2} \qquad (12)$$

La solution de cette équation est :

$$\frac{1}{2} X_2^2 = K_2 t - \frac{2}{3} V'_e D_A \beta (2 K_1)^{1/2} t^{3/2} \qquad (13)$$

soit : $$X_2 = \left| 2 K_2 t - \frac{4}{3} V'_e D_A \beta (2 K_1)^{1/2} t^{3/2} \right|^{1/2} \qquad (14)$$

Les équations (4) et (9) étant de la même forme, on peut aussi admettre pour l'équation (4) une solution de la forme :

$$X_1 = \left| 2\,K_1 t - \frac{4}{3} V_e\, D_o\, \alpha\, (2\,K_2)^{1/2}\, t^{3/2} \right|^{1/2} \qquad (15)$$

En reportant successivement les valeurs de X_1 ou X_2 dans les équations (4) ou (9), on obtiendrait un polynôme en t qui doit représenter le développement d'une fonction complexe.

Dans notre cas, nous adopterons pour X_1 et X_2 les formes exprimées par les équations (14) et (15).

Les vitesses de croissance des oxydes sont donc :

$$\frac{dX_1}{dt} = \frac{K_1}{X_1} - V_e\, D_o\, \alpha\, \frac{\sqrt{2\,K_2 t}}{X_1}$$

et

$$\frac{dX_2}{dt} = \frac{K_2}{X_2} - V'_e\, D_A\, \beta\, \frac{\sqrt{2\,K_1 t}}{X_2}$$

Ces équations montrent que :

- la vitesse de croissance de la couche interne $\frac{dX_1}{dt}$ s'annule au bout d'un temps t_1 tel que :

$$t_1 = \frac{K_1^2}{2\,V_e^2\, D_o^2\, \alpha^2\, K_2}$$

- la vitesse de croissance de la couche externe $\frac{dX_2}{dt}$ s'annule au bout d'un temps t_2 tel que :

$$t_2 = \frac{K_2^2}{2\,V_e'^2\, D_A^2\, \beta\, K_1}$$

Il est maintenant possible de discuter le comportement de l'alliage A-B à l'oxydation.

1) Plaçons-nous à un instant t suffisamment grand, c'est-à-dire supérieur à t_1 et t_2.

Dans ces conditions, la vitesse de croissance de chacune des couches est nulle, l'épaisseur de la couche interne est constante et égale à X_1^{Max}. La couche externe a aussi atteint son épaisseur limite X_2^{Max}.

On peut donc comparer les cinétiques de croissance des oxydes sur le métal A pur et sur l'alliage A-B.

Sur le métal A pur, la croissance de la couche d'oxyde se poursuit alors que sur l'alliage A-B, la couche a une épaisseur constante $X_1^{Max} + X_2^{Max}$.

Au bout d'un temps t, la courbe thermogravimétrique correspondant au métal pur se trouvera nécessairement au-dessus de celle correspondant à l'alliage A-B.

Sur la figure 34, on représente simultanément, la courbe de croissance de l'épaisseur X de la couche d'oxyde AO sur le métal A pur, de croissance de l'épaisseur X_1 de la couche interne de BO, de l'épaisseur $\tilde{X}_2$ de la couche externe de AO sur l'alliage A-B.

2) A un instant t inférieur à t_1 et t_2, les deux couches croissent mais avec une vitesse inférieure à celle observée dans le cas de A pur et de B pur.

X_1 est nécessairement inférieur à X_{BO}
X_2 " " X_{AO}

La somme $(X_1 + X_2)$ peut donc être inférieure ou supérieure à X_{AO}. les deux possibilités sont représentées sur la figure 34.

Les valeurs de t_1 et t_2 dépendent essentiellement des coefficients α et β introduits dans les équations (2) et (7).

a - α et β sont petits

La croissance individuelle de chaque couche s'effectue avec la même vitesse que sur le métal pur.

b - α et β sont grands

Dans ces conditions, la vitesse de croissance de chaque couche s'annule rapidement ; on atteint rapidement une épaisseur constante et la courbe relative à la croissance des couches d'oxyde est au-dessous de celle correspondant au métal A pur.

Nous nous proposons d'appliquer ce modèle à l'alliage nickel-molybdène. Rappelons pour celà que sur le nickel pur, l'oxyde de nickel croît par diffusion du nickel vers l'extérieur et que sur le molybdène, les oxydes de molybdène croissent par diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du métal.

Notre modèle faisant intervenir deux phénomènes de diffusion qui se contrarient mutuellement est applicable à cet alliage.

La couche externe est bien compacte comme nous l'avons noté dans le chapitre précédent ; l'oxygène a donc de la difficulté à pénétrer à travers cette couche et l'on peut admettre que le coefficient α de l'équation (2) est grand et donc que la couche interne atteint rapidement l'épaisseur limite X_1^{Max}.

De même, la diffusion des ions Ni^{2+} à travers la couche interne contenant MoO_2 est ralentie et le coefficient β a une valeur importante.

Ces considérations expliquent donc le ralentissement de l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène par rapport au nickel pur.

Au-dessus de 800°C, des contraintes mécaniques très importantes interviennent et provoquent le décollement de la couche externe. Il est évident que notre modèle n'est plus applicable aux cinétiques correspondantes qui présentent des accélérations.

- CONCLUSION -

Ce travail a été consacré à l'étude de l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène dans la partie riche en nickel de cet alliage.

Dans une première partie bibliographique, nous avons rassemblé les résultats relatifs aux deux métaux constituant l'alliage : nickel et molybdène. Les résultats expérimentaux concernant l'oxydation du molybdène pur nous ont permis de donner un modèle physique qui rend compte des phénomènes observés.

Dans une étude thermodynamique, nous avons comparé la stabilité des différents oxydes susceptibles de se former, et nous avons pu prévoir les oxydes obtenus sur l'alliage au cours de l'oxydation.

Les méthodes d'analyse aussi bien qualitative que quantitative nous ont apporté des renseignements morphologiques sur les pellicules d'oxydation. Parmi ces méthodes, nous citerons plus particulièrement la microscopie électronique à balayage couplée avec l'analyse par microsonde électronique qui permet une observation beaucoup plus précise des pellicules d'oxydation.

L'étude cinétique par thermogravimétrie a montré une diminution de la vitesse d'oxydation de l'alliage par rapport à celle du nickel pur aux températures inférieures à 800°C. Nous avons interprété ce résultat par l'intervention de deux phénomènes de diffusion en sens inverse se contrariant mutuellement :

- l'oxyde BO interne s'édifie par diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du métal ;

- l'oxyde AO externe s'édifie par diffusion des ions du métal A vers l'extérieur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MOORE W.J., LEE J.K. : J. Chem. Phys., 1955, 19, 265.

(2) GULBRANSEN E.A., ANDREW K.F. : J. Electrochem. Soc., 1954, 101, 128.

(3) GULBRANSEN E.A., ANDREW K.F. : J. Electrochem. Soc., 1957, 104, 451.

(4) GULBRANSEN E.A., ANDREW K.F. : J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 363.

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

(6) ENGEL H.J. HAUFFE K, ILSCHNER B. : Z. Electrochem., 1954, 58, 478.

(7) ULHIG H., PICKETT J., MACNAIRN J. : Acta Met., 1959, 7, 111.

(8) SARTELL J.A., LI CH. : J. Inst. Metals, 1961, 90, 92.

(9) BAUR J.P., BARTLETT R.W., ONE J.N., FASSELL J. : J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 185-9.

(10) PHILLIPS W.L. : J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 1 014.

(11) VASYUTINSKI B.M., KARTMAKOV G.M. : Fiz. Metal i Metalloved, 1963, 15 (1), 132-4.

(12) WOOD G.C., WRIGHT I.G. : Corr. Sci., 1965, 5, 841.

(13) BERRY L., PAÏDASSI J. : Met. Corr. Ind., 1969, 524, 129.

(14) BERRY L., PAÏDASSI J. : Mémoires Scientifiques, rev. Metallurg., 1968, L XV, 651.

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

(16) MITOFF S.P. : J. Chem. Physics, 1961, 35, 882.

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

(18) GULBRANSEN E.A., WYSONG W.S. : Trans. AIME, 1948, 175-611.

(19) GORBOUNOVA K.H., ARSLAMBEKOV V.A. : 6e réunion de la Soc. Chim. Phys., 29 mai - 1er juin, 1956.

(20) SIMNAD M. et SPILNERS A. : Trans. AIME, 1955, 203, 1 011.

(21) JONES E.S., MOSHER J.F., SPEISER R. et SPRETNAK J.W. : Corrosion 14, 1958, 2 t.

(22) LORIERS J. : Rev. Metall. 49, 1952, p. 801-883.

(23) PREECE A., LUCAS G. : J. Inst. Metals, 1952, 53, 31, 215.

(24) BRENNER S.S. : J. Electrochem. Soc., (1955), 102, 7.

(25) DE CARLI : Atti Accad. Lincei, 6-1-533, 1925, d'après (27).

(26) SPRETNAK J.W., SPEISER R. : Rapport n° 6, N.R. 039 005, 1953, Ohio State Univ. Res. Found.

(27) PASCAL P. : "Nouveau Traité de Chimie Minérale", 2e édition, Masson, Paris 1963, T. XVII, p. 872.

(28) ELLINGHAM H.J.T. : J. Soc. Chem. Ind., 1944, 63, 125, d'après (36).

(29) SMITHELLS C.J. : Gases and metals, LONDON, 1937, d'après (35).

(30) TROMBE F. : Compt. Rend., 1944, 218, 457, d'après (35).

(31) MADH A.D. : J. Phys. Chem., 1958, 62, 124, d'après (37).

(32) ASTROV D.N., ITSKEVICH E.S., SHAFIROV K.A. : Zhur Fiz Khim, 1955, 29, 424, d'après (37).

(33) NEUMANN B., KRÖGER C. et KUNZ H. : Z. Anorg. Allg. Chem., 1934, 218, 379, d'après (37).

(34) KELLEY K.K. : Bull. U.S. Bur. Mines, 1949, n° 476, d'après (37).

(35) KUBASCHEWSKI O., EVANS E. : "La thermochimie en métallurgie", Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1964, p. 319.

(36) BENARD J. : "L'oxydation des métaux", Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1962, T. I, p. 273.

(37) KUBASCHEWSKI O. et EVANS E. : "La thermochimie en métallurgie", p. 246.

(38) ZHARKOVA L.A., GERASIMOV Ya. I. : Zhur Fiz Khim, 1961, 35, 2291-6.

(39) WAGNER C. : J. Electrochem. Soc., 1952, 99, 369-80.

(40) MONMA K. : J. Japan Inst. Met., 28, 1964, p. 188.

(41) BAKKER H. : Phys. Stat. Sol., 1968, 28, p. 569.

(42) SHINYAEV A.Y. : Phys. Met. Metallogr., 1963, 15, n° 1, 100.

(43) HOFFMAN R.E., PIKUS F.W. and WARD R.A. : Trans. Met. Soc. AIME, 1956, 206, 483.

(44) SWANSON, TATGE J.C. : Fel. reports N.B.S., 1950.

(45) HÄGG, MAGNELI : Arkiv kemi Min Geol, 1944, 19 A, n° 2, d'après (47).

(46) MAGNELI : Arkiv. kemi Min. Geol., 1947, 24 A, n° 2, d'après (49).

(47) WYCKOFF R.W.G. : "Crystal structures", 2e edition, Interscience Publishers, 1965, p. 10, T. 1.

(48) BERRY L., PAÏDASSI J. : Met. corr. Ind., 1969, 524, 129.

(49) P. PASCAL : "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson, Paris, 1959, T. XIV, p. 633.

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