

INTERACTION ENTRE LE TRANSPORT DE LA MATIERE ET LA STRUCTURE DES PRODUITS DE REACTION DURANT L'OXIDATION DES METAUX ET ALLIAGES.

J.P. LARPIN

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides.

Université de Bourgogne. Fac Sci. Mirande. BP 138 F. 21004 Dijon Cédex.

Resumen:

En este trabajo se estudian los mecanismos de corrosión a alta temperatura de metales y aleaciones, concluyéndose que tales mecanismos pueden ser estudiados con facilidad, quedando por precisar el papel de las propiedades mecánicas particulares de las capas protectoras en relación con su microestructura y así mismo determinar los rangos de condiciones reaccionantes donde se formaran las capas de corrosión exfoliables y no protectoras.

Tomando en cuenta el conjunto de parametros estudiados se puede sugerir un método afinar el desarrollo de nuevas aleaciones que presentaran una resistencia mejorada a la corrosión a alta temperatura.

Introduction

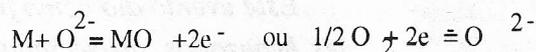
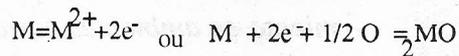
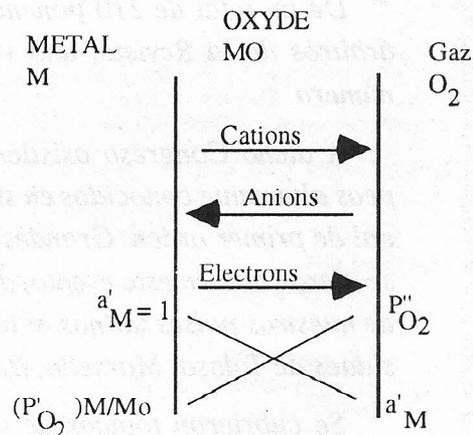
La cinétique de corrosion des métaux et alliages à haute température est habituellement contrôlée par la formation d'une couche compacte à la surface du métal qui le sépare de l'environnement gazeux corrosif. Au fur et à mesure que cette couche compacte croit, le chemin de diffusion s'allonge et la vitesse de la réaction diminue, aussi longtemps qu'aucune dégradation importante de la couche protectrice n'apparaît. Il est important de rappeler le processus de croissance d'une couche de corrosion; ceci est aisé dans le cas des réactions se produisant entre un métal pur et un gaz simple comme l'oxygène ou le soufre. La croissance d'une couche compacte sur une surface métallique se produit généralement par transport de la matière par diffusion en phase solide. Il est donc fondamental de rappeler d'abord brièvement les principaux mécanismes mis en jeu au cours de ce processus.

1) Brève revue des mécanisme de transport par diffusion en phase solide:

Les deux principaux processus de transfert de la matière en phase solide, dans les matériaux polycristallins, reposent sur la diffusion des espèces via le réseau cristallin ou le long des joints de grain. Dans des domaines de températures particuliers, ces deux mécanismes peuvent intervenir ensemble dans le processus de transport. De plus, pendant la croissance de la couche, des phénomènes supplémentaires et des processus secondaires peuvent se produire, selon la nature du mécanisme principal mis en jeu. Ceux-ci affecteront plus ou moins fortement le transport au sein de la couche.

a) Croissance d'une couche d'oxyde par diffusion via le réseau cristallin

Quand la couche qui croit est compacte, continue et adhérente au métal sur toute sa surface - ce sont les conditions idéales pour le processus de transport - le mécanisme de croissance de la couche



$$a'_M = \left(\frac{1}{P''_{O_2}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\Delta G^\circ_{MO}}{RT} \right)$$

$$(P'_{O_2})_{M/Mo} = \exp \left(\frac{\Delta G^\circ_{MO}}{RT} \right)$$

Fig. 1.- Modèle de WAGNER. Oxydation d'un métal M en oxyde MO.

est bien décrit par le modèle réactionnel présenté sur la figure 1.

C'est à WAGNER (1)(2) que nous devons le développement de la théorie: la vitesse d'une réaction décrite par ce modèle se traduit par la classique loi de vitesse parabolique, lorsque la géométrie de l'échantillon permet d'envisager un flux de diffusion monodirectionnel

La théorie de WAGNER repose sur l'hypothèse que la vitesse de croissance de la couche protectrice est contrôlée par la vitesse de

migration des ions et des électrons à travers celle-ci. La diffusion via le réseau cristallin est rendue possible par l'existence de défauts ponctuels dans les sous-réseaux des produits de corrosion. Les interfaces interne (métal/oxyde) et externe (oxyde/gaz) sont supposés être à l'équilibre thermodynamique, et le transport est supposé s'effectuer en régime quasi-stationnaire, sous l'influence du gradient de potentiel chimique existant dans la couche en cours de croissance. Dans ces conditions, la constante de vitesse de croissance de la couche d'oxyde sur un échantillon de symétrie plane est donnée par l'expression:

$$k_p' = 1/2 \int_{P_{ox}^i}^{P_{ox}^e} \frac{Z_c}{|Z_a|} (D_M + D_o) d \ln p_{ox}$$

quand l'oxyde est considéré comme un conducteur principalement électronique, ce qui est la situation la plus couramment rencontrée dans l'étude des phénomènes d'oxydation à haute température. Dans cette expression k_p' (cm^2s^{-1}) est exprimé en fonction de D_o et D_M (cm^2s^{-1}); Z_a et Z_c représentent les charges ioniques respectivement des anions et des cations; P_{Ox}^e et P_{Ox}^i sont les pressions du gaz oxydant respectivement aux interfaces externe et interne. La constante de vitesse parabolique peut également aisément s'exprimer en terme de gradient de potentiel chimique, de concentration et de diffusivité des défauts ponctuels, lorsque la nature du défaut prédominant dans l'intégralité de la couche et réaction de formation sont connus, et s'ils se conservent durant toute la durée de la réaction.

En fait, ces hypothèses sont trop limitatives pour de nombreux systèmes, en particulier, parce que la charge des défauts ponctuels, ou même la structure de défauts elle-même, peut évoluer avec la concentration du défaut prédominant à travers l'épaisseur de la couche (4-6). Dans ce cas, Il est difficile d'utiliser la théorie de WAGNER. Néanmoins, la validité de ce modèle a été constatée par de nombreux chercheurs dans le cas de systèmes simples : malgré des hypothèses fortement restrictives, les résultats expérimentaux concernant, par exemple, l'oxydation du cobalt (7)(8), du cuivre (9) ou la sulfuration du fer (10-12), sont en bon accord avec les prévisions du modèle de WAGNER.

b) Croissance des couches d'oxyde par transport aux joints de grains

Dans le paragraphe précédent, l'accent a été mis sur des processus de diffusion via les défauts ponctuels. Mais ces composés, quand ils constituent les produits de corrosion d'un métal même pur, sont polycristallins et les couches de corrosion ont généralement une microstructure assez complexe. De plus, les températures réactionnelles habituelles, comprises entre 700 et 1000 °C, constituent couramment le domaine où la diffusion le long des joints de grains est exaltée. Celle-ci est plus rapide que la diffusion via le réseau car la diffusivité des espèces aux joints de grains peut être supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celle des mêmes espèces via le réseau. De plus, d'autres types de court-circuits de diffusion - comme le long des sous-joints de grains - auront aussi une importance majeure dans le processus global de transport à travers la couche formée.

Ainsi, WOOD et STOTT (13) ont clairement montré la complexité du processus de croissance d'une couche protectrice sur un alliage, particulièrement en terme de transport ionique et de chemins de diffusion, dans l'étude de la formation d'une couche d'alumine Al_2O_3 . Ceci a une importance considérable dans la recherche et le développement d'aciers inoxydables résistants aux très hautes températures. Il est également bien connu que la croissance d'une couche de chromine Cr_2O_3 , qui constitue la barrière protectrice la plus courante des aciers résistants à hautes températures, s'effectue majoritairement par diffusion aux joints de grains.

De plus, pendant que la couche d'oxyde épaisse avec une vitesse plus ou moins rapide, des contraintes plus ou moins importantes se développent au sein du système métal/couche. L'adhérence de cette dernière diminue et perd ainsi une partie de ses qualités protectrices. Finalement, le processus de transport de la matière qui contrôle la vitesse de croissance de la couche de corrosion, jouera donc un rôle majeur sur l'évolution de ses qualités protectrices; l'importance de la microstructure de la couche a, pour sa part, été étudiée expérimentalement par BRUCKMAN (14).

De nombreux modèles théoriques (15) (16) ont été proposés pour justifier l'augmentation de la vitesse d'oxydation, n'obéissant d'ailleurs souvent plus à la loi parabolique. Le plus souvent, dans les domaines usuels de température des métaux et alliages, les deux modes de transport coexistent dans une proportion qui dépend de la température : plus la température est élevée, plus l'intervention du transport par les joints de grains est faible. Sur cette base, le coefficient de diffusion global D_{eff} s'exprime comme la somme pondérée des coefficients de diffusion via le réseau et via les joints de grains (17):

$$D_{\text{eff}} = (1 - f) D_{\text{rés.}} + f D'_{\text{joint}}$$

où f représente la fraction du nombre total de sites de diffusion situés aux joints de grains.

Après un déroulement assez long du processus d'oxydation à haute température, on observe souvent la formation de cavités et/ou de fracturations, qui se développent au niveau de l'interface métal/oxyde. Deux raisons principales peuvent justifier la création d'une telle porosité

- la migration du métal à travers la couche, vers l'interface oxyde/gaz.

- la déformation de la couche liée aux contraintes de croissance qui apparaissent toujours lorsque l'échantillon a des dimensions finies.

La migration du métal vers l'interface externe peut se produire via les lacunes cationiques ou via les cations interstitiels selon la nature du défaut ponctuel dominant dans la couche. Les anions du produit de réaction restent immobiles dans le sous-réseau anionique, et la réaction d'oxydation du métal se produit à l'interface externe oxyde/gaz. Quand la couche est constituée d'un composé déficitaire en métal (oxyde ou sulfure), on considère qu'il existe un flux de lacunes cationiques dans le sens opposé au flux de matière, c'est à dire vers l'interface interne oxyde/métal. Quand la concentration lacunaire locale devient trop élevée, alors les lacunes coalescent pour former des trous au niveau de l'interface interne. Si, au contraire, la couche est constituée d'un composé excédentaire en métal, alors les cations diffusent à travers la couche sous forme de cations interstitiels, et par suite une porosité peut aussi apparaître à l'interface interne. Le volume poreux formé devrait être égal au volume métallique oxydé qui donne de la porosité, à cause de la forte tendance qu'ont le métal et l'oxyde formé à maintenir entre eux une bonne adhérence. Ceci se manifeste par l'apparition de contraintes localisées principalement à l'interface interne, qui doivent trouver le moyen de se relaxer lorsque la couche atteint une épaisseur suffisante. Les modes de relaxation dépendent des propriétés plastiques de la couche, c'est à dire de sa microstructure. Si sa plasticité est suffisante, elle peut se déformer pour que le contact avec le métal soit maintenu; sinon, il peut apparaître des fractures ou des circonvolutions. La formation de trous à l'interface interne est également fonction de la forme des échantillons et du rapport entre leur volume et l'aire de leur surface (rayon de courbure). Ainsi, la forme des échantillons testés influencera fortement la quantité de porosité formé, le champ de contrainte résultant et par suite le comportement global vis à vis de l'oxydation à haute température.

Présentons maintenant un exemple d'annihilation des lacunes cationiques qui se manifeste par la création d'une cavité interne par condensation des trous: on l'observe dans la sulfuration de fils de cuivre.

2)- Annihilation des défauts de réseau:

a) Croissance d'une cavité interne: Exemple de la sulfuration du cuivre (18)

i - Conditions expérimentales. Résultats expérimentaux.

La sulfuration de fils de cuivre polycristallin ($\phi = 14/100$) ou de trichites monocristallines avec une section approximativement carrée ($0,05 \times 0,05 \times 4$ mm), a été réalisée avec du sulfure d'hydrogène pur ($13 < P(\text{H}_2\text{S}) < 13$ kPa) ou avec de la vapeur de soufre ($P(\text{S}_2) = 1,3$ Pa) dans le domaine de températures 413-723 K. Le produit de la réaction est soit la chalcocite Cu_2S soit la digénite $\text{Cu}_{1,84}\text{S}$ pour les températures supérieures à 583 K; la covellite CuS se forme aux températures inférieures à 400 K. Dans tous les cas, ces sulfures sont des composés déficitaires en métal.

Quand le métal est complètement sulfuré, l'échantillon ressemble à un tube de sulfure de cuivre. Pour déterminer le mécanisme de formation de cette cavité interne pendant la réaction, des observations ont été réalisées sur des sections transversales de fil ou de trichite, pour différents avancements de la réaction. On peut voir sur la figure 2, qu'une zone poreuse se forme dans le voisinage immédiat de l'interface métal/sulfure (interface interne).

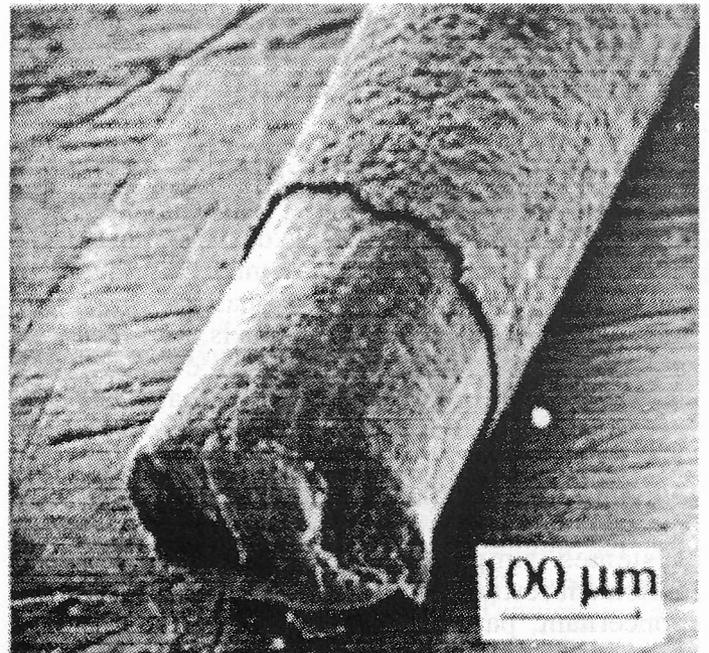


Fig. 2 - Zone poreuse au voisinage de l'interface métal/sulfure.

Il n'y a pas de cavité axiale apparaissant dans le noyau métallique. Une structure en nid

d'abeille, constituée de cuivre et unissant le noyau métallique et la couche de sulfure apparaît à l'interface interne quand le sulfure a été dissout dans du cyanure de potassium. Le métal est consommé petit à petit jusqu'à ce que finalement les ponts métalliques se résorbent eux-mêmes. Le produit de réaction apparaît alors comme un tube de sulfure de cuivre dont le diamètre interne est exactement le diamètre du fil de cuivre initial (fig.3).

L'étude cinétique réalisée dans les mêmes conditions indique que quel que soit l'état de cristallinité de cuivre métallique et le sulfure obtenu, la réaction se déroule avec une vitesse qui obéit à la loi parabolique établie pour des échantillons de symétrie cylindrique.

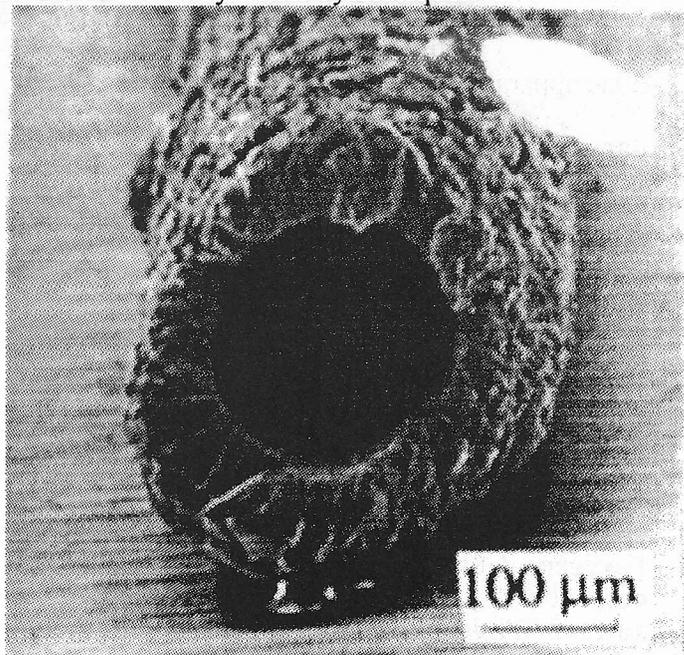


Fig. 3 - Cavité centrale produite après que la réaction de sulfuration soit complète.

ii - Discussion

Dans un tel système, les étapes réactionnelles sont nombreuses, depuis l'adsorption du gaz à l'interface externe sulfure/gaz, jusqu'à la diffusion dans le noyau métallique. Ces étapes sont répertoriées dans le tableau 1, où elles sont écrites à l'aide du symbolisme de KROGER et VINK (19).

a	$S(g) \rightarrow S_{ads}$
e	$S_{ads} \rightarrow S_s + 2V'Cu(sulf) + 2h^\circ$
d1	$V'Cu(sulf) + CuCu(sulf) \rightarrow CuCu(sulf) + V'Cu(sulf)$
i1	$CuCu(mét) + h^\circ \rightarrow Cu^\circ Cu(mét)$
i2	$Cu^\circ Cu(mét) + V'Cu(sulf) \rightarrow Cu(sulf) + VCu(mét)$
f	$VCu(mét) + CuCu(f) \rightarrow CuCu(mét) + VCu(f)$

(f) représente le plan cristallin métallique ultime

Tableau 1

Puisque les sulfures de cuivre sont connus pour être des semi-conducteurs de type p et en s'aidant de l'observation microscopique de la formation de la cavité centrale, qui ne peut s'expliquer que par la localisation de la réaction d'oxydation à l'interface externe - ce qui impose un processus de diffusion du cuivre vers l'extérieur -, on peut affirmer que les lacunes cationiques associées aux trous d'électron constituent l'espèce diffusante majoritaire.

Examinons maintenant le mécanisme de la disparition du métal, et considérons d'abord un modèle simplifié où les seuls défauts du sulfure seraient les lacunes cationiques (défauts ponctuels) et les faces d'un monocristal. Considérons de plus que l'échantillon est une plaquette **ayant une seule face** en contact avec le réactif gazeux, et supposons que la réaction est stoechiométriquement simple. Alors elle peut-être décomposée en étapes élémentaires localisées à l'interface, forçant la migration de l'espèce réactive d'une interface vers l'autre, par une étape de diffusion en phase solide, qui constituera l'étape **limitante**. L'espèce diffusante étant formée des lacunes cationiques produites à l'interface (i); les trous d'électrons associés sont produits à l'interface externe (e) selon les étapes (a) et (e) du tableau 1. Dans l'étape (i1), un atome de métal devient un cation dans le réseau du métal en piégeant un trou d'électron. Dans l'étape (i2), ce cation saute dans une lacune cationique du réseau du sulfure. Ceci conduit à la création de lacunes métalliques dans le réseau métallique qui doivent être résorbées pour respecter l'équilibre de composition dans le voisinage de l'interface interne sulfure/métal, de telle manière qu'un régime permanent puisse s'instituer. Deux voies pour la résorption de ces lacunes métalliques sont envisageables: (a) la nucléation homogène ou hétérogène de pores - c'est à dire la création de nouvelles surfaces à l'intérieur du métal - ou (b) l'annihilation des lacunes à la surface externe protégée de la plaquette métallique par résorption de plans atomiques incomplets servant de piège à lacunes par montée des dislocations coins. La barrière d'enthalpie libre est plus faible dans le cas (b) que dans le cas (a) car cette dernière solution de requiert la création nouveaux interfaces à petit rayon de courbure tandis que la résorption de plans atomiques incomplets ne réclame d'autre énergie que celle qui correspond au franchissement de la barrière d'activation de saut de diffusion d'une lacune en position de proche voisin d'un cran de dislocation coin. Considérons maintenant le rôle des dislocations vis et coin dans le mécanisme de la sulfuration.

L'étape élémentaire (f) décrit le mouvement aussi bien dans un sens que dans

l'autre d'une dislocation coin si un atome $Cu_{Cu(f)}$ représente un atome formant un cran d'une dislocation coin bordant un plan cristallographique incomplet. Les lacunes métalliques créés à l'interface interne métal-sulfure en conditions quasi-stationnaires sont piégées par les dislocations et leur accumulation ne conduit pas seulement à la disparition du plan atomique incomplet par déplacement de la dislocation coin, mais aussi à la disparition de la dislocation coin elle-même. Ceci est en accord avec le modèle de BARDEEN et HERRING (20) qui ont montré qu'une sursaturation en lacunes constituait une force motrice pour la montée d'une dislocation coin. Mais l'annihilation des dislocations coins doit être compensée. Ceci est aisé en faisant appel au mécanisme de FRANK et READ (21) de rotation d'une dislocation coin autour d'une dislocation vis constituant ensemble une dislocation en L. Le même processus peut intervenir avec une dislocation vis. La création de dislocation selon ce mécanisme doit être très active pendant la croissance de la couche de sulfure car la consommation un par un des plans atomiques induit nécessairement une déformation macroscopique introduisant une contrainte de compression dans le métal. Pour un fil de symétrie cylindrique, si une telle contrainte de compression produit la contraction du métal résiduel, alors une contrainte de cisaillement doit apparaître à l'interface sulfure/métal. Celle-ci peut conduire à un détachement partiel de la couche de sulfure du métal résiduel ou même à sa complète décohésion, comme cela a été observé dans l'oxydation de fils de cuivre ou dans la sulfuration ou l'oxydation (22) de fils de fer. Ainsi, les propriétés mécaniques du système composite (métal/oxyde ou sulfure) doivent être prise en compte pour comprendre les observations expérimentales; le système cuivre/sulfure de cuivre est probablement un système idéal d'un point de vue mécanique, parce que le diamètre du trou central du tube de sulfure est exactement le diamètre du fil de cuivre initial.

3) - COUCHES D'OXYDES FEUILLETEES

L'exemple précédent était principalement focalisé sur l'annihilation des lacunes cationiques pendant la croissance d'une couche d'oxyde semi-conducteur de type p. L'apparition de contraintes de croissance dans le système composite métal/couche et leurs conséquences sur la morphologie de la couche de corrosion a, en fait, été peu évoquée. Ceci est lié à la faible taille initiale des échantillons étudiés, insuffisant particulièrement dans le cas du cuivre pour que se

manifestent des effets macroscopiques importants sur la croissance de la couche oxydée.

Mais, par exemple, dans les circuits de chauffage en acier inoxydable FeCrNi, les couches de corrosion formées du côté où circule la vapeur d'eau surchauffée présentent souvent un aspect feuilleté caractéristique. Elles sont constituées d'une succession de paires de sous-couches composées de magnétite et d'une spinelle de chrome et de fer (23). Les produits d'oxydation de plaquettes d'alliage de titane sont souvent stratifiés; elles présentent une succession de fissures parallèles à l'interface métal/couche. Un exemple très représentatif de ce type de morphologie est observé lors de l'oxydation du titane pur par l'oxygène (24-26).

Une morphologie feuilletée peut donc apparaître soit:

- par ségrégation des produits de corrosion dans différentes sous-couches, empilées quasi périodiquement, parallèlement à l'interface couche/métal (27). On désigne cet aspect morphologique sous le vocable de "Feuilletage chimique".

- par apparition de ruptures périodiques parallèlement à l'interface couche/métal avec formation ou non de vides entre les sous-couches. Ce type morphologie est nommé "Feuilletage mécanique".

Nous allons maintenant décrire plus précisément ces deux morphologies spécifiques à l'aide de quelques exemples d'oxydation soit par l'oxygène dans la cas des éléments métalliques des colonnes 4 et 5 du Tableau Périodique soit par le sulfure d'hydrogène dans le cas des aciers contenant de l'aluminium et/ou du manganèse.

a) Feuilletage "mécanique"

L'oxydation du titane en rutile dans le domaine de température 1000-1273 K sous des pressions d'oxygène comprises entre 130 et 740 hPa conduit à la formation de couches feuilletées. L'épaisseur de chaque sous-couche est très liée à la température de la réaction; elle décroît de 6 mm à 1050 K à environ 1mm à 1220 K cependant que la zone intermédiaire s'élargit: c'est une fine craquelure à 1070K qui devient un large sillon à 1200 K. Dans les meilleures conditions, on peut voir que chaque sous-couche est constituée d'un alignement de grains bien formés situés côte à côte (fig.4).

Malgré des origines variées du métal initial (pureté, texture différentes), l'épaisseur et la morphologie des sous-couches restent indentiques tant que l'oxygène est l'agent gazeux oxydant. Pour expliquer la croissance de telles couches

d'oxydes, on peut supposer que des contraintes liées à la dissolution importante de l'oxygène dans le métal naissent dans la matrice métallique.

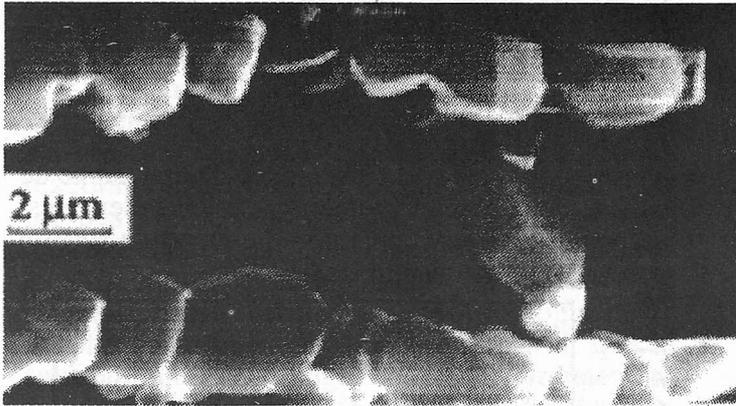


Fig. 4.- Oxyde de titane ($T=1233\text{K}$, $P_{O_2}=100\text{hPa}$). Détail des sous-couches.

Un modèle reposant sur le concept d'effet soluto-élastique a été élaboré pour montrer l'existence et éventuellement préciser la position d'une zone au sein de la matrice métallique riche en solution solide où l'accumulation de contraintes serait maximum (28)(29). Dans ce modèle, le transport de la matière est supposé être assuré à la fois par les cations métalliques et les anions oxydants qui constituent deux flux de diffusion de sens opposé, associés à un déplacement de l'interface réactionnel. En introduisant ces hypothèses dans les équations mécaniques décrivant le système, on établit une loi d'élasticité généralisée pour la solution solide qui s'écrit:

$$\sigma = -K [\alpha_i \Delta c_i] I + \lambda \text{Tr } \varepsilon . I + 2 \mu \varepsilon$$

où: σ représente le tenseur de contrainte, I le tenseur unité, ε le tenseur de déformation, λ et μ sont les coefficients de Lamé, α_i est le coefficient de dilatation pour l'espèce $[i]$. Δc_i est la variation de concentration locale de l'espèce $[i]$ par rapport à une concentration de référence que l'on choisit comme étant celle de l'interface entre l'oxyde et la solution solide métal/oxygène. Tr représente la trace de la matrice du tenseur des déformations et K est un coefficient similaire aux coefficients de Lamé. A l'aide des solutions stationnaires des équations de conservation de la matière et en prenant en compte les conditions de Saint-Venant, les critères d'observation des craques périodiques sont les suivants:

- Le coefficient de diffusion de l'oxygène doit être plus grand que celui du métal dans la solution solide.

- un second critère relie les coefficients de diffusion des espèces à la vitesse de déplacement du front réactionnel.

Un tel modèle suppose qu'un maximum de contraintes est une condition nécessaire à la rupture et par conséquent à la décohésion entre la couche et le métal, mais il n'indique pas si les contraintes engendrées sont suffisantes pour que la rupture se produise effectivement.

b) Feuilletage "chimique"

Les couches feuilletées résultent aussi de l'auto-organisation dans l'espace des différents produits d'oxydation d'un acier ou d'un alliage. La couche de sulfure qui croît sur un acier Fe22%Cr5,5%Al dans le sulfure d'hydrogène pur est un bon exemple de ce phénomène (30). La couche est formée par une alternance régulière de sous-couches compactes et microcristallisées disposées parallèlement à la surface de l'échantillon métallique (fig. 5).

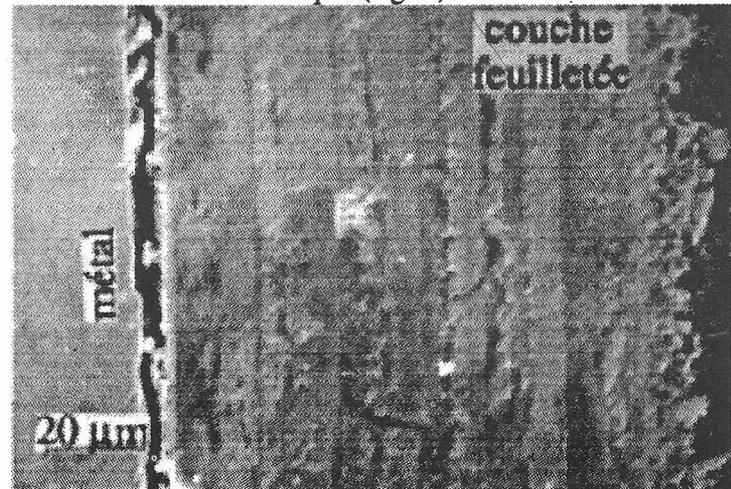


Fig. 5.- Couche de sulfure feuilletée sur Fe 22%Cr5,5%Al dans un courant de H_2S à 753 K

Les sous-couches microcristallisées sont composées principalement de pyrrothine (FeS) contenant un peu de chrome dissout, tandis que les sous-couches compactes riches en chrome, sont essentiellement composées d'une thiospinelle (FeCr_2S_4). Quand la température augmente, l'épaisseur des sous-couches augmente aussi; au dessus de 1010 K l'aspect feuilleté de la couche de corrosion disparaît au profit de la morphologie duplexe classique déjà observée sur ce type d'acier. La couche d'oxyde qui se forme sur l'alliage TA6V (Ti 6%Al 1%V), présente également une morphologie à feuillette "chimique"

Pour comprendre ce phénomène, nous devons introduire le concept de bistabilité chimique couplée à un effet de rétroaction.

Considérons un alliage binaire (A,B) soumis à l'action oxydante d'un gaz G. Deux composés stables peuvent se former compétitivement à l'interface couche alliage: par exemple, AG et AB_2G_4 . Si les deux réactions de formation sont couplées, on écrira que l'énergie d'activation de l'une d'entre elle est linéairement modifiée en fonction de la composition interfaciale. Dans ces conditions, si le couplage est assez fort, on trouve, après calculs, une relation entre la valeur stationnaire de la fraction molaire de AG par exemple et celle de B à l'interface réactif (fig. 6).

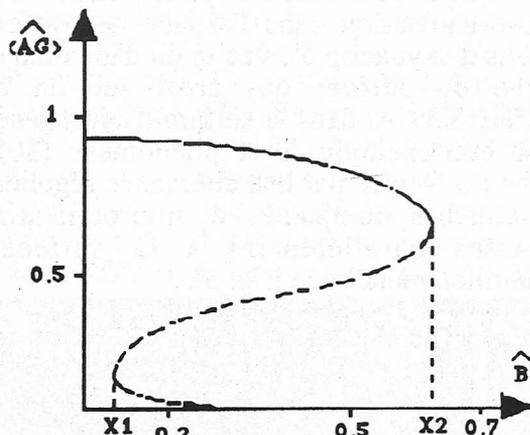


Fig. 6. - Composition stationnaire bistable AG dans l'interface réactif en fonction de B.

Celle-ci se représente par une courbe en S typique d'un diagramme de bistabilité. Une rétroaction est nécessaire pour envisager la possibilité d'oscillations entre les deux branches du diagramme de bistabilité. Une simulation numérique réalisée dans le cas de la sulfuration de l'acier FeCrAl par H_2S pur, indique que c'est le composé AG qui se forme principalement sur la branche la plus élevée du diagramme, tandis que le composé AB_2G_4 se forme presque exclusivement sur l'autre branche. Ainsi, un enrichissement en B de l'interface réactionnel doit être observé quand le système évolue sur la branche haute du diagramme. Au contraire, l'interface s'appauvrit en constituant B lorsque le système évolue sur l'autre branche. Un comportement oscillant peut ainsi apparaître entre les deux valeurs limites X1 et X2 du diagramme de bistabilité, si les vitesses de diffusion des espèces ne sont pas trop élevées. Ces oscillations de relaxations conduisent à une production alternée au cours du temps de l'un ou de l'autre des deux composés qui apparaissent respectivement sous l'aspect de sous-couches microcristallisées ou compactes. L'auto-organisation spatiale observée expérimentalement après le refroidissement des échantillons, est la "mémoire" des oscillations temporelles de la

composition de l'interface réactionnelle au cours du déroulement de la réaction.

Un tel comportement bistable a également été expérimentalement observé au cours l'étude de la sulfuration d'aciers fortement alliés au manganèse, avec ou sans aluminium, par la vapeur de soufre ($P(S_2)=8$ Pa) (31). La courbe représentant la vitesse de la réaction en fonction de la température présente deux branches: la plus basse est associée à la croissance d'une couche de sulfure compacte et protectrice, la plus élevée est associée à la croissance d'une couche de sulfure poreuse et microcristallisée (fig. 7).

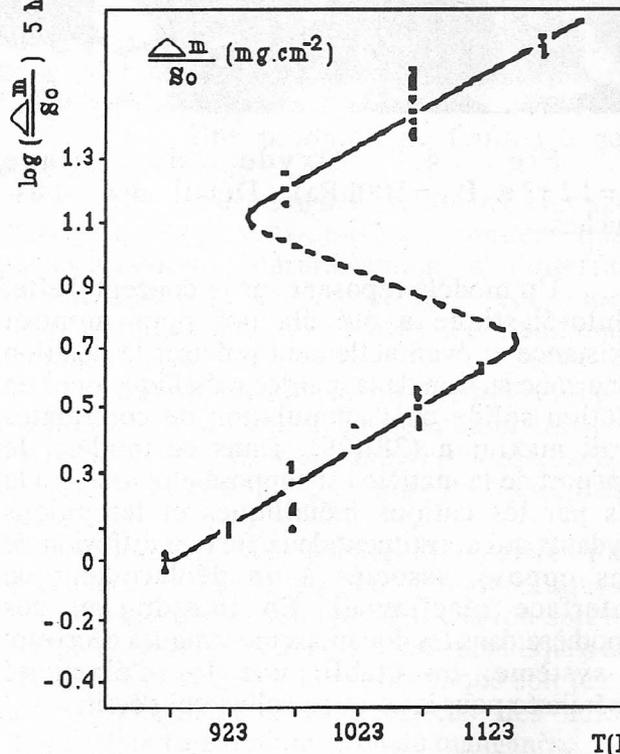


Fig. 7. - Sulfuration d'acier FeMnAl dans le soufre vapeur (8 Pa). Bistable cinétique.

Il n'apparaît pas dans ce système de rétroactions naturelles et la formation spontanée de couche feuilletée n'est jamais observée. Mais, par contre, si le four est piloté pour que la température réactionnelle oscille entre les deux valeurs limites T1 et T2, la couche de sulfure présente alors la morphologie caractéristique d'une couche feuilletée.

Une couche feuilletée ne constitue généralement pas une bonne protection du métal sous-jacent. Il est donc très intéressant de préciser les conditions dans lesquelles de telles couches peuvent se former, afin d'éviter d'y placer des matériaux qui ne manqueraient alors pas de subir une corrosion sévère!

La sulfuration des aciers fortement alliés au manganèse a également été étudiée à l'aide de mélange H_2S/H_2 , afin de contrôler l'activité sulfurante du milieu agressif. Quand il s'agit des

aciers ne contenant pas d'aluminium, la vitesse de sulfuration est correctement décrite par la loi parabolique classique et une couche duplex protectrice est observée. Elle est composée par les sulfures thermodynamiquement stables selon l'activité sulfurante du mélange réactionnel gazeux (32-34). Quand il s'agit des alliages contenant de l'aluminium, la morphologie de la couche de sulfure est fortement dépendante des conditions réactionnelles (35)(36). L'addition d'aluminium n'a pas l'effet espéré sur le comportement de l'alliage dans tout le domaine de conditions expérimentales exploré. En fait, la cinétique de sulfuration est corrélée à la morphologie de la couche de sulfure formée et on peut voir que la sulfuration de tels alliages dans un environnement constitué par le mélange H_2S/H_2 est catastrophique dans un vaste domaine pression - température.

4) - CONCLUSIONS

On peut finalement conclure que les mécanismes de corrosion à hautes températures peuvent être relativement aisément étudiés. Mais il reste à préciser le rôle des propriétés mécaniques particulières des couches protectrices, en relation avec leur microstructure, et à déterminer les domaines de conditions réactionnelles où des couches de corrosion feuilletées et non protectrices pourraient se former.

En prenant en compte l'ensemble de ces paramètres, on peut suggérer une méthode pour la mise au point et le développement de nouveaux alliages qui présenteraient une résistance améliorée à la corrosion à haute température.

Pour l'avenir, une solution réside dans l'introduction superficielle d'éléments actifs tels que les terres rares par exemple, à l'aide de méthodes adaptées. Ceci a déjà été étudié, particulièrement dans la prévention contre l'oxydation par l'oxygène à haute température, à l'aide de la technique d'implantation ionique. Mais cette méthode est lourde, onéreuse et peu transposable au contexte industriel. D'autres techniques ont déjà donné d'intéressants résultats et il apparaît que ce champ d'investigation constituera un domaine important du développement des alliages résistant à haute température. En particulier, la mise au point de techniques pour élaborer des revêtements très sophistiqués, mais aussi très performants, dans la lutte contre la dégradation des matériaux métalliques devrait faire l'objet dans les années à venir d'une intense activité.

REFERENCES

- (1) C. WAGNER.- Z. Physical. Chem., 21 (1933) 25.
- (2) C. WAGNER.- Atom Movements, Am. Soc. Metals, Cleveland Ohio, (1951) 153.
- (3) P. Kofstad.- High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Sciences Publ., (1988), 169.
- (4) R.E. PAWEL, J.V. CATHCART et J.J. CAMPBELL.- J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 551.
- (5) R.E. PAWEL et J.J. CAMPBELL.- J. Electrochem. Soc., 14(1966) 1827; 116 (1969) 828.
- (6) H.S. HSU, Oxid. Met., 26 (1986) 316.
- (7) J. PAIDASSI, M.G. VALLEE et P. PEPIN.- Mem. Sci. Rev. Metall., 64 (1965) 789.
- (8) S. MROWEC et K. PRZYBYLSKI.- Oxid. Met., 11 (1967) 365.
- (9) S. MROWEC et A. STOKLOSA.- Oxid. Met., 3 (1971) 291.
- (10) S. MROWEC.- Bull. Acad. Sci. Pol., 15 (1967) 517.
- (11) T. NARITA et K. NISHIDA.- Trans. J.I.M., 4 (1973) 447.
- (12) E. M. FRYT.- Proc. NACE 6, R.A. RAPP ed., (1983) 60.
- (13) G.C. WOOD et F.H. STOTT.- Proc. NACE 6, R.A. RAPP ed., (1983) 227.
- (14) A. BRUCKMANN.- Corrosion Sci. 7 (1967) 51.
- (15) N.N. KHOI, W.W. SMELTZER et J. D. EMBURY.- J. Electrochem. Soc., 122 (1975) 1495.
- (16) W.W. SMELTZER, R.R. HAERING et J. S. KIRKALDY.- Acta Metall., 9 (1961) 880.
- (17) E.W. HART.- Acta Metall., 5 (1957) 597.
- (18) M. LAMBERTIN et J.C. COLSON.- Oxid. Met., 7 (1973) 163.
- (19) F.A. KRÖGER.- The Chemistry of Imperfect Crystals, North Hollet Amsterdam Ed., 2 th Ed., (1974).
- (20) J. BARDEEN et C. HERRING.- in Imperfections in nearly perfect crystals. W. Shockley Ed. WILEY, N.Y., 1952.
- (21) W.T. READ.- Les dislocations dans les cristaux, DUNOD, Paris, (1987) 83.
- (22) H.J. ENGELL et F. WEVER.- Acta Metall., 5 (1957) 695.
- (23) P. MAYER et A.V. MANOLESCU.- Proc. NACE 6, R.A. RAPP ed., p. 368.
- (24) A.F. JENKINS.- J. Inst. Met., 82 (1953) 213.
- (25) R. FELDMANN, D. DESCHAMPS et P. LEHR.- Met. Corr. Ind., 617 (1977) 1; 619 (1977) 105; 620 (1977) 140.
- (26) G. BERTRAND, K. JARRAYA et J.M. CHAIX.- Oxid. Met., 21(1984) 1.
- (27) Y. MOREL, J.P. LARPIN et M. LAMBERTIN.- Ann. Chim. Fr., 4 (1979) 24.

- (28) A. SANFELD, M. HENNENBERG, G. BERTRAND et A. STEICHEN.- C.R. Acad. Sci. Paris, **303** (1986) 1641.
- (29) A. SANFELD, M. HENNENBERG, G. BERTRAND et J.C. CANNOT.- Corrosion Sci., **28** (1988) 1163.
- (30) J.M. CHAIX, P. BOUSQUET et G. BERTRAND.- J. Phys. Chem., **88**(1984) 6302.
- (31) M.PEREZ et J.P.LARPIN.- Oxid. Met., (1985) **24**,29.
- (32) K. NISCHIDA et T. NARITA.- Proc. 8th I.C.M.C. (1981) 819.
- (33) W.W. SMELTZER, T. NARITA et F.A. ELREFAIE.- Proc. 10th I.S.R.S., (1984), 165.
- (34) G. SOUTHWELL et D; J; YOUNG; - Oxid. Met., **34** (1990) 161.
- (35) W.W. SMELTZER et F.A. ELREFAIE.- Proc. 9th I.C.M.C., **2** (1984) 24.
- (36) M.FAHMI.- PhD Dissertation. Dijon (1989).