



HAL
open science

Action du molybdène sur la corrosion intergranulaire et les propriétés électrochimiques d'alliage nickel-molybdène en milieux sulfuriques aqueux.

Farida Salihi Cherkaoui

► **To cite this version:**

Farida Salihi Cherkaoui. Action du molybdène sur la corrosion intergranulaire et les propriétés électrochimiques d'alliage nickel-molybdène en milieux sulfuriques aqueux.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 1992. Français. NNT : 1992PA066323 . tel-04193223

HAL Id: tel-04193223

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04193223>

Submitted on 1 Sep 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT

DE

L'UNIVERSITE PIERRE et MARIE CURIE

SPECIALITE :

ELECTROCHIMIE

PRESENTEE PAR

FARIDA SALIHI CHERKAOUI

Pour obtenir le titre de :

DOCTEUR DE L' UNIVERSITE PIERRE et MARIE CURIE

**ACTION DU MOLYBDENE SUR LA CORROSION
INTERGRANULAIRE ET LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES
D'ALLIAGES NICKEL-MOLYBDENE EN MILIEUX
SULFURIQUES AQUEUX**

SOUTENUE LE 16 DECEMBRE 1992

DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

**M. CHEMLA
C. DURET
C. LEMAITRE
M. FROMENT
L. BEAUNIER**

**PRESIDENT
RAPPORTEUR
RAPPORTEUR
EXAMINATEUR
EXAMINATEUR**

A mes parents

A Colette

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (UPR 15 du CNRS) de l' Université Pierre et Marie Curie.

Je prie Monsieur Le Professeur M. CHEMLA de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir acceptée dans son DEA et avoir bien voulu présider ce jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur M. FROMENT, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et avoir accepté d'être mon directeur de thèse.

Je remercie Madame C. DURET, Ingénieur de Recherche à l'IRSID, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je prie Monsieur C. LEMAITRE, Maître de conférence à l'université de Technologie de Compiègne, d'accepter mes remerciements pour avoir bien voulu faire partie du jury comme rapporteur.

Je remercie Monsieur L. BEAUNIER, Chargé de Recherche au CNRS, d'avoir bien voulu diriger ce travail et des nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

Monsieur H. TAKENOUTI, Directeur de Recherche au CNRS, m'a initiée à la technique des impédances électrochimiques. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour sa grande disponibilité.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à Madame C. VIGNAUD, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la rédaction de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements les plus chaleureux.

Je remercie Madame J. SAUVINET et Mademoiselle F. PILLIER du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie pour leurs mesures effectuées en microscopie électronique à balayage.

Je remercie également Madame M. C. BERNARD du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie pour ses mesures effectuées par RBS.

Je remercie Monsieur P. MARCUS Directeur du laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (U A 425 associée au CNRS) de m'avoir permis d'effectuer des mesures ESCA dans son laboratoire. Je remercie Monsieur J.M. SIFFRE pour ses mesures, Madame C. HINNEN et Monsieur E. DE VITO pour l'aide apportée dans l'exploitation des spectres.

Je prie Monsieur MAURO d'accepter mes remerciements pour les dessins des courbes.

Je remercie Madame S. VIDAL pour la réalisation pratique de ce travail.

Je tiens à remercier également tous mes amis au Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie pour leur soutien amical lors de mon travail de recherche, en particulier Mesdemoiselles M. EL RHAZI, et C. REROLLE et Messieurs N. TABTI et A. MESSAD.

TABLE DES MATIERES

| | | |
|---------------------|---|----|
| Introduction | | 1 |
| CHAPITRE I | ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE | |
| I - 1 - | Corrosion du nickel et des alliages nickel-molybdène. Rôle du molybdène. | 3 |
| I - 2 - | Facteurs de la Corrosion intergranulaire | 13 |
| CHAPITRE II | METHODES EXPERIMENTALES | 22 |
| II - 1 - | Matériaux étudiés | 22 |
| II - 1 - 1 - | Préparation des échantillons | 23 |
| II - 1 - 2 - | Traitements thermiques | 23 |
| II - 1 - 3 - | Polissage électrolytique | 23 |
| II - 1 - 4 - | Choix des solutions électrolytiques | 23 |
| II - 2 - | Techniques expérimentales | 25 |
| II - 2 - 1 - | Banc électrochimique | 25 |
| II - 2 - 1 - a - | Courbes caractéristiques courant- tension et attaque de corrosion intergranulaire | 25 |
| a1 - | Montage | 25 |
| a2 - | Obtention des caractéristiques courant-tension | 26 |
| a3 - | Attaque de corrosion intergranulaire | 28 |
| II - 2 - 2 - | Mesures d'impédances | 31 |
| a - | Principe de la méthode | 31 |
| b - | Détermination expérimentale de l'impédance électrochimique et représentation dans le plan complexe | 36 |
| c - | Montage | 38 |
| II - 3 - | Analyses de surface | 40 |

| | | |
|---|--|-----------|
| II - 3 - 1 - | Spectroscopie de photoélectrons (ESCA ou XPS) | 40 |
| II - 3 - 2 - | Microanalyse par observation directe des réactions nucléaires | 42 |
| a - | Présentation de la méthode | 42 |
| b - | Conditions opératoires | 43 |
| c - | Dispositif expérimental | 44 |
| II - 3 - 3 - | Dosage par rétrodiffusion élastique (RBS) | 45 |
| a - | Principe de la méthode | 45 |
| b - | Conditions opératoires | 46 |
| CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX | | 49 |
| III - A - | Mesures et traitements électrochimiques | 49 |
| III - A - 1 - | Courbes caractéristiques courant - Tension | 49 |
| a - | Domaine d'activité | 50 |
| b - | Domaine de passivité | 51 |
| b ₁ - | Solution sulfurique H ₂ SO ₄ 2N | 51 |
| b ₂ - | Solutions sulfuriques d'oxyde de molybdène et d'acide molybdophosphorique | 53 |
| b ₃ - | Solution sulfurique d'acide phosphorique | 58 |
| b ₄ - | Solutions sulfuriques de molybdate de sodium et d'heptamolybdate d'ammonium | 60 |
| b ₅ - | Solution sulfurique de sulfate d'ammonium | 63 |
| c - | Domaine de dissolution transpassive | 69 |
| c ₁ - | Solution sulfurique de H ₂ SO ₄ 2N | 69 |
| c ₂ - | Solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium et de molybdate de sodium | 72 |
| c ₃ - | Solutions sulfuriques d'oxyde de molybdène et d'acide | |

| | | |
|----------------------|---|------------|
| | molybdophosphorique | 76 |
| c 4 - | Solution sulfurique d'acide phosphorique | 79 |
| c 5 - | Solution sulfurique de sulfate d'ammonium | 81 |
| d - | Corrosion intergranulaire | 87 |
| d1 - | Influence de la structure cristallographique | 87 |
| d 2 - | Influence de la composition des différentes solutions sur la corrosion intergranulaire | 91 |
| III - A - 2 - | Etude de la cinétique de dissolution transpassive par méthode d'impédance | 99 |
| III - A - 2 - 1- | Impédance électrochimique de l'électrode de nickel dans H_2SO_4 2N | 99 |
| III - A - 2 - 2 - | Influence de l'addition de molybdène par la matrice métallique et/ou par la solution | 103 |
| a - | Impédance électrochimique du nickel dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium | 103 |
| b - | Impédance électrochimique du Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium | 109 |
| c - | Impédance électrochimique du nickel dans la solution sulfurique de MoO_3 0.01M | 112 |
| d - | Impédance électrochimique du Ni-10Mo dans la solution sulfurique de MoO_3 0.01M | 116 |
| III-B- | Caractéristiques du film passif | 122 |
| III - B - 1 - | Spectroscopie de photoélectrons (ESCA ou XPS) | 122 |
| a - | Passivation du nickel et de l'alliage Ni-10Mo | 122 |

| | | |
|----------------------|--|------------|
| b - | Transfert des échantillons | 123 |
| c - | Etude de la dissolution et de la passivation du Ni et Ni-10Mo en milieux acides sulfuriques | 124 |
| c ₁ - | Oxydation du nickel : pics d'oxydes et d'hydroxydes | 124 |
| | - Sur le nickel pur | 124 |
| | -Sur l'alliage Ni-10Mo | 126 |
| c ₂ - | Molybdène et oxydes de molybdène | 128 |
| | -Sur le nickel pur | 128 |
| | -Sur l'alliage Ni-10Mo | 131 |
| III - B - 2 - | Caractérisation des surfaces par microanalyse nucléaire | 140 |
| a - | Dosage de l'oxygène par observation directe de réaction nucléaire | 140 |
| a ₁ - | Film passif formé sur le nickel | 140 |
| | -Milieu aéré | 140 |
| | -Milieu désaéré | 143 |
| a ₂ - | Film passif de l'alliage Ni- 10Mo | 145 |
| | -Milieu aéré | 145 |
| | -Milieu désaéré | 146 |
| b - | Dosage du molybdène par rétrodiffusion élastique (RBS) | 150 |
| CHAPITRE IV | DISCUSSION ET CONCLUSION | 154 |
| IV - 1 | Domaine passif | 154 |
| IV - 1 - a | Epaisseur de la couche passive | 155 |
| IV - 1 - b | Composition de la couche passive | 157 |
| IV - 2 - | Domaine transpassif | 159 |
| IV - 2 - 1 - | Corrosion intergranulaire | 159 |
| IV - 2 - 2 - | Impédances électrochimiques | 160 |

IV - 2 - 2 - a - Nickel pur

160

IV - 2 - 2 - b - Ni - 10Mo

161

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La corrosion localisée fait l'objet d'un grand nombre d'investigations, ayant toutes pour bases communes des expériences chimiques ou électrochimiques. Elles aboutissent à une grande diversité d'interprétations des mécanismes de dissolution. Ce type de corrosion rassemble toutes les attaques dues à la présence d'hétérogénéités : joints de grains, corrosion par piqûres, contraintes...

Le molybdène et le nickel sont des éléments d'alliages qui jouent un rôle important sur les propriétés des aciers en milieu agressif. Le choix du nickel pour cette étude a été motivé par son rôle considérable dans la recherche et dans l'industrie, en particulier dans les alliages à forte teneur en nickel. Il a fait l'objet de nombreux travaux concernant la corrosion localisée. Le molybdène est connu pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables, en modifiant les caractéristiques chimiques et structurales de la couche de passivité. Il est aussi connu pour améliorer entre autres les propriétés mécaniques. Les alliages contenant du molybdène et du nickel sont utilisés dans l'industrie des catalyseurs et pour les aubes de turbines qui travaillent en pression et température.

Dans le cadre de ce travail, il n'est pas question de résoudre tous les problèmes liés à la corrosion de ces alliages: condition de milieu, température, vieillissement, effet de composition et de structure (précipités). Nous avons choisi un matériau d'étude simple, en essayant de nous affranchir d'un maximum de paramètres. Pour cela, nous avons opté pour des alliages polycristallins à base de nickel, contenant 2%, 10% et 18% (pourcentages en poids) de molybdène. Ces alliages, de haute pureté, ont l'avantage d'être moins complexes que les alliages ternaires Ni-Fe-Cr. Ils nous placent ainsi dans des conditions optimales pour l'étude de l'effet du molybdène, plus ou moins bénéfique, suivant le milieu agressif.

Ce mémoire concerne l'étude du comportement des alliages binaires Ni-Mo, en dissolution anodique dans la passivité et la transpassivité, en divers milieux sulfuriques afin d'établir leur susceptibilité à la corrosion intergranulaire, qui est une forme de corrosion localisée.

Le molybdène a, en effet, une action sur la corrosion localisée en piqûration. Mais celle-ci est aléatoire et donc difficile à contrôler. C'est pourquoi, il nous a semblé plus intéressant de déterminer son effet sur la corrosion intergranulaire par maintien potentiostatique dans le domaine des potentiels transpassifs qui est plus facile à contrôler avec précision au laboratoire.

L'approche des phénomènes mis en jeu (dissolution, passivité, passivation, corrosion intergranulaire) se fera par l'utilisation combinée des techniques électrochimiques et d'analyse de surface. D'une part, l'électrochimie est devenue l'outil le plus important dans le contrôle et la mesure des vitesses de corrosion et d'autre part, les techniques d'analyse de surface permettent de préciser la composition chimique des films passifs et, dans certains cas, leurs épaisseurs.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une analyse bibliographique des résultats obtenus précédemment dans ce domaine sur des alliages contenant du nickel, du molybdène ou les deux, dans les milieux qui nous concernent.

Le deuxième chapitre décrit les conditions expérimentales et les différentes techniques utilisées au cours de nos recherches.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons nos résultats expérimentaux.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'interprétation et la discussion de ces résultats et sera suivi de la conclusion.

CHAPITRE I

ANALYSE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I - 1 - Corrosion du nickel et des alliages nickel - molybdène

Rôle du molybdène.

L'utilisation croissante dans l'industrie de matériaux métalliques placés dans des conditions extrêmes (température, pression, milieu agressif, contrainte) nécessite l'élaboration d'alliages fiables mécaniquement et très résistants d'un point de vue corrosion. Les processus de corrosion aqueuse concernent l'interface métal - solution de la surface d'un solide.

Les phénomènes de passivation et de dissolution sont contrôlés par le recouvrement de la surface par des couches plus ou moins épaisses et poreuses de substances qui peuvent être protectrices, dont la nature dépend en partie du métal mais aussi du milieu environnant (solution, atmosphère). La nature physico-chimique de la surface détermine en grande partie la résistance propre du matériau dans les conditions de son utilisation. Les nombreux travaux traitant de la corrosion des alliages se réfèrent aux éléments majeurs du métal, aux éléments mineurs et aux traitements thermiques. Tous ces paramètres peuvent jouer sur la résistance à la dissolution, en particulier en modifiant la cinétique de dissolution, la structure et la composition du film passif. L'addition de faibles quantités d'éléments dans l'alliage peut améliorer la résistance à la dissolution, et faciliter la formation du film passif, entre autres le molybdène et le nickel que nous allons étudier jouent un rôle important sur les propriétés des aciers en milieu agressif. Dans les aciers doux ordinaires en milieu acide sulfurique ou chlorhydrique dilués, l'addition de petites quantités de molybdène augmente la corrosion de l'alliage, sans doute parce que le molybdène est présent dans l'alliage comme une phase séparée (probablement sous forme de carbure) [1].

Le développement des expériences potentiocinétiques a constitué un grand progrès dans la compréhension des mécanismes de la corrosion, et a montré que le domaine anodique n'est pas seulement régi par des phénomènes de dissolution du métal. La prédominance des transferts de cations du métal à la solution, est globalement valable jusqu'à un certain potentiel, dit de passivation, au delà duquel le courant chute brutalement de plusieurs ordres de grandeur. Ce phénomène indique la formation et la croissance d'un film mince protecteur. La densité de courant est alors régie par la diffusion des cations à travers le film, qui est constitué principalement d'oxyde et d'hydroxyde. L'étendue des zones actives et passive du métal dépend à la fois de sa nature, et de celle de l'électrolyte. Les recherches menées en corrosion sur les métaux et alliages passivables correspondent à une étude simultanée de la dissolution du métal et de la couche passive, puisque l'objectif est d'augmenter le domaine passif et de diminuer la vitesse de corrosion à l'état actif.

Méthodes utilisées

Méthodes in situ:

| Méthodes | Informations |
|---|---|
| Électrochimie conventionnelle | Courants, potentiels, capacités, taux de corrosion et de réaction rédox |
| Électrode tournante | Taux de dissolution |
| Photoélectrochimie | Propriétés électroniques du film |
| Spectroscopie de réflexion: UV/ Visible, transformée de Fourier, IR, Spectroscopie Laser, Raman, Photoacoustique et Mössbauer | Nature, composition chimique, propriétés superficielles |
| EXAFS | Analyse d'ordre à courte distance |

Méthodes ex situ:

| Méthodes | Profondeur d'analyse | Informations |
|-----------|----------------------|--|
| AES, SAES | 2 nm | Composition superficielle, résolution latérale: 50 nm |
| XPS | 2 nm | Composition superficielle, expériences angulaires: structure en profondeur |
| RBS | 200 nm | Profils de composition |

Tableau I-1: Méthodes in situ et ex situ d'analyse de surface appliquées à la corrosion [2].

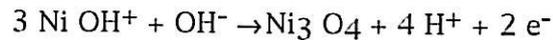
Nickel

Des travaux effectués au laboratoire [3] sur la dissolution transpassive du nickel dans les solutions d'acides sulfuriques, concernent plus précisément l'influence de l'orientation cristallographique de la surface considérée. Cette étude a été largement basée sur l'analyse des impédances complexes. Les faces (100) et (110) présentent des comportements électrochimiques identiques, alors que la face (111) montre une densité de courant plus basse de 20%. Un mécanisme réactionnel décrivant la dissolution du film passif a été proposé. Cette étape de dissolution a été supposée catalytique, dans le sens où le film passif n'a pas été consommé par la dissolution transpassive elle-même. Les courbes de polarisation calculées, aussi bien que les impédances d'électrodes à des points de polarisation variés, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le taux de dissolution est dépendant du pH de la solution. Plus faible est le pH de la solution (milieu acide), plus grand est le taux de dissolution. Cette observation expérimentale contraste avec l'influence du pH de la solution dans la dissolution active du fer dans une solution acide. L'influence de la concentration en sulfate est faible aussi ou négligeable, bien que l'anion joue un rôle crucial dans l'existence de la dissolution transpassive. Ce résultat expérimental conduit à considérer la dissolution transpassive comme une dissolution catalytique du film passif. Un modèle réactionnel de la dissolution transpassive et de la passivité secondaire, impliquant trois espèces adsorbées et deux voies de dissolution, est proposé. Une simulation numérique de ce modèle reproduit les résultats expérimentaux avec un bon accord en particulier dans le cas du nickel présentant une face (111) dans H_2SO_4 2N.

La couche passive sur le nickel a été étudiée par la méthode de l'impédance. L'impédance est expérimentalement déterminée en tant que combinaison sérielle des composantes R et C dans une zone de fréquences de 20 KHz - 31 Hz. D'après ces résultats, on conclut quant à la nature complexe de la couche passive. Les auteurs de ces travaux: B. Lovrecek et S. Lipanovic [3] ont essayé d'appliquer l'analyse de Scholte-Van Geel-Young. A cette occasion, ils ont rencontré de grandes difficultés. Ils ont même obtenu, dans le cadre d'une application formelle de ces analyses, des valeurs négatives de R_i . Ils ont aussi travaillé sur la constante diélectrique complexe. Cette analyse a révélé la présence de phénomènes de relaxation et permet de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus.

La courbe des potentiels d'une électrode de nickel passivée dans un circuit ouvert a été suivie dans des zones de potentiels de 0.4 V à 1.4 V [5]. Les trois arrêts de potentiel observés dans la courbe correspondent aux potentiels d'équilibre des électrodes NiO / Ni, Ni₃O₄ / NiO et Ni₂O₃ / Ni₃O₄ respectivement. Le second potentiel est attribué au potentiel de Flade. La passivation est établie au delà de ce potentiel.

Le processus de formation du film passif est proposé comme pouvant être représenté par les réactions successives :



Un grand nombre de techniques ont été utilisées pour la caractérisation du film passif formé sur le nickel, comme le tracé des courbes courant-tension qui permettent de définir les conditions électrochimiques de formation du film passif. Cependant, ces courbes ne permettent pas de déterminer directement les données recherchées, à savoir la composition, l'épaisseur, la structure et le mécanisme de formation du film passif. Les mesures d'impédances apportent des données essentielles sur les mécanismes réactionnels mais ne permettent pas non plus l'accès à la composition chimique et structurale du film passif. Il faut donc faire appel à des méthodes optiques complémentaires telles que l'ellipsométrie ou la spectrorélectométrie. A partir des données optiques on peut, dans certains cas, caractériser l'espèce chimique présente et évaluer l'épaisseur du film mince. L'ellipsométrie et la spectrorélectométrie ont été utilisées pour l'étude du film passif formé sur le nickel [6, 7, 8].

Une technique d'analyse micronucléaire permet, par ailleurs, de doser l'oxygène en surface. Siejka et al l'ont mise en œuvre pour étudier le film passif formé sur le fer [9] et le nickel [10]. Cependant cette méthode, qui revient à effectuer un comptage des atomes d'oxygène, ne permet pas de distinguer leur état chimique. Ainsi, l'oxyde et l'hydroxyde ne peuvent pas être différenciés.

Dans le cas de techniques spectroscopiques, il existe relativement peu d'études concernant la passivation du nickel. Récemment, Dickinson et al ont étudié par ESCA, la composition moyenne du film passif sur le nickel. Ainsi,

l'ESCA présente l'avantage de permettre la distinction entre les différentes phases existantes. Nous pouvons même mettre à profit cette distinction pour calculer l'épaisseur du film passif et déterminer la contribution de chaque phase [11].

La conception et l'optimisation de matériaux encore plus performants nécessitent la compréhension à un niveau élémentaire de tous les mécanismes.

Molybdène

Si le mécanisme d'action du molybdène reste encore mal élucidé, c'est dû en partie à la complexité de la chimie et de l'électrochimie de ses composés en milieu acide. En effet, le molybdène donne des composés de diverses valences de dissolution et des iso ou hétéropolyanions dont la stabilité est variable. Les molybdates et sulfures de molybdène peuvent être instables en milieux acides. L'oxyde de molybdène qui a des propriétés acides, a un comportement différent dans les acides réducteurs ou oxydants et en milieu basique [9].

Il a été noté que la température réduit les propriétés protectrices du molybdène sur la résistance à la corrosion à chaud de l'alliage [12].

L'addition de molybdène jusqu'à 7% aux aciers ferritiques et austénitiques est connue pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres en milieu acide, en modifiant les caractéristiques chimiques et structurales de la couche de passivité [13].

En milieu sulfurique, une forte diminution des courants critiques de passivation et de passivité est observée [14, 6].

La contribution du molybdène à la structure du film passif n'est toujours pas élucidée et fait encore l'objet de débats. On pense qu'une meilleure uniformité du film passif est due à l'absorption de MoO_4^{2-} plus qu'à l'incorporation du molybdène métallique lui-même ou aussi à une réaction à l'état solide sous la forme de MoO_2 ou MoO_3 [7].

La similitude des résultats obtenus entre les alliages au molybdène et les alliages sans molybdène mais passivés dans des solutions de molybdates MoO_4^{2-} laisse à penser que la couche protectrice incorpore des composants de

molybdène solubles [15]. Plusieurs auteurs ont trouvé que le molybdène augmente l'épaisseur du film passif [16, 17]. Cependant ce phénomène n'a pas été confirmé par Olefjord et Elfstrom [12]. Ambrose et Kruger ont montré que, en présence d'ions chlorures, le film passif est bien présent et l'ont caractérisé [15]. Asami et al parlent de l'effet du molybdène en termes d'activité et de repassivation de micropores [18, 19].

L'action du molybdène est expliquée par la formation d'une haute barrière ionique résistive empêchant la migration ou le transport à travers elle [12, 20, 21]. D'autres auteurs suggèrent que la résistance à la corrosion observée de ces aciers inoxydables est en relation avec le changement de la qualité protectrice du film passif liée à son enrichissement en molybdène [17, 19, 22] ou par l'adsorption des ions MoO_4^{2-} [22, 23].

Le molybdène pur, polarisé dans une solution désaérée de HCl 0.1M à 22°C, se passive dans la zone de potentiel entre -0.396V/ECS et +0.125V/ECS. Le film passif est composé de MoO_2 et $\text{MoO}(\text{OH})_2$. Au début de la transpassivité à 0,250 mV / ECS, on observe des espèces de faible valence, probablement Mo_2O_3 . La qualité de protection du film diminue quand on passe de $\text{MoO}_2 + \text{MoO}(\text{OH})_2$ à Mo_2O_3 et Mo_2O_5 . A des potentiels plus anodiques dans la zone transpassive, le film contiendrait des espèces trivalentes, tétravalentes, pentavalentes et hexavalentes de molybdène. HMoO_4^- est détecté dans la zone de la région transpassive [24].

Les films formés sur le molybdène par oxydation anodique dans les solutions d'acide chlorhydrique à différents potentiels passifs et transpassifs ont été caractérisés par ESCA. Par réduction électrochimique de molybdates, on produit les différents oxydes de molybdène qui sont alors utilisés pour déconvoluer le spectre du molybdène. Il est montré que le molybdène, dans les films anodiques, est présent à l'état Mo^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} et les fractions des différents états de valence ont été déterminées à des potentiels anodiques différents. L'épaisseur du film passif de molybdène est autour de 2.5 nm et contient surtout les espèces Mo^{3+} , tandis que les espèces Mo^{6+} sont majoritaires dans les films transpassifs [25].

Alliages Nickel Molybdène

Les alliages nickel - molybdène ont une résistance particulière à la corrosion dans les milieux acides réducteurs, incluant ceux contenant les chlorures. Par conséquent, ces alliages sont souvent les seuls matériaux métalliques, utilisables dans ces conditions. Cependant, le mécanisme de résistance à la corrosion des alliages nickel - molybdène n'a pas été approfondi. Le système est intéressant à cause de la grande différence entre la corrosion et les propriétés électrochimiques de ses composants aux potentiels auxquels ces alliages sont utilisés dans l'industrie. Des corrélations sur les processus de dissolution des alliages Ni-Mo et les modifications de composition de leurs surfaces durant la dissolution ont été étudiés. Le mécanisme de l'effet de ralentissement du molybdène et des inhibiteurs sur les processus de dissolution de l'alliage ont été suggérés [26].

La composition de la surface de l'alliage Ni 6% at Mo d'orientation (110) a été analysée par ESCA après des traitements particuliers de préparation de surface et après oxydation à 25°C et 500°C ($P_o = 10^{-4}$ Torr). Ce traitement provoque un enrichissement marqué de molybdène à la surface. Après le traitement à 500°C, la concentration de molybdène à la surface est autour de 25%. A 800°C, il n'y a pas de ségrégation d'éléments métalliques mais formation de sulfure. L'oxydation à 25°C crée une couche d'oxyde de 5 à 6Å ayant une composition qui reflète la composition de la surface initiale. Par conséquent, l'oxydation d'une surface enrichie en molybdène apporte un oxyde riche en molybdène. La concentration en molybdène dans l'oxyde formé à 500°C est 12% , c'est à dire le double de celle de la matrice. Le sulfure adsorbé a une influence marquée sur l'oxydation. La croissance d'oxyde est plus rapide en présence de sulfure à 500°C. Le film d'oxyde pousse à la surface externe de la couche de sulfure [27].

Des tests électrochimiques et d'immersion ont été appliqués dans une étude de résistance à la corrosion localisée à deux alliages de nickel implantés en molybdène : alliages C-276 et 625 dans des solutions d'acide chlorhydrique dans une zone de température de 25°C à 200°C en milieu nucléaire, élaborés par la Canadian Nuclear Fuel Waste Management Program. Des études de polarisation cyclique en fonction de la température montrent que le potentiel de passivation se décale rapidement vers des valeurs plus anodiques, ce qui diminue le domaine de passivité. Les résultats des tests d'immersion montrent que les deux alliages subissent une corrosion par

crevasses dans les solutions aérées de chlorure de sodium à des températures élevées mais que, dans les deux cas, il y a une température limite d'environ 100°C, au dessous de laquelle l'alliage n'est pas attaqué, indépendamment de la concentration en chlorure [28].

Si des études portent sur le rôle protecteur du molybdène dans le processus de dissolution, d'autres, par contre soulignent la détérioration de la passivation entraînée par le soufre. En effet, le soufre est bien connu pour ses effets néfastes sur la corrosion. Ces études ont clairement établi qu'il catalysait la réaction de dissolution anodique et bloquait la passivation. En outre, ces auteurs ont montré qu'il était à l'origine de piqûres et de fractures [10, 11, 29].

Une autre étude montre que le molybdène contrecarre de façon très efficace l'effet dépassivant du soufre sur le nickel, et que cette influence bénéfique serait liée à un double rôle du molybdène: d'une part, le molybdène déstabiliserait le soufre en surface, provoquerait sa désorption et ainsi tendrait à maintenir la concentration en soufre à une valeur inférieure à la concentration critique provoquant la dépassivation. D'autre part, le molybdène ralentirait la dissolution de l'alliage et limiterait ainsi la quantité de soufre susceptible de s'accumuler en surface au cours de la dissolution. Même si les effets nocifs du soufre subsistent en présence de molybdène, à savoir une accélération de la dissolution quand la surface est recouverte de soufre, et une tendance à la corrosion par piqûres lorsqu'une dissolution importante de l'alliage contenant du soufre permet un enrichissement local de la surface en soufre, les techniques radiochimiques (radiotraceur ^{35}S) et électrochimiques ont mis en évidence l'effet déstabilisateur du molybdène sur le soufre adsorbé [30].

Des travaux sur Ni 6% at Mo d'orientation (110) dans H_2SO_4 0.05M dans les domaines actifs et passifs ont été effectués par Olefjord et Marcus. Les surfaces ont été étudiées ensuite par ESCA. Durant la dissolution anodique, l'épaisseur du film passif, qui s'enrichit en molybdène d'environ 10%, atteint 14Å. L'état chimique de dissolution du nickel est Ni^{2+} . Quant au molybdène, il est majoritairement à l'état Mo^{6+} . Les déplacements chimiques associées aux Ni^{2+} et Mo^{6+} indiquent qu'un oxyde mixte (Ni^{2+} , Mo^{6+}) est formé [35].

Aciers inoxydables et base nickel

Les aciers inoxydables 18 % Cr - 8 % Ni qui résistent très mal à l'acide sulfurique ou chlorhydrique dilués, acquièrent une résistance considérable pour des teneurs en molybdène de 2 à 4 %. De tels alliages sont utilisés dans l'industrie papetière qui utilise beaucoup les solutions d'acides sulfuriques et dans plusieurs branches de l'industrie chimique [1].

Les alliages type Hastelloy 58 Ni - 20 Mo - 20 Fe - Mn ont une forte résistance à la corrosion dans les solutions d'acides chlorhydriques désaérées. La corrosion de l'alliage s'accélère dès que la solution devient oxygénée [8].

Des courbes de polarisation anodique et des études par ESCA ont été faites sur des aciers inoxydables 17 Cr - 13 Ni, contenant du molybdène. Ces aciers ont été passivés dans une solution H_3PO_4 à 40% en poids avec des impuretés de fluorure et de chlorure. Les résultats d'ESCA ont montré que le film passif est formé d'au moins deux couches. La couche interne contient des phosphates. Elle est riche en Mo^{6+} et Si^{4+} . La résistance à la corrosion de ces aciers est probablement due à une couche complexe composée d'hydrate silico - molybdique particulièrement stable dans les pH acides [31].

Des travaux comparatifs sur la corrosion des aciers inoxydables additionnés de molybdène et tungstène ont montré que le molybdène a un effet plus bénéfique que le tungstène sur la passivité [32]. Une récente étude sur la corrosion - abrasion a montré que le molybdène est plus efficace que le tungstène ou le cuivre [33].

Un résultat similaire a été obtenu dans les solutions chlorhydriques [34].

D'autres travaux ont été effectués sur un acier inoxydable au molybdène (Z2CNDU17-16) en milieu nitrique. Le film passif formé a été analysé par spectroscopie Auger. La présence de molybdène à la surface externe du film passif a été mise en évidence mais cet élément reste en quantité non détectable dans l'épaisseur du film. Ces résultats suggèrent un mécanisme de redéposition du molybdène à la surface au cours de la passivation [36].

L'analyse SIMS (spectroscopie de masse des ions secondaires) a été appliquée à l'étude d'alliages type Fe - 24 Cr et Fe - 24 Cr - 11 Mo, dans différentes conditions de polarisation cathodique et passive dans un électrolyte au sulfate. Les analyses SIMS ont été faites avec un faisceau d'ions Ar^+ à 5 Kev. Les profils de profondeur ont été évalués par le calcul des rapports des intensités des signaux des différentes espèces. Les résultats suggèrent que la nature des films d'oxyde à la surface est fonction de la profondeur. La concentration maximale de l'oxyde chromique est trouvée à une profondeur de l'ordre de 1 nm. L'hydroxyde est trouvé à la surface externe seulement. La comparaison avec les spectres de masse mesurés sur des monocristaux de FeO et Fe_3O_4 suggèrent qu'il n'y a pas d'ion fer divalent présent dans les films passifs. L'utilité et les limites d'utilisation SIMS pour l'analyse des films passifs sont discutées [37].

Dans le but de clarifier le mécanisme de l'augmentation de la résistance à la piqûration dans les solutions d'acides chlorhydriques par addition de molybdène aux aciers inoxydables Cr - Ni, les courbes de polarisation anodique, les impédances d'électrodes, les paramètres ellipsométriques et l'analyse ESCA ont été réalisés sur des alliages contenant du molybdène et passivés dans HCl 1N. Les résultats montrent que la présence d'une quantité définie de chrome est indispensable pour l'amélioration de la résistance à la piqûre par addition de molybdène. Les films passifs des aciers contenant le molybdène sont composés d'un complexe d'hydroxyde contenant Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mo^{6+} et Cl^- et montrent une plus forte résistance dans la solution HCl que dans H_2SO_4 2N. L'épaisseur du film passif augmente avec l'augmentation de la teneur en molybdène [38].

D'autres expériences de polarisation potentiodynamique ont été faites dans l'acide chlorhydrique 0.1N avec des aciers inoxydables ferritiques à 18% en Cr et 2% en Mo contenant 0 ou 2 % Ni et 0 ou 2 % Ti. Les études de polarisation potentiodynamique avec les alliages à 17% en Cr ont aussi été faites dans HCl 1N et dans H_2SO_4 1N + NaCl 0.1N. Les densités de courant critique diminuent significativement avec l'accroissement du taux de molybdène et de titane, alors que les additions de nickel n'ont pas d'effet. Les ions sulfate SO_4^{2-} et la concentration de Cl^- de 0.2M inhibent la corrosion par piqûres et suppriment la corrosion par crevasses [39].

La composition des films de surface formés sur le nickel et l'alliage 600 dans les solutions HCl 1N, H₂SO₄ 1N et H₃PO₄ 1N a été étudiée en fonction du potentiel de polarisation. Le constituant principal des films de surface formés sur le nickel dans H₂SO₄ 1N ou H₃PO₄ 1N est l'hydroxyde de nickel hydraté dans lequel les pourcentages de O²⁻ et OH⁻ augmentent quand il y a passivation. Les films de surface formés sur le nickel et l'alliage 600 à de bas potentiels dans H₂SO₄ 1N contiennent, outre les ions SO₄²⁻, les ions S²⁺, alors que les ions S²⁺ ne sont pas présents dans le film formé en passivité. La passivation de l'alliage 600 a lieu par la formation de l'oxyde de chrome hydraté. La piqûration ne conduit pas à un changement substantiel dans la composition moyenne du film [40].

Des études ont été faites par Lemaître et al [51] sur l'influence d'ions molybdates ou de molybdène en matrice sur la corrosion générale ou la corrosion par piqûres de l'acier AISI 430 pour caractériser le film passif dans les milieux chlorhydriques aérés neutres. Leurs résultats sont comparés avec ceux obtenus sur l'acier 434 contenant environ 1% en poids de molybdène. Ils ont montré qu'il faut un taux minimum de 0.085 moles par litre pour inhiber la corrosion par piqûres de l'acier 430 en milieu NaCl 0.1M aéré. Ceci équivaut à mettre 1% en poids de molybdène dans l'acier.

I-2- Facteurs de la corrosion intergranulaire

Quand il y a corrosion intergranulaire, c'est toujours dû à l'hétérogénéité atomique et/ou chimique à l'émergence du joint de grains sur la surface. L'étude de la corrosion intergranulaire peut être faite de deux façons différentes :

1 - Les matériaux sont testés dans leur propre environnement pour mesurer et comprendre leur susceptibilité à la corrosion intergranulaire.

2 - Ils sont testés dans des conditions différentes des conditions naturelles dans le but d'obtenir une corrélation avec leurs propriétés intrinsèques fondamentales. On utilise dans ce cas des tests d'attaque sélectives.

Dans le cas des aciers sensibilisés présentant des zones déchromées et des précipités on utilise des tests chimiques : des conditions d'attaques ont été normalisées qui permettent de tester la corrosion intergranulaire dans des

domaines d'agressivité correspondant à des domaines choisis de potentiel (test de Huey, Strauss, Streicher ...). Généralement, la méthode consiste à plonger dans ces solution les échantillons pendant des temps longs. Des coupes métallographiques sont réalisées pour observer la pénétration intergranulaire et il faut tenir compte de la dissolution générale. Les observations ne sont pas très faciles à interpréter et l'attaque pas toujours très sélective mais cela permet de faire des tests comparatifs des matériaux.

Dans le cas des matériaux homogènes ne présentant ni précipitations ni gradient de concentration on met en oeuvre des tests spécifiques. On trouve dans les ouvrages de métallographie de nombreux tests pour révéler la structure des matériaux par attaque des défauts de structure. En général, ces méthodes ne sont pas assez sélectives mais certaines peuvent sélectivement révéler les dislocations et les joints de grains. Cependant, il faut rester critique car en fait la dissolution des surfaces est quasiment toujours anisotrope. On fait apparaître les plans denses du réseau cristallin ce qui fausse l'interprétation de l'importance de la corrosion intergranulaire. On peut citer par exemple un test à l'acide picrique pour la ségrégation du phosphore dans des aciers à rotor Ni Cr Mo V [41], pour des alliages Ni Cr et Cr Mo [42] et qui ne donne pas de bons résultats sur les alliages Fe Si [42]. Un autre exemple est donné par un test de corrosion sous tension utilisé pour des bicristaux Cu Al [43]. Dans la dissolution électrochimique, les conditions sont mieux contrôlés car le potentiel de l'attaque est fixé avec précision. C. Nanev et K. Dicheva utilisent l'attaque électrochimique pour révéler des figures d'attaques à l'émergence de dislocations sur l'argent et le zinc [44]. L'attaque électrochimique par maintien potentiostatique en milieu sulfurique montre aux joints de grains l'apparition d'un sillon d'attaque de forme triangulaire sur les aciers inoxydables, les aciers à base nickel, les alliages Ni Si, Ni S, Ni Mo [45, 46, 47]. Un autre exemple est donné sur l'attaque du nickel de haute pureté pour classer les joints de haute coïncidence au noeuds triples du métal polycristallin [48].

La dissolution sélective électrochimique ou chimique des joints de grains de matériaux polycristallins exempts de ségrégation et de précipitation laisse penser que le processus est contrôlé par une couche plus ou moins protectrice de surface : le désordre atomique du joint de grains se prolongerait dans la structure de la couche passive en induisant des défauts. La couche étant moins passive que sur les grains, une attaque préférentielle se développerait.

D'une façon générale, la réactivité d'un alliage dépend de sa composition en éléments majeurs. Dans les alliages et métaux très purs, on a remarqué que la corrosion intergranulaire reste toujours faible. Par contre, dans le cas du nickel, la corrosion est augmentée si on ajoute des impuretés telles le soufre, le sélénium et le tellure. Ces éléments agissent comme "dépassivants" et, dans ce cas, la corrosion intergranulaire est accrue. Dans le cas des alliages tels que Fe-Ni-Cr, la réactivité de l'alliage évolue avec la teneur en éléments d'alliage. Par exemple, dans les alliages à base de nickel, la corrosion intergranulaire croît avec la teneur en nickel et encore plus avec celle en chrome. Cet effet est dû au fait que le chrome se dissout plus vite que le nickel qui se dissout plus vite que le fer en conditions transpassives [49].

La réduction de la teneur en carbone et en silicium dans les alliages Ni - Mo - Fe améliore leur résistance à la corrosion dans une solution à 20 % en poids de HCl, d'autre part, les additions de vanadium n'ont pas d'effet bénéfique: l'addition de 2% de vanadium dans ces alliages n'a pas d'influence notable sur leur structure; par contre, elle augmente le pourcentage de corrosion générale et l'attaque intergranulaire. Les principaux facteurs outre les constituants mineurs influençant la corrosion intergranulaire sont le temps d'attaque et l'existence de précipitations au joint de grains [50].

CHIMIE DU MOLYBDÈNE

Avant de commencer la présentation de nos résultats, il nous faut rappeler que le molybdène de par la variété de ses états d'oxydation a une chimie en solution des plus complexes de celles des éléments de transition. L'ion Mo^{6+} est le plus rencontré parce que le plus stable. Mo^{5+} , Mo^{4+} , Mo^{3+} sont quant à eux sensibles au passage à l'air et donnent $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. On trouve aussi de nombreuses espèces telle que $\text{MoO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$ etc. Par ailleurs, MoO_3 est connu pour son caractère acide et de ce fait il est peu soluble dans les acides : 0,03 M / l dans l'eau, 0,01 M / l dans l'acide sulfurique 2 N. Le molybdate en milieu acide donne $\text{MoO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ mais très lentement. Les solutions de molybdène créent suivant les conditions réactionnelles des polymérisations qui peuvent générer des hétéropolyanions sous forme de clusters. En outre, on sait que les anions molybdates à caractère " inhibiteurs " agissent en stabilisant les oxydes métalliques.

En conclusion, nous rappelons qu'un certain nombre d'auteurs s'accordent à penser que la présence de chrome dans l'alliage est nécessaire pour que le molybdène ait un rôle vraiment bénéfique. De l'ensemble de cette étude bibliographique, nous retiendrons qu'il apparaît clairement que si le rôle du molybdène reste mal expliqué, il est cependant largement utilisé dans l'industrie pour lutter contre la corrosion localisée.

RÉFÉRENCES

- [1] R. P. FRANKENTHAL et J. KRUGER. " Passivity of metals". The electrochem. Soc, Inc, Princeton, New jersey (1978)
- [2] J. M. HERBELIN. Thèse de doctorat de l'université Paris 6. "Étude par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et radiochimie (Cl^{36}) de l'interaction des ions chlorures avec le film passif formé sur le nickel". (1990).
- [3] M. KEDDAM, H. TAKENOUTI et N. YU. "Transpassive dissolution of nickel in acidic sulfate media. A kinetic model". J. of the Electrochem. Soc, Vol 132, N° 11 (1985) 2561.
- [4] B. LOVRECEK et S. LIPANOVIC. "INVESTIGATION of anodic passivity of nickel". Corrosion Sci, Vol 10 (1970) 865-874.
- [5] N. SATO et GO. OKAMOTO. "Anodic passivation of nickel in sulfuric acid solutions". J. Electrochem. Soc, Vol 110 N° 6. (1963) p 605 - 614
- [6] J. N. WANKLIN. Corrosion Science, 21 (1981) 211.
- [7] R. M. CARRANZA, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI. "Effet de l'addition de molybdène sur le comportement anodique du nickel en milieu sulfurique". A paraître.
- [8] P. I. MARSCHALL et G. T. BURSTEIN. "Effects of alloyed molybdenum on the kinetics of repassivation on austenitic stainless steels". Corrosion Science 24, N° 5 (1984) 463-478.
- [9] B. AGIUS et J. SIEJKA, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1019.
- [10] J. SIEJKA, C. CHERKI et J. YAHALOM, Electrochem. Acta 17 (1972) 161.
- [11] T. DICKINSON, A. F. POUHEY, P. M. SHERWOOD et J. C. S. Faraday I2 (1977) 327.

- [12] I. OLEFJORD et B. O. ELFSTROM. "The composition of the surface during passivation of the stainless steels". Corrosion Nace, 38, N° 1 (1982) 46-52.
- [13] A. IRHZO, Y. SEGUI, N. BUI et F. DABOSI. " On the conduction mechanisms of passive films of molybdenum containing stainless steels". Corrosion Nace, Vol 42 (1986) 141-147.
- [14] G. OKAMOTO et T. SHIBATA. "Passivity of metals". Prov. Fourth Int. Symp. on passivity, Virginia (1977).
- [15] J. KRUGER et R. R. AMBROSE. Nat. Bur. Stand. Report NBSIR. Washington, D. C (1974) 74-583.
- [16] A.P. BOND et E. A. LIZLOUS, J. Electrochem. Soc. Vol 115 (1968) 1130.
- [17] K. SUGIMOTO et Y. SAWADA, Corrosion Science, Vol 17 (1977) 425.
- [18] K. HASHIMOTO, K. ASAMI. "Passivity of metals". R. P. Frankenthal, J. Kruger, Eds Electrochem. Soc (1978) 749.
- [19] K. HASHIMOTO, K. ASAMI, Corrosion. Science, Vol 19 (1979) 251.
- [20] A. E. YANIV, J. B. LUMSDEN et R. W. Staehle, J. Electrochem. Soc, Vol 124 (1977) 490.
- [21] M. SEO, Y. MATSUMARA et N. SATO. Trans. Japan. Institut. Metals, Vol 20 (1979) 501.
- [22] A. GUENBOUR. Thèse 3^e cycle, Faculté des sciences, Rabat, Maroc. Mars 1983.
- [23] N. SUGIMOTO et Y SAWADA, Corrosion, Vol 32, N° 9 (1976) 347.
- [24] Y. C. LU et C. R. CLAYTON, Corrosion Sci, Vol 29, N° 8 (1989) 927-937.
- [25] M. URGEN, U. STOLZ et R. KIRCHHEIM. "ESCA measurements of films on molybdenum formed in the passive and transpassive region". Corrosion Sci, 30, 415 (1990) 377-391.

- [26] V. M. KNYAZHEVA, T. E. TSEUTA, V. B. KOZHEVNIKOV, D. S. ZAKHARIN et T. V. SVISTINOVA. "Research of the nickel - molybdenum alloys dissolution mechanism". (Technical presentations). *Novye Stalii Splay V Mashinostroenii*, (1979) 149-157.
- [27] P. MARCUS et I. OLEFJORD. "ESCA study of the oxidation of a nickel - molybdenum alloy". *Surf. and. Interf. Anal.* Vol 9 (1986) 377-381.
- [28] J. POSTLETHWAITE, R. J. SCOULAR et M. H. DOBBIN. "Localized corrosion of molybdenum bearing nickel alloys in chloride solutions". *Corrosion Nace.* Vol 44 (1988) N°4.
- [29] C. CHEFI. Thèse de doctorat de 3^e cycle. Université Paris sud. Centre Orsay. "Effet de la ségrégation du soufre et du silicium sur la corrosion intergranulaire du nickel". (1982).
- [30] P. MARCUS, A. M. GOSNET et J. OUDAR. "Rôle du molybdène dans la dissolution et la passivation d'alliages Ni-Mo en présence de soufre". *Mémoires et études scientifiques, Revue de métallurgie.* Février (1985) 83.
- [31] A. GUENBOUR, J. FAUCHEU et A. BEN BACHIR. "On the mechanism for improved passivation by addition of molybdenum to austenitic stainless steels in O - Phosphoric Acid". *Corrosion Nace*, Vol 44, N°4 (1988) 214-220.
- [32] N. BUI, A. IRHZO, F. DABOSI, A. GUENBOUR et A. BEN BACHIR, *Ann. Chim, Fr.*, Vol 3 (1983) 411.
- [33] A. GUENBOUR, J. FAUCHEU, A. BEN BACHIR et F. DABOSI, *Electrochem. Acta.* A paraître.
- [34] R. GOETZ, J. LAURENT et D. LANDOLT. *Corrosion. Sci*, Vol 25 (1985) 1115.
- [35] I. OLEFJORD et P. MARCUS. "ESCA studies of the active and the passive states of a Ni - 6 Mo alloy". *Proceedings of the Eurocor 1987.* Dekema. Karlsruhe. 6 - 10 April 1988 p 360 - 365

- [36] P. MARCUS et J. C. CHARBONNIER. Irsid. "Analyse par spectroscopie Auger du film passif formé sur un acier inoxydable au molybdène". J. Microsc. Spectrosc. Electron, Vol 6 (1981) 329-334.
- [37] H. J. MATHIEU, A. VOGEL, S. MISCHLER et D. LANDOLT. "SIMS study on the composition of Fe - Cr - Mo oxide films". Surface and interface analysis, Vol 17 (1991) 383-389.
- [38] K. SUGIMOTO et Y. SAWADA. "The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting corrosion in acid chloride solutions". Corrosion Sci, Vol 17 (1977) 425-445.
- [39] E. A. LIZLOVS et A. P. BOND. "ANODIC polarization of some ferritic stainless steels in chloride media". J. Electrochem. Soc, Electrochemical Science, May (1969).
- [40] A. KAWASHIMA, K. ASAMI et K. HASHIMOTO. "An XPS study of passive films on nickel and alloy 600 in acids. Corrosion Sci, Vol 25, N° 42 (1985) 1403-1414.
- [41] S. M. BRUEMER. " Evaluation of chemical and electrochemical etching techniques to determine phosphorus segregation in Ni Cr Mo V rotor steels ". Corrosion Nace Vol 42, N° 3 (1986) p 180 - 185.
- [42] T. OGURA, A. MAKINO, T. MASUMOTO. " A grain boundary etching method for the analysis of intergranular P segregation in iron based alloys ". Metallurgical Transactions A, Vol 15A (1984) p 1563 - 1570.
- [43] M. YAMASHITA, T. MIMAKI, S. HASHIMOTO, S. MIURA. " Misorientation dependence to intergranular stress - corrosion cracking in symmetrical <110> tilt Cu - 9% Al alloy bicrystals ". Scripta Metallurgica, Vol. 22 (1988) p 1087 - 1090.
- [44] C. NANEV, K. DICHEVA. " Electrochemical etching ". Acta Physica Hungarica, Vol 57 (1985) p 271 - 283.
- [45] L. BEAUNIER. Thèse de doctorat ès sciences. Université Paris VI. "Modèle théorique de la dissolution sélective des joints de grains. Application à la corrosion intergranulaire". (1979).

- [46] L. BEAUNIER, M. FROMENT, C. VIGNAUD. " A kinetical model for the electrochemical grooving of grain boundaries ". *Electrochimica Acta*. 25 (1980) p 1239 - 1246
- [47] L. BEAUNIER, M. FROMENT, C. VIGNAUD. " The interaction between crystalline defects of electrodes and the kinetic of anodique dissolution. Application to grain boundaries ". *J. Electroanalytical Chemistry*. 119 (1981) p 125 - 135
- [48] G. PALUMBO, K. T. AUST. "Localized corrosion at grain boundary intersections in hight purity nickel". *Scripta Metallurgica*, Vol 22, (1988) p 847 - 852
- [49] L. BEAUNIER. "Les joints de grains dans les matériaux". *Édition de physique* (1984) 317.
- [50] G. M. ECER. "Intergranular Corrosion of Ni- Mo- Fe alloys". Westinghouse Research center, Pittsburgh, Pennsylvania, December (1976).
- [51] C. LEMAITRE, B. BAROUX et G. BERANGER. *Corrosion Science*, 31 (1990) 585.

CHAPITRE II

METHODES

EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II- 1- Matériaux étudiés

Les alliages de nickel utilisés contiennent 0, 2, 10 et 18% en poids de molybdène (soit 1.2 - 6.1 - 11.0% atomique de molybdène). Ils ont été élaborés à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne à partir du nickel Inco à 99.95% de pureté, puis purifiés par la méthode de zone fondue en nacelle d'argent refroidie. Les impuretés résiduelles sont : Fe : 20 ppm, carbone : 40-50 ppm, oxygène et soufre inférieurs à 15 ppm.

Ces teneurs en molybdène ont été choisies à partir du diagramme de phases Ni-Mo représenté sur la figure II-1, afin de rester dans le domaine de solution solide homogène : l'alliage à 2% a une teneur en molybdène voisine de celle utilisée dans les aciers inoxydables mis en œuvre dans les milieux piqûrants, la teneur la plus élevée 18%, est située pour toutes les températures avant la limite de solution solide (19,6%Mo), 10%Mo est une valeur intermédiaire. Nous avons mesuré une variation linéaire du paramètre cristallin de 3,523 Å pour le nickel à 3,572 Å pour 18 % Mo ce qui indique une solution solide continue.

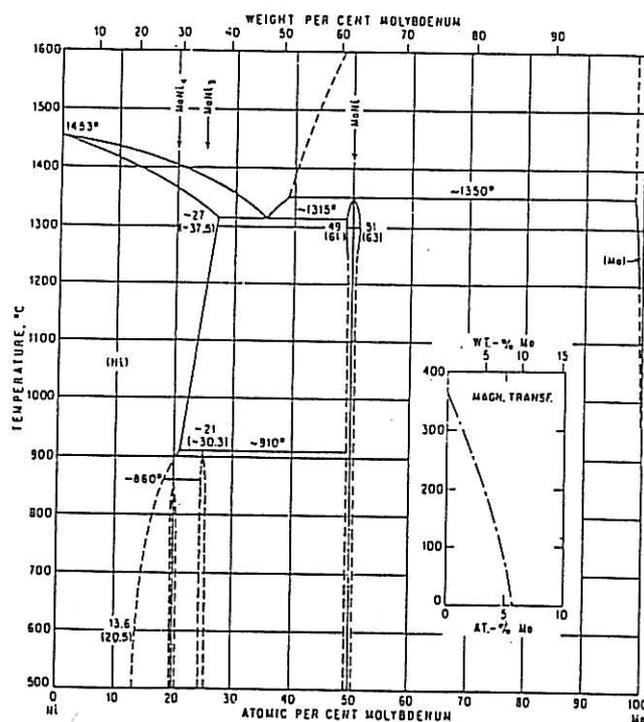


Figure II-1: Diagramme de phases des alliages Ni-Mo.

II - 1 - 1 - Préparation des échantillons

Les échantillons ont d'abord été laminés à 60% puis ils ont été découpés sous forme de parallélépipèdes de 10 x 10 x 5 mm et traités thermiquement.

II - 1 - 2 - Traitements thermiques

Le traitement thermique permet de recristalliser le métal, d'obtenir des joints de grains en équilibre thermodynamique et de rechercher un éventuel effet de ségrégation du molybdène dans les joints de grains. Il consiste à recuire les échantillons à 1020°C en tube de quartz sous une atmosphère d'argon à 5% d'hydrogène, pour des temps de 4 heures, 8 heures, 48 heures, 56 heures, 98 heures et ainsi que 380 heures pour l'échantillon à 18% en molybdène afin de le rendre plus homogène.

II - 1 - 3 - Polissage électrolytique

Nous faisons ensuite un polissage mécanique sur disque tournant, sous eau, avec des papiers de granulométrie décroissante; puis un polissage électrolytique des échantillons dans une solution d'éthylène glycol monobutyl éther à 10% en volume d'acide perchlorique pendant 30 minutes à 3°C, avec une cathode en acier inoxydable et sous une tension de 10.4V. Ce polissage a pour but d'éliminer la zone de surface écrouie lors du polissage mécanique qui masque l'émergence des joints grains. Le polissage laisse parfois une couche d'oxyde et d'hydroxyde à la surface de l'échantillon. Nous enlevons cette couche par un polissage électrolytique dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à 57% en volume pendant 5 minutes à température ambiante et à 10.4V. Le métal, ainsi poli, est lavé à l'eau puis aux ultrasons dans l'eau distillée puis à l'acétone pendant 15 minutes.

II - 1 - 4 - Choix des solutions électrolytiques

Dans une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration inférieure à 8N, il a été montré que les caractéristiques de dissolution anodique, pour un échantillon immobile, ne sont pas influencées par les phénomènes de diffusion [1]. Par contre, pour les valeurs supérieures, nous observons un polissage de plus en plus accru quand la concentration augmente et donc un contrôle du courant par la diffusion. Dans cette étude,

nous utiliserons donc une solution aqueuse d'acide sulfurique deux fois normale afin que les densités de courant ne soient pas trop élevées.

Les différents alliages seront caractérisés électrochimiquement par des courbes courant-tension et leur susceptibilité à la corrosion intergranulaire testée dans différentes solutions électrolytiques. Nous donnerons par la suite les raisons du choix de ces solutions :

1- Solution sulfurique aqueuse d' H_2SO_4 2N à 25°C, qui sera la solution de base : solution 1.

2- Solution 0.01M d'heptamolybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans la solution 1.

3- Solution d'oxyde de molybdène Mo^{6+} : $[\text{MoO}_3]$ saturée dans la solution 1.

4- Solution de sulfate d'ammonium: $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]$ 0.01M dans la solution 1.

5- Solution d'acide molybdophosphorique: $[\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 29\text{H}_2\text{O}]$ 0.01M dans la solution 1.

6- Solution d'acide phosphorique: $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 0.01M dans la solution 1.

7- Solution de molybdate de sodium: $[\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}]$ 0.01M dans la solution 1.

Notre but initial est d'étudier l'incorporation du molybdène dans la couche de corrosion à la surface des alliages nickel-molybdène au cours de leur dissolution et d'en tester les effets sur les propriétés électrochimiques du métal. Par ailleurs, le molybdène, étant connu pour son effet inhibiteur quand il est introduit sous forme de molybdate dans certaines conditions de piqûration, nous avons choisi les solutions 2, 3, 5 et 7 dans le but de savoir si le molybdène introduit par la solution sous forme de différents ions aurait le même effet que celui provenant de la dissolution de l'alliage.

La solution 2 contenant l'ion ammonium, nous avons été conduits à contrôler l'activité de cet ion en utilisant la solution 4 de sulfate

d'ammonium. De la même façon, la solution 5 molybdophosphorique nous a entraînés à tester le rôle de l'ion H_2PO_4^- en utilisant la solution 6 contenant l'acide phosphorique.

La concentration de toutes ces solutions a été imposée par la solution d'acide molybdique qui est saturée à 0.01M.

II - 2 - Techniques expérimentales

II - 2 - 1 - Banc électrochimique

II - 2 - 1 - a - Courbes caractéristiques courant-tension et attaque de corrosion intergranulaire

a₁ - Montage

Nous utilisons un montage potentiostatique pour l'étude des courbes courant-tension et de la corrosion intergranulaire. Le schéma est donné sur la figure II-2. L'élément principal du montage est le potentiostat (Tacussel PRT 20- 2X). Il permet de maintenir les échantillons à un potentiel ou un courant contrôlé. La mesure du potentiel est faite entre l'échantillon (anode) et une électrode de référence saturée en sulfate de potassium ESS, à l'aide d'un millivoltmètre électronique. Le courant de polarisation est mesuré sur un milliampèremètre situé dans le circuit de la contre-électrode qui est la cathode. Cette dernière est constituée d'une grille de platine de grande dimension. Le courant est enregistré sur un enregistreur (SEFRAM) en fonction du temps, ou sur une table traçante en X-Y (BRYANS). Nous utilisons aussi un générateur de signaux qui permet de faire le balayage $E=f(t)$. En outre, le circuit comprend un élément important: l'intégrateur. Celui-ci, placé dans le circuit de la contre-électrode, permet de mesurer avec précision, dans le cas de l'attaque intergranulaire, la quantité d'électricité qui traverse la surface de l'échantillon en contact avec la solution.

La cellule électrochimique comporte une double paroi dans laquelle circule un fluide thermostaté à 25°C par un ensemble cryostat-thermostat (SECASI). L'échantillon, dont la surface est mesurée avec précision, est plongé dans la solution et le contact électrique est assuré par

une pince en plastique dont l'extrémité est pourvue d'un contact en platine. Le courant de cette pince est de l'ordre de 1 microampère dans le domaine des potentiels étudiés et sera soustrait des valeurs des courants d'échantillon en particulier dans le domaine de passivité où les courants sont très faibles.

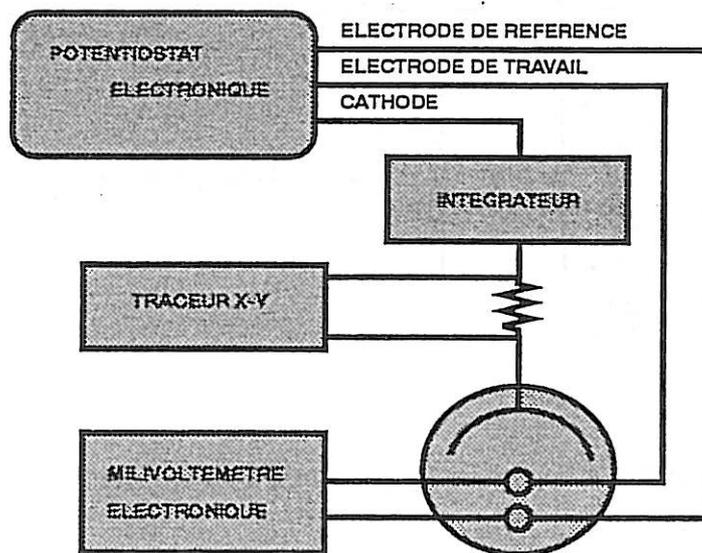


Figure II-2 : Schéma du banc électrochimique.

a2 - Obtention des caractéristiques courant-tension

Dans un premier temps, un tracé dynamique à 1V/h et 4V/h des courbes courant-tension est obtenu sur table traçante pour obtenir des caractéristiques des différents métaux et alliages utilisés dans les solutions choisies. Le domaine des potentiels est celui des courants de dissolution anodique couvrant le domaine d'activité, de passivité et de transpassivité, figure II-3. C'est dans cette dernière gamme de potentiels que se développent les phénomènes de corrosion intergranulaire.

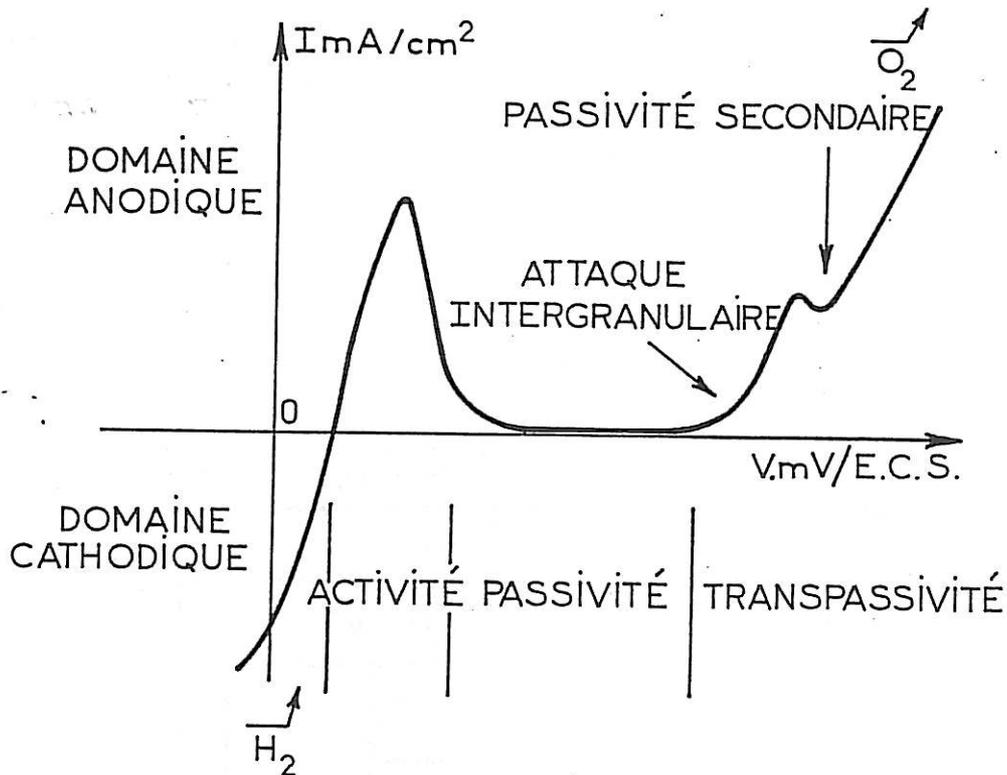


Figure II-3 : Caractéristiques d'une courbe Intensité-Potentiel (Nickel).

Dans un deuxième temps, afin de caractériser finement les domaines de passivité et de transpassivité par leur courant d'équilibre, nous avons réalisé des courbes en courant stationnaire. Dans ce but, les échantillons ont été maintenus à un potentiel cathodique pour "nettoyer" la surface des échantillons de la couche d'oxyde naturelle. Nous avons, pour cela, utilisé un potentiel de -0.9 et $-0.8\text{V}/\text{ESS}$ avec des courants cathodiques respectivement de $-40\text{mA}/\text{cm}^2$ et $-4\text{mA}/\text{cm}^2$. L'échantillon est ensuite instantanément placé à un potentiel situé après le pic d'activité pour éviter une corrosion importante de la surface. Nous attendons alors que le courant se stabilise avant de passer à un potentiel supérieur.

Dans ces conditions, nous avons mis en évidence que le potentiel de maintien cathodique avait une influence très importante sur les valeurs d'équilibre des courants de passivité. Ce phénomène est attribué à l'incorporation de l'hydrogène dans le réseau cristallographique des alliages et au fait que le maintien cathodique ne libère pas la surface des composés d'oxyde à base de molybdène. Nous avons alors choisi de travailler à

-0.8V/ESS, ce qui donne les courants de passivité les plus bas. Les courants de passivité sont très longs à stabiliser après le maintien cathodique, aussi avons-nous enregistré les courants retour; dans ce cas, nous commençons nos courbes à un potentiel se situant avant la passivité secondaire, là où le courant est élevé et "nettoie" la surface, et nous le faisons décroître à raison de 0.05V en attendant chaque fois la stabilité du courant avant de passer au potentiel suivant. Le tracé des courbes $I = f(V)$ dans un sens ou dans l'autre donne des courbes quasiment superposables, mais sont plus rapides à obtenir dans le sens retour. Toutes les courbes présentées par la suite sont, en ce qui concerne la passivité, obtenues dans ce dernier mode.

a3 - Susceptibilité à la corrosion intergranulaire

Dans l'industrie, les milieux aqueux très oxydants sont cause d'attaque préférentielle à l'émergence des joints de grains. La susceptibilité des différents alliages à la corrosion intergranulaire est mesurée et analysée d'après un modèle de dissolution des joints de grains proposé au laboratoire [12, 13, 14]. Comme nous pouvons le voir sur la figure II-4, la dissolution des joints de grains se traduit par la formation d'un sillon d'attaque à l'émergence des joints de grains des métaux et alliages. Ce sillon est toujours de section triangulaire à bords vifs. A partir de la surface initiale, la quantité d'électricité utilisée étant la même pour tous les échantillons, l'épaisseur de matière dissoute sur tous les échantillons est constante, ce qui permet de comparer directement l'importance de la corrosion intergranulaire des différents alliages.

Observation en microscopie électronique à balayage

Les échantillons sont observés en microscopie électronique à balayage (Cambridge S250), inclinés à 80° de façon à observer le profil des sillons d'attaque aux joints de grains. Nous faisons vingt-cinq clichés par échantillon, pour moyenniser l'attaque des joints de grains de différentes orientations cristallographiques. En effet, la désorientation des grains du métal entraîne une modification de la structure atomique des joints de grains et donc de la susceptibilité à la corrosion intergranulaire comme cela a été montré sur des bicristaux orientés [12, 13, 14]. Les clichés permettent de mesurer avec précision la dimension du sillon. Nous disposons, sur chaque

cliché, d'un étalon qui nous permet de connaître le grandissement avec précision. Nous prenons la moyenne de toutes les mesures :

soit : α : angle d'ouverture du sillon
 L : largeur du sillon
 H : hauteur du sillon

Modèle de dissolution des joints de grains

Le modèle de dissolution des joints de grains établi au laboratoire explique la formation du sillon d'attaque figure II- 4, par l'existence :

- Du courant I_s de surface : l'épaisseur de métal dissoute est proportionnelle au courant I_s et au temps d'attaque. Elle est contrôlée par leur produit c'est à dire la quantité d'électricité consommée.

- Du courant I_j de dissolution des joints de grains : la profondeur d'attaque (c'est-à-dire la pénétration) des joints de grains est proportionnelle à ce courant.

La géométrie du sillon d'attaque est liée à ces deux courants de corrosion par leur équilibre, ce qui se traduit par la relation :

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{1}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

Cette valeur caractérise l'importance de la corrosion aux joints de grains par rapport à celle de la surface.

Le potentiel d'attaque intergranulaire est situé avant le maximum du courant transpassif et est compris pour tous les alliages entre 950mV et 1100mV selon la solution utilisée.

Dans tous les cas, la quantité d'électricité utilisée est de 20 coulombs par centimètre carré, ce qui permet de dissoudre une quantité identique de métal sur tous les échantillons.

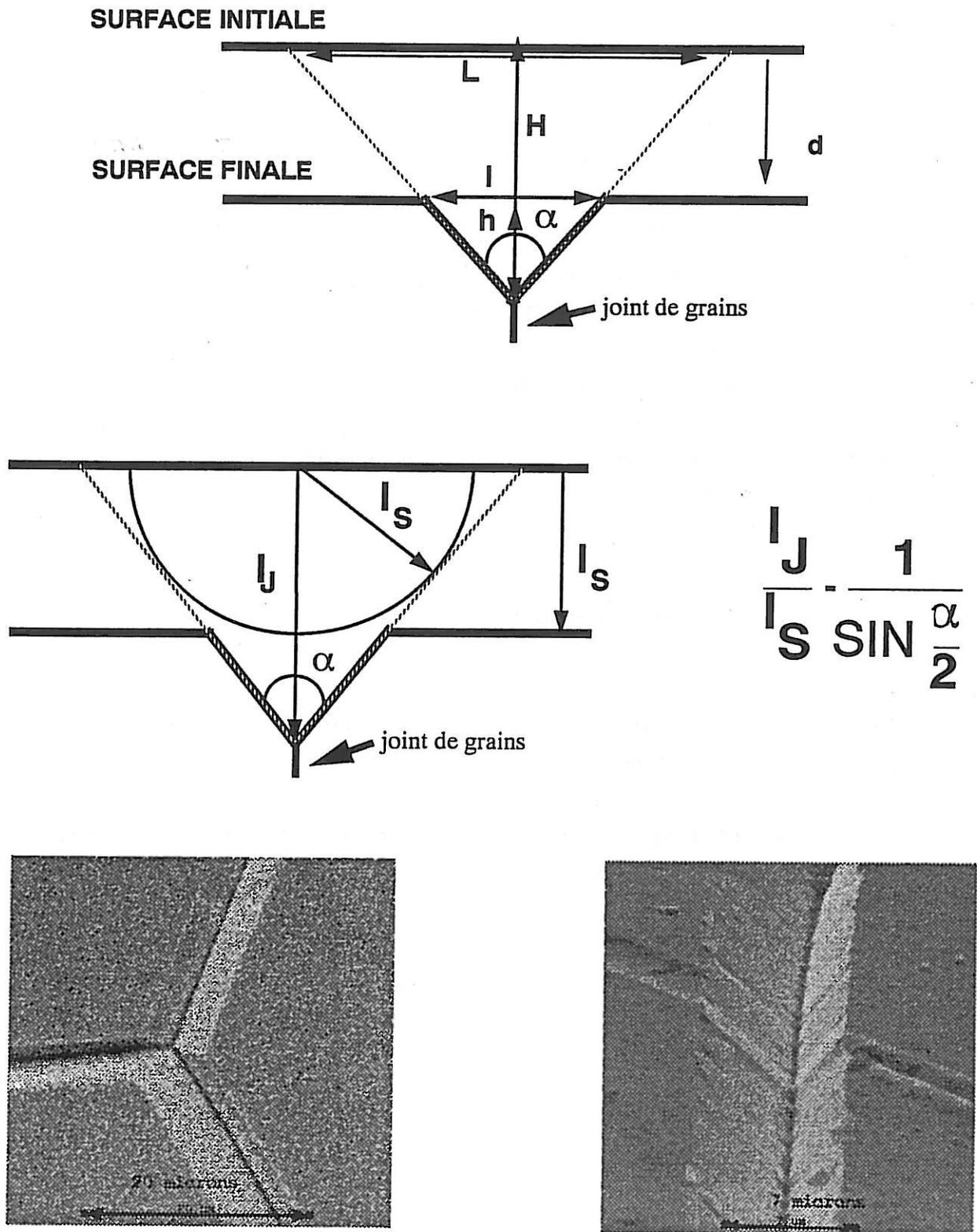


Figure II 4

Modèle de dissolution sélective des joints de grains

II - 2 - 2 - Mesures d'impédances

a - Principe de la méthode

Cette technique consiste à mesurer les caractéristiques de l'interface métal/solution (partie réelle et imaginaire de l'impédance). Un des intérêts majeurs de cette technique est qu'elle permet de suivre in situ les grandeurs électriques caractérisant l'interface au cours des réactions électrochimiques. Moyennant un certain nombre d'hypothèses, il est possible d'élaborer des modèles de formation du film passif qui rendent compte de ces grandeurs électriques. Cette méthode a été utilisée de façon extensive par Keddam et Takenouti, plus particulièrement dans le cas du fer [2].

Notons, cependant, que cette méthode ne permet pas d'effectuer une détermination directe de la composition, de l'épaisseur et de la structure du film passif. Elle ne permet pas, non plus, de déterminer la nature chimique des intermédiaires de réactions, mais apporte des informations sur leur variation avec le potentiel et le temps.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux et les interprétations, il nous paraît utile de commencer par un bref rappel de cette technique expérimentale.

Examinons, tout d'abord, le cas le plus simple de la réaction électrochimique : l'espèce A, qui s'oxyde en A^{n+} en une seule étape de transfert de charges.



Si la vitesse de réaction est limitée par l'énergie d'activation associée au potentiel interfacial, nous pouvons appliquer la loi de Tafel:

$$I = nF \{C_n k \exp (bE) - C \bar{k} \exp (\bar{b} E)\} \quad (2)$$

Le surligné «-» indique la réaction inverse (cathodique), C la concentration superficielle de l'espèce réagissante, k la constante de vitesse et b le coefficient de Tafel. Par définition, b^- est négative.

Pour des potentiels suffisamment anodiques, la vitesse de la réaction inverse (\bar{K}) devient négligeable et la courbe $\log I$ - E se présente comme une droite dont la pente est égale à $2.303/b$ (Volt/décade). La pente de la courbe courant-potentiel $\Delta E/\Delta I$ est définie comme la résistance de polarisation R_p . Le produit de R_p par le courant I est constant et vaut $1/b$ (V).

En processus électrochimique complexe, il est possible de décomposer la réaction globale en plusieurs étapes élémentaires suivant alors la loi d'activation exprimée par l'équation (2).

Si nous considérons qu'un paramètre X , par exemple la concentration superficielle de l'espèce intermédiaire de réaction, intervient dans la vitesse globale de la réaction, nous pouvons écrire formellement le bilan de charges par [3]:

$$I = f(E, X) \quad (3)$$

D'autre part, nous pouvons exprimer le bilan de matière de X sous la forme différentielle par :

$$\frac{dX}{dt} = g(E, X) \quad (4)$$

L'équation (4) explicite que le paramètre X , impliqué dans l'expression du courant de l'équation (3) dépend à la fois du potentiel et du temps. Généralement, X est un vecteur de m éléments, et nous avons l'expression (4) pour chaque élément, pour E donné, nous avons donc $m+1$ équations pour $m+1$ inconnues (I et X_i). Nous pouvons résoudre donc complètement l'état du système. Pour la simplicité de l'exposé, nous nous limiterons au cas où le processus implique un seul paramètre X .

A l'état stationnaire, nous posons $\frac{dX}{dt} = 0$. En substituant la solution de l'équation (4) dans l'expression (3), nous obtenons la caractéristique du courant potentiel stationnaire.

Par contre, en régime transitoire où la perturbation du système est due à l'oscillation imposée au potentiel ΔE , nous pouvons écrire par le développement de Taylor que :

$$\frac{dI}{dE} = \left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)_X + \left(\frac{\partial f}{\partial X}\right)_E \frac{dX}{dE} \quad (5)$$

$$\frac{d\delta X}{dt} = \left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial X}\right) \delta X + \left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial E}\right)_X \delta E \quad (6)$$

Nous pouvons réécrire l'équation 6 sous forme :

$$\frac{d\delta X}{dt} = a \delta X + b \delta E$$

$$\text{où : } a = \left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial X}\right)_E \quad \text{et} \quad b = \left(\frac{\partial \dot{X}}{\partial E}\right)_X \quad (7)$$

Mis à part le cas particulier de la diffusion, a et b sont constants, dépendant du potentiel stationnaire E_0 . Si la perturbation du potentiel est de forme sinusoïdale, c'est-à-dire :

$$E = E_0 + |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad (8)$$

La réponse de X est également sinusoïdale pour $|\Delta E|$ suffisamment petit : $\frac{d\delta X}{dt} = j\omega \delta X$. Nous avons alors :

$$\frac{\delta X}{\delta E} = \frac{b}{j\omega - a} \quad (9)$$

Cette équation constitue l'essentiel de la méthode de l'impédance. Selon la théorie de stabilité appliquée à l'électrochimie [4], " a " doit être négatif pour que le système soit stable, sinon l'électrode sera polarisée sur un autre état stable: par exemple, par un saut brutal du potentiel (vers le dégagement d'oxygène) ou alors à une oscillation maintenue. Ce dernier phénomène est connu dans le cas de la dissolution transpassive du nickel en régime galvanostatique [5].

Nous pouvons noter, par ailleurs, que la relaxation de X a une constante de temps $1/a$. Cette constante de temps de relaxation est une notion

essentielle dans l'analyse de résultats expérimentaux. C'est elle qui permettra de comprendre comment l'impédance faradique est modifiée avec le potentiel, ou tout autre variable, que nous pouvons changer à gré (compositions de solution, de matériau, de température, etc.).

En substituant l'équation (9) dans l'équation (5), nous avons l'expression d'impédance faradique Z_F .

$$\frac{1}{Z_F} = \left(\frac{dI}{dE}\right)_\omega = \frac{1}{R_t} + \frac{b}{j\omega - a} f_E^i \quad (10)$$

$$\text{où } \frac{1}{R_t} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_X \text{ et } f_E^i = \left(\frac{\partial I}{\partial X}\right)_E$$

R_t est la résistance de transfert. Si toutes les étapes élémentaires se déroulent loin de leur état d'équilibre, nous pouvons montrer aisément que le produit de R_t par le courant est constant. C'est la deuxième notion importante de l'impédance faradique. Le produit $R_t \cdot I$, constant, indique que le mécanisme réactionnel reste le même. Au contraire, sa modification peut être interprétée soit par le changement de processus proprement dit, soit par la variation de la constante de Tafel, c'est-à-dire l'énergie d'activation d'une (ou plusieurs) étapes élémentaires.

f_E^i indique le rôle du paramètre X sur le courant. S'il est catalyseur ou si l'espèce est activante, f_E^i sera positif. Par contre, si X est une adsorption d'inhibiteur ou la formation de l'espèce passivante alors il sera négatif. Toutefois, il a été montré que dans le cas de la réaction en deux étapes consécutives, la relaxation de l'espèce intermédiaire de réaction se révèle soit sous forme capacitive, soit sous forme inductif selon les vitesses respectives de chacune des étapes élémentaires [6].

Nous pouvons constater, à l'aide de l'équation (10) que si $\omega \gg |a|$ alors l'impédance faradique s'identifie à la résistance de transfert de charges. Inversement, quand ω tend vers zéro, la limite à la fréquence nulle de Z_F , devient égale à la pente de la courbe courant-tension stationnaire au point E_0 . Cette résistance de polarisation (R_p) s'exprime alors par:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{Z_F}|_{\omega=0} = \frac{1}{R_t} - \frac{b}{a} f_E^i \quad (11)$$

Nous avons décrit plus haut que "a" est négatif alors que f_E^i dépend du rôle de X dans la cinétique réactionnelle. En accord avec les théories de stabilité, selon le signe de b, l'impédance faradique apparaît soit par le comportement inductif, soit, au contraire, par le comportement capacitif. Le tableau a résume les différents cas de figures:

| X | $b > 0$ | $b < 0$ |
|------------|-----------|-----------|
| Catalyseur | Inductif | Capacitif |
| Inhibiteur | Capacitif | Inductif |
| Activant | Inductif | Capacitif |
| Passivant | Capacitif | Inductif |

Tableau a : Comportement d'impédance faradique.

Dans le cas de X (adsorbat) $b > 0$ correspond à l'adsorption et $b < 0$ à la désorption de X.

En accord avec le tableau a, l'équation, peut être représentée par un schéma électrique équivalent comme l'illustre la figure II-5.

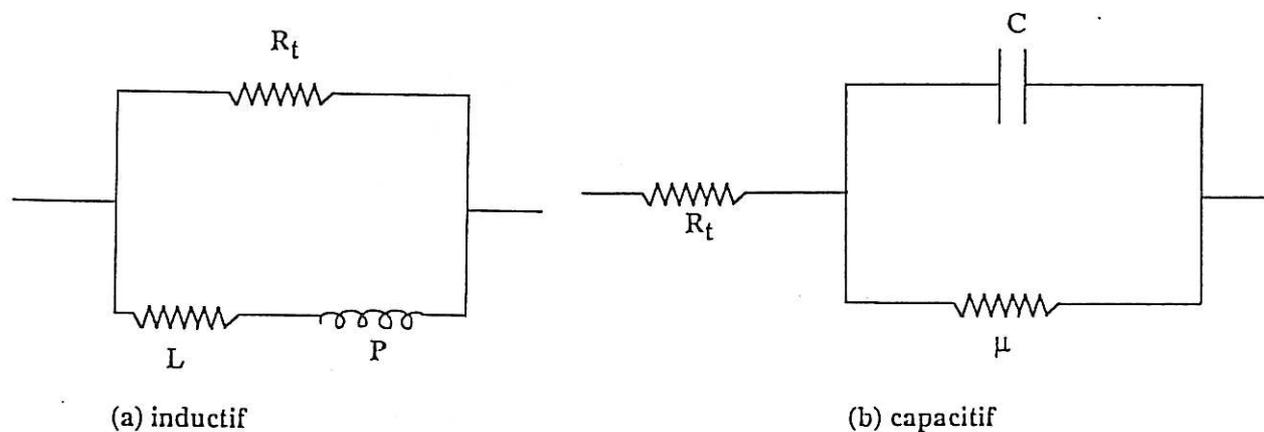


Figure II-5 : Schéma électrique équivalent d'impédance faradique avec une variable X.

Les valeurs des composants illustrés sur la figure II-4 sont les suivantes:

$$\rho = -\frac{a}{b f_E^i} \quad L = b f_E^i \quad \mu = \frac{-R_t^2}{R_t + \rho} \quad C = \frac{R_t^2}{a(R_t + \rho)} \quad (12)$$

Nous constatons sur l'équation (12) que la self-inductance négative (composant électrique passif non-existant) peut être remplacée par la capacitance positive et vice versa. Par contre, nous ne pouvons pas éliminer la résistance négative. Il faut rappeler que ces composants ne sont que la représentation du processus faradique sous forme d'éléments électriques. Enfin, en accord avec la théorie de stabilité, la résistance négative ne peut être associée qu'avec la capacité positive sous régulation de potentiel [7].

Quand les deux processus se déroulent en parallèle -vecteurs ayant X en deux éléments- il convient de considérer le circuit de type figure II-4(a) avec d'autres éléments en parallèle. De la même façon, la réaction série peut être représentée plus facilement par le circuit du type figure II-4(b) avec deux circuits (μ/C) en série. Toutefois, c'est une représentation assez approximative et il y a une influence réciproque de chaque élément rendant cette représentation simpliste valable uniquement en considération semi-quantitative [8].

Malgré cette réserve, il s'est avéré que l'utilisation du concept résumé au tableau a et le circuit équivalent en liaison, en série ou en parallèle est fort efficace au même titre que la notion de constante de temps de relaxation.

b - Détermination expérimentale de l'impédance électrochimique et représentation dans le plan complexe.

La figure II-6 illustre la caractéristique stationnaire courant-tension $f(I,E)$:

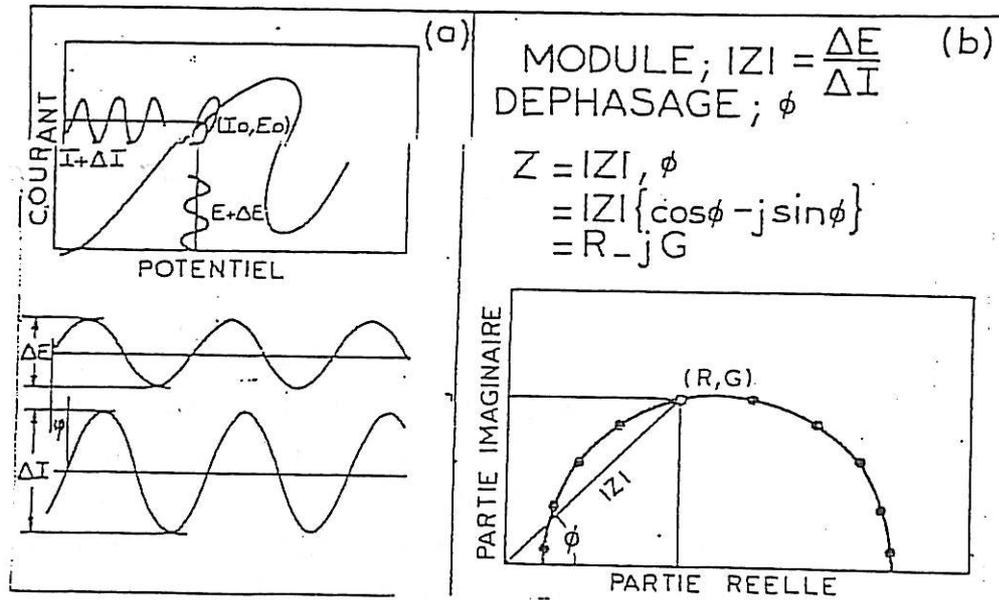


Figure II- 6 : Définition de l'impédance.

Autour d'un point stationnaire (I_0, E_0) , nous superposons un signal sinusoïdal de potentiel de faible amplitude, typiquement quelques mV (voir l'équation 8). Sa réponse en courant peut s'exprimer par :

$$I = I_0 + |\Delta I| \exp(j\omega t + \phi) \quad (13)$$

où ϕ est le déphasage entre les signaux de potentiel et de courant. En bas de la figure III-32 (a), nous avons tracé ΔE et ΔI en fonction du temps. L'impédance Z est définie alors par :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (14)$$

Elle peut être exprimée par son module $|Z|$ et l'argument ϕ ,

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \frac{\exp(j\omega t)}{\exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(-\phi) \quad (15)$$

soit par sa partie réelle R_e et la partie imaginaire Im :

$$Z = R_e - j Im \quad \text{avec} \quad R_e = |Z| \cos \phi \quad \text{et} \quad Im = -|Z| \sin \phi \quad (16)$$

L'impédance étant un nombre complexe, elle peut être représentée dans un plan complexe que nous appelons couramment le diagramme d'impédance ou le diagramme de Nyquist comme l'illustre la partie inférieure de la figure II-5 (b).

Or l'impédance expérimentale ne peut pas être identifiée directement avec celle décrite dans le paragraphe précédent: l'impédance faradique Z_F . En effet, à l'interface métal/électrolyte, il y a une charge d'espace que nous appelons la capacité de double couche (C_d). Il est également nécessaire de tenir compte de la conductivité finie de l'électrolyte qui apparaît sous forme de la résistance d'électrolyte. La figure II-7 représente schématiquement la connexion de ces trois éléments.

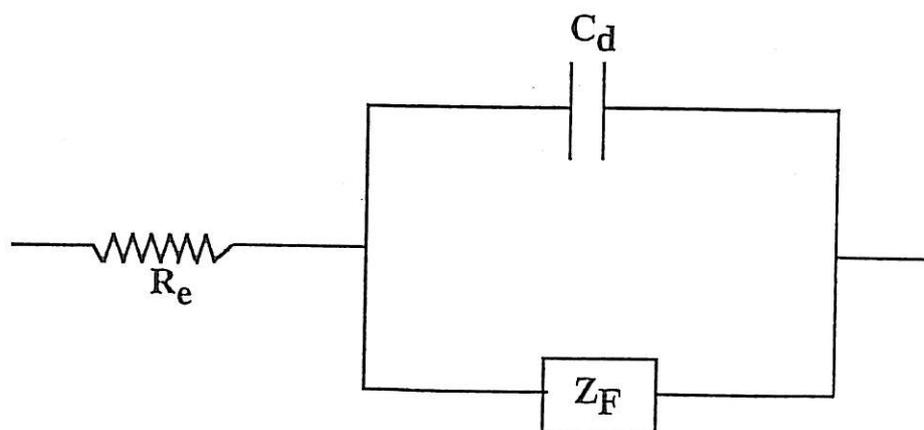


Figure II-7 : Schéma équivalent de l'interface métal-solution.

A des fréquences suffisamment élevées, C_d court-circuite l'impédance faradique, l'impédance mesurée s'identifie à la résistance d'électrolyte. Pour des fréquences intermédiaires, mais suffisamment élevées vis-à-vis des constantes de temps de relaxation, nous accéderons à la résistance de transfert R_t . Autrement dit, les extrapolations de la boucle capacitive en haute fréquence nous permettront de déterminer la résistance d'électrolyte (R_e) et la résistance de transfert (R_t). Avec la fréquence correspondante au sommet de la boucle (que nous appelons la fréquence caractéristique), f_M , nous pouvons évaluer la valeur de la capacité de double couche (C_d).

$$C_d = \frac{1}{2\pi f_M R_t} \quad (16)$$

Il convient de rappeler toutefois, qu'elle est valable seulement si la constante de temps de relaxation est suffisamment bien séparée de celle associée à la capacité de double couche, la capacité de double couche C_d se situe dans la majorité des cas des interfaces solutions aqueuse/métal entre 20 et $100\mu\text{F.cm}^{-2}$.

Enfin, à des fréquences inférieures à la boucle associée à la capacité de double couche, apparaîtra l'impédance faradique avec un certain nombre de constantes de temps. Ce nombre nous indiquera le nombre d'espèces intermédiaires ou, plus généralement, les variables intervenant dans la réaction globale.

c - Montage

Le dispositif de mesure de l'impédance électrochimique est représenté sur la figure II- 8. Il est constitué par un potentiostat et un analyseur de fonction de transfert: AFT (Solartron Schlumberger-1250), qui génère le signal de variation de potentiel de faible amplitude et analyse en même temps la réponse du système.

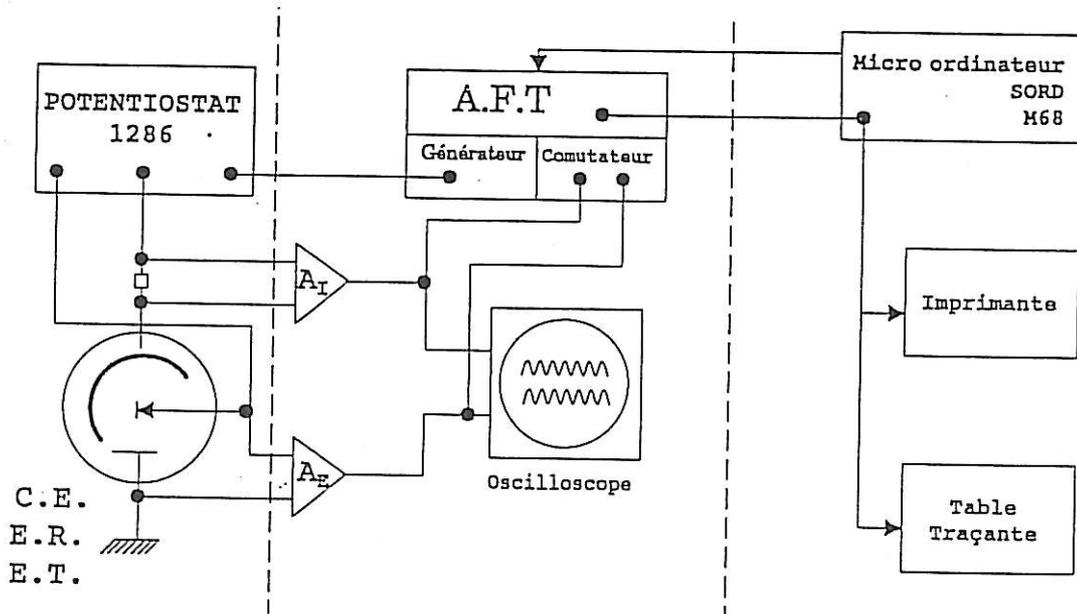


Figure II-8: Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.

Les amplificateurs A_e et A_i traitent les deux signaux alternatifs du potentiel et du courant WE et WI et annulent les composantes continues. Un oscilloscope permet de vérifier la forme des signaux alternatifs et l'absence de toute anomalie (oscillation, distorsion, bruit...). L'AFT utilisé donne directement $\Delta E/\Delta I$ dans la gamme de fréquences 65 KHz- 10^{-5} Hz. Tout le procédé est géré par un microordinateur (SORDM-68).

II - 3 - Analyses de surface

II - 3 - 1- Spectroscopie de photoélectrons (ESCA ou XPS)

C'est une spectroscopie d'électrons particulièrement bien adaptée à l'analyse des surfaces, parce que les électrons secondaires émis, caractéristiques de l'élément excité, possèdent une énergie cinétique faible ($0 < E < 1500\text{eV}$). En raison de la faible profondeur d'échappement des électrons ayant une telle énergie cinétique, seuls les électrons émis par les atomes situés dans les premières couches atomiques peuvent s'échapper du solide [9].

Le processus fondamental mis en jeu dans cette spectroscopie est l'éjection d'un électron par photoionisation :



Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence, dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$, peut être extrait, ce qui permet d'accéder au diagramme des énergies électroniques. Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné. Le déplacement chimique des niveaux de cœur (de l'ordre de l'électronvolt) dépend de l'environnement chimique de l'atome, ce qui renseigne sur son "état chimique" dans le matériau analysé. La distribution en énergie des électrons participant aux bandes de valence fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du matériau [9].

Dans cette étude, a été utilisée l'excitation par rayonnement X, selon la technique mise au point par Siegbahn [10], dans le Laboratoire de Physicochimie des Surfaces à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Le schéma représenté sur la figure II-9 montre que l'énergie cinétique mesurée contient l'information sur l'énergie de liaison de l'électron dans l'échantillon suivant la relation :

$$E_b = h\nu - \phi_{sp} - E_c - E_r$$

où : E_b est l'énergie de liaison de l'électron photoémis, $h\nu$ est l'énergie du photon incident, ϕ_{sp} est le travail de sortie du spectromètre, E_c est l'énergie cinétique de l'électron photoémis, E_r est l'énergie de conservation du moment, pratiquement négligeable.

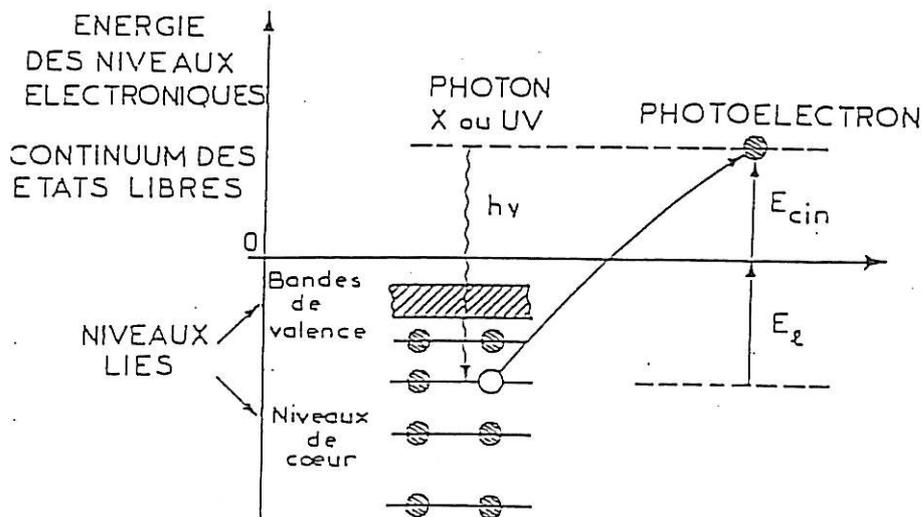


Figure II-9 : Principe de la spectroscopie de photoélectrons.

L'intérêt majeur de l'ESCA, comparé à l'Auger, est la possibilité de distinguer les différents états de valence des éléments analysés. Cette

caractéristique est particulièrement appréciable dans le cas des films anodiques pouvant contenir à la fois l'oxyde et l'hydroxyde d'un même élément.

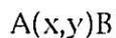
II - 3 - 2 - Microanalyse par observation directe de réactions nucléaires.

a - Présentation de la méthode.

La microanalyse par observation directe de réactions nucléaires induites par des particules chargées est utilisée de façon routinière aujourd'hui pour la détermination d'éléments légers (et de leurs isotopes), tels qu'hydrogène, hélium, lithium, béryllium, bore, carbone, azote, oxygène, fluor, etc..., présents dans des substrats plus lourds [9]. La présence et la quantité de ces éléments légers peuvent être déterminées pour des quantités aussi faibles que 10^{13} atomes cm^{-2} . Les résultats sont absolus et indépendants des liaisons physiques ou chimiques des atomes dans la matrice. Des profils de concentration peuvent aussi être déterminés dans les premiers microns du solide, ce, avec une résolution de quelque 10nm, par utilisation de résonances étroites des sections efficaces correspondantes.

La méthode consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de particules monoénergétiques (H^+ , D^+ , $^4\text{He}^+$, $^{12}\text{C}^+$, ...) provenant d'un accélérateur électrostatique VAN DE GRAAFF de 2MeV. Ces particules induisent des réactions nucléaires sur des noyaux légers. Les particules résultant de l'interaction du faisceau avec l'échantillon sont alors détectées au moyen de détecteurs semi-conducteurs et leur énergie est mesurée.

Conventionnellement, le processus est désigné par une notation du type :



où A est le noyau de l'élément analysé, B le noyau résiduel, x la particule incidente et y la particule émise et détectée.

L'analyse par réactions nucléaires a été systématiquement employée pour une meilleure compréhension des phénomènes d'oxydation anodique où le nombre d'atomes d'oxygène 16 peut être déterminé grâce à l'utilisation de la réaction : $\text{O}^{16}(\text{d}, \text{p})\text{O}^{17}$ [11]

b - Conditions opératoires

A l'aide d'un faisceau de deutons de 850KeV d'énergie, nous avons dosé l'oxygène présent à la surface des alliages.

Les conditions d'analyse étaient les suivantes :

- Pression dans la chambre d'analyse : 10^{-6} Torr.
- Courant du faisceau : de l'ordre de 100 nA.
- Diamètre du faisceau : 1 mm.
- Détecteur à $\theta = 150^\circ$.

Le nombre total de particules émises dans la direction θ dans l'angle solide $\Delta\Omega$ pour la réaction nucléaire donnée, s'écrit :

$$N(E_1) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E_1) \cdot \eta \cdot n \cdot \Delta\Omega.$$

Où : n est le nombre d'atomes d' O^{16} / cm^2 dans la couche,

η est le nombre de particules incidentes,

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, E_1)$ est la section efficace différentielle à l'énergie E_1 dans la direction θ .

Afin d'obtenir une bonne mesure absolue de n , il faudrait connaître, avec une très bonne précision, la section efficace et l'angle solide. En pratique, il est plus facile d'utiliser un échantillon de référence contenant un nombre n_{ref} connu d'atomes par cm^2 et de comparer les nombres N_{ref} et N mesurés dans les mêmes conditions. On a ainsi :

$$n = n_{ref} \cdot \frac{N}{N_{ref}}$$

La référence utilisée est l'électrode d'oxyde de Tantale.

Après passivation à des temps de 20 minutes, 1 heure, 2 heures et 4 heures, au potentiel de 0.7V/ESS, les alliages ont été rincés à l'eau distillée, puis séchés au gaz neutre avec une bombe aérosol avant d'être placés dans la chambre d'analyse.

Aucun système de transfert sous gaz inerte n'a pu être utilisé au cours de cette étude.

A l'aide de cette technique, nous avons analysé :

- La quantité d'oxygène (atomes d' O^{16}/cm^2) formée à la surface des alliages Nickel et Ni-10Mo.

dans les solutions:

- 1- acide sulfurique H_2SO_4 2N.
- 2- solution d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 0.01M dans la solution 1.
- 3- solution d'acide molybdique MoO_3 0.01M dans la solution 1.

en milieux:

- 1- aéré
- 2- désaéré (Argon 1 heure 30 minutes).

La sélection de ces deux matériaux et de ces trois solutions, a été faite après analyse complète des résultats de dissolution en passivité et en transpassivité de tous les matériaux dans les sept solutions.

c - Dispositif expérimental

La chambre de dosage ainsi que le processus d'analyse sont représentés sur les figures II-10 et II-11.

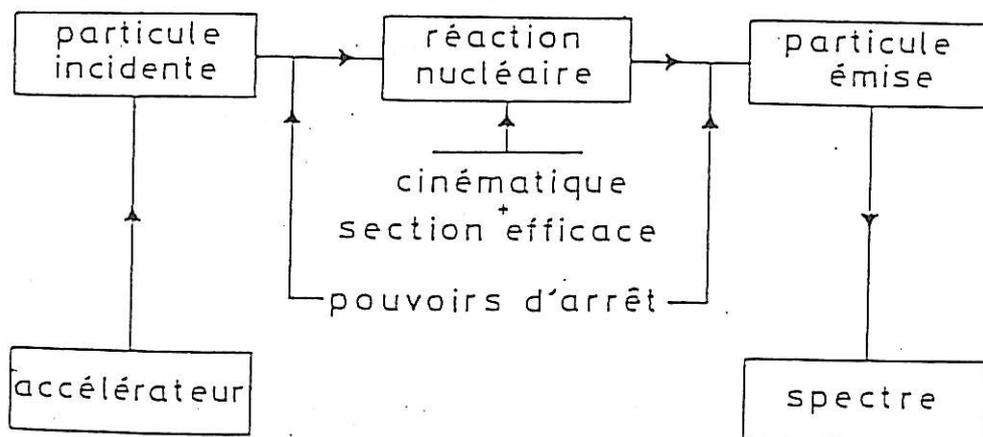


Figure II-10 : Schéma du processus d'analyse par observation de réactions nucléaires.

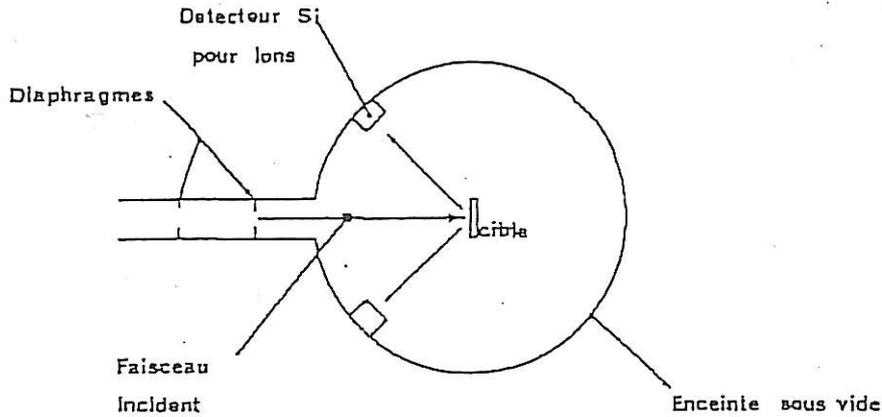


Figure II-11 : Schéma de dispositif pour l'analyse en ligne à l'aide d'un faisceau d'ions.

II- 3- 3- Dosage par rétrodiffusion élastique (RBS).

La technique de RBS est complémentaire de l'analyse par observation directe de réactions nucléaires dans la mesure où elle permet l'analyse des atomes lourds dans un substrat composé d'atomes plus légers [9].

a- Principe de la méthode.

La cible à analyser est bombardée par un faisceau de particules α . L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par les atomes constituant la cible permet d'identifier les masses M des atomes de la cible, ainsi que leur concentration.

Dans le cas de l'analyse de cibles minces, par exemple inférieures à 100nm, le spectre obtenu présente un pic correspondant aux particules diffusées élastiquement par l'élément plus lourd que le substrat. La détermination du nombre d'atomes de l'espèce considérée est obtenue à partir de l'intégrale de comptage Y du pic d'après:

$$Y = Q (d\sigma/d\Omega) \Delta\Omega N_1 \Delta x$$

où Y est le nombre de particules rétrodiffusées, Q le nombre des particules incidentes, $(d\sigma/d\Omega)$ la section efficace différentielle de diffusion élastique pour l'espèce considérée, $\Delta\Omega$ l'angle solide de détection, $N_1 \Delta x$ le nombre d'atomes /cm² de l'espèce analysée.

Pour obtenir une valeur absolue de la quantité à partir du nombre de coups Y , il faut déterminer avec précision la géométrie de l'interaction, le courant intégré et la partie active de la surface du détecteur. En fait, le plus souvent on préfère utiliser une cible de référence faite d'un élément lourd en couche mince sur un substrat léger. La comparaison des intégrales de comptage Y pour la cible de référence et la cible à analyser, obtenues dans les mêmes conditions conduit à la relation suivante:

$$N \Delta x \text{ (élément à analyser en atomes/cm}^2\text{)} = N \Delta x \text{ (référence).}$$

$$Y(\text{élément à analyser}) / Y(\text{référence}) = \sigma(\text{élément à analyser}) / \sigma \text{ (référence).}$$

où σ représente la section efficace Rutherford.

b- Conditions opératoires

L'énergie des particules α incidentes est de 2MeV. Le détecteur utilisé est à semi conducteur de 25 mm² de surface, et l'angle de détection était de 165°. Le diamètre du faisceau est de 0.5mm et le courant de l'ordre de 50nA. Enfin la référence utilisée est une cible de silicium implantée de bismuth.

Toutes les mesures nucléaires ont été effectuées sur l'accélérateur Van de Graaff du Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure (Université Paris VII) dans le cadre du GDR 86 du CNRS.

REFERENCES

- [1] M. DAGUENET, M. FROMENT et M. KEDDAM. *J. Microscopie*, 5 (1966) 569.
- [2] N. BENZEKRI, R. CARANZA, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI". AC response of RRDE during the passivation of Iron". *Corrosion Science*, Vol 31 (1990) 627.
- [3] O.R. MATTOS, Thèse d'Etat "Sur une étude systématique des mécanismes de dissolution anodique du fer par analyse de l'impédance interfaciale. Extension aux alliages Fer-Chrome". Paris, juin (1981).
- [4] C. GABRIELLI, Thèse d'Etat "Régulation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples : application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer". N° CNRS, AO8060, Paris, février (1973).
- [5] J. OSTERWALD, *Z Elektrochem*, 66 (1962) 461.
- [6] I. EPELBOIN et M. KEDDAM, *J. Electrochem. Soc*, 117 (1970) 1057.
- [7] C. GABRIELLI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI. "The study of the passivation process by the electrode impedance. *J. Electroanalytical Chemistry, Treatise on Electrochemistry*" édité par J. O. M. BOCKRIS, B. E. CONWAY, E. YEAGER et R. G. WHITE, VOL 4 (1981) 151-192. Plenum Press. New York. N. Y.
- [8] H. TAKENOUTI, Thèse ès sciences, "Utilisation des mesures d'impédance faradique à l'étude du mécanisme électrochimique de la corrosion du fer et de son inhibition". Paris, juin (1971).
- [9] B. AGIUS, M. FROMENT et Co-auteurs. "Surfaces, Interfaces et films minces, Observation et analyse". (1989) Ed. DUNOD.
- [10] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN. J. HEDMAN, G. JOHANSON, T. BERGMARK, S. E. KARLSON, I. LINGREN et B. LINBERG. "ESCA atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy". (1967) (Almquist and Wiksell AB).

- [11] G. AMSELD, J. P. NADAI, E. D'ARTEMARE, D. DAVID, E. GIRARD et J. MOULIN. Nuclear Instruments and Methods, 92 (1971) 481.
- [12] L. BEAUNIER. Thèse de doctorat d'état. Université Paris VI. " Modèle théorique de la dissolution sélective des joints de grains. Application à la corrosion intergranulaire " . 1979
- [13] L. BEAUNIER, M. FROMENT, C. VIGNAUD. " A kinetical model for the electrochemical grooving of grain boundaries ". Electrochimica Acta. 25 (1980) p 1239 - 1246
- [14] L. BEAUNIER, M. FROMENT, C. VIGNAUD. " The interaction between crystalline defects of electrodes and the kinetic of anodique dissolution. Application to grain boundaries ". J. Electroanalytical Chemistry, 119 (1981) p 125 - 135

CHAPITRE III

RESULTATS

EXPERIMENTAUX

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

III - A - Mesures et traitements électrochimiques

III - A - 1 - Courbes caractéristiques courant-tension

Notre but est de connaître l'influence du molybdène provenant du métal lui-même et/ou ajouté dans la solution et de discuter l'action des différents ions en solutions. Après préparation des échantillons, les courbes courant-tension sont enregistrées dans les différentes solutions sulfuriques à la vitesse de 1V/h. Sur la figure III-1, nous avons reporté, pour simplifier, les courbes concernant le nickel pur, le molybdène pur, et l'alliage Ni-10Mo dans H_2SO_4 2N. Pour le molybdène, la transpassivité commence vers 0.25V/ECS. Le domaine passif est très peu étendu. Nous observons que le nickel et l'alliage Ni-10Mo présentent une activité, une passivité et une transpassivité. L'introduction du molybdène dans le nickel abaisse les courants d'activité et de transpassivité. Ceci est étonnant en transpassivité car nous aurions pu nous attendre à ce que le molybdène entraîne une augmentation des courants transpassifs des alliages Ni-Mo car le courant de dissolution du molybdène dans le domaine transpassif du nickel est très important. En passivité, les courants enregistrés sont très faibles et longs à stabiliser, c'est pourquoi nous avons travaillé dans ce domaine en relevé point par point dans toutes les solutions étudiées.

Pour la discussion et l'interprétation des résultats nous tiendrons compte de trois paramètres :

- 1- La spécificité de l'anion.
- 2- La présence de molybdène dans le nickel.
- 3- L'apport du molybdène par la solution sous différentes formes.

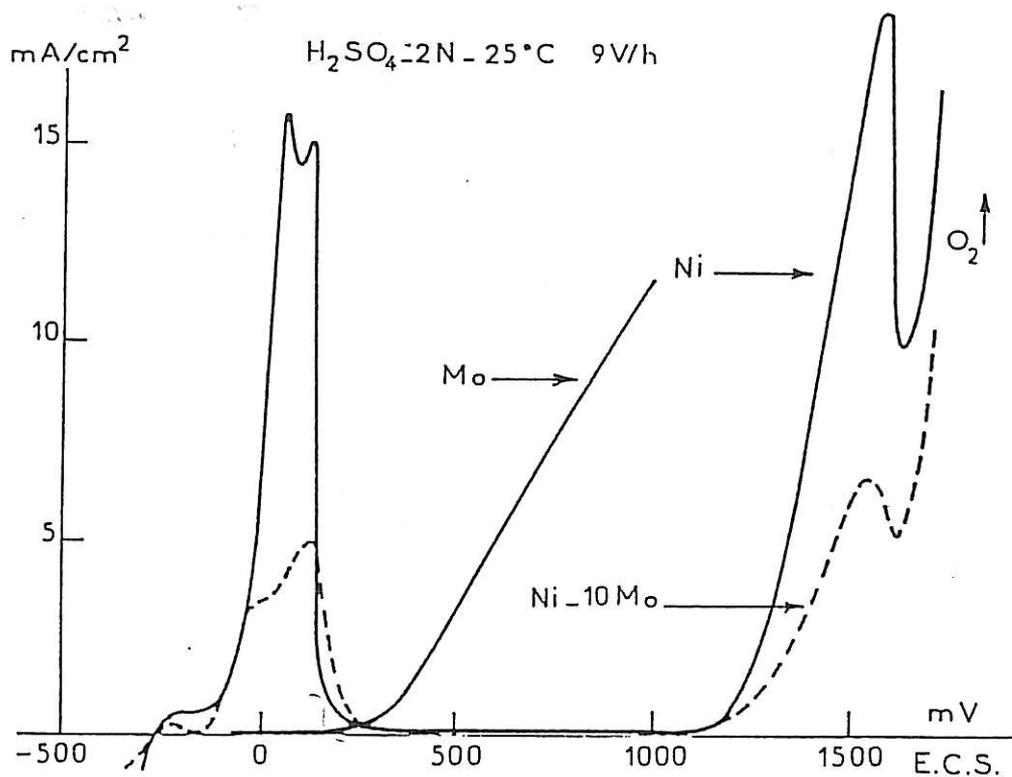


Figure III-1: Courbes dynamiques intensité-potentiel du molybdène pur, du nickel pur et de l'alliage Ni-10Mo.

a - Domaine d'activité

L'alliage Ni-10Mo immergé dans une solution sulfurique 2N présente une courbe de polarisation anodique de type nickel pur figure III-1. Cela signifie que nous pouvons distinguer les étapes suivantes: activité, passivité, transpassivité, passivité secondaire et dégagement d'oxygène. L'alliage présente un pic d'activité dont le courant critique de passivation ($= 4\text{mA/cm}^2$) diminue considérablement par rapport à celui du nickel pur. Dans le domaine de passivité, il faut attendre quelques heures à potentiel contrôlé pour ne plus observer une dérive importante du courant. Même les valeurs ainsi obtenues ne sont pas reproductibles, à cause des effets de corrosion localisée. Dans cette région de potentiels, la surface de l'électrode présente une attaque de type cristallographique et les joints de grains sont nettement observés. En ce qui concerne l'activité du nickel, le comportement n'est pas

simple, car la courbe de polarisation peut présenter plusieurs maxima [1,2,3], selon les conditions expérimentales. Comme le courant du maximum peut être très élevé ($>100\text{mA/cm}^2$), il se produit une corrosion intense et non uniforme [1]. Le comportement du métal est donc encore moins reproductible que celui de l'alliage. En conséquence, il n'est pas possible de tracer des courbes de polarisation d'état stationnaire pour le métal dans le domaine des potentiels d'activité. Les courbes présentées dans la bibliographie sont dynamiques. Armstrong et al [2] ont tracé une courbe d'état stationnaire en balayant le potentiel cycliquement dans les domaines de potentiel passif avant de tracer la courbe. Cela veut dire que l'électrode a déjà été passivée. Par contre, l'activité du Ni-10Mo n'est pas tellement sensible aux conditions expérimentales. D'autre part, le molybdène pur, en milieu sulfurique 2N, présente une zone de passivité suivie de la transpassivité à partir de 0.25V/ECS alors que le nickel a sa transpassivité à 1000 mV / ECS.

b - Domaine de passivité

b₁ - solution sulfurique H₂SO₄ 2N

Sur la figure III-2 est reportée l'évolution des courbes de polarisation du nickel et des alliages nickel-molybdène dans la solution d'H₂SO₄ 2N.

Sur cette courbe, nous pouvons remarquer que, dans le domaine de passivité, le courant de dissolution augmente très rapidement avec la teneur en molybdène dans le nickel, contrairement à ce qui intervient dans le cas des aciers inoxydables où l'addition de molybdène diminue les courants de passivité. Le tableau b₁ donne les valeurs obtenues du courant minimum et du potentiel correspondant sur les différents échantillons :

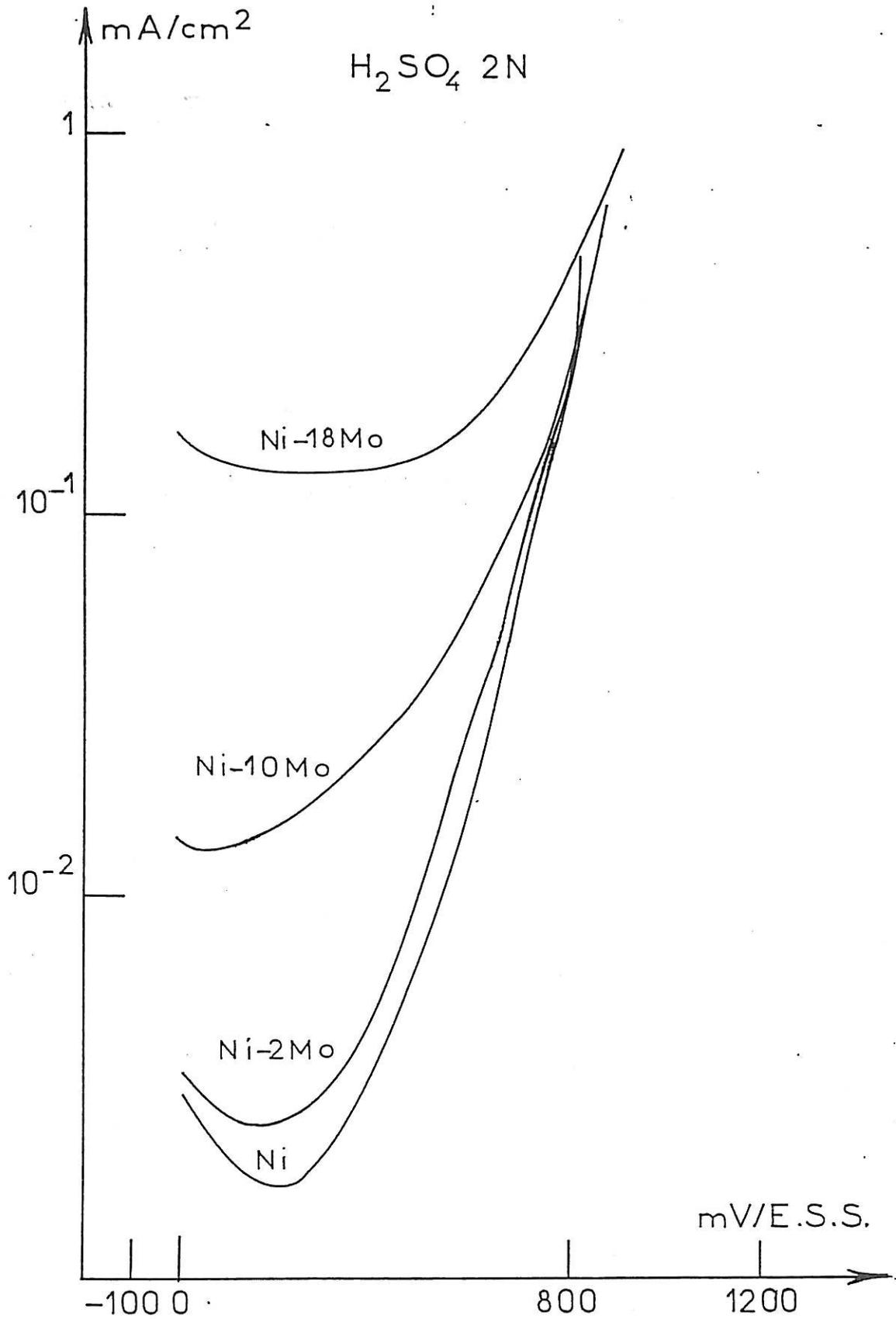


Figure III-2 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de passivité dans la solution sulfurique de base.

Tableau b₁ :

| H ₂ SO ₄ 2N | Courant minimum (mA/cm ₂) | Potentiel minimum (mV/ESS) |
|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| Ni | 1.7 10 ⁻³ | 200 |
| Ni-2 Mo | 2.4 10 ⁻³ | 200 |
| Ni-10 Mo | 1.3 10 ⁻² | 80 |
| Ni-18 Mo | 1.25 10 ⁻¹ | 300 |

Les courants de passivité augmentent d'un facteur 100 avec l'introduction de 18% de molybdène dans l'alliage et on peut parler d'un plateau de passivité pour l'alliage Ni-18Mo ce qui n'est pas le cas pour les autres matériaux.

Il y aurait peut être formation d'une couche passive moins protectrice en fonction de sa porosité et de son adhésion à l'alliage. La résistance de cette couche diminuerait avec le pourcentage de molybdène dans l'alliage. L'ion molybdène est-il incorporé dans cette couche et sous quelle forme? En absence de données complémentaires apportées par d'autres méthodes d'investigation, nous pouvons supposer qu'il se trouve sous forme d'oxyde ou de molybdate. C'est pourquoi nous avons étudié l'effet d'apport d'oxyde de molybdène et de molybdates dans la solution pour le comparer à l'effet du molybdène venant du métal sur la passivité.

Pourrait-on mettre en évidence un effet synergétique à l'interface métal-solution entre les ions molybdène provenant de la dissolution du métal et les ions molybdène apportés par la solution?

b₂ - Solutions sulfuriques d'acide molybdique et d'acide molybdophosphorique

Sur la figure III-3, nous avons reporté l'évolution des courbes de polarisation du nickel et des alliages nickel-molybdène dans la solution sulfurique d'acide molybdique 0.01M et, sur la figure III-4, celle dans la solution sulfurique d'acide molybdophosphorique 0.01M.

En observant les courbes de la figure III-3, il apparaît bien visiblement deux vagues transpassives pour toutes les teneurs en molybdène y compris le nickel pur et l'effet est croissant pour les fortes teneurs en molybdène. Le molybdène provenant de l'acide molybdique aurait des effets assez comparables à celui provenant du métal.

Sur la figure III-4, l'accroissement général des intensités est visible mais aucun effet très caractéristique n'apparaît comme sur la figure III-3 pour laquelle les deux vagues transpassives repoussent les minima passifs vers les potentiels cathodiques. L'effet le plus spectaculaire est le décalage de 700mV du minimum pour le nickel pur vis à vis de la solution de référence H_2SO_4 . L'effet diminue quand la teneur en molybdène augmente tout en décalant encore de 100mV ce minimum pour l'alliage Ni-18Mo.

Nous avons porté sur les tableaux b2 et b3 les valeurs du courant et du potentiel du minimum transpassif respectivement dans les solutions avec apport d'acide molybdique et apport d'acide molybdophosphorique. Nous y avons ajouté un coefficient "K passivité" que nous définissons comme suit : le paramètre "K passivité" est le rapport pour un métal donné et une solution donnée du courant minimum de passivité au courant minimum de passivité du même matériau dans la solution sulfurique de base. Il permet de mettre en évidence immédiatement le caractère passivant de l'additif dans la solution de base et ceci pour chaque teneur de molybdène dans le métal.

Tableau b2 :

| H_2SO_4 2N + MoO_3 0.01M | Courant minimum (mA/cm ²) | Potentiel minimum (mV/ESS) | K passivité |
|---------------------------------|--|-------------------------------|----------------|
| Ni | $1.25 \cdot 10^{-3}$ | -500 | 0.7 |
| Ni-2Mo | $1.9 \cdot 10^{-3}$ | -450 | 0.8 |
| Ni-10Mo | $7 \cdot 10^{-2}$ | -250 | 5.4 |
| Ni-18Mo | 1 | 200 | 8 |

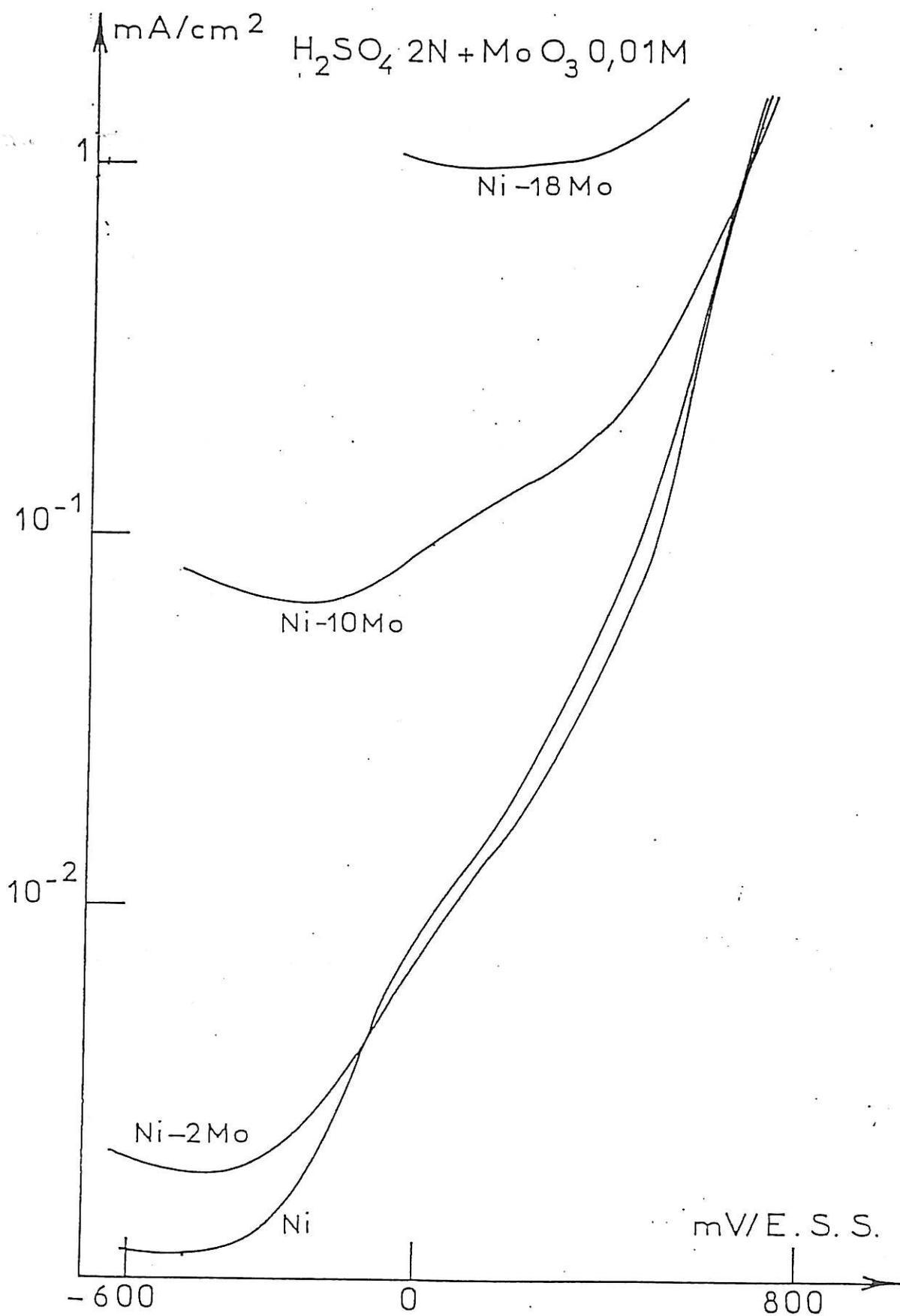


Figure III-3 : Courbes stationnaires intensité-potential dans le domaine des potentiels de passivité dans la solution sulfurique d'oxyde de molybdène 0.01M.

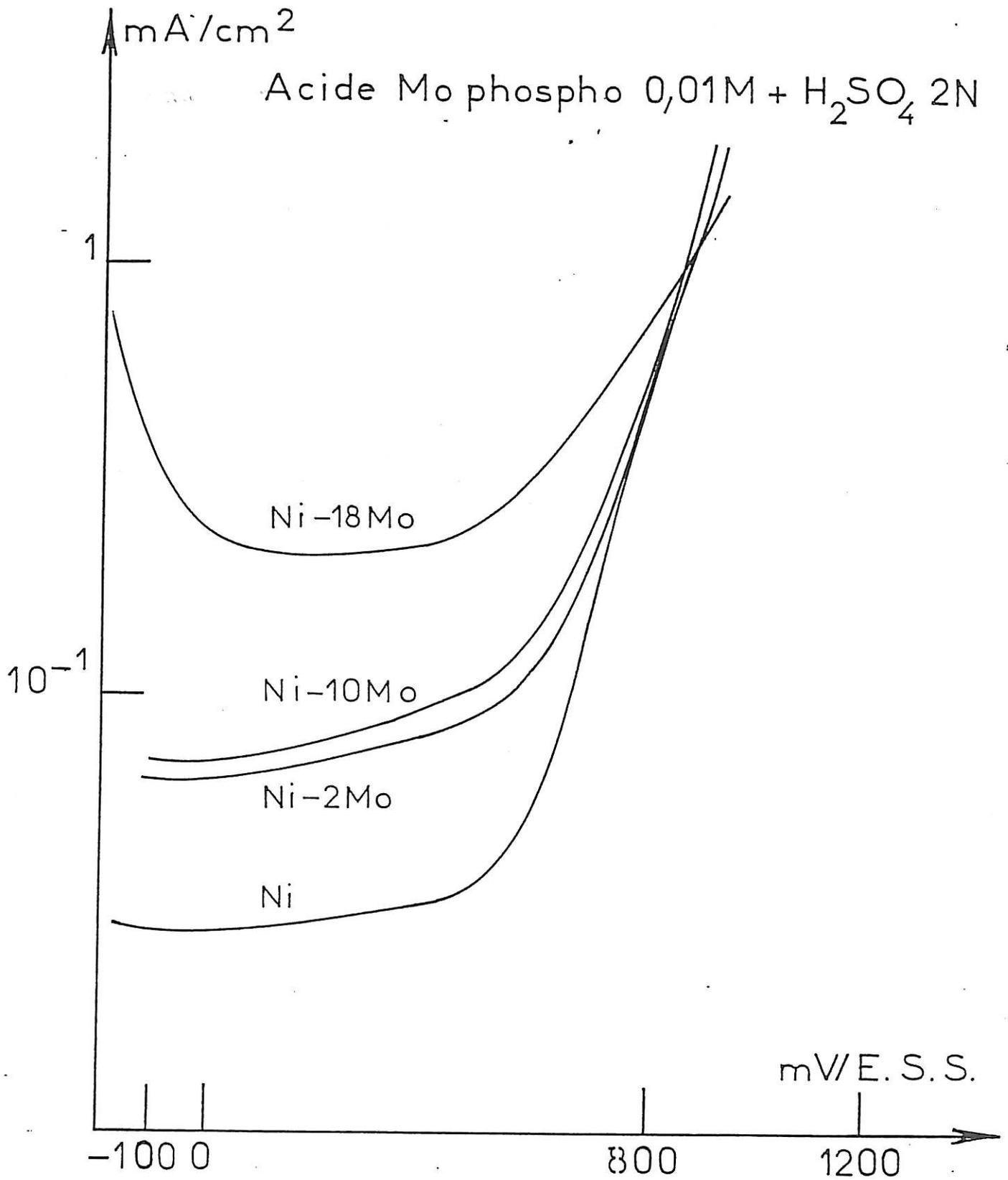


Figure III-4 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de passivité dans la solution sulfurique d'acide molybdophosphorique 0.01M.

Tableau b3 :

| H ₂ SO ₄ 2N + acide molybdophosphorique 0.01M | Courant minimum (mA/cm ²) | Potentiel minimum (mV/ESS) | K passivité |
|---|---------------------------------------|----------------------------|-------------|
| Ni | 2.5 10 ⁻² | 0 | 14.8 |
| Ni-2Mo | 7 10 ⁻² | 0 | 30 |
| Ni-10Mo | 8 10 ⁻² | 0 | 6.2 |
| Ni-18Mo | 2.1 10 ⁻¹ | 200 | 1.7 |

En consultant ces deux tableaux b2 et b3, nous voyons immédiatement que l'apport de molybdène par la solution sous forme acide molybdophosphorique entraîne des densités de courant de passivité plus fortes sur tous les alliages que dans la solution sulfurique pure. Cependant, dans la solution sulfurique d'acide molybdique, l'accroissement des courants de passivité n'est observable que sur les deux alliages Ni-10Mo et Ni-18Mo. Cette observation laisse à penser que le molybdène sous forme d'acide molybdique n'augmenterait les courants passifs qu'en présence d'un taux suffisant de molybdène dans l'alliage. Par contre le molybdène sous forme d'acide molybdophosphorique l'augmente dans tous les cas y compris le nickel pur mais dans des proportions plus faibles pour les fortes teneurs de molybdène en matrice. Soulignons un effet très important sur le Ni-2Mo où les courants sont dans un rapport 30 par rapport au courant dans la solution sulfurique de base.

Notons que le domaine passif est plus large dans la solution sulfurique d'acide molybdophosphorique.

La solution d'acide molybdophosphorique contient, outre du molybdène, l'anion phosphorique. Aussi nous a-t-il paru nécessaire d'en étudier l'effet par introduction d'acide phosphorique 0.01M seul dans la solution sulfurique.

b₃ - Solution sulfurique d'acide phosphorique

Sur la figure III-5 est reportée l'évolution des courbes de polarisation du nickel et de ces alliages au molybdène dans la solution sulfurique d'acide phosphorique 0.01 M.

Les courants de passivité dans l'acide phosphorique sont comparables à ceux enregistrés dans l'acide sulfurique seul. Il n'y a pas d'action évidente de l'ion phosphore $H_2PO_4^-$ apporté sous forme d'acide phosphorique. Ces résultats sont bien illustrés dans le tableau b₄:

Tableau b₄ :

| H ₂ SO ₄ 2N + acide phosphorique 0.01 M | Courant minimum (mA/cm ²) | Potentiel minimum (mV/ESS) | K passivité |
|---|---------------------------------------|----------------------------|-------------|
| Ni | 1.7 10 ⁻³ | -100 | 1 |
| Ni-2Mo | 2.5 10 ⁻³ | 100 | 1 |
| Ni-10Mo | 1.7 10 ⁻² | 100 | 1.3 |
| Ni-18 Mo | 1.3 10 ⁻¹ | 200 | 1 |

Les effets observés précédemment avec ajout d'acide molybdophosphorique sont donc entièrement imputables aux ions molybdophosphoriques.

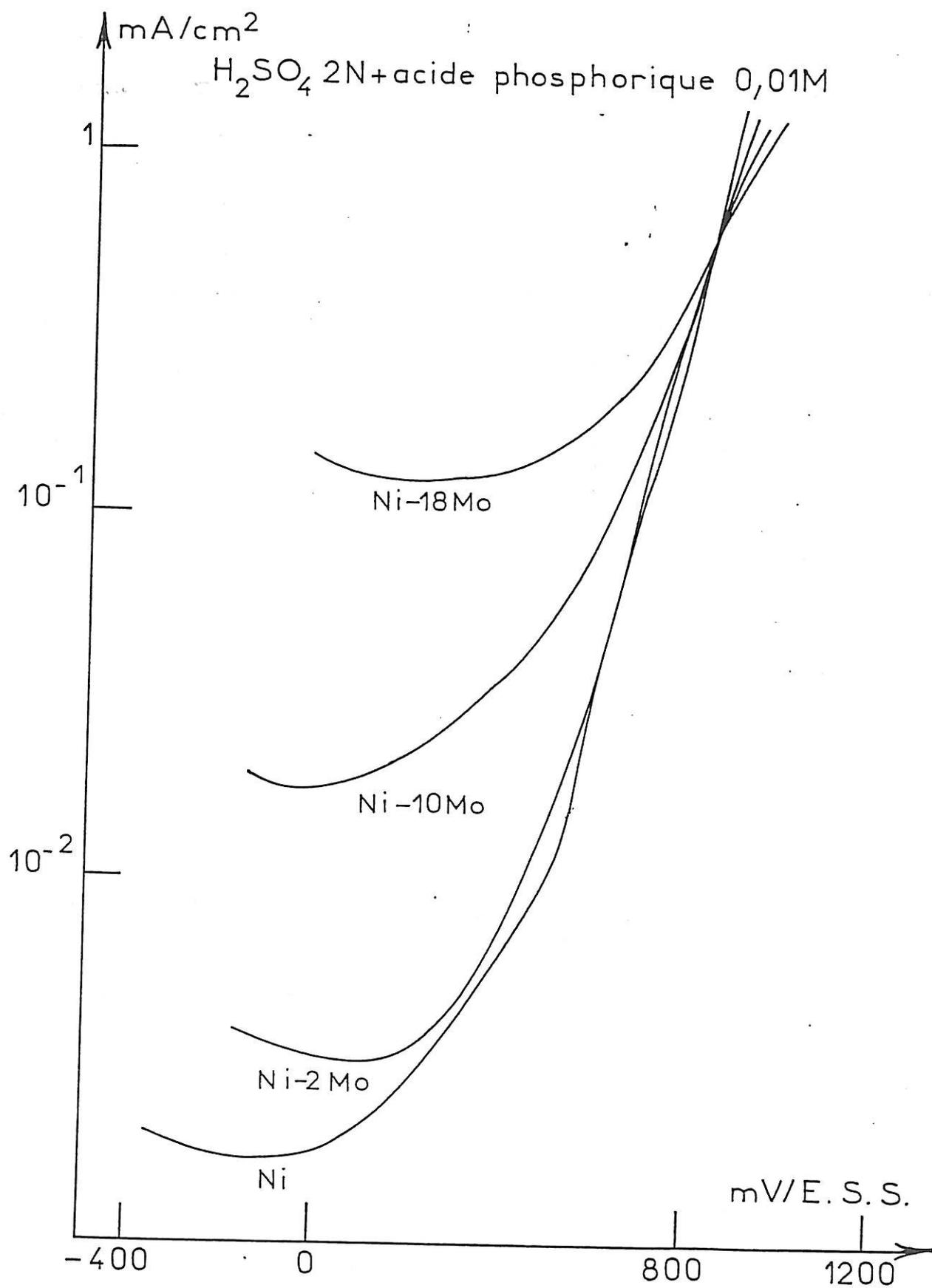


Figure III-5 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de passivité dans la solution sulfurique d'acide phosphorique 0.01M.

***b₄ - Solutions sulfuriques d'heptamolybdate
d'ammonium et de molybdate de sodium***

L'apport de molybdène dans la solution peut aussi s'envisager sous forme de molybdates. C'est pourquoi nous avons étudié la passivité dans deux solutions sulfuriques 0.01M d'heptamolybdate d'ammonium et de molybdate de sodium.

Sur les figures III-6 et III-7 respectivement, sont reportées les courbes courant-tension du nickel et des alliages au molybdène dans ces deux milieux. L'heptamolybdate d'ammonium semble niveler l'effet du molybdène dans la matrice en imposant, au delà d'un certain point, une courbe commune de dissolution transpassive indépendante et une position du maximum indépendante du molybdène de la matrice.

Le molybdate, figure III-7, a un effet comparable à l'heptamolybdate à basse teneur en molybdène dans l'alliage. Il y a perte de cet effet pour une teneur supérieure à 10%.

Les tableaux b5 et b6 relatifs à l'apport d'heptamolybdate d'ammonium et de molybdate de sodium mettent en évidence l'effet inhibiteur de ces deux ajouts :

Tableau b₅ :

| H ₂ SO ₄ 2N + heptamolybdate d'ammonium 0.01M | Courant minimum (mA/cm ²) | Potentiel minimum (mV/ESS) | K passivité |
|--|--|-------------------------------|----------------------|
| Ni | 0.45 10 ⁻⁵ | 50 | 3 10 ⁻⁵ |
| Ni-2Mo | 1.1 10 ⁻⁵ | 0 | 5 10 ⁻³ |
| Ni-10Mo | 1.3 10 ⁻⁴ | -100 | 10 ⁻³ |
| Ni-18Mo | 3 10 ⁻⁴ | 200 | 2.5 10 ⁻³ |

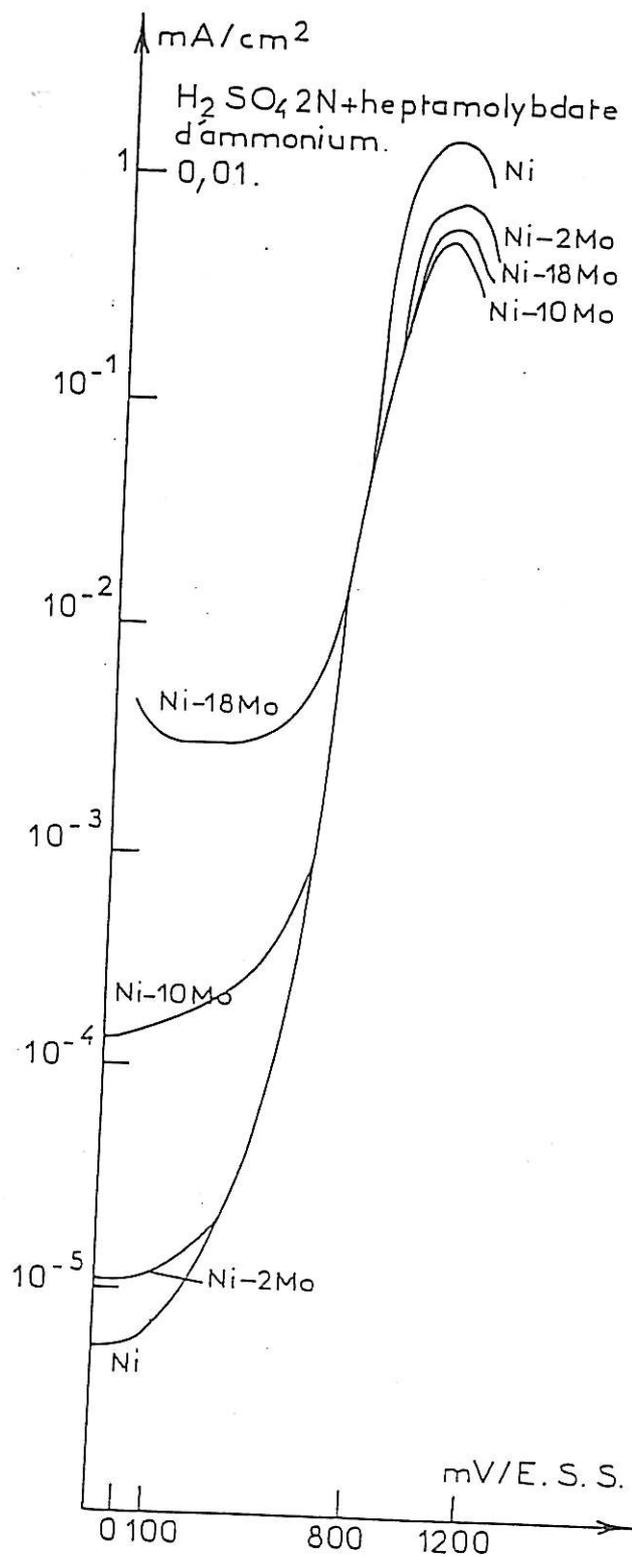


Figure III-6 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de passivité dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0.01M.

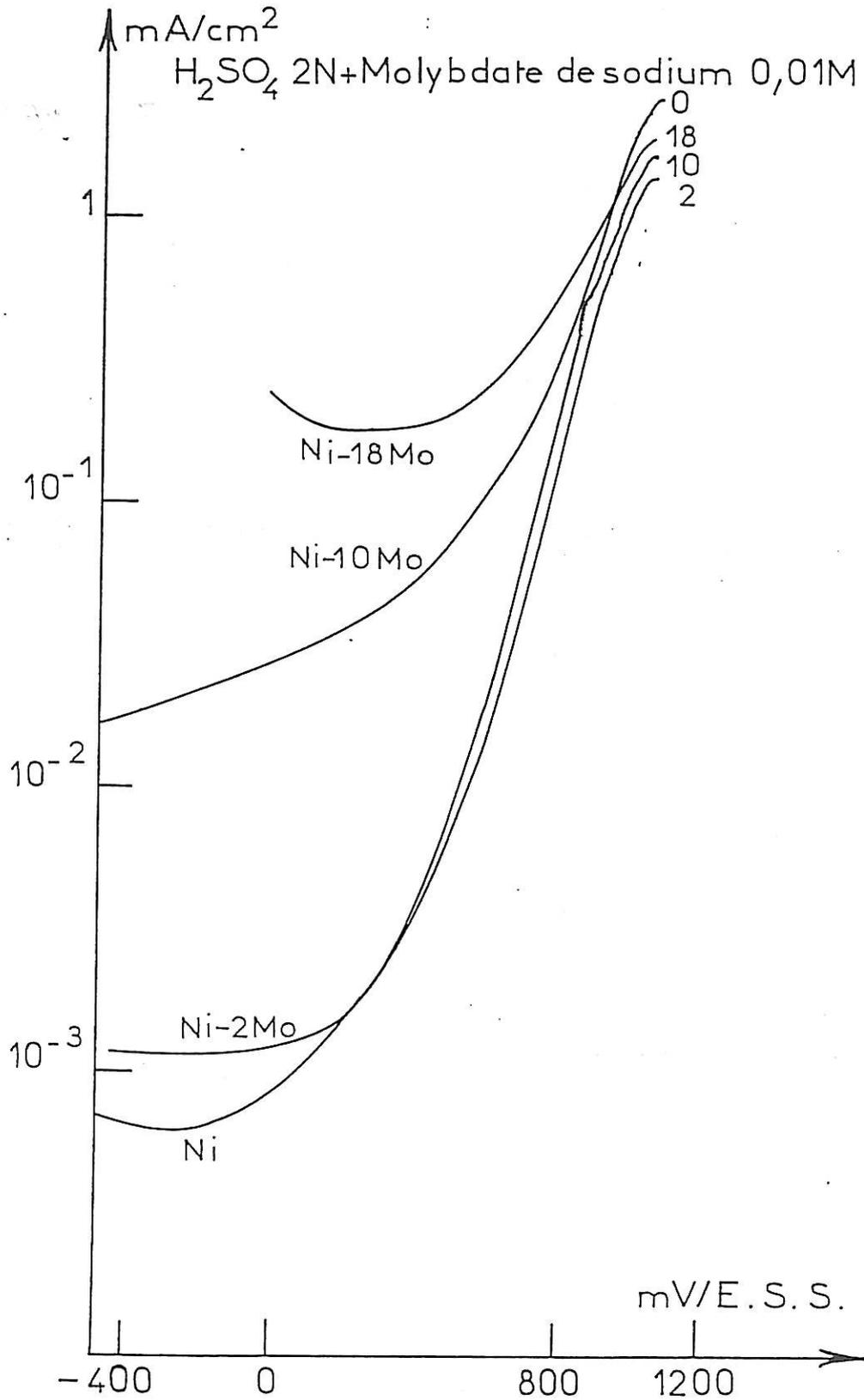


Figure III-7 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de passivité dans la solution sulfurique de molybdate de sodium 0.01M

Tableau b₆ :

| H ₂ SO ₄ 2N + molybdate de sodium 0.01M | Courant minimum (mA/cm ²) | Potentiel minimum (mV/ESS) | K passivité |
|---|--|-------------------------------|----------------|
| Ni | 6 10 ⁻⁴ | -250 | 0.35 |
| Ni-2Mo | 1.2 10 ⁻³ | -200 | 0.5 |
| Ni-10Mo | 1.7 10 ⁻² | -500 | 1.3 |
| Ni-18Mo | 1.8 10 ⁻¹ | 200 | 1.4 |

L'effet le plus spectaculaire est obtenu avec le polyanion heptamolybdate. Les courants de passivité sont diminués d'un rapport 10³ pour les alliages et d'un rapport 10⁵ pour le nickel pur. L'effet de l'anion molybdate est beaucoup moins marqué, de plus, il ne serait inhibiteur que pour les faibles teneurs en molybdène.

L'heptamolybdate d'ammonium joue donc le rôle d'inhibiteur de corrosion pour tous les alliages.

L'action inhibitrice marquée de l'heptamolybdate d'ammonium doit-elle être attribuée aux polyanions molybdates ou aux cations ammonium présents dans la solution? La question reste posée, c'est pourquoi nous avons jugé bon d'étudier son influence séparément par addition dans la solution sulfurique de sulfate d'ammonium 0.01M.

b₅ - Solution sulfurique de sulfate d'ammonium

Sur la figure III-8 est reportée l'évolution des courbes courant-tension pour tous les matériaux dans la solution sulfurique de sulfate d'ammonium.

Les valeurs des courants et des potentiels concernant le minimum passif sont reportées dans le tableau b₇. Les courants de passivité ont augmenté avec l'apport de sulfate d'ammonium dans la solution.

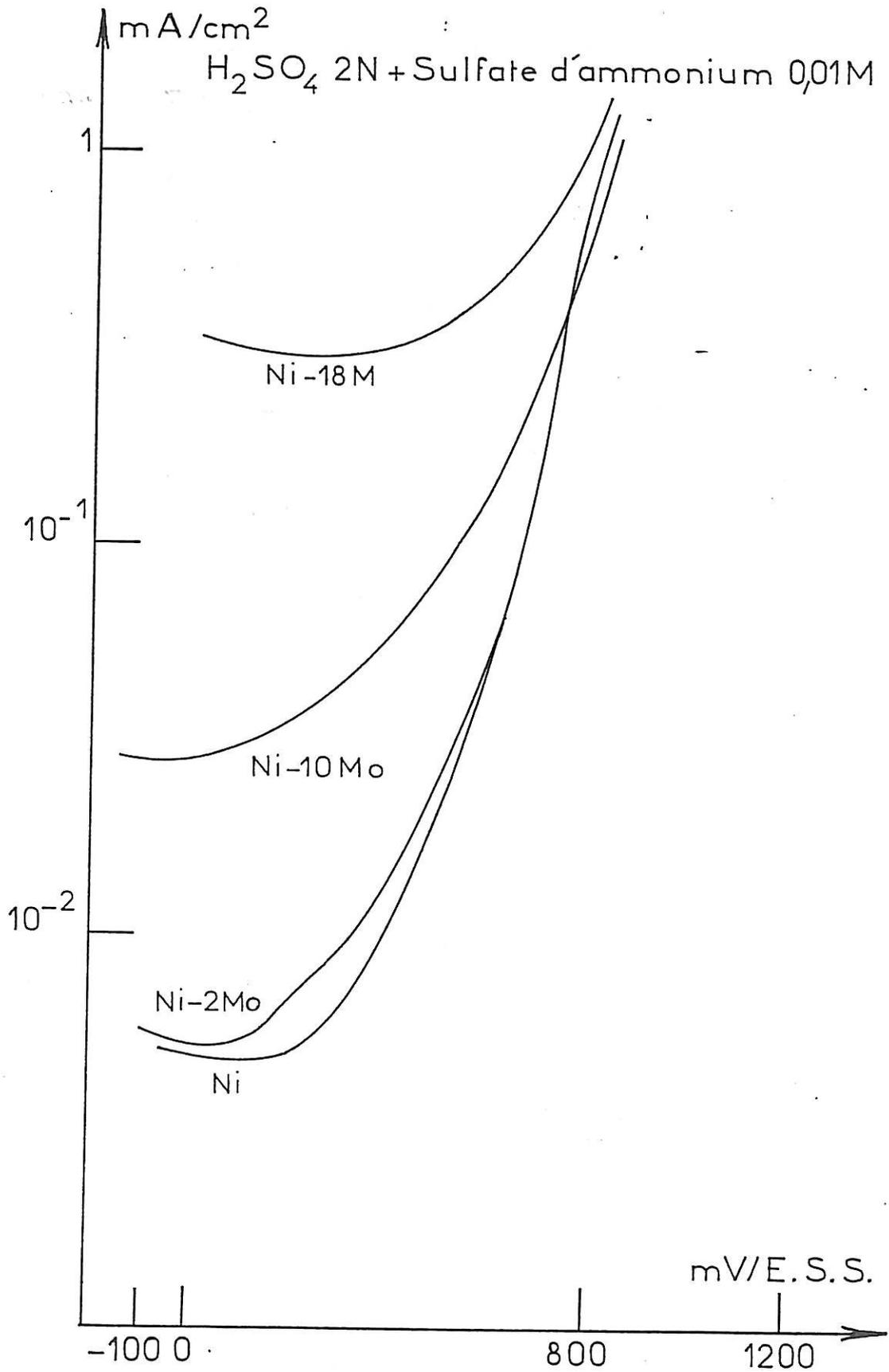


Figure III-8 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de passivité dans la solution sulfurique de sulfate d'ammonium 0.01M.

Tableau b7 :

| H ₂ SO ₄ 2N + sulfate d'ammonium 0.01M | Courant minimum (mA/cm ²) | Potentiel minimum (mV/ESS) | K passivité |
|--|---------------------------------------|----------------------------|-------------|
| Ni | 4.8 10 ⁻³ | 200 | 2.8 |
| Ni-2Mo | 5.1 10 ⁻³ | 100 | 2.1 |
| Ni-10Mo | 2.5 10 ⁻² | 0 | 1.9 |
| Ni-18Mo | 2.8 10 ⁻¹ | 300 | 2.2 |

Sur ce tableau, nous voyons que, avec ajout de sulfate d'ammonium, les courants de passivité du nickel et de ses alliages au molybdène sont beaucoup plus importants que dans la solution d'heptamolybdate d'ammonium et même que dans la solution sulfurique de base. L'ammonium apporté sous forme de sulfate est donc accélérateur de corrosion alors que, sous forme d'heptamolybdate d'ammonium, il est inhibiteur. Les effets enregistrés ne dépendent donc pas du cation ammonium mais de l'anion SO₄²⁻ et du polyanion heptamolybdate (Mo₇O₂₄)⁶⁻.

b₆ : Synthèse

En résumé, quelle que soit la solution utilisée, les courants de passivité augmentent toujours avec la teneur de molybdène dans la matrice : rapport 100 dans l'acide pur, rapport 1000 avec ajout d'oxyde de molybdène dans la solution entre le nickel pur et le Ni-18Mo.

Les solutions contenant l'acide molybdique ou de l'acide molybdophosphorique tendent à rendre le film moins protecteur.

Nous utilisons le terme "dépassivation" pour décrire l'augmentation du courant minimum de passivité comparé à la solution de référence, ce qui ne sous-entend pas que l'addition de ces espèces chimiques in-situ, après passivation dans la solution de référence aurait un effet comparable.

L'ajout de MoO₃ n'a d'effet que sur les fortes teneurs en molybdène en matrice (Ni-10Mo et Ni-18Mo). Inversement, l'acide molybdophosphorique

accélère la dissolution de façon très marquée dans le cas du nickel pur et du Ni-2Mo et de façon plus modérée dans le cas des teneurs supérieures (Ni-10Mo et Ni-18Mo).

L'acide phosphorique reste sans effet vis à vis des courants de passivité observés.

Les ions molybdates sont passivants mais c'est le polyanion heptamolybdate qui a l'effet le plus spectaculaire: les courants passifs des alliages sont diminués d'environ un rapport 10^3 ; pour le nickel pur, c'est même un rapport 10^5 qui est enregistré.

Evolution des potentiels minimum de passivité

La figure III- 9 présente la variation de la position du potentiel minimum passif en fonction de la teneur en molybdène de l'alliage et dans toutes les solutions.

Dans chacune des solutions, la position du potentiel minimum passif de l'alliage Ni-18%Mo est toujours plus anodique que celui des autres alliages. Ce potentiel n'est pas décalé quand on ajoute du sulfate d'ammonium dans la solution d' H_2SO_4 2N. Tous les autres apports de molybdène par la solution entraînent le même décalage de 100mV vers les potentiels cathodiques.

Rappelons que la position en potentiel de ce minimum est la résultante de deux phénomènes. Elle dépend, d'une part, de la position de la montée transpassive et, d'autre part, du niveau du courant passif.

Par exemple, la double vague transpassive est à l'origine, dans l'acide molybdique, du fort déplacement du potentiel minimum jusqu'à -500mV/ESS pour le nickel pur. Dans ce même milieu, les courants de passivité, étant croissants avec le molybdène de l'alliage, la résultante en est un moindre décalage du potentiel minimum avec le molybdène.

L'interprétation des déplacements de ce potentiel reste très délicate, elle est liée à des phénomènes de début de transpassivité difficiles à préciser à l'heure actuelle.

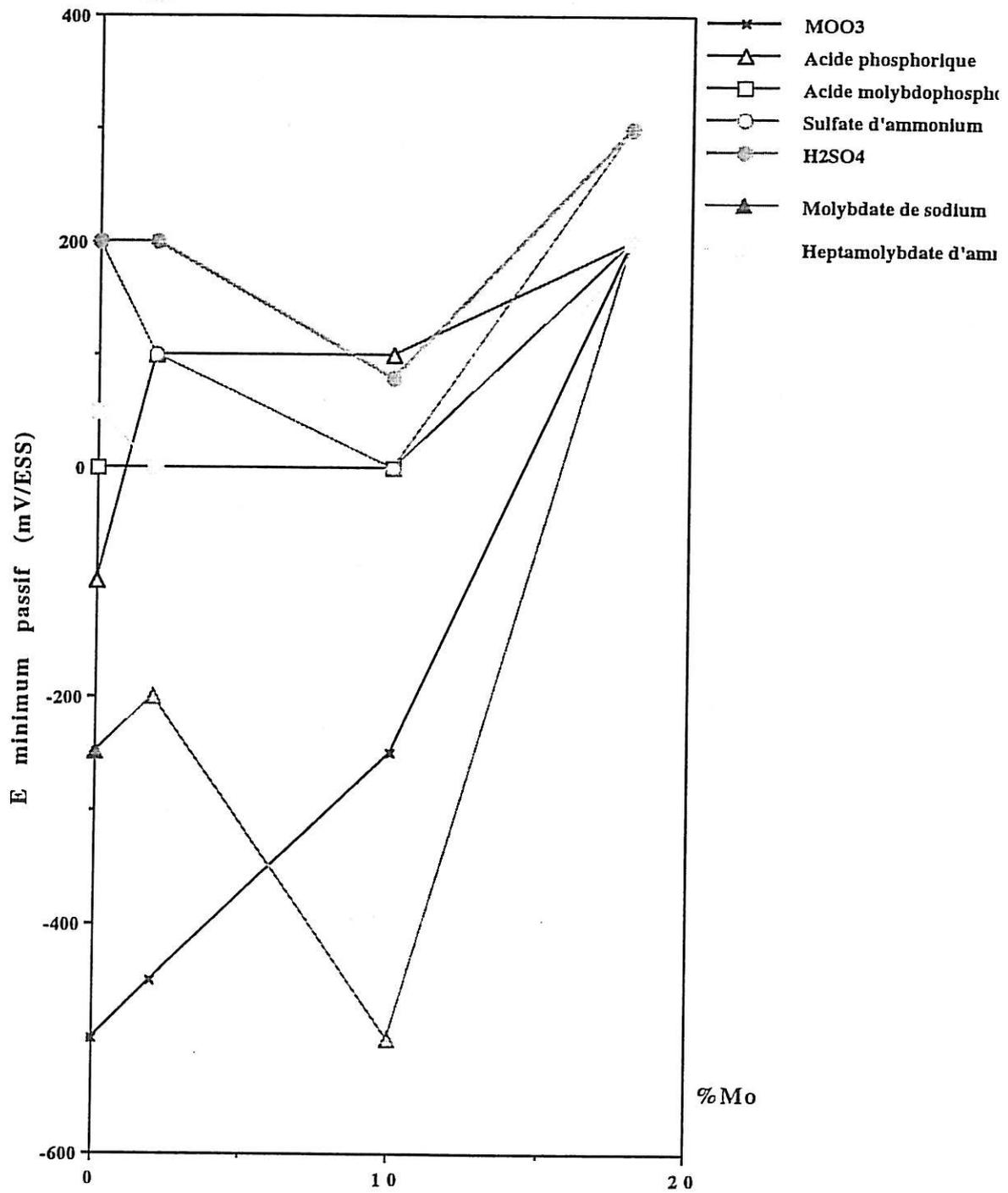


Figure III-9 : Variation du potentiel minimum passif en fonction du pourcentage de molybdène dans l'alliage

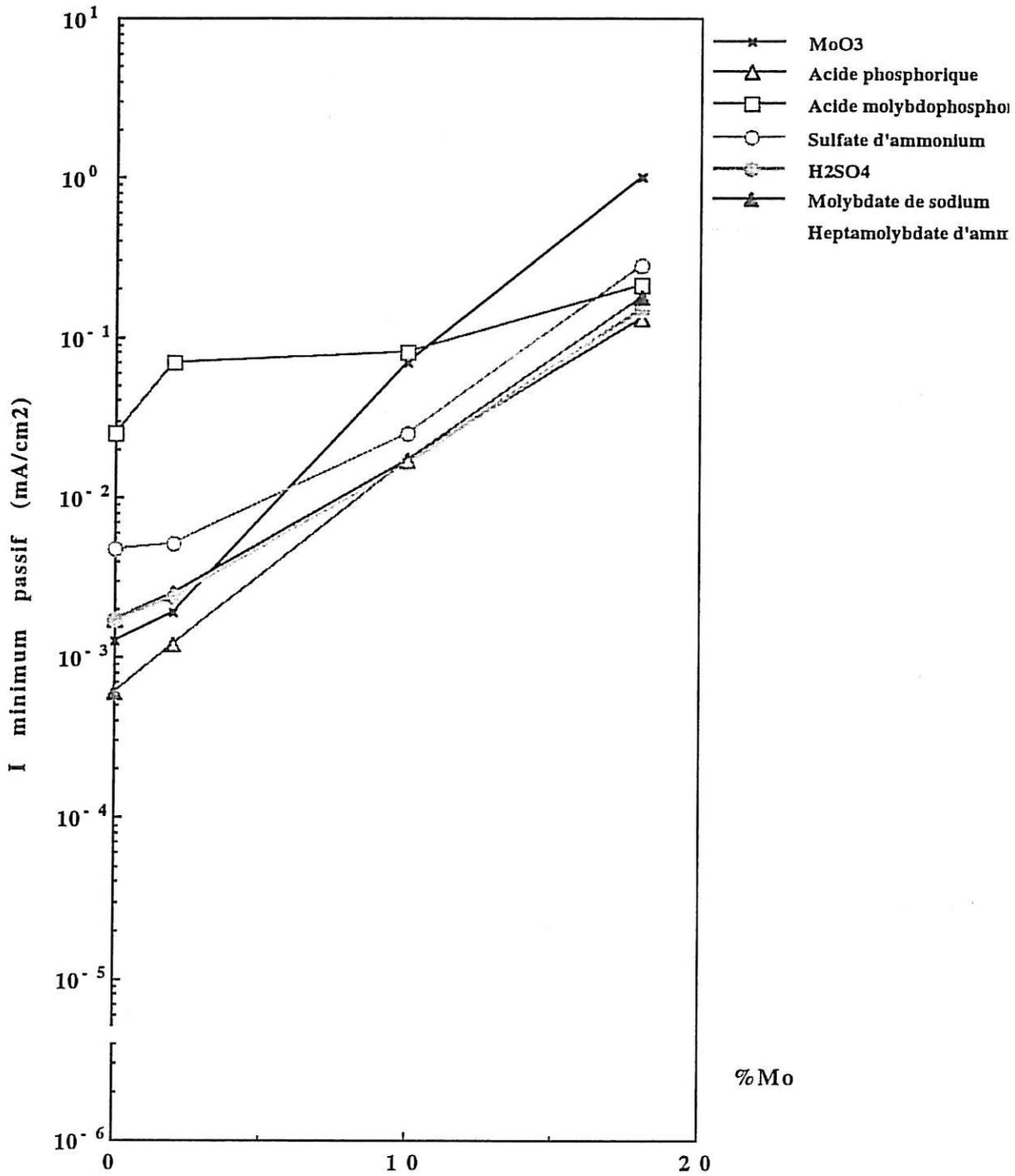


Figure III-10 : Variation du courant minimum passif en fonction du pourcentage de molybdène dans l'alliage.

Evolution des courants minimum de passivité

La figure III-10 présente la variation de la densité de courant du minimum passif en fonction de la teneur en molybdène dans l'alliage dans toutes les solutions.

La courbe relative à la solution d'acide sulfurique partage les différentes solutions en deux catégories: celles pour lesquelles les densités de courant minimum restent, pour quasiment toutes les teneurs en molybdène, en dessous des densités de courant enregistrées dans la solution d'acide sulfurique de base. C'est le cas du molybdate de sodium et beaucoup plus nettement de l'heptamolybdate d'ammonium. Ces deux produits ont déjà été qualifiés d'inhibiteurs. La deuxième catégorie concerne tous les autres apports qui entraînent un courant minimum supérieur au courant minimum dans la solution sulfurique de base avec une amplitude plus ou moins marquée selon la teneur en molybdène de l'alliage. On peut donc classer dans la catégorie des "dépassivants" par ordre d'effet moyen croissant: le sulfate d'ammonium, l'acide molybdique puis l'acide molybdophosphorique.

L'acide phosphorique n'entraîne pas de variation du courant minimum passif par rapport à H_2SO_4 de base. Pourtant, on enregistre un déplacement du potentiel minimum passif vers des valeurs plus cathodiques dans cette solution. Ce décalage doit donc être entièrement dépendant des phénomènes transpassifs.

c - Le domaine de dissolution transpassive

Les couches passives continuent à se former, mais elles sont vite concurrencées par la réaction de dissolution du domaine transpassif. Ainsi, après le minimum de passivité, atteint pour une tension de -0.5 à 0.6V/ESS, suivant la nature de la solution, les courbes croissent rapidement et atteignent leur maximum pour une tension de 1V/ESS et 1.1V/ESS. Nous sommes en transpassivité.

c₁ - Solution sulfurique H_2SO_4 2N

Les courbes de polarisation obtenues, pour les échantillons de nickel et nickel-molybdène dans l'acide sulfurique sont reportées figure III-11. Nous pouvons distinguer trois zones :

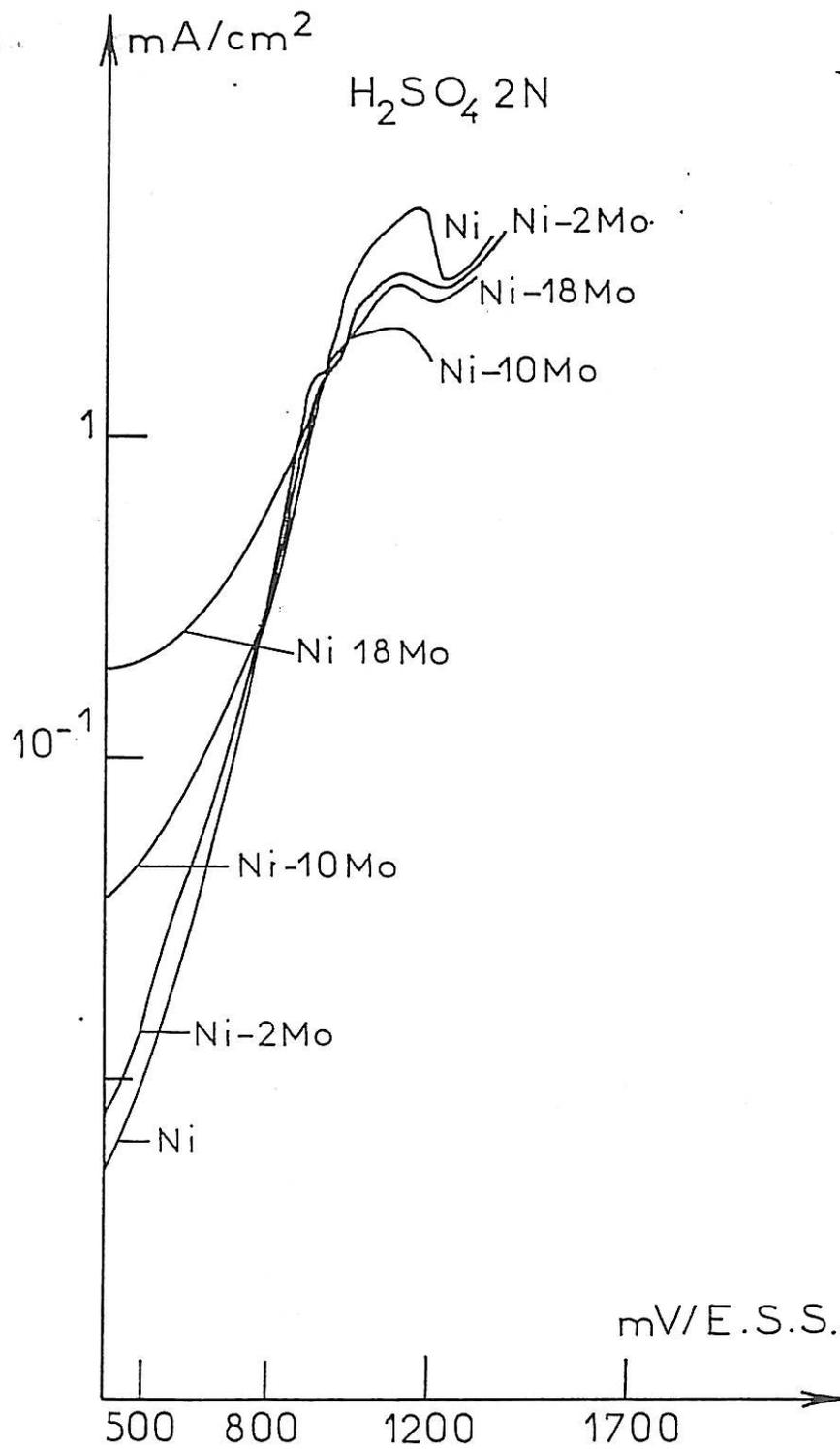


Figure III-11 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de transpassivité dans la solution sulfurique de base.

- Première zone: Le courant de dissolution transpassive atteint une valeur maximale pour une tension qui se situe aux environs de 1.1V/ESS à 1.15V/ESS suivant la nature de l'alliage.

- Deuxième zone: le courant diminue pour atteindre un minimum: c'est la passivité secondaire.

- Troisième zone: le dégagement d'oxygène devient prépondérant; le courant croît de nouveau. Dans la solution sulfurique de référence, il faut noter que les quatre courbes courant-tension se croisent en un potentiel particulier de 0.8V/ESS.

Dans le tableau c₁, nous avons reporté les valeurs caractéristiques du courant et du potentiel du maximum transpassif pour chacun des matériaux étudiés et rappelé, à titre indicatif, la valeur du courant correspondant à un potentiel de fin de passivité (0.5V/ESS). Nous portons aussi la valeur du rapport K transpassivité défini comme suit: En transpassivité, on définit le rapport K transpassivité qui caractérise une solution et un alliage par le rapport du courant maximum transpassif dans cette solution sur le même courant du même alliage dans la solution sulfurique de base. Ce rapport caractérise l'effet inhibiteur ou catalyseur de la solution dans ce domaine.

Tableau c₁ :

| H ₂ SO ₄ 2N | Courant maximum mA/cm ² | Potentiel maximum mV/ESS | Courant à 500mV/ESS |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| Ni | 5 | 1150 | 10 ⁻² |
| Ni-2Mo | 3.3 | 1125 | 1.4 10 ⁻² |
| Ni-10Mo | 2.2 | 1100 | 5 10 ⁻² |
| Ni-18Mo | 3 | 1125 | 2 10 ⁻¹ |

Il apparaît clairement que contrairement à l'effet observé en passivité, à savoir l'augmentation du courant avec la teneur en molybdène de la matrice, les courants transpassifs diminuent avec le molybdène (dans un

rapport 2 entre le nickel pur et le Ni-10Mo au pic transpassif). L'alliage Ni-18Mo se particularise par une courbe de dissolution dans ce domaine très voisine de celle de Ni-2Mo.

Les potentiels du pic transpassif se décalent très légèrement vers une valeur moins noble quand la teneur en molybdène augmente dans l'alliage.

c₂ - Solutions sulfuriques d'heptamolybdate d'ammonium et de molybdate de sodium

Examinons d'abord ce qui se passe lors de l'apport du molybdène par la solution sous forme heptamolybdate ou sous forme molybdate.

Sur la figure III-12 et III-13, nous avons reporté les courbes courant-tension dans les deux solutions d'heptamolybdate d'ammonium et de molybdate de sodium respectivement des quatre matériaux.

Nous remarquons l'influence bénéfique de l'addition de 0.01M de molybdate dans la solution. Les courants transpassifs diminuent pour tous les échantillons par rapport à la solution sulfurique de référence. L'effet inhibiteur de l'heptamolybdate d'ammonium, déjà noté en passivité, est beaucoup plus marqué que celui du molybdate de sodium. Remarquons qu'autour de 0.8V/ESS, dans l'heptamolybdate d'ammonium, tous les alliages se dissolvent à la même vitesse. Ce sont donc les ions de la solution qui imposent la cinétique plus que la teneur en molybdène de la matrice. De la même façon, au voisinage du pic transpassif, les matériaux se différencient peu. Les courants varient, cependant, légèrement en fonction de la teneur en molybdène dans la matrice dans le même sens que dans la solution sulfurique de référence. L'apport de molybdate de sodium entraîne le même type de variation des courants de dissolution mais les différentes teneurs en molybdène ont un comportement plus individualisé. Les tableaux c₂ et c₃ donnent les valeurs caractéristiques des potentiels et courants maximum dans ces deux solutions ainsi que le coefficient "K transpassivité" :

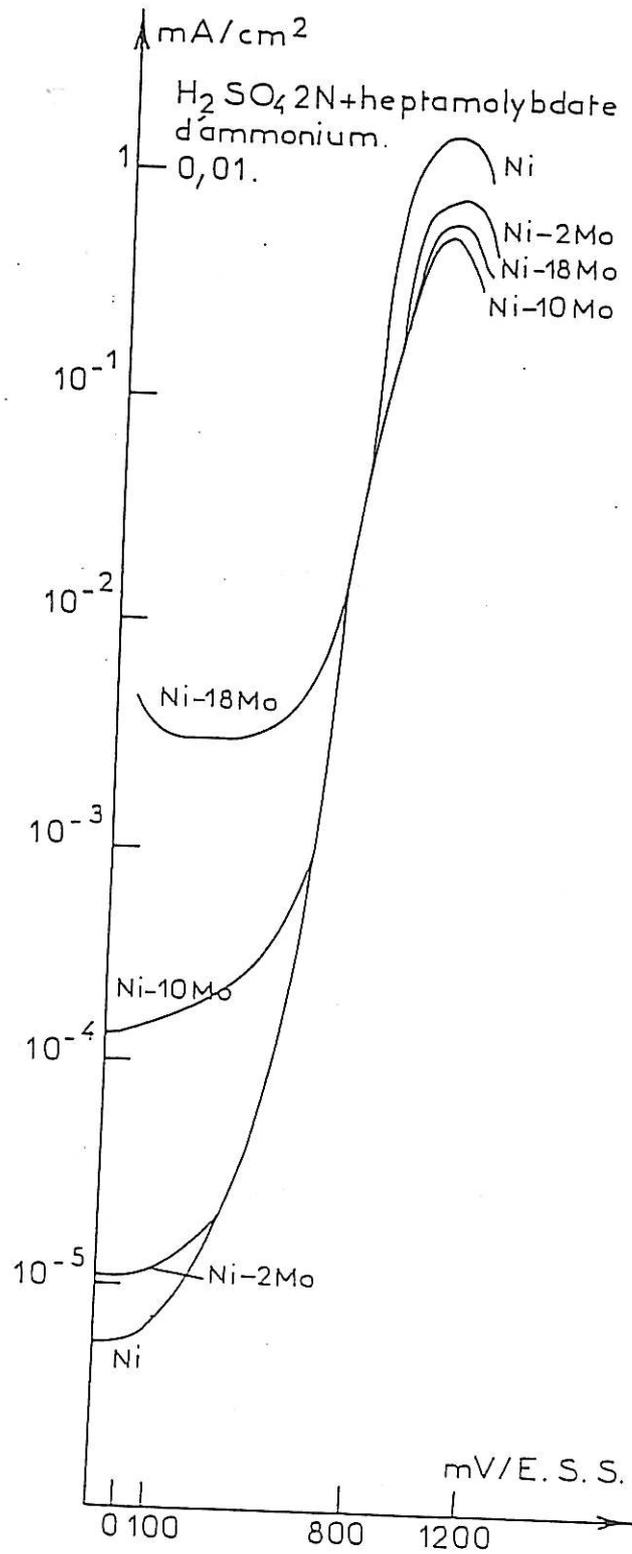


Figure III-12 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de transpassivité dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0.01M.

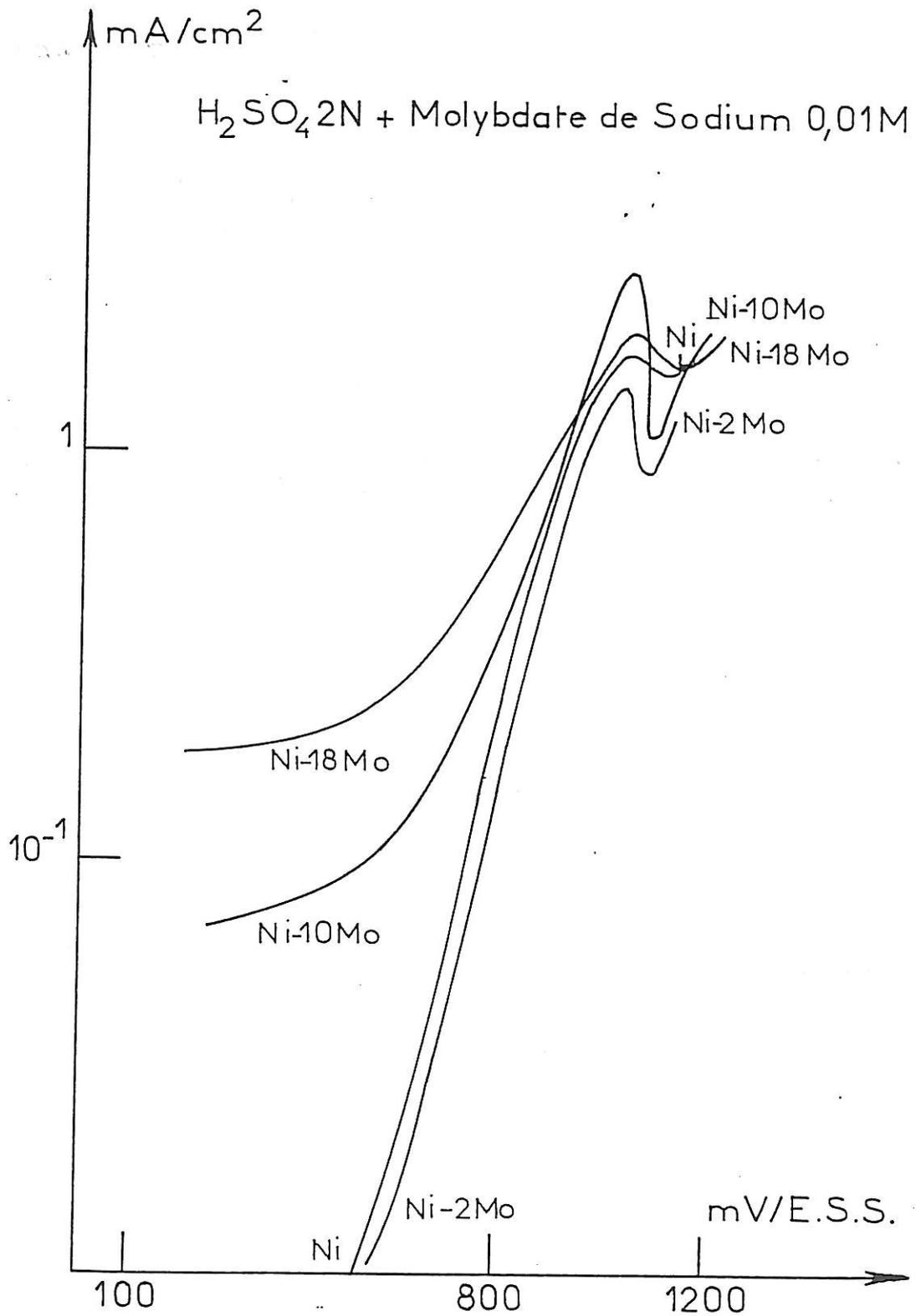


Figure III-13 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de transpassivité dans la solution sulfurique de molybdate de sodium 0.01M.

Tableau c₂ :

| H ₂ SO ₄ 2N + heptamolyb- date d'ammonium 0.01M | Courant maximum mA/cm ² | Potentiel maximum mV/ESS | Courant à 500mV/ESS | K transpassivité |
|---|--|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| Ni | 1,3 | 1050 | 1.5 10 ⁻⁴ | 0.3 |
| Ni-2Mo | 0.65 | 1000 | 1.5 10 ⁻⁴ | 0.2 |
| Ni-10Mo | 0.4 | 1000 | 9 10 ⁻⁴ | 0.2 |
| Ni-18Mo | 0.5 | 1050 | 2.2 10 ⁻³ | 0.2 |

Tableau c₃ :

| H ₂ SO ₄ 2N + molybdate de sodium 0.01M | Courant maximum mA/cm ² | Potentiel maximum mV/ESS | Courant à 500mV/ESS | K transpassivité |
|---|--|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| Ni | 2.7 | 1050 | 10 ⁻² | 0.5 |
| Ni-2Mo | 1.4 | 1050 | 9.10 ⁻³ | 0.6 |
| Ni-10Mo | 1.7 | 1050 | 9.10 ⁻² | 0.6 |
| Ni-18Mo | 1.9 | 1050 | 2.10 ⁻¹ | 0.5 |

Les potentiels des pics transpassifs sont toujours aux environs de 1V/ESS et 1.05V/ESS mais ils sont indépendants de la nature de l'alliage dans le cas de la solution de molybdate de sodium. Les courbes $I = f(V)$ ne se croisent pas sauf pour Ni-10Mo qui a le maximum transpassif le plus élevé. En fait, ces potentiels varient peu avec la nature de l'alliage mais sont plutôt fonction de la nature de la solution d'heptamolybdate, qui les a rendus légèrement moins nobles par rapport à la solution de H₂SO₄ 2N de base.

c₃ - Solutions sulfuriques d'acide molybdique et d'acide molybdophosphorique

Sur les figures III-14 et III-15, nous avons regroupé les courbes courant-tension dans les solutions contenant MoO₃ et avec acide molybdophosphorique respectivement.

L'apport de molybdène sous cette forme dans la solution accélère la dissolution du nickel pur ou dopé en molybdène. Tous les courants de transpassivité ont augmenté par rapport à la solution sulfurique de base. Cette augmentation est très importante dans le cas de l'acide molybdique MoO₃. Le courant passe par exemple de 5 à 40mA/cm² pour le nickel pur. La différence est beaucoup moins importante dans le cas de la solution d'acide molybdophosphorique cependant les courants augmentent. Comme précédemment, les tableaux c₄ et c₅ réunissent les valeurs de I_{max} et de E_{max} du maximum transpassif pour les apports d'acide molybdique et d'acide molybdophosphorique respectivement dans la solution:

Tableau c₄ :

| H ₂ SO ₄ 2N + MoO ₃ 0.01M | Courant maximum mA/cm ² | Potentiel maximum mV/ESS | Courant à 500mV | K transpassivité |
|---|--|--------------------------------|--------------------|---------------------|
| Ni | 40 | 1050 | 0.12 | 8 |
| Ni-2Mo | 25 | 1050 | 0.1 | 7.6 |
| Ni-10Mo | 15 | 1050 | 0.3 | 6.8 |
| Ni-18Mo | 19 | 1050 | 1.2 | 6.3 |

Le coefficient "K_{transpassivité}", de valeur moyenne 7, est comparable au coefficient "K_{passivité}" de valeur moyenne identique mais seulement pour les fortes teneurs en molybdène Ni-10Mo et Ni-18Mo dans le domaine passif.

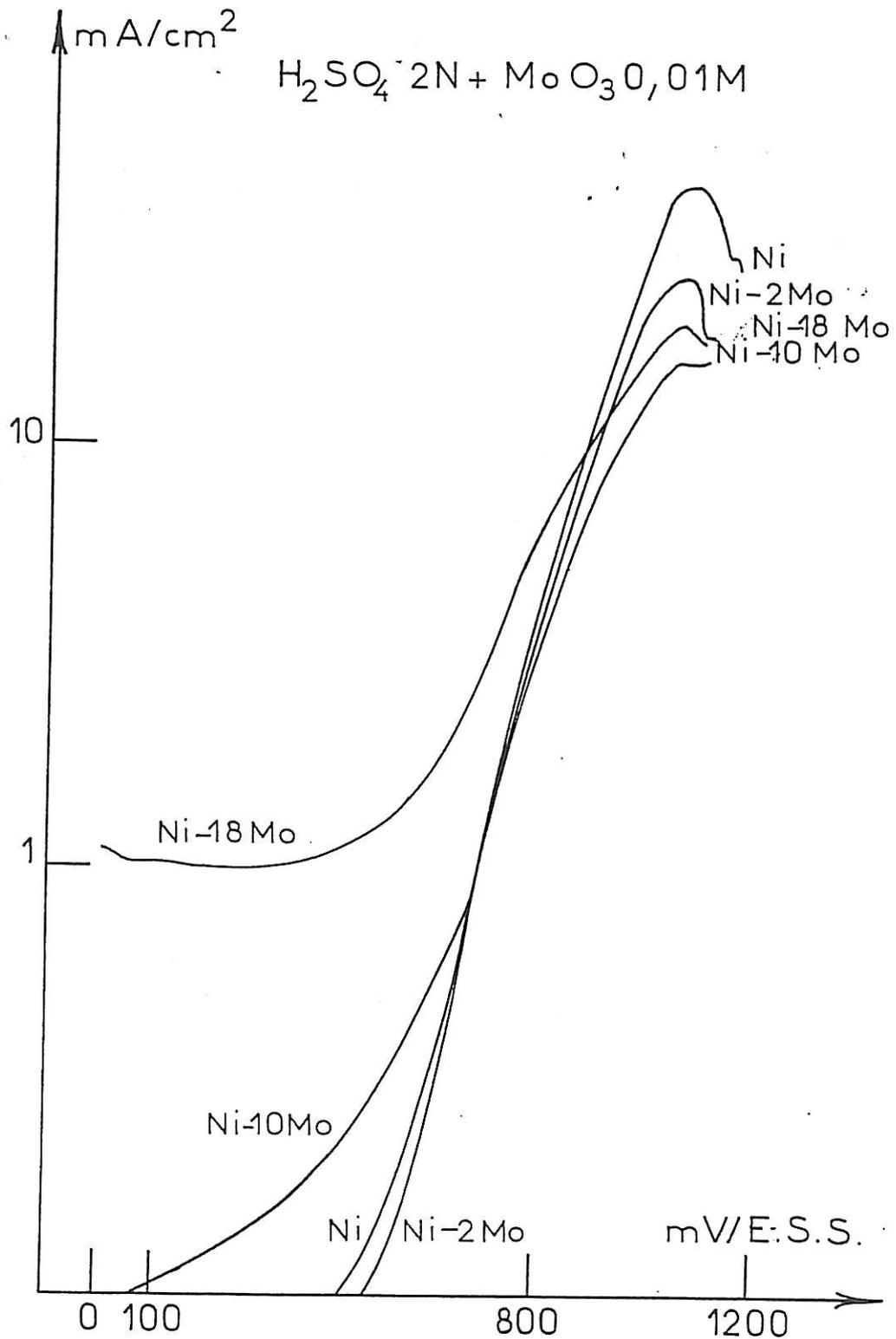


Figure III-14 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de transpassivité dans la solution sulfurique d'oxyde de molybdène 0.01M.

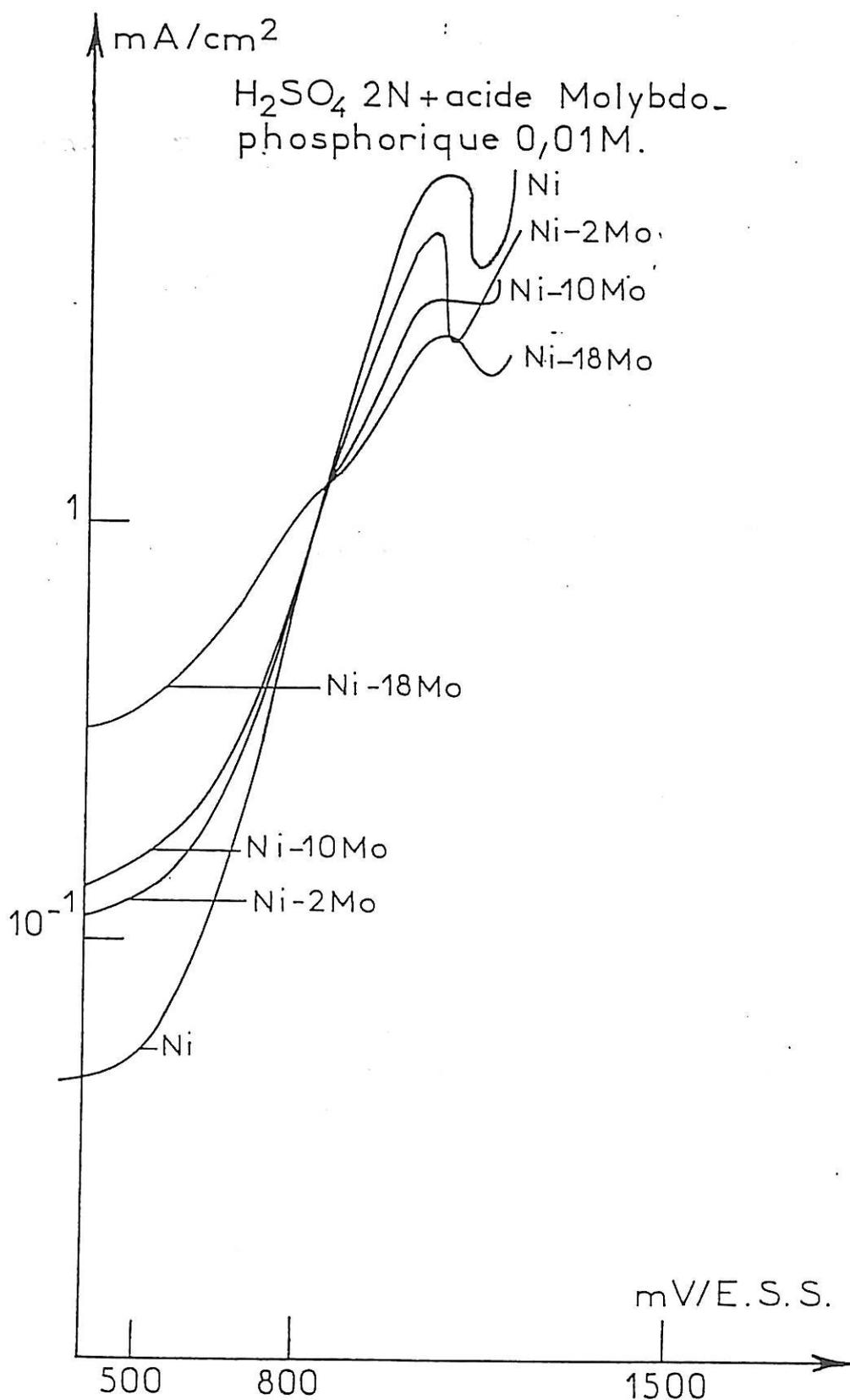


Figure III-15 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de transpassivité dans la solution sulfurique d'acide molybdophosphorique 0.01M.

Tableau c₅ :

| H ₂ SO ₄ 2N + acide molybdo- phosphorique 0.01M | Courant maximum mA/cm ² | Potentiel maximum mV/ESS | Courant à 500mV/ESS | K transpassivité |
|--|--|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| Ni | 7 | 1070 | 5.4 10 ⁻² | 1.4 |
| Ni-2Mo | 5 | 1050 | 1.2 10 ⁻¹ | 1.5 |
| Ni-10Mo | 3.5 | 1020 | 1.5 10 ⁻¹ | 1.6 |
| Ni-18Mo | 2.8 | 1050 | 3.5 10 ⁻¹ | 0.9 |

Le potentiel du pic transpassif (1.05V/ESS) dans l'acide molybdique est indépendant de l'alliage. Dans l'acide molybdophosphorique, il reste compris entre 1.02V/ESS et 1.07V/ESS et semble se déplacer vers les potentiels moins nobles avec la teneur en molybdène jusqu'à 10%. Le Ni-18Mo est toujours singulier dans son comportement: son potentiel de pic transpassif est le même que celui du Ni-2Mo. Nous constatons que l'augmentation de concentration de molybdène dans la matrice dans la solution sulfurique d'acide molybdophosphorique se traduit par une diminution des courants de transpassivité.

c₄ - Solution sulfurique d'acide phosphorique

Considérons maintenant l'effet de l'incorporation d'acide phosphorique en quantité 0.01M dans la solution sulfurique sur la transpassivité afin de mettre en évidence l'action spécifique de l'ion H₂PO₄⁻ dans la solution molybdophosphorique précédente.

Sur la figure III-16, nous avons reporté les courbes courant-tension du nickel et des alliages nickel-molybdène dans ce milieu.

Nous pouvons remarquer que le pic de courant transpassif est, pour tous les échantillons, légèrement supérieur à celui enregistré dans l'acide sulfurique de base. Cet effet doit être dû à l'anion phosphorique de la solution. Nous en tiendrons compte lors de l'interprétation des résultats concernant la solution d'acide molybdophosphorique où nous avons

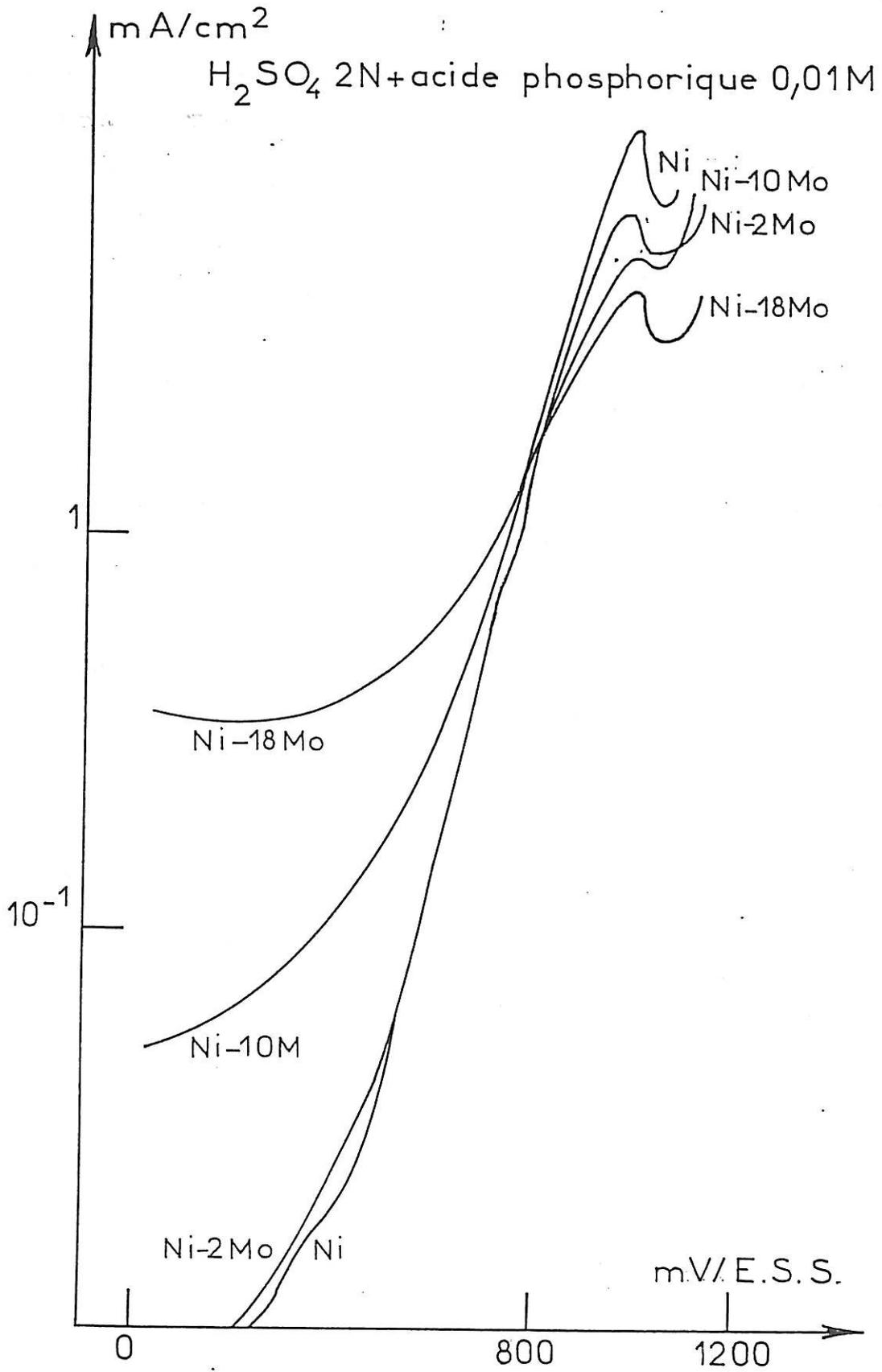


Figure III-16 : Courbes stationnaires intensité - potentiel dans le domaine des potentiels de transpassivité dans la solution sulfurique d'acide phosphorique 0.01M.

remarqué une augmentation des courants transpassifs. Les potentiels des pics transpassifs des matériaux sont identiques et sont tous égaux à 1V/ESS et sont décalés de plus de 100mV vers les potentiels cathodiques par rapport à ceux enregistrés dans l'acide sulfurique de base. Le tableau c₆ illustre ces variations:

Tableau c₆ :

| H ₂ SO ₄ 2N + acide phosphorique 0.01M | Courant maximum mA/cm ² | Potentiel maximum mV/ESS | Courant à 500mV/ESS | K transpassivité |
|---|--|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| Ni | 11 | 1000 | 4.5 10 ⁻² | 2.2 |
| Ni-2Mo | 6.5 | 1000 | 5 10 ⁻² | 2 |
| Ni-10Mo | 5 | 1000 | 1.8 10 ⁻¹ | 1.9 |
| Ni-18Mo | 4.2 | 1000 | 4.5 10 ⁻¹ | 1.7 |

Ce décalage du pic transpassif peut expliquer le décalage dans le même sens du potentiel minimum passif dans le même milieu. L'anion H₂PO₄⁻ a un effet catalyseur en transpassivité alors qu'il reste neutre vis à vis des courants de passivité, (K_{passivité} =1).

c₅ - Solution sulfurique de sulfate d'ammonium

La solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium contient aussi le cation ammonium. Ceci nous entraîne à examiner son influence spécifique par une étude des courbes courant-tension dans la solution sulfurique de sulfate d'ammonium. Sur la figure III-17, nous reportons les courbes courant-tension en transpassivité dans cette solution. En comparant les courants de transpassivité et surtout le pic transpassif dans les deux solutions sulfuriques avec 0.01M de sulfate d'ammonium, nous remarquons que l'addition de ce produit à H₂SO₄ 2N a entraîné une légère augmentation des courants. Or l'heptamolybdate baisse les courants transpassifs. L'augmentation du courant dans ce cas serait due à l'addition supplémentaire

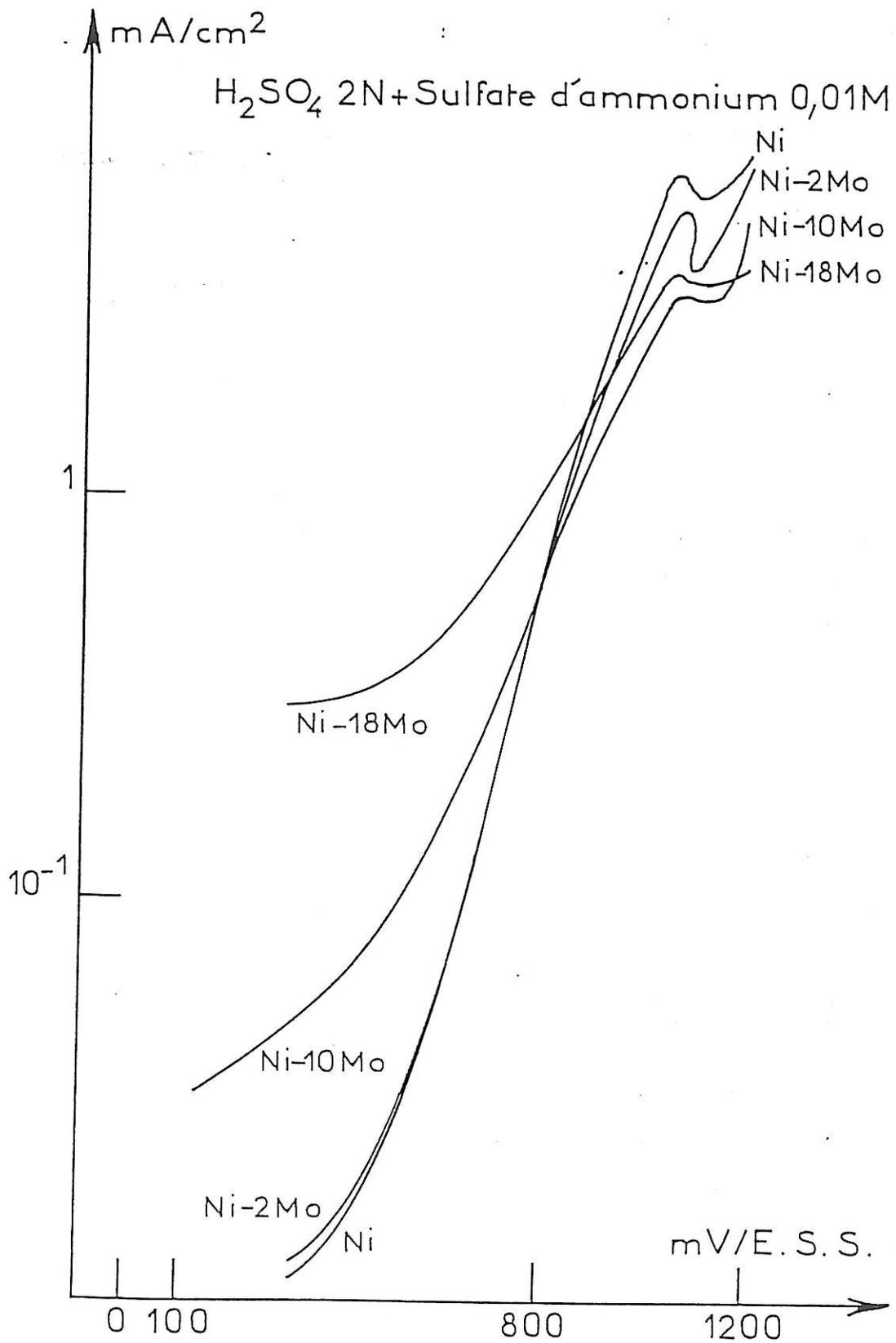


Figure III-17 : Courbes stationnaires intensité-potentiel dans le domaine des potentiels de transpassivité dans la solution sulfurique de sulfate d'ammonium 0.01M.

d'ions sulfate. C'est ce que nous discuterons plus en détail dans le chapitre discussion et interprétations.

Le tableau c7 donne les valeurs caractéristiques des courants et potentiels maximum transpassifs dans la solution de sulfate d'ammonium.

Tableau c7 :

| H ₂ SO ₄ 2N + sulfate d'ammonium 0.01M | Courant maximum mA/cm ² | Potentiel maximum mV/ESS | Courant à 500mV/ESS | K transpassivité |
|---|--|--------------------------------|------------------------|---------------------|
| Ni | 6 | 1050 | 2.5 10 ⁻² | 1.2 |
| Ni-2Mo | 5 | 1050 | 2.8 10 ⁻² | 1.5 |
| Ni-10Mo | 3.2 | 1070 | 9 10 ⁻² | 1.5 |
| Ni-18Mo | 3.5 | 1050 | 3.5 10 ⁻¹ | 1.2 |

Dans ce tableau, nous voyons que l'augmentation des courants est en moyenne de 30% dans cette solution par rapport à l'acide sulfurique de base. L'effet de 0.01 mole supplémentaire de sulfate d'ammonium dans la solution n'est donc pas négligeable.

Les potentiels des pics transpassifs restent inchangés en fonction de l'alliage sauf pour le Ni-10Mo où le potentiel augmente légèrement de 0.02V/ESS. Par contre, ils sont tous plus cathodiques que dans H₂ SO₄ 2N.

c6 : Synthèse

Afin de mieux analyser l'ensemble de ces résultats, nous avons reporté dans la figure III-18, la courbe du maximum de potentiel transpassif en fonction de la teneur en molybdène de l'alliage dans les différentes solutions.

Dans la solution sulfurique de base, le potentiel du maximum transpassif se déplace très légèrement vers les potentiels cathodiques quand la teneur en molybdène augmente dans le métal jusqu'à 10%. Le potentiel

E maximum transpassif (V/ESS)

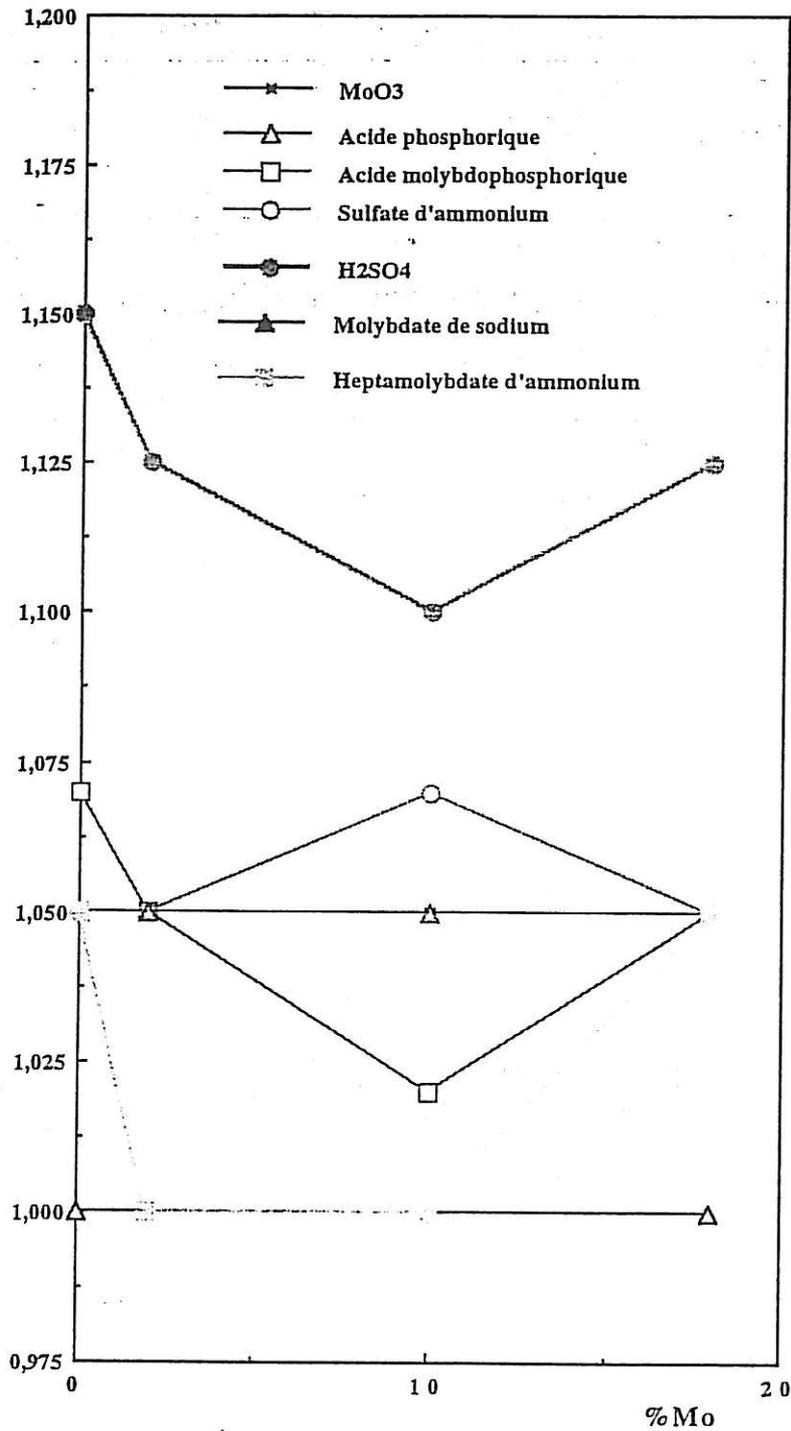


Figure III-18 : Variation du potentiel maximum transpassif en fonction du pourcentage de molybdène dans la matrice.

correspondant à l'alliage Ni-18Mo est plus anodique que celui du Ni-10Mo sans atteindre cependant celui du nickel pur.

Tous les apports d'ions décalent les courbes vers des potentiels cathodiques. Le plus grand décalage est enregistré dans les solutions sulfuriques d'acide phosphorique et d'heptamolybdate d'ammonium.

De plus, le potentiel du maximum transpassif devient indépendant de la teneur de molybdène dans le métal quand on ajoute de l'acide molybdique, de l'acide phosphorique ou du molybdate de sodium. Ce potentiel est identique (1.05V/ESS) dans les deux solutions sulfuriques d'acide molybdique et de molybdate de sodium. Dans ces trois cas, ce sont les anions de la solution qui imposent le potentiel du maximum transpassif qui ne dépend plus du métal.

Dans le cas des solutions sulfuriques d'acide molybdique et de molybdate de sodium, sont-ce les cations Mo^{6+} et $(\text{MoO}_4)^{2-}$ qui imposent le potentiel de 1.05V/ESS pour tous les alliages?

Les variations de potentiel enregistrées en fonction de la teneur en molybdène dans la matrice sont minimum dans les solutions sulfuriques de sulfate d'ammonium et d'acide molybdophosphorique.

La figure III-19 présente la densité de courant du maximum transpassif en fonction de la teneur en molybdène dans la matrice pour toutes les solutions. Elle illustre bien tous les effets que nous avons analysés avec précision précédemment. La courbe concernant l'acide sulfurique de base sépare les courbes correspondant aux additifs inhibiteurs comme le molybdate de sodium ou, encore mieux, le polyanion $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ sous forme d'heptamolybdate d'ammonium, de celles correspondant aux produits catalyseurs avec, par ordre de densité croissante de courant transpassif, l'apport d'acide molybdophosphorique, de sulfate d'ammonium, d'acide phosphorique et d'acide molybdique.

Par ailleurs, cette figure III-19 met de nouveau en évidence la diminution du courant maximum transpassif quand le molybdène augmente jusqu'à 10% en matrice, quelle que soit la solution. Rappelons que le molybdène du métal a l'effet inverse sur les courants de passivité.

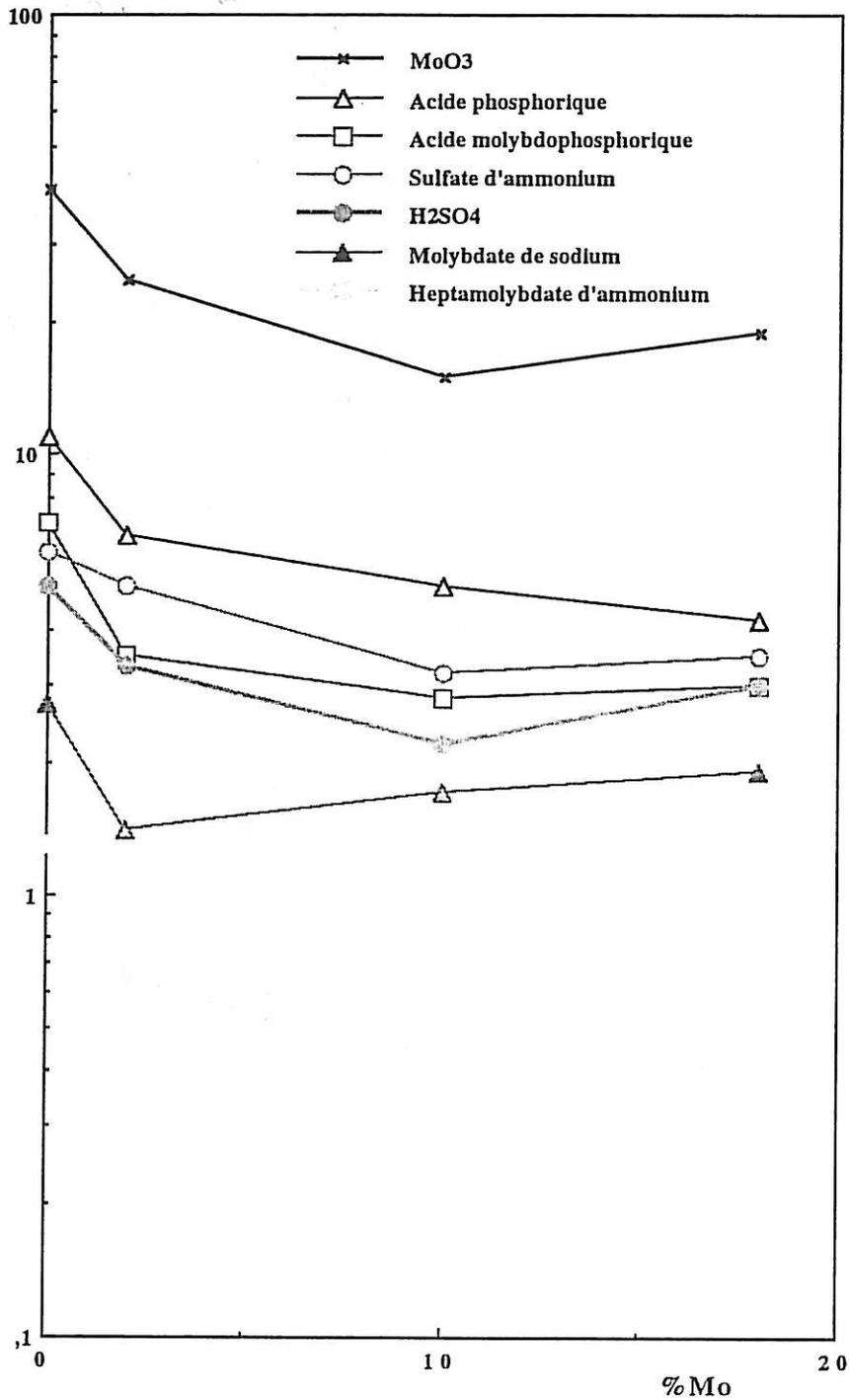
I maximum transpassif (mA/cm²)

Figure III-19 : Variation du courant maximum transpassif en fonction du pourcentage de molybdène dans la matrice

L'acide phosphorique et le sulfate d'ammonium ont été étudiés à titre de contrôle.

Reste donc à comprendre comment les acides molybdique et molybdophosphorique sont catalyseurs de corrosion alors que le molybdate et heptamolybdate sont Inhibiteurs de corrosion.

Ces caractéristiques sont identiques que l'on considère la passivité ou la transpassivité: molybdate et heptamolybdate sont inhibiteurs dans les deux domaines. En ce qui concerne les acides au molybdène, il est plus correct de parler d'action "dépassivante" en passivité et d'action "catalytique" en transpassivité.

Par contre, comment le molybdène provenant de la matrice peut-il avoir une action antagoniste selon qu'il s'agit de courants passifs ou de courants transpassifs?

En transpassivité, il est bien connu qu'à la dissolution générale se superpose une corrosion intergranulaire marquée. C'est pourquoi nous étudierons le rôle du molybdène de la solution ou du métal sur la susceptibilité à la corrosion intergranulaire pour mieux comprendre les phénomènes transpassifs.

Dans le domaine de passivité, nous chercherons des informations supplémentaires en analysant l'épaisseur de la couche passive et en identifiant les différents ions incorporés dans cette couche en utilisant des méthodes d'analyse de surface.

d - corrosion intergranulaire

d₁ - Influence de la structure cristallographique

La mise en oeuvre de méthodes électrochimiques et l'application d'un modèle de dissolution des zones intergranulaires dans le domaine des potentiels transpassifs, plus précisément avant le maximum transpassif, a permis un contrôle rigoureux de la corrosion intergranulaire du nickel et des alliages nickel-molybdène dans les différents milieux sulfuriques.

L'attaque se traduit, dans ces conditions, par un sillon de section triangulaire dont nous mesurons les dimensions et l'angle d'ouverture grâce à l'emploi du microscope électronique à balayage.

Nous rappelons que si α est l'angle d'ouverture du sillon d'attaque et H est la hauteur du sillon, les vitesses de dissolution de la matrice V_s et des zones intergranulaires V_j sont reliées par la relation géométrique :

$$\frac{V_j}{V_s} = \frac{1}{\sin\alpha/2}$$

Par conséquent, les densités de courants respectifs de la matrice et des joints de grains sont reliés par la même relation:

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{1}{\sin\alpha/2} \text{ selon [9].}$$

Cette valeur caractérise l'importance de la corrosion aux joints de grains par rapport à celle de la surface, quel que soit le temps d'attaque. Elle varie avec la structure atomique des joints de grains et la composition chimique de la matrice et du joint.

Le temps de recuit de 4 heures, 8 heures, 48 heures, 56 heures, et 98 heures à 1020°C influe sur la taille des grains du métal, sur l'équilibre thermodynamique des joints de grains et sur la ségrégation intergranulaire des espèces chimiques présentes comme additifs ou comme impuretés résiduelles dans l'alliage.

La figure III-20 présente la taille des grains en fonction de la durée du traitement thermique. Notons que pour les alliages à 0, 2 et 10%Mo, la dimension des grains est stable après 8 heures de recuit. Pour l'alliage Ni-18Mo, des temps de recuit plus longs sont nécessaires. Même après 380 heures de recuit, il ne semble pas que la taille maximale des grains soit atteinte.

L'influence du temps de recuit sur la corrosion intergranulaire n'est testée que dans la solution sulfurique de base. La figure III-21 présente les mesures des profondeurs de pénétration H des sillons d'attaque avec la durée de recuit (attaque à 1.1V/ESS dans H₂SO₄ 2N). Il apparaît que pour le temps de recuit le plus court : 4 heures pour Ni, Ni-2Mo et Ni-10Mo et 98

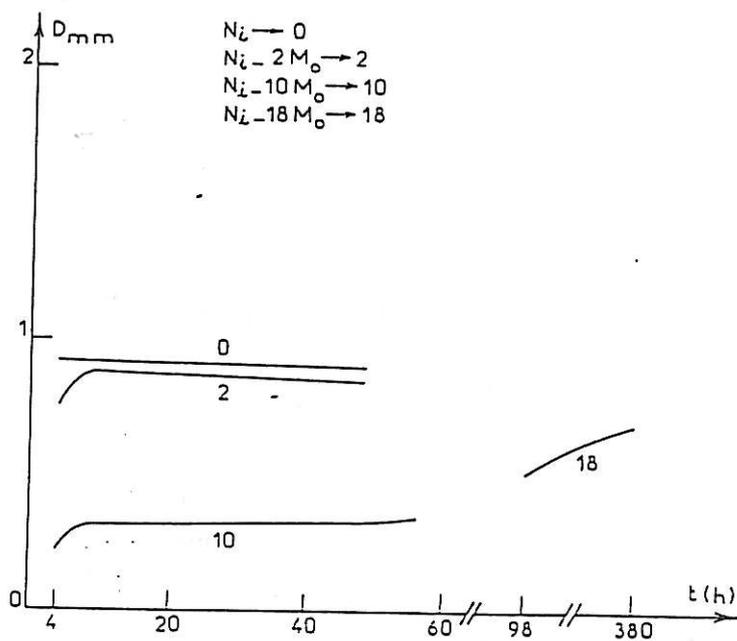


Figure III-20 : Influence du temps de recuit à 1020°C sur la taille des grains du métal.

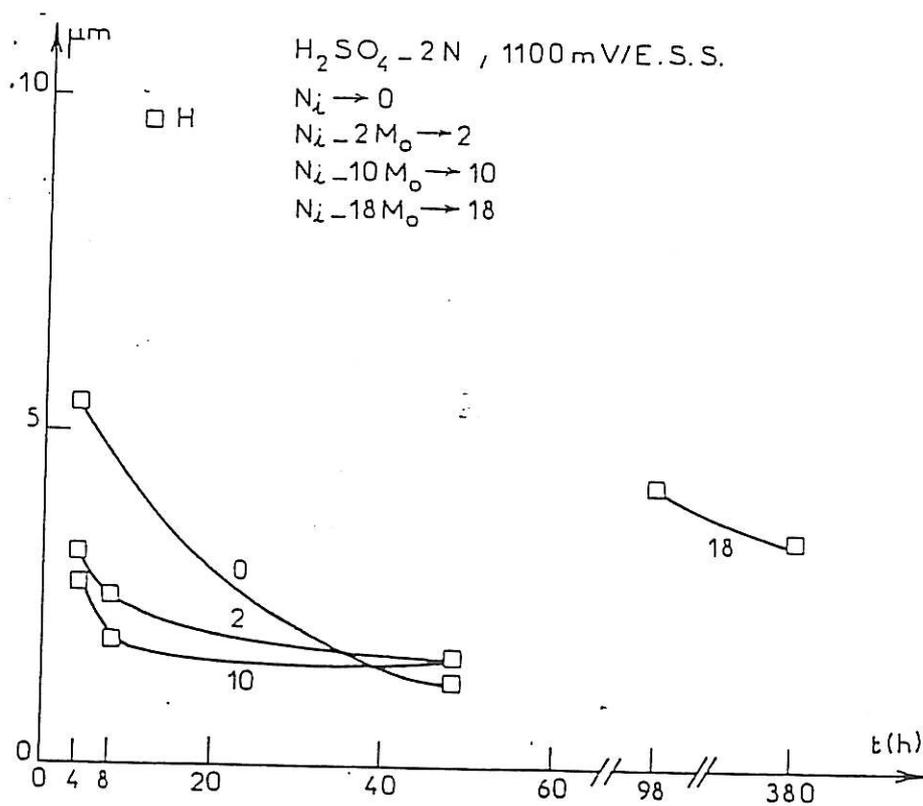


Figure III-21 : Influence du temps de recuit à 1020°C sur la susceptibilité à la corrosion intergranulaire . Evolution des largeurs et hauteurs des sillons d'attaque .

d2 - Influence de la composition des différentes solutions sur la corrosion intergranulaire

La figure III-23 présente les valeurs des angles α mesurées pour tous les matériaux dans toutes les solutions pour une quantité d'électricité constante.

Après la période d'initiation de la corrosion, cet angle est stable et ne varie pas dans le temps à condition de ne pas atteindre une détérioration trop importante de la surface.

La figure III-24 présente les variations des densités de courant de travail en fonction du taux de molybdène dans l'échantillon au potentiel défini dans le tableau d. Ce courant n'est pas différent du courant I_s parce que la participation du courant des joints -compte tenu de la surface concernée par ces joints- est négligeable vis à vis du courant total. Il est donc possible de calculer :

$$I_j = \frac{I_s}{\sin \alpha / 2}$$

Ces valeurs sont reportées sur la figure III-25. Ces densités de courant de dissolution des zones intergranulaires montrent que les différents additifs se classent pour les joints de grains, de la même façon que pour la matrice, en deux familles antagonistes d'inhibiteurs et de catalyseurs et dans le même ordre quant à leur efficacité propre:

Action inhibitrice:

- a- Molybdate de sodium.
- b-Heptamolybdate d'ammonium.

Action de catalyse:

Effet d'autant plus marqué que l'on considère :

- a- Le sulfate d'ammonium.
- b- L'acide molybdophosphorique.
- c- L'acide phosphorique.
- d- L'acide molybdique.

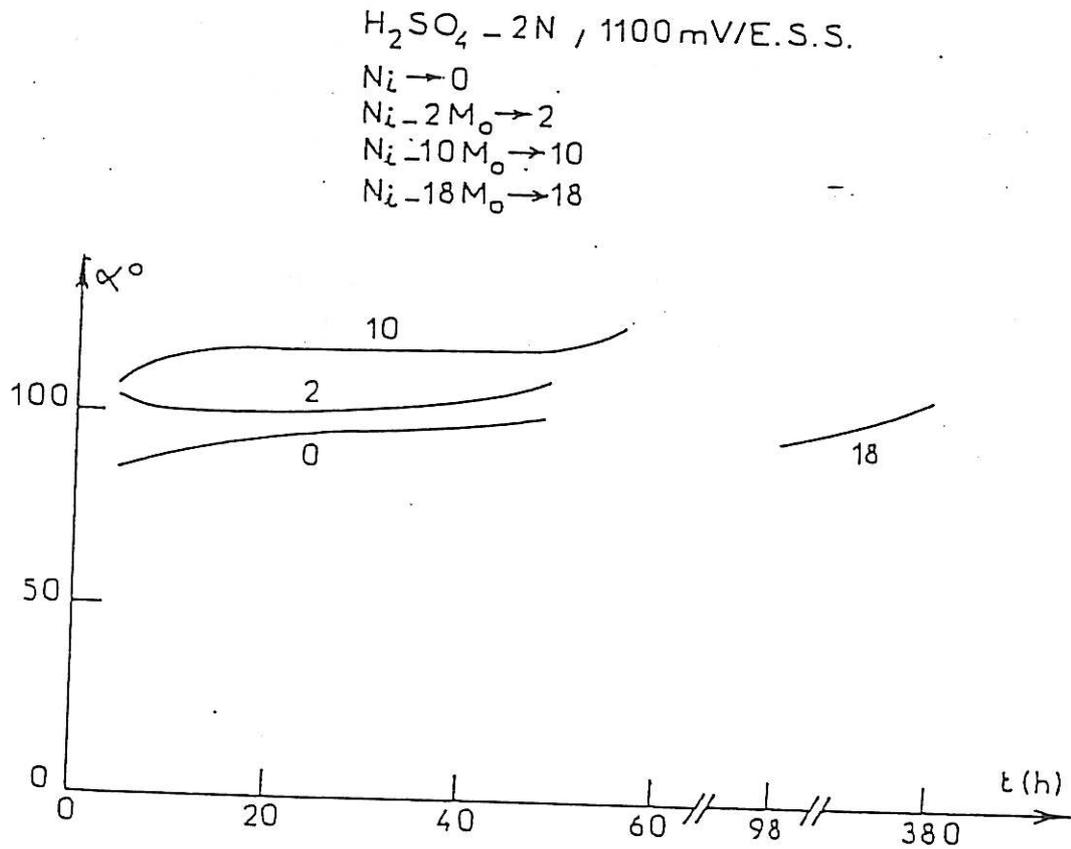


Figure III-22 : Variation de l'angle d'ouverture des sillons d'attaque avec le temps de recuit à 1020°C.

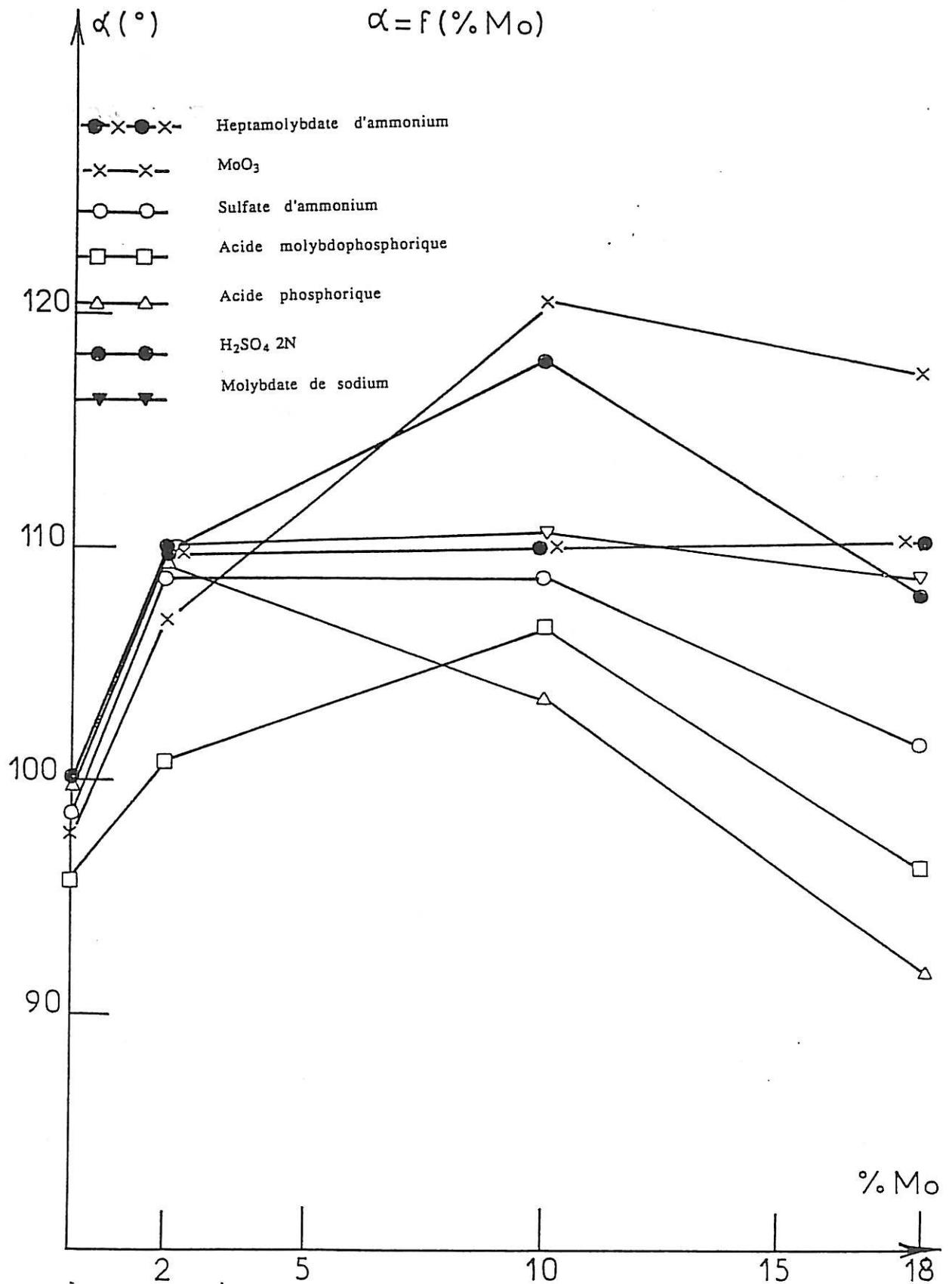


Figure III-23 : Evolution de l'angle α du sillon d'attaque intergranulaire avec le pourcentage en molybdène dans l'alliage.

L'apport d'acide molybdique, qui accélère fortement la dissolution des joints de grains vis à vis des autres solutions, met en relief le rôle du molybdène contenu dans le métal. Jusqu'à 10%Mo, celui-ci améliore la tenue des joints de grains à la corrosion, au delà, pour 18% de molybdène dans l'alliage, la dissolution intergranulaire augmente de nouveau, mais reste cependant bien inférieure à celle de l'alliage à 2% de molybdène en matrice.

L'influence du molybdène en matrice sur la dissolution intergranulaire est la même mais à une échelle moindre quand on considère les solutions sulfuriques de sulfate d'ammonium et d'acide sulfurique. Dans les solutions sulfurique de molybdate de sodium et d'heptamolybdate d'ammonium, la remontée pour l'alliage Ni-18Mo n'est pas significative. Dans les solutions sulfuriques d'acide phosphorique et d'acide molybdophosphorique, les courants décroissent constamment jusqu'à une teneur de 18% de molybdène en matrice.

La valeur de la profondeur H mesurée du sillon intergranulaire est proportionnelle au temps de maintien dans la solution. Les courants de dissolution, étant très différents selon l'alliage et la solution, l'attaque à quantité d'électricité constante entraîne des temps de maintien très dispersés. Aussi les profondeurs des sillons mesurées dans ces conditions ne sont pas directement comparables d'une solution à l'autre et même d'un alliage à l'autre dans la même solution. C'est pourquoi nous ne les présenterons pas ici.

En prenant comme référence le temps de maintien du nickel pur dans la solution sulfurique de base, nous recalculons, pour tous les échantillons et pour toutes les solutions, la hauteur dissoute qui aurait été mesurée à durée de maintien constante (dans ce cas: $20\text{C}/\text{cm}^2$ et 3mA entraînent 1 heure 50 minutes de maintien).

Nous présentons les valeurs de H calculée sur la figure III-26 en fonction de la teneur en molybdène de l'alliage et pour toutes les solutions. La profondeur dissoute dans un sillon intergranulaire est une quantité tangible alors que la densité de courant d'une zone intergranulaire est une donnée plus abstraite. De la comparaison des courbes III-25 et III-26, on peut conclure que le paramètre H calculé à un temps constant, ou Ij calculé à partir de l'angle α du sillon sont deux paramètres indépendants qui caractérisent bien l'effet du molybdène contenu dans l'alliage et l'effet des

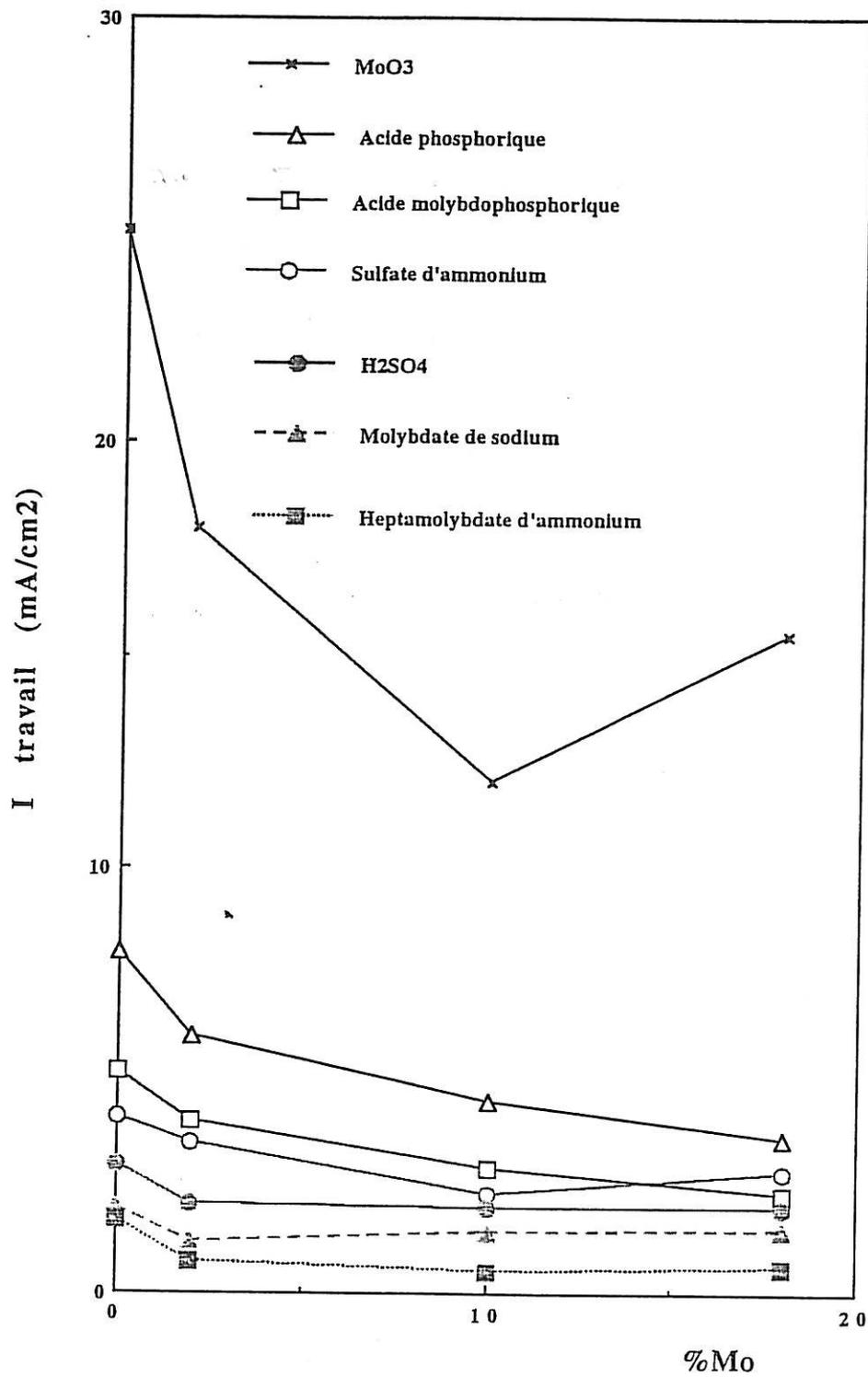


Figure III-24 : Variation du courant de travail en fonction du pourcentage de molybdène dans la matrice.

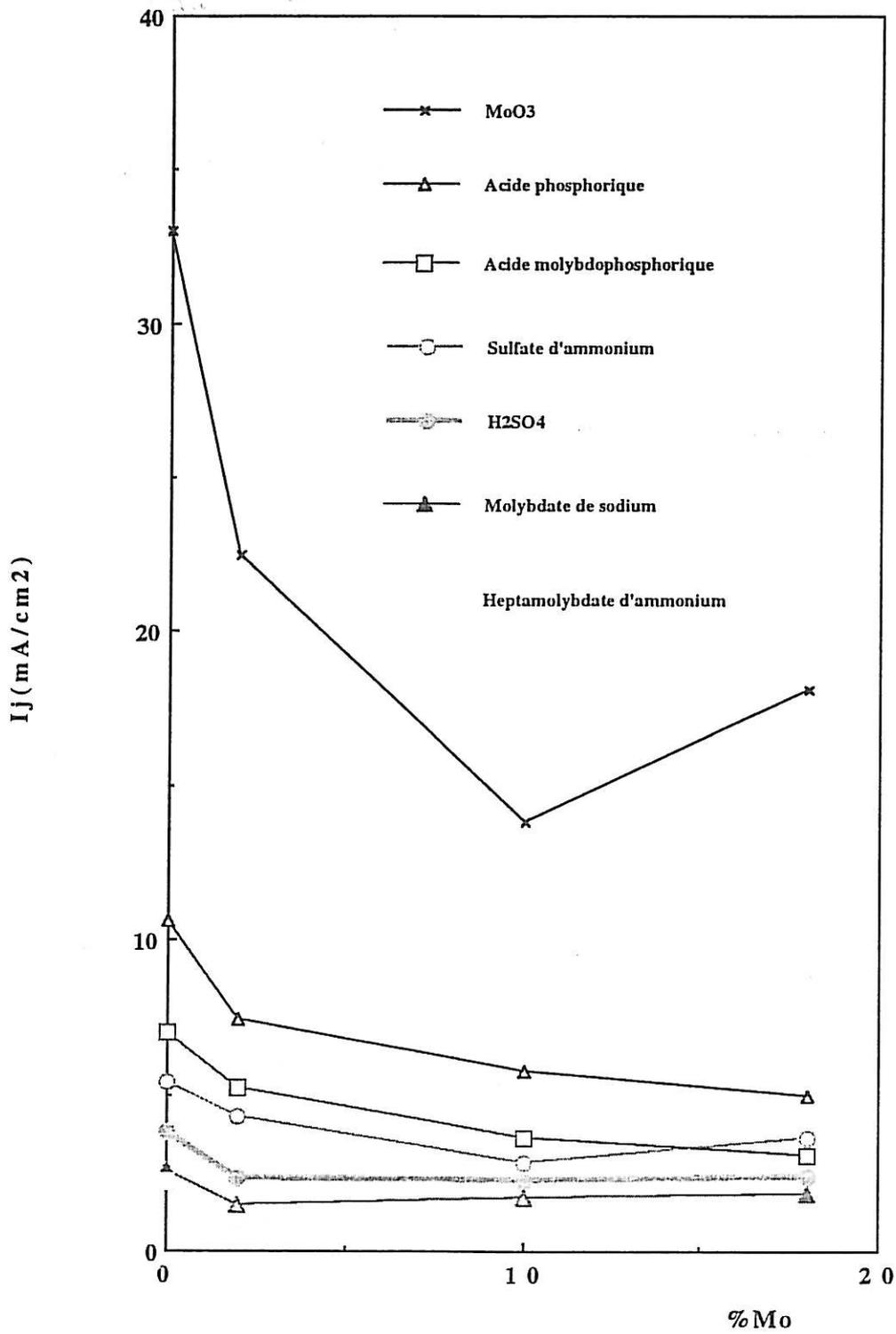


Figure III-25 : Variation du courant des joints de grains en fonction du pourcentage de molybdène dans la matrice.

différents additifs par rapport à la solution sulfurique de base sur la corrosion intergranulaire.

Le rapport $\frac{I_j}{I_s}$ n'est directement exploitable que pour comparer des matériaux qui, dans le domaine transpassif, présenteraient des courants I_s très voisins; dans ce cas en se fixant I_s , il ne s'ensuivrait que de légères différences du potentiel d'attaque, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

L'analyse de la figure III-25, comme III-26 met en évidence que le cation ammonium a un effet opposé selon qu'il agit lié à l'anion SO_4^{2-} , ou au polyanion heptamolybdate. On en conclut donc, comme pour les courants passifs et transpassifs, que l'attaque intergranulaire enregistrée est entièrement dépendante des anions SO_4^{2-} et du polyanion molybdate.

En comparant les densités de courant de dissolution I_j ou I_t de travail et même H dans la solution de H_2SO_4 2N avec et sans apport de 0.01 mole d'acide phosphorique, il apparaît qu'en absence de modification de pH par ce faible additif, la forte augmentation du courant de dissolution de la matrice et des joints de grains est attribuable à l'anion H_2PO_4^- .

Si l'on considère la position de la courbe correspondant à l'acide molybdophosphorique, peut-on conclure que le molybdène contenu dans cet acide amenuise l'action de l'anion H_2PO_4^- .

En conclusion, les courants de dissolution intergranulaire varient comme les courants de dissolution de matrice, tant en fonction de la teneur en molybdène dans l'alliage qu'en fonction du milieu d'attaque. Ceci s'explique bien par la faible variation du rapport $\frac{I_j}{I_s}$ (entre 1.15 et 1.35) vis à vis des fortes variations du courant I_s .

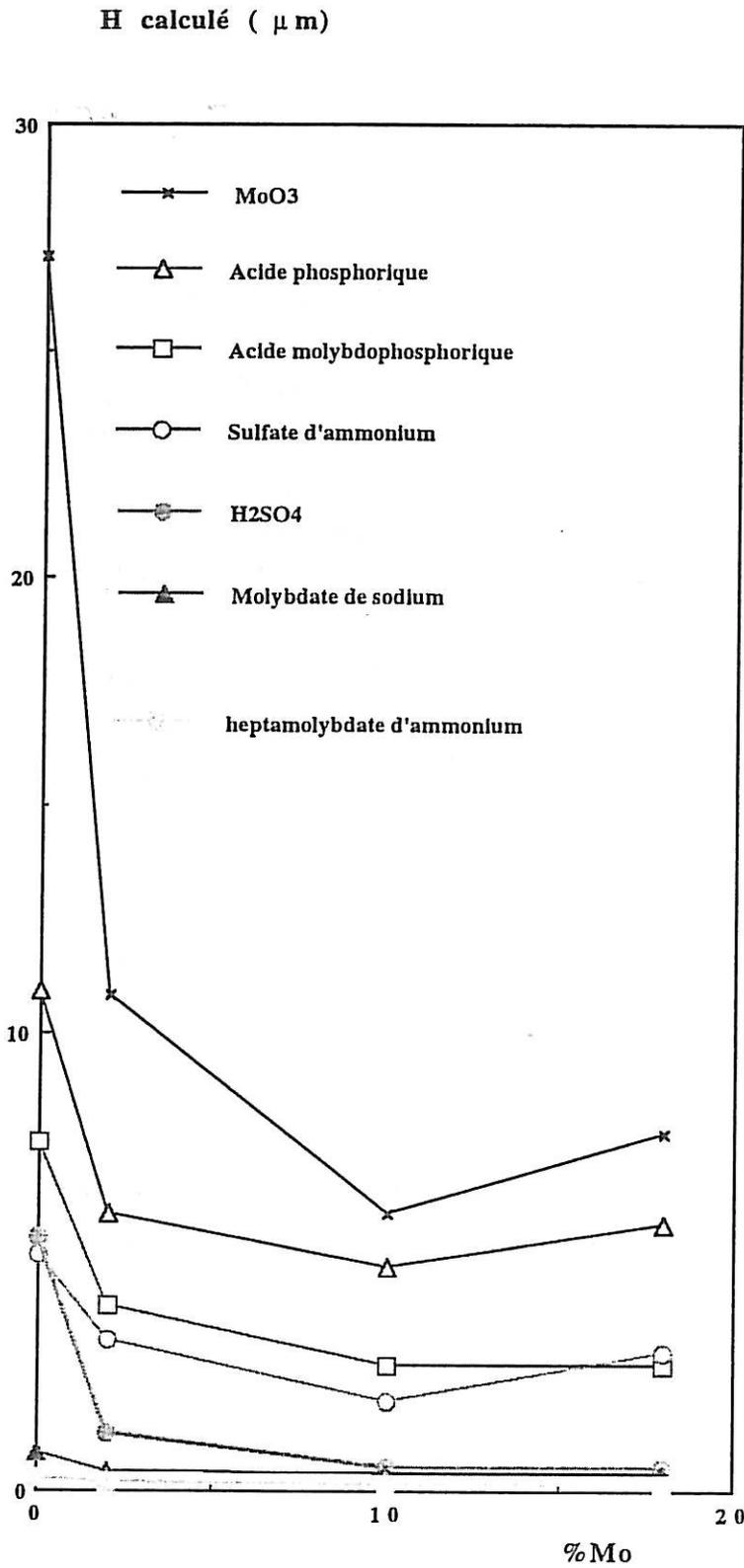


Figure III-26 : Variation de la hauteur des sillons d'attaque avec le pourcentage de molybdène dans l'alliage pour un maintien potentiostatique à temps constant.

III - A - 2 : Etude de la cinétique de la dissolution transpassive par la méthode des impédances électrochimiques

Dans le paragraphe précédent, nous avons examiné le rôle du molybdène apporté soit par la solution soit par la matrice métallique sur la dissolution transpassive du nickel. Nous savons depuis les travaux théoriques de Gerischer et Mehl en 1955 [10], et plus particulièrement les études expérimentales de Keddam en 1968 [11], que la méthode d'impédance constitue un outil efficace pour l'étude de la cinétique électrochimique. Nous allons examiner alors, par cette méthode, le rôle cinétique de Mo dans trois solutions typiques : H_2SO_4 seul et en présence de l'heptamolybdate d'ammonium ou de MoO_3 . Comme électrodes, nous nous sommes limités à l'électrode de Ni pur et Ni-10Mo.

III - A - 2 - a : Impédance électrochimique de l'électrode de nickel dans H_2SO_4 2N

Dans le cadre de ses travaux de thèse, Yu Ning, au laboratoire, a étudié le mécanisme de la dissolution transpassive du nickel par la méthode d'impédance [12]. Nous allons présenter brièvement ses résultats. Comme nous l'avons noté dans le paragraphe consacré aux caractéristiques stationnaires courant-tension, l'électrode de nickel immergée dans l'acide sulfurique ne montre pas de domaine de passivité clairement limité par le courant, indépendant du potentiel comme c'est le cas de l'électrode de fer dans ce même milieu. Cependant, il a montré, en mesurant l'impédance à des fréquences inférieures à 1mHz, que l'impédance électrochimique révèle clairement la contribution de la diffusion à travers le film passif comme nous pourrions le voir sur la figure III-27 [13]. Etant donné le domaine de fréquence où apparaît ce processus et également le courant de passivité, le processus de diffusion observé doit se dérouler à travers le film passif. Ce comportement peut être considéré comme la caractéristique de la passivité.

| | |
|---------------|---------------|
| A2= 0.75V/ESS | D2= 0.9V/ESS |
| B2= 0.8V/ESS | E2= 0.95V/ESS |
| C2= 0.85V/ESS | F2= 1.1V/ESS |

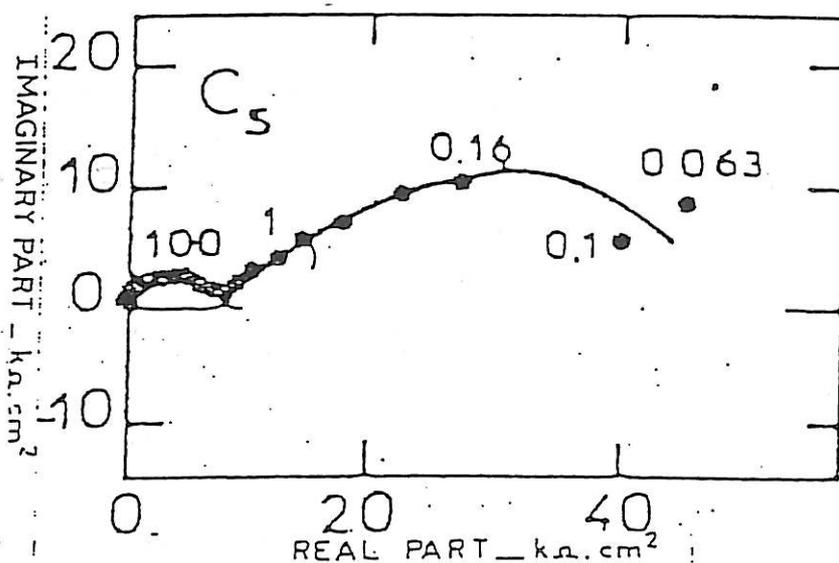


Figure III-27 : Diagrammes d'impédance de l'électrode de Ni dans H_2SO_4 2N. (Paramètre fréquence en mHz). $E = 0.3V/ESS$ et $I = 5\mu A.cm^2$)

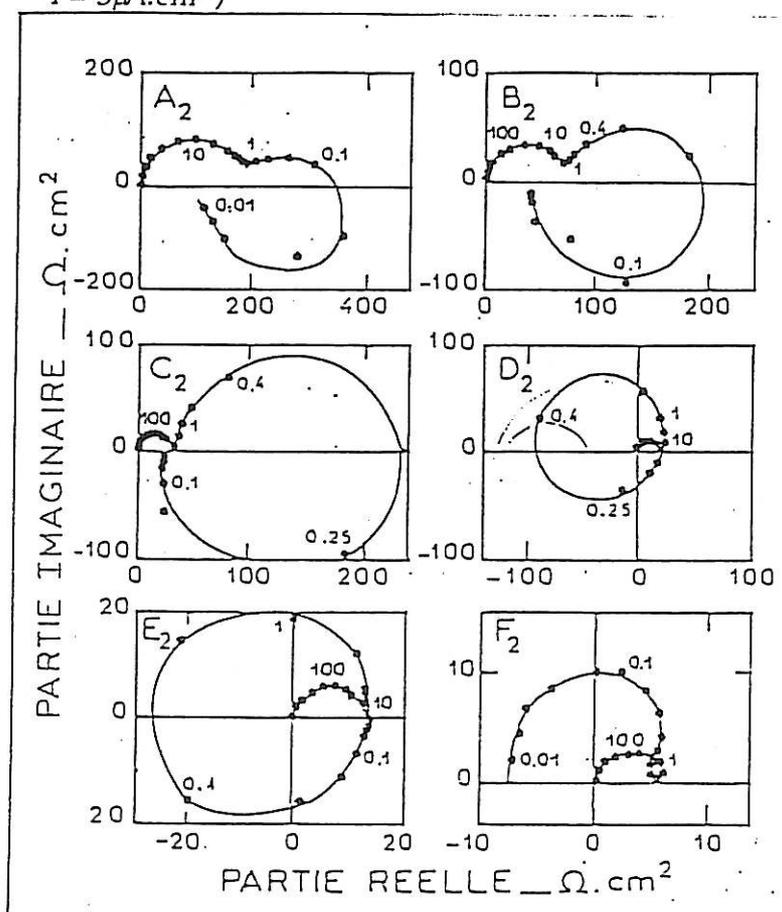
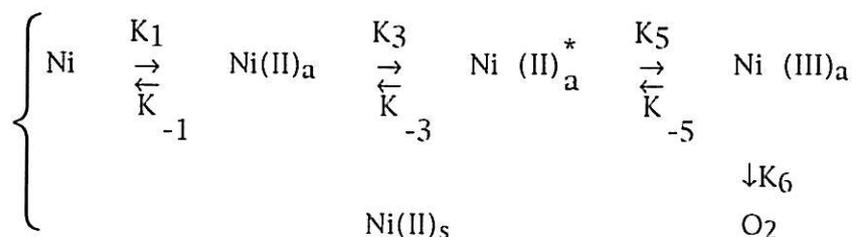


Figure III-28 : Diagrammes d'impédance de l'électrode de Ni dans H_2SO_4 2N. (Paramètre fréquence en Hz).

Les impédances relatives au domaine de transpassivité ont été mesurées pour l'électrode de nickel dans la solution de H_2SO_4 2N également par Yu Ning [12]. Les résultats sont reproduits dans la figure III-28. Comparé à la figure III-27, on constate que la boucle attribuée au transport de matière disparaît et que l'impédance apparaît par la séquence des hautes fréquences vers les basses fréquences : capacitive-capacitive-inductive. Cette séquence reste la même tout au long du domaine transpassif. Cependant, un changement important dans la forme du diagramme d'impédance apparaît à un potentiel entre 0.86V/ESS et 0.87V/ESS. Pour des potentiels inférieurs à cette valeur, la partie réelle de l'impédance reste positive dans tout le domaine de fréquence. Par contre, pour des potentiels supérieurs à cette valeur critique, la boucle capacitive de fréquence moyenne (deuxième boucle capacitive) se tourne vers la gauche dans le plan de Nyquist et la partie réelle de l'impédance devient négative, alors que la boucle inductive située à des fréquences plus basses ramène à une résistance de polarisation positive. Il est à noter qu'aucun signe d'une telle modification dans l'impédance ne peut se déceler sur la courbe courant-potentiel stationnaire. D'après ses résultats, il a pu élaborer le modèle suivant :



"a" et "s" désignent respectivement l'espèce adsorbée et celle dissoute en solution.

Ce mécanisme fait appel à, outre le nickel dans la phase métallique : Ni, et dans la solution : $Ni(II)_s$, trois espèces intermédiaires adsorbées de réaction : $Ni(II)_a$, $Ni(II)^*_a$ et $Ni(III)_a$. Elles se partagent la surface et la somme des taux de recouvrement de ces trois espèces est considérée inférieure à 1. K_i et K_{-i} sont respectivement les constantes de vitesse des réactions directes et inverses.

L'étape de réaction K_1 décrit la formation du film passif $Ni(II)_a$, avec une valence (II). L'étape K_2 indique une dissolution chimique du film

passif qui détermine l'intensité du courant de passivité. Quand le potentiel devient plus anodique, les anions sulfates (HSO_4^- et SO_4^{2-} ne se distinguent pas dans ce modèle) sont supposés, par l'étape K_3 attaquer le film passif et le transformer en film soluble Ni(II)_a^* , qui sera dissout par la suite par l'étape réactionnelle K_4 . K_3 pourrait être influencée autant par la concentration des anions que par le pH de la solution. Cette étape est donc la cause essentielle de la dissolution transpassive. Par ailleurs, il a pu vérifier par des techniques spectrométriques de surface, RAMAN et EXAFS, qu'effectivement, le film superficiel formé sur l'électrode de nickel incorpore l'anion sulfate dans le domaine de potentiel prévu par le modèle réactionnel [12].

Avec les valeurs numériques de ces paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{ll} K_1 = 1.10^{-8}\text{exp}(5E) & K_{-1} = 2.8.10^{-7}\text{exp}(-5.5E) \\ K_2 = 5.10^{-12}\text{exp}(7E) & K_3 = 2.10^{-13}\text{exp}(5E) \\ K_{-3} = 7.6.10^{-9}\text{exp}(-4.5E) & K_4 = 5.10^{-11}\text{exp}(10E) \\ K_5 = 3.10^{-13}\text{exp}(10E) & K_{-5} = 3.10^{-8}\text{exp}(-4.5E) \\ K_6 = 2.10^{-14}\text{exp}(12.5E) & \end{array} \right.$$

Yu Ning a pu reproduire correctement, par simulation numérique, les résultats expérimentaux représentés sur la figure III-28.

La boucle capacitive en hautes fréquences est due, selon son modèle, à la résistance de transfert en parallèle avec la capacité de double couche. La deuxième boucle capacitive est associée à Ni(III)_a de la passivité secondaire alors que Ni(II)_a^* se manifeste par la boucle inductive par suite du chemin de dissolution transpassive K_4 . Les constantes de vitesse K_1 et K_{-1} sont choisies de telle sorte que la relaxation de Ni(II)_a n'apparaisse pas dans le diagramme calculé.

Le mécanisme de la dissolution transpassive du nickel en milieu sulfurique 2N étant connu, nous allons examiner maintenant comment le molybdène apporté soit, par la solution, soit par la matrice métallique sous forme d'alliage Ni-10Mo (pourcentage en poids) peut intervenir dans la cinétique de la réaction.

III- A - 2 - b : Influence de l'addition de molybdène par la matrice métallique et/ou par la solution

Il faut préciser que, comme nous l'avons déjà indiqué au chapitre II, nous n'avons pas lieu de nous intéresser aux effets de transport de matière, tout au moins en phase liquide dans le mécanisme de dissolution du nickel. En effet, au cours de l'expérience, l'électrode de travail tournait à une vitesse de 900 tours/minute pour éliminer le contrôle par le transport de matière. Les mesures d'impédances n'ont été faites qu'après que le système ait accédé à son état stationnaire. Ceci a permis, dans la majorité des cas, d'avoir une bonne reproductibilité des données expérimentales.

Nous avons déterminé les diagrammes d'impédance du nickel et Ni-10Mo en milieu sulfurique H_2SO_4 2N avec addition de 0.01M d'heptamolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ ou d'acide molybdique saturé MoO_3 dans le domaine de dissolution transpassive.

a - Impédance électrochimique du nickel dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium

Sur la figure III-29, nous présentons, pour le nickel, les diagrammes d'impédance relevés à différents potentiels de la courbe courant-tension dans la région transpassive. Les points de polarisation stationnaire où l'impédance a été mesurée sont repérés sur la courbe de polarisation associée.

L'évolution des diagrammes d'impédance en fonction du potentiel est assez similaire à celle observée dans le milieu H_2SO_4 2N en absence d'heptamolybdate d'ammonium, figure III-28. En particulier, vers 0.8V/ESS, la partie réelle de l'impédance, jusqu'alors toujours positive, devient négative : la deuxième boucle capacitive de fréquence moyenne 100mHz, se tourne vers la gauche dans le plan de Nyquist. Par la boucle inductive, qui se situe aux basses fréquences, nous revenons à la résistance de polarisation positive. Toutefois, le potentiel critique se trouve à une vingtaine de mV plus anodique en présence d'heptamolybdate d'ammonium dans la solution.

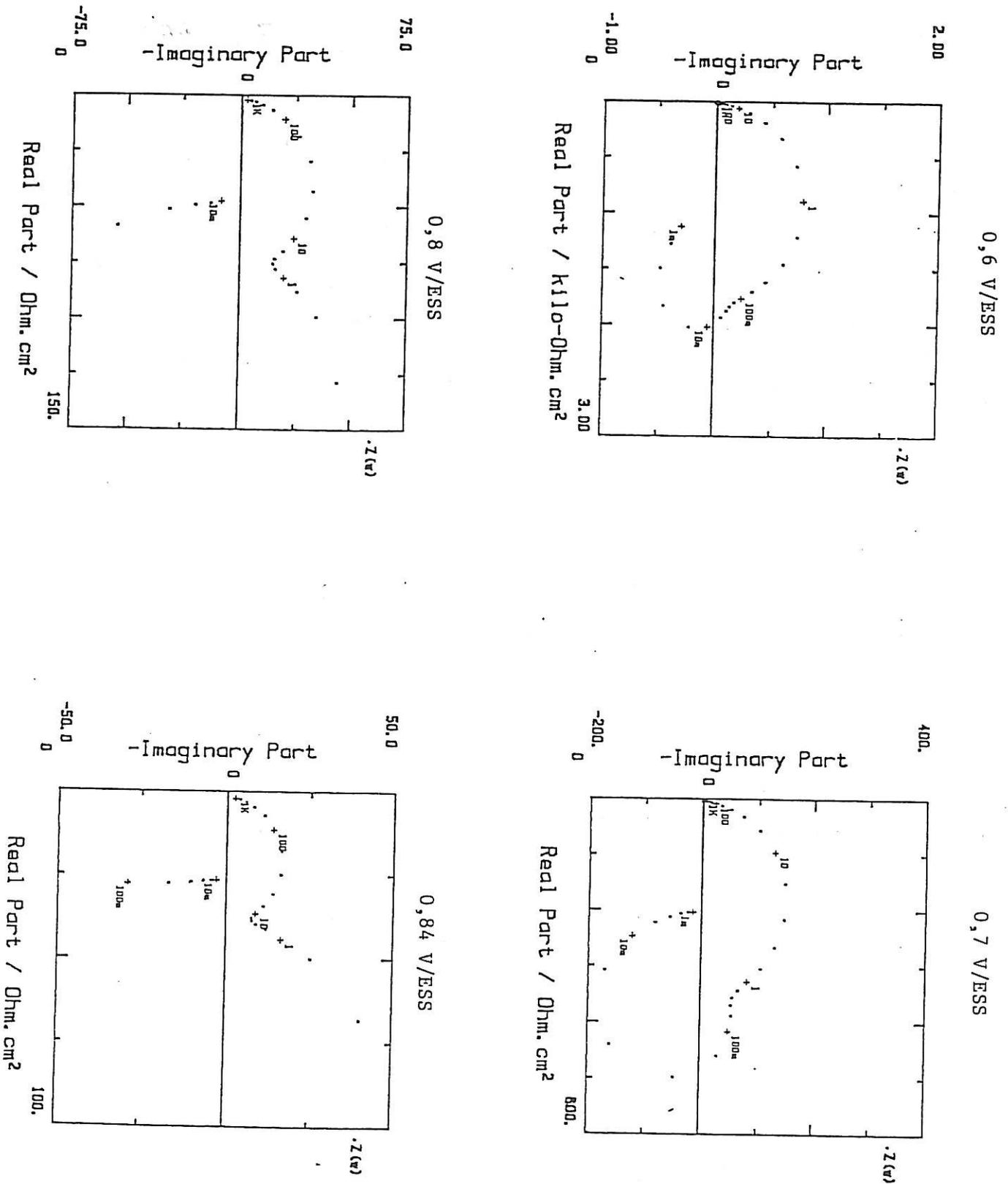


Figure III-29 : Diagrammes d'impédances du Ni dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0.01 M. (Paramètre fréquence en Hz).

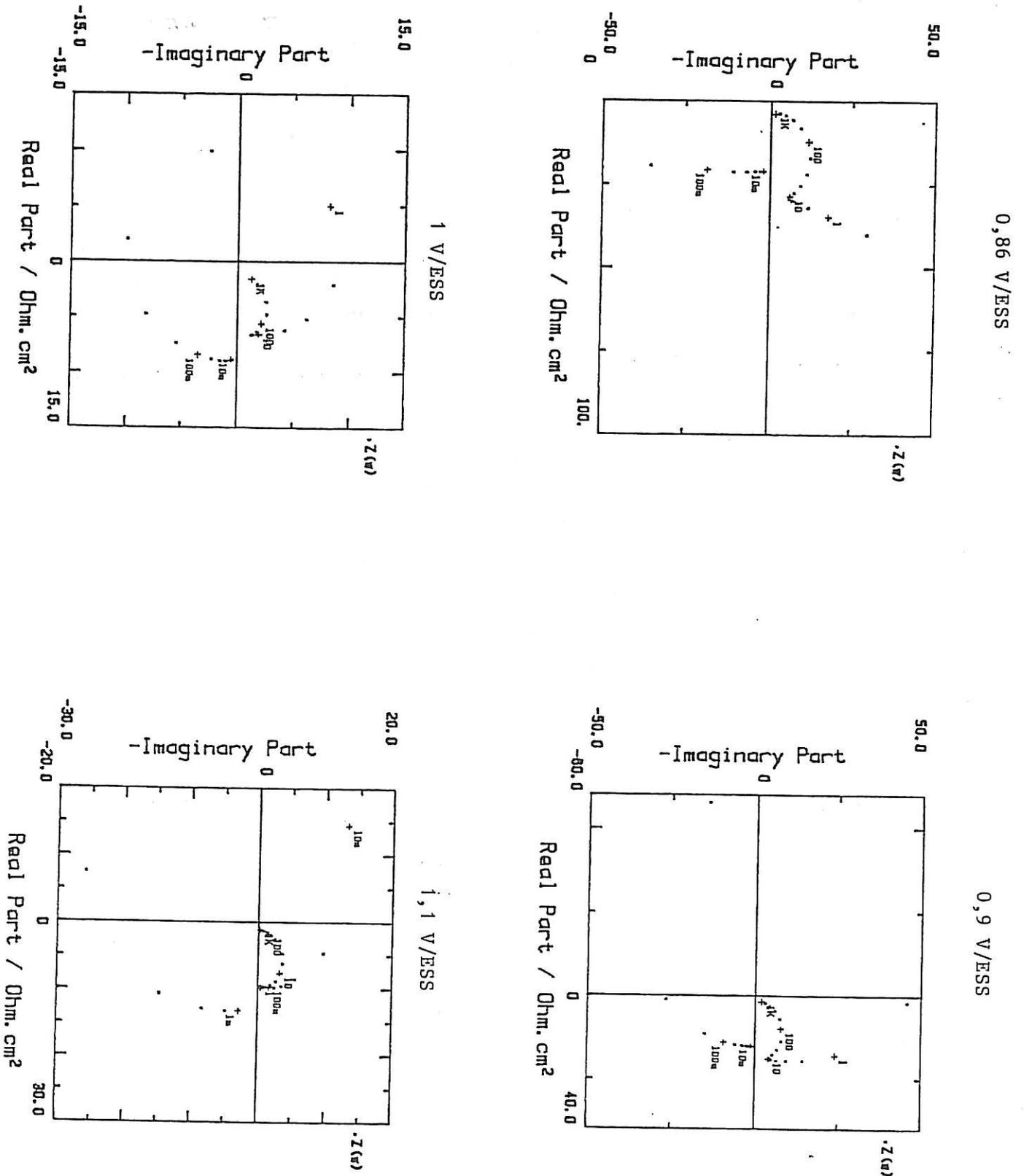


Figure III-29 (suite) : Diagrammes d'impédances du Ni dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0.01 M. (Paramètre fréquence en Hz).

La figure III-31-a illustre la variation de la capacité associée à la boucle de hautes fréquences en fonction du potentiel. La capacité calculée se situe entre $65\mu\text{F}/\text{cm}^2$ et $95\mu\text{F}/\text{cm}^2$, valeur qui reste tout à fait raisonnable comme capacité de double couche. La boucle hautes fréquences peut donc être attribuée à cette capacité en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_t .

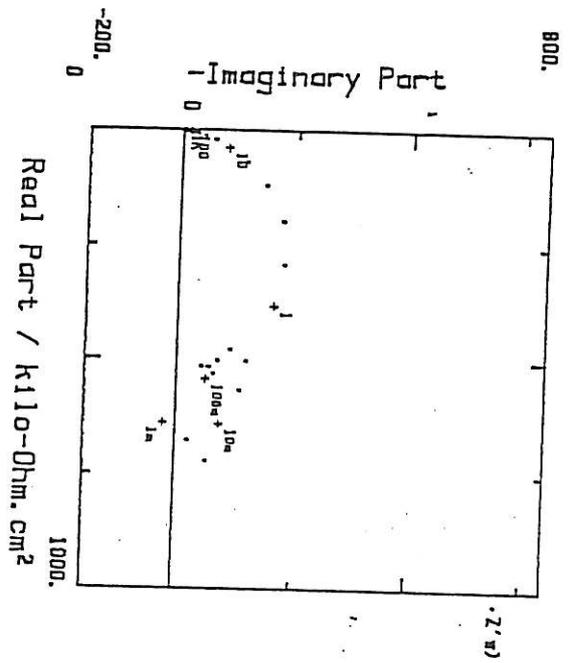
La figure III-32-a résume le produit de la résistance de transfert de charge par le courant ($R_t \cdot I$) en fonction du potentiel. Il reste pratiquement constant dans le domaine transpassif et vaut environ 0.1V. Cette valeur est pratiquement la même avec ce métal dans la solution qui ne contient pas d'heptamolybdate d'ammonium. Il n'y a donc pas de variation essentielle dans le mécanisme réactionnel selon le critère exposé dans le chapitre II.

Notons que la fréquence caractéristique de la deuxième boucle capacitive reste, avec la précision des mesures près, la même pour un potentiel donné que son homologue sur la figure III-28. Il n'y a donc pas de changement au niveau de la cinétique réactionnelle des processus associés à cette boucle, c'est à dire à la formation de Ni(III)_a . Par contre, la fréquence caractéristique liée à la boucle inductive est environ deux fois plus petite. Or, cette boucle est liée à la dissolution transpassive (K_4). Le rôle de l'heptamolybdate d'ammonium apparaît nettement par le ralentissement de cette étape de réaction. Ceci est en accord avec le fait qu'en présence de cette substance, comme nous l'avons montré sur la figure III-12, le courant de dissolution transpassive est fortement abaissé. Par ailleurs, cette observation infirme l'hypothèse de recouvrement bloquant d'heptamolybdate à la surface de l'électrode auquel cas il n'y aurait pas de changement de fréquence caractéristique.

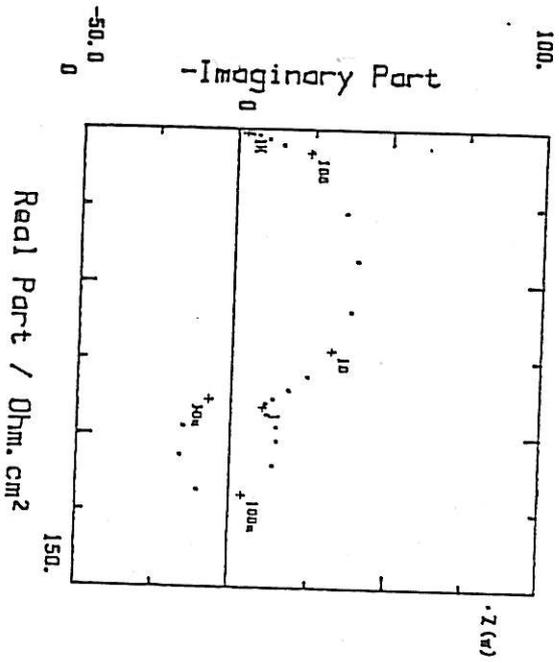
Nous avons pu vérifier, comme nous le montrerons dans le chapitre III-B-1, que le film passif formé sur le nickel incorpore également l'anion sulfate SO_4^{2-} même en présence de l'heptamolybdate dans le milieu.

Les mesures d'impédance, ainsi que l'analyse spectrale du film passif formé sur la surface suggèrent donc que la présence de l'heptamolybdate ne modifie pas (ou peu) le mécanisme réactionnel. Son action se limite donc par son seul effet cinétique c'est à dire que cette substance ralentit de façon significative le processus de dissolution transpassive.

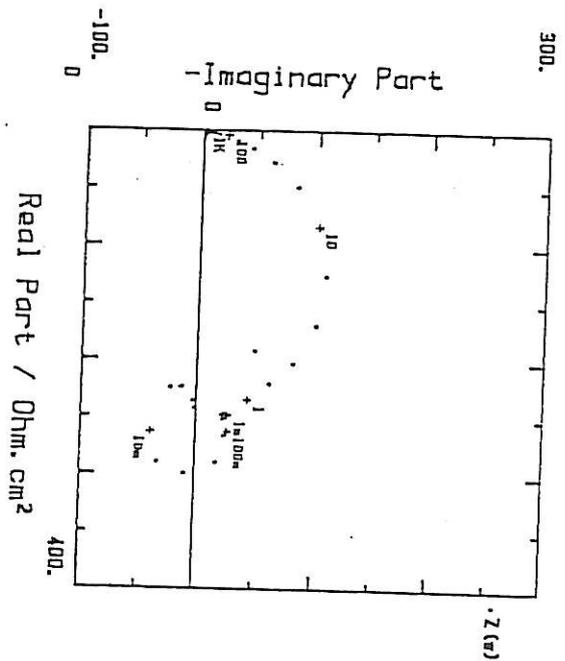
0,6 V/ESS



0,8 V/ESS



0,7 V/ESS



0,9 V/ESS

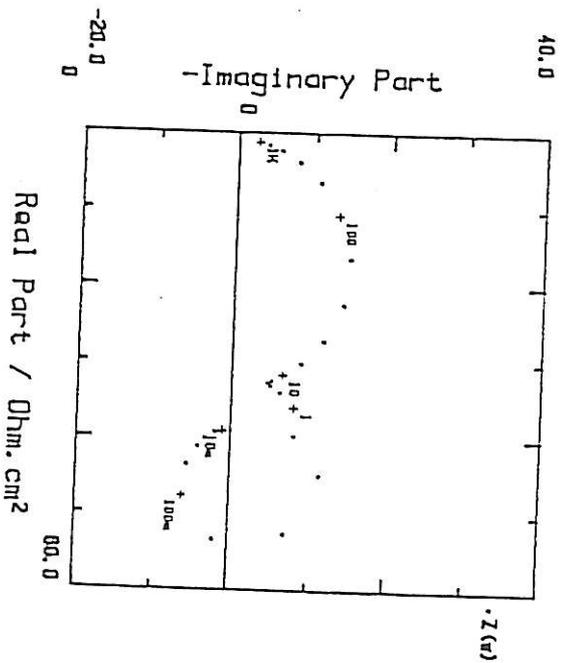


Figure III-32 : Diagrammes d'impédances du Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0.01 M. (Paramètre fréquence en Hz).

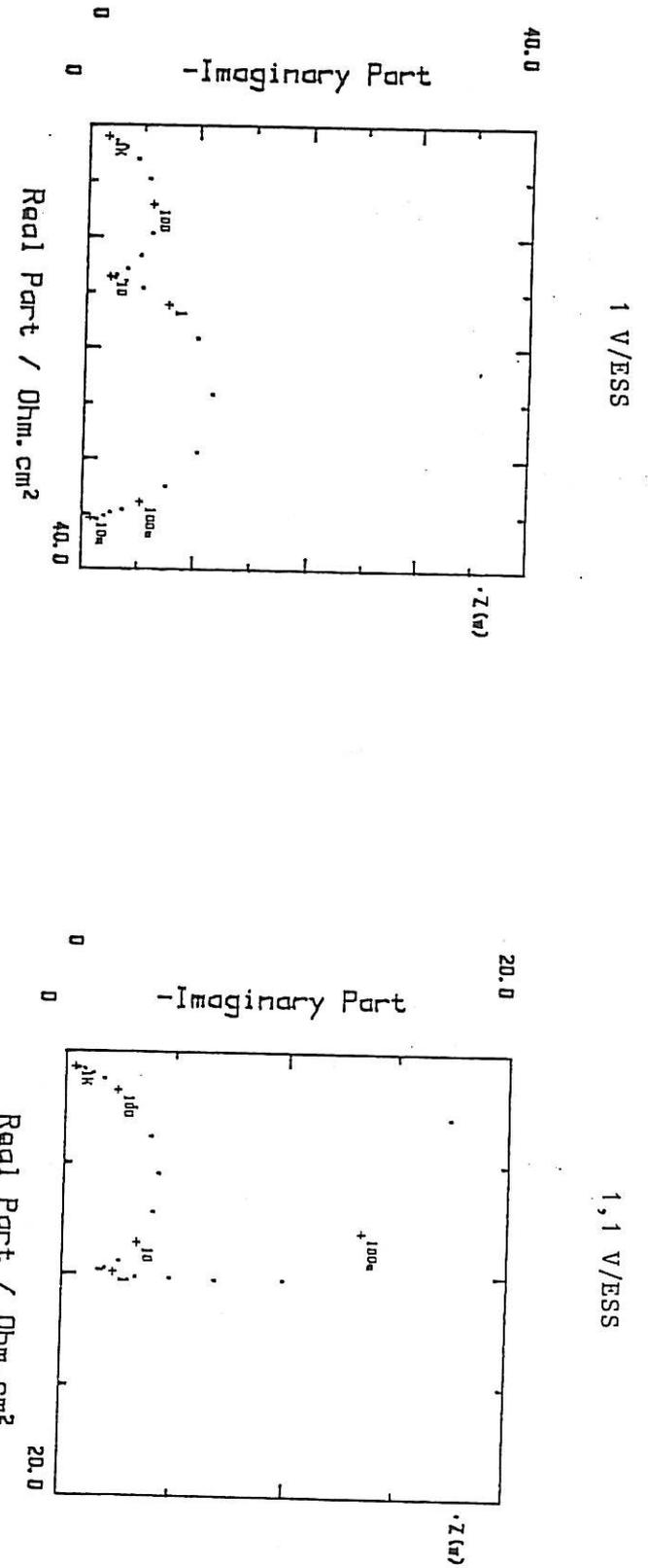


Figure III-32 (suite) : Diagrammes d'impédances du Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0.01 M. (Paramètre fréquence en Hz).

b - Impédance électrochimique du Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium

Les processus de transpassivité et passivité secondaire du Ni-10Mo se produisent aux mêmes potentiels que ceux du nickel pur mais le maximum du courant transpassif dans ce cas est deux fois plus petit que pour le nickel. En ce qui concerne les diagrammes d'impédances, figure III-30, relevés pour l'alliage Ni-10Mo, ils ressemblent à ceux du nickel, figure III-29. Cependant, la partie réelle de l'impédance reste toujours positive. Or, si on se réfère au schéma électrique équivalent, la combinaison de la résistance de transfert R_t , en parallèle avec le processus de passivité secondaire (formation de Ni(III)), dont la résistance associée ρ est négative, la résistance globale R peut être exprimée par :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{\rho}$$

Le signe de R dépend alors de la valeur absolue de R_t et de ρ . L'apparition de la partie réelle négative résulte de la rapidité relative du processus de passivité secondaire ($|\rho| < R_t$). Autrement dit, du point de vue mécanistique, la différence observée dans la forme des diagrammes d'impédance entre Ni et Ni-10Mo ne peut être que l'effet de la différence de vitesse réactionnelle au niveau des étapes élémentaires.

Sur le diagramme F_2 , obtenu au potentiel de 1.1V/ESS, on n'observe plus la boucle inductive. Or ce potentiel se situe à une valeur plus anodique que le maximum du courant, mettant en évidence le processus de passivité secondaire sur la courbe courant-tension. Dans ces conditions, il est tout à fait raisonnable de considérer que le recouvrement de la surface par $Ni(II)^*_a$ décroît avec le potentiel. L'examen du tableau a du chapitre II montre clairement que, dans ces conditions, la boucle inductive, pour $d\theta/dE > 0$ se transforme en boucle capacitive si $d\theta/dE < 0$.

Sur la figure III-31 a, nous avons représenté, avec l'électrode de Ni, la valeur de la capacité associée à la boucle en hautes fréquences. Les valeurs de la capacité sont très légèrement supérieures à celles observées sur l'électrode de Ni. Toutefois, la présence de Mo dans la matrice peut former un produit de corrosion qui reste à la surface, rendant la surface réelle plus importante.

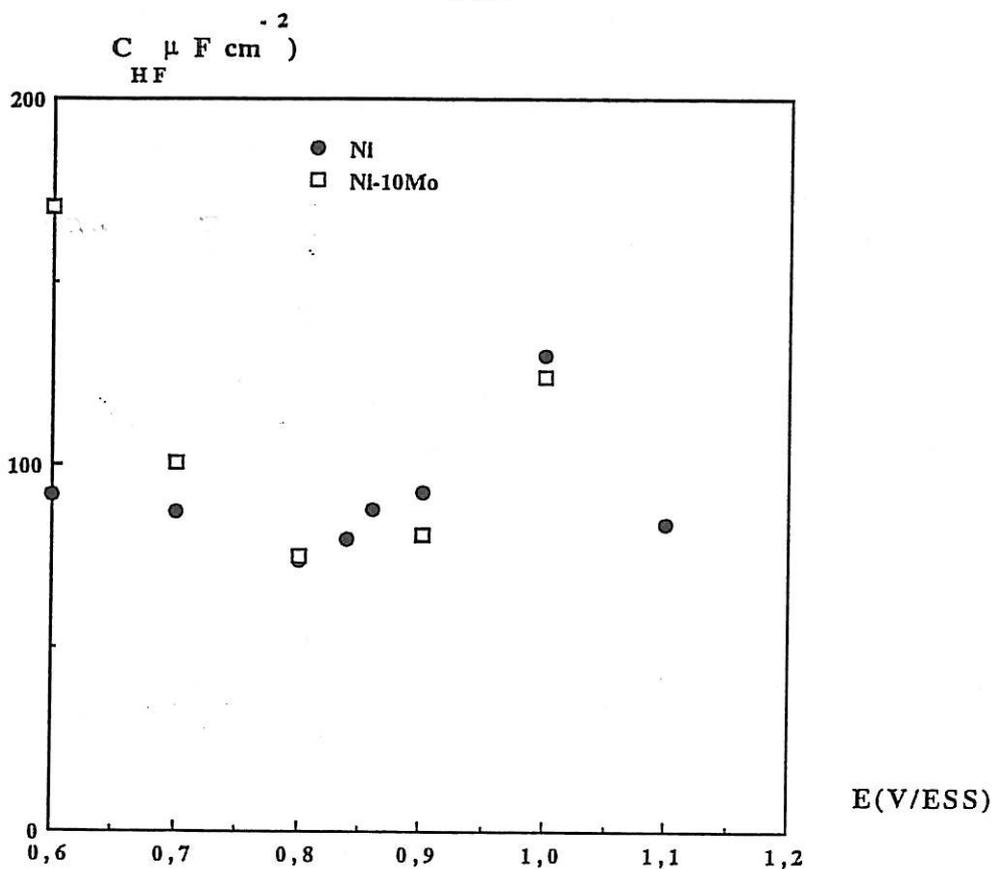


Figure III-30-a : Variation de la capacité haute fréquence avec le potentiel dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium

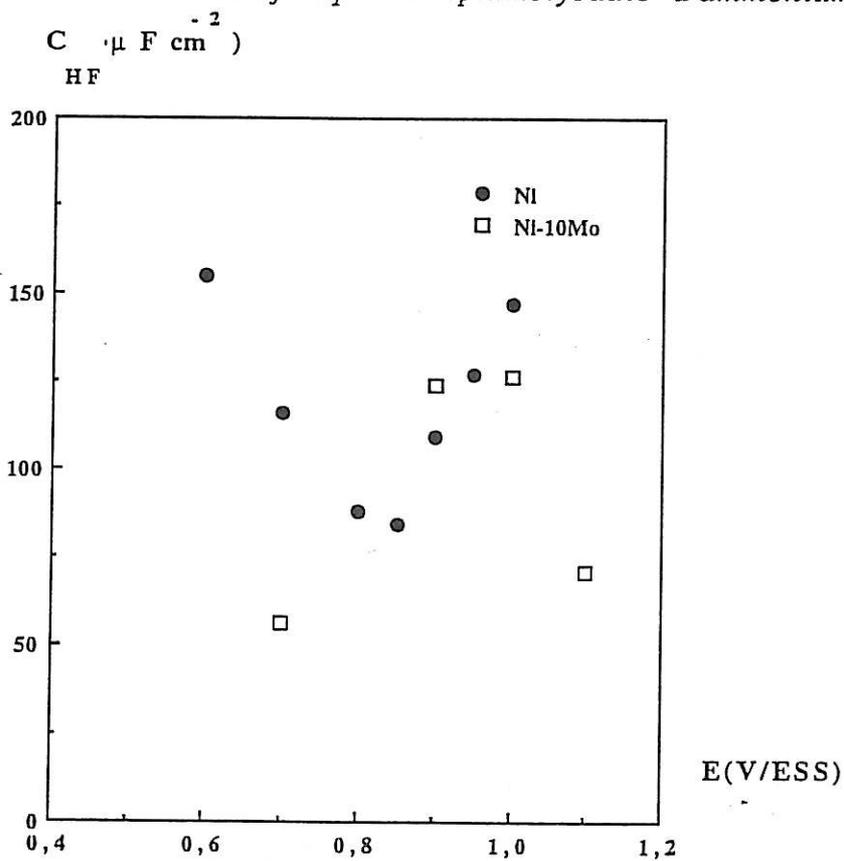


Figure III-30-b : Variation de la capacité haute fréquence avec le potentiel dans la solution sulfurique de MoO_3

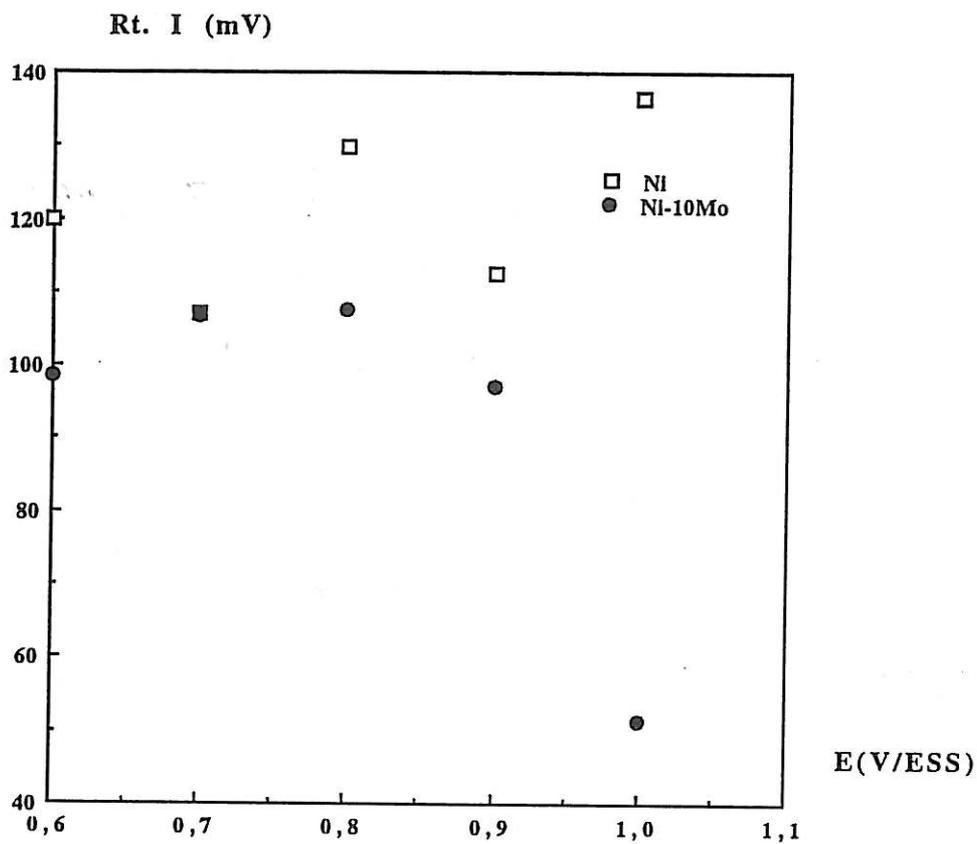


Figure III-31 a : Variation de Rt.I avec le potentiel dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium.

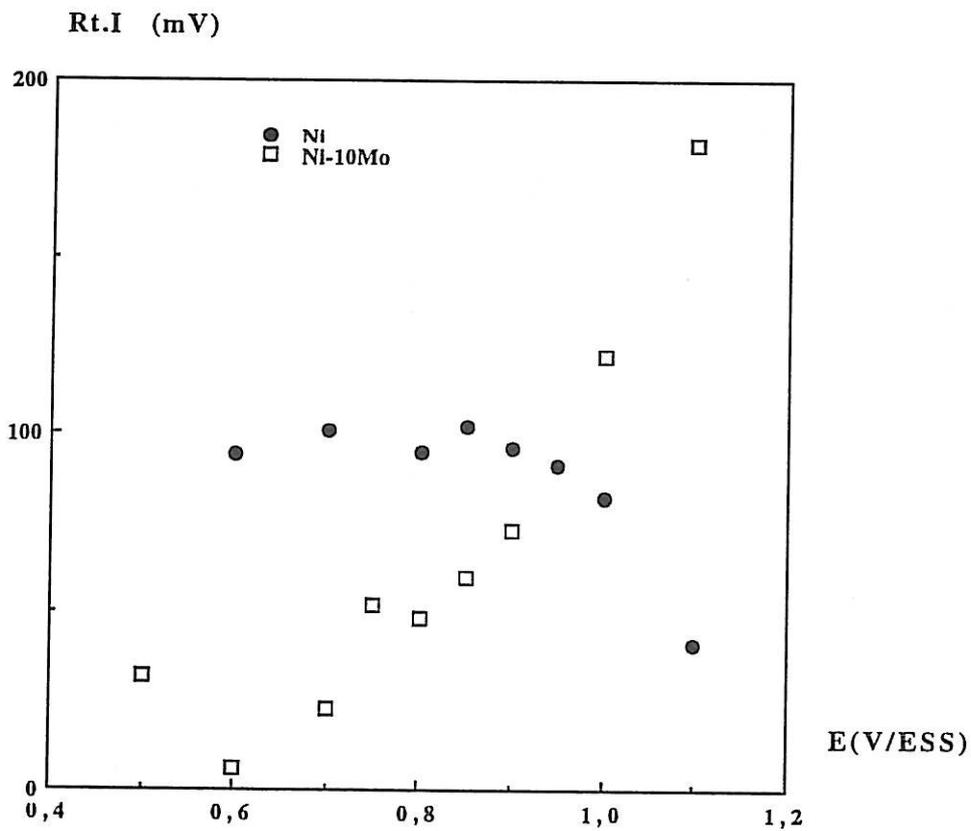


Figure III-31-b : variation de Rt.I avec le potentiel dans la solution sulfurique de MoO₃

La figure III-32 a donné les valeurs du produit $R_t \cdot I$ calculées à partir des données expérimentales. Elles sont de l'ordre de 0.1V pour des potentiels se situant entre 0.6V/ESS et 0.9V/ESS. Au delà de cette limite, elles diminuent légèrement, ce qui indique l'apparition d'autres processus électrochimiques. Il est fort probable que ce processus soit le dégagement d'oxygène.

Comme le maximum de courant observé pour la transition entre la dissolution transpassive et la passivité secondaire est plus faible en présence de Mo, l'apport de cet élément par la matrice métallique devrait soit favoriser le processus de la passivation secondaire, soit ralentir la dissolution transpassive. Or, en regardant les fréquences caractéristiques au sommet des boucles capacitive ou inductive, on constate que celle de la boucle capacitive change peu alors que la constante de temps associée à la dissolution transpassive diminue. Donc le rôle de Mo apporté par l'alliage se situe de nouveau dans ce processus. Il n'y a donc pas de différence essentielle entre Mo apporté par la solution sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et celle provenant de la matrice métallique.

c - Impédance électrochimique du nickel dans la solution sulfurique de MoO₃ saturée

Les diagrammes d'impédance, figure III-33, relatives à l'électrode de Ni dans la solution sulfurique de MoO₃ saturée, sont similaires à ceux trouvés dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium.

La valeur, présentée sur la figure III-31-b, de la capacité associée à la boucle de haute fréquence est légèrement supérieure à celle de l'électrode de nickel dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium mais reste raisonnable pour être attribuée à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_t .

Le produit de la résistance de transfert par le courant, figure III-32-b, est de l'ordre de 0.1V jusqu'à l'approche du potentiel correspondant au courant maximum comme nous l'avons observé précédemment. Aussi pouvons-nous conclure que le mécanisme reste le même bien que le courant de dissolution soit nettement plus important pour un potentiel donné en présence de MoO₃.

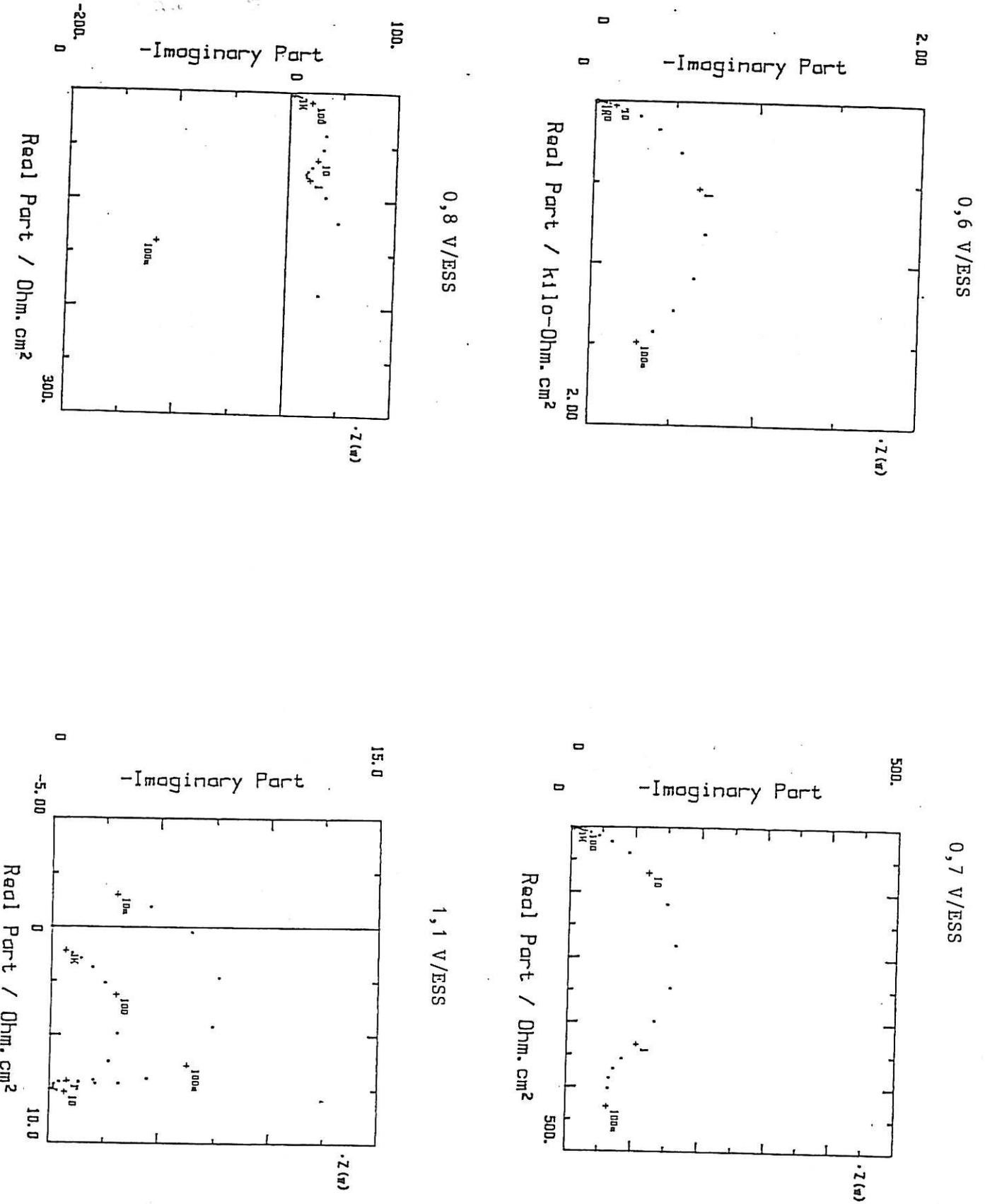


Figure III-33 : Diagrammes d'impédances du Ni dans la solution sulfurique d'acide molybdique 0.01M. (Paramètre fréquence en Hz).

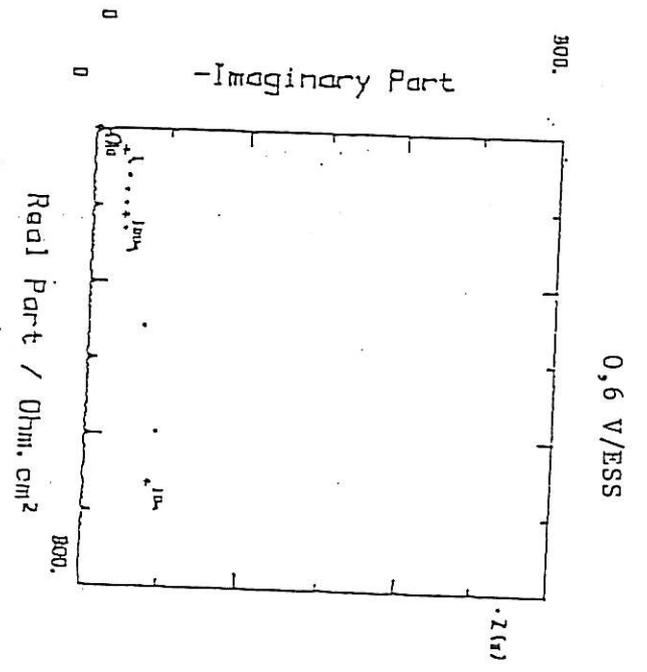
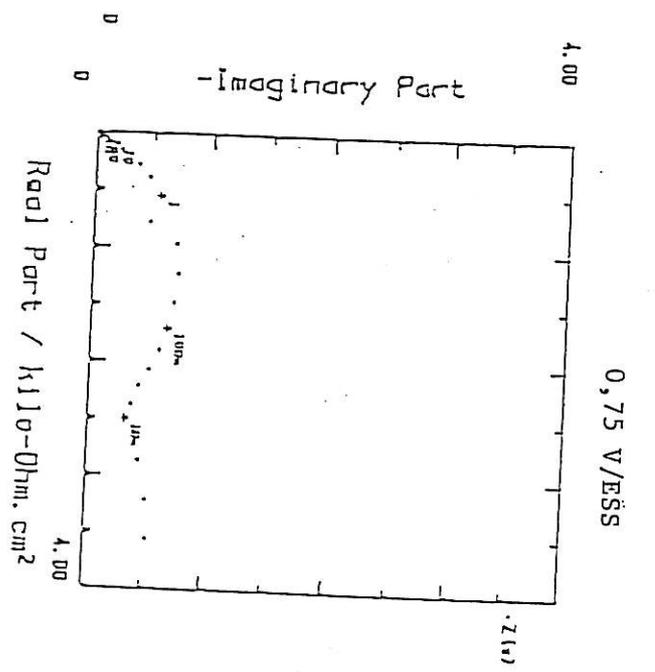
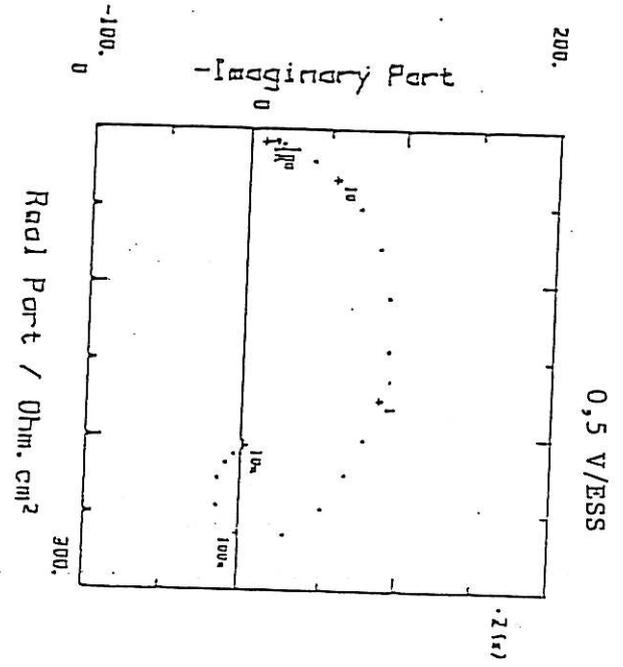
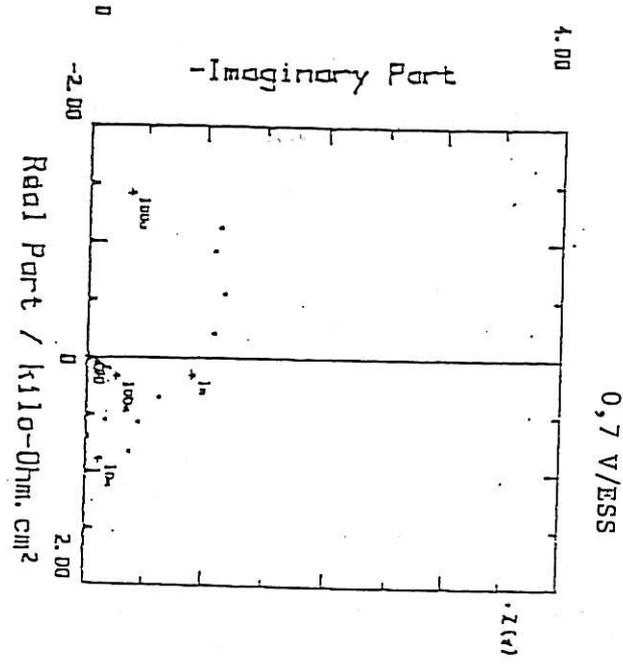
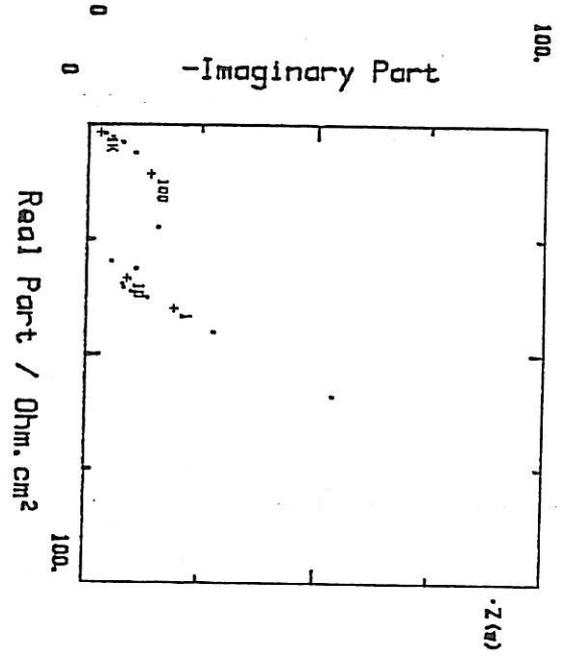
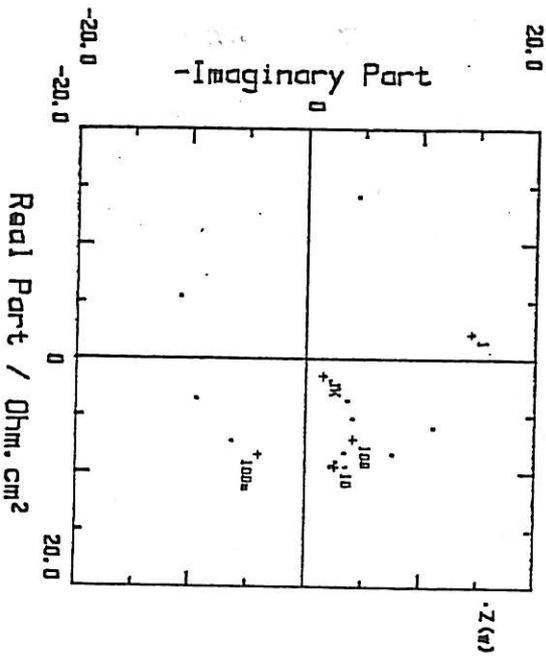


Figure III-33 (suite) : Diagrammes d'impédances du Ni dans la solution sulfurique d'acide molybdique 0.01M. (Paramètre fréquence en Hz).

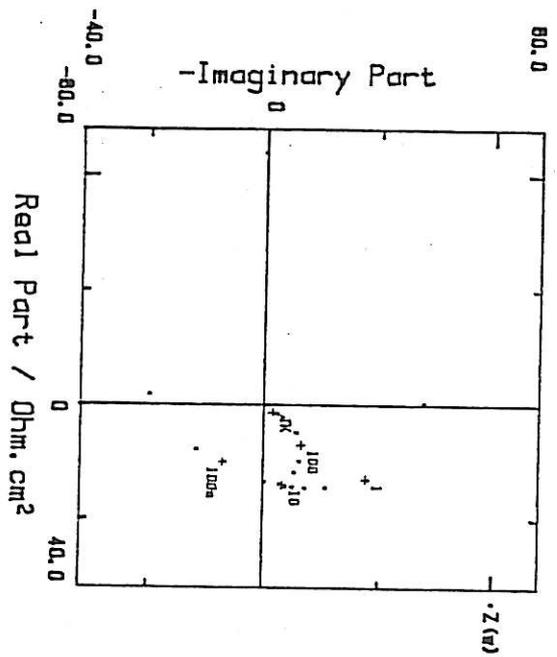
0,85 V/ESS



0,95 V/ESS



0,9 V/ESS



1 V/ESS

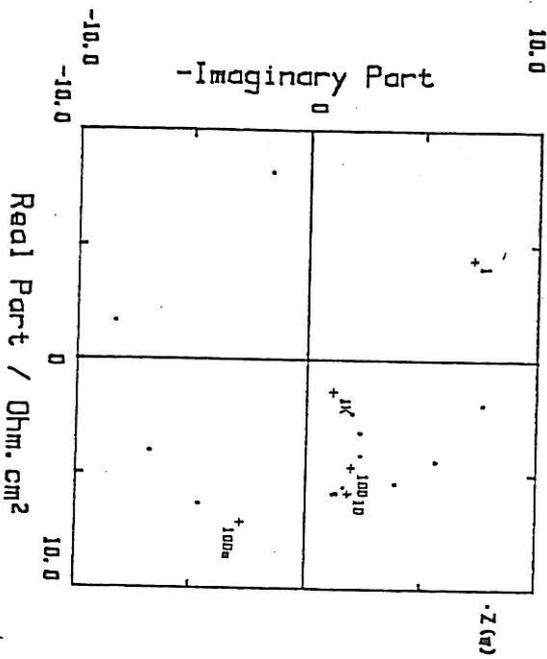


Figure III-33 (suite) : Diagrammes d'impédances du Ni dans la solution sulfurique d'acide molybdique 0.01M. (Paramètre fréquence en Hz).

Les fréquences caractéristiques des deux boucles conduisent à la même constatation. La modification cinétique apparaît uniquement sur le processus associé à la boucle inductive. Donc, la présence de MoO_3 favorise la dissolution transpassive de Ni sans qu'il y ait une modification significative pour le processus de la passivation secondaire.

d - Impédance électrochimique du Ni-10Mo dans la solution sulfurique de MoO_3

Sur la figure III-34, nous présentons les diagrammes d'impédances relatifs à la solution sulfurique de MoO_3 pour l'alliage Ni-10Mo.

La forme du diagramme d'impédance est, cette fois-ci, sensiblement différente de celles observées précédemment. Cette remarque s'avère particulièrement justifiée pour des potentiels de 0.6V/ESS et 0.7V/ESS. Pour des potentiels plus anodiques, les diagrammes montrent deux boucles capacitatives mal séparées, et il semble bien exister une boucle inductive à l'extrémité basses fréquences. Malheureusement, les mesures d'impédance se sont limitées à 0.1Hz dans cette série de mesures. En effet, à 0.5V/ESS, bien que les deux boucles ne soient pas clairement distinguées, on observe une boucle inductive à des fréquences plus basses. Aussi, la forme du diagramme semble-t-elle être plus proche de celles observés sur ce même alliage dans le milieu sulfurique en présence d'heptamolybdate d'ammonium.

La valeur de la capacité associée à la boucle haute fréquence, que nous avons déterminée par un cercle osculateur dans la partie hautes fréquences, atteint jusqu'à une valeur de $60\text{mF}/\text{cm}^2$ au potentiel de 0.7V/ESS. Elle décroît rapidement de part et d'autre de ce potentiel et elle vaut environ $120\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour un potentiel de 0.9V/ESS. Comme nous l'avons signalé ci-dessus, la surface de l'électrode devient très rugueuse en raison de la forte densité de courant. De même, la présence de Mo métallique dans le film d'oxyde peut contribuer à une augmentation de l'aire réelle de l'électrode. Au delà de 0.9V/ESS, la capacité associée à la boucle hautes fréquences peut être considérée comme la capacité de double couche. Par contre, à des potentiels situés au voisinage de 0.7V/ESS, la boucle capacitive des hautes fréquences ne peut pas être attribuée à la double couche mais, par exemple, au processus rédox rapide. Une faible valeur de la résistance parallèle couplée avec la capacité à hautes fréquences (Figure III-31-b) confirme cette hypothèse. En effet, il approche de 0.1V pour le potentiel égal à 1V/ESS alors que ce produit

est nettement inférieur à celui observé auparavant dans différentes conditions expérimentales. Il ne vaut que 6mV pour un potentiel de 0.6V/ESS. Comme nous l'avons signalé ci-dessus, quand la capacité est très grande et le produit $R_{HF}.I$ est très petit, la forme du diagramme d'impédance est complètement différente. Aussi pouvons-nous conclure que l'alliage Ni-10Mo en solution sulfurique additionnée de MoO_3 se comporte différemment.

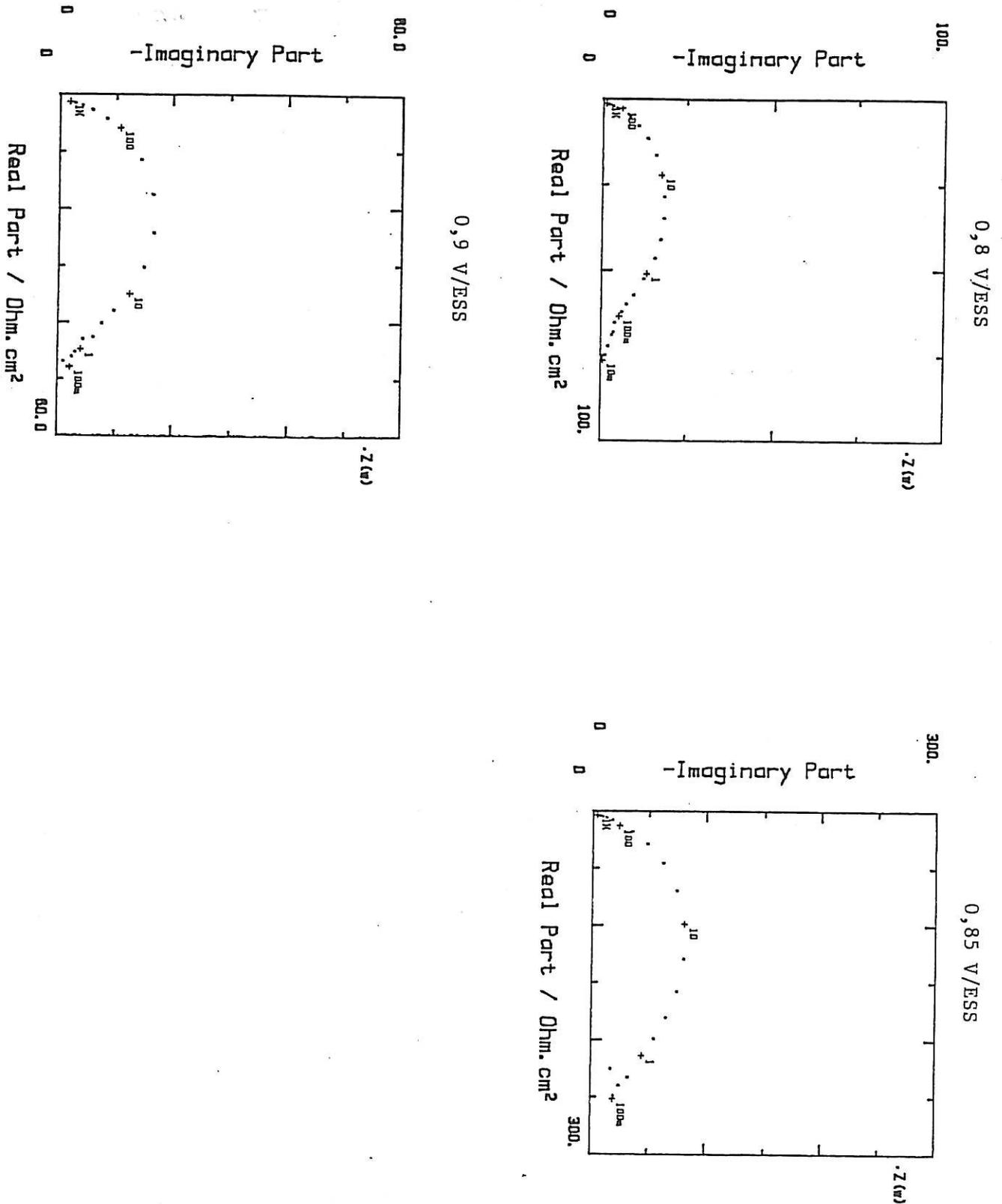


Figure III-34 : Diagrammes d'impédances du Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'acide molybdique 0.01M. (Paramètre fréquence en Hz).

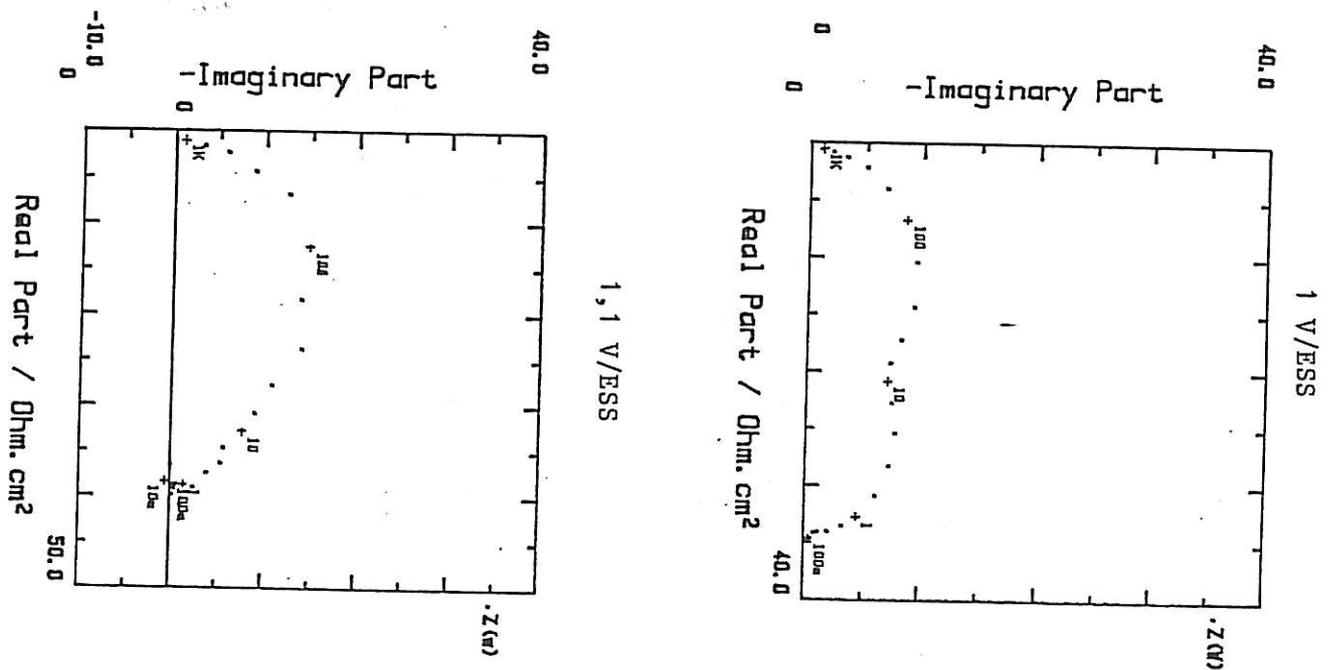


Figure III-34 (suite) : Diagrammes d'impédances du Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'acide molybdique 0.01M. (Paramètre fréquence en Hz).

REFERENCES

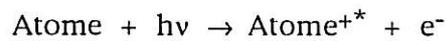
- [1] B. DROSTE et H. G. FELLER. "Passivity of metals". Proc. Fourth. Int. Symp. On passivity. Virginia. October (1977) 802, édité par R. P. Frankenthal et J. Kruger, the Electrochem. Soc. Inc (1978).
- [2] R. D. ARMSTRONG et M. HENDERSON, J. Electroanal. Chem., 39 (1972) 222
- [3] I. M. NOVOSEL' SKII et M. G. KHAKIMOV, Soviet Electrochem, 17 (1981) 873.
- [4] V. B. KHOZHEVNIKOV, T. E. TSEUTA, Y. M. KNYAZHEVA et YA. M. KOLOTYRKIN, Prot. Met, 19 (1983) 569.
- [5] B. BROX, WU. YI. HUA et I. OLEFJORD, J. Electrochem. Soc, Vol 135 (1988) 2184.
- [6] L. BEAUNIER, M. FROMENT et C. VIGNAUD. J. Electroanal. chem, (1981) 119-125.
- [7] L. BEAUNIER, M. FROMENT, C. VIGNAUD et N. YU. Acte du 8^e congrés européen de corrosion, Vol 2, Nice (1985) 23.
- [8] M. KEDDAM, H. TAKENOUTI et N. YU. "Influence of cristallographic orientation on kinetics of transpassive dissolution of nickel in sulfate acidic media." 166 th Meeting of the electrochemical society of America New Orleans, Extended Abstracts, Vol 84-2 (1984) 264.
- [9] L. BEAUNIER. Thèse de doctorat és sciences. Paris 6. "Modèle théorique de la dissolution sélective des joints de grains. Application à la corrosion intergranulaire". (1979).
- [10] H. GERISCHER et W. MEHL, Z. Elektrochem., Vol 59 (1955) 1049.

- [11] M. KEDDAM, Thèse d'Etat. Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par analyse de l'impédance faradique, mai (1968) 2192.
- [12] N. YU, Thèse de l'Université "Etude de la passivité et de la transpassivité du nickel en milieu acide. Application des méthodes électrochimiques de la spectroscopie RAMAN et du REFLEXAFS". Paris, Novembre (1986).
- [13] M. KEDDAM, H. TAKENOUTI et N. YU, J. Electrochem. Soc, Vol 130 (1985) 256 .

III -B : CARACTÉRISTIQUES DU FILM PASSIF

III - B - 1 : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (ESCA OU XPS)

Par effet photoélectrique sur un atome, la radiation électromagnétique provoque l'émission d'un photoélectron d'énergie cinétique E_c selon le processus :



Les électrons proviennent généralement des couches internes K et L; celles-ci peuvent subir des déplacements suivant le type de liaison dans lequel se trouve engagé l'atome concerné. Ceci permet en général la distinction des différents états de valence des éléments analysés et constitue l'intérêt majeur de cette technique.

La technique est lourde et longue de mise en oeuvre. Les spectres enregistrés sur chaque échantillon doivent être déconvolués pour reconnaître les différents oxydes formés à la surface du métal. Nous avons donc sélectionné, pour étudier les couches passives deux matériaux et trois solutions représentatives des différents effets observés.

a - Passivation du nickel et de l'alliage Ni-10Mo.

Le maintien a été réalisé pendant 1 heure à un potentiel de 0.65V/ESS dans les trois solutions sélectionnées par l'étude électrochimique précédente :

- 1- La solution de base H_2SO_4 2N aqueuse.
- 2- La solution d'heptamolybdate d'ammonium 0.01M dans la solution 1.
- 3- La solution d'oxyde de molybdène 0.01M dans la solution 1.

L'heptamolybdate a un effet inhibiteur sur la corrosion alors que l'acide molybdique introduit dans la solution provoque un effet catalytique sur les courants de dissolution transpassive. Nous nous sommes donc proposés de faire cette étude ESCA sur le nickel et le nickel avec une teneur moyenne de 10% de molybdène pour comprendre comment le molybdène s'incorpore dans le film passif quand il vient de la dissolution du métal et quand il provient des ions de la solution. Ces deux ions choisis ont par ailleurs un effet antagoniste.

Dans le cas de l'analyse de films produits électrochimiquement, les spectres obtenus sont assez complexes, en raison de la présence de plusieurs espèces chimiques (oxydes et hydroxydes) surtout pour le molybdène. L'interprétation de ces spectres nécessite un étalonnage préalable à l'aide de composés connus. Dans cette étude, Ni, NiO, Ni(OH)₂, MoO₃, Mo₂O₃, MoO(OH)₂, MoO₂ et MoO₄²⁻ ont été analysés.

b - Transfert des échantillons

L'intérêt de pouvoir effectuer l'analyse de la surface des électrodes après traitement électrochimique est considérable. Cependant, cette méthode présente des limitations : l'analyse ne peut être réalisée in situ. Par ailleurs, deux problèmes se posent pour l'analyse ex situ:

1- La stabilité des espèces à analyser quand nous les sortons de leur milieu de formation.

2- La contamination éventuelle lors du transfert.

Le premier problème peut être résolu si nous analysons des composés de surface stable chimiquement, ce qui est le cas pour les films anodiques étudiés dans ce travail (oxydes, hydroxydes de nickel ou de molybdène). Mais en lavant l'échantillon aux ultrasons à l'eau distillée, nous avons peut-être enlevé une certaine quantité d'espèces formées à la surface.

Le deuxième problème est plus crucial encore: le film d'oxyde passif formé à la surface du nickel et de l'alliage est sensible à l'environnement [1]. Conscients de la contamination par l'air, nous n'avons cependant pu utiliser de boîte à gants.

c - Etude du film passif formé sur le nickel et l'alliage Ni - 10Mo en milieux acides sulfuriques

Afin d'analyser la composition du film passif, de détecter la présence éventuelle de plusieurs phases, de déterminer la distribution de ces phases et l'épaisseur du film, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons, dans les conditions décrites précédemment.

Des balayages sur une gamme d'énergie de 20 eV (entre 850 et 864) ont été effectués pour obtenir les spectres du niveau de coeur $2p(3/2)$ du nickel. Le niveau $2p(3/2)$ du nickel a été choisi en raison de l'intensité élevée de cette raie, et de sa sensibilité vis à vis des changements d'état d'oxydation.

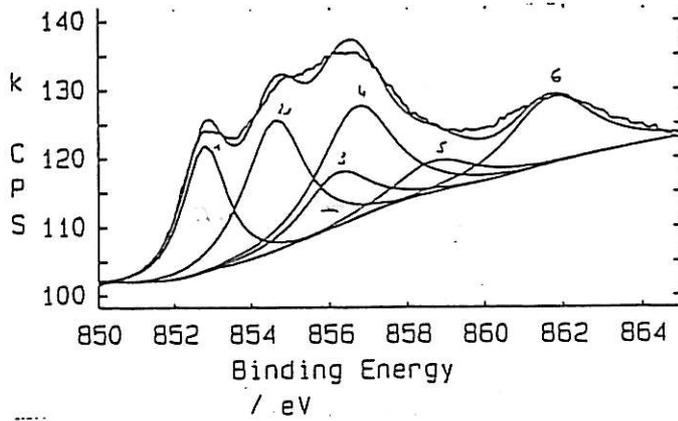
Le spectre du niveau de coeur $2p(3/2)$ du nickel à l'état métallique présente le pic principal des photoélectrons à 852.8 eV et un satellite à 858.7eV. Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer la présence de ce satellite. L'hypothèse d'une contamination de la surface semble maintenant exclue. Hüfner et Wertheim [2] expliquent ce satellite par la création d'un trou 3d en même temps que le processus primaire. D'autres auteurs, notamment Kim et Winograd [3] attribuent ce satellite à un processus de perte d'énergie. Ce satellite, appelé généralement "shake-up satellite" correspondrait à l'excitation d'un deuxième électron par transfert de charges [14]. Nous nous intéresserons donc uniquement à la raie principale.

c₁ - Oxydation du nickel : pics d'oxydes et d'hydroxydes

- Sur le nickel pur

Les figures III-35, III-36 et III-37 représentent les spectres du nickel, enregistrés après le traitement subi par le nickel pur dans les trois milieux choisis 1, 2 et 3 respectivement et après déconvolution.

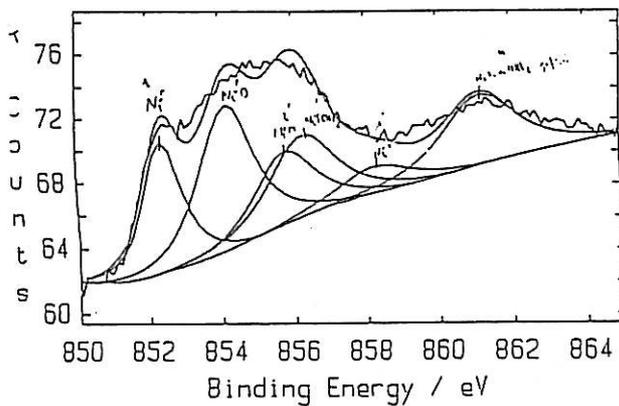
Ces spectres relativement complexes peuvent être déconvolués en six pics : - Le pic du nickel métallique (1) provenant du support suivi de son satellite (5) - Les deux pics (2) et (3) correspondant au Ni engagé dans la liaison NiO. Il s'agit des pics $2p(3/2)$ et $2p(5/2)$ dont les intensités sont toujours dans le rapport deux. Ils sont suivis de leur satellite (6) - Enfin le pic du nickel (4) engagé dans la liaison hydroxyde $Ni(OH)_2$.



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Ni ⁰ | 852.8 | 1.35 | 72 | 85 | 17 |
| 2 NiO | 854.6 | 1.80 | 75 | 85 | 23 |
| 3 NiO | 856.2 | 2.00 | 30 | 85 | 11 |
| 4 Ni(OH) ₂ | 856.7 | 2.30 | 64 | 85 | 25 |
| 5 SAT Ni ⁰ | 858.7 | 2.40 | 18 | 85 | 7 |
| 6 SAT NiO | 861.7 | 2 | 38 | 85 | 16 |

100% Height (Counts) : 51119
 100% Area (kceV/sec) : 171.46
 Reduced Chi Squared : 12.74

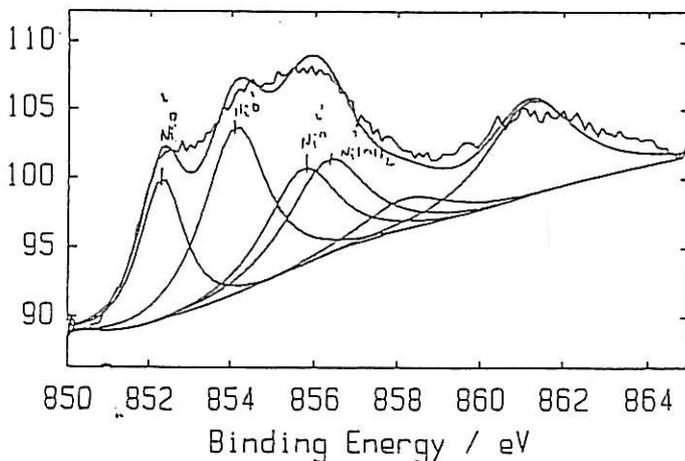
Figure III-35 : -Ni dans la solution sulfurique de base- spectres du nickel et de ses oxydes.



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Ni | 852.4 | 1.30 | 72 | 85 | 17 |
| 2 NiO | 854.2 | 1.80 | 80 | 85 | 26 |
| 3 NiO | 855.8 | 2.00 | 40 | 85 | 15 |
| 4 Ni(OH) ₂ | 856.3 | 2.20 | 45 | 85 | 18 |
| 5 SAT Ni ⁰ | 858.3 | 2.40 | 15 | 85 | 7 |
| 6 SAT NiO | 861.2 | 2.40 | 40 | 85 | 17 |

100% Height (Counts) : 11091
 100% Area (kceV/sec) : 70.76
 Reduced Chi Squared : 4.33

Figure III-36 : -Ni dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0.01M- spectres du nickel et de ses oxydes.



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Ni ⁰ | 852.3 | 1.30 | 68 | 85 | 15 |
| 2 NiO | 854.1 | 1.80 | 80 | 85 | 25 |
| 3 NiO | 855.7 | 2.00 | 46 | 85 | 16 |
| 4 Ni(OH) ₂ | 856.3 | 2.20 | 45 | 85 | 17 |
| 5 SAT Ni ⁰ | 858.2 | 2.40 | 15 | 85 | 6 |
| 6 SAT NiO | 861.2 | 2.50 | 45 | 85 | 20 |

100% Height (Counts) : 15094
 100% Area (kceV/sec) : 100.69
 Reduced Chi Squared : 5.90

Figure III-37 : -Ni dans la solution sulfurique d'oxyde de molybdène 0.01M - spectres du nickel et de ses oxydes

Le doublet Ni 2p(3/2) et 2p(5/2), dû à une levée de dégénérescence du niveau 2p3/2, est à 854.6eV et 856.2eV, dans H₂SO₄ pour l'échantillon du nickel pur. Dans l'heptamolybdate d'ammonium, figure III-36, le doublet est à 854.2eV et 855.8eV et à 854,1eV et 855.7eV dans MoO₃, figure III-37, mais le shift de ces valeurs absolues n'est pas à prendre en compte puisqu'il dépend de la calibration de l'appareillage et du logiciel utilisé dans ce cas. Les états de valence ont été repérés par rapport à l'énergie de liaison du nickel métallique du substrat, c'est à dire 852,8 eV.

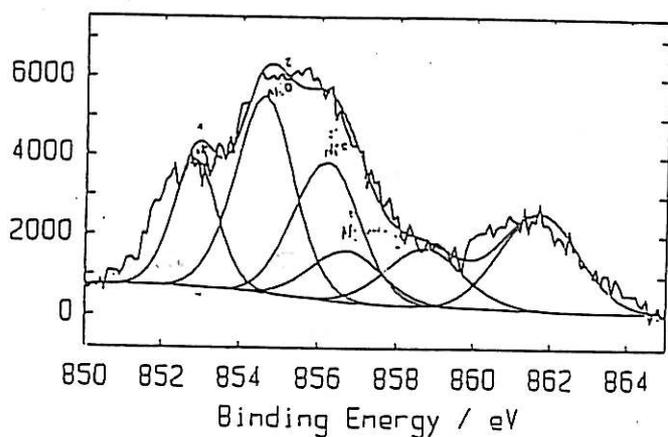
- Sur l'alliage Ni-10Mo

Les spectres correspondant à l'alliage passivé dans les trois milieux sont présentés sur les figures III 38, 39 et 40 respectivement. Nous avons regroupé dans le tableau 1 l'écart ΔE des énergies correspondant au nickel oxydé, relevé sur les spectres, par rapport au Ni⁰, pour l'état NiO et Ni(OH)₂, pour les deux matériaux et les trois solutions :

Le déplacement chimique observé par rapport au nickel métallique correspond au glissement de l'énergie de liaison du nickel avec son état de valence. Il n'y a pas de différence significative de déplacement chimique entre les solutions. Les valeurs sont identiques à celles publiées par J. M. Herbelin en 1990 (valeur obtenue sur du nickel passivé dans une solution H₂SO₄ 1N), à 0,2 eV près ce qui n'est pas significatif.

| ΔE (eV) par rapport à Ni ⁰ | | | H ₂ SO ₄ 2N | H ₂ SO ₄ 2N+ Heptamo- lybdate d'ammo- nium | H ₂ SO ₄ 2N+ Acide molybdi- que | J.M. HERBELIN 1990 |
|---|---------|-----------|-----------------------------------|--|--|--------------------------|
| | | | | | | |
| Ni dans la liaison NiO | Ni | Ni(2p3/2) | +1,8 | +1,8 | +1,8 | +1.8 |
| | | Ni(2p5/2) | +3,4 | +3,4 | +3,4 | +3,4 |
| Ni dans la liaison Ni(OH) ₂ | Ni-10Mo | Ni(2p3/2) | +1,8 | +1,8 | +1,9 | |
| | | Ni(2p5/2) | +3,4 | +3,4 | +3,3 | |
| Ni dans la liaison Ni(OH) ₂ | Ni | Ni(2p3/2) | +3,9 | +3,9 | +4,0 | +3.8 |
| | | Ni-10Mo | +3,9 | +3,9 | +3,9 | |

Tableau 1 : Etat de valence du nickel dans la couche passive.



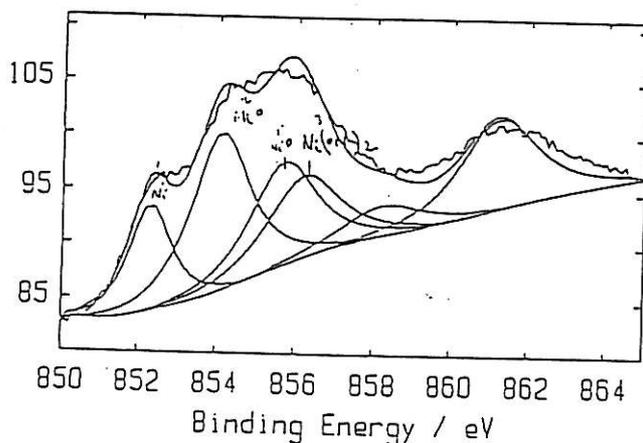
| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Ni | 852.8 | 1.35 | 55 | 46 | 14 |
| 2 NiO | 854.6 | 1.80 | 85 | 39 | 28 |
| 3 NiO | 856.2 | 2.00 | 60 | 22 | 21 |
| 4 Ni(OH) ₂ | 856.7 | 2.20 | 22 | 23 | 9 |
| 5 SAT NiO | 858.7 | 2.40 | 25 | 37 | 11 |
| 6 SAT NiO | 861.7 | 2.40 | 41 | 0 | 18 |

100% Height (Counts) : 5847

100% Area (kceV/sec) : 34.07

Reduced Chi Squared : 74.54

Figure III-38 : -Ni-10Mo dans la solution sulfurique de base- spectres du nickel et de ses oxydes.



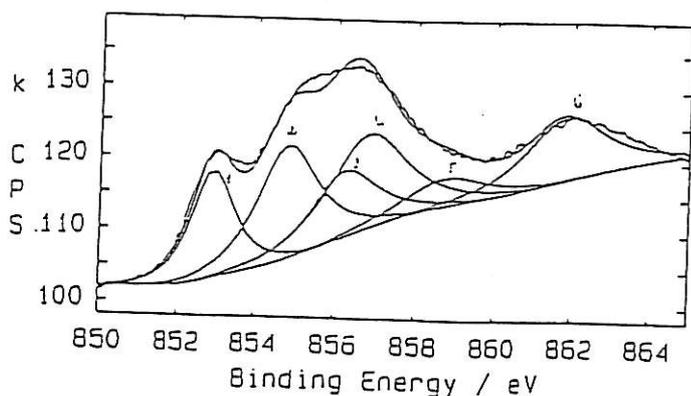
| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Ni | 852.3 | 1.30 | 52 | 85 | 13 |
| 2 NiO | 854.1 | 1.80 | 77 | 85 | 26 |
| 3 NiO | 855.7 | 2.00 | 50 | 85 | 19 |
| 4 Ni(OH) ₂ | 856.2 | 2.20 | 40 | 85 | 16 |
| 5 SAT NiO | 858.2 | 2.40 | 15 | 85 | 7 |
| 6 SAT NiO | 861.2 | 2.40 | 44 | 85 | 20 |

100% Height (Counts) : 18697

100% Area (kceV/sec) : 116.61

Reduced Chi Squared : 7.44

Figure III-39 : -Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0.01M - spectres du nickel et de ses oxydes.



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 NiO | 852.9 | 1.35 | 62 | 85 | 16 |
| 2 NiO | 854.8 | 1.80 | 65 | 85 | 2 |
| 3 NiO | 856.2 | 2.00 | 38 | 85 | 24 |
| 4 Ni(OH) ₂ | 856.8 | 2.30 | 54 | 85 | 23 |
| 5 SAT NiO | 858.7 | 2.40 | 16 | 85 | 7 |
| 6 SAT NiO | 861.8 | 2.50 | 36 | 85 | 17 |

100% Height (Counts) : 48292

100% Area (kceV/sec) : 149.32

Reduced Chi Squared : 8.72

Figure III-40 : -Ni -10Mo dans la solution sulfurique d'oxyde de molybdène 0.01M, spectres du nickel et ses oxydes.

Nous pouvons conclure que l'apport de molybdène par le métal ou par la solution ne modifie pas les états de valence du nickel dans la couche passive.

Les pics caractéristiques de l'oxygène sont enregistrés sur les courbes III-41 et III-42 pour le nickel pur et l'alliage Ni-10Mo respectivement traités dans l'acide sulfurique de base.

| pics | NiO | Ni(OH) ₂ | SO ₄ ²⁻ |
|--------------|---------|---------------------|-------------------------------|
| Echantillons | | | |
| Ni | 529.8eV | 531.7eV | 532.8eV |
| Ni-10Mo | 529.8eV | 531.5eV | 533eV |

Tableau 2 : Energies de liaison des pics de l'oxygène O(1s)

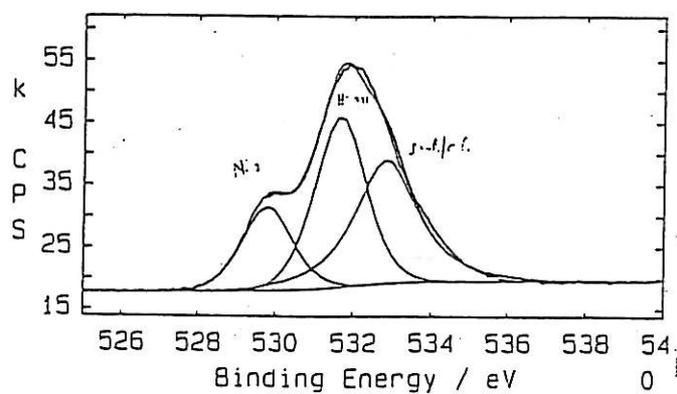
Ce tableau montre que le spectre de l'oxygène présente deux pics très bien résolus à 529.8eV et 531.7eV pour le nickel avec un épaulement à plus haute énergie de liaison. Les deux pics principaux correspondent exactement aux positions de l'oxygène dans NiO et Ni(OH)₂. L'épaulement à plus haute énergie de liaison est attribué à une contribution de l'oxygène dans SO₄²⁻. Les mêmes pics existent pour le Ni-10Mo avec un déplacement ne dépassant pas 0.2eV.

Il n'y a pas de modification notable quand le matériau est traité dans les deux autres solutions

Ces résultats confirment les résultats de plusieurs auteurs: à savoir que la couche passive se présente sous forme de deux strates, l'une d'oxyde, l'autre d'hydroxyde avec des ions sulfate adsorbés en surface.

c2 - Molybdène et oxydes de molybdène - Sur le nickel pur

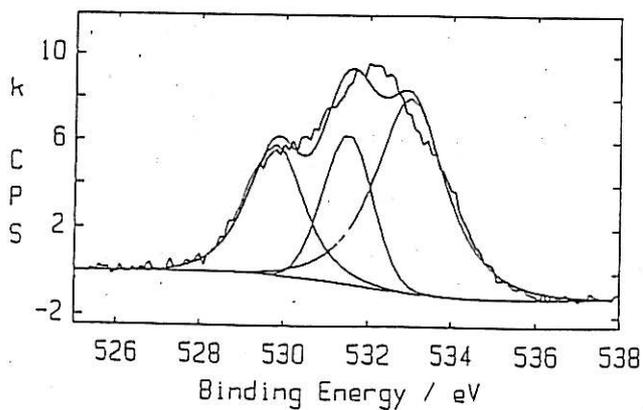
Outre les pics de nickel et ses oxydes et hydroxydes, les pics caractéristiques du molybdène apparaissent lors de l'introduction du molybdène dans la solution sous forme d'heptamolybdate ou d'oxyde de



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|---------------------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 NiO | 529.8 | 1.60 | 38 | 50 | 20 |
| 2 Ni(OH) ₂ | 531.7 | 1.60 | 77 | 50 | 41 |
| 3 SO ₄ ²⁻ | 532.8 | 1.90 | 55 | 90 | 39 |

100% Height (Counts) : 35865
 100% Area (kceV/sec) : 114.52
 Reduced Chi Squared : 10.10

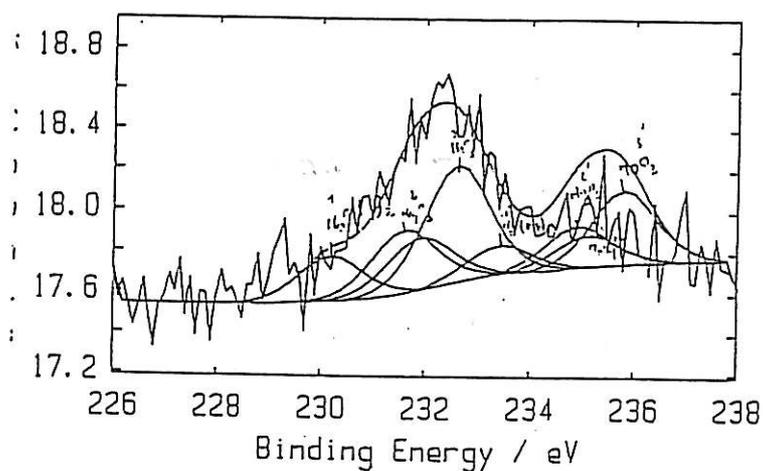
Figure III-41 : -Ni dans la solution sulfurique de base - spectre de l'oxygène.



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|---------------------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 NiO | 529.8 | 1.60 | 58 | 75 | 26 |
| 2 Ni(OH) ₂ | 531.5 | 1.40 | 66 | 11 | 24 |
| 3 SO ₄ ²⁻ | 533.0 | 2.00 | 87 | 82 | 50 |

100% Height (Counts) : 5171
 100% Area (kceV/sec) : 41.57
 Reduced Chi Squared : 34.28

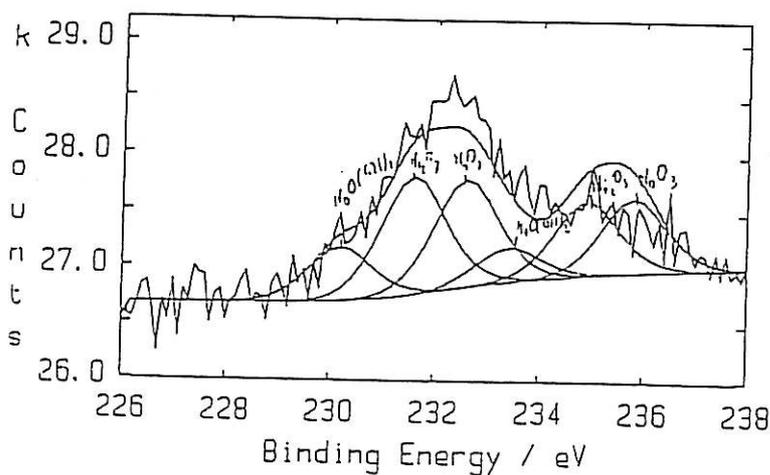
Figure III-42 : -Ni-10Mo dans la solution sulfurique de base- spectre de l'oxygène.



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|----------------------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Mo ₂ O ₃ | 231.6 | 1.50 | 30 | 45 | 14 |
| 2 Mo ₂ O ₃ | 234.9 | 1.50 | 20 | 45 | 9 |
| 3 MoO ₃ | 232.6 | 1.50 | 55 | 45 | 26 |
| 4 MoO ₃ | 235.8 | 1.50 | 35 | 45 | 16 |
| 5 MoO(OH) ₂ | 230.2 | 1.50 | 21 | 45 | 10 |
| 6 MoO(OH) ₂ | 233.4 | 1.50 | 14 | 45 | 7 |
| 7 MoO ₄ ²⁻ | 231.9 | 1.50 | 25 | 45 | 12 |
| 8 MoO ₄ ²⁻ | 235.1 | 1.50 | 15 | 45 | 7 |

100% Height (Counts) : 1033
 100% Area (kceV/sec) : 1.76
 Reduced Chi Squared : 1.26

Figure III-43 : -Ni dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0,01M - spectres du molybdène et de ses oxydes



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|----------------------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Mo ₂ O ₃ | 231.6 | 1.50 | 55 | 45 | 25 |
| 2 Mo ₂ O ₃ | 234.9 | 1.50 | 35 | 45 | 16 |
| 3 MoO ₃ | 232.6 | 1.50 | 50 | 45 | 23 |
| 4 MoO ₃ | 235.8 | 1.50 | 35 | 45 | 16 |
| 5 MoO(OH) ₂ | 230.2 | 1.50 | 25 | 45 | 12 |
| 6 MoO(OH) ₂ | 233.4 | 1.50 | 16 | 45 | 7 |

100% Height (Counts) : 1889
 100% Area (kceV/sec) : 3.22
 Reduced Chi Squared : 1.52

Figure III-44 : -Ni dans la solution sulfurique d'oxyde de molybdène 0.01M- spectres du molybdène et de ses oxydes.

molybdène, figures III-43 et III-44 respectivement. Le molybdène au degré d'oxydation 3 a un pic bien défini à 231.6eV et un autre à 234.9eV. Le molybdène (6+) correspondant à l'oxyde MoO_3 se manifeste par deux pics à plus haute énergie 232.6eV et 235.8eV. Ces quatre pics sont présents dans les deux solutions. Par contre, les pics 231.9eV et 235.1eV ne se rencontrent que sur le nickel pur traité dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium et seraient caractéristiques du polyanion heptamolybdate $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$. Le molybdène (4+) apparaît aussi dans la couche et dans les deux solutions. Il est à 230.2eV et 233.4eV. Ce pic correspond à l'hydroxyde de molybdène $\text{MoO}(\text{OH})_2$. Le molybdène se trouve donc dans le film passif sous forme Mo_2O_3 , MoO_3 et $\text{MoO}(\text{OH})_2$, sans oublier MoO_4^{2-} qui pourrait révéler la présence de l'oxyde mixte MoO_4Ni .

- Sur l'alliage Ni -10Mo :

Dans l'alliage, les oxydes de molybdène apparaissent dans le film passif dès la solution de H_2SO_4 2N, ce qui prouve que ces oxydes proviennent en grande partie de l'alliage lui-même, figures III-45, III-46 et III-47 respectivement. Nous analyserons le spectre III-47 à titre d'exemple. Le spectre est très complexe. Après déconvolution nous notons neuf pics: - Les pics 1 et 2 correspondent au molybdène métallique Mo^0 3d (3/2) et (5/2) du substrat dont les intensités sont toujours dans le rapport 3/2 - Les pics 3 et 4 du molybdène engagé dans la liaison oxy-hydroxyde $\text{MoO}(\text{OH})_2$. - Les pics 5 et 6 du molybdène engagé sous forme d'oxyde avec la valence 6+ et - en 7 et 8 sous forme d'oxyde avec la valence 4+. Nous avons résumé dans le tableau 3 ci-dessous les aires des pics de chaque composé dans le nickel et l'alliage Ni-10Mo en KCeV/S, le KCeV/S étant l'unité d'aire d'un pic ESCA en millier de coups par seconde. électron Volt.

| Echantillon Solutions | Ni (heptamolybdate d'ammonium + H ₂ SO ₄ 2N) (Kcev/S) | Ni (MoO ₃ + H ₂ SO ₄ 2N) (Kcev/S) | Ni-10Mo (H ₂ SO ₄ 2N) (Kcev/S) | Ni-10Mo (heptamolybdate d'am + H ₂ SO ₄ 2N) (Kcev/S) | Ni-10Mo (MoO ₃ + H ₂ SO ₄ 2N) (Kcev/S) |
|--------------------------------|---|--|--|--|---|
| Aires | | | | | |
| Mo ₂ O ₃ | 0.4 | 1.3 | 2.5 | 7.8 | nd |
| MoO ₃ | 0.8 | 1.2 | 2.2 | 5.7 | 17.5 |
| MoO(OH) ₂ | 0.3 | 0.6 | 0.6 | 2.4 | 3.3 |
| Mo ⁰ | nd | nd | 1.2 | 3.5 | 4 |
| MoO ₂ | nd | nd | nd | nd | 2.1 |
| MoO ₄ ²⁻ | 0.3 | nd | nd | nd | nd |
| Aire totale | 1.8 | 3.1 | 6.5 | 19.4 | 37.1 |

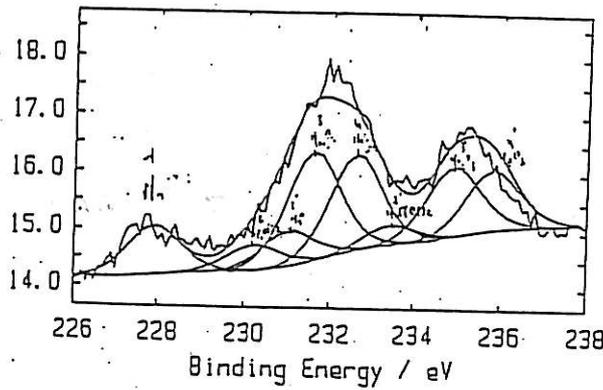
Tableau 3 : Aires des pics d'oxyde de molybdène dans la couche. (nd: non détectable)

Les résultats essentiels sont l'absence de Mo₂O₃ pour l'alliage passivé dans la solution contenant MoO₃ et la présence de Mo⁴⁺ (MoO₂) dans ce seul cas.

Il faut remarquer la présence de MoO₄²⁻ correspondant certainement à l'oxyde NiMoO₄ dans le seul cas du nickel pur passivé en milieu heptamolybdate.

Même s'il n'est pas possible de travailler sur les valeurs absolues des aires de pics, il est clair, sur le spectre III-47 que le molybdène se présente essentiellement sous la forme Mo⁶⁺ dans ce cas.

Du molybdène métallique Mo⁰ a été détecté sur l'alliage passivé. Deux explications sont possibles : ou la couche est suffisamment mince pour qu'un signal provenant de la matrice soit détectable, ou/et des atomes de molybdène à l'état métallique s'incorporent dans la couche. Des résultats antérieurs obtenus par la méthode EXAFS [6] permettent en effet de confirmer que des atomes métalliques Mo⁰ peuvent exister dans la couche.



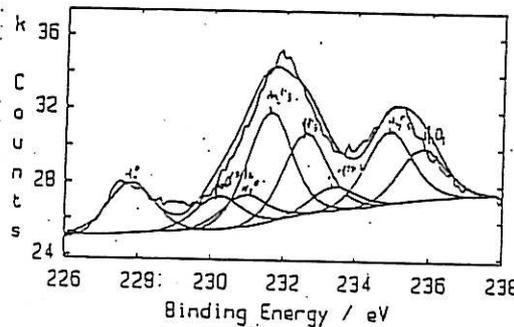
| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Mo_2O_3 | 231.6 | 1.50 | 55 | 45 | 24 |
| 2 Mo_2O_3 | 234.9 | 1.50 | 35 | 45 | 15 |
| 3 MoO_3 | 232.6 | 1.50 | 48 | 45 | 21 |
| 4 MoO_3 | 235.8 | 1.50 | 30 | 45 | 13 |
| 5 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ | 230.2 | 1.50 | 13 | 45 | 6 |
| 6 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ | 233.4 | 1.50 | 10 | 45 | 4 |
| 7 Mo^0 | 227.9 | 1.50 | 25 | 45 | 11 |
| 8 Mo^0 | 231.0 | 1.50 | 18 | 45 | 8 |

100% Height (Counts) : 3435

100% Area (kceV/sec) : 6.34

Reduced Chi Squared : 2.29

Figure III-45 : -Ni-10Mo dans la solution sulfurique de base- spectres du molybdène et de ses oxydes.



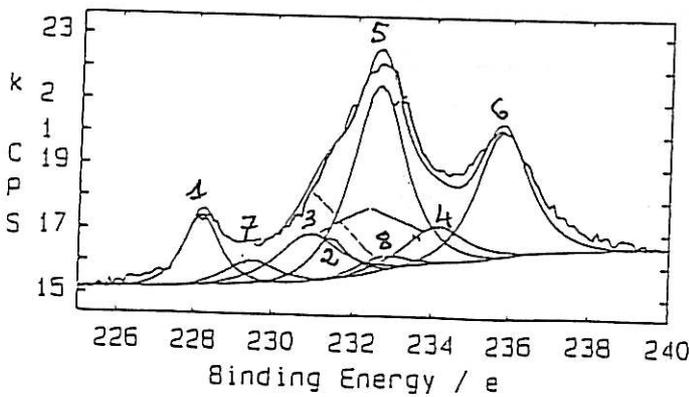
| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 Mo_2O_3 | 231.6 | 1.50 | 65 | 45 | 24 |
| 2 Mo_2O_3 | 234.9 | 1.50 | 43 | 45 | 16 |
| 3 MoO_3 | 232.6 | 1.50 | 48 | 45 | 18 |
| 4 MoO_3 | 235.8 | 1.50 | 30 | 45 | 11 |
| 5 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ | 230.2 | 1.50 | 20 | 45 | 7 |
| 6 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ | 233.4 | 1.50 | 14 | 45 | 5 |
| 7 Mo^0 | 227.8 | 1.50 | 30 | 45 | 11 |
| 8 Mo^0 | 230.9 | 1.50 | 19 | 45 | 7 |

100% Height (Counts) : 9236

100% Area (kceV/sec) : 19.62

Reduced Chi Squared : 7.00

Figure III-46 : -Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium 0,01M - spectres du molybdène et de ses oxydes.



| Peak | Centre (eV) | FWHM (eV) | Hght % | G/L % | Area % |
|-----------------------------|-------------|-----------|--------|-------|--------|
| 1 $\text{Mo}^0(5/2)$ | 228.2 | 1.10 | 34 | 80 | 9 |
| 2 $\text{Mo}^0(3/2)$ | 231.4 | 1.10 | 20 | 80 | 5 |
| 3 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ | 230.9 | 1.80 | 23 | 80 | 10 |
| 4 $\text{MoO}(\text{OH})_2$ | 234.1 | 1.80 | 18 | 80 | 8 |
| 5 $\text{MoO}_3(5/2)$ | 232.6 | 1.60 | 90 | 80 | 36 |
| 6 $\text{MoO}_3(3/2)$ | 235.8 | 1.60 | 60 | 80 | 24 |
| 7 MoO_2 | 229.5 | 1.50 | 11 | 80 | 4 |
| 8 MoO_2 | 232.7 | 1.50 | 7 | 80 | 3 |

100% Height (Counts) : 12819

100% Area (kceV/sec) : 29.27

Reduced Chi Squared : 6.25

Figure III-47 : -Ni-10Mo dans la solution sulfurique d'oxyde de molybdène 0.01M- spectres du molybdène et ses oxydes.

Leur absence dans la couche formée sur le nickel pur en solution contenant des ions molybdiques ou molybdates et la présence simultanée d'un signal de Ni^0 dans les autres cas prouveraient que ce signal de molybdène métallique provient essentiellement du substrat.

d - Epaisseur du film passif : contribution des phases oxydes et hydroxyde de nickel

La déconvolution des spectres nous a donné des informations sur la nature chimique des éléments présents dans la couche, il est maintenant possible d'aborder le traitement quantitatif des données obtenues.

Dans le tableau suivant, nous avons reporté les aires des pics du nickel, de ses oxydes et de ses hydroxydes dans les différents cas :

| Echantillon Solutions | Ni ($H_2SO_4 2N$) | Ni (heptamolybdate d'ammonium + $H_2SO_4 2N$) | Ni ($MoO_3 + H_2SO_4 2N$) | Ni-10Mo ($H_2SO_4 2N$) | Ni-10Mo (heptamolybdate d'ammonium + $H_2SO_4 2N$) | Ni-10Mo ($MoO_3 + H_2SO_4 2N$) |
|-----------------------|---------------------|--|-----------------------------|--------------------------|---|----------------------------------|
| Aires des pics | (Kcev/S) | (Kcev/S) | (Kcev/S) | (Kcev/S) | (Kcev/S) | (Kcev/S) |
| Ni | 29.2 | 12 | 15.1 | 4.8 | 15.2 | 23.9 |
| Ni O | 39.4 | 18.4 | 25.2 | 9.5 | 30.3 | 2.9 |
| Ni O | 18.9 | 10.6 | 16.1 | 7.2 | 22.2 | 20.9 |
| Ni (OH) ₂ | 42.9 | 12.7 | 17.1 | 3.1 | 18.7 | 34.4 |
| Aire totale | 130.4 | 53.7 | 73.5 | 24.6 | 86.4 | 108.9 |

Tableau 4 : Aires des pics oxydes et hydroxydes de nickel.

Ce tableau a permis de calculer les épaisseurs de couches regroupées dans le tableau 5.

L'exploitation quantitative des spectres ESCA s'effectue à partir d'un formalisme de Carlson développé par J.M. Herbelin [5], qui est basé sur le principe général suivant pour calculer la contribution des deux phases oxyde et hydroxyde:

- Le signal émis par le substrat métallique peut être distingué de celui émis par les phases oxydées.

- L'intensité du signal est atténuée par les différentes phases.

Le libre parcours moyen dans l'oxyde et l'hydroxyde de Ni et la couche de contamination est supposé identique pour les électrons émis par le support.

Ainsi l'épaisseur de la couche d'oxyde NiO X'' est de la forme:

$$X'' = \lambda_{Ni}^{Ni} \text{Ln} \left[\frac{D_{Ni}^{Ni} \lambda_{Ni}^{Ni} I_{Ni}^{ox}}{D_{Ni}^{ox} \lambda_{Ni}^{ox} I_{Ni}^{Ni}} + 1 \right]$$

X' l'épaisseur de l'hydroxyde Ni(OH)₂ :

$$X' = \lambda_{Ni}^{ox} \text{Ln} \left[\frac{D_{Ni}^{Ni} \lambda_{Ni}^{Ni} I_{Ni}^{OH}}{D_{Ni}^{OH} \lambda_{Ni}^{ox} I_{Ni}^{Ni}} \exp \left(-\frac{X''}{\lambda_{Ni}^{ox}} \right) + 1 \right]$$

où :

D_{Ni}^{Ni} , D_{Ni}^{ox} et D_{Ni}^{OH} représentent les densités en nickel dans Ni, NiO et Ni(OH)₂ respectivement.

λ est le libre parcours moyen des électrons, exprimé en Å, λ dépend de l'énergie du photoélectron et de la nature du matériau.

I_{Ni}^{Ni} , I_{Ni}^{ox} et I_{Ni}^{OH} est l'intensité d'aire relative au nickel, à l'oxyde NiO et à l'hydroxyde Ni(OH)₂.

avec :

$$D_{Ni}^{Ni} = 152.10^{-3} \text{ moles.cm}^{-3}$$

$$D_{Ni}^{ox} = 89.10^{-3} \text{ moles.cm}^{-3}$$

$$D_{Ni}^{OH} = 45.10^{-3} \text{ moles.cm}^{-3}$$

$$\lambda_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} = 8,5 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\text{Ni}}^{\text{ox}} = 14 \text{ \AA}$$

Ce qui donne pour :

$$X' = 14 \ln \left[2.05 \frac{I_{\text{Ni}}^{\text{OH}}}{I_{\text{Ni}}} \exp - \left(\frac{X''}{\lambda_{\text{Ni}}^{\text{ox}}} \right) + 1 \right]$$

$$X'' = 8.5 \ln \left[1.03 \frac{I_{\text{Ni}}^{\text{ox}}}{I_{\text{Ni}}} + 1 \right]$$

$X' + X''$ représente l'épaisseur traversée par un photoélectron émis par le substrat.

Nous avons adopté ce modèle pour le calcul de la contribution des deux phases NiO et Ni(OH)₂.

L'analyse des épaisseurs calculées, reportées dans le tableau 5, fait apparaître, pour toutes les conditions, une dispersion de 5Å entre l'épaisseur minimum de 19Å rencontrée pour l'alliage dans l'acide sulfurique de base et 24Å pour l'alliage en milieu heptamolybdate. Cette variation est faible.

L'épaisseur de l'oxyde et de l'hydroxyde sont quasiment identique dans le cas du nickel.

Dans le cas de l'alliage, on observe deux situations opposées: prédominance de l'oxyde dans l'acide sans additif, en opposition avec la prédominance de l'hydroxyde dans la solution contenant MoO₃.

| Echantillon | Solution | Epaisseur de NiO (Å) | Epaisseur de Ni(OH) ₂ (Å) | Epaisseur totale (Å) |
|-------------|---|----------------------------|--|----------------------------|
| Ni | H ₂ SO ₄ 2N | 10 | 13 | 23 |
| " | H ₂ SO ₄ 2N + heptamolybdate d'ammonium | 10 | 10 | 20 |
| " | H ₂ SO ₄ 2N + MoO ₃ | 11 | 10 | 21 |
| Ni-10Mo | H ₂ SO ₄ 2N | 13 | 6 | 19 |
| " | H ₂ SO ₄ 2N + heptamolybdate d'ammonium | 13 | 11 | 24 |
| " | H ₂ SO ₄ 2N + MoO ₃ | 6 | 15 | 21 |

Tableau 5 : Epaisseur des couches d'oxyde et hydroxyde de nickel.

e - Quantification à partir des spectres du molybdène.

La présence simultanée de molybdène à divers degré d'oxydation: 3+, 4+, 6+ dans la couche rend complexe la quantification des résultats relatifs aux aires des pics d'oxyde de Mo présentées précédemment.

Cependant la présence du pic Mo⁰, parallèlement à celui de Ni⁰, quand on analyse les spectres de l'alliage, nous apporte une information sur les couches supérieures de la matrice sous-jacente à la couche passive.

Le rapport I_{Ni^0} / I_{Mo^0} , pour une teneur donnée de molybdène en matrice doit être constant si l'épaisseur de la couche oxyde-hydroxyde est constante, ce qui est le cas ici à la précision des mesures près. Les valeurs de ce rapport sont portées dans le tableau 6.

En réalité il en est bien ainsi pour l'alliage traité en milieu sulfurique seul ou avec addition d'heptamolybdate d'ammonium. Par contre, on observe un déficit en molybdène dans la troisième solution. Cette constatation permet de conclure à une dissolution préférentielle du molybdène de l'alliage dans ce milieu molybdique.

| | H ₂ SO ₄ 2N | H ₂ SO ₄ 2N + heptamolybdate d'ammonium | H ₂ SO ₄ 2N + MoO ₃ |
|---------------------|-----------------------------------|---|---|
| I_{Ni^0}/I_{Mo^0} | 4 | 4,3 | 6 |

Tableau 6 : Rapport du signal Ni métallique sur le signal Mo métallique

Nous compléterons ces résultats par une étude des ions légers par analyse nucléaire et des ions lourds comme le molybdène par analyse RBS.

REFERENCES

- [1] P. MARCUS. Thèse de doctorat és sciences. Université Paris 6. "Etude de l'influence du soufre sur la passivation du nickel". (1979)
- [2] S. HÜFNER, G.K. WERTHEIM, Phys. Letters A51 (1975) 299.
- [3] K.S. KIM, N. WINOGRAD, Surface Science 43 (1974) 625.
- [4] K.S. KIM, R.F. DAVIS, J. Electron. Spectros 1 (1972/1973) 251.
- [5] J. M. HERBELIN. Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, Mai (1990). "Etude par spectroscopie de photoélectrons(XPS) et radiochimie (Cl^{36}) de l'interaction des ions chlorures avec le film passif formé sur le nickel".

III - B - 2 : Caractérisation des surfaces par microanalyse nucléaire.

a - Dosage de l'oxygène par observation directe de réaction nucléaire.

Le dosage par observation de la réaction nucléaire $O^{16} (d,p) O^{17}$ nous donne accès directement au nombre d'atomes d'oxygène 16 par centimètre carré caractérisant le milieu étudié.

Pour un milieu donné et homogène, l'épaisseur de la couche est directement reliée à ce nombre par la formule :

$$e = \frac{N}{N_a \frac{\rho}{M} \nu}$$

où : e est l'épaisseur du film d'oxyde étudié en cm,

Le produit $N_a \frac{\rho}{M} \nu$ est la densité atomique de l'oxygène dans l'oxyde,

N est le nombre d'atomes d'oxygène 16 par centimètre carré,

N_a est le nombre d'Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ atomes par mole,

ρ est la densité de l'oxyde étudié et M sa masse molaire.

ν est le nombre d'atomes d'oxygène dans la molécule d'oxyde considérée.

a1 - Film passif formé sur le nickel pur

- Milieu aéré

Nous présenterons les résultats dans le tableau ci-après :

| Temps | 20mn | 1heure | 2heures | 4heures |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Solutions (aérées) | | | | |
| H ₂ SO ₄ 2N | 41 10 ¹⁵ | 45 10 ¹⁵ | 43 10 ¹⁵ | 27 10 ¹⁵ |
| H ₂ SO ₄ 2N+ Heptamolyb- date d'ammonium 0.01M | 81 10 ¹⁵ | 80 10 ¹⁵ | 50 10 ¹⁵ | 39 10 ¹⁵ |
| H ₂ SO ₄ 2N+ MoO ₃ 0.01M | 23 10 ¹⁵ | 29 10 ¹⁵ | 30 10 ¹⁵ | 17 10 ¹⁵ |

Tableau b₁: Variation du nombre d'O¹⁶/cm² dans la couche formée sur le nickel pur dans les solutions 1, 2 et 3 aérées.

Ce tableau a permis de tracer, sur la figure III-48, les courbes représentatives de la variation du nombre d'oxygène 16 par centimètre carré en fonction du temps, pour les trois solutions aérées.

En considérant que la nature de la couche, pour une solution donnée, reste identique quelque soit le temps du traitement, les variations du nombre d'atomes d'oxygène par centimètre carré en fonction du temps de traitement traduisent directement une variation d'épaisseur du film.

Le film passif formé dans la solution sulfurique de base contient des nombres d'atomes d'O¹⁶/cm² variant entre 41.10¹⁵ et 27.10¹⁵. Le nombre d'oxygène plafonne pour 1 heure de traitement, mais la différence entre 20 minutes, 1 heure et 2 heures n'est pas vraiment significative. Le fait marquant de la diminution du nombre d'oxygène d'environ 40% entre 2 heures et 4 heures de maintien. La couche semble se détériorer et se dissoudre avec le temps.

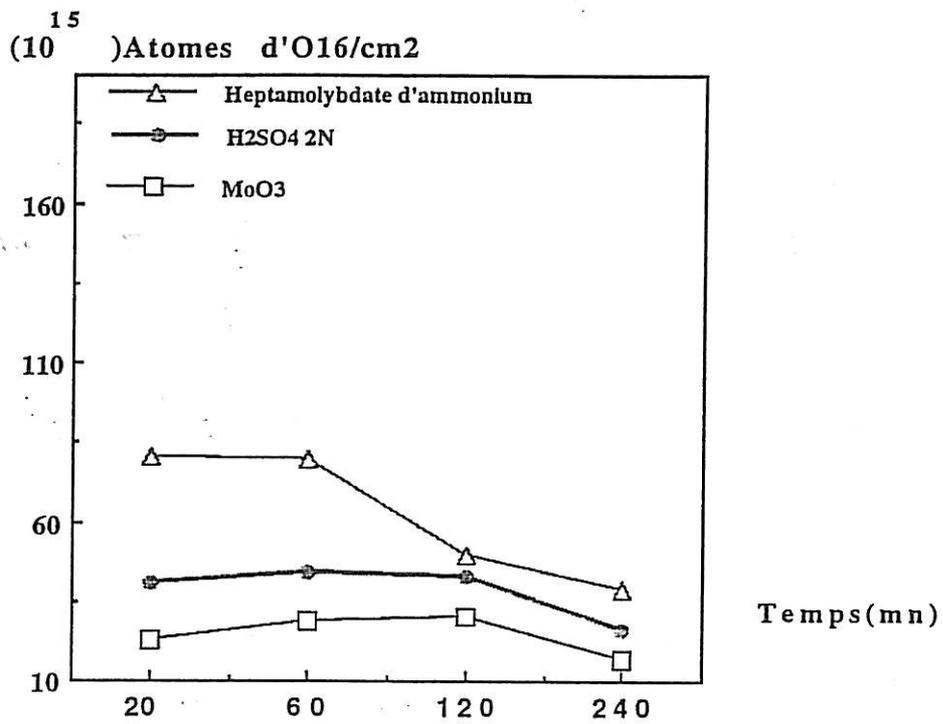


Figure III - 48 : Variation du nombre d'atomes d'oxygène 16 par cm² pour le nickel pur dans la solution sulfurique de base aérée.

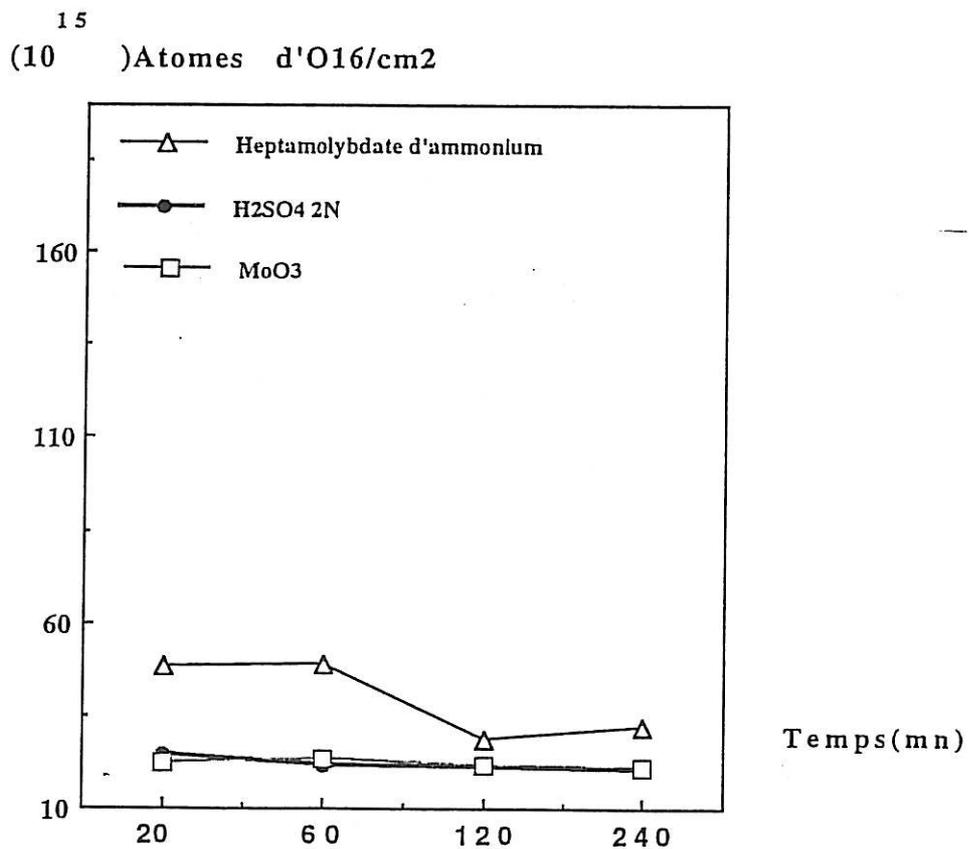


Figure III - 49 : Variation du nombre d'atomes d'oxygène 16 par cm² pour le nickel pur dans la solution sulfurique de base désaérée.

En ce qui concerne la couche formée en milieu sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium, le nombre maximum d'oxygène est atteint dès 20 minutes de maintien puis décroît continuellement jusqu'à un niveau moitié. Là encore, l'épaisseur de la couche s'amenuise avec le temps.

La couche formée en milieu d'acide molybdique atteint son plus grand taux en oxygène au bout de 1 heure de maintien; après 4 heures de maintien, le nombre d'oxygène a diminué de moitié. Dans cet intervalle de temps, les couches se dissolvent plus vite qu'elles ne se forment et voient leur épaisseur réduite de moitié après 4 heures de maintien quasiment pour toutes les solutions.

En considérant, en première approximation, que la nature de la couche est la même dans les trois milieux, on peut conclure que la couche formée dans la solution d'heptamolybdate d'ammonium est 1.8 fois plus épaisse que celle formée dans la solution sulfurique de base, elle-même 1.5 fois plus épaisse que celle formée dans la solution sulfurique d'acide molybdique.

- Milieu désaéré

En solution désaérée, les nombres d'atomes d'oxygène ont nettement baissé dans toutes les solutions, tableau ci-après :

| Temps (heures) Solutions (désaérées) | 20mn | 1heure | 2heures | 4heures |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| H ₂ SO ₄ 2N | 24 10 ¹⁵ | 22 10 ¹⁵ | 21 10 ¹⁵ | 21 10 ¹⁵ |
| H ₂ SO ₄ 2N+ Heptamolybdate d'ammonium 0.01M | 48 10 ¹⁵ | 49 10 ¹⁵ | 29 10 ¹⁵ | 32 10 ¹⁵ |
| H ₂ SO ₄ 2N+ MoO ₃ 0.01M | 22 10 ¹⁵ | 23 10 ¹⁵ | 22 10 ¹⁵ | 21 10 ¹⁵ |

Tableau b₂ : Variation du nombre d'atomes d'O¹⁶/cm² dans la couche formée sur le nickel pur dans les solutions désaérées.

Nous éliminons, dans ces conditions, l'oxygène dû à la contamination par l'oxygène dissous dans la solution et celui dû au passage à l'air.

La figure III-49, tracée sur la base de ce tableau, met en évidence, compte tenu de la précision des résultats (environ 5%), que, dans les trois solutions, le taux maximum d'oxygène est atteint dès 20 minutes.

La diminution d'épaisseur avec le temps est minime pour les couches formées dans l'acide sulfurique de base (10%) et l'acide molybdique (5%). Par contre, dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium, l'épaisseur de la couche diminue de plus de 30% au bout de 4 heures.

Les nombres d'atomes d'oxygène dans la couche formée dans la solution sulfurique de base ou avec ajout d'acide molybdique ne sont pas fondamentalement différents. Ce qui laisse penser que les épaisseurs de couche sont comparables. Par contre, la couche formée en milieu d'heptamolybdate d'ammonium serait, en première approximation, deux fois plus épaisse. Il faut moduler cette affirmation en rappelant que des polyanions molybdates sont susceptibles de s'incorporer dans la couche sous forme de NiMoO_4 et donc d'augmenter fortement le nombre d'atomes d'oxygène enregistré pour la même épaisseur de couche. C'est certainement l'explication la plus plausible puisque les résultats ESCA déjà exposés n'ont pas mis en évidence de variation d'épaisseur significatives pour le nickel pur oxydé dans les trois solutions.

Nous traduisons le nombre d'atomes d'oxygène en épaisseur de couche formée dans le cas du nickel pur dans la solution sulfurique de base, cas où nous avons de bonnes raisons de penser que la couche passive selon les résultats ESCA est formée d'une strate interne de NiO et d'une strate externe de Ni(OH)_2 , ceci sans incorporation d'ions molybdène provenant du substrat ni d'ions molybdates provenant de la solution.

D'après la formule donnée au début du paragraphe, avec un temps de maintien de 20 minutes, nous avons l'épaisseur maximum du film et donc :

$$N = 24 \cdot 10^{15} \text{ at d'O}^{16}/\text{cm}^2 \text{ dans la solution } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ désaérée,}$$

$$N_a = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ atomes/mole,}$$

$$\rho = 6.67 \text{ g/cm}^3 \text{ et } M = 74.7 \text{ g pour NiO,}$$

$$\rho = 4.1 \text{ g/cm}^3 \text{ et } M = 92.7 \text{ g pour Ni(OH)}_2.$$

Pour former une bicouche NiO/Ni(OH)₂ avec des épaisseurs identiques pour chacun des composés, il faut calculer la densité atomique respective de l'oxygène dans chacun des composés. Sachant que $\nu = 1$ pour NiO et $\nu = 2$ pour Ni(OH)₂. Tout calcul fait, la densité atomique de l'oxygène dans NiO est de $53.77 \cdot 10^{21} \text{ at/cm}^3$ et $53.27 \cdot 10^{21} \text{ at/cm}^3$ dans Ni(OH)₂. Ces valeurs diffèrent de moins de 1% et nous permettent de faire un calcul avec $53.5 \cdot 10^{21} \text{ at/cm}^3$ pour toute l'épaisseur de la couche.

Soit une épaisseur totale de 45Å.

a2 - Film passif de l'alliage Ni-10Mo

- Milieu aéré

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

| Temps Solutions (aérées) | 20mn | 1heure | 2heures | 4heures |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| H ₂ SO ₄ 2N | 57 10 ¹⁵ | 58 10 ¹⁵ | 49 10 ¹⁵ | 40 10 ¹⁵ |
| H ₂ SO ₄ 2N+ Heptamolybdate d'ammonium 0.01M | 175 10 ¹⁵ | 161 10 ¹⁵ | 152 10 ¹⁵ | 38 10 ¹⁵ |
| H ₂ SO ₄ 2N+ MoO ₃ 0.01M | 28 10 ¹⁵ | 28 10 ¹⁵ | 27 10 ¹⁵ | 23 10 ¹⁵ |

Tableau b₃ : Variation du nombre d'atomes d'O¹⁶/cm² pour l'alliage Ni-10Mo dans les solutions aérées.

Les quantités d'oxygène détectées en surface sont largement supérieures à celles déterminées pour le nickel, dans l'acide sulfurique de base ou additionné d'heptamolybdate. La figure III-50, tracée d'après les valeurs de ce tableau, permet de dire que les couches formées dans les trois solutions ont atteint leur valeur maximum dès 20 minutes.

On enregistre, au bout de 4 heures, une perte d'épaisseur de 30% dans H_2SO_4 , de 20% dans la solution sulfurique d'acide molybdique et de 80% dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium.

Au bout de 4 heures, la couche formée dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium n'est pas plus épaisse que celle formée dans l'acide sulfurique de base alors qu'après 20 minutes, cette couche était 3 fois plus épaisse. Nous serons particulièrement attentifs à son comportement en milieu désaéré.

La couche formée en présence d'acide molybdique est deux fois moins épaisse que celle formée en milieu acide de base.

Si on compare le nickel pur et l'alliage dans ce même milieu molybdique, une épaisseur maximale atteinte est identique, elle ne dépend donc pas de la teneur en molybdène de l'alliage.

-Milieu désaéré

La figure III-51 présente le nombre d'atomes d' O^{16}/cm^2 pour l'alliage traité dans la solution $H_2SO_4 2N$ désaérée.

De façon logique, en solution désaérée, les quantités d'oxygène détectées ont largement baissé dans les trois solutions. Les épaisseurs formées en milieu désaéré sont plus faibles dans les trois solutions mais les couches formées évoluent moins avec le temps. Les épaisseurs atteintes sont maximum au bout de 20 minutes et les variations d'épaisseur en 4 heures sont plus faibles qu'en milieu aéré.

Les résultats sont donnés dans le tableau b4 :

| Temps | 20 mn | 1 heure | 2 heures | 4 heures |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Solutions (désaérées) | | | | |
| H ₂ SO ₄ 2N | 23 10 ¹⁵ | 21 10 ¹⁵ | 19 10 ¹⁵ | 20 10 ¹⁵ |
| H ₂ SO ₄ 2N+ Heptamolybdate d'ammonium 0.01M | 37 10 ¹⁵ | 34 10 ¹⁵ | 21 10 ¹⁵ | 20 10 ¹⁵ |
| H ₂ SO ₄ 2N+ MoO ₃ 0.01M | 23 10 ¹⁵ | 20 10 ¹⁵ | 20 10 ¹⁵ | 21 10 ¹⁵ |

Tableau b₄ : Variation du nombre d'atomes d'O¹⁶/cm² pour l'alliage Ni-10Mo dans les solutions désaérées.

Comme dans le cas du nickel pur en milieu désaéré, la couche formée sur Ni-10Mo dans l'acide pur et la couche formée dans le milieu additionné d'acide molybdique sont comparables en épaisseur et dans le temps.

En condition désaérée, dans le milieu sulfurique d'acide molybdique, comme dans la solution sulfurique de base, nous mettons en évidence que le taux d'oxygène, donc l'épaisseur de la couche est indépendante de la teneur en molybdène du métal.

La couche formée en milieu sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium est 1.8 fois plus "épaisse" en début de formation que dans les autres milieux. Au bout de 4 heures, les trois couches formées dans les trois milieux sont comparables.

Rappelons qu'en milieu sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium, l'incorporation du polyanion Mo₇O₂₄ peut expliquer largement l'augmentation du taux d'oxygène dans cette couche. A épaisseur de couche constante, l'incorporation serait plus importante dans la couche formée sur

15
(10) Atomes d'O16/cm2

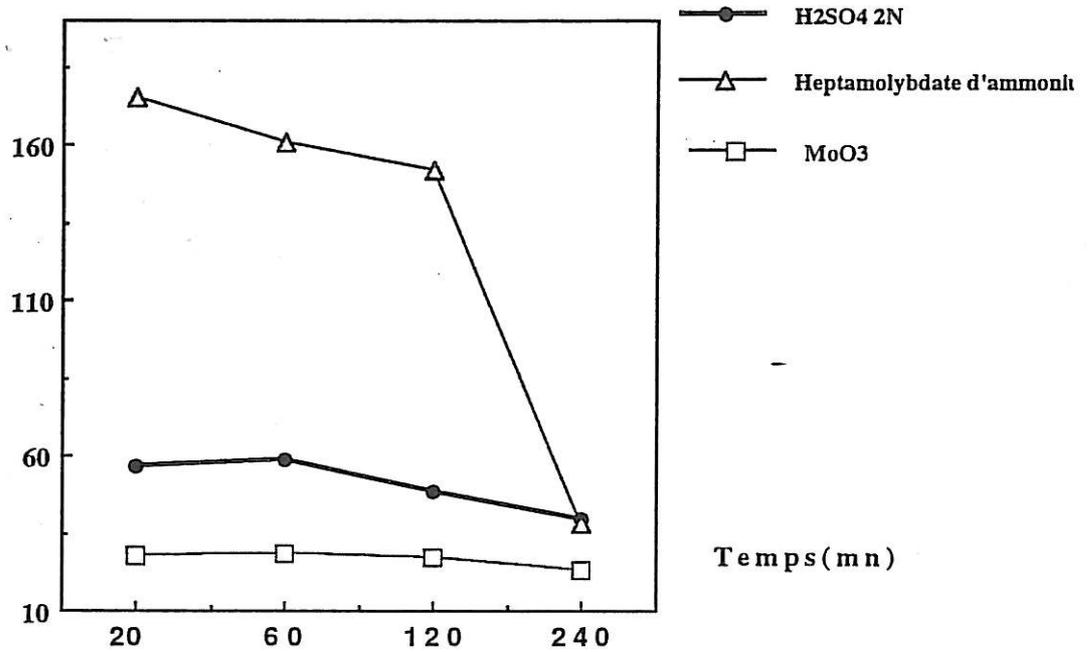


Figure III - 50 : Variation du nombre d'atomes d'oxygène 16 par cm² pour le Ni-10Mo dans la solution sulfurique de base aérée.

15
(10) Atomes d'O16/cm2

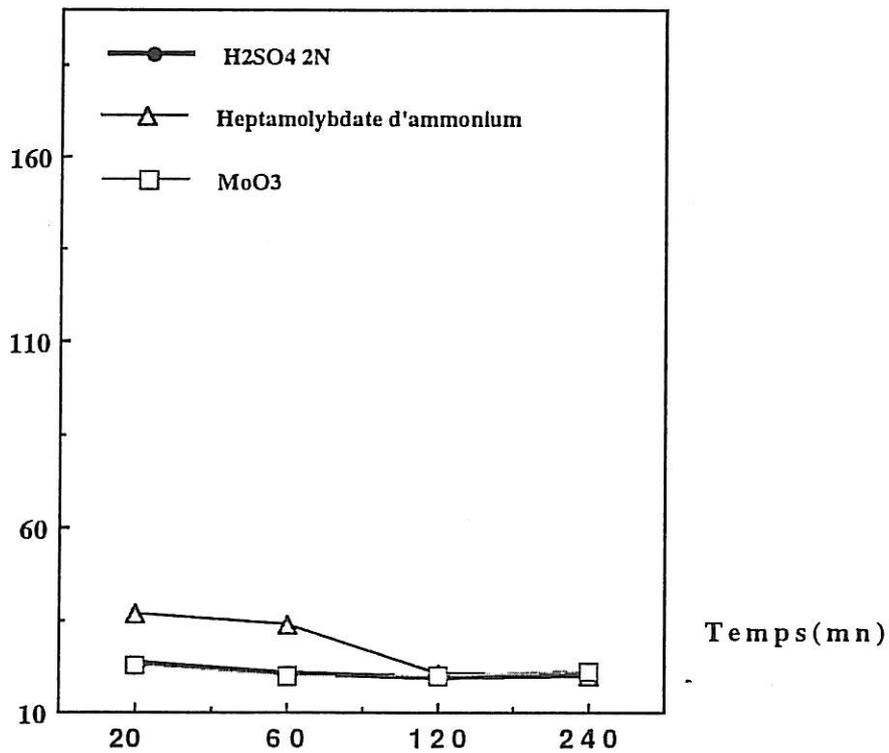


Figure III - 51 : Variation du nombre d'atomes d'oxygène 16 par cm² pour le Ni-10Mo dans la solution sulfurique de base désaérée.

le nickel pur que sur l'alliage. Après 4 heures, on note encore un excès d'oxygène dû au polyanion sur la couche formée sur le nickel pur, alors qu'après 4 heures, sur le Ni-10Mo, cet excès d'oxygène a disparu ce qui laisse penser que les échanges anioniques entre la solution et la couche d'oxyde sont importantes et complexes avec le temps.

En conclusion, il apparaît que la couche formée à 0.7V/ESS dans les différents milieux est une couche qui évolue beaucoup avec le temps, et d'autant plus qu'elle est obtenue dans une solution aérée.

Rappelons qu'à ce potentiel correspondent déjà des densités de courant transpassives non négligeables. L'analyse des réactions par impédance électrochimique montre qu'en transpassivité, l'ion sulfate SO_4^{2-} s'attaque au film stable $\text{NiO} + \text{Ni}(\text{OH})_2$ pour le rendre soluble, or cet ion SO_4^{2-} a été détecté dans la couche pour un potentiel aussi bas que 0.65V/ESS, par analyse ESCA.

L'épaisseur de couche évaluée, pour un modèle à 2 strates d'épaisseur identique de NiO et de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sur le nickel pur traité en milieu désaéré d'acide sulfurique, soit 45Å est supérieure à celle détectée par la méthode ESCA (19Å). Ceci peut s'expliquer par deux raisons :

-D'une part les deux types d'analyse n'ont pas été faites sur le même échantillon, et les différents points d'analyse nucléaire ont montré que la couche est souvent inhomogène.

-D'autre part, les études de A. Hugot-Le Goff [7] sur le nickel pur, dans des solutions de concentration variable en acide sulfurique, ont mis en évidence la grande sensibilité quant à l'épaisseur des couches enregistrées avec le potentiel de maintien et la concentration. Les couches sont de plus en plus épaisses et de moins en moins protectrices quand on opère vers des potentiels plus anodiques.

Les maintiens pour l'étude ESCA ont été faits au potentiel de 0.65V/ESS et ceux destinés à l'analyse nucléaire à 0.7V/ESS. Rien n'interdit de penser que ce décalage de 0.5V dans ce domaine puisse entraîner des épaisseurs de couche allant de 20Å à 45Å.

Il faut aussi tenir compte des atomes d'oxygène adsorbés à la surface sous forme SO_4^{2-} détectés par ESCA et qui peuvent contribuer à un comptage en atomes d'oxygène plus important que ne laisse attendre l'évaluation d'épaisseur de couche obtenue par ESCA.

L'analyse nucléaire a mis en évidence qu'en milieu désaéré, les épaisseurs formées sur le nickel pur et sur l'alliage dans l'acide sulfurique de base ou additionné d'acide molybdique ne sont pas sensiblement différentes. Par contre, des comptages plus élevés d'oxygène 16 mettent bien en évidence le rôle du polyanion heptamolybdate dans la couche formée dans ce milieu, effet d'autant plus important que le milieu est aéré et que l'on considère l'alliage Ni-10Mo.

b - Dosage du molybdène par rétrodiffusion élastique RBS

Cette technique a permis la détermination de la teneur en molybdène dans le film passif. Cette analyse n'a été faite que sur le film passif formé sur le nickel pur. En effet, le film d'oxyde ne dépassant pas quelques dizaines d'Å, il n'a pas été possible de séparer le molybdène de surface du molybdène de la matrice.

Les analyses du nickel pur passivé dans les trois solutions 1, 2 et 3 au même potentiel de 0.7V/ESS ont donné le tableau b₅ de résultats suivant :

| | |
|--|---|
| H_2SO_4 2N | Pas de molybdène décelable |
| H_2SO_4 2N + Heptamolybdate d'ammonium 0.01M | $2 \cdot 10^{15}$ atomes Mo/cm ² |
| H_2SO_4 2N + MoO_3 0.01M | $0.5 \cdot 10^{15}$ atomes Mo/cm ² |

Tableau b₅ : Dosage du molybdène par la méthode RBS sur le nickel pur.

Le dosage a été fait après un temps d'attaque de 4 heures dans tous les cas, afin de comparer les trois solutions entre elles.

Dans ce tableau, nous pouvons constater que le film d'oxyde est 4 fois plus riche en molybdène ($2.1 \cdot 10^{15}$ atomes de Mo/cm²) quand il est formé dans la solution sulfurique d'heptamolybdate d'ammonium.

Tentons de traduire ces chiffres en pourcentage atomique de molybdène dans la couche.

% atomique de Mo = Nombre d'atomes de Mo / (Nombre d'atomes de Mo + nombre d'atomes de Ni + nombre d'atomes d'O).

En reprenant le nombre d'atomes d'oxygène en milieu désaéré pour le nickel pur après 4 heures, obtenu par analyse nucléaire, soit :

- En milieu heptamolybdate : $32 \cdot 10^{15}$ atomes d'oxygène par centimètre carré,

- En milieu d'acide molybdique : $21 \cdot 10^{15}$ atomes d'oxygène par centimètre carré.

Compte tenu des nombres d'atomes de molybdène par centimètre carré mesurés en RBS, $2 \cdot 10^{15}$ et $0.5 \cdot 10^{15}$ respectivement dans ces deux milieux, sans présumer des liaisons établies dans la couche, on calcule respectivement 3% atomique de molybdène et 1% atomique de molybdène.

Au bout de 4 heures de maintien, l'incorporation d'ions molybdène, provenant de la solution, dans la couche est donc de 3% atomique en milieu d'heptamolybdate et de 1% atomique en milieu d'acide molybdique.

Sachant que certains auteurs [8] n'ont pu détecter d'oxyde de molybdène MoO₃ dans les couches externes, il est possible de penser que cet oxyde se concentre dans la couche interne de NiO. On trouve alors une concentration locale en molybdène dans la couche interne de 7% atomique de molybdène quand la couche est formée en milieu heptamolybdate et de 2.5% atomique de molybdène en milieu molybdique.

Il aurait été intéressant d'avoir les mêmes informations concernant la couche formée sur l'alliage Ni-10Mo mais la méthode RBS ne permet pas de séparer les atomes de molybdène du substrat de ceux de la couche compte tenu de la forte pénétration du faisceau.

A supposer que le molybdène soit engagé en milieu heptamolybdate dans une liaison Mo_7O_{24} , à $2 \cdot 10^{15}$ atomes de molybdène correspondent $7 \cdot 10^{15}$ atomes d'oxygène, c'est un ordre de grandeur compatible avec l'excès d'oxygène enregistré dans la solution d'heptamolybdate par rapport au nickel pur : $32 \cdot 10^{15}$ et $21 \cdot 10^{15}$ atomes par centimètre carré respectivement. La masse molaire serait de 1056g, mais la densité de cet anion n'étant pas connue, il n'est pas possible d'aller plus avant pour apprécier l'épaisseur concernée par ce type d'incorporation.

Compte tenu du nombre d'atomes d'oxygène observé après 20 minutes de maintien, il aurait été préférable de travailler en RBS dans ces conditions. Des expériences complémentaires dans cette voie ont été engagées.

REFERENCES

- [1] P. MARCUS. Thèse de doctorat és sciences. Université Paris 6. "Etude de l'influence du soufre sur la passivation du nickel". (1979)
- [2] S. HÜFNER et G.K. WERTHEIM, Phys. Letters A51 (1975) 299.
- [3] K.S. KIM et N. WINOGRAD, Surface Science 43 (1974) 625.
- [4] K.S. KIM et R.F. DAVIS, J. Electron. Spectros 1 (1972/1973) 251.
- [5] J. M. HERBELIN. Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, Mai (1990). "Etude par spectroscopie de photoélectrons(XPS) et radiochimie (Cl^{36}) de l'interaction des ions chlorures avec le film passif formé sur le nickel".
- [6] R. CORTES, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF et S. JOIRET. Corrosion Science, 31 (1990) 121.
- [7] G. BLONDEAU, M. FRÉLICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF et C. VIGNAUD. "Disappearance of nickel passivity through the introduction of foreign elements in the oxide crystallographic lattice". 4th International SYMPOSIUM on PASSIVITY, AIRLIE, Oct 1977.
- [8] D.D. MAC DONALD, M . BEN HAIM et J. PALLIX, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3269.

CHAPITRE IV

DISCUSSION ET

CONCLUSION

CHAPITRE IV

DISCUSSION - CONCLUSION

Le but de ce travail était de mieux comprendre le rôle joué par le molybdène dans les phénomènes de passivation et de corrosion du nickel. Comme on a pu le voir dans les chapitres précédents, le molybdène a été introduit dans le nickel en utilisant des alliages Ni-Mo, soit en solution à partir de l'oxyde MoO_3 , de l'heptamolybdate d'ammonium, de l'acide molybdophosphorique ou du molybdate de sodium.

Dans cette discussion, nous nous efforcerons de confronter les données concernant la cinétique de dissolution du métal (courbes de polarisation, mesures d'impédances) avec celles provenant d'analyses de surface (ESCA, RBS, analyse nucléaire). Cette confrontation sera particulièrement concentrée sur le domaine de passivité du nickel et des alliages Ni-Mo. Nous terminerons par une discussion sur la transpassivité en examinant aussi le rôle du molybdène sur la corrosion intergranulaire de ces matériaux.

IV - 1 - Domaine passif

A bas potentiel, les pentes négatives des courbes de polarisation s'expliquent par la croissance d'un film qui réduit la vitesse de dissolution de l'électrode métallique. A potentiel plus élevé, ce film évolue et ses propriétés protectrices se modifient et entraînent une augmentation progressive du courant.

Les propriétés protectrices de la couche passive ont été caractérisées par la densité minimum de courant enregistré dans ce domaine.

Rappelons-en quelques caractéristiques essentielles :

- Quel que soit le milieu étudié dans ce travail, les courants de passivité augmentent toujours avec la teneur de molybdène en matrice. A titre de rappel, notons que le courant passif minimum dans la solution sulfurique de

base est 100 fois plus élevé pour l'alliage à 18% de molybdène que pour le nickel pur.

- L'apport de molybdène sous forme d'oxyde MoO_3 dans la solution sulfurique agit dans le même sens. Il accroît les courants passifs des alliages fortement chargés en molybdène (10% et 18%Mo). Aussi semble-t-il exister une synergie.

- L'apport de molybdène sous forme d'acide molybdophosphorique présente cette même synergie mais avec un effet décroissant avec la teneur en molybdène dans l'alliage car l'action est plus marquée sur le nickel pur et sur l'alliage à 2%Mo.

- Le polyanion heptamolybdate accélère de façon spectaculaire la passivation du métal. Les courants enregistrés dans l'acide sulfurique de base pour le nickel pur sont réduits d'un rapport de 10^5 quand on ajoute ces polyanions. Le rapport est moindre pour les alliages mais dépasse néanmoins 10^2 . Il y aurait, dans ce cas, antagonisme entre l'action du molybdène passant en solution et celui apporté par la solution électrolytique.

- Le molybdate de sodium n'a qu'un effet passivant faible sur le Ni et Ni-2Mo.

Comment la présence de molybdène dans le film passif modifie-t-elle ses propriétés physico-chimiques ou bien apparaît-il une différence notable de l'épaisseur du film passif? Telles sont les questions auxquelles les différentes méthodes d'analyse peuvent nous apporter un certain nombre de réponses.

IV - 1 - a - Epaisseur de la couche passive

L'observation des spectres ESCA et en particulier des pics oxygène met en évidence que l'oxygène est engagé essentiellement dans la liaison NiO et Ni(OH)_2 .

L'analyse à partir du modèle de J. M. Herbelin des aires des pics nickel de l'oxyde NiO et de l'hydroxyde Ni(OH)_2 permet d'atteindre, non seulement l'épaisseur totale mais de préciser l'épaisseur de NiO au contact du métal et l'épaisseur de Ni(OH)_2 au contact de l'électrolyte.

Compte tenu de la précision des calculs, il n'y a pas de différence significative d'épaisseur de la couche passive formée à 0.65V/ESS sur le nickel pur, que la solution d'acide sulfurique soit seule ou contienne l'un ou l'autre des deux additifs étudiés. L'épaisseur sous-jacente de NiO atteint 10Å comme la couche externe, soit une épaisseur totale d'environ 20Å.

Par ailleurs, en ce qui concerne l'influence du milieu dans le cas de l'alliage, l'épaisseur de la couche interne de NiO formée sur l'alliage serait plus faible en milieu molybdique alors qu'en acide sulfurique seul on observe la tendance inverse: la strate externe de Ni(OH)_2 est deux fois plus mince que la couche interne de NiO.

Toutefois, il est légitime de conclure que la différence de courant de passivité ne peut pas être corrélée de façon évidente avec l'épaisseur de la couche passive.

L'analyse nucléaire a permis d'accéder au nombre d'atomes d'oxygène par cm^2 pour les deux matériaux, les trois milieux en condition aérée et désaérée et donc à l'épaisseur de la couche qui lui est directement liée.

L'examen du nombre d'atomes d'oxygène enregistré en milieu aéré en fonction du temps, a mis en évidence que l'épaisseur de la couche décroît très vite avec le temps de maintien en milieu heptamolybdate tant pour le métal que pour l'alliage.

En milieu désaéré, les épaisseurs de couche en milieu sulfurique pur et en milieu molybdique, ne dépendraient plus du temps ni de la présence de molybdène dans l'alliage. Elles sont évaluées à environ 45Å.

L'épaisseur de la couche passive formée en milieu heptamolybdate reste sensible au temps de maintien même en condition désaérée et serait en moyenne plus épaisse sur le nickel pur que sur l'alliage.

La variation d'épaisseur avec le temps pourrait être attribuée à une modification de l'état de surface du support due à une dissolution non négligeable du matériau. Si les courants de dissolution en milieu molybdique sont non négligeables, de l'ordre de 0.5mA/cm^2 à 0.7V/ESS, ils restent extrêmement faibles en milieu heptamolybdate, environ $1.5 \cdot 10^{-3}\text{mA/cm}^2$ et

ne peuvent perturber la couche. La variation du comptage en atomes d'oxygène en fonction du temps n'est donc pas liée à la dissolution de la matrice mais bien à la nature du milieu.

Les épaisseurs évaluées par analyse nucléaire restent, dans tous les cas, supérieures aux valeurs calculées par ESCA. Nous en discuterons plus loin. Mais il n'en reste pas moins qu'il n'apparaît pas de corrélation évidente entre l'épaisseur de la couche passive formée en milieu désaéré et les courants de dissolution. Cependant, en milieu aéré, l'épaisseur maximum observée dans les premiers temps de formation de la couche, serait inversement proportionnelle aux courants de dissolution enregistrés dans les trois solutions.

IV - 1 - b - Composition de la couche passive

L'analyse ESCA apporte des données supplémentaires sur la présence d'autres ions minoritaires dans la couche.

- Elle met déjà en évidence l'existence d'ions SO_4^{2-} sur le nickel pur qui seraient adsorbés à la surface. Ces résultats sont en accord avec les observations antérieures effectuées par l'analyse du spectre Raman [1].

- Du molybdène métallique Mo^0 a été détecté sur l'alliage passivé. Des résultats antérieurs obtenus in situ lors de l'examen EXAFS d'un alliage Ni-Mo passivé, permettraient de penser que des atomes métalliques Mo^0 pourraient exister dans la couche; cependant l'analyse détaillée des résultats tend à prouver que ce signal provient essentiellement du substrat et qu'il existe par ailleurs une dissolution préférentielle du molybdène de l'alliage dans le milieu molybdique.

Selon les mêmes examens EXAFS cités précédemment, il semble que le molybdène introduit dans les couches passives en augmenterait le désordre. En effet, dans le cas de la couche passive formée sur le nickel, un atome de ce métal serait en moyenne entouré de 4 atomes d'oxygène, alors que, dans le cas d'un alliage Ni-Mo, ce nombre tombe à 2,5 [2].

- Les ions MoO_4^{2-} , qui peuvent intervenir sous forme d'oxyde mixte MoO_4Ni , n'ont été détectés que dans la couche formée sur le nickel pur en

milieu heptamolybdate. Sont-ils à l'origine de l'effet inhibiteur le plus marqué observé avec ce polyanion?

Sur l'alliage, l'oxyde Mo_2O_3 n'a pas été détecté en milieu acide molybdique, par contre, sur le nickel, il est en même proportion que MoO_3 dans ce même milieu. Or, l'augmentation des courants enregistrée avec l'acide molybdique, n'est réelle que pour Ni-10Mo et Ni-18Mo. Il semblerait que l'absence de Mo_2O_3 , donc la prépondérance de MoO_3 , soit à l'origine du phénomène observé.

L'analyse par rétrodiffusion élastique (RBS) apporte des données supplémentaires intéressantes concernant l'incorporation du molybdène en provenance de la solution. Ces résultats ne concernent que le nickel pur car la pénétration du faisceau incident, étant plus importante, il n'est pas envisageable d'analyser le molybdène incorporé dans la couche formée sur une matrice qui en contiendrait elle-même.

Après calcul, sans présumer des liaisons établies dans la couche, l'incorporation d'atomes de molybdène serait de 3% en milieu d'heptamolybdate et de 1% en milieu d'acide molybdique si l'on considère l'intégralité de l'épaisseur, soit environ 45Å.

Certains auteurs, n'ayant pas détecté d'oxyde MoO_3 dans la couche externe, peut-être est-il plus réaliste de penser que ces atomes se limitent à la couche interne et que le pourcentage atomique peut être localement beaucoup plus élevé: soit 7% pour la couche formée en milieu heptamolybdate et 2,5% pour celle obtenue en milieu molybdique.

Bien entendu, il faut être conscient que les méthodes analytiques sont relatives à des mesures ex-situ. La comparaison des méthodes in-situ et ex-situ en EXAFS montre clairement une recristallisation de la couche passive lors du passage à l'air. Par ailleurs, cette couche passive sur Ni ou Ni-Mo présente une très faible densité (~ 2) déterminée par les mesures de réflectivité. Lors des mesures ex-situ, cette densité augmente considérablement suite, probablement, à une déshydratation de la couche passive. Cela signifie, entre autres, que les épaisseurs données précédemment sont plus faibles que les épaisseurs géométriques.

IV - 2 - Domaine transpassif

La transition entre le domaine passif et transpassif se manifeste par une zone d'une centaine de mV où le courant de dissolution est indépendant de la teneur en molybdène en matrice ; autour de 800mV/ESS dans l'acide sulfurique 2N, autour de 750mV/ESS en milieu heptamolybdate et molybdique, les vitesses de dissolution ne dépendent plus que de la nature de la solution.

Pour des potentiels plus anodiques, le molybdène présent en matrice (0 à 10%) diminue nettement la pente de la courbe $I = f(V)$. Rappelons qu'entre 0 et 10% de Mo les courants maximum sont diminués d'un tiers en milieu heptamolybdate et de plus de la moitié en acide molybdique et acide sulfurique 2N. Ce comportement est tout à fait contraire à celui observé dans le domaine de passivité, toutefois la nature de la solution entraîne les mêmes effets dans les deux domaines, à savoir un effet inhibiteur avec l'addition d'heptamolybdate d'ammonium et un effet accélérateur avec l'ajout d'oxyde de molybdène dans la solution sulfurique.

L'alliage à 18% de molybdène se comporte en transpassivité comme un alliage à plus faible teneur, son courant de dissolution se situe pour les 3 solutions entre celui de l'alliage à 10% et celui à 2% Mo. Ce phénomène est intéressant mais nous ne pourrions l'analyser plus avant car nous n'avons pas encore abordé son étude en impédance électrochimique.

Dans la suite de la discussion, nous considérerons d'abord la corrosion intergranulaire de tous les matériaux puis l'apport des impédances électrochimiques aux données de cinétique électrochimique de métal pur et de l'alliage à 10% du molybdène.

IV - 2 - 1 - Corrosion intergranulaire

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les courants de dissolution des joints de grains varient comme les courants de dissolution du matériau massif. On observe une plus forte attaque intergranulaire pour le nickel pur que pour les alliages. Ce phénomène est exalté par l'apport d'oxyde de molybdène et fortement amenuisé par l'apport d'heptamolybdate.

Des essais d'analyse de surface, effectués en spectroscopie Auger sur ces alliages au molybdène, lors de chauffage progressif jusqu'à la

température de 1020°C, n'ont pas mis en évidence de montée de molybdène en surface. Le molybdène ne semble donc pas être un élément ségrégeant à la surface du nickel comme l'est le soufre par exemple. Les joints de grains étant assimilés à des surfaces internes, on peut conclure à l'absence de ségrégation intergranulaire. Que le molybdène reste quasiment neutre vis-à-vis de la corrosion intergranulaire dans ces alliages s'explique alors bien par l'idée de non interaction de cet élément avec les sites actifs des zones intergranulaires par opposition à des interactions fortes et connues comme celles du soufre et du silicium avec la surface et/ou les joints de grains du nickel.

Effet mécanique

Certains auteurs ont interprété le rôle d'éléments comme le soufre, dans la décohésion intergranulaire de métaux par un affaiblissement de la liaison métallique. On comprend donc que le molybdène, en solution solide, n'influence pas cette liaison [4].

IV - 2 - 2 - Impédances électrochimiques

a - Nickel pur

Rappelons que les impédances électrochimiques caractérisent la passivité par le processus de diffusion à travers le film passif. En transpassivité, la boucle attribuée au transport de matière disparaît et l'impédance se manifeste par la séquence des hautes vers les basses fréquences comme capacitive-capacitive-inductive. Un changement important dans la forme du diagramme de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) décrit dans le chapitre précédent apparaît entre 0,86V/ESS et 0,87V/ESS, non décelable sur la courbe courant-potentiel stationnaire. Le modèle de Yu Ning suppose que les espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} attaquent le film passif qui se transforme en film soluble dans l'étape réactionnelle suivante. C'est cette étape qui est la cause essentielle de la dissolution transpassive. Nous avons constaté également que c'est cette étape qui est influencée ou modifiée par l'apport de molybdène.

- En milieu heptamolybdate, la transformation en forme du diagramme de Nyquist se manifeste à un potentiel d'une vingtaine de mV plus anodique. Mais il n'y a pas de changement au niveau de la cinétique réactionnelle de la

formation de l'espèce conduisant à la passivité secondaire (Ni(III)). La fréquence caractéristique de la boucle inductive liée à la dissolution transpassive est deux fois plus petite et traduit un ralentissement net de cette étape de réaction. Cette observation infirme l'hypothèse selon laquelle l'heptamolybdate interviendrait par un effet de recouvrement bloquant de la surface de l'électrode.

- En milieu de MoO_3 saturé, l'analyse des courbes d'impédances montre un phénomène parallèle à celui observé en milieu molybdate. La modification cinétique, associée à des courants très élevés, n'apparaît que sur le processus associé à la boucle inductive. C'est effectivement cette étape qui est accélérée (ou catalysée) par la présence de MoO_3 .

b - Alliage Ni-10Mo

- Dans la solution d'heptamolybdate, la différence observée dans la forme des diagrammes d'impédance (absence de changement important de son allure) entre le Ni et les alliages ne peut être que l'effet de la différence de vitesse réactionnelle au niveau des étapes élémentaires. Il n'y a donc pas de différence essentielle entre le molybdène apporté par la solution sous forme d'heptamolybdate d'ammonium et celui provenant de la matrice métallique. Par ailleurs, nous n'avons pas pu mettre en évidence le changement dans le coefficient de Tafel par la mesure d'impédance dans l'étape de dissolution transpassive, comme l'a laissé suggérer les courbes de polarisation stationnaire. En effet, la dispersion des points expérimentaux du produit $R_t \cdot I$, directement lié au coefficient de Tafel "b" de différentes étapes élémentaires est trop importante pour distinguer d'un système à l'autre. Une étude plus systématique axée uniquement sur la détermination de ce produit aurait permis de cerner plus clairement le problème.

- En solution molybdique, la valeur nettement plus élevée de la capacité à haute fréquence laisse à penser qu'en plus des processus de dissolution transpassive-passivité secondaire se greffe un processus redox rapide. La présence de Mo métallique en concentration relativement importante dans la couche interne du film d'oxyde dans ce couple alliage-solution, peut expliquer ce comportement particulier. Cette perturbation du système ne nous a pas permis de conclure de façon catégorique mais l'apport de Mo par la matrice semble bien ralentir l'étape spécifique de la dissolution transpassive comme le molybdène apporté sous forme d'heptamolybdate.

En résumé, nous avons confirmé le processus de dissolution établi pour le nickel pur précédemment, dans diverses conditions expérimentales. Nous avons aussi mis en évidence, quant à l'ajout de Mo par la solution, l'action inhibitrice de l'heptamolybdate d'ammonium sur la dissolution transpassive et l'effet antagoniste de MoO_3 ajouté dans la solution. L'ajout de Mo par la matrice diminue bien le courant maximum dans la transition transpassive-passivité secondaire. Son effet semble être similaire à celui de l'heptamolybdate d'ammonium (c'est-à-dire ralentir la dissolution de Ni(II)^*a).

En conclusion, nous avons apporté dans ce travail un certain nombre de données permettant d'interpréter le rôle joué par le molybdène sur la passivité et la transpassivité du nickel. Nous avons comparé l'effet du molybdène introduit soit dans le nickel, sous forme d'alliage, soit dans la solution. Grâce à la combinaison de méthodes cinétiques et d'analyse de surface, nous avons montré que ce n'est pas l'épaisseur de la couche passive qui contrôle le courant de passivité mais la nature des ions qui y sont incorporés. En transpassivité, il apparaît que le molybdène influence très peu la dissolution préférentielle des zones intergranulaires. Par contre, le molybdène introduit dans le nickel ou dans la solution, s'il ne modifie que peu le mécanisme réactionnel, intervient de façon significative sur la cinétique du processus de dissolution.

REFERENCES

- [1] N. YU, Thèse de l'Université. "Etude de la passivité et de la transpassivité du nickel en milieu acide. Application des méthodes électrochimiques de la spectroscopie RAMAN et du REFLEXAFS". Paris (1986).
- [2] R. CORTES, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF et S. JOIRET, Corrosion Science 31 (1990) 121.
- [3] C. L. BRIANT, Metallurgical Transactions A 21A (1990) 2339.