

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION DU NICKEL

G. GARNAUD

*Université de Poitiers, U.E.R. des Sciences Fondamentales et Appliquées Chimie I,
Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie, 86022 Poitiers, France*

(Reçu le 29 Mai 1974; sous forme révisée le 6 Août 1974)

The anomalous observations in connection with the oxidation of nickel wires can be accounted for on the basis of the decomposition of the first oxide layer formed. This phenomenon observed with tempered wires occurs only rarely with untreated ones.

Lors d'une précédente publication [1], nous avons mis en évidence une variation de pente des droites $f(x) = kt$ relatives à l'oxydation du nickel et constaté l'existence de ce phénomène pour tous les fils étudiés, avec ou sans traitement préalable.

Les droites $f(x) = kt$, représentant la variation du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps, se composent de deux droites: la première, appelée droite A, correspond au début de l'oxydation, la seconde, appelée droite B, correspond au moment où la mise en régime est terminée.

Pour des températures inférieures à 900°, seule la droite A existe et pour des températures élevées, seule la droite B peut être considérée. Pour les températures intermédiaires, les deux droites sont nettement définies. Nous avons également constaté que les droites A et les droites B permettaient de définir, dans chaque cas étudié, deux valeurs de l'énergie d'activation.

Nous avons alors volontairement ignoré les travaux de Gulbransen et Andrew [2] signalant la fissuration de la couche d'oxyde pour des épaisseurs critiques dans le cas de l'oxydation de nickel recuit. Notre travail récent sur l'oxydation du cuivre [3] et du titane [4], métaux pour lesquels la première couche d'oxyde formée semble, d'après un certain nombre d'auteurs [5], se fissurer, nous a amené à reconsidérer ce problème.

Pour le nickel, Gulbransen et Andrew [2] signalent une diminution de l'oxydation avec le temps pour des températures inférieures à 900° et un accroissement pour des températures supérieures à 900°. Azzopardi et Pauleau [6] signalent le même phénomène, avec mise en évidence photographique de la fissuration de la couche d'oxyde à 750°, dans le cas de l'oxydation du nickel [6] et du cuivre par le monoxyde d'azote [7]. Il en va de même pour les vitesses d'oxydation observées par Jenkins [8] dans le cas du titane.

Un examen plus approfondi de nos résultats thermogravimétriques va permettre d'apporter quelques constatations corroborant l'idée de Gulbransen et Andrew [2].

I. Dispositif expérimental

La thermobalance utilisée est une thermobalance Chevenard-Adamel type 59. La variation de poids de l'échantillon provoque le déplacement d'un spot lumineux que suit continuellement une cellule photorésistante. Cette dernière porte un stylet qui permet de retranscrire son moindre mouvement sur le papier fixé à un tambour enregistreur.

La mesure de la température s'effectue à l'aide d'un thermocouple, fixé dans la hampe portant l'échantillon. La soudure se trouve contre le support de l'échantillon.

La sensibilité des mesures de poids a été suivie au cours des enregistrements, elle est fonction du poids de l'échantillon et de sa variation. Les pesées ont ainsi pu être effectuées au dixième de milligramme.

II. Etudes des courbes thermogravimétriques isothermes

Rappelons que l'étude déjà citée [1] portait sur des fils bruts, sur des fils recuits sous vide à 1000° et sur des fils préoxydés, dépouillés de leur couche d'oxyde. Les isothermes de la figure 1 sont celles obtenues avec des fils recuits sous vide à 1000° et oxydés à diverses températures (seuls quelques résultats ont été reproduits [9]).

Pour les isothermes obtenues à 930° et 956° , la distinction entre les droites A et B est nette, l'écart angulaire entre ces deux droites étant d'autant plus grand que la température est plus élevée.

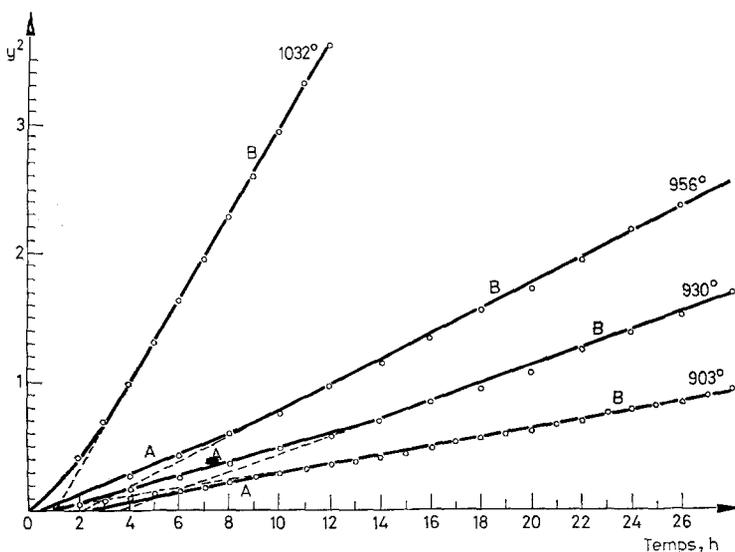


Fig. 1. Isothermes d'oxydation des fils recuits sous vide. $y^2 = t(h)$ (y : épaisseur du produit formé). Les lettres A et B signalent les droites indiquées dans le texte.

Les variations de pente se situent sur une horizontale rencontrant l'isotherme obtenue à 1032° au moment où celle-ci devient rectiligne.

Ainsi la variation de la pente, avec augmentation de sa valeur, semble se produire pour une même quantité d'oxygène fixée par centimètre carré, c'est-à-dire pour une même épaisseur de la couche d'oxyde formée.

Pour les fils préoxydés (figure 2), la constatation est la même, mais la couche

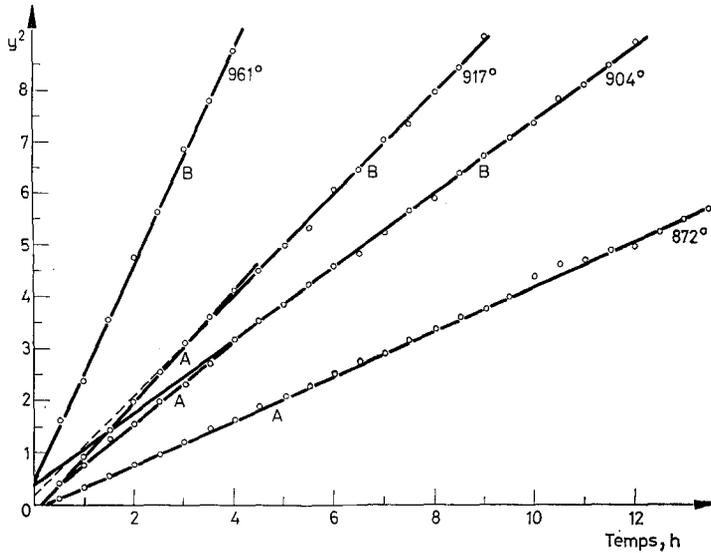


Fig. 2. Isothermes d'oxydation des fils préoxydés puis écaillés.

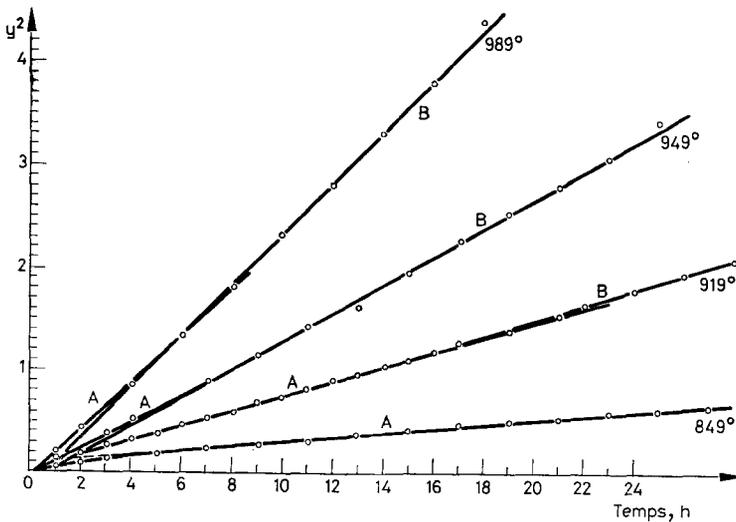


Fig. 3. Isothermes d'oxydation des fils bruts

d'oxyde formée pour laquelle il y aurait fissuration est plus épaisse, dans notre cas environ 2 fois plus.

Dans les deux cas, pour des températures inférieures à 900°, les droites B obtenues ont des pentes inférieures aux droites A: la cassure, très près de l'origine, correspond ici à des quantités d'oxygène fixées qui dépendent de la température et pourraient être dues simplement à la mise en évidence d'un processus de germination.

L'épaisseur de la couche d'oxyde, plus grande pour les fils préoxydés, ne doit pas surprendre. En effet, pour les fils recuits, il y a réorganisation à la surface du métal des atomes de nickel, tandis que pour les fils préoxydés, la surface des échantillons a été largement perturbée lors du repolissage mécanique. Ainsi, les contraintes et la fissuration apparaissent pour une épaisseur plus élevée.

Pour les fils bruts (figure 3), les droites A possèdent des pentes supérieures aux droites B. Dans ce cas, même si la «cassure» peut être mise en évidence, il est difficile de conclure. Pour expliquer ceci, il faut admettre que le dégazage, après la «fissuration» de la couche d'oxyde, ralentit l'oxydation, un équilibre entre dégazage et oxydation s'établissant pour les températures les plus basses et les plus élevées ou que l'oxydation préalable subie par les échantillons de nickel à l'air ralentit, au début, la fixation d'oxygène.

III. Etude des courbes thermogravimétriques obtenues en température linéairement croissante

La figure 4 rapporte les résultats expérimentaux obtenus sur les différents types de fils.

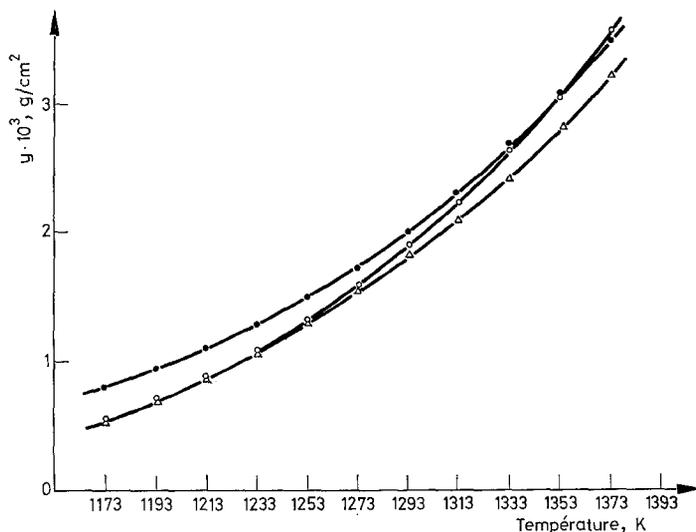


Fig. 4. Courbes thermogravimétriques représentant l'oxydation en température linéairement croissante des fils de nickel recuits (●), préoxydés (○), et bruts (△)

Les fils recuits dans le vide s'oxydent initialement à peu près comme les fils bruts, puis, pour des températures plus élevées, ils s'oxydent comme les fils pré-oxydés. Pour les fils préoxydés, l'oxydation en température linéairement croissante semble se faire sans anomalie et l'énergie d'activation déduite tend lentement vers une valeur constante correspondant au régime de diffusion; ici la formation du film d'oxyde primaire n'aurait pas le temps de s'effectuer (Fig. 5). Les mêmes remarques peuvent d'ailleurs être faites pour les fils bruts (Fig. 6). La légère

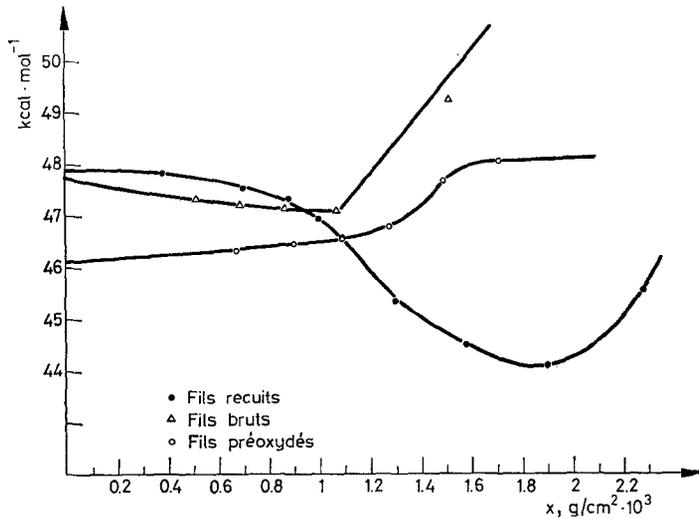


Fig. 5. Variation de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement en température linéairement croissante pour la fonction $y = kt$. ● fils recuits, △ fils bruts, ○ fils préoxydés

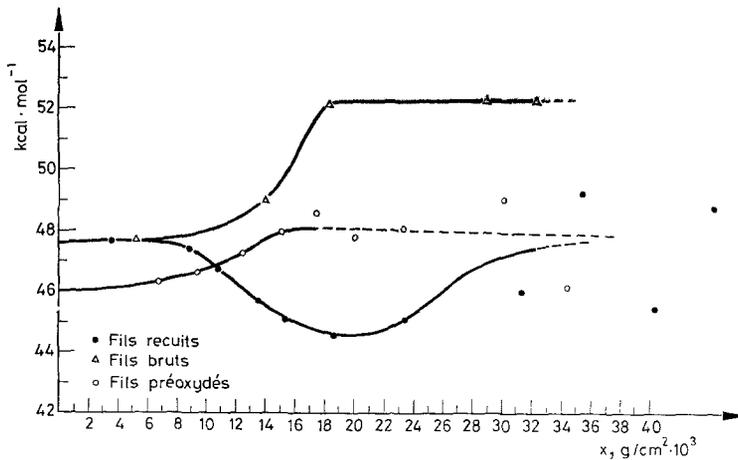


Fig. 6. Variation de l'énergie d'activation en fonction du degré d'avancement en température linéairement croissante pour la fonction de Valensi. ● fils recuits, △ fils bruts, ○ fils préoxydés

décroissance de E^* obtenue en utilisant la fonction $y^2 = kt$ peut être expliquée, comme pour les isothermes.

Pour les fils recuits, la décroissance de l'énergie d'activation en même temps qu'un accroissement de l'oxydation, était la théorie de la fissuration de la couche d'oxyde, mais le phénomène de diffusion régirait toujours l'oxydation. La loi d'oxydation parabolique étant toujours valable, à aucun moment n'apparaît un phénomène de réaction interfaciale qui se traduirait par l'apparition d'une loi linéaire.

Conclusion

Les expériences et les constatations faites, si elles ne permettent pas de mettre nettement en évidence la fissuration de la couche d'oxyde, puisque des micrographies n'ont pas été effectuées, révèlent une variation du régime de l'oxydation dans le cas de l'oxydation de fils recuits.

Cette variation d'oxydation n'est cependant pas en contradiction avec la fin d'une oxydation épitaxiale et le début d'une oxydation donnant un oxyde polycristallin, comme cela a été observé aux basses températures.

Le phénomène de fissuration pourrait apparaître, quelle que soit l'histoire de l'échantillon, mais ne serait facilement décelable que dans le cas d'échantillon recuit.

En température linéairement croissante, un film uniforme n'aurait le temps de se former que si la surface a été préalablement réorganisée par un recuit sous vide, alors qu'il se formerait sur tous les échantillons oxydés isothermiquement.

Bibliographie

1. J. SAINT-GEORGES et G. GARNAUD, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 577 et 599.
2. E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (1958) 363.
3. G. GARNAUD, (Résultats non encore publiés).
4. G. GARNAUD, (Résultats non encore publiés).
5. J. PAIDASSI, *L'oxydation des métaux* par J. Bernard, Tome 2. Gauthier-Villars, Paris, 1964.
6. M. AZZOPARDI et Y. PAULEAU *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1972) 507.
7. M. AZZOPARDI et Y. PAULEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 11 (1971) 3919.
8. A. E. JENKINS, *J. Inst. Met.*, 82 (1953–54) 213, 84 (1955–56) 1.
9. M. J. CROISSANT, D.E.S. Poitiers 1966.

RÉSUMÉ — Les anomalies que nous avons observées, dans le cas de l'oxydation de fils de nickel, peuvent s'interpréter en faisant appel à la fissuration de la première couche d'oxyde formée. Ce phénomène, visible sur les fils recuits, apparaît difficilement sur les autres fils.

ZUSAMMENFASSUNG — Die anomalen Beobachtungen beim Falle der Oxydation von Nickel-drähten läßt sich aufgrund der Aufspaltung der ersten gebildeten Oxydschicht deuten. Diese an temperierten Drähten beobachtbare Erscheinung tritt an unbehandelten Drähten nur selten auf.

Резюме — Аномальные наблюдения в связи с окислением никелевых проводов может быть объяснены на основании разложения первоначально образующегося окисного слоя. Эти явления наблюдались для размягченных проводов и редко проявляются с необработанными проводами.