

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

CORROSION SECHE DES METAUX EXOTIQUES (IVA ET VA)

Dr. G. Beranger

Professeur a l'Université de Technologie de Compiègne, Francia

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

CORROSION SECHE DES METAUX EXOTIQUES (IVA ET VA)

Dr. G. Beranger

Professeur a l'Université de Technologie de Compiègne, Francia

TENUE A LA CORROSION DES METAUX EXOTIQUES

I - INTRODUCTION

Les métaux des groupes IV A (Ti, Zr et Hf) et V A (V, Nb et Ta) de la classification périodique des éléments sont parfois appelés métaux exotiques, notamment du fait que leurs propriétés sont assez différentes de celles des métaux dits usuels. Cette différence est particulièrement marquée dans leur comportement vis-à-vis des gaz et notamment de l'oxygène.

Un certain nombre de métaux peuvent parfois dissoudre l'oxygène, mais le plus souvent en très faible quantité; dans le cas des métaux IV A et V A, la dissolution de l'oxygène est très grande (tableau I) et est un facteur important de l'oxydation de ces métaux à haute température. Dans tous les cas, l'oxydation résulte simultanément de la formation superficielle d'une couche comprenant un ou plusieurs oxydes et de la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent (1). Cette dissolution affecte fortement les propriétés mécaniques de ces métaux et de leurs alliages et limite bien souvent leur durée de vie et ainsi leur utilisation à haute température.

II - SOLUBILITE DE L'OXYGENE

L'importance de la solubilité de l'oxygène varie suivant les métaux et celle-ci peut être plus ou moins reliée à la position des métaux dans la classification périodique. Aussi, comme nous l'avons indiqué précédemment, l'oxygène est aisément soluble dans les métaux IV A et V A, tandis qu'il l'est très peu dans les métaux appartenant au groupe VI A. Les solubilités de l'oxygène dans un grand nombre de métaux ont été rassemblées par HANSEN et ANDERKO (2).

II.1 - Métaux IV A

Les métaux Ti, Zr et Hf présentent deux formes allotropiques. La forme α de basse température possède la structure hexagonale, tandis que la forme β de haute température est de structure cubique centrée. La température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est respectivement de 882°, 862° et 1760°C pour le titane, le zirconium et le hafnium.

Les paramètres à 25°C de ces trois métaux sont :

Ti	$a = 2,950 \text{ \AA}$	$c = 4,683 \text{ \AA}$	et	$c/a = 1,587$
Zr	$a = 3,2323 \text{ \AA}$	$c = 5,1477 \text{ \AA}$	et	$c/a = 1,5926$
Hf	$a = 3,1833 \text{ \AA}$	$c = 5,0422 \text{ \AA}$	et	$c/a = 1,588$

L'oxygène se dissout pour former une solution solide interstitielle, l'oxygène occupant les interstices octaédriques.

Bien que quelques divergences existent entre les valeurs proposées par différents auteurs, la solubilité en phase α est d'environ 34 atomes % pour le titane, de 29 atomes % pour le zirconium et de 20 atomes % pour le hafnium (tableau I) (2).

La figure 1 présente les diagrammes de phase des systèmes Ti-O (3), Zr-O (4) et Hf-O (5). La solubilité maximale dans la phase α est sensiblement indépendante de la température, sauf pour les températures les plus élevées où elle augmente faiblement. L'oxygène stabilise la phase α . La solubilité est plus petite dans la phase β que dans la phase α et augmente avec la température.

En ce qui concerne les alliages, les systèmes ternaires entre deux métaux du groupe IV A et l'oxygène ont été beaucoup moins étudiés; citons toutefois, à titre d'exemple, les travaux de Hoch et al. (6) et de Dubertret et al. (7) concernant le système Ti-Zr-O.

11.2 - Métaux V A

Les métaux V, Nb et Ta ont une structure c.c.. La solubilité de l'oxygène y est plus faible que dans le cas des métaux IV A (tableau I) et elle augmente avec la température.

Il faut noter que les solubilités indiquées par les différents auteurs sont loin de présenter un parfait accord (1). Ce désaccord est illustré par la figure 2 correspondant aux deux systèmes Nb-O et Ta-O. L'existence de sous-oxydes ainsi que d'oxydes volatils au-delà de certaines températures fausse bien souvent les déterminations.

Les paramètres cristallins de la maille élémentaire de ces métaux IV et V A augmentent avec la teneur croissante en oxygène. Les figures 3, 4 et 5 illustrent ces variations pour les systèmes Ti-O (17), Zr-O (18) et Ta-O (14, 15 et 16). Dans ce dernier cas, les variations sont linéaires alors qu'elles sont plus complexes dans le cas des deux autres systèmes.

11.3 - Phénomènes d'ordre

Les solutions solides métal-oxygène peuvent présenter des phénomènes d'ordre. En ce qui concerne le système Ti-O, pour des teneurs supérieures à $TiO_{0,35}$, des pics de diffraction supplémentaires ont été observés; ils traduiraient un arrangement des atomes d'oxygène dans une couche sur deux des interstices octaédriques, couches qui constituent des plans normaux à l'axe c - Dubertret (22) a proposé une loi générale de la distribution ordonnée des atomes d'oxygène, loi qui permet de décrire l'ensemble des surstructures observées, à savoir (17, 22 et 28) : Ti_8O , Ti_3O et $Ti_{20}O_{1-x}$. Cette loi s'applique également au système Zr-O pour lequel les surstructures effectivement observées par diffraction de rayons X (19, 20 et 21) sont : Zr_3O_{1-x} , Zr_3O et Zr_3O_{1+x} . D'autres travaux ont montré que l'existence de ces surstructures s'accompagne souvent d'une anomalie dans les variations de certaines propriétés physiques (résistivité électrique (24, 25 et 28), microdureté (26), pouvoir thermoélectrique (25), expansion de la maille (18)), et chimiques (26 et 27) avec la teneur en oxygène. Notons qu'aucune raie de surstructure n'a été mentionnée pour la composition Zr_8O qui présente pourtant ces anomalies.

Dans le cas des métaux V A, les études sont moins nombreuses. Des interactions entre les atomes interstitiels d'oxygène dans le niobium et dans le tantale (29) ont été proposés pour rendre compte des résultats de frottement intérieur, et notamment des complexes ordonnés comprenant des doublets et des triplets oxygène. D'autres interactions entre atomes interstitiels et atomes substitutionnels ont également été proposés.

III - OXYDES METAUX IV A ET V A (30)

III.1 - Oxydes des métaux IV A

a) Le diagramme Zr-O ne présente qu'un seul oxyde, la zircone, de formule ZrO_2 (tableau II). Cet oxyde présente un domaine de non-stoechiométrie par défaut d'oxygène; sa formule s'écrit alors ZrO_{2-x} . Cet oxyde existe sous trois formes allotropiques (figure 1b). La forme stable à température ordinaire est de structure monoclinique, les deux autres sont de structure quadratique et cubique.

b) Les oxydes stables du titane sont Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_nO_{2n-1} et TiO_2 (30) (tableau II). Le plus important est le rutile TiO_2 qui possède une structure quadratique ($a = 2,950 \text{ \AA}$ et $c = 4,683 \text{ \AA}$); il peut présenter un écart important à la stoechiométrie et sa formule s'exprime alors sous la forme TiO_{2-x} , sa teneur en oxygène pouvant varier de 65,5 à 66,7 atomes %.

TiO cristallise dans le système cubique à faces centrées, type NaCl et peut exister avec des lacunes de titane ou d'oxygène dans le réseau (31). Le domaine de la phase TiO est particulièrement étendu : entre 42 et 54 at % d'oxygène. TiO est un conducteur métallique, ce qui indique l'existence d'une bande 3 d partiellement remplie (32).

Ti_2O_3 possède une structure hexagonale, type corindon. Son domaine d'existence est compris entre 59,9 et 60,80 at % d'oxygène (33).

Ti_3O_5 a été observé par Ehrlich (33) dans le domaine compris entre 62,3 et 64,3 at % d'oxygène. Sa structure est orthorhombique.

Anderson (34) a établi l'existence de sept phases, dites phases de Magnelli, entre 63,6 et 65,5 at d'oxygène. Les compositions des phases obtenues correspondent à la formule générale $Ti_n O_{2n-1}$ (où $1 < n < 10$, avec n entier) dont le monoxyde TiO constitue le premier terme. La structure de ces sept phases se rapproche de plus en plus de celle du rutile quand n croît (31).

c) Comme dans le cas du système $Zr-O$, le système $Hf-O$ ne présente qu'un seul oxyde HfO_2 . Par analogie avec la dénomination de "Zircone" donnée à l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde HfO_2 est parfois appelé la "hafnone" (35).

La hafnone présente plusieurs variétés allotropiques :

- la forme monoclinique stable à la température ordinaire
- la forme quadratique stable à haute température
- une forme cubique de type fluorine qui aurait été mise en évidence à très haute température (36).

Les valeurs les plus récentes des paramètres de la hafnone monoclinique sont les suivantes (37) :

$$a = 5,119 \text{ \AA} \quad b = 5,169 \text{ \AA} \quad c = 5,290 \text{ \AA} \quad \beta = 99^\circ 25'$$

La température de transition monoclinique-quadratique serait comprise entre 1700 et 1650°C (37).

Les paramètres de la phase quadratique sont (38) : $a = 5,14 \text{ \AA} \quad c = 5,25 \text{ \AA}$.

III.2 - Oxydes des métaux V A

a) Le système $V-O$ comprend un grand nombre d'oxydes (39, 40) parmi lesquels une phase quadratique β c.c. dont la composition en oxygène varie de 15 à 25 at %, une phase γ avec une composition $VO_{0,53}$, VO , V_2O_3 , une série homologue V_nO_{2n-1} , VO_2 , V_6O_{13} et V_2O_5 . Notons que le point de fusion de ce dernier oxyde est assez faible : 670°C (30).

b) Les trois principaux oxydes du système $Nb-O$ sont NbO , NbO_2 et Nb_2O_5 . Au cours de l'oxydation à température inférieure à 700°C, il se forme d'autres phases (41, 1) : NbO_x , NbO_y , Nb_4O et NbO_z . Il a été suggéré que les formules possibles pour NbO_x peuvent être Nb_5O ou Nb_8O (42). Notons que, du point de vue structural, NbO_x et NbO_z sont quadratiques tandis que NbO_y est orthorhombique (30). De nombreux oxydes ont été identifiés dans le domaine de composition $NbO_2 - Nb_2O_5$ (43, 44); selon certains auteurs, il ne formerait d'ailleurs une série homologue de formule générale $Nb_{3n+1} O_{8n-2}$ (43).

L'oxyde NbO_2 a une structure rutile déformée jusqu'à $795 \pm 5^\circ C$, température à partir de laquelle il adopte alors la structure rutile classique (30).

Quant à l'oxyde Nb_2O_5 , il possède la structure monoclinique (45, 30).

c) L'oxyde Ta_2O_5 est le seul oxyde thermodynamiquement stable du système TaO . La forme cristallographique de cet oxyde à température inférieure à $1320 \pm 20^\circ C$ ($Ta_2O_5 \beta$) est orthorhombique (46). Comme dans le cas du niobium, plusieurs sous-oxydes métastables se forment au cours de l'oxydation du tantale (1,47) : TaO_x , TaO_y et TaO_z qui correspondraient aux compositions respectives Ta_5O , Ta_4O et Ta_2O . TaO_y a une structure orthorhombique tandis que TaO_x et TaO_z sont quadratiques.

IV - DEFATS STRUCTURAUX ET DIFFUSION DANS LES OXYDES DES METAUX IV A ET V A

D'une façon générale, la connaissance précise du mécanisme de transport des ions à travers l'oxyde est nécessaire pour interpréter le mécanisme d'oxydation des métaux (48). Or, ce transport des ions est directement lié à la nature des défauts structuraux de l'oxyde.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les oxydes des métaux des groupes IV A et V A est élevé à cause de la présence d'un nombre important de lacunes d'oxygène (1).

IV.1 - Oxydes des métaux IV A

a) Dans le cas du rutile TiO_2 , l'existence de cations interstitiels serait cependant possible (49, 50), ce qui permettrait, dans certaines conditions expérimentales, la diffusion cationique. Les défauts structuraux de l'oxyde TiO_{2-x} non stoechiométrique ont été étudiés à l'aide de différentes méthodes expérimentales.

Kofstad (51) a ainsi mesuré le changement de poids de TiO_{2-x} au cours de l'oxydation en fonction de la pression partielle d'oxygène pour des pressions P_{O_2} comprises entre 10^{-18} et 10^{-8} atm, et pour le domaine de température $977^\circ - 1227^\circ C$. En supposant que le changement de poids était proportionnel au nombre de défauts, Kofstad a montré que ce changement de poids, en conditions isothermes, était proportionnel à $P_{O_2}^n$ avec $n = -1/6$.

Ce résultat indiquerait que les défauts dans TiO_{2-x} sont des lacunes d'oxygène. Des expériences analogues faites par Buessem et al. (52) ont conduit à des valeurs de n comprises entre $-1/5$ et $-1/4$. Hauße (14) en étudiant la conductivité électrique a montré que l'exposant n était compris entre $-1/4,5$ et $-1/5$. Ceci suggère l'existence de cations trivalents en position interstitielle. L'existence de ces ions Ti^{3+} en position interstitielle a été confirmée par Che et ses collaborateurs (53) à l'aide de la méthode de la R.P.E. Selon Hurien (49), la structure du rutile possède des positions interstitielles octaédriques favorables pour l'ion titane. Ces sites pourraient d'ailleurs être occupés de manière ordonnée et conduire à la formule Ti_nO_{2n-1} . Par contre, selon Yahia (54) l'ion Ti^{3+} pourrait résulter de l'ionisation aux dépens d'un ion Ti^{4+} d'un centre hélium neutre constitué de deux électrons piégés dans une lacune avec formation d'un centre F.

Le rutile est un semi-conducteur de type n, mais il y a désaccord sur la nature des défauts, les ions interstitiels ou les lacunes d'oxygène.

Il a également été proposé que les défauts seraient plus complexes et ne seraient pas, comme nous l'avons envisagé précédemment, constitués uniquement de défauts ponctuels simples dissociés.

Selon Kofstad (1), on peut retenir de cette description qu'il y a vraisemblablement à la fois diffusion de l'oxygène et du titane à travers l'oxyde au cours de l'oxydation. Les énergies d'activation de ces deux phénomènes sont probablement différentes, d'où il résulte que l'importance relative de tel ou tel processus va dépendre de la température considérée. Les résultats des différentes expériences de marqueurs inertes suggèrent que c'est l'oxygène qui diffuse à température inférieure à environ $900^\circ C$ et que par contre, à température plus élevée, la diffusion du titane est également importante.

Dornelas (55) a apporté une contribution originale à la connaissance de la diffusion dans TiO_2 en soumettant celui-ci à l'action d'un champ électrique à haute température. Selon cet auteur, la nature de l'espèce diffusante dont la mobilité est la plus importante n'a pu toutefois être précisée.

Haul et al. ont étudié la diffusion de l'oxygène dans TiO_2 . Selon ces auteurs, entre 860° et $1025^\circ C$ et pour une pression d'oxygène de 450 torr, le coefficient de diffusion est donné par la relation (56) :

$$D = 1,1 \exp \left(- \frac{73.000}{RT} \right)$$

Des travaux ultérieurs, effectués entre 710° et $1300^\circ C$, mirent en évidence une énergie d'activation plus faible (57) :

$$D = 2,0 \times 10^{-3} \exp \left(- \frac{60.000}{RT} \right)$$

Quant aux autres oxydes qui, en général, ne se forment pas au cours de l'oxydation, leurs propriétés ont été moins étudiées que celles de TiO_2 . Mentionnons simplement que TiO présente une conductivité métallique et que Ti_2O_3 est semi-conducteur à basse température et conducteur métallique à haute température.

b) La zircone monoclinique est considérée comme un oxyde déficitaire en oxygène (4,58); sa formule est ZrO_{2-x} . Plusieurs travaux ont porté sur la valeur de l'écart x à la stoechiométrie. Les résultats en sont rassemblés dans le tableau III. L'écart à la stoechiométrie x , en supposant que les lacunes d'oxygène sont doublement chargées, varie avec la pression d'oxygène selon la loi $x \propto P_{O_2}^{-1/6}$ (figure 6) (30). Cette relation permet d'estimer que la concentration en lacunes à $1200^\circ C$ sous 1 atmosphère d'oxygène est de 10^{-8} .

En ce qui concerne les défauts ponctuels dans cet oxyde, selon l'étude de la variation de la conductibilité électrique avec la pression partielle d'oxygène (64), la zircone avait un semi-conducteur de type n pour les faibles pressions d'oxygène et de type p pour les fortes pressions, ce qui indiquerait l'existence respective des lacunes d'oxygène et des lacunes de zirconium. Cependant, les impuretés substitutionnelles peuvent influencer considérablement ces défauts (30).

Néanmoins, à partir des expériences de marqueurs inertes, Chirigos et Thomas ont conclu que seuls les ions oxygène diffusent dans la zircone au cours de l'oxydation (65). Les essais d'électrotransport et d'électrolyse à l'état solide dans la zircone à haute température ont également montré que ce sont effectivement les anions O^{2-} qui diffusent à travers l'oxyde selon le mécanisme lacunaire (66).

c) D'après l'étude de la variation de la conductibilité électrique et de la variation de poids de l'oxyde de hafnium HfO_2 (67), cet oxyde serait essentiellement déficitaire en métal. Sa formule s'écrirait $Hf_{1-y}O_2$ et les défauts prédominants seraient des lacunes de hafnium chargées (68). Cependant, ce résultat n'est pas en accord avec les observations faites au cours de l'oxydation du hafnium à haute température; en effet, dans de telles conditions, la croissance de la couche compacte de HfO_2 s'effectue par diffusion de l'oxygène (1). Ceci indiquerait, comme dans le cas de la zircone, que HfO_2 est déficitaire en oxygène; les défauts prédominants seraient alors des lacunes d'oxygène.

A l'encontre du premier modèle proposé, la chaleur estimée de formation des lacunes de métal (4 charges effectives) ΔH_{V_Hf} est de 2,5 eV (57,5 kcal/mole) ce qui est beaucoup trop faible pour un oxyde présentant une telle stabilité. Selon Korstad (30), la concentration en défauts intrinsèques serait très faible au voisinage de la pression atmosphérique et, par conséquent, l'influence des impuretés cationiques substitutionnelles serait très grande.

A partir des considérations sur la solution solide métal-oxygène et sur les oxydes, un modèle a été proposé pour rendre compte plus particulièrement du mécanisme d'oxydation des métaux IV A, et plus particulièrement du Zr et du Hf pour lesquels les essais d'oxydation ont clairement montré que la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde est prépondérante. Ce mécanisme est illustré dans le cas particulier du hafnium (figure 7).

De nombreux auteurs ont étudié l'autodiffusion dans les oxydes précédents. En général, les résultats sont en accord avec les conclusions concernant les défauts.

Dans le cas de TiO_2 , les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène (69, 70) et du titane (71) sont de même ordre de grandeur (figure 8); mais la diffusion du titane parallèlement à l'axe c est plus rapide que la diffusion de l'oxygène. A titre d'exemple, les coefficients de diffusion du titane et de l'oxygène peuvent être exprimés par les relations respectives :

$$D_n = 6,4 \times 10^{-2} \exp (- 61.400/RT)$$

$$D_o = 2 \times 10^{-4} \exp (- 60.000/RT)$$

Les résultats concernant le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone sont assez dispersés (figure 9). Cependant, comme nous l'avons indiqué précédemment, un modèle fondé sur l'effet des impuretés pourrait rendre compte des défauts dans cet oxyde. Donc, suivant la composition de l'oxyde, les résultats peuvent être très différents. Aussi, Debuigne et Lehr ont déterminé, à partir de l'étude de la croissance de la zircone à la surface du zirconium soumis à l'oxydation, l'expression suivante (74) :

$$D = 1,05 \times 10^{-3} \exp (- 29.000/RT)$$

alors que Madeyski et Smeltzer, en mesurant le coefficient de diffusion de l'oxygène par une technique de traçage à l'aide de O^{18} dans la zircone en équilibre à une pression donnée d'oxygène, ont trouvé (77) :

$$D = 9,7 \times 10^{-3} \exp (- 56.000/RT)$$

Il est important de remarquer, de plus, que des études assez récentes effectuées à l'aide des isotopes O^{17} (72) et O^{18} (78) ont montré que les gradients de diffusion de ces traceurs dans la zircone au cours même de sa croissance sont relativement complexes.

IV.2 - Oxydes des métaux V A

a) Les seuls oxydes qui se forment au cours de l'oxydation du vanadium sont V_2O_3 et V_2O_5 (30). Les conditions de formation de ce dernier sont d'ailleurs limitées puisqu'il fond à 678°C.

La non-stoechiométrie de V_2O_3 , entre 1400 et 1700°C (79), peut être exprimée, soit par un déficit de métal ($V_{1-y}O_{1,5}$), soit par un excès d'oxygène ($VO_{1,5+y}$); l'influence de la pression peut être exprimée par la loi $y \propto p_{O_2}^{3/4}$. Les défauts ponctuels prédominants peuvent être, soit des lacunes de métal, soit des interstitiels d'oxygène. Ce premier type de défaut expliquerait mieux l'influence de la pression sur l'écart à la stoechiométrie. Il est important de noter que la concentration en défauts augmente quand la température diminue à pression d'oxygène donnée.

L'oxyde V_2O_5 serait un semi-conducteur de type n (30). Mais les différents résultats sont bien souvent contradictoires et il est difficile actuellement de connaître les propriétés de cet oxyde. D'après les études optiques, la bande interdite serait de 2,5 eV (80).

b) Le monoxyde NbO a une structure du type NaCl avec 25 % des sites cationiques et anioniques qui sont vacants. Mais comme les lacunes sont ordonnées, la non-stoechiométrie peut être considérée comme faible. NbO serait plutôt un conducteur métallique qu'un semi-conducteur. La diffusion du radiotraceur Nb^{95} a été étudiée entre 900 et 1100°C, l'énergie d'activation serait de 29,6 kcal/mole et le mécanisme serait de type lacunaire (82).

L'écart à la stoechiométrie dans le cas de NbO_2 est faible, il serait au maximum de 0,003. Selon certains auteurs, NbO_2 serait déficitaire en oxygène, tandis que pour d'autres il serait excédentaire en métal (83, 84 et 85). Cependant, il semble bien que les défauts prédominants soient des interstitiels de métal, hypothèse qui serait d'ailleurs en accord avec le fait que la couche de NbO_2 croît au cours de l'oxydation du niobium par diffusion cationique. L'énergie d'activation pour la diffusion du niobium est de 52 kcal/mole entre 900 et 1100°C (82).

L'oxyde Nb_2O_5 est déficitaire en oxygène (84, 86 et 87). Kofstad (30) a proposé que les défauts seraient constitués par des ions interstitiels de niobium pour $x > \sim 0,05$ et par des lacunes d'oxygène pour $x < \sim 0,01$. De plus, au-dessus de 900°C, les termes supérieurs de la série homologue $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$ n'ont pas été détectés (87).

Les études de diffusion à l'aide de l'isotope O^{18} entre 850° et 1200°C ont montré que le coefficient d'autodiffusion augmente quand la pression diminue de 1 à 10^{-2} atm (88). A 0,23 atm d'oxygène

$$D_0 = 1,72 \times 10^{-2} \exp \left(- \frac{49.400 \pm 3.300}{RT} \right)$$

L'orientation cristallographique a une grande influence sur ce coefficient (89). Ainsi à 900°C :

$$D // [010] = 2,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D \perp [010] = 1,1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Le coefficient de diffusion est donc deux cents fois plus grand suivant l'axe [010] que perpendiculairement à cet axe.

c) L'oxyde Ta_2O_5 est déficitaire en oxygène par rapport à la composition stoechiométrique. Les essais tentés pour étudier la non-stoechiométrie de Ta_2O_5 en fonction de la pression partielle d'oxygène n'ont pas permis d'établir une loi de variation, les changements de poids étant trop faibles (90). Il a été conclu que la croissance des couches compactes de Ta_2O_5 au cours de l'oxydation du tantale est assurée par diffusion de l'oxygène. Les défauts les plus importants seraient ainsi probablement des lacunes d'oxygène. Cependant, d'autres travaux ont montré que, pour les forts écarts à la stoechiométrie, les interstitiels de tantale prédomineraient (91). Notons que les résultats des études de conductivité électrique (figure 11) ont souvent été interprétés à l'aide d'un modèle faisant intervenir des lacunes d'oxygène.

Bien que plusieurs travaux portent sur la diffusion de l'oxygène, mesurée à partir de la croissance parabolique de la couche de Ta_2O_5 , aucune mesure directe de l'autodiffusion de l'oxygène dans cet oxyde n'a été rapportée à ce jour.

V - MODELE DE C. WAGNER

Wagner a proposé un modèle pour rendre compte de l'oxydation, impliquant simultanément la formation d'une couche d'oxyde et la dissolution d'oxygène (92), ce qui est le cas de l'oxydation des métaux IV A et V A.

Supposons que nous ayons à la surface du métal considéré une couche d'oxyde d'épaisseur suffisante pour appliquer la théorie de Wagner. Nous savons que dans ce cas l'oxydation est contrôlée par la diffusion des ions à travers le film d'oxyde. Le modèle est représenté sur la figure 37, à laquelle on applique les calculs relatifs à la diffusion dans une phase homogène avec formation d'une seconde phase se développant à partir de la surface.

Le développement mathématique complet a été développé par plusieurs auteurs (92, 93) :

$$(I) \quad C = C_0 + B \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \text{ pour } x > e \quad e = 2\gamma\sqrt{D_1 t} \quad (I')$$

$$(II) \quad \left(\frac{m}{A} \right) = \left[2\gamma(C_1 - C_2)\sqrt{D_1} + 2\frac{B}{\sqrt{A}} D_2 \exp\left(-\gamma^2 \frac{D_1}{D_2}\right) \right] \sqrt{t}$$

$$(III) \quad \left(\frac{m}{A} \right) = \left[K_p^1 \text{ (formation oxyde)} + K_p^2 \text{ (dis. oxygène)} \right] \sqrt{t} = K_p \sqrt{t}$$

ou

$$(IV) \quad K_p^1 = 2\gamma(C_1 - C_2)\sqrt{D_1}$$

$$(V) \quad K_p^2 = 2\frac{B}{\sqrt{A}}\sqrt{D_2} \exp\left(-\gamma^2 \frac{D_1}{D_2}\right)$$

$$(I) + (II) \quad B = \frac{C_2 - C_0}{1 - \operatorname{erf} \gamma\sqrt{D_1/D_2}}$$

Le paramètre γ est introduit par Wagner en supposant que le plan de l'interface métal-oxyde se déplace proportionnellement à la racine carrée du temps $e = 2\gamma\sqrt{D_1 t}$

Les énergies d'activation correspondant à D_1 et D_2 ne sont pas les mêmes. Il résulte que suivant la température, l'un des processus prédomine sur l'autre. Ainsi, à basse température, c'est la formation de l'oxyde qui est le phénomène le plus important, tandis qu'à haute température, c'est la dissolution d'oxygène dans le métal (1).

VI - DIFFUSION DE L'OXYGÈNE DANS LES MÉTAUX IV ET V A

Selon le modèle mathématique proposé précédemment pour rendre compte de l'oxydation des métaux IV A et V A, la distribution de la concentration d'oxygène ayant diffusé dans le métal sous-jacent à l'oxyde est représentée par l'expression :

$$\frac{C(x) - C_0}{C_S - C_0} = \frac{\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}}{\operatorname{erfc} \frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}$$

C : concentration à l'abscisse x mesurée par rapport à la surface initiale de l'échantillon

C_0 : concentration initiale en oxygène du métal

C_S : concentration de la solution saturée métal-oxygène en équilibre avec l'oxyde

x_0 : distance de l'interface à la surface initiale du métal

(x_0 = épaisseur réelle de l'oxyde multipliée par l'inverse du rapport d'expansion de Pilling et Bedworth de l'oxyde)

D : coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal; on suppose ce coefficient indépendant de la concentration en oxygène ($\text{cm}^2 \times \text{sec}^{-1}$)

t : temps (exprimé en secondes).

La détermination de la concentration en oxygène dissous dans le métal sous-jacent est donc nécessaire pour vérifier si la loi proposée s'applique au cas étudié. Mais cette détermination est délicate du fait qu'elle revient à effectuer une série d'analyses ponctuelles en fonction de la profondeur. Peu de méthodes analytiques permettent une telle détermination. Aussi pendant longtemps, les travaux sur ce problème ont porté plus particulièrement sur des méthodes indirectes. Parmi celles-ci, nous pouvons citer la mesure de la microdureté qui a été la plus utilisée dans le cas des métaux IV A par exemple.

En effet, l'oxygène dissous dans le titane, le zirconium et le hafnium a un effet durcissant. Il en résulte qu'on observe une nette augmentation de la dureté en fonction de la teneur croissante en oxygène. Ce fait intéressant permet donc une première approche de la détermination du gradient de diffusion étudié si l'on possède un étalonnage microdureté-concentration en oxygène. La figure 12 illustre à titre d'exemple les résultats de quelques déterminations du gradient de microdureté effectuées sur le titane (94), sur le zirconium et sur le hafnium (95) oxydés. Ces gradients de dureté permettent de visualiser la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde. Les premiers travaux sur la relation dureté-concentration en oxygène ayant rapporté dans le cas du zirconium une relation linéaire (96), quelques chercheurs purent traduire leurs résultats sur le gradient de dureté directement en gradient de concentration en oxygène (97). Cependant, quelques travaux plus récents mettent en évidence, contrairement aux précédents, une variation non linéaire de la dureté en fonction de la concentration en oxygène dissous dans le zirconium (98, 99). De même que dans le cas du titane (94), certains gradients de dureté déterminés sur des échantillons de zirconium oxydés pendant de longues durées (plusieurs centaines à quelques milliers d'heures), présentent des paliers (93, 97, 99, 100) (figure 13). Le problème qui se pose alors est donc de savoir si ces paliers de dureté correspondent à des paliers de concentration ou traduisent une anomalie de structure, voire une distribution ordonnée de l'oxygène (101). Il était donc nécessaire de déterminer la concentration en oxygène en fonction de la profondeur à l'aide d'une méthode analytique convenable. Le microanalyseur à sonde électronique permet en principe d'analyser l'oxygène. Mais la difficulté de mener correctement le calcul des corrections d'absorption sur les résultats expérimentaux rend très difficile et très imprécise l'analyse directe de l'oxygène. Il est toutefois possible de déterminer la concentration en zirconium et par différence d'atteindre la concentration en oxygène. Une telle étude a été réalisée par Ostberg et al. (102). Selon ces auteurs, la concentration en oxygène varie effectivement suivant la relation théorique précédente.

Des travaux récents effectués à l'aide d'une technique originale de dosage des éléments légers par utilisation de réactions nucléaires a permis d'apporter une contribution nouvelle à la connaissance de ce problème de diffusion de l'oxygène (103). Quelques résultats ainsi obtenus à l'aide de la réaction $O^{16}(d,p)O^{17*}$ sont illustrés sur la figure 14 dans le cas du zirconium (26) et du titane (94). L'exploitation de ces résultats montre que les gradients expérimentaux ainsi obtenus dans le cas du zirconium ne vérifient pas exactement la relation précédente.

En fait, on peut interpréter les courbes obtenues en supposant qu'à partir d'une certaine distance x_1 de l'interface métal-oxyde, le coefficient de diffusion D de l'oxygène dans le zirconium est constant (26). La formule précédente doit être modifiée et devient (103) :

$$\frac{C(x) - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{\operatorname{erfc} \frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}}}{\operatorname{erfc} \frac{x_0 + x_1}{2\sqrt{Dt}}}$$

C_1 : la concentration au point se trouvant à la profondeur x_1

x_0 : D et t ayant la même signification que précédemment.

Dans tous les cas, on constate que, pour une profondeur inférieure à la profondeur x_1 , il est impossible de faire correspondre la couche expérimentale avec une fonction erreur complémentaire. Les hypothèses proposées pour rendre compte de l'allure du profil de concentration dans ce domaine ne sont pas totalement satisfaisantes mais on peut toutefois supposer que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution solide Zr-O n'est plus constant lorsque l'on s'approche de la saturation.

Nous avons indiqué précédemment que les paramètres cristallins augmentent avec la teneur en oxygène; il faut donc tenir compte de la variation résultante de la longueur du saut élémentaire effectué par l'atome de zirconium dans la solution solide Zr-O avec la teneur en oxygène dissous.

Cette remarque a permis d'interpréter plus complètement les profils de diffusion et de calculer la variation du coefficient de diffusion de l'oxygène avec la concentration (104). Il faut remarquer que cette variation est assez faible; elle est au maximum de 4 % en valeur relative (*figure 15*).

Il est intéressant de remarquer que, toujours dans le cas du zirconium, tous les profils de concentration tracés concourent à l'interface métal-oxyde vers la valeur de 29,0 atomes % (172.10^{20} atomes/cm³), quelles que soient les conditions expérimentales. Cette valeur obtenue au cours de l'oxydation est identique à celle donnée par le diagramme d'équilibre zirconium-oxygène. Par contre, dans le cas du titane (*figure 16*), il n'en est pas de même : à l'interface métal-oxyde, la concentration en oxygène dissous est bien inférieure à celle indiquée par le diagramme d'équilibre Ti-O (94). De plus, cette valeur à l'interface varie avec la température d'oxydation mais semble être indépendante du temps.

Il est intéressant de connaître le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal. En effet, comme il a été montré par Wagner, cette grandeur intervient dans la constante de vitesse d'oxydation. Aussi beaucoup de travaux ont porté sur ce problème. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour aboutir à ce résultat et il serait fastidieux de les énumérer. Notons toutefois parmi celles-ci, une méthode relativement simple fondée sur l'utilisation des données thermogravimétriques. En effet, si on adopte, comme cela a été fait par de nombreux auteurs, le modèle théorique proposé par Wagner, il est alors possible en connaissant la masse totale d'oxygène ayant diffusé dans le métal, pour un essai donné, d'atteindre directement le coefficient correspondant. Cette méthode, utilisée par Debuigne et Lehr (74), est donc relativement commode mais elle présente l'inconvénient de ne fournir qu'un coefficient moyen qui ne tient pas compte des éventuelles variations du coefficient de diffusion avec la concentration.

A titre d'exemple, une partie des valeurs obtenues par certains auteurs sont représentées graphiquement sur la *figure 17*. Il faut noter sur ces représentations graphiques, dans le cas du zirconium pour lequel les études sont nombreuses, une dispersion relativement grande des résultats expérimentaux, ce qui traduit la difficulté d'effectuer une telle étude. Malgré cette dispersion, on constate, dans le cas du zirconium, que l'énergie d'activation que l'on peut associer au mécanisme de diffusion, est différente suivant le domaine de température considéré. De plus, l'énergie d'activation correspondant au domaine des basses températures est nettement plus faible que celle correspondant au domaine des hautes températures. Ce résultat suggère un processus de diffusion selon un chemin préférentiel à basse température et notamment les joints de grains. A haute température, par contre, la diffusion intéresserait le volume. Quelques faits expérimentaux sont en faveur d'une telle interprétation. En effet, la grosseur du grain a une influence marquée sur la vitesse d'oxydation à basse température alors qu'elle n'en a aucune à haute température : plus le grain est petit, plus la vitesse d'oxydation est grande (112). Ce fait appuierait bien l'interprétation proposée. Des expériences faites à l'aide de la technique autoradiographique après activation de l'oxygène O^{18} suivant la réaction $O^{18} (p,n) F^{18}$, ont également permis à Doerfler d'apporter de nouveaux arguments en faveur de la diffusion intergranulaire de l'oxygène dans le zirconium (111). Notons qu'une étude récente, effectuée à l'aide de l'analyseur à émission ionique secondaire et appuyée par des observations au microscope à balayage, est en accord avec les conclusions précédentes (113).

A notre connaissance, aucun fait similaire n'a été rapporté dans le cas du titane.

Parmi les méthodes classiques de détermination des coefficients de diffusion, il est intéressant de signaler qu'il est possible d'atteindre ces coefficients même quand ceux-ci sont très faibles, ce qui est le cas à basse température à partir des études de frottement intérieur (114) et de vieillissement après déformation (115). Ces méthodes permettent, en outre, de mesurer les coefficients de diffusion en volume même si la diffusion en volume est le mécanisme prépondérant.

Il faut en outre remarquer que les phénomènes d'ordre intervenant dans les solutions solides, notamment dans le cas des systèmes Ti-O et Zr-O, n'ayant été clairement mis en évidence que récemment, aucun travail n'a encore porté sur l'influence de ces phénomènes d'ordre sur la diffusion de l'oxygène.

VII - OXYDATION DU TITANE, DU ZIRCONIUM ET DU HAFNIUM

VII.1 - Oxydation du titane

La couche d'oxyde formée sur le titane pour des températures inférieures à 800°C sous pression atmosphérique d'oxygène et pour des durées d'oxydation pas trop grandes est uniquement constituée de rutile (1, 94, 116). Cependant, à température supérieure à 800°C et pour des longues durées d'oxydation, on observe des oxydes intermédiaires tels que TiO au voisinage de l'interface oxyde-métal, Ti₂O₃ dans la région intermédiaire de la couche d'oxyde et TiO₂ à l'extérieur de l'oxyde (117, 118).

Les épaisseurs relatives de ces différentes couches dépendent de leurs vitesses de formation, donc de la diffusion ionique dont chaque oxyde est le siège par l'intermédiaire des défauts ponctuels (119). Il faut remarquer que ces oxydes intermédiaires se forment aussi à haute température lorsque la couche d'oxyde n'est plus adhérente au métal (120).

Les cinétiques d'oxydation du titane ont été étudiées par plusieurs auteurs dans différentes conditions expérimentales (tableau IV). On constate que l'oxydation du titane suit différentes lois qui dépendent de la température et du temps. On peut dire que la cinétique d'oxydation serait logarithmique aux basses températures ($t < 500^{\circ}\text{C}$), parabolique après une certaine période perturbée aux plus hautes températures ($500 < t < 1000^{\circ}\text{C}$), puis linéaire au-dessus de 1000°C (1). Ces résultats cinétiques sont représentés schématiquement sur la figure 18. Décrivons brièvement ces différentes lois.

a) Oxydation à température inférieure à 500°C

A basse température, la cinétique est logarithmique comme cela a été observé par Alexander et al. (121) sous pression atmosphérique d'oxygène, et par Hurlen (116) sous une pression comprise entre 10^{-5} et 1 atmosphère.

Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer le processus d'oxydation d'un métal suivant la loi logarithmique. Parmi celles-ci, la théorie de Cabrera et Mott (48), mais qui ne peut expliquer la loi logarithmique que pour des films très minces de l'ordre de 50 à 100 Å. Or, dans le cas du titane, cette loi a été observée pour des couches dont l'épaisseur était environ 1500 Å (116).

La théorie proposée par Uhlig (124) suivant laquelle la vitesse initiale de l'oxydation des métaux est contrôlée par le flux des électrons passant du métal dans l'oxyde et qui conduit, soit à une loi logarithmique, soit à une loi cubique, n'a pas été vérifiée de manière précise dans le cas du titane.

Hurlen (116) a suggéré que la théorie basée sur la formation de pores, proposée par Evans (125) serait applicable au cas du titane. Selon cet auteur, les lacunes cationiques qui diffusent vers l'interface oxyde-métal pourraient donner naissance à des pores réduisant ainsi la surface efficace pour le transport des ions.

b) Oxydation à température comprise entre 500 et 1000°C

1) Au-dessus du domaine où on observe la loi logarithmique (figure 19), quelques auteurs (1, 126) ont mis en évidence une loi cubique. Le mécanisme de cette loi n'est pas clairement défini. Selon Kofstad (1), ce régime cubique pourrait provenir de la transition loi logarithmique - loi parabolique. Il faut noter que la durée de cette période cubique est d'autant plus courte que le titane présente un gradient d'oxygène avant l'oxydation.

La diffusion à l'état solide est généralement considérée comme étant un phénomène de diffusion en volume. Cependant, pour les températures relativement basses, il faudrait tenir compte de la diffusion intergranulaire et des courts-circuits de diffusion. Smeltzer et al. (127) ont proposé un modèle pour décrire dans ces conditions le comportement à l'oxydation du titane. Hurlen et al. (116, 128) ainsi que Markali (129) ont apporté des arguments en faveur de la diffusion intergranulaire; les cristallites d'oxyde auraient quelques centaines d'ångströms.

2) Au-dessus de 600 à 700°C , on observe la loi parabolique (94). La dimension des grains étant plus grande, c'est la diffusion en volume qui prédomine. Selon Erlich (130), c'est l'oxygène qui diffuse de façon prépondérante. Cependant, Hurlen (49) a proposé un modèle basé sur la diffusion des ions métalliques. Cette idée peut être supportée par plusieurs effets tels que :

- effet de coins
- déplacement de la surface de l'échantillon par rapport à sa position initiale au cours de l'oxydation
- mise en évidence de cations interstitiels dans le rutile.

La figure 20 A représente l'aspect général de la couche d'oxyde formée au cours de l'oxydation du titane. On voit que l'épaisseur de la couche d'oxyde est minimale aux coins de l'échantillon. Selon Hurlen (116), les lacunes métalliques qui arrivent à l'interface métal-oxyde précipitent sous forme de pores; aux coins de l'échantillon, le mouvement des pores est entravé par les contraintes qui sont importantes au niveau des coins, ce qui ralentit la migration des cations et retarde ainsi la formation de la couche d'oxyde.

Wallwork et Jenkins (120) ont montré qu'à 1000°C la couche d'oxyde croît à la fois par sa surface externe et par sa surface interne. De plus, Kinna et Knorr (131) ont observé que les marqueurs de platine placés initialement à la surface de l'échantillon se retrouvent dans la couche d'oxyde. Cet ensemble de faits serait en faveur de la diffusion simultanée de l'oxygène et du titane.

Il y a dans la bibliographie un assez grand désaccord entre les différentes déterminations de la proportion d'oxygène dissous par rapport à la quantité totale d'oxygène. Ce désaccord peut selon Kofstad (1) être en partie expliqué par des différences dans la pureté des matériaux utilisés ainsi que dans les traitements thermiques appliqués. La variation de la constante de vitesse parabolique en fonction de la température comprise entre 800° et 1000°C vérifie la loi d'Arrhénius $k = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$. L'énergie d'activation de l'oxydation calculée à partir de cette loi est d'environ 50 à 55 kcal/mole (1).

Lorsque la teneur en oxygène initialement présent dans le titane augmente, la vitesse d'oxydation diminue mais la loi cinétique demeure parabolique (94).

La phase α du titane se transforme en phase β à 882°C. Selon Kofstad (1), l'oxygène diffuse probablement plus vite dans la structure cubique centrée que dans la structure hexagonale; mais l'oxygène stabilise la phase α . Aussi à température supérieure à 882°C, la couche métallique proche de l'oxyde est de structure α . Il a donc été suggéré que le changement de structure peut n'avoir qu'une faible influence sur le mécanisme d'oxydation si ce n'est au cours des premiers stades (132).

3) Pour les longues durées d'oxydation, on constate une perte du caractère protecteur de l'oxyde; la loi d'oxydation devient linéaire (132) (figure 19). Cette transition se produit d'autant plus rapidement que la température est élevée (figure 21).

Cette loi linéaire reflète principalement une plus grande vitesse de formation de l'oxyde (1). Quant au processus de dissolution de l'oxygène, il se poursuit sans modification. L'oxyde est constitué de lamelles parallèles aux interfaces et la couleur de l'oxyde passe du jaune au blanc (132). La couleur uniforme de l'oxyde sur presque la totalité de son épaisseur laisse penser qu'il n'y a pas de variation de la composition à travers le flux, l'oxyde est certainement poreux à l'oxygène gazeux et la loi linéaire reflète probablement un processus dont la vitesse est limitée par les réactions aux interfaces (par exemple, le phénomène de nucléation et de croissance de l'oxyde).

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour interpréter ce changement de cinétique. Selon certains auteurs, la perte du caractère protecteur pourrait être expliquée par la desquamation ("break-down") du film d'oxyde sous le jeu des contraintes importantes développées dans l'oxyde au cours de sa formation. Pour d'autres, notamment Wallwork et Jenkins (120), ainsi que Kofstad (1), on pourrait associer la transition à la saturation en oxygène de la zone métallique proche de l'interface métal-oxyde. Wallwork et Jenkins (120) concluent de plus que le processus d'oxydation serait, même avant la desquamation, sous la dépendance de la diffusion de l'oxygène dans le métal.

c) Oxydation à température supérieure à 1000°C

Au-delà de 1000°C, on observe une loi linéaire. Mais après cette période linéaire, on constate que la vitesse d'oxydation diminue de nouveau avec le temps. La durée de la période linéaire diminue quand la température augmente et même à 1200°C le stade linéaire n'est pas détecté (1, 133). Plusieurs hypothèses ont été avancées pour interpréter ce phénomène. Selon Stringer (122, 133), ce ralentissement est lié à la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers les pores de la couche d'oxyde. Kofstad et al. (132) proposent un mécanisme différent qui serait étroitement lié au frittage et à la croissance du grain dans l'oxyde formé au début et qui est situé à la surface externe. Il en résulterait que cette couche externe, qui aurait tendance à être plus compacte, jouerait alors le rôle de barrière de diffusion ralentissant le processus. La grosseur du grain augmente au fur et à mesure qu'on s'approche de l'interface oxyde-oxygène. Selon Kofstad (1), cette croissance traduirait une mobilité assez importante du titane à haute température. Les expériences effectuées à l'aide de marqueurs inertes confirment cette mobilité du titane (132).

L'oxyde initialement formé dans ces conditions est le rutile. Lorsque le métal est suffisamment saturé en oxygène, on observe successivement trois oxydes Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 , ce dernier étant situé à la surface de l'échantillon. Kofstad (123) a également étudié l'oxydation du titane à haute température et sous pression réduite d'oxygène (2×10^{-4} à 2×10^{-3} torr). Dans ces conditions, l'oxydation obéit à une cinétique linéaire. Pendant cette période, aucun oxyde ne peut être décelé, par diffraction X, à la surface. Aussi Kofstad (123), en a conclu que l'absorption d'oxygène d'une part et la dissolution d'oxygène dans le titane d'autre part contrôlèrent la vitesse d'oxydation. Après cette période, il se forme l'oxyde TiO_2 en surface et on observe alors une diminution de la vitesse d'oxydation.

VII.2 - Oxydation du zirconium

Une revue des différents travaux effectués sur l'oxydation de ce métal a été publiée par Rosa (165) et plus récemment par Douglass (141).

a) De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la cinétique d'oxydation du zirconium (74, 97, 108 et 135 à 140). Si on considère la période pendant laquelle l'oxyde reste adhérent au métal,

on constate que l'ensemble des résultats pour une température donnée peut être exprimé par la relation :

$$m^n = kt$$

m : augmentation de masse k : constante de vitesse
 n : exposant caractérisant la loi cinétique.

Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau V. Il apparaît que les résultats les plus récents semblent montrer que la loi d'oxydation est parabolique après une période initiale perturbée (figure 22) (86 et 139).

Nous savons qu'il est important de séparer les deux phénomènes élémentaires compétitifs qui interviennent au cours de l'oxydation, à savoir, la formation de l'oxyde superficiel et dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde. Il est possible de résoudre ce problème en mesurant avec précision l'épaisseur du film d'oxyde et en calculant la masse d'oxygène correspondante m_1 . La masse m_2 d'oxygène dissous dans le métal peut alors être aisément calculée à partir de l'augmentation totale m de la masse de l'échantillon :

$$m_2 = m - m_1$$

Les variations des masses m_1 et m_2 en fonction du temps pour différentes isothermes d'oxydation sont représentées dans le tableau VI et sur la figure 23. On constate une analogie étroite entre la loi cinétique globale et la loi de formation du film d'oxyde. Dans les deux cas, la cinétique est parabolique après une période perturbée observée à l'origine (35) et qui correspond à une vitesse plus grande. Ceci indiquerait que la période perturbée est due à une caractéristique de l'oxyde. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour interpréter ce résultat (102). L'hypothèse la plus souvent retenue est l'existence prépondérante de la phase cubique ou quadratique (35 et 99) de la zircone au début de l'oxydation; cette phase qui comporte plus de défauts ponctuels entraînerait une vitesse d'oxydation plus grande.

Par contre, la dissolution d'oxygène dans le métal suit une loi parabolique pour tout le domaine sans présenter de déviation à l'origine (86).

On constate donc que le modèle proposé dans le cadre de la théorie de Wagner, et qui ne tient compte que des phénomènes de diffusion en volume, rendrait bien compte des cinétiques observées expérimentalement à condition d'éliminer la période perturbée au début de l'oxydation.

On constate que la variation de la constante de vitesse k en fonction de la température vérifie, comme dans le cas du titane, la loi d'Arrhénius (66, 74, 97):

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$$

De nombreux auteurs ont déterminé la valeur de l'énergie d'activation Q . Les différentes valeurs de Q présentent une grande dispersion. En fait, on ne peut, comme nous l'avons déjà remarqué, attribuer aucun sens physique à Q .

Pendant cette période caractérisée par une loi parabolique d'oxydation, le métal est recouvert d'un film d'oxyde de couleur noire et d'aspect brillant. A la surface de l'échantillon, on observe souvent des pustules d'oxyde blanc (142). Cet oxyde, tel qu'il peut être observé sur une section polie, est compact et bien adhérent au métal (figure 20 B). Il est en fait constitué d'un ensemble de petits cristaux colonnaires disposés parallèlement à la direction de croissance (93, 86, 143). Cet oxyde est constitué de zircone ($Zr O_{2-x}$) de structure monoclinique (86). Toutefois, on note également la présence en faible quantité de la phase cubique qui serait principalement localisée à l'interface métal-oxyde (93, 144).

b) Au-delà d'une certaine durée d'oxydation (de l'ordre de quelques centaines d'heures), la réaction s'accélère (141). On constate que la loi devient linéaire : l'oxyde n'est donc plus protecteur. L'observation micrographique correspondante de l'échantillon confirme ce résultat. En effet, l'oxyde a tendance à se séparer de l'échantillon et de plus il change de couleur : l'oxyde initialement noir devient blanc. Ce phénomène de desquamation est généralement appelé "break-away". Il n'est pas lié à une modification de la structure cristalline qui est toujours monoclinique. Le changement de couleur indique que l'oxyde a changé de composition : l'oxyde noir est sous-stoechiométrique ($Zr O_{2-x}$) tandis que l'oxyde blanc est stoechiométrique. L'origine de ce phénomène est attribuée à la présence de fissures dans l'oxyde qui perturbent les mécanismes de diffusion de l'oxygène (142). La cause de cette dégradation est donc essentiellement mécanique. Le phénomène de dégradation peut devenir catastrophique.

A la différence du titane (cf. VII.1.b) lorsque la teneur en oxygène dans le zirconium augmente, la vitesse d'oxydation augmente fortement et de plus la transition loi parabolique - loi linéaire apparaît plus tôt (112).

VII.3 - Oxydation du hafnium

Il faut tout d'abord remarquer que l'oxydation du hafnium a été moins étudiée que celle de ses homologues, titane et zirconium. Parmi les quelques travaux que nous allons décrire, citons une étude récente de Pieraggi et Dabosi (95).

a) Oxydation dans le domaine de température (300 - 1200°C)

Selon Smeltzer et Simnad (145), l'oxydation du hafnium sous pression atmosphérique d'oxygène obéit à une loi initialement logarithmique puis parabolique et enfin linéaire dans ce domaine de température. Pemsler (147) qui a plus particulièrement étudié la vitesse de formation de la couche d'oxyde, a montré que cette croissance obéit entre 850° et 1400°C toujours sous pression atmosphérique d'oxygène pur, à une loi parabolique mais avec un certain écart à la loi parabolique pendant la période initiale. Ceci a d'ailleurs été confirmé par Pieraggi et Dabosi (95) qui ont étudié l'oxydation du hafnium dans l'air et qui ont, de plus, montré que la période linéaire apparaît d'autant plus tôt que la température est élevée. D'après les résultats de ces derniers auteurs qui ont étudié, en plus de la cinétique globale (figure 23), les cinétiques élémentaires de croissance de l'oxyde et de dissolution de l'oxygène dans le hafnium (figure 24 a et b), on remarque l'analogie très grande entre le comportement du zirconium et celui du hafnium au cours de l'oxydation. Notons que l'oxydation du hafnium auant une structure à gros grains dépend de l'orientation (148).

L'oxyde formé dans ces conditions est uniquement constitué de HfO_2 (95).

Le mécanisme de l'oxydation est probablement très semblable à celui du zirconium (148); les expériences de marqueurs inertes et radioactifs préalablement déposés à la surface du hafnium ont montré que ces traceurs se retrouvent à l'interface oxyde-gaz (145). Ceci serait donc en faveur de la migration de l'ion oxygène à travers la couche d'oxyde. La présence de lacunes anioniques dans HfO_2 est d'ailleurs en faveur de ce mécanisme (30).

La représentation dans un diagramme d'Arrhénius de la variation de la constante parabolique d'oxydation du hafnium en fonction de la température montre cependant que l'énergie d'activation est plus élevée que pour le zirconium (figure 25) (95). Cependant, les résultats rapportés sur la figure 25 ont été effectués dans l'air, et il semble que l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'oxydation dans l'oxygène soit plus faible (36.000 kcal/mole) (1).

b) Oxydation à haute température (1000 - 1700°C)

Les seuls essais rapportés pour ce domaine de température ont été effectués par Kofstad et Espevik (149) sous pression réduite d'oxygène (5.10^{-3} - 5.10^{-4} torr). Dans ces conditions, la cinétique est linéaire. En fait, deux périodes successives à cinétique linéaire ont été observées (figure 26); après une première période pendant laquelle la cinétique est linéaire, ces auteurs ont observé une courte transition caractérisée par une diminution de la vitesse, puis de nouveau une période à cinétique linéaire. Pendant la première période linéaire, aucun oxyde n'a été détecté au moyen des rayons X (149).

Il était alors raisonnable de penser que la vitesse d'oxydation était alors régie par la dissolution d'oxygène. Cependant, la vitesse calculée à partir d'une telle hypothèse est alors plus grande que la vitesse observée expérimentalement. Kofstad et Espevik (149) ont donc proposé que la vitesse d'oxydation est en fait gouvernée à la fois par le processus d'adsorption de l'oxygène sur la surface du métal et par la dissolution de l'oxygène dans le métal.

Après cette première période à cinétique linéaire, les auteurs précédents ont observé au moyen des rayons X que l'oxyde commençait à se former à la surface du hafnium.

VIII - OXYDATION DU VANADIUM, DU NIOBIUM ET DU TANTALE

VIII.1 - Oxydation du vanadium

Les études correspondantes sont très peu nombreuses et ont été effectuées, en général, à basse température. L'oxydation du vanadium est directement comparable à celle du niobium et du tantale (48); d'ailleurs, les vitesses d'oxydation sont du même ordre de grandeur.

Dans l'intervalle 400-600°C et pour des durées de deux heures, l'oxydation dans l'oxygène pur sous des pressions comprises entre 0,76 et 7,6 cm Hg obéit à la loi parabolique (150) sauf pendant une courte période initiale pendant laquelle la cinétique est plus rapide. L'énergie d'activation est de 30.700 cal/mole et l'oxyde présente des couleurs d'interférences (151). Dans ces conditions d'essai, l'oxyde est composé de V_2O_3 (150).

Dans le gaz carbonique sous une pression de 8 atmosphères à 500°C pendant des durées s'étendant jusqu'à 66 jours, la loi est par contre cubique et l'oxyde est alors constitué de V_2O_5 (152). Au bout de 60 jours environ, l'oxyde a tendance à se décoller.

VIII.2 - Oxydation du niobium

a) Oxydation à température inférieure à 650°C

L'oxydation à basse température comprend une période dite de "pré-transition" suivie d'un stade de "break-away" (desquamation) à cinétique plus rapide (*figure 27*).

La durée de la première période diminue quand la température augmente (153). Cette première période est caractérisée par la dissolution de l'oxygène dans le métal et par la formation des phases NbO_x et NbO_3 (42, 154). De plus, des couleurs d'interférences sont observées à la surface des échantillons (153, 155, 156).

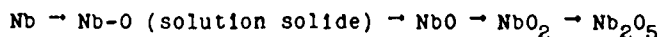
La cinétique est parabolique (155, 156, 157, 158) mais un stade initial linéaire est parfois signalé par quelques auteurs (153). La pression n'a aucune influence sur la vitesse parabolique (153). Il est de plus possible de rendre compte d'une façon satisfaisante des augmentations de poids uniquement à partir de l'oxygène dissous. Ceci signifie que la contribution imputable à NbO_x et NbO_3 et autres oxydes éventuels est très faible (1). D'ailleurs, l'énergie d'activation (22,8 kcal/mole) (158) est en assez bon accord avec l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le niobium. Les observations micrographiques suggèrent que NbO_2 et sous forme de plaquettes qui croissent parallèlement à certains plans cristallographiques (154).

La durée de cette période "pré-transitoire" est d'autant plus courte que la température et la pression sont élevées. Au cours de la transition faisant suite à cette période, on observe les premiers germes de N_2O_5 (*figure 27*); le stade de "break-away" serait lui-même associé à la formation de Nb_2O_5 mais il a également été proposé que ce stade résulterait de la fissuration du film protecteur d'oxyde (159, 160). La cinétique au cours de ce dernier stade est approximativement linéaire, mais de nombreux écarts à cette loi ont été mentionnés par plusieurs auteurs (153, 156).

b) Oxydation dans le domaine de température 650°C - 1000°C

A 650°C environ, un changement intervient dans le mécanisme réactionnel. En effet, à température supérieure à 650°C, l'oxydation présente tout d'abord un stade protecteur à cinétique parabolique, puis devient ensuite approximativement linéaire (*figure 28*).

Le mécanisme proposé par Kofstad (1) implique les étapes suivantes :



Bardolle et al. ont étudié systématiquement les phases formées en fonction des conditions d'oxydation (183). Remarquons que contrairement à l'oxydation à température inférieure à 650°C, la dissolution d'oxygène dans le niobium devient un phénomène mineur par rapport au gain de poids total (*figure 28*). Donc, si à basse température la période parabolique est contrôlée par la diffusion de l'oxygène, à plus haute température la période parabolique est contrôlée par le processus de diffusion à travers le film d'oxyde. Ce film contient la phase NbO_2 qui forme une couche compacte et protectrice. Si la présence de Nb_2O_5 n'a pas été établie de façon claire au cours de ce stade, par contre la cinétique linéaire ultérieure est associée en général à la formation de Nb_2O_5 poreux. La constante de vitesse dans ces conditions dépend de la pression d'oxygène et fortement de la température (*figure 29*) (1 et 183).

c) Oxydation à température supérieure à 1000°C

Les études dans cette gamme de température ont été effectuées sous faible pression d'oxygène (10^{-1} à $2 \cdot 10^{-4}$ torr). On observe tout d'abord un stade où la cinétique est linéaire et dont la durée est d'autant plus courte que la pression est plus élevée (183). Au cours de ce stade, la réaction est contrôlée uniquement par l'adsorption. Après le stade linéaire, l'oxydation devient parabolique (*figure 30*); la formation d'une couche protectrice de NbO_2 est alors observée et la croissance de la couche est probablement limitée par la diffusion des ions niobium (164). Simultanément NbO croît dans le métal. Pour des durées plus grandes, on observe la formation de Nb_2O_5 poreux.

Au-dessus de 1500°C, Nb_2O_5 est liquide et l'évaporation d'oxyde devient importante. On observe alors une perte de poids quand l'oxyde se forme (*figure 30*).

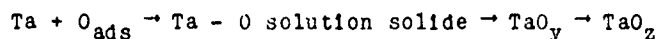
VIII.3 - Oxydation du tantale

L'oxydation du tantale entre 300 et 1300°C pour des pressions d'oxygène comprises entre 10 et 760 Torr présente plusieurs types de lois cinétiques qui dépendent essentiellement de la température

d'oxydation (*figure 31*). Nous allons brièvement passer en revue les différentes lois cinétiques observées en fonction de la température croissante.

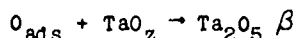
a) Oxydation à température inférieure à 800°C

A basse température, on observe une loi logarithmique (166 à 169). Selon certains auteurs, l'oxyde formé serait Ta_2O_5 amorphe (166), et la loi cinétique peut être interprétée dans le cadre de la théorie de Mott-Cabrera en supposant que les ions tantale migrent à travers le film d'oxyde. Cependant, Kofstad (168), dans les mêmes conditions, ainsi que d'autres auteurs (14, 42, 47, 170, 171, 172) observent seulement la formation des phases TaO_x et TaO_2 , accompagnée de la dissolution d'oxygène dans le tantale. Le schéma réactionnel serait le suivant :



La phase TaO_2 croît sous forme de plaquettes parallèlement aux plans [320] du tantale (170); le nombre de ces plaquettes varie d'un grain à un autre. En fait, la dissolution d'oxygène serait de moindre importance par rapport à la formation des sous-oxydes et la loi logarithmique serait gouvernée par la germination et la croissance des plaquettes (168).

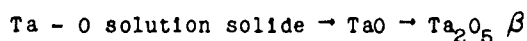
Entre 450 et 800°C, l'oxydation obéit initialement à une loi parabolique (*figure 32*) (168, 173). Les réactions mises en jeu correspondent sensiblement au schéma proposé précédemment pour les températures inférieures; cependant, il est vraisemblable que TaO_x ne se forme plus au-dessus de 500°C. La dissolution de l'oxygène dans le tantale devient importante et contribue pour une large part à l'augmentation de poids observée. Après cette cinétique parabolique, on observe une loi linéaire. La durée de l'étape parabolique est d'autant plus courte que la température est plus élevée. La transition (*figure 32*) associée à l'apposition de la phase Ta_2O_5 et la loi linéaire non protectrice observée ultérieurement correspond à la formation d'une couche poreuse de Ta_2O_5 . Par diffractométrie X en continu (173) et par observation directe de la surface à haute température, Kofstad et Krudtaa (174) ont montré qu'au cours d'un essai d'oxydation à 500°C, sous une pression d'oxygène de 0,1 Torr, on peut distinguer trois étapes principales : la dissolution d'oxygène dans le tantale sans qu'aucun oxyde ne soit décelé à la surface, la formation de plaquettes de TaO_2 et enfin pour des durées plus grandes, la croissance de Ta_2O_5 sur TaO_2 (173). La formation de Ta_2O_5 serait gouvernée par la germination et la croissance de l'oxyde sur TaO_2 . Mais il a aussi été proposé que la cinétique non protectrice résulterait d'une fissuration de la couche d'oxyde (175). La constante de la loi linéaire dépend non seulement de la température, mais aussi de la pression partielle d'oxygène (*figure 33*). Ce résultat peut s'expliquer en faisant intervenir un équilibre d'adsorption de l'oxygène pour donner naissance ensuite à Ta_2O_5 selon la réaction :



Notons qu'au cours de la période linéaire, il y a toujours dissolution d'oxygène mais que sa contribution au gain de poids total devient mineure par rapport à celle correspondant à la formation de Ta_2O_5 .

b) Oxydation dans le domaine de température 800°-1200°C

A environ 800°C, un changement se produit dans le mécanisme d'oxydation (176) (*figure 34*). Les études par diffraction des rayons X ont montré que, au lieu de TaO_2 , c'est maintenant TaO qui devient le produit intermédiaire de réaction suivant le schéma :



Au cours de la cinétique parabolique, la concentration maximale en oxygène dans le tantale correspond à la solubilité de l'oxygène dans le tantale en équilibre avec $Ta_2O_5 \beta$. L'étape parabolique représente la formation d'une couche compacte de $Ta_2O_5 \beta$, la vitesse de diffusion de l'oxygène dans cet oxyde déterminant la vitesse d'oxydation.

Entre 900° et 1100°C, la constante de vitesse dépend de la pression d'oxygène (*figure 34*); cette dépendance est en accord avec la théorie de Wagner (1). L'oxydation parabolique est également suivie par une étape à cinétique linéaire (*figure 34*). Ceci a été attribué à une perte du caractère protecteur de l'oxyde due à une fissuration répétée de la couche d'oxyde (170). Une étude détaillée de la morphologie de la couche d'oxyde et de sa relation avec la géométrie de l'échantillon a été réalisée par Stringer (182). A plus haute température (1100-1200°C), une amélioration des propriétés plastiques et le frittage de l'oxyde diminuent le caractère poreux de la couche d'oxyde; il en résulte que pour des durées importantes dans la période post-parabolique, la vitesse d'oxydation à 1000° et 1050°C est plus rapide qu'à 1100° et 1200°C (177).

c) Oxydation à température supérieure à 1200°C

La vitesse de réaction pour des pressions d'oxygène de 1 atmosphère devient alors très rapide et il est très difficile de mesurer la cinétique par les moyens thermogravimétriques classiques.

Afin de ralentir la vitesse de réaction, les essais ont donc été limités aux pressions d'oxygène inférieures à 1 Torr. Au-dessous de 1200°C, selon Kofstad (16), trois stades peuvent être distingués (figures 35 et 36) :

- Un stade initial linéaire pendant lequel on observe la dissolution d'oxygène dans le tantale. La vitesse est toutefois déterminée par l'adsorption de l'oxygène.
- Un second stade où la vitesse diminue avec le temps. La vitesse de diffusion de l'oxygène dans le tantale diminue par suite de la saturation progressive de la solution solide.
- Un stade final caractérisé par une augmentation de la vitesse d'oxydation avec le temps. Ce stade est caractérisé par la formation de $Ta_2O_5 \beta$.

Entre 1200° et 1300°C, il y a un changement de mécanisme d'oxydation associé à la transformation $Ta_2O_5 \beta \rightarrow Ta_2O_5 \alpha$. Le mode de formation de l'oxyde dépend de la température et de la pression d'oxygène. A 1200°C et sous une pression de 0,01 Torr d'oxygène, on observe des cristallites. Lorsque la température augmente, le nombre de germes augmente pour former une couche continue.

Au-dessus de 1700°C, l'évaporation de l'oxyde devient importante et entraîne une perte de poids de l'échantillon au cours de l'oxydation (16). Les espèces qui s'évaporent sont composées d'un mélange de TaO et de TaO_2 (178 à 181). Ceci permet d'ailleurs de purifier le tantale contaminé par l'oxygène. A 1900°C, Ta_2O_5 fond et ceci cause une accélération de l'oxydation.

IX - CONCLUSIONS

Les métaux IV A et V A présentent vis-à-vis de l'oxydation un certain nombre de points communs, mais aussi quelques différences. En effet, ce type d'oxydation est caractérisé par la formation d'une couche superficielle contenant un ou plusieurs oxydes et par la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent pour former une solution solide interstitielle. Mais on note déjà là une différence entre les différents métaux considérés : dans le cas des métaux IV A, cette solubilité est grande (20 à 34 at %) et est toujours un facteur important, alors qu'elle est nettement plus faible dans le cas des métaux V A et qu'elle n'est pas toujours un facteur déterminant. Une autre différence apparaît dans la composition de la couche superficielle.

En général, pour les métaux IV A, cette couche est composée d'un seul oxyde (le rutile TiO_2 pour le titane, la zircone ZrO_2 pour le zirconium et la hafnane HfO_2 pour le hafnium); par contre, sa composition est beaucoup plus complexe dans le cas des métaux V A, la présence de tel ou tel oxyde dépendant des conditions de l'oxydation. Cette différence pourrait, en partie, s'expliquer par le fait que les systèmes V-O, Nb-O et Ta-O comportent plusieurs oxydes alors que les systèmes Zr-O et Hf-O n'en comportent qu'un seul; mais cette explication n'est pas totalement satisfaisante puisque le système titane-oxygène possède lui aussi plusieurs oxydes.

Les lois d'oxydation observées pour ces deux groupes de métaux sont différentes; en particulier, elles sont plus complexes dans le cas des métaux V A. Cependant, il est possible de dégager quelques analogies :

- a) Aux basses températures, les cinétiques d'oxydation sont logarithmiques ou cubiques.
- b) Aux températures moyennes, la séquence en fonction du temps est la suivante :
 - . période perturbée au début de l'oxydation la vitesse d'oxydation étant assez grande;
 - . période parabolique qui correspond à la diffusion des ions à travers l'oxyde adhérent et protecteur;
 - . période linéaire : l'oxyde n'est plus protecteur.
- c) Aux hautes températures, la vitesse d'oxydation augmente avec le temps.

Notons que l'étroite similitude observée dans le cas du zirconium et du hafnium pour la composition de la couche d'oxyde se retrouve également pour les lois cinétiques.

L'analogie observée aux températures basses et moyennes pour ces différents métaux pourrait être schématiquement représentée par la figure 37.

Etant donné la grande réactivité de ces métaux vis-à-vis des gaz et en particulier de l'oxygène, il est impossible d'utiliser en pratique ces métaux à l'état pur. Il faut donc recourir à des alliages. Cependant, le choix à priori de l'addition favorable est délicat dans la mesure où cette addition peut jouer sur plusieurs facteurs essentiels : la diffusion dans l'oxyde, la diffusion de l'oxygène dans le métal ou l'alliage, la plasticité de l'oxyde et du métal. Cette difficulté de choix explique le nombre important d'études à caractère systématique pour tenter de trouver des alliages résistant convenablement à l'oxydation. Ceci a toutefois permis de remettre au point des alliages pour des conditions d'utilisation bien définies (zircalloys par exemple). Cependant, pour des conditions plus sévères d'emploi, il est nécessaire, notamment pour le niobium (184), d'avoir recours à des revêtements protecteurs (1).

BIBLIOGRAPHIE

A - Ouvrages généraux

1. J. BENARD - L'oxydation des Métaux, Gauthier-Villars, Paris, 1962.
2. P. KOFSTAD - High Temperature oxidation of metals, John Wiley, New York, 1966.
3. O. KUBASCHEWSKI et B.E. HOPKINS - Oxidation of metals and alloys, Butterworths, Londres, 1962.
4. K. HAUFFE - Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, 1965.
5. P. KOFSTAD - Nonstoichiometry, Diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides, John Wiley, New York, 1972.

B - Articles particuliers

- (1) P. KOFSTAD - High Temperature oxidation of metals, John Wiley and Sons, Inc., New York (1966).
- (2) M. HANSEN et K. ANDERKO - Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill, New York (1958).
- (3) A.D. Mc QUILLAN et M.K. Mc QUILLAN - Titanium, Londres (1956) 248.
- (4) E. GEBHARDT, D.H. SEGHEZZI et W. DURRSCHNABEL - J. Nucl. Mat. 4 (1961) 255.
- (5) R.F. DOMAGALA et R. RUH - ASTM Trans. Quart., 58 (1965) 164.
- (6) M. HOCH, R.L. DEAN, C.K. HWU et S.M. WOLOSIN - Trans. AIME 221 (1961) 1162.
- (7) A. DUBERTRET, M. DECHAMPS, M. FAYARD et P. LEHR - Journées d'Automne, S.F.M., octobre 1972 - Paris.
M. DECHAMPS - Thèse ORSAY (1972), n° A 06804.
- (8) A.U. SEYBOLT - J. Metals 6 (1954) 774.
- (9) R.P. ELLIOT - Trans. AIME 200 (1954) 990.
- (10) J.P. PEMSLER - J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 744.
- (11) R.T. BRYANT - J. Less Common Metals 4 (1962) 62.
- (12) E. GEBHART et R. ROTHENBACHER - Z. Metalle, 54 (1963) 623.
- (13) J.R. COST et C.A. WERT - In the Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and their Alloys, Edité par N.E. PROMISEL, Pergamon Press, Londres (1964) p. 369.
- (14) E. GEBHARDT et H.D. SEGHEZZI - Z. Metallk., 50 (1959) 521; Plansee Proc., 1958, 284.
- (15) D.A. VAUGHAN, O.M. STEWART et C.M. SCHWARTZ - Trans. AIME 221 (1961) 937.
- (16) P. KOFSTAD - J. Less Common Metals 7 (1964) 241.
- (17) S. ANDERSSON, B. COLLEN, V. KUYLENSTIERNA et A. MAGNELI - Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1641.
- (18) P. BOISOT et G. BERANGER - C.R. Acad. Sci. 269 (1969) 587.
- (19) A. DUBERTRET et P. LEHR - C.R. Acad. Sci. Paris 268C (1969) 501.
- (20) B. HOLMBERG et T. DAGER HAMN - Acta Chem. Scand. 15 (1961) 919.
- (21) A. DUBERTRET et P. LEHR - C.R. Acad. Sci. Paris 267C (1968) 820.
- (22) A. DUBERTRET - Thèse Paris (1970) - Métaux, Corrosion, Industrie (janvier 1971).
- (23) B. HOLMBERG - Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1641.
- (24) T.M. GIAM et F. CLAISSE - J. Nucl. Mat., 34 (1970) 325.
- (25) I.I. KORNILOV, V.V. GLAZOVA et J.N. KENINA - Dokl. Akad. Nank. S.S.S.R. 169 (1966) 343.
- (26) P. BOISOT, G. BERANGER, D. DAVID et G. AMSEL - 4e Congrès de la Fédération Européenne de la Corrosion, Amsterdam (1969).
- (27) J.P. PEMSLER - J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 321.
- (28) R.J. WASILEWSKI - J. Metals, 9 (1957), Fall Meeting Rept. Col. 39.
- (29) R.W. POWERS et M.V. DOYLE - J. Appl. Phys. 30 (1959) 514.
- (30) P. KOFSTAD - Nonstoichiometry, Diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides, Wiley-Interscience, New York (1972).
- (31) P. PASCAL - Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome (IX) (1963).
- (32) F.J. MORIN - Semiconductors, Reinhold Pub. Corp. (1959) 614.
- (33) P. EHRLICH - Z. Elektrochem. 45 (1939) 363.
- (34) S. ANDERSSON - XVIe Congrès de chimie, Paris (1957).
- (35) B. PIERAGGI - Thèse, Toulouse (1971) n° 1178.
- (36) A.G. BOGANOV et Coll. - Dokl. Akad. Nank, S.S.S.R., 160 (1965) 1065.

- (37) R. RUH et Coll. - J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 23.
- (38) C.E. CURTIS, L.M. DONEY et J.I. JOHNSON - J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 458.
- (39) J. STEINGER - J. Less. Common Metals 8 (1965) 1.
- (40) J.S. ANDERSON et A.S. KEAN - J. Less Common Metals 22 (1970) 209.
- (41) N. NORMAN - J. Less Common Metals 4 (1962) 52.
- (42) G. BRAUER, M. MÜLLER et G. KÜHNER - J. Less Common Metals, 4 (1962) 583.
- (43) B.M. GATEHOUSE et A.D. WADSLEY - Acta Cryst. 17 (1964) 1545.
- (44) R. NORIN - Naturwissenschaften 52 (1965) 300.
- (45) H. SASAKI et A. WATANABE - J. Phys. Soc., Japon 19 (1964) 1748.
- (46) K. LEHOVEC - J. Less Common Metals, 7 (1964) 397.
- (47) G. BRAUER et M. MÜLLER - Plansee Proc. (1958) 257.
- (48) J. BENARD - L'oxydation des Métaux, Gauthier-Villars, Paris (1964).
- (49) T. HURLEN - Acta Chem. Scand. 13 (1959) 365.
- (50) D.S. TANNHAUSER - Solid State Commun. 1 (1963) 223.
- (51) P. KOFSTAD - J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1579.
- (52) W. BUESSEM, T. FORLAND, K.S. FORLAND et P.A. MARSHALL - Communication personnelle à T. HURLEN (49).
- (53) M. CHE, C. NAUACHE, B. IMELIK et M. PRETTRE - C.R. Acad. Sci, Paris 264 (1967) 1901.
- (54) S. YAHIA - Phys. Rev. 130 (1963) 1711.
- (55) W. DORNELAS - Thèse (Paris) (1967).
- (56) R. HAUL, D. JUST et G. DUMBGEN - Proc. 4th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Edited by J.M. de BOER, Elsevier, Amsterdam (1961).
- (57) R. HAUL et G. DUMBGEN - Phys. Chem. Solids 26 (1965) 1.
- (58) R.F. DOMAGALA et D.J. Mc EMERSON - J. Metals 6 (1954) 238.
- (59) J. LIVAGE et C. MAZIERES - C.R. Acad. Sci., 260 (1965) 5047.
- (60) D.L. DOUGLASS - Conference on Corrosion of Reactor Materials, Salzbourg (1962) ARIA Vienne.
- (61) G. BERANGER, B. de GELAS, K. ONO et P. LACOMBE - J. Nucl. Mat., 23 (1967) 68.
- (62) M. ROUX - Communication personnelle.
- (63) S. ARONSON - J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 313.
- (64) R.W. VEST, N.M. TALLAN et W.C. TRIPP - J. Am. Cer. Soc., 47 (1964) 635.
- (65) J. CHIRIGOS et D.E. THOMAS - Proc. A.E.C. Metallurgy Conf. Mars 1952, Report 5084 WAPD 53.
- (66) G. BERANGER - Thèse, Paris, 1967, Note C.E.A. n° 1970.
- (67) N.M. TALLAN, W.C. TRIPP et R.W. VEST - J. Am. Cer. Soc. 50 (1967) 279.
- (68) R.W. VEST et N.M. TALLAN - J. Appl. Phys. 36 (1965) 543.
- (69) R. HAUL, D. JUST et G. DUMBGEN - "Reactivity of Solids", Proc. of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Elsevier, Amsterdam (1960).
- (70) R. HAUL et G. DUMBGEN - J. Phys. Chem. Sol. 26 (1965) 1.
- (71) D.L. VENKATU et L.E. POTAT - Mater. Eng. Sci. Eng. 5 (1969)(1970) 258.
- (72) B. COX et C. ROY - J. Electrochem. Technol. (1966) 121.
- (73) W.D. KINGERY, J. PAPPIS, M.E. DOTY et D.C. HILL - J. Amer. Ceram. Soc. 42 (1959) 393.
- (74) J. DEBUIGNE et P. LEHR - Conference on Corrosion of Reactor Materials, Salzbourg (1962) AIEA Vienne.
- (75) Mc LAINE - Cité dans réf. (72).
- (76) T. SMITH - J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 39.
- (77) A. MADEYSKI et W.W. SMELTZER - Mat. Res. Bull., 3 (1968) 369.
- (78) D. DAVID, G. AMSEL, P. BOISOT et G. BERANGER - Journées d'Automne, S.E.M., octobre 1971, Paris.
- (79) M. WAKIHARA et T. KATSURA - Met. Trans. 1 (1970) 163.
- (80) T. ALLERSMA, R. HAKIM, T.N. KENNEDY et J.D. MACKENZIE - J. Chem. Phys. 46 (1967) 154.
- (81) J.A. ROBERSON et R.A. RAPP - J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 1119.
- (82) P.V. GELD et V.D. LYUBIMOV - Izvest. Sibirsk. Otd., Akad. Nank. S.S.S.R., Ser. Khim. Nank., 7 (1963) 79.
- (83) R.F. JANNINEK et D.M. WHITMORE - J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 1183.
- (84) H. SCHAFER, D. BERGNER et R. GRUEMN - Z. Anorg. Allgem. Chem., 365 (1969) 31.
- (85) C.B. ALCOCK, S. ZADOR et B.C.H. STEELE - Proc. Brit. Ceram. Soc., 8 (1967) 231.
- (86) P. KOFSTAD et P.B. ANDERSON - J. Phys. Chem. Solids, 21 (1961) 280.
- (87) R.N. BI MENTHAL, J.B. MOSER et D.M. WHITMORE - J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965) 617.
- (88) W.K. CHEN et R.A. JACKSON - J. Chem. Phys., 47 (1967) 1144.
- (89) J.S. SHERSBY et B. COX - J. Less Common Metals, 15 (1968) 129.
- (90) P. KOFSTAD - J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 776.
- (91) D.R. KUDRAK et M.J. SIENKO - Inorg. Chem. 6 (1967) 880.
- (92) C. WAGNER - Cité dans W. JOST, Diffusion in solids-liquids, gases, Academic Press, New York (1960).
- (93) J. DEBUIGNE - Thèse, Paris, 1966, Métaux, Corrosion et Industries, Mars et Juin 1967.
- (94) B. GARCIA, J. COM-NOUGUE, D. DAVID et G. BERANGER - Journées d'Automne, S.F.M., octobre 1972. J. COM-NOUGUE, Thèse, Orsay 1972.
- (95) B. PIERAGGI et F. DABOSI - J. Nucl. Mat. (à paraître).
- (96) G. LUSTMAN et F. KERZE - The Metallurgy of Zirconium, Mc Graw-Hill, New York (1955).
- (97) G.R. WALLWORK, W.W. SMELTZER et C.J. ROSA - Acta Met. 12 (1964) 409.
- (98) A. DUBERTRET, J. DEBUIGNE et P. LEHR - C.R. Acad. Sci., 262C (1966) 1571.
- (99) G. AMSEL, G. BERANGER, P. BOISOT, D. DAVID, B. de GELAS et P. LACOMBE - C.R. Acad. Sci., 267C (1968) 301.

- (100) R. DARRAS, H. LORIERIS et P. BAQUE - J. Nucl. Mat., 17 (1965) 79.
- (101) G. ÖSTBERG - Acta Met. 12 (1964) 947.
- (102) T. ERICSSON, G. ÖSTBERG et B. LEHTINEN - J. Nucl. Mat. 25 (1968) 322.
- (103) G. AMSEL, G. BERANGER, B. de GELAS et P. LACOMBE - J. Appl. Phys., 39,5 (1968) 2246.
- (104) P. BOISOT, G. BERANGER et P. LACOMBE - C.R. Acad. Sci., 275C (1972) 91.
- (105) P. BOISOT, G. BERANGER, G. AMSEL et D. DAVID - J. Electrochem. Soc. (à paraître).
P. BOISOT - Thèse Orsay (1972).
- (106) M. DAVIS, K.R. MONTGOMERY et J. STANDRING - J. of the Inst. of Metals, 89 (1961) 172.
- (107) J.P. PEMSLER - J. Electrochem. Soc., 105 (1958) 315.
- (108) G. BERANGER et P. LACOMBE - J. Nucl. Mat. 16 (1965) 190.
- (109) J.J. KEARNS et J.N. CHIRIGOS - Rapport WAPD-TM-306 (1962).
- (110) R.J. HUSSEY et W.W. SMELTZER - J. Electrochem. Soc., 111 (1964) 1221.
- (111) W.W. DOERFFLER, A.E.C.L. - Report 2268 (1965), Conférence on thermodynamics, Vienne (1965) AIEA.
- (112) J. COM-NOUGUE, B. de GELAS, K. ONO et P. LACOMBE - J. Less Common Metals - 19 (1969) 289.
- (113) J.L. LEREDDE, P. DESCHAMPS et G. BERANGER - Journée d'Etude sur "Les transformations chimiques permanentes à la surface des solides", Société Chimique de France, PARIS (1971).
J.L. LEREDDE - Thèse, Orsay (1972).
- (114) K.M. BROWNE - Scripta Met. 5 (1971) 519.
- (115) E. de PAULA e SILVA, J. COM-NOUGUE, G. BERANGER et P. LACOMBE - Scripta Met. 5 (1971) 795.
- (116) T. HURLEN, -J. Inst. of Metals, 85 (1960-61) 128.
- (117) V.I. ARKHAROV et G.P. LUSCHKIN, Ben Akad Wiss, SSSR, 83 (1952) 837.
- (118) P.H. MORTON et W.M. BALDWIN - Trans. A.S.M., 44 (1952) 1004.
- (119) K. HAUFFE - Oxidation of Metals, New York (1965).
- (120) G.R. WALLWORK et A.E. JENKINS - J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 10.
- (121) W.A. ALEXANDER et L.M. PIDGEON - Cand. J. Res. B., 28 (1950) 60.
- (122) J. STRINGER - Acta Met., 8 (1960) 810.
- (123) P. KOFSTAD - J. Less Common Metals, 12 (1967) 449.
- (124) N.H. UHLIG - Acta Met., 4 (1956) 54.
- (125) U.R. EVANS - Rev. Pure Appl. Chem. 5 (1955) 1.
- (126) P. KOFSTAD, K. HAUFFE et H. KJOLLESDAL - Acta Chem. Scand., 12 (1958) 259.
- (127) W.W. SMELTZER, R.R. HAERING et J.S. KIRKALDY - Acta Met., 9 (1961) 880.
- (128) T. HURLEN, M. KJOLLESDAL, J. MARKALI et N. NORMAN - Cités dans réf. 1.
- (129) J. MARKALI - 5th Intern. Congr. on Electron Microscopy, Academic Press, New York (1962).
- (130) P. EMRLICH, Z. Elektrochem., 45 (1939) 262.
- (131) W. KINNA et W. KNORR - Z. Metallkunde, 47 (1956) 594.
- (132) P. KOFSTAD, P.B. ANDERSON et A.J. KRUDTAA - J. Less Common Metals, 3 (1961) 89.
- (133) J. STRINGER - Acta Met. 8 (1960) 758.
- (134) E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW - Trans. AIME, 185 (1949) 741.
- (135) H.A. PORTE, J.G. SCHNIZLEIN, R.C. VOGEL et D.F. FISCHER - J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 506.
- (136) E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW - J. of Metals, 9 (1957) 394.
- (137) M. PERDEREAU et J. BARDOLLE - C.R. Acad. Sci., 256 (1963) 4665.
- (138) J. BELLE et M.W. MALLET - J. Electrochem. Soc., 101 (1954) 339.
- (139) J.P. PEMSLER, - J. Electrochem. Technol., 4 (1966) 128.
- (140) G. BERANGER et P. LACOMBE - C.R. Acad. Sci., 258 (1964) 6147.
- (141) D.L. DOUGLASS - The Metallurgy of zirconium, IAEA, Vienne (1971).
- (142) L.M. KEYS, G. BERANGER, B. de GELAS et P. LACOMBE - J. Less Common Metals, 14 (1968) 181.
- (143) B. COX - Intern. Conf. on Interfaces, Melbourne, Août (1969).
- (144) M. DENOIX - Thèse Paris (1965).
- (145) W.W. SMELTZER et M.T. SIMNAD - Acta Met. 5 (1957) 328.
- (146) J.P. PEMSLER - J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1339.
- (147) J.P. PEMSLER - Kennecott Copper Corp. Raport TR-81.
- (148) W.W. SMELTZER, R.R. HEARING et J.S. KIRKALDY - Acta Met. 9 (1961) 880.
- (149) P. KOFSTAD et S. ESPEVIK - J. Less Common Metals, 12 (1967) 382.
- (150) E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW - J. Electrochem. Soc. 97 (1950) 396.
- (151) D.J. Mc ADAM et G.G. GEIL - J. Res. Nat. Bur. Standard, 28 (1942) 593.
- (152) W.G. O'DRISCOLL, C. TYZACK et T. RAINE - 2e Conférence de Genève sur les usages pacifiques de l'énergie atomique, 1958, 15/P/1450.
- (153) T. HURLEN - J. Inst. Metals 89 (1960-61) 273.
- (154) N. NORMAN, P. KOFSTAD et O.J. KRUDTAA - J. Less Common Metals 4 (1962) 124.
- (155) P.E. BLACKBURN - J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 1142.
- (156) B. COX et T. JOHNSTON - Trans. AIME, 227 (1963) 36.
- (157) E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW - J. Electrochem. Soc., 96 (1949) 364.
- (158) E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW - Trans. AIME, 188 (1950) 586.
- (159) D.W. AYMORE, S.J. GREGG et W.B. JEPSON - J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 495.
- (160) R.E. PAWEL, J.V. CATMCART et J.J. CAMPBELL - Columbium Metallurgy, Metallurgical Society Conference (AIME), Vol. 10, Edité par D.L. DOUGLASS et R.W. KUNZ, Interscience (New York).

- (161) P. KOFSTAD et H. KJOLLESDAL - Trans. AIME, 221 (1961) 285.
- (162) D.W. BRIDGES et W.M. FASSELL - J. Electrochem. Soc., 103 (1956) 326.
- (163) P. KOFSTAD et S. ESPEVIK - J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 153.
- (164) J.A. ROBERSON et R.A. RAPP - Cités dans réf. (1).
- (165) C.J. ROSA - J. Less Common Metals 16 (1968) 173.
- (166) D.A. VERMILYEA - Acta Met. 6 (1958) 166.
- (167) J.T. WABER, G.B. STURDY, E.N. WISE et C.R. TIPTON - J. Electrochem. Soc., 99 (1952) 121.
- (168) P. KOFSTAD - J. Inst. Metals 91 (1962-63) 209.
- (169) J. HARVEY et P.M.G. DRAPER - J. Inst. Metals, 92 (1963-64) 136.
- (170) R.E. PAWEL, J.V. CATHCART et J.J. CAMPBELL - Acta Met. 10 (1962) 149; et J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 956.
- (171) E. GEBHARDT et M.D. SEGHEZZI - Z. Metallk., 50 (1959) 248.
- (172) M.G. COWGILL et J. STRINGER - J. Inst. Metals, 51 (1962-63) 220.
- (173) P. KOFSTAD - J. Inst. Metals, 90 (1961-62) 253.
- (174) P. KOFSTAD et O.J. KRUDTAA - J. Less Common Metals, 5 (1963) 477.
- (175) J.V. CATMCART, R. BAKISH et D.R. NORTON - J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 668.
- (176) P. KOFSTAD - J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 491.
- (177) P. KOFSTAD - J. Less Common Metals, 5 (1963) 158.
- (178) M.G. INGRAM, W.A. CHUPKA et J. BERKOWITZ - J. Chem. Phys, 27 (1959) 569.
- (179) E. GEBHARDT, E. FROMM et D. JACOB - Plansee Proc. (1964).
- (180) J. DROWART, F. DEGREVE, D. DETRY et S. SMOES - Conference sur la Spectrométrie de masse, Paris (1964).
- (181) F. DEGREVE et J. DROWART - Journées Internationales d'Etudes sur l'Oxydation des Métaux, Bruxelles (1965).
- (182) J. STRINGER - Journées Internationales d'Etudes sur l'Oxydation des Métaux, Bruxelles (1965).
- (183) D. MOLLIMARD, J. BARDOLLE, D. SIMON, C. PERRIN et G. DALIBARD - Rev. Phys. Appli. 5 (1970) 599.
- (184) Revue de Physique Appliquée - Journées Niobium, 5 (1970).

TABLEAU I

IV A			V A		
N° ATOMIQUE	ELEMENT	SOLUBILITE ATOMES %	N° ATOMIQUE	ELEMENT	SOLUBILITE ATOMES %
22	Ti	34	23	V	3,2
40	Zr	29	41	Nb	1,4 à 775°C 5,5 à 1100°C
72	Hf	22 à 2000°C 20 à 700°C	73	Ta	2,0 à 800°C 5,5 à 1500°C

TABLEAU II

FORMULE DE L'OXYDE	SYSTEME CRISTALLIN	PARAMETRES (Å)	DOMAINE DE COMPOSITION (ATOMES % D'OXYGENE)
TiO	c.f.C. type NaCl	a = 4,17	42,0 - 54
Ti ₂ O ₃	hexagonal type corindon	a = 5,155 c = 13,61 c/a = 2,64	59,9 - 60,8
Ti ₃ O ₅	orthorhombique	a = 3,747 b = 9,465 c = 9,715	62,3 - 64,3
TiO ₂	quadratique	a = 2,950 c = 4,683	65,5 - 66,7
ZrO ₂	monoclinique	a = 5,147 b = 5,210 c = 5,315 $\beta = 80^{\circ}48'$	66,1 - 66,7

TABLEAU III

MODE DE PREPARATION DE L'OXYDE	X	REFERENCE
Recuit sous vide à 900°C de la zircone amorphe	0,02 à 0,04	59
Frittage sous pression à 2000°C	0,006	60
Oxydation de films de zircone à haute température	0,025	4
Fusion de zircone stoechiométrique au four à bombardement électronique	0,05 ± 0,01	61
Frittage sous vide secondaire à 1850°C	0,005	62
Recuit dans l'hydrogène à 800°C	0,03	63

Ti

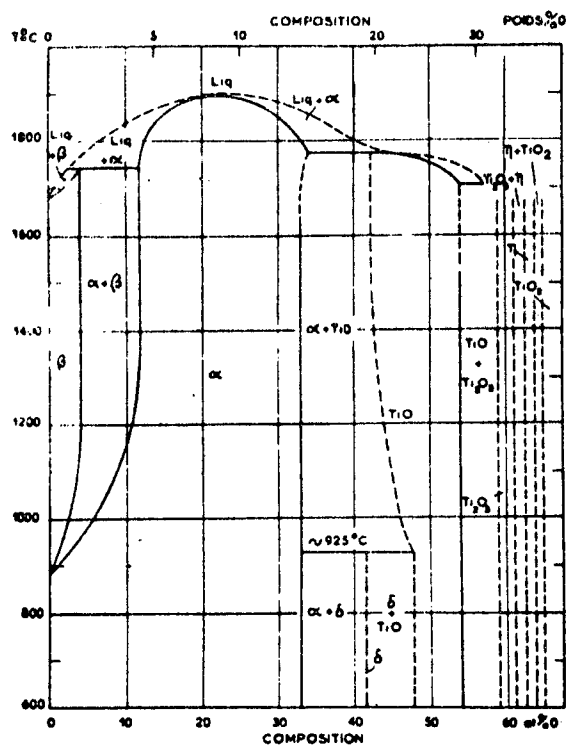
TABLEAU IV

TEMPERATURE	PRESSION D'OXYGENE	LOI CINETIQUE	REF.
T = 350°C	P _{o2} = 1 atm	Cubique ou logarithmique	121
T < 550°C	$1,3 \times 10^{-5} < P_{o2} < 1$ atm	Logarithmique	116
T > 550°C	$10^{-4} < P_{o2} < 1$ atm	Parabolique	116
250 < T < 600°C	P _{o2} = 1 atm	Parabolique	134
T = 600°C	$40 < P_{o2} < 700$ torr	Cubique ou logarithmique puis parabolique	1
620 < T < 850°C	P _{o2} = 1 atm	Parabolique	94
350 < T < 1200°C	P _{o2} = 1 atm	Parabolique puis linéaire	120
850 < T < 1000°C	P _{o2} = 1 atm	Parabolique puis linéaire	122
1000 < T < 1500°C	$2 \times 10^{-4} < P_{o2} < 2 \times 10^{-3}$ torr	Linéaire puis parabolique	123

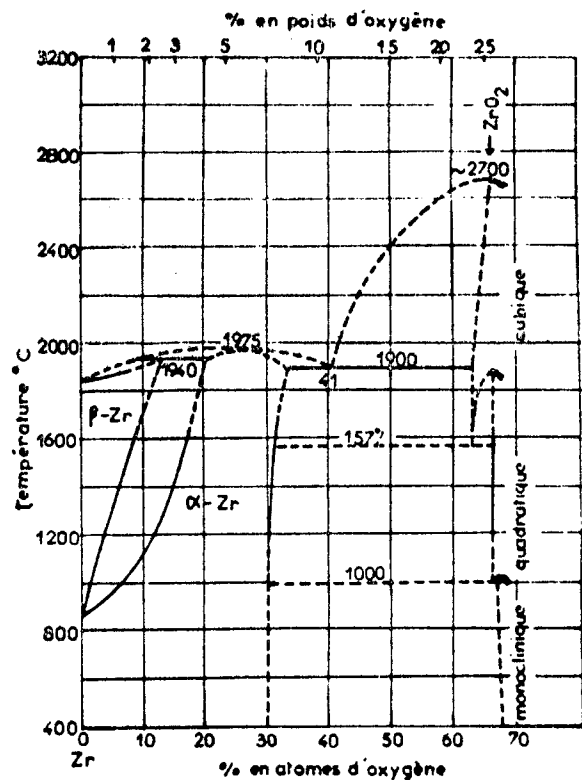
Zr

TABLEAU V

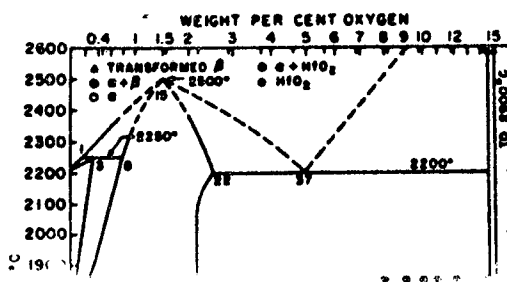
AUTEURS	VALEURS DE n	LOI CINETIQUE D'OXYDATION	TEMPERATURE D'OXYDATION	DUREE D'OXYDATION	PRESSION
BELLE et MALLET (138)	3	Cubique	575 - 950°C	-	1 atm
GULBRANSEN et ANDREW (136)	2	Cubique (ou parabolique avec déviation initiale)	400 - 750°C	6 h	1 atm
PORTE et al. (135)	3	Cubique	700°C	24 h	0,25 atm
DEBUIGNE et LEHR (74)	2,3	Quasi parabolique	600 - 850°C	100 h	1 atm
PEMSLER (139)	2	Loi parabolique après croissance rapide à l'origine	550 - 850°C	100 h	1 atm
BERANGER et LACOMBE (66 et 108)	2	Loi parabolique avec déviation à l'origine	550 - 850°C	100 h	1 atm



a

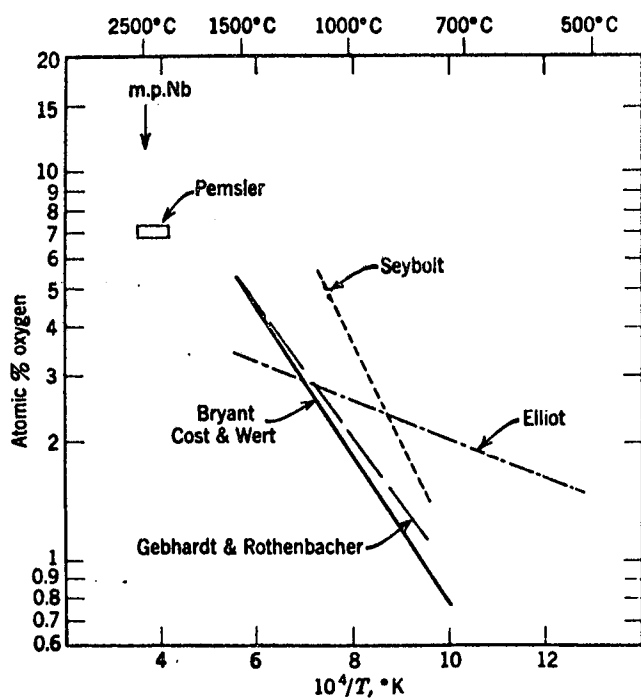


b

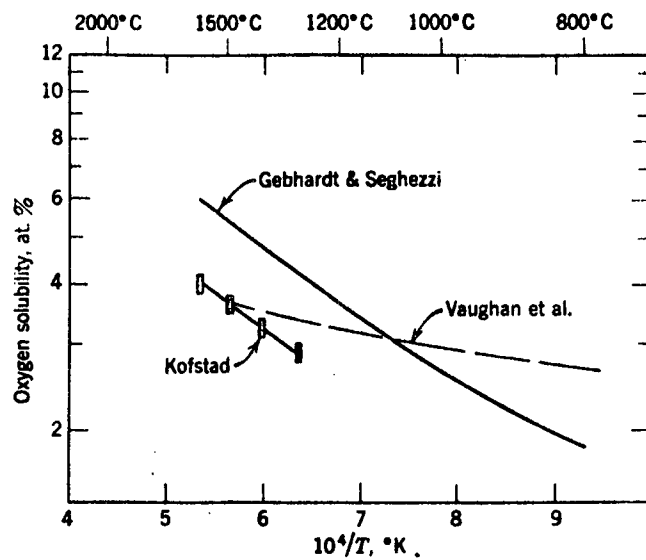


c

Figure 1 - Diagrammes d'équilibre a) titane-oxygène
b) zirconium-oxygène
c) hafnium-oxygène



a



b

Figure 2 - Solubilité de l'oxygène en fonction de la température selon différents auteurs

- a) cas du niobium (8 à 13)
b) cas du tantale (14,15 et 16)

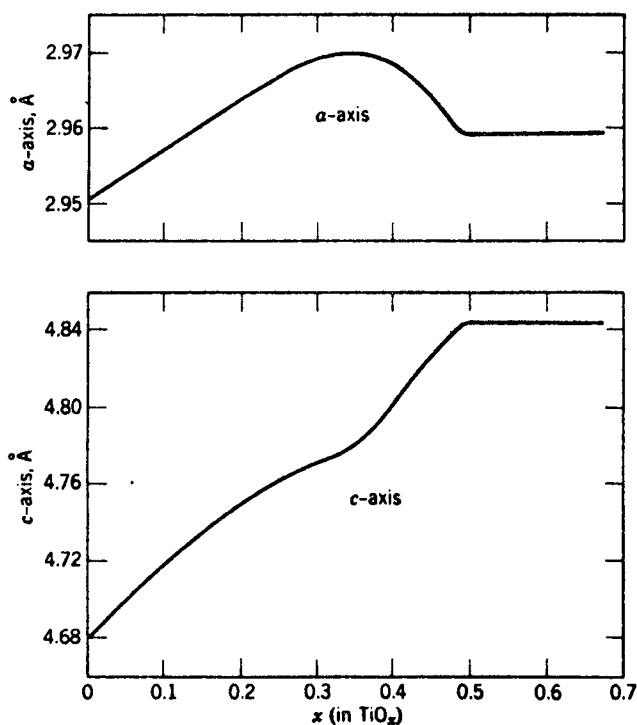


Figure 3 - Variations des paramètres a et c en fonction de la teneur en oxygène des alliages Ti-O (17)

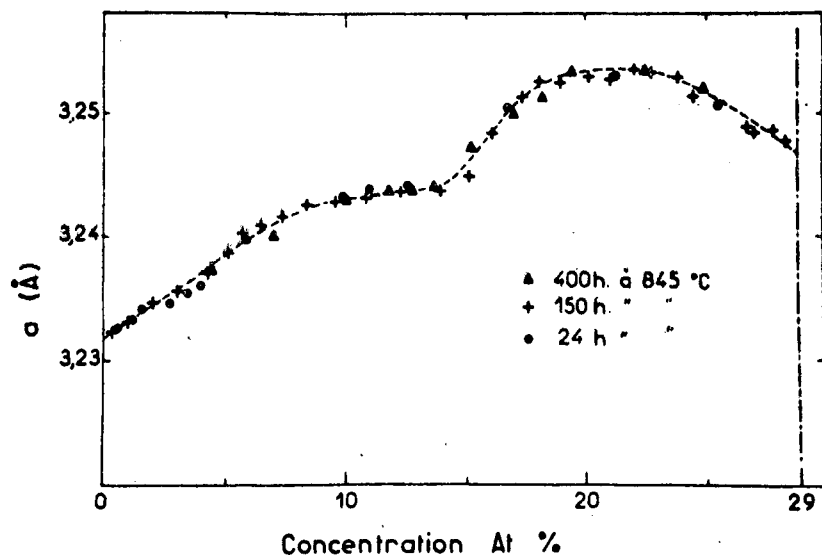
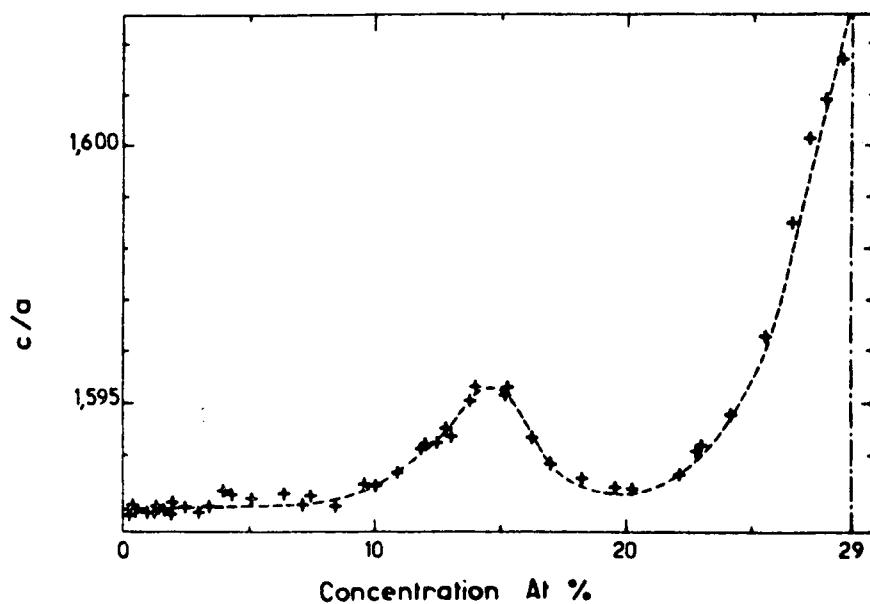
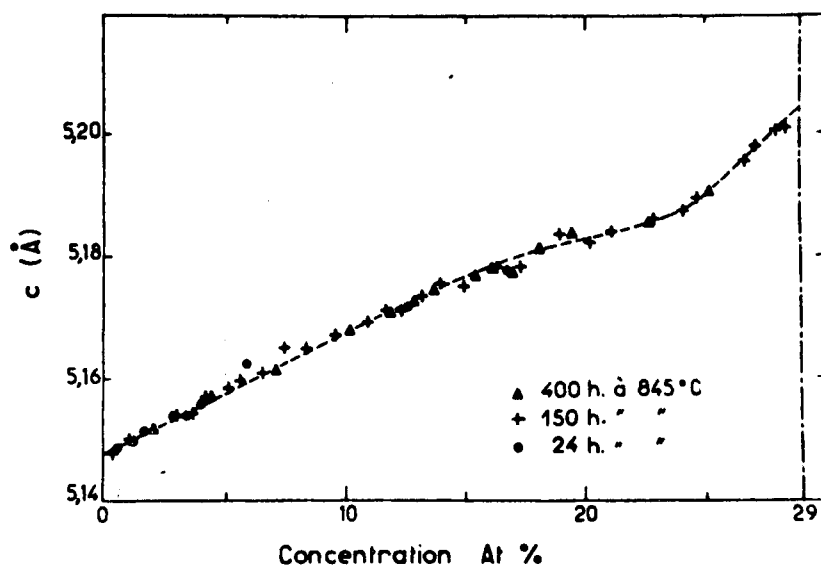


Figure 4

Variations des paramètres a et c et du rapport c/a en fonction de la teneur en oxygène dans le cas du système Zr-O (18)



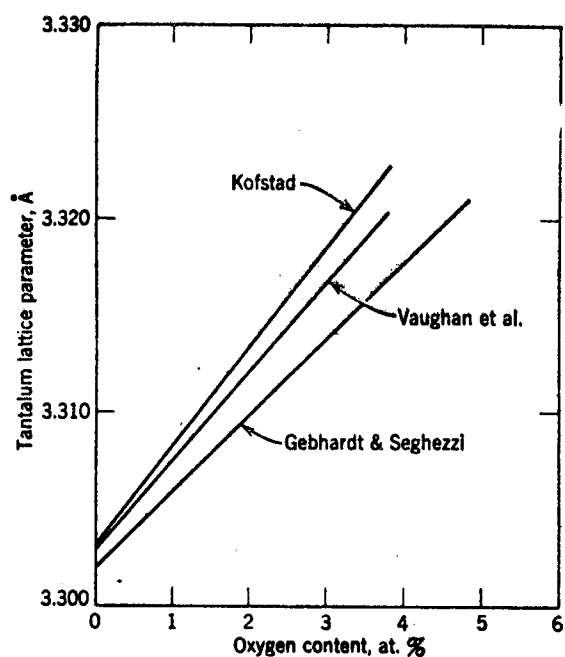


Figure 5 - Variations du paramètre a du tantale en fonction de la teneur en oxygène (14, 15 et 16)

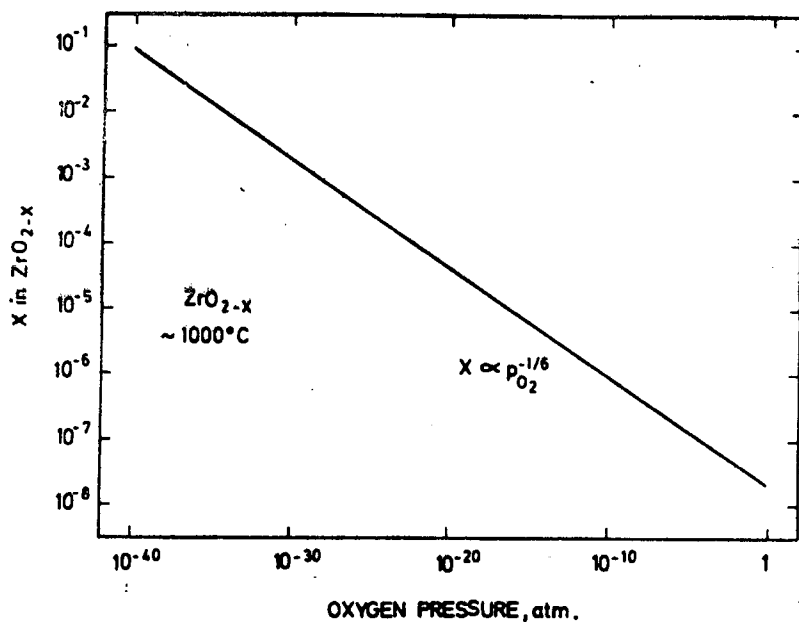


Figure 6 - Concentration en lacunes d'oxygène dans ZrO_2-x en fonction de la pression partielle d'oxygène à $1200^\circ C$ dans l'hypothèse où les défauts majoritaires sont des lacunes d'oxygène doublement chargées. (30)

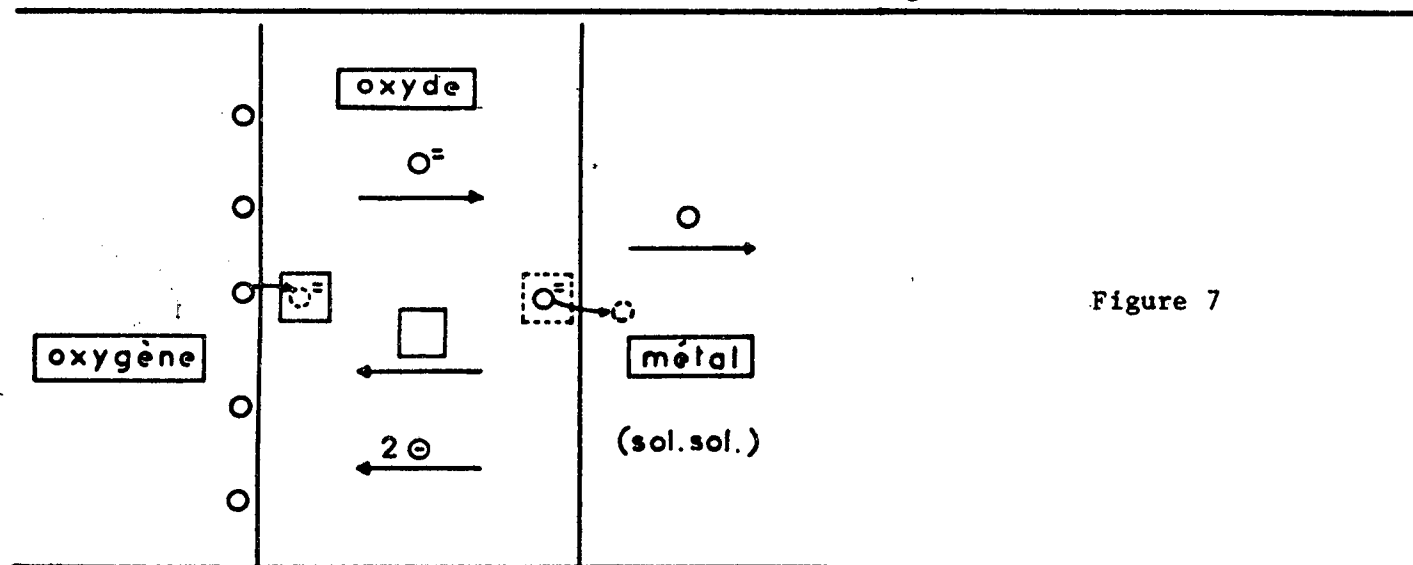
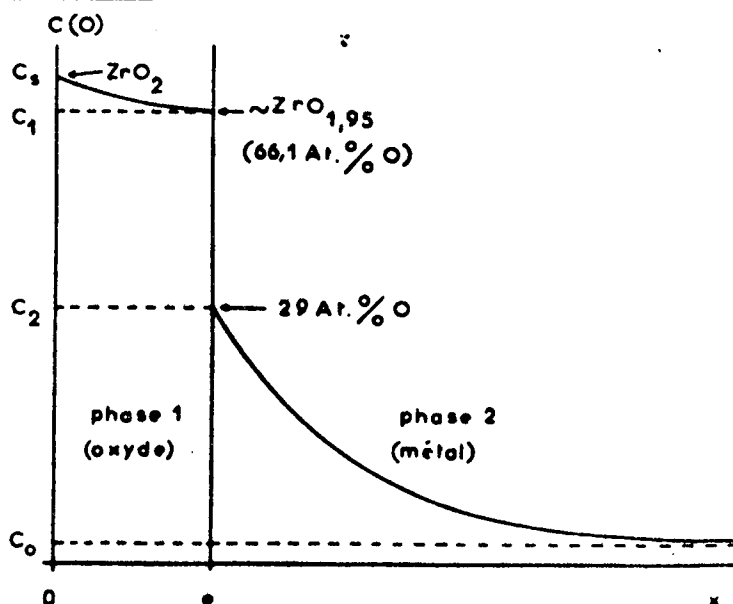


Figure 7

Représentation schématique des mécanismes intervenant dans l'oxydation du zirconium et du hafnium.



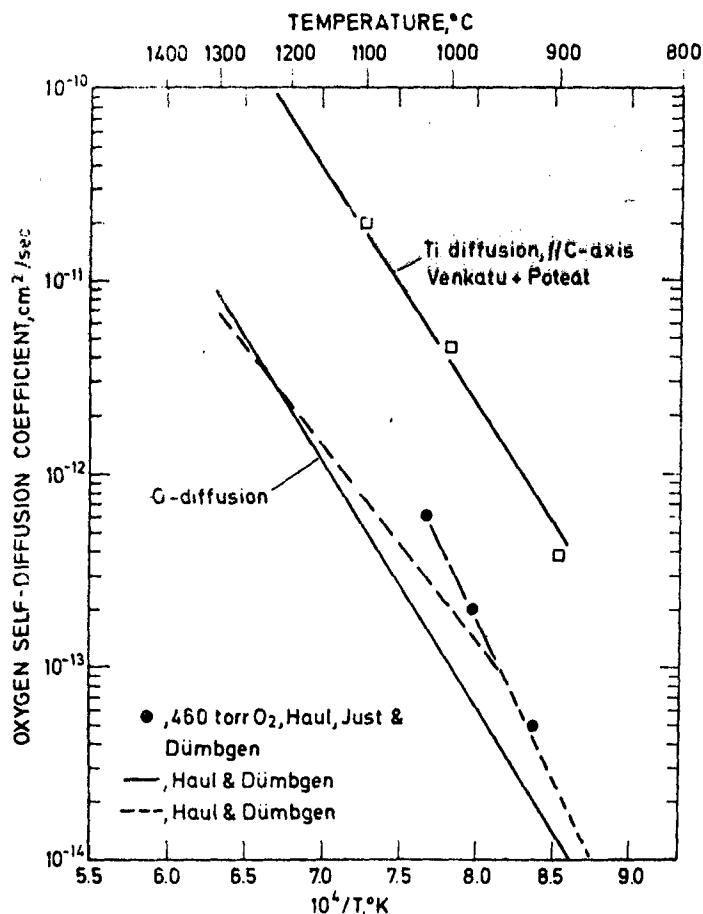


Figure 8 - Coefficients d'autodiffusion dans le rutile en fonction de l'inverse de la température absolue (d'après 30)

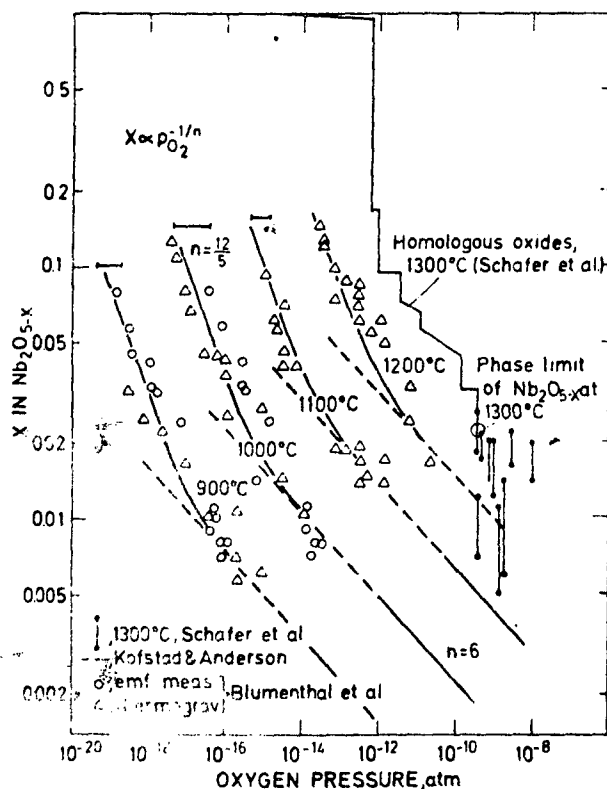


Figure 10 - Ecart à la stoechiométrie x dans Nb₂O₅ en fonction de la pression partielle d'oxygène à 900, 1000, 1100 et 1200°C (84, 86 et 87) (d'après 30)

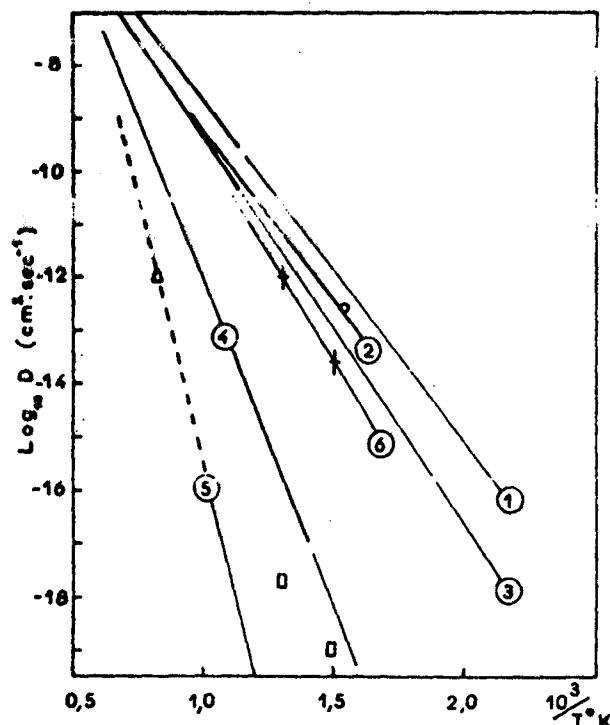


Figure 9 - Variations du logarithme du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zircon en fonction de l'inverse de la température absolue (d'après 72)

- 1 - KINGERY et al (73)
- 2 - DEBUIGNE et LEHR (74)
- 3 - DOUGLASS (60)
- 4 - ARONSON (63)
- 5 - Mc LAINE (75)
- 6 - + et □ COX et ROY (72)
- 7 - SMITH (76)

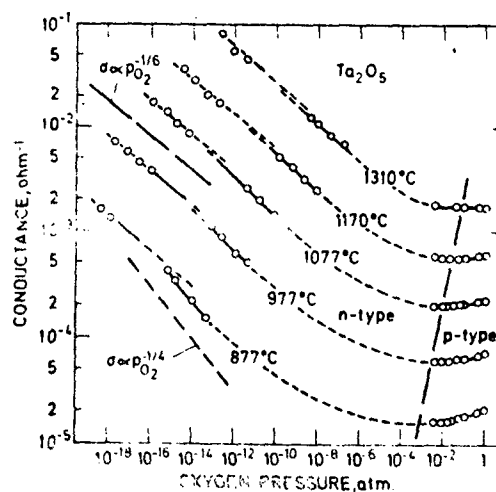
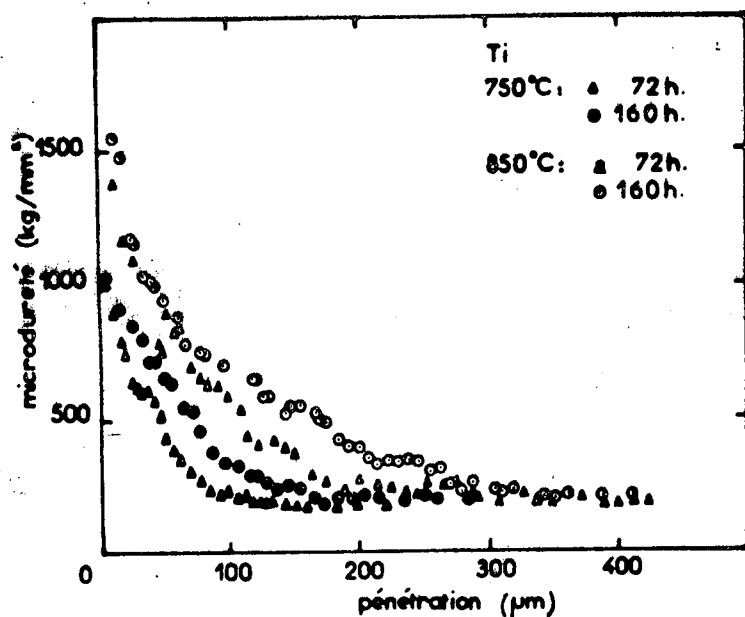
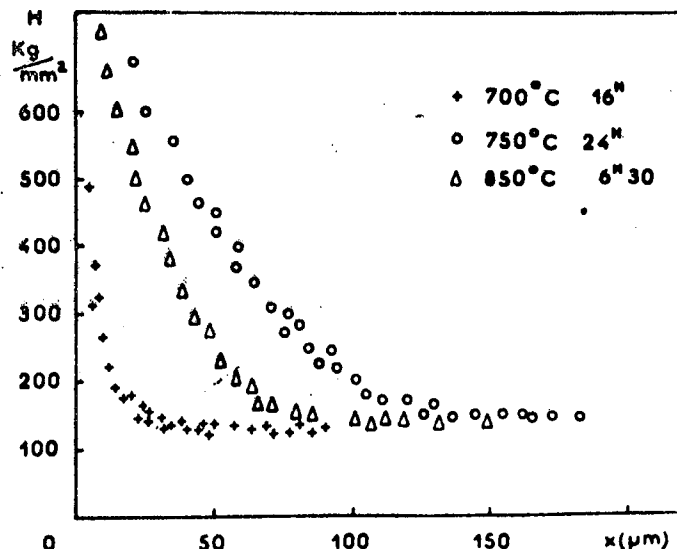


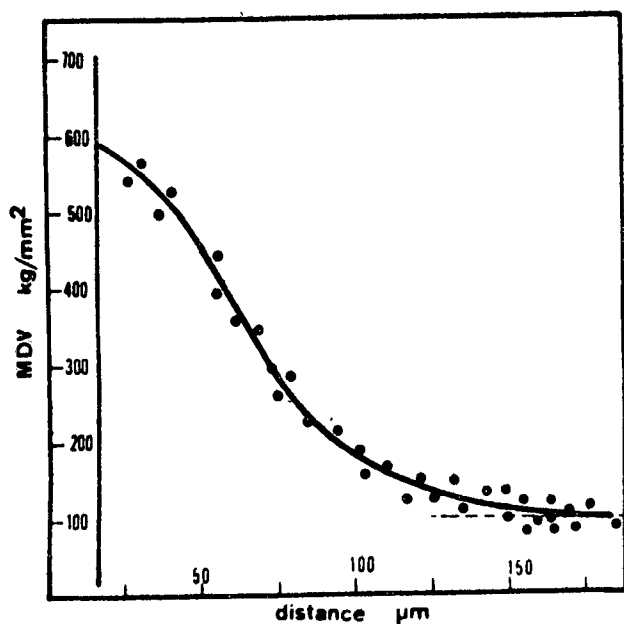
Figure 11 - Représentation bi-logarithmique de la conductance d'un échantillon de Ta₂O₅ en fonction de la pression partielle d'oxygène (90)



a



b

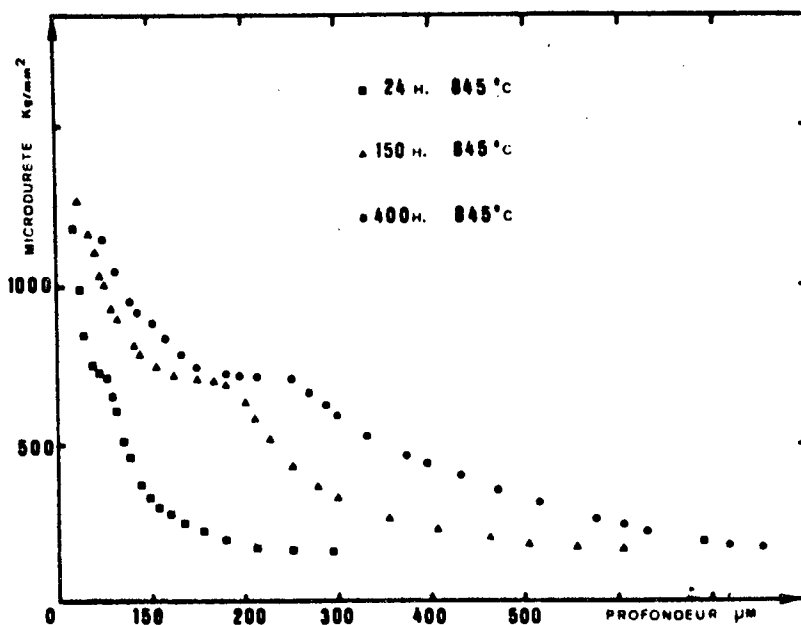


c

Figure 12 - Variations de la microdureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le métal, repérée par rapport à l'interface métal-oxyde :

- a) cas du titane -(94)
- b) cas du zirconium (66)
- c) cas du hafnium (95)

Figure 13 - Variations de la microdureté en fonction de la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le zirconium pour de longues durées d'oxydation (99)



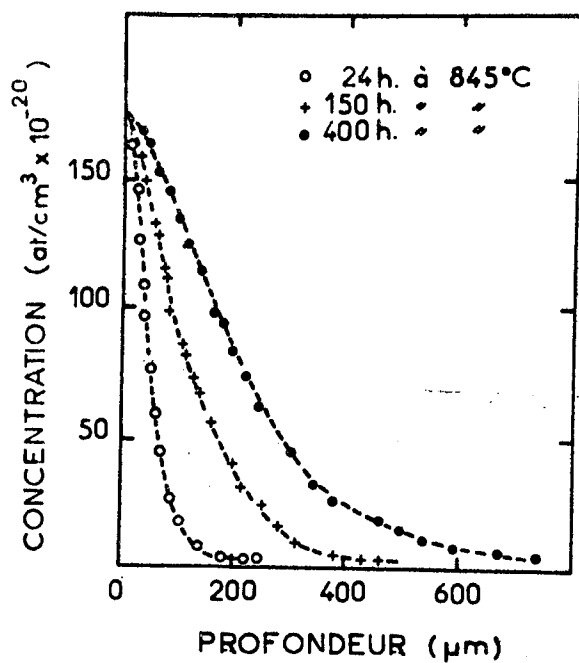


Figure 14 - Profils de concentration de l'oxygène dans des échantillons de zirconium oxydés à 845°C (105)

Figure 15 - Variations du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α en fonction de la teneur en oxygène (104)

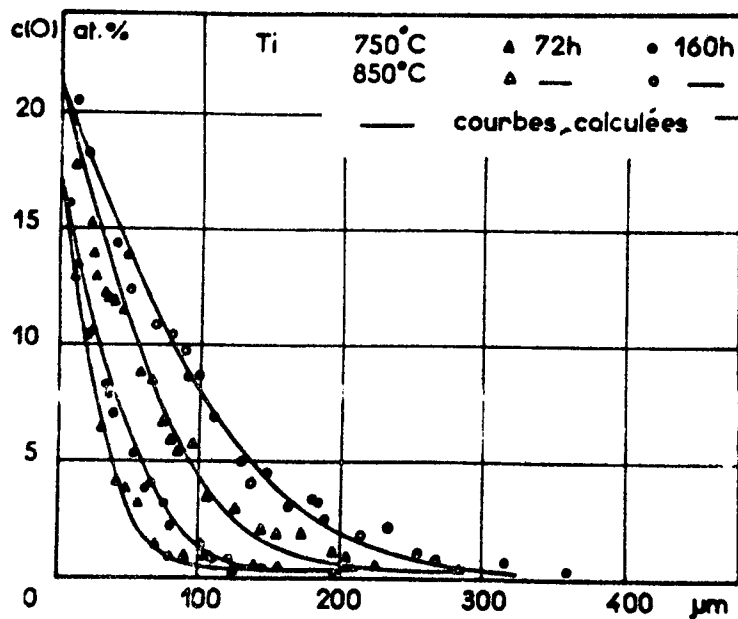
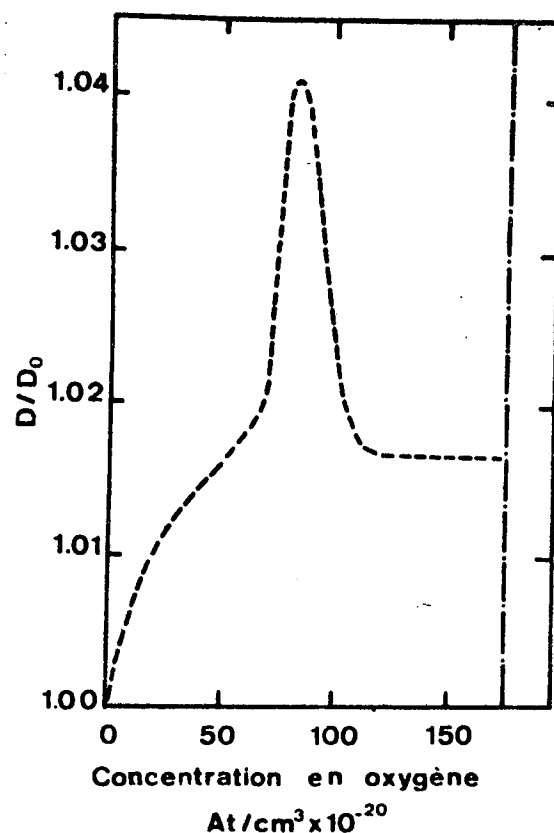
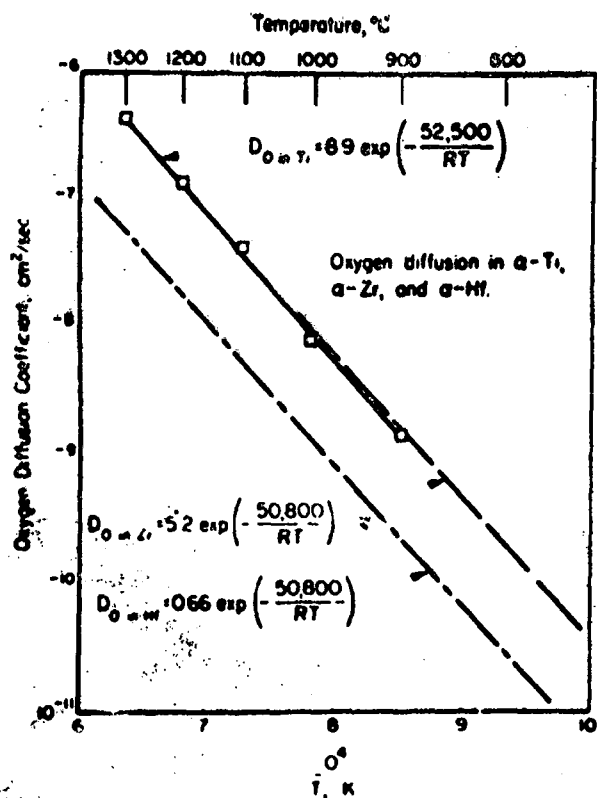
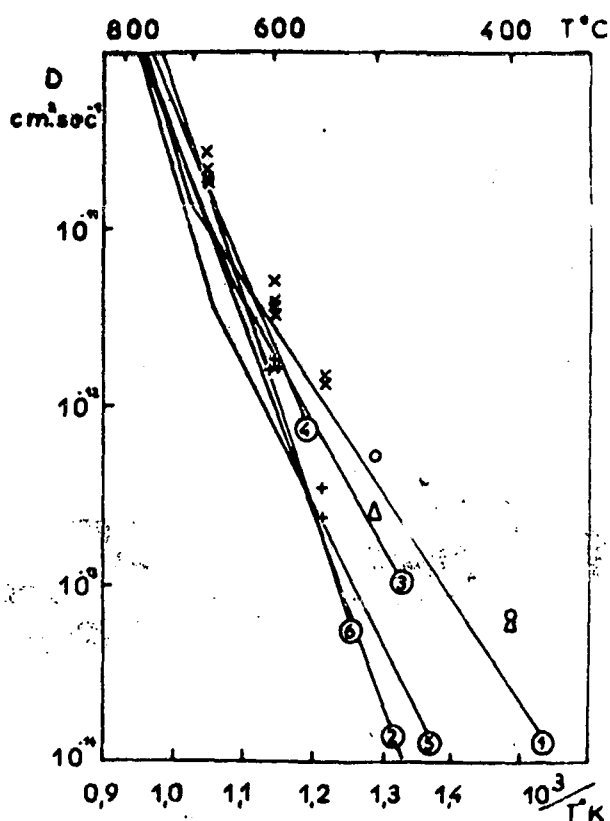


Figure 16 - Profils de concentration en oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde pour différentes conditions d'oxydation du titane (94).



a



b

Figure 17 - Variations du logarithme du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de l'inverse de la température absolue :

- a) pour le titane (94)
- b) pour le zirconium
 - 1 et Δ : DAVIS et al (106)
 - 2 PEMSLER (27, 107)
 - 3 BERANGER et LACOMBE (108)
 - 4 KEARNS et CHIRIGOS (109)
 - 5 DEBUIGNE et LEHR (74)
 - 6 HUSSEY et SMELTZER (110)
 - 0 COX et ROY (72)
 - x DOERFFLER (111)
 - + Zr à petits grains
 - + DOERFFLER (111)
 - + Zr à gros grains
- c) pour le hafnium (95)

c

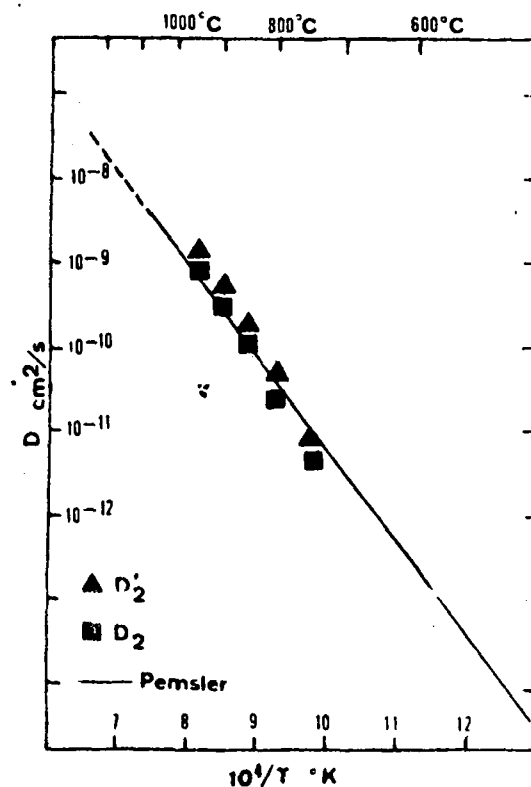
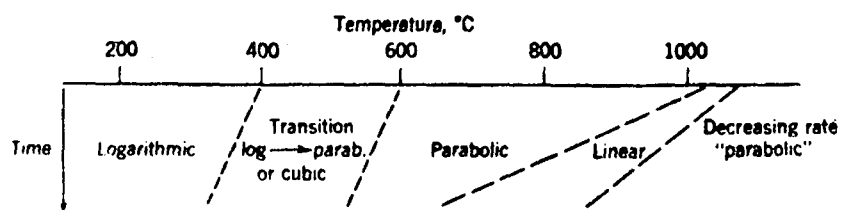


Figure 18 - Différents types de lois cinétiques observées pour l'oxydation du titane (1)



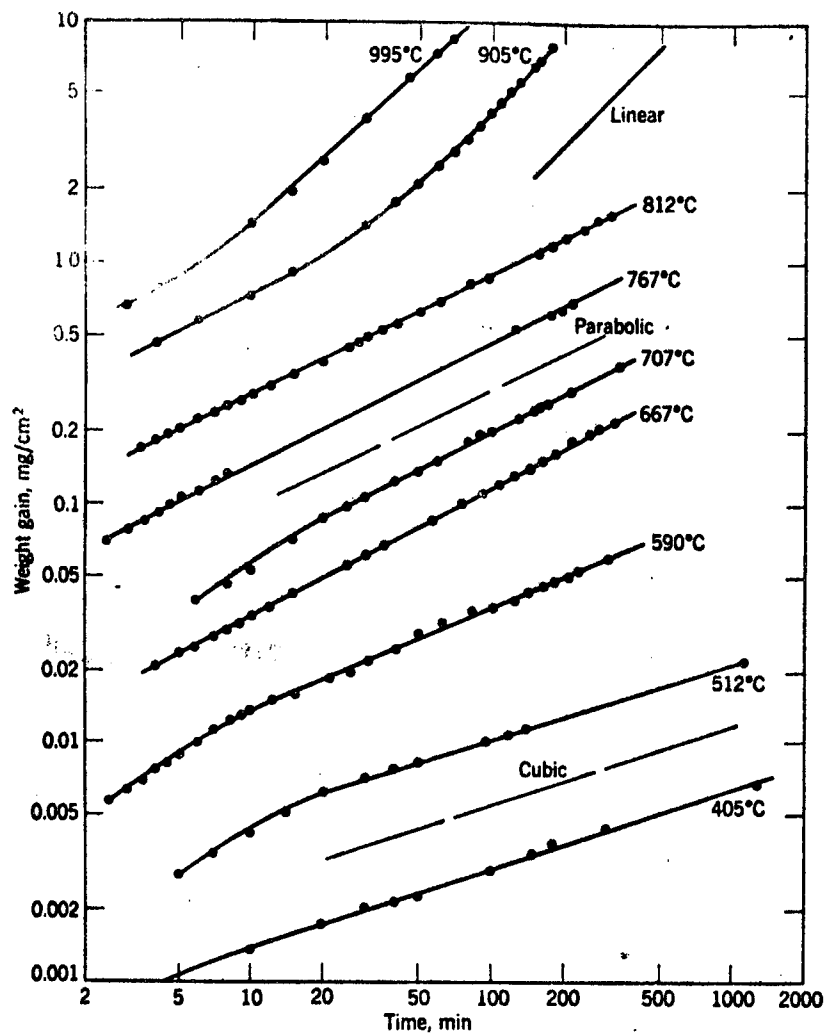


Figure 19 - Représentation bilogarithmique des variations du gain de masse en fonction du temps au cours de l'oxydation isotherme du titane (126)

Figure 20 - Aspect général de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation du titane (A) et du zirconium (B)

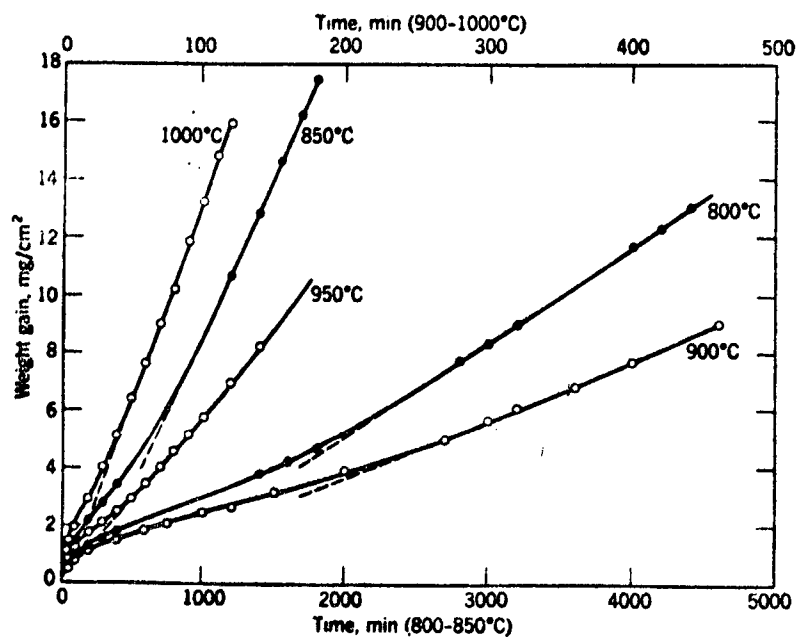
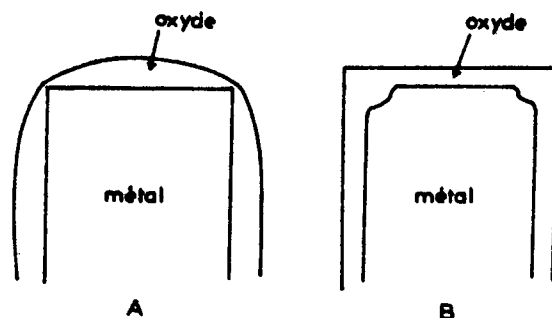


Figure 21 - Variations du gain de masse en fonction du temps au cours de l'oxydation isotherme du titane entre 900 et 1000°C (Echelles linéaires) (132)

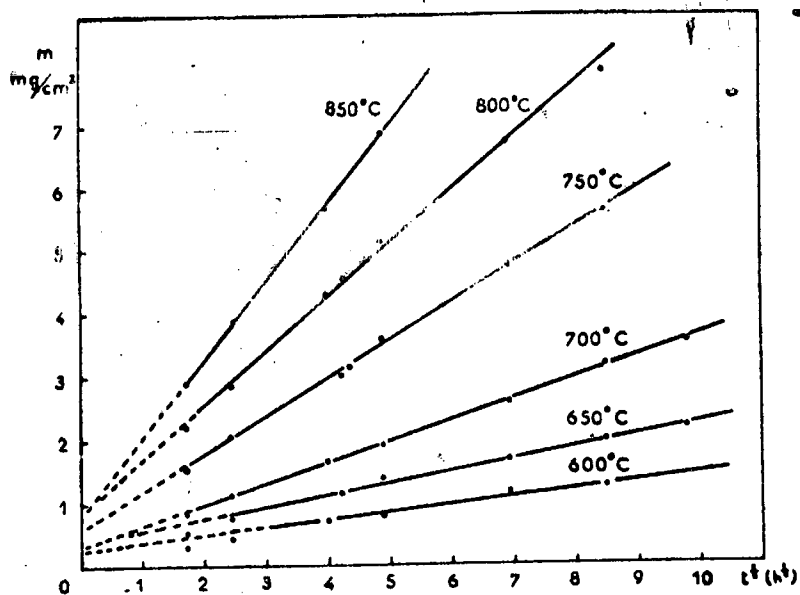
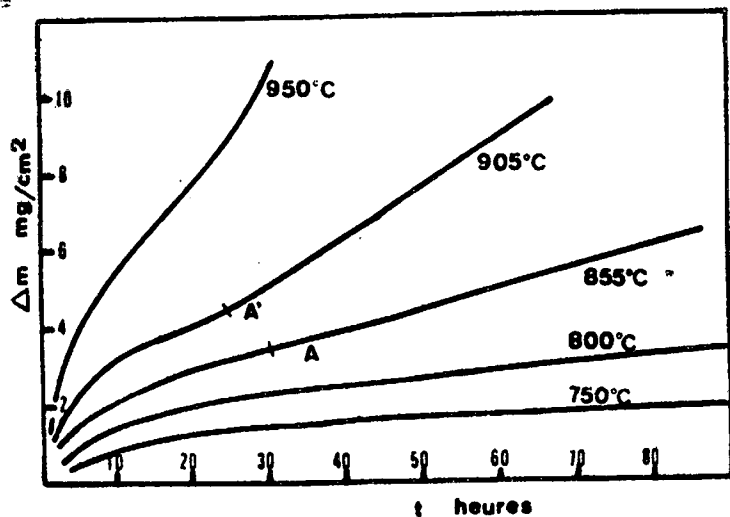


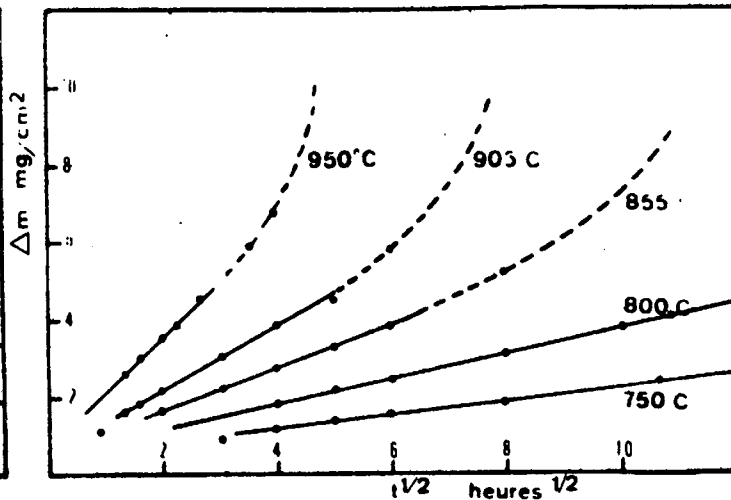
Figure 22 - Variations du gain de masse total m en fonction de la racine carrée du temps d'oxydation du zirconium sous pression atmosphérique d'oxygène pur (66)

Figure 23 - Variations du gain de masse total de hafnium au cours de son oxydation (95)

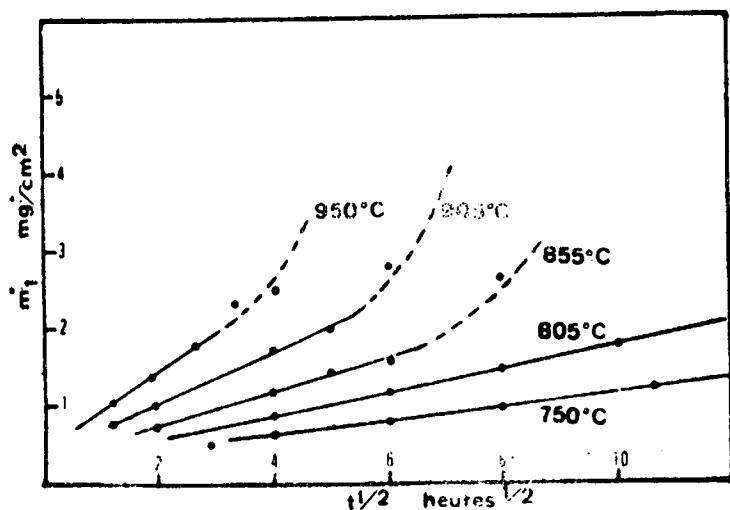
- a) en fonction du temps
- b) en fonction de la racine carrée du temps



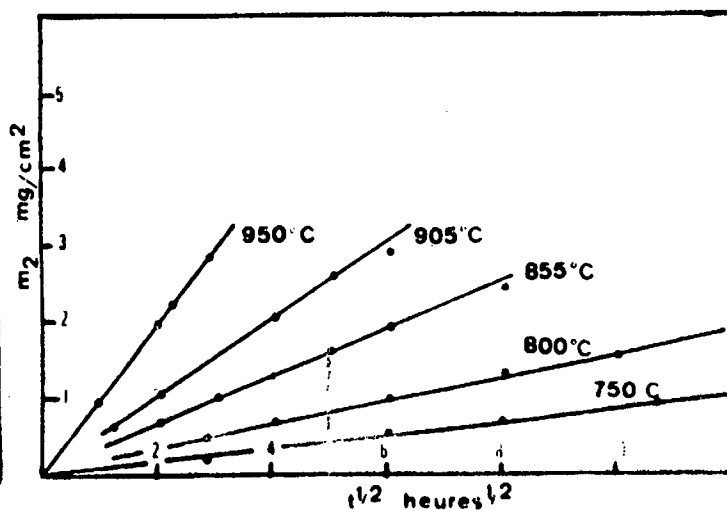
a



b



a



b

Figure 24 - Variations de la masse d'oxygène dans l'oxyde (a) et de la masse d'oxygène dissous dans le hafnium (b) en fonction de la racine carrée du temps (95)

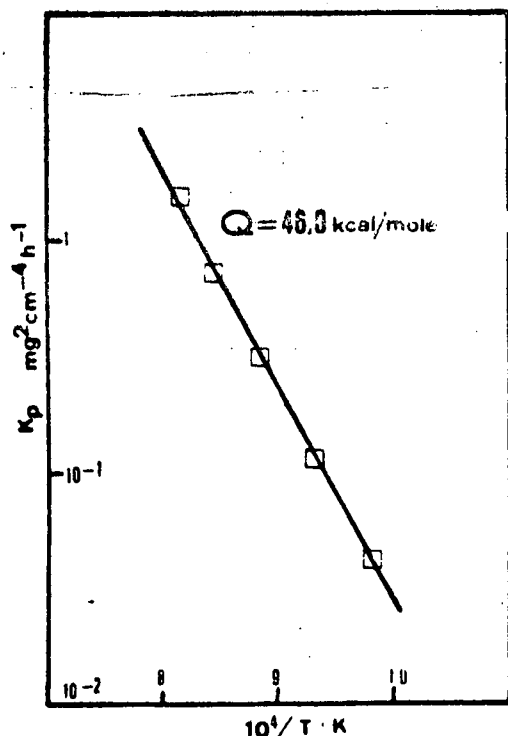


Figure 25 - Variation de la constante de vitesse parabolique K_p d'oxydation du hafnium en fonction de la température (95)

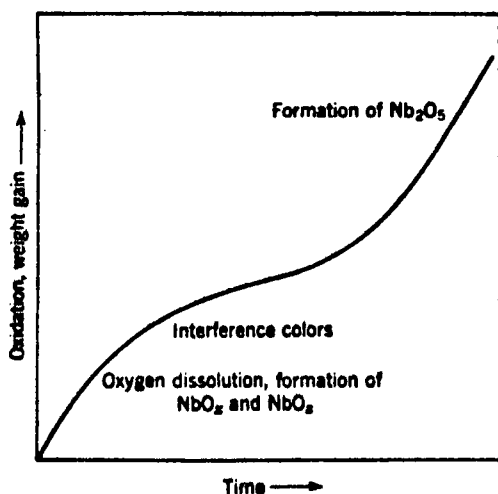


Figure 27 - Représentation schématique de l'oxydation du niobium à température inférieure à 600°C (153)

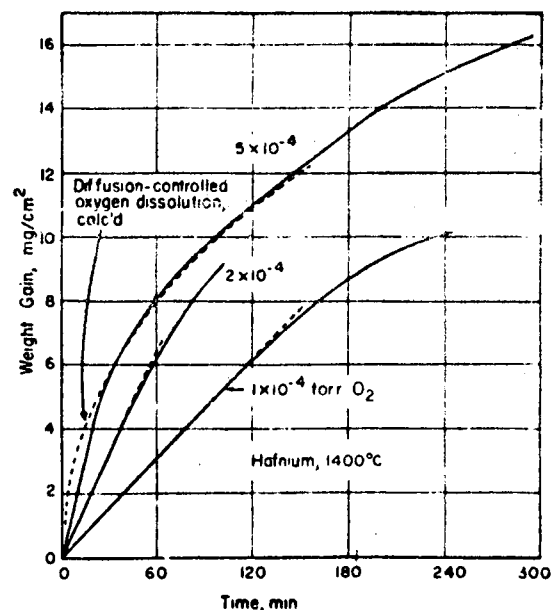


Figure 26 - Cinétique d'oxydation du hafnium à haute température (1400°C) (149)

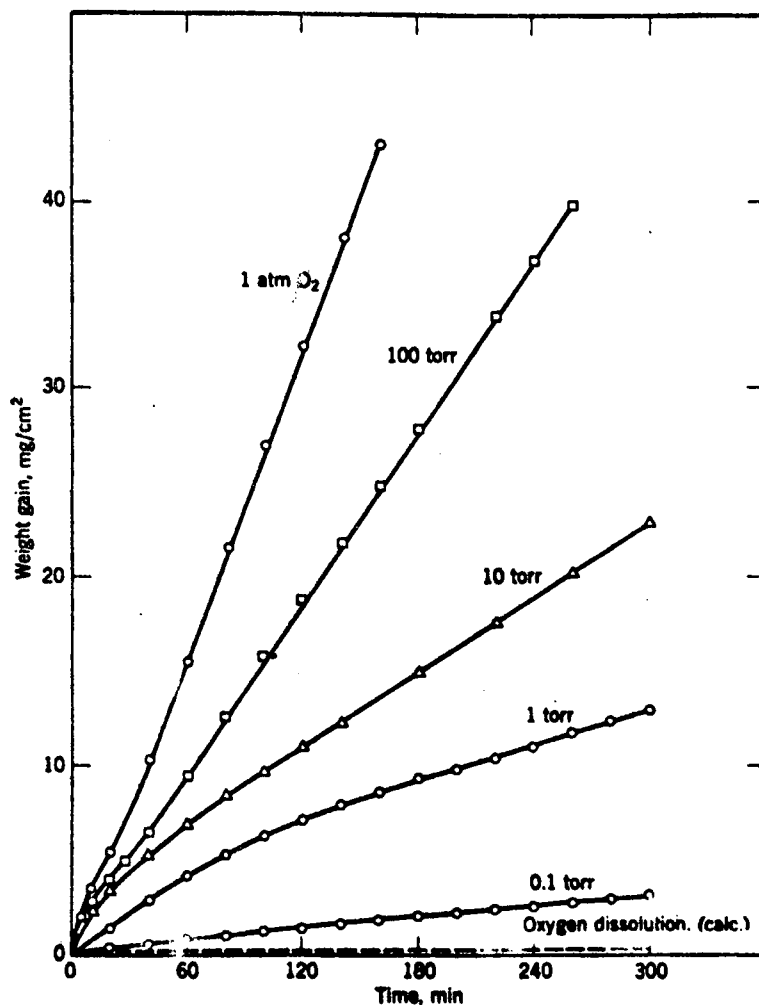


Figure 28 - Cinétique d'oxydation du niobium à 700°C à différentes pressions d'oxygène (161)

Figure 29 - Variations avec la température de la constante de vitesse linéaire du niobium (d'après (1))

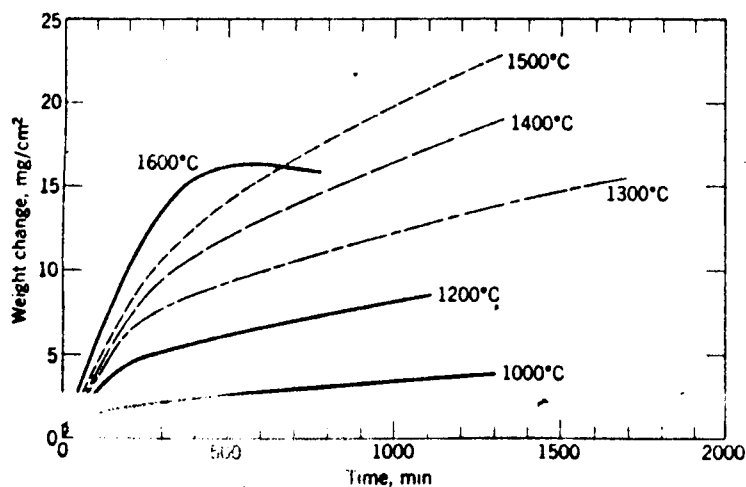
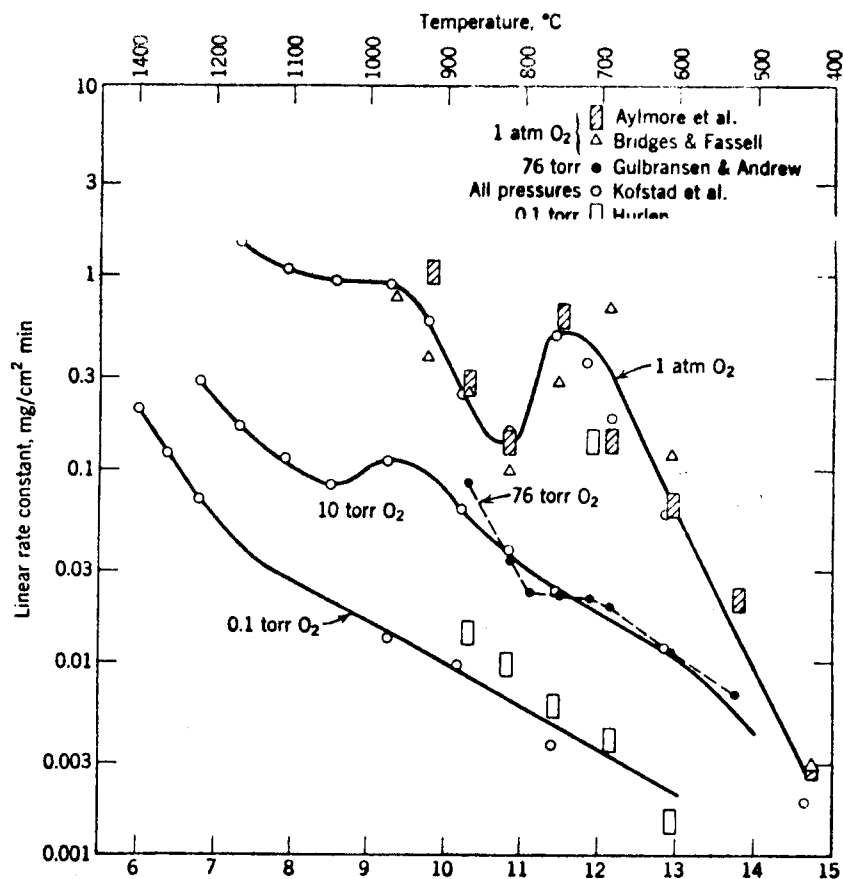
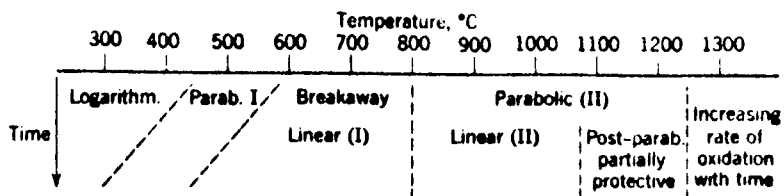


Figure 30 - Oxydation du niobium en fonction de la température ($P_{O_2}=5-10^{-4}$ Torr) (163)

Figure 31 - Différents types de lois cinétiques observées pour l'oxydation du tantale (1).



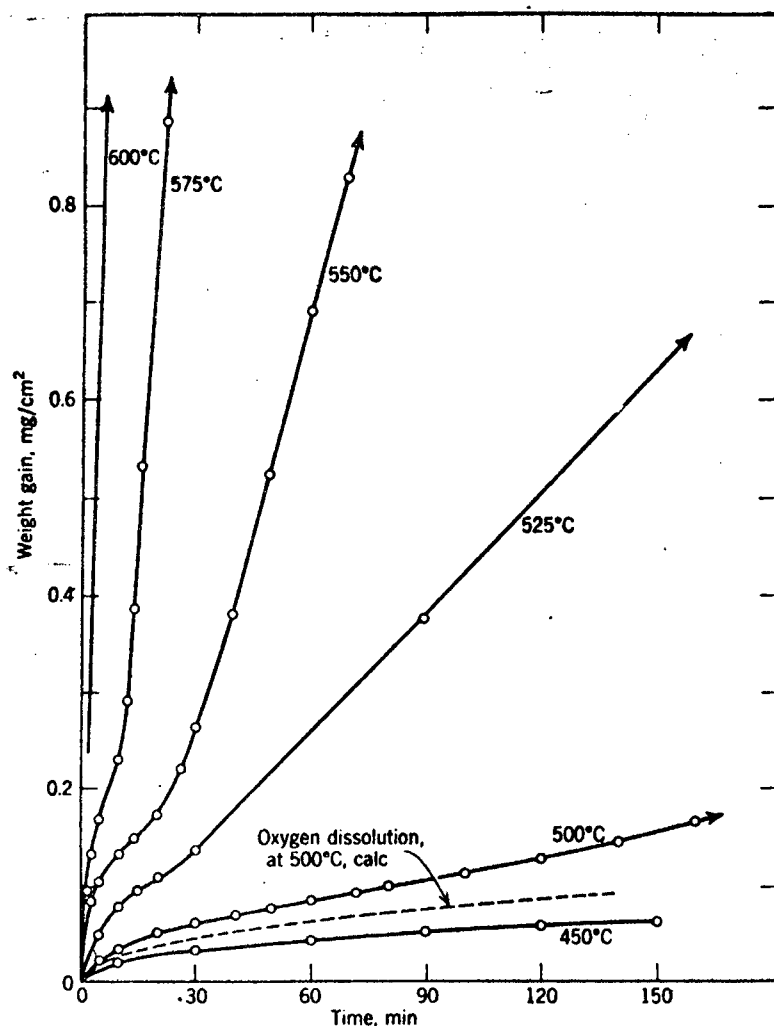


Figure 32

Cinétique d'oxydation
du tantale entre 450 et
600°C ($P_{O_2} = 1$ a t m)
(1)

Figure 33

Variations de la constante
linéaire d'oxydation du
tantale en fonction de la
température et de la pres-
sion (1)

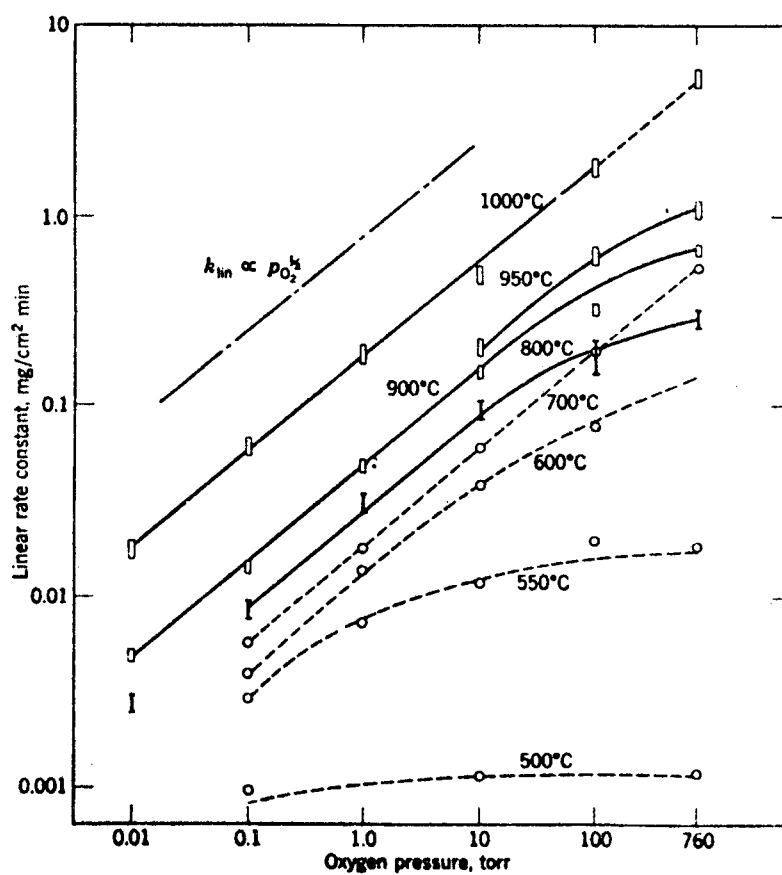


Figure 34

Cinétique d'oxydation
du tantale à 1000°C
(1)

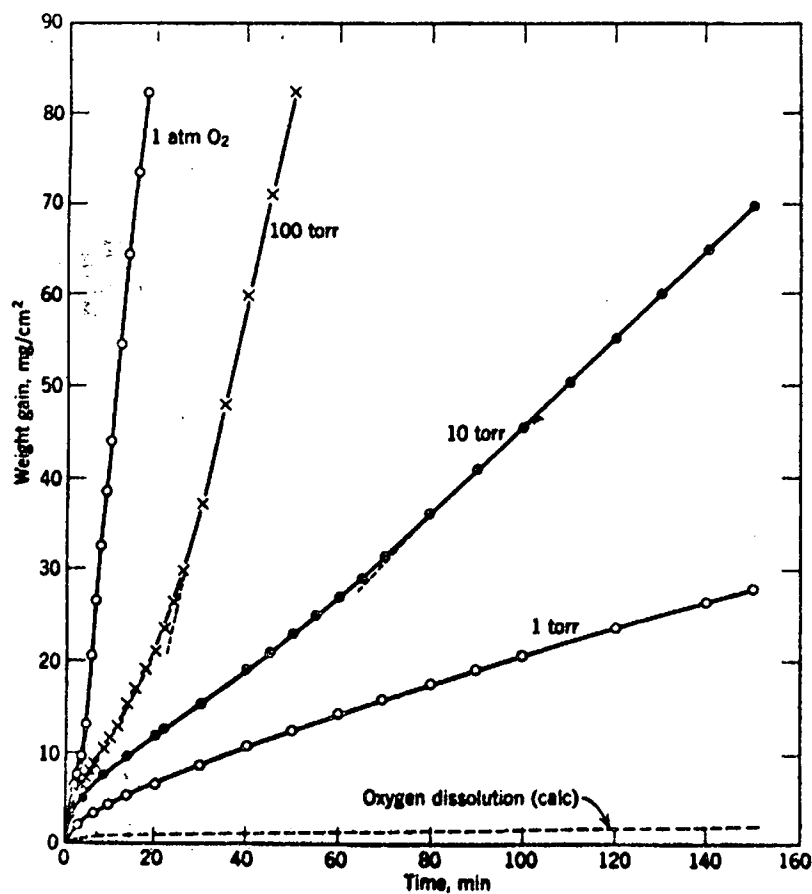
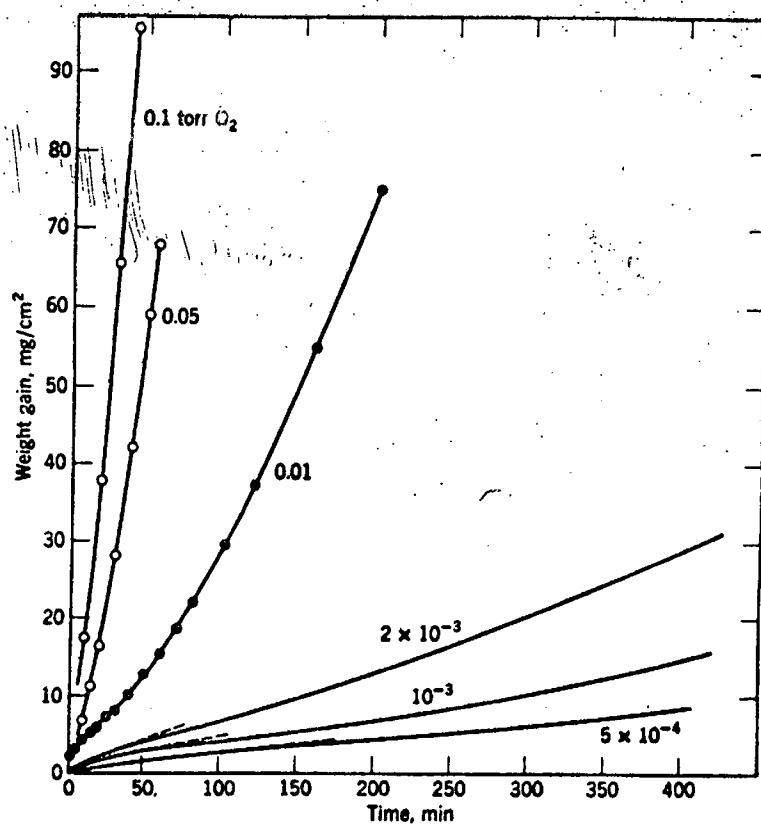


Figure 35

Cinétique d'oxydation
du tantale à 1500°C
en fonction de la
pression d'oxygène
(16)

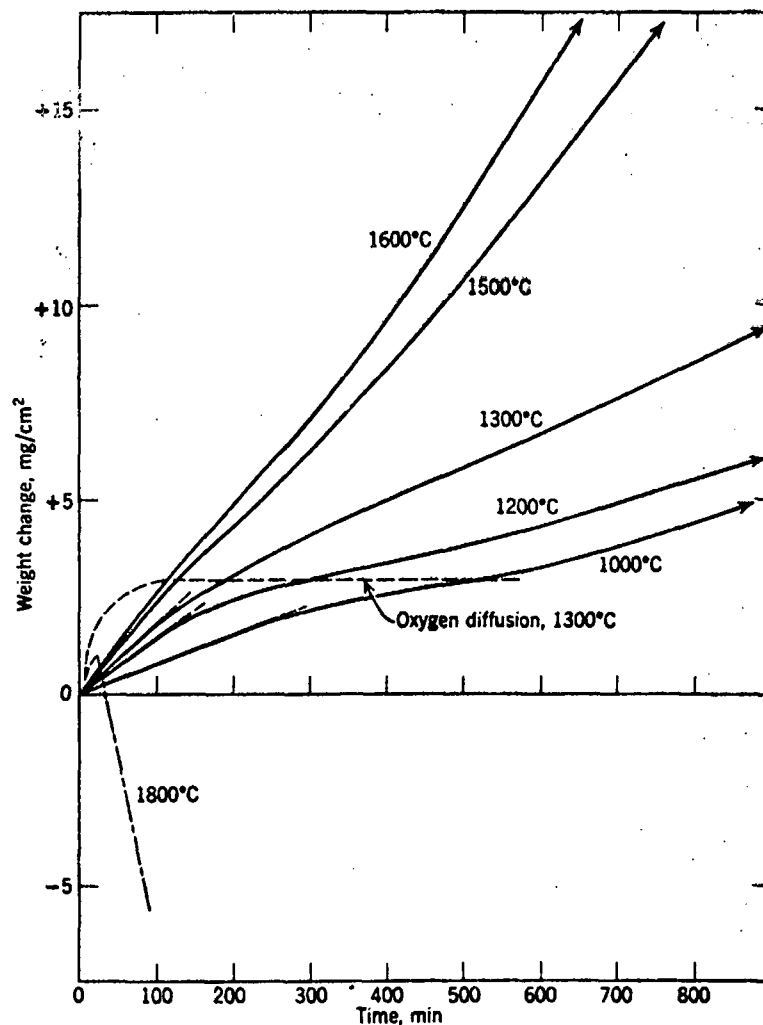


Figure 36 - Effet de la température (1000°C - 1800°C) sur la cinétique d'oxydation du tantale ($P_{O_2} = 5 \times 10^{-4}$ torr)(16)

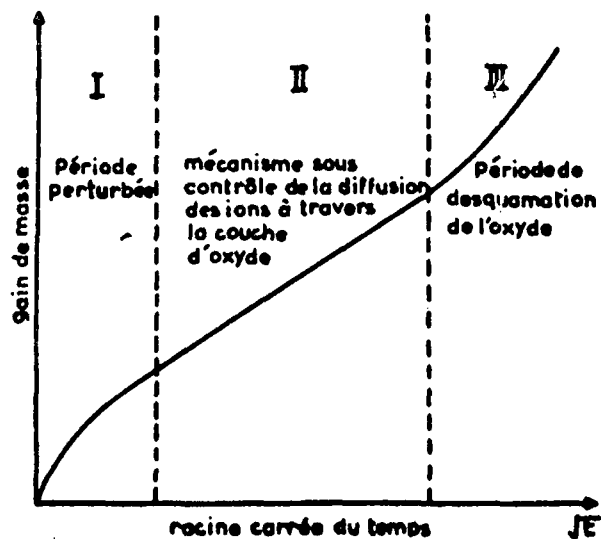


Figure 37 - Représentation schématique des lois cinétiques d'oxydation.