

Corrosion haute température et défauts (M. Tachikart)

(6 points)

Les alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Al sont connus pour avoir une résistance assez bonne à la corrosion haute température en milieu sulfurant. Des essais sont menés pour remplacer tout ou une partie du chrome dans ces alliages par du manganèse. Les avantages seraient :

- Un moindre coût de la matière première,
- Un approvisionnement considéré comme plus sûr,
- La possibilité d'obtenir des aciers à structure austénitique ou austéno-ferritique souvent plus favorable que la structure ferritique des alliages Fe-Cr ou Fe-Cr-Al.

Il importe bien entendu de connaître la résistance à la corrosion. L'étude cinétique de la corrosion du manganèse pur et d'alliages Fe-Mn par le soufre vapeur a été réalisée par thermogravimétrie. Les conditions sont les suivantes :

Température : de 973 à 1173 K ; Pression de soufre : de $4,46 \cdot 10^{-5}$ à $7,20 \cdot 10^{-4}$ atm

- 1°) Les courbes cinétiques obtenues lors de la corrosion du manganèse pur sont reportées sur la figure 1. Montrer que la corrosion de la couche de sulfure de manganèse MnS obéit à une loi parabolique.
- 2°) Déterminer les constantes de vitesse aux différentes températures ainsi que l'énergie d'activation.
- 3°) L'étude de l'influence de la pression sur la vitesse de réaction, réalisée à 1073 K, a fourni les résultats suivants :

Constante de vitesse ($10^{-9} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{S}^{-1}$)	1.62	1.92	2.02	2.04	2.61
Pression (10^{-5})	4.46	8.12	14.7	25.6	72.0

Montrer que l'on a expérimentalement une loi de type : $K = K_0 \cdot P^{1/n}$

- 4°) Le sulfure de manganèse MnS est un semi-conducteur dont les défauts prédominants dans les conditions opératoires mentionnées sont des lacunes doublement chargées V_{Mn} et des trous électroniques h.
Ecrire la réaction de formation de ces défauts. En déduire une relation liant la concentration en lacunes et la pression de soufre P (S_2).
- 5°) la concentration K_p étant proportionnelle à la concentration en défauts, de quel type de semi-conducteur n ou p est le sulfure MnS ? Justifier votre réponse.