

## Modélisation des mécanismes de rupture de couches passives d'oxyde de Ni en présence d'ions chlorures

Boubakar Diawara, Asmae Bouzoubaa, Vincent Maurice, Philippe Marcus (LPCS, UMR 7045)

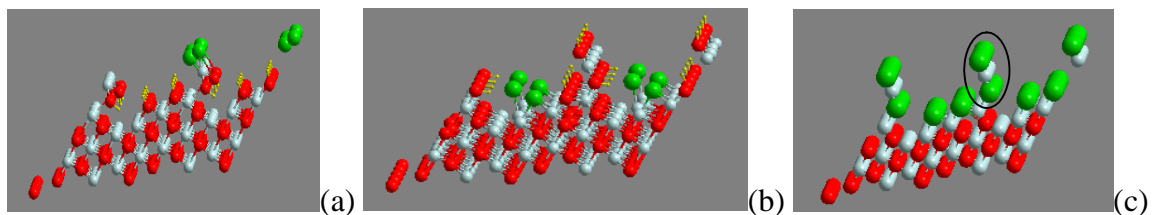
**Contexte :** En présence d'ions chlorures, les couches passives peuvent se dégrader localement, exposant le substrat métallique à la corrosion localisée. Les études expérimentales effectuées au LPCS par STM et XPS ont montré que la couche passive formée sur le nickel est constituée d'une couche ultra-fine cristalline de NiO dont la surface est stabilisée par hydroxylation. et que la présence de certains défauts à l'échelle atomique est à l'origine de la corrosion localisée.

**Objectif :** Afin d'évaluer les différents mécanismes proposés pour expliquer la rupture des couches passives en présence d'ions chlorures, nous avons entrepris (en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Théorique de Paris VI - Christian Minot) une étude DFT périodique (logiciel VASP) dans laquelle nous avons modélisé la substitution et l'insertion d'ions chlorures sur une surface hydroxylée de NiO(111) (qui correspond à la couche passive observée expérimentalement sur le nickel).

**Résultats :** La substitution de groupes hydroxyles de surface par des ions chlorures ainsi que l'insertion de chlorures dans la première couche d'oxyde ont été étudiées pour différents taux de recouvrement de la surface en Cl<sup>-</sup> (25%, 50%, 75% et 100%).

Les calculs sur une surface exempte de défauts à l'échelle atomique ont mis en évidence une réorganisation importante des structures en réponse aux répulsions électrostatiques entre les ions chlorures adsorbés quand le taux de recouvrement augmente. En fonction du taux de recouvrement la surface réorganisée adopte une structure locale proche de celle de composés du Ni tels que Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)Cl ou NiCl<sub>2</sub>. L'énergie de substitution calculée augmente avec le taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup> et cette étape est énergétiquement favorable à faible taux de recouvrement alors que l'énergie d'insertion décroît avec le taux de recouvrement en Cl<sup>-</sup>. L'étape d'insertion devient favorable énergétiquement pour des taux de recouvrement supérieurs à 70%.

Sur les surfaces d'oxyde présentant des terrasses et des marches, la réorganisation des couches superficielles a lieu principalement au niveau des marches. Les structures émergentes de composés du Ni (Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)Cl ou NiCl<sub>2</sub> suivant le taux de recouvrement) sont plus proches des structures réelles que dans le cas des surfaces sans défauts et on observe un détachement des germes formés (cf. figure ci-dessous). La présence des défauts de surface affecte également les aspects énergétiques de l'étape de substitution qui devient exothermique pour tous les taux de recouvrement.



Influence du recouvrement en chlorure sur la nature des germes formés : (a) germe de Ni(OH)Cl (25%), (b) germe de Ni(OH)<sub>2</sub> (50%), (c) germe de NiCl<sub>2</sub> (100%)

**Conclusion :** Ces calculs indiquent que la formation et le détachement des germes de composés du Ni peut constituer un mécanisme de dissolution de la couche passive conduisant à la rupture de la passivité. La présence de défauts et d'ions chlorures favorise ce processus. L'étape de substitution semble suffisante pour expliquer la rupture localisée de la couche passive de NiO sur des surfaces présentant des marches.