



HAL
open science

**Oxydation d'un alliage AlMg à l'état liquide.
Méthodologie de détermination des mécanismes à partir
d'expériences non nécessairement reproductibles**

Karine Surla

► **To cite this version:**

Karine Surla. Oxydation d'un alliage AlMg à l'état liquide. Méthodologie de détermination des mécanismes à partir d'expériences non nécessairement reproductibles. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1998. Français. NNT: . tel-00509792

HAL Id: tel-00509792

<https://theses.hal.science/tel-00509792>

Submitted on 16 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Karine SURLA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

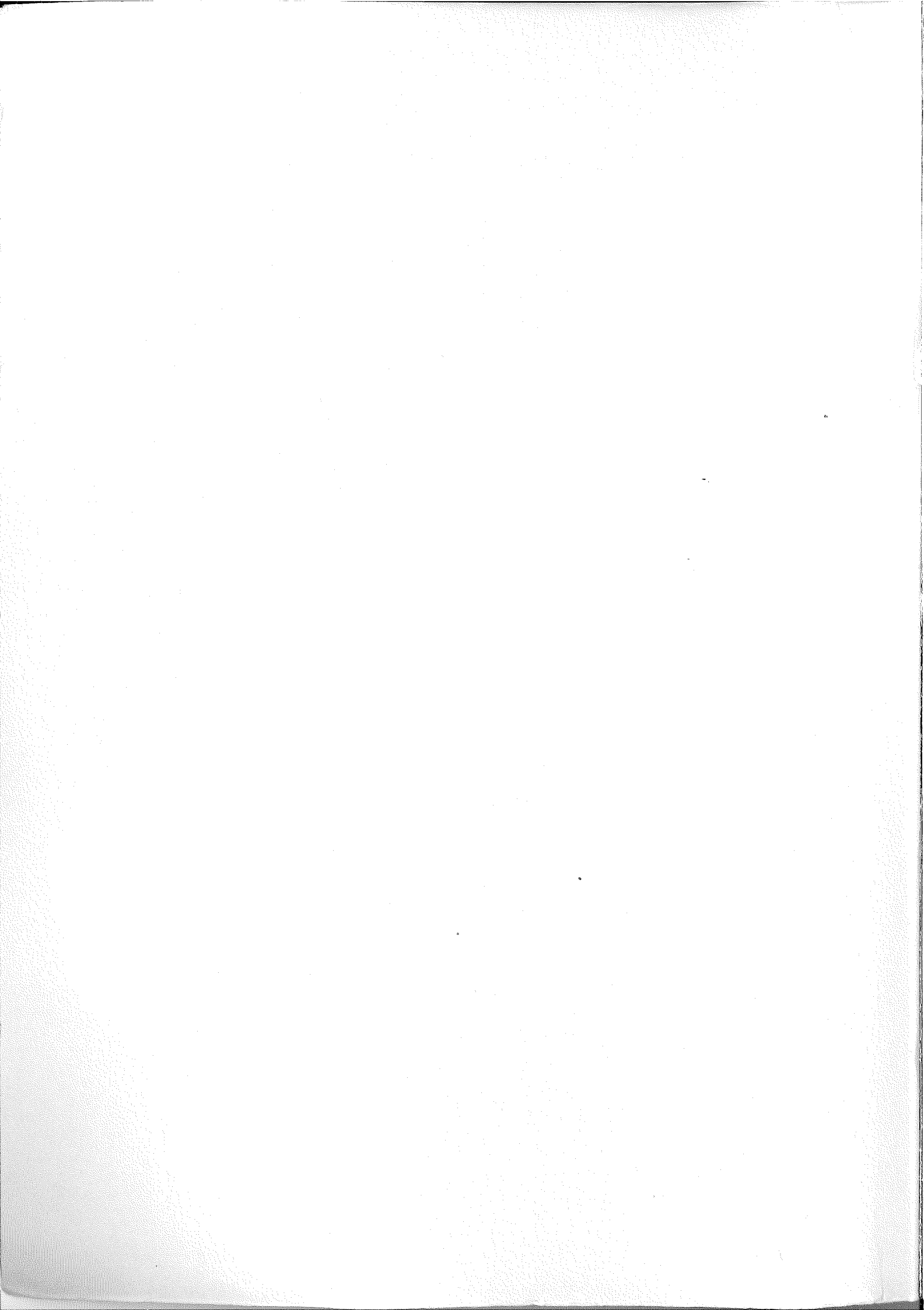
**Caractérisation d'un alliage aluminium-magnésium à l'état liquide.
Méthodologie de détermination des mécanismes à partir
d'expériences non nécessairement reproductibles.**

Soutenue à Saint-Etienne le 18 décembre 1998

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. CAILLET	Président
Messieurs	G. BERANGER G. SANTARINI	Rapporteurs
Mesdames	M. PIJOLAT	Examineurs
Messieurs	F. VALDIVIESO M. ALLIBERT A. GABRIEL B. SOUSTELLE	

Thèse préparée au Centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels"



THESE

Présentée par

Karine SURLA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

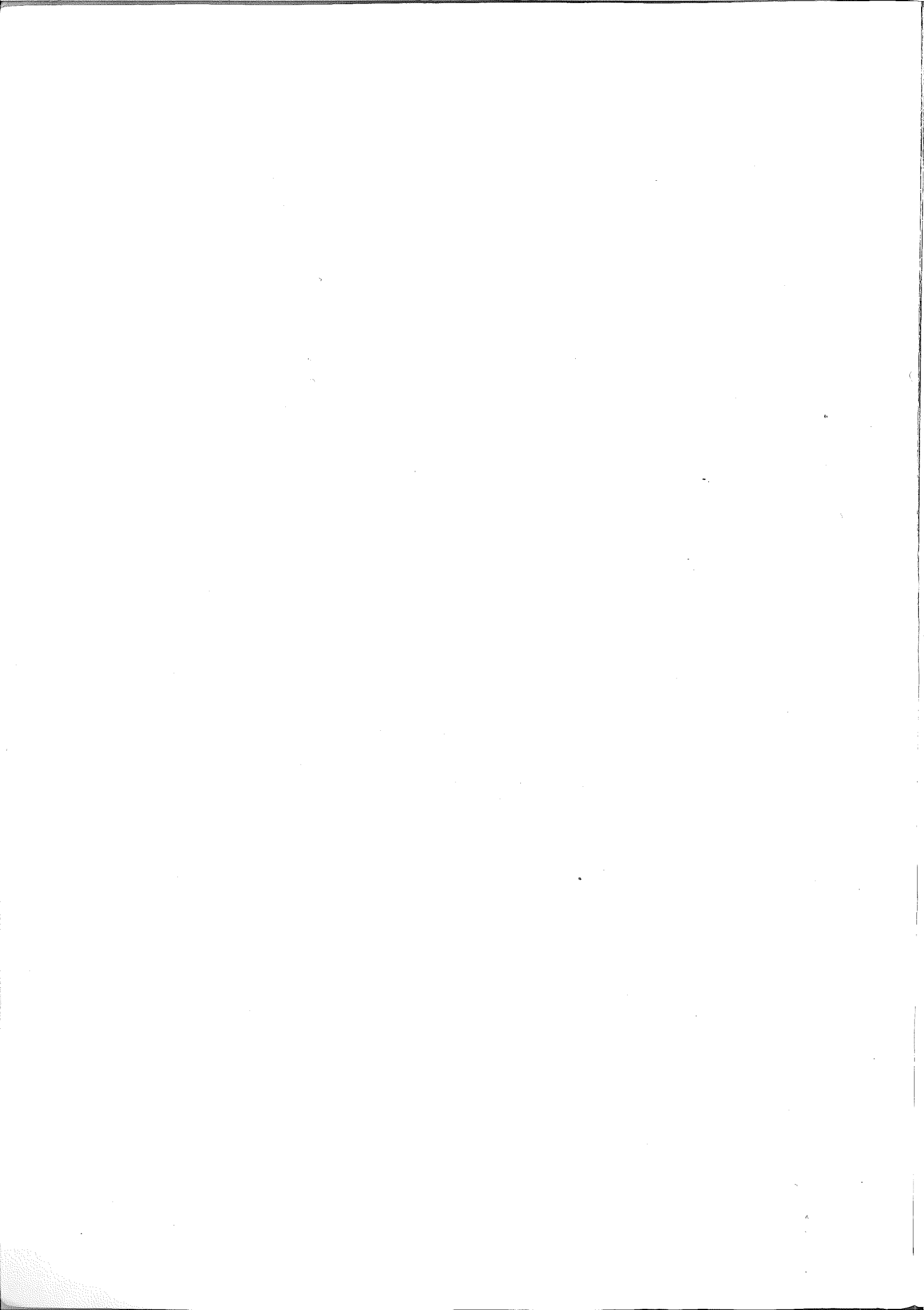
(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**Oxydation d'un alliage aluminium-magnésium à l'état liquide.
Méthodologie de détermination des mécanismes à partir
d'expériences non nécessairement reproductibles.**

Soutenue à Saint-Etienne le 18 décembre 1998

COMPOSITION du JURY

Monsieur	M. CAILLET	Président
Messieurs	G. BERANGER G. SANTARINI	Rapporteurs
Mesdames	M. PIJOLAT F. VALDIVIESO	Examineurs
Messieurs	M. ALLIBERT A. GABRIEL B. SOUSTELLE	



Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du département Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole des Mines de Saint Etienne et au Centre de Recherche de Voreppe de Pechiney.

Je souhaite remercier tout d'abord la société Pechiney qui a financé ce projet. En particulier Mademoiselle Marie Prin et Messieurs Gérard Baluais et Serge Marsaud sans qui cette thèse n'aurait pu se réaliser.

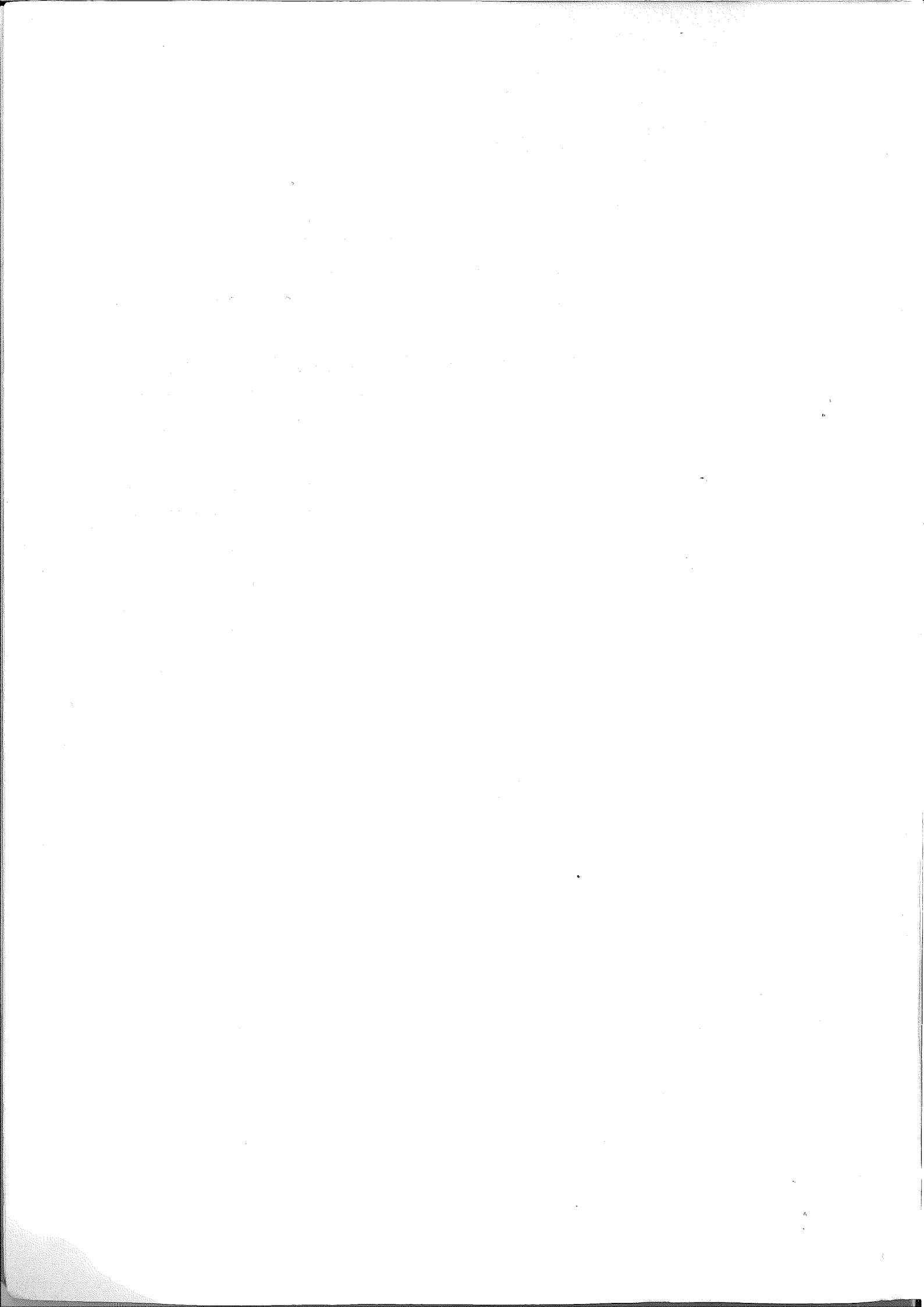
Que Monsieur Michel Soustelle reçoive également ici toute ma gratitude pour son accueil à l'Ecole des Mines de Saint Etienne et pour son soutien tant scientifique que moral au cours de ces trois années.

Je tiens ensuite à exprimer ma reconnaissance envers Mesdames Michèle Pizolat et Françoise Valdivieso qui m'ont accueillie au sein de l'équipe Dynamique réactionnelle des solides dont les conseils, la disponibilité et la confiance m'ont permis de mener à bien cette étude.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de mon jury en particulier à Messieurs Gérard Béranger et Gérard Santarini pour avoir accepté d'être rapporteurs et leur examen attentif de mon travail.

Je n'oublierai pas non plus l'ensemble du personnel SPM et du Centre de Recherche de Pechiney pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée ainsi que Mademoiselle Nathalie Berne pour son concours à la frappe de mémoire me faisant gagner ainsi un temps précieux.

Enfin, je voudrais exprimer ma reconnaissance envers tous ceux, amis et famille, qui m'ont aidée, encouragée et dont le soutien m'a toujours été très précieux.



Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Etude thermodynamique et bibliographique	5
1. Transformation du magnésium à l'état solide	7
1.1. Système (Mg, O₂)	7
<i>1.1.1. Etude thermodynamique</i>	7
<i>1.1.2. Propriétés du magnésium et de l'oxyde de magnésium</i>	8
1.1.2.1. Propriétés du magnésium	8
1.1.2.2. Propriétés de l'oxyde de magnésium	9
<i>1.1.3. Etude bibliographique</i>	10
1.2. Système (Mg, H₂O)	18
<i>1.2.1. Etude thermodynamique</i>	18
<i>1.2.2. Etude bibliographique</i>	20
1.3. Système (Mg, N₂, H₂O)	23
<i>1.3.1. Etude thermodynamique</i>	23
<i>1.3.2. Etude bibliographique</i>	24
1.4. Transformation avec l'air synthétique sec et humide	25
<i>1.4.1. Etude thermodynamique</i>	25
1.4.1.1. Système (Mg, O ₂ , N ₂)	25

1.4.1.2.	<i>Système (Mg, O₂, N₂, H₂O)</i>	25
1.4.2.	<i>Etude bibliographique</i>	26
1.5.	Inhibiteurs de la réaction d'oxydation	29
2.	Transformation des alliages Al-Mg en présence d'oxygène	30
2.1.	Propriétés thermodynamiques d'alliages Al-Mg riches en aluminium	30
2.2.	Système (Al-Mg, O₂)	31
2.2.1.	<i>Etude thermodynamique</i>	31
2.2.2.	<i>Etude bibliographique</i>	33
2.2.2.1.	<i>Système (Al-Mg_{solide}, O₂)</i>	33
2.2.2.2.	<i>Système (Al-Mg_{liquide}, O₂)</i>	34
2.3.	Système (Al-Mg, 20 % O₂, 80 % N₂)	35
2.3.1.	<i>Etude thermodynamique</i>	35
2.3.2.	<i>Etude bibliographique</i>	36
2.3.2.1.	<i>Système (Al-Mg_{solide}, O₂, N₂)</i>	36
2.3.2.2.	<i>Système (Al-Mg_{liquide}, O₂, N₂)</i>	37
2.4.	Système (Al-Mg, O₂, N₂, H₂O)	37
2.4.1.	<i>Etude thermodynamique</i>	37
2.4.2.	<i>Données bibliographiques</i>	39
2.5.	Effet inhibiteur : dioxyde de carbone	42
3.	Synthèse bibliographique	42

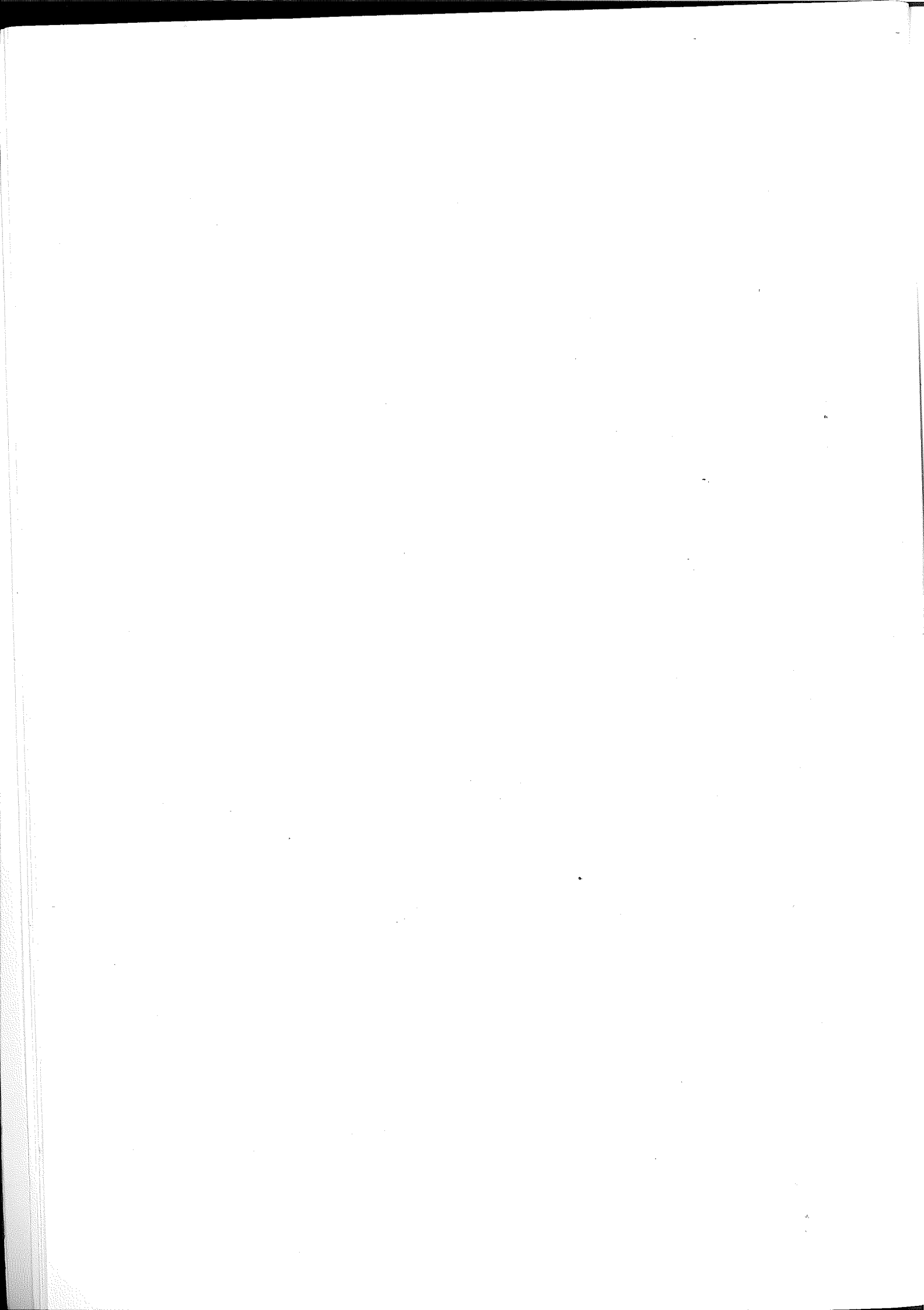
Chapitre II : Choix des systèmes réactionnels	45
1. Oxydation du magnésium solide sous oxygène	47
1.1. Caractérisation des échantillons	47
<i>1.1.1. Analyse de la nature de la surface des échantillons par spectroscopie ESCA</i>	48
<i>1.1.2. Identification des espèces adsorbées sur la surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>	49
1.2. Allures des courbes de prise de masse	50
1.3. Caractérisation des produits obtenus	53
<i>1.3.1. Observation du produit obtenu au cours de la transformation</i>	53
<i>1.3.2. Evaluation de la taille des grains de magnésie par mesure de surface spécifique</i>	56
<i>1.3.3. Suivi de l'oxydation par spectroscopie infrarouge</i>	56
2. Oxydation d'alliage aluminium-5 % magnésium liquide sous oxygène	59
2.1. Caractérisation des échantillons initiaux	59
2.2. Influence de la hauteur des échantillons sur l'allure des courbes de prise de masse	60
2.3. Détermination des conditions opératoires et allures des courbes de prise de masse	64
2.4. Influence de la pression d'oxygène sur les produits obtenus	69
<i>2.4.1. Echantillons oxydés sous forte pression d'oxygène ($P_{O_2} = 400 \text{ hPa}$)</i>	69
<i>2.4.2. Echantillons oxydés sous faible pression d'oxygène ($P_{O_2} = 50 \text{ hPa}$)</i>	75
3. Conclusion	78

Chapitre III : Modélisation de la formation de la magnésie à partir du magnésium solide et de l'alliage A5182 liquide	81
1. Bases de la modélisation et méthodologie	81
1.1. Bases de la modélisation	81
1.2. Méthodologie	87
1.2.1. Vérification des hypothèses de la modélisation	87
1.2.1.1. Test de pseudo-stationnarité	87
1.2.1.2. Test du ϕE	89
1.2.2. Obtention des variations de la réactivité de croissance ϕ avec la pression partielle d'oxygène	91
1.2.2.1. Cas limite et obtention des variations de ϕ avec la pression	91
1.2.2.2. Cas complexe : modèle géométrique et obtention des variations de ϕ avec la pression	93
1.2.2.3. Méthode expérimentale directe pour l'obtention des variations de la réactivité de ces essais avec la pression	94
1.3. Conclusion	95
2. Modélisation de l'oxydation du magnésium solide par l'oxygène	95
2.1. Résultats des tests	96
2.1.1. Test de pseudo-stationnarité	96
2.1.2. Test du ϕE	97
2.1.3. Test du cas limite	98
2.1.4. Conclusion	100
2.2. Variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène	100
2.3. Modélisation physico-chimique	104
2.3.1. Présentation du modèle	104

2.3.1.1.	<i>Contact direct entre le magnésium et l'oxygène</i>	105
2.3.1.2.	<i>Diffusion des réactants par l'intermédiaire des défauts ponctuels</i>	106
2.3.2.	<i>Comparaison des variations des vitesses expérimentales à celles prévues par le modèle</i>	110
2.3.2.1.	<i>Domaines « faibles pressions »</i>	111
2.3.2.2.	<i>Domaines « fortes pressions »</i>	112
2.3.3.	<i>Interprétation des variations de vitesse sur tout le domaine de pression</i>	114
2.4.	Modélisation géométrique	116
2.4.1.	<i>Présentation du modèle</i>	117
2.4.1.1.	<i>Description du système réel</i>	117
2.4.1.2.	<i>Modèle géométrique proposé</i>	117
2.4.1.3.	<i>Calcul des lois de variations de la fonction d'espace E avec le temps</i>	118
2.4.1.4.	<i>Comparaison des courbes expérimentales et des courbes théoriques</i>	120
2.5.	Conclusion	122
3.	Modélisation de l'oxydation de l'alliage Al-Mg A5182 à l'état liquide sous oxygène	124
3.1.	Transformation sous faibles pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} \leq 50$ hPa)	125
3.1.1.	<i>Résultats des tests</i>	125
3.1.1.1.	<i>Test de pseudo-stationnarité</i>	125
3.1.1.2.	<i>Test du ϕE</i>	126
3.1.1.3.	<i>Conclusions</i>	129
3.1.2.	<i>Variation de la réactivité d'oxydation avec la pression d'oxygène</i>	129
3.1.3.	<i>Modélisation physico-chimique</i>	130
3.1.4.	<i>Conclusion</i>	133
3.2.	Transformation sous fortes pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} \geq 200$ hPa)	133

3.2.1.	<i>Résultats des tests</i>	134
	3.2.1.1. <i>Test de pseudo-stationnarité</i>	134
	3.2.1.2. <i>Test du ϕE</i>	135
	3.2.1.3. <i>Conclusions</i>	139
3.2.2.	<i>Variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène dans les deux domaines de degré d'avancement</i>	140
3.2.3.	<i>Modélisation physico-chimique</i>	142
	3.2.3.1. <i>Proposition d'un mécanisme</i>	142
	3.2.3.2. <i>Proposition d'un second mécanisme</i>	146
3.3.	<i>Interprétation de l'influence de la hauteur d'échantillon</i>	153
3.3.1.	<i>Modélisation des conditions de pressions autour des cylindres hauts (h = 15 mm)</i>	153
3.3.2.	<i>Calcul du profil d'attaque de l'échantillon après obtention du gradient de pression</i>	157
3.3.3.	<i>Description des échantillons après oxydation</i>	158
3.3.4.	<i>Comparaison des profils d'attaque observés expérimentalement à ceux prévus par le modèle. Ajustement de la valeur de la constante de vitesse k</i>	159
3.3.5.	<i>Comparaison des points d'attaque aux points d'attaques théoriques</i>	160
3.3.6.	<i>Profils d'attaque obtenus à différentes pressions</i>	160
3.3.7.	<i>Oxydation des petits échantillons (h = 1 mm)</i>	161
3.3.8.	<i>Conclusion</i>	163
3.4.	<i>Conclusion</i>	163

ANNEXES	171
Annexe A : Techniques expérimentales	171
Annexe B : Identification des réactions avec du magnésium à l'état liquide ou solide et un alliage aluminium-5 % magnésium	177
Annexe C : Evaluation des variations de la vitesse lors d'une surtempérature	197
Annexe D : Système (Al-Mg, O₂) : étude de reproductibilité	199
Annexe E : Oxydation du magnésium solide par la vapeur d'eau	203
Annexe F : Calculs de l'expression de la réactivité de croissance dans les cas purs	207
Annexe G : Listing des programmes utilisés pour la résolution de l'équation différentielle (E.37)	213
Références bibliographiques	215



Introduction

L'aluminium et l'ensemble de ses alliages sont employés dans toutes les branches de l'industrie qui recherchent un matériau léger, ductile, résistant aux agents atmosphériques et pouvant être mis en forme aisément.

Le groupe Pechiney est l'un des plus importants producteurs et transformateurs de ces métaux. Pechiney développe la vente de plaques, billettes et transforme l'aluminium et ses alliages en produits laminés et filés pour l'emballage, en particulier des bobines destinées à la fabrication de boîtes-boissons, pour les transports, le bâtiment et l'équipement alimentaire. L'élaboration de ces métaux en fonderie comprend un ensemble d'étapes de la fusion à la coulée, au cours desquelles le métal fondu est au contact de l'air ambiant. Au cours de ces différents traitements, une « couche » d'oxydes solides apparaît à la surface du bain métallique. Si l'oxydation reste minime, elle n'entrave pas le bon déroulement de l'élaboration des plaques et des billettes. Dans le cas d'alliages contenant plus de 3 % de magnésium, l'oxydation peut devenir importante et entraîner des pertes de métal de l'ordre de plusieurs kilos par tonne d'alliage. Ces pertes sont dues d'une part à la formation de « crasses » à la surface du bain dans les fours et les poches de traitement constituées d'oxyde de magnésium, mais aussi de métal inclus dans ces oxydes et les enrobant ; elles résultent d'autre part du surscalpage des plaques, c'est-à-dire de l'élimination d'une couche plus importante à la surface due à l'existence de défauts plus nombreux en surface.

Pour éviter ces problèmes, il suffisait jusqu'à présent de procéder à l'addition en faibles quantités de béryllium (quelques ppm) pour limiter considérablement l'oxydation des alliages relativement chargés en magnésium. Cependant pour prévenir tout risque de contraction de la béryllose, de nouvelles réglementations visent à interdire l'ajout de cet élément dans les matériaux utilisés dans l'industrie alimentaire comme notamment l'alliage 5182 contenant 5 % de magnésium qui constitue des couvercles de boîtes-boissons. Il devient ainsi nécessaire de trouver de nouvelles solutions.

Pour cela, il paraît important de comprendre les mécanismes de formation de la magnésie puisqu'il s'agit du principal oxyde formé ainsi que l'influence des différentes contraintes physico-chimiques afin de pouvoir prédire l'oxydation du métal. Il est très difficile de maîtriser, en fonderie, les conditions de température du bain ainsi que la composition de l'atmosphère au-dessus de l'alliage, d'où la nécessité de mener une étude en laboratoire sur de plus petites quantités d'alliage dans des conditions fixées de température et de pression. Le présent travail est donc consacré à la modélisation cinétique de la formation de la magnésie à partir d'un alliage aluminium-5 % magnésium à l'état liquide sous oxygène seul afin de s'affranchir des effets potentiels des autres gaz présents dans l'air ambiant (vapeur d'eau, azote, ...).

La vitesse de formation d'une phase, la magnésie dans notre cas, par réaction entre un liquide, et un gaz, l'alliage et l'oxygène, dépend en général d'une part d'une grandeur intensive et intrinsèque, la réactivité de croissance, et d'autre part d'une grandeur caractéristique des zones réactionnelles mises en jeu dans la réaction. Le but de ce travail est la modélisation cinétique de la réaction d'oxydation : il s'agira de proposer des mécanismes réactionnels permettant d'interpréter les variations de la réactivité de croissance avec la pression partielle d'oxygène et de déterminer ainsi des lois de vitesse reliant réactivité de croissance et pression.

En connaissant ces lois théoriques, et en extrapolant les dimensions des zones réactionnelles au cas réel, il devrait alors être possible de prédire le comportement de l'alliage en fonderie.

Néanmoins, la modélisation de l'oxydation d'un réactant à l'état liquide peut être délicate car il est souvent difficile de déterminer la localisation des zones réactionnelles mises en jeu qui sont perturbées par l'hydrodynamique du liquide. De plus, le magnésium s'oxydant prioritairement, sa teneur varie au cours de la transformation. La variation de l'activité en magnésium peut alors avoir une influence sur l'évolution de la réaction, ce qui ne facilite pas l'étude cinétique.

Aussi, l'étude de la formation de la magnésie à partir de magnésium seul à l'état solide, qui permet de s'affranchir de l'ensemble de ces problèmes, constitue un bon appui pour comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu dans le cas de l'alliage et proposer une

modélisation de la réaction d'oxydation. Afin d'atteindre cet objectif, cette étude s'articulera selon les chapitres suivants :

- Dans une première partie, nous ferons le point sur les données bibliographiques relatives aux transformations du magnésium et des alliages aluminium-magnésium sous différentes atmosphères et nous présenterons une étude thermodynamique pour chaque système considéré. Ceci nous permettra de faire la synthèse des connaissances relatives aux mécanismes mis en jeu dans ses transformations.
- La deuxième partie a été consacrée au choix des systèmes étudiés. A l'issue de cette partie, nous avons déterminé des conditions expérimentales garantissant l'isothermicité et l'isobaricité des systèmes étudiés.
- Au début de la troisième partie, nous présenterons les bases théoriques de la modélisation restreintes à nos systèmes ainsi que la méthodologie employée pour mener à bien cette modélisation. En utilisant cette méthode, nous réaliserons ensuite la modélisation cinétique de la formation de la magnésie à partir du magnésium solide et de l'alliage liquide. Enfin, en utilisant les lois théoriques de vitesse obtenues, nous extrapolerons nos résultats à des échantillons de plus grandes dimensions.

Chapitre I

Étude thermodynamique et bibliographique

Ce chapitre est consacré aux réactions entre le magnésium et les alliages aluminium-magnésium avec les principaux gaz contenus dans l'air : oxygène, vapeur d'eau, azote et dioxyde de carbone. Pour chaque système réactionnel étudié, nous présenterons une étude thermodynamique suivie d'une synthèse bibliographique.

Dans la suite, nous utiliserons les notations $\langle \rangle$, $()$ pour désigner des constituants purs dans leur phase respectivement à l'état solide et liquide et les notations $\langle\langle \rangle\rangle$, $(())$ pour les constituants en solution solide et liquide. Les gaz seront uniquement désignés par leur formule chimique.

1. Transformation du magnésium à l'état solide

La température de fusion du magnésium est de 648°C. Cette partie étant consacrée à la transformation du magnésium à l'état solide, le domaine de température sera restreint aux valeurs inférieures ou égales à 600°C.

1.1. Système (Mg, O₂)

1.1.1. Etude thermodynamique

L'oxyde de magnésium, communément appelé magnésite, est le seul produit possible de la réaction entre le magnésium et l'oxygène. L'équation bilan de la réaction s'écrit :



La variance du système (Mg, O₂) est de 1. Il suffit de fixer une variable intensive pour fixer les conditions d'équilibre. La variation d'enthalpie libre associée à cette réaction est donnée par la relation suivante :

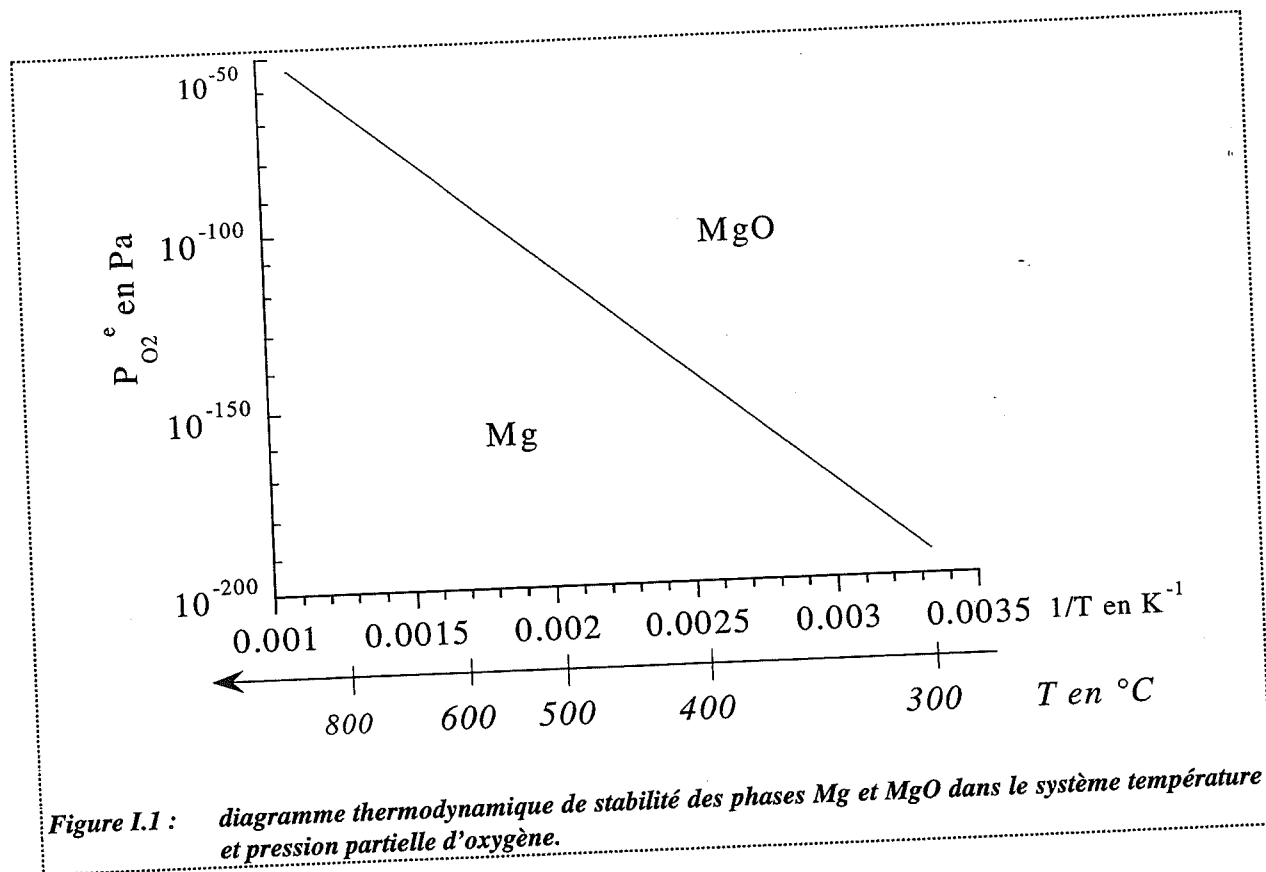
$$\Delta G_1(T) = \Delta G_1^0(T) - RT \ln P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad [\text{I.1}]$$

où : R est la constante du gaz parfait égale à 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹
 $\Delta G_1^0(T)$ est l'enthalpie libre standard à la température T en J.mol⁻¹
 P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène exprimée en atmosphère.

Les valeurs des enthalpies libres standard utilisées, dont $\Delta G_1^0(T)$, proviennent du « Thermochemical Data of pure substances » de Barin [1].

L'équation (I.1) nous permet de déterminer la pression partielle d'oxygène à l'équilibre en fonction de la température et les domaines de stabilité thermodynamique du métal et de l'oxyde, représentés figure I.1.

Cette figure montre que pour des températures comprises entre 300 et 600°C, la pression d'équilibre est inférieure à 10^{-50} Pa. Par conséquent, dans ce domaine de température, qui correspond à celui de la bibliographie ainsi qu'à notre étude expérimentale, la phase stable est MgO. De plus, nous pouvons considérer que, dans ces conditions de température et pour des pressions d'oxygène très supérieures à 10^{-50} Pa, la réaction est très loin de l'équilibre thermodynamique.



1.1.2. Propriétés du magnésium et de l'oxyde de magnésium

1.1.2.1. Propriétés du magnésium

Le magnésium est un métal blanc couleur argent. Son volume molaire à 25°C est de 15,2 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [2].

Il est surtout important de noter que la pression de vapeur saturante du magnésium devient assez importante à partir de 500°C (figure I.2).

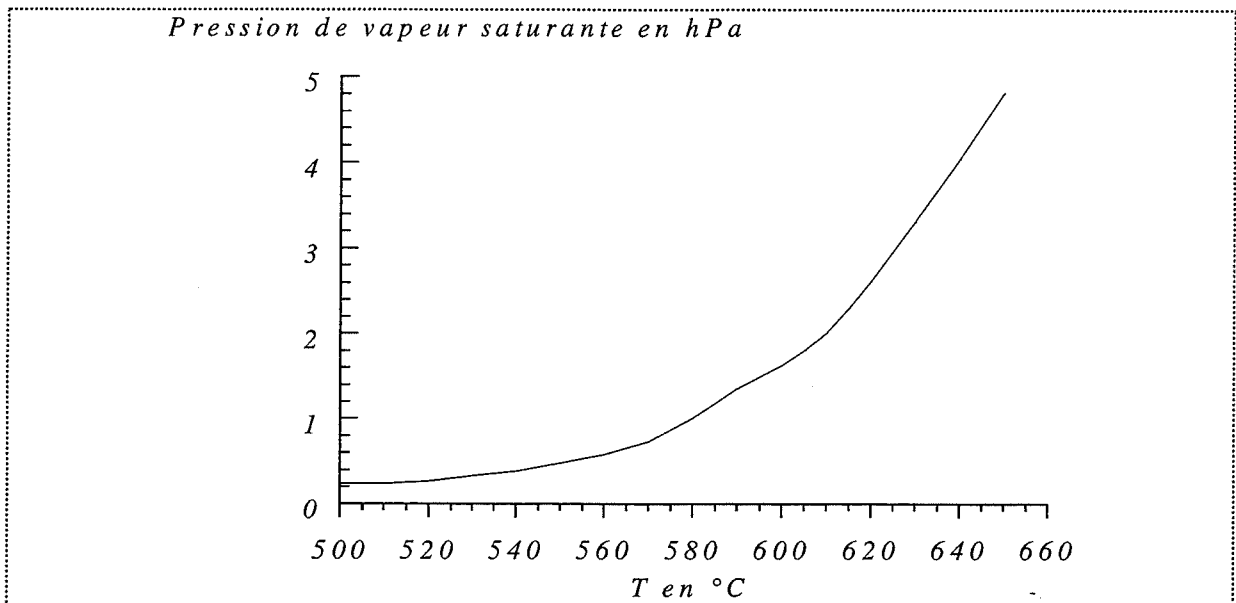


Figure I.2 : pression de vapeur saturante du magnésium en fonction de la température d'après [3].

1.1.2.2. Propriétés de l'oxyde de magnésium

La magnésie pure est un composé blanc. La structure cristalline est du même type que celle du chlorure de sodium. Les ions oxygène O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées et les cations magnésium Mg^{2+} plus petits occupent des sites octaédriques.

Le volume molaire de la magnésie à $25^{\circ}C$ est de $11,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [2]. Le coefficient d'expansion ou rapport de Pilling et Bedworth, égal au rapport du volume molaire de l'oxyde sur celui du métal vaut donc 0,81. Un rapport inférieur à 1 est en général associé à un caractère non protecteur de la couche d'oxyde.

Les études de conductivité électrique de la magnésie [4-6] ont montré que cet oxyde est un conducteur ionique et électronique. L'importance d'un type de conduction par rapport à l'autre dépend des conditions de température, de pression partielle d'oxygène, de la nature et du taux d'impuretés dans le cristal.

Dans le cadre de pressions compris entre 10^{-1} et 10^5 Pa, Sempolinsky et Kingery [7] ont montré que les défauts prédominants de la magnésie sont des lacunes de magnésium

doublement ionisées et des trous d'électrons. L'équation de formation de ces défauts s'écrit, en utilisant la notation de Kröger :



1.1.3. Etude bibliographique

La réaction du magnésium avec l'oxygène à des températures comprises entre 500 et 600°C a donné lieu à de nombreux travaux [8-11]. Dans la plupart des études concernant le magnésium, des plaquettes de métal ont été utilisées. Dans la suite de ce chapitre, nous signalerons donc la forme des échantillons uniquement s'il ne s'agit pas de plaquettes.

Gregg et Jepson [8] ont suivi par thermogravimétrie l'oxydation du magnésium entre 350 et 650°C. Une courbe isotherme de prise de masse obtenue à 525°C est représentée sur la figure I.3.

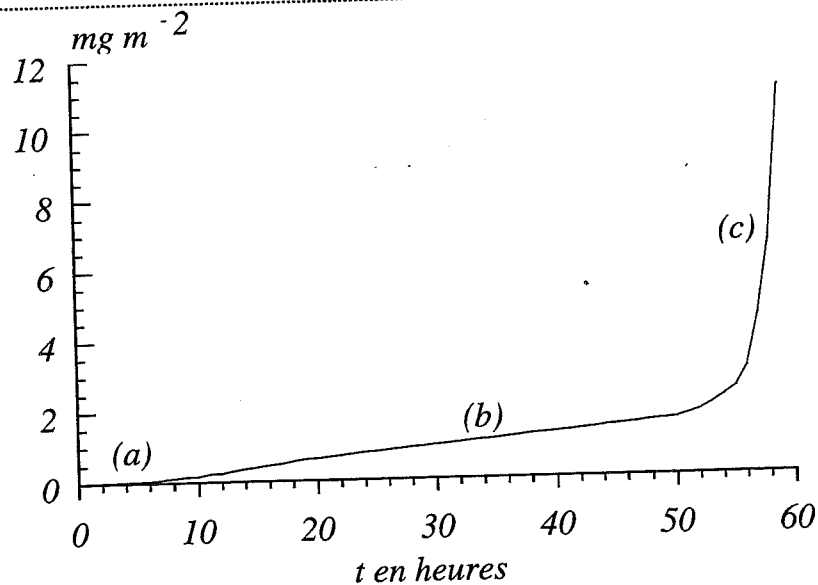


Figure I.3 : courbe de prise de masse isotherme ($T = 525^{\circ}C$) obtenue par [8] où :
 (a) est la période d'induction
 (b) est le premier régime linéaire
 (c) est le second régime linéaire.

Les courbes de prise de masse obtenues présentent une période d'induction suivie de deux stades linéaires, la pente du second régime linéaire étant plus forte que celle du premier.

L'allure de ces courbes a été confirmée par d'autres auteurs [9-10]. En revanche, d'après Mikhail et Gouda [11], après le premier stade linéaire, la vitesse d'oxydation décroît avec le temps.

La période d'induction est très variable selon les études, ce qui s'explique très probablement par des différences dans la préparation des échantillons avant essai.

Il semblerait, à la vue des courbes de prise de masse obtenues, que la période d'induction prenne fin pour une valeur d'avancement qui est la même pour tous les échantillons d'une même étude.

L'existence de trois parties distinctes composant les courbes de prise de masse a été interprétée de la même manière par tous les auteurs [8-11]. Nous donnons ici l'interprétation la plus détaillée due à Gregg et Jepson [8].

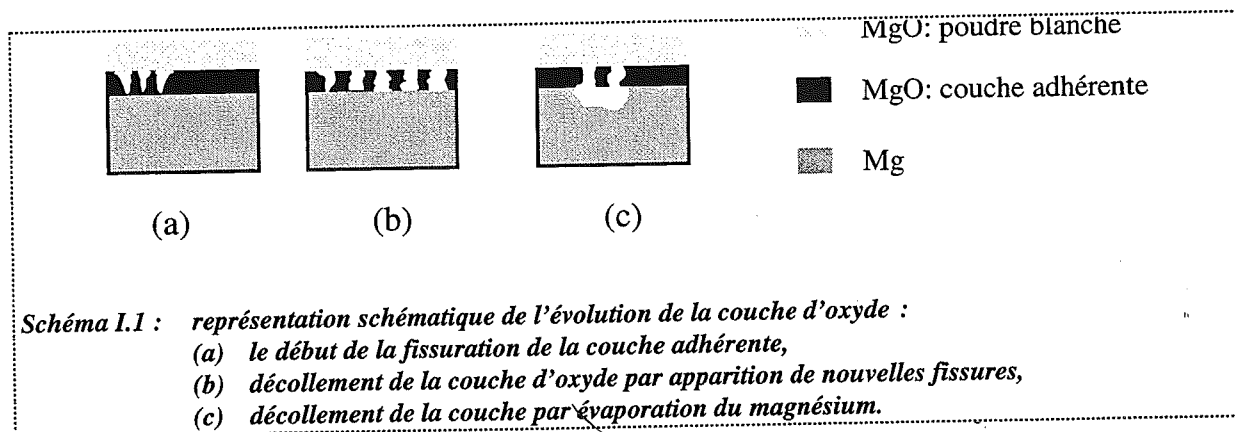
D'après ces auteurs, en début de transformation, la couche d'oxyde blanc présente à la surface des échantillons est protectrice. Quand cette couche atteint une épaisseur critique, elle se fissure, ce qui met fin à la période d'induction.

Le premier régime linéaire correspondant alors à un état stationnaire durant lequel les vitesses de croissance et de fissuration de la couche sont égales.

Le passage du premier au second stade linéaire s'accompagne d'une modification du produit formé : il se forme alors une nouvelle couche de couleur chamois et qui semble adhérer au métal.

Le second régime linéaire débute avec la fissuration de cette couche adhérente (schéma I.1 (a)). La surface du métal est alors directement exposée au gaz. La suite de l'oxydation est due soit à l'apparition aléatoire de nouvelles fissures dans la couche adhérente (schéma I.1 (b)), soit à l'évaporation du magnésium à travers les premières fissures formées (schéma I.1 (c)).

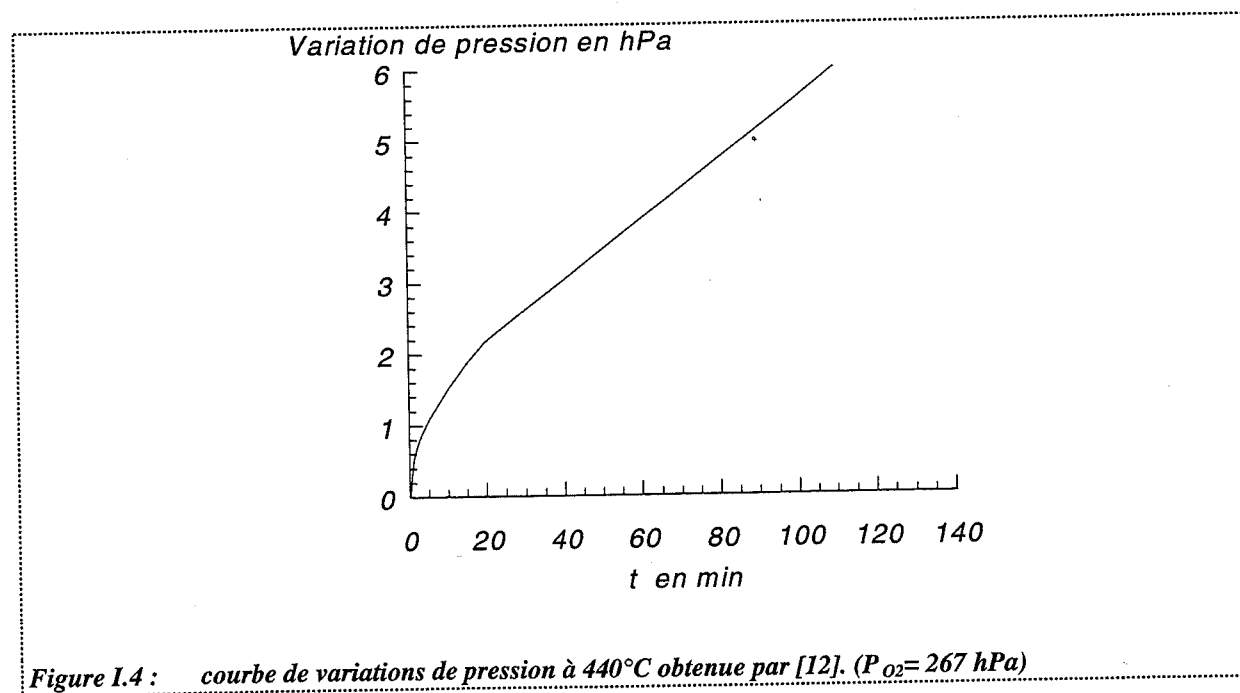
Dans le second cas, il se créerait une cavité sous la couche adhérente ; ce qui expliquerait que cette dernière se détache dès le début du second régime linéaire comme cela a été observé expérimentalement.



L'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation a également été étudiée [12-13].

En 1963, Caillet [12] a suivi, par méthode manométrique, l'oxydation de poudre de magnésium entre 400 et 450°C.

Dans ce domaine de température, le métal s'oxyde selon une loi paralinéaire : la courbe cinétique présente une partie initiale parabolique, et prolongée par une droite (figure I.4).



Le degré d'avancement atteint en fin d'expérience restant petit devant 1, les aires des interfaces oxyde-gaz et oxyde-métal restent pratiquement constantes. Aussi, ces travaux n'apportent pas d'informations sur l'évolution des zones réactionnelles mises en jeu au cours de la transformation.

Seule la partie linéaire des courbes a donné lieu à une interprétation. Les courbes cinétiques obtenues pour des pressions de 26, 66, 80, 160, 267 et 533 hPa montrent que la vitesse croît avec la pression et ont permis d'établir la relation suivante :

$$v = \frac{aP_{O_2}}{1 + bP_{O_2}} \quad [I.2]$$

où : v désigne la vitesse de régime linéaire

a, b sont deux paramètres ajustés avec les valeurs de vitesse expérimentales.

En constatant que cette relation présente une grande similitude avec la quantité d'oxygène adsorbée par un solide suivant l'isotherme de Langmuir, Caillet a conclu que la vitesse d'adsorption est directement liée à la quantité d'oxygène adsorbée lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint.

Sarrazin et Besson [13] ont également étudié l'oxydation de poudre de magnésium. Ils ont suivi par analyse thermogravimétrique la cinétique de réaction dans un domaine de température variant de 348°C à 454°C. Les courbes de prise de masse, représentées figure I.5, présentent une première partie où la vitesse décroît avec le temps (détectable uniquement en manométrie et donc non visible sur la figure), suivie de deux stades linéaires. La fin du premier stade linéaire correspond à une certaine épaisseur de couche ; ce qui se traduit par une transition entre les deux régimes à un degré d'avancement fixé. Cette épaisseur critique est atteinte d'autant plus vite que la température est élevée, ce qui explique qu'au-delà de 454°C, le premier stade linéaire est trop court pour pouvoir être observé.

L'influence de la pression d'oxygène sur les deux stades linéaires a été étudiée à 420°C dans des domaines de pression variant de 20 à 430 hPa.

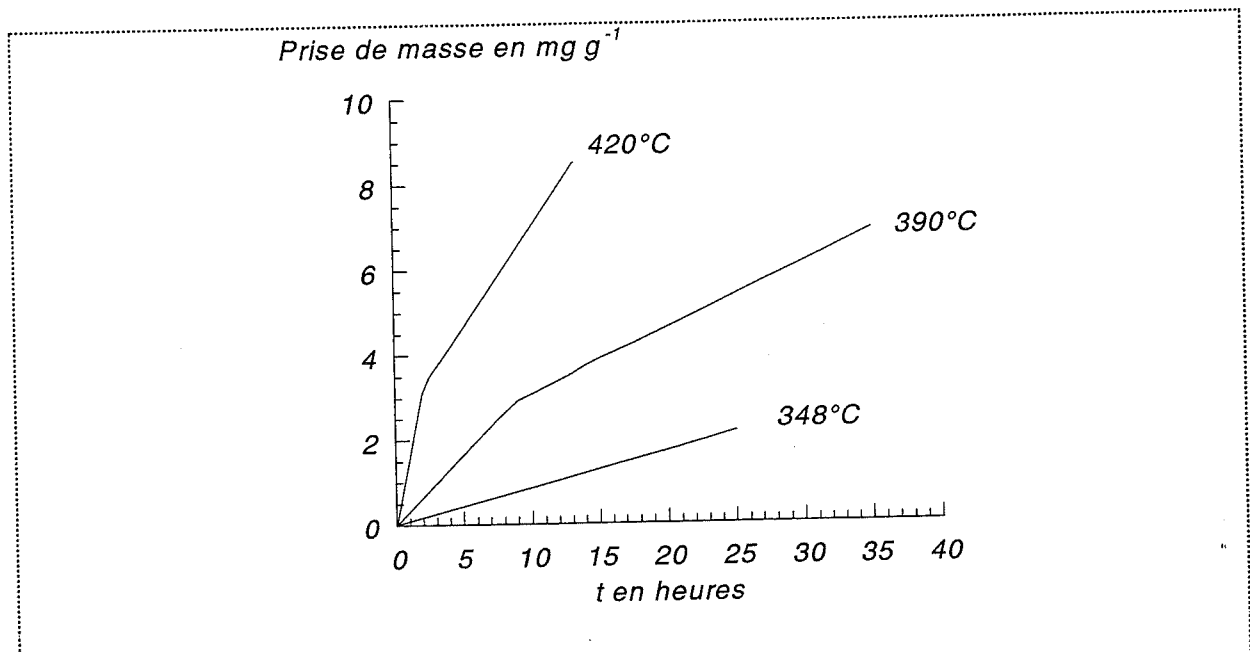


Figure I.5 : courbes de prises de masse isothermes isobares ($P_{O_2} = 263 \text{ hPa}$) obtenues par [13]. Influence de la température.

La constante k_1 caractérisant le premier stade linéaire peut se mettre sous la forme :

$$k_1 = k_1^0 \frac{a_1 \sqrt{P}}{1 + b\sqrt{P}} \quad [I.3]$$

D'après les auteurs, la cinétique du premier stade linéaire est régie par une réaction d'interface entre molécules d'oxygène adsorbées et métal. En effet, en supposant que la cinétique d'adsorption est suffisamment rapide pour que l'équilibre d'adsorption soit réalisé, et que la réaction d'oxydation est du premier ordre par rapport à la concentration en atomes d'oxygène adsorbés, la constante k_1 sera de la forme :

$$k_1 = k_1^0 \theta_\infty \quad [I.4]$$

où : θ_∞ désigne la fraction de sites couverts par les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du métal.

A l'équilibre et en supposant l'adsorption dissociative, θ_∞ est égale à :

$$\theta_{\infty} = \frac{a_1 \sqrt{P}}{1 + b_1 \sqrt{P}} \quad [I.5]$$

En remplaçant θ_{∞} par son expression dans [1.4], nous retrouvons [I.3].

Cette interprétation de la dépendance de la vitesse du premier stade linéaire vis-à-vis de la pression est similaire à celle donnée par Caillet, si ce n'est que ce dernier a supposé l'adsorption non dissociative.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux de Caillet [12] et Sarrazin [13] avec les deux expressions de vitesse [I.2] et [I.3], afin de déterminer si l'une est meilleure que l'autre. Les coefficients de corrélation obtenus entre les vitesses expérimentales des deux études et les deux lois de vitesse proposées sont indiquées dans le tableau I.1. Ces coefficients ayant des valeurs voisines, nous ne pouvons donc pas éliminer un modèle au profit de l'autre.

Résultats	Caillet [12]	Sarrazin et Besson [13]
Modèle Caillet : $v = \frac{aP}{1 + bP}$	0,999	0,980
Sarrazin et Besson : $v = v^* \frac{a_1 \sqrt{P}}{1 + b_1 \sqrt{P}}$	0,988	0,997

Tableau I.1 : coefficients corrélation entre les vitesses expérimentales et les lois proposées d'après [12] et [13].

En ce qui concerne le stade initial précédant ce premier régime linéaire, Sarrazin et Besson l'expliquent par une cinétique mixte non stationnaire d'adsorption et de réaction d'interface.

La constante k_2 caractérisant le second régime linéaire semble, quant à elle, indépendante de la pression d'oxygène. Sarrazin et Besson considèrent que lors de cette seconde partie, la

couche d'oxyde est devenue protectrice c'est à dire qu'il n'y a plus de contact direct entre le gaz et le métal.

Cette interprétation contredit l'ensemble des études précédemment citées où la couche d'oxyde est d'abord protectrice puis se fissure sous l'effet de contraintes mécaniques. Nous verrons plus tard (Chapitre III) que la loi [I.3] reste valable si l'adsorption se passe à la surface de la couche d'oxyde.

D'après les auteurs, la cinétique de la seconde partie linéaire est régie par une diffusion ionique à travers une couche d'épaisseur constante, les ions diffusant étant les cations Mg^{2+} .

Si tel est le cas, la vitesse devrait être proportionnelle à la pression d'oxygène à la puissance 1/6 (Chapitre III). La faible puissance de la pression peut expliquer que les auteurs n'observent pas de dépendance de la constante k_2 vis-à-vis de la pression.

Ces auteurs ont noté, enfin, que pour des pressions d'oxygène inférieures à 20 hPa, les réactions sont systématiquement accélérées, ce qu'ils ont attribué à des surtempératures. Ces observations paraissent surprenantes : nous nous attendions, en effet, à observer des surtempératures à fortes pressions d'oxygène où la réaction est la plus rapide.

☛ Réaction en phase gaz :

Au cours de cette partie, la possibilité d'une réaction en phase gaz entre le magnésium et l'oxygène est évoquée.

Turkdogan, Grieveson et Darken [14] ont proposé un modèle décrivant l'oxydation en phase gaz d'un métal. Nous allons décrire ce modèle en l'appliquant au cas du magnésium.

Lorsque la réaction d'oxydation se produit en phase gaz, le magnésium vapeur réagit avec l'oxygène à une faible distance de la surface du métal pour former un « brouillard » de magnésie solide (figure I.6).

La vitesse de vaporisation du métal ainsi que la localisation de la formation de l'oxyde dépendent de la pression partielle d'oxygène.

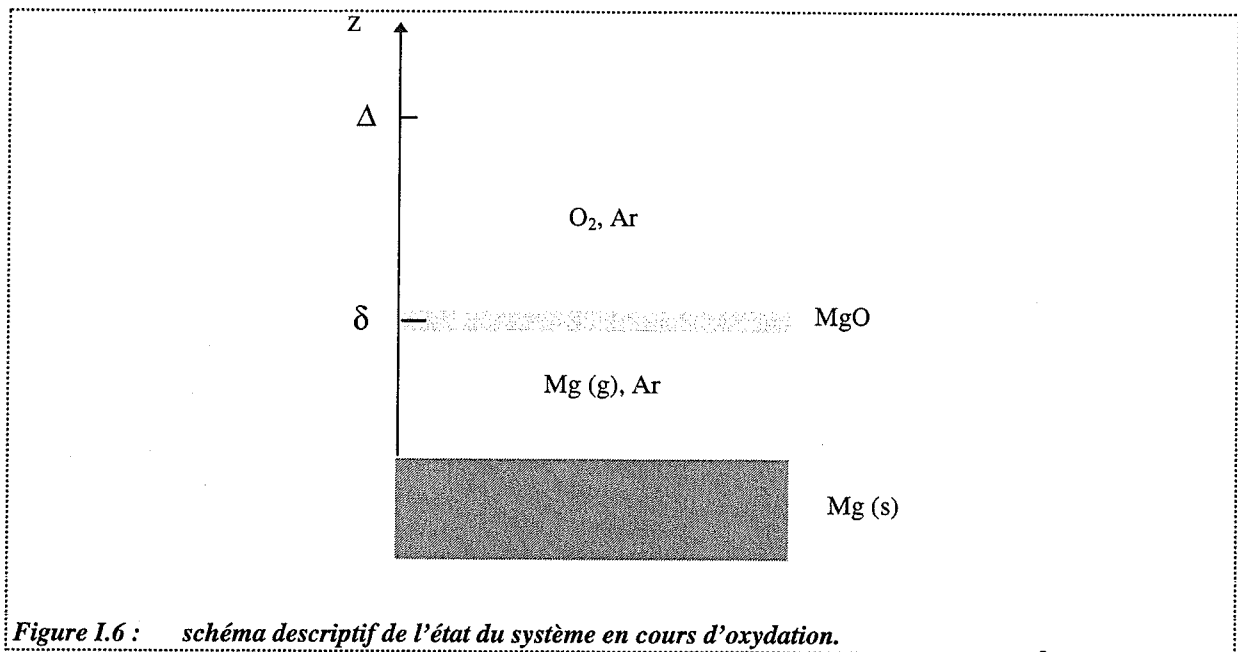


Figure 1.6 : schéma descriptif de l'état du système en cours d'oxydation.

En supposant que le système est dans un état stationnaire, que l'écoulement des gaz est laminaire et qu'à une certaine distance Δ qui ne dépend pas de la valeur de la pression d'oxygène fixée, la pression d'oxygène est constante, les flux de gaz J_{O_2} et de métal J_{Mg} vont être égaux à :

$$J_{Mg} = \frac{D_{Mg}}{\delta RT} (P_{Mg}(\delta) - P_{Mg}(0)) \quad [I.6]$$

$$J_{O_2} = \frac{D_{O_2}}{(\delta - \Delta)RT} (P_{O_2}(\delta) - P_{O_2}(\Delta)) \quad [I.7]$$

où : D_{Mg} et D_{O_2} désignent les coefficients de diffusion du magnésium et de l'oxygène
 $P_{Mg}(z)$ et $P_{O_2}(z)$ désignent les pressions de magnésium et d'oxygène à la cote z .

$P_{Mg}(\delta)$ et $P_{O_2}(\delta)$ étant beaucoup plus petits que $P_{Mg}(0)$ et $P_{O_2}(\Delta)$, ces termes peuvent être négligés dans les équations [I.6] et [I.7]. De même, la distance δ peut être négligée par rapport à la distance Δ dans l'équation [I.7].

La réaction d'oxydation se déroule à la distance δ où les deux réactants sont consommés. Le flux de magnésium doit être le double du flux d'oxygène :

$$J_{\text{Mg}} = -2 J_{\text{O}_2} \quad [\text{I.8}]$$

$$\frac{D_{\text{M}}}{\delta} \frac{P_{\text{M}}(0)}{RT} = 2 \frac{D_{\text{O}_2}}{\Delta RT} P_{\text{O}_2} \quad [\text{I.9}]$$

Nous pouvons ainsi constater que le flux de magnésium croît linéairement avec la pression d'oxygène et que plus la pression d'oxygène est élevée, plus la réaction a lieu près de la surface du métal puisque δ diminue et que nous avons supposé D indépendant de la pression d'oxygène fixée loin du front réactionnel.

La vitesse de production de magnésie en mole par unité de surface d'évaporation sera d'après ce modèle :

$$v = \frac{D_{\text{O}_2}}{\Delta RT} P_{\text{O}_2} \quad [\text{I.10}]$$

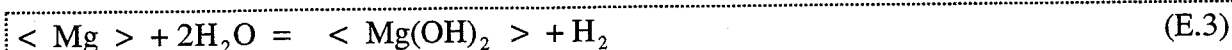
L'équation [I.10] montre que, dans le cas d'une réaction en phase gaz, la vitesse est proportionnelle à la pression.

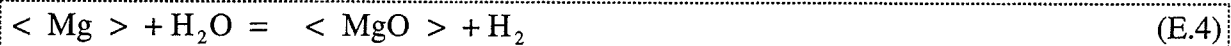
Une valeur critique de pression d'oxygène a été mise en évidence expérimentalement : en deçà de cette valeur, la réaction se passe en phase gaz et au-delà de cette valeur, la réaction a lieu à la surface du métal entre l'oxygène et le métal à l'état solide.

1.2. Système (Mg, H₂O)

1.2.1. Etude thermodynamique

Le magnésium peut réagir avec la vapeur d'eau pour donner du dihydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ ou de la magnésie selon les réactions suivantes :





Les variations d'enthalpies libres standard des réactions (E.3) et (E.4) sont données par les relations :

$$\Delta G_3(T) = \Delta G_3^0(T) + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

$$\Delta G_4(T) = \Delta G_4^0(T) + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

La figure I.7 représente les domaines de stabilité du magnésium, de l'oxyde et de l'hydroxyde de magnésium à 427°C. Cette figure montre que la magnésie est thermodynamiquement stable dès que la pression partielle de vapeur d'eau est inférieure à $2.79 \cdot 10^5$ Pa, pour des pressions d'hydrogène inférieures ou égales à la pression atmosphérique.

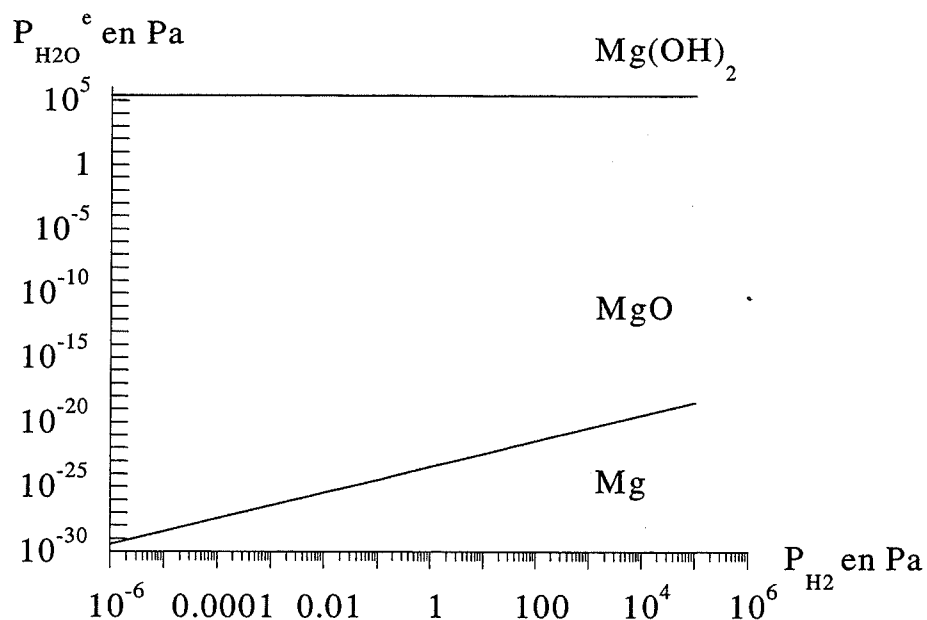


Figure I.7 : diagramme de stabilité thermodynamique du magnésium, de l'oxyde de magnésium et de l'hydroxyde de magnésium.

1.2.2. Etude bibliographique

Darras [15] a étudié par analyse thermogravimétrique les cinétiques de réaction du magnésium avec diverses atmosphères saturées en vapeur d'eau entre 350 et 600°C.

Il s'est intéressé notamment à la transformation du magnésium sous balayage d'argon humide, durant laquelle seule la magnésite se forme. Les courbes de prise de masse obtenues sont linéaires (figure I.8).

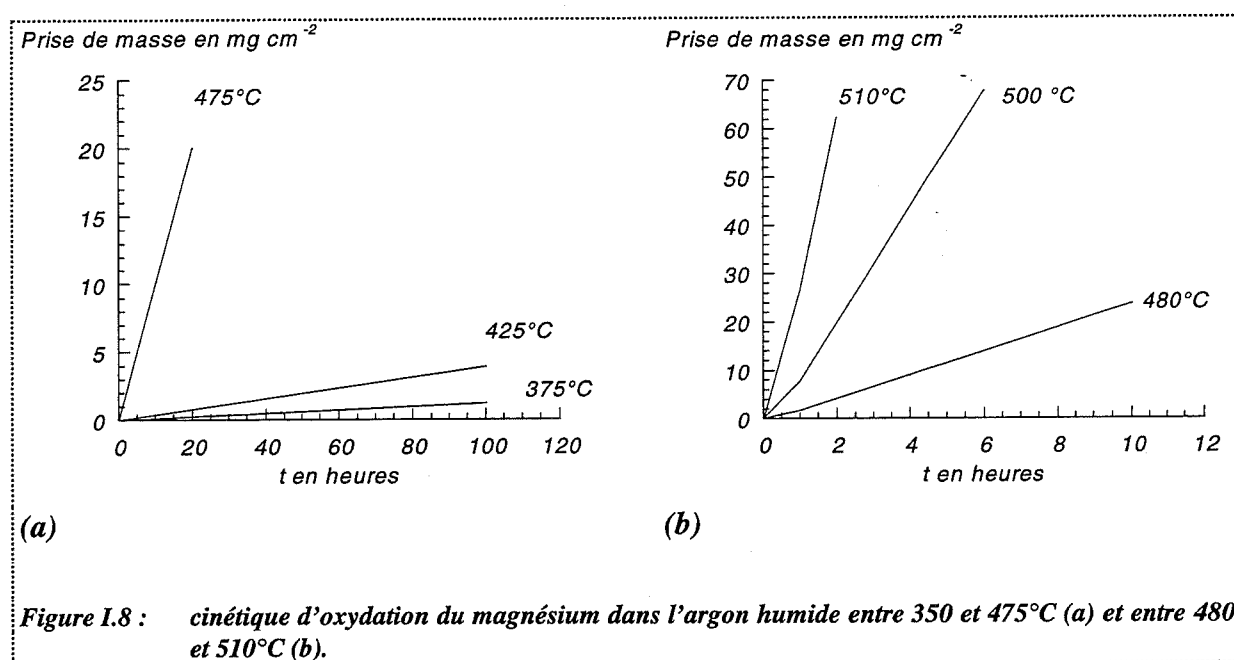


Figure I.8 : cinétique d'oxydation du magnésium dans l'argon humide entre 350 et 475°C (a) et entre 480 et 510°C (b).

Dans les intervalles 350 à 450°C et 475 à 510°C, deux énergies d'activation apparentes sont obtenues : 20 et 115 kcal.mol^{-1} .

L'auteur précise que la morphologie et la couleur de l'oxyde formé sont très différentes d'un domaine de température à l'autre. Aux températures les plus faibles, il observe une couche d'oxyde très mince adhérente au métal et recouverte d'une couche poreuse blanche.

Dès 465°C, la couche poreuse passe du blanc à une couleur chamois et l'épaisseur du film protecteur diminue. A 510°C, ce film protecteur disparaît et de petits cristaux de magnésite apparaissent.

L'apparition de ces cristaux et l'augmentation de la vitesse d'oxydation à partir de 475°C a été attribuée au phénomène de vaporisation du magnésium, qui est accru à partir de cette température. La réaction superficielle céderait ainsi progressivement la place à une réaction en phase vapeur à mesure que la température augmente.

Remarque : dans le cas de l'oxydation par la vapeur d'eau, la morphologie de l'oxyde obtenu semble fixée par les conditions de température d'essai alors qu'avec l'oxygène, la morphologie de l'oxyde est liée à l'évolution de la couche au cours du temps.

L'influence de la pression de vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation a été étudiée en détails par Svec et Gibbs [16] dans l'intervalle 425-475°C. Par analyse des produits formés, ces auteurs ont confirmé que seule la magnésite se forme et que la cinétique suit une loi linéaire.

Les auteurs ont observé que pour des températures inférieures à 500°C et des pressions de vapeur d'eau variant de 40,78 à 267,1 hPa, la vitesse varie linéairement avec la pression. A plus haute température et dans la même gamme de pression, les variations de la vitesse avec la pression présentent un minimum (figure I.9).

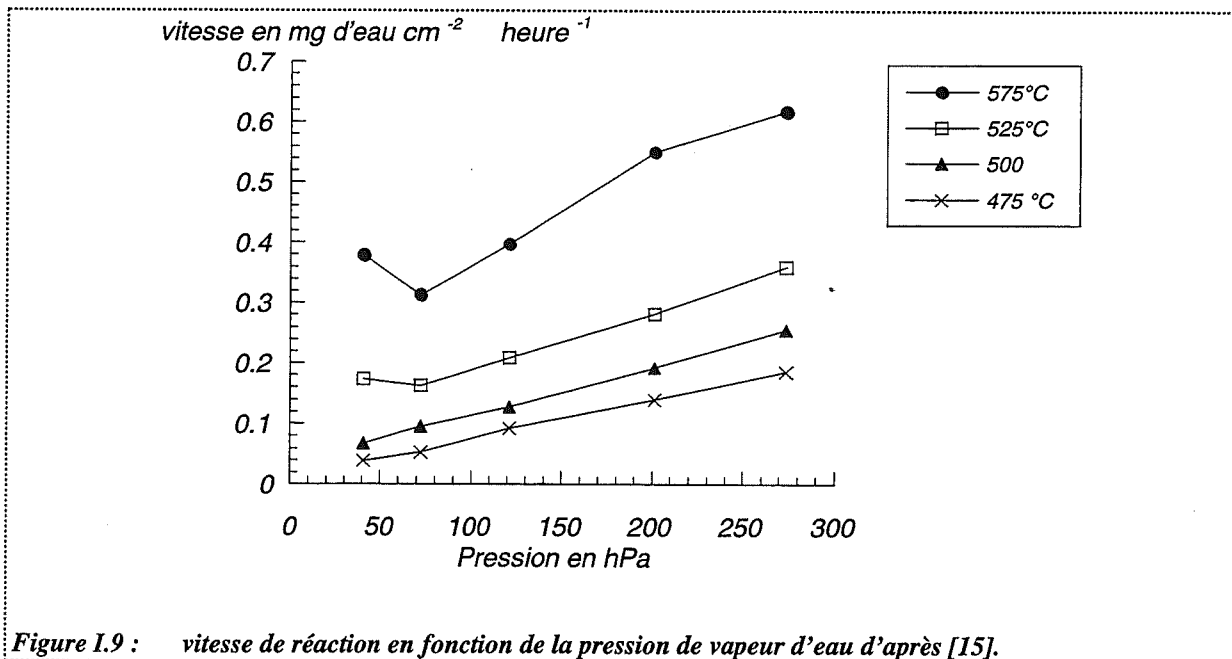


Figure I.9 : vitesse de réaction en fonction de la pression de vapeur d'eau d'après [15].

Selon ces auteurs, les mécanismes de la réaction dépendent des conditions de température et de pression.

Entre 425 et 500°C, la réaction a lieu à la surface du métal. La vapeur d'eau diffuse à travers la couche d'oxyde poreuse et réagit à l'interface métal-oxyde. Dans ce cas, la vitesse varie linéairement avec la pression, la cinétique serait régie par la réaction d'interface. Comme dans le cas de l'oxydation par l'oxygène, il serait possible d'envisager un autre mécanisme mettant en jeu la diffusion des réactifs par l'intermédiaire des défauts ponctuels de l'oxyde. Ceci pourrait conduire à des étapes limitantes, différentes de la réaction métal-gaz, pour lesquelles la vitesse serait proportionnelle à la pression de vapeur d'eau.

Entre 500 et 575°C et pour des pressions de vapeur d'eau suffisamment élevées, la réaction a lieu dans les fissures de la couche d'oxyde principalement en phase vapeur. La vitesse de vaporisation du magnésium est si importante que la majorité des molécules d'eau réagit avant d'avoir atteint l'interface métal-oxyde. Nous retrouvons ici les résultats de Darras [15].

Enfin pour de faibles pressions d'eau, la réaction est plus rapide et a lieu en phase vapeur.

La réaction superficielle cède ainsi progressivement la place à une réaction en phase vapeur à mesure que la température augmente ou que la pression de vapeur d'eau diminue.

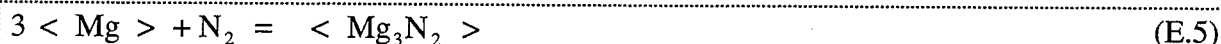
Ces travaux peuvent également nous permettre de proposer une seconde interprétation au fait que l'oxydation sous une pression partielle d'oxygène de 20 hPa soit plus rapide qu'à des pressions supérieures [13]. En diminuant la pression d'oxygène, Sarrazin et Besson sont peut-être passés du domaine où la réaction est superficielle à celui où l'oxydation se déroule en phase gazeuse.

Remarque : en présence des deux gaz, oxygène et vapeur d'eau, l'oxydation du magnésium obéit également à une loi linéaire [8-9]. Murgulesco et Cismaru [10] ont montré que la présence d'eau accélère très notablement la formation de magnésie. La vapeur d'eau écourte la période d'induction, atténuant donc l'influence de la technique de préparation des échantillons.

1.3. Système (Mg, N₂, H₂O)

1.3.1. Etude thermodynamique

En présence de vapeur d'eau et d'azote, le magnésium peut donner de l'oxyde de magnésium selon (E.5), de l'hydroxyde selon (E.6) et du nitrure de magnésium selon la réaction suivante :



Le nitrure de magnésium se décompose très rapidement en présence d'eau. Son hydrolyse conduit à la formation de magnésie et à un dégagement d'ammoniac :



Les variations d'enthalpies libres associées à (E.5) et (E.6) sont données par les expressions :

$$\Delta G_5(T) = \Delta G_5^0(T) - RT \ln P_{\text{N}_2}$$

$$\Delta G_6(T) = \Delta G_6^0(T) + RT \ln \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^3}$$

La variance du système est de 2.

Dans le paragraphe 1.2.1., nous avons vu que si nous considérons le système (Mg, H₂O), le constituant stable est la magnésie pour des températures comprises entre 300 et 600°C si la pression partielle de vapeur d'eau est inférieure à $2.79 \cdot 10^5$ Pa (pour toute pression d'hydrogène inférieure ou égale à la pression atmosphérique).

Si nous considérons le système (Mg, N₂), le nitrure de magnésium est stable pour des pressions d'azote très faibles, supérieures à 10^{-10} Pa pour des températures variant de 300 à 600°C).

De plus dans le même domaine de températures et pour des pressions d'ammoniac inférieures ou égales à la pression atmosphérique, l'oxyde est stable par rapport au nitrure pour des pressions de vapeur d'eau très faibles (supérieures à 10^{-9} Pa).

Par conséquent entre 300 et 600°C, pour des pressions partielles de vapeur d'eau inférieures à $2.79 \cdot 10^5$ Pa, et pour toutes les pressions de H_2 et NH_3 , inférieures ou égales à la pression atmosphérique, la phase stable du système (Mg, N_2 , H_2O) sera la magnésie.

1.3.2. Etude bibliographique

La réaction du magnésium avec l'azote seul a donné lieu à peu d'études [17-18], les recherches étant plutôt centrées sur la transformation sous air. Néanmoins, il est intéressant de noter que le magnésium réagit avec l'azote pour donner du nitrure.

La cinétique d'oxydation du magnésium sous un mélange azote-vapeur d'eau a été étudiée par Darras [15]. Les courbes de prise de masse obtenues au cours de cette étude présentent une période d'induction suivie d'un régime linéaire dans l'intervalle 400-500°C ou accéléré entre 525 et 575°C.

Jusqu'à 450°C, la cinétique d'oxydation dans l'azote humide est analogue à celle observée dans les mêmes conditions sous un balayage d'argon humide, la pression partielle de vapeur d'eau étant la même. Au-delà de 500°C, la transformation sous azote humide devient plus rapide.

Ainsi, Darras montre que pour des températures inférieures à 450°C, la réaction avec la vapeur d'eau est prépondérante. En revanche au-delà de 500°C, l'action de l'azote n'est plus négligeable.

La présence de nitrure n'a jamais pu être détectée ; cependant, le fait que l'oxyde formé, blanc jusqu'à 475°C, devienne jaune verdâtre le conduit à penser que le nitrure se forme de manière transitoire et est instantanément hydrolysé par la vapeur d'eau.

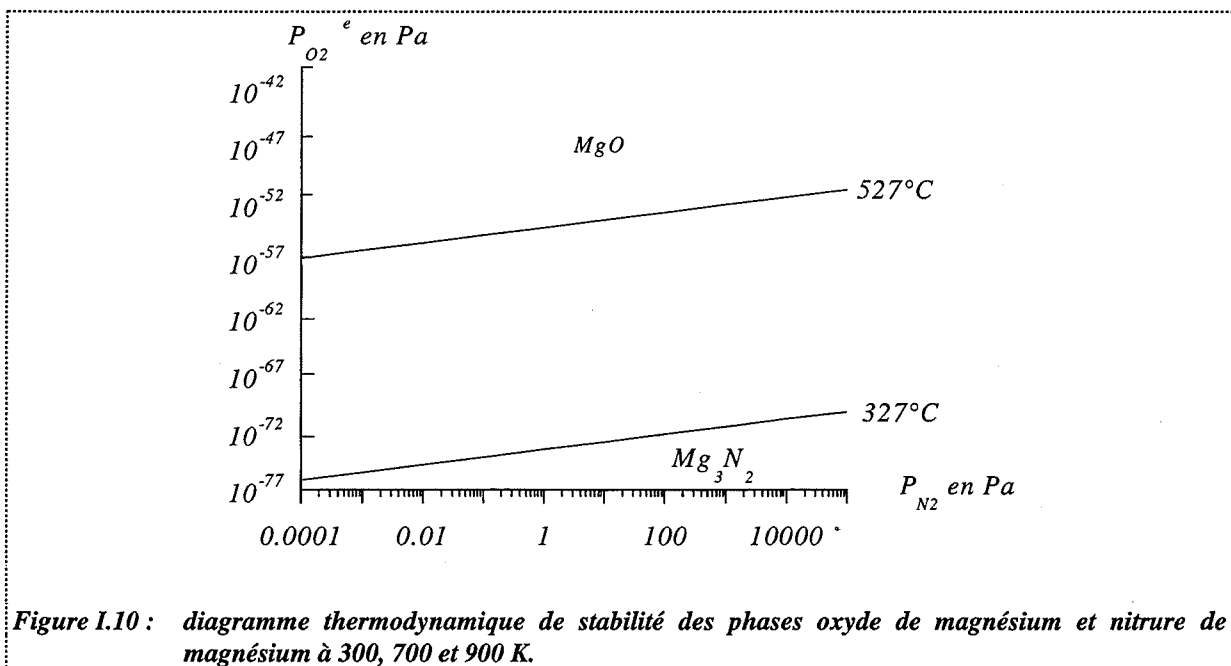
1.4. Transformation avec l'air synthétique sec et humide

1.4.1. Etude thermodynamique

1.4.1.1. Système (Mg, O₂, N₂)

En présence d'air, le magnésium peut donner de la magnésie selon (E.1) ou du nitrure de magnésium selon (E.5).

La figure I.10 représente les domaines de stabilité thermodynamique des phases MgO et Mg₃N₂ à 327 et 527°C. Cette figure indique que pour une pression d'oxygène supérieure à 10⁻⁵² Pa et quelle que soit la valeur de la pression d'azote jusqu'à la pression atmosphérique, l'oxyde de magnésium est la phase stable.



1.4.1.2. Système (Mg, O₂, N₂, H₂O)

Pour réaliser l'étude thermodynamique du système (Mg, O₂, N₂, H₂O), nous devons tenir compte des réactions (E.1) et (E.3) à (E.6) définies dans les paragraphes précédents.

L'étude thermodynamique du système (Mg, N₂, H₂O) a montré que pour des températures variant de 300 à 600°C et des pressions de vapeur d'eau inférieures à 2.79 10⁵ Pa, la phase stable du système est la magnésie (cf. paragraphe 1.3.1.) (quelles que soient les pressions de H₂ et NH₃ inférieures ou égales à la pression atmosphérique).

De plus, si nous considérons le système (Mg, O₂), la magnésie est stable pour des pressions d'oxygène très faibles (supérieures à 10⁻⁵⁰ Pa).

Par conséquent pour des températures de 300 à 600°C et des pressions partielles de vapeur d'eau inférieures à 2.79 10⁵ Pa et des pressions d'oxygène supérieures à 10⁻⁶ Pa, ce qui correspond au domaine expérimental de la bibliographie citée dans la suite, la magnésie sera la phase stable du système (Mg, O₂, N₂, H₂O).

1.4.2. Etude bibliographique

La réaction avec l'air présente des caractères communs avec la réaction sous oxygène. En particulier aux températures supérieures à 300°C, les courbes de prise de masse obtenues comportent deux stades linéaires comme c'est parfois le cas sous oxygène [8-19].

D'après Terem [19] dans l'intervalle 400-530°C, la vitesse d'oxydation dans l'air est nettement plus élevée que dans l'oxygène (triple dans le cas du magnésium en ruban oxydé à 530°C).

Les résultats obtenus concernant l'action de l'air humide n'apportent pas de renseignements complémentaires à propos des rôles respectifs de l'azote et de l'oxygène mais montrent qu'en présence d'eau, l'oxydation est plus rapide.

Boussion, Grall et Caillat [20] ont montré que jusqu'à 350°C, le régime d'oxydation sous air humide présente les mêmes caractéristiques que dans l'air sec. Au dessus de 350°C, la vitesse d'oxydation devient plus grande en présence d'eau. Ceci semble tenir au fait que la réduction de la vapeur d'eau par le métal commence à intervenir de façon notable.

Après avoir étudié les transformations du magnésium avec les mélanges (O_2 , H_2O), (N_2 , H_2O) et (Ar , H_2O), Darras [15] s'est intéressé à l'action de l'air humide sur le magnésium. Les couches d'oxyde obtenues sont tout à fait analogues à celles obtenues sous azote humide si ce n'est que le passage d'un oxyde blanc à jaune se produit à $550^\circ C$ au lieu de $475^\circ C$.

D'après Darras, comme dans le cas de la réaction avec l'azote humide, l'action de l'azote cesse d'être négligeable à partir de $550^\circ C$. A partir de cette température, le nitrure doit se former de manière transitoire avant de réagir avec la vapeur d'eau ou l'oxygène pour donner de la magnésie.

D'un point de vue cinétique, il est difficile de déterminer les rôles respectifs de chacun des gaz : les cinétiques obtenues sous air et sous oxygène ne peuvent être comparées, la pression partielle d'oxygène n'étant pas la même dans les deux atmosphères gazeuses. De même, il n'est pas possible de comparer les cinétiques d'oxydation sous air et sous azote.

Dupré et Streiff [21] ont suivi la transformation de magnésium sous air à plus haute température ($585^\circ C$).

D'après ces auteurs, cette transformation présente une cinétique très irrégulière : des périodes de croissance lentes et rapides se succèdent de façon aléatoire (figure I.11), ce qui entraîne une très mauvaise reproductibilité.

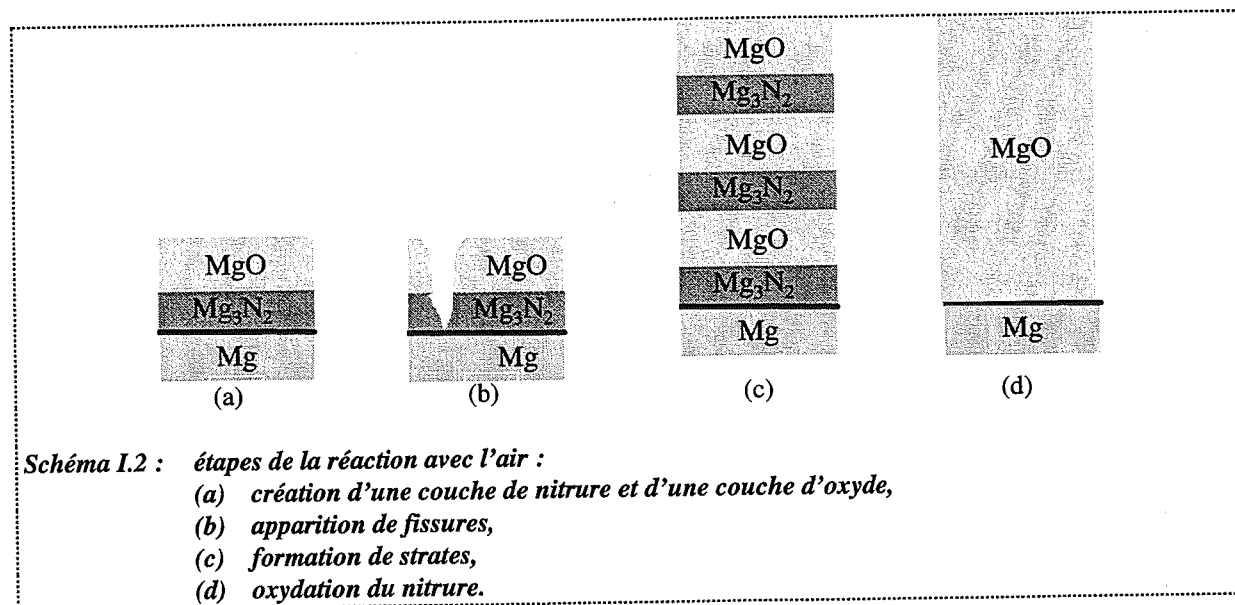
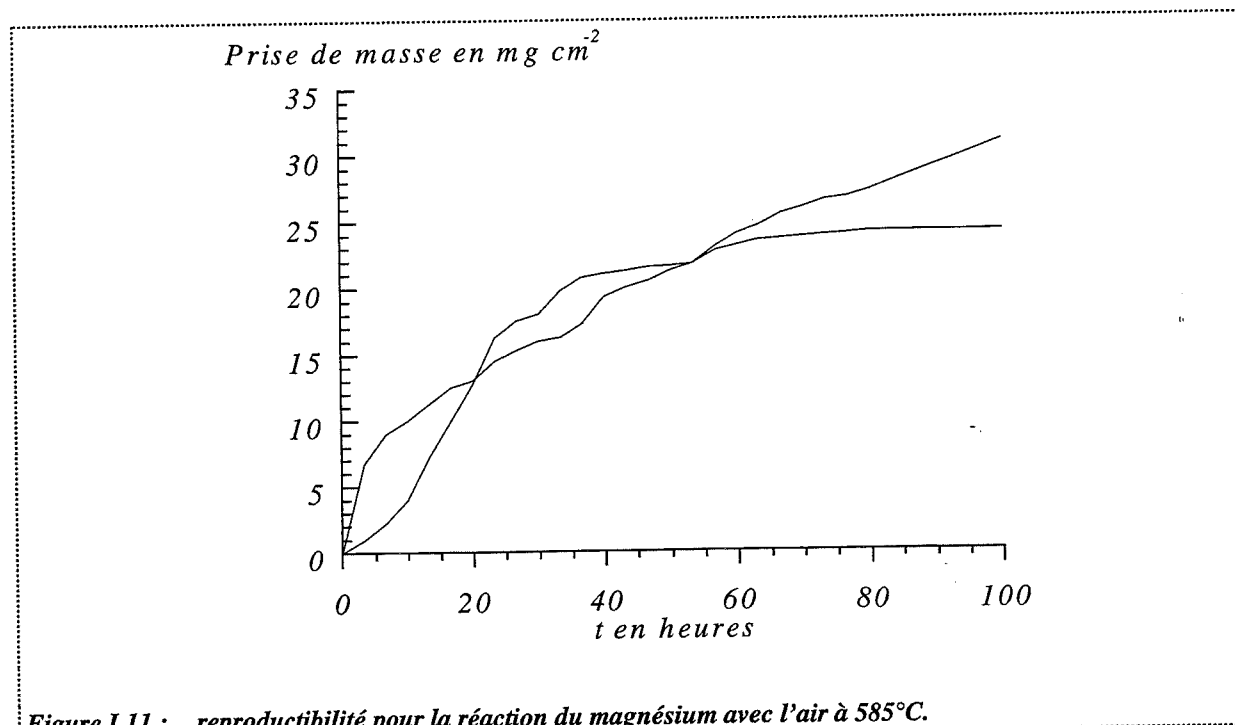
Nous ne retrouvons pas ici de régimes linéaires ; ce qui peut provenir, à notre avis, de la température d'étude supérieure à celle des études précédentes.

A cette température, les auteurs ont constaté les trois réactions simultanées : l'oxydation du magnésium, sa nitruration et l'oxydation du nitrure formé.

Ils se forme d'abord une couche de nitrure côté métal et une couche d'oxyde côté gaz (schéma I.2 (a)).

Suite à l'apparition de fissures dans ces couches (schéma I.2 (b)), le métal est à nouveau en contact direct avec l'air. La reprise rapide de l'oxydation et de la nitruration conduit à la

formation de deux nouvelles couches de composés. Ainsi, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, Dupré et Streiff observent la formation de strates d'oxyde et de nitrure (schéma I.2 (c)).



Les auteurs suggèrent aussi la possibilité de la sublimation du magnésium à travers les fissures dans les couches formées, et d'une réaction en phase vapeur.

A la fin de la transformation, le nitrure disparaît au profit de l'oxyde.

Les courbes isothermes de prise de masse obtenues sous air humide sont différentes. Leur allure est plus régulière. Les produits de la réaction sont également l'oxyde et le nitrure de magnésium mais ils ne sont pas disposés en strates nettement distinctes. Au contraire, ils sont répartis de façon aléatoire dans la couche de produit.

1.5. Inhibiteurs de la réaction d'oxydation

Caillat et Darras [22] ont montré qu'une inhibition efficace de l'oxydation par l'air humide pourrait être obtenue en chargeant l'air de 2 à 3 % de fluorure d'hydrogène par litre d'air. La formation d'une couche de MgF_2 à la surface protège le métal de l'attaque de l'atmosphère gazeuse. Cependant, ce composé n'est plus stable au-delà de 375°C.

Le dioxyde de carbone est également un inhibiteur de la réaction d'oxydation. Leontis et Rhines [9] ont en effet montré qu'à 550°C, la présence de 11 % de dioxyde de carbone dans l'oxygène pur inhibe complètement la réaction.

Darras [15] a montré de même qu'entre 500 et 600°C, l'oxydation sous dioxyde de carbone humide reste nettement plus faible comparée à celle obtenue sous toutes les autres atmosphères humides considérées précédemment.

La formation du carbonate de magnésium n'étant plus possible thermodynamiquement au-delà de 450°C, les auteurs expliquent cet effet inhibiteur par un phénomène d'adsorption du dioxyde de carbone en surface de solide.

Il est en effet bien connu que ce gaz se fixe sur les métaux et les oxydes.

Le dioxyde de carbone bloquerait des sites d'adsorption de la magnésie mis en jeu pour l'oxydation.

2. Transformation des alliages Al-Mg en présence d'oxygène

Etant donnés les alliages utilisés dans notre étude, cette partie est restreinte aux alliages riches en aluminium (% Mg < 15 %).

Pour chaque système considéré, nous avons effectué une étude thermodynamique en nous limitant au domaine de température où l'alliage est à l'état liquide ($T \geq 680^\circ\text{C}$) puisque cela correspond à nos conditions expérimentales. En ce qui concerne l'étude bibliographique, nous avons fait la synthèse de données sur l'oxydation de ces alliages tant à l'état solide qu'à l'état liquide, l'ensemble de ces informations nous paraissant nécessaire à la compréhension des phénomènes mis en jeu pendant la transformation des alliages.

2.1. Propriétés thermodynamiques d'alliages Al-Mg riches en aluminium

L'aluminium forme avec le magnésium des solutions solides jusqu'à une teneur en magnésium de 15 % atomique.

Bien que les alliages à faible teneur en magnésium (% Mg < 10) soient les plus couramment utilisés, leurs propriétés thermodynamiques ont été peu étudiées [23-26].

L'activité du magnésium dans l'alliage liquide a été déterminée soit par des mesures de force électromotrice de pile électrochimique, soit par mesure de pressions partielles de magnésium au dessus du bain métallique. L'ensemble de ces études révèle que l'alliage présente un très faible écart par rapport au comportement de solutions diluées idéales. Pour des alliages contenant moins de 12 % atomique en magnésium, l'activité de magnésium est donnée par la relation suivante :

$$a_{\text{Mg}} = k X_{\text{Mg}}$$

[I.11]

où : X_{Mg} représente la fraction atomique de magnésium

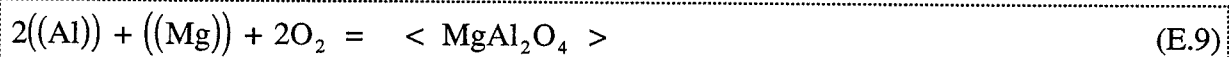
k est la constante de Henry dépendant uniquement de la température (à 700°C, la valeur de k est 0,84).

L'activité de l'aluminium a_{Al} est, quant à elle, pratiquement égale à la fraction molaire en aluminium, le coefficient d'activité de l'aluminium étant pratiquement égal à 1.

2.2. Système (Al-Mg, O₂)

2.2.1. Etude thermodynamique

En présence d'oxygène, trois phases peuvent être formées : l'alumine Al₂O₃, l'oxyde de magnésium MgO et l'aluminate de magnésium MgAl₂O₄, selon les réactions suivantes :



Les variations d'enthalpie libre associées aux réactions (E.12), (E.13) et (E.14) sont notées $\Delta G_7(T)$, $\Delta G_8(T)$ et $\Delta G_9(T)$. Elles sont égales à :

$$\Delta G_7(T) = \Delta G_7^0(T) - RT \ln a_{Mg} P_{O_2}^{1/2}$$

$$\Delta G_8(T) = \Delta G_8^0(T) - RT \ln a_{Al}^2 P_{O_2}^{3/2}$$

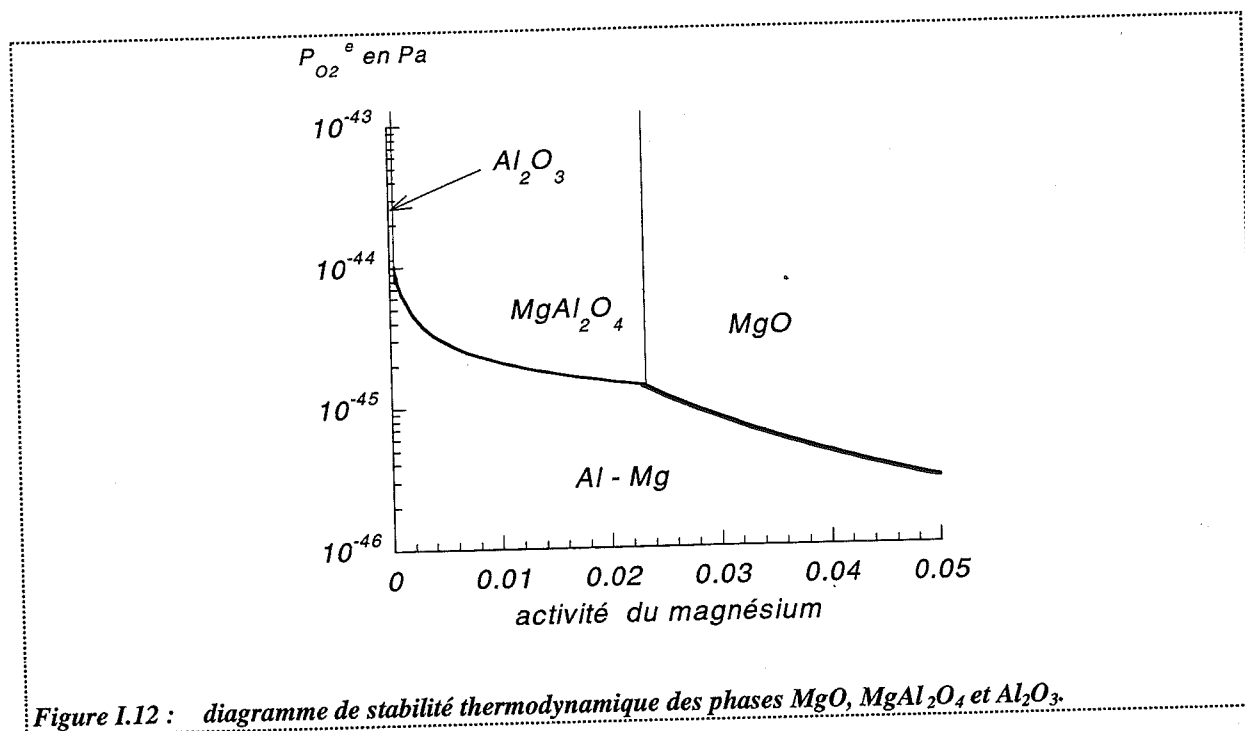
$$\Delta G_9(T) = \Delta G_9^0(T) - RT \ln a_{Mg} a_{Al}^2 P_{O_2}^2$$

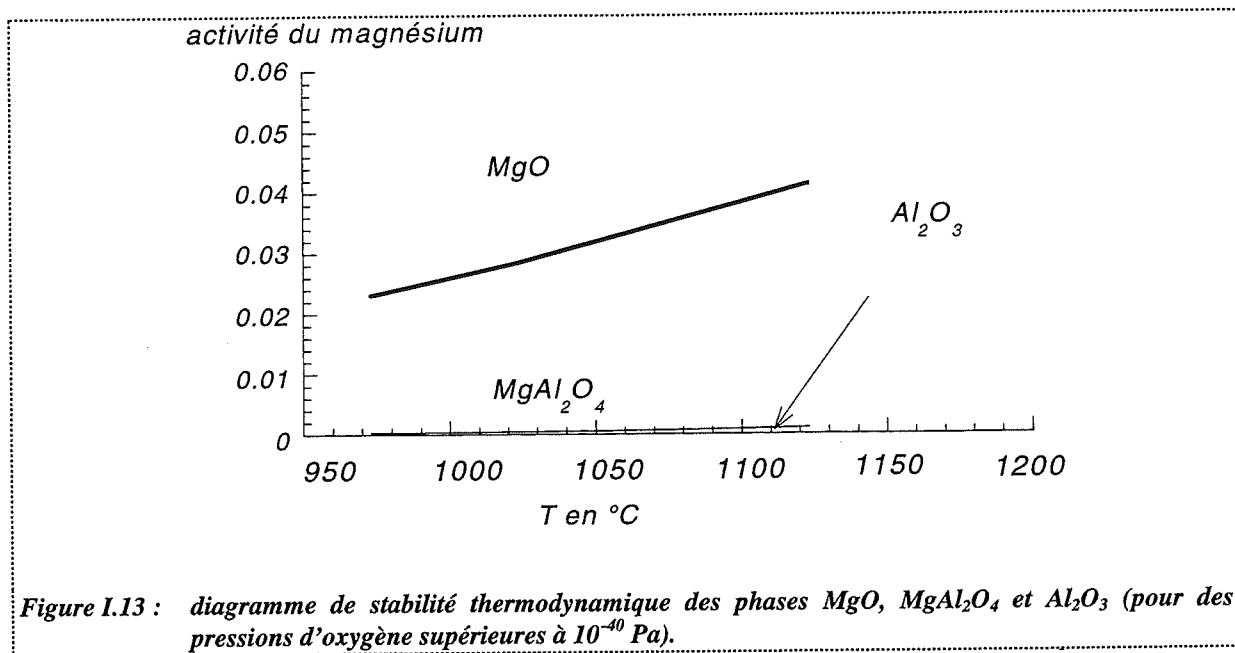
où $\Delta G_i^0(T)$ désigne l'enthalpie libre standard exprimée en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ de la réaction (E.i).

La variance de chacun des systèmes considérés est de 2. Il suffit donc de fixer deux variables intensives pour déterminer les conditions d'équilibre de l'alliage avec chacun des oxydes.

La figure I.12, qui représente les domaines de stabilité thermodynamique des oxydes et de l'alliage à 700°C , révèle que dans les conditions réelles d'oxydation les oxydes seront les phases stables. Cette figure montre également que la magnésie est la première phase stable pour une activité en magnésium supérieure à 0,023. La frontière entre les domaines de stabilité de la magnésie et du spinelle MgAl_2O_4 ainsi que celle entre les domaines de stabilité du spinelle et de l'alumine à une température donnée ne dépendent que de l'activité du magnésium. Les valeurs limites de l'activité du magnésium correspondant au passage d'un domaine de stabilité à l'autre sont représentées en fonction de la température figure I.13.

Remarque : nous pouvons remarquer qu'à 700°C , la frontière entre les domaines de stabilité thermodynamique de l'oxyde et du spinelle se situe à une activité de magnésium fixée à 0,023 (ce qui correspond à une teneur de 2, % massique).





2.2.2. Etude bibliographique

2.2.2.1. Système ($Al-Mg_{solide}, O_2$)

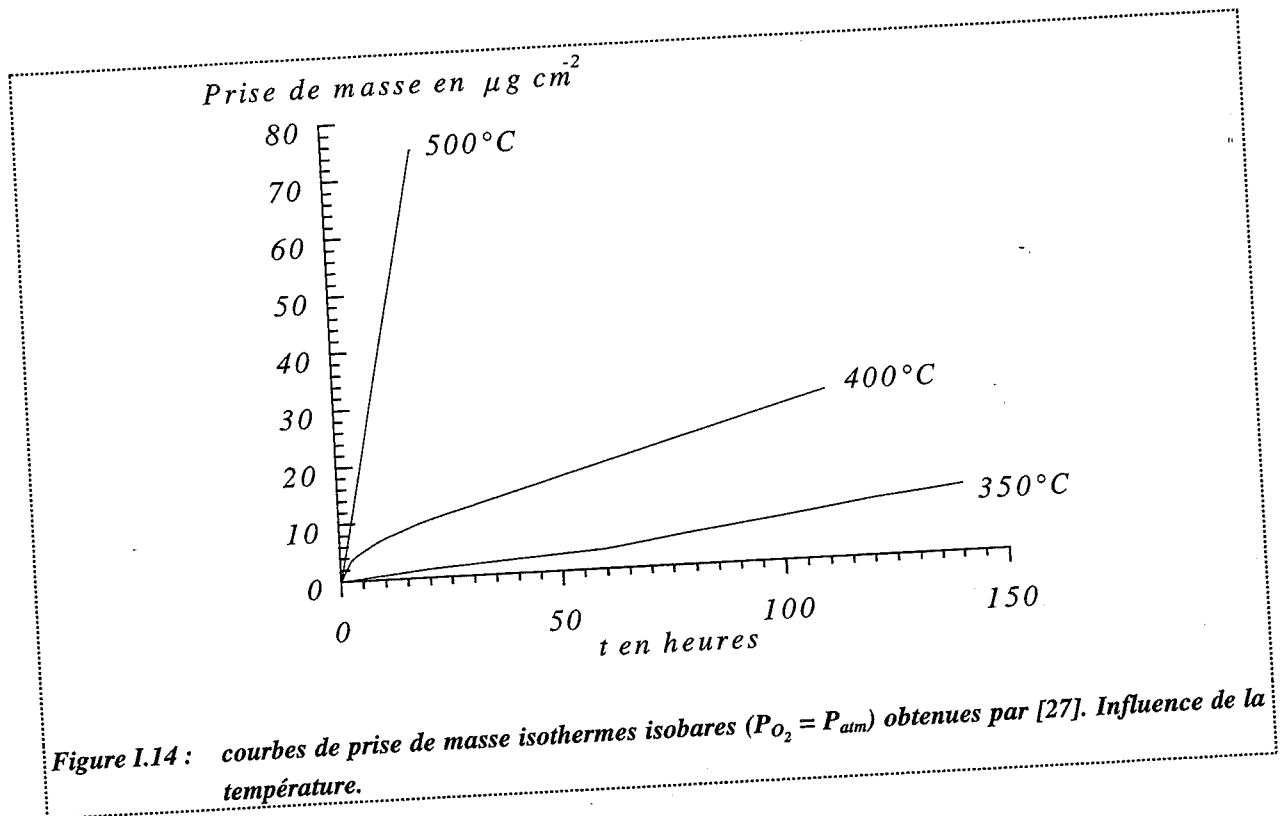
Dans les travaux cités dans la suite, les auteurs ont tous constaté que pour des alliages de teneur en magnésium supérieure à 3 %, la magnésie se forme au début de la transformation ; le spinelle $MgAl_2O_4$ apparaît ensuite.

Smeltzer [27] en particulier a étudié, par thermogravimétrie, l'oxydation d'alliages $Al-3\%$ Mg dans de l'oxygène seul. Le degré d'avancement atteint en fin d'essais est tel que seule la magnésie se forme. La couche d'oxyde obtenue alors a une épaisseur non uniforme et contient de petites particules d'aluminium.

Pour des températures inférieures à $200^\circ C$, la prise de masse reste très faible même après une centaine d'heures. A partir de $350^\circ C$, la cinétique d'oxydation suit une loi paralinéaire qui devient linéaire à plus hautes températures ($T > 450^\circ C$) (figure I.14). Un régime linéaire a également été observé par d'autres auteurs [28-29]. La cinétique d'oxydation de l'alliage est ainsi comparable à celle du magnésium solide pur dans sa phase puisque le régime est linéaire à partir de $450^\circ C$.

Comme dans le cas du magnésium, les résultats sont interprétés par la succession d'une étape où la couche d'oxyde est protectrice et d'une étape où elle se fissure. De même, la préparation des échantillons a une grande influence sur le déroulement de la transformation.

En revanche, à notre connaissance, il n'y a pas de travaux publiés sur l'influence de la pression d'oxygène.



2.2.2.2. Système (Al-Mg_{liquide}, O₂)

Les alliages aluminium-magnésium devenant liquides entre 640 et 660°C, le domaine de température considéré dans ce paragraphe se situe au-delà de 680°C.

Dans les travaux cités ci-dessous, les alliages utilisés sont tels que, comme à l'état solide, le magnésium s'oxyde prioritairement pour donner de la magnésie. Cependant, la cinétique de la réaction ne suit pas une loi classique (linéaire, parabolique, cubique, ...).

L'étude de l'oxydation d'alliages contenant de 1 à 14 % de magnésium [30] entre 600 et 1100°C a montré qu'une couche protectrice apparaît à la surface du liquide en début de transformation. Après une période d'induction plus ou moins longue selon les essais, la vitesse augmente brusquement traduisant la formation de magnésie ou de spinelle pour des alliages contenant moins de 2 % de magnésium. Dès 800°C, l'oxydation des alliages devient très rapide.

L'oxydation de ces alliages a surtout été étudiée à haute température (1200°C environ) [31-34].

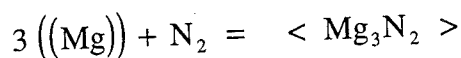
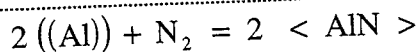
Venugolapan, Tankola et Debroy [31] ont suivi par analyse thermogravimétrique la cinétique d'oxydation d'alliages Al-5 % Mg à 1100°C. Les courbes de prise de masse obtenues comportent trois parties distinctes :

- Un régime linéaire s'établit pour lequel la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la pression d'oxygène. Dans ce cas, le produit formé est la magnésie par réaction en phase vapeur.
- La formation d'une couche de spinelle sous la couche de magnésie correspond à la seconde partie.
- La dernière partie correspond à la croissance de l'alumine. Contrairement aux deux précédentes étapes, cette partie est très peu reproductible.

2.3. Système (Al-Mg, 20 % O₂, 80 % N₂)

2.3.1. Etude thermodynamique

En présence d'air, l'alliage peut donner de la magnésie selon (E.7), de l'alumine selon (E.8) et du spinelle MgAl₂O₄ selon (E.9), mais également du nitrure d'aluminium AlN et du nitrure de magnésium selon :



Sous air et pour des températures comprises entre 600 et 1200°C, le nitrure d'aluminium AlN n'est pas thermodynamiquement stable par rapport à l'aluminium.

Dans ces mêmes conditions de température et de pression, les oxydes MgO, MgAl₂O₄ et Al₂O₃ sont stables par rapport au nitrure de magnésium Mg₃N₂.

Aussi, en nous limitant à l'alliage riche en aluminium, nous retrouverons le même diagramme de stabilité thermodynamique que celui obtenu sous oxygène.

2.3.2. Etude bibliographique

2.3.2.1. Système (Al-Mg_{solide}, 20 % O₂, 80 % N₂)

Pour des températures inférieures à 200°C, ces alliages sont peu sensibles à l'oxydation atmosphérique. A l'air et à température ambiante, ils se recouvrent d'un film d'alumine γ amorphe [27, 35, 36] qui, pour des températures supérieures à 350°C, est réduite pour donner de la magnésie.

Les courbes de prise de masse obtenues par analyse thermogravimétrique à 600°C pour des teneurs en magnésium variant de 1 à 14 % [30] n'obéissent à aucune loi classique connue.

Les conditions de mise en température des échantillons jouent un rôle important sur le déroulement de la transformation. Si la montée en température s'effectue sous vide, le magnésium s'évapore rapidement vers 500°C. Cette perte peut être suffisante pour perturber la suite de la transformation. Si la mise en température s'effectue sous air, la prise de masse reste initialement faible puis la vitesse de prise de masse subit une accélération brutale.

La durée de la période d'induction dépend des conditions expérimentales : température, traitement de l'échantillon avant essai, pourcentage du magnésium contenu dans l'alliage, préexistence ou non de magnésie ...

2.3.2.2. Système (Al-Mg_{liquide}, 20 % O₂, 80 % N₂)

Les essais conduits par Haginoya [38] sur un alliage Al-10 % Mg pour des températures inférieures à 775°C comportent trois parties distinctes. Une première partie où la prise de masse reste faible est suivie d'une première accélération qui correspond à la formation de la magnésie puis d'une seconde accélération où le spinelle apparaît entraînant une diminution de la quantité de magnésie. Pour des températures supérieures à 775°C, une seule étape est observée. Les formations de magnésie et de spinelle ne sont plus séparées.

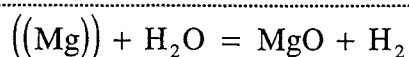
Ces résultats sont confirmés par Cochran et Beltikuz [37]. Ces auteurs apportent des précisions sur le rôle de l'azote. Pour une même pression partielle d'oxygène, la prise de masse obtenue en présence d'azote est inférieure à tout instant à celle obtenue sous oxygène. Aucune phase nitrure n'a pu être détectée par diffraction des rayons X.

2.4. Système (Al-Mg, O₂ N₂ H₂O)

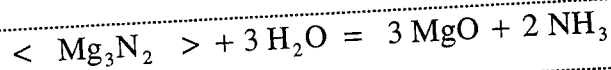
2.4.1. Etude thermodynamique

Pour réaliser l'étude thermodynamique du système (Al-Mg, O₂, N₂ H₂O), il faut tenir compte des réactions de formations des oxydes MgO, Al₂O₃ et MgAl₂O₄ selon les équations (E.7), (E.8) et (E.9) de celle du nitrure AlN et Mg₃N₂ et également des réaction où interviennent la vapeur d'eau, c'est-à-dire :

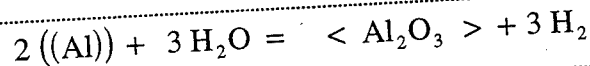
☛ la formation de la magnésie :



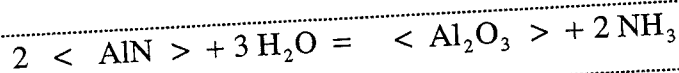
• la décomposition du nitrure de magnésium :



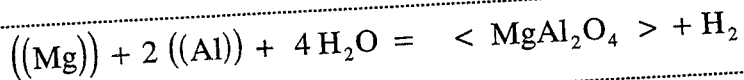
• la formation de l'alumine :



• la décomposition du nitrure d'aluminium :



• la formation du spinelle :



Si nous considérons le système (Al-Mg, H₂O), les oxydes sont stables à 700°C pour des pressions de vapeur d'eau très faibles ($P_{\text{H}_2\text{O}}^e > 10^{-21}$ Pa quelle que soit la pression partielle d'hydrogène). La magnésite est la première phase stable pour une activité en magnésium supérieure à 0,023. En deçà de cette valeur, le spinelle devient stable. Les limites entre les domaines de stabilité des oxydes correspondent aux mêmes valeurs d'activité de magnésium que celles obtenues pour le système (Al-Mg, O₂).

L'étude thermodynamique du système (Al-Mg, N₂) montre que le nitrure de magnésium est stable à 700°C pour des pressions d'azote supérieures ou égales à 10⁻⁴ Pa. Cependant, cette phase n'est pas stable vis-à-vis des oxydes MgO et MgAl₂O₄ dès que la pression d'oxygène est supérieure à 10⁻³⁵ Pa.

En conséquence, si nous considérons le système (Al-Mg, O₂N₂H₂O) à 700°C, pour une pression partielle d'oxygène supérieure ou égale à 10⁻³⁵ Pa, les oxydes seront les phases

stables et leurs domaines de stabilité, en fonction de l'activité de magnésium, seront identiques à ceux que nous avons trouvés sous oxygène seul.

2.4.2. Données bibliographiques

Les phases formées sous air humide sont les mêmes que sous air sec : la magnésie et le spinelle $MgAl_2O_4$. Cependant, en présence de vapeur d'eau, des différences morphologiques et cinétiques sont observées.

Au cours de ses travaux, L. Rault [39] a mis en évidence ces différences en étudiant par thermogravimétrie l'oxydation sous air humide d'alliages Al-Mg comprenant 1 à 5 % de magnésium à 750°C, 800 et 850°C. Lors de la majorité des essais, la montée en température se fait sous air sec suivie d'un palier de cinq minutes. La vapeur d'eau est ensuite introduite.

Dans ces conditions expérimentales et pour des teneurs en magnésium supérieures à 2 %, les courbes de prise de masse et de vitesse ont toujours la même allure (figure I.15). La courbe de vitesse présente une première partie croissante (figure I.15 (d)), avec une rupture de pente plus ou moins marquée (figure I.15e)), suivie d'une partie décroissante (figure I.15 (f)).

Lors de la montée en température (figure I.15a) et (b)), l'alliage est couvert d'un film d'alumine qui est réduit par le magnésium vers 350°C pour donner de la magnésie.

Lors du palier sous air sec (figure I.15c)), apparaît une couche d'oxyde très plissée et recouverte de petits grains de magnésie. L'introduction de vapeur d'eau entraîne une augmentation de la vitesse de prise de masse (sans vapeur d'eau, la transformation reste lente).

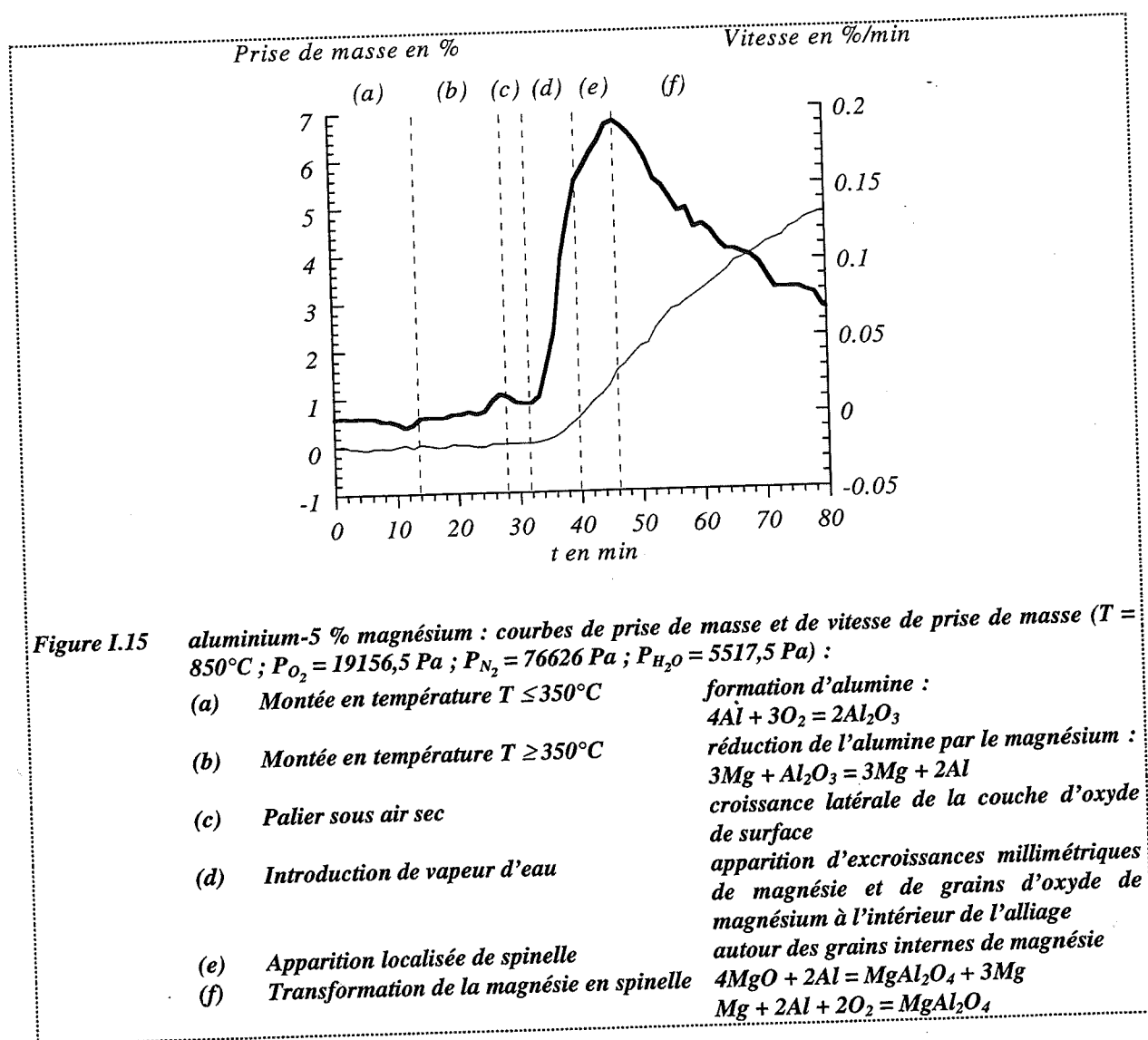
Les bilans massiques indiquent que l'oxygène intervient dans la transformation.

Il apparaît des porosités à la surface de la couche d'oxyde autour desquelles se créent des fissures qui laissent apparaître le métal liquide, et des excroissances millimétriques constituées de magnésie se développent.

La présence de grains d'oxyde à l'intérieur de l'alliage ne permet pas d'écarter une éventuelle oxydation interne du métal.

Quand la prise de masse atteint 2 %, la couche de surface et les grains internes se transforment en spinelle.

Il est important de noter que le spinelle apparaît à une prise de masse de 2 % ; ce qui correspond à la teneur résiduelle en magnésium dans cet alliage Al-5 % Mg pour laquelle cette phase devient stable thermodynamiquement.



L'influence de la pression de vapeur d'eau introduite après le palier sous air sec a été étudiée dans un domaine de pressions variant de 8,10 à 55,175 hPa. La vapeur d'eau accélère la

formation d'oxyde de magnésium mais n'a pas d'influence sur la prise de masse à laquelle apparaît le spinelle. A partir de ce stade, la présence de vapeur d'eau a tendance à ralentir la prise de masse. Lors de la dernière partie de la transformation, des essais de suppressions et d'introductions répétées de vapeur d'eau ont montré en effet que la suppression de la vapeur d'eau provoque une décroissance moins rapide de la vitesse.

L. Rault a également montré que les phénomènes se déroulent pendant la montée en température et le palier est différent suivant la présence ou l'absence de vapeur d'eau (lors de la mise en température de l'échantillon). La transformation est plus ou moins lente selon les conditions fixées ; il est probable que la présence de vapeur d'eau entraîne des modifications de nature ou de structure d'oxydes correspondant aux différents traitements.

D'autres travaux sur l'effet de la vapeur d'eau ont été publiés [40-41], mais il est difficile d'en dégager des conclusions dans la mesure où les conditions d'introduction de la vapeur d'eau diffèrent d'une étude à l'autre.

En ce qui concerne l'influence de la pression partielle d'oxygène, L. Rault a montré, en réalisant des essais sous de l'air humide enrichi ou appauvri en oxygène, qu'à 850°C, la prise de masse est d'autant plus forte que la pression est forte. En revanche à 750°C, au-delà d'une pression d'oxygène de 600 hPa, l'augmentation de la pression d'oxygène diminue fortement la prise de masse.

Ces résultats paraissent assez surprenants. En effet, en diminuant la pression partielle d'azote et en augmentant celle d'oxygène, la transformation devrait être plus rapide (cf. paragraphe 2.3.2.2.).

L. Rault a suggéré qu'à fortes pressions, la couche d'oxyde de surface deviendrait imperméable, empêchant le contact entre la vapeur d'eau et le métal ; ce qui expliquerait le fort ralentissement de prise de masse observé dans ces conditions de pression.

Nous pouvons rapprocher ces résultats des observations faites sur le magnésium solide. Nous avons vu précédemment (cf. paragraphe 1.1.3. et 1.2.2.) que l'oxydation du magnésium par la vapeur d'eau ou l'oxygène est plus rapide à faibles qu'à fortes pressions.

2.5. Effet inhibiteur : dioxyde de carbone

L'effet inhibiteur du dioxyde de carbone sur l'oxydation des alliages d'aluminium est connu depuis longtemps [42].

La teneur en dioxyde de carbone nécessaire pour prévenir l'oxydation de ces alliages dépend de la teneur en magnésium, de la température de traitement et de l'atmosphère oxydante, en particulier de la présence ou non de vapeur d'eau.

D'après [30] pour des alliages contenant moins de 4 % de magnésium et des températures inférieures à 900°C, de faibles ajouts de dioxyde de carbone ($\cong 1$ %) dans l'eau inhibent l'oxydation des échantillons. Pour des échantillons contenant 5 % de magnésium, il est nécessaire d'en ajouter au moins 11 %.

Des essais [43] réalisés sur des alliages Al-5 % Mg et Al-10 % Mg entre 700 et 1000°C ont montré qu'au cours de la transformation sous oxygène, la surface de l'alliage se recouvre d'une couche de couleur grise constituée de fines particules de magnésie (0,1 à 0,3 μm). En présence de dioxyde de carbone, cette couche ne se développe pas et contient des traces de carbone et de carbure d'aluminium Al_4C_3 .

L'effet du dioxyde de carbone dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée à la surface : le gaz n'agit efficacement que si cette couche a atteint une certaine épaisseur.

Le dioxyde de carbone interviendrait par ses propriétés d'adsorption sur la magnésie et empêcherait l'accès de l'oxygène vers la surface du métal, comme avec le magnésium métal à l'état solide.

3. Synthèse bibliographique

Les transformations du magnésium solide et des alliages aluminium-magnésium présentent des points communs.

Tout d'abord, le produit de leur réaction avec l'oxygène et l'air sec ou humide est la magnésie. Dans le cas de l'alliage, le spinelle $MgAl_2O_4$ se forme ensuite lorsque l'alliage est suffisamment appauvri en magnésium pour que le spinelle devienne stable thermodynamiquement.

Sous oxygène et pour des températures comprises entre 450 et 600°C, les cinétiques d'oxydation du métal et de l'alliage obéissent à des lois linéaires. De plus, l'influence de la pression partielle d'oxygène sur l'oxydation du magnésium solide et de l'alliage liquide est parfois particulière. Sous faibles pressions partielles d'oxygène, l'oxydation du magnésium solide est très rapide (il se passe le même phénomène sous vapeur d'eau). Dans le cas de l'alliage, à 750°C, pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 600 hPa, la prise de masse obtenue est d'autant plus faible que la pression est forte.

La présence de vapeur d'eau accélère la formation de la magnésie à partir du magnésium solide et de l'alliage liquide.

L'azote, de même, n'est pas un gaz inerte pour les transformations. Dans le cas de magnésium solide et au-delà de 500°C, la réaction entre ce métal et l'air, conduit à la formation transitoire de nitrure de magnésium qui réagit ensuite rapidement avec l'oxygène. Pour une même pression partielle d'oxygène, la transformation du magnésium est plus rapide sous air que sous oxygène.

Dans le cas de l'alliage à l'état liquide, la présence d'azote ralentit au contraire la transformation.

Il faut retenir également que pour l'oxydation du magnésium solide et de l'alliage liquide, la formation de la magnésie peut être le produit d'une réaction en phase vapeur, après évaporation du magnésium.

Enfin, dans les deux cas, le dioxyde de carbone ajouté dans l'atmosphère oxydante permet de limiter très nettement la formation de magnésie.

D'un point de vue cinétique, des modèles physico-chimiques ont été proposés uniquement pour la réaction entre le magnésium et l'oxygène et celle entre le magnésium et la vapeur d'eau.

La cinétique d'oxydation sous oxygène seul présente un ou deux stades linéaires selon la température d'essai. Le premier régime linéaire semble être régi par la réaction à l'interface oxyde MgO/gaz O₂. Deux relations reliant la vitesse d'oxydation et la pression d'oxygène [I.2] et [I.3] ont été proposées. Elles présentent, toutes deux, un bon accord avec les résultats expérimentaux. Ces relations sont issues d'un même mécanisme, mais pour l'une, l'adsorption de l'oxygène a été supposée non dissociative et pour l'autre dissociative.

Au cours du second régime linéaire, la pression semble avoir peu d'influence sur la cinétique, ce qui peut correspondre à un régime de diffusion dans la couche d'oxyde.

Dans le cas de la réaction avec la vapeur d'eau, la vitesse est proportionnelle à la pression partielle d'eau, ce qui pourrait être interprété par différents mécanismes (adsorption de la vapeur d'eau sur le métal ou sur l'oxyde ...).

En ce qui concerne l'alliage, la diversité des travaux, tant sur le plan des alliages utilisés que des conditions expérimentales choisies, ne nous permet pas de déterminer les phénomènes mis en jeu lors de la transformation de ces alliages sous air. Il est surtout difficile de déterminer les rôles respectifs de chacun des gaz d'un point de vue cinétique.

Il paraît donc nécessaire d'étudier la transformation d'un alliage contenant une certaine teneur de magnésium dans des conditions précises de température et de pressions partielles de gaz afin de mieux comprendre le rôle respectif de chaque gaz. Les mécanismes d'oxydation du magnésium peuvent également être précisés, en particulier les zones réactionnelles mises en jeu pendant l'oxydation.

Chapitre II

Choix des systèmes réactionnels

Les alliages étant élaborés sous air ambiant, la surface du métal liquide est alors en contact avec une atmosphère gazeuse composée essentiellement d'azote, d'oxygène de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. D'après les conclusions de l'étude bibliographique du chapitre précédent, ces quatre gaz interviennent dans la transformation de l'alliage liquide.

Il nous a donc fallu, dans un premier temps, préciser la nature des réactions et des phases qui peuvent se former à 700°C à partir d'un alliage aluminium-5 % magnésium.

Les essais que nous avons réalisés par analyse thermogravimétrique avec un gaz ou un mélange de gaz nous ont permis de confirmer que l'oxygène, l'azote, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone interviennent dans la transformation d'alliage aluminium-magnésium ou celle du magnésium pur.

L'ensemble de ces expériences sont décrites dans l'annexe B et le tableau II.1 récapitule les résultats obtenus.

Ces expériences ont tout d'abord montré qu'en présence d'oxygène seul, le magnésium de l'alliage s'oxyde prioritairement en magnésite, ce qui entraîne un appauvrissement du métal en magnésium. Lorsque la teneur de ce dernier devient inférieure à 2,3 % à 700°C, le spinelle devient stable thermodynamiquement et apparaît.

Il n'a pas été possible d'étudier l'action de l'azote, de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone seul car nous nous sommes aperçus que l'oxygène résiduel de l'enceinte intervient dans les transformations considérées. Nous avons donc dû soumettre l'alliage et le métal à des mélanges gazeux.

Les essais réalisés sous un mélange oxygène-azote ont confirmé que l'azote n'est pas un gaz inerte. La présence de nitrure a été détectée lors des essais avec le magnésium liquide alors qu'il ne l'a pas été ni avec l'alliage, ni avec le magnésium solide. La présence d'azote augmentant la prise de masse dans le cas du magnésium et la limitant dans le cas de l'alliage, il est alors difficile de conclure quant à la formation du nitrure de magnésium lors de la transformation de l'alliage sous air, et de ce fait d'expliquer l'action de l'azote.

L'effet de la vapeur d'eau est mieux compris : ce gaz réagit avec le magnésium pour donner de la magnésite. En présence d'eau, la formation de cet oxyde est plus rapide pour une même pression d'oxygène.

La présence de dioxyde de carbone, enfin, limite nettement, en présence d'oxygène, la formation de la magnésite que ce soit dans le cas de l'alliage ou dans le cas du magnésium. Par l'analyse des espèces adsorbées à la surface de l'oxyde pendant l'oxydation par spectroscopie infrarouge, nous avons pu confirmer le fait que le dioxyde de carbone intervient par ses facultés d'adsorption bloquant les sites actifs mis en jeu pour l'oxydation.

Etudier l'action simultanée de ces quatre gaz conduirait à un système trop complexe étant donné le peu d'informations que nous détenons sur l'action de chacun de ces gaz pris séparément. Nous avons donc choisi de nous limiter à l'étude de la formation de la magnésite sous oxygène à partir du magnésium solide ou de l'alliage liquide. Dans le cas de l'alliage, le suivi de la réaction par thermogravimétrie sera donc limité à une prise de masse de 2 %.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la réaction entre le magnésium solide et l'oxygène, et la seconde à celle entre un alliage aluminium-5 % magnésium liquide et l'oxygène.

Leur but est de préciser les conditions expérimentales (pressions partielles d'oxygène, température, géométrie d'échantillon ...) qui permettent une modélisation ultérieure. Dans le cas de l'alliage, étant donnée la particularité de la réaction entre un gaz et un liquide, il est en effet nécessaire de bien identifier les zones réactionnelles mises en jeu pour pouvoir effectuer l'étude cinétique de la réaction.

Atmosphère	Mg liquide	Mg solide	Al-Mg liquide
O_2	→ MgO non isotherme	MgO	
O_2, N_2	$\left\{ \begin{array}{l} MgO \\ Mg_3N_2 \text{ non isotherme} \end{array} \right.$		
O_2, H_2O	-		
O_2, N_2, H_2O	-	-	
O_2, CO_2	-		

Tableau II.1 : identification des réactions avec du magnésium à l'état solide ou liquide et d'un alliage aluminium-5 % magnésium avec plusieurs atmosphères gazeuses.

1. Oxydation du magnésium solide sous oxygène

1.1. Caractérisation des échantillons

Les expériences ont été réalisées sur de la grenaille de magnésium fournie par la société Pechiney après tamisage. Seule la fraction passant le tamis 500 μm et retenue par le tamis 400 μm a été utilisée.

L'observation de la poudre métallique au microscope optique nous a permis de déterminer la forme des grains utilisés. La photographie II.1 montre que ces grains présentent une géométrie proche du cylindre.



Photo II.1 : grains initiaux de magnésium.

Des analyses de phases ont été effectuées par diffraction des rayons X (annexe A.1.). La figure II.1 représente le diffractogramme obtenu pour la poudre métallique. Les pics de diffraction observés correspondent au magnésium (fiche JCPDS 85-0821) dont les raies ont été reportées sur la figure.

La surface des échantillons a été analysée par spectroscopie ESCA (annexe A.2.) et infrarouge (annexe A.3.).

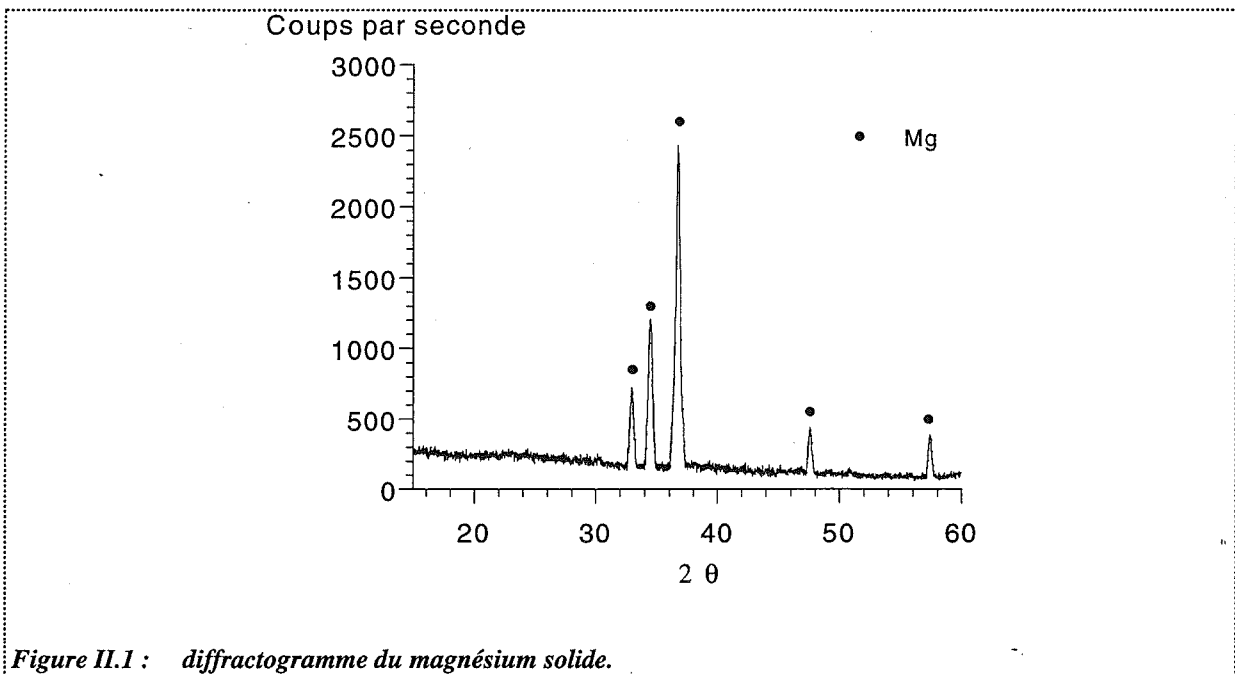


Figure II.1 : diffractogramme du magnésium solide.

1.1.1. Analyse de la nature de la surface des échantillons par spectroscopie ESCA

Le spectre obtenu par ESCA est représenté figure II.2.

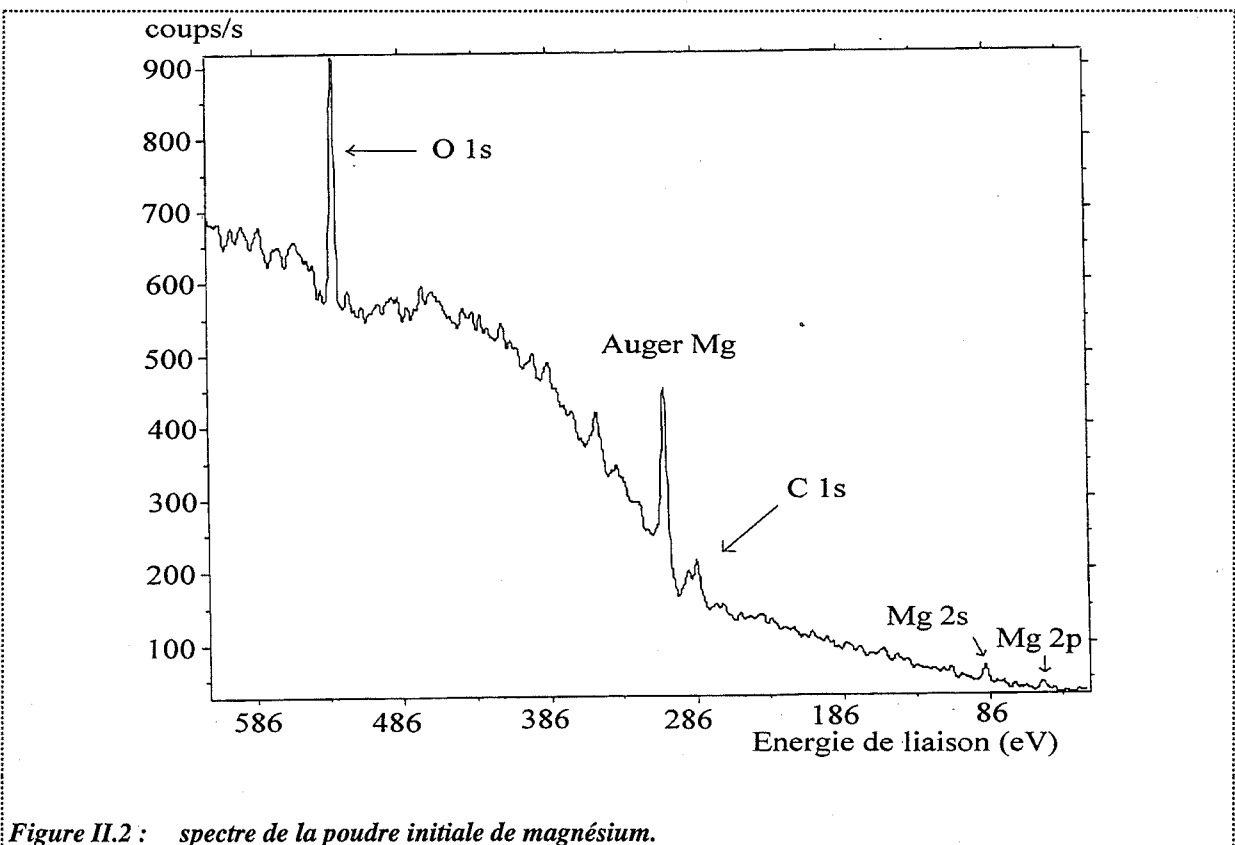


Figure II.2 : spectre de la poudre initiale de magnésium.

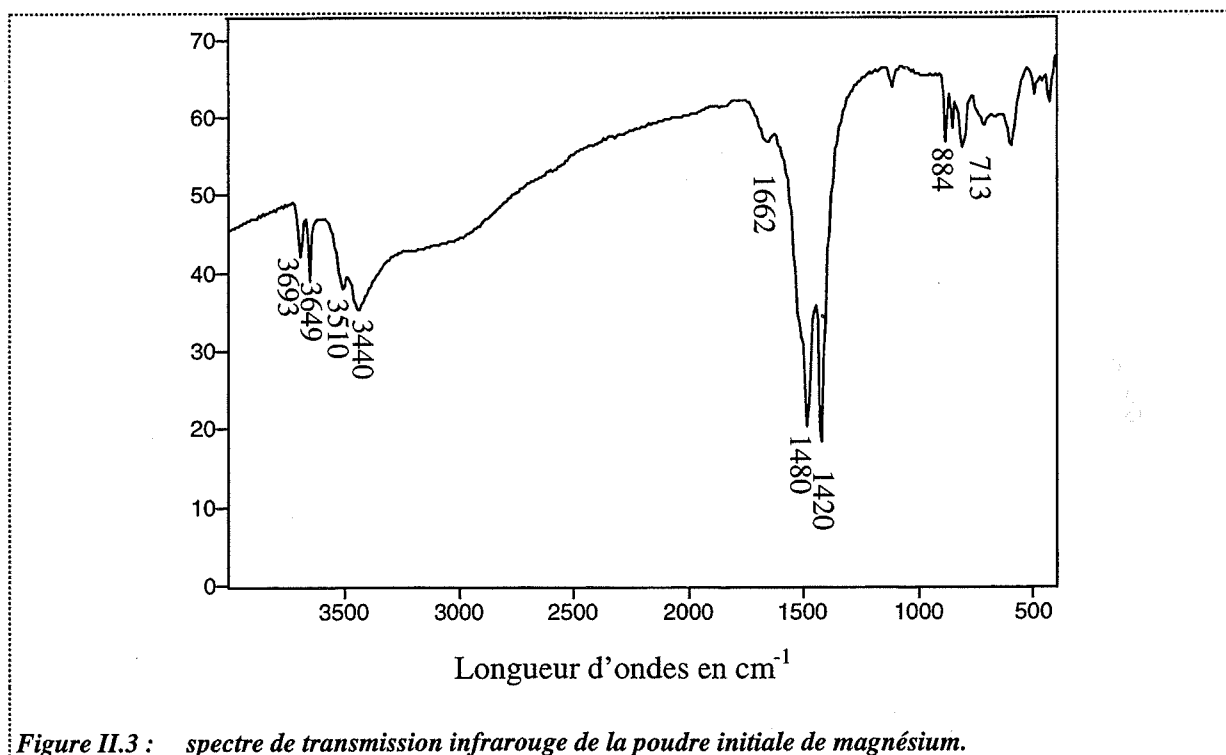
Le pic situé vers 532 eV est caractéristique d'oxyde à la surface. Le pic Mg 2p situé à 51,2 eV présente une seule composante, celle qui correspond à l'oxyde. L'épaisseur de la couche d'oxyde de magnésium présente à la surface des grains est donc supérieure à 10 nm environ.

1.1.2. Identification des espèces adsorbées sur la surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouge ont été réalisés sous air par réflexion diffuse.

Un des spectres obtenus est représenté figure II.3. Les deux bandes à 3693 et 3649 cm^{-1} indiquent la présence de groupements OH. Elles sont dues en effet aux vibrations asymétriques de ces groupements. Les bandes à 3510, 3440 et 1662 cm^{-1} révèlent la présence d'eau adsorbée sous forme moléculaire [44].

Enfin, les bandes à 1480, 1420, 884 et 713 cm^{-1} , caractéristiques de la double liaison C = O, peuvent être attribuées à des carbonates de type monodentés [45].



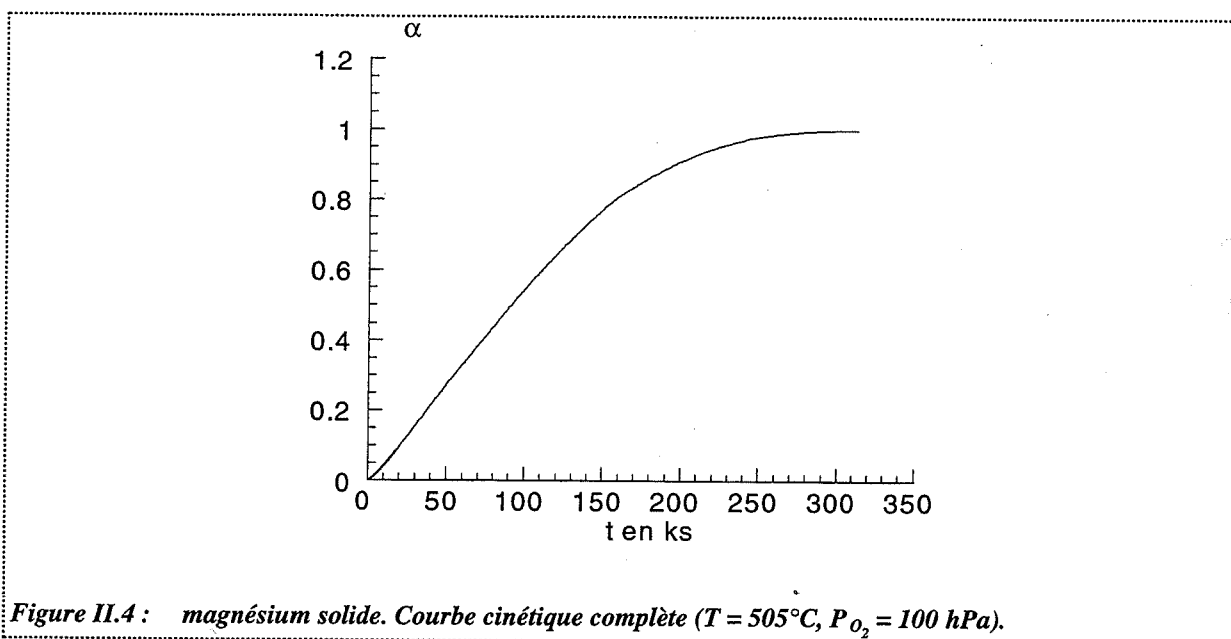
1.2. Allures des courbes de prise de masse

Les premiers essais que nous avons présentés ont été réalisés à 500°C en régime statique sous oxygène seul (annexe A.4.1.).

Les courbes cinétiques isothermes isobares peuvent être décomposées en deux parties distinctes :

- une partie que nous pouvons assimiler à une droite jusqu'à une prise de masse de 20 %,
- une seconde partie où la vitesse diminue.

La figure II.4 représente une de ces courbes obtenues sous une pression partielle de 100hPa.



Nous avons remarqué que la prise de masse finale est toujours légèrement supérieure à la prise de masse finale théorique (de 0,05 % pour l'essai que nous venons de présenter figure II.4). Cet écart qui croît avec la pression d'oxygène s'interprète aisément par l'adsorption d'oxygène à la surface de l'oxyde.

D'autres essais ont été effectués sous balayage gazeux. Sur la figure II.5, sont représentées trois courbes de prise de masse obtenues sous balayage gazeux à 518°C sous une pression partielle d'oxygène de 250 hPa.

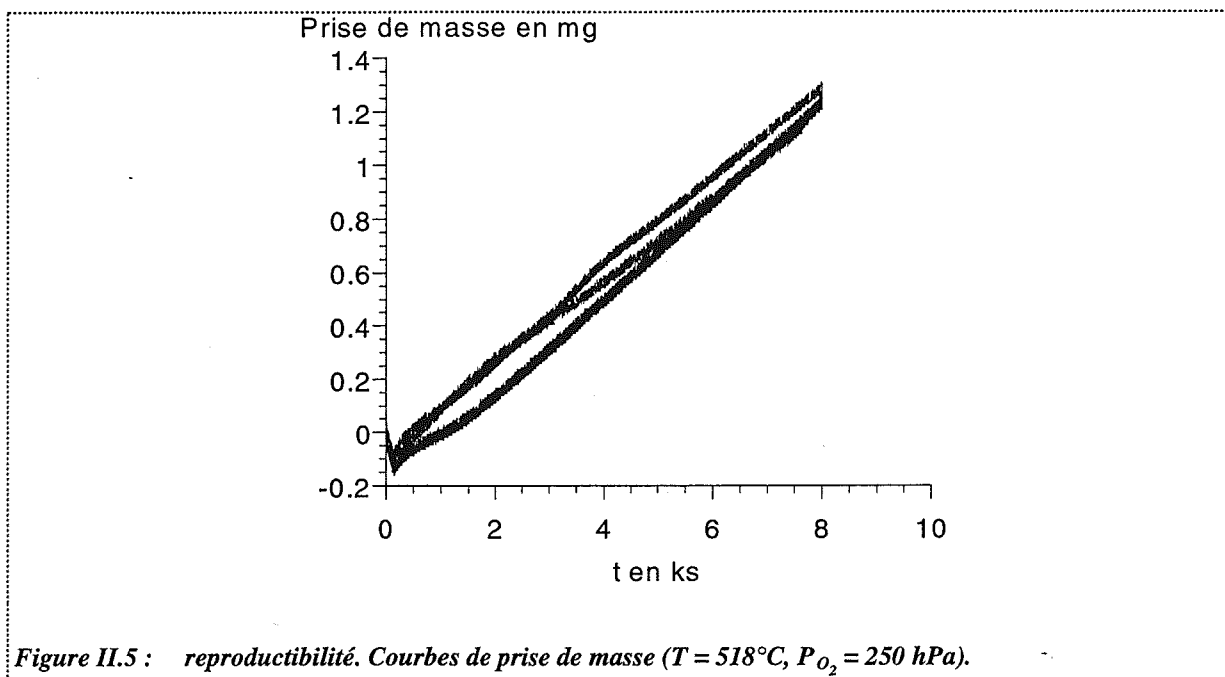


Figure II.5 : *reproductibilité. Courbes de prise de masse ($T = 518^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 250 \text{ hPa}$).*

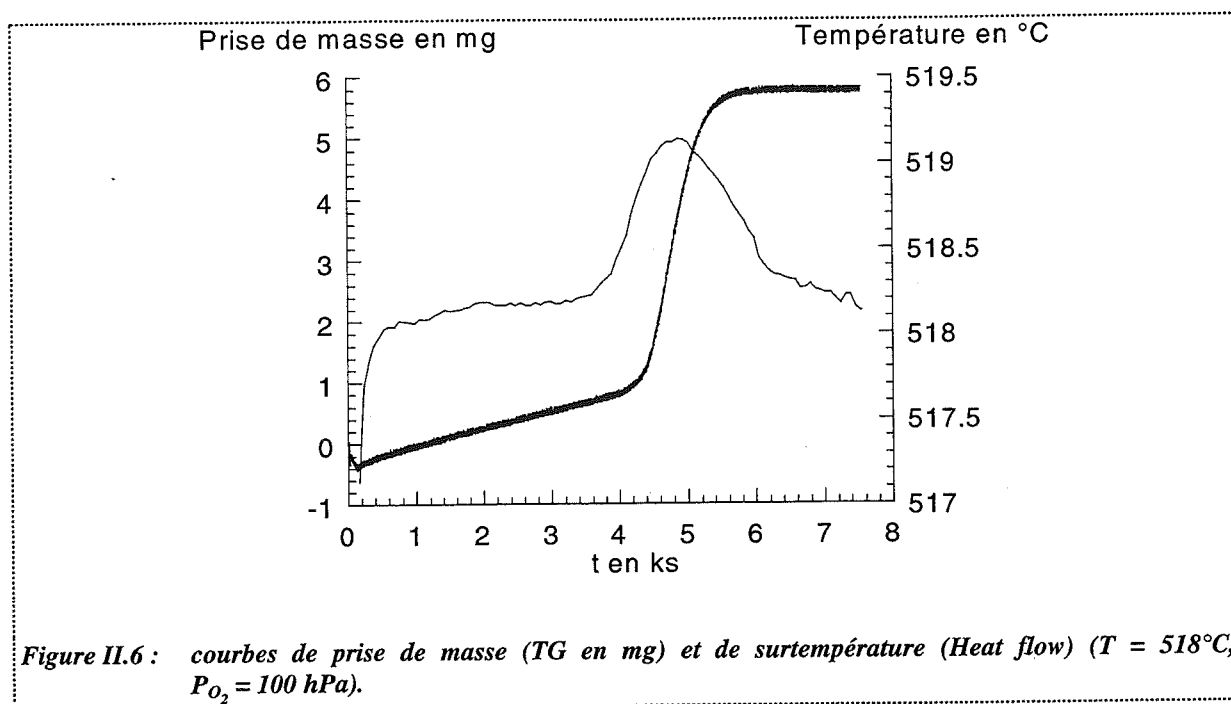
Lors de la montée en température, une perte de masse se produit entre 150 et 300°C. L'analyse de gaz émis par spectrométrie de masse a permis de montrer que cette perte de masse est due à la désorption de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, ce qui est en accord avec les spectres infrarouge (cf. chapitre II, paragraphe 1.1.).

Lorsque le système est dans des conditions isothermes, les courbes de prise de masse peuvent être assimilées à des droites. Elles sont régulières et reproductibles.

Le régime observé en début d'oxydation est linéaire comme le prévoyait la littérature [12-13]. Cette étude apporte en outre des informations sur l'allure de la courbe complète d'oxydation (Caillet [12] et Sarrazin [13], qui ont également suivi l'oxydation de grenaille de magnésium, ont limité leur étude au début de la réaction).

Au cours de nombreuses expériences, en particulier sous faibles pressions d'oxygène ($P_{O_2} \leq 100 \text{ hPa}$), nous avons constaté de brusques accélérations comme le montre la figure II.6.

La présence d'une canne ATD sur le dispositif expérimental nous a permis de remarquer que ces accélérations s'accompagnent toujours d'élévations de température de l'échantillon. La réaction ne se déroule plus dans des conditions isothermes.



Toute réaction chimique exothermique provoque au niveau des corps réagissant une variation de température si la chaleur produite par la réaction n'est pas évacuée. Si cette variation est suffisamment faible, la cinétique s'en verra très peu modifiée. Elle peut parfois devenir suffisamment importante pour perturber l'isothermicité du système. L'oxydation du magnésium très exothermique est susceptible de conduire à ce phénomène.

Afin de s'assurer que ce type d'accélération pouvaient être attribuables aux surtempératures, nous avons essayé d'évaluer « grossièrement » les variations de la vitesse avec la température en admettant que la vitesse suit la loi d'Arrhénius, c'est-à-dire qu'elle varie exponentiellement avec l'inverse de la température.

Sur la figure II.7, sont représentées la vitesse mesurée expérimentalement lors d'une surtempérature et la vitesse théorique que nous avons calculée (le détail des calculs est donné en annexe C).

Le bon accord entre les deux courbes de la figure II.7 nous permet de conclure que les accélérations observées sont dues au phénomène de surtempérature.

Les essais effectués sous faibles pressions ($P_{\text{O}_2} \leq 10 \text{ hPa}$) ne se sont jamais déroulés dans des conditions isothermes, une surtempérature apparaissant dès le début de l'oxydation.

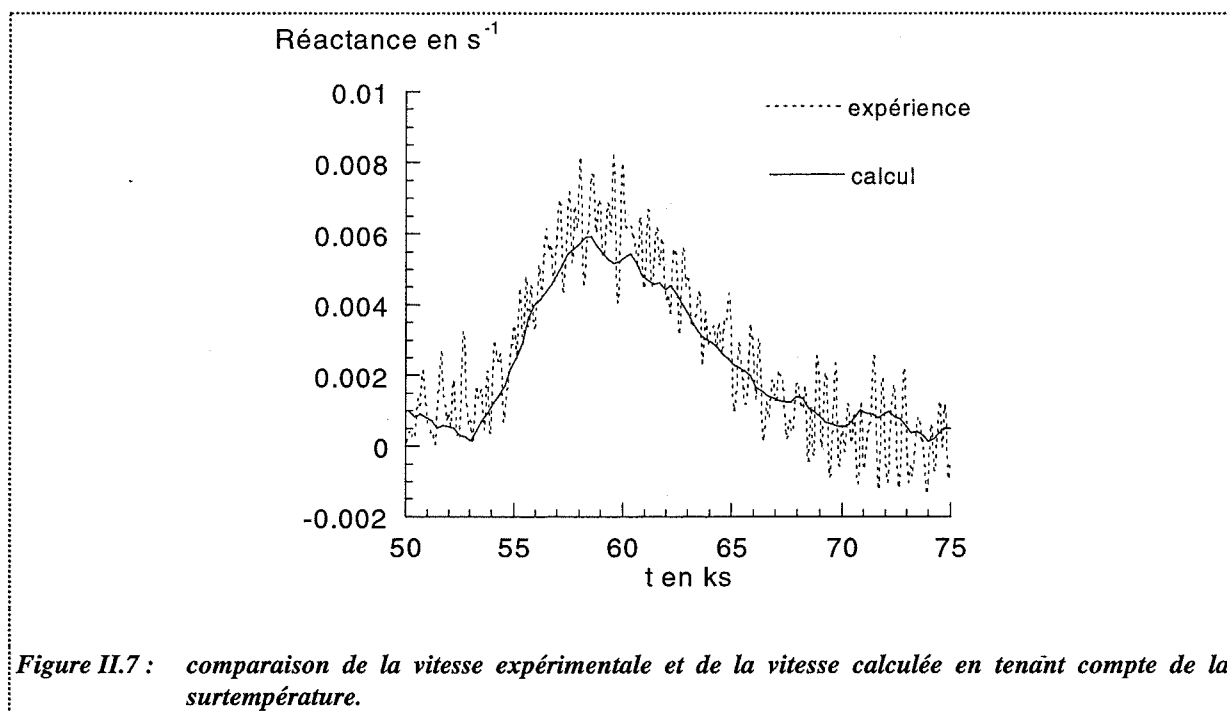


Figure II.7 : comparaison de la vitesse expérimentale et de la vitesse calculée en tenant compte de la surtempérature.

Dans de telles conditions de pressions, la réaction est alors très rapide ; ce qui est semblable à ce qu'observaient Sarrazin et Besson [13].

D'après les conclusions du premier chapitre, il est fort probable que dans ce domaine de pressions ($P_{O_2} \leq 10$ hPa), la réaction ait lieu en phase vapeur.

1.3. Caractérisation des produits obtenus

1.3.1. Observation du produit obtenu au cours de la transformation

L'observation du produit obtenu au cours de l'oxydation du magnésium nous a permis de constater que les grains se recouvrent d'abord d'une couche d'oxyde (photographie II.2). Cette couche n'adhère pas au métal et s'en détache sous forme d'une poudre. Sur la photographie II.3, nous pouvons apercevoir un grain partiellement recouvert d'oxyde. Nous avons également remarqué que la taille des grains de magnésium diminue au cours de l'oxydation.



Photo II.2 : grains de magnésium recouverts d'une couche d'oxyde (essai réalisé à 505°C sous une pression partielle d'oxygène de 250 hPa, degré d'avancement : 0,15).

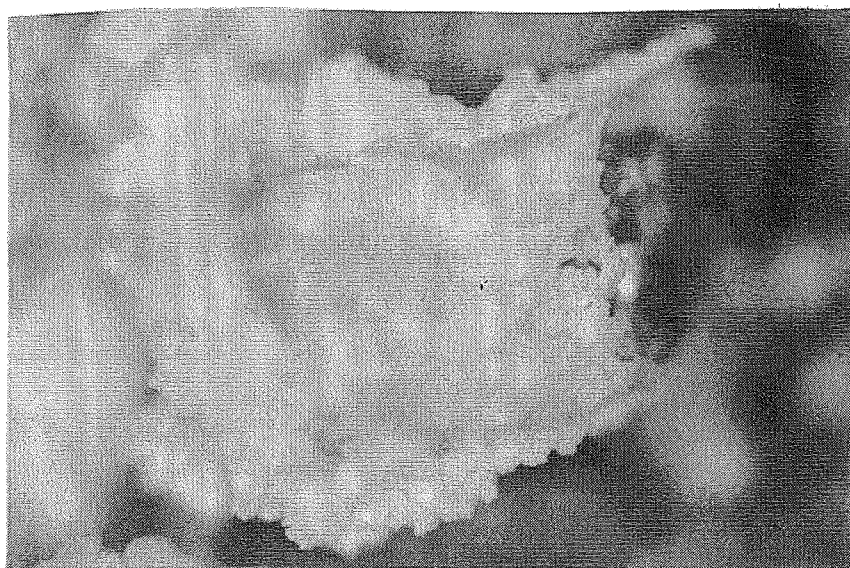


Photo II.3 : grains de magnésium partiellement recouverts d'une couche d'oxyde (essai réalisé à 518°C sous une pression partielle d'oxygène de 10 hPa sous balayage gazeux, degré d'avancement : 0,41).

En fin de transformation, le produit obtenu est une fine poudre de couleur gris-blanc (photographie II.4).

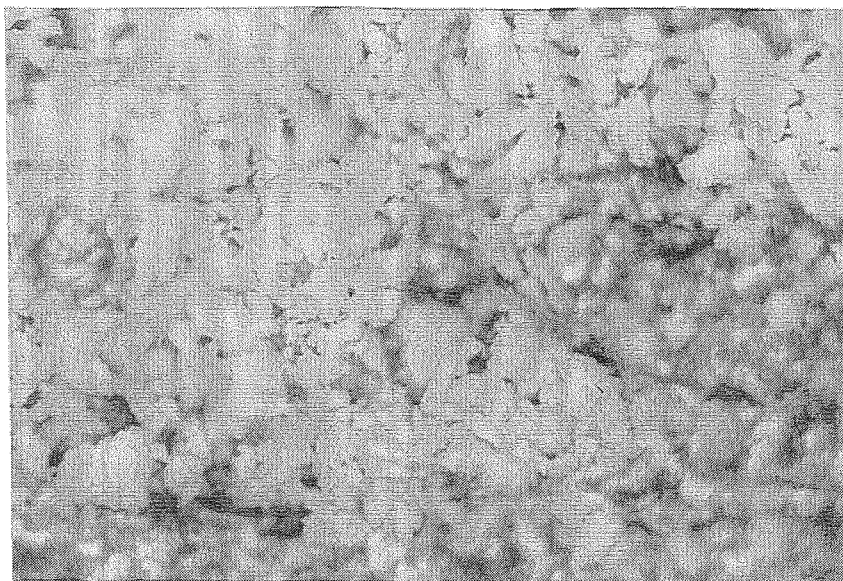


Photo II.4 : poudre finale obtenue lors d'une oxydation à 518°C sous une pression de 100 hPa.

L'analyse de cette poudre par diffraction des rayons X a confirmé qu'il s'agit bien d'oxyde de magnésium. La figure II.8 représente le diffractogramme obtenu. Les pics de diffraction observés correspondent à ceux de la magnésie (fiche JCPDS 45-946) dont les raies ont été reportées sur la figure.

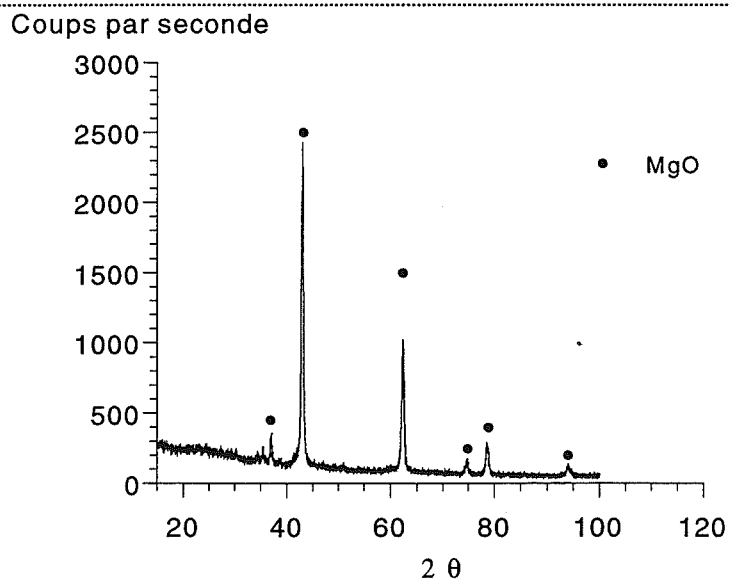


Figure II.8 : diffractogramme du produit obtenu après oxydation des grains de magnésium.

1.3.2. Evaluation de la taille des grains de magnésie par mesure de surface spécifique

Des mesures de surfaces spécifiques ont été effectuées sur la magnésie obtenue en fin d'oxydation à l'aide d'un appareil de type « Micromeritics ASAP 2000 ». La surface spécifique de ce produit a été mesurée par la méthode BET à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et vaut $50 \text{ m}^2/\text{g}$ à $\pm 5 \%$ près (cette mesure a été estimée à partir de mesure sur plusieurs échantillons). Cette valeur ne semble pas dépendre de la pression d'oxygène sous laquelle le métal a été oxydé. A partir d'un modèle de grains sphériques pour un solide non poreux, il est possible de calculer un ordre de grandeur de rayon moyen des grains correspondant à une telle surface grâce à la formule suivante :

$$S = \frac{6}{\rho D}$$

- où : S est la surface spécifique de la poudre
 ρ est la masse volumique de la magnésie
D est le diamètre moyen des grains.

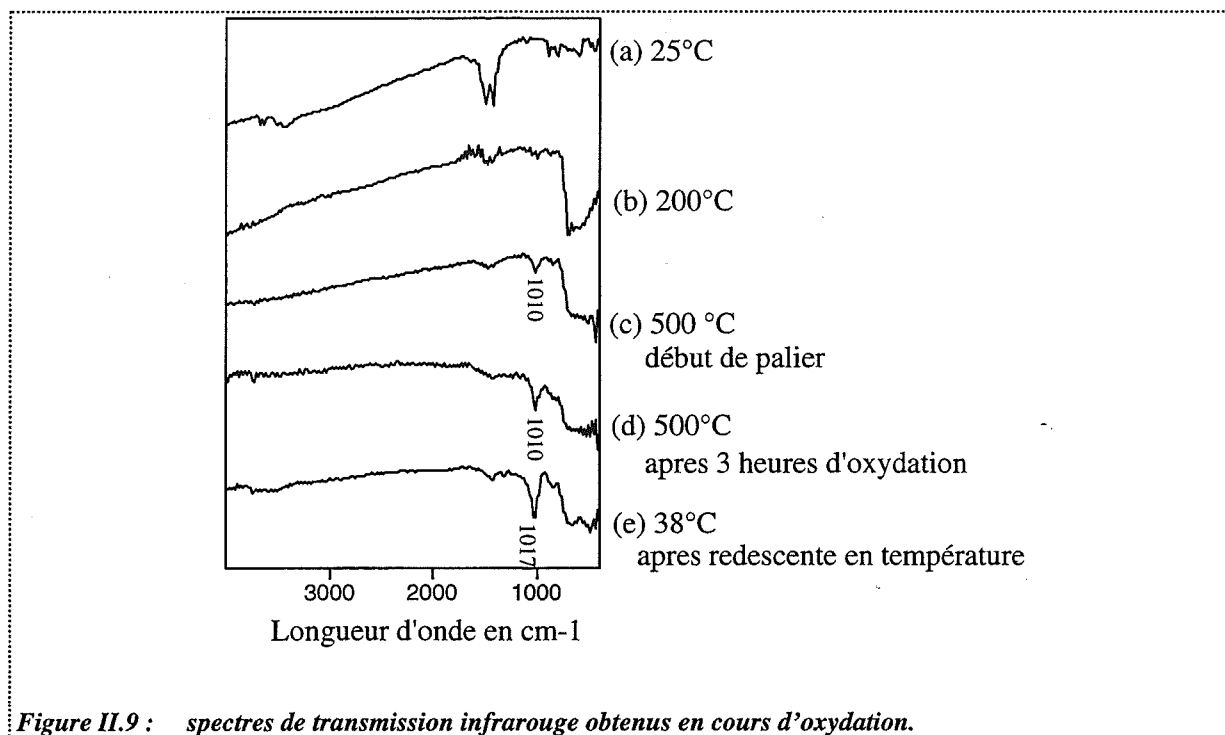
Nous pouvons estimer ainsi que le diamètre moyen des grains de magnésie est de l'ordre de 50 nm.

Les particules obtenues en fin de transformation sont donc très fines par rapport aux grains initiaux qui, rappelons-le, ont une taille moyenne comprise entre 400 et 500 μm . (La photographie II 4 représente, en fait, des agglomérats de grains de magnésie)

1.3.3. Suivi de l'oxydation par spectroscopie infrarouge

L'échantillon est placé dans une cellule chauffante décrite en annexe A.3. Le balayage gazeux est ensuite établi. Nous pouvons alors procéder à la mise en température par l'intermédiaire d'un régulateur de température de type Microcor PR III.

Nous avons réalisé des essais sous balayage d'oxygène et d'argon à 500°C. Nous avons reporté sur la figure II.9, les spectres obtenus en début d'essai, à 200°C, à 500°C, au bout de trois heures d'essai et à 38°C après redescente en température.



Le spectre obtenu en début d'expérience, c'est-à-dire à température ambiante, est similaire à celui que nous avons présenté antérieurement et qui nous a permis d'identifier les espèces adsorbées à la surface des échantillons avant essai. Rappelons que nous avons détecté la présence d'eau moléculaire ou sous forme de groupements OH et celle de carbonates (cf. chapitre II, paragraphe 1.1.).

Lors de la montée en température à 500°C, une partie de ces espèces se sont désorbées (cf. spectre (a) à (c)). A 200°C (spectre (b)), l'eau adsorbée sous forme moléculaire a complètement disparu. En revanche, il paraît impossible de désorber intégralement les groupements OH et les carbonates. En effet, nous avons maintenu les échantillons à température relativement élevées (600°C environ) et pendant des temps assez longs (8 h), sans jamais parvenir à la disparition complète des bandes à 3700 cm^{-1} , caractéristiques des groupements OH, et celles situées vers 1480 et 1420 cm^{-1} , caractéristiques d'espèces carbonates.

Il est surtout important de noter que la formation de magnésie s'accompagne de l'apparition d'une bande vers 1010 cm^{-1} .

D'après la bibliographie, l'adsorption de l'oxygène donne lieu à plusieurs espèces à la surface d'oxyde métallique [46]. Les différentes fréquences de vibrations des bandes sont reportées dans le tableau II.2.

Espèces adsorbées	Fréquence de vibration (cm^{-1})
O_2^{2-}	640-970
O^{2-}	900-1100
O_2^-	1015-1180

Tableau II.2 : fréquences de vibrations d'espèces oxygénées à la surface d'oxyde métallique [47-50].

La bande que nous observons vers 1010 cm^{-1} semble donc attribuable à la présence de dioxygène O_2^- ou de liaison O_2^{2-} .

Naccache et Che [51] ont mis en évidence la présence des espèces O^- et O_2^- à la surface de la magnésie grâce à une analyse par résonance paramagnétique des électrons.

De plus d'après J.C. Lavalley [52], dans le cas de la magnésie, cette bande est caractéristique de l'espèce O_2^- .

Il est intéressant de noter que cette bande ne disparaît pas, ni ne s'atténue lorsque nous supprimons l'oxygène du mélange gazeux à 500°C , ce qui montre que cette espèce est fortement liée à l'oxyde.

Une étude de thermodésorption de l'oxygène adsorbé sur de la magnésie [53] a par ailleurs montré que les espèces O_2^- se désorbent vers 880°C .

2. Oxydation d'alliage aluminium-5 % magnésium liquide sous oxygène

2.1. Caractérisation des échantillons initiaux

Certains échantillons utilisés ont été préparés par la société Pechiney à partir de bases pures (aluminium 4N et magnésium 4N). L'alliage est coulé sous forme de lingotins de 25 mm de diamètre au coeur desquels sont prélevés les échantillons. Ce protocole garantit l'homogénéité des échantillons en magnésium. Les échantillons sont des cylindres de 9 mm de diamètre et de hauteurs variables (1 ; 2 ; 2,5 ; 3,5 ; 7,5 ou 15 mm).

L'analyse par diffraction des rayons X (annexe A.1.) de ces barreaux a été effectuée : les pics des diffractogrammes obtenus correspondent à l'aluminium ; le magnésium n'apparaît pas puisqu'il se trouve en solution solide dans l'alliage.

Nous avons également utilisé des échantillons prélevés dans une plaque industrielle dont la composition est précisée dans le tableau II.3. Il s'agit toujours de cylindres de 9 mm de diamètre et de 1 ou 3,5 mm de haut.

Eléments	Mg	Fe	Si	Mn	Cu	Ti	Zn
Pourcentage massique	4,727	0,25	0,13	0,367	0,06	0,01	0,007

Tableau II.3 : composition des pions extraits d'une plaque industrielle de A5182 commerciale.

Dans la suite, nous nommerons AG5 les alliages préparés par Pechiney et A5182 ceux prélevés dans la plaque industrielle.

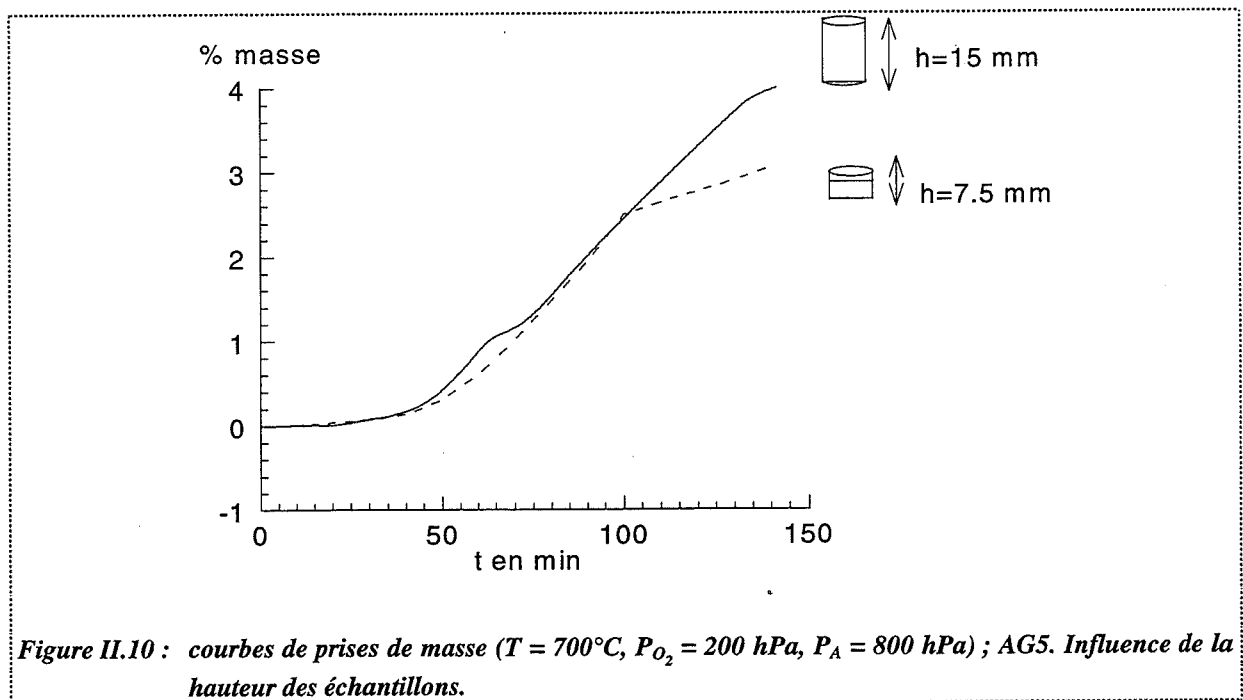
Avant essai, les échantillons sont polis manuellement au papier abrasif SiC (grade 500), puis rincés à l'acétone et essuyés afin d'ôter, en partie du moins, la couche d'oxyde présente à la surface.

2.2. Influence de la hauteur des échantillons sur l'allure des courbes de prise de masse

Les essais présentés ici ont été réalisés avec des échantillons d'AG5. Les courbes de prise de masse seront limitées à 2 % puisqu'au-delà de cette valeur le spinelle apparaît (annexe B, paragraphe 1.2.).

La figure II.10 représente deux courbes de prise de masse obtenues sous balayage gazeux dans l'appareillage du CRV (annexe A.4.2.). Un des essais a été effectué avec un cylindre de 15 mm de haut, le second avec un barreau de 7,5 mm de haut.

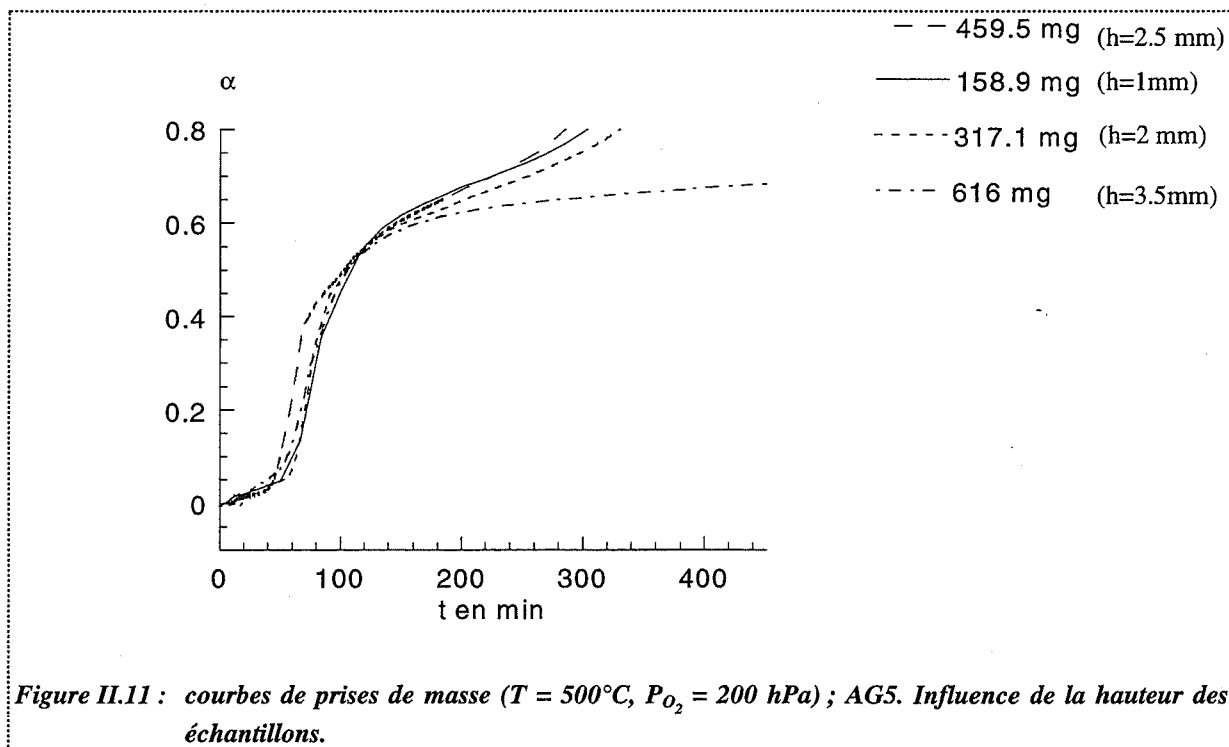
Les deux courbes ont des allures différentes. Celle obtenue avec un échantillon de 7,5 mm présente un changement de pente vers 2% de prise de masse.



Des expériences conduites sous atmosphère statique composée d'oxygène seul avec ces cylindres de 1, 2, 2,5 ou 3,5 mm de haut montrent que les courbes de prise de masse accompagnant la formation de magnésite sont semblables entre elles (figure II.11). Elles ne présentent pas de parties linéaires comme c'était le cas pour des échantillons de 15 mm. Nous avons vérifié que le changement d'allure des courbes n'était pas dû au changement de

conditions expérimentales, c'est-à-dire au passage du balayage gazeux à une atmosphère statique mais bien à un changement de hauteur d'échantillon.

La différence observée entre les types de courbes sous balayage gazeux indique que l'oxydation ne se déroule pas de la même façon selon la hauteur des échantillons.



L'observation des échantillons au cours de l'oxydation a montré que la texture des oxydes formés ainsi que leur localisation dépend de la hauteur de l'échantillon et de la pression d'oxygène fixée.

Nous avons pu remarquer, en revanche, que quelles que soient les conditions expérimentales, lors de la montée en température, l'échantillon encore solide se recouvre d'une couche d'oxyde. Cette couche reste solide à la température de traitement (700°C) et constitue une poche dans laquelle l'alliage fond. Lors de la suite de l'oxydation, l'alliage liquide reste dans cette poche solide qui se plisse et se déforme. L'alliage ne mouille donc pas le creuset.

Dans le cas de hauts cylindres ($h = 15 \text{ mm}$) et quelle que soit la pression partielle d'oxygène fixée dans l'enceinte, il se forme une couronne de poudre blanche à la périphérie du barreau dont la position le long de la hauteur du cylindre varie avec la pression d'oxygène. La

photographie II.5 nous permet de distinguer les deux types d'oxydes présents à la surface des échantillons :

- une couche grise composée de magnésie et d'aluminium présente sur l'ensemble de la surface du barreau (il existe des parties plus ou moins noires dues à une teneur plus ou moins élevée en aluminium),
- une poudre blanche très localisée qui est de la magnésie.

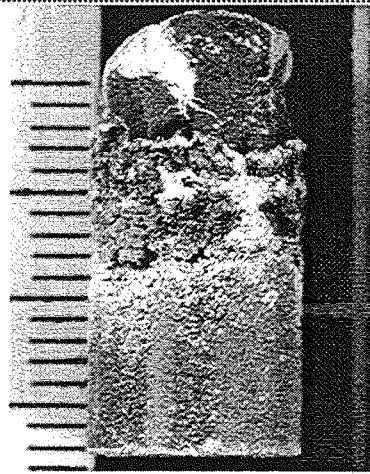


Photo II.5 : barreau d'alliage AG5 oxydé à 700°C sous 200 hPa d'oxygène jusqu'à une prise de masse de 2 %.

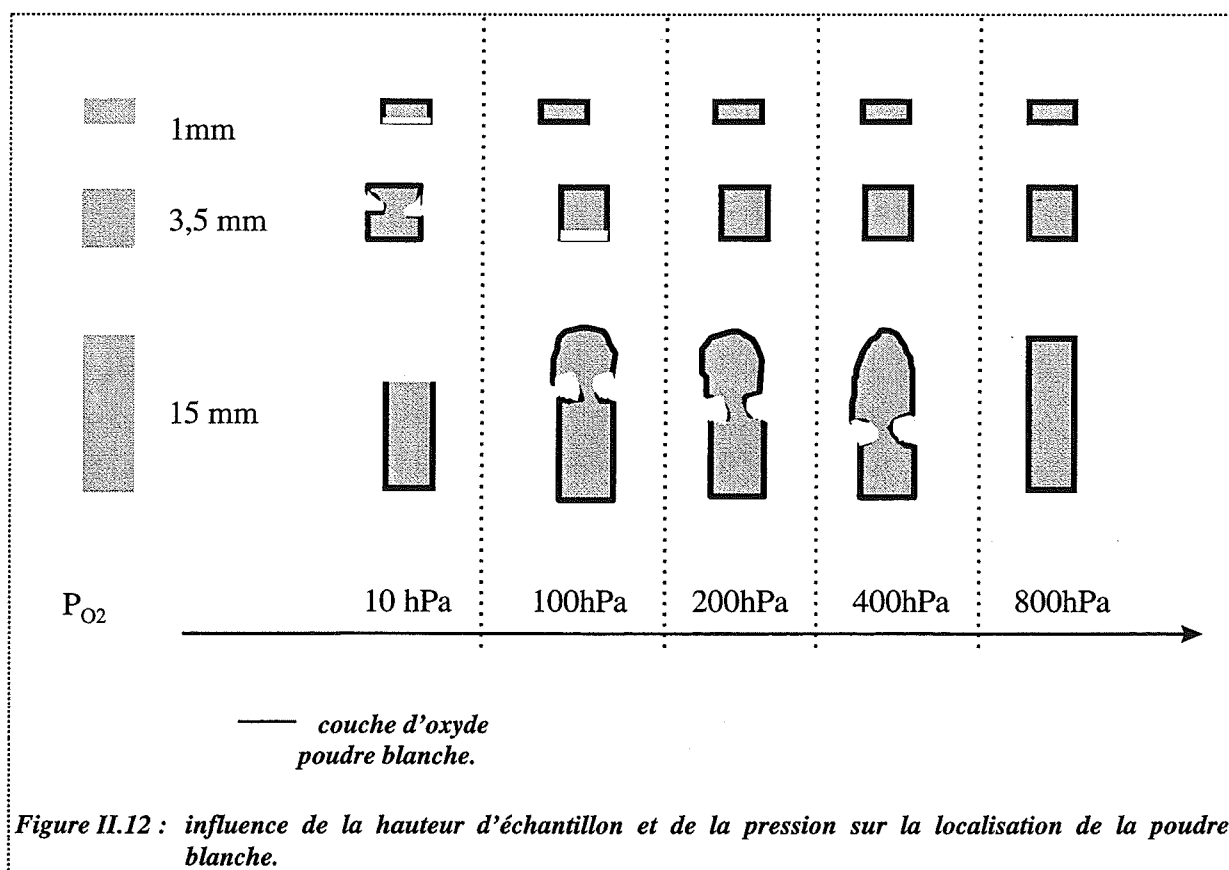
La figure II.12 illustre l'influence de la pression partielle d'oxygène et la hauteur d'échantillon sur la localisation de la poudre blanche.

Dans le cas de petits cylindres, cette poudre n'apparaît pas si l'échantillon a été oxydé sous une pression partielle d'oxygène supérieure à 200 hPa. L'échantillon ne présente pas de partie plus oxydée.

A plus faible pression ($P_{O_2} < 200$ hPa) et dans le cas d'échantillons de 3,5 mm de hauteur, nous retrouvons la présence de poudre blanche localisée à la périphérie du cylindre.

En ce qui concerne les cylindres les moins hauts ($h = 1 \text{ mm}$), une telle couronne n'apparaît pas à la périphérie de l'échantillon. La poudre blanche se forme en fait sous l'échantillon lorsque la pression partielle d'oxygène est inférieure à 10 hPa .

Enfin, pour les échantillons les plus hauts ($h = 15 \text{ mm}$), des parties plus oxydées apparaissent si la pression d'oxygène est inférieure à 600 hPa . La localisation de ces parties plus oxydées dépend de la pression d'oxygène maintenue pendant l'essai comme l'indique la figure II.12.



L'observation de parties plus oxydées révèle que la pression partielle d'oxygène n'est sans doute pas constante le long de l'échantillon. La croissance de l'oxyde se fera principalement à l'endroit où la valeur de la pression est la plus favorable à l'oxydation.

Les conditions expérimentales que nous fixons ne sont donc pas celles de l'oxydation effective.

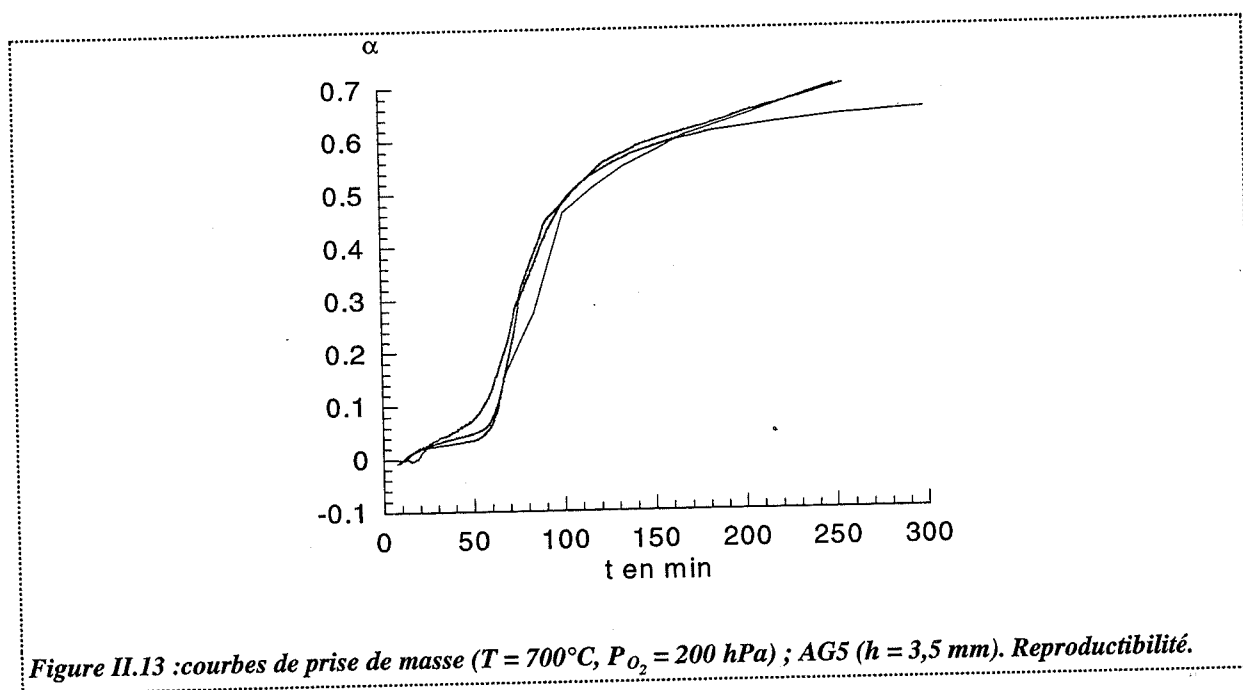
La figure II.12 nous permet de constater que pour des échantillons de 1 mm, il existe une large gamme de pressions pour laquelle il n'existe pas à la périphérie de l'échantillon de parties plus oxydées que d'autres.

En conséquence, nous avons choisi, pour la suite de notre étude, d'utiliser ce type d'échantillon.

2.3. Détermination des conditions opératoires et allures des courbes de prise de masse

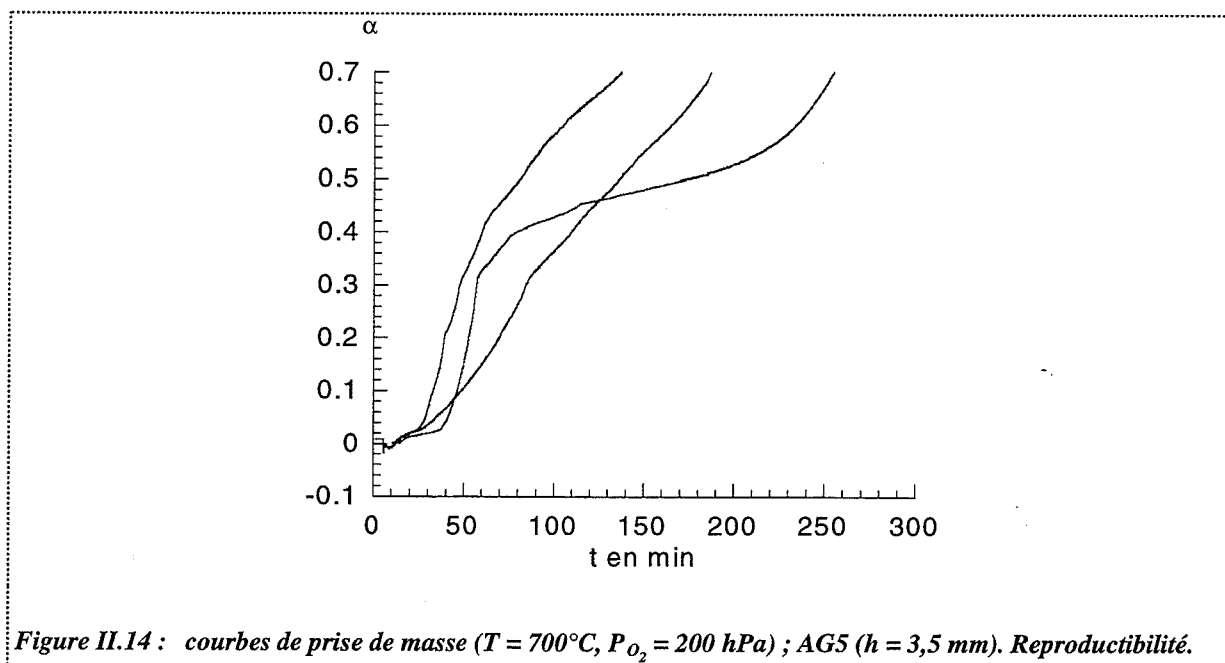
Au cours de nos essais, nous avons été confrontés assez fréquemment à des problèmes de reproductibilité traduits par de très nettes différences des courbes cinétiques lors d'expériences réalisées dans des conditions identiques.

Nous avons essayé d'y remédier en modifiant le protocole expérimental. Les premiers essais qui ont été réalisés avec des cylindre de 3,5 mm présentaient une bonne reproductibilité (figure II.13).



Cependant, des essais réalisés sur un nouveau lot d'échantillon dans une autre thermobalance ont conduit à des courbes cinétiques très irrégulières et très distinctes les unes des autres comme nous pouvons le constater sur la figure II.14.

Cette non reproductibilité peut être liée à des différences de l'état initial des échantillons, à des irréproductibilités importantes de la prise de masse lors de la montée en température ou d'inhomogénéité de teneur en magnésium, ou encore à la présence de porosités à l'intérieur des échantillons, ces phénomènes n'étant pas forcément indépendants.



Deux types de solutions ont été envisagés :

- une meilleure préparation de l'état de surface de l'échantillon,
- une meilleure maîtrise de la mise en température, c'est-à-dire le contrôle de l'oxydation lors de la montée en température.

Les échantillons ont tout d'abord été polis mécaniquement jusqu'à un aspect miroir avant traitement.

Cette préparation n'a pas amélioré de façon notable la reproductibilité (cf. annexe D).

La non reproductibilité ne provenant pas de l'état initial des échantillons, il est apparu nécessaire de maîtriser la mise en température de l'échantillon. Tout d'abord, afin de parvenir à la fusion avec la même quantité d'oxyde formée, les échantillons ont été préoxydés à l'état

solide (cf. annexe D). Ces essais ont révélé que non seulement l'oxydation à l'état solide n'est pas elle-même reproductible mais qu'en plus, une préoxydation jusqu'à une prise de masse fixée ne conduit pas à une meilleure reproductibilité.

Des expériences similaires ont été réalisées avec des échantillons prélevés dans une plaque industrielle d'alliage A5182 dont la composition est précisée dans le paragraphe 2.1. de ce chapitre. La suite des travaux a été réalisée avec ces échantillons, prélevés dans une seule et même plaque industrielle. Ceci nous a permis de nous affranchir des différences existant entre les lots d'échantillons. De plus, nous sommes ainsi assurés de l'absence de porosités au sein des échantillons et d'une bonne répartition du magnésium dans l'alliage.

Par la suite, au lieu de former une quantité fixe d'oxyde avant fusion, nous avons essayé au contraire de limiter au maximum l'oxydation pendant la montée en température. Il aurait paru logique de réaliser la mise en température sous très faibles pressions d'oxygène voire sous gaz inerte. Cependant, sous gaz inerte, nous aurions assisté à une évaporation du magnésium. D'autre part, il s'est avéré que sous faible pression, l'oxydation des alliages est plus rapide que sous fortes pressions. Aussi, la mise en température a-t-elle été réalisée sous 800 hPa en régime statique et à la pression atmosphérique en régime dynamique. Enfin, il a été montré que les résultats sont meilleurs si l'échantillon est maintenu, après fusion, pendant un temps suffisamment long (30 minutes) sous forte pression d'oxygène avant l'établissement de la pression de traitement. Ce palier semble permettre une meilleure homogénéisation de l'échantillon tant en température qu'au niveau de la répartition du magnésium. Les protocoles expérimentaux retenus en régime statique et en balayage gazeux sont explicités par la figure II.15. Les courbes cinétiques obtenues dans ces conditions sont reportées sur la figure II.16.

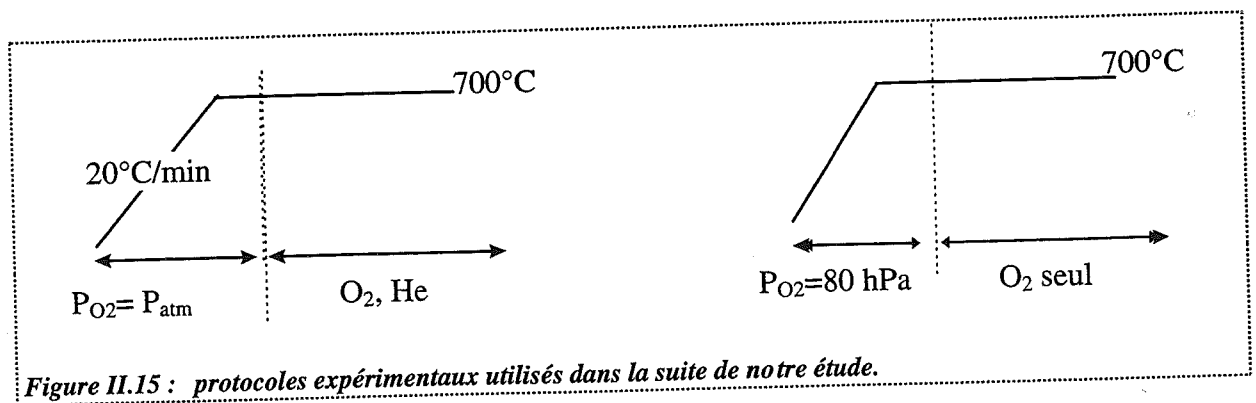


Figure II.15 : protocoles expérimentaux utilisés dans la suite de notre étude.

Malgré les modifications apportées au protocole expérimental, les courbes de prise de masse, obtenues sous des pressions supérieures ou égales à 200 hPa, restent très irrégulières. La figure II.17, représentant trois essais réalisés à 400 hPa, montre que nous obtenons bien un faisceau de courbes assez rapprochées ; néanmoins elles présentent toutes des accidents, c'est-à-dire des périodes de ralentissements puis d'accélération qui apparaissent aléatoirement au cours des essais.

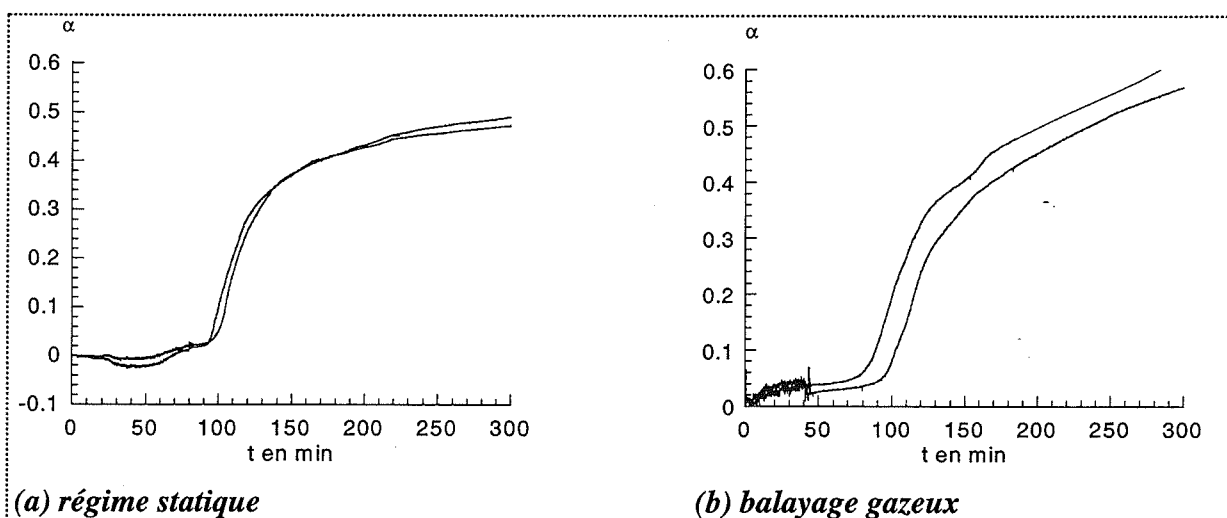


Figure II.16 : courbes de prise de masse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 200 \text{ hPa}$) ; A5182 ($h = 3,5 \text{ mm}$).

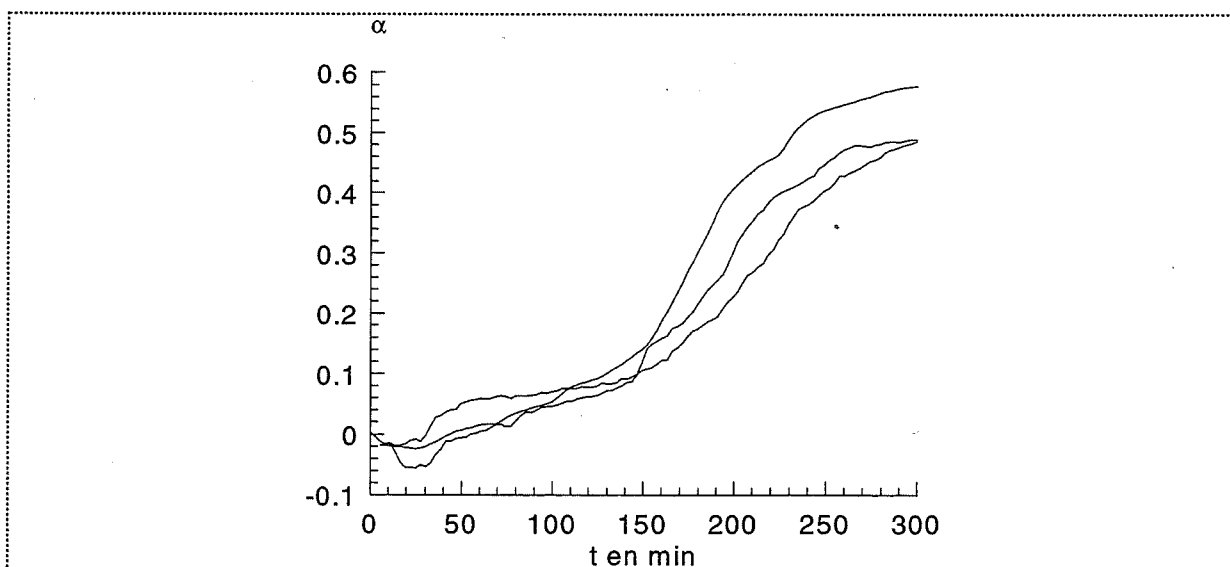
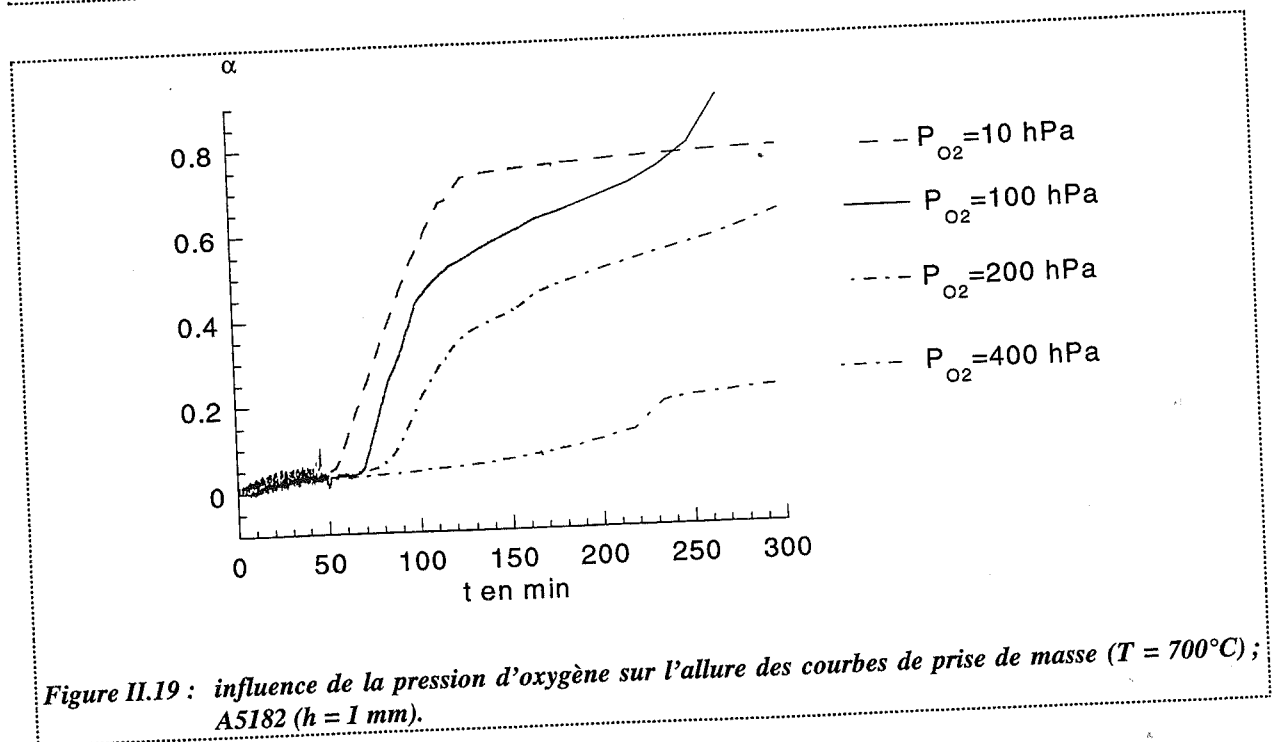
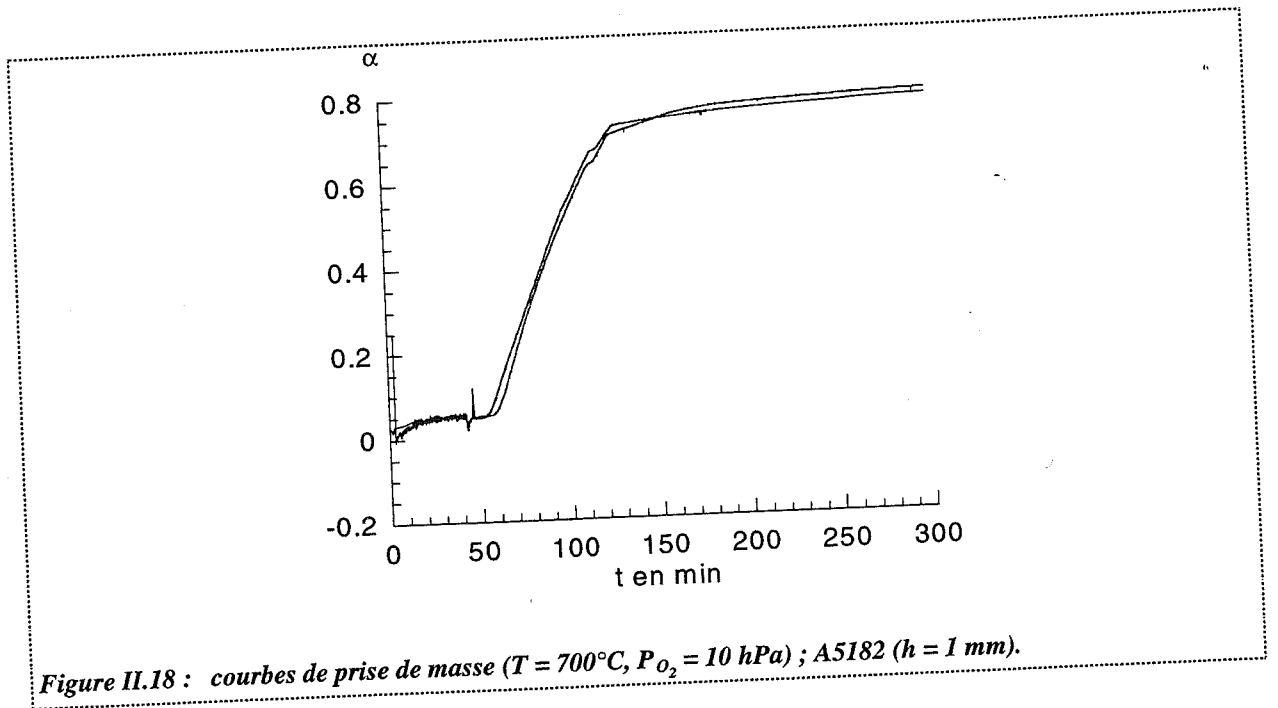


Figure II.17 : courbes de prise de masse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 400 \text{ hPa}$) ; A5182 ($h = 1 \text{ mm}$).

En revanche, les courbes obtenues à plus faibles pressions sont très régulières. La figure II.18 représente les courbes de prises de masse de deux essais réalisés à 10 hPa. Les courbes sont presque superposées ; il faut surtout noter que nous retrouvons un régime quasi linéaire. Il semblerait que l'allure des courbes change selon la pression d'oxygène fixée (faible ou forte) comme l'indique la figure II.19. En effet, ces courbes sont linéaires et reproductibles à faibles pressions ($P_{O_2} \leq 100$ hPa) et très irrégulières et peu reproductibles à fortes pressions ($P_{O_2} \geq 200$ hPa).



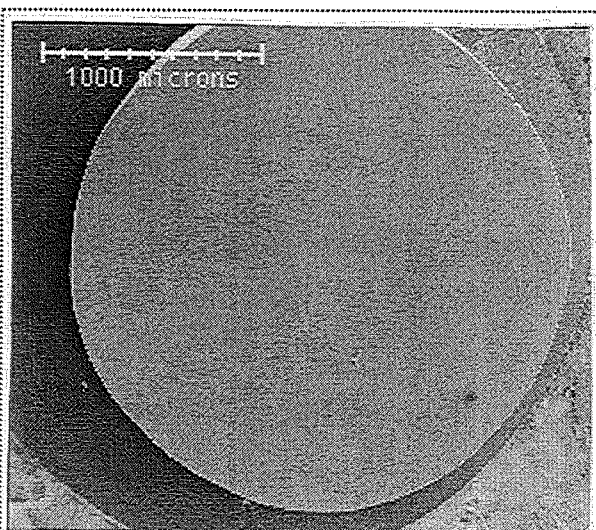
2.4. Influence de la pression d'oxygène sur les produits obtenus

L'observation des échantillons après oxydation nous a permis de distinguer deux morphologies d'oxyde différentes : une couche superficielle, très plissée et de couleur grise et une fine poudre blanche n'adhérant pas à cette couche. La poudre blanche n'apparaissant que sous faible pression d'oxygène ($P_{O_2} \leq 100$ hPa), nous avons alors examiné au microscope à balayage électronique des échantillons oxydés sous forte pression d'oxygène ($P_{O_2} = 400$ hPa) et sous faible pression ($P_{O_2} = 50$ hPa).

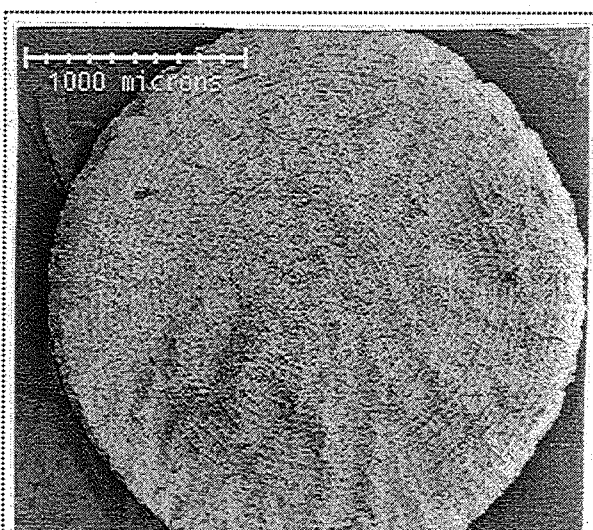
2.4.1. Echantillons oxydés sous forte pression d'oxygène ($P_{O_2} = 400$ hPa)

Nous avons observé la surface d'échantillons ayant subi des traitements de durées variables, c'est-à-dire ayant atteint des prises de masse différentes.

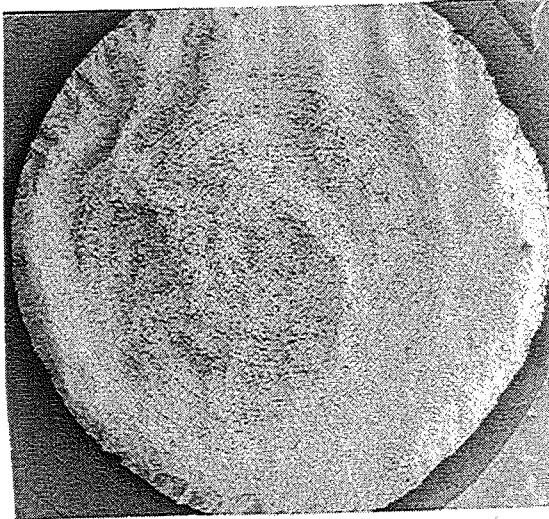
L'évolution du système est représentée sur les micrographies II.1 à II.4. Nous pouvons constater que la surface des échantillons se plisse et se déforme (micrographies II.2 et II.3) par rapport à l'échantillon non fondu (micrographie II.1).



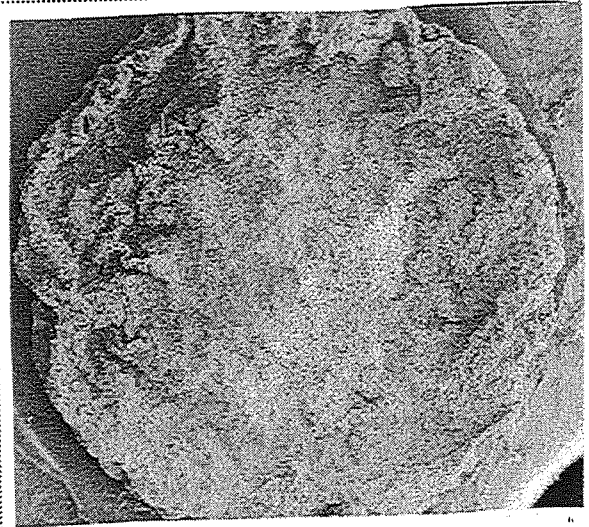
Micrographie II.1 : échantillon non fondu.



Micrographie II.2 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 0,25 %.



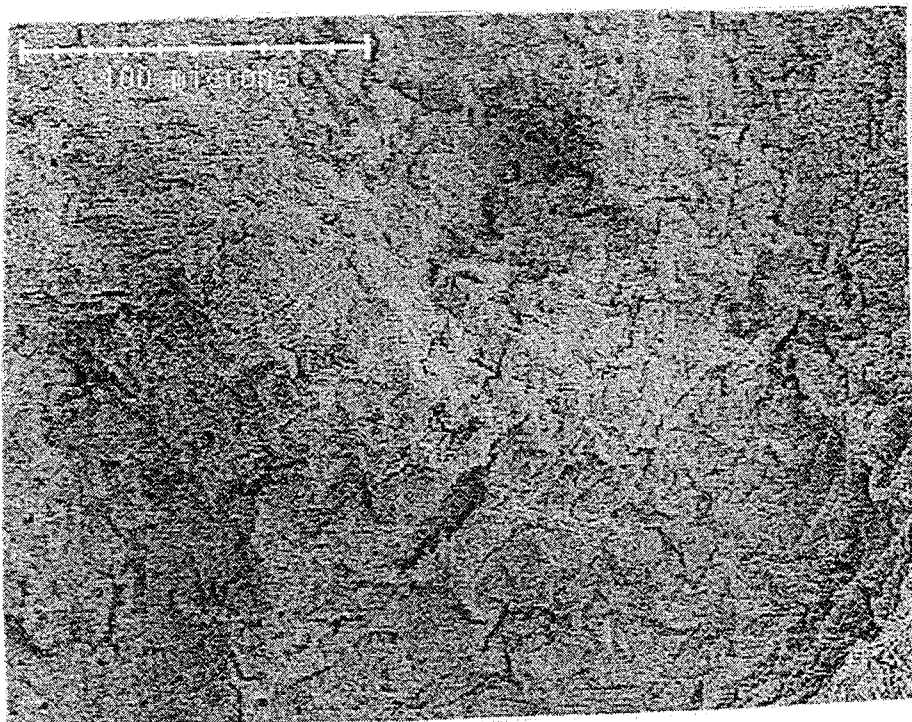
Micrographie II.3 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 0,68 %.



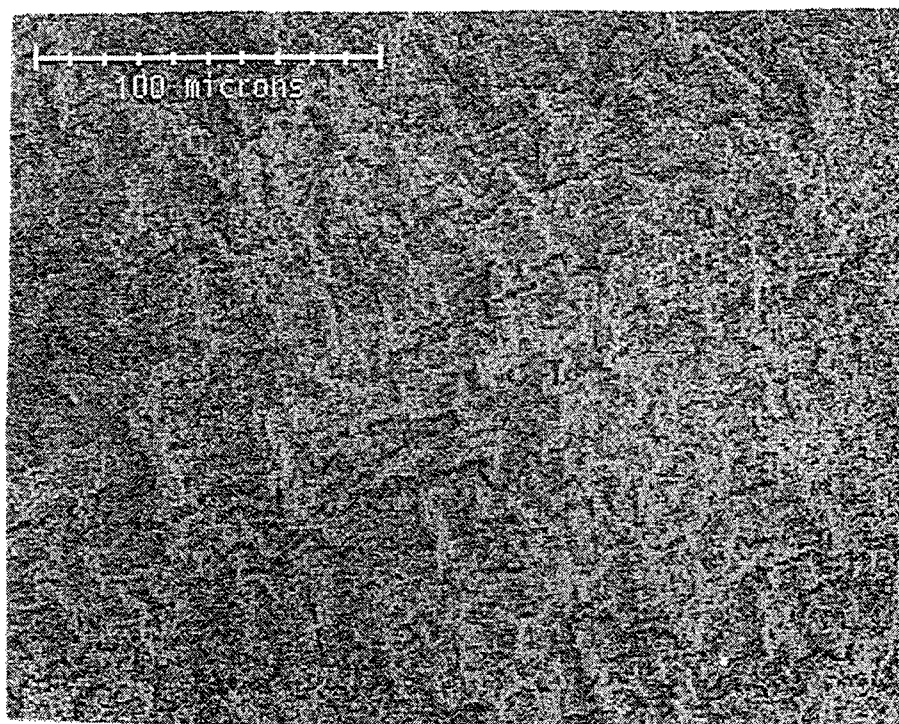
Micrographie II.4 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 2 %.

En fait, dès la mise en température, une couche d'oxyde est présente, elle constitue une poche dans laquelle l'alliage fond.

Les plis et les déformations sont aléatoires et plus ou moins importants pour un même pourcentage de prise de masse selon les échantillons comme le montrent les micrographies II.5 et II.6.



Micrographie II.5 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 0,68 %.

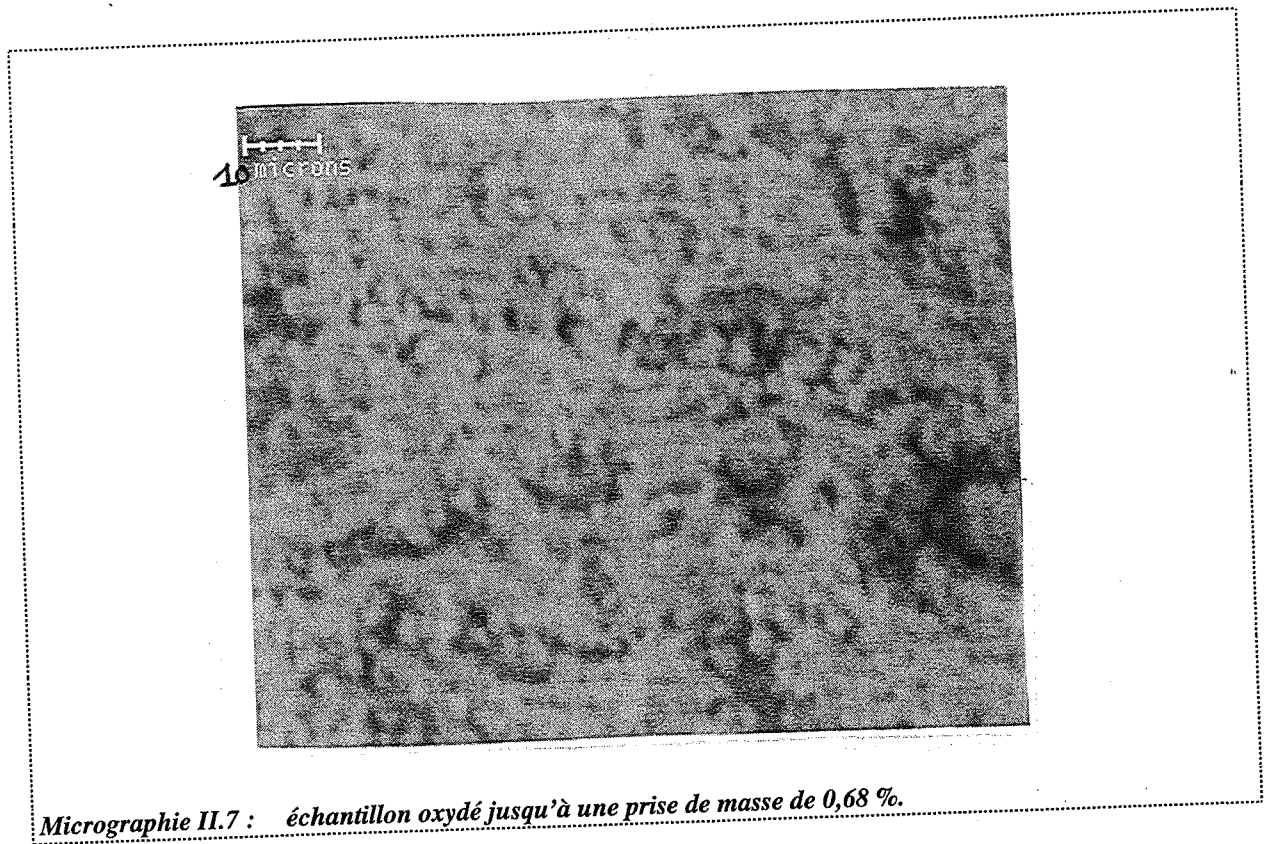


Micrographie II.6 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 0,7 %.

La surface est constituée de petits grains de diamètre $0,5 \mu\text{m}$ environ comme l'illustre la micrographie II.7. Ces petits grains sont très probablement de la magnésie. L'analyse quantitative de la composition d'un seul de ces grains n'a pas été possible car le volume minimum de l'élément analysé est de un micron cube. Au cours de la transformation, ni la population, ni la taille de ces grains ne semble augmenter. L'analyse quantitative de 1 micron cube de la surface des échantillons a montré que les pourcentages massiques de magnésium et d'aluminium dans ce petit élément de volume restent constants au cours de la transformation et égaux en moyen à 42 % pour le magnésium et 58 % pour l'aluminium. La quantification de l'élément oxygène aurait pu apporter des informations intéressantes sur la quantité d'oxyde ; cependant, cet élément trop léger n'a pu être dosé avec l'appareil dont nous disposons.

Nous avons également observé la face inférieure des échantillons. Cette surface est également très plissée et très déformée. Elle est semblable à la face supérieure puisqu'elle est elle-même constituée de petits grains et que nous n'avons pas pu détecter la présence d'une couche d'oxyde à la périphérie des échantillons.

Nous n'avons donc pas pu constater une évolution visible de la couche d'oxyde présente à la surface des échantillons au cours de l'oxydation.



Micrographie II.7 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 0,68 %.

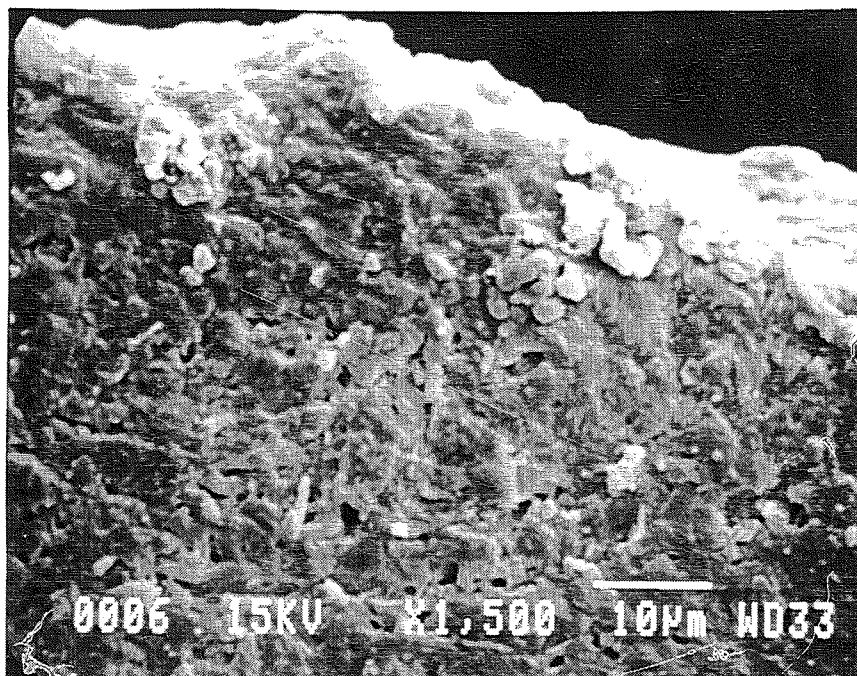
Nous avons également réalisé des coupes transversales pour observer la couche d'oxyde présente à la surface, ainsi que le coeur des échantillons.

La micrographie II.8 représente le bord d'un échantillon.

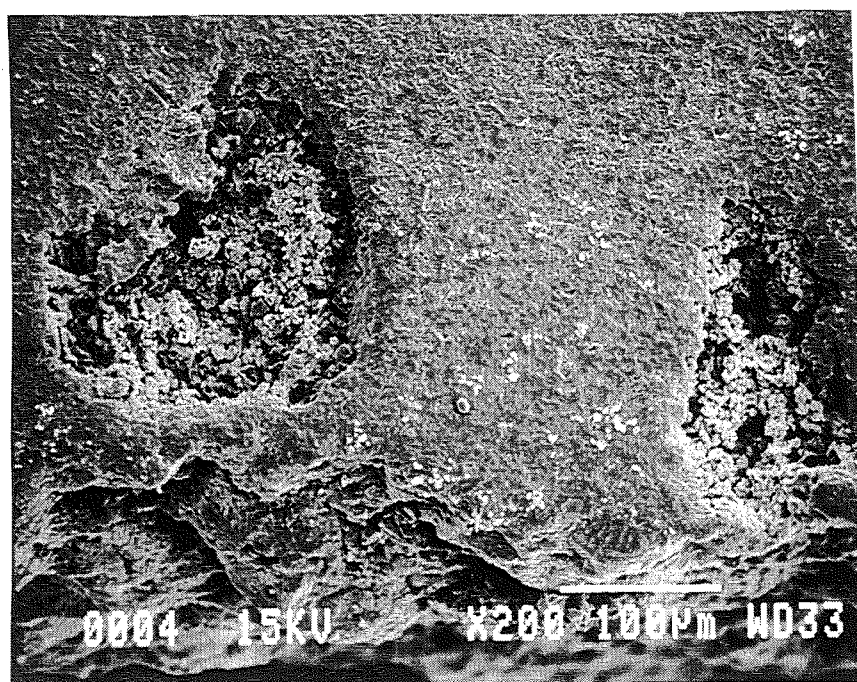
Il n'apparaît pas clairement de couche à la superficie du cylindre. La partie plus claire, presque blanche qui apparaît, représente l'arrière-plan de la coupe et n'est pas représentative d'une couche d'oxyde.

Les coupes transversales des échantillons ont révélé la présence de cavités à l'intérieur des échantillons. Les cavités réparties, semble-t-il, de manière aléatoire, sont présentes essentiellement vers les bords de l'échantillon, principalement sur les côtés et dans le fond (micrographie II.9). Ces cavités étant observées sur une coupe d'échantillon, il n'est pas possible de savoir si elles sont à l'intérieur de l'échantillon ou si elles débouchent sur l'extérieur. L'observation des échantillons n'étant possible qu'après leur refroidissement, la

localisation exacte des oxydes lors de l'oxydation de l'alliage à l'état liquide n'est pas aisée. La présence d'oxyde à l'intérieur de l'échantillon pourrait s'expliquer par la sédimentation de l'oxyde, ce dernier étant plus dense que l'alliage.

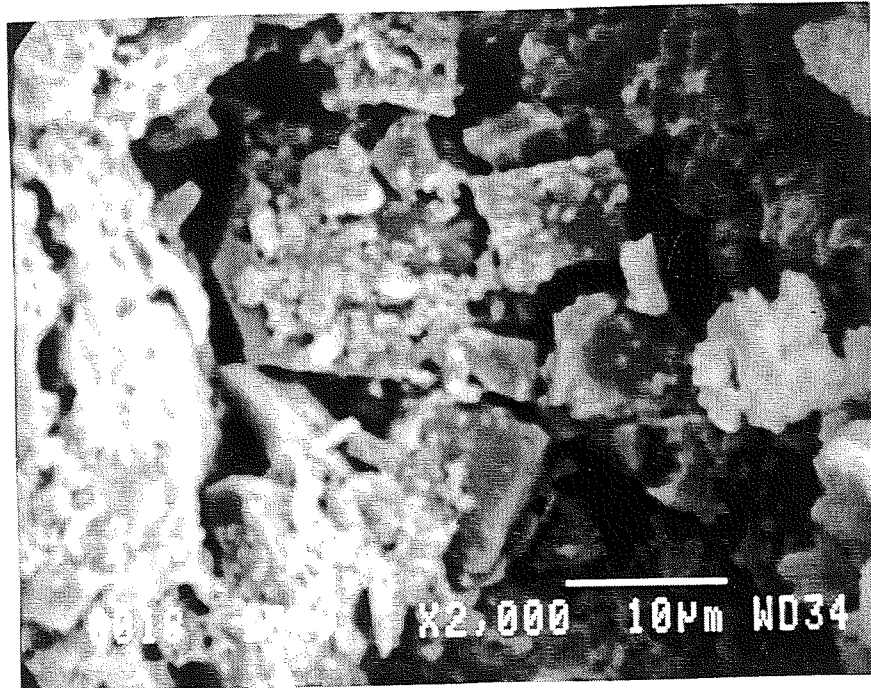


Micrographie II.8 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 1 %.



Micrographie II.9 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 1 %.

L'observation plus fine de ces cavités (micrographie II.10) a montré qu'elles étaient remplies de parallélépipèdes rectangles de 10 à 15 μm de côtés. L'analyse quantitative de ces parallélépipèdes a permis de s'assurer qu'il s'agit bien de magnésie comme le montre le spectre représenté sur la figure II.20.



Micrographie II.10 : échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 1 %.

Coups par seconde

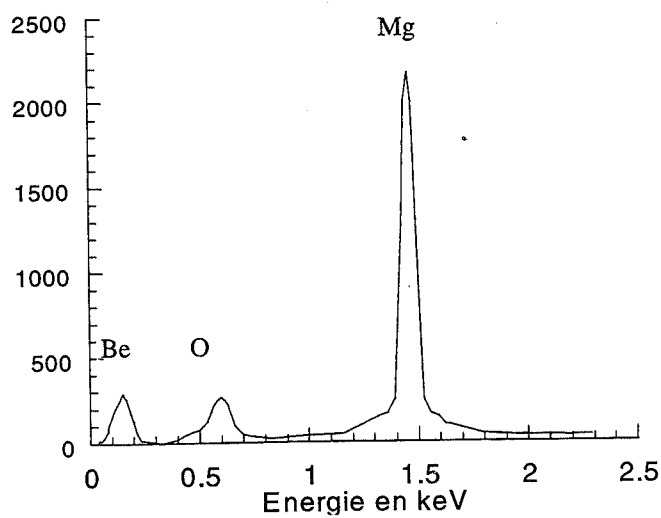


Figure II.20 : diffractogramme des parallélépipèdes contenus dans les cavités de l'échantillon.

Ces cavités sont présentes dès le début de l'oxydation et nous n'avons pas observé une nette évolution de la taille, ni du nombre de ces cavités au cours de la transformation.

Nous retenons surtout de l'ensemble de ces observations que, lors d'oxydation sous fortes pressions et si nous faisons exception de la couche d'oxyde formée pendant la mise en température, nous nous trouvons en présence de deux textures d'oxyde différentes, : une couche constituée de petits grains de 0,5 μm de diamètre environ et des cavités remplies de parallélépipèdes rectangles de 10 à 15 μm de côtés. Ces parallélépipèdes, identifiés comme étant de la magnésie, doivent leur géométrie à la structure cristalline de l'oxyde de magnésium qui est cubique face centrée.

2.4.2. Echantillons oxydés sous faible pression d'oxygène ($P_{O_2} = 50 \text{ hPa}$)

Lorsque l'alliage est oxydé sous une pression de 50 hPa, une couronne de fine poudre blanche apparaît sous l'échantillon (micrographie II.11). Cette poudre qui se détache facilement de l'échantillon a été analysée par diffraction des rayons X. Elle est composée uniquement de magnésie. Elle présente une structure en forme de « roses des sables » que nous pouvons voir sur la micrographie II.12.

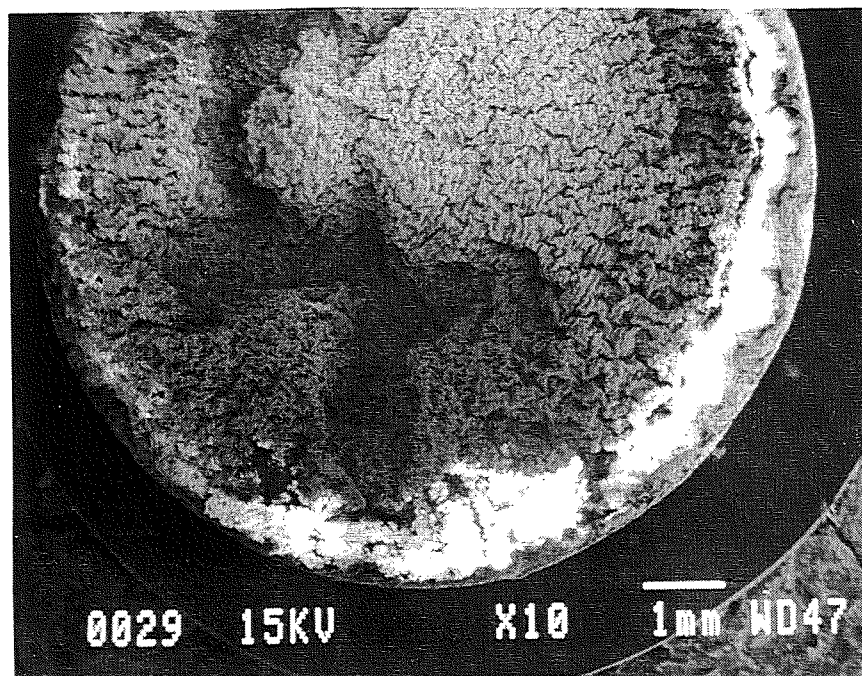
Le reste de la surface est grise et ne comporte pas les petits grains observés sous fortes pressions.

La coupe transversale des échantillons révèle un aspect spongieux du fait de nombreuses cavités (micrographie II.13), dans lesquelles nous retrouvons la même morphologie d'oxyde en forme de « roses des sables » (micrographie II.14).

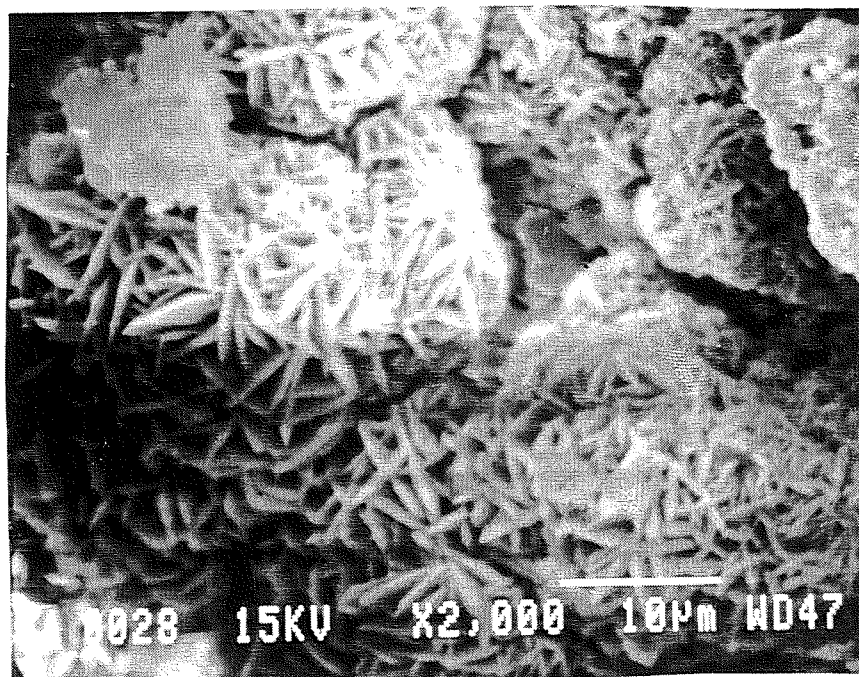
Ainsi, lors de l'oxydation sous faibles pressions, une seule morphologie d'oxyde est observée (si nous faisons exception de la couche d'oxyde formée pendant la mise en température).

La différence de morphologie observée entre les oxydes obtenus sous fortes et faibles pressions s'accompagne de courbes cinétiques d'allures distinctes. Ceci nous a conduit à définir deux domaines de pressions. Dans un premier domaine ($P_{O_2} \geq 200 \text{ hPa}$), les oxydes formés sont de deux types : une couche constituée de petits grains et des cavités remplies de

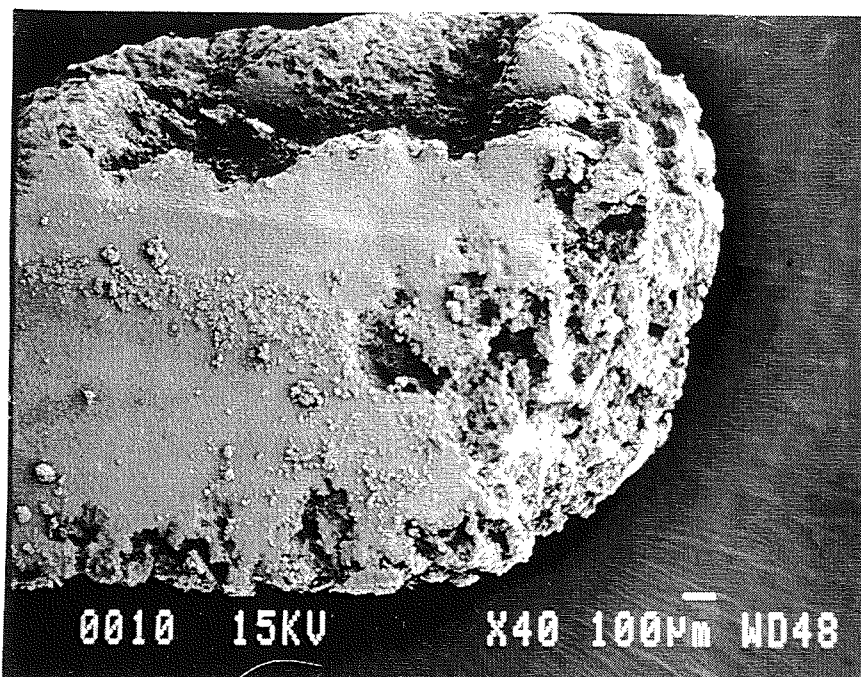
cubes de magnésie. Les essais réalisés dans ce domaine de pression conduisent à des courbes cinétiques assez irrégulières et peu reproductibles.



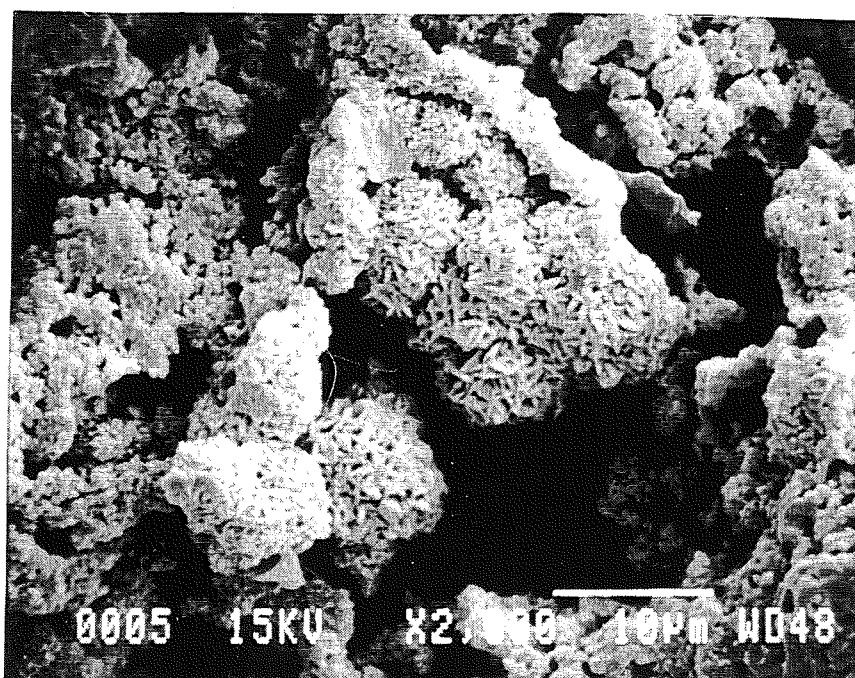
Micrographie II.11 : surface inférieure d'un échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 2 %.



Micrographie II.12 : morphologie de l'oxyde formé en surface.



Micrographie II.13 : coupe transversale d'un échantillon oxydé jusqu'à une prise de masse de 2 %.



Micrographie II.14 : morphologie de l'oxyde dans les cavités.

Dans le second domaine limité aux pressions inférieures à 100 hPa, l'oxyde, produit blanc et pulvérulent, se présente sous forme de « roses des sables ». Dans ce cas, les courbes cinétiques sont plus régulières.

3. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons déterminé les conditions expérimentales nécessaires (température, pression d'oxygène, géométrie d'échantillon ...) pour que les réactions étudiées se déroulent bien dans des conditions isotherme et isobare.

Nous avons tout d'abord étudié la formation de la magnésie à partir de grenaille de magnésium à l'état solide.

Les courbes isothermes et isobares de prise de masse à 518°C sont linéaires au début de l'oxydation ($\Delta m \leq 20 \%$). Cette réaction étant très exothermique, nous avons constaté de brutales accélérations de prise de masse provoquées par une surtempérature de l'échantillon ; le système n'est plus isotherme. Afin de limiter ce phénomène de surtempérature, les essais seront effectués à des températures inférieures ou égales à 518°C. De plus, nous n'avons pas exploré le domaine de pressions inférieures à 50 hPa, l'oxydation ne se déroulant pas dans des conditions isothermes. Il est fort probable que la réaction ait lieu en phase gaz.

Dans le cas de l'alliage, nous avons suivi la formation de la magnésie à 700°C à partir d'échantillons cylindriques.

L'utilisation d'échantillons de différentes hauteurs a montré l'influence de la géométrie sur l'allure des courbes de prise de masse. L'apparition de parties plus oxydées dans certaines conditions de pressions et de hauteur d'échantillon (figure II.12) est le résultat de conditions de pressions non constantes le long des échantillons. Afin d'être garantis de conditions isobares, nous utiliserons de petits cylindres de 1 mm de haut.

Les courbes de prises de masse obtenues avec ces échantillons ne sont linéaires qu'à faibles pressions ($P_{O_2} \leq 50$ hPa). A des pressions plus élevées ($P_{O_2} \geq 200$ hPa), elles deviennent beaucoup plus irrégulières et non reproductibles.

Les oxydes formés dans les deux domaines de pression présentent également des morphologies différentes. A faibles pressions, l'oxyde apparaît sous la forme de « roses de

sable » ; une telle morphologie nous conduit à penser que la réaction a lieu en phase gaz. A fortes pressions, nous avons observé d'une part, une couche d'oxyde présente à la surface de l'échantillon et constituée de grains sphériques de diamètre de 0,5 micron environ et d'autre part, des cavités au sein des échantillons à l'intérieur desquelles nous trouvons de l'oxyde sous forme de parallélépipèdes rectangles d'arêtes de 10 à 15 μm .

Les systèmes étudiés étant désormais définis, nous pouvons envisager la modélisation de la formation de la magnésie à partir du magnésium solide pur dans sa phase et du magnésium dissous dans l'alliage liquide ; ceci fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III

Modélisation de la formation de la magnésie à partir du magnésium solide et de l'alliage A5182 liquide

Ce chapitre est consacré à la modélisation de la formation de la magnésie à partir du magnésium solide et de l'alliage A5182 à l'état liquide.

Nous présenterons tout d'abord les bases de la modélisation applicable aux deux systèmes étudiés ainsi que la méthodologie employée.

La modélisation de l'oxydation du magnésium solide fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre qui se terminera avec celle de l'oxydation de l'alliage à l'état liquide.

1. Bases de la modélisation et méthodologie

1.1. Bases de la modélisation

Le but de notre étude est la modélisation de la formation de la magnésie à partir de magnésium solide et d'alliage aluminium-magnésium à l'état liquide.

Comme dans tout système hétérogène, la formation de l'oxyde de magnésium met en jeu les processus de germination et de croissance.

Dans le cas du magnésium solide, des germes d'oxyde sont déjà présents à la surface des grains que nous utilisons puisqu'une couche d'oxyde est présente à la surface de la grenaille avant essai. Les courbes de prise de masse que nous avons obtenues ne présentant pas de point d'inflexion, il est probable que nous soyons dans un cas limite de croissance, c'est-à-dire que la germination n'intervient plus dès le début de la transformation, ce qui est souvent le cas pour l'oxydation de métaux. Nous supposons dans la suite de cette partie que, en ce qui concerne le magnésium solide, nous sommes dans le cas limite de croissance et nous vérifierons expérimentalement cette hypothèse.

Dans le cas de l'alliage, il se forme une couche d'oxyde pendant la montée en température. Cette couche constitue un sac dans lequel fond l'alliage. Cependant, étant données l'irrégularité des courbes de prise de masse et la morphologie complexe des oxydes, il n'est pas exclu a priori d'avoir de la germination en cours de transformation après rupture de la poche d'oxyde par exemple.

La modélisation de ce type de transformation est simplifiée si nous faisons les hypothèses suivantes. Nous supposons que le mécanisme de croissance est décomposable en étapes élémentaires et qu'une de ces étapes est limitante, les autres étant à l'équilibre.

Dans ce cas, le système doit être pseudo-stationnaire dans le cas du magnésium et quasi stationnaire dans le cas de l'alliage.

Rappelons qu'un système ouvert est pseudo-stationnaire si les concentrations des espèces intermédiaires, intervenant dans le mécanisme de croissance, sont constantes au cours de la transformation, et si les dimensions des zones réactionnelles varient peu avec le temps.

Dans le cas des systèmes fermés, donc celui de l'alliage, la concentration des réactants (du magnésium dans le cas qui nous intéresse) varie au cours du temps, il est alors difficile d'envisager que celles des espèces intermédiaires restent constantes. Cependant, si les concentrations de ces espèces sont très petites et par conséquent si leurs variations restent faibles, le système sera dit quasi stationnaire (il s'agit là de l'approximation de Bodenstein) et la méthodologie d'étude des systèmes pseudo-stationnaires pourra être appliquée à ces systèmes.

Aussi, utiliserons-nous le même test expérimental, appelé test de pseudo-stationnarité, pour vérifier la pseudo-stationnarité du système ($\langle \text{Mg} \rangle, \text{O}_2$) et la quasi stationnarité du système ($((\text{Mg})), \langle \text{O}_2 \rangle$).

Une fois ce point vérifié, nous pouvons définir le degré d'avancement de la réaction α par :

$$\alpha(t) = \frac{n_{\text{MgO}}(t)}{n_{\text{MgO}}^{\text{F}}} \quad \text{[III.1]}$$

où $n_{\text{MgO}}(t)$ et $n_{\text{MgO}}^{\text{F}}$ désignent les nombres de moles de magnésie formée respectivement à l'instant t et si toute le magnésium était consommé.

Nous appellerons réactance, la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps et nous la noterons R .

Dans le cadre de nos hypothèses, R peut s'écrire comme le produit de deux termes :

$$R = \phi(Y_i) E(t, Y_i) \quad \text{[III.2]}$$

où : ϕ est la réactivité de croissance exprimée en mole par seconde et par mètre carré, ϕ dépend a priori des variables intensives Y_i (température, pression, activité du magnésium ...)

E est la fonction d'espace exprimée en mètre carré par mole, E caractérise les dimensions de la zone réactionnelle où se déroule l'étape limitante du mécanisme de croissance et dépend de l'histoire de l'échantillon depuis l'instant initial jusqu'à l'instant de mesure dans les cas complexes de germination croissance et uniquement du degré d'avancement atteint en cas limite.

Il est important de noter que dans le cas de l'alliage, la réactivité de croissance ϕ peut dépendre de l'activité du magnésium, qui varie au cours de la transformation, et donc du temps alors qu'elle n'en dépend pas dans le cas du magnésium solide.

Remarque : la fonction d'espace est équivalente à une surface en régime interfacial et à une surface multipliée par une fonction des dimensions de la couche contenue dans le flux de diffusion en régime diffusionnel.

Dans le cas de l'alliage, nous avons supposé qu'à faible pression d'oxygène, la réaction a lieu en phase gaz ; elle est donc homogène et non plus hétérogène. Pour décrire cette réaction, nous allons adapter le modèle de Turkdogan [15] (chapitre I, paragraphe 1.1.3.) décrivant des mécanismes d'oxydation d'un métal en phase gaz en l'appliquant au cas d'un alliage. Ce modèle reposant sur l'hypothèse d'un système stationnaire, nous pouvons après avoir vérifié ce point, définir le degré d'avancement α et la réactance de la transformation.

En reprenant les calculs du modèle de Turkdogan et en faisant intervenir si nécessaire l'activité du magnésium, nous pouvons établir que la réactance peut s'écrire comme précédemment comme le produit ϕE :

$$R = \phi (T, P_{O_2}) E (t)$$

où ϕ est la vitesse de production de magnésie exprimée en mole par unité de surface d'évaporation et par unité de temps, ϕ est égale à :

$$\phi = \frac{D_{O_2}}{\Delta RT} P_{O_2}$$

et E est la surface d'évaporation exprimée en mètre carré par mole.

Les détails de la modélisation de cette réaction en phase gaz seront présentés ultérieurement (chapitre III, paragraphe 3.1.3.).

La modélisation de l'oxydation de l'alliage sous faibles pressions sera entreprise comme celle de l'oxydation du magnésium solide ou de l'alliage sous fortes pressions d'oxygène.

Modéliser une transformation consiste à construire une description physico-chimique et géométrique du système qui rend compte des variations expérimentales du degré d'avancement et de la réactance en fonction du temps et des contraintes physico-chimiques.

Cette étude étant centrée sur l'influence de la pression d'oxygène sur la formation de la magnésie à partir du magnésium solide ou du magnésium dissous dans l'alliage liquide, il faudra d'abord déterminer dans les deux cas un mécanisme de croissance à partir duquel nous calculerons les lois théoriques reliant réactivité de croissance et pression de manière à pouvoir les comparer aux valeurs expérimentales de $\phi(P)$, et ainsi interpréter l'influence de la pression sur la cinétique.

Dans le cas du magnésium solide, il sera possible de proposer un modèle géométrique explicitant les variations de la fonction d'espace avec le temps.

En ce qui concerne l'alliage, du fait de la non reproductibilité des courbes cinétiques et de la complexité du système, un modèle géométrique ne pourra être envisagé.

La méthodologie d'étude utilisée pour mener la modélisation va être présentée dans la partie suivante. Elle consiste à vérifier les hypothèses que nous venons d'énoncer et à déterminer les variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène.

1.2. Méthodologie

1.2.1. Vérification des hypothèses de la modélisation

1.2.1.1. Test de pseudo-stationnarité

Le processus de croissance est supposé être décomposable en étapes élémentaires où interviennent des espèces intermédiaires X_j . Si le système est pseudo-stationnaire, les dérivées par rapport au temps de la concentration et du nombre de moles de chacune des espèces intermédiaires sont telles que :

$$\forall j \frac{\partial [X_j]}{\partial t} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial n_{X_j}}{\partial t} \approx 0$$

Les vitesses v_i de chaque étape (i) sont alors reliées entre elles :

$$v_i = \lambda_i v \quad \text{[III.3]}$$

Remarque : v_i est la vitesse de l'étape (i) multipliée par le coefficient attribué à l'étape (i) dans la combinaison linéaire des étapes élémentaires qui permet de retrouver la réaction globale ; v désignera la vitesse de l'étape responsable de la prise de masse, en général l'étape d'adsorption.

La pseudo-stationnarité peut être vérifiée en comparant les variations de la vitesse mesurée en fonction du temps par deux méthodes expérimentales : la thermogravimétrie qui permet d'obtenir la dérivée de prise de masse par rapport au temps $\frac{d\Delta m}{dt}$ et la calorimétrie qui donne le flux de chaleur dégagé par la réaction $\frac{dQ}{dt}$.

Le flux de chaleur est la somme des produits des vitesses v_i par la variation d'enthalpie ΔH_i de chaque étape élémentaire i, soit :

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_i v_i \Delta H_i \quad \text{[III.4]}$$

En régime pseudo-stationnaire, [III.4] devient d'après [III.3]:

$$\frac{dQ}{dt} = v \left(\sum_i \lambda_i \Delta H_i \right) = v \Delta H \quad \text{[III.5]}$$

où ΔH est la variation d'enthalpie de la réaction.

La vitesse de prise de masse est proportionnelle à la vitesse de l'étape responsable de la prise de masse v , en général l'étape d'adsorption :

$$\frac{d \Delta m}{dt} = \frac{1}{2} M_o v \quad \text{[III.6]}$$

d'où :

$$\frac{d \Delta m}{dt} = \left(\frac{1 M_o}{2 \Delta H} \right) \frac{dQ}{dt}$$

où M_o est la masse molaire de l'oxygène.

Ainsi, nous pouvons constater que si un système est pseudo ou quasi stationnaire, les courbes représentatives de la vitesse de prise de masse et du flux de chaleur présentent une affinité orthogonale d'axe, l'axe des temps et de direction, l'axe des ordonnées.

Pour pouvoir faire l'hypothèse de pseudo ou quasi stationnarité, il nous faudra vérifier ce point. Nous représenterons, pour cela, ces deux signaux en fonction du temps dans deux échelles d'axe vertical différentes, proportionnelles l'une à l'autre, pour s'assurer qu'ils sont superposés.

Une fois la pseudo-stationnarité supposée, nous pouvons définir un degré d'avancement α de la réaction, et la réactance R sa dérivée par rapport au temps ([III.1] et [III.2]).

1.2.1.2. Test du ϕE

Le test du ϕE est basé sur la méthode des décrochements qui consiste à faire varier brusquement en cours de transformation la valeur de l'une des contraintes physico-chimiques imposées au système. Il peut s'agir en pratique d'une pression de gaz ou de la température.

Cette méthode est décrite par Delmon [54] sous le nom de « méthode d'isolement », elle a été utilisée pour réaliser le test du ϕE par J.P. Viricelle [55] et V. Bouineau [56].

Le test consiste à établir que la réactance s'écrit comme le produit :

$$R = \phi E$$

[III.2]

Pour réaliser ce test, nous pouvons faire varier brutalement la pression partielle d'oxygène de la valeur P^0 à la valeur P^1 . Il s'agit alors de réaliser une série d'essais débutant sous les mêmes conditions de pressions et de température, des décrochements de pression de la valeur P^0 à P^1 étant effectués à des degrés d'avancements différents.

La figure III.1 permet d'illustrer la méthode suivie.

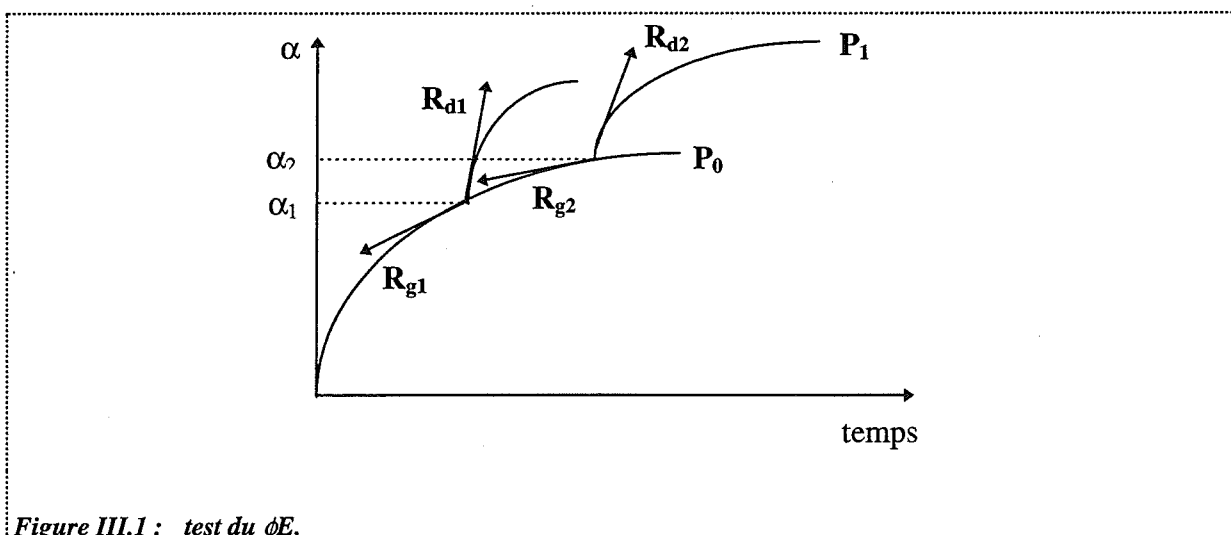


Figure III.1 : test du ϕE .

Nous noterons $R_g(\alpha_i)$ et $R_d(\alpha_i)$ les réactances instantanées mesurées avant et après un décrochement réalisé au degré d'avancement α_i .

Ces réactances sont représentées par les tangentes à la courbe cinétique avant et après décrochement au point de décrochement (figure III.1).

Si la réactance s'écrit comme le produit ϕE , nous avons les relations suivantes :

$$R_g(\alpha_i) = \phi(P^0) E(\alpha_i) \quad [\text{III.7}]$$

$$R_d(\alpha_i) = \phi(P^1) E(\alpha_i) \quad [\text{III.8}]$$

Le rapport des réactances R_g et R_d s'écrit alors :

$$\frac{R_d(\alpha_i)}{R_g(\alpha_i)} = \frac{\phi(P^0)}{\phi(P^1)} \quad [\text{III.9}]$$

Dans le cas du magnésium solide, qui est pur dans sa phase, la réactivité de croissance ne dépend pas du temps. Aussi pour que le test soit vérifié, la valeur du rapport $\frac{R_d}{R_g}$ doit être la même quel que soit le degré d'avancement α_i auquel est réalisé le décrochement.

Dans le cas du magnésium dissous dans l'alliage, le test ne pourra être vérifié que si nous sommes dans le cas particulier où l'activité du magnésium, et donc le temps, est une variable séparable de la réactivité de croissance, c'est-à-dire :

$$\phi(T, P, a_{Mg}) = \phi(T, P) g(a_{Mg}) \quad [\text{III.10}]$$

Remarque : rappelons que ce test est vérifié si l'une des conditions suivantes est respectée :

- ☛ si une seule étape du mécanisme limite la vitesse (cas pur),
- ☛ pour un cas mixte stationnaire où les deux étapes se déroulent dans la même zone réactionnelle ou deux zones qui conservent constamment les mêmes dimensions au cours de la transformation,
- ☛ s'il se passe deux réactions dont les étapes limitantes se déroulent dans la même zone réactionnelle.

1.2.2. *Obtention des variations de la réactivité de croissance ϕ avec la pression partielle d'oxygène*

Après avoir vérifié les hypothèses de modélisation, nous allons chercher à obtenir les variations de la réactivité de croissance avec la pression partielle d'oxygène. La méthode employée pour les déterminer peut être différente selon que nous sommes ou non dans un cas limite.

1.2.2.1. *Cas limite et obtention des variations de ϕ avec la pression*

Il faut vérifier en premier lieu que le système étudié est un cas limite. Nous utilisons pour cela le fait que, dans ce cas, la fonction d'espace E mesurée à un instant t dépend uniquement du degré d'avancement atteint à cet instant, et non pas de l'histoire de l'échantillon depuis l'instant initial jusqu'à l'instant de mesure. C'est par exemple le cas bien connu du « coeur rétrécissant » en symétrie sphérique où $E(\alpha)$ s'écrit :

$$E(\alpha) = \frac{3V_m}{r_0} (1 - \alpha)^{2/3}$$

où : V_m est le volume molaire du produit consommé
 r_0 est le rayon initial des grains.

Pour réaliser le test du cas limite, il suffit de réaliser deux essais débutant dans des conditions telles que l'une des contraintes physico-chimiques soit différente et finissant sous les mêmes contraintes physico-chimiques après décrochement comme l'illustre la figure III.2. La fonction d'espace E ne dépendant que du degré d'avancement en cas limite, les réactances des deux essais doivent être égales après décrochement.

Une fois l'hypothèse du cas limite vérifiée, les variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène seront obtenues à partir d'essais isothermes réalisés sous différentes

valeurs de pression, en mesurant pour chaque essai, la réactance à un degré d'avancement déterminé α_d (figure III.3) qui est égale à :

$$R(P, \alpha_d) = \phi(P) E(\alpha_d)$$

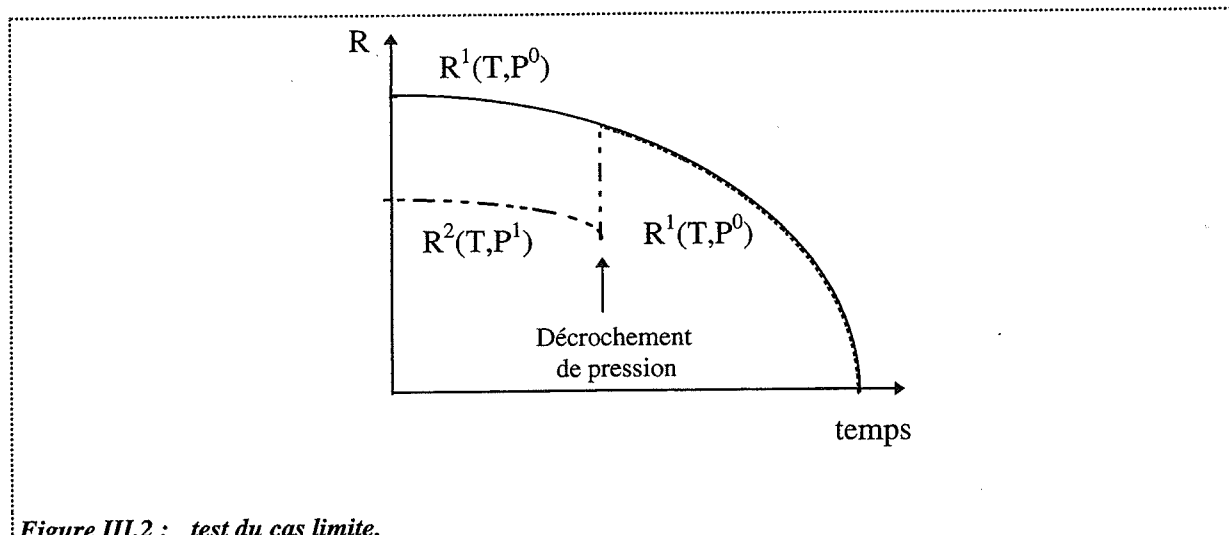


Figure III.2 : test du cas limite.

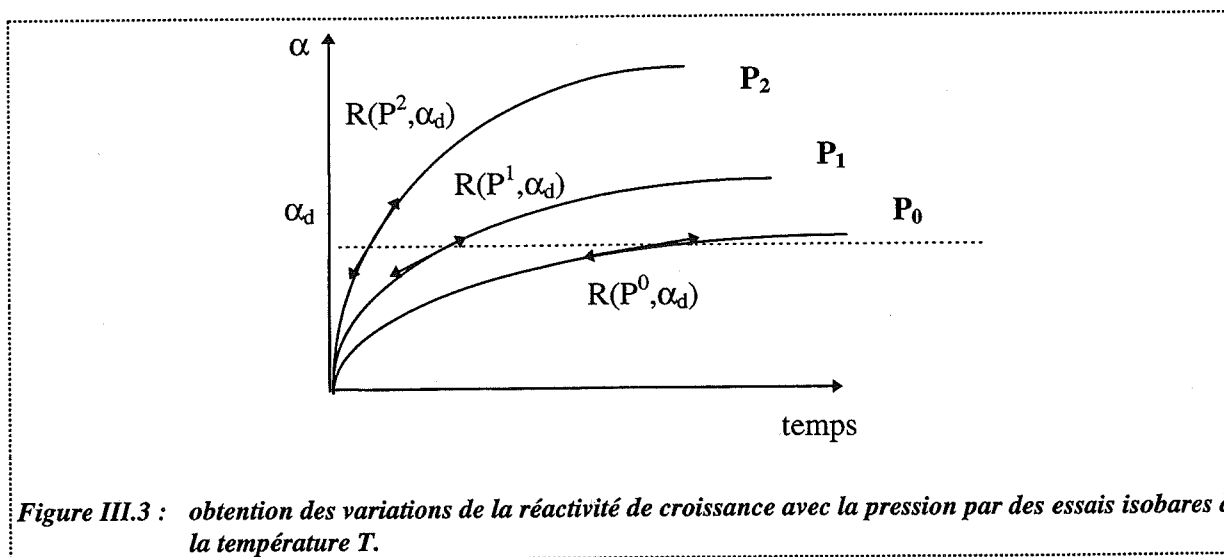


Figure III.3 : obtention des variations de la réactivité de croissance avec la pression par des essais isobares à la température T .

Nous pouvons constater alors que les variations de la réactance mesurée au degré d'avancement α_d avec la pression d'oxygène P_{O_2} sont égales aux variations de la réactivité de croissance avec la pression à la constante $E(\alpha_d)$ près.

Il est important de noter que le test du cas limite et l'obtention de la réactivité de croissance à partir d'essais isothermes et isobares ne sont réalisables que si (et seulement si) les courbes

cinétiques sont reproductibles. Nous pouvons donc utiliser cette méthodologie pour l'oxydation du magnésium solide mais nous ne pouvons pas l'appliquer au cas de l'alliage.

Par ailleurs, dans tous les cas limites, il devrait être possible de trouver un modèle géométrique permettant d'exprimer la fonction d'espace en fonction du temps ou du degré d'avancement.

Remarque : lorsque nous connaissons l'évolution de la fonction d'espace avec le temps, il est possible d'en déduire la valeur de la réactivité de croissance pour une pression P par ajustement de la courbe représentative de la réactance en fonction du temps obtenue pour cette pression et la courbe représentative de l'évolution de la fonction d'espace calculée en fonction du temps. En effet, la réactance et la fonction d'espace sont reliées par :

$$R(P, t) = \phi(P) E(t)$$

1.2.2.2. Cas complexe : modèle géométrique et obtention des variations de ϕ avec la pression

Dans les cas complexes, c'est-à-dire avec une compétition des processus de germination et de croissance, une méthode d'étude est de trouver un modèle géométrique basé sur des hypothèses sur la germination et la croissance, qui permet d'exprimer la fonction d'espace $E(t)$ [54-56].

L'ajustement entre les courbes expérimentales et les courbes calculées permet d'obtenir les valeurs de ϕ en fonction des conditions expérimentales de température et de pression.

Remarque : le modèle géométrique nous permet également d'accéder aux valeurs de la fréquence de germination γ (c'est-à-dire au nombre de germes formés par unité de temps et de surface).

Comme précédemment, cette méthode nécessite une bonne reproductibilité des courbes cinétiques.

1.2.2.3 *Méthode expérimentale directe pour l'obtention des variations de la réactivité de ces essais avec la pression*

Dans tous les cas, en particulier si le test du cas limite n'est pas vérifié, la méthode de décrochements peut être utilisée pour obtenir les variations de la réactivité de croissance avec la pression.

Pour cela, nous réalisons une série d'essais débutant dans les mêmes conditions expérimentales jusqu'à un degré d'avancement fixé α_d . Dès que ce degré d'avancement est atteint, nous réalisons un décrochement de pression (figure III.4).

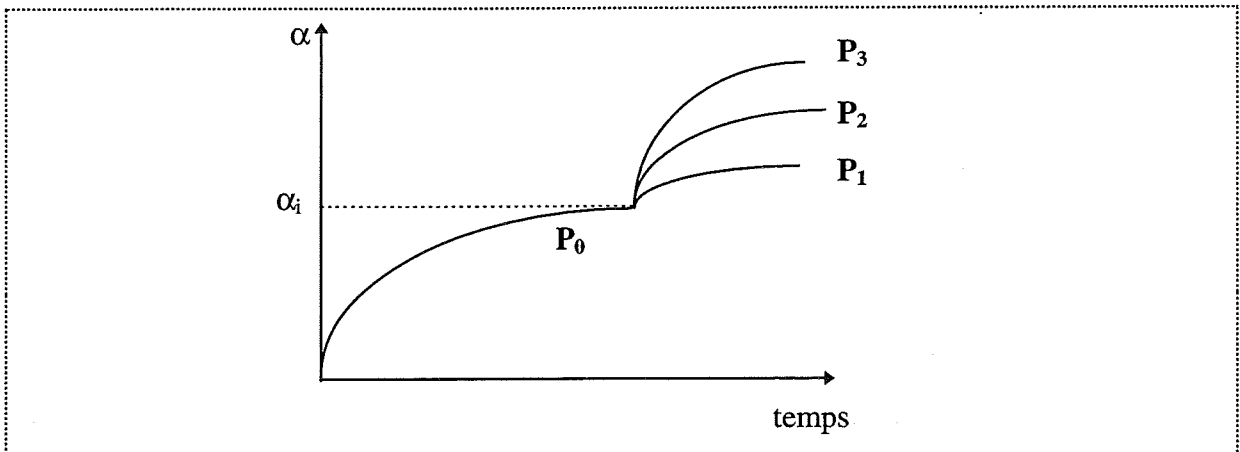


Figure III.4 : *méthode directe d'obtention des variations de la réactivité de croissance avec la pression par l'utilisation de la méthode des décrochements.*

Pour chaque expérience, nous mesurons les réactances avant et après décrochement notées pour l'essai (i) respectivement R_g^i et R_d^i , qui sont égales à :

$$R_g^i (P^0, \alpha_d) = \phi (P^0) E (\alpha_d) \quad [III.11]$$

$$R_d^i (P^i, \alpha_d) = \phi (P^i) E (\alpha_d) \quad [III.12]$$

Le rapport de ces deux réactances est alors égal au rapport des réactivité de croissance :

$$\frac{R_d^i(P^i, \alpha_d)}{R_g^i(P^0, \alpha_d)} = \frac{\phi(P^i)}{\phi(P^0)}$$

Calculer ce rapport, nous permet d'éliminer la fonction d'espace E et d'obtenir à une constante près égale à $\frac{1}{\phi(P^0)}$ les variations de la réactivité de croissance avec la pression.

Cette méthode est particulièrement intéressante dans les systèmes où la fonction d'espace n'est pas reproductible d'une expérience à l'autre et ne peut donc pas être évaluée par un modèle géométrique.

Comme avec l'alliage aluminium-magnésium liquide, les courbes cinétiques ne sont pas reproductibles, une fois vérifiés la pseudo-stationnarité du système et le test du ϕE , ce sera la seule méthode utilisable pour obtenir $\phi(P)$.

1.3. Conclusion

Nous allons pouvoir procéder à la modélisation de la formation de la magnésie à partir du magnésium solide et de l'alliage Al-Mg liquide en suivant la méthodologie qui vient d'être explicitée.

La modélisation de l'oxydation du magnésium fait l'objet de la partie 2 de ce chapitre, tandis que celle de l'alliage est explicitée dans la troisième partie.

2. Modélisation de l'oxydation du magnésium solide par l'oxygène

Ce paragraphe débutera par les résultats de test permettant de vérifier les hypothèses de modélisation que nous avons émises.

Il s'agit en premier lieu de s'assurer de la pseudo-stationnarité du système. Il faut ensuite vérifier que la réactance, dérivée du degré d'avancement par rapport au temps, peut s'écrire comme le produit de deux termes ϕ et E où la réactivité de croissance ϕ ne dépend pas du temps. Nous réaliserons enfin le test du cas limite.

La suite sera consacrée à la détermination expérimentale de ϕ avec la pression d'oxygène.

Nous proposerons un modèle physico-chimique, c'est-à-dire un mécanisme pour la croissance de l'oxyde, afin d'interpréter les variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène.

Nous présenterons enfin un modèle géométrique permettant de décrire l'évolution de la fonction d'espace.

2.1. Résultats des tests

2.1.1. Test de pseudo-stationnarité

Pour pouvoir supposer la pseudo-stationnarité du système, nous allons comparer les variations de la vitesse de prise de masse avec le temps $d\Delta m/dt$ à celles du flux de chaleur dégagée par la réaction.

Pour cela, nous avons utilisé un appareillage de couplage analyse thermique-analyse thermogravimétrique (ACD-ATG) de type Setaram TG-DSC 111.

Nous avons suivi le même protocole que celui utilisé pour les essais en thermogravimétrie seule sous balayage gazeux.

Sur la figure III.5, sont représentés, dans deux échelles différentes, les signaux obtenus lors de l'oxydation de grenaille de magnésium sous une pression partielle de 200 hPa. La superposition des deux signaux prouve qu'ils présentent bien une affinité orthogonale d'axe

l'axe du temps et de direction l'axe des ordonnées. Nous pouvons donc supposer que e système est pseudo-stationnaire.

Remarque : nous pouvons noter sur la figure III.5 une période initiale pour laquelle la vitesse augmente beaucoup et passe par un maximum ; ce qui est vraisemblablement dû à l'établissement des conditions isotherme et isobare.

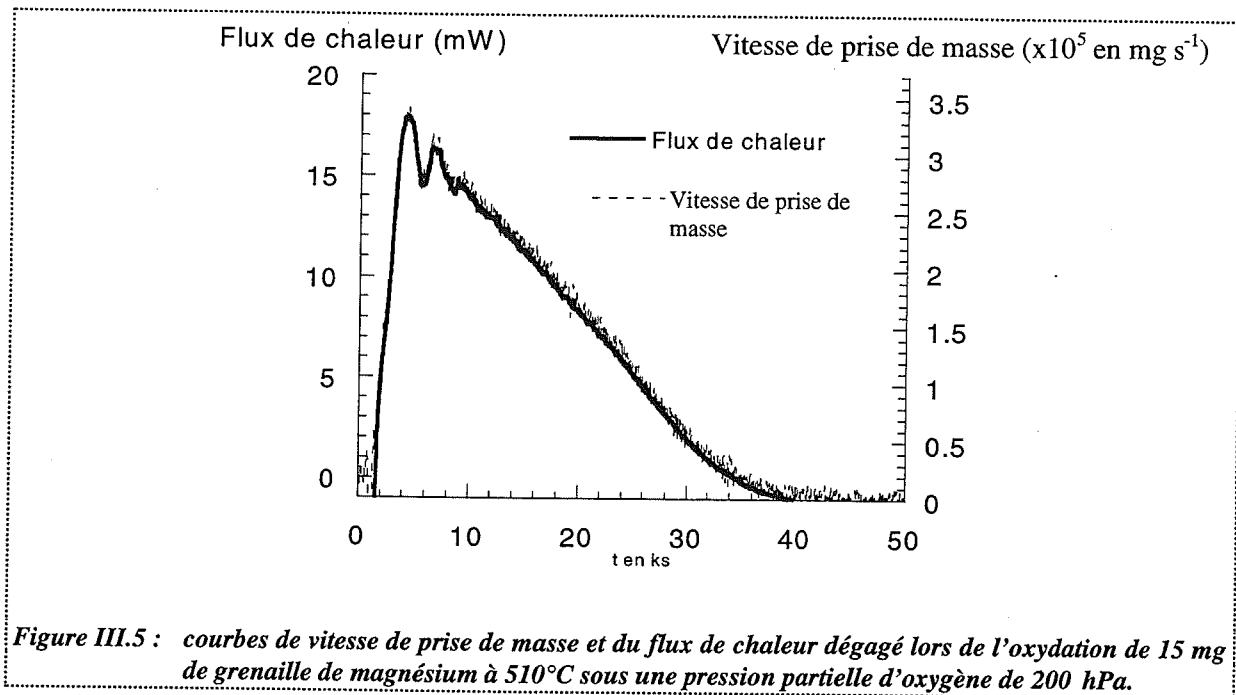


Figure III.5 : courbes de vitesse de prise de masse et du flux de chaleur dégagé lors de l'oxydation de 15 mg de grenaille de magnésium à 510°C sous une pression partielle d'oxygène de 200 hPa.

2.1.2. Test du ϕE

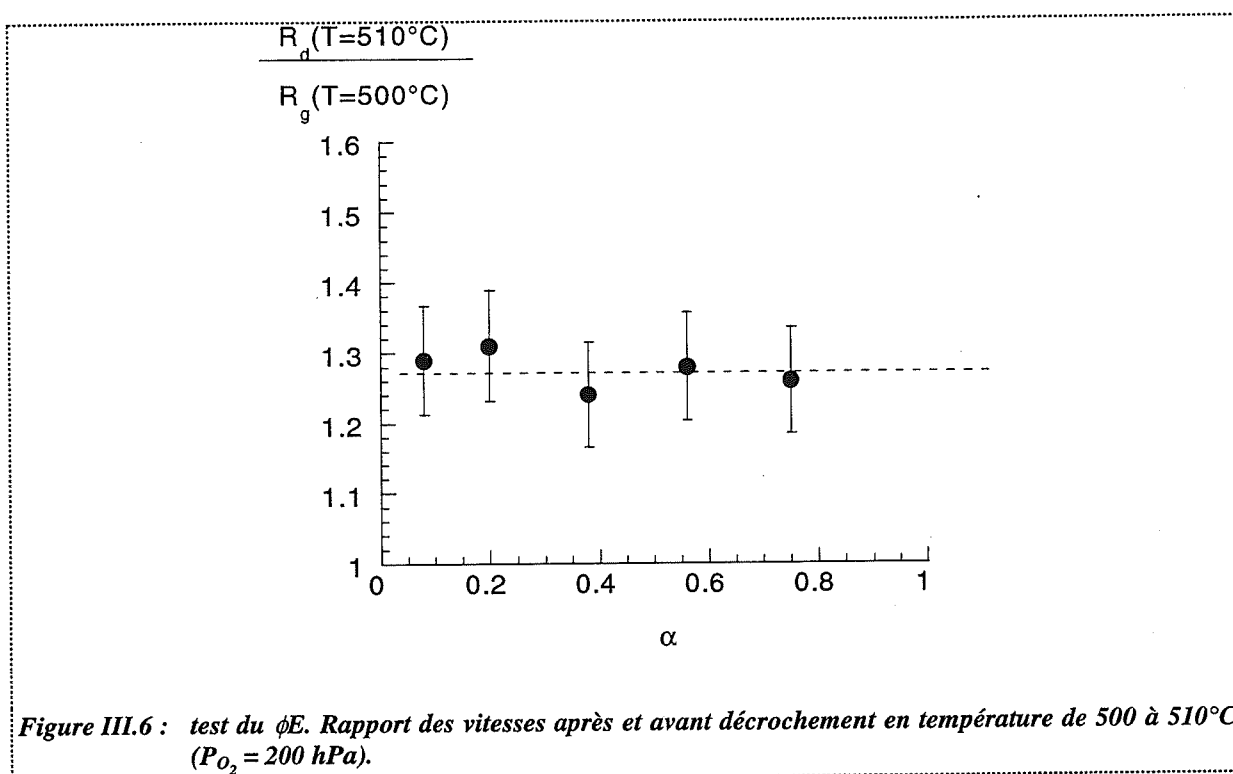
En supposant donc le système pseudo-stationnaire, nous pouvons définir le degré d'avancement α de la réaction selon l'équation [III.1] et la réactance R la dérivée de α par rapport au temps.

Pour réaliser le test du ϕE , nous avons réalisé des décrochements de température de 500 à 510°C en maintenant constante la pression partielle d'oxygène à 200 hPa. Ces essais ont été effectués en régime statique (annexe A., paragraphe 4.1).

La vitesse avant décrochement est la vitesse instantanée au moment du décrochement et la vitesse après décrochement a été assimilée à la vitesse instantanée mesurée dès que la

nouvelle température (510°C) est atteinte. Le laps de temps entre les deux mesures est suffisamment court pour que nous puissions supposer que la fonction d'espace n'ait pas changé, la variation du degré d'avancement pendant ce laps de temps restant inférieure à 0,01.

Sont reportées sur la figure III.6 les valeurs expérimentales du rapport des vitesses avant et après décrochement. Ces valeurs étant constantes à l'erreur expérimentale près, le test du ϕE est vérifié.



Remarque : pour estimer l'erreur expérimentale commise, nous avons réalisé plusieurs décrochements au même degré d'avancement et ce pour plusieurs degrés d'avancement, nous avons retenu pour tous les points le pourcentage maximal d'erreur.

2.1.3. Test du cas limite

En général, lorsque l'oxygène arrive au contact d'un métal, ce dernier se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde. Dans le cas de la grenaille que nous avons utilisée, une couche d'oxyde est présente à la surface des grains initiale (cf. chapitre II, paragraphe 1.1.). L'allure des courbes de prise de masse, linéaire au début de l'oxydation, semble indiquer qu'il

n'apparaît pas de nouveaux germes d'oxyde. Nous avons donc supposé au début de ce chapitre que nous étions dans un cas limite de croissance. Nous allons vérifier cette hypothèse en faisant le test du cas limite.

Pour réaliser ce test, nous avons effectué deux essais débutant dans des conditions différentes et finissant sous les mêmes contraintes physico-chimiques. Le premier essai a été fait dans des conditions isotherme et isobare à 510°C et sous une pression de 200 hPa. Lors du second, la pression a été maintenue à 200 hPa, la température, fixée à 500°C au début de l'essai, a été augmentée brutalement à 510°C lorsque le degré d'avancement a atteint 0,3. Les courbes de réactance en fonction du degré d'avancement ont été reportées sur la figure III.7. La flèche, présente sur ce graphique, indique l'instant auquel la température a été modifiée.

Une fois les mêmes contraintes physico-chimiques établies, les deux courbes se superposent. Ceci démontre que nous sommes dans un cas limite de croissance pour lequel la progression de l'oxyde se fera selon une croissance radiale au niveau des grains.

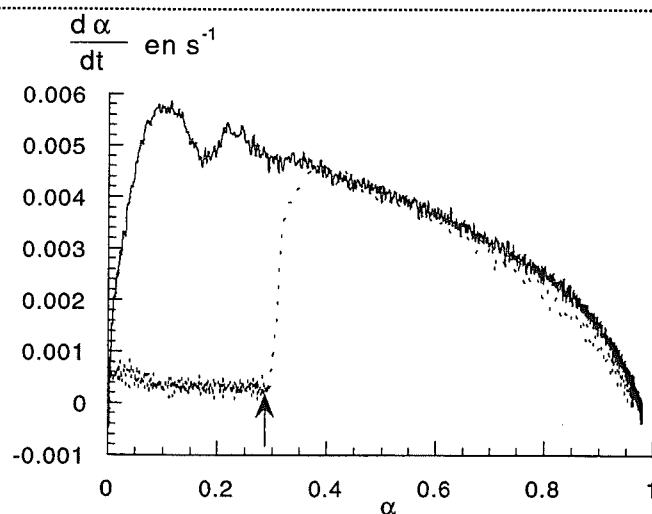


Figure III.7 : test du cas limite appliqué à l'oxydation du magnésium sous une pression partielle d'oxygène de 200 hPa.

2.1.4. Conclusion

Les résultats de l'ensemble de ces tests nous permettent de poursuivre la modélisation de la réaction telle que nous l'avons présentée précédemment (chapitre III.1) puisque les hypothèses émises viennent d'être vérifiées.

Nous venons, en particulier, de montrer que la réactance peut s'écrire comme le produit ϕE où ϕ ne dépend pas du temps. Il nous faut désormais obtenir les variations de la réactivité de croissance ϕ avec la pression partielle d'oxygène.

2.2. Variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène

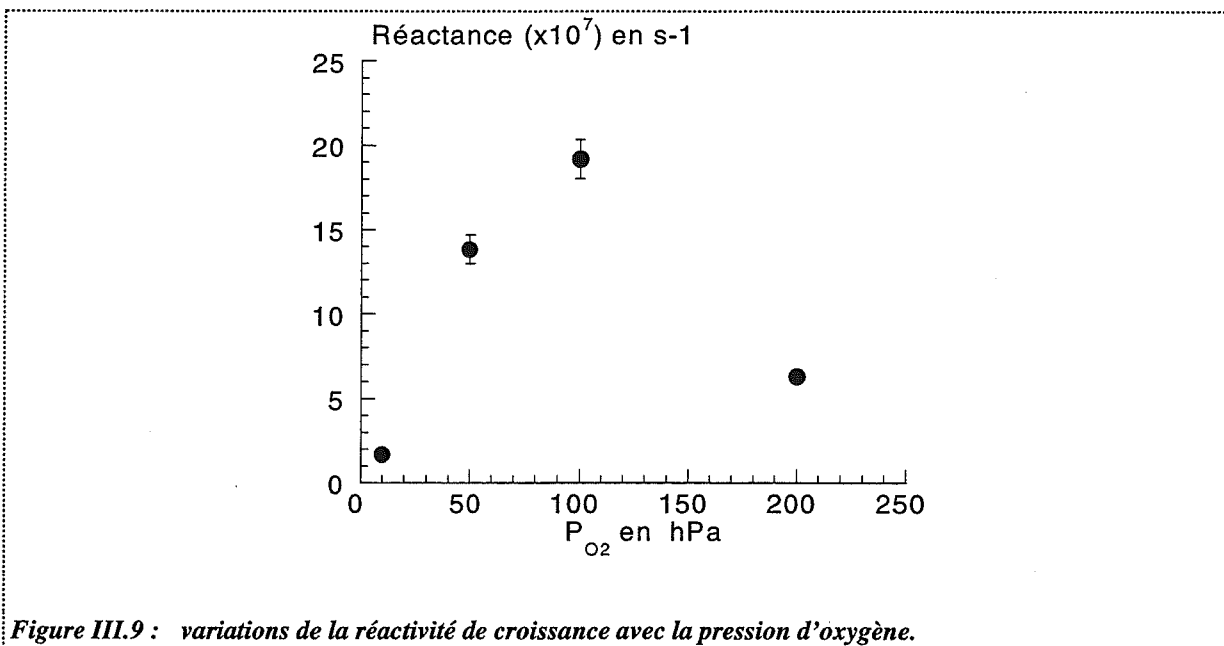
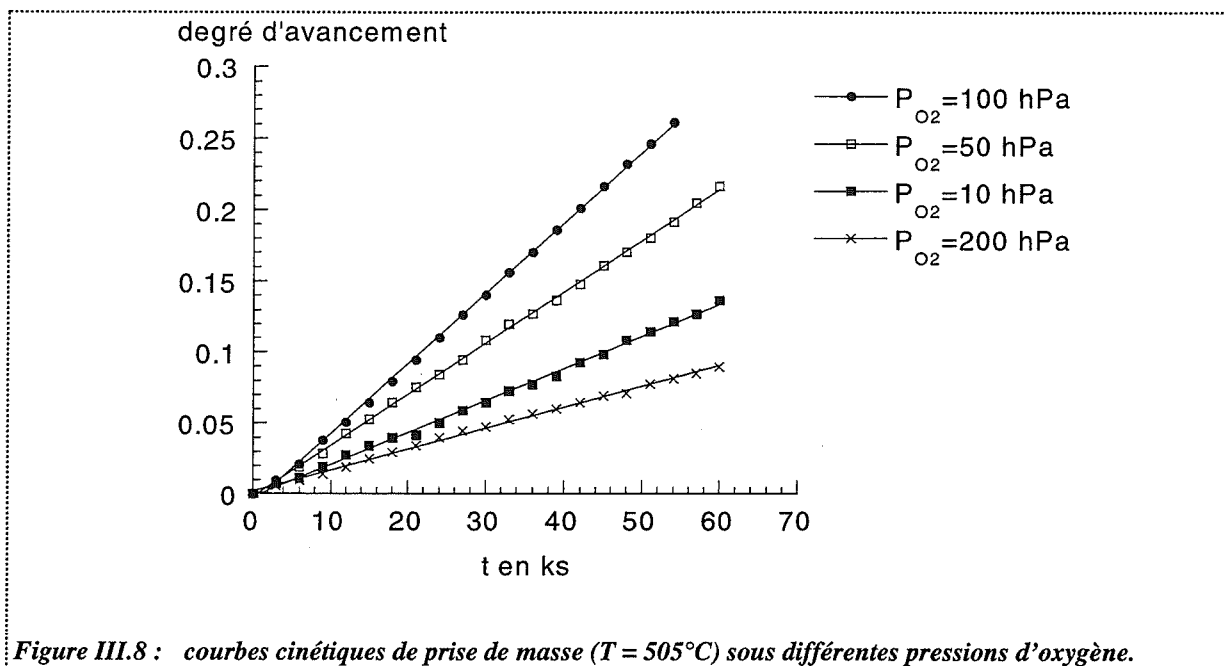
Nous pouvons obtenir les variations de la réactivité de croissance en réalisant des essais isobares et en mesurant la réactance pour un degré d'avancement déterminé α . Nous obtiendrons ainsi une série de valeurs de réactance $R (P_{O_2})$ qui sont proportionnelles à la réactivité de croissance par l'égalité [III.9].

Les premiers essais ont été réalisés à 505°C en régime statique sous oxygène seul (annexe A, paragraphe 4.1.). Nous avons mené nos essais jusqu'à des degrés d'avancement de 0,3.

Les courbes cinétiques obtenues à 10, 50, 100 et 200 hPa ont été reportées sur la figure III.8. Dans le domaine de pression variant de 10 à 100 hPa, la prise de masse à un instant donné est d'autant plus grande que la pression est grande. En revanche, l'oxydation sous 200 hPa est plus lente et la courbe obtenue est très voisine de celle obtenue à 10 hPa.

Sont représentées sur la figure III.9, les valeurs des réactances obtenues à un degré d'avancement de 0,1.

Remarque : pour estimer l'erreur expérimentale commise, nous avons procédé comme dans le cas du test du ϕE (paragraphe 2.1.2. de ce chapitre) à partir de plusieurs essais isobares en retenant le pourcentage maximum d'erreur.



Les variations non monotones de la vitesse avec la pression sont assez surprenantes. D'une part, la littérature consacrée à l'oxydation du magnésium par l'oxygène ne fait pas état d'une telle influence de la pression d'oxygène sur la cinétique de la réaction. D'autre part, dans le cas de l'oxydation des métaux, une augmentation de la pression du gaz oxydant entraîne, de manière générale, une augmentation de la vitesse de réaction.

Les essais précédents étant réalisés sous oxygène seul, la pression totale est celle de l'oxygène et varie d'un essai à l'autre. Nous avons alors réalisé des essais, sous balayage gazeux, donc à

la pression atmosphérique pour déterminer si la pression totale a une influence sur la cinétique. Dans ce cas, les variations de vitesse que nous avons enregistrées seraient dues à deux variations : celle de la pression d'oxygène et celle de la pression totale.

Les expériences menées sous balayage d'oxygène et d'hélium ont été effectuées à 518°C. La figure III.10 représente les variations de la réactance avec la pression d'oxygène : elles ne sont pas monotones. Ainsi, les variations obtenues en régime statique sous oxygène seul sont donc bien représentatives de l'effet de la pression d'oxygène. Pour de faibles pressions ($100 \text{ hPa} \leq P_{\text{O}_2} \leq 200 \text{ hPa}$) et de fortes pressions ($300 \text{ hPa} \leq P_{\text{O}_2} \leq P_{\text{atm}}$), la réactance croît avec la pression alors qu'elle est décroissante pour des pressions intermédiaires. La figure III.10 est relative à des pressions supérieures à 50 hPa. En effet, sous des pressions plus faibles ($P_{\text{O}_2} = 10 \text{ hPa}$), l'oxydation ne se déroule pas dans des conditions isothermes (cf. chapitre II, paragraphe 1.).

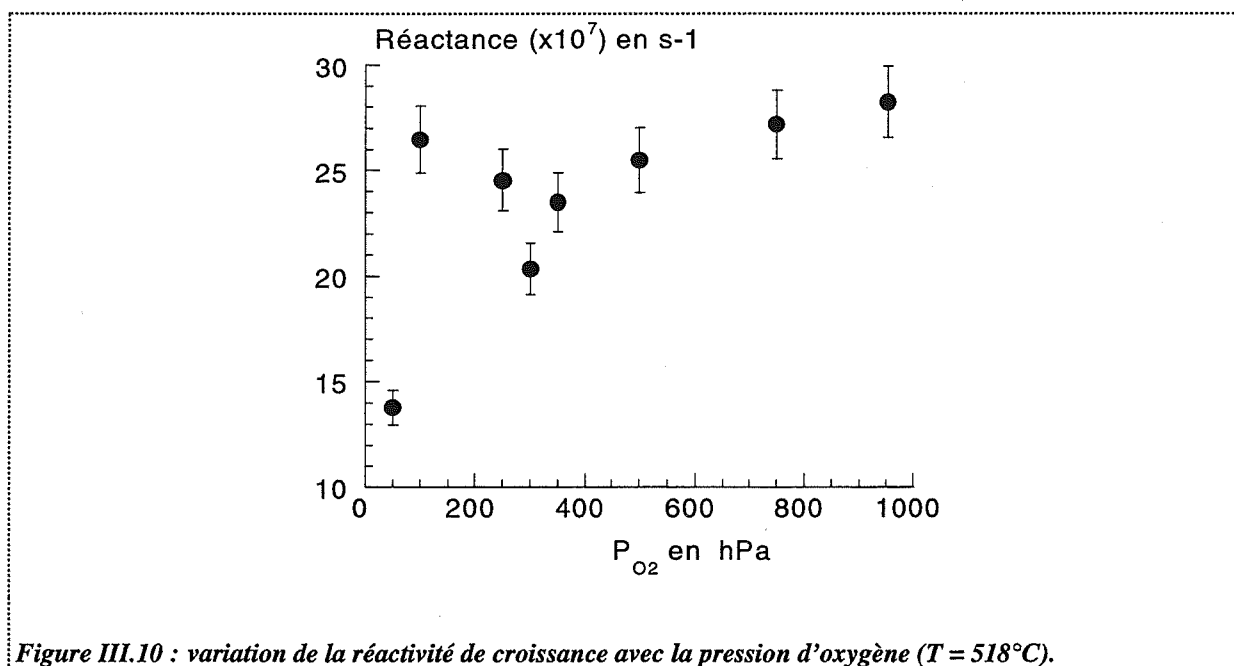


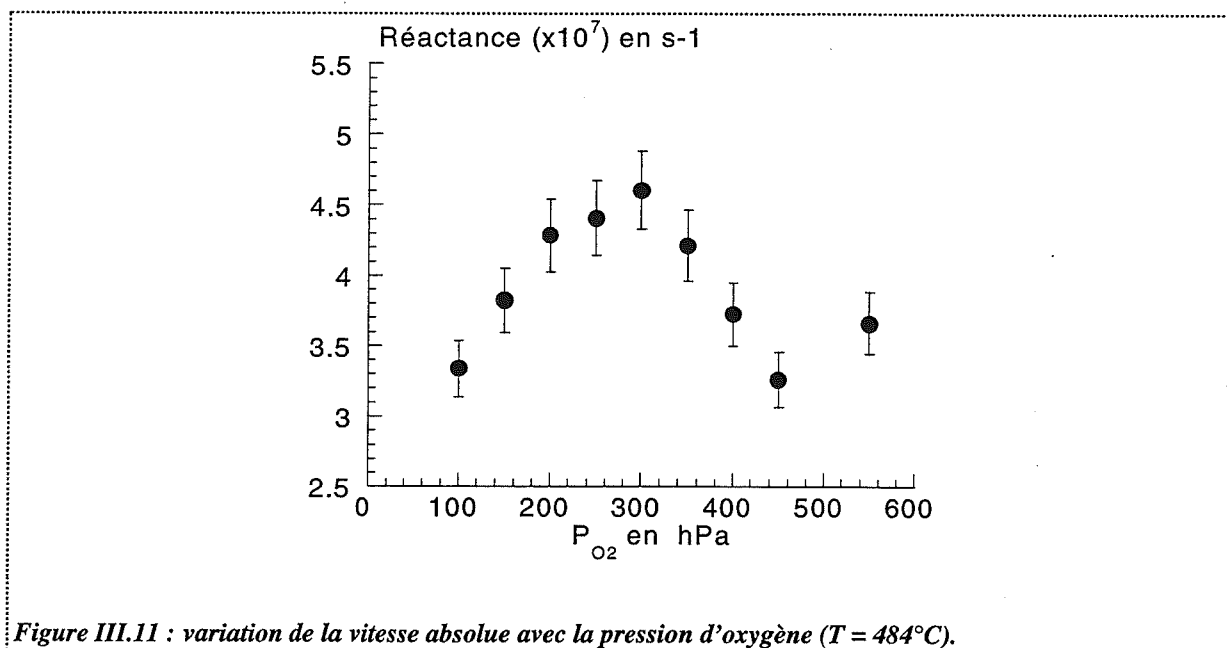
Figure III.10 : variation de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène ($T = 518^\circ\text{C}$).

Remarque : les essais des figures III.9 et III.10 n'ayant pas été faits à la même température, il est normal de ne pas retrouver les mêmes valeurs de réactance pour une même pression.

Enfin, pour compléter cette étude, en particulier pour préciser l'allure de la première partie croissante, nous avons effectué des expériences en régime statique, dans un mélange argon-oxygène, la pression totale étant fixée à 700 hPa. La température de traitement a été abaissée à

484°C afin d'éviter les phénomènes de surtempérature observés lors de certains essais à 518°C et décrits au chapitre II.

La figure III.11 représente les variations de la réactance en fonction de la pression. Elle nous permet de préciser l'allure de la première partie croissante de la courbe, ainsi que la position approximative du maximum de vitesse à cette température.



Conclusion :

L'ensemble de ces essais montre que les variations de la réactivité de croissance avec la pression partielle d'oxygène ne sont pas monotones. Les courbes représentatives de ces variations présentent deux parties croissantes pour les faibles et les fortes pressions et une partie décroissante pour les pressions intermédiaires.

Nous n'avons pas localisé les extrema de ces courbes. Cependant, nous avons remarqué qu'ils varient avec la température.

Dans la partie suivante, nous proposons un modèle physico-chimique afin de préciser des mécanismes expliquant les variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène.

2.3. Modélisation physico-chimique

2.3.1. Présentation du modèle

La courbe représentative de la réactivité de croissance en fonction de la pression d'oxygène comporte deux parties croissantes et une partie décroissante. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude consacrée à la réaction entre le magnésium et l'oxygène dont les résultats soient similaires aux nôtres. En revanche, lors de l'étude de l'oxydation par la vapeur d'eau, Svec et Gibbs [15] (chapitre I, paragraphe 1.2.) ont constaté que la vitesse ne varie pas de façon monotone avec la pression d'eau.

Les modèles, proposés dans la suite, s'inspirent de leur interprétation qui est la suivante : la réaction superficielle cède progressivement la place à une réaction en phase gaz à mesure que la température augmente ou que la pression diminue.

Remarque : nous avons également étudié l'oxydation du magnésium sous vapeur d'eau. Les résultats de ces travaux sont reportés dans l'annexe E. Nous avons pu constater que la courbe représentative des variations de la réactivité de croissance avec la pression présente la même allure que celle obtenue sous oxygène.

La croissance de l'oxyde étant rendue possible par la diffusion d'au moins un des réactants vers l'autre, nous avons envisagé deux cas :

- ☛ la diffusion de l'oxygène vers le magnésium (figure III.12 (a)) ou du magnésium vers l'oxygène (figure III.12 (b)) à travers l'oxyde poreux ou ses fissures,
- ☛ la diffusion des réactants par l'intermédiaire des défauts ponctuels de l'oxyde (figure III.12 (c)).

Dans le premier cas (figure III.12 (a) et (b)), nous parlerons de contact direct entre le magnésium et l'oxygène.

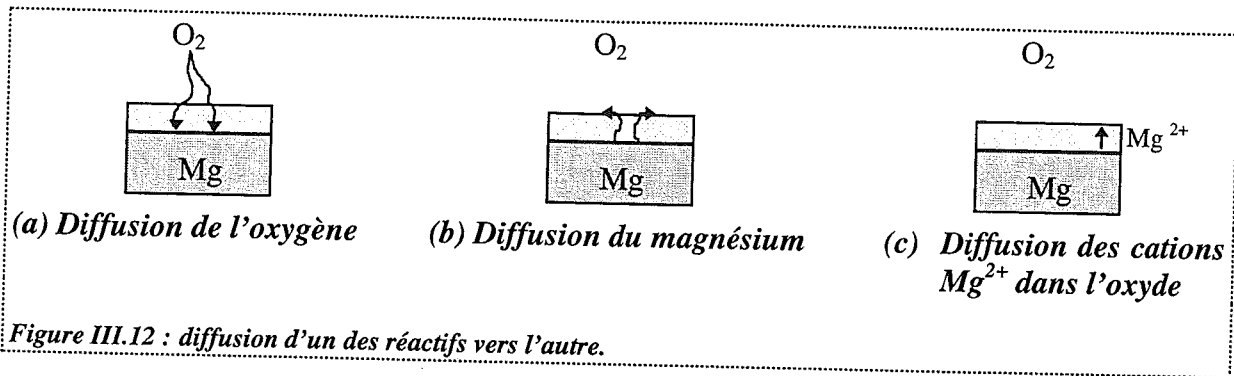
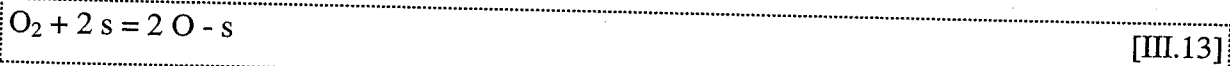


Figure III.12 : diffusion d'un des réactifs vers l'autre.

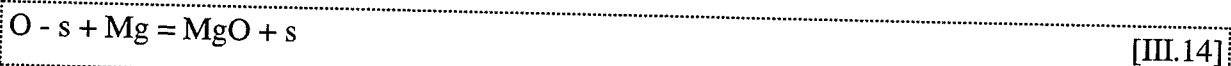
2.3.1.1. Contact direct entre le magnésium et l'oxygène

Après diffusion, que nous supposons très rapide, de l'oxygène et du magnésium, la croissance peut être décomposée en deux étapes élémentaires :

- (1) Le gaz s'adsorbe sur le métal. Cette première étape correspond à la fixation de molécules de gaz sur des sites du magnésium. Nous supposons cette adsorption dissociative. La réaction s'écrit donc :

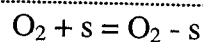


- (2) Il y a ensuite réaction entre le gaz et le métal :



Afin de tenir compte de toutes nos caractérisations, nous ne pouvons pas négliger a priori les espèces non dissociées (chapitre II, paragraphe 1.3.3.).

Nous avons alors superposé aux étapes précédentes l'équilibre suivant :



La constante de cet équilibre sera notée K_A .

Nous supposons que cette espèce non dissociée n'intervient pas dans le mécanisme de croissance.

Remarque : l'identification des espèces adsorbées a montré la présence de groupements OH et de carbonates à la surface de l'oxyde. Nous supposons que la concentration de ces espèces est constante d'un essai à l'autre et ne dépend pas de la pression d'oxygène fixée au cours de l'essai. De plus, ces espèces sont déjà présentes sur les grains initiaux. Leur quantité ne change pas au cours des essais, ce qui n'est pas le cas des espèces oxygène non dissociées $O_2 - s$.

Le détail des calculs des expressions de la réactivité de croissance dans les cas purs est présenté en annexe F. Ces expressions sont reportées dans le tableau III.1.

Étape limitante	Réactivité de croissance
(1) Adsorption	$\phi = k_1 (K_2)^2 \frac{P_{O_2}}{\left(1 + K_2 + K_2 K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2}$
(2) Réaction d'interface	$\phi = \frac{1}{2} k_2 \frac{\sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}}}{1 + \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}}$

Tableau III.1 : expressions de la réactivité de croissance dans les cas purs. k_i désignant la constante de vitesse de l'étape (i), K_j la constante d'équilibre de l'étape (j).

2.3.1.2. Diffusion des réactants par l'intermédiaire des défauts ponctuels

Les deux phases solides, magnésium-métal et oxyde de magnésium, seront décrites à l'aide de leurs éléments de structure en utilisant la notation de Kröger.

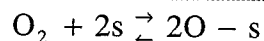
Le magnésium comporte des atomes de magnésium notés $Mg_{\text{métal}}$ et des lacunes de magnésium V_M .

La magnésie contient des ions magnésium divalents (Mg_{Mg}), des ions oxygène en site oxygène (O_O). Nous devons aussi considérer les défauts prédominants que sont les lacunes de magnésium doublement ionisées V_{Mg}'' et les trous d'électrons h^0 .

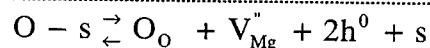
Etant donnée la nature des défauts ponctuels, le développement de l'oxyde est externe.

Le mécanisme d'oxydation proposé fait intervenir les étapes supposées élémentaires suivantes.

- (1') Adsorption du gaz sur un site vacant : cette première étape correspond à la fixation de molécules de gaz sur des sites s de l'oxyde. Nous supposons cette adsorption dissociative. La réaction s'écrira donc :

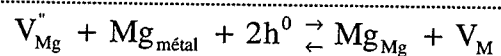


- (2') Réaction d'interface externe : la réaction de création du défaut régénère le site d'adsorption :



- (3') Diffusion des défauts V_{Mg}'' , h^0 à l'intérieur de l'oxyde de l'interface externe à l'interface interne.

- (4') Réaction d'interface interne : un atome du métal comble une lacune de l'oxyde créant ainsi une lacune dans le métal V_M :



- (5') Diffusion des lacunes de magnésium à la surface du métal.

- (6') Annihilation des défauts : les lacunes V_M créées s'annihilent après diffusion jusqu'à un défaut structurel du grain de magnésium.

Les expressions de la réactivité de croissance dans les cas purs sont reportées dans le tableau III.2. (Les calculs n'ont pas été détaillés, le principe étant le même que celui décrit dans l'annexe F).

Etape limitante	Réactivité de croissance
(1') Adsorption	$\phi = k_1' (K_2' K_4' K_6')^2 \frac{P_{O_2}}{\left(1 + K_2' K_4' K_6' + K_2' K_4' K_6' \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2}$
(2') Réaction d'interface externe	$\phi = \frac{1}{2} k_2' \frac{\sqrt{K_1' \frac{P_{O_2}}{P^0}}}{1 + \sqrt{K_1' \frac{P_{O_2}}{P^0}} + K_A' \frac{P_{O_2}}{P^0}}$
(3') Diffusion des défauts	$\phi = \frac{1}{4^{1/3}} D_{v_{Mg}} \left(\sqrt{K_1' K_2'}\right)^{1/3} \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/6}$
(4') Réaction d'interface interne	$\phi = \frac{1}{2} k_4' K_2' \sqrt{K_1' \frac{P_{O_2}}{P^0}}$
(5') Diffusion des lacunes	$\phi = \frac{1}{2} D_{v_M} K_2' K_4' \sqrt{K_1' \frac{P_{O_2}}{P^0}}$
(6') Annihilation des lacunes	$\phi = \frac{1}{2} k_6' K_2' K_4' \sqrt{K_1' \frac{P_{O_2}}{P^0}}$

Tableau III.2 : expressions de la réactivité de croissance dans les cas purs. k_i' désignant la constante de vitesse de l'étape (i), K_j' la constante d'équilibre de l'étape (j) et D_A le coefficient de diffusion de l'espèce A.

Par ces deux modèles, nous obtenons 8 expressions de la réactivité de croissance mais quatre présentent des dépendances différentes vis-à-vis de la pression que nous pouvons décrire par les quatre fonctions suivantes :

$$F_1(P_{O_2}) = \frac{P_{O_2}}{(a_1 + b_1 P_{O_2})^2}$$

$$F_2(P_{O_2}) = \frac{\sqrt{P_{O_2}}}{(a_2 + b_2 \sqrt{P_{O_2}} + c_2 P_{O_2})}$$

$$F_3(P_{O_2}) = a_3 P_{O_2}^{1/6}$$

$$F_4(P_{O_2}) = a_4 P_{O_2}^{1/2}$$

Les fonctions F_3 et F_4 sont des fonctions croissantes avec la pression. Les fonctions F_1 et F_2 sont d'abord croissantes puis décroissantes. Les figures III.13 (a), III.13 (b), III.13 (c) et III.13 (d) illustrent l'allure des courbes représentative de ces quatre fonctions.

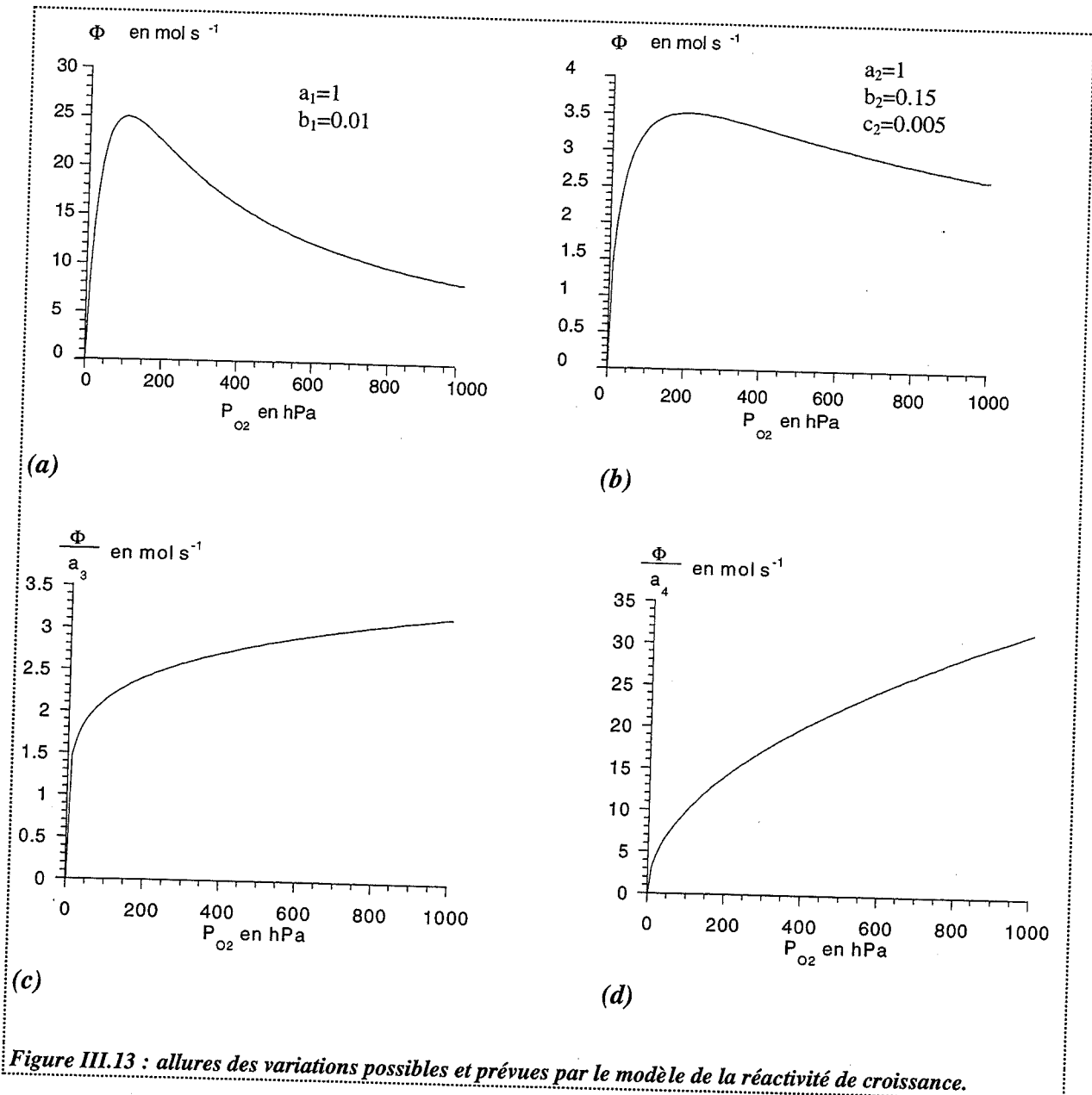


Figure III.13 : allures des variations possibles et prévues par le modèle de la réactivité de croissance.

2.3.2. Comparaison des variations des vitesses expérimentales à celles prévues par le modèle

Les courbes représentatives des variations de la vitesse expérimentale présentent deux parties croissantes et une partie décroissante avec la pression. Un seul cas pur issu d'un mécanisme unique ne permettra donc pas d'interpréter l'ensemble des variations de vitesse.

Pour expliquer ces variations, nous avons envisagé deux hypothèses :

- soit le même mécanisme est valable pour tout le domaine de pression mais l'étape limitante n'est pas la même à faibles et à fortes pressions,
- soit la réaction ne suit pas le même mécanisme à faibles et à fortes pressions.

Pour comparer nos résultats avec les lois théoriques, nous avons considéré que la courbe de variations de la réactivité comporte deux parties distinctes associées à deux domaines de pressions comme l'indique la figure III.14.

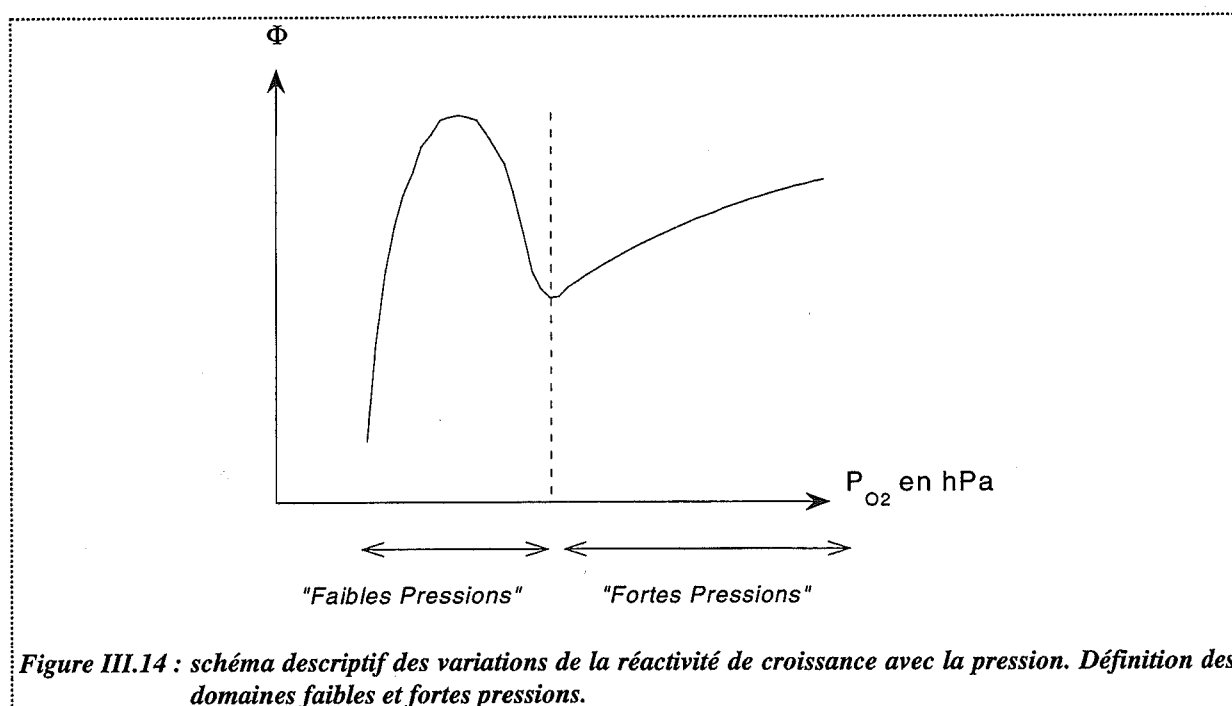


Figure III.14 : schéma descriptif des variations de la réactivité de croissance avec la pression. Définition des domaines faibles et fortes pressions.

Il est difficile de savoir a priori si la partie décroissante est représentative des variations de la réactivité de croissance ou si elle est seulement caractéristique d'une transition entre les deux domaines de pressions. Cependant, les deux lois théoriques reliant réactivité de croissance et pression F_1 et F_2 prévoyant la présence d'un maximum de vitesse, nous avons considéré que, dans le domaine de faibles pressions, la courbe représentative de la réactivité présente une partie croissante et une partie décroissante.

2.3.2.1. Domaines « faibles pressions »

Nous avons comparé les valeurs expérimentales obtenues dans le domaine faibles pressions et les lois F_1 et F_2 . Sont reportés dans le tableau III.3 les coefficients de corrélations obtenus.

Mécanisme	Etape limitante	Expression de la vitesse	Coefficient de corrélation 1 (sans la partie croissante)
Contact direct	<i>Adsorption</i> 1	$\frac{P_{O_2}}{(a_1 + b_1 P_{O_2})^2}$	0,902
Défauts ponctuels	1'		
Contact direct	<i>Interface</i> 2	$\frac{\sqrt{P_{O_2}}}{a_2 + b_2 \sqrt{P_{O_2}} + c_2 P_{O_2}}$	0,660
Défauts ponctuels	2'		

Tableau III.3 : coefficients de corrélation entre les points expérimentaux et les lois théoriques dans le domaine faibles pressions.

Le meilleur accord est obtenu dans le cas d'une réaction limitée par l'étape d'adsorption. La figure III.15 permet de comparer les valeurs expérimentales aux deux variations prévues par les modèles dans les cas purs d'adsorption et de réaction d'interface externe.

En ce qui concerne la partie décroissante, la courbe théorique s'éloigne des points expérimentaux, ces derniers ayant des valeurs inférieures à celles prédites par le modèle. Il est fort probable qu'il existe une zone de transition entre les deux domaines de pressions dont la pression 450 hPa fait partie.

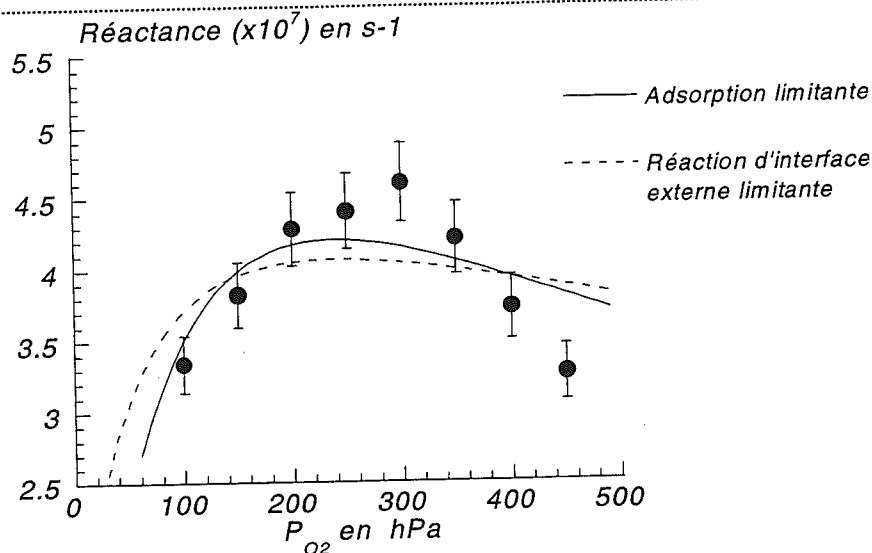


Figure III.15 : comparaison des valeurs expérimentales de la réactance à celles prévues par les modèles dans les cas purs d'adsorption et de réaction d'interface externe.

2.3.2.2. Domaines « fortes pressions »

Dans ce deuxième domaine, la vitesse est croissante avec la pression partielle d'oxygène. La limite inférieure de ce domaine est située entre 300 et 400 hPa à 518°C comme l'indique la figure III.10. Comme précédemment, nous avons comparé les valeurs expérimentales et les lois prévues par les modèles. Nous avons reporté dans le tableau III.4 les coefficients de corrélations obtenus pour les quatre fonctions possibles.

Le modèle qui semble le mieux convenir est celui où l'étape d'adsorption est limitante.

Cependant la figure III.16 révèle qu'il est difficile de trancher entre les deux premiers cas purs (adsorption ou réaction d'interface limitante) ; les coefficients de corrélation sont de plus très voisins.

Il faut remarquer en particulier que le régime pur de réaction d'interface externe prévoit des valeurs de vitesse très proches de celles obtenues expérimentalement si ce n'est celle mesurée à 300 hPa. Or, nous ne savons pas si ce point appartient à ce domaine de pression ou est à inclure dans la partie décroissante du domaine « faibles pressions ».

Mécanisme	Etape limitante	Expression de la vitesse	Coefficient de corrélation 1
Contact direct	<i>Adsorption</i> 1	$\frac{P_{O_2}}{(a_1 + b_1 P_{O_2})^2}$	0,998
Défauts ponctuels	1'		
Contact direct	<i>Interface</i> 2	$\frac{\sqrt{P_{O_2}}}{a_2 + b_2 \sqrt{P_{O_2}} + c_2 P_{O_2}}$	0,978
Défauts ponctuels	2'		
Défauts ponctuels	Diffusion des défauts 3'	$a_3 P_{O_2}^{1/6}$	0,952
Défauts ponctuels	<i>Interface interne</i> 4'	$a_4 \sqrt{P_{O_2}}$	0,940
	Diffusion des lacunes 5'		
	Annihilation des lacunes 6'		

Tableau III.4 : coefficients de corrélation entre les points expérimentaux et les lois théoriques dans le domaine fortes pressions.

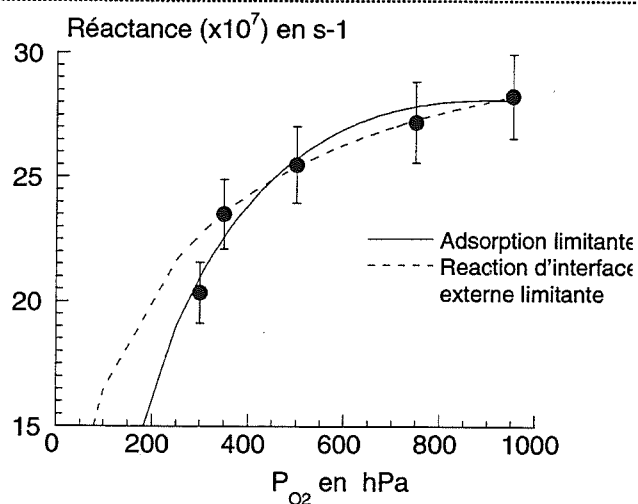


Figure III.16 : comparaison des valeurs expérimentales de la réactance avec celles prévues dans les cas purs.

2.3.3. *Interprétation des variations de vitesse sur tout le domaine de pression*

Dans le domaine « fortes pressions », il ne nous a pas été possible de trancher entre deux étapes limitantes possibles : l'étape d'adsorption ou la demi réaction d'interface externe. Nous ne pouvons donc pas éliminer a priori l'hypothèse qu'un seul mécanisme régit la réaction et que l'étape limitante change avec la pression. L'étape limitante étant l'adsorption pour les faibles pressions, la demi réaction d'interface externe limiterait alors l'oxydation pour les fortes pressions.

Cependant, cette hypothèse est contradictoire avec les résultats expérimentaux. En effet, dans le domaine de pressions où la vitesse décroît avec la pression, l'étape limitante est l'adsorption ; donc la vitesse d'adsorption est plus faible que la vitesse de réaction d'interface externe.

Si l'étape limitante change, la vitesse de réaction d'interface externe doit devenir inférieure à la vitesse d'adsorption qui est décroissante dans ce domaine. La vitesse de réaction d'interface externe doit donc nécessairement décroître et, étant données ses variations avec la pression, elle restera décroissante sur tout le domaine de pression (la figure III.17 représente les positions relatives des courbes représentatives des vitesses d'adsorption et de réaction d'interface externe qui seraient obtenues s'il y avait un changement d'étape limitante).

La vitesse de réaction serait alors égale dans le domaine de fortes pressions à la vitesse de réaction d'interface externe et devrait diminuer avec la pression ; ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

L'existence de deux domaines de pression ne peut s'expliquer que par un changement de mécanisme.

Pour de faibles pressions, nous pensons que la croissance de l'oxyde est rendue possible par la diffusion du magnésium à travers les pores de la couche d'oxyde, car d'une part, la sublimation du magnésium dans les fissures de la couche d'oxyde est souvent mentionnée dans la littérature [9, 13, 14, 19], d'autre part, cette interprétation rejoint l'étude réalisée sur

l'oxydation par la vapeur d'eau qui montre que la réaction superficielle cède progressivement la place à une réaction en phase gazeuse.

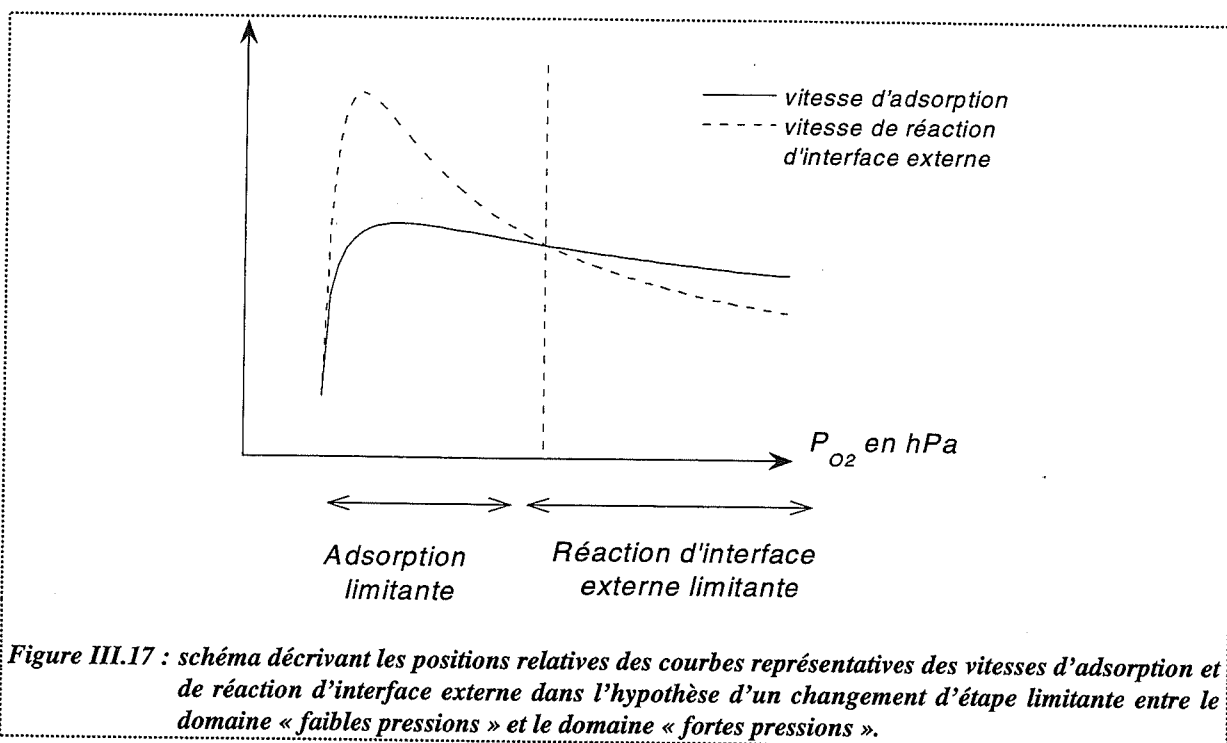


Figure III.17 : schéma décrivant les positions relatives des courbes représentatives des vitesses d'adsorption et de réaction d'interface externe dans l'hypothèse d'un changement d'étape limitante entre le domaine « faibles pressions » et le domaine « fortes pressions ».

Pour de très faibles pressions, la réaction aurait alors lieu en phase gaz au-dessus de la surface du métal.

Enfin, dans le domaine « fortes pressions », la croissance de l'oxyde se produirait par diffusion des réactants à travers la couche d'oxyde par l'intermédiaire des défauts ponctuels de la magnésie.

Les frontières entre les domaines de pression sont difficiles à déterminer. Cependant, il est clair qu'elles dépendent de la température. La comparaison des essais réalisés à 510°C et 484°C montrent qu'une augmentation de la température favorise l'évaporation du magnésium, donc la réaction en phase gaz, et que le domaine « fortes pressions » est également plus étendu si la température est plus élevée comme l'indique la figure III.18 qui donne l'allure qualitative de l'étendue des domaines de pression.

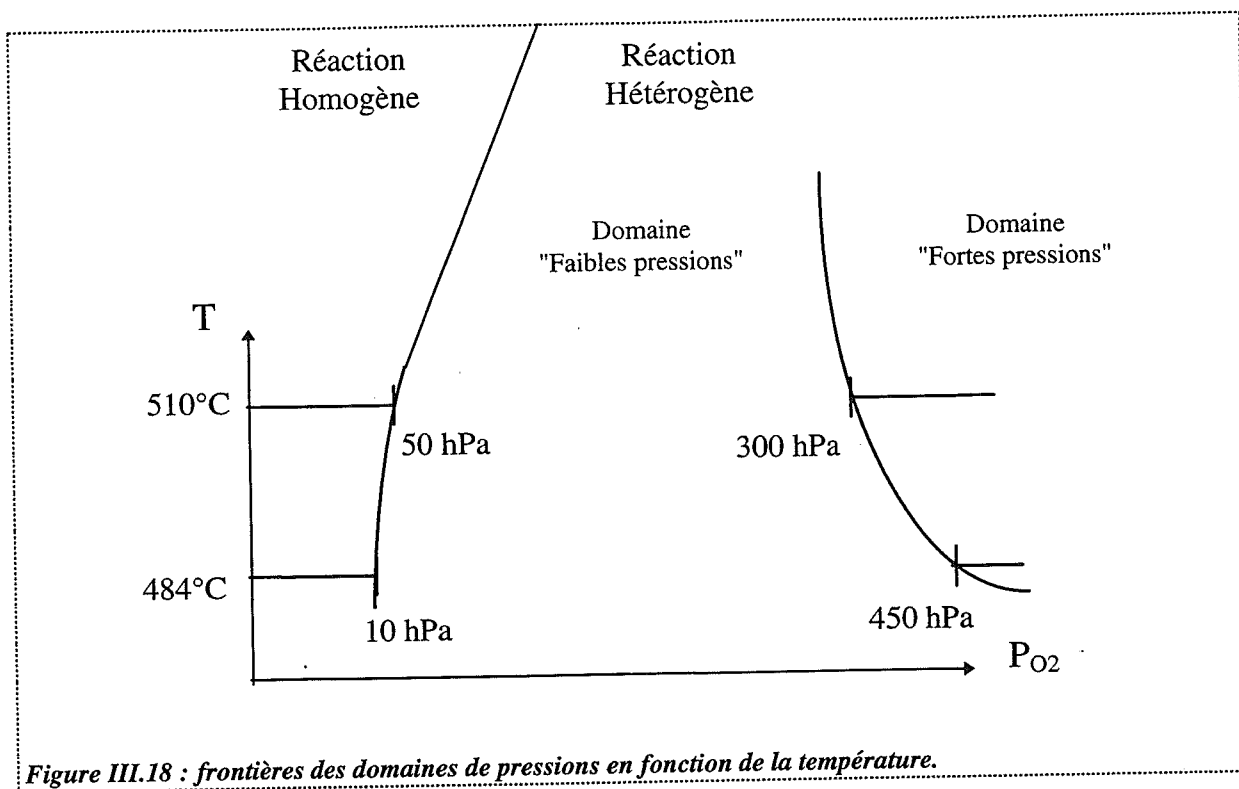


Figure III.18 : frontières des domaines de pressions en fonction de la température.

2.4. Modélisation géométrique

L'obtention des variations de la réactivité de croissance avec la pression nous a permis de proposer des mécanismes réactionnels expliquant ces variations. Grâce à cette modélisation physico-chimique, nous savons que dans les deux domaines de pressions, l'étape limitante a lieu à la surface externe des grains et donc que la fonction d'espace sera proportionnelle à cette surface (cf. Chapitre III paragraphe 2.3.2).

Les courbes cinétiques obtenues lors de l'oxydation du magnésium solide étant reproductibles et régulières, nous pouvons avoir accès à la fonction d'espace. Nous allons donc proposer un mécanisme géométrique permettant d'exprimer ses variations avec le temps.

2.4.1. Présentation du modèle

2.4.1.1. Description du système réel

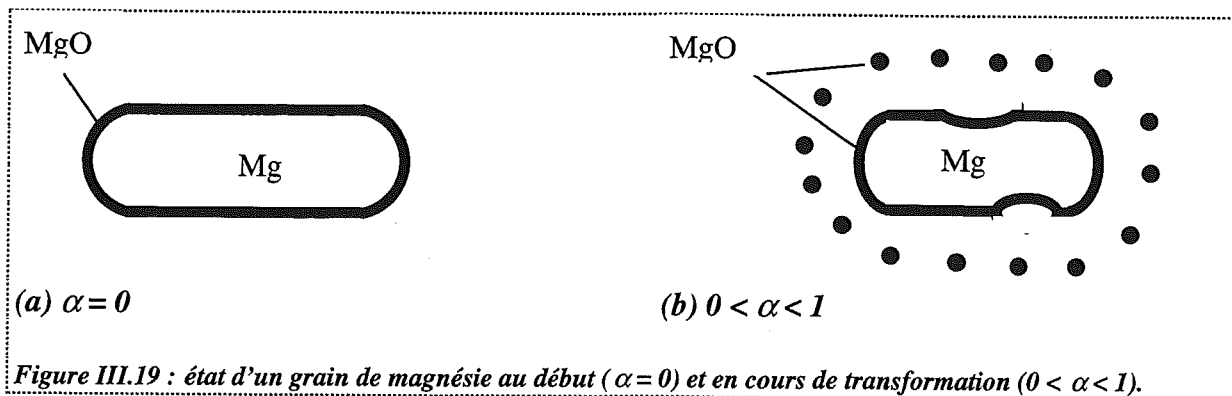
L'observation du produit obtenu au cours de la réaction a révélé que les grains sont recouverts d'une couche d'oxyde adhérente sur laquelle sont posés de petits grains de magnésie de 50 nm environ qui se détachent du grain initial.

Le rapport de Pilling et Bedworth de la magnésie étant très inférieur à l'unité, il doit exister des contraintes entre le métal et l'oxyde. Sous l'action de ces contraintes, les grains se séparent. Le métal restant recouvert d'une couche adhérente, nous pouvons penser que la magnésie peut supporter une certaine densité de contrainte, et l'éjection se produit pour une certaine dimension de grain. Ceci explique que les grains formés ont des dimensions voisines et sont bien plus petits que les grains initiaux. Rappelons enfin que la taille des grains de magnésium diminue au cours du temps.

2.4.1.2. Modèle géométrique proposé

La poudre sera considérée comme constituée de n grains présentant une géométrie cylindro-sphérique, c'est-à-dire une forme cylindrique complétée par deux demi sphères à chaque extrémité.

La figure III.19 permet d'illustrer l'état des grains de la poudre au cours de la transformation.



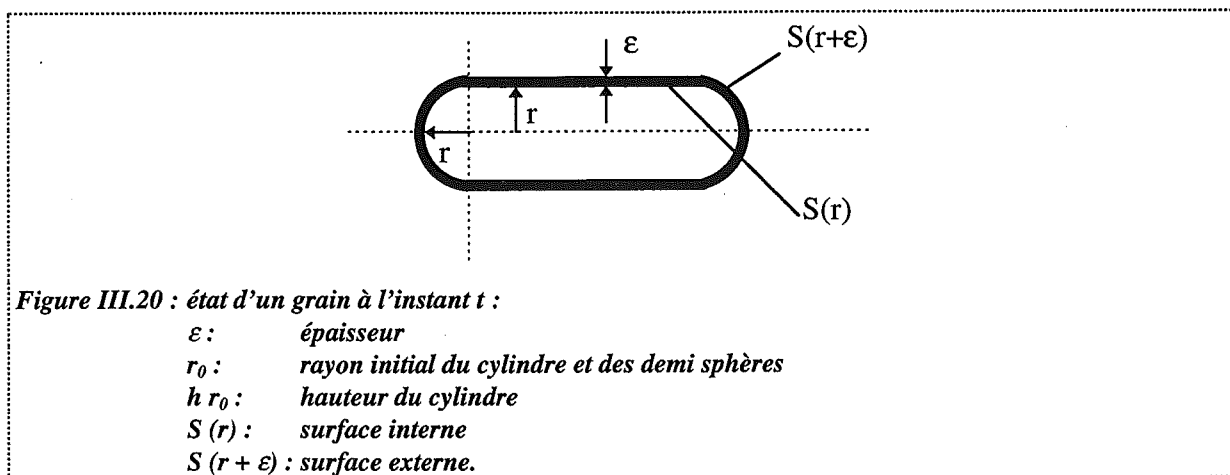
Au début de la transformation (figure III.19 (a)), les grains sont recouverts d'une fine couche d'oxyde, la germination étant terminée dès le début de la transformation.

En cours de transformation, le développement de l'oxyde étant externe, si les grains de magnésium ne se détachaient pas, les grains de métal oxydé verraient leur taille augmenter. Or, les grains diminuent au cours de l'oxydation et présentent des cavités ouvertes vers l'extérieur comme l'indique la figure III.19. Nous expliquons ces cavités par la diffusion des lacunes du métal vers les défauts structurels des grains de magnésium (dislocations par exemple) et se regroupant à la surface pour produire ces cavités. L'annihilation des lacunes de magnésium en surface des grains entraîne ainsi une consommation du métal à partir de l'extérieur des grains. Nous sommes en fait ramenés à une évolution de la surface réactionnelle similaire à celle observée lors d'un développement interne de la nouvelle phase.

2.4.1.3. Calcul des lois de variations de la fonction d'espace E avec le temps

Pour calculer les lois de variations de E avec le temps, nous ne tiendrons pas compte de la modification de la forme extérieure des grains, c'est-à-dire que nous ne tiendrons pas compte des cavités formées à la surface des grains qui seront supposés cylindro-sphériques tout au long de la transformation.

Nous avons présenté à nouveau sur la figure III.20 un grain à un instant quelconque pour définir les grandeurs caractéristiques du système.



Nous supposons que la couche d'oxyde garde une épaisseur constante ϵ . Cette couche étant très fine, son épaisseur est négligeable devant le rayon des grains et nous supposons en première approximation que les surfaces $S(r)$ et $S(r + \epsilon)$ sont égales.

Remarque : nous n'avons pas mesuré l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cependant, nous savons qu'elle reste plus petite que le diamètre des grains éjectés, donc inférieure ou égale à 50 nm. Nous pouvons donc négliger l'épaisseur ϵ par rapport au rayon des grains qui est de l'ordre d'une centaine de microns au début de l'essai.

La modélisation physico-chimique nous a permis de montrer que l'étape limitante se déroule à la surface externe des grains ; la fonction d'espace est donc proportionnelle à la surface $S(r + \epsilon)$.

Nous allons exprimer α en fonction du temps en considérant que l'évolution d'un grain cylindro-sphérique est équivalente à celle d'une sphère de rayon r_0 et d'un cylindre de rayon r_0 et de hauteur kr_0 . Le volume de magnésium consommé V_{Mg} est donc égal à la somme des volumes consommés pour le cylindre V_c et la sphère V_s .

Le degré d'avancement est égal au volume de magnésium consommé sur le volume initial V^0 , soit :

$$\alpha = \frac{V_c + V_s}{V^0} \quad \text{[III.15]}$$

En utilisant les volumes initiaux V_c^0 et V_s^0 du cylindre et de la sphère constituant le grain, nous pouvons écrire [III.15] selon :

$$\alpha = \frac{V_c^0}{V^0} \frac{V_c}{V_c^0} + \frac{V_s^0}{V^0} \frac{V_s}{V_s^0}$$

$$\alpha = \frac{V_c^0}{V^0} \alpha_c + \frac{V_s^0}{V^0} \alpha_s \quad \text{[III.16]}$$

où α_c et α_s sont les degrés d'avancement pour le cylindre et la sphère dont l'expression en fonction du temps, dans le cas du coeur rétrécissant, sont connus :

$$\alpha_c = 1 - \left(1 - \frac{V_m}{r_0} \phi t\right)^2$$

$$\alpha_s = 1 - \left(1 - \frac{V_m}{r_0} \phi t\right)^3$$

En remplaçant α_c , α_s par leur expression dans [III.16] ainsi que les volumes V_0 , V_c^0 et V_s^0 en fonction du rayon r_0 et de la hauteur kr_0 du cylindre, nous obtenons l'expression de α en fonction du temps :

$$\alpha = 1 - \frac{1}{4 + 3k} \left[4 \left(1 - \frac{V_m}{r_0} \phi t\right)^3 + 3k \left(1 - \frac{V_m}{r_0} \phi t\right)^2 \right] \quad \text{[III.17]}$$

Par dérivation de [III.17], nous obtenons l'expression de la réaction :

$$R = \phi \frac{6}{4 + 3k} \frac{V_m}{r_0} \left(1 - \frac{V_m}{r_0} \phi t\right) \left(2 + k - \frac{2 V_m}{r_0} \phi t\right)$$

2.4.1.4. Comparaison des courbes expérimentales et des courbes théoriques

L'observation des échantillons permet d'estimer le rayon moyen r_0 du cylindre et de la sphère constituant un grain ($r_0 = 1$ mm) ainsi que la hauteur moyenne du cylindre kr_0 ($k = 4$).

L'ajustement des courbes expérimentales et des courbes théoriques permet de déterminer la valeur de la réactivité de croissance dans les conditions d'essais.

La figure III.21 permet de comparer une courbe cinétique obtenue à 505°C sous une pression partielle de 100 hPa à la courbe prédite par le modèle.

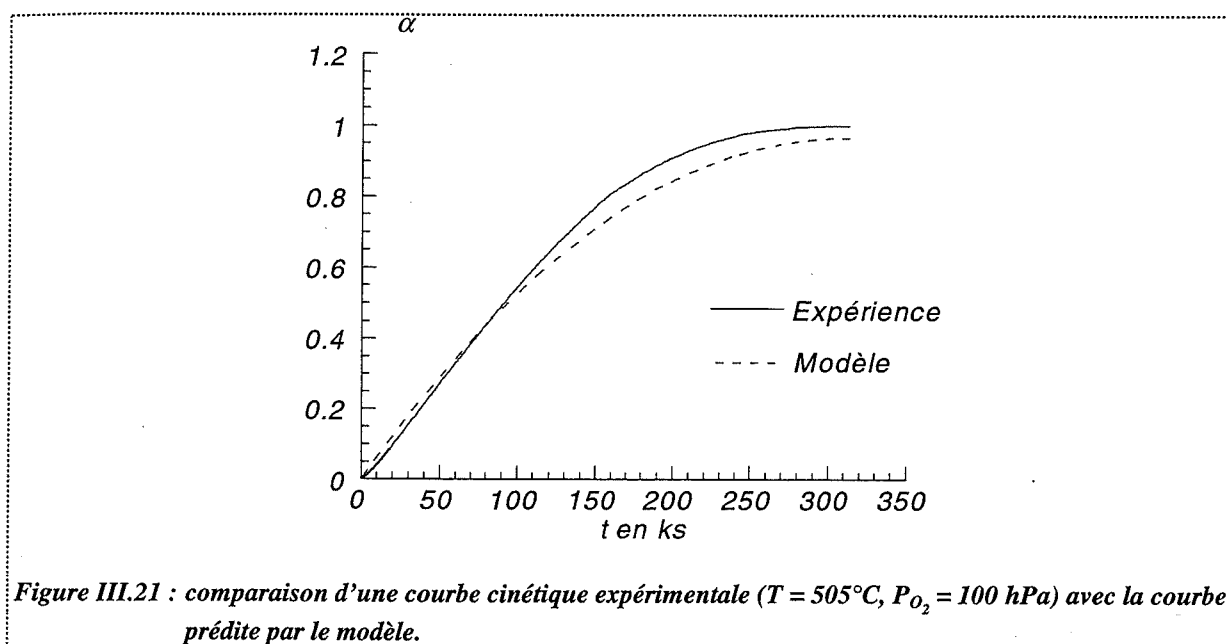


Figure III.21 : comparaison d'une courbe cinétique expérimentale ($T = 505^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 100 \text{ hPa}$) avec la courbe prédite par le modèle.

Pour comparer les résultats expérimentaux et le modèle, il est plus facile d'utiliser la vitesse réduite $\omega_{0,5}$ définie par :

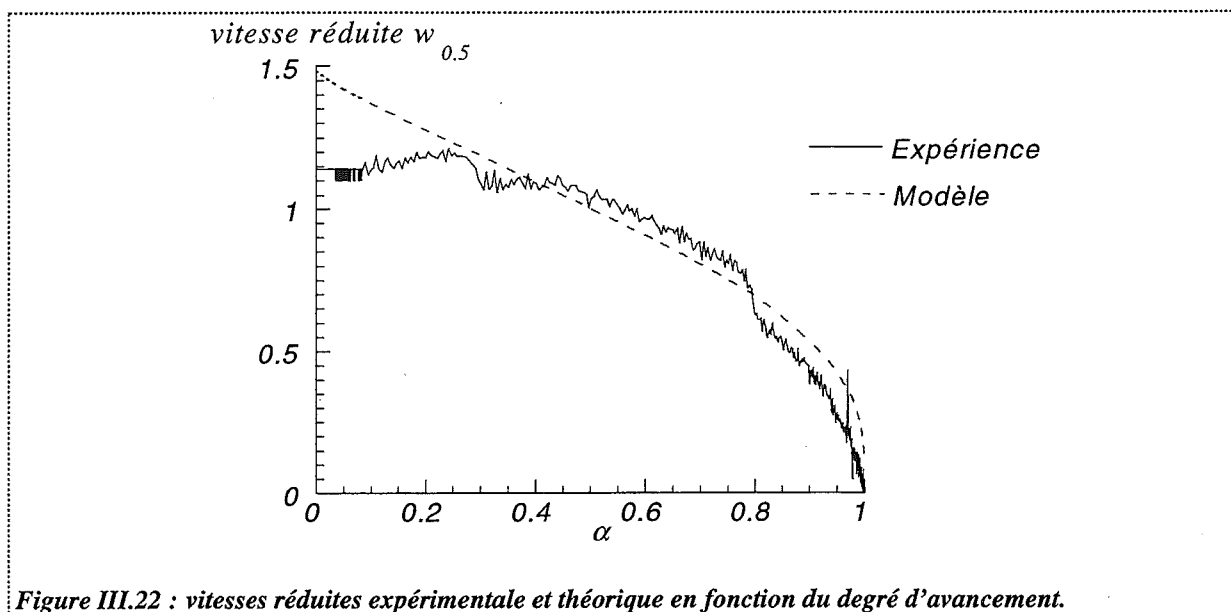
$$\omega_{0,5} = \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}}$$

$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}$ étant la valeur de la réactante à l'avancement 0,5.

Remarque : la vitesse réduite théorique ne dépend pas des conditions expérimentales ; elle est égale au rapport de la fonction d'espace $E(\alpha)$ et de la valeur de la fonction d'espace pour $\alpha = 0,5$.

La figure III.22 représente les variations des vitesses réduites expérimentale et théorique en fonction du degré d'avancement.

Les courbes théoriques présentent un bon accord avec les courbes théoriques excepté pour les degrés d'avancement inférieurs à 0,35.



En effet, au début de l'oxydation, la vitesse expérimentale est constante alors que le modèle la prévoit décroissante.

Au cours de cette modélisation, nous avons supposé que la forme des grains ne variait pas, négligeant ainsi les cavités présentes à la surface. La formation de ces cavités compense peut-être la diminution de surface due à la consommation du grain, ce qui expliquerait le régime linéaire ainsi que l'écart entre les courbes cinétiques expérimentales et théoriques, observé en début d'essais.

2.5. Conclusion

L'étude de l'oxydation du magnésium solide nous a permis de proposer une modélisation complète de cette réaction.

Après avoir obtenu les variations de la réactivité de croissance avec la pression, nous avons proposé une modélisation physico-chimique permettant de les interpréter. Ces variations sont assez complexes car non monotones. Cette complexité est le résultat de changements de mécanismes réactionnels avec la pression. Lorsque la pression est très faible, inférieure à 50 hPa à 518°C, la réaction est homogène et a lieu en phase gaz. Pour des pressions plus fortes ($50 \text{ hPa} \leq P_{\text{O}_2} \leq 300 \text{ hPa}$ à 518°C), le magnésium diffuse à travers les fissures de l'oxyde jusqu'à la surface.

Pour des pressions encore plus élevées, la diffusion du magnésium a lieu à l'intérieur de la couche d'oxyde par l'intermédiaire des défauts ponctuels. Dans les deux derniers cas, le processus limitant se déroule à la surface de l'oxyde : il s'agit de l'adsorption dans le domaine « faibles pressions » et de l'adsorption ou de la réaction d'interface externe pour les « fortes pressions ».

Remarque : si l'on voulait aborder plus précisément l'oxydation du magnésium, il serait intéressant d'étudier l'oxydation à très faibles pressions dans des conditions telles qu'il soit possible de mesurer la vitesse pour pouvoir déterminer l'influence de la pression sur la cinétique d'oxydation et vérifier ainsi si la réaction se déroule en phase gaz .

Rappelons enfin que les limites des domaines de pression dépendent des conditions de température.

Les courbes de prise de masse étant reproductibles, nous avons pu également proposer un modèle géométrique décrivant l'évolution du système au cours du temps.

L'observation des grains de la poudre au cours de la transformation a montré qu'ils présentent une géométrie cylindro-sphérique, que leur taille diminue et que de petits grains de magnésium s'en détachent.

Nous avons alors supposé que tous les grains considérés comme cylindro-sphériques de même rayon r_0 et de même hauteur caractéristique kr_0 , diminuent au cours du temps tout en conservant la même forme. Le calcul des variations de la surface de ces grains nous permet alors de déterminer les variations théoriques du degré d'avancement avec le temps. Les courbes cinétiques théoriques présentent un bon accord avec les courbes expérimentales, exception faite du début de la courbe. Cet écart est probablement dû à l'hypothèse que les grains conservent la même forme au cours de l'oxydation, ce qui n'est pas le cas en réalité.

Nous constatons en fait que malgré des conditions favorables de modélisation géométrique (les courbes cinétiques sont en effet reproductibles et la germination est terminée dès le début de la réaction), il n'est pas évident de rendre compte des variations exactes de la fonction d'espace avec le temps.

L'étude de l'oxydation du magnésium solide présente l'avantage, par rapport à celle de l'alliage, de s'affranchir des variations de l'activité du magnésium et donc d'aborder plus simplement les mécanismes réactionnels.

Nous allons pouvoir considérer le cas de la formation de la magnésite à partir de l'alliage en regardant si les mécanismes proposés pour le magnésium peuvent être adaptés à l'alliage.

3. Modélisation de l'oxydation de l'alliage Al-Mg A5182 à l'état liquide sous oxygène

L'étude préliminaire de l'oxydation des alliages aluminium-magnésium, détaillée dans le chapitre II, nous a amené à distinguer deux domaines de pressions d'oxygène pour lesquels les morphologies des oxydes formés et l'allure des courbes de prise de masse sont très différentes. Nous traiterons donc séparément la modélisation de la formation de la magnésite dans chacun des deux domaines de pressions. Après avoir vérifié la pseudo-stationnarité du système considéré et l'unicité de fonction d'espace (test du ϕE), nous mesurerons les variations de la réactivité de croissance ϕ en fonction de la pression d'oxygène dans le domaine considéré, puis nous proposerons des mécanismes d'oxydation et nous comparerons les lois de vitesses possibles aux résultats expérimentaux.

Nous avons précédemment mentionné (chapitre II, paragraphe 2.1) l'apparition possible de parties plus oxydées que d'autres dont l'existence et la localisation dépendent de la hauteur d'échantillon utilisé ainsi que des conditions de pressions d'oxygène (figure II.12).

En utilisant la loi de pression du modèle, nous avons enfin réalisé une modélisation spécifique à l'oxydation des gros barreaux ($h = 15 \text{ mm}$) afin de rendre compte des parties plus oxydées présentes le long des échantillons.

3.1. Transformation sous faibles pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} \leq 50$ hPa)

Les oxydes formés sous faibles pressions d'oxygène ($P_{O_2} \leq 50$ hPa) présentent une morphologie de « roses des sables » ; ce qui nous a conduit à émettre l'hypothèse d'une réaction en phase gaz.

La méthodologie d'étude présentée au début de ce chapitre concerne les transformations hétérogènes. Cependant, comme nous pourrions le voir dans la suite, il s'est avéré nécessaire de suivre cette même méthodologie pour entreprendre l'étude de la formation de magnésie dans ce domaine de pression.

3.1.1. Résultats des tests

3.1.1.1. Test de pseudo-stationnarité

Le modèle de Turkdogan [15] décrivant des mécanismes d'oxydation d'un métal en phase vapeur (chapitre I, paragraphe 1.3.1.), dont nous allons nous servir par la suite, repose sur l'hypothèse de la stationnarité du système. Il nous faut donc en premier lieu réaliser le test de pseudo-stationnarité.

Pour cela, nous avons utilisé le dispositif de couplage analyse thermique-analyse thermogravimétrique. Les dimensions de cet appareillage, en particulier celles des creusets utilisables, ne nous permettaient pas d'utiliser des cylindres de 9 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Nous nous sommes servis de cylindres de 0,5 mm de diamètre et 15 mm de hauteur après nous être assurés, par l'observation des oxydes formés, qu'en utilisant de tels échantillons, nous restions bien dans le domaine des faibles pressions.

Sur la figure III.23, nous avons représenté dans deux échelles différentes pour l'axe des ordonnées, la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur dégagée lors de l'oxydation de l'alliage sous 10 hPa d'oxygène ; la température est également représentée sur cette figure afin de situer le temps où le point de fusion ($T_F = 648^\circ\text{C}$) et les conditions isothermes sont atteints.

Pour des temps d'oxydation supérieurs à 35 mn, ce qui correspond à des prises de masse supérieures à 0,4 %, les deux signaux sont bien superposés. En deçà de cette limite, le flux de chaleur enregistré est le résultat de la superposition d'un signal endothermique dû à la fusion de l'alliage et d'un signal exothermique dû à l'oxydation.

Nous supposons donc le système pseudo-stationnaire, au moins à partir d'une prise de masse de 0,4 %.

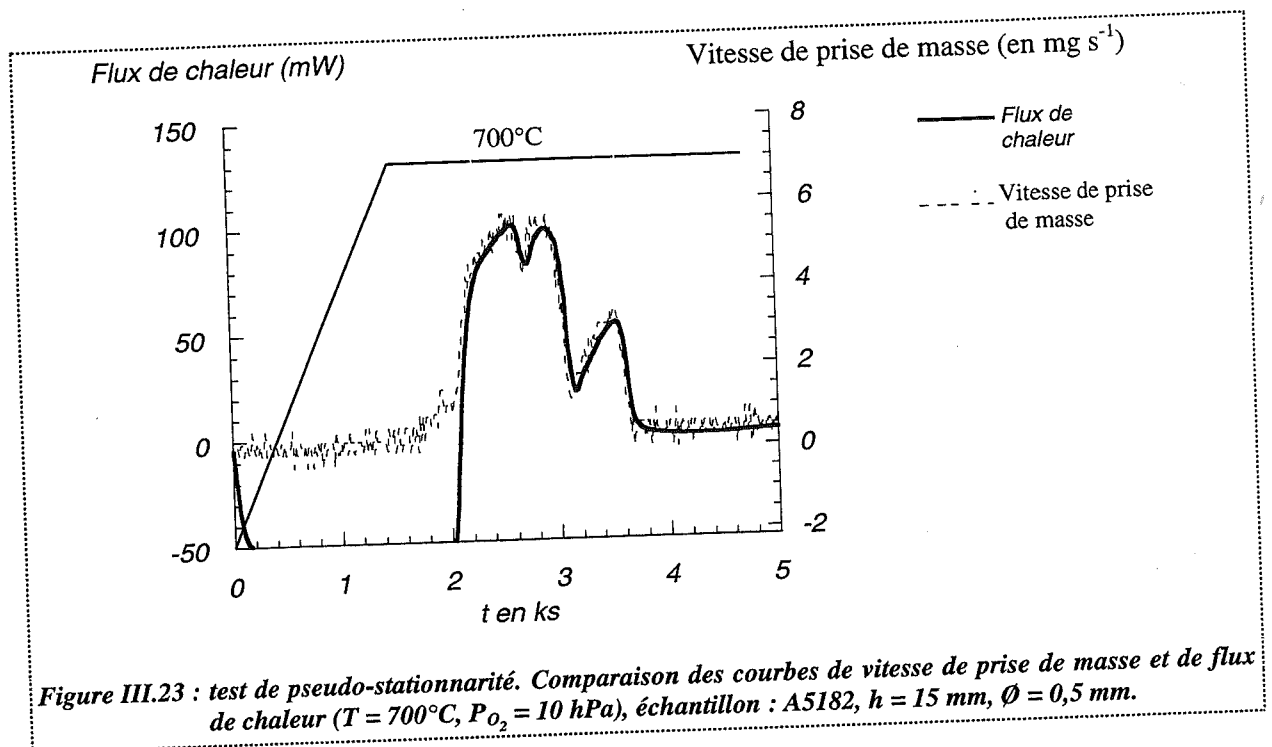


Figure III.23 : test de pseudo-stationnarité. Comparaison des courbes de vitesse de prise de masse et de flux de chaleur ($T = 700^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ hPa}$), échantillon : A5182, $h = 15 \text{ mm}$, $\Phi = 0,5 \text{ mm}$.

3.1.1.2. Test du ϕE

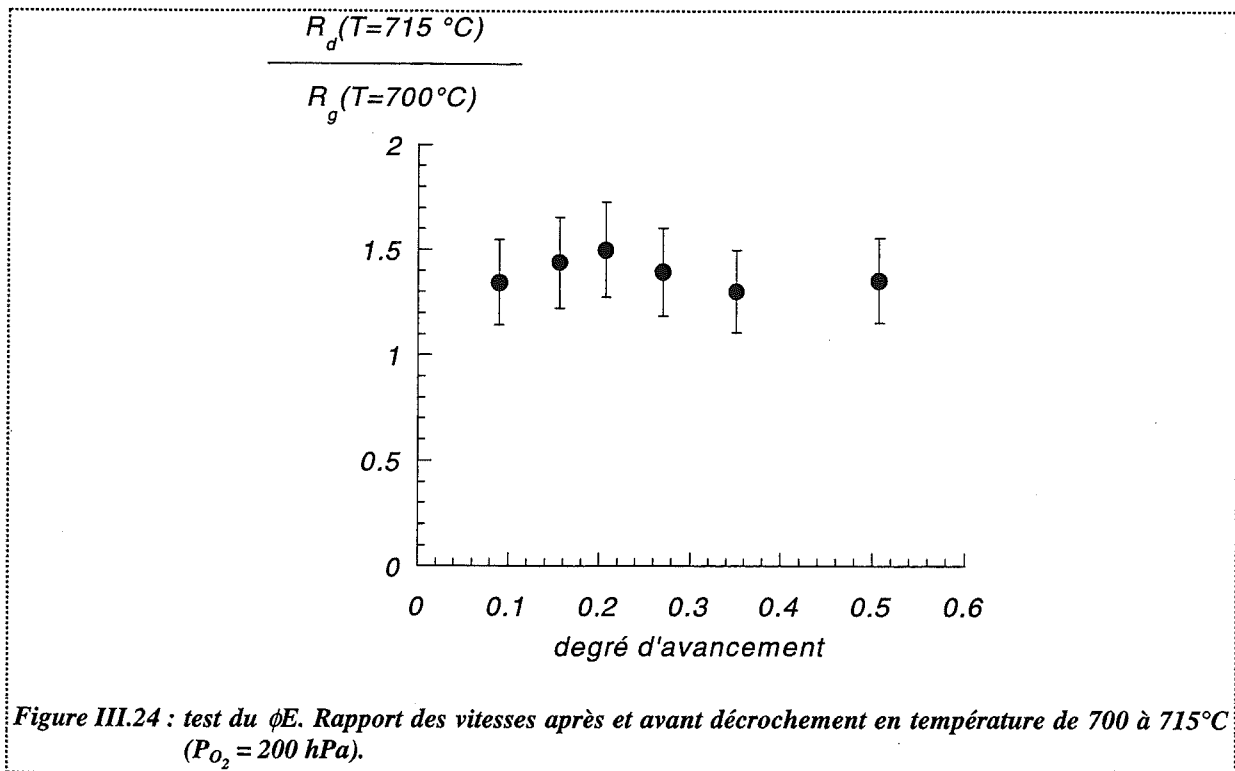
Si la réaction a lieu en phase gaz, la surface mise en jeu dans la transformation est la surface d'évaporation du magnésium. Réaliser le test du ϕE permet de s'assurer qu'une seule fonction d'espace est mise en jeu, et qu'il n'y a pas en parallèle la réaction en phase gaz et la formation de magnésie à partir du magnésium dissous dans l'alliage liquide.

Le système étant supposé quasi stationnaire, il est possible de définir le degré d'avancement α de la réaction ainsi que la réactance, dérivée du degré d'avancement par rapport au temps.

Nous avons réalisé le test du ϕE en régime statique en réalisant des décrochements en température de 700°C à 715°C, la pression partielle d'oxygène étant fixée à 50 hPa.

La vitesse avant décrochement est la vitesse instantanée au moment du décrochement et la valeur de la vitesse de décrochement a été assimilée à la vitesse instantanée mesurée dès que la nouvelle température (715°C) est atteinte. Ce laps de temps est suffisamment court pour que nous puissions faire l'hypothèse que la fonction d'espace n'a pas changé entre l'instant de décrochement et celui de la mesure de vitesse, la prise de masse obtenue entre les deux temps de mesure restant inférieurs à 0,1 %. Nous avons reporté, sur la figure III.24, les valeurs des rapports des vitesses après décrochement. Ces valeurs ne dépendant pas du degré d'avancement auquel ont été réalisés les décrochements, le test est vérifié au moins à partir d'un degré d'avancement de 0,09.

Remarque : nous avons vu précédemment (chapitre III, paragraphe 3.1.1.1.) que le système est pseudo-stationnaire au moins à partir d'un degré d'avancement de 0,12. Le test du ϕE étant vérifié pour des degrés d'avancement inférieurs ($\alpha \geq 0,09$), nous pouvons conclure que le système est pseudo-stationnaire à partir d'un degré d'avancement de 0,09.



Remarque : afin de s'assurer que la réaction n'est pas limitée par l'apport d'oxygène, lorsque les essais sont réalisés en régime statique, des expériences ont été effectuées sous balayage gazeux. Ces essais ont été réalisés par Céline Hemerick dans le cadre d'un stage intitulé « oxydation d'alliages aluminium-5 % magnésium sous basses pressions d'oxygène » ; ils ont été faits au centre de recherche de Voreppe de Pechiney (annexe A, paragraphe 4.2.) avec des échantillons identiques à ceux que nous avons utilisés.

L'influence du débit a tout d'abord été étudiée en comparant des essais réalisés sous 2,5 et 5 l/h. Les courbes cinétiques obtenues dans les deux cas étant semblables, le débit de gaz n'a pas d'influence sur la cinétique de la réaction. Le test du ϕE a ensuite été effectué en balayage gazeux sous un débit de 5 l/h, par des décrochements de température de 680°C à 700°C. Les valeurs des rapports des vitesses après et avant décrochements sont reportées sur la figure III.25. Nous retrouvons sensiblement les mêmes résultats, le test est vérifié à partir d'un degré d'avancement de 0,2.

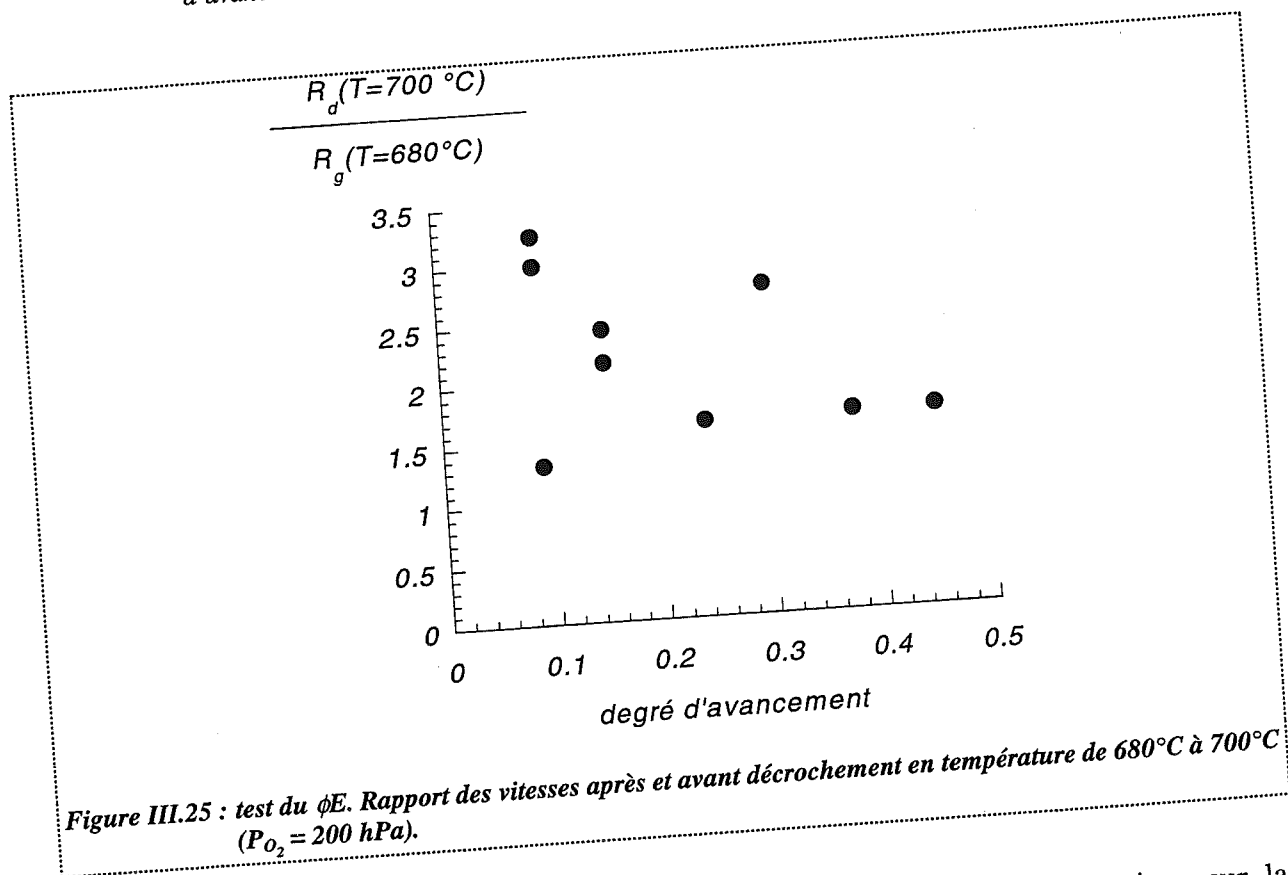


Figure III.25 : test du ϕE . Rapport des vitesses après et avant décrochement en température de 680°C à 700°C ($P_{O_2} = 200 \text{ hPa}$).

La vérification du test du ϕE apporte dans le cas de l'alliage des informations sur la dépendance de la réactivité de croissance vis-à-vis de l'activité du magnésium. En effet, la teneur en magnésium variant avec le temps, il est nécessaire pour que le test soit vérifié que l'activité du magnésium soit une variable séparable de la réactivité de croissance [III.9]

Ainsi, en faisant le rapport des réactances après et avant décrochement, nous éliminons tous les termes dépendant du temps, ce qui permet d'obtenir des rapports constants au cours de la transformation.

3.1.1.3. Conclusions

L'ensemble du test a montré que le système est pseudo-stationnaire pour des degrés d'avancement au moins supérieurs à 0,09 domaine pour lequel le test du ϕE est également vérifié.

Nous allons dans la suite déterminer l'influence de la pression d'oxygène sur la réactivité de croissance.

3.1.2. Variation de la réactivité d'oxydation avec la pression d'oxygène

Les variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène ont été obtenues par la méthode des décrochements. Des essais, débutant sous une pression d'oxygène de 50 hPa jusqu'à un degré d'avancement de 0,37, ont été réalisés ; dès ce degré d'avancement atteint, la valeur de la pression est brutalement changée. Ces expériences ont été effectuées par Céline Hemerick, dans l'appareillage de Voreppe sous un débit de 5 l/h.

La vitesse expérimentale après décrochement a été assimilée à la vitesse instantanée 5,5 mn après décrochement. Le dispositif expérimental permet de mesurer précisément la teneur en oxygène, donc de connaître la pression partielle d'oxygène à l'instant de la mesure.

D'après l'équation [III.9], le rapport des réactances avant et après décrochement est égal à :

$$\frac{R(P)}{R(P = 50 \text{ kPa})} = \frac{\phi(P)}{\phi(P = 50 \text{ kPa})}$$

Les valeurs expérimentales de ces rapports sont reportées sur la figure III.26, sur laquelle nous constatons que ϕ croît avec la pression.

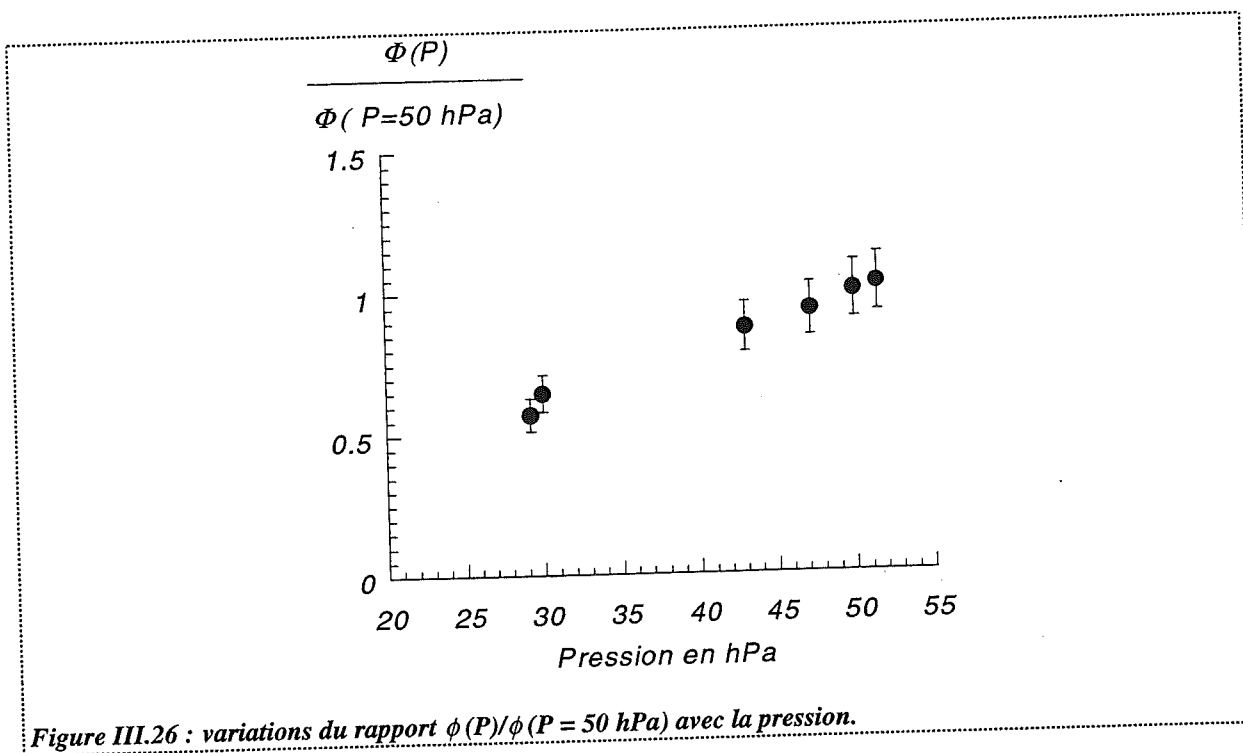


Figure III.26 : variations du rapport $\phi(P)/\phi(P = 50 \text{ hPa})$ avec la pression.

3.1.3. Modélisation physico-chimique

Pour décrire l'oxydation de l'alliage à faibles pressions, nous allons appliquer le modèle de Turkdogan [15] (chapitre I, paragraphe 1.1.3.) décrivant des mécanismes d'oxydation d'un métal en phase gaz en l'appliquant au cas de l'alliage.

La figure III.27 représente le système lors de la réaction.

Le flux de magnésium est égal d'après [I.6] à :

$$J_{\text{Mg}} = \frac{D_{\text{Mg}}}{\delta} \frac{P_{\text{Mg}}(\text{O})}{RT}$$

Dans le cas de l'alliage, la pression de vapeur de magnésium à la surface du métal est égale à :

$$P_{Mg}(O) = a_{Mg} P_{Mg}^S$$

où P_{Mg}^S est la pression de vapeur saturante du magnésium liquide pur à 700°C.

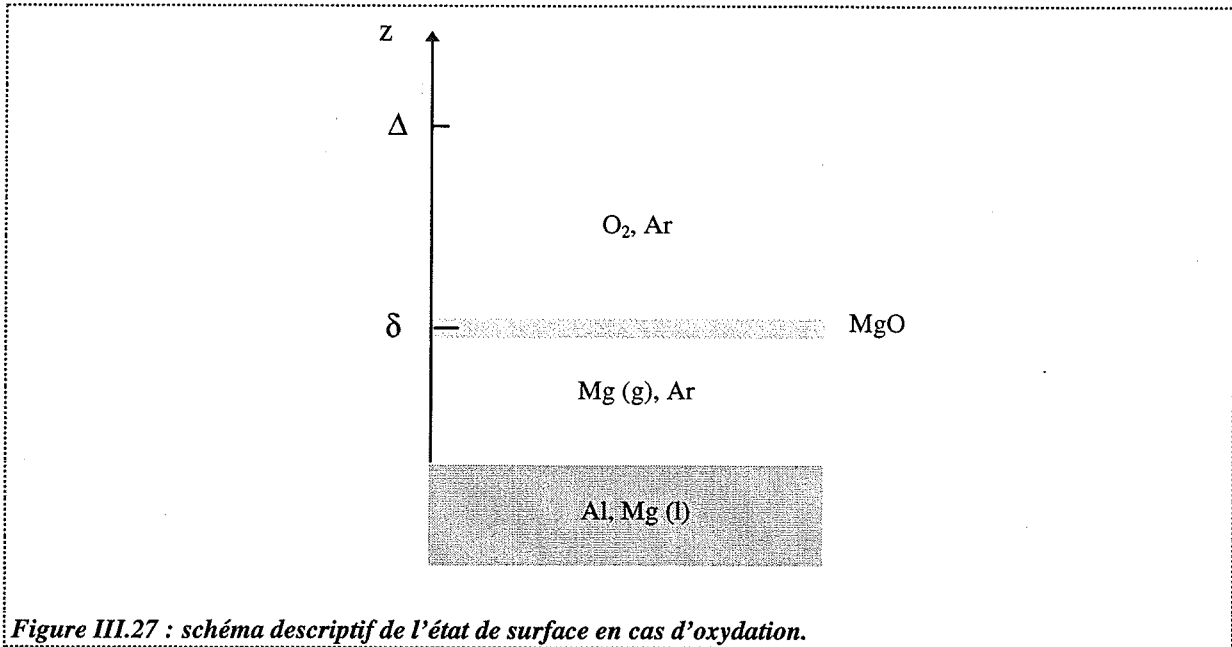


Figure III.27 : schéma descriptif de l'état de surface en cas d'oxydation.

Le flux d'oxygène est égal d'après [I.7] à :

$$J_{O_2} = \frac{D_{O_2}}{\Delta} \frac{P_{O_2}}{RT}$$

La réaction ayant lieu à la côte δ et le système étant stationnaire, nous avons une proportionnalité des flux J_{Mg} et J_{O_2} :

$$J_{Mg} = 2 J_{O_2}$$

$$\frac{D_{Mg}}{\delta} \frac{a_{Mg} P_{Mg}^S}{RT} = \frac{D_{O_2}}{\Delta} \frac{P_{O_2}}{RT}$$

Au cours de la transformation, l'alliage s'appauvrit en magnésium ; l'activité du magnésium diminue donc. Le flux J_{Mg} reste constant ; la distance δ diminue donc également.

Ainsi, la formation de la magnésie a lieu de plus en plus près de la surface à mesure que l'alliage s'appauvrit en magnésium.

La vitesse de formation de magnésie v est donc égale à :

$$v = J_{Mg} S_{\text{évap}}$$

où $S_{\text{évap}}$ est la surface d'évaporation.

$$v = 2 J_{O_2} S_{\text{évap}}$$

Nous pouvons donc définir une fonction d'espace $E_{\text{évap}}$ exprimée en mètre carré par mole égale au rapport de la surface $S_{\text{évap}}$ par le nombre de mole initial de magnésium à la surface.

La réactance de la réaction va alors s'écrire comme le produit $\phi E_{\text{évap}}$ où ϕ est la réactivité d'oxydation :

$$\phi = 2 J_{O_2} = \frac{2 D_{O_2}}{\Delta RT} P_{O_2}$$

La réactivité d'oxydation est proportionnelle à la pression d'oxygène. Le rapport $\frac{\phi(P)}{\phi(P = 50 \text{ hPa})}$ prévu par le modèle est égal à :

$$\frac{\phi(P)}{\phi(P = 50 \text{ hPa})} = \frac{P}{50}$$

Nous avons comparé les valeurs expérimentales $\frac{\phi(P)}{\phi(P = 50 \text{ hPa})}$ à cette droite (figure III.28) ; nous trouvons un bon accord entre les deux, le coefficient de corrélation étant égal à 0,99.

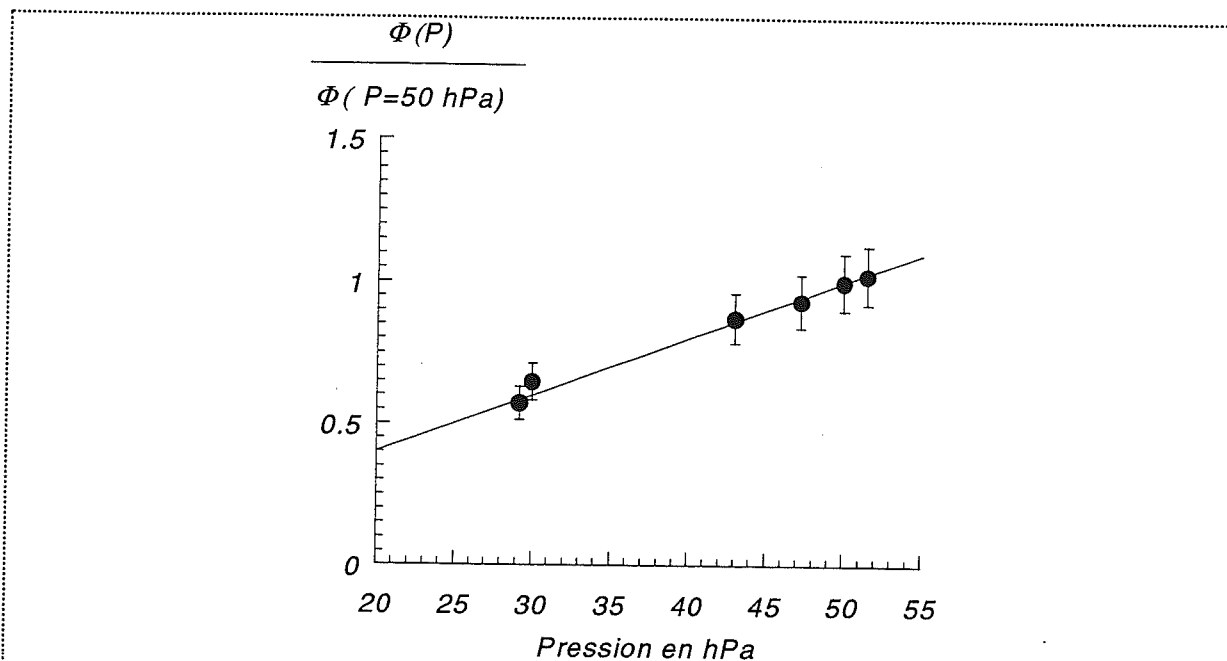


Figure III.28 : comparaison des valeurs expérimentales $\phi(P)/\phi(P = 50 \text{ hPa})$ à celles prédites par le modèle.

3.1.4. Conclusion

La morphologie des oxydes obtenus sous faible pression suggérait que la réaction se déroulait en phase gaz.

L'obtention des variations de la réactivité d'oxydation ϕ et l'adaptation du modèle de Turkdogan décrivant les mécanismes d'oxydation d'un métal pur en phase gaz, au cas de l'alliage, a permis de confirmer cette hypothèse.

3.2. Transformation sous fortes pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} \geq 200 \text{ hPa}$)

Les oxydes formés lors de l'oxydation sous fortes pressions ($P_{O_2} \geq 200 \text{ hPa}$) présentent deux types de morphologies : nous avons observé de petits grains sphériques de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre et des parallélépipèdes rectangle de 10 à $15 \mu\text{m}$ de côté. Dans ce domaine, nous avons supposé la réaction hétérogène.

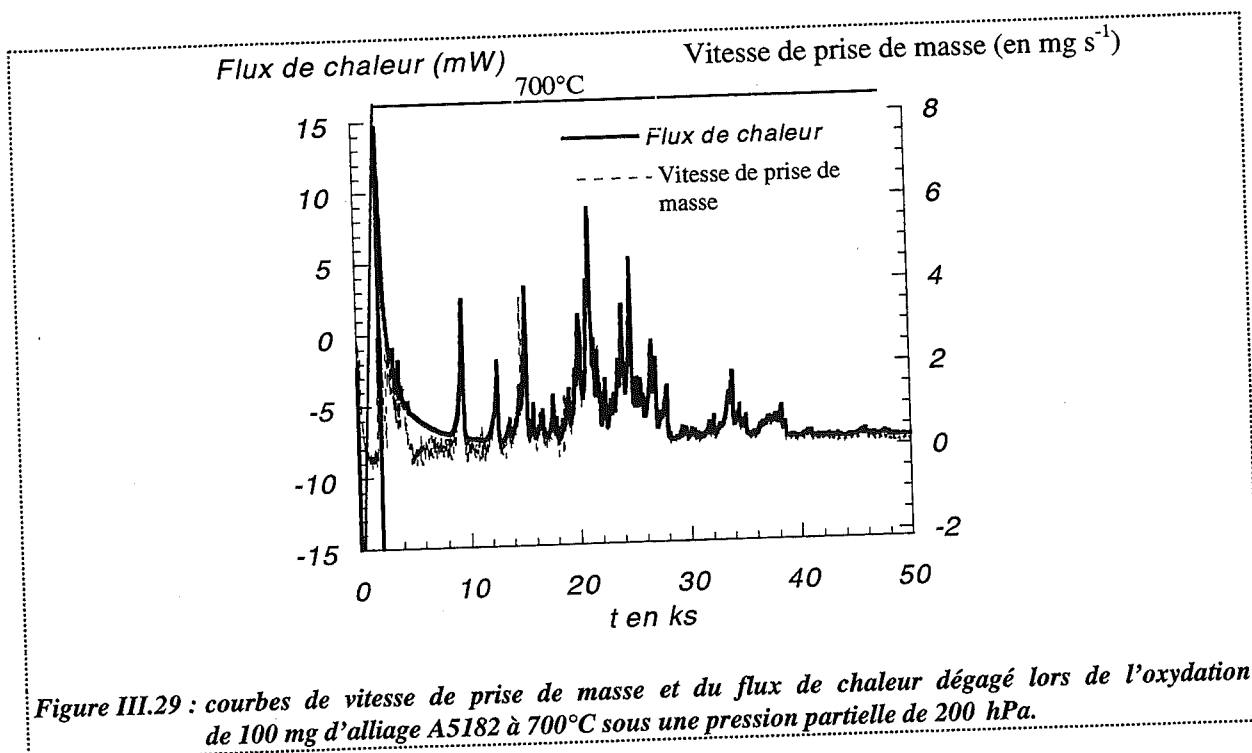
3.2.1. Résultats des tests

3.2.1.1. Test de pseudo-stationnarité

Pour vérifier la quasi stationnarité du système, nous avons comme précédemment mesuré simultanément et comparé la vitesse de prise de masse et le flux de chaleur d'une même expérience.

Nous avons utilisé des cylindres de 0,5 mm de diamètre et 15 mm de haut après nous être assurés, par l'observation des oxydes formés, qu'en utilisant de tels échantillons, nous étions toujours dans le domaine haute pression.

La figure III.29 nous permet de comparer les deux signaux obtenus lors d'un essai réalisé à 700°C sous une pression de 720 hPa ; la température est également représentée sur cette figure afin de situer le temps où le point de fusion et les conditions isothermes sont atteints. Les deux courbes sont particulièrement bien superposées à partir de 50 minutes, ce qui correspond à une prise de masse de 0,4 %. Comme à faibles pressions, au début de la transformation, le signal exothermique de l'oxydation est masqué par le signal endothermique de la fusion.



Aussi, nous pouvons supposer que le système est pseudo-stationnaire, au moins à partir de 0,4 % de prise de masse.

3.2.1.2. Test du ϕE

Pour le test du ϕE , nous avons fait des essais en statique et en dynamique ; il nous a fallu d'abord étudier l'influence du débit pour valider nos résultats.

Les courbes de prise de masse obtenues lors de l'oxydation des alliages aluminium-5 % magnésium sous fortes pressions sont très irrégulières et peu reproductibles (cf. chapitre II, paragraphe 2.3.).

Aussi, pour étudier l'influence du débit sur la cinétique, nous avons choisi de comparer les résultats de tests de décrochements de pression de 400 hPa à 200 hPa sous différents débits : 0,5, 1 et 1,5 l/h, et en régime statique.

Cette méthode est préférable à la simple comparaison d'essais isobares obtenus sous différents débits car nous verrons dans la suite que si les courbes cinétiques sont peu reproductibles, les rapports des vitesses, avant et après décrochements, sont très reproductibles d'un essai à l'autre. Dans le tableau III.5, sont reportées les valeurs de ces rapports obtenus dans les différentes conditions de débit et en régime statique, les décrochements ayant été effectués à des degrés d'avancement de 0,12 et 0,36.

L'ensemble des essais de décrochement montre que la valeur du débit n'a pas d'influence sur la cinétique lorsque le degré d'avancement est faible ($\alpha = 0,12$). En revanche, les valeurs des rapports de vitesse dépendent des conditions expérimentales de débits pour les degrés d'avancement plus forts ($\alpha = 0,36$).

Les résultats des décrochements étant les mêmes, à l'erreur expérimentale commise, pour des expériences réalisées à 1 et 1,5 l/h, nous pouvons conclure que la valeur du débit fixé dans

l'enceinte n'a plus d'influence si elle est supérieure ou égale à 1 l/h. Le test du ϕE sera donc réalisé en balayage gazeux sous un débit de 1 l/h.

Remarque : les différents débits auxquels ont été effectués ces essais (0,5, 1 et 1,5 l/h) peuvent paraître faibles et ne présenter qu'un faible écart. Cependant, nous ne pouvions pas avec le dispositif dont nous disposions travailler à plus forts débits.

	$\alpha = 0,12$	$\alpha = 0,36$
Régime statique	$\frac{R(200)}{R(400)} = 2,10 \pm 0,17$	$\frac{R(200)}{R(400)} = 1,50 \pm 0,12$
Débit 0,5 l/h	$\frac{R(200)}{R(400)} = 2,02 \pm 0,2$	$\frac{R(200)}{R(400)} = 5,50 \pm 0,4$
Débit 1 l/h	$\frac{R(200)}{R(400)} = 2,23 \pm 0,22$	$\frac{R(200)}{R(400)} = 6,50 \pm 0,65$
Débit 1,5 l/h	$\frac{R(200)}{R(400)} = 2,20 \pm 0,22$	$\frac{R(200)}{R(400)} = 5,84 \pm 0,58$

Tableau III.5 : rapports des vitesses après et avant décrochement en pression de 400 à 200 hPa obtenus en régime statique et dans différentes conditions de débits.

Pour réaliser le test du ϕE , nous avons effectué des décrochements de pression de 400 hPa à 200 hPa à différents degrés d'avancement, la température étant fixée à 700°C et le débit gazeux à 1 l/h. Nous avons reporté sur la figure III.30 les rapports des vitesses après et avant décrochement en fonction des degrés d'avancement auxquels le décrochement a été réalisé.

Nous pouvons distinguer sur cette figure deux domaines de degré d'avancement ; le premier est compris entre 0 et 0,21 et le second entre 0,3 et 0,6. Dans chacun de ces domaines, le test est vérifié puisque les rapports des vitesses après et avant décrochement sont constants à l'erreur expérimentale près sur ces domaines.

L'existence de 2 domaines peut correspondre à deux mécanismes de croissance de l'oxyde différents, à un seul mécanisme mais qui s'accompagne d'un changement d'étape limitante lorsque le degré d'avancement atteint 0,18 .

Nous pouvons également noter que le domaine de degré d'avancement compris entre 0,18 au minimum et 0,3 au maximum constitue une transition entre les deux domaines où le test est vérifié.

Remarque : la quasi stationnarité du système n'a été vérifiée qu'à partir d'un degré d'avancement de 0,12 au moins. Cependant, le test du ϕE étant vérifié à partir d'un degré d'avancement de 0,08, nous sommes assurés de la quasi stationnarité du système à partir de ce degré d'avancement.

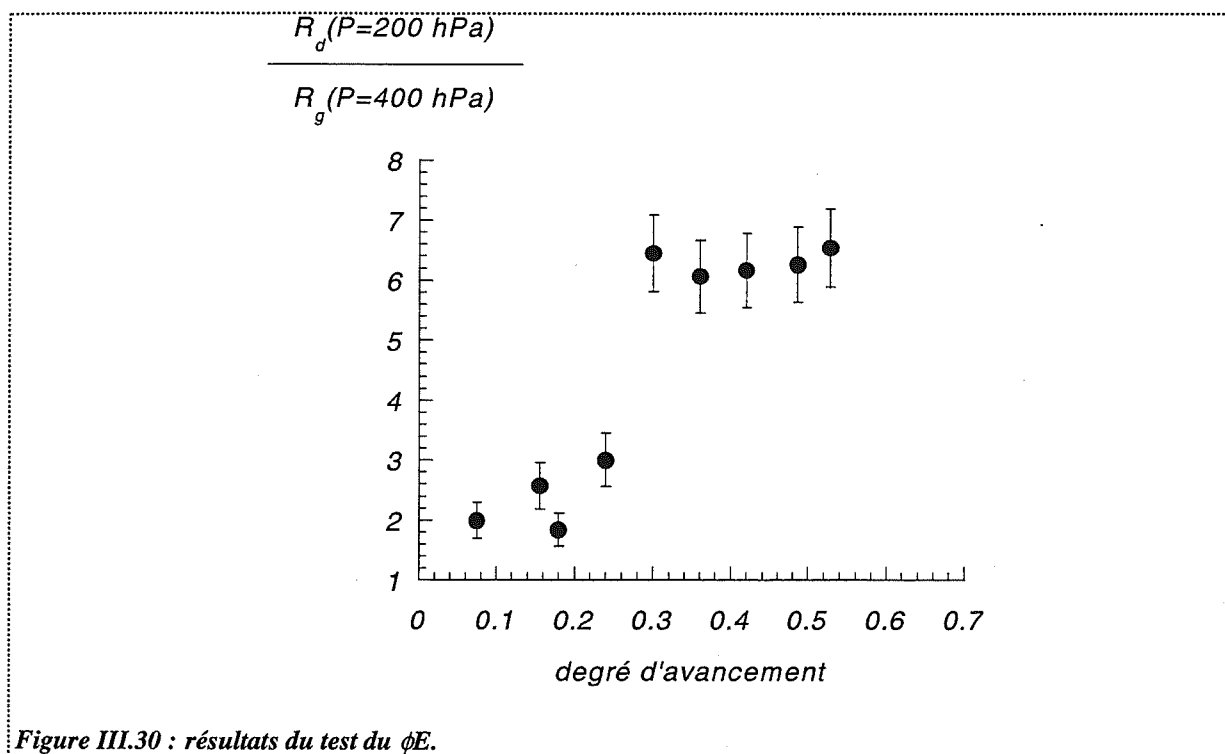


Figure III.30 : résultats du test du ϕE .

Il est important de rappeler que la vérification du test du ϕE implique dans le cas de l'alliage que nous sommes dans le cas particulier où l'activité du magnésium est une variable séparable de la vitesse spécifique de croissance [III.10].

En réalisant le test du ϕE , nous avons pu constater que, malgré la très mauvaise reproductibilité des courbes cinétiques et donc des courbes de vitesse que nous rencontrions parfois, les rapports des réactances s'avéraient quant à eux assez reproductibles : l'erreur expérimentale commise sur ces rapports n'excède pas les 10 % alors que pour un degré d'avancement donné, la valeur de la réactance peut varier du simple au double comme l'indique la figure III.31 où sont représentées les courbes représentatives des variations des réactances obtenues au cours de deux essais réalisés à 700°C sous une pression partielle de

400 hPa, en fonction du degré d'avancement (nous pouvons remarquer sur la figure III.31 que pour un degré d'avancement de 0,20, la valeur de la réactance est égale à $11,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ lors d'un essai ou égale à $0,19 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ lors du second).

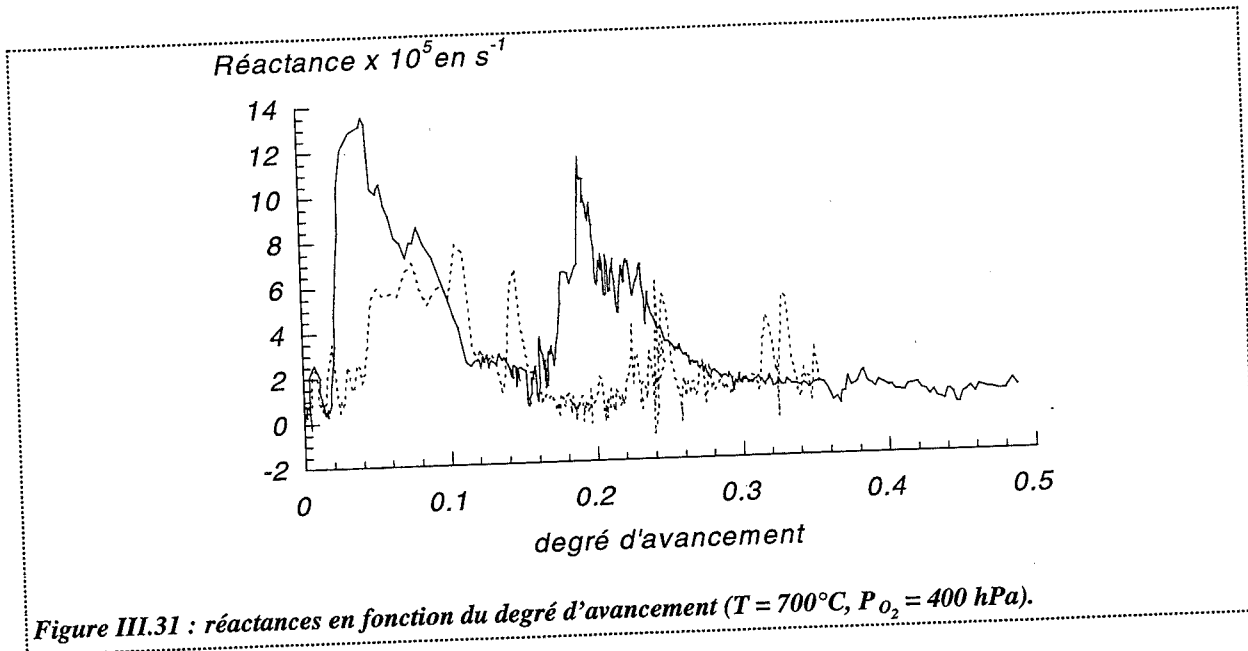


Figure III.31 : réactances en fonction du degré d'avancement ($T = 700^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 400 \text{ hPa}$).

Le test du ϕE étant vérifié, les variations de la réactance avec le degré d'avancement sont déterminées par l'équation [III.18] :

$$R(\alpha, T, P_{O_2}) = g(a_{Mg}) \phi(T, P_{O_2}) E(\alpha) \quad \text{[III.18]}$$

Nous pouvons supposer que l'activité en magnésium dans l'alliage est directement liée au magnésium consommé ; pour un degré d'avancement donné, la fonction g a alors toujours la même valeur.

Les irrégularités des courbes cinétiques et de vitesse et leur non reproductibilité proviennent donc des fluctuations aléatoires du terme E . L'utilisation de la méthode des décrochements permet d'éliminer ce terme et donc de s'affranchir des problèmes de non reproductibilité.

Ce résultat est tout à fait en accord avec les observations des échantillons au cours de l'oxydation. Nous avons pu constater que deux échantillons ayant atteint le même degré

d'avancement présentait des aspects très différents. Ils pouvaient être plus ou moins plissés et plus ou moins rugueux (micrographies II.5 et II.6).

La fonction d'espace n'étant pas reproductible et liée à des déformations aléatoires de l'échantillon, il ne sera pas possible de proposer un modèle géométrique permettant de décrire l'évolution du système au cours du temps.

Remarque : le test du cas limite repose sur le fait que dans un cas limite, la fonction d'espace E est entièrement déterminée par le degré d'avancement. Or, nous venons de constater que cette fonction n'est pas reproductible d'un essai à l'autre ; il n'est donc pas possible dans le cas de l'alliage de tirer des conclusions de ce test.

3.2.1.3. Conclusions

L'ensemble des tests nous a tout d'abord permis de supposer la quasi stationnarité du système à partir d'un degré d'avancement de 0,08.

Nous avons pu également mettre en évidence l'existence de deux domaines de degré d'avancement caractérisés par des réactivités de croissance différentes. Nous avons pu, de plus, déterminer l'origine de la non reproductibilité et l'irrégularité des courbes qui sont dues à l'évolution aléatoire de la fonction d'espace. Il n'est donc pas pensable d'envisager une modélisation géométrique. La méthode des décrochements s'est avérée d'autant plus intéressante qu'elle nous permettait de nous affranchir de cette fonction.

Nous allons maintenant déterminer l'influence de la pression partielle d'oxygène dans chacun des deux domaines de degré d'avancement en utilisant la méthode des décrochements, seule méthode envisageable (chapitre III, paragraphe 1.2.2.3.).

3.2.2. Variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène dans les deux domaines de degré d'avancement

Dans le premier domaine de degré d'avancement, les essais ont été réalisés en régime statique puisque dans ce domaine, le débit de gaz n'a pas d'influence ; nous pouvons travailler indifféremment en statique ou sous balayage gazeux. Les variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène sont obtenues en utilisant la méthode des décrochements : des expériences débutant à 700°C sous une pression d'oxygène de 200 hPa ont été conduites jusqu'à un degré d'avancement de 0,15. Une fois cette valeur atteinte, nous avons fait varier brutalement la pression. Rappelons que le rapport des réactances après et avant décrochement est égal à :

$$\frac{R_d (P)}{R_g (P = 200 \text{ hPa})} = \frac{\phi (P)}{\phi (P = 200 \text{ hPa})}$$

Sont reportées sur la figure III.32, les valeurs expérimentales de ces rapports en fonction de la pression après décrochement.

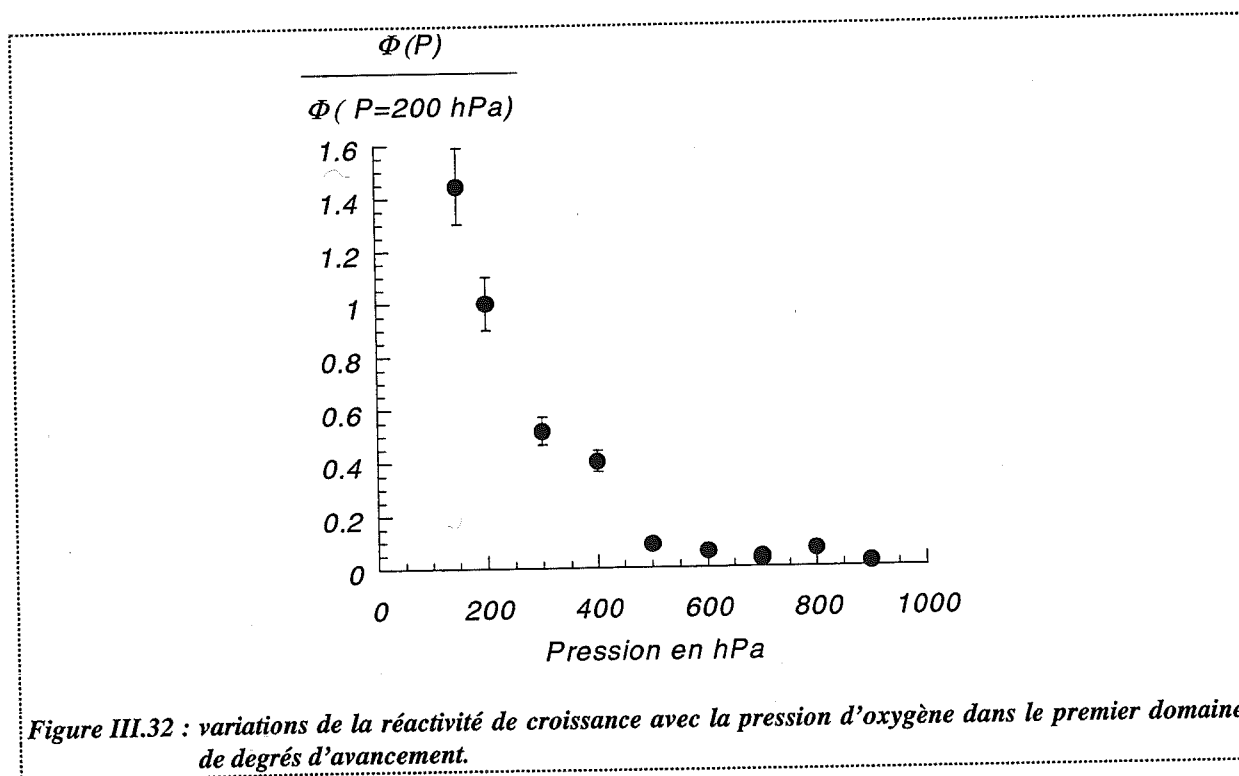


Figure III.32 : variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène dans le premier domaine de degrés d'avancement.

Dans ce premier domaine de degrés d'avancement, la réactivité de croissance décroît avec la pression. Ce sens peu usuel est à rapprocher des résultats obtenus lors de l'étude de l'oxydation du magnésium solide où nous obtenions une partie décroissante.

Pour le second domaine de degré d'avancement, nous avons réalisé le même type d'essai mais sous balayage gazeux, le débit étant fixé à 1 l/h (le tableau III.5 montre que les essais en statique ne sont pas valides). Les essais débutent à 700°C sous une pression partielle de 400 hPa jusqu'à un degré d'avancement de 0,45 auquel le décrochement de pression est effectué. Les valeurs des rapports $\frac{\phi(P)}{\phi(P = 400 \text{ hPa})}$ sont reportées sur la figure III.33. Comme dans le premier domaine, la réactivité de croissance décroît avec la pression d'oxygène.

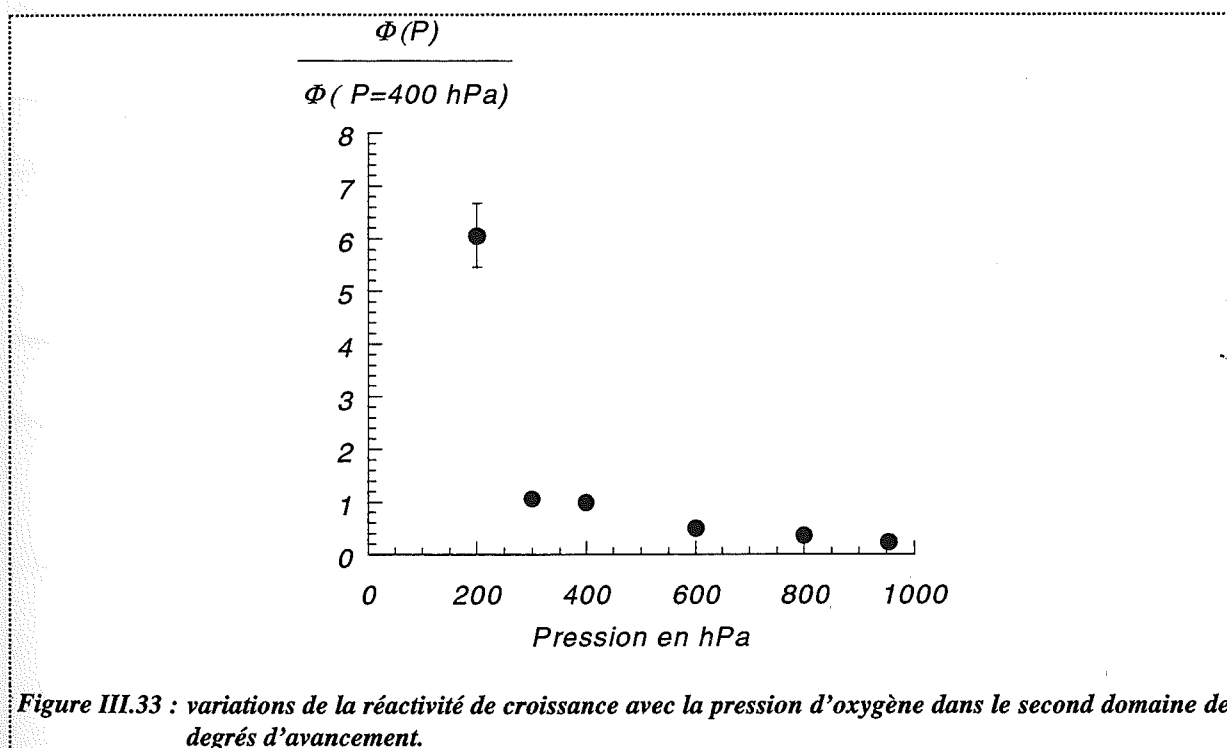


Figure III.33 : variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène dans le second domaine de degrés d'avancement.

Une fois obtenues, les variations de la réactivité de croissance dans chacun des deux domaines, nous allons proposer des mécanismes permettant de les expliquer.

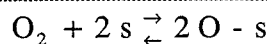
3.2.3. Modélisation physico-chimique

3.2.3.1. Proposition d'un mécanisme

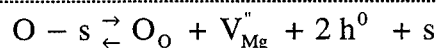
Le mécanisme d'oxydation proposé est similaire à celui présenté pour l'oxydation du magnésium solide dans le domaine des hautes pressions d'oxygène (cf. chapitre III, paragraphe 2.3.1.2.).

Nous supposerons en effet que la croissance de l'oxyde est rendue possible par la diffusion des réactants par l'intermédiaire des défauts ponctuels. Le mécanisme d'oxydation de l'alliage à l'état liquide fait intervenir les étapes supposées élémentaires suivantes :

(1) Adsorption du gaz sur un site vacant :

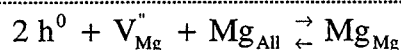


(2) Réaction de création des défauts à l'interface externe :



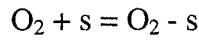
(3) Diffusion des défauts à l'intérieur de l'oxyde jusqu'à l'alliage liquide :

(4) Réaction entre un atome de magnésium de l'alliage et les défauts :



Dans le cas de l'alliage liquide, il n'y a pas lieu de considérer des lacunes dans le métal liquide, il y a en fait déformation de l'interface.

En se référant au cas du magnésium, nous supposerons qu'il existe en parallèle une adsorption non dissociative sur les mêmes sites selon l'équation :



Cette adsorption est considérée comme étant toujours à l'équilibre.

3.2.3.1.1. Calcul des lois de vitesse dans les cas purs

Nous avons calculé la réactivité de croissance dans l'hypothèse des cinétiques pures en supposant que l'étape limitante est loin de l'équilibre.

Nous retrouvons des expressions de réactivité de croissance similaires à celles obtenues pour le magnésium si ce n'est que peut intervenir l'activité du magnésium qui n'est plus égale à 1 dans le cas de l'alliage. Ces expressions sont reportées dans le tableau III.6.

Etape limitante	Réactivité de croissance
(1) Adsorption	$k_1 \frac{P_{O_2}}{\left(1 + \frac{1}{a_{Mg} K_2 K_4} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2}$
(2) Réaction d'interface externe	$k_2 \frac{\sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}}}{\left(1 + \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)}$
(3) Diffusion	$D 4^{1/3} K_2^{1/3} K_1^{1/6} \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/6}$
(4) Réaction d'interface interne	$k_4 a_{Mg} K_2 \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}}$

Tableau III.6 : expressions de la réactivité de croissance dans les cas purs :

k_i et K_i désignent les constantes de vitesse et d'équilibre de l'étape (i)

K_A est la constante d'équilibre de l'adsorption non dissociative

D est le coefficient de diffusion des lacunes de magnésium dans la magnésie.

3.2.3.1.2. Comparaison des variations de la réactivité de croissance expérimentale à celles prévues par le modèle

Les courbes représentatives des variations de la réactivité de croissance avec la pression sont décroissantes dans les deux domaines de degrés d'avancement. Nous pouvons donc éliminer les cas purs conduisant à une réactivité de croissance croissante avec la pression : les étapes (3) et (4), respectivement la diffusion des défauts à travers l'oxyde et la réaction d'interface interne, ne peuvent être les étapes limitantes de la transformation.

Le test du ϕE étant vérifié dans les deux domaines de pressions, l'activité du magnésium doit être une variable séparable de la réactivité de croissance. Nous devrions donc éliminer le cas où l'adsorption est limitante. Cependant, si le terme $\frac{1}{a_{Mg}} K_2 K_4$ est négligeable devant $1 + K_A P_{O_2}$, nous sommes ramenés au cas où la réactivité de croissance ne dépend pas de l'activité de magnésium car celle-ci peut être approximée à :

$$\phi = k_1 \frac{P_{O_2}}{\left(1 + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2}$$

Nous avons comparé les valeurs obtenues expérimentalement dans les deux domaines de degré d'avancement avec les variations prévues par le modèle dans les deux cas purs possibles : l'étape d'adsorption et la demi réaction d'interface externe.

☛ Premier domaine de degré d'avancement ($\alpha \leq 0,21$) :

La figure III.34 permet de comparer les valeurs expérimentales à celles prédites par le modèle dans les cas purs où l'adsorption ou la demi réaction d'interface est limitante. Seule la partie décroissante de la fonction théorique de la pression est représentée mais la fonction passe par un maximum pour des pressions plus faibles (cf. figure III.13) maximum qui est réellement observé dans le cas du magnésium solide.

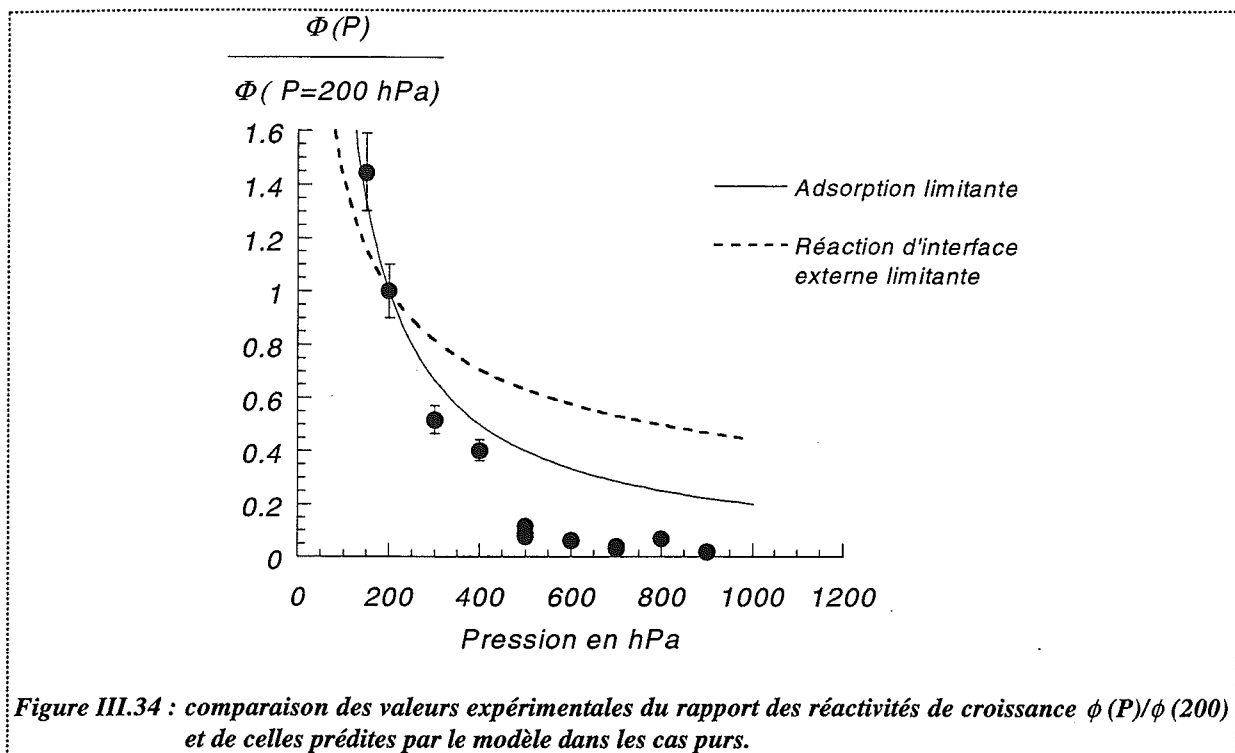


Figure III.34 : comparaison des valeurs expérimentales du rapport des réactivités de croissance $\phi(P)/\phi(200)$ et de celles prédites par le modèle dans les cas purs.

Le meilleur accord est obtenu dans le cas d'une réaction limitée par l'adsorption. La courbe théorique s'éloigne malgré tout des points expérimentaux correspondant aux fortes pressions.

L'ajustement de la courbe théorique aux points expérimentaux conduit à la valeur du paramètre du modèle K_A égal à $2,52 \cdot 10^9$ (avec cette valeur, nous retrouvons la valeur 2 pour le rapport $\frac{\phi(200)}{\phi(400)}$; ce qui est compatible avec le test du $\phi(E)$).

Remarque : si nous ajustons les points expérimentaux avec l'expression de ϕ sans négliger le terme $\frac{1}{a_{Mg} K_2 K_4}$, nous trouvons K_A égale à $1,86 \cdot 10^9$ et $\frac{1}{a_{Mg} K_2 K_4}$ égale à $2,88 \cdot 10^{-6}$. Le terme $\frac{1}{a_{Mg} K_2 K_4}$ peut donc bien être négligé dans l'expression de ϕ .

• Second domaine de degré d'avancement ($\alpha \geq 0,3$) :

Sont reportées sur la figure III.35 les valeurs expérimentales de $\frac{\phi(P)}{\phi(P=400 \text{ hPa})}$ obtenues et les courbes théoriques représentant les variations théoriques de ce rapport de ϕ

dans les 2 cas purs considérés (c'est-à-dire si l'étape d'adsorption ou la réaction d'interface externe est limitante).

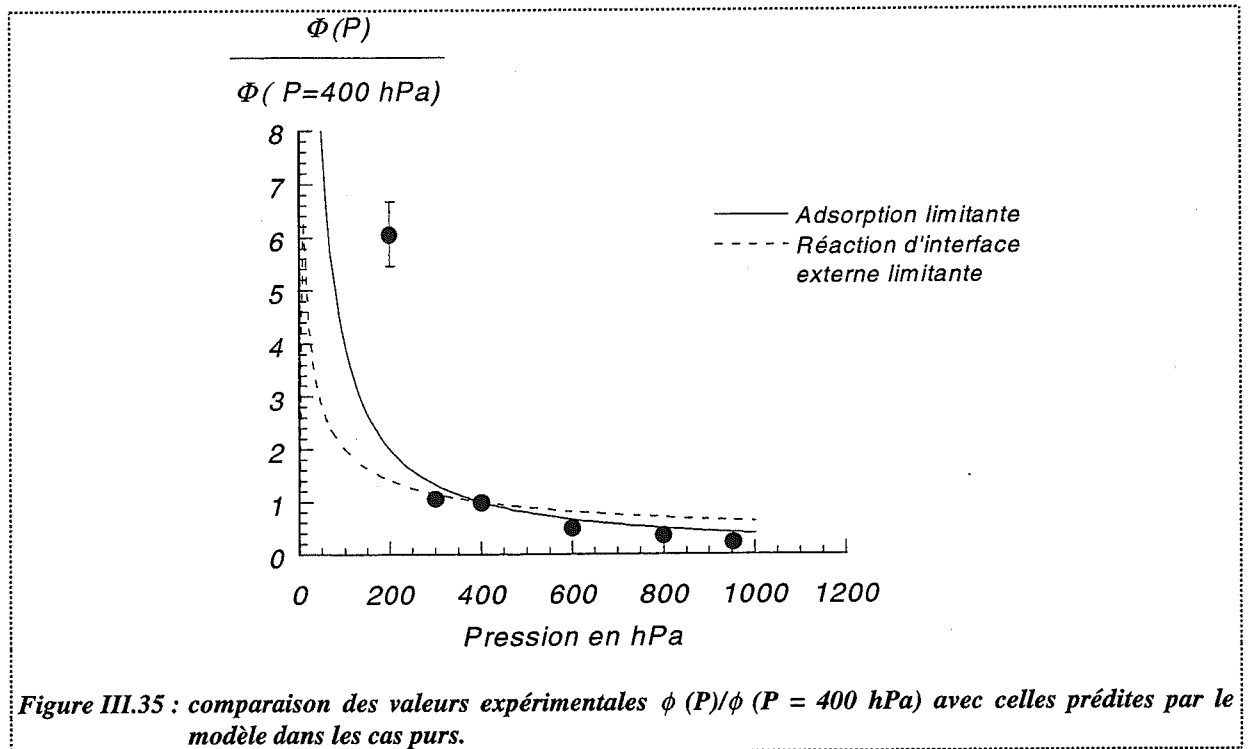


Figure III.35 : comparaison des valeurs expérimentales $\phi(P)/\phi(P = 400 \text{ hPa})$ avec celles prédites par le modèle dans les cas purs.

L'accord entre les points expérimentaux et l'une ou l'autre des deux lois n'est pas très satisfaisant. De plus, en utilisant la valeur du paramètre K_A issue de l'ajustement entre les points expérimentaux et la loi du cas pur d'adsorption, loi qui semble le mieux convenir, nous trouvons une valeur de 2 pour le rapport $\phi(P = 200 \text{ hPa})/\phi(P = 400 \text{ hPa})$; ce qui est incompatible avec les résultats du test du ϕE .

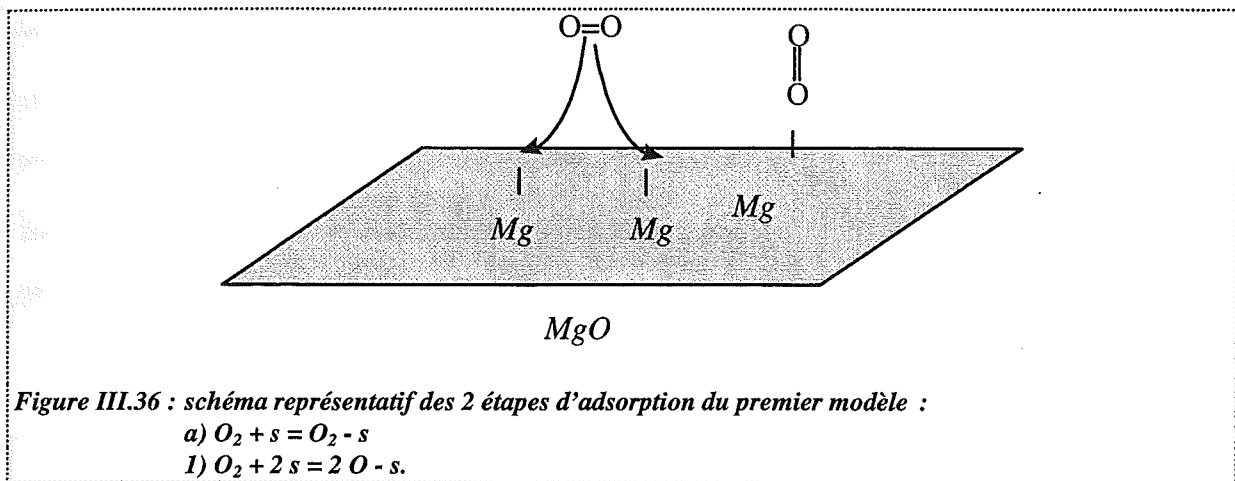
Le mécanisme proposé ne convient donc pas pour le second domaine de degré d'avancement.

3.2.3.2. Proposition d'un second mécanisme

Dans le modèle présenté précédemment et dans les deux domaines de degrés d'avancement, le meilleur accord est obtenu lorsque nous supposons l'adsorption limitante. Cependant, dans le deuxième domaine de degré d'avancement, l'expression théorique de ϕ ne correspond pas aux résultats expérimentaux. Nous avons donc songé à modifier l'étape d'adsorption.

Dans le premier modèle, lors de l'adsorption non dissociative, nous avons supposé que la molécule d'oxygène arrive perpendiculairement à la surface de l'oxyde et se fixe sur un site d'adsorption que nous assimilerons à un cation Mg^{2+} du réseau de l'oxyde (figure III.36).

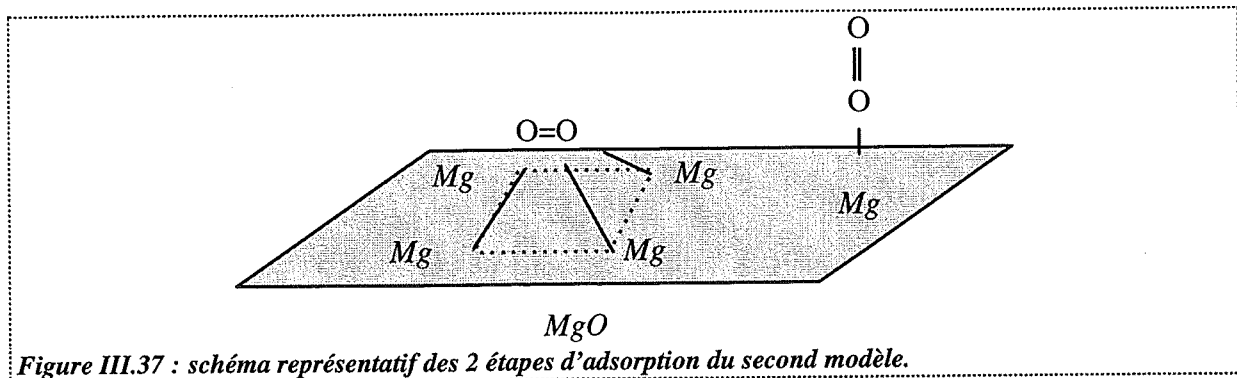
Pour la dissociation, nous imaginons facilement que la molécule d'oxygène arrive parallèlement à la surface, se dissocie, chaque oxygène se fixant sur un site d'adsorption (figure III.36).



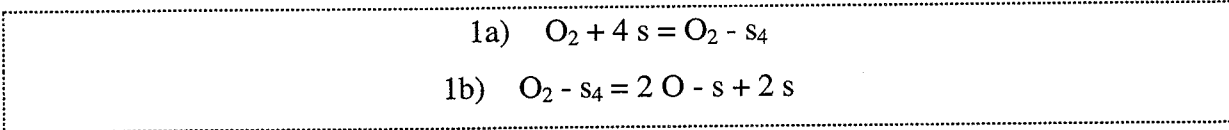
Dans le second modèle, nous avons modifié l'étape d'adsorption dissociative (1) et nous l'avons décomposée en deux étapes :

- 1a) l'adsorption non dissociative parallèle à la surface de l'oxyde : une molécule d'oxygène arrive parallèlement à la surface et s'adsorbe, cette interaction mettant en jeu quatre sites d'adsorption,
- 1b) la dissociation de cette espèce adsorbée.

Nous avons conservé l'étape d'adsorption compétitive de l'oxygène (a). Les deux adsorptions sont représentées sur la figure III.37.



Dans ce second modèle, l'étape 1) est remplacée par les étapes suivantes :



Nous avons calculé la réactivité de croissance dans l'hypothèse des cinétiques pures, nous avons pour cela supposé que la concentration de l'espèce $O_2 - s_4$ est négligeable devant les autres espèces adsorbées. Les expressions obtenues sont reportées dans le tableau III.7.

Etape limitante	Réactivité de croissance
(1a) Adsorption	$k_i \frac{P_{O_2}}{\left(1 + \frac{1}{a_{Mg} K_2 K_4} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^4}$ $k_i = k_{1a}$ pour l'adsorption limitante $k_i = k_{1b}$ pour la dissociation limitante
(1b) Dissociation	
(2) Réaction d'interface externe	$k_2 \frac{\sqrt{K_{1a} \frac{P_{O_2}}{P^0}}}{\left(1 + \sqrt{K_{1a} \frac{P_{O_2}}{P^0}} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)}$
(3) Diffusion	$4^{1/3} D K_2^{1/3} K_1^{1/6} \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{1/6}$
(4) Réaction d'interface interne	$k_4 a_{Mg} K_2 \sqrt{K_{1b} \frac{P_{O_2}}{P^0}}$

*Tableau III.7 : expressions de la réactivité de croissance dans les cas purs :
 k_j et K_j désignent les constantes de vitesse et d'équilibre de l'étape (j)
 K_A est la constante d'équilibre).*

Les lois théoriques obtenues dans les cas purs où les étapes (2), (3) et (4) sont limitantes étant les mêmes que précédemment, nous pouvons les éliminer.

Nous avons comparé les résultats expérimentaux à la loi théorique prévue par le modèle lorsque l'étape (1a) ou (1b) est limitante en négligeant comme précédemment le terme

$$\frac{1}{a_{Mg} K_2 K_4} \text{ du dénominateur.}$$

La figure III.38 représentant les valeurs expérimentales du rapport $\frac{\phi(P)}{\phi(P = 400 \text{ hPa})}$ obtenues dans le second domaine de prise de masse et les valeurs théoriques de ce rapport prévu par le modèle, montre qu'il y a un très bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales, le coefficient de corrélation étant égal à 0,97.

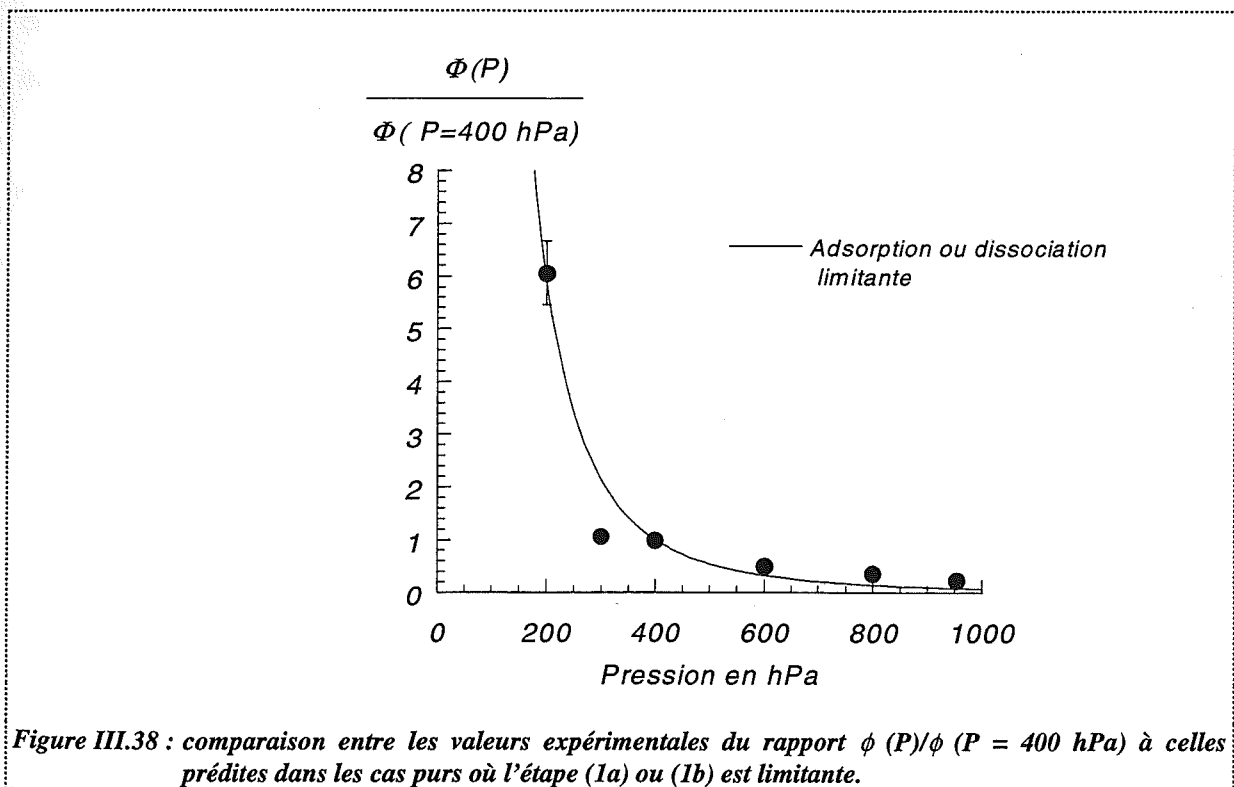


Figure III.38 : comparaison entre les valeurs expérimentales du rapport $\phi(P)/\phi(P = 400 \text{ hPa})$ à celles prédites dans les cas purs où l'étape (1a) ou (1b) est limitante.

La valeur de la constante d'équilibre K_A , seul paramètre du modèle, est égale à 29,7.

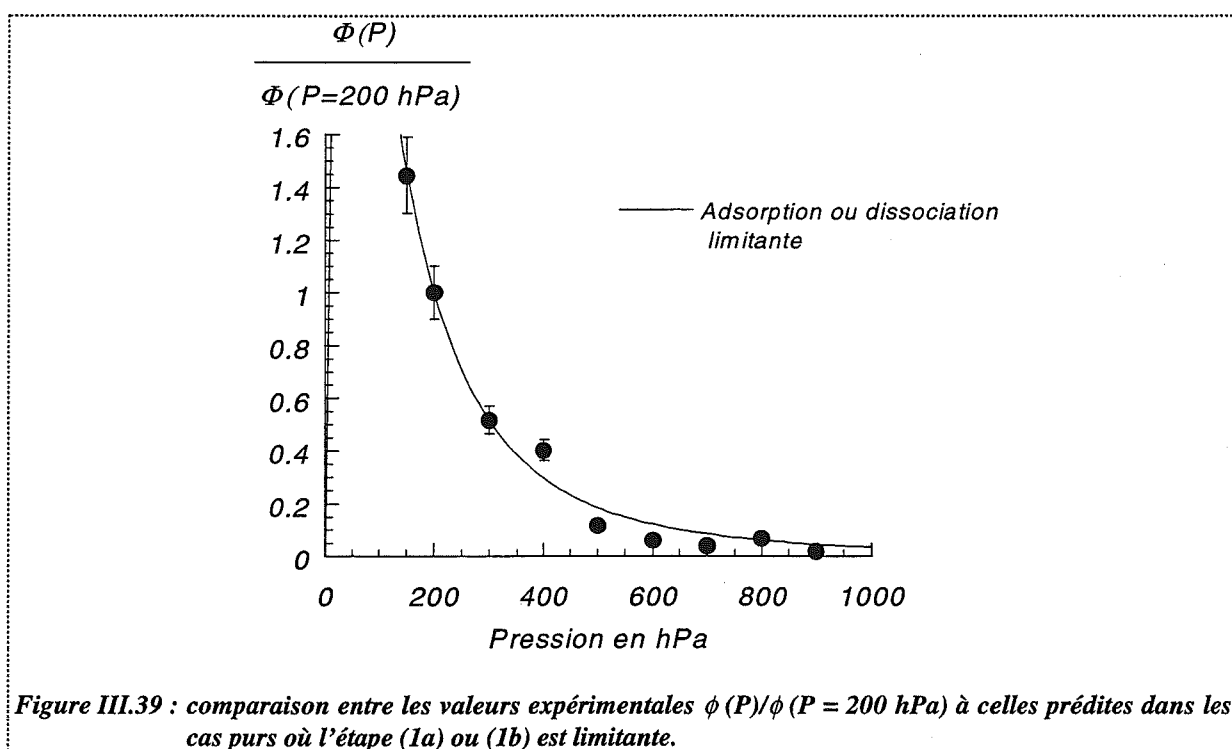
Remarque : comme précédemment, nous avons vérifié que le terme $\frac{1}{a_{Mg} K_2 K_4}$ était bien négligeable

$$\left(\frac{1}{a_{Mg} K_2 K_4} = 2,24 \cdot 10^{-2} \right).$$

En ce qui concerne le premier domaine de degré d'avancement, l'accord entre les valeurs expérimentales $\frac{\phi(P)}{\phi(P = 200 \text{ hPa})}$ et celles prédites par le second modèle est meilleur que ce que nous trouvons avec le premier modèle : le coefficient de corrélation obtenu est de 0,99 au lieu de 0,9.

La figure III.39 représente les valeurs de $\frac{\phi(P)}{\phi(P = 200 \text{ hPa})}$ ainsi que les variations théoriques de ce rapport avec la pression prédites par le second modèle ; elle montre qu'il y a en effet un bon accord entre les deux.

La valeur de la constante K_A est alors égale à 7,9.



Ainsi dans les deux domaines de degré d'avancement, le second mécanisme est validé.

3.2.3.2.1. Interprétation de deux domaines de degré d'avancement

L'existence de deux domaines de degré d'avancement est liée à des valeurs différentes de la constante d'équilibre d'adsorption compétitive (étape (a)) K_A . L'existence de ces deux domaines peut s'expliquer par des morphologies des cristaux de magnésie différentes dans les deux domaines.

En effet, l'observation des échantillons au microscope électronique à balayage a montré que les oxydes formés sont de deux types : des petits grains de diamètre $0,5 \mu\text{m}$ et des cubes de 10 à $15 \mu\text{m}$ de côtés. Même si nous n'avons pas pu faire d'analyse quantitative montrant la prépondérance d'une morphologie dans chacun des deux domaines, il est probable que l'existence des deux domaines soit due à un changement de morphologie d'oxyde, les faces cristallines de ces deux types d'oxyde étant différentes ; cela entraîne des valeurs de K_A différentes.

Remarque : avec la méthode des décrochements, nous obtenons des rapports de ϕ ; nous n'avons donc pas accès aux constantes de vitesse k_i mais nous pouvons nous attendre à ce qu'elles soient également différentes dans les deux domaines.

3.2.3.2.2. Application du modèle au cas du magnésium solide

Le modèle proposé dans le cas du magnésium solide n'est pas directement transposable au cas de l'alliage liquide, nous avons dû, en effet, modifier l'étape d'adsorption pour qu'il rende mieux compte des variations de croissance avec la pression.

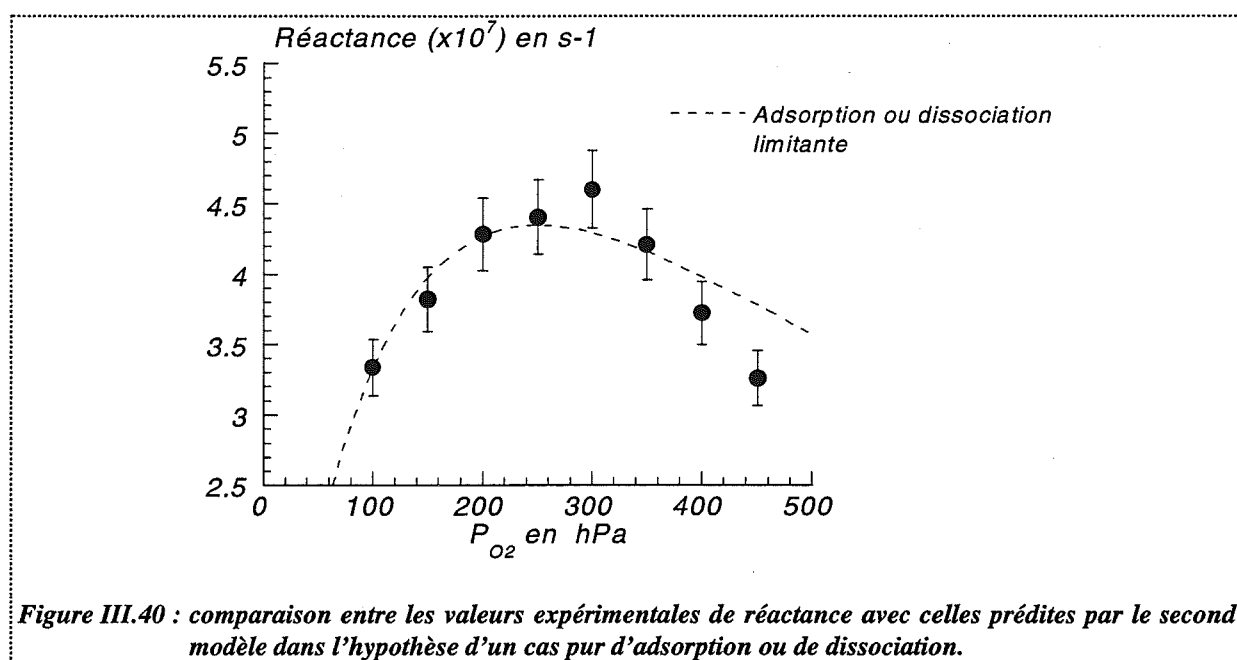
Si nous appliquons ce nouveau modèle au cas du magnésium solide, nous trouvons une nouvelle loi théorique qui a pour expression :

$$\phi = k \frac{P_{O_2}}{\left(1 + \frac{1}{K_2 K_3} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^4}$$

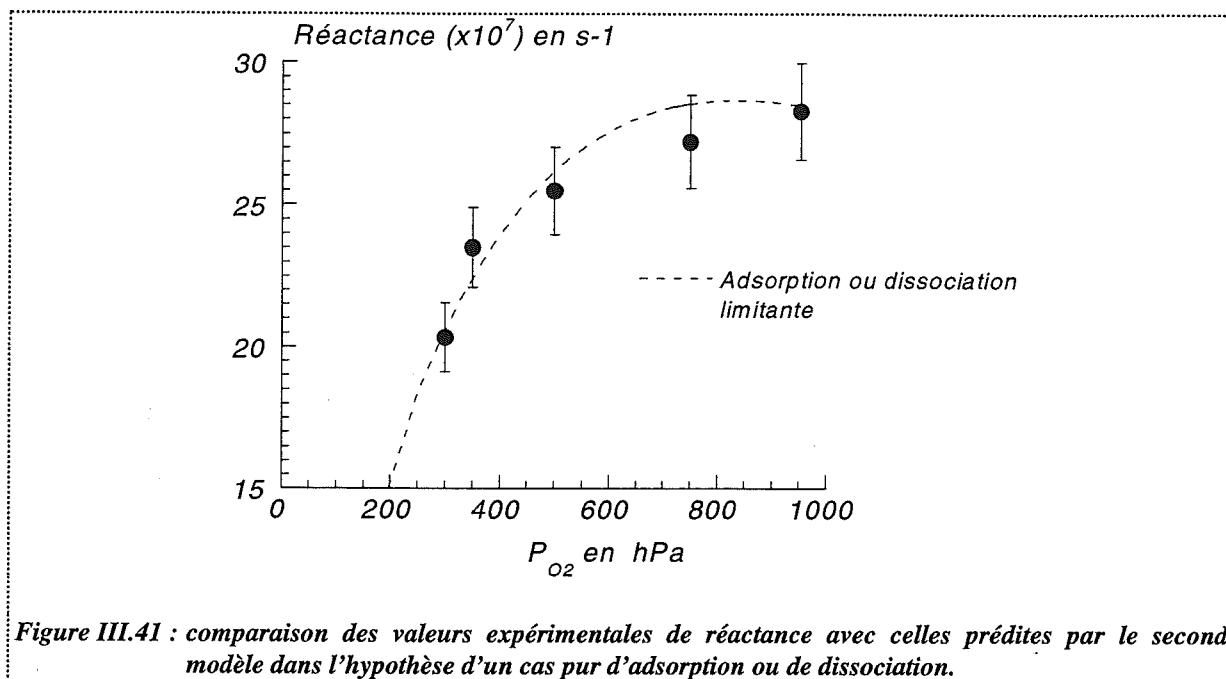
Remarque : cette loi est obtenue lorsque nous supposons l'étape d'adsorption ou de dissociation limitante. Si une autre étape est limitante, nous retrouvons les expressions obtenues pour les premiers mécanismes.

Cette loi est valable pour les deux mécanismes envisagés dans le cas du magnésium solide : c'est à dire si le magnésium diffuse jusqu'à la surface ou si la diffusion des réactants se fait par l'intermédiaire des défauts ponctuels de la couche d'oxyde (Chapitre III, paragraphe 2.3.1).

La figure III.40 représente les valeurs expérimentales des réactances et celles prédites par le modèle : l'accord entre les deux est assez bon, le coefficient de corrélation étant égal à 0,92 au lieu de 0,9 pour le précédent modèle. La constante d'adsorption K_A est, dans ce cas, égale à 13,3.



En ce qui concerne la deuxième partie croissante de la courbe représentative des variations de la réactivité de croissance avec la pression, nous trouvons également un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle (figure III.41). La constante K_A est égale, dans ce cas, à 0,4.



3.3. Interprétation de l'influence de la hauteur d'échantillon

3.3.1. Modélisation des conditions de pressions autour des cylindres hauts ($h = 15 \text{ mm}$)

Les premiers essais réalisés avec l'alliage ont été effectués avec des cylindres de 15 mm de hauteur (cf. chapitre II, paragraphe 2.2). Nous avons constaté qu'il apparaît au cours de l'oxydation des parties plus oxydées : il se forme une couronne de poudre blanche à la périphérie du barreau dont la position le long de la hauteur du cylindre dépend de la pression d'oxygène fixée dans l'enceinte. L'existence de parties plus oxydées révèle que la pression partielle d'oxygène n'est pas, sans doute, uniforme le long de l'échantillon. Nous pouvons alors penser qu'il existe un gradient de pression le long de l'échantillon.

Connaissant désormais les variations de la réactivité de croissance ϕ avec la pression d'oxygène, il est possible de modéliser le gradient de pression le long de l'échantillon et d'expliquer l'existence et la localisation de parties plus oxydées sur les gros barreaux.

La figure III.42 illustre le système expérimental : après fusion, l'alliage ne mouille pas le creuset, il reste enfermé dans la poche d'oxyde formé pendant la montée en température. Sur

la figure III.42, r est le rayon moyen du cylindre d'alliage et e est l'espace entre les bords du creuset et le cylindre.

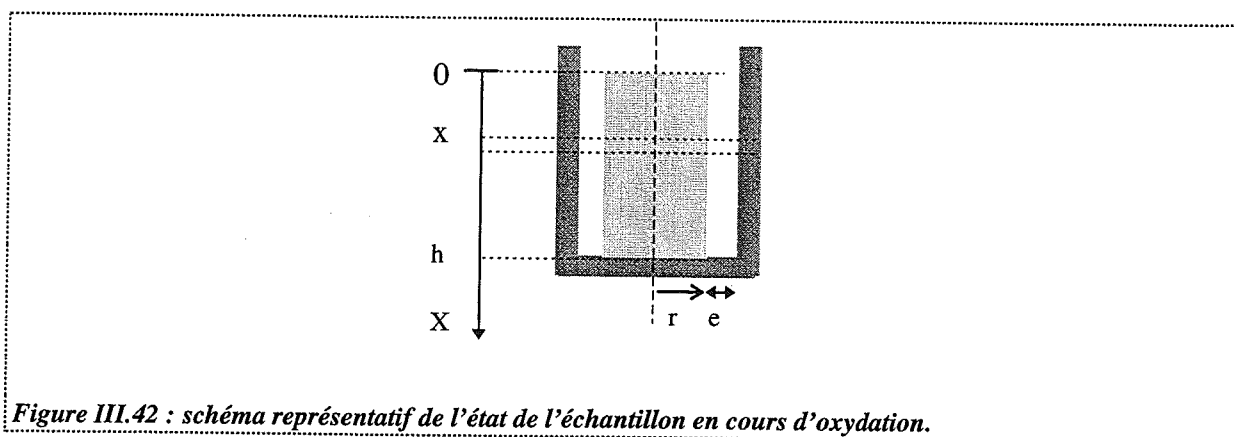


Figure III.42 : schéma représentatif de l'état de l'échantillon en cours d'oxydation.

Le bilan massique réalisé entre les cotes $X = x$ et $X = x + dx$ conduit à :

$$F(x) (\pi (r + e)^2 - \pi r^2) - F(x + dx) (\pi (r + e)^2 - \pi r^2) = (2 \pi r dx) \phi(x) \quad [\text{III.19}]$$

où : $F(x)$ est le flux d'oxygène à la cote x

ϕ est la réactivité de croissance

$\phi(x) (2 \pi r dx)$ est donc la vitesse de consommation d'oxygène

Remarque : nous avons supposé négligeable les phénomènes de convection.

Après simplification [III.19] devient :

$$(2r + e) e \frac{-\partial F}{\partial x}(x) = 2r \phi(x) \quad [\text{III.20}]$$

La diffusion de l'oxygène suit la loi de Fick. Si nous supposons que l'oxygène se comporte comme un gaz parfait, nous pouvons écrire :

$$F(x) = -D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = -D_{O_2} \frac{1}{RT} \frac{\partial P(x)}{\partial x}$$

où : $P(x)$ est la pression d'oxygène à la cote x .

Nous supposons que sur tout le domaine de pression, la réactivité de croissance ϕ est reliée à la pression partielle d'oxygène par l'expression :

$$\phi = \frac{kP}{\left(1 + K_A \frac{P}{P^0}\right)^4} \quad [\text{III.21}]$$

En généralisant, l'expression de la réactivité de croissance à tout le domaine de pression, nous commettons une erreur sur la vitesse à faibles pressions ($P_{O_2} \leq 50$ hPa), nous minimisons l'attaque du cylindre sur une partie de sa hauteur.

En remplaçant $F(x)$ et $\phi(x)$ par leurs expressions [III.20] et [III.21], nous obtenons :

$$\frac{(2r+e)e}{2rRT} D_{O_2} \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2} = \frac{kP(x)}{\left(1 + \frac{K_A}{P^0} P(x)\right)^4} \quad [\text{III.22}]$$

Nous appellerons α le terme suivant :

$$\alpha = \frac{(2r+e)eD_{O_2}}{2rRT}$$

Après avoir multiplié l'égalité [III.22] par le terme $\frac{\partial P(x)}{\partial x} dx$, nous pouvons l'intégrer entre 0 et x :

$$\int_0^x \alpha \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2} \frac{\partial P(x)}{\partial x} dx = \int_0^x k \frac{P(x)}{\left(1 + \frac{K_A}{P^0} P(x)\right)^4} \frac{\partial P(x)}{\partial x} dx$$

$$\frac{\partial P}{\partial x}(x) = - \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial x}(0)\right)^2 + \frac{2k}{\alpha K_A^2} \left(\frac{1 + 3 \frac{K_A}{P^0} P(0)}{\left(1 + \frac{K_A}{P^0} P(0)\right)^3} - \frac{1 + 3 \frac{K_A}{P^0} P(x)}{\left(1 + \frac{K_A}{P^0} P(x)\right)^3} \right)} \quad [\text{III.23}]$$

Pour résoudre cette équation différentielle, nous avons utilisé un sous programme de MATLAB nommé ODE 23 qui utilise les formules de 2^{ème} et 3^{ème} ordre de la méthode Runge Kutta.

Il a fallu, d'autre part, créer un programme principal que nous avons nommé executek-m pour résoudre l'équation différentielle et un sous-programme eqn 1k-m, où nous définissons la fonction à intégrer (le listing de ces programmes est en annexe G).

En utilisant la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} et les valeurs des dimensions du système (r, e), nous pouvons calculer α . La valeur de la constante K_A a été déterminée précédemment par l'étude cinétique.

Nous avons pris la valeur obtenue dans le premier domaine de prise de masse ($K_A = 7,9$).

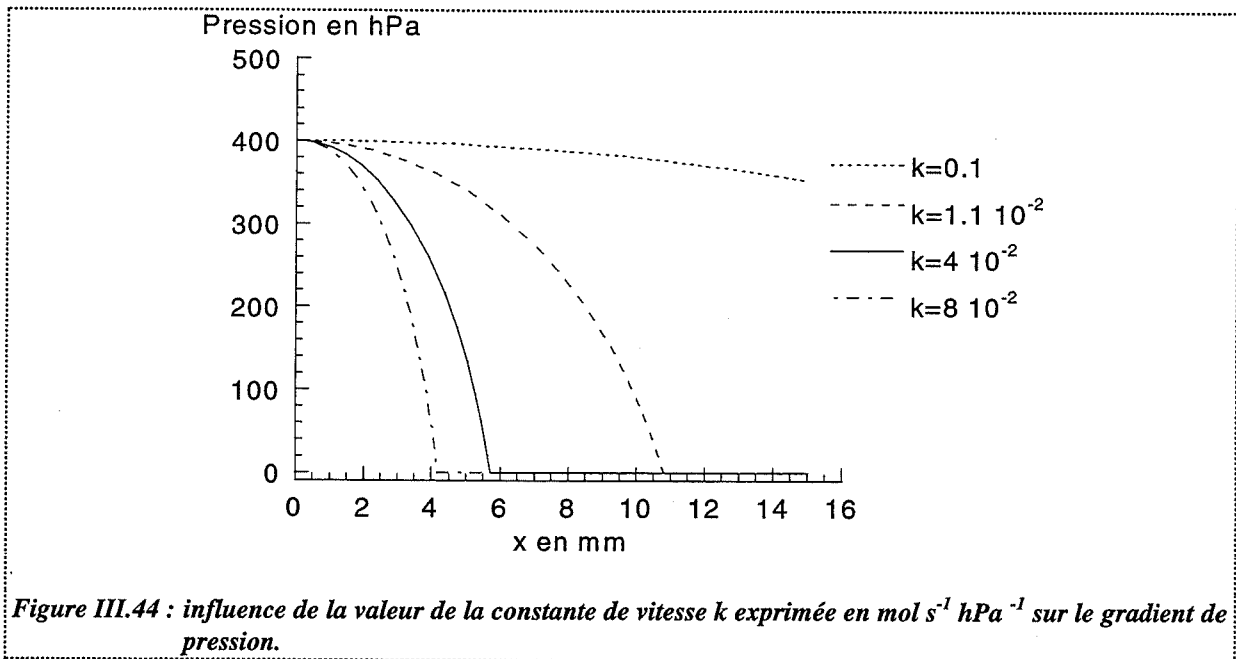
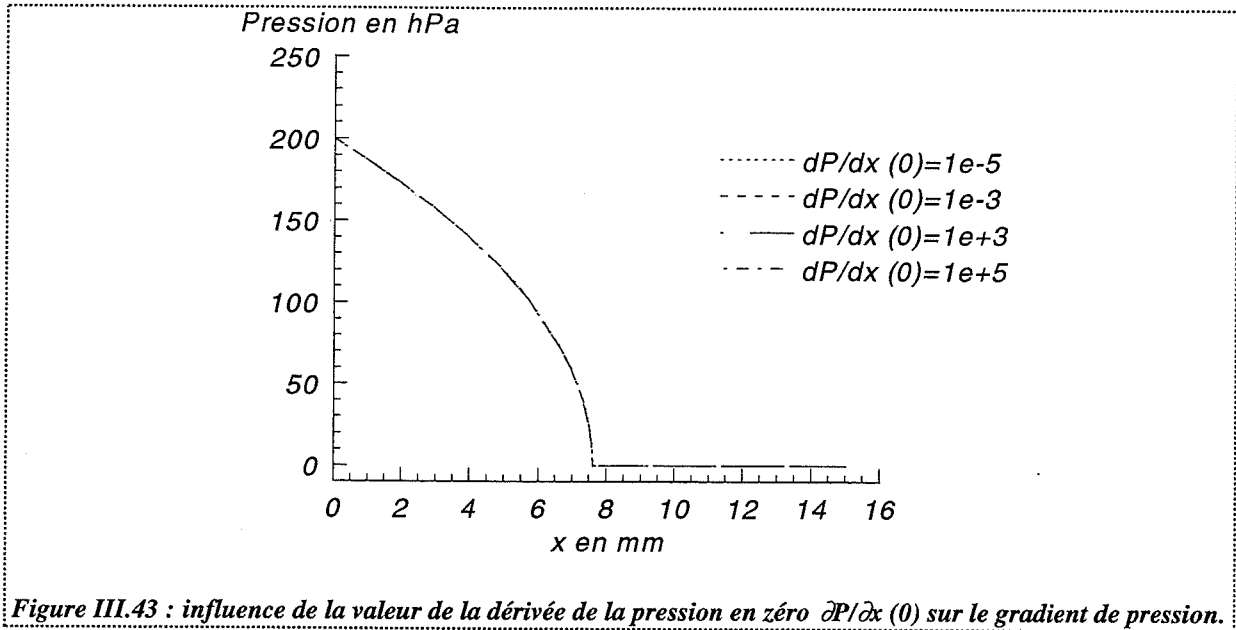
Pour résoudre l'équation différentielle [III.23], il nous faut déterminer la valeur de la constante d'intégration $\frac{\partial P}{\partial x}(0)$ ainsi que la valeur de la constante de vitesse k que nous n'avons pu obtenir expérimentalement car nous n'avons eu accès qu'à des rapports de réactivités de croissance ϕ .

Nous nous sommes aperçus que le gradient de pression obtenu est très peu sensible à la valeur de $\frac{\partial P}{\partial x}(0)$. La figure III.43 montre en effet que les courbes de pression en fonction de la hauteur de l'échantillon sont les mêmes pour des valeurs de $\frac{\partial P}{\partial x}(0)$ variant de 10^{-5} à 10^5 Pa.m^{-1} .

En revanche, le choix de la valeur de la constante de vitesse k a une grande influence sur le gradient de pression obtenu comme l'indique la figure III.44.

Nous n'avons pu obtenir expérimentalement la valeur de la constante cinétique k puisque nous ne pouvions obtenir que des rapports de ϕ (cf. chapitre III, paragraphe 3.2.2.). Nous estimerons donc cette valeur par la suite : pour cela, nous nous placerons à une pression P_0

donnée et nous ferons varier la valeur de k jusqu'à ce que le gradient de pression obtenu soit cohérent avec l'observation des échantillons oxydés sous cette pression.



3.3.2. Calcul du profil d'attaque de l'échantillon après obtention du gradient de pression

Lorsque le gradient de pression est établi autour de l'échantillon, à la cote x , la pression partielle d'oxygène est fixée à la valeur $P(x)$.

La vitesse de consommation du magnésium au point x est donc égale à :

$$\frac{dn_{Mg}}{dt}(x) = 2\pi r \phi(x) \text{ mol. s}^{-1}$$

$$\frac{dn_{Mg}}{dt}(x) = 2\pi r k \frac{P(x)}{\left(1 + \frac{K_A}{P^0} P(x)\right)^4} \text{ mol. s}^{-1}$$

Le nombre de mole consommé entre l'instant initial et un instant t quelconque est donc égal à :

$$\Delta n_{Mg}(x, t) = 2\pi r k \frac{P(x)}{\left(1 + \frac{K_A}{P^0} P(x)\right)^4} t$$

Connaissant le gradient de pression le long de l'échantillon, il est très facile de calculer le profil d'attaque.

3.3.3. Description des échantillons après oxydation

La photographie III.1 représente la coupe transverse d'un échantillon oxydé à 700°C sous une pression partielle de 200 hPa.

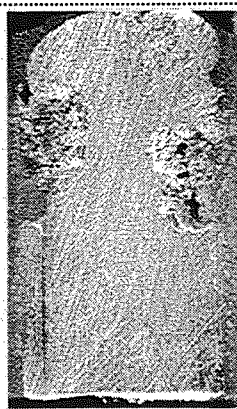


Photo III.1 : photographie d'un échantillon oxydé à 700°C sous une pression de 200 hPa jusqu'à un degré d'avancement de 0,6.

Cette photographie nous permet de visualiser les parties plus oxydées. Nous pouvons alors définir une hauteur d'attaque notée x^0 sur la figure III.45 ; elle correspond au début de la partie peu oxydée.

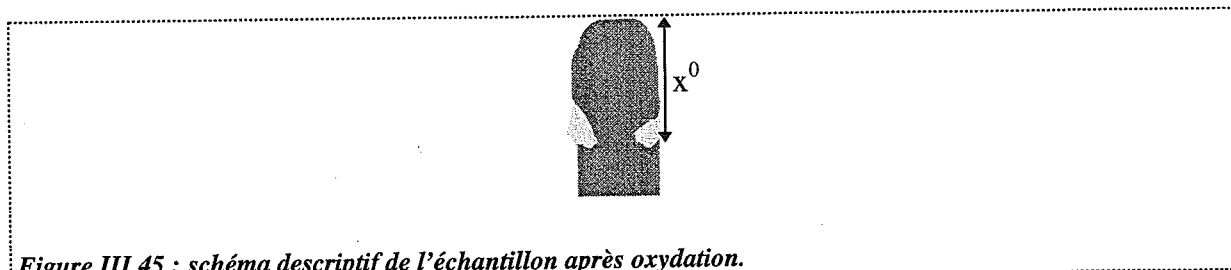


Figure III.45 : schéma descriptif de l'échantillon après oxydation.

3.3.4. Comparaison des profils d'attaque observés expérimentalement à ceux prévus par le modèle. Ajustement de la valeur de la constante de vitesse k

Pour obtenir la valeur de la constante de vitesse k , nous avons considéré le profil d'attaque obtenu sous une pression de 400 hPa. Nous avons calculé le profil d'attaque théorique obtenu avec différentes valeurs de k . Nous avons obtenu des profils d'attaque similaires à celui présenté sur la figure III.46.

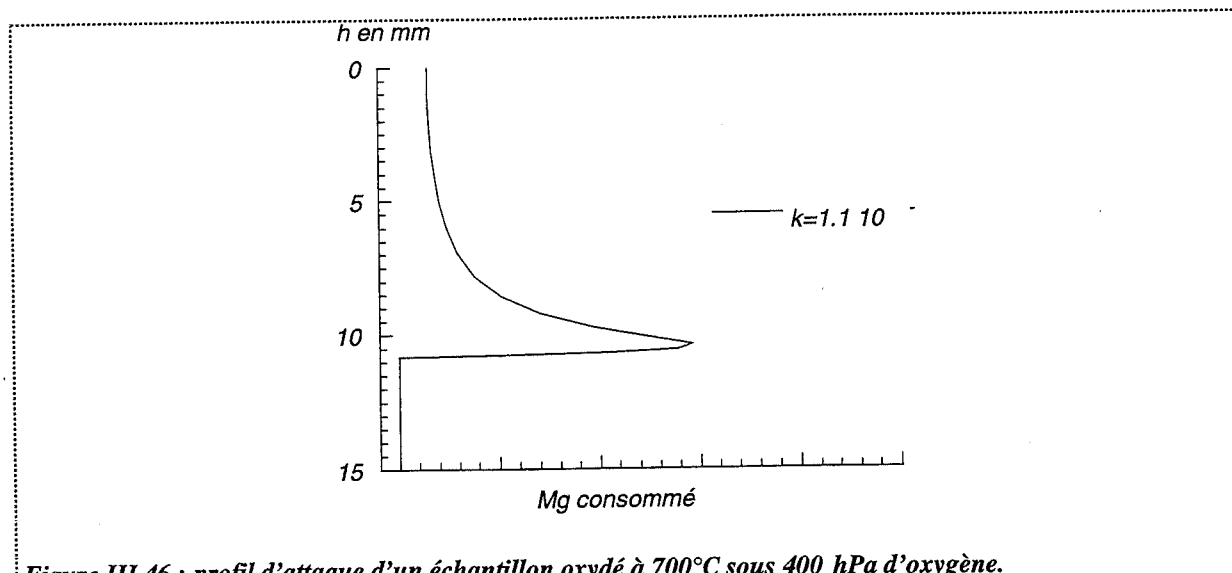


Figure III.46 : profil d'attaque d'un échantillon oxydé à 700°C sous 400 hPa d'oxygène.

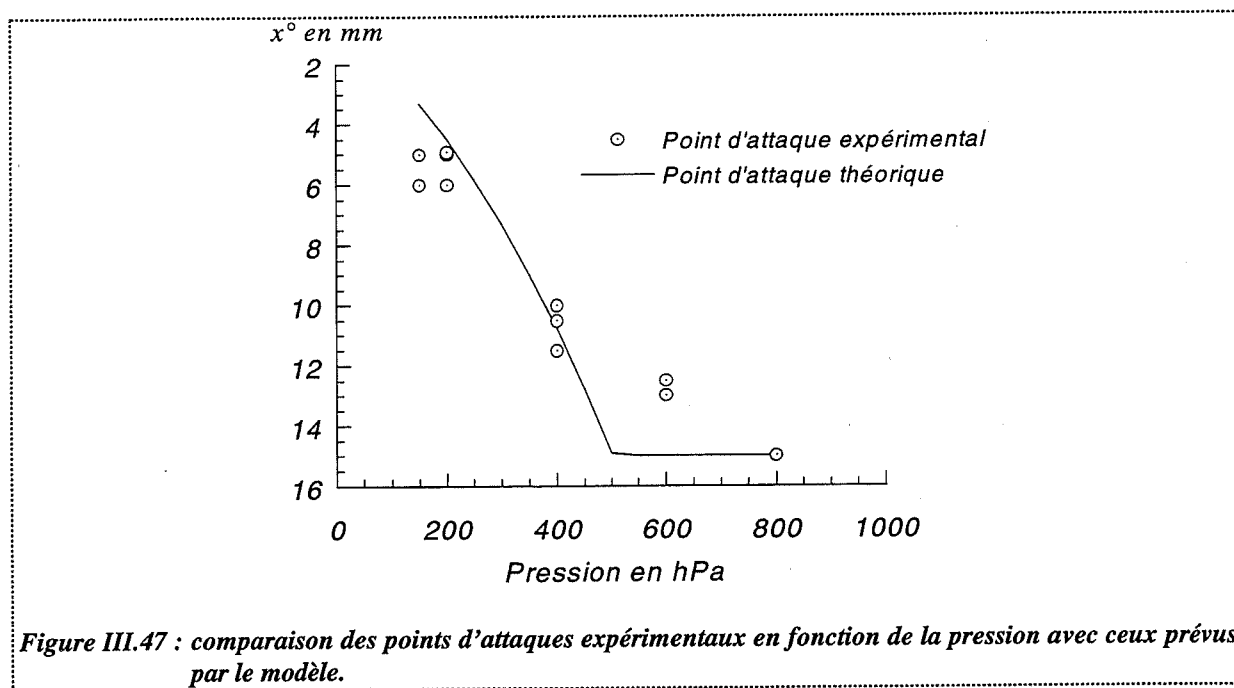
Nous noterons x^0 , la cote pour laquelle $\Delta n_{Mg}(x^0) = 0$, c'est-à-dire celle pour laquelle la pression d'oxygène devient nulle $P(x^0) = 0$.

Pour ajuster k , nous avons considéré qu'il fallait que la valeur de x^0 obtenue soit égale à la hauteur d'attaque h_a définie précédemment. Dans la suite, nous nommerons cette cote x^0 point d'attaque théorique. Ainsi, la valeur de k a été estimée à $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ hPa}^{-1}$.

3.3.5. Comparaison des points d'attaque aux points d'attaques théoriques

Nous avons mesuré les points d'attaque obtenus sur des échantillons oxydés sous différentes pressions d'oxygène. Pour ces mêmes pressions, nous avons calculé le point d'attaque théorique.

Nous avons reporté ces valeurs sur la figure III.47 et nous pouvons constater un assez bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques.



Remarque : A partir d'une pression partielle d'oxygène fixée dans l'enceinte égale à 500 hPa, le gradient de pression existant le long de l'échantillon et prédit par le modèle ne s'annule plus. Etant données les variations de la réactivité de croissance avec la pression, l'oxydation devrait être plus importante au bas de l'échantillon où la pression est la plus faible d'où la fin de la courbe prédisant le point d'attaque constante.

3.3.6. Profils d'attaque obtenus à différentes pressions

Nous avons reporté sur la figure III.48 le schéma d'un échantillon après oxydation sous 200 hPa ; il représente la partie métallique non oxydée. Nous pouvons constater qu'il correspond assez bien à la photographie III.1. Il n'apparaît cependant pas la partie supérieure boursouflée correspondant à la remontée de l'aluminium due à l'apparition de l'oxyde.

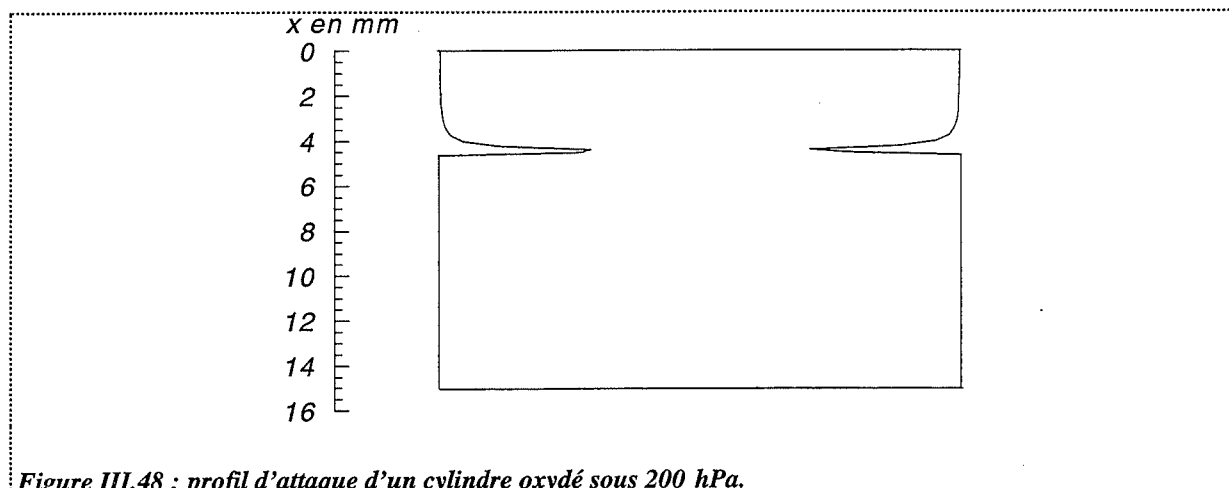


Figure III.48 : profil d'attaque d'un cylindre oxydé sous 200 hPa.

Lorsque nous considérons le gradient de pression le long de l'échantillon (figure III.44), nous constatons qu'une partie de l'échantillon est soumise à des pressions inférieures à 50 hPa pour lesquelles la réaction a lieu en phase gaz. Cela explique l'apparition de poudre blanche, caractéristique de la réaction en phase gaz. Dans cette partie de l'échantillon, nous commettons une erreur sur la vitesse puisque nous n'avons pas utilisé le loi obtenue à faibles pressions. Cependant, cette partie est suffisamment restreinte pour que l'erreur commise n'ait pas d'influence sur l'allure du profil d'attaque.

A fortes pressions, en revanche ($P_{O_2} \geq 800$ hPa), il n'existe pas véritablement de partie plus oxydée. L'oxyde n'apparaît plus sous forme de poudre blanche.

Lorsque nous réalisons les calculs des gradients de pressions, nous pouvons nous apercevoir que la pression d'oxygène le long de l'échantillon n'atteint plus la valeur 0 lorsque la pression initiale P^0 est supérieure à 550 hPa. La pression au fond du creuset est alors égale à 550 hPa si la pression initiale est égale à 800 hPa. Nous ne passons donc plus dans le domaine faible pression, ce qui peut expliquer que la poudre blanche ne se forme plus.

3.3.7. Oxydation des petits échantillons ($h = 1 \text{ mm}$)

En réalisant les mêmes calculs que pour les échantillons de 15 mm, nous avons vérifié qu'en utilisant des cylindres de 1 mm, les conditions de pression sont bien homogènes le long de l'échantillon.

Nous avons reporté sur les figures III.49 et III.50 les gradients de pressions observés lorsque la pression fixée dans l'enceinte est respectivement égale à 800 hPa et 200 hPa.

Ces figures montrent que la pression est bien homogène autour des cylindres ; cela valide les essais réalisés pour déterminer les variations de la réactivité de croissance avec la pression.

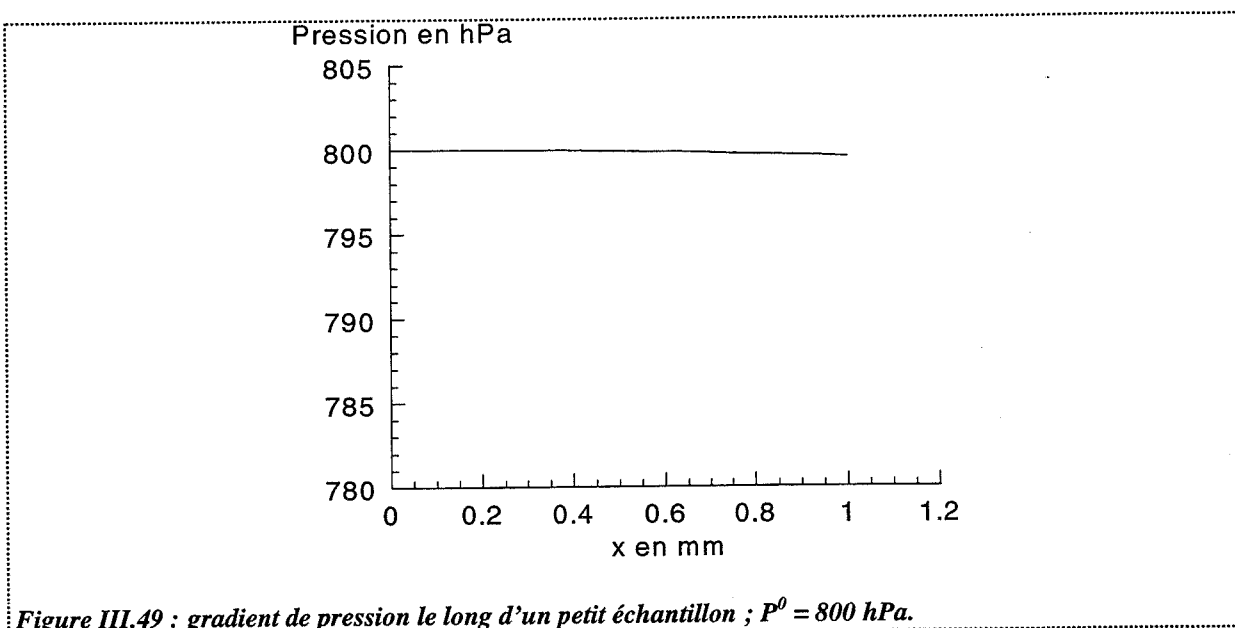


Figure III.49 : gradient de pression le long d'un petit échantillon ; $P^0 = 800 \text{ hPa}$.

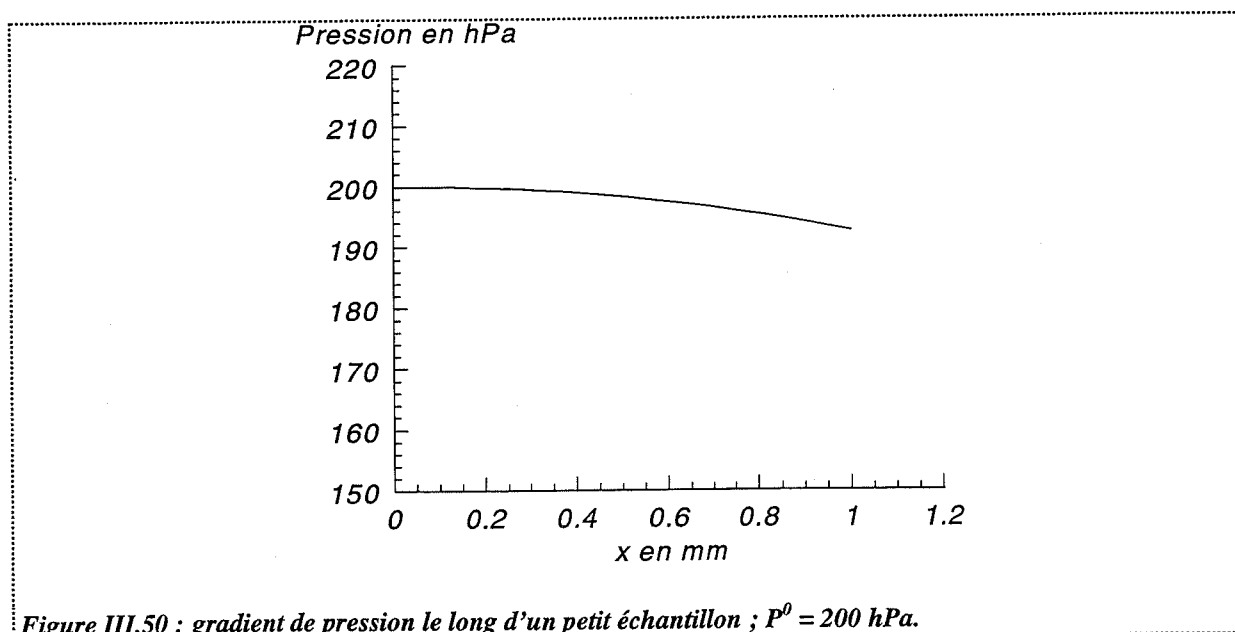


Figure III.50 : gradient de pression le long d'un petit échantillon ; $P^0 = 200 \text{ hPa}$.

3.3.8. Conclusion

L'obtention des variations de la réactivité de croissance avec la pression nous a permis d'expliquer l'existence de parties oxydées sur les barreaux de grandes hauteurs, ainsi que leur localisation en fonction de la pression d'oxygène fixée dans l'enceinte réactionnelle.

Nous avons pu également vérifier qu'en utilisant de petits échantillons ($h = 1$ mm), les conditions de pression restent homogènes autour de l'échantillon pour des pressions d'oxygène supérieures ou égales à 200 hPa.

3.4. Conclusion

L'utilisation de la méthode des décrochements s'est révélée indispensable pour l'étude de l'oxydation des alliages A5182 sous oxygène, en particulier dans le domaine « fortes pressions ».

En effet dans ce domaine, elle nous a permis de déterminer l'origine de la non reproductibilité des courbes de prise de masse due à l'évolution aléatoire de la fonction d'espace au cours de la transformation et surtout de s'en affranchir.

La méthode des décrochements nous a également permis d'obtenir à une constante près les variations des réactivités de croissance dans les deux domaines de pression.

A faibles pressions ($P_{O_2} \leq 50$ hPa), la réaction a lieu en phase gaz et est limitée par le transport des réactants en phase gaz jusqu'au front de réaction.

A fortes pressions ($P_{O_2} \geq 200$ hPa), la réaction est hétérogène. Le test du ϕE a révélé l'existence de deux domaines de degré d'avancement caractérisés par des réactivités de croissance différentes.

Après avoir étudié l'influence de la pression d'oxygène dans chacun de ces domaines, nous avons proposé des mécanismes réactionnels mettant en jeu deux adsorptions compétitives, une des espèces adsorbées, $O_2 - s$, ne participant pas à la croissance de la magnésie. Dans les deux domaines de degré d'avancement, l'étape limitante est la même : il s'agit de l'étape d'adsorption de l'espèce oxygène participant à la formation de la magnésie et le paramètre du modèle, K_A constante d'équilibre d'adsorption de l'espèce $O_2 - s$, est différente.

Nous n'avons pas été en mesure de déterminer l'origine de l'existence de ces deux domaines. Cependant, nous supposons qu'ils sont dus à des croissances d'oxyde de morphologie différente, ce qui est cohérent avec des constantes d'équilibre d'adsorption différentes.

En ce qui concerne les pressions intermédiaires ($50 \text{ hPa} \leq P_{O_2} \leq 200 \text{ hPa}$), il est fort probable que la réaction en phase gaz et la réaction hétérogène aient lieu simultanément. Ce domaine de pression n'a pu être exploré car la méthode de décrochements, seule méthode utilisable avec des courbes irréproductibles, n'est pas utilisable dans ce cas. Lorsque nous avons réalisé des décrochements dans ce domaine de pressions, nous avons constaté que le test n'est pas renversable : c'est-à-dire qu'il n'est pas équivalent de débiter sous une pression P^0 puis de passer à une valeur P^1 ou de faire l'inverse (ce qui est le cas lorsque P^0 et P^1 appartiennent aux domaines faibles ou fortes pressions). Les contributions de la réaction en phase gaz et de la réaction hétérogène semblent ainsi dépendre des conditions initiales de pression.

L'obtention des variations de la réactivité de croissance avec la pression nous a, de plus, permis d'extrapoler nos résultats à une autre géométrie d'échantillon. En utilisant la loi théorique reliant la réactivité de croissance avec la pression dans le domaine « fortes pressions » déterminée par l'étude cinétique, nous avons pu expliquer l'existence de parties plus oxydées sur les barreaux de plus grandes hauteurs ($h = 15 \text{ mm}$), et déterminer leur localisation en fonction des conditions expérimentales de pressions. Nous avons pu enfin vérifier également que les conditions de pression autour d'un petit échantillon restent homogènes au cours de l'oxydation.

Conclusion

L'objet de ce travail était l'étude de l'oxydation d'un alliage aluminium-5 % magnésium (A5182) à l'état liquide sous oxygène seul en s'appuyant sur celle du magnésium à l'état solide.

Nous avons pu constater, tout d'abord, que la formation de la magnésite peut être le résultat d'une réaction en phase gaz après évaporation du magnésium pour les faibles pressions d'oxygène ($P_{O_2} \leq 50$ hPa à 518°C pour le métal solide et à 700°C pour l'alliage liquide) ou celui d'une réaction hétérogène entre l'oxygène et le magnésium solide ou liquide dissous dans l'alliage.

Dans le second cas et en ce qui concerne l'alliage, nous avons été confrontés à des problèmes de reproductibilité rendant impossible l'exploitation et l'interprétation des courbes cinétiques isothermes et isobares.

Nous avons alors défini une méthodologie d'étude basée sur l'utilisation de la méthode des décrochements permettant de traiter de tels essais. Après s'être assurés de la quasi stationnarité du système, nous vérifions en utilisant la méthode des décrochements que la réactance, dérivée du degré d'avancement par rapport au temps, peut s'écrire comme le produit ϕE où ϕ est la réactivité de croissance et E est la fonction d'espace. Dans le cas de l'alliage, il existe deux domaines de degré d'avancement où le test du ϕE est vérifié ($\alpha \leq 0,21$ et $\alpha \geq 0,3$). Nous avons constaté que la fonction E est à l'origine de l'irrégularité et de la non reproductibilité des courbes cinétiques.

Nous avons par ailleurs montré que E est proportionnelle à l'aire de la surface externe de l'échantillon puisque l'étape limitante de la croissance se déroule dans cette zone et l'observation d'échantillons après oxydation de durées variables a confirmé l'évolution aléatoire et irrégulière de cette surface dans le temps.

En réalisant des décrochements en cours d'essais et en considérant les rapports des réactions après et avant décrochement, nous éliminons le terme E, nous affranchissant ainsi de la non reproductibilité de cette fonction comme l'indique l'égalité suivante :

$$\frac{R_d(\alpha_d, Y^1)}{R_g(\alpha_d, Y^0)} = \frac{\phi(Y^1) E(\alpha_d)}{\phi(Y^0) E(\alpha_d)}$$

où : R_d et R_g sont les réactances après et avant décrochement

α_d est le degré d'avancement auquel a été réalisé le décrochement

Y^1, Y^0 sont les contraintes physico-chimiques après et avant décrochement.

L'utilisation de cette méthode de décrochements constitue également une méthode expérimentale directe d'obtention des variations de la réactivité de croissance ϕ avec les contraintes physico-chimiques.

Dans le cas de l'alliage, ϕ est croissante avec la pression d'oxygène quand la réaction se déroule en phase gaz alors qu'elle décroît dans le domaine « fortes pressions » pour les deux domaines de degré d'avancement définis par le test du ϕE .

Dans le cas du magnésium solide, nous n'avons pas pu étudier la réaction en phase gaz car elle ne se déroule pas dans des conditions isothermes au cours de nos essais. La réaction hétérogène s'est révélée complexe : les variations de la réactivité de croissance schématisées sur la figure 1 étant inhabituelles.

Nous avons proposé une modélisation physico-chimique expliquant ces variations fondées sur un changement de mécanisme avec la pression d'oxygène :

- ☛ dans le premier domaine de pression où ϕ croît puis décroît avec la pression, le magnésium diffuse jusqu'à la surface où il réagit avec l'oxygène,
- ☛ dans le second domaine, la diffusion du magnésium se fait par l'intermédiaire des défauts ponctuels à travers la couche d'oxyde.

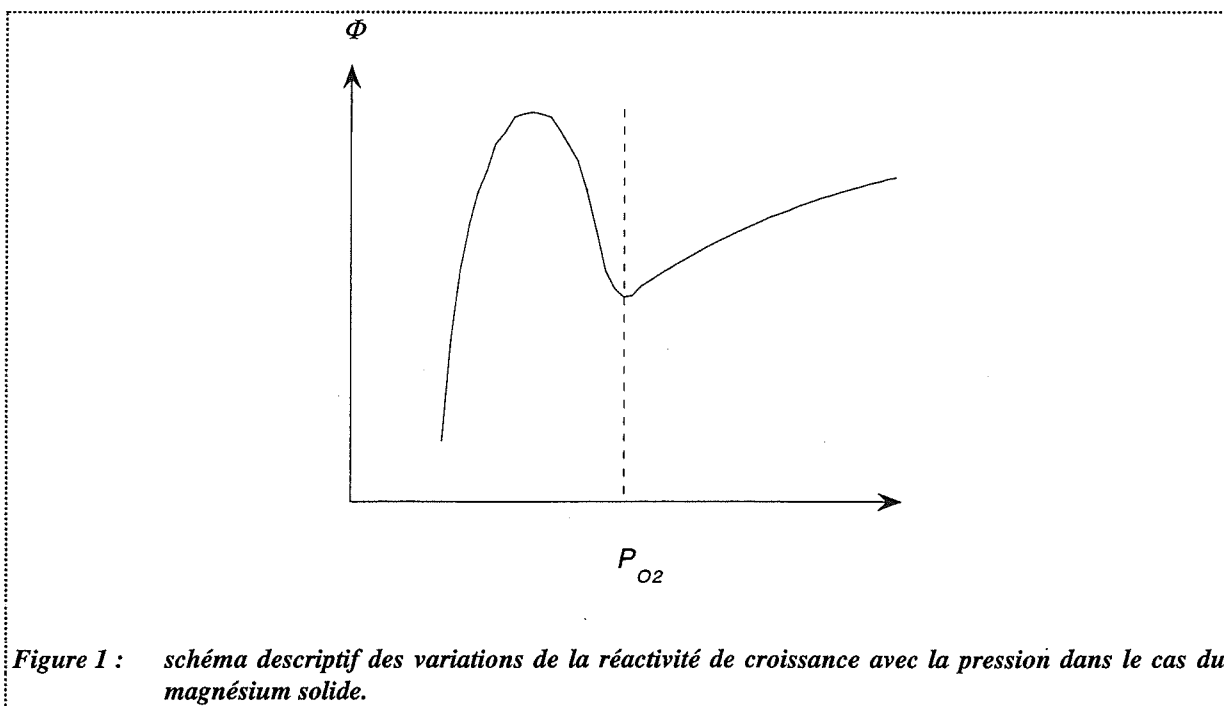


Figure 1 : schéma descriptif des variations de la réactivité de croissance avec la pression dans le cas du magnésium solide.

Les deux mécanismes réactionnels sont basés sur l'existence d'adsorptions compétitives d'espèce oxygène sur les mêmes sites d'adsorption de l'oxyde, dont l'une, O_2^- , ne se dissocie pas et ne participe pas à la croissance de l'oxyde.

En adaptant le mécanisme du second domaine au cas de l'alliage dans le domaine « fortes pressions », nous avons pu interpréter les variations de ϕ dans ce domaine.

En ce qui concerne la réaction en phase gaz, nous nous sommes appuyés sur un modèle proposé dans la littérature. Notons que le mécanisme d'oxydation du magnésium, supposant la diffusion du magnésium jusqu'à la surface externe de l'oxyde, n'apparaît pas pour l'alliage, ce qui paraît logique puisque le magnésium dissous dans l'alliage ne peut demixer et diffuser à travers la couche d'oxyde.

Nous avons pu ainsi déterminer des lois reliant la réactivité de croissance à la pression.

En utilisant ces lois, nous avons pu extrapoler nos résultats et interpréter l'existence de parties plus oxydées observées sur des échantillons de hauteur différente (cylindres de 15 mm au lieu de 1 mm), c'est-à-dire modéliser le gradient de pression autour de l'échantillon et déterminer le profil d'attaque du cylindre.

L'étude cinétique de l'oxydation de tels échantillons était impossible directement puisque les conditions de pressions réelles autour de l'échantillon, différentes de la pression fixée expérimentalement, étaient alors inconnues.

Dans le cas de l'élaboration de l'alliage en fonderie, pour déterminer la cinétique d'oxydation, il est nécessaire de connaître la surface S_b du bain équivalente à la surface externe de nos échantillons. La non reproductibilité de nos essais provient du fait que l'échantillon fond dans une poche d'oxyde qui se plisse et se déforme aléatoirement. En fonderie, dans les poches de traitements et les fours, le bain métallique est couvert uniquement en surface d'une couche d'oxyde. S_b peut alors être approximée à une surface proportionnelle à celle du bain et considérée constante pendant l'élaboration de l'alliage. La vitesse absolue devrait être égale à ϕS_b et varier avec la pression comme le prévoit la loi théorique issue de la modélisation.

Rappelons enfin que dans les conditions réelles d'élaboration de l'alliage, d'autres gaz que l'oxygène interviennent : l'azote, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Ce dernier présente l'intéressante propriété de limiter la formation de l'oxyde, même lorsqu'il se trouve à relativement faible teneur dans l'atmosphère ($P_{O_2} \leq 10\%$). De plus, ses facilités d'adsorption sont telles que même après suppression de ce gaz, l'oxydation reste lente. L'azote ralentit également l'oxydation, mais nous n'avons pas pu déterminer la cause de ce ralentissement (formation de nitrure, adsorption sur l'oxyde ...). La vapeur d'eau, quant à elle, semble accélérer l'oxydation. Aux vues de l'ensemble des résultats, la suite des recherches peut être envisagée selon 3 axes :

☛ Dans le cas de l'oxydation par l'oxygène seul, l'origine de l'existence de 2 types d'oxydation en fonction du temps reste à éclaircir. Nous avons constaté qu'il se forme deux types d'oxyde de morphologie différente ; ce qui nous a conduit à suggérer qu'un type d'oxyde est prépondérant dans chacun des domaines sans que nous ayons pu le vérifier par des observations.

De plus, le passage d'un domaine à l'autre, se situe pour des degrés d'avancements compris entre 0,21 et 0,3 lors de l'oxydation d'alliage contenant initialement 5 % de magnésium. Il serait intéressant de déterminer si cette transition correspond à une quantité d'oxyde formé ou à une teneur résiduelle de magnésium dans l'alliage, ce qui est

réalisable en utilisant des alliages de différentes teneurs en magnésium, et permettrait peut-être de mieux comprendre l'existence de ces deux domaines.

- ☛ L'étude de l'effet des autres gaz (N_2 , H_2 , CO_2) paraît très intéressante. L'azote présente l'avantage de limiter l'oxydation ; cependant, il conviendrait de déterminer s'il forme des nitrures dont l'apparition est d'autant plus nuisible que leur décomposition s'accompagne d'un dégagement d'ammoniaque.

L'oxydation par la vapeur d'eau entraîne un problème supplémentaire par rapport à celle par l'oxygène : le gazage du métal par l'hydrogène issu de la réaction qui est nuisible à la santé de l'alliage.

- ☛ Enfin, il paraît utile de déterminer l'effet de la température sur la cinétique. En effet, en fonderie, les conditions ne sont isothermes ni dans le temps, ni dans l'espace. Pour prédire l'évolution du bain métallique, il sera ainsi nécessaire de connaître les conditions de température et de pression locales afin de connaître les valeurs de la réactivité de croissance dans ces conditions.

Annexe A

Techniques expérimentales

1. Diffraction des rayons X

La méthode d'analyse par diffraction des rayons X consiste à balayer un échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X et à mesurer l'intensité diffractée à l'aide d'un détecteur placé en position symétrique à la source X.

Les rayons diffractés correspondent aux distances inter-réticulaires d vérifiant la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = k \lambda$$

où : θ est l'angle d'incidence

k est un entier

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence est caractéristique des distances inter-réticulaires, donc du matériau ; il fournit ainsi un diffractogramme caractéristique de chaque composé.

Pour réaliser nos analyses, nous avons utilisé un diffractomètre D 5000 Siemens équipé d'un tube de rayons X à cathode de cuivre.

L'oxyde analysé est prélevé sous forme de poudre s'il peut être séparé du métal. Pour les échantillons massifs, nous analysons l'arête du cylindre ou nous procédons à des coupes pour obtenir des surfaces planes.

2. Spectroscopie ESCA

La spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) consiste à analyser en énergie les électrons émis d'une substance irradiée par un rayon électromagnétique X ou UV. Elle permet d'accéder à l'énergie de liaison des espèces électroniques des couches profondes (niveaux de coeur dont l'énergie de liaison est inférieure à 20 eV) ainsi que les couches de valence.

L'énergie de liaison d'un niveau de coeur est spécifique de l'atome et renseigne sur l'état chimique des composés. La distribution en énergie des électrons de valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système.

L'émission d'un électron ESCA est suivie d'un réarrangement électronique au cours duquel un électron plus externe vient occuper la place vacante sur la couche interne. L'énergie libérée est émise sous forme de rayonnement X ou utilisée pour éjecter un électron Auger.

Pour réaliser nos analyses, nous avons utilisé un appareil équipé d'une source Al $K\alpha$. La grenaille de magnésium a été pastillée avant analyse.

La profondeur analysée n'excédant pas quelques dizaines d'angströms, la spectroscopie ESCA est essentiellement une méthode d'étude de surface. Elle a été utilisée dans notre cas pour déterminer l'existence éventuelle d'une couche d'oxyde à la surface du métal.

3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une molécule constituée de N noyaux possède $3N$ degrés de liberté : 3 correspondant à une translation de l'ensemble de la molécule et 3 autres à une rotation de l'ensemble de la molécule. Il reste donc $3N - 6$ mouvement vibrationnels appelés modes normaux de vibrations et $3N - 6$ fréquences associées.

La molécule peut alors être considérée comme la superposition de $3N - 6$ oscillateurs.

Si la molécule est soumise à une radiation infrarouge dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses oscillateurs, celui-ci va entrer en résonance en absorbant une partie du rayonnement.

De nombreuses tables établissent les corrélations entre les fréquences d'absorption et les groupements fonctionnels des minéraux, ce qui permet d'interpréter les spectres obtenus.

Pour identifier les espèces adsorbées à la surface de la magnésie, nous avons utilisé un spectromètre IRTF de type Biorad FTS 185 par réflexion diffuse. Les analyses ont été réalisées sous air à froid ou dans une cellule haute température sous atmosphère contrôlée. Nous avons utilisé, en effet, un dispositif permettant d'analyser par IRTF un échantillon en cours d'oxydation.

Il s'agit d'une cellule de type Spectra Tech modèle 0030-13 qui est munie d'une entrée et d'une sortie de gaz qui permet de maîtriser l'atmosphère, la composition du mélange gazeux étant par ailleurs fixée par un ensemble de rotamètres.

La figure A.1 est un schéma du dispositif expérimental.

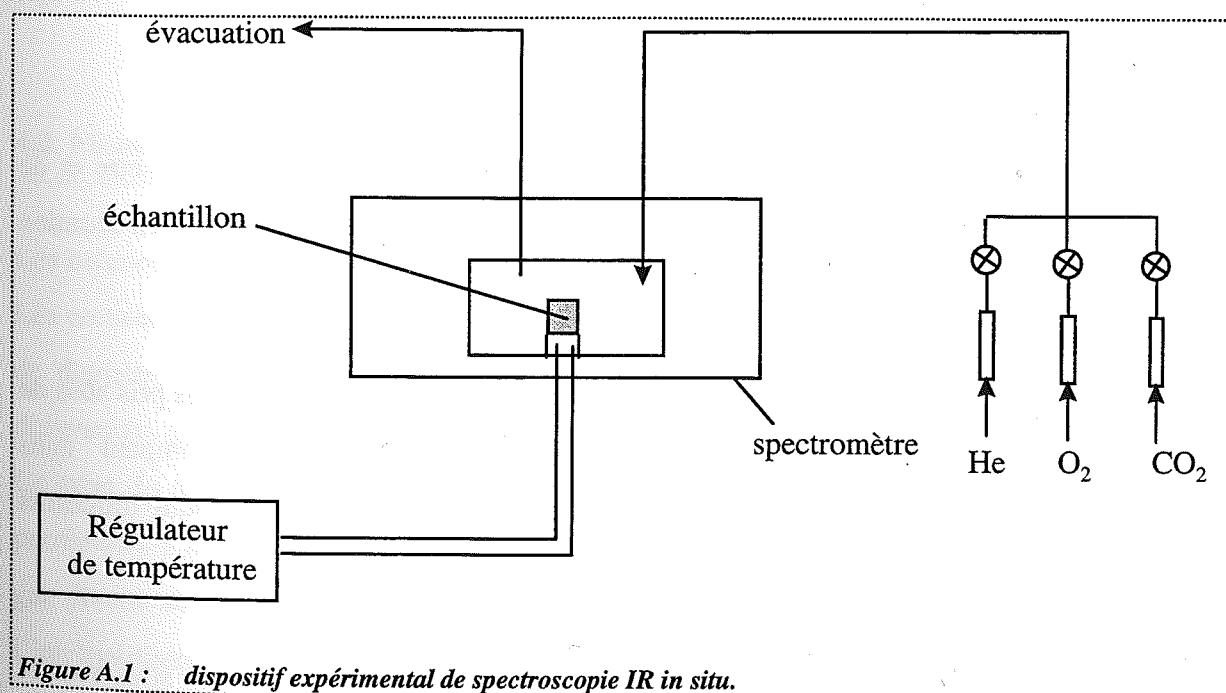


Figure A.1 : dispositif expérimental de spectroscopie IR in situ.

4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer en continu et de façon simultanée la masse et la température de l'échantillon sous atmosphère contrôlée.

Au cours de notre étude, deux types d'appareillage ont été utilisés : le premier fonctionne en statique, le second permet de réaliser des essais sous balayage gazeux.

4.1. Montage en régime statique : MTB 10^{-8}

Les balances utilisées en régime statique sont du type « Setaram MTB 10^{-8} » équipées d'un four symétrique piloté par un programmeur régulateur (Microcor PR III). Le dispositif est équipé d'un groupe de vide constitué par une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre une pression résiduelle de 10^{-2} Pa.

La détermination de la température de l'échantillon se fait à l'aide d'un thermocouple placé au voisinage proche de l'échantillon.

La figure A.2 représente le dispositif expérimental.

La poudre de magnésium est placée dans un creuset en quartz de 15 mm de diamètre et de 3 mm de hauteur. Dans le cas de l'alliage, l'échantillon est placé dans un creuset en alumine de diamètre 10 mm et de hauteur 15 mm.

Au cours de nos essais, après avoir placé l'échantillon dans l'enceinte, nous avons pris soin de limiter au maximum la présence de gaz, autre que l'oxygène, en pompant dans l'enceinte 1 heure après avoir atteint un vide résiduel de 10^{-2} Pa. Les gaz sont introduits ensuite.

Le four maintenu à la température d'essai est en position basse pendant la mise sous vide et l'introduction des gaz. Il est enfin remonté au niveau de l'échantillon.

Remarque : nous avons été contraints d'utiliser plusieurs balances MTB 10^8 au cours de ce travail : la différence existant entre les fours de ces balances explique que nous n'ayons pu effectuer tous nos essais à une température rigoureusement identique.

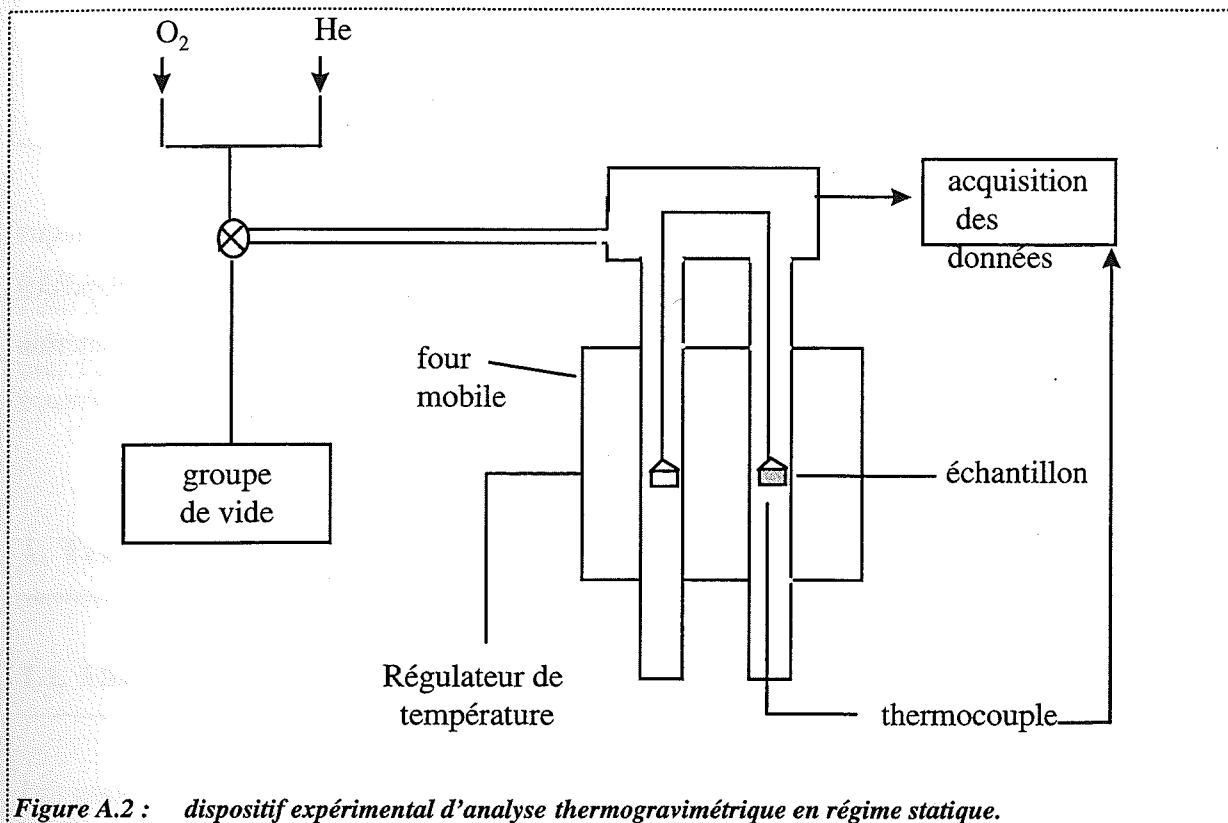


Figure A.2 : dispositif expérimental d'analyse thermogravimétrique en régime statique.

4.2. Montage sous balayage gazeux : Setaram TAG 24

Les balances utilisées sous balayage gazeux sont du type «Setaram TAG 24 ».

Les creusets utilisés sont en alumine. Dans le cas du magnésium, il s'agit de creusets de 1 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. En ce qui concerne l'alliage, ils présentent les mêmes dimensions que ceux utilisés en régime statique.

Ce type de thermobalance est équipé de deux fours symétriques et d'une pompe primaire permettant d'atteindre une pression résiduelle de 50 Pa environ. Les pressions partielles des gaz fixées au cours de ces expériences ont pu être établies dans le mélange gazeux par l'intermédiaire de débitmètres massiques. Au cours de nos essais, nous avons utilisé deux thermobalances : l'une située à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, la seconde au C.R.V. de Pechiney.

☛ Appareillage de Saint-Etienne :

Dans cet appareillage, le débit dans chaque four est limité à 1,5 l/h et la majorité des essais ont été conduits sous un débit de 1 l/h.

Ce dispositif comporte également :

- ✎ Une canne (ATD) spéciale permet d'effectuer une analyse thermique différentiellement simultanément à l'analyse thermogravimétrique. Ce dispositif permet d'enregistrer la différence de température entre l'échantillon et un matériau inerte placé au voisinage immédiat de l'échantillon.
- ✎ Un spectromètre de masse permet d'analyser les gaz émis au cours des essais.

☛ Appareillage du C.R.V. :

Dans ce dispositif, les essais ont été réalisés sous un débit de 5 l/h par four.

Le protocole expérimental suivi est similaire à celui employé en régime statique.

Annexe B

Identification des réactions avec du magnésium à l'état liquide ou solide et un alliage aluminium-5 % magnésium

Cette partie a pour but de préciser la nature des réactions et des phases formées avec un alliage Al-5 % Mg à l'état liquide à 700°C en présence d'oxygène, d'air synthétique ou d'un mélange oxygène-dioxyde de carbone. Nous nous aiderons pour cela d'essais similaires réalisés avec du magnésium. En ce qui concerne la réaction avec l'oxygène, nous ne présenterons pas de résultats concernant le magnésium puisque, dans ce cas, seule la magnésie se forme.

1. Transformation sous oxygène de l'alliage Al-5 % Mg (AG5)

1.1. Allures des courbes de prise de masse

Les essais présentés ici ont été réalisés avec des cylindres d'alliage de 15 mm de haut décrits au paragraphe 1.1. du second chapitre, dans la thermobalance du C.R.V. (cf. annexe A.4.2.). Dans toute la suite de cette partie, les essais concernant les transformations de l'alliage ont été réalisés avec ce même type d'échantillon dans l'appareillage du C.R.V.

L'échantillon, après préparation (cf. Chapitre II, paragraphe 2.1.), est placé dans un creuset en alumine. Après mise sous vide jusqu'à une pression résiduelle de 1 hPa, le balayage composé d'oxygène et d'argon est établi dans l'enceinte.

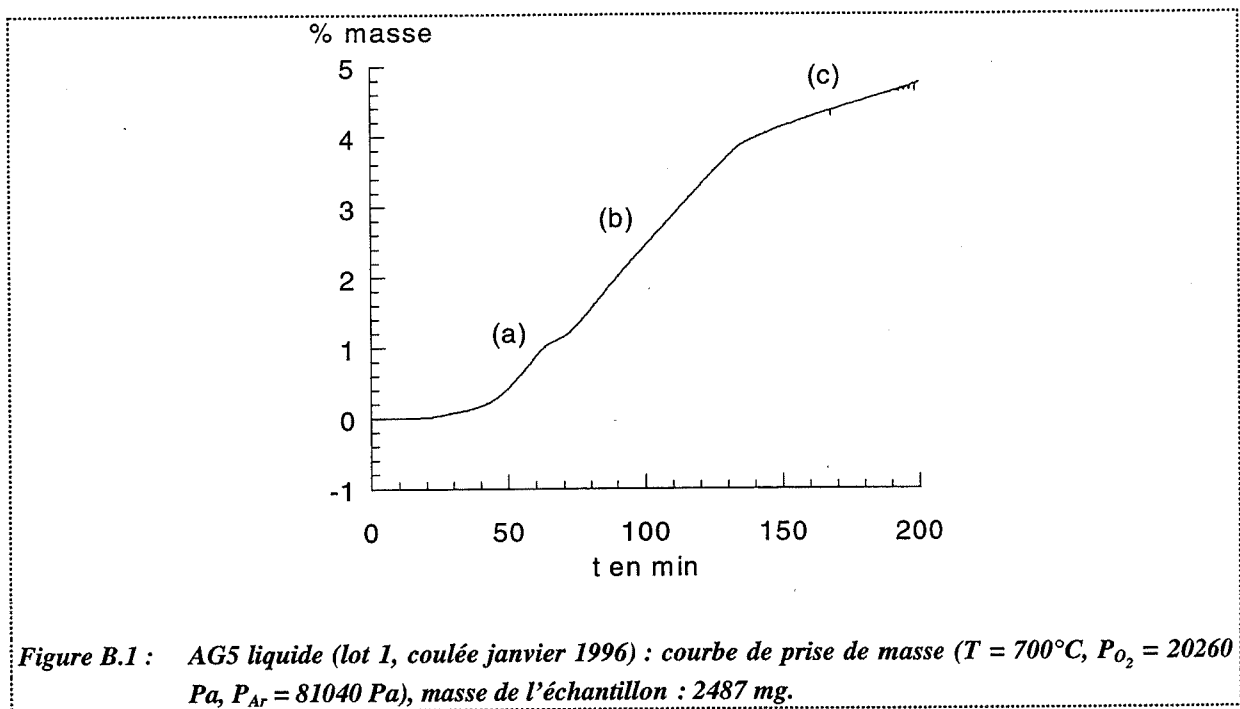
La montée en température s'effectue à 30°C par minute jusqu'à la température d'expérience, soit 700°C.

Au cours de ces expériences, les variations de la masse de l'échantillon sont enregistrées par acquisition informatique. Nous représenterons dans la suite le pourcentage de prise de masse en fonction du temps.

Nous avons effectué des essais pouvant durer de 210 à 1300 minutes. La figure B.1 représente une courbe de prise de masse obtenue sous une pression partielle d'oxygène de 202,6 hPa.

Les courbes de prise de masse comprennent trois parties :

- une première (figure B.1 (a)) perturbée où se succèdent une importante prise de masse puis un ralentissement,
- une partie quasi linéaire (figure B.1 (b)) entre 1 et 4 % de prise de masse,
- une seconde partie quasi linéaire (figure B.1 (c)) dont la pente est plus faible que la précédente.



Ces essais, réalisés avec le lot de janvier 1996, sont assez reproductibles (figure B.2) ; seule la première partie varie un peu d'un essai à l'autre.

Nous avons donc préparé des échantillons à différents stades d'oxydation dans les parties (a), (b) et (c) afin de les analyser par diffraction des rayons X.

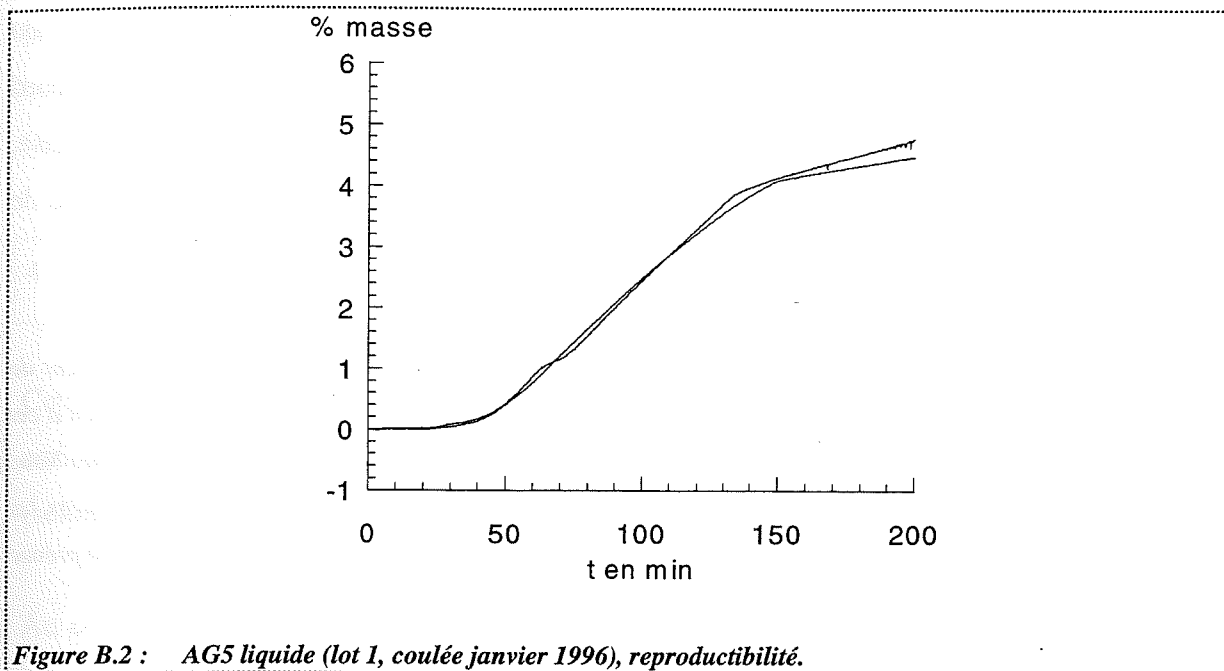
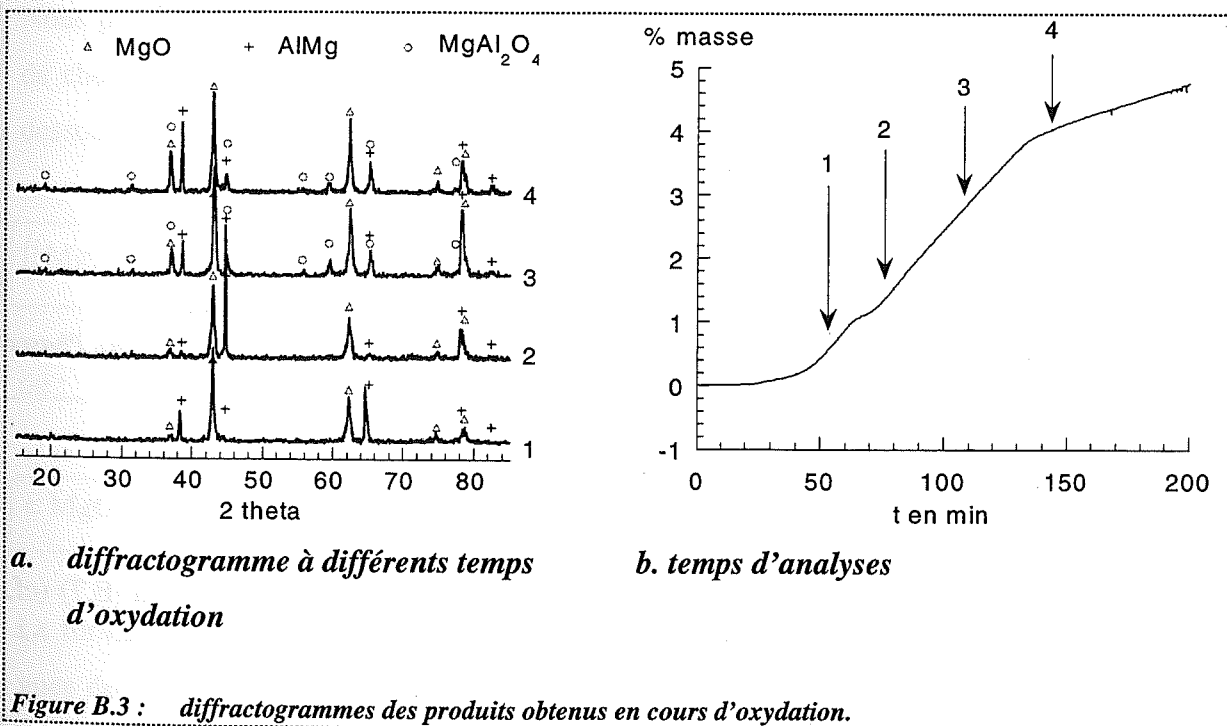


Figure B.2 : AG5 liquide (lot 1, coulée janvier 1996), reproductibilité.

Les diffractogrammes obtenus, dont certains sont représentés figure B.3, montrent qu'au début de la transformation et jusqu'à une prise de masse de 2 %, seule la magnésie se forme. Le spinelle $MgAl_2O_4$ apparaît ensuite. Enfin, pour des prises de masse supérieures à 10,3 %, l'alumine est présente.



a. diffractogramme à différents temps d'oxydation

b. temps d'analyses

Figure B.3 : diffractogrammes des produits obtenus en cours d'oxydation.

D'après les conclusions du chapitre I, nous pouvons prévoir l'oxydation prioritaire du magnésium. Ces analyses mettent en évidence le fait que l'apparition du spinelle est en accord avec la thermodynamique (cf. chapitre I, paragraphe 2.2.1.). En effet, à 2 % de prise de masse, l'activité résiduelle en magnésium, c'est-à-dire 0,023, correspond au passage du domaine de stabilité thermodynamique de l'oxyde à celui de l'aluminate de magnésium.

Remarque : n'ayant pas quantifié la quantité d'oxyde de magnésium et de spinelle présents au moment de l'apparition de l'alumine, nous n'avons pas pu calculer l'activité résiduelle de magnésium à cet instant et la comparer à celle prévue par les diagrammes de stabilité thermodynamique. Nous avons reporté sur la figure B4 une courbe de prise de masse sur laquelle sont indiquées les phases présentes ; la ligne en pointillés correspondant à la limite du domaine de stabilité prévue par la thermodynamique.

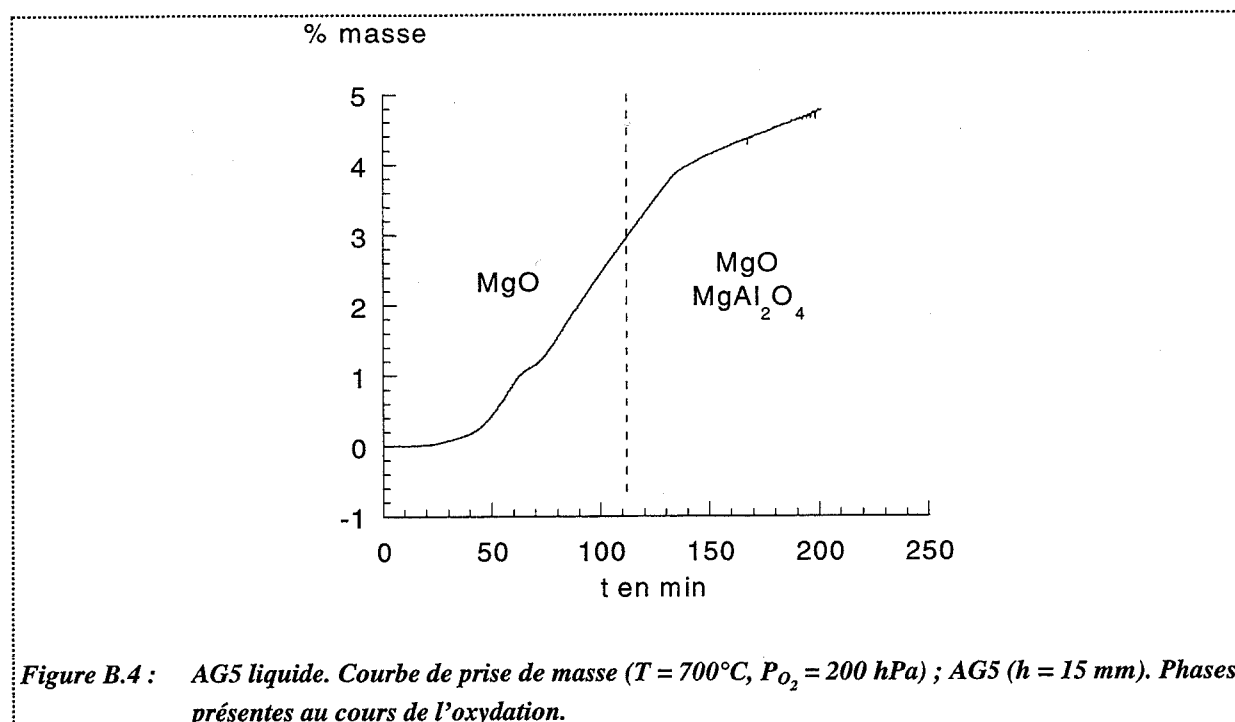


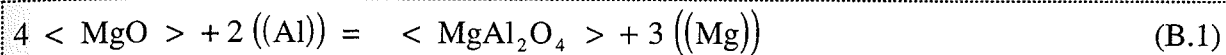
Figure B.4 : AG5 liquide. Courbe de prise de masse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 200 \text{ hPa}$) ; AG5 ($h = 15 \text{ mm}$). Phases présentes au cours de l'oxydation.

☛ Interprétation de l'allure des courbes de prise de masse :

La formation de la magnésie à partir de l'alliage liquide se déroule selon l'équation (E.7) (cf. chapitre I, paragraphe 2.2.1.).

L'apparition du spinelle MgAl_2O_4 n'entraîne pas de modification de la cinétique puisque le premier régime linéaire se poursuit au-delà de 2 % de prise de masse. Cela nous conduit à

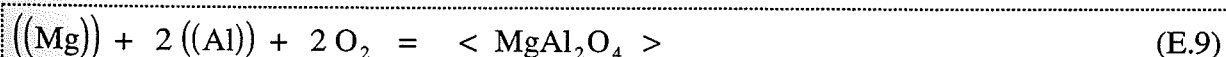
penser que, à la fin du premier régime linéaire (correspondant à des prises de masse comprises entre 2 et 4 %), le spinelle se forme à partir de la magnésie et de l'aluminium selon l'équation (B.1) :



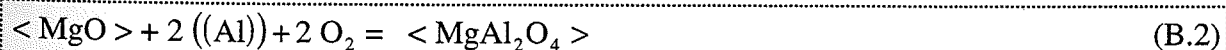
Cette réaction ne s'accompagne pas d'une prise de masse, mais elle conduit à un enrichissement de l'alliage en magnésium ; ce qui permet à nouveau la formation de magnésie (selon E.12).

Au cours de la seconde partie linéaire, la pression partielle d'oxygène n'a plus d'effet sur la cinétique puisque de brusques variations de pression n'entraînent pas de changement de vitesse. Il ne paraît plus possible alors d'envisager la formation du spinelle selon l'équation (B.1) : un changement de zone réactionnelle pour la formation de la magnésie pourrait expliquer le changement de cinétique, mais la vitesse de prise de masse resterait dépendante de la pression.

Nous pouvons alors peut-être attribuer l'existence du second stade linéaire à un changement de chemin réactionnel : la formation de spinelle pourrait se produire selon les équations ci-dessous :



ou :



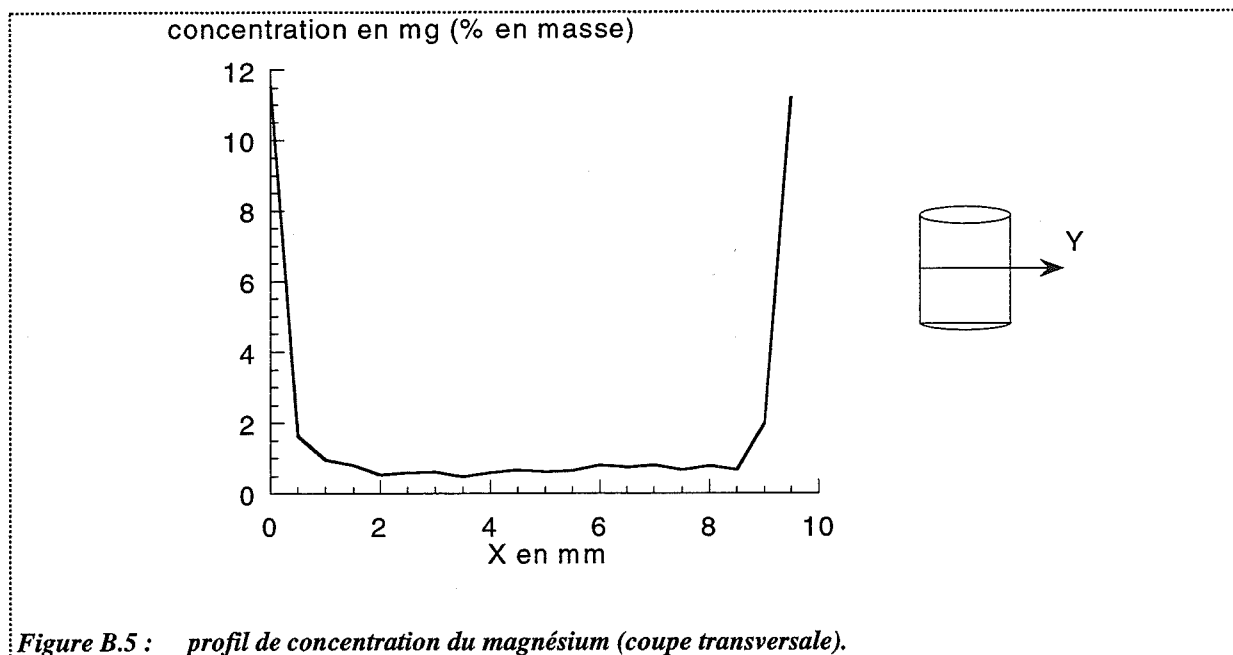
La formation de spinelle selon (B.2) entraînerait une consommation de la magnésie. Or, aux vues des diffractogrammes obtenus à différentes prises de masse (figure B3 (a)), la quantité d'oxyde de magnésium ne semble pas décroître au cours du temps.

Au cours du second régime linéaire, la formation du spinelle doit donc probablement se dérouler selon l'équation (B.9).

1.2. Caractérisation des produits obtenus

Les échantillons oxydés en phase liquide et remis à température ambiante présentent un aspect très perturbé, en particulier un gonflement important de l'extrémité supérieure du cylindre. L'oxydation de ces cylindres ne semble pas homogène, car des zones de teintes variées apparaissent : une fine poudre blanche située à mi-hauteur du cylindre coexiste avec des zones grises souris puis noires. Les différentes teintes proviennent très certainement d'un enrichissement plus ou moins important des oxydes en aluminium comme l'indique la photographie II.5.

Le profil de concentration moyenne du magnésium obtenue en microscopie électronique à balayage analytique, réalisé dans le sens transversal, met en évidence l'existence de zones très enrichies en magnésium à la périphérie des barreaux, le coeur de l'échantillon ne contenant plus qu'environ 1 % de magnésium (figure B.5).



Dans l'axe du cylindre au coeur du barreau, la concentration en magnésium varie de 0,6 à 1,1 % sans enrichissement notable d'une zone par rapport à une autre comme c'était le cas pour la coupe transversale (figure B.6).

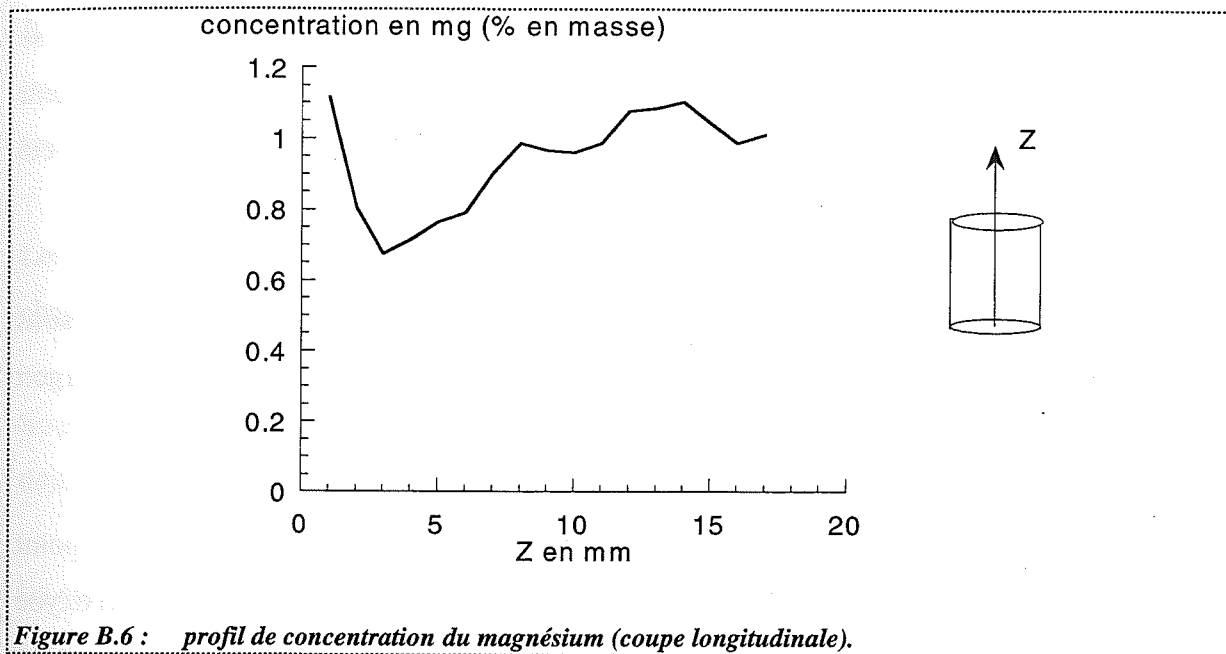


Figure B.6 : profil de concentration du magnésium (coupe longitudinale).

2. Transformation sous air synthétique (20 % O₂-80 % N₂)

Avant d'étudier les transformations sous air, nous avons tenté plusieurs essais sous azote avec l'alliage à l'état liquide mais également du magnésium à l'état solide. Il s'est avéré en fait que l'oxygène résiduel dans l'enceinte intervient dans ces transformations très probablement en oxydant le nitrure de magnésium issu de la réaction avec l'azote. Dans ces conditions, la pression partielle d'oxygène n'est pas du tout maîtrisée et il ne semble pas possible expérimentalement d'éliminer toutes traces de ce gaz dans l'enceinte réactionnelle. L'action de l'azote seul ne pouvant être étudiée, l'influence de l'azote a été déterminée en suivant les transformations sous un mélange O₂, N₂ afin de contrôler la pression partielle d'oxygène.

2.1. Magnésium liquide et solide

2.1.1. Allures des courbes de prise de masse

Nous avons utilisé des échantillons de magnésium fournis par la société Pechiney, se présentant sous la forme de barreaux cylindriques de 9 mm de diamètre et 3 mm de hauteur (afin de minimiser les problèmes dus à l'évaporation du magnésium). Les essais ont été réalisés dans la thermobalance du C.R.V.

Le protocole expérimental suivi est le même que lors de la transformation de l'alliage sous oxygène (annexe B, paragraphe 1.1.) seule l'atmosphère change : le mélange oxygène-argon est remplacé ici par de l'air.

La transformation du magnésium sous air à 700°C est quasiment instantanée. Dès que le point de fusion est atteint, c'est-à-dire 648°C, la prise de masse est très rapide et l'échantillon oxydé en quelques minutes comme l'indique la figure B.7 représentant les courbes de prise de masse et de température d'un essai.

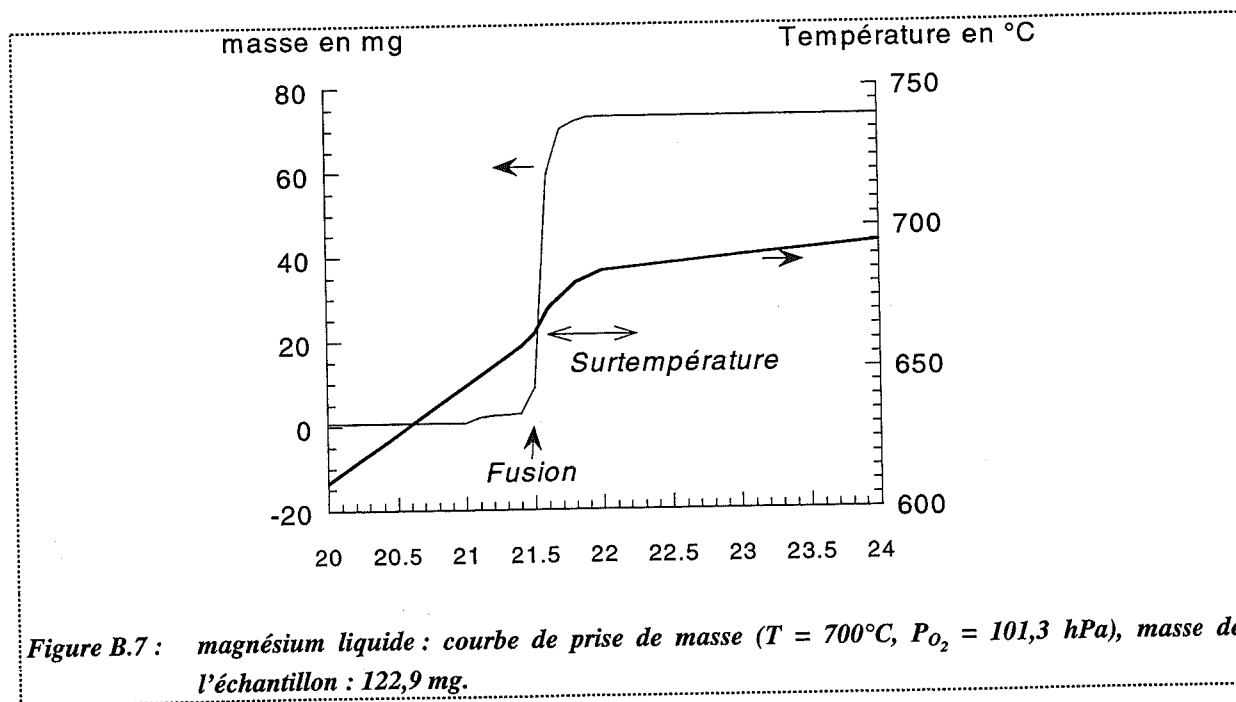


Figure B.7 : magnésium liquide : courbe de prise de masse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 101,3 \text{ hPa}$), masse de l'échantillon : 122,9 mg.

Nous pouvons observer sur la courbe de température une surtempérature de l'échantillon provoquée par l'exothermicité de la réaction. Par ailleurs, nous avons constaté ce phénomène lors d'essai d'oxydation du magnésium liquide par l'oxygène seul.

Il n'est donc pas possible de réaliser l'oxydation du magnésium liquide dans des conditions isothermes, d'où les essais décrits ci-dessous avec du magnésium à l'état solide (par la suite, nous n'étudierons donc que les transformations du magnésium à l'état solide).

Les essais avec le solide ont été réalisés avec 10 mg de grenaille de magnésium, décrite au chapitre II, paragraphe 1.1., à 510°C sous air mais dans la thermobalance de Saint-Etienne.

Sous air comme sous oxygène, les courbes de prise de masse sont linéaires comme avaient déjà pu le constater certains auteurs [9-18].

La comparaison de deux essais réalisés sous la même pression partielle d'oxygène, mais l'un avec de l'azote et l'autre avec de l'hélium (figure B.8), montre que la présence d'azote accélère notablement la transformation du magnésium.

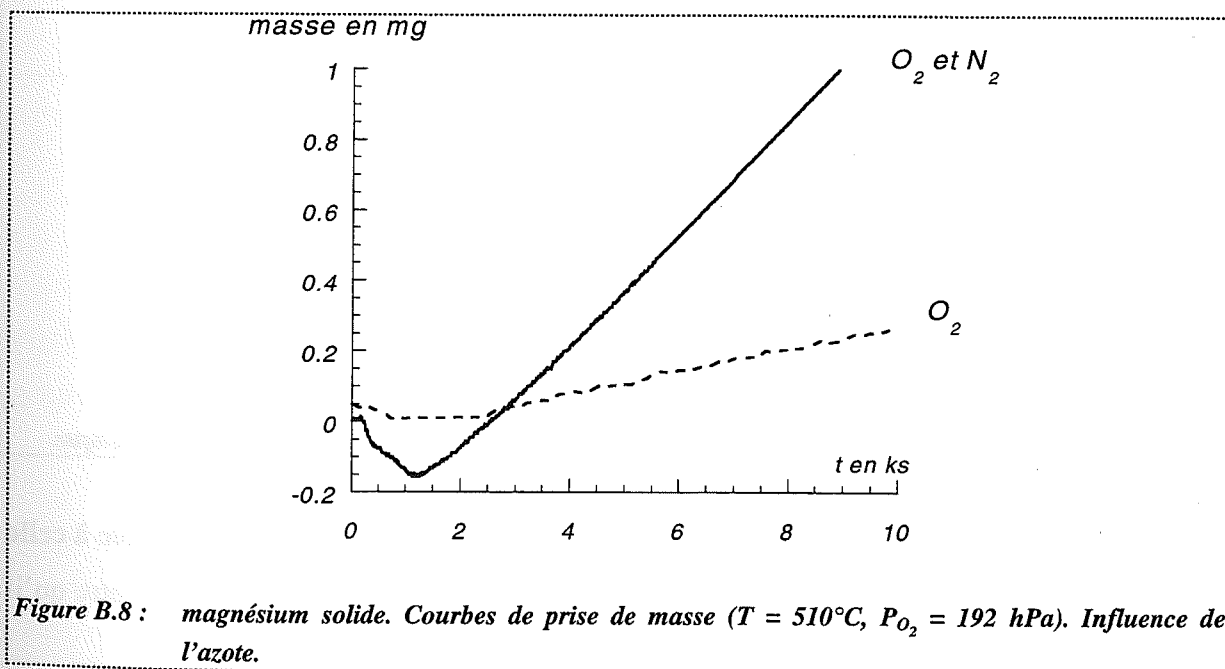


Figure B.8 : magnésium solide. Courbes de prise de masse ($T = 510^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 192 \text{ hPa}$). Influence de l'azote.

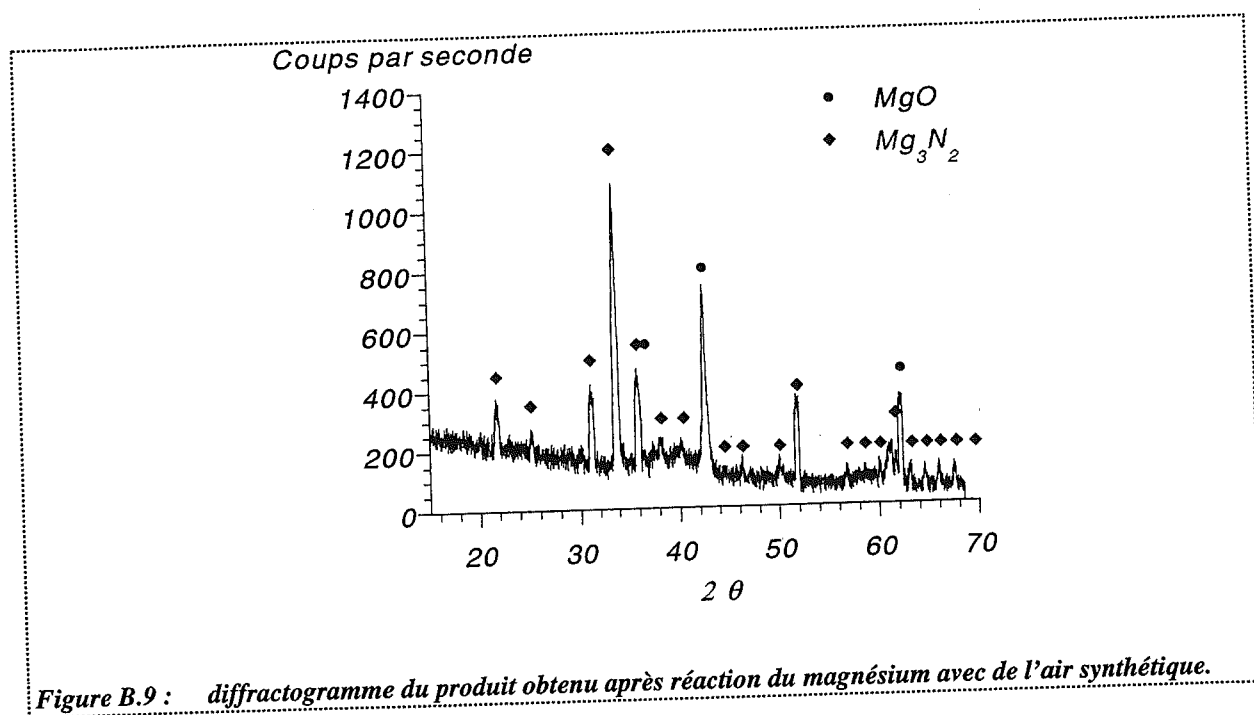
Ce résultat rejoint les observations faites par Terem [18] et indique que le nitrure doit se former de manière transitoire avant d'être oxydé en magnésie.

2.1.2. Produit obtenu

En ce qui concerne le magnésium liquide, le produit obtenu en cours de transformation est un mélange de poudres blanche et jaune. Nous avons parfois constaté qu'une forte odeur d'ammoniac se dégage de l'échantillon lorsqu'il est remis à l'air, ce qui permet de suspecter la présence de nitrure. En effet, celui-ci se décompose très rapidement en présence d'eau (chapitre I, paragraphe 1.3.), son hydrolyse conduisant à un dégagement d'ammoniac (E.6).

L'analyse des phases par diffraction des rayons X (figure B.9) a confirmé qu'il s'agit bien d'un mélange d'oxyde et de nitrure de magnésium.

Le magnésium réagit ainsi simultanément avec l'oxygène et l'azote comme le prévoyaient les données bibliographiques [19-20].



Avec le magnésium solide, nous obtenons en fin d'essai une poudre blanche semblable à celle obtenue sous oxygène seul. L'analyse de ce produit par diffraction des rayons X montre qu'il s'agit de magnésie ; la présence de nitrure de magnésium n'a pas été détectée.

2.2. Alliage aluminium-5 % magnésium

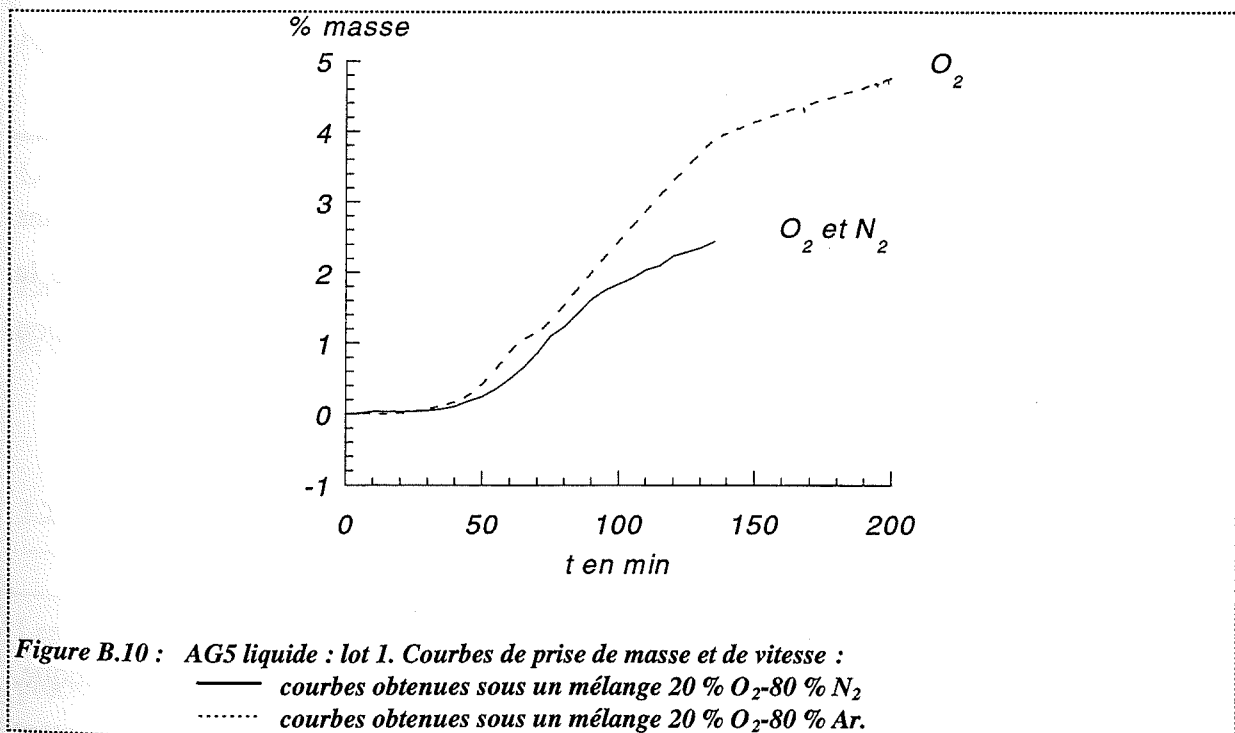
2.2.1. Allures des courbes de prise de masse

Le protocole suivi est le même que celui utilisé lors de l'oxydation de l'alliage sous oxygène (cf. annexe B, paragraphe 1.1.). Le mélange oxygène-argon a été remplacé par de l'air.

Sur la figure B.10, nous avons représenté une courbe de prise de masse obtenue sous air en traits continus et une courbe de prise de masse obtenue sous un mélange oxygène et argon en traits pointillés, la pression partielle d'oxygène étant la même pour les deux essais.

Les courbes de prise de masse ne sont plus linéaires en présence d'azote. Elles présentent une période d'induction suivie d'une croissance puis décroissance de la vitesse de prise de masse.

La figure B.10 montre qu'en présence d'azote, la prise de masse reste inférieure à tout instant à celle obtenue sous oxygène. L'effet de l'azote sur la transformation de l'alliage est différent de celui sur le magnésium solide (cf. annexe B, paragraphe 2.1.1.). Cependant, il est comparable à ce qu'observait Cochran [41].



2.2.2. Produit obtenu

En fin d'essais, les barreaux d'alliages sont recouverts d'une couche de couleur grise. Il n'apparaît pas, comme c'est le cas avec l'oxygène seul, de la poudre blanche ou des parties très noires.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons obtenus après deux heures de traitement, ce qui correspond à une prise de 2,5 %, indique la présence de magnésite et de spinelle ; aucune phase nitrure n'a pu être détectée.

En conséquence, si nous nous référons à l'effet accélérateur de l'azote sur le magnésium solide [8, 19], il n'est pas certain que l'effet de l'azote sur l'alliage soit dû à la formation d'une phase nitrure.

Remarque : afin de déterminer si le nitrure de magnésium se forme également dans le cas de l'alliage, il faudrait envisager d'introduire de la vapeur d'eau en cours de transformation et d'analyser les gaz en sortie de balance. La présence d'ammoniac serait la preuve de la présence de nitrure (l'oxydation du nitrure de magnésium par la vapeur d'eau qui est très rapide, s'accompagne d'un dégagement d'ammoniac).

3. Transformation sous oxygène et vapeur d'eau

Suite aux essais réalisés sous azote, qui ont montré l'intervention de l'oxygène résiduel dans les transformations (annexe B, paragraphe 2.), nous avons préféré étudier l'influence de la vapeur d'eau en utilisant un mélange oxygène-vapeur d'eau afin de maîtriser la pression partielle d'oxygène.

3.1. Magnésium solide

Ces essais ont été réalisés avec 15 mg de grenaille de magnésium à 505°C en régime statique, la pression partielle d'oxygène étant fixée à 50 hPa et la pression de vapeur d'eau pouvant

varier de 1 à 14 hPa. Les courbes isothermes de prise de masse sont semblables à celles obtenues sous oxygène seul.

La figure B.11 représente deux courbes de prises de masse obtenues sous une pression partielle d'oxygène de 50 hPa, l'une en présence d'eau ($P_{H_2O} = 5$ hPa) et l'autre sans eau.

Cette figure montre que l'oxydation est plus rapide en présence de vapeur d'eau, ce qui est conforme aux études de Murgulesco [10], Gregg et Jepson [8].

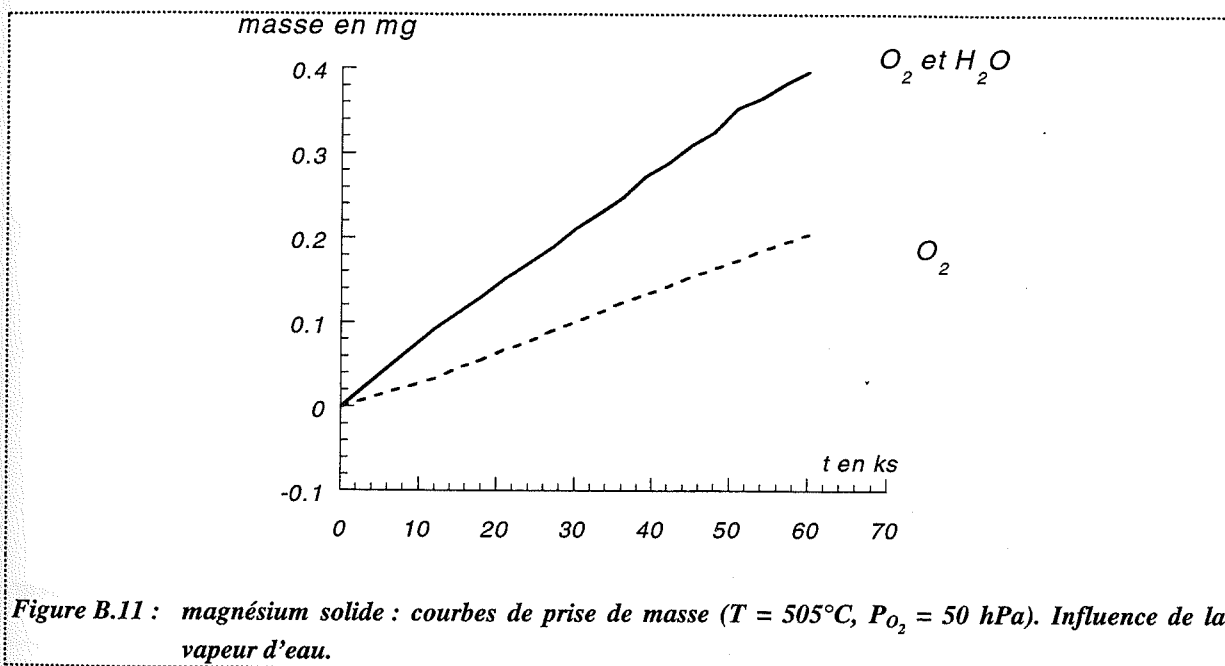


Figure B.11 : magnésium solide : courbes de prise de masse ($T = 505^{\circ}\text{C}$, $P_{O_2} = 50$ hPa). Influence de la vapeur d'eau.

Le produit obtenu est une poudre blanche identique à celle obtenue sous oxygène seul.

La vapeur d'eau et l'oxygène doivent réagir simultanément avec le magnésium pour donner de la magnésie.

3.2. Alliage aluminium-5 % magnésium

Les essais ont été effectués avec le même type d'échantillon que dans les paragraphes précédents (1.2. et 2.2.) à 700°C sous balayage d'oxygène ($P_{O_2} = 194,2$ hPa), de vapeur d'eau ($P_{H_2O} = 42$ hPa) et d'argon. La vapeur d'eau a été introduite dans le mélange gazeux 5 mn

après avoir atteint le palier de température (nous voulions en effet éviter que la vapeur d'eau n'agisse sur l'alliage avant fusion (cf. chapitre I, paragraphe 2.4., travaux de L. Rault [39])).

La figure B.12 représente une courbe de prise de masse obtenue sous un mélange oxygène-vapeur d'eau-argon en traits continus et une courbe de prise de masse obtenue sous un mélange oxygène-argon en traits pointillés, la pression partielle d'oxygène étant la même pour les deux essais.

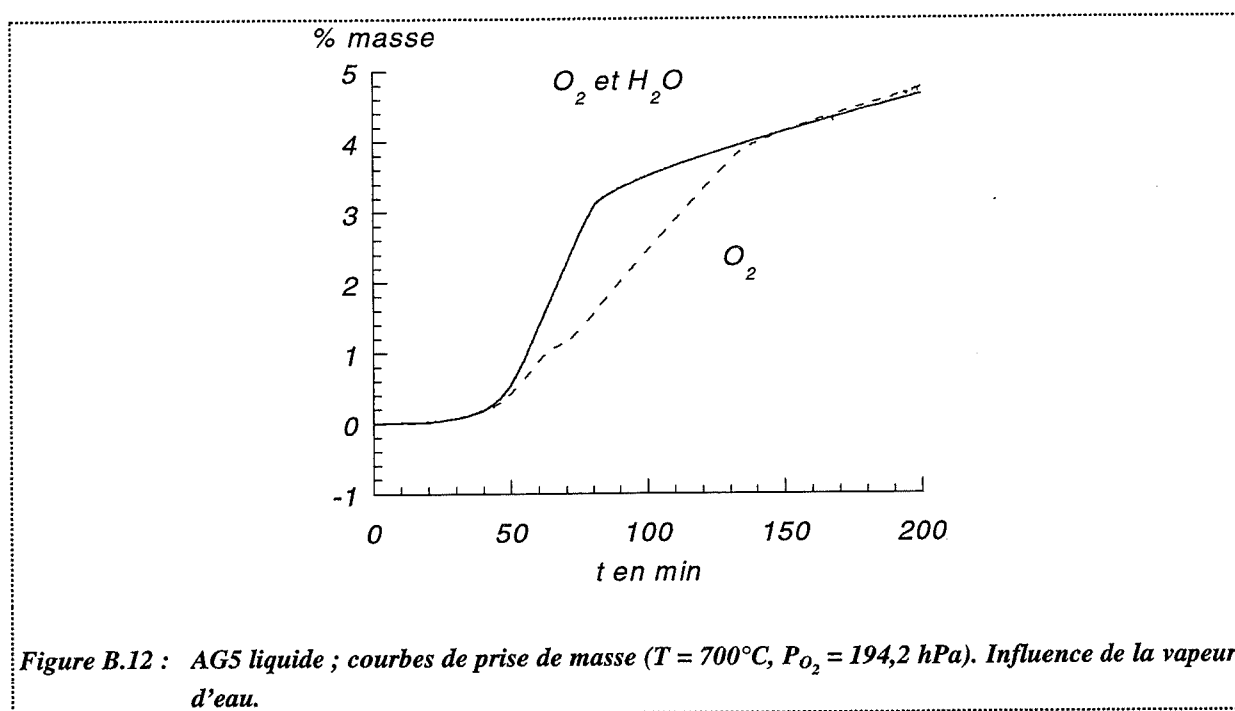


Figure B.12 : AG5 liquide ; courbes de prise de masse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 194,2 \text{ hPa}$). Influence de la vapeur d'eau.

En présence d'eau, les courbes de prise de masse comprennent deux parties quasi linéaires.

La première partie quasi linéaire est plus rapide en présence qu'en l'absence d'eau. Comme sous oxygène seul, elle dépasse 2 % de prise de masse ; l'apparition de spinelle ne modifie donc pas non plus la cinétique.

La seconde partie quasi linéaire se déroule à la même vitesse avec ou sans vapeur d'eau.

Après transformation, les échantillons sont recouverts d'oxyde et présentent des parties plus oxydées comme sous oxygène seul (annexe B, paragraphe 1.2.). Ils sont cependant beaucoup plus déformés qu'ils ne le sont sous oxygène seul et présentent des boursouffures assez

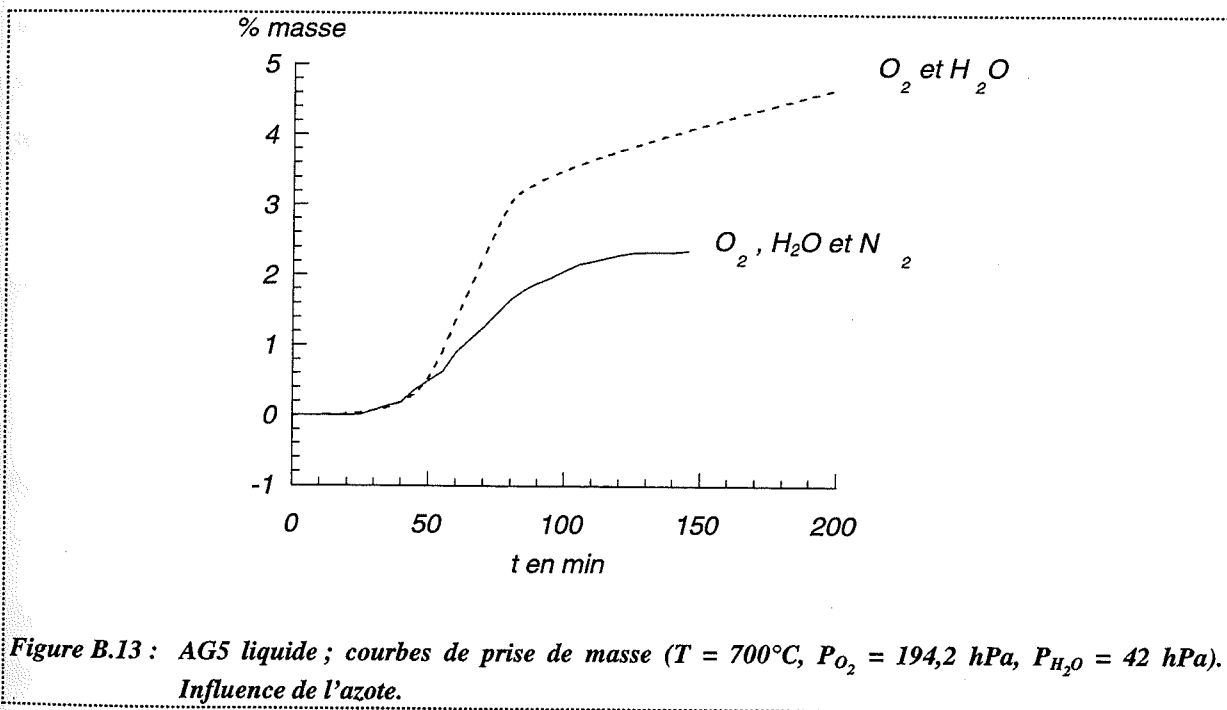
importantes. Nous avons vérifié la présence de magnésium et de spinelle dans la deuxième partie linéaire.

La vapeur d'eau entraîne une augmentation de la vitesse de prise de masse dans la première partie, caractéristique de la magnésie, mais ne semble avoir aucun effet sur la seconde.

Remarque : les effets de l'azote et de la vapeur d'eau ont été confirmés par des essais sous air humide.

Sur la figure B.13, nous pouvons comparer une courbe de prise de masse sous air humide et une courbe de prise de masse obtenue sous un mélange oxygène et vapeur d'eau pour des mêmes pressions partielles d'oxygène et vapeur d'eau, et nous pouvons constater à nouveau que la présence d'azote ralentit la transformation.

De même, si nous comparons la courbe de prise de masse sous air et une courbe obtenue sous air synthétique, nous retrouvons l'effet accélérateur de la vapeur d'eau.



4. Transformation sous un mélange oxygène-dioxyde de carbone

4.1. Magnésium solide

Les essais ont été réalisés avec 15 mg de magnésium à 510°C sous balayage gazeux dans l'appareillage de Saint-Etienne, le mélange gazeux étant constitué d'oxygène ($P_{O_2} = 198$ hPa), de dioxyde de carbone ($P_{CO_2} = 96$ hPa) et d'hélium ($P_{He} = 666$ hPa).

Sur la figure B.14, nous avons reporté une courbe de prise de masse obtenue sous ce mélange gazeux et une courbe obtenue sous un mélange oxygène-hélium, la pression partielle d'oxygène étant la même.

En présence de dioxyde de carbone, les courbes de prise de masse présentent une période d'induction suivie d'une partie non linéaire. La prise de masse reste de plus nettement inférieure à celle que nous obtenons sans dioxyde de carbone ; l'oxydation n'est pas inhibée mais fortement ralentie.

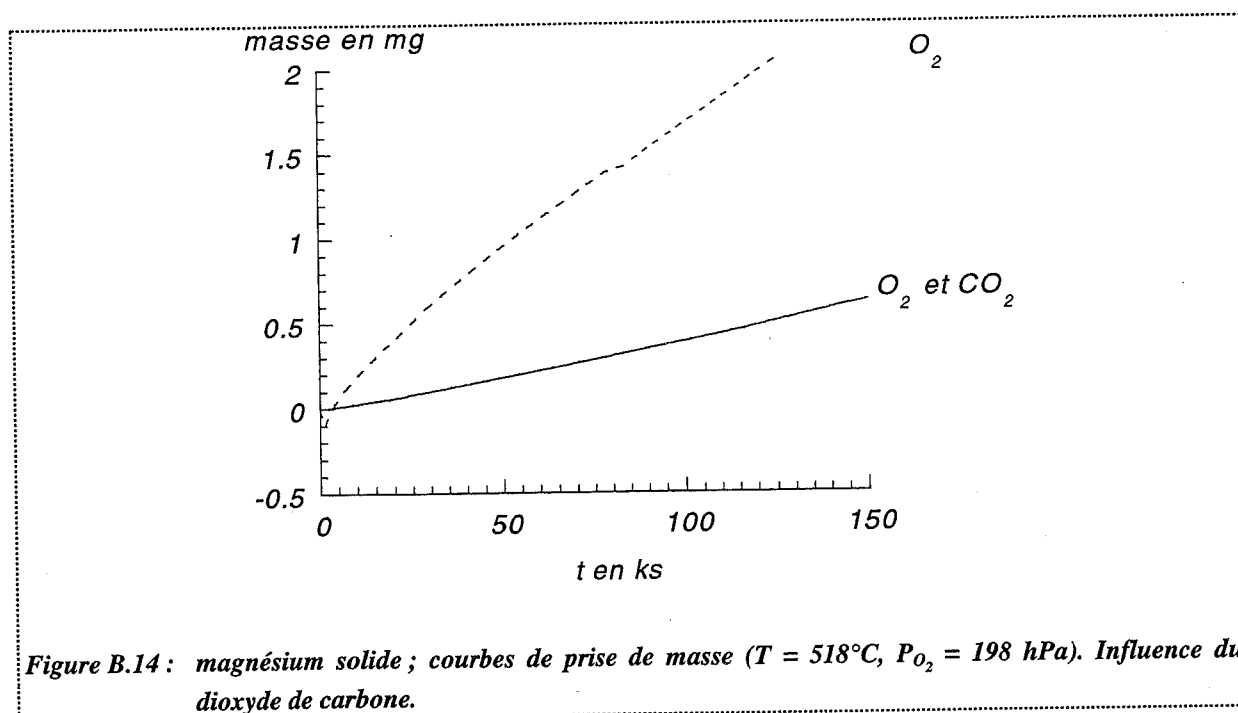


Figure B.14 : magnésium solide ; courbes de prise de masse ($T = 518^\circ C$, $P_{O_2} = 198$ hPa). Influence du dioxyde de carbone.

• Interprétation de l'effet du dioxyde de carbone :

Au cours d'essais, nous avons successivement introduit puis supprimé du dioxyde de carbone du balayage gazeux, la pression d'oxygène restant constante. Ce type d'essais a été suivi par thermogravimétrie et par spectroscopie in situ.

Lors de l'introduction du dioxyde de carbone, la prise de masse est ralentie et lors de sa suppression, l'oxydation devient plus rapide mais la vitesse de la réaction n'égale pas celle observée au début d'essais sous oxygène seul (figure B.15).

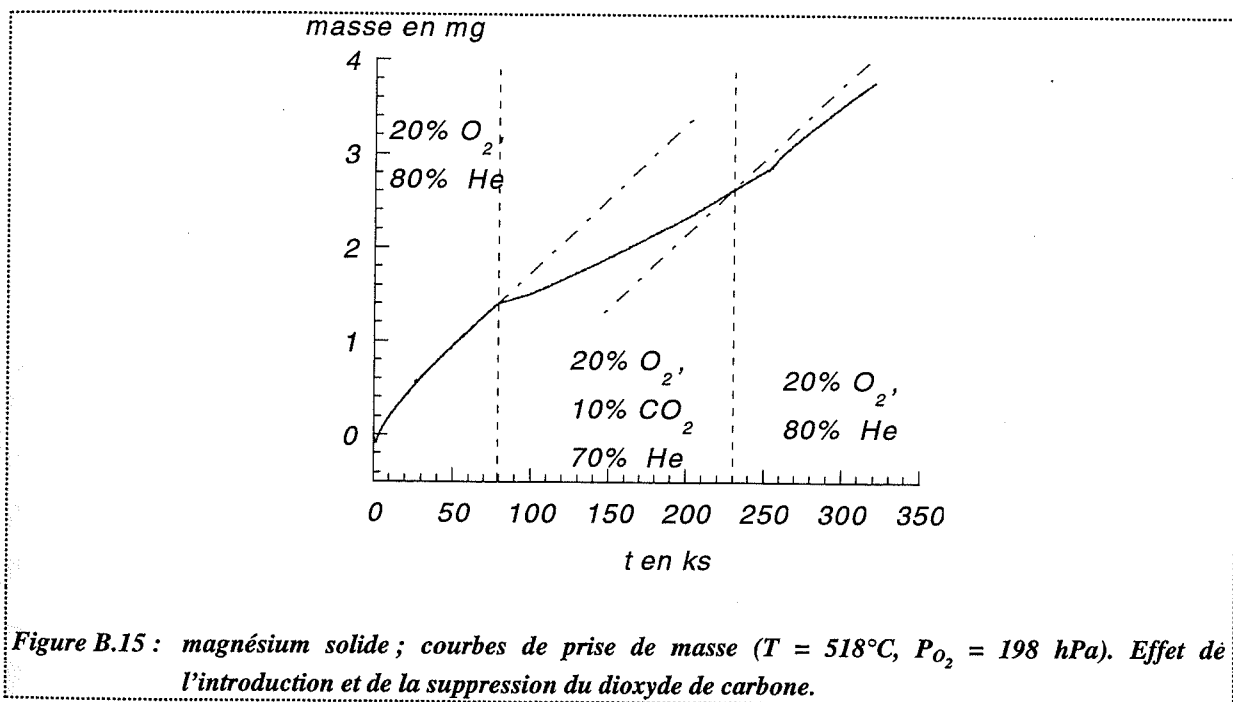
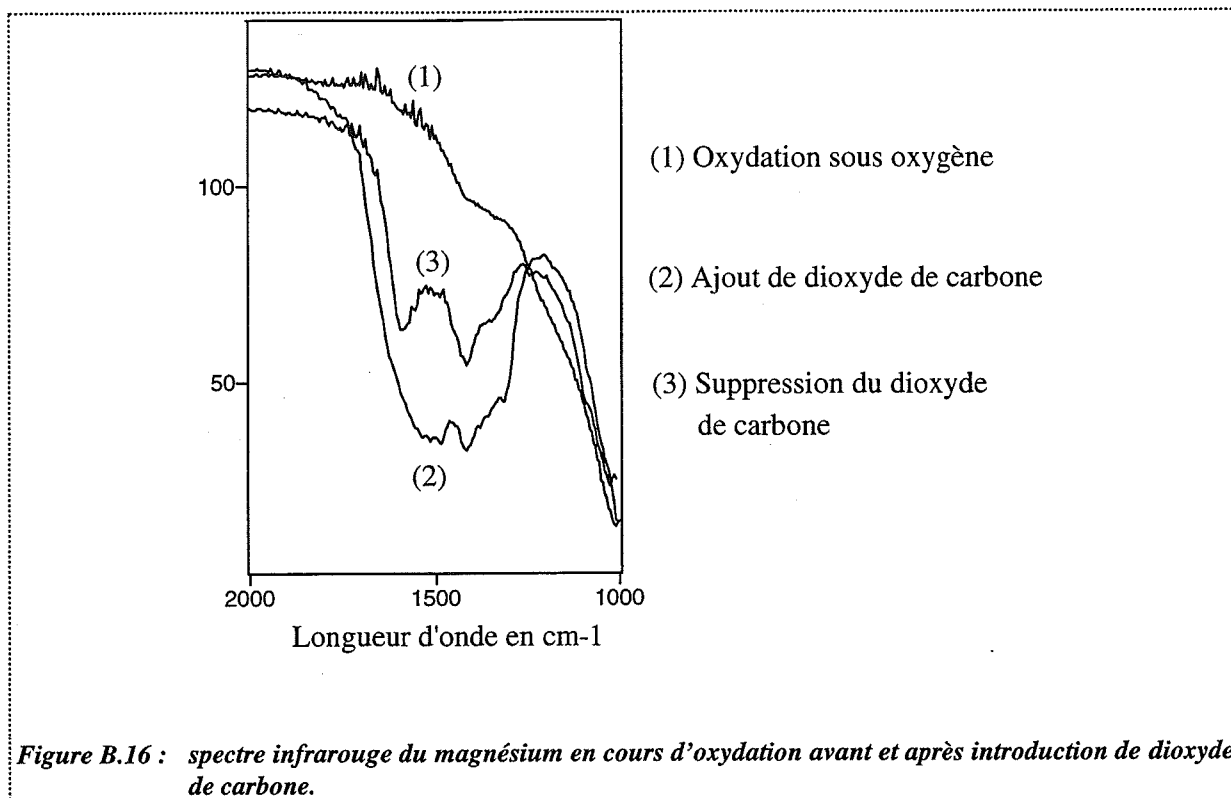


Figure B.15 : magnésium solide ; courbes de prise de masse ($T = 518^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 198 \text{ hPa}$). Effet de l'introduction et de la suppression du dioxyde de carbone.

En présence de dioxyde de carbone à 510°C , les bandes caractéristiques des carbonates deviennent plus intenses révélant ainsi l'importante adsorption de ce gaz à la surface de l'oxyde (figure B.16).

Lors de la suppression de ce gaz, la quantité de carbonate diminue progressivement sans revenir toutefois à sa valeur initiale.

Ainsi, en tenant compte des observations faites en thermogravimétrie et en infrarouge, nous pouvons constater que la vitesse d'oxydation est d'autant plus faible que la quantité de carbonates adsorbés à la surface de l'oxyde est importante.



L'ensemble des essais confirme les interprétations de l'effet du dioxyde de carbone proposées dans la littérature [9, 14] : le gaz intervient en s'adsorbant sur l'oxyde bloquant très probablement les sites mis en jeu par l'adsorption.

4.2. Alliage aluminium-5 % magnésium

La figure B.17 nous permet de comparer une courbe de prise de masse obtenue sous un mélange oxygène-dioxyde de carbone et argon, en trait plein sur la figure, et celle obtenue sous oxygène-argon pour une même pression d'oxygène. Nous pouvons constater que la présence de dioxyde de carbone limite très nettement l'oxydation.

L'échantillon obtenu après trois heures de traitement est très peu oxydé. Il est recouvert d'une couche fine gris clair. l'analyse par diffraction des rayons X de la surface des échantillons indique la présence de magnésie et d'aluminium.

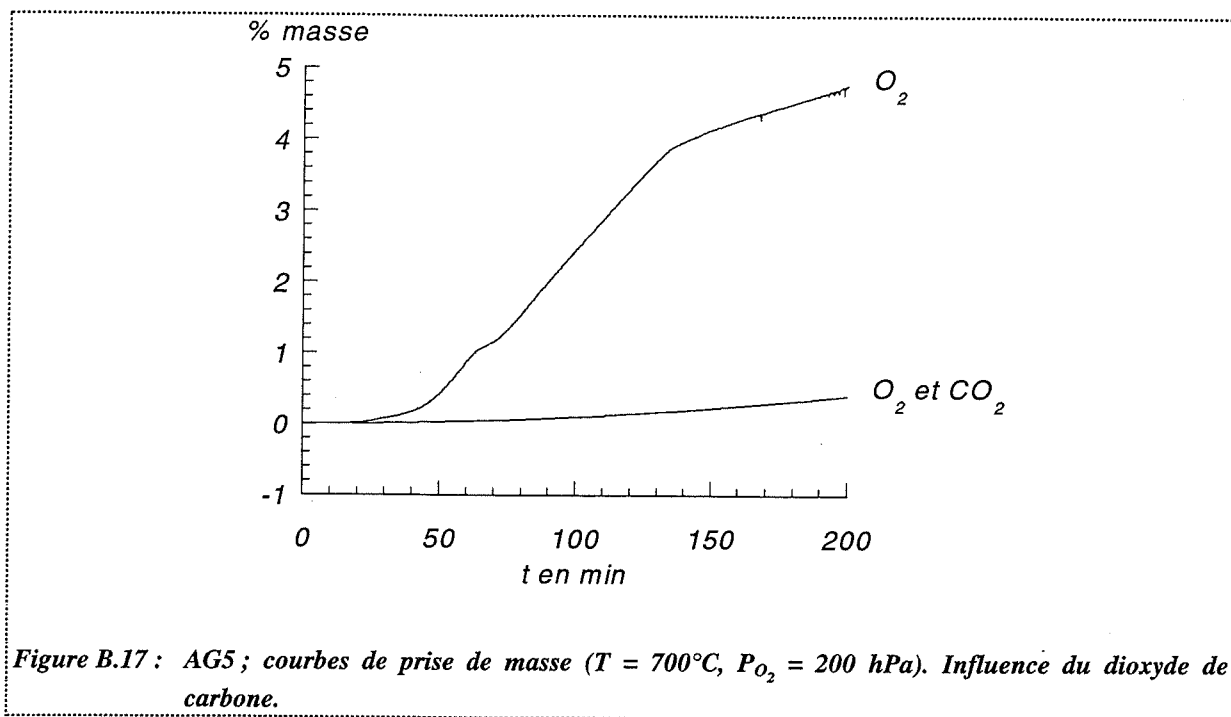


Figure B.17 : AG5 ; courbes de prise de masse ($T = 700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 200 \text{ hPa}$). Influence du dioxyde de carbone.

Nous pouvons penser que, soit cette couche est très peu épaisse (l'aluminium détecté est celui qui se trouve sous cette couche), soit la surface est composée d'un mélange d'oxyde et de métal. Il faut noter que l'analyse des produits formés n'a pas révélé la présence de carbure d'aluminium Al_4C_3 dont la formation a été signalée par [43]. Rappelons que cet auteur a montré qu'en présence de dioxyde de carbone un film d'oxyde de couleur grise se forme et qu'il est constitué essentiellement de fines particules de magnésie, du carbone et du carbure d'aluminium Al_3C_4 à l'état de traces.

Nous n'avons pas pu déterminer si le dioxyde de carbone réagit ou non avec l'alliage puisque nous ne pouvons exclure la présence de carbure d'aluminium. Par ailleurs, le fait que ce gaz ralentisse très fortement l'oxydation du magnésium seul montre que la limitation de l'oxydation n'est pas due à la formation de ce composé. Ainsi que nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le dioxyde de carbone doit intervenir par la formation d'espèces adsorbées.

Annexe C

Evaluation des variations de la vitesse lors d'une surtempérature

Lors des essais d'oxydation du magnésium solide, nous avons enregistré une surtempérature de l'échantillon qui s'accompagnait d'une augmentation de la vitesse de prise de masse.

Afin de s'assurer que ce type d'accélération pouvait être attribuable à une surtempérature, nous avons évalué grossièrement les variations de la vitesse avec la température en admettant que la vitesse varie exponentiellement avec l'inverse de la température :

$$\frac{dm}{dt}(T) = k \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

où : E_A est l'énergie d'activation apparente de la réaction

k est une grandeur ne dépendant pas de la température.

Nous pouvons alors calculer la valeur théorique de la vitesse lors d'une élévation de température ΔT :

$$\frac{dm}{dt}(T_0 + \Delta T) = k \exp\left(-\frac{E_A}{R(T_0 + \Delta T)}\right)$$

L'élévation de température étant faible par rapport à la température d'essai, la valeur de la vitesse lors d'une élévation de température ΔT peut être approximée à :

$$\frac{dm}{dt}(T_0 + \Delta T) \approx k \exp\left(-\frac{E_A}{RT_0}\right) \exp\left(\frac{E_A \Delta T}{RT_0^2}\right)$$

$$\frac{dm}{dt}(T_0 + \Delta T) \approx \frac{dm}{dt}(T_0) \exp\left(\frac{E_A \Delta T}{RT_0^2}\right) \quad (C.1)$$

Des essais réalisés sous des mêmes pressions partielles dans des conditions isothermes, mais à deux températures différentes, nous ont permis d'évaluer l'énergie d'activation apparente.

En effet, nous avons en particulier effectué deux essais sous une pression partielle d'oxygène de 100 hPa. Le premier de ces essais a été conduit à 512°C et le second à 517°C. Nous avons assimilé la réactance de chacune de ces expériences à la pente de la partie linéaire des courbes cinétiques. Nous noterons v_1 la vitesse obtenue à la température $T_1 = 512^\circ\text{C}$ et v_2 celle obtenue à $T_2 = 517^\circ\text{C}$. Nous pouvons relier les réactances à la température et l'énergie apparente d'activation par les égalités suivantes :

$$\frac{dm}{dt}(T_1) = k \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right) = v_1$$

$$\frac{dm}{dt}(T_2) = k \exp\left(-\frac{E_A}{RT_2}\right) = v_2$$

Ainsi, nous pouvons déterminer l'énergie apparente d'activation par l'équation ci-dessous :

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

Les vitesses expérimentales v_1 et v_2 ont pour valeur respectivement $0,190 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et $0,267 \cdot 10^{-7}$. La valeur de E_A calculée est ici 352,4 kJ.

Des essais similaires réalisés sous d'autres pressions (250 et 50 hPa) nous ont permis d'évaluer l'énergie apparente d'activation à 370 kJ.

La connaissance de la valeur E_A nous permet de calculer la valeur de la vitesse théorique d'une réaction lors d'une surtempérature grâce à la relation (C.1).

Annexe D

Système (Al-Mg, O₂) : étude de reproductibilité

Lors de l'étude de l'oxydation des alliages à l'état liquide sous oxygène, nous avons été, maintes fois, confrontés à des problèmes de non reproductibilité (figure D.1). Nous avons alors essayé de déterminer un protocole expérimental permettant de garantir une bonne reproductibilité. Les essais de reproductibilité ont été réalisés sous une pression partielle d'oxygène de 200 hPa avec des cylindres de 3,5 mm de hauteur.

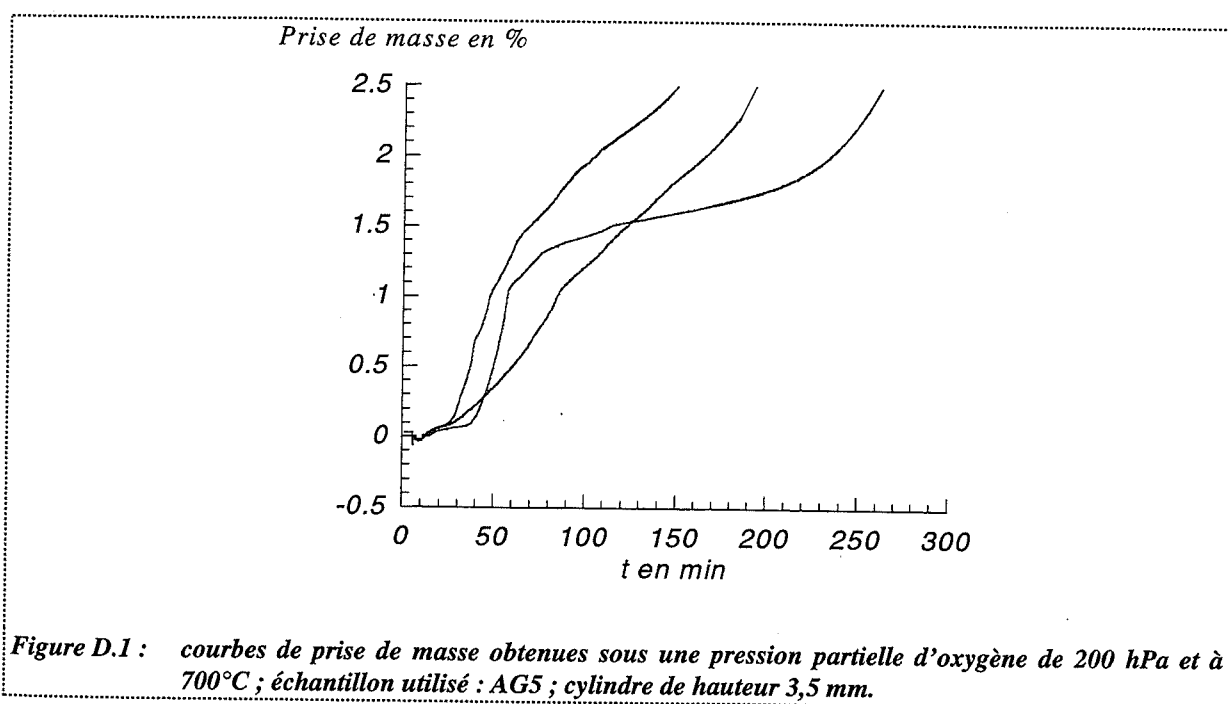


Figure D.1 : courbes de prise de masse obtenues sous une pression partielle d'oxygène de 200 hPa et à 700°C ; échantillon utilisé : AG5 ; cylindre de hauteur 3,5 mm.

Tout d'abord, les échantillons ont été polis « miroir » pour qu'ils présentent tous un état de surface identique avant essai. Cette préparation n'a pas amélioré de façon notable la reproductibilité (figure D.2).

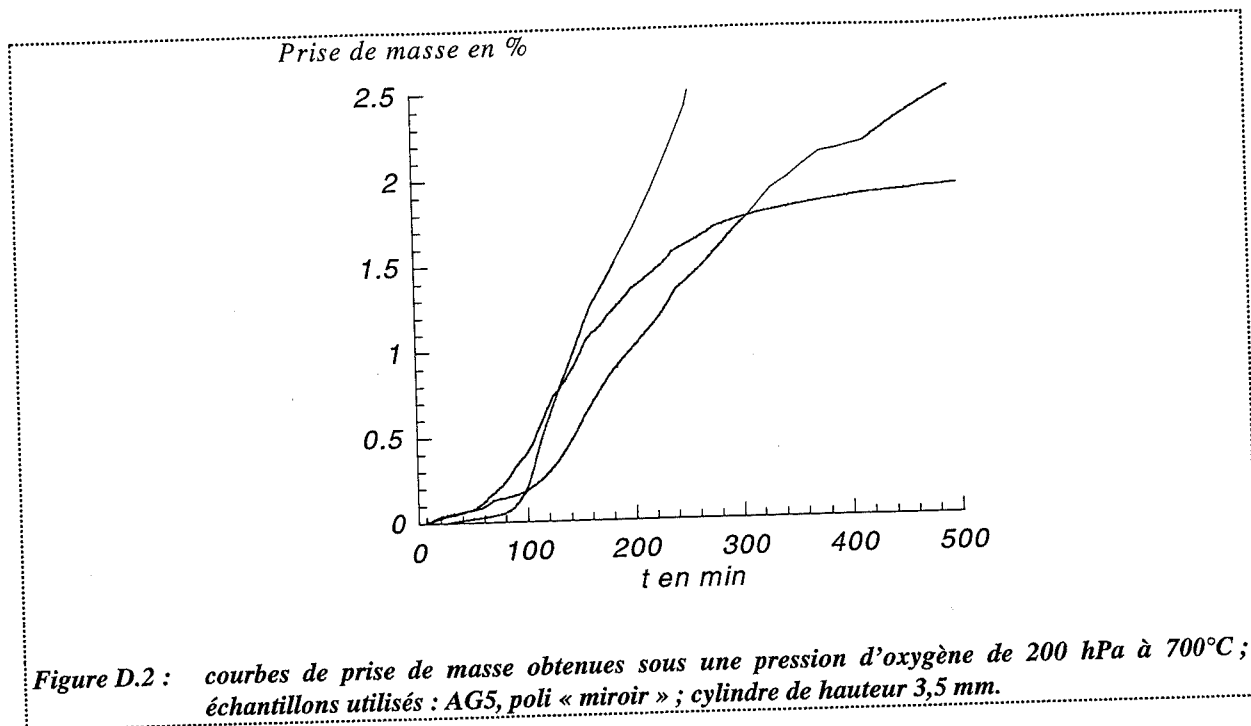


Figure D.2 : courbes de prise de masse obtenues sous une pression d'oxygène de 200 hPa à 700°C ; échantillons utilisés : AG5, poli « miroir » ; cylindre de hauteur 3,5 mm.

La non reproductibilité ne provenant pas de l'état initial des échantillons, il est apparu nécessaire de maîtriser la mise en température de l'échantillon, en particulier son oxydation avant la fusion.

Tout d'abord, afin de parvenir à la fusion avec la même quantité d'oxyde, les échantillons ont été préoxydés à l'état solide. La figure D.3, représentant deux courbes de prise de masse obtenues à 500°C, montre que l'oxydation à l'état solide n'est pas reproductible.

Nous avons alors essayé de réaliser une préoxydation à 500°C jusqu'à une prise de masse fixée ($\Delta m = 0,1 \%$) ; ce qui n'a pas conduit à de meilleurs résultats. La figure D.4, représentant des courbes de prises de masses obtenues après préoxydation à 500°C jusqu'à une prise de masse de 0,1 % révèle, en effet, que ces courbes ne sont pas du tout superposées.

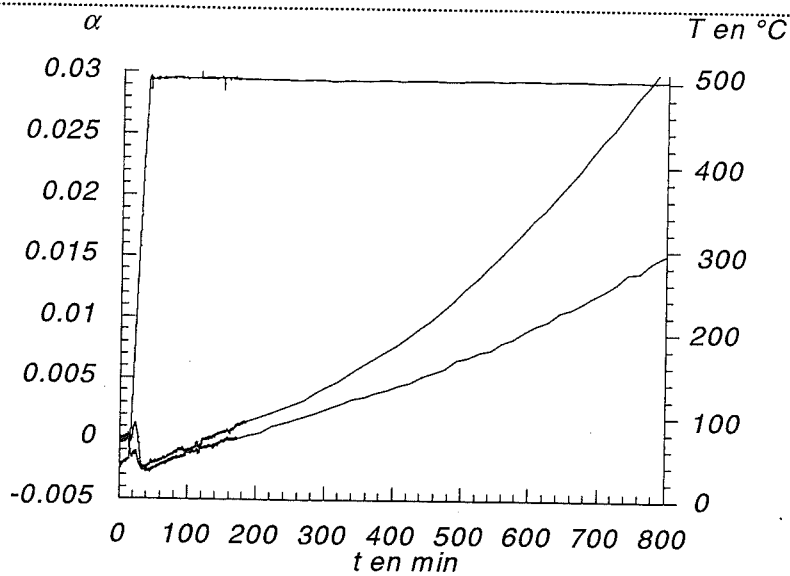


Figure D.3 : courbes de prise de masse obtenues à 500°C sous une pression partielle de 200 hPa ; échantillon utilisé : AG5 ; cylindre de hauteur 3,5 mm.

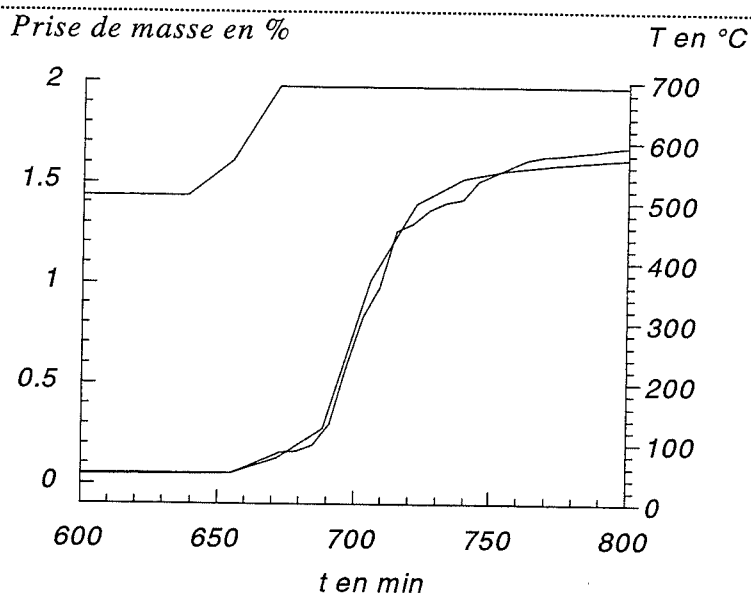
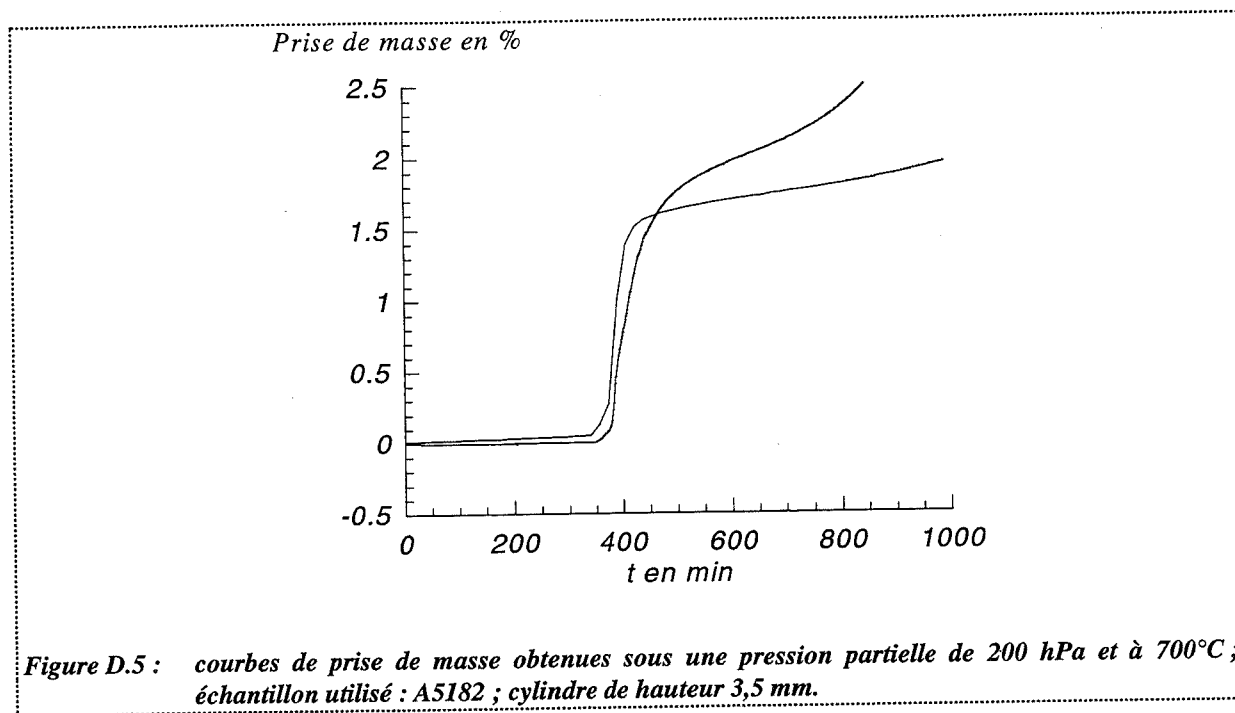


Figure D.4 : courbes de prise de masse obtenues sous une pression partielle de 200 hPa, à 700°C après préoxydation à 500°C jusqu'à une prise de masse de 0,1 % ; échantillon utilisé : AG5 ; cylindre de hauteur 3,5 mm.

Des expériences similaires ont été réalisées avec des échantillons prélevés dans une plaque industrielle (A5182) présentés dans le chapitre II, paragraphe 2.1. Les essais sont légèrement plus reproductibles comme l'indique la figure D.5.



L'utilisation de l'alliage A5182 ne conduit pas à une très bonne reproductibilité. Cependant, nous avons choisi de l'utiliser pour notre étude afin de nous affranchir des différences existant entre les lots d'échantillon et d'être sûrs d'une bonne répartition du magnésium dans l'alliage.

Enfin, au lieu de former une quantité fixe d'oxyde avant fusion, nous avons essayé au contraire de limiter au maximum l'oxydation avant fusion, ce qui est réalisable en effectuant la mise en température sous fortes pressions d'oxygène. Le protocole expérimental utilisé ainsi que les courbes de prise de masse obtenues sont présentés dans le paragraphe 2.2. du chapitre II. Ce protocole nous a permis d'améliorer sensiblement la reproductibilité sans parvenir toutefois à des courbes régulières et parfaitement superposées.

Annexe E

Oxydation du magnésium solide par la vapeur d'eau

Nous avons consacré cette partie de notre étude à l'oxydation du magnésium solide par la vapeur d'eau. La grenaille utilisée est semblable à celle décrite au chapitre II, paragraphe 1.1.

1. Allure des courbes de prise de masse

Les premiers essais ont été réalisés à 495°C dans une thermobalance symétrique de type MTB 10⁻⁸ en régime statique (cf. annexe A, paragraphe 4.1.) avec 15 mg de magnésium sous vapeur d'eau seule.

Les courbes de prise de masse obtenues au cours de ces essais débutent par une partie linéaire suivie d'une zone où la réaction est accélérée comme l'indique la figure E.1, représentant une courbe de prise de masse obtenue sous 5 hPa.

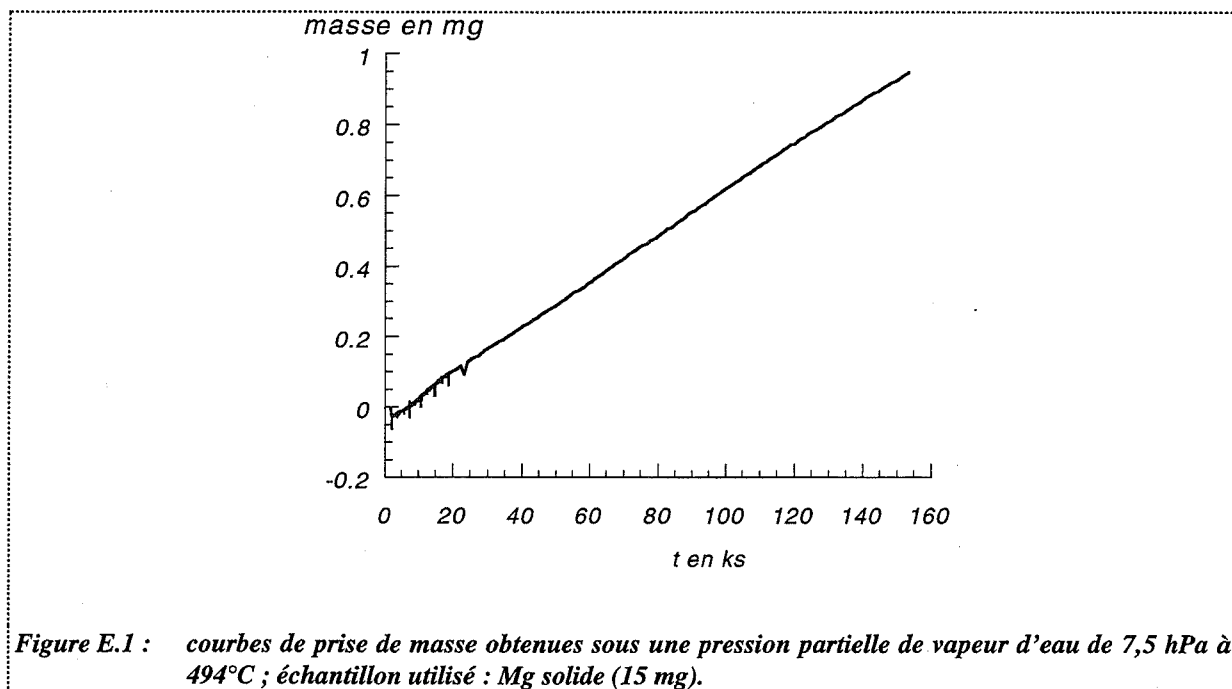
Lors d'essais d'oxydation sous balayage d'oxygène, nous avons pu observer de telles accélérations brutales de vitesse et montrer qu'elles étaient dues à une surtempérature de l'échantillon liée à l'exothermicité du système (cf. chapitre II, paragraphe 1.2.).

Les accélérations observées lors de ces essais sous vapeur d'eau sont probablement provoquées de la même façon par des surtempératures au niveau de l'échantillon.

De plus, comme dans le cas de l'oxydation par l'oxygène, sous faibles pressions, l'oxydation est extrêmement rapide et ne semble pas se dérouler dans des conditions isothermes : il est fort probable que l'oxydation ait lieu en phase gaz.

Par la suite, pour étudier l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la cinétique, la température a été abaissée à 494°C afin de limiter les phénomènes de surtempérature.

Les courbes de prise de masse obtenues dans ces conditions sont linéaires, au moins jusqu'à un degré d'avancement de 0,3 auquel les essais ont été stoppés.



2. Influence de la pression d'eau sur la cinétique

Nous avons étudié les variations de la vitesse de la partie linéaire avec la pression d'eau dans un domaine de pression variant de 5 à 50 hPa.

Comme dans le cas de l'oxydation par l'oxygène, les courbes représentatives des variations de la vitesse avec la pression d'eau présentent deux parties croissantes et une partie décroissante comme l'indique la figure E.2.

Remarque : les essais à 14, 15, 16, 17 et 18 hPa ont été doublés.

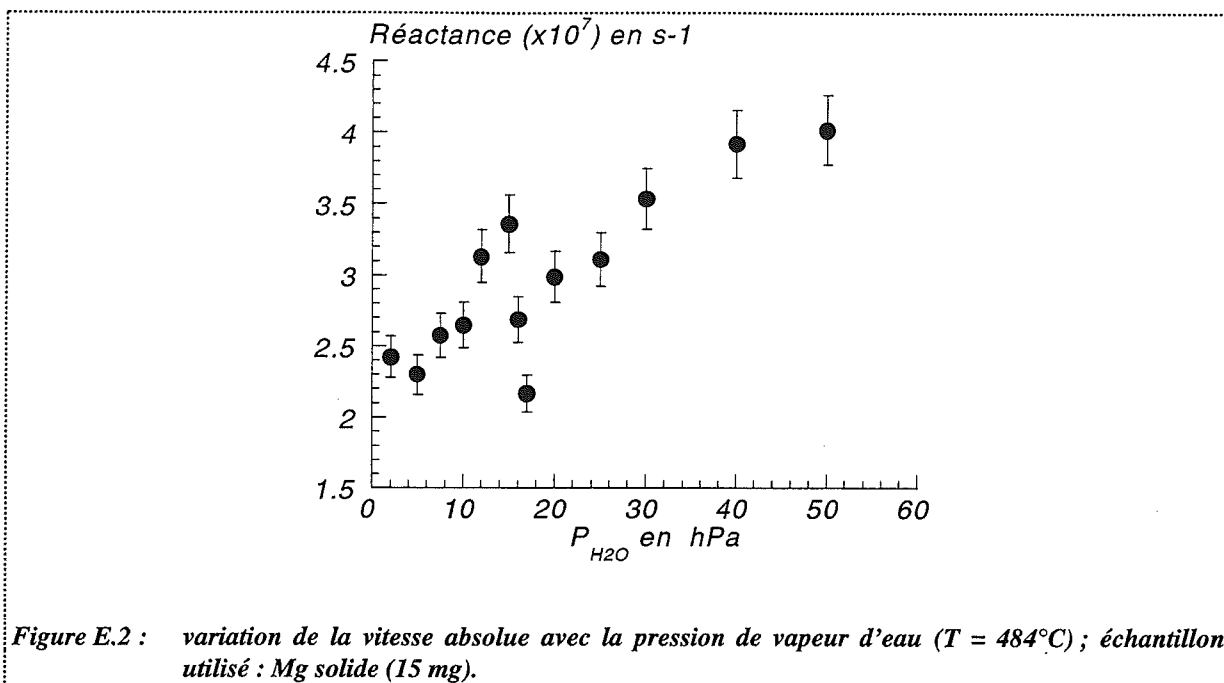


Figure E.2 : variation de la vitesse absolue avec la pression de vapeur d'eau ($T = 484^\circ\text{C}$) ; échantillon utilisé : Mg solide (15 mg).

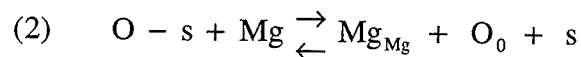
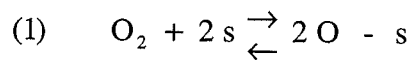
3. Conclusion

L'oxydation du magnésium par l'oxygène et la vapeur d'eau présente de nombreuses similitudes. Tout d'abord, les deux réactions conduisent à la formation de magnésie. Ensuite, les variations de la vitesse avec la pression pour les deux gaz sont semblables : la vitesse est tout d'abord croissante avec la pression, puis décroissante et augmente à nouveau quand la pression augmente pour de plus fortes pressions. Enfin, à très faibles pressions, la réaction a probablement lieu en phase gaz.

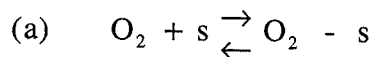
Annexe F

Calculs de l'expression de la réactivité de croissance dans les cas purs

Un mécanisme proposé pour l'oxydation du magnésium solide présenté au chapitre III, paragraphe 2.3.1., comporte deux étapes supposées élémentaires que nous rappelons :



Nous avons également tenu compte d'espèces oxygène non dissociées adsorbées sur les mêmes sites que l'espèce dissociée. Il faut donc tenir compte de l'équilibre :



La constante de vitesse de l'étape (i) sera notée k_i et la constante d'équilibre de l'étape (j) K_j .

☛ **Etape (1) limitante :**

L'étape (2) est à l'équilibre :

$$K_2 = \frac{[s]}{[\text{O} - s]} \quad (\text{F.1})$$

L'étape (a) est également à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[O_2 - s]}{\frac{P_{O_2}}{P^0} [s]} \quad (F.2)$$

où P^0 désigne la pression de référence égale à 1 atmosphère.

La conservation des sites de surface permet d'écrire :

$$[O - s] + [O_2 - s] + [s] = 1 \quad (F.3)$$

En reportant les concentrations des espèces $O - s$ et $O_2 - s$ données respectivement par les équations (F.1) et (F.2) en fonction de la concentration de sites libres, nous calculons la concentration en sites libres $[s]$ ainsi que celle de l'espèce dissociée $O - s$.

$$[s] = \frac{K_2^2}{\left(1 + K_2 + K_2 K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2}$$

$$[O - s] = \frac{K_2}{\left(1 + K_2 + K_2 K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2}$$

L'expression de la réactivité de croissance est donc égale dans ce cas à :

$$\phi = k_1 P_{O_2} [s]^2 - k_{-1} [O - s]^2 \quad (F.4)$$

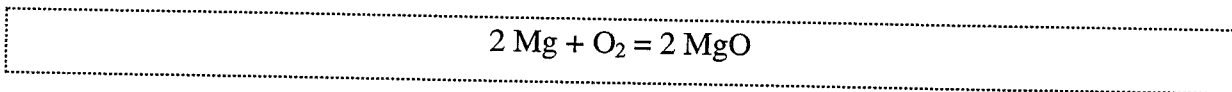
En reportant les concentrations des espèces $O - s$ et s dans l'équation (F.4) et en utilisant la relation entre la constante d'équilibre de l'étape (1), K_1 , la constante de vitesse k_1 et celle de la réaction inverse k_{-1} :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

on obtient alors :

$$\phi = k_1 \frac{K_2^2 P_{O_2}}{\left(1 + K_2 + K_A K_2 \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2} \left(1 - \frac{1}{P_{O_2} K_1 K_2^2}\right) \quad (F.5)$$

Le produit $K_1 K_2^2$ est la constante d'équilibre de la réaction globale :



Ce produit est donc égal à l'inverse de la pression d'équilibre $P_{O_2}^e$.

L'égalité (F.5) devient :

$$\phi = k_1 \frac{K_2^2 P_{O_2}}{\left(1 + K_2 + K_A K_2 \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{O_2}^e}{P_{O_2}}\right) \quad (F.6)$$

Les conditions expérimentales de nos essais sont telles, que la pression d'oxygène est très supérieure à la pression d'équilibre, ainsi :

$$\frac{P_{O_2}^2}{P_{O_2}} \ll 1$$

L'expression de ϕ devient donc :

$$\phi = k_1 \frac{K_2^2 P_{O_2}}{\left(1 + K_2 + K_A K_2 \frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^2}$$

• Etape (2) limitante :

L'étape (1) est à l'équilibre :

$$K_1 = \frac{[O-s]^2}{\frac{P_{O_2}}{P^0} [s]^2} \quad (F.7)$$

En reportant les concentration $[O-s]$ et $[O_2-s]$ données respectivement par les équations (F.7) et (F.2) en fonction de la concentration de sites libres, nous pouvons calculer les concentrations $[s]$ et $[O-s]$:

$$[s] = \frac{1}{1 + \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}}$$

$$[O-s] = \frac{\sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}}}{1 + \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}}$$

L'expression de la réactivité de croissance est égale à :

$$\phi = \frac{1}{2} (k_2 [O-s] - k_{-2} [s]) \quad (F.8)$$

En reportant les concentrations des espèces $O-s$ et s dans l'équation (F.8) et en utilisant la relation entre la constante d'équilibre de l'étape (2), K_2 , la constante de vitesse k_2 et celle de la réaction inverse k_{-2} :

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

on obtient alors :

$$\phi = \frac{1}{2} k_2 \frac{\sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}}}{1 + \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}}} \left(1 - \frac{1}{K_2 \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}}} \right)$$

$$\phi = \frac{1}{2} k_2 \frac{\sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}}}{1 + \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}}} \left(1 - \sqrt{\frac{P_{O_2}^e}{P_{O_2}}} \right)$$

Comme précédemment, nous pouvons négliger le rapport $\frac{\sqrt{P_{O_2}^e}}{\sqrt{P_{O_2}}}$ devant 1 et approximer

ϕ à :

$$\phi = \frac{1}{2} k_2 \frac{\sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0}}}{1 + \sqrt{K_1 \frac{P_{O_2}}{P^0} + K_A \frac{P_{O_2}}{P^0}}}$$

Annexe G

Listing des programmes utilisés pour la résolution de l'équation différentielle (E.37)

```
function f=eqn1k(t,y)
```

```
e=0.0005;  
r=0.0045;  
do2=4.864e-4;  
rg=8.3145;  
temp=973;  
alpha=(1+e/(2*r))*e*do2*(1/(rg*temp));  
po=80000;  
dpo=1e4;  
k=1.1e-4;  
Ka=7.9e-5;
```

```
f=sqrt(abs(dpo^2+2*k/(alpha*6*Ka^2)*((1+3*Ka*po)/(1+Ka*po)^3-  
(1+3*Ka*y)/(1+Ka*y)^3)));
```

```
Execute.m
```

```
%Invoke the ode23 function  
clear all  
  
t0=0;  
tfinal=0.015;  
y0=80000;  
  
[t,y]=ode23('eqn1k',t0,tfinal,y0);  
t1=t*1000000;  
plot(t,y,'r+')  
disp([t*1000,y/100])  
disp(t*1000)  
disp(y/100)  
xlabel('Longueur del''echantillon')  
ylabel('Pression')
```


Références bibliographiques

- [1] I. Barin
Thermochemical data of pure substances, Verlagsgesellschaft (1989)

- [2] Handbook of Chemistry and Physics, 68th Edition 1987-1988, CRC Press

- [3] O. Kubaschewski, E. Evans
Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, Londres, 330 (1958)

- [4] S.P. Mitoff
J. of Chemical Physics, 36, 1383 (1962)

- [5] H. Schmalzried
J. of Chemical Physics, 33, 940 (1960)

- [6] C.M. Osburn, R.W. Vest,
J. of the American Society, 54, 428 (1971)

- [7] D.R. Sempolinski, W.D. Kingery
J. of the American Society, 63, 664 (1980)

- [8] S.J. Gregg, W.B. Jepson
J. Inst. of Metals, 87, 187 (1958)

- [9] T.E. Leontis, F.N. Rhines
Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 166, 265 (1946)

- [10] I.G. Murgusleco, D. Cismaru
Stud. Cer. Chim. Bucarest, 6, 489 (1958)
- [11] R.S. Mikhail, V.S. Gouda
J. Appl. Chem., september, 10 (1960)
- [12] M. Caillet
Thèse « Recherches sur la cinétique d'oxydation des poudres métalliques », Grenoble (1963)
- [13] P. Sarrazin, J. Besson
Métallurgie, VI, 11 (1966)
- [14] E.T. Turkdogan, P. Grieveson, L.S. Darken
J. Phys. Chem., 67, 1647 (1963)
- [15] R. Darras
Thèse CEA « Les réactions du magnésium et de ses alliages avec les gaz humides aux températures élevées », Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (1963)
- [16] H.S. Svec, D.S. Gibbs
J. Electrochem. Soc., 104, 434 (1957)
- [17] Zhurkoff
Ann. Inst. Phys. Chem., 3, 14 (1926)
- [18] Newmann, Kröger, Haebler
Z. Anorganiq Allgem. Chem., 207, 133 (1932)
- [19] H.N. Terem
Comptes Rendus Académie des Sciences Françaises, 226, 265 (1948)

- [20] M.L. Boussion, R. Darras, R. Caillat
Revue Métallurgique, 3, 185 (1956)
- [21] B. Dupré, R. Streiff
J. of Nuclear Mat., 56, 195 (1975)
- [22] R. Darras, R. Caillat
Revue Métallurgique, 6, 56 (1956)
- [23] M.M. Tsyplakova, K.I. Strelets
J. of Applied Chem. of the USSR, 42, 2498 (1969)
- [24] B.L. Tiwari
Metall. Trans. A, 18A, 1645 (1987)
- [25] Z. Moser, W. Zakulski, K. Rzyman, W. Gasiór, Z. Panek, I. Katayama, T. Matsuda,
Y. Fukuda, T. Iida, Z. Zajaczkowski, J. Botor
J. of Phase Equilibria, 19, 121 (1998)
- [26] J.M. Juneka
Scr. Metall., 20, 177 (1986)
- [27] W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc., 105, 67 (1958)
- [28] R.A. Hine, R.D. Giminski
J. Inst. Met., 89, 417 (1961)
- [29] S.T. Lee, D.V. Schaefer, F.E. Lockwood
Aluminium, 61, 504 (1985)
- [30] C.N. Colhran, W.C. Sleepy
J. Electrochem. Soc., 108, 203 (1961)

- [31] H. Venugolapan et K. Tankala, T. Debroy
Mat. Sci. and Engineering, A210, 64 (1996)
- [32] L. Yang, D. Zhu, C. Xu, J. Zhang
Metall. and Mat. Trans. A, 27A, 2094 (1996)
- [33] K.C. Vlach, O. Salas, H. Ni, V. Jayaram, C.G. Levi, R. Mehrabian
J. Mat. Res., 6, 1982 (1991)
- [34] T. Debroy, A. Bandopadhyay, R. Roy
J. Am. Ceram. Soc., 77, 1296 (1994)
- [35] I.M. Ritchie, J.V. Sanders, P.L. Weickhard
Oxidation of Metals, 3, 91 (1971)
- [36] S.A. Impey, D.J. Stephenson, J.R. Nicholls
Mat. Sci. Technology, 4, 1126 (1988)
- [37] C.N. Cochran, D.L. Beltikuz
Metal. Trans. B, 8B, 323 (1977)
- [38] I. Haginoya
J. of the Japan Institut of Light Metal, 11, 7333 (1981)
- [39] L. Rault
Thèse « Etude de la cinétique des alliages aluminium-magnésium liquides sous air humide », Grenoble (1995)
- [40] S.A. Impey, D.J. Stephenson, J.R. Nicholls
Cambridge, UK, 1990, Publ., The Inst. Metals of London, 238 (1991)

- [41] C.N. Cochran, D.L. Beltikuz, D.L. Kinosz
Light Metals 2, 323 (1977)
- [42] P.T. Stroup
US Patent 2, 008, 23, 731 (1935)
- [43] I. Haginoya
J. of the Japan Institue of Light Metal, 31, 769 (1981)
- [44] Y. Kuroda, E. Yasugi, H. Aoi, K. Miura, T. Morimots
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84, 2421 (1988)
- [45] G. Busca, V. Lorenzelli
Mat. Chem. 7, 89 (1982)
- [46] M. Che, A.J. Tench
Advances in Catalysis, Academic Presse, 8, 11 (1983)
- [47] J.L. Gland, B.A. Sexton, G.B. Fisher
Surf. Sci., 95, 587 (1980)
- [48] A. Zecchina, S. Colluchia, L. Ceruti, E. Borrellon
J. Phys. Chem., 75, 2788 (1971)
- [49] D.W.L. Griffiths, H.E. Hallam, W.J. Thomas
J. Catal., 17, 18 (1980)
- [50] F. Al-Mashta, N. Sheppard, V. Lorenzelli, G. Busca
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 78, 979 (1982)
- [51] C. Naccache, H. Che
Catalysis, Hightawer editor, Volume 2, 1389 (1973)

- [52] J.C. Lavalley
Communication personnelle
- [53] H. Dunski, M. Sugier
Phys. Stat. Sol., 113, K49 (1989)
- [54] B. Delmon
Introduction à la cinétique hétérogène, Publication de l'Institut Français du Pétrole,
Edition Technip (1969)
- [55] J.P. Viricelle
Thèse « Etude de la transformation thermique de l'hydroxyde de cérium III (CeOHCO_3)
en dioxyde de cérium IV », Saint-Etienne (1994)
- [56] V. Bouineau
Thèse « Expérimentation et modélisation de décomposition isotherme et isobare des
solides. Application au sulfate de lithium monohydraté et au carbonate de calcium »,
Saint-Etienne (1998)
- [57] C. Brun
Thèse « Modélisation de la cinétique de réduction d'oxydes d'uranium par l'hydrogène.
Réactivités de germination et de croissance », Saint-Etienne (1997)

Nom : Karine SURLA

Titre : OXYDATION D'UN ALLIAGE ALUMINIUM-MAGNESIUM A L'ETAT LIQUIDE. METHODOLOGIE DE DETERMINATION DES MECANISMES A PARTIR D'ESSAIS NON NECESSAIREMENT REPRODUCTIBLES.

Spécialité : Génie des procédés

Mots clés : alliages aluminium magnésium,
oxyde de magnésium MgO,
aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$,
oxydation,
non reproductibilité,
fonction d'espace,
cinétique,
mécanismes réactionnels de croissance,
méthode des décrochements

Résumé :

L'objet de ce travail était l'étude de l'oxydation d'un alliage Aluminium-5% Magnésium à l'état liquide sous oxygène, par analyse thermogravimétrique, en s'appuyant sur celle du magnésium à l'état solide. Dans la plupart des cas, la vitesse absolue d'une réaction est proportionnelle au produit de la réactivité de croissance et de la fonction d'espace caractérisant les dimensions des zones réactionnelles mises en jeu dans le mécanisme de croissance. Nous avons vérifié que c'est le cas de la réaction étudiée ici c'est-à-dire la formation de l'oxyde de magnésium.

Les mécanismes de formation de la magnésie dépendent de la pression partielle d'oxygène fixée dans l'enceinte réactionnelle, l'allure des courbes cinétiques ainsi que les morphologies des oxydes formés étant très différentes selon la pression d'oxygène.

Sous de faibles pressions partielles, la réaction a lieu en phase gaz après évaporation du magnésium. Dans le cas de l'alliage, un mécanisme de formation de l'oxyde en phase gaz a été proposé. Ce modèle permet de rendre compte de l'influence de la pression partielle sur la vitesse de formation par unité de surface d'évaporation de la magnésie.

Dans le domaine de fortes pressions d'oxygène et pour le magnésium solide, une modélisation physico-chimique décrivant les mécanismes de croissance de la magnésie et prévoyant l'évolution au cours du temps de la fonction d'espace a été proposée et validée par confrontation aux résultats expérimentaux.

Dans le cas de l'alliage, les courbes cinétiques obtenues dans des conditions isothermes et isobares se sont révélées non reproductibles. Une méthodologie d'étude, basée sur l'utilisation de la méthode des décrochements, a rendu possible la modélisation de la croissance de l'oxyde. En effet, cette méthode a permis de déterminer l'origine de la non reproductibilité des courbes cinétiques, à savoir l'évolution aléatoire de la fonction d'espace, et d'obtenir les variations de la réactivité de croissance avec la pression d'oxygène. En nous appuyant sur la modélisation proposée pour le magnésium, nous avons proposé un modèle physico-chimique décrivant les mécanismes de croissance de l'oxyde et rendant compte de l'influence de la pression d'oxygène.