



**HAL**  
open science

# Étude des mécanismes réactionnels mis en jeu à la surface des poudres d'alliages d'aluminium au cours du dégazage

Véronique Chiavazza

► **To cite this version:**

Véronique Chiavazza. Étude des mécanismes réactionnels mis en jeu à la surface des poudres d'alliages d'aluminium au cours du dégazage. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1987. Français. NNT: . tel-00845283

**HAL Id: tel-00845283**

**<https://theses.hal.science/tel-00845283v1>**

Submitted on 16 Jul 2013

**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

Véronique CHIAVAZZA

pour obtenir le titre

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

## ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS MIS EN JEU A LA SURFACE DES POUDRES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM AU COURS DU DEGAZAGE

soutenue à SAINT-ETIENNE le 18 décembre 1987

*composition du jury :*

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	G. CHAMPIER A. GALERIE	Rapporteurs
Messieurs	L. ACKERMANN Y. BIENVENU R. LALAUZE C. PIOLAT	Examineurs



# THESE

présentée par

**Véronique CHIAVAZZA**

pour obtenir le titre

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

**(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)**

## **ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS MIS EN JEU A LA SURFACE DES POUDRES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM AU COURS DU DEGAZAGE**

soutenu à SAINT-ETIENNE le 18 décembre 1987

*composition du jury :*

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	G. CHAMPIER A. GALERIE	Rapporteurs
Messieurs	L. ACKERMANN Y. BIENVENU R. LALAUZE C. PIJOLAT	Examineurs



# ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe	SAINTE RAYMOND
Directeur des Etudes	:	M. Jean	CHEVALIER
Directeur des Recherches	:	M. François	MUDRY
Secrétaire Général	:	M. J. Claude	PLATEK

---

## PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	COINDE	Alexandre	Economie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Métallurgie
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PERRIN	Michel	Géologie
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Mécanique-Résistance des Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Chimie
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

## PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM.	LADET	Pierre	Automatique
	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

## DIRECTEUR DE RECHERCHE

M.	LESBATS	Pierre	Métallurgie
----	---------	--------	-------------

## MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BISCONDI	Michel	Métallurgie
	COURNIL	Michel	Chimie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	DRIVER	Julian	Matériaux
Mle	FOURDEUX	Angeline	Matériaux
MM.	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Chimie
	KOBYLANSKI	André	Métallurgie
	LALAUZE	René	Chimie
	LANCELOT	Francis	Génie Electrochimique-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Franck	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux
	THOMAS	Gérard	Chimie
	TRAN MINH	Cahn	Génie Electrochimique-Biotechnologie

## PERSONNALITE HABILITEE A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE.

M.	MAGNIN	Thierry	Matériaux
----	--------	---------	-----------

## PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT-ETIENNE

M.	VERGNAUD	Jean-Marie	Chimie des Matériaux
----	----------	------------	----------------------

1. 1000  
2. 1000  
3. 1000  
4. 1000

1. 1000  
2. 1000  
3. 1000  
4. 1000

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Georges **LESPINARD**

Année 1987

Vice-Présidents : René **CARRE**  
Jean-Marie **PIERRARD**

Professeurs des Universités

BARIBAUD	Michel	ENSERG	JAUSSAUD	Pierre	ENSIEG
BARRAUD	Alain	ENSIEG	JOUBERT	Jean-Claude	ENSPG
BAUDELET	Bernard	ENSPG	JOURDAIN	Geneviève	ENSIEG
BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSEEG	LACOURME	Jean-Louis	ENSIEG
BESSON	Jean	ENSEEG	LESIEUR	Marcel	ENSHMG
BLIMAN	Samuel	ENSERG	LESPINARD	Georges	ENSHMG
BLOCH	Daniel	ENSPG	LONGEQUEUE	Jean-Pierre	ENSPG
BOIS	Philippe	ENSHMG	LOUCHET	François	ENSEEG
BONNETAIN	Lucien	ENSEEG	MASSE	Philippe	ENSIEG
BOUVARD	Maurice	ENSHMG	MASSELOT	Christian	ENSIEG
BRISSONNEAU	Pierre	ENSIEG	MAZARE	Guy	ENSIMAG
BRUNET	Yves	IUFA	MOREAU	René	ENSHMG
BUYLE-BODIN	Maurice	ENSERG	MORET	Roger	ENSIEG
CAILLERIE	Denis	ENSHMG	MOSSIERE	Jacques	ENSIMAG
CAVAIGNAC	Jean-François	ENSPG	OBLED	Charles	ENSHMG
CHARTIER	Germain	ENSPG	OZIL	Patrick	ENSEEG
CHENEVIER	Pierre	ENSERG	PARIAUD	Jean-Charles	ENSEEG
CHERADAME	Hervé	UFR PGP	PAUTHENET	René	ENSIEG
CHERUY	Arlette	ENSIEG	PERRET	René	ENSIEG
CHIAVERINA	Jean	UFR PGP	PERRET	Robert	ENSIEG
CHOVET	Alain	ENSERG	PIAU	Jean-Michel	ENSHMG
COHEN	Joseph	ENSERG	POUPOT	Christian	ENSERG
COUMES	André	ENSERG	RAMEAU	Jean-Jacques	ENSEEG
DARVE	Félix	ENSHMG	RENAUD	Maurice	UFR PGP
DELLA-DORA	Jean-François	ENSIMAG	ROBERT	André	UFR PGP
DEPORTES	Jacques	ENSPG	ROBERT	François	ENSIMAG
DOLMAZON	Jean-Marc	ENSERG	SABONNADIERE	Jean-Claude	ENSIEG
DURAND	Francis	ENSEEG	SAUCIER	Gabrielle	ENSIMAG
DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SCHLENKER	Claire	ENSPG
FONLUPT	Jean	ENSIMAG	SCHLENKER	Michel	ENSPG
FOULARD	Claude	ENSIEG	SERMET	Pierre	ENSERG
GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques	UFR PGP
GAUBERT	Claude	ENSPG	SIRIEYS	Pierre	ENSHMG
GENTIL	Pierre	ENSERG	SOHM	Jean-Claude	ENSEEG
GREVEN	Hélène	IUFA	SOLER	Jean-Louis	ENSIMAG
GUERIN	Bernard	ENSERG	SOUQUET	Jean-Louis	ENSEEG
GUYOT	Pierre	ENSEEG	TROMPETTE	Philippe	ENSHMG
IVANES	Marcel	ENSIEG	VEILLON	Gérard	ENSIMAG
			ZADWORNY	François	ENSERG

Professeur Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET Louis

Personnes ayant obtenu le diplôme

d'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

BECKER	Monique	DANES	Florin	GHIBAUDO	Gérard
BINDER	Zdenek	DEROO	Daniel	HAMAR	Sylvaine
CHASSERY	Jean-Marc	DIARD	Jean-Paul	LADET	Pierre
COEY	John	DION	Jean-Michel	LATOMBE	Claudine
COLINET	Catherine	DUGARD	Luc	LE GORREC	Bernard
COMMAULT	Christian	DURAND	Robert	MADAR	Roland
CORNUEJOLS	Gérard	GALERIE	Alain	MULLER	Jean
DALARD	Francis	GAUTHIER	Jean-Paul	NGUYEN TRONG	Bernadette
		GENTIL	Sylviane	TCHUENTE	Maurice
		PLA	Fernand	VINCENT	Henri

Chercheurs du C.N.R.S

Directeurs de recherche 1ère Classe

CAILLET	Marcel	JORRAND	Philippe
CARRE	René	LANDAU	Ioan
FRUCHART	Robert	MARTIN	

Directeurs de recherche 2ème Classe

ALEMANY	Antoine	EUSTATHOPOULOS	Nicolas
ALLIBERT	Colette	JOUD	Jean-Charles
ALLIBERT	Michel	KAMARINOS	Georges
ANSARA	Ibrahim	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
BINDER	Gilbert	LEJEUNE	Gérard
BONNET	Roland	MERMET	Jean
BORNARD	Guy	MUNIER	Jacques
CALMET	Jacques	SENATEUR	Jean-Pierre
DAVID	Rene	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEDOSIU	
ESCUДИER	Pierre	WACK	Bernard

Personnalités agréées à titre permanent à diriger  
des travaux de recherche (décision du conseil scientifique)

E.N.S.E.E.G

BERNARD	Claude	MALMEJAC	Yves
CHATILLON	Catherine	MARTIN GARIN	Regina
CHATILLON	Christian	SAINFORT	Paul
COULON	Michel	SARRAZIN	Pierre
DIARD	Jean-Paul	SIMON	Jean-Paul
FOSTER	Panayotis	TOUZAIN	Philippe
HAMMOU	Abdelkader	URBAIN	Georges

E.N.S.E.R.G

BOREL	Joseph	DOLMAZON	Jean-Marc
CHOVET	Alain	HERAULT	Jeanny

E.N.S.I.E.G

DESCHIZEAUX	Pierre	PERARD	Jacques
CLANGEAUD	François	REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G

BOIS	Daniel	ROWE	Alain
DARVE	Félix	VAUCLIN	Michel
MICHEL	Jean-Marie		

E.N.S.I.M.A.G

BERT	Didier	DELLA DORA	Jean
COURTIN	Jacques	FONLUPT	Jean
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph

E.F.P.-G

CHARUEL	Robert		
---------	--------	--	--

C.E.N.G

CADET  
COEURE  
DELHAYE  
DUPUY  
JOUVE  
NICOLAU

Jean  
Philippe  
Jean-Marc  
Michel  
Hubert  
Yvan

NIFENECKER  
PERROUD  
PEUZIN  
TAIEB  
VINCENDON

Hervé  
Paul  
Jean-Claude  
Maurice  
Marc

Laboratoires extérieurs

C.N.E.T

DEMOULIN  
DEVINE  
GERBER

Eric  
Roland

MERCKEL  
PAULEAU

Gérard  
Yves

\*\*\*\*\*



## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au département de Chimie Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Je remercie son directeur, Monsieur le Professeur M. Soustelle de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur R. Lalauze, maître de recherche, sous la direction duquel j'ai pu mener à bien cette étude. J'ai beaucoup apprécié les précieux conseils et la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur G. Champier de l'Ecole des Mines de Nancy et Monsieur A. Galerie de l'Institut National Polytechnique de Grenoble pour avoir accepté d'examiner ce mémoire en tant que rapporteurs et membres du jury.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur Y. Bienvenu de l'Ecole des Mines de Paris et à Monsieur C. Pijolat de leur participation au jury.*

*Cette étude a été réalisée avec le concours de la Société Aluminium Péchiney et je remercie vivement Monsieur L. Ackermann, ingénieur au Centre de Recherche de Voreppe de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de sa participation au jury.*

*Je tiens également à remercier Madame M. Pijolat pour sa contribution et ses conseils en spectroscopie E.S.C.A.*

*Tous mes remerciements s'adressent à Madame A. Blanc qui a assuré la dactylographie de cette thèse.*

*Que tous mes collègues de laboratoire auprès desquels j'ai trouvé une aide spontanée soient assurés de ma sincère amitié.*

*Enfin, je souhaite que toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de cette thèse trouvent ici le témoignage de ma gratitude ; Mme Vernay, Mme Sayet du service de documentation, Mr Douet de l'atelier, Mme Gibert du laboratoire de chimie analytique, ainsi que les techniciens du département Mrs Marchand et Bonnefoy.*



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE I.</b>	
<b>GENERALITES SUR LA METALLURGIE DES POUDRES</b>	3
1. - Les poudres d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique	3
2. - Intérêt du processus de dégazage	6
3. - Problèmes posés par le dégazage d'alliages basés sur le système Al-Zn-Mg	8
<b>CHAPITRE II.</b>	
<b>INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE ENVIRONNANTE SUR LES CONDITIONS DE STABILITE DE L'ALLIAGE</b>	15
Introduction	15
1. - Etude calorimétrique	16
1.1. Appareillage	16
1.2. Principe	16
1.3. Mode opératoire	17
1.4. Résultats	17
2. - Etude thermogravimétrique	18
2.1. Appareillage	18
2.2. Résultats et discussion	18
2.2.1. Influence de la pression gazeuse	22
2.2.2. Influence de la nature de l'atmosphère gazeuse environnante	22
2.2.3. Influence des éléments alliés	30
2.3. Conclusion	34
<b>CHAPITRE III.</b>	
<b>DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE DEGAZAGE</b>	37

Introduction	37
1. - Thermodésorption	37
1.1. Généralités	37
1.2. Dispositif de thermodésorption	39
1.3. Le spectromètre de masse	39
1.4. Saisie et exploitation des spectres	42
2. - Résultats cinétiques	45
2.1. Thermogravimétrie isotherme	45
2.2. Thermodésorption isotherme	51
3. - Modèle cinétique	64
4. - Exploitation des résultats expérimentaux	71
4.1. Validité du modèle et détermination des constantes de temps	71
4.2. Evaluation de l'énergie d'activation de désorption de l'eau	79
5. - Conclusion	82
<b>CHAPITRE IV.</b>	
<b>EVOLUTION DES ELEMENTS ALLIES A HAUTE TEMPERATURE</b>	83
<i>1ère PARTIE : ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE</i>	83
1. - Cinétiques de sublimation	83
2. - Cinétiques d'oxydation	88
2.1. Influence des conditions expérimentales	88
2.2. Rôle des éléments alliés	93
<i>2ème PARTIE : CARACTERISATION DES POUDRES PAR SPECTROSCOPIE ESCA</i>	96
1. - Introduction	96
2. - Généralités sur la spectroscopie ESCA	96
2.1. Principe	96
2.2. Appareillage	98
2.3. Informations obtenues	98

3. - Procédure expérimentale	99
4. - Résultats et discussion	100
5. - Conclusion	108
<i>3ème PARTIE : CARACTERISTIQUES DE LA COUCHE DE MAGNESIE</i>	109
<i>4ème PARTIE : MODELISATION DE L'OXYDATION</i>	115
1. - Rappels bibliographiques	115
2. - Modèle cinétique	117
<b>CHAPITRE V.</b>	
<b>ETUDE DU DEGAZAGE D'UNE POUDRE ALUMINIUM-FER</b>	129
1. - Identification et origine des espèces adsorbées	129
2. - Influence des conditions expérimentales sur l'efficacité du dégazage	134
3. - Etude cinétique	138
<b>CONCLUSION</b>	145
<b>ANNEXE</b>	151
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	153



## INTRODUCTION

L'année 1986 a été celle du centième anniversaire de la naissance industrielle de l'aluminium. Aujourd'hui, face au développement considérable des nouveaux matériaux, céramiques et composites, il est légitime de s'interroger quant à l'avenir de ce métal en tant que matériau de pointe.

Il apparaît alors que parmi ses nombreuses qualités, ce sont essentiellement sa faible densité et son excellente résistance à la corrosion qui vont conditionner encore plus que dans le passé, son développement.

L'industrie des transports, aériens en particulier reste un débouché privilégié pour les alliages d'aluminium. Toutefois, dans ce domaine, les exigences des matériaux de demain en matière de qualité, de poids et coût sont telles qu'elles nécessitent l'amélioration constante des performances métallurgiques des alliages existants et la mise au point de nouvelles compositions.

Dans de nombreux cas, cette amélioration passe nécessairement par l'utilisation des techniques de solidification rapide, lesquelles impliquent l'élaboration des alliages sous forme pulvérulente.

Ces matériaux divisés sont très réactifs vis à vis de l'atmosphère gazeuse environnante, et la nature de leurs états de surface conditionne le plus souvent la qualité des produits finis obtenus après mise en forme. On peut ainsi observer des porosités incompatibles avec de hautes performances métallurgiques. Ces phénomènes de cloquage sont liés à la présence d'une couche d'oxyde hydraté à la surface des grains de poudre.

Pour pallier à cet inconvénient, un traitement préalable de dégazage à chaud est effectué avant consolidation.

L'optimisation d'un tel traitement au niveau de la température et de la pression ambiante de travail, au niveau de la durée, requiert une bonne compréhension des phénomènes physico-chimiques susceptibles de se produire et par suite une meilleure connaissance des produits formés à la surface du matériau.

Sur la base d'une collaboration avec le centre de recherche d'Aluminium Pechiney à Voreppe, nous nous sommes proposés de réaliser ce travail à propos d'un alliage Al-Zn-Mg de la série X7091.

La difficulté d'une telle étude est essentiellement liée aux moyens d'investigation qu'il faut mettre en oeuvre pour analyser des couches d'oxydes de très faible épaisseur, de l'ordre de quelques nanomètres, et ayant généralement un caractère amorphe.

C'est pourquoi, nous avons, dans un premier temps, utilisé des techniques d'analyse thermique qui autorisent le suivi en continu de l'évolution de nos échantillons en fonction du traitement thermique et/ou gazeux.

La thermogravimétrie et la thermodésorption se sont ainsi avérées être des méthodes particulièrement adaptées à notre étude en ce qui concerne la détermination des conditions de stabilité des éléments alliés et celle des conditions optimales de dégazage.

Pour la caractérisation des oxydes présents à la surface du matériau nous avons réalisé des analyses par spectroscopie E.S.C.A.

L'ensemble des informations recueillies nous a enfin permis de modéliser les mécanismes réactionnels mis en jeu à la surface des grains de poudres d'alliages d'aluminium au cours du dégazage.

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LA METALLURGIE DES POUDRES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM**

-----



## CHAPITRE I

### GENERALITES SUR LA METALLURGIE DES POUDRES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM

La fabrication de petites pièces mécaniques pour l'industrie automobile constitue encore aujourd'hui le principal débouché de la métallurgie des poudres. Les progrès technologiques récemment réalisés dans le domaine de l'élaboration des poudres et de leur mise en forme [1-4] ont rendu envisageable l'extension de ce type de procédé au marché aéronautique. Cependant, dans ce cas il s'agit d'une métallurgie des poudres spéciale dont la faible productivité est compensée par le prix élevé des matériaux (alliages d'aluminium, aciers spéciaux, super alliages, composites...). Cette métallurgie occupe actuellement une place importante dans l'élaboration des métaux et représente une activité en pleine évolution.

#### 1. Les poudres d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique

Les poudres d'alliages d'aluminium utilisables pour des produits à haute valeur ajoutée sont le plus souvent préparées par atomisation sous jet gazeux. Cette technique consiste à pulvériser le jet de métal liquide préallié par un jet de gaz (figure I.1)

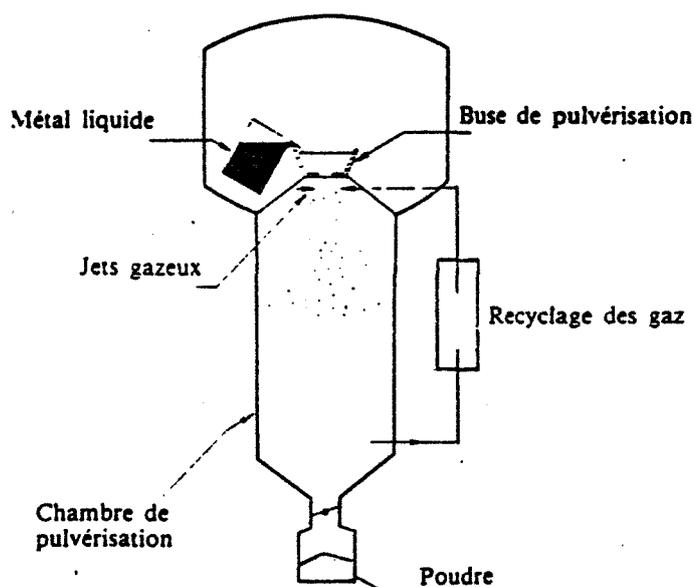
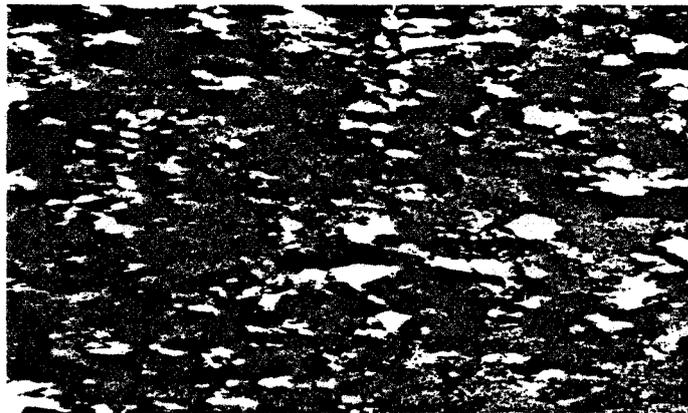
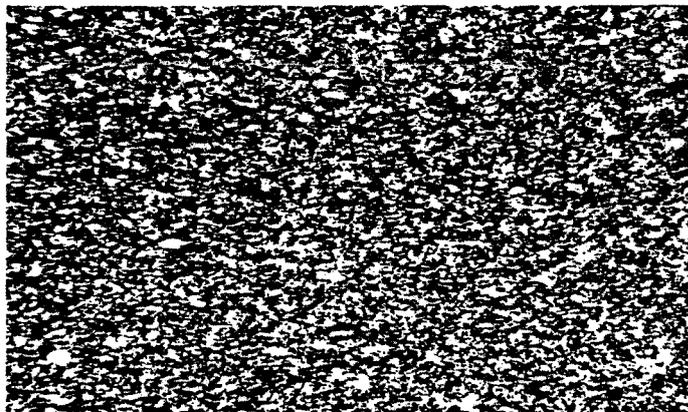


Figure I.1. Tour d'atomisation sous jet gazeux. [5]



Métallurgie traditionnelle



Métallurgie des poudres

G = 200

Figure I.2. Micrographies optiques de l'alliage 7475-T6 [8].

Les vitesses élevées de refroidissement des particules au cours de la solidification ont permis de mettre au point de nouveaux alliages.

Dans certains cas, la composition est identique à celle d'alliages à haute résistance obtenus par métallurgie conventionnelle mais la microstructure obtenue est plus fine et exempte de ségrégation [6-8] . La qualité métallurgique est alors supérieure. Les micrographies présentées sur la figure I.2 illustrent parfaitement ce résultat pour un alliage 7475-T6 à base d'aluminium, de zinc et de magnésium. Le grain du produit réalisé par métallurgie des poudres est environ dix fois plus fin que celui du produit élaboré de façon conventionnelle.

Dans d'autres cas, la métallurgie des poudres permet l'obtention d'alliages impossibles à réaliser par métallurgie traditionnelle. Il s'agit alors d'alliages beaucoup plus chargés en éléments d'addition.

Le premier type d'alliages à haute résistance mécanique a été largement étudié. Il s'agit principalement des alliages de la série 7000 dont les éléments alliés sont le zinc, le magnésium, le cuivre et le cobalt et dont les performances métallurgiques font l'objet de nombreuses publications pour la plupart américaines [9-14] . Dans ces alliages, le cobalt forme avec l'aluminium une phase intermétallique hors solution de type  $Co_2Al_9$  de taille très réduite et finement dispersée qui piège certaines impuretés nocives comme le fer. La résistance à la fatigue et la résistance à la corrosion sous tension en sont améliorées.

Des recherches se poursuivent actuellement dans le but de mettre au point de nouveaux alliages d'aluminium à résistance mécanique encore accrue et conservant une bonne ténacité et tenue en fatigue [15,16].

Le deuxième type d'alliages de compositions tout à fait nouvelles semble également promis à un développement considérable, en particulier en ce qui concerne l'élaboration d'alliages possédant une bonne résistance à chaud. En effet, à température élevée ( $T > 200^\circ C$ ) les performances mécaniques des alliages d'aluminium sont faibles par rapport à celles d'autres alliages métalliques : aciers, alliages à base de titane . La diminution de la résistance en fonction de la température est due à l'instabilité thermique des précipités responsables du durcissement structural. Afin d'obtenir un durcissement important et stable à chaud, deux voies ont été explorées.

La première a consisté à réaliser un "alliage" Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> appelé SAP ("Sintered Aluminium Powder") pour lequel le durcissement est obtenu par fine dispersion des particules d'oxyde

dans la matrice aluminium au cours du frittage de la poudre. Les produits finis élaborés à partir de ce matériau possédaient une bonne résistance à chaud mais dans ce cas leurs propriétés mécaniques à température ambiante n'étaient pas suffisantes pour concurrencer les alliages de titane [17]. Après d'autres essais infructueux [18,19] cet axe de recherche a été peu à peu abandonné.

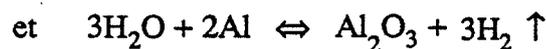
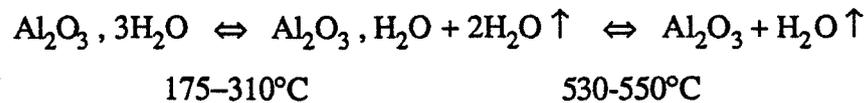
La deuxième voie n'a pu se développer qu'avec les techniques de pulvérisation à vitesse de refroidissement élevée [1-4]. En effet, grâce à la solidification rapide, il est possible d'envisager un durcissement important et stable à chaud. Ce durcissement est obtenu soit par élaboration de solutions solides (Al-W, Al-Mo), soit par fine dispersion de phases incohérentes formées au moment de la solidification (Al-Fe, Al-Cr), soit encore par précipitation lors du recuit de fines particules cohérentes avec la matrice (Al-Zr). Dans tous les cas, les solutions solides ou les précipités formés ne se décomposent qu'à haute température. Les alliages du type Al-Fe-X où X désigne un élément tel que le molybdène, le zirconium ou le cérium semblent actuellement être les plus prometteurs. La littérature fournit de nombreuses informations en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques [20-22]. Celles-ci sont particulièrement exceptionnelles dès que l'on dépasse 200°C. Toutefois, ces performances restent suffisamment élevées à plus basse température pour que l'on puisse envisager la réalisation à partir de ce matériau, de pièces qui doivent travailler entre 20 et 300°C.

## ***2. Intérêt du processus de dégazage.***

Les nouveaux procédés d'élaboration des poudres ont ainsi permis d'améliorer de façon considérable la qualité métallurgique des alliages d'aluminium. Ces matériaux pulvérulents doivent être naturellement mis en forme. Pour cela, les poudres sont initialement comprimées à froid puis frittées à chaud pour améliorer la densité qui ne dépasse pas 70% de la densité théorique avant le traitement thermique. Les produits obtenus ont alors une densité qui peut varier entre 90 et 95% selon la technique de compaction utilisée et selon la valeur de la température de travail.

Cependant, les produits finis n'ont pas toujours une qualité suffisante pour être à même de satisfaire certaines applications particulièrement exigeantes comme c'est le cas en aéronautique. En effet, au moment de la mise en forme de la poudre se manifestent des phénomènes de porosité incompatibles avec une bonne tenue mécanique, notamment en ce qui concerne l'allongement à la rupture [23]. Une telle porosité est attribuée à la présence de poches gazeuses qui se sont formées au cours de la compression à chaud.

En ce qui concerne l'origine de ces gaz, *Arbuzova* et ses collaborateurs [24-25] ont été les premiers à mettre en cause l'évolution de la couche d'oxyde hydratée qui est susceptible de libérer de l'eau vapeur et de l'hydrogène. En effet, parce qu'il jouit d'une grande affinité pour l'oxygène, l'aluminium se recouvre instantanément d'une pellicule d'oxyde tenue mais résistante. Cette couche d'oxyde qui se forme au moment de l'élaboration de la poudre sous air, c'est à dire sous atmosphère riche en vapeur d'eau, est le plus généralement constituée d'alumines hydratées. Sous l'effet d'une élévation de température, il peut y avoir transformation de ces alumines et libération d'eau de constitution. Selon *Arbuzova*, cette gangue protectrice se décomposerait à haute température pendant la consolidation et l'eau libérée pourrait alors réagir avec le métal pour former de l'hydrogène selon les réactions suivantes :



L'hydrogène serait alors le gaz le plus probablement responsable des phénomènes de cloquage observés sur les produits densifiés. Il faut souligner qu'en 1985, *Ransley* [26] qui travaillait sur des échantillons massifs avait déjà soupçonné la relation existant entre le taux de contamination de la surface de l'aluminium par les gaz et la qualité métallurgique des produits finis.

Dans le but de prévenir ce type de phénomènes, les chercheurs soviétiques de l'équipe *d'Arbuzova* préconisent un dégazage préalable de la poudre avant compression. Cette opération réalisée à chaud s'effectue généralement sous vide ou sous gaz inerte et permet effectivement une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage [27-28].

Depuis, le dégazage constitue une opération couramment effectuée sur tout matériau pulvérulent à haute valeur ajoutée tels que les aciers spéciaux, les super alliages, les alliages de titane [29-30].

Divers procédés de dégazage ont fait l'objet d'un dépôt de brevet [31-36] dans lesquels les auteurs se bornent à fournir pour un alliage donné une valeur de la température optimale de traitement.

En revanche, depuis quelques années des études sont réalisées dans le but de mieux cerner la nature et les conditions d'existence de certains états de surface des matériaux pulvérisés. Elles concernent essentiellement les alliages d'aluminium à haute résistance basés sur le système Al-Zn-Mg pour lesquels il existe déjà une littérature abondante [9-14]. A l'intérieur de cette famille, les alliages connus sous la dénomination X7090 et X7091, et dont la composition chimique est reportée dans le tableau I.1 sont considérés comme les plus intéressants pour des applications en aéronautique.

Alliage	Zn	Mg	Cu	Co	O*
7090	7,3-8,7	2,0-3,0	0,6-1,3	1,0-1,9	0,6
7091	5,8-7,1	2,0-3,0	1,1-1,8	0,2-0,6	0,6

\*la teneur en oxygène varie en fonction du gaz d'atomisation.

Tableau I.1. Composition chimique (% massique) des alliages X7090 et X7091 produits par Alcoa [37].

### **3. Problèmes posés par le dégazage d'alliages basés sur le système Al-Zn-Mg.**

L'introduction dans le métal d'éléments alliés est susceptible de modifier de façon importante la composition superficielle de la couche d'oxyde présente à la surface des grains de poudre. En effet, il est courant d'observer à la surface des alliages un enrichissement en métaux alliés par rapport à leur concentration dans le volume. Une ségrégation du magnésium en surface a été mise en évidence sur des feuilles d'alliage Al 2% Mg par *Csanady* et ses collaborateurs [38-39] au moyen de différentes techniques d'analyse de surface. Ces auteurs montrent également que cette ségrégation est encore accentuée sous l'effet d'un traitement thermique du matériau. Le magnésium serait alors sous sa forme oxydée, MgO. Cette observation est en parfait accord avec l'importante contribution de *Kim* et de ses collaborateurs [37,40] en ce qui concerne l'alliage X7091. Ces auteurs déterminent par diffraction électronique la nature et l'évolution de certains

oxydes présents à la surface de ce matériau au cours des différentes étapes de sa fabrication. Au départ, la couche d'oxyde serait constituée d'alumine hydratée, d'alumine anhydre et de magnésie. Un dégazage à 520°C permettrait de transformer la couche d'alumine hydratée en une pellicule constituée d'alumine anhydre et d'augmenter le nombre de cristaux de magnésie (figure I.3). Ces cristaux joueraient un rôle déterminant au niveau de la qualité du compactage.

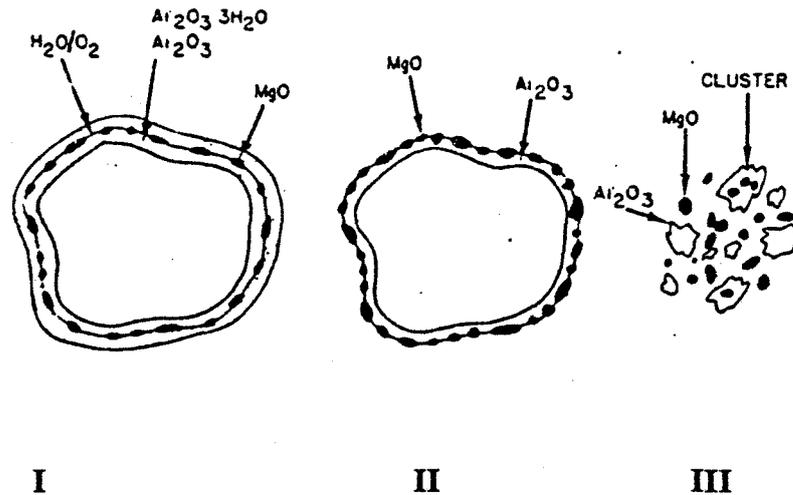


Figure I.3. Représentation schématique de la surface d'un grain de poudre d'alliage après atomisation (I), dégazage (II), et compactage à chaud (III) suivant Kim [40].

En 1982, *Morgan* et ses collaborateurs [41] analysent au moyen d'un spectromètre de masse les espèces désorbées par des billettes de poudre d'alliage X7091 pendant le dégazage. Ils enregistrent un important départ d'eau entre 100 et 250°C et une désorption d'hydrogène vers 350-400°C qu'ils interprètent également suivant le modèle d'évolution des hydrates d'alumine proposé par *Arbuzova* [24,25]. Des expériences thermogravimétriques permettent surtout de mettre en évidence sur des échantillons maintenus sous vide dynamique, une perte de masse due à un départ de zinc et de magnésium (figure I.4). Cette perte de masse représente à 460°C environ 0,5% de la quantité totale de zinc et de magnésium contenue dans l'alliage. Or, un dégazage qui s'accompagne d'une modification de la composition chimique est évidemment à proscrire. C'est pourquoi, ces auteurs préconisent une température optimale de dégazage de 400°C et pour laquelle la sublimation des éléments volatils est effectivement négligeable.

Dès 1976, *Roberts* [34] s'était déjà rendu compte sans en connaître l'origine de l'effet désastreux que pouvait avoir sur les propriétés mécaniques un séjour prolongé de la poudre à température élevée.

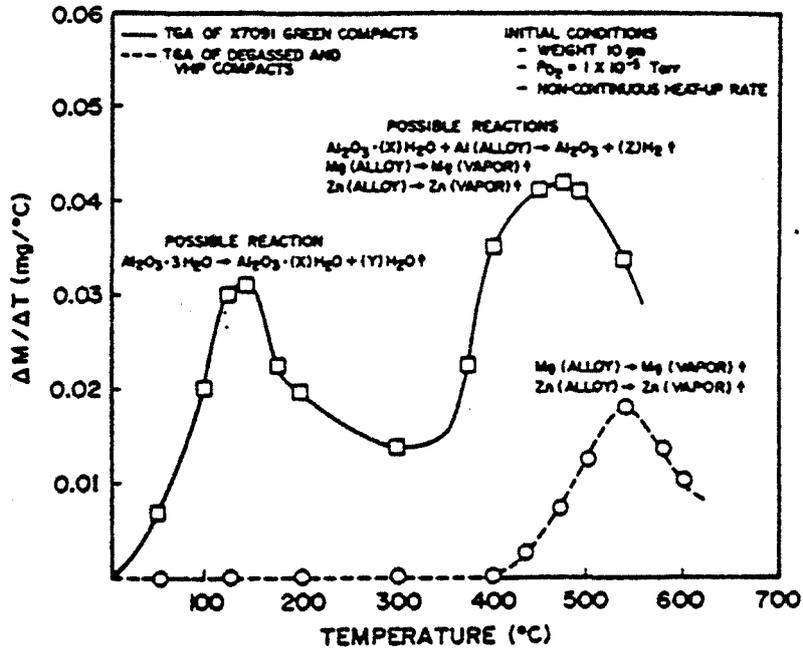


Figure I.4. Analyse thermogravimétrique de l'alliage X7091. [41]

Plus récemment, les travaux réalisés par *Guillemin* [42-44], à l'Ecole des Mines de St-Etienne, ont permis de préciser l'origine des espèces dégazées par l'alliage X7091 atomisé sous air. En ce qui concerne l'hydrogène, le spectre de thermodésorption représenté sur la figure I.5 montre que quatre espèces différentes se désorbent respectivement à 230,300,370 et 400°C et ceci lorsque la montée en température est effectuée à 2°C/mn. Des expériences faisant intervenir de l'eau marquée (figure I.6) ont permis de distinguer deux types d'espèces. Les trois premières espèces d'hydrogène résultent d'une réaction de nature irréversible. Elles sont issues de la décomposition de l'eau de constitution des alumines au contact du métal. La dernière espèce qui peut être régénérée par introduction de vapeur d'eau dans le réacteur proviendrait d'une décomposition de l'eau adsorbée en équilibre avec l'atmosphère gazeuse environnante. Cette eau réagirait avec le métal à la faveur d'un éclatement de la couche d'oxyde. Cette hypothèse est d'autant plus probable que le dégagement d'hydrogène à 400°C s'accompagne toujours de la formation sur les parois du réacteur d'un dépôt métallique.

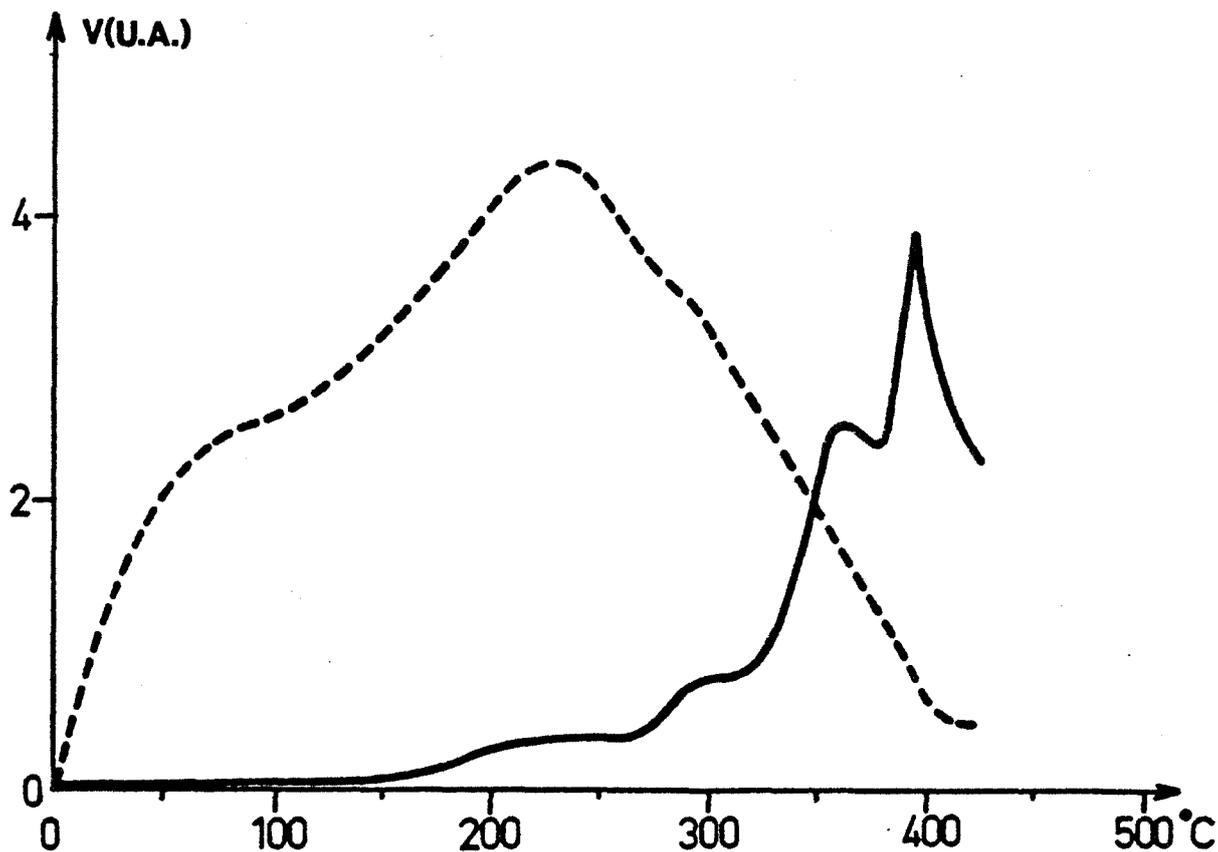


Figure I.5. Thermodesorption de l'eau (- - -) et de l'hydrogène (—) à 2°C/mn [42].

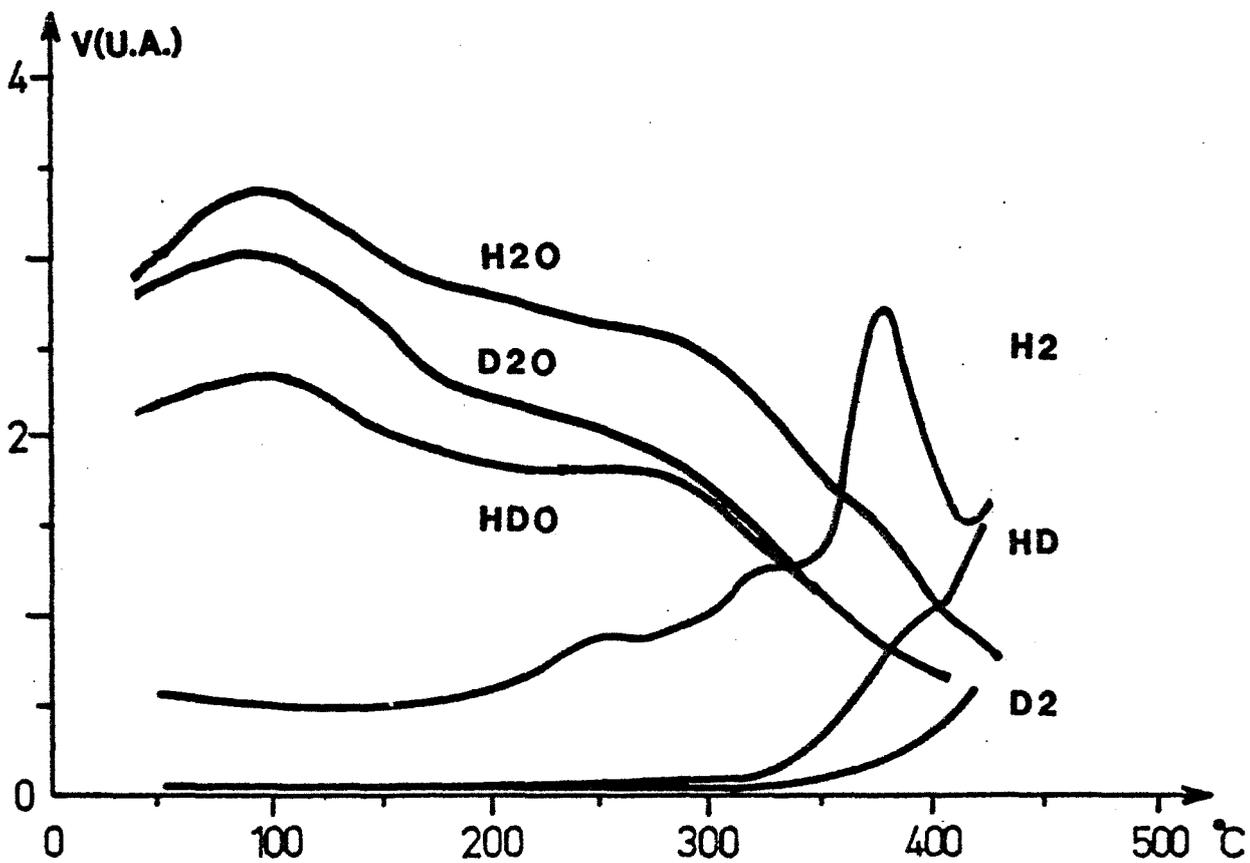


Figure I.6. Thermodesorption à 2°C/mn d'H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O et d'H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub> après introduction d'eau marquée à 20°C [42].

<b>Surface spécifique</b> Méthode BET (au krypton)	$0,24 \pm 0,06 \text{ m}^2/\text{g}$
<b>Granulométrie</b> (granulomètre à laser)	28 - 54 $\mu\text{m}$
<b>Teneur en oxygène</b> méthode radioactive (Péchiney)	3210 + 250 ppm
<b>Teneur en hydrogène</b> (Péchiney Aluminium)	30 ppm

Tableau I. 1 Caractéristiques de la poudre d'alliage X7091 utilisée.

Une analyse de l'alliage avant et après un traitement à 460°C montre en effet qu'à cette température 90% du zinc contenu dans l'alliage s'est évaporé. Dans ce cas, il est conseillé d'effectuer le dégazage à une température inférieure à 400°C.

Ce dernier résultat semble a priori en contradiction avec les travaux de *Morgan* [41]; cependant, il faut souligner que les auteurs américains ne précisent pas la valeur de la vitesse de montée en température. C'est là un paramètre important et nous aurons l'occasion d'évoquer amplement ce problème.

Quoiqu'il en soit, ces résultats montrent la complexité du processus de dégazage. Il apparaît ainsi indispensable de poursuivre ce travail dans le but de mieux cerner l'ensemble des phénomènes physicochimiques mis en jeu au cours d'un tel processus. L'objectif à atteindre est d'assurer un nettoyage efficace des poudres sans dégradation du matériau.

Pour cela, nous avons envisagé dans un premier temps de déterminer les conditions de stabilité de l'alliage X7091 en fonction de l'atmosphère gazeuse environnante et des paramètres pression et température.

L'alliage étudié a été élaboré par atomisation sous jet d'air froid par la société Aluminium Pechiney. Il contient 6,3% de zinc, 2,2% de magnésium et 1,6% de cuivre. Les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques de la poudre sont reportées dans le tableau I.2. Tous les résultats relatifs à cet alliage concernent une prise d'essai de 700 mg. Les échantillons proviennent du même lot de poudre et ont été stockés dans les mêmes conditions.



## **CHAPITRE II**

### **INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE ENVIRONNANTE SUR LES CONDITIONS DE STABILITE DE L'ALLIAGE**

-----



## CHAPITRE II

### INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE ENVIRONNANTE SUR LES CONDITIONS DE STABILITE DE L'ALLIAGE.

#### *Introduction*

Jusqu'à présent les seules observations expérimentales relatives à la volatilisation des éléments alliés se limitent à décrire un phénomène qui se produit brusquement aux environs de 400°C sous une pression résiduelle de  $10^{-3}$  Pa. En aucun cas, un tel phénomène ne peut s'interpréter simplement sur la base du seul processus de sublimation qui implique nécessairement une volatilisation continue des éléments alliés au cours de la montée en température et cela pour une pression résiduelle fixée. Le départ des éléments alliés apparaît ainsi conditionné à une brusque modification de l'état du système envisagé. Selon *Guillemin* [42-44], les éléments alliés seraient ainsi libérés à la faveur d'un éclatement de la couche protectrice d'alumine. Quoiqu'il en soit, il importe de mieux connaître et de maîtriser les paramètres qui contrôlent une telle évolution. C'est l'objectif que nous nous sommes fixés dans ce chapitre.

Dans l'hypothèse où le phénomène observé serait uniquement lié aux conditions de pression et de température, il pouvait apparaître intéressant de déterminer dans un premier temps un domaine de stabilité de notre alliage ; le terme de stabilité n'ayant ici aucun sens thermodynamique.

Deux approches expérimentales peuvent être envisagées pour mener à bien ce travail :

- une approche calorimétrique : les conditions opératoires sont alors nécessairement des conditions isothermes et il convient alors de faire varier la pression jusqu'à l'apparition du phénomène.
- une approche thermogravimétrique : le mode opératoire adopté est alors celui du dégazage ; il consiste à travailler en programmation de température sous une pression résiduelle dont la valeur est parfaitement contrôlée.

## 1. Etude calorimétrique

### 1.1. Appareillage

L'appareil utilisé est un microcalorimètre SETARAM de type Tian-Calvet qui permet de travailler depuis la température ambiante jusqu'à 800°C. A l'intérieur du bloc calorimétrique thermostaté se trouvent deux cellules identiques montées en opposition afin de s'affranchir des variations éventuelles de la température extérieure. Deux tubes en quartz dont le volume utile vaut environ 15 cm<sup>3</sup> plongent dans les deux cellules, l'une constitue l'enceinte interne dans laquelle se produit la réaction, l'autre l'enceinte de référence. Les deux tubes sont reliés d'une part à un groupe de vide constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire Turbovac 150 Leybolds, d'autre part à un système d'introduction de gaz. Le contrôle de la pression totale régnant dans l'enceinte est assuré par l'intermédiaire de trois jauges couvrant des domaines de pression complémentaires :

- 1 jauge Penningvac (10<sup>-4</sup> - 10<sup>-1</sup>Pa)
- 1 jauge Thermovac (10<sup>-1</sup> - 10<sup>2</sup> Pa)
- 1 jauge à membrane (10<sup>2</sup> - 2.10<sup>4</sup> Pa)

La mesure du flux thermique est effectuée grâce à une pile thermoélectrique constituée de thermocouples montés en série. Le seuil de détection limite vaut environ 50 mW.

### 1.2. Principe

Lorsqu'une réaction produit un dégagement de chaleur  $W$ , une partie  $W_1$  de cette énergie sert à élever de  $\Delta T$  la température de l'enceinte interne, soit :

$$W_1 = \mu \frac{d(\Delta T)}{dt}$$

$\mu$  désignant la capacité calorifique de l'enceinte interne. L'autre partie  $W_2$  correspond aux fuites thermiques canalisées par les thermocouples. L'énergie thermique est alors transformée en énergie électrique et il y a apparition d'une force électromotrice proportionnelle à  $\Delta T$ .

L'énergie  $W_2$  mise en jeu s'exprime alors par :

$$W_2 = p. \Delta T$$

$p$  désignant la conductance thermique des thermocouples, en watts par degré.  
d'où l'expression de l'équation de Tian :

$$W = W_1 + W_2 = \mu \frac{d(\Delta T)}{dt} + p \cdot \Delta T$$

Dans l'hypothèse où le phénomène est relativement lent devant le temps de réponse de l'appareillage, le premier terme est négligeable et le flux mesuré à partir de la force électromotrice des thermopiles est représentatif de l'énergie totale  $W$ .

### 1.3. Mode opératoire

Le calorimètre asservi par un programmeur régulateur de température est amené à la température de travail. L'échantillon est alors introduit dans le réacteur de l'enceinte interne. Cette opération est à l'origine d'une perturbation fortement endothermique excluant toute mesure pendant la durée de ce phénomène et en particulier celle correspondant à la chaleur de déshydratation de la poudre. Compte-tenu de la très grande inertie du dispositif, il faut attendre environ une dizaine d'heures avant d'avoir retrouvé un signal parfaitement stabilisé. Le réacteur est alors mis sous vide. Le domaine de pression exploré est compris entre  $10^5$  et  $10^{-3}$  Pa et la durée de l'expérience est de l'ordre de deux heures.

### 1.4. Résultats

Des expériences ont été effectuées à différentes températures comprises entre 200 et 500°C. Quel que soit le domaine de température ou de pression étudié, nous n'avons jamais enregistré un signal calorimétrique susceptible d'être attribué à la volatilisation des éléments alliés. Ce résultat qui est parfaitement confirmé par l'absence de dépôt métallique sur les parois froides du réacteur, apparaît comme paradoxal par rapport aux observations précédentes

Si l'on compare ce résultat à ceux obtenus en thermodésorption, il semble que l'ordre des opérations puisse exercer une influence notable sur les conditions d'observation de la sublimation. Il faut en effet retenir qu'en microcalorimétrie notre procédure requiert le maintien de l'échantillon sous air et à température élevée pendant plusieurs heures. Un tel traitement thermique peut ainsi être à l'origine d'une importante modification de l'état de surface du matériau et cette idée sera reprise ultérieurement au moment de l'interprétation des phénomènes.

## **2. Etude thermogravimétrique.**

### **2.1. Appareillage**

La balance utilisée est une microbalance SETARAM MTB 10-8 électronique à fléau dont la portée est de 10 g et la sensibilité maximale de 1  $\mu\text{g}$ . Le dispositif comprend un four contrôlé et régulé par un programmeur de température permettant de faire subir au système une évolution en température avec des vitesses pouvant varier de 0,5 à 40°C/mn. Le même groupe de pompage que celui utilisé en microcalorimétrie permet d'atteindre une pression résiduelle d'air dans l'enceinte de  $10^{-3}$  Pa. Une jauge secondaire supplémentaire a cette fois été intercalée entre le réacteur et la tête de la balance pour évaluer la pression exacte au dessus de l'échantillon. Celle-ci peut être fixée par l'intermédiaire d'une microvanne Balzers VHF 005. Compte-tenu des caractéristiques de notre appareillage, le domaine de pression exploré sous vide dynamique peut s'étendre de  $10^{-2}$  à 133 Pa dans le réacteur.

Il est également possible de travailler sous atmosphère gazeuse en adoptant la procédure expérimentale suivante.

L'échantillon est d'abord porté sous un vide résiduel secondaire puis l'enceinte est isolée du groupe de pompage et le vide statique vaut  $10^{-1}$  Pa. Par l'intermédiaire d'une microfuite, le gaz choisi est introduit dans l'enceinte. La pression de gaz ne devra pas dans la mesure du possible dépasser 13,3 kPa, car au dessus de cette valeur la mesure des variations de masse est légèrement perturbée et cela à cause de la présence de courants de convection. Une fois la pression fixée et la balance stabilisée, l'échantillon est chauffé suivant une programmation linéaire de température. La température et la variation de masse sont alors enregistrées simultanément.

### **2.2. Résultats et discussion.**

Les expériences de thermogravimétrie ont été initialement réalisées en programmation de température. Nous avons choisi de travailler sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa et avec deux vitesses de montée en température différentes, à savoir 2 et 20°C/mn. Dans les deux cas, deux pertes de masse successives sont enregistrées (figure II.1). Si l'on se réfère aux résultats de thermodésorption précédemment obtenus par *Guillemin* [42-44] et *Morgan* [41], il apparaît tout à fait vraisemblable d'attribuer la première perte de masse à un départ d'eau et d'hydrogène.

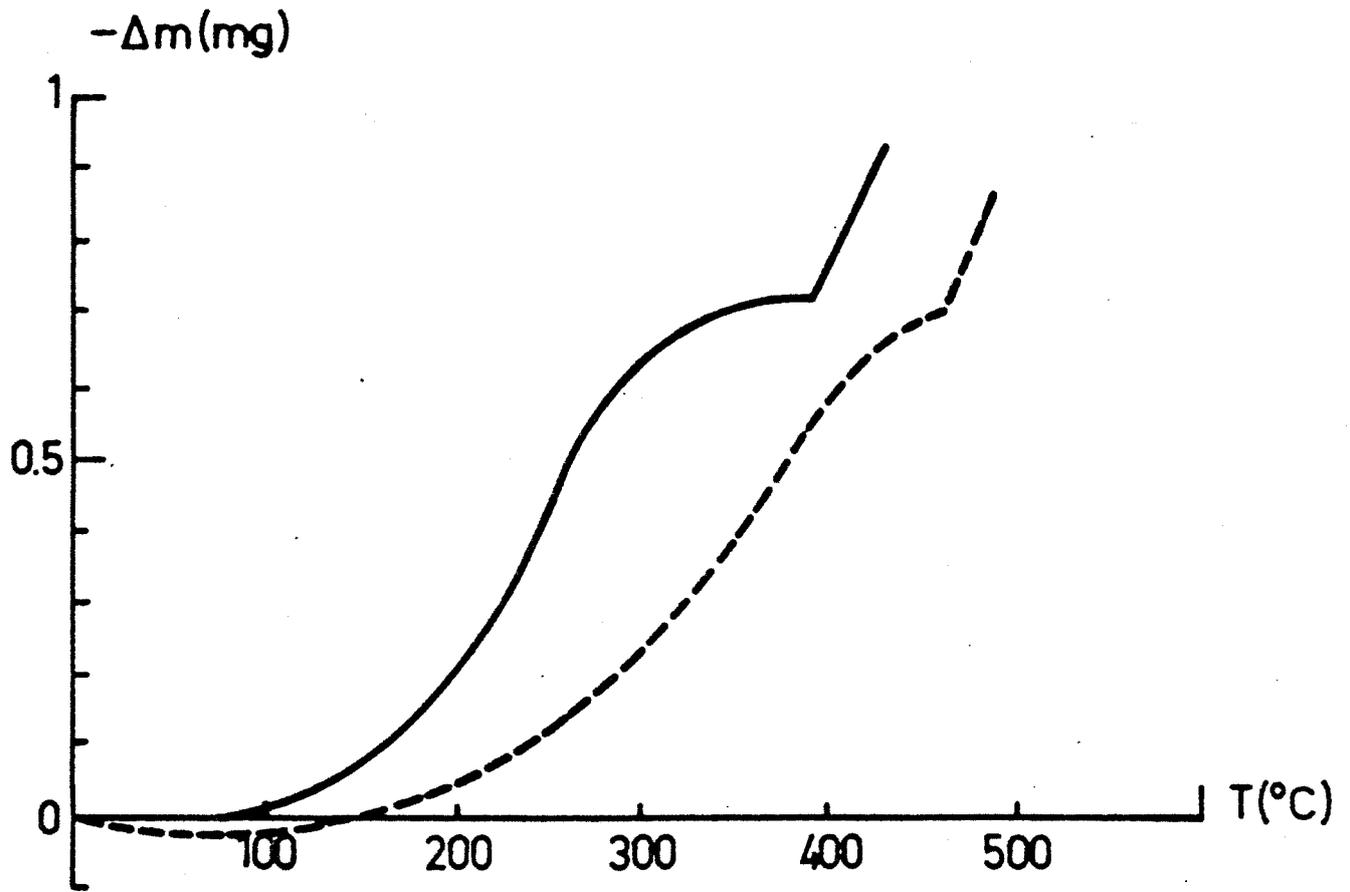


Figure II.1. Analyse thermogravimétrique à 2 (—) et à 20°C/mn (- - -) de l'alliage X7091 sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa.

Etant donné la faible masse moléculaire de l'hydrogène, on peut considérer que cette perte de masse est essentiellement représentative du départ de l'eau provenant soit des groupements hydroxyles présents à la surface de l'échantillon, soit de l'eau de constitution des oxydes. Cette quantité d'eau est à 2°C/mn sensiblement égale à 0,7 mg, soit 1 mg/g de produit.

Pour tenter d'évaluer la fraction d'eau adsorbée par rapport à l'eau de constitution, il pouvait paraître judicieux de calculer la teneur en eau de constitution pour une alumine trihydratée de densité 2,5. Une telle détermination implique la connaissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Nous adopterons celle qui a été déterminée par Kim [37,40] grâce à des expériences de diffraction électronique. Il trouve une valeur de 4 nm pour l'alliage X7091 qui nous concerne.

Dans ces conditions, le volume et la masse d'oxyde concernée par 1 gramme d'alliage s'expriment respectivement par :

$$V_{\text{oxyde}} = S \times e = 0,24 \cdot 10^4 \times 40 \cdot 10^{-8} = 9,610^{-4} \text{ cm}^3$$

$$M_{\text{oxyde}} = V \times d = 9,6 \cdot 10^{-4} \times 2,5 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

ce qui représente 0,24% en masse de la masse totale de l'échantillon.

Pour 700 mg de poudre et dans l'hypothèse où l'alumine a libéré ses trois molécules d'eau au cours du traitement thermique, la quantité d'eau désorbée serait de 0,58 mg. Cette valeur ne nous permet pas de conclure sur la part relative de l'eau adsorbée et de l'eau de constitution en ce qui concerne nos résultats. Elle permet toutefois de justifier la part non négligeable de l'eau adsorbée.

Le départ des éléments volatils de l'alliage peut être à l'origine de la deuxième perte de masse enregistrée. Pour vérifier une telle hypothèse, nous avons analysé chimiquement notre matériau avant et après une montée en température réalisée à 2°C/mn jusqu'à 450°C. Les résultats de l'analyse reportés dans le tableau II.1 se sont avérés concluants et l'on peut constater que dans ces conditions opératoires une grande quantité de zinc a été libérée. Par contre, aucun résultat significatif n'a été observé avec le magnésium et le cuivre.

	Alliage initial	Alliage chauffé à 450°C à 2°C/mn
<i>Zinc</i>	6,30%	3,05%
<i>Magnésium</i>	2,25%	2,25%
<i>Cuivre</i>	1,58%	1,55%

Tableau II.1. Analyse chimique de l'alliage X7091  
avant et après sublimation

Contrairement à la microcalorimétrie, la thermogravimétrie a ainsi permis de déterminer avec précision la température de volatilisation des éléments alliés pour une pression résiduelle fixée. Dès lors, il pouvait apparaître intéressant de tracer comme prévu un diagramme  $P = f(T)$ . Cependant, si nous comparons nos résultats obtenus pour les deux vitesses de montée en température choisies et par suite, pour différentes durées d'expérience, nous constatons que la sublimation se produit pour des températures différentes soit 390°C à 2°C/mn et 470°C à 20°C/mn. Il s'ensuit que les paramètres pression et température ne sont pas les seuls concernés et qu'il est illusoire de vouloir tracer un tel diagramme.

Les résultats thermogravimétriques se sont ainsi avérés particulièrement intéressants si l'on considère que l'apparition du phénomène de sublimation semble liée à une perte critique en eau égale à 1 mg/g de poudre et cela quelle que soit la vitesse de montée en température.

On peut alors concevoir que le temps de séjour de l'échantillon dans un certain domaine de température puisse avoir une grande importance sur l'apparition du phénomène. La cinétique de déshydratation apparaît alors concernée et il est possible d'imaginer que la perte critique en eau corresponde à la précipitation d'une nouvelle phase des alumines. On sait en effet que la stabilité des alumines dépend de la quantité d'eau de constitution qu'elles contiennent. Dans cette hypothèse, la précipitation de la nouvelle phase entraînerait le phénomène de sublimation.

Jusqu'à présent, ces expériences ont été conduites sous vide dynamique et il est apparu intéressant d'étudier l'évolution de ces thermogrammes en fonction de la pression et de la nature de l'atmosphère gazeuse.

### **2.2.1. - Influence de la pression gazeuse.**

Un certain nombre d'expériences complémentaires ont ainsi été réalisées sous différentes pressions gazeuses. Les résultats obtenus à 2 et 20°C/mn sous 133 Pa d'air en régime dynamique et sous pression atmosphérique, sont représentés sur les figures II.2 et II.3. Ils montrent tout d'abord que la pression n'exerce pas une grande influence sur le phénomène de déshydratation et que la quantité d'eau désorbée reste toujours voisine de 1 mg/g d'alliage.

En revanche, et en ce qui concerne la deuxième partie de la courbe, un type de comportement tout à fait différent est observé lorsque l'échantillon se trouve sous air. En effet, et contrairement aux résultats enregistrés sous  $10^{-2}$  ou 133 Pa, une importante prise de masse se substitue à la forte perte de masse correspondant au début de la sublimation (figure II.3). Compte-tenu des conditions opératoires, à savoir une température élevée et la présence d'oxygène, cette prise de masse peut être attribuée à de l'oxydation. Il est intéressant de remarquer comme précédemment, que ce nouveau phénomène est encore lié à une perte en eau critique voisine de 1 mg/g de produit. Ainsi, il peut y avoir à la surface de notre matériau compétition entre deux phénomènes, à savoir la sublimation et l'oxydation. La valeur de la pression atmosphérique résiduelle est alors déterminante sur la nature du processus mis en jeu. Cet aspect compétitif est particulièrement bien illustré sur la figure II.2, pour une vitesse de chauffage de 2°C/mn.

### **2.2.2. - Influence de la nature de l'atmosphère gazeuse environnante.**

#### *a) atmosphère oxydante*

##### - oxygène

L'échantillon est préalablement dégazé sous une pression résiduelle de  $10^{-2}$  Pa à 20°C puis chauffé jusqu'à 520°C en présence d'oxygène ultra-pur. Les résultats reportés sur la figure II.4 sont représentatifs de l'action de ce gaz utilisé sous des pressions variant entre 0,1 et 13 kPa. Au moment de son introduction à température ambiante, l'oxygène ne semble pas réagir avec l'alliage. Par contre, comme l'on pouvait s'y attendre, il y a oxydation de la poudre à haute température. En ce qui concerne l'influence de la pression d'oxygène, elle est pratiquement nulle dans le domaine exploré.

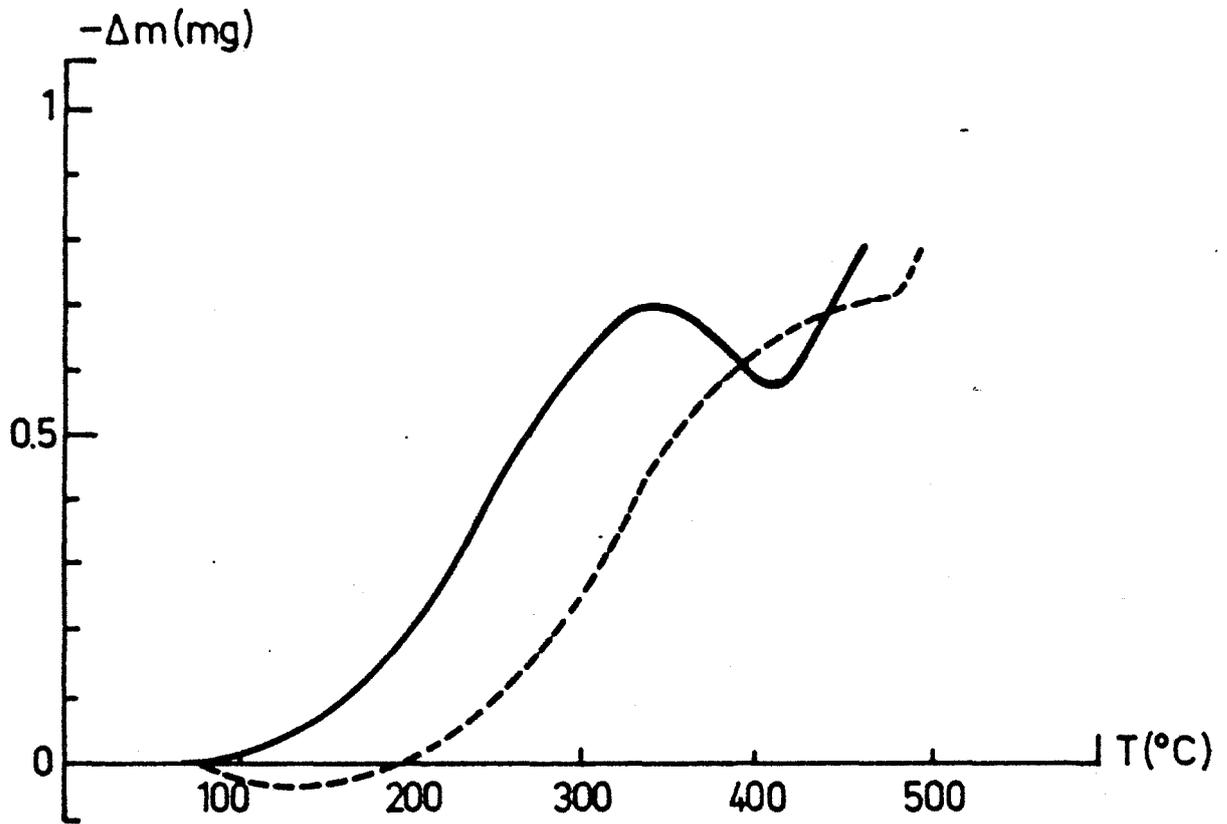


Figure II.2. Analyse thermogravimétrique à 2 (—) et à 20°C/mn (- - -) de l'alliage X7091 sous 133 Pa.

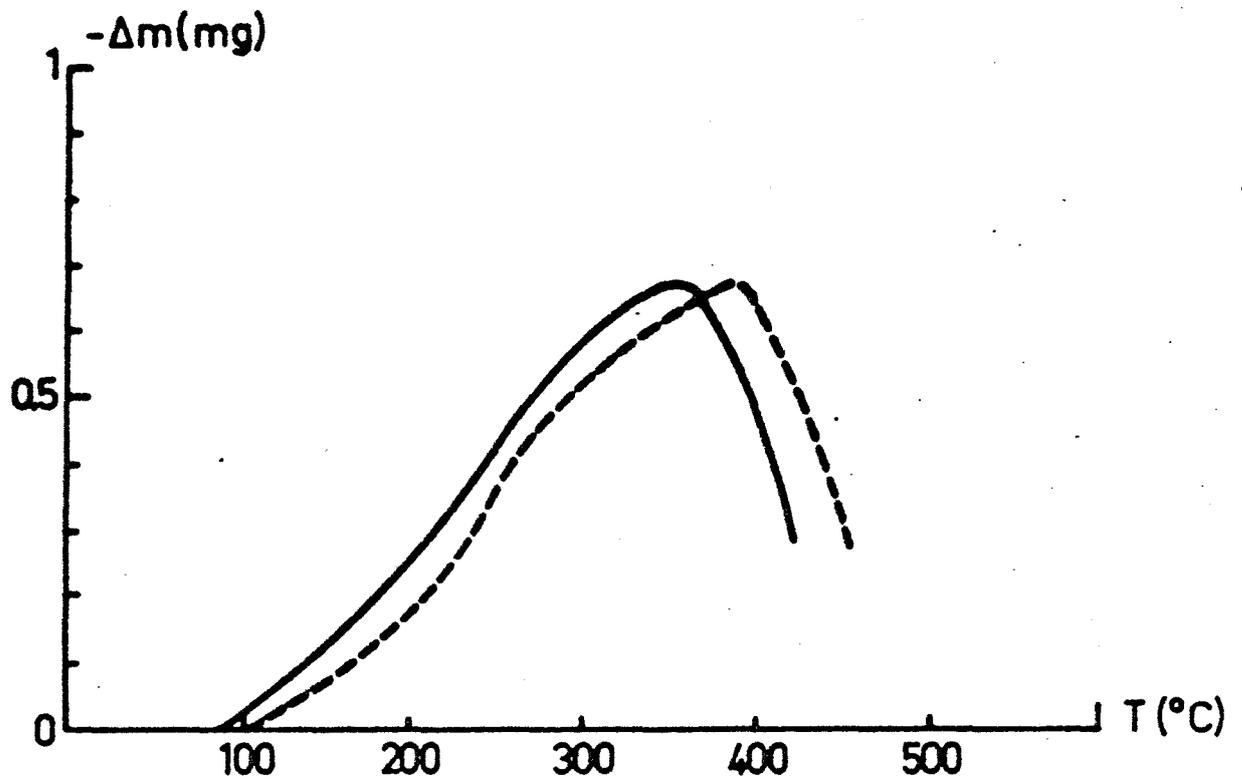


Figure II.3. Analyse thermogravimétrique à 2 (—) et à 20°C/mn (- - -) de l'alliage X7091 sous pression atmosphérique.

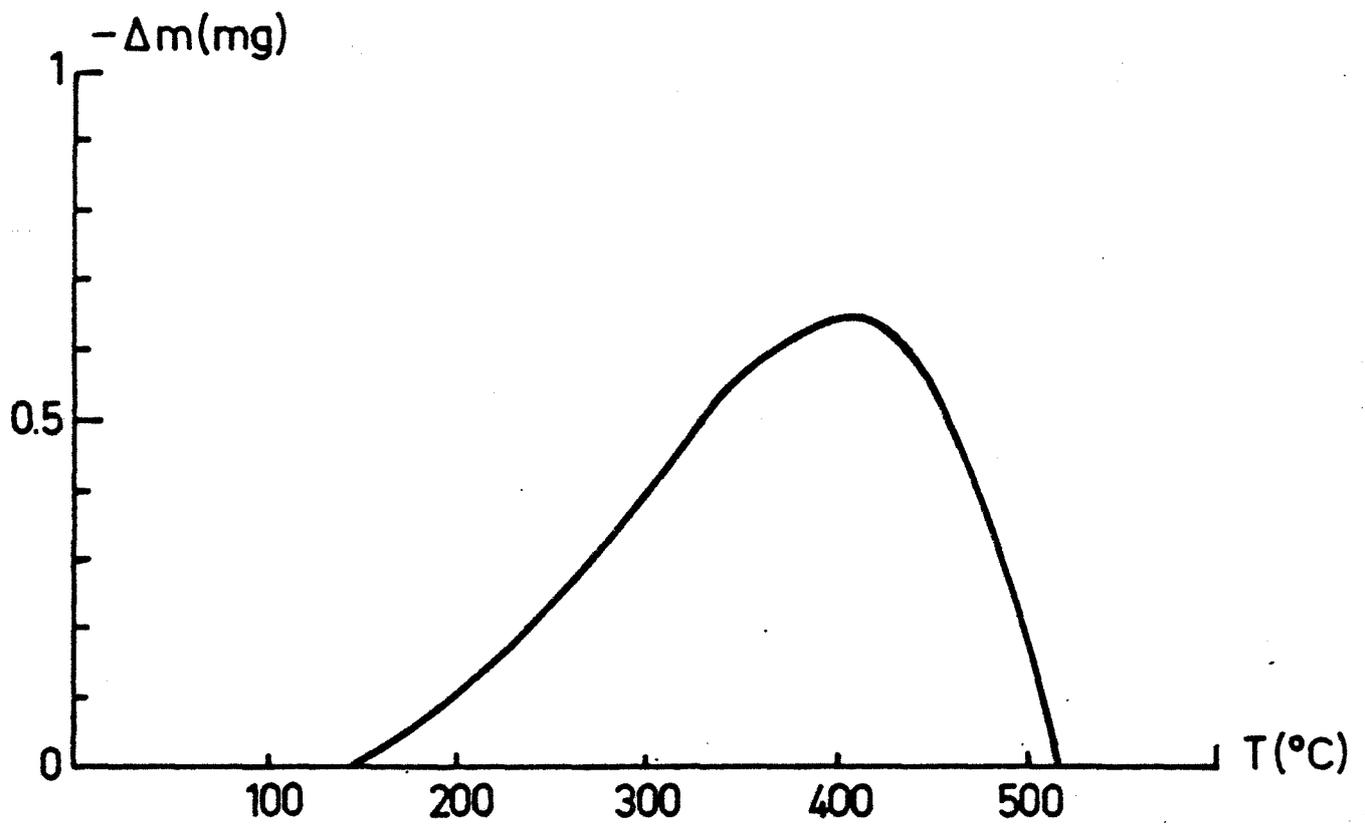


Figure II.4. Analyse thermogravimétrique à  $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  de l'alliage X7091 sous une pression de 13,3 kPa d'oxygène pur.

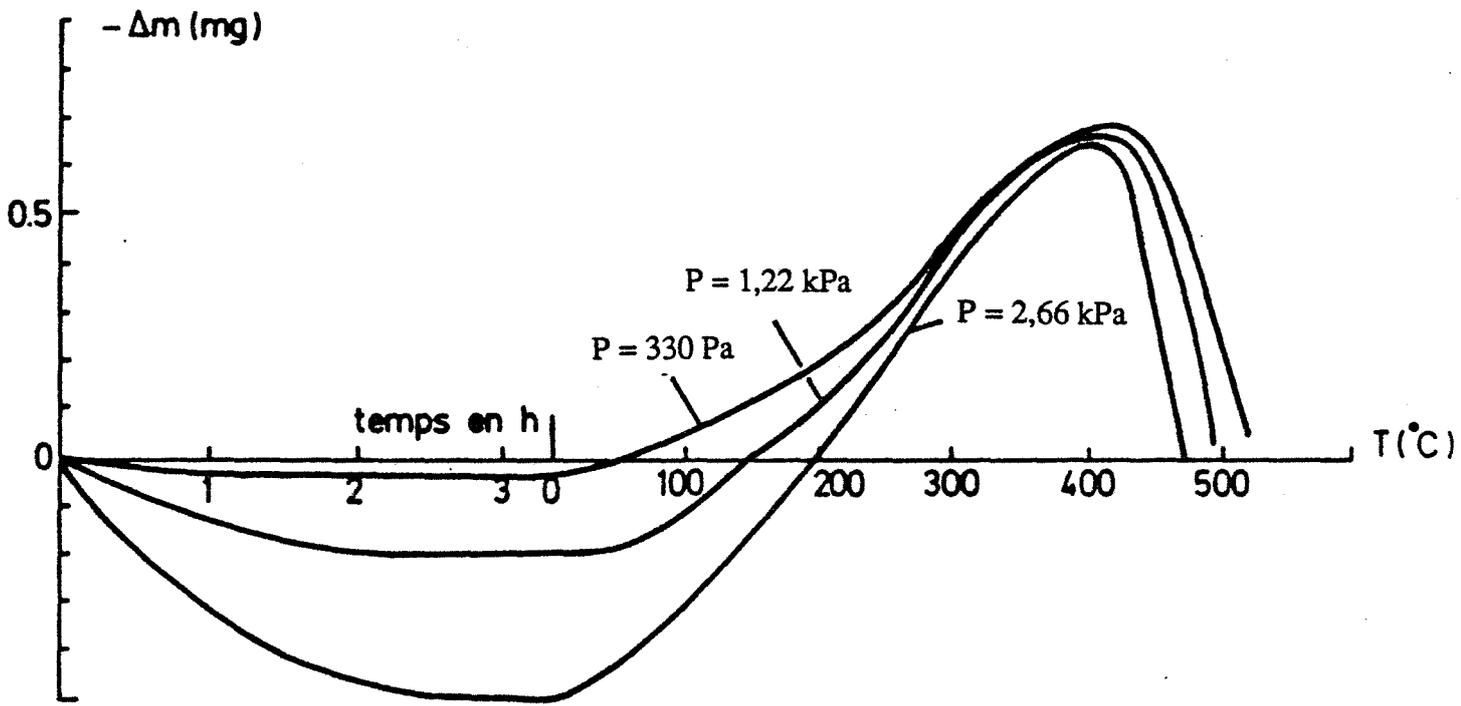


Figure II.5. Cinétiques d'adsorption de l'eau et analyses thermogravimétriques à 20°C/mn de l'alliage X7091 sous différentes pressions de vapeur d'eau.



- vapeur d'eau

Pour mener à bien cette étude et pour pouvoir contrôler la tension de vapeur d'eau dans notre réacteur, nous avons utilisé la méthode classique du point "froid". A cet effet, un ballon thermostaté et contenant de l'eau distillée, est relié à notre appareillage. Il constitue le point le plus froid et la température de l'eau qu'il contient fixe la valeur de la pression ambiante en vapeur d'eau. L'ensemble de l'appareillage est placé dans une enceinte pouvant être thermorégulée à une température supérieure à celle du saturateur. La procédure expérimentale consiste à placer l'échantillon sous une pression résiduelle de 5 Pa, puis à mettre en communication le réacteur avec le ballon préalablement porté sous un vide de 13 Pa. A température ambiante, et contrairement à ce qui a été observé avec l'oxygène, l'eau vapeur s'adsorbe sur l'échantillon et la cinétique de ce phénomène est directement enregistrée par la balance (figure II.5). Après obtention de l'état d'équilibre, l'échantillon est chauffé à 20°C/mn sous pression de vapeur d'eau. Nous avons choisi de travailler sous 332 Pa (2,5 torrs), 1,22 kPa (9,2 torrs) et 2,66 kPa (20 torrs), ce qui correspond pour les températures du point froid à des valeurs respectives de -8°C, 10°C et 22°C.

Nous constatons sur la figure II.5 qu'à la température ambiante, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la valeur de la pression introduite. Cette cinétique d'hydratation est relativement lente puisqu'il faut attendre 2 h 30 sous 20 torrs de vapeur d'eau pour obtenir l'état d'équilibre. Cette prise de masse correspond certainement à de l'eau faiblement liée au solide et sa désorption peut être considérée comme totale au delà de 200°C. A partir de ce stade et quelle que soit la valeur de la pression en vapeur d'eau, il faudra encore atteindre une perte en eau sensiblement égale à 1 mg/g de poudre pour que l'on retrouve un phénomène comparable à celui obtenu sous air et sous oxygène.

Pour justifier du rôle oxydant de la vapeur d'eau, il est possible de montrer par un simple calcul que la pression résiduelle en oxygène dans le réacteur n'est pas suffisante pour provoquer un phénomène aussi important d'un point de vue quantitatif. Après le pompage central, l'oxygène peut provenir de l'atmosphère résiduelle contenue soit dans l'enceinte, soit dans le saturateur au dessus de l'eau liquide. Sa pression partielle peut être évaluée dans les deux cas ; elle vaut 2,7 Pa dans la partie supérieure du saturateur (10 cm<sup>3</sup>) et 1 Pa dans le réacteur de cinq litres où l'on peut faire un vide plus poussé. Les masses d'oxygène correspondantes sont respectivement de l'ordre de 4 et 70 µg. Sachant que la quantité de gaz fixée au moment de l'oxydation peut atteindre une valeur égale à 700 µg, il est permis de conclure quant au rôle oxydant de la vapeur d'eau.

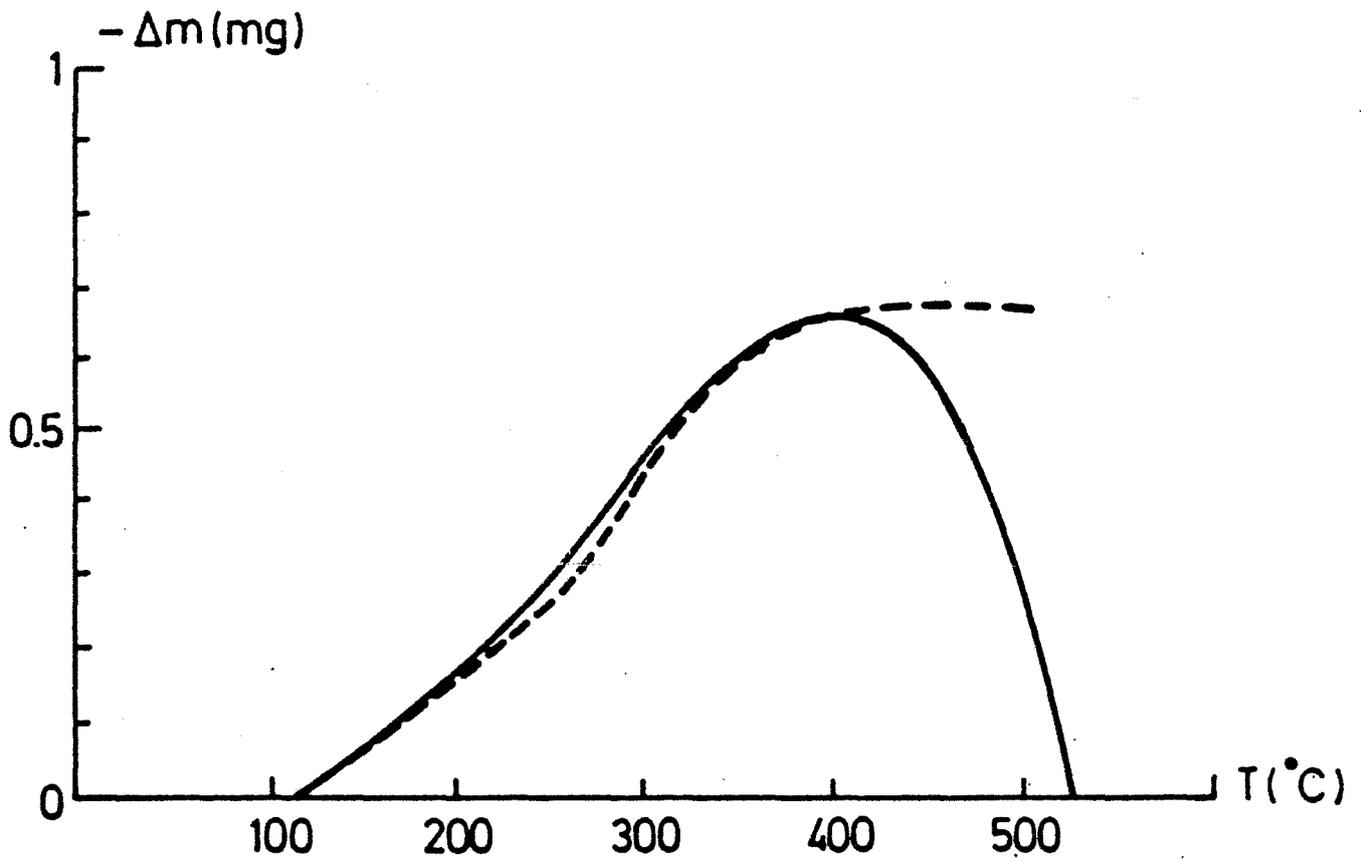


Figure II.6. Analyse thermogravimétrique à 20°C/mn de l'alliage X7091 sous une pression de 13,3 kPa d'argon pur (—) et sous balayage d'argon (- - -).

Il est alors important de rappeler qu'un tel processus d'oxydation par la vapeur d'eau avait été mis en évidence sous vide par *Guillemin* [42-44] au moyen d'expériences de thermodésorption faisant intervenir de l'eau marquée. Une désorption de D<sub>2</sub> avait en effet été observée vers 450°C (voir figure I.6), et elle ne pouvait que provenir d'une réduction de D<sub>2</sub>O au contact d'un métal.

*b) atmosphère inerte*

Nous avons choisi de travailler sous argon. L'utilisation de l'azote est à exclure car ce gaz bien que moins onéreux que l'argon n'est pas totalement inerte vis à vis de l'aluminium et peut conduire à la formation de nitrures [45]. La procédure expérimentale est identique à celle utilisée avec l'oxygène. L'argon utilisé est de qualité Q ; il contient moins de 5 ppm d'oxygène et de vapeur d'eau. Le thermogramme obtenu est tracé en trait continu sur la figure II.6. Sous une pression de 13 kPa d'argon, nous enregistrons à nouveau un gain de masse à partir de 400°C mais cette fois le phénomène apparaît un peu moins intense que sous oxygène ou que sous vapeur d'eau. Pour les mêmes raisons que précédemment, c'est à dire avec la vapeur d'eau, la pression résiduelle d'oxygène ne peut pas être à l'origine de la prise de masse. De plus, cette fois nous n'avons pas volontairement introduit de gaz oxydant dans l'enceinte de la balance. En ce qui concerne les espèces résiduelles oxydantes actives, il est possible de suspecter la vapeur d'eau libérée par la poudre au cours de la montée en température.

Dans le but de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué des analyses thermogravimétriques sous circulation d'argon, et cela afin d'éliminer du réacteur toute trace de vapeur d'eau. Pour mener à bien ces expériences et pour éviter toute perturbation due à la circulation du gaz (variation de la poussée d'Archimède, turbulences dues aux gradients de température), nous nous sommes efforcés de réaliser un montage le plus symétrique possible. Deux rotamètres à bille BROOKS R215-AA placés en parallèle à l'entrée de la balance permettent de contrôler en permanence la valeur du débit de gaz qui doit être identique dans les deux tubes du réacteur.

Les rotamètres ont été préalablement étalonnés avec le gaz utilisé (argon Q). Pour permettre une bonne homogénéisation de la phase gazeuse dans le réacteur, il est conseillé de laisser circuler le fluide environ 4 h à 20°C avant de chauffer l'échantillon à 20°C/mn. D'autre part, la valeur du débit doit être relativement faible afin de permettre la stabilisation des suspensions en quartz. Nous avons montré que le débit doit être inférieur à 20 litres/heure. Pour s'assurer de bonnes conditions expérimentales, nous avons alors travaillé à 3,6 et 9 litres/heure et il s'est avéré que la valeur du débit ne modifiait en rien l'allure du thermogramme présenté en pointillé sur la figure II.6. Il faut souligner que les informations obtenues ne sont pas du même ordre de précision

que celles enregistrées sous vide à cause de la présence de courants de convection.

Les résultats montrent qu'il n'y a aucune prise de masse au delà de 400°C et cela confirme notre hypothèse relative au rôle joué par la vapeur d'eau libérée au moment du chauffage. Dans ce cas, elle est effectivement évacuée au fur et à mesure par le flux d'argon et ne peut contribuer à la croissance de la couche d'oxyde.

Compte-tenu de l'effet compétitif envisagé entre la sublimation et l'oxydation, cette absence totale de phénomène est étonnante. Cela soulève un important problème qui concerne l'évolution ou la formation des couches d'oxyde présentes à la surface de notre matériau. En l'absence de gaz oxydant, certains éléments alliés comme le magnésium très avide d'oxygène, peuvent être à l'origine d'une réduction des alumines. *Kim* [37,40] observe par exemple la formation de spinelle  $MgAl_2O_4$ . La présence d'une telle phase pourrait ainsi avoir un rôle protecteur vis à vis de la sublimation du zinc. Ces questions importantes seront à nouveau considérées à propos des analyses de surface réalisées ultérieurement par spectroscopie électronique.

Il est à noter que la quantité d'eau désorbée sous flux d'argon représente encore environ 1 mg/g d'alliage. Le dégazage est donc dans ce cas tout aussi efficace que sous vide et il est permis d'espérer par utilisation d'argon l'obtention de produits finis de haute qualité. Cette conclusion n'est pas toutefois en accord avec celle de *Danilkin* [28] qui montre qu'un produit compacté élaboré à partir de poudre dégazée sous flux d'argon, possédait des propriétés mécaniques inférieures à celles d'un produit fabriqué à partir d'un matériau dégazé sous vide.

### 2.2.3. Influence des éléments alliés

Dans le paragraphe précédent, et à propos de la sublimation, nous avons évoqué le rôle du magnésium sur l'aspect protecteur des couches d'oxydes formées. De plus, nous avons toujours supposé que la perte de masse enregistrée était essentiellement due à la déshydratation des oxydes d'aluminium. Mais dans le cas de l'alliage étudié, il est également possible de mettre en cause la décomposition d'hydroxydes de zinc et/ou de magnésium. Pour tenter de mieux préciser le rôle des éléments alliés, nous avons étudié deux autres matériaux à savoir une poudre d'aluminium pur et une poudre appartenant à la série 2000 des alliages d'aluminium, contenant uniquement 1% de magnésium. Les deux types de poudre ont une répartition granulométrique sensiblement voisine de celle de l'alliage X7091, et ont également été élaborées par atomisation sous jet d'air froid. Pour ces deux alliages, la prise d'essai est de 1 gramme de poudre.

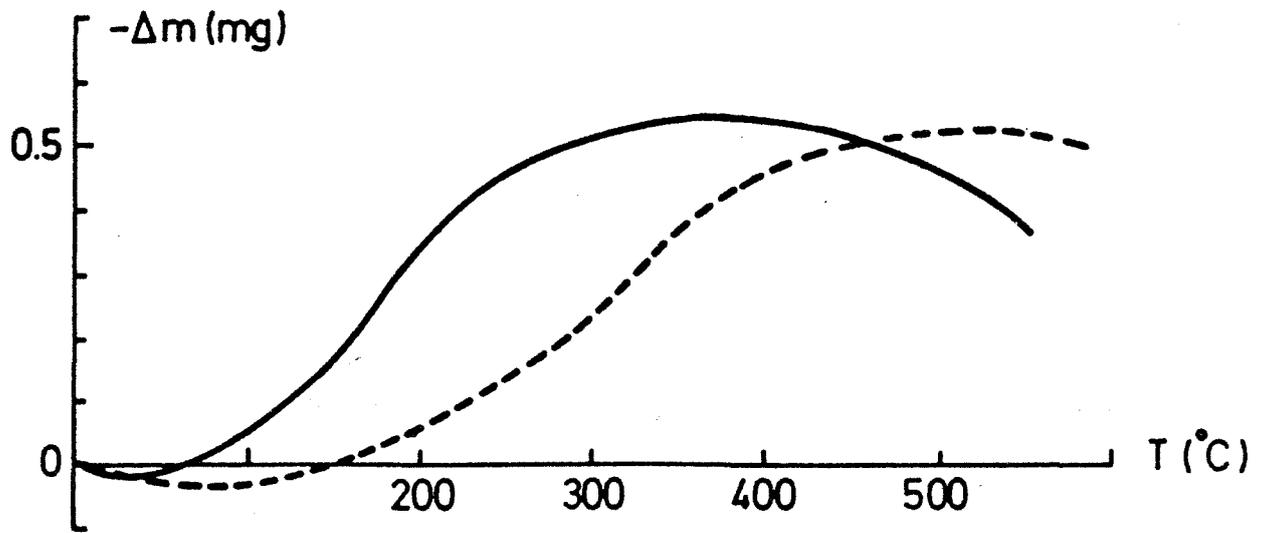


Figure II.7. Analyse thermogravimétrique à 2 (—) et à 20°C/mn (- - -) d'une poudre d'aluminium pur sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa.

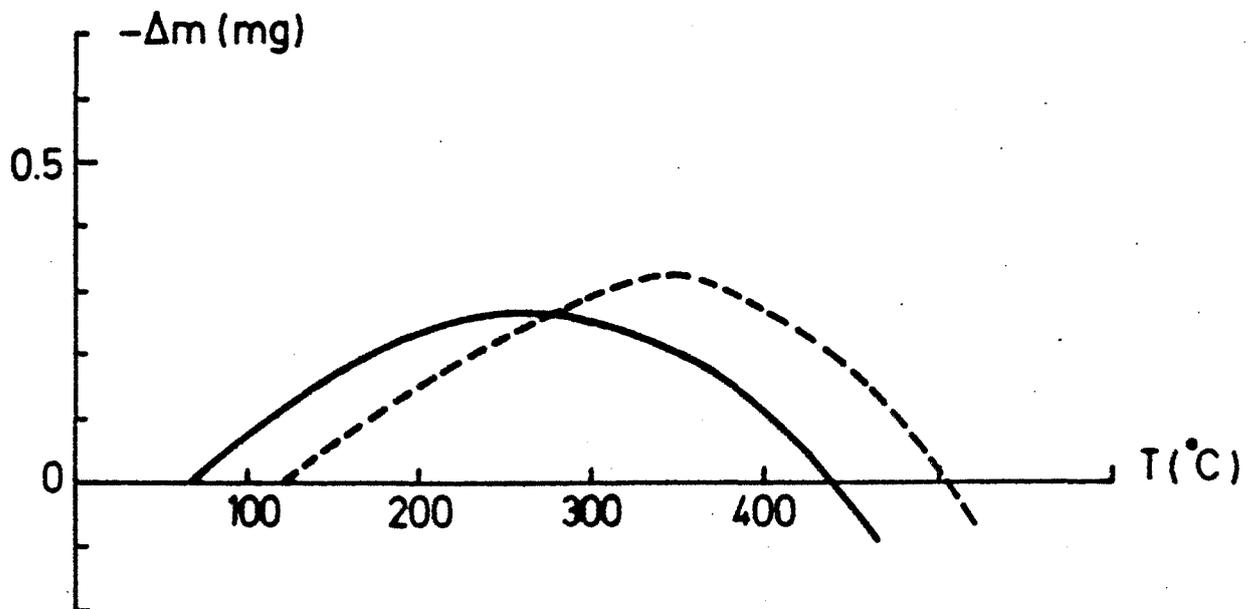


Figure II.8. Analyse thermogravimétrique à 2 (—) et à 20°C/mn (- - -) d'une poudre d'aluminium pur sous pression atmosphérique.



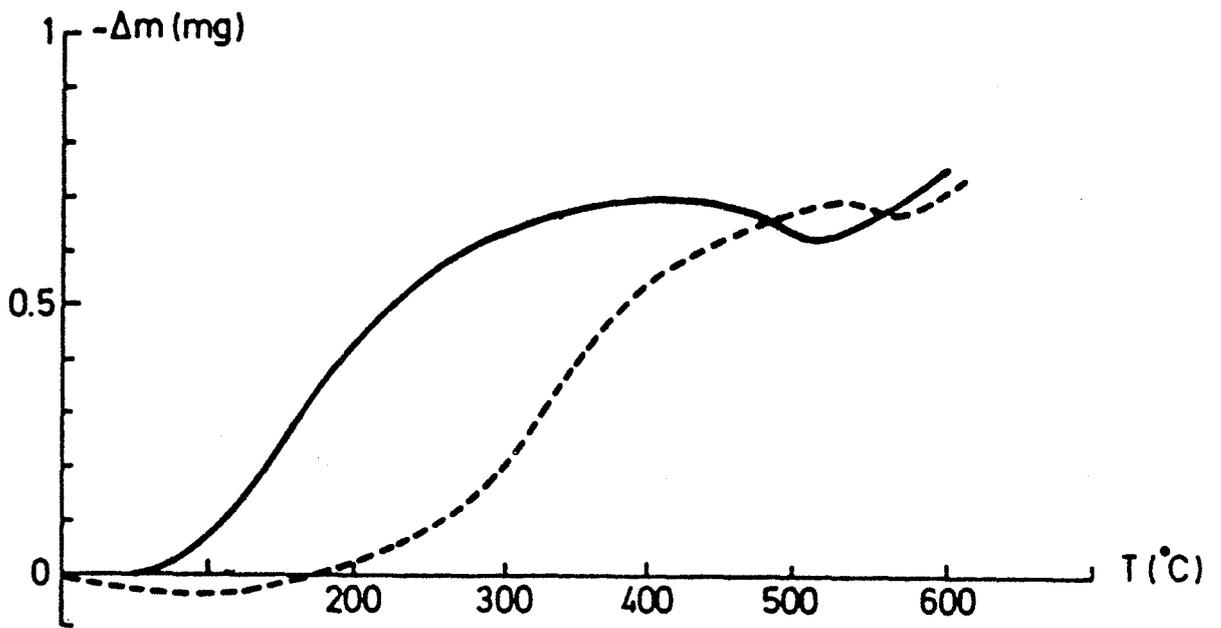


Figure II.9. Analyse thermogravimétrique à 2 (—) et à 20°C/mn (- - -) d'une poudre aluminium-magnésium sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa.

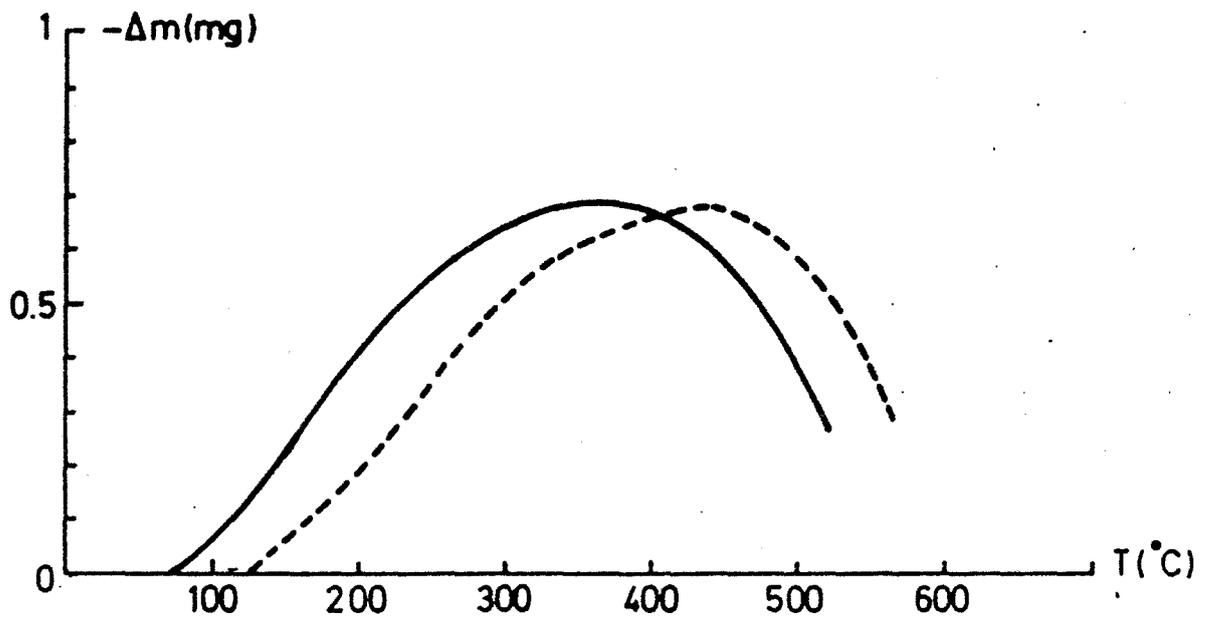


Figure II.10. Analyse thermogravimétrique à 2 (—) et à 20°C/mn (- - -) d'une poudre aluminium-magnésium sous pression atmosphérique.

En ce qui concerne l'aluminium pur, les résultats thermogravimétriques enregistrés en programmation de température sont représentés sur les figures II.7 et II.8. Quelles que soient les conditions de pression, nous observons toujours une déshydratation suivie d'une oxydation. Cette dernière se produit pour des températures variables avec la vitesse de montée en température et la valeur de la pression résiduelle. Toutefois, le phénomène de corrosion ne semble plus lié à une perte critique en eau et c'est là un résultat important vis à vis du rôle des éléments alliés. Il n'est pas étonnant de ne pas observer de sublimation sous faible pression résiduelle car l'aluminium qui fond à 660°C ne peut se volatiliser dans ces conditions.

Avec l'alliage Al-Mg, les thermogrammes enregistrés ont une allure déjà beaucoup plus proche de ceux obtenus pour l'alliage X7091. Les résultats reportés sur les figures II.9 et II.10 illustrent l'influence de la pression résiduelle et de la vitesse de montée en température.

Comme pour l'alliage X7091, nous constatons que ce matériau peut évoluer à partir d'une perte critique en eau égale cette fois-ci à 0,7 mg/g de poudre de la masse totale de l'échantillon. Cette valeur atteinte, nous enregistrons toujours une oxydation dont l'intensité est fonction de la pression résiduelle. Ce n'est qu'à plus haute température qu'apparaît sous vide le phénomène de sublimation que l'on peut attribuer à un départ de magnésium, seul élément volatil dans ce domaine de température. Il faut rappeler que le départ de zinc se produisait pour l'alliage X7091 à des températures inférieures d'au moins 100°C. Ce résultat est compatible avec les données thermodynamiques qui prévoient une plus grande stabilité du magnésium par rapport au zinc (voir annexe I).

Nous pouvons donc affirmer que les éléments alliés et en particulier le magnésium, jouent un rôle prépondérant sur l'évolution de la surface des poudres en fonction de la température.

### **2.3. Conclusion**

Cette étude réalisée par thermogravimétrie nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes liés à l'état de surface de notre matériau et à la nature des éléments alliés qui le composent. Pour les alliages contenant du magnésium et les alliages X7091 en particulier, il est apparu un résultat extrêmement important. Il concerne la perte de masse critique en eau au delà de laquelle la composition de l'alliage évolue soit par oxydation soit par volatilisation de certains éléments alliés. Cette perte de masse dont la valeur est peu influencée par les conditions expérimentales serait à l'origine des changements structuraux à la surface de la poudre. Une telle modification de la couche d'oxyde permettrait alors aux éléments alliés de réagir avec l'atmosphère gazeuse environnante.

Il est alors important de souligner le rôle de la vapeur d'eau désorbée par l'échantillon au cours du chauffage et que nous avons mis en évidence par des expériences de circulation. En effet si cette vapeur d'eau n'est pas évacuée de façon efficace, elle peut se décomposer au contact de la poudre et contribuer alors à la croissance de la couche d'oxyde en donnant un dégagement d'hydrogène.

Compte-tenu de l'importance de ces résultats, il nous a paru intéressant de préciser la nature et la cinétique des processus mis en jeu avant et après les transformations structurales évoquées ci-dessus. Par souci de simplification, nous appellerons point critique le point correspondant à la perte en eau critique.



# **CHAPITRE III**

## **DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE DEGAZAGE**

-----



## CHAPITRE III

### DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE DEGAZAGE

#### *Introduction*

Il est maintenant bien établi que les principales espèces désorbées par un alliage d'aluminium de type X7091 sont l'eau et l'hydrogène [40-44]. Mais les résultats obtenus concernent toujours des analyses effectuées en programmation de température. Compte-tenu des informations précédemment acquises, il est apparu particulièrement intéressant de pouvoir déterminer les cinétiques de désorption de ces deux espèces à différentes températures et pour plusieurs valeurs de la pression ambiante. Ces informations sont essentielles pour prévoir les conditions optimales de prétraitement des poudres.

A cette fin, deux techniques expérimentales ont été utilisées, la thermogravimétrie et la thermodésorption. La thermogravimétrie se prête bien à ce genre d'investigation isotherme à condition de pouvoir amener rapidement l'échantillon à la température de travail et cela afin de minimiser la quantité d'eau désorbée au cours de la montée en température. La thermodésorption constitue une technique complémentaire de la thermogravimétrie puisqu'elle permet l'identification par spectrométrie de masse des espèces désorbées dans des conditions isothermes. Il est également possible au moyen de cette technique de comparer les quantités dégazées à différentes températures. Il faut alors dans ce cas procéder à un étalonnage rigoureux du spectromètre de masse avant chaque expérience.

#### **1. Thermodésorption**

##### **1.1. Généralités**

La thermodésorption est particulièrement bien adaptée à l'étude des gaz chimisorbés sur un solide. Les espèces désorbées à la surface d'un solide sont caractérisées par leur nature chimique et par leur énergie de liaison avec le solide. En chauffant le produit, l'énergie  $E_a$  nécessaire à la rupture de cette liaison est fournie sous forme thermique et les espèces se désorbent. Elles sont alors analysées de façon continue au moyen d'un spectromètre de masse.

La désorption peut être considérée comme un acte élémentaire auquel on peut appliquer la théorie du complexe activé d' *Eyring* [46]. Le calcul permet alors d'exprimer la vitesse de désorption d'une espèce en fonction de la température sous la forme suivante :

$$V_d = k_d e^{-E_d/RT} [X]^n$$

- $k_d$  est appelé facteur de fréquence, il est égal à  $kT/h \cdot e^{\Delta S^*/R}$  où  $\Delta S^*$  désigne la variation d'entropie de la particule X entre sa position à l'état adsorbé et sa position à l'état activé.
- $E_d$  est l'énergie d'activation de désorption
- $[X]$  est la concentration en particules adsorbées et  $n$  l'ordre de la réaction.

Au cours d'une montée linéaire en température, les deux termes  $e^{-E_d/RT}$  et  $[X]^n$  varient en sens inverse ; la vitesse de désorption passe donc par un maximum pour une température  $T_m$  caractéristique de l'espèce analysée. L'enregistrement de la courbe  $V_d = f(T)$  constitue ainsi le spectre de thermodésorption d'une espèce donnée (figure III.1).

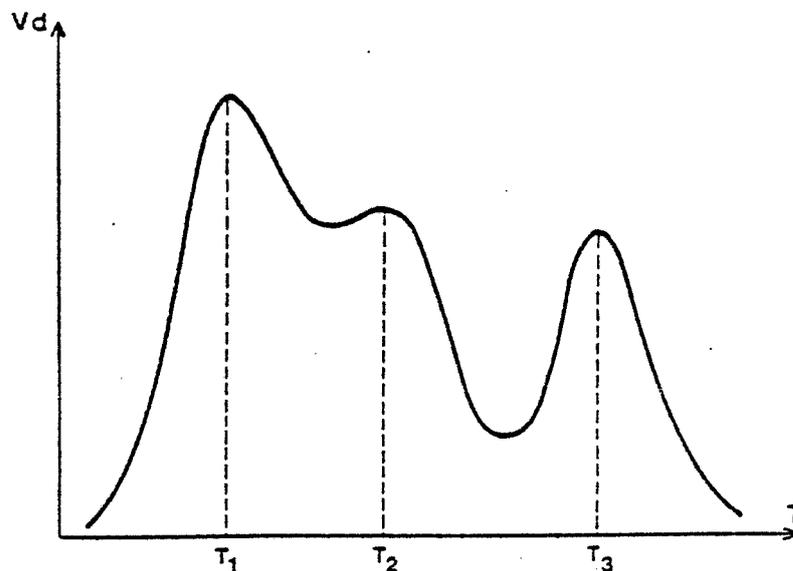


Figure III.1 . Exemple de spectre de thermodésorption

La présence des trois pics de la figure III.1. traduit ainsi généralement l'existence de trois sites d'adsorption ou de trois mécanismes de désorption différents pour la même espèce.

## 1.2. Dispositif de thermodésorption.

Le dispositif est représenté sur la figure III.2. Il est constitué d'une part d'un bloc de pompage (pompe primaire et pompe turbomoléculaire) permettant la mise sous vide du réacteur et d'autre part, d'un spectromètre de masse quadripolaire logé dans une enceinte ultra vide où le pompage est assuré par un deuxième groupe de vide. L'échantillon placé dans le réacteur est d'abord porté sous un vide dynamique de  $10^{-4}$  Pa puis isolé de l'ensemble de pompage et enfin mis en communication avec l'enceinte du spectromètre. Un four vertical facilement amovible, commandé par un programmateur régulateur de température permet alors de chauffer l'échantillon jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de montée pouvant varier de 2 à  $30^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

Il est par ailleurs possible de travailler sous pression atmosphérique grâce à un dispositif de réduction de pression constitué principalement d'un tube capillaire en acier. Ce système autorise l'introduction d'un mélange gazeux se trouvant sous forte pression dans l'enceinte ultravide du spectromètre sans que sa composition initiale ne soit modifiée. Un banc de circulation de gaz permet non seulement d'entraîner les espèces désorbées et de favoriser leur transfert vers le piquage du capillaire, mais aussi d'effectuer des traitements in situ. La réponse du spectromètre est beaucoup plus faible sous circulation que sous faible pression résiduelle puisque les gaz désorbés sont dans le premier cas extrêmement dilués dans le gaz porteur. Même après optimisation des paramètres jouant sur la sensibilité de la mesure, les informations alors obtenues ne peuvent être que qualitatives.

L'installation de thermodésorption permet également l'obtention de courbes cinétiques donnant dans des conditions isothermes, la vitesse de désorption d'une espèce donnée.

## 1.3. Le spectromètre de masse

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse BALZERS QMG 111 qui travaille selon le principe de la séparation des masses par oscillations des ions dans un champ à haute fréquence, inventé par *Paul* [48] en 1953.

Les molécules du gaz à analyser sont ionisées par choc électronique dans la *source ionique*. Une cathode chaude constituée d'un filament de rhénium émet des électrons propulsés dans la chambre d'ionisation avec une énergie comprise entre 70 et 100 eV. Le rhénium a l'avantage par rapport au tungstène de ne pas former de carbure et de ne pas dégager de monoxyde de carbone en

présence d'oxygène ou de vapeur d'eau. Hormis les ions moléculaires à charge simple ou multiple sont produits des fragments ioniques provenant du partage de la molécule et caractéristiques de cette molécule. La division et le degré d'ionisation dépendent fortement de l'énergie des électrons émis par la cathode, de la composition et de la pression du gaz résiduel.

Les ions formés sont alors accélérés et arrivent dans l'*analyseur* quadripolaire qui permet de séparer les ions selon leur rapport masse/charge ( $m/e$ ). Dans notre cas, le système de filtrage se compose de 4 barreaux cylindriques reliés électriquement deux à deux. La tension des électrodes est donnée par la superposition d'une tension continue  $U$  et d'une tension alternative  $V \cos \omega t$  de fréquence  $\omega$  élevée. Les ions propulsés dans le champ électrique quadripolaire exécutent des mouvements oscillatoires fonction de leur masse perpendiculairement à l'axe du champ. Les équations qui décrivent le mouvement des ions sont les équations différentielles de Mathieu. Dans le cas où le rapport  $\lambda = U/V$  est maintenu constant la condition de filtrage des ions déterminée à partir de ces équations est :

$$m/e = \lambda \times V/\omega^2$$

Par conséquent, seuls les ions dont la masse  $m$  et la charge élémentaire  $e$  remplissent cette condition traversent le champ du quadripôle et atteignent le collecteur d'ions. Tous les ions ayant un autre nombre de masse oscillent de façon instable, arrivent de ce fait sur la surface des électrodes, s'y neutralisent et sont filtrés. Etant donné que  $m$  est proportionnel au rapport  $\lambda$  une variation régulière dans le temps de ce rapport permet un passage linéaire de tous les pics de masse d'un spectre.

L'enregistrement du courant ionique en fonction de la tension dans le collecteur à l'aide d'un amplificateur électromètre reproduit les pics caractéristiques correspondant à des nombres de masse ( $m/e$ ) déterminés. Pour repousser la limite de détection et pour enregistrer des processus à variation rapide, l'appareil utilisé a été équipé d'un *multiplicateur d'électrons secondaires*. Les ions à détecter sont accélérés dans le quadripôle jusqu'à quelques kiloélectronvolts et frappent une dynode de conversion. Ils en font jaillir une quantité d'électrons qui seront multipliés sur les seize autres dynodes que comprend le multiplicateur. L'amplification du courant est fonction de la tension de polarisation des dynodes (1 à 3 kV). La forte intensité à la sortie permet d'utiliser un amplificateur de mesure très rapide qui convertit le courant résultant en tension délivrée sur l'enregistreur dans la gamme de sensibilité sélectionnée sur l'appareillage.

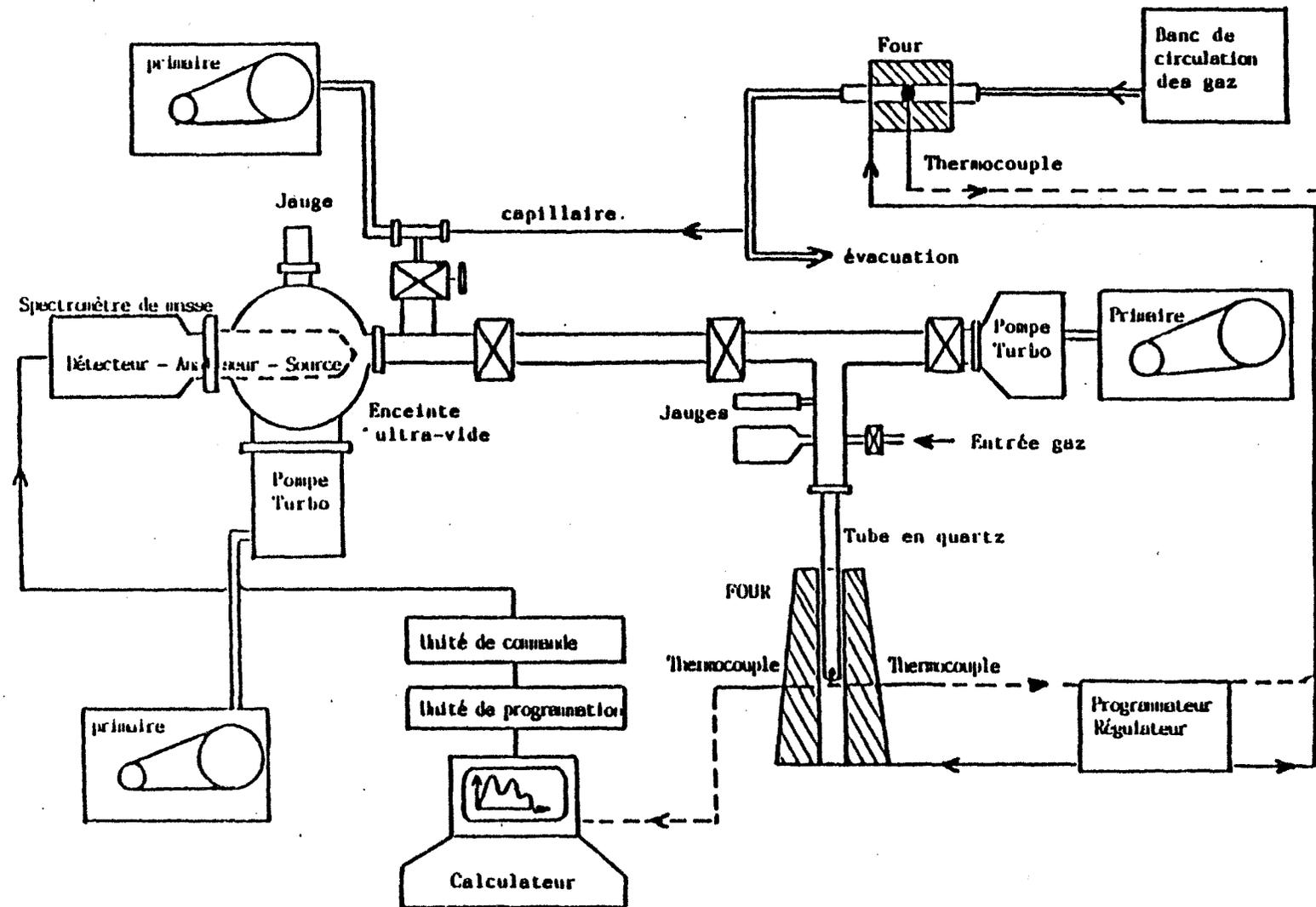


Figure III. 2. Dispositif de thermodésorption [47].

#### 1.4. Saisie et exploitation des spectres.

##### - Relation entre le courant ionique et la vitesse de désorption

Nous savons qu'il existe, pour chaque espèce gazeuse désorbée, une relation linéaire entre le courant ionique  $I$  enregistré et la pression partielle du gaz :

$$P_i = k \cdot I_i$$

Nous avons également vu que la vitesse de désorption d'une espèce donnée s'écrit :

$$V_d = - \frac{dX}{dt} = k_d X^n e^{-E_d/RT}$$

Nous supposons que  $k_d$  et  $E_d$  sont constants mais en réalité, il a été montré que ces paramètres cinétiques varient avec le degré de recouvrement.

La variation de pression en fonction du temps dans l'analyseur est exprimée par la différence de deux vitesses, la vitesse de désorption du gaz et la vitesse de pompage  $v_p$ . Dans l'hypothèse où le gaz obéit à la loi des gaz parfaits on a :

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{RT}{V} \frac{dX}{dt} - \frac{RT}{V} \frac{dn}{dt}$$

où  $\frac{dn}{dt}$  désigne le flux de particules évacuées hors de l'enceinte

$$\text{soit } \frac{dn}{dt} = \frac{n}{V} v_p$$

- .  $V$  est le volume du gaz
- .  $R$  est la constante des gaz parfaits
- .  $T$  est la température à l'instant  $t$

Il vient :

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{RT}{V} \frac{dX}{dt} - v_p \frac{P}{V}$$

et

$$V_d = - \frac{dX}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} + v_p \frac{P}{RT}$$

ou encore

$$\frac{RT}{V} V_d = \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\tau}$$

avec  $\tau = V/v_p$ , temps caractéristique de pompage du système.

Dans notre cas :

$$V = 5 \text{ litres}$$

et  $v_p = 150 \text{ litres/sec}$  (lorsque la pression à l'aspiration est inférieure à  $10^{-2} \text{ Pa}$ )

$$\text{d'où } \tau = 0,033 \text{ sec}$$

D'autre part, lorsque le solide se trouve placé sous faible pression résiduelle, l'intervalle de temps  $dt$  nécessaire à la désorption d'une espèce adsorbée est généralement supérieur à la seconde [49].

Par conséquent  $\tau \ll dt$

$$\text{et } \Delta P / \tau \ll dP/dt$$

il s'ensuit qu'à chaque instant :

$$V_d = \frac{V}{RT} \frac{P}{\tau} = \frac{v_p P}{RT}$$

ou encore

$$V_d = \frac{kv_p}{RT} \cdot I$$

Il existe donc bien une relation de proportionnalité entre le courant ionique mesuré à chaque instant et la vitesse de désorption d'une espèce donnée.

### - Acquisition des spectres.

Le spectromètre de masse est généralement utilisé pour explorer de façon cyclique un domaine délimité de masse et cela avec une vitesse de balayage déterminée. Grâce au bloc de programmation Balzers QDP 101 dont est équipé notre appareillage, il est possible de programmer le balayage de huit masses ou domaines de masse sur des canaux différents et d'adapter individuellement à chaque canal tous les paramètres (masse initiale, largeur du domaine de masse, vitesse de balayage ....). Le QDP 101 est relié à un microordinateur HP 86 qui assure alors deux fonctions essentielles :

. la commande du QDP en lui fournissant les valeurs des paramètres choisis pour chaque canal.

.l'enregistrement simultané des signaux fournis par les huit canaux et leur stockage.

- Analyse qualitative.

Chaque espèce désorbée peut être caractérisée par un nombre de masse principal (m/e), et par certains nombres de masse parents dus à la fragmentation de la molécule, ou aux différents degrés d'ionisation possible. Pour un certain nombre de ces gaz (H<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, Ar...), l'analyse du pic parent est suffisante pour pouvoir identifier sans ambiguïté la nature des espèces présentes. Dans d'autres cas, il faudra aussi avoir recours à l'analyse de plusieurs pics parents et déterminer leur intensité relative. Des tables ont été prévues à cet effet et leur utilisation permet de lever l'indétermination entre deux espèces ayant des masses identiques. Par exemple, CO et N<sub>2</sub> ont leurs intensités principales à la même masse mais il est possible de les distinguer par leur pic parent dont le nombre de masse vaut respectivement 12 et 14.

- Analyse quantitative.

- Les problèmes d'interférence évoqués ci-dessus, à l'origine des recouvrements de pics compliquent considérablement l'analyse quantitative. Cela est particulièrement vrai lorsqu'on se trouve en présence de vapeurs organiques dont l'origine peut être souvent attribuée à l'huile des pompes. Cette pollution peut être minimisée par utilisation de pompe turbomoléculaire. La qualité du vide sera évaluée avant chaque expérience. Cette opération s'accompagne d'un réétalonnage de l'appareil et la procédure adoptée consiste à introduire toujours la même pression d'air dans le réacteur. La valeur de cette pression lue sur une jauge Balzers a été fixée à  $6,6 \cdot 10^{-4}$  Pa. La mesure de l'intensité relative des différents constituants de l'air fixe la sensibilité du spectromètre pour l'expérience qui va suivre. Le logiciel d'exploitation des spectres à partir de l'ordinateur Hewlett Packard 86, et mis au point dans notre laboratoire, tient compte de ce facteur d'étalonnage ; il permet ainsi de relever des courbes comparables du point de vue quantitatif. Il est important de signaler que le facteur de réétalonnage peut varier dans un rapport deux pour deux expériences consécutives et qu'il est différent d'une espèce à l'autre.

## 2. Résultats cinétiques

### 2.1. Thermogravimétrie isotherme.

La prise d'échantillon de 700 mg est placée dans le réacteur ; elle est ensuite portée sous la pression résiduelle de travail et à température ambiante pendant deux heures. Afin de minimiser la quantité d'eau désorbée au cours de la montée en température, un chauffage rapide à 40°C/mn de la poudre est assuré jusqu'à la température désirée. En s'inspirant du spectre de thermogravimétrie en fonction de la température, nous avons choisi de travailler entre 200 et 350°C. Dans ce domaine en température, la perte en eau est en effet non négligeable.

Les courbes représentées sur les figures III.3 et III.4 illustrent l'influence de la température et de la pression sur la cinétique et sur les quantités désorbées. Nous constatons que pour chaque température un état d'équilibre est obtenu au bout d'un temps  $t_e$  de l'ordre de quelques dizaines de minutes. Des expériences de longue durée confirment la parfaite stabilité du signal après le temps  $t_e$ . Le tableau III.1 donne la perte de masse maximale  $\Delta m_e$  enregistrée pour chaque température et cela pour deux valeurs de la pression ;  $1,33 \cdot 10^{-2}$  et 133 Pa au bout du temps  $t_e$ .

T°C	P = $10^{-2}$ Pa		P = 133 Pa	
	$\Delta m_e$ (mg)	$t_e$ (mn)	$\Delta m_e$ (mg)	$t_e$ (mn)
200	-0,21	18	-0,21	23
230	-0,31	20	-	-
250	-0,4	18	-0,38	23
300	-0,56	18	-0,53	22
340	-0,68	16	-0,64	23

Tableau III.1. Evolution des pertes de masse à l'équilibre en fonction de la température et de la pression.

En ce qui concerne l'influence de la pression résiduelle d'air, il faut noter qu'à basse température, la quantité d'eau libérée à l'équilibre est pratiquement identique sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  et 133 Pa. En revanche à  $340^{\circ}\text{C}$ , la qualité du vide améliore légèrement l'efficacité du dégazage. De même, la valeur de la pression résiduelle dans l'enceinte n'affecte pas de façon significative le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre. De manière générale, l'influence de la pression ne peut pas être considérée comme importante et ce résultat est particulièrement intéressant. En effet, il est évident que l'obtention d'un vide élevé dans un réacteur industriel pose un problème majeur.

L'influence de la température sur la quantité désorbée à l'équilibre se traduit par une loi sensiblement linéaire (figure III.5). Il est intéressant de remarquer qu'à  $340^{\circ}\text{C}$  nous atteignons une quantité désorbée égale à 0,68 mg très proche de la valeur critique, à savoir 0,7 mg, et qui a été mise en évidence au cours des expériences réalisées en programmation de température. Si l'on extrapole la courbe  $\Delta m_e = f(T)$  il est possible de prévoir que dans nos conditions expérimentales le domaine de température  $340 - 350^{\circ}\text{C}$  constitue la plage de température limite au delà de laquelle risque de se produire les phénomènes d'oxydation ou de sublimation.

Une expérience complémentaire réalisée à  $360^{\circ}\text{C}$  confirme parfaitement ce résultat puisque l'on observe déjà à cette température un léger début d'oxydation suivie de la sublimation (figure III.6). Dans des conditions isothermes et isobares, nous pouvons remarquer que la sublimation se produit pour une température bien définie inférieure à celle observée en programmation de température. Nous pouvons ainsi conclure que la quantité d'eau désorbée à l'équilibre est fixée par la valeur de la température et de la pression résiduelle de travail.

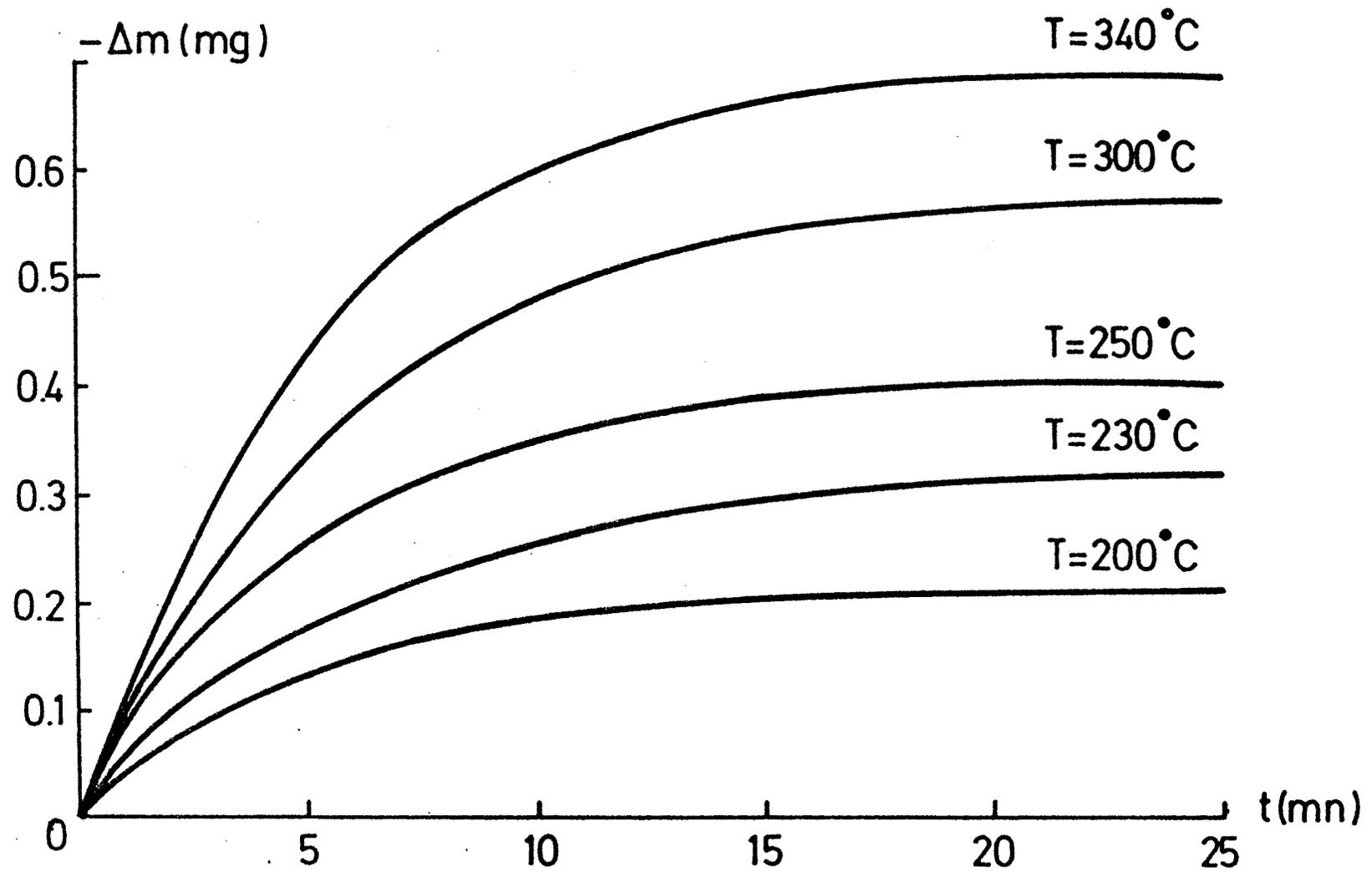


Figure III. 3. Influence sous une pression résiduelle de  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa de la température sur la cinétique de déshydratation de l'alliage X7091.



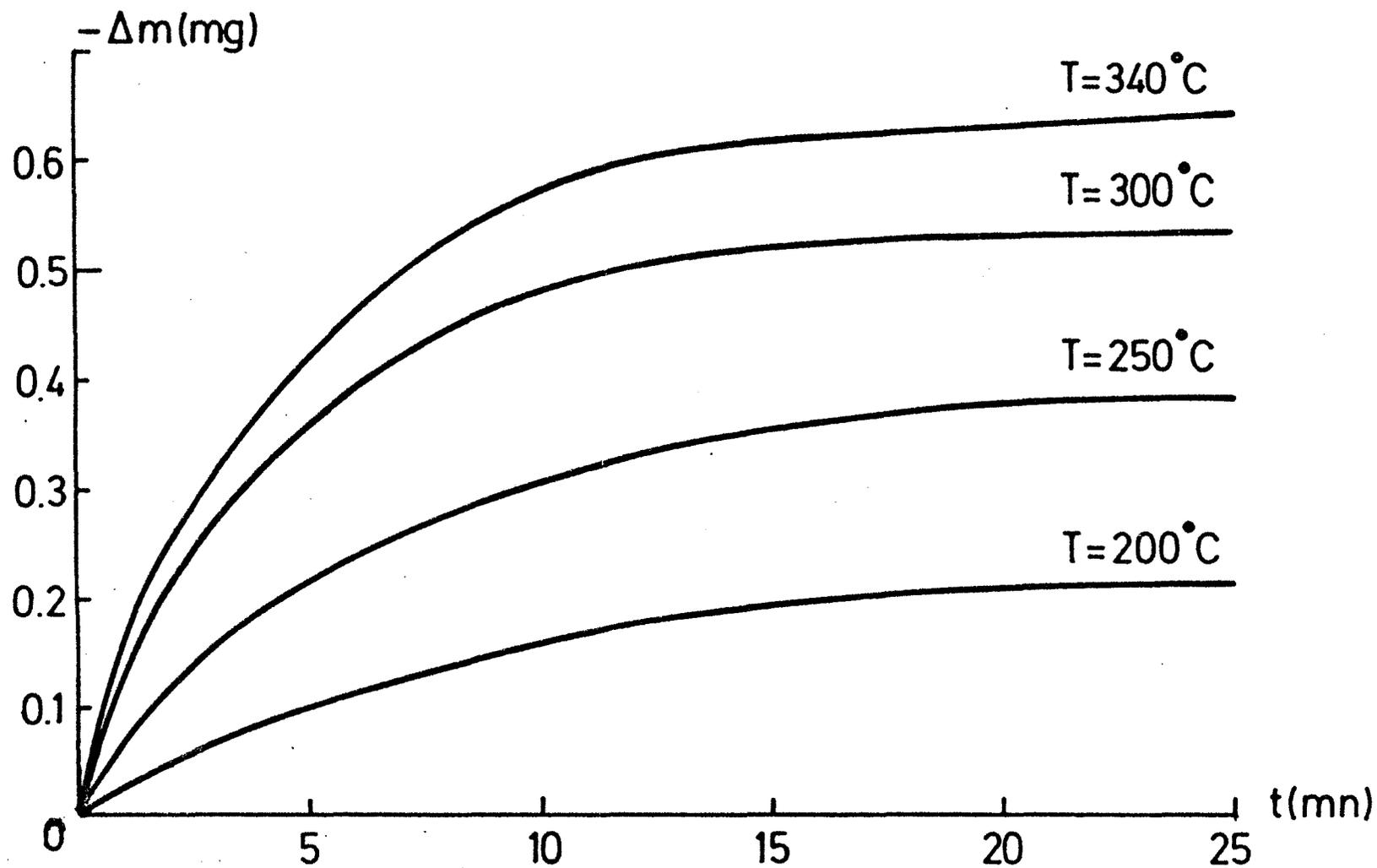


Figure III. 4. Influence sous une pression résiduelle de 133 Pa de la température sur la cinétique de déshydratation de l'alliage X7091.

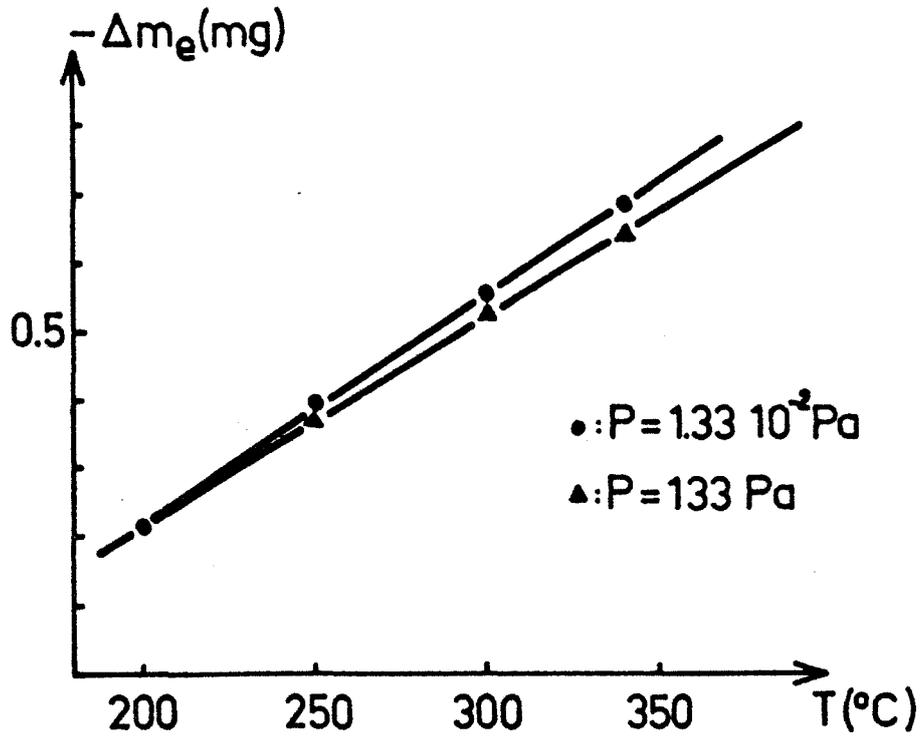


Figure III. 5. Influence de la température sur la quantité d'eau désorbée à l'équilibre.

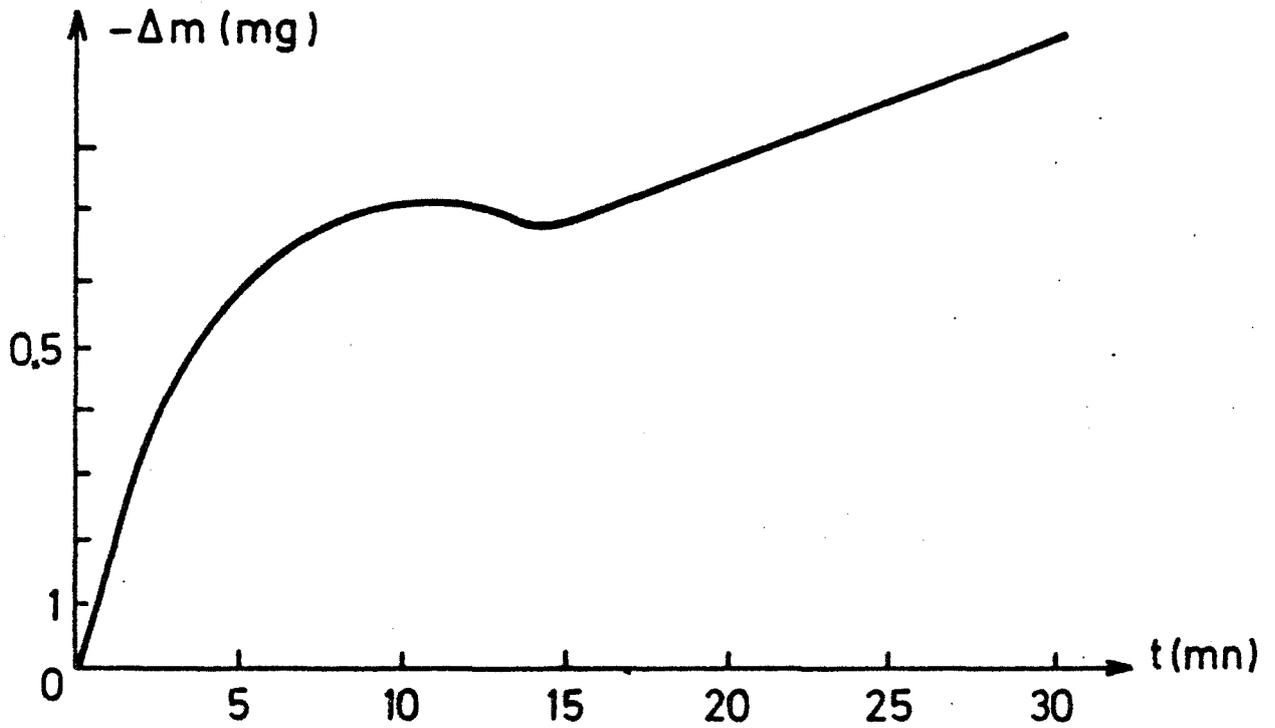


Figure III. 6. Cinétique de déshydratation de l'alliage X7091 à  $360^\circ\text{C}$  et sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa.

## 2.2. Thermodésorption isotherme.

Le dispositif de thermodésorption nous a permis d'identifier les espèces désorbées par l'alliage à différentes températures. La procédure expérimentale comprend alors les opérations suivantes :

- Dégazage du réacteur 1 h à 500°C et sous  $10^{-3}$  Pa
- Introduction de l'échantillon dans le réacteur refroidi à 20°C
- Préchauffage du four à la température de travail
- Fermeture de la vanne reliant le réacteur à son propre système d'évacuation et ouverture de celle donnant sur le spectromètre
- Introduction du réacteur dans le four maintenu en isotherme.

A la différence des courbes obtenues par thermogravimétrie et qui donnaient l'évolution d'un paramètre extensif, la masse en fonction du temps, le signal enregistré en thermodésorption sera représentatif de la vitesse de désorption en fonction du temps. Les figures III.7 et III.8 représentent les cinétiques de désorption de l'eau et de l'hydrogène à 200, 250, 300 et 350°C. En toute rigueur, l'intégration de ces courbes devrait conduire aux mêmes résultats que ceux obtenus en thermogravimétrie. En fait, les courbes cinétiques relatives au départ d'eau présentent un maximum qui se situe dans les trois premières minutes de la réaction. Cela sous entend une allure sigmoïde pour les courbes  $\Delta m = f(\text{temps})$ . Ce résultat est en contradiction avec le tracé des courbes représentées sur les figures III.3 et III.4.

Il faut cependant noter que l'obtention des conditions isothermes ne relèvent pas de la même procédure opératoire et que nous observons en thermogravimétrie un certain nombre de phénomènes parasites liés à la mise en température de notre échantillon. Il s'avère donc que les courbes  $\Delta m = f(\text{temps})$  présentent au départ une certaine incertitude sur leur allure.

Il est remarquable de constater que pour chaque température l'eau se désorbe avant l'hydrogène. Ce résultat est en bon accord avec le modèle suivant lequel l'hydrogène proviendrait d'une réaction de l'eau avec le métal. La cinétique de cette réaction et/ou la diffusion de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde seraient ainsi à l'origine de ce décalage dans le temps. La vitesse maximale de déshydratation se situe entre deux et quatre minutes environ, celle du dégagement d'hydrogène varie en fonction de la température ; elle a tendance à se décaler vers l'origine des temps lorsque la température augmente. Il est intéressant d'observer qu'à 200°C et bien qu'un important départ d'eau soit enregistré, il n'y ait pratiquement pas de dégagement d'hydrogène.

Cela peut s'interpréter en considérant qu'à cette température, la cinétique de la réaction de décomposition de l'eau au contact du métal est infiniment lente ou que l'eau désorbée à cette température ne peut pas réagir avec le métal. Par opposition à l'eau de constitution, il pourrait alors s'agir dans ce dernier cas, d'une eau chimisorbée. Cette distinction sera évoquée lors de la modélisation de nos résultats.

D'un point de vue quantitatif, la part de l'hydrogène représentée à 350°C sensiblement le dixième de celle de l'eau ; elle peut donc être considérée comme négligeable sur les enregistrements thermogravimétriques. Le temps de désorption de l'eau est de l'ordre de vingt minutes et cette valeur est en parfait accord avec celle relevée en balance. Ce temps est de l'ordre de trente minutes pour l'hydrogène.

Pour estimer la nature et la quantité des gaz non désorbés au cours des différents traitements thermiques, nous avons après chaque désorption isotherme refroidi l'échantillon à température ambiante et sous vide, puis nous avons effectué une thermodésorption classique à 20°C/mn. Les spectres de référence de l'eau et de l'hydrogène à 2,5,10 et 20°C/mn d'un échantillon vierge sont reportés sur la figure III.9. Ceux obtenus à 20°C/mn après différents traitements isothermes sont présentés sur les figures III.10 et III.11. Après une cinétique à 200°C, nous retrouvons un large pic d'eau. Pour l'hydrogène, le spectre obtenu est comparable à celui de la figure III.9.d, si ce n'est au niveau de la résolution des différentes espèces. Lorsque la température de traitement isotherme augmente, la quantité d'eau présente à la surface de la poudre diminue régulièrement et il est intéressant de remarquer qu'un échantillon traité à 350°C ne donne lieu à aucun dégagement de vapeur d'eau. Il en est de même pour le spectre de l'hydrogène à l'exception du quatrième pic dont l'origine est à corrélérer à la présence de vapeur d'eau adsorbée et qui se produit en même temps que le départ des éléments alliés.

La température de 350°C apparaît ainsi comme la température optimale de dégazage de la poudre d'alliage X7091. Dans ces conditions, le phénomène de sublimation est évité et il est possible d'éliminer toute l'eau de constitution responsable de la formation de l'hydrogène, à l'origine des phénomènes de porosité observés sur les produits finis.

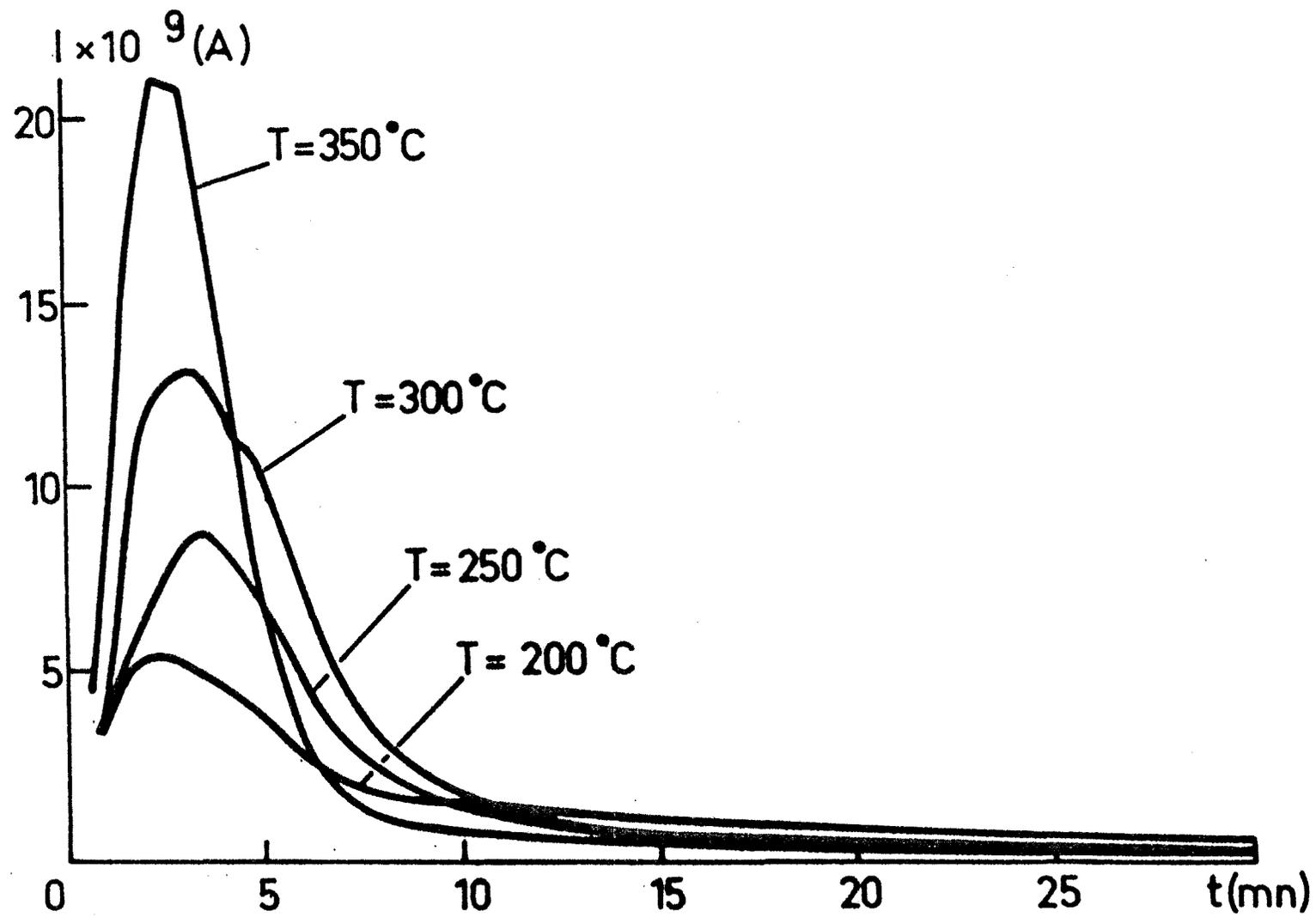


Figure III. 7. Influence de la température sur la cinétique de désorption de l'eau.



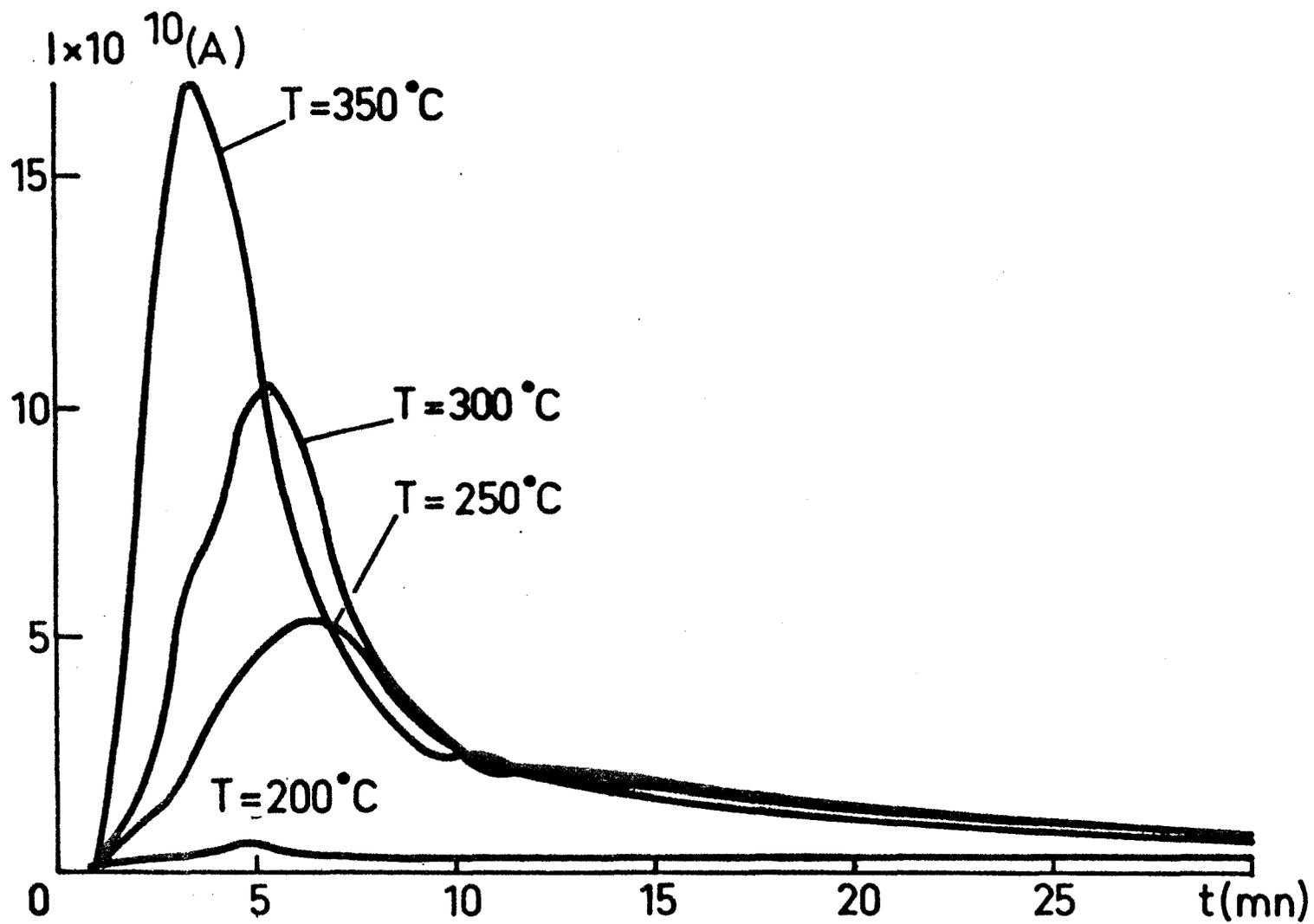


Figure III. 8. Influence de la température sur la cinétique de désorption de l'hydrogène.



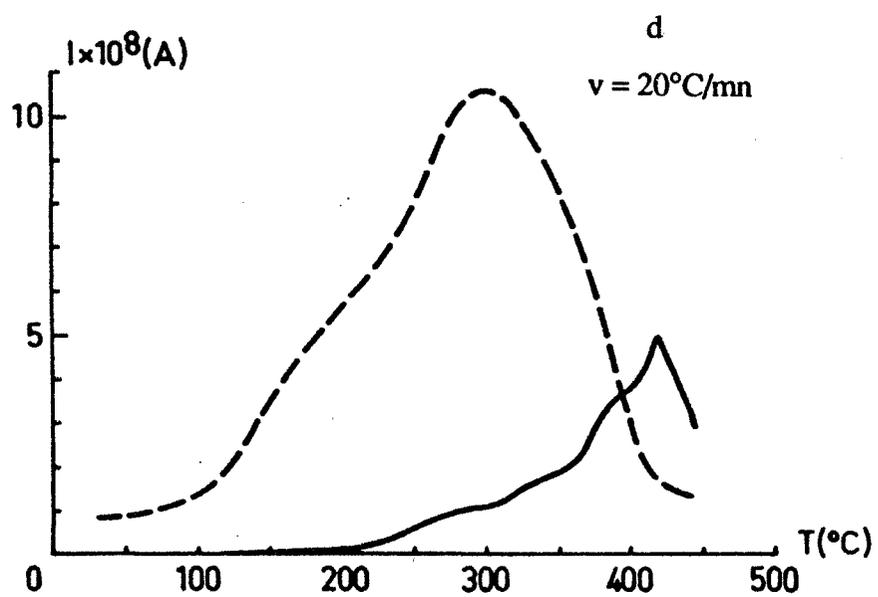
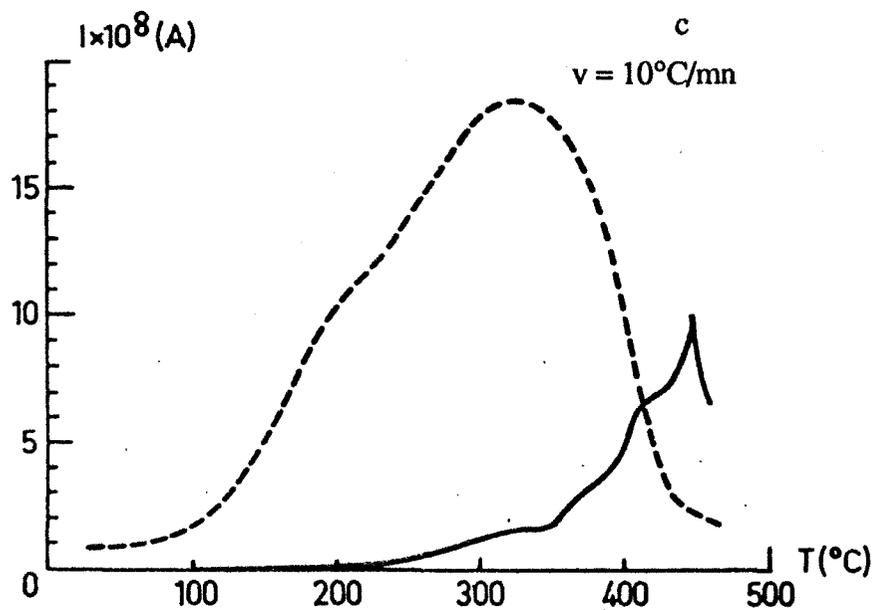
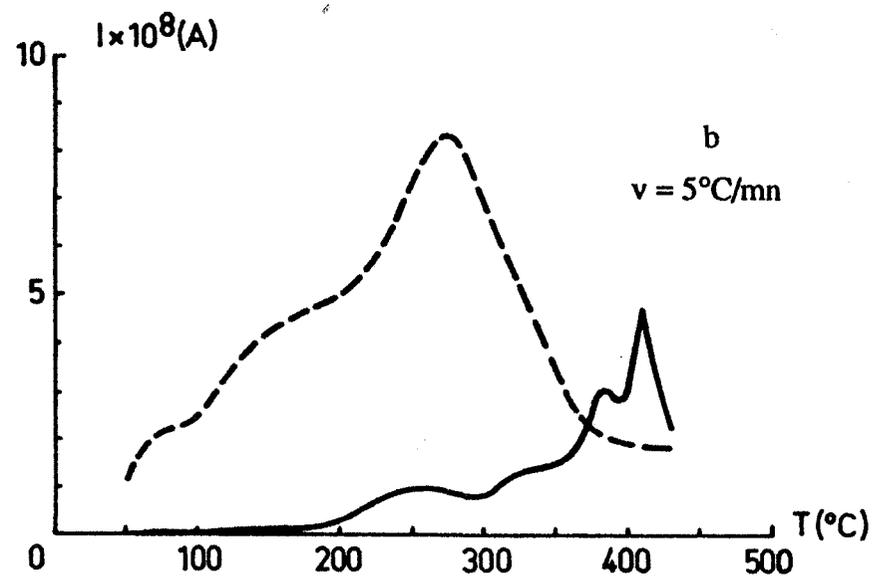
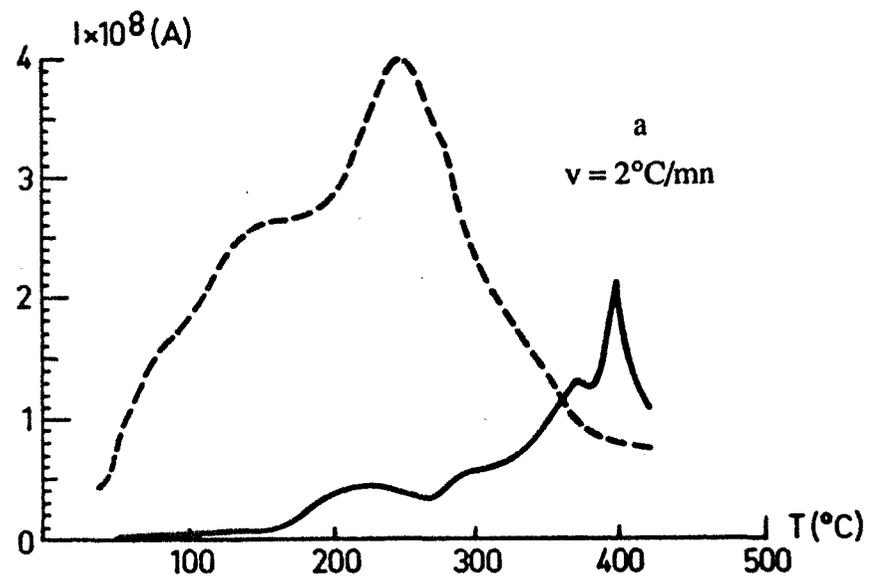


Figure III. 9. Evolution des spectres de thermodésorption de l'eau (- - -) et de l'hydrogène (—) en fonction de la vitesse de montée en température.



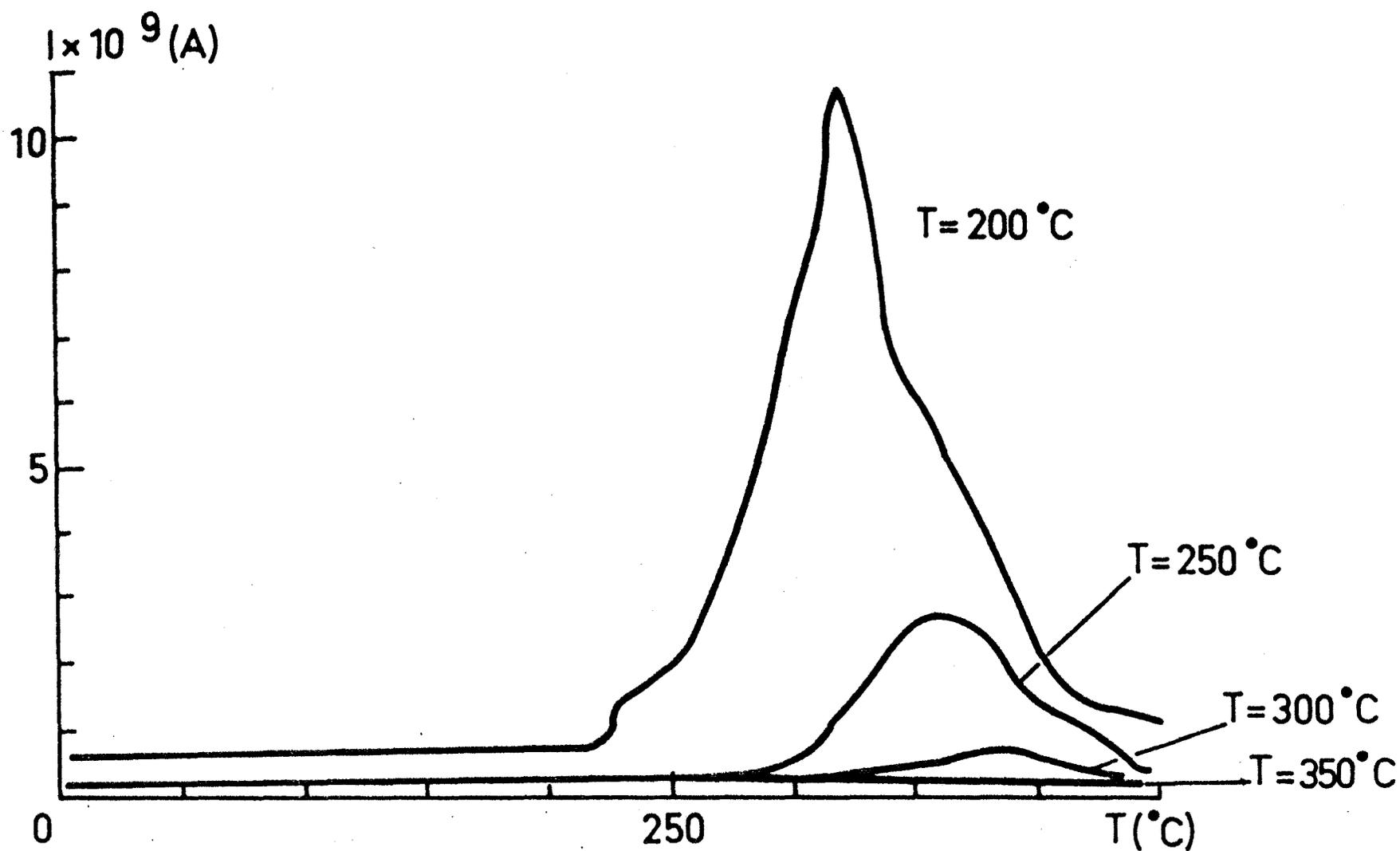


Figure III. 10. Thermodesorption de l'eau après traitement de l'alliage X7091 trente minutes à la température  $T$ .



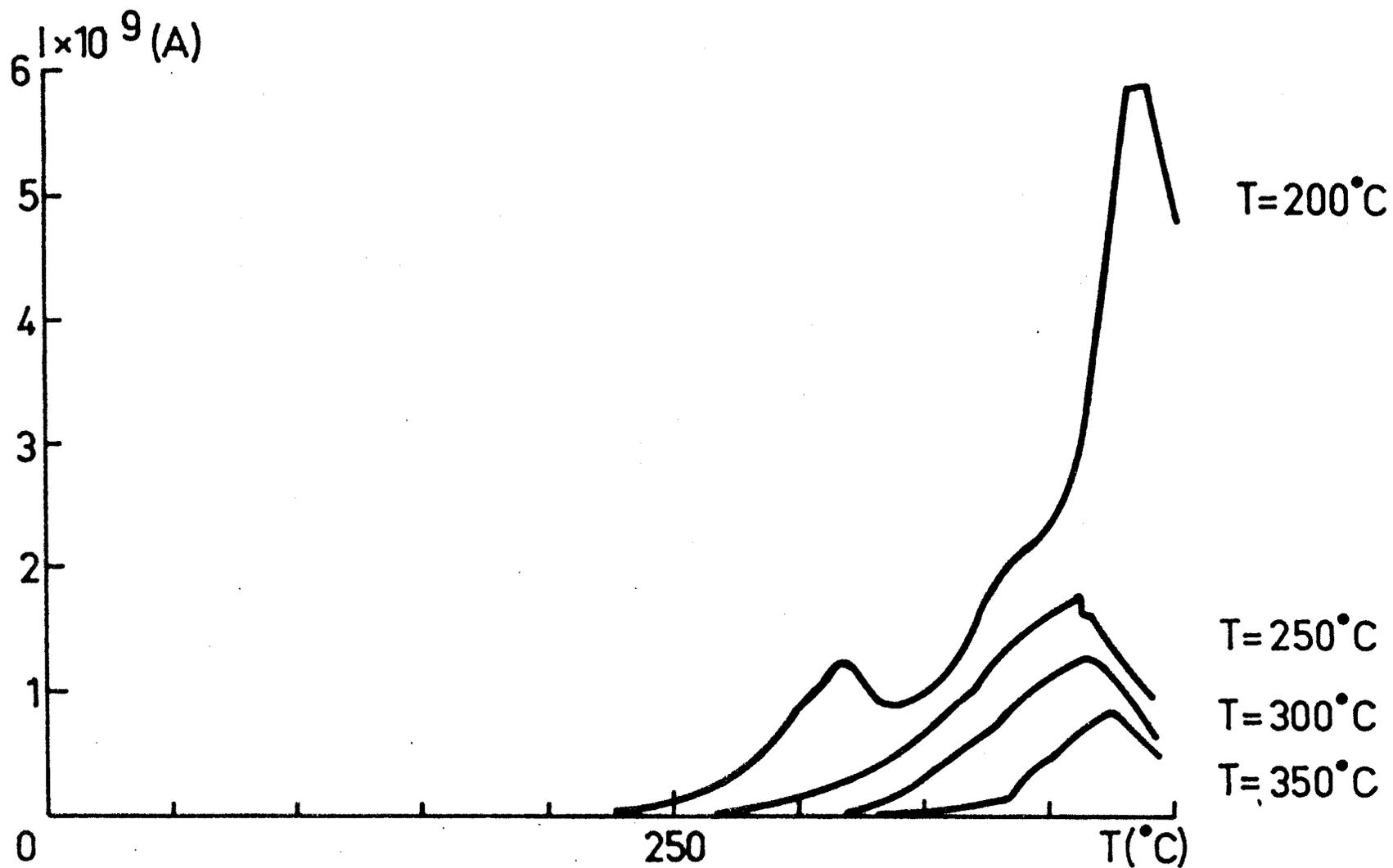


Figure III. 11. Thermodesorption de l'hydrogène après traitement de l'alliage X7091 trente minutes à la température  $T$ .

L'ensemble de ces résultats associés à l'exploitation des courbes cinétiques constitue l'essentiel des données nécessaires pour la mise en place d'une installation de dégazage à l'échelon industriel. Ainsi, une installation pilote est actuellement opérationnelle sur le site de Voreppe, Centre de Recherches d'Aluminium Péchiney, et les résultats obtenus sont particulièrement performants. La planche I illustre la différence entre un produit fini élaboré à partir de poudre non dégazée (photo 1) ou dégazée sous vide dans les conditions que nous avons déterminées (photo 2).

Si les informations recueillies au cours de ce travail présentent un intérêt industriel, elles permettent aussi de mieux cerner la nature et l'origine des phénomènes mis en jeu sur des couches d'oxydes d'épaisseur très faible et par conséquent difficilement analysables. Sur la base de ces résultats, nous avons alors tenté d'élaborer un modèle cinétique susceptible de rendre compte des mécanismes de désorption de l'eau.

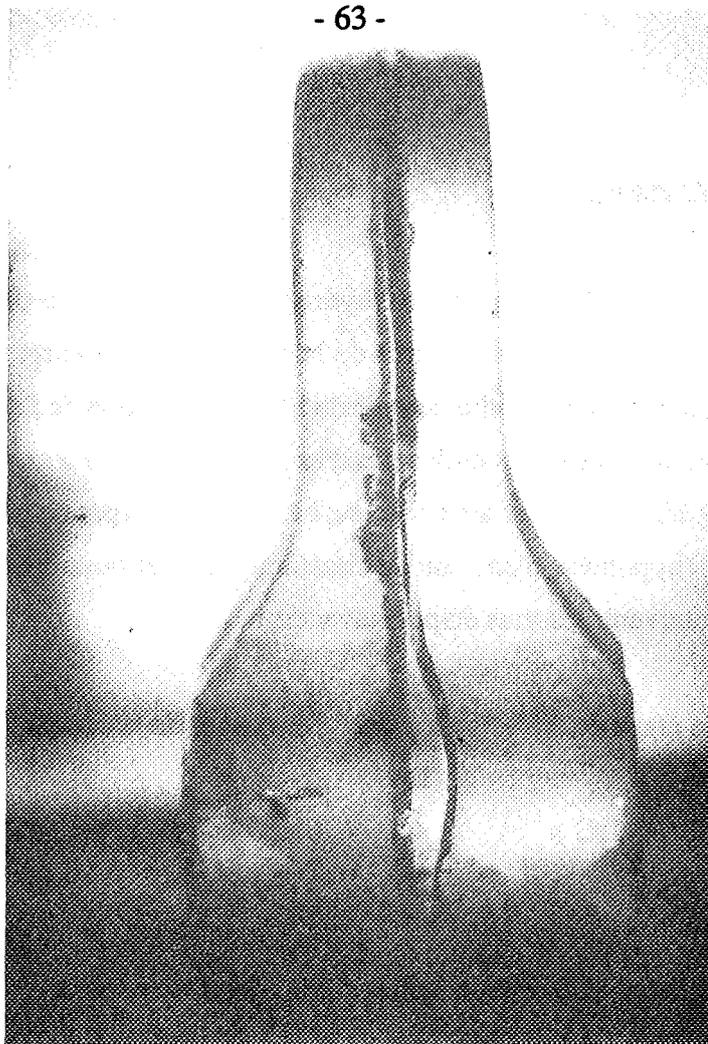


Photo 1 : matricé épais 7091, produit non dégazé ; la pièce est fendue au cours du traitement thermique.

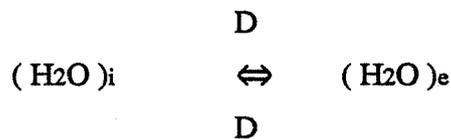


Photo 2 : matricé épais 7091, produit dégazé : la pièce est saine.

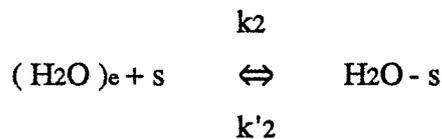
### 3. Modèle Cinétique

Etant donné que la quantité d'hydrogène dégagée est la plupart du temps négligeable devant la quantité d'eau désorbée à partir de la surface de la poudre, nous avons pu exploiter les courbes  $\Delta m = f(\text{temps})$  pour rendre compte de la déshydratation de l'alliage. Notre modèle suppose une répartition homogène des molécules d'eau dans la couche d'oxyde et une interaction identique de tous les grains de poudre avec l'atmosphère ambiante (pas de gradient de température, ni de pression). Dans l'hypothèse d'une eau de constitution, il est possible de considérer que la déshydratation fasse intervenir les trois étapes suivantes :

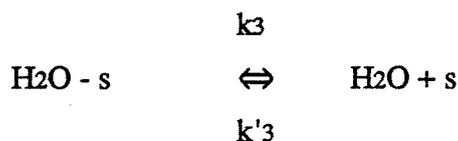
- une étape de diffusion à travers l'épaisseur de la couche d'oxyde :



- une étape d'adsorption sur un site à l'interface externe



- une étape de désorption avec régénération du site



Le système est fermé sur H<sub>2</sub>O volume et ouvert sur la vapeur d'eau.

Nous désignerons par :

- . C<sub>i</sub> la concentration en eau dans l'oxyde à l'interface interne
- . C<sub>e</sub> la concentration en eau dans l'oxyde à l'interface externe
- .  $\theta$  la fraction de sites occupés à la surface du grain
- . V le volume d'un grain de poudre
- . S l'aire d'un grain de poudre
- . x l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Les vitesses des 3 étapes précédemment décrites rapportées à des nombres de moles d'eau s'expriment par les relations suivantes :

$$V_1 = \frac{SD}{V_X} \cdot (C_i - C_e)$$

$$V_2 = [k_2 C_e (1 - \theta) - k'_2 \theta]$$

$$V_3 = [k_3 \theta - k'_3 (1 - \theta) P]$$

$$\text{avec } P = \frac{P_{H_2O}}{P^0}$$

$$\text{et } P^0 = 1 \text{ atm}$$

Les variations de la concentration des différentes espèces s'écrivent alors

$$\frac{dC_i}{dt} = -V_1$$

$$\frac{dC_e}{dt} = V_1 - V_2$$

$$\frac{d\theta}{dt} = V_2 - V_3$$

Nous pouvons ainsi envisager les trois cas purs suivants :

**a) Régime pur de diffusion**

Les étapes 2 et 3 sont rapides et peuvent être considérées comme toujours à l'équilibre

$$\text{Soit } K_2 = \frac{\theta}{C_e^0(1-\theta)} \Rightarrow C_e^0 = \frac{\theta}{K_2(1-\theta)}$$

avec  $C_e^0$  concentration en eau à l'équilibre à l'interface externe

$$\text{et } K_3 = \frac{(1-\theta)P}{\theta} = \frac{P}{K_2 C_e^0} \quad \text{d'où } C_e^0 = \frac{P}{K_2 K_3} = \text{cte} \quad \text{et } \frac{dC_e}{dt} = 0$$

Dans ce cas le processus limitant impose sa vitesse à toutes les autres étapes et l'on a pour la réaction globale :

$$V_1 = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{SD}{V_X} (C_i - C_e^0)$$

Si l'on fait l'hypothèse que la poudre est constituée de grains sphériques de rayon moyen  $r$ , on a :

$$\frac{dC_i}{dt} = -\frac{3D}{r x} \left( C_i - \frac{P}{K_2 K_3} \right)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{3D}{r x} \frac{P}{K_2 K_3} - \frac{3D}{r x} C_i$$

$$\text{de la forme } \frac{dC_i}{dt} = A - B C_i$$

$$\text{qui s'intègre en : } C_i = \frac{P}{K_2 K_3} + \text{cte.} e^{-\frac{3D}{r x} t}$$

$$\text{en } t = 0, C_i = C^0$$

$$\text{Il vient donc : } C_i = \frac{P}{K_2 K_3} + \left( C^0 - \frac{P}{K_2 K_3} \right) \cdot e^{-\frac{3D}{r x} t}$$

Afin de relier cette variation de  $C_i$  en fonction du temps à la variation de masse  $\Delta m$ , nous pouvons écrire :

$$\frac{d \Delta m}{dt} = M_g V_3$$

$M_g$  désigne la masse du gaz désorbé.

$$\text{mais comme } \frac{dC_e}{dt} = 0 \text{ et } \frac{d\theta}{dt} = 0, V_3 = V_2 = V_1$$

Par conséquent la variation de masse peut être reliée à la vitesse  $V_1$  soit

$$\frac{d \Delta m}{dt} = M_g V_1 = M_g \cdot \frac{3D}{r x} (C_i - C_e^0)$$

dans laquelle on reporte l'expression de  $C_i$  pour aboutir à :

$$\frac{d \Delta m}{dt} = M_g \frac{3D}{r x} \cdot \left( C^0 - \frac{P}{K_2 K_3} \right) \cdot e^{-\frac{3D}{r x} t}$$

$$\text{en } t = 0, \Delta m = 0$$

$$\Delta m = M_g \left( C^0 - \frac{P}{K_2 K_3} \right) \cdot (1 - e^{-\frac{3D}{r x} t})$$

**b) Régime pur de réaction d'interface.**

Dans l'hypothèse où l'étape de diffusion est à l'équilibre il n'y a donc pas de gradient de concentration dans la couche d'oxyde et par suite :

$$C_i = C_e \quad \text{et} \quad \frac{dC_i}{dt} = \frac{dC_e}{dt}$$

$$\text{et} \quad K_3 = \frac{(1-\theta) P}{\theta} \quad \Rightarrow \quad \theta = \frac{P}{P + K_3} = \text{cte}$$

Les bilans matière permettent d'écrire :

$$V_2 = -2 \frac{dC_e}{dt} = [k_2 \bar{C}_e (1 - \theta) - k'_2 \theta]$$

$$\text{Il vient donc} \quad \frac{dC_e}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k'_2 P}{P + K_3} - \frac{1}{2} \frac{k_2 K_3}{P + K_3} C_e$$

Comme précédemment après intégration on obtient :  $C_e = \frac{P}{K_2 K_3} + \text{cte} e^{-\frac{k_2 K_3}{2(P + K_3)} t}$

en  $t = 0$   $C_i = C^0$  et comme  $C_e = C_i$ ,  $C_e = C^0$

$$\text{d'où} \quad C_e = \frac{P}{K_2 K_3} + \left( C^0 - \frac{P}{K_2 K_3} \right) e^{-\frac{k_2 K_3}{2(P + K_3)} t}$$

La variation de masse est toujours reliée à  $V_3$  mais cette fois  $V_2 = V_3$  d'où on tire

$$\frac{d \Delta m}{dt} = M_g [k_2 C_e (1 - \theta) - k'_2 \theta]$$

dans laquelle on remplace  $C_e$  et  $\theta$  par leurs expressions respectives, ce qui donne

$$\frac{d \Delta m}{dt} = M_g \frac{2K_3 k_2}{P + K_3} \left( C^0 - \frac{P}{K_2 K_3} \right) e^{-\frac{k_2 K_3}{2(P + K_3)} t}$$

Après intégration et détermination de la constante en  $t = 0$ , il vient :

$$\Delta m = 2 M_g \left( C^0 - \frac{P}{K_2 K_3} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\frac{k_2 K_3}{2(K_3 + P)} t} \right)$$

**c) Régime pur de désorption**

Là encore, la diffusion est à l'équilibre et l'on a

$$C_i = C_e \quad \text{et} \quad \frac{dC_i}{dt} = \frac{dC_e}{dt}$$

$$\text{et} \quad K_2 = \frac{\theta}{C_e^0(1-\theta)} \quad \Rightarrow \quad C_e^0 = \frac{\theta}{K_2(1-\theta)}$$

Dans ce cas,  $C_i$ ,  $C_e$  et  $\theta$  ne sont pas des constantes mais il existe entre ces trois paramètres la relation suivante :

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{K_2(1-\theta)^2} \frac{d\theta}{dt}$$

d'autre part,  $-V_3 = \frac{dC_i}{dt} + \frac{dC_e}{dt} + \frac{d\theta}{dt} = k'_3(1-\theta)P - k_3\theta$

après calcul, on a  $\left( 1 + \frac{2}{K_2(1-\theta)^2} \right) \cdot \frac{d\theta}{dt} = k'_3P - (k_3 + k'_3P)\theta$

Si  $\theta$  est petit devant 1, cette relation s'écrit :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_2 k'_3 P}{(2 + K_2)} - \frac{(P + K_3) K_2 k'_3}{(2 + K_2)} \cdot \theta$$

qui s'intègre en  $\theta = \frac{P}{P + K_3} + \text{cte} \cdot e^{-\frac{P + K_3}{2 + K_2} K_2 k'_3 t}$

en  $t = 0$ ,  $\theta = \theta_0 = C^0$

on obtient donc  $\theta = \frac{P}{P + K_3} + \left( C^0 - \frac{P}{P + K_3} \right) \cdot e^{-\frac{P + K_3}{2 + K_2} K_2 k'_3 t}$

La variation de masse est cette fois directement liée à  $V_3$

$$\frac{d \Delta m}{dt} = M_g V_3 = M_g [k_3 \theta - k'_3 (1 - \theta) P]$$

$$\text{ou encore } \frac{d \Delta m}{dt} = M_g k'_3 (P + K_3) \cdot \left( C^0 - \frac{P}{P + K_3} \right) e^{-\frac{P + K_3}{2 + K_2} K_2 k'_3 t}$$

$$\text{qui s'intègre en } \Delta m = M_g \frac{2 + K_2}{K_2} \left( C^0 - \frac{P}{P + K_3} \right) \left( 1 - e^{-\frac{P + K_3}{2 + K_2} K_2 k'_3 t} \right)$$

En conséquence, la loi donnant la variation de masse en fonction du temps est de la même forme quel que soit le cas considéré soit :

$$\Delta m = \Delta m_{\infty} (1 - e^{-t/\tau_i})$$

avec  $\Delta m_{\infty}$  valeur de  $\Delta m$  pour  $t = \infty$  et  $\tau_i$  constante de temps relative à chacune des 3 étapes.

Cependant les lois de variation précédemment établies se différencient par l'expression de  $\Delta m_{\infty}$  et de  $\tau$ . Nous avons donc examiné de quelle manière varient ces deux paramètres en fonction de la température et de la pression.

**- Variation de  $\tau$  en fonction de la température et de la pression.**

**a) Diffusion pure**

$$\tau_1 = r x / 3D$$

Cette expression est *sans influence de la pression*

En ce qui concerne la température comme  $D = D_0 e^{-E_d/RT}$ , et que  $E_d$  énergie d'activation de la diffusion a une valeur nécessairement positive,  $\tau_1$  est une fonction décroissante de la température.

**b) Réaction d'interface pure**

$$\tau_2 = 2 (P + K_3) / k_2 K_3$$

1er cas : si  $P \gg K_3$   $\tau_2 = 2P/k_2K_3$

$\tau_2$  suit une loi de variation *linéaire en fonction de la pression*

L'expression de  $\tau_2$  en fonction de la température est la suivante :

$$\tau_2 = \frac{2P}{k_2^0 K_3^0} e^{-\frac{E_2 + \Delta H_3}{RT}}$$

$E_2$  est une énergie d'activation positive et  $\Delta H_3$  la chaleur de la réaction de désorption, est également positive car la désorption est un phénomène endothermique.

Par suite,  $\tau_2$  *diminue lorsque la température augmente*

2ème cas : si  $P \ll K_3$   $\tau_2 = 2/k_2$

La valeur de  $\tau_2$  *est indépendante de la valeur de la pression* et comme précédemment

$$\tau_2 = \frac{2}{k_2^0} e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

est une *fonction décroissante de la température*

### c) Désorption pure

$$\tau_3 = 2 + K_2/(P+K_3)k_3K_2$$

1er cas : si  $P \gg K_3$   $\tau_3 = 1/Pk_3$

$\tau_3$  est *inversement proportionnelle à la pression* et est *fonction décroissante de la température*.

2ème cas : si  $P \ll K_3$   $\tau_3 = 1/k_3$

La pression n'exerce *aucune influence* sur la valeur de  $\tau_3$  mais *une augmentation de température fera diminuer cette valeur*.

### Variation de $\Delta m_\infty$ en fonction de la température et de la pression

#### a) Diffusion ou réaction d'interface

$$\Delta m_\infty = C^0 - \frac{P}{K_2 K_3} = C^0 - \frac{P}{K_2^0 K_3^0} e^{\frac{\Delta H_2 + \Delta H_3}{RT}}$$

$\Delta m_\infty$  est une fonction affine de la pression

$\Delta H_2$  et  $\Delta H_3$  étant positifs,  $\Delta m_\infty$  est une fonction croissante de la température

#### b) Désorption

1er cas : si  $P \gg K_3$   $\Delta m_\infty = C^0 - 1$

Dans ce cas, l'expression de  $\Delta m_\infty$  est sans influence de la pression et de la température.

2ème cas : si  $P \ll K_3$   $\Delta m_\infty = C^0 - P/K_3 = C^0 - P/K_3^0 e^{\Delta H_3/RT}$

$\Delta m_\infty$  est une fonction affine de la pression et une fonction croissante de la température.

### **4. Exploitation des résultats expérimentaux**

#### **4.1 Validité du modèle et détermination des constantes de temps.**

Dans un premier temps, nous avons cherché à vérifier la validité de l'expression cinétique de notre modèle, soit :

$$\Delta m = \Delta m_\infty (1 - e^{-t/\tau_i})$$

Pour cela, nous avons ajusté pour chaque température la valeur de  $\tau$  dans l'expression jusqu'à obtention d'un accord entre les points calculés et les points expérimentaux. La valeur de  $\Delta m_\infty$  est directement relevée sur les graphiques pour un temps  $t$  égal à vingt cinq minutes. Les valeurs de  $\tau$  consignées dans le tableau III.2 donnent un accord extrêmement satisfaisant pour les courbes obtenues à différentes températures et pour deux valeurs de la pression. Ces résultats sont illustrés sur les figures III.12 et III.13.

Dans le tableau nous avons par ailleurs mentionné des valeurs de  $\Delta\tau$ . Elles donnent une appréciation de l'incertitude commise sur la détermination de  $\tau$  et les valeurs extrêmes de  $\tau$  correspondent à un encadrement convenable de la courbe expérimentale par les points calculés.

En portant le logarithme de  $1 - \Delta m / \Delta m_{\infty}$  en fonction du temps et ceci pour les valeurs optimales de  $\tau$ , nous obtenons des droites dont le coefficient de corrélation est toujours supérieur à 0,99. Nous pouvons donc conclure quant à la validité de l'expression cinétique proposé en tant que modèle de comportement de la désorption de l'eau. Mais l'allure des courbes ne permet pas pour autant de conclure quant à la nature de l'étape limitante.

T (°C) \ P	1,33 10 <sup>-2</sup> Pa		133 Pa	
	$\tau$ (sec)	$\Delta\tau$	$\tau$ (sec)	$\Delta\tau$
200	288	277 - 295	400	385 - 410
230	350	338 - 360		
250	298	285 - 308	305	356 - 372
300	320	312 - 325	275	270 - 280
340	305	300 - 310	270	265 - 275

Tableau III. 2. - Constantes de temps calculées pour différentes températures et pour deux valeurs de la pression.

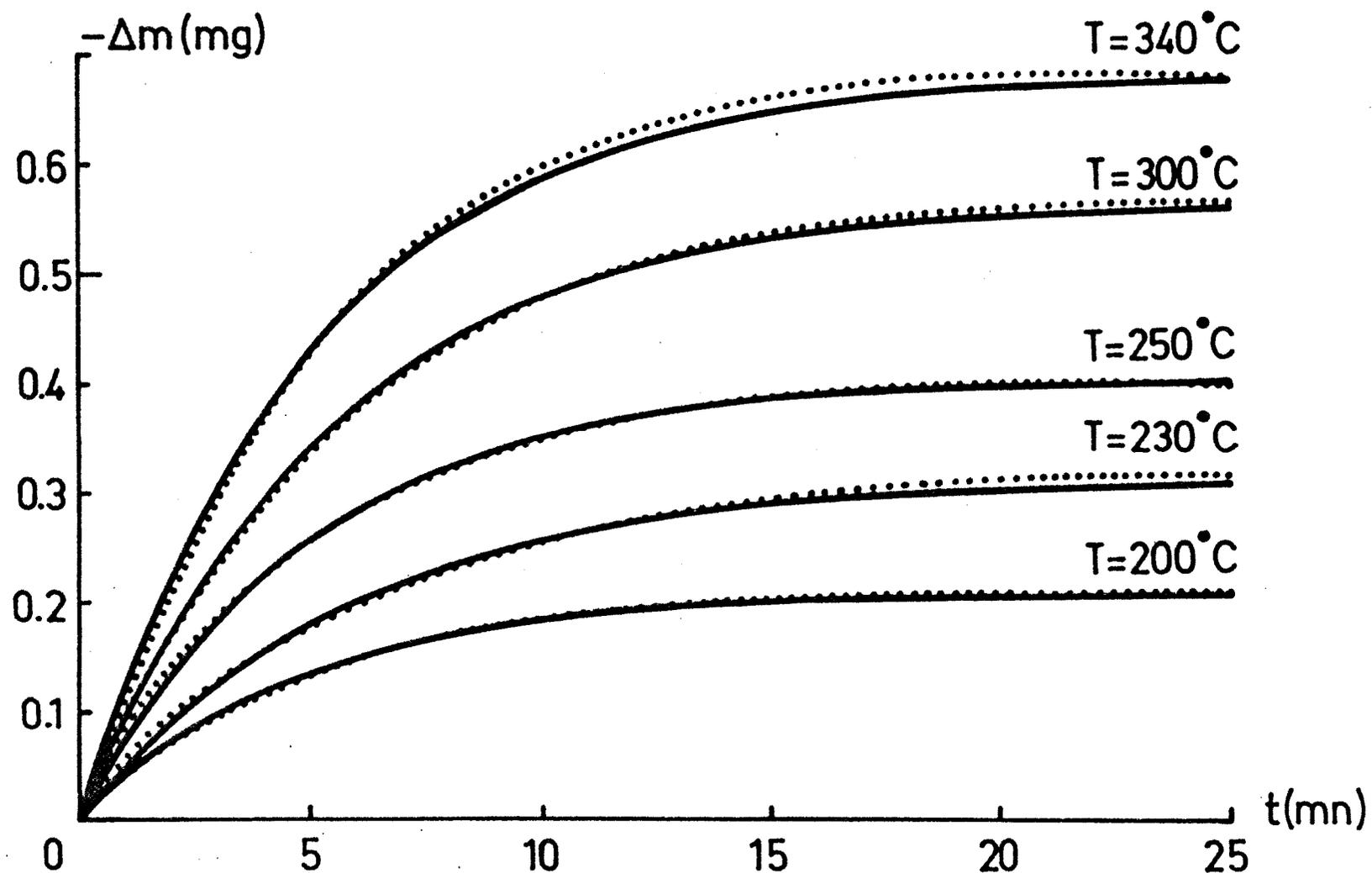


Figure III. 12. Superposition des courbes cinétiques calculées (—) et expérimentales (...) obtenues sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa.



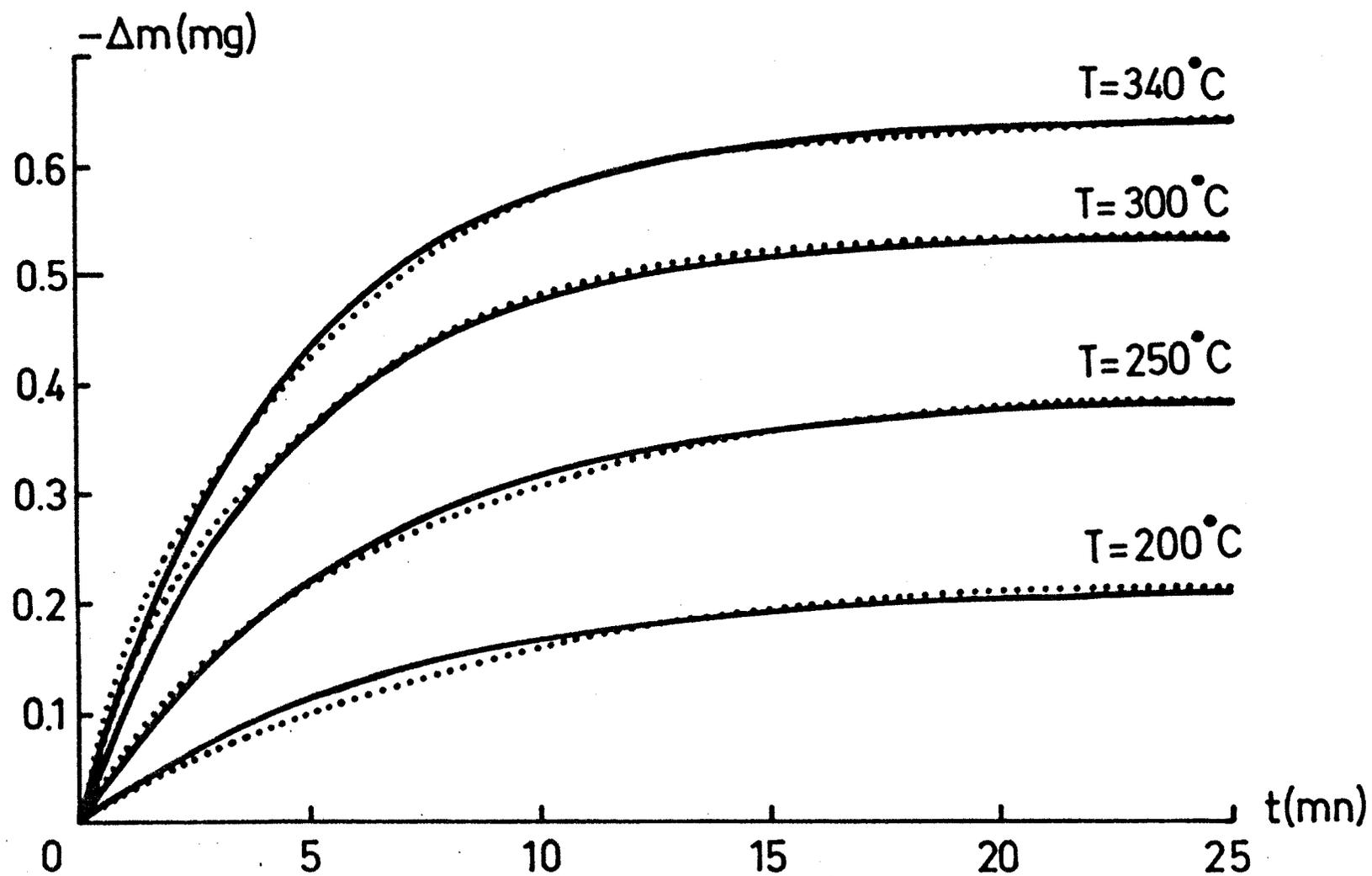


Figure III. 13. Superposition des courbes cinétiques calculées (—) et expérimentales (···) obtenues sous 133 Pa.



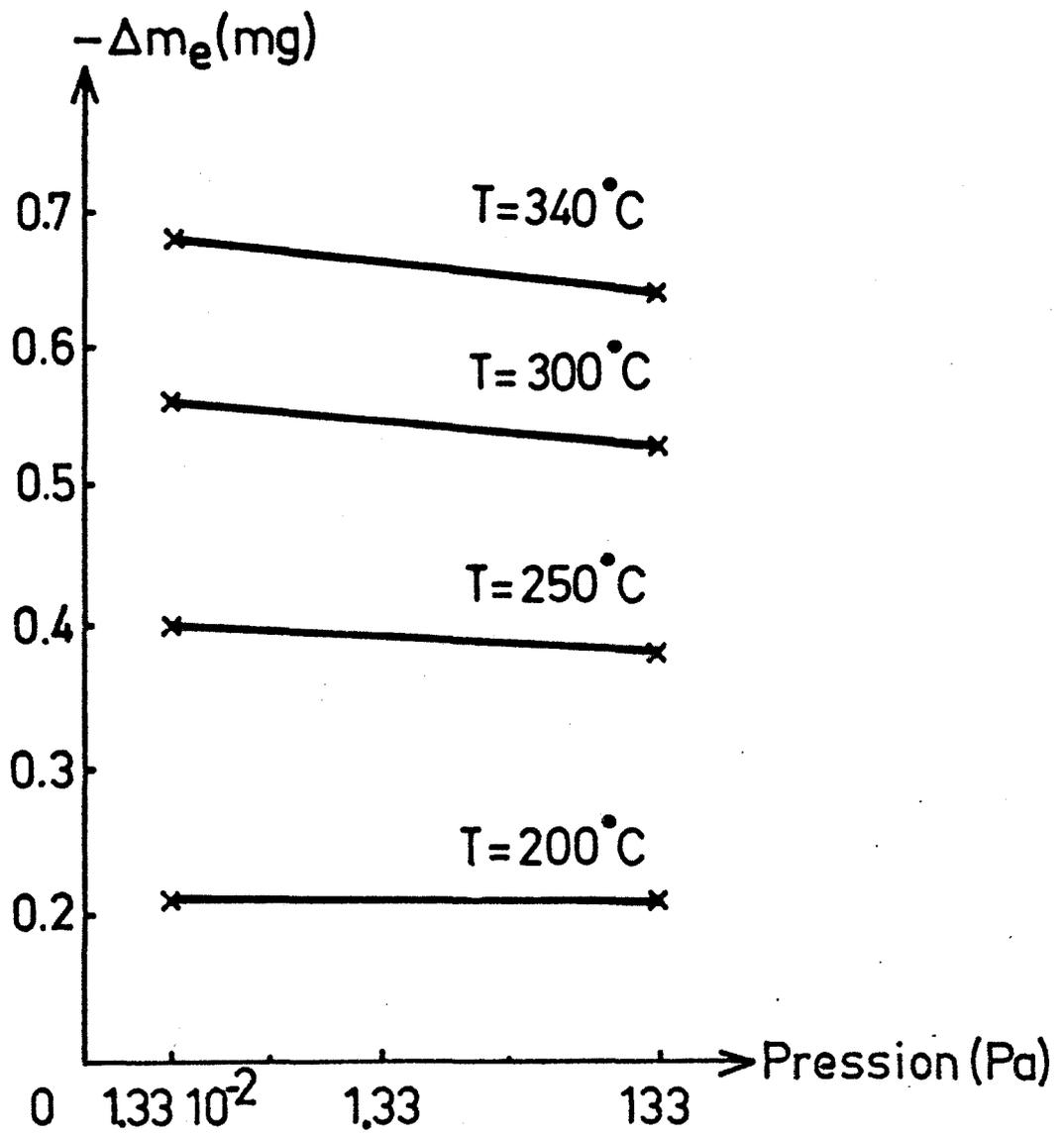


Figure III. 14. Influence de la pression sur la valeur de  $\Delta m_e$

Pour pouvoir lever cette indétermination, il pouvait apparaître judicieux d'exploiter les lois de variation de  $\tau$  et de  $\Delta m_{\infty}$  en fonction de la température. Cependant, il faut considérer que l'eau qui se désorbe à différentes températures ne provient pas nécessairement du même solide. On sait en effet qu'une élévation de température est à l'origine d'une modification de la nature des alumines présentes à la surface de nos échantillons et de tels résultats ont été parfaitement confirmés par les travaux de *Guillemin* [42,44] .

Dans ces conditions, il est illusoire de vouloir comparer l'action d'un paramètre comme la température sur des grandeurs thermodynamiques ou cinétiques qui ne sont pas relatives au même système. Il est toutefois possible d'exprimer que  $\Delta m_{\infty}$  varie de façon linéaire avec la température (figure III.5.) Quant à la constante de temps  $\tau$ , elle varie de façon aléatoire en fonction de la température autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 300 s (tableau III.2.) En ce qui concerne l'influence de la pression sur les valeurs de  $\tau$  et de  $\Delta m_{\infty}$  en particulier (figure III.14), il apparaît qu'elle n'est pas très significative étant donné l'importante variation de ce paramètre dans les deux cas considérés. Ce résultat n'est pas incompatible avec le modèle proposé mais il ne permet pas de lever l'indétermination sur la nature du régime limitant.

Compte-tenu de l'absence de données cinétiques concernant la diffusion de l'eau dans ces alumines, il pouvait apparaître opportun d'exprimer l'ordre de grandeur de la constante cinétique du phénomène limitant. Ce calcul a été effectué dans l'hypothèse d'un cas pur de diffusion pour lequel il existe une relation simple entre  $\tau$  et le coefficient de diffusion  $D$  de l'eau dans l'alumine soit

$$\tau = r x / 3D$$

Pour un rayon moyen en nombre des grains  $r$  égal à 20  $\mu\text{m}$  déterminé par granulométrie laser (voir tableau I.2.) et pour une épaisseur  $x$  de la couche d'oxyde évaluée à 3 nm par spectroscopie électronique E.S.C.A. (voir paragraphe 2.4 du chapitre IV), on obtient :

$$D = 20 \cdot 10^{-6} x 3 \cdot 10^{-9} / 3 \tau = 2 / \tau \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La valeur de  $D$  a été calculée à 340°C sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa c'est à dire pour les conditions optimales de dégazage soit :

$$D_{340^{\circ}\text{C}} = 0,65 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

## 4.2. Evaluation de l'énergie d'activation $E_d$ de désorption de l'eau.

Nous avons vu que l'allure des spectres de thermodésorption pouvait être décrite par une expression du type :

$$V_d = K_d \cdot e^{-E_d/RT} [X] \quad (1)$$

avec 
$$V_d = - \frac{d[X]}{dt} \quad (2)$$

Plusieurs méthodes permettant d'estimer la valeur de  $E_d$  à partir de ces spectres ont été développées. Les principales d'entre elles sont décrites dans la thèse de *J.C. Le Thiesse* [50]. Parmi celles-ci, la méthode de *Redhead* [51] s'est avérée la mieux adaptée à notre problème. Cette méthode repose sur deux hypothèses fondamentales :

- les variations du facteur préexponentiel  $K_d$  en fonction du taux de recouvrement au cours de la désorption sont négligeables devant celles des termes  $X^n$  et  $e^{-E_d/RT}$
- l'énergie d'activation ne dépend pas du degré de recouvrement de la surface, soit :

$$E_d = \text{cte et } K_d = \text{cte quel que soit } X$$

Si l'expérience de thermodésorption est réalisée en programmation linéaire de température, on a :

$$T = T_0 + at \quad (3)$$

avec  $T_0$  la température initiale de l'échantillon  
et  $a$  la vitesse de chauffage.

Lorsque la vitesse de désorption est maximale, on peut écrire :

$$\left| \frac{dV_d}{dT} \right|_{T=T_M} = 0 \quad (4)$$

La combinaison des relations (1) (2) (3) et (4) donne

$$\frac{E_d}{RT_M^2} = \frac{K_d}{a} e^{-\frac{E_d}{RT_M}}$$

$$\text{ou encore } \ln \frac{a}{T_M^2} = - \frac{E_d}{RT_M} + \ln \frac{K_d R}{E_d}$$

lorsque l'ordre  $n$  de la réaction est égal à 1.

Pour  $E_d$  et  $K_d$  donnés, la valeur de  $T_M$  évolue donc avec la vitesse de chauffage  $a$ . La méthode proposée par *Redhead*, consiste alors à réaliser une série de spectres de thermodésorption à partir d'échantillons identiques mais avec des vitesses de chauffage différentes.

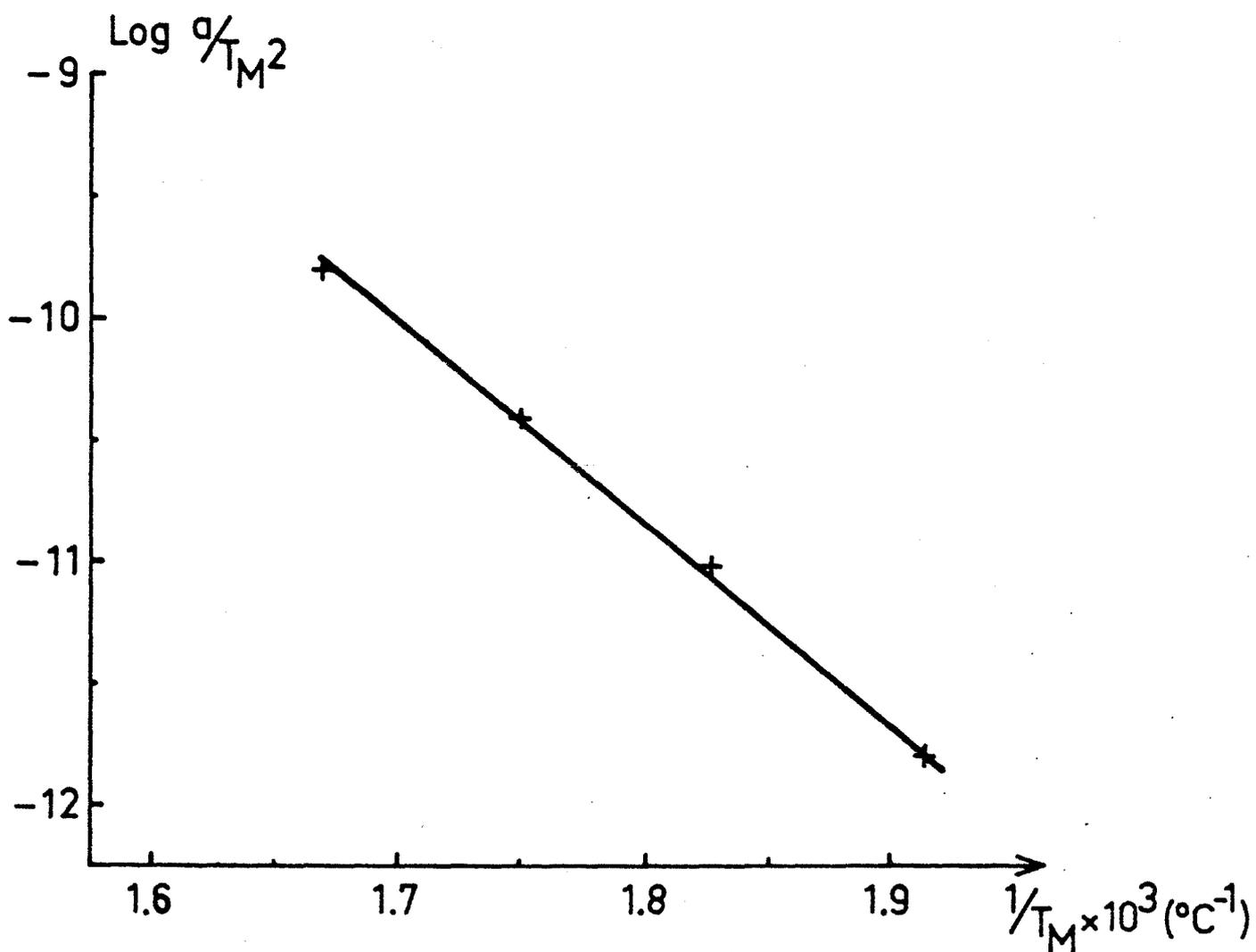


Figure III. 15. Tracé de  $\text{Ln } (a/T_M^2) = f(1/T_M)$

Ces expériences permettent alors d'accéder aux différentes valeurs de  $T_M$  pour les vitesses de montée en température considérées. Le tracé de  $\ln a/T_M^2 = f(1/T_M)$  donne ainsi une droite de pente  $-E_a/R$ .

Sur les spectres de la figure III.9, nous avons effectivement observé un déplacement de la température maximale des pics lorsque la vitesse de chauffage augmente. Mais pour pouvoir appliquer la méthode de Redhead à nos résultats, il importe d'une part de connaître le mécanisme réactionnel qui définira la valeur de l'ordre  $n$  et d'autre part, de négliger la réaction inverse de l'étape limitante. Dans notre cas, seul le mécanisme de désorption de l'eau a été abordé et nous a conduit à proposer une valeur égale à un pour l'ordre. En ce qui concerne l'approximation cinétique, elle est acceptable pour nos expériences en programmation de température, c'est à dire à température élevée où l'on peut supposer que le phénomène d'adsorption devient négligeable devant celui de désorption. De façon générale le spectre de l'eau apparaît constitué de deux pics plus ou moins marqués selon les conditions de programmation de température. Seul le deuxième pic, relevé aux environs de  $250^\circ\text{C}$ , est parfaitement défini et se prête bien à une exploitation pour ce type de calcul. Les températures maximales de ce pic pour les quatre vitesses de chauffage considérées sont reportées dans le tableau III.3.

<i>Vitesse de chauffage a (°C/mn)</i>	<i>Température maximale T<sub>M</sub> (K)</i>	<i>1/T<sub>M</sub></i>	<i>Ln a/T<sub>M</sub><sup>2</sup></i>
20	597	$1,675 \cdot 10^{-3}$	-9,790
10	572	$1,748 \cdot 10^{-3}$	-10,395
5	548	$1,825 \cdot 10^{-3}$	-11,000
2	523	$1,912 \cdot 10^{-3}$	-11,826

Tableau III.3

L'équation de la droite obtenue (figure III.15) en portant  $\ln a/TM^2$  en fonction de  $1/TM$  est  $\ln a / TM^2 = - 4,519 - 8532/TM$  avec  $r = 0,998$

d'où on tire

$$E_d = 17,06 \text{ Kcal / mole}$$

N'ayant pu trancher sur la nature du mécanisme réactionnel limitant, il n'est cependant pas possible de relier  $E_d$  aux grandeurs thermodynamiques et cinétiques de notre système.

## 5. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons évoqué l'intérêt industriel de ce travail ainsi qu'un certain nombre de phénomènes inhérents à l'évolution des couches d'oxydes présentes à la surface de ces poudres. L'approche de ces phénomènes n'est pas simple car nous avons vu que les aluminés existent sous différentes formes allotropiques et que chaque forme est caractérisée par son domaine d'existence en température et par un certain nombre de molécules d'eau de constitution.

Cependant, les températures exactes de transformation des différentes espèces d'aluminés sont mal connues. De plus, il a été montré que ces réactions de transformation sont lentes et que l'on peut par conséquent avoir coexistence de deux phases solides dans un certain domaine de température. Le départ d'eau qui se produit à l'intérieur de ce domaine peut résulter de plusieurs réactions, à savoir :

- une déshydratation de l'oxyde initial riche en eau sans modification de la nature de sa phase
- une transformation de la phase partiellement déshydratée en une nouvelle phase,
- une déshydratation de la nouvelle phase.

Ainsi, comme nous l'avons déjà dit, il est tout à fait inopportun de vouloir considérer l'influence de la température sur la cinétique de libération de l'eau de constitution appartenant à deux solides différents et le fait que l'on n'ait pas pu trouver une loi d'évolution de la constante de temps en fonction de la température confirme parfaitement cette hypothèse. Néanmoins, la confrontation des résultats expérimentaux et des lois théoriques élaborées par modélisation est satisfaisante et elle a permis de déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans la couche d'alumine ainsi que l'énergie d'activation de désorption de l'eau.

# **CHAPITRE IV**

## **EVOLUTION DES ELEMENTS ALLIES A HAUTE TEMPERATURE**

-----



## CHAPITRE IV

### EVOLUTION DES ELEMENTS ALLIES A HAUTE TEMPERATURE

Après nous être intéressés aux phénomènes "basse" température et qui concernent principalement la désorption de l'eau et de l'hydrogène, il nous est apparu judicieux d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes réactionnels mis en jeu au delà du point critique. Nous avons vu en effet que l'oxydation de l'alliage ou que la sublimation de certains éléments alliés ne se manifestent qu'au delà d'une certaine perte critique en eau. Ces phénomènes le plus souvent néfastes à la qualité de l'alliage sont importants et conditionnent l'état de surface de la poudre.

Pour mener à bien cette étude, nous avons tout d'abord évalué la cinétique de ces réactions en utilisant là encore une méthode thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée. Puis, nous avons tenté de suivre la modification des états de surface du matériau ; pour cela, nous avons fait appel à la spectroscopie électronique ESCA qui nous a apporté des informations qualitatives particulièrement intéressantes.

### 1ère PARTIE

#### ETUDE CINETIQUE

##### **1. Cinétiques de sublimation**

Nous avons vu que sous vide, le départ de l'eau est suivi d'une perte de masse correspondant à la volatilisation du zinc (thermogramme présente en figure II.1). La sublimation a été étudiée dans des conditions isothermes et isobares en jouant sur la vitesse de montée en température qui nous permet d'obtenir la perte de masse critique et par suite le début de la sublimation et/ou de l'oxydation pour différentes valeurs de la température.

C'est ainsi que les cinétiques ont pu être déterminées à 440°C après une vitesse de montée de 16°C/mn et à 390°C avec une vitesse de 2°C/mn et cela pour deux valeurs de la pression résiduelle en air à savoir  $1,33 \cdot 10^{-2}$  et  $1,33 \cdot 10^{-1}$  Pa.

Les résultats sont reportés sur les figures IV.1 et IV.2. Les courbes enregistrées à 440°C d'allure sensiblement parabolique comme le montre la figure IV.3, témoignent d'un processus cinétique de diffusion des éléments alliés volatils à travers une couche d'épaisseur variable avec le temps. Ces résultats laissent ainsi supposer une évolution ou l'apparition d'une couche d'oxyde en surface. A 390°C, l'allure linéaire de la deuxième partie de la cinétique de sublimation enregistrée permet de penser qu'à cette température, la croissance de la couche d'oxyde est très fortement ralentie.

En ce qui concerne la nature des éléments sublimés dans des conditions isothermes, une analyse chimique de l'échantillon initial, d'un échantillon  $V_i$  déshydraté sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa et d'un échantillon  $V_j$  maintenu sous cette même pression pendant une heure et quarante minutes à 440°C montre tout d'abord que la composition chimique d'un échantillon déshydraté jusqu'au point critique n'est pas modifiée par rapport à celle de la poudre initiale (tableau IV.1). En revanche, un départ de zinc, déjà mis en évidence dans le chapitre I se produit après maintien sous vide et en isotherme de l'échantillon à la température correspondant au point critique. Le défaut de zinc calculé à partir des résultats de l'analyse chimique correspond à une perte de masse de 4,6 mg soit 10% de la quantité totale de zinc contenu dans notre prise d'échantillon (700 mg). Par thermogravimétrie la perte de masse relevée sur la courbe à 440°C de la figure IV.1 soit 5,6 mg représente 13% du zinc présent dans l'alliage. Si l'on tient compte des incertitudes sur les résultats de l'analyse chimique réalisée au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, nous pouvons considérer qu'il y a un bon accord entre ces deux valeurs.

	<i>Alliage initial</i>	<i>Alliage chauffé à 440°C sous <math>1,33 \cdot 10^{-2}</math> Pa pendant t (en h)</i>	
		t = 0	t = 1 h 40
Zn	6,32	6,35	5,75
Mg	2,24	2,25	2,23
Cu	1,53	1,53	1,56

Tableau IV.1. Modification de la teneur (en %) en éléments alliés d'échantillons traités sous vide

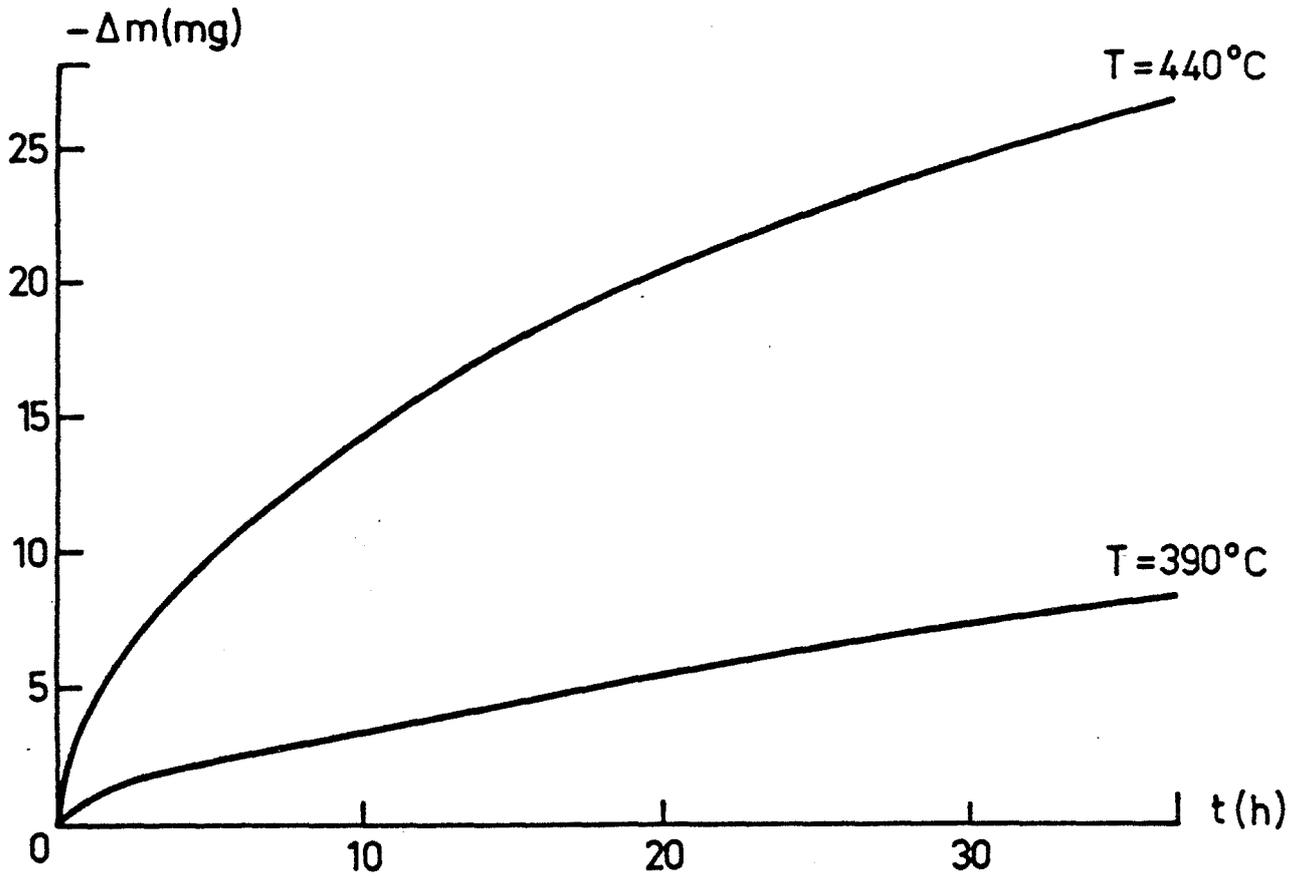


Figure IV. 1. Influence sous  $10^{-2}$  Pa de la température sur la cinétique de sublimation de l'alliage X7091.

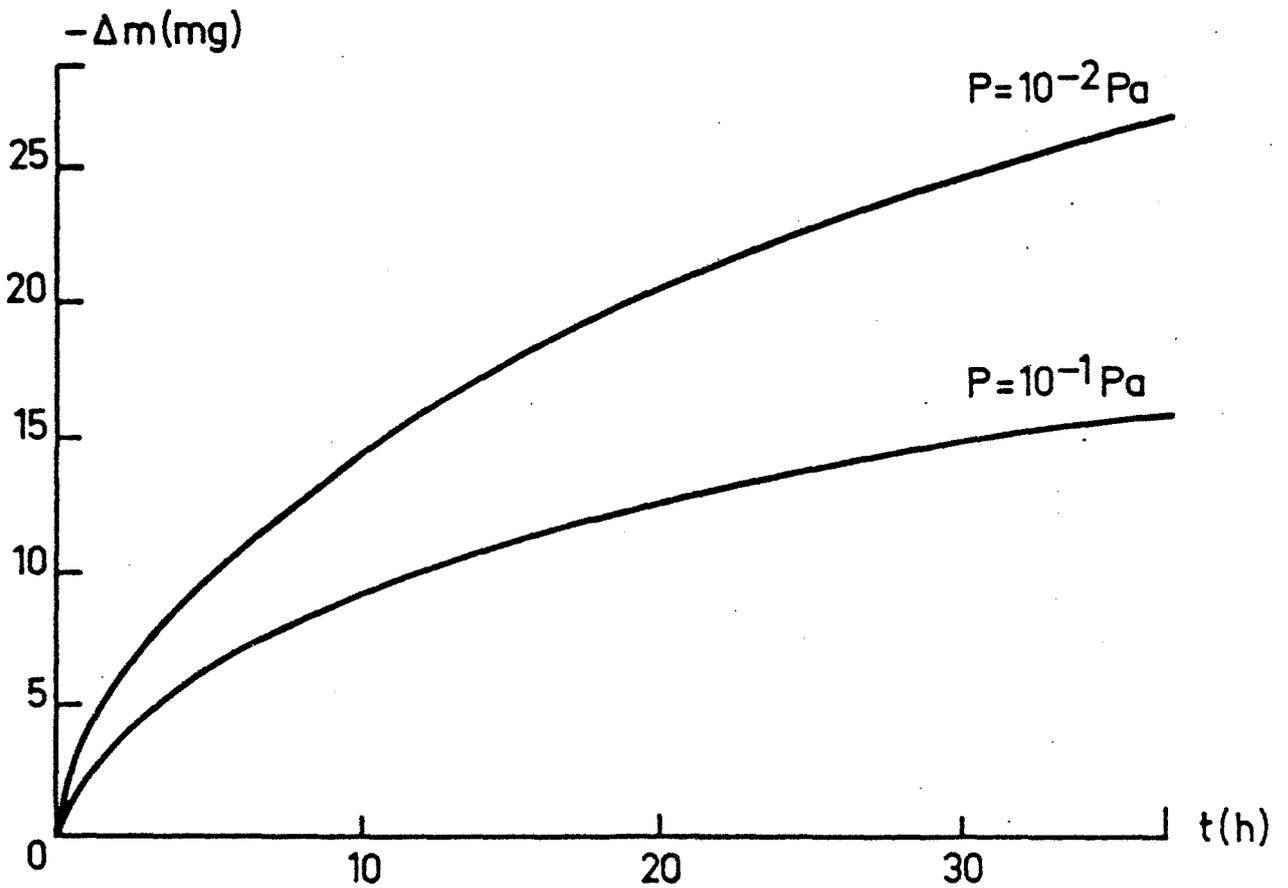


Figure IV. 2. Influence à  $440^{\circ}\text{C}$  de la pression sur la cinétique de sublimation de l'alliage X7091.



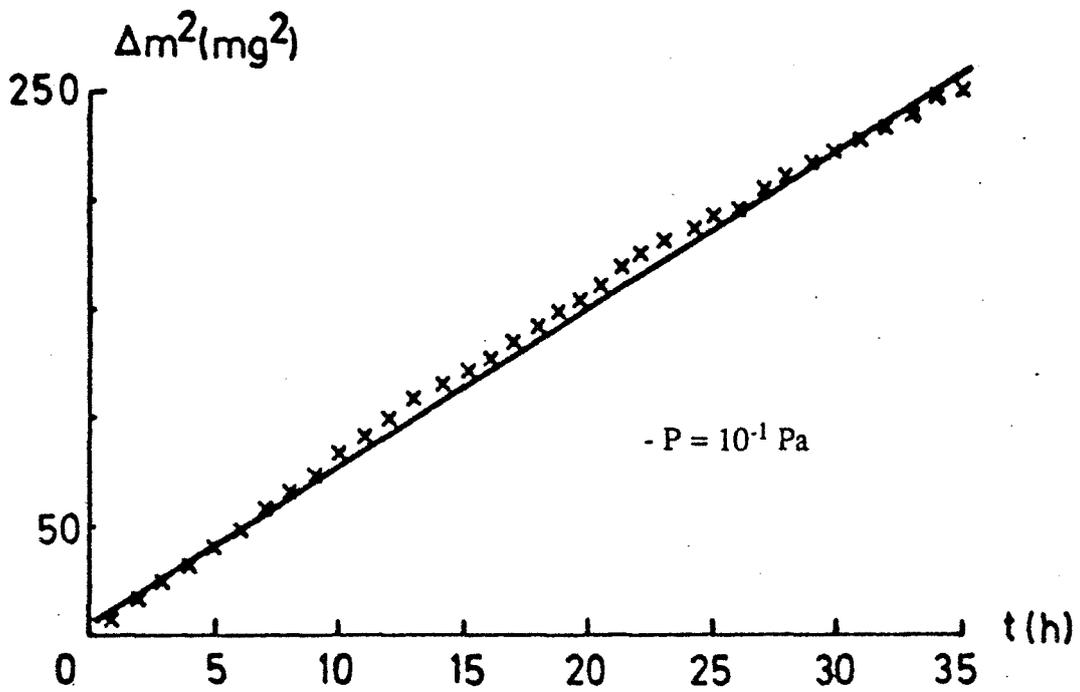
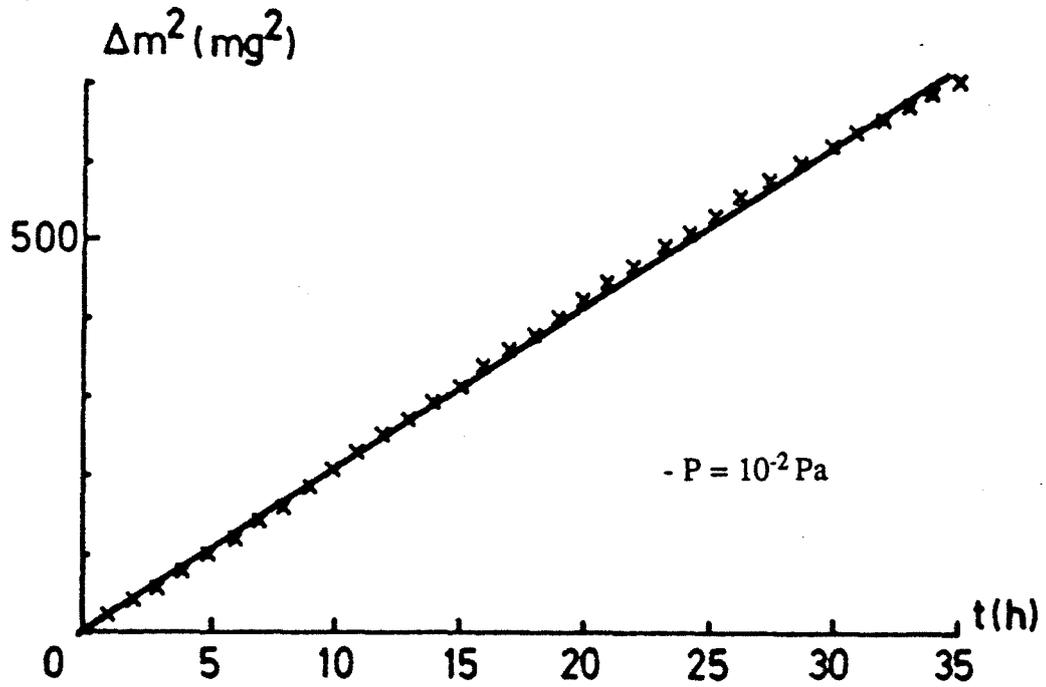


Figure IV. 3. Tracé de  $\Delta m^2 = f(\text{temps})$  à  $440^\circ \text{C}$ .

## 2. Cinétiques d'oxydation

### 2.1. Influence des conditions expérimentales

Pour étudier la corrosion de l'alliage, les échantillons sont chauffés à  $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$  et sous une pression résiduelle de  $10^{-1}$  Pa. La température de  $400^{\circ}\text{C}$  une fois atteinte, le gaz oxydant, en l'occurrence l'air, l'oxygène ou la vapeur d'eau est immédiatement introduit dans l'enceinte. La figure IV.4 permet de comparer l'activité des différents gaz utilisés et de vérifier que la vapeur d'eau joue un rôle important sur le phénomène d'oxydation. L'allure des courbes traduit ici l'existence d'un processus cinétique beaucoup plus complexe que celui décrit pour la sublimation et de type parabolique. Cela est particulièrement vrai avec l'air ou la vapeur d'eau où l'on observe sur les courbes un brusque changement de régime au bout de trois ou quatre heures d'oxydation. Dans le cas de l'oxygène, nous enregistrons une vitesse d'oxydation beaucoup plus lente pendant la première période mais l'allure des courbes reste identique à celle observée sous air ou sous vapeur d'eau.

Comme pour la sublimation et en adaptant la vitesse de montée en température, nous avons pu tracer des cinétiques d'oxydation pour des températures comprises entre  $380$  et  $460^{\circ}\text{C}$  (figure IV.5) et pour différentes pressions de vapeur d'eau à  $400^{\circ}\text{C}$  (figure IV.6). Dans le tableau IV.2 sont consignées les valeurs de la prise de masse au bout de 24 heures pour des conditions précises de pression et de température.

AIR 100 kPa	OXYGENE 1,3 kPa	VAPEUR D'EAU			
		0,33 kPa	1,3 kPa	2,7 kPa	4 kPa
			5,03		
7,00	5,80	5,10	5,54	6,15	6,37
			5,90		
			6,32		

Tableau IV.2.

Valeurs des prises de masse (en mg) au bout de 24 h de traitement isotherme sous atmosphère contrôlée.

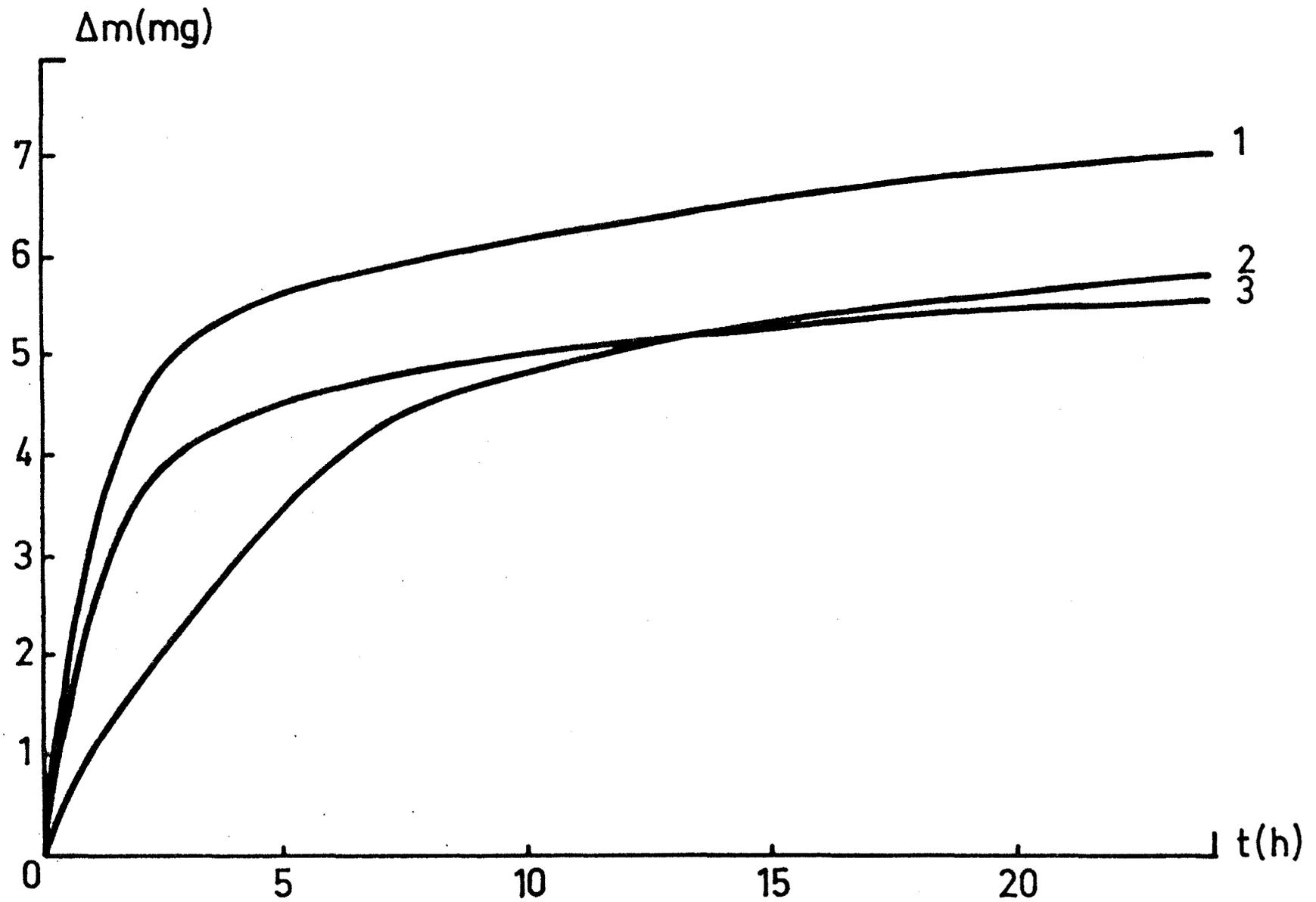


Figure IV. 4. Cinétiques d'oxydation de l'alliage X7091 à 400° C et sous différentes atmosphères oxydantes.

1 : air (100 kPa) 2 : oxygène (1,3 kPa) 3: vapeur d'eau (1,3 kPa)



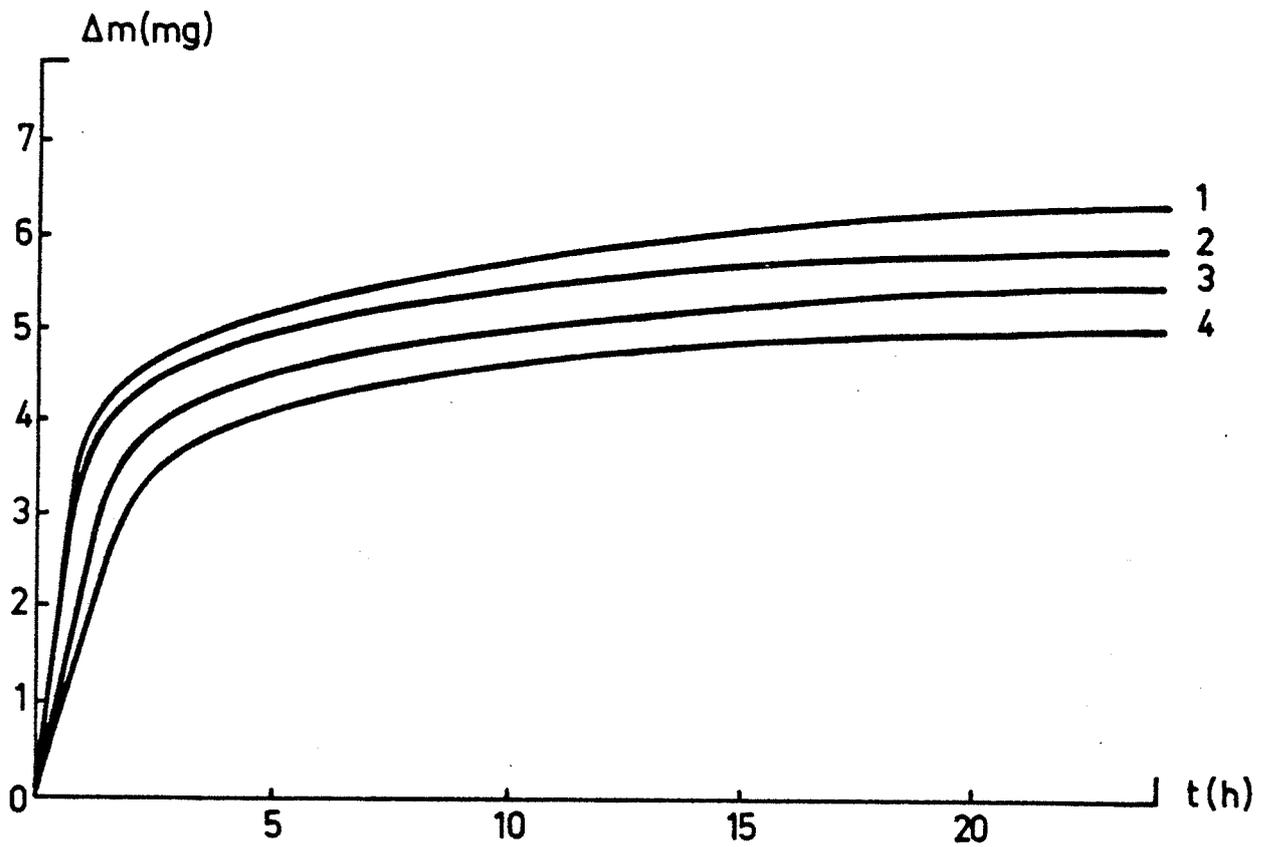


Figure IV. 5. Cinétiques d'oxydation de l'alliage X7091 sous 1,3 kPa de vapeur d'eau et pour différentes températures.  
1 : 460° C      2 : 430° C      3 : 400° C      4 : 380° C

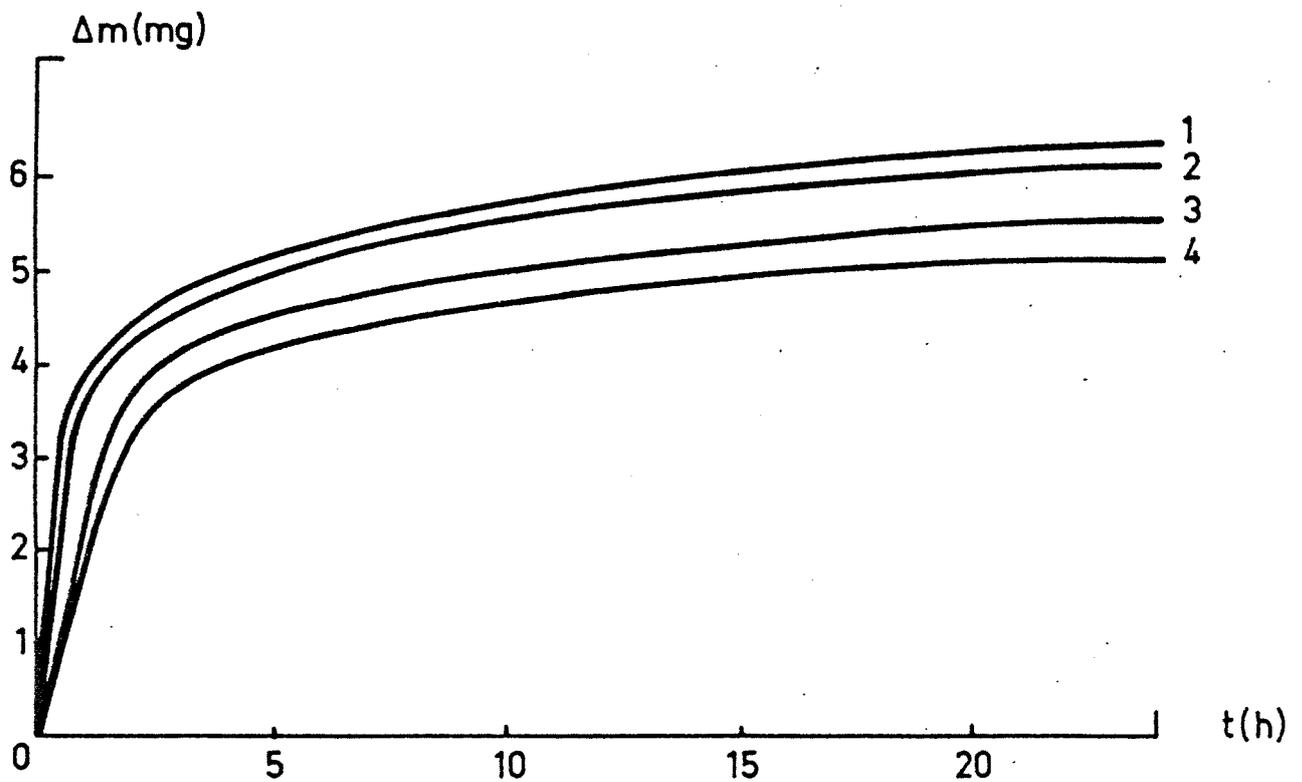


Figure IV. 6. Cinétiques d'oxydation de l'alliage X7091 à 400° C pour différentes valeurs de la pression de vapeur d'eau.  
1 : P = 4 kPa      2 : P = 2,7 kPa      3 : P = 1,3 kPa      4 : P = 330 Pa

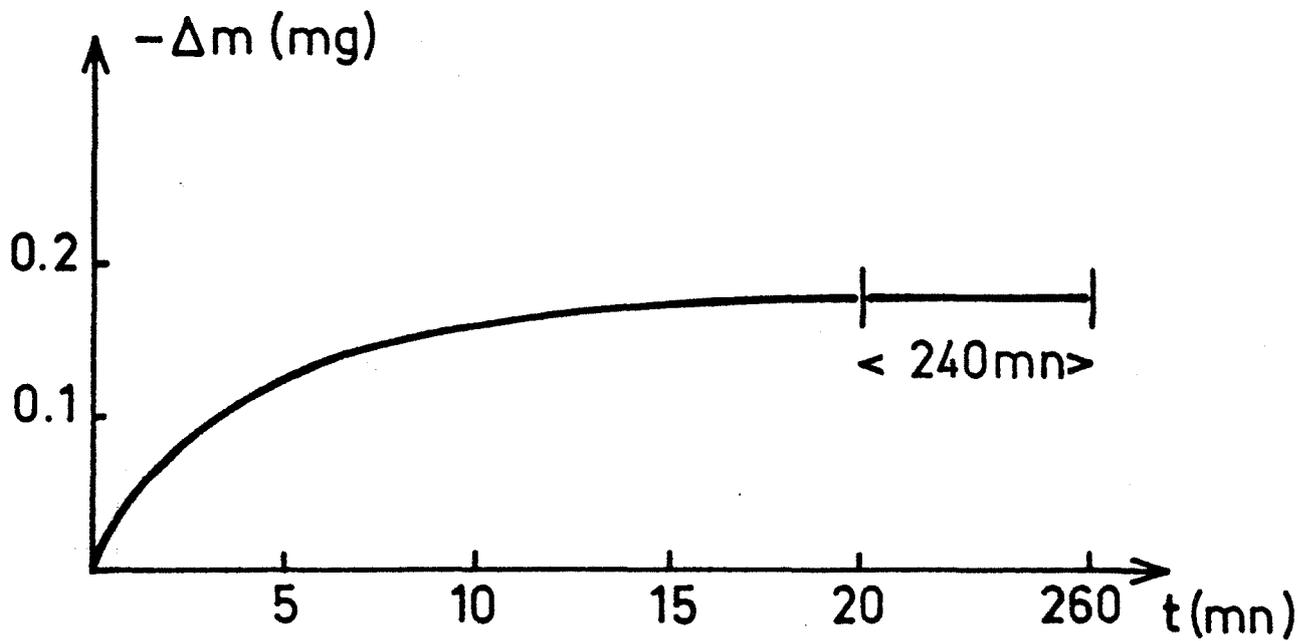


Figure IV.7.a. Cinétique de déshydratation à 270°C de l'alliage X7091 préalablement chauffé à 20°C/mn jusqu'à cette température.

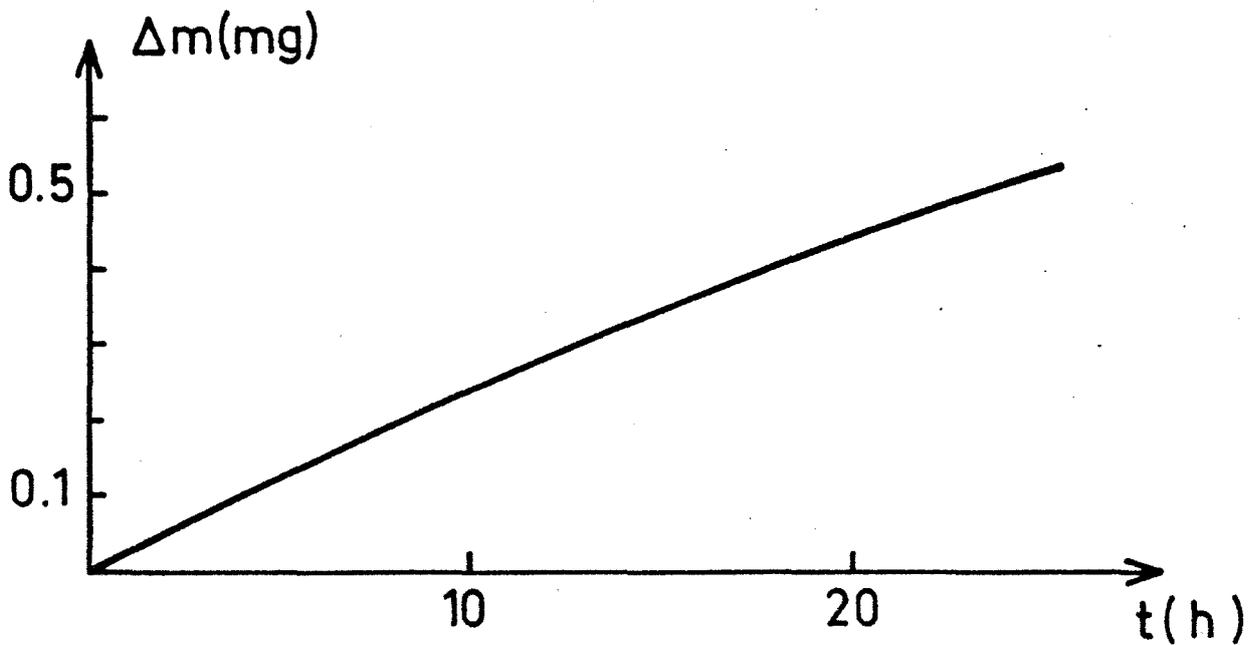


Figure IV.7.b. Cinétique d'oxydation à 270°C de l'alliage X7091 préalablement chauffé à 20°C/mn jusqu'à 440°C.

Il faut noter une légère accélération de la cinétique avec une augmentation de la température ou de la pression de vapeur d'eau.

Afin de compléter cette étude, il est apparu intéressant de savoir si le phénomène que nous venons de décrire est susceptible de se produire avant le point critique. Pour répondre à cette question, nous avons comparé des résultats obtenus sur deux échantillons préparés de la façon suivante :

- Le premier échantillon est chauffé sous vide jusqu'à 270°C. Une pression de vapeur d'eau égale à 1,3 kPa est alors introduite dans le réacteur et la variation de masse est enregistrée en fonction du temps. Les résultats obtenus (figure IV.7.a) montrent qu'une légère perte de masse se produit en isotherme. Cette perte de masse correspond à la cinétique de déshydratation de notre échantillon à cette température. Un enregistrement prolongé au delà de quatre heures ne permet en aucun cas de déceler la moindre prise de masse.

- Le deuxième échantillon préalablement déshydraté jusqu'à la valeur critique est refroidi sous vide à température ordinaire puis chauffé jusqu'à 270°C. L'introduction de 1,3 kPa de vapeur d'eau provoque alors une légère mais significative prise de masse qui peut être attribuée à de l'oxydation (figure IV.7.b). La comparaison de ces deux expériences permet de conclure quant au rôle protecteur de la couche hydratée vis à vis de la corrosion. C'est là un résultat particulièrement intéressant qui met en valeur l'importance du point critique et par suite celle de la précipitation d'une nouvelle phase à la surface des échantillons.

## **2.2. Rôle des éléments alliés**

Pour permettre d'évaluer le rôle des éléments alliés sur le processus d'oxydation, nous avons réalisé un certain nombre d'analyses et d'expériences complémentaires. Tout d'abord et pour s'assurer que les courbes cinétiques ne traduisaient pas la superposition des deux phénomènes compétitifs, oxydation et sublimation, nous avons effectué des analyses chimiques sur des prises d'essai après différents temps d'oxydation sous air à 400°C. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.3.

Aucune évolution significative de la concentration des différents éléments alliés n'est observée. L'absence de départ de zinc tend à prouver que la couche formée est constituée soit par de l'oxyde de zinc, soit par un oxyde étanche à la diffusion de ce dernier élément.

	Alliage initial	Alliage chauffé à 400°C (2°C/mn) puis maintenu en isotherme pendant le temps t (en heures)				
		t = 0	t = 0,5	t = 5	t = 16	t = 22,3
Zn	6,32	6,40	6,44	6,40	6,21	6,23
Mg	2,24	2,29	2,32	2,25	2,23	2,21
Cu	1,53	1,56	1,56	1,57	1,51	1,53

Tableau IV.3

Teneur (en %) en éléments alliés de différents échantillons traités sous air.

Nous avons par ailleurs étudié la cinétique d'oxydation d'une poudre d'aluminium pur. La prise d'échantillon est de 700 mg c'est à dire égale à celle utilisée pour l'alliage X7091. Les résultats obtenus à 400°C et sous différentes atmosphères gazeuses oxydantes sont reportés sur la figure IV.8. Nous constatons tout d'abord que la prise de masse est au bout de vingt quatre heures de traitement environ huit fois moins importante que celle enregistrée sur l'alliage X7091. De plus, l'allure des courbes correspond à une loi sensiblement parabolique et même si la parabole n'est pas parfaite, l'allure n'est en aucun cas comparable à celle obtenue précédemment.

Ces résultats témoignent de l'importance des éléments sur les états de surface de l'alliage. En ce qui concerne la nature de l'élément oxydé dans l'alliage X7091, il y a de nombreuses raisons de penser qu'il s'agit du magnésium. En effet, l'aspect thermodynamique de l'oxydation de l'alliage considéré a été abordé par *Guillemin* [43]. Ainsi, elle montre que seul le magnésium s'oxyde préférentiellement à l'aluminium à partir de 300°C et ceci malgré une concentration très inférieure à un dans l'alliage. De plus, un certain nombre de travaux relatifs à des expériences de diffraction électronique [37,40] montre que des cristallites de magnésie existent déjà à la surface des grains d'une poudre non traitée thermiquement. Pour confirmer cette hypothèse d'oxydation du magnésium au delà du point critique, nous avons envisagé de réaliser des analyses de surface par spectroscopie ESCA.

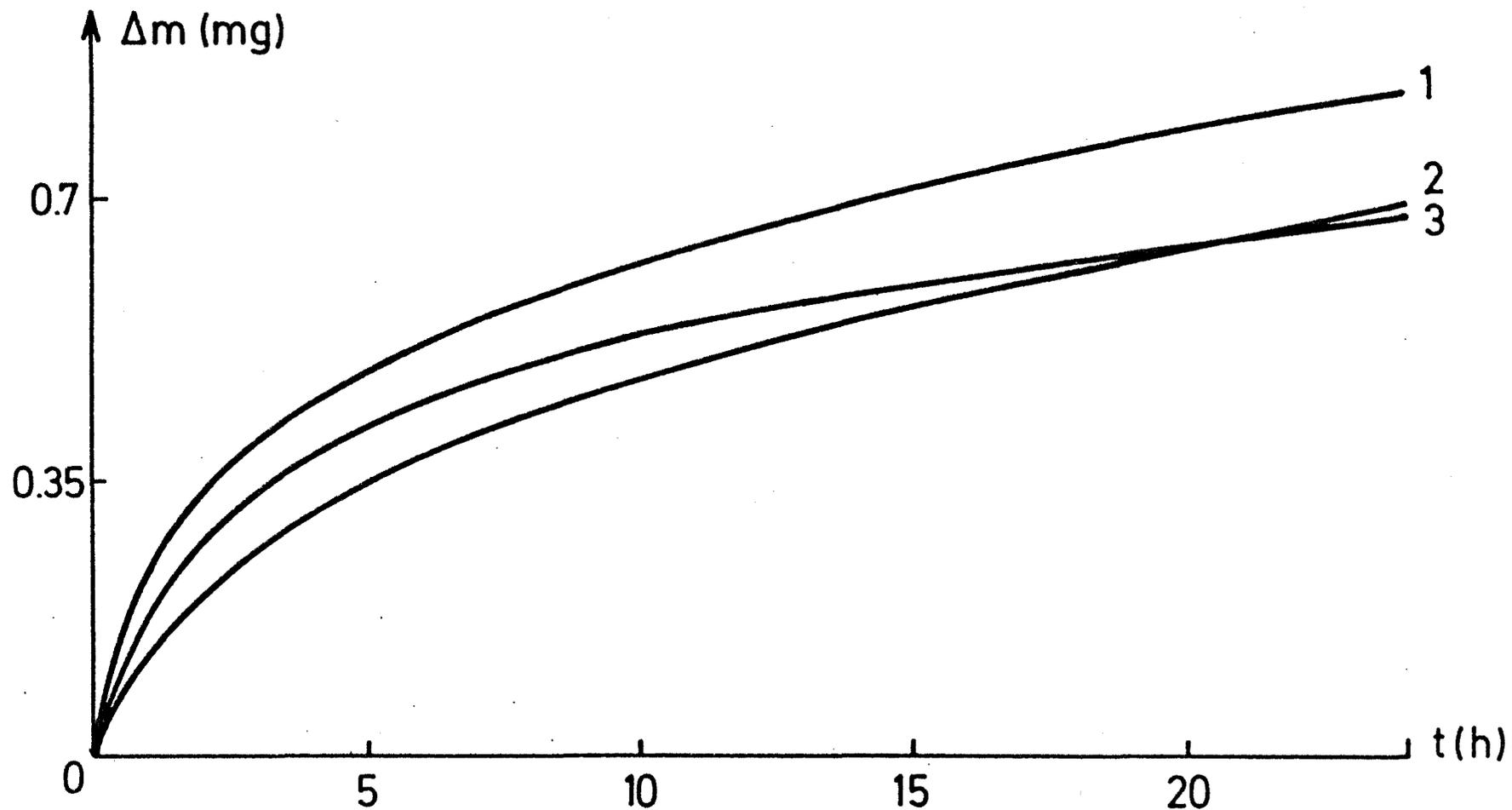


Figure IV. 8. Cinétiques d'oxydation d'une poudre d'aluminium pur à 400° C et sous différentes atmosphères oxydantes.  
1 : air (100 kPa) 2 : oxygène (1,3 kPa) 3: vapeur d'eau (1,3 kPa)

## 2ème PARTIE

### CARACTERISATION DES POUDRES PAR ANALYSE ESCA.

#### 1. Introduction

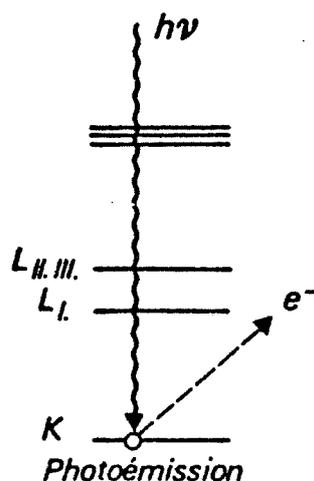
L'étude de la surface des alliages Al-Mg ou Al-Zn-Mg a déjà fait l'objet d'un certain nombre de publications. Les plus significatives sont résumées dans le tableau IV.4 et l'on peut constater que jusqu'à présent aucune étude n'a été réalisée par ESCA sur des poudres d'alliages Al-Zn-Mg. Compte-tenu de l'importance des informations obtenues par ce genre de technique, il nous a paru opportun d'entreprendre un travail de ce type sur notre alliage pulvérulent.

#### 2. Généralités sur la spectroscopie ESCA

En mesurant l'énergie cinétique des électrons issus d'une irradiation de l'échantillon par des rayons X, la spectrométrie ESCA fournit avec précision la valeur des énergies de liaison électroniques dont les fluctuations reflètent l'état et l'environnement de l'atome.

##### 2.1 Principe

Un échantillon soumis à un flux de rayons X émet des photoélectrons de ses couches plus ou moins profondes.



La conservation de l'énergie permet d'écrire dans le cas d'un atome libre :

$$h\nu = E_1 + E_c$$

Energie d'un d'un photon incident	=	E <sub>1</sub>	+	E <sub>c</sub>
		Energie de liaison d'un électron émis		Energie cinétique de l'électron émis

COMPOSITION DE L'ALLIAGE	NATURE DES OXYDES PRESENTS A LA SURFACE	TECHNIQUE D'ETUDE	AUTEUR
Al - Mg (2,4%) - Zn (6,4%) poudre	- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O - cristallites de MgO après dégazage à 520°C MgO et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prédominants après dégazage à 540°C MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> prédominant	TEM	Kim (40)
Al- Mg (500 ppm) feuilles	à 580°C MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> prédominant	ESCA	Leighly (52)
Al- Mg (1000 ppm) feuilles	MgO prédominant	ESCA	Leighly (52)
Al- Mg (2,1%) Al- Mg (2,1%) - Zn (5%) feuilles	enrichissement en magnésie après traitement 1 h à 450°C	SIMS	Csanady (38)
Al- Mg (2,6%) - Zn (3,8%) feuilles	enrichissement en magnésie après traitement 6 h à 450°C	ESCA	Csanady (39)

Tableau IV.4. Résumé des travaux parus concernant l'étude de la surface d'alliages Al-Mg ou Al-Zn-Mg.

Si le quantum  $h\nu$  est connu, la mesure de l'énergie cinétique  $E_C$  permet le calcul de l'énergie de liaison  $E_L$  qui conduit à l'identification des éléments présents dans la couche superficielle. Cette méthode est bien adaptée à l'étude des surfaces. En effet, les électrons sont absorbés par la matière suivant une loi de décroissance exponentielle et c'est leur libre parcours moyen dans le solide qui détermine l'épaisseur de la couche étudiée. Pour les énergies de l'ordre de 1,5 keV généralement utilisées, le libre parcours moyen des électrons est faible de 0,5 à 5 nm, selon la matrice et l'énergie cinétique des électrons considérés. Avec les géométries des appareils les plus courants, l'intensité provenant d'une épaisseur égale à deux libres parcours moyens contribue pour 95% à l'intensité totale. On admet donc que l'épaisseur de la couche explorée est inférieure à 10 nm.

## 2.2. Appareillage

Tout spectromètre ESCA comporte une source de rayons X (raies Al  $K_\alpha$  ou Mg  $K_\alpha$ ), une chambre cible ou un porte échantillons, un analyseur et un détecteur d'électrons. L'analyseur d'électrons est généralement du type à déflexion ; les plus utilisés sont les spectromètres cylindriques et hémisphériques. Le détecteur est le plus souvent un multiplicateur d'électrons. Les courbes enregistrées représentent la variation du nombre  $N$  de photoélectrons en fonction de l'énergie  $E$ . Un dispositif d'ultravide permet l'obtention de pressions pour lesquelles le libre parcours moyen des électrons est grand devant les dimensions de l'analyseur et la pollution des surfaces par l'atmosphère négligeable.

## 2.3 Informations obtenues.

La position en énergie des photopics d'électrons internes permet l'identification de tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium pour lesquels les électrons de coeur sont confondus avec les électrons de valence. La sensibilité de détection augmente de façon considérable avec le poids moléculaire de l'élément. Les déplacements de pics mettent en évidence une variation de l'énergie de liaison et fournissent des informations sur l'environnement chimique et la structure électronique. C'est l'étude de ces déplacements chimiques qui constitue l'intérêt de la méthode et qui demeure à l'origine de son développement.

De plus, l'existence de pics satellites et l'examen de la bande de valence permettent soit une identification de la molécule soit l'obtention de renseignements essentiels sur les mécanismes d'adsorption, de transferts de charge, etc....

La méthode fournit également un résultat quantitatif. En effet l'intensité d'un pic de photoélectrons provenant d'un niveau de coeur d'un atome  $i$  dans un environnement chimique donné est une fonction de sa concentration atomique dans l'échantillon. D'après le modèle de *Fadley* [53], la relation donnant le nombre d'atomes  $N_{i\infty}$  dans le volume d'un échantillon d'épaisseur infinie par rapport au libre parcours moyen des électrons s'écrit :

$$N_{i\infty}(\theta) = K(\theta) \cdot N_i (d\sigma/d\Omega)_i \lambda_i$$

avec	K	constante d'appareillage
	$\theta$	angle des trajectoires des électrons analysés par rapport à la surface de l'échantillon
	$N_i$	densité atomique des atomes de type $i$
	$d\sigma/d\Omega$	section efficace différentielle par atome $i$ pour l'éjection d'un électron du niveau de coeur correspondant
	$\lambda_i$	libre parcours moyen des électrons de l'atome $i$ .

Enfin, il est possible d'obtenir le profil de répartition en profondeur d'un élément ou d'une forme chimique en procédant par abrasion ionique progressive entrecoupée de mesures [54].

### 3. Procédure expérimentale

Les expériences ont été réalisées au Centre ESCA de Lyon. L'appareil utilisé pour analyser l'énergie des photoélectrons éjectés est un spectromètre Hewlett Packard ESCA 5950 A dont la source est constituée d'un tube à anode en aluminium ( $AlK_{\alpha} = 1486,7$  eV). La surface de poudre analysée est de l'ordre de  $1 \text{ mm}^2$ . Quelques uns de nos échantillons ont été abrasés au moyen d'un faisceau d'ions argon de  $20 \mu\text{A}$  sous  $2 \text{ kV}$ . Pour chaque échantillon les spectres de Mg 2s, Al 2s, C 1s, O 1s et Zn 2p sont enregistrés. L'énergie de liaison est déterminée par le maximum du pic et l'intensité est mesurée par intégration de la surface du pic après soustraction non linéaire du bruit de fond. Le rapport des fractions atomiques des éléments peut alors être obtenu en utilisant les sections efficaces calculées par *Scofield* [55].

L'objectif de ce travail est de suivre l'évolution des éléments alliés en surface en fonction du traitement thermique et gazeux subi par l'échantillon. Pour cela, six échantillons ont été préparés selon les conditions précisées dans le tableau IV.5.

NOM	ATMOSPHERE GAZEUSE	TEMPERATURE MAXIMALE	DUREE DU TRAITEMENT ISOTHERME	REFROIDISSEMENT
A	Air statique	400°C		trempe à l'air à 20°C
Ai	Air statique	400°C	1h 40mn	trempe à l'air à 20°C
V	Vide dynamique	440°C		trempe à l'air à 20°C
Vi	Vide dynamique	440°C	1h 40mn	trempe à l'air à 20°C
Ar	Circulation d'argon	500°C		circulation d'argon

Tableau IV.5.

Description des traitements subis par les échantillons.

Ainsi les échantillons A et V ont simplement été déshydratés respectivement sous air et sous vide jusqu'au point critique, puis trempés à l'ambiante. L'échantillon Ai a de plus été oxydé 1 h 40 et la prise de masse relevée sur la figure IV.3 vaut 4,1 mg . Il est également intéressant de rappeler que l'analyse chimique de l'échantillon Vi (voir tableau IV.1) a confirmé une perte en zinc de 10% en masse environ. Enfin, l'échantillon Ar a subi un traitement sous circulation d'argon et il ne présente aucun phénomène d'oxydation ou de sublimation au delà du point critique.

#### 4. Résultats et discussion

La figure IV.9 montre l'évolution des spectres correspondant aux électrons Al 2s et aux électrons Mg 2s obtenus sur l'échantillon initial I et pour les différents échantillons traités. L'aluminium oxydé ou métallique est détecté sur tous les échantillons excepté sur celui qui a été fortement oxydé sous air (échantillon Ai). En fait, le pic d'aluminium présente un léger épaulement à 118 eV, énergie qui correspond à l'aluminium métallique. Cet épaulement à peine discernable sur l'échantillon initial est plus net sur les échantillons traités et cela peut s'interpréter par l'apparition de la nouvelle phase oxydée moins riche en vapeur d'eau et par suite plus dense.

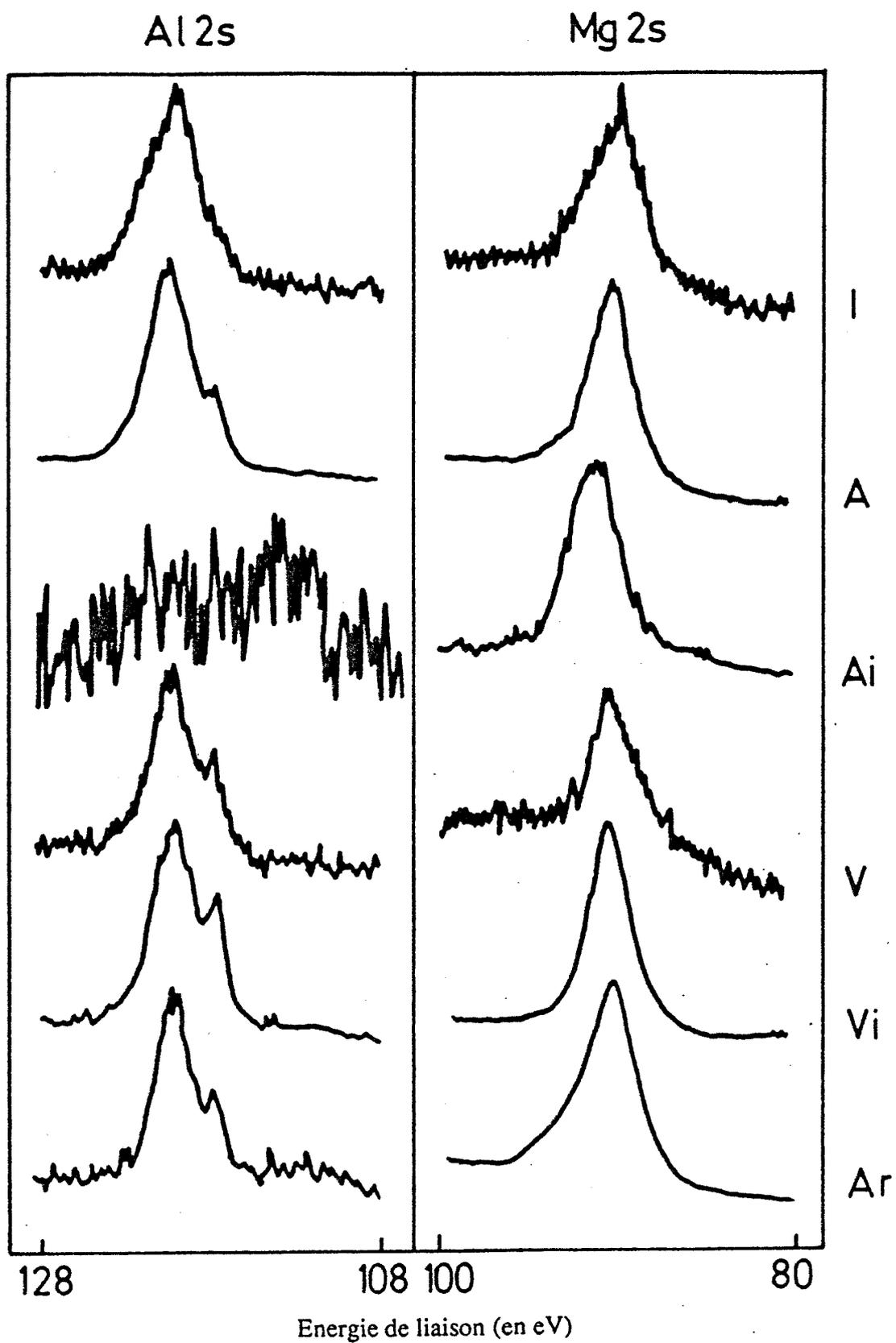


Figure IV.9. Spectres des photoélectrons Al 2s et Mg 2s pour la poudre X7091 initiale et pour les échantillons traités.

Afin d'estimer avec plus de précision le rapport de l'aluminium oxydé sur l'aluminium métallique ( $Al_{ox}/Al_{mét}$ ) nous avons reconstitué le pic Al 2s à partir de deux composantes (figure IV.10). Pour le magnésium nous observons un pic important dont l'allure varie sensiblement en fonction du traitement. L'énergie de liaison (environ 90 eV) correspond dans tous les cas à du magnésium oxydé et nous n'avons jamais détecté de Mg métallique.

En ce qui concerne le zinc, il faut savoir qu'il n'est pas possible de distinguer le zinc métallique du zinc oxydé au moyen du déplacement chimique. Cependant, les très faibles concentrations observées laissent supposer que l'on est plutôt en présence de zinc métallique.

Dans le but de quantifier ces résultats et de pouvoir analyser la composition superficielle de nos échantillons, nous avons évalué le nombre d'atomes correspondant à chaque pic et nous avons déterminé les rapports atomiques des différents éléments (voir paragraphe 2.2.3). Les résultats sont reportés dans le tableau IV.6. De même, les largeurs à mi-hauteur des différents pics ont été relevées et figurent dans le tableau IV.7.

#### **- Echantillon initial**

Il est important de remarquer que l'échantillon initial présente en surface une concentration en magnésium sensiblement égale à celle de l'aluminium ( $Mg/Al = 1,11$ ). Ce résultat traduit un important enrichissement en magnésium en surface puisque l'analyse chimique donne une concentration voisine de 2% seulement. Cela peut s'expliquer par la présence de cristallites de magnésie mise en évidence par Kim [37, 40]

#### **- Echantillons traités sous air ou sous vide jusqu'au point critique**

Après traitement thermique sous vide ou sous air (échantillons A et V), nous constatons que le rapport  $Mg/Al$  ne varie pas et l'on peut penser que l'état de surface des poudres n'est pas modifié après passage par le point critique. En fait, l'examen des rapports  $Al_{ox}/Al_{mét}$  permet de vérifier qu'il y a une très nette évolution entre l'échantillon I et l'échantillon V en particulier. La diminution de la valeur de ce rapport va effectivement dans le sens d'une modification structurale de la couche d'oxyde. Cette interprétation est confirmée par les résultats obtenus sur la mesure de la largeur à mi-hauteur. La forte largeur (3,63 eV) relevée sur la poudre vierge s'explique par un désordre chimique important que nous pouvons attribuer à la présence des groupements hydroxyles de l'alumine et/ou de la magnésie. Lorsque la poudre est chauffée sous air ou sous vide, l'alumine est déshydratée et la largeur de raies doit diminuer. C'est ce qui a été effectivement observé sur tous les échantillons traités. Nous remarquons que la largeur de raie des échantillons traités se rapproche de celle de l'alumine  $\gamma$  utilisée comme étalon et connue pour être très-faiblement hydratée.

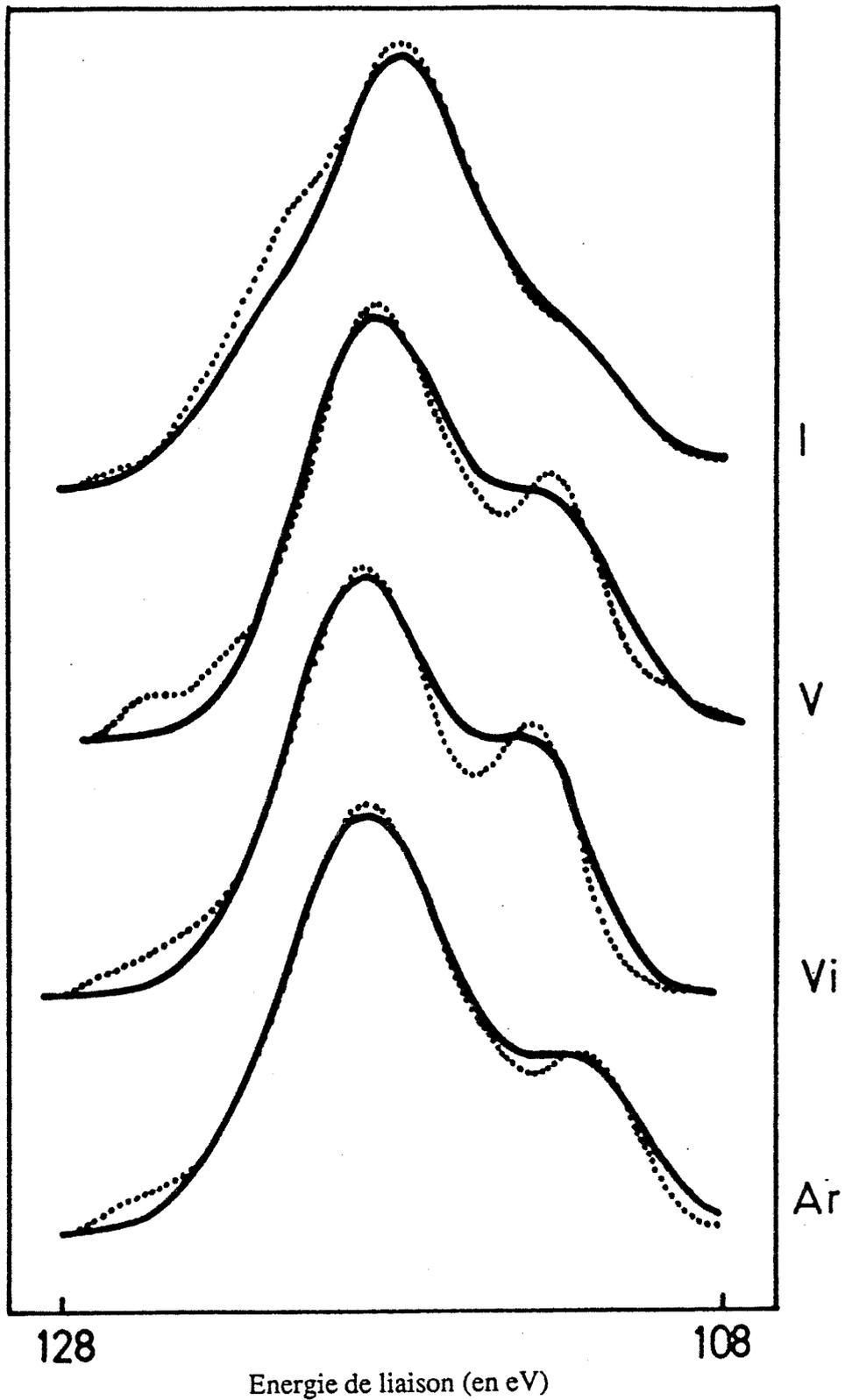


Figure IV. 10. Pic photoélectronique expérimental (···) et calculé (—) de l'Al 2s pour la poudre d'alliage X7091 initiale et pour quelques échantillons traités.

ECHANTILLON	Mg/Al	Zn/Al	Alox/Almét <sup>*</sup>	Mg/Alox
I	1,11	0,05	6,10	1,30
A	1,12	0,02	4,00	1,40
Ai	15,00	0,00		
Ai décapé	6,80	0,04		
V	0,94	0,02	2,50	1,30
Vi	2,02	0,03	2,90	2,70
Vi décapé	1,42	0,00		
Ar	6,44	0,48 (2p)	4,00	8,30
Ar décapé	5,80	0,52 (2p)		

Tableau IV.6. Rapports atomiques mesurés à partir des pics Mg, Al 2s et Zn 2p.

\* Alox/ Almét est le rapport entre les fractions atomiques de l'aluminium dans l'oxyde et dans le métal.

ECHANTILLON	Mg 2s	Alox 2s *	O 1s
I	3,71	3,63	3,37
A	2,84	2,99	3,24
Ai	3,41		3,98
V	3,63	2,60	2,91
Vi	2,80	2,73	3,27
Ar	3,22	2,33	3,27
Alumine		2,66	2,72
MgO	2,31		2,71
Mg oxydé	2,59		3,18

Tableau IV.7. Largeurs à mi-hauteur pour les différents échantillons étudiés et pour quelques étalons.

\* mesurée après décomposition du pic Al 2s

En ce qui concerne le magnésium, la largeur du pic diminue bien après un traitement sous air (échantillon A), mais pas après un chauffage sous vide (échantillon V). Nous pouvons alors supposer que sous faible pression résiduelle un oxyde sous stoechiométrique en oxygène, donc à forte largeur de raie, est fabriqué. Dans tous les cas, la valeur de la largeur à mi-hauteur traduit la présence de magnésium oxydé plutôt que de magnésie.

#### - Echantillon oxydé Ai

Les résultats de cet échantillon sont particulièrement intéressants puisqu'ils révèlent l'existence d'une importante couche de magnésie qui masque la présence de tous les autres éléments. Cela implique que les phénomènes d'oxydation déjà décrits concernent essentiellement le magnésium. Après abrasion ionique durant trente minutes le rapport Mg/Al diminue de façon très sensible alors que le zinc commence à réapparaître avec une teneur comparable à celle de l'échantillon initial. Ce résultat explique l'absence de sublimation du zinc sous air. La forte largeur à mi-hauteur du pic de magnésium est ici due à l'effet de charge.

#### - Echantillon sublimé Vi

Nous notons sur cet échantillon la présence de zinc mais aussi un léger enrichissement en magnésium qui laisse supposer une légère oxydation de cet élément durant la sublimation. Un décapage de douze minutes permet de retrouver un rapport Mg/Al proche de celui mesuré sur l'échantillon initial.

#### - Echantillon chauffé sous argon Ar

Dans ce cas l'échantillon a été porté à une température supérieure et une meilleure cristallisation de l'oxyde permet de rendre compte de la très faible largeur de raie (2,33 eV) relevée pour l'aluminium.

Les autres résultats obtenus avec cet échantillon sont relativement complexes et peuvent se résumer de la façon suivante :

- Présence de MgO en surface ( rapport Mg/Al = 6,44 et  $Mg/Al_{ox} = 8,3$  ) bien qu'il n'y ait pas de prise de masse en balance.
- Apparition inattendue d'une forte teneur en zinc (rapport Zn/Al # 0,5).

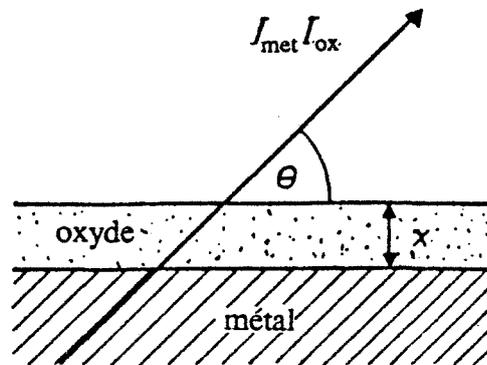
Le fait que le zinc soit inexistant à la surface d'un échantillon oxydé peut signifier une très faible diffusion de cet élément dans l'oxyde de magnésium. Pour expliquer une telle présence sous circulation d'argon, il est possible d'imaginer que le magnésium qui a une très grande affinité pour l'oxygène aille réagir avec l'alumine pour donner un spinelle de type  $MgAl_2O_4$ . Le zinc pourra alors diffuser plus facilement dans cette nouvelle phase.

La présence de  $MgAl_2O_4$  a d'ailleurs déjà été observée sur l'alliage X7091 par Kim [37,40] lorsque le dégazage est effectué aux environs de  $500^\circ C$ .

Cette hypothèse ne permet pas toutefois de rendre compte de l'enrichissement en  $MgO$ . Il est alors possible de supposer que lors de la remise sous air de l'échantillon, le magnésium jusque là privé d'oxygène, réagisse immédiatement avec l'atmosphère pour former une couche de magnésie.

### - Détermination de l'épaisseur de la couche d'alumine

La décomposition du pic aluminium nous a par ailleurs permis de déterminer l'épaisseur de la couche d'alumine sur tous les échantillons où l'on observe l'aluminium métallique. Si l'on suppose que la couche d'oxyde est homogène :



Les intensités des pics relatives aux espèces  $Al_{ox}$  et  $Al_{mét}$  s'expriment d'après le formalisme de *Fadley* [53] par les relations suivantes :

$$I_{mét} = K N_{mét} (d\sigma/d\Omega)_{Al} \lambda_{mét} e^{-x/\lambda_{ox} \sin \theta}$$

$$I_{ox} = K N_{ox} (d\sigma/d\Omega)_{Al} \lambda_{ox} (1 - e^{-x/\lambda_{ox} \sin \theta})$$

dans lesquelles intervient l'épaisseur  $x$  de la couche d'alumine.

En supposant que le libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons est identique dans la phase alumine et dans la phase aluminium, ce qui est une approximation valable étant donné la valeur voisine des énergies cinétiques, le rapport  $I_{ox}/I_{mét}$  s'écrit :

$$I_{ox}/I_{mét} = N_{ox}/N_{mét} (e^{x/\lambda_{ox} \sin \theta} - 1)$$

Cette formule permet ainsi d'accéder à l'épaisseur de la couche d'alumine à partir de  $Al_{ox}/Al_{mét}$  qui s'identifie à  $I_{ox}/I_{mét}$ .

En prenant un libre parcours moyen de deux nanomètres, une densité de 2,7 pour l'aluminium et en se basant sur la présence d'un trihydrate d'alumine de densité 2,5, l'épaisseur a été évaluée à trois nanomètres pour l'échantillon initial. Pour tous les autres échantillons traités thermiquement à l'exception de l'échantillon oxydé et, en prenant comme valeur de la densité celle d'une alumine de transition à savoir 3,7, nous avons trouvé une valeur voisine de deux nanomètres (1,9 nm pour l'échantillon A, 1,5 nm pour l'échantillon V).

La valeur de l'épaisseur de la couche d'alumine déshydratée peut également être estimée directement à partir de l'épaisseur de la couche de trihydrate. Une partie de ce calcul a déjà été effectuée au chapitre II (paragraphe 2.2) en exploitant les données de *Kim* [37,40] qui trouvait une valeur de 4 nm pour l'épaisseur de la couche d'oxyde initiale. En se basant sur la valeur de 3 nm que nous venons de déterminer, nous obtenons pour le pourcentage en masse de trihydrate, une valeur de 0,18 % au lieu de 0,24 %. Cette valeur représente 11,5  $\mu$ moles de trihydrate qui se retrouvent intégralement au cours de la précipitation de la nouvelle phase. Pour une densité de 3,7, cela correspond au volume V soit :

$$V = 11,5 \cdot 10^{-6} \times 10^2 / 3,7 = 3,17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

et on obtient

$$e = V/S = 13,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,32 \text{ nm}$$

Cette valeur est proche de celle déterminée pour l'échantillon V par spectroscopie électronique à partir du rapport  $Al_{ox}/Al_{met}$ , à savoir 1,5 nm.

Par conséquent, nous pouvons effectivement conclure quant à une modification structurale de l'oxyde après chauffage de la poudre jusqu'au point critique, modification correspondant au passage d'une alumine trihydratée à une alumine de transition et à l'origine de la diminution du rapport  $Al_{ox}/Al_{met}$ .

## 5. Conclusion

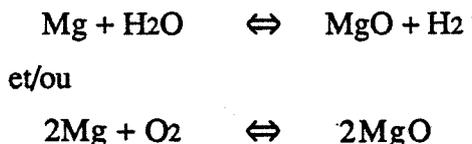
La spectroscopie ESCA nous a apporté des informations essentielles pour l'élaboration d'un modèle d'évolution de la surface des poudres. Elle nous a permis de déterminer sans ambiguïté la nature de l'élément impliqué dans la corrosion de l'alliage. Elle nous a également permis de vérifier les hypothèses émises à partir des résultats de thermogravimétrie à savoir :

- la composition chimique de l'alliage n'est pas modifiée pendant la déshydratation des oxydes, et aucun élément ne peut s'oxyder ou se volatiliser avant la précipitation de la nouvelle phase.
- suivant la nature de l'atmosphère gazeuse environnante, se produisent après passage par le point critique des phénomènes d'oxydation et/ou de sublimation modifiant de façon importante l'état de surface des poudres.

### 3ème PARTIE

#### CARACTERISTIQUES DE LA COUCHE DE MAGNESIE

Nous savons donc maintenant que la prise de masse enregistrée en thermogravimétrie correspond à la formation d'une couche d'oxyde de magnésium selon les réactions :



Pour chacun de ces deux cas, la fixation d'un atome d'oxygène entraîne la formation d'une mole de magnésie de densité 3,58. La connaissance de la surface spécifique de la poudre (0,24 m<sup>2</sup>/g) permet d'accéder à l'épaisseur  $e$  de la couche d'oxyde. Au bout de 24 h de traitement sous air à 400°C, la prise de masse vaut 10 mg par gramme d'alliage, ce qui correspond à la formation de 625  $\mu$ moles de magnésie.

Il vient donc :

$$V_{\text{MgO}} = 625 \cdot 10^{-6} \times 40,31/3,58 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$$

$$\text{et } e = V/S = 7 \cdot 10^{-3}/0,24 = 29,32 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\text{soit } e \approx 29 \text{ nm}$$

Il s'agit là de l'épaisseur maximale enregistrée. Pour l'échantillon Ai oxydé 1h 40 cette épaisseur a été évaluée à 17 nm. Il faut alors rappeler que la couche d'alumine initiale a une épaisseur d'environ 2 nm après déshydratation. C'est donc une couche d'épaisseur quinze fois plus importante qui a été élaborée après un traitement de 24 h sous air. Il est à noter qu'au bout de 24 h, 15 mg de magnésium par gramme de poudre ont été consommés soit environ 68% de la quantité totale contenue dans l'alliage.

La différence de texture entre un échantillon vierge et un échantillon oxydé pendant 24 h est illustrée sur les photographies de la planche II. Ces photographies prises au microscope électronique à balayage montrent tout d'abord une structure de grains très irrégulière, due au fait que l'élaboration de la poudre a été effectuée sous air [43]. D'autre part, l'échantillon qui a été oxydé présente une texture différente de porosité supérieure à celle de l'échantillon initial.

Les deux échantillons ont également été analysés par diffraction des rayons X en incidence oblique notamment mais il n'a pas été possible de déceler dans les deux cas d'autres phases que celles correspondant à l'aluminium.

### **Analyse thermique d'une poudre oxydée.**

Un échantillon fortement oxydé et censé être recouvert d'une couche de magnésie de 29 nm est porté sous faible pression résiduelle ( $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa) puis chauffé à  $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  dans le réacteur de la microbalance couramment utilisée dans cette étude. La variation de masse en fonction de la température est reportée sur la figure IV.11. Nous enregistrons une légère perte de masse (0,14 mg) qui se produit de  $20$  à  $120^{\circ}\text{C}$  environ ; il s'agit d'eau adsorbée. A partir de  $120^{\circ}\text{C}$  une très faible prise de masse à savoir 0,06 mg est observée et celle-ci n'est pas accentuée à haute température. Au contraire, nous obtenons un état stationnaire à partir de  $300^{\circ}\text{C}$  et jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$  environ, pendant lequel aucun phénomène d'oxydation et/ou de sublimation ne se produit. Par conséquent, la couche de magnésie formée semble protectrice vis à vis de la corrosion et/ou de la volatilisation des éléments alliés contenus dans ce type de matériau.

Afin de confirmer cette hypothèse, en particulier en ce qui concerne l'oxydation, nous avons analysé par thermodésorption deux échantillons dont l'un a été très faiblement oxydé pendant 5 mn ( $e_{\text{MgO}} = 1,2$  nm) et l'autre fortement oxydé pendant 24 h ( $e_{\text{MgO}} = 29$  nm). Les spectres de thermodésorption de l'hydrogène de ces deux échantillons sont présentés sur la figure IV.12. Nous observons la quasi-disparition du pic d'hydrogène à  $450^{\circ}\text{C}$  sur l'échantillon fortement oxydé. Ce pic a déjà été attribué à la réaction de décomposition de l'eau adsorbée au contact du métal et par suite à la réaction d'oxydation. Lorsque l'épaisseur de la couche de magnésie est suffisante, cette réaction ne peut plus se produire et le dégagement d'hydrogène n'a pas lieu.

En conclusion, ce travail qui consistait à caractériser un échantillon oxydé a permis de mettre en évidence le caractère doublement protecteur vis à vis de la corrosion et/ou de la sublimation de la couche de magnésie élaborée sous air à haute température. Suivant *Meunier* [23], les cristaux de magnésie sembleraient également jouer un rôle bénéfique au niveau de la qualité du compactage. Par conséquent, une étude de caractère métallurgique permettant de corréler les propriétés mécaniques des produits densifiés à l'état d'oxydation de la poudre peut s'avérer intéressante.

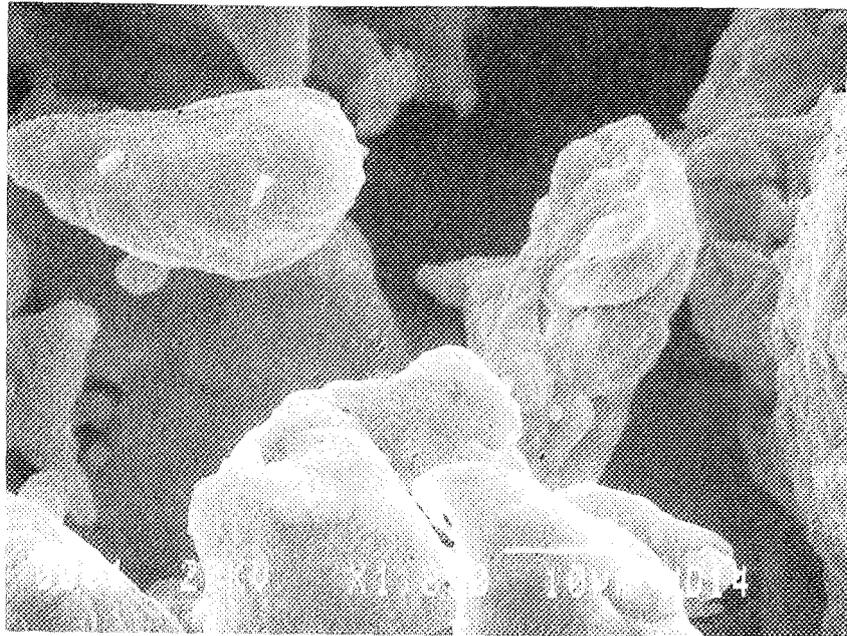


Photo 1 : alliage X7091, échantillon vierge

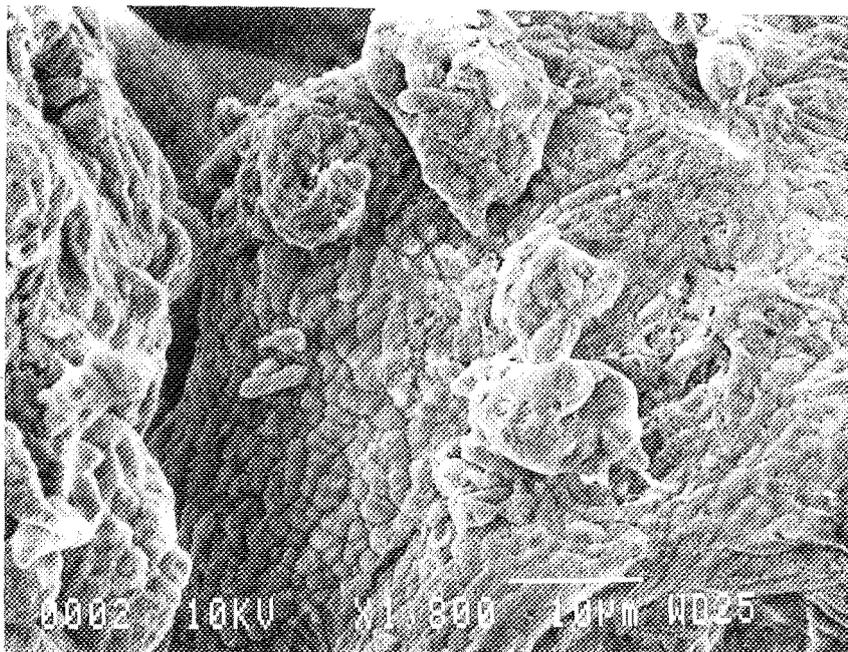


Photo 2 : alliage X7091, échantillon fortement oxydé (maintenu à 400 °C pendant 24 h)



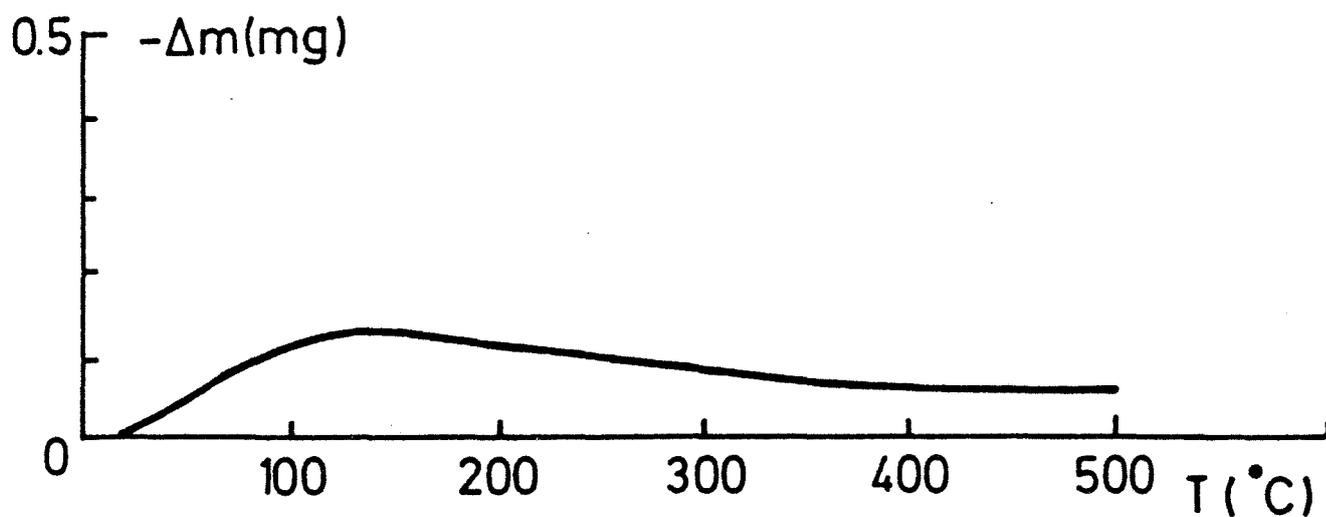


Figure IV. 11. Analyse thermogravimétrique à  $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  et sous  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa d'un échantillon de poudre d'alliage X7091 oxydé à  $400^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h.

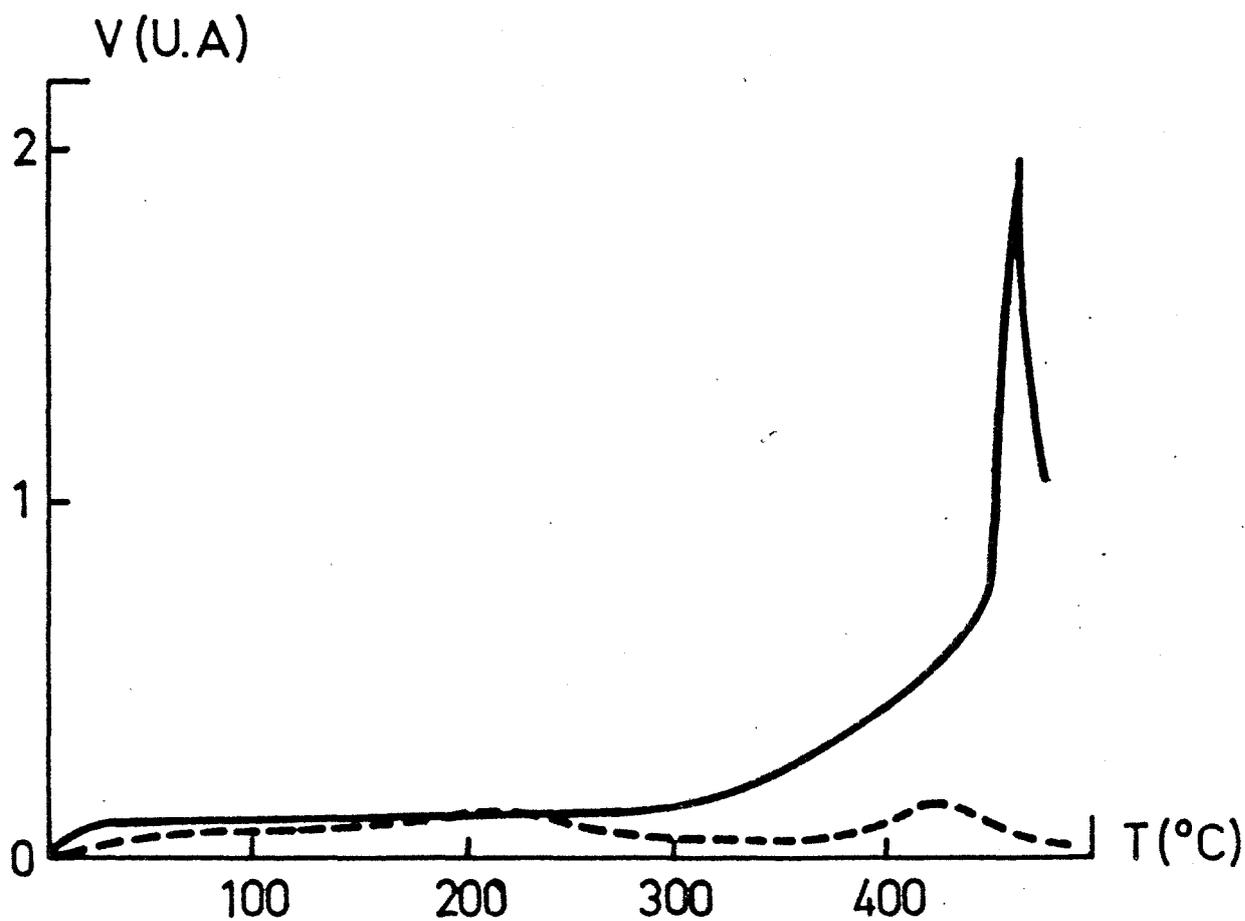


Figure IV. 12. Spectre de thermodésorption de l'hydrogène sur un échantillon oxydé à  $400^{\circ}\text{C}$  pendant 5 mn (—) ou 24 h (- - -).



## 4ème PARTIE

### MODELISATION DE L'OXYDATION

#### **1. Rappels bibliographiques**

Les premières études concernant l'oxydation de l'aluminium ont été réalisées par *Cabrera et Mott* [56] dans les années cinquante. Ces auteurs ont montré que jusqu'à 300°C la croissance du film d'alumine était contrôlée par la migration des ions métalliques à travers la couche d'oxyde, sous l'influence du champ électrique créé par les ions oxygène à l'interface externe. Entre 300 et 450°C la cinétique de corrosion suit une loi de type parabolique et la vitesse d'oxydation est toujours régie par la diffusion des ions aluminium vers la surface. Ces résultats sont en accord avec ce que nous avons obtenu pour la poudre d'aluminium pur en présence d'oxygène à 400°C (figure IV.8).

Au delà de 450°C, un composé cristallin qui peut s'identifier à de l'alumine  $\gamma$ , est susceptible de se former et les cinétiques d'oxydation enregistrées en thermogravimétrie sont d'allure plus complexe, et proches de celles que nous avons enregistrées (figures IV.5 et IV.6). Plusieurs articles ont été publiés à ce sujet mais aucun modèle n'a permis de rendre compte de la forme de ces courbes.

Une importante contribution de *Beck et al* [57] montre qu'entre 450 et 575°C les cinétiques d'oxydation comportent effectivement, au moins deux parties distinctes et indépendantes l'une de l'autre. Les auteurs rendent compte de l'allure particulière des courbes par la superposition de deux phénomènes cinétiques séparés. Le premier de ces phénomènes correspondrait à la croissance à l'interface externe du film amorphe d'alumine régie par une loi parabolique. En ce qui concerne le deuxième phénomène, il s'agirait d'une croissance de cristaux d'alumine  $\gamma$  à l'interface interne métal-oxyde et par diffusion vers l'intérieur d'ions oxygène.

Le développement des techniques d'analyse de surface telles les spectroscopies Auger, ESCA, ou la diffraction des électrons, a donné lieu à de nombreuses publications concernant la croissance de la couche d'alumine à la surface d'un monocristal d'aluminium par adsorption d'oxygène [58-62]. De ces travaux, il ressort les informations suivantes :

- l'oxygène s'adsorbe de façon dissociative et occupe les sites présents à la surface du cristal ainsi que les sites sous-jacents
- la cinétique de croissance suit une loi logarithmique

- la couche formée est très fine, homogène et protectrice
- au dessous de 450°C, l'oxyde formé est amorphe.

Il faut remarquer que les publications citées précédemment se bornent à étudier l'interaction à différentes températures de l'aluminium avec l'oxygène uniquement. Mais l'aluminium de même que le magnésium est, comme nous l'avons vérifié par thermogravimétrie (figures IV.5 et IV.6), susceptible de s'oxyder en présence de vapeur d'eau. Ainsi *Akimov* [63] est un des rares auteurs à avoir comparé les vitesses d'oxydation de l'aluminium par l'oxygène et par la vapeur d'eau entre 80 et 500K. Il trouve que l'oxydation par la vapeur d'eau est prépondérante à basse température et ceci jusqu'à 350 K environ. Au delà l'oxygène serait le gaz le plus actif. Suivant cet auteur, à partir de 350 K, la vitesse d'oxydation serait contrôlée par l'étape d'adsorption et l'énergie d'activation d'adsorption de l'oxygène serait moins importante que celle de l'eau.

En ce qui concerne le magnésium pur, les lois fondamentales et les mécanismes relatifs à son oxydation sont sensiblement identiques à celles de l'aluminium [64,65].

Jusqu'ici, les résultats présents étaient relatifs à des cristaux ou à des feuilles métalliques.

L'oxydation des poudres d'aluminium fait l'objet de publications d'origine essentiellement soviétique. Des résultats intéressants ont été obtenus par *Vitiaz et Ananin* [66,67]. Ces auteurs montrent d'abord que la couche d'oxyde initiale est amorphe ou cristallisée suivant que les grains sont de petite (<30 µm) ou de grande taille (>200 µm). Pour une poudre dont le diamètre des grains est compris entre 10 et 30 µm et dont la surface spécifique vaut 0,22 m<sup>2</sup>/g, c'est à dire pour une poudre de structure pratiquement identique à celle que nous avons étudiée, les auteurs observent que la cristallisation de la pellicule d'alumine se produit à 530°C lors d'un traitement sous air ou sous azote uniquement. Sous vide, la cristallisation n'a pas lieu même après un chauffage à 600°C pendant 5 h.

L'étude des interactions vapeur d'eau-poudre d'aluminium a principalement été effectuée par l'équipe d'*Arbuzova* [24,25] et les résultats obtenus ont été décrits dans le premier chapitre.

Enfin la corrosion des alliages Al-Mg a fait l'objet de divers travaux. La plupart de ces études ont été réalisées par des techniques sophistiquées d'analyse de surface et nous avons déjà eu l'occasion de les commenter dans le paragraphe 2.1. de ce chapitre.

Il faut toutefois rappeler que la migration des atomes de magnésium du coeur de l'alliage vers la surface avait déjà été mise en évidence en 1967 par *Forwell et Foss* [68]. Ces auteurs montrent également que l'épaisseur de la couche d'oxyde est fonction de la teneur en magnésium de l'alliage, de la température et de la pression partielle d'oxygène. Les atomes de magnésium qui passent dans la couche d'alumine et diffusent vers l'interface externe créent à l'interface métal-oxyde des lacunes. Ces lacunes diffusent alors en sens inverse vers le coeur de l'alliage. Suivant *Kritzinger et Ronander* [69], ce serait la production de ces lacunes qui constituerait l'étape cinétiquement déterminante du processus d'oxydation.

En ce qui concerne les défauts de structure de l'oxyde, les données de la littérature [70] montrent que la diffusion du magnésium dans la magnésie est environ cent fois plus rapide que celle de l'oxygène. Par conséquent, les défauts sont des défauts cationiques et il est fort probable qu'il s'agisse de cations interstitiels.

Ainsi, bien que les mécanismes concernant l'oxydation du magnésium à la surface d'un alliage d'aluminium ne soient pas toujours bien explicites, il est bien établi que le magnésium a une forte tendance à migrer vers l'interface externe oxyde-gaz. En s'appuyant sur les informations précédentes, nous avons alors tenté d'élaborer un modèle susceptible de rendre compte de nos résultats expérimentaux.

## **2. Modèle cinétique.**

Le modèle établi suppose les approximations suivantes :

- 1) Le magnésium est uniformément réparti dans le volume de l'alliage. Ceci est fortement plausible du fait que l'élaboration de la poudre est effectuée par atomisation.
- 2) Le magnésium diffuse dans la couche d'oxyde sous forme de défauts cationiques,
- 3) La diffusion dans cette couche sera traitée dans l'hypothèse d'un gradient linéaire de concentration dans une couche d'épaisseur constante (hypothèse de Wagner).
- 4) Même lorsque l'oxydation est effectuée sous vapeur d'eau, nous supposons que le gaz adsorbé est l'oxygène étant donné, qu'il existe une relation simple entre la pression de vapeur d'eau et la pression d'oxygène à savoir :

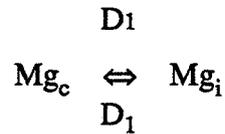
$$P_{H_2O} = \alpha P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}} \text{ avec } \alpha = 1/K$$

K désignant la constante de dissociation de l'eau suivant l'équilibre :

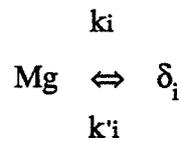


Dans ces conditions, le système peut être décrit par les équilibres suivants :

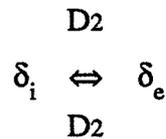
- Diffusion du magnésium dans l'alliage



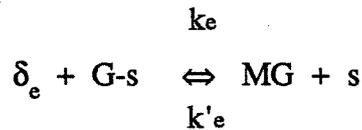
- Création du défaut cationique à l'interface interne métal-oxyde



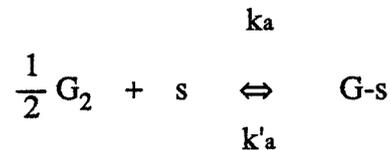
- Diffusion du défaut dans la couche d'oxyde



- Création d'une unité de construction à l'interface externe



- Réaction d'adsorption du gaz



Les vitesses de chacune de ces étapes s'expriment alors par les expressions suivantes :

1°)

$$J_1 = D'_1 (Y_0 - Y) \quad \text{avec} \quad D'_1 = \frac{SD_1}{Vx_1}$$

S surface du grain de poudre

V volume d'un grain de poudre

x<sub>1</sub> distance du coeur du grain de poudre

D<sub>1</sub> coefficient de diffusion en m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>

Y<sub>0</sub> désigne la concentration en magnésium dans l'alliage à l'instant zéro

Y " " " " à l'instant t

2°)

$$V_i = k_i Y - k'_i C_i$$

C<sub>i</sub> est la concentration en défaut à l'interface interne

3°)

$$J_2 = D'_2 (C_i - C_e) \quad \text{avec} \quad D'_2 = \frac{SD_2}{\sqrt{x_2}}, \quad x_2 \text{ épaisseur de la couche d'oxyde}$$

$C_e$  est la concentration en défaut à l'interface externe

4°)

$$V_e = k_e C_e \theta - k'_e (1-\theta)$$

$\theta$  désigne la fraction de sites occupés à la surface de l'oxyde

5°)

$$V_a = k_a P'(1-\theta) - k'_a \theta \quad \text{avec} \quad P' = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_O^{1/2}} \quad \text{et} \quad P_O = 1 \text{ atm}$$

Les variations de concentration relatives à chaque espèce intermédiaire sont :

$$\frac{dY}{dt} = J_1 - V_i$$

$$\frac{dC_i}{dt} = V_i - J_2$$

$$\frac{dC_e}{dt} = J_2 - V_e$$

$$\frac{d\theta}{dt} = V_a - V_e$$

Il va de soi que la résolution mathématique d'un tel système est impossible et qu'il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations. L'hypothèse des cas purs conduit à un système d'équations algébriques relativement simple à résoudre mais les solutions ne sont en aucun cas compatibles avec nos résultats expérimentaux.

Il est alors judicieux d'envisager l'hypothèse des cas mixtes qui consiste à prendre en compte deux étapes limitantes. Dans notre cas, il existe un grand nombre de combinaisons possibles. Toutefois, le fait que certaines étapes ne peuvent pas être cinétiquement déterminantes, permet d'éliminer une grande partie des cas mixtes envisageables.

Ainsi, il faut tout d'abord signaler que les oxydes d'aluminium présents à la surface de notre matériau sont fortement susceptibles de se craqueler dans le domaine de température dans lequel nous avons travaillé. L'hypothèse de l'éclatement de la couche d'oxyde à haute température, qui a d'ailleurs été suggérée par de nombreux auteurs parmi lesquels *Arbuzova* [24,25], *Kim* [37,40] et *Guillemin* [42-44], exclut une diffusion limitante dans la couche d'oxyde.

De même, il est fort peu probable étant donné l'allure des courbes que la vitesse d'oxydation soit contrôlée par la réaction d'adsorption de l'oxygène.

Par conséquent, seul un cas mixte de diffusion du magnésium dans l'alliage et de demi-réaction à l'interface interne métal-oxyde peut être envisagé. Il faut alors faire intervenir une hypothèse supplémentaire à savoir que la concentration en magnésium au cœur du grain ne varie pas au cours du temps. Cette approximation est en partie justifiée d'une part par le fait qu'il existe un gradient de concentration, d'autre part parce que seuls les deux tiers du magnésium présent dans l'alliage, ont été consommés au bout de 24 heures.

Nous avons alors choisi de résoudre ce cas mixte pour vérifier s'il est susceptible de rendre compte de l'allure particulière de nos cinétiques d'oxydation.

### Résolution du cas mixte diffusion dans l'alliage - réaction à l'interface interne.

$$\text{Soit } J_1 \neq 0 \text{ et } V_i \neq 0$$

$$\text{en revanche } J_2 = 0 \Leftrightarrow C_i = C_e$$

$$V_e = 0 \Leftrightarrow C_e = \frac{1-\theta}{\theta K_e}$$

$$V_a = 0 \Leftrightarrow \theta = \frac{1+K_a P}{K_a P}$$

$$\text{d'ou } C_e = \text{cte}$$

$$\text{et } \frac{d\theta}{dt} = \frac{dC_e}{dt} = \frac{dC_i}{dt} = 0$$

On peut ensuite exprimer la variation de concentration du magnésium en fonction de  $J_1$  et de  $V_i$

$$\text{soit : } \frac{dY}{dt} = J_1 - V_i = D'_1 (Y_0 - Y) - k_1 Y + k'_1 C_i$$

$$\text{ou encore } \frac{dY}{dt} = D'_1 Y_0 + k'_1 C_i - (D'_1 + k_1) Y$$

$$\text{de la forme } \frac{dY}{dt} = \alpha - \beta Y$$

$$\text{qui s'intègre en } Y = \frac{1}{\beta} (\alpha - A e^{-\beta t})$$

$$\begin{aligned} \text{si en } t=0, Y &= Y_0 & A &= \alpha - \beta Y_0 \\ \text{et} & & Y &= \frac{1}{\beta} (\alpha - (\alpha - \beta Y_0) e^{-\beta t}) \end{aligned}$$

en remplaçant  $\alpha$  et  $\alpha - \beta Y_0$  par leurs expressions respectives, on obtient :

$$Y = \frac{1}{\beta} (D'_1 Y_0 + k'_i C_i - (k'_i C_i + k_i Y_0) e^{-\beta t})$$

D'autre part, la variation de masse est reliée à la vitesse d'adsorption  $V_a$  par la relation suivante :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha V_a \quad \text{dans laquelle} \quad \alpha = \frac{S_0 M_g}{N}$$

avec  $M_g$  masse moléculaire du gaz adsorbé

$N$  nombre d'Avogadro

$S_0$  nombre de sites anioniques disponibles à la surface de l'alliage

Seules  $V_i$  et  $J_1$  ont une signification physique mais comme :

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{dC_i}{dt} = \frac{d\theta}{dt} = 0, \quad V_a = V_e = J_2 = V_i$$

et  $V_i$  s'identifie à  $V_a$ , par suite :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha V_i = \alpha (k_i Y - k'_i C_i)$$

En remplaçant dans cette équation l'expression de  $Y$  précédemment établie, il vient :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \frac{\alpha}{\beta} [k_i Y_0 (D'_1 + k_i e^{-\beta t}) - k'_i C_i (D'_1 + k_i e^{-\beta t})]$$

$$\text{comme } \beta = D'_1 + k_i \quad \text{on a :} \quad \frac{d\Delta m}{dt} = \alpha \frac{D'_1 + k_i e^{-(D'_1 + k_i)t}}{D'_1 + k_i} \cdot (k_i Y_0 - k'_i C_i)$$

Si l'on néglige la réaction inverse, soit  $k'_i$  petit devant  $k_i$ , on obtient

$$\frac{d\Delta m}{dt} = \alpha k_i Y_0 \frac{D'_1 + k_i e^{-(D'_1 + k_i)t}}{D'_1 + k_i}$$

qui s'intègre facilement en  $\Delta m = \alpha k_i Y_0 \left( D'_1 t - \frac{k_i e^{-(D'_1 + k_i) t}}{D'_1 + k_i} \right) + C'$

en  $t = 0$ ,  $\Delta m = 0$  et  $C' = \alpha \frac{k_i^2 Y_0}{(D'_1 + k_i)^2}$

L'expression finale donnant la variation de masse en fonction du temps s'écrit alors

$$\Delta m = \alpha \frac{k_i Y_0}{D'_1 + k_i} \left( D'_1 t + \frac{k_i}{D'_1 + k_i} (1 - e^{-(D'_1 + k_i) t}) \right)$$

avec  $Y_0$  concentration initiale en magnésium dans l'alliage égale à 2,2%.

Nous avons alors une relation relativement complexe que nous avons introduit dans un logiciel nous permettant d'ajuster les paramètres  $\alpha$ ,  $D'_1$  et  $k_i$  de manière à retrouver nos courbes expérimentales. Ces paramètres ont été déterminés par ajustement pour les courbes des figures IV.5 et IV.6 obtenues sous différentes températures et pour des valeurs de la pression de vapeur d'eau comprises entre 0,33 et 4 kPa. Ils sont consignés dans les tableaux IV.8 et IV.9.

Les figures IV.13 et IV.14 montrent que pour ces valeurs de  $\alpha$ ,  $D'_1$  et  $k_i$  la courbe calculée, représentée en trait continu est pour chaque cas très proche de nos points expérimentaux. Il faut noter que la simulation n'a été effectuée que pour les douze premières heures d'oxydation. Au delà, la courbe calculée s'écarte de la courbe expérimentale qui s'amortit plus vite. Cet écart peut être attribué aux insuffisances de notre modèle, à savoir à la non prise en compte de la consommation du magnésium et/ou de l'augmentation d'épaisseur de la couche de magnésie en fonction du temps.

Par conséquent dans l'échelle de temps considérée, nous pouvons conclure quant à la validité du modèle proposé et en déduire notamment les valeurs du nombre de sites anioniques présents à la surface de notre matériau, et celles du coefficient de diffusion du magnésium dans l'alliage.

Tout d'abord et comme nous l'avons vu  $S_0$  est relié au paramètre  $\alpha$  par l'expression suivante :

$$S_0 = \alpha \frac{N}{M_g}$$

qui nous a permis de calculer  $S_0$  dans les différentes conditions de pression et de température (tableau IV.10).

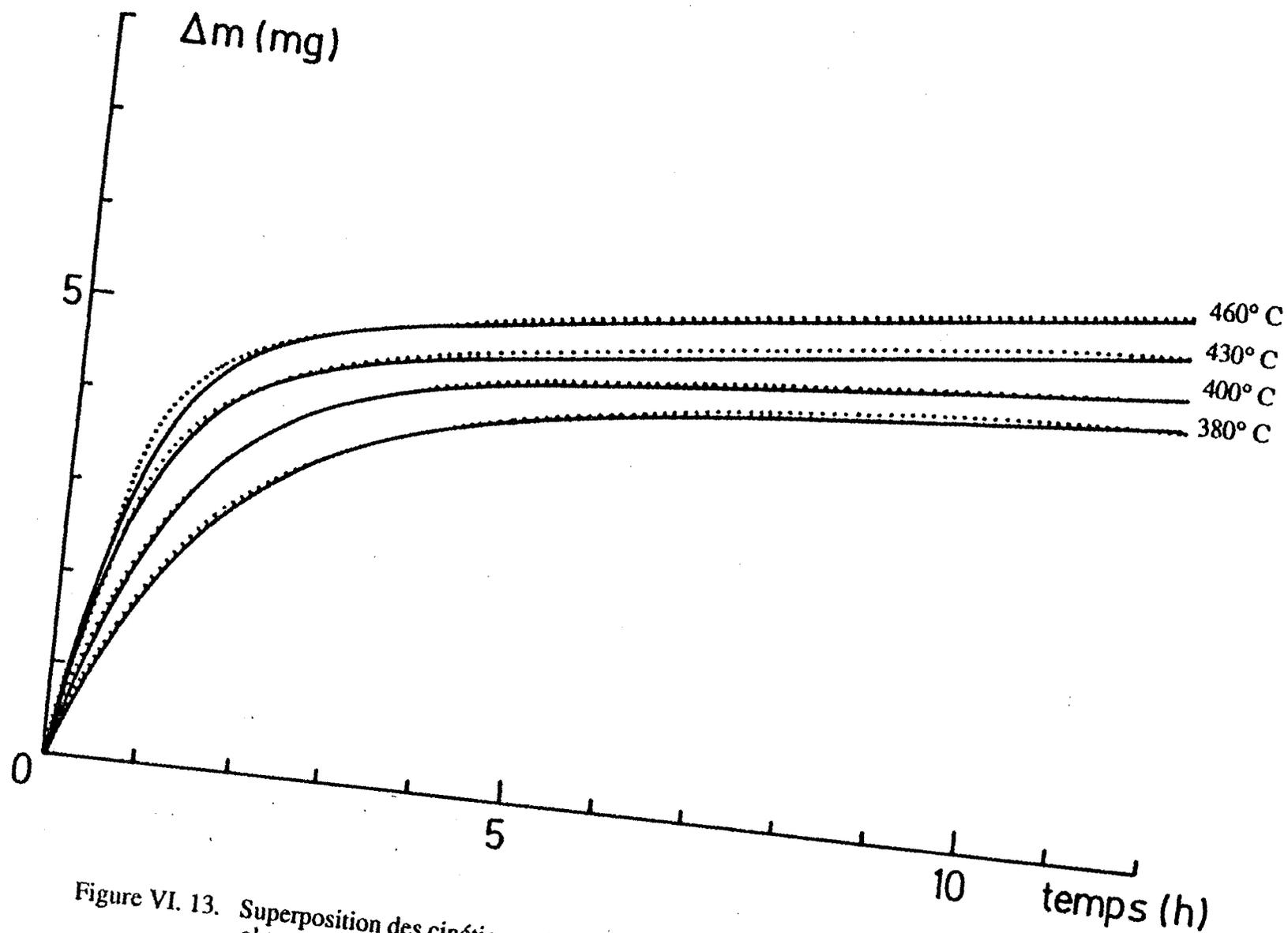


Figure VI. 13. Superposition des cinétiques d'oxydation calculées (—) et expérimentales (...) obtenues sous 1,3 kPa de vapeur d'eau.

	380°C	400°C	430°C	460°C
$\alpha'$ (en mg)	5,23	4,05	3,86	3,86
$D'_1$ (en s <sup>-1</sup> )	5     10 <sup>-6</sup>	5     10 <sup>-6</sup>	6,7   10 <sup>-6</sup>	6,7   10 <sup>-6</sup>
$k_i$ (en s <sup>-1</sup> )	1,8    10 <sup>-6</sup>	2,4    10 <sup>-4</sup>	3,6    10 <sup>-4</sup>	3,8    10 <sup>-4</sup>

Tableau VI.8. Valeurs des paramètres  $\alpha$ ,  $D'_1$  et  $k_i$  sous 1,3 kPa de vapeur d'eau et pour différentes températures

	0,3 kPa	1,3 kPa	2,7 kPa	4 kPa
$\alpha$ (en mg)	4,54	4,05	3,74	2,66
$D'_1$ (en s <sup>-1</sup> )	5     10 <sup>-6</sup>	5     10 <sup>-6</sup>	7     10 <sup>-6</sup>	7     10 <sup>-6</sup>
$k_i$ (en s <sup>-1</sup> )	2     10 <sup>-4</sup>	2,4   10 <sup>-4</sup>	3,8   10 <sup>-4</sup>	5,7   10 <sup>-4</sup>

Tableau IV. 9. Valeurs des paramètres  $\alpha$ ,  $D'_1$  et  $k_i$  à 400°C et sous différentes pressions de vapeur d'eau

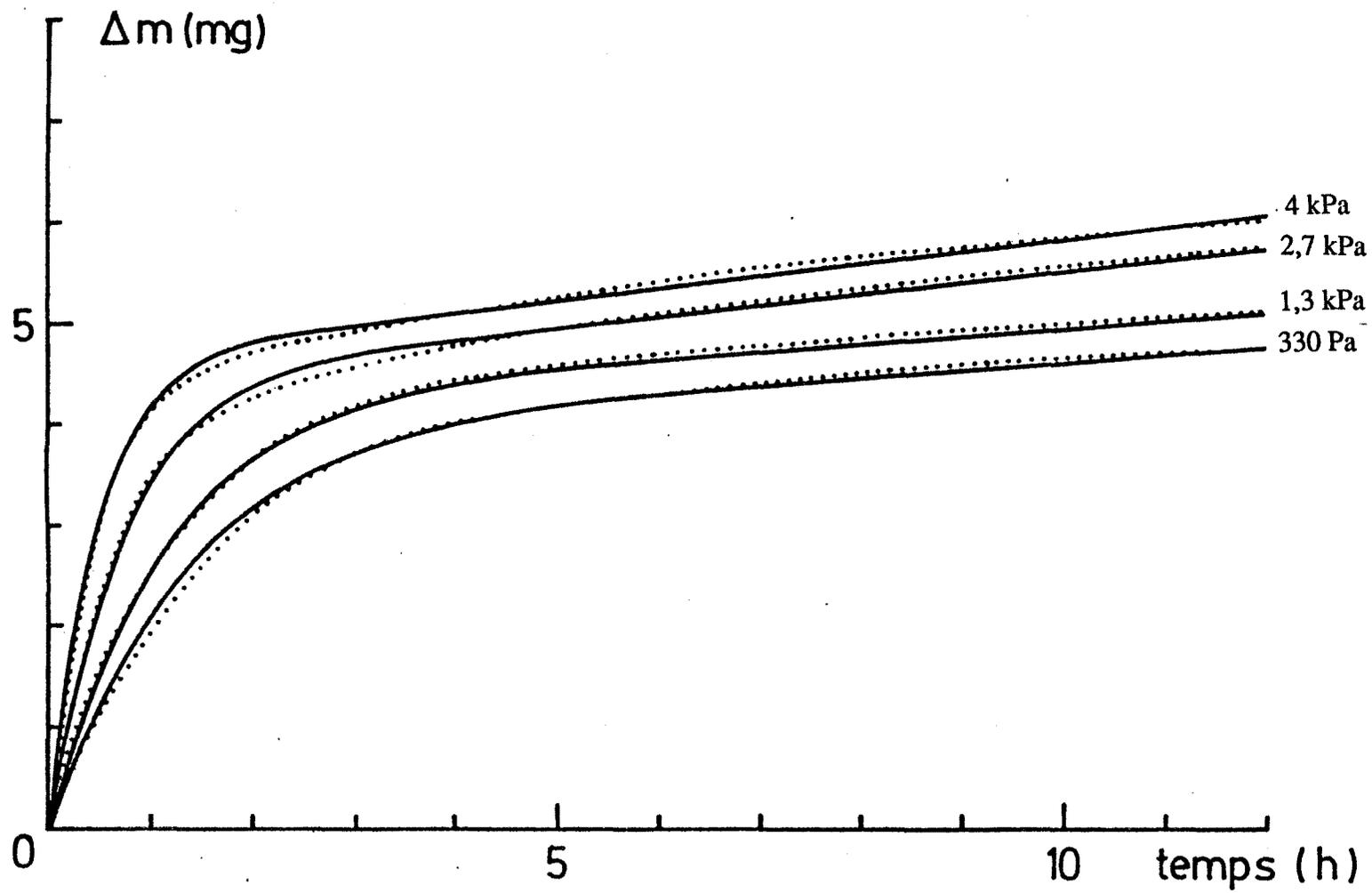


Figure VI. 14. Superposition des cinétiques d'oxydation calculées (—) et expérimentales (···) obtenues à 400°C.

	$P = 1,3 \text{ kPa}$				$T = 400^\circ\text{C}$			
	380°C	400°C	430°C	460°C	0,3 kPa	1,3 kPa	2,7 kPa	4 kPa
So	$1,97 \cdot 10^{20}$	$1,52 \cdot 10^{20}$	$1,45 \cdot 10^{20}$	$1,45 \cdot 10^{20}$	$1,71 \cdot 10^{20}$	$1,52 \cdot 10^{20}$	$1,4 \cdot 10^{20}$	$10^{20}$

Tableau IV.10

Nous vérifions que le nombre de sites anioniques diminue en fonction de la température car la maille du réseau se dilate.

Nous avons ensuite calculé le nombre de sites anioniques théoriquement présents à la surface d'un oxyde d'aluminium ou de magnésium bien cristallisé. Dans l'hypothèse d'une alumine  $\gamma$  de structure cubique de maille égale à  $7,90 \text{ \AA}$  et d'une surface spécifique de  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  [71,72], nous trouvons un nombre de sites  $S_0$  égal à  $1,68 \cdot 10^{20}$  sites pour  $700 \text{ mg}$  d'oxyde. Pour une magnésie de maille  $4,21 \text{ \AA}$  et de surface spécifique  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  [73,74], le nombre de sites vaut pour  $700 \text{ mg}$  de poudre  $1,97 \cdot 10^{20}$ .

Ainsi nous constatons que l'ordre de grandeur du  $S_0$  calculé à partir des courbes simulées est tout à fait acceptable.

D'autre part, si l'on assimile les grains de poudre à des sphères de rayon  $r$ , on obtient directement le coefficient de diffusion  $D_1$  au moyen de la relation déjà exprimée :

$$D_1 = \frac{D'_1 V x_1}{S_1} = \frac{D'_1 r x_1}{3}$$

En se basant sur un rayon moyen de grain de  $20 \text{ }\mu\text{m}$  et sur une distance  $x_1$  coeur-surface du grain égale au rayon, on obtient :

$$D_1 = \frac{4}{3} 10^{-10} D'_1$$

Les différentes valeurs de  $D_1$  sont les suivantes :

Sous  $1,3 \text{ kPa}$        $D_{380^\circ\text{C}} = D_{400^\circ\text{C}} = 6,67 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

et                       $D_{430^\circ\text{C}} = D_{460^\circ\text{C}} = 8,93 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

A  $400^\circ\text{C}$ ,               $D_{0,3\text{kPa}} = D_{1,3\text{kPa}} = 6,67 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$D_{2,7\text{kPa}} = D_{4\text{kPa}} = 9,33 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Nous remarquons que le coefficient de diffusion du magnésium n'augmente pas de façon importante avec la température. Ce paramètre exerce d'ailleurs une influence beaucoup plus conséquente sur la constante de vitesse  $k_i$  dont les valeurs sont reportées dans les tableaux IV.8 et IV.9.

La littérature donne des valeurs du coefficient de diffusion du magnésium dans l'aluminium [75,76]. Aux environs de 400°C, ce coefficient de diffusion est généralement compris entre 6 et  $9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Compte-tenu de la simplification de notre modèle, ce résultat apparaît comme satisfaisant.

En conclusion, nous pouvons affirmer que la résolution du cas mixte diffusion dans l'alliage et création du défaut à l'interface interne a permis non seulement de rendre compte de nos résultats expérimentaux mais aussi de déterminer les valeurs de grandeurs physiques jusqu'ici inconnues.



# **CHAPITRE V**

## **ETUDE DU DEGAZAGE D'UNE POUDRE D'ALLIAGE ALUMINIUM - FER**

-----



## CHAPITRE V

### ETUDE DU DEGAZAGE D'UNE POUDRE ALUMINIUM-FER

Compte-tenu de l'importance que nous venons d'accorder à l'influence des éléments alliés sur les phénomènes de dégazage, il nous est apparu judicieux d'étendre ce travail à un autre type d'alliage à base d'aluminium. Notre choix a été guidé par un critère scientifique ; choix des éléments alliés ; et par un critère industriel, intérêt de l'alliage pour la production de pièces aéronautiques.

Il s'agit d'une poudre d'aluminium pour résistance à température élevée contenant uniquement 8% de fer. Ce matériau a également été élaboré par atomisation sous jet d'air froid par la Société Aluminium Pechiney.

Les caractéristiques physicochimiques de cette poudre sont proches de celles de l'alliage X7091. Sa surface spécifique a été évaluée par méthode B.E.T au krypton à  $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$  et sa répartition granulométrique est telle que 70% des grains ont un diamètre compris entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ .

Nous avons alors entrepris une étude systématique de cet alliage et nous en reportons ici les résultats les plus significatifs.

#### **1. Identification et origine des espèces adsorbées.**

Les résultats présentés ici concernent cette fois une prise d'essai de 1 gramme.

L'eau et l'hydrogène sont les espèces prépondérantes qui se désorbent au cours d'un traitement thermique du matériau. Leurs spectres de thermodésorption sont présentés sur la figure V.1. Nous enregistrons au cours d'une montée à  $20^\circ\text{C}/\text{mn}$  un important départ d'eau qui se traduit par un pic dont le maximum est situé aux environs de  $200^\circ\text{C}$ . En ce qui concerne l'hydrogène il se libère de façon continue entre 150 et  $550^\circ\text{C}$ .

Nous n'avons jamais observé au cours du chauffage la formation d'un anneau métallique sur les parois du réacteur.

Ce résultat était prévisible étant donné que l'alliage étudié ne contient aucun élément volatil susceptible de se sublimer puisque le fer présente une faible tension de vapeur dans ce domaine de température (voir annexe I).

Une montée à 2°C/mn augmente la résolution des spectres (figure V.2) et permet de montrer que l'on a en réalité plusieurs départs successifs d'hydrogène avec un pic plus nettement marqué vers 500°C. A 2°C/mn, le massif de l'eau est fortement déplacé vers les basses températures, ce décalage révèle une importante influence des paramètres temps et température sur la cinétique de déshydratation. Cette influence est beaucoup moins marquée avec l'alliage X7091.

Après refroidissement de la poudre à 20°C et sans remise à l'air une deuxième montée à 2°C/mn est effectuée. Les spectres obtenus sont également présentés en figure V.2. Ils montrent que l'eau a été totalement éliminée de la surface de la poudre et que seul le dernier pic d'hydrogène subsiste à 500°C.

Pour tenter de déterminer l'origine des différentes espèces hydrogénées des expériences faisant intervenir de l'eau marquée ont été réalisées. Nos échantillons sont alors préalablement chauffés à 550°C pour éliminer toute trace de vapeur d'eau ; ils sont ensuite refroidis à température ambiante puis soumis à une atmosphère de vapeur d'eau fortement enrichie en eau marquée pendant 1 heure. Ces échantillons sont ensuite ramenés sous faible pression résiduelle puis analysés par thermodésorption.

Les résultats concernant les spectres relatifs à D<sub>2</sub>O, HDO, H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>, HD et H<sub>2</sub> sont reportés sur la figure V.3. La désorption de D<sub>2</sub>O et d'HDO montre qu'il y a bien équilibre entre la vapeur d'eau environnante et l'eau adsorbée à la surface des grains de poudre.

Par ailleurs, de l'hydrogène deutéré se dégage à 500°C, cette espèce hydrogénée ne peut que provenir d'une décomposition de l'eau marquée au contact du métal. En revanche et contrairement à ce qui avait été observé pour l'alliage X7091 la libération de deuterium n'est pas très significative.

Quoiqu'il en soit, il existe bien une réaction entre la vapeur d'eau environnante et l'alliage.

Si l'on exclut le nombre d'espèces hydrogénées qui se désorbent dans le domaine de température étudié, il est possible de conclure que ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec l'alliage X7091.

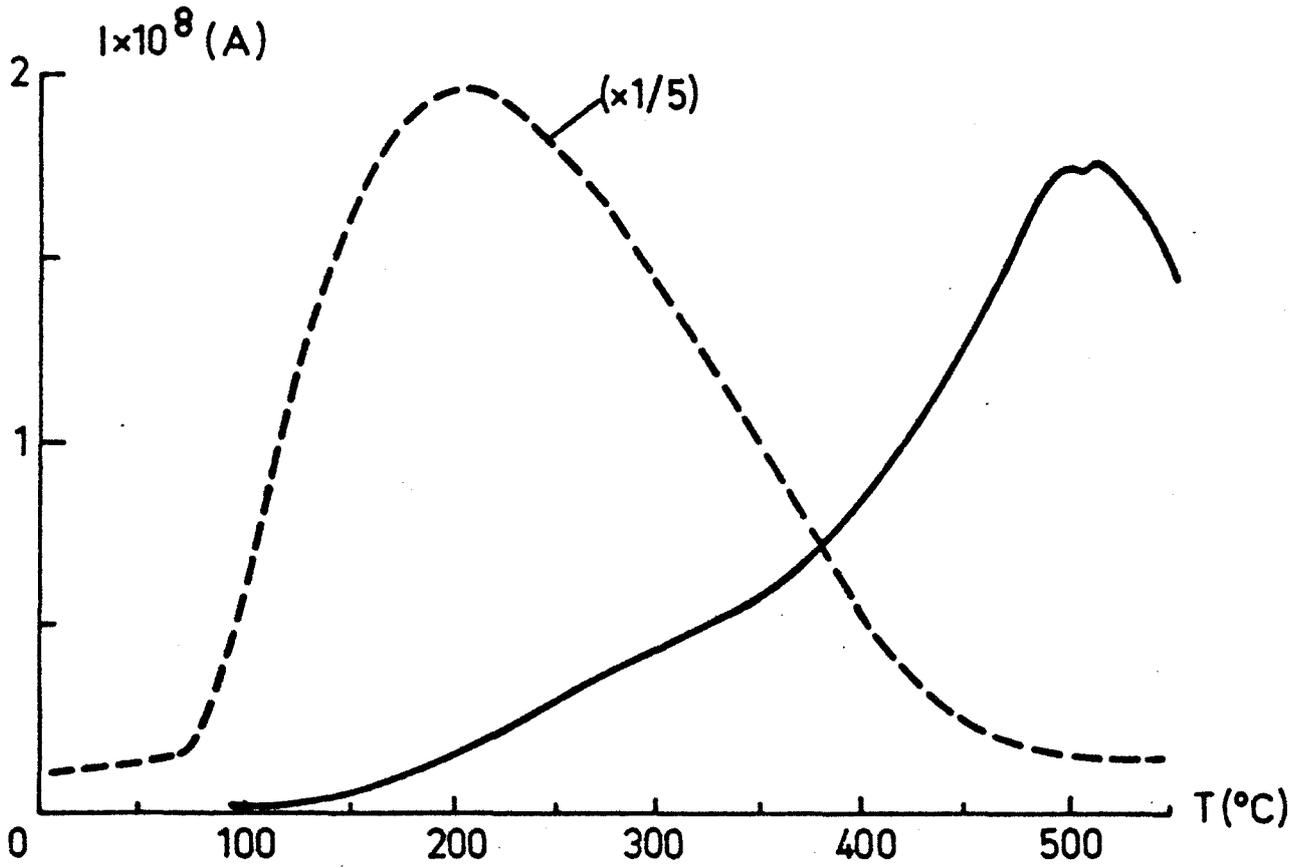


Figure V.1. Alliage Al - Fe 8 : thermodesorption à 20°C/mn de l'eau (- - -) et de l'hydrogène (—).

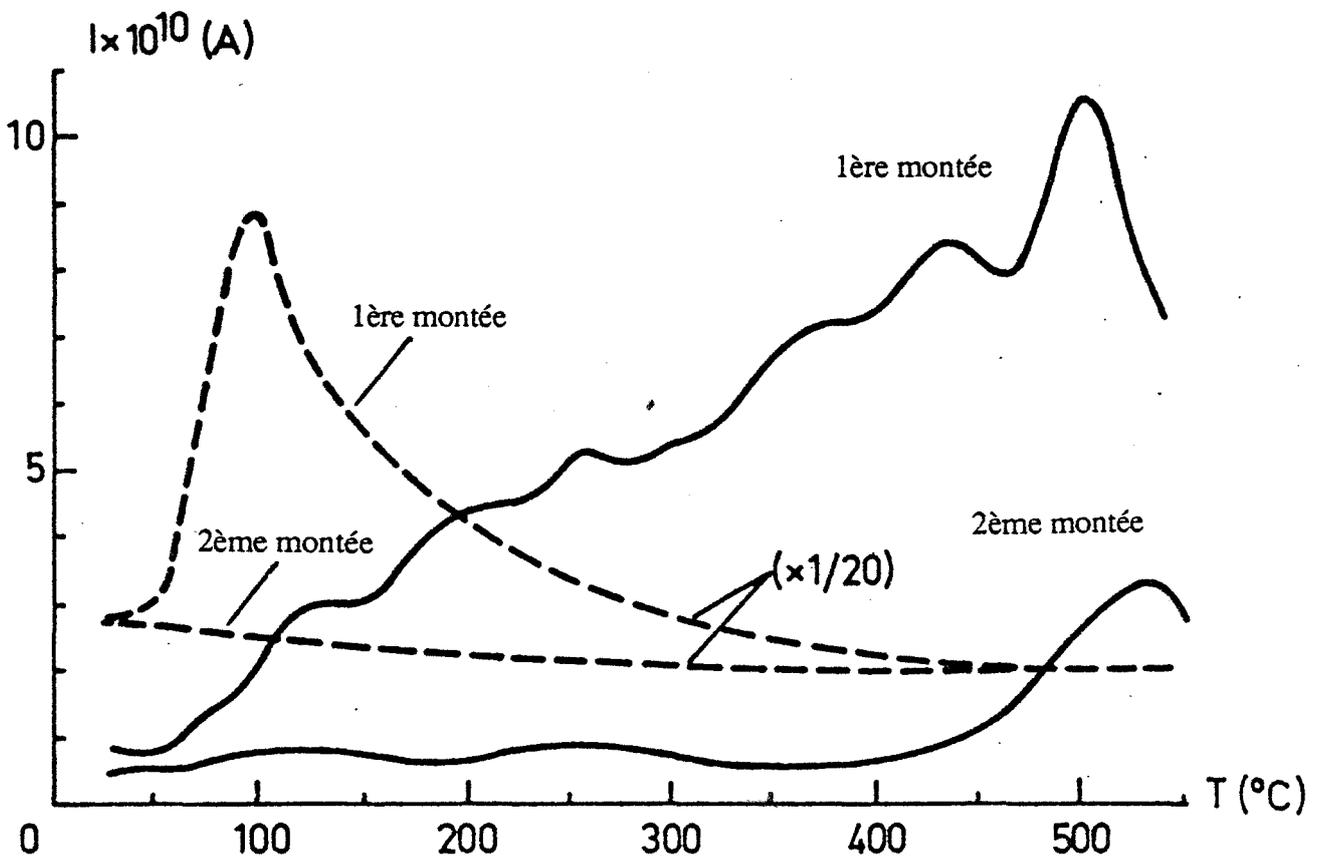


Figure V.2. Alliage Al - Fe 8 : thermodesorption à 2°C/mn de l'eau (- - -) et de l'hydrogène (—).



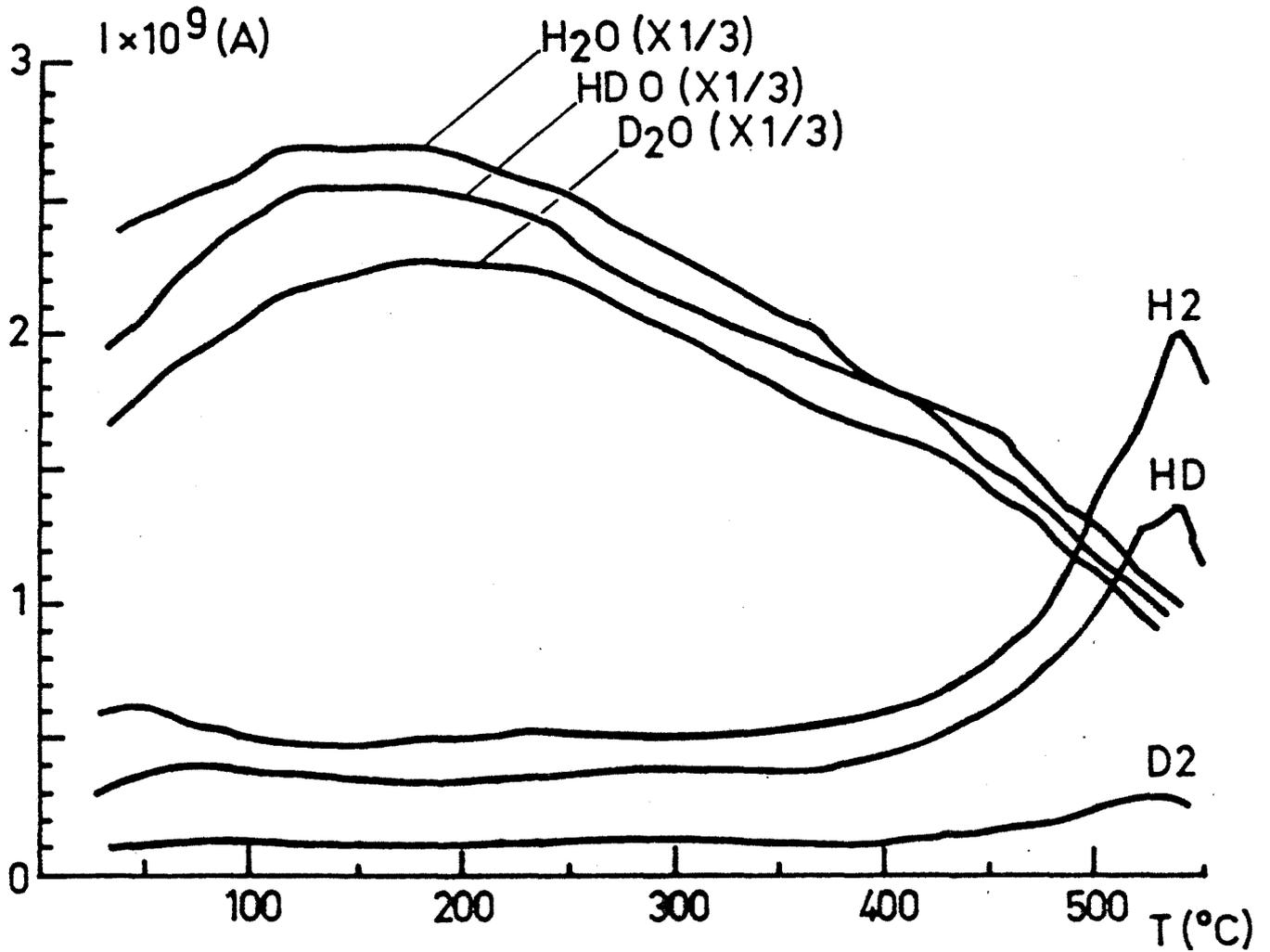


Figure V.3. Alliage Al - Fe 8 : thermodesorption à 20°C/mn de H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, HD et D<sub>2</sub> après chauffage à 550°C, refroidissement et introduction d'eau marquée à 20°C.

Cela implique les mêmes hypothèses en ce qui concerne l'origine des différentes espèces hydrogénées à savoir des espèces issues d'une réaction entre l'eau de constitution des oxydes et le métal et des espèces issues d'une réaction entre l'eau vapeur et le métal.

Il faut toutefois signaler que le spectre de l'hydrogène est très nettement déplacé en température par rapport à celui de l'alliage X7091. Nous observons en effet un décalage d'environ 100°C vers les hautes températures. Au contraire, l'eau se désorbe à plus basse température dans le cas de l'alliage Al-Fe.

Ces différences de comportement ont certainement pour origine la nature même des oxydes présents à la surface de chacun des deux alliages étudiés.

## ***2. Influence des conditions expérimentales sur l'efficacité du dégazage.***

Cette étude a été réalisée par thermogravimétrie. Nous avons dans tous les cas procédé de la même façon que pour l'alliage X7091, mais nous avons limité le nombre d'expériences. Ainsi seules les analyses de la poudre sous vide secondaire, sous air à pression atmosphérique, sous pression statique et circulation d'argon ont été effectuées. Les thermogrammes obtenus sont représentés sur les figures 4 à 5. De l'examen de ces résultats, il ressort les informations suivantes.

La déshydratation de l'alliage Al-Fe<sub>8</sub> est dans tous les cas suivie d'une oxydation plus ou moins favorisée suivant la nature de l'atmosphère gazeuse environnante.

Dans des conditions de pression identiques, il est intéressant de remarquer que le phénomène de corrosion, que l'on peut corrélérer avec le dernier dégagement d'hydrogène enregistré en thermodésorption, se produit à des températures variables fonction de la vitesse de montée en température.

Pourtant, et contrairement à ce que nous avons obtenu avec l'alliage X7091, il n'est plus nécessaire d'atteindre une valeur critique en eau libérée pour observer ce phénomène. La corrosion se produit pour une perte en eau de 0,77 mg/g lorsque l'échantillon se trouve sous vide et pour une perte en eau de 0,62 mg/g de poudre lorsqu'il est chauffé sous air. Ce résultat exclut un effet protecteur des couches d'oxydes.

Par ailleurs, la pression totale exerce une influence significative sur la cinétique de déshydratation de l'alliage.

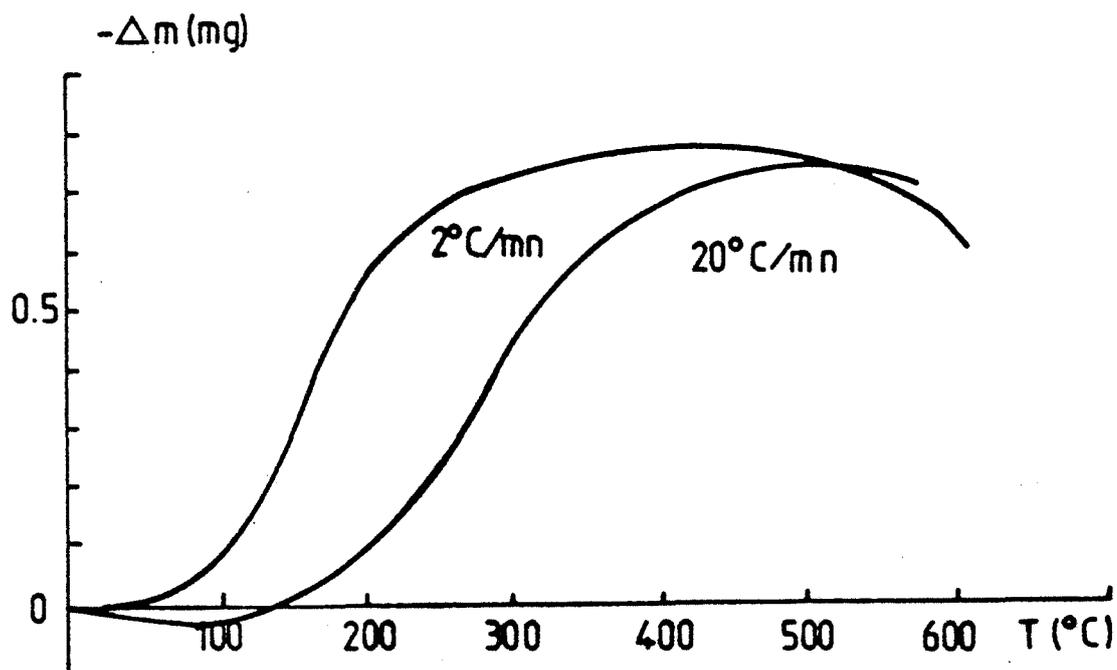


Figure V.4. Analyse thermogravimétrique de l'alliage Al - Fe 8 sous une pression résiduelle de  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa.

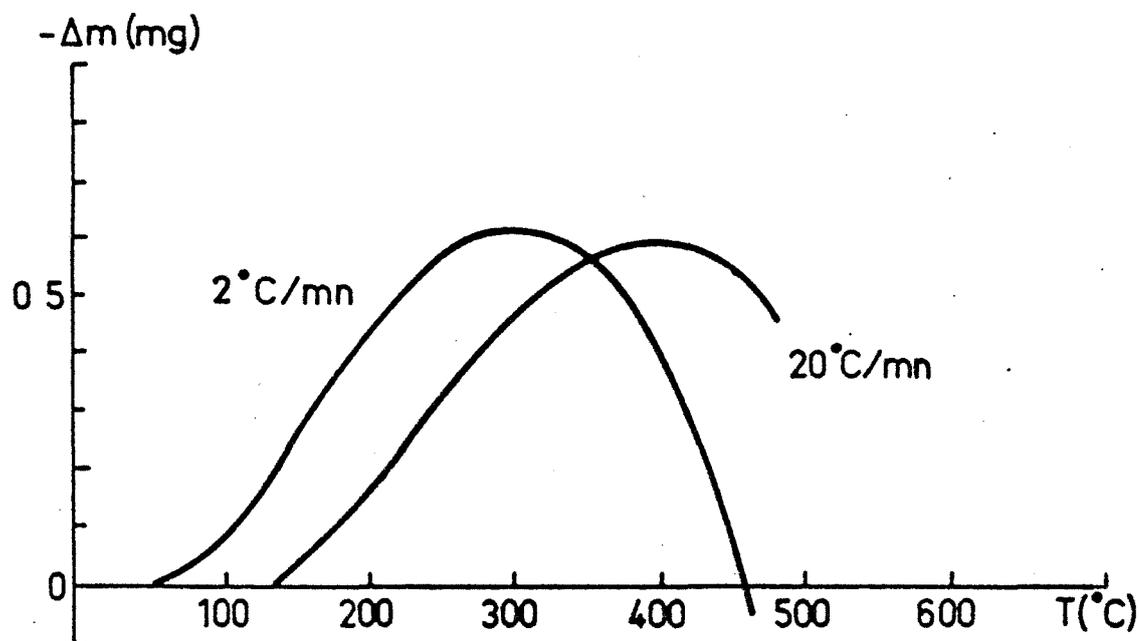


Figure V.5. Analyse thermogravimétrique de l'alliage Al - Fe 8 sous pression atmosphérique.



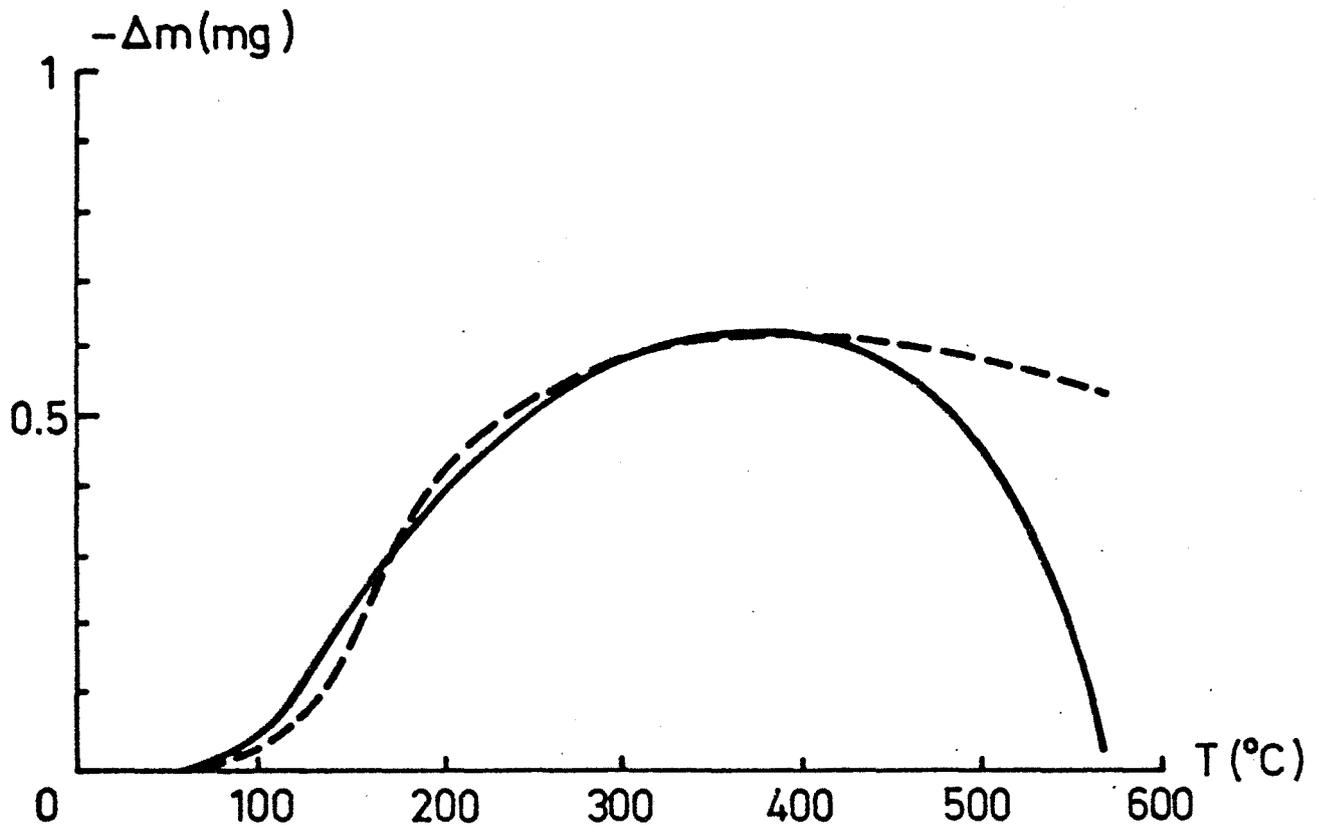


Figure V.6. Analyse thermogravimétrique de l'alliage Al - Fe 8 sous une pression de 13,3 kPa d'argon pur (—) et sous balayage d'argon (- - -).

Enfin, la comparaison des résultats obtenus sous pression statique et circulation d'argon, permet de confirmer la contribution de l'eau désorbée par l'alliage sur la croissance de la couche d'oxyde.

### **3. Etude cinétique**

D'un point de vue industriel, il était intéressant de déterminer les conditions optimales de dégazage de l'alliage Al-Fe8, tout en préservant la qualité essentielle du matériau à savoir sa bonne tenue à chaud.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, c'est le procédé d'élaboration de la poudre qui est à l'origine de cette propriété. En effet, lors de la solidification rapide se forme une phase incohérente FeAl<sub>3</sub> responsable du durcissement structural de l'alliage, cette phase qui se décompose au delà de 350°C doit être absolument préservée pour conférer au matériau une bonne résistance mécanique à température élevée.

En conséquence, notre étude cinétique s'est volontairement limitée à 350°C. Les résultats obtenus en thermogravimétrie isotherme sous faible pression résiduelle ( $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa) sont présentes sur la figure V.7.

Nous observons que là encore les quantités désorbées à l'équilibre sont fonction de la température et qu'il est exclus de penser qu'un dégazage prolongé à température donnée permettrait d'améliorer ce résultat.

Pour évaluer l'efficacité des traitements isothermes, nous avons réalisé des expériences d'analyses par thermodésorption. Les échantillons sont préalablement chauffés en isotherme pendant une heure à des températures comprises entre 200 et 350°C. Ils sont ensuite refroidis sous vide à 20°C puis analysés.

Nous constatons sur les figures V.8 et V.9 qu'après traitement de l'alliage à 350°C il reste une légère quantité d'eau et que deux pics d'hydrogène subsistent respectivement situés à 400 et 550°C. La présence du pic d'hydrogène à 550°C ne pose pas de problème majeur au niveau de la qualité du dégazage, si l'on tient compte qu'il est lié à la vapeur d'eau environnante. En ce qui concerne le pic situé à 460°C il aurait pu être lié à la précipitation d'une nouvelle phase qui se produit au delà de 350°C. Dans ces conditions et comme pour le cas précédent, la présence de cet hydrogène ne présenterait pas d'inconvénient majeur.

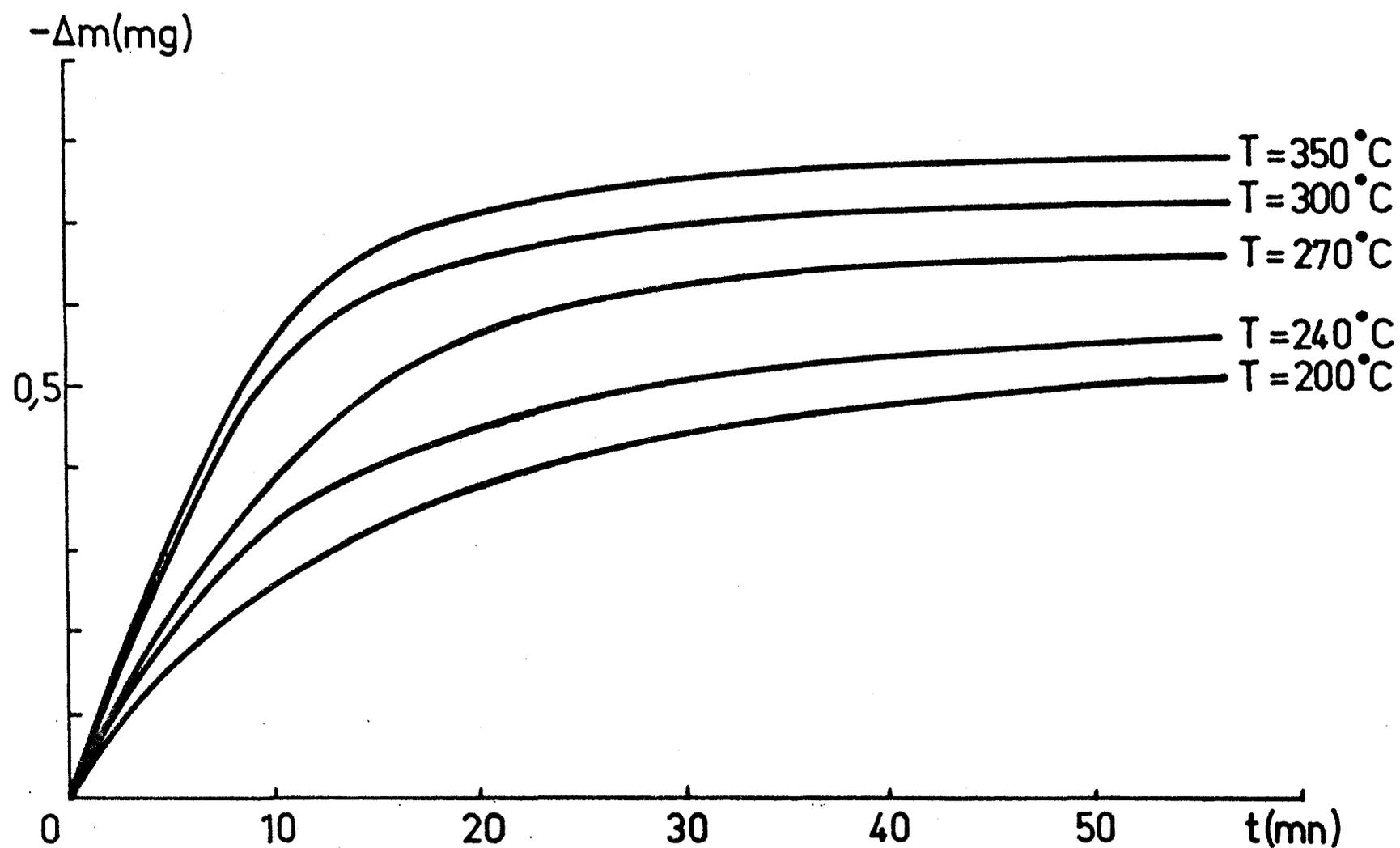


Figure V.7. Alliage Al - Fe 8 : influence sous une pression résiduelle de  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Pa de la température sur la cinétique de déshydratation de l'alliage.



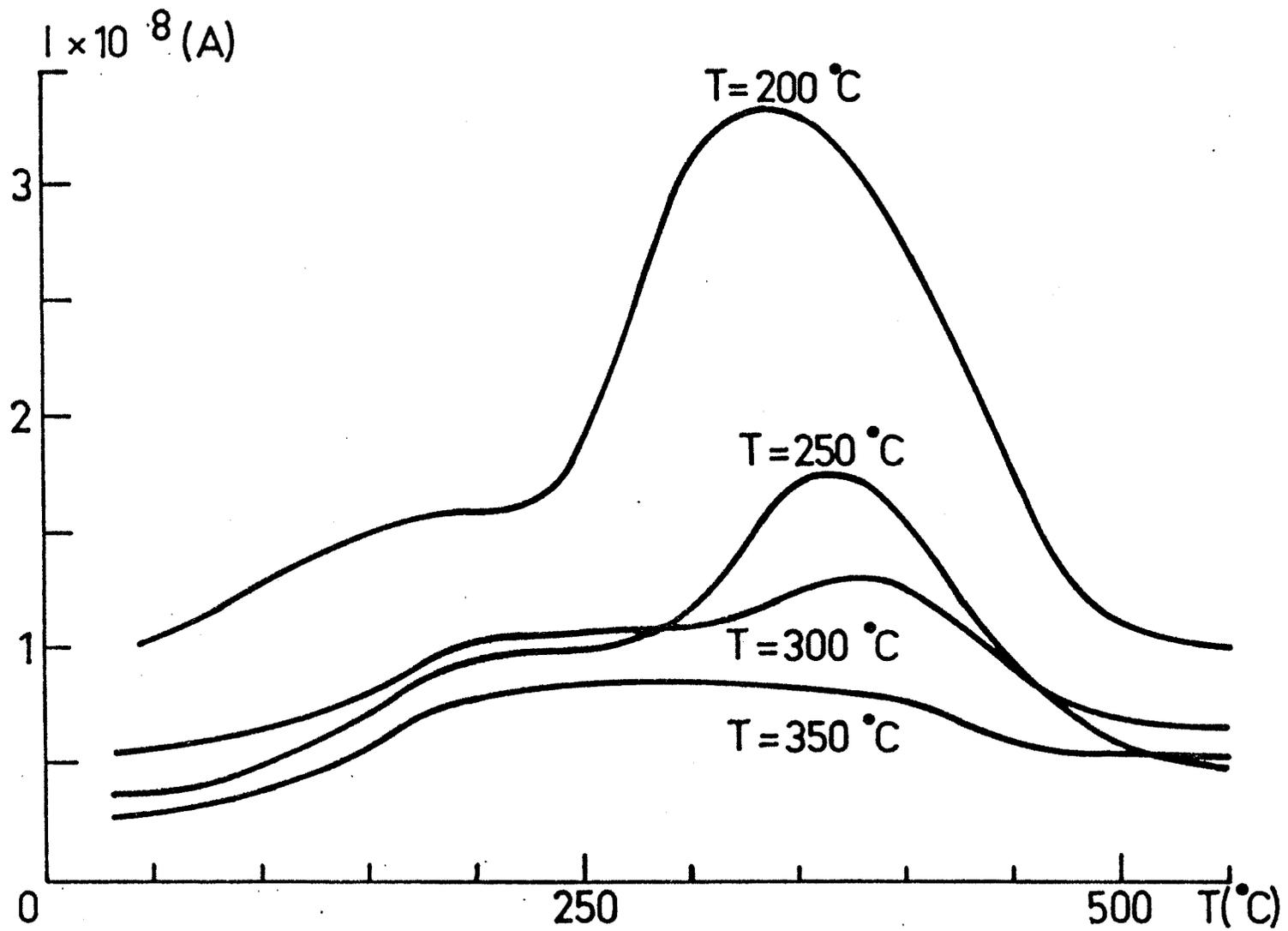


Figure V.8. Thermodesorption de l'eau après traitement de l'alliage Al - Fe 8 1 heure à la température T.



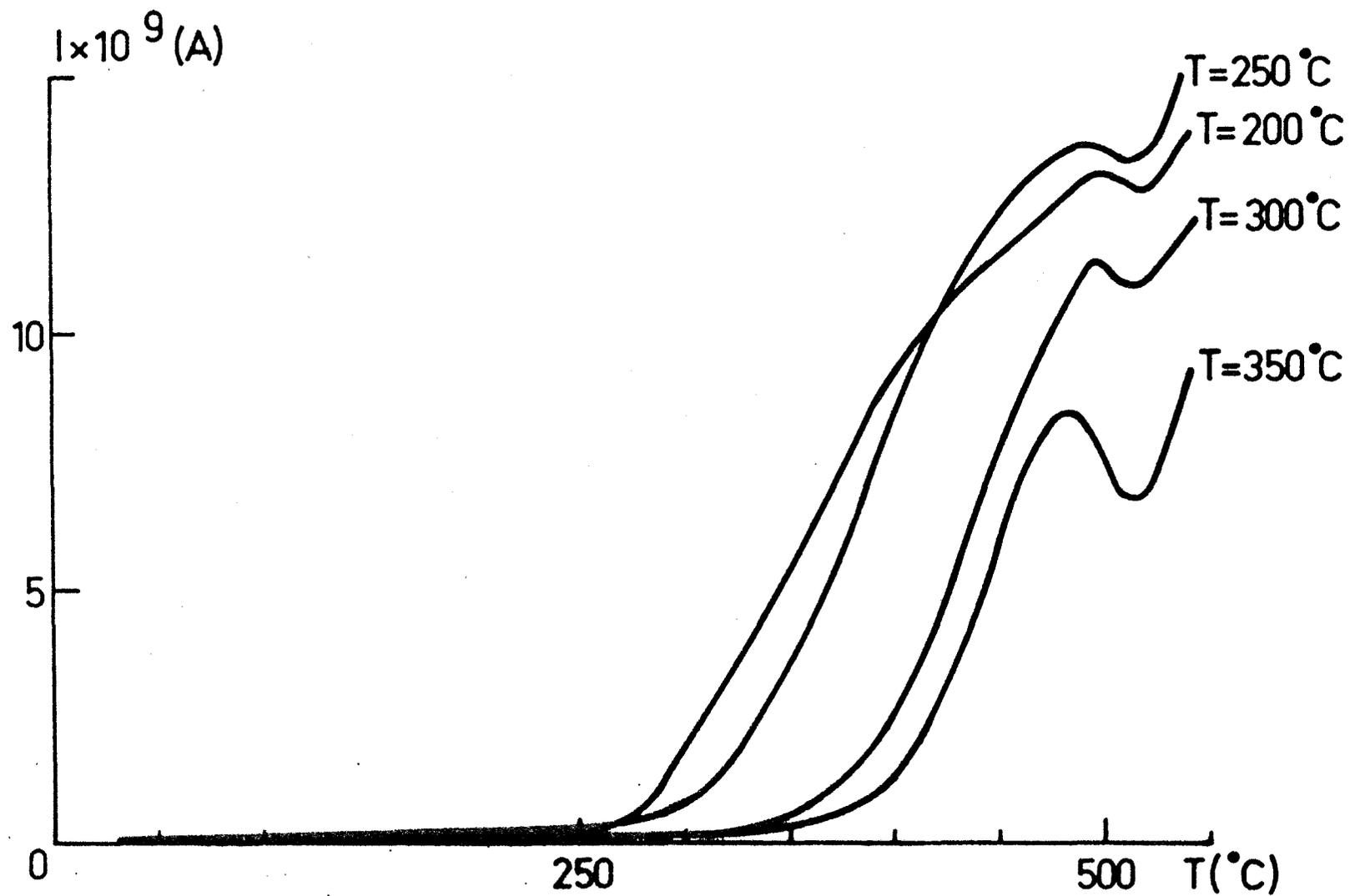


Figure V.9. Thermodesorption de l'hydrogène après traitement de l'alliage Al - Fe 8 1 heure à la température T.

Malheureusement, les expériences réalisées avec de l'eau marquée (figure V.3) semblent confirmer que ce pic d'hydrogène est bien lié à la décomposition d'une eau de constitution des oxydes. Par suite, il s'avère impossible de dégazer efficacement la poudre d'alliage Al-Fe8 par traitement thermique.

Il faudra donc faire appel pour ce type de matériau à une autre technique de dégazage basse température comme les ultra-sons .

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons souhaité étendre la démarche qui a été la notre pour l'alliage X7091 à un autre type d'alliage d'aluminium. Bien que certaines des conclusions concernant l'alliage X7091 soient vérifiées sur l'alliage Al-Fe8, il est difficile d'extrapoler l'ensemble des résultats obtenus. Cela nous paraît tout à fait justifié si l'on tient compte qu'un grand nombre de phénomènes observés avec l'alliage X7091 étaient liés à la présence de zinc et/ou de magnésium.

Pour la détermination des conditions optimales de dégazage de l'alliage Al Fe8, nous n'avons donc pas été limités par le phénomène de sublimation mais par des contraintes d'origine métallurgique, en particulier en ce qui concerne la température qui ne doit jamais dépasser 350°C.

Or, sur l'alliage X7091 la dernière espèce d'hydrogène issue de la décomposition de l'eau de constitution des oxydes se libérait entre 370 et 400°C suivant la vitesse de montée en température. Un chauffage de la poudre pendant trente minutes à 350°C suffisait alors à éliminer cette espèce.

Avec l'alliage Al-Fe8, le dernier pic d'hydrogène potentiel est situé aux environs de 450°C et un traitement isotherme de longue durée à 350°C ne permet pas de nettoyer efficacement la poudre.

En conséquence, il faudra mettre en oeuvre, pour cet alliage, une technique de dégazage à basse température.

# CONCLUSION

-----



## CONCLUSION

La fabrication de composants aéronautiques à base de poudres d'alliages d'aluminium nécessite l'optimisation du procédé de dégazage. Ce procédé qui est effectué dans le but de prévenir la formation de porosités sur les produits compactés constitue actuellement l'opération la plus importante pour la qualité du produit final.

C'est pourquoi le travail présenté dans ce mémoire s'est donné pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension des réactions susceptibles de se produire à la surface des poudres d'aluminium au cours de leur dégazage sous différentes atmosphères gazeuses.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé comme méthodes d'investigation, la thermogravimétrie, la thermodésorption et la spectroscopie électronique E.S.C.A.

Le matériau que nous avons étudié est un alliage X7091 basé sur le système Al-Zn-Mg-Cu qui est intéressant à plus d'un titre :

- il s'agit d'un alliage à haute résistance mécanique.
- il contient trois éléments alliés de nature différente.
- il a été relativement bien étudié.

Dans un premier temps, l'étude des conditions de stabilité des éléments alliés a permis de montrer que le phénomène de sublimation partielle de l'alliage, nécessairement néfaste à la qualité métallurgique du matériau, et qui aurait dû être régi par des paramètres thermodynamiques, pression et température, était en réalité conditionné par la nature même des oxydes présents à la surface des grains d'aluminium.

Au départ la couche d'oxydes superficielle est constituée d'hydrates d'alumine et/ou de magnésie. Cette pellicule est elle-même contaminée par de l'eau adsorbée.

Le chauffage de la poudre a pour effet d'éliminer l'eau adsorbée et de déshydrater les oxydes.

Nous avons alors mis en évidence l'existence d'un point critique au-delà duquel se produit le départ des éléments alliés volatils ou l'oxydation de l'alliage, et qui correspond à une perte en eau critique, à savoir 1000 ppm.

La cinétique de déshydratation de l'alliage étant influencée par les conditions de pression et de température, ce point critique n'est pas caractérisé par un couple de valeurs (P,T).

Les premières informations recueillies nous ont donc conduit à séparer les phénomènes physico-chimiques mis en jeu en deux catégories :

- ceux qui se produisent avant le point critique, déshydratation et deshydrogénation de la poudre et qui constituent le dégazage proprement dit,
- ceux qui se produisent après le point critique, oxydation et/ou sublimation partielle de l'alliage.

A priori, seule l'étude de la première catégorie de phénomènes semble présenter un intérêt. C'est pourquoi nous nous sommes tout d'abord attachés à déterminer les conditions optimales de dégazage de l'alliage X7091 à savoir celles permettant d'éliminer toute trace de vapeur d'eau et d'hydrogène potentiel sans que sa composition chimique n'en soit modifiée.

De l'ensemble de nos résultats cinétiques se dégagent un certain nombre de conclusions.

- sous l'effet d'une élévation de température, les oxydes superficiels se transforment en libérant de façon irréversible une partie de leur eau de constitution. Au bout d'environ trente minutes, un état d'équilibre est obtenu. Il faut alors augmenter la température pour déplacer l'équilibre et former un oxyde de moindre teneur en eau. Au delà de 350°C, la quantité d'eau maximale désorbée ne varie plus.

- la pression exerce une significative mais faible influence sur la quantité d'eau désorbée à l'équilibre.

- la quantité d'hydrogène libéré est également fonction de la température et tout l'hydrogène issu de la décomposition de l'eau de constitution des oxydes est éliminé par traitement thermique sous vide à 350°C.

Ces informations sont exploitables à l'échelon industriel et constituent une solution au problème posé par l'alliage X7091.

D'autre part, l'exploitation théorique de nos résultats a permis d'accéder à la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans la couche d'oxyde.

Au point critique, se produirait la précipitation d'une nouvelle phase susceptible de laisser diffuser le zinc et le magnésium.

Dès lors, il peut y avoir compétition entre le phénomène de sublimation et celui d'oxydation. La pression gazeuse est alors déterminante sur le type de processus mis en jeu. Nous avons souhaité connaître les mécanismes qui gouvernent ces deux types de réaction.

L'influence des conditions expérimentales sur leur cinétique a été étudiée. Pression et température exercent une importante influence sur la cinétique de sublimation du zinc qui se volatilise préférentiellement au magnésium.

En ce qui concerne l'oxydation, il faut souligner le rôle prépondérant de la vapeur d'eau qui peut contribuer à la croissance de la couche d'oxyde. Nous avons également vérifié que l'oxydation ne peut pas se produire en-deçà du point critique.

Les analyses par spectroscopie E.S.C.A. ont montré que l'élément impliqué dans la réaction d'oxydation était le magnésium. Nous avons alors montré que lorsque la couche de magnésium atteint une certaine épaisseur, elle assure un effet protecteur vis-à-vis du départ de zinc.

La modélisation de la réaction d'oxydation a permis de déterminer le coefficient de diffusion du magnésium dans l'alliage.

Le comportement de l'alliage sous circulation d'argon s'est avéré plus complexe que nous ne l'avions soupçonné. Il semblerait que dans ce cas la phase oxydée qui précipite soit le spinelle  $MgAl_2O_4$  dans lequel le zinc peut diffuser sans pour cela se volatiliser.

A l'issue de ce travail, nous pouvons expliquer notre absence de résultats en microcalorimétrie à propos du phénomène de sublimation du zinc.

En effet, pendant la stabilisation du calorimètre l'échantillon est initialement maintenu sous air à des températures comprises entre 200 et 500°C. Il existe donc suivant la valeur de la température de prétraitement deux explications :

- l'alliage n'a pas été complètement déshydraté et la phase autorisant le départ du zinc n'a pas précipité.
- l'alliage a été déshydraté puis oxydé de façon à prévenir la sublimation du zinc.

L'évolution de l'alliage X7091 au cours d'un traitement thermique sous vide dynamique, sous balayage d'argon et sous air est représentée sur le schéma de la planche III.

Il est alors remarquable que le cuivre n'évolue pas au cours du dégazage.

Enfin, l'étude d'une poudre d'alliage aluminium-fer a permis de confirmer l'importance des éléments alliés sur la nature des résultats. Cela implique qu'il sera difficile d'extrapoler nos conclusions relatives à l'alliage X7091 à d'autres types de poudres d'aluminium. Une meilleure connaissance du rôle de chacun des éléments alliés devrait permettre de progresser dans cette voie.



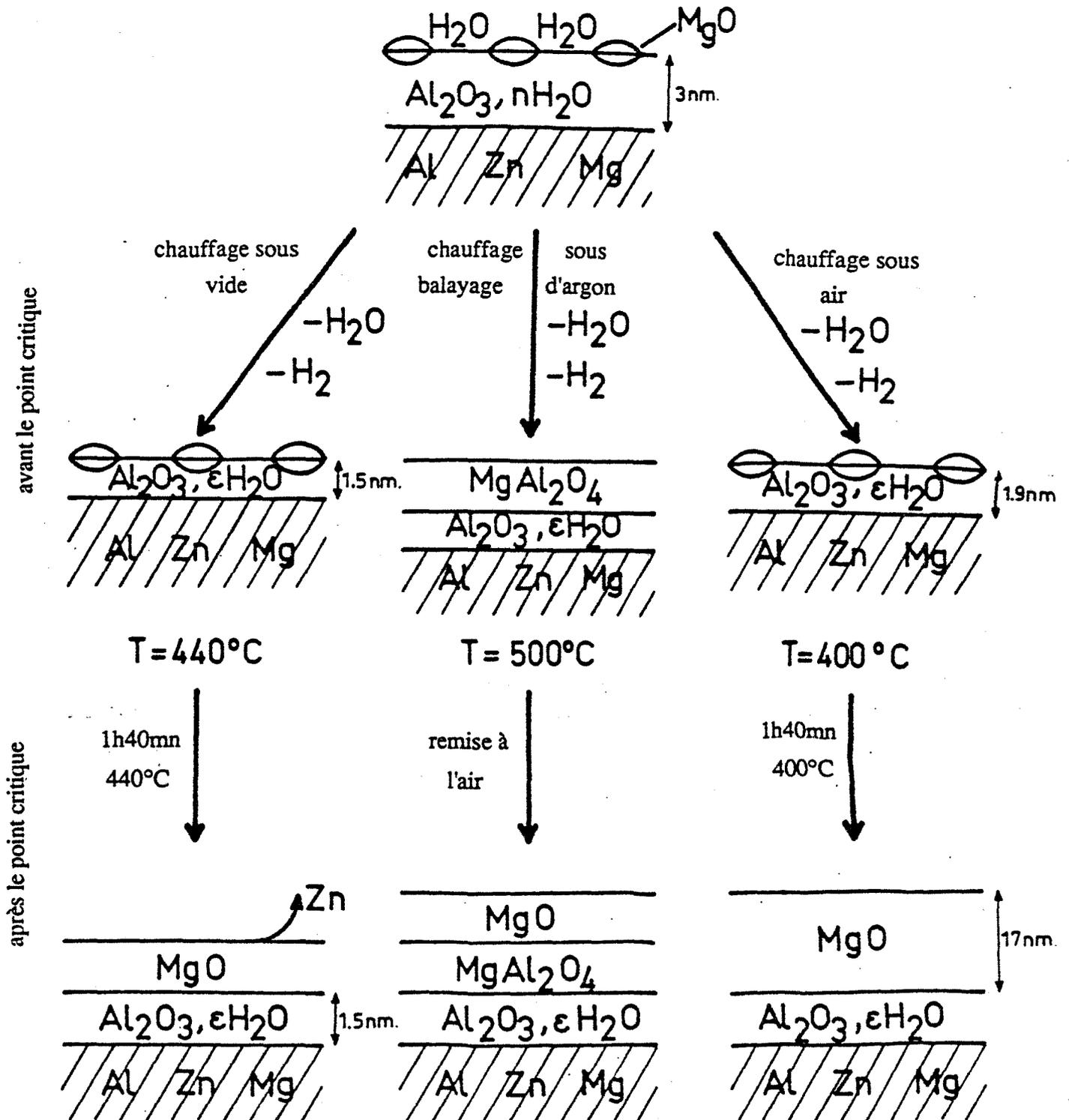
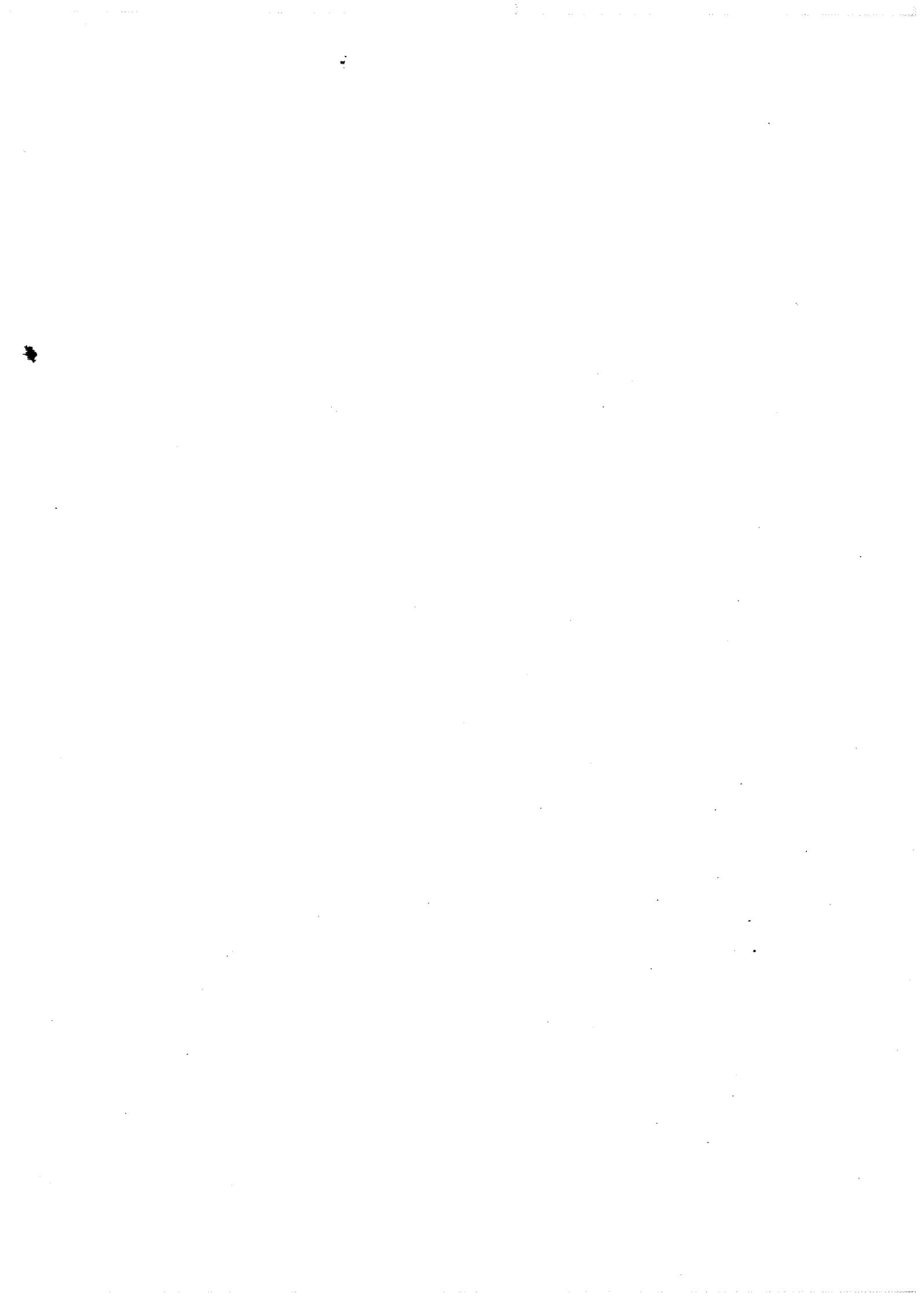
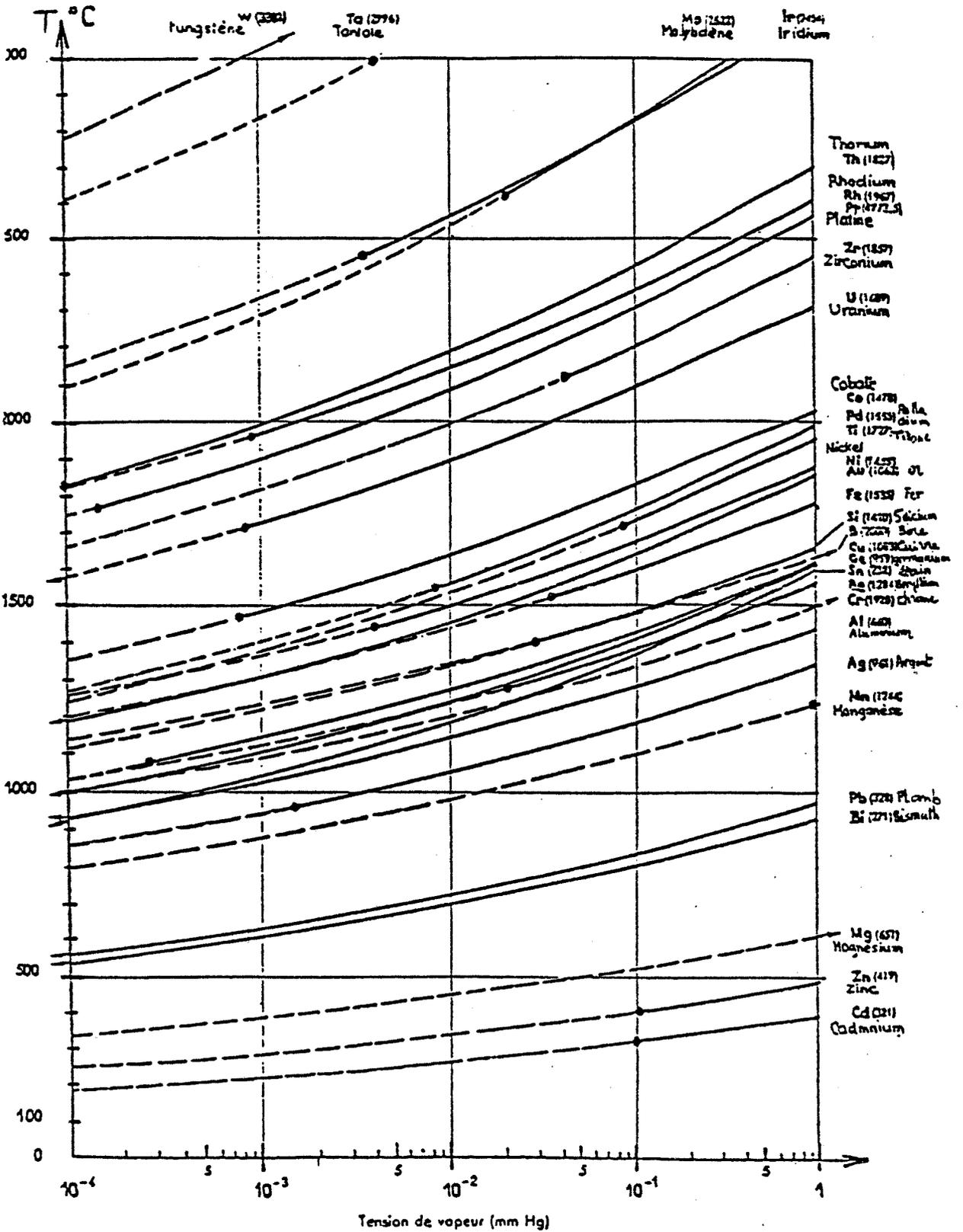


Schéma représentant l'évolution de la surface de l'alliage au cours de différents traitements



PRESSIONS DE VAPEURS SATURANTES

--- Etat solide    — Etat liquide  
 • point de fusion



ANNEXE I



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Grant N. J.,  
*Mater.Sci.Monogr.*, 1985, 26, 124.
- 2 - Clyne T. W., Ricks R. A., Goodhew P.J.,  
*Intern. Journal of Rapid Solidification*, 1985, 1, 59.
- 3 - Smith P.,  
*PM Aerosp. Mater., Met. Powder Rep. Conf*, M.P.R. Publishing, London UK, 1984, 1,  
27/1-27/13.
- 4 - Bridenbaugh P.R. Cebulak W.S., Billman F.R., Hildeman G.H.,  
*Light Met. Age*, 1985, 43(9-10), 18-23.
- 5 - Herteman J.P., Libergé A.,  
*Mater. Tech. (Paris)*, 1984, 72 (10-11), 381.
- 6 - Lyle J.P., Cebulak W.S.,  
*Metall. Trans. A*, 1975, 6A, 685.
- 7 - Ricks R.A.,  
*Inst. Phys. Conf. Ser.*, 1985, 78, 493.
- 8 - Develay R.,  
*Mater. Tech. (Paris)*, 1984, 72(12), 457.
- 9 - Cebulak W.S., Johnson E.W., Markus H.,  
*Intern. Journal of Powder Metall. and Powder Technology*, 1976, 12(4), 299.
- 10 - Develay R., Meunier J., Perrot R.,  
*Revue de l'aluminium*, 1981, 4, 165.
- 11 - Anantharam T.R.,  
*Proc. Indian Natn. Sci. Acad.*, 1983, 49A n°1, 1
- 12 - Kuo V.W.C., Starke E.A. Jr.,  
*Metall. Trans A*, 1983, 14A(3), 435.
- 13 - Kim Y.W., Griffith W.M.,  
*PM Aerosp. Mater., Met. Powder Rep. Conf.*, M.P.R. Publishing London UK, 1984, 1,  
33/1-33/8.
- 14 - Fernandez A.J.  
*Aluminium* 1984, 60 (6), E400.
- 15 - Singer R.F.  
*Powder Metall. Int.*, 1986, 18(2), 79.
- 16 - Ronald T.M.F., Griffith W.M., Froes F.H.  
*PM. Aerosp.Mater. Met. Powder Rep. Conf.*, M.P.R. Publishing London UK, 1984, 1,  
25/1-25/16.

- 17 - Gregory E., Grant N.J.,  
*Trans. AIME*, 1954, 200, 247.
- 18 - Rasmunssen R. Grant N.J.,  
*Powder Metall.*, 1965, 8(15), 92
- 19 - Buffero A.J., Grant N.J.,  
*Trans. Amer. Soc. Metals*, 1967, 10, 305
- 20 - Thursfield G, Stowell M.J.,  
*J. Mater. Sci.*, 1974, 9, 1644.
- 21 - Griffith W.M., Sanders R.E. Jr, Hildeman G.J.,  
*Proc. of Powder Met. Comm. of the Metall. Soc. of AIME*, III<sup>th</sup> AIME Annual Meeting,  
Dallas, Texas.
- 22 - Jensrud Ola,  
*Rapidly Quenched Metals*, Proc. Int. Conf. 5<sup>th</sup> 1984, 1985, 2, 1403
- 23 - Meunier J.,  
*Proc. of the ASTM Symp. on Rapidly Solidified Powder Aluminium Alloys*, ASTM,  
Philadelphia, april 4-5, 1984.
- 24 - Litvintsev A.I., Arbuzova L.A.,  
*Poroshk. Metall.*, 1967, 49(1), 1.
- 25 - Arbuzova L.A., Kunin L.L., Danilkin V.A.,  
*Hydrogen Met. Congr. Int.* 1972, 1973, 1, 222
- 26 - Eborall R., Ransley C.E.,  
*J. Inst. Metals.*, 1945, 71, 525
- 27 - Arbuzova L.A., Daniklin V.A., Kunin L.L.,  
*Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 1976, 15(9), 663
- 28 - Danilkin V.A., Fedorov V.M., Arbuzova L.A., Tyul'Pakov R.V., Sokolov A.S.,  
Traduction UDC 699.71.069.84 p. 645 de *Poroshk. Metall.*, 1978, 8(188), 97.
- 29 - Bienvenu Y., Lu L.C., Le Flour J.C., Jeandin M.,  
*Ann. Chim. Fr.*, 1986, 11, 489.
- 30 - Marty M., Thevenin P., Walder A.,  
*P.M. Aerosp. Mater., Met. Powder Rep. Conf.*, M.P.R. Publishing, London UK, 1984, 1,  
7/1-7/5.
- 31 - Brevet Soviétique n°479562
- 32 - Brevet Soviétique n°404563
- 33 - Roberts S.G.,  
Br. U.S. n° 3 954 458, 4 may 1976.
- 34 - Roberts S.G.,  
Br. U.S. n°4 104 061, 1 aug 1978
- 35 - Singleton et al  
Br. U.S. n° 4 460 541, 17 juil 1984

- 36 - Dizek et al,  
Br. U.S. n° 4 515 629, 7 may 1985
- 37 - Kim Y.W., Griffith W.M., Froes F.H.,  
*J. of Metals*, 1985, 8, 27
- 38 - Csanady A., Marton D., Turmezey T.,  
Technical University H 1502 Budapest, Hungary, 1980, 388.
- 39 - Csanady A., Marton D., Kover L., Toth J.  
*Aluminium*, 1982, 58(5), E66.
- 40 - Kim Y.W. Griffith W.M., Froes F.H.,  
*ASM Metals and Materials Technology Series* n°8305 048 ASM Metals Congr. Philadelphia,  
oct 3-6, 1983.
- 41 - Morgan J.T., Gegel H.L., Doraivelu S.M., Matson L.E.  
*Proc. of AIME Symp. on High Strengh Powder Metall. Aluminium Alloys*, Dallas,  
feb 17-18, 1982, 193.
- 42 - Guillemin I.,  
Thèse de 3ème cycle, déc. 1984, Grenoble.
- 43 - Ackermann L., Lalauze R., Guillemin I., Pijolat C.,  
*The Metall. Soc. of AIME, Conf. AIME*, Toronto, oct 1985.
- 44 - Lalauze R., Guillemin I., Pijolat C.,  
*J. Thermal Analysis*, 1986, 31, 1109
- 45 - Arbuvoza L.A., Litvintsev A.I.,  
*Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1982, 55(1), 12-16.
- 46 - Eyring H.,  
*J.Chem. Phys.*, 1937, 3, 107.
- 47 - Pijolat C.,  
Thèse d'Etat, juin 1986, Grenoble.
- 48 - Paul W., Reinhard H.P., Von Zahn U.,  
*Z. Physik*, 1958, 52, 143.
- 49 - Yates J.T.  
*Methods Exp. Phys.*, 1985, 22, 425.
- 50 - Le Thiesse J.C.,  
Thèse d'Etat, avril 1985, Grenoble.
- 51 - Redhead P.A.,  
*Vacuum*, 1962, 12, 203
- 52 - Leighly J., Alam A.,  
*J. Phys. F. : Met. Phys.*, 1984, 14, 1573.
- 53 - Faraday discussion, C.S., 1975, 60, 197.
- 54 - Reynaud M., thèse de 3ème cycle, juillet 1979, Lyon.
- 55 - Scofield J.H.,  
*J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, 8, 129

- 56 - Cabrera N, Mott N.F.,  
*Rep. Prog. Phys.*, 1948, 12, 163
- 57 - Beck A.F., Heine M.A., Caule A.J., Pryor M.J.,  
*Corrosion Science*, 1967, 7, 1
- 58 - Bianconi A., Bacharach T.E., Flodström S.A.,  
*Solid State Comm.*, 1977, 24, 539.
- 59 - Brandshaw A.M., Hofmann P. Wyrobisch W.,  
*Surf. Sci.*, 1977, 68, 269.
- 60 - Akimov A.G., Rosenfeld I.L. Dagorov V.G.,  
*Zashita Metallov*, 1980, 5, 573.
- 61 - Crowell J.E., Chen J.G., Yates J.T., Jr.  
*Surf. Sci.*, 1986, 165, 37.
- 62 - Testoni A.L., Stair P.C.,  
*Surf. Sci.*, 1986, 171, L491
- 63 - Akimov A.G., Makarychev Y.,  
*Poverkhnost Fiz. Khim. Mekh*, 1983, N5, 88.
- 64 - Gulbransen E.A.,  
*Trans. Electrochem. Soc.*, 1945, 87, 589.
- 65 - Janssen A.P., Sheohmaker R., Matthaw J.A.D., Chambers A.,  
*Solid State Comm.*, 1974, 14, 1263.
- 66 - Ananin V.N., Vitraz P.A., Glukhova N.P., Romanenkov V.E., Smirnova T.A.,  
Trokhimets A.I.,  
*React. Kinet. Catal. Lett.*, 1985, 27(2), 393.
- 67 - Vitiaz P.A., Sheleg V.K., Ananin V.N., Pimenova G.P., Romanenkov V.E.,  
Glukhova N.P.,  
*Dokl. Akad. Nauk BSSR*, 1986, 30(3), 240
- 68 - Forsvoll K., Foss D.,  
*Phil. Mag.*, 1967, 15, 219.
- 69 - Kritzinger S., Ronander E.  
*Ninth Int. Congr. on Electron Microscopy*, Toronto, 1978, 1, 448.
- 70 - Kofstad P.,  
"Non stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in binary metal oxides", Wiley  
Interscience, New-York, 1972.
- 71 - Soled S.,  
*J. of Catalysis*, 1983, 81, 252.
- 72 - Burtin P.,  
Thèse de Docteur-Ingénieur, nov. 1985, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- 73 - Varela J.A., Whittemore O.J.,  
*J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 66, 77.

- 74 - Exner H.E.,  
Rev. Powder Metall. Phys. Ceram., 1979, 1, 1
- 75 - Beerwald A.,  
*Z.F. Elektroch.*, 1937, Bd 45 n°11, 789.
- 76 - Aiche W.G. Jr,  
dans Aluminium, ed. K.R. Van Horn, ASM, Metals Park, Ohio, 1967, p 118.



AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 15 Titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de Messieurs

- . G. CHAMPIER, Professeur
- . A. GALERIE, Maître de conférences

**Mademoiselle CHIAVAZZA Véronique**

est autorisée à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de L'ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE, Spécialité "Génie des procédés".

Fait à Grenoble, le 25 novembre 1987

Le Directeur de l'E.M.S.E.



Le Président de l'INP-G

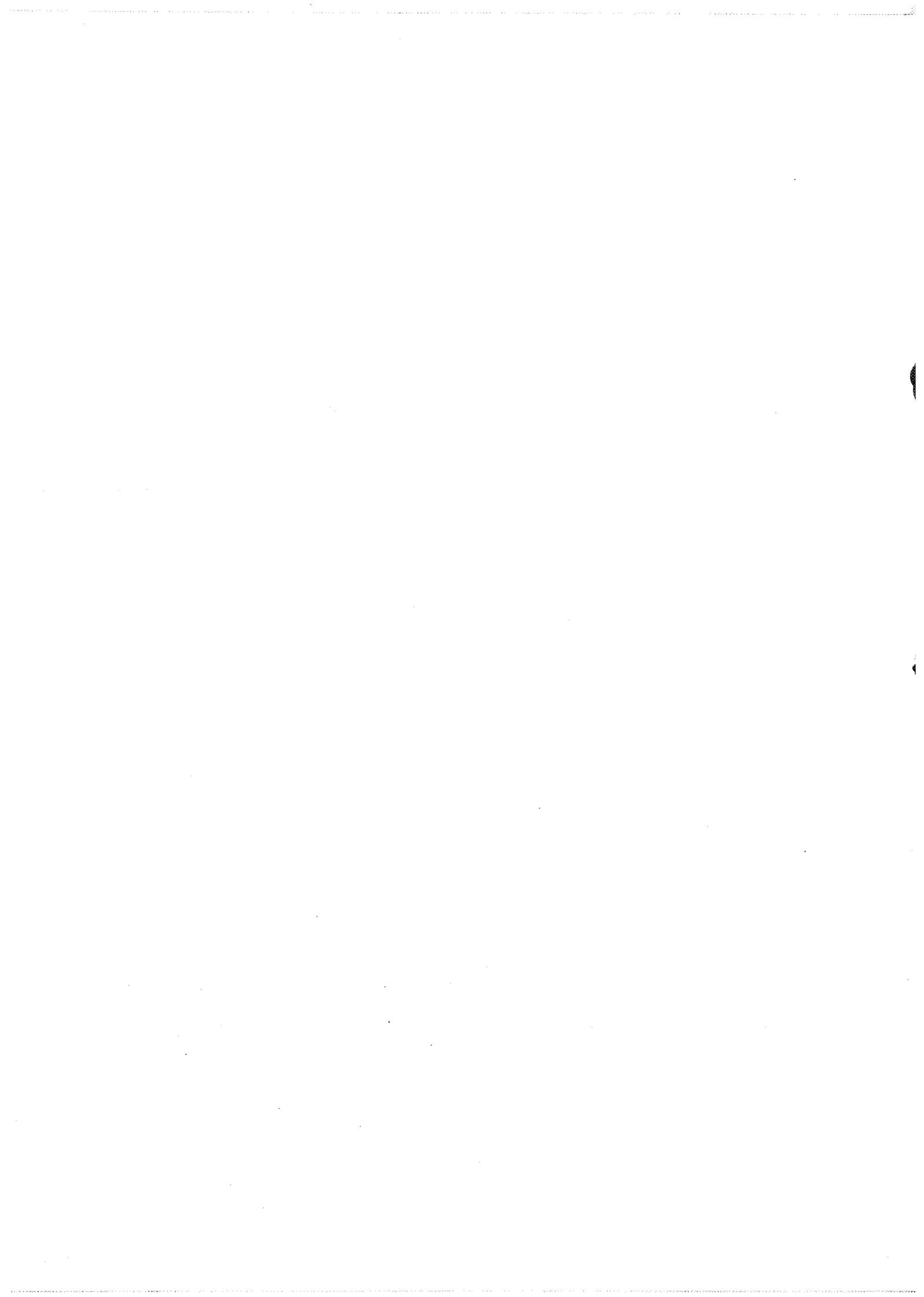
**Georges LESPINARD**

Président

de l'Institut National Polytechnique  
de Grenoble

**P.O. le Vice-Président.**

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'P' followed by a horizontal line.





Nom : CHIAVAZZA Véronique

Titre de la thèse : ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS MIS EN JEU A LA  
SURFACE DES POUDRES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM AU COURS DU DEGAZAGE

Spécialité : GENIE DES PROCÉDÉS

Mots clés :

Alliages d'aluminium	Zinc
Métallurgie des poudres	Magnésium
Dégazage	Sublimation
Vapeur d'eau	Oxydation
Hydrogène	Cinétique

Résumé :

Ce travail concerne l'étude de l'évolution au cours du dégazage à chaud d'une poudre d'alliage d'aluminium X7091 contenant 6,3 % de zinc, 2,2% de magnésium et 1,6% de cuivre.

En l'absence de traitement thermique et gazeux, l'alliage X7091 est recouvert d'une couche d'oxydes hydratés qui assure un rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation et de la sublimation des éléments alliés. La stabilité de cette couche est essentiellement fixée par sa teneur en eau de constitution, elle-même fonction des conditions de température et de pression. Pour une perte en eau critique de 0,1% en masse, il y a précipitation d'une nouvelle phase oxydée à travers laquelle le zinc et le magnésium sont susceptibles de diffuser. Dès lors, il y a compétition entre le phénomène de sublimation et celui d'oxydation. La nature de l'atmosphère gazeuse environnante est alors déterminante sur le type de processus mis en jeu. En présence d'oxygène ou de vapeur d'eau, l'oxydation du magnésium devient importante et la couche de magnésite formée assure à nouveau un effet protecteur vis-à-vis du départ de zinc.

La mise au point d'un modèle représentant l'évolution des couches superficielles et son application aux résultats expérimentaux conduit à la détermination des valeurs des coefficients de diffusion de l'eau dans la couche d'oxydes et du magnésium dans l'alliage.

Les informations obtenues sont exploitables à l'échelon industriel. Elles ont permis la détermination des conditions optimales de dégazage de l'alliage X7091 et par suite la fabrication de pièces mécaniques saines aux côtes finies.