

APPLICATION D'UN MODELE DE REACTION EN PHASE GAZEUSE A L'OXYDATION D'UN ALLIAGE LIQUIDE Al-Mg 5% SOUS FAIBLE PRESSION D'OXYGENE

Karine SURLA ^{1,2}, Françoise VALDIVIESO ¹, Michèle PIJOLAT ¹, Michel SOUSTELLE ¹, Marie PRIN-LAMAZE ²

(¹) LPMG, URA CNRS 2021, Centre SPIN, Ecole nationale supérieure des mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, FRANCE.

(²) Pechiney Centre de Recherches de Voreppe, Centr'Alp, BP 24, 38340 Voreppe, FRANCE.

Abstract – Application of a model of reaction in the gaseous phase to the oxidation of a liquid Al-5%Mg alloy at low oxygen pressure. The oxidation of a liquid Al-5%Mg alloy was studied by isothermal (700°C) and isobaric thermogravimetry, under controlled oxygen partial pressure (lower than 50hPa). At low oxygen pressure, the reaction proceeds in the gaseous phase, due to the evaporation of magnesium from the alloy. A model exists in the literature to describe such reactions ; we verified experimentally that the assumptions of this model could be made for our reacting system; consequently, the variations of the oxidation rate with oxygen partial pressure were accounted for.

Résumé – L'oxydation d'un alliage Al-Mg5% à l'état liquide a été étudiée par thermogravimétrie isotherme (700°C) et isobare, sous pression d'oxygène contrôlée, inférieure à 50 hPa. En effet, à faible pression d'oxygène, la réaction se déroule en phase gazeuse, du fait de l'évaporation du magnésium de l'alliage. L'utilisation d'un modèle proposé dans la littérature, dont nous avons vérifié expérimentalement la validité des hypothèses, a permis d'interpréter les variations de la vitesse d'oxydation avec la pression d'oxygène.

1. INTRODUCTION

Les alliages aluminium-magnésium sont des alliages légers utilisés dans des domaines industriels tels que l'emballage, l'aéronautique, les transports...

Tirés à part : Françoise VALDIVIESO, LPMG URA CNRS 2021, Centre SPIN, Ecole nationale supérieure des mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

Au cours de leur élaboration en fonderie, la surface du bain de métal liquide peut s'oxyder au contact de l'atmosphère environnante, conduisant majoritairement à la formation d'oxyde de magnésium MgO [1-2].

La compréhension de ces mécanismes d'oxydation est nécessaire pour prévoir le comportement de l'alliage dans les conditions industrielles d'élaboration et ainsi limiter son oxydation.

Un article récent [3] a été consacré à l'étude cinétique de l'oxydation d'un alliage Al-Mg5% à l'état liquide sous une pression d'oxygène supérieure à 200hPa. Un mécanisme réactionnel décrivant la croissance de MgO à la surface de l'alliage et mettant en jeu l'adsorption de l'oxygène à la surface de l'oxyde MgO a pu être validé. L'objet de ce travail est l'étude de la cinétique d'oxydation pour des pressions d'oxygène plus faibles, inférieures à 50hPa.

Les observations expérimentales détaillées dans la suite suggèrent que, dans le domaine de pression d'oxygène considéré, la réaction se produit en phase gazeuse. Dans la littérature, l'évaporation du magnésium a été observée par différents auteurs [4-6] dans le cas de l'oxydation des alliages Al-Mg à l'état liquide. En particulier, Venugolapan et al. [5] ont montré que les courbes de prise de masse obtenues lors de l'oxydation à 1000°C d'un alliage Al-Mg5% présentent une première partie linéaire correspondant à la formation de MgO en phase vapeur, la vitesse d'oxydation étant alors proportionnelle à la pression d'oxygène. Le passage d'une réaction hétérogène solide-gaz à une réaction en phase gazeuse a également été observé dans le cas de l'oxydation du magnésium, lorsque la température augmente ou la pression diminue [7-8].

Turkdogan et al. [9] ont proposé un modèle décrivant l'oxydation en phase gazeuse d'un métal, la vapeur métallique réagissant avec l'oxygène à une faible distance δ de la surface du métal, pour former un « brouillard » d'oxyde. La réaction entre le métal et l'oxygène gazeux étant très rapide, la vitesse d'oxydation est limitée par l'apport des réactifs gazeux. Elle a été calculée en supposant que le système est stationnaire, que l'écoulement des gaz est laminaire et qu'à une certaine distance Δ (indépendante de la pression d'oxygène fixée et éloignée de la zone de réaction ($\Delta \gg \delta$)), la pression d'oxygène est constante. Une valeur critique de la pression d'oxygène a été mise en évidence expérimentalement pour différents métaux : en deçà de cette valeur, la réaction se passe en phase gazeuse et au-delà de cette valeur, la réaction a lieu à la surface du métal entre l'oxygène et le métal à l'état solide.

Dans cet article, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus à 700°C et nous détaillons la méthodologie suivie pour mener à bien la modélisation de la formation de la magnésie. Comme dans notre précédent article consacré à la croissance de MgO dans des conditions de pression d'oxygène supérieure à 200 hPa, nous avons vérifié l'hypothèse de la quasi-stationnarité du système réactionnel, ainsi que la décomposition de la vitesse de réaction en un produit de deux fonctions :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, P_{O_2}).E(t) \quad (1)$$

où α est le degré d'avancement, Φ est appelée la « réactivité » de croissance de la magnésie, elle est exprimée en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et ne dépend que des contraintes physico-chimiques (température, pressions partielles de gaz), et E est la fonction d'espace, proportionnelle à la surface d'évaporation, exprimée en $\text{m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Enfin, nous avons obtenu expérimentalement les variations de la réactivité de croissance Φ avec la pression d'oxygène et nous les avons confrontées au modèle de Turkdogan appliqué à l'alliage Al-Mg5%.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

L'alliage utilisé est un alliage Al-Mg 5% industriel (A5182), fourni par le Centre de Recherches de Voreppe (CRV) de Pechiney. Les échantillons sont des cylindres de hauteur 1mm et de diamètre 9mm.

L'oxydation de l'alliage liquide a été suivie par thermogravimétrie isotherme à 700°C, (thermobalance symétrique TAG24 de Setaram), les expériences sont effectuées sous atmosphère contrôlée, constituée d'un balayage gazeux d'hélium et d'oxygène ($1\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$), les pressions partielles étant fixées par des débitmètres massiques (la pression totale est la pression atmosphérique).

De plus, la mise en température des échantillons a été réalisée sous oxygène à la pression atmosphérique, car il s'est avéré que l'oxydation est d'autant plus lente que la pression d'oxygène est élevée (en particulier sous gaz inerte, l'évaporation du magnésium est observée). Ainsi, l'échantillon est maintenu à 700°C sous oxygène ($P_{\text{O}_2}=1000\text{hPa}$) pendant 30 minutes, puis la pression d'oxygène choisie pour l'expérience est établie. La prise de masse observée pendant le palier de 30 minutes est négligeable.

Les expériences de calorimétrie et thermogravimétrie couplées ont été réalisées avec un appareil TG-DSC 111 de Setaram, sous balayage d'hélium et d'oxygène.

Les micrographies ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM 840.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Courbes cinétiques isothermes et isobares.

L'oxyde de magnésium MgO est la première phase qui apparaît lors de l'oxydation d'alliages contenant plus de 3% de magnésium [4-6, 10-11] : cette phase est stable jusqu'à une activité résiduelle en magnésium dans l'alliage égale à 0,023, ce qui correspond à une prise de masse de 1,7% [3]. Au-delà, le spinelle MgAl_2O_4 , qui est alors la phase thermodynamiquement stable, apparaît [11]. Cette étude étant restreinte à la formation de MgO, les courbes cinétiques seront donc limitées à une prise de masse de 1,7%.

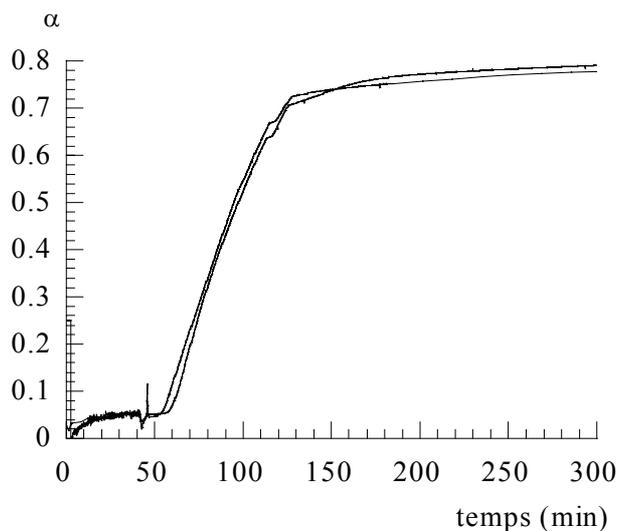


Figure 1. Courbes donnant le degré d'avancement α en fonction du temps ($T=700^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=10\text{hPa}$).

L'allure des courbes obtenues pour des pressions d'oxygène comprises entre 1hPa et 50hPa est donnée sur la *figure 1* : on constate que les courbes sont pratiquement linéaires et bien reproductibles ((le degré d'avancement α indiqué en ordonnée est défini comme le rapport de la prise de masse à un instant t sur la prise de masse correspondant à l'oxydation totale du magnésium de l'alliage, égale à 65,8%). L'oxydation est très rapide jusqu'à un degré d'avancement de 0,75 environ, puis se poursuit plus lentement.

L'oxyde apparaît sous forme d'une couronne de fine poudre blanche, non adhérente, située à la périphérie de l'échantillon (*figure 2a*). Une analyse par diffraction des rayons X montre que cette poudre est constituée uniquement d'oxyde de magnésium MgO ; de plus, elle présente une morphologie en « rose des sables », comme l'indique la micrographie de la *figure 2b*.

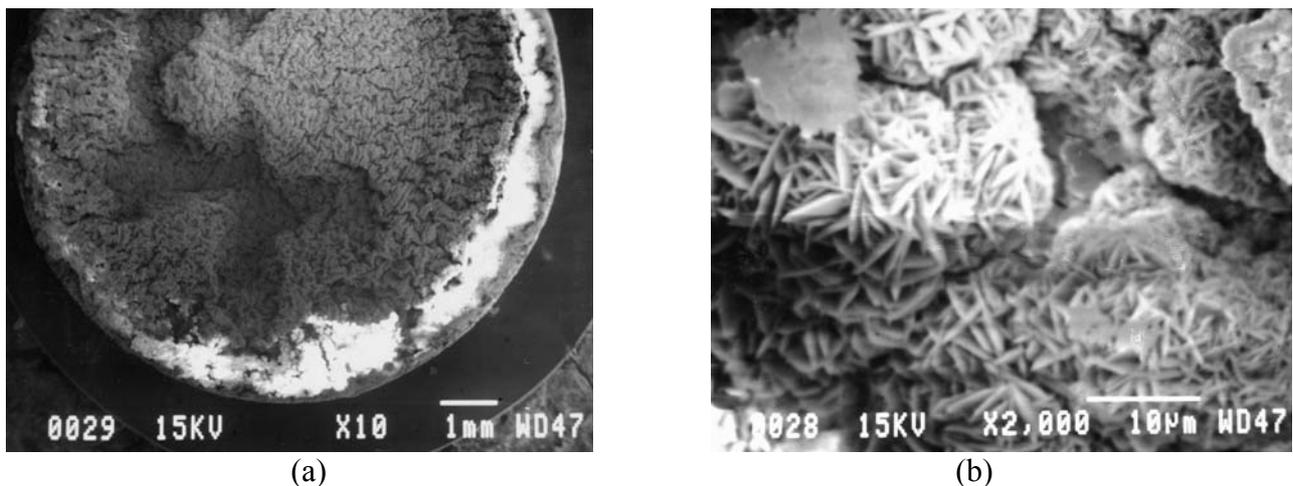


Figure 2. Surface inférieure d'un échantillon oxydé (a) et morphologie de l'oxyde formé (b).

3.2. Vérification expérimentale de la quasi-stationnarité du système.

Le modèle de Turkdogan que nous allons utiliser reposant sur l'hypothèse de la stationnarité du système, il est nécessaire de vérifier ce point.

Dans le cas de l'alliage, qui est un système fermé par rapport au magnésium, il faut montrer la quasi-stationnarité du système (notion utilisée pour les systèmes fermés et consistant à supposer que les concentrations des intermédiaires restent toujours très faibles au cours du temps).

On peut montrer [12] que lorsque un système est quasi-stationnaire, les courbes donnant la vitesse de réaction en fonction du temps, obtenues par deux techniques expérimentales différentes, doivent présenter une affinité orthogonale d'axe l'axe des ordonnées, et de direction l'axe des temps. Ces courbes doivent donc se superposer dans deux échelles d'ordonnées différentes.

Nous avons choisi de mesurer simultanément la vitesse d'oxydation par thermogravimétrie (vitesse de prise de masse) et par calorimétrie (flux de chaleur dégagé). Les courbes de vitesse de prise de masse et de flux de chaleur en fonction du temps obtenues à 700°C sous 10 hPa d'oxygène sont représentées sur la *figure 3*. La vitesse de montée en température étant de 20°C/min, les conditions sont isothermes à partir de 30 minutes ; de plus, l'alliage fond (vers 648°C), ce qui provoque un fort signal endothermique masquant le signal exothermique dû à l'oxydation, jusqu'à environ 35 minutes (soit une prise de masse de 0,4%).

Ensuite, les courbes sont superposées. En conséquence, le système est quasi-stationnaire au moins à partir d'une prise de masse de 0,4%, soit un degré d'avancement de 0,12.

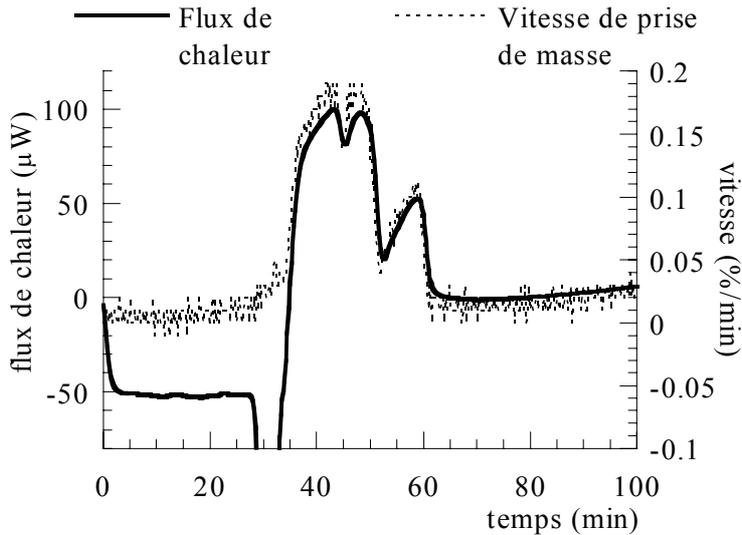


Figure 3. Test de quasi-stationnarité ; courbes de vitesse de prise de masse et de flux de chaleur en fonction du temps ($T=700^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=10 \text{ hPa}$).

3.3. Vérification expérimentale de la décomposition de la vitesse en « $\Phi.E$ » ($\frac{d\alpha}{dt} = \Phi.E$).

Si la réaction a lieu en phase gazeuse, la surface réactionnelle à prendre en compte dans l'expression de la vitesse est la surface d'évaporation du magnésium. Vérifier que « $\frac{d\alpha}{dt} = \Phi.E$ » permet de s'assurer que la prise de masse mesurée est due à une seule réaction (la réaction en phase vapeur) et que la vitesse correspondante sera fonction des dimensions d'une seule zone réactionnelle. Ainsi nous pourrions valider l'hypothèse selon laquelle la formation de MgO se déroule en phase gazeuse seulement, en excluant la croissance parallèle de MgO à la surface de l'alliage.

Pour vérifier que la vitesse $d\alpha/dt$ peut s'écrire sous la forme (1), nous utilisons la méthode des décrochements [13-16], qui consiste à faire varier brusquement, à un instant donné t_d , une contrainte physico-chimique Y (pression, température) d'une valeur Y_0 à une valeur Y_1 . On mesure alors les vitesses avant (à gauche) et après (à droite) le décrochement, notées respectivement $R_g(Y_0, t_d)$ et $R_d(Y_1, t_d)$, elles s'écrivent :

$$R_g(Y_0, t_d) = \Phi(Y_0).E(t_d) \quad \text{et} \quad R_d(Y_1, t_d) = \Phi(Y_1).E(t_d)$$

d'où leur rapport :

$$\frac{R_d(Y_1, t_d)}{R_g(Y_0, t_d)} = \frac{\Phi(Y_1)E(t_d)}{\Phi(Y_0)E(t_d)} = \frac{\Phi(Y_1)}{\Phi(Y_0)} \quad (2)$$

Si la vitesse s'écrit bien sous la forme (1), le rapport des vitesses avant et après le décrochement doit être constant quel que soit l'instant de décrochement t_d .

En pratique, des décrochements de température de 700°C à 715°C ont été effectués à différents degrés d'avancement, en maintenant constante la pression partielle d'oxygène à 50 hPa. Les résultats sont indiqués sur la *figure 4* : compte tenu de l'erreur expérimentale (déterminée en mesurant le rapport des vitesses pour plusieurs expériences), le rapport des vitesses ne dépend pas du degré d'avancement auquel est fait le décrochement, à partir d'une prise de masse de 0,3% (soit $\alpha=0,09$). Des décrochements réalisés en maintenant la pression d'oxygène constante à 10 hPa

confirment ce résultat (représentés par des carrés sur la *figure 4*). En conséquence, la vitesse $d\alpha/dt$ s'exprime donc bien comme le produit « $\Phi.E$ ».

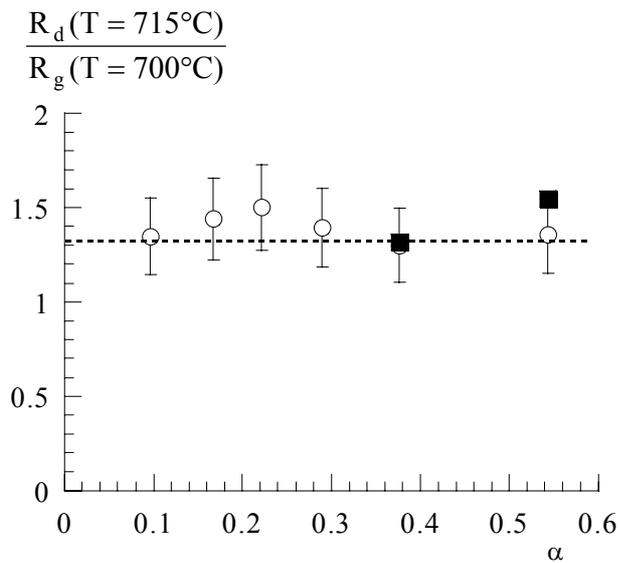


Figure 4. Test du « $\Phi.E$ » : rapport des vitesses après et avant le décrochement en température de 700°C à 715°C ($P_{\text{O}_2} = 50\text{hPa}$ (\circ), $P_{\text{O}_2} = 10\text{ hPa}$ (\blacklozenge)).

Le fait que le test du « $\Phi.E$ » soit vérifié indique de plus que l'activité du magnésium a_{Mg} (qui varie au cours du temps) n'intervient pas dans l'expression de la réactivité de croissance Φ , ou est une variable séparable dans cette expression.

3.4. Obtention des variations de la réactivité de croissance Φ avec la pression d'oxygène.

La méthode expérimentale directe d'obtention des variations de Φ avec P_{O_2} est également fondée sur le principe des décrochements.

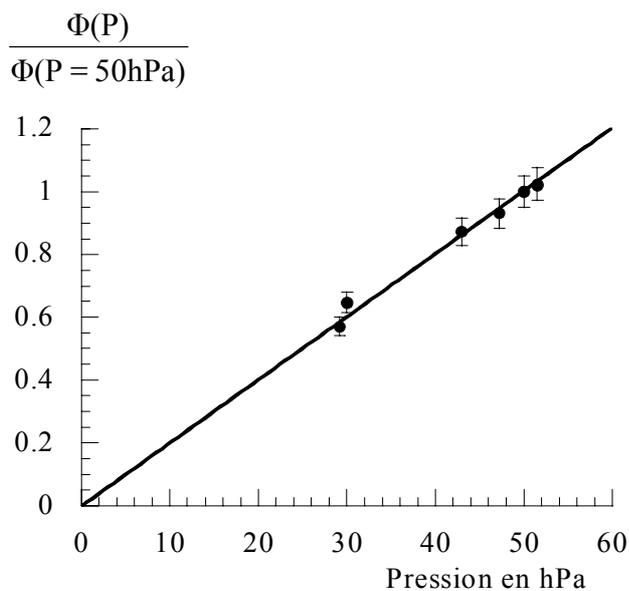


Figure 5. Variations expérimentales du rapport $\Phi(P)/\Phi(P=50\text{hPa})$ avec la pression d'oxygène.

Dans ce cas, nous avons effectué plusieurs décrochements à un degré d'avancement donné α_i (égal à 0,37) d'une pression d'oxygène P_0 (50 hPa) à différentes pressions P_i (la température étant constante). Le rapport des vitesses après et avant le décrochement, égal à $\frac{\Phi(P_i)}{\Phi(P_0)}$ d'après (2), donne donc les variations de Φ avec P_{O_2} , à une constante près $\Phi(P_0)$. Les valeurs expérimentales de ces rapports sont reportées sur la *figure 5*, qui montre que Φ croît avec la pression d'oxygène.

4. INTERPRETATION

Pour décrire l'oxydation de l'alliage Al-5%Mg à faible pression d'oxygène, nous allons utiliser le modèle de Turkdogan, dont nous avons validé expérimentalement les hypothèses. La *figure 6* représente le système en cours de réaction : la magnésie se forme à une distance δ de la surface de l'alliage liquide.

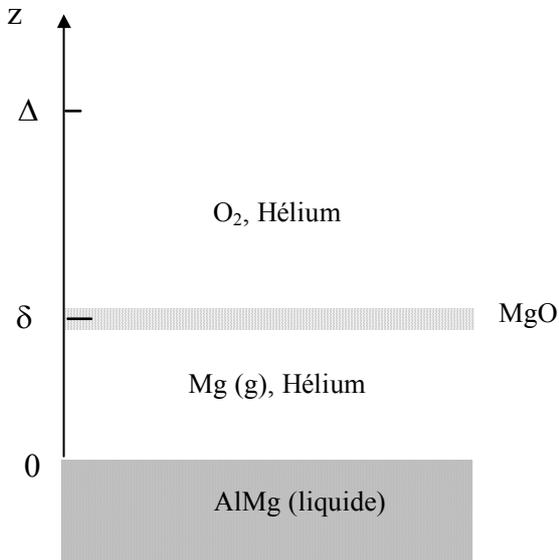


Figure 6. Schéma descriptif de l'état du système en cours d'oxydation (z est la distance à l'interface liquide-gaz).

Le calcul des flux stationnaires de magnésium et d'oxygène conduit, en négligeant les pressions de magnésium et d'oxygène à la cote δ ($P_{Mg}(\delta)$ et $P_{O_2}(\delta)$) devant $P_{Mg}(0)$ et $P_{O_2}(\Delta)$, à :

$$J_{Mg} = \frac{D_{Mg}}{\delta} \frac{P_{Mg}(0)}{RT} = \frac{D_{Mg}}{\delta} \frac{a_{Mg} P_{Mg}^S}{RT} \quad (3)$$

$$J_{O_2} = \frac{D_{O_2}}{\Delta - \delta} \frac{P_{O_2}(\Delta)}{RT} \quad (4)$$

où D_i est le coefficient de diffusion du gaz i , a_{Mg} est l'activité du magnésium dans l'alliage et P_{Mg}^S la pression de vapeur saturante du magnésium liquide pur à 700°C. De plus, on suppose que $\delta \ll \Delta$. Le système étant stationnaire, les flux J_{Mg} et J_{O_2} sont proportionnels :

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

Au cours de la transformation, l'alliage s'appauvrit en magnésium, donc l'activité du magnésium diminue. Le flux J_{Mg} restant constant, la distance δ doit diminuer, la magnésie se forme de plus en plus près de la surface.

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, P_{O_2}) \cdot E(t, T, P_{O_2}) = \frac{2 D_{O_2}}{\Delta R T} P_{O_2} \frac{S_{\text{evap}}}{n_0} \quad (5)$$

où S_{evap} est la surface d'évaporation et n_0 le nombre initial de mole de magnésium en surface (qui est une constante).

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

$$\frac{\Phi(P)}{\Phi(P = 50\text{hPa})} = \frac{P}{50} \quad (6)$$

Les valeurs expérimentales du rapport $\Phi(P)/\Phi(P = 50\text{hPa})$ en fonction de la pression d'oxygène peuvent être ajustées par une droite passant par l'origine, comme le montre la *figure 5* (le coefficient de corrélation vaut 0,99). Le modèle proposé est donc en bon accord avec l'expérience.

5. CONCLUSIONS

L'oxydation d'un alliage industriel Al-Mg5% à l'état liquide a été étudiée sous faible pression d'oxygène (inférieure à 50hPa). Dans ce domaine de pression, la morphologie de l'oxyde obtenu suggérait que la réaction se déroulait en phase gazeuse. A l'aide du modèle de Turkdogan, et après avoir vérifié expérimentalement que les hypothèses de ce modèle étaient justifiées dans le cas du système réactionnel considéré, nous avons pu confirmer ce point, et interpréter les variations de la réactivité de croissance Φ avec la pression d'oxygène (Φ croît linéairement avec P_{O_2}).

Par ailleurs, quand la pression d'oxygène augmente (au-delà de 200hPa), la réaction homogène en phase gazeuse cède la place à une réaction hétérogène entre l'oxygène gazeux et le magnésium dissous dans l'alliage [3].

En ce qui concerne les pressions intermédiaires (comprises entre 50 et 200 hPa), il est probable que la réaction en phase gazeuse et la réaction hétérogène aient lieu simultanément. Ce domaine de pression n'a pu être exploré car les décrochements réalisés dans ce domaine de pression ne sont pas renversables. En effet, il n'est pas équivalent de débiter une expérience sous une pression P_0 puis de passer à une valeur P_1 ou de faire l'inverse, les rapports $\frac{\Phi(P_1)}{\Phi(P_0)}$ n'étant pas

égaux dans les deux cas (ils doivent l'être d'après l'équation (2) si le test est applicable). Nous avons d'ailleurs vérifié que le test est renversable lorsque les deux pressions P_0 et P_1 appartiennent aux domaines des faibles ou des fortes pressions (par contre, il ne l'est plus lorsque la pression passe d'un domaine à l'autre au cours du décrochement).

Pour les pressions intermédiaires, il faudrait pouvoir séparer les contributions respectives de la réaction en phase gazeuse et de la réaction hétérogène. Celles-ci dépendent des zones réactionnelles d'évaporation de magnésium et de croissance de MgO , d'où une probable compétition entre les deux mécanismes qui induit la non renversabilité des décrochements de pression.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un CPR « REACTIVITE des ALLIAGES LIQUIDES à HAUTE TEMPERATURE et RECYCLAGE » : Contrat de Programme de Recherches entre le CNRS, l'INPG, l'INPL, l'INPT, l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne et PECHINEY RECHERCHE.

6. REFERENCES

- [1] D.J. Field, Treatise on Materials Science and Technology, Ed. Doherty 31 (1989) 523.
- [2] M.V. Malcev, J.D. Cistajakov, M.I. Cypin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR XCIX (5) (1954) 813.
- [3] K. Surla, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, M. Prin-Lamaze, soumis à Solid State Ionics.
- [4] C.N. Cochran, D.L. Belitskus, D.L. Kinosz, Metall. Trans. B 8B (1977) 323.
- [5] T. DebRoy, A. Bandopadhyay, R. Roy, J. Amer. Cer. Soc. 77(5) (1994) 1296.
- [6] H. Venugolapan, K. Tankala and T. DebRoy, Mat. Sci. Eng. A210 (1996) 64.
- [7] H.J. Svec, D.S. Gibbs, J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 434.
- [8] R. Darras, Les réactions du magnésium et de ses alliages avec les gaz humides aux températures élevées, Thèse, C.E.A. Saclay, (1963).
- [9] E.T. Turkdogan, P. Grieveson, L.S. Darken, J. Phys. Chem. 67 (1963) 1647.
- [10] W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. 105 (2) (1958) 67.
- [11] K. Surla, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Prin, Récents Progrès en Génie des Procédés 55 (11) (1997) 87.
- [12] K. Surla, Oxydation d'un alliage aluminium-magnésium à l'état liquide. Méthodologie de détermination de mécanismes réactionnels à partir d'expériences non nécessairement reproductibles, Thèse, Saint-Etienne, (1998).
- [13] P. Barret, Cinétique hétérogène, Gauthiers-Villars, (1973).
- [14] B. Delmon, Introduction à la Cinétique Hétérogène, Ed. Technip, Paris, (1969).
- [15] M. Soustelle and M. Pijolat, Solid State Ionics, 95 (1997) 33.
- [16] K. Surla, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, M. Prin-Lamaze, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 (2000) 601.