



# Recherche des conditions optimales de dégazage des poudres d'alliage d'aluminium en vue de la suppression des défauts (porosités) sur les produits finis

Isabelle Guillemin

► **To cite this version:**

Isabelle Guillemin. Recherche des conditions optimales de dégazage des poudres d'alliage d'aluminium en vue de la suppression des défauts (porosités) sur les produits finis. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1984. Français. <tel-00879507>

**HAL Id: tel-00879507**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00879507>**

Submitted on 4 Nov 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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
N° d'ordre: 40 CS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

# THESE

présentée par

**Isabelle GUILLEMIN**

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE**  
**spécialité Génie Chimique**

RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES DE DEGAZAGE  
DES POUDRES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM  
EN VUE DE LA SUPPRESSION DES DEFAUTS (POROSITES)  
SUR LES PRODUITS FINIS

Soutenue à St-Etienne, le 20 Décembre 1984, devant la Commission d'Examen

MM M.SOUSTELLE

Président

R.LALAUZE

J.MEUNIER

M.RENAUD

G.THOMAS

Examineurs



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
N° d'ordre: 40 CS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

# THESE

présentée par

**Isabelle GUILLEMIN**

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE**  
**spécialité Génie Chimique**

RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES DE DEGAZAGE  
DES POUDRES D'ALLIAGES D'ALUMINIUM  
EN VUE DE LA SUPPRESSION DES DEFAUTS (POROSITES)  
SUR LES PRODUITS FINIS

Soutenue à St-Etienne, le 20 Décembre 1984, devant la Commission d'Examen

MM M.SOUSTELLE

Président

R.LALAUZE

J.MEUNIER

M.RENAUD

G.THOMAS

Examineurs



**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**Président:** Daniel BLOCH  
**Vice-Présidents:** René CARRE  
 Hervé CHERADAME  
 Jean-Pierre LONGUEUE

Année universitaire 1983-1984

Professeur des Universités

ANCEAUX	François	E.N.S.I.M.A.G	JOUBERT	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
BARBAUD	Michel	E.N.S.E.R.G	JOURDAIN	Geneviève	E.N.S.I.E.G
BARRAUD	Alain	E.N.S.I.E.G	LACOUME	Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
BAUDELET	Bernard	E.N.S.I.E.G	LATOMBE	Jean-Claude	E.N.S.I.M.A.G
BESSON	Jean	E.N.S.E.E.G	LESIEUR	Marcel	E.N.S.H.G
BLIMAN	Samuel	E.N.S.E.R.G	LESPINARD	Georges	E.N.S.H.G
BLOCH	Daniel	E.N.S.I.E.G	LONGUEUE	Jean-Pierre	E.N.S.I.E.G
BOIS	Philippe	E.N.S.H.G	LOUCHET	François	E.N.S.E.E.G
BONNETAIN	Lucien	E.N.S.E.E.G	MASSELOT	Christian	E.N.S.I.E.G
BONNIER	Etienne	E.N.S.E.E.G	MAZARE	Guy	E.N.S.I.M.A.G
BOUYARD	Maurice	E.N.S.H.G	MOREAU	René	E.N.S.H.G
BRISSONNEAU	Pierre	E.N.S.I.E.G	MORET	Roger	E.N.S.I.E.G
BUYLE BODIN	Maurice	E.N.S.E.R.G	MOSSIERE	Jacques	E.N.S.I.M.A.G
CAYAIGNAC	Jean-François	E.N.S.I.E.G	PARIAUD	Jean-Charles	E.N.S.E.E.G
CHARTIER	Germain	E.N.S.I.E.G	PAUTHENET	René	E.N.S.I.E.G
CHENEVIER	Pierre	E.N.S.E.R.G	PERRET	René	E.N.S.I.E.G
CHERADAME	Hervé	U.E.R.M.C.P.P	PERRET	Robert	E.N.S.I.E.G
CHERYU	Arlette	E.N.S.I.E.G	PIAU	Jean-Michel	E.N.S.H.G
CHIAVERINA	Jean	U.E.R.M.C.P.P	POLOUJADOFF	Michel	E.N.S.I.E.G
COHEN	Joseph	E.N.S.E.R.G	POUPOT	Christian	E.N.S.E.R.G
COUMES	André	E.N.S.E.R.G	RAMEAU	Jean-Jacques	E.N.S.E.E.G
DURAND	Francis	E.N.S.E.E.G	RENAUD	Maurice	U.E.R.M.C.P.P
DURAND	Jean-Louis	E.N.S.I.E.G	ROBERT	André	U.E.R.M.C.P.P
FELICI	Noël	E.N.S.I.E.G	ROBERT	François	E.N.S.I.M.A.G
FONLUPT	Jean	E.N.S.I.M.A.G	SABONNADIÈRE	Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
FOULARD	Claude	E.N.S.I.E.G	SAUCIER	Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G
GANDINI	Alessandro	U.E.R.M.C.P.P	SCHLENKER	Claire	E.N.S.I.E.G
GAUBERT	Claude	E.N.S.I.E.G	SCHLENKER	Michel	E.N.S.I.E.G
GENTIL	Pierre	E.N.S.E.R.G	SERMET	Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN	Bernard	E.N.S.E.R.G	SILVY	Jacques	U.E.R.M.C.P.P
GUYOT	Pierre	E.N.S.E.E.G	SOHM	Jean-Claude	E.N.S.E.E.G
IVANES	Marcel	E.N.S.I.E.G	SOUQUET	Jean-Louis	E.N.S.E.E.G
JALINIER	Jean-Michel	E.N.S.I.E.G	VEILLON	Gérard	E.N.S.I.M.A.G
JAUSSAUD	Pierre	E.N.S.I.E.G	ZADWORNY	François	E.N.S.E.R.G

Professeurs Associés

BLACKWELDER	Ronald	E.N.S.H.G	PURDY	Gary	E.N.S.E.E.G
HAYASHI	Hirashi	E.N.S.I.E.G			

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis		CHATELIN	Françoise	
---------	-------	--	----------	-----------	--

Chercheurs du C.N.R.S

CARRE	René	Directeur de recherche	GUELIN	Pierre	Maître de recherche
FRUCHART	Robert	Directeur de recherche	HOPFINGER	Emil	Maître de recherche
JORRAND	Philippe	Directeur de recherche	JOD	Jean-Charles	Maître de recherche
VACHAUD	Georges	Directeur de recherche	KAMARINOS	Georges	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	Maître de recherche	KLEITZ	Michel	Maître de recherche
ANSARA	Ibrahim	Maître de recherche	LANDAU	Ioan-Dore	Maître de recherche
ARMAND	Michel	Maître de recherche	LASJAUNIAS	Jean-Claude	Maître de recherche
BINDER	Gilbert	Maître de recherche	MERMET	Jean	Maître de recherche
BORNARD	Guy	Maître de recherche	MUNIER	Jacques	Maître de recherche
DAVID	René	Maître de recherche	PIAU	Monique	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques	Maître de recherche	PORTESEIL	Jean-Louis	Maître de recherche
DRIOLE	Jean	Maître de recherche	THOLENCE	Jean-Louis	Maître de recherche
GIGNOUX	Damien	Maître de recherche	VERDILLON	André	Maître de recherche
GIVORD	Dominique	Maître de recherche	SUERY	Michel	Maître de recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche  
(Decision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

ALLIBERT BERNARD BONNET CAILLET CHATILLON CHATILLON COULON	Colette Claude Roland Marcel Catherine Christian Michel	DIARD EUSTATHOPOULOS FOSTER GALERIE HAMMOU MALMEJAC MARTIN GARIN	Jean Paul Nicolas Panayotis Alain Abdelkader Yves (CENG) Régina	NGUYEN TRUONG RAYAINE SAINFORT SARRAZIN SIMON TOUZAIN URBAIN	Bernadette Denis (CENG) Pierre Jean Paul Philippe Georges (Laboratoire des ultra-réfractaires ODEILLO).
--	---	--	---	--	---

E.N.S.E.R.G.

BARIBAUD BOREL CHOVET	Michel Joseph Alain	CHEHIKIAN DOLMAZON	Alain Jean Marc	HERAULT MONLLOR	Jeanny Christian
-----------------------------	---------------------------	-----------------------	--------------------	--------------------	---------------------

E.N.S.I.E.G.

BORNARD DESCHIZEAUX GLANGEAUD	Guy Pierre François	KOFMAN LEJEUNE	Walter Gérard	MAZUER PERARD REINISCH	Jean Jacques Raymond
-------------------------------------	---------------------------	-------------------	------------------	------------------------------	----------------------------

E.N.S.H.G.

ALEMANY BOIS DARVE	Antoine Daniel Félix	MICHEL OBLED	Jean Marie Charles	ROWE VAUCLIN WACK	Alain Michel Bernard
--------------------------	----------------------------	-----------------	-----------------------	-------------------------	----------------------------

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

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

U.E.R.M.C.P.P.

CHARUEL Robert

C.E.N.G.

CADET COEURE DELHAYE DUPUY	Jean Philippe (LETI) Jean Marc (STT) Michel (LETI)	JOUVE NICOLAU NIFENECKER	Hubert (LETI) Yvan (LETI) Hervé	PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Paul Jean Claude (LETI) Maurice Marc
-------------------------------------	---	--------------------------------	---------------------------------------	---	---

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T.

DEMOULIN DEVINE	Eric R.A.B.	GERBER	Roland	MERCKEL PAULEAU	Gérard Yves
--------------------	----------------	--------	--------	--------------------	----------------

I.N.S.A. Lyon

GAUBERT C.

\*\*\*\*\*

## ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET  
Directeur des Etudes et de la formation : M. J. CHEVALIER  
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

---

### PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

### PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

### DIRECTEUR DE RECHERCHE

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

### MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
M <sup>le</sup> FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
PLA	Jean Marie	Mathématiques
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

### PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. COURNIL	Michel	Chimie
DRIVER	Julian	Métallurgie
MAGNIN	Thierry	Métallurgie
THOMAS	Gérard	Chimie

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

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



*Ce mémoire rend compte d'un travail effectué dans le département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur Michel SOUSTELLE, Directeur de ce département, pour l'extrême sollicitude qu'il m'a toujours manifestée, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer mes sincères remerciements à Monsieur René LALAUZE, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, pour les conseils éclairés et l'aide précieuse qu'il n'a cessé de me prodiguer.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Maurice RENAUD ainsi qu'à Monsieur Gérard THOMAS pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.*

*Tous mes remerciements s'adressent à Monsieur Jean MEUNIER, ingénieur chez Aluminium-PECHINEY pour la dimension industrielle qu'il a apporté à cette étude, et pour sa participation au jury.*

*Je ne saurais oublier tous mes collègues du laboratoire. Qu'ils soient remerciés pour leur fructueuse et amicale collaboration scientifique et technique.*

*Enfin je suis particulièrement reconnaissante à Madame BLANC et Madame LE THIESSE pour l'efficacité et le soin qu'elles ont apportés à la dactylographie de ce mémoire.*



A Guy,

A mes parents,



## SOMMAIRE

### INTRODUCTION

### Chapitre I : CARACTERISATION DES POUDRES ETUDIEES

#### I - ELABORATION DES POUDRES

#### II - ETUDE MORPHOLOGIQUE DES POUDRES

- a) Détermination de la surface spécifique des poudres par la méthode B.E.T.
- b) Détermination du spectre granulométrique des poudres
- c) Microscopie électronique à balayage

#### III - ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES POUDRES

- a) Rayons X
- b) Mesure de la teneur en oxygène dans les alliages
- c) Analyse chimique

### Chapitre II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

#### I - LE SPECTROMETRE DE MASSE

- 1) Principe de fonctionnement
- 2) Utilisation pratique du spectromètre de masse

## II - INFORMATISATION DU SPECTROMETRE

- 1) Principe de fonctionnement du QDP 101
- 2) Utilisation pratique
- 3) Le microordinateur HP 86
  - 3.A Aspect fonctionnel de son utilisation
    - 3.A.1 Acquisition des données
      - 1.1 Enregistrement de la température
      - 1.2 Enregistrement du signal spectrométrique
      - 1.3 Enregistrement des conditions opératoires
    - 3.A.2 Dialogue ordinateur - QDP 101
    - 3.A.3 Stockage et exploitation des données
      - 3.1 Le stockage
      - 3.2 L'exploitation des données
  - 3.B. Aspect instrumental de l'informatisation

## III - INSTALLATION DE THERMODESORPTION

## IV - ECHANTILLONS ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

- 1) Les échantillons
- 2) Les procédures expérimentales
  - 2.1 Le prédégazage
  - 2.2 Nettoyage du tube laboratoire
  - 2.3 La programmation en température
  - 2.4 Intensité du courant d'émission

## Chapitre III : RESULTATS EXPERIMENTAUX

### I - ETUDES PRELIMINAIRES

### II - ETUDE DU SYSTEME H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, ALLIAGE

- a) Etude du système H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, alliage atomisé sous hélium
- b) Etude du système H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, alliage atomisé sous air froid

Influence de la température et du temps de dégazage sur les spectres  
de thermodésorption

- 1)  $T_D = 150^\circ\text{C}$
- 2)  $T_D = 260^\circ\text{C}$
- 3)  $T_D = 320^\circ\text{C}$
- 4)  $T_D = 380^\circ\text{C}$

III - ETUDE DE LA REGENERATION DE L'EAU A LA SURFACE DES ECHANTILLONS

- a) Etude de la régénération de l'eau et de l'hydrogène sur un produit  
n'ayant subi aucune sublimation partielle
- b) Etude de la régénération de l'eau et de l'hydrogène sur un produit  
ayant subi une sublimation partielle

IV - PARAMETRES EXTERIEURS

- 1) Influence de l'humidité
- 2) Influence de la pression
- 3) Essais sur pastilles ou sur billettes

Quantification des résultats

Chapitre IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

- 1) Produit atomisé sous hélium
- 2) Produit atomisé sous air

Application aux alliages d'aluminium

CONCLUSION

Annexe II : PROGRAMMATIONS INFORMATIQUES

Annexe III : OXYDES D'ALUMINIUM HYDRATES CRISTALLISES

BIBLIOGRAPHIE

# **INTRODUCTION**



## INTRODUCTION

La métallurgie des poudres d'alliages d'aluminium obtenues par atomisation a permis d'améliorer considérablement les performances métallurgiques de ces alliages (1), (2), (3), (4), (5). En effet, le procédé d'atomisation des poudres permet une solidification rapide du matériau (6). Il favorise ainsi une microstructure plus fine et plus homogène des éléments alliés que par les procédés traditionnels (7), (8). Cependant, la tenue mécanique de ces produits reste encore insuffisante pour certaines applications aéronautiques particulièrement exigeantes.

Cette mauvaise tenue mécanique semble liée à des phénomènes de porosité qui se manifestent au moment de la mise en forme du matériau. Pour éviter ces phénomènes attribués le plus souvent à la présence de gaz adsorbés à la surface des grains, on prévoit généralement un traitement préalable de dégazage à chaud et sous pression réduite des poudres avant leur compression.

Certains procédés de dégazage ont déjà fait l'objet d'un dépôt de brevet (9 - 12) et certains d'entre eux sont actuellement exploités au niveau industriel. Le plus souvent ces procédures sont présentées sans étude de base du phénomène. Il apparaît donc souhaitable d'entreprendre une étude systématique de ces processus dans le but de pouvoir préciser la validité de l'hypothèse des gaz adsorbés, leur nature, leur origine et l'influence des paramètres extérieurs au système.

Depuis quelques années quelques laboratoires se sont ainsi penchés sérieusement sur ces problèmes et en particulier au niveau de la nature des gaz.

Les premiers travaux concernant les gaz adsorbés sur l'aluminium ou sur ses alliages (13) furent réalisés sur des échantillons massifs et on

soupçonnait déjà une influence prépondérante de  $H_2$  adsorbé sur les propriétés du matériau solidifié. Un certain nombre de méthodes (14 - 17) permettant de doser cet hydrogène ont alors été mises au point.

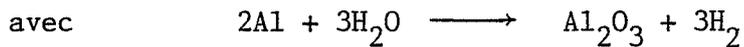
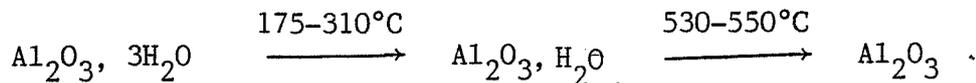
Nous pouvons citer la méthode Ithac (18), (20) qui consiste à fondre très rapidement l'échantillon à analyser sous un courant d'azote à pression atmosphérique. L'hydrogène migre alors dans l'azote et peut être dosé par catharométrie. La méthode Straube Pfeiffer (19) consiste à faire un essai sous pression résiduelle (1 torr) et il s'agit de mesurer à l'aide d'un spectromètre de masse la quantité d'hydrogène dégagée au cours de la solidification du métal. La déshydrogénation s'effectue essentiellement à la fin de la solidification, parce que l'hydrogène est beaucoup plus soluble dans l'aluminium fondu que dans l'aluminium solide. En milieu industriel ce test peut être directement appliqué au moment de la production du métal en fusion.

Malgré ces différents tests il n'a toutefois pas été possible d'établir une corrélation exacte entre cet hydrogène et la présence de porosités dans le solide. En effet, ce gaz pourrait agir en association avec d'autres éléments ou d'autres défauts présents dans le matériau : oxydes, vapeur d'eau adsorbée...

En ce qui concerne les interactions entre des gaz tels que la vapeur d'eau ou l'hydrogène et de l'alumine ou de l'aluminium très oxydé, citons les travaux d'Arbuzova et Associés (21 - 23). Ces auteurs ont étudié, principalement par infra-rouges et par thermogravimétrie, des échantillons de poudres soumis à différents traitements thermiques. Outre le fait qu'ils préconisent un dégazage de leur produit sous atmosphère d'argon ou sous vide, ils proposent un modèle d'évolution des oxydes, et plus précisément des alumines, présents à la surface de l'aluminium (24). La transformation de ces alumines s'accompagnerait du départ d'une eau de constitution.

Par réaction avec l'élément métallique, cette eau donnerait naissance à de l'hydrogène adsorbé. En fait, les températures des transformations impliquées sont très mal précisées et peuvent varier avec la nature des éléments alliés.

Ce modèle peut se schématiser ainsi :



pour traduire le départ d'hydrogène.

Ce modèle d'interactions entre la vapeur d'eau et les alliages d'aluminium recouverts d'une couche d'alumines, a servi de base à l'interprétation des travaux de Morgan et de ses Collaborateurs.

Ces auteurs étudient le dégazage de billettes de poudre d'alliage d'aluminium X7091 dont les principaux métaux alliés sont le zinc, le magnésium, le cuivre et le cobalt. Certains de leurs résultats ont fait l'objet d'une publication (25) en 1982. Un spectromètre de masse leur sert à réaliser l'analyse des gaz désorbés. La figure 1 représente les courbes de thermodésorption obtenues pour différents gaz sur un échantillon de poudre d'alliage faiblement comprimée à froid. En ce qui concerne le départ de vapeur d'eau, les courbes montrent deux maxima situés vers 150 et 220°C. Pour l'hydrogène, les maxima se situent vers 350 et 400°C.

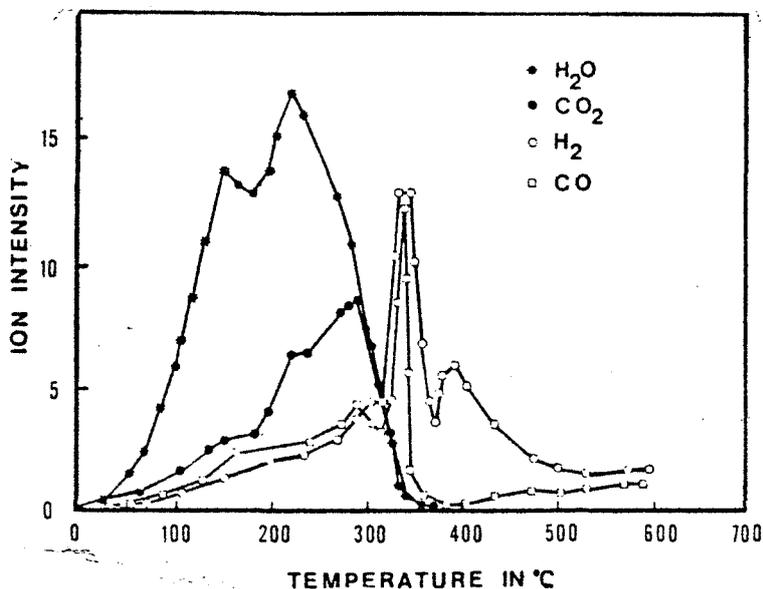


Figure 1 : Tracé des spectres de thermodésorption pour un échantillon de poudre 7091 compactée.

Par ailleurs, ces auteurs s'intéressent aux conditions de dégazage de leur produit en fonction de l'état de compactage de la billette. A l'issue de ces travaux ils préconisent la procédure suivante :

- Initialement, le matériau est légèrement comprimé à froid sous forme de billettes.
- Ensuite, il est dégazé sous vide à 400°C. On remarquera que cette température correspond à celle du dernier pic d'hydrogène désorbé.
- A l'issue de ce traitement, la billette est fortement comprimée à 372°C sous vide.

Ces résultats sont complétés par une série de mesures thermogravimétriques. Ces expériences leur permettent d'observer vers 480°C une importante variation de masse de leur échantillon, qu'ils attribuent en grande partie à un départ de zinc et de magnésium.

De leur côté, Young-Won Kim et ses Associés (26) ont utilisé la méthode de diffraction électronique pour étudier la nature et l'évolution des oxydes à la surface des grains de poudre. Ils ont mis en évidence diverses formes d'alumines et un oxyde de magnésium. D'après leurs conclusions, la nature même de ces oxydes peut jouer un rôle important au niveau du compactage des alliages d'aluminium.

Citons à ce propos les travaux de Jean Meunier (27) qui constate effectivement une influence de la présence d'oxydes, et en particulier de la magnésie, sur les propriétés mécaniques de l'alliage. Il n'exclut pas pour autant le rôle de l'hydrogène, et une corrélation entre les propriétés mécaniques, la teneur en hydrogène et la teneur en oxydes a été établie : pour une même qualité métallurgique un alliage atomisé sous air devra tolérer d'autant plus d'hydrogène qu'il contient plus d'oxydes.

Ces résultats très récents, et pour la plupart postérieurs au démarrage de notre étude, montrent donc l'importance du rôle des oxydes et des gaz adsorbés pour déterminer la qualité métallurgique des alliages d'aluminium, et l'intérêt qu'il y a à mieux connaître l'état de surface de ces produits.

En fait, on peut considérer que l'analyse des états de surface d'un solide se présente sous trois aspects complémentaires :

- *l'étude des paramètres de configuration* du produit permettant de déceler les modifications morphologiques qui peuvent intervenir au cours du traitement ;
- *l'identification des constituants* présents, dont les éléments alliés ou les oxydes ;
- *l'analyse des gaz adsorbés.*

C'est le dernier aspect qui a motivé l'essentiel de notre recherche dont les résultats sont présentés dans ce mémoire. Dans la mesure de nos moyens techniques, nous avons toutefois tenter d'aborder partiellement les deux premiers aspects précités et nos observations sont plus précisément reportées dans le premier chapitre.



# **CHAPITRE 1**

## **CARACTERISATION DES POUDRES ETUDIEES**



## Chapitre I

### CARACTERISATION DES POUDRES ETUDIEES

Notre étude a porté sur un alliage d'aluminium que nous nommerons X7091 et dont les principaux métaux alliés sont le zinc, le magnésium, le cuivre ainsi qu'un peu de cobalt. En fait, cette étude a été réalisée sur deux types de poudres qui se différencient entre elles par leur procédé d'atomisation.

#### I - ELABORATION DES POUDRES

L'aluminium et les métaux alliés sont fondus ensemble et le liquide obtenu est versé dans un réacteur pour être atomisé :

- à proximité de l'embouchure de ce réacteur on envoie sous pression un gaz qui disperse l'alliage liquide sous forme de gouttelettes ;
- ces gouttelettes tombent sous leur poids et se solidifient avant d'atteindre le fond du récipient ;
- l'alliage est alors récolté, sous forme de poudre à la sortie du réacteur d'atomisation, et stocké dans des conditions thermodynamiques données.

Les deux types de poudres que nous avons étudiées ont été atomisées selon ce procédé. Le schéma représentatif est donné ci-dessous. Les gaz d'atomisation utilisés étaient l'hélium, pour l'une des poudres, et l'air, pour l'autre.

Nous présentons dans les paragraphes suivants les résultats concernant l'analyse de ces poudres par diverses méthodes d'études morphologiques et physicochimiques.

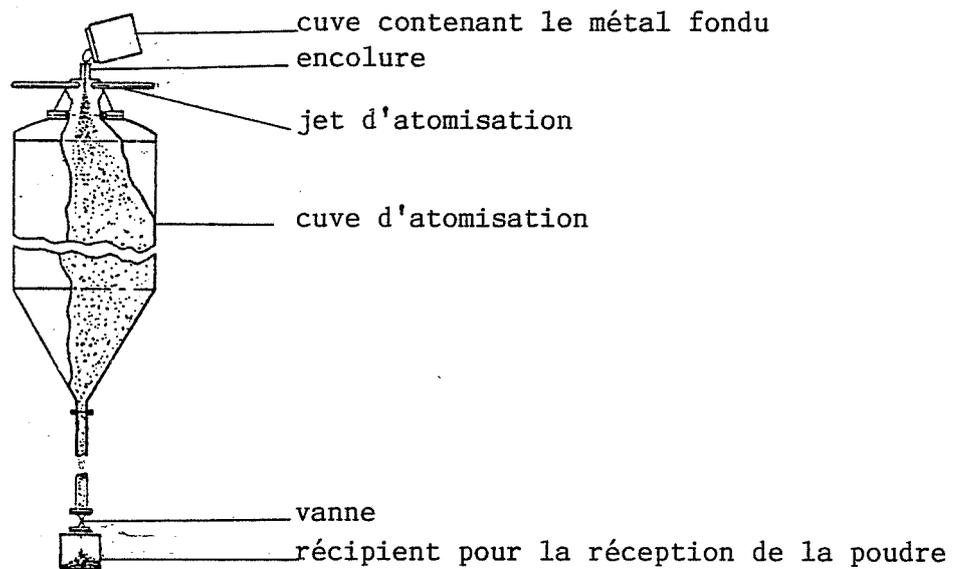


Schéma du procédé d'atomisation de poudres

## II - ETUDE MORPHOLOGIQUE DES POUDRES

### a) Détermination de la surface spécifique des poudres par la méthode B.E.T.

Nous avons évalué la surface spécifique de nos échantillons d'alliage d'aluminium par méthode B.E.T. sur un appareil de type "MICROMETRICS 2100D". Ces produits ayant une très faible aire spécifique, le krypton a été choisi comme gaz adsorbé. Le calcul de la surface spécifique est basé sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon. Connaissant l'aire superficielle occupée par chaque molécule de krypton adsorbée et le volume de la monocouche de krypton, nous en déduisons la surface ainsi recouverte.

Les mesures ont été réalisées successivement sur une poudre d'alliage atomisée sous hélium et sur une poudre d'alliage atomisée sous air. Les valeurs numériques de ces différentes opérations sont reportées respectivement sur les figures 1a et 1b. La valeur de l'aire spécifique de chaque poudre a été calculée à partir de ces différentes données et à l'aide d'un microordinateur.

Quel que soit le type d'atomisation, on remarque que la poudre conserve une aire spécifique relativement faible, de l'ordre de  $0,2 \text{ m}^2$  par gramme.

I - FIGURÉ 1a - Calculs B.E.T. Alliage X7091(poudre) atomisé sous air.

H1= 621.200      X1= 131.020      PS= 2.239  
 WS= 0.4689      H2= 171.520      X2= 529.000      ALPHA= 0.30E-04  
 TS= 76.900      VD= 29.930      S= 21.0  
 B= 0.19572      C= 0.543E-05      VS= 18.18115

ITERATION	ICH X	A	P1	P2	V	X	Y
0	0	0.07462	0.4360	0.0629	0.0155	0.0281	1.8614
0	0	0.07462	0.4510	0.1403	0.0236	0.0627	2.6370
0	0	0.07462	0.4745	0.2121	0.0291	0.0947	3.5972
0	0	0.07462	0.4850	0.2724	0.0332	0.1217	4.1782
0	0	0.07462	0.4922	0.3214	0.0363	0.1435	4.6165
0	0	0.07462	0.5115	0.3657	0.0385	0.1633	5.0687
0	0	0.07462	0.5290	0.4017	0.0410	0.1794	5.3369
0	0	0.07462	0.5551	0.4438	0.0410	0.1932	6.0249
0	0	0.07462	0.5763	0.4709	0.0436	0.2103	6.1076
0	0	0.07462	0.6086	0.5014	0.0456	0.2239	6.3250
0	0	0.07462	0.6367	0.5342	0.0469	0.2386	6.6884
0	0	0.07462	0.6870	0.5696	0.0487	0.2544	7.0099
0	0	0.07462	0.7672	0.6172	0.0506	0.2757	7.5274
0	0	0.07462	0.8784	0.6767	0.0540	0.3022	8.0153

CALCUL	DE LA DROITE	BET	U	X	Y
ICH X	P1	P2	U	X	Y
0	0.4510	0.1403	0.0236	0.0627	2.8370
0	0.4745	0.2121	0.0291	0.0947	3.5972
0	0.4850	0.2724	0.0332	0.1217	4.1782
0	0.4922	0.3214	0.0363	0.1435	4.6165
0	0.5115	0.3657	0.0385	0.1633	5.0687
0	0.5290	0.4017	0.0410	0.1794	5.3369
0	0.5551	0.4438	0.0410	0.1932	6.0249
0	0.5763	0.4709	0.0436	0.2103	6.1076
0	0.6086	0.5014	0.0456	0.2239	6.3250
0	0.6367	0.5342	0.0469	0.2386	6.6884
0	0.6870	0.5696	0.0487	0.2544	7.0099
0	0.7672	0.6172	0.0506	0.2757	7.5274
0	0.8794	0.6767	0.0540	0.3022	8.0153

SW= 0.2435 M2 PAR GR  
 ERREUR STANDARD SUR LA DROITE= 0.06760

I - FIGURE 1b - Calculs B.E.T. - Alliage X7091(poudre) atomisé sous hélium.

REF MACHINE:11:42:40 31-MAR-83

H1= 760.800      X1= 131.020      PS= 2.239  
 WS= 0.7163      H2= 208.250      X2= 529.000      ALPHA= 0.30E-04  
 TS= 76.900      VD= 29.930      S= 21.0  
 B= 0.12767      C= 0.360E-05      VS= 18.41765

ITERATION	ICH X	A	F1	F2	V	X	Y
,	0	0.04885	0.2135	0.0178	0.0073	0.0079	1.1052
,	0	0.04885	0.4347	0.0870	0.0153	0.0389	2.6489
,	0	0.04885	0.7613	0.2228	0.0240	0.0995	4.6127
,	0	0.04885	0.8666	0.3644	0.0301	0.1628	6.4525
,	0	0.04885	0.9275	0.4909	0.0350	0.2192	8.0122
,	0	0.04885	0.9584	0.5994	0.0385	0.2677	9.4917
,	0	0.04885	0.9770	0.6850	0.0417	0.3059	10.5761
,	0	0.04885	0.9858	0.7570	0.0435	0.3361	11.7375
,	0	0.04885	0.9961	0.8098	0.0458	0.3617	12.3791

CALCUL DE LA DROITE BET

ICH X	F1	F2	V	X	Y
0	0.7613	0.2228	0.0240	0.0995	4.6127
0	0.8666	0.3644	0.0301	0.1628	6.4525
0	0.9275	0.4909	0.0350	0.2192	8.0122
0	0.9584	0.5994	0.0385	0.2677	9.4917
0	0.9770	0.6850	0.0417	0.3059	10.5761
0	0.9858	0.7570	0.0435	0.3361	11.7375

SW= 0.1812 M2 PAR GR

ERREUR STANDARD SUR LA DROITE= 0.07683

DATE : 23/05/84

MALVERN 2200/3300 PARTICLE SIZER V3.2

MALVERN INSTRUMENTS DATE : 23/05/84

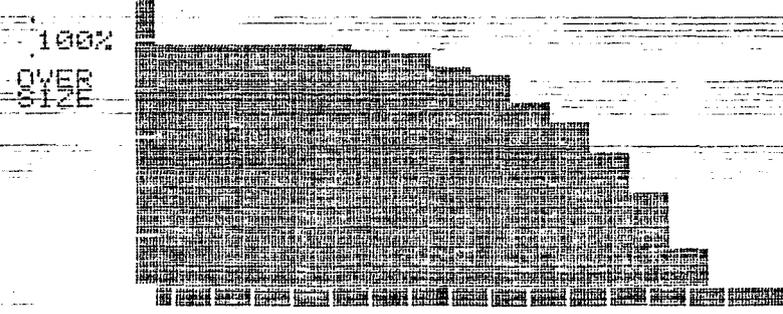
PRINTING RESULTS FROM DATA BLOCK 1

TIME 16-04-30 RUN NO. 2 LOG ERROR = 4.57

SAMPLE CONCENTRATION = 0.0000 % BY VOLUME  
OBSCURATION = 0.00

SIZE BAND UPPER	LOWER	CUMULATIVE WT BELOW	WEIGHT IN BAND	CUMULATIVE WT ABOVE	LIGHT ENERGY COMPUTED	LIGHT ENERGY MEASURED
188.0	87.2	84.7	15.3	0.0	1202	1200
87.2	53.5	62.2	22.5	15.3	1395	1426
53.5	37.6	46.4	15.8	37.8	1550	1554
37.6	28.1	32.4	14.0	53.6	1650	1655
28.1	21.5	24.3	8.1	67.6	1812	1833
21.5	16.7	14.1	10.2	75.7	1955	1963
16.7	13.0	9.1	5.0	85.9	2047	2047
13.0	10.1	5.1	4.9	90.9	2022	1990
10.1	7.9	2.5	2.6	94.9	1856	1803
7.9	6.2	0.5	2.0	97.5	1503	1553
6.2	4.8	0.3	0.2	99.0	1048	1265
4.8	3.8	0.2	0.1	99.7	1051	997
3.8	3.0	0.2	0.0	99.8	818	761
3.0	2.4	0.2	0.0	99.8	735	592
2.4	1.9	0.2	0.0	99.8	707	505

PAGE 01



CUMULATIVE ON DIODE SIZES

Granulométrie de la poudre d'alliage 7091 atomisée sous air froid.

I - FIGURE 2a

MALVERN 2200/3300 PARTICLE SIZER V3.2

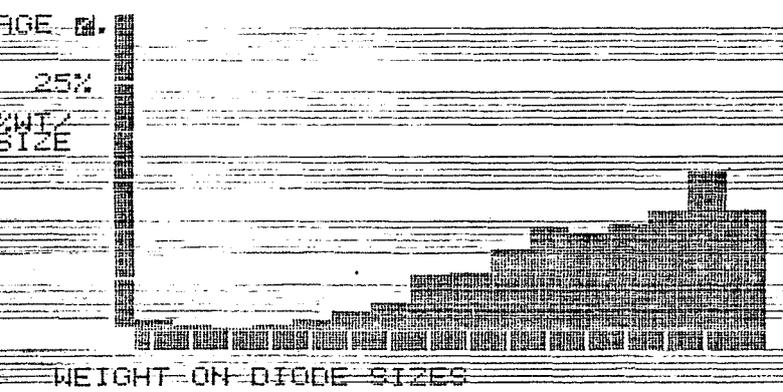
MALVERN INSTRUMENTS DATE: 23/05/84

PRINTING RESULTS FROM DATA BLOCK 1

TIME 16-32-50 RUN NO. 5 LOG ERROR = 3.39

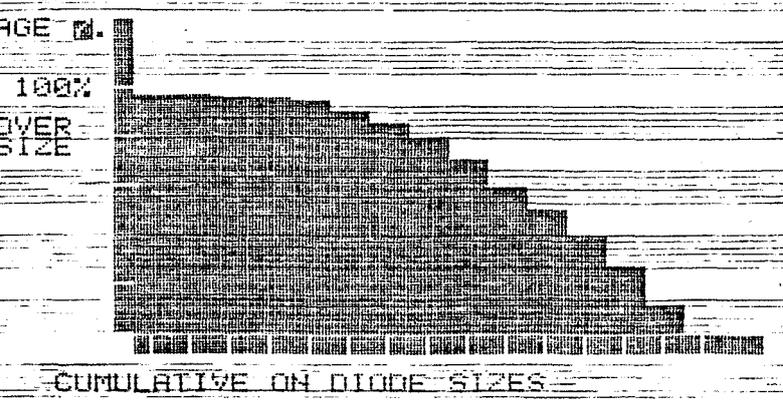
SAMPLE CONCENTRATION = 0.0000 % BY VOLUME  
 OBSCURATION = 0.00

SIZE BAND UMPER	LOWER	CUMULATIVE WT BELOW	WEIGHT IN BAND	CUMULATIVE WT ABOVE	LIGHT ENERGY COMPUTED	ENERGY MEASURED
100.0	87.2	87.7	12.4	0.0	675	674
87.2	53.5	71.6	16.1	12.4	815	831
53.5	37.6	53.4	18.2	28.4	963	962
37.6	28.1	48.6	10.8	40.6	1115	1106
28.1	21.5	33.1	9.5	51.4	1340	1350
21.5	16.7	28.4	10.6	60.9	1591	1586
16.7	13.0	20.0	8.5	71.5	1851	1853
13.0	10.1	14.1	5.8	80.1	2016	2012
10.1	7.9	8.7	5.4	85.9	2047	2047
7.9	6.2	5.8	2.9	91.3	1970	1960
6.2	4.8	3.8	2.0	94.2	1828	1816
4.8	3.8	2.6	1.2	96.2	1646	1614
3.8	3.0	2.0	0.6	97.4	1453	1411
3.0	2.4	1.7	0.3	98.0	1335	1223
2.4	1.9	1.0	0.7	98.3	1260	1112



Granulométrie de la poudre d'alliage 7091 atomisée sous hélium.

I - FIGURE 2b



b) Détermination du spectre granulométrique des poudres

La distribution granulométrique des poudres étudiées a été déterminée à l'aide d'un granulomètre à laser. Cette méthode repose sur l'interprétation des images de diffraction qui résultent de l'interaction d'une onde électromagnétique avec les contours géométriques d'une particule solide en suspension dans un gaz ou dans un liquide.

En ce qui nous concerne, nous avons utilisé le granulomètre à laser fabriqué par la société MALVERN, le "MALVERN 2200/3300", où les particules solides sont mises en suspension dans de l'alcool éthylique.

L'émetteur est un laser hélium-néon. Il émet un faisceau lumineux rouge-bleu de longueur d'onde  $\lambda = 0,63 \mu$ . Il fonctionne sur le principe de l'émission spontanée : des atomes d'hélium ou de néon préalablement excités par un champ électrique retombent dans un état stable en émettant le rayonnement correspondant. Ce faisceau lumineux va se propager jusqu'à la cellule porte échantillon contenant le produit à analyser en suspension dans le liquide. Ce faisceau, plus ou moins diffracté suivant la taille des particules, est renvoyé par l'intermédiaire d'une lentille convergente sur des cellules photoélectriques. Un ordinateur prend alors en charge l'analyse de l'intensité des signaux émis par chaque diode. A partir d'un modèle établi à l'aide de sphères, il est alors possible d'obtenir l'expression d'une répartition granulométrique de l'échantillon.

Les informations électriques obtenues avec nos alliages d'aluminium ont été traitées à l'aide d'un modèle de répartition autorisant plusieurs maxima (plurimodal). Les résultats sont donnés figure 2, diagrammes 1 et 2.

En ce qui concerne la poudre d'alliage atomisée sous hélium, nous remarquons qu'un premier maximum se situe vers  $18 \mu$  et un deuxième, plus marqué, vers  $70 \mu$ . Environ 60 % des grains ont une taille inférieure à  $38 \mu$ . La poudre atomisée sous air a sa granulométrie légèrement supérieure puisque 62 % des grains ont une taille inférieure à  $54 \mu$ , mais les deux maxima se situent dans les mêmes zones que pour le produit précédent.

Cette méthode relativement précise pour la répartition pondérale des particules ne permet pas toutefois d'avoir des renseignements sur la forme exacte des grains. Il nous a donc paru intéressant de compléter ces informations par une étude en microscopie électronique à balayage.

c) Microscopie électronique à balayage

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage "CAMECA MEBO7". Différentes photographies de grains sont présentées en figures 3 et 4. Nous pouvons remarquer une différence morphologique entre les poudres atomisées sous air ou sous hélium. En effet, ces dernières présentent une structure beaucoup plus sphérique et régulière.

Cette différence peut s'expliquer par le procédé d'atomisation lui-même. Lorsqu'un gaz neutre tel que l'hélium est utilisé, les gouttelettes formées lors de l'atomisation prennent une forme sphérique au cours de leur chute dans le réacteur d'atomisation. Puis elles se solidifient avant d'atteindre le fond tout en conservant cette forme sphérique. Lorsqu'un gaz oxydant tel que l'air est utilisé, nous pouvons supposer qu'il y a oxydation de la surface des grains de poudre avant qu'ils n'aient pu atteindre une forme sphérique, et la température de fusion de ces oxydes est supérieure à celle de l'alliage. Cela entraîne une solidification brutale de la surface des grains de poudre qui conservent ainsi des formes complexes, acquises sous la force du jet d'air qui a provoqué l'éclatement de l'alliage liquide lors de l'atomisation.

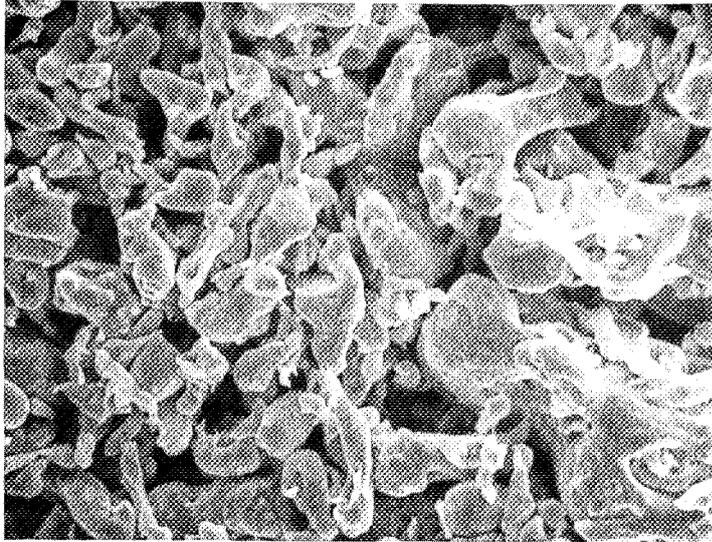
III - ETUDE PHYSICOCHEMIE DES POUDRES

a) Rayons X

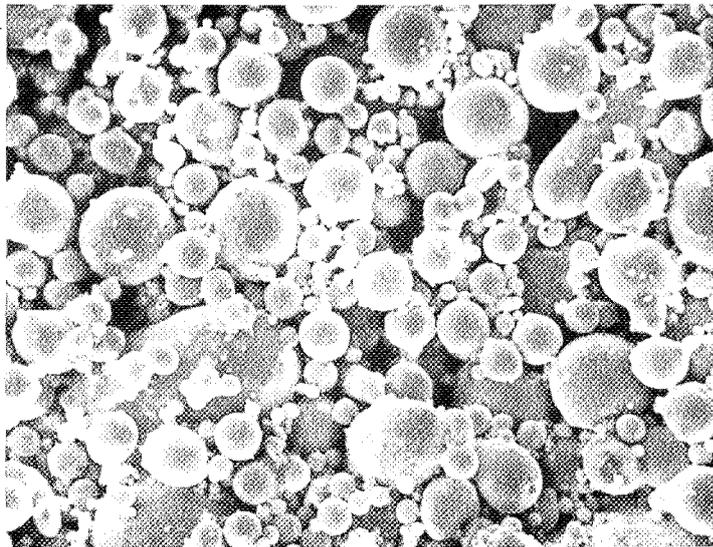
L'étude des poudres aux rayons X a été effectuée sur appareil à pilotage mécanique CGR 230 avec tube au cobalt ( $\lambda = 1,789 \text{ \AA}$ ). Elle n'a pas permis de déceler d'autres phases que celle correspondant à l'aluminium et dont le spectre est représenté sur la figure 5. Cette observation ne permet néanmoins pas de conclure à l'absence totale d'oxydes à la surface de nos échantillons. On sait en effet que les performances des rayons X sont relativement faibles lorsqu'il s'agit de détecter la formation d'une nouvelle phase sur une phase support (plus de 5 %). Pour pouvoir conclure nous avons donc envisagé d'effectuer l'analyse de l'oxygène présent dans l'alliage.

b) Mesure de la teneur en oxygène dans les alliages

Ces mesures ont été effectuées par le centre de recherche d'Aluminium Pechiney situé à Voreppe, grâce à une méthode radioactive. Pour cela, on prépare des échantillons sous forme de pions de 26 mm de diamètre sur 9 mm de

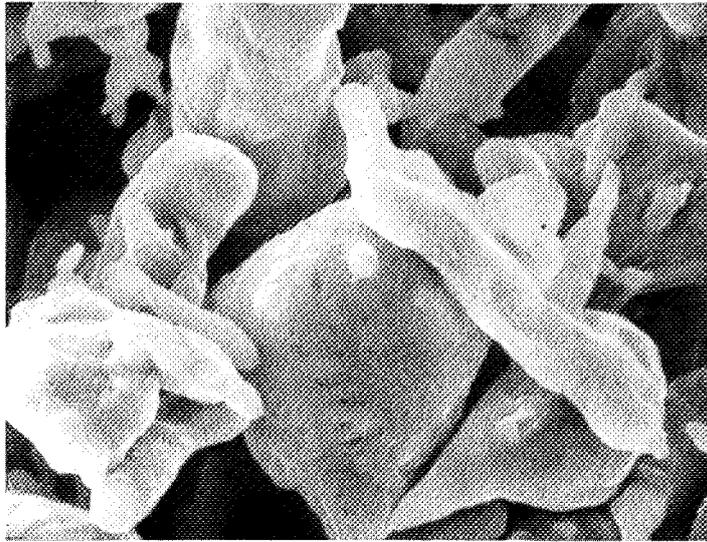


I - FIGURE 3a:Alliage d'aluminium X 7091 atomisé sous air (X 370)

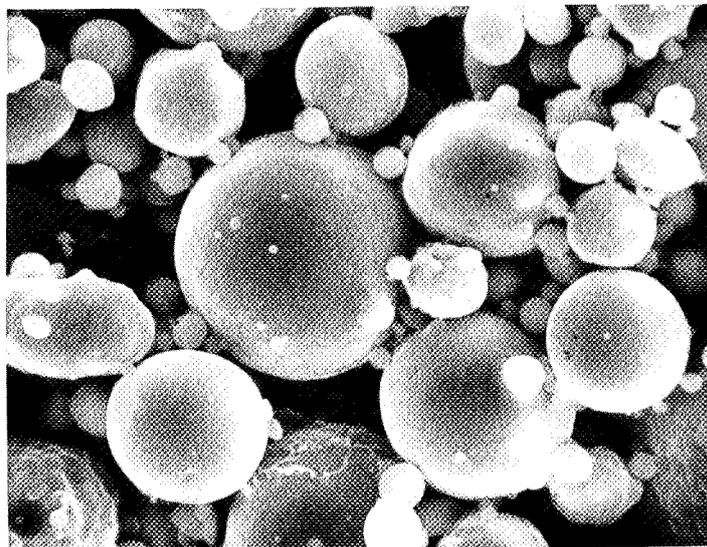


I - FIGURE 3b:Alliage d'aluminium X 7091 atomisé sous hélium (X 370)





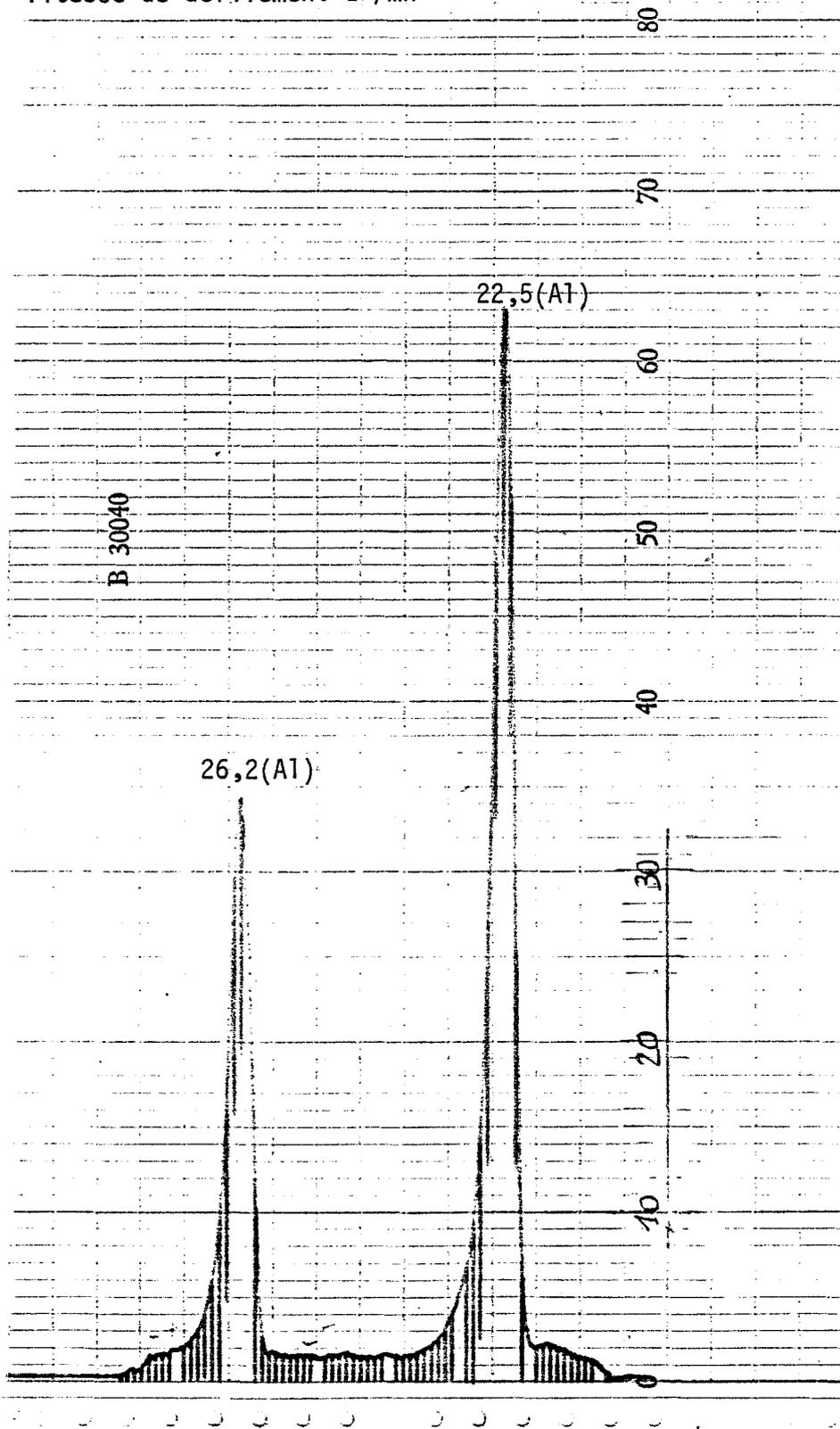
I - FIGURE 4a:Alliage d'aluminium X 7091 atomisé sous air (X 1800)



I - FIGURE 4b:Alliage d'aluminium X 7091 atomisé sous hélium (X 1800)

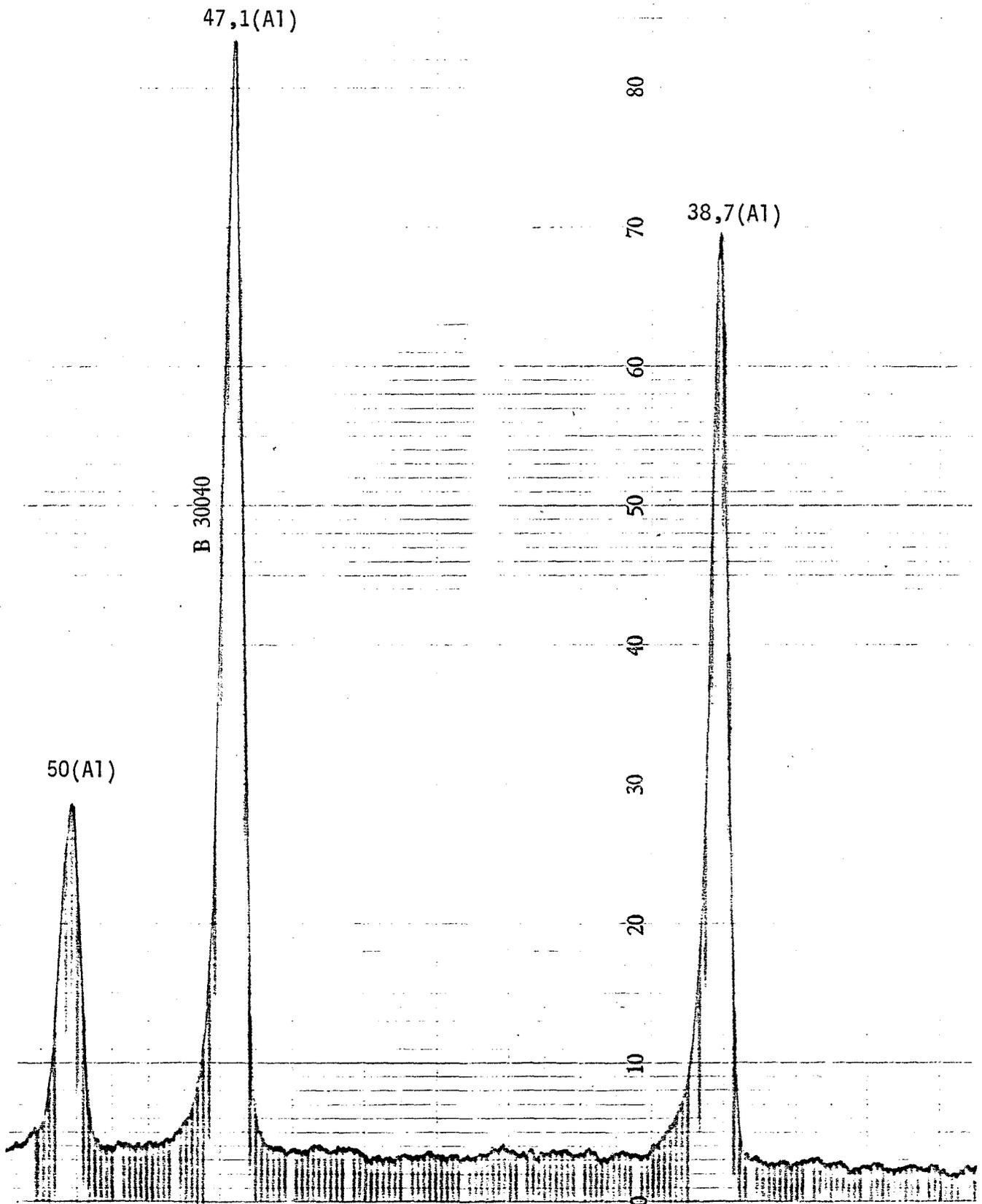


Inertie 10s  
Sensibilité  $10^3$  cps/s  
Vitesse de défilement  $1^\circ/\text{mn}$



I - FIGURE 5a - Spectre aux RX  
Alliage d'aluminium X7091 atomisé sous hélium.

Intensité 10s  
Sensibilité  $10^2$  cps/s  
Vitesse de défilement  $1^\circ/\text{min}$



I - FIGURE 5b - Spectre RX - (suite)  
Alliage d'aluminium X7091 atomisé sous hélium

long. Ces pions, placés à l'intérieur d'un accélérateur de particules sont activés à l'aide de neutrons. Il y a alors création de l'isotope de l'élément que l'on souhaite doser. En mesurant la radioactivité de cet isotope nous pouvons en déduire la quantité de l'élément non radioactif présent dans l'échantillon étudié.

Les essais portant sur des échantillons de notre alliage X7091, atomisé sous air ou sous hélium, sous forme de poudre comprimée et dégazée, ont fait apparaître des valeurs de 3210 ppm  $\pm$  250 ppm d'oxygène pour le produit atomisé sous air et 1350 ppm  $\pm$  50 ppm pour le produit atomisé sous hélium. Cette différence peut s'expliquer par une épaisseur de couche d'oxydes plus faible sur le produit atomisé sous hélium ou par la présence d'oxydes de natures différentes sur les deux produits.

### c) Analyse chimique

L'alliage X7091 contient plusieurs éléments alliés. Les trois principaux sont le zinc, le magnésium et le cuivre. Nous avons analysé sa composition avant et après un traitement thermique à 460°C sous vide. Les mesures ont été réalisées au spectrophotomètre d'absorption atomique et les résultats concernant les échantillons avant traitement sont reportés dans la première colonne du tableau 1. En ce qui concerne le traitement thermique, il est réalisé avec une programmation en température de 10°C par minute. Il est intéressant de constater que vers 400°C on observe la formation d'un anneau argenté sur le tube laboratoire au niveau du point froid de l'appareillage, c'est-à-dire à la sortie du four. Ce dépôt provient d'une sublimation partielle de notre produit et l'analyse chimique après traitement nous a permis d'évaluer la nature et la quantité du produit sublimé. Les résultats sont reportés dans la colonne 2 du tableau 1. Ils permettent de constater une forte instabilité du zinc puis du magnésium. La température de 400°C correspond donc à la limite supérieure de stabilité de cet alliage.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux observés par Csanady et Associés (33 - 34). Ils constatent une ségrégation de certains métaux alliés à la surface d'alliages d'aluminium à hautes températures, en particulier le magnésium et le zinc. Morgan et ses Collaborateurs (25) ont également noté un départ de zinc et de magnésium à hautes températures. Ces deux métaux sont effectivement très volatils. En effet à 350°C la pression de vapeur métallique au-dessus du solide est de  $9 \cdot 10^{-1}$  mm de mercure pour le zinc et de  $8 \cdot 10^{-3}$  mm

de mercure pour le magnésium. La formation d'un dépôt métallique à hautes températures sur notre tube laboratoire est donc très normale.

Produit brut	Produit traité	Soit perte en masse de
Zn 6,3 %	Zn 0,56 %	91 %
Mg 2,25 %	Mg 1,25 %	44,5 %
Cu 1,6 %	Cu 1,6 %	0 %

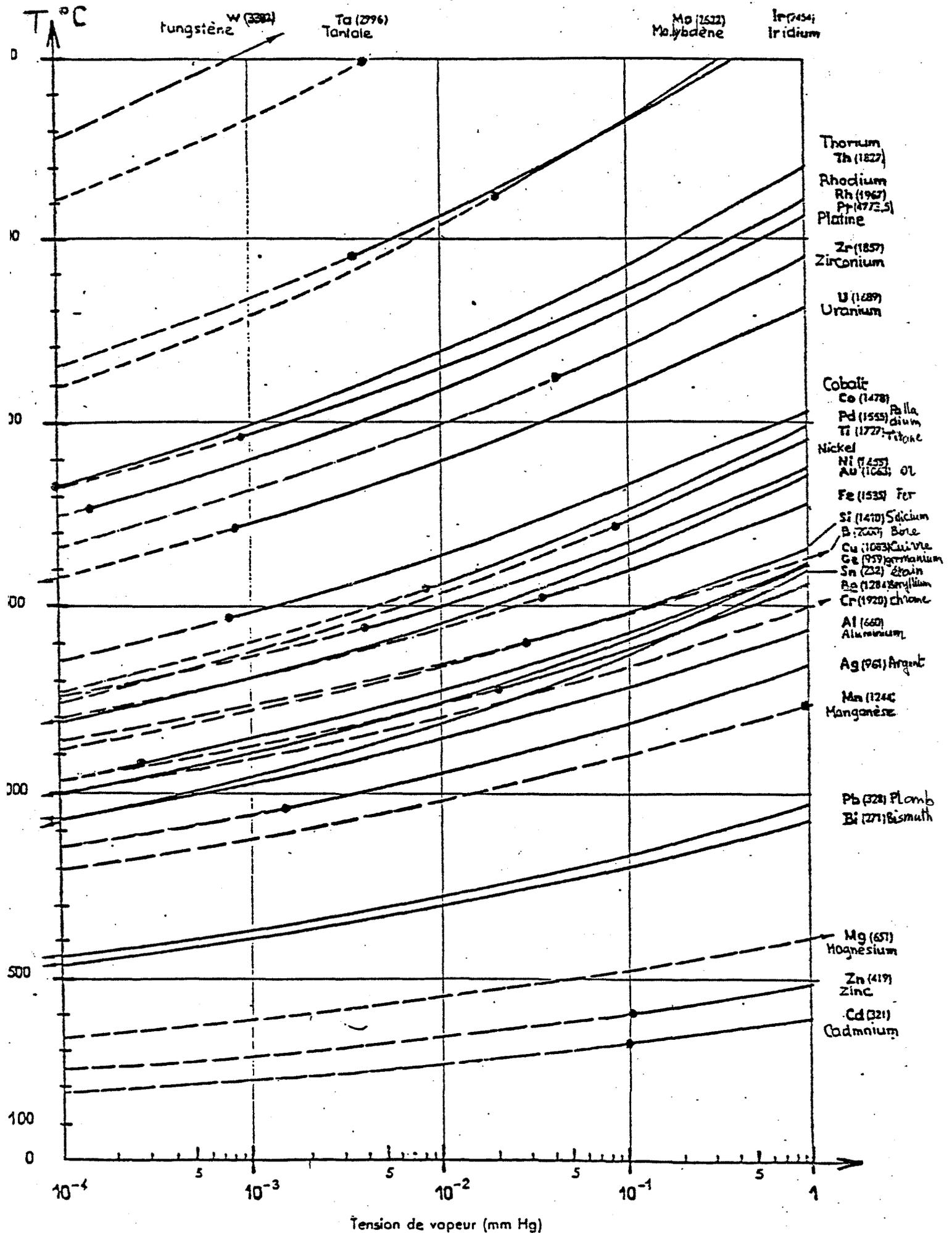
Tableau 1 - Composition chimique de l'alliage avant et après traitement thermique à 460°C (produit atomisé sous hélium)

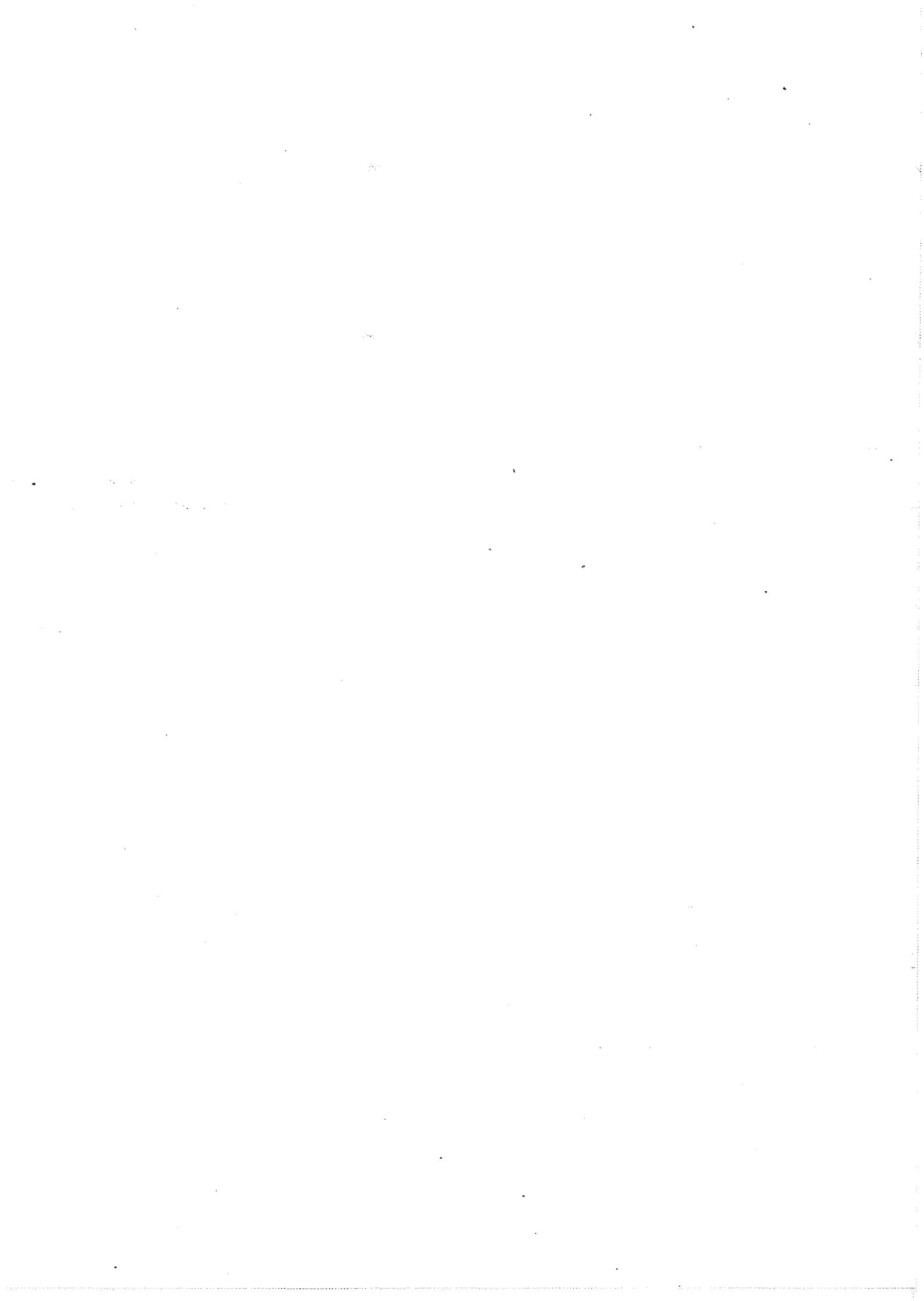
En conclusion, cette étude nous a permis de mieux caractériser les deux types de poudres. On retiendra une différence au niveau de la forme des grains, ainsi qu'une plus forte teneur en oxygène pour l'alliage atomisé sous air. Ce résultat permet d'envisager soit une plus importante couche d'oxyde sur l'alliage atomisé sous air, soit la présence d'oxydes de natures différentes sur les deux types d'échantillons.

PRESSIONS DE VAPEURS SATURANTES

--- Etat solide    — Etat liquide

• point de fusion





# **CHAPITRE 2**

## **DISPOSITIF EXPERIMENTAL**



## Chapitre II

### DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous avons vu que le troisième aspect concernant l'étude des états de surface était lié à la présence de gaz adsorbés. La pression partielle de chaque gaz et la température sont ici des facteurs d'équilibre et il importe de pouvoir faire des analyses dans des conditions thermodynamiques bien précises. Pour pouvoir réaliser de telles expériences à différentes températures il faut mettre en oeuvre des dispositifs expérimentaux appropriés.

Dans un premier temps nous avons pensé utiliser une méthode infra-rouge à cellules chauffantes.

*L'infra-rouge* permet en effet d'identifier des molécules gazeuses ou solides à partir de leur spectre de vibration. Généralement, nous pouvons considérer que le spectre des molécules adsorbées est proche de celui des espèces gazeuses correspondantes. Ainsi, par un traitement thermique et gazeux approprié in situ, il est possible de caractériser et de doser les espèces présentes à la surface d'un solide.

En fait, la mise en oeuvre d'une telle expérience est délicate au niveau de la réalisation des cellules chauffantes, ainsi qu'au niveau de la préparation des échantillons qui doivent être aussi peu absorbants que possible. Il nous a donc paru préférable d'utiliser et de mettre en oeuvre une méthode d'analyse thermique : *la thermodésorption*.

Cette méthode permet de caractériser les espèces adsorbées par leur énergie de liaison avec le solide. En chauffant le produit, nous apportons sous forme thermique l'énergie nécessaire à la rupture de cette liaison, ce qui entraîne la désorption des espèces adsorbées. Un même gaz peut très bien être fixé sur plusieurs sites d'adsorption différents. Ceci va se traduire par un départ de gaz à des températures différentes au cours de la thermodésorption.

Prenons le cas d'un gaz "a" fixé sur un site "s". La désorption de ce gaz peut se traduire par la relation :

$a - s \rightarrow a + s$  et par une vitesse de désorption de la forme

$$v = - \frac{d(a-s)}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (a-s)$$

R = constante des gaz parfaits = 8,31 J/mole x K

T = Température (en K)

E = Energie d'activation (Joule/mole)

$k_0$  = constante (en  $s^{-1}$ )

Le flux de désorption est maximal pour  $\frac{dv}{dT} = 0$ . Prenons  $(a-s) = X$

$$\frac{dv}{dT} = \frac{E}{RT^2} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (X) + k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(\frac{dX}{dT}\right)$$

si  $T = T_{max}$ ,  $\frac{dv}{dT} = 0$

d'où  $\frac{E}{RT_{m}^2} = -\frac{dX}{XdT}$  Dans le cas d'une montée linéaire en température on pourra écrire que  $T = T_0 + at$

et  $\frac{E}{RT_{m}^2} = -\frac{1}{X} \times \frac{dX}{dt} \times \frac{dt}{dT}$

$$\frac{E}{RT_{m}^2} = \frac{1}{X} \left(-\frac{dX}{dt}\right) \times \frac{1}{a}$$

finalement

$\frac{E}{RT_{m}^2} = \frac{k_0}{a} \exp\left(-\frac{E}{RT_{m}}\right)$
---

A chaque valeur de l'énergie de liaison E correspond ainsi une température de dégazage optimale.  $T_m$ , définie par la relation ci-dessus. Il est alors possible de caractériser chaque espèce adsorbée par la nature de sa liaison avec le solide. Pour pouvoir réaliser une telle caractérisation, il est pratiquement nécessaire d'analyser les gaz au cours de la montée en température. Il faut donc pour cela une méthode d'analyse permettant l'identification de ces gaz et leur dosage quantitatif.

Il existe plusieurs méthodes dont la chromatographie en phase vapeur ou la spectrométrie de masse qui répondent à ces critères.

La chromatographie en phase vapeur présente l'inconvénient d'être discontinue. La prise d'échantillon s'effectue par "piquage" d'échantillons de gaz au cours de la montée en température. Les spectres de thermodésorption sont alors peu précis, surtout en cas de cinétiques rapides. De plus l'identification des gaz n'est pas toujours évidente.

L'analyse par spectrométrie de masse permet par contre une analyse en continu des gaz. En principe, cette technique impose de travailler sous pression résiduelle faible. Mais certains dispositifs d'introduction des gaz à partir d'un capillaire permettent actuellement de travailler sous circulation de gaz ou en statique à la pression atmosphérique. On peut dès lors utiliser le spectromètre de masse de deux façons différentes :

- avec un réacteur maintenu sous vide dynamique,
- avec un réacteur maintenu à la pression atmosphérique.

Au cours de notre étude, nous avons donc choisi d'utiliser un spectromètre de masse selon les deux procédés préalablement cités. Le paragraphe suivant présente la description du spectromètre de masse quadripolaire qui nous a servi pour nos expériences de thermodésorption.

## I - LE SPECTROMETRE DE MASSE

### 1) Principe de fonctionnement

L'intérêt d'un spectromètre de masse est de pouvoir séparer des ions de masses différentes. Plusieurs dispositifs de séparation ont été proposés. En 1953, Paul et ses Collaborateurs ont mis au point un système de séparation par quadripôle que nous allons décrire brièvement (28-29).

Un spectromètre quadripolaire dispose naturellement d'une *source ionique* dans laquelle les molécules ou les ions à analyser peuvent se diviser en composants plus simples ou s'ioniser sous l'action d'un bombardement électronique. Les électrons primaires, à l'origine de ce bombardement, sont émis par un filament en rhénium qui joue le rôle de cathode chaude. Ces électrons sont propulsés dans la chambre de formation où ils vont ioniser les gaz à analyser. Les ions formés seront ensuite focalisés suivant l'axe optique du spectromètre représenté

par l'axe 6 sur le schéma du montage de la source ionique (figure II 1). Pour un gaz complexe on pourra obtenir plusieurs ions différents. Dans le cas de CO, par exemple, on pourra obtenir la formation des ions  $CO^+$ ,  $C^+$ ,  $O^+$ .

Les ions focalisés passent ensuite, par l'intermédiaire d'un diaphragme, dans le filtre de séparation constitué par un système de bâtonnets.

Ce système de bâtonnets compose le filtre quadripolaire. Il s'agit de 4 électrodes cylindriques équidistantes deux à deux et disposées parallèlement (figure II 2a). Afin de créer un champ électrique quadripolaire en leur centre, on les relie électriquement entre elles par paires qui se font face (figure II 2b). Sur ces deux paires on applique une tension alternative  $V \cos \omega t$  superposée à une tension continue  $U$ , tout en maintenant le rapport des tensions  $\lambda$  constant ( $\lambda = \frac{U}{V}$ ). Si l'on projette des ions dans le champ électrique quadripolaire, ils exécutent des mouvements oscillatoires, fonction de leur masse, perpendiculairement à l'axe du champ. Seuls les ions dont la masse et la charge élémentaire remplissent les conditions de filtrage traversent le champ quadripolaire et atteignent le collecteur d'ions. Les ions satisfaisant à ces conditions vérifient l'équation (30) :

$$\frac{m}{e} = \lambda \frac{V}{\omega^2}$$

$m$  : nombre de masse

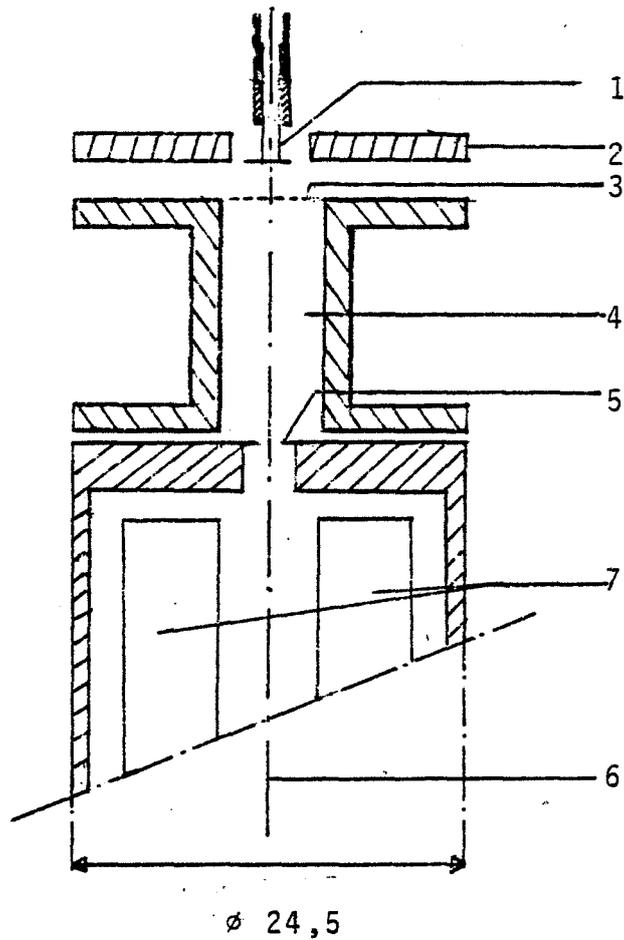
$e$  : charge élémentaire

$\omega$  : fréquence de travail

En faisant varier  $\lambda$  par un dispositif approprié, on autorise des ions d'un rapport  $\frac{m}{e}$  différent à traverser le champ quadripolaire. Tous les autres ions sont filtrés.

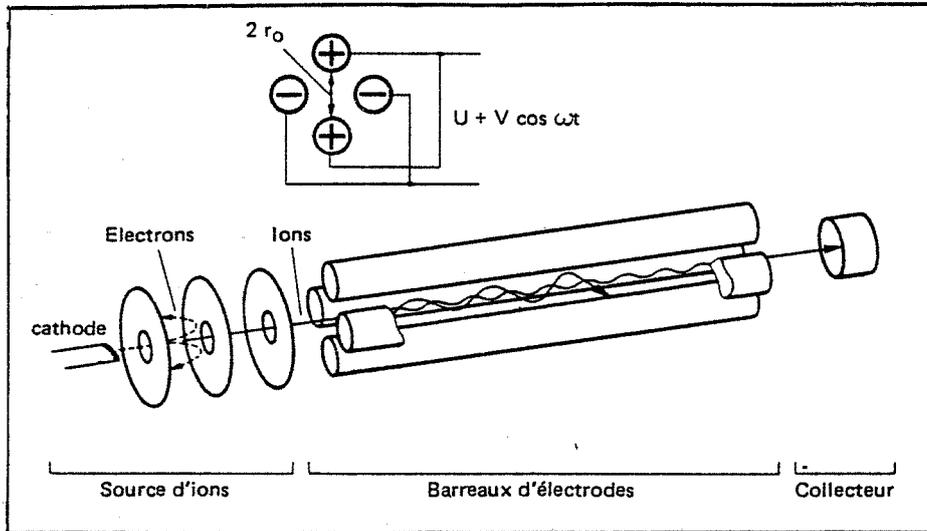
En conclusion ce dispositif permet de séparer les ions selon leur rapport masse/charge.

Au niveau du *collecteur*, le courant est mesuré à l'aide d'un électromètre. De façon générale, ces courants doivent être amplifiés et notre appareillage est équipé d'un multiplicateur d'électrons secondaires. Les ions à détecter, initialement accélérés dans le quadripôle, frappent une dynode de conversion au cuivre-béryllium avec une énergie de quelques kiloélectronvolts. Cette dynode réémet alors une certaine quantité d'électrons qui seront à leur tour multipliés sur

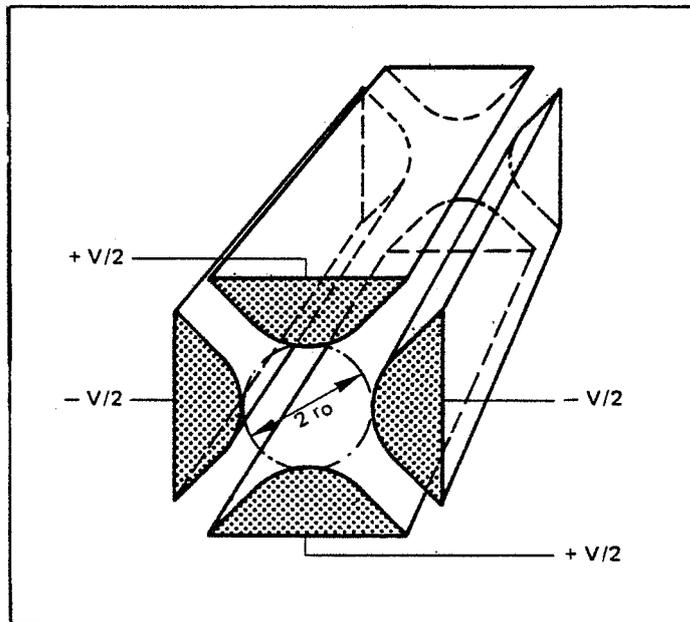


- 1 Cathode
- 2 Electrode de Wehnelt
- 3 Grille
- 4 Chambre d'ionisation
- 5 Diaphragme d'entrée
- 6 Axe du champ
- 7 Système de bâtonnets

II - FIGURE 1 -  
Schéma du montage de la source ionique



II - FIGURE 2a - Disposition d'un analyseur quadripolaire



II - FIGURE 2b - Principe du spectromètre de masse quadripolaire : potentiels produisant le champ.

les 16 autres dynodes, jusqu'à l'obtention d'un courant assez important pour permettre l'utilisation d'amplificateurs de mesures très rapides. Ce signal électrique, une fois transformé en tension sera délivré par le spectromètre de masse dans la gamme de sensibilité sélectionnée sur l'appareillage. L'obtention du signal est pratiquement immédiate et son intensité est directement proportionnelle au nombre d'atomes ou de molécules présentes dans la chambre d'ionisation.

Il est donc théoriquement possible d'analyser quantitativement et en temps réel un gaz donné. C'est là un aspect important au niveau de l'exploitation des expériences de thermodésorption.

Nombre de masse	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	3	2,4				
2	100					
12			6,3	9,7		
14			0,8			14
16		1,8	2,8	16	18	
17		26				
18		100				
22				2,1		
28			100	13		100
29			1,2			0,7
32					100	
34					0,4	
44				100		
45				1,2		

Tableau 1 - Courants ioniques relatifs d'ions de fractions d'éléments (Energie d'ionisation 90 eV).

En fait, il y a lieu de tenir compte de deux facteurs importants :

- 1) Tous les gaz n'ont pas la même aptitude à s'ioniser et il sera nécessaire de réaliser un étalonnage pour chaque gaz à étudier.
- 2) Un très grand nombre de gaz à l'exemple de CO sont susceptibles de générer plusieurs types d'ions de rapport m/e différent et chacun d'eux donne lieu à un signal spectrométrique.

De nombreux gaz ont été étudiés sous cet aspect et il existe actuellement un catalogue fournissant la liste des ions relatifs à chaque gaz ainsi que l'intensité relative du signal émis par chacun d'eux (31). Le tableau 1 donne les courants ioniques relatifs aux ions fractions obtenus pour certains gaz (36). Comme nous pouvons le constater sur ce tableau, nous pourrions différencier deux gaz, CO et N<sub>2</sub>, de masse molaire identique au moyen de leurs pics secondaires : essentiellement le pic 14 pour N<sub>2</sub> (ion N<sup>+</sup>) et les pics 12 et 16 pour CO (C<sup>+</sup> et O<sup>+</sup>).

## 2) Utilisation pratique du spectromètre de masse

Le spectromètre de masse utilisé est le QMG 111A BALZERS. Il permet de suivre des signaux relatifs à un domaine de masse déterminé par sa valeur initiale X<sub>0</sub> et sa largeur l. Un dispositif assure un balayage répétitif dans le temps de la masse x<sub>0</sub> à la masse x<sub>0</sub> + (l-1). Il est possible de choisir le temps de mesure relatif à une masse ainsi que la sensibilité de mesure du signal.

En fait un tel dispositif présente un certain nombre d'inconvénients si on utilise un mode d'enregistrement classique par stylo inscripteur sur papier enregistreur.

En effet, lorsque la largeur du domaine de balayage est importante l > 15 le temps de la mesure pour un balayage n'est plus négligeable et l'on obtient alors une information très discontinue sur chaque masse. C'est là un aspect particulièrement préjudiciable lorsque nous désirons enregistrer un phénomène dont la cinétique est rapide.

Par ailleurs, pour pouvoir enregistrer le signal relatif à chaque gaz dans de bonnes conditions, il est indispensable de pouvoir choisir une gamme de sensibilité de mesure pour chaque gaz. Or, sur le QMG 111A ce choix est unique pour tout le domaine de balayage. Ainsi, pour analyser plusieurs gaz de masses

voisines et dont les intensités de pics sont très différentes, comme c'est le cas dans nos expériences de thermodésorption avec l'alliage d'aluminium, la précision sur les pics de faible intensité sera mauvaise. De plus, lorsque nous désirons analyser simultanément plusieurs gaz, le repérage des signaux relatifs à chaque gaz devient vite très difficile lors du dépouillement, surtout lorsque de nombreux pics secondaires se manifestent.

Pour optimiser le temps de mesure des signaux et la sensibilité de mesure, nous avons été amenés à faire l'acquisition d'un bloc de programmation commercialisé par la société BALZERS sous la référence QDP 101.

## II - INFORMATISATION DU SPECTROMETRE

### 1) Principe de fonctionnement du QDP 101

Le QDP 101 BALZERS (Quadripole Data Processor) est un bloc de commande servant à piloter le spectromètre, en association avec le QMG 111. De façon générale, le dispositif travaille selon le même principe que le QMG 111, à savoir, par balayage sur un domaine de masses. En fait, huit domaines peuvent être pré-sélectionnés sur huit canaux différents. Chaque canal est caractérisé par la masse initiale, la largeur de balayage, la vitesse de balayage, la sensibilité de mesure et le mode de balayage.

En ce qui concerne le mode de balayage, il existe une option permettant de se caler sur la seule masse initiale  $X_0$  : c'est le mode "point".

Ce dispositif présente donc l'avantage de pouvoir suivre plusieurs gaz en mode "point" ou plusieurs domaines de masses, mode "scan", avec des sensibilités de mesure et des vitesses de balayage différentes. C'est là une amélioration considérable lorsqu'on veut analyser des mélanges de gaz relativement complexes.

De plus, le QDP 101 possède une option d'ajustement des masses. Elle permet de définir de façon précise la valeur de la masse  $X_0$  correspondant au gaz à analyser en mode "point". Il faut sélectionner en première masse  $x_1$  une approximation de la masse choisie et l'appareil repère automatiquement la valeur  $x_1$  de la masse qui correspond au signal maximum délivré entre  $x_1 \pm 0,5$  unité de masse atomique, ceci après enclenchement d'une touche "adjust". Il peut y avoir de petites fluctuations de cette position optimale suivant le jour de la manipulation.

## 2) Utilisation pratique

Pour l'acquisition des données, plusieurs possibilités sont offertes :

- 1) Il est possible d'enregistrer directement le signal fourni par les huit canaux, mais cela impose l'utilisation d'un enregistreur à huit voies et de nombreux problèmes de dépouillement.
- 2) Grâce à une interface QDP 101 - Calculateur il est également possible de mémoriser les données sur disquettes.

C'est cette deuxième possibilité que nous avons adoptée en utilisant un micro-ordinateur HP 86. Dans ces conditions une seule masse par canal est suivie.

## 3) Le microordinateur HP 86

### 3.A Aspect fonctionnel de son utilisation

Le micro-ordinateur HP86 associé au spectromètre de masse permet de réaliser trois types de fonctions :

- l'acquisition des données opératoires (mesures et cdns opératoires),
- le dialogue HP86 → QDP 101 et vice-versa,
- le stockage, et la restitution des données sous forme de courbes sur un traceur de courbes ou sous forme de tableaux sur une imprimante.

Nous allons envisager chacune d'elles.

#### 3.A.1 Acquisition des données

Les résultats expérimentaux se présentent sous la forme de courbes de thermodésorption, décrivant le flux de désorption des espèces gazeuses en fonction de la température. Chaque courbe est constituée par un ensemble de points dont le nombre  $n$  est fixé d'après les conditions opératoires - les remarques présidant au choix de  $n$  seront discutées dans un paragraphe suivant. A chaque point correspond un couple de valeurs (Intensité du signal, Température). Celles-ci seront stockées dans le fichier "intensités" ou dans un fichier "températures".

Mais dans un premier temps, nous allons voir quels sont les problèmes qui sont soulevés par l'acquisition de ces valeurs.

### 1.1 Enregistrement de la température

Nous avons le choix en ce qui concerne l'enregistrement des températures entre deux solutions :

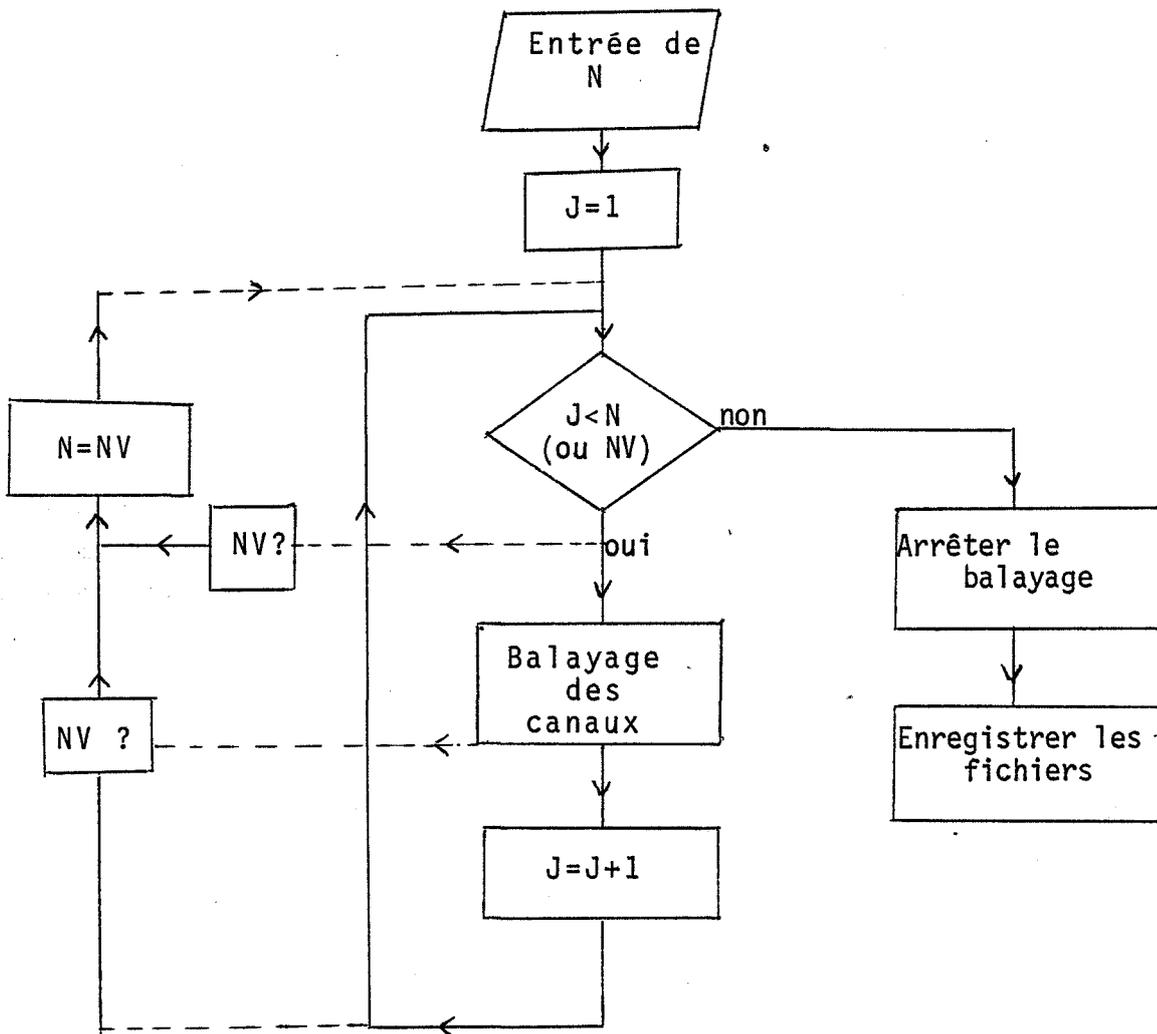
- soit procéder à un enregistrement après chaque mesure d'intensité reçue par le spectromètre de masse. Cette méthode présente l'avantage d'une meilleure relation intensité - température mais elle occasionne une perte de temps importante lors de la prise de la mesure, ce qui est défavorable en cas de cinétique rapide.
- soit grouper les signaux par cycles de balayage du premier au dernier canal et ne relever la température qu'à la fin du cycle.

Cette deuxième solution a été retenue car elle permet de simplifier l'exploitation ultérieure du fichier température. De plus, l'erreur entraînée sur les températures reste très faible à condition de minimiser le temps de balayage d'un cycle en fonction de la cinétique de la réaction. Afin de minimiser le nombre total de mesures, il est possible d'introduire des périodes d'attente de durée  $\tau$  entre chaque cycle de balayage. Cette durée  $\tau$  est choisie en fonction du type d'expériences à réaliser. Elle fait partie des données à fournir en début de programme. Cette procédure est réalisable sur le calculateur HP86 car il possède une horloge interne. Dans ces conditions la température enregistrée correspond à la température indiquée sur le multimètre au moment de l'enregistrement du signal sur le dernier canal du cycle programmé.

### 1.2 Enregistrement du signal spectrométrique

Il est bien sûr nécessaire d'introduire les conditions de balayage dans lesquelles seront enregistrés les signaux relatifs aux différents canaux. Il faut pour cela introduire la valeur des différentes masses choisies, la valeur des temps de mesure sur chaque masse, le temps d'attente entre chaque cycle de mesures ainsi que le nombre de points de mesure  $n$  que l'on souhaite enregistrer sur chaque canal.

En ce qui concerne le choix de  $n$ , il peut être évalué en tenant compte d'un certain nombre d'observations relatives à l'expérience : l'allure de la courbe (présence d'un ou de plusieurs pics, cinétique lente ou rapide), la durée de l'expérience, et la vitesse de montée en température.



II - FIGURE 33 -  
Schéma de régulation de n.

Afin d'éviter l'enregistrement d'un spectre incomplet, il est possible de surdimensionner  $n$  au lancement du programme et d'intervenir en cours d'expérience pour réduire sa valeur par l'intermédiaire d'une clé de contrôle.

Cette clé a pour but de suspendre le programme en cours dans l'attente d'une nouvelle valeur de  $n$  ( $n_v$ ) choisie par l'opérateur (cf. figure 3 le schéma de régulation de  $n$ ). Il est à noter qu'une telle procédure n'est pas réalisable en ce qui concerne les changements de gains et de sensibilités de mesure en cours d'enregistrement. Nous verrons dans un paragraphe suivant comment nous avons résolu ce problème.

### 1.3 Enregistrement des conditions opératoires

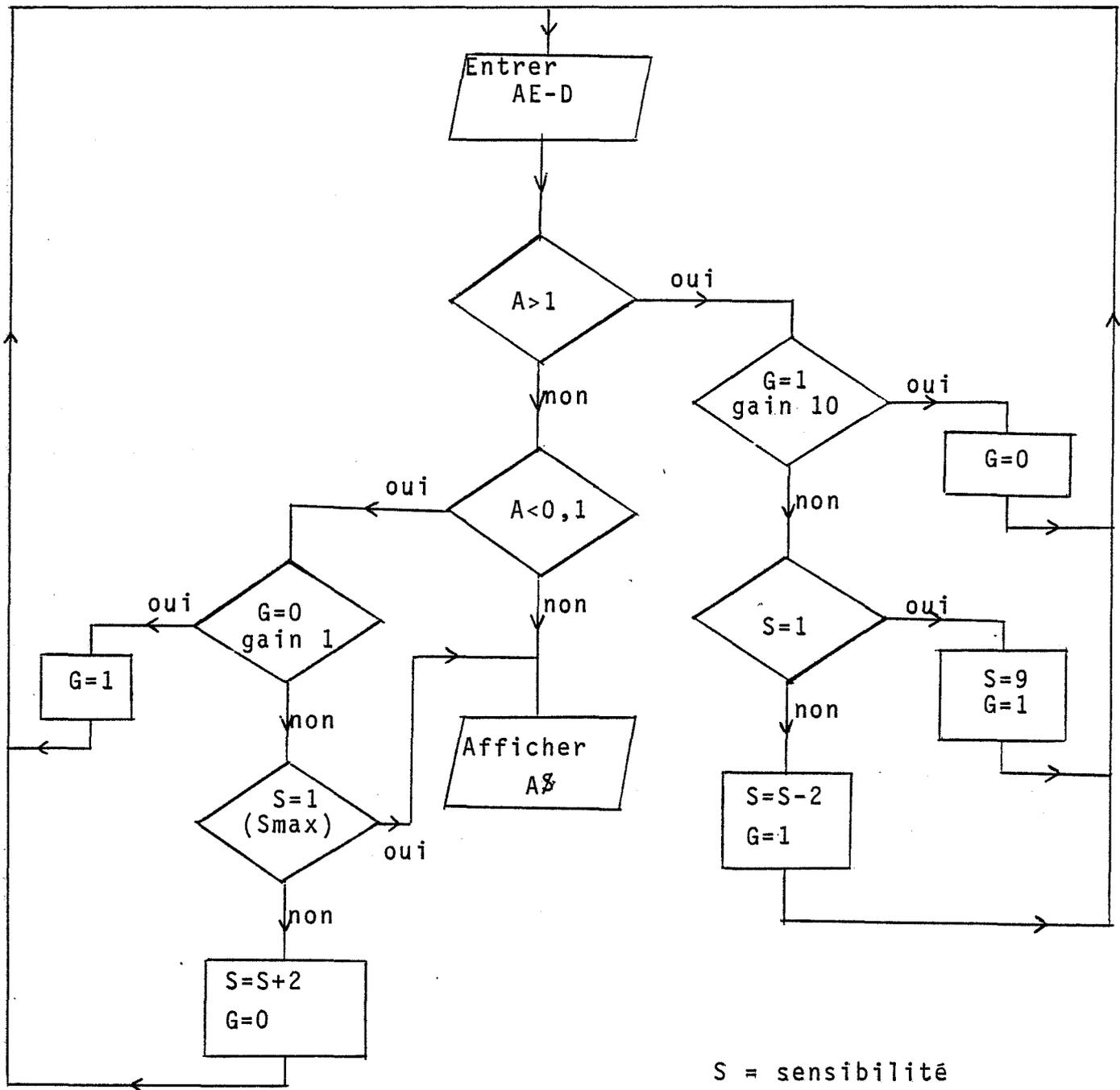
Afin de pouvoir identifier les fichiers "température" et "signal" par rapport à une expérience donnée, il a paru intéressant d'enregistrer simultanément aux deux fichiers précédents les conditions dans lesquelles l'expérience s'est déroulée : la date de l'expérience, la nature de l'échantillon, le type d'expérience, le nom des fichiers créés et les paramètres d'utilisation du spectromètre de masse.

### 3.A.2 Dialogue ordinateur - QDP 101

Il est possible de commander le clavier du QDP 101 directement depuis le HP86. Nous avons choisi d'utiliser cette option pour présélectionner les canaux et contrôler le balayage de ceux-ci. Pour cela il est nécessaire d'envoyer une série de codes au QDP 101 pour permettre le dialogue ordinateur - QDP 101 (cf. annexe I pour la valeur de ces codes).

Nous avons profité de cette possibilité pour piloter automatiquement les changements de gamme de mesure en cours d'expérience. La réception des signaux d'intensités se fait ligne par ligne au niveau du HP86. A la réception d'une ligne, des tests sur la valeur de l'intensité délivrée peuvent conditionner le déroulement ultérieur du programme.

La gamme de mesure du signal s'exprime au moyen de deux nombres : le gain  $G$  et la sensibilité  $S$ . Les valeurs possibles pour la sensibilité sont  $10^{-5}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-9}$  et  $10^{-11}$  (mV) avec pour codes de programmation respectifs 5, 7, 9 et 1. Le gain module le signal en l'amplifiant 10 fois (gain 1) ou en



S = sensibilité  
 G = gain  
 $AE-D = A \times 10^{-D}$  = Intensité du signal

II - FIGURE 4 -  
 Schéma de régulation des gammes de mesure.

le laissant tel quel (gain 0). Pour avoir une gamme de mesure de  $10^{-8}$  mV on prendra par exemple  $S = 7$  et  $G = 1$ .

De façon générale, il est souhaitable de pouvoir ajuster automatiquement les gammes de mesure à leurs valeurs optimales en fonction de l'intensité du signal relevé sur chaque canal. Pour cela, il est nécessaire de programmer des ordres de changement de valeur pour la sensibilité ou/et pour le gain. Pratiquement toutes les gammes de mesure sont prises égales à  $10^{-12}$  au lancement du programme, c'est-à-dire sur la sensibilité la plus grande. C'est sur cette base que nous avons élaboré un programme d'automatisation pour l'adaptation des valeurs de  $S$  et de  $G$  aux conditions expérimentales. Le schéma de principe d'un tel programme est présenté sur la figure 4.

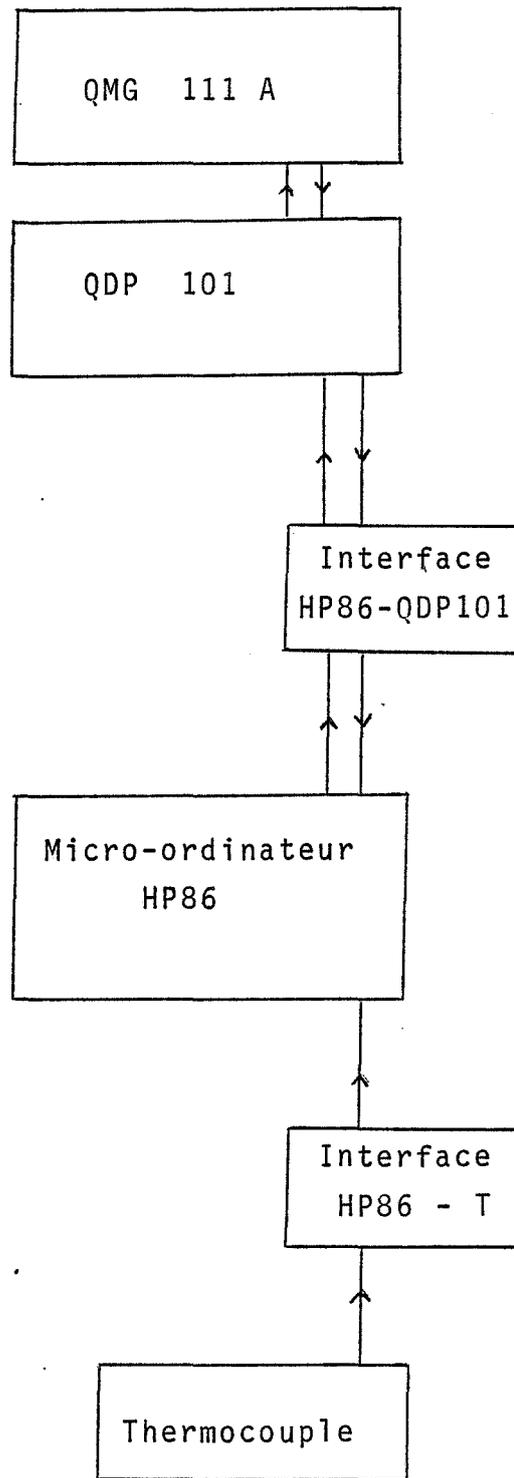
La méthode utilisée est basée sur le fait que la valeur des intensités fournies par l'appareil se présente toujours sous la forme du produit d'un nombre  $A$  inférieur à 1 et d'un facteur  $10^{-D}$  (noté  $E-D$  en machine).  $D$  représente la somme des valeurs codées des gains et de la sensibilité, à l'exception du cas où  $S$  vaut 1 pour lequel le code et la valeur de la sensibilité sont différentes. Les valeurs des gains et sensibilités sont donc ajustées automatiquement en cours de déroulement de programme à une valeur optimale sur chaque canal.

Nous avons vu jusqu'à présent dans quelles conditions l'acquisition des données de mesure et la régulation des gammes de mesure étaient programmées. Pour pouvoir exploiter ces données, il est nécessaire de les stocker dans des fichiers qui seront ultérieurement traités à l'aide d'un nouveau programme.

### 3.A.3 Stockage et exploitation des données

#### 3.1 Le stockage

Les fichiers sont dimensionnés en fonction du nombre de canaux suivis et du nombre de points à enregistrer sur chaque canal. Pour pouvoir retrouver les valeurs correspondant à chaque canal un double indilage a été mis en place.



II - FIGURE 5  
Tableau synoptique de l'installation.

### 3.2 L'exploitation des données

Un autre programme permet l'exploitation des fichiers obtenus par le précédent. Le tracé des courbes de thermodesorption est conditionné par la connaissance du nombre de points à relire (valeur de n) et du nom des différents fichiers à exploiter. Ces informations sont alors fournies par le fichier "conditions de manipulation" précédemment décrit. Son exploitation constitue l'objectif d'un premier "sous-programme", le traçage des courbes constituant l'objectif du deuxième. Ces deux sous-programmes peuvent être exploités séparément.

Le sous-programme de tracé de courbes permet d'exploiter toutes les données correspondant à une masse (un canal) séparément des autres. Ainsi les courbes de thermodesorptions (intensités = f(température)) correspondant à chaque gaz peuvent-elles être superposées l'une sur l'autre ou tracées séparément.

Lors du tracé il est possible de choisir divers paramètres comme :

- l'ordonnée maximale et l'abscisse maximale. Il est à noter qu'un algorithme de recherche de maximum est intégré au programme d'acquisition des données et qu'il permet de simplifier ce choix.
- l'ordonnée et l'abscisse à l'origine.
- le type de tracé (pointillés, traits continus... ).
- le nombre de points souhaités. Ce nombre pouvant être différent de celui lu sur le fichier.

Ces options permettent un changement d'échelles pour le tracé des courbes. En général les spectres sont d'abord tracés sur l'écran du HP86, puis sur plotter en plusieurs exemplaires, si nécessaire.

En ce qui concerne le fichier des "conditions de manipulations" un exemple en est donné à l'annexe II.

### 3.B Aspect instrumental de l'informatisation

Pour permettre le fonctionnement automatique du QDP 101, l'acquisition et l'exploitation des données, il est nécessaire de compléter cette installation par une interface HP86 - QDP 101, une interface multimètre - HP86 et

une ROM, ou mémoire auxiliaire, pour pouvoir utiliser le traceur de courbes. Le schéma synoptique de l'installation d'acquisition des données est présenté figure 5. Certains appareils sont visibles figure 6.

### III - INSTALLATION DE THERMODESORPTION

L'appareillage de thermodesorption sous pression réduite que nous avons utilisé est représenté sur la figure 7.

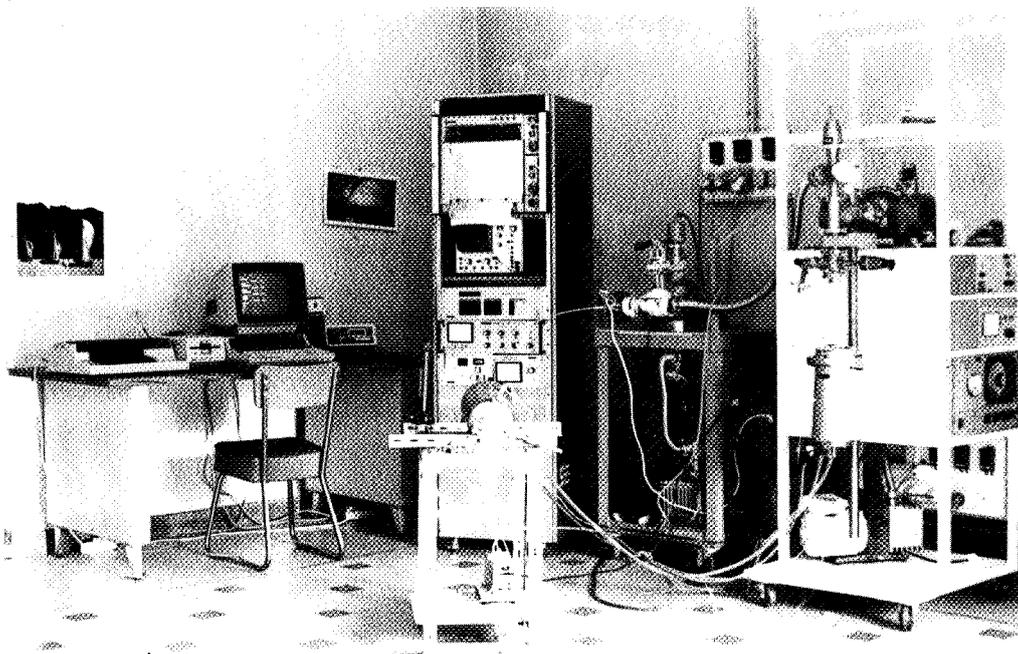
Il se compose de deux blocs de pompage, l'un assure la mise sous vide du spectromètre de masse tandis que l'autre permet la mise sous vide du réacteur. Ces deux blocs sont constitués par un ensemble comprenant une pompe primaire et une pompe secondaire turbomoléculaire. Cette dernière permet un pompage mécanique non générateur de vapeurs d'huiles.

Le réacteur, constitué par un tube en quartz de 30 mm de diamètre sur 40 cm de long, plonge dans un four vertical asservi par un programmeur - régulateur de température SETARAM (PRT 3000). Ce dispositif peut travailler jusqu'à 900°C, et les valeurs de la vitesse de montée en température du réacteur peuvent être comprises entre 2 et 20°C/minute.

Grâce à l'utilisation d'un système d'admission spécial des gaz qui assure une perte de charge suffisante entre le réacteur et l'enceinte de thermodesorption; il est aussi possible de travailler à la pression atmosphérique.

En effet, le spectromètre de masse ne doit pas fonctionner à des pressions supérieures à 13,3 mPa. Ainsi, il ne doit pas être connecté à une enceinte dont la pression est supérieure à cette valeur. Cette condition est évidemment respectée si l'on veut réaliser des expériences sous pression réduite. Dans le cas contraire, l'admission des gaz dans le spectromètre peut s'effectuer en continu par l'intermédiaire d'un système d'admission commercialisé par la société BALZERS sous la référence GES010.

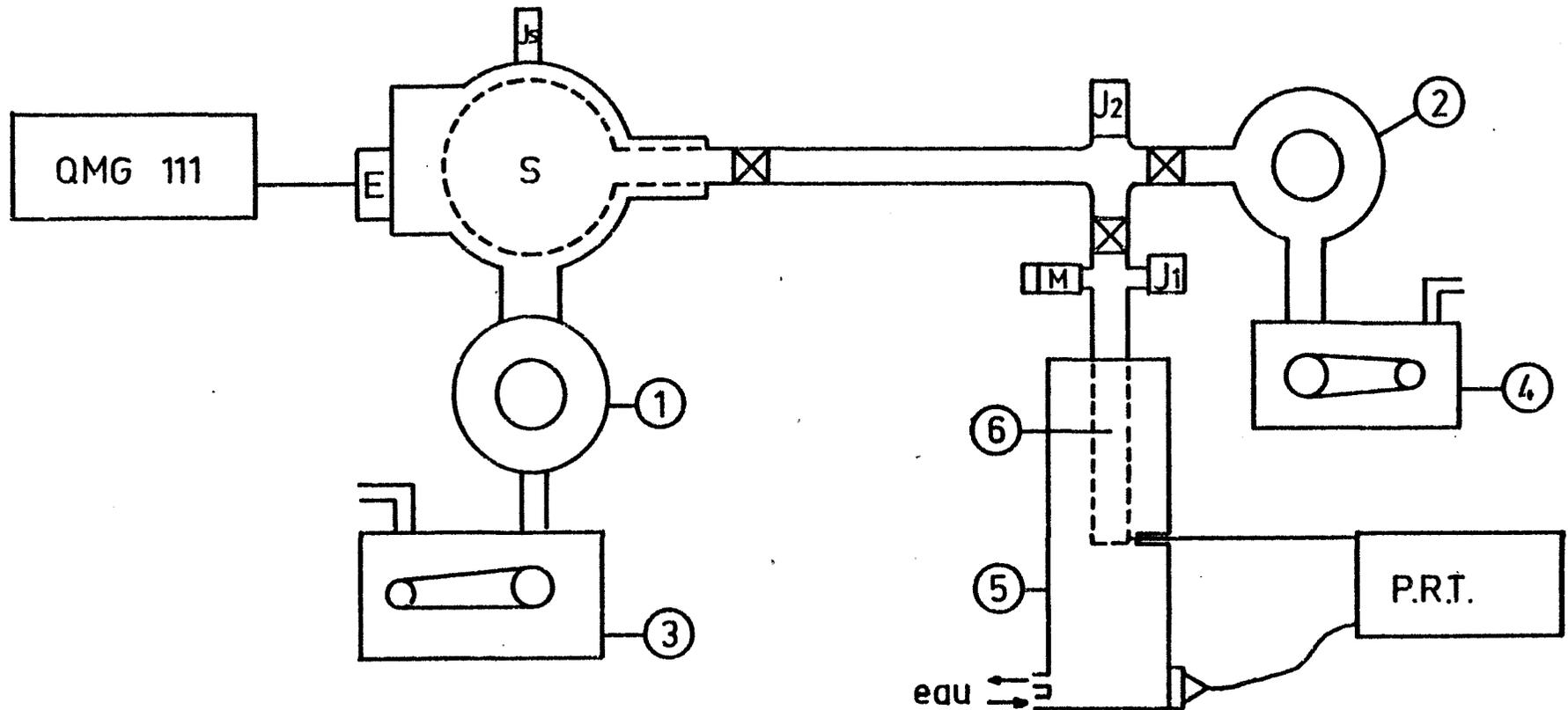
Ce système se présente sous la forme d'une vanne raccordée à une pompe primaire d'une part, au spectromètre de masse et à un capillaire, d'autre part. Ce capillaire en acier inoxydable de longueur un mètre, a ses diamètres intérieurs et extérieurs qui valent respectivement 0,15 mm et 2mm. Sa conductance



II - FIGURE 6 : Appareillage de thermodésorption.



II - FIGURE 7 - Schéma général de thermodésorption sous-vide.

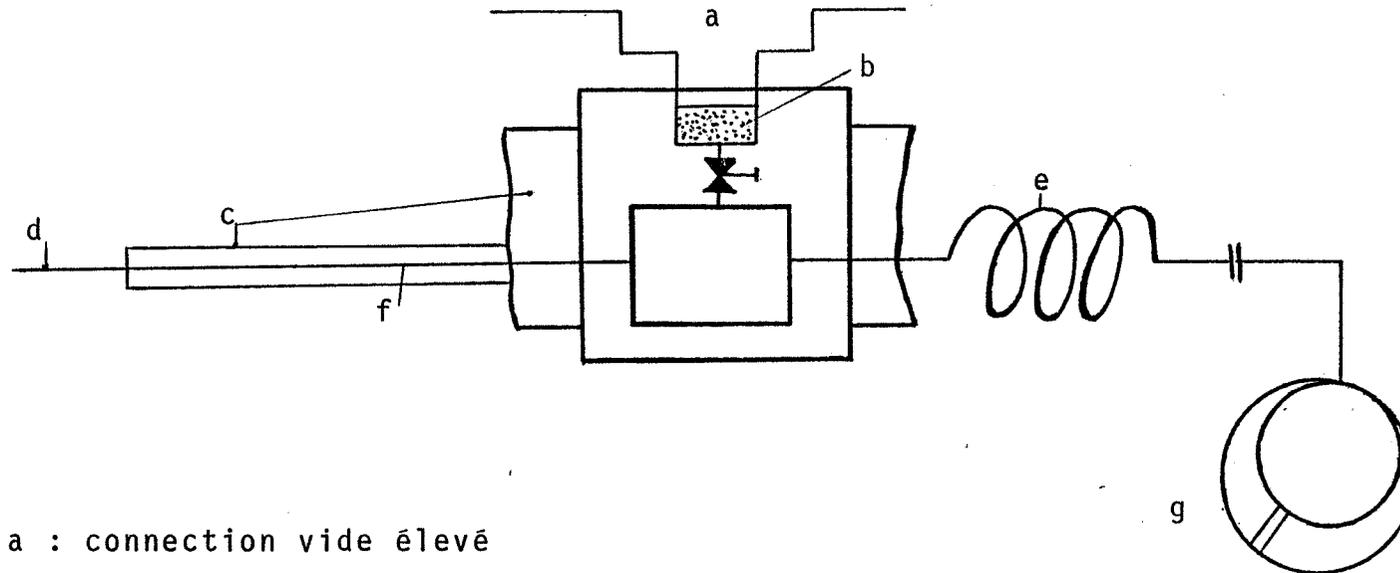


S : enceinte du spectromètre de masse (ultra-vide)  
 E : électromètre de QMG 111  
 M : microfuite pour introduction de  $D_2O$   
 $J_1$  et  $J_2$  : jauges primaires et secondaires associées au réacteur  
 $J_s$  : jauge secondaire du spectromètre.

1 et 2 pompes turbomoléculaires  
 3 et 4 pompes primaires à palettes  
 5 four  
 6 tube réacteur

II - FIGURE 8

Système d'admission à gaz GES010



a : connection vide élevé  
b : corps poreux  
c : chemise de chauffage  
d : système d'admission de gaz

e : résistance laminaire au flux  
f : tube capillaire  
g : pompe à vide primaire

est de  $4 \text{ Pa} \times 1 \times \text{s}^{-1}$  et son débit de pompage à  $20^\circ\text{C}$  à l'intérieur du réacteur est de  $0,8 \text{ m}^3$  par minute. La vanne et le capillaire peuvent être chauffés à  $200^\circ\text{C}$  (de même le corps de vanne) pour éviter ainsi la plus grande partie des effets de condensation de vapeur d'eau dans le système d'introduction des gaz.

Les gaz sont pompés par aspiration laminaire à travers le capillaire et ils arrivent dans le corps de vanne. Là, la pression est de  $133 \text{ Pa}$ , et la majeure partie des gaz est évacuée par la pompe primaire associée au système. Cependant, une petite partie des gaz passe, par l'intermédiaire d'un corps poreux (figure II 8) qui joue le rôle de fuite artificielle, dans le spectromètre de masse où elle sera analysée puis évacuée par le système de pompage.

Le système est conçu pour rendre l'admission des gaz indépendante de leur masse et pour permettre une analyse aussi bien qualitative que quantitative par le spectromètre de masse.

D'un point de vue pratique nous avons rencontré certaines difficultés pour assurer l'étanchéité du système d'admission au niveau du raccordement capillaire-corps de vanne. Nous avons résolu le problème par l'emploi d'une colle résistante en température, étanche et préalablement dégazée (Structuralit 3446B), et par la mise en place d'un dispositif mécanique qui bloque les mouvements du capillaire à ce niveau.

A quantité égale de gaz désorbés, la réponse du spectromètre de masse sera beaucoup plus faible dans le cas d'une procédure expérimentale sous pression atmosphérique. Cela tient au fait que les gaz désorbés sont extrêmement dilués dans le gaz porteur. Pour y remédier partiellement, nous avons volontairement augmenté la masse des prises d'échantillons.

#### IV - ECHANTILLONS ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

##### 1) Les échantillons

Les résultats présentés concernent tous des essais effectués avec l'alliage d'aluminium X7091 atomisé sous air ou sous hélium. Le poids de ces échantillons est de  $700 \text{ mg}$  pour les expériences de thermodésorption sous vide et de  $2100 \text{ mg}$  pour les expériences réalisées sous pression atmosphérique.

La plupart du temps, les produits sont utilisés sous forme de poudre. Certaines expériences ont cependant été réalisées sur des poudres comprimées à froid sous une pression de 3 tonnes par  $\text{cm}^2$ . Les échantillons se présentent alors sous la forme de pastilles de 1 mm d'épaisseur pour un diamètre de 1 cm.

Les poudres utilisées tout d'abord à l'état brut, ont par la suite subi un prétraitement uniforme afin de standardiser les échantillons. Ce prétraitement consiste en un stockage hermétique de la poudre, sous forme d'échantillons prépesés, pendant au moins 48 heures dans une enceinte contenant du silicagène actif. Ceci afin de réduire les irrégularités du spectre de la vapeur d'eau.

## 2) Les procédures expérimentales

### 2.1 Le prédégazage

Le spectromètre ne peut pas fonctionner à une pression supérieure à 13,3 mPa . Pour aboutir à cette condition il faut réaliser un prédégazage de l'échantillon et de son réacteur, avant de brancher ce dernier sur le spectromètre de masse. Nous avons choisi de prendre la durée de prédégazage égale à une heure. La pression totale (en dynamique) au-dessus du réacteur atteint au bout de cette période la valeur de 1,33 mPa . Ceci autorise la fermeture de la vanne reliant le réacteur à son propre système de mise sous vide et l'ouverture de celle située entre le réacteur et le spectromètre de masse. Le système de pompage de celui-ci prend alors le relais du précédent et assure une pression de travail à l'intérieur du spectromètre inférieure à 13,3 mPa. Un temps de prédégazage plus long ne permet pas d'améliorer la qualité des spectres. Le prédégazage s'effectue à température ambiante.

### 2.2 Nettoyage du tube laboratoire

Dans un paragraphe précédent nous avons eu l'occasion de décrire la sublimation partielle de nos échantillons vers 400°C. Elle s'accompagne d'un dépôt métallique sur le point froid du tube laboratoire et elle pose un problème de pollution de notre réacteur. Pour éviter toute contestation à ce sujet, il nous a paru souhaitable d'utiliser à chaque expérience un réacteur exempt de toute trace d'impuretés. Pour cela, nous avons dû mettre au point une procédure de nettoyage de notre tube de quartz. Ce tube a été nettoyé au mélange sulfochromique entre chaque expérience et porté à 900°C sous pression

résiduelle. Le mélange sulfochromique est obtenu à partir de dichromate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$  et d'eau, que l'on dissout progressivement dans de l'acide sulfurique concentré  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 2.3 La programmation en température

Initialement fixée à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  pour permettre une approche rapide des phénomènes de désorption, nous avons ultérieurement réduit cette vitesse à  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  ce qui permet d'obtenir des spectres de thermodésorption plus détaillés.

### 2.4. Intensité du courant d'émission

Les essais ont été réalisés avec une intensité du courant d'émission de la cathode égale à 0,6 milliampères.



# **CHAPITRE 3**

## **RESULTATS EXPERIMENTAUX**



## Chapitre III

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

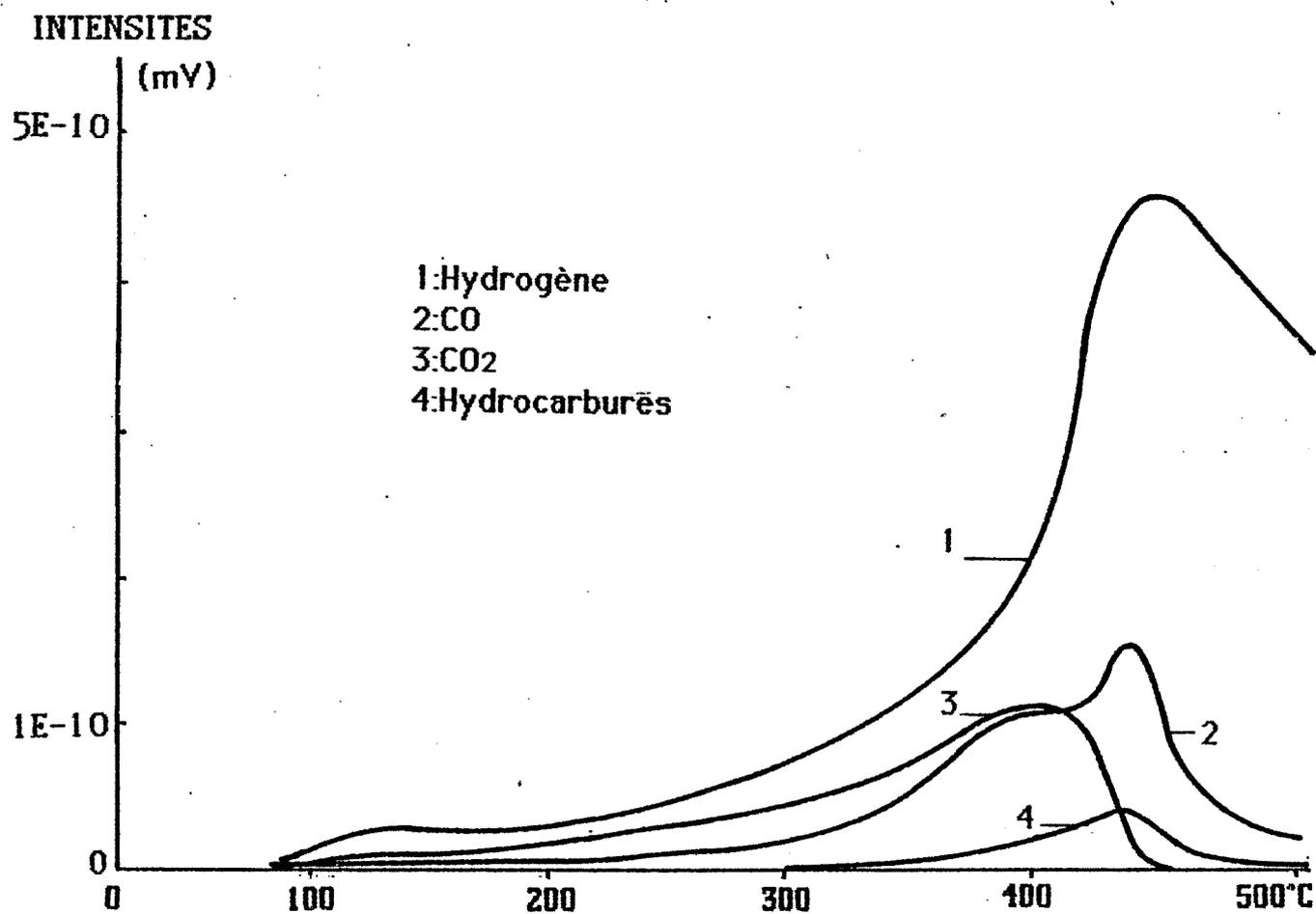
#### I - ETUDES PRELIMINAIRES

Afin d'identifier la nature des gaz adsorbés à la surface de nos échantillons que nous désignerons par X7091 AF en ce qui concerne le produit atomisé sous air froid et par X7091 HE pour celui atomisé sous hélium, nous avons réalisé une étude préliminaire de thermodésorption à vitesse rapide, c'est-à-dire à 20°C/minute.

Nos premières expériences portent sur un échantillon atomisé sous hélium n'ayant subi aucun traitement préalable. Jusqu'à 500°C le spectre de thermodésorption comprend un certain nombre d'éléments parmi lesquels nous trouvons de l'eau en très grande quantité dans le domaine 100-250°C, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et des hydrocarbures qui partent entre 350 et 440°C.

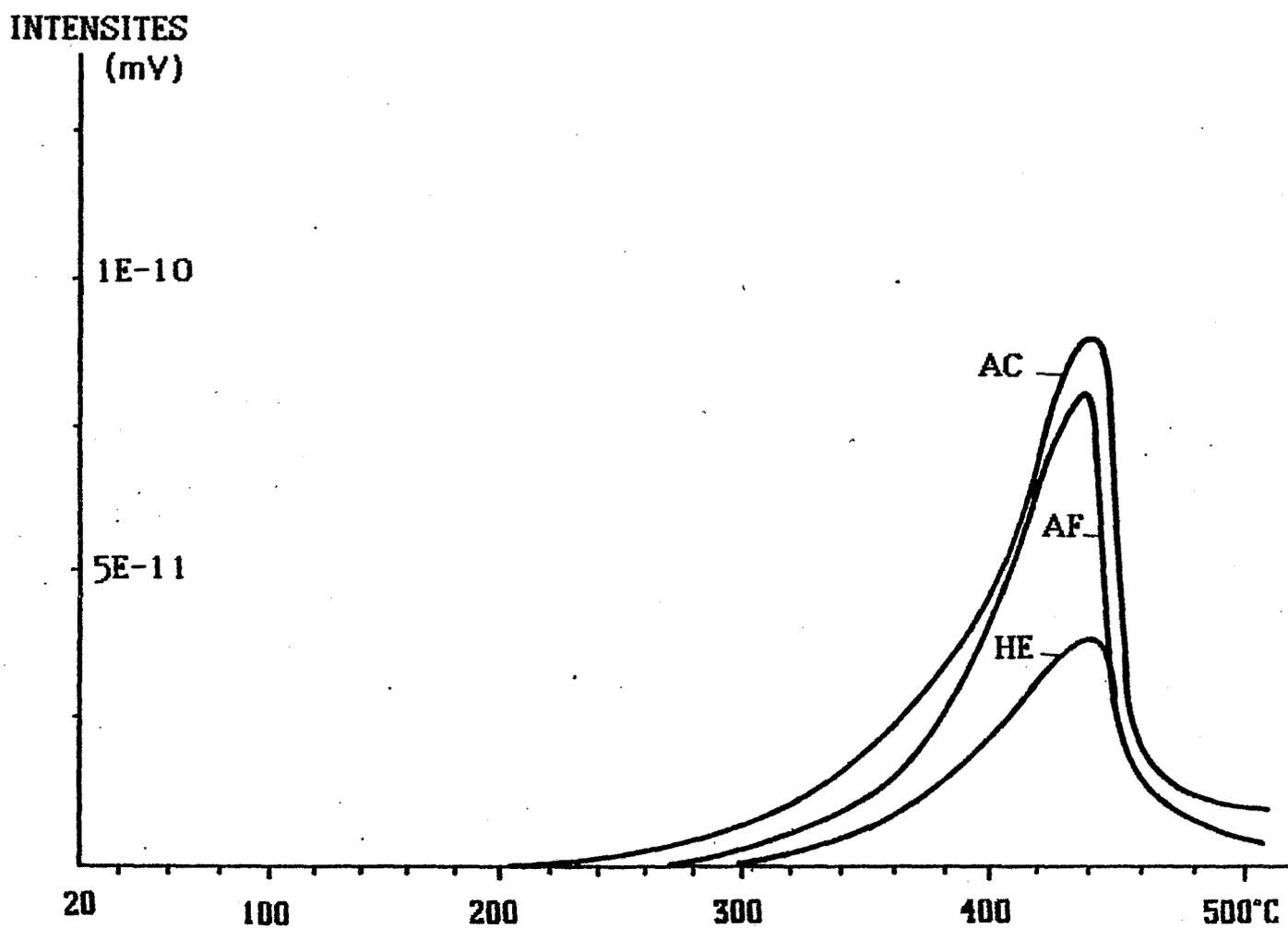
A l'exception du spectre de l'eau qui sera amplement décrit ultérieurement, la figure 1 donne l'allure des différentes courbes de thermodésorption relatives à chaque élément. En ce qui concerne la nature des gaz, on peut s'étonner de la présence de certains hydrocarbures très nettement repérables par la présence de plusieurs massifs séparés entre eux par une masse variant de 12 à 14. Analysés sur plusieurs échantillons préparés par différents procédés d'atomisation, nous constatons que ces hydrocarbures sont toutefois moins importants sur le produit atomisé sous hélium (figure 2). Ces hydrocarbures proviennent vraisemblablement d'une pollution par les gaz d'atomisation au moment de l'élaboration de la poudre. Après remise à l'air du produit à 20°C, une deuxième montée (figure 3) permet de constater que ces hydrocarbures ont été largement éliminés par le premier traitement.

ALLIAGE X7091 HELIUM 1<sup>ère</sup> MONTEE à 20c/mn



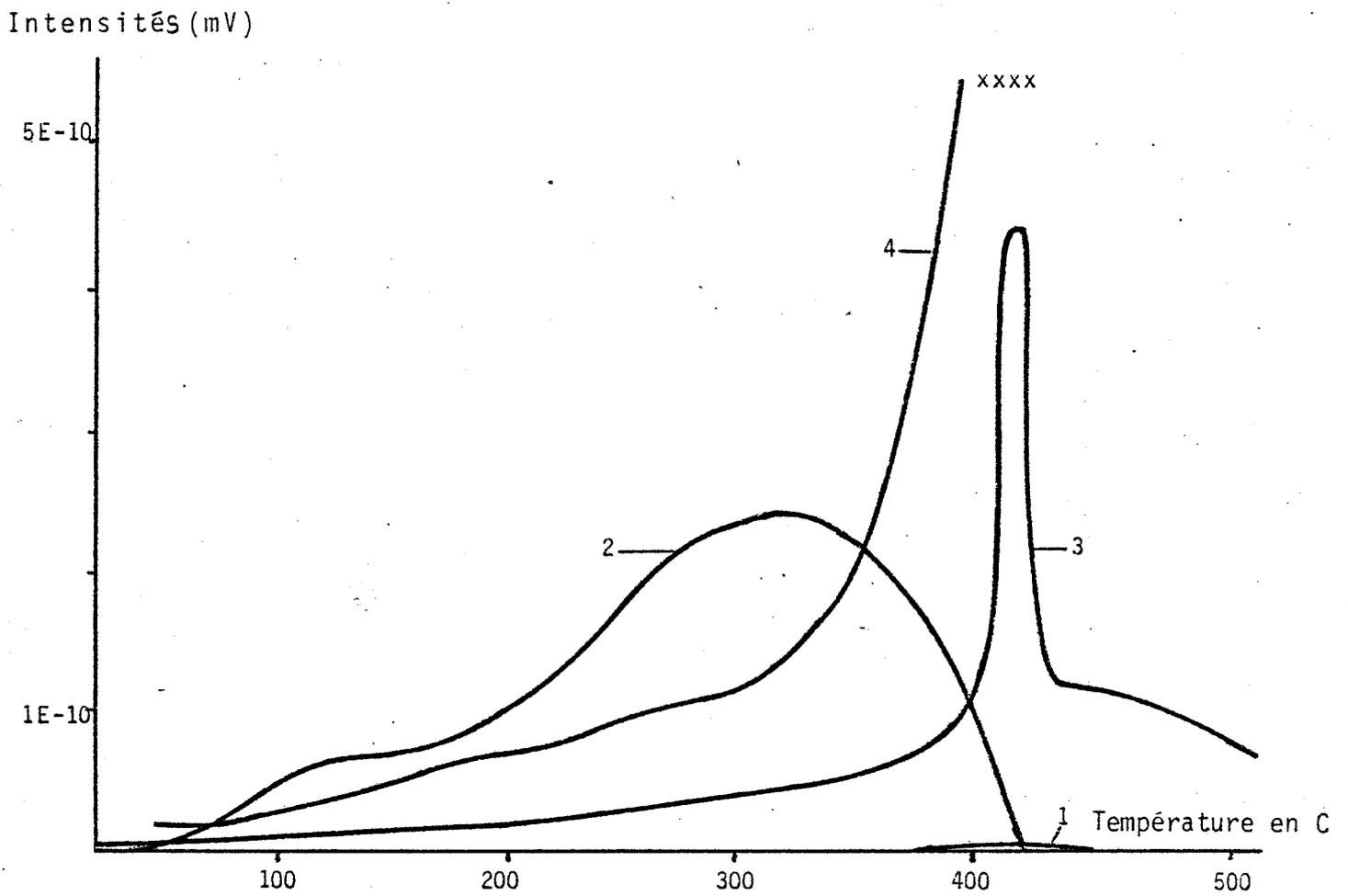
- III - FIGURE 1 -

III - FIGURE 2 - HYDROCARBURES



HYDROCARBURES SUR ALLIAGES ATOMISES SOUS:  
AF=air froid; AC=air chaud; HE=hélium

Alliage 7091 HE - 2e montée après remise à l'air 1 jour  
1 : hydrocarbures, 2 : CO<sub>2</sub>, 3 : CO, 4 : H<sub>2</sub>



- III - FIGURE 3 -

Il n'en est pas de même pour l'eau, l'hydrogène, et les oxydes de carbone qui apparaissent à nouveau en grande quantité.

Par ailleurs, une série d'expériences réalisées sans remise à l'air des échantillons a permis de montrer qu'il était pratiquement impossible d'obtenir un spectre exempt d'eau et d'hydrogène (figure 4). Dans l'hypothèse où la surface de notre échantillon a été entièrement nettoyée au cours de la première montée, il faut imaginer que cette eau et cet hydrogène ce sont régénérés à partir du solide.

En ce qui concerne l'hydrogène, deux solutions peuvent être envisagées :

- 1) L'hydrogène initialement dissous dans le métal diffuse (35) lentement et régénère régulièrement la surface de l'échantillon. Cette hypothèse n'est guère possible si l'on tient compte du fait qu'il est difficile de dissoudre de l'hydrogène dans de l'aluminium solide pour une température inférieure à 650°C. En effet, des travaux réalisés par Ransley et Neufeld (36) montrent que la solubilité moyenne de l'hydrogène dans l'aluminium solide à 600°C vaut 0,026 c.c. pour 100 g et n'est plus que de 0,001 c.c. pour 100 g à 300°C. Cette hypothèse ne permet pas non plus d'expliquer la différence de concentration en hydrogène observée entre la deuxième montée réalisée sans remise à l'air et la deuxième montée réalisée après une remise à l'air, qui fait nécessairement intervenir l'influence de l'atmosphère environnante.
- 2) L'hydrogène peut provenir d'une réaction en phase adsorbée entre de la vapeur d'eau et un métal selon la réaction :



cette vapeur d'eau peut être fournie par le milieu ambiant.

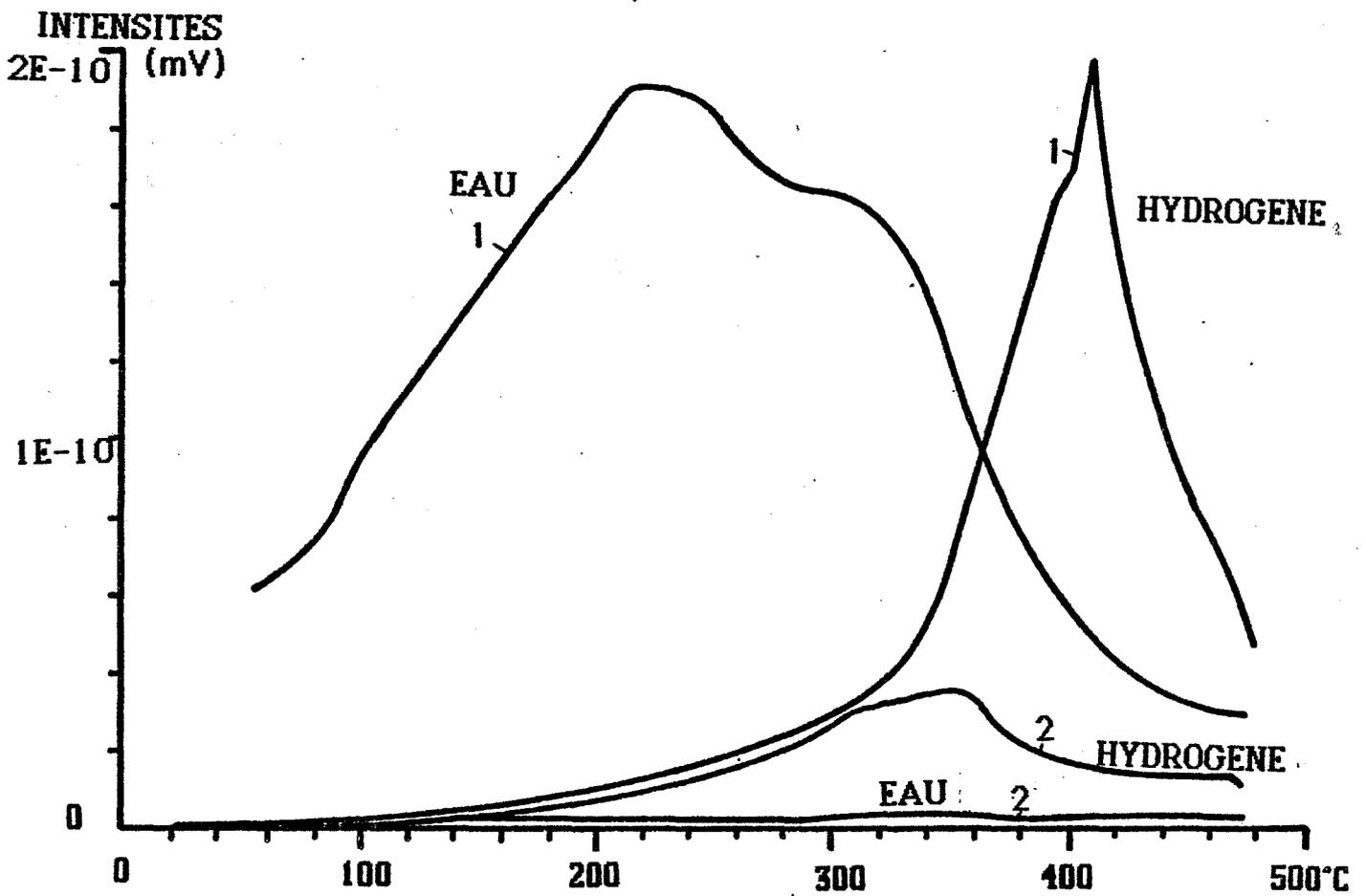
C'est cette hypothèse qui apparait la plus probable et qui a orienté la suite de notre travail.

## II - ETUDE DU SYSTEME H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, ALLIAGE

### a) Etude du système H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, alliage atomisé sous hélium

Pour confirmer une possibilité de régénération de l'hydrogène à la

ALLIAGE X7091 HELIUM  
-MONTEES SUCCESSIVES SANS REMISE A L'AIR- à 20°C/mn



- III - FIGURE 4 -  
Alliage maintenu sous vide entre les 2 montées

surface de nos échantillons à partir de la vapeur d'eau environnante, nous avons été amenés à réaliser des expériences qui mettent en oeuvre de l'eau marquée. Cette eau lourde ainsi que le deutérium issu de sa décomposition, par leurs masses différentes de celles de leurs homologues ordinaires, sont alors détectés séparément au niveau du spectromètre de masse. Il est donc possible de suivre et de contrôler l'origine de ces éléments adsorbés.

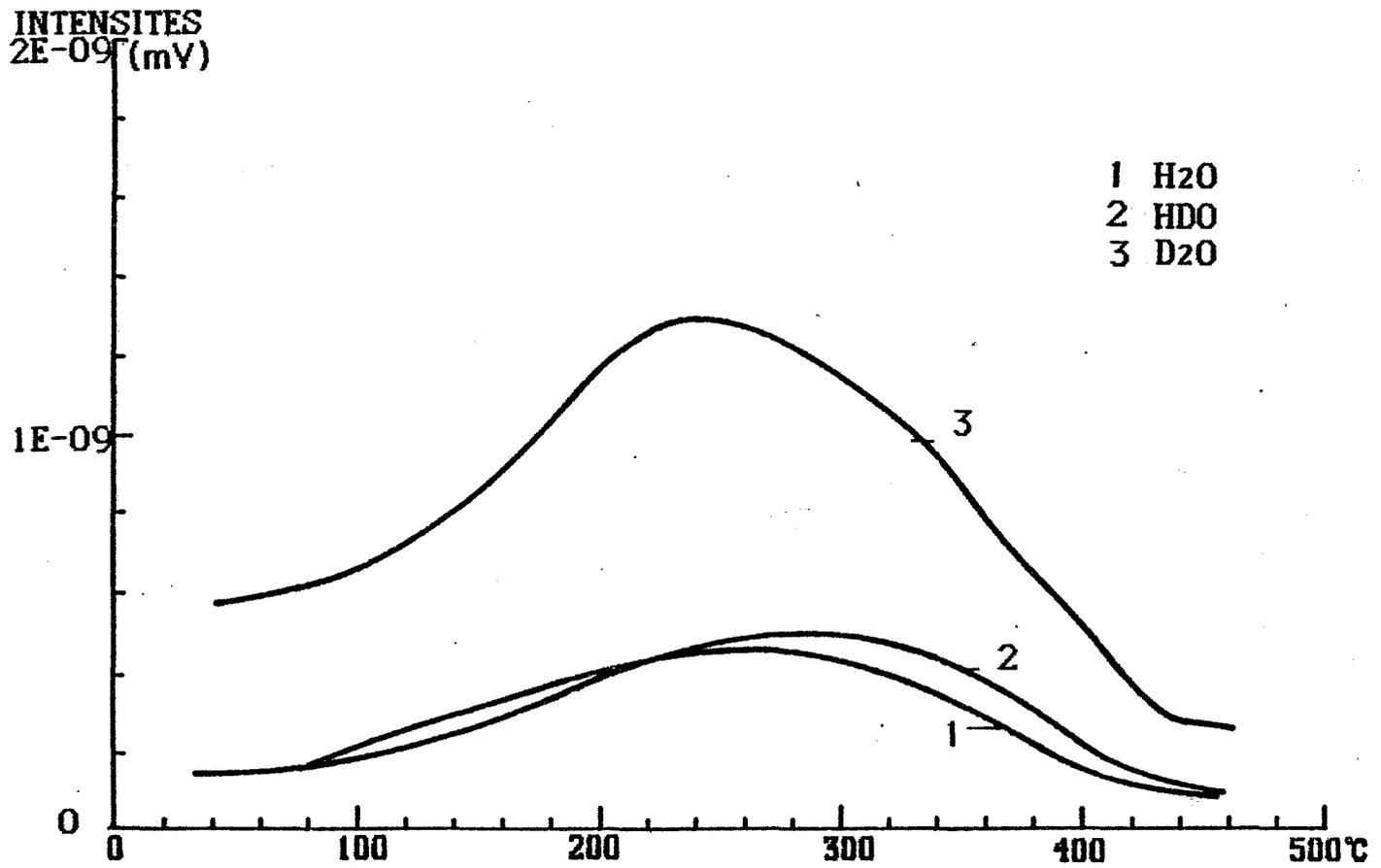
L'eau marquée nous a été fournie par la société C.E.A. SACLAY. Elle se présente sous la forme de flacons étanches de 27,5 g et son titre est de 99,8 % au minimum.

En pratique, cette eau est mise en place dans un tube laboratoire relié à l'appareillage par l'intermédiaire d'une microfuite (II figure 7). Ce tube laboratoire et le tube réacteur contenant l'échantillon peuvent, après avoir été isolés du reste de l'appareillage, être connectés ensemble afin d'assurer la mise en contact de l'échantillon avec l'eau lourde. Le tube contenant  $D_2O$  plonge dans un dewar maintenu à température constante et constitue le point froid de l'appareillage, ce qui permet d'assurer une pression de vapeur en  $D_2O$  constante au-dessus du liquide. Une fois l'échantillon dégazé à  $20^\circ C$  jusqu'à pression résiduelle de 1,33 mPa, la connection entre les deux tubes est réalisée pendant une durée au moins égale à 5 mn et cela afin d'assurer le transfert de  $D_2O$  dans le tube laboratoire. Pour obtenir une atmosphère la plus riche possible en  $D_2O$  et la plus pauvre possible en  $H_2O$ , cette manoeuvre de dégazage - introduction de  $D_2O$  est répétée plusieurs fois. Trois introductions d'eau lourde sont suffisantes pour obtenir un rapport  $D_2O/H_2O$  satisfaisant et de l'ordre de 3,3. Des introductions ultérieures n'améliorent plus ce rapport.

Sur des échantillons ainsi traités nous avons réalisé de nouvelles expériences de thermodésorption à la vitesse de  $20^\circ C$ /minute en suivant préférentiellement  $D_2O$ , HDO,  $H_2O$ ,  $H_2$ , HD et  $D_2$ .

La figure 5 confirme qu'il y a bien eu adsorption de  $D_2O$  et qu'il existe un équilibre entre l'eau vapeur contenue dans l'atmosphère environnante et l'eau analysée à la surface des échantillons. En effet, nous observons un départ de  $D_2O$ , HDO et  $H_2O$  dont les maxima se situent vers des températures relativement élevées, c'est-à-dire vers  $250^\circ C$ . Il est important de constater que ces départs se font à la même température ce qui implique un même type d'adsorption pour les différentes espèces. La valeur élevée de la température

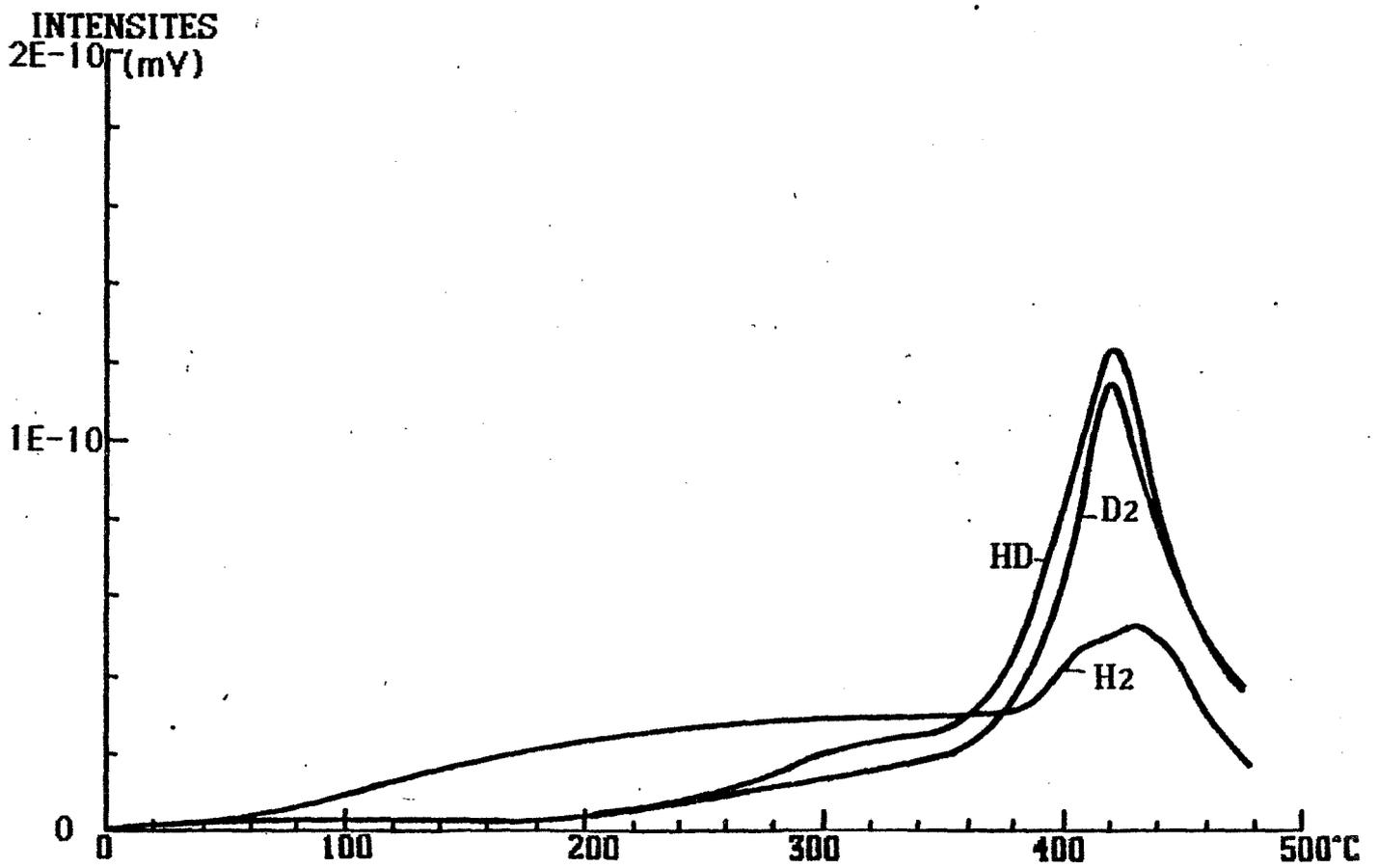
ALLIAGE X7091 HELIUM MONTEE à 20°C/mn,  
après introduction d' eau lourde à T°c ambiante



- III - FIGURE 5 -

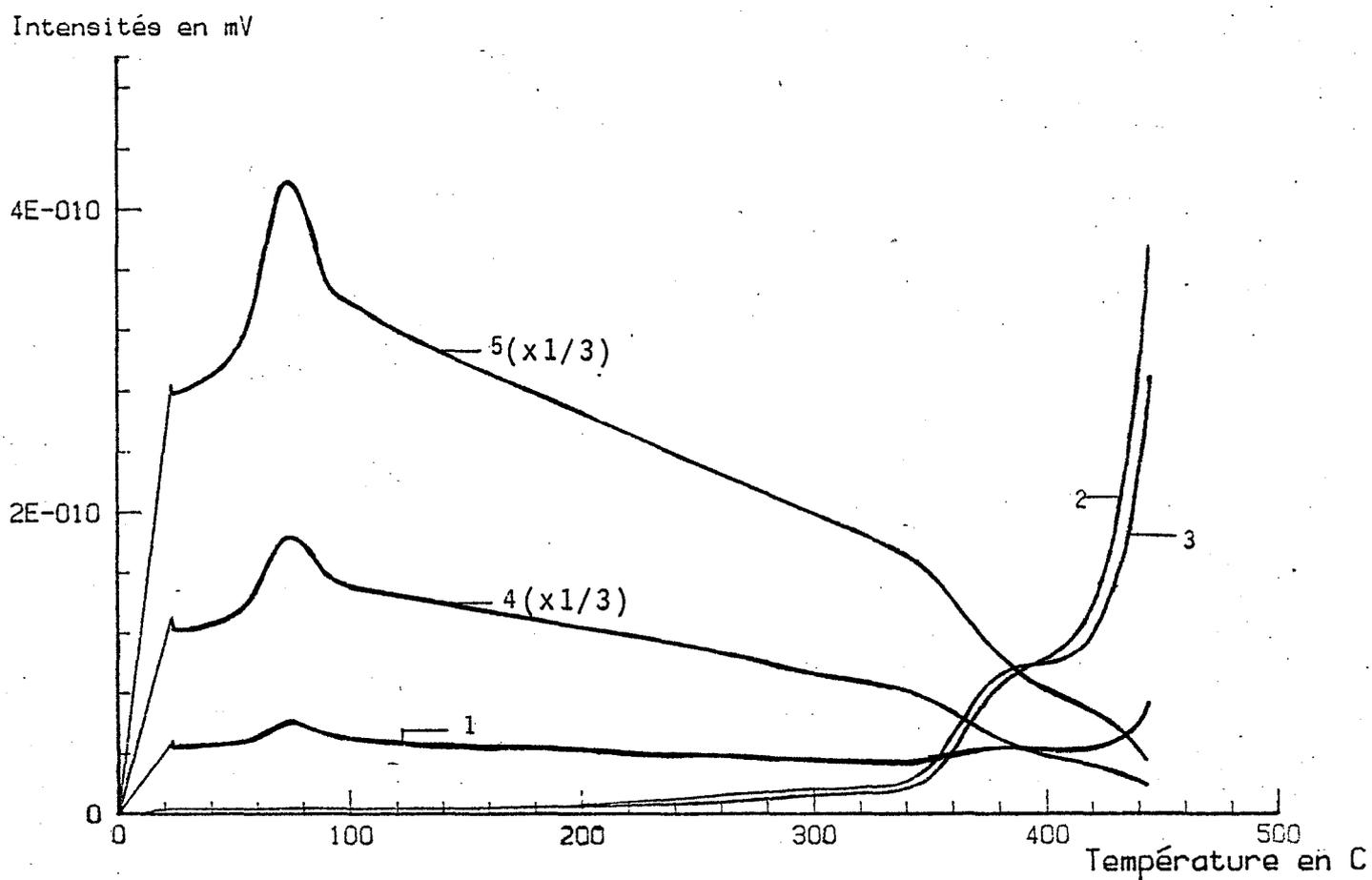
(voir fig.6 pour thermodésorption de l'hydrogène)

ALLIAGE X7091 HELIUM MONTEE à 20 °C/mn,  
après introduction d' eau lourde à T°c ambiante



- III - FIGURE 6 -  
(voir fig.5 pour thermodésorption de l'eau)

7091 HE - montée à 2°C/min - 1 : H<sub>2</sub>, 2 : HD, 3 : D<sub>2</sub>, 4 : H<sub>2</sub>O, 5 : D<sub>2</sub>O

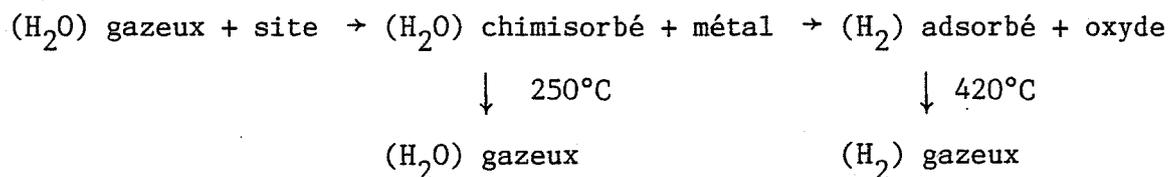


- III - FIGURE 7 -

de désorption semble indiquer qu'il s'agit d'eau assez fortement liée au solide. Le résultat exclut une simple physisorption. Par ailleurs, il est intéressant de constater qu'il y a bien une désorption de  $D_2$  et de  $H_D$  à la même température que  $H_2$ , c'est-à-dire vers  $420^\circ C$ , figure 6.

L'examen de ces différents spectres permet de conclure qu'il existe bien une corrélation entre l'eau présente à la surface de l'échantillon et l'hydrogène. Un tel résultat confirme alors le schéma de désorption proposé au paragraphe I de ce même chapitre. En effet,  $D_2$  ne peut provenir que d'une décomposition de  $D_2O$  à la surface des grains de poudre et non d'une diffusion à l'intérieur de ceux-ci. Une telle hypothèse est d'autant plus crédible si l'on tient compte du fait que la décomposition de l'eau est généralement favorisée par la présence d'éléments métalliques. Ici l'aluminium ou encore certains éléments alliés tel le magnésium peuvent jouer ce rôle.

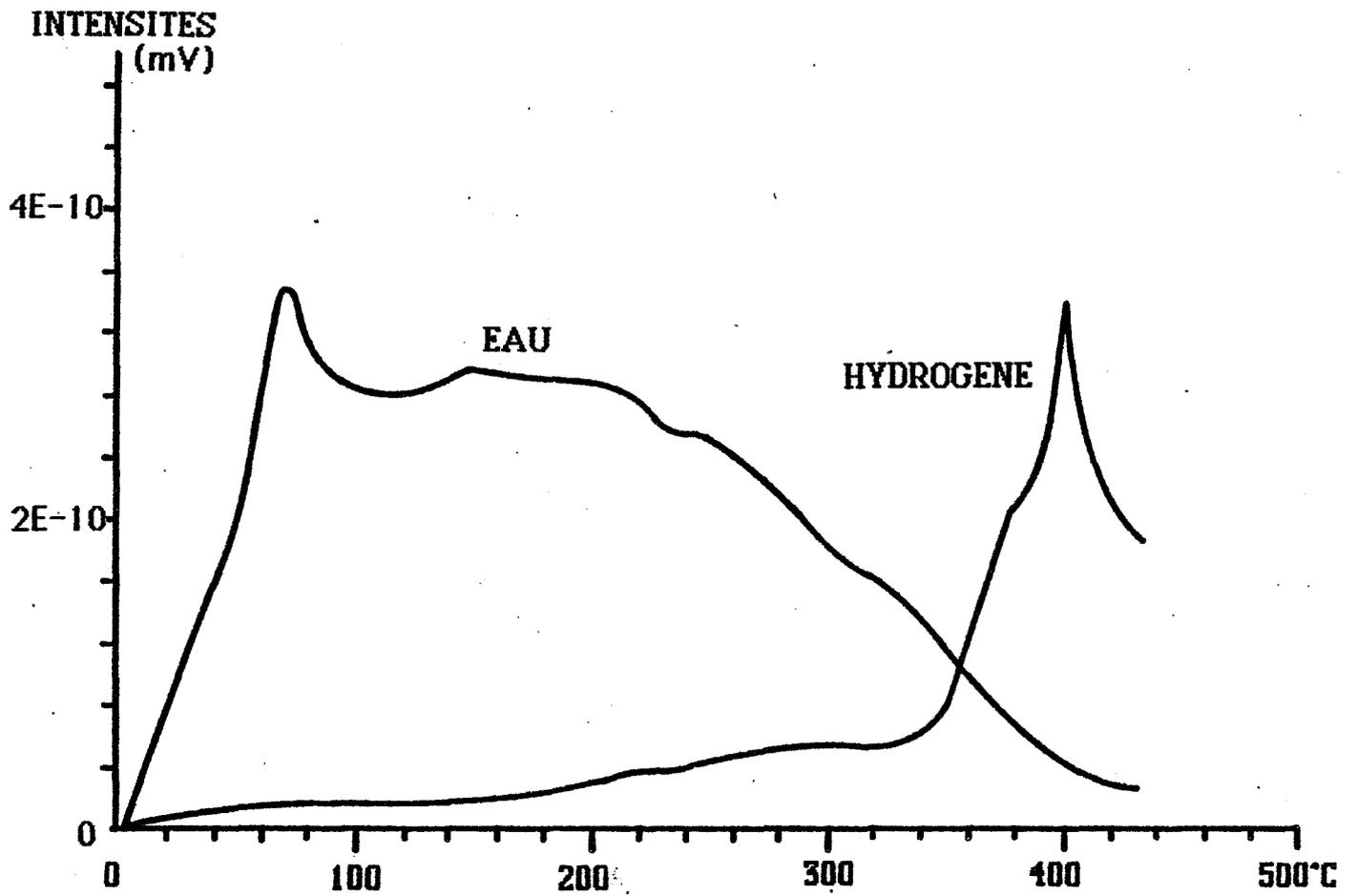
Pour tenir compte de ces différents résultats concernant l'origine possible de l'eau et de l'hydrogène on peut proposer un schéma du type :



Dans le but d'obtenir des spectres de thermodésorption ayant une meilleure définition nous avons repris ces expériences pour des vitesses de montée en température beaucoup plus lentes,  $2^\circ C$ /minute sur des échantillons atomisés sous hélium et prétraités au dessiccateur. Les résultats sont donnés figure 7. Dans ce cas, on observe toujours un très fort dégagement de  $H_2$ , de  $D_2$  et  $HD$  vers  $440^\circ C$  mais il y a apparition d'un épaulement bien marqué sur les pics relatifs à  $D_2$  et  $HD$ . Cet épaulement qui se situe vers  $400^\circ C$ , peut correspondre à la présence d'une nouvelle espèce adsorbée.

En ce qui concerne l'eau marquée (courbe 5) ou l'eau normale (courbe 4), on notera un départ important vers  $80^\circ C$  et non à  $250^\circ C$  comme précédemment. C'est là une différence importante par rapport à nos résultats précédents. L'origine d'une telle évolution n'apparaît pas clairement. De façon générale, le spectre de l'eau est souvent peu reproductible d'une expérience à l'autre. Nos efforts de standardisation des échantillons n'ont pas donné les résultats escomptés. Le plus souvent le spectre de l'eau présente deux maxima plus

ALLIAGE X7091 HELIUM - MONTEE à 2°C/mn



- III - FIGURE 8 -  
Alliage atomisé sous hélium

ou moins marqués et qui se situent respectivement entre 80 et 120°C et entre 200 et 250°C. Il est à signaler que ces deux pics sont particulièrement bien marqués avec des poudres initialement comprimées à froid sous une pression de 3 tonnes/cm<sup>2</sup>.

A titre de comparaison avec les résultats de la figure 7, la figure 8 représente le spectre de thermodésorption d'un échantillon atomisé sous hélium pour une vitesse de montée en température de 2°C/minute. Par opposition à l'échantillon précédent, celui-ci n'a subi aucun traitement préalable à D<sub>2</sub>O. L'allure du spectre de l'hydrogène est sensiblement identique à celui de D<sub>2</sub> correspondant à l'essai précédent. Il faut toutefois noter un décalage du maximum vers les hautes températures lorsqu'il y a eu introduction de D<sub>2</sub>O à 20°C. Ce résultat a été observé systématiquement sur toutes nos expériences.

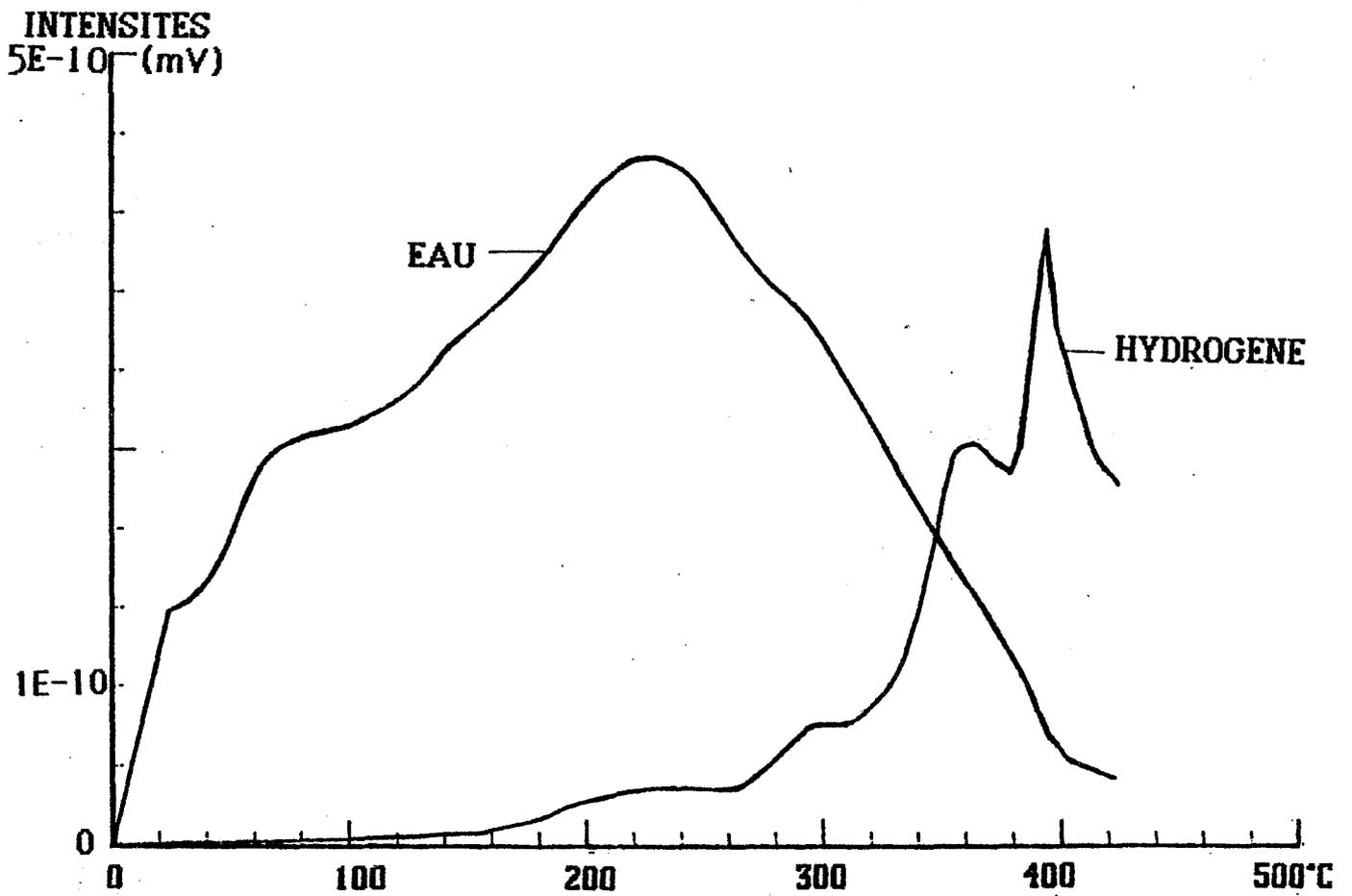
On notera la présence du deuxième maximum sur le spectre de l'eau. Il est enfin important de signaler que *la sublimation partielle des éléments alliés de l'échantillon se produit au moment du dégagement maximum de l'hydrogène, à savoir à 400°C (figure 8) ou à 440°C (figure 7).*

Ainsi, en ce qui concerne le produit atomisé sous hélium, on peut conclure à la présence d'eau et d'hydrogène à la surface des échantillons. L'eau adsorbée est en équilibre avec la phase gazeuse et il est par conséquent possible de régénérer la présence de cet élément par simple remise à l'air. Une partie de cette eau adsorbée est susceptible de se décomposer pour donner naissance à de l'hydrogène qui est détecté au même moment que la sublimation partielle de l'alliage.

#### b) Etude du système H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, alliage atomisé sous air froid

Une étude analogue à la précédente a été entreprise sur des échantillons d'alliage d'aluminium X7091 atomisé sous air froid. On sait que cette poudre se distingue de la précédente par la forme des grains mais surtout par une teneur en oxygène beaucoup plus importante. Cet oxygène peut provenir de certains oxydes présents à la surface de l'alliage. Si l'on tient compte du fait que de nombreuses formes d'alumine sont généralement hydratées on peut s'attendre à une certaine modification des états adsorbés de l'eau à la surface des échantillons. C'est là un point supplémentaire qui a motivé cette série d'expériences sur ce type de produit.

ALLIAGE X7091 AIR FROID-MONTEE à 2°C/mn



- III - FIGURE 9 -  
Alliage atomisé sous air froid

Les expériences de thermodésorption menées sur cet alliage ont pour la plupart été réalisées à la vitesse de programmation en température de 2°C/minute. A cette vitesse, le spectre de l'hydrogène laisse apparaître 4 pics nettement repérables et situés respectivement à 230, 300, 365 et 390°C (figure 9). Là encore, l'apparition du quatrième pic s'accompagne obligatoirement d'une sublimation partielle du produit.

En ce qui concerne le spectre de l'eau, aucune modification importante n'est observée et il apparaît difficile de distinguer très nettement différentes espèces.

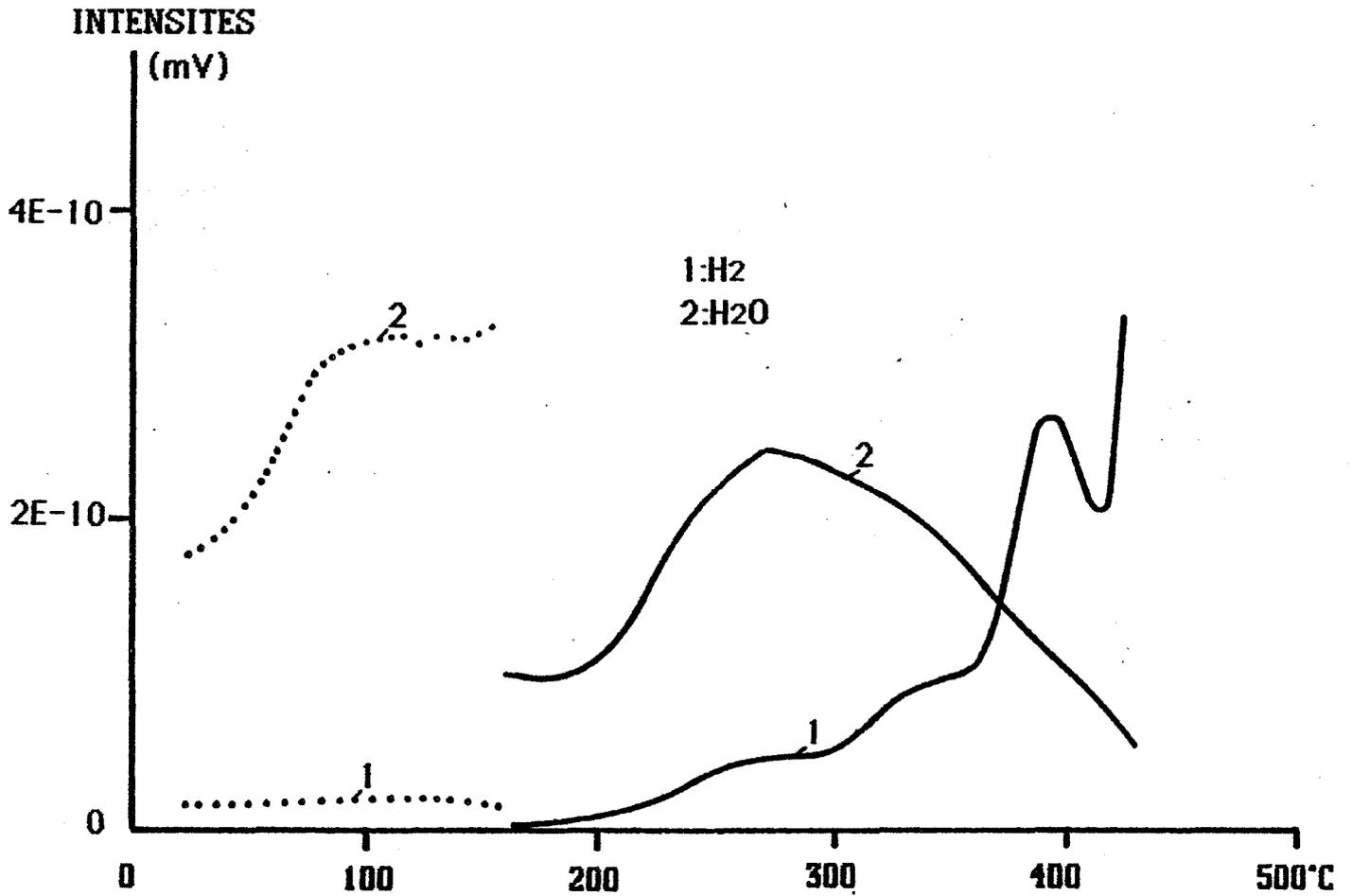
#### Influence de la température et du temps de dégazage sur les spectres de thermodésorption

Suite à ces observations et pour préciser la relation entre l'eau et l'hydrogène, nous avons été conduits à étudier l'influence de la température  $T_D$  de dégazage de l'échantillon sur les spectres de  $H_2O$  et  $H_2$ . Pour cela nous avons choisi nos températures de dégazage en fonction de la position des pics d'hydrogène. Nous avons également étudié l'influence du temps de dégazage à ces températures  $T_D$ . Les expériences ont été réalisées sur des échantillons de poudre X7091 AF standardisés par un séjour au dessiccateur. A chaque expérience correspond un nouvel échantillon. Une fois dégazé pendant une heure à 20°C, l'échantillon est chauffé à 2°C/minute jusqu'à la température  $T_D$  à laquelle il est maintenu 15 heures durant sous vide dynamique. Puis il est soumis à une nouvelle montée en température à partir de  $T_D$  à la même vitesse que précédemment.

##### 1) $T_D = 150^\circ C$

C'est-à-dire que l'on se situe à une température inférieure à celle de l'apparition du premier pic d'hydrogène. Sur la figure 10 sont indiquées en pointillés les courbes de thermodésorption pour  $T \leq T_D$ , et en traits pleins les courbes de thermodésorption après dégazage. Nous observons que le spectre de l'eau est très nettement influencé par le dégazage à 150°C. Si une grande quantité d'eau s'est déjà désorbée à cette température, on retrouve cependant le pic de l'eau chimisorbée à haute température, c'est-à-dire à 250°C. Par contre, le spectre de l'hydrogène n'est pas modifié dans son allure, si ce n'est un léger décalage vers les hautes températures. On retrouve ainsi les trois premiers pics et l'amorce du quatrième correspondant à la sublimation.

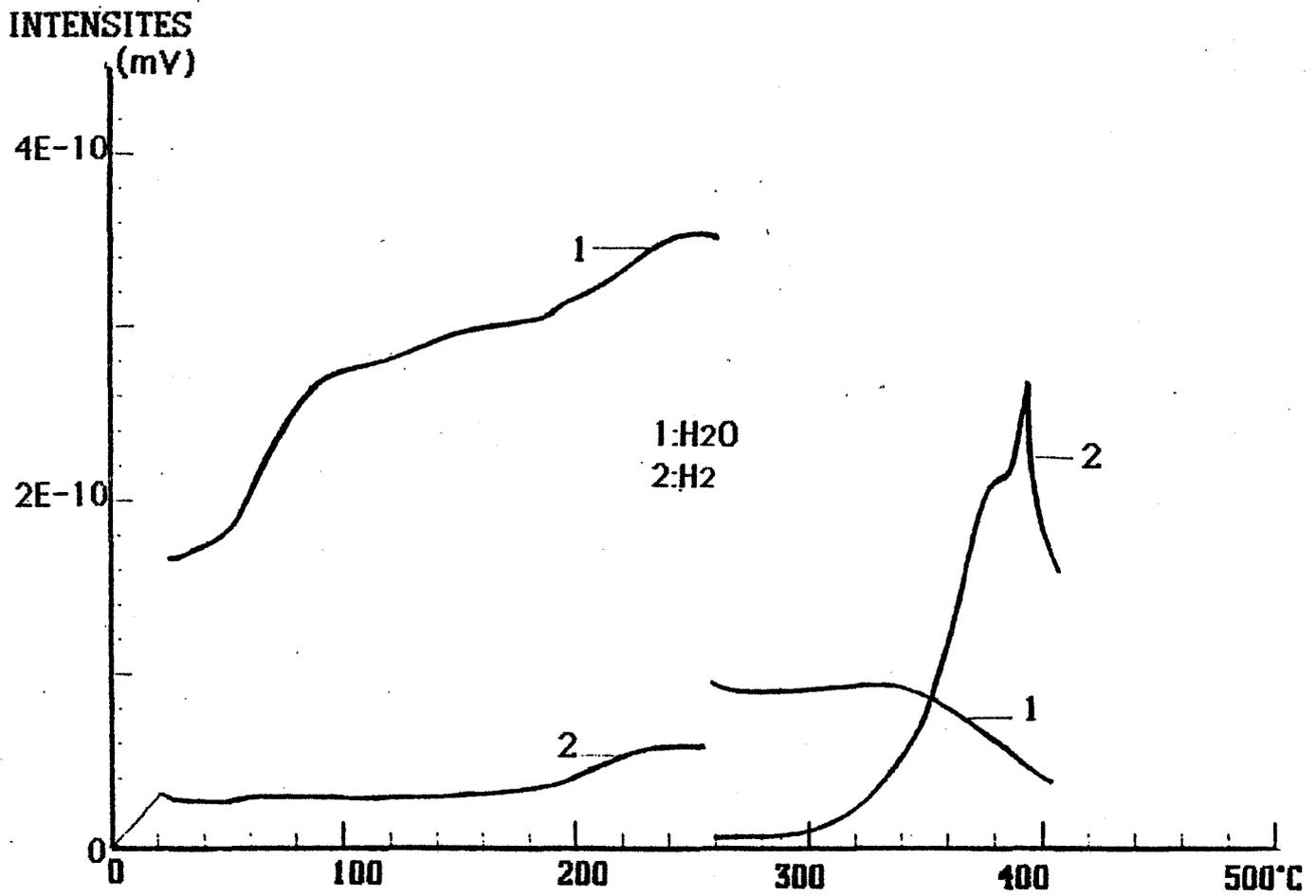
ALLIAGE X7091 AIR FROID-MONTEE à 2°C/mn  
AVEC DEGAZAGE 15 HEURES A TD=150°C



- III - FIGURE 10 -

TD = 150°C

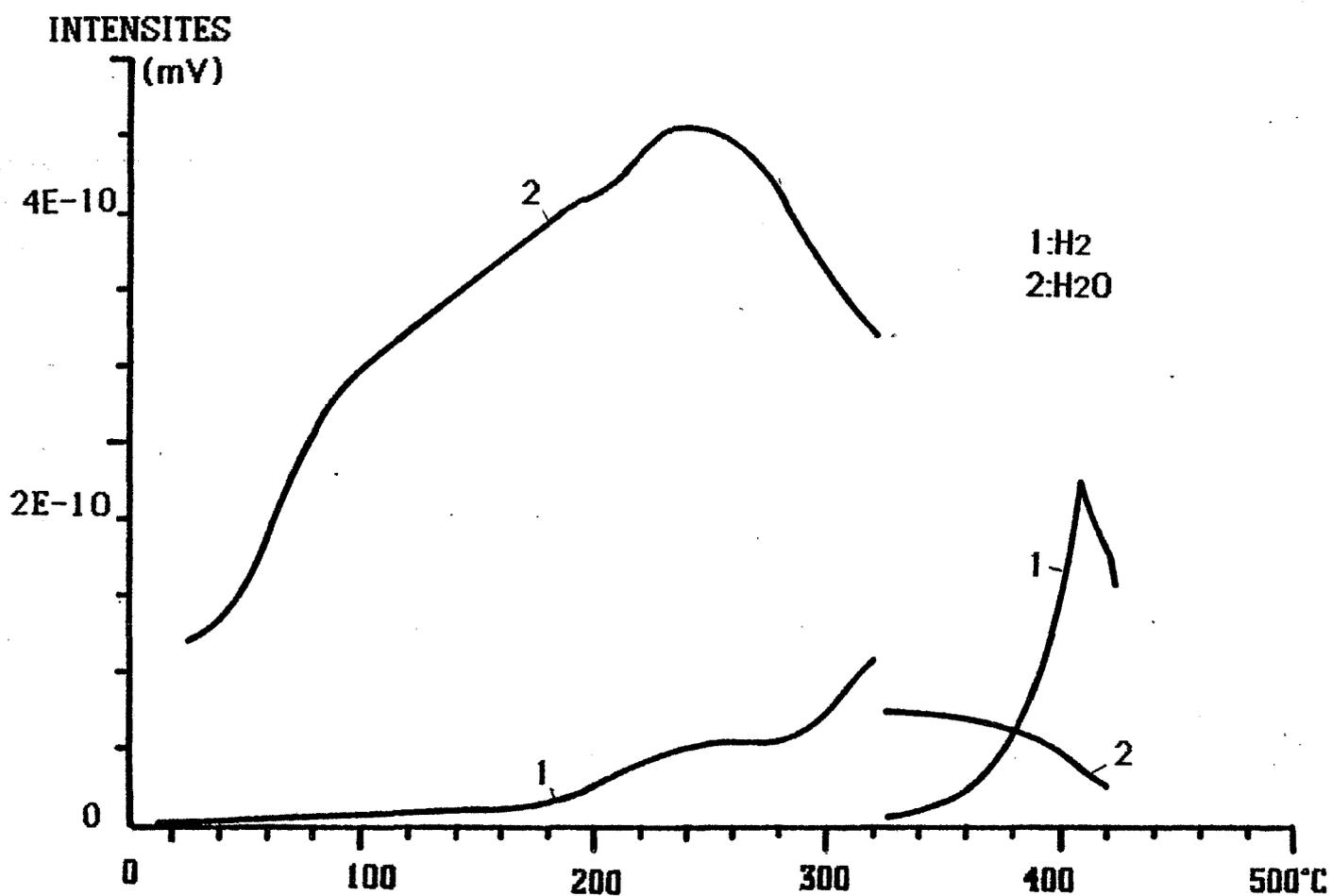
ALLIAGE X7091 AF  
MONTEE A 2°C/mn - DEGAZAGE 15 heures à 260°C



- III - FIGURE 11 -

TD = 260°C -

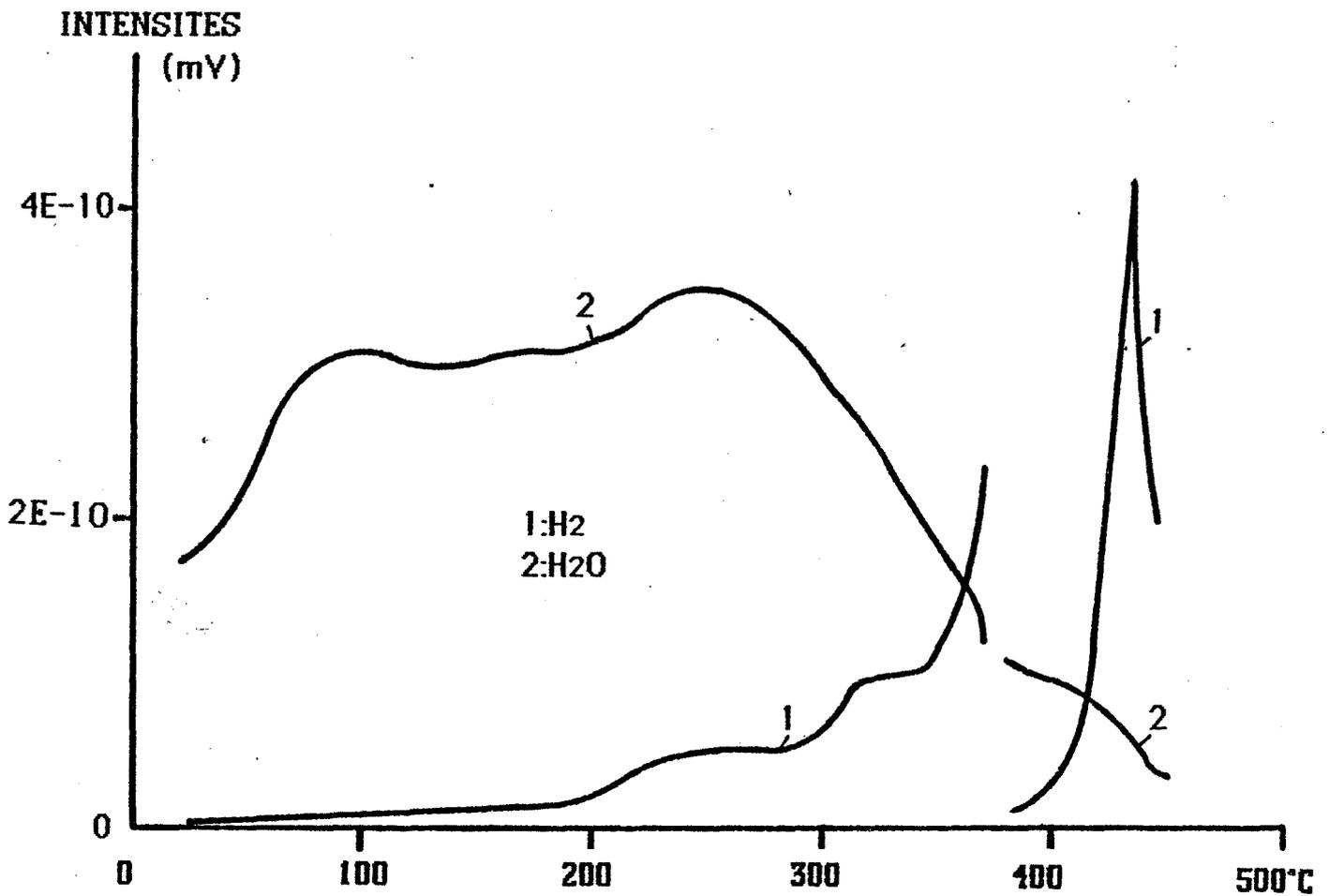
ALLIAGE X7091 AF-MONTEE A 2°C/mn  
avec DEGAZAGE 15 HEURES à TD=320°C



- III - FIGURE 12 -

TD = 320°C

ALLIAGE X7091 AF  
MONTEE A 2°C/mn - DEGAZAGE 4 heures à 380°C



- III - FIGURE 13 -

TD = 380°C

2)  $T_D = 260^\circ\text{C}$

A cette température le premier pic d'hydrogène est naturellement apparu comme nous pouvons le remarquer sur la première partie de la courbe 1, figure 11. Après dégazage on peut encore remarquer qu'il y a une forte diminution de la vapeur d'eau adsorbée et que la deuxième montée en température ne donne pas lieu à un très fort dégagement de cet élément. En ce qui concerne l'hydrogène, on constate une complète disparition du deuxième pic et une moins bonne résolution pour les troisième et quatrième pics.

3)  $T_D = 320^\circ\text{C}$

A cette valeur de  $T_D$  nous avons dépassé le maximum à  $250^\circ\text{C}$  pour l'eau chimisorbée et comme précédemment, la suite du spectre ne se traduit pas par d'autres maxima (figure 12). En ce qui concerne l'hydrogène, les deux premiers pics sont effectivement apparus, comme nous pouvons le voir sur la première partie de la courbe 1, mais seul le quatrième pic subsiste sur la deuxième partie de cette courbe. Il y a donc eu disparition du troisième pic d'hydrogène.

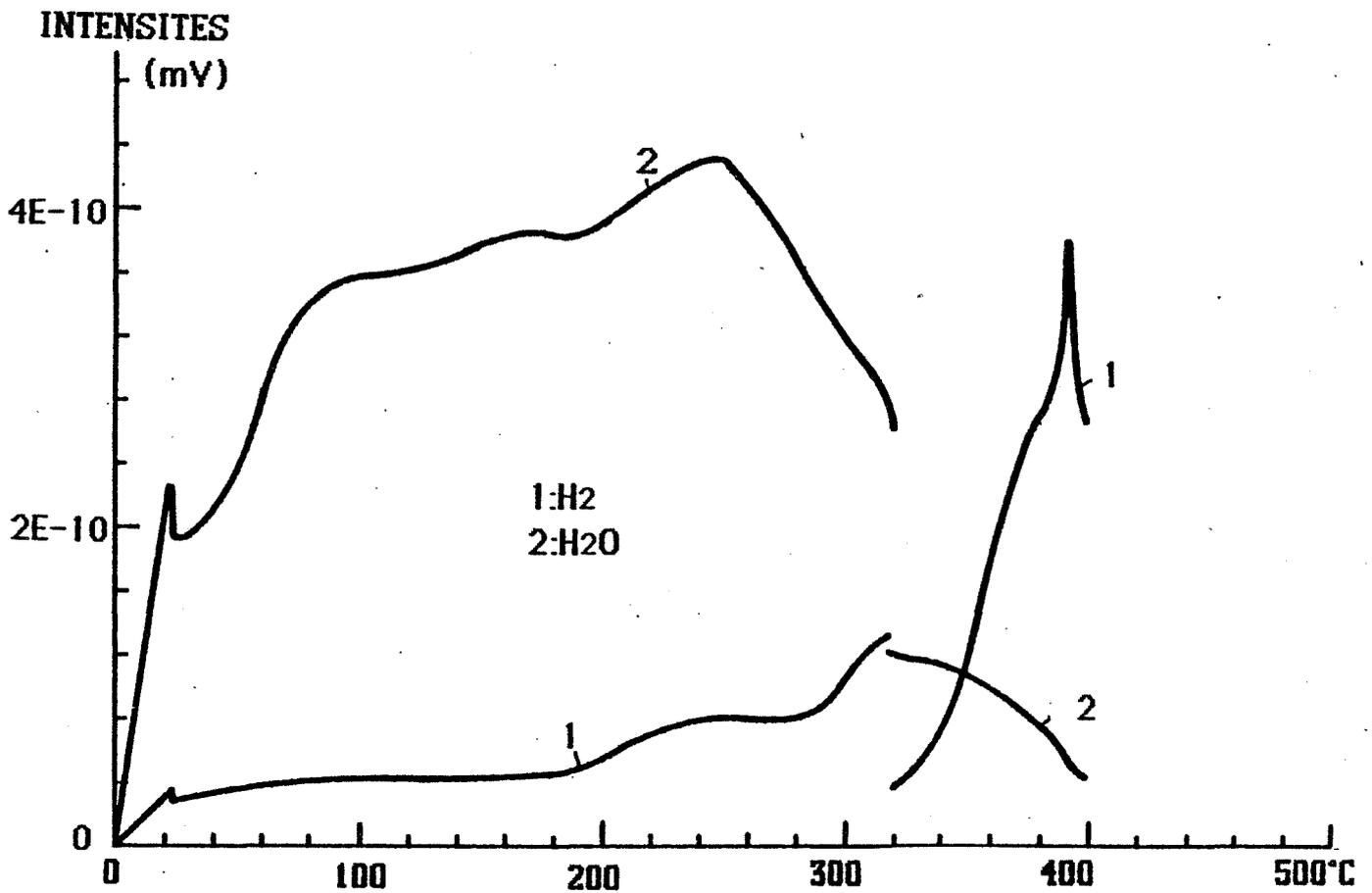
4)  $T_D = 380^\circ\text{C}$

Nous remarquons figure 13 que les deux premiers pics d'hydrogène sont, naturellement, toujours présents et que la température  $T_D$  choisie correspond au maximum du troisième pic, dont nous remarquons l'amorce dans la première partie du spectre. Après dégazage on observe qu'il y a toujours un dégagement d'hydrogène sous la forme du quatrième pic, et que ce dégagement reste très important.

Il est à noter que quelle que soit la valeur de la température de dégazage  $T_D$  nous avons toujours observé la sublimation partielle de l'échantillon à la température correspond au maximum du quatrième pic. Si l'on tient compte qu'un dégazage prolongé de plusieurs heures à  $380^\circ\text{C}$  n'a jamais donné naissance à un tel phénomène, nous pouvons conclure qu'il existe certainement une corrélation entre le dernier départ d'hydrogène et la sublimation de nos échantillons. Ce point sera discuté en détail dans un chapitre suivant.

Pour compléter ces expériences et faciliter leur interprétation, nous avons fait varier le temps de dégazage à la température donnée  $T_D$ . Les résultats sont illustrés sur les figures 14 et 12. Ils concernent un dégazage à  $320^\circ\text{C}$  pour une durée respective d'une heure et de quinze heures. Il est intéressant

ALLIAGE X7091 AF-MONTEE A 2°C/mn  
avec DÉGAZAGE 1 HEURE à TD=320°C



- III - FIGURE 14 -

Influence du temps de dégazage à 320°C

de constater que les intensités des troisième et quatrième pics sont nettement affectées par cette durée. On peut observer en particulier que le troisième pic n'a pas complètement disparu au bout d'une heure et que l'intensité du quatrième pic semble beaucoup plus sensible à un dégazage à 320°C qu'à un dégazage à 380°C.

Ces différentes expériences nous amènent à conclure qu'il existe une relation étroite entre l'hydrogène dégazée et l'eau présente à la surface de nos échantillons. Les deuxième et troisième pics d'hydrogène apparaissent être liés à une certaine forme d'eau chimisorbée qui peut être éliminée selon certaines conditions thermiques de dégazage. Dans le cadre de nos expériences, nous n'avons jamais pu faire complètement disparaître les premiers et quatrième pics.

Ces dernières constatations nous ont conduits à étudier les conditions de régénération de l'eau sous ses différentes formes à la surface de nos échantillons.

### III - ETUDE DE LA REGENERATION DE L'EAU A LA SURFACE DES ECHANTILLONS

Pour faciliter nos observations et l'interprétation de nos résultats nous avons là encore utilisé de l'eau lourde. Pour étudier cette régénération nous avons adopté la procédure expérimentale suivante :

- 1) Une première introduction de  $D_2O$  a lieu à 20°C sur un échantillon brut et initialement dégazé pendant deux heures à cette température.
- 2) L'échantillon est ensuite thermodésorbé jusqu'à une température limite TL . Cette opération a pour but d'éliminer toutes les catégories d'eau ou d'hydrogène présentes à la surface de l'échantillon et se désorbant à des températures inférieures à TL.
- 3) L'échantillon est ramené à 20°C sous vide et on réalise alors une nouvelle introduction de  $D_2O$ .
- 4) Le produit est à nouveau thermodésorbé et le spectre enregistré est alors représentatif des espèces qui se sont régénérées à la surface du matériau, à partir de  $D_2O$  vapeur.

Nous avons vu au cours des essais précédents que la sublimation partielle du produit coïncidait avec l'apparition du quatrième pic. Cette sublimation modifie certainement l'état de surface de notre produit. Il nous a donc paru intéressant de distinguer les expériences de régénération réalisées sur un échantillon n'ayant subi aucune sublimation partielle préalable de celles réalisées sur un échantillon déjà sublimé. Pour cela nous avons adopté deux températures limites TL de travail.

a) Etude de la régénération de l'eau et de l'hydrogène sur un produit n'ayant subi aucune sublimation partielle

Dans ce cas nous nous sommes limités, en première montée en température, à TL légèrement supérieure au troisième pic, c'est-à-dire vers 420°C. Les résultats concernant la première montée sont reportés sur les figures 15 et 16.

Nous observons sur la figure 15 les spectres de l'eau. Le pic à 80°C est présent pour les trois formes H<sub>2</sub>O, HDO et D<sub>2</sub>O. On remarque la très forte intensité de ce pic. Cela peut s'expliquer si l'on tient compte du fait qu'il s'agit d'une eau faiblement liée, c'est-à-dire physisorbée et que notre échantillon a été mis en présence d'une atmosphère gazeuse riche en vapeur d'eau ou en D<sub>2</sub>O. Le pic à 250°C est toujours présent pour l'eau.

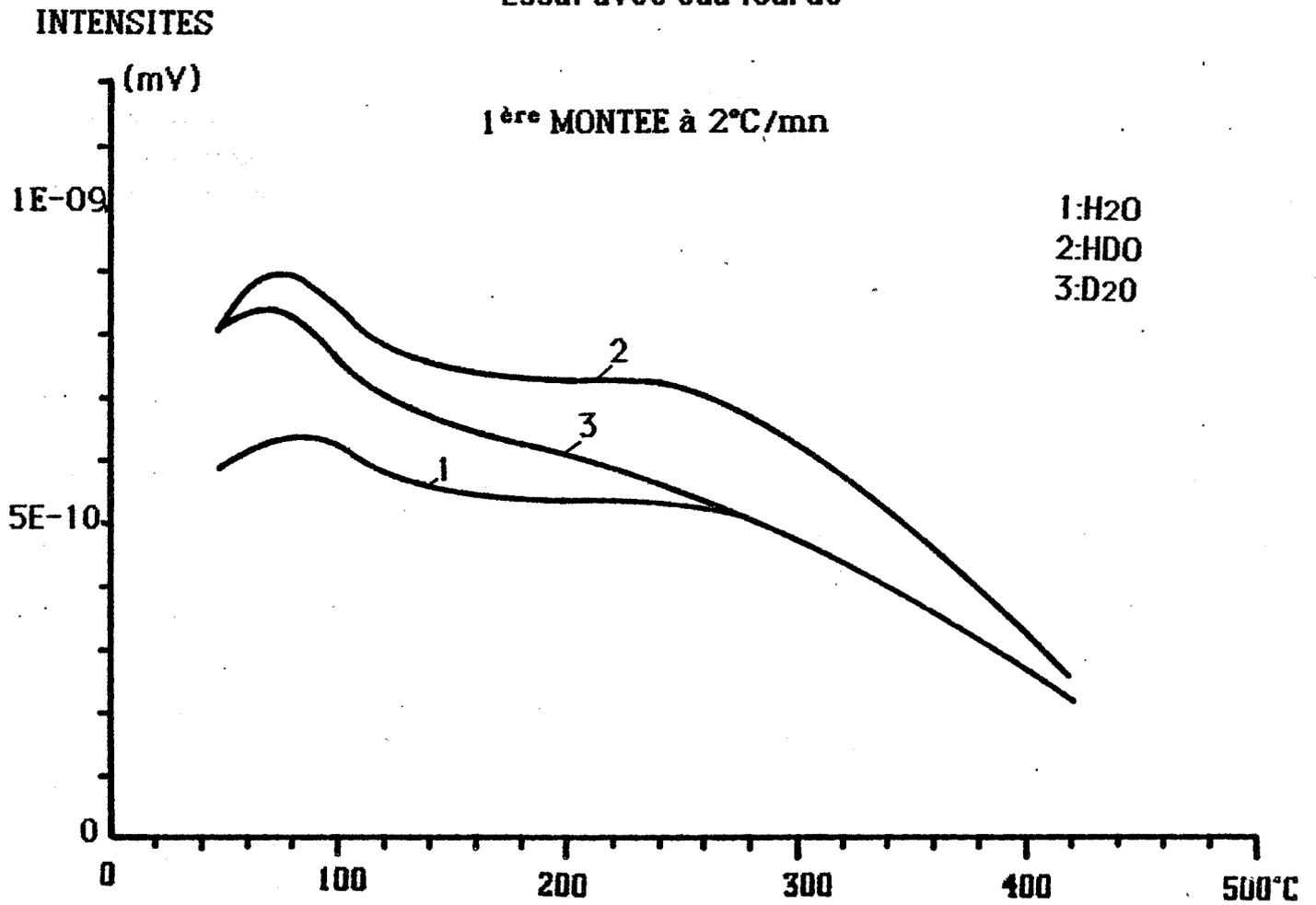
La figure 16 donne les spectres relatifs à H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> et H<sub>D</sub>. Il est important de remarquer que si l'allure du spectre de l'hydrogène est toujours bien conservée avec l'apparition des trois premiers pics, celles de D<sub>2</sub> et de HD est beaucoup plus simple. Pour HD et D<sub>2</sub>, seule l'amorce du quatrième pic apparaît, et il est évident que la substitution de H<sub>2</sub>O par D<sub>2</sub>O n'a pas eu d'influence sur le dégagement d'hydrogène à 250, 330 et 380°C. C'est là un résultat essentiel qui sera évoqué au cours de notre discussion.

En ce qui concerne le produit régénéré à 20°C les résultats sont présentés figures 17 et 18. H<sub>2</sub>O, HD et D<sub>2</sub>O restent toujours présentes en assez grande quantité. Par contre le spectre de H<sub>2</sub> est complètement modifié et il tend à s'identifier à ceux de D<sub>2</sub> et de HD. L'introduction de D<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>O à 20°C n'est pas capable de régénérer les espèces hydrogénées qui se désorbent à 250°C, 330°C et 380°C.

Essai avec eau lourde (1ère montée)

ALLIAGE ATOMISE SOUS AIR FROID

-Essai avec eau lourde -

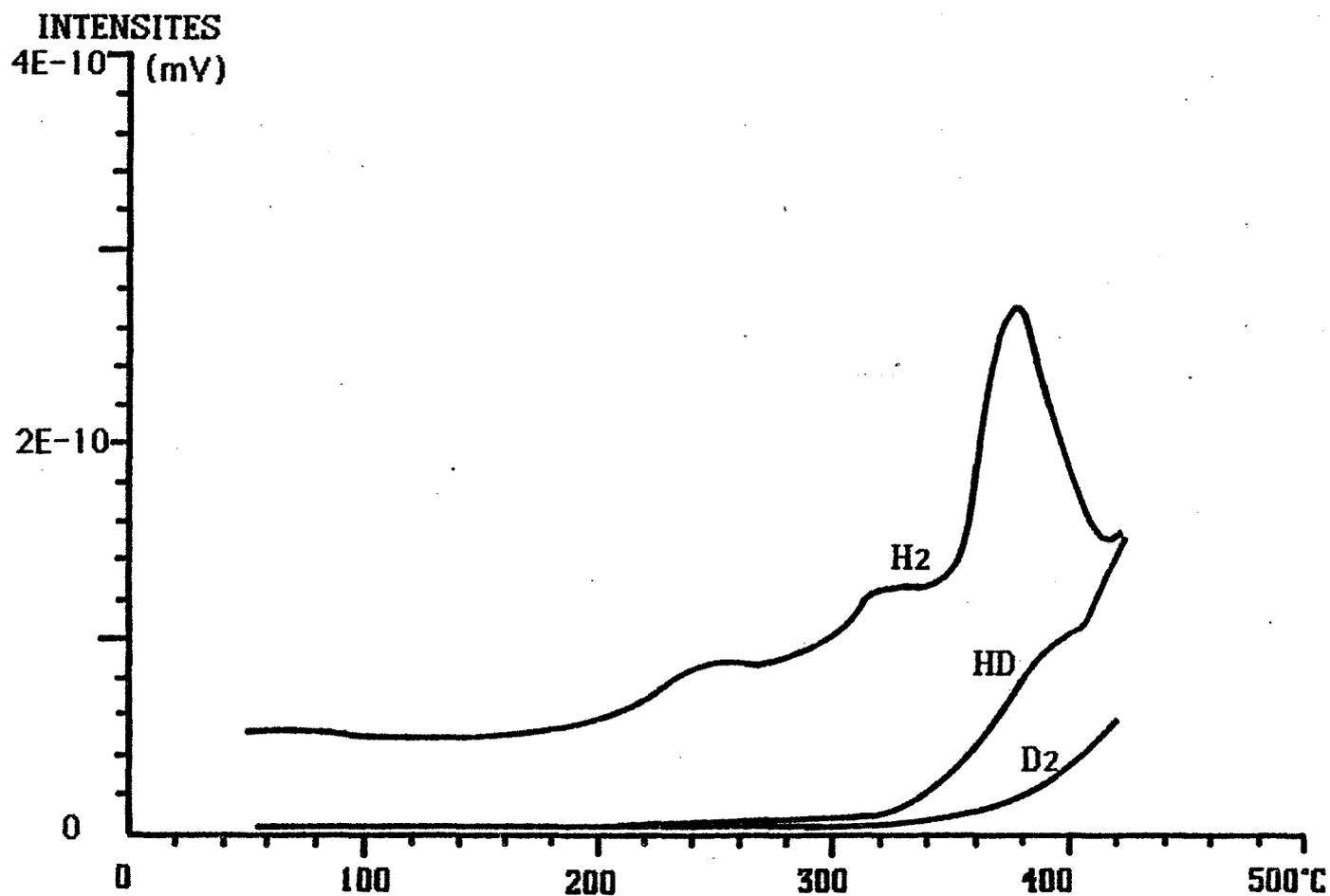


-III - FIGURE 15 -

Thermodesorption de l'eau

Essai avec eau lourde (1ère montée)

**ALLIAGE ATOMISE SOUS AIR FROID**  
Montée à 2°C/mn après introduction d'eau lourde à 20°C

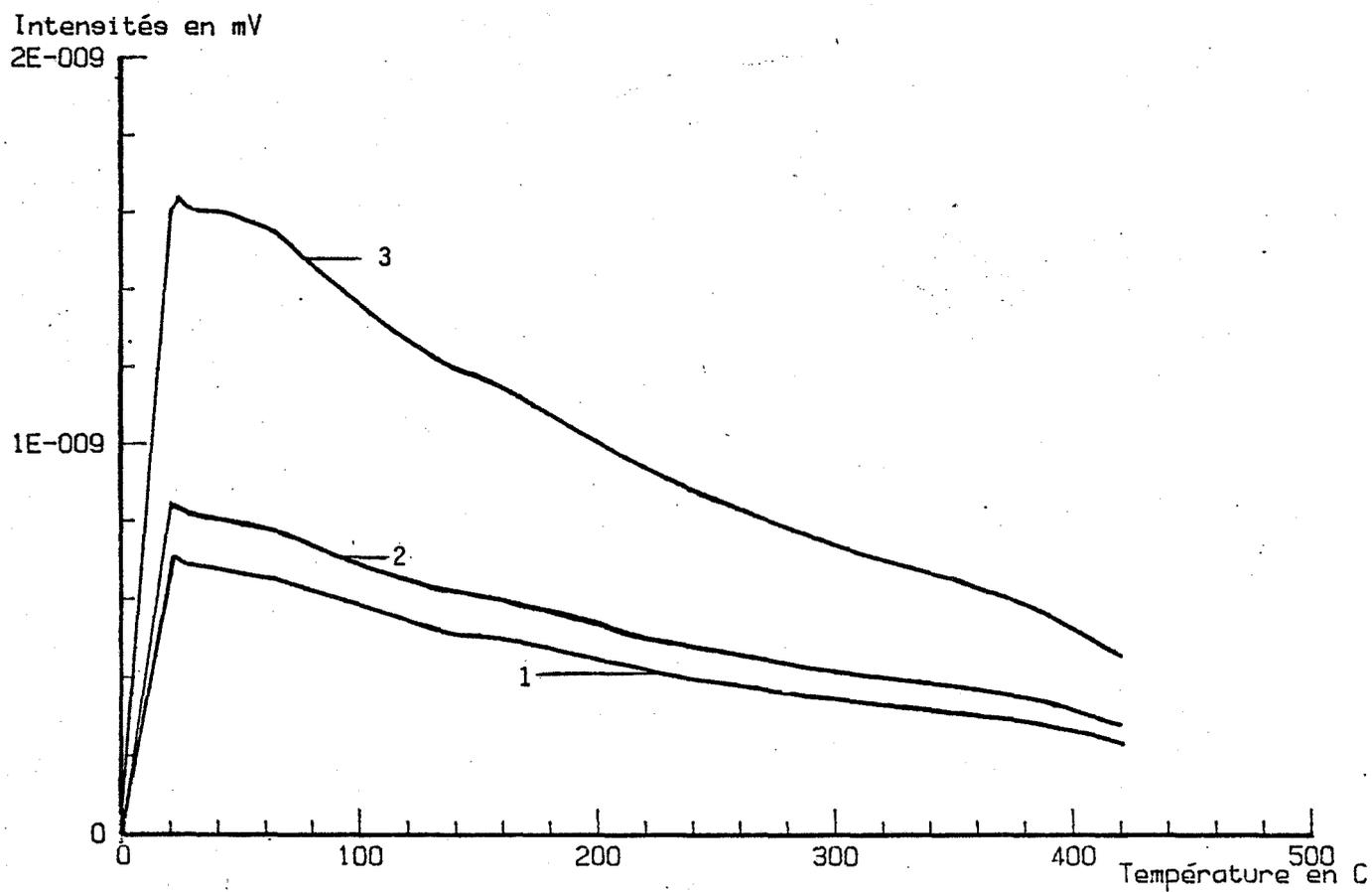


- III - FIGURE 16 -

Thermodesorption de l'hydrogène

Essai avec eau lourde (2ème montée)

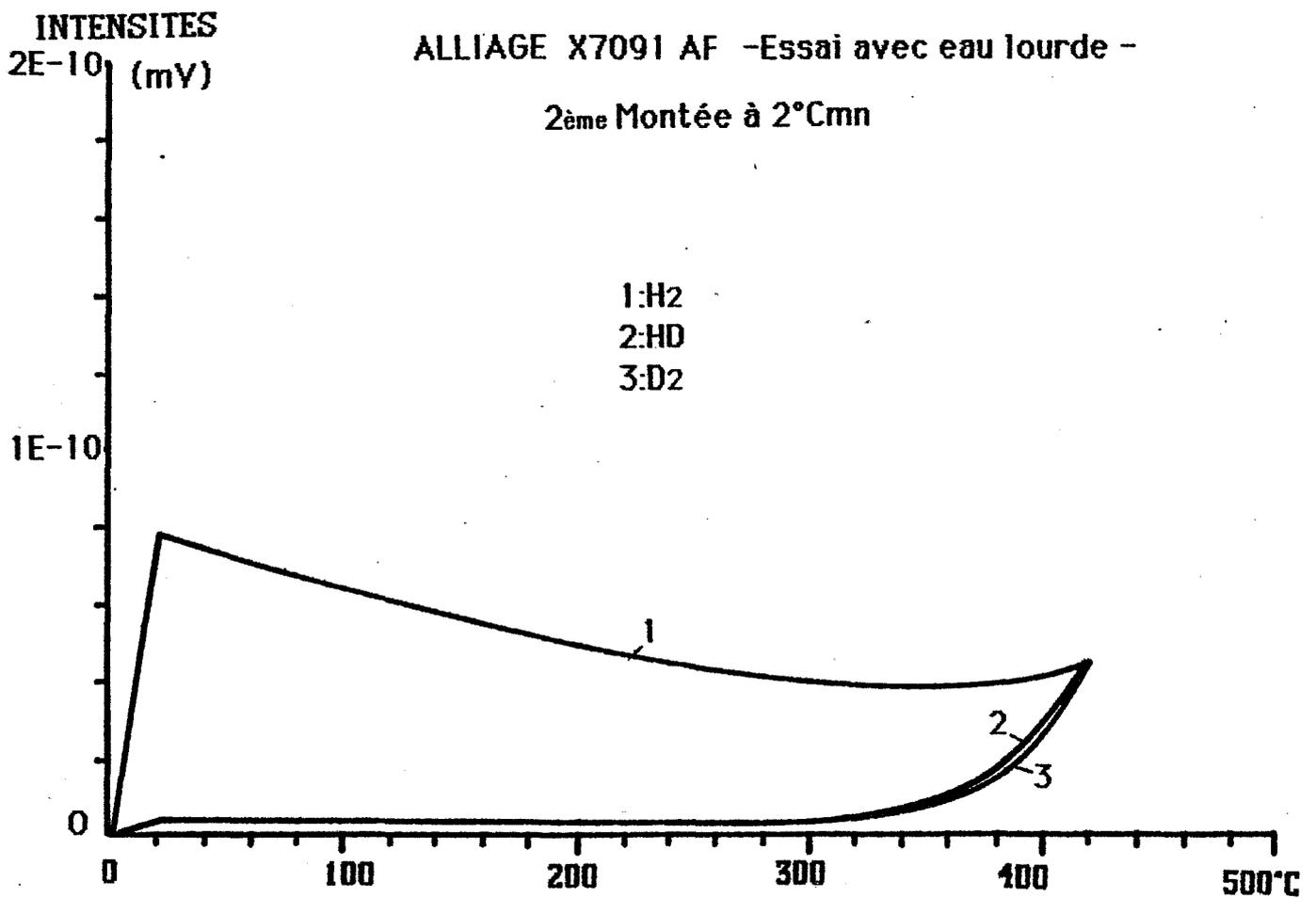
7091 AF - 2ème montée à 2°C/mn - 1 : H<sub>2</sub>O, 2 : HDO, 3 : D<sub>2</sub>O



- III - FIGURE 17 -

Thermodésorption de l'eau

Essai avec eau lourde (2ème montée)



- III - FIGURE 18 -

Thermodésorption de l'hydrogène

Une autre série d'expériences a été réalisée selon la même procédure que précédemment mais pour une température de régénération égale à 300°C. Les résultats reportés sur les figures 19 et 20 confirment les conclusions précédentes, et dans ce cas il y a absence de régénération du troisième pic malgré l'adsorption d'eau ou de D<sub>2</sub>O à 300°C.

Dans l'hypothèse où ces hydrogènes sont toujours créés à partir d'une décomposition de l'eau, on peut alors se poser le problème de l'origine de cette eau responsable d'un tel phénomène. Il n'est alors pas exclu de penser que l'eau de constitution de certaines alumines de surface puissent jouer ce rôle.

b) Etude de la régénération de l'eau et de l'hydrogène sur un produit ayant subi une sublimation partielle

Pour compléter cette série d'expériences un nouvel échantillon a été thermodésorbé jusqu'à 450°C, c'est-à-dire pour une température TL supérieure au quatrième pic d'hydrogène, ou encore après la sublimation partielle du produit.

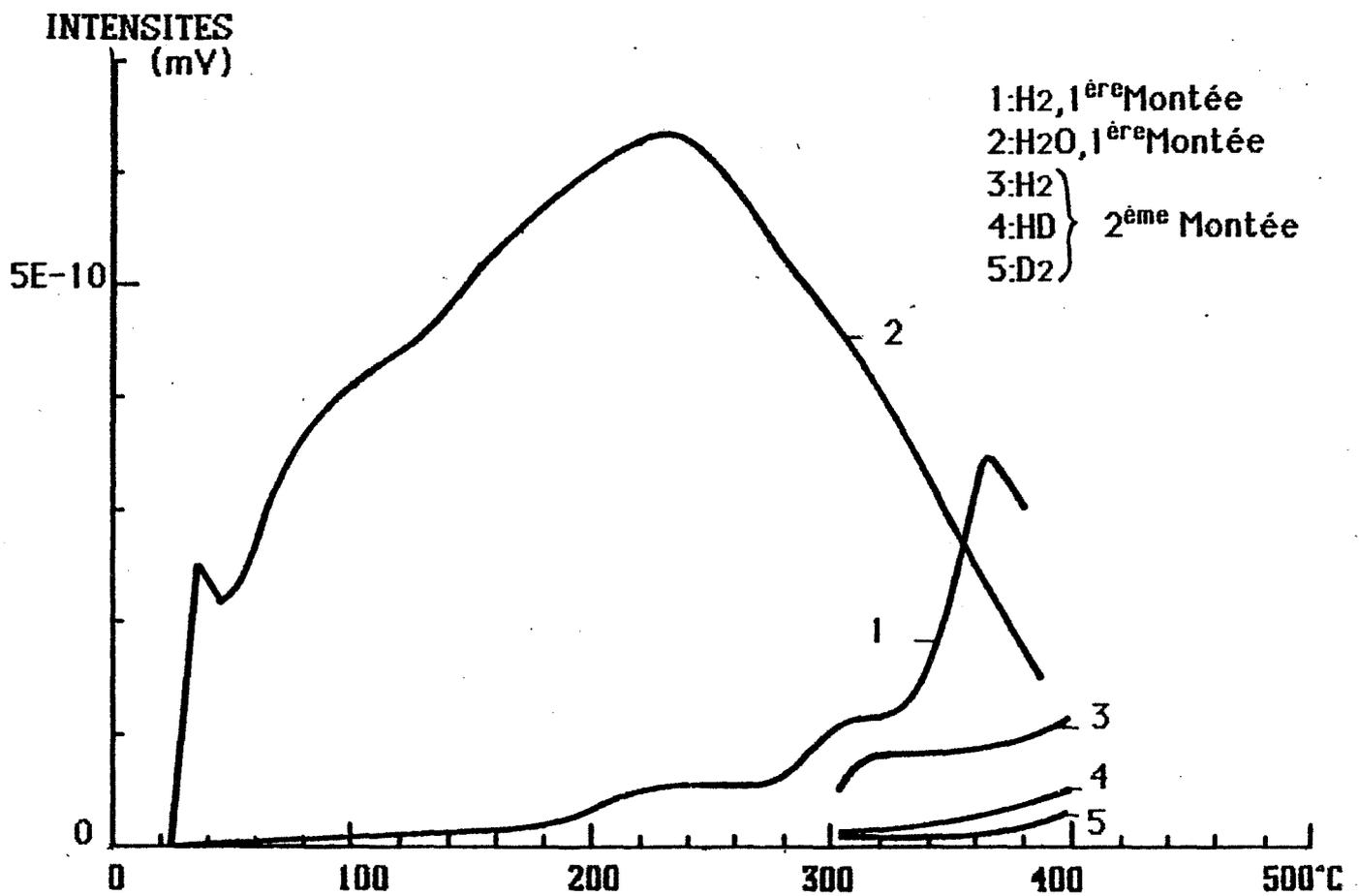
Au cours de la première montée en température les quatre pics d'hydrogène apparaissent distinctement à 230, 310, 370 et 400°C. Sur le spectre de l'eau il y a toujours le premier pic à 80°C et le maximum à 240°C (figure 21).

Une fois le produit redescendu sous vide à 20°C et l'eau lourde introduite, une nouvelle montée en température à 2°C/minute est programmée jusqu'à 470°C. Les spectres de l'eau et de l'hydrogène sont représentés figure 22 et comme précédemment nous n'observons plus qu'un seul pic pour l'hydrogène. Il est encore décalé vers les hautes températures et n'apparaît qu'à 460°C mais son allure reste la même. Le spectre de l'eau présente un pic à 80°C beaucoup moins marqué que précédemment et un maximum à 170°C. Ces résultats n'apportent donc pas de nouvelles informations en ce qui concerne les états de surface de notre alliage, si ce n'est que ce matériau est toujours capable de générer de l'hydrogène à 460°C même après une sublimation partielle.

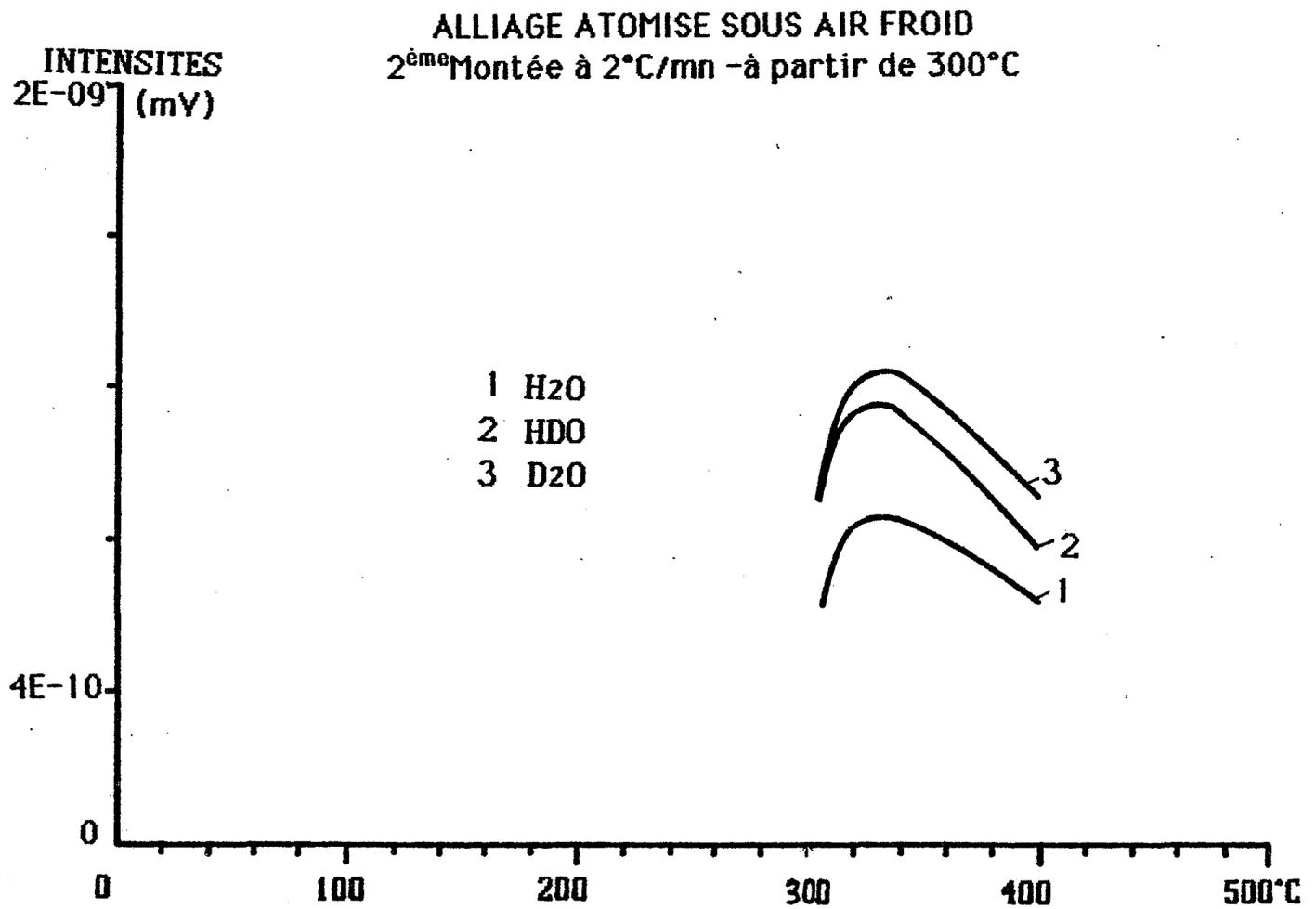
En conclusion, et en ce qui concerne le produit atomisé sous air froid, le spectre de l'hydrogène se distingue de celui obtenu sur un produit atomisé sous hélium par la présence de trois pics supplémentaires et situés respecti-

Essai avec introduction d'eau lourde à 300°C

ALLIAGE X7091 AIR FROID



Essai avec introduction d'eau lourde à 300°C

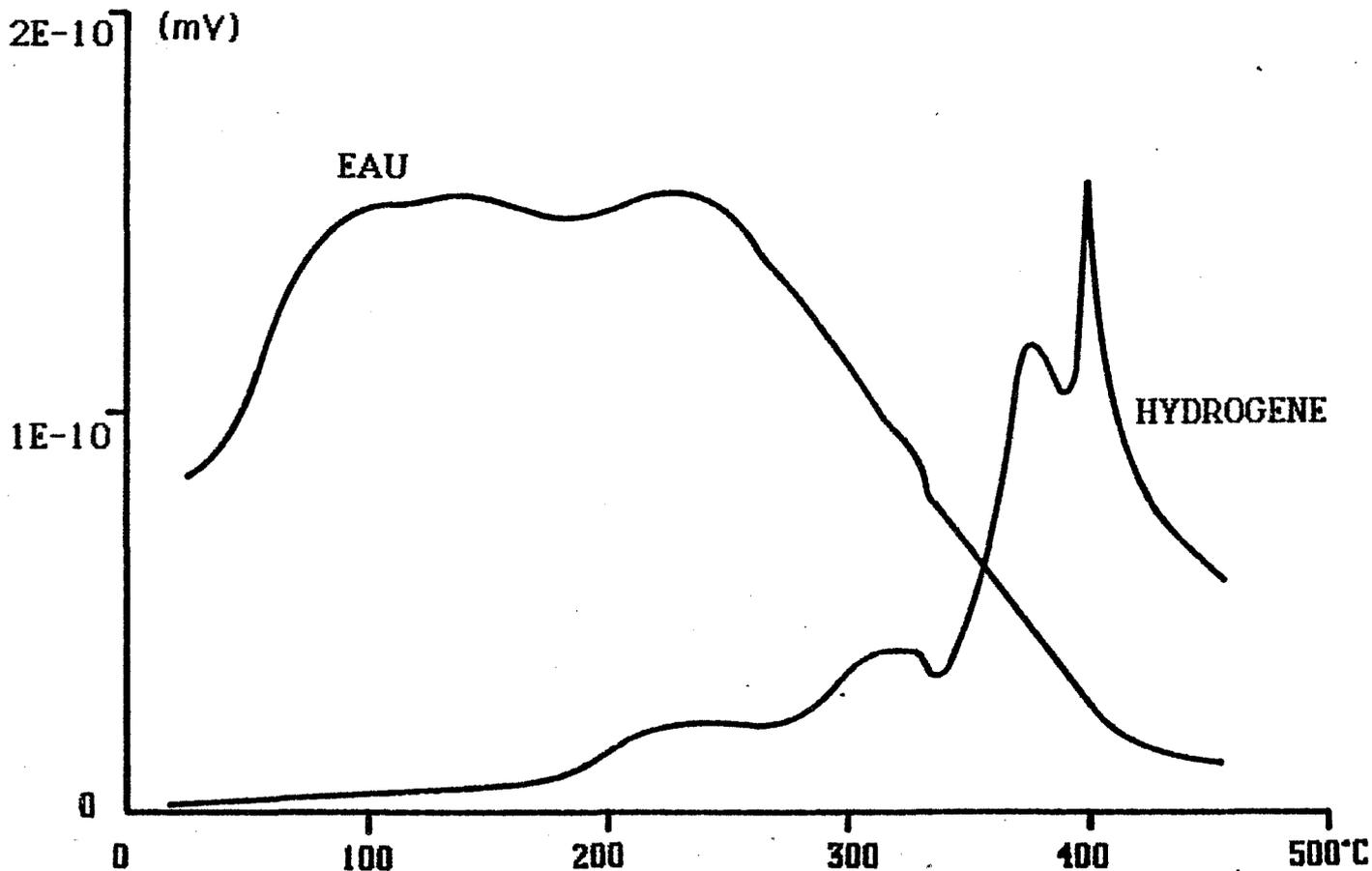


- III - FIGURE 20 -

Thermodésorption de l'eau

ALLIAGE X7091 AIR FROID - 1<sup>ère</sup> MONTEE A 2°C/mn

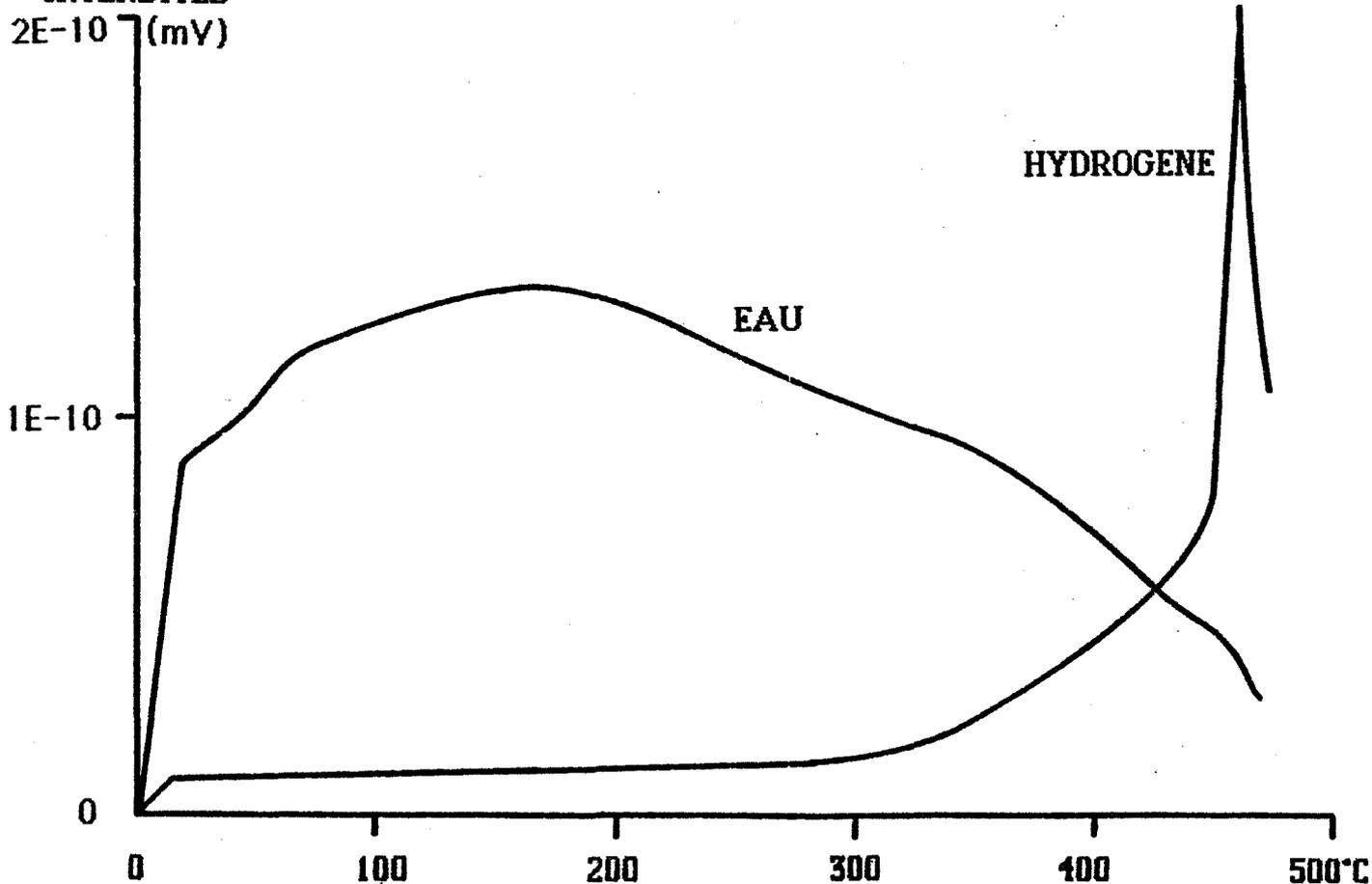
INTENSITES  
2E-10 (mV)

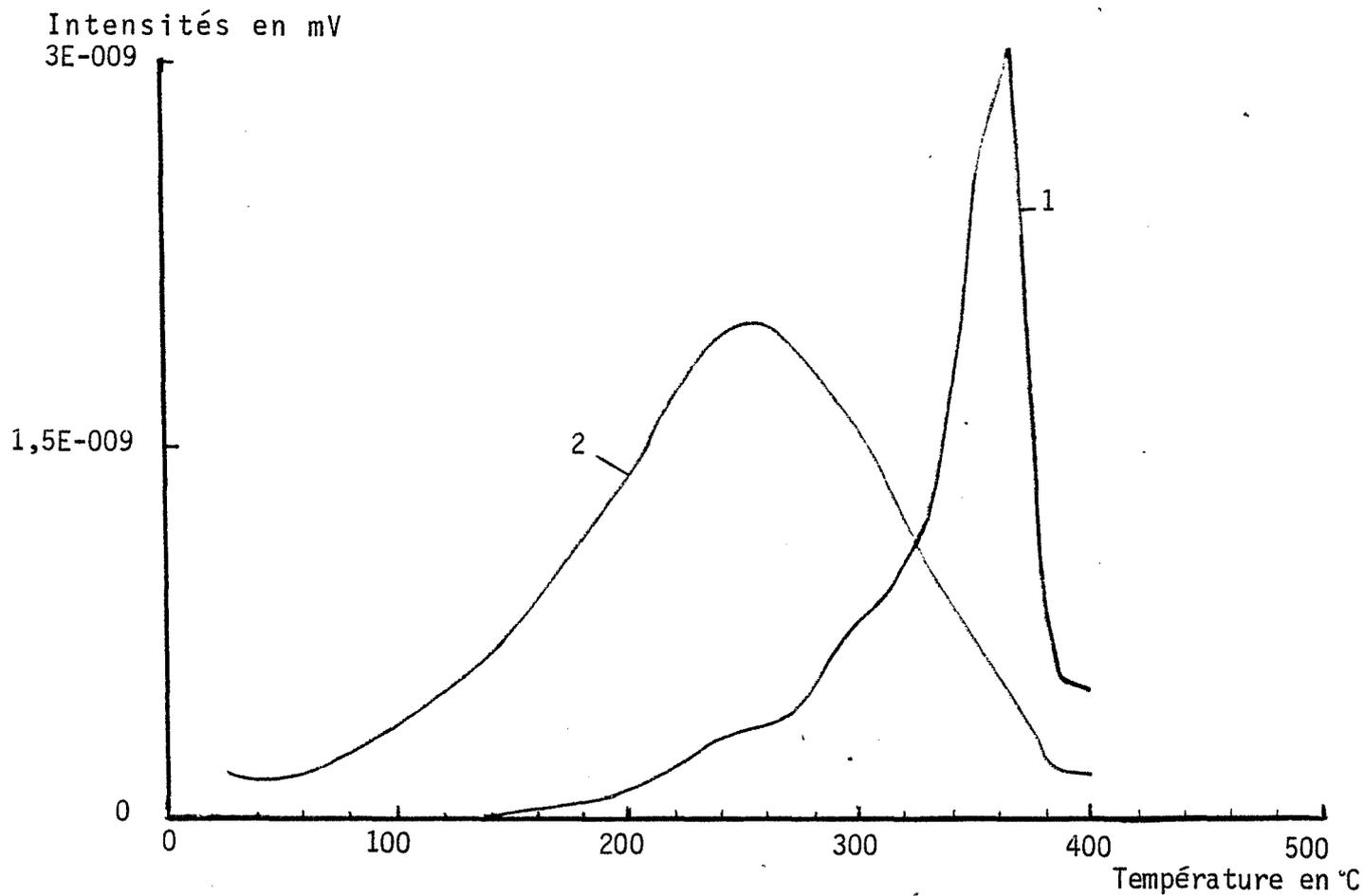


- III - FIGURES 21 et 22 -

-2<sup>ème</sup> MONTEE APRES SUBLIMATION PARTIELLE-

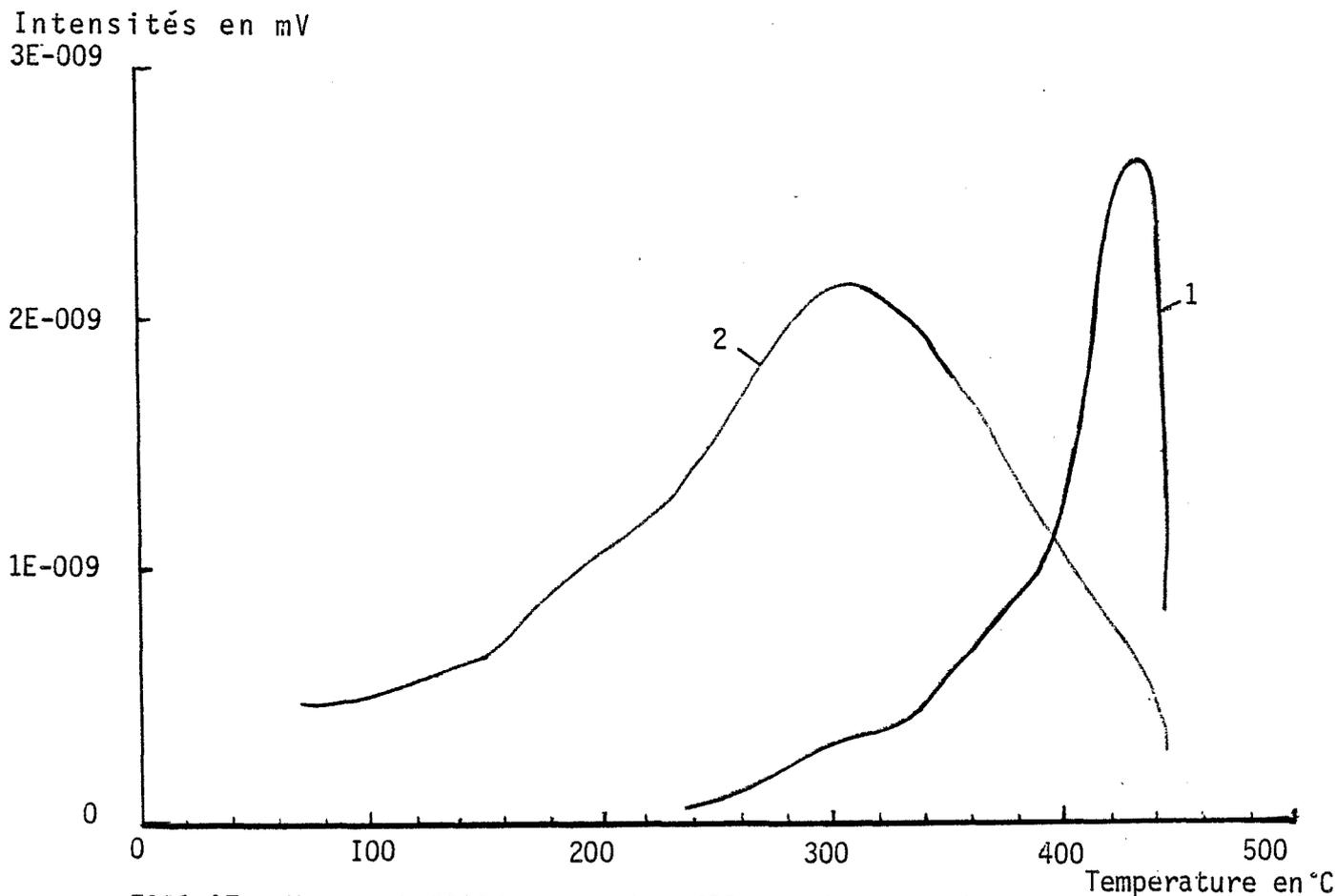
INTENSITES  
2E-10 (mV)





7091 AF - montée à 20°C/min - échantillon 1 - (dessicateur) - 1:H<sub>2</sub>, 2:H<sub>2</sub>O

- III - FIGURES 23 et 24 -



7091 AF - Montee à 20°C/min - échantillon 2 (vapeur d'eau saturante)  
1:H<sub>2</sub>, 2:H<sub>2</sub>O

vement à 230°C, 310 et 370°C.

Les conditions thermiques de dégazage de notre produit nous ont permis d'éliminer les deuxième et troisième pics en première montée en température. Par ailleurs les trois premiers pics n'ont jamais été régénérés à partir de l'atmosphère gazeuse, et cela quelle que soit la température de régénération. Pour sa part, le quatrième pic apparait avoir une origine différente des trois autres pics puisqu'il peut être aisément régénéré.

#### IV - PARAMETRES EXTERIEURS

L'environnement de l'échantillon à 20°C peut avoir une action déterminante sur le comportement de celui-ci. Citons en particulier la vapeur d'eau et la pression dans l'enceinte, qui peut favoriser la réadsorption de certains gaz. Nous avons donc étudié ces deux paramètres.

##### 1) Influence de l'humidité

Nous présentons ici les résultats concernant des essais réalisés sur deux échantillons ayant subi des prétraitements différents (figures 23 et 24). Les essais ont été effectués à la vitesse de montée en température de 20°C/mi-  
nute sur produit atomisé sous air froid. Rappelons que, comme pour les autres expériences, le tube laboratoire a été porté à 900°C la veille et maintenu sous vide depuis lors, afin de pas influencer sur les résultats.

Tout d'abord placé dans un dessiccateur deux jours et deux nuits, un premier échantillon est thermodésorbé. Nous observons sur le spectre de l'eau (figure 23 courbe 2) un maximum à 250°C et sur celui de l'hydrogène (courbe 1) des pics situés respectivement à 250, 300 et 350 à 360°C. Les troisième et quatrième pics étant mal séparés à cette vitesse de montée en température.

Le deuxième échantillon, mis en place et sorti du dessiccateur en même temps que le précédent, est ensuite exposé durant quatre heures dans un récipient saturé en vapeur d'eau à 20°C puis thermodésorbé à son tour. Ses spectres d'hydrogène et d'eau (figure 24) ont peu varié en intensités de pics mais ces derniers sont nettement déplacés vers les hautes températures. Le maximum de l'eau se situe à 310°C et ceux de l'hydrogène à 310°C, 360°C et 420°C environ,

soit un décalage moyen de 60°C vers les hautes températures.

C'est là un résultat important dont il y a lieu de tenir compte dans la reproductibilité concernant la position des pics de l'hydrogène.

## 2) Influence de la pression

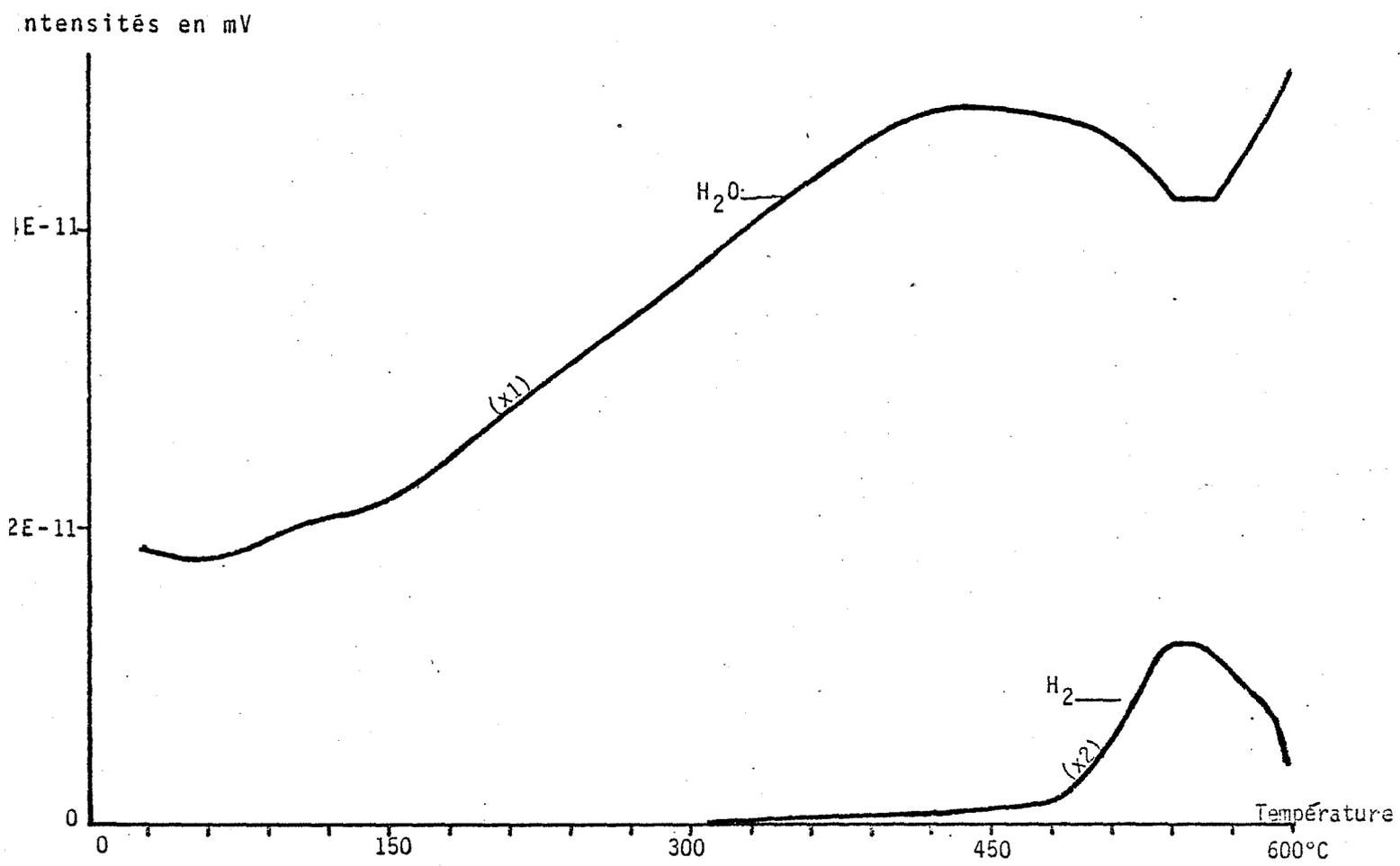
Des expériences de thermodésorption à la vitesse de montée en température de 10°C/minute ont été réalisés à la pression atmosphérique sur le produit atomisé sous hélium et cela grâce à l'utilisation du dispositif de prélèvement décrit dans le chapitre II. Les résultats sont présentés figure 25. Les spectres de l'eau et de l'hydrogène sont très nettement décalés vers les hautes températures, c'est-à-dire de l'ordre de 100°C.

En ce qui concerne l'hydrogène, un tel déplacement pourrait s'interpréter par l'apparition d'un nouveau phénomène de diffusion limitante en phase gazeuse. Ce phénomène, dû à la présence d'air à pression atmosphérique dans le réacteur, pourrait alors retarder la réponse au niveau du spectromètre de masse. Or, ce n'est apparemment pas notre cas puisque nous avons vérifié par des injections d'hélium dans l'air que le temps de réponse du spectromètre est extrêmement faible et sans commune mesure avec les effets observés.

On peut trouver une explication plus simple si l'on constate par ailleurs que la sublimation partielle de l'alliage se produit elle aussi à plus haute température et qu'elle coïncide encore parfaitement avec le départ de l'hydrogène. Dans ce cas, il apparait évident que le dégagement d'hydrogène est entièrement lié à la sublimation partielle de l'alliage dont la température est une fonction de la pression partielle de ses éléments les plus volatils.

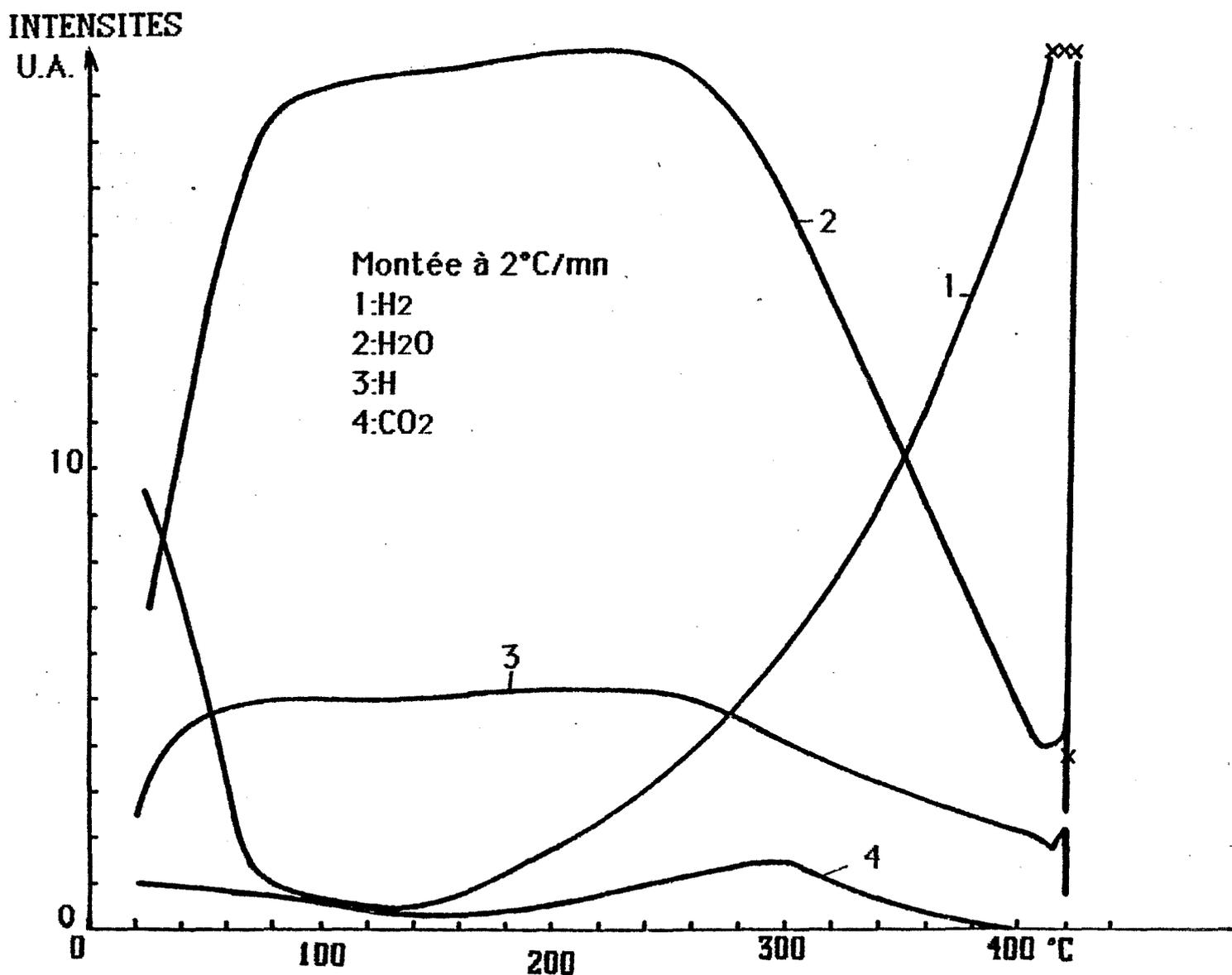
Un nouveau dispositif d'analyse des gaz sous circulation avec un réacteur de plus petites dimensions (10 cm de long sur 18 mm de diamètre) va permettre de réaliser d'autres expériences sous pression atmosphérique et sera bientôt opérationnel. Il devrait permettre de s'assurer de façon plus satisfaisante de la formation spontanée de l'hydrogène au moment de la sublimation et de mieux cerner le rôle et la nature de l'eau présente à la surface de la poudre d'aluminium.

# Influence de la pression dans le réacteur



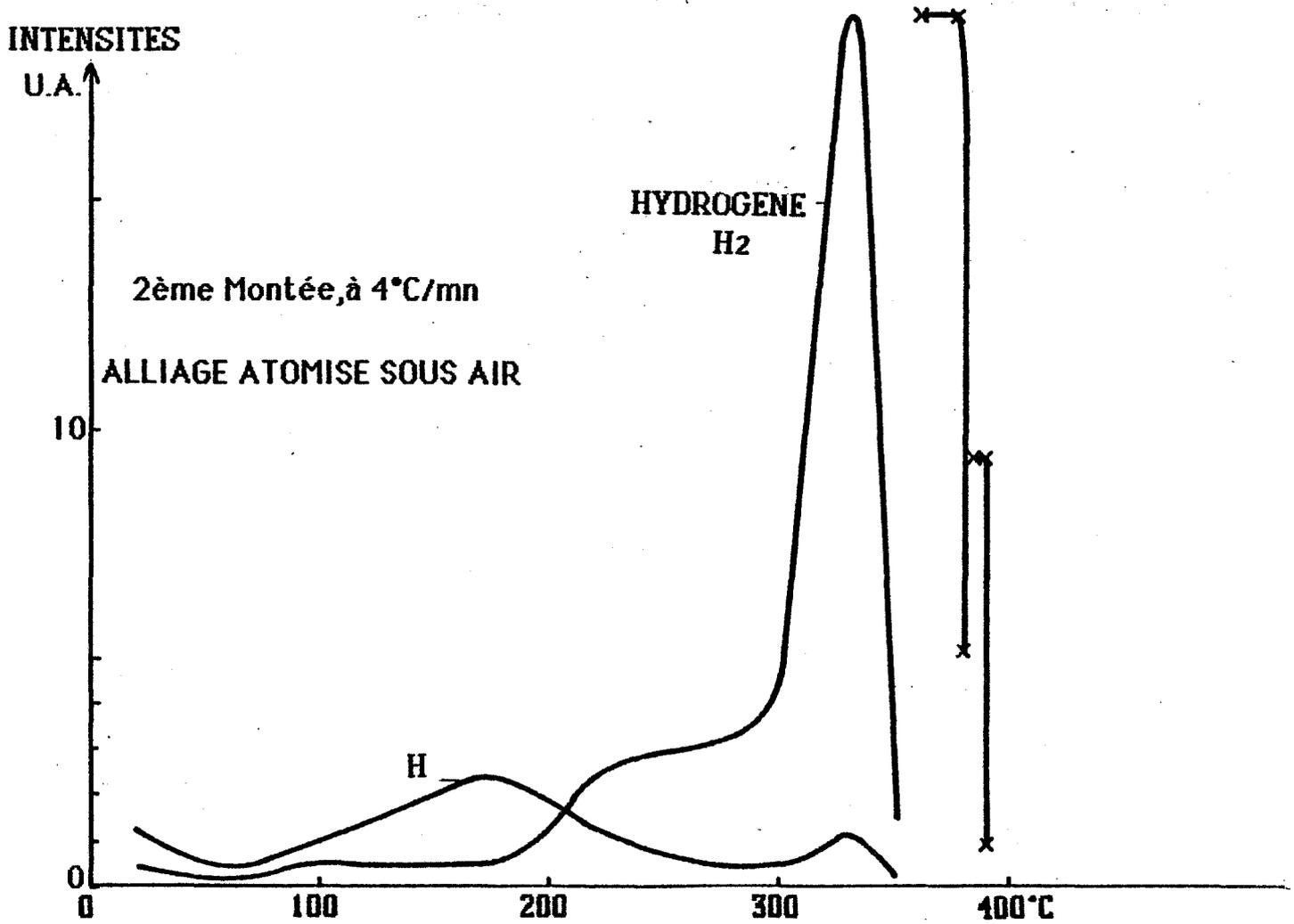
2100 mg, alliage atomisé sous hélium : Montée 10°C/min sous P atmosphérique

Courbe de thermodésorption obtenue à Voreppe : 1<sup>e</sup> montée  
après 20 h de dégazage

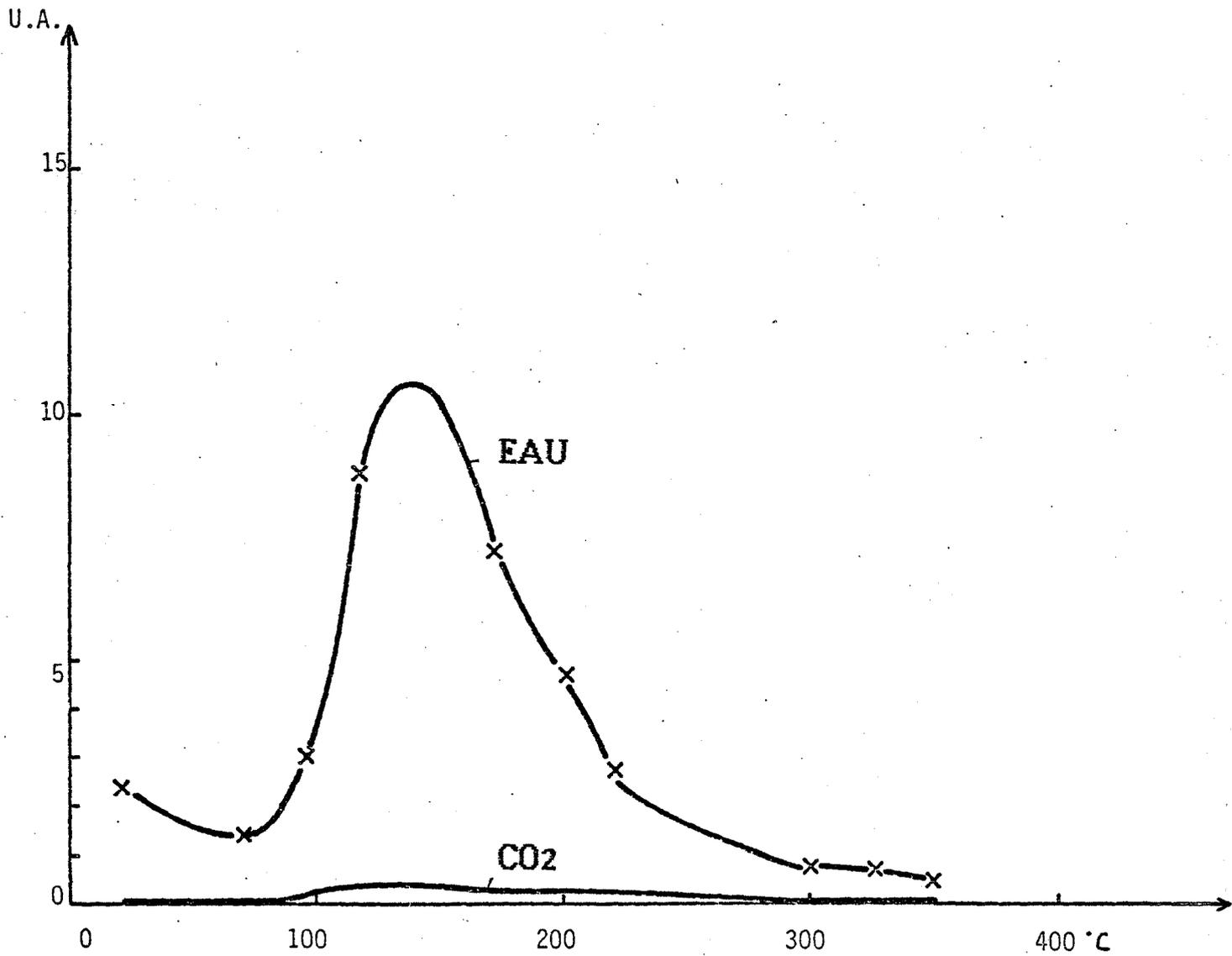


Courbe de thermodésorption obtenue à Voreppe :

### THERMODESORPTION SUR BILLETES



Courbe de thermodésorption de l'eau : 2e montée (Voreppe)



7091AF - 2ème montée à 4°C/mn de la billette

### 3) Essais sur pastilles ou sur billettes

Les essais sont réalisés sur des pastilles comprimées sous trois tonnes par  $\text{cm}^2$  et dont les dimensions sont 1 mm d'épaisseur et 1 cm de diamètre. Ces échantillons préparés au laboratoire avec de la poudre d'alliage X7091 atomisé sous hélium, n'ont pas montré de modifications notables quant au spectre de l'hydrogène. Par contre, le départ d'eau à  $100^\circ\text{C}$ , pour une vitesse de montée en température de  $20^\circ\text{C}/\text{minute}$ , était nettement plus important pour ces pastilles que pour les échantillons de poudre correspondant.

Un dispositif de suivi en continu, par spectromètre de masse, du dégazage de billettes a été monté sur une installation pilote au centre de recherche d'ALUMINIUM PECHINEY de Voreppe. Les billettes constituées de poudre d'alliage atomisé sous air ont une longueur de 10 cm pour un diamètre de 5,5 cm. Les premiers résultats obtenus, présentés dans les figures 26, 27 et 28, sont, pour l'essentiel, conformes aux nôtres. L'eau part surtout entre  $80$  et  $260^\circ\text{C}$  au cours de la première montée en température effectuée à  $2^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Le pic d'hydrogène atteint un maximum vers  $400-420^\circ\text{C}$  et son intensité dépasse même le seuil de sensibilité fixé. Lors d'une deuxième montée en température à  $4^\circ\text{C}/\text{minute}$ , après remise à l'air de la billette à  $20^\circ\text{C}$ , on observe un décalage des pics de l'eau et de l'hydrogène vers les plus basses températures.

#### Quantification des résultats

Pour tenter de quantifier nos résultats concernant l'eau et l'hydrogène, nous avons utilisé une thermobalance MTB ( $10^{-8}$ ) SETARAM qui joue le rôle d'enceinte de thermodésorption. Ce dispositif est couplé au spectromètre de masse et on enregistre simultanément la perte de masse de notre échantillon et le signal représentatif du spectre de thermodésorption pour une ou plusieurs masses données.

Pour que cette procédure soit valable il est nécessaire de se placer dans un domaine de température pour lequel un seul gaz se désorbe. Il y a alors proportionnalité entre la perte de masse et la surface du pic de thermodésorption correspondant à l'espèce désorbée. En ce qui concerne l'eau, nous avons choisi de travailler entre  $20$  et  $290^\circ\text{C}$ . Dans ce domaine de température la désorption de l'eau est en effet largement prépondérante devant celle des autres gaz.

L'expérience de thermodésorption a été programmée à la vitesse de 20°C/minute et nous avons choisi de suivre le pic 18 qui est le plus significatif de la présence d'eau.

Dans ces conditions une valeur  $1E-10$  d'intensité spectrométrique représente un flux de désorption pour l'eau de 0,68  $\mu\text{moles}$  d'eau par minute, et en tenant compte de la sensibilité comparative du spectromètre aux différents gaz, elle représente aussi un flux de désorption de 15,2  $\mu\text{moles}$  d'hydrogène.

# **CHAPITRE 4**

## **EXPLOITATION DES RESULTATS**



## Chapitre IV

### EXPLOITATION DES RESULTATS

Cette recherche nous a permis d'étudier de façon systématique les conditions de désorption de l'hydrogène sur nos deux types d'alliage d'aluminium X7091. Il se dégage de ce travail un certain nombre de résultats positifs :

- 1) Le spectre de l'hydrogène adsorbé sur un alliage d'aluminium X7091 atomisé sous hélium ou sous air est différent.
- 2) Le spectre du produit atomisé sous hélium présente un seul pic de thermodésorption de l'hydrogène à 420°C environ, et il s'accompagne d'une sublimation partielle de zinc et de magnésium.

Par utilisation d'eau marquée ( $D_2O$ ), nous avons montré que l'origine de cet hydrogène était nécessairement liée à la vapeur d'eau environnante et que le phénomène était parfaitement réversible par simple remise à l'air à 20°C. Ce résultat est particulièrement important puisqu'il exclut l'hypothèse d'hydrogène dissout dans le métal.

- 3) Le spectre de l'hydrogène du produit atomisé sous air présente 4 pics de thermodésorption à 230, 300, 370 et 420°C, et le dernier pic s'accompagne d'une sublimation partielle du produit. Dans ce cas, l'intensité des deuxième et troisième pics est directement liée aux conditions thermiques de dégazage.

Les expériences avec de l'eau lourde sur cet alliage font apparaître l'impossibilité de pouvoir générer les trois premiers pics d'hydrogène sous forme de  $D_2$ , même après substitution de  $H_2O$  par  $D_2O$ . Ce résultat nous amène donc à penser que ces trois premiers pics ont une origine différente du dernier situé à 420°C.

- 4) Après un dégazage à 390°C et une remise à l'air à 20°C d'un échantillon atomisé sous air, on constate que le spectre de l'hydrogène ne présente qu'un seul pic à 420°C.

La disparition des trois premiers pics d'hydrogène vient confirmer la remarque précédente qui met en cause une origine différente entre les trois premiers pics d'hydrogène et le quatrième pic.

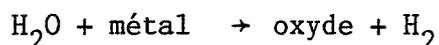
- 5) Les spectres de l'eau et de l'hydrogène sont déplacés de l'ordre de 100°C vers les hautes températures si l'on dégaze des produits sous la pression atmosphérique.

Pour tenter de modéliser les différents phénomènes de surface qui se produisent à l'occasion de ces différents dégazages, nous nous proposons de commenter ces résultats et d'en tirer des conclusions susceptibles d'apporter des améliorations sur les conditions optimales de dégazage de ces poudres.

#### 1) Produit atomisé sous hélium

En ce qui concerne le produit atomisé sous hélium, le spectre de l'hydrogène est extrêmement simple et le dégagement se produit au même instant que la sublimation.

Si l'on tient compte qu'en présence de D<sub>2</sub>O il y a eu substitution de H<sub>2</sub> par D<sub>2</sub>, on peut conclure que cet hydrogène libéré ne peut provenir que d'une décomposition de l'eau au contact du métal selon une réaction du type :



Cette réaction nécessite le contact direct entre l'eau et le métal. Or, nous pouvons admettre que notre matériau est nécessairement recouvert d'une couche d'oxyde. La probabilité d'une telle décomposition reste alors très faible si l'on admet une couche d'oxyde compacte et, par suite, protectrice à la surface de notre alliage. Au moment de la sublimation partielle de notre produit, on peut, par contre, imaginer l'éclatement de cette couche d'oxydes et la possibilité d'un contact direct entre l'eau et le métal.

Une question reste posée, à savoir : quel est le métal de l'alliage qui réagit ?

Cette question qui concerne également le produit atomisé sous air sera abordée dans le paragraphe correspondant à ce produit.

## 2) Produit atomisé sous air

Nos résultats nous ont permis de distinguer deux types d'hydrogène adsorbé : l'hydrogène représenté par les pics de thermodésorption à 230, 300 et 370°C et celui représenté par le pic à 420°C.

Le dégagement d'hydrogène à 420°C présente les mêmes caractéristiques que celui observé avec le produit atomisé sous hélium :

- même température du pic,
- même intensité,
- possibilité d'obtenir un dégagement de  $D_2$  par introduction de  $D_2O$ ,
- simultanéité du dégagement d'hydrogène avec la sublimation partielle.

Cette parfaite analogie des phénomènes semble indiquée que le même type de réaction que dans le cas du produit atomisé sous hélium est mis en jeu.

En ce qui concerne les dégagements d'hydrogène à 230, 300 et 370°C, l'interprétation est plus complexe et plusieurs hypothèses peuvent être avancées.

- A) L'hydrogène dégazé correspond à la présence d'hydrogène dissous dans le métal.

Cette hypothèse est vraisemblable si l'on tient compte du fait qu'il n'est pas possible de substituer  $H_2$  par  $D_2$  et que la régénération de  $H_2$  est impossible après un traitement à 390°C. Toutefois, on peut s'étonner de la présence de trois états différents pour de l'hydrogène dissout. En effet, nous avons bien montré qu'il existait trois espèces différentes et que leur concentration relative pouvait être modifiée en fonction de la durée et de la température de dégazage. Ces résultats ne nous paraissent donc pas compatibles avec une telle hypothèse.

B) L'hydrogène dégazé provient encore d'une réaction de décomposition de l'eau sur le métal mais il faut imaginer que la nature de l'eau impliquée est différente de celle qui intervient pour donner naissance à l'hydrogène désorbé à 420°C. Dans ce cas deux possibilités se présentent :

- a) L'eau peut s'adsorber sur des sites différents et donner naissance à des réactions de décomposition qui se produisent à des températures différentes.

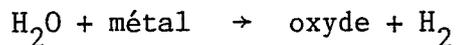
Cette hypothèse est encore peu probable si l'on tient compte de l'impossibilité de régénérer la surface en hydrogène de ce type après un traitement de dégazage à 390°C qui exclut toute modification importante des états de surface. En effet, la température de traitement a été volontairement choisie inférieure à celle qui correspond à la sublimation. Dans ces conditions, notons qu'il est difficile d'envisager une réaction directe entre l'eau et le métal et cela toujours à cause de la présence d'une couche d'oxyde protectrice.

- b) L'eau provient d'une déshydratation partielle de certains oxydes présents à la surface de notre solide.

Cette hypothèse qui implique la présence d'oxydes de natures différentes sur le produit atomisé sous hélium et sur le produit atomisé sous air est réaliste si l'on tient compte des résultats de l'analyse de l'oxygène sur nos deux produits. En effet, nous avons vu que le produit atomisé sous air était beaucoup plus riche en oxygène que le produit atomisé sous hélium.

En ce qui concerne la présence de trois pics, elle peut alors s'interpréter par la présence d'oxydes de natures différentes dues à la présence de divers éléments alliés, ou par la présence d'un seul oxyde pouvant exister sous différentes formes allotropiques. C'est là le cas relativement bien connu des alumines qui peuvent exister sous différentes formes hydratées (37). Chaque forme est caractérisée par son domaine d'existence en température et par un certain nombre de molécules d'eau de constitution : les transformations successives de ces alumines s'accompagnent d'une libération d'eau irréversible (38).

On peut alors imaginer que cette eau libérée est en insertion dans le réseau du nouvel oxyde et qu'elle peut, suivant les conditions thermodynamiques et cinétiques de dégazage, soit se désorber sous forme de  $H_2O$ , soit réagir avec le métal pour donner de l'hydrogène suivant :



Sur la base d'une telle hypothèse, on peut alors proposer un modèle susceptible d'interpréter la majeure partie de nos résultats.

Au départ l'alliage est recouvert d'une couche d'alumine très riche en eau de constitution ( $Al_2O_3, 3H_2O$  par exemple). Sous l'effet d'une élévation de la température cette alumine va se transformer en libérant de l'eau. Selon les conditions thermodynamiques ou cinétiques de traitement, deux cas extrêmes peuvent se produire :

- A) La vitesse de montée en température est suffisamment rapide pour concevoir que toute l'alumine se transforme au voisinage d'une température  $T_1$ . Dans ce cas toute l'eau libérée réagit instantanément avec le métal pour donner de l'hydrogène, qui se désorbe sous la forme d'un pic relativement pointu et positionné à  $T_1$ .

Ce cas est représentatif de nos expériences réalisées en thermodésorption.

- B) On se place en isotherme à une température inférieure à  $T_1$ .

Dans ce cas la cinétique de transformation est relativement lente et la quantité d'hydrogène libérée par unité de temps est trop faible pour être détectée. Pour une longue durée de traitement on peut toutefois espérer éliminer toute l'eau issue de la transformation.

Ce cas est représentatif de nos expériences de désorption isothermes de longues durées réalisées à des températures légèrement inférieures à celle d'un pic d'hydrogène. Il faut rappeler que c'est à la suite de ces expériences que nous avons observé une diminution importante du pic d'hydrogène considéré.

Ce modèle permet également de rendre compte de l'impossibilité de pouvoir obtenir du deutérium à la place de l'hydrogène par une substitution de  $H_2O$  par  $D_2O$ . On peut en effet imaginer que l'eau de constitution d'un oxyde est plus fortement liée que de l'eau simplement adsorbée et que l'échange avec  $D_2O$  gazeux est très difficile dans ce cas. Seule  $H_2O$  libérée par l'oxyde, et en insertion dans celui-ci, peut alors réagir au contact du métal pour donner de l'hydrogène.

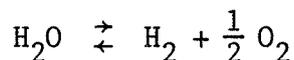
Enfin, le caractère irréversible des différentes transformations évoquées permet d'expliquer l'impossibilité de régénérer ce type de phénomène, même après remise à l'air des échantillons.

En ce qui concerne le quatrième et dernier pic de l'hydrogène, nous avons vu qu'il était directement lié à une profonde modification de la surface du solide laquelle peut être représentée par un éclatement de la couche d'oxyde. L'eau va alors réagir avec l'aluminium ou avec un des éléments alliés pour donner naissance à un nouvel oxyde. Selon certaines observations expérimentales, des auteurs (26) pensent que le magnésium est le plus directement impliqué dans cette réaction. Pour tenter de justifier ces observations, il nous est apparu intéressant d'aborder l'aspect thermodynamique de l'oxydation de cet alliage.

Pour simplifier notre raisonnement et l'écriture des réactions nous avons choisi l'oxygène comme gaz oxydant, étant entendu qu'il existe une relation simple entre les pressions de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'oxygène, à savoir :

$$P_{O_2} = \alpha \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2$$

et qui provient de l'équilibre :



Dans cette approche, nous nous proposons de définir les conditions thermodynamiques d'oxydation des différents éléments alliés en fonction de leur concentration et de la pression d'oxygène.

Pour cela, nous avons envisager d'étudier les conditions d'oxydation sélective entre l'aluminium noté A et l'un des éléments alliés, noté B. Nous allons brièvement rappeler de telles conditions dans un cas très général concernant l'oxydation de deux constituants A et B sous la forme  $A_{\alpha}O_{\beta}$  et  $B_{\alpha'}O_{\beta'}$ .

Ramenées à 1 mole d'oxygène les réactions d'oxydation s'écrivent :



Par la suite nous prendrons  $u = \frac{2\alpha}{\beta}$  et  $v = \frac{2\alpha'}{\beta'}$

Si  $a_A$  et  $a_B$  représentent les activités de A et de B dans l'alliage les conditions d'équilibre pour les deux oxydes s'écrivent :

$$\Delta G_1^{\circ} = - RT \ln K_1 = RT \ln P_1^{\circ}(a_A)^u = RT \ln \Pi_1$$

et 
$$\Delta G_2^{\circ} = - RT \ln K_2 = RT \ln P_2^{\circ}(a_B)^v = RT \ln \Pi_2$$

Par la suite et pour mener à bien les calculs, nous adopterons des coefficients d'activité égaux à 1, et nous confondons les activités avec les concentrations.

$\Pi_1$  et  $\Pi_2$  représentent les valeurs de la pression d'équilibre en oxygène lorsque les activités de A et de B sont égales à 1, c'est-à-dire pour le métal pur,  $P_1^{\circ}$  et  $P_2^{\circ}$  représentent les pressions d'équilibre en oxygène lorsque ces activités sont différentes de 1.

La courbe d'équilibre entre B et son oxyde peut être représenté sur un diagramme  $\ln \frac{P}{\Pi_2} = f(x_B)$

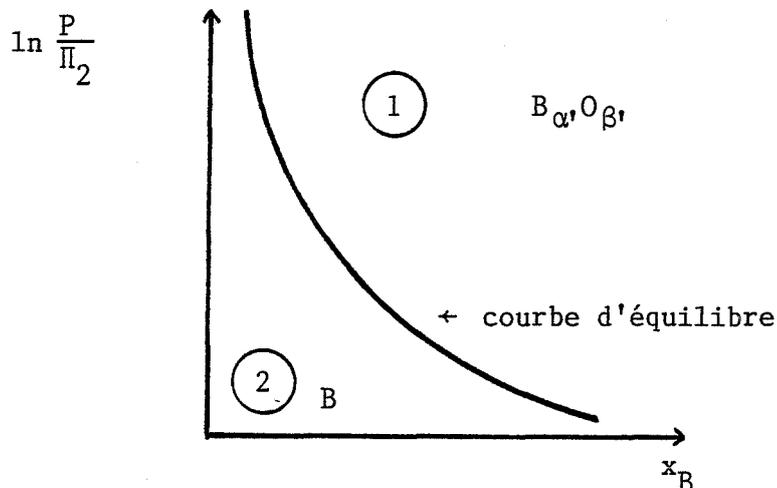
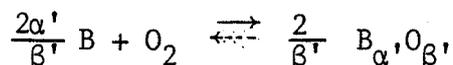


Figure 1 : Diagramme d'équilibre du constituant B à T°C donnée

Dans la zone (1) du diagramme, à savoir au-dessus de la courbe d'équilibre, les conditions thermodynamiques sont telles qu'il y a toujours consommation de B pour former de l'oxyde. Il y a déplacement de l'équilibre vers la droite.



Dans la zone (2), il y a déplacement de l'équilibre vers la gauche, le composé B est stable et, il ne s'oxyde pas. De même, on peut tracer la courbe

$\ln \frac{P_1^{\circ}}{P_1} = f(x_A)$  sur un diagramme comparable.

Pour notre étude, il convient de savoir si c'est l'aluminium ou l'un des éléments alliés qui formera l'oxyde le plus stable. On va donc comparer l'équilibre relatif à la formation de l'alumine (réaction (1)) à celui relatif à la formation d'un oxyde d'élément allié (réaction (2)). Pour cela nous reportons sur un même diagramme les deux équilibres. Cela est possible si l'on porte  $\ln \frac{P}{P_1}$  en fonction de  $x_B$ .

En effet l'équation traduisant l'équilibre (2) s'écrit :

$$\ln \frac{P_2^{\circ}}{\Pi_2} = -v \ln x_B$$

or

$$\ln \frac{P_2^{\circ}}{\Pi_2} = \ln \frac{P_2^{\circ}}{\Pi_1} \times \frac{\Pi_1}{\Pi_2} = \ln \frac{P_2^{\circ}}{\Pi_1} + \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}$$

ce qui donne :

$$\ln \frac{P_2^{\circ}}{\Pi_1} = \ln \frac{P_2^{\circ}}{\Pi_2} - \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2} = -v \ln x_B - \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2} \quad (3)$$

pour traduire l'équilibre d'oxydation d'un élément allié.

L'équation traduisant l'équilibre (1) s'écrit :

$$\ln \frac{P_1^{\circ}}{\Pi_1} = -u \ln x_A$$

et si l'on tient compte du fait que :

$$x_A = 1 - x_B \text{ dans le cas à 2 éléments}$$

$$x_A = 1 - x_B - x' \text{ dans le cas de plusieurs éléments alliés, avec } x' \text{ la somme des concentrations des autres éléments alliés,}$$

on peut écrire :

$$\ln \frac{P_1^{\circ}}{\Pi_1} = -u \ln (1 - x_B - x') \quad (4)$$

pour traduire l'équilibre d'oxydation de l'aluminium.

Si nous représentons les courbes correspondant aux équations (3) et (4) sur le diagramme choisi, nous obtiendrons quatre zones et les deux courbes d'équilibre se coupent en un point P pour lequel les équations (3) et (4) sont vérifiées.

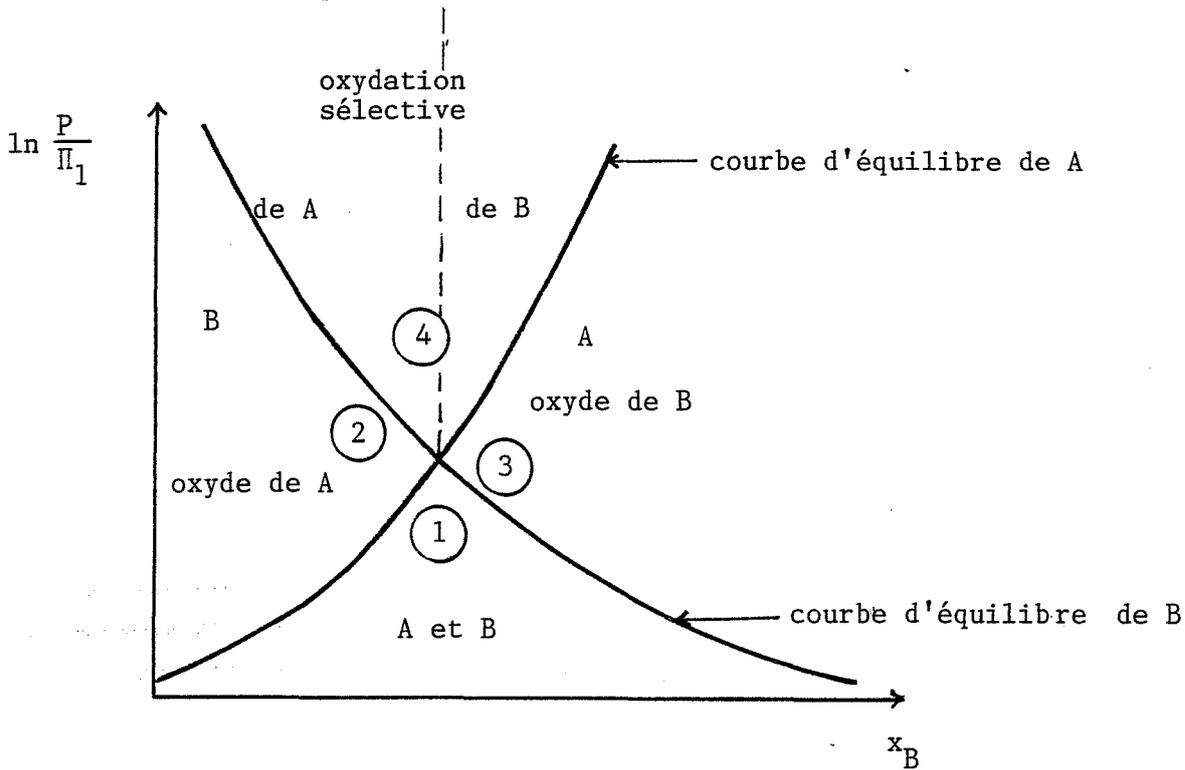


Figure 2 : Diagramme d'équilibre de A et de B

La partie (1) correspond à la zone où la pression d'oxygène est trop faible pour permettre l'oxydation de A ou de B. Les deux équilibres (1) et (2) sont déplacés vers la gauche.

Dans la partie (2), seul l'équilibre (1) est déplacé vers la droite. Dans la partie (3), seul l'équilibre (2) est déplacé vers la droite.

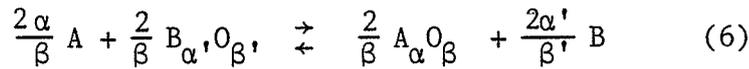
En ce qui concerne la zone (4) il y a oxydation possible de A et de B d'un point de vue thermodynamique. Mais il y aura oxydation sélective de l'un des éléments préférentiellement à l'autre, suivant une certaine valeur de  $x_B$ . Cette valeur, que nous nommerons  $x_{BC}$  est obtenue à partir des équations (3) et (4).

$$v \ln x_{BC} + \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2} = u \ln(1 - x_{BC} - x')$$

$$v \ln x_{BC} = u \ln(1 - x_{BC} - x') + \ln \frac{\Pi_2}{\Pi_1}$$

soit 
$$\frac{(1 - x_{BC} - x')^u}{(x_{BC})^v} = \frac{\Pi_1}{\Pi_2} \quad (5)$$

Si nous écrivons l'équation globale traduisant l'équilibre entre les deux oxydes A et B, nous obtenons :



avec 
$$u = \frac{2\alpha}{\beta} \quad \text{et} \quad v = \frac{2\alpha'}{\beta'}$$

Soit un  $\Delta G^\circ$  de la réaction égal à :

$$\Delta G^\circ = \Delta G_A^\circ - \Delta G_B^\circ$$

ou encore 
$$\Delta G^\circ = RT \ln \frac{P_1^\circ(x_A)^u}{P_2^\circ(x_B)^v} = RT \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}$$

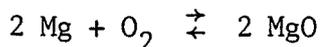
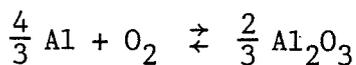
A l'équilibre on a nécessairement  $P_1^\circ = P_2^\circ$  et on retrouve l'équation (5) qui permet de déterminer la valeur critique de  $x_{BC}$ .

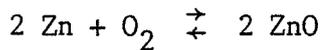
Pour  $x_B < x_{BC}$  on aura une valeur de  $\Delta G$  qui sera négative, donc l'équilibre (6) sera déplacé vers la droite, il y aura oxydation sélective de A.

Pour  $x_B > x_{BC}$  il y aura cette fois oxydation sélective de B.

### Application aux alliages d'aluminium

Les équations d'oxydation pour l'aluminium, le magnésium, le zinc et le cuivre s'écrivent respectivement :





avec pour valeurs de l'enthalpie libre de formation de l'aluminium et des différents éléments alliés (40) :

$$\Delta G_{\text{Al}}^{\circ} = - 266\,000 + 49,9 \text{ T} \text{ soit à } 300^{\circ}\text{C} \quad \Delta G_{\text{Al}}^{\circ} = - 237\,466 \text{ cal}$$

$$\Delta G_{\text{Mg}}^{\circ} = - 287\,680 + 51,74 \text{ T} \quad \Delta G_{\text{Mg}}^{\circ} = - 258\,032,98 \text{ cal}$$

$$\Delta G_{\text{Zn}}^{\circ} = - 166\,342 + 47,9 \text{ T} \quad \Delta G_{\text{Zn}}^{\circ} = - 138\,895,3 \text{ cal}$$

$$\Delta G_{\text{Cu}}^{\circ} = - 74\,200 + 44,12 \text{ T} \quad \Delta G_{\text{Cu}}^{\circ} = - 48\,919,24 \text{ cal}$$

On obtient donc pour  $\Pi_1$  de l'aluminium :  $\Pi_1 \neq 10^{-90}$

et pour  $\Pi_2$ , avec le magnésium  $\Pi_2 \neq 1,6 \cdot 10^{-98}$

avec le zinc  $\Pi_2 \neq 2,3 \cdot 10^{-53}$

avec le cuivre  $\Pi_2 \neq 2,9 \cdot 10^{-19}$

Pour résoudre l'équation (5) il est nécessaire de connaître les concentrations des divers éléments alliés dans l'alliage. Le tableau ci-dessous donne la valeur du nombre de moles de chaque élément dans 100 g de produit pour notre alliage X7091.

	% massique	Masse molaire	Nombre de moles de l'élément dans 100 g
Mg	2,3	24,31	$2,3/24,31 = 9,46 \cdot 10^{-2}$
Zn	6,3	65,37	$6,3/65,37 = 9,63 \cdot 10^{-2}$
Cu	1,6	63,54	$1,6/63,54 = 2,51 \cdot 10^{-2}$
Al	89,8	26,98	$89,8/26,98 = 3,33$

Soit un nombre total, Y, de moles dans 100 g de 3,54 moles. Il s'ensuit que la concentration de chaque élément, qui est le rapport du nombre de moles de l'élément dans 100 g sur le nombre total de moles Y dans 100 g s'exprime pour l'aluminium et les éléments alliés par :

$$x_{\text{Al}} = 93,9 \%$$

$$x_{Mg} = 2,67 \%$$

$$x_{Zn} = 2,72 \%$$

$$x_{Cu} = 0,71 \%$$

L'équation (5) devient donc :

- pour l'aluminium et le magnésium :

$$\log (x_{BC}) = \log (0,966 - x_{BC}) + \log (1,6 \cdot 10^{-8})$$

soit  $x_{BC} \neq 10^{-8}$

- pour l'aluminium et le zinc :

$$\log (x_{BC}) = \log (0,966 - x_{BC}) + \log (2,3 \cdot 10^{37})$$

soit  $x_{BC} \neq 0,966$

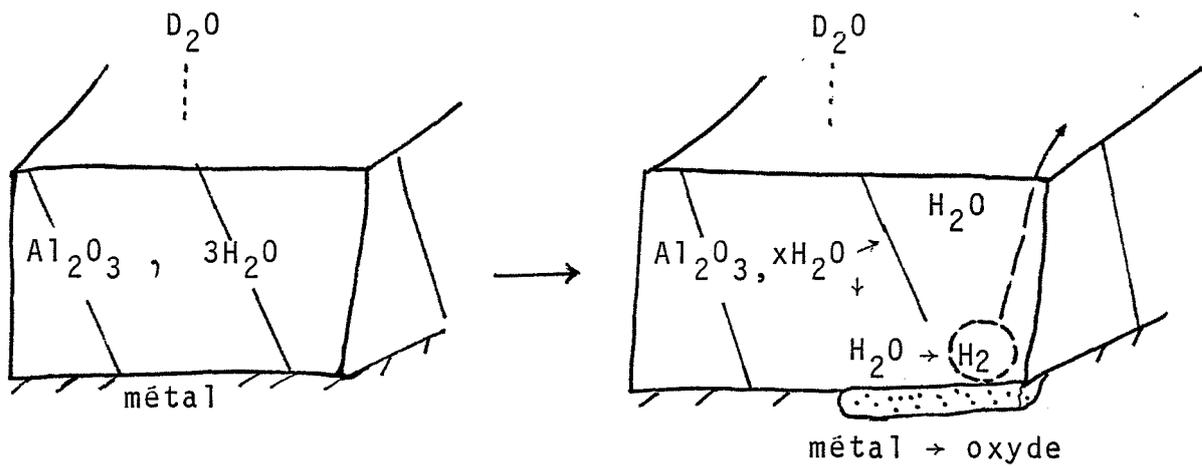
- pour l'aluminium et le cuivre :

$$\log (x_{BC}) = \log (0,946 - x_{BC}) + \log (2,9 \cdot 10^{71})$$

soit  $x_{BC} \neq 0,946$

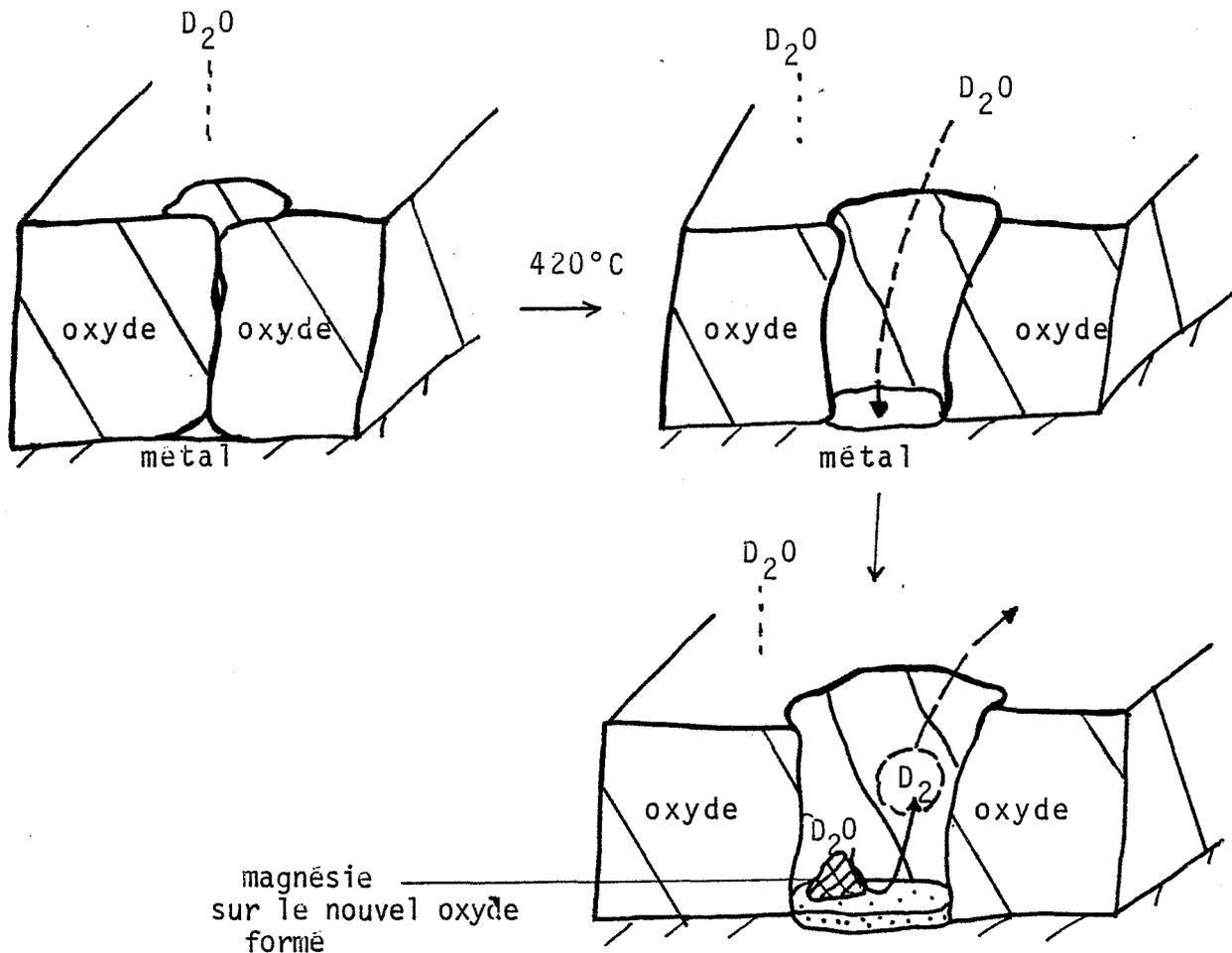
Ainsi d'un point de vue thermodynamique, on constate que seul le magnésium s'oxydera préférentiellement à l'aluminium à 300°C. Au niveau des observations expérimentales, J. Meunier et Y.W Kim ont effectivement mis en évidence une importante formation de magnésie sur leurs alliages à hautes températures. Y.W Kim et ses Associés, qui ont émis par ailleurs l'hypothèse d'une déshydratation partielle des hydrates au cours du traitement de dégazage des alliages d'aluminium X7091 avec formation d'alumine  $Al_2O_3$ , ont remarqué la formation de cristaux de magnésie au cours de ce dégazage, et en quantité comparable à celle de l'alumine formée.

Pour tenir compte de nos remarques précédentes, et pour conclure, nous proposons un schéma réactionnel type pour nos deux alliages sur la base d'une alumine de départ trihydratée. Il est représenté sur la figure 3.



1 † Dégagements d'Hydrogène à 230,300 et 370°C pour l'alliage X 7091 HF

2 ‡ Dégagement d'Hydrogène (ou de  $D_2$ ) à 420°C pour l'alliage X 7091 AF  
 et pour " " HE



IV.3. - SCHEMAS POSSIBLES POUR L'INTERPRETATION DES DEGAGEMENTS D'HYDROGENE

# **CONCLUSION**



## CONCLUSION

Notre étude a porté sur deux types de poudres d'un alliage d'aluminium X7091.

Dans une première partie, nous avons présenté les résultats obtenus par analyses morphologiques et physico-chimiques de chacune d'entre elles. Nous avons ainsi trouvé, par méthode B.E.T., que ces poudres présentaient une faible surface spécifique, de l'ordre de  $0,2 \text{ m}^2$  par gramme. Les analyses au granulomètre à laser ont montré une granulométrie légèrement plus forte pour le produit atomisé sous air, mais l'examen au microscope électronique s'est révélé plus précis quant à la forme des particules. Irréguliers lorsqu'ils sont atomisés sous air, les grains de poudre présentent une forme sphérique lorsqu'ils sont atomisés sous hélium. Cette différence de forme pouvant être reliée à une oxydation plus importante du produit atomisé sous air.

Une analyse de la teneur en oxygène de ces alliages par méthode radioactive complète l'observation précédente en indiquant des teneurs beaucoup plus fortes pour le produit atomisé sous air. Enfin une analyse chimique des éléments alliés a permis de contrôler la nature de la sublimation partielle de notre produit. Il s'agit d'un départ important de zinc et de magnésium qui intervient sous une pression partielle de  $1,33 \text{ mPa}$  à  $420^\circ\text{C}$ .

En ce qui concerne la technique d'analyse utilisée, l'informatisation de la commande du spectromètre de masse et de l'acquisition des données s'est avérée extrêmement utile au niveau de l'exploitation de l'appareillage et au niveau de l'enregistrement des données. Ce dispositif permet en effet d'acquérir des informations concernant différentes masses avec des sensibilités différentes et appropriées.

De l'ensemble de nos résultats expérimentaux se dégagent un certain nombre de résultats positifs :

1) Le spectre de l'hydrogène adsorbé sur un alliage d'aluminium X7091 atomisé sous hélium ou sous air est différent.

2) Le spectre du produit atomisé sous hélium présente un seul pic de thermodésorption de l'hydrogène à 420°C environ, et il s'accompagne d'une sublimation partielle de zinc et de magnésium.

Par utilisation d'eau marquée ( $D_2O$ ) nous avons montré que l'origine de cet hydrogène était nécessairement liée à la vapeur d'eau environnante et que le phénomène était parfaitement réversible par simple remise à l'air à 20°C. Ce résultat est particulièrement important puisqu'il exclut l'hypothèse d'hydrogène dissous dans le métal.

3) Le spectre de l'hydrogène du produit atomisé sous air présente quatre pics de thermodésorption à 230, 300, 370 et 420°C, et le dernier pic s'accompagne d'une sublimation partielle du produit. Dans ce cas, l'intensité des deuxième et troisième pics est directement liée aux conditions thermiques de dégazage.

4) Un traitement à 390°C exclut toutes possibilités de pouvoir régénérer les trois premiers pics et le matériau se comporte alors de façon identique à celui qui a été atomisé sous hélium.

5) Une élévation de la pression gazeuse ambiante déplace le spectre de l'eau et de l'hydrogène vers les hautes températures.

Nous avons alors proposé un schéma réactionnel de surface.

La différence de comportement entre les deux produits nous a permis de suggérer une nature différente pour les oxydes présents en surface.

Avec le produit atomisé sous hélium, nous avons remarqué que le départ d'hydrogène était toujours accompagné d'une sublimation partielle, c'est-à-dire d'une profonde modification de la surface de l'échantillon. Nous avons alors proposé une réaction entre de l'eau ( $H_2O$  ou  $D_2O$ ), encore adsorbée et

initialement en équilibre avec la vapeur d'eau environnante, et le métal pour donner de l'hydrogène (ou  $D_2$ ) et la formation d'un nouvel oxyde. Le métal concerné pouvait d'ailleurs être l'aluminium ou le magnésium si l'on tenait compte des résultats de Y.W. Kim ou de J. Meunier (26), (27).

En ce qui concerne le produit atomisé sous air, il est apparu à peu près certain que le quatrième pic d'hydrogène était de même nature que celui que nous avons décrit pour le produit atomisé sous hélium.

Dans les trois autres pics nous avons imaginé que l'hydrogène provenait toujours d'une réaction entre de l'eau et un métal, mais qu'il s'agissait cette fois d'une eau de constitution qui pouvait être libérée à la faveur d'une transformation de l'alumine de type  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ .

Compte-tenu de l'ensemble de ces résultats, et pour remédier aux problèmes de porosité sur les produits finis élaborés à partir des poudres d'alliage d'aluminium, on peut dès lors proposer un dégazage de l'eau de constitution des alumines présentes à la surface des échantillons tout en évitant la sublimation partielle de notre produit, qui est elle-même à l'origine du dégagement d'hydrogène à  $420^\circ C$  et sous pression résiduelle de 1,33 mPa. Les conditions exactes de dégazage restent toutefois à définir pour une application directe de ces résultats au niveau industriel. Il serait en effet souhaitable de pouvoir définir le domaine de stabilité de cet alliage en fonction de la température, de la pression résiduelle dans le réacteur et de la nature des gaz qui constituent l'atmosphère environnante dans le réacteur. Ces résultats obtenus, il serait enfin intéressant de déterminer du point de vue cinétique les conditions optimales du dégazage.

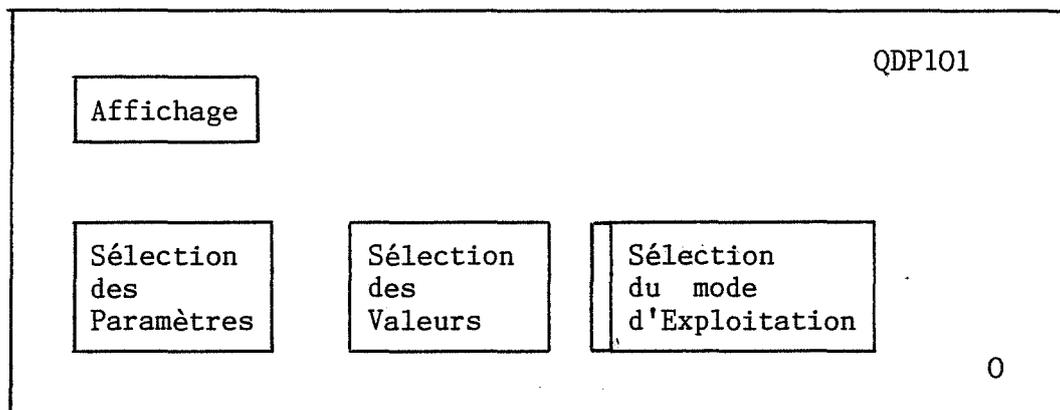


# **ANNEXES**



## Annexe I

### QDP 101



La façade du QDP 101 se présente sous forme de cadrans à touches permettant de sélectionner les valeurs des paramètres de balayage sur chaque canal et le mode d'exploitation choisi (un balayage ou plusieurs). Une fois le programme d'acquisition des données mis en route le HP 86 prend le contrôle des commandes et pilote automatiquement ces claviers (code 30/2). Dans ce cas, les valeurs sont codées et il est utile de connaître la correspondance code-valeur.

Les masses : elles s'expriment par un nombre entier suivi de décimales. Les centièmes de décimales représentent des unités de masses atomiques par fraction de 1/32. Ainsi la valeur 11.24 affichée représente en fait la masse 11,75. Les largeurs de balayage s'expriment de la même façon.

#### Les vitesses de balayage

Codes : 0	.....	Temps de balayage par unité :	1 MS/U.M.A.
1		de masse atomique	3 MS/U.M.A.
2			10 MS
3			30 MS
4			100 MS
5			300 MS
6			1 S
7			3 S
8			10 S

Les vitesses correspondantes aux codes 4 à 6 sont les plus fréquemment utilisées dans le cas de programmations en température de 2 à 20°C/minute. Les vitesses de balayage plus rapides entraînent une erreur de mesure de l'intensité du pic plus importante.

Les sensibilités sont sélectionnées automatiquement de  $10^{-11}$  à  $10^{-5}$  mV, ainsi que les gains variant de 1 (code 0) à 10 (code 1).

Les codes envoyés au début du programmes d'acquisition des données régissent le type de communication HP 86 -QDP 101 souhaité :

CODE 30/2 : le HP 86 contrôle le QDP 101. Commande automatique des touches et valeurs  
CODE 11/1 : les ordres et les valeurs sont visibles sur le tableau d'affichage du QDP 101  
CODE 31/1 : langage ASCII enclenché  
CODE 33/1 ) les ordres sont exécutés immédiatement, la sortie des  
CODE 34/1 ) résultats se fait ligne par ligne, et l'exploitation  
CODE 32/0 ) ne s'effectue pas avec un terminal d'ordinateur  
CODE 41/0003 : taille du "buffer" égale à 3  
CODE 42/0 : pas de ligne d'en-tête

Lors de l'utilisation du QDP 101 avec HP 86, les canaux sont sélectionnés en mode "point" : une seule masse par canal.

## Annexe II

### PROGRAMMES INFORMATIQUES

#### \* Programme (A) d'acquisition des données

##### Instructions :

- 10 à 570 : - démarrage du programme,  
                  - choix des paramètres expérimentaux
  
- 580 à 1100 - acquisition des valeurs d'intensités et des valeurs  
                  de températures  
                  - pilotage automatique des gammes de mesure
  
- 1110 à 1560 - recherche de maximum pour les intensités  
                  - stockage des valeurs

#### \* Programme (B) d'exploitation des données

##### Instructions :

- 10 à 440 : - exploitation du fichier "conditions de manipulation"
  
- 450 à 1180 - tracé des courbes

#### \* Modèle de sortie d'un fichier "conditions de manipulation"



# PROGRAMME A : ACQUISITION DES DONNEES

## INSTRUCTIONS 10 à 570 :

### Démarrage du programme - Choix des paramètres de mesure

```
10 DIM A$[1000],B$[1500],IN(8,100),T(8,100),TEM(100)
20 DISP "NOM DU FICHIER TEMPERATURE"
30 INPUT TEM$
40 DISP "NOM DU FICHIER INTENSITES"
50 INPUT IN$
60 DISP "NOM DU FICHIER FI$"
70 INPUT FI$
80 DISP "MANIP"
90 INPUT MAN$
100 DISP "ECHANTILLON"
110 INPUT EC$
120 DISP "DATE"
130 INPUT DA$
140 OUTPUT 10 ;"COD 30/2"
150 DISP "NOMBRE DE POINTS N "
160 INPUT N
170 DISP "TEMPS TAU ENTRE DEUX CYCLES"
180 INPUT TAU
190 DISP "NOMBRE DE CANAUX KA"
200 INPUT KA
210 FOR I=0 TO KA STEP 1
220 DISP "MASSE"
230 INPUT M(I)
240 P(I)=1
250 S(I)=1
260 G(I)=1
270 TI(I)=1
280 DISP "VITESSE DE BALAYAGE"
290 INPUT SP(I)
300 NEXT I
310 OUTPUT 10 ;"COD 30/2"
320 OUTPUT 10 ;"RUN"
330 OUTPUT 10 ;"COD 11/1"
340 OUTPUT 10 ;"COD 31/1"
350 OUTPUT 10 ;"COD 33/1"
360 OUTPUT 10 ;"COD 34/1"
370 OUTPUT 10 ;"COD 40/1"
380 OUTPUT 10 ;"COD 41/0003"
390 OUTPUT 10 ;"COD 42/00"
400 OUTPUT 10 ;"COD 32/0"
410 FOR I=0 TO KA STEP 1
420 F$="CHA"&VAL$ (I)
430 M1$="FIR"&VAL$ (M(I))
440 G1$="GAI"&VAL$ (G(I))
450 T1$="TIM"&VAL$ (TI(I))
460 S1$="RAN"&VAL$ (S(I))
470 SP1$="SFE"&VAL$ (SP(I))
480 P1$="PAU"&VAL$ (P(I))
490 OUTPUT 10 ;F$
500 OUTPUT 10 ;M1$
510 OUTPUT 10 ;S1$
520 OUTPUT 10 ;G1$
530 OUTPUT 10 ;P1$
540 OUTPUT 10 ;T1$
550 OUTPUT 10 ;SP1$
560 OUTPUT 10 ;"MOD1"
570 NEXT I
```

PROGRAMME A (suite)

INSTRUCTIONS 580 à 1100 :

Acquisition des valeurs intensités et températures

Pilotage automatique des gammes de mesure

```
580 SETTIME 0,0
590 FOR J=1 TO N STEP 1
600 ON KEY# 1 GOTO 1110
610 WAIT TAU
620 FOR I=0 TO KA
630 G1$="GAI"&VAL$ (G(I))
640 S1$="RAN"&VAL$ (S(I))
650 F$="CHA"&VAL$ (I)
660 OUTPUT 10 ;"RUN"
670 OUTPUT 10 ;F$
680 OUTPUT 10 ;G1$
690 OUTPUT 10 ;"REP"
700 OUTPUT 10 ;"CAN"
710 OUTPUT 10 ;S1$
720 OUTPUT 10 ;"RUN"
730 ENTER 10 ; A$
740 IF A$[1,1]="E" THEN 730
750 IF A$[1,1]="A" THEN 760
760 C$=CHR$ (6)
770 OUTPUT 10 ;C$
780 ENTER 10 ; A$
790 IN(I,J)=VAL (A$[14,27])
800 DISP IN(I,J)
810 BL$=A$[18,18]
820 KL=VAL (BL$)
830 IF KL=1 THEN 840 ELSE 950
840 H=G(I)
850 IF H=1 THEN 860 ELSE 880
860 G(I)=0
870 GOTO 630
880 IF S(I)=1 THEN 890 ELSE 920
890 S(I)=9
900 G(I)=1
910 GOTO 630
920 S(I)=S(I)-2
930 G(I)=1
940 GOTO 630
950 CL$=A$[18,20]
960 RL=VAL (CL$)
970 IF RL=0 THEN 980 ELSE 1010
980 IF S(I)=1 THEN 1010 ELSE 990
990 S(I)=S(I)+2
1000 GOTO 630
1010 DISP A$
1020 T(I,J)=TIME
1030 DISP T(I,J)
1040 NEXT I
1050 ENTER 824 USING 1060 ; B$
1060 IMAGE K
1070 TEM(J)=VAL (B$)
1080 DISP TEM(J)
1090 DISP J
1100 NEXT J
```

PROGRAMME A (suite et fin)

INSTRUCTIONS 1110 à 1560 :

Recherche du maximum des intensités et stockage des valeurs et données.

```
1110 DISP "NOMBRE N SOUHAITE POUR LE STOCKAGE?"
1120 INPUT N
1130 TM=8*N
1140 TL=KA+1
1150 KJ=TL*TM
1160 FOR I=0 TO KA
1170 XM(I)=IN(I,1)
1180 FOR J=1 TO N
1190 XM(I)=MAX (XM(I),IN(I,J))
1200 NEXT J
1210 DISP "INTENSITE MAX SUR CANAL ";I;"=";XM(I)
1220 NEXT I
1230 DISP "RELEVEZ LE MAXIMUM DE CHAQUE CANAL"
1240 DISP "PENSEZ A APPUYER SUR CONT POUR L'ENREGISTREMENT DES DONNEES;DISQUE
PLACE? VERIFIEZ !..."
1250 PAUSE
1260 DISP "EN CAS D'ERREUR 'DISC' ECRIRE:CONT 1260,ET APPUYER SUR ENDLIN"
1270 CREATE FI$,1,350
1280 CREATE IN$,1,KJ
1290 CREATE TEM$,1,TM
1300 ASSIGN# 1 TO FI$
1310 PRINT# 1 ; DA$
1320 PRINT# 1 ; EC$
1330 PRINT# 1 ; MAN$
1340 PRINT# 1 ; TEM$
1350 PRINT# 1 ; IN$
1360 PRINT# 1 ; N
1370 PRINT# 1 ; TAU
1380 FOR I=0 TO KA
1390 PRINT# 1 ; M(I),SP(I)
1400 NEXT I
1410 ASSIGN# 1 TO *
1420 ASSIGN# 3 TO IN$
1430 FOR I=0 TO KA
1440 FOR J=1 TO N
1450 PRINT# 3 ; IN(I,J)
1460 NEXT J
1470 NEXT I
1480 ASSIGN# 3 TO *
1490 ASSIGN# 2 TO TEM$
1500 FOR J=1 TO N
1510 PRINT# 2 ; TEM(J)
1520 NEXT J
1530 ASSIGN# 2 TO *
1540 DISP "UN AUTRE ENREGISTREMENT?SI OUI FAIRE CONT 1260 ENDLIN"
1550 PAUSE
1560 END
```

MODELE-TYPE DE SORTIE DE DONNEES  
DU FICHIER "CONDITIONS DE MANIPULATION"

DATE= D27MA4  
ECHANTILLON HEde#700  
MANIP 20CmM1  
NOM DE TM# TEMI58  
NOM DE IN# INTI58  
NOMBRE DE POINTS PAR CANAL 63  
TEMPS DE PAUSE EN MS 200  
CANAL 0 MASSE 1.28 VITESSE 5  
CANAL 1 MASSE 3.23 VITESSE 5  
CANAL 2 MASSE 17.22 VITESSE 5  
CANAL 3 MASSE 19.26 VITESSE 5  
CANAL 4 MASSE 27.31 VITESSE 5  
CANAL 5 MASSE 44.13 VITESSE 6

## PROGRAMME B : EXPLOITATION DES DONNEES

INSTRUCTIONS 10 à 440 :

Exploitation du fichier conditions de manipulation.

```
10 DIM IN(8,100),TEM(100),M(8),TI(8),SP(8),CEM(100)
20 DISP "PROGRAMME TRACE DE COURBES DE DESCRIPTION- SPECTRO DE MASSE"
30 DISP "NOM DU FICHIER FI#"
40 INPUT FI$
50 DISP "NOM DU FICHIER INTENSITE"
60 INPUT IN$
70 DISP "NOM DU FICHIER TEM#"
80 INPUT TEM$
90 DISP "RAPPEL:VALEUR DE N"
100 INPUT N
110 DISP "RAPPEL:VALEUR DE KA"
120 INPUT KA
130 DISP "VOULEZ-VOUS LES CRITERES ECRITS?Si Oui Taper 1,Si non,taper 0"
140 INPUT CR
150 IF CR=1 THEN 160 ELSE 450
160 ASSIGN# 1 TO FI$
170 READ# 1 ; DA$
180 PRINT USING 270 ; DA$
190 READ# 1 ; EC$
200 PRINT USING 280 ; EC$
210 READ# 1 ; MAN$
220 PRINT USING 290 ; MAN$
230 READ# 1 ; TEM$
240 PRINT USING 300 ; TEM$
250 READ# 1 ; IN$
260 PRINT USING 310 ; IN$
270 IMAGE /,3X,"DATE=",20X,8A
280 IMAGE /,3X,"ECHANTILLON",14X,8A
290 IMAGE /,3X,"MANIP ",20X,8A
300 IMAGE /,3X,"NOM DE TM$",14X,8A
310 IMAGE /,3X,"NOM DE IN$",14X,8A
320 READ# 1 ; N
330 PRINT USING 340 ; N
340 IMAGE /,3X,"NOMBRE DE POINTS PAR CANAL",3X,8D
350 IMAGE /,3X,"TEMPS DE PAUSE EN MS",3X,8D
360 READ# 1 ; TAU
370 PRINT USING 350 ; TAU
380 FOR I=0 TO KA
390 READ# 1 ; M(I),SP(I)
400 PRINT USING 410 ; I,M(I),SP(I)
410 IMAGE /,3X,"CANAL "2D,5X,"MASSE",5D,DD,5X,"VITESSE",2D
420 NEXT I
430 ASSIGN# 1 TO *
440 PAUSE
```

## PROGRAMME B :

INSTRUCTIONS 450 à 1180 :

Tracé des courbes.

```

450 ASSIGN# 2 TO TEM#
460 FOR J=1 TO N
470 READ# 2 ; TEM(J)
480 CEM(J)=TEM(J)*.244+22
490 NEXT J
500 ASSIGN# 2 TO *
510 ASSIGN# 3 TO IN#
520 FOR I=0 TO KA
530 FOR J=1 TO N
540 READ# 3 ; IN(I,J)
550 NEXT J
560 NEXT I
570 ASSIGN# 3 TO *
580 FOR I=0 TO KA
590 DISP I
600 DISP "TRACE COURBE?"
610 INPUT TR
620 IF TR=1 THEN 630 ELSE 1170
630 DISP "LINETYPE CHOISI"
640 INPUT LT
650 DISP "ORDONNEE YA CHOISIE "
660 INPUT YA
670 DISP "TEMPERATURE MAX"
680 INPUT TEMA
690 DISP "GRADUATION DES X"
700 INPUT GRX
710 DISP "GRADUATION DES Y"
720 INPUT GRY
730 DISP "ORIGINE DES X"
740 INPUT OX
750 PAUSE
760 PLOTTER IS 1
770 GCLEAR
780 LOCATE 25,160,10,90
790 SCALE OX,TEMA,0,YA
800 LAXES -GRX,GRY,OX,0,5,5,4
810 MOVE OX,0
820 DISP "Nombre N de points souhaitees ?"
830 INPUT N
840 FOR J=1 TO N
850 DRAW CEM(J),IN(I,J)
860 NEXT J
870 DISP "LEGENDE SOUHAITEE ?"
880 INPUT LS
890 IF LS=1 THEN 1010 ELSE 900
900 DISP "VOULEZ-VOUS CHANGER LES ORDONNEES?Si OUI TAPER 1, Si NON TAPER 0"
910 PEN UP
920 INPUT CHG
930 IF CHG=1 THEN 630 ELSE 940
940 DISP "TRACE SUR PAPIER?"
950 INPUT CHP
960 IF CHP=1 THEN 970 ELSE 1170
970 PLOTTER IS 805
980 LOCATE 21,121,17,83
990 LINE TYPE LT
1000 GOTO 790
1010 PLOTTER IS 805
1020 LINE TYPE 1
1030 LOCATE 12,140,10,87
1040 MOVE 105,13
1050 LABEL "Temperature en C"
1060 MOVE 12,85
1070 LABEL "Intensites en mV"
1080 MOVE 100,85
1090 LABEL "Pics etudies"
1100 DISP "TITRE COURBE(S) "
1110 INPUT TI#
1120 MOVE 40,10
1130 LABEL TI#
1140 DISP "Une autre courbe pour ce canal ?Si oui taper 1"
1150 INPUT AC
1160 IF AC=1 THEN 900 ELSE 1170
1170 NEXT I
1180 END

```

### Annexe III

#### OXYDES D'ALUMINIUM HYDRATES CRISTALLISES

Les hydroxydes d'aluminium existent sous quatre états cristallins principaux (41) correspondant à deux degrés d'hydratation. Le tableau ci-dessous résume la nomenclature utilisée pour les désigner. Le système Haber est le plus utilisé pour l'Europe et Alcoa pour l'Amérique.

Tableau 1 : Nomenclature des hydrates d'alumine

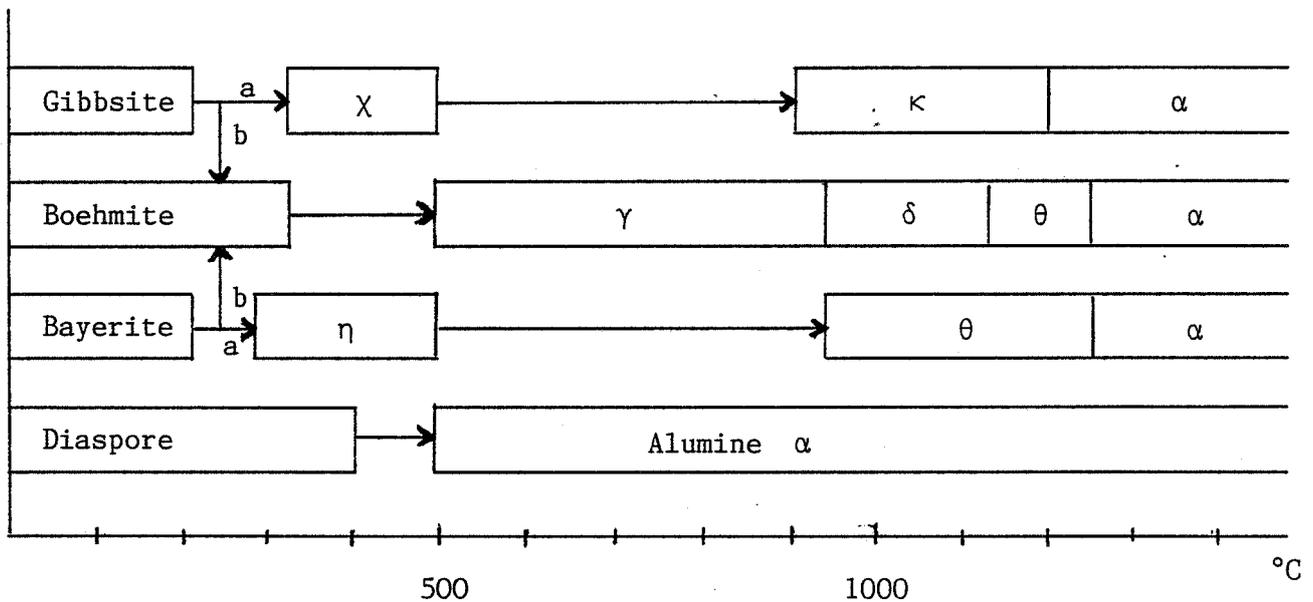
Formule chimique	Nomenclature		
	Minéralogique	Haber	Alcoa
$Al_2O_3, 3H_2O$	Hydrargillite ou Gibbsite	Trihydrate Gamma	Trihydrate Alpha
	Bayerite	Trihydrate Alpha	Trihydrate Bêta
$Al_2O_3, H_2O$ ou $AlOOH$	Boehmite	Monohydrate Gamma	Monohydrate Alpha
	Diaspore	Monohydrate Alpha	Monohydrate Bêta

- L'hydrargillite, monoclinique, appelée également Gibbsite, est le constituant principal des bauxites de L'Arkansas. Elle est obtenue par hydrolyse d'une solution d'aluminate de sodium (procédé Bayer).
- La boehmite (orthorombique) est le constituant essentiel des bauxites européennes.
- Le diaspore (orthorombique) est une variété minérale peu répandue, généralement mélangée aux oxydes d'autres métaux.

Par déshydratation thermique ces hydroxydes donnent des alumines de transition dont la nature dépend de nombreux paramètres tels que la méthode de préparation de l'hydrate considéré, le mode de chauffage, la pression et, dans une certaine mesure, la granulométrie du matériau.

En fait, les processus de déshydratation ne sont pas univoques et de nombreux auteurs aboutissent à des schémas très différents. Il faut noter cependant que les alumines de transition ne présentent pas des diffractogrammes de rayons X bien définis et certains d'entre eux ne se distinguent les uns des autres que par la position et l'intensité de certaines raies.

On peut toutefois retenir le schéma ci-dessous en ce qui concerne les hydrates les mieux cristallisés (42).



voie a : favorisée par de fines particules ( $< 10\mu$ )

voie b : favorisée par l'humidité, l'alcalinité ou de grosses particules ( $100\mu$ )

Figure 1 : Séquence de déshydratation dans l'air des oxydes d'aluminium hydratés cristallisés

Cette figure montre que toutes les différentes formes d'alumines évoluent vers l'alumine  $\alpha$  qui est thermodynamiquement stable.

Wilson et Conell (43) semblent penser, après l'étude de la déshydratation de la boehmite suivant "boehmite  $\rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ ", qu'en fait  $\gamma$  et  $\delta$  représenteraient la même phase. Ils ont montré qu'il n'y avait aucune discontinuité dans la transformation  $\gamma \rightarrow \delta$ . De même, les alumines  $\eta$  et  $\gamma$  correspondraient à la même phase.



# **BIBLIOGRAPHIE**



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - T.R. Anantharaman,  
Proc. Indian. Natn. Sci. Acad., 1983, 49, A(1), 1
- 2 - G.D. Laurence, G.S. Foerster,  
Met. Eng. Quart, 1971, 11(3), 25
- 3 - A.I. Litvintsev,  
Soviet Journal of Non Ferrous Metals, 1970, 11(2), 65
- 4 - V. Kuo, H. Chang, Jr. E.A. Starke,  
Report ARO. 17161 6 - MS, 1983, order N-AD-A 130790
- 5 - N. Fridlyander, V.S. Sandler, T.I. Nikol'Skaya,  
Metalloved Term. Obrab. Met., 1983, 7, 20
- 6 - V. Kuo, Jr. E.A. Starke,  
Metallurgical Transactions, A, 1983, 14A(3), 435
- 7 - J.W. Bohlen, S.E. Roberts, G.R. Chanani,  
Northrop Corp. Tech. Report, 1982, NOR-82-4
- 8 - F.R. Billman, J.C. Kuli, G.J. Hildeman, J.I. Peit, J.A. Walker,  
National Bureau of Standards, Gaithersburg, 1982, MD, December 6-8
- 9 - S.G. Roberts,  
1973, Br. U.S: n° 3 954 458
- 10 - Br. Soviet 479562
- 11 - Br. Soviet 404563
- 12 - S.G. Roberts,  
1978, Br. U.S. n° 4 104 061
- 13 - R. Eborall, C.E. Ransley,  
J. Inst. Metals, 1945, 71, 525
- 14 - C.E. Ransley, D.E.J. Talbot,  
J. Inst. Metals, 1955-56, 84, 444
- 15 - F. Degrève,  
J. of Metals, 1975, Mars, 21

- 16 - P. Boillot, M. Hanin,  
Analysis, 1975, 3(2), 65
- 17 - F. Degrève, J.C. Carle, N. Gonzalez,  
Metal. Trans. B, 1975, 6B, 539
- 18 - F. Degrève, C. Jardin,  
Metal. Trans. B, 1975, 6B, 545
- 19 - F. Degrève, N. Gonzalez, J. Moriceau,  
Metal. Trans. B, 1975, 6B, 551
- 20 - E. Kovacs-Csetenyi, M. Laar-Endrödi, E. Hidvegi,  
58 Jahrg, 1982, 10, 585
- 21 - L.A. Arbuzova, V.A. Danilkin, L.L. Kunin,  
Sov. Powder. Metall. Met. Ceram., 1976, 15(9), 663
- 22 - L.A. Arbuzova, L.L. Kunin, V.A. Danilkin,  
Hydrogene Metal. Congr. Int. 1972, 1973, 1, 222
- 23 - V.A. Danilin, V.M. Fedorov, L.A. Arbuzova, R.V. Tyul'Pakov, A.S. Sokolov,  
Poroshkovaya Metallurgiya, 1979, n°8(188), 97
- 24 - A.I. Litvintsev, L.A. Arbuzova,  
Poroshkovaya Metallurgiya, 1967, 49(1), 1
- 25 - J.T. Morgan, H.L. Gegel, S.M. Doraivelu, L.E. Matson, J.F. Thomas,  
High-Strength Powder Metall. Alum. Alloys, Proc. Symp., 1982, 193
- 26 - Y.W. Kim, W.M. Griffith, F.H. Froes,  
ASM Metals congress on "New Developments for Aluminium Applications",  
Philadelphia, PA, 1983, octobre 1-6
- 27 - J. Meunier,  
Symposium on rapidly solidified powder aluminium alloys, Philadelphia 1984,  
Avril 4-5
- 28 - W. Paul, H.P. Reinhard, U. Von Zahn,  
Z. Physik, 1958, 52, 143
- 29 - G. Rettinghaus, W.K. Huber,  
Vakuum technik, 1971, 20(3), 65
- 30 - J.C. Le Thiesse,  
Thèse ENSMSE, à paraître
- 31 - J.W. Robinson,  
Editeur Handbook of Spectroscopy
- 32 - Balzers,  
"Mesure de pressions partielles dans la technique du vide"
- 33 - A. Csanady, D. Marton, L. Kover, J. Toth,  
Aluminium, 1982, 58(5), E66
- 34 - A. Csanady, D. Marton, T. Turmezey,  
Technical University, H-1502 Budapest, Hungary, 1980, 388

- 35 - E. Hashimoto, T. Kino,  
J. Phys. F, 1983, 13(6), 1157
- 36 - C.E. Ransley, H. Neufeld,  
J. Inst. Metals, 1948, 74, 599
- 37 - B. Guilhot,  
Thèse Lyon, 1972
- 38 - C.E. Ransley,  
1980, Fev, IPAI Tech. Note n°1, 16
- 39 - R. Lalauze, I. Guillemin, C. Pijolat,  
Rapport de contrat D.G.R.S.T. n°82PO563, Juin 1984
- 40 - R. Didier,  
"Exercices de Chimie Générale", ed. J.B. Baillièrè, 1977
- 41 - P. Pascal,  
"Nouveau Traité de Chimie Minérale", 1961, 6, 574
- 42 - W.H. Gitzen,  
"Amumina as a Ceramic Material", 1970, The American Ceramic Society, 17
- 43 - S.J. Wilson, J.D.C. Mc Connel,  
J. Solid State Chem., 1980, 34(3), 315



AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974

VU les rapports de présentation de Messieurs R. LALAUZE et J. MEUNIER

**Mademoiselle Isabelle GUILLEMIN**

est autorisée à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du titre de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE, spécialité "Génie chimique".

Fait à SAINT ETIENNE, le 27 novembre 1984

Le Président de l'I.N.P.-G

**D. BLOCH**  
Président  
de l'Institut National Polytechnique  
de Grenoble

*P.O. le Vice-Président,*



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



**M. MERMET**  
INGÉNIEUR GÉNÉRAL DES MINES  
DIRECTEUR  
ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES  
MINES DE SAINT-ETIENNE







N° d'ordre : 40 C.S

MOTS-CLÉS :

- Aluminium
- Poudres
- Dégazage
- Porosité
- Hydrogène
- Thermodésorption
- Oxydes

RÉSUMÉ :

Cette étude concerne une recherche sur les conditions optimales de dégazage d'un alliage d'aluminium de type X7091 atomisé sous hélium ou sous air froid. Une analyse chimique permet de distinguer les deux poudres par leur teneur en oxygène : 1350 ppm pour le produit atomisé sous hélium, 3210 ppm pour le produit atomisé sous air froid.

L'analyse des gaz thermodésorbés a été réalisée de façon continue et à l'aide d'un spectromètre de masse. Cet appareillage a été informatisé au niveau de l'acquisition des données.

- Le spectre de l'hydrogène a été relevé sur les deux types de poudres. Dans le cas du produit atomisé sous hélium, on observe un seul pic situé à 400°C, qui s'accompagne d'une sublimation partielle de l'alliage. Dans le cas du produit atomisé sous air, le spectre de l'hydrogène présente 4 pics situés respectivement à 200, 290, 360 et 400°C. Le dernier pic s'accompagne toujours d'une sublimation partielle. L'utilisation d'eau marquée a permis de préciser l'origine de l'hydrogène dégazé. En ce qui concerne le pic situé à 400°C, il provient d'une décomposition de l'eau adsorbée qui réagit avec le métal au moment de la sublimation. L'hydrogène responsable des trois autres pics résulte toujours d'une décomposition de l'eau, mais il s'agit cette fois de l'eau libérée lors des transformations successives des alumines de surface.