

DETERMINATION THERMOGRAVIMETRIQUE DES ENERGIES D'ACTIVATION

III – INFLUENCE DE LA PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON ET DE LA NATURE DE LA FONCTION LIANT LE DEGRÉ D'AVANCEMENT AU TEMPS

G. GARNAUD

*Université de Poitiers, U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées,
Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie, 86022 Poitiers, France*

(Reçu le 17 janvier, 1973)

The author's method, which enables accurate activation energy values to be obtained, was used to show that the volume increase during oxide formation must be taken into consideration in the "degree of reaction vs. time" function. The application of such functions allows the oxidation mechanism to be determined more precisely.

L'évaluation de l'énergie d'activation dans le cas de l'oxydation de fils de nickel, à l'aide de l'expression expérimentale d'Arrhenius:

$$k = A \exp(-E^*/RT),$$

ne permet pas de distinguer la dépendance de A avec la température [1, 2]. Les représentations $(\log k, 1/T)$ et $(\log k/T, 1/T)$ sont aussi rectilignes l'une que l'autre (fig. 1) et les valeurs de l'énergie d'activation qui peuvent en être déduites, respectivement 49.2 et 46.7 kcal mole⁻¹, sont toutes les deux compatibles avec les valeurs trouvées dans la littérature [3–8].

La détermination de cette énergie au moyen d'une expérience conduite en température linéairement croissante [2] ne permet pas non plus de choisir entre ces deux valeurs. Ces dernières semblent cependant dépendre de la température T_0 prise comme température origine, ce qui pourrait impliquer, l'énergie d'activation étant supposée indépendante de la température, que A dépende de T ; mais le fait de considérer A comme dépendant linéairement de T ou de $T^{1/2}$ ne modifie pas la variation de l'énergie en fonction de T_0 , toutes les valeurs étant uniformément diminuées quelle que soit la fonction utilisée [2].

Un phénomène plus important doit donc intervenir, nous l'avons recherché dans la nature de la fonction décrivant le phénomène d'oxydation.

Choix de la fonction $F(x)$

La représentation de la fonction $F(x)$ liant le degré d'avancement x (par exemple le nombre de grammes d'oxygène fixé par unité de surface [1,]) au temps en expérience isotherme, par l'expression $F(x) = x^2 = k$ (n'est pas en fait rigoureusement rectiligne) (fig. 2).

Un certain nombre d'autres fonctions, plus complexes, comme le rappellent Hulbert et Popowich [9] ont déjà été proposées; exceptées les fonctions de Carter [10] et Valensi [11], aucune ne fait intervenir la variation de volume due à la formation de l'oxyde. Bien que Giess [12] ait indiqué que cette variation n'était influente que si le rapport du volume formé, ici l'oxyde, à celui du corps initia

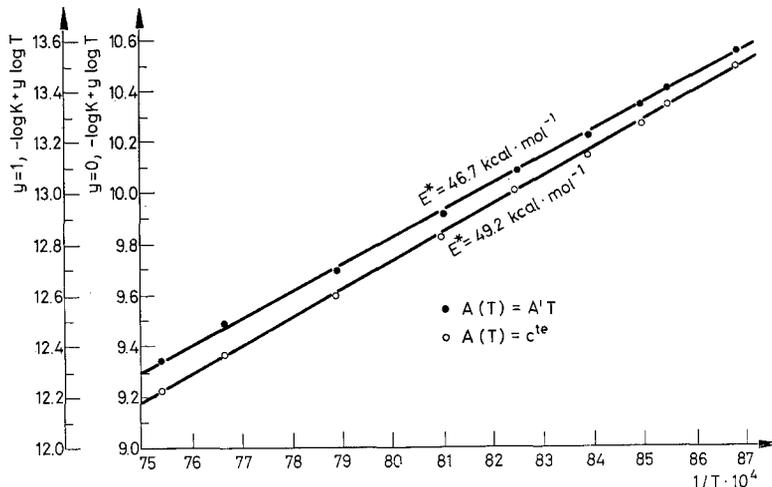


Fig. 1. Droite d'ARRHENIUS relative à l'oxydation des fils bruts. Influence du facteur pré-exponentiel $A(T)$ sur la détermination de l'énergie d'activation

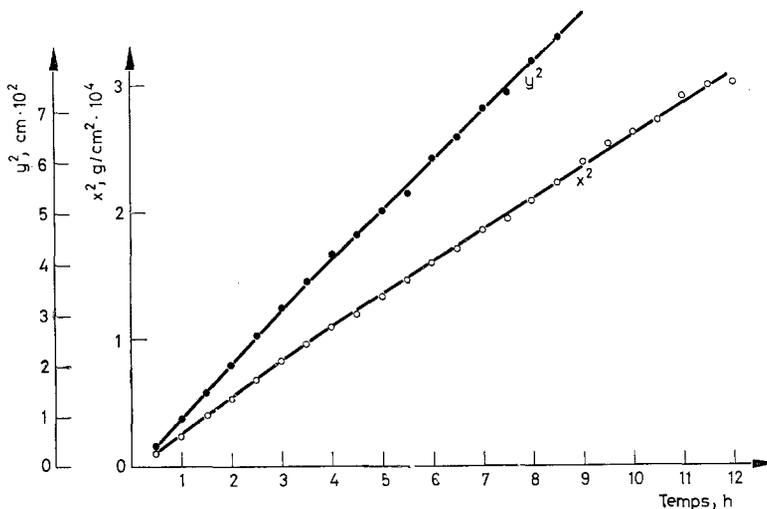


Fig. 2. Isotherme à 919° pour les fils bruts, représentation comparative en fonction du temps du carré de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée et du carré de la quantité d'oxygène fixé par centimètre carré

était supérieur à deux, nous avons voulu en tenir compte en utilisant premièrement la fonction utilisé par Hulbert et Popowich [9] et deuxièmement la fonction de Valensi [11].

Dans la relation rappelée par Hulbert et Popowich [9], $y^2 = kt$, y représentent l'épaisseur du produit formé; si r_0 est la valeur du rayon initial, r_A celle du rayon extérieur du métal partiellement oxydée et r_B celle du rayon n'ayant pas encore

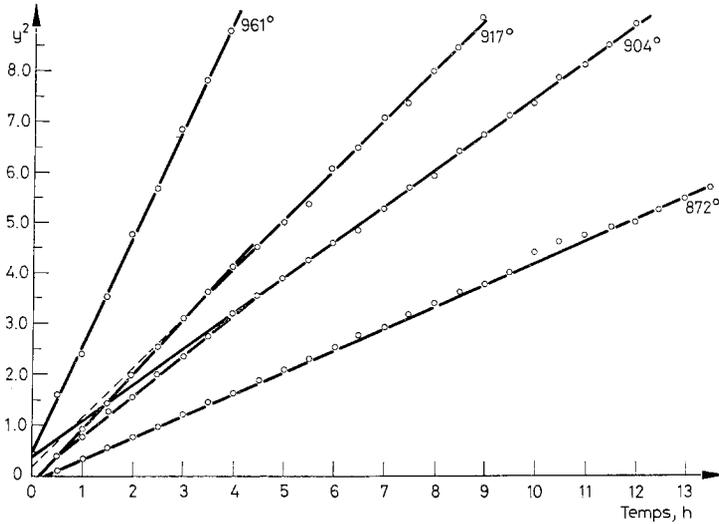


Fig. 3. Isothermes d'oxydation des fils bruts: représentation (y^2, t)

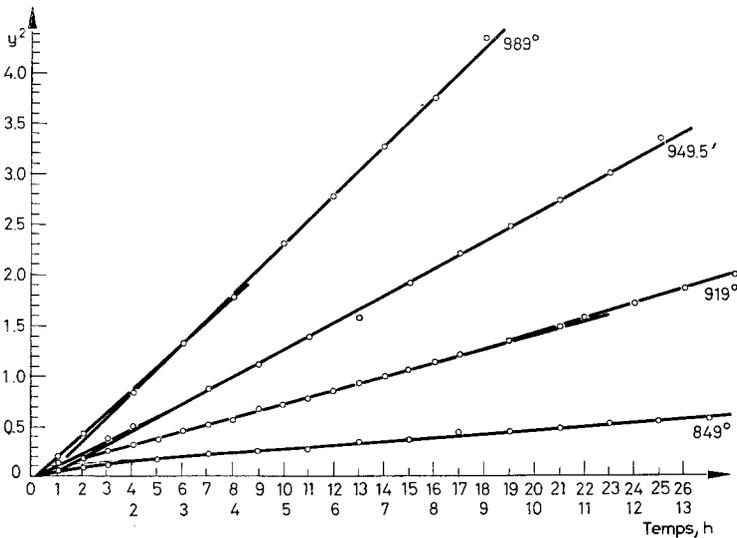


Fig. 4. Isothermes d'oxydation des fils recuits sous vide: représentation (y^2, t)

été oxydé, l'épaisseur de l'oxyde formé sera $y = r_A - r_B$ et si m représente la quantité d'oxygène fixée par molécule gramme de nickel, y peut s'écrire :

$$y = r_0 [(1 + (\Delta - 1)m)^{1/2}],$$

où Δ représente le coefficient d'expansion, c'est-à-dire le rapport du volume de l'oxyde engendré à celui du métal disparu (Δ pour le nickel est égal à 1.65).

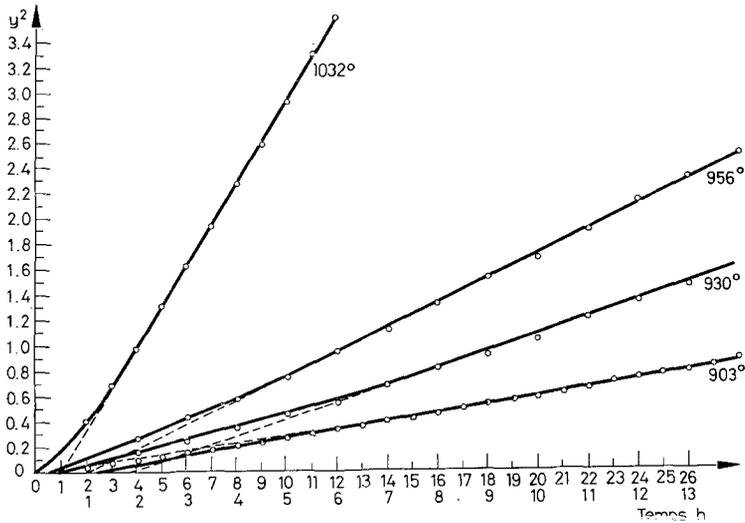


Fig. 5. Isothermes d'oxydation des fils préoxydés écaillés: représentation (y^2, t)

Les représentations $y^2 = kt$ se révèlent alors nettement rectilignes mais les points représentatifs ne s'alignent pas toujours sur une seule droite (figures 2 à 5), ce qui pourrait être le signe de régimes d'oxydation différents. Ces résultats sont confirmés par l'utilisation de la fonction de Valensi :

$$F(m) = \left(\frac{1}{\Delta - 1} + m \right) \text{Log} [1 + (\Delta - 1)m] + (1 - m) \text{Log} (1 - m).$$

Partie expérimentale

Résultats obtenus en isothermes

L'étude a porté sur des fils commerciaux bruts, des fils recuits dans le vide [2] ainsi que sur les fils commerciaux oxydés, dépouillés de leur couche d'oxyde formée dans une première oxydation [13].

Fils commerciaux bruts (fig. 3):

Nous constatons que pour les températures d'oxydation les plus basses et les plus élevées les points représentatifs ($F(m)$, t) s'alignent parfaitement sur une même droite. Pour les températures intermédiaires les points se répartissent sur deux parties de droite nettement distinctes (droites que par commodité nous appellerons *A* et *B*, les droites *A* étant celles correspondant au début de l'oxydation). Il est à remarquer que les droites *A* ont, dans ce cas, une pente plus élevée que les

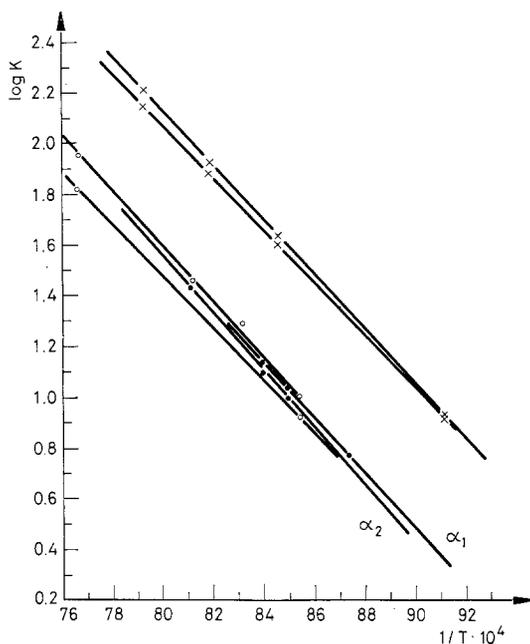


Fig. 6. Droites d'ARRHENIUS obtenues à partir des isothermes des figures 3, 4 et 5. ●: fils bruts, ×: fils préoxydés, ○: fils recuits sous vide

droites *B*. La détermination de ces différentes pentes conduit à tracer deux droites d'Arrhenius; sur celle définie par les pentes des droites *A* se situent également les pentes des droites obtenues aux températures les plus basses, tandis que les pentes des droites obtenues aux températures d'oxydation les plus élevées se situent sur la droite définie à l'aide des droites *B* (fig. 6).

Ces droites reportées sur une même figure (fig. 3) se coupent deux à deux, en des points voisins de l'origine, leur ordonnée à l'origine est négative pour les faibles températures et positive pour les températures élevées.

Fils préoxydés dépouillés de leur couche d'oxyde (fig. 4):

Dans ce cas, les points représentatifs ($F(m)$, t) se situent aussi sur deux droites. Les droites A passent à peu près par l'origine, tandis que les droites B s'entrecoupent dans le premier quadrant (abscisses et ordonnées positives).

Fils recuits dans le vide (fig. 5):

On obtient comme précédemment les droites A et B pour toutes les températures sauf aux températures les plus élevées où la droite A est remplacée par une courbe d'allure parabolique. Là, les droites B s'entrecoupent dans le deuxième quadrant (abscisses positives, ordonnées négatives).

Les valeurs des énergies d'activation données par les différentes droites d'Arrhenius pour les différents fils (fig. 6) sont consignées dans le tableau 1.

Tableau 1
Valeurs obtenues pour l'énergie d'activation suivant la nature des fils
et la fonction utilisée

Nature des fils	E^* kcal · mole ⁻¹			
	Méthode isotherme (par les droites d'Arrhénius)		Méthode en température linéairement croissante	
	1 (au début de l'oxydation)	2 (la mise en régime est terminée)	3 (E^* extrapolées à $x = 0$)	4 (la mise en régime est terminée)
Fonction $y^2 = kt$				
Fils commerciaux	47.7	52.5	47.7	52.2
Fils grattés	46.0	47.8	46.1	48.0*
Fils recuits	47.1	48.1	47.7	48.0*
Fonction Valensi $F(m) = kt$				
Fils commerciaux	48.0	53.0	47.7	52.2*
Fils grattés	45.5	48.0	46.0	48.0*
Fils recuits	48.0	50.0	47.8	48.0*

* Les figures 8 et 9 montrent la dispersion des points et il est difficile de donner une valeur précise (dans ce domaine le nombre de points dont on dispose est faible et une petite variation sur l'un d'eux entraîne une grande variation de E^*).

Etude en température linéairement croissante

Dans le but de préciser les valeurs trouvées par la méthode isotherme, nous avons repris notre étude en température linéairement croissante [2] en faisant

varier x d'une manière telle, que l'on élimine progressivement les premiers moments de l'oxydation (fig. 7 et 8).

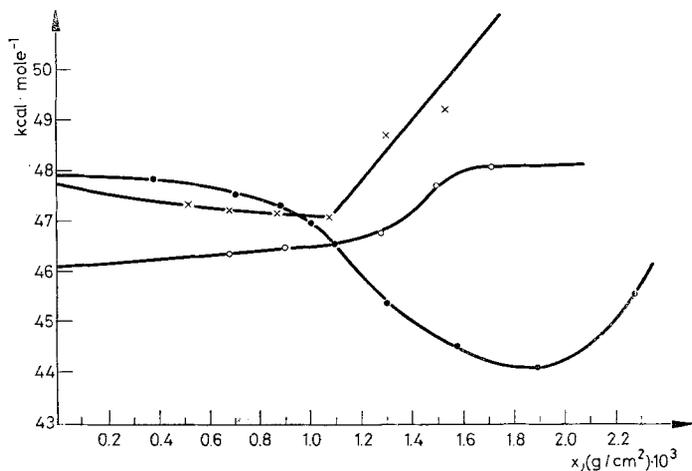


Fig. 7 et 8. Etude en température linéairement croissante: variation de l'énergie d'activation en fonction des degrés d'avancement (ou de la température) pour les différents fils. ●: fils recuits, ×: fils bruts, ○: fils préoxydés

Figure 7 — pour la fonction $y = kt$

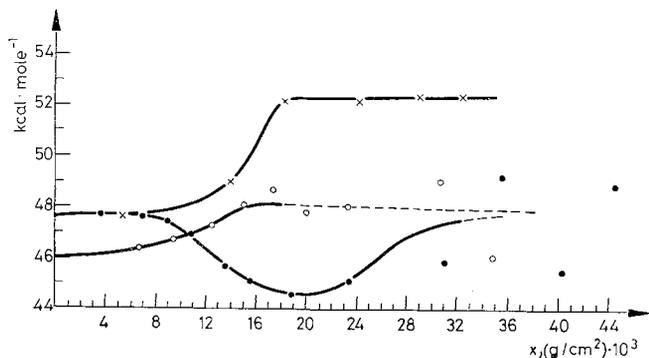


Figure 8 — pour la fonction Valensi

Le fait de considérer, dans l'expression d'Arrhenius, A comme dépendant de T ne modifie en rien l'allure des courbes (E^* , x), il y a seulement une diminution uniforme des valeurs de E^* (fig. 9).

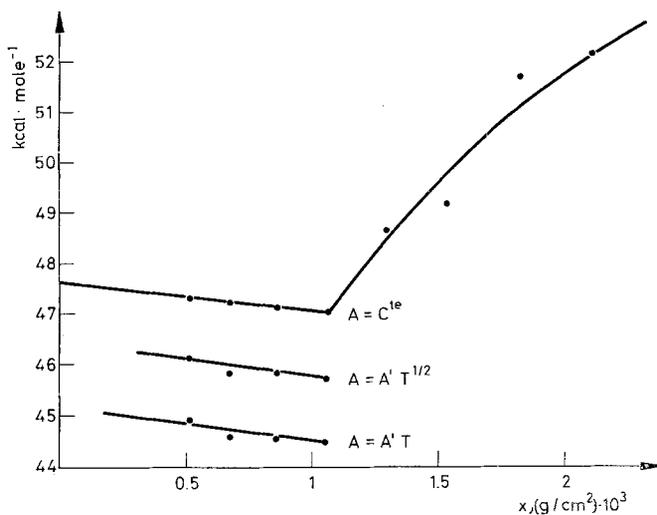


Fig. 9. Etude en température linéairement croissante: exemple de la variation de l'énergie d'activation en fonction de la valeur du facteur exponentiel $A(T)$

Discussion des résultats expérimentaux

Notons, avant de parler des valeurs obtenues, que les résultats sont semblables pour les deux fonctions utilisées.

Les valeurs trouvées à l'origine sont équivalentes pour les fils bruts et ceux recuits dans le vide; toutefois les valeurs obtenues par la méthode isotherme diffèrent très légèrement entre eux: cette légère variation peut être attribuée à la difficulté de définir correctement la droite d'Arrhenius du fait de la dispersion des points provenant d'échantillons différents.

Après un certain temps d'oxydation,* ce sont les fils recuits et les fils préoxydés qui ont la même énergie d'activation, mais la variation de l'énergie d'activation est, pour ces deux fils, complètement différente. L'énergie d'activation est à l'origine, pour les fils préoxydés, plus faible que pour les deux autres, puis elle croît jusque vers $48 \text{ kcal mole}^{-1}$, tandis que pour les fils recuits elle passe par un minimum.

Ceci peut nous permettre de concrétiser et même de chiffrer la remarque de Valensi [14] «la période de mise en régime correspond à une oxydation anormale durant les premiers instants», quant à la remarque de Feitknecht [15] «la droite représentant aux longues durées le carré de l'avancement de l'oxydation en fonction du temps, pourrait avoir une ordonnée à l'origine positive», elle est relative à ce que nous avons appelé: après un certain temps d'oxydation.*

* A partir de plusieurs heures selon la température d'oxydation.

Cette remarque de Feitknecht semble vraie pour les fils bruts, légèrement incorrecte pour les fils préoxydés, puis écaillés, et de nouveau oxydés, où l'ordonnée à l'origine est faiblement négative, et vraiment inexacte pour les fils recuits où l'ordonnée à l'origine est, là, nettement négative (ces remarques s'appliquent aux deux types de fonctions utilisées ici, seules ont été reproduites les droites relatives à la variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde formé).

Ces observations faites sur les expériences isothermes peuvent s'interpréter à l'aide de la détermination de l'énergie d'activation en température linéairement croissante:

— Pour les fils bruts il y aurait une préoxydation à l'air ambiant entraînant une ordonnée à l'origine positive, cette préoxydation serait également responsable du fait, que pour ces isothermes, les pentes des droites *A* sont supérieures à celles des pentes des droites *B*. On peut faire le parallèle entre l'obtention des droites *B* et le moment où l'énergie d'activation atteint 52 kcal, valeur définie également par les droites *B*, à ce moment le régime permanent serait atteint, il y aurait équilibre entre deux phénomènes: l'oxydation et le dégazage du métal.

— Pour les fils recuits ce phénomène de dégazage n'existe plus et en régime permanent, l'énergie d'activation retrouve sa valeur initiale. L'obtention d'un minimum peut s'expliquer par le fait qu'entre le début de l'oxydation nécessitant une certaine énergie correspondant à la réaction interfaciale externe, et le régime permanent où l'oxydation suit la loi de la diffusion, il y aurait un moment où la réaction interfaciale interne serait prépondérante.

— Pour les fils préoxydés, on peut d'après les valeurs obtenues dire que la préoxydation produit le même effet que le recuit, mais à l'origine l'énergie d'activation est faible (46 kcal), et les droites isothermes passent par l'origine, l'oxydation ici serait «normale», les fils ayant conservé une hérédité de germination sans qu'il y ait début d'oxydation (l'oxyde ayant été complètement éliminé). Là, l'oxydation est rapide et l'on passe rapidement en régime diffusionnel.

Conclusion

Les renseignements obtenus grâce à la détermination de l'énergie d'activation sont en partie dus à la comparaison des résultats obtenus en température linéairement croissante et en isothermes: la valeur de l'énergie d'activation semble dépendre du passé de l'échantillon.

Il est difficile de comparer les valeurs obtenues avec celles trouvées dans la littérature où l'éventail des valeurs est grand, de 34 à 54 kcal, car la nature des impuretés pourrait jouer un rôle très important: le but ici était simplement, à partir d'un fil donné, de voir l'influence des traitements sur la valeur de l'énergie d'activation.

Bibliographie

1. J. SAINT-GEORGES et G. GARNAUD, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 599.
2. M. J. CROISSANT et G. GARNAUD, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 577.
3. N. B. PILLING et R. E. BEDWORTH, *Inds. Metals* 29 (1923) 529.
4. Y. UTIDA et M. SAIDO, *Sci. Rept. Tohoku Univ.*, 13 (1925) 391.
5. A. KROPKOWSKI et J. JABCZUROWSKI, *Rev. Met. Paris*, 33 (1936) 646.
6. G. VALENSI, *Compt. Rend.*, 201 (1935) 523, 602.
7. H. M. TEREM, *Bull. Soc. Chim. France*, 5 (1937) 405.
8. P. KOFTAD, *Acta Chem. Scand.*, 12 (1958) 701.
9. S. F. HULBERT et M. J. POWOWICH, *Mater. Sci. Acs.*, 4 (1969) 422.
10. R. E. CARTER, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 2010.
11. G. VALENSI, *Compt. Rend.*, 602 (1935) 201.
12. E. A. GIESS, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 374.
13. M. J. CROISSANT, D. E. S. Poitiers 1966
14. VALENSI, «L'oxydation des métaux» par J. BENARD, tome 1, Gauthier Villard Paris, 1962, p. 195.
15. W. FEITKNECHT, *Z. Electrochem.*, 36 (1930) 16

ZUSAMMENFASSUNG — Die Methode des Autors, welche das Erhalten genauer Aktivierungsenergie-Werte ermöglicht, zeigte, daß die Funktion zwischen Fortschrittsgrad und Zeit die durch die Oxidbildung verursachte Volumenzunahme in Betracht nehmen muß. Die Anwendung solcher Funktionen gestattet die Präzisierung der Oxidationsmechanismen.

RÉSUMÉ — A l'aide de la méthode de l'auteur permettant d'obtenir des valeurs précises de l'énergie d'activation, on a pu vérifier que la fonction liant le degré d'avancement au temps devait tenir compte de l'augmentation de volume créé par la formation de l'oxyde. L'emploi de telles fonctions permet de préciser les mécanismes de l'oxydation.

Резюме — На основании предложенного автором метода, дающего возможность получить точные величины энергии активации, показано, что увеличение объема при образовании окиси следует рассматривать как функцию «степень реакции — время». Использование таких функций способствует более точному определению механизма окисления.