

DETERMINATION THERMOGRAVIMETRIQUE DES ENERGIES
D'ACTIVATION DE L'OXYDATION
D'UN METAL PRESENTANT DEUX FORMES OXYDEES: LE CUIVRE

G. GARNAUD

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

(Reçu le 29 Mai 1974; sous forme révisée le 6 Août, 1974)

The air oxidation of copper sheets was followed by thermogravimetry in order to establish the formation of copper(II) oxide and to determine the activation energy of the copper(I) oxide — copper(II) oxide transition. The results were compared with those obtained by using the isothermal procedure.

Suite à notre travail sur l'oxydation du nickel [1] où l'importance des premiers instants a été soulignée tant en température linéairement croissante qu'en isotherme, nous avons voulu voir:

- le comportement d'un métal présentant plusieurs oxydes en température linéairement croissante;
- s'il était possible dans ce cas de déterminer des énergies d'activation et, dans l'affirmative, préciser à quoi correspondaient les valeurs trouvées.

Nous avons pour cela choisi un métal simple, le cuivre, pour lequel les renseignements trouvés dans la littérature sont abondants [2].

Le cuivre est particulièrement intéressant, car si l'oxyde cuivreux peut être obtenu dans un large domaine de température, l'oxyde cuivrique, lui, n'existe que dans un intervalle de température restreint. De plus, sa formation dépend du temps et de la pression d'oxygène.

Les données bibliographiques [2] indiquent que l'oxyde cuivrique ne peut apparaître que lorsque le rapport du nombre d'ions cuivre au nombre d'ions oxygène présents à la surface externe du film est inférieur à une certaine valeur critique et cette valeur n'est pas atteinte lorsqu'une fraction seulement de la surface se trouve couverte d'oxyde [2–6].

D'autre part, «la variation de la teneur en CuO de la couche d'oxyde en fonction du temps dépend de la température». La température est un critère fondamental pour l'apparition de l'oxyde cuivrique: ainsi à 1000°, lorsque le cuivre est oxydé dans l'air seul existe l'oxyde cuivreux [4]; pour les températures inférieures, Oudar [2] résume les données d'un certain nombre d'auteurs en écrivant que la teneur en CuO, inexistante au-dessous de 150°, passe par un maximum entre 300 et 500° pour diminuer à nouveau à plus haute température et devenir, comme l'indique Valensi [7], minime au-dessus de 900°.

I. Difficultés de la détermination des énergies d'activation

Les lois d'oxydation du cuivre ont été regroupées par Ronnquist et Fischmeister [8]. Ces lois semblent légèrement différentes selon les auteurs, bien que, pour la plupart, la loi serait parabolique entre 300 et 600°. Pour des températures supérieures à 600°, l'accord est moins bon et si l'on a toujours une loi du type $f(x) = kx^n$ n est dans certains cas égal à 2 ou supérieur à 2, sans toujours rester entier (9 à 12).

Le fait de trouver une loi parabolique complète ou incomplète est très satisfaisant, en accord avec la théorie de Valensi indiquant qu'un régime diffusionnel conduit à une loi parabolique. Ainsi Bardeen, Brattain et Schockley [4], en accord aussi avec la théorie de Wagner [13], indiquent que le facteur déterminant de la réaction est la diffusion des ions cuivre à travers la couche de Cu_2O : aux faibles températures, la loi cubique observée serait due à l'apparition de CuO . Aux fortes températures, la loi parabolique n'est pas suivie intégralement et l'on doit tenir compte d'une réaction d'interface entre Cu et Cu_2O [12].

II. Partie expérimentale

L'oxydation de feuilles de cuivre a été suivie à l'aide d'une thermobalance Chevenard-Adamel. La variation de poids de l'échantillon provoque le déplacement d'un spot lumineux que suit continuellement une cellule photorésistante. A cette dernière est fixé un stylet qui permet de reproduire sur un tambour enregistreur les modifications de poids subies par l'échantillon.

Les mesures de températures ont été effectuées à l'aide d'un thermocouple en Pt-Pt. Rh à 10% fixé contre le support de l'échantillon.

La sensibilité des mesures de poids a été suivie au cours des enregistrements et l'étalonnage ainsi obtenu permet de donner les pesées au dixième de milligramme.

Les feuilles de cuivre utilisées ont été fournies par Ventron; elles ont 0.0214 mm d'épaisseur et un pourcentage d'impuretés inférieur à $5 \cdot 10^{-6}$. L'oxydation a été effectuée sur des bandes de 10 cm de long et 2.5 cm de large, nettoyées à l'alcool et à l'éther et pliées « en accordéon » mais sans marquer les plis de façon à ne pas créer de contraintes; elle a eu lieu à l'air en atmosphère statique.

L'introduction de l'échantillon dans le four est cause d'une modification de la température et perturbe toujours les premiers instants de l'oxydation.

III. Description des résultats

1. Etude détaillée des isothermes

a) Isothermes 402°–470°.(fig 1 et 2)

La loi parabolique est suivie avec changement de pente.

Les droites définies pour les premiers temps de l'oxydation passent par l'origine.

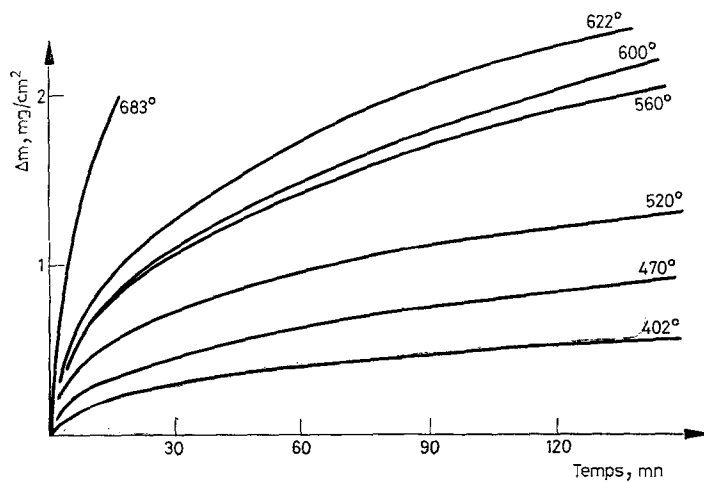


Fig. 1. Isothermes d'oxydation d'une feuille de cuivre

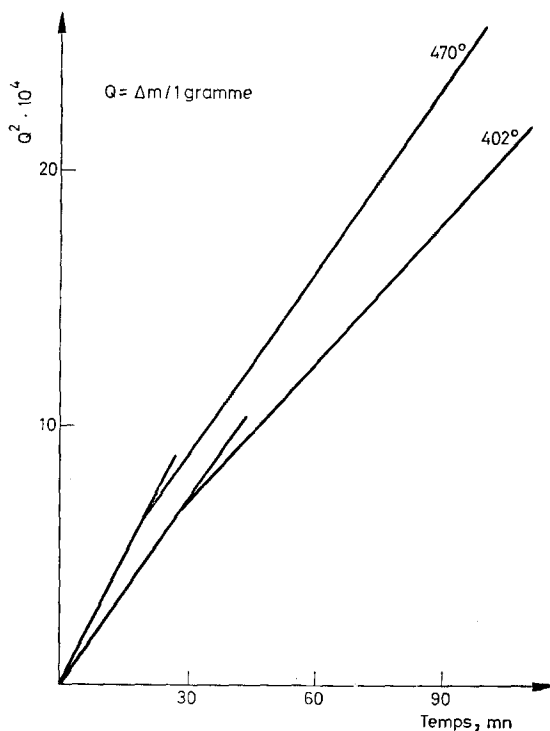


Fig. 2. Exemple de droites transformées obtenues à partir des isothermes 402 et 470°

b) Isothermes 520°–560° (fig. 3)

Ici, il y a un gain rapide à l'origine puis la loi parabolique est vérifiée avec ordonnée à l'origine positive.

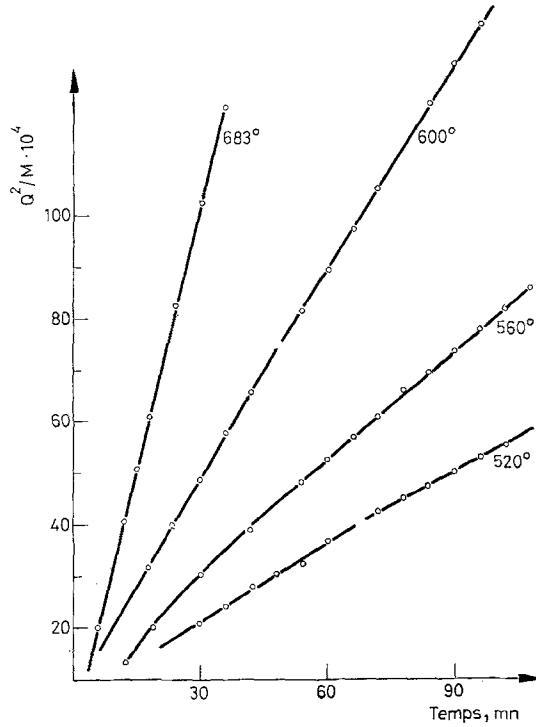


Fig. 3. Exemple de droites transformées obtenues à partir des isothermes 520, 560, 600 et 683°

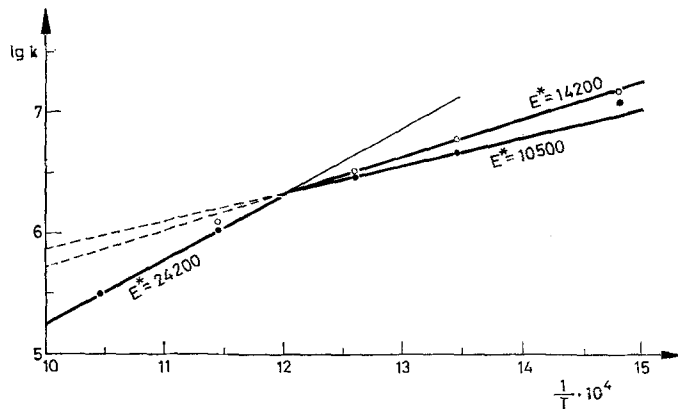


Fig. 4. Droites d'Arrhenius déduites des isothermes enregistrées

c) *Isothermes voisinant 600°*. (fig. 3)

On obtient deux segments de droites correspondant tous les deux à une loi parabolique.

d) *Isothermes 680–685°*. (fig. 3)

La loi parabolique est suivie à l'origine avec une ordonnée légèrement négative; puis on a une loi type $f(x) = kx^n$, avec $n > 2$, n étant croissant en fonction du temps.

Ces isothermes ont été enregistrées dans le domaine d'existence de CuO, à la pression atmosphérique; on constate que la loi parabolique est définie dans tous les cas, avec en général un changement de pente, bien qu'en début et fin d'oxydation on note des écarts à cette loi.

Les droites d'Arrhenius obtenues à l'aide de ces isothermes permettent de définir plusieurs énergies d'activation (fig. 4).

Aux températures les plus basses ($\theta < 560^\circ$), dans les premiers instants de l'oxydation, $E^* = 14\ 200$ cal., puis après un temps d'oxydation plus grand, $E^* = 10\ 500$ cal. Aux températures les plus élevées, ($\theta > 560^\circ$), dans les premiers moments de l'oxydation – moments pendant lesquels la loi est parabolique – $E^* = 24\ 200$ cal.

Le point d'intersection des différentes droites se situe à 560° .

L'allure de la figure 4 doit être rapprochée de celle publiée par Valensi [7], obtenue dans le cas de formation unique de Cu₂O à partir de Cu, et de CuO à partir de Cu₂O. Les résultats sont nécessairement différents, puisque Valensi a travaillé dans un domaine de pression où CuO n'existait pas pour oxyder le cuivre en Cu₂O et l'oxyde cuivrique a été obtenu, non pas à partir du cuivre, mais de l'oxyde cuivreux.

Cependant, les graphiques obtenus sont semblables et permettent de dire, s'il en était besoin, que dans le domaine considéré de pression et de température, nous avons formation d'oxyde cuivrique, puis d'oxyde cuivreux.

2. Oxydation du cuivre en température linéairement croissante

Les courbes thermogravimétriques obtenues lors de l'oxydation de bandes de cuivre en température linéairement croissante ont l'allure de celle reproduite dans figure 5 qui laisse apparaître une courbe sigmoïde, le point d'inflexion étant situé à une température voisine de 750° . Cette température peut être rapprochée de la température citée par Azzopardi et Pauleau [15] indiquent qu'au-dessus de cette température, dans le cas de l'oxydation du cuivre par NO, seul Cu₂O se forme.

Le calcul de l'énergie d'activation, selon des méthodes déjà exposées [1], conduit à en déterminer plusieurs valeurs (figure 5). Aux plus basses températures ($\theta < 400^\circ$), $E^* = 15\ 000$ cal, puis $E^* = 12\ 000$ cal pour $400^\circ < \theta < 600^\circ$ et $E^* = 23\ 500$ cal pour $\theta > 600^\circ$. Après le point d'inflexion ($\theta = 760^\circ$), la pente de la courbe représentant la variation de $\log k$ en fonction de $1/T$ est négative (figure 2).

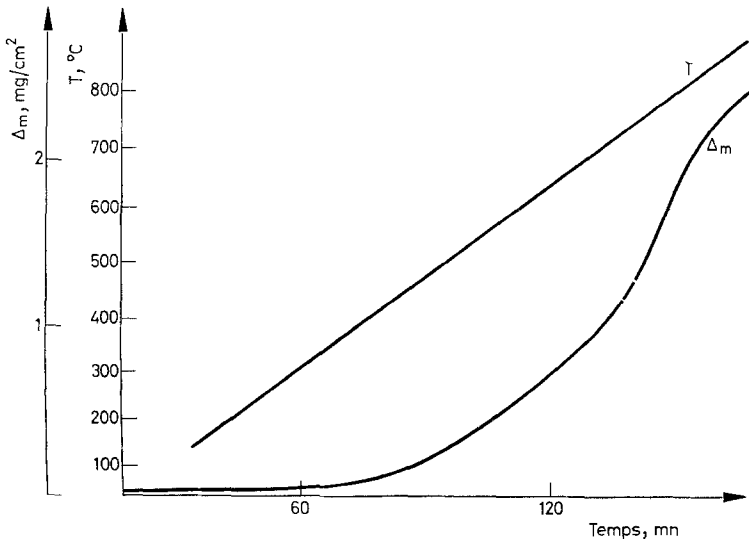


Fig. 5. Courbe thermogravimétrique d'une feuille de cuivre enregistrée en température linéairement croissante. $m = 0.8077$ g, $u = 300^\circ/\text{h}$

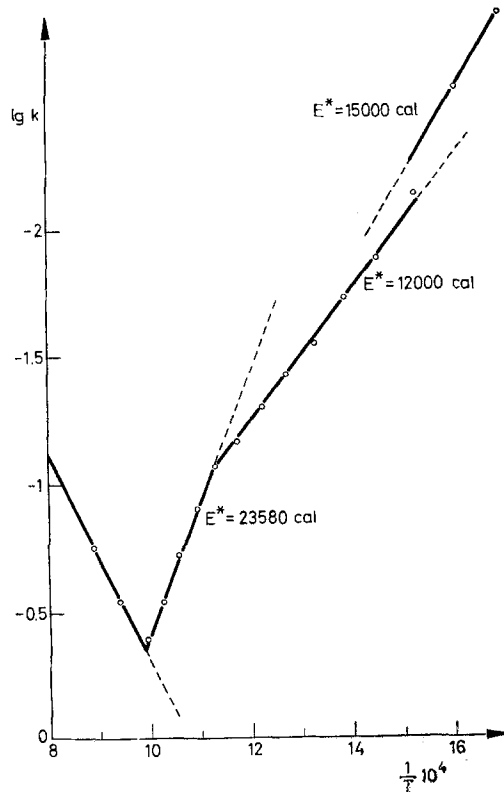


Fig. 6. Variation des énergies d'activation déduites de la courbe thermogravimétrique de la figure 5

Une analogie entre les résultats obtenus peut être faite: au début de l'oxydation l'énergie d'activation est de l'ordre de 15 000 calories, puis la température augmentant, ou le temps d'oxydation devenant plus grand, l'énergie d'activation serait de $11\ 000 \pm 1\ 000$ calories, aux plus hautes températures, elle serait de 24 000 calories; par la suite, la loi parabolique n'est plus vérifiée et en température linéairement croissante, on assiste à une diminution de l'oxydation.

Ainsi, dans les deux types d'oxydation, sont définies 4 périodes d'oxydation.

IV. Discussion des résultats obtenus

1. Première période ($\theta < 400^\circ$)

Compte tenu des données bibliographiques indiquant que l'oxyde cuivrique ne peut se former qu'à partir de l'oxyde cuivreux, on a nécessairement au début formation d'oxyde cuivreux.

Nous avons oxydé des feuilles de cuivre, pour avoir une très grande surface d'oxydation. Il n'est pas alors étonnant de trouver une valeur de l'énergie d'activation en accord avec les travaux de Gronlund [16] concrétisant la théorie de Benard et al. [17], relatifs à la formation d'un film primaire. On serait là dans le cas de la croissance des germes par diffusion à la surface d'un film jusqu'à la formation complète d'un film primaire polycristallin. Gronlund [16] en effet indique les valeurs suivantes pour l'énergie d'activation de formation des germes selon les plans cristallins:

(100)	(110)	(111)	(311)
23kcal.	10kcal.	8kcal.	15kcal.

2. Deuxième période ($400^\circ < \theta < 600^\circ$)

Il semblerait alors qu'il y ait formation d'oxyde cuivrique puisque nous sommes dans le domaine de température où sa présence est maximale, ceci selon de nombreux auteurs et, en particulier, selon Valensi (7).

L'énergie d'activation relative à cette formation d'oxyde cuivrique serait de 11 000 calories, bien que cette valeur soit également celle trouvée par Gronlund [16] pour la diffusion superficielle à la surface du film primaire selon le plan (110).

3. Troisième période ($600^\circ < \theta < 750^\circ$)

L'énergie d'activation de 24 000 calories se situe en température linéairement croissante après les deux premières périodes précédemment définies, entre 600 et 750° , et en étude isotherme à une température supérieure à 560° . Nous serions là dans le domaine où la formation de CuO régit l'oxydation; cette valeur est voisine de celle définie par Valensi (7).

4. Quatrième période ($\theta > 750^\circ$)

Cette quatrième période se situe en température linéairement croissante après 750° et indique la fin du domaine de stabilité de l'oxyde cuivrique. La présence sur la courbe TG d'un point d'inflexion signifie une diminution de l'oxydation et le fait que pour les isothermes la loi d'oxydation cesse d'être valable, révèlent un régime d'oxydation différent. L'oxyde cuivrique n'étant plus stable contribue à l'oxydation du cuivre en oxyde cuivreux. Le phénomène de diffusion n'est plus seul à intervenir et il faut tenir compte d'une réaction interfaciale interne entre Cu et Cu_2O qui devient régulateur de l'oxydation.

On peut ici définir une « énergie d'activation » d'environ 30–35 000 calories relative à la décomposition de l'oxyde de cuivre, qui peut être rapprochée de celle de 37 700 déterminée par Valensi pour la formation d'oxyde cuivreux à partir d'oxygène et de cuivre.

Conclusion

Les deux types d'oxydation conduisent à la détermination des mêmes énergies d'activation. L'oxydation en température linéairement croissante révèle mieux que les isothermes les diverses étapes de l'oxydation tout en donnant la même valeur de l'énergie d'activation.

Les valeurs de l'énergie d'activation déterminées en température linéairement croissante sont obtenues avec une bonne précision ± 100 cal. Sur la figure 6 seuls quelques points ont été reportés. Pour la méthode isotherme la précision est moindre et les points marqués sur la figure 4 (résultant de plusieurs expériences) ne permettent pas d'obtenir une précision supérieure à 1000 calories.

Ainsi nous constatons que l'étude en température linéairement croissante semble bien adaptée à l'étude de l'oxydation des métaux possédant deux oxydes.

Il serait maintenant intéressant de suivre isothermiquement, à haute température, la transformation du CuO et du Cu_2O , de définir une énergie d'activation pour cette réaction et de la comparer à celle déterminée ici pour l'oxydation de Cu_2O .

Bibliographie

1. G. GARNAUD et J. SAINT-GEORGES, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 577.
2. J. OUDAR, L'oxydation des métaux par J. Benard. Tome 2. Gauthier-Villars, Paris, 1964.
3. N. B. PILLING et R. E. BEDWORTH, *J. Inst. Metals.*, 29 (1953) 539.
4. J. BARDEEN, W. H. BRATTAIN et W. SCHOCKLEY, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 714.
5. R. F. TYZECOTE, *J. Inst. Met.* 81 (1953) 681.
6. A. J. DRAVNECK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3. 761.
7. G. VALENSI, L'oxydation des métaux par J. Benard, Tome 1. Gauthier-Villars, Paris, 1963.
8. H. RONNQVIST et H. FISCHMEISTER, *J. Inst. Metals.*, 89 (1960–61) 65.
9. P. KOFSTAD, *Nature*, 179 (1957) 1362.

10. D. W. BRIDGES, J. P. BAUR, G. S. BAUR et W. M. FASSELL, *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 475; 104 (1957) 749.
11. W. FEITKNECHT, *Z. Electrochem. Soc.*, 35 (1929) 142.
12. J. P. BAUR, D. W. BRIDGES et W. M. FASSELL, *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956) 273.
13. C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, B 21 (1933) 25.
14. D. MARKOWSKA et G. VALENSI, *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 208 (1939) 1648.
15. M. AZZOPARDI et Y. PAULEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 2 (1972) 507.
16. F. GRONLUND, *Publ. Ministère de l'Air Français*, 1960.
17. J. BENARD, F. GRONLUND, J. OUDAR et M. DURET, *Z. für Electrochem.*, 63 (1959) 799.

RÉSUMÉ — L'oxydation à l'air de feuilles de cuivre a été suivie en température linéairement croissante dans le but de mettre en évidence l'apparition de l'oxyde cuivrique et de déterminer l'énergie d'activation de la formation de l'oxyde cuivrique à partir de l'oxyde cuivreux. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par la méthode isotherme.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Luftoxydation von Kupferblätter wurde durch Thermogravimetrie verfolgt um die Bildung des Kupfer(II)oxydes festzustellen, und den Aktivierungsenergiewert des Überganges Kupfer(I)oxyd — Kupfer(II)oxyd zu bestimmen. Die Ergebnisse wurden mit den durch isothermische Verfahren erhaltenen verglichen.

Резюме — С помощью термогравиметрии было проведено исследование окисления воздухом медных листов с целью установить образование окиси меди (II) и определить энергию активации перехода окись меди(I) — окись меди(II). Результаты были сопоставлены с результатами, полученными при изотермическом методе.