

DÉTERMINATION THERMOGRAVIMÉTRIQUE DES ÉNERGIES D'ACTIVATION DE L'OXYDATION D'UN MÉTAL PRÉSENTANT TROIS FORMES OXYDÉES : LE TITANE

GUY GARNAUD

Université de Poitiers, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles, Chimie I, Thermodynamique et Cinétique Chimiques, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 27 septembre 1974)

ABSTRACT

The oxydation of bars of titanium in air has been studied with a linearly increasing temperature and by means of the isotherm method. From the results obtained it cannot be concluded that several oxydes are formed. The oxydation of titanium is similar to that of a metal having only one oxyde for which there would be cracks in the layer of the oxyde formed.

RÉSUMÉ

L'oxydation à l'air de barres de titane a été suivie en température linéairement croissante et par la méthode des isothermes. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure à la formation de plusieurs oxydes. L'oxydation du titane est semblable à l'oxydation d'un métal présentant un seul oxyde pour lequel il y aurait fissuration de la couche d'oxyde formée.

INTRODUCTION

L'étude de l'oxydation du titane dans l'air a donné lieu à peu de travaux. Ceux de Morton et Baldwin¹ révèlent la complexité des couches obtenues, encore plus grande semble-t-il que dans le cas de l'oxydation dans l'oxygène pur (2-4,8); ils indiquent cependant la formation exclusive d'oxydes. L'analyse radiocristallographique de la surface du métal chauffé à l'air à 900°C montre que la couche extérieure est formée de TiO₂ rutile, celle en contact avec le métal, de TiO, et entre les deux, on identifie Ti₂O₃.

Dans le cas de l'oxydation dans l'oxygène, Kofstad et al.⁴ ont trouvé que l'oxyde recouvrant le métal était essentiellement composé de TiO₂, TiO et Ti₂O₃ n'existant qu'en faible proportion.

Dans le cadre d'une détermination des énergies d'activation des métaux pouvant présenter plusieurs oxydes, nous avons suivi l'oxydation du titane par la méthode des isothermes et en température linéairement croissante. Les échantillons de titane étaient des barres à base carrée, de très grande pureté; ils ont été oxydés soit

sans traitement, soit après une oxydation préalable suivie de l'enlèvement de la couche d'oxyde formée.

I PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le titane utilisé, dont le pourcentage d'impuretés est inférieur à $5 \cdot 10^{-6}$, a été fourni par les laboratoires L.T.D. Il a été préparé sous forme de barres de 5 cm de long et $0,125 \times 0,15$ cm de section. Ces barres courbées ont été placées comme des cavaliers sur un porte-échantillon, après avoir été dégraissées à l'alcool et à l'éther.

Pour les échantillons préoxydés, la couche blanche d'oxyde formée lors d'une première oxydation a été écaillée et les échantillons ainsi obtenus ont été de nouveau oxydés. La température de préoxydation a été celle de la température d'oxydation.

Les expériences ont été faites à l'aide d'une thermobalance Chevenard-Adamel en atmosphère statique. Le thermocouple en platine-platine rhodié à 10% est placé au centre du porte-échantillon. Les mesures de variation de masse de l'échantillon ont été effectuées au dixième de milligramme. Les prises d'essais étaient de 8 g.

II OXYDATION DE BARRES DE TITANE

L'oxydation a été effectuée par la méthode des isothermes afin de déterminer les lois d'oxydation, d'étudier l'influence éventuelle de la transformation $Ti_{\alpha} \rightarrow Ti_{\beta}$ et le rôle de la solubilisation de l'oxygène dans la phase α (réf. 7).

Tenant compte du diagramme de McQuillan⁵, nous avons enregistré des courbes thermogravimétriques (TG) entre 800 et 950°C.

(A) Analyse des courbes TG obtenues à différentes températures

790°C. Après un accroissement immédiat de la masse (m_0), la variation de masse croît d'une façon régulière.

Le régime parabolique est suivi pendant les premières heures, puis la loi linéaire est applicable.

847°C. Aucune loi simple ne permet d'obtenir une transformée rectiligne pendant les 3 premières heures sauf peut-être $\log m$ entre la 2^{me} et la 3^{me} heure d'oxydation, puis le loi devient linéaire.

892°C. Il y a pendant une demi-heure environ un accroissement régulier auquel il est difficile d'attribuer une loi; puis l'accroissement de masse est proportionnel au temps avec un changement de pente après 4 h d'oxydation.

912°C. La loi d'oxydation est la loi linéaire pour les premiers instants ($t < 15$ min), ensuite le régime parabolique prédomine; la droite obtenue présente une cassure après 2 h d'oxydation.

920°C. Seuls les premiers instants « semblent » linéaires, ensuite nous avons une loi parabolique présentant une cassure après 2 h d'oxydation.

933°C. La loi est linéaire avec variation de pente, après 1 h cette seconde pente est plus faible, ensuite la loi n'est plus linéaire et l'accroissement de masse accuse un retard par rapport à la deuxième loi linéaire.

945°C. Pas de gain de masse dès la mise en température. La loi linéaire valable dans la 1^{re} heure passe par l'origine, puis la loi est parabolique.

Les courbes obtenues sont reproduites sur les Figs. 1-4 où l'on constate que:

(1) La loi d'oxydation est linéaire après un premier moment d'oxydation (Fig. 1), les droites ainsi définies passant toutes en un même point situé près de l'origine dans le premier quadrant (ordonnées et abscisses positives).

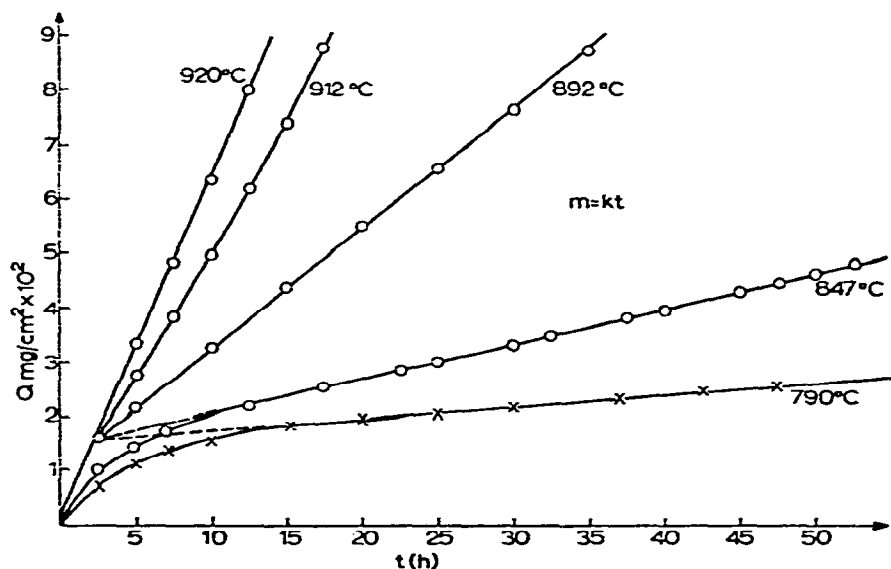


Fig. 1. Isothermes d'oxydation de barres de titane. Domaine de validité de la loi linéaire.

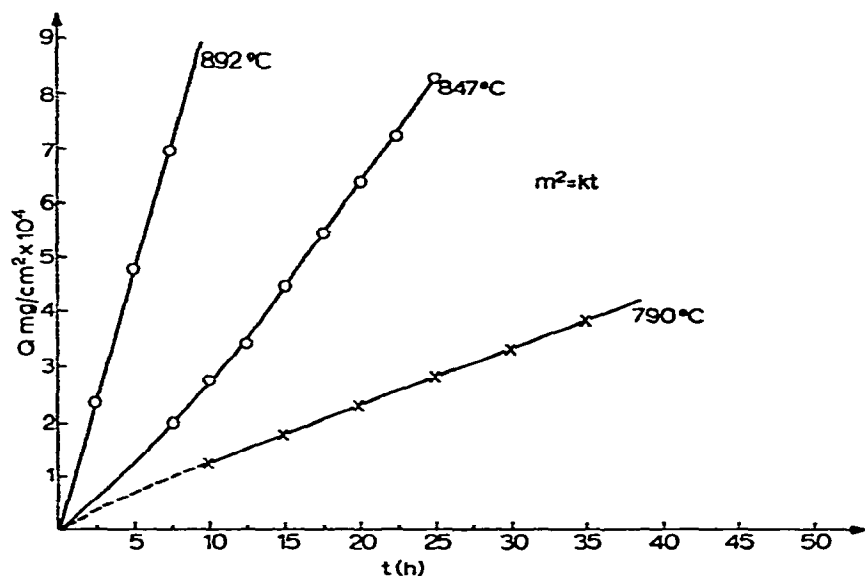


Fig. 2. Isothermes d'oxydation de barres de titane. Domaine de validité de la loi parabolique au début de l'oxydation.

(2) Pour les températures les plus basses considérées, la loi est parabolique (Fig. 2), les droites ainsi définies passant par l'origine.

(3) Pour les températures supérieures à 920°C, la loi initialement linéaire devient ensuite parabolique (Figs. 3 et 4).

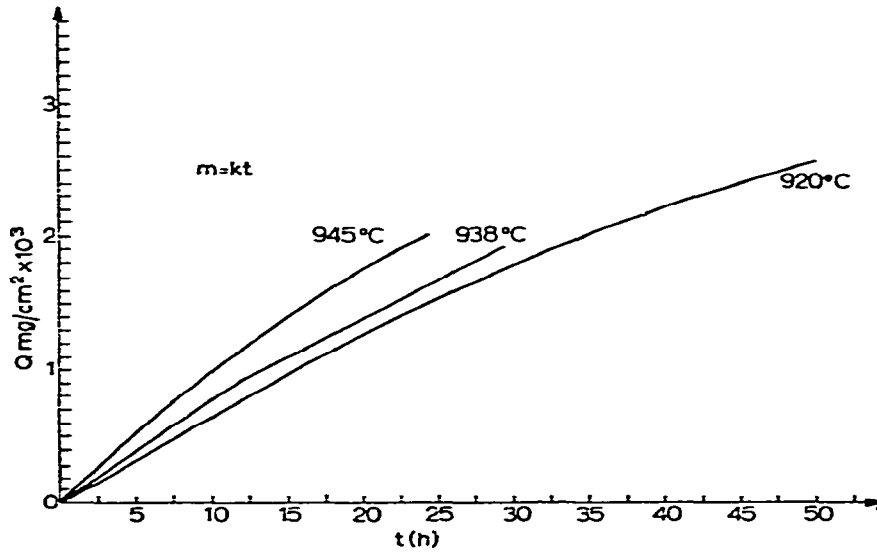


Fig. 3. Isothermes d'oxydation de barres de titane. Mise en évidence des domaines de validité des lois paraboliques et linéaires pour les températures de 920, 938 et 945°C.

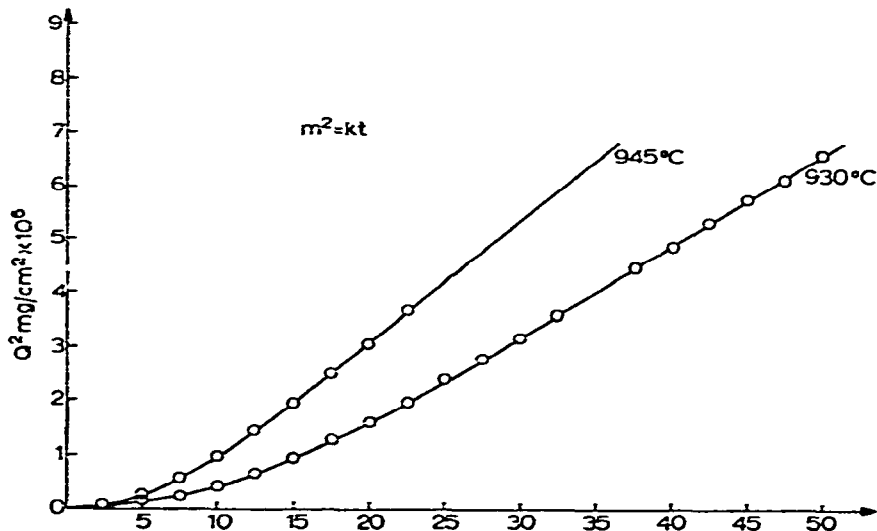


Fig. 4. Isothermes d'oxydation de barres de titane. Mise en évidence des domaines de validité des lois paraboliques et linéaires pour les températures de 930 et 945°C.

Les données pouvant être déduites de ces thermogrammes ont été retranscrites sur la Fig. 5.

Nous avons ainsi défini 3 droites d'Arrhenius et déterminé 3 valeurs de l'énergie d'activation (à ± 500 cal près) :

(a) Une première (27 000 cal) correspondant à la loi parabolique définie dans les premiers moments de l'oxydation pour des températures inférieures à 900°C.

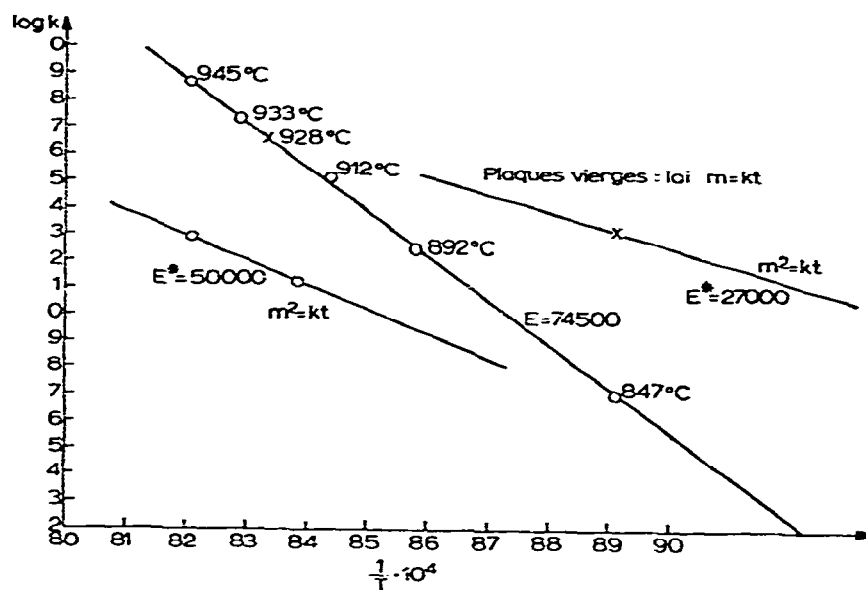


Fig. 5. Droites d'Arrhenius déduites des isothermes des Figs. 1-4.

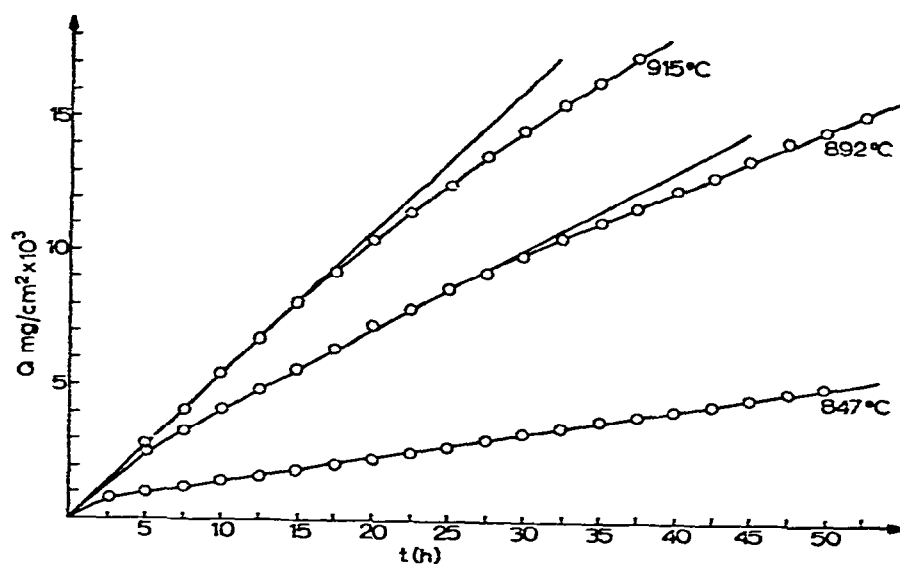


Fig. 6. Isothermes relatives à l'oxydation de barres de titane déjà oxydées.

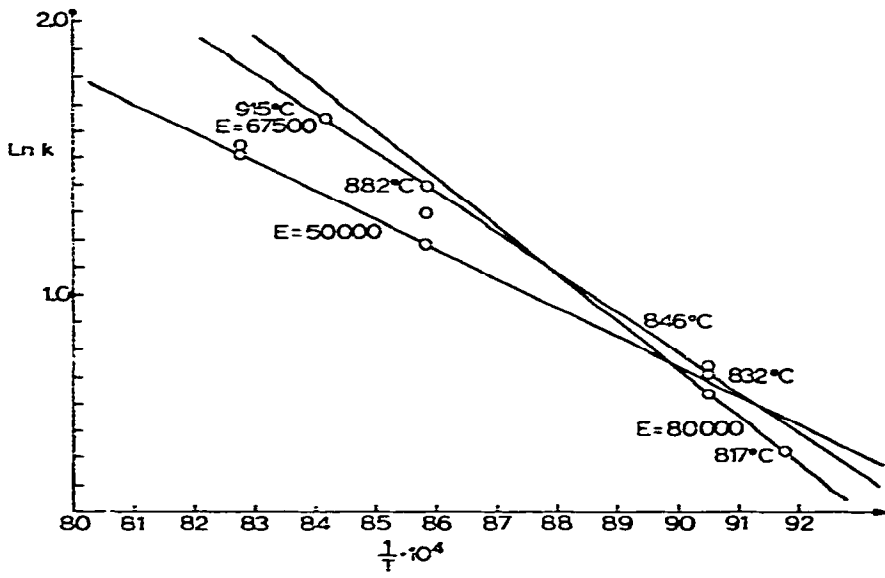


Fig. 7. Droites d'Arrhenius déduites des isothermes effectuées sur les barres de titane préoxydées.

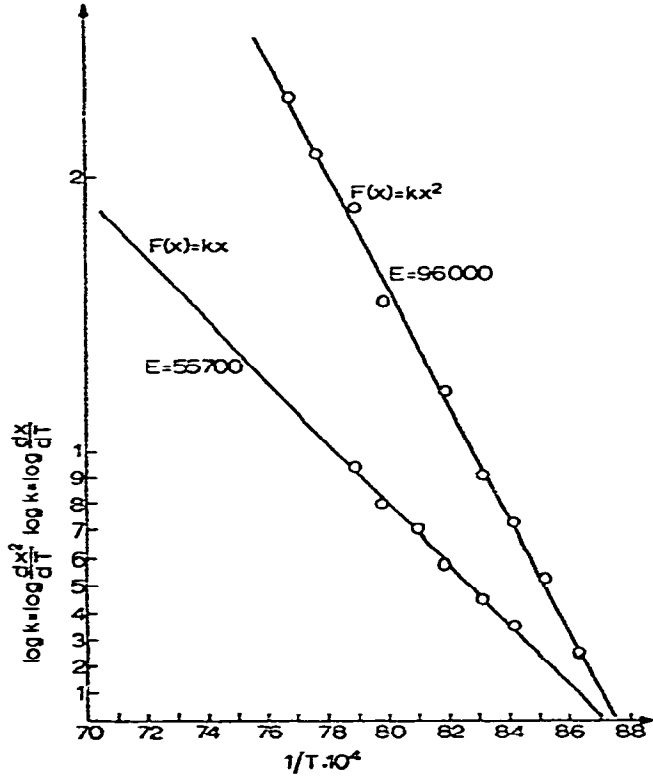


Fig. 8. Energie d'activation déduite de la courbe thermogravimétrique enregistrée en température linéairement croissante.

(b) Une deuxième (74 500 cal) correspondant à la loi linéaire.

(c) Une troisième (50 000 cal) relative à la loi parabolique définie après un moment d'oxydation pendant lequel la loi linéaire est vérifiée, ceci pour des températures supérieures à environ 920°C.

(B) *Discussion sur les isothermes obtenues*

Les échantillons, après les oxydations réalisées, sont tous recouverts d'une couche d'oxyde TiO_2 rutile.

Nos observations sont en accord avec les résultats de Jenkins³ : initialement, il y aurait une loi parabolique pendant une durée d'autant plus courte que la température est plus élevée, avec formation d'une couche d'oxyde, jusqu'à une épaisseur constante, puis cette couche se brise, ce qui facilite le contact oxygène-métal.

L'obtention de cette couche limite, à partir de laquelle il y a rupture du film formé, puis l'obtention d'un régime d'oxydation se traduisant par une loi linéaire, sont nettement mises en évidence par le fait que toutes les droites définies concourent en un même point.

Le fait de trouver une loi linéaire traduit la présence d'une réaction chimique se produisant alors à la surface externe de l'oxyde avec une vitesse constante, inférieure ou voisine à celle de l'apport des ions métal à cette interface. La réaction interfaciale externe régit alors l'oxydation. Pendant la période de validité de la loi parabolique, il y a un régime de diffusion dû à l'oxygène à travers les couches de métal enrichies en oxygène².

La loi parabolique apparaît seulement lorsque les couches externes sont saturées en oxygène.

La complexité des isothermes obtenues ne permet pas d'envisager l'influence éventuelle de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

III OXYDATION DU TITANE PRÉOXYDÉ DÉPOUILLÉ DE SA COUCHE DE RUTILE

La couche de rutile formée lors d'une oxydation s'enlève très facilement, elle n'adhère pas au métal et s'écaille aisément.

Le titane ainsi obtenu, devenu très fragile, a été réoxydé.

(A) *Examen des thermogrammes obtenus*

790°C. La loi d'oxydation est parabolique avec variation de pente après 15 min.

817°C. Après un gain immédiat, la loi est pendant 1 h du type logarithmique, ensuite elle est linéaire.

832°C. La loi est linéaire avec augmentation de la pente après 3 h d'oxydation.

847°C. Après un gain rapide d'oxygène à l'origine, la loi est linéaire avec augmentation de la pente après 1 h.

892°C. La loi est linéaire, puis il y a apparition de la loi parabolique.

915-940°C. La loi est initialement parabolique, puis elle est linéaire avec augmentation de pente après 1 h d'oxydation.

(B) Discussion sur les isothermes obtenues

Pour ces isothermes, le processus de l'oxydation est le même que précédemment. Il faut cependant noter que l'on tend beaucoup plus rapidement vers la loi parabolique qui est observée dès que l'on atteint des températures supérieures à 890°C (alors que précédemment elle n'apparaissait qu'aux températures supérieures à 925°C); d'autre part, des variations de pente dans les lois linéaires sont observées.

Lorsque le titane a été préoxydé à une température supérieure à la nouvelle température d'oxydation, après un gain d'oxygène immédiat, on a apparition d'une loi de type logarithmique. Nous serions là dans le cas de formation de films très minces. Il n'y a pas d'équilibre entre le métal et l'oxyde, et la réaction serait une réaction interface interne.

IV OXYDATION DE PLAQUES DE TITANE EN TEMPÉRATURE LINÉAIREMENT CROISSANTE

L'exploitation du diagramme obtenu est très difficile car on ne sait pas, en fait, quelle fonction utiliser.

En isotherme, les débuts des oxydations sont régis par une loi parabolique, puis la loi devient linéaire, et ensuite on retrouve une loi parabolique.

Il est difficile, en température linéairement croissante, de définir les domaines respectifs de ces lois. On pourrait cependant présumer, à l'aide de l'étude des isothermes, qu'au début la loi serait parabolique, puis deviendrait linéaire.

Compte tenu de ces remarques, la courbe TG a été étudiée en considérant les 2 lois possibles.

On trouverait :

$$-E_{(F(x) = x^2)}^* = 96\ 000\ \text{cal}$$

$$-E_{(F(x) = x)}^* = 55\ 700\ \text{cal}$$

CONCLUSION

Les conclusions qui peuvent être déduites ici sur l'oxydation du titane ne sont pas en rapport avec le but que nous nous étions proposé. A aucun moment n'apparaît de phénomène, en particulier sur la courbe TG obtenue en température linéairement croissante, permettant de conclure à la formation d'oxydes de nature différente.

On peut résumer l'oxydation du titane en disant qu'après la formation d'une couche d'oxyde (premier domaine de validité de la loi parabolique), il y a fissuration de la couche d'oxyde mettant en contact l'oxygène et le métal (domaine de validité de la loi linéaire); puis de nouveau, il y a formation d'une couche d'oxyde (nouveau domaine de validité de la loi parabolique), le phénomène de diffusion reste alors prépondérant, la couche d'oxyde formée protégeant le reste du métal.

L'énergie d'activation pour la première période serait de l'ordre de 27 000 cal, valeur comparable à celle déjà définie pour l'énergie d'activation de diffusion de l'oxygène dans le titane⁶. Pour la deuxième période, elle serait de 75 000 cal; les

valeurs trouvées en température linéairement croissante, avec la loi linéaire et la loi parabolique, encadrent bien cette valeur, ce qui signifierait que la loi d'oxydation valable est la loi parabolique complète. Puis, lorsque le métal est recouvert d'une couche d'oxyde relativement importante, l'énergie d'activation serait de l'ordre de 50 000 cal.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. H. Morton et W. M. Badwin, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 44 (1952) 1004.
- 2 A. Saulnier, *L'oxydation des métaux par J. Benard*, Tome 2, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
- 3 A. E. Jenkins, *J. Inst. Met.*, 82 (1953-54) 213; *J. Inst. Met.*, 84 (1955-56) 1.
- 4 P. Kofstad, K. Hauffe et H. K. Jøllesdal, *Acta Chim. Scand.*, 12 (1958) 239.
- 5 A. D. McQuillan et M. K. McQuillan, *Titanium*, Butterworths, Londres, 1956, p. 248.
- 6 E. A. Gulbransen et K. F. Andrew, *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Eng.*, 185 (1949) 741.
- 7 A. Garcia, J. Com-Nougue, G. Beranger et P. Lacombe, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 277 (24) (1973) 1291.
- 8 M. Renaud et M. Rigaud, *J. Less Common Metals*, 32 (3) (1973) 371.