

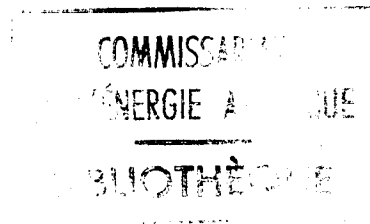
46484

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Comportement du magnésium et de deux
alliages de magnésium chauffés dans le gaz
carbonique

par

M^{lle} M.-L. BOUSSION, R. DARRAS et D. LECLERCQ



Rapport CEA n° **1276**

1959

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et O.)

Comportement du magnésium et de deux alliages de magnésium chauffés dans le gaz carbonique

par Mlle M. L. BOUSSION, R. DARRAS et D. LECLERQ (*)

INTRODUCTION

On sait que l'uranium employé comme combustible dans les réacteurs nucléaires doit être gainé, notamment pour éviter son oxydation à chaud par le fluide de refroidissement qui, dans les piles G. 2 et G. 3 en construction à Marcoule, sera constitué précisément par du gaz carbonique sous pression de 15 kg/cm².

Or, le magnésium est un matériau de gainage particulièrement séduisant : en effet, sa section efficace de capture aux neutrons thermiques est très faible; il peut être filé aisément sous forme de tubes ou profilés complexes; sa soudabilité est bonne, moyennant certaines précautions; enfin, il ne forme pas de composé intermétallique avec l'uranium, et son prix est relativement modéré.

Toutefois, le grossissement important du grain du magnésium au chauffage est préjudiciable à la tenue mécanique des éléments obtenus; aussi doit-on envisager des additions d'autres métaux affinant le grain, de préférence sous faible teneur, le zirconium et le zinc par exemple.

Il faut cependant étudier également le comportement des alliages obtenus, du point de vue de l'oxydation par le gaz carbonique à la température d'utilisation (400° C dans les piles actuellement en construction).

La présente étude a précisément porté sur les alliages de composition moyenne suivante :

Alliage	Zr	Zn
Mg-Zr	0,7 %	≤ 100 ppm
Mg-Zr-Zn	0,7 %	0,9 %

Par ailleurs, le magnésium de qualité commerciale pure courante utilisé peut contenir les impuretés suivantes, à titre d'exemple :

Fe	530 ± 50 ppm
Mn	280 ± 20 ppm
Al	100 ± 30 ppm
Cu	27 ± 5 ppm
Cl	35 ± 20 ppm

Les trois matériaux sont étudiés à l'état corroyé.

Bibliographie.

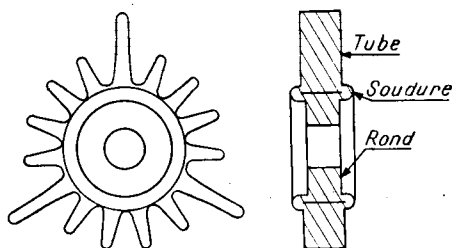
Peu de travaux ont été publiés sur l'oxydation du magnésium par le gaz carbonique, notamment pendant des temps relativement longs. Des renseignements fragmentaires sont indiqués par Hérenguel (1), Makolkin (2), Huddle (3), Moore et Goodlet (4); cependant, le cas des présents alliages n'a pas été examiné.

RÉACTIONS POSSIBLES ENTRE LE MAGNÉSIUM ET LE GAZ CARBONIQUE

On négligera l'influence du zinc ou du zirconium effectivement présents en faible quantité. On peut alors envisager les réactions suivantes, les variations d'énergie libre étant calculées pour une température de 400° C sous la pression atmosphérique, d'après Kubaschewski et Evans (5) :

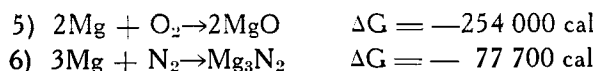
- 1) $\text{CO}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{MgO} + \text{CO} \Delta G = - 74\ 000 \text{ cal}$
- 2) $\text{CO} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgO} + \text{C} \Delta G = - 86\ 000 \text{ cal}$
- 3) $\text{CO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow 2\text{MgO} + \text{C} \Delta G = - 160\ 000 \text{ cal}$
- 4) $\text{CO}_2 + \text{MgO} \rightarrow \text{CO}_3\text{Mg} \Delta G = - 800 \text{ cal}$

(*) Communication présentée aux Journées métallurgiques d'Automne de la Société française de Métallurgie, Paris, le 9 octobre 1957.



R.M 55559

Fig. 1. — Exemple de profil de gaine et d'échantillon comportant un cordon de soudure.



Les réactions 5) et 6) tiennent compte des traces d'air éventuellement présentes dans le CO_2 .

De l'examen des variations d'énergie libre indiquées dans ce tableau, il ressort que sous la pression atmosphérique toutes ces réactions sont possibles de 400 à 500° C. sauf la réaction 1), le carbonate n'étant plus stable à partir de 420° C.

Par ailleurs, l'établissement d'une pression de 15 kg/cm² de gaz carbonique ne peut que favoriser ces réactions, qui donnent lieu à diminution de volume, sauf la réaction 1). En particulier, la réaction 3) avec dépôt de carbone doit être favorisée par rapport à la réaction 1) avec formation de CO. En outre, dans ces conditions, le carbonate devient stable jusque 525° C.

En résumé, on peut s'attendre à la formation sur le métal d'une couche riche en MgO ou CO_3Mg suivant la température et renfermant vraisemblablement du carbone.

ESSAIS RÉALISÉS

Il était très difficile de réaliser dans un temps relativement court une installation permettant de réunir toutes les conditions attendues dans une pile du type G.2, notamment en ce qui concerne le débit et la vitesse de circulation du gaz en circuit fermé (200 m³/h - 150 m/s sous pression), ainsi que la durée des essais.

Aussi a-t-il fallu se contenter d'essais analogiques les plus représentatifs, se montrant éventuellement plus sévère quant à certains paramètres notamment température, impuretés contenues dans le gaz.

Les alliages ont d'abord été mis en présence de gaz carbonique à la pression atmosphérique. En outre, dans ce cas, il a été possible de réaliser une circulation du gaz en circuit fermé et d'introduire à dessein une quantité d'oxygène ou d'azote connue, de façon à préciser l'influence de ces impuretés du CO_2 .

D'autre part, d'autres essais ont été conduits dans une atmosphère statique de gaz carbonique sous la pression de 15 kg/cm², en autoclave. Ces essais ont porté

à la fois sur trois matériaux : Mg, Mg-Zr et Mg-Zr-Zn, dans un but de comparaison.

Composition du gaz

Il provient de tubes fournis par la « Carbonique Moderne » ; ses teneurs maxima en impuretés sont les suivantes :

O_2	N_2	A	H_2O	
0,46	1,51	0,026	2	(g/kg)
0,06 %	0,24 %	0,003 %	0,48 %	(en vol.)

Bien que d'une pureté déjà convenable, ce gaz sera soumis à une épuration continue dans la pile G.2, donc la teneur en impuretés ne pourra qu'être abaissée.

Echantillons

Ils sont prélevés dans un tube à ailettes (à trois ailettes porteuses) sous forme, d'une part de morceaux d'ailette rectangulaires sans soudure, d'autre part de tronçons de longueur 10 mm, soudés par deux cordons de soudure circulaires à un morceau de rond d'égale longueur placé à l'intérieur du tube (fig. 1). Ce dernier type d'échantillon a l'avantage de présenter une grande surface (60 cm² environ).

Avant les essais, ils sont polis chimiquement dans un bain de nital (10 % d'acide nitrique concentré dans l'alcool éthylique), traitement effectué également dans la pratique sur les gaines définitives.

ESSAIS SOUS CO_2 A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Appareil.

L'appareil est entièrement construit en verre pyrex. Les échantillons sont supportés par un petit tube de verre, contenant un couple thermoélectrique, qui s'engage dans un tube placé dans un four réglé à la température d'essai. Une boucle extérieure au four, comportant un réfrigérant et une pompe électromagnétique en verre, permet d'assurer une circulation du gaz avec un débit voisin d'un litre par minute.

Cette petite boucle, avec partie froide, permet le renouvellement rapide du gaz au voisinage des échantillons (souhaitable dans le cas des essais en mélanges gazeux) et surtout de déceler une volatilisation éventuelle d'un élément comme le zinc.

Mode opératoire

L'appareil est vidé. On vérifie qu'il est étanche. On le remplit ensuite de gaz carbonique, par l'intermé-

TABLEAU I

Echantillon	Δp en mg/cm ² /3 semaines				
	Essais à 400° C CO ₂ seul	Essais à 500° C			
		CO ₂ seul	CO ₂ + 4 % N ₂	CO ₂ + 4 % O ₂	CO ₂ + 10 % air
Alliage ternaire					
Ailette (10 cm ²)	≤ 0,02 (3 essais)	0,02 ± 0,02 (3 essais)	0,02 ± 0,02	≤ 0,02	0,02 ± 0,02
Soudure (60 cm ²)	≤ 0,01 (2 essais)	0,025 ± 0,003 (2 essais)	0,030 ± 0,006 0,010 ± 0,006	0,065 ± 0,006 0,060 ± 0,006	0,021 ± 0,006 0,023 ± 0,006
Mg-Zr					
Ailette (10 cm ²)	≤ 0,02 (2 essais)	0,02 ± 0,02 (3 essais)	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,02	≤ 0,01
Soudure (60 cm ²)	≤ 0,01 (2 essais)	0,020 ± 0,003 (2 essais)	0,013 ± 0,006 (2 essais)	0,023 ± 0,006 0,016 ± 0,006	≤ 0,01

N. B. — Augmentations de poids dans l'air (7) : à 400° C - 10 mg/cm² en 50 heures.
à 500° C - 1,7 mg/cm² en 200 heures.

dière d'une colonne de perchlorate de magnésium préalablement purgée; la teneur du gaz en vapeur d'eau est alors inférieure à 0,002 %, en volume.

Une colonne barométrique évite toute surpression susceptible de compromettre l'étanchéité des rodages ou robinets.

Par ailleurs, un manomètre différentiel sensible (le liquide utilisé étant le phtalate de butyle) peut déceler les diminutions de pression dues à la formation de carbonate ou à la décomposition du CO₂ avec dépôt de carbone.

Enfin, un dispositif convenable permet le prélèvement d'un petit échantillon de gaz dans une éprouvette vidée. Ce gaz peut alors être analysé, ce qui permet un contrôle de la composition du CO₂ initial et une détermination de sa variation éventuelle au cours de l'essai (en particulier, formation possible de CO sans variation de pression).

Résultats.

Aucune variation de pression significative, compte tenu des légères variations de température, n'a été observée au cours des essais. En outre, la composition du gaz ne varie pas de façon décelable (la méthode d'analyse permettant de déceler 0,2 % d'impuretés dans le CO₂).

Le tableau I indique les augmentations de poids

observées (en mg/cm²) pour des essais de trois semaines. On remarque les points suivants :

- les augmentations de poids sont très faibles, à la limite de sensibilité des pesées;
- elles sont beaucoup plus faibles que dans l'air;
- des teneurs notables en oxygène, azote ou air dans le CO₂ n'ont pas d'influence notable.

Par ailleurs, l'aspect des échantillons testés appelle les remarques suivantes :

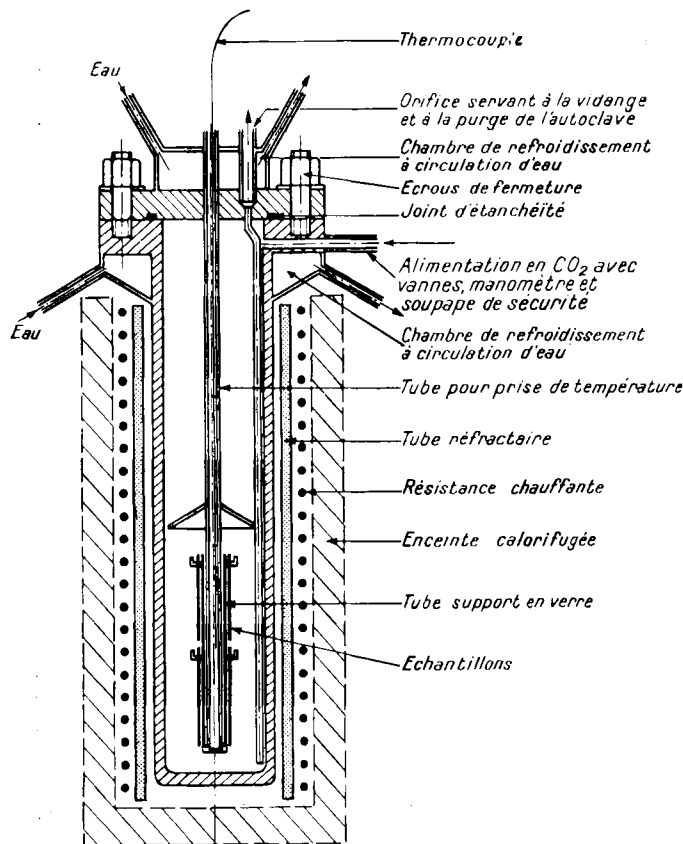
A 400° C, les alliages ternaire et binaire restent brillants (aillette et soudure); la diffraction électronique montre que la couche superficielle est formée de CO₃Mg et de traces de MgO.

A 500° C, l'alliage binaire ne présente qu'un léger ternissement; l'alliage ternaire est recouvert d'une fine couche noire adhérente qui semble due à un léger dépôt de carbone. Pour les deux alliages, cette couche superficielle renferme, en outre, MgO et des traces de CO₃Mg.

Enfin, aucune corrosion préférentielle n'est observée sur les soudures.

Remarque.

— Afin de préciser l'influence des traces d'air présent dans le gaz carbonique, des essais en thermobalance Chevenard ont été effectués sous azote et oxygène purs et secs.



R.M. 55560

Fig. 2. — Autoclave de corrosion par CO_2 statique sous pression.

— A 400°C , l'augmentation de poids n'est pas décelable après 100 heures de chauffage, aussi bien pour l'alliage ternaire que pour le binaire, et dans l'azote comme dans l'oxygène.

— Elle devient sensible à 500°C dans l'azote ($0,01\text{ mg/cm}^2/\text{h}$) et semble linéaire. Par contre, dès 450°C dans l'oxygène, la corrosion est assez importante ($0,04\text{ mg/cm}^2/\text{h}$).

Le gaz carbonique semble donc jouer un rôle d'inhibiteur; selon Huddle (3), la présence de 10 % de CO_2 dans l'air empêcherait toute réaction significative, même au-delà du point de fusion du magnésium; cependant cette conclusion ne nous apparaît entièrement valable que si le mélange gazeux est convenablement desséché.

REVUE DE METALLURGIE, LVI, N° 1, 1959

ESSAIS SOUS CO_2 A 15 ATMOSPHERES

Appareil.

Les essais ont été effectués dans des autoclaves spécialement étudiés (fig. 12).

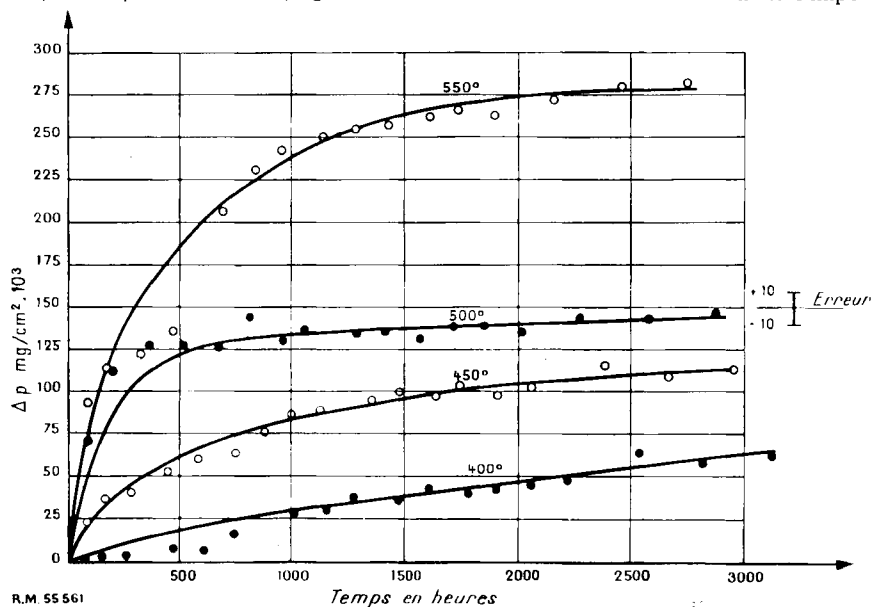
Les échantillons sont supportés par une tige de verre, ce qui évite tout contact entre eux et avec les parois en acier inoxydable de l'autoclave. Cette tige de verre s'engage sur un doigt solidaire du couvercle de l'autoclave et dans lequel est placé un couple thermoélectrique. L'écart de température entre les divers échantillons ne dépasse pas 5°C .

L'enceinte est vidée et purgée à froid avec du gaz carbonique, puis on établit une pression initiale; on ajuste définitivement la pression gazeuse à 15 kg/cm^2 lorsque la température de régime est atteinte.

Résultats.

Les essais ont été effectués sur des morceaux d'ailette rectangulaires, de longueur 60 mm et de largeur 20 mm environ, chauffés à 400 , 450 , 500 et 550°C pendant 3 000 heures, et soumis à des pesées discontinues dont la précision peut être évaluée à $\pm 0,01\text{ mg/cm}^2$.

Les figures 3, 4 et 5 concrétisent les résultats obtenus. La dispersion des mesures reste tout à fait acceptable, étant donné le grand nombre de manipulations des échantillons. D'ailleurs, il apparaît nettement qu'un certain retard à l'oxydation se produit systématiquement durant les premières centaines d'heures de chauffage. Ce retard est vraisemblablement dû à l'existence d'un film superficiel à la surface du métal, formé au polissage chimique; la période « d'incubation » est d'autant moins longue que la température est plus élevée et les points rejoignent alors une courbe idéale. En raison de l'impor-



R.M. 55561

Fig. 3. — Oxydation du magnésium non allié dans CO_2 sous 15 atmosphères, à 400 , 450 , 500 et 550°C .

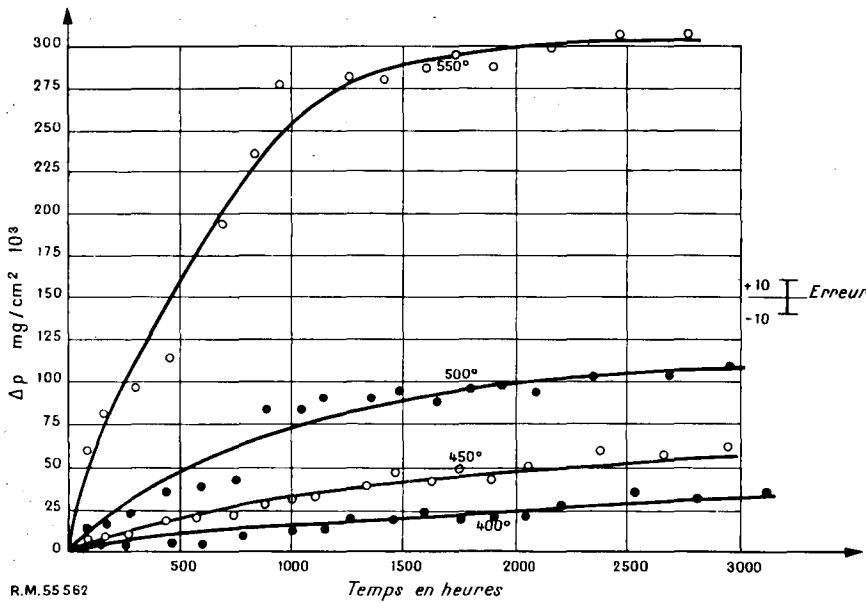


Fig. 4 — Oxydation de l'alliage Mg-Zr dans CO₂ sous 15 atmosphères, à 400, 450, 500 et 550° C.

tance limitée du phénomène, c'est cette dernière courbe que nous avons tracée.

On remarque en outre les points suivants :

1) A 400° C, l'oxydation reste extrêmement faible pour les trois matériaux, même au bout d'environ 3 000 h de chauffage. Cependant, l'alliage Mg-Zr est le meilleur. Les comportements du magnésium et de l'alliage Mg-Zr-Zn sont sensiblement identiques;

2) A 450° C, la vitesse d'oxydation décroît encore en fonction du temps pour les trois matériaux, mais l'alliage Mg-Zr se comporte très nettement mieux. Le magnésium et l'alliage Mg-Zr-Zn sont encore sensiblement équivalents;

3) A 500° C l'oxydation reste relativement lente pour le magnésium et l'alliage Mg-Zr, mais devient importante pour l'alliage Mg-Zr-Zn.

4) A 550° C, l'oxydation est assez importante pour le magnésium et l'alliage Mg-Zr; quant à l'alliage Mg-Zr-Zn, il se détruit pratiquement dès les premières heures de chauffage par suite de violentes sublimations locales, ce qui doit être attribué à la présence de zinc (fig. 6).

5) Sauf dans ce dernier cas, l'augmentation de poids semble toujours tendre vers un palier d'autant plus élevé que la température est plus haute, ce qui laisserait supposer que la couche oxydée, pour qu'elle devienne protectrice, doit avoir une épaisseur croissant avec la température.

Par ailleurs, l'aspect des échantillons évolue au cours du chauffage.

1) A 400° C, les échantillons restent brillants, sauf apparition de quelques teintes d'interférence classiques;

2) A 450° C, une teinte grisâtre prend naissance, plus prononcée sur l'alliage ternaire.

3) A 500° C l'alliage ternaire se recouvre rapidement d'une couche noire, alors que le magnésium et l'alliage binaire ne l'acquièrent que plus lentement et plus faiblement. Un certain rôle du zinc dans ce phénomène n'est donc pas exclu, ce qui est d'ailleurs confirmé par la désagrégation de l'alliage Mg-Zr-Zn observée à 550° C : la sublimation du zinc créerait des fissures dans le film superficiel, facilitant ainsi la réaction du gaz carbonique avec le métal;

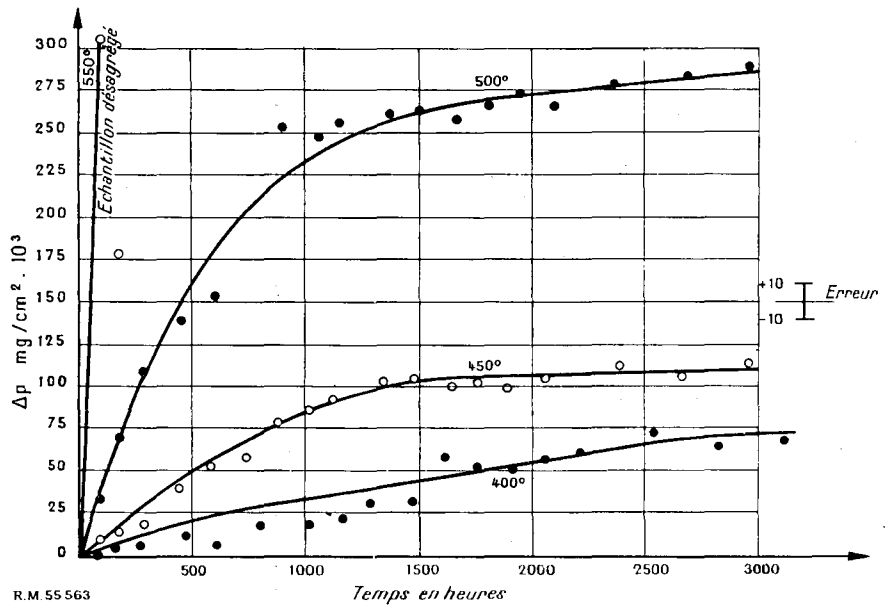


Fig. 5. — Oxydation de l'alliage Mg-Zr-Zn dans CO₂ sous 15 atmosphères, à 400, 450, 500 et 550° C.

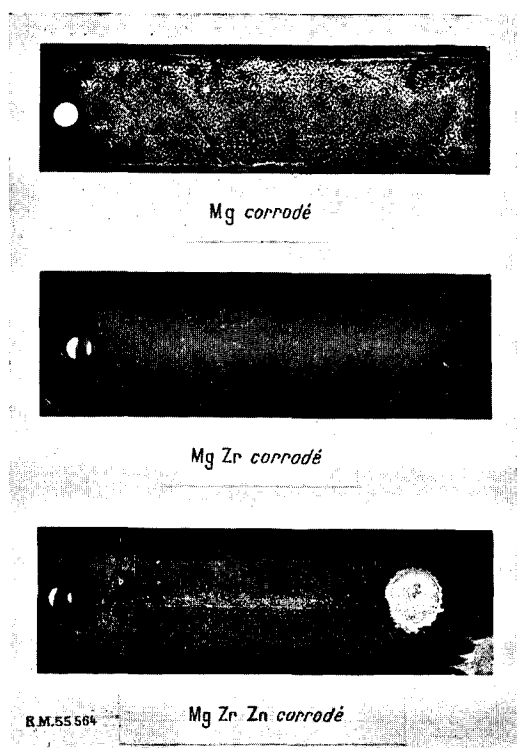


Fig. 6. — Aspect d'échantillons chauffés à 550° C dans CO₂ sous 15 atmosphères : Mg et Mg-Zr pendant 1600 heures ; Mg-Zr-Zn pendant 160 heures.

4) A 550° C, le dépôt de carbone est important sur les trois matériaux (fig. 6).

En tout cas, l'augmentation de poids des échantillons est due à la fois à l'oxydation et à ce dépôt noir qu'ont observé également MacIntosh et Bagley (6) sur le magnésium pur et qu'ils considèrent effectivement comme du carbone.

Notons enfin que le carbonate constitue encore essentiellement la couche superficielle à 400° C, mais qu'il est remplacé par MgO à 500° C, contrairement à ce que les indications thermochimiques pouvaient laisser prévoir.

CONCLUSIONS ET DISCUSSION

1) Les augmentations de poids observées sont très faibles jusque 450° C pour les trois matériaux, même après 3 000 heures de chauffage. Aucune corrosion notable ne semble donc à craindre jusqu'à cette température. D'ailleurs, à toute température (sauf à 550° C pour l'alliage Mg-Zr-Zn), dans la limite d'une durée d'essai de 3 000 heures, la loi d'oxydation semble d'abord parabolique, puis asymptotique, l'ordonnée de l'asymptote

étant d'autant plus élevée que la température l'est également.

La poursuite des essais serait nécessaire pour déterminer si ce régime se maintient au-delà de 3 000 heures, mais cela semble probable.

2) En tout cas, d'une façon générale, l'alliage Mg-Zr-Zn se comporte moins bien que le magnésium pur et surtout que l'alliage Mg-Zr; cette différence s'accroît quand la température s'élève, l'influence du zinc étant catastrophique dès 550° C; la volatilisation observée, (certainement précédée d'une fusion partielle) s'explique bien, étant donné le bas point de fusion du zinc (420° C) et sa tension de vapeur notable (5 mm de mercure à 550° C par exemple), bien supérieure à celle du magnésium; le diagramme d'état Mg-Zn présente d'ailleurs un solidus s'abaissant précisément jusqu'à 550° C pour 1 % de zinc environ.

3) On remarque l'influence de la pression gazeuse : à 500° C par exemple, lorsqu'on passe de la pression atmosphérique à la pression de 15 atmosphères, l'augmentation de poids en 500 heures est sensiblement doublée dans le cas de l'alliage binaire et même sextuplée dans celui de l'alliage ternaire. D'autre part, le dépôt de carbone montre que la réduction de CO₂ par Mg ne s'arrête pas au stade de la formation de CO.

4) La présence de faibles teneurs en oxygène, azote ou air dans le gaz carbonique influe peu sur l'oxydation, l'alliage ternaire étant cependant plus sensible à ces impuretés, comme l'indiquait le tableau I. Un effet inhibiteur du gaz carbonique apparaît donc : cet effet ne peut être dû au carbonate de magnésium puisqu'à 500° C, c'est de la magnésite qui se forme. Une étude est en cours pour tenter d'en préciser le mécanisme.

Si l'on remarque que les essais en mélange gazeux ont été effectués sous pression atmosphérique, on voit que l'on peut au moins admettre, dans le cas où le CO₂ est sous pression de 15 atmosphères, une pression partielle d'oxygène ou d'azote équivalente, soit :

$$\frac{4}{15} = 0,3 \% \text{ d'oxygène ou d'azote, ou même :}$$

$$\frac{10}{15} = 0,6 \% \text{ d'air (en volume),}$$

sans risque de corrosion notable.

5) A une température donnée, l'oxydation dans le CO₂, même sous pression, est beaucoup plus faible que celle observée précédemment dans l'air, où elle avait un aspect régulièrement linéaire (7).

6) Enfin, pour fixer les idées, considérons par exemple une augmentation de poids de 0,10 mg/cm² observée pendant deux mois (1 500 h environ) à 450° C; supposons que l'oxydation se poursuive ensuite linéairement (ce qui est très pessimiste vu l'allure des courbes) en donnant exclusivement une couche de magnésite uniforme; le calcul montre que, dans cette hypothèse très défavorable,

une épaisseur de métal égale à 5 microns seulement serait détruite par corrosion en un an.

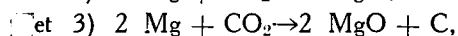
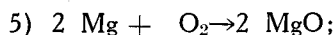
BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. HÉRENGUEL. — Thèse, Lille (1936). *Pub. Scient. Tech. Ministère de l'Air*, n° 93 (1936).
- (2) I. A. MAKOLKIN. — *Zh. Prikl. Khim.*, 24, n° 5 (1951), URSS, 460.
- (3) R. A. U. HUDDLE. — Oxidation behavior of reactors materials *AERE*, preprint 108, 21-22.
- (4) R. V. MOORE et B. L. GOODLET. — *J.B.N.E.C. The 1951-1953 Harwell design study*.
- (5) O. KUBASCHEWSKI et E. L. EVANS. — *Metallurgical Thermochemistry*. London 1956.
- (6) A. B. MacINTOSH et K. Q. BAGLEY. — *J. Inst. Metals*, 84 (mars 1956), 266.
- (7) M. L. BOUSSION, L. GRALL et R. CAILLAT. — *Rev. Métallurg.*, 54 (mars 1957), 185.

DISCUSSION

M. DECROLY. — Pourquoi la cinétique de la réaction avec CO₂ suit-elle une loi différente de celle de la réaction avec l'oxygène?

M. DARRAS. — Le gaz carbonique semble bien jouer un rôle d'inhibiteur, en stabilisant la couche d'oxyde, comme je le suggérais dans l'exposé.

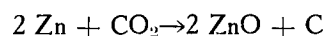


Par ailleurs, les mécanismes des réactions sont nette-

ment distincts : dans le gaz carbonique, l'oxydation du magnésium est liée à la réduction du CO₂, ce qui diminue fortement $|\Delta G|$. De plus, jusqu'à 420° C, il y a formation de CO₃Mg, et non de MgO.

M. DECROLY. — Il semble y avoir analogie entre la réaction du zinc avec CO₂ et celle du magnésium. En dessous de 600° C, la vitesse de réaction du zinc liquide avec CO₂ est très faible, des gouttes de zinc liquide mises en présence de CO₂ peuvent rester parfaitement brillantes après solidification.

M. DARRAS. — Effectivement, le cas du zinc est peut-être même encore plus favorable, ZnO étant un oxyde beaucoup moins stable que MgO; le $|\Delta G|$ de la réaction :



est assez faible à 600° C, et doit même s'annuler vers 1 000°.

M. COLOMBO. — Les alliages dont vous nous avez parlé ont-ils des avantages vis-à-vis des alliages anglais du type Magnox?

M. DARRAS. — Du point de vue mécanique, la présence de zirconium est certainement avantageuse. Du point de vue de la résistance à la corrosion à chaud dans le CO₂, ces alliages semblent sensiblement équivalents aux Magnox.

Par contre, dans l'air sec ou humide, les Magnox sont supérieurs.

