

CEA-R-3625  
PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

3  
**COMPATIBILITE  
DE DIVERS ALLIAGES DE MAGNESIUM  
AVEC LE GAZ CARBONIQUE SOUS PRESSION  
AUX TEMPERATURES ELEVEES**

*par*

*Bernard DEWANCKEL, René DAVID,  
Christiane HULIN, Daniel LECLERCQ*

DIRECTION DES PILES ATOMIQUES

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

**Rapport CEA-R-3625**

**1968**

Fa

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

CEA-R-3625 - DEWANCKEL Bernard, DAVID René,  
HULIN Christiane, LECLERCQ Daniel

COMPATIBILITE DE DIVERS ALLIAGES DE MAGNESIUM  
AVEC LE GAZ CARBONIQUE SOUS PRESSION AUX TEM-  
PERATURES ELEVEES

Sommaire. - Ce travail sur la compatibilité des alliages de magnésium avec le gaz carbonique sous pression a été particulièrement orienté dans trois directions:

- épreuve d'alliages spéciaux comportant des additions de zirconium, manganèse, cérium, zinc, béryllium et yttrium. Les résultats sont généralement satisfaisants et les cinétiques de corrosion souvent comparables à celles de l'alliage magnésium-zirconium classique ;

- influence de la qualité du gaz carbonique, et notamment de la présence de vapeur d'eau ou d'oxyde de carbone

---

CEA-R-3625 - DEWANCKEL Bernard, DAVID René,  
HULIN Christiane, LECLERCQ Daniel

COMPATIBILITY OF VARIOUS MAGNESIUM ALLOYS WITH  
PRESSURIZED CARBON DIOXIDE AT HIGH TEMPERATURES

Summary. - This work on the compatibility of magnesium alloys with pressurized carbon dioxide has been carried out along three lines :

- testing of special alloys containing additions of zirconium, manganese, cerium, zinc, beryllium and yttrium. The results are satisfactory, generally speaking, and the corrosion kinetics are often comparable to those of conventional magnesium-zirconium alloy ;

- influence of the quality of the carbon dioxide, in particular the presence of water vapour or of carbon monoxide in this gas. It appears that oxidation is reduced

---

dans ce gaz. Il est apparu que l'oxydation est réduite si le gaz carbonique contient des traces d'eau, mais accrue si l'oxyde de carbone est également présent;

- étude de certains phénomènes liés à la corrosion : variations dimensionnelles des échantillons au cours des essais, modifications structurales des alliages (évolution de la taille du grain, formation d'une zone corticale dans le cas des alliages contenant du zirconium).

En outre, l'influence des cycles thermiques a été examinée au cours de quelques essais spécifiques.

L'ensemble des résultats permet de comparer les comportements des divers alliages dans diverses conditions de service à long terme, et éventuellement de choisir la meilleure formule pour une application donnée.

1968 - Commissariat à l'Energie Atomique - France 61 p.

---

if the carbon dioxide contains traces of water vapour, but is more pronounced if carbon monoxide is also present ;

- study of certain phenomena related to corrosion : size changes in the samples during tests, structural modifications in the alloys (grain-size changes, formation of a cortical zone in the case of alloys containing zirconium).

The influence of thermal cycling has also been studied in a few specific tests.

The results obtained make it possible to compare the behaviour of various alloys under varying conditions of long-term use, and to choose, if required, the best composition for a given application.

1968 - Commissariat à l'Energie Atomique - France 61 p.

- Rapport CEA-R-3625 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble  
Direction des Piles Atomiques  
Département de Métallurgie  
Service de Chimie des Solides  
Section de la Corrosion par Gaz et Métaux Liquides

COMPATIBILITE DE DIVERS ALLIAGES DE MAGNESIUM  
AVEC LE GAZ CARBONIQUE SOUS PRESSION  
AUX TEMPERATURES ELEVEES

par

Bernard DEWANCKEL, René DAVID, Christiane HULIN  
Daniel LECLERCQ

- Novembre 1968 -

# COMPATIBILITE DE DIVERS ALLIAGES DE MAGNESIUM AVEC LE GAZ CARBONIQUE SOUS PRESSION AUX TEMPERATURES ELEVEES

## I - INTRODUCTION

Le développement des réacteurs de la filière graphite-gaz place la recherche appliquée correspondante sur deux plans distincts : d'une part l'approfondissement des résultats déjà acquis, d'autre part l'exploration éventuelle de voies nouvelles. Ainsi, dans le cas particulier du gainage des éléments combustibles, les recherches en corrosion ont été axées dans deux directions :

1. Etude détaillée du comportement de l'alliage Mg-Zr dans les conditions de service actuelles ou futures des réacteurs de la filière, compte tenu des résultats déjà acquis [1].

En effet, l'augmentation de la température des gaines (de 450 à 500°C), l'élévation de la pression de service (successivement 15, 25 et 40 bars), l'évolution de la qualité du gaz carbonique lui-même (particulièrement du point de vue de ses teneurs en vapeur d'eau et en oxyde de carbone) ainsi que les nouvelles formes de gaines (d'abord obtenues par filage, puis par usinage), imposent une réévaluation constante et une amélioration des possibilités métallurgiques de l'alliage magnésium-zirconium jusqu'à présent utilisé.

2. Etude des possibilités d'utilisation d'autres alliages, en vue d'accroître les performances du matériau de gainage, ou du choix d'un matériau mieux adapté pour l'usage de bouchons d'éléments combustibles, problème qui ne semble pas encore avoir trouvé de solution pleinement satisfaisante.

Or les études précédentes ont presque exclusivement porté sur l'alliage Mg-Zr utilisé en France [1][2][3][4] ou l'alliage Magnox utilisé en Grande-Bretagne [2][3][4], tout en n'épuisant pas le sujet, en particulier quant à certains phénomènes structuraux liés à l'exposition prolongée dans le gaz carbonique.

La présente étude a donc pour but de préciser ou compléter les informations précédentes, dans un esprit comparatif et synthétique.

## II - MATERIAUX ET ECHANTILLONS

Les matériaux utilisés peuvent être classés en trois catégories principales, selon la géométrie du demi-produit dans lequel sont prélevés les échantillons, à savoir : tôle, barre filée ou gaine. Les analyses des divers alliages sont précisées dans les tableaux I et II.

## A - Tôles (tableau I)

Outre le magnésium non allié et les alliages magnésium-zirconium à différentes teneurs en zirconium (0,4 ; 0,5 ou 0,6 %), cette catégorie comprend également des alliages expérimentaux contenant du cérium et/ou du manganèse.

Dans ces tôles, d'épaisseur 1,5 à 2,5 mm, sont découpées des plaquettes de dimensions 50 x 20 mm.

## B - Barres filées (tableau II)

En vue d'une étude plus détaillée des alliages Mg-Zr-Mn, des échantillons ont été prélevés dans des ronds de diamètre 40 mm. De même pour quelques alliages magnésium-yttrium.

Les barres sont découpées à la fraise-scie et les échantillons, obtenus par fraisage fin, ont la forme de plaquettes de dimensions 50 x 20 x 2 à 3 mm.

## C - Gaines (tableau II)

Divers modèles de gaines à ailettes, des types G.2, EDF. 1, EDF.2 ou EDF.3, en alliage Mg-Zr 0,5, ont été expérimentés, de façon à tenir compte du mode de fabrication réel, dont dépendent en particulier la texture et l'état de surface du produit fini. On rappelle que les gaines G.2 et EDF. 1 sont obtenues par simple filage, tandis que les gaines EDF. 2 et EDF. 3 sont filées puis usinées.

Les échantillons sont prélevés longitudinalement par fraisage fin. Ils se présentent sous la forme d'un secteur cylindrique de 50 mm de longueur et d'environ 12 à 20 mm de largeur. Ils sont aussi représentatifs que possible de chaque profil de gaine, car ils comprennent toujours des surfaces filées et usinées (en particulier dans les cas EDF. 2 et EDF. 3).

Après découpage et repérage, tous les échantillons sont dégraissés au mélange ternaire benzène-acétone-alcool éthylique. Puis ils subissent un décapage-brillantage dans un bain de nitral (10 % d'acide nitrique dans de l'alcool éthylique pur), suivant un mode opératoire similaire à celui utilisé lors du brillantage final des cartouches. Cependant, les échantillons contenant du zinc doivent être traités dans un bain spécial, dans lequel l'alcool éthylique est remplacé pour moitié par du diéthylène-glycol.

## III - CONDUITE DES ESSAIS

## A - Mode opératoire

Tous les essais sont effectués dans des autoclaves en acier inoxydable, conçus pour permettre une manipulation facile des échantillons ; un joint torique refroidi assure une étanchéité parfaite.

Dans la plupart des essais, ces autoclaves ont été munis d'un dispositif de purification en continu, déjà décrit par ailleurs [5]. Ce dernier assure la purification et la déshydratation du gaz carbonique, par passage d'un faible débit sur de l'alumine activée et sur un catalyseur à base d'oxyde de cuivre (désoxygénation et transformation du CO formé en CO<sub>2</sub>). Certains autoclaves ont également été modifiés en vue de maintenir une teneur en vapeur d'eau constante dans

TABLEAU I

Liste et analyses de magnésium et des alliages sous forme de tôles  
(en ppm, sauf indication contraire)

Métal ou alliages	Al	Ce	Cu	Fe	Mn	Ni	Si	Sn	Zn	Zr
Mg Domal	50		20	30	40	<5	50	100	250	
Mg SGM	100		20	300	175	30	500	<6	<30	
Mg-Zr 0,4	50		20	<30	60	<5	<50	10	150	0,4 %
Mg-Zr 0,5	50		20	30	40	<5	<50	<5	30	0,5 %
Mg-Zr 0,6	50		20	<30	55	<5	<50	10	30	0,6 %
Mg-Zr hydrogéné (I)										
Mg-Zr hydrogéné (II)										
Mg-Zr-Zn (ZW 1)	50		10	<30	55	3	<50	<6	250	
Mg-Mn	100		200	100	1,8 %	15	250	15	<30	
Mg-Mn-Zr	50		30	<30	0,1 %	30	≤50	<6	<30	0,5 %
Mg-Mn-Ce-Zr	50	1,6 %	30	<30	0,1 %	15	≤50	<6	<30	0,4 %
Mg-Ce-Zr	50	1,6 %	30	<30	200	15	<50	<6	≤30	0,6 %
Mg-Ce	50	2 %	30	300	70	<5	<50	≤200	30	
Mg-Ce-Mn	50	2 %	30	700	0,25 %	15	250	<6	30	

TABLEAU II

Liste et analyses des alliages sous forme de barres et gaines  
(en %, sauf indication contraire)

Alliages	Forme	Be	Mn	Zn	Zr	Y
Mg-Zr-Mn	Rond		1 000 ppm		0,5	
Mg-Zr-Mn	Rond		200 ppm		0,5	
Mg-Zr-Mn	Rond		200 ppm		0,5	
Mg-Y	Rond					0,1
Mg-Y	Rond					0,5
Mg-Y	Rond					2
Mg-Y	Rond					4
Mg-Zr-Zn-Be	Gaine G.1	15 ppm		0,11	0,35	
Mg-Zr-Zn-Be	Gaine G.1	12 ppm		0,26	0,47	
Mg-Zr-Zn	Gaine G.1			0,24	0,61	
Mg-Zr	Gaine G.1				0,56	
Mg-Zr	Gaine G.2				0,5	
Mg-Zr	Gaine EDF. 1				0,5	
Mg-Zr	Gaine EDF. 2				0,5	
Mg-Zr	Gaine EDF. 3				0,5	

l'atmosphère gazeuse ; ce résultat est obtenu par léchage ou barbotage dans un récipient renfermant de l'eau thermostatée à une température convenablement choisie.

## B - Conditions opératoires

### 1. Température

Les essais ont été effectués aux températures de 450, 500 et 550°C, et exceptionnellement à 525°C, sous des pressions de gaz carbonique de 15, 25, 40 ou 60 bars.

La température de 550°C et la pression de 60 bars ne correspondant à aucun projet précis de réacteur \*, mais ont été considérées dans le but d'amplifier et d'accélérer les phénomènes de corrosion et de transformations structurales des alliages étudiés.

Les teneurs en impuretés des diverses qualités de gaz carbonique utilisées sont indiquées dans le tableau III. Ces qualités ont été conditionnées soit par les possibilités d'approvisionnement, soit par les caractéristiques de l'appareillage. En effet, les premiers essais ont été effectués dans un gaz issu de tubes commerciaux, desséché et désoxygéné avant emploi par passage sur alumine et cuivre actif. Ce gaz sera dénommé "gaz carbonique ordinaire". Le mélange CO<sub>2</sub> + CO est évidemment obtenu par addition d'une quantité convenable d'oxyde de carbone.

Cependant, la désorption, lors du chauffage, de gaz tels que la vapeur d'eau ou l'oxygène, la formation d'oxyde de carbone au cours des réactions d'oxydation, ont conduit à la mise en place, sur chaque autoclave, d'un dispositif individuel de purification, mentionné plus haut. Le gaz commercial ainsi purifié sera dénommé "gaz carbonique pur".

Enfin, l'installation d'un réservoir de stockage de grande capacité a permis ultérieurement l'approvisionnement en gaz carbonique de pureté nucléaire beaucoup mieux reproductible. Ce gaz, dénommé "gaz carbonique nucléaire" subit, comme le CO<sub>2</sub> pur, une double purification : tout d'abord à la sortie du réservoir de stockage, puis en cours d'essai grâce au dispositif adapté sur chaque autoclave.

Au cours de leur séjour en pile, les cartouches subissent un certain nombre de chauffages et de refroidissements plus ou moins rapides. Afin de juger de l'effet de ces cycles thermiques, une série d'essais a été réalisée à l'aide de deux autoclaves spécialement équipés de régulateurs à programme (voir § VB).

## IV - PREMIERE SERIE D'ESSAIS - GAZ CARBONIQUE "ORDINAIRE"

Une première série d'essais a duré plus de 5 000 heures aux températures de 450, 500 et 550°C dans le gaz carbonique ordinaire sous pression de 15, 25 ou 60 bars, ainsi que dans ce même gaz additionné de 3,5 % CO sous 60 bars, les échantillons utilisés provenant de tôles (tableau I).

Les courbes de corrosion correspondantes (fig. 1 à 6) permettent de dégager une vue d'ensemble. Ainsi, à 450°C, la pression a une influence faible, si ce n'est sous 25 bars. A 500°C et

\* Néanmoins, quelques matériaux composites (Mg et Mg-Zr frittés) ont été testés sous 60 bars au cours des études relatives au réacteur EL. 4

TABLEAU III

Analyse des différentes atmosphères à base de gaz carbonique utilisées

(en vpm, sauf indication contraire)

Dénomination	Analyse			
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO
CO <sub>2</sub> ordinaire	5	1 000	300	100
CO <sub>2</sub> ordinaire + CO	<2	1 000	300	3,5 %
CO <sub>2</sub> pur	<2	1 000	< 5	<10
CO <sub>2</sub> nucléaire	<2	< 10	< 5	< 2
CO <sub>2</sub> nucléaire humidifié	<2	< 10	500	< 2
CO <sub>2</sub> nucléaire humidifié + CO	<2	< 10	500	5 %

sous 60 bars, les cinétiques de corrosion sont fréquemment accélérées et conduisent donc à des gains de poids notablement plus élevés que dans les autres cas (de l'ordre de 2 mg/cm<sup>2</sup>). A 550°C l'élévation de la pression amène un accroissement modéré de l'oxydation : sous 60 bars, les gains de poids sont au plus égaux à 1 mg/cm<sup>2</sup>. L'influence du CO est fréquemment négligeable, tout en se montrant plutôt défavorable dans quelques cas.

Les examens micrographiques en coupe montrent généralement la présence d'une couche d'oxyde continue, non fissurée, mais de profil très tourmenté et d'épaisseur irrégulière, surtout en présence de CO. D'une façon générale, les grandissements éventuels des échantillons sont liés à leurs gains de poids. L'épaisseur de la "zone corticale" [1] formée croît avec la température et la pression.

Par contre, le grossissement des grains ne paraît pas lié à la pression, mais seulement à la durée du traitement et à la température.

Les aspects particuliers à chacun des alliages sont évoqués ci-après (tableaux IV à VII et fig. 1 à 16).

### 1. Alliages Mg-Zr hydrogénés (tableau IV)

Bien que ces alliages aient été élaborés à partir de magnésium de deux puretés différentes, leurs cinétiques de corrosion présentent une grande analogie. Elles sont d'ailleurs proches de celles de l'alliage Mg-Zr 0,5, tout au moins à 500 et 550°C. Par contre, à 450°C, dans le gaz exempt de CO, les gains de poids des alliages hydrogénés sont relativement plus élevés, mais cette différence provient essentiellement des premières heures de traitement.

Aux trois températures, la présence de CO est un facteur nettement défavorable pour ces alliages. Si l'on excepte certains cas où les gains de poids plus élevés entraînent une déformation plus grande (mélange CO<sub>2</sub> + CO par exemple), les alliages hydrogénés paraissent présenter

TABLEAU IV

Résultats des essais dans le gaz carbonique ordinaire

Métal ou alliage	Pression (bars)	15			25			60			60 (3,5 % CO)	
	Température (°C)	450	500	550	450	500	550	450	500	550	450	500
Magnésium SGM (tôle)	Temps (heures)	4 200	4 300	4 200	6 700	6 600	6 500	6 600	6 300	6 400	6 700	6 600
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	1,2	0,4	0,3	1	0,6	0,5	1,1	2,8	1,1	1,3	3,3
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	5	2,5	1,5	4	5	3	5	12	5,5	5	9
	Grandissement (%)	1,5	1,6	2,5	3	3,6	3,7	2,6	10	9,4	4,8	13
	Ep. Zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin d'essai)	260 160	130 40	100 13	210 85	160 30	90 8	130 110	130 3	70 2	130 130	130 20
Magnésium Domal (tôle)	Temps (heures)	2 400	2 100	2 400	5 900	5 400	5 500	5 800	5 000	8 200	6 500	7 300
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,7	0,5	0,2	1,8	1,1	1,2	0,4	3,1	3	1,3	3,1
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	1,2	1,6	0,7	7	6	3	1,5	12	12	10	12
	Grandissement (%)	1,4	3,2	1,4	5	6	5	2,2	11	11	6	13
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	60 40	60 35	40 30	70 35	40 25	30 3	70 30	50 20	25 1	70 55	50 40
Mg-Zr hydruré SGM (tôle)	Temps (heures)	4 200	4 200	3 900	7 300	8 100	7 300	7 500	6 900	7 000	7 100	7 500
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,4	0,1	0,2	0,6	0,6	0,4	0,6	2,6	1,1	1	2,7
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	4	0,8	0,8	3,2	2,4	3,2	4	12	6	4	8
	Grandissement (%)	0,2	0	0,1	1,2	0,7	0,2	0,4	6	0,4	0,8	2,9
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	40	50	110	80	110	180	70	180	320	80	200
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	450 300	350 300	300 250	400 300	350 250	300 200	450 400	400 350	380 150	450 300	400* 300
Mg-Zr hydruré Domal (tôle)	Temps (heures)	4 200	4 200	3 900	7 300	7 500	7 300	7 500	6 900	7 000	7 100	7 500
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,5	0,1	0,2	0,6	0,8	0,4	0,4	2,9	1,1	1	2,1
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	4	0,8	1,6	4	4	2,4	4	16	5,6	8	8
	Grandissement (%)	0,2	0,2	0,1	0,6	0,2	0,5	0,5	6	1	1,3	2,6
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	30	70	90	70	110	150	50	180	310	80	180
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	300 300	250 200	200 200	500 300	400 250	250 140	400 300	230 200	200 170	400 200	230 170



TABLEAU V

Résultats des essais dans le gaz carbonique ordinaire

Alliage	Pression (bars)	15			25			60			60 (3,5 % CO)	
	Température (°C)	450	500	550	450	500	550	450	500	550	450	500
Mg-Zr 0,4 % (tôle)	Temps (heures)	4300	4200	3900	6700	6600	6500	6600	6500	6300	6200	6600
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,3	0,1	0,2	0,6	0,5	0,3	0,1	1,9	0,9	0,2	2,7
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	2,4	0,7	1,2	5	3,2	1,5	0,7	6,4	3,7	1,5	7,7
	Grandissement (%)	0,2	0,3	0,4	0,1	0	0,4	0,1	1	1	0,1	0,4
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	50	100	170	120	160	225	450	50	175
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h)	310	230	140	225	160	130	300	140	100	300	140
		130	80	40	120	100	40	60	80	50	100	80
Mg-Zr 0,5 % (tôle)	Temps (heures)	4200	4200	4200	7300	6600	7300	7400	6900	7100	7500	7500
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,3	0,1	0,2	0,6	0,5	0,3	0,1	2,3	1,2	0,3	0,5
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	2,4	0,9	9	12	4	1,5	1,6	12	6	1,6	12
	Grandissement (%)	0,1	0,2	0	0,2	0	0,4	0,1	1,7	0,4	0	1
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	10	25	20	110	130	140	110	230	380	70	220
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h)	280	180	60	200	120	70	150	120	60	150	120
		100	60	50	100	60	20	40	50	40	60	50
Mg-Zr 0,6 % -tôle	Temps (heures)	4200	4200	3900	6700	6600	6500	6600	6300	6300	6700	6600
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,3	0,1	0,2	0,5	0,5	0,3	0,1	1,6	1,1	0,2	2,3
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	2,5	0,6	1	2,4	3	1,5	2,5	6	4	0,8	10
	Grandissement (%)	0	0,6	1,5	0,3	0,1	0,2	0	1,4	0,5	0,3	0,4
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	15	0	0	15	130	60	0	150	330	40	190
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h)	300	160	60	200	150	100	280	160	60	280	160
		130	30	30	120	120	20	90	120	50	130	120

TABLEAU VI

Résultats des essais dans le gaz carbonique ordinaire

Alliage	Pression (bars)	15			25			60			60 (3,5 % CO)	
	Température (°C)	450	500	550	450	500	550	450	500	550	450	500
Mg-Mn-Zr (tôle)	Temps (heures)	4 200	4 300	3 900	6 900	6 400	7 500	6 600	6 500	6 500	6 700	7 100
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,3	0,1	0,2	0,8	0,7	0,3	0,1	2,4	1	0,2	2,2
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	1,6	0,8	2	4	4	1,6	0,8	16	20	4	16
	Grandissement (%)	0,1	0,3	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	2,3	0,7	0	0,7
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	5	5	20	70	180	40	0	180	380	0	150
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	300 140	225 100	130 70	450 190	350 100	200 20	400 100	310 250	100 100	400 250	310 140
Mg-Zr-Zn (tôle)	Temps (heures)	4 500	4 600	4 700	4 700	4 900	4 500	5 900	4 700	4 600	6 700	7 300
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,7	0,2	0,3	0,8	0,6	0,1	1,8	1,3	0,3	2,5
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,8	4,8	1,6	2	4	5,6	1,2	8	8	1,2	8
	Grandissement (%)	1,2	0,5	0,2	0	1,7	0,5	0,5	3	0,8	0,4	2,2
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	150	90	90	210	310	45	150	330	45	150
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	1 000 450	600 200	500 30	1 000 400	800 200	500 40	1 700 100	800 220	300 40	1 700 450	800 240
Mg-Zr-Ce (tôle)	Temps (heures)	4 200	4 200	3 900	6 700	6 600	6 500	6 600	6 300	6 300	6 700	6 600
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,4	0,1	0,2	1,2	0,8	0,3	0,1	2,1	0,9	0,3	2,6
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	1,6	0,8	0,8	10	4	2	0,8	20	5,6	1,2	8
	Grandissement (%)	0,2	0,2	1	1	2	1,4	0,4	2,4	2,4	0	2,9
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0	20	25	0	40	70	0	35
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	750 350	550 300	450 200	1 100 350	600 300	400 150	900 350	600 150	350 200	900 350	600 300
Mg-Zr-Mn-Ce (tôle)	Temps (heures)	4 900	4 200	4 600	6 700	6 400	7 500	6 300	6 600	6 600	6 700	7 100
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,1	0,2	1,4	0,8	0,4	0,1	2,4	1,7	0,2	2,6
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,4	0,8	0,4	12	3,2	2	0,4	3	8	0,8	15
	Grandissement (%)	0,1	0,8	0,6	2,1	1,4	1,8	0,5	3,5	7,3	0	3,7
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0	15	30	0	15	50	0	40
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	1 300 500	850 320	500 55	1 000 500	850 250	600 20	750 150	550 350	350 30	750 500	550 300

TABLEAU VII

Résultats des essais dans le gaz carbonique ordinaire

Alliage	Pression (bars)	15			25			60			60(3,5 % CO)	
		Température (°C)		450	500	550	450	500	550	450	500	550
Mg-Ce (tôle)	Temps (heures)	4 900	4 200	4 600	6 700	7 200	7 500	6 600	6 600	6 500	6 700	7 100
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,6	2,8	0,8	0,9	0,6	0,1	2,4	0,8	,3	0,6
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	1,2	4	12	8	6	2,4	0,8	20	3,2	1,6	5,6
	Grandissement (%)	0,8	2,1	0,5	1,8	2,7	2,2	0,3	5	3,4	1,6	2,5
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	300 200	200 10	70 5	400 25	300 6	60 5	300 50	200 10	20 5	300 200	200 15
Mg-Mn (tôle)	Temps (heures)	4 200	4 300	3 900	6 700	6 600	6 500	6 600	6 300	6 300	6 700	6 500
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	1	0,1	0,1	0,6	0,3	0,4	0,7	3	0,6	1,4	3,1
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	4	0,4	0,4	8	2,4	16	6,4	20	4	6,4	20
	Grandissement (%)	1,3	0,5	0,7	1,3	1,4	0,8	0,6	3,3	2,4	0,6	4,6
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	1 100 200	280 1	30 1	600 4	300 3	12 1	550 4	110 1	8 1	550 140	110 6
Mg-Mn-Ce (tôle)	Temps (heures)	4 900	4 200	4 600	6 700	6 400	7 500	6 600	6 600	6 300	6 700	7 100
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,2	0,3	0,8	0,6	0,5	0,1	2,3	0,9	0,3	3,6
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,4	1,6	2,4	4	3,2	1,6	0,4	4	4	1,6	12
	Grandissement (%)	0,7	1,3	1,2	0,4	0,8	3,1	0,2	3,3	6	0,6	5,6
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	550 140	380 12	230 7	725 8	180 3	35 4	550 16	120 12	12 4	550 20	120 2

une tendance au grandissement un peu plus prononcée que l'alliage Mg-Zr 0,5, sans que cette tendance puisse être considérée comme significative.

La comparaison des épaisseurs de zone corticale est plus intéressante ; en effet, alors qu'aux basses pressions (15 bars) cette zone est plus épaisse dans les alliages hydrogénés que dans l'alliage Mg-Zr, la tendance s'inverse à plus haute pression (60 bars). Dans le mélange  $\text{CO}_2 + \text{CO}$ , les épaisseurs sont du même ordre pour les trois alliages.

Enfin, la stabilité dimensionnelle des grains dans les alliages hydrogénés (fig. 7) est très supérieure à celle de l'alliage Mg-Zr 0,5 comme cela ressort des tableaux IV et V dans lesquels figurent les nombres de grains par  $\text{cm}^2$  après un recuit de 70 heures et à la fin de l'essai, à la température considérée.

## 2. Alliage Mg-Zr-Zn (tableau VI)

La cinétique d'oxydation de l'alliage Mg-Zr-Zn (ZW 1) est généralement peu différente de celle de l'alliage Mg-Zr, bien que plutôt plus accusée. Par ailleurs, cet alliage marque une tendance très forte au grandissement pendant l'exposition à la corrosion. Le développement de la zone corticale apparaît également plus rapide, du moins aux pressions les plus basses. Les grains, particulièrement fins dans le ZW 1 à l'état initial, grossissent rapidement aux températures les plus élevées, de telle sorte qu'à 550°C leur taille devient du même ordre que pour l'alliage Mg-Zr 0,5.

## 3. Effets des additions de cérium et de manganèse (tableaux VI et VII)

a) Les additions de cérium et de manganèse influent différemment sur la corrosion du magnésium (fig. 8 et 9). En effet, l'alliage magnésium-cérium est plus oxydable que l'alliage Mg-Zr aux températures les plus élevées et aux basses pressions, par exemple à 500 ou 550°C sous 15 bars et à 550°C sous 25 bars. Au contraire, les gains de poids de l'alliage Mg-Mn sont relativement plus élevés aux basses températures et aux pressions élevées. Pourtant, les cinétiques d'oxydation de l'alliage Mg-Ce-Mn sont généralement très proches de celles de l'alliage Mg-Zr, dans les mêmes conditions. Il en est de même pour les alliages Mg-Ce-Zr, Mg-Mn-Zr et Mg-Ce-Mn-Zr.

b) Les alliages Mg-Ce et Mg-Mn ont une tendance au grandissement beaucoup plus marquée que l'alliage Mg-Zr, mais plus faible que le magnésium pur ; il en est de même pour les alliages Mg-Ce-Mn et Mg-Ce-Mn-Zr. La présence de zirconium diminue le grandissement dans les alliages Mg-Ce-Zr et surtout Mg-Mn-Zr ; en effet, ce dernier se comporte de la même façon que l'alliage Mg-Zr.

c) Il n'apparaît pas de zone corticale dans les alliages Mg-Ce, Mg-Mn et Mg-Ce-Mn, ce qui était prévisible puisqu'ils ne renferment pas de zirconium. Elle est de faible épaisseur dans l'alliage Mg-Mn-Zr.

En définitive, c'est dans l'alliage Mg-Zr classique que la zone corticale se développe le plus facilement.

d) Le cérium, et surtout le manganèse, utilisés séparément ou conjointement, sont des éléments d'addition très défavorables du point de vue de la stabilité du grain. En effet, quoique la taille du grain initial soit très petite, elle devient plus importante que celle du magnésium pur après le même traitement thermique.

Par contre, si l'alliage contient également du zirconium, la taille des grains finale est beaucoup plus fine que celle de l'alliage Mg-Zr. L'alliage qui présente la meilleure stabilité aux trois températures répond à la formule Mg-Ce-Zr, l'alliage Mg-Zr hydrogéné étant également remarquable à cet égard.

## IV - DEUXIEME SERIE D'ESSAIS - GAZ CARBONIQUE "PUR"

### A - Essais isothermes

Les résultats obtenus à l'issue des essais (tableaux VIII à XI) sont peu différents des précédents. Si les gains de poids finaux sont généralement du même ordre dans le  $\text{CO}_2$  ordinaire et dans le  $\text{CO}_2$  pur, on notera cependant que les cinétiques d'oxydation sont plus homogènes et plus régulières pour cette dernière série (fig. 10 à 14), ce qui s'explique aisément.

#### a) Magnésium non allié (tableau VIII)

La comparaison des résultats obtenus dans le  $\text{CO}_2$  ordinaire [1] et le  $\text{CO}_2$  pur (fig. 10 et 11) fait ressortir une diminution relative de la corrosion à 450°C aux trois pressions, et une augmentation à 550°C sous 60 bars ; les autres résultats restent du même ordre.

#### b) Alliage Mg-Zr (tableau VIII)

De même que le magnésium pur, les alliages Mg-Zr à 0,4 ; 0,5 et 0,6 % Zr se comportent de façon analogue dans les deux qualités d'atmosphères. On notera cependant les gains de poids plus élevés atteints à 550°C dans le gaz pur sous 60 bars. Les grandissements sont faibles dans le cas des alliages Mg-Zr et évoluent de façon non significative, mais toujours de la même façon que les gains de poids.

L'épaisseur de la zone corticale est également liée aux gains de poids ; cependant, il semble qu'elle se développe plus rapidement à 450°C et moins rapidement à 500°C et 550°C dans le gaz carbonique pur que dans le gaz ordinaire.

La comparaison entre les trois alliages (à titres différents en zirconium) exposés dans la même ambiance est également intéressante. En effet, si les cinétiques d'oxydation sont voisines, ainsi que les grandissements (sauf sous 60 bars), il semble par contre qu'à l'augmentation de la teneur en zirconium correspond une diminution d'épaisseur de la zone corticale, tandis que la dimension finale des grains est peu affectée (fig. 15).

#### c) Autres alliages (tableau IX)

Ont surtout été expérimentés des alliages du type ZW 1 (Mg-Zr-Zn) avec ou sans addition de béryllium, que l'on a comparés à l'alliage Mg-Zr 0,5. Ces différents alliages, dont les analyses sont indiquées dans le tableau II, se présentaient sous forme de gaines à ailettes du modèle G.1. Les traitements n'ont été réalisés qu'à 550°C sous 15 et 25 bars et à 500 et 550°C sous 60 bars. Aux différentes températures (450, 500 et 550°C) et pressions (15, 25, 60 bars), les cinétiques d'oxydation ont encore la même allure (fig. 13) et les gains de poids restent du même ordre que dans le gaz ordinaire, comme pour le magnésium et les alliages Mg-Zr.

TABLEAU VIII

Résultats des essais dans le gaz carbonique pur

Métal ou Alliage	Pression (bars)	15			25			60	
	Température (°C)	450	500	550	450	500	550	500	550
Mg-Zr 0,4 % (tôle)	Temps (heures)	6 700	6 700	6 700	6 000	6 400	6 200	6 400	6 700
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,6	0,2	0,7	0,7	0,5	0,9	2,8
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	1	4	1,5	2	2,5	2,5	3,2	16
	Grandissement (%)	0	0,2	0,1	1,8	1,3	0,5	0,2	1,6
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	40	150	200	30	130	110	150	400
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h)	300	230	140	220	150	125	140	100
	grains par mm <sup>2</sup> (fin)	135	70	30	100	80	12	70	45
Mg-Zr 0,5 % (tôle)	Temps (heures)	6 700	6 700	6 700	6 000	6 400	5 500	6 000	6 700
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,6	0,2	0,7	0,7	0,8	1,3	2,9
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,8	1,6	0,8	2,5	4	3,2	3,5	20
	Grandissement (%)	0,1	0,5	0,4	2,1	1,2	0,4	1,6	3,9
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	10	130	100	20	110	110	130	300
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h)	280	180	60	200	120	60	120	60
	grains par mm <sup>2</sup> (fin)	40	30	28	100	80	16	60	45
Mg-Zr 0,6 % (tôle)	Temps (heures)	6 700	6 700	6 700	6 000	6 400	6 200	6 000	6 700
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	1,3	3,3
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,4	1,5	2,5	2,4	4	4	4	12
	Grandissement (%)	0,3	0,7	0,4	2,3	1,3	0,4	1,3	2,4
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	130	200	5	80	150	130	450
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h)	300	160	60	200	160	100	160	50
	grains par mm <sup>2</sup> (fin)	110	60	5	110	60	15	25	20
Mg SGM (tôle)	Temps (heures)	5 800	5 800	5 800	6 000	6 400	6 200	6 300	7 000
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,4	0,4	0,2	0,7	0,7	0,8	1,9	3,1
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	2	2,5	0,8	1,6	3,2	4	12	16
	Grandissement (%)	0,4	3,5	1,4	3,9	6,7	6,8	5,2	9,5
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h)	260	130	100	210	160	90	130	70
	grains par mm <sup>2</sup> (fin)	150	50	2	70	45	3	70	3

TABLEAU IX

Résultats des essais dans le gaz carbonique pur

Alliage	Pression (bars)	15	25	60		Alliage	15	25	60	
	Température (°C)	550	550	500	550		550	550	500	550
Mg - Ce (tôle)	Temps (heures)	4 900	4 700	6 300	2 700	Mg-Ce-Zr (tôle)	4 900	6 200	6 300	5 100
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	2,6	0,9	1,3	2,9		0,5	1,6	1,3	4,1
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	2	4	8	8		4	6	8	16
	Grandissement (%)	0,8	2,4	3,6	2,5		0,6	2,6	4,2	7,6
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0		0	20	20	50
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h) grains par mm <sup>2</sup> (fin)	20 15	60 4	200 5	70 2		450 100	400 80	600 300	340 70
Mg - Mn (tôle)	Temps (heures)	4 900	4 700	6 300	5 100	Mg-Mn-Zr (tôle)	4 900	6 200	6 300	5 100
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,5	1,6	2,9		0,1	0,6	0,9	2,4
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,8	1,6	10	12		0,8	4	4	20
	Grandissement (%)	0,2	1,2	5,5	6,2		0,2	0,5	0,3	6,9
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0		45	70	110	220
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h) grains par mm <sup>2</sup> (fin)	30 2	12 2	110 2	10 1		100 10	200 15	225 140	130 16
Mg - Ce - Mn (tôle)	Temps (heures)	4 900	4 700	6 300	2 700	Mg-Ce-Mn-Zr (tôle)	4 900	6 200	6 300	5 100
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	1,7	0,5	1	3,3		0,5	1,3	1,2	3,8
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	2	3,5	4,8	6		10	8	10	12
	Grandissement (%)	1	3,9	3,1	6,8		0,5	3,2	3,9	7,5
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	0	0	0		10	40	20	220
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h) grains par mm <sup>2</sup> (fin)	230 3	40 5	120 3	12 2		500 25	600 50	550 260	350 30
Mg - Zr - Zn (tôle)	Temps (heures)	4 900	6 200	6 300	5 100					
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,8	1,2	3					
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,8	4	6	16					
	Grandissement (%)	0	0,9	2,7	5,3					
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	70	280	150	260					
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h) grains par mm <sup>2</sup> (fin)	450 16	500 70	800 220	300 30					

TABLEAU X

Résultats des essais dans le gaz carbonique pur (gainés)

Alliage	Pression (bars)	15			25			60	
	Température (°C)	450	500	550	450	500	550	500	550
Mg-Zr (gaine G 1-6 A)	Temps (heures)	5 800	5 800	5 800	6 000	5 300	5 700	5 600	5 600
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,03	0,3	0,1	0,1	0,2	0,7	0,6	4,4
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,4	1,2	1,2	0,8	1,5	2,5	1,6	12
	Grandissement (%)	0,3	0,6	0	0,2	0,3	0,05	0,1	0
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	110	50	1	50	250	150	400
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	150 15	30 10	20 5	250 40	60 20	15 8	30 10	15 8
Mg-Zr-Zn (gaine G 1-4 B)	Temps (heures)	5 800	5 800	5 800	6 000	5 300	5 700	5 600	5 600
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,3	0,3	0,05	0,2	0,8	0,6	5
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,4	1,8	2,4	0,8	1,5	8	2,5	15
	Grandissement (%)	0,6	3,5	1,3	0,8	2,4	0,8	4	0,4
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	10	20	0	30	200	45	400
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	1 500 400	500 45	50 10	1 000 450	350 50	80 35	150 100	50 15
Mg-Zr-Zn-Be (gaine G 1-3 A)	Temps (heures)	5 800	5 800	5 800	6 000	5 300	5 700	5 600	5 600
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,4	0,2	0,1	0,2	0,7	0,6	8,2
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	1	1,5	2,4	0,4	1,2	4	1,4	1,5
	Grandissement (%)	0,4	2,2	0,6	0,2	0,6	0,8	1,1	0,6
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	70	80	0	15	130	150	550
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	800 300	300 50	80 20	1 000 300	300 100	100 45	100 60	70 20
Mg-Zr-Zn-Be (gaine G 1-3 B)	Temps (heures)	5 800	5 800	5 800	6 000	5 300	5 700	5 600	5 600
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,5	0,3	0,1	0,2	0,8	0,6	7,7
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,8	1,6	1,6	0,4	0,8	4	2	15
	Grandissement (%)	0,2	0,8	0,8	0,1	0,4	0,3	1,3	0,3
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	130	0	0	90	250	110	450
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	600 350	300 125	100 60	800 540	200 140	80 60	200 100	100 80

TABLEAU XI

Résultats des essais dans le gaz carbonique pur (gaines)

Forme de l'alliage Mg-Zr	Pression (bars)	15			25			60	
	Température (°C)	450	500	550	450	500	550	500	550
Ailette profil G.2-G.3	Temps (heures)	6 700	6 700	6 700	6 300	6 500	6 200	6 400	7 000
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,5	0,2	0,5	0,3	0,6	0,6	1,8
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,8	1	0,6	1,5	0,8	2,5	2,5	8
	Grandissement (%)	0,2	1,3	0	1,7	0,6	1,4	0,3	0,9
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	60	60	40	50	90	50	200
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	350 70	70 8	15 6	350 70	60 5	20 2	50 12	30 5
Ailette profil EDF. 1	Temps (heures)	5 900	5 900	5 900	6 300	6 500	6 200	6 400	7 000
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,6	0,5	0,6	0,3	0,6	0,3	1,4
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,8	1,6	0,8	1,6	1,2	2,5	1,6	12
	Grandissement (%)	0,1	0,5	0,1	1,3	0,5	0,5	0,4	1,1
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	0	25	30	10	20	70	25	200
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	150 20	60 10	12 6	125 20	100 12	15 4	80 12	15 8
Ailette profil EDF. 2	Temps (heures)	5 900	5 900	5 900	6 300	6 500	6 200	6 400	7 000
	$\Delta P/S$ (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,3	0,2	0,5	0,3	0,4	0,6	1,6
	Ep. oxyde ( $\mu$ )	0,4	1,5	1,5	0,8	1,8	2	4	12
	Grandissement (%)	0,4	0,1	0,2	0	0,1	0,7	0,2	0,3
	Ep. zone corticale ( $\mu$ )	20	100	150	70	100	110	200	300
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	50 20	30 6	10 3	300 12	40 8	6 2	30 16	10 8



L'alliage Mg-Zr-Zn grandit davantage que l'alliage Mg-Zr, mais la présence de béryllium ramène ce grandissement à un taux inférieur à celui de ce dernier. Par contre, il donne naissance à des zones corticales moins importantes, alors que l'addition de béryllium intervient encore en sens contraire. De même l'alliage Mg-Zr-Zn garde en fin d'essai une taille de grains plus fine que l'alliage Mg-Zr, et la présence de béryllium accentue encore cette tendance ; par ailleurs les plus petits grains sont obtenus dans l'alliage le plus chargé en zinc (fig. 16).

Cependant, la comparaison des grandissements d'un même alliage dans les deux qualités de gaz, pour des conditions de température et de pression identiques, montre que l'évolution dimensionnelle n'est pas toujours étroitement liée au gain de poids : ainsi, les grandissements de l'alliage Mg-Ce-Zr-Mn dans CO<sub>2</sub> ordinaire et CO<sub>2</sub> pur sont du même ordre, alors que ses gains de poids sont deux fois plus élevés dans CO<sub>2</sub> pur (fig. 2 et 12).

d) Différents types de gaines (G.2 - G.3, EDF. 1, EDF. 2), toutes en alliage Mg-Zr, ont été également expérimentés. Les cinétiques d'oxydation sont analogues pour les trois types (fig. 14). De même, les dimensions finales des grains sont du même ordre (tableaux X et XI).

Mais certaines différences sont perceptibles (tableau XI) : pendant le traitement thermique, la gaine usinée EDF.2 se déforme moins que la gaine EDF. 1 filée, et moins encore que la gaine G.2-G.3. Par contre, l'épaisseur de la zone corticale est notablement plus grande dans la gaine EDF. 2, et la plus mince dans la gaine EDF. 1.

#### B - Essais avec cycles thermiques

L'action généralement amplificatrice du cyclage thermique sur les phénomènes de corrosion, de déformation et de recristallisation est bien connue. Pour préciser l'importance de cet effet sur les alliages de magnésium, deux séries d'essais ont été effectuées à 550°C dans le gaz carbonique pur sous pression de 60 bars ; ces conditions particulièrement sévères ont été choisies dans un but d'accentuation des phénomènes.

Une première campagne d'essais comportait un cycle thermique par 24 heures, se décomposant en 4 heures de chauffage depuis 100 jusqu'à 550°C, 14 heures de palier à 550°C et 6 heures de refroidissement de 550 à 100°C. Une deuxième campagne comportait un cycle thermique de 96 heures, se décomposant en 4 heures de chauffage, 86 heures de palier à 550°C et 6 heures de refroidissement.

Les figures 17 à 21 rassemblent les résultats gravimétriques, les épaisseurs d'oxyde formé, les grandissements des échantillons, les taux de recristallisation et l'épaisseur de la zone corticale éventuelle, pour les différents alliages expérimentés. La durée d'exposition prise en considération correspond au total de la durée de maintien en palier à 550°C, le rapport entre les nombres de cycles relatifs à chacune des campagnes d'essais étant alors de 1 à 6 (soit respectivement 55 et 330).

Outre les deux qualités de magnésium non allié (Domal et SGM), les alliages expérimentés sous forme de plaquettes sont : Mg-Zr 0,5 ; Mg-Ce ; Mg-Ce-Zr ; Mg-Mn et Mg-Mn-Zr. Par ailleurs, les différents types de gaines (G.2 ; EDF. 1 ; EDF.2) en alliage Mg-Zr ont également été éprouvés.

Dans tous les cas, l'action du cyclage thermique sur la corrosion est très nette. En effet, en fin d'essai, les gains de poids obtenus dans le cas du cyclage rapide (24 heures) sont supérieurs de 20 à 30 % à ceux obtenus lors du cyclage lent (96 heures). On notera cependant que

les courbes d'oxydation deviennent souvent parallèles après 2 000 heures, l'écart étant acquis pendant la première partie de l'essai.

La croissance de la couche d'oxyde est identique à celle des gains de poids (fig. 22). Cependant, la densité du produit de corrosion, calculée à partir du gain de poids et de l'épaisseur, apparaît inférieure dans le cas des cycles moins fréquents.

De même, le cyclage rapide accélère le grossissement de grain. Le phénomène est particulièrement sensible pour les alliages Mg-Ce-Zr et Mg-Mn-Zr, qui recristallisent plus lentement que les autres.

Quant au grandissement, il varie largement suivant les alliages, de sorte que l'influence du cyclage thermique n'apparaît pas clairement à cet égard. Les alliages contenant du zirconium grandissent peu (sauf Mg-Ce-Zr), un palier étant rapidement atteint ; le cyclage rapide tend cependant à l'abaisser. De même, cette influence est faible dans le cas de l'alliage Mg-Mn. Mais la vitesse de cyclage a un effet contraire sur le magnésium non allié et les alliages au cérium : dans le premier cas, le cycle lent favorise le grandissement, alors que dans le second l'effet est contraire.

La zone corticale n'apparaît encore que dans les alliages contenant du zirconium. Elle reste peu développée dans l'alliage Mg-Ce-Zr. D'une façon générale, le cyclage rapide augmente son épaisseur. L'écart croît rapidement au début de l'essai, mais diminue ensuite et s'annule fréquemment en fin d'essai.

#### VI - TROISIEME SERIE D'ESSAIS - GAZ CARBONIQUE "NUCLEAIRE"

Cette série d'essais a porté sur les matériaux suivants :

- alliage Mg-Zr (tôle et gaine)
- alliages à l'yttrium
- alliages au manganèse.

Les essais ont été effectués sous les pressions de 15, 25, 40 et 60 bars. Les résultats sont consignés dans les tableaux XII à XVII et les figures 23 à 26.

A 500°C sous 25 et 40 bars, les effets de l'humidification du CO<sub>2</sub> (500 vpm H<sub>2</sub>O) et de la conjonction H<sub>2</sub>O-CO (mélange gazeux à 5 % CO et 500 vpm H<sub>2</sub>O) ont été étudiés. Sous 40 bars, il apparaît que la seule présence de vapeur d'eau conduit à une diminution de la vitesse d'oxydation des alliages de magnésium, alors que la présence simultanée de CO et H<sub>2</sub>O entraîne au contraire une augmentation de cette dernière. La zone corticale évolue de la même façon ; son épaisseur est plus faible dans le gaz humide que dans le gaz sec, mais devient plus forte si l'oxyde de carbone est également présent. Sous 25 bars, les différences sont peu marquées.

#### A - Alliages magnésium-yttrium (tableau XII)

L'addition d'yttrium améliore la résistance à la corrosion, et ce d'autant plus que la teneur en cet élément est plus élevée (fig. 23 et 27). Cet effet est peu important sous la pression de 15 bars, pour laquelle les gains de poids sont très faibles, mais devient très net aux pressions supérieures, en particulier sous 60 bars.

Par contre, le grandissement des échantillons n'est pas notablement influencé par

TABLEAU XII

Résultats des essais dans le gaz carbonique nucléaire

Alliage	Pression (bars)	15			25		40	60		
	Température (°C)	450	500	550	500(500 vpm H <sub>2</sub> O)	500(H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> )	525	450	500	550
Mg- 0,1 % Y (barre)	Temps (heures)	4 800	4 800	4 800	2 200	4 200	3 000	2 800	4 700	2 700
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,9	0,4	0,5	1,2	2,5	0,2	2,7	5,7
	Ep. oxyde (μ)	1	4	5	4	5	20	3	20	20
	Grandissement (%)	0,3	0,1	1,2	0,1	0,3	1	0	1,4	3,1
	Ep. zone corticale (μ)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h (fin)	100 12	50 5	15 4	40 20	40 8	30 10	50 3	20 12	10 2
Mg- 0,5 % Y (barre)	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,7	0,4	0,4	0,3	0,4	0,2	1,8	5,3
	Ep. oxyde (μ)	0,4	2,5	4	4	1,6	1,6	2,4	10	20
	Grandissement (%)	0,4	1,2	0,5	0,2	0,1	1,2	0	2,1	4,2
	Ep. zone corticale (μ)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h (fin)	70 45	60 30	20 15	60 30	60 40	30 8	100 40	50 10	20 5
Mg- 2 % Y (barre)	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,9	0,6	0,4	0,5	0,6	0,2	0,5	3,2
	Ep. oxyde (μ)	0,4	4	8	3	4	3,2	2,4	5	16
	Grandissement (%)	0,2	0,6	0,6	0,1	0,2	0,8	0	0,2	3,1
	Ep. zone corticale (μ)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h (fin)	80 10	15 4	4 2	70 12	70 10	60 10	70 20	50 12	4 2
Mg- 4 % Y (barre)	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	1	1	0,4	0,4	0,4	0,3	0,6	3,1
	Ep. oxyde (μ)	0,4	4	5	6	6	4	2,4	4	15
	Grandissement (%)	0,2	0,5	1,2	0,1	0,7	0,7	0	0,7	4
	Ep. zone corticale (μ)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h (fin)	80 20	70 4	8 2	20 12	20 12	20 8	30 25	20 5	15 2

TABLEAU XIII

Résultats des essais dans le gaz carbonique nucléaire

Alliage	Pression (bars)		15			25		40					60			
	Température (°C)		450	500	550	500 (500vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O+ CO)	450	500	500 (500vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O+ CO)	525	550	450	500	550
Mg- 0, 5 % Zr (tôle)	Temps (heures)				5200	5200	6000	6000	6200	5800	6500	5100	2800	4300	4300	2500
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )				0,3	0,5	0,2	0,7	0,41	1,45	1,5	0,82	0,04	1	2,3	0,6
	Ep. oxyde (μ)				1,5	3,2	0,5	2,4	1,6	12	12	4	0,5	8	12	1,6
	Grandissement (%)				0,4	0,6	0,4	0,5	0,8	1,22	0,4	0,5	0,3	0,2	0,4	0,3
	Ep. zone corticale (μ)				100	130	5	90	45	90	130	250	0	110	400	160
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> ( 70 h fin)				120 30	120 40	150 100	120 15	120 60	120 120	110 8	100 8	150 100	120 50	60 3	60 12
Mg-Zr-200ppm Mn tourné (barre)	Temps (heures)	4800	4800	4800	5200	5400	6000	6000		5800	6500		2800	5900	5800	
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,6	0,1	0,6	0,6	0,3	1		1,53	1,6		0,02	1,4	1,7	
	Ep. oxyde (μ)	0,6	1,6	0,8	2	2,5	1,6	3,2		12	12		0,5	5	10	
	Grandissement (%)	0,1	0,4	0,3	0,4	0,3	0,1	0,4		0,6	1		0	0,2	1,3	
	Ep. zone corticale (μ)	0	50	130	50	40	0	100		45	120		0	90	200	
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> ( 70 h fin)	400 100	250 8	15 5	200 10	200 10	200 100	175 8		175 10	150 8		250 60	15 7	8 5	

TABLEAU XIV

Résultat des essais dans le gaz carbonique nucléaire

Alliage	Pression (bars)	15			25		40					60			
	Température (°C)	450	500	550	500 (500vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O+ CO)	450	500	500 (500vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O+ CO)	525	550	450	500	550
Mg-Zr 200 ppm Mn filé raboté (barre)	Temps (heures)	4800	4800	4800	5200	5400	6000	6000	6200	5800	6500	5100	2800	5900	5800
	ΔP/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,6	0,1	0,5	0,7	0,1	0,9	0,30	1,72	1,6	0,8	0,1	1,2	2,9
	Ep. oxyde (μ)	0,5	4	1	2	2	0,8	0,2	1,6	8	10	3	0,5	15	15
	Grandissement (%)	0,2	0,7	0,1	0,2	0,8	0,2	0,2	0,4	1,12	0,7	0,24	0	0,2	0,2
	Ep. zone corticale (μ)	0	50	50	70	70	5	70	0	130	90	180	0	120	400
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	900 150	200 25	50 10	250 30	250 20	200 280	200 25	200 75	200 16	150 20	100 6	800 250	70 30	20 10
Mg-Zr 1 000 ppm Mn filé raboté (barre)	Temps (heures)	4800	4800	4800	5200	5400	6000	6000	6200	5800	6500	5100	2800	5900	5800
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,1	0,5	0,1	0,4	0,7	0,1	0,7	0,39	2,23	1,6	0,79	0,04	1,2	1,9
	Ep. oxyde (μ)	0,2	0,4	0,4	1,6	8	0,5	2,5	2,4	8	8	3,5	0,8	8	15
	Grandissement (%)	0	0,05	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	1,3	0,1	0	0,6	1,5
	Ep. zone corticale (μ)	0	45	70	90	180	5	150	5	100	100	130	0	90	300
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	250 200	200 60	40 8	200 60	200 70	1000 150	800 60	800 100	800 50	600 50	150 6	400 300	100 50	30 10

TABLEAU XV

Résultats des essais dans le gaz carbonique nucléaire

Alliage	Pression (bars)	25		40					
	Température (°C)	500 (500 vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O + CO)	450	500	500 (500 vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O + CO)	525	550
Mg-Mn (tôle)	Temps (heures)	2 000	1 800	6 000	6 000	6 200	5 800	5 900	5 100
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,2	0,7	1,2	0,6	1,9	1,5	0,8
	Ep. oxyde (μ)	1	1	2	4	2	4	8	7
	Grandissement (%)	2,3	1,6	1,6	2	0,5	5,5	3,5	1,2
	Ep. zone corticale (μ)	0	0	0	0	0	0	0	0
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	300 < 1	300 < 1	250 100	150 2	150 < 1	150 < 1	120 < 1	100 < 1
Mg-Mn-Zr (tôle)	Temps (heures)	2 000	1 500	6 000	6 000	6 200	5 800	5 900	5 100
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,3	0,1	0,7	0,34	1,41	1,8	0,79
	Ep. oxyde (μ)	1,6	2,5	0,5	2	1,6	8	12	4
	Grandissement (%)	0,3	0,4	0	0,4	0,64	0,6	2,4	0,3
	Ep. zone corticale (μ)	45	90	5	100	0	130	90	250
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	350 200	350 130	250 200	200 150	200 125	200 125	150 75	120 50

TABLEAU XVI

Résultats des essais dans le gaz carbonique nucléaire (gaines)

Forme de l'alliage Mg-Zr	Pression (bars)	25		40				60	
	Température (°C)	500 (500 vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O + CO)	500	500 (500 vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O + CO)	525	450	550 (500 vpm H <sub>2</sub> O)
Ailette profil G. 2 - G. 3	Temps (heures)	3 200	5 200				6 500	2 800	1 700
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	1,2	1,6				1,9	0,2	1,8
	Ep. oxyde (μ)	6,5	12				12	0,8	12
	Grandissement (%)	0,04	0,5				0,4	0,2	0,2
	Ep. zone corticale (μ)	110	150				180	0	200
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h / fin)	60 / 15	60 / 15				50 / 8	300 / 40	30 / 8
Ailette profil EDF. 1	Temps (heures)	3 200	5 200	3 700	6 200	5 800	6 500	2 800	1 700
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,3	0,6	0,27	0,37	1,56	1,60	0,1	0,6
	Ep. oxyde (μ)	1,8	4	1	2	8	8	0,5	4
	Grandissement (%)	0,05	0,5	0,2	0,8	0,52	1,3	0	0,6
	Ep. zone corticale (μ)	70	70	0	0	70	130	0	90
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h / fin)	100 / 20	100 / 15	100 / 15	100 / 20	100 / 20	50 / 12	250 / 70	15 / 12

TABLEAU XVII

Résultats des essais dans le gaz carbonique nucléaire (gainés)

Forme de l'alliage Mg-Zr	Pression (bars)	25		40						60	
	Température (°C)	500 (500 vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O + CO)	450	500	500 (500 vpm H <sub>2</sub> O)	500 (H <sub>2</sub> O + CO)	525	550	450	550 (500 vpm H <sub>2</sub> O)
Ailette profil EDF. 2	Temps (heures)	5 200	7 000	6 000	6 000	6 200	5 800	6 500	5 100	2 800	1 700
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,3	0,97	0,1	0,5	0,27	1,1	1,3	0,61	0,04	0,7
	Ep. oxyde (μ)	2	4	0,5	3	3	4	6	3,2	0,5	4
	Grandissement (%)	0,1	0,2	0,2	0,2	0,64	0,6	0,2	0,4	0,05	0,2
	Ep. zone corticale (μ)	200	150	5	130	25	110	150	270	0	250
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	40 5	40 30	600 20	150 8	150 12	150 12	30 10	60 3	180 15	10 8
Ailette profil EDF. 3	Temps (heures)	2 000	1 800	6 000	6 000	6 200	5 800	5 900	5 100		
	Δ P/S (mg/cm <sup>2</sup> )	0,15	0,15	0,1	0,4	0,38	1	1,1	0,59		
	Ep. oxyde (μ)	1	4	0,5	1	2,4	4	4	3		
	Grandissement (%)	0,05	0	0,2	0,1	0,4	0,3	0,4	0,2		
	Ep. zone corticale (μ)	80	10	20	120	90	140	180	155		
	Nombre de grains par mm <sup>2</sup> (70 h fin)	400 12	400 20	400 50	150 12	150 40	150 12	100 3	50 3		

l'augmentation de la teneur en yttrium et reste compris entre ceux du magnésium et de l'alliage Mg-Zr. Il en est de même pour la taille finale des grains, exception faite pour l'alliage à 0,5 % d'yttrium dont la taille des grains reste systématiquement plus fine que celle des autres alliages Mg-Y, mais cependant plus grossière que celle de l'alliage Mg-Zr.

#### B - Autres alliages (tableaux XIII, XIV et XV)

Les alliages expérimentés ont deux origines différentes : d'une part des tôles laminées, d'autre part des barres rondes filées et usinées. Outre les alliages Mg-Zr 0,5 % et Mg-Mn 1,8 %, les autres alliages sont des ternaires contenant Zr (0,5 %) et Mn (0,02 ou 0,1 %).

A part l'alliage Mg-Mn, généralement plus oxydable (fig. 28), ces alliages se comportent de façon analogue ; bien que les cinétiques de corrosion aient parfois une allure différente, les gains de poids en fin d'essai restent voisins.

Les grandissements sont plus faibles pour les alliages Mg-Zr-Mn que pour Mg-Zr. Il en est de même pour l'épaisseur de la zone corticale. Quant à la taille finale des grains, c'est le seul point sur lequel diffèrent entre eux les divers alliages Mg-Zr-Mn, le grain le plus fin étant celui des alliages à 1 000 ppm Mn.

#### C - Gaines en alliage Mg-Zr (tableaux XVI et XVII)

Les essais ont porté principalement sur les gaines des types EDF.2 et EDF.3 ; quelques comparaisons ont été faites avec des gaines de types plus anciens (G.2 et EDF.1).

Du point de vue de la corrosion proprement dite, il apparaît que les modèles plus récents sont en progrès sur les précédents, les cinétiques d'oxydation s'améliorant du type G.2 au type EDF.2. Il en est de même pour le grandissement, tandis que l'épaisseur de la zone corticale paraît évoluer en sens inverse (fig. 29).

### VII - DISCUSSION

1. De l'ensemble des résultats, il ressort tout d'abord que l'amélioration de la pureté du gaz carbonique entraîne fréquemment un certain accroissement du taux de corrosion, bien qu'il reste toujours très faible. Or les impuretés principales présentes dans le gaz carbonique de qualité commerciale sont l'azote et la vapeur d'eau. Les résultats exposés ci-dessus ne permettent pas de déterminer si l'azote a une influence favorable ou défavorable ; par contre, ils mettent en évidence l'amoindrissement de la corrosion en présence de traces de vapeur d'eau.

Ce fait peut paraître paradoxal à première vue. Or il a été montré que la vapeur d'eau favorise la formation de carbonate de magnésium [6], à la présence duquel est précisément attribué le caractère protecteur du film oxydé formé sur le magnésium dans le gaz carbonique \*. Il apparaît donc normal que la corrosion se trouve diminuée par le renforcement de ce caractère protecteur en présence d'humidité, sans toutefois préjuger de la précipitation interne d'hydrure

\* Rappelons qu'une augmentation de poids de  $1 \text{ mg/cm}^2$  correspond à des épaisseurs de métal corrodé respectivement égales à 2,3 microns si le composé formé est uniquement du carbonate et à 8,7 microns s'il s'agit au contraire d'oxyde.

dans les alliages renfermant du zirconium (1), qui sera étudié en détail dans un rapport ultérieur.

Par contre, la présence d'oxyde de carbone, et surtout la présence simultanée d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau, sont défavorables. Ce phénomène est plus apparent pour les mélanges contenant 5 % CO que pour les mélanges à 3,5 % CO. Or, les premiers étant plus éloignés de l'équilibre  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$  à la température et à la pression considérées (soit 1 % CO à 500°C sous 40 bars par exemple), il est normal que du carbone pulvérulent tende à précipiter davantage lorsque la teneur en CO croît ; d'où un accroissement des gains de poids, mais pas nécessairement du taux de corrosion réel du métal.

2. L'influence sur la corrosion des diverses additions envisagées est généralement favorable. Ce fait s'explique bien par la théorie de Wagner : en effet, la magnésie [7] et le carbonate de magnésium [8] sont des composés semi-conducteurs qui présentent un excès de métal pour la première, des lacunes d'anions pour le second. Dans les deux cas, les additions d'éléments à valence plus élevée que le magnésium doivent bien entraîner une diminution de l'oxydabilité du métal de base.

Il existe cependant quelques divergences à la température de 550°C ; ainsi, les alliages magnésium-yttrium s'oxydent alors davantage que le magnésium. Il en est de même pour les alliages au cérium ; le phénomène est moins évident pour les autres alliages. Ces faits s'expliquent vraisemblablement par une légère sublimation du magnésium aux températures relativement élevées [4], qui a pour effet d'abaisser les gains de poids apparents ; or la présence des éléments d'addition tend à réduire cette sublimation.

3. Le grandissement des échantillons, bien que lié de toute évidence à la progression de la corrosion, n'évolue pas directement en fonction des gains de poids. Ce grandissement trouve son origine dans la relaxation des contraintes de compression créées dans l'oxyde par l'épaississement de ce dernier. Mais cette relaxation est progressive dans le cas d'un oxyde protecteur (en l'absence de fissuration continue de cet oxyde, qui entraînerait une cinétique d'oxydation linéaire). Elle dépend des caractéristiques de fluage du métal, variables suivant l'élément d'alliage considéré, mais également capables d'évolution au cours de l'essai, par exemple en raison du grossissement des grains. D'ailleurs, pour les alliages contenant du zirconium, la formation de la zone corticale conduit à un blocage du grandissement.

On remarque d'autre part systématiquement, sur les micrographies en coupe, les profils très sinueux des échantillons traités, alors que les surfaces initiales étaient sensiblement planes. Ce phénomène témoigne à nouveau du fluage à chaud de l'alliage sous l'action des contraintes exercées par l'oxyde formé, qui se manifeste particulièrement en surface.

4. Comme cela a déjà été remarqué dans une étude précédente [1], la zone corticale n'apparaît que dans le cas des alliages contenant du zirconium. Les figures 29 et 30 montrent son rythme de croissance en fonction du temps et des conditions opératoires pour divers profils

\* L'addition de zinc est particulièrement défavorable à cet égard, car elle abaisse la température de fusion du magnésium.



de gaine ; dans les alliages Mg-Zr, on voit notamment qu'à 500°C cette croissance se ralentit fortement au bout d'environ 3 000 heures de traitement, l'épaisseur affectée étant alors de l'ordre de 100 à 150 microns. En général, la présence d'un autre élément d'addition freine son développement, cela étant particulièrement net dans le cas des alliages magnésium-zirconium-cérium.

Dans l'hypothèse, maintenant très généralement admise\*, selon laquelle la diffusion lente de l'oxygène dans la solution solide Mg-Zr, soit directement, soit plutôt par l'intermédiaire des joints de grains, est à l'origine de la formation de cette zone corticale, la présence d'un ou plusieurs tiers éléments doit bien avoir l'effet constaté, puisque le zirconium se trouve alors en compétition avec ces derniers. En particulier, le cérium, dont l'affinité pour l'oxygène est supérieure à celle du zirconium, mais dans lequel la solubilité de l'oxygène est relativement faible, peut capter préférentiellement ce dernier, avec précipitation de l'oxyde correspondant ; mais les particules d'oxyde de cérium restent stables, alors que celles d'oxyde de zirconium pourraient encore céder une partie de leur oxygène au zirconium métallique contigu.

5. L'amélioration de la stabilité dimensionnelle des grains de l'alliage Mg-Ce-Zr peut être attribuée à une diffusion plus rapide de l'hydrogène (issu des traces de vapeur d'eau) dans cet alliage, due à la présence du cérium ; on connaît en effet la grande solubilité de l'hydrogène dans ce dernier métal [9]. La vitesse de formation des précipités d'hydrure de zirconium s'en trouverait accrue, empêchant ainsi une recristallisation trop importante de l'alliage. De même, l'hydrogénation préalable de l'alliage Mg-Zr (Mg-Zr hydrogéné) conduit à une très bonne stabilité des grains.

Dans le même ordre d'idées, la présence de teneurs croissantes en vapeur d'eau dans le gaz carbonique, qui par ailleurs abaisse le taux de corrosion, devrait également ralentir le grossissement des grains [10]. Cet effet est cependant peu apparent aux teneurs en vapeur d'eau présentement envisagées (500 vpm), vraisemblablement parce que l'absorption d'hydrogène est alors trop lente et que la recristallisation s'opère prématurément.

6. Le rôle des cycles thermiques qui, toutes choses égales par ailleurs, accentuent généralement les phénomènes observés, doit évidemment trouver son origine dans le fait qu'ils facilitent les processus de réorganisation structurale.

---

\* Rappelons les principales raisons justifiant cette interprétation [1] : nécessité de la présence de zirconium et d'une pression élevée, absence d'effet significatif de la vapeur d'eau, lenteur du phénomène, influence importante de la texture et de la structure de l'alliage. En somme, le zirconium présent dans le magnésium, même à faible concentration, communique à l'alliage résultant une partie de son avidité bien connue à dissoudre l'oxygène, même si la source de cet oxygène est constituée par des traces de zircone.

## CONCLUSION

Cette étude systématique confirme l'excellente compatibilité des alliages de magnésium avec le gaz carbonique sous pression jusqu'à des températures supérieures à 500°C, bien qu'une très légère sublimation puisse alors se manifester dans certains cas. La qualité du gaz carbonique n'a qu'une influence de second ordre sur les cinétiques de corrosion qui se trouvent cependant améliorées en présence de vapeur d'eau. Par contre, la conjonction CO-H<sub>2</sub>O paraît défavorable, sans que cela entraîne des conséquences notables du point de vue pratique.

La corrosion tend à être accentuée par les cycles thermiques, d'autant plus qu'ils sont plus rapides. Mais ces derniers interviennent plutôt de façon significative sur certains phénomènes connexes (grandissement des échantillons, recristallisation, croissance d'une zone corticale) qui, liés à la corrosion et interdépendants, distinguent davantage les divers alliages par leur amplitude plus ou moins importante. En particulier, le développement d'une zone corticale est toujours lié à la présence de zirconium.

Manuscrit reçu le 19 août 1968

## BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] R. DARRAS, D. LECLERCQ et R. DAVID  
Journal des Matériaux Nucléaires, 1963, 8, 1, 23
- [ 2 ] C. TYZACK et P. B. LONGTON  
Symposium sur les problèmes de corrosion dans l'industrie nucléaire, Paris, 19-20 octobre 1961; Corrosion et Anti-Corrosion, 1962, 10, 5, 164
- [ 3 ] G. ITO, S. IKEDA et S. OHASHI  
Transactions of National Research Institute for Metals (Japon), 1965, 7, 5, 196
- [ 4 ] P. BAQUE, R. DARRAS et C. CHEVILLIARD  
Colloque sur la fabrication des cartouches de combustibles et propriétés des matériaux de gainage, Vienne, 10-13 mai 1960 ; Rapport CEA 1072, 1960
- [ 5 ] R. DARRAS, B. DEWANCKEL et D. LECLERCQ  
Conférence Internationale sur la métallurgie du béryllium, Grenoble, 17-20 mai 1965; Presses Universitaires de France, Paris, 1965, p. 171
- [ 6 ] H. LORIERIS et J. C. TISSIER  
C.E.N. Saclay (non publié)
- [ 7 ] O. KUBASCHEWSKI et B. E. HOPKINS  
Oxidation of metals and alloys - Butterworths, Londres, 1962
- [ 8 ] R. M. DELL et S. W. WELLER  
Transactions of Society, 1959, 55, part 12, 2203
- [ 9 ] D. P. SMITH  
Hydrogen in metals, University of Chicago Press, 1948
- [ 10 ] J. HERENGUEL et J. BOGHEN  
Mém. Scient. Revue de Métallurgie, 1959, 56, 4, 371

450°

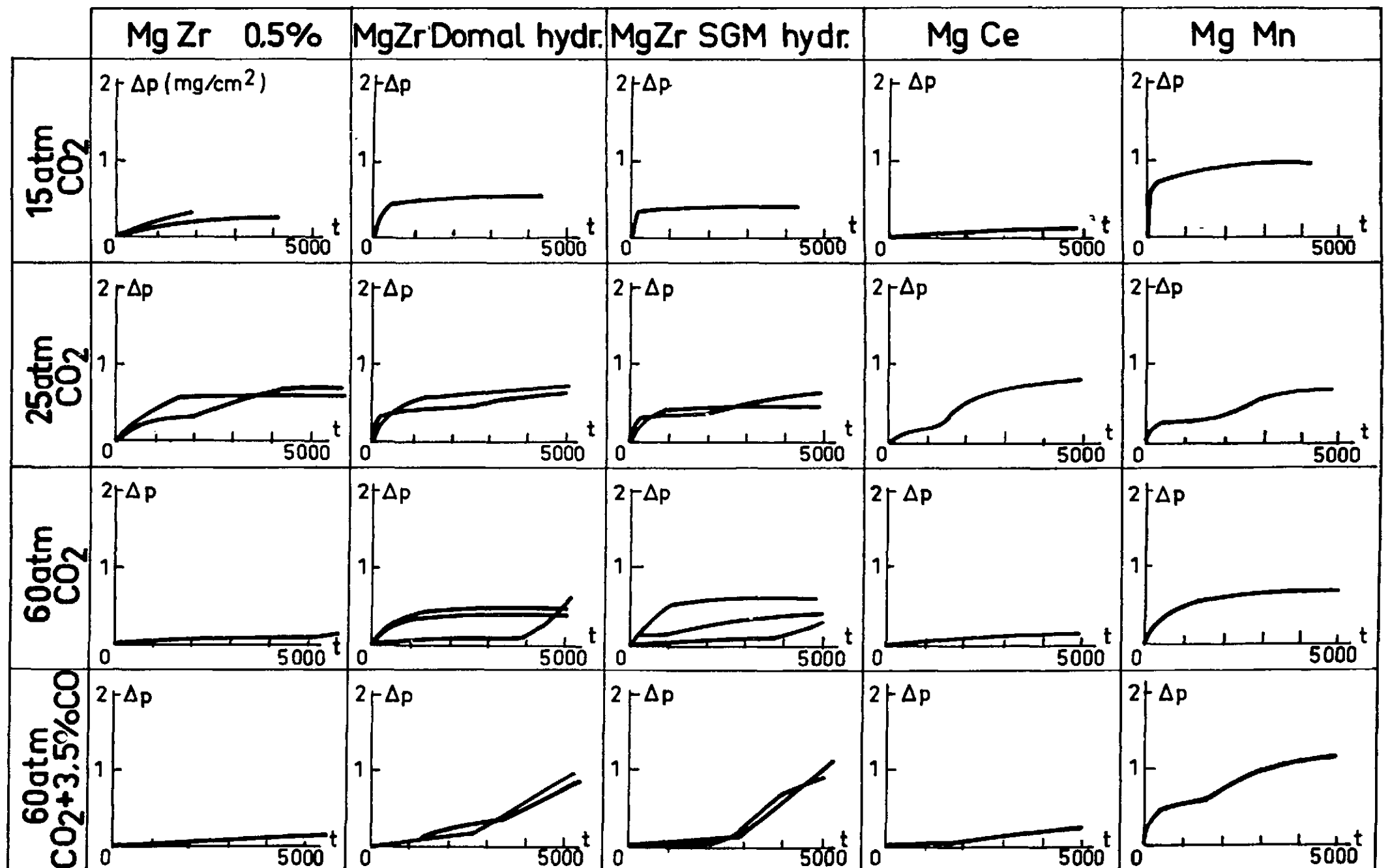


Fig. 1 - Compatibilité d'alliages binaires de magnésium (sous forme de plaquettes issues de tôles laminées) avec le gaz carbonique ordinaire sous 15, 25 ou 60 bars à 450°C.

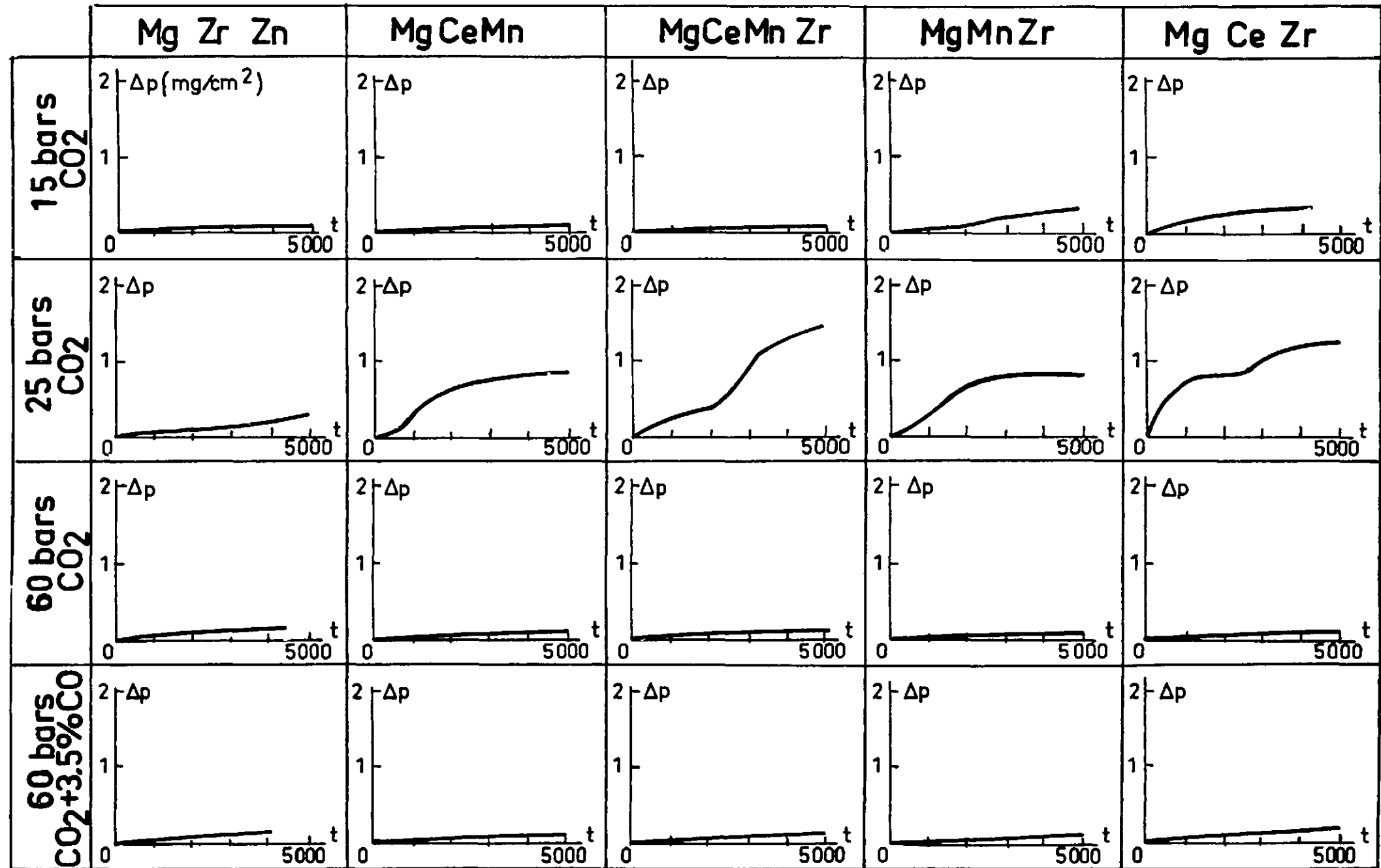


Fig. 2 - Compatibilité de divers alliages ternaires ou quaternaire (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique ordinaire sous 15, 25 ou 60 bars à 450°C.

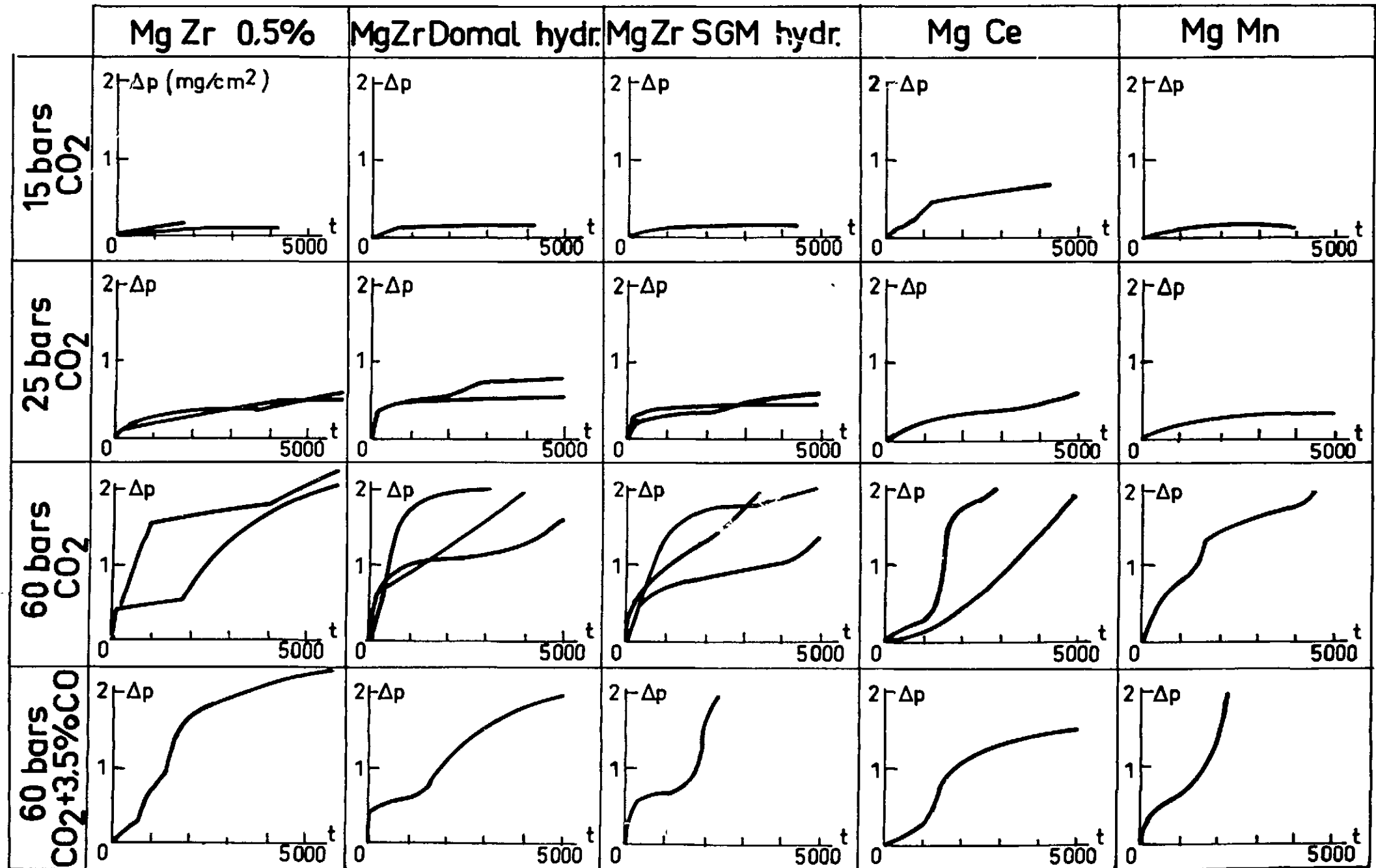


Fig. 3 - Compatibilité d'alliages binaires de magnésium (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique ordinaire sous 15, 25 ou 60 bars à 500°C.

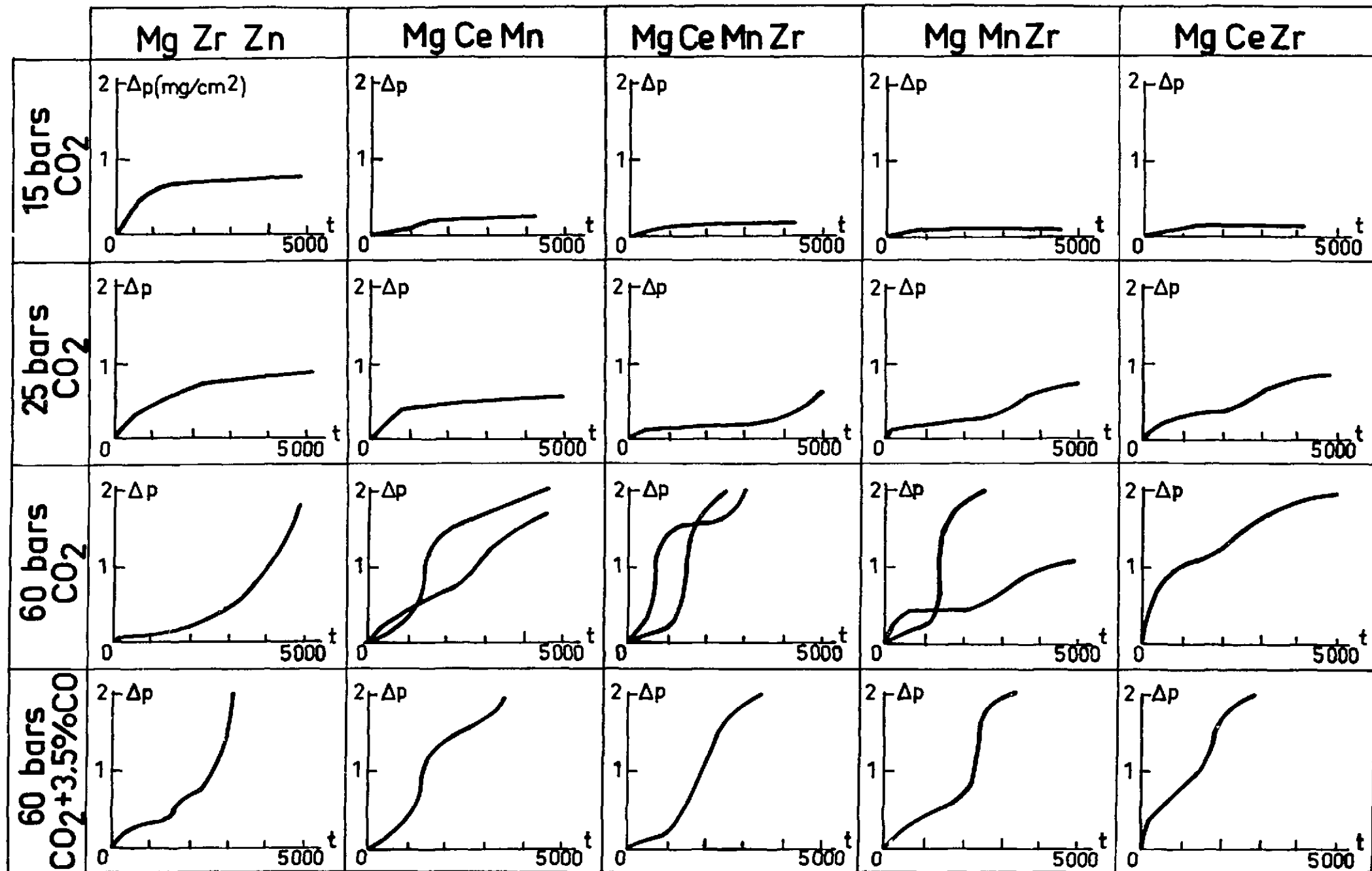


Fig. 4 - Compatibilité de divers alliages ternaires ou quaternaire de magnésium (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique ordinaire sous 15, 25 ou 60 bars à 500°C.

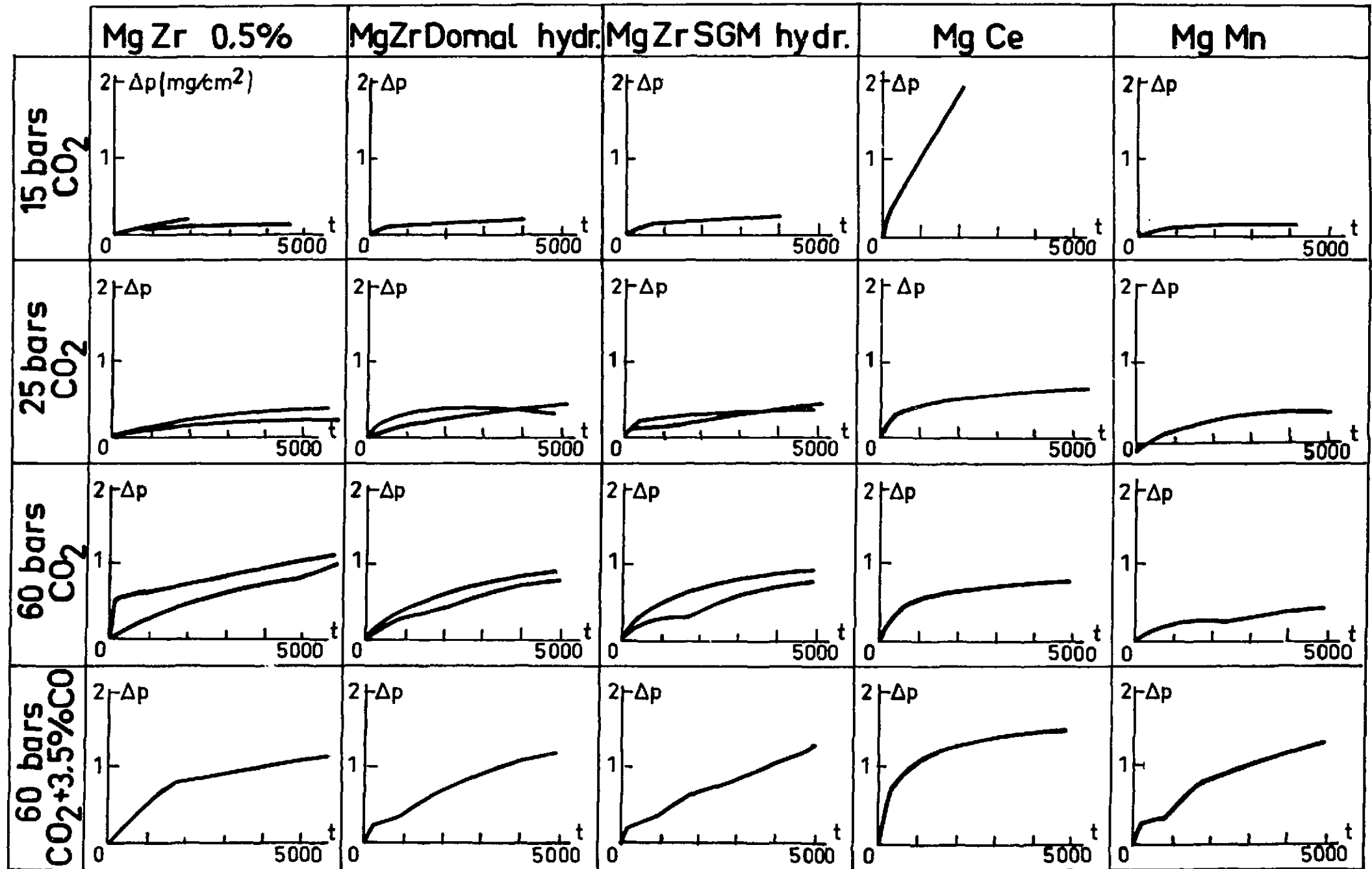


Fig. 5 - Compatibilité d'alliages binaires de magnésium (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique ordinaire sous 15, 25 ou 60 bars à 550°C.

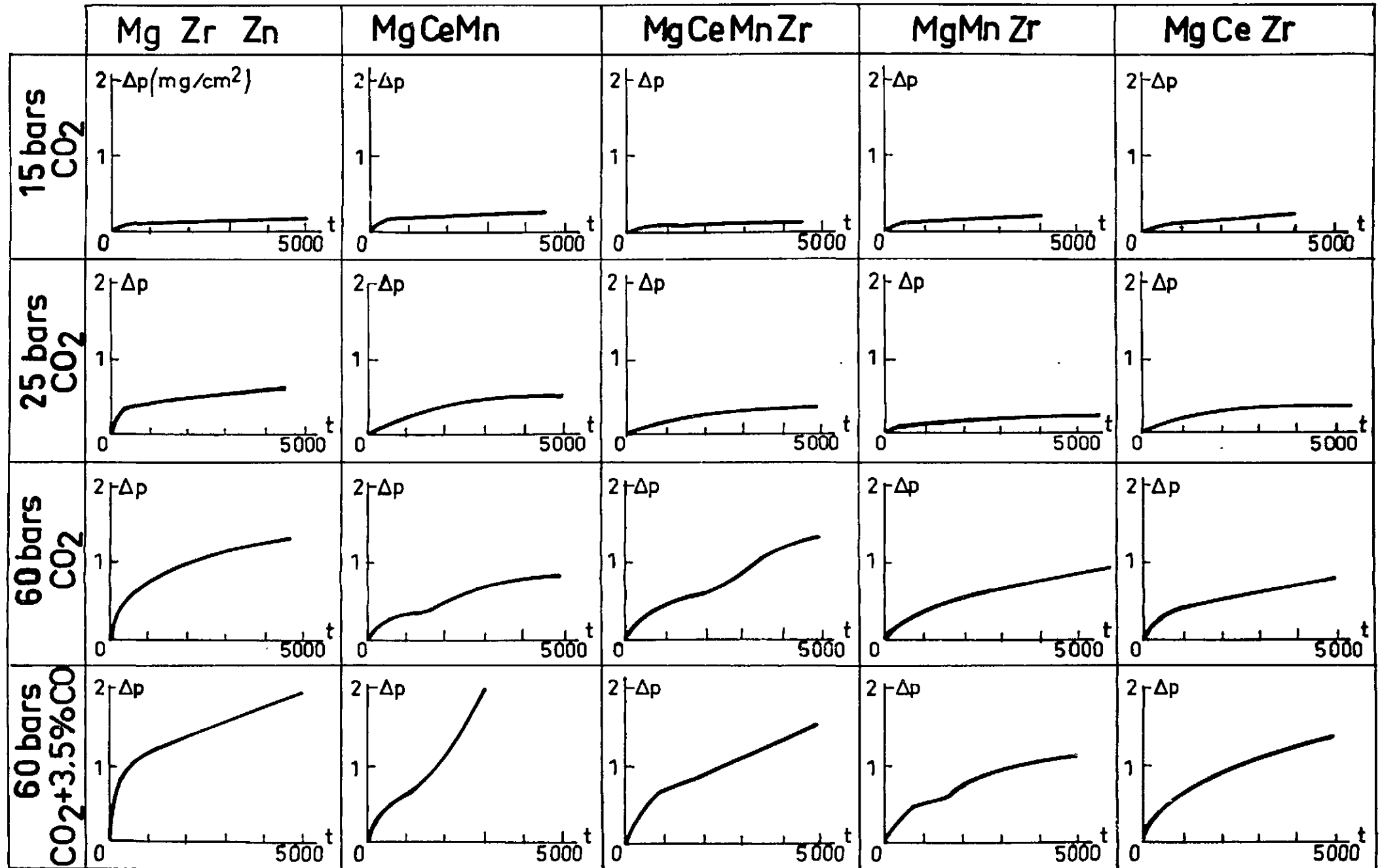


Fig. 6 - Compatibilité de divers alliages ternaires ou quaternaire de magnésium (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique ordinaire sous 15, 25 ou 60 bars à 550°C.



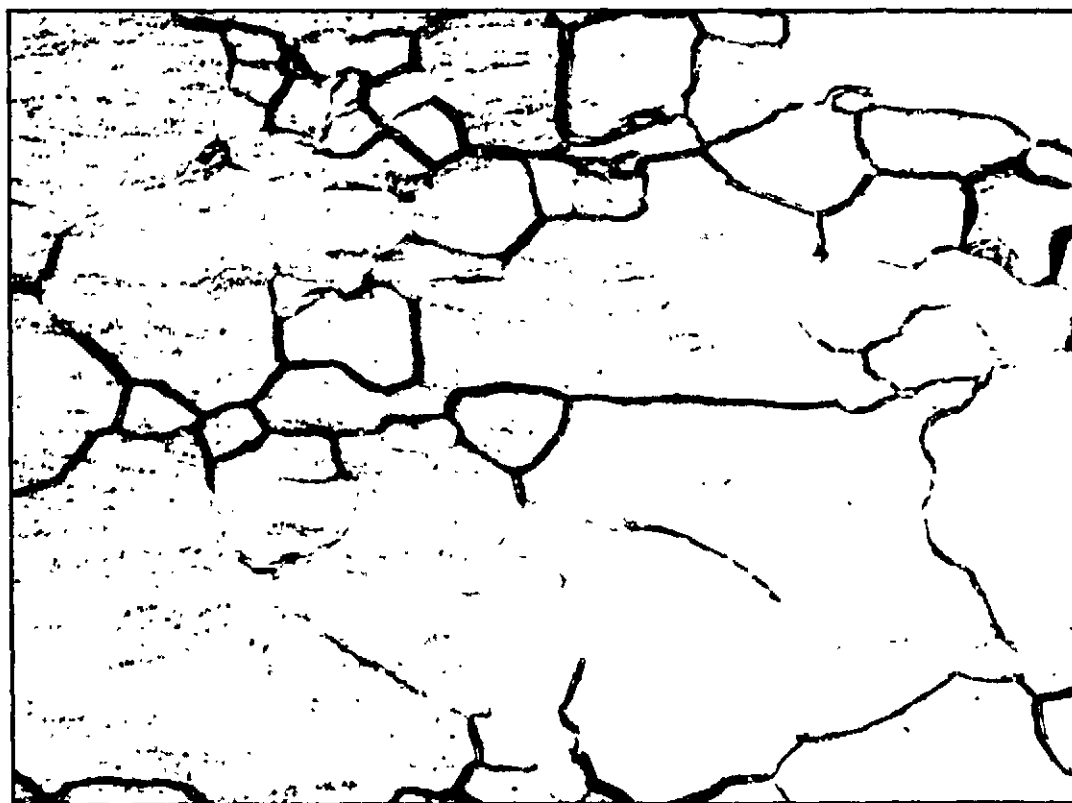
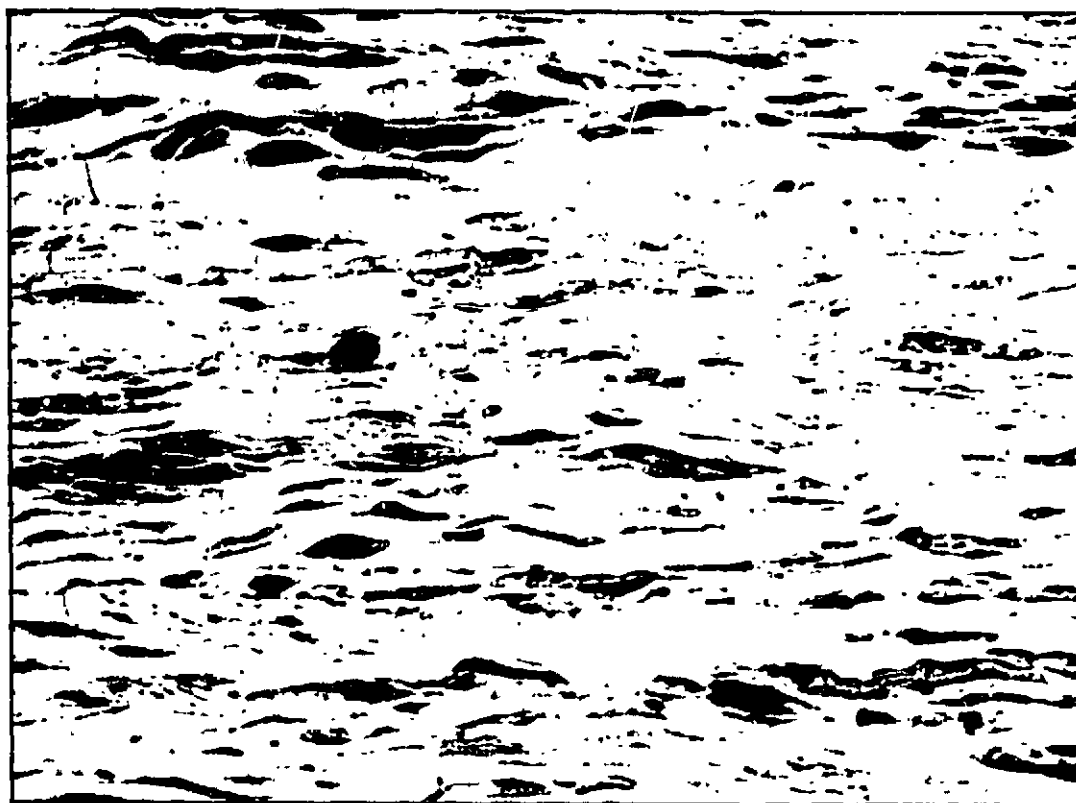


Fig. 7 - Evolution de la structure de l'alliage Mg-Zr hydrogéné (sous forme de tôle), après traitements de 70 heures (en haut) ou 7 000 heures (en bas) à 550°C dans le gaz carbonique ordinaire sous 60 bars (X 140)

Enrobage ----->  
Dépôt de cuivre  
auxiliaire ----->  
Oxyde ----->  
Alliage ----->

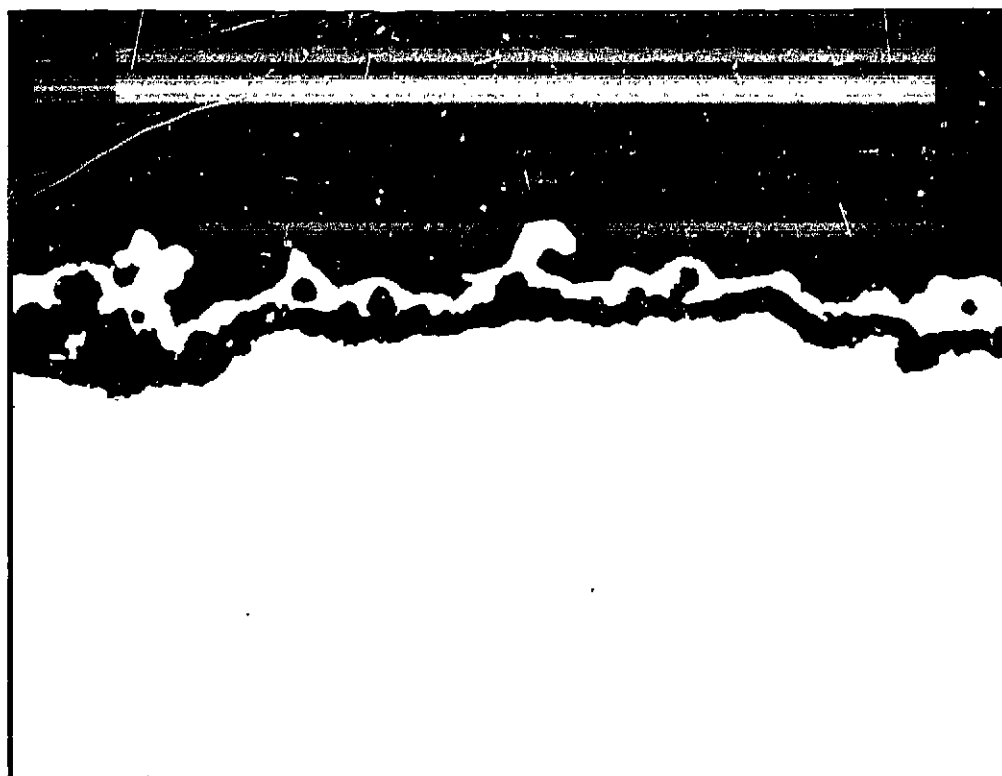


Fig. 8 - Coupe de la couche d'oxygène sur l'alliage Mg-Ce (sous forme de tôle) après exposition de 7 000 heures à 500°C dans le gaz carbonique ordinaire sous 25 bars (X 480)



Fig. 9 - Coupe de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Mg-Mn (sous forme de tôle) après exposition de 6 500 heures à 500°C dans le gaz carbonique ordinaire sous 25 bars (X 480)

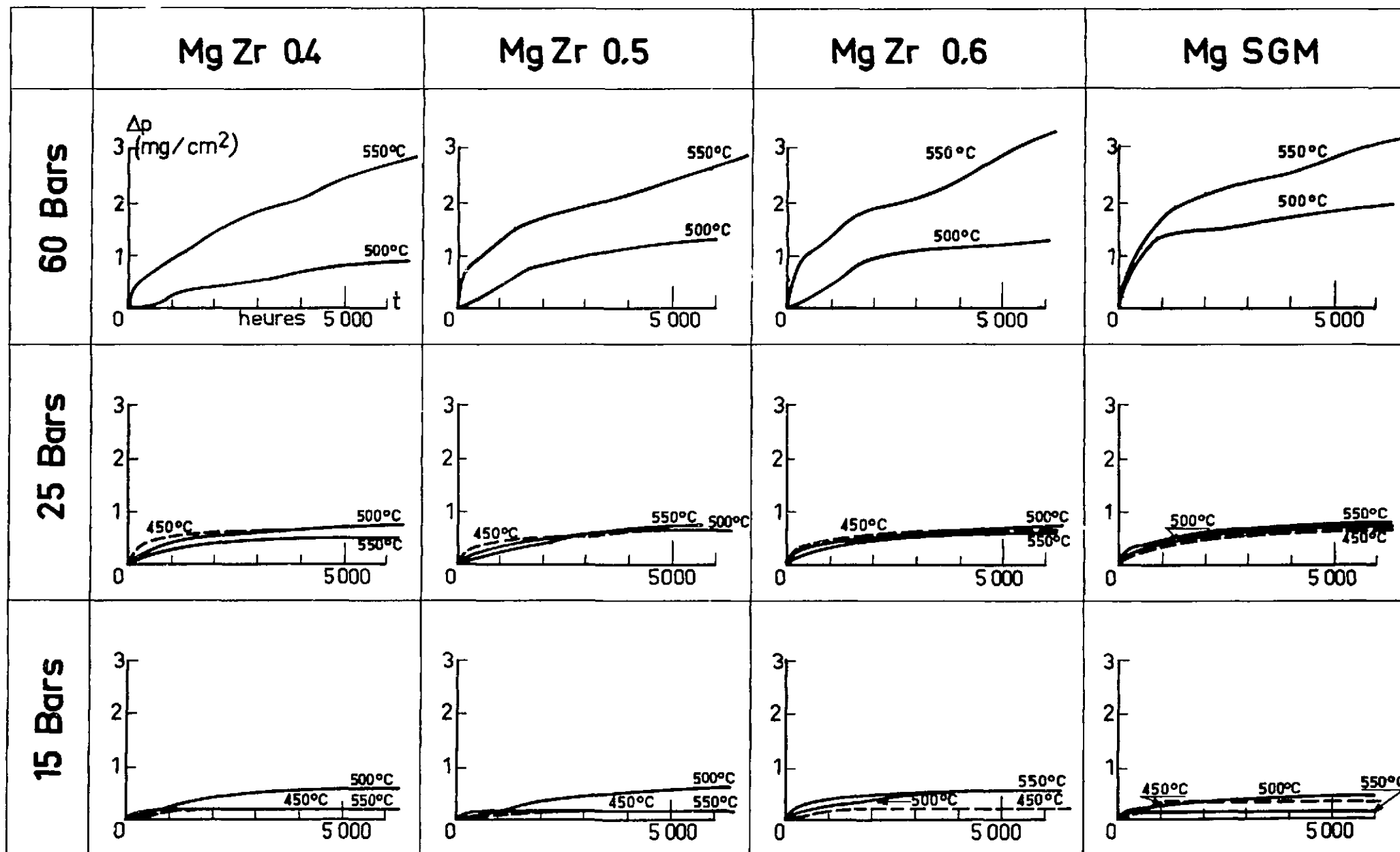


Fig. 10 - Compatibilité du magnésium et des alliages Mg-Zr à 0,4 ; 0,5 et 0,6 % Zr (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique pur sous 15, 25 ou 60 bars à 450, 500 ou 550°C.

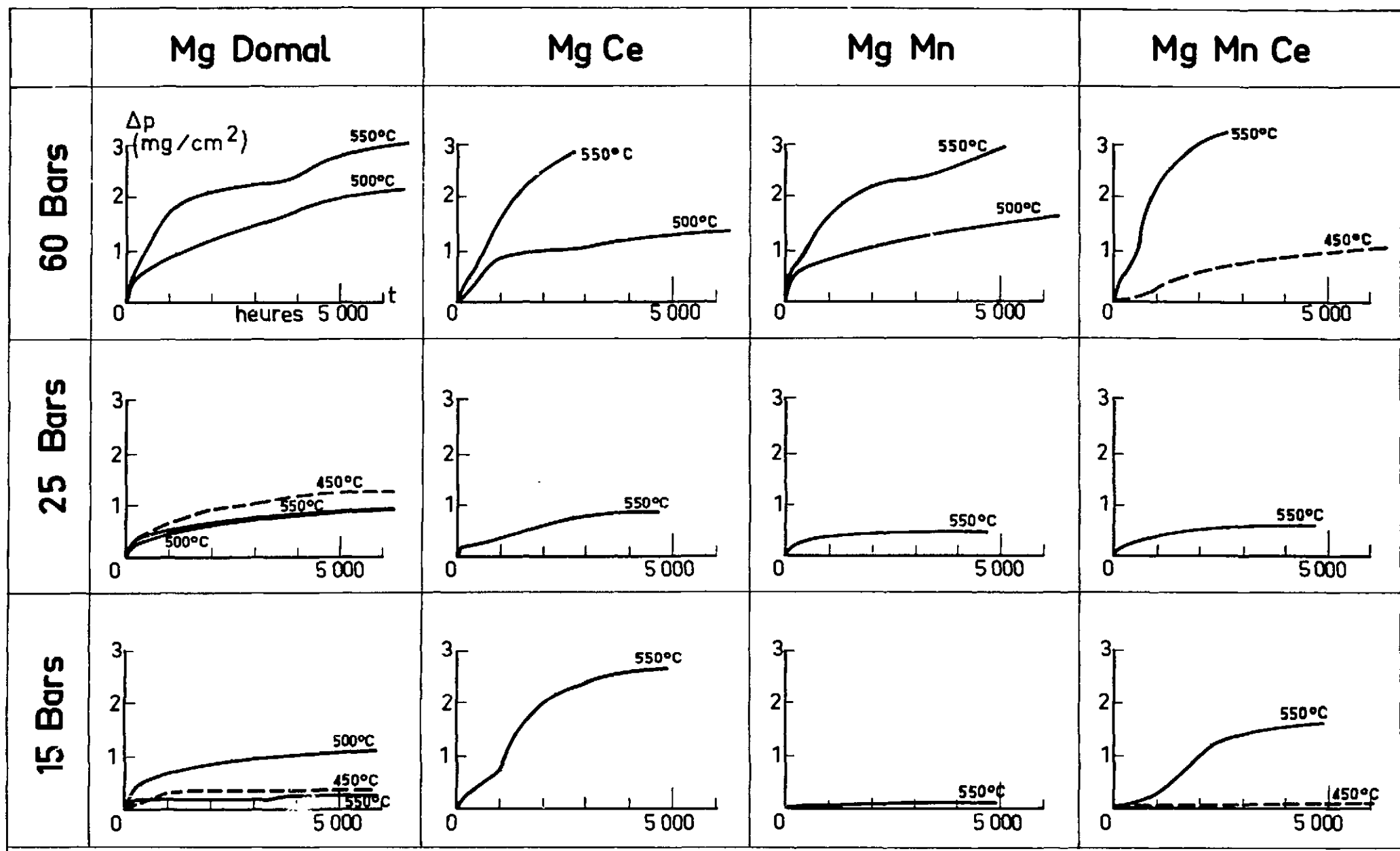


Fig. 11 - Compatibilité du magnésium et de ses alliages au cérium et au manganèse (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique pur sous 15, 25 ou 60 bars à 450, 500 ou 550°C.

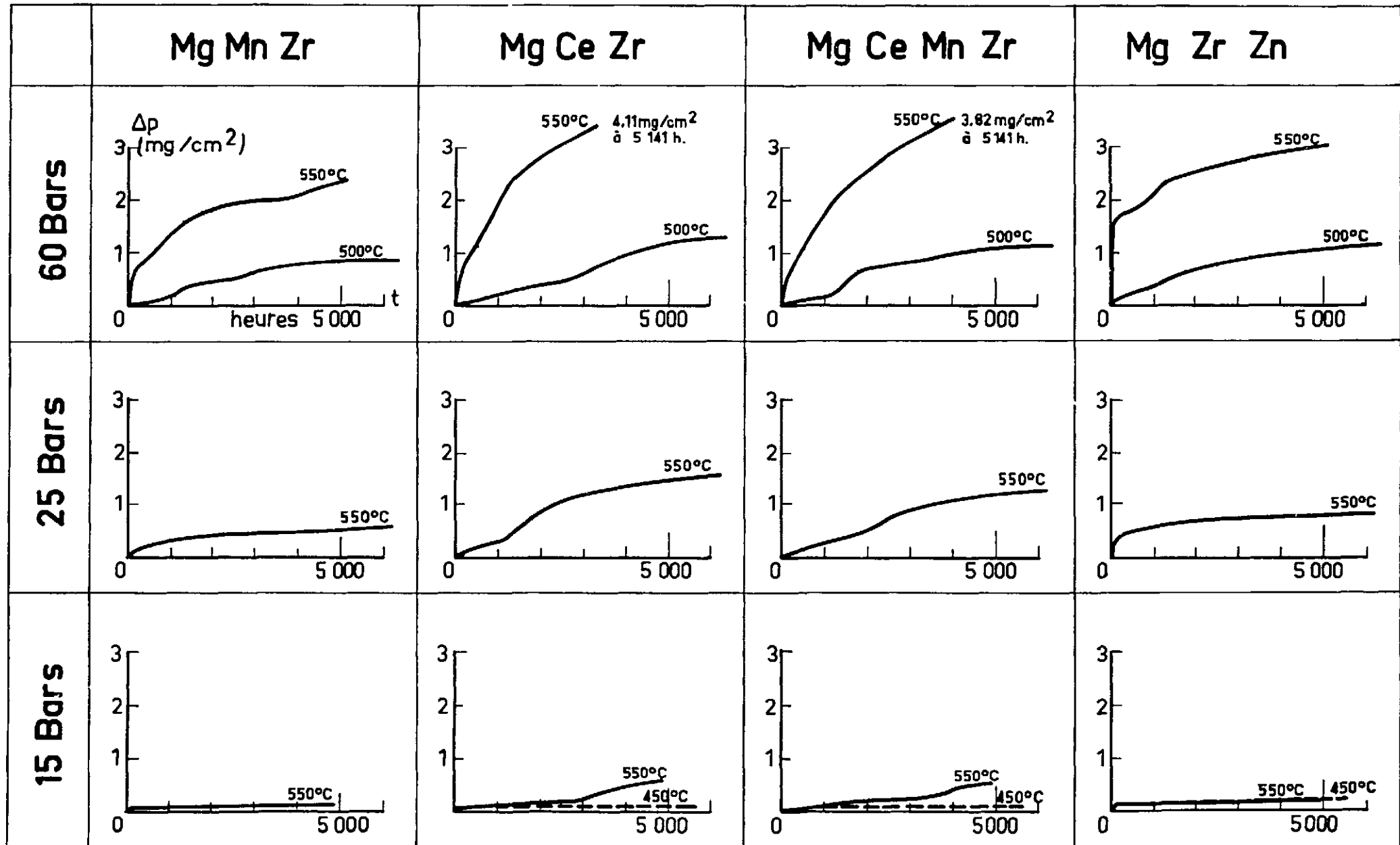


Fig. 12 - Compatibilité d'alliages de magnésium (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique pur sous 15, 25 ou 60 bars à 450, 500 ou 550°C. Alliages ternaires ou quaternaire au cérium, manganèse, zinc et zirconium.

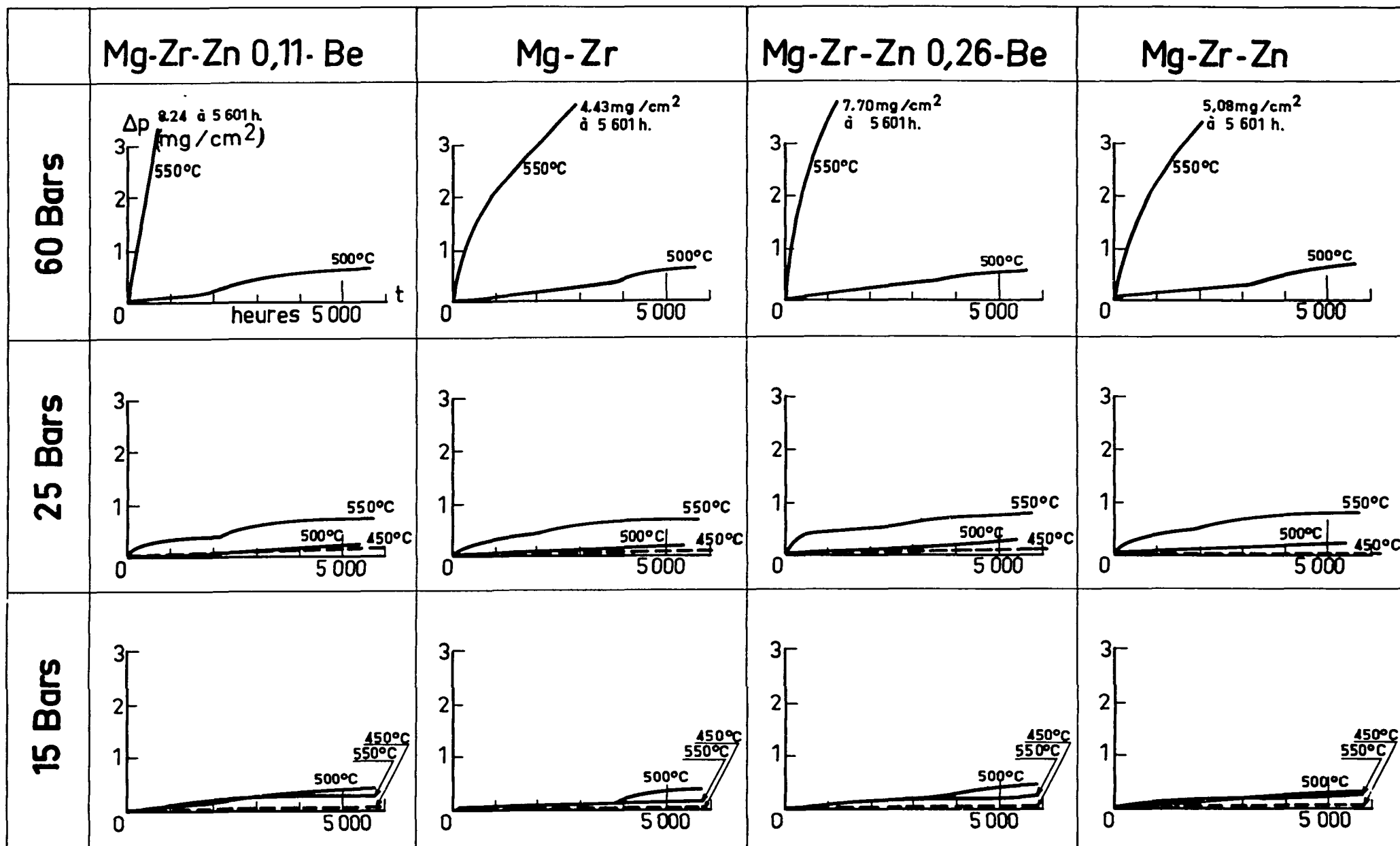


Fig. 13 - Compatibilité de tronçons de gaine du type G.1 en alliages Mg-Zr (G1-6A), Mg-Zr-Zn (G1-4B), Mg-Zr-Zn 0,11-Be (G1-3A) et Mg-Zr-Zn-0,26-Be (G1-3B) avec le gaz carbonique pur sous 15, 25 ou 60 bars, à 450, 500 ou 550°C.

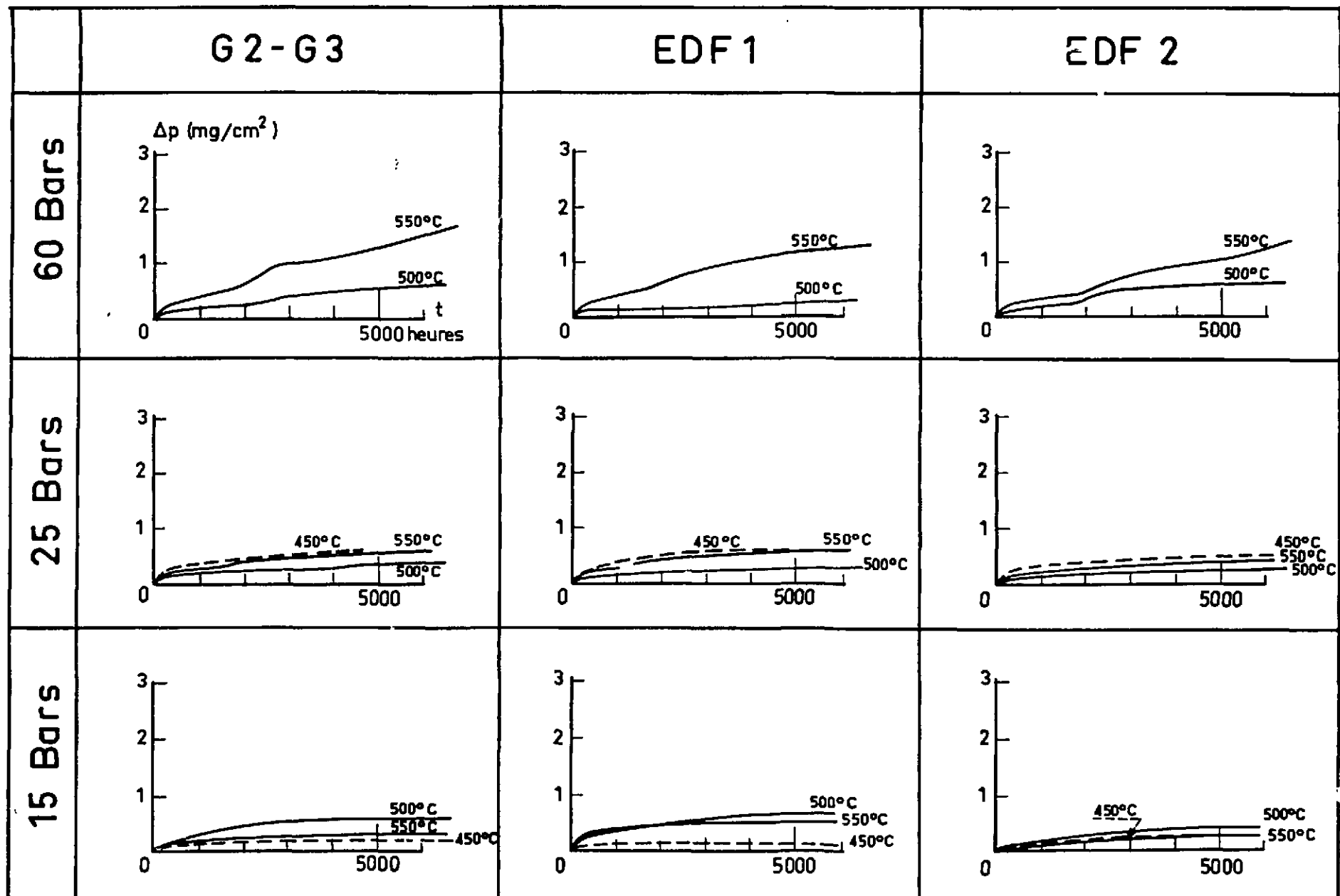


Fig. 14 - Compatibilité de tronçons de gaine G.2-G.3 ou EDF en alliage Mg-Zr à 0,5 % Zr, avec le gaz carbonique pur sous 15, 25 ou 60 bars à 450, 500 ou 550°C.

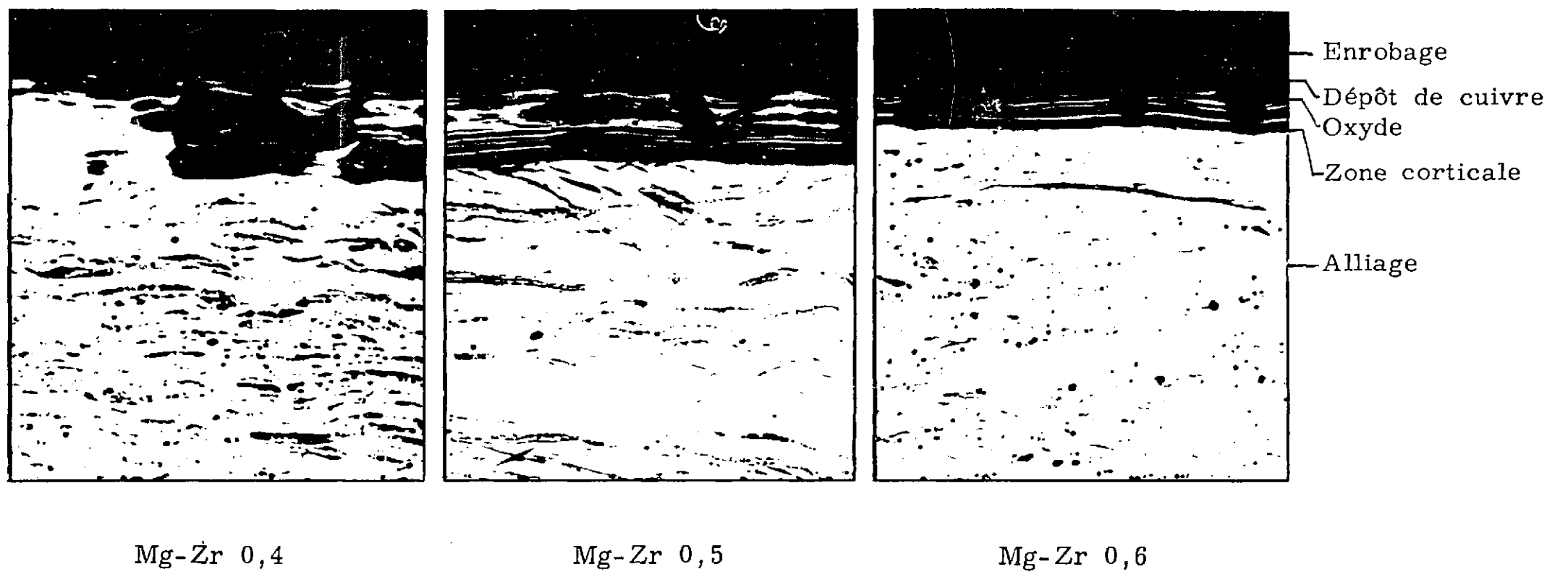


Fig. 15 - Aspects des zones corticales formées sur les alliages Mg-Zr (sous forme de tôle) après traitement de 6 400 heures à 500°C dans le gaz carbonique pur sous 25 bars (X 140)

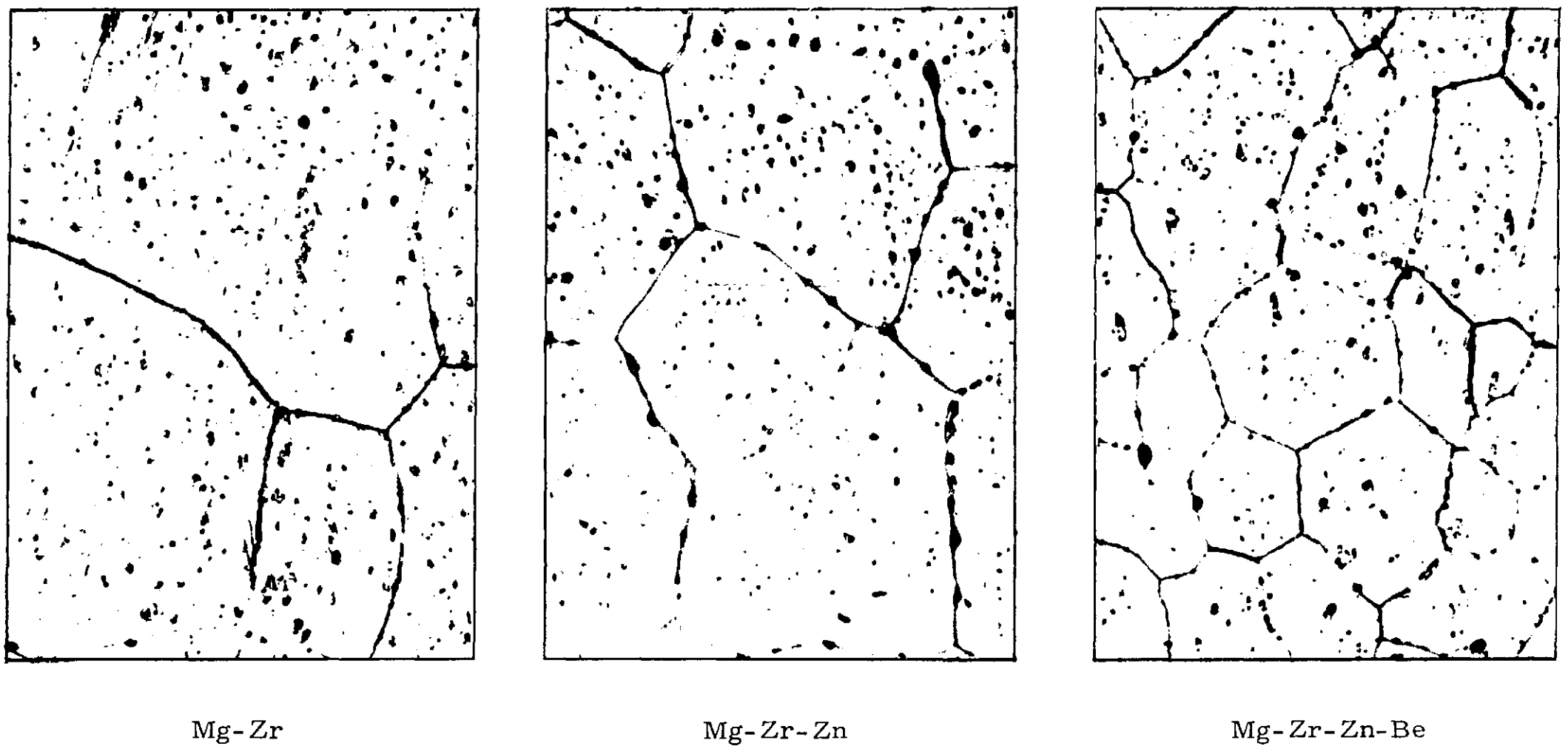


Fig. 16 - Structures des alliages Mg-Zr, Mg-Zr-Zn et Mg-Zr-Zn-Be (sous forme de tôle) après exposition de 5 600 heures à 550°C dans le gaz carbonique pur sous 60 bars (X 140)



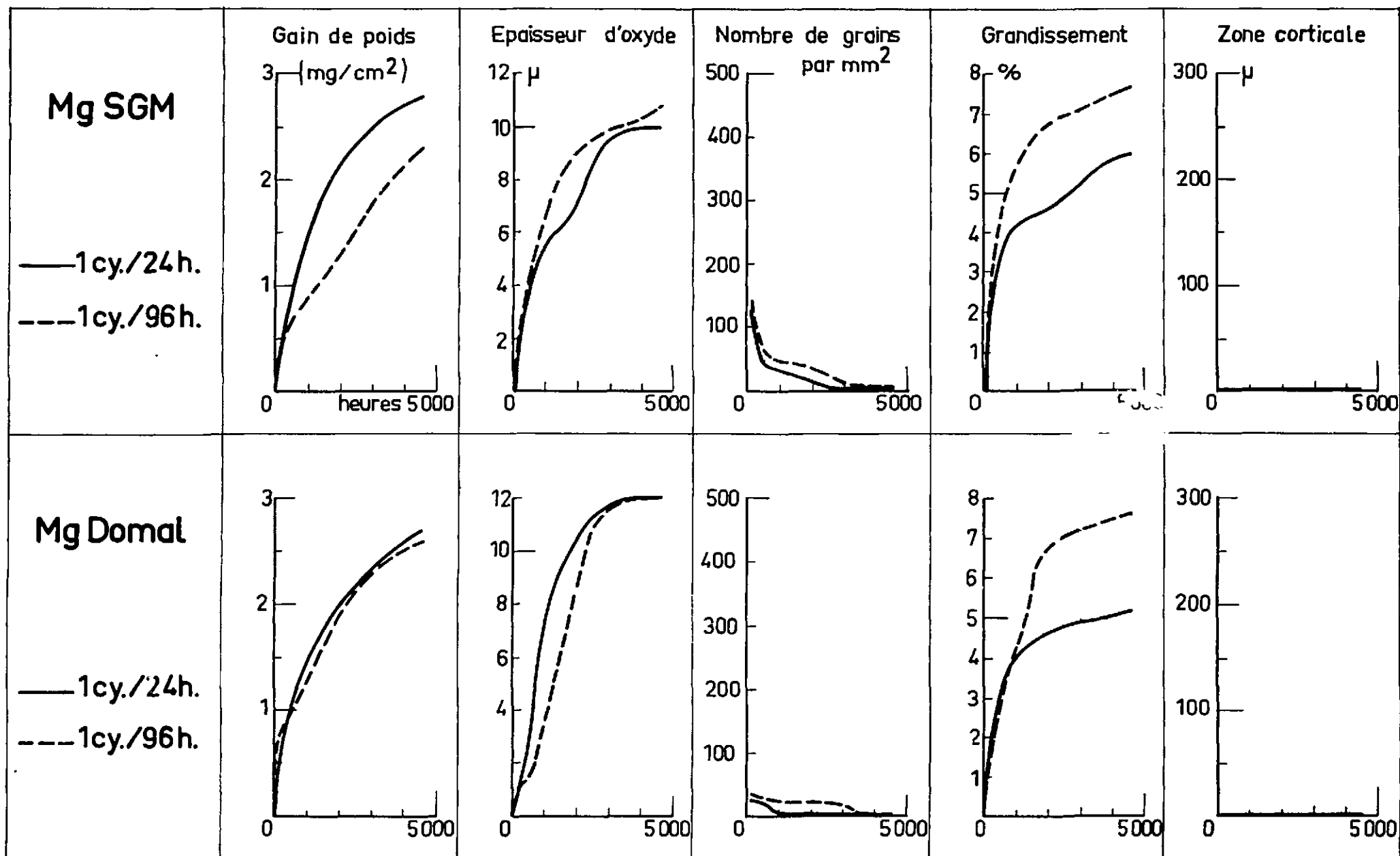


Fig. 17 - Comportements de deux qualités de magnésium (sous forme de tôle) dans le gaz carbonique pur sous 60 bars à 550°C, au cours d'un essai comportant des cycles thermiques. Influence de la durée de l'essai et de la fréquence des cycles thermiques sur divers phénomènes.

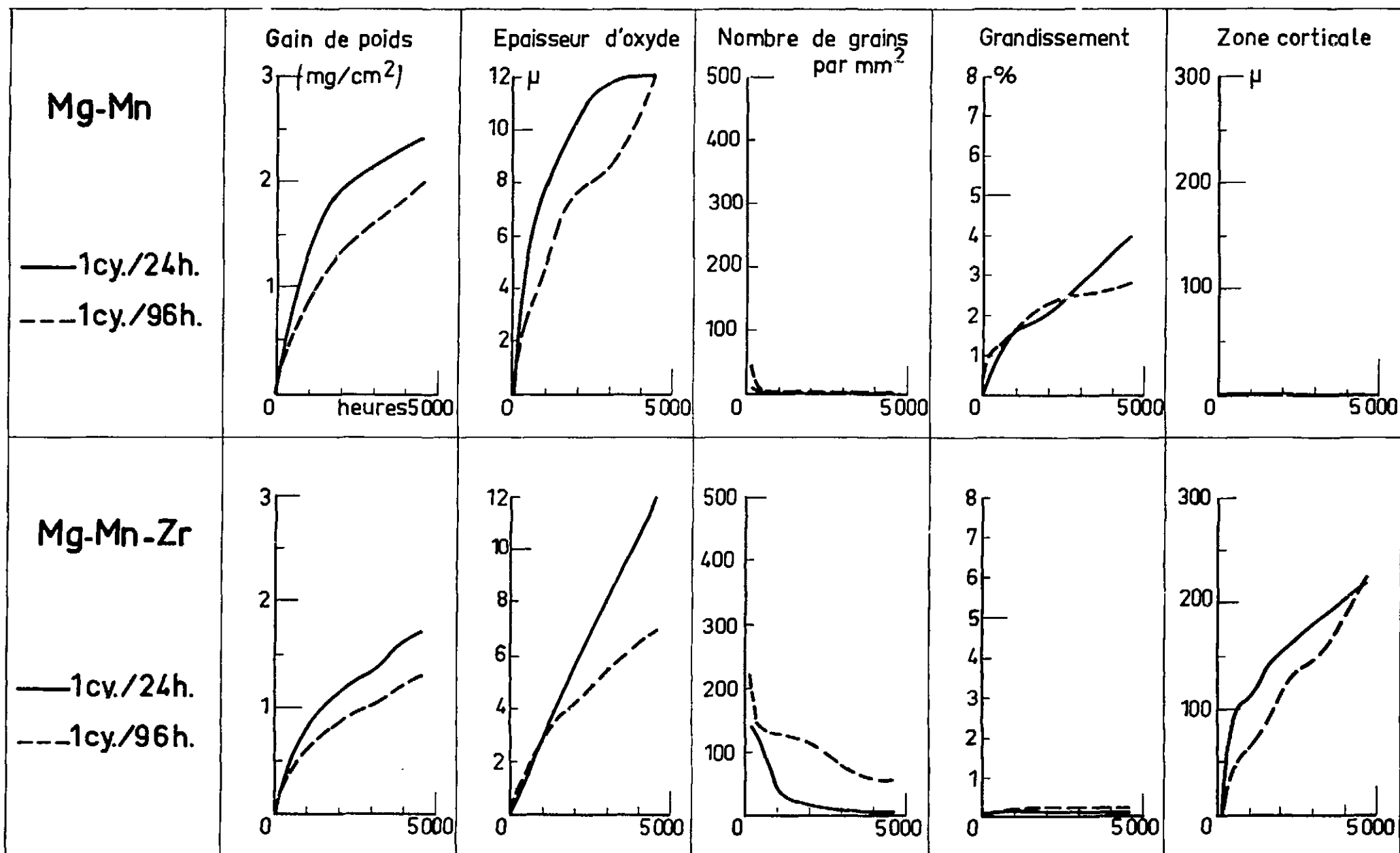


Fig. 18 - Comportements des alliages Mg-Mn et Mg-Mn-Zr (sous forme de tôle) dans le gaz carbonique pur sous 60 bars, à 550°C, au cours d'un essai comportant des cycles thermiques. Influence de la durée de l'essai et de la fréquence des cycles thermiques sur divers phénomènes.

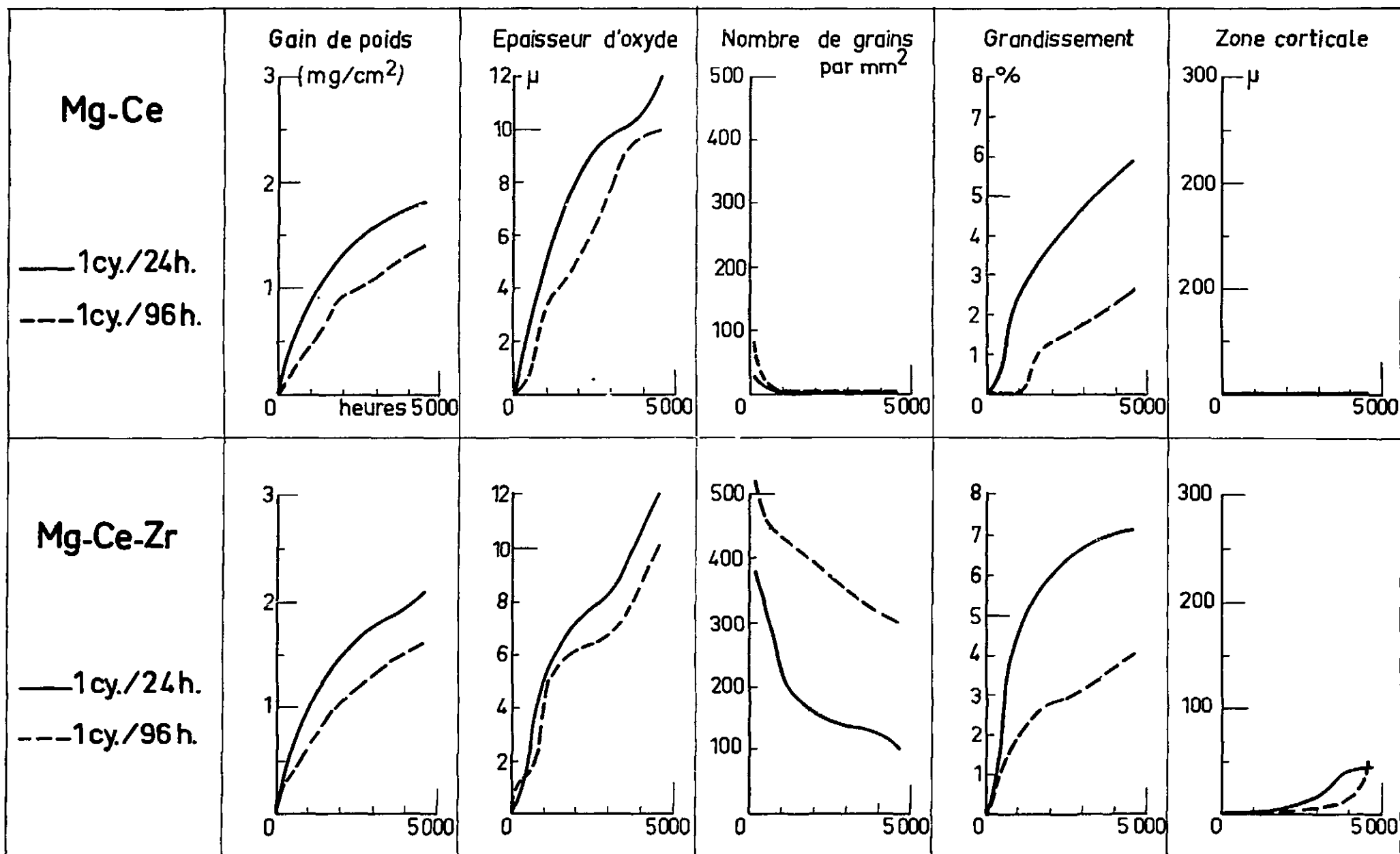


Fig. 19 - Comportements des alliages Mg-Ce et Mg-Ce-Zr dans le gaz carbonique pur sous 60 bars, à 550°C, au cours d'un essai comportant des cycles thermiques. In fluence de la durée de l'essai et de la fréquence des cycles thermiques sur divers phénomènes.

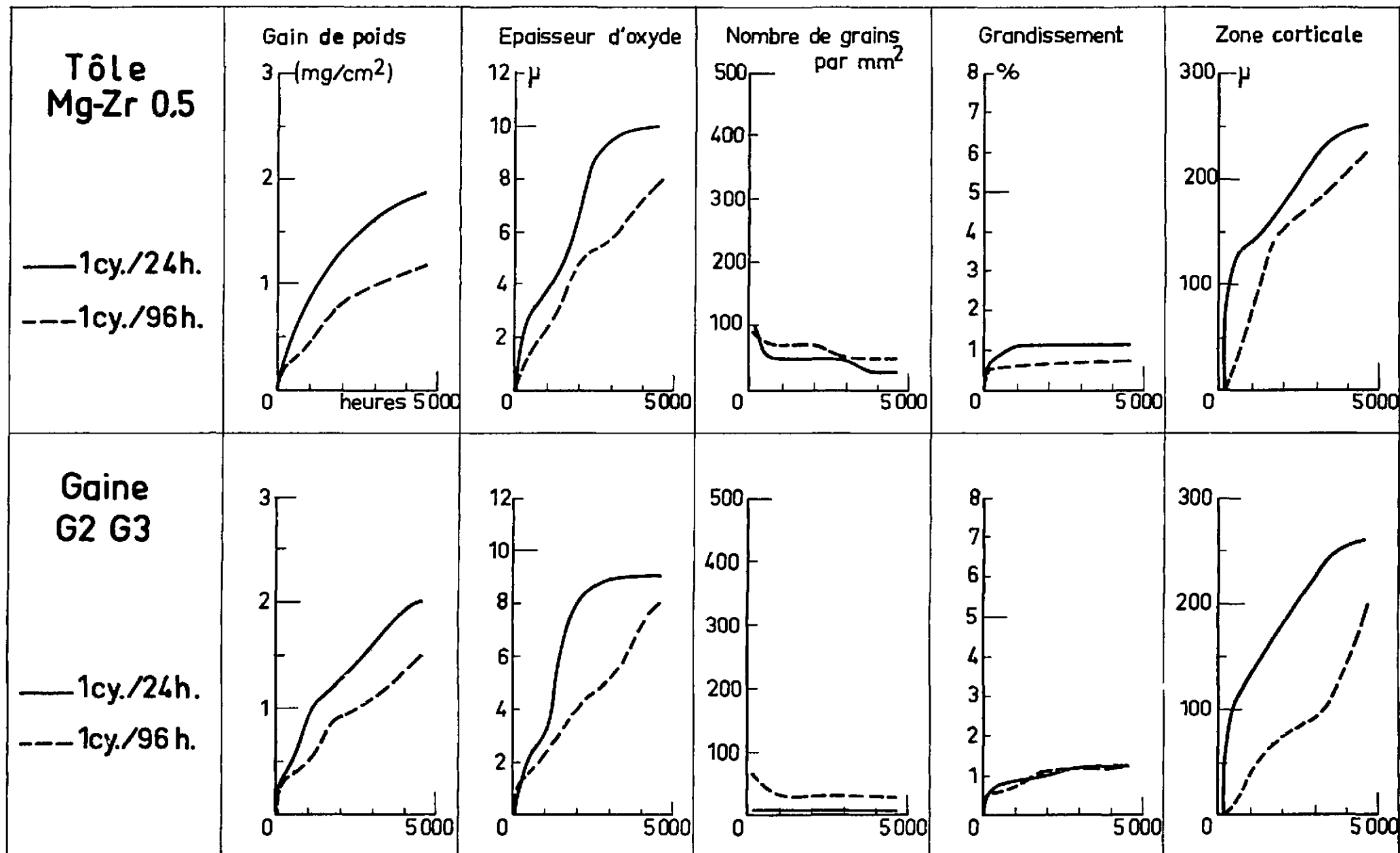


Fig. 20 - Comportements de l'alliage Mg-Zr (sous forme de tôle ou gaine G.2-G.3) dans le gaz carbonique pur sous 60 bars, à 550°C, au cours d'un essai comportant des cycles thermiques. Influence de la durée de l'essai et de la fréquence des cycles thermiques sur divers phénomènes.

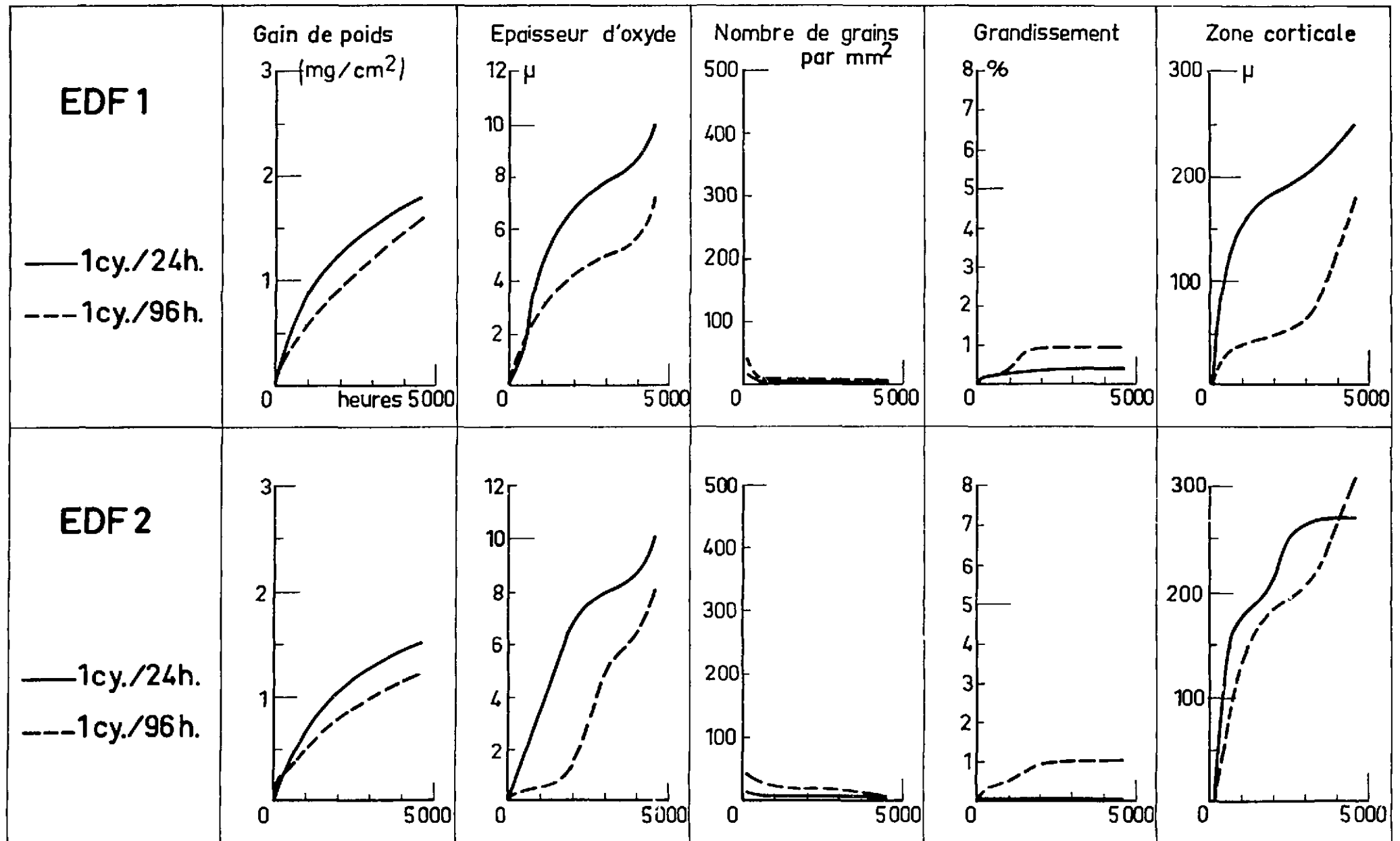


Fig. 21 - Comportement de l'alliage Mg-Zr (sous forme de gaines EDF.1 ou EDF.2) dans le gaz carbonique pur sous 60 bars, à 550°C, au cours d'un essai comportant des cycles thermiques. Influence de la durée de l'essai et de la fréquence des cycles thermiques sur divers phénomènes.

Enrobage ----->  
Dépôt de cuivre -->  
Oxyde ----->  
Alliage ----->



Fig. 22 - Coupe des couches d'oxyde formées sur l'alliage Mg-Mn (sous forme de tôle) après un traitement de 4600 heures à 550°C dans le gaz carbonique pur sous 60 bars, comportant 330 cycles thermiques courts (24 heures, en haut) ou 55 cycles thermiques longs (96 heures, en bas) entre 550 et 100°C

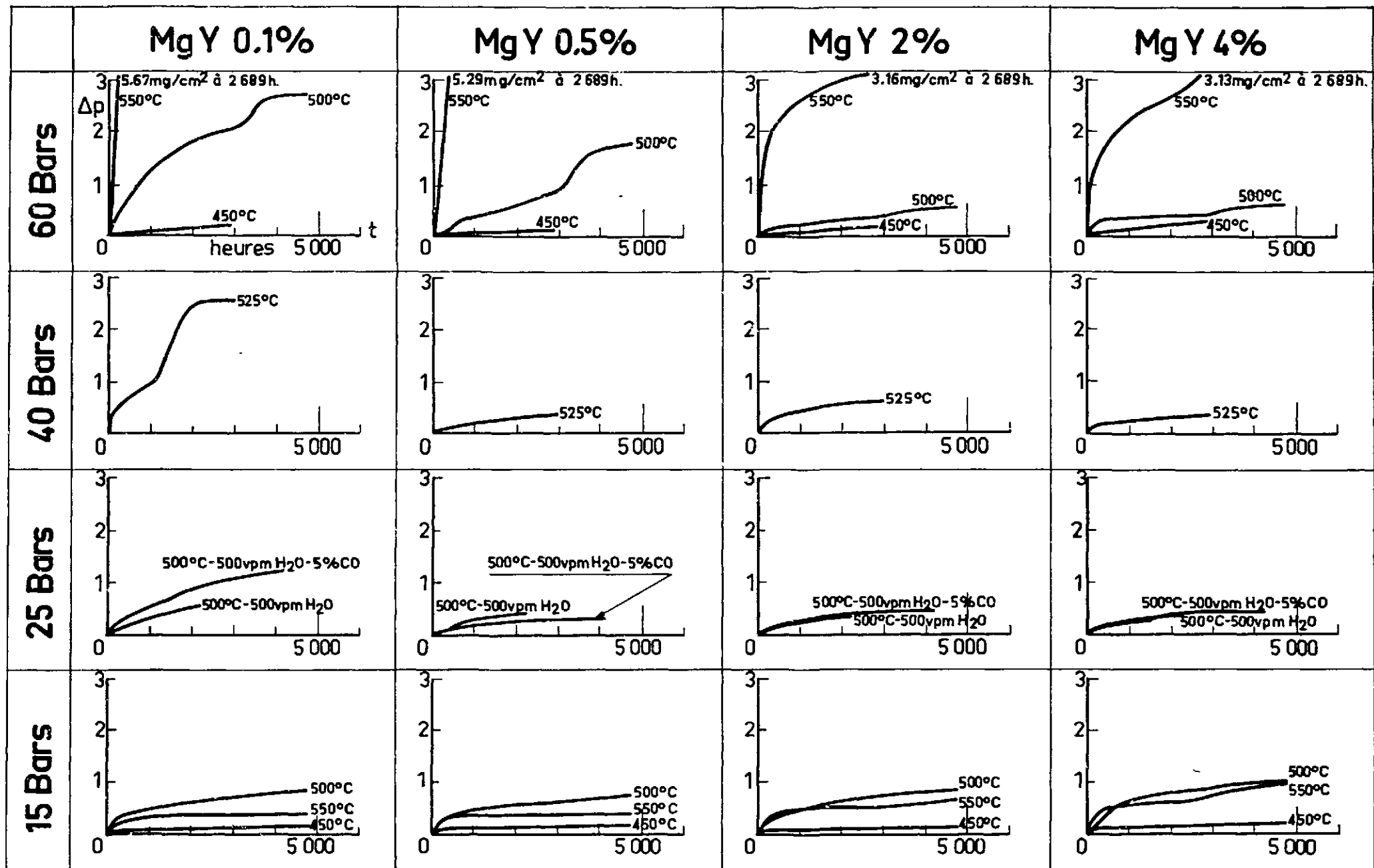


Fig. 23 - Compatibilité des alliages magnésium-yttrium (sous forme de plaquettes prélevées dans une barre) avec le gaz carbonique nucléaire sec (sauf indication contraire). Influences de la température, de la pression du gaz et des additions de vapeur d'eau (500 vpm.) et d'oxyde de carbone (5 % en volume).

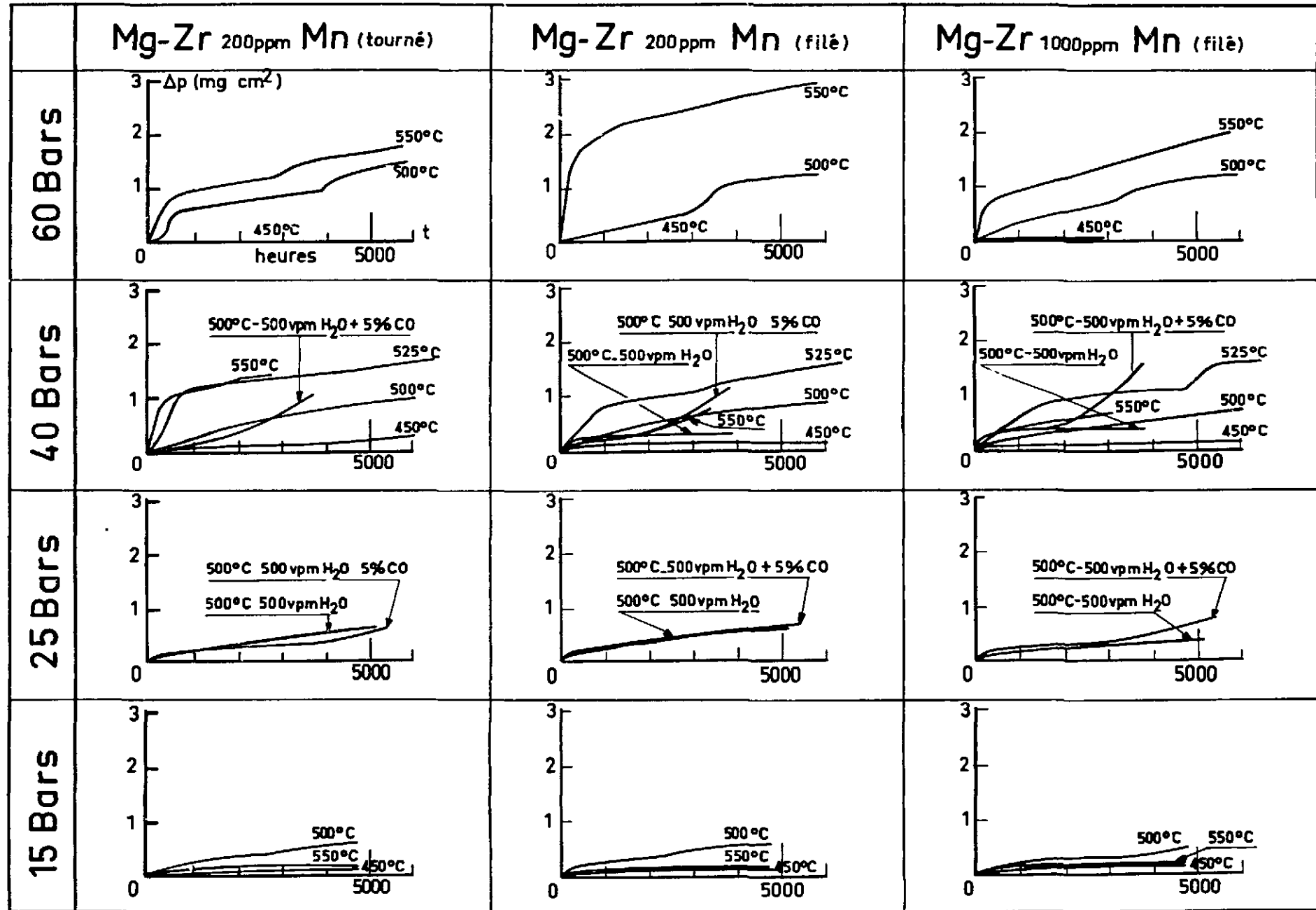


Fig. 24 - Compatibilité de deux alliages Mg-Zr-Mn (sous forme de plaquettes prélevées dans des barres) avec le gaz carbonique nucléaire sec (sauf indication contraire). Influences de la température, de la pression du gaz et des additions de vapeur d'eau (500 vpm) et d'oxyde de carbone (5% en volume).



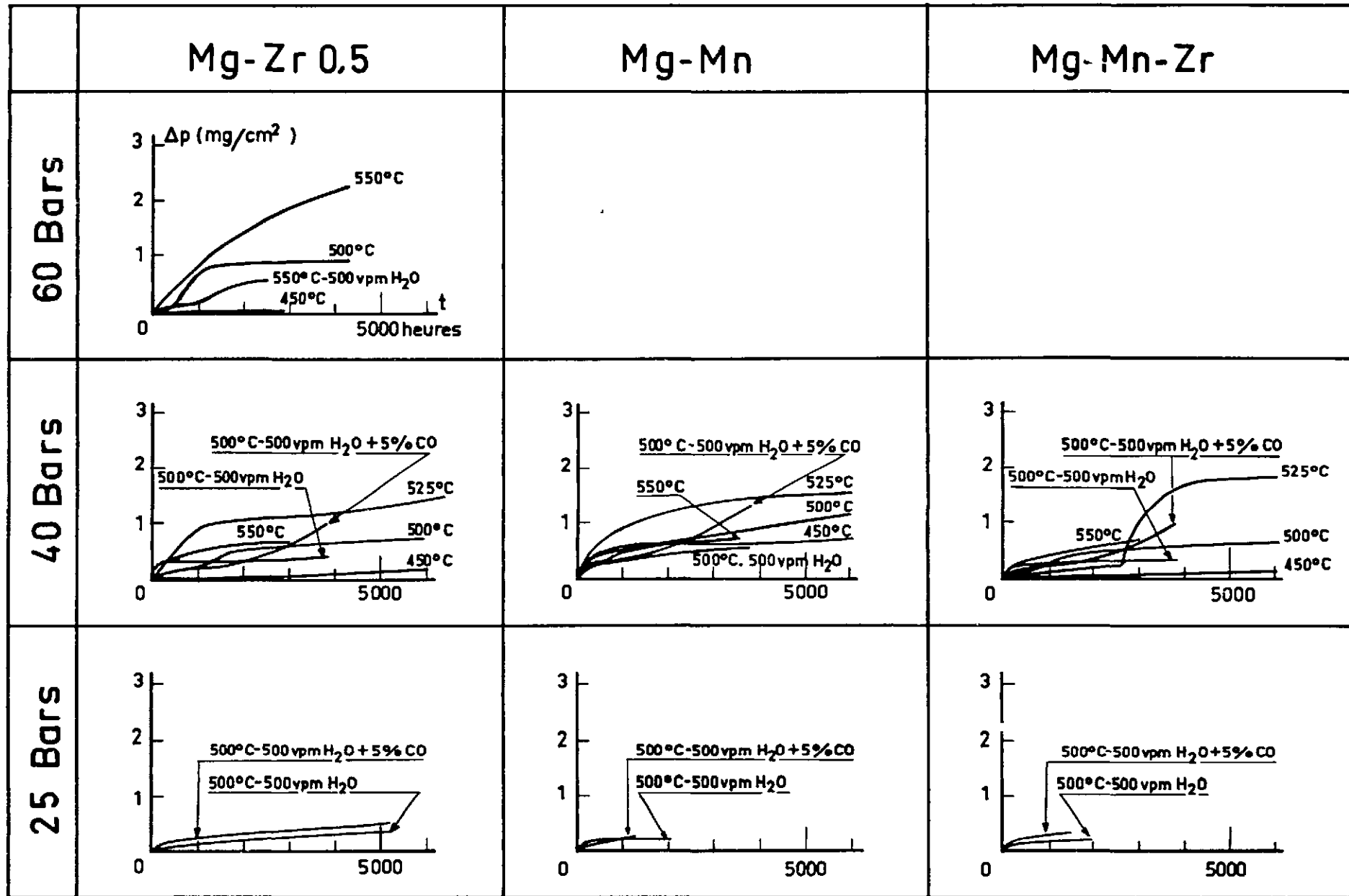


Fig. 25 - Compatibilité d'alliages Mg-Zr, Mg-Mn et Mg-Mn-Zr (sous forme de tôle) avec le gaz carbonique nucléaire. Influences de la température, de la pression du gaz et des additions de vapeur d'eau (500 vpm) et d'oxyde de carbone (5 % en volume).

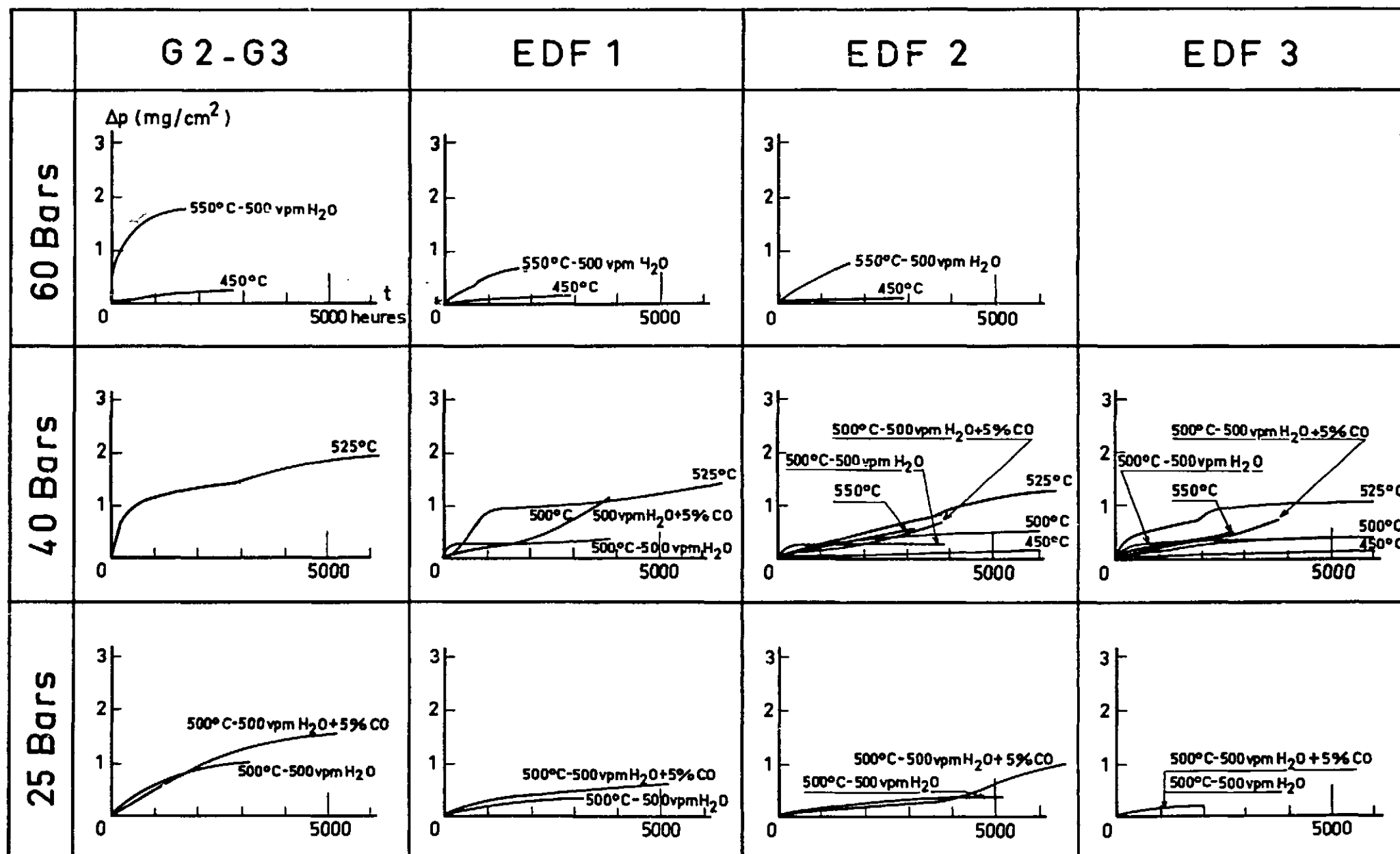


Fig. 26 - Compatibilité de l'alliage Mg-Zr à 0,5 % Zr (sous forme de tronçons de gaines de divers types) avec le gaz carbonique nucléaire sec (sauf indication contraire). Influences de la température, de la pression du gaz et des additions de vapeur d'eau (500 vpm) et d'oxyde de carbone (5 % en volume).

Enrobage ----->  
Dépôt de cuivre -->  
Oxyde ----->  
Alliage ----->

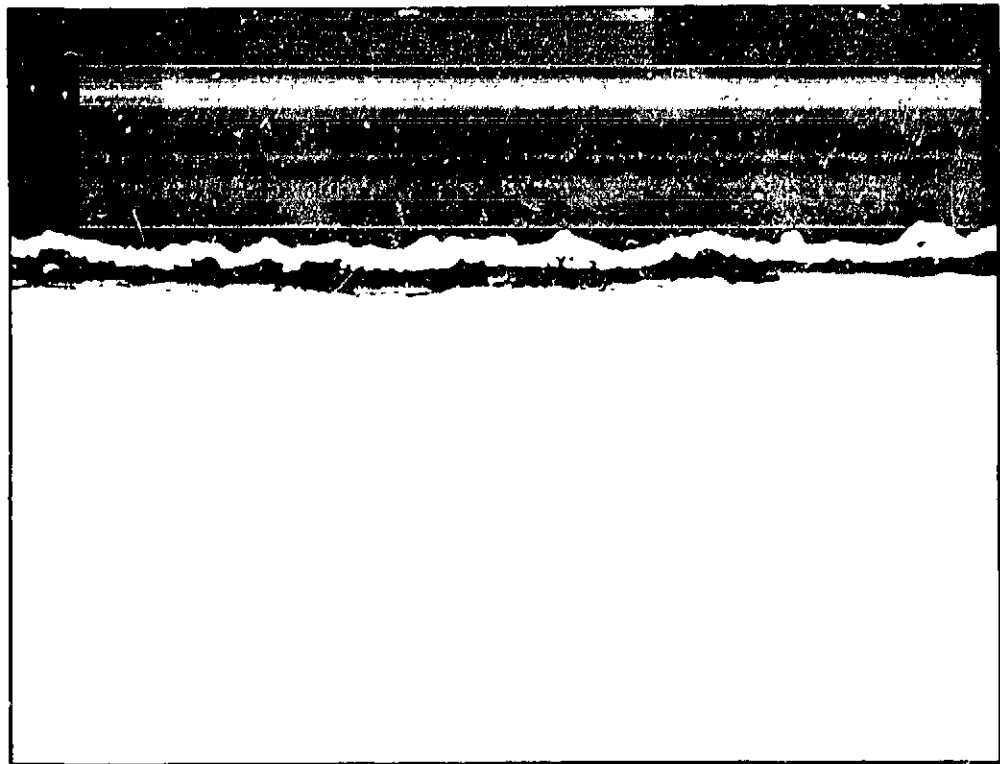


Fig. 27 - Couche d'oxyde formée sur l'alliage Mg-Y 4 % (sous forme de plaquettes prélevées dans une barre) après exposition de 4 700 heures à 500 °C dans le gaz carbonique nucléaire sec sous 60 bars (X 480)

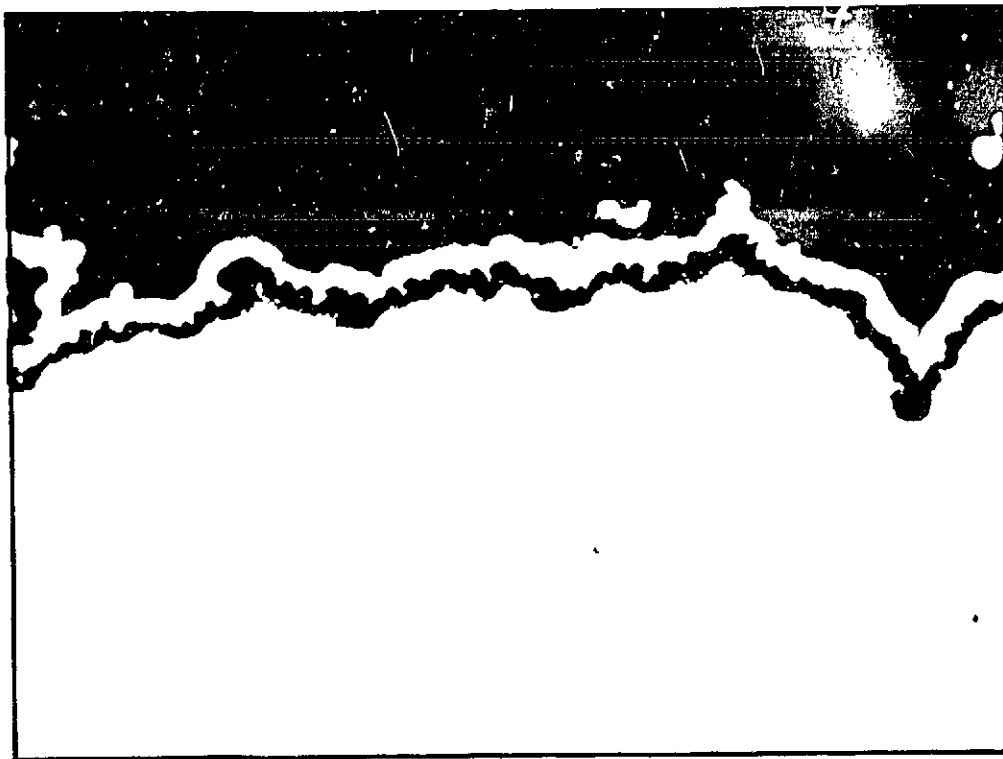
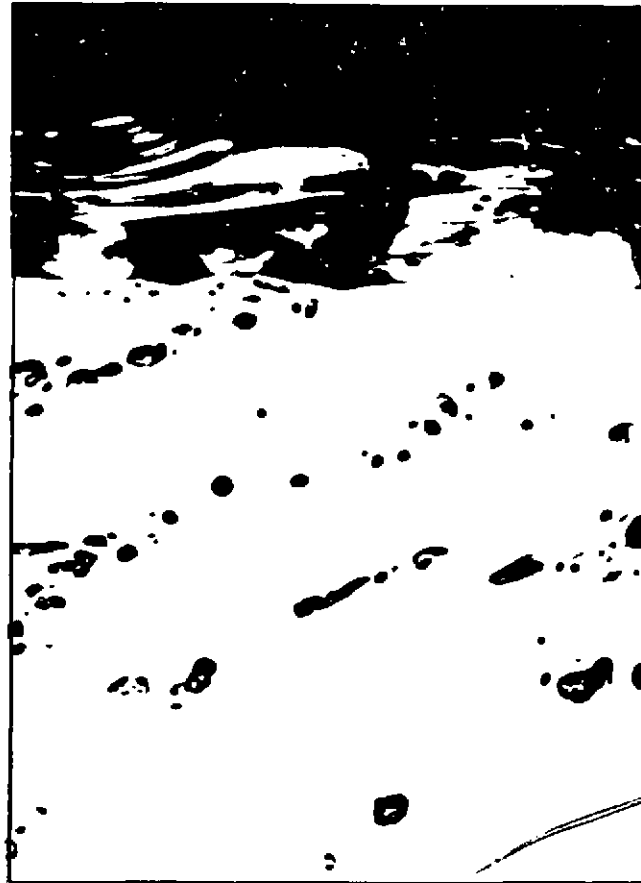


Fig. 28 - Couche d'oxyde formée sur l'alliage Mg-Mn 1,8 % (GM2) (sous forme de tôle) après exposition de 6 000 heures à 500 °C dans le gaz carbonique nucléaire sec sous 40 bars (X 480)



EDF 1



EDF 2



EDF 3

Fig. 29 - Aspect des zones corticales formées sur des gaines EDF après traitement de 6 000 heures à 525°C dans le gaz carbonique nucléaire sec sous 40 bars (X 140)

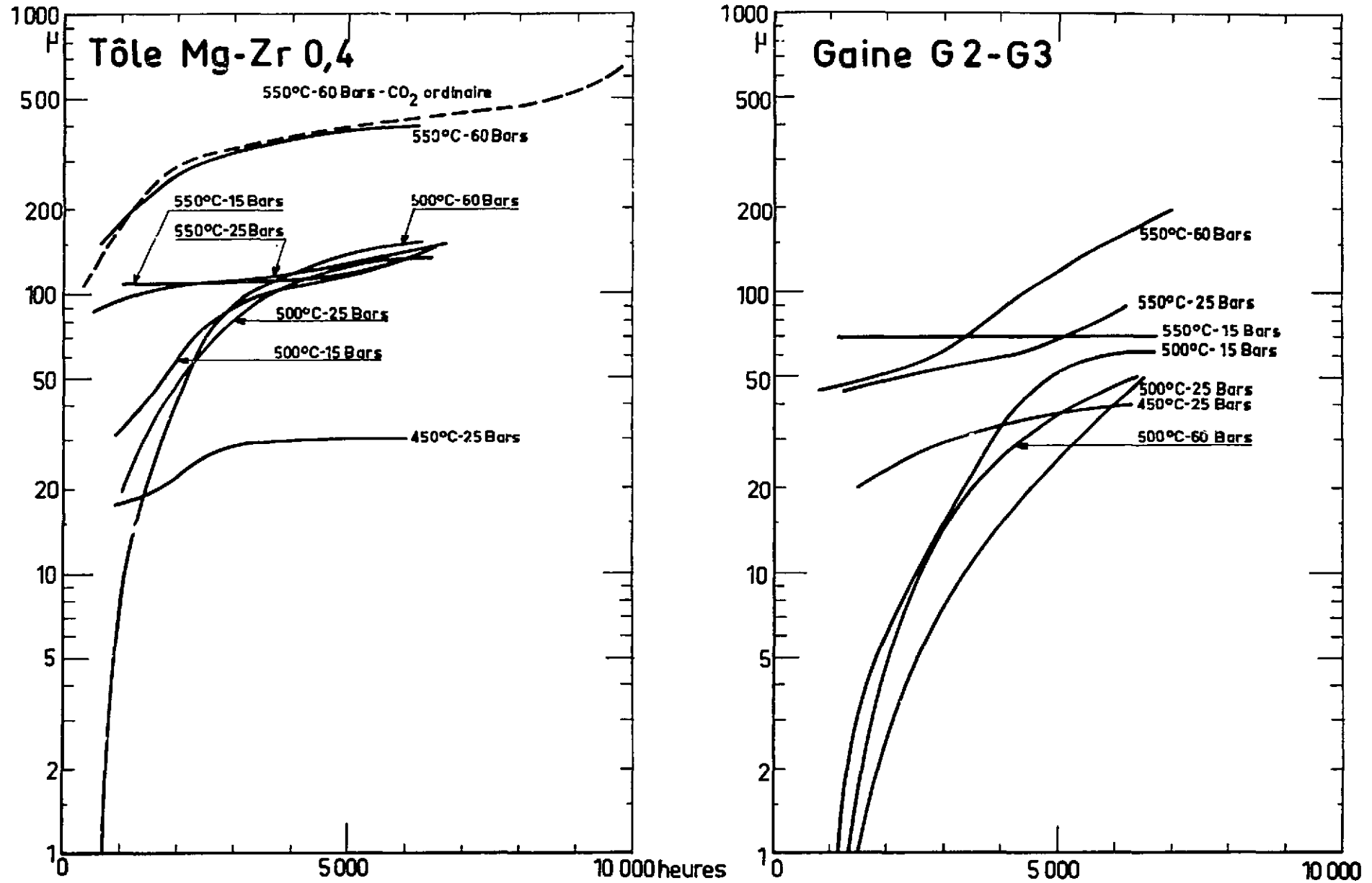


Fig. 30 - Croissance de la zone corticale sur une tôle en alliage Mg-Zr 0,4 et une gaine G.2-G.3 en fonction du temps, pour diverses températures et diverses pressions du gaz carbonique pur.

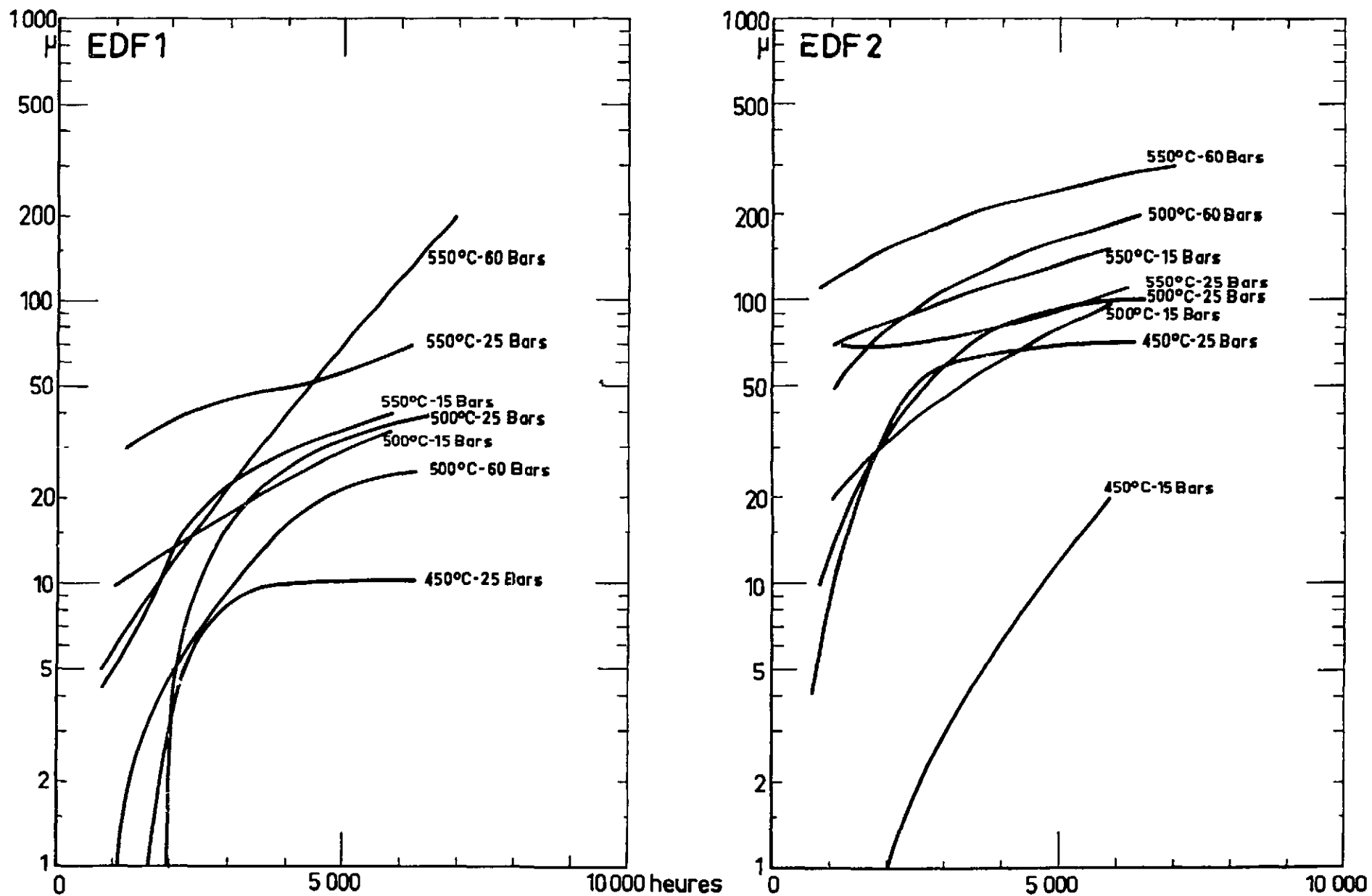


Fig. 31 - Croissance de la zone corticale sur l'alliage Mg-Zr 0,5 (gaines EDF) en fonction du temps, pour diverses températures et diverses pressions du gaz carbonique pur.

**FIN**