



HAL
open science

Etude de la corrosion à haute température d'alliages réfractaires en présence de sels alcalins lors de la conversion thermochimique de la biomasse

Ludovic Couture

► **To cite this version:**

Ludovic Couture. Etude de la corrosion à haute température d'alliages réfractaires en présence de sels alcalins lors de la conversion thermochimique de la biomasse. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI076 . tel-00721749

HAL Id: tel-00721749

<https://theses.hal.science/tel-00721749>

Submitted on 30 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie.**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Ludovic COUTURE

Thèse dirigée par **Yves WOUTERS** et
codirigée par **Alain GALERIE**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans l'**École Doctorale IMEP2**

Étude de la corrosion à haute température d'alliages réfractaires en présence de sels alcalins lors de la conversion thermochimique de la biomasse.

Thèse soutenue publiquement le **25 Octobre 2011**
devant le jury composé de :

M. Gilles BONNET

Professeur à l'Université de la Rochelle, Président → **Excusé**

M. Sébastien CHEVALIER

Professeur à l'institut Carnot de Bourgogne, Rapporteur

M. Michel VILASI

Professeur à l'Université de Nancy, Rapporteur → **Président**

M. François ROPITAL

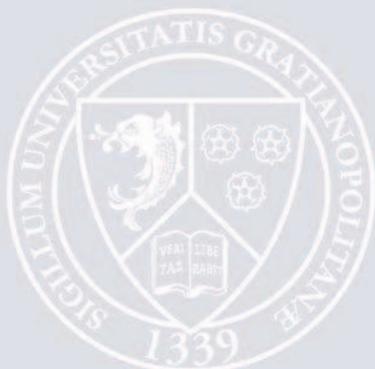
Ingénieur IFP Energies nouvelles, Examineur

Mme. Valérie PARRY

Maître de Conférences Grenoble INP, Examineur

M. Yves WOUTERS

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Directeur de thèse





THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie.**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Ludovic COUTURE

Thèse dirigée par **Yves WOUTERS** et codirigée par **Alain GALERIE**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP** dans l'**École Doctorale IMEP2**

Étude de la corrosion à haute température d'alliages réfractaires en présence de sels alcalins lors de la conversion thermochimique de la biomasse.

Thèse soutenue publiquement le **25 Octobre 2011** devant le jury composé de :

M. Gilles BONNET : Professeur à l'Université de la Rochelle, Président → **Excusé**

M. Sébastien CHEVALIER : Professeur à l'institut Carnot de Bourgogne, Rapporteur

M. Michel VILASI : Professeur à l'Université de Nancy, Rapporteur → **Président**

M. François ROPITAL : Ingénieur IFP Energies nouvelles, Examinateur

Mme. Valérie PARRY : Maître de Conférences Grenoble INP, Examinateur

M. Yves WOUTERS : Professeur à l'Université Joseph Fourier, Directeur de thèse

À mes deux anges :
Aurélie et Lalie

Remerciements

Je tiens évidemment à rendre hommage à toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, de gré ou de force, à ce travail de thèse. Cette partie n'étant logiquement corrigée par personne, je m'excuse par contre de ne pas forcément rendre hommage à l'orthographe.

Pour être un peu plus original que la moyenne (mais peut être moins humble), je vais commencer par ne pas m'excuser auprès de ceux qui se sentiraient oubliés dans cette partie. Néanmoins, j'espère que mes remerciements seront à la hauteur de l'estime que j'ai pour les personnes concernées.

Je tiens tout d'abord à remercier l'**IFP (Institut Français du Pétrole)**, devenu au cours de ma thèse IFP Energies nouvelles pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me proposant de réaliser ce travail de thèse. Je remercie très chaleureusement François Ropital, mon promoteur IFP pour sa disponibilité, son savoir et ses compétences. A ses cotés, je témoigne toute ma reconnaissance à François Grosjean et Jean Kittel pour l'ensemble de leur contribution à mon travail de thèse.

Cette thèse a été effectuée au sein du laboratoire **SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés)**. Avant toute chose, je tiens donc à remercier Michel Pons, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli durant ces trois années.

Cette thèse a été réalisée sous la direction d'Yves Wouters. Je lui suis extrêmement reconnaissant de la liberté et de la confiance qu'il m'a donné. J'espère avoir su profiter de ses dons d'orateur et de pédagogue.

Je n'oublie pas Alain Galerie, co-directeur de thèse, parti à la retraite au cours de mon travail. Je le remercie vivement pour toutes les connaissances et tout le temps qu'il a su m'accorder. Je regrette égoïstement son départ prématuré et aurait préféré pouvoir bénéficier de son immense savoir un peu plus longtemps. Je rends hommage à Valérie Parry qui a la lourde tâche de le remplacer et qui accomplit efficacement sa difficile mission.

Je remercie Monsieur Gilles Bonnet d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse mais ne remercie pas Air France de l'avoir contraint d'arrêter sa présidence à Poitiers. Je remercie Sébastien Chevalier et Michel Vilasi, rapporteurs de ce travail, pour le soin qu'ils ont apporté à la lecture de ce manuscrit ainsi que pour les commentaires efficaces qu'ils m'ont apportés le jour de ma soutenance. Je remercie encor ce dernier d'avoir assuré la présidence du jury par intérim. Je remercie également Valérie Parry et François Ropital d'avoir accepté de participer au jury.

Durant ce travail de recherche, j'ai été amené à collaborer avec de nombreuses personnes qui m'ont fait partager leur expérience et leur savoir faire dans leur domaine respectif : Frédéric Charlot et Francine Roussel-Dherbey pour le MEB/FEG, MEB/FIB, Alexandre Crisci pour le Raman, la fluorescence et à la microsonde, Gregory Berthomé pour l'XPS (même si aucun résultat n'a été présenté dans cette thèse) et enfin Sylvie Schweitzer de l'IFP pour les résultats ATG sous air.

Je remercie de tout cœur mes deux compères ; mon acolyte Jérôme Issartel et mon alcoolique Thomas Prieur. Grâce à eux, j'ai été heureux de venir travailler tous les jours, et j'ai partagé beaucoup plus qu'avec de simples

collègues de bureau. Jérôme, j'ai énormément apprécié nos conversations scientifiques et tes qualités personnelles. Thomas, j'ai également apprécié ta personnalité et tes compétences scientifiques mais j'ai surtout adoré (comme tout l'étage) ta qualité de geek. Tu m'as fait gagner un nombre d'heures non négligeable. Un grand merci à vous deux grâce à qui cette aventure est devenue avant tout une aventure humaine.

Je ne peux évidemment pas écrire mes remerciements sans parler de Jacqueline Cuoq. Elle a toujours su nous faire profiter de ses conseils avisés et s'est avérée pour moi d'une importance cruciale au cours de ce travail de thèse.

Merci à Nicolas, pour ces blagues incompréhensibles. Merci à Adrien de nous faire ressentir que l'on travaille beaucoup. Merci à Gabriel d'être retourné à Marseille. Merci à Romain pour toutes ces parties de foot et de rigolade. Merci à Pépito d'être autant décalé. Merci à Cédric de détester l'O.M. Merci à Arnaud de ne pas venir trop souvent dans le bureau. Merci à Papi d'être toujours souriant et de bonne humeur. Merci à l'inconnu qui a ramené mon sac à la gare centrale de Stockholm.

Un grand merci à Muriel et Karine pour leur sympathie et pour avoir grandement facilité mon travail de thèse en mettant aussi facilement à ma disposition produits et appareillages.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui participent à la bonne ambiance de travail au laboratoire. Je pense à Denis, Magalie, Jean-Jacques, Laurent, M. Espagnac, Graziella, Vincent, Abdelhalim, Minh-Thi, Anusara, Piyorose, Évangéline, Youcef. Je remercie aussi tous mes petits camarades thésards de l'IFP que j'ai pu côtoyer.

Je remercie chaleureusement mes parents sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Pour finir, un très grand merci à Aurélie, ma moitié, qui me supporte tous les jours et sans qui je n'aurais jamais réalisé ce travail de thèse. De notre amour est né lalie, au tout début de ma thèse et mes derniers remerciements ainsi que tout mon amour sont pour vous deux.

Table des matières

Remerciements.....	I
Table des matières	III
Introduction	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique	3
1 Contexte de l'étude.....	3
2 Traitement thermochimique de la biomasse	6
3 Corrosion à haute température	8
3.1 La corrosion par les sels fondus	8
3.2 Corrosion en phase gazeuse	14
3.3 Corrosion milieu réducteur.....	17
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	21
1 Les matières premières	21
1.1 Les échantillons.....	21
1.2 Les gaz.....	23
1.3 Les sels	24
2 Dispositif expérimental d'oxydation.....	25
2.1 Dispositif d'oxydation.....	25
3 Techniques de caractérisation.....	27
3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	27
3.2 Diffraction des Rayons X	28
3.3 Spectroscopie Raman	28
3.4 Microsonde de Castaing	28

3.5 Photoluminescence	29
3.6 Conditions expérimentales	29
3.7 Etude préalable	29
3.8 Problème de cokage.....	31

Chapitre 3 : Etude du comportement des alliages en milieu fortement oxydant33

1 Comportement des alliages en absence de sels33

1.1 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120	33
1.2 Morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'alliage HR-120.....	34
1.3 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120 ...	35
1.4 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214	36
1.5 Morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 214.....	37
1.6 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage 214	38
1.7 Discussion et synthèse.....	39

2 Comportement des alliages en présence des sulfates41

2.1 Le sulfate de sodium.....	41
2.2 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120	43
2.3 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120	44
2.4 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés sur l'alliage HR-120	46
2.5 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214	46
2.6 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 214	47
2.7 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés sur l'alliage 214	49
2.8 Discussion et synthèse.....	50

3 Comportement des alliages en présence de chlorures51

3.1 Le chlorure de sodium.....	52
3.2 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 900°C	53
3.3 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120	54
3.4 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés sur l'alliage HR-120	55
3.5 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214 à 900°C	55
3.6 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés à 900°C sur l'alliage 214.....	55

3.7 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 214	56
3.8 Discussion et synthèse.....	57
4 Influence de la température	59
4.1 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 825°C	59
4.2 Morphologie de l'alliage HR-120 après oxydation à 825°C en présence de NaCl.....	60
4.3 Synthèse.....	60
Conclusion.....	60
Chapitre 4 : Etude du comportement des alliages en milieu faiblement oxydant	64
5 Aspect thermodynamique.....	64
6 Comportement des alliages en absence de sels	66
6.1 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120	66
6.2 Morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'alliage HR-120.....	67
6.3 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120 ...	68
6.4 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214	69
6.5 Morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 214.....	70
6.6 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage 214	70
6.7 Discussion et synthèse.....	71
7 Comportement des alliages en présence des sulfates	73
7.1 Le sulfate de sodium.....	74
7.2 Cinétique d'oxydation	75
7.3 Morphologie de la couche d'oxyde	75
7.4 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés	77
7.5 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214	78
7.6 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 214	79
7.7 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage 214	80
7.8 Discussion et synthèse.....	81
8 Comportement des alliages en présence de chlorures	84
8.1 Les chlorures	85
8.2 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120	86

8.3 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120	86
8.4 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés	87
8.5 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214 en présence de chlorure de sodium.....	88
8.6 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 214	89
8.7 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage 214	89
8.8 Discussion et synthèse.....	90
8.9 Choix de la durée d'oxydation	92
8.10 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de Na ₂ SO ₄	93
8.11 Morphologie de la couche d'oxyde en présence de Na ₂ SO ₄ après 4 h d'oxydation .	93
8.12 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde en présence de Na ₂ SO ₄ après 4 h d'oxydation	94
8.13 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de NaCl	95
8.14 Morphologie de la couche d'oxyde en présence de NaCl après 4 h d'oxydation	95
8.15 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde en présence de NaCl après 4 h d'oxydation	96
8.16 Discussion et synthèse.....	96
9 Influence de la température d'oxydation.....	97
9.1 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de NaCl après oxydation à 825°C.....	97
9.2 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120 en présence de NaCl après oxydation à 825°C	98
9.3 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120 en présence de NaCl après oxydation à 825°C	99
9.4 Synthèse.....	99
Conclusion.....	100
Chapitre 5 : Remèdes	105
1 Pré-oxydation de l'alliage HR-120.....	105
1.1 Choix de la température et de la durée de pré-oxydation.....	105
1.2 Choix de l'atmosphère réactionnelle.....	106
1.3 Oxydation en présence de Na ₂ SO ₄ de l'alliage HR-120 pré-oxydé	107
2 Pré-oxydation de l'alliage 214.....	111
2.1 Choix du mode opératoire	111

2.2 Résultats	112
Conclusion.....	113
Chapitre 6 : Synthèse	116
1 Influence de l’atmosphère sur la corrosion sèche des alliages	116
2 Influence de l’atmosphère sur la corrosion des alliages en présence de sulfate de sodium fondu.....	117
3 Influence de l’atmosphère sur la corrosion des alliages en présence de chlorure de sodium fondu.....	118
Conclusion générale - Perspectives	120
A N N E X E S	122

Introduction

Le besoin mondial croissant en énergie, l'augmentation continue du prix des énergies fossiles et leur raréfaction, le problème de réchauffement climatique encouragent fortement le développement des énergies renouvelables.

Le terme « énergie renouvelable » englobe plusieurs sources d'énergies : hydraulique, solaire, éolienne, géothermique et biomasse. On appelle "biomasse" l'ensemble de la matière végétale obtenue par photosynthèse qui constitue une importante réserve d'énergie. Aujourd'hui, les produits végétaux "nobles" (betterave, blé, colza, etc.) ainsi que les déchets végétaux (paille) ou animaux (lisiers) sont utilisés pour produire de l'énergie.

Face aux enjeux liés à la croissance du trafic automobile (réduction des émissions de gaz à effet de serre, raréfaction de la ressource pétrole), la valorisation de la biomasse sous forme de carburants (biocarburants) a un avenir prometteur. Les carburants BtL (Biomass to Liquid) font partie des carburants alternatifs au pétrole dits de seconde génération car synthétisés à partir de biomasse solide (contenant de la lignocellulose). Le procédé de fabrication de tels carburants par voie thermo-chimique repose sur deux étapes successives :

- la transformation de la biomasse en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) sous approvisionnement de chaleur, pression et oxygène.
- La conversion de ce gaz de synthèse (CO et H_2 dans un rapport 2:1) en hydrocarbures ou en hydrogène par le procédé Fischer-Tropsch. Cette filière représente le plus fort potentiel énergétique pour la production de carburants avec un taux de 2,5 à 3 kWh produit pour 1 kWh consommé [1].

Les carburants BtL ont un rendement supérieur à celui d'autres biocarburants : approximativement 4000 litres par hectare et par an pour le BtL contre respectivement 1500 litres et 2500 litres pour le biodiesel et le bioéthanol de première génération [2]. Ces carburants possèdent un haut degré de pureté qui permet de réduire les quantités rejetées d'oxydes d'azote et de soufre, d'aromatiques ainsi que de particules de suie [3]. De plus, l'infrastructure de distribution des hydrocarbures liquides conventionnels peut être utilisée pour des carburants issus de la filière de BtL sans modification majeure.

Cependant, certains éléments contenus dans la biomasse tels que le chlore, le potassium, le soufre, l'azote et le silicium méritent une attention particulière. L'élément le plus important au regard de son comportement lors de la combustion est certainement le chlore. Présent en quantité importante dans certains types de biomasse, telle la paille, le chlore peut affecter les installations par des problèmes de corrosion. Les problèmes majeurs se focalisent alors sur la corrosion haute température des tubes des échangeurs de chaleur induite par cet élément [4].

Les sels alcalins (principalement chlorures et sulfates de potassium et sodium) peuvent être à l'origine de corrosion haute température importantes des aciers réfractaires selon un mode d'attaque à l'état de sel fondu et par chloration en phase gazeuse. En plus d'endommager les infrastructures, les produits volatils de corrosion peuvent contaminer le gaz de synthèse produit et perturber l'activité catalytique du procédé Fischer-Tropsch.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes de corrosion initiés par les sels fondus sur des alliages censés représenter des échangeurs de chaleur en milieu faiblement oxydant. L'originalité de ce sujet consiste donc à étudier l'influence de sels fondus dans une atmosphère où la pression partielle en oxygène est extrêmement faible (10^{-18} bar).

Préalablement à cette étude, une synthèse bibliographique a été réalisée. Elle présente dans le premier chapitre, les principaux modes de corrosion engendrés par les sels fondus ainsi que par les composés soufrés et chlorés à l'état gazeux. Le chapitre II présente la composition des deux alliages utilisés (l'acier chrominoformeur Haynes HR-120 et l'alliage de nickel aluminiformeur Haynes 214) ainsi que l'ensemble des techniques expérimentales appliquées à ces matériaux. Les chapitres III et IV présentent respectivement les résultats obtenus en milieu fortement et faiblement oxydant. La structure de ce chapitre est analogue et décrit dans un premier temps le comportement des alliages sans sel, puis en présence de sulfate de sodium et pour finir en présence de chlorure de sodium. Le chapitre IV, qui représente le cœur de l'étude s'attarde également sur l'influence de divers paramètres : la température, la durée d'oxydation et l'approvisionnement en sel. Le chapitre V propose des solutions visant à améliorer la résistance des matériaux utilisés face à la corrosion en présence de dépôts sous atmosphère faiblement oxydante. Le dernier chapitre constitue une discussion générale de l'ensemble des résultats afin de mettre en évidence l'influence de chaque facteur étudié (atmosphère réactionnelle, température, sel alcalin, durée d'oxydation).

¹[1] G. Claudet, La production de carburant par transformation thermo-chimique de la biomasse, CLEFS CEA N°50/51 hiver 2004-2005

[2] Biomass to Liquid- BtL, Realisierungsstudie, *Agence Allemande pour des Ressources d'Energies Renouvelables* (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe) 2008

[3] Source Choren, www.choren.com/de/biomass_to_energy/biomasse-potenzial

[4] A.A. Khan, W. de Jong, P.J. Jansen, Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 21-50

Chapitre 1 : Revue bibliographique

1 Contexte de l'étude

Depuis de nombreuses années, la communauté internationale, l'Union Européenne et la France, conscientes des dangers du réchauffement climatique lié aux activités anthropiques et en particulier à la combustion des combustibles fossiles ont défini des stratégies, des orientations et des politiques visant à développer des énergies d'origine renouvelable et améliorer l'efficacité énergétique.

Au niveau européen, ces stratégies ont pris la forme emblématique de l'objectif dit des « trois fois vingt », qui vise d'ici 2020 à atteindre [1] :

- 20 % de réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) par rapport à leur niveau de 1990,
- 20 % d'économies d'énergie par rapport au scénario tendanciel 2005 de la Commission Européenne,
- 20% de la consommation énergétique finale à partir de sources d'énergie renouvelables.

Afin d'y parvenir, la France a mis au point par l'intermédiaire du Grenelle de l'Environnement un vaste plan qui vise à :

- réduire la consommation d'énergie des bâtiments, qui consomment plus de 40% de l'énergie finale et contribuent pour le quart aux émissions de GES. A cette fin est prévue l'adoption de normes ambitieuses de construction des bâtiments neufs ainsi qu'un cadre juridique et financier innovant pour la rénovation des bâtiments existants (Eco prêt à taux zéro),
- de réduire de 20% dès 2020 les émissions de GES du secteur des transports par rail des marchandises, en améliorant les performances environnementales et énergétiques des automobiles et en accélérant le renforcement des transports collectifs urbains,
- de mettre en place un cadre réglementaire et financier favorable aux technologies sobres en carbone, aux économies d'énergie et au développement des énergies d'origine renouvelable, à travers en particulier la mise en place d'un soutien spécifique à la production de chaleur d'origine renouvelable et à la mobilisation de la ressource forestière (Fonds Chaleur) et la mobilisation de moyens accrus en faveur de la recherche et du développement sur les Nouvelles Technologies de l'Energie.

Plus concrètement dans le secteur de l'énergie, plusieurs actions principales ont été définies dans le cadre du Grenelle. Ces actions visent :

- une réduction de la consommation énergétique à travers des mécanismes fiscaux (contribution Climat Energie) en faveur des produits les plus économes, l'extension de l'étiquetage, le renforcement des certificats d'énergie et le retrait des produits les plus consommateurs d'énergie.

- à porter à 23% minimum en 2020 la part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie finale, soit une hausse de 20 millions de tonnes équivalent pétrole (tep).

Ce dernier objectif a été décliné par le Comité Opérationnel sur le développement des énergies renouvelables, sous forme d'objectifs intermédiaires d'augmentation à l'horizon 2012 (Tableau 1).

Tableau 1 : Energie d'origine renouvelable : objectif grenelle en ktep
(augmentation en 2012 par rapport 2006) [2].

Energie thermique	2 990
Biomasse bois	1 640
Pompes à chaleur	1 000
Solaire thermique	160
Autres (Biogaz, déchets et géothermie)	190
Energie électrique	2 535
Hydraulique	100
Eolien	2 060
Photovoltaïque	95
Biogaz, biomasse bois ²	270
Géothermie	10
Biocarburants	2 120
Total	7 645

² En ktep ; source rapport final du Comop n° 10

En 2009, la production d'énergie d'origine renouvelable a atteint 18,4 Mtep en France, dont 54,4 % sous forme de chaleur, 33,2% sous forme d'électricité et 12,4% sous forme de biocarburants. Les biocarburants continuent à se développer à un rythme soutenu et leur progression (1,1 Mtep) a été fortement soutenue entre 2007 et 2009. Les objectifs fixés par le Grenelle à l'horizon 2012 sont d'une production de 2,8 Mtep d'énergie à partir des biocarburants [2].

Les critiques récurrentes contre les biocarburants de première génération ont entraîné un important effort de R&D pour le développement des filières de biocarburants de seconde génération, produits à partir de cultures non alimentaires et/ou valorisant l'intégralité de la plante. Depuis 2005 la France a mis en place un programme national de recherche sur les bioénergies (PNRB), principalement financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).

Dans ce nouveau contexte énergétique et bénéficiant de sa double expertise moteurs/carburant, IFP Energies nouvelles poursuit et intensifie les travaux de développement de ces biocarburants en collaboration avec les industries pétrolière, oléagineuse et automobile, ainsi qu'avec les pouvoirs publics. Dans notre étude, nous nous intéresserons à la conversion thermochimique de la biomasse. Il s'agit de conditionner la biomasse, de la gazéifier, de purifier le gaz de synthèse obtenu, puis de procéder à une synthèse Fischer-Tropsch pour transformer le gaz en gazole et kérosène de très haute qualité.

Ces procédés de pyrolyse ou de gazéification de la biomasse seront réalisés dans des environnements chimiques et thermiques fortement corrosifs pour les équipements métalliques. De plus afin d'obtenir des bilans énergétiques optimaux, des températures de réactions les plus élevées possibles sont recherchées poussant à leur limite la résistance à la corrosion des matériaux métalliques.

Les problèmes de corrosion que nous tentons de résoudre peuvent se produire à la sortie du gazéificateur et au niveau de l'échangeur de chaleur (figure 1). L'échange de chaleur permet de récupérer de l'énergie et ainsi de

² Grenelle de l'environnement – Comité opérationnel n°10 : « Plan de développement des énergies renouvelables à haute qualité environnementale : 2008-2012-2020 ».

valoriser le procédé. Cependant, la récupération de l'énergie nécessite la mise en place de plusieurs échangeurs de chaleur métalliques au cœur de l'installation et au contact des gaz. Ces échangeurs sont constitués de tubes métalliques et sont donc soumis aux phénomènes de corrosion/érosion par les gaz et les dépôts provenant de la gazéification de la biomasse.

En dépit d'arrêts réguliers permettant un entretien et une surveillance des installations en continu, cette corrosion/érosion peut entraîner des dommages tels que le percement des tubes et des interruptions d'exploitation inopinées dont le coût est significatif et qui peuvent représenter une mise en danger du personnel. Les éléments d'alliage autre que le fer présents dans les aciers réfractaires peuvent être également sensibles à ce type d'attaque. La voie de sélection d'une composition métallurgique résistante à ce type de corrosion constitue une étape clé de l'étude. La recherche d'additifs permettant de s'affranchir de la formation de ces sels fondus corrosifs, associée à une bonne maîtrise des conditions du process apparaît également comme une voie prometteuse.

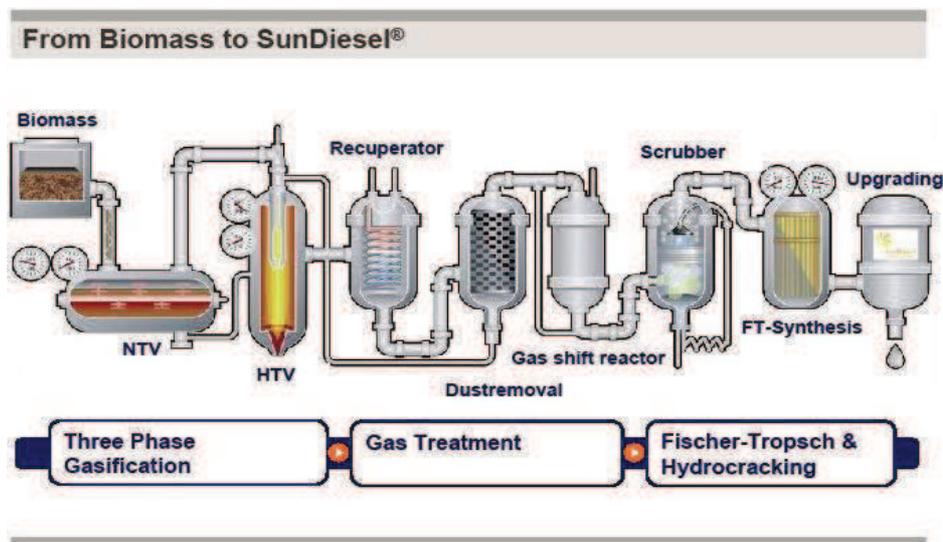


Figure 1 : Transformation de la biomasse en carburant. Procédé de gazéification Carbo-V (Choren).

La biomasse renferme de nombreux éléments dont la concentration est fonction de son origine (tableau 2).

Tableau 2 : Exemples de composition de biomasse (% massique) [3].

	C	H	O	N	S	Cl	K	Ca	Na
Bois	51,3	6,1	41,1	0,3	0,05	0,03	0,05	1	0,02
Paille	42	5,7	46	0,35	0,1	1,5	1	0,5	0,03

Ces éléments alcalins sont souvent présents sous forme de sels (KCl, KOH, K₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄, ...). Comme l'indique le tableau 3, ces composés ont des températures de fusion basses et ils peuvent être présents à l'état liquide lors des processus de gazéification.

Tableau 3 : Températures de fusion des sels alcalins [3].

	KCl	NaCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
T_{fusion}(°C)	772	801	884	1069

A l'état liquide, ces sels sont très corrosifs car ils provoquent des transformations de la couche d'oxyde métallique protectrice en sulfate ou (et) chlorure métalliques. Ces attaques sont particulièrement rapides car, d'une part nous

sommes en présence d'un milieu électrolytique dans lequel des transferts de charges ioniques sont possibles et d'autre part les produits formés (et particulièrement les chlorures métalliques) sont très volatil.

Dans de telles conditions et compte tenu des éléments potentiellement corrosifs présents dans la biomasse, les choix, d'une part des matériaux métalliques constitutifs des équipements et d'autre part des conditions opératoires, s'avèrent critiques aussi bien pour assurer les performances techniques des procédés dans des conditions de sécurité et de fiabilité optimales que pour maîtriser les contaminants présents dans le gaz de synthèse produit. En effet les produits de corrosion présents dans le gaz de synthèse sous forme gazeuse (chlorures métalliques par exemple) ou sous forme de gouttelettes (aérosols) peuvent grandement perturber l'activité catalytique du procédé Fisher Tropsch. Cette problématique "corrosion" générée par les éléments alcalins de la biomasse pourrait limiter le développement des technologies de gazéification et de synthèse Fischer-Tropsch. Il s'avère donc essentiel de disposer des connaissances de base sur la stabilité thermodynamique des constituants corrosifs et sur leur réactivité avec les alliages métalliques.

2 Traitement thermochimique de la biomasse

La biomasse peut être traitée par différents procédés de conversion thermochimique appelée aussi thermolyse. Pour obtenir des biocarburants, les procédés utilisés sont :

- la pyrolyse,
- la gazéification,
- la liquéfaction.

Pour obtenir un gaz de synthèse exploitable en quantité importante, la pyrolyse est associée à la gazéification.

La pyrolyse constitue la première étape de tout traitement thermique de la biomasse. Sous l'action de la chaleur et en absence de produit oxydant, la biomasse se décompose en trois phases : une phase gazeuse, une phase gazeuse condensable et une phase solide (le char). Réalisées dans des conditions de vitesse de chauffage et de températures élevées, les réactions de pyrolyse favorisent la formation de gaz. Un gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est ensuite formé par reformage des gaz et des vapeurs condensables de pyrolyse d'une part et par gazéification du char de pyrolyse d'autre part. Ce gaz de synthèse est particulièrement attractif dans le domaine énergétique. Il peut en effet être valorisé selon trois filières :

- cogénération (chaleur + électricité),
- hydrogène,
- carburant liquide après réaction dans un procédé Fischer-Tropsch.

La pyrolyse peut être distinguée selon deux étapes ; la pyrolyse primaire qui provoque la décomposition du solide uniquement en gaz non condensables, en vapeur condensables ainsi qu'en char, et la pyrolyse secondaire qui fait intervenir des réactions homogènes (craquage, repolymérisation des gaz et des vapeurs condensables de la pyrolyse primaire...) et hétérogènes (réactions « gaz-char »...).

La figure 2 présente un schéma simplifié de la pyrolyse.

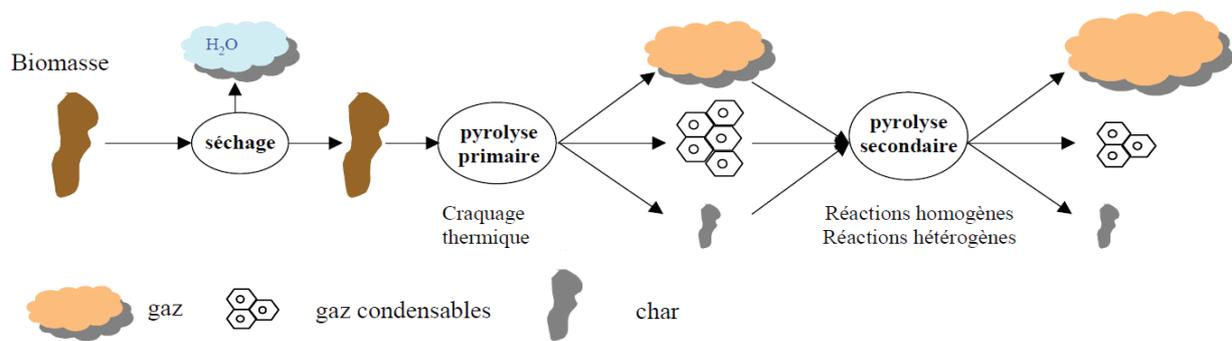


Figure 2 : Schéma simplifié de la pyrolyse [4].

On distingue généralement trois grands types de pyrolyse :

- La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des températures comprises entre 550 et 950 K, avec des vitesses de chauffage comprises entre 0,1 et 1 K/s.
- La pyrolyse rapide, généralement réalisée à des températures comprises entre 850 et 1250 K, avec des vitesses de chauffage comprises entre 10 et 200 K/s
- La pyrolyse flash, généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1300 K, avec des vitesses de chauffage supérieures à 300 K/s.

Les procédés de pyrolyse rapide à basse température sont d'un grand intérêt pour la production d'huiles. Les procédés de pyrolyse à haute température, associés à des vitesses de chauffage élevées, sont très intéressants pour la production de gaz valorisables.

La pyrolyse flash et rapide ont des spécificités relativement proches, et présentent un grand intérêt lorsqu'on s'intéresse aux procédés de gazéification de type lit fluidisé, dans lesquels la température est de l'ordre de 900 °C et la vitesse de chauffage est élevée.

La gazéification consiste en une transformation thermique d'un solide (ici, de la biomasse) en présence d'un composé gazeux oxydant (O_2 , air, CO_2 , vapeur d'eau...). Le traitement thermochimique de la biomasse comprend : le séchage, la pyrolyse, la gazéification du résidu carboné ainsi que le reformage des gaz et des vapeurs condensables de pyrolyse (figure 3).

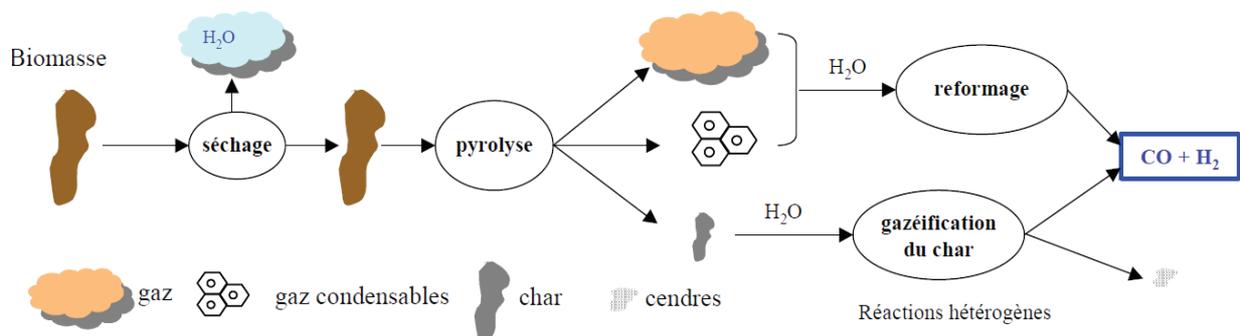


Figure 3 : Schéma simplifié de la gazéification de la biomasse [4].

Le reformage représente un ensemble de réactions homogènes entre les gaz et/ou les vapeurs condensables de pyrolyse et un agent oxydant.

La gazéification du résidu carboné met en compétition de nombreuses réactions. La réaction hétérogène à la vapeur d'eau est la réaction prépondérante pour la production de gaz combustible.

3 Corrosion à haute température

La corrosion à haute température est le type de corrosion étudiée dans ce manuscrit. Ce terme désigne à la fois deux types de corrosion : la corrosion dite “chaude” ou “hot corrosion”, qui correspond à la dissolution de l’oxyde protecteur par des sels fondus et la corrosion dite « sèche », qui résulte de l’oxydation du métal ou de l’alliage par les gaz (O_2 , S_2 , SO_2 , H_2O ...).

Trois faits caractérisent la cinétique des réactions de corrosion à haute température :

- l’absence d’un électrolyte aqueux
- l’importance des phénomènes liés à la diffusion dans les solides
- l’existence de conditions d’équilibre aux interfaces.

Les électrolytes aqueux n’existent pas à haute température. Pourtant, les réactions restent de nature électrochimique. Ce sont alors les oxydes, ou d’autres produits de réaction solides ou liquides formés à la surface du métal, qui assument le rôle de l’électrolyte, grâce à leur conductivité ionique.

On parle de corrosion à haute température à partir de 300 °C. A température ambiante, la diffusion volumique dans les solides, par exemple dans les couches d’oxydes, n’a aucun effet sur la cinétique de corrosion à cause de la faible valeur des coefficients de diffusion. La croissance des oxydes se fait alors par conduction ionique à champ élevé, limitant ainsi l’épaisseur de la couche formée à quelques nanomètres. En revanche à haute température, la diffusion volumique et la diffusion aux joints de grains constituent les mécanismes de transport prépondérant dans les couches d’oxyde, dont l’épaisseur peut atteindre plusieurs micromètres.

A basse température, la vitesse des réactions de transfert de charge aux interfaces limite souvent la vitesse de corrosion. L’énergie d’activation des réactions électrochimiques étant supérieure à celle des phénomènes diffusionnels, la vitesse de réaction aux interfaces augmente plus rapidement avec la température. Par conséquent, au cours de la corrosion à haute température, un équilibre peut s’établir aux interfaces, du fait que les réactions de transfert de charges sont suffisamment rapides. La vitesse globale du processus est alors contrôlée par les phénomènes diffusionnels dans l’oxyde ou le métal [5].

Seule la corrosion en présence de phases fondues sera abordée au cours de cette étude. L’état de l’art concernant la corrosion sèche ne sera pas détaillé dans ce document. Le lecteur pourra néanmoins se reporter sur les ouvrages de Landolt [5], Kofstad [40], Young [41] ou Sarrazin *et al.* [42].

3.1 La corrosion par les sels fondus

Métaux et alliages subissent parfois des oxydations accélérées quand leurs surfaces sont couvertes d’une fine couche de sel fondu en atmosphère oxydante à température élevée. Ce phénomène connu sous le nom de « hot corrosion » ou corrosion par les sels fondus correspond à la formation d’une couche poreuse et non protectrice à la surface ainsi qu’à la présence de sulfures à l’intérieur du substrat. Cette corrosion a été identifiée comme un sérieux problème pour des applications à haute température telles que : les chaudières, les turbines à gaz, les incinérateurs de déchets, les moteurs diesel, les centrales de gazéification au charbon, les centrales chimiques et d’autres systèmes de génération d’énergie. Ce phénomène est essentiellement engendré par des impuretés telles que Na, V, S, K, et Cl, qui sont présentes dans les carburants utilisés pour la combustion dans les applications citées ci-dessus. De nombreux paramètres peuvent influencer le développement de ce type de corrosion, comme la composition de l’alliage, les conditions thermodynamiques, la composition des dépôts et de l’atmosphère, la température, le cyclage thermique...

3.1.1 Historique de la corrosion en présence de sels fondus

Le phénomène de corrosion chaude a été pour la première fois reconnu en tant que réel problème dans les années 40, en rapport avec la dégradation de tubes de chaudières de centrales thermiques à charbon. Depuis, ce problème a été observé dans les chaudières, les moteurs à combustion interne, les turbines et les incinérateurs industriels d'ordures ménagères. Les fabricants de turbines et les utilisateurs, ont pris conscience du phénomène de corrosion chaude à la fin des années 60, quand de sérieuses attaques se sont produites sur des moteurs d'hélicoptères et d'avion de sauvetage en service à proximité de la mer durant la guerre du Vietnam.

Une des premières publications techniques sur la corrosion par les sels fondus a été réalisée par Simons *et al.* [6]. Ils ont décrits un mécanisme de sulfuration en mettant l'accent sur l'oxydation accélérée par la formation d'eutectiques soufrés. L'examen métallographique des parties endommagées présentait la plupart du temps des traces de sulfures de nickel ou de chrome, c'est pourquoi le mécanisme fut initialement dénommé « sulfidation ». Cependant, les études menées par Goebel et Petit [7], puis Bornstein et DeCrescente [8] ont montré que la formation de sulfures résultait en réalité de la réaction du substrat métallique avec une fine couche de sulfate de sodium fondu.

3.1.2 Principe de la corrosion en présence de sels fondus

D'après Eliaz *et al.* [9], le phénomène de "hot corrosion" est une forme d'oxydation accélérée qui se produit lorsque le métal est chauffé entre 700 et 900°C en présence d'un dépôt de sulfate issu de la réaction entre le chlorure de sodium et les composés soufrés contenus dans la phase gazeuse. En règle générale, la hot corrosion est définie comme l'attaque des couches d'oxydes protectrices par les sels fondus. Cette attaque par les dépôts met en jeu des mécanismes faisant intervenir deux paramètres principaux : l'acido-basicité du milieu et les réactions d'oxydoréduction. Cette accumulation de sels modifie les potentiels chimiques de l'environnement au niveau de son interface avec le métal. En présence d'oxygène et de soufre, le dépôt aura pour conséquence de baisser le potentiel en oxygène et d'augmenter celui en soufre, ce qui rendra plus difficile la formation d'un oxyde protecteur et durable. Le dépôt va alors augmenter les vitesses de corrosion, et plus particulièrement lorsqu'ils deviennent liquides et dissolvent les oxydes formés avant d'attaquer le métal.

La figure 4 illustre l'effet du sulfate de sodium fondu sur la vitesse corrosion du nickel exposé à l'oxygène et à SO₂ (4 %) à 900 °C avec et sans couche de sulfate de sodium à la surface [5]. L'augmentation de la masse, nettement plus élevée en présence de Na₂SO₄, indique que la couche d'oxyde compacte, dont la croissance contrôle la vitesse d'oxydation du nickel se développe différemment.

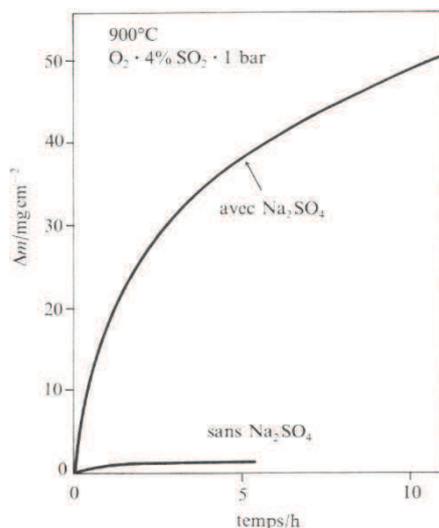


Figure 4 : Influence de la présence de Na₂SO₄ sur la vitesse de corrosion du nickel à 900°C [5].

Pettit *et al.* [10], décrivent la corrosion en présence de sels fondus suivant un processus en deux étapes : l'initiation de l'attaque puis la propagation. La phase d'initiation correspond à une attaque semblable à celle observée sans le dépôt alors que l'étape de propagation correspond à une diminution du caractère protecteur de couches initialement formées, associée à la formation de composés à bas point de fusion, accélérant la dégradation des oxydes et conduisant à une forte augmentation des cinétiques de corrosion. L'amélioration de la tenue à la corrosion chaude passe donc par une augmentation de la durée de la phase d'initiation.

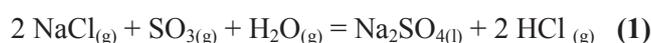
La perte du caractère protecteur d'une couche d'oxyde peut être obtenue de 3 différentes manières [11] :

- par un phénomène d'oxydation catastrophique (dans le cas où le dépôt n'est pas agressif),
- par l'incorporation d'éléments comme le soufre, le carbone, l'azote ou le chlore,
- par le fluxage des dépôts avec les oxydes protecteurs.

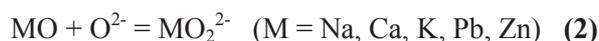
3.1.3 Corrosion par les dépôts soufrés

Pour la corrosion par les sels fondus, la raison principale de la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde est le fluxage des sels fondus avec les oxydes protecteurs [11].

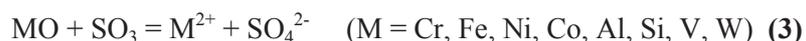
Le phénomène de fluxage par les sels est un mécanisme original proposé par Goebel et Petit [7], qui engendre une perte de l'efficacité de la couche d'oxyde. Ils ont interprétés le phénomène de corrosion du nickel pur par la dissolution basique de la couche d'oxyde et la reprécipitation de NiO dans le sel fondu. Ce phénomène de fluxage a plus particulièrement été étudié pour des dépôts composés de sulfates, majoritairement de sulfate de sodium, Na₂SO₄, initialement présent ou provenant de la réaction entre NaCl et SO₃ contenus dans certains gaz de combustion **(1)**.



La dissociation du sulfate de sodium suivant les réactions $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ et $\text{SO}_4^{2-} = \text{SO}_3 + \text{O}^{2-}$ conduit à la définition d'une acido-basicité. L'activité de Na₂O caractérise celle des ions O²⁻, et on appelle flux basique, un sel fondu dont l'activité de Na₂O est élevée. En plus de sa forte basicité, il a également été signalé que Na₂O diminuait la viscosité, et par conséquent rendait l'oxyde protecteur poreux et non adhérent. En milieu basique, le fluxage des oxydes conduit à la formation d'espèces solubles d'oxyde **(2)** :



Goebel *et al.* [12], ont étendu le mécanisme en incluant la notion de fluxage acide, justifiant la reprécipitation de l'oxyde dans les alliages contenant d'importantes quantités de composés acide comme le vanadium, le molybdène ou le tungstène. La formation de ces anions (VO₃²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻) se traduit par une diminution de l'activité des ions oxyde dans le sel et donc une acidification permettant la dissolution des oxydes MO par un mécanisme de type « acide ». En milieu acide, le fluxage conduit à la dissolution d'ions métalliques suivant la réaction **(3)**



La présence de vapeur de SO₃ ou de V₂O₅ dans l'environnement rend également le milieu plus acide. Comparé au fluxage basique, le fluxage acide provoque des oxydations plus sévères. Le fluxage acide a lieu quand l'activité en O²⁻ dans le sel fondu est nettement plus faible.

La stabilité des différentes espèces solubles (cations, anions) ou insolubles (oxydes, sulfures...) dans un solvant fondu est fonction des caractéristiques acido-basiques (P(O²⁻)) du milieu et des caractéristiques d'oxydoréduction

des différents systèmes oxydants/réducteurs en présence. Comme en milieu aqueux, on a souvent recours à une représentation dans un plan de potentiel redox $E/(P(O^{2-}))$ des différents équilibres redox ou acide/base qui peuvent exister entre les espèces présentes dans le milieu fondu.

Dans le cas d'un système simple divalent, avec un oxyde MO amphotère donnant donc les espèces solubles MO^{2-} et M^{2+} , en contact avec un milieu fondu contenant des anions oxygénés, la représentation des équilibres et par voie de conséquence des domaines de prédominance de chaque espèce est décrite schématiquement sur la figure 5 [13].

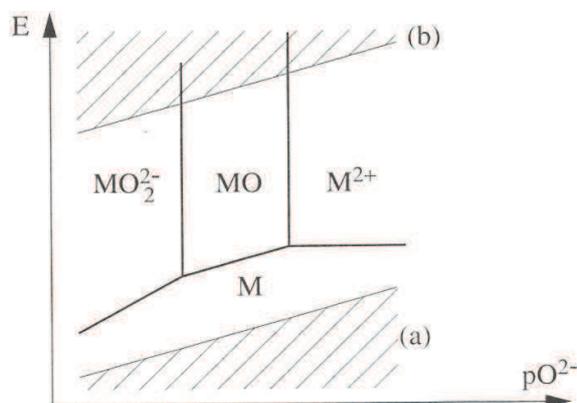


Figure 5 : Schéma de principe d'un diagramme de stabilité thermodynamique des espèces liées au métal M : a) équilibre correspondant à la réduction du solvant b) équilibre correspondant à l'oxydation du solvant [13].

Les prochains auteurs apportant une importante contribution dans le mécanisme du fluxage sont Rapp et Gotto [14], qui ont suggéré que l'existence d'un gradient inverse de solubilité était le critère d'une corrosion entretenue. L'oxyde formé par oxydation du métal se dissout et les ions métalliques diffusent vers l'extérieur. La solubilité de l'oxyde diminue de part l'existence de ce gradient négatif puis reprécipite progressivement sous forme d'oxyde poreux, et non protecteur (figure 6).

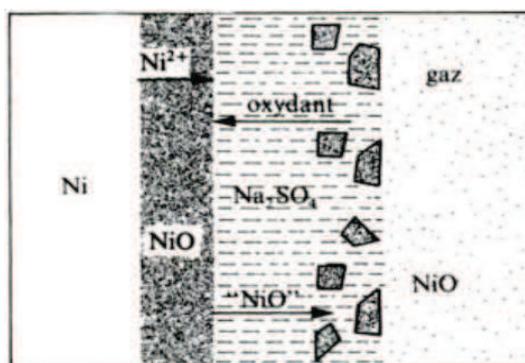


Figure 6 : Mécanisme de corrosion à chaud par fluxage des oxydes. Cas du nickel [5].

Le gradient de solubilité est la conséquence de la variation de l'activité des ions O²⁻ entre l'interface oxyde-sel fondu et l'interface sel fondu-gaz. Il y a toujours un écart d'acido-basicité entre ces deux interfaces, du fait des réactions entre le sel fondu et le métal.

Dans certains cas, la solubilité dépend aussi de la pression d'oxygène donc un gradient de solubilité peut théoriquement s'établir si il y a uniquement variation de P(O₂). En pratique, l'effet de la pression d'oxygène vient s'ajouter à celui du gradient de solubilité dû à la variation de l'activité des ions oxydes (ou le contrecarrer, suivant le cas). Ainsi, si le film de sel contient peu d'ions d'un métal de transition, la réduction de l'espèce oxydante (SO₃ ou O₂) a lieu à l'interface oxyde-sel fondu qui devient ainsi le site le plus basique (figure 7a).

Dans le cas où le film de sel contient des ions d'un métal présentant deux degrés d'oxydation, M²⁺ et M³⁺ par exemple, le site de réduction des espèces oxydantes est déplacé vers l'interface sel fondu-gaz par diffusion en sens

contraire des deux entités ioniques M^{2+} et M^{3+} . Le site le plus basique est donc l'interface sel fondu-gaz (figure 7b). Ainsi, le gradient de basicité dans le sel fondu est déterminé par la réaction électrochimique de réduction [13]. Holcomb [15] a associé au gradient de solubilité négatif un gradient de température lié à l'épaisseur du film de sel, où la solubilité des éléments métalliques augmente avec la température.

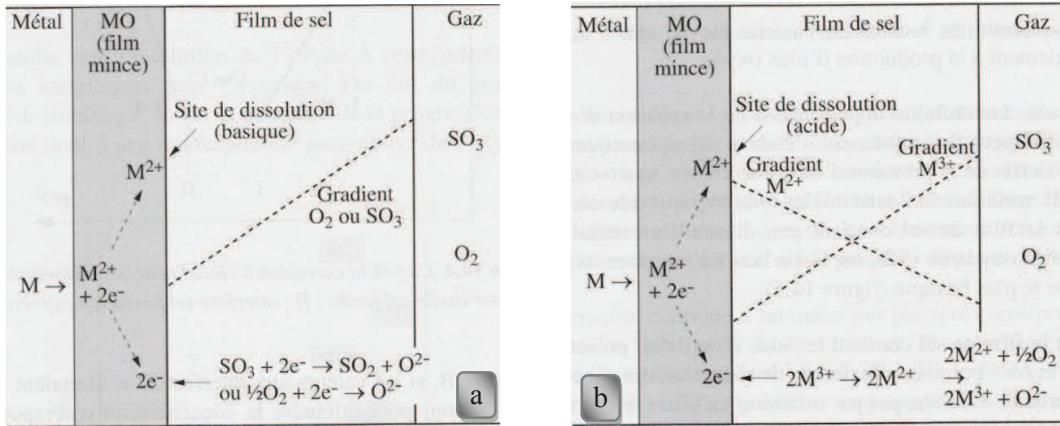


Figure 7 : Schéma de principe du cas où la réduction des espèces oxydantes a lieu à l'interface
 a) oxyde – sel fondu b) sel fondu – gaz [13].

Un autre mécanisme a été proposé afin d'interpréter la corrosion des oxydes métalliques en présence de sels fondus [5]. Il tient compte de l'observation des couches superficielles. En effet, ces couches formées lors de la corrosion en présence de sels fondus contiennent des sulfures à l'intérieur. Leur présence s'explique par une réaction chimique entre le métal et les sulfates qui se réduisent. Les ions sulfate accèdent à la surface métallique par diffusion aux joints de grains de l'oxyde ou au travers de fissures. Au contact de la surface métallique, ils se réduisent en sulfures par oxydation du métal. Il se forme alors des sulfures métalliques liquides qui se substituent partiellement à la couche d'oxyde normalement présente à la surface du métal. Le métal diffuse ensuite vers l'interface sulfures-sulfates, où il réagit avec l'oxygène pour former un oxyde non compact.

Les mécanismes de corrosion vont donc essentiellement dépendre de la solubilité des oxydes. Les oxydes de chrome et d'aluminium sont plus acides que les oxydes de fer, de cobalt ou de nickel (figure 8). La solubilité des oxydes est augmentée dans le cas où plusieurs éléments métalliques sont présents. On favorisera donc la formation d'un oxyde unique et de préférence celui de chrome.

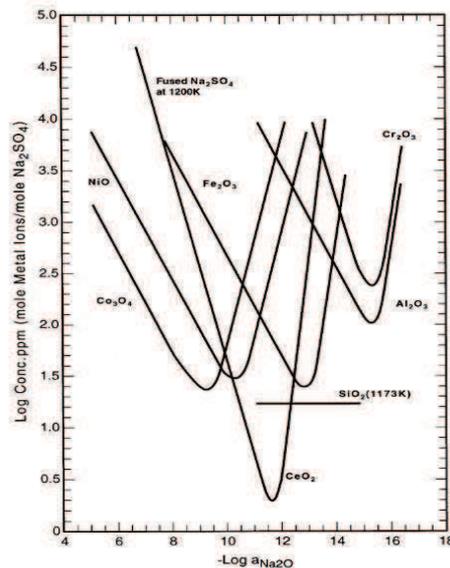


Figure 8 : Compilation des solubilités de plusieurs oxydes dans le sulfate de sodium pur à 1200 K [16].

3.1.4 Corrosion par les dépôts chlorés

Dès 1970, Krause [17] a identifié le chlore comme l'une des principales causes des problèmes de corrosion dans les incinérateurs de déchets ménagers. Shinata *et al.* [18], ont montré qu'en présence d'un dépôt de chlorure de sodium, les cinétiques d'oxydation étaient en fonction de l'alliage entre 30 et 120 fois plus élevées qu'en absence de sel. Les dépôts fondus peuvent être à l'origine de la combustion incomplète du combustible ou issus d'espèces gazeuses chlorées qui subissent une condensation homogène et génèrent des aérosols. Les dépôts peuvent également provenir des espèces chlorées contenues dans l'atmosphère qui se condensent sur des cendres volantes et des parois froides telles que les tubes des échangeurs de chaleur [19]. Dans ces conditions, ces cendres sont à l'origine de la formation de composés eutectiques à bas point de fusion à l'image du chlorure de potassium ($T_{\text{fusion}} = 774^{\circ}\text{C}$), qui en contact avec le fer ou le chrome peut former des chlorures métalliques (FeCl_2 et CrCl_2) dont les points de fusions sont respectivement de 355 et 470°C . De même, la présence d'un gradient de température à l'interface fumées/tube favorise la condensation des espèces volatiles, ce qui engendre la formation de phases fondues dont les modes de corrosion sont décrits ci-dessous.

La littérature propose deux façons d'interpréter l'aggravation de la corrosion en présence de dépôts chlorés fondus :

- l'apparition de fortes pressions partielles en espèces chlorées à proximité de la surface du métal engendrant un mécanisme de corrosion similaire à celui observé en phase gazeuse (3.2.1),
- les chlorures présents dans le dépôt forment des eutectiques à bas point de fusion qui seront à l'origine du fluxage de l'oxyde protecteur.

Le terme "oxydation active" ou "cycle du chlore" en français, est un mécanisme largement décrit dans la littérature afin d'interpréter l'aggravation de la corrosion en présence de chlore [20-33]. Dans ce mécanisme, le chlore gazeux, originaire du dépôt ou de l'atmosphère réactionnelle va pouvoir diffuser à travers la couche d'oxyde (par des micropores, des fissures ou des courts-circuits tels les joints de grains) et réagir avec le métal pour former des chlorures métalliques. À ces températures, les chlorures métalliques se subliment immédiatement puis migrent vers l'extérieur de la couche d'oxyde à travers ces mêmes pores et fissures, ce qui occasionne une forte corrosion (craquement, fissuration, porosité de la couche, diminution de l'épaisseur des tubes,...) [11]. En se rapprochant de la surface, le potentiel chimique de l'oxygène augmente et le chlorure métallique devient thermodynamiquement moins stable que l'oxyde correspondant. Il s'en suit la formation d'oxyde avec le dégagement de dichlore gazeux qui peut à nouveau diffuser vers le métal. Les oxydes croissent dans les fissures et les pores de la couche initiale et détruisent cet oxyde protecteur, empêchant ensuite toute passivation, d'où le terme d'oxydation "active". De par son rôle de catalyseur, le chlore effectue un cycle sans fin où seul le métal est consommé.

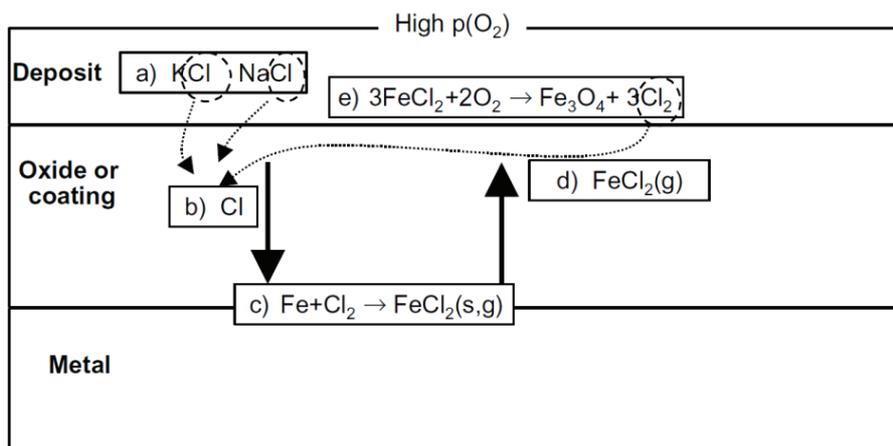


Figure 13 : Illustration de l'oxydation active [25]

3.2 Corrosion en phase gazeuse

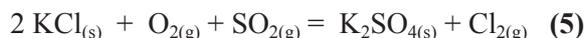
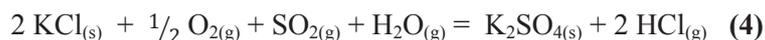
La combustion de la biomasse génère des gaz et des cendres contenant notamment les éléments Cl, Na, Ca, S et K qui sont reconnus pour occasionner de fortes corrosions. Les principaux agents corrosifs présents dans les gaz de combustion sont les composés du chlore (HCl, Cl₂) et du soufre (SO₂, SO₃).

3.2.1 Les espèces chlorées

Comme nous l'avons vu, le chlore sous forme de dépôt fondu est à l'origine de graves corrosions des alliages métalliques. Le chlore provenant des gaz de combustion peut également être à l'origine d'attaques directes de ces métaux. A l'état gazeux, le chlore peut revêtir différentes formes au sein de l'atmosphère réactionnelle (HCl_(g), Cl_{2(g)}, NaCl_(g), KCl_(g)...). Néanmoins, la corrosion en phase gazeuse est souvent représentée par le chlorure d'hydrogène (HCl_(g)) et le dichlore (Cl_{2(g)}).

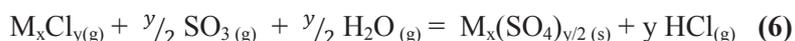
L'origine du chlore gazeux (dichlore ou chlorure d'hydrogène) peut être multiple. On peut citer :

- Les réactions de sulfatation des sels. De nombreuses études [20,26-29] ont montré que la réaction entre SO₂ et KCl peut former des espèces gazeuses du chlore **(4)** et **(5)**.

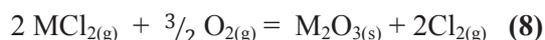
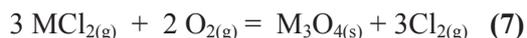


Ces réactions, appelées sulfatation des chlorures alcalins conduisent à la libération du chlore, dont une certaine proportion va diffuser à travers la couche d'oxyde via les fissures jusqu'à la surface du métal et conduira à la formation de chlorures métalliques comme décrit ci-dessus (oxydation active). Cette réaction de sulfatation des chlorures alcalins se déroule entre une phase liquide et une phase gazeuse, au sein des dépôts. On notera que ce mécanisme intervient principalement dans les milieux riches en soufre (combustion issue du charbon, incinérateurs d'ordures ménagères...).

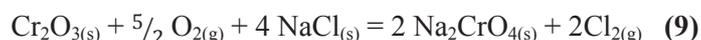
- La sulfatation des chlorures métalliques peut être à l'origine de la formation d'espèces volatiles chlorées.



- L'oxydation des chlorures métalliques donne également lieu à la libération d'espèces chlorées.



- La libération du chlore par oxydation des dépôts de chlorures est également envisageable.



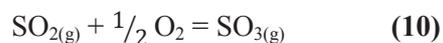
Ces composés présents dans l'atmosphère réactionnelle sont à l'origine du phénomène d'oxydation active, décrit précédemment.

Comme le suggère Grabke *et al.* [27], l'oxydation active est gouvernée par la diffusion externe des chlorures métalliques dans la couche d'oxyde. Ils décrivent en accord avec la plupart des auteurs [20,22,24,25,26,27,32], que le transport en phase vapeur des chlorures métalliques joue un rôle central dans les mécanismes de corrosion induits par le chlore. Cependant, dans ce mécanisme une étape reste encore à élucider : la pénétration du chlore à travers la couche d'oxyde. En effet, ni la diffusion à l'état solide, ni la diffusion par les joints de grains, ni la diffusion moléculaire à travers les fissures et les pores ne peuvent expliquer la pénétration si rapide du chlore à travers la couche d'oxyde [24]. Grabke conclut que le chlore doit créer des voies de passage et des fissures à travers les joints de grains. De nombreux auteurs reportent une attaque interne après exposition à un environnement chloré. L'attaque interne se concentre le long des joints de grains et est souvent associée à la présence de carbures de chrome.

D'autres auteurs ont tenté d'apporter une réponse à ce phénomène. Ainsi, Pettersson *et al.* [29], se sont récemment penchés sur l'étape d'initiation de la corrosion et en particulier sur le rôle de KCl en amont de la rupture de la couche d'oxyde protectrice. La corrosion serait ainsi initiée par la formation de chromate de potassium (K_2CrO_4) par réaction du chlorure de potassium ($KCl_{(s,l)}$) avec la couche d'oxyde protectrice et l'atmosphère riche en oxygène.

3.2.2 Influence des espèces sulfurées

En atmosphère oxydante, le soufre se retrouve sous ses états oxydés SO_2 ou SO_3 . Les pressions partielles de ces deux composés sont régies par l'équilibre (10). La concentration en SO_3 augmente avec l'excès d'air et diminue avec la température. Au-delà de $950^\circ C$, la formation de SO_3 devient négligeable.



En fonction du milieu, le soufre peut être source de corrosion ou au contraire apporter une inhibition [19].

- Le dioxyde de soufre peut intervenir en limitant l'évaporation des chlorures métalliques à l'interface métal/oxyde par formation de sulfures ou sulfates qui sont non volatil, contrairement aux chlorures métalliques, ou en favorisant, à la surface de la couche d'oxyde, la sulfatation des chlorures qui libère le chlore loin du métal. Dans ces deux cas, SO_2 présente un rôle bénéfique puisqu'il limite la corrosion due au chlore.
- En teneur importante, ce constituant gazeux peut aussi permettre la formation de composé fondus (sulfates, pyrosulfates à basse température) qui peut contrebalancer les effets bénéfiques précédemment évoqués.
- Les réactions entre le dépôt salin et SO_2 permettent d'obtenir localement de fortes concentrations de soufre qui additionnées au chlore et au chlorure d'hydrogène déjà présents peuvent amplifier les vitesses d'attaque. Cependant, Grabke *et al.* [27] observent que l'oxydation active est plus limitée en présence de HCl + SO_2 qu'en présence de HCl seul.
- Contrairement à HCl, SO_2 ou SO_3 peuvent attaquer directement les oxydes métalliques pour former des sulfates même lorsque ces gaz sont présents à faible teneur.

3.2.3 Influence de la quantité de sels

La plupart des études montre la réponse rapide du phénomène de corrosion à l'introduction de l'élément chlore dans l'environnement [20,21,23,24]. De plus, comme le montrent Skrifvars *et al.* [30], l'introduction de très faibles quantités de sels est capable d'augmenter considérablement les cinétiques de corrosion.

L'effet de la quantité de sel reste cependant discuté. Pour Skrifvars *et al.* [30], l'augmentation de cette quantité accroît les cinétiques de corrosion, alors que pour Grabke *et al.* [27], la variation de la quantité de sel n'a que peu d'importance ; c'est l'aire recouverte par les sels qui joue un rôle prépondérant.

Enfin, comme le résume Shinata [31], une petite quantité de sel peut causer une accélération de l'oxydation, mais afin de poursuivre cette oxydation, une quantité adéquate en sel est nécessaire.

3.2.4 Influence de la nature du sel

En règle générale, les sulfates et les chlorures agissent différemment sur la corrosion tandis que l'influence de la nature du cation semble ne pas avoir d'influence particulière. En effet, tandis que les sulfates alcalins induisent la corrosion par fluxage et sulfuration, les chlorures alcalins induisent la corrosion par fluxage, chloration et oxydation. La combinaison de ces sels va donc associer ces différents processus de corrosion avec une ampleur plus ou moins importante en fonction des taux présents dans la phase liquide.

Shores *et al.* [32] ont réalisé de nombreux calculs thermochimiques impliquant des systèmes métal/sel/gaz en fonction de l'activité locale en oxygène. Leur calculs, effectués pour des sels purs (NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄) et pour des mélanges, ont montré que les taux de corrosion observés dépendent beaucoup de la nature du sel utilisé ainsi que des pressions partielles en oxygène. Leurs travaux montrent qu'en condition oxydante, les chlorures ont une plus grande facilité que les sulfates à dissoudre les composés contenant du fer et du chrome. De même, selon Shinata [31] qui a étudié la corrosion haute température d'alliages à base nickel, l'attaque causée par NaCl serait plus sévère que celle engendrée par Na₂SO₄ ou par leur mélange (hormis le système Ni-Cr-Al). En effet, il s'est avéré que le chrome s'oxydait excessivement en présence de phase vapeur des chlorures.

La connaissance de la nature du sel n'est parfois pas le seul paramètre à maîtriser. En effet, on doit également tenir compte des interactions possibles avec les produits issus de la corrosion pouvant former des eutectiques à bas point de fusion. Ainsi, comme le souligne Shinata *et al.* [33], le point de fusion de NaCl peut changer lors de sa réaction avec Na₂CrO₄, et ainsi diminuer de 1074 à 850 K.

3.2.5 Présence de vapeur d'eau

Le rôle de la vapeur d'eau est très discuté dans la littérature aussi bien pour ses effets que pour leur interprétation. La vapeur d'eau est connue pour modifier le comportement à haute température de nombreux matériaux, en particulier des aciers inoxydables. Sa présence dans les atmosphères oxydantes se manifeste par une augmentation soudaine de leur vitesse d'oxydation ainsi que par la formation d'oxydes métalliques à la surface [34].

Selon Weuleresse [35], la vapeur d'eau a globalement un effet bénéfique en modifiant les propriétés mécaniques des couches de corrosion et/ou en réduisant la pression partielle en dichlore, ce qui limite l'oxydation active par HCl.

A l'inverse, selon Pettersson *et al.* [14], l'atmosphère serait plus corrosive en présence de vapeur d'eau. En effet, la formation de chromate de potassium, considérée comme initiatrice de la corrosion est plus rapide en présence de vapeur d'eau du fait que le chlorure de potassium reste plus longtemps à la surface.

Pour Chang et Wei [40], l'effet de vapeur d'eau serait plus contrasté. Jusqu'à une certaine température, les auteurs indiquent que la présence de vapeur d'eau dans les milieux chlorés diminue fortement la corrosion du fer, de ses alliages et des aciers inoxydables car l'eau favorise la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Toutefois, cette

couche peut être sujette à fissuration, notamment lors de la formation d'hydrogène issue de la réaction entre le chrome et la vapeur d'eau.

3.3 Corrosion milieu réducteur

Une atmosphère réductrice est généralement produite par combustion dans des conditions stœchiométriques ou sous stœchiométriques par rapport à l'air. L'activité de l'oxygène est alors très faible et est contrôlée par les rapports CO/CO_2 ou $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Une atmosphère réductrice est souvent plus corrosive par sulfuration, carburation, nitruration ou corrosion sous dépôt qu'une atmosphère oxydante. Dans la littérature, la corrosion haute température en présence de sels alcalins ou de gaz de combustions riches en soufre ou en chlore n'a été que peu étudiée sous atmosphère réductrice. Quelques papiers se sont toutefois intéressés à ces conditions particulières. Néanmoins, il apparaît difficile d'établir des liens logiques entre les résultats de ce faible nombre d'articles, c'est pourquoi ces références seront présentées les unes après les autres sous forme de catalogue.

D'après Chang et Wei [36], la cinétique de croissance des alliages sous atmosphère réductrice (HCl/N_2) se caractérise par une perte de masse lorsque la température dépasse 800°C . Ils affirment que la croissance de diverses couches n'est pas assez rapide pour compenser la volatilisation des chlorures métalliques.

Wright [37], reporte que sous atmosphère HCl pure, la corrosion catastrophique n'a pas lieu tant que le point de fusion des chlorures métalliques n'est pas atteint.

Ihara *et al.* [38] ont montré que l'ajout d'oxygène dans une atmosphère de chlorure d'hydrogène accélérerait considérablement la corrosion du fer par la formation et la sublimation de chlorure de fer III ($T_{\text{fusion}} = 315^\circ\text{C}$) par oxychloration. A l'inverse, Hupa *et al.* [39] ont montré que la corrosion sous atmosphère 100% HCl aggravait la corrosion par rapport à une atmosphère plus oxydante. Selon ces auteurs, l'absence de film d'oxyde protecteur à la surface du fer est à l'origine de leurs observations. Ils ont également reporté que la présence de 2% de CO augmentait la cinétique d'oxydation d'un facteur 2,5 mais que cette augmentation restait constante quand la quantité de CO augmentait.

D'après les travaux d'Uusitalo *et al.* [25], le phénomène d'oxydation active n'a pas proprement lieu en atmosphère réductrice ($\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$). Les auteurs qui ont étudié l'influence d'un mélange de sels alcalins (40 K_2SO_4 , 40 Na_2SO_4 , 10 KCl , 10 NaCl , %wt) sur différents alliages pendant 100 heures, ont montré que la corrosion était accélérée par le chlore au début de l'exposition. Selon eux, les chlorures métalliques se forment et diffusent à travers le dépôt vers la surface, mais la pression en oxygène est trop faible pour permettre leur oxydation. Les chlorures métalliques s'évaporent dans l'atmosphère et le dépôt partiellement fondu est appauvri en chlore, ce qui ralentit le processus de corrosion.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] www.legrenelle-environnement.fr
- [2] T. Gaudin, E. Vésine, Marchés, emploi et enjeu des activités liées à l'amélioration de l'efficacité énergétique et aux énergies renouvelables : situation 2008-2009. Perspectives 2010, Rapport ADEME, 2010
- [3] F.J. Frandsen, Utilizing biomass and waste for power production – a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products, *Fuel*, 84 (2005) 1277-1294
- [4] C. Couhert, Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés, Mines Paris, Thèse soutenue le 30 novembre 2007
- [5] Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, *presses polytechniques et universitaires romandes*, (2003)
- [6] E.L. Simons, G.V. Browning, H.A. Liebhatsky, *Corrosion* 11 (1955) 505
- [7] J.A. Goebel and F.S. Petit, Na₂SO₄-induced accelerated oxidation (hot corrosion) of nickel, *Metall. Trans.* 1 (1970) 1943-1954
- [8] N.S. Borstein, M.A. DeCrescente, The role of sodium in accelerated oxidation phenomenon termed sulfidation, *Metall. Trans.* 2 (1971) 2875-2883
- [9] N. Eliaz, G. Shemesh, R.M. Latanision, Hot corrosion in gas turbine components, *Eng. Fail. Anal.* 9 (2002) 31-43
- [10] F.S. Pettit, C.S. Giggins, in: C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel (Eds.), "Hot Corrosion, Ch. 12," *Superalloys: II*, Wiley Pub. New York, 1987
- [11] L. Antoni, A. Galerie, *Techniques de l'ingénieur*, 2001, M4-227
- [12] J.A. Goebel, F.S. Petit and G.W. Goward, Mechanisms for the hot corrosion of nickel-base alloys, *Metall. Trans.* 4 (1973) 261-278
- [13] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion des métaux et alliages – Mécanismes et phénomènes, Paris, *Hermès Science Publication*, 2002
- [14] R.A. Rapp and K.S. Gotto In: *Proc. of Sympos. Fused salts*, ed. by J. Braunstein, and J.R. Selman (The Electrochem. Soc., Pennington, N.J. 1981) p.159
- [15] G.R. Holcomb, Hot corrosion in a temperature gradient, *Mater. Corros.* 51 (2000) 564-569
- [16] R.A. Rapp, Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism? *Corros. Sci.* 44 (2002) 209-221

- [17] H.H. Krause, Chlorine corrosion in waste incinerator materials performance in waste incineration systems 1987/89/91, pp 1.1-1.11
- [18] Y. Shinata, F. Takahashi, K. Hashiura, NaCl induced hot corrosion of stainless steel, *Mater. Sci. Eng.* 87 (1987) 399-405
- [19] F. Lebel, Etude des phénomènes de corrosion haute température en environnement type UVED, Université Henri Poincaré, Nancy I, Thèse soutenue le 4 mars 2008
- [20] B.P. Monthly, D.A. Shores, Role of chlorides in hot corrosion of cast Fe-Cr-Ni alloy, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2893-2907
- [21] C. Chan, Behaviour of metals under the conditions of roasting msw incinerator fly ash with chlorating agents, *J. Hazard. Mater.* 64 (1999) 75-89
- [22] N. Otsuka, Effect of fuel impurities on the fireside corrosion of boiler tubes in advanced power generating systems – a thermodynamic calculation of deposit chemistry, *Corros. Sci.* 44 (2002) 265-283
- [23] G. Sorell, The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants, *Mater. High. Temp.* 14 (1997) 207-220.
- [24] H.P. Nielsen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, L.L. Baxter, The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, *Prog. Energy Combust. Sci.* 26 (2000) 283-298
- [25] M.A. Uusitalo, P.M.J Vuoristo, T.A Mantyla, High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1311-1331
- [26] H.P. Nielsen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, L.L. Baxter, The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers, *Prog. Energy Combust. Sci.* 26 (2000) 283-298
- [27] H.J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel, The effect of chloride, hydrogen chloride and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposit, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1023-1043
- [28] L.L. Baxter, T.R. Miles, B.M. Jenkins, The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers-field and laboratory experiences: vol. II, Alkali deposits found in biomass power plants. National Renewable Energy Laboratory, 1996.
- [29] C. Pettersson, L.G. Johansson, J.E. Svensson, The influence of small amounts of KCl on the initial stages of the corrosion of alloy Sanicro 28 at 600 °C, *Oxid. Met.* 70 (2008) 241-256
- [30] B.-J. Skrifvars, R. Backman, M. Hupa, Corrosion of superheater steel materials under alkali salts deposit, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1274-1282
- [31] Y. Shinata, Accelerated oxidation rate of chromium induced by sodium chloride *Oxid. Met.* 27 (1987) 315-332

- [32] D.A. Shores, B.P. Mohanty, Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloy Part II, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2909-2924
- [33] Y. Shinata, Y. Nishi, NaCl-induced accelerated oxidation of chromium *Oxid. Met.* 26 (1986) 201-212
- [34] S. Henry, Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du chrome, INP Grenoble, thèse soutenue le 10 novembre 2000
- [35] K. Weulersse-Mouturat, Étude de la corrosion à chaud de tubes de surchauffeurs en incinérateurs d'ordures ménagères et en centrales à charbon, contribution à la prévision de la durée de vie, thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, thèse soutenue en mai 2003
- [36] Y.N. Chang, F.I. Wei, High temperature chlorine corrosion of metals and alloys, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 3693-3698
- [37] I.G. Wright, H.H. Krause, Assessment of factors affecting boiler tube lifetime in waste-fired steam generators: new opportunities for research and technology development, Battelle, Columbus, USA, 1994
- [38] Y. Ihara, H. Ohgame, K. Sakiyama, K. Hashimoto, The corrosion behaviour of iron in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures, *Corros. Sci.* 21 (1981) 805-817
- [39] M. Hupa, P. Backman, R. Backman, H. Tran. In: Bryers RW, editor. Incinerating municipal and industrial waste, New York: Hemisphere, 1989. p. 161
- [40] Per Kofstad: High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988)
- [41] David Young: High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier Corrosion Series (2008)
- [42] P. Sarazin, A. Galerie, J. Fouletier, les mécanismes de la corrosion sèche, *EDP Sciences Paris* (2000)

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Ce chapitre vise à décrire la nature des matériaux étudiés et les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées les essais de corrosion. Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les couches d'oxydes formées, en termes de nature et de morphologie seront également présentées.

1 Les matières premières

1.1 Les échantillons

1.1.1 L'alliage Haynes HR-120

1.1.1.1 Composition chimique

L'acier chromino-formeur utilisé pour l'étude de la corrosion à haute température est un acier commercial référencé Haynes HR-120. L'alliage HR-120 est une solution solide renforcée qui fournit une excellente protection à température élevée combinée à une très bonne résistance à la carburation et sulfuration. Sa résistance à l'oxydation est largement comparable aux autres alliages Fe-Ni-Cr tels que les alliages 330 et 800H mais sa résistance à des températures supérieures à 1100°C est bien plus importante [1]. De par sa forte teneur en nickel (élément γ -gène), l'alliage Haynes HR-120 est un alliage austénitique, présentant une structure cristallographique cubique à faces centrées. Comme tous les alliages base nickel, l'alliage HR-120 combine de bonnes propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion. Il possède une très bonne résistance face aux atmosphères oxydantes ou réductrices à haute température (jusqu'à environ 1000°C). La composition chimique de l'alliage (en pourcentage massique) est indiquée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition chimique de l'alliage HR-120 (%m).

Fe	Ni	Cr	Co	Mo	W	Nb	Mn	Si	C	S
34,34	37,97	25,17	0,11	0,34	0,08	0,61	0,77	0,41	0,05	0,002

1.1.1.2 Mise en forme du matériau

L'alliage HR-120 est fourni sous forme de plaques métalliques d'épaisseur 1 mm. Au cours des travaux, l'alliage HR-120 est découpé sous forme d'échantillons parallélépipédiques de dimension 20 × 10 × 1 mm³. Les échantillons sont polis sur papier SiC 320, 800 puis 1200, en prenant soin de biseauter leurs arrêtes afin de s'affranchir d'éventuels effets de bords. Le choix de ce polissage a pour but d'obtenir un état de surface reproductible.

1.1.1.3 Microstructure et état de surface

La microstructure de l'alliage HR-120 a été révélée par une attaque de 15 minutes dans l'eau régale³. On constate que les joints de grains sont bien définis et qu'aucune orientation préférentielle des grains n'est observée (milieu isotrope). La présence de macles, caractéristique des structures austénitiques, est également notée. Les grains ont un diamètre estimé entre 25 et 150 µm.

1.1.2 L'alliage Haynes 214

1.1.2.1 Composition chimique

L'acier alumino-formeur utilisé pour l'étude de la corrosion à haute température est un acier commercial référencé Haynes 214. L'alliage Haynes 214 est un alliage Ni-Cr-Al créé pour fournir une résistance optimale à l'oxydation haute température. Prévu principalement pour des températures d'utilisation de 955°C et plus, l'alliage 214 présente une résistance à l'oxydation bien supérieure à celle des alliages conventionnels utilisés dans les mêmes conditions. Cette propriété est due à la formation d'une couche d'oxyde protectrice de type Al₂O₃ très adhérente, qui se forme préférentiellement à l'oxyde de chrome [1]. A des températures inférieures à 955°C, il se forme un mélange d'oxyde de chrome et d'aluminium qui est moins protecteur. La couche d'alumine formée à haute température fournit une excellente résistance à la carburation, nitruration et à la corrosion induite par le chlore [1]. La composition chimique de l'alliage (en pourcentage massique) est indiquée dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Composition chimique de l'alliage 214 (%m).

Fe	Ni	Cr	Al	Y	Zr	Ti	Mn	Si	C
3,60	Bal.	16,43	4,07	0,003	0,01	0,02	0,19	0,11	0,04

1.1.2.2 Mise en forme du matériau

Comme l'alliage HR-120, l'alliage 214 est austénitique et présente une structure cristallographique cubique à faces centrées. L'alliage 214 est fourni sous forme de plaque métallique d'épaisseur 3 mm. Pour nos travaux, il est utilisé sous forme d'échantillons rectangulaires de dimensions 20 × 10 × 3 mm³. Les échantillons sont polis sur papier SiC 320, 800 puis 1200 en prenant soin de biseauter leurs arrêtes afin de s'affranchir d'éventuels effets de bords. Le choix de ce polissage a pour but d'obtenir un état de surface reproductible.

1.1.2.3 Microstructure et état de surface

La microstructure de l'alliage 214 est plus difficile à observer que celle de l'alliage HR-120 bien que l'attaque à l'eau régale ait été plus longue (30 minutes). Comme précédemment, les joints de grains sont définis et aucune orientation préférentielle n'est constatée. La présence de macles est également observée et le diamètre des grains est plus faible : de 10 à 50 µm.

³ Eau régale : 3 volumes HNO₃ à 64% + 1 volume HCl à 37%

1.2 Les gaz

1.2.1 Atmosphère réactionnelle

Les conditions du procédé de transformation de la biomasse mis au point par Choren Industries, et breveté sous l'appellation Carbo-V, ont été retenues dans notre étude.

Le procédé Choren (figure 1) utilise deux étages de gazéification, le premier à faible température et le second à haute température. Dans ces deux étages, de l'air ou de l'oxygène pur est introduit pour la combustion et l'obtention des températures désirées.

Une fois mise en forme et séchée, la biomasse est introduite dans un premier gazéificateur sous flux d'oxygène. En sortie du gazéificateur basse température, les gaz sont directement envoyés en tête du réacteur (Carbo-V gasifier). Le flux d'oxygène pur est également introduit en tête. La combustion partielle dans cette partie permet d'obtenir un gaz à 1300/1400°C environ. Le solide du premier étage est broyé puis introduit en mélange avec le gaz dans la seconde partie du gazéificateur. En fond du gazéificateur, on soutire les cendres fondues, le gaz quant à lui est soutiré latéralement en partie haute du réacteur. La composition du gaz en sortie de gazéificateur est donnée dans le tableau 3 (les polluants n'apparaissent pas).

Tableau 3 : Composition du gaz en sortie de gazéificateur.

Composés	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O
% vol. sortie de gazéificateur	37,2	36,4	18,9	0,06	0,1	7,3

Les compositions en sortie de gazéificateur seront par la suite modifiées afin de purifier ce gaz de synthèse brut pour l'amener aux spécifications du procédé Fischer-Tropsch.

A partir de ce procédé, l'atmosphère choisie dans notre étude afin de reproduire le gaz de synthèse après purification a pour composition volumique : 45% CO / 45% H₂ / 10% CO₂.

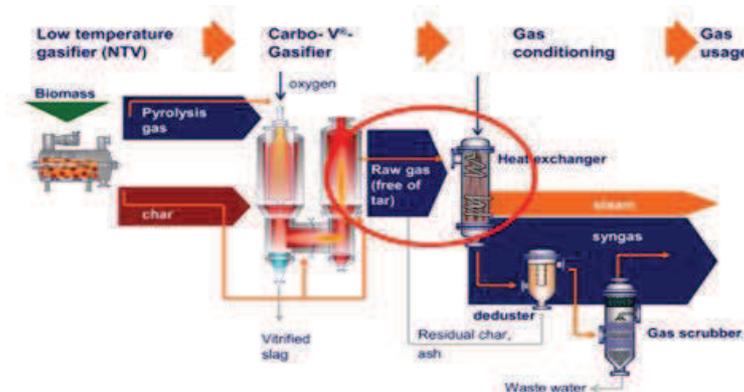


Figure 1 : Schéma d'un procédé thermo-chimique (Carbo V - Choren®).

1.2.2 Les gaz

Les gaz commerciaux utilisés au cours de notre étude sont : l'oxygène, l'argon, l'hélium, le monoxyde de carbone, le dioxyde carbone et l'hydrogène. L'argon est utilisé comme gaz vecteur de l'oxygène et comme gaz de « purge ». L'hélium est également utilisé comme gaz de « purge ». Les autres gaz sont utilisés afin de simuler l'atmosphère réactionnelle (cf. 1.2.1).

Tous les gaz sont fournis par la société Air Liquide. Les impuretés qu'ils contiennent sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Impuretés présentes dans le gaz (ppmv).

Dénomination Air Liquide	O ₂	N ₂	H ₂ O	C _n H _m	CO	H ₂
Oxygène 1	-	-	< 3 ppm	< 0,5 ppm	-	-
Hélium 1	< 2 ppm	-	< 3 ppm	< 0,5 ppm	-	-
CO N20	-	< 4 ppm	-	-	-	< 5 ppm
Hydrogène 1	< 2 ppm	< 10 ppm	< 3 ppm	< 0,5 ppm	< 1 ppm	-
CO ₂ N45	< 10 ppm	< 25 ppm	< 7 ppm	< 5 ppm	< 2 ppm	< 1 ppm
Argon 1	< 2 ppm		< 3 ppm	< 0,5 ppm	-	-

1.3 Les sels

Les sels utilisés au cours de cette étude sont le sulfate de sodium et de potassium ainsi que le chlorure de sodium. Les caractéristiques de ces sels sont les suivantes :

K₂SO₄, sel anhydre de pureté supérieure à 99 %. ACROS ORGANICS M=174.25 g/mol. Lot A0259479.

Na₂SO₄, sel anhydre de pureté supérieure à 99 %. ACROS ORGANICS M=142.04 g/mol. Lot A0258084.

NaCl, sel anhydre de pureté supérieure à 99,9 %. BAKER ANALYZED M=58.44 g/mol. Lot 0213310006.

La pulvérisation est la méthode utilisée pour ajouter du sel sur le substrat. Le choix de la pulvérisation a été adopté afin de réaliser des dépôts homogènes à la surface de l'alliage avec une reproductibilité satisfaisante. L'addition de sel par pulvérisation de solution saline est également le mode de dépôt le plus fréquemment utilisé dans la littérature. L'épuisement plus ou moins rapide de la quantité de sel disponible devient l'inconvénient de ce mode de dépôt. Cette méthode consiste à pulvériser une solution saline saturée en sel à la surface de l'alliage. Une fois le mélange pulvérisé, on laisse sécher l'alliage 10 minutes à l'air puis 5 minutes en étuve à 150°C. En pulvérisant à la verticale à une distance de 1 mètre, il se forme pour le sulfate de sodium de petites gouttelettes de taille identique réparties de manière homogène sur la surface de l'alliage. Après séchage, on constate que l'évaporation de l'eau se produit préférentiellement au centre de la goutte, laissant apparaître des couronnes de sels à la surface de l'alliage. On suppose que de la même manière qu'une tache de café, il se crée une ligne de contact entre la goutte et l'alliage. Pour que la ligne de contact reste accrochée, il faut apporter de l'eau pour compenser la perte par évaporation : un flux est créé du centre de la goutte vers le bord. La suspension colloïdale du café, comme les ions de la solution saline s'accumulent alors à la surface de contact pour former un anneau. Le diamètre de la majorité des anneaux varie entre 50 et 300 µm, et la densité d'anneaux présents à la surface de l'alliage pour un dépôt d'1 mg/cm² est d'environ 6,5 anneaux/mm² (figure 2). D'après la masse du dépôt et la densité des anneaux, on estime que la masse de ces anneaux de sulfate de sodium varie selon leur taille entre 0,5 µg et 3 µg. Après retour à température ambiante, l'alliage est alors pesé puis introduit dans une nacelle en alumine afin de débiter l'expérience.

Pour le chlorure de sodium, il se forme sur le substrat après vaporisation de la solution saline des cristaux de chlorure de sodium de forme carrée assez cristallisés (figure 2). Pour un dépôt moyen d'1 mg/cm², la taille de la majorité des cristaux de NaCl varie entre 20 et 100 µm, et la densité de ces cristaux est d'environ 4 cristaux/mm². La masse de ces cristaux de chlorure de sodium a été calculée et varie selon leur taille entre 0,8 µg et 4 µg.

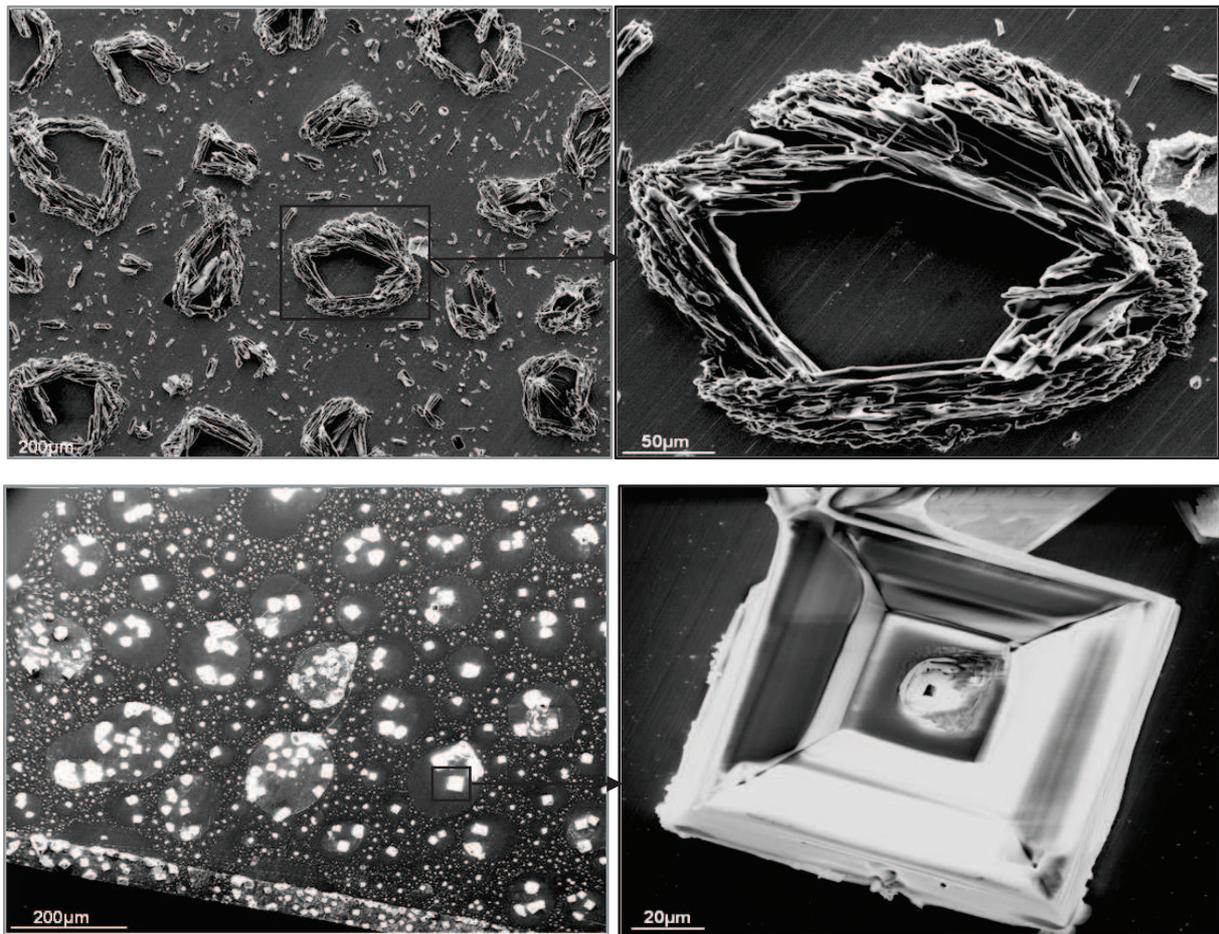


Figure 2 : Micrographies MEB de l'alliage HR-120 recouvert de Na_2SO_4 (a,b) et NaCl (c,d) avant oxydation.

2 Dispositif expérimental d'oxydation

Deux types de montages seront réalisés dans chacune des deux atmosphères réactionnelles de l'étude. Le premier montage est constitué d'un four horizontal et le deuxième d'une thermobalance. La première atmosphère réactionnelle, qualifiée de fortement oxydante aura pour composition 90 Ar / 10 O_2 (% vol.). La deuxième atmosphère réactionnelle, dénommée syngas et qualifiée de faiblement oxydante aura pour composition 45 CO / 45 H_2 / 10 CO_2 (%vol.). La mise au point des montages en four horizontal ainsi qu'en thermobalance sous atmosphère garantissant l'absence d'oxygène dans le système a été réalisée au début du travail de thèse.

2.1 Dispositif d'oxydation

La première enceinte réactionnelle est constituée d'un tube en silice vitreuse, placé dans un four Nabertherm P 330. Les échantillons introduits dans le four horizontal sont placés dans la zone isotherme. Ils sont disposés horizontalement dans une nacelle en alumine, le flux gazeux étant longitudinal (figure 3). Pour chaque manipulation, 4 échantillons sont placés simultanément dans le four, afin de s'assurer de la reproductibilité des conditions expérimentales et de disposer de suffisamment de matière pour toutes les caractérisations prévues.

La deuxième enceinte est constituée d'un tube en silice vitreuse, placé verticalement à l'intérieur d'un four Herman Moritz 2050. L'échantillon introduit dans la thermobalance est suspendu à l'aide de 3 tiges en Kanthal raccrochées

au fléau de la thermobalance. Un thermocouple de contrôle est placé à l'extérieur du tube juste au dessus de la nacelle afin de vérifier la température au plus près des échantillons.

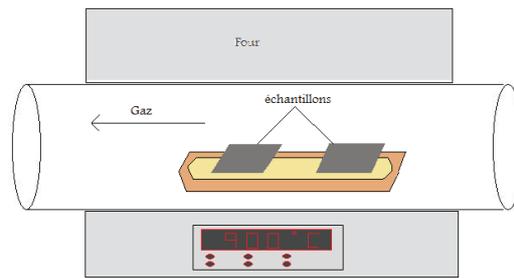


Figure 3 : Schéma du montage expérimental en four horizontal.

Les essais de thermogravimétrie ont été menés à l'aide d'une thermobalance de type SETARAM TAG B24 (figure 4). Cette microbalance est une balance à fléau (1) articulé sur un ruban de torsion (2) tendu entre deux ressorts (3). Le fléau est asservi à position constante par le procédé suivant :

Un volet optique à fente (4) solidaire du fléau occulte partiellement le faisceau d'une source lumineuse (5) qui éclaire deux photorésistances fixes (6). Le support de ce volet est muni de deux aimants permanents à haute stabilité (7) dont les extrémités plongent dans quatre solénoïdes fixes (8).

Un amplificateur à grand gain (9) reçoit le signal des photorésistances. Le courant de sortie de cet amplificateur circule dans une paire de solénoïdes produisant sur un aimant une force qui maintient le fléau en position d'équilibre.

Un circuit correcteur (10) associé à l'amplificateur assure la stabilité de l'asservissement. La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibrage électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse.

Une différence de potentiel proportionnelle au courant d'équilibrage est amplifiée (11) et est disponible pour être exploité numériquement dans le contrôleur CS 232.

Deux rubans (12) assurent la liaison entre les crochets et le fléau (13) auquel est suspendu l'échantillon par l'intermédiaire des tiges métalliques.

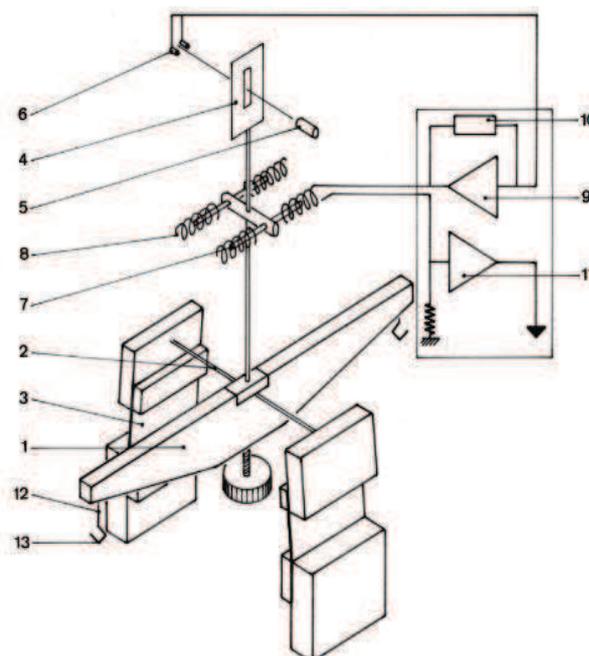


Figure 4 : Thermobalance TAG 92.

3 Techniques de caractérisation

Les méthodes de caractérisation permettent une étude approfondie des différentes propriétés et de la structure d'un matériau (chimiques, cristallographiques, microstructurales, topologiques, électroniques...). Elles constituent une part importante de la science des matériaux car elles permettent de qualifier l'état d'un échantillon. Nous avons donc caractérisé les couches formées par différentes méthodes dites classiques, qui peuvent nous renseigner sur la chimie (Raman, microsonde), la microstructure (DRX) ou la morphologie de l'alliage (MEB). D'autres méthodes, plus innovantes ont également été utilisées au cours de cette étude. L'utilisation de la fluorescence dans le but d'identifier l'alumine alpha est une méthode originale et très efficace utilisée par de nombreux auteurs [4, 5]. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage haute résolution, couplé à un faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beam) est une technique de pointe qui a été utilisée au cours de ce travail de thèse. Le MEB/FIB permet la fabrication, la manipulation, l'imagerie et la caractérisation d'objets, préparés de manière contrôlée à l'échelle nanométrique. Le paragraphe suivant détaille les appareillages utilisés ainsi que les conditions d'utilisation.

3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation basée sur le principe d'interaction électron-matière, capable de produire des images en haute résolution d'un échantillon. C'est une technique complémentaire de la microscopie optique.

L'étude des couches d'oxyde comprend d'une part une étude morphologique de surface et d'autre part une étude en coupe, afin de mesurer l'épaisseur de la couche formée, d'étudier sa microstructure, et d'observer l'interface métal/oxyde.

Une analyse EDS (spectrométrie à énergie dispersive) couplée aux observations structurales permet une analyse qualitative des oxydes formés. Le microscope utilisé au cours de cette étude est un microscope LEO S440 Stereoscan muni d'un canon à filament tungstène. Ce microscope est équipé d'un système de microanalyse X EDS de marque EDAX, équipé d'un détecteur silicium-lithium.

Afin d'étudier la surface, les échantillons sont simplement « métallisés » (dépôt fin de carbone), la couche d'oxyde étant en effet très peu conductrice.

La vue en coupe requiert par contre un soin particulier. Afin de ne pas endommager la couche d'oxyde par les traitements mécaniques nécessaires à l'observation (polissages), 3 traitements successifs sont effectués sur l'échantillon oxydé :

- dépôt de quelques nanomètres d'or par pulvérisation cathodique,
- dépôt de nickel chimique de 10 à 20 μm ,
- mise en étai de l'échantillon à l'aide de deux plaques métalliques serrées par des boulons.

Le dépôt d'or permet d'assurer une bonne adhérence au dépôt de nickel. Le dépôt de nickel est obtenu à l'aide du procédé ATF SYSTEMI 300 qui permet d'obtenir des dépôts de nickel-phosphore (6-9% phosphore), sans plomb, sans cadmium, sur tout type de substrat métallique. Après avoir mis sous étai l'échantillon nickelé, l'ensemble peut être poli au papier SiC jusqu'au grade 2400 puis à la pâte diamantée jusqu'à une granulométrie de 3 μm .

Le MEB/FIB ZEISS NVision 40, implanté sur le site de Minatec a été utilisé par l'intermédiaire de la plateforme du CMTC. Il s'agit d'un microscope électronique à balayage haute résolution (MEB FEG : Field Emission Gun)

couplé à un faisceau d'ions focalisé (FIB : Focused Ion Beam) muni d'une source d'ions gallium. Il permet la fabrication, la manipulation, l'imagerie et la caractérisation d'objets préparés à l'échelle nanométrique.

3.2 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet d'étudier les propriétés cristallographiques et structurales d'un matériau telles que le paramètre de maille, la distance inter réticulaire ou l'orientation cristalline. Le principe consiste à envoyer des rayons X sur un échantillon et d'étudier la position des intensités diffractées.

Au cours de cette étude, deux appareillages seront utilisés :

- Un diffractomètre de routine, le Rigaku Miniflex II, avec anti-cathode en cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 154,1 \text{ pm}$). Les échantillons sont étudiés entre 20 et 80° avec une vitesse de balayage de 1°/min.
- Un diffractomètre de haute performance, le Panalytical X'PERT Pro MPD avec source anode de cobalt ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 178,9 \text{ pm}$) et détecteur 1D type X Celerator. Le logiciel de traitement utilisé est EVA (Bruker) avec base de données ICDD PDF4+ version 2009.

Les diffractogrammes réalisés avec anti-cathode en cobalt seront identifiés dans la légende par l'indice ^{Co}.

3.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive. Cette technique, complémentaire de la spectroscopie infrarouge, est basée sur la diffusion par les phonons du réseau d'une longueur d'onde monochromatique délivrée par un laser. L'analyse du spectre diffusé par le matériau (spectre Raman) permet d'obtenir des informations physico-chimiques sur l'échantillon analysé : identifications de composé, contraintes, ... Les analyses de cette étude ont été réalisées sur un spectromètre Raman Renishaw RM1000 équipé d'un réseau de dispersion 1800 tr/mm et d'un CCD (dispositif à transfert de charge), à une longueur d'onde excitatrice de 514 nm délivré par un laser Ar. Le laser étant focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un objectif x 50, le diamètre du spot d'analyse de l'ordre de 1,5 μm . La puissance du laser a été optimisée afin de ne pas modifier ou détruire l'échantillon par échauffement.

3.4 Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing, ou spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, est une technique d'analyse associée à la microscopie électronique à balayage (MEB). Sous l'effet du faisceau d'électron fourni par le MEB, l'échantillon va émettre un rayonnement X caractéristique des éléments présents dans l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement permet de remonter à la composition chimique de l'échantillon. L'analyse du spectre X émis se fait par dispersion de longueur d'onde sur des raies caractéristiques des éléments présents dans le matériau. Par comparaison de l'intensité du signal émis sur l'échantillon par rapport à celui obtenu sur un témoin connu, il est possible de remonter à la composition chimique de la phase analysée. La sélection du rayonnement à analyser se fait par le biais d'un cristal monochromateur «sous couvert» de la loi de Bragg. Dans le cadre de notre étude, seuls des spectres en longueur d'onde ont été acquis autour des positions des raies caractéristiques des éléments recherchés, c'est-à-dire les raies K α du soufre et du chlore. Les témoins utilisés afin de visualiser la raie caractéristique du soufre et du chlore sont respectivement le sulfure de zinc (ZnS) et la vanadinite (Pb₅(VO₄)₃Cl).

3.5 Photoluminescence

Le principe de la photoluminescence est d'irradier le matériau avec une excitation monochromatique hautement énergétique (typiquement dans le profond UV vers 200 nm) et de regarder les désexcitations photoniques existantes (de 200 nm à 1000 nm) avec un spectromètre, la plupart du temps monocanal, avec une zone d'analyse plutôt millimétrique. Comme l'indique le schéma de la figure 5, Le retour à l'état fondamental peut se produire de différentes manières : soit par fluorescence, soit par phosphorescence. La fluorescence est caractérisée par l'émission d'un photon de manière très rapide (de l'ordre de 10^{-8} s), en d'autres termes, l'émission s'arrête quand cesse l'excitation. Pour la phosphorescence, la transition est plus lente à s'effectuer et l'émission subsiste un certain temps après l'arrêt de l'excitation (de quelques secondes à plusieurs jours). Dans notre étude, le but était de regarder la fluorescence de l'alumine vers 700 nm car le spectre de fluorescence est caractéristique de la structure cristalline de l'alumine. Le spectromètre Raman utilisé auparavant pour l'obtention des spectres Raman a été employé comme spectromètre de photoluminescence à température ambiante. Pour sonder les transitions radiatives de l'alumine, une excitation par laser à 514 nm a été utilisée.

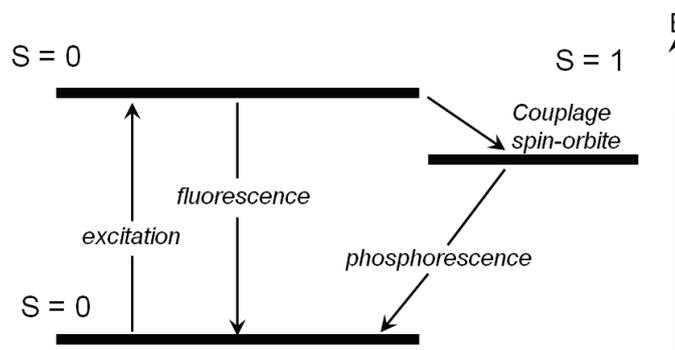


Figure 5 : Schéma fluorescence – phosphorescence.

3.6 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont identiques pour les deux montages afin de permettre une meilleure comparaison des résultats.

Après introduction de l'échantillon, l'enceinte est purgée sous argon pendant 30 minutes, ce qui correspond à un balayage 10 fois supérieur au volume du tube. La montée en température se fait sous argon jusqu'à la température de consigne. Après deux minutes de stabilisation à la température de consigne, le changement d'atmosphère réactionnel a lieu, correspondant au t_0 de l'expérience. L'oxydation des alliages a lieu à pression atmosphérique et à une température de 900°C. Le mélange gazeux utilisé correspondant au milieu fortement oxydant a pour composition Ar/O₂ (90/10 %vol.). Le mélange gazeux simulant le milieu faiblement oxydant a pour composition CO/H₂/CO₂ (45/45/10 %vol.). Le débit total de gaz traversant le four est identique pour les deux atmosphères : 100 mL/min (6 L.h⁻¹). A la fin de l'expérience, l'atmosphère réactionnelle est remplacée par l'argon avant la descente en température.

3.7 Etude préalable

3.7.1 Profils de température des fours

Avant de réaliser les expériences, il est nécessaire de déterminer le profil de température dans les deux fours, afin de définir la zone la plus chaude, de localiser la zone isotherme et de déterminer l'écart entre la température régnant

effectivement au centre du four et celle indiquée par le thermocouple de contrôle placé sur la céramique du four. Cette mesure du profil de température dans le four a été réalisée grâce à un thermocouple mobile de type K. Les profils en température des deux fours (Herman Moritz 2050 et Nabertherm P330) sous atmosphère statique sont représentés ci-dessous (figure 6). La zone isotherme (900°C +/- 1°C) s'étend sur une distance supérieure à 10 cm. En conséquence, 4 échantillons pourront être étudiés au cours de chaque expérience réalisée en four horizontal.

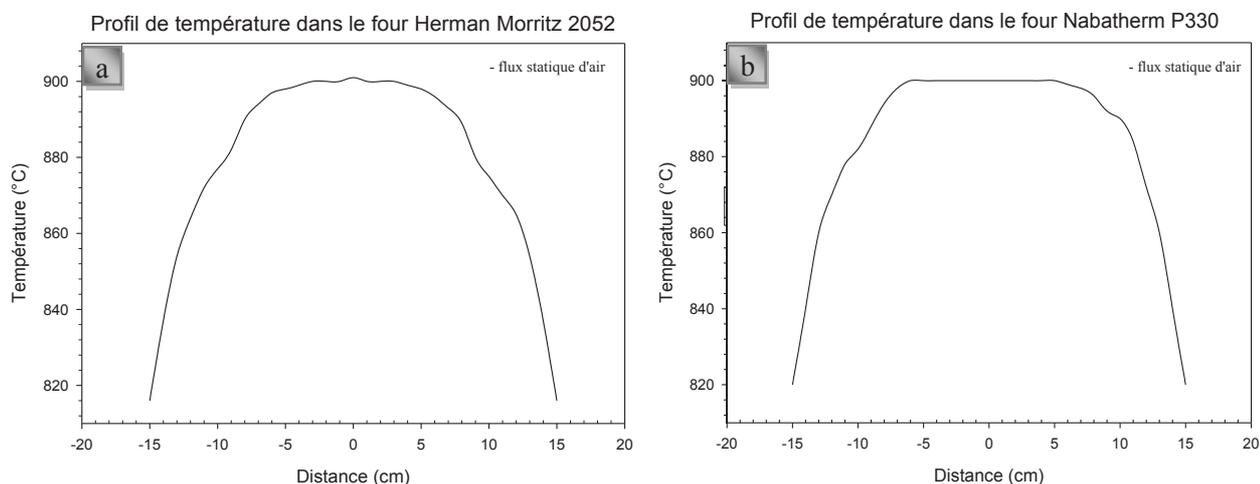


Figure 6 : Profil en température des fours (a Herman-Moritz 2050, b Nabertherm P330).

3.7.2 Poussée d'Archimède

Tout corps plongé dans un fluide reçoit de la part de ce fluide une force verticale, vers le haut dont l'intensité est égale au poids du volume de fluide déplacé. Cette force, appelée poussée d'Archimède perturbe les mesures thermogravimétriques. Dans notre cas, l'influence de la poussée d'Archimède est clairement observée, en atmosphère argon au cours de la montée en température de 20 à 900°C et lors du changement d'atmosphère Ar → CO/H₂/CO₂ en isotherme à 900°C.

Ainsi, pour un objet cylindrique d'un volume de 1,5 cm³, la poussée d'Archimède mesurée et calculée est d'environ 2 mg, et la variation de masse engendrée lors du changement Ar → CO/H₂/CO₂ en isotherme à 900°C varie de 0,4 mg selon les calculs à 0,45 mg selon les mesures (annexe A). Les gains et les pertes de masse liés à la poussée d'Archimède seront automatiquement soustraits de tous les résultats thermogravimétriques présentés au cours de ce manuscrit.

3.7.3 Dynamique des fluides

L'atmosphère réactionnelle utilisée au cours de l'étude a pour composition volumique : 45% CO / 45% H₂ / 10% CO₂. Le débit total de gaz traversant le four est de 6 L.h⁻¹, soit une vitesse de gaz de 1,72 mm.s⁻¹. Ces débits sont délivrés à l'aide de débitmètres massiques Brooks 5850S. La pression qui règne dans l'enceinte réactionnelle est la pression atmosphérique à une température de consigne de 900°C.

Afin de déterminer la nature de l'écoulement, on cherche à calculer le nombre de Reynolds. D'après les calculs qui figurent dans l'annexe B, le nombre de Reynolds est de 1,05. L'établissement d'un régime à partir de la valeur du Reynolds dépend essentiellement du type d'écoulement considéré. Cependant, avec une valeur aussi faible, il est admis que le régime est laminaire. Ainsi, les forces de viscosités sont prépondérantes et, comme l'inertie est négligeable, l'écoulement des fluides est réversible.

3.8 Problème de cokage

Le choix de réaliser la montée et la descente en température sous gaz inerte a été adopté au cours de l'étude. En effet, au cours d'oxydation en milieu faiblement oxydant lors de la montée ou (et) descente en température, un important dépôt de coke peut se former à la surface des alliages, principalement pour l'alliage HR-120 lors de l'ajout de sulfate de sodium. Selon l'analyse DRX, ce coke correspond à du graphite 2H. Après observation au MEB (annexe C), on constate que ce dépôt se présente sous forme de nanotubes de carbone. A chaque extrémité des nanotubes, on observe une particule. L'analyse EDS révèle que cette particule est constituée de fer et de nickel. Une nacelle contenant uniquement du sel a été placée dans les mêmes conditions et le dépôt de carbone ne s'est pas effectué. Sachant qu'en absence de sulfate de sodium, aucun dépôt de coke n'a été observé, on peut déduire que c'est l'action du sel sur les alliages en condition peu oxydante qui est à l'origine du dépôt de coke.

Sachant que dans des atmosphères carburantes, l'activité du carbone est généralement égale à 1 pour des températures inférieures à celle de l'étude ($T < 698^{\circ}\text{C}$ [FacstSage 2009, SGTE]), le cokage devrait s'effectuer lors du chauffage ou du refroidissement. Afin de confirmer cette hypothèse, les alliages HR-120 et 214 ont été placés pendant 4 heures sous atmosphère peu oxydante, avec montée et descente en température réalisée sous gaz inerte (hélium). Aucun dépôt de carbone n'a été observé pendant cette expérience, ce qui confirme les prévisions thermodynamiques. Un nouveau protocole opératoire avec montée et descente en température sous hélium a donc été adopté afin d'éviter la formation de coke.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Fiches techniques Haynes International des alliages HR-120 et 214
- [2] P. Sarazin, A. Galerie, J. Fouletier, les mécanismes de la corrosion sèche, *EDP Sciences Paris* (2000)
- [3] R. Byron Bird, W.E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, 2nd Edition (2007)
- [4] S. Chevalier, P. Juzon, G. Borchardt, A. Galerie, Przybylski, J. P. Larpin, *Oxid. Met.* 73 (2010) 43–64
- [5] A. Galerie, E. N'Dah, Y. Wouters, F. Roussel-Dherbey, *Mater. Corros.* 59 (2008) 423-428

Chapitre 3 : Etude du comportement des alliages en milieu fortement oxydant

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir une meilleure connaissance de l'état thermodynamique et des modes d'action de sels alcalins sur des alliages réfractaires à haute température en milieu fortement oxydant. Les alliages sélectionnés dans cette étude sont : un acier chrominoformeur, l'alliage Haynes HR-120 (38Fe-34Ni-25Cr) et un alliage aluminiformeur, le Haynes 214 (76Ni-16Cr-4Al). Le choix s'est orienté vers des matériaux formant à leur surface des oxydes protecteurs de natures différentes. Afin de caractériser de manière efficace l'impact des sels alcalins sur ces matériaux, ce chapitre débutera par une étude de l'oxydation de ces alliages en absence de sels pour définir un état de référence. Ensuite, une étude succincte du sulfate de sodium sera réalisée dans les conditions de notre étude avant d'observer son influence sur les alliages HR-120 et 214. La même démarche sera ensuite appliquée pour le chlorure de sodium.

Les résultats obtenus pourront par la suite être comparés :

- aux résultats issus de la littérature,
- aux résultats expérimentaux obtenus sous atmosphère de gaz de synthèse faiblement oxydante qui seront présentés dans le chapitre 4.

1 Comportement des alliages en absence de sels

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude cinétique de la croissance de la couche d'oxyde protectrice se formant lors de l'exposition des alliages sous atmosphère fortement oxydante à haute température. Par la suite, nous caractériserons la couche d'oxyde formée d'un point de vue structurale, chimique et morphologique. Enfin, un bilan sur la tenue de ces alliages en atmosphère fortement oxydante sera effectué avant de confronter les résultats obtenus à ceux issus de la littérature.

1.1 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120

La figure 1 présente le suivi thermogravimétrique de l'alliage HR-120 au cours de son oxydation isotherme à 900°C sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 %vol.). On constate que le comportement cinétique s'apparente à une fonction parabolique, avec la cinétique qui décroît avec le temps. La courbe est ajustée à l'aide d'une loi de type puissance ($y = ax^n$), où $n = 0,56$. Il existe donc une légère déviation par rapport à la loi parabolique ($y = a \cdot x^{0,5}$) mais la compréhension de cet écart ne sera pas approfondie dans la suite de l'étude. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde sera considérée comme parabolique. La constante parabolique ($k_p = a$), a pour valeur $1,53 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, résultat en accord avec la littérature [3-5]. On rappelle que d'après la théorie établie par Wagner [19],

l'établissement de régimes cinétiques suivant une loi de type parabolique est caractéristique d'un régime diffusionnel à travers la couche d'oxyde. La diffusion à l'état solide est donc l'étape limitante de la croissance de la couche d'oxyde.

Après 96 heures, le gain de masse mesuré avoisine $0,24 \text{ mg/cm}^2$. Chaque essai réalisé en thermobalance est également reconduit en four horizontal. Les gains de masse déterminés dans des conditions similaires en four horizontal montrent une bonne reproductibilité des mesures. Sur 4 échantillons, le gain de masse moyen est de $0,26 \pm 0,012 \text{ mg/cm}^2$. En supposant que l'oxyde de chrome est le seul constituant de cette couche d'oxyde, son épaisseur est alors estimée à $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ (annexe D).

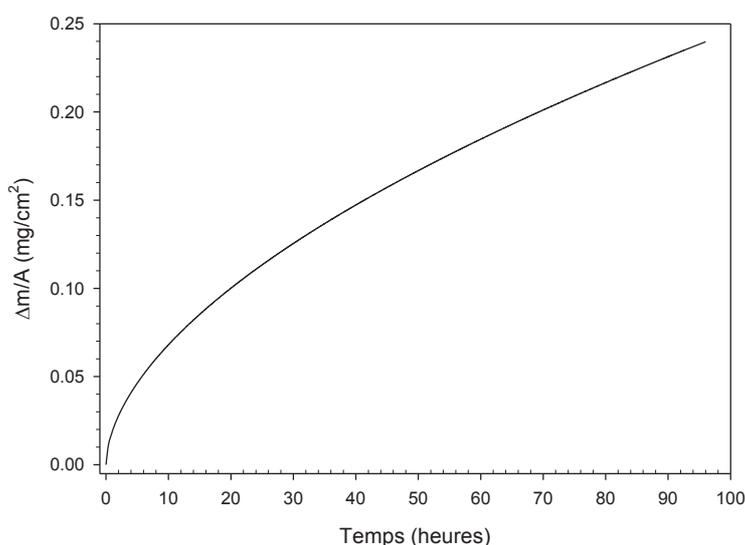


Figure 1 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 900°C sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 % vol.).

1.2 Morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'alliage HR-120

Les observations morphologiques de l'alliage en surface et en coupe transversale sont présentées sur la figure 2. On observe que la surface de l'alliage est couverte par une couche compacte et homogène d'oxyde présentant une microstructure de surface très facettée. On distingue deux morphologies d'oxyde : de petites cristallites assez arrondies de taille submicronique ainsi que des grains pyramidaux de plus grande taille, caractéristiques d'un oxyde de type spinelle. La présence d'écaillage a été remarquée mais ce phénomène reste marginal, avec une aire écaillée qui ne représente pas plus d'1 % de l'aire totale. Le fait de ne pas observer de décrochement de perte de masse sur les essais réalisés en thermobalance montre que l'écaillage s'est sans doute produit au cours du refroidissement de l'échantillon. La figure 2b présente une vue de l'échantillon en coupe transversale. Un film de platine, puis un film de carbone ont été déposés en surface pour la protection du matériau lors de son amincissement opérée par sonde ionique focalisée. Conformément à l'estimation réalisée à partir des résultats thermogravimétriques, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (qui semble compacte) est de $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. Des ondulations de l'interface métal/oxyde sont observées. L'oxyde présente également des irrégularités au niveau de l'interface métal/oxyde. En effet, on observe au niveau de l'interface des cavités ainsi que des décohésions plus ou moins importantes. A l'intérieur du métal, on observe la présence de précipités internes à proximité de l'interface métal/oxyde, dont la taille n'excède pas 100 nm .

Des analyses EDS ont été réalisées sur les deux types de morphologie de cristaux observées à la surface de la couche d'oxyde (figure 3). Comme indiqué sur la figure 2, les grains pyramidaux sont représentés par le spectre EDS n°1 alors que les cristallites submicroniques sont représentées par le spectre EDS n°2. Sur le premier pointé EDS, représentant les cristaux de forme pyramidale, on observe la présence de manganèse, dont la raie de transition

$K\alpha$ se confond avec la raie de transition $K\beta$ du chrome. Sur le second pointé, qui correspond à un amas de petites cristallites, on note la présence majoritaire du chrome et de l'oxygène. Les analyses EDS réalisées sur la coupe transversale montrent un enrichissement en manganèse à proximité de la surface. La présence de silicium est détectée au niveau de l'interface métal/oxyde.

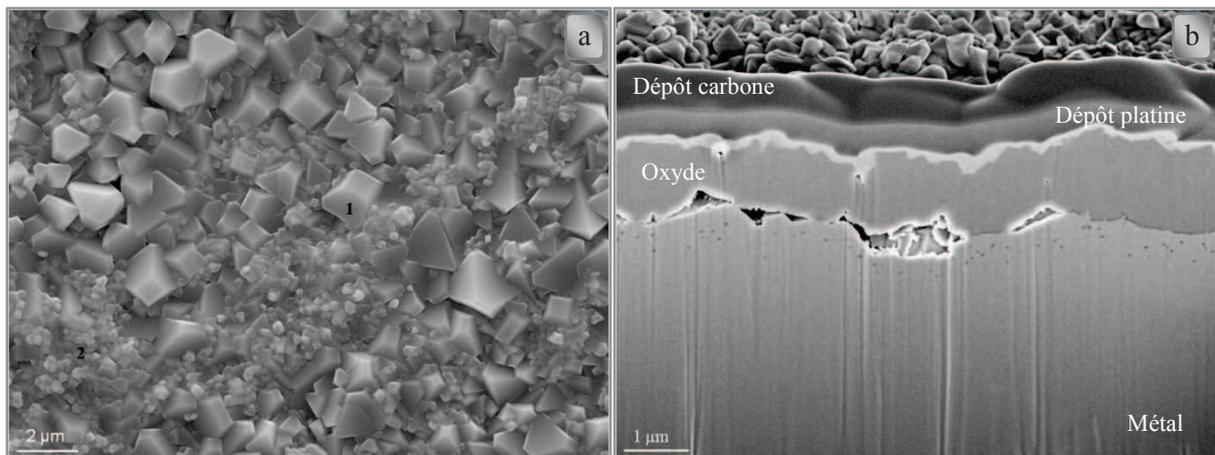


Figure 2 : Micrographies MEB en électrons secondaires de l'alliage HR-120 après 96 h à 900°C sous Ar/O₂ en surface a) et en coupe transversale (FIB) b).

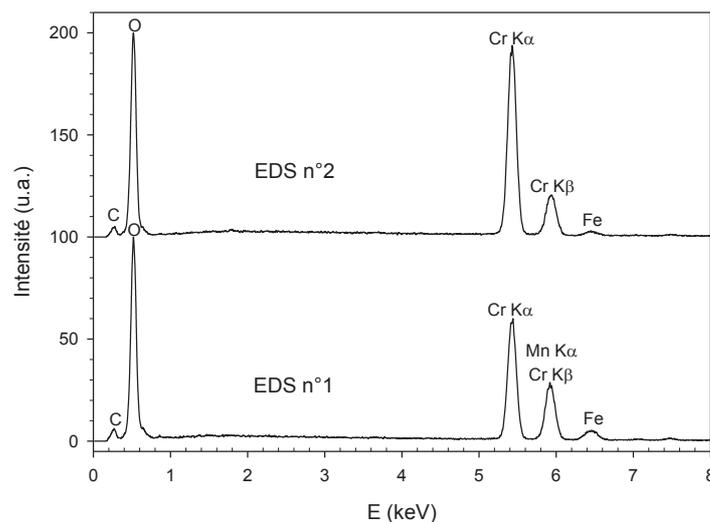


Figure 3 : Spectre EDS des grains pyramidaux (n°1) et des petites cristallites (n°2).

1.3 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120

L'alliage HR-120 a été caractérisé par diffraction des rayons X (figure 4) après 96 heures d'oxydation à 900 °C. Sur le diffractogramme, on retrouve les raies du substrat (phase γ), caractéristiques de la structure austénitique de l'acier. La présence des pics de la matrice nous indique que la couche d'oxyde a été analysée sur toute son épaisseur.

On relève également la présence de deux autres phases : une phase spinelle chrome-manganèse $(Cr_xMn_{1-x})_3O_4$ et une phase rhomboédrique attribuée à la solution solide composée de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 notée $(Fe_xCr_{1-x})_2O_3$. Pour l'oxyde de type spinelle Cr-Mn, il est difficile de déterminer la structure exacte en raison des rayons ioniques assez proches du chrome et du manganèse. Néanmoins, la phase caractérisée est très proche de la phase spinelle $Cr_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ (référence JCPDS 01-071-0982).

Concernant la phase rhomboédrique, l'enrichissement en chrome de la solution solide peut être quantifié à l'aide de la loi de Vegard. Issartel *et al.* [2] ont construit une droite d'étalonnage à partir de différentes solutions solides

(Fe,Cr)₂O₃ issues de la littérature afin de déterminer la composition de la phase rhomboédrique. En reportant la position du pic R(104) issu du diffractogramme de la figure 4 dans l'équation de la droite d'étalonnage réalisée par Issartel *et al.*, on peut ainsi approcher la stœchiométrie de la solution solide (figure 5). La composition de la phase rhomboédrique est alors voisine de Fe_{0,6}Cr_{1,4}O₃, ce qui est en accord avec la littérature et les résultats EDS présentés ci-dessus. Néanmoins, les résultats obtenus doivent être analysés avec prudence, du fait de la possible présence de manganèse ou de l'existence de contraintes résiduelles dans la couche d'oxyde qui pourraient entraîner un décalage des pics vers de plus grands angles 2θ.

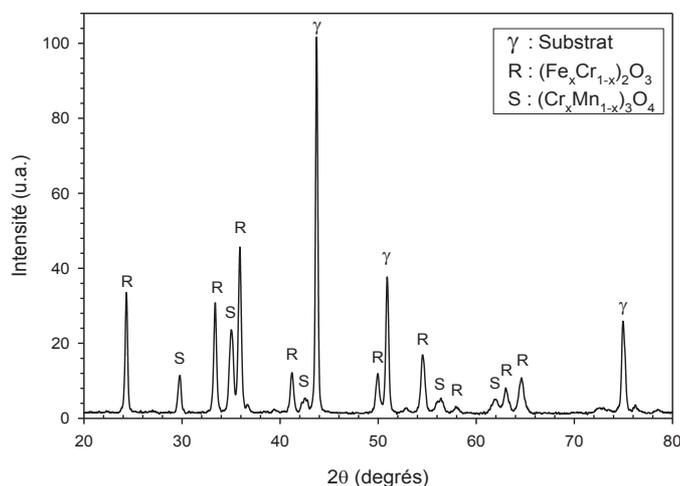


Figure 4 : Diffractogramme X de l'alliage HR-120 après 96 h à 900°C sous Ar/O₂ (90/10 % vol.).

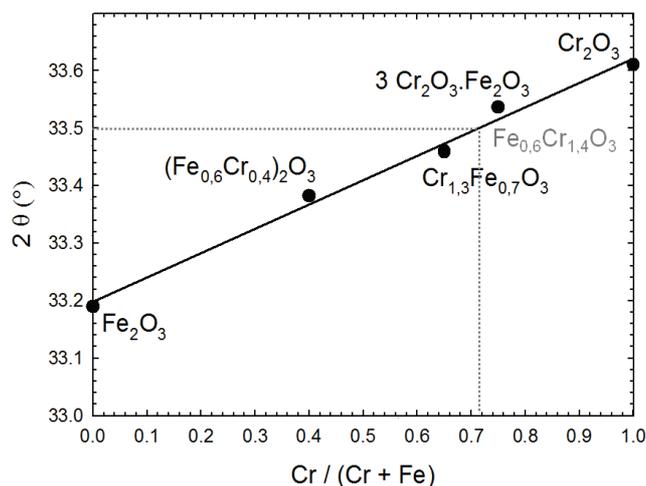


Figure 5 : Droite d'étalonnage tracée à partir de la position du pic R(104) de Fe₂O₃, Cr₂O₃ et différentes solutions solide (Fe,Cr)₂O₃ (d'après [2]).

1.4 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214

La figure 6 présente le suivi thermogravimétrique de l'alliage 214 lors de son oxydation isotherme à 900°C sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 %vol.).

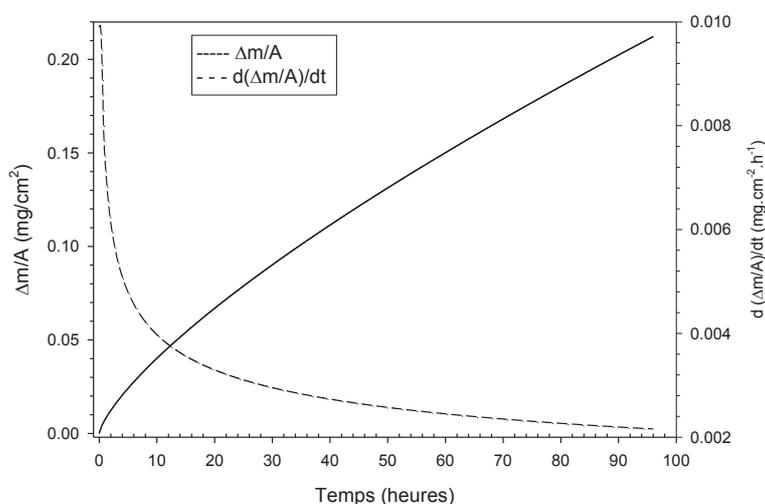


Figure 6 : Cinétique d'oxydation de l'alliage 214 à 900°C sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 % vol.).

On constate que le comportement cinétique ne s'apparente ni à une fonction parabolique, ni à une fonction linéaire. Comme le confirme la dérivée, la vitesse décroît avec le temps. La courbe est ajustée à l'aide d'une loi de type

puissance ($y = ax^n$), où $n = 0,73$. On a alors une cinétique de croissance qui se situe juste entre la loi parabolique ($y = a\sqrt{x}$) et la loi linéaire ($y = ax + b$). L'attribution d'une loi cinétique à l'oxydation de l'alliage 214 ne constitue pas l'objectif de notre étude. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde sera néanmoins considérée comme parabolique bien qu'il existe une forte déviation avec cette loi. La constante parabolique ($k_p = a$), a pour valeur $1,63 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, résultat en accord avec la littérature [27,28] pour l'étude d'alliages Ni-Cr-Al à 900°C en atmosphère fortement oxydante. Les gains de masse déterminés dans des conditions similaires en four horizontal montrent une bonne reproductibilité des mesures. Sur 4 échantillons, le gain de masse moyen est de $0,23 \pm 0,017 \text{ mg/cm}^2$. En supposant que l'oxyde d'aluminium soit le seul constituant de cette couche d'oxyde, son épaisseur est alors estimée à $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ (annexe D).

1.5 Morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 214

Un cliché MEB de la surface de l'alliage 214 est présenté sur la micrographie de la figure 7a. On observe une alternance de deux zones distinctes. Ces deux zones sont constituées par deux populations de cristaux, différents par leur morphologie et comme nous allons le voir, par leur nature chimique. La première population d'oxydes se regroupe sous forme de cristaux plus ou moins arrondis dont la taille varie autour de $1 \text{ }\mu\text{m}$. Ces oxydes en forme de « boules » sont en fait des amas de particules plus fines dont la taille est submicronique. La deuxième population d'oxydes est constituée de cristaux qui sont plus anguleux et semblent plus compacts, homogènes et dont la taille est inférieure à celle des boules. Les micrographies MEB de surface obtenues en électrons rétrodiffusés (non présentées ici) montrent un fort contraste de phase entre les oxydes arrondis et les cristaux plus anguleux. Les cristaux, plus sombres sont donc constitués d'éléments de numéros atomiques plus légers que les oxydes regroupés sous forme de boules. La micrographie 7b représente la coupe transversale de l'alliage en électrons rétrodiffusés. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est de l'ordre de $1 \text{ }\mu\text{m}$, conformément aux estimations réalisées à partir des résultats thermogravimétriques. La couche d'oxyde présente à certains niveaux une ondulation très marquée à l'interface métal/oxyde. Il n'a pas été observé de précipité interne (dont la taille excède 100 nm).

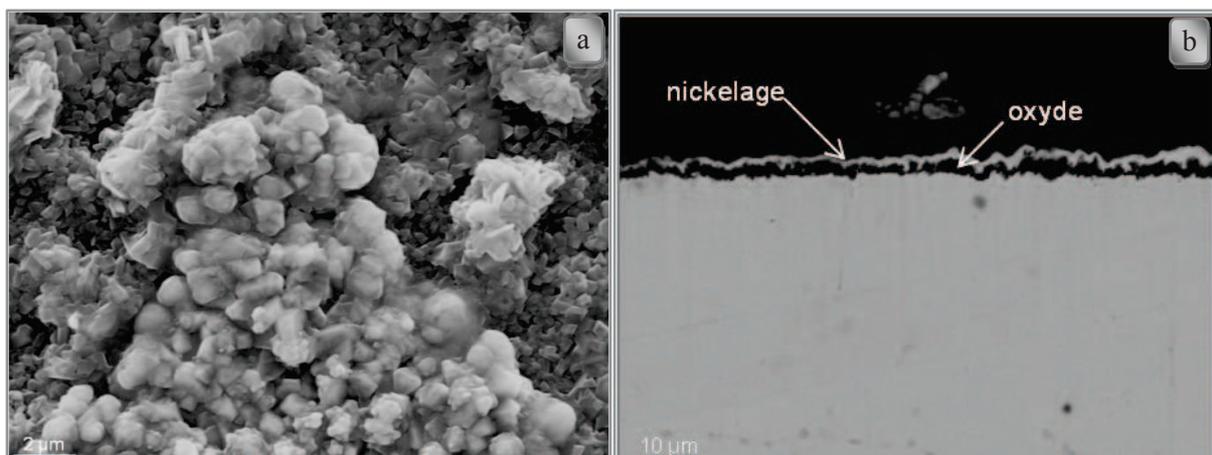


Figure 7 : Micrographies MEB de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous Ar/O_2 (90/10 %vol.)
a) vue de surface b) vue en coupe transversale.

La cartographie X de la figure 8 nous renseigne sur la chimie des phases formées à la surface de l'alliage. Même si la micrographie MEB laisse supposer une certaine rugosité de surface qui peut provoquer des effets d'ombrages dus à des zones moins visibles par le détecteur de rayons X, la cartographie nous fournit néanmoins de nombreuses informations. Les cartes X montrent une ségrégation des éléments analysés selon deux zones distinctes. La première zone est constituée de chrome, de nickel, de manganèse ainsi que de fer en moindre mesure. Cette zone

est située au niveau des cristaux précédemment décrits sous forme de boules. La deuxième zone correspond à un enrichissement en oxygène et aluminium. La région fortement enrichie oxygène et aluminium correspond à la zone décrite auparavant comme compacte et homogène.

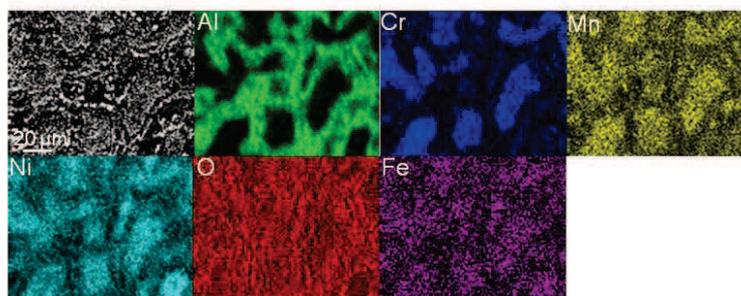


Figure 8 : Cartographies X de la surface de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 %vol.).

1.6 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage 214

Le diffractogramme de l'alliage 214 après 96 heures d'oxydation sous atmosphère Ar/O₂ est présenté sur la figure 9. L'axe des ordonnées est présenté en échelle logarithmique car l'intensité de la majorité des pics de la couche d'oxyde est très faible comparée à celle du substrat. En plus des pics du substrat, on observe la présence de différents oxydes. On note la présence d'oxyde d'aluminium, dont la stoechiométrie s'approche de (Al_{0,9}Cr_{0,1})₂O₃ (référence JCPDS 00-051-1394). Cette structure est en accord avec les résultats MEB et EDS où l'on observe une zone enrichie en oxygène et en aluminium. Comme sur l'alliage HR-120, on retrouve la formation d'oxyde de chrome enrichi en fer. D'après l'étalonnage obtenu à l'aide de la loi de Vegard, la composition de cet oxyde s'approche de Cr_{1,3}Fe_{0,7}O₃. La formation de cette phase est en accord avec les résultats obtenus sur la cartographie X, où les zones visibles de l'enrichissement en fer (dont l'intensité est faible) recouvrent celles du chrome. En plus de l'oxyde de chrome et d'aluminium, la présence de spinelle nickel-chrome-manganèse Cr_{1,5}Mn_{0,5}NiO₄ (référence JCPDS 04-008-7201) est également détectée avec une très faible intensité. Enfin, la présence d'oxyde de nickel NiO a également été détectée. La fiche JCPDS de Ni₁₅O₁₆ (01-074-6700) est celle qui correspond le mieux aux pics de notre diffractogramme. L'intensité des pics correspondant à l'oxyde de nickel est anormalement intense. Aucune hypothèse simple ne semble expliquer cette particularité. La compréhension de ce phénomène ne sera pas développée au cours de l'étude.

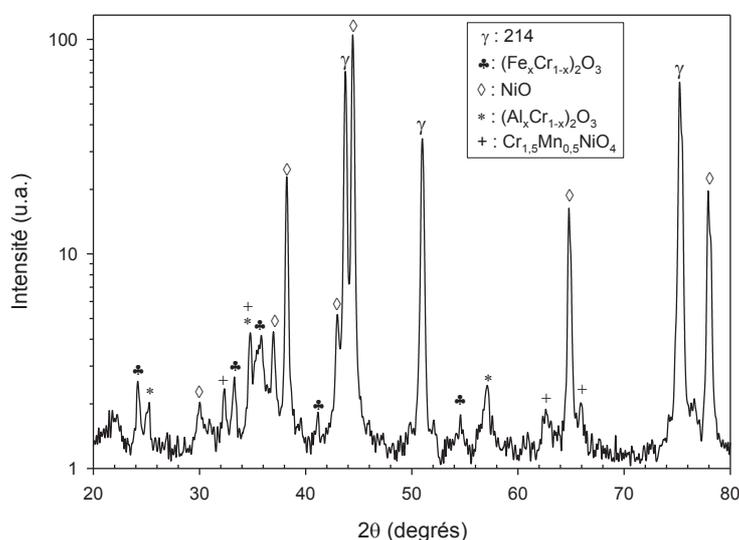


Figure 9 : Diffractogramme X de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous Ar/O₂ (90/10 % vol.).

Une analyse par fluorescence (cf. chapitre II) de l'alliage 214 après 96 heures sous mélange Ar/O₂ (90/10 %vol.) a été menée afin de déterminer la structure cristallographique de la couche d'alumine formée (figure 10). Le spectre présente l'allure caractéristique de l'alumine alpha, avec un doublet qui ressort à 693 et 695 nm. La couche d'alumine possède donc une structure corindon, et représente la phase la plus protectrice et la plus stable. Néanmoins, en augmentant le nombre de coups, on constate une faible contribution que l'on attribue à l'alumine θ .

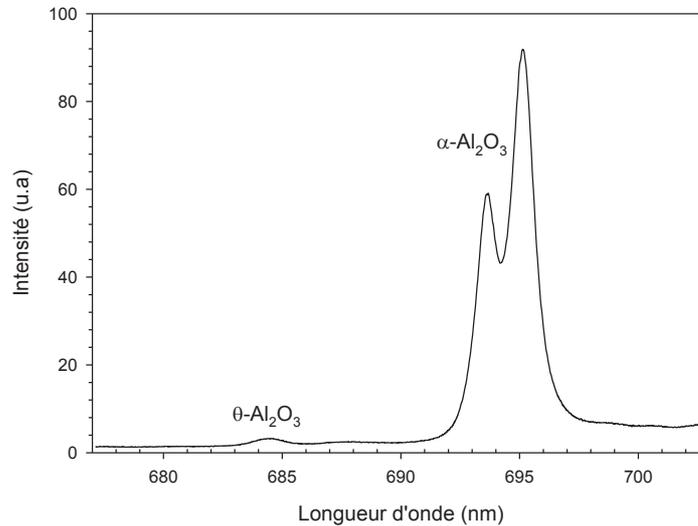


Figure 10 : Spectre fluorescence de la couche d'alumine formée à la surface de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous Ar/O₂ (90/10 % vol.).

1.7 Discussion et synthèse

Les essais détaillés précédemment montrent qu'après 96 heures à 900°C sous atmosphère (Ar/O₂ 90/10 % vol) l'alliage Haynes HR-120 affiche une bonne tenue à l'oxydation, caractérisée par une cinétique d'oxydation parabolique avec un faible gain de masse (0,24 mg/cm² au bout de 96 heures) et la formation d'une couche d'oxyde protectrice relativement peu épaisse (1,5 μm). L'alliage présente en surface une couche d'oxyde riche en chrome et contenant d'autres éléments mineurs tels que le manganèse ou le silicium. La formation d'une couche d'oxyde composée de chromine et de spinelle chrome-manganèse est fréquemment observée dans la littérature pour des alliages de type Ni-Fe-Cr [11,12]. Même si la teneur en manganèse est très faible dans cet alliage, celui-ci est connu pour diffuser rapidement à travers la chromine pour former des phases de type spinelle dans la partie externe de la couche d'oxyde. Selon Lobnig *et al.* [1], le coefficient de diffusion du manganèse dans un alliage Cr-Fe-Ni est 100 fois plus grand que celui du chrome dans les couches de Cr₂O₃ à 900°C. L'excellente résistance des alliages chrominoformeurs sous atmosphère oxydante à haute température est souvent attribuée à la formation de spinelle externe de type MnCr₂O₄ au dessus de 950°C ou en présence de vapeur d'eau [12]. La chromine permet de jouer le rôle de barrière de diffusion et limite l'oxydation tandis que l'oxyde de type spinelle permet de retarder significativement la transformation de la chromine en phase volatile, telle que CrO₃ ou CrO(OH)₂.

L'interface métal/oxyde présente une certaine ondulation, et on remarque la présence de zones de décohésions. Celles-ci sont probablement le résultat de la relaxation des contraintes compressives de croissance. L'oxyde présente également des irrégularités au niveau de l'interface métal/oxyde. En effet, on observe au niveau de l'interface des cavités ainsi que des décohésions. On suppose que le nombre et la taille des pores augmentent avec la durée d'oxydation et qu'ils tendent à coalescer à l'interface métal/oxyde, entraînant une décohésion plus ou moins étendue de la couche d'oxyde. La présence de pores à l'interface laisse envisager une diminution de l'adhérence entre l'oxyde et le substrat. Cette observation peut paraître en contradiction avec le comportement parabolique de l'alliage, mais on rappelle qu'un écart avec la loi parabolique a été précédemment établi. La

diffusion externe du chrome via les défauts métalliques entraîne la formation de lacunes à l'interface métal/oxyde qui peuvent coalescer et permettre ainsi le décollement de la couche. Selon Henry [10], la tendance à la décohésion des couches obtenues sous oxygène sec est reliée à la faible diffusivité des défauts oxygène aux joints de grains (O_{jg}'' en notation Kröger-Vink). On est alors en présence d'une diffusion majoritaire de défauts Cr (Cr_{jg}''), qui entraîne le développement de lacunes à l'interface métal/oxyde. Celles-ci ne sont pas incorporées dans la zone interne suite à l'absence de diffusion d'oxygène et elles ont tendance à coalescer, facilitant ainsi le décollement de l'oxyde formé. De nombreux travaux ont également montré que pour les alliages chrominoformeurs, la couche d'oxyde se formait à l'interface métal/gaz, principalement par diffusion cationique, entraînant la formation de lacunes qui coalescent à l'interface métal/oxyde, entraînant un décollement total ou partiel de la couche d'oxyde protectrice [14, 15].

Néanmoins, l'alliage HR-120 affiche sous atmosphère oxydante une tenue relativement protectrice, caractérisée par la formation d'une couche d'oxyde de chrome compacte et peu épaisse. Ce comportement protecteur a été mis en évidence sur de longues périodes par Deodeshmukh et Srivastava [11]. Après un an à 982°C sous air, la perte de masse de l'alliage est inférieure à 10 mg/cm², avec une affectation du métal (perte de métal + attaque interne) sur une profondeur de 84 µm. La perte de masse est expliquée par l'évaporation de l'oxyde de chrome ainsi qu'à des phénomènes d'écaillage.

Sous atmosphère fortement oxydante, l'alliage 214 manifeste également un comportement très protecteur. L'alliage présente à 900 °C une cinétique d'oxydation qui tend vers une loi parabolique avec un gain de masse peu élevé (+ 0,22 mg/cm² après 96 heures). La couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage est un mélange d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de chrome, d'oxyde de nickel et de spinelle riche en chrome, nickel et manganèse. L'alumine formée à la surface de l'alliage est de l'alumine α , qui est connue pour améliorer le caractère protecteur de l'alliage. Les résultats observés sont globalement en accord avec la littérature. Deodeshmukh et Srivastava [11] montrent que l'alliage 214 oxydé 365 jours à 982°C forme uniquement une couche adhérente d'alumine α , à croissance lente. Deodeshmukh *et al.* [12] indiquent qu'après 1008 heures à 982°C, il se forme au dessus de la couche d'alumine α un spinelle $NiAl_2O_4$, alors qu'après seulement 100 heures, il se forme en plus de la couche d'alumine et du spinelle, de l'oxyde de nickel (NiO), localisé par intermittence à la surface de la couche d'oxyde. L'épaisseur de la couche de spinelle est estimée à 2 µm et celle de la couche d'oxyde d'aluminium à 1,5 µm. Plus la durée d'oxydation augmente et plus l'épaisseur de la couche de spinelle décroît, et inversement pour l'alumine. Pour une température d'oxydation de 871°C, Deodeshmukh attribue la présence de ces nombreux oxydes à l'incapacité de l'alliage 214 à former une couche homogène et continue d' α - Al_2O_3 à des températures inférieures à 950°C. L'étude du mode de croissance de la couche d'oxyde, et en particulier de la couche d'alumine ne sera pas abordée dans ce manuscrit. On rappellera que les mécanismes de croissance de l'alumine proposés dans la littérature sont souvent contradictoires. Cependant, à 900°C, le mécanisme de croissance des couches d'alumine par diffusion externe des cations métalliques est favorisé [23]. Nijdam *et al.* [26], ont identifié, selon un modèle de calcul en accord avec leurs résultats expérimentaux, 4 étapes de croissance successives :

- Oxydation préférentielle de l'aluminium et formation d'un film d' α - Al_2O_3 .
- Précipitation de l'alumine alpha dans l'alliage par oxydation interne et croissance simultanée de Cr_2O_3 et NiO en association avec un appauvrissement notable en chrome et en aluminium sous l'interface métal/oxyde.
- Formation successives de couches continues de Cr_2O_3 et Al_2O_3 (due à la croissance latérale des précipités d' α - Al_2O_3) et épaissement de la couche externe de $NiCr_2O_4/NiO$.

La croissance d'une couche d' α - Al_2O_3 est beaucoup plus protectrice, de par sa haute stabilité thermodynamique et sa faible vitesse de croissance, comparée aux alumines de transition telles que γ ou θ - Al_2O_3 . Pour des températures supérieures à 950°C, Deodeshmukh *et al.* [11] montrent la meilleure résistance à l'oxydation de l'alliage 214 par

rapport à d'autres alliages chrominoformeurs (HR-120, 230, 556, 625). En effet, l'alliage 214 forme une couche d'oxyde peu épaisse, compacte et adhérente avec une très faible quantité de précipités internes.

2 Comportement des alliages en présence des sulfates

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'influence du sulfate de sodium fondu sur la corrosion des alliages réfractaires à haute température en atmosphère fortement oxydante. Dans un premier temps, l'objectif est de rappeler les principales caractéristiques du sel utilisé au cours de cette étude, ainsi que ses interactions possibles avec son environnement. Après avoir étudié les données physico-chimiques et thermodynamiques du sulfate de sodium, ses interactions avec les alliages HR-120 et 214 seront par la suite exposées. Les observations cinétiques couplées aux caractérisations chimiques, structurales et morphologiques nous permettront de mettre en évidence le comportement des alliages en présence de sulfate de sodium. Une comparaison par rapport aux résultats issus de la littérature sera ensuite présentée.

2.1 Le sulfate de sodium

Le sulfate de sodium utilisé dans cette étude est du sulfate de sodium anhydre ; la thénardite, dont les caractéristiques ont été présentées dans le chapitre II : techniques expérimentales. On rappellera simplement que la température de fusion du sulfate de sodium est de 884°C.

Afin de pouvoir interpréter au mieux l'influence du sulfate de sodium sur la corrosion des alliages, ce sel a été caractérisé par DRX à l'état initial puis après passage à l'état fondu (figure 11). Il en ressort que dans les conditions de l'étude, le sel cristallise dans le même système réticulaire, mais sous deux réseaux de Bravais différents ; orthorhombique à face centrée (caractéristique de la thénardite) et orthorhombique à base centrée pour le sel passé par l'état fondu. Cependant, la structure cristalline du sulfate de sodium devient hexagonale, dès que la température atteint 250°C.

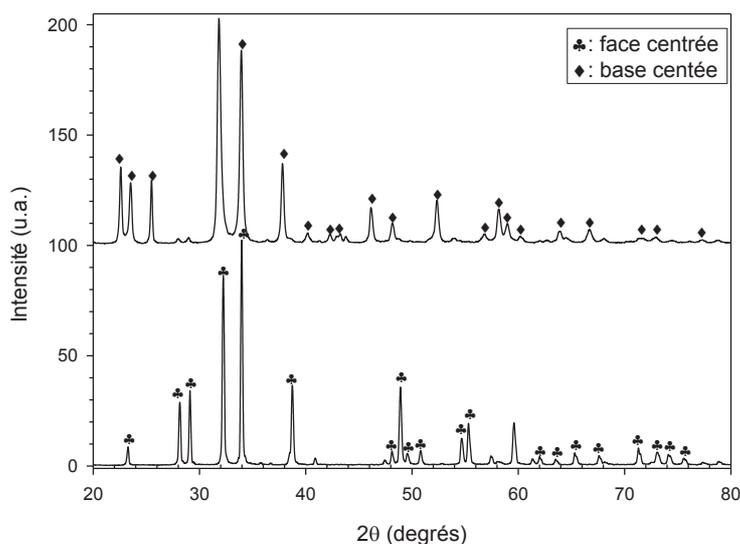


Figure 11 : Diffractogramme X du sulfate de sodium à l'état initial puis après passage à l'état fondu.

D'après les calculs thermodynamiques [FactSage, SGTE 2009], le sulfate de sodium soumis à une température de 900°C et une pression de 1 bar sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 % vol.) se trouverait dans l'état fondu, avec une

pression de vapeur saturante de $7,8 \cdot 10^{-8}$ atm. La stabilité du sulfate de sodium peut être aisément illustrée à travers l'utilisation d'un diagramme de stabilité Na-O-S. Un tel diagramme est présenté sur la figure 12, où les activités de O_2 et SO_3 sont données en coordonnées. On remarquera que l'activité de SO_3 peut également être exprimée en fonction de l'activité de Na_2O suivant l'équation de la réaction (1) avec l'équilibre des réaction (2) et (3):



$$a_{Na_2O} a_{SO_3} = \text{constant} \times a_{Na_2SO_4} \quad (2)$$

$$\text{et pour } a_{Na_2SO_4} = 1 ; a_{Na_2O} = \text{constant} \times a_{SO_3}^{-1} \quad (3)$$

A l'équilibre thermodynamique, les pressions partielles en dioxygène et trioxyde de soufre obtenues en milieu fortement oxydant sont : $P(O_2) = 0,10$ bar ; $P(SO_3) = 5,8 \times 10^{-11}$ bar. Dans ces conditions, le sulfate de sodium est stable à 900°C, et passe sous forme Na_2SO_4 fondu. Afin de prévoir l'éventuelle formation de produits de corrosion sur un alliage chrominifère en présence de Na_2SO_4 , il paraît intéressant de construire un diagramme de stabilité Na-Cr-O-S (figure 12b). D'après ce diagramme, le chrome réagirait avec le sulfate de sodium pour former un composé constitué de chrome VI : Na_2CrO_4 .

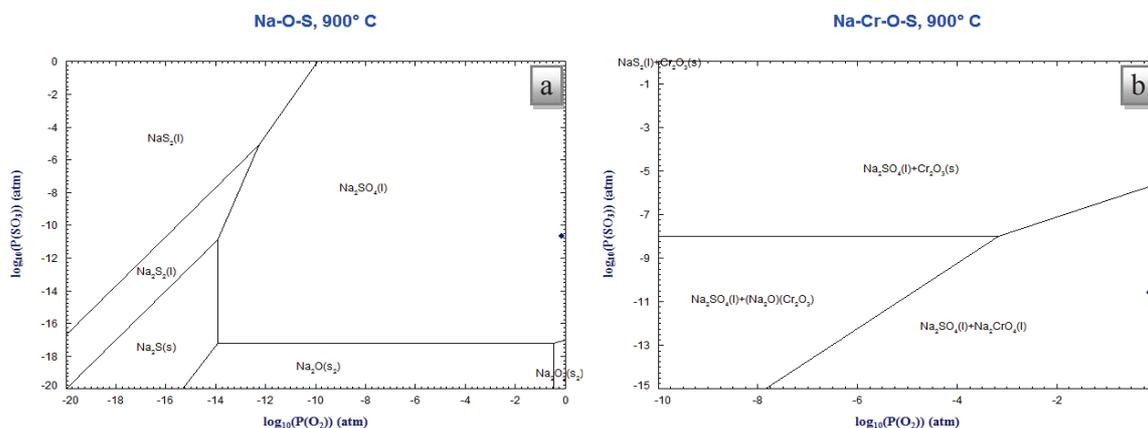


Figure 12 : Diagramme de stabilité du système Na-S-O (a) et Na-Cr-O-S (b) à 900°C [FacStage SGTE, 2009].

Uhlig *et al.* [29] ont étudié la cinétique d'évaporation du sulfate de sodium à des températures allant de 900 à 1200°C et sous $P(O_2) = 150$ Torr. Ils mentionnent que la cinétique d'évaporation du sel est linéaire, quelque soit les conditions utilisées, et ils montrent que la vitesse d'évaporation du sulfate de sodium à 900°C est de $7,3 \cdot 10^{-3}$ mg.cm⁻².h⁻¹. Les calculs thermodynamiques montrent que sous vide ou sous atmosphère inerte, ce composé est très peu volatil avec une pression partielle d'équilibre solide-gaz voisine de 10^{-7} bar à 900°C. Une légère décomposition du sel se produit, formant principalement les espèces $Na_{(g)}$, $SO_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ avec des pressions partielles voisines de celle du sel. Les autres espèces gazeuses (SO_3 , NaO) sont négligeables avec des pressions partielles de l'ordre de 10^{-12} bar. En utilisant la relation d'Hertz-Langmuir, la cinétique d'évaporation du sulfate de sodium gazeux sous vide à 900°C est approximée à 5 mg.cm⁻².h⁻¹. Cette valeur correspond à la cinétique d'évaporation maximale du sulfate de sodium. La cinétique d'évaporation minimale du sel est atteinte dans le régime d'équilibre où le flux de gaz transporte continuellement la quantité fixée par l'équilibre thermodynamique. Dans cette situation, la cinétique d'évaporation calculée est d'environ 1 µg.h⁻¹. La vitesse d'évaporation mesurée à l'état d'équilibre sous argon approche les 5 µg.h⁻¹ (figure 13), ce qui est très proche de celle déduite du calcul et qui montre la faible influence du transport dans la couche limite de diffusion.

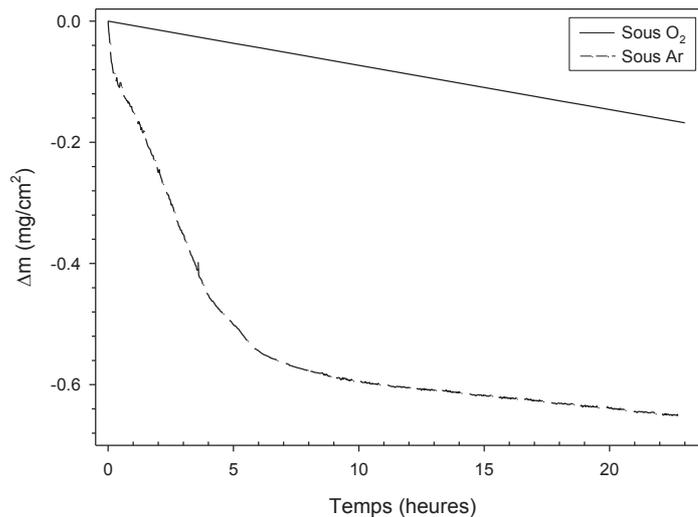


Figure 13 : Cinétique d'évaporation de Na_2SO_4 à $900^\circ C$ sous O_2 [29] et sous Ar.

2.2 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120

La cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de sulfate de sodium est présentée sur la figure 14. L'allure de la courbe est parabolique, avec un gain de masse observé de $0,45 \text{ mg/cm}^2$ après 96 heures à $900^\circ C$. L'ajout de sulfate de sodium accélère la cinétique de l'alliage HR-120 en milieu oxydant. Cette accélération est beaucoup plus forte au cours des premières temps, avec un gain de masse de $0,30 \text{ mg/cm}^2$ au cours des 12 premières heures, puis un gain de masse de seulement $0,15 \text{ mg/cm}^2$ les 84 heures suivantes.

D'après les nombreux essais réalisés en four horizontal, un dépôt moyen de $0,25 \text{ mg/cm}^2$ de sulfate de sodium occasionne une augmentation de masse de presque 100 %. En effet, le gain de masse après 96 h passe de $0,24$ à $0,42 \text{ mg/cm}^2$ en présence de sel. Les essais réalisés en four horizontal ont montré d'autre part, un lien entre la quantité de sel et le gain de masse de l'alliage. Ainsi, plus la masse ajoutée de sulfate de sodium augmente et plus les gains de masse sont importants.

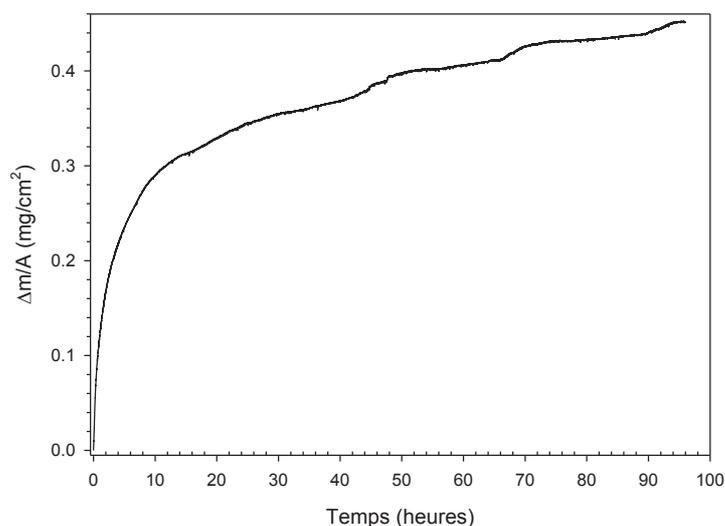


Figure 14 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 + Na_2SO_4 à $900^\circ C$ sous air.

2.3 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120

En présence de sulfate de sodium les micrographies de surface de l'alliage HR-120 (figures 15a, b et c) laissent apparaître deux populations de cristaux, différents par leur taille, leur forme et leur orientation. Comme pour l'oxydation de l'alliage en absence de sels, des cristaux de forme bipyramidale, identifiés comme spinelles chrome-manganèse sont observés. Néanmoins, la deuxième population de cristaux ne correspond plus à des cristallites submicroniques mais à des plaquettes fines dont la hauteur peut atteindre 10 µm. La formation de ces plaquettes augmente sensiblement la rugosité à la surface de l'alliage (figure 2c). L'analyse EDS de ses plaquettes révèle que cette population de cristaux correspond à de l'oxyde de chrome. Ainsi, l'ajout de sulfate de sodium en milieu fortement oxydant ne modifie pas la composition chimique des cristaux d'oxyde de surface. Néanmoins, la présence de Na_2SO_4 modifie la morphologie de l'oxyde de chrome. La morphologie et la chimie des spinelles chrome-manganèse après 96 heures à 900°C ne semble pas subir de modifications en présence de sulfate de sodium.

L'observation de l'alliage en coupe transversale (figure 15d) met en exergue la formation de ces plaquettes d'oxydes. Ces plaquettes d'oxydes croissent sans orientations préférentielles. L'interface métal/oxyde présente une forte ondulation. On remarque la formation de précipités internes qui semblent suivre le chemin des joints de grains à proximité de l'interface métal/oxyde. Ces pénétrations intergranulaires d'oxydes sont visibles sur des profondeurs allant jusqu'à 20 µm en dessous de l'interface. L'analyse EDS (non présentée ici) montre un fort enrichissement en silicium au niveau des précipités internes.

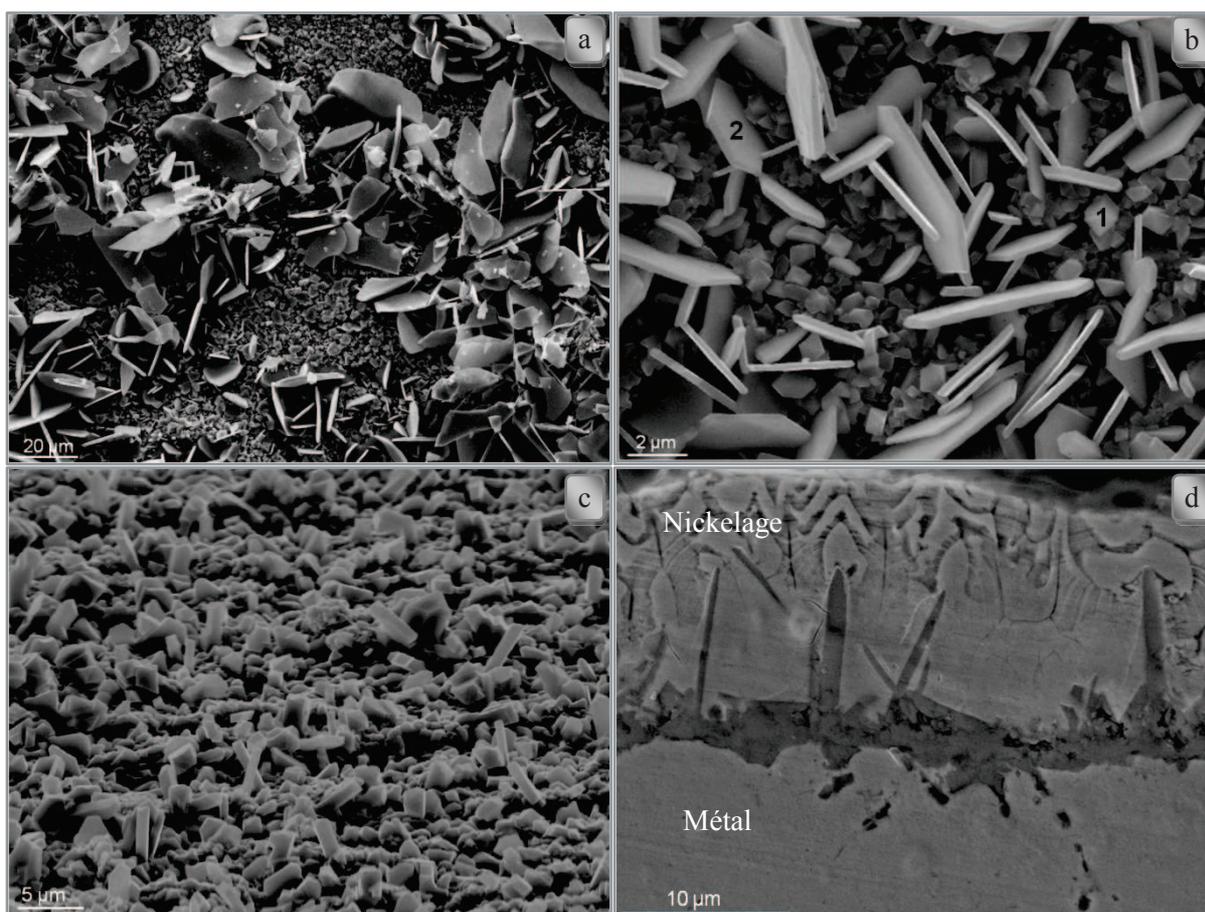


Figure 15 : Micrographies MEB en de l'alliage HR-120 après 96 h à 900°C sous Ar/O_2 (90/10 %vol.) en présence de Na_2SO_4 a) faible grandissement b) fort grandissement c) vue inclinée à 80° d) coupe transversale.

Des cartographies spectrales ont permis l'étude de la répartition des principaux éléments présents dans la couche d'oxyde (figure 16). L'analyse effectuée sur la coupe transversale de l'alliage permet de confirmer que la couche d'oxyde est majoritairement constituée d'oxyde de chrome légèrement enrichie en fer. Le métal ne présente pas de zone déchromée au niveau de l'interface métal/oxyde, ce qui semble en adéquation avec la faible épaisseur de la couche d'oxyde. Un enrichissement irrégulier en silicium est détecté le long de l'interface métal/oxyde, formant un oxyde discontinu. Les précipités formés dans le substrat sont également riches en oxygène et silicium. Le soufre et le sodium ne sont pas détectés à l'intérieur de la couche d'oxyde. La réalisation de pointés EDS plus ciblés au niveau de l'interface métal/oxyde n'a également pas mis en évidence la présence de ces deux éléments. Néanmoins, on rappelle que la limite de détection de l'EDS est d'environ 1000 ppm pour les éléments les plus lourds de l'alliage et qu'elle est supérieure à 5000 ppm pour les éléments plus légers comme le sodium. Afin de vérifier si la présence de soufre pouvait être détectée à de plus faibles teneurs, une analyse en microsonde de Castaing a été réalisée sur la coupe transversale de l'alliage oxydé en présence de sel.

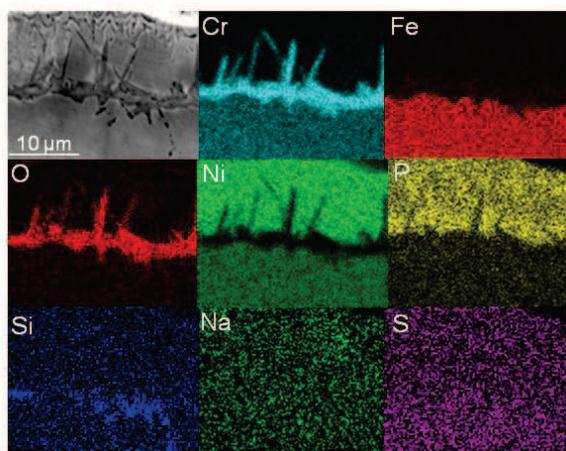


Figure 16 : Cartographies X de la coupe transversale de l'alliage HR-120 après 96 h sous Ar/O₂ (90/10 %vol.) en présence de Na₂SO₄.

Le spectre en WDS présenté sur la figure 17 montre le signal obtenu pour le métal et pour l'oxyde. On remarque que dans le métal, le signal correspondant à la raie K α du soufre se dégage légèrement du bruit de fond. On détecte également pour l'analyse réalisée sur l'alliage HR-120 une contribution au voisinage de la raie K α du soufre correspondant à la raie L α du molybdène.

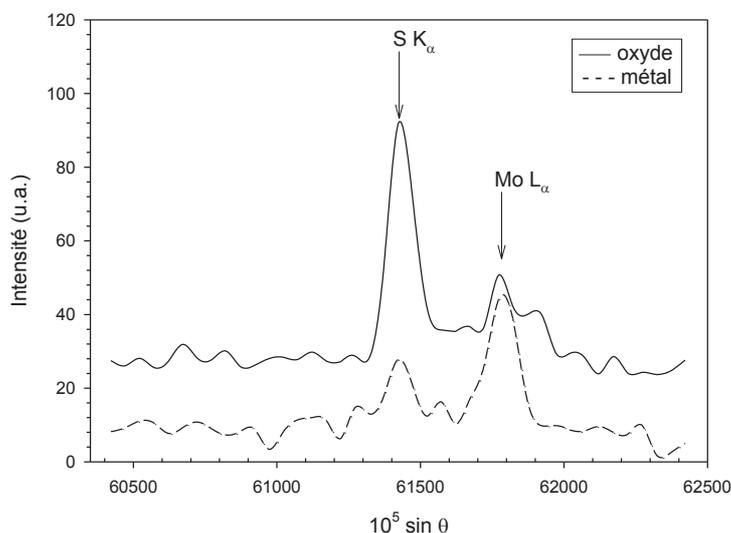


Figure 17 : Analyse par microsonde en WDS de la coupe transversale de l'alliage HR-120 oxydé 96 h à 900°C en présence de sulfate de sodium sous Ar/O₂ (90/10 %vol.).

Pour le métal, les résultats sont en accord avec l'analyse chimique réalisée au chapitre II, qui indiquait la présence de soufre à hauteur de 20 ppm et de molybdène à 0,34 %. Dans l'oxyde, le spectre montre que l'intensité du signal correspondant à la raie $K\alpha$ du soufre se détache largement de la ligne de base. On retrouve également la présence de molybdène. Ce résultat s'explique simplement par la résolution latérale de l'analyse qui est d'environ 3 μm . Il est alors fortement envisageable que l'analyse de l'oxyde se soit légèrement prolongée dans le métal. On retrouve ainsi dans la couche d'oxyde la présence de soufre, à une concentration faible mais non négligeable.

2.4 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés sur l'alliage HR-120

Le diffractogramme de l'alliage HR-120, acquis après oxydation en présence de sulfate de sodium (figure 18), est relativement proche de celui obtenu en absence de sel. La couche d'oxyde est composée des mêmes phases rhomboédrique et spinelle que l'on attribue à de l'oxyde de chrome enrichi en fer ainsi qu'à un spinelle chrome-manganèse. D'un point de vue structural, le sulfate de sodium ne semble pas engendrer de modifications notables au niveau de la couche d'oxyde.

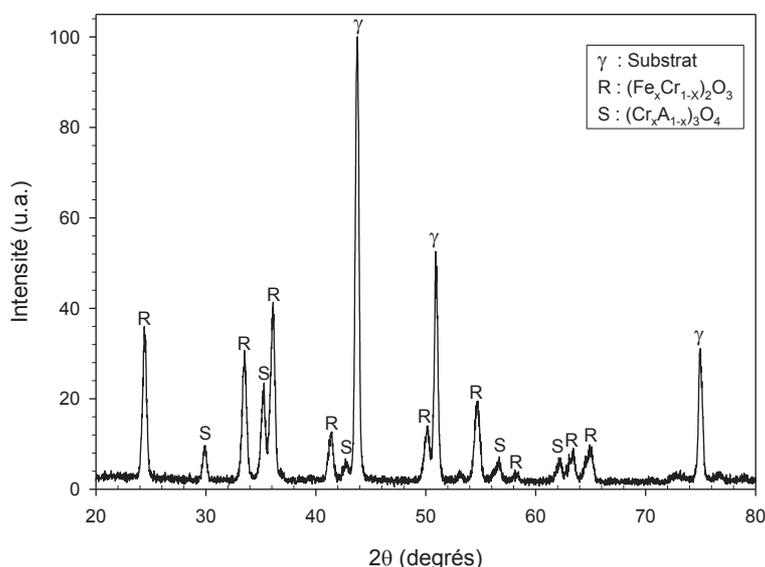


Figure 18 : Diffractogramme X de l'alliage HR-120 en présence de Na_2SO_4 après 96 h à 900°C sous Ar/O_2 .

2.5 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214

La variation de masse de l'alliage 214 ainsi que sa dérivée par rapport au temps, en présence de sulfate de sodium est présentée sur la figure 19. La dérivée $d(\Delta m/A)/dt = f(t)$ permet de mettre en évidence d'importantes variations des vitesses de croissance. On remarque que la vitesse d'oxydation est élevée au cours des premières heures (plusieurs dixièmes de $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), puis diminue fortement après 24 heures (une dizaine de $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$).

Les essais réalisés en four horizontal montrent des gains de masse du même ordre de grandeur que ceux observés en thermobalance. Les essais réalisés en four horizontal montrent qu'un dépôt moyen de $0,20 \text{ mg}/\text{cm}^2$ de sulfate engendre une augmentation du gain de masse d'un facteur 3. Après 96 heures le gain de masse passe ainsi de $0,21$ à $0,59 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

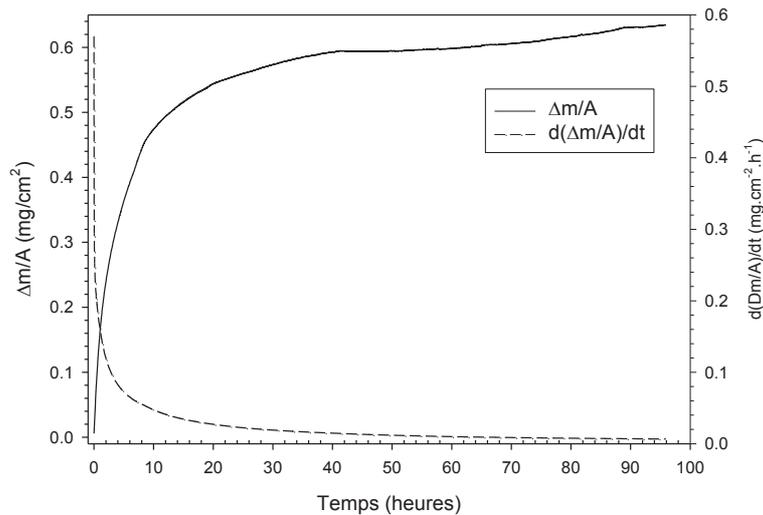


Figure 19 : Cinétique d'oxydation de l'alliage 214 + Na_2SO_4 à 900°C sous atmosphère Ar/O_2 (90/10 % vol.).

2.6 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 214

La morphologie de la surface et selon une coupe transversale de l'alliage 214 après oxydation en présence de sulfate de sodium est présentée la figure 20. Sur les micrographies de surface, on observe la formation d'une couche d'oxyde constituée de deux populations distinctes de cristaux. On observe des cristaux sous forme plaquettaire, sans orientation préférentielle, caractéristiques des cristaux d'oxydes de chrome, ainsi que des cristaux de taille plus petite sans forme ni orientation particulière. Aléatoirement, on remarque à la surface de l'alliage la présence de taches sous forme de gouttelettes fondues. Ces taches ont un diamètre qui varie entre 50 et 150 μm . La densité de taches présentes à la surface de l'alliage est voisine d'environ 2 taches/ mm^2 . On constate que la taille des taches est proche de celle des anneaux de sulfate de sodium à la surface de l'alliage avant oxydation (50 à 300 μm), et que la densité de présence de ces taches n'est pas très éloignée de celle des anneaux de sels (6,5 anneaux/ mm^2). Autour de ces taches, on remarque la présence d'une nouvelle population de cristaux, sous forme galets dont la taille est proche du micromètre.

La cartographie X de la figure 21 nous renseigne sur la nature chimique des phases formées à la surface de l'alliage 214 après dépôt de Na_2SO_4 . Dans un premier temps, on observe que les taches sont majoritairement composées des éléments sodium, silicium, aluminium et oxygène. Le sulfate de sodium a donc bien réagit localement avec le film passif d'oxyde présent initialement à la surface de l'alliage pour former un composé riche en sodium. La nature chimique du reste de la couche d'oxyde a également été modifiée par l'ajout de sulfate de sodium. En effet, alors qu'en absence de sulfate de sodium, il se forme une couche mixte d'oxyde de chrome, de nickel, d'aluminium et de spinelle chrome-manganèse-nickel, l'ajout de sel engendre la formation d'une couche d'oxyde majoritairement riche en chrome. La présence de nickel, détectée en quantité non négligeable se concentre essentiellement autour de la tache, c'est-à-dire au niveau des cristaux décrits précédemment comme des galets de petite taille. L'aluminium est quant à lui observé sur et autour de la tache.

La coupe transversale de l'alliage (figure 20d) montre un double mécanisme de croissance de la couche d'oxyde. La micrographie révèle la croissance externe d'une couche d'oxyde d'une épaisseur de 1 à 3 μm où les plaquettes d'oxyde de chrome sont clairement mises en évidence. L'oxyde à croissance interne est quant à lui plus hétérogène. L'épaisseur de cet oxyde est comprise entre 5 et 10 μm . L'analyse EDS indique que l'oxyde à croissance externe correspond majoritairement à de l'oxyde de chrome marqué par un léger enrichissement en fer. La présence de nickel est observée à l'extrême surface de la couche externe. L'oxyde interne est essentiellement composé d'oxygène, de chrome et d'aluminium, ce qui laisse envisager la croissance d'un oxyde interne mixte chromine-

alumine. Cependant, la présence de l'aluminium est beaucoup plus forte que celle du chrome au niveau de l'interface métal/oxyde. L'analyse EDS de la coupe transversale n'a pas permis de détecter un composé contenant du sodium ou du silicium. Sachant que la préparation métallographique de coupe transversale nécessite l'utilisation d'eau ou d'éthanol, on peut ainsi émettre l'hypothèse que le composé formé est soluble dans l'eau ou dans l'éthanol. On peut également émettre l'hypothèse que la tache n'est présente qu'à l'extrême surface de la couche d'oxyde.

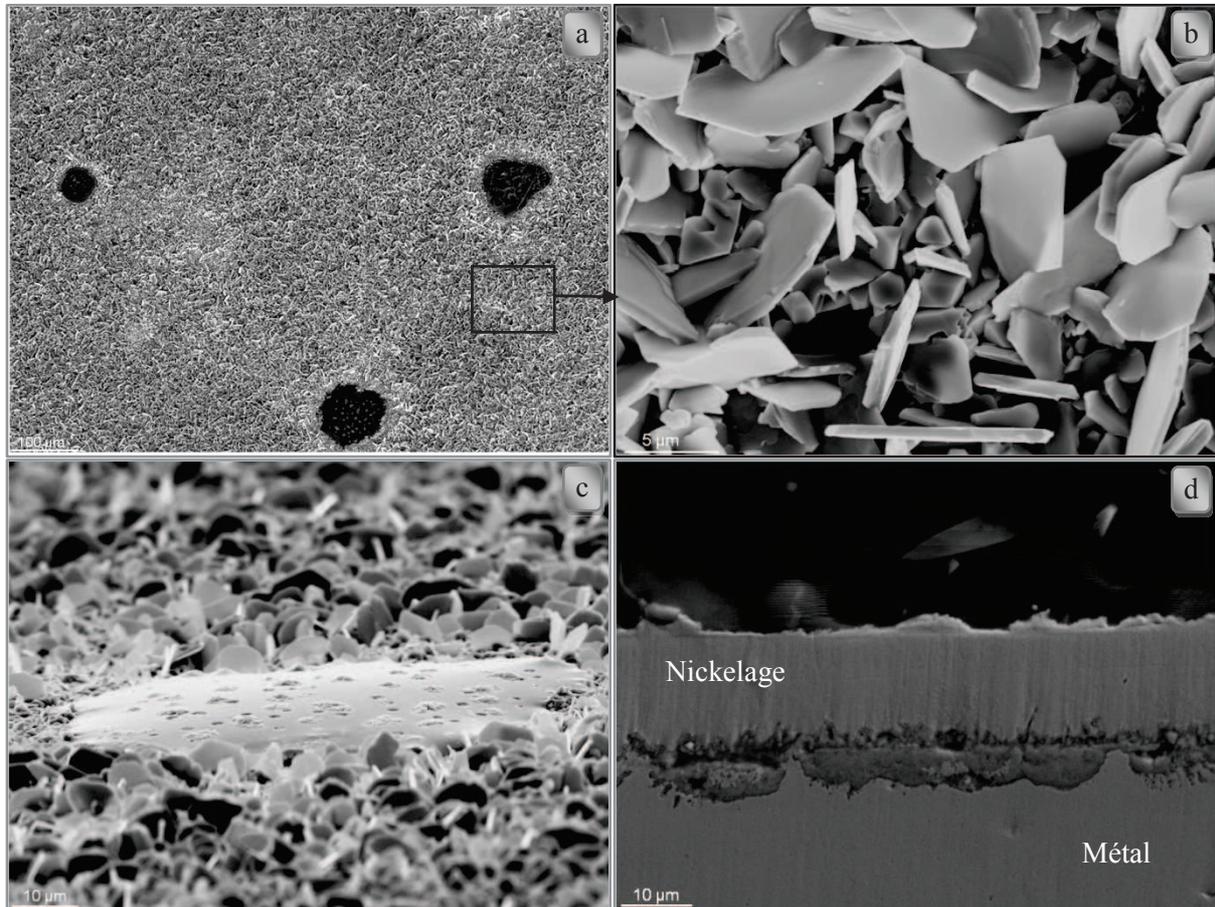


Figure 20 : Micrographies MEB de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous Ar/O₂ (90/10 %vol.) en présence de Na₂SO₄ a) faible grandissement b) fort grandissement c) vue inclinée à 80° d) coupe transversale.

La présence de sulfate de sodium modifie donc la morphologie de l'alliage 214 de manière locale et générale. En effet, des zones d'aspect fondu riches en sodium, aluminium, oxygène et silicium se forment à l'emplacement supposé des anneaux de sulfate de sodium, ce qui démontre l'influence locale du sulfate de sodium fondu. En parallèle, on constate que la nature ainsi que la morphologie des cristaux d'oxydes sur l'ensemble de la surface de l'alliage est modifiée en présence de sel, ce qui montre l'influence générale du sulfate de sodium sur le matériau.

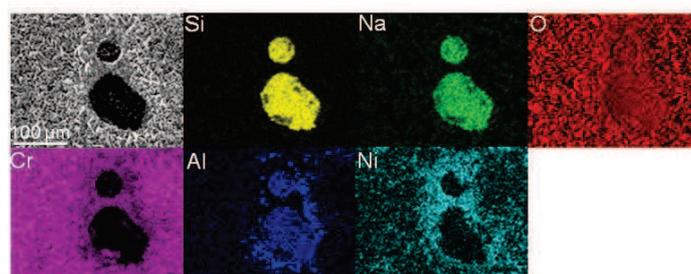


Figure 21 : Cartographies X de la surface de l'alliage 214 en présence de sulfate de sodium après 96 h à 900°C sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 %vol.).

Comme cela a été présenté pour l'alliage chrominoformeur, on recherche la présence de soufre à de faibles teneurs dans la couche d'oxyde à l'aide d'analyse en microsonde de Castaing. L'alliage 214 ne contient que des traces de soufre. La forte contribution du soufre observée sur la figure 22 est donc probablement liée à la présence de soufre dans l'oxyde. La résolution latérale de l'appareillage ne permet pas d'affirmer que le soufre se trouve au niveau de l'interface métal/oxyde mais cet élément est nettement plus visible à proximité de cette interface que de l'interface oxyde/nickelage.

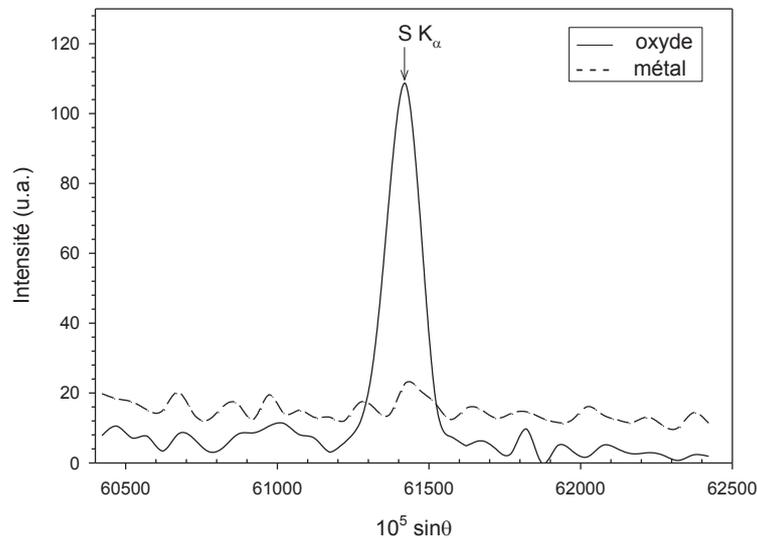


Figure 22 : Analyse par microsonde en WDS de la coupe transversale de l'alliage 214 oxydé 96 h à 900°C en présence de sulfate de sodium sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 %vol.).

2.7 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés sur l'alliage 214

Le diffractogramme de la figure 23 confirme la présence d'oxyde de chrome. La forte intensité des pics liés à la phase rhomboédrique montre que l'oxyde de chrome est formé majoritairement sur l'alliage en présence de sulfate de sodium. En plus de l'oxyde de chrome, on relève la présence d'oxyde de nickel NiO.

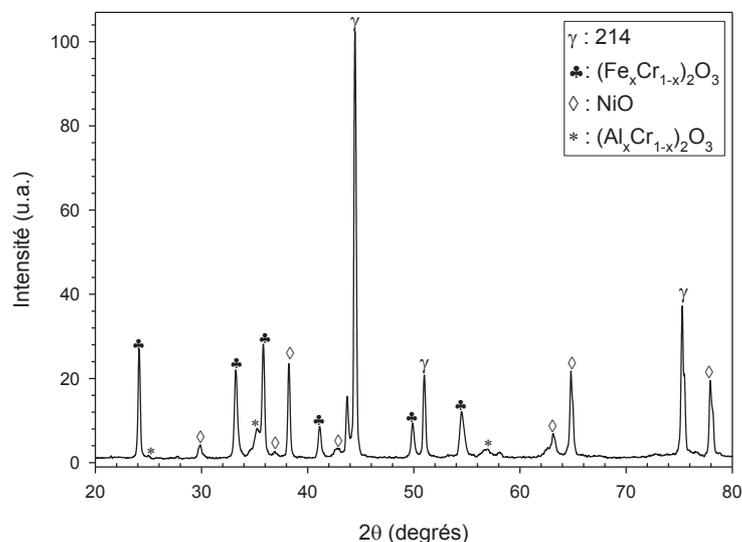


Figure 23 : Diffractogramme X de l'alliage 214 oxydé 96 h à 900°C en présence de Na₂SO₄ sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 %vol.).

Comme précédemment, l'intensité des pics liés à NiO est étrangement intense en comparaison des analyses EDS. Enfin, la présence d'alumine est également détectée mais avec une très faible intensité. Une analyse par fluorescence de la couche d'oxyde confirme que l'alumine formée est bien de l'alumine alpha. On remarque qu'aucun pic ne correspond à une phase riche en sodium ou silicium, ce qui laisse penser que la tache riche en oxygène, sodium, silicium et aluminium est un composé amorphe.

2.8 Discussion et synthèse

La corrosion de l'alliage HR-120 est aggravée en présence de sulfate de sodium. La prise de masse de l'alliage est accélérée et la morphologie des cristaux d'oxyde de chrome est fortement modifiée avec l'apparition de cristaux sous forme plaquettaire.

Les résultats expérimentaux montrent une importante modification de la morphologie de la couche d'oxyde bien que les analyses DRX et EDS n'indiquent pas de modification notable des produits de corrosion en présence de sulfate de sodium. De nombreux auteurs (Rapp, Mohanty, Shores...) ont caractérisé le fluxage (cf. chapitre I) par une dissolution très localisée des oxydes métalliques suivie d'une re-précipitation en oxydes poreux et non protecteurs. On suppose que dans nos conditions, la re-précipitation des oxydes se fait sous forme plaquettaire.

On retrouve en faible quantité la présence de soufre dans la couche d'oxyde, indiquant qu'un phénomène de sulfuration est associé au fluxage. Dans la littérature, le phénomène de sulfuration est la plupart du temps associé au phénomène de fluxage.

La sulfuration est décrite comme une réaction à haute température entre le soufre et métal. Les ions sulfates peuvent accéder à la surface métallique par diffusion aux joints de grain de l'oxyde, ou à travers les pores et les fissures. D'après le diagramme de stabilité thermodynamique présenté en figure 24, on suppose que le soufre ayant pénétré jusqu'au substrat réagit avec le chrome ou le fer pour former des sulfures métalliques.

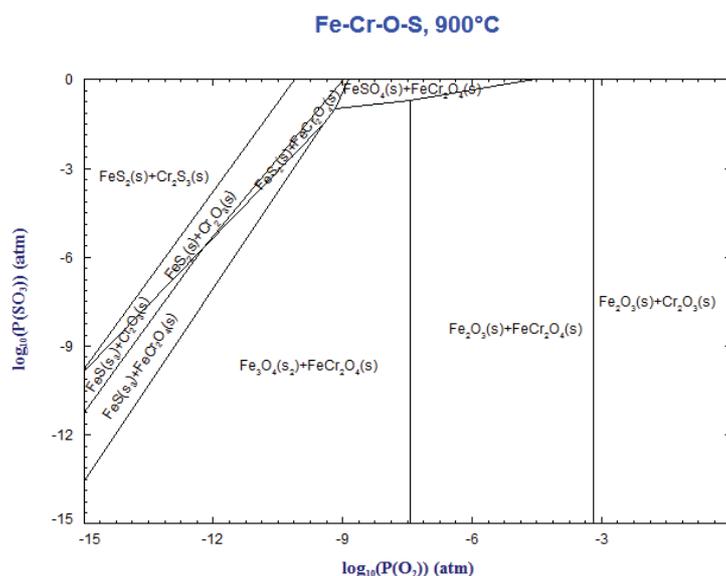
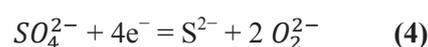
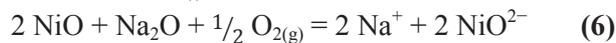
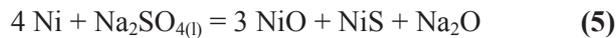


Figure 24 : Diagramme de stabilité du système Fe-Cr-O-S à 900°C.

Selon Zhao *et al.* [18], le soufre issu du sulfate de sodium diffuse à travers les fissures jusqu'à l'interface métal/oxyde où les pressions partielles en dioxygène sont faibles. Les sulfures peuvent alors se former après la réduction des ions sulfates (4) :



Goebel et Petit [25] ont étudié le phénomène de hot corrosion sur du nickel pur. Ils ont observé la présence d'une couche de NiS sous la couche de NiO, et la reprécipitation de NiO sous forme non protectrice dans le film de sel. Ils ont interprétés leurs observations par les réactions (5) et (6) :



D'après la réaction (5), la formation de NiS cause nécessairement une augmentation de la basicité du film. A son tour, cette augmentation locale de la basicité du film de sel engendre une hausse de la dissolution de l'oxyde de nickel en formant un soluté basique NiO^{2-} (6) qui reprécipite dans le film de sel fondu sous forme de particules d'oxydes de nickel non protectrices. En conclusion, Goebel et Petit affirment que la sulfuration affecte également la chimie du sel fondu et contribue au mécanisme de fluxage.

En comparant nos résultats à ceux issus de la littérature [8, 14, 16-18], l'alliage HR-120 présente en présence de sulfate de sodium et dans nos conditions d'essai, un comportement relativement protecteur sous atmosphère oxydante. Les données bibliographiques attestent de la formation de soufre à l'intérieur de la couche d'oxyde même si les quantités détectées restent relativement faibles. La présence de composés tels que Na_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NiS, CrS... associée à la formation d'oxydes poreux et non protecteurs est régulièrement mentionnée. Dans notre étude, la présence de soufre a été révélée en faible quantité par microsonde de Castaing, mais la présence de sulfures métalliques n'a pas été mise en évidence. Une analyse par XPS sur la coupe transversale des alliages pourrait constituer un complément intéressant à l'étude.

La quantité de soufre détectée dans notre étude est moins élevée que ce que l'on observe habituellement dans la littérature. Cet écart peut s'expliquer par les faibles pressions partielles en soufre qui règnent dans l'atmosphère. On rappelle que $p(\text{SO}_2) = 5,6 \times 10^{-10}$ bar ; $p(\text{SO}_3) = 5,8 \times 10^{-11}$ bar. Cette différence par rapport aux résultats issus de la littérature peut aussi être due à la quantité différente de dépôt initial de sel. En effet, les dépôts réalisés varient habituellement entre 1 et 3 mg/cm² contre 0,25 à 0,75 mg/cm² au cours de notre étude.

Dans nos conditions d'essai, l'impact du sulfate de sodium en milieu fortement oxydant est beaucoup plus marqué sur l'alliage 214 que sur l'alliage HR-120. Le gain de masse enregistré après 96 heures a triplé en présence de sel. Cette augmentation du gain de masse s'accompagne d'une modification morphologique de l'oxyde. Il se forme un oxyde externe riche en chrome et en nickel mais également un oxyde interne riche en chrome et surtout en aluminium. L'ajout de Na_2SO_4 à la surface du substrat modifie la morphologie de l'alliage de manière locale et générale. On peut supposer qu'une attaque conjuguée du sel en phase fondue et en phase gazeuse soit à l'origine de la corrosion décrite précédemment.

La formation d'un oxyde interne riche en chrome et en aluminium est induite par le sulfate de sodium, et cet oxyde s'enrichit en aluminium à fur et à mesure que l'on se rapproche de l'interface métal/oxyde. La formation d'une couche de chromine abaisse les pressions partielles en oxygène au niveau de l'interface métal/oxyde. De part la forte stabilité thermodynamique de l'alumine, l'aluminium peut s'oxyder sélectivement à l'interface métal/oxyde ou à l'intérieur du substrat, même à de très faibles concentrations en oxygène.

3 Comportement des alliages en présence de chlorures

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'influence du chlorure de sodium fondu sur la corrosion des alliages sélectionnés en atmosphère fortement oxydante. Dans un premier temps, l'objectif est de décrire le sel utilisé au cours de cette étude, ainsi que ces interactions possibles avec son environnement. Après avoir étudié les données physico-chimiques et l'aspect thermodynamique du chlorure de sodium, son interaction avec les alliages HR-120 et

214 sera par la suite exposée. Les observations cinétiques couplées aux caractérisations chimiques, structurales et morphologiques nous permettront de mettre en évidence le comportement des alliages en présence de chlorure de sodium. Une comparaison sera ensuite effectuée avec la littérature, très riche dans le domaine des chlorures et de leurs impacts sur les aciers en milieu fortement oxydant.

3.1 Le chlorure de sodium

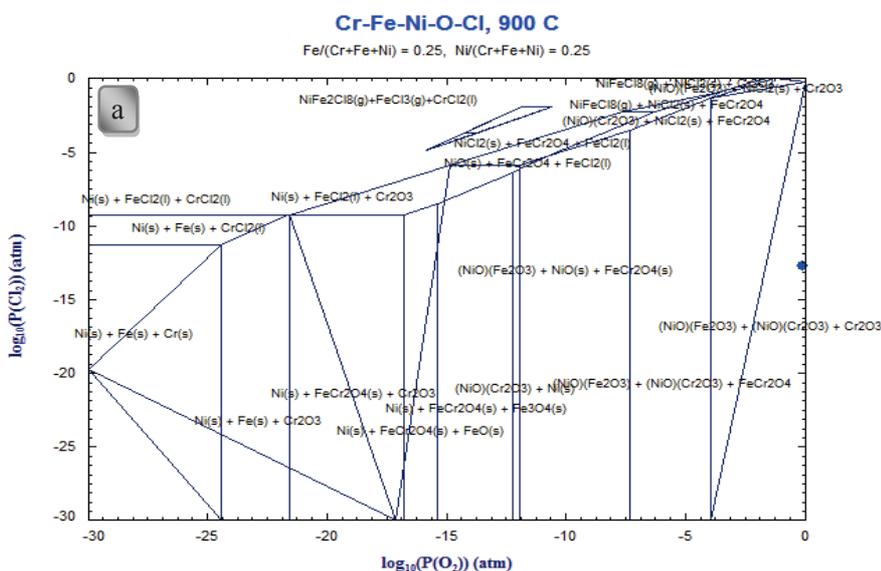
Les différentes caractéristiques du chlorure de sodium ont été présentées au cours du chapitre précédent. Néanmoins, on rappelle que la température de fusion du chlorure de sodium est de 801°C, soit près de 100°C en dessous de la température utilisée au cours de cette étude. Ainsi, la pression de vapeur saturante est beaucoup plus grande que pour le sulfate de sodium, avec $2 \cdot 10^{-3}$ atm dans une enceinte en défaut de sel par rapport à l'atmosphère (10^5 Ar-O₂ / 1 NaCl). On suppose donc qu'à 900°C, la vitesse d'évaporation du chlorure de sodium est très rapide. D'après les calculs thermodynamiques, aucune interaction entre le sel et l'atmosphère n'est envisageable à cette température. A l'équilibre thermodynamique, les pressions partielles obtenues sont :

$$p(\text{O}_2) = 0,10 \text{ bar} ; p(\text{Cl}) = 6,65 \times 10^{-10} \text{ bar} ; p(\text{Cl}_2) = 3,55 \times 10^{-14} \text{ bar}.$$

L'éventuelle formation de produits de corrosion sur un alliage Fe-Cr-Ni à partir de chlore gazeux, peut être déterminée à l'aide des diagrammes de stabilité M-O-Cl (figure 25). Les figures 25a et 25b présentent respectivement les phases à l'équilibre susceptibles de se former sur un alliage Fe-Cr-Ni et Fe-Cr-Al. Les pressions partielles en dioxygène et en dichlore de notre atmosphère réactionnelle sont reportées sur les diagrammes par un petit disque bleu. Ainsi, d'après ces diagrammes, les chlorures métalliques sont thermodynamiquement instables. Seule la formation d'un oxyde métallique est thermodynamiquement envisageable. En se référant aux diagrammes d'Ellingahm, la thermodynamique prédit la formation de Cr₂O₃ à la surface d'alliages Fe-Cr-Ni et un mélange (Al₂O₃)(NiO) et Cr₂O₃ à la surface d'alliages Ni-Cr-Al dans les conditions de notre étude.

Néanmoins, l'étude bibliographique du chapitre I a montré que le chlore peut diffuser à travers la couche d'oxyde, bien que le mode de transport du chlore n'ai pas été clairement établi. Du fait des faibles pressions partielles en oxygène qui règnent à proximité du substrat, le diagramme nous montre que la formation de chlorures métalliques est alors envisageable.

Selon la réaction **(1)**, la comparaison des enthalpies libres de formation des chlorures MeCl₂ montre que le chlorure de chrome CrCl₂ est plus stable que FeCl₂, lui-même plus stable que NiCl₂. Le nickel est ainsi moins réactif que le fer et le chrome.



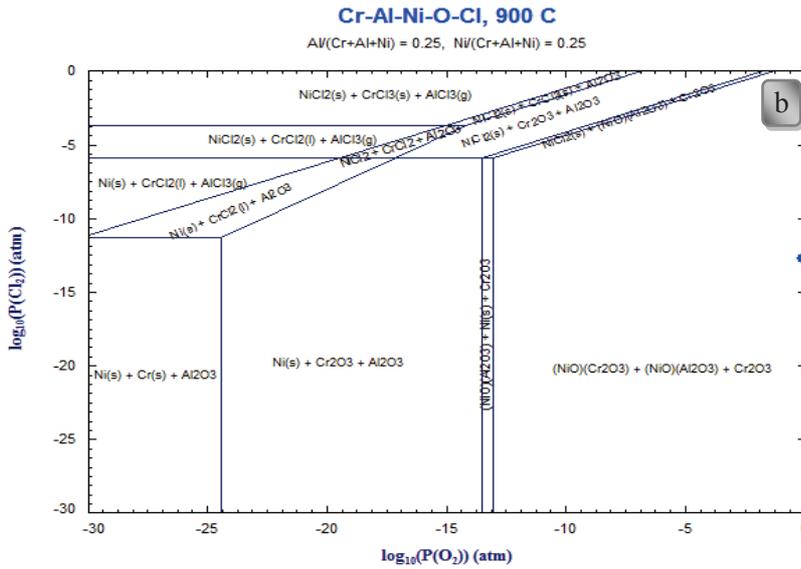


Figure 25 : Diagrammes de stabilité des systèmes Fe-Cr-Ni-O-Cl (a) et Ni-Cr-Al-O-Cl (b) à 900°C [FactSage SGTE, 2009].

3.2 Cinétique d’oxydation de l’alliage HR-120 à 900°C

La cinétique d’oxydation de l’alliage HR-120 en présence d’un dépôt de 0,47 mg/cm² de NaCl en milieu fortement oxydant est présentée sur la figure 26. Cette expérience a été réalisée au sein du département Chimie et Physico-Chimie Appliquées de l’IFP Energies nouvelles, ce qui explique le changement d’atmosphère opéré. Au cours des 12 premières heures, l’alliage présente une cinétique de type parabolique. Le gain de masse est de 3,5 mg/cm² après 12 heures d’oxydation soit 50 fois plus important qu’en absence de sel (+ 0,07 mg/cm²). Après 16 heures, la cinétique suit une loi linéaire avec une vitesse d’oxydation de 0,12 mg.cm⁻².h⁻¹. Le gain de masse total de l’alliage après 96 heures s’élève alors à 13,6 mg/cm².

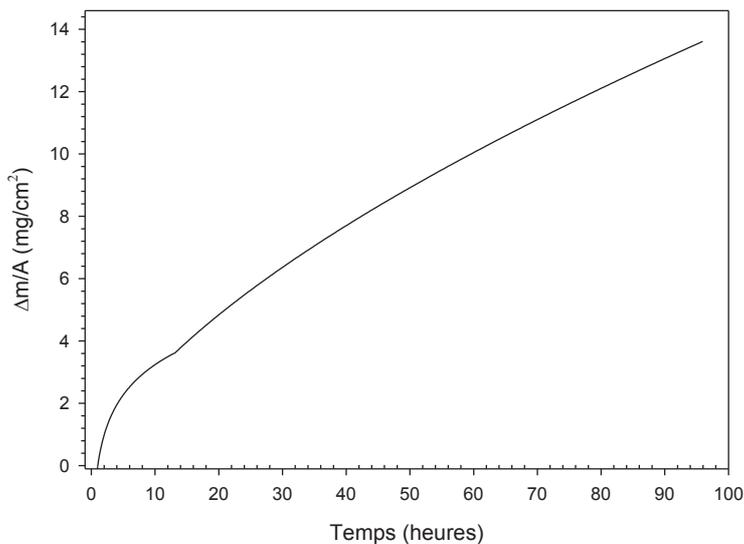


Figure 26 : Cinétique d’oxydation de l’alliage HR-120 en présence de NaCl à 900°C sous air.

Des essais réalisés en four horizontal ont montré que pour un dépôt moyen de 0,2 mg/cm², le gain de masse moyen mesuré (malgré un écaillage partiel de l’alliage) est de 6,8 mg/cm² après 96 heures. Cependant, l’adhérence

extrêmement faible de l'oxyde sur le substrat engendre d'importantes pertes de masses liées à l'écaillage permanent de l'alliage au cours de sa manipulation.

3.3 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120

Les micrographies de la figure 27 présentent la morphologie de l'alliage HR-120 après exposition 96 heures à 900°C en présence de chlorure de sodium. L'impact de NaCl est très important et se caractérise par la formation de couche d'oxydes très épaisses, supérieures à 80 µm. Ces couches d'oxydes apparaissent très poreuses et sont fortement sujettes à l'écaillage. Comme en témoignent les micrographies 27a et 27c, l'adhérence de ces couches est extrêmement faible. En effet, la simple manipulation de l'échantillon provoque un fort décollement de la couche d'oxyde. Les micrographies de surfaces dévoilent différentes morphologies de cristaux. On recense des oxydes en forme de choux fleur, avec des diamètres de l'ordre de 10 µm, des oxydes plus facettés, avec des formes plus géométriques, essentiellement triangulaires dont la taille varie entre 1 et 2 µm, ainsi que des cristaux de plus petite taille, sans géométrie ni orientation particulière. Les micrographies en vue inclinée des écailles (27c et 27d) laissent apparaître une structure duplexe, avec une croissance externe de gros grains d'oxydes qui semblent très compact, puis une structure à l'interface métal/oxyde, constituée de grains de plus petites tailles avec une morphologie qui semble colonnaire.

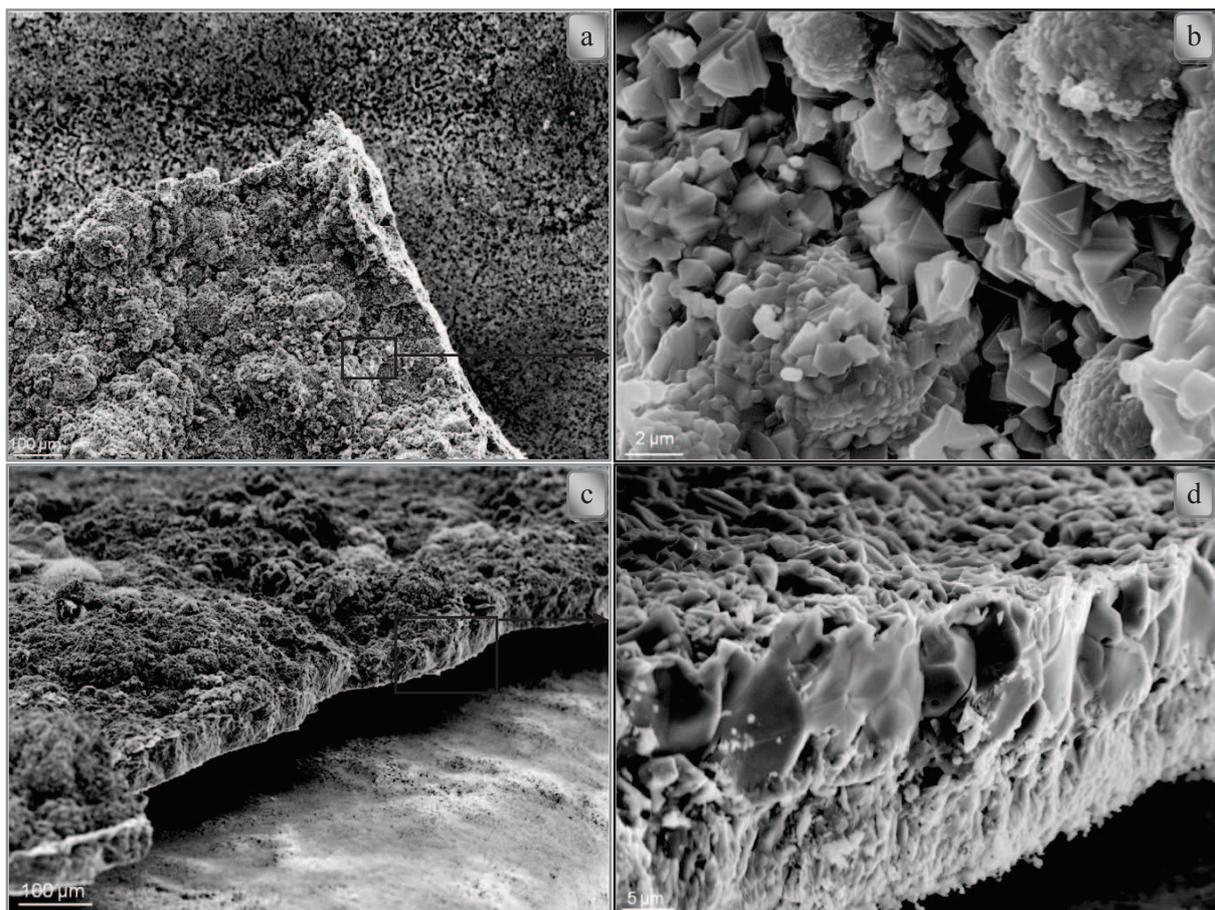


Figure 27 : Micrographies MEB de HR-120 en présence de NaCl après 96 h à 900°C sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 %vol.) a) vue de surface b) agrandissement de a c) vue inclinée à 80° d) agrandissement de c.

3.4 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés sur l'alliage HR-120

A 900°C, la présence de chlorure de sodium à la surface de l'alliage HR-120 en milieu fortement oxydant engendre de nombreuses modifications structurales de la couche d'oxyde. En plus de l'oxyde de chrome et des spinelles chrome-manganèse, on note la formation d'oxydes de fer ; l'hématite et la magnétite (figure 28). Ces oxydes sont caractéristiques de l'oxydation catastrophique des alliages austénitiques chrominifères. D'après le diagramme d'Ellingham, la magnétite est stable à des pressions partielles en oxygène moindre que celles nécessaires à la formation d'hématite. On peut supposer que l'hématite se forme à la surface gaz/oxyde alors que la magnétite se forme plus en profondeur dans l'oxyde.

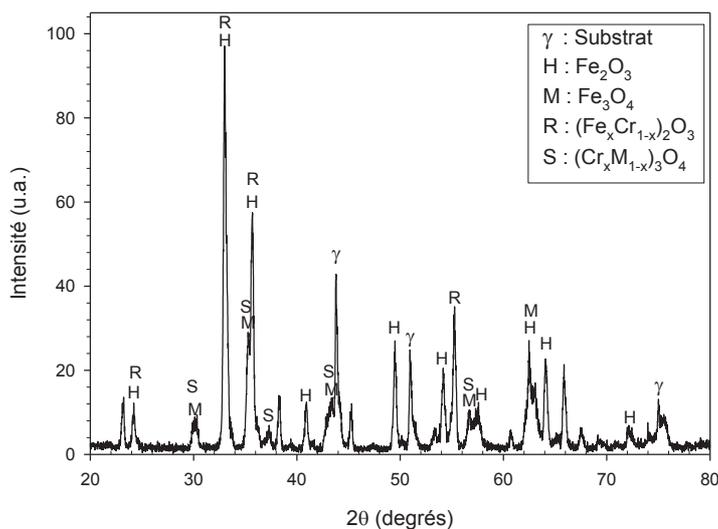


Figure 28 : Diffractogramme X de l'alliage HR-120 en présence de Na_2SO_4 après 96 h à 900°C sous Ar/O_2 .

3.5 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214 à 900°C

L'oxydation de l'alliage 214 en présence de chlorure de sodium a été réalisée en four horizontal à 900°C sous atmosphère Ar/O_2 (90/10 %vol.). Les quatre essais réalisés ont montrés que pour un dépôt moyen de $0,2 \text{ mg}/\text{cm}^2$, la perte de masse mesurée est d'environ $1,6 \text{ mg}/\text{cm}^2$. La perte de masse de l'alliage est évidemment liée à l'écaillage de la couche d'oxyde. On suppose que l'écaillage des alliages se produit exclusivement au cours du refroidissement des échantillons.

3.6 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés à 900°C sur l'alliage 214

L'étude de diffraction sera traitée préalablement à l'étude de microscopie car chronologiquement, la diffraction a été la première caractérisation à être effectuée sur l'alliage qui s'écaille de manière importante au fur et à mesure de sa manipulation. Le diffractogramme de l'alliage obtenu après oxydation en présence de chlorure de sodium est présenté sur la figure 29. On remarque la formation d'oxyde de chrome et d'aluminium. La différence principale entre le diffractogramme avec et sans sel réside dans l'apparition de magnétite (Fe_3O_4). La présence d'oxyde de fer confirme l'aggravation de la corrosion de l'alliage et l'importance de l'écaillage laisse penser que les oxydes formés sont poreux, non adhérents et non protecteurs. L'hématite n'a pas été clairement identifiée sur le diffractogramme. Sachant que Fe_2O_3 est stable aux pressions partielles en oxygène les plus fortes, c'est-à-dire à proximité de l'interface métal/gaz, on peut supposer qu'une couche d'hématite s'est bien formée à la surface de

l'alliage mais s'est écaillée avant la caractérisation, certainement au cours du refroidissement. Aucun composé ne contenant les éléments sodium ou chlore n'a été détecté. La présence de NiO est une fois de plus détectée avec une intensité étonnamment élevée.

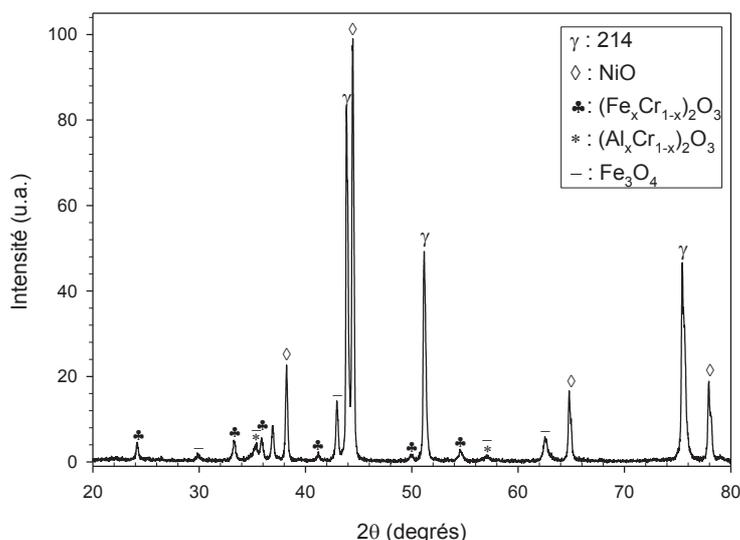


Figure 29 : Diffractogramme X de l'alliage 214 en présence de sulfate de sodium après 96 h à 900°C sous Ar/O₂ (90/10 % vol.).

3.7 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 214

La morphologie de l'alliage en présence de chlorure de sodium présente une très forte hétérogénéité. La micrographie 30b, réalisée en électrons rétrodiffusés met en avant la perte d'oxyde à la surface de l'alliage. La surface écaillée apparaît en gris clair et la zone oxydée en gris foncé. On notera que les images présentées ne sont pas forcément représentatives de l'alliage qui s'est écaillé sur la quasi-totalité de sa surface, mais pédagogiquement, le choix a été pris de se concentrer sur le peu de surface oxydée qu'il restait. On remarque que la forte hétérogénéité de morphologie de la surface s'accompagne également d'une forte hétérogénéité chimique, autant sur les zones oxydées que sur les zones écaillées. La morphologie des cristaux est très variée. On retrouve des plaquettes d'oxydes, caractéristiques de l'oxyde de chrome. Les autres populations de cristaux ne sont pas aussi spécifiques que les plaquettes et leur identification d'un point de vue morphologique semble peu évidente. L'analyse EDS de la couche d'oxyde montre des zones fortement enrichies en oxygène, chrome et aluminium. L'analyse EDS de la zone écaillée montre un fort appauvrissement en fer, ce qui laisse envisager la formation antérieure d'une couche d'oxyde très riche en fer.

La très mauvaise adhérence de l'oxyde rend impossible la réalisation de micrographies en coupe transversale. Néanmoins, l'étude EDS des écailles à l'interface métal/oxyde apporte plusieurs renseignements. L'épaisseur moyenne des écailles étudiées est approximativement de 80 μm. A l'interface oxyde/gaz, on retrouve la présence d'oxygène, de fer et de chrome. On suppose que la couche d'oxyde en surface est majoritairement composée d'oxydes de fer avec la présence d'oxyde de chrome. A l'interface métal/oxyde, on observe la présence unique des éléments oxygène et aluminium. La couche d'oxyde formée juste au dessus du substrat métallique est donc constituée d'alumine. En combinant l'épaisseur de l'écaille étudiée aux résultats EDS, on se rend compte que l'oxyde présenté sur les micrographies de la figure 30 ne correspond pas à l'oxyde initialement formé.

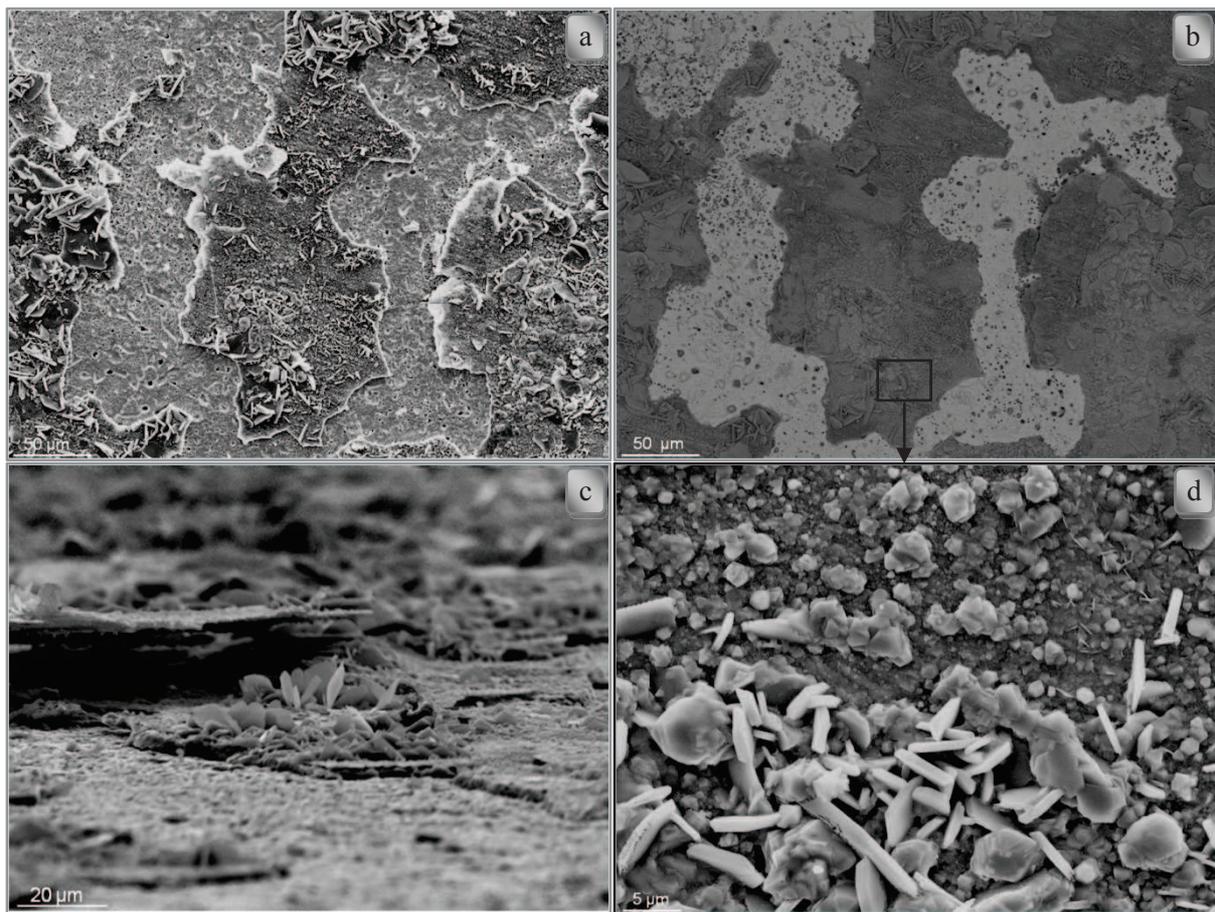


Figure 30 : Micrographies MEB (a, c et d en électrons secondaires et b en électrons rétrodiffusés) de l'alliage 214 en présence de NaCl après 96 h à 900°C sous atmosphère Ar/O₂ (90/10 % vol.).

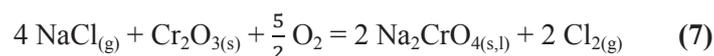
3.8 Discussion et synthèse

Les résultats que nous présentons mettent en exergue l'influence du chlorure de sodium. L'ajout de NaCl à la surface de l'alliage chrominoformeur HR-120 rend l'oxydation totalement catastrophique à 900°C en milieu fortement oxydant. La cinétique de prise de masse de l'alliage est considérablement accélérée, engendrant après 96 heures des gains de masse quasiment 60 fois supérieurs à ceux enregistrés sans sel. Cette corrosion largement amplifiée, se caractérise par la formation d'oxyde poreux, de chrome et de fer. L'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence d'hématite et de magnétite, oxydes non protecteurs vis-à-vis de l'atmosphère oxydante. La présence de chlore n'a pas été détectée ni au niveau de la couche d'oxyde, ni au niveau des interfaces ou du métal. Cependant, comme le rappelle Uusitalo *et al.* [8], seules de faibles quantités de chlore sont en général détectées dans les produits de corrosion mais la porosité et la nature de la couche d'oxyde ainsi que l'allure des courbes cinétiques indiquent que le chlore joue un rôle déterminant dans le processus de corrosion, notamment via la formation de chlorures métalliques. L'adhérence de l'oxyde sur le substrat est extrêmement faible, et se caractérise par un écaillage quasi-total à la surface de l'alliage qui intervient au cours du refroidissement.

La corrosion de l'alliage aluminiformeur 214 après dépôt de chlorure de sodium est également considérablement aggravée en milieu fortement oxydant. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent avec le sulfate de sodium, la corrosion de l'alliage 214 semble plus sévère que celle de l'alliage HR-120. Cette intensification de la corrosion se distingue par une très forte augmentation du gain de masse et la formation d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur peut atteindre 100 µm, soit 100 fois plus qu'en l'absence de sel. Cette couche d'oxyde qui se compose d'oxydes de fer, de chrome et d'aluminium apparaît comme poreuse et non protectrice. La littérature indique que

lorsque Cr_2O_3 commence à se former en lieu et place d' Al_2O_3 , la résistance du matériau décroît très rapidement ; elle disparaît complètement dès que des oxydes de fer se développent parallèlement ou consécutivement à la formation de Cr_2O_3 [20]. Comme pour l'alliage HR-120, l'adhérence de l'oxyde sur le métal est quasi-nulle en présence de chlorure de sodium.

Hossain et Saunders [21] ont étudiés la corrosion d'un alliage Ni-20Cr-2Al en présence de 500 ppmv de $\text{NaCl}_{(g)}$ à 850°C sous air. Les auteurs ont désigné $\text{NaCl}_{(g)}$ comme responsable de la rupture du film protecteur d' Al_2O_3 . $\text{NaCl}_{(g)}$ est à l'origine de la forte accélération de la cinétique ainsi que de la perte d'adhérence de l'oxyde sur son substrat. La couche d'oxyde est enrichie en chrome en présence de NaCl. Les auteurs suggèrent que le chlorure de sodium réagit avec l'oxyde de chrome pour former du chromate de sodium selon la réaction (7).



Le dichlore relargué peut alors réagir avec l'alliage pour former des chlorures métalliques et ainsi débiter un mécanisme d'oxydation active.

La vitesse de corrosion est fortement dépendante de la température car elle est gouvernée par la volatilisation des chlorures de métaux. On sait qu'à 900°C, la volatilisation des chlorures métalliques, notamment celle des chlorures ferreux devient très significative. L'évaporation de ces composés entraîne une diminution de l'adhérence entre la couche d'oxyde et le métal. L'effet cumulé des contraintes de compression dans l'oxyde et de la perte d'adhérence de l'oxyde sur le substrat entraîne la décohésion entre la couche d'oxyde et le métal [13].

La présence de chlorures métalliques, ou tout simplement la présence de chlore n'a pas été détectée par les moyens de caractérisation mis en œuvre au cours de cette étude. Néanmoins, les limites de détection des différents appareillages utilisés ne dépassent pas 100 ppm. De plus, un des majeurs problèmes qui survient au cours de la détection des chlorures métalliques vient de la préparation métallographique des coupes transversales, qui utilisent de l'eau ou des solvants à base d'eau. Les chlorures métalliques ainsi dissous sont entraînés par l'eau de rinçage et leur détection devient impossible. Ainsi, l'absence de trace de chlore au niveau des coupes transversales ne signifie pas forcément l'absence de chlore dans la couche d'oxyde. Cependant, l'aggravation des corrosions observées en présence de NaCl ainsi que l'analyse de la littérature laissent fortement envisager que le chlore a joué un rôle majeur dans les mécanismes de corrosion, notamment par l'intermédiaire des chlorures métalliques au cours de l'oxydation active.

Selon Bender *et al.* [22], la description générale des dommages d'un matériau liée à l'évaporation de chlorures métalliques ou d'oxychlorures, ne demande que la connaissance du niveau des pressions de vapeur des chlorures respectifs. Pour Zahs *et al.* [9], les différences de comportement des alliages vis-à-vis des dépôts chlorés ou des atmosphères riches en chlore peuvent être largement déterminées par la thermodynamique, c'est-à-dire l'énergie d'enthalpie libre de formation des chlorures, la pression partielle en chlorure et les pressions partielles en oxygène nécessaires à la conversion d'un chlorure métallique en oxyde. Or, d'après les diagrammes de stabilité de la figure 21, les chlorures métalliques ou oxychlorures sont thermodynamiquement instables, contrairement aux oxydes qui sont les seules phases susceptibles de se former à l'équilibre.

Pour tenter d'expliquer ces différences, on rappellera que d'un point de vue thermodynamique, les seules espèces prises en compte pour tracer des diagrammes de stabilité M-O-Cl sont O_2 et Cl_2 . Néanmoins, dans la réalité on peut prendre en compte un $(\text{PO}_2)_{\text{équivalent}}$ ainsi qu'un $(\text{PCl}_2)_{\text{équivalent}}$ afin de prendre en considération les espèces ayant un pouvoir oxydant et chlorurant. Dans notre atmosphère réactionnelle, les P_{NaCl} sont très fortes ($2 \cdot 10^{-3}$ atm), et on peut considérer les vapeurs de chlorure de sodium comme potentiellement chlorurantes. En effet, on peut supposer que NaCl est capable de s'adsorber à la surface de l'alliage ou de l'oxyde afin de former des chlorures métalliques. De plus, le chlorure de sodium est susceptible de former du dichlore (7), augmentant la $P(\text{Cl}_2)$ du système.

4 Influence de la température

La température de 900°C, appliquée au cours de cette étude a été fixée dans le but de respecter différentes conditions :

- Etre dans une gamme de température qui correspond à la problématique du sujet, c'est-à-dire l'influence de la condensation des sels alcalins sur les parois des échangeurs thermiques au cours de leur refroidissement. La fourchette est alors comprise entre 1050 et 600°C.
- Etre supérieure à la température de fusion des sels alcalins afin de pouvoir étudier leur influence à l'état fondu.
- Trouver une température d'étude proche de celle de la température de fusion des sels afin de ne pas obtenir des cinétiques d'évaporation de sels trop élevées.

Ainsi, la valeur de 900°C apparaît idéale pour l'étude du sulfate de sodium ($T_{\text{fusion}} = 884^{\circ}\text{C}$). Cette température a donc été fixée comme la température référence de l'étude. Cependant, cette valeur apparaît moins adaptée pour l'étude du chlorure de sodium ($T_{\text{fusion}} = 801^{\circ}\text{C}$). Pour pouvoir comparer l'effet du sulfate et du chlorure dans des conditions plus ou moins similaires, il a été décidé dans le cas du chlorure de sodium, de rajouter un paramètre à l'étude : l'influence de la température. Ainsi, l'étude de NaCl de sodium sur l'alliage HR-120 va être reconduite sous atmosphère Ar/O₂ à une température de 825°C. Pour des raisons de délais à respecter au niveau du planning de thèse, l'étude sous atmosphère fortement oxydante à 825°C n'a pu être réalisée pour l'alliage 214.

4.1 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 825°C

L'oxydation de l'alliage HR-120 a été effectuée en présence d'un dépôt 0,30 mg/cm² de chlorure de sodium à 825°C en milieu fortement oxydant (figure 31). La cinétique d'oxydation peut se décomposer en deux parties distinctes. La première partie correspond à une brusque augmentation du gain de masse (+ 4 mg/cm² après 5 heures). La deuxième partie coïncide avec un ralentissement de la vitesse d'oxydation et une cinétique de type linéaire avec une constante linéaire k_1 de 31 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$. Aucune perte de masse n'est enregistrée, ce qui indique que l'échantillon n'est pas sujet à l'écaillage à haute température au cours des 96 premières heures d'oxydation.

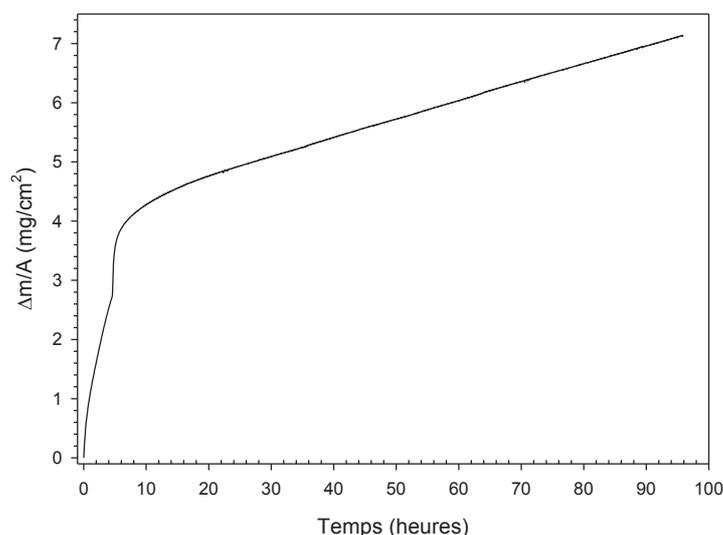


Figure 31 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de NaCl à 825°C sous air.

4.2 Morphologie de l'alliage HR-120 après oxydation à 825°C en présence de NaCl

La morphologie de surface de l'alliage HR-120 après oxydation en présence de NaCl à 825°C est présentée sur la figure 32. On observe des gros cristaux d'oxyde qui se regroupent pour recouvrir la surface principalement sous forme circulaire.

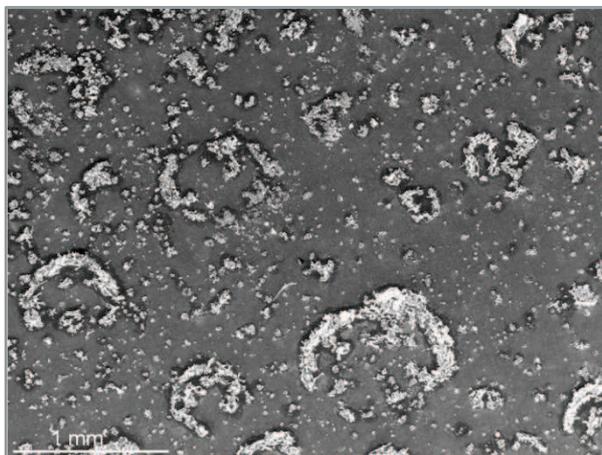


Figure 32: Micrographie MEB de l'alliage avec Na_2SO_4 après oxydation de 96 h à 900°C sous Ar/O_2 .

4.3 Synthèse

La corrosion de l'alliage HR-120 en présence de chlorure de sodium reste d'un point de vue cinétique globalement similaire lorsque la température descend de 900 à 825°C. D'après Hertz-Langmuir, la vitesse d'évaporation maximale du chlorure de sodium passe de à $0,722 \text{ g.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ à $0,205 \text{ g.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ quand la température diminue (de 900 à 825°C). Malgré une vitesse d'évaporation plus faible à 825°C, et donc un temps de contact plus grand entre le sel fondu et l'alliage, le gain de masse après 96 heures est deux fois moindre.

Conclusion

L'alliage HR-120 est un alliage chrominoformeur qui affiche une bonne tenue face à la corrosion sèche. Après 96 heures d'oxydation à 900°C sous atmosphère Ar/O_2 (90/10 %vol.), l'alliage développe une couche externe, compacte et protectrice d'oxyde de chrome enrichie de spinelle chrome-manganèse en surface. L'épaisseur de cette couche d'oxyde est d'environ $1,5 \mu\text{m}$, ce qui correspond à une prise de masse de $0,24 \text{ mg/cm}^2$.

La présence d'un dépôt initial de sulfate de sodium participe à l'accélération de la cinétique d'oxydation de l'alliage. Cette augmentation du gain de masse s'accompagne par une modification de la morphologie des cristaux d'oxyde. Les cristaux d'oxyde de chrome initialement décrits comme de petites cristallites de forme arrondie prennent un aspect plaquettaire. Néanmoins, les analyses chimiques et structurales du matériau n'indiquent pas de modification notable des produits de corrosion en présence de sulfate de sodium, mise à part la présence de soufre à l'intérieur de la couche d'oxyde. On suppose que le sulfate de sodium a entraîné le fluxage de la couche d'oxyde, ce qui a provoqué la re-précipitation de l'oxyde de chrome sous forme de plaquettes. La présence de sodium laisse également envisager qu'un phénomène de sulfuration est associé au mécanisme de fluxage.

En présence de chlorure de sodium, la corrosion de l'alliage devient complètement catastrophique. Après 96 heures à 900°C, le gain de masse enregistré est près de 60 fois supérieur à celui observé sans sel. La couche d'oxyde

formée est poreuse, non adhérente et ne représente plus une barrière efficace contre l'atmosphère oxydante à laquelle elle est exposée. La couche d'oxyde est majoritairement constituée de magnétite et d'hématite, ce qui caractérise l'aspect catastrophique de l'oxydation. L'adhérence de l'oxyde sur le substrat est extrêmement faible, et elle se caractérise par un écaillage quasi-total à la surface de l'alliage qui intervient au cours du refroidissement. Ce comportement catastrophique de l'alliage HR-120 est attribué à la présence de chlore selon un mécanisme d'oxydation active, largement décrit au chapitre I.

Pour résumé, les résultats obtenus au cours de ce chapitre sont conformes à ceux décrits dans la littérature. En effet, on observe le comportement très protecteur d'un alliage austénitique base nickel riche en chrome vis-à-vis de la corrosion sèche à 900°C. On constate qu'en présence de sulfate de sodium fondu, la corrosion de cet alliage est accélérée. La modification de la morphologie et de la texture de la couche d'oxyde est attribuée à un mécanisme de fluxage auquel est certainement associé un phénomène de sulfuration. Enfin, la corrosion de l'alliage est largement aggravée en présence de dépôt chloré avec la formation d'une couche d'oxyde poreuse, épaisse non adhérente et non protectrice.

L'alliage 214 montre également une très bonne tenue face à l'oxydation à haute température. A 900°C, l'alliage forme à sa surface un oxyde mixte chromine-alumine moins protecteur qu'un film unique d'alumine alpha mais qui protège efficacement l'alliage contre une atmosphère oxydante. En présence d'un dépôt de sulfate de sodium fondu, la cinétique de l'alliage est accélérée, et s'accompagne d'une modification de la morphologie de l'oxyde. Il se forme un oxyde externe riche en chrome et en nickel mais également un oxyde interne riche en chrome et surtout en aluminium. Comme pour l'alliage HR-120, la corrosion est extrêmement plus forte en présence de chlorure de sodium. Cette intensification de la corrosion se distingue par une très forte augmentation du gain de masse et la formation d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur peut atteindre 100 µm, soit 100 fois plus qu'en l'absence de sel. Cette couche d'oxyde qui se compose d'oxyde de fer, de chrome et d'aluminium apparaît comme poreuse et non protectrice.

Le comportement de l'alliage 214 que nous avons observé avec et sans dépôt de sels alcalins, est relativement proche de ce qui a été décrit dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.E. Lobnig, H.P. Schmidt, K. Ennesen, H.J. Grabke, *Oxid. Met.* 37 (1992) 81-93
- [2] J. Issartel, S. Martoia, V. Parry, A. Galerie, Y. Wouters, Influence of the atmosphere on the initial oxidation of the ferritic steel AISI 441, publication en cours, *Corros. Sci.* (2012)
- [3] S. Seal, S.C. Kuiry, L.A Bracho, Surface chemistry of oxide scale on IN-738LC superalloy : effect of long-term exposure in air at 1173K, *Oxid. Met.* 57 (2002) 297-322
- [4] X.J. Zhang, Y. Niu, F. Guesmundo, Oxidation of the three-phase Cu-20Ni-30Cr and Cu-20Ni-40Cr alloys at 700-800°C in 1 atm O₂, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2837-2851
- [5] P. Berthod, Influence of chromium carbide on the high temperature oxidation behavior and on chromium diffusion in nickel-base alloys, *Oxid. Met.* 68 (2007) 77-96
- [6] W.P. Stroud and R.A. Rapp, High temperature metal halide chemistry, D.L.H Hildenbrand and D.D Cubicciotti, Eds., Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1978, p.547
- [7] P.D. Jose, D.K. Gupta, R.A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 735
- [8] M.A. Usitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mantyla, High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine containing salt deposit, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1311-1331
- [9] A. Zahs, M. Spiegel, H.J. Grabke, Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1093-1122
- [10] S. Henry, Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du chrome et quelques aciers inoxydables ferritiques stabilisés, Thèse INPG, 2000.
- [11] V.P. Deodeshmukh, S.K. Srivastava, Long-term cyclic oxidation behavior of selected high temperature alloys, *Superalloys 2008*
- [12] V.P. Deodeshmukh, S.J. Matthews, D.L. Klarstrom, High-temperature oxidation performance of a new alumina-forming Ni-Fe-Cr-Al alloy in flowing air, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4580-4587
- [13] H.E. Evans, *Mater. Sci. Eng., A* 120, 1989 pp 139-146
- [14] T. Horita, Y. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, N. Sakai, M. E. Brito, H. Yokokawa : *Solid State Ionics* 174 (2004) 41-48.
- [15] Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (1988)

- [16] R.A. Rapp, Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?, *Corros. Sci.* 44 (2002) 209-221
- [17] G.M. Liu, F. Yu, J.H. Tian, J.H. Ma, Influence of pre-oxidation on the hot corrosion of MG38 superalloy in the mixture of Na₂SO₄-NaCl melts, *Mater. Sci. Eng., A* 496 (2008) 40-44
- [18] S. Zhao, X. Xie, G.D. Smith, The oxidation behavior of the new nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na₂SO₄ deposit, *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 178-183
- [19] C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 369
- [20] G. Strehl, D. Naumenko, H. Al-Badairy, L.M.R. Lobo, G. Borchardt, G.J. Tatlock, W.J. Quadackers, The effect of aluminium depletion on the oxidation behaviour of FeCrAl foils, *Mater. High. Temp.* 17 (2000) 87-92
- [21] M.K. Hossain, S.R.J. Saunders, a microstructural study of the influence of NaCl vapor on the oxidation of a Ni-Cr-Al alloy at 850°C, *Oxid. Met.* 12 (1978) 1-22
- [22] R. Bender and M. Schütze, The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres, *Mater. Corros.* 54(2003) 567-586
- [23] K.M.N. Prasanna, A.S. Khanna, R. Chandra, W.J. Quadackers, Effect of θ -alumina formation on the growth kinetics of alumina-forming superalloys, *Oxid. Met.* 46 (1996) 465-480
- [24] D.J. Baxter, K. Natesan, Mechanical considerations in the degradation of structural materials in aggressive environments at high temperature, *Reviews on high temperature materials*, 5 (1983) 149-250
- [25] J.A. Goebel, F.S. Pettit, *Metall. Trans.* 4 (1970) 1943
- [26] T.J. Nijdam, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, Promoting exclusive α -Al₂O₃ growth upon high-temperature oxidation of NiCrAl alloys: experiment versus model predictions, *Acta Mater.* 53 (2005) 1643-1653
- [27] Xu Liu, L. Huang, Z. B. Bao, H. Wei, X. F. Sun, H. R. Guan, Z. Q. Hu, Oxidation Behavior of Graded NiCrAlYRe Coatings at 900, 1000 and 1100°C, *Oxid. Met.* 71 (2009) 125-142
- [28] C. BadiniU, F. Laurella, Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2001) 291-298
- [29] G. F. Uhlig, H. H. Davis, and H. C. Graham, Vaporization kinetics of Na₂SO₄ from 900°C to 1200°C, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (1975) 201-203

Chapitre 4 : Etude du comportement des alliages en milieu faiblement oxydant

Cette partie constitue le cœur de l'étude et correspond à la problématique proposée par le sujet de thèse. L'originalité de ce sujet repose sur les pressions partielles en oxygène extrêmement faibles. En effet, si la littérature est plutôt riche en ce qui concerne la corrosion à haute température en présence de sels alcalins en milieu fortement oxydant, rares sont les études consacrées aux atmosphères faiblement oxydantes, d'où le côté novateur de ce travail. La mise en évidence de la corrosion en présence de sels alcalins sous atmosphère CO/H₂/CO₂ constitue ainsi une étape essentielle du travail de thèse.

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences d'oxydation menées sous atmosphère que l'on qualifie de gaz de synthèse également appelé syngas. Ce terme correspond à l'atmosphère obtenue à l'issue d'une étape de purification du gaz de synthèse brut pour l'amener aux spécifications du procédé Fischer-Tropsch. Une étude thermodynamique sera réalisée afin de mieux appréhender cette atmosphère complexe. Le chapitre débutera par la caractérisation des alliages en absence de sels afin de reproduire un état de référence. Par la suite, l'étude du sulfate de sodium, puis du chlorure de sodium sera effectuée. Enfin, l'influence de divers paramètres comme la durée d'oxydation ou la température sera étudiée afin de mieux appréhender les mécanismes de corrosion engendrés. Une analyse concernant l'influence de l'approvisionnement en sel sera également proposée dans la partie discussion.

1 Aspect thermodynamique

La corrosion haute température met en œuvre, en général des atmosphères gazeuses complexes résultant du mélange initial de plusieurs gaz, de l'apparition de produit de corrosion gazeux ou de la décomposition thermique de produit de corrosion. La résolution du problème peut dans certains cas, être effectuée à partir d'hypothèses simplificatrices et à l'aide de calculs thermodynamiques simples. Dans d'autres cas faisant intervenir de nombreuses espèces, il est nécessaire d'avoir recours à des programmes de calcul qui déterminent les conditions expérimentales correspondant au minimum de l'enthalpie libre totale du système. L'approche thermodynamique qui a été réalisée, consiste à calculer pour une température, une pression et une composition initiale fixée, les compositions des diverses phases (gazeuse, solide, liquide) présentes à l'équilibre thermodynamique. Nous cherchons dans un premier temps à définir les espèces dominantes et évaluer la composition de notre atmosphère gazeuse à l'équilibre thermodynamique. L'évolution de la composition de l'atmosphère en fonction de la présence de sels alcalins ou de la température sera abordée au cours des paragraphes suivants.

D'un point de vue thermodynamique, l'atmosphère utilisée au cours de l'étude ne garde pas la composition fixée à l'entrée du réacteur à température ambiante : 45% CO / 45% H₂ / 10% CO₂ (% volumique). Comme le montre la figure 1, les basses températures favorisent la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. A 900°C, la composition de l'atmosphère réactionnelle à l'équilibre thermodynamique devient : 50% CO / 40% H₂ / 5% H₂O /

5% CO₂ (% volumique) avec la présence de quantité mineure mais non négligeable de méthane. La pression partielle en oxygène qui règne au sein de l'atmosphère réactionnelle est estimée à $P(O_2) = 10^{-18}$ atm.

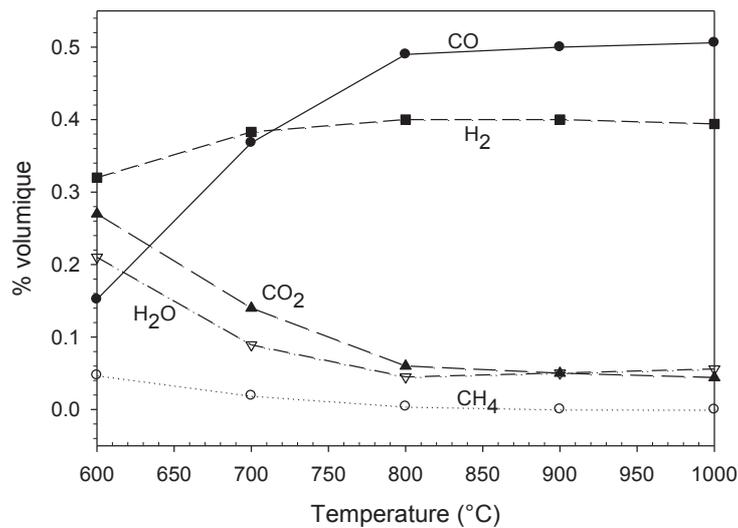
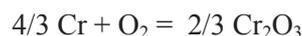


Figure 1 : Composition de l'atmosphère réactionnelle à l'équilibre thermodynamique.
Composition initiale : 45 CO, 45 H₂, 10 CO₂ [FactSage, SGTE 2009].

La thermodynamique permet également de prévoir les équilibres entre un métal et ses oxydes en fonction de la température et de la pression ainsi que de connaître les réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement possibles. En considérant que les variations standards d'enthalpie et d'entropie sont approximativement constantes dans un large domaine de température (approximation d'Ellingham), l'équation de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_T^\circ$ s'écrit :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

Lorsque l'équilibre est réalisé à la température T, on peut écrire par exemple pour le cas du chrome :



La réaction de la gauche vers la droite est possible dans la mesure où l'enthalpie libre de formation de l'oxyde est négative. Cette grandeur thermodynamique nous renseigne en effet sur l'éventualité et le sens des réactions d'oxydation. Celles-ci ne pourront néanmoins être observées que si la cinétique est assez rapide. Le cas échéant, on pourra prévoir la position des oxydes les uns par rapport aux autres dans la couche d'oxydes en comparant la position des droites obtenues sur un diagramme d'Ellingham. Ces droites fournissent l'évolution de l'enthalpie libre de formation des principaux oxydes en fonction de la température. Sachant que l'activité en oxygène décroît au fur et à mesure que l'on pénètre dans le matériau, les oxydes apparaissent alors par ordre de stabilité croissante. Pour tracer les droites d'équilibre $\ln P(O_2) = f(1/T)$, nous prendrons dans notre cas trois points (3 températures différentes). En s'appuyant sur l'activité des différents éléments calculés par Thermocalc (annexe E) et de données extraites du Barin [2], un diagramme de stabilité qui représente les équilibres mis en jeu dans les conditions de l'étude a été dressé (figure 2). D'après ce diagramme, on constate qu'à 900°C les oxydes de fer et de nickel sont thermodynamiquement instables. Seuls le chrome, le silicium et l'aluminium sont thermodynamiquement oxydables à ces pressions partielles en oxygène.

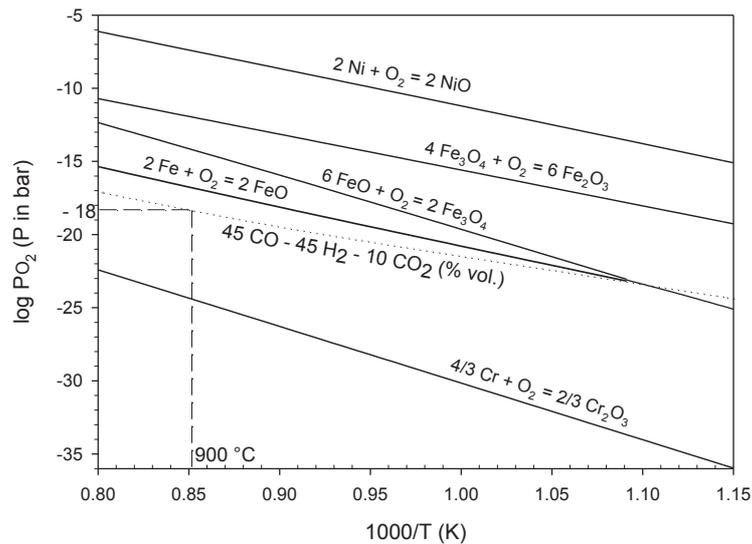


Figure 2 : Diagramme de stabilité d'oxydes.

2 Comportement des alliages en absence de sels

Cette première partie débutera par l'étude des cinétiques de croissance des couches formées au cours de l'exposition des alliages sous atmosphère faiblement oxydante à haute température. Ces couches seront par la suite caractérisées d'un point de vue structural, chimique et morphologique. Enfin, un bilan sur le comportement de ces alliages dans cette nouvelle atmosphère sera effectué. Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus au cours du chapitre précédent ainsi qu'à ceux issus de la littérature afin de discuter de l'influence de l'atmosphère réactionnelle.

2.1 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120

La figure 3 représente le suivi thermogravimétrique de l'alliage HR-120 lors de son oxydation à 900°C sous atmosphère CO/H₂/CO₂.

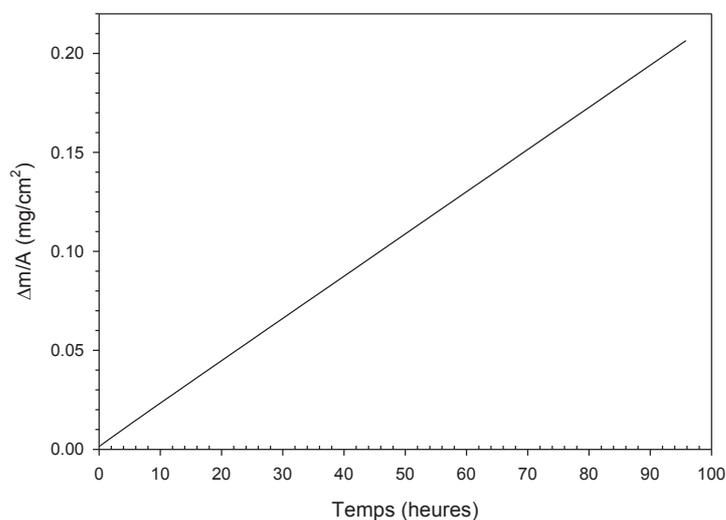


Figure 3 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 900°C sous atmosphère syngas.

Contrairement aux résultats obtenus en milieu fortement oxydant où la cinétique d'oxydation suivait une loi de type parabolique, l'allure de la cinétique est ici linéaire. La cinétique est donc limitée par des réactions aux interfaces (sorption, réaction à l'interface métal/oxyde...).

Le gain de masse obtenu après 96 heures est de $0,20 \text{ mg/cm}^2$, ce qui correspond à une épaisseur de $1,2 \text{ }\mu\text{m}$ si on considère que la couche d'oxyde est formée uniquement d'oxyde de chrome. Les gains de masses mesurés lors d'oxydation en four horizontal montrent une très bonne reproductibilité par rapport aux gains de masse enregistrés en thermobalance.

2.2 Morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'alliage HR-120

La morphologie de l'oxyde formé à la surface de l'alliage HR-120 après 96 heures sous atmosphère faiblement oxydante à 900°C est présentée sur la figure 4. L'oxyde formé à la surface apparaît homogène et se compose de petites cristallites qui semblent peu cristallisées. Des cristaux d'oxyde sous forme lamellaire dessinent le contour des joints de grains sur la totalité de la surface. La micrographie en vue inclinée (figure 4c) rend compte de la géométrie de ces lamelles. Celles-ci sont très fines, avec une épaisseur ne dépassant pas quelques centaines de nanomètres et une hauteur d'environ $2 \text{ }\mu\text{m}$ après 96 heures d'oxydation.

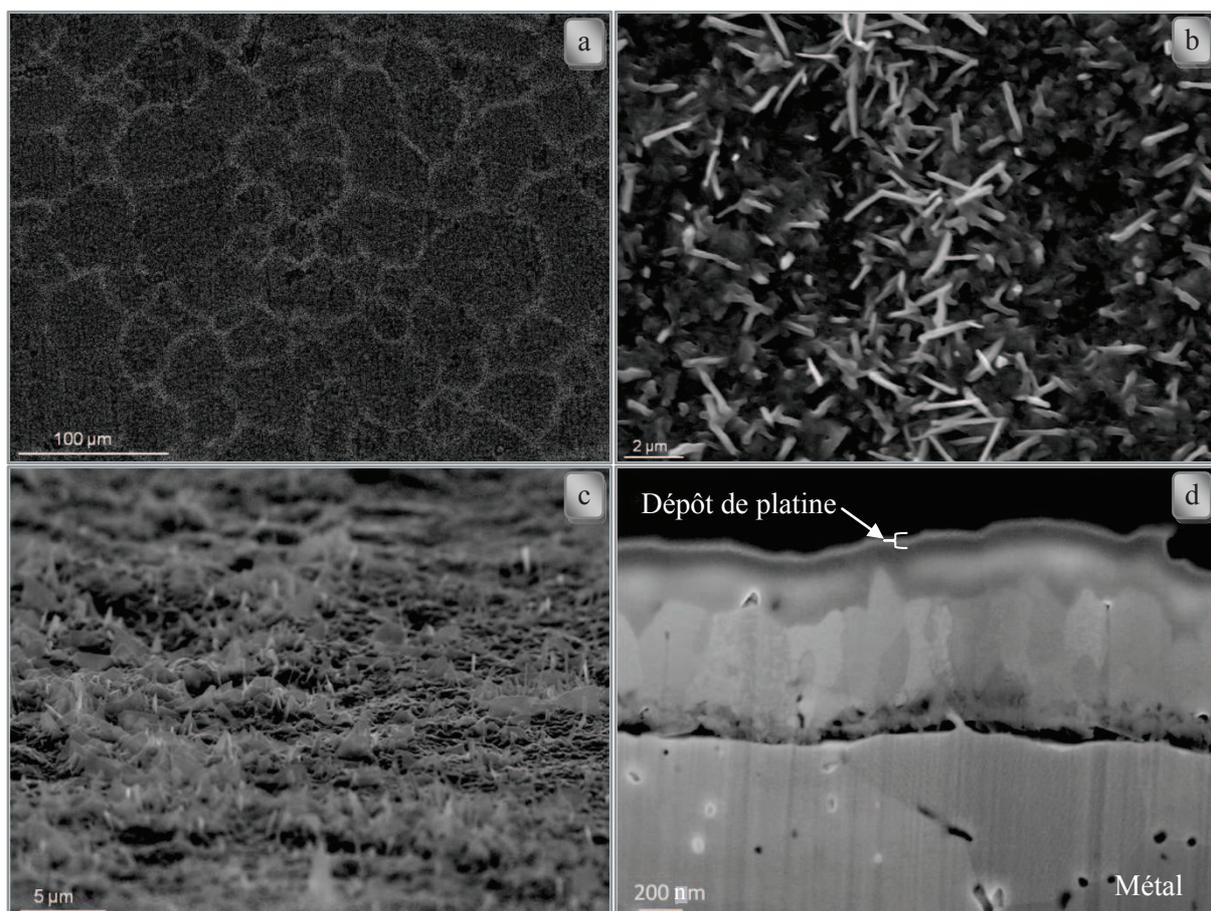


Figure 4 : Micrographies MEB en SE de l'alliage HR-120 après 96 h à 900°C sous $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$
a) faible grandissement b) fort grandissement c) vue inclinée à 80° d) coupe transversale (FIB).

L'analyse EDS indique que la couche d'oxyde est constituée des éléments oxygène, chrome et manganèse. L'enrichissement en manganèse est plus prononcé au niveau des lamelles. On suppose que la couche d'oxyde est formée majoritairement d'oxyde de chrome avec des spinelles chrome-manganèse d'aspect lamellaire. La

morphologie pyramidale caractéristique de ce spinelle observé au chapitre précédent n'est pas retrouvée. De même, la morphologie de l'oxyde de chrome formé sur l'alliage HR-120 sous atmosphère syngas diffère de celle observée sous atmosphère fortement oxydante. La micrographie 4d représente une vue en coupe réalisée par sonde ionique focalisée. Conformément à l'estimation réalisée à partir du suivi thermogravimétrique, l'épaisseur de la couche d'oxyde est légèrement inférieure à 1 μm . La couche d'oxyde semble très compact et dépourvue de pores, mais l'interface métal/oxyde présente de nombreuses décohésions. Les cristaux formés à l'interface métal/oxyde sont gros et possèdent une structure colonnaire. Des précipités internes dont la taille excède rarement 100 nm sont détectés majoritairement le long des joints de grains.

La cartographie X réalisée sur la coupe transversale de l'alliage HR-120 (figure 5) montre que la couche d'oxyde est essentiellement constituée d'oxygène, de chrome et de manganèse. On remarque que la présence de l'élément chrome est homogène sur l'intégralité de la couche d'oxyde alors que la présence de l'élément manganèse est plus forte à proximité de l'interface oxyde/gaz. On suppose ainsi que la couche d'oxyde est constituée d'oxyde de chrome et de spinelle chrome-manganèse que l'on retrouve préférentiellement à la surface de l'oxyde. On constate que la couche d'oxyde est dépourvue de l'élément fer, ce qui laisse envisager la formation d'un oxyde très « pur » en chrome. Cette observation est en accord avec l'étude thermodynamique du paragraphe précédent, révélant des $P(\text{O}_2)$ trop faibles pour oxyder le fer. La présence de silicium est détectée irrégulièrement à l'interface métal/oxyde ainsi qu'au niveau des précipités internes. On suppose ainsi qu'une fine couche de silice se forme plus ou moins régulièrement à l'interface métal/oxyde.

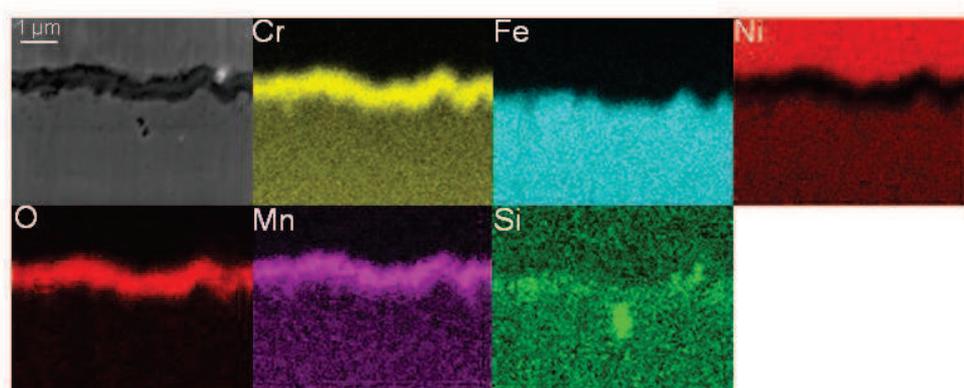


Figure 5 : Cartographies X de la coupe transversale de l'alliage HR-120 après 96 h à 900°C sous syngas.

2.3 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120

La couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage HR-120 en atmosphère faiblement oxydante a été caractérisée par diffraction des rayons X (figure 6). La composition structurale de l'oxyde est semblable à celle obtenue en atmosphère fortement oxydante avec la présence d'une phase rhomboédrique qui correspond à la formation d'une solution solide fer-chrome et la présence d'une phase spinelle riche en chrome et manganèse. On attribue à la phase spinelle la stœchiométrie suivante : $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (référence JCPDS 01-071-0982). Comme réalisé au cours du chapitre précédent, on estime l'enrichissement en Cr de la solution solide à l'aide de la loi de Vegard. En reportant la position du pic R(104) issu du diffractogramme de la figure 6 dans la droite d'étalonnage réalisé par Issartel *et al.* [3], la stœchiométrie de la phase rhomboédrique est $\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_{1,7}\text{O}_3$ (figure 7). Conformément aux résultats issus de la cartographie X, on constate un très fort enrichissement en chrome de la phase rhomboédrique. On suppose que l'appauvrissement en fer de la solution solide est à mettre en relation avec la faible $P(\text{O}_2)$ de l'atmosphère réactionnelle.

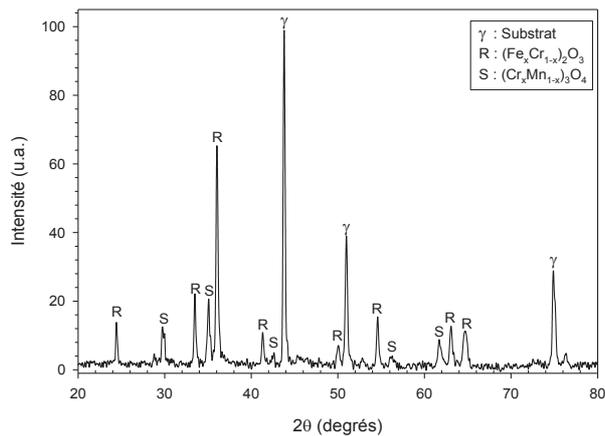


Figure 6 : Diffractogramme de l'alliage HR-120 après 96 h à 900°C sous $CO/H_2/CO_2$.

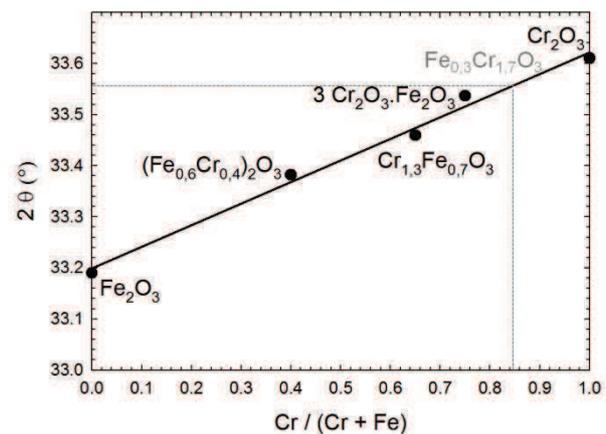


Figure 7 : Droite d'étalonnage tracée à partir de la position du pic R(104) de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et différentes solutions solide $(Fe,Cr)_2O_3$.

2.4 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214

La cinétique d'oxydation de l'alliage 214 sous atmosphère syngas à 900°C est présentée sur la figure 8. La courbe observée se divise en deux parties. Au cours des 6 premières heures, le comportement cinétique s'apparente à une fonction exponentielle puis, la cinétique suit une loi linéaire. La vitesse d'oxydation correspond souvent à une succession de lois cinétiques simples. On suppose donc que l'oxydation de l'alliage 214 sous atmosphère faiblement oxydante se produit selon deux mécanismes simultanés. L'identification et la compréhension de ces mécanismes ne font pas partie des objectifs prioritaires de thèse et ne seront donc pas développés au cours de cette étude.

La vitesse d'oxydation de l'alliage au cours des 6 premières heures est faible et correspond à un gain de masse inférieur $4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. La vitesse d'oxydation de l'alliage augmente par la suite lorsque la cinétique évolue selon une loi linéaire, mais le gain de masse total de l'alliage reste globalement faible ($0,17 \text{ mg}/\text{cm}^2$ après 96 heures), ce qui montre un comportement très passivant de l'alliage sous atmosphère faiblement oxydante. Les gains de masses mesurés lors d'oxydation en four horizontal montrent également une très bonne reproductibilité par rapport aux gains de masse enregistrés en thermobalance.

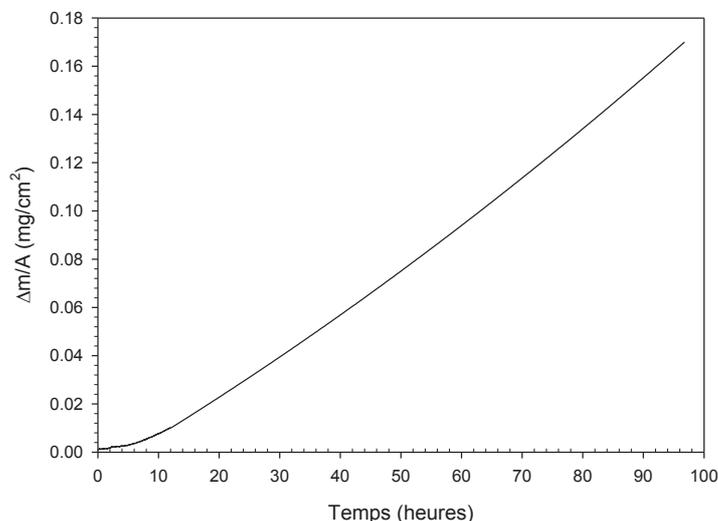


Figure 8 : Cinétique d'oxydation de l'alliage 214 à 900°C sous atmosphère syngas.

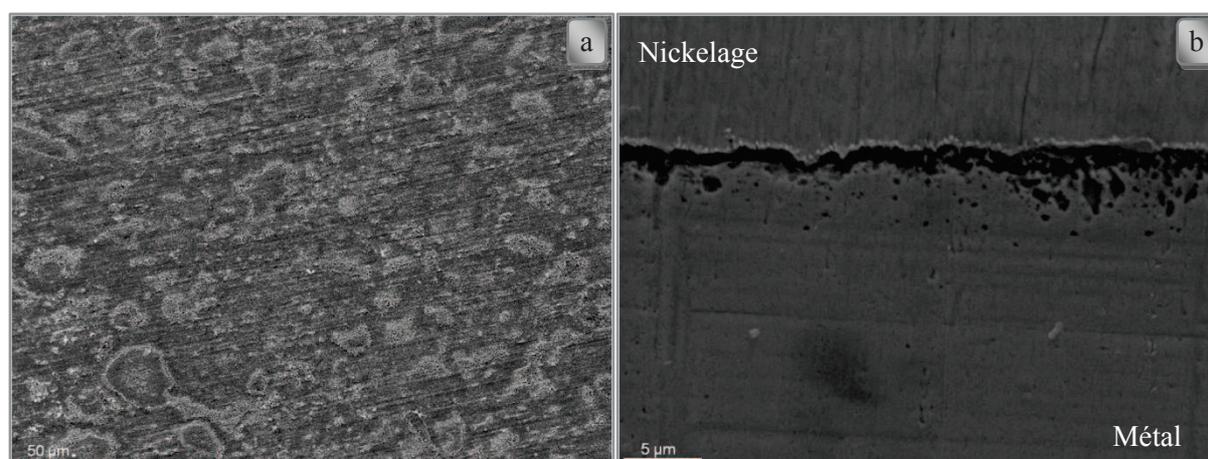
2.5 Morphologie de la couche d'oxyde formée sur l'alliage 214

L'analyse morphologique de l'alliage 214 en absence de sel sous atmosphère faiblement oxydante est présentée sur la figure 9. La surface de l'alliage est fortement hétérogène et affiche une alternance de zones lisses laissant apparaître les rayures de polissage et des zones où se regroupent de petits cristaux plus ou moins facettés. Les cristaux recouvrent environ la moitié de la surface de l'alliage après 96 heures d'oxydation sous atmosphère syngas.

Les spectres EDS réalisés à la surface de l'alliage montrent que les zones recouvertes par les cristaux sont principalement constituées d'oxygène et de chrome alors que le reste de la surface correspond à des zones enrichies en oxygène et en aluminium. La présence de nickel est détectée, mais sachant que la profondeur de la poire d'interaction est supérieure à l'épaisseur de l'oxyde, la contribution du nickel peut être au moins en partie attribuée au substrat.

On suppose qu'un film d'alumine s'est initialement formé et qu'il est progressivement recouvert de cristaux d'oxyde de chrome. La coupe transversale de l'alliage (figure 9b) montre une oxydation non uniforme de l'alliage, avec des zones peu épaisses et des zones plus larges mettant en évidence l'oxydation interne de l'alliage. Le développement de précipités interne est important, principalement au niveau des zones où se propage l'oxydation interne. Néanmoins, on constate que l'attaque interne se développe sur de faibles profondeurs de métal (< 5 µm).

L'analyse EDS de la coupe transversale indique que l'oxyde est majoritairement constitué d'oxygène et d'aluminium. On retrouve également la présence de l'élément chrome mais avec une intensité plus faible que celle de l'aluminium. La présence de nickel est encore détectée au niveau de la couche d'oxyde mais avec une faible intensité.



*Figure 9 : Micrographies MEB de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous CO/H₂/CO₂
a) vue de surface (électrons secondaires) b) coupe transversale (électrons rétrodiffusés).*

2.6 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage 214

L'analyse du diffractogramme de l'alliage 214 après 96 heures sous atmosphère syngas (figure 10) confirme les résultats obtenus par les analyses précédentes. En effet, la forte intensité des pics du substrat indique une faible épaisseur de la couche d'oxyde, ce qui est en accord avec l'analyse cinétique et morphologique de la coupe transversale. De plus, la couche d'oxyde semble se composer d'un mélange d'oxyde de chrome et d'aluminium, conformément aux analyses EDS réalisées précédemment. La présence de nickel métallique est détectée sur l'échantillon. L'absence de ces pics sur le diffractogramme du substrat avant oxydation (annexe C) montre que les pics indexés Ni ne proviennent pas du substrat. Cette observation est en accord avec le diagramme de stabilité des

oxydes (figure 2) qui montre que les pressions partielles qui règnent dans notre atmosphère sont trop faibles pour oxyder le nickel. Il peut être envisagé que la présence de nickel métallique soit lié à une transformation de phase du substrat.

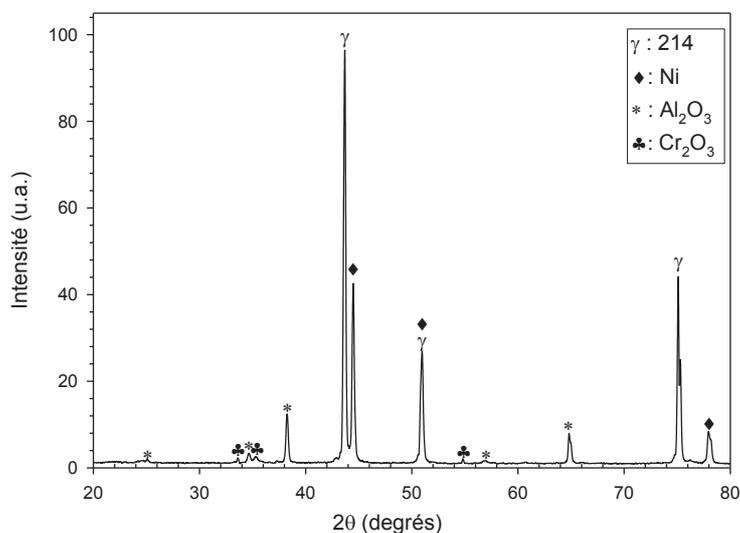


Figure 10 : Diffractogramme de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous $CO/H_2/CO_2$.

Une analyse par fluorescence (cf. chapitre II) de l'alliage après 96 heures sous syngas a été menée afin de déterminer la structure cristallographique de la couche d'alumine formée (figure 11). Le spectre présente l'allure caractéristique de l'alumine alpha, avec deux pics qui ressortent vers 693 et 695 nm. La couche d'alumine possède donc une structure corindon, qui représente la phase la plus protectrice et la plus stable.

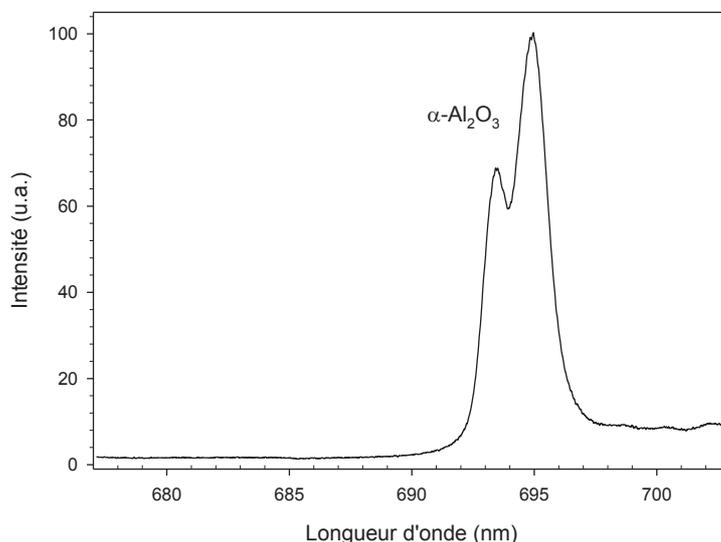


Figure 11 : Spectre de fluorescence de la couche d'alumine formée à la surface de l'alliage 214 après 96 h.

2.7 Discussion et synthèse

Sous atmosphère faiblement oxydante, l'alliage HR-120 présente une bonne tenue à l'oxydation, caractérisée par une faible prise de masse (+ 0,20 mg/cm² après 96 heures) correspondant à la formation d'une fine couche d'oxyde (~ 1 μm). La cinétique d'oxydation suit une loi linéaire, indiquant que la vitesse globale d'oxydation est régie par un processus interfacial. La couche d'oxyde se compose d'un mélange de solution solide fer-chrome, très enrichie

en chrome, ainsi que de spinelles chrome-manganèse qui croissent préférentiellement au niveau des joints de grains. On suppose que la croissance de ces spinelles serait dominée par un phénomène de diffusion via les joints de grains de l'oxyde plutôt que via la diffusion du réseau. La couche d'oxyde apparaît compacte mais présente de fortes décohésions au niveau de l'interface métal/oxyde bien qu'aucune trace d'écaillage n'ait été relevée en milieu faiblement oxydant. Cependant, la réalisation de la coupe transversale de l'alliage HR-120 (oxydé dans les mêmes conditions) par préparation classique montre beaucoup moins de décohésions à l'interface métal/oxyde que sur la coupe FIB. En effet, la préparation des échantillons par FIB propose une abrasion « fine », ce qui peut légèrement différer de la préparation classique des échantillons par polissage qui peut avoir tendance à combler les pores et les décohésions.

En comparant les résultats obtenus en atmosphère fortement oxydante, le comportement de l'alliage HR-120 lors de son oxydation à haute température diffère ainsi en plusieurs points :

- La cinétique d'oxydation devient linéaire.
- La morphologie du spinelle chrome-manganèse est modifiée, perdant son aspect caractéristique de grains pyramidaux au profit d'un aspect lamellaire.
- La morphologie de l'oxyde de chrome est également modifiée.
- Les lamelles croissent préférentiellement au niveau des joints de grains de l'alliage.
- L'oxyde de chrome ne contient plus ou très peu de fer.
- Les décohésions à l'interface métal/oxydes semblent plus étendues et nombreuses.

L'ensemble de ces différences est attribué au changement d'atmosphère réactionnelle. Pour interpréter l'influence de l'atmosphère syngas, il faut distinguer les effets liés à la présence de vapeur d'eau (présente à l'équilibre dans l'atmosphère réactionnelle), de dioxyde de carbone, ainsi que les effets liés à la forte chute des pressions partielles en oxygène. D'un point de vue thermodynamique, l'abaissement de la pression partielle en oxygène rend l'oxydation de certains éléments impossible. D'après le diagramme d'Ellingham, la formation d'oxydes de fer et de nickel serait impossible à l'équilibre thermodynamique.

Dans la littérature, l'oxydation d'aciers sous CO₂ conduit à des cinétiques de type linéaires [6]. L'étape limitante est la décomposition de CO₂ en CO et l'adsorption d'ions oxygène selon la réaction **(1)**, suivie par l'incorporation de l'oxygène par chimisorption selon la réaction :



L'oxydation des alliages fer-chrome en présence de vapeur d'eau présente une cinétique particulière, se traduisant par un premier stade protecteur de type parabolique, suivi d'une accélération d'allure linéaire nommée « breakaway » [4, 5].

En présence de vapeur d'eau, Saunders *et al.* [1], considèrent que tous les aspects liés à la croissance d'oxyde incluant tous les mécanismes d'adsorption, de dissociation ou de diffusion sont altérés par rapport aux processus en atmosphère sèche.

La composition des oxydes formés à la surface de l'alliage HR-120 est identique à celle obtenue pour des aciers inoxydables en atmosphère contenant du dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau ou les deux. Ainsi, Hsu *et al.* [3] décrivent la couche d'oxyde formée sur un AISI 310 au cours de son oxydation à 800°C sous atmosphère CO/CO₂ comme la superposition de spinelle externe riche en Cr-Fe-Mn, d'oxyde de chrome sur la majeure partie de la couche et de silice à l'interface. Sous atmosphère contenant de la vapeur d'eau, la couche d'oxyde est composée d'oxyde de chrome ou solution solide fer-chrome (Fe,Cr)₂O₃ ainsi que de silice à l'interface métal/oxyde lors du stade protecteur [4,7].

Sous atmosphère fortement oxydante, la morphologie de l'oxyde de chrome qui se forme à la surface d'alliages Fe-Cr ou Ni-Cr à hautes températures apparaît sous forme de petits grains plats et d'aspect plutôt cristallisé. Sous

atmosphère faiblement oxydante, il a été montré par Zureck [18] que la morphologie des ces cristaux était modifiée, avec des grains moins facettés et la présence de lamelles et de whiskers. Kim *et al.* [8], ont étudiés le comportement de l'alliage Haynes 230 sous air et sous hélium impur à 900°C. Ils ont montré que sous atmosphère hélium contenant les impuretés H₂, H₂O, CO et CO₂, l'alliage développait à sa surface un spinelle Cr-Mn de morphologie lamellaire, contrairement à l'aspect nodulaire qui avait été observé sous air. Les auteurs indiquent également que cette morphologie de type lamellaire n'est plus observée pour des quantités de vapeur d'eau trop faibles ou alors en absence de dioxyde de carbone. On peut alors faire l'hypothèse que sous atmosphère syngas l'oxydation de l'alliage HR-120 est contrôlée par des réactions surfaciques impliquant le mélange d'espèces « oxydantes » H₂O/CO₂.

Sous atmosphère faiblement oxydante, l'alliage 214 suit une oxydation de type exponentielle qui évolue rapidement vers un régime linéaire. Après 96 heures à 900°C, le gain de masse mesuré est relativement faible (+ 0,17 mg/cm²) correspondant à une épaisseur d'oxyde approximative de 1 µm. Vue de surface, la couche d'oxyde est hétérogène et se compose d'un fin film d'alumine alpha sur lequel croissent des cristaux d'oxydes de chrome. Vue en coupe, l'oxydation de l'alliage est non uniforme, avec des zones peu épaisses et des zones plus larges mettant en évidence l'oxydation interne de l'alliage. L'analyse EDS met en évidence un enrichissement en chrome au niveau des zones les plus épaisses. L'analyse par diffraction des rayons X met en avant la formation de nickel métallique, mais aucune hypothèse triviale ne semble expliquer cette observation.

L'atmosphère réactionnelle influence également le comportement de l'alliage 214 à haute température mais dans une moindre mesure que pour l'alliage HR-120. Sous atmosphère syngas, les principales différences observées sont :

- Une modification de l'allure de la cinétique d'oxydation.
- Une légère diminution du gain de masse.
- L'absence de nickel sous forme oxydée.
- Oxydation interne de l'alliage.

D'après Chevalier [17], les cinétiques d'oxydation des alliages aluminifères sont plus complexes à analyser que celles des chromifères. Les données issues de la littérature sont ainsi variées, même si peu d'articles sont consacrés à l'oxydation d'aluminifères sous atmosphère faiblement oxydante. Selon Nijdam *et al.* [9], qui ont étudiés l'oxydation d'un alliage Ni-27Cr-9Al à 1100°C sous P(O₂) = 0,1 Pa, le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde se décompose en quatre étapes : une première étape d'oxydation préférentielle de l'aluminium conduisant exclusivement à la formation d'alumine, une deuxième étape correspondant à l'oxydation interne de l'alumine alpha et la croissance simultanée de Cr₂O₃ et NiO en association avec un fort épuisement en Al et en Cr à l'interface métal/oxyde. La troisième étape est associée au développement de la couche de Cr₂O₃ et d'Al₂O₃ (liés à la croissance latérale des précipités d' α -Al₂O₃). Enfin, la dernière étape correspond uniquement à la croissance parabolique de l'alumine alpha.

3 Comportement des alliages en présence des sulfates

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence du sulfate de sodium fondu sur la corrosion des alliages réfractaires à haute température en atmosphère faiblement oxydante. Cette partie débutera par l'étude du comportement du sulfate de sodium dans ce nouvel environnement. Les observations cinétiques couplées aux

caractérisations chimiques, structurales et morphologiques nous permettrons de mettre en évidence le comportement des alliages en présence de sulfate de sodium. Par la suite, l'influence de la durée d'oxydation sera étudiée afin de mieux appréhender les mécanismes de corrosion engendrés. L'approvisionnement en sel sera également abordé au cours de ce paragraphe. Enfin, une comparaison par rapport aux résultats présentés dans le chapitre précédent ainsi que ceux issus de la littérature sera effectuée.

3.1 Le sulfate de sodium

Les principales caractéristiques du sulfate de sodium ont été décrites au cours des chapitres 2 et 3. Cependant, l'interaction du sel dans son environnement est susceptible de différer sous atmosphère CO/H₂/CO₂. Pour évaluer le comportement de sulfate de sodium lors des étapes d'oxydation à haute température, une masse de 34 mg de Na₂SO₄ a été placée dans un creuset en alumine et chauffée à 900°C pendant 40 h sous atmosphère inerte (argon). La même expérience a ensuite été effectuée sous atmosphère syngas (figure 12). Sous argon, il apparaît que la volatilisation de Na₂SO₄ est initialement élevée au cours de la première heure (3,7 mg.h⁻¹), puis diminue rapidement avant d'atteindre un état quasi-stationnaire où l'évaporation du sel peut être considérée comme négligeable. Sous atmosphère syngas, les résultats diffèrent complètement, avec une cinétique d'évaporation très élevée (> 50 mg.h⁻¹) et la quasi complète disparition de la phase condensée, après quelques heures seulement, montrant des signes d'interaction chimique entre le sulfate de sodium et l'atmosphère réactionnelle.

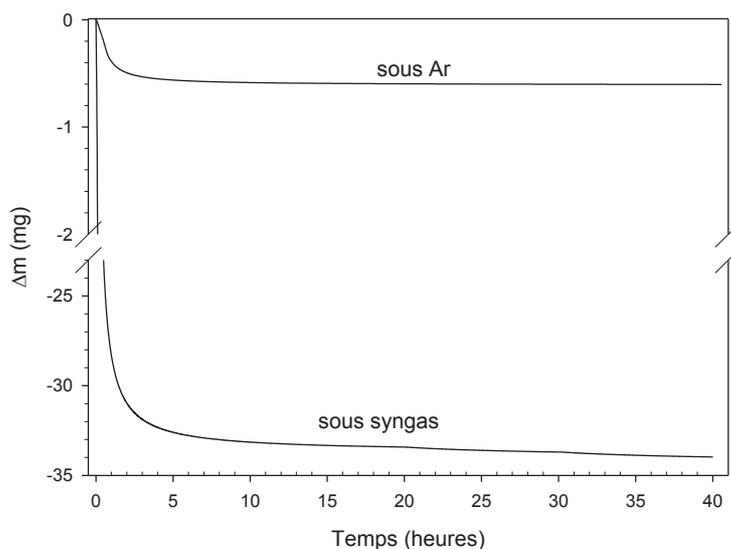
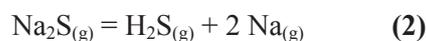


Figure 12 : Cinétique d'évaporation d'une nacelle de 34 mg de Na₂SO₄ en fonction de l'atmosphère à 900°C.

A l'équilibre thermodynamique, les pressions partielles en dioxygène et trioxyde de soufre calculées en excès d'atmosphère syngas (10⁵ mol syngas / 1 mol Na₂SO₄) sont : $p(\text{O}_2) = 3,4 \times 10^{-18}$ bar ; $p(\text{SO}_3) = 9,0 \times 10^{-19}$ bar. Dans ces conditions (cf. chapitre III figure 12), le sulfate de sodium à 900°C se trouve sous forme Na₂S. Le sulfure de sodium ainsi formé peut se décomposer suivant la réaction (2) :



A 900°C sous syngas, les fortes pressions partielles en H₂S_(g) et Na_(g) confirment notre hypothèse ($p(\text{H}_2\text{S}) = 3,8 \cdot 10^{-4}$ bar et $p(\text{Na}) = 8,4 \cdot 10^{-5}$ bar). Parallèlement, le sulfate de sodium peut également réagir avec le monoxyde de carbone. En effet, il y a réduction du soufre par CO, ce qui engendre la formation de carbonate de calcium (3) :



Sachant que le carbonate de sodium présente un point de fusion ($T_{\text{fusion}} = 851^\circ\text{C}$) plus faible que celui du sulfate de sodium ($T_{\text{fusion}} = 884^\circ\text{C}$), une cinétique d'évaporation élevée de ce nouveau sel est envisagée. D'après le logiciel de prévision thermodynamique, à une température de 900°C et sous atmosphère syngas, 90 % (molaire) du sulfate de sodium se décomposerait en espèces plus volatiles (Na_2S), et 10 % se transformerait en carbonate de sodium.

3.2 Cinétique d'oxydation

En présence de sulfate de sodium, la cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 (figure 13) se divise en 2 parties distinctes. La première partie est marquée par une brusque augmentation de la vitesse d'oxydation, caractérisée par une prise de masse de $0,6 \text{ mg/cm}^2$ en 12 heures. Le gain de masse enregistré au cours des premières heures est en plus minoré du fait que l'alliage subi une perte de masse initiale liée au départ du sel. La deuxième partie correspond à un ralentissement de la cinétique, avec une croissance qui semble suivre une loi linéaire. Le gain de masse enregistré entre 24 et 96 heures est de $0,3 \text{ mg/cm}^2$, soit légèrement supérieur à ce qui est observé en absence de sels.

Plusieurs essais réalisés par thermogravimétrie montrent une bonne reproductibilité de l'allure de la cinétique pour des ajouts similaires en sulfate de sodium. En augmentant les dépôts initiaux de Na_2SO_4 , les cinétiques d'oxydation sont accélérées.

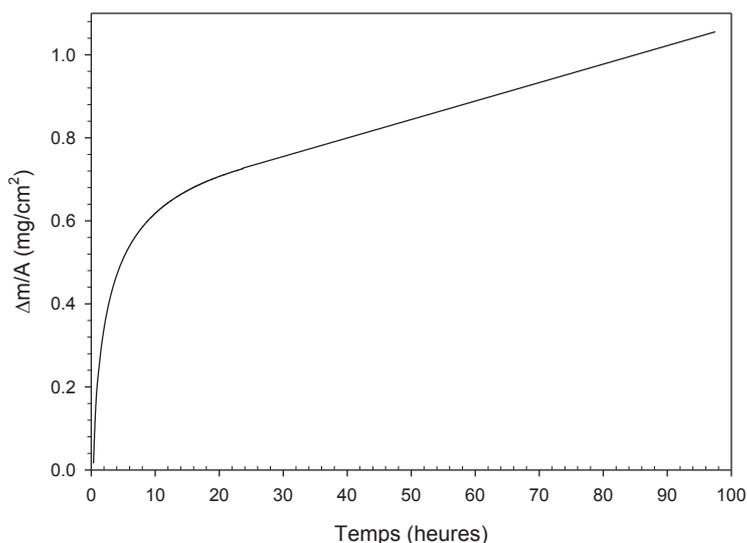


Figure 13 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 900°C sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ (45/45/10 % vol.) en présence de sulfate de sodium.

3.3 Morphologie de la couche d'oxyde

La morphologie de l'oxyde formé à la surface de l'alliage HR-120 en présence de sulfate de sodium est présentée sur la figure 14. La surface de l'alliage est recouverte par des cristaux de formes plaquettaires. Au milieu de ces plaquettes, surgit des surfaces beaucoup moins cristallisées dont la taille varie entre 20 et $200 \mu\text{m}$, soit la taille des anneaux de sulfate de sodium initialement déposés à la surface de l'alliage. Sur ces zones, apparaissent de nombreuses morphologies de cristaux qui semblent différentes d'une zone à l'autre. Dans le but de simplifier la description, ces zones seront dans la suite du manuscrit désignées par l'appellation « zones fondues ». La micrographie en vue inclinée à 80° (figure 14c) montre que ces zones fondues correspondent à un soulèvement au dessus de la surface de l'oxyde à l'image d'un soufflé qui s'est dégonflé. En coupe transverse, la couche d'oxyde

montre une forte porosité et la présence d'une forte densité de précipités internes. L'épaisseur de la couche d'oxyde varie entre 10 et 15 μm . L'enchevêtrement des plaquettes d'oxyde, dont la croissance se fait selon des orientations cristallines aléatoires semble expliquer au moins en partie la porosité aperçue.

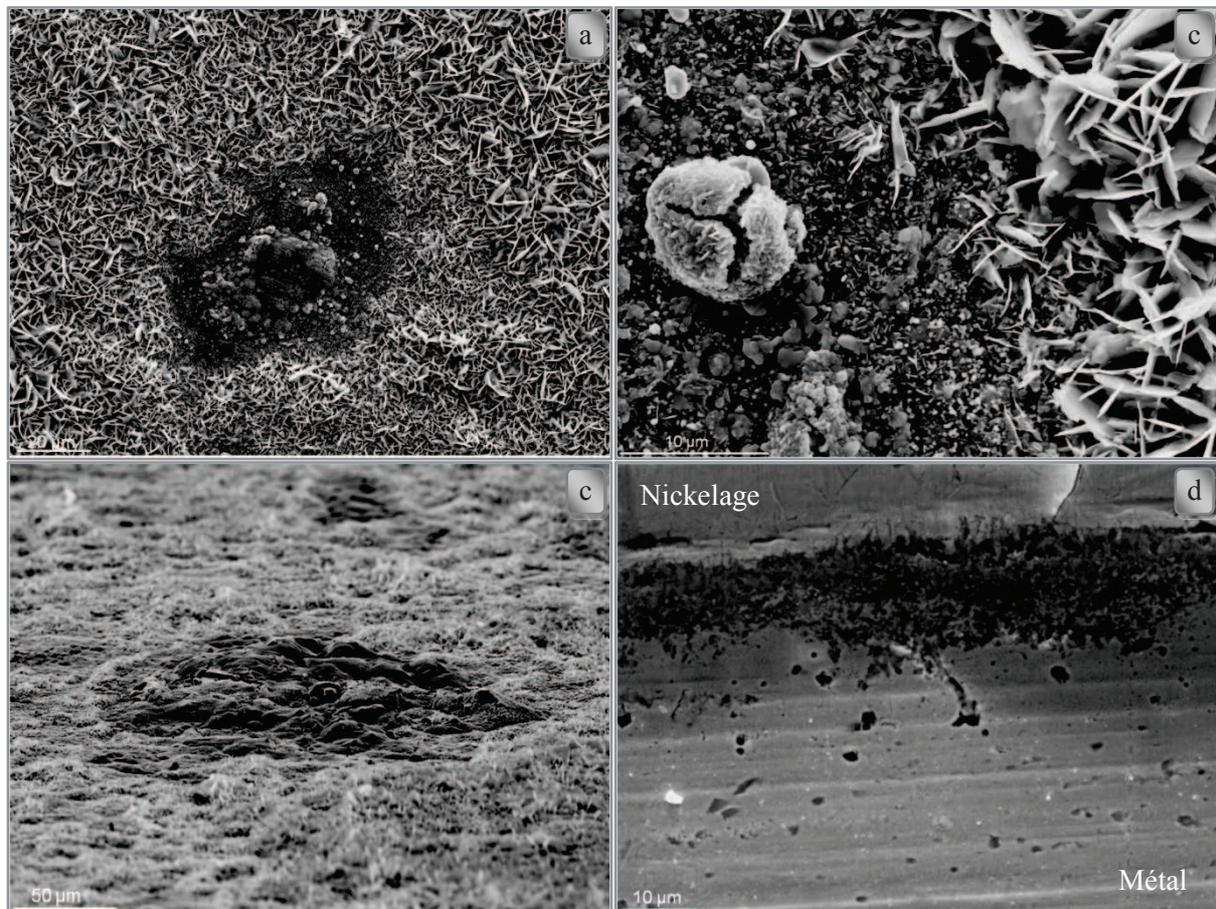


Figure 14 : Micrographies MEB en SE de l'alliage HR-120 en présence de Na_2SO_4 après 96 h à 900°C sous syngas
a) faible grandissement b) fort grandissement c) vue inclinée à 80° d) coupe transversale.

Comme en milieu fortement oxydant, la présence de sulfate de sodium provoque la croissance de plaquettes d'oxyde. La cartographie X (figure 15) réalisée à la surface de l'échantillon confirme que ces plaquettes sont bien constituées d'oxyde de chrome. Suivant la morphologie, les zones correspondant au soufflé sont enrichies en fer, chrome, nickel ou niobium. La présence des éléments soufre et sodium n'a pas été détectée.

La cartographie X de la coupe transversale montre que la couche d'oxyde est majoritairement riche en chrome. Néanmoins, localement, on remarque de forts enrichissements en fer et/ou en nickel. L'interface métal/oxyde montre un enrichissement en silicium au niveau des précipités. Aucun enrichissement en soufre ou en sodium n'a été détecté. Une analyse par microsonde de Castaing a été ensuite réalisée sur la coupe transversale de l'alliage afin de vérifier l'absence de soufre à l'intérieur de la couche d'oxyde. Le spectre WDS présenté sur la figure 16 montre le signal obtenu pour le métal et pour l'oxyde. On remarque que le signal du soufre se dégage légèrement du bruit de fond dans le métal ainsi que dans l'oxyde. Pour le métal, les résultats sont en accord avec l'analyse chimique réalisée au chapitre II, qui indiquait la présence de soufre à hauteur de 20 ppm. Le spectre WDS montre que l'intensité du signal correspondant au soufre est similaire à celle trouvée dans l'oxyde. Le fait de ne pas retrouver dans l'oxyde la présence de molybdène confirme que le soufre détecté dans l'oxyde ne provient pas du métal. On retrouve alors dans la couche d'oxyde la présence de soufre, mais à une concentration qui est relativement faible (autour de 50 ppm).

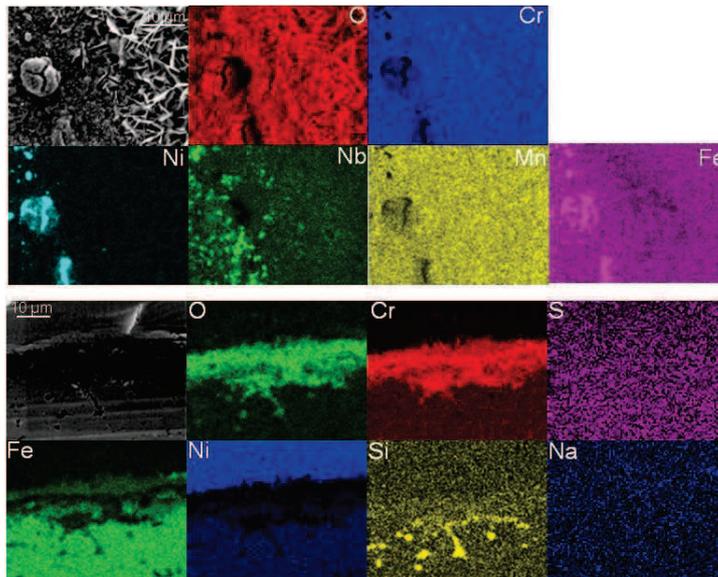


Figure 15 : Cartographies X en surface et en coupe de l'alliage HR-120 en présence de Na_2SO_4 après 96 h à 900°C sous $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$.

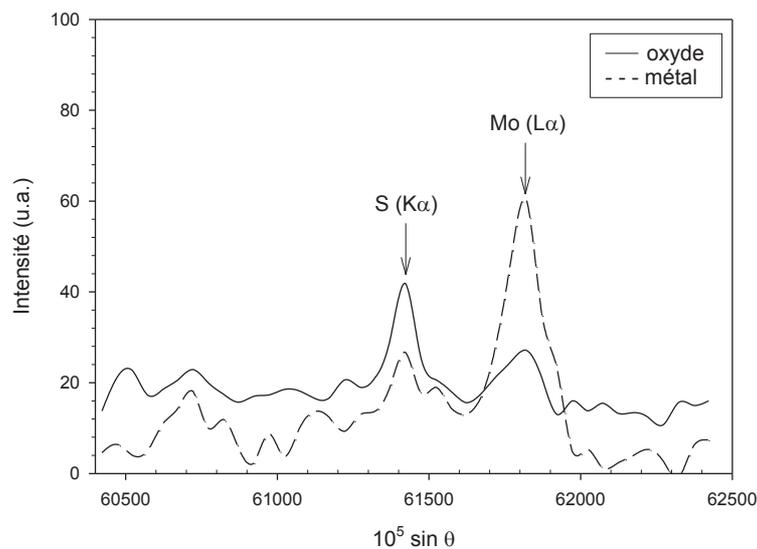


Figure 16 : Spectre WDS de la coupe transversale de l'alliage HR-120 en présence de Na_2SO_4 sous syngas après 96 h à 900°C.

3.4 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés

La figure 17 présente le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage HR-120 après 96 heures d'oxydation à 900°C sous atmosphère syngas en présence de sulfate de sodium. Conformément aux résultats précédents, on retrouve la présence d'oxyde de chrome. A l'aide de la droite d'étalonnage de la figure 7, la stœchiométrie de la solution solide est voisine de $\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_3$. Une phase spinelle est également détectée, mais sa stœchiométrie est délicate à déterminer sachant que les raies caractéristiques des spinelles sont très proches. Cependant, cette phase spinelle correspond fortement à celle de la chromite de fer FeCr_2O_4 (référence JCPDS 01-075-3312). La détection de chromite de fer est en adéquation avec les résultats obtenus par EDS. On détecte également la présence de chromite de sodium NaCrO_2 (référence JCPDS 73-2048).

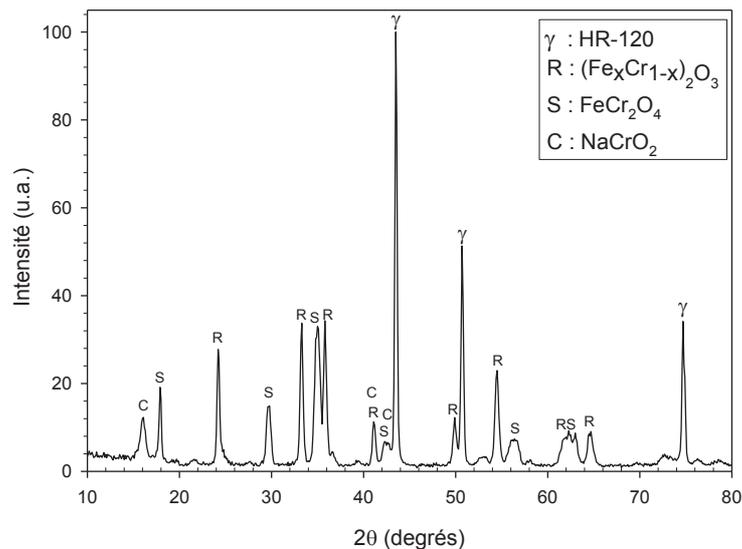


Figure 17 : Diffractogramme X de l'alliage HR-120 à 900°C sous atmosphère $CO/H_2/CO_2$ (45/45/10 % vol.) en présence de sulfate de sodium après 96 h.

3.5 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214

Le suivi thermogravimétrique de l'alliage 214 en présence de sulfate de sodium (figure 18) montre une prise de masse d'allure parabolique. Comme pour l'alliage HR-120, la courbe peut se décomposer en deux parties. La première partie correspond à une cinétique d'oxydation élevée qui est rapidement suivie par un ralentissement de la prise de masse. Au cours de la deuxième partie, la vitesse se stabilise et la prise de masse semble devenir quasi linéaire avec une constante d'oxydation d'une valeur de $1,12 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. La dérivée $d(\Delta m/A)/dt = f(t)$ permet de mieux interpréter les variations des vitesses de croissance. En réalité, on s'aperçoit que le ralentissement de la cinétique est permanent et qu'après deux heures à 900°C sous syngas, la vitesse d'oxydation ne cesse de diminuer. En présence de sel, la cinétique est fortement accélérée, avec un gain de masse qui passe de $+0,17 \text{ mg/cm}^2$ en absence de sel à $+1,35 \text{ mg/cm}^2$ en présence de Na_2SO_4 au bout de 96 heures.

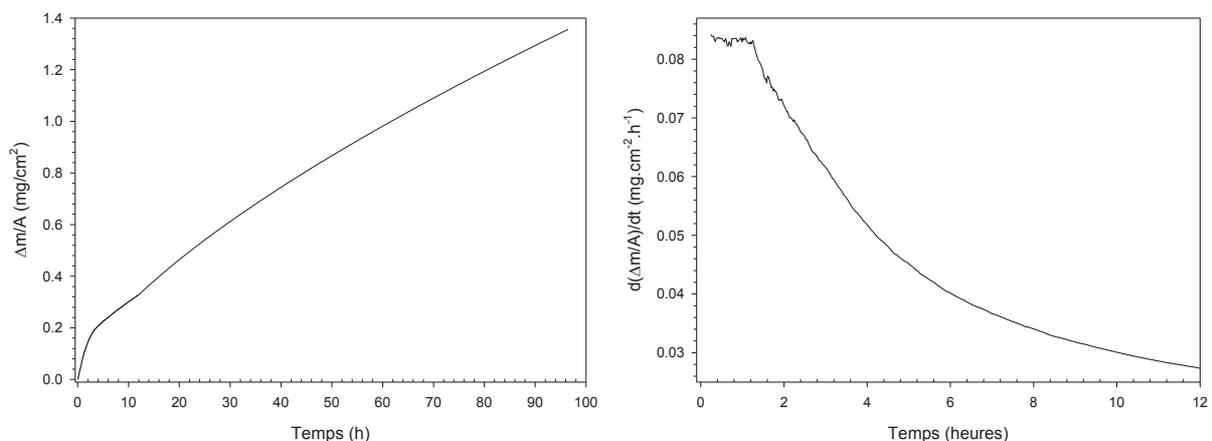


Figure 18 : Cinétique d'oxydation et sa dérivée de l'alliage 214 à 900°C sous atmosphère $CO/H_2/CO_2$ (45/45/10 % vol.) en présence de sulfate de sodium.

3.6 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 214

Les observations de la morphologie de l'alliage 214 après 96 heures à 900°C sous atmosphère syngas en présence de sulfate de sodium sont présentées sur la figure 19. La surface de l'alliage est majoritairement recouverte par différentes populations de cristaux. Trois morphologies différentes sont identifiées : des cristaux de forme plaquettaire, des cristaux de forme nodulaire et des cristaux moins bien définis qui semblent tapisser la surface. L'analyse EDS a permis d'identifier ces trois morphologies d'oxyde : les cristaux de forme plaquettaire sont constitués d'oxyde de chrome, ceux de forme nodulaire sont composés de nickel métallique et la dernière morphologie d'oxyde est constituée d'oxyde d'aluminium. Le reste de la surface de l'alliage est recouvert par des zones beaucoup moins cristallisées dont la taille varie entre 50 et 300 µm. La micrographie en vue inclinée à 80° (figure 19c) montre que ces zones sont surélevées, et l'analyse EDS précise qu'elles sont majoritairement constituées d'oxygène, d'aluminium et de chrome. Les zones non cristallisées qui s'érigent à la surface de l'alliage seront également désignées par l'appellation « zones fondues », bien que l'on ne retrouve pas comme sur l'alliage HR-120 l'aspect de soufflé (qui se serait peut être dégonflé). Compte-tenu de la taille et de la densité de ces zones, on peut supposer qu'elles se soient formées à l'emplacement occupé par les anneaux de sulfate de sodium.

La micrographie en coupe transversale montre une forte oxydation interne de l'alliage. L'oxyde formé est extrêmement poreux. L'épaisseur de la couche d'oxyde peut atteindre jusqu'à 50 µm. La cartographie X réalisée sur la coupe transversale de l'alliage (figure 20) montre un très fort enrichissement en chrome au niveau des oxydes à croissance externe, et un très grand enrichissement en aluminium au niveau des oxydes à croissance interne. La présence de soufre ou de sodium n'a pas été détectée en surface ou à l'intérieur de la couche d'oxyde.

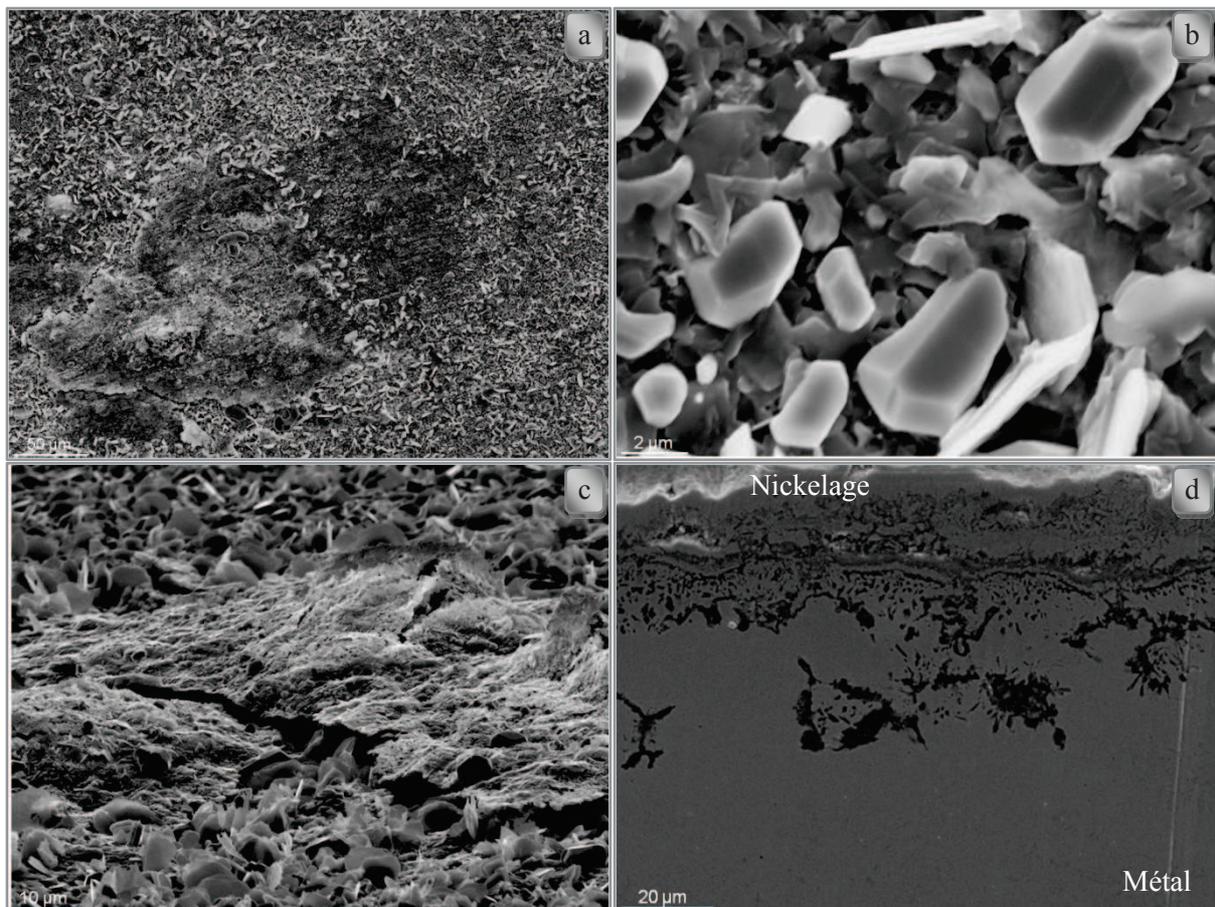


Figure 19 : Micrographies MEB de l'alliage 214 en présence de Na_2SO_4 après 96 h à 900°C sous $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$
a) faible grandissement b) fort grandissement c) vue inclinée à 80° d) coupe transversale.

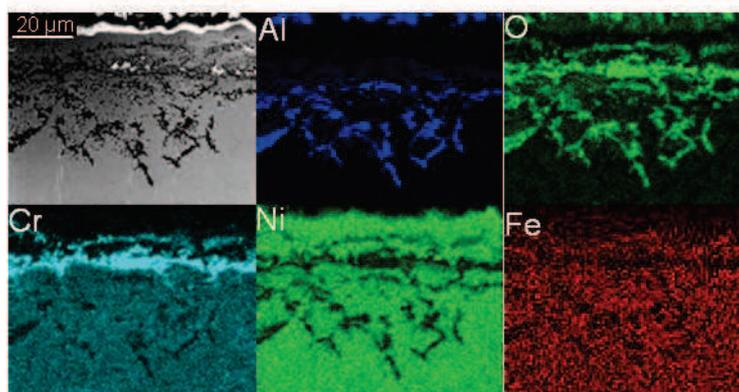


Figure 20 : Cartographies X de l'alliage 214 en présence de Na_2SO_4 après 96 h à 900°C sous $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$.

3.7 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage 214

Le diffractogramme de l'alliage 214 après ajout de sulfate de sodium est présenté sur la figure 21. Conformément aux résultats EDS, on retrouve bien la présence d'oxyde de chrome, de nickel et d'aluminium. Le spectre de fluorescence réalisé à la surface de l'alliage indique que l'alumine formée est bien de l'alumine alpha. Le rapport d'intensité entre le substrat et les oxydes est fortement abaissé en présence sel, ce qui confirme la nette augmentation de l'épaisseur de l'oxyde en présence de Na_2SO_4 . Conformément aux résultats précédents, l'intensité du nickel est beaucoup plus forte qu'en absence de sulfate de sodium. La présence de nickel sous forme métallique est en accord avec l'étude thermodynamique réalisée au premier paragraphe 1.

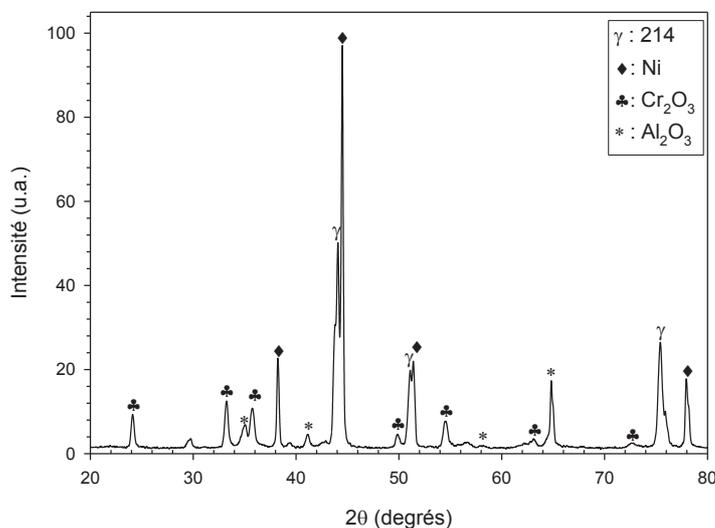


Figure 21 : Diffractogramme de l'alliage 214 à 900°C sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ (45/45/10 % vol.) en présence de sulfate de sodium après 96 h.

Une analyse par microsonde de Castaing a également été réalisée sur la coupe transversale de l'alliage 214 après 96 heures à 900°C sous atmosphère syngas en présence de sulfate de sodium (résultat non présenté ici). La présence de soufre a été détectée au niveau de la couche d'oxyde, mais uniquement à l'état de trace, comme précédemment pour l'alliage HR-120. L'analyse chimique de l'alliage avant oxydation (cf. chapitre II) ne présentant pas de trace de soufre, on en déduit que le soufre détecté provient uniquement du sulfate de sodium. On peut supposer que ce soufre se trouve sous forme de sulfure métallique, principalement au niveau de l'interface métal/oxyde.

3.8 Discussion et synthèse

Sous atmosphère syngas, la corrosion de l'alliage HR-120 est aggravée en présence de sulfate de sodium. La cinétique d'oxydation de l'alliage est fortement accélérée au cours des premières heures, puis ralentie avec le temps vers des cinétiques proches de celles obtenues sans sel. Après ajout de Na_2SO_4 , la morphologie de l'oxyde est modifiée, avec la transformation des petits cristallites d'oxydes de chrome en plaquettes, la disparition des spinelles chrome-manganèse de morphologie lamellaire et l'apparition de zones fondues sous forme de taches arrondies. La densité ainsi que la taille de ces zones fondues est quasiment identique à celle des anneaux de sulfate de sodium initialement déposés à la surface de l'alliage. L'oxyde formé en présence de sulfate de sodium présente également une forte porosité ainsi que de nombreux précipités. D'un point de vue morphologique, l'impact du sulfate de sodium sur l'alliage HR-120 peut donc être considéré comme double. En effet, l'influence du sel est générale, car la totalité de la surface de l'alliage voit sa morphologie modifiée en présence de sulfate de sodium et en même temps, l'effet de Na_2SO_4 est également local, car les zones fondues apparaissent au niveau des zones où étaient initialement déposés les anneaux de sulfate de sodium. Cette double influence du sel est probablement liée à deux mécanismes différents de corrosion ; un initié en phase gazeuse et un initié en phase fondue.

La nature de la couche d'oxyde est également modifiée en présence de sulfate de sodium, avec l'apparition de chromite de sodium et la formation d'une phase spinelle de chromite de fer. La présence de soufre est également détectée en faible quantité à l'intérieur de la couche d'oxyde. On suppose que le soufre est présent sous forme de sulfures métalliques à l'interface métal/oxyde ce qui laisse envisager qu'un phénomène de sulfuration puisse être associé au mécanisme d'oxydation. D'après Mrowec [11], les cinétiques de sulfuration des principaux éléments constituant les alliages utilisés à haute température sont, suivant les températures 10^4 à 10^6 fois plus élevées que les cinétiques d'oxydation (figure 22) en supposant la formation de couches continue. Ces cinétiques plus élevées sont dues aux écarts plus importants à la stœchiométrie des sulfures par rapport aux oxydes et donc à une concentration plus grande en défauts ponctuels dans les sulfures. Ainsi, la formation de sulfures est fortement envisageable, même pour de faibles concentrations en soufre dans l'atmosphère réactionnelle.

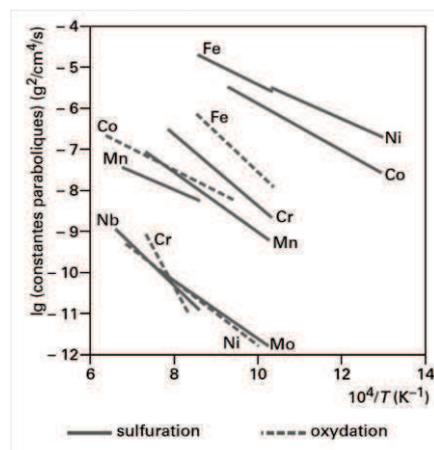


Figure 22 : Constantes paraboliques de sulfuration et d'oxydation de divers éléments [11].

L'ajout de Na_2SO_4 entraîne la disparition de la phase spinelle chrome-manganèse, décrite dans la littérature comme protectrice au profit d'une nouvelle phase spinelle enrichie en fer et considérée comme non passivante. Cette nouvelle phase spinelle est attribuée à de la chromite de fer. En milieu fortement oxydant et en présence de vapeur d'eau, l'oxydation catastrophique se caractérise par la formation d'oxydes de fer et de spinelles fer-chrome [7]. Après dépassivation de l'oxyde protecteur, les oxydes de fer remplacent l'oxyde de chrome, et cette tendance est irréversible. Pettersson *et al.* [10], ont étudiés l'influence de sels alcalins sur l'acier 304L à 600°C sous atmosphère $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ces auteurs ont constatés la formation d'une couche épaisse constituée d'hématite et de chromate en

surface, ainsi que de spinelles chrome-fer-nickel plus en profondeur. Dans notre cas, et conformément à l'étude thermodynamique réalisée au paragraphe 1, la formation d'oxyde de fer ou de chromate n'est pas constatée. Néanmoins, le diagramme de stabilité de la figure 23 confirme que la formation de chromite de fer est thermodynamiquement envisageable dans notre atmosphère réactionnelle.

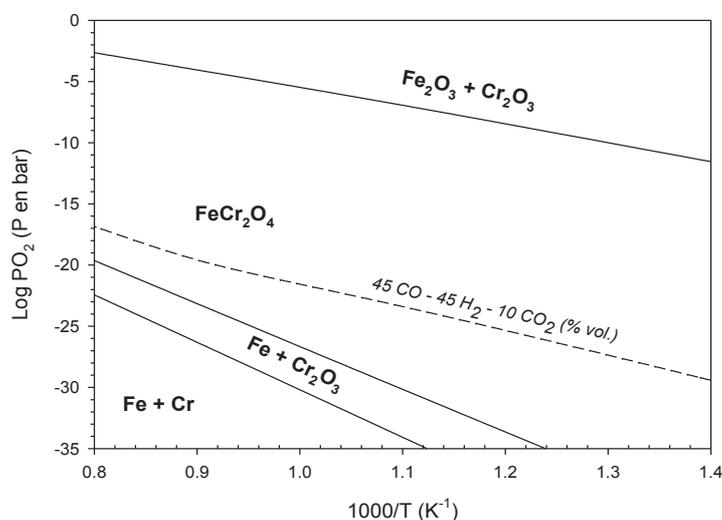


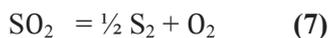
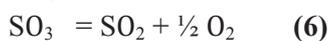
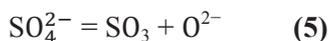
Figure 23 : Diagramme de stabilité des oxydes fer-chrome [FactSage, FACT53 2009].

En plus de la chromite de fer, le diffractogramme de l'alliage HR-120 en présence de Na_2SO_4 indique la présence de chromite de sodium. Selon l'étude prédictive thermodynamique, le sulfate de sodium réagit en partie avec le monoxyde de carbone pour former du carbonate de sodium. Ce carbonate de sodium peut alors fluxer (cf. chapitre I) la couche d'oxyde selon la réaction (4) :



Par sa forte activité en Na_2O , le sel fondu (Na_2SO_4 comme Na_2CO_3) agit sur la couche d'oxyde comme une base forte. La zone dépassivée entre alors en contact direct avec l'atmosphère agressive de l'étude. L'attaque par le sulfate de sodium fondu est donc locale, ce qui explique la présence des éléments fer, nickel et niobium. L'oxyde dissous reprécipite par la suite sous forme poreuse et non protectrice.

Selon Rameau et al. [12], la croissance du film d'oxyde entraîne un déplacement vers la droite des réactions :



Le soufre libéré par le déplacement de l'équilibre (7) permet la formation des sulfures métalliques au contact du substrat. La diffusion dans ces produits étant rapide, leur effet protecteur est limité, ce qui augmente les vitesses de corrosion. Dans notre cas, le soufre est détecté dans la couche d'oxyde mais à de très faible teneur.

En se rapportant au suivi thermogravimétrique, on suppose que la forte augmentation de masse enregistrée au cours des premières heures est majoritairement liée à l'oxydation catastrophique locale de l'alliage où les zones initialement recouvertes par le sel étaient fluxés, engendrant une oxydation catastrophique sous forme nodulaire. Ces zones ont du croître, puis après 24 heures ont cessé de se développer. L'oxydation catastrophique décrite est donc réversible ou cicatrisable, alors qu'en règle générale, l'oxydation catastrophique d'un alliage est irréversible. Un des phénomènes qui explique l'irréversibilité de la corrosion catastrophique est qu'une fois que l'oxyde de fer

s'est développé à la place de l'oxyde protecteur (Cr_2O_3 ou Al_2O_3), il devient alors impossible à l'alliage de se repassiver, c'est-à-dire de reformer un film protecteur. Or, dans notre cas, les gains de masse observés après 24 heures étant identiques à ceux que l'on observe sans sel, on a l'impression que l'oxydation catastrophique de l'alliage est bien réversible. Comme expliqué au chapitre précédent, le fluxage se traduit par une destruction de la couche d'oxyde protectrice et donc à une exposition du substrat métallique à l'environnement corrosif. En milieu fortement oxydant, cela se traduit par la formation d'oxydes de fer. Or, dans notre cas, ces oxydes de fer ne peuvent pas se former car thermodynamiquement instables. Seuls de la chromite de fer ou des spinelles fer-chrome en général peuvent se former, limitant l'aspect catastrophique de l'attaque. Contrairement à ce qui se passe en milieu fortement oxydant, de l'oxyde de chrome peut alors continuer à se reformer, protégeant ainsi à nouveau le matériau.

On peut également supposer que le comportement auto-cicatrisable de l'alliage puisse être lié à l'épuisement en sel. En effet, d'après les cinétiques d'évaporation de Na_2SO_4 sous syngas, et les quantités de sels ajoutés à la surface de l'alliage, on peut présumer qu'après seulement quelques heures le sel ait disparu de la surface de l'alliage, ce qui permettrait à l'oxyde de ne plus être fluxé et donc de montrer un comportement protecteur. Afin de vérifier cette hypothèse, nous réaliserons un suivi thermogravimétrique de l'alliage de 3 fois 24 heures, avec à chaque début de cycle un dépôt de sulfate de sodium. Si notre hypothèse s'avère correcte, à chaque début de cycle, la corrosion de l'alliage HR-120 devrait être fortement augmentée. Le suivi thermogravimétrique de l'alliage HR-120 en présence d'ajouts ponctuels de sulfate de sodium est présenté sur la figure 24.

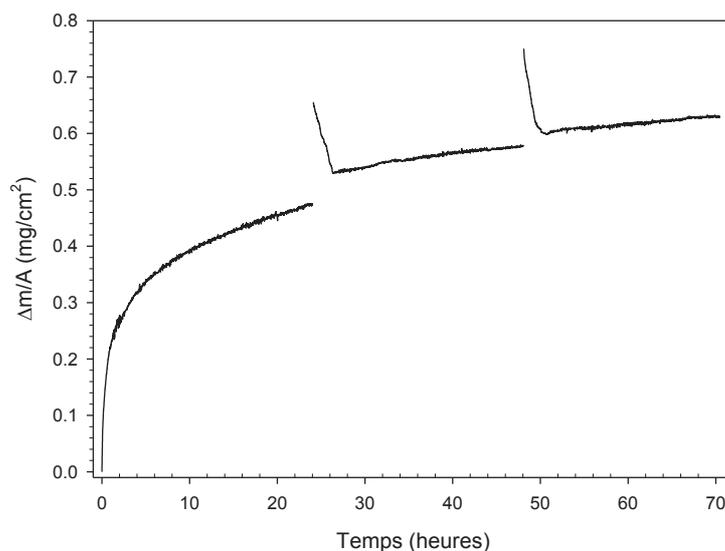


Figure 24 : ATG HR-120 après 3 cycles de 24 h avec ajout Na_2SO_4 .

L'allure de la cinétique d'oxydation de l'alliage est identique à celle observée précédemment. Le gain de masse observé après 24 heures est néanmoins plus faible mais cette différence s'explique par un dépôt initial en sulfate de sodium moins important (+ 0,25 mg/cm^2 contre + 0,75 mg/cm^2 sur la figure 11). Après un premier cycle de 24 h en présence de sel, on réalise un nouveau dépôt de sulfate de sodium (+ 0,15 mg/cm^2). Après le second dépôt, on observe une perte de masse, qui correspond à la masse de sulfate de sodium déposée à la surface de l'alliage. Il s'en suit une oxydation dont la cinétique linéaire est quasi identique à celle de l'alliage en absence de sel (+ 0,05 mg/cm^2 après 24 heures). Au cours du troisième cycle, on observe la même tendance qu'après le second dépôt, c'est-à-dire une perte de masse correspondant à l'évaporation du sel suivi d'un faible gain de masse (+ 0,04 mg/cm^2). On suppose que la couche d'oxyde formé sur l'alliage en absence de sel puisse être fluxée, alors que celle formée après ajout Na_2SO_4 est efficace pour lutter contre un nouvel ajout de sulfate de sodium. L'appauvrissement en sel à la surface de l'alliage n'est donc pas responsable du comportement auto-cicatrisable du HR-120 sous atmosphère faiblement oxydante. Seules les faibles pressions partielles en oxygène et l'impossibilité de former des oxydes de fer rendent réversibles l'oxydation catastrophique de l'alliage en présence de sulfate de sodium.

La corrosion de l'alliage 214 est également aggravée en présence de sulfate de sodium. Cette aggravation se caractérise par une accélération de la cinétique ainsi qu'une modification de la nature de la couche d'oxyde et des mécanismes mis en jeu. La cinétique d'oxydation de l'alliage suit une loi de type paralinéaire en présence de sel, avec une forte prise de masse au cours des 4 premières heures, suivi d'un ralentissement de la cinétique. Après 4 heures, la cinétique suit une loi d'oxydation de type linéaire avec une constante d'oxydation d'une valeur de $1,12 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Comme pour l'alliage HR-120, la morphologie de l'oxyde de chrome est modifiée en présence de sulfate de sodium. La nature de la couche d'oxyde est également modifiée avec l'apparition de gros nodules (jusqu'à $5 \text{ }\mu\text{m}$) de nickel à la surface. Cette formation de particules métalliques de nickel pourrait être la conséquence d'une oxydation intergranulaire initiale accentuée par le sel fondu. En effet, avec l'oxydation du chrome et de l'aluminium, le nickel se retrouverait isolé du reste du substrat. Sachant que sous atmosphère syngas, les pressions partielles en oxygène sont trop basses pour permettre l'oxydation du nickel, celui-ci resterait à la surface de l'alliage à l'état métallique. L'oxydation majoritairement interne des autres éléments de l'alliage expliquerait la présence de ces nodules en surface. Le nickel se retrouverait par la suite sous forme plus arrondie car énergétiquement plus favorable.

L'impact le plus net du sulfate de sodium fondu envers l'alliage 214 provient de la forte oxydation interne du substrat. Cette oxydation se produit sur des profondeurs allant jusqu'à $50 \text{ }\mu\text{m}$. Wang et Lin [13], ont décrit un comportement similaire pour un alliage Ni-8Cr-5Al oxydé sous air à 1200 K en présence de Na_2SO_4 . Ils ont démontré que l'attaque interne de l'alliage se déroulait préférentiellement le long des joints de grains. L'oxyde interne est constitué principalement d'aluminium, d'oxygène et de soufre qui forment un réseau d'oxydes et de sulfures internes. Ces sulfures peuvent ensuite s'étendre jusqu'au substrat pour former des eutectiques du type Ni-Ni₃S₂. Ackermann *et al.* [14] ont également mis en évidence un type de microstructure identique à celui observé dans nos travaux, au cours de tests de type « burner rig », qui consistent à simuler des conditions réelles d'utilisation rencontrées dans les turbines à gaz ou dans des atmosphères contenant des contaminants issus du fioul. Après 500 heures d'exposition à 950 et 1000°C, et pour des alliages de type Ni-Cr-Al il s'est formé une couche d'oxyde de chrome sous laquelle s'est développée une couche d'oxyde d'aluminium principalement le long des joints de grains. D'après les auteurs, l'oxyde d'aluminium qui s'est développé le long des joints de grains à « encercler » les grains du substrat, en agissant comme une barrière, gênant la diffusion du chrome de la matrice vers la surface.

Pour identifier l'alliage qui aurait la meilleure tenue en présence de sulfate de sodium dans les conditions de notre étude, deux solutions peuvent être envisagées :

- Oxydation des alliages avec approvisionnement régulier en sel sur des durées plus importantes ($> 10\ 000 \text{ h}$)
- Observer le comportement des oxydes formés dans un bain de sulfate de sodium fondu. Dans ces conditions, l'oxyde de chrome apparaîtrait certainement comme plus protecteur.

4 Comportement des alliages en présence de chlorures

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence du chlorure de sodium fondu sur la corrosion des alliages HR-120 et 214 à haute température en atmosphère faiblement oxydante. Cette partie débutera par l'étude du comportement du chlorure de sodium dans ce nouvel environnement. Les observations cinétiques couplées aux caractérisations chimiques, structurales et morphologiques nous permettront de mettre en évidence le comportement des alliages en présence de NaCl. Par la suite, plusieurs paramètres seront étudiés afin de mieux appréhender les mécanismes de corrosion engendrés : la durée d'oxydation, la température d'oxydation et l'approvisionnement en sel. Enfin, une comparaison par rapport aux résultats obtenus au cours du chapitre précédent sous atmosphère fortement oxydante ainsi que ceux issus de la littérature sera effectuée.

4.1 Les chlorures

Les principales caractéristiques du chlorure de sodium ont été décrites au cours des chapitres 2 et 3. Néanmoins, à notre connaissance, le comportement de NaCl sous atmosphère de gaz de synthèse n'a pas été étudié. Une étude thermodynamique permettra d'identifier les phases les plus stables à l'équilibre. L'étude cinétique de l'évaporation du chlorure de sodium sous syngas sera également effectuée.

D'après nos calculs thermodynamiques, aucune interaction n'a été mise évidence entre le chlorure de sodium et l'atmosphère syngas à 900°C. Par sa température de fusion bien inférieure à la température de l'étude, la pression de vapeur saturante de NaCl est relativement forte : $2 \cdot 10^{-3}$ atm. Ainsi, comme le confirme la figure 25, la cinétique d'évaporation de NaCl est extrêmement rapide. En seulement 100 minutes, 68 mg de NaCl contenus dans une nacelle de $0,8 \text{ cm}^2$ se sont évaporés, ce qui correspond à une vitesse d'évaporation très rapide de $32,8 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

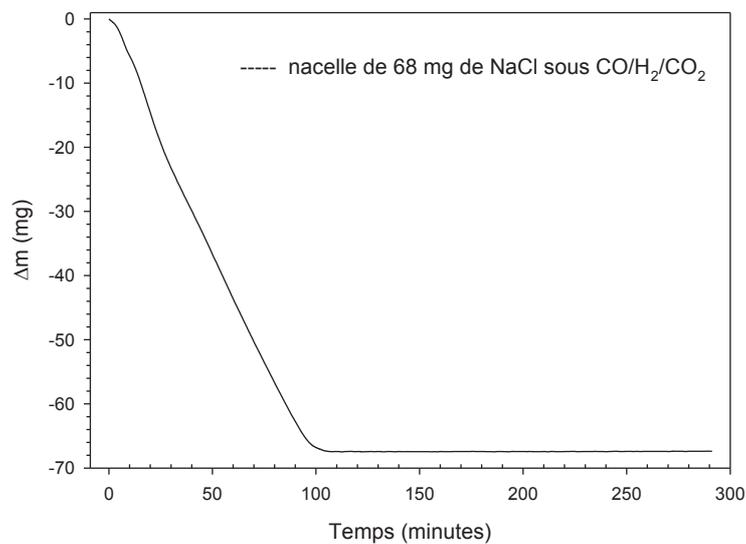


Figure 25 : Cinétique d'évaporation d'une nacelle de 34 mg de NaCl sous atmosphère syngas à 900°C.

A l'équilibre thermodynamique et dans une enceinte en défaut de sel par rapport à l'atmosphère (10^5 mol syngas / 1 mol NaCl), les pressions partielles obtenues sont : $p(\text{O}_2) = 8,05 \times 10^{-19}$ bar ; $p(\text{Cl}) = 2,65 \times 10^{-13}$ bar ; $p(\text{Cl}_2) = 5,64 \times 10^{-21}$ bar. D'après nos calculs, aucune interaction n'a lieu entre le sel et l'atmosphère réactionnelle. Le diagramme de stabilité Na-O-Cl de la figure 26 confirme nos conclusions.

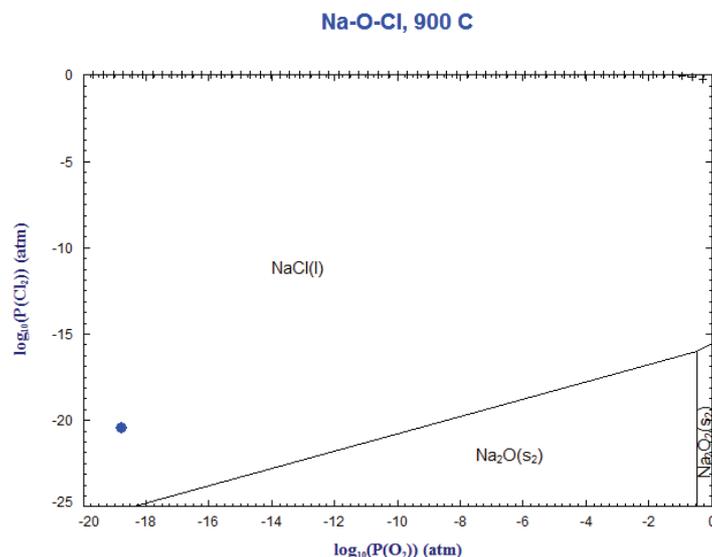


Figure 26 : Diagramme de stabilité Na-O-Cl sous atmosphère syngas à 900°C.

4.2 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120

La cinétique d'oxydation de l'alliage en présence de chlorure de sodium (figure 27) peut se diviser en deux parties. On assiste dans un premier temps (~ 5-10 minutes) à une perte de masse, qui correspond à l'évaporation de la masse de sel ajoutée sur l'alliage, suivie dans un second temps d'une oxydation de type parabolique avec pour constante parabolique $k_p = 1,78.10^{-3} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$. Le gain de masse enregistré est de $0,20 \text{ mg/cm}^2$ après 96 heures, soit le même gain de masse que celui obtenu dans des conditions similaires en absence de sels. La vitesse d'évaporation du sel est de $26,4 \text{ mg h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, ce qui est en accord avec la cinétique d'évaporation de NaCl sous syngas présentée ci-dessus. Les gains de masse déterminés dans des conditions similaires en four horizontal montrent une bonne reproductibilité des mesures. Sur 4 échantillons, et pour un dépôt moyen de NaCl de $0,25 \text{ mg/cm}^2$, la variation moyenne de masse mesurée est de $-0,04 \pm 0,018 \text{ mg/cm}^2$.

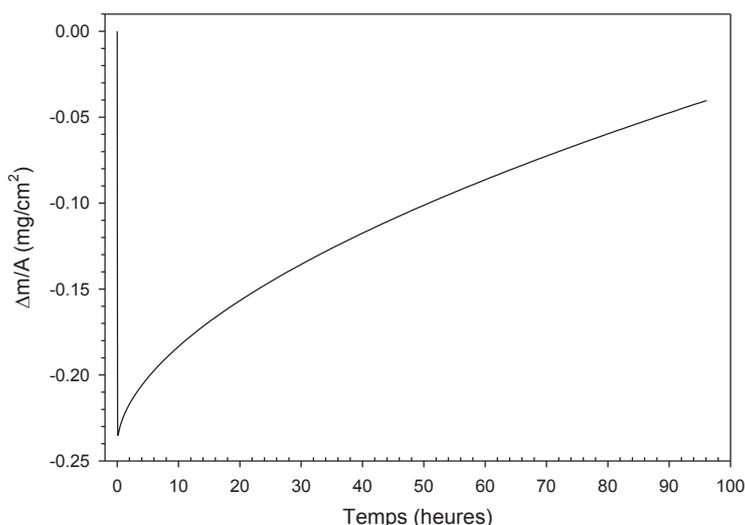


Figure 27: Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 900°C sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ (45/45/10 % vol.) en présence d'un ajout de $0,24 \text{ mg/cm}^2$ de chlorure de sodium.

4.3 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120

La morphologie de l'alliage HR-120 en présence de chlorure de sodium (figure 28) est quasiment identique à celle de l'alliage dépourvu de sel. On retrouve une surface relativement homogène composée de petites cristallites assez peu facettées et des cristaux sous forme lamellaire qui semblent pousser le long des joints de grain du métal. La principale différence consiste en la présence de gros cristaux répartis aléatoirement à la surface de l'alliage. La morphologie, la taille et la densité de ces cristaux rappellent vivement celles des cristaux de chlorure de sodium. Cependant, l'analyse EDS de ces cristaux montre qu'ils sont constitués uniquement d'oxygène et de chrome. L'analyse EDS de la surface de l'alliage (figure 29) signale que la couche d'oxyde est formée majoritairement d'oxyde de chrome. On retrouve néanmoins un enrichissement en manganèse au niveau des lamelles d'oxydes qui se développent le long des joints de grain du métal. La coupe transversale montre une couche d'oxyde d'une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$, en conformité avec les gains de masse enregistrés au cours du suivi thermogravimétrique. La couche d'oxyde ne présente pas d'ondulations, semble très compact et présente des pores à l'interface métal/oxyde. De plus, on observe régulièrement au niveau de l'interface métal/oxyde de l'oxydation interne sous forme de « poche ». Il semble que l'oxyde formé à l'intérieur de cette « poche » soit très poreux car recouvert d'un enchevêtrement de plaquettes d'oxyde dont l'orientation est aléatoire.

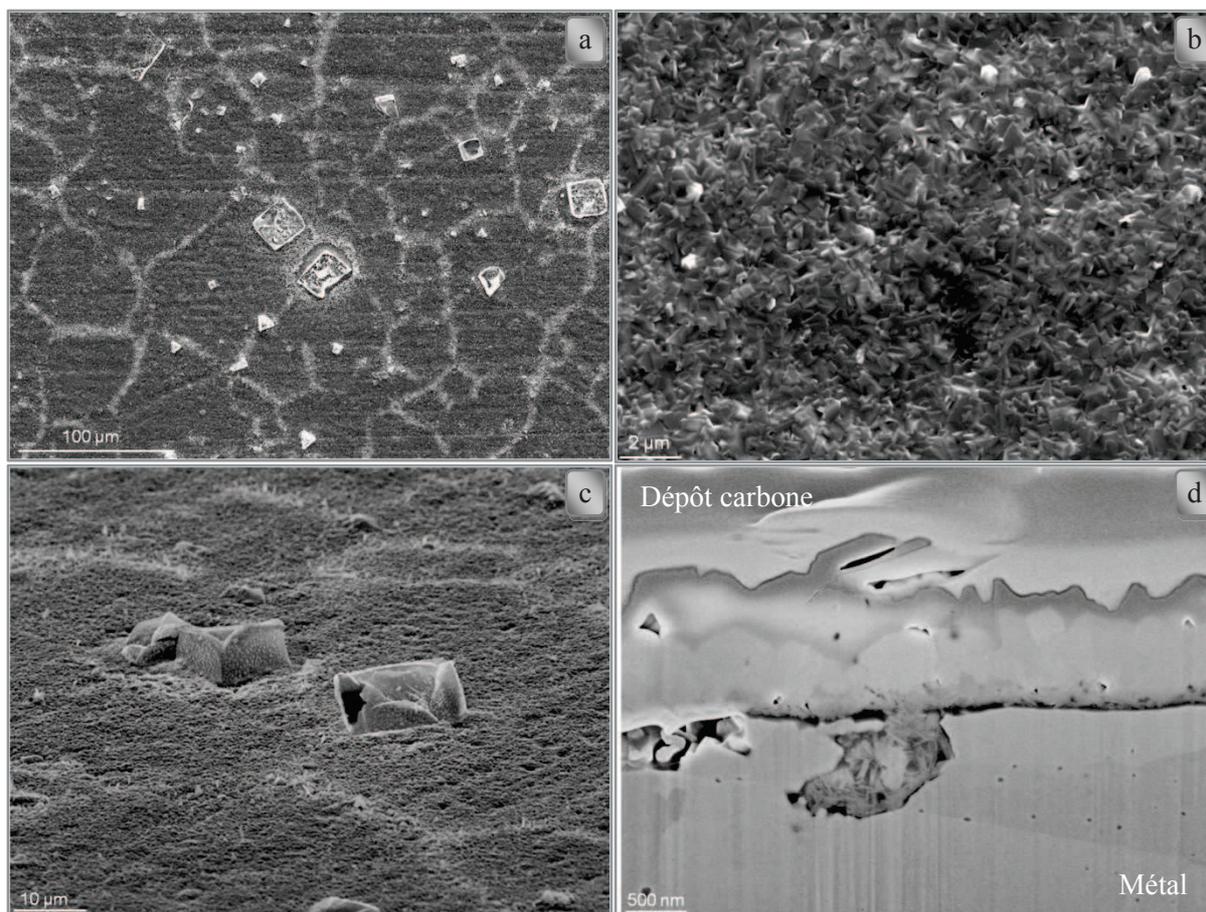


Figure 28 : Micrographies MEB de l'alliage HR-120 après 96 h à 900°C sous $CO/H_2/CO_2$ en présence de NaCl
 a) faible grandissement b) fort grandissement c) vue inclinée à 70° d) coupe transversale.

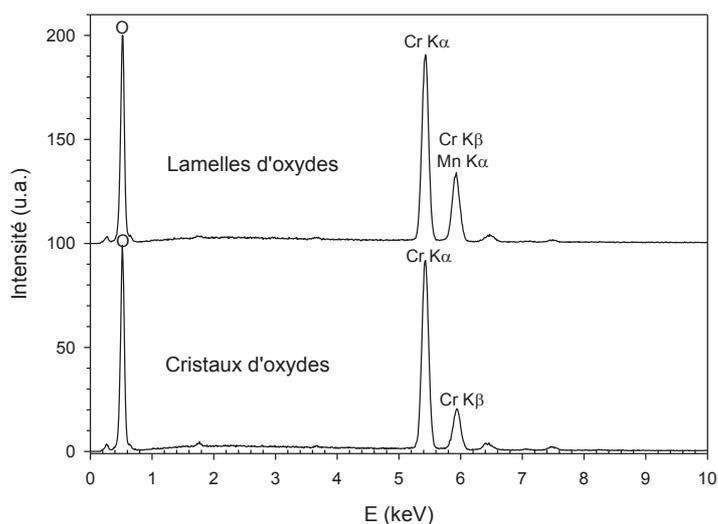


Figure 29 : Analyses EDS de la surface de l'alliage HR-120 après 96 h.

4.4 Caractérisation structurale et chimique des oxydes formés

La figure 30 présente le diffractogramme de l'alliage HR-120 après 96 heures d'oxydation en présence de NaCl à 900°C. Le diffractogramme obtenu en présence de chlorure de sodium présente de nombreuses similitudes avec

celui acquis en absence de sel. La couche d'oxyde est constituée d'une solution solide fer-chrome (R) et d'une phase spinelle riche en chrome et manganèse (S). A l'aide de la droite d'étalonnage de la figure 7, la stœchiométrie de la phase rhomboédrique est alors voisine de $\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_3$. Pour la structure spinelle, la phase caractérisée est très proche de $\text{Cr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (référence JCPDS 01-071-0982).

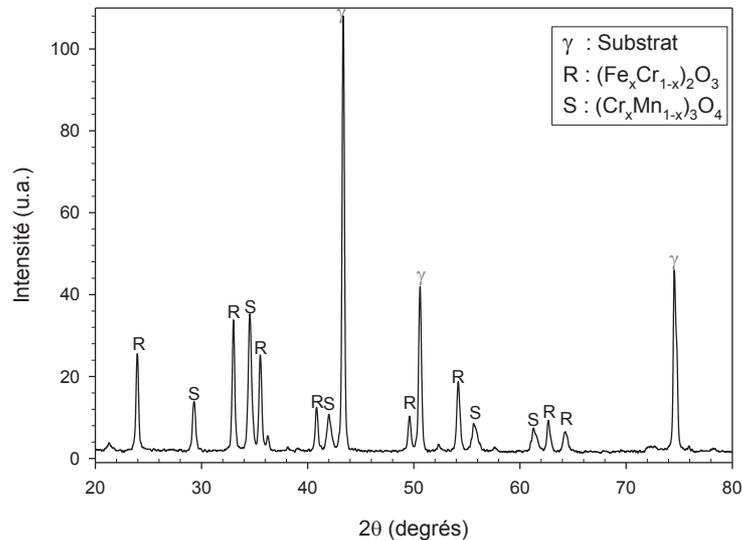


Figure 30 : *Diffractionnogramme de l'alliage HR-120 après 96 h à 900°C sous $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ (45/45/10 % vol.) en présence de chlorure de sodium.*

4.5 Cinétique d'oxydation de l'alliage 214 en présence de chlorure de sodium

La cinétique d'oxydation de l'alliage 214 en présence de NaCl après 96 h d'oxydation à 900°C est présentée sur la figure 31. Comme pour l'alliage HR-120, on observe aux premiers instants une perte de masse qui correspond à la masse de chlorure de sodium ajoutée (+ 0,16 mg/cm²). Suite à l'évaporation du sel, la courbe cinétique suit une loi de type puissance ($y = a \cdot x^n$), où $n = 0,52$. On considère alors que l'oxydation suit une loi de type parabolique avec une constante parabolique de valeur $k_p = 7,62 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$. Le gain de masse enregistré après évaporation du sel est très faible, + 0,08 mg/cm² soit deux fois moins qu'en absence de sel (+ 0,17 mg/cm²).

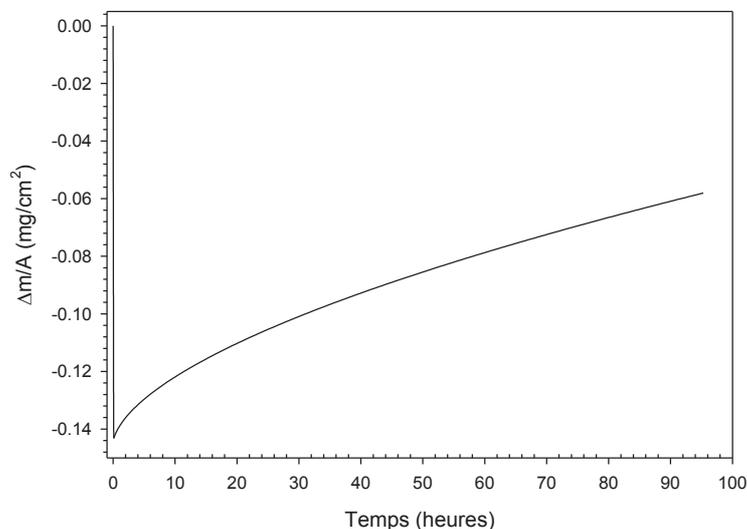


Figure 31 : *Cinétique d'oxydation de l'alliage 214 à 900°C sous atmosphère $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ en présence NaCl.*

4.6 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage 214

L'oxyde formé à la surface de l'alliage 214 après 96 heures d'oxydation à 900°C en présence de NaCl (figure 32) présente deux types de morphologie. La micrographie en vue inclinée révèle l'existence d'un film passif par dessus lequel croissent des cristaux d'oxydes. L'analyse EDS montre que le film passif est constitué d'oxygène, d'aluminium et de nickel en faible quantité alors que les cristaux qui poussent par dessus sont constitués d'oxygène et de chrome. La coupe transversale de l'alliage (non présentée ici) montre la formation d'une couche d'oxyde passivante. Le film est peu épais (autour de 1 µm) et ne présente ni ondulation, ni précipités ou oxydes internes. L'analyse EDS montre un enrichissement en aluminium à l'interface métal/oxyde et un enrichissement en chrome à la surface.

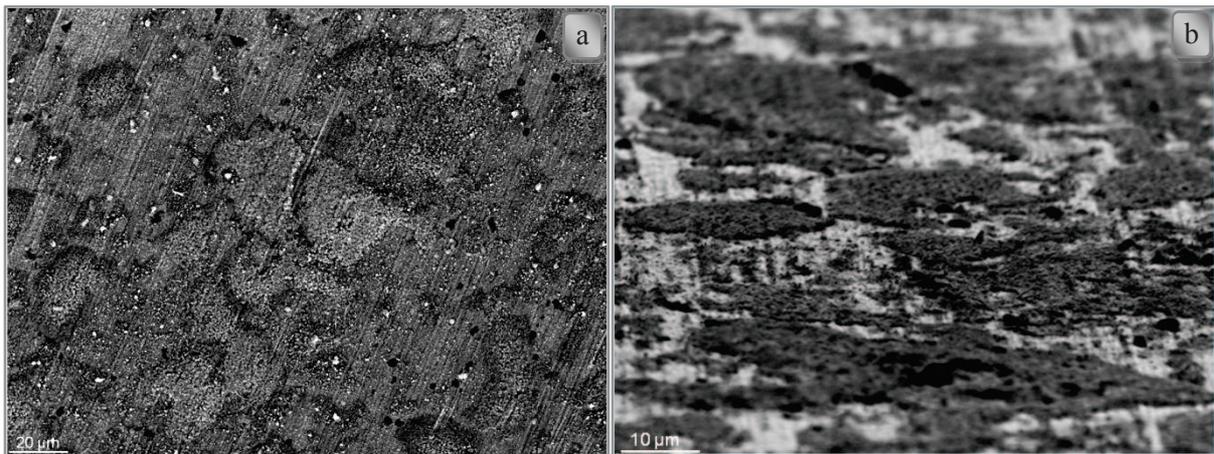


Figure 32 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous CO/H₂/CO₂ en présence de chlorure de sodium.

4.7 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage 214

La figure 33 présente le diffractogramme de l'alliage 214 après 96 heures d'oxydation en présence de NaCl à 900°C.

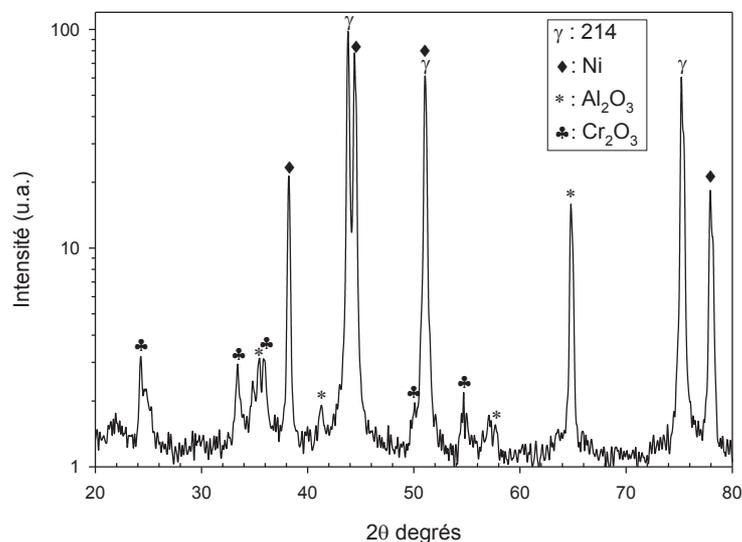


Figure 33 : Diffractogramme de l'alliage 214 après 96 h à 900°C sous CO/H₂/CO₂ (45/45/10 % vol.) en présence de chlorure de sodium.

L'intensité est tracée en échelle logarithme afin de mettre en évidence les pics de l'oxyde beaucoup moins intense que ceux du substrat, ce qui confirme la faible épaisseur de la couche d'oxyde. Le diffractogramme obtenu en présence de chlorure de sodium présente de nombreuses similitudes avec celui acquis sur l'alliage exempt de sel. Conformément aux analyses précédentes, la couche d'oxyde est constituée d'un mélange d'oxyde de chrome et d'aluminium. On note également la présence de nickel dont l'intensité des pics par rapport au substrat est similaire à celle obtenue sur l'alliage sans dépôt.

4.8 Discussion et synthèse

Le comportement de l'alliage HR-120 lors de son oxydation à 900°C sous atmosphère syngas en présence de chlorure de sodium est assez inattendu, si on se réfère à la bibliographie ou aux résultats obtenus au chapitre III. A 900°C, les résultats obtenus lors de la corrosion de l'alliage HR-120 en présence de chlorure de sodium sous atmosphère faiblement oxydante sont pratiquement identiques à ceux observés dans les mêmes conditions en absence de sel. La cinétique de l'alliage se caractérise par une perte de masse aux premiers instants qui correspond à la masse de chlorure de sodium ajoutée sur l'alliage avant oxydation. La cinétique d'évaporation du sel (à l'intérieur d'une nacelle) est très rapide, avec une vitesse supérieure à $30 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Sur l'alliage, le suivi thermogravimétrique montre que l'évaporation du chlorure de sodium est légèrement plus lente mais dans le même ordre de grandeur ($15 \text{ à } 30 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$). Après évaporation du sel, l'alliage s'oxyde suivant une loi parabolique avec une constante parabolique de $1,78.10^{-3} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{h}^{-1}$ qui se traduit par la formation d'une fine couche d'oxyde sur le substrat métallique. Cette allure s'avère surprenante, car il semble étonnant que l'étape limitante devienne la diffusion à l'état solide.

La couche d'oxyde se compose d'un mélange de solution solide fer-chrome fortement enrichie en chrome et d'un spinelle chrome-manganèse. La couche d'oxyde, dont l'épaisseur est voisine d' $1 \mu\text{m}$ semble homogène et compacte mais montre aléatoirement à l'interface métal/oxyde des « poches » d'oxydation interne très poreuses.

Au cours de son oxydation sous atmosphère faiblement oxydante, la présence de chlorure de sodium ne semble pas altérer le comportement de l'alliage HR-120. En effet, après 96 heures à 900°C, il se forme un fin film natif majoritairement constitué d'oxyde de chrome qui semble compact et adhérent. D'un point de vue morphologique et structurale, aucune modification majeure n'a été relevée par rapport à ce qui a été décrit en défaut de sel. Seule l'oxydation interne et localisée montre une légère influence du chlorure de sodium.

Il est bien connu que le chlore engendre à haute température une accélération de la dégradation des métaux et alliages en milieu fortement oxydant. L'oxydation active est le mécanisme de dégradation engendré par le chlore sur lequel tous les auteurs s'accordent. Une des étapes clé responsable de la formation d'oxyde non poreux et non protecteur provient de la transformation des chlorures métalliques en oxyde correspondant car thermodynamiquement plus stables. Or, conformément à l'étude réalisée au paragraphe 1, les oxydes de fer et de nickel sont thermodynamiquement instables au regard des faibles pressions partielles en oxygène qui règnent dans l'atmosphère réactionnelle. Ainsi, les chlorures de fer et de nickel potentiellement formés ne peuvent pas s'oxyder, et, de part leur forte volatilité, ils peuvent ensuite être véhiculés à l'état gazeux en dehors de la couche d'oxyde. Le chlore ainsi évacué ne peut donc plus jouer son rôle de catalyseur, ce qui permet à la couche d'oxyde de retrouver son caractère protecteur vis-à-vis de l'atmosphère réactionnelle. Cependant, les faibles pressions partielles en oxygène du milieu réactionnel ne sont pas seules responsables du comportement protecteur de l'alliage en présence de chlore. L'évaporation extrêmement rapide du sel joue également un rôle majeur. La perte de masse constatée au début de l'oxydation montre que l'impact du sel sur l'alliage est très bref (moins de quelques minutes). Inversement, l'évaporation rapide du sel n'est pas seul responsable du comportement très passivant de l'alliage HR-120 en présence de NaCl. En effet, la cinétique d'évaporation du chlorure de sodium est identique sous atmosphère Ar/O₂ et sous atmosphère syngas, mais en milieu fortement oxydant, la corrosion de l'alliage est particulièrement

plus sévère au contact du chlore. Ces différences de comportement face au changement d'atmosphère réactionnelle confortent l'hypothèse selon laquelle le chlore joue en milieu oxydant un rôle de catalyseur et que seulement quelques minutes de contact entre le sel fondu et l'alliage suffisent à déclencher de manière irréversible une oxydation considérablement amplifiée.

Le comportement protecteur de l'alliage en présence de NaCl sous atmosphère syngas est donc attribué à une combinaison de deux facteurs : évaporation rapide du sel + faible pression partielle en oxygène.

Afin d'évaluer l'importance de la brusque évaporation du chlorure de sodium sur le comportement « protecteur » de l'alliage HR-120 sous atmosphère syngas, deux expériences distinctes seront réalisées. La première consiste à approvisionner régulièrement l'alliage en sel, en réalisant des cycles d'oxydation qui permettent l'ajout de chlorure de sodium à chaque début de cycle. La deuxième expérience consiste à abaisser la température afin de ralentir la cinétique d'évaporation de NaCl et donc d'augmenter le temps de contact entre le sel fondu et l'alliage. Cette partie sera développée au cours du chapitre 6. Le but de ces expérimentations est d'observer si une présence plus régulière ou plus longue de sel peut contribuer à modifier le comportement de l'alliage.

Le suivi thermogravimétrique de l'alliage HR-120 réalisé au cours d'ajouts ponctuels de chlorure de sodium est présenté sur la figure 34. L'allure de la cinétique d'oxydation de l'alliage est similaire à celle observée précédemment. La perte de masse initiale correspond à la perte de chlorure de sodium, et le gain de masse qui s'en suit est de $60 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ après 24 heures, soit du même ordre de grandeur que le gain de masse obtenu dans des conditions similaires sur la figure 27 ($90 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Consécutivement au premier cycle de 24 heures en présence de sel, on réalise un nouveau dépôt de chlorure de sodium ($+ 0,16 \text{ mg}/\text{cm}^2$). Après le second dépôt, on observe une perte de masse, qui correspond encore une fois à la masse de chlorure de sodium déposée à la surface de l'alliage. Il s'en suit une oxydation de cinétique linéaire avec un gain de masse très proche de celui observé précédemment ($85 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ après 24 heures). Au cours du troisième cycle, on observe la même tendance qu'après le second dépôt, c'est-à-dire une perte de masse correspondant à l'évaporation du sel suivi d'un faible gain de masse ($90 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Après ces 3 cycles de 24 heures, les micrographies MEB et le diffractogramme X de l'alliage (résultats non présentés ici) ne montrent aucunes différences avec les essais présentés précédemment avec un dépôt unique de sel. Ces essais confirment que le faible temps de contact entre l'alliage et le sel n'est pas l'unique étape responsable du comportement protecteur de l'alliage en présence de chlorure de sodium sous atmosphère syngas.

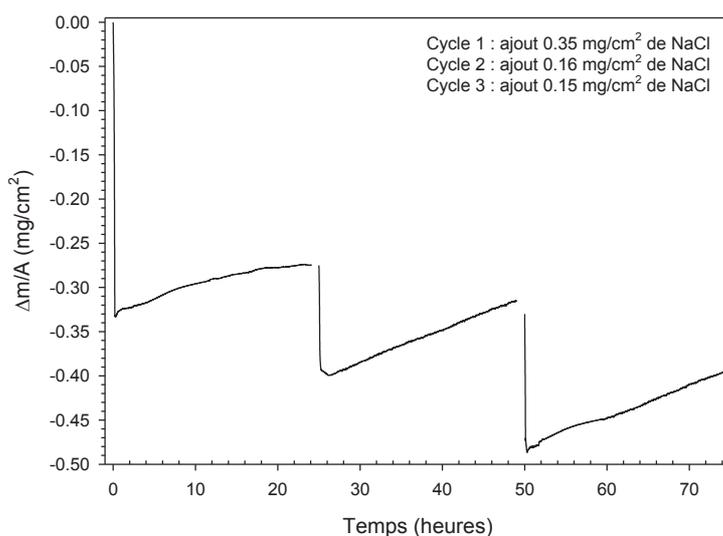


Figure 34 : ATG HR-120 après 3 cycles de 24 h avec ajout NaCl.

Dans la littérature, le nombre très restreint d'études réalisées sur l'influence des chlorures à haute température sur des alliages réfractaires, ne permet pas de comparaison directe avec nos résultats. Néanmoins, quelques articles incluent dans leurs paramètres d'étude l'influence de l'atmosphère réactionnelle. Ainsi, Uusitalo *et al.* [15], observent l'influence d'atmosphère oxydante ($\text{N}_2 / 20 \text{ H}_2\text{O} / 14 \text{ CO}_2 / 3 \text{ O}_2 / 500 \text{ ppm HCl}$) et réductrice ($\text{N}_2 / 20$

H₂O / 5 CO / 0.06 H₂S / 500 vppm HCl) sur la corrosion de divers alliages revêtus ou non à 550°C sur des durées de 100 heures en présence d'un mélange de sels alcalins (40 Na₂SO₄, 40 K₂SO₄, 10 NaCl, 10 KCl). En conditions oxydantes, « l'oxydation active » provoque une forte accélération de la corrosion alors qu'en conditions réductrices, l'évaporation rapide des chlorures métalliques occasionne le départ du chlore de la couche d'oxyde, ce qui a pour effet de retarder la corrosion. La présence de chlore cause de sérieux dommages aux revêtements réalisés par HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) quelle que soit l'atmosphère étudiée, du fait de la perméabilité des revêtements (dans une certaine mesure) face aux gaz corrosifs. Les matériaux possédant un faible pourcentage de chrome forment uniquement des couches d'oxyde poreuses et non adhérentes alors que les matériaux contenant du chrome en abondance sont capable de former des oxydes protecteurs qui retardent les réactions de corrosion. Les alliages bases nickel pourvus d'un très fort taux de chrome peuvent résister à la présence de chlore, de soufre et de vapeur d'eau, même sous très faible $p(\text{O}_2)$. Sidhu *et al.* [16] ont également étudié le comportement d'alliages austénitiques avec ajouts de sels alcalins pour des atmosphères oxydantes et réductrices de composition similaires à celles décrites précédemment. Leurs conclusions sont proches de celles d'Uusitalo, avec des dégradations plus sévères en conditions oxydantes et une forte influence de la teneur en chrome sur la résistance à la corrosion. Les auteurs ont montrés que les attaques par le chlore se réalisent à travers le réseau formé par les joints de grains.

En présence de chlorure de sodium, et sous atmosphère syngas, l'alliage 214 affiche un comportement similaire à celui de l'alliage HR-120. Ce comportement se caractérise par une évaporation rapide du chlorure de sodium de la surface de l'alliage suivit par une oxydation de type parabolique avec de faibles valeurs de k_p . En décomptant la masse de sel évaporée, le gain de masse de l'alliage est de 0,08 mg/cm² soit deux fois moins qu'en absence de sel (+ 0,17 mg/cm²). Les caractérisations morphologiques et structurales sont identiques à celles de l'alliage non revêtu. En effet, le film passif formé à la surface de l'alliage correspond à un mélange d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium et la couche d'oxyde apparaît très protectrice, c'est-à-dire compacte et non poreuse. La présence de nickel est également détectée par diffraction des rayons X. La caractérisation morphologique de l'alliage par microscopie électronique à canon à effet de champ alliée à l'analyse EDS permettrait certainement d'identifier le nickel métallique, ce qui constitue une perspective intéressante de l'étude. Le raisonnement développé ci-dessus, pour expliquer l'excellente tenue du HR-120 face au chlorure de sodium peut s'appliquer au 214, c'est à dire l'association de l'évaporation rapide de NaCl conjuguée aux faibles pressions partielles en oxygène.

4.9 Choix de la durée d'oxydation

En présence de sel, notamment de sulfate de sodium, les cinétiques des alliages HR-120 et 214 sont modifiées, et l'influence du sel apparaît plus fortement marquée au cours des premiers instants d'oxydation. Cette observation semble à première vue s'expliquer par un simple épuisement du dépôt de sel à la surface de l'alliage, mais l'expérience a démontré que le non approvisionnement en sel n'était pas responsable des comportements observés. Il paraît alors d'autant plus important d'étudier le comportement des alliages au moment où les cinétiques semblent les plus altérées. Ainsi, il a été convenu d'étudier le comportement de l'alliage HR-120 pour une durée d'oxydation de 15 minutes, puis 4 heures en présence de sulfate et chlorure de sodium. Pour des raisons de délais à respecter au niveau du planning de thèse, l'étude de l'influence de la durée d'oxydation ne sera pas reconduite dans le cas de l'alliage 214.

4.10 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de Na_2SO_4

Afin d'obtenir les résultats les plus reproductibles, l'oxydation de l'alliage a été effectuée en thermobalance. Les essais réalisés après 15 minutes et 4 heures montrent une cinétique d'oxydation d'allure identique à celle exposée précédemment après 96 heures. Les gains de masse enregistrés après 15 minutes et 4 heures sont respectivement de $0,22 \text{ mg/cm}^2$ et $0,37 \text{ mg/cm}^2$, ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment au paragraphe 4 ($0,19 \text{ mg/cm}^2$ après 15 minutes et $0,46 \text{ mg/cm}^2$ après 4 heures).

4.11 Morphologie de la couche d'oxyde en présence de Na_2SO_4 après 4 h d'oxydation

Les observations de surface et en coupe transversale effectuées au MEB (figure 35) à différentes durées d'oxydation (15 minutes, 4 et 96 heures) permettent de suivre l'évolution morphologique de l'oxyde formé sur l'alliage HR-120 au cours d'un dépôt de Na_2SO_4 à 900°C sous atmosphère syngas. Quelle que soit la durée d'oxydation, on observe une alternance de zones claires qui correspondent à la formation de cristaux sous forme de plaquette, puis de zones foncées qui correspondent à des surfaces sans plaquettes. On remarque que plus la durée d'oxydation augmente, et plus la superficie des zones sombres diminue, au profit des cristaux qui recouvrent la surface de l'alliage.

La figure 36 propose une série de pointés EDS réalisés à la surface de l'alliage oxydé pendant 15 minutes. Seule une durée d'oxydation a été sélectionnée pour l'analyse EDS, car les différentes populations de cristaux sont identiques au cours du temps. La répartition entre la zone sans plaquettes et la zone de cristaux est l'unique changement majeur observé au cours du temps. La surface décrite précédemment comme dépourvue de plaquettes (pointé 4) est constituée de chrome, d'oxygène, de sodium de fer et de traces de soufre. On suppose que cette zone est constituée d'un mélange de solution solide fer-chrome, de chromite de sodium et peut être de sulfures. Sur cette zone, on observe la croissance de cristaux dont la taille varie autour de plusieurs μm (pointé 2). Ces cristaux sont constitués majoritairement de fer et de nickel. L'analyse EDS indique la présence de sodium en quantité importante à la surface de l'alliage au niveau des zones recouvertes par des plaquettes d'oxyde (pointé 1). La présence de sodium ne semble pas être attribuée à une morphologie particulière. On peut supposer que la présence de sodium soit liée majoritairement à la présence de Na_2O et NaCrO_2 .

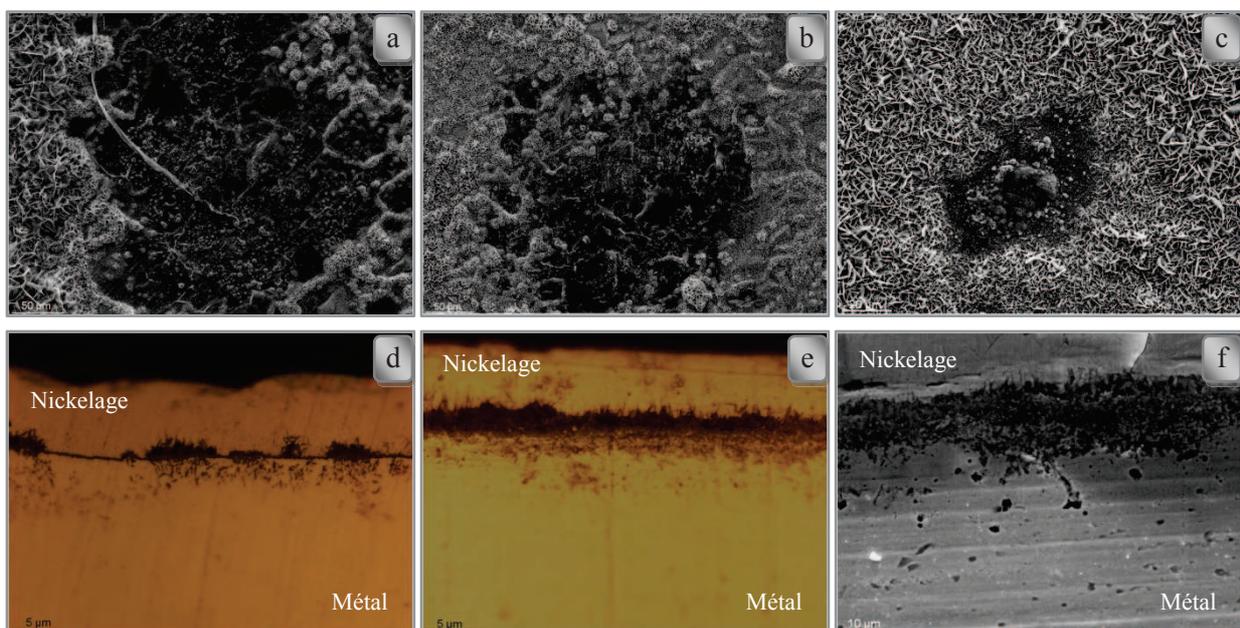


Figure 35 : Micrographies optiques et MEB en électrons secondaires de l'alliage HR-120 après 15 minutes (a et d), 4 h (b et e) et 96 h (c et f) à 900°C sous $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ en présence de Na_2SO_4 .

La coupe transversale de l'alliage après 15 minutes met en évidence la corrosion nodulaire de l'alliage. On constate que cette formation de nodule est typique de l'oxydation catastrophique avec oxydation externe et interne de l'alliage. Conformément à l'étude cinétique, cette oxydation catastrophique de l'alliage s'étend au cours des premières heures puis arrête son développement relativement tôt. Ainsi, les coupes transversales de l'alliage effectuées après 4 et 96 heures présentent entre elles de nombreuses similitudes.

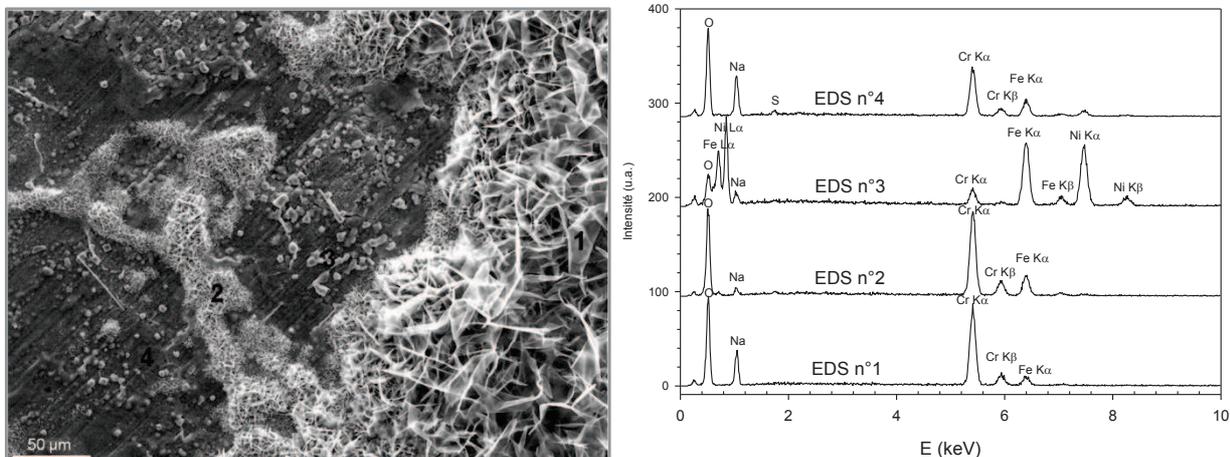


Figure 36 : Analyses EDS de la surface de l'alliage HR-120 après 15 minutes d'oxydation.

4.12 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde en présence de Na_2SO_4 après 4 h d'oxydation

La figure 37 présente le diffractogramme de l'alliage HR-120 après 15 minutes, 4 et 96 heures à 900°C sous atmosphère syngas en présence de Na_2SO_4 . Après 15 minutes d'oxydation, on ne détecte pratiquement plus la présence de la phase rhomboédrique, jouant habituellement le rôle d'oxyde protecteur.

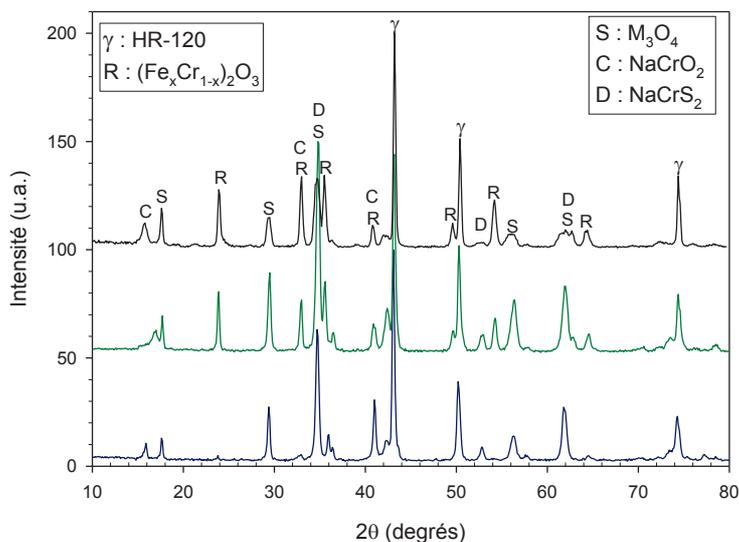


Figure 37 : Diffractogramme X de l'alliage HR-120 après 15 minutes, 4 h et 96 h à 900°C sous $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ en présence de Na_2SO_4 .

Les pics les plus intenses (mis à part ceux du substrat) correspondent à une phase spinelle. Cette phase spinelle est riche en divers éléments métalliques (chrome, fer, nickel, manganèse) mais la stœchiométrie est difficile à déterminer avec exactitude. Aux temps courts, on observe la présence de sulfures (NaCrS_2 : caswellsilverite). La présence de chromite de sodium est détectée aux temps courts et longs.

4.13 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de NaCl

Afin de reproduire notre mode opératoire, l'oxydation de l'alliage avec dépôt de chlorure de sodium a également été effectuée en thermobalance. Les essais réalisés après 15 minutes et 4 heures montrent une cinétique d'oxydation d'allure identique à celle exposée précédemment après 96 heures. En effet, on assiste au cours des 5 premières minutes à une perte de masse qui correspond à l'évaporation du dépôt de chlorure de sodium. Il s'en suit une oxydation de type parabolique avec un gain de masse de $7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ après 15 minutes et $34 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ après 4 heures. Le suivi thermogravimétrique est donc en accord avec l'essai réalisé au paragraphe 4.4 où était enregistré après évaporation de NaCl un gain de masse respectif de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ à l'issue de 15 minutes puis de 4 heures d'oxydation (figure 27).

4.14 Morphologie de la couche d'oxyde en présence de NaCl après 4 h d'oxydation

La figure 38 présente la morphologie de surface de l'alliage HR-120 après 15 minutes et 4 heures à 900°C sous atmosphère syngas en présence de NaCl. Après 15 minutes, il se forme à la surface de l'alliage des cristaux dont la forme et la taille laisse penser aux cristaux de chlorure de sodium. L'analyse EDS montre que ces cristaux sont en réalité constitués uniquement d'oxyde de chrome, et que la couche d'oxyde est constituée d'un mélange d'oxyde de chrome et de spinelle chrome-manganèse. Ni l'élément sodium, ni l'élément chlore ne sont détectés à la surface de l'alliage, ce qui confirme l'évaporation très rapide du chlorure de sodium. Après 4 heures d'oxydation, les cristaux d'oxydes sont beaucoup moins visibles alors que la couche d'oxyde s'épaissit. En dehors de cette tendance, les observations sont similaires et les analyses EDS identiques quelque soit la durée d'oxydation choisie.

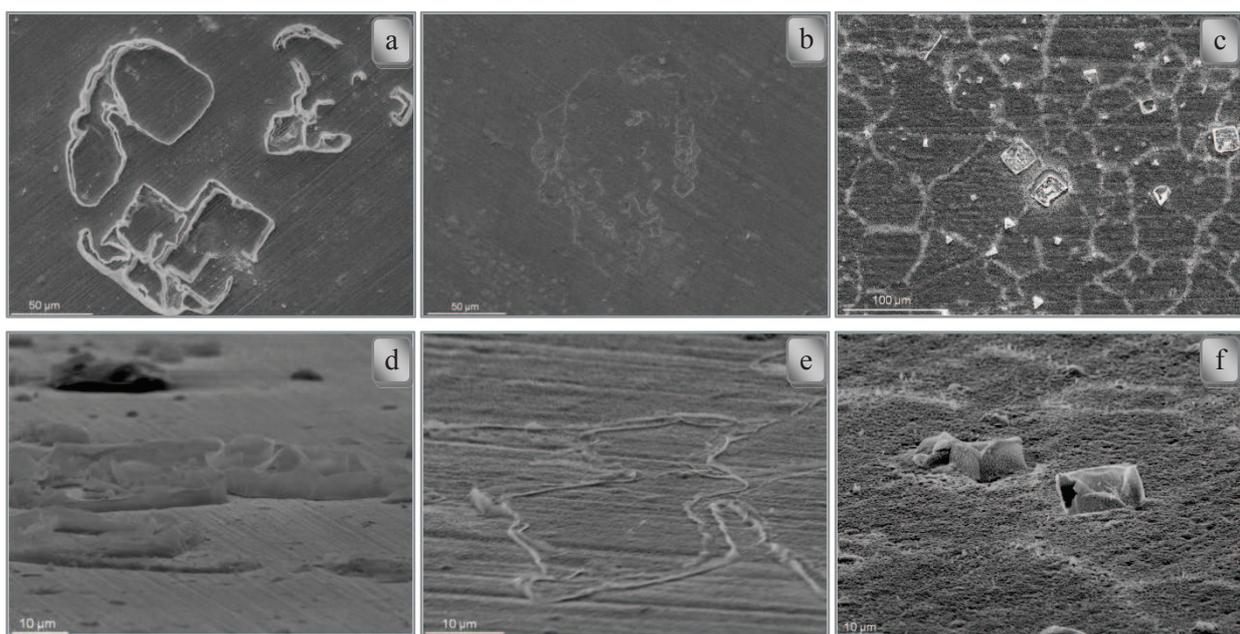


Figure 38 : Micrographies MEB en électrons secondaires de l'alliage HR-120 après 15 minutes (a et d), 4 h (b et e) et 96 h (c et f) à 900°C sous $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2$ en présence de NaCl.

4.15 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde en présence de NaCl après 4 h d'oxydation

Le diffractogramme de l'alliage HR-120 après 15 minutes, 4 heures et 96 heures à 900°C en présence de NaCl est présenté sur la figure 39. La composition de la couche d'oxyde est identique quelque soit la durée d'oxydation. Aucun nouveau pic n'a été identifié, ce qui confirme l'absence de chlorure de sodium ou de produit contenant du sodium ou du chlore même au temps les plus courts. Néanmoins, suivant la durée d'oxydation, on remarque que la formation de certaines phases peut être favorisée. La figure 40 compare l'intensité des pics de la phase rhomboédrique par rapport à ceux de la phase spinelle en fonction du temps. Après 15 minutes, on constate que la phase rhomboédrique est beaucoup plus intense que la phase spinelle (~ 2 fois plus). Après 4 heures, ce rapport diminue (~ 1,5 fois plus) et il est similaire à celui obtenu après 96 heures. Toutefois, les résultats obtenus doivent être interprétés avec réserve, sachant qu'aucune étude de reproductibilité n'a été menée sur les essais de diffraction.

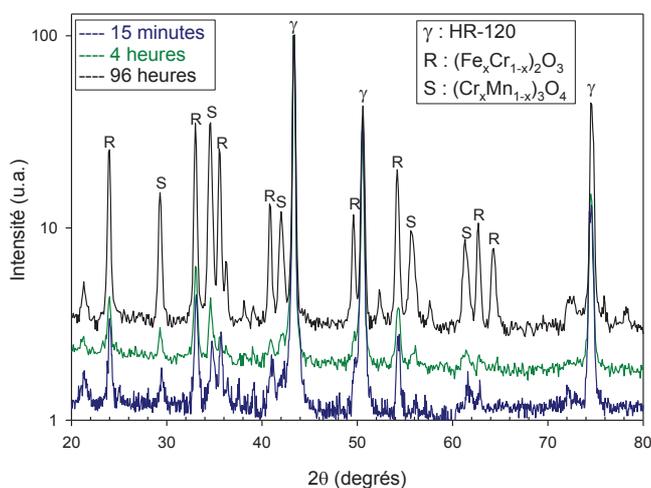


Figure 39 : Diffractogramme X de l'alliage HR-120 après 0,25 ; 4 et 96 h à 900°C sous syngas en présence de NaCl.

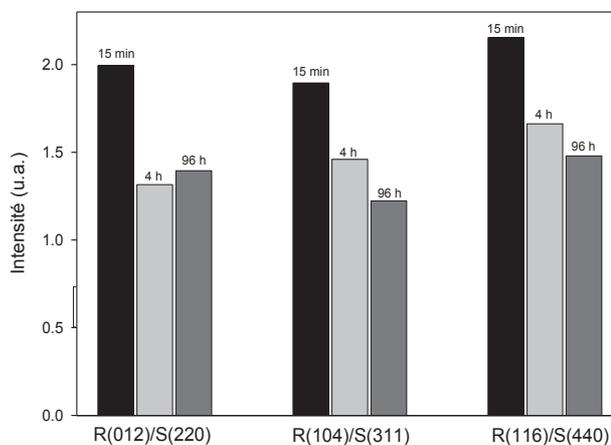


Figure 40 : Rapport d'intensité des pics de la phase rhomboédrique et spinelle.

4.16 Discussion et synthèse

L'étude de l'influence de la durée d'oxydation permet de confirmer le comportement de l'alliage HR-120 en présence de sulfate de sodium décrit précédemment sous atmosphère syngas. L'évolution morphologique de la couche d'oxyde suit rigoureusement la cinétique d'oxydation de l'alliage. En effet, on observe une oxydation catastrophique de type nodulaire qui s'étend rapidement au cours des premières heures pour ralentir par la suite. Les coupes transversales de l'alliage HR-120 après 4 et 96 heures montrent des épaisseurs proches et une morphologie identique.

En présence de chlorure de sodium, le comportement de l'alliage HR-120 est relativement constant au cours du temps. Il se forme initialement des cristaux sous forme d'objets dont la forme est non définie et non reproductible. La hauteur et l'épaisseur de ces objets est faible (quelques μm) et leur taille peut atteindre plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de micromètres. L'analyse EDS montre que ces cristaux sont constitués d'oxyde de chrome. Ces objets croissent au cours des premières minutes d'oxydation puis s'épaississent rapidement, pour ensuite disparaître progressivement avec le temps. Après 4 heures d'oxydation, ces objets ont pratiquement disparu, et leur

présence n'est plus visible à 96 heures. Cette tendance est confirmée par l'analyse DRX, où la phase rhomboédrique est beaucoup plus intense au cours des premières minutes que par la suite.

5 Influence de la température d'oxydation

Pour des raisons similaires à celles décrites au chapitre III, la température de l'étude a été fixée à 900°C. Cette température est nettement supérieure à celle du point de fusion du chlorure de sodium ($T_{\text{fusion}} = 801^{\circ}\text{C}$), ce qui entraîne des pressions partielles en NaCl élevées et donc des cinétiques d'évaporation très rapides. Afin de comparer les résultats obtenus en présence de chlorures et de sulfates, il apparaît nécessaire de compléter notre travail en examinant l'influence du chlorure de sodium à une température plus basse et plus proche de la température de fusion de NaCl. Comme au chapitre précédent, la température sera fixée à 825°C. Pour des raisons de délais à respecter au niveau du planning de thèse, l'étude sous syngas à 825°C ne sera pas réalisée pour l'alliage 214.

5.1 Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de NaCl après oxydation à 825°C

Le suivi thermogravimétrique de l'alliage HR-120 en présence d'un dépôt de $0,25 \text{ mg/cm}^2$ de NaCl à 825°C est présenté sur la figure 40. A titre de comparaison, la cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 dans des conditions similaires mais à 900°C est reportée sur le même graphique. Un agrandissement a été réalisé sur les deux premières heures. A 900°C, on enregistre une perte de masse aux premiers instants qui correspond à la masse initiale de chlorure de sodium déposée. A 825°C, on enregistre également une perte de masse aux premiers instants mais qui est inférieure à la masse de NaCl ajoutée avant oxydation. On en déduit donc que le chlorure de sodium ne s'évapore pas en totalité au cours des premières minutes et va alors pouvoir réagir avec l'alliage. Cette réaction entre le sel et l'alliage conduit à une forte augmentation de masse caractérisée par une cinétique de type puissance ($y = ax^n$), où $n = 0,58$. Après 96 heures d'oxydation, le gain de masse observé à 825°C est sept fois supérieur à celui relevé à 900°C.

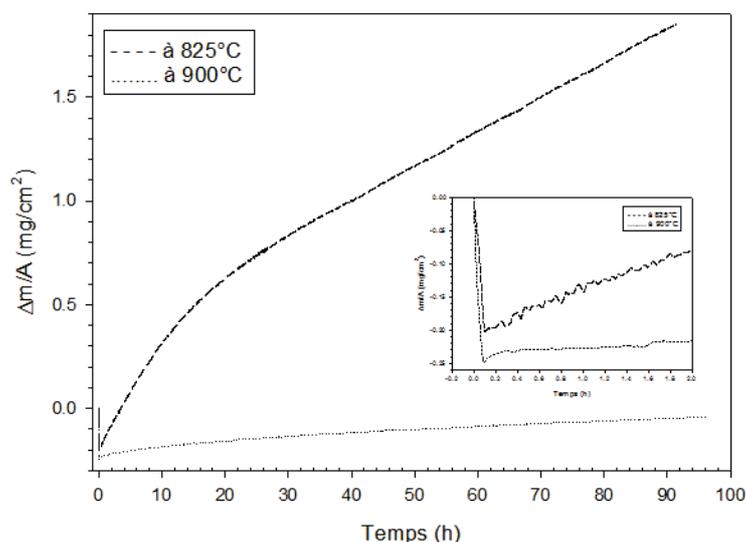


Figure 40 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 825 et 900°C en présence de NaCl.

5.2 Morphologie de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120 en présence de NaCl après oxydation à 825°C

La figure 41 présente les micrographies de surface et en coupe transversale réalisées sur l'alliage HR-120 après oxydation 96 heures à 825°C en présence de chlorure de sodium. La surface de l'alliage semble aléatoirement couverte de cristaux de forme plus ou moins circulaire. Cette surface rappelle les observations effectuées sur l'alliage en présence de Na_2SO_4 à 900°C. Ces cristaux ressemblent à des volcans ouverts. On a l'impression que des cristaux de forme plaquettaire ont transpercé la couche passive. La cartographie X de la surface de l'alliage (figure 42) nous indique la présence en quantité importante de divers éléments métalliques (fer, chrome, nickel, silicium). La présence de nickel en surface est assez inhabituelle. Il semblerait que tous les principaux éléments métalliques se soient oxydés.

La coupe transversale de l'alliage montre une couche d'oxyde hétérogène avec une alternance de zones où la couche d'oxyde semble compacte et de faible épaisseur (2 à 3 μm) puis des zones où la couche d'oxyde apparaît beaucoup plus poreuse et plus épaisse (~ 10 μm). L'analyse EDS de la coupe transversale montre que la couche d'oxyde est majoritairement composée d'oxygène et de chrome. Les éléments fer et nickel sont présents sur et à proximité de la surface. La couche d'oxyde présente également un fort enrichissement en silicium à l'interface métal/oxyde. La couche de silice formée à l'interface s'accompagne d'un important appauvrissement en chrome et peut atteindre une épaisseur de 1 μm , ce qui est largement supérieur à ce qui a été observé auparavant. Les analyses EDS ne mettent toujours pas en évidence la présence des éléments soufre ou chlore.

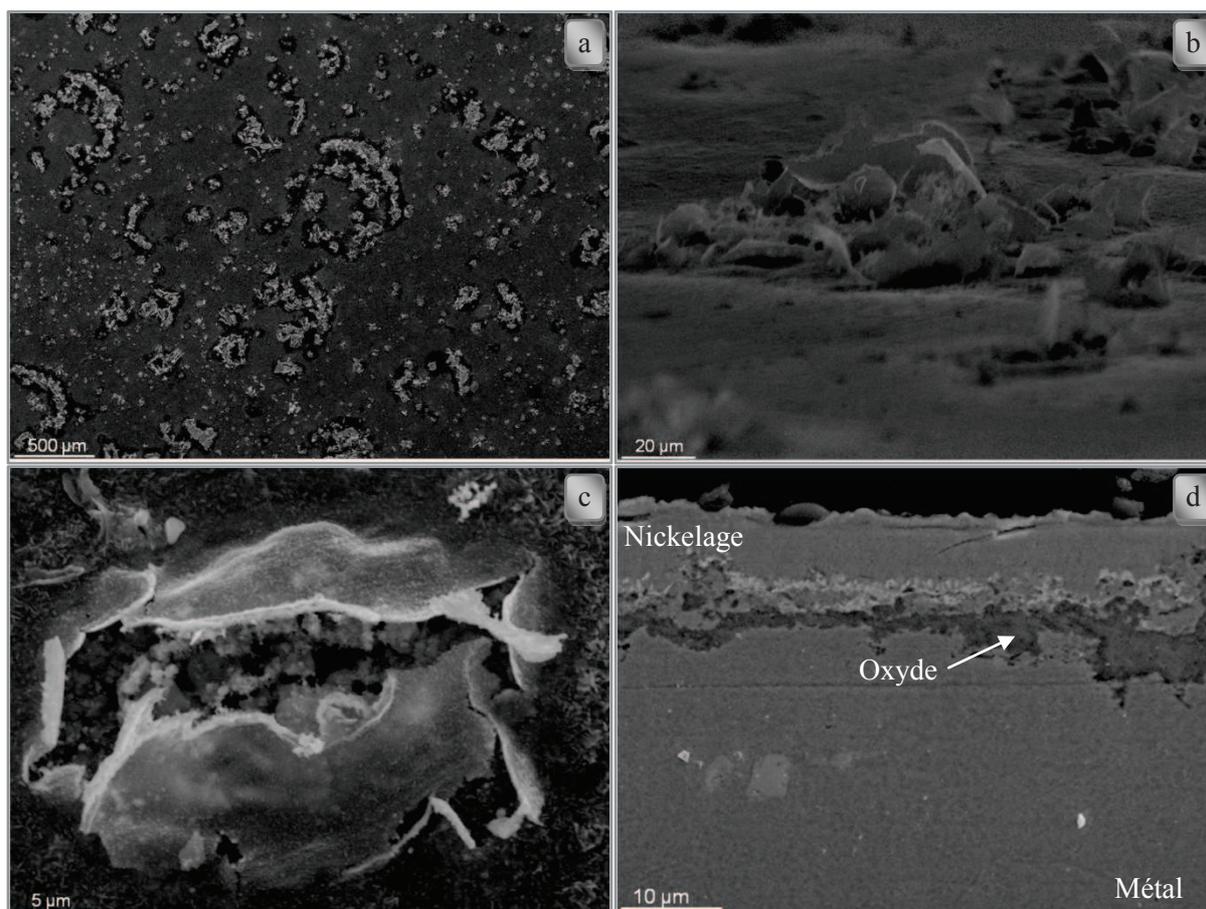


Figure 41 : Micrographies MEB (électrons secondaires) du HR-120 en présence de NaCl après 96 h à 825°C.

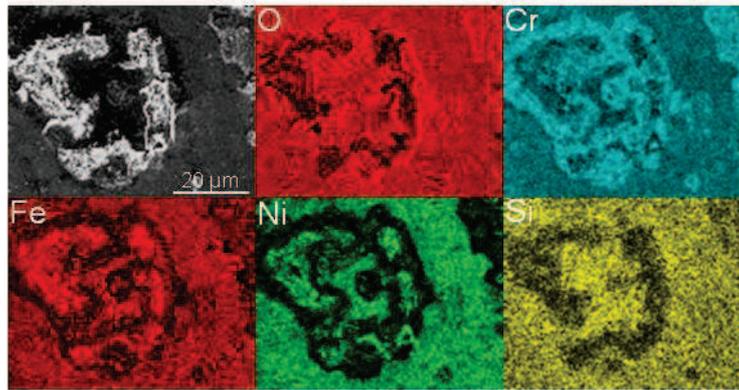


Figure 42 : Cartographies X de l'alliage HR-120 en présence de NaCl après 96 h à 825°C.

5.3 Caractérisation structurale et chimique de la couche d'oxyde de l'alliage HR-120 en présence de NaCl après oxydation à 825°C

Le diffractogramme de l'alliage HR-120 après 96 heures d'oxydation à 825°C en présence de NaCl (figure 43) indique la présence, comme dans les conditions précédentes, d'une phase rhomboédrique et d'une phase spinelle. La phase rhomboédrique correspond à de l'oxyde de chrome enrichi en fer. La phase spinelle est plus complexe, et se compose des éléments fer, chrome, nickel et manganèse. Les pics de la phase spinelle étant inhabituellement élargis par rapport aux pics du substrat et de la phase rhomboédrique, il se peut qu'il y ait formation simultanée de deux spinelles. Le logiciel d'identification met en évidence la présence de spinelles de type $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{O}_4$ et $(\text{Ni}_x\text{Cr}_{1-x})_3\text{O}_4$, ce qui semble en accord avec les résultats obtenus sur la cartographie de surface de l'alliage.

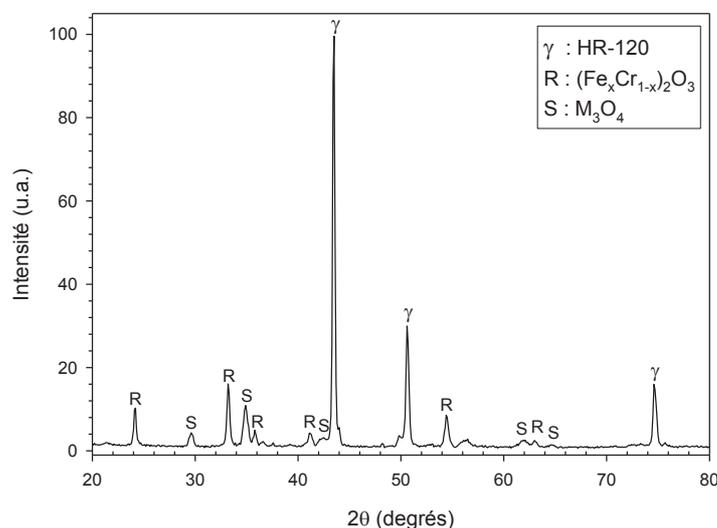


Figure 43 : Diffractogramme X de l'alliage HR-120 en présence de NaCl 96 h à 825°C.

5.4 Synthèse

La corrosion de l'alliage HR-120 en présence de chlorure de sodium sous atmosphère syngas est augmentée lorsque la température descend de 900 à 825°C. La cinétique d'oxydation de l'alliage est accélérée et le gain de masse est multiplié par 7. Des nodules apparaissent en surface, et la couche d'oxyde est par intermittence plus épaisse et plus poreuse. La nature chimique de la couche d'oxyde est également modifiée avec la transformation du spinelle

chrome en manganèse en spinelle moins protecteur, enrichi en divers éléments métalliques (chrome, fer, nickel, manganèse).

La cinétique d'évaporation de NaCl (figure 44) est logiquement plus faible à 825°C qu'à 900°C. La vitesse d'évaporation du sel est de $32,8 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ à 900°C et $3,1 \text{ mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ à 825°C. Autrement dit, le temps de contact entre le sel fondu et l'alliage est plus de 10 fois supérieure à 825°C qu'à 900°C, ce qui explique les différences morphologiques et structurales observées. Ces expériences montrent que la durée de contact entre le sel et l'alliage joue un rôle majeur sur le mécanisme de corrosion, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Notre hypothèse selon laquelle le comportement de l'alliage s'explique par un effet conjugué de l'évaporation rapide de sel et des faibles pressions partielles en oxygène est donc confortée.

L'étude à 825°C montre l'importance de l'effet de la température quand celle-ci s'approche du point de fusion du sel. En effet, le comportement protecteur de l'alliage décrit pour une température d'oxydation de 900°C n'est pas retrouvé à 825°C.

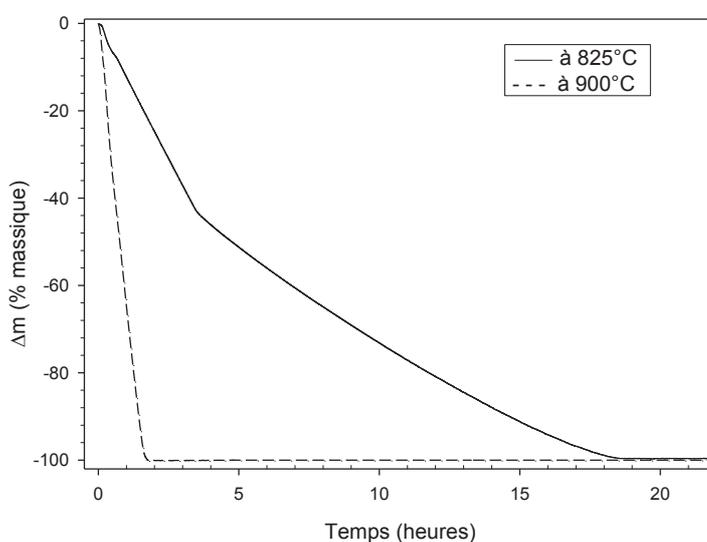


Figure 44 : Cinétique d'évaporation du sulfate de sodium en fonction de la température sous syngas.

Conclusion

L'alliage HR-120 affiche une tenue très protectrice lors de son passage à 900°C sous atmosphère syngas. La cinétique d'oxydation de l'alliage est linéaire, ce qui laisse envisager que la croissance de l'oxyde est limitée par les réactions aux interfaces. Le gain de masse de l'alliage est de $0,20 \text{ mg/cm}^2$ après 96 heures soit légèrement moins qu'en milieu oxydant ($+ 0,24 \text{ mg/cm}^2$). La couche d'oxyde se compose d'un mélange d'oxyde de chrome et de spinelle chrome-manganèse, comme en milieu fortement oxydant. Néanmoins, contrairement à ce qui a été observé au chapitre précédent, le spinelle ne prend plus sa forme caractéristique pyramidale mais se présente sous forme de lamelles qui croissent préférentiellement aux joints de grains. On constate également que sous atmosphère syngas, l'oxyde de chrome est moins enrichi en fer.

Bien qu'en absence de sel, le comportement de l'alliage HR-120 n'est pas identique en milieu fortement et faiblement oxydant, l'alliage expose une tenue très protectrice dans les deux atmosphères.

En milieu faiblement oxydant, l'ajout de sulfate de sodium amplifie fortement la corrosion de l'alliage HR-120. La cinétique d'oxydation est fortement accélérée au cours des premières heures, puis ralentie avec le temps vers des cinétiques proches de celles obtenues sans sel. Ainsi, après 12 heures d'oxydation, le gain de masse est 20 fois plus

grand que celui enregistré sans sel (respectivement 0,60 et 0,03 mg/cm²). La morphologie de l'oxyde est modifiée, avec la transformation des petites cristallites d'oxydes de chrome en plaquettes, la disparition des spinelles chrome-manganèse de morphologie lamellaire et l'apparition de zones fondues sous forme de taches arrondies. La nature de la couche d'oxyde est également modifiée avec l'apparition de chromite de sodium et la formation d'une phase spinelle de chromite de fer. La présence de soufre est également détectée en faible quantité à l'intérieur de la couche d'oxyde. L'alliage subit une corrosion localisée de type nodulaire catastrophique, mais qui semble cicatriser avec le temps. En effet, l'oxydation catastrophique est en partie définie par la formation d'oxyde de fer qui empêche le développement d'une couche protectrice d'oxyde de chrome. Or, la formation d'oxyde de fer étant thermodynamiquement impossible, l'oxyde de chrome peut à nouveau recouvrir l'alliage afin de le protéger contre son environnement agressif.

En comparant les résultats obtenus en atmosphère fortement oxydante, la corrosion de l'alliage HR-120 lors de son oxydation à haute température sous syngas apparaît plus catastrophique. Cette différence se caractérise par :

- Une corrosion de type localisée nodulaire.
- L'oxydation interne du substrat.
- La formation d'une couche d'oxyde deux à trois fois plus épaisse.
- La formation d'un oxyde beaucoup plus poreux.

En présence de chlorure de sodium, le comportement de l'alliage HR-120 semble très protecteur. Les résultats obtenus sous atmosphère faiblement oxydante après dépôt de NaCl sont pratiquement identiques à ceux observés dans les mêmes conditions en absence de sel. Le suivi thermogravimétrique montre que le sel s'évapore rapidement dès les premières minutes d'oxydation, puis l'alliage s'oxyde en suivant une allure parabolique. La couche d'oxyde se compose d'un mélange de solution solide fer-chrome fortement enrichie en chrome et d'un spinelle chrome-manganèse. La couche d'oxyde, dont l'épaisseur est voisine d'1 µm semble homogène et compacte mais montre aléatoirement à l'interface métal/oxyde des « poches » d'oxydation interne très poreuses.

En présence de chlorure de sodium, la corrosion de l'alliage est extrêmement plus forte sous atmosphère fortement oxydante. Le tableau 1 résume les principales différences qui existent entre les deux atmosphères.

Tableau 1 : Principales différences observées en fonction de l'atmosphère lors de l'oxydation de l'alliage HR-120 après 96 heures à 900°C.

	Ar/O ₂ (90/10 %vol.)	CO/H ₂ /CO ₂ (45/45/10 %vol.)
Allure cinétique	Parabolique	Perte de masse puis allure parabolique
Gain de masse	+ 13,6 mg/cm ²	- 0,23 mg/cm ² puis + 0,19 mg/cm ²
Épaisseur	Entre 50 et 100 µm	Autour d'1 µm
Produits de corrosion	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Cr _{1,5} Mn _{1,5} O ₄
Aire écaillée	+ de 80 %	0 %

Une telle différence de comportement a dans un premier temps été attribuée à la mise en place ou non du phénomène d'oxydation active. En effet, alors qu'en milieu fortement oxydant se met en place le cycle du chlore, il a été envisagé que celui-ci ne puisse s'activer sous atmosphère syngas à cause de pressions partielles en oxygène trop basses. Ainsi, les chlorures métalliques ne peuvent pas s'oxyder et ils s'évaporent rapidement, annihilant ainsi

le rôle catalytique du chlore. Néanmoins, l'étude de la corrosion de l'alliage à une température plus proche du point de fusion (825°C, $T_{\text{fusion}} = 801^\circ\text{C}$) a montré que l'oxydation active pouvait se développer sous atmosphère syngas. Ces expériences montrent que la durée de contact entre le sel et l'alliage joue un rôle majeur sur le mécanisme de corrosion, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Sachant qu'en milieu fortement oxydant l'évaporation de NaCl est aussi rapide que sous atmosphère syngas mais que la corrosion est catastrophique, on attribue le comportement protecteur de l'alliage à 900°C à un effet conjugué de l'évaporation rapide de sel et des faibles pressions partielles en oxygène.

Les différences de comportement observées entre atmosphère faiblement et fortement oxydante pour l'alliage 214 sont quasi identiques à celles décrites précédemment pour l'alliage HR-120. En effet, en absence de sel le comportement de l'alliage est protecteur quelle que soit l'atmosphère utilisée. Sous atmosphère syngas, la cinétique d'oxydation est exponentielle puis linéaire. Après 96 heures à 900°C, les gains de masse enregistrés dans les deux atmosphères sont relativement proches (0,17 mg/cm² sous syngas et 0,21 mg/cm² sous Ar/O₂), et les produits de corrosion formés sont identiques. Sans sel, la principale différence liée au changement d'atmosphère est la présence de nickel sous forme métallique sous atmosphère syngas.

En présence de sulfate de sodium, la corrosion de l'alliage 214 est aggravée. Cette aggravation se caractérise par une accélération de la cinétique ainsi qu'une modification de la nature de la couche d'oxyde et des mécanismes mis en jeu. La cinétique d'oxydation de l'alliage suit une loi de type paralinéaire, avec un gain de masse enregistré de 1,35 mg/cm² après 96 heures. La nature de la couche d'oxyde est également modifiée avec l'apparition de gros nodules (jusqu'à 5 µm) de nickel à la surface. L'impact le plus net du sulfate de sodium fondu envers l'alliage 214 provient de la forte oxydation interne du substrat. Cette oxydation se produit sur des profondeurs allant jusqu'à 50 µm. Comme pour l'alliage HR-120, l'impact du sulfate de sodium fondu sur la corrosion de l'alliage 214 est plus forte sous syngas que sous atmosphère oxydante. Sous atmosphère faiblement oxydante, les principales différences sont :

- Un gain de masse plus de deux fois supérieur à celui observé sous Ar/O₂ après 96 heures (1,35 mg/cm² contre 0,62 mg/cm²).
- La disparition des taches en forme de goutte riche en sodium, chrome et silicium à la surface de l'alliage.
- La présence de gros nodules de nickel métallique.
- La forte oxydation interne du substrat jusqu'à des profondeurs pouvant atteindre 50 µm.

Sous atmosphère syngas, la présence de chlore semble avoir un impact négligeable sur la corrosion de l'alliage 214. Le suivi thermogravimétrique montre une évaporation rapide du chlorure de sodium suivit par une oxydation de type parabolique avec de faibles valeurs de k_p . Les caractérisations morphologiques et structurales sont identiques à celles de l'alliage non revêtu.

Le raisonnement développé ci-dessus, pour expliquer l'excellente tenue du HR-120 face au chlorure de sodium peut s'appliquer au 214, c'est à dire l'association de l'évaporation rapide de NaCl conjuguée aux faibles pressions partielles en oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 775–837
- [2] Barin, Thermochemical data of pure substances, Part II VCH 1989
- [3] H.W. Hsu, W.T. Tsai, High temperature corrosion behavior of siliconized 310 stainless steel, *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000) 147–155
- [4] S. Jianian, Z. Longjiang, L. Tiefan, High temperature oxidation of Fe-Cr alloys in wet oxygen, *Oxid. Met.* 28 (1997) 449-469
- [5] H. Konno, I. SAEKI, R. Furuichi, Film breakaway in 430 stainless steel in water vapor/oxygen atmospheres at elevated temperatures, *Corrosion Engineering*, 37 (1988) 287-294
- [6] S. Valette, A. Denoirjean, D. Tétard, P. Lefort, C40E steel oxidation under CO₂: Kinetics and reactional mechanism, *J. Alloys Compd.* 413 (2006) 222–231
- [7] I. Kvernes, M. Oliveira, P Kofstad, High temperature oxidation of Fe-13Cr-xAl alloys in air/H₂O vapour mixtures, *Corros. Sci.* 17 (1977) 237-252
- [8] Da. Kim, I. Sah, Do. Kim, W. Ryu, C. Jang, High temperature oxidation behavior of alloy 617 and Haynes 230 in impurity-controlled helium environments, *Oxid. Met.* 75 (2011) 103-119
- [9] T.J. Nijdam, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, Promoting exclusive α -Al₂O₃ growth upon high-temperature oxidation of NiCrAl alloys: experiment versus model predictions, *Acta Mater.* 53 (2005) 1643–1653
- [10] J. Pettersson, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, KCl-induced corrosion of a 304-type austenitic stainless steel in O₂ and in O₂ + H₂O environment: the influence of temperature, *Oxid. Met.* 72 (2009) 159-177
- [11] S. Mrowec, The problem of sulfur in high temperature corrosion, *Oxid. Met.* 44 (1995) 109-117
- [12] J.J. Rameau, C. Duret, R. Morbioli, P. Steinmetz, Corrosion des matériaux métalliques par les gaz en présence de phases condensées, école d’hiver du CNRS (Piau-Engaly) 1985.
- [13] C.J. Wang, J.S Lin, The oxidation of MAR M247 superalloy with Na₂SO₄ coating, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 123-129
- [14] H. Ackermann, G. Teneva-Kosseva, H. Köhne, K. Lucka, Oxide scale formation on Al containing Ni-Cr based high temperature alloys during application as flame tube material in recirculation oil burners, *Mater. Corros.* 59 (2008) 380-388
- [15] M.A. Usitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mantyla, High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine containing salt deposit, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1311-1331

- [16] T.S. Sidhu, S. Prakash and R.D. Agrawal, Hot corrosion and performance of nickel-based coatings, *Curr. Sci.* 90 (2006) 41-47
- [17] S. Chevalier, Traitements de surface et nouveaux matériaux : quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température ? Dijon : Éd. Universitaires de Dijon, 2007. Collection Sciences. 164 p.
- [18] J. Zurek, G.H. Meier , E. Essuman, M. Hänsel, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Effect of specimen thickness on the growth rate of chromia scales on Ni-base alloys in high- and low- pO_2 gases, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 450–458

Chapitre 5 : Remèdes

Ce chapitre a pour objectif la recherche de nouveaux modes opératoires qui permettraient d'améliorer la résistance à la corrosion haute température des alliages HR-120 et 214 en milieu faiblement oxydant en présence de sels alcalins. Afin de rendre les matériaux plus résistants à la corrosion engendrée par les sels fondus, plusieurs solutions ont à l'origine été envisagées :

- La pré-oxydation des alliages.
- La protection par revêtement.
- L'inhibition de la corrosion par ajout de composés visant à augmenter la température de fusion des sels afin d'éviter la présence de phases fondues.

Pour des raisons pratiques, seule l'étude de l'influence de la pré-oxydation des alliages sera présentée au cours de ce chapitre. Dans un premier temps, le choix des différents paramètres d'étude sera justifié. La caractérisation des alliages dans les conditions imposées sera par la suite présentée. Enfin, le comportement des matériaux pré-oxydés en présence de sels fondus sera exposé.

1 Pré-oxydation de l'alliage HR-120

1.1 Choix de la température et de la durée de pré-oxydation

Afin d'observer l'influence de la température sur le comportement de l'alliage HR-120, une étude par thermogravimétrie a été réalisée pendant 48 heures sous mélange Ar/O₂ (90/10 %vol.) à des températures comprises entre 900 et 1000°C (figure 1). La limite inférieure de température sélectionnée est de 900°C, dans le but d'obtenir des cinétiques de croissance élevées et la limite supérieure a été établie à 1000°C afin de ne pas décomposer le film protecteur. En effet, Opila *et al.* [6] ont montré que sous atmosphère oxydante humide, l'évaporation de l'oxyde de chrome sous forme CrO_{3(g)} ou CrO₂OH_(g) pouvait devenir significative à partir de 900°C. Quelle que soit la température fixée, les cinétiques de croissance obtenues sont de type parabolique. Les gains de masse obtenus après 48 heures sont de + 0,15 ; 0,24 ; 0,40 et 0,79 mg/cm² pour des températures respectives de 900, 925, 950 et 1000°C. Au cours du refroidissement, on constate que seul l'échantillon oxydé à 900°C ne présente pas de trace d'écaillage. On s'orientera donc vers une température de pré-oxydation de 900°C. Pour une atmosphère réactionnelle, en ayant fixé la température, la durée d'oxydation peut ensuite être aisément sélectionnée à l'aide des courbes thermogravimétriques. L'objectif est de trouver un compromis entre un film ni trop mince, afin d'offrir une résistance suffisante au fluxage et ni trop épais afin de s'assurer que ce traitement ne provoque pas une oxydation excessive du substrat. L'objectif est alors de former un film dont l'épaisseur avoisine quelques centaines de nanomètres. Le gain de masse visé si l'on suppose que seul de l'oxyde de chrome est formé est donc de quelques dizaines de microgrammes. D'après les cinétiques d'oxydation de l'alliage HR-120 obtenues

en milieu fortement oxydant (cf. chapitre III) et faiblement oxydant (cf. chapitre IV) une durée de pré-oxydation de 12 heures semble conforme à nos attentes.

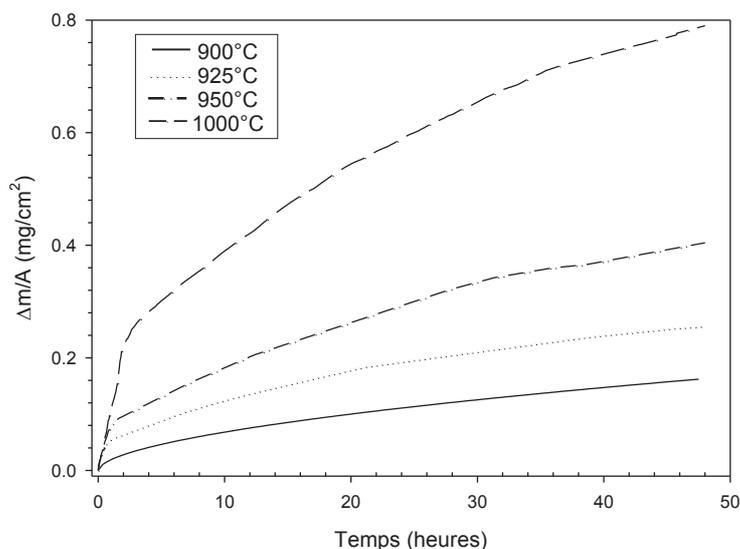


Figure 1 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 sans sel sous Ar/O₂ (90/10 %vol.) à différentes températures.

1.2 Choix de l'atmosphère réactionnelle

La pression partielle en oxygène a été le paramètre déterminant dans le choix des différentes atmosphères de pré-oxydation. En effet, en modifiant fortement les pressions partielles en oxygène, on suppose que les mécanismes d'oxydation de l'alliage sont susceptibles d'être modifiés. Le tableau 1 indique les pressions partielles en oxygène qui règnent dans les trois atmosphères sélectionnées.

Tableau 1 : P(O₂) dans chaque atmosphère [FactSage, SGTE 2009].

Atmosphère réactionnelle	Ar/O ₂	Ar*	Syngas
P(O ₂) (bar)	0,10	2.10 ⁻⁶	1.10 ⁻¹⁸

* Alpha gaz 1

La figure 2 présente la cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 900°C suivant différentes atmosphères réactionnelles. On remarque que la cinétique d'oxydation de l'alliage sous gaz inerte et sous syngas est relativement proche après 12 heures d'oxydation à 900°C. Les cinétiques sont d'allure linéaire et les gains de masse sont respectivement de 0,04 et 0,05 mg/cm², ce qui correspond à une épaisseur approximative d'oxyde de chrome de 240 et 300 nm. La cinétique d'oxydation de l'alliage sous atmosphère oxydante est de type parabolique avec un gain de masse de 0,11 mg/cm² soit une épaisseur de film d'environ 650 nm.

Les gains de masse obtenus sous Ar/O₂ et CO/H₂/CO₂ sont conformes à ceux observés par thermogravimétrie au cours des chapitres III et IV après 24 heures.

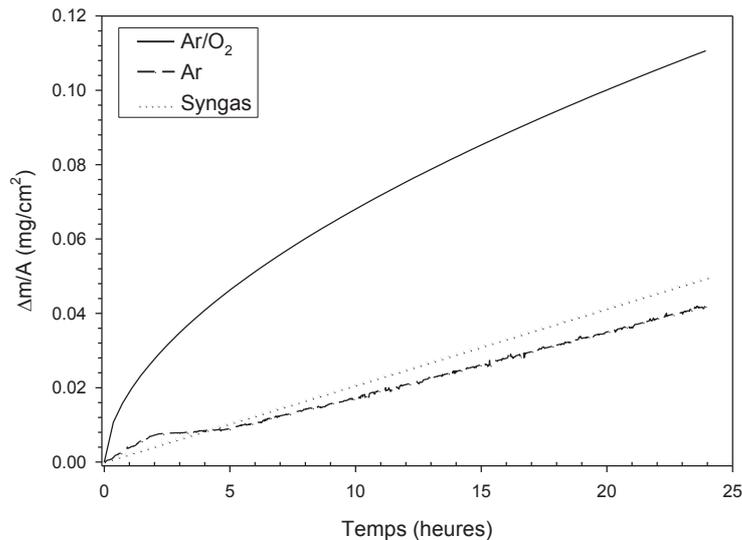


Figure 2 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 à 900°C en fonction de l'atmosphère.

Les alliages ainsi pré-oxydés dans ces différentes atmosphères ont été par la suite caractérisés par DRX (figure 3). Dans les trois conditions, on remarque que la couche d'oxyde se compose d'une phase rhomboédrique qui correspond à la formation d'oxyde de chrome enrichi en fer et de spinelle chrome-manganèse. La seule différence que l'on observe est le rapport d'intensité entre la phase rhomboédrique et la phase spinelle. En effet, comme le montre le diagramme de la figure 4, l'intensité de la phase spinelle est beaucoup plus faible que celle de la phase rhomboédrique au cours de l'oxydation sous Ar. La répartition est plus équilibrée sous les deux autres atmosphères. Néanmoins, l'interprétation de ces résultats doit être prise avec réserve du fait qu'une seule mesure par condition ait été effectuée.

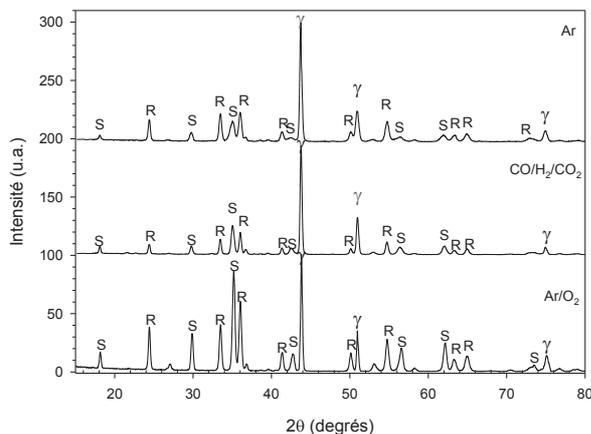


Figure 3 : Diffractogramme X^{Co} de l'alliage HR-120 après oxydation 24 h à 900°C.

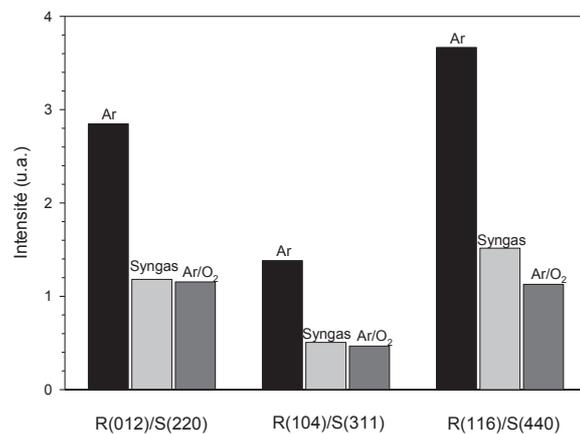


Figure 4 : Rapport d'intensité des pics de la phase rhomboédrique et spinelle.

1.3 Oxydation en présence de Na₂SO₄ de l'alliage HR-120 pré-oxydé

1.3.1 Cinétique d'oxydation des alliages pré-oxydés

La figure 5 présente le comportement de l'alliage HR-120 pré-oxydé, qui après refroidissement a été recouvert de sulfate de sodium avant 96 heures d'oxydation à 900°C en milieu faiblement oxydant. Seule l'étude de l'influence

du sulfate de sodium sera prise en compte car à 900°C et sous atmosphère syngas, l'alliage HR-120 affiche un caractère très protecteur en présence de chlorure de sodium.

Quatre conditions ont par la suite été sélectionnées : non pré-oxydé, afin d'obtenir un échantillon référence, pré-oxydé sous milieu fortement oxydant, sous gaz inerte et sous atmosphère syngas.

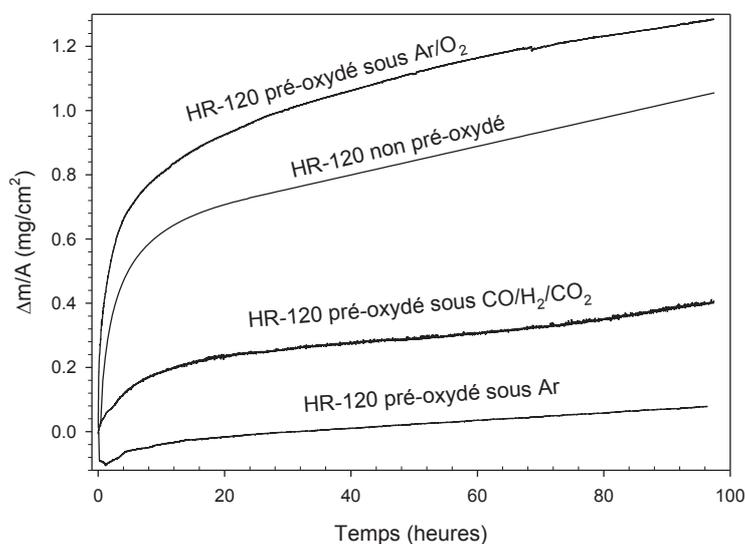


Figure 5 : Cinétique d'oxydation de l'alliage HR-120 en présence de Na_2SO_4 à 900°C sous $CO/H_2/CO_2$.

Alors que la pré-oxydation sous atmosphère Ar/O_2 a un effet plutôt négatif sur le comportement de l'alliage HR-120 en présence de sulfate de sodium fondu, il apparaît que l'effet des pré-oxydations effectuées sous atmosphère syngas ou inerte est bénéfique. La pré-oxydation réalisée sous argon se montre encore plus efficace que celle effectuée sous atmosphère faiblement oxydante. En effet, la cinétique de l'alliage HR-120 pré-oxydé sous argon puis revêtu de sulfate de sodium affiche dans un premier temps une perte de masse, correspondant à une évaporation partielle du sel. Il s'en suit une oxydation de type parabolique avec un gain de masse (+ 0,18 mg/cm^2 après 96 heures) du même ordre de grandeur que celui obtenu lors de l'oxydation de l'alliage sans sel (+ 0,21 mg/cm^2 après 96 heures). Le gain de masse obtenu après traitement sous argon est 6 fois plus faible que celui obtenu sur l'alliage pré-oxydé.

1.3.2 Morphologie des alliages pré-oxydés après oxydation sous syngas avec ajout de Na_2SO_4

La morphologie de l'alliage HR-120 pré-oxydé puis revêtu de sel après 96 heures d'oxydation en milieu faiblement oxydant est présentée sur la figure 6.

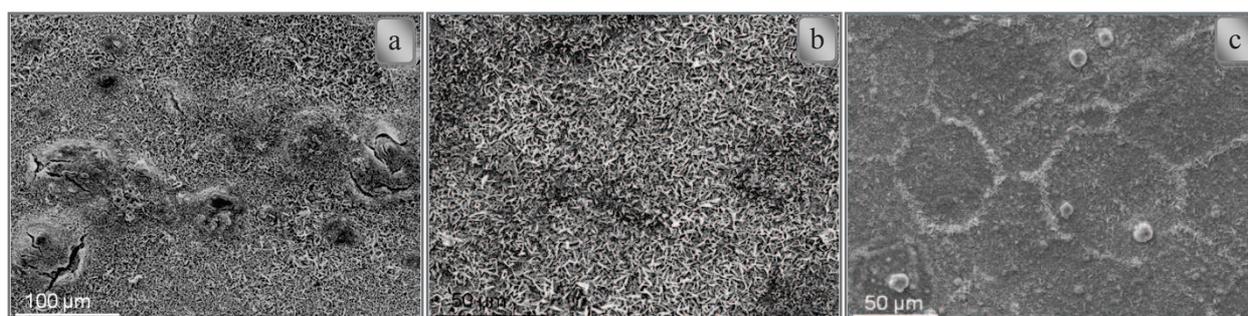


Figure 6 : Micrographies MEB de surface de HR-120 pré-oxydé après oxydation 96 h sous syngas à 900°C avec Na_2SO_4 a) pré-oxydé sous Ar/O_2 b) pré-oxydé sous syngas c) pré-oxydé sous Ar .

Conformément à l'étude cinétique, la surface de l'alliage pré-oxydée sous Ar/O₂ est similaire à celle obtenue sans pré-oxydation (cf. chapitre IV). En couplant l'observation morphologique aux analyses EDS (ici non présentées), on remarque que cette surface se compose de plaquettes d'oxyde de chrome au milieu desquelles se développent des nodules dont la taille oscille entre 20 et 200 µm. L'alliage pré-oxydé sous atmosphère CO/H₂/CO₂ montre également la présence de plaquettes d'oxyde de chrome mais la présence de nodules n'est pas mise en évidence. L'alliage pré-oxydé sous argon présente également des plaquettes d'oxyde de chrome mais celles-ci se sont développées uniquement le long des joints de grains. L'oxyde développé au niveau du grain apparaît comme protecteur et se compose d'un mélange d'oxyde de chrome et de spinelle chrome-manganèse.

1.3.3 Synthèse et discussion

L'argon (Alpha gaz 1) est l'atmosphère pour laquelle la pré-oxydation de l'alliage HR-120 s'avère être la plus efficace pour lutter contre la corrosion en présence de sulfate de sodium sous atmosphère faiblement oxydante. En effet, l'alliage traité dans cette condition présente une cinétique beaucoup plus faible que l'alliage non traité après oxydation en présence de sel fondu. Celle-ci se caractérise par une perte de masse initiale de 0,1 mg/cm² qui correspond à l'évaporation d'environ 40 % du dépôt initial du sulfate de sodium. On rappelle néanmoins que la perte de masse enregistrée est minorée du fait que la variation de masse tient compte des phénomènes simultanés d'évaporation (perte de masse) et d'oxydation (gain de masse).

L'alliage pré-oxydé sous Ar/O₂, a une morphologie de surface identique à celle de l'alliage non pré-oxydé avec une alternance de plaquettes d'oxyde de chrome et de gros nodules. L'alliage traité 24 heures sous syngas montre une présence homogène de plaquettes d'oxyde de chrome sur la totalité de la surface alors que ces plaquettes sont retrouvées uniquement au niveau des joints de grains pour l'alliage traité sous argon.

Il semble que l'oxyde formé à la surface de l'alliage HR-120 au cours de sa pré-oxydation sous argon devient imperméable vis-à-vis du sel fondu. Excepté le rapport entre la phase rhomboédrique et la phase spinelle, les oxydes formés après pré-oxydation ne semblent pas présenter entre eux de différences évidentes permettant d'expliquer un tel écart de comportement vis-à-vis du sulfate de sodium fondu.

Afin d'élucider l'origine de la conduite plus ou moins passive de l'alliage, une des premières hypothèses réalisées consiste à interpréter les variations de l'enrichissement en chrome de la solution solide. En effet, on suppose que dans nos conditions, la résistance au fluxage augmente avec la concentration en chrome de la solution solide. Le phénomène de fluxage est défini en milieu basique par la dissolution de la couche d'oxyde par le sel fondu. Pettit *et al.* [2] ont montré que la solubilité de l'hématite est supérieure à celle de la chromine à 927°C pour des concentrations en Na₂O inférieures à 10⁻⁷ mol/L. On suppose alors que pour de faibles concentrations en oxyde de sodium, l'enrichissement en chrome de la solution solide peut amplifier la résistance au fluxage.

Une seconde hypothèse consiste à attribuer au spinelle chrome-manganèse un rôle néfaste envers la résistance au sulfate de sodium fondu. En effet, l'analyse DRX montre que l'intensité de la phase spinelle est beaucoup plus faible que celle de la phase rhomboédrique après pré-oxydation sous argon. Sachant que la résistance de l'alliage HR-120 au sulfate de sodium en milieu faiblement oxydant est la plus forte après pré-oxydation sous Ar, on peut envisager un lien entre la résistance à la corrosion et l'affaiblissement de spinelle.

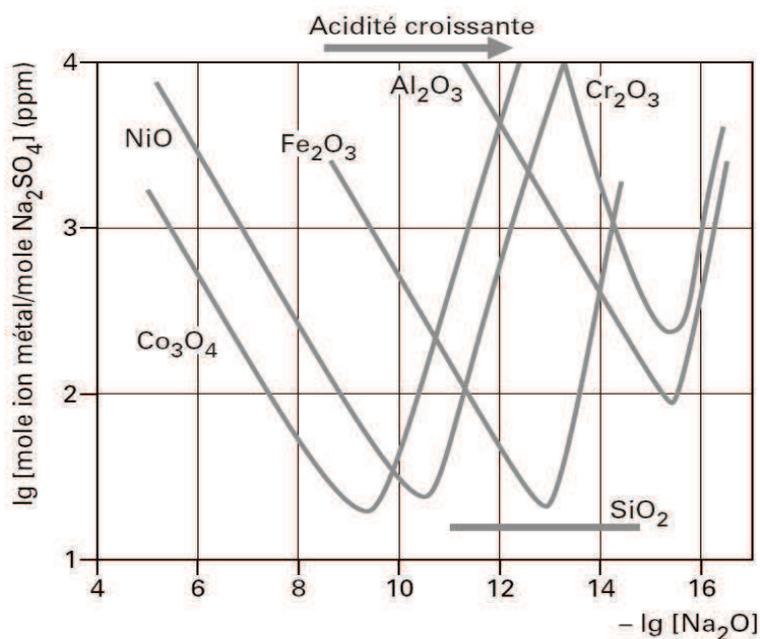


Figure 7 : Solubilité de différents oxydes mesurée dans Na_2SO_4 à 927°C et 1 atm O_2 [2].

Afin de vérifier nos hypothèses, 3 nouveaux échantillons sont oxydés 24 heures à 900°C dans les trois atmosphères sélectionnées afin d'effectuer une analyse Raman (figure 8). Cette caractérisation a pour objectif d'estimer la stœchiométrie de la solution solide à l'aide de la loi de Vegard, puis de vérifier si la nature de la phase spinelle est identique dans les trois conditions et si son intensité est plus ou moins forte suivant l'atmosphère sélectionnée. Afin de pouvoir réaliser cette étude avec le plus de justesse, chaque spectre correspond à une moyenne réalisée sur 10 zones différentes de l'alliage échantillonnées aléatoirement.

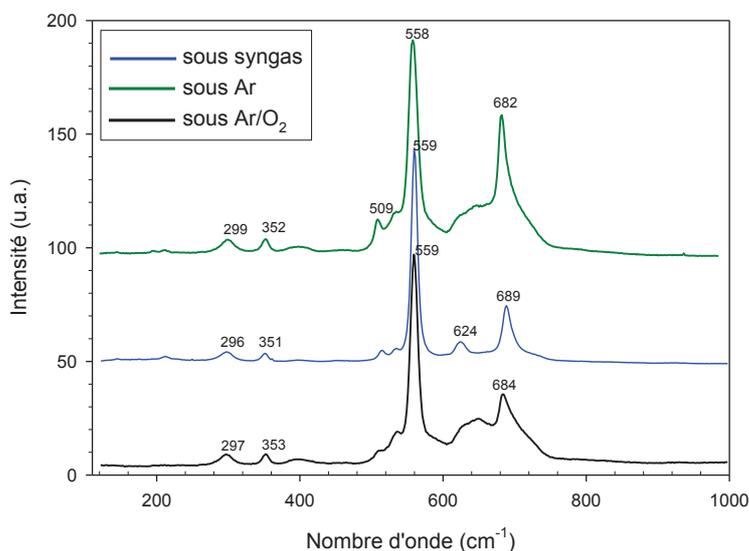


Figure 8 : Spectre Raman de l'alliage HR-120 après oxydation 24 h à 900°C.

L'oxyde mixte $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$ a été étudié par McCarty *et al.* [4] (annexe F). Pour une stœchiométrie de la solution solide voisine de celle obtenue dans nos conditions $(\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{1,6})_2\text{O}_3$, les auteurs ont identifié les pics principaux à 547, 648 et 685 cm^{-1} . L'allure des raies caractéristiques de la solution solide est identique quelle que soit l'atmosphère utilisée au cours de l'oxydation de l'alliage. La présence de solution solide fer-chrome correspond à l'apparition d'un doublet centré vers 558 et 559 cm^{-1} respectivement pour l'oxydation réalisée sous Ar, syngas et

Ar/O₂. L'allure des pics de la solution solide étant identique dans les trois cas en spectroscopie Raman comme en diffraction des rayons X, on conclut que les différences de comportement observées face à Na₂SO_{4(liq)} ne s'expliquent pas par une variation de la composition de l'oxyde de chrome.

Dans la littérature, les spinelles chrome-manganèse ont également été étudiés, notamment par Bortolozzi *et al.* [5]. D'après leurs travaux, la position du spinelle évolue entre 675 et 685 cm⁻¹. Dans notre cas, le spinelle correspond au développement d'un pic intense respectivement centré vers 682, 689 et 684 cm⁻¹ pour l'oxydation réalisée sous Ar, syngas et Ar/O₂. Ce pic intense est accompagné d'un très large épaulement vers les nombres d'ondes plus faibles sauf dans le cas de l'oxydation réalisée sous syngas. Les spectres Raman de l'alliage pré-oxydé sous Ar et sous Ar/O₂ montrent de nombreuses similitudes. La différence de comportement des alliages pré-traités puis oxydés sous atmosphère faiblement oxydante en présence de sulfate de sodium ne semble pas être liée à des différences au niveau du spinelle chrome-manganèse.

Une dernière hypothèse peut également être envisagée, où le caractère protecteur serait attribué à la formation d'une couche homogène de SiO₂. Comme il a été décrit précédemment, le fluxage des oxydes en milieu basique conduit à la formation d'espèces solubles d'oxydes. Les mécanismes de corrosion vont donc dépendre essentiellement de la solubilité des oxydes. Or contrairement aux oxydes les plus courants, la silice présente une très faible solubilité sur un large domaine (figure 7). On peut alors supposer que sous argon impur il se développe à l'interface métal/oxyde une couche de silice plus épaisse ou plus continue que dans les autres cas, ce qui contribue à une meilleure protection de l'alliage contre le sulfate de sodium fondu. La caractérisation fine de l'interface métal/oxyde de l'alliage pré-oxydé dans ces 3 conditions est une étape nécessaire afin de vérifier cette hypothèse. Pour des raisons de délais, cette étude n'a pas été effectuée mais constitue une perspective intéressante au travail de thèse.

2 Pré-oxydation de l'alliage 214

2.1 Choix du mode opératoire

La particularité des alliages aluminifères est leur capacité à former des couches d'oxyde extrêmement protectrice d'alumine α . La faible diffusion de l'oxygène et des ions métalliques à travers une couche d' α -Al₂O₃, additionnée à sa haute stabilité thermique et chimique fait de l'alumine alpha un des moyens les plus efficaces pour lutter contre la corrosion à haute température. L'objectif de la pré-oxydation va donc être de former un film mince et homogène d'alumine alpha à la surface de l'alliage 214.

A 900°C, en atmosphère faiblement ou fortement oxydante, la température n'est pas assez élevée pour former un film continu d'alumine. Selon Haynes International, une température supérieure à 955°C est nécessaire pour former une couche homogène d'alumine alpha. Dans la littérature, Deodeshmukh *et al.* [1] ont mis en évidence la formation d'une couche homogène d'alumine alpha à 982°C. Néanmoins la présence d'oxyde de nickel et de spinelle nickel-aluminium a également été révélée. En augmentant la durée d'oxydation ou la température, l'oxyde de nickel ainsi que le spinelle s'effacent au profit de la formation d'alumine.

La pré-oxydation de l'alliage 214 va donc être réalisée sous air pendant 24 heures à des températures variant de 900 à 1300°C. L'air (du laboratoire) a été choisi car c'est la seule atmosphère qui circule dans les fours disponibles pouvant dépasser 1100°C.

2.2 Résultats

Les gains de masse obtenus lors des oxydations de l'alliage 214 en four horizontal sont affichés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Gain de masse de l'alliage 214 après 24 h d'oxydation sous air.

Température (°C)	900	1000	1100	1200	1300
$\Delta m/A$ (mg/cm ²)	+ 0,072 ± 0,002	+ 0,285* ± 0,008	+ 0,060* ± 0,031	- 0,002* ± 0,022	- 0,024* ± 0,043

* Ecaillage observé après refroidissement de l'alliage

On constate qu'à partir de 1000°C, l'alliage 214 est sujet à l'écaillage. Dans le but de vérifier l'influence du refroidissement sur l'écaillage de l'alliage, une nouvelle série de mesure a été effectuée. En passant d'une vitesse de refroidissement de 3,2°C.min⁻¹ à 0,8°C.min⁻¹, l'écaillage est toujours observé. D'après Haynes International, les conditions optimales pour former un film homogène d'alumine alpha sont : 4 heures à 1150°C sous mélange H₂/H₂O avec un point de rosée d'hydrogène à -45°C. N'ayant pu reproduire au laboratoire ces conditions, on s'intéressera à l'effet de la pré-oxydation sous air à des températures comprises entre 1000 et 1200°C.

La figure 9 présente le suivi thermogravimétrique des échantillons de l'alliage 214 pré-oxydés, au cours de leur passage sous atmosphère syngas à 900°C en présence d'un dépôt moyen de 0,50 mg/cm² de sulfate de sodium. Quelle que soit la température utilisée au cours de la pré-oxydation, on observe au cours des premières minutes une perte de masse qui correspond à l'évaporation partielle de Na₂SO₄. Après le départ du sel, on note une variation de masse extrêmement faible indiquant une excellente tenue de l'alliage face aux conditions agressives qui lui sont appliquées. Néanmoins, après quelques heures, on remarque des variations irrégulières du gain de masse, avec entre autre des chutes brutales, caractéristiques de l'écaillage. On remarque que plus la température de pré-oxydation est élevée, et plus ces variations interviennent rapidement (à 12, 16 et 28 heures pour les traitements réalisés respectivement à 1200, 1100 et 1000°C). Ces résultats apparaissent cohérents sachant que l'aire écaillée des alliages augmenterait avec la température de pré-oxydation.

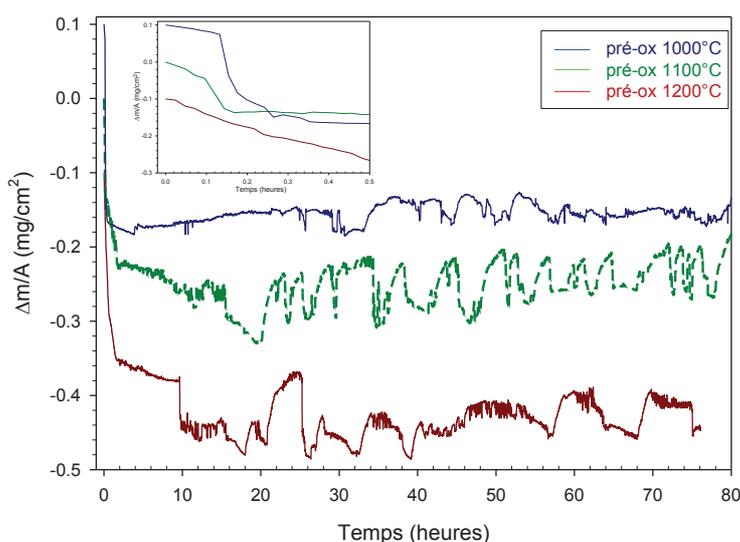


Figure 9 : Cinétiques d'oxydation de l'alliage 214 en présence de Na₂SO₄ à 900°C sous CO/H₂/CO₂.

Dans la limite de la possibilité de nos équipements expérimentaux, l'alliage pré-traité 24 heures à 1000°C sous air offre la meilleure protection face au sulfate de sodium fondu sous atmosphère syngas. Les clichés MEB de cet

échantillon (figure 10) ne montrent ni écaillage ni signe d'oxydation catastrophique. La morphologie de surface apparaît hétérogène avec différente population de cristaux. En couplant les observations MEB aux analyses EDS, on s'aperçoit que la surface de l'alliage montre de nombreuses similitudes avec la surface du matériau non pré-oxdé. On retrouve en effet des cristaux de forme plaquettaire (Cr_2O_3), des petits (~ 50 à 250 nm) et des gros (~ 2 μm) cristaux de forme nodulaire (Ni) ainsi que des cristaux moins définis de forme alvéolaire qui semblent tapisser la surface (Al_2O_3). La principale différence se trouve dans la répartition des populations d'oxydes. En effet, dans le cas de l'alliage pré-oxdé, on assiste à une prépondérance du nickel métallique à la surface de l'alliage.

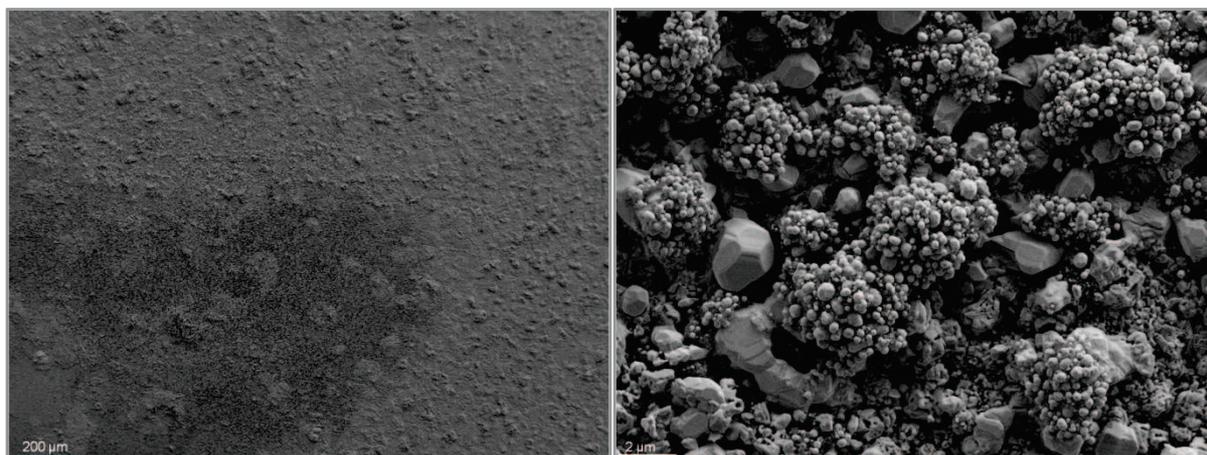


Figure 10 : Micrographie MEB de l'alliage 214 après pré-oxdation à 1000°C et oxydation sous syngas 96 h à 900°C avec dépôt de sulfate de sodium.

Conclusion

La pré-oxdation de l'alliage HR-120 a été choisie comme remède permettant de lutter contre la corrosion par le sulfate de sodium fondu sous atmosphère faiblement oxydante. En fonction de l'atmosphère sélectionnée, les résultats obtenus sont très disparates. En effet, alors que la pré-oxdation 24 heures sous atmosphère Ar/O_2 à 900°C augmente la cinétique d'oxydation de l'alliage lorsque celui-ci est par la suite recouvert de sel, la pré-oxdation sous atmosphère syngas ou sous argon a pour conséquence la diminution de la cinétique d'oxydation. La pré-oxdation sous argon impur s'avère même être bien plus efficace que sous syngas. Les gains de masses enregistrés après oxydation 96 heures sous atmosphère syngas avec dépôt de Na_2SO_4 sont 17 fois plus faibles lorsque l'alliage a été pré-oxdé sous argon que lorsqu'il n'a pas été pré-oxdé (respectivement $0,06$ mg/cm^2 et $1,03$ mg/cm^2) et l'oxyde formé apparaît très protecteur : il se compose d'un mélange d'oxyde de chrome et de spinelle chrome-manganèse. L'effet bénéfique de la pré-oxdation sous argon n'est pas encore clairement interprété mais on suppose qu'il existe un lien entre la formation d'une couche de silice et la résistance au fluxage.

Pour l'alliage 214, la solution employée afin de réduire l'impact de la corrosion par Na_2SO_4 fondu sous atmosphère syngas est également la pré-oxdation de l'alliage. L'objectif était de former un film fin et homogène d'alumine alpha à la surface du matériau en évitant le plus possible la formation d'autres oxydes (NiO , Cr_2O_3 , NiCr_2O_3 ...). Pour y parvenir, il a été choisi de pré-oxder l'alliage à des températures élevées (1000 à 1300°C). Pour lutter contre la corrosion par le sulfate de sodium, cette solution semble prometteuse, malgré l'écaillage du substrat. En effet, après pré-oxdation 24 heures sous air à des températures allant de 1000 à 1200°C, l'alliage 214 montre un comportement plus protecteur en présence d'un dépôt de Na_2SO_4 lors de son oxydation en milieu faiblement oxydant. La cinétique d'oxydation de l'alliage débute par une perte de masse qui correspond à l'évaporation du sel. Il s'en suit une oxydation marquée par de faibles variations du gain de masse. Après quelques dizaines d'heures, la

variation de masse est plus irrégulière et on assiste à des décrochements qui semblent indiquer une perte d'adhérence de l'oxyde. Cette allure moins protectrice est attribuée aux zones de l'alliage qui se sont retrouvées dépassivées au cours de la pré-oxydation. En effet, après 24 heures d'oxydation sous air, on remarque que l'adhérence de l'alumine alpha sur l'alliage 214 est très faible dès que l'on dépasse 900°C.

Selon Nijdam *et al.* [3], qui ont étudiés la nature de la couche d'oxyde formé sur un alliage γ -Ni-27Cr-9Al à 1100°C sous atmosphère oxydante et peu oxydante, certaines conditions favorisent la formation d'un film d' α -Al₂O₃ au profit de Cr₂O₃ ou NiO :

- Une augmentation du flux d'aluminium diffusant du métal vers l'interface métal/oxyde (par exemple en abaissant la taille des grains).
- Une diminution du flux atomique d'oxygène qui se dissout et diffuse dans l'alliage (par exemple en abaissant la pression partielle en oxygène).

L'étude de la pré-oxydation de l'alliage 214 à des températures comprises entre 1000 et 1200°C sous atmosphère faiblement oxydante établirait une perspective intéressante de ce chapitre. Celle-ci n'a pas pu être entreprise lors de ce travail du fait des limitations des dispositifs expérimentaux disponibles.

De même, l'étude d'un autre alliage aluminifère où la synthèse d'un film continu, homogène et adhérent d'alumine alpha assurerait également une excellente perspective. Le nouvel alliage Haynes 224 semble avoir été développé à cette fin [1] en limitant la teneur en aluminium (3,8% au lieu de 4,1% pour l'alliage 214) et en augmentant la concentration en fer (27% au lieu de 3%) et en silicium (0,3% au lieu de 0,1%).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V.P. Deodeshmukh, S.J. Matthews, D.L. Klarstrom, High-temperature oxidation performance of a new alumina-forming Ni-Fe-Cr-Al alloy in flowing air, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 4580-4587
- [2] F.S. Pettit, C.S. Giggings, Hot Corrosion. Superalloys II Sims, Stoloff, Hagel, New York, Wiley, p.327-358 (1987)
- [3] T.J. Nijdam, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, Promoting exclusive α -Al₂O₃ growth upon high-temperature oxidation of NiCrAl alloys: experiment versus model predictions, *Acta Mater.* 53 (2005) 1643-1653
- [4] K.F. McCarty, D.R. Boehme, A Raman study of the systems Fe_{3-x}Cr_xO₄ and Fe_{2-x}Cr_xO₃, *J. Solid State Chem.* 79 (1989) 19-27
- [5] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, V.G. Milt, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, The significance of passivation treatments on AISI 314 foam pieces to be used as substrates for catalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 495–502
- [6] E.J. Opila, D.L. Myers, N.S. Jacobson, I.M.B. Nielsen, D.F. Johnson, J.K. Olminky, M.D. Allendorf, Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of CrO₂(OH)_{2(g)}, *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 1971-1980

Chapitre 6 : Synthèse

Dans ce chapitre, nous proposons une synthèse des effets de corrosion observés sur des alliages réfractaires en présence de sels alcalins fondus. Les sels analysés font partie des éléments les plus courants et les plus corrosifs rencontrés dans des échangeurs thermiques après gazéification de la biomasse. La température de l'étude de 900°C, nous a poussés à étudier l'influence des sels fondus sur un alliage chrominoformeur et aluminoformeur afin de sélectionner la famille de matériaux la plus efficace pour lutter contre la corrosion à haute température en présence de sel. Même si différents paramètres (propriétés mécaniques à chaud, coût des matériaux...) font partie du cahier des charges des matériaux destinés à être utilisés comme échangeur thermique, l'étude de la résistance à l'oxydation en présence de sels fondus a nécessité ce travail de thèse.

L'impact des sels fondus sur les alliages sélectionnés a dans un premier temps été caractérisé sous atmosphère oxydante (90Ar/10O₂ %vol.), afin d'obtenir des résultats référence, et de pouvoir comparer ces résultats à ceux issus de la littérature. Afin de répondre au contexte de l'étude, l'impact des sels a par la suite été étudié sous atmosphère de gaz de synthèse faiblement oxydante ($P(O_2) = 10^{-18}$ bar), et nommée dans cette étude syngas (45CO/45H₂/10CO₂ %vol.).

1 Influence de l'atmosphère sur la corrosion sèche des alliages

Le tableau 1 résume les principales caractéristiques des deux matériaux étudiés après 96 heures d'oxydation à 900°C en absence de sels dans les deux atmosphères.

Tableau 1 : Principales caractéristiques des alliages HR-120 et 214 en fonction de l'atmosphère après 96 h à 900°C.

	Ar/O ₂ (90/10 %vol.)		CO/H ₂ /CO ₂ (45/45/10 %vol.)	
	HR-120	214	HR-120	214
Allure cinétique	parabolique	~ parabolique	linéaire	exponentielle puis linéaire
Gain de masse	0,24 mg/cm ²	0,23 mg/cm ²	0,20 mg/cm ²	0,17 mg/cm ²
Épaisseur d'oxyde	1,5 µm	1,4 µm	1,2 µm	1,0 µm
Produits de corrosion	Cr ₂ O ₃ , Cr _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , NiO, Cr _{1,5} Mn _{0,5} NiO ₄	Cr ₂ O ₃ , Cr _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Ni

Le tableau 1 nous montre que les alliages HR-120 et 214 présentent une excellente tenue à l'oxydation dans les deux atmosphères. De plus, les oxydes formés dans les deux conditions apparaissent denses, compacts et adhérents. Quelques légères différences sont néanmoins à noter :

- Pour l'acier chrominoformeur, modification de la morphologie du spinelle chrome manganèse et de l'oxyde de chrome.
- Formation d'oxyde de chrome plus « pure » en chrome sous faible $P(O_2)$.
- Pour l'alliage aluminiformeur, présence de nickel oxydée sous atmosphère Ar/O_2 à la surface de l'alliage et sous forme métallique sous atmosphère $CO/H_2/CO_2$.

2 Influence de l'atmosphère sur la corrosion des alliages en présence de sulfate de sodium fondu

Le tableau 2 résume les principales caractéristiques des deux matériaux recouverts de sulfate de sodium, puis oxydés 96 heures à 900°C.

Tableau 2 : Principales caractéristiques des alliages HR-120 et 214 en fonction de l'atmosphère après dépôt de sulfate de sodium, puis oxydation 96 h à 900°C.

	Ar/O ₂ (90/10 %vol.)		CO/H ₂ /CO ₂ (45/45/10 %vol.)	
	HR-120	214	HR-120	214
Allure cinétique	parabolique	parabolique	parabolique	paralinéaire
Gain de masse	0,45 mg/cm ²	0,63 mg/cm ²	1,04 mg/cm ²	1,35 mg/cm ²
Épaisseur de l'oxyde	3 µm	2 à 10 µm	10 à 15 µm	5 à 50 µm
Caractéristiques de l'oxyde	oxyde compact, précipités interne	oxydation interne non uniforme	oxydation interne, oxyde poreux, précipités internes	Oxydation interne profonde, oxyde très poreux
Produits de corrosion	Cr ₂ O ₃ , Cr _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ , présence de soufre	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , NiO, présence de soufre	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ CrO ₄ , NaCrO ₂ , présence de soufre	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Ni, présence de soufre

Quelle que soit l'atmosphère, et quelle que soit l'alliage sélectionné, la présence de sulfate de sodium engendre une augmentation de la cinétique d'oxydation et une modification de la morphologie de l'oxyde. Néanmoins, la corrosion semble plus catastrophique au cours de l'oxydation sous atmosphère faiblement oxydante.

Pour l'alliage HR-120, la nature de la couche d'oxyde est modifiée sous atmosphère syngas, avec l'apparition de chromite de sodium et la formation d'une phase spinelle de chromite de fer, considérée comme non passivante. L'étude du comportement du HR-120 à différentes durées d'oxydation a permis de confirmer que la corrosion de l'alliage était au cours des premières heures catastrophique de type nodulaire, avant de retrouver une tenue plus

protectrice les heures suivantes. Ce comportement « auto-cicatrisable » est attribué aux faibles pressions partielles en oxygène qui empêche la formation d'oxydes de fer, et permet à l'oxyde de chrome de repasser l'alliage. Sous atmosphère oxydante, la corrosion de l'alliage apparaît moins aggravée, avec la formation d'un oxyde qui semble compact et adhérent, constitué d'oxyde de chrome et de spinelle chrome-manganèse.

L'influence de l'atmosphère réactionnelle est plus flagrante sur l'alliage 214. En effet, on constate après 96 heures que le gain de masse est plus de deux fois supérieur sous atmosphère syngas que sous Ar/O₂. L'oxyde formé sous syngas apparaît bien plus poreux et l'attaque du métal se fait sur des profondeurs beaucoup plus importantes (respectivement 10 et 50 µm sous Ar/O₂ et sous syngas). Néanmoins, les produits de corrosion formés sont identiques, à l'exception du nickel qui se trouve sous forme oxydée sous atmosphère Ar/O₂ et sous forme métallique en milieu faiblement oxydant.

3 Influence de l'atmosphère sur la corrosion des alliages en présence de chlorure de sodium fondu

Le tableau 3 résume les principales caractéristiques des deux matériaux recouverts de chlorure de sodium, puis oxydés 96 heures à 900°C.

Tableau 3 : Principales caractéristiques des alliages HR-120 et 214 en fonction de l'atmosphère après dépôt de chlorure de sodium, puis oxydation 96 h à 900°C.

	Ar/O ₂ (90/10 %vol.)		CO/H ₂ /CO ₂ (45/45/10 %vol.)	
	HR-120	214	HR-120	214
Allure cinétique	parabolique	–	parabolique	parabolique
Gain de masse *	13,6 mg/cm ²	–	+ 0,25 mg/cm ²	+ 0,14 mg/cm ²
Épaisseur de l'oxyde	> à 80 µm	> à 100 µm	1 µm	1 µm
Caractéristiques de l'oxyde	très poreux, non adhérent	très poreux, non adhérent	passivant	passivant
Produits de corrosion	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , Cr _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , NiO,	Cr ₂ O ₃ , Cr _{1,5} Mn _{1,5} O ₄	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Ni

* avant refroidissement de l'alliage

Contrairement à ce qui a été observé précédemment, la corrosion des deux alliages est beaucoup plus forte en milieu fortement oxydant que sous atmosphère syngas. En effet, alors que sous atmosphère Ar/O₂, les gains de masse sont très importants, le suivi thermogravimétrique sous atmosphère faiblement oxydante présente une perte de masse au cours des premières minutes, qui correspond à l'évaporation du sel, suivi par une oxydation de type parabolique avec des gains de masses relativement faibles.

Sous Ar/O₂, la corrosion des alliages devient complètement catastrophique en présence de chlorure de sodium. Après 96 heures à 900°C, le gain de masse enregistré (pour l'alliage HR-120) est près de 60 fois supérieure à celui

observé sans sel. La couche d'oxyde formée est poreuse, non adhérente et ne représente plus une barrière efficace contre l'atmosphère oxydante à laquelle elle est exposée. La couche d'oxyde est majoritairement constituée de magnétite et d'hématite. L'adhérence de l'oxyde sur le substrat est extrêmement faible, et se caractérise par un écaillage quasi-total à la surface de l'alliage qui intervient au cours du refroidissement. Ce comportement catastrophique de l'alliage HR-120 est attribué à la présence de chlore selon un mécanisme d'oxydation active, largement décrit au chapitre I.

Sous atmosphère syngas, le comportement des alliages est identique à celui décrit précédemment sans sel. Le suivi thermogravimétrique ainsi que la caractérisation de la couche d'oxyde montrent une tenue très protectrice des deux alliages. On attribue ce comportement passivant aux faibles pressions partielles en oxygène qui ont pour conséquence l'annulation du cycle du chlore. En effet, les chlorures métalliques formés ne pouvant pas s'oxyder, doivent s'évaporer rapidement, annihilant ainsi le rôle catalytique du chlore. Néanmoins, une étude complémentaire sur la température d'oxydation a permis de lier le comportement protecteur de l'alliage à 900°C à un effet conjugué de l'évaporation rapide du sel et des faibles pressions partielles en oxygène.

Conclusion générale - Perspectives

L'objet des travaux présentés dans ce mémoire est d'étudier le comportement d'alliages réfractaires lors de leur oxydation à haute température en présence de sels alcalins fondus sous atmosphère de gaz de synthèse issue de la gazéification de la biomasse.

Les travaux ont porté sur un alliage chrominoformeur 38Fe-34Ni-25Cr (Haynes HR-120), et sur un alliage aluminiformeur 75Ni-16Cr-4Al (Haynes 214). Une étude conjointe thermodynamique et cinétique, associée à la caractérisation structurale et morphologique des films d'oxydation obtenus, a permis de mettre en évidence des mécanismes de corrosion engendrés par des sels alcalins à haute température (900°C). L'originalité de ce sujet consiste donc à étudier l'influence de sels fondus dans une atmosphère où la pression partielle en oxygène est extrêmement faible (10^{-18} bar). L'étude s'est parallèlement déroulée sous atmosphère fortement oxydante (Ar/O₂ 90/10%vol.) dans le but de pouvoir comparer les résultats entre eux, et à ceux issus de la littérature.

Afin de caractériser de manière efficace l'impact des sels alcalins sur ces matériaux, le travail a débuté par une étude de l'oxydation de ces alliages en absence de sels afin de définir un état de référence. Quelle que soit l'atmosphère utilisée, les alliages montrent un comportement très protecteur, caractérisé par la formation d'un film mince d'oxyde de chrome ou d'aluminium.

Quelle que soit l'atmosphère, et quelle que soit l'alliage sélectionné, la présence de sulfate de sodium engendre une augmentation de la cinétique d'oxydation et une modification de la morphologie de l'oxyde. Néanmoins, la corrosion semble plus catastrophique au cours de l'oxydation sous atmosphère faiblement oxydante. L'influence de l'atmosphère réactionnelle est plus flagrante sur l'alliage 214 avec une oxydation interne de l'alliage à des profondeurs atteignant 50 µm après 96 heures et la formation d'un oxyde très poreux sous syngas, alors que sous Ar/O₂, l'oxyde apparaît beaucoup plus compact et moins épais (< 10 µm).

En présence de chlorure de sodium, les comparaisons réalisées à 900°C entre les deux atmosphères sont inversées. En effet, alors que la corrosion des alliages est extrêmement catastrophique en milieu fortement oxydant, l'impact du sel est presque négligeable sous syngas. Sous atmosphère fortement oxydante, le développement de l'oxydation catastrophique est lié au phénomène d'oxydation active. Sous atmosphère faiblement oxydante, le comportement protecteur des alliages à 900°C semble attribuable à l'effet conjugué de l'évaporation rapide du sel et des faibles pressions partielles en oxygène.

Après avoir étudié l'impact des sels alcalins sur la corrosion des alliages en milieu faiblement oxydant, un chapitre visant à améliorer la résistance à la corrosion des matériaux sous atmosphère syngas a été proposé. Parmi les diverses solutions envisagées (pré-oxydation, des alliages, protection par revêtement, inhibition par augmentation de la température de fusion du dépôt), le choix s'est orienté vers la pré-oxydation des alliages.

Pour l'alliage HR-120, il a été montré que la pré-oxydation de 24 heures à 900°C sous argon participait à améliorer nettement la corrosion engendrée par le sulfate de sodium. L'effet bénéfique de la pré-oxydation sous argon n'est pas encore clairement interprété mais on suppose qu'il existe un lien entre la formation d'une couche de silice et la résistance au fluxage. L'étude sur l'influence de la pré-oxydation nécessiterait quelques approfondissements ou

quantifications supplémentaires. Il serait ainsi intéressant de confirmer le rôle bénéfique joué par le silicium sur la corrosion de l'alliage HR-120 en présence de sulfate de sodium. Ainsi, l'étude de Na_2SO_4 sous atmosphère faiblement oxydante pour différents alliages de composition proche de celle du HR-120 mais dont la teneur en silicium varie, établirait une perspective intéressante.

Pour l'alliage 214, il a été choisi la pré-oxydation à des températures élevées (1100-1200°C) dans le but de former un fin film d'alumine alpha à la surface du matériau. Malgré la formation d'un film d'alumine alpha peu épais, l'alliage s'est écaillé dans toutes les conditions utilisées. Néanmoins, cette solution semble prometteuse malgré l'écaillage partiel du substrat. L'étude de la pré-oxydation de l'alliage 214 à haute température sous atmosphère faiblement oxydante ou l'étude d'un autre substrat aluminifère mériterait d'être poursuivie.

Les résultats que nous présentons à l'issue de cette étude pourraient être complétés par des travaux visant à préciser l'effet conjugué des sels alcalins. En effet, l'influence du mélange sulfate-chlorure de sodium sur le comportement des alliages en milieu faiblement oxydant compléterait de manière efficace le travail ici réalisé. On suppose néanmoins que ce mélange engendrerait la formation de composés eutectiques à bas point de fusion qui accélérerait la dégradation des matériaux.

L'étude du comportement des alliages à haute température sous atmosphère syngas en présence d'autres sels alcalins susceptible de se former à l'issue de la gazéification de la biomasse (K_2SO_4 , KCl , Na_2CO_3 , K_2CO_3) pourrait également enrichir notre étude.

Enfin, il pourrait être judicieux de jouer sur la quantité de sel à introduire. En effet, on a observé que la cinétique d'oxydation était sensible à la quantité du dépôt (plus le dépôt est important et plus la cinétique augmente). De même, le mode d'introduction du sel, son approvisionnement régulier ou l'ajout successif de composés de nature différente constituerait tout autant de perspectives utiles à notre étude.

A N N E X E S

Table des annexes

ANNEXE A : Poussée d'Archimède

ANNEXE B : Calcul du nombre de Reynolds

ANNEXE C : Micrographie MEB du dépôt de coke

ANNEXE D : Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du gain de masse

ANNEXE E : Activité des éléments de l'alliage

ANNEXE F : Spectre Raman

ANNEXE A : Poussée d'Archimède

Dans un premier temps, on cherche à calculer la variation de masse engendrée par le chauffage du système. Pour cela, on doit calculer la masse d'argon déplacée par un échantillon cylindrique d'un volume de 1,5 cm³ (r = 5 mm, h = 20 mm) à 20°C et faire la différence avec la masse d'argon déplacée par le même échantillon à 900°C.

$$\vec{P}_A = - m_f \cdot \vec{g}$$

$$P_A = (m_f \cdot g)_{T_{\text{consigne}}} - (m_f \cdot g)_{T_{\text{initiale}}}$$

$$P_A = (\rho \cdot V \cdot g)_{T_{\text{consigne}}} - (\rho \cdot V \cdot g)_{T_{\text{initiale}}}$$

$$P_A = V \cdot g \cdot (\rho_{T_{\text{consigne}}} - \rho_{T_{\text{initiale}}}) \quad \rightarrow \rho_{\text{gaz}} = f(P, M, T, V_0)$$

Avec m_f : masse du fluide déplacé

ρ : masse volumique du fluide

V_0 : volume molaire du gaz

M : masse molaire moyenne du gaz

On observe que le calcul différentiel recherché est fonction de P, M, T et de V_0 . Sarrazin et al. [2], ont exprimé ce calcul selon l'équation :

$$P_A = \alpha \cdot g \cdot \frac{v \cdot M \cdot P}{T}$$

Avec v : volume de l'échantillon

α : le rapport $\frac{T_0}{P_0 \cdot V_0}$ de la température, de la pression et du volume molaire des gaz dans les conditions normales

A l'aide de cette formule, on peut désormais calculer la variation de masse liée à la poussée d'Archimède lors du passage du système de 20 à 900°C.

$$P_A = \alpha \cdot g \cdot \frac{v \cdot M \cdot P}{T} = \frac{v \cdot M \cdot P \cdot T_0 \cdot g}{T \cdot P_0 \cdot V_0} = m \cdot g \quad \rightarrow \quad m = \frac{v \cdot M \cdot T_0}{T \cdot V_0}$$

A.N. : $v = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad V_0 = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour le passage de 20 à 900°C, $m = 2,68 - 0,70 = \mathbf{1,98 \text{ mg}}$

De même, pour calculer la poussée d'archimède lors du changement d'atmosphère Ar → CO/H₂/CO₂ en isotherme à 900 °C, on fait la différence entre la masse d'argon déplacée à 900 °C et la masse déplacée par le mélange CO/H₂/CO₂ à 900 °C.

A.N. : $v = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad M = (0,45 \times 2 + 0,45 \times 28 + 0,1 \times 44) = 17,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad V_0 = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour le changement d'atmosphère Ar → CO/H₂/CO₂ 900°C, $m = 0,70 - 0,30 = \mathbf{0,40 \text{ mg}}$

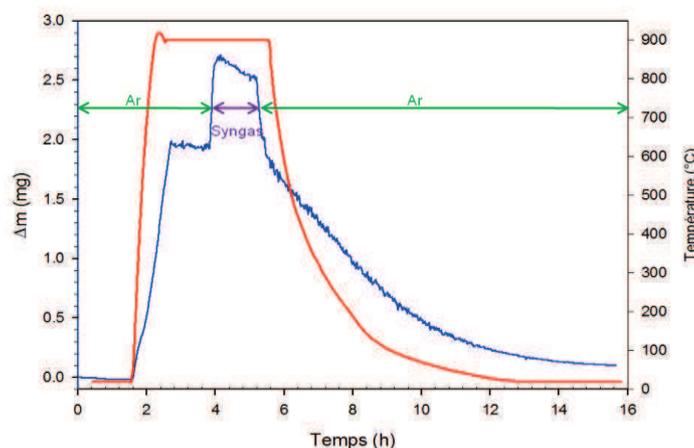


Figure 1 : Evolution du gain de masse en fonction de l'atmosphère et de la température pour objet d'un volume de 1,5 cm³.

La figure 1 montre l'évolution du gain de masse d'un objet inerte d'un volume de $1,5 \text{ cm}^3$ au cours du chauffage, du changement d'atmosphères et du refroidissement. La variation de masse mesurée au cours du changement de température (de 20 à 900°C) et attribuée à la poussée d'archimède est de $1,9 \text{ mg/cm}^2$. La variation de masse enregistrée au cours du refroidissement est identique et très proche de celle calculée (1,98 mg). De même, la variation de masse engendrée par le changement d'atmosphère (Ar-CO/H₂CO₂ puis CO/H₂CO₂-Ar) est de 0,60 mg, soit proche de la valeur estimée par le calcul.

ANNEXE B : Calcul du nombre de Reynolds

On cherche à déterminer le nombre de Reynolds. Ce nombre combine 3 caractéristiques importantes de l'écoulement et du fluide : la vitesse, la densité et la viscosité.

$$Re = \frac{U \cdot L}{\nu} \quad (1)$$

Avec : U : vitesse du fluide ($1,725 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$)

L : longueur du tube (1 m)

ν : viscosité cinématique du fluide ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

La viscosité cinématique (ν) est le rapport de la viscosité dynamique sur la densité du fluide :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2)$$

Avec : μ : viscosité dynamique (Pa.s)

ρ : masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

Pour simplifier les calculs, on prendra un mélange CO/H₂ (45/55 %vol.). On remplace dans la composition CO₂ par H₂, car le dihydrogène est moins visqueux que le dioxyde de carbone, ce qui va nous permettre de majorer le nombre de Reynolds.

On va désormais chercher à calculer La viscosité dynamique de CO et H₂ à 900°C. La viscosité d'un gaz monoatomique pur peut s'écrire en termes de paramètres de Lennard Jones [3] :

$$\mu = 2,6693 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\sqrt{M_A \cdot T}}{\Omega_U \cdot \sigma_A^2} \quad (3)$$

Avec : M_A : masse molaire du gaz A

$$\Omega_U = \frac{k \cdot T}{\varepsilon} \quad (\text{voir table 1})$$

σ : diamètre molécule (Å)

$$(\Omega_U)_{\text{H}_2} = (\Omega_k)_{\text{H}_2} = \frac{1.16145}{T^* \cdot 0.14874} + \frac{0.52487}{\exp(0.77320T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} \quad \text{avec } T^* = \frac{k \cdot T}{\varepsilon}$$

Substance	Molecular Weight M	Lennard-Jones parameters			Critical properties ^a				
		σ (Å)	ϵ/K (K)	Ref.	T_c (K)	p_c (atm)	\hat{V}_c (cm ³ /g-mole)	$\mu \times 10^6$ (g/cm ³ ·s)	$k_c \times 10^6$ (cal/cm ³ ·s·K)
Light gases:									
H ₂	2.016	2.915	38.0	a	33.3	12.80	65.0	34.7	—
He	4.003	2.576	10.2	a	5.26	2.26	57.8	25.4	—
Noble gases:									
Ne	20.180	2.789	35.7	a	44.5	26.9	41.7	156.	79.2
Ar	39.948	3.432	122.4	b	150.7	48.0	75.2	264.	71.0
Kr	83.80	3.675	170.0	b	209.4	54.3	92.2	396.	49.4
Xe	131.29	4.009	234.7	b	289.8	58.0	118.8	490.	40.2
Simple polyatomic gases:									
Air	28.964	3.617	97.0	a	132.4	37.0	86.7	193.	90.8
N ₂	28.013	3.667	99.8	b	126.2	33.5	90.1	180.	86.8
O ₂	31.999	3.433	113.	a	154.4	49.7	74.4	250.	105.3
CO	28.010	3.590	110.	a	132.9	34.5	93.1	190.	86.5
CO ₂	44.010	3.996	190.	a	304.2	72.8	94.1	343.	122.
NO	30.006	3.470	119.	a	180.	64.	57.	258.	118.2
N ₂ O	44.012	3.879	220.	a	309.7	71.7	96.3	332.	131.
SO ₂	64.065	4.026	363.	c	430.7	77.8	122.	411.	98.6
F ₂	37.997	3.653	112.	a	—	—	—	—	—
Cl ₂	70.905	4.115	357.	a	417.	76.1	124.	420.	97.0
Br ₂	159.808	4.268	520.	a	584.	102.	144.	—	—
I ₂	253.809	4.982	550.	a	800.	—	—	—	—

Application numérique :

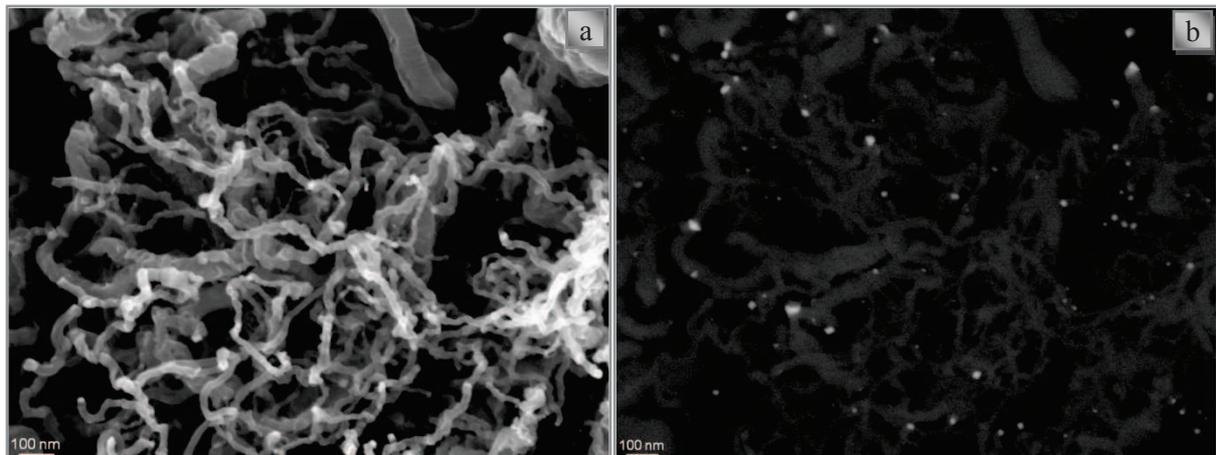
	σ (Å)	T*	Ω_U	μ (Pa.s)
H ₂	2,915	30,868	0,697	$5,313 \cdot 10^{-5}$
CO	3,590	10,664	0,817	$1,491 \cdot 10^{-4}$
CO/H ₂ (45/55)	-	-	-	$9,632 \cdot 10^{-5}$

$$v_{\text{Syngas}} = \left(\frac{\mu_{\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2}}\right) \times 0,55 + \left(\frac{\mu_{\text{CO}}}{\rho_{\text{CO}}}\right) \times 0,45$$

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{m \cdot P}{n \cdot R \cdot T} = \frac{M \cdot P}{R \cdot T}$$

	ρ (kg.m ³)	ν (m ² .s ⁻¹)	Re
H ₂	0,0208	-	
CO	0,2909	-	
CO/H ₂ (45/55)	-	$1,636 \cdot 10^{-3}$	1,05

ANNEXE C : Micrographie MEB du dépôt de coke

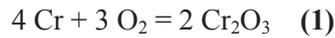


(a) en électrons secondaires, (b) en électrons rétrodiffusés

ANNEXE D : Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du gain de masse

Hypothèse : formation unique de chromine (Cr_2O_3)

Nous savons que Cr_2O_3 se forme par la réaction suivante (1) :



Le gain de masse mesuré ($\Delta m/A$) correspond d'après la réaction ci-dessus à l'incorporation de O_2 dans la structure, d'où l'équation (1):

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{\Delta m(\text{O}_2)}{A} = \frac{\Delta n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2)}{A} \quad (1)$$

L'épaisseur de la couche à déterminer correspond à Cr_2O_3 . Il faut alors relier la quantité de matière d'oxygène à la quantité de matière de chromine.

	4 Cr	+	3 O₂	=	2 Cr₂O₃
Etat initial	x_{Cr}		x_{O_2}		0
Etat final	$x_{\text{Cr}} - 4x_f = 0$		$x_{\text{O}_2} - 3x_f = 0$		$2 x_f$

D'où : $x_f = 1/3 x_{\text{O}_2}$ et $x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 2/3 x_{\text{O}_2}$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2/3 n(\text{O}_2) \quad (2)$$

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)} = \frac{\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \quad (3)$$

$$(2) = (3) \quad \rightarrow \quad n(\text{O}_2) = \frac{3}{2} \frac{\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}$$

En rapportant cette expression dans celle du gain de masse, on obtient :

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{3}{2} \frac{\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{A} \cdot \frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}$$

Or, $V = e \cdot A$ avec e = épaisseur

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{3}{2} \frac{\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot e \cdot A \cdot M(\text{O}_2)}{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)} \quad \rightarrow \quad e = \frac{\Delta m \cdot 2 \cdot M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{3 \cdot A \cdot \rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{O}_2)}$$

A.N. : $\rho(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 5,21 \text{ g/cm}^3$

$M(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 152 \text{ g/mol}$

$M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$

$\Delta m = 0,84 \text{ mg}$

$A = 4,94 \text{ cm}^2 \quad \rightarrow \quad e = 1,03 \text{ } \mu\text{m}$

ANNEXE E : Activité des éléments de l'alliage et de la pression d'oxygène en fonction de la température [Termocalac].

	1073 K	1173 K	1273K
PO₂ (atm)	5,49.10 ⁻²¹	8,02.10 ⁻¹⁹	5,64.10 ⁻¹⁷
a(Cr)	0,7969	0,6701	0,5799
a(Al)	1,19.10 ⁻⁸	4,02.10 ⁻⁸	1,13.10 ⁻⁷
a(Fe)	0,3896	0,3808	0,3757
a(Ni)	0,1838	0,1970	0,2089
a(Si)	1,14.10 ⁻⁸	4,52.10 ⁻⁸	1,45.10 ⁻⁷

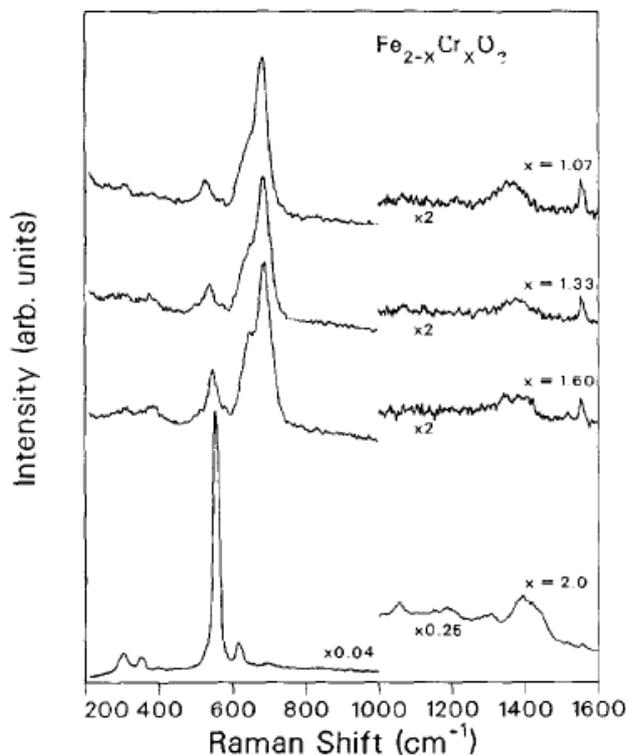
ANNEXE F : Spectre Raman et tableau comparatif des résultats [1]

FIG. 3. Raman spectra of corundum-structure solid solution: $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ with $x = 1.07, 1.33, 1.60,$ and 2.0 using a 514.5-nm laser. All materials show a peak at $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$. Scale factors are shown.

OBSERVED RAMAN BANDS AND LATTICE PARAMETERS FOR $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $a = 5.037 (1), c = 13.752 (3)$	236	253	298	413	502	616	—	1319 + weak peaks at 831 and 1073
$\text{Fe}_{1.73}\text{Cr}_{0.27}\text{O}_3$ $a = 5.032 (1), c = 13.710 (3)$	—	—	298	417	508	616	664	1328 + weak peak at 1073
$\text{Fe}_{1.47}\text{Cr}_{0.53}\text{O}_3$ $a = 5.025 (1), c = 13.676 (3)$	—	—	305	423	515	625	670	1329
$\text{Fe}_{1.20}\text{Cr}_{0.80}\text{O}_3$ $a = 5.017 (1), c = 13.650 (3)$	—	—	303	424	521	620	673	1343
$\text{Fe}_{0.93}\text{Cr}_{1.07}\text{O}_3$ $a = 5.008 (1), c = 13.631 (3)$	—	—	310	382	527	639	682	1359
$\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{O}_3$ $a = 4.996 (1), c = 13.622 (3)$	—	—	—	386	537	648	683	1370
$\text{Fe}_{0.40}\text{Cr}_{1.60}\text{O}_3$ $a = 4.981 (1), c = 13.608 (3)$	—	—	310	385	547	648	685	1381
Cr_2O_3 $a = 4.961 (1), c = 13.599 (2)$	—	304	353	529	553	616	—	1398 + weak peaks at 401, 698, 1056, 1154, 1210, and 1300

[1] K.F. McCarty, D.R. Boehme, A Raman study of the systems $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, Journal of solid state chemistry 79, 19-27 (1989)

Résumé

Les carburants BtL (Biomass to Liquid) font partie des carburants alternatifs au pétrole dits de seconde génération car synthétisés à partir de biomasse solide (contenant de la lignocellulose). Le procédé de fabrication de tels carburants par voie thermo-chimique repose sur deux étapes successives : la gazéification de la biomasse suivie par un procédé de Fisher-Tropsch. Certains éléments contenus dans la biomasse comme les sels alcalins peuvent se retrouver après l'étape de gazéification et être à l'origine d'attaques sous forme de sels fondus et ainsi endommager les infrastructures. Le travail réalisé dans ce manuscrit consiste à simuler la corrosion de parois d'échangeur thermique en présence de sulfate et chlorure de sodium sous atmosphère de gazéification (CO/H₂/CO₂) très faiblement oxydante ($\sim 10^{-18}$ bar). Afin de comparer les résultats à ceux issus de la bibliographie, les essais ont également été conduits sous atmosphère fortement oxydante (Ar/O₂). Les essais réalisés sur alliage chrominoformeur, HR-120 (38Ni-34Fe-25Cr) à une température de 900°C en présence de sulfate de sodium en milieu faiblement oxydant ont mis en évidence une corrosion de type catastrophique localisée et réversible de l'alliage. Le comportement de l'alliage aluminiformeur, 214 (76Ni-16Cr-4Al) apparaît plus protecteur dans des conditions similaires. En présence de chlorure de sodium, les deux alliages se comportent d'une manière totalement identique : corrosion catastrophique en milieu fortement oxydant et impact du sel négligeable sous atmosphère faiblement oxydante. Un chapitre remède prometteur a été développé en fin de manuscrit.

Mots clés : gazéification, corrosion chaude, sels fondus

Abstract

BTL (biomass to liquid) is an innovative process to synthesize second generation bio-gasoline from wood and farm residues. This process includes a gasification step in order to generate the synthetic gas (syngas) which is subsequently transformed into gas oil by the Fisher Tropsch process. Alkaline salts (mainly potassium and sodium sulphates and chlorides) are present in the biomass and can induce detrimental high temperature corrosion of the refractory alloys where they can condensate as a liquid phase. In this work, we simulate high temperature corrosion of heat exchanger tubes in presence of sulphate and sodium chloride under gasification environment (CO/H₂/CO₂), consider as weakly oxidizing ($\sim 10^{-18}$ bar). To compare the results with those from the literature, tests were also conducted under highly oxidizing atmosphere (Ar/O₂). Results with the chromia-forming alloy HR-120 (38Ni-34Fe-25Cr) at 900°C with sodium sulfate under low oxygen partial pressure shows reversible localized catastrophic oxidation. The behavior of the alumina-forming alloy 214 (76Ni-16Cr-4Al) appears more protective under similar conditions. In presence of sodium chloride, the behavior of the two alloys is identical. Indeed, with oxidizing atmosphere corrosion became totally catastrophic while the impact of sodium chloride was insignificant under gasification atmosphere.

Keywords: gasification, hot corrosion, molten salts