



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de corrosion en environnement réacteurs du futur à combustible et caloporteur sels fondus

Alexandre Chmakoff

► **To cite this version:**

Alexandre Chmakoff. Compréhension des mécanismes de corrosion en environnement réacteurs du futur à combustible et caloporteur sels fondus. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASP006 . tel-04021912

HAL Id: tel-04021912

<https://theses.hal.science/tel-04021912v1>

Submitted on 9 Mar 2023

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.

Compréhension des mécanismes de corrosion en environnement réacteurs du futur à combustible et caloporteur sels fondus

*Corrosion mechanisms understanding in the environment of future reactors
using molten salt fuel and coolant*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 576, Particules, Hadrons, Énergie et Noyau :
Instrumentation, Image, Cosmos et Simulation (PHENIICS)
Spécialité de doctorat : Sciences des matériaux
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **IJCLab (Université Paris-Saclay, CNRS)**,
sous la direction de **Sylvie DELPECH**, directrice de recherche, et la co-direction de
Laure MARTINELLI, ingénieur de recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 10 janvier 2023, par

Alexandre CHMAKOFF

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Pierre CHAMELOT Professeur, Université de Toulouse III Paul Sabatier	Président
David LAMBERTIN Chef de projet, NAAREA, entreprise	Rapporteur & Examineur
Stéphane MATHIEU Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur & Examineur
Céline CABET Directrice de recherche CEA, Université Paris Saclay	Examinatrice
Virginie LAIR Maitre de conférences, Université Paris Sciences & Lettres – Chimie ParisTech	Examinatrice

Titre : Compréhension des mécanismes de corrosion en environnement réacteurs du futur à combustible et caloporteur sels fondus

Mots clés : Sel fondu – Corrosion – Electrochimie - Réacteur nucléaire GEN IV - Matériaux

Résumé : Depuis plusieurs années, l'étude des sels chlorures fondus s'est amplifiée dans le domaine de la production et du stockage énergétique. Leurs propriétés physico-chimiques, associées au développement de réacteurs nucléaires de quatrième génération à combustible liquide, permettraient de concevoir des systèmes plus performants en termes de sécurité intrinsèque, de durabilité des ressources et d'élimination des déchets d'actinides.

Le programme de recherche du laboratoire national d'Oak Ridge (ORNL) sur le MSRE (Molten salt Reactor Experiment) a conduit au développement de l'alliage Hastelloy N, un alliage à base de nickel contenant 7 mass.% de Cr et 16 mass.% de Mo. La composition de cet alliage fut optimisée pour une meilleure résistance à la corrosion (à la fois dans une atmosphère d'oxygène et dans les fluorures fondus), à l'irradiation et pour ses propriétés mécaniques à haute température. Néanmoins, aucun matériau spécifiquement résistant dans les chlorures fondus n'a été identifié ni optimisé jusqu'à présent, en raison d'une recherche antérieure moins avancée autour des systèmes nucléaires exploitant ce type de sel.

Les principales études menées dans ces milieux ont révélé la complexité des mécanismes de corrosion, qui impliquent l'interaction entre les espèces dissoutes dans le sel et les matériaux immergés mais également l'interaction entre le sel gazeux et le sel fondu. La teneur en ions oxyde (oxoacidité) dans le sel est, par exemple, un des paramètres clés vis-à-vis de la tenue des matériaux en sels chlorures fondus. La détermination et le suivi de l'oxoacidité du sel n'est pourtant que très peu réalisée dans les études de corrosion en milieux sels fondus chlorures.

La première partie des travaux présente les diverses techniques électrochimiques en sels fondus qui ont été exploitées et comparées afin de pouvoir quantifier l'oxoacidité du sel binaire NaCl-CaCl₂ fondu à 600 °C.

Les résultats obtenus montrent la bonne complémentarité entre les deux principales techniques de quantification in-situ des ions oxyde en sels fondus, à savoir la voltammétrie cyclique et la sonde de zirconium yttrée. Leur utilisation a par la suite permis de suivre l'enrichissement en ions oxyde du mélange NaCl-CaCl₂, par ajout de CaO, ainsi que son appauvrissement par ajouts de MgCl₂ ou ZrCl₄. L'obtention de ces différentes conditions d'oxoacidité a permis de fixer les conditions des essais d'immersion visant à comprendre l'impact de la teneur en ions oxyde sur la corrosion des matériaux immergés.

Les trois matériaux d'étude retenus pour les immersions menées sont l'acier inoxydable 304, l'alliage C276 à base de nickel et la céramique Cr₂AlC. Les échantillons ont été caractérisés par mesures gravimétriques ainsi que par observations MEB-EDS et analyses DRX. Les résultats obtenus après immersions statiques de 336 h dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C ont mis en évidence d'une part que la résistance à la corrosion des matériaux étudiés augmente dans l'ordre : 304 < C276 < Cr₂AlC, et d'autre part que les mécanismes de corrosion pour les deux alliages varient selon l'oxoacidité et la présence d'élément réactif dans le sel. La phase Cr₂AlC se distingue des deux alliages, en présentant un mécanisme de corrosion indépendant des conditions d'oxoacidité mais dont la vitesse de corrosion en dépend.

Une troisième partie est consacrée à l'impact des espèces oxydantes contenues dans le gaz de balayage, sur la corrosion de l'alliage à base de nickel C276 immergé dans le sel liquide NaCl-CaCl₂. Ces études d'immersion, associées à des analyses par chromatographie gazeuse ont révélé le rôle de O₂ et H₂O sur la corrosion de l'alliage C276. Ces résultats, associés à ceux concernant l'influence de l'oxoacidité ont permis de proposer un mécanisme global de corrosion des matériaux dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

Title : Corrosion mechanisms understanding in the environment of future reactors using molten salt fuel and coolant

Keywords : Molten salt – Corrosion – Electrochemistry - GEN IV nuclear concept - Materials

Abstract : For the past decade, an increasing interest have been showed to molten chloride salts in the field of energy production and storage. Their physico-chemical properties, associated with the development of liquid-fuelled fourth-generation nuclear reactors, may be relied on to design efficient systems in terms of resource sustainability, actinide waste elimination and safety.

The Oak Ridge National Laboratory (ORNL) program on the molten salt reactor experiment led to the development of the Hastelloy N alloy, a nickel alloy containing 7wt% of Cr and 16wt% of Mo. The composition of the alloy was optimized for corrosion resistance (both in low oxygen gas atmosphere and in molten fluorides), irradiation resistance and high temperature mechanical properties. Nevertheless, no notably resistant materials in molten chlorides have been identified and optimized so far, due to a less advanced research around nuclear systems exploiting chloride-based fuel salt.

The main studies conducted in these environments have revealed the complexity of the corrosion mechanisms of materials in contact with molten chloride salts, which is due to the interaction between the dissolved species in the salt and the immersed materials, but also the interaction between atmospheric gases and the melted salt. The oxide ions activity (oxoacidity) in the salt is, for example, one of the key parameters regarding the behavior of materials in molten chloride salts. However, the determination of the oxoacidity is not frequently addressed among corrosion studies in molten chloride salt media.

In the first part of the present study, various electrochemical techniques in molten salts were exploited and compared in order to quantify in the best way the oxoacidity of the NaCl-CaCl₂ binary salt molten at 600 °C.

The obtained results demonstrated the good complementarity between the two main techniques for in-situ quantification of oxide ions in molten salts which are cyclic voltammetry and the yttria zirconia probe. Their use subsequently made it possible to monitor the enrichment in oxide ions of the NaCl-CaCl₂ mixture, by addition of CaO, as well as their depletion by separate addition of MgCl₂ and ZrCl₄. Obtaining these different oxoacidity conditions allowed to set the conditions for the immersion tests aimed at better understanding the impact of the oxide ion content on the corrosion of the immersed materials.

The three selected test materials for the immersions are the 304 stainless steel, the nickel-based C276 alloy, and the ceramic Cr₂AlC. The corroded samples are characterized by gravimetric measurements, as well as by SEM-EDS observations and XRD analyses. The results obtained after static immersion for 336 h in NaCl-CaCl₂ at 600°C demonstrated that the corrosion resistance of the materials considered increased in the order: SS304 < C276 < Cr₂AlC, but also that the corrosion mechanisms for the two alloys differed according to the oxoacidity and the presence of reactive element in the salt. The Cr₂AlC ceramic behavior differs from the two alloys, by presenting a corrosion mechanism that is not significantly disturbed by the oxoacidity conditions, however the corrosion kinetics of the Cr₂AlC depend on the oxoacidity conditions.

A third part was dedicated to the impact of the oxidizing species contained in the sweep gas, on the corrosion of the nickel-based alloy C276 immersed in the liquid salt NaCl-CaCl₂. These immersion studies, associated with gas chromatography analyses, revealed the role of O₂ and H₂O on the corrosion of the C276 alloy. These results, brought together with those concerning the influence of oxoacidity, have made it possible to outline a global mechanism of corrosion in NaCl-CaCl₂ at 600 °C.

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers mes directrices de thèse Sylvie Delpech et Laure Martinelli. D'une part pour m'avoir retenu pour ce sujet de stage puis de thèse, et d'autre part pour leur sympathie et leur accueil au sein de leurs équipes respectives. Je voudrais les remercier pour l'implication et pour la disponibilité qu'elles m'ont toujours montrées. Des liens de confiance se sont très vite tissés entre nous et ont permis de mener à bien ce projet, j'espère qu'ils perdureront encore longtemps.

Je voudrais remercier les membres de l'équipe Radiochimie/Chimène avec qui j'ai partagé le quotidien. Je pense bien sûr à Davide, Céline, Nicole et Gabriela pour leur co-encadrement, mais également à tout notre groupe de thésards et de post-docs, notamment Hugo avec qui j'ai partagé les péripéties doctorales, mais aussi Vinicius, Kim, Pauline, Joëlle, Letissia, Emanuele et tout le reste de l'équipe ainsi que tous les nouveaux arrivants.

Je veux également remercier tout le LM2T et le SCCME du CEA pour leur aide lors de mes trop rares passages à Saclay. Je voudrais remercier en particulier Nathalie, Kevin, Sophie et Frantz pour le temps consacré à mes travaux, ainsi que Mylène, Stéphane et Andrea pour leur accompagnement et toute l'aide fournie. Je pense bien sûr à tous les autres membres du service que j'ai eu la chance de rencontrer ou de croiser.

Je tiens à remercier M. Stéphane Mathieu et M. David Lambertin d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie M. Pierre Chamelot d'avoir présidé le jury de thèse, ainsi que Mme Céline Cabet, Mme Virginie Lair et M. Jérôme Serp d'avoir pris part à ce jury et pour votre participation, vos commentaires et vos corrections.

Je souhaite remercier M. Damien Kaczorowski et Mme Barbara Laurent pour leur encadrement lors de mon stage de Master 1 chez Framatome, et sans qui les circonstances auraient sans doute été différentes aujourd'hui.

Un immense merci à mes amis Félix, Quentin et Mikael pour leur soutien de longue date et pour avoir toujours réussi à me changer les idées.

Je remercie enfin mes parents et ma sœur pour le soutien qu'ils m'ont offert tout au long de ces années de thèse mais également depuis toujours.

Sommaire

Introduction générale.....	12
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	14
1.1 Réacteurs à sels fondus	14
1.1.1 Origine	14
1.1.2 Concepts actuels.....	15
1.1.3 Réacteurs à sels fondus à spectre rapide	17
1.1.4 Réacteurs à sels fondus chlorures	19
1.2 Corrosion en milieux chlorures.....	20
1.2.1 Matériaux métalliques.....	21
1.2.1.1 Effet des éléments d'alliage.....	21
1.2.1.2 Les bases fer	22
1.2.1.3 Base nickel	25
1.2.2 Matériaux non métalliques.....	29
1.2.2.1 Oxydes et céramiques en conditions oxydantes	29
1.2.2.2 Oxydes et céramiques en conditions inertes	30
1.2.3 Revêtements.....	30
1.2.3.1 Revêtement métallique	30
1.2.3.2 Revêtement d'oxydes	31
1.2.4 Conclusions.....	33
1.3 Thermodynamique	34
1.3.1 Stabilité thermodynamique d'un sel de chlorure.....	34
1.3.2 Notion d'oxoacidité	36
1.3.2.1 Définition	36
1.3.2.2 Influence sur la corrosion	37
1.3.3 Corrosion	38
1.3.4 Construction des diagrammes E-pO ²⁻	39
1.3.4.1 Choix du couple redox de référence.....	39
1.3.4.2 Calcul pour un couple redox indépendant de l'oxoacidité : Na ⁺ /Na	40
1.3.4.3 Calcul pour le couple O ₂ /Na ₂ O.....	41
1.3.4.4 Prédiction thermodynamique du comportement du nickel dans NaCl.....	42

1.3.4.5	Conclusion	44
1.4	Objectif de la thèse.....	45
1.4.1	Objectif	45
1.4.2	Choix du sel.....	45
1.4.3	Choix des matériaux	46
1.4.4	Travaux présentés.....	47
Chapitre 2 : Matériaux, méthodes et dispositifs expérimentaux.....		48
2.1	Montage expérimental.....	48
2.1.1	Cellule de travail	48
2.1.2	Préparation du sel fondu	49
2.2	Electrochimie : théories et techniques.....	51
2.2.1	Electrodes	51
2.2.1.1	Electrode de référence (REF).....	51
2.2.1.2	Electrode de travail (WE).....	52
2.2.1.3	Contre électrode (CE)	52
2.2.2	Techniques électrochimiques	52
2.2.2.1	Voltammétrie cyclique.....	52
2.2.2.2	Electrolyse à courant ou potentiel imposé.....	53
2.2.2.3	Zircone stabilisée à l'yttrium	54
2.3	Méthodes d'analyse	56
2.3.1	Essais gravimétriques	56
2.3.2	Mesures d'épaisseurs	57
2.3.3	Chromatographie gazeuse.....	57
2.3.4	Microscopie électronique à balayage et faisceau d'ion focalisé	58
2.3.5	Diffraction des rayons X.....	59
2.4	Mode opératoire des essais d'immersions.....	60
2.4.1	Echantillons.....	61
2.4.1.1	Alliages C276 et SS304.....	61
2.4.1.2	Carbure ternaire Cr ₂ AlC	61
2.4.2	Immersion.....	64

2.4.3	Nettoyage des échantillons	65
2.4.4	Préparation métallographique des échantillons corrodés	66
Chapitre 3 : Mesure de la teneur en ions oxyde et purification du sel.....		67
3.1	Méthode ex-situ : pH-métrie	67
3.1.1	Principe	67
3.1.2	Courbes expérimentale et théorique	68
3.1.3	Discussion et conclusion	69
3.2	Méthodes in-situ : voltammétrie cyclique et zircone yttrée	70
3.2.1	Choix des techniques dans le dosage des ions oxyde	70
3.2.1.1	Dosage par voltammétrie cyclique	70
3.2.1.2	Dosage par zircone yttrée.....	71
3.2.1.3	Objectif de l'étude	72
3.2.2	Corrélation entre la voltammétrie cyclique et la zircone yttrée	72
3.2.2.1	Montage expérimental combiné	72
3.2.2.2	Résultats de la zircone yttrée	73
3.2.2.3	Résultats de la voltammétrie cyclique.....	77
3.2.3	Discussion	80
3.2.3.1	Distinction entre ions oxyde libres et complexés.....	80
3.2.3.2	Mise en évidence des ions complexés.....	81
3.2.3.3	Mise en évidence des espèces produites par voltammétrie cyclique.....	83
3.2.4	Conclusion.....	85
3.3	Purification vis-à-vis des ions oxyde	85
3.3.1	Diminution de l'oxoacidité par ajout de $MgCl_2$	86
3.3.2	Diminution de l'oxoacidité par ajout de $ZrCl_4$	87
3.3.3	Diminution de l'oxoacidité par barbotage de HCl	89
3.3.4	Conclusion.....	91
Chapitre 4 : Étude de l'oxoacidité sur la corrosion		92
4.1	Effet de l'oxoacidité.....	92
4.1.1	Pertes de masse.....	92
4.1.2	Base nickel C276	93

4.1.2.1	Aspect général en phase liquide.....	93
4.1.2.2	Aspect général en phase gaz	94
4.1.2.3	C276 dans NaCl-CaCl ₂ +CaO.....	96
4.1.2.4	C276 dans NaCl-CaCl ₂ +MgCl ₂	104
4.1.2.5	C276 dans NaCl-CaCl ₂ +ZrCl ₄	113
4.1.2.6	Conclusions sur le C276.....	124
4.1.3	SS304	125
4.1.3.1	Aspect général en phase liquide.....	125
4.1.3.2	Aspect général en phase gaz	126
4.1.3.3	SS304 dans NaCl-CaCl ₂ +CaO	127
4.1.3.4	NaCl-CaCl ₂ +MgCl ₂	130
4.1.3.5	Conclusion du SS304.....	134
4.1.4	Cr ₂ AlC	134
4.1.4.1	Phases liquide	134
4.1.4.2	Phase gaz	140
4.1.4.3	Mécanisme de corrosion du Cr ₂ AlC	144
4.1.4.4	Conclusions sur le Cr ₂ AlC	149
4.2	Conclusion de l'effet de l'oxoacidité	150
Chapitre 5 : Effets de l'atmosphère d'essai		152
5.1	Corrosion du chrome.....	152
5.1.1	Essai préliminaire et montage expérimental.....	152
5.1.2	Essai mixte CG et potentiel de corrosion du chrome	153
5.1.3	Influence du gaz de balayage : chrome massif	156
5.1.4	Influence du gaz de balayage : chrome en poudre.....	159
5.2	Corrosion du C276.....	164
5.2.1	Essais préliminaires : gaz de balayage et oxoacidité	164
5.2.1.1	Air synthétique	164
5.2.1.2	Argon humidifié.....	165
5.2.2	Protocole expérimental	167
5.2.3	Pertes de masses	167
5.2.4	Aspect général en phase liquide.....	168
5.2.5	Aspect général en phase gaz	169

5.2.6	NaCl-CaCl ₂ sous balayage d'argon ultra pur 6.0	171
5.2.6.1	Phase liquide.....	171
5.2.6.2	Phase gaz	174
5.2.7	NaCl-CaCl ₂ sous air anhydre	176
5.2.7.1	Phase liquide.....	176
5.2.7.2	Phase gaz	178
5.2.8	NaCl-CaCl ₂ sous N ₂ / 90pmm H ₂ O	180
5.2.8.1	Phase liquide.....	180
5.2.8.2	Phase gaz	182
5.2.9	Discussion	183
5.2.10	Conclusion sur l'effet de l'atmosphère sur la corrosion du C276	184
5.3	Discussion générale et esquisse des mécanismes de corrosion	185
5.3.1	Relation entre O ²⁻ et O ₂	185
5.3.2	Relations entre O ₂ , Cl ₂ et H ₂ O	189
5.3.3	Relation entre H ₂ O et O ²⁻	196
5.3.4	Impact de H ₂ O sur la corrosion.....	198
5.3.5	Ebauche de mécanisme	201
Conclusion générale - Perspectives		204
Bibliographie.....		208

Introduction générale

La production énergétique mondiale se voit confronter au défi de devoir répondre aux besoins d'une population et d'une activité industrielle croissante, tout en veillant à minimiser les émissions de gaz à effet de serre. Selon les derniers rapports du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), au moins 80 % de l'électricité mondiale doit être à faible émission de carbone d'ici 2050 pour conserver une chance réaliste de maintenir le réchauffement à moins de 2 °C des niveaux préindustriels [1].

L'ampleur du défi climatique actuel exige le développement de toutes les technologies énergétiques propres disponibles. Parmi ces dernières, l'énergie nucléaire est éprouvée et disponible, ce qui en fait un élément indispensable de la solution au changement climatique. Dans ses *Perspectives Énergétiques Mondiales 2021* [2], l'OCDE présente un « scénario de développement durable », reposant sur la production d'énergie propre et une réduction de la pollution de l'air, dans lequel la production d'électricité mondiale d'origine nucléaire augmente de près de 75 % d'ici 2050, passant de 2756 à 4714 TWh. Treize pays en 2020 produisaient au moins un quart de leur électricité à partir du nucléaire.

La France compte 56 réacteurs électronucléaires en exploitation (fournissant 63130 MWe soit les trois quarts de son électricité) et un réacteur EPR en construction sur le site de Flamanville. La stratégie du pays en terme de développement du nucléaire est liée aux objectifs fixés par la loi 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte et à la Programmation Pluriannuelle de l'Energie (PPE) [3]. Elle dépendra notamment du développement des énergies renouvelables et des décisions de l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) concernant la potentielle extension de la durée de vie des centrales actuelles.

La France compte parmi les pays fondateurs du Forum International Generation IV (GIF). Ce collectif international représente désormais les gouvernements de 13 pays engagés dans le développement conjoint de la prochaine génération de technologie nucléaire. En 2002, le GIF a annoncé la sélection de six technologies de réacteurs qui, selon eux, représentent la forme future de l'énergie nucléaire. Ceux-ci ont été sélectionnés pour répondre à cinq principaux critères : la sûreté, la gestion des déchets, l'économie, la durabilité (utilisation optimale des ressources) et la sécurité (comprenant la protection physique des installations et la lutte contre le risque de détournement de matériaux pour la prolifération des armes). Les six concepts de réacteurs retenus sont :

- Réacteur à sels fondus / Molten Salt Reactor (MSR)
- Réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium / Sodium-cooled Fast Reactor (SFR)
- Réacteur nucléaire à très haute température / Very High Temperature Reactor (VHTR)
- Réacteur nucléaire à eau supercritique / Super Critical Water-cooled Reactor (SCWR)
- Réacteur nucléaire rapide à caloporteur gaz / Gas-cooled Fast Reactor (GFR)
- Réacteur nucléaire rapide à caloporteur plomb / Lead-cooled Fast Reactor (LFR)

La plupart de ces six systèmes utilisent un cycle de combustible fermé pour maximiser les ressources et minimiser les déchets de haute activité à envoyer pour entreposage/stockage et étendre les applications de la fission nucléaire au-delà de la production d'électricité, telles que la production d'hydrogène, la chaleur industrielle et le dessalement des eaux. En 2010, la France a lancé le programme *Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration (ASTRID)*, dans le but d'évaluer et d'améliorer la sûreté, le fonctionnement et la rentabilité des réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR). Arrêté en 2019, certains considèrent que cette option doit rester envisageable, ce qui implique de préserver les compétences, de lever les difficultés technologiques et d'approfondir encore l'expertise. La stratégie de fermeture complète du cycle du combustible (autrement dit, recyclage complet en RNR des matières nucléaires récupérables) reste donc un objectif de durabilité à long terme [4,5].

Parmi les concepts précédemment listés, le réacteur à sels fondus (RSF ou MSR pour Molten Salt Reactor) fait figure de rupture technologique. Apparus aux Etats-Unis au milieu des années 1950 à Oak Ridge National Laboratory (ORNL), une partie de l'engouement mondial pour la relance du concept MSR concerne la sûreté intrinsèque de ce type de concept (combustible liquide constitué d'un sel fondu qui se dilate avec l'augmentation de température entraînant un coefficient de contre-réaction négatif) et la possible utilisation du thorium comme élément fertile (pour produire de l'uranium 233 fissile).

Aujourd'hui, de nombreux concepts de réacteurs à sels fondus exploitant des sels de chlorures fondus sont développés à travers le monde. Toutefois, la tenue des matériaux de structure au contact de ces sels extrêmement corrosifs constitue un élément crucial pour le développement de ces réacteurs.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1 Réacteurs à sels fondus

Les sels fondus présentent des propriétés uniques, sur lesquelles repose la conception d'un des six réacteurs nucléaires de prochaine génération reconnus par les experts du Forum International Génération IV [4,5]. Il est néanmoins nécessaire, du point de vue sémantique, de distinguer les différents concepts réunis sous le terme de Réacteurs à Sels Fondus (RSF ou MSR pour Molten Salt Reactor). Techniquement, ce terme fait référence aux réacteurs qui exploitent un sel liquide comme fluide caloporteur pour évacuer l'énergie thermique produite dans le réacteur. Les RSF se répartissent en deux groupes : dans le premier un sel liquide caloporteur refroidit un combustible solide, dans le second, le combustible est dissous dans le sel liquide qui joue également le rôle de fluide caloporteur, souvent désigné comme « sel combustible ». Par abus de langage, le terme de réacteur à sels fondus fait fréquemment référence au second cas de figure, ce qui sera également le cas dans la suite du document.

1.1.1 Origine

Les premiers RSF ont été développés par l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) pour l'exploitation de deux réacteurs à spectres thermiques. Le premier en 1954, le Aircraft Reactor Experiment (ARE), utilisait un mélange $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$ avec BeO comme modérateur [6,7]. Le réacteur a fonctionné durant 9 jours à une température de 860 °C et une puissance pouvant atteindre $2,5\text{ MWt}$. Le combustible UF_4 a montré une bonne stabilité chimique dans le sel fondu, dont le coefficient thermique négatif et le comportement très réactif permettaient au réacteur d'être piloté en modifiant la puissance fournie par insertion de barres de contrôle.

De 1965 à 1969, ORNL a fait fonctionner le Molten Salt Reactor Experiment (MSRE) de 8 MWt , présenté en **Figure 1.1** [8,9]. Le sel combustible ${}^7\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ s'écoulait à travers un modérateur en graphite sous pression atmosphérique à environ 650 °C . Un enrichissement en ${}^7\text{Li}$ empêchait la production indésirable de tritium à partir de ${}^6\text{Li}$ par fission induite par les neutrons. Ce programme a démontré la possibilité d'utiliser ${}^{235}\text{U}$ et ${}^{233}\text{U}$ comme élément fissile dans le sel combustible, avec des ajustements mineurs par ravitaillement de ${}^{239}\text{Pu}$. Le sel de refroidissement dans la boucle secondaire était ${}^7\text{Li}_2\text{BeF}_4$ (FLiBe).

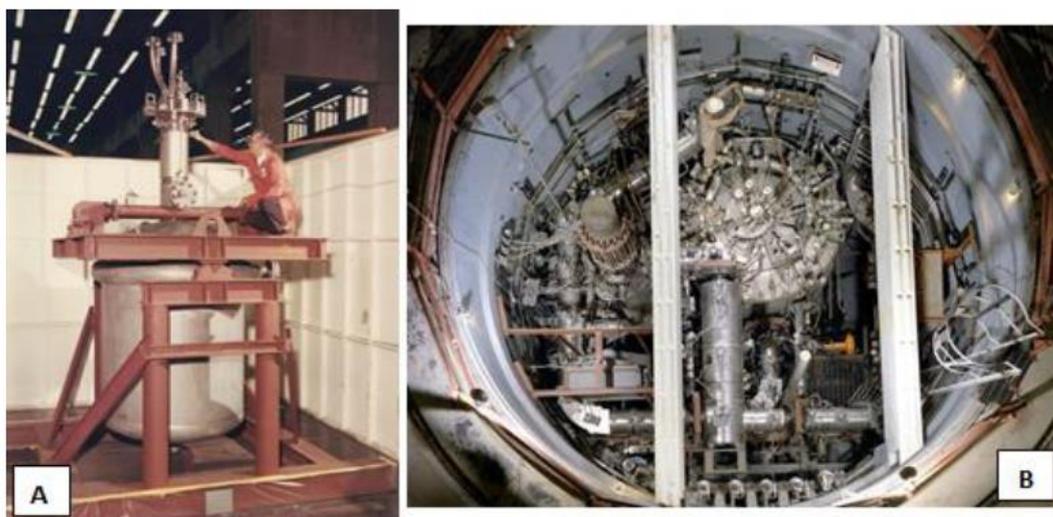


Figure 1.1 : Photographies du MSRE (a) cœur du réacteur et (b) intérieur de l'enceinte de protection [10]

La recherche et le développement associés à ces premiers réacteurs ont montré que le concept de base des MSR était viable ; mais ont également mis en évidence certains défis à surmonter dans les domaines de la chimie des sels, de la chimie des produits de fission, de la corrosion des matériaux et de leur comportement sous rayonnement, des procédés de retraitement et des techniques d'analyse du sel [11]. Postérieurement, un projet de réacteur surgénérateur visant à produire de l'uranium 233 à partir de thorium fut par la suite abandonné.

1.1.2 Concepts actuels

Depuis, plusieurs concepts de réacteurs à sels fondus ont été proposés à travers le monde, en veillant à répondre aux difficultés énumérées précédemment [12]. Le large degré de liberté dans la conception de ces réacteurs à sels fondus est illustré **Figure 1.2** [10], qui regroupe différents projets de réacteurs à sels fondus selon leurs caractéristiques communes (type de sel, spectre neutronique, combustible...).

Dans le cadre du programme Génération IV, la R&D collaborative autour des MSR est menée par les pays membres autour de deux concepts de base :

- Le réacteur à neutrons rapides à sels fondus (MSFR), un concept à combustible liquide, qui intègre le cycle du combustible Th/U fermé sans enrichissement en U, le recyclage des actinides, avec une sécurité renforcée et un minimum de déchets produits. Le projet SAMOSAFER (Severe Accident Modeling and Safety Assessment for Fluid-fuel Energy Reactors), projet européen EURATOM en cours, vise à démontrer les concepts de sécurité du MSFR en mode surgénérateur à partir de thorium. Le consortium SAMOSAFER se compose principalement d'universités et de laboratoires de recherche tels que le CNRS, JRC (Joint Research Centre-European Commission), CIRTEN Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Ricerca Tecnologica Nucleare), TU Delft (Technische Universiteit Delft) et PSI (Paul Scherrer Institute) exploitant ainsi l'expertise et l'infrastructure de chaque membre.

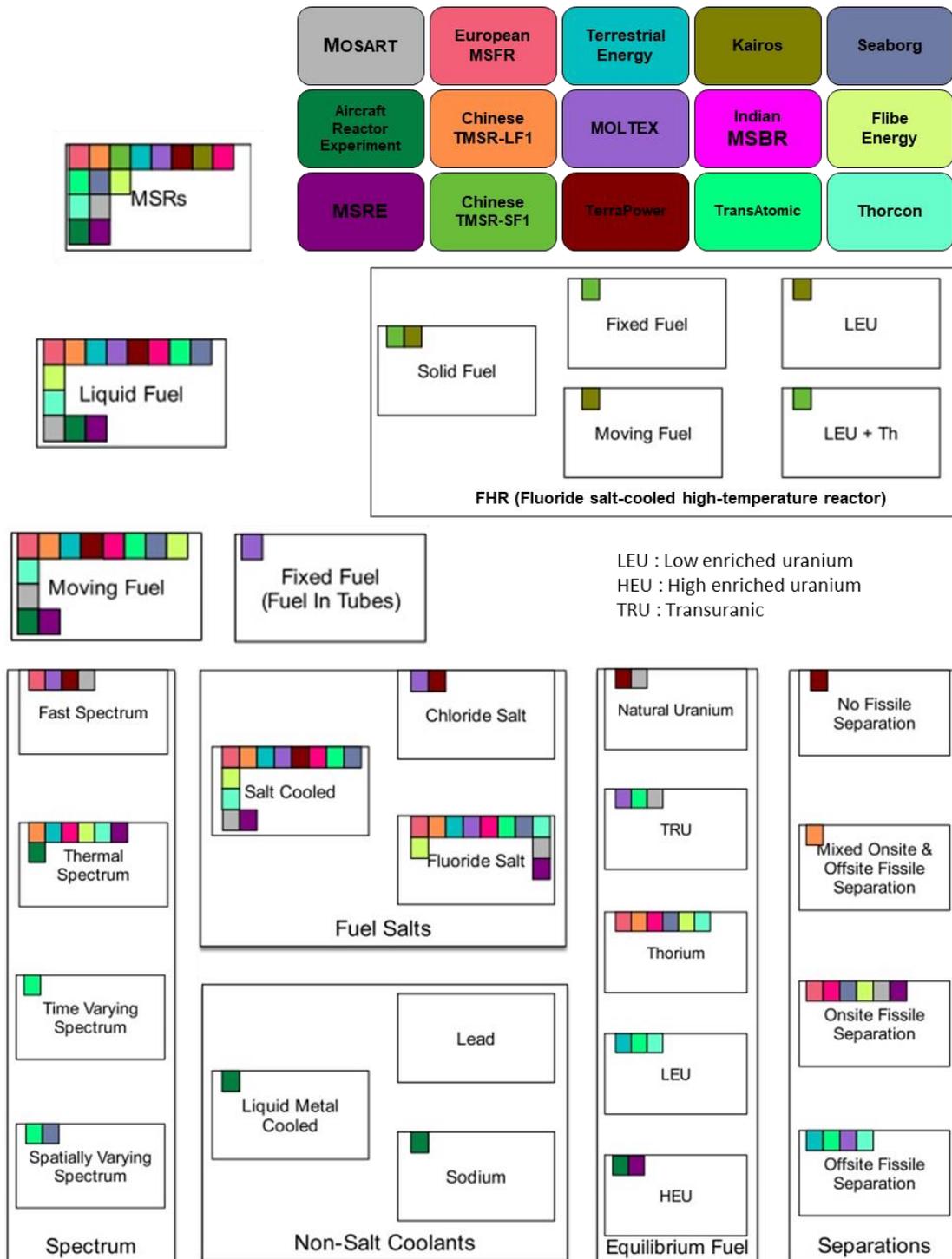


Figure 1.2 : Concepts et caractéristiques de RSF [10].

- Le réacteur avancé à haute température (AHTR) - également appelé réacteur à haute température refroidi par sel fluoré (FHR) - avec une structure de noyau modérateur en graphite, un combustible solide, et le sel fondu FLiBe comme fluide caloporteur, permettant d'atteindre des températures de 750 à 1000 °C. Les difficultés liées à l'utilisation des sels fondus est nettement moindre lorsqu'ils n'ont pas les niveaux d'activité très élevés qui leur sont associés en dissolvant les espèces combustibles et les produits de fission. C'est pourquoi

l'emploi de sels fondus comme simple fluide caloporteur représente une première étape à la mise en œuvre accessible.

En 2014, dans le cadre d'un examen de l'activité MSR à l'échelle internationale, six concepts évalués sur leurs validités techniques ont été retenus pour une mise en œuvre à l'échelle pilote :

- Flibe LFTR : développé par l'américain Flibe Energy, ce réacteur thermique modéré au graphite exploite un sel combustible de FLiBe contenant de l'uranium-233 fissile formé à partir du thorium fertile provenant d'un second fluide FLiBe+ThF₄ en couverture du premier sel. Le circuit secondaire est un mélange BeF₂-NaF. Une centrale pilote de 2 MWt est envisagée.
- Thorcon : développé par l'américain Martingale, son concept reprend celui du MSRE à plus grande échelle (250 MWe). Ce réacteur à spectre thermique mono-fluide modéré au graphite exploite le cycle Th-U dans un sel BeF₂-NaF (également employé comme fluide caloporteur dans le circuit secondaire). Son concept n'inclut pas de retraitement continu du sel, hormis un barbotage pour extraire les produits de fission gazeux.
- Moltex SSR : le Stable Salt Reactor SSR du britannique Moltex Energy s'inspire des réacteurs nucléaires conventionnels actuellement exploités. Sa conception comprend un assemblage de combustible dont les tubes contiennent le sel fondu combustible (60%NaCl-40% (Pu/U/Ln)Cl₃). Le sel fondu NaF-KF-ZrF₄ circule le long de ces tubes en tant que fluide caloporteur. Trois versions existent : SSR-W (Incinérateur de déchets nucléaires : plutonium, actinides mineurs et lanthanides), SSR-U (réacteur à spectre thermique exploitant de l'uranium faiblement enrichi, compatible avec un cycle Th-U), SSR-Th (le thorium est contenu dans le sel caloporteur, après décroissance en uranium-233 ce dernier se dissout progressivement dans du bismuth liquide puis est retraité en combustible).
- CMSR : conçu au Danemark par Seaborg Technologies, ce réacteur thermique-épithermique mono-fluide exploite un sel fluorure contenant du thorium et des déchets issus de la filière actuelle des réacteurs à eau légère (plutonium et actinides mineurs). Le sel FLiNaK est employé comme fluide secondaire caloporteur et les produits de fission sont retraités en ligne. Seaborg prévoit de lancer leur prototype sur barge d'ici 2025.
- Integral MSR : développé par Terrestrial Energy au Canada, ce réacteur à sel fondu inspiré du MSRE d'Oak Ridge exploite un sel de fluorure (potentiellement NaF, LiF et/ou BeF₂) contenant de l'uranium-235 faiblement enrichi. Une structure hexagonale en graphite est employée comme modérateur. Un mélange ZrF₄-KF est retenu comme fluide caloporteur pour le circuit secondaire. Le retraitement du sel s'effectue hors-site, après sept ans d'exploitation du réacteur.
- TransAtomic TAP : réacteur conçu aux Etats-Unis par TransAtomic Power, sa particularité est d'exploiter ZrH comme modérateur associé à un sel combustible de type LiF contenant des fluorures d'uranium et d'actinides. ZrH permet d'obtenir davantage de neutrons dans la région thermique qu'avec un modérateur en graphite. Il devient alors possible d'utiliser de l'uranium très appauvri mais également l'inventaire en actinides mineurs de combustibles usés issus de la filière des réacteurs à eau légère. En 2016, TransAtomic Power essuie des litiges suite à des

données publiées erronées. En 2018, l'entreprise suspend son activité et rend publique sa propriété intellectuelle.

1.1.3 Réacteurs à sels fondus à spectre rapide

Bien que les réacteurs à sels fondus à spectre rapide (RSF-SR) fassent l'objet d'études depuis le début des années 1960, aucun prototype n'a encore été construit. La majorité des projets s'arrêtent aux bilans de matières, de transfert de chaleur et aux études neutroniques. Bien que les principaux concepts sous-jacents aux RSF-SR n'aient pas changé, une grande partie de la base technologique a évolué. Deux approches peuvent être envisagées voire combinées : les RSF-SR peuvent être configurés pour consommer des actinides issus du combustible des réacteurs à eau légère (brûleur de déchets, les actinides étant considérés comme des déchets), et/ou configurés pour étendre la disponibilité des ressources fissiles grâce à la conversion d'isotopes fertiles en isotopes fissiles [13].

Une première version d'un système RSF-SR utilisant du sel NaCl-KCl-PuCl_3 a été proposée par Alexander [14] au début des années 1960. Dans les années 1960-1970, Taube [15–17] a exploré un certain nombre de RSF-SR, y compris un sel $\text{PuCl}_3\text{-NaCl}$. Plus récemment, plusieurs réacteurs à spectre rapide au fluorure ont été proposés pour une utilisation en tant que brûleurs d'actinides dans le cadre du programme Génération-IV. Il s'agit notamment en République tchèque de l'incinérateur de combustible usé par le réacteur Neutron flux (SPHINX), et du réacteur européen MOSART utilisant $\text{LiF/BeF}_2\text{/(TRU)F}_3$ comme sel combustible [13].

Depuis près de 15 ans et dans le cadre de projets européens (EVOL, SAMOFAR puis SAMOSAFER), des études ont été menées autour du Molten Salt Fast Reactor (MSFR) dont la version de référence repose sur un spectre de neutrons rapides, un sel de fluorure et le cycle du combustible U-Th. L'exploitation des réacteurs français et le retraitement de leurs combustibles conduisent à la production de plutonium, d'uranium, d'actinides mineurs (MA) et de produits de fission (FP). L'apparition de réacteurs rapides de type MSR permettrait le multi-recyclage de l'U, du Pu et des MA, avec une fermeture complète du cycle [18].

Une grande partie des informations sur les matériaux de structure obtenue dans le cadre des premiers programmes MSR en spectre thermique peut être appliquée aux RSF-SR de sels fluorés. Cependant, il faut s'attendre à ce que le spectre neutronique plus dur d'un RSF-SR provoque des déplacements atomiques supplémentaires dans les matériaux adjacents. La durée de vie du matériau de protection contre les neutrons à proximité du cœur sera donc moindre pour un RSF-SR. Des sels à base de chlorures ont été envisagés dans le schéma de retraitement du combustible mis au point pour le projet de réacteur Integral Fast Reactor (IFR). Cependant, les connaissances autour des matériaux de structure tolérants aux sels à base de chlorures ne sont pas aussi matures que celles pour les sels à base de fluorures, pour lesquelles il a été montré que l'alliage Hastelloy-N présente une bonne résistance à la corrosion ($<4 \mu\text{m/an}$ dans le MSRE [19]) pour des températures allant jusqu'à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. En comparaison il n'existe pas à ce jour de matériau unanimement identifié pour les systèmes à sel de chlorures [20].

1.1.4 Réacteurs à sels fondus chlorures

Au regard des critères de sélection des sels fondus (neutronique, propriétés physico-chimiques, températures de fusion et de fonctionnement, solubilité de l'uranium et du plutonium, retraitement ...), combinés aux exigences en termes de densité de puissance et de dimension, l'utilisation de sels fluorés combinés au cycle du combustible U-Pu n'apparaît pas être la plus appropriée. Le risque de précipitation de U et Pu, dû à leurs basses limites de solubilité dans les sels de fluorure [17], semble être trop important pour assurer une sécurité intrinsèque satisfaisante. Les températures de fonctionnement en fluorures sont généralement plus élevées qu'en chlorures ce qui augmente les cinétiques de corrosion des matériaux et diminue leurs tenues mécaniques.

Certains sels de chlorures en revanche pourraient répondre aux principales exigences attendues pour le fonctionnement d'un cycle U/Pu avec des températures acceptables tant pour les matériaux de structure que pour la solubilité du couple U/Pu [21].

De nombreux sels chlorures peuvent être envisagés, NaCl, LiCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, pour former des eutectiques à bas point de fusion, de l'ordre de 500 °C, avec de bonnes solubilités du couple U/Pu. Outre LiCl-KCl couramment étudié, NaCl seul présente des caractéristiques intéressantes, et peut fournir un eutectique avec U et Pu à des températures proches de 500 °C. D'un point de vue neutronique, le sodium est le meilleur élément suivi assez loin par le calcium (10 fois plus d'absorptions). Le césium et le potassium avec des taux de capture élevés ne sont pas recommandés.

Plusieurs possibilités de composition restent possibles, mais les simulations montrent que NaCl est le meilleur candidat à ce stade. NaCl forme avec U et Pu un sel eutectique qui pourrait fonctionner autour de 500 °C. Un contrôle des concentrations en U ou Pu lors du fonctionnement du réacteur doit être réalisé en contrepartie. Des compositions alternatives peuvent contribuer à abaisser les températures de fonctionnement mais probablement au prix de pénalités neutroniques.

À l'heure actuelle, le réacteur rapide à sels de chlorures reçoit de plus en plus d'attention dans le monde. Les modèles conceptuels Moltex [22] et Dual Fluid Reactor (DFR) [23] ont été proposés respectivement en Grande-Bretagne et en Allemagne. Le projet TerraPower [24] aux États-Unis vise à construire un réacteur rapide avec des sels chlorures contenant de l'uranium appauvri ou naturel.

Cependant, plusieurs problèmes doivent encore être pris en compte pour la conception des réacteurs rapides à sels de chlorures. Un des principaux concerne l'existence de plusieurs isotopes du chlore, car la section efficace de capture des neutrons de ³⁵Cl est beaucoup plus grande que celle de ³⁷Cl, ce qui restreindrait les performances et l'économie neutronique du réacteur. En outre, ³⁵Cl réagit par capture neutronique pour former ³⁶Cl dont la période est de 301 000 ans, ce qui peut représenter un danger pour les personnes et l'environnement en cas de fuite, du fait de sa forte solubilité dans l'eau. Le ³⁵Cl peut également absorber un neutron pour former du soufre, qui peut s'incorporer dans la structure des alliages métalliques en cœur et en détériorer les propriétés mécaniques. Par conséquent, il sera nécessaire d'enrichir le sel combustible en ³⁷Cl [21].

Un autre problème est celui de la corrosion élevée en milieux chlorures, ce qui implique que des matériaux de structure doivent être développés et testés afin de garantir la tenue à long terme des

composants du réacteur tels que la cuve, la tuyauterie, les pompes, les échangeurs de chaleur et les réflecteurs neutroniques.

1.2 Corrosion en milieux chlorures

La recherche et développement autour de la corrosion en milieux chlorures ne concerne pas seulement le développement de matériaux de structure des réacteurs à sels fondus, mais également entre autres :

- Les matériaux de cuve pour les procédés de retraitement pyrochimique de combustible nucléaire usagé. Ce dernier peut être dissous dans des mélanges de chlorures de type LiCl-KCl [25–27] ou NaCl-KCl [28] afin de former un mélange d'actinides et de produits de fissions. Ceux-ci vont pouvoir être sélectivement récupérés par électrodéposition.
- Les matériaux destinés aux procédés de séparation Hf/Zr [29]. Le zirconium, employé pour la fabrication des matériaux des gaines de combustible pour les réacteurs nucléaires à eau pressurisée, nécessite d'être appauvri au maximum en Hf (présent dans le minerai) pour minimiser la capture neutronique de la gaine. Des sels fondus chlorures permettent de solubiliser Zr et Hf sous forme de chlorures, qui sont ensuite séparés par distillation, jusqu'à obtenir des teneurs en Hf dans Zr requises (<0,005 masse%) pour le bon fonctionnement du réacteur.
- Les matériaux des tubes de surchauffe des centrales biomasses, qui peuvent atteindre des températures de fonctionnement comprises entre 400 et 650 °C [30]. Les vapeurs qui y circulent peuvent contenir des cendres, dont les dépôts riches en sels chlorures à bas point de fusion causent des problèmes de corrosion [31]. Les recherches tentent de concilier une plus haute température de fonctionnement de ces tubes afin d'améliorer les rendements énergétiques et une meilleure résistance à la corrosion des matériaux qui les constituent.
- Les matériaux de structure au contact des sels fondus dans les centrales à concentration solaires. Les sels de chlorures en font des fluides de transfert de chaleur et de stockage énergétique avantageux en raison de leur faible coût, leur capacité thermique modulable, leur faible pression de vapeur saturante (fonctionnement à pression atmosphérique) et leur faible viscosité (pompabilité) [32]. De plus, les sels de chlorures offrent une température de fonctionnement plus élevée que les sels de nitrates actuellement employés, permettant ainsi d'obtenir de meilleures performances de conversion énergétique.

Ces domaines partagent un intérêt croissant pour le développement de méthode de mitigation de la corrosion en milieux sels fondus chlorures. Toutes les études qui en résultent constituent un ensemble important de données et d'informations obtenues pour différents types de matériaux et différents mélanges de sels fondus chlorures.

1.2.1 Matériaux métalliques

1.2.1.1 Effet des éléments d'alliage

L'effet de la teneur des éléments d'alliage de base tels que Ni, Fe et Cr est probablement l'aspect qui suscite le moins de divergences dans la littérature. Dans le cas de la corrosion dans les sels fondus de chlorures, les alliages à base de Ni présentent une meilleure résistance à la corrosion que les aciers. Cependant, le coût des matériaux augmente généralement à mesure que la quantité de Ni augmente.

La tenue à la corrosion de trois alliages commerciaux (SS310, 800H, C276) dans $MgCl_2-NaCl-KCl$ fondu sous argon a été étudiée via des tests d'immersion à 700 °C pendant 500 h [33]. L'acier inoxydable 310 présente la vitesse de corrosion la plus élevée, tandis que l'alliage C276 montre la meilleure résistance à la corrosion. La **Figure 1.3** représente la relation entre les fractions massiques des éléments Ni, Cr et Fe dans les alliages étudiés et les vitesses de corrosion observées. L'acier inoxydable 310, qui contient 24% en masse de Cr et seulement 20% en masse de Ni, présente la plus faible résistance à la corrosion. En revanche l'alliage C276, qui a la teneur la plus élevée en Ni (~58% en masse) et la plus basse en Cr (~16% en masse), présente la meilleure résistance à la corrosion.

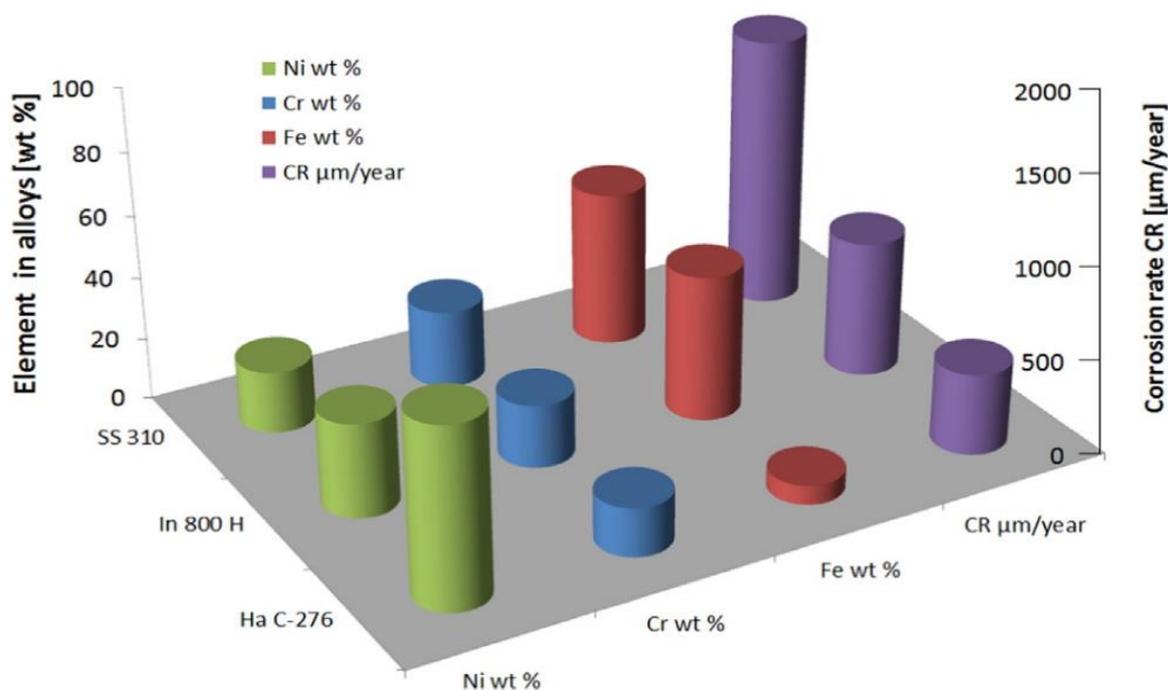


Figure 1.3 : Comparaison entre les compositions en éléments d'alliages de l'acier inoxydable 310, l'Incoloy 800H et l'Hastelloy C276 et leurs vitesses de corrosion observées dans $MgCl_2-NaCl-KCl$ à 700 °C après 500 h [33].

Cependant, les résultats expérimentaux restant très dispersés, d'autres études peuvent fournir des résultats beaucoup moins concluants. Susskind et al. [34] ont réalisé des essais effectués sur une durée de 1000 h dans l'objectif d'étudier le comportement d'aciers à différentes teneurs en Fe, Ni et Cr. La **Figure 1.4** reporte les pertes de masse pour ces différents aciers inoxydables immergés dans $NaCl-KCl-MgCl_2$ et dont les compositions principales sont indiquées sur la **Figure 1.4(a)**.

Il n'apparaît pas de lien évident, sur la gamme d'aciers inoxydables testés, entre la teneur en Fe, Cr et Ni et les pertes de masse constatées. Une corrélation entre une forte teneur en Ni et des pertes de masse réduites apparaît néanmoins entre les aciers 304, 347, 316 et 310. Le mode de corrosion reste intergranulaire pour tous les alliages testés sauf pour le 430 et le 310 où une corrosion homogène domine.

En conclusion, les observations expérimentales et les prévisions thermodynamiques s'accordent globalement selon une résistance croissante pour les éléments d'alliages suivants : Cr < Fe < Ni. Le chrome demeure l'élément le plus oxydable bien que son impact néfaste en tant qu'élément d'alliage reste discuté. Le fer, facilement oxydable, présente également l'inconvénient de former des eutectiques à bas points de fusion avec le sel tandis que le nickel reste l'élément le plus intéressant contre la corrosion.

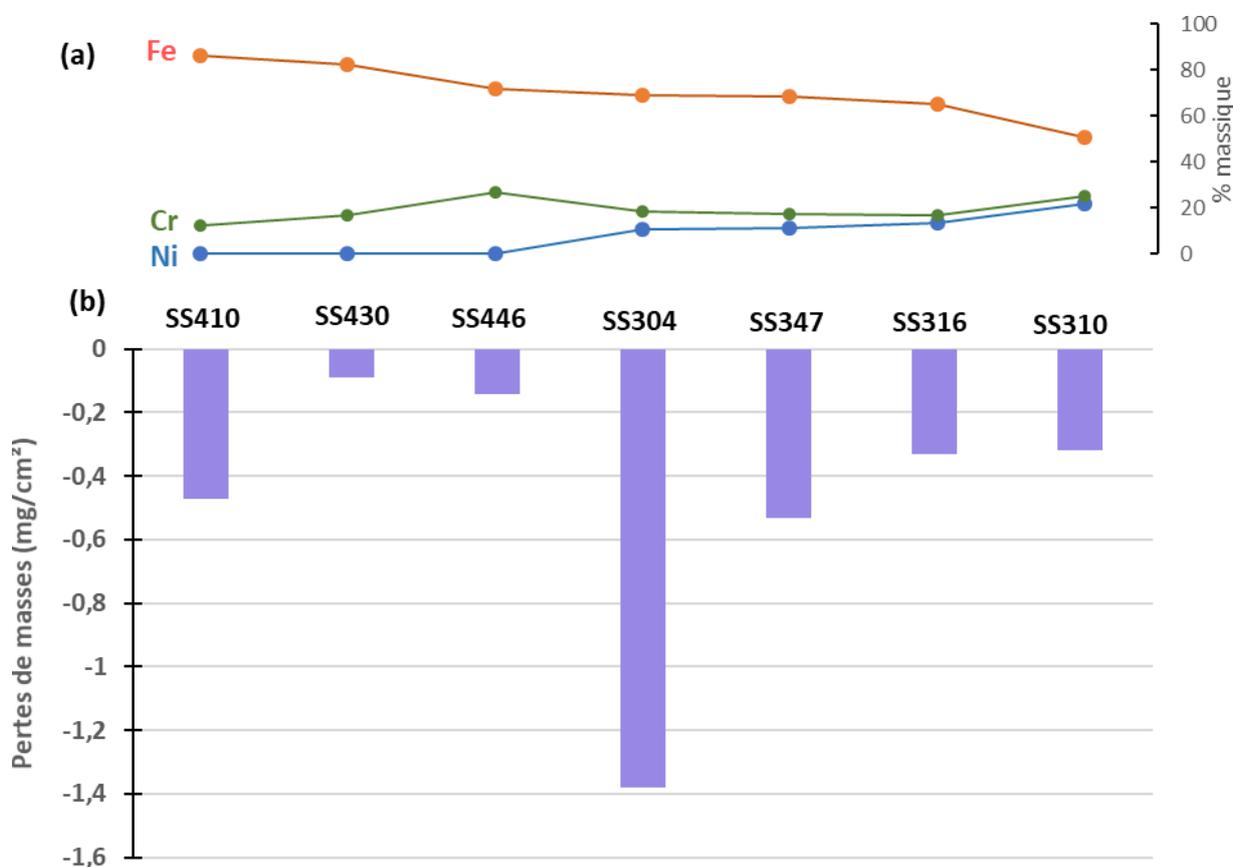


Figure 1.4 : (a) Compositions d'alliages et (b) pertes de masses pour différents aciers inoxydables immergés 1000 h dans NaCl-KCl-MgCl₂ à 500 °C (d'après les données de Susskind et al. [34]).

1.2.1.2 Les bases fer

Les alliages à base de fer sont retenus en tant que matériaux candidats dans les réacteurs à sels fondus en raison de leurs propriétés mécaniques à haute température.

La majorité des études attestent que les aciers inoxydables sont généralement moins performants en corrosion pour des mêmes conditions d'essais que les alliages à base de nickel. L'acier inoxydable 316,

reconnu pour sa bonne tenue générale à haute température, a été étudié dans NaCl-KCl-ZnCl₂ à 700 °C [35]. Sa vitesse de corrosion estimée est environ 20 fois plus élevée que celles des bases nickel C276, 625 et 718. Sa perte de masse est également 3 fois plus grande que celles des alliages à base de nickel 617, 600, 230 et 242 dans NaCl-KCl-MgCl₂ à 700 °C [36].

En revanche, comparés aux alliages à base de nickel, ceux à base de fer présentent une meilleure résistance contre la fragilisation par le tellure et génèrent moins d'hélium par réactions (n,α) [37–39]. Bien qu'ils présentent, à conditions d'essai égales, des vitesses de corrosion généralement plus élevées que les alliages à base de nickel [40], les bases fer demeurent intéressantes du point de vue de l'optimisation de la teneur en éléments d'alliages et pour la mise en place de procédés protecteurs contre la corrosion (comme substrat pour revêtements par exemple). Si l'efficacité de ces procédés extrinsèques n'est pas impactée par la nature et la composition de l'alliage protégé, les bases fer seraient envisageables compte tenu de leur coût globalement inférieur.

Une grande majorité d'auteurs constate pour les aciers inoxydables la présence d'une corrosion de type intergranulaire [38,41–43]. Certains essais révèlent que la température joue un rôle important dans l'apparition d'attaques préférentielles aux joints de grains [41,42,44]. Afin d'illustrer ce phénomène, les images en coupes transverses des aciers inoxydables 316 et 321 corrodés à différentes températures sont reportées respectivement Figure 1.5 et Figure 1.6. Pour le premier acier immergé dans le sel binaire NaCl-MgCl₂ comme pour le second immergé dans le sel ternaire LiCl-KCl-CsCl, une augmentation de la température entraîne une exacerbation de la corrosion intergranulaire.

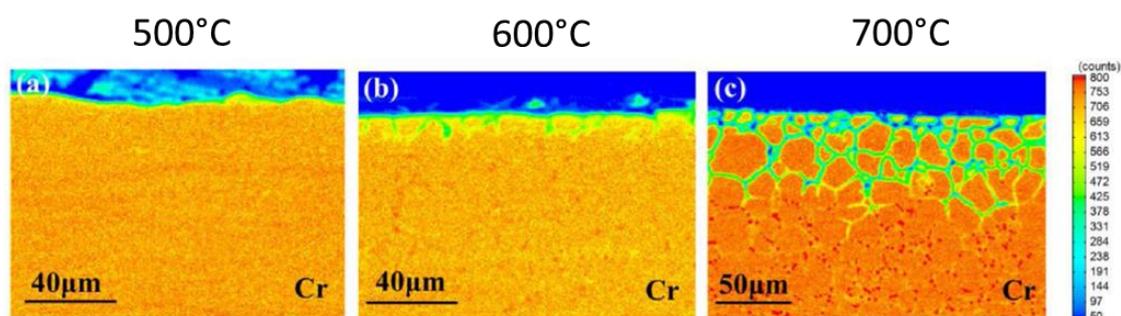


Figure 1.5 : Cartographies EPMA du chrome de coupes transverses d'acier 316 après immersion dans NaCl-MgCl₂ sous argon pendant 240 h à 500, 600 et 700 °C [44].

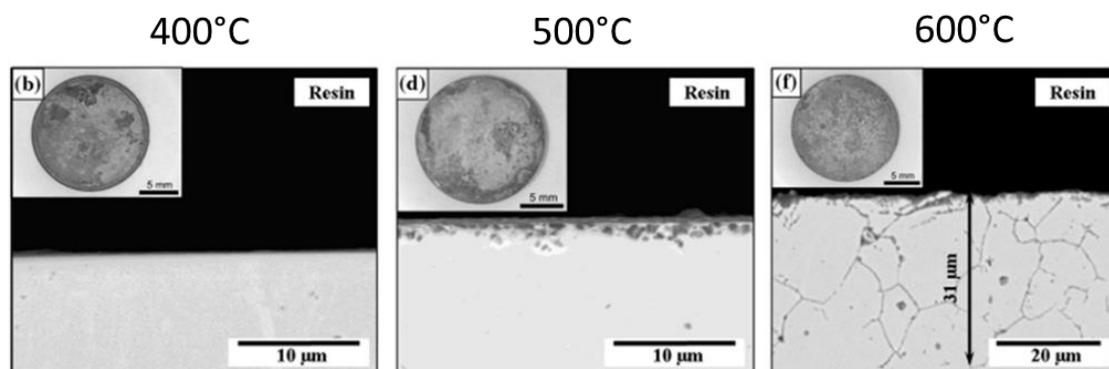
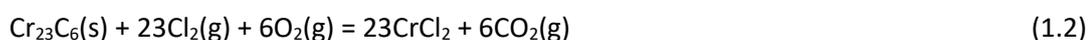
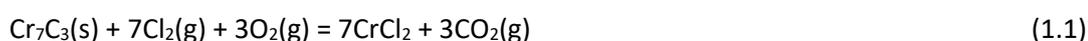


Figure 1.6 : Images par microscopie optique des échantillons d'acier inoxydable 321 immergés dans LiCl-KCl-CsCl vue du dessus et les images MEB transverses correspondantes pour des immersions de 6 h à 400, 500 et 600 °C [42].

Les cartographies élémentaires des joints de grains corrodés révèlent généralement un appauvrissement intergranulaire en Cr [36,42,45], qui résulterait d'une oxydation puis dissolution préférentielle de Cr.

L'apparition de corrosion intergranulaire à haute température dans les aciers inoxydables est couramment associée à la précipitation de carbures de chrome dans les joints de grains (phénomène de « sensibilisation » de l'acier) [46,47]. Le fer et le chrome, éléments majeurs de ces alliages, sont des éléments susceptibles de former des carbures de type M_7C_3 et $M_{23}C_6$. La précipitation de carbures intergranulaires enrichis en chrome, est associée à une aggravation de la corrosion des aciers à haute température. Certains auteurs décrivent une double action des carbures de chrome dans les alliages. La première est une dissolution de ces carbures très sensibles à la chloration [45,48], selon les réactions:



Cette dissolution des carbures est avancée par certains auteurs dont les échantillons corrodés présentent des cavités formées le long des joints de grains [42,45].

Le second mode de dégradation concerne la corrosion par distribution de site cathodiques et anodiques dans l'alliage. Un couplage galvanique peut avoir lieu entre les carbures aux joints de grains et la matrice métallique voisine. La présence d'un sel fondu comme électrolyte permet de constituer une cellule électrochimique $Me_6C(Me_{23}C_6) \mid \text{sel} \mid \text{alliage}$. Les carbures enrichis en chrome étant généralement dégradés dans les joints de grains, leur dissolution peut être écrite par la réaction partielle anodique [49] :



La précipitation et dissolution de carbures enrichis en chrome provoquent la formation de cavités intergranulaires, ce qui permet une infiltration plus profonde du sel et la reconstitution de couples galvaniques dans l'alliage [49–51].

La diminution des teneurs en (Cr+Fe) dans les alliages Fe-Ni-Cr réduit les risques de carburation [46]. Par conséquent, les alliages à base de nickel présentent une meilleure résistance à la sensibilisation. Le nickel diminuerait la diffusivité du carbone dans les alliages Fe-Ni-Cr, ainsi que sa solubilité [52]. La teneur en carbone permet d'optimiser la dureté et la résistance mécanique des aciers. Des aciers inoxydables à basse teneur en carbone sont alors exploités afin de limiter ce phénomène de sensibilisation.

L'un des éléments d'alliages les plus intéressants face à la corrosion dans les aciers inoxydables est le titane. Les carbures de titane stables permettent de prévenir la formation de carbures de chrome aux

joints de grains, améliorant ainsi la tenue générale de l'acier [46]. Ce phénomène est constaté par Polovov et al. [43] qui observent que le 316Ti, contenant du C mais enrichi en Ti, atteint une vitesse de corrosion quasi-identique à celle du 316L, appauvri en carbone et peu sensible à la corrosion intergranulaire. Hofmeister et al. [42] suggèrent que, dans LiCl-KCl-CsCl, la formation de carbures de titane aux joints de grains a permis d'améliorer la résistance à la corrosion du 321, qui présente une meilleure tenue que celle du 304L. Ce dernier, malgré une faible teneur en C, montre une plus grande sensibilité à la corrosion intergranulaire que le 321.

Zr, Hf, Ta, Mo et Nb sont des éléments comme Ti capables de prévenir la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains, grâce à la formation préférentielle et à la stabilité supérieure de leurs carbures [45,53].

Malgré leur diversité et leur maturité commerciale, les alliages à base de fer présentent un intérêt limité pour des applications à hautes températures liées aux sels fondus et notamment aux milieux chlorures. La capacité du fer et du chrome, éléments majoritaires, à s'oxyder, la formation de couches d'oxyde non protectrices et la corrosion intergranulaire couramment observée ne permettent pas à ces alliages de garantir une bonne tenue sur le long terme. Ils restent néanmoins intéressants, en raison de leur faible coût, dans le développement de procédés de protection contre la corrosion, notamment comme substrats pour des revêtements. Les alliages à base de nickel, intrinsèquement plus résistants, sont de plus en plus retenus pour les essais de corrosion en milieux chlorures.

1.2.1.3 Base nickel

En raison de leurs qualités mécaniques supérieures, ainsi que de leur résistance à la corrosion à haute température, les alliages à base de nickel ont été proposés pour diverses applications autour des systèmes de réacteurs de Génération IV [54]. En milieux sels fondus, les alliages à base de nickel présentent une résistance à la corrosion généralement meilleure que celle des alliages à base de fer, du fait d'une oxydation du nickel thermodynamiquement moins favorable que celle du fer [33] [55] [56]. Néanmoins, les teneurs optimales et l'impact des éléments d'alliage dans leurs mécanismes de corrosion restent le sujet de beaucoup d'études.

Il est unanimement observé et thermodynamiquement attendu que le nickel est un des éléments d'alliage le moins sensible à l'oxydation en milieux chlorures, contrairement au chrome dont les teneurs appauvries dans les couches de corrosion témoignent de sa tendance à l'oxydation. L'intuition voudrait que la résistance d'un alliage à la corrosion s'améliore avec une teneur élevée en Ni et une faible en Cr. Néanmoins en pratique, l'effet néfaste ou bénéfique de Cr dans les alliages à base de Ni reste discuté.

Certains auteurs constatent que le nickel seul présente une résistance moindre dans les sels chlorures que ses alliages. C'est le cas dans NaCl-KCl-MgCl₂ à 900 °C, où le nickel est complètement dissous après 144 h d'immersion, alors que les alliages Hastelloy S, 800H, 230, 600, 556 et 214 subissent respectivement une perte de masse de 400, 310, 300, 280, 250 et 120 mg/cm² [57]. Dans un autre exemple, un échantillon de Ni pur, immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ notablement purifié à 700 °C, présente une perte de masse près de 22 fois plus grande que celle d'un alliage 617 et de l'Hastelloy N [58].

L'alliage 600 (76,7 masse% Ni et 14,3 masse% Cr) devrait présenter un comportement différent de l'alliage 617 (53,7% masse% Ni et 20,2 masse% Cr) dans LiCl-KCl à 800 °C [59]. Les résultats montrent que les deux alliages présentent non seulement des pertes de masse voisines (respectivement 5,07 et 6,14 mg/cm²) mais également des profondeurs de déchromisation quasi-identiques (respectivement 274 et 271 µm) après 167 h d'immersion. Les auteurs expliquent ces similarités par un effet bénéfique de Mo présent dans l'alliage 617 (11,2 masse% Mo), qui contrebalancerait l'effet défavorable d'une grande teneur en Cr.

Néanmoins dans NaCl-CaCl₂-MgCl₂ à 600 °C, l'alliage 625 (60Ni-23Cr-9Mo) et l'Hastelloy X (47Ni-22Cr-9Mo) bénéficient de vitesses de corrosion inférieures à celle de l'alliage HB-3 (65Ni-28,5Mo-1,5Cr), alors que ce dernier présente des teneurs élevées en Ni et Mo, et faibles en Cr [60]. Pour des teneurs en Mo comparables, une autre étude signale que l'Hastelloy N (71Ni-16Mo-7Cr), alliage enrichi en Ni et appauvri en Cr, présente une vitesse de corrosion supérieure à celles des alliages riches en Mo C276 (57Ni-16Cr-16Mo) et C22 (56Ni-22Cr-13Mo) dans NaCl-KCl-ZnCl₂ à 250 °C et 500 °C [61].

Toutes ces observations ne permettent pas de juger de l'effet néfaste de Cr, mais suggèrent qu'il existerait une teneur optimale en Cr, en fonction des autres éléments qui constituent l'alliage et des conditions d'essai.

Un des éléments dont l'effet est le plus observé dans les alliages à base de nickel est le molybdène. Historiquement, l'Hastelloy N fut développé dans les années 1950 par Oak Ridge National Laboratory dans le cadre du programme MSRE. Il doit sa haute résistance chimique et mécanique en sels fondus fluorures à ses fortes teneurs en nickel et en molybdène [19,62]. Un effet bénéfique de ce dernier est alors également attendu en milieux chlorures.

Pour expliquer l'effet bénéfique de Mo, Sun et al. [63] suggèrent que les atomes de Mo diffuseraient vers l'interface sel/métal afin d'occuper les lacunes formées par l'oxydation et la dissolution de Cr. Mo étant un élément réfractaire peu oxydable en milieux chlorures, cette accumulation permettrait ainsi de bloquer l'accès aux sites anodiques aux atomes de Cr, et ainsi d'offrir un effet protecteur à l'alliage. Ce comportement des alliages riches en Mo est également observé dans les milieux fluorures [64,65]. Sun et al. [36] ont déterminé la profondeur de déchromisation pour plusieurs alliages corrodés 100h dans NaCl-KCl-MgCl₂ à 700 °C (Figure 1.7).

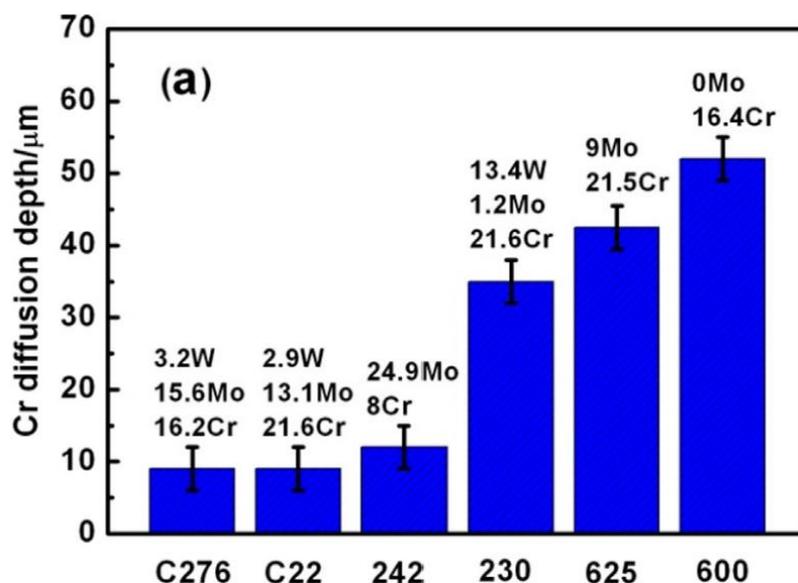


Figure 1.7 : Profondeur de déchromisation pour différents alliages corrodés dans NaCl-KCl-MgCl₂ à 700 °C sous atmosphère de N₂ pendant 100 h [36].

La profondeur de déchromisation semble diminuer avec une augmentation de la teneur en éléments réfractaires Mo+W. Concernant le tungstène, les auteurs justifient son effet bénéfique moindre par rapport à Mo par sa difficulté à diffuser dans la matrice de nickel du fait de son rayon atomique plus grand.

Afin de conforter l'effet bénéfique de ces éléments réfractaires sur la résistance de bases Ni, les épaisseurs de déchromisation pour plusieurs alliages corrodés dans LiCl-KCl à 800 °C, rapportées par Knosalla et al. [59], ont été représentées Figure 1.8 pour les différents alliages testés.

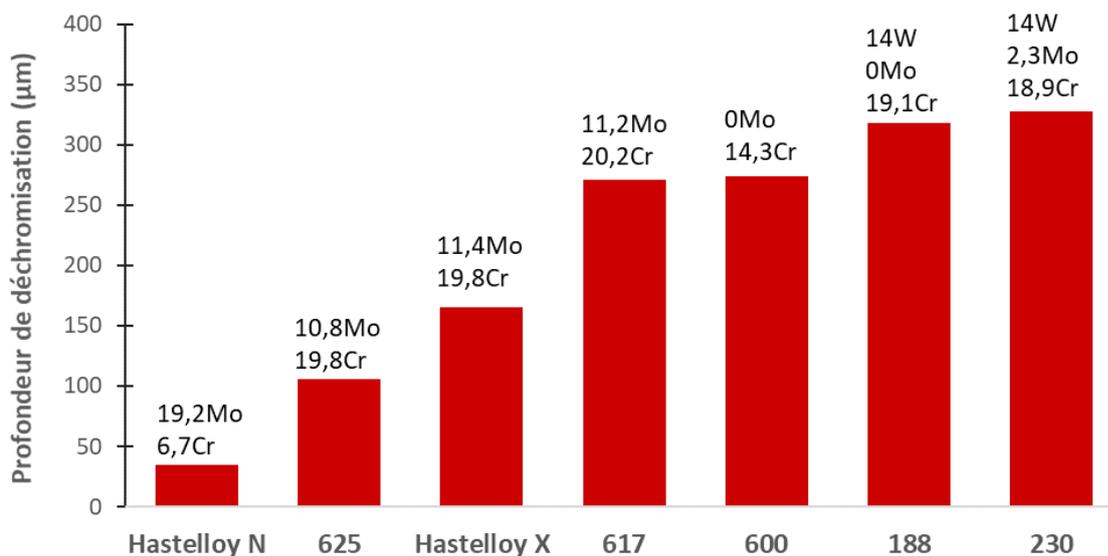


Figure 1.8 : Profondeur de déchromisation de Cr pour différents alliages corrodés dans LiCl-KCl à 800°C sous argon pendant 167 h (d'après données de Knosalla et al. [59]).

Dans l'ensemble, une diminution de l'épaisseur déchromée semble également être liée à une forte teneur en Mo dans l'alliage. Il apparaît toutefois, dans ces conditions, que des alliages enrichis en W

ne permettent pas d'obtenir des profondeurs de déchromisation de Cr aussi faibles que celles obtenues par les alliages contenant Mo.

En conclusion, les alliages à base de nickel sont depuis longtemps devenus incontournables dans le domaine des sels fondus, et de nombreuses études sont consacrées à leurs tenues à la corrosion. Meilleurs candidats que les aciers, leurs compositions semblent néanmoins considérablement impacter leur comportement, et les choix des éléments d'alliage et de leurs proportions restent encore discutés. D'une façon générale, la corrosion de ces alliages reste associée à la difficulté à former des couches protectrices en milieux sels fondus chlorures. La Figure 1.9 reporte les pertes de masse mesurées à travers certains essais mentionnés, qui rassemblent chacun plusieurs alliages commerciaux.

Ces données montrent qu'il n'apparaît pas d'alliage plus résistant que tous les autres quelles que soient les conditions d'essais, ces dernières influençant significativement les résultats obtenus. Toutefois certains alliages se démarquent comme les C276, 242, 625 et C22. Il s'agit d'alliages à base de nickel enrichis en éléments réfractaires tels que Mo et W, dont les effets bénéfiques ont été couramment observés. Malgré des résultats prometteurs, une optimisation fine de ces éléments d'alliage sera difficile à mener à l'avenir sans un protocole identique des essais de corrosion. En plus de la composition d'alliage, il est également important de tenir compte de la chimie de chaque mélange. Un sel à forte chloroacidité tel que LiCl-KCl semble présenter un caractère plus corrosif que les autres mélanges de chlorures.

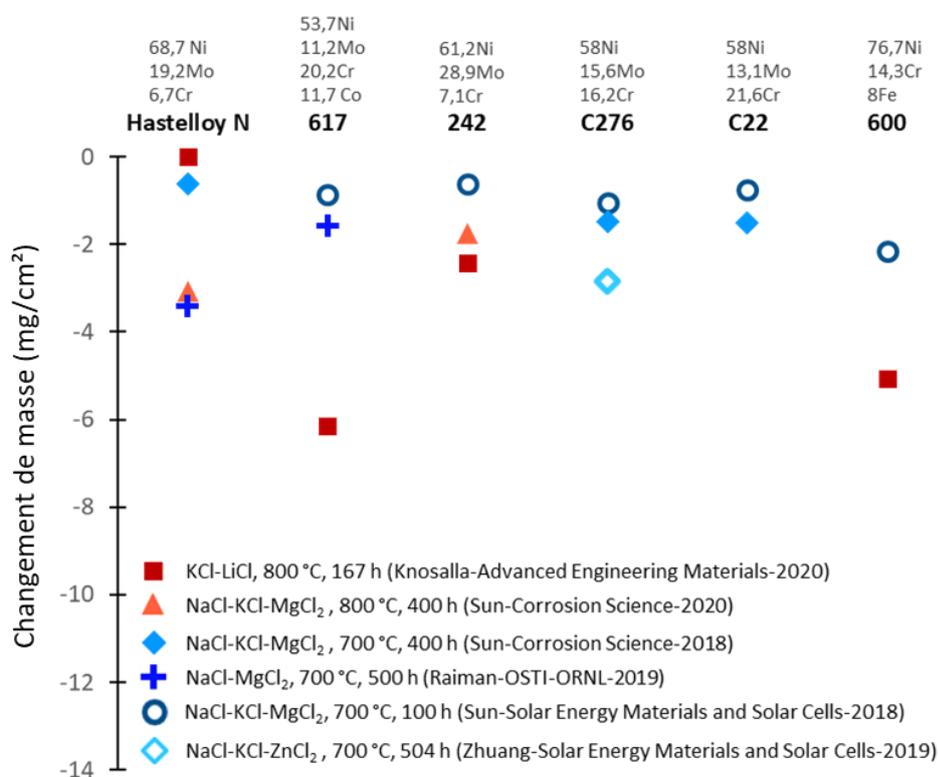


Figure 1.9 : Pertes de masses obtenues après corrosion de plusieurs alliages en milieux chlorures.

1.2.2 Matériaux non métalliques

1.2.2.1 Oxydes et céramiques en conditions oxydantes

Les céramiques, en raison de leur comportement physico-chimique relativement inerte, sont des matériaux d'intérêt pour les procédés de retraitement du combustible nucléaire en milieux sels fondus [66,67]. La résistance à la corrosion de matériaux céramiques dans les conditions de retraitement pyrochimique du combustible a été étudiée [28]. Douze échantillons différents ont été immergés dans le sel fondu de NaCl-KCl, et exposés en phase vapeur sous barbotage de chlore gazeux à 750 °C. La Figure 1.10(a) montre les vitesses de corrosion des matériaux céramiques dans le sel fondu et dans la phase vapeur sous chlore gazeux. Les céramiques, qui présentent une bonne résistance à la corrosion (<0,1 mm/an), sont le nitrure de silicium (Si_3N_4), l'alumine (Al_2O_3), l'oxyde de béryllium (BeO), la mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) et la cordiérite ($\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$).

Les surfaces de Si_3N_4 et $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ n'ont pratiquement pas changé après immersion. Le faciès de SiC, dont la vitesse de corrosion est élevée, présente des déchaussements de grains. La différence de résistance à la corrosion entre SiC et Si_3N_4 semble provenir d'une meilleure stabilité du film protecteur de SiO_2 formé sur Si_3N_4 .

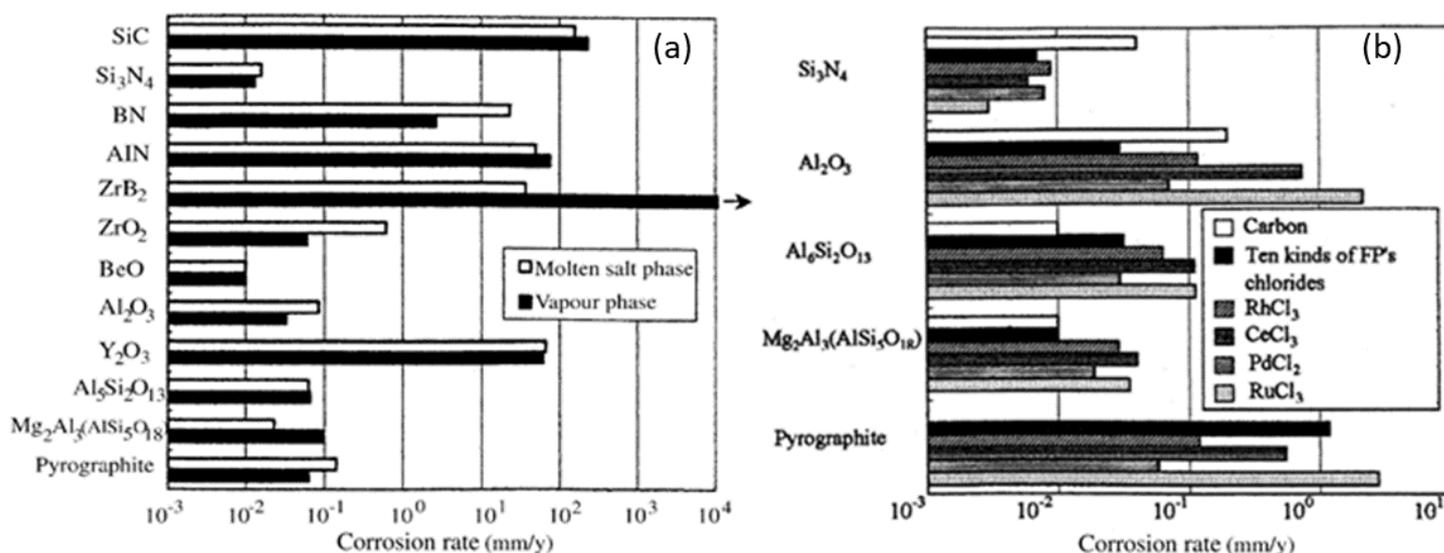


Figure 1.10 : Vitesse de corrosion de différentes céramiques (a) dans NaCl-KCl à 750 °C sous barbotage de Cl_2 (b) mêmes conditions en présence de carbone et de produits de fission (dix chlorures testés : YCl_3 , AgCl , PrCl_3 , SmCl_3 , DyCl_3 , EuCl_3 , TbCl_3 , GdCl_3 , NdCl_3 , LaCl_3) [28].

Si_3N_4 , Al_2O_3 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ et $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$, qui ont montré une bonne résistance à la corrosion dans le sel fondu sous chlore gazeux, ont été testés dans le sel fondu en présence de carbone et de chlorures de produits de fission, sous chlore gazeux. Dix chlorures considérés comme thermodynamiquement inertes pour la corrosion sont d'abord ajoutés (0,1 mol chacun), puis séparément : RhCl_3 , CeCl_3 , PdCl_2 et RuCl_3 .

Comme le montre la Figure 1.10(b), Si_3N_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ et $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ ont présenté une bonne résistance à la corrosion quel que soit l'environnement. La tenue de Al_2O_3 a diminué en présence des chlorures de Ce et de Ru. Les auteurs retiennent Si_3N_4 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ et $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ comme matériaux

candidats pour résister au milieu corrosif dans le retraitement du combustible. Ils concluent par la nécessité d'étudier les matériaux retenus en présence d'uranium, de plutonium et de transuraniens.

1.2.2.2 *Oxydes et céramiques en conditions inertes*

Le sel d'essai LiCl-KCl-UCl₃, placé sous argon ultra pur (99,9998 vol.%) et purifié par barbotages de Cl₂ et HCl, a permis d'évaluer la résistance des trois céramiques : BN, Si₃N₄ et zircone yttrée jusqu'à 750 °C [68]. Des essais gravimétriques de 100 h montrent que la zircone yttrée présente un très bon comportement, avec une vitesse de corrosion de 0,07 mm/an à 750 °C. Toutefois, malgré une structure globale sans signes de dégradation, des cavités surfaciques, dans lesquelles U s'accumule, sont signalées. Ce phénomène proviendrait de changements localisés de phases de la zircone yttrée, qui entrainerait l'apparition de rugosités et de microfissuration en surface.

Les échantillons de BN et Si₃N₄ subissent en revanche une dégradation prononcée, avec des gains de masses respectifs de 0,033 et 0,012 g/cm² à 750 °C, provenant d'une pénétration de U dans leurs matrices corrodées. Dans le cas de Si₃N₄, les analyses allant de la matrice à la surface montrent, sur plus de 1 mm d'épaisseur, un appauvrissement graduel en MgO, additif de frittage de la céramique, et un enrichissement en U. La dissolution de l'additif de frittage aurait donc permis l'infiltration du sel dans la matrice de l'échantillon, à laquelle s'ajoute une dégradation mécanique provoquée par le refroidissement de l'échantillon corrodé. Néanmoins, les auteurs ne précisent pas si UCl₃ qui constitue le sel ne s'oxyde pas en UCl₄ sous l'effet d'une purification par Cl₂, ce qui peut alors augmenter la corrosivité du sel après traitement. Quoi qu'il en soit, le choix d'un additif adéquat lors de la conception des céramiques semble donc déterminant pour la tenue de ces matériaux en milieux sels fondus.

1.2.3 Revêtements

De nombreux travaux se penchent désormais sur la protection de matériaux par application de revêtement à leur surface. Cette approche est profitable dans la mesure où un substrat apprécié pour ses propriétés thermo-mécaniques ou son faible coût peut voir sa tenue à la corrosion améliorée par le revêtement d'une phase davantage résistante à la corrosion en milieux sels fondus

1.2.3.1 *Revêtement métallique*

L'alliage à base de nickel, Hastelloy C22, est un matériau coûteux en raison de son excellente résistance à la corrosion dans des conditions extrêmes, en particulier contre la corrosion sous contrainte. Afin de permettre son développement à destination des centrales biomasses, un revêtement C22 sur une base fer TP347H par revêtement laser peut considérablement réduire les coûts, en conservant les propriétés mécaniques du substrat TP347H tout en améliorant sa résistance à la corrosion. Une étude comparative a été réalisée sous air dans KCl-NaCl entre le revêtement laser C22 (3,5 mm), l'alliage C22 et l'acier inoxydable TP347H à basse et à haute température (450–750 °C) [30]. Les résultats ont non seulement montré que l'alliage TP347H revêtu de C22 a montré une meilleure tenue à la corrosion que l'alliage non revêtu avec des pertes de masses dix fois inférieures, mais également que le revêtement C22 a mieux résisté que l'alliage C22. Les auteurs attribuent cette différence à la structure nanocristalline du revêtement C22 formé par laser.

Des revêtements métalliques alumino-formeurs de type MCrAlX (M = Ni et/ou Co ; X = Y, Hf, Si, et/ou Ta) sont retenus pour protéger des alliages par formation de couche dense et adhérente d'alumine. Plusieurs revêtements alumino-formeurs déposés sur un alliage SS310 ont été étudiés dans le mélange NaCl-KCl à 700 °C sous atmosphère inerte de N₂ [69]. L'acier inoxydable non revêtu présente une vitesse de corrosion élevée de ~4500 µm/an, estimée par électrochimie. Les différents revêtements déposés (~1 mm) ont permis de diminuer cette vitesse de corrosion (570 µm/an pour NiCoCrAlYTa, 980 µm/an pour NiCoCrAlYHfSi, 1230 µm/an pour NiCoCrAlY, et 1240 µm/an pour NiAl). Toutefois la vitesse de corrosion la moins élevée (190 µm/an) est obtenue par pré-oxydation du revêtement NiCoCrAlYTa. Cette pré-oxydation réalisée à 900 °C pendant 24 h, permet de former une couche dense et uniforme d'alumine. L'observation transverse de la couche atteste d'une bonne tenue du revêtement et du substrat.

Des métaux amorphes, dont la structure vitreuse est créée lorsque les métaux ou leurs alliages sont refroidis très rapidement, constituent des revêtements candidats pour la résistance à la corrosion de matériaux dans les sels de chlorures fondus [70]. Plusieurs revêtements métalliques amorphes ont été appliqués sur l'alliage 230 à base de Ni et évalués dans KCl-MgCl₂ fondu à 750 °C pendant 300 h. Trois revêtements d'environ 250 µm d'épaisseur ont été testés : un revêtement entièrement amorphe Fe-25Cr-10Mo et deux revêtements partiellement amorphes Ni-(20-40)Cr. Les échantillons non revêtus, analysés après immersion, ont subi une dégradation surfacique avec un appauvrissement en chrome d'une profondeur médiane de 33 µm. Les échantillons revêtus n'ont subi aucune attaque observable sur le substrat métallique sous-jacent ou d'appauvrissement en éléments dans les revêtements. Les cartographies EDX indiquent que la totalité des revêtements testés ne montrent pas de signe de déchromisation après immersion, malgré des teneurs importantes (20-40 masse%) en Cr.

La boruration est un procédé de traitement à haute température, au cours duquel des atomes de bore diffusent à travers la surface d'un matériau métallique afin de former des couches de borures métalliques. Cette méthode permet d'améliorer efficacement les propriétés mécaniques des alliages comme la dureté, la résistance à l'usure et à la fatigue [71,72]. Deux alliages à base de nickel, C276 et 718, ont été corrodés dans KCl-MgCl₂-NaCl à 800 °C pendant 100 h avec et sans boruration [73]. Les pertes de masses des alliages C276 et 718 traités (respectivement 0,03 et 0,42 mg/cm²) sont significativement réduites par rapport à celles des alliages non-traités (respectivement 0,73 et 2,06 mg/cm²). Les couches borurées restent intactes après immersion et fortement adhérentes au substrat. Les auteurs expliquent cette tenue supérieure par des enthalpies libres standards de formation de chlorures métalliques à partir des borures métalliques positives à 800 °C.

1.2.3.2 *Revêtement d'oxydes*

Une couche de zircone yttrée (ZrO₂-8masse%Y₂O₃) de 50 µm d'épaisseur (liée au substrat par NiCrAlY) a été déposée par plasma sur un échantillon de SS316L [74]. Ce dernier, corrodé dans le mélange LiCl-KCl à 600 °C sous argon pendant 1000 h, présente une perte de masse près de 4 fois inférieure au même alliage non revêtu corrodé pendant seulement 25 h. Les observations en coupe transverse du matériau revêtu corrodé, par comparaison à celles du matériau non corrodé, ne révèlent aucune pénétration du sel dans la couche de zircone. Les auteurs constatent l'absence de dégradation de la couche déposée et l'absence de diffusion préférentielle d'élément d'alliage, contrairement au faciès

observé sur l'acier non revêtu. La zircone yttrée permettrait donc de protéger efficacement de la corrosion un acier initialement peu résistant.

Du graphite haute densité, revêtu de zircone yttrée liée par NiCrAlY, a vu sa résistance à la corrosion dans LiCl-KCl à 600 °C pour 2000 h d'immersion considérablement augmenter par rapport au graphite non revêtu [26]. Ce dernier subit une perte de masse linéaire avec la durée d'immersion, provoquée par un élargissement de ses porosités. En revanche, après 2000 h d'essai, l'échantillon recouvert de zircone yttrée ne présente qu'un insignifiant gain de masse, attribué à des résidus de sels solidifiés. Les observations transverses ne montrent aucune dégradation ou infiltration du sel à travers le revêtement. Toutefois des microfissures sont identifiées à l'interface NiCrAlY/graphite. Formées par des contraintes thermiques, les auteurs soulignent donc qu'une sélection approfondie du liant de revêtement est nécessaire pour garantir une bonne adhérence au graphite.

Les revêtements de zircone stabilisée à l'yttrium pulvérisés par plasma peuvent présenter une porosité substantielle et de nombreuses microfissures, ce qui diminue la durée de vie de ces revêtements par infiltration d'espèces corrosives à haute température. Par conséquent, plusieurs méthodes de scellage ont été employées pour éliminer les défauts inhérents aux revêtements, en particulier un colmatage par recouvrement de Al_2O_3 [75]. La résistance à la corrosion des revêtements YSZ sur graphite avec et sans colmatage par Al_2O_3 dans le sel NaCl-KCl fondu a été étudiée à 750 °C. Les pertes de masses, après 12 h d'immersion, du revêtement colmaté par Al_2O_3 étaient bien inférieures à celle du revêtement YSZ poreux. La couche de Al_2O_3 semble avoir efficacement protégé le revêtement YSZ sous-jacent contre la corrosion. Des essais d'immersion prolongés seraient pertinents afin d'évaluer la résistance à la corrosion à long terme des revêtements YSZ colmatés par Al_2O_3 .

La résistance d'un revêtement $Al_2O_3-Cr_2O_3$ (200-250 μm lié par NiCrAlY) déposé sur un superalliage 713LC a été étudiée dans LiCl-3,5%Li₂O sous atmosphère mélangée Ar+10%O₂ à 675 °C [76]. Les résultats gravimétriques obtenus après immersion de 216 h montrent une perte de masse pour l'échantillon revêtu plus de quatre fois moins grande que celle de l'alliage simple. Les observations pour le revêtement corrodé suggèrent que la solution solide $Al_2O_3-Cr_2O_3$ réagit avec Li₂O présent dans le sel, pour former une couche dense, continue et protectrice de LiAl(Cr)O₂ en surface du revêtement. Ni l'alliage de liaison ni le substrat ne présente d'appauvrissement en élément métallique.

Les ciments à base de silice sont capables de protéger les alliages métalliques de l'attaque corrosive des chlorures fondus à hautes températures. Ces ciments réfractaires sont utilisés dans l'industrie métallurgique pour protéger les structures métalliques et les briques à l'intérieur des fours contenant du laitier, métal fondu et/ou du verre fondu. Parmi les ciments testés [77], le ciment 645-N (comp. massique : 40-75% SiO₂, 5-20% H₄MgO₃P₂, 5-10% ZrSiO₄, 5-20% MgO) s'est révélé être le plus résistant chimiquement dans NaCl-LiCl fondu à 650°C. Du nitrure de bore (BN), bloquant les pores du ciment durci, a permis d'empêcher l'infiltration du sel fondu vers la surface métallique. Les vitesses de corrosion estimées par méthode de Tafel sont de $7,72 \pm 0,32$ mm/an à 650 °C pour l'acier inoxydable 347 nu et de $9 \cdot 10^{-4}$ mm/an pour l'acier revêtu.

1.2.4 Conclusions

Les travaux de recherche présentés indiquent que la corrosion à haute température des matériaux dans les chlorures fondus est un processus complexe, comprenant l'interaction entre les espèces dissoutes dans le sel et les matériaux immergés mais également l'interaction entre la couverture gazeuse et le sel fondu. Il semble que la corrosion soit principalement provoquée par les impuretés corrosives contenues dans le sel, qui proviennent généralement de la phase gazeuse ou de l'absorption d'humidité dans les sels de chlorures. D'autre part la corrosion des alliages dans les chlorures fondus sous air et sous atmosphère inerte montre des vitesses et des mécanismes de corrosion différents. Ces comportements doivent être pris en compte dans le développement de méthodes de protection contre la corrosion.

Du côté des métaux, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans divers sels de chlorures et dans différentes conditions d'essais (phase gazeuse, température, nature du contenant...) confirme la meilleure tenue des alliages à base de nickel comparée à celle des alliages à base de fer. A côté de l'élément d'alliage majeur, la nature et la teneur des éléments secondaires ont un impact important sur la tenue de l'alliage, bien que leurs aspects bénéfiques et leurs rôles dans les processus de corrosion soient encore discutés. Malheureusement, peu d'auteurs, au-delà de l'estimation des vitesses de corrosion et de l'identification des produits formés, proposent des mécanismes de corrosion devant la complexité des interactions impliquées et le peu d'acquis expérimentaux sur les systèmes considérés.

Une autre classe de matériaux prometteurs est celle des céramiques, dont certaines offrent des résistances à la corrosion importantes en milieux sels fondus. Certains composés carbonés et des oxydes tels que l'alumine sont évalués comme peu réactifs dans ces milieux dans la limite des conditions et des durées retenues. Bien que ces céramiques, aux compositions peu complexes, offrent des comportements inertes avantageux, leurs propriétés mécaniques limitées peuvent restreindre leur domaine d'utilisation.

De nombreuses études portent désormais sur la combinaison des bonnes tenues chimiques de céramiques et des propriétés mécaniques avantageuses des métaux, en élaborant des revêtements ou des matériaux composites. Ces associations aux résultats prometteurs offrent de nouvelles possibilités quant à l'élaboration de matériaux résistants à ces milieux extrêmes. La majorité des résultats recueillis permet d'appréhender les mécanismes fondamentaux et de cerner le potentiel de ces matériaux prometteurs. Néanmoins les résultats concernent en grande partie des immersions de matériaux en conditions statiques et isothermes.

Au regard de l'influence des différentes conditions expérimentales, les vitesses de corrosion, les pertes de masses et autres résultats ne sont pas dissociables du mode opératoire utilisé dans les études. Le mode de mesure de la corrosion est impactant : les estimations électrochimiques, par polarisation potentiodynamique, sur de courtes durées ne donnent pas les mêmes résultats que ceux d'immersions sur de longues durées. Même dans le dernier cas, le changement de masse et la mesure d'épaisseur de matériau perdu ne permettront pas nécessairement de conclure de la même manière.

Il est nécessaire également de tenir compte de la température, de la durée d'essai et de la nature du sel, mais également de la corrosivité (inerte ou non) de l'atmosphère de test, du matériau du creuset et surtout du degré de pureté du sel (avant fusion, si des méthodes de purification ont été employées, par voie gazeuse, métallique ou électrolytique). Tous ces paramètres sont susceptibles d'influencer le comportement du matériau vis-à-vis de sa corrosion. C'est pourquoi les comparaisons directes entre les résultats de différentes études de corrosion restent délicates et peuvent réserver un large degré d'incertitude dans leurs interprétations.

Ces variations dans les protocoles d'essai, en particulier la pureté du sel d'étude, du gaz d'essai et des méthodes de purification employées, peuvent significativement modifier les conditions thermodynamiques du sel d'essai. Il convient de s'intéresser préalablement à ces dernières afin d'anticiper la tenue des matériaux immergés.

1.3 Thermodynamique

La représentation graphique des données thermodynamiques des systèmes aqueux tels que présentés par Pourbaix dans ses diagrammes potentiel-pH peut être transposée à des milieux non-aqueux comme les sels fondus [78]. Lorsque l'on considère un système à plusieurs composants, la principale méthode consiste à convertir les données thermodynamiques en équations linéaires reliant l'énergie libre de chaque réaction aux fonctions logarithmiques de composition. Il existe une telle équation pour chaque réaction possible entre chaque constituant présent. Les relations sont représentées graphiquement et le diagramme résultant résume les propriétés thermodynamiques du système à une température donnée.

La composante variable proposée par Lux et Flood en milieux sels fondus chlorures est l'activité de l'ion oxyde, exprimée par son cologarithme : $p(a_{O^{2-}}) = -\log(a_{O^{2-}})$. Cette variable semble appropriée lorsqu'on considère des systèmes impliquant des oxydes, ou de l'oxygène, en contact avec des chlorures fondus, ce qui est adapté aux conditions dans lesquelles les chlorures fondus sont normalement manipulés. Ainsi, les propriétés oxydo-réductrices du sel et les domaines de passivité ou d'immunité de métaux sous l'effet de l'oxoacidité peuvent être présentés par la construction de diagramme « potentiel-oxoacidité » qui sont comparables aux diagrammes potentiel-pH calculés dans les solutions aqueuses [79].

1.3.1 Stabilité thermodynamique d'un sel de chlorure

Soit la réaction redox :



La relation de Nernst est donnée par :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1.6)$$

$E_{\text{ox/red}}$ et $E_{\text{ox/red}}^0$ sont respectivement le potentiel d'équilibre et le potentiel standard du couple ox/red (V), R la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la température (K), n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, F la constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$) et a_i l'activité de l'espèce i.

Un sel de chlorure MCl fondu (M pouvant être Li, Na, K ou autre élément susceptible de former des chlorures) est stable sur un certain domaine de potentiel, qui s'étend de zéro sur l'échelle de l'électrode de chlore où le sel s'équilibre avec le chlore gazeux à une pression de 1 bar, selon l'équilibre :



dont le potentiel d'équilibre est exprimé par :

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (1.8)$$

à une valeur négative de potentiel associée au système M^+/M :



Le potentiel d'équilibre du couple M^+/M s'écrit :

$$E_{\text{MCl}/\text{M}} = E_{\text{MCl}/\text{M}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a_{\text{MCl}}}{a_{\text{M}} a_{\text{Cl}^-}} \quad (1.10)$$

Entre ces deux potentiels, le sel de chlorure sera partiellement dissocié dans le milieu et son potentiel variera avec les activités du métal et du chlore, selon la constante d'équilibre (1.13) donnée par la réaction de dissociation (1.11) du sel :



$$\log K = -\frac{\Delta G_{\text{MCl}}^0}{2,3RT} \quad (1.12)$$

$$K = \frac{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{a_{\text{MCl}}} \quad (1.13)$$

A l'équilibre, $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$ et $E_{\text{MCl}/\text{M}}$ dépendent respectivement des activités de $\text{Cl}_{2(\text{gaz})}$ et $\text{M}_{(\text{pur})}$, qui sont eux-mêmes associés par la constante d'équilibre (1.13) [80]. Le potentiel du sel à l'équilibre est donc donné par :

$$E_{\text{sel}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{\text{MCl}/\text{M}} \quad (1.14)$$

Le domaine de stabilité du sel est déterminé par la pression partielle en chlore gazeux, et aussi de l'activité en métal, sauf si les conditions permettent au métal d'être présent dans l'état condensé (activité du métal unitaire). Cette éventuelle variation de a_M et a_{Cl_2} signifie qu'un sel donné peut prendre des potentiels d'oxydo-réduction variés et donc présenter un caractère oxydant ou réducteur vis-à-vis des éléments qu'il contient. Le potentiel du sel servira de premier composant dans la construction du diagramme potentiel-oxoacidité.

1.3.2 Notion d'oxoacidité

1.3.2.1 Définition

Les mécanismes de corrosion sont principalement dépendants de la nature et de l'activité des anions contenus dans le sel [81]. Un modèle acide/base analogue à celui de la corrosion aqueuse permet de relier la concentration en anion aux possibles espèces formées par oxydation des espèces métalliques. Ce modèle acide/base est connu comme le modèle Lux-Flood qui définit la base comme le donneur d'ion oxyde O^{2-} et l'acide comme accepteur de l'ion oxyde. Par analogie, l'ion O^{2-} est similaire à l'ion OH^- en solutions aqueuses en tant qu'espèce échangée. Là où la basicité d'une solution aqueuse est reliée à l'activité de l'ion OH^- , la basicité d'un sel fondu peut être associée à l'activité de l'ion oxyde $a_{O^{2-}}$ par le terme pO^{2-} défini comme :

$$pO^{2-} = -\log(a_{O^{2-}}) \quad (1.15)$$

Selon Bronsted un acide d'une solution aqueuse est un donneur d'ions H^+ et l'acidité est définie par :



En sels fondus, l'analogie établie par Lux et Flood présente la notion d'oxobasicité relative à des donneurs d'ions O^{2-} :



La dissolution d'un oxyde métallique peut se produire par réactions acides ou basiques. La dissolution acide se produit à fort pO^{2-} c'est-à-dire lorsque l'activité en O^{2-} est faible dans le sel. L'oxyde métallique se dissocie en ions oxyde et en ions métalliques potentiellement solubles :



Par exemple dans le cas de la dissolution acide de l'oxyde de nickel :



Dans le cas opposé, un sel fondu avec une forte activité d'ion O^{2-} est qualifié de basique. L'oxyde métallique peut réagir avec l'excès d'ion oxyde et créer un oxo-anion métallique potentiellement soluble dans le sel :



Par exemple dans le cas de la dissolution basique de l'oxyde de chrome assistée par son oxydation par O_2 :



Cette réaction de dissolution de l'oxyde de chrome, usuellement passivant pour les alliages, en ions chromates solubles en sels fondus chlorures [31,42,82] reflète la difficulté de former des couches protectrices dans ces milieux, et par conséquent le caractère particulièrement corrosif des sels fondus pour les alliages chromino-formeurs à leur contact.

1.3.2.2 *Influence sur la corrosion*

Bien que l'ion oxyde O^{2-} ne soit pas une espèce oxydante en soit, sa présence joue un rôle essentiel dans la tenue à la corrosion des matériaux. Son activité dans le sel détermine la basicité du sel et cette dernière peut influencer la solubilité d'oxydes métalliques potentiellement protecteurs par dissolution acide ou basique. La solubilité de différents oxydes dans NaCl-KCl à 727 °C pour trois différentes valeurs de basicité a été estimée par Ishituka et al. [31] et est représentée **Figure 1.11**. Cette solubilité a été estimée par analyse ICP-OES de prélèvements de sel dans lequel est immergé l'oxyde.

L'axe des abscisses est orienté avec le milieu acide (forte pO^{2-} soit faible activité en O^{2-}) à gauche et le milieu basique (forte activité en O^{2-} et faible pO^{2-} vers la droite). Les solubilités de NiO et Fe_3O_4 en condition basique sont relativement faibles comparées à celles des autres oxydes, toutefois leurs solubilités en milieu acide restent importantes. Co_3O_4 montre une solubilité élevée mais relativement peu variable selon la basicité, une coloration bleue du sel est observée lors de sa dissolution. Cr_2O_3 est l'oxyde qui présente la solubilité la plus importante avec une coloration jaune du sel, ce qui présage la présence d'une forme hexavalente du chrome, probablement de celle de l'ion chromate CrO_4^{2-} . A noter que Al_2O_3 , employé comme creuset pour les essais, présente une dissolution importante en condition basique d'après l'amincissement des parois du contenant dans ces conditions.

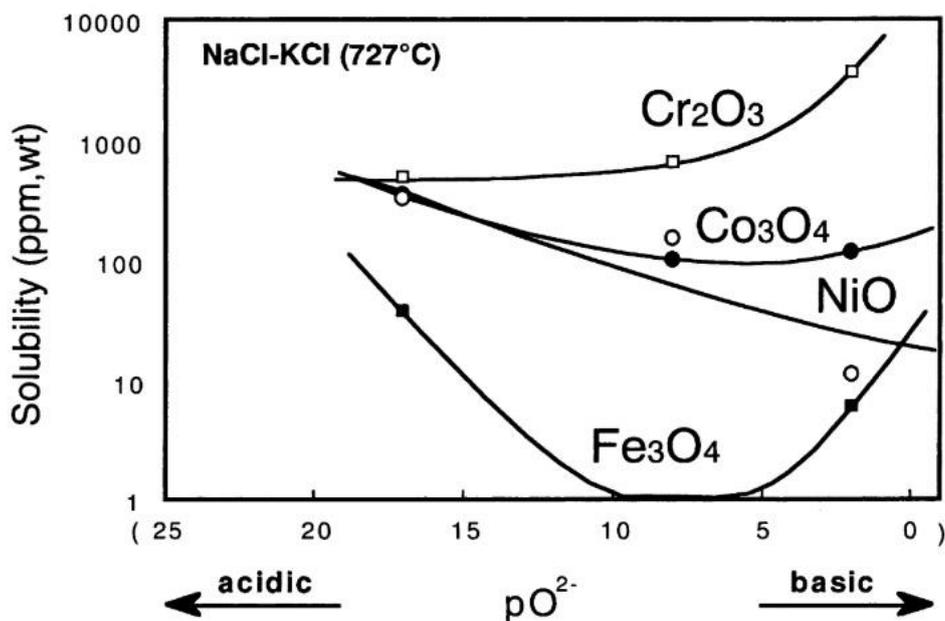


Figure 1.11 : Mesure de la solubilité d'oxydes dans NaCl-KCl fondu à 727 °C pour différentes conditions de basicité (gaz d'essai : 100 % O₂ en conditions basiques, 10 % O₂ + 90 % N₂ en conditions intermédiaires, 1 % HCl + 99 % N₂ en conditions acides) [31].

1.3.3 Corrosion

La dégradation spontanée d'un matériau en milieu oxydant peut être essentiellement attribuée à la réaction de corrosion qui se manifeste en surface par une attaque homogène ou hétérogène. Selon la théorie du potentiel mixte, une réaction de corrosion s'exprime par la combinaison de l'oxydation du métal (réaction anodique partielle) :



et de la réduction de l'oxydant (réaction cathodique partielle) :



où M représente le métal, n le nombre d'électrons, Ox l'oxydant et Red sa forme réduite.

Il peut exister dans les sels fondus plusieurs espèces oxydantes (O₂, Cl₂, H⁺, H₂O, OH⁻), dont la majorité provient d'impuretés dues au caractère hygroscopique du sel [83]. Une approche thermodynamique peut prédire si un métal est stable ou s'il se corrode lorsqu'il coexiste avec des espèces oxydantes. Lorsque la dissolution du métal dans la réaction (1.22) et la réduction de l'oxydant dans la réaction (1.24) sont prises en compte, la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de corrosion ΔG_r° est donnée par :

$$\Delta G_r^\circ = -\Delta G_{M/M^{n+}}^\circ + \Delta G_{Ox/Red}^\circ \quad (1.25)$$

Sachant que :

$$\Delta G_{M/M^{n+}}^\circ = -nFE_{M/M^{n+}}^\circ \quad (1.26)$$

avec $E_{M/M^{n+}}^\circ$ le potentiel standard du couple M/M^{n+} , n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday

et

$$\Delta G_{Red/Ox}^\circ = -nFE_{Red/Ox}^\circ \quad (1.27)$$

On obtient :

$$\Delta G_r^\circ = -nF\Delta E = -nF(E_{Red/Ox}^\circ - E_{M/M^{n+}}^\circ) \quad (1.28)$$

Si ΔG_r° est négatif, soit une différence de potentiel ΔE positive, la corrosion se produit spontanément.

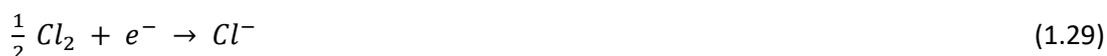
Afin d'uniformiser les demi-réactions, il est nécessaire de définir une référence par rapport à laquelle calculer toutes les différences de potentiel. Comme décrit précédemment, nous avons choisi de calculer les potentiels par rapport au couple redox $Cl_2(g)/Cl^-$ en considérant une activité de $Cl_2(g)$ égale à 1 et une activité en Cl^- , considéré comme solvant en sels chlorures, également égale à 1 [80].

Les principaux facteurs qui déterminent le processus de corrosion dans un système donné sont la noblesse du métal, la stabilité du chlorure, le potentiel initial redox du milieu, les pressions partielles des gaz présents dans le ciel gazeux, le produit de solubilité de l'oxyde métallique et la présence d'impuretés, en particulier l'eau [80].

1.3.4 Construction des diagrammes E-pO²⁻

1.3.4.1 Choix du couple redox de référence

Des calculs sont réalisés pour déterminer les domaines de stabilité thermodynamique de différents composés en fonction du potentiel et de l'oxoacidité. Il est nécessaire de définir un système redox de référence, dont le potentiel standard est fixé à 0 V. En milieu chlorure, le couple redox Cl_2/Cl^- est couramment choisi comme système de référence. La réaction électrochimique de ce couple redox est :



La relation de Nernst de ce système est donnée par :

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{Cl_2}^{1/2}}{a_{Cl^-}} \quad (1.30)$$

Le système redox Cl_2/Cl^- étant retenu comme référence, son potentiel standard E_{Cl_2/Cl^-}^0 est fixé à 0 V.

1.3.4.2 Calcul pour un couple redox indépendant de l'oxoacidité : Na^+/Na

La limite anodique du domaine de stabilité de NaCl correspond à l'oxydation des ions chlorures (seul élément réducteur du système) en chlore gazeux et est donc fixée par le système Cl_2/Cl^- dont le potentiel est la référence pour le calcul de celui des autres systèmes. La limite cathodique est fixée par la réduction des ions Na^+ en Na métal soit la réaction électrochimique suivante :



Dont la relation de Nernst est :

$$E_{Na^+/Na} = E_{Na^+/Na}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{NaCl}}{a_{Na} \cdot a_{Cl^-}} \quad (1.32)$$

Dans la réaction (1.32), le potentiel standard $E_{Na^+/Na}^0$ est inconnu. Afin de déterminer ce potentiel, il faut considérer le système redox de référence (réaction (1.29)). La réaction chimique correspondante s'écrit :



Avec

$$K_{NaCl/Cl_2} = \frac{a_{Na} \cdot a_{Cl_2}^{1/2}}{a_{NaCl}} \quad (1.34)$$

et

$$\Delta G_{NaCl/Cl_2}^0 = -2,3RT \log K_{NaCl/Cl_2} \quad (1.35)$$

A l'équilibre, les potentiels des couples redox sont égaux :

$$E_{Na^+/Na} = E_{Cl_2/Cl^-} \quad (1.36)$$

On en déduit :

$$E_{Na^+/Na}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{NaCl}}{a_{Na} \cdot a_{Cl^-}} = E_{Cl_2/Cl^-}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{Cl_2}^{1/2}}{a_{Cl^-}} \quad (1.37)$$

On obtient par combinaison avec la relation (1.35) :

$$E_{Na^+/Na}^0 - E_{Cl_2/Cl^-}^0 = \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{Cl_2}^{1/2}}{a_{Cl^-}} - \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{NaCl}}{a_{Na} \cdot a_{Cl^-}} \quad (1.38)$$

$$E_{Na^+/Na}^0 - E_{Cl_2/Cl^-}^0 = \frac{2,3RT}{F} \log(K_{NaCl/Cl_2}) \quad (1.39)$$

Sachant que $E_{Cl_2/Cl^-}^0 = 0 V$, et en reprenant la relation (1.35), on obtient :

$$E_{Na^+/Na}^0 = -\frac{\Delta G_{NaCl/Cl_2}^0}{F} \quad (1.40)$$

La relation générale du potentiel $E_{Na^+/Na}$ qui permet de tracer les frontières horizontales du diagramme potentiel-acidité est donc :

$$\Delta E_{NaCl/Na} = -\frac{\Delta G_{NaCl/Cl_2}^0}{F} + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a_{NaCl}}{a_{Na} \cdot a_{Cl^-}} \quad (1.41)$$

1.3.4.3 Calcul pour le couple O_2/Na_2O

En considérant l'hypothèse forte selon laquelle l'activité des ions oxyde O^{2-} est assimilée à l'activité de l'espèce Na_2O , le domaine de stabilité de Na_2O est limité par son oxydation en O_2 , selon la réaction électrochimique :



Dont la relation de Nernst s'écrit :

$$E_{O_2/Na_2O} = E_{O_2/Na_2O}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a_{O_2}^{1/2} \cdot a_{NaCl}^2}{a_{Na_2O} \cdot a_{Cl^-}^2} \quad (1.43)$$

Comme précédemment, dans cette relation la seule inconnue est E_{O_2/Na_2O}^0 . En considérant la réaction électrochimique du système de référence (1.29), la réaction suivante est écrite :



De la même façon, on obtient l'expression générale du potentiel :

$$\Delta E_{O_2/Na_2O} = -\frac{\Delta G_{Na_2O/Cl_2}^0}{2F} + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a_{O_2}^{1/2} \cdot a_{NaCl}^2}{a_{Na_2O} \cdot a_{Cl^-}^2} \quad (1.45)$$

A partir des relations (1.30), (1.41) et (1.45), il est possible de présenter le digramme potentiel-oxoacidité du sel fondu NaCl à 800 °C (**Figure 1.12**), en incorporant le domaine de stabilité de Na₂O retenu comme espèce oxobasique (donneuse d'ion oxyde).

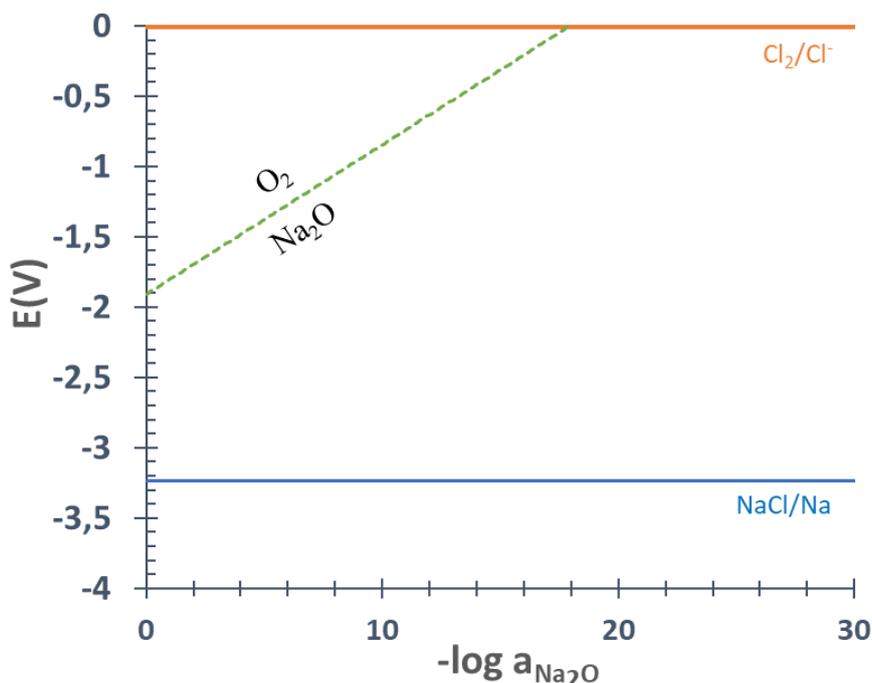


Figure 1.12 : Diagramme potentiel-oxoacidité de NaCl à 800 °C.

Le calcul de $E_{NaCl/Na}$ à 800 °C en utilisant la base de données HSC 6.0 permet d'estimer une valeur du potentiel de décomposition de NaCl de :

$$E_{NaCl/Na} = -3,24 \text{ V}/(Cl_2/Cl^-) \quad (1.46)$$

Pour une pression partielle P_{O_2} fixée, le potentiel d'équilibre du couple O_2/Na_2O varie linéairement en fonction de $p(a_{Na_2O})$. On peut noter que Cl_2 oxyde O^{2-} en O_2 en milieu basique, tandis qu'en milieu suffisamment acide O_2 oxyde Cl^- en Cl_2 .

1.3.4.4 Prédiction thermodynamique du comportement du nickel dans NaCl

Il est possible à partir du diagramme thermodynamique précédent d'y superposer le comportement des éléments métalliques d'intérêt. Celui retenu dans cet exemple sera le nickel. L'oxydation du nickel conduit à la formation de Ni^{2+} . Ce dernier sera solvaté par les anions Cl^- à pO^{2-} élevé, formant $NiCl_2$, ou solvaté par O^{2-} à pO^{2-} faible, formant NiO . Il faut également tenir compte de l'équilibre de précipitation de NiO à partir de $NiCl_2$ [79].

Les deux couples redox et leurs potentiels d'équilibre respectifs sont :

NiCl₂/Ni

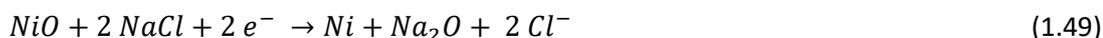


Dont l'expression du potentiel s'écrit :

$$E_{NiCl_2/Ni} = E_{NiCl_2/Ni}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a_{NiCl_2}}{a_{Ni} \cdot a_{Cl^-}^2} \quad (1.48)$$

Ce potentiel ne dépend pas de pO²⁻ et ne dépend que de l'activité de NiCl₂ (on considère ici une activité égale à 1).

NiO/Ni



En considérant la réaction électrochimique du système de référence (1.29), la réaction chimique suivante s'obtient :



Et dont l'expression du potentiel s'écrit :

$$\Delta E_{NiO/Ni} = E_{NiO/Ni}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a_{NiO} \cdot a_{NaCl}^2}{a_{Ni} \cdot a_{Na_2O} \cdot a_{Cl^-}^2} \quad (1.51)$$

Ce potentiel varie de façon linéaire et augmente avec p(Na₂O).

NiO/NiCl₂

Les deux droites des potentiels des couples NiO/Ni et NiCl₂/Ni se croisent à la valeur de pO²⁻ à laquelle NiO précipite, soit une activité de NiO égale à 1. La réaction de précipitation s'écrit :



Le produit de solubilité s'écrit :

$$K_s = \frac{a_{NiCl_2} \cdot a_{Na_2O}}{a_{NiO} \cdot a_{NaCl}^2} \quad (1.53)$$

Et la valeur de pa(Na₂O) s'exprime par :

$$pa(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{K_s \cdot a_{\text{NiO}} \cdot a_{\text{NaCl}}^2}{a_{\text{NiCl}_2} \cdot a_{\text{Na}_2\text{O}}} \quad (1.54)$$

A 800 °C et pour $K_s = 5,95 \cdot 10^{22}$, $a_{\text{NiO}} = 1$, $a_{\text{NiCl}_2} = 1$, $a_{\text{NaCl}} = 1$, on obtient le diagramme potentiel-oxoacidité du nickel présenté **Figure 1.13**.

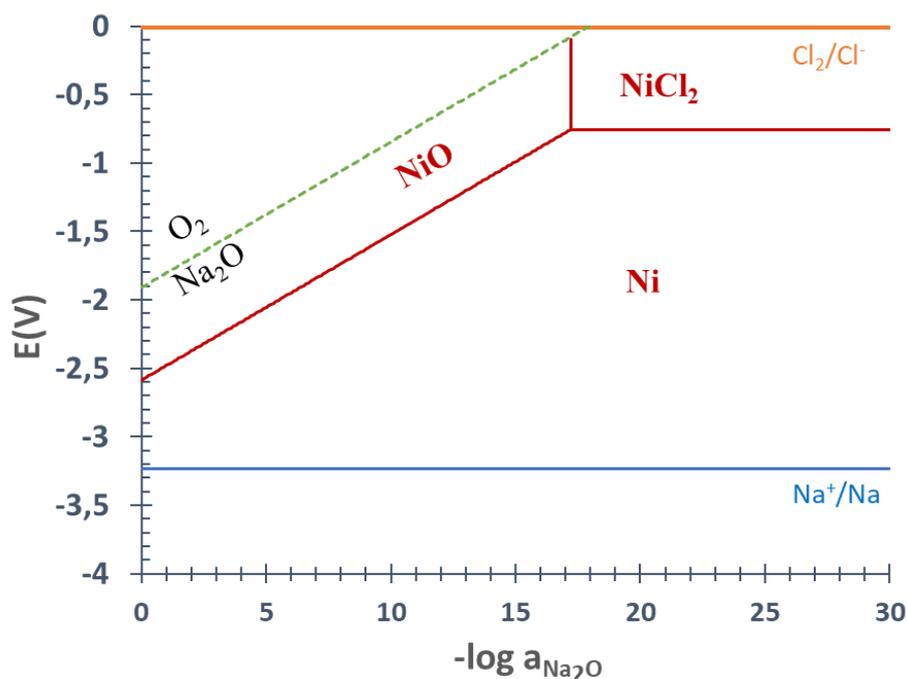


Figure 1.13 : Diagramme potentiel oxoacidité du nickel dans NaCl à 800 °C.

Ce diagramme E-pO²⁻ permet de rendre compte du large domaine de stabilité du nickel métal dans NaCl à 800 °C. Ceci corrobore les observations expérimentales qui font du nickel un des éléments les moins sujet à l'oxydation en milieux chlorures fondus.

1.3.4.5 Conclusion

Les diagrammes potentiel-acidité fournissent de nombreuses informations sur le comportement d'un élément en milieux sels fondus chlorures. Ils permettent de rendre compte de la nature des composés susceptibles de se former, et de cartographier leurs domaines potentiel-oxoacidité de prédominance.

Ces diagrammes, de par leur principe de construction, ne permettent que de fournir des informations valables à l'équilibre, sans tenir compte de l'aspect cinétique des réactions. Un autre aspect, que les diagrammes écartent, concerne l'impact de ligands autres que les ions chlorures ou oxydes, dans la mesure où de nombreuses impuretés complexantes et non identifiées peuvent être contenues dans le sel. Par ailleurs, ces diagrammes ne prennent pas en compte l'activité des éléments solubilisés et solvatés par le milieu.

1.4 Objectif de la thèse

1.4.1 Objectif

Au regard de la revue bibliographique, il paraît évident qu'en dépit du nombre croissant de travaux concernant la corrosion des matériaux en milieux sels fondus chlorures, l'absence de standardisation de ces essais rend difficile la comparaison et la bonne appréciation de la résistance des matériaux communément étudiés. Comme le prévoit la thermodynamique, la teneur en ions oxyde dans le sel est un des facteurs clés dans la bonne tenue d'éventuelles couches protectrices formées en surface des matériaux. Non seulement les protocoles de purification de ces ions oxyde dans le sel, quand ils existent, sont très variés, mais de plus la quantification de l'oxoacidité du sel d'essai n'est que rarement menée.

Afin d'étudier de manière plus méthodique les mécanismes de corrosion en milieux chlorures, l'objectif des travaux présentés sera dans un premier temps d'opter pour la meilleure méthode de quantification des ions oxyde dans un sel qui permettra leur bonne dissolution, ainsi que la meilleure méthode de purification de ces ions oxyde. Dans un deuxième temps il sera question d'étudier l'influence de l'oxoacidité sur la corrosion de matériaux de différentes natures dans le sel choisi. En plus de la teneur en ions oxyde, l'impact du gaz d'essai sur la corrosivité du sel sera également étudié.

1.4.2 Choix du sel

En raison d'une meilleure solubilité du Pu et des produits de fission, d'un faible pouvoir modérateur permettant d'envisager un cycle U-Pu ou Th-U et des températures de fusion plus faibles pour certains eutectiques notamment avec NaCl, les sels de chlorures présentent un intérêt industriel pour le CEA et ses partenaires. NaCl serait alors employé comme composé de départ. Dans le cadre de cette étude portant sur l'influence de l'oxoacidité, il est important de sélectionner un mélange qui offrira une bonne solubilité des ions oxyde. Contrairement au mélange binaire NaCl-MgCl₂ couramment retenu comme sel d'étude pour les systèmes nucléaires, NaCl-CaCl₂ permet une meilleure solubilité des ions oxyde, comme l'illustre la **Figure 1.14** qui présente la solubilité de MgO dans NaCl-MgCl₂ et de CaO dans NaCl-CaCl₂.

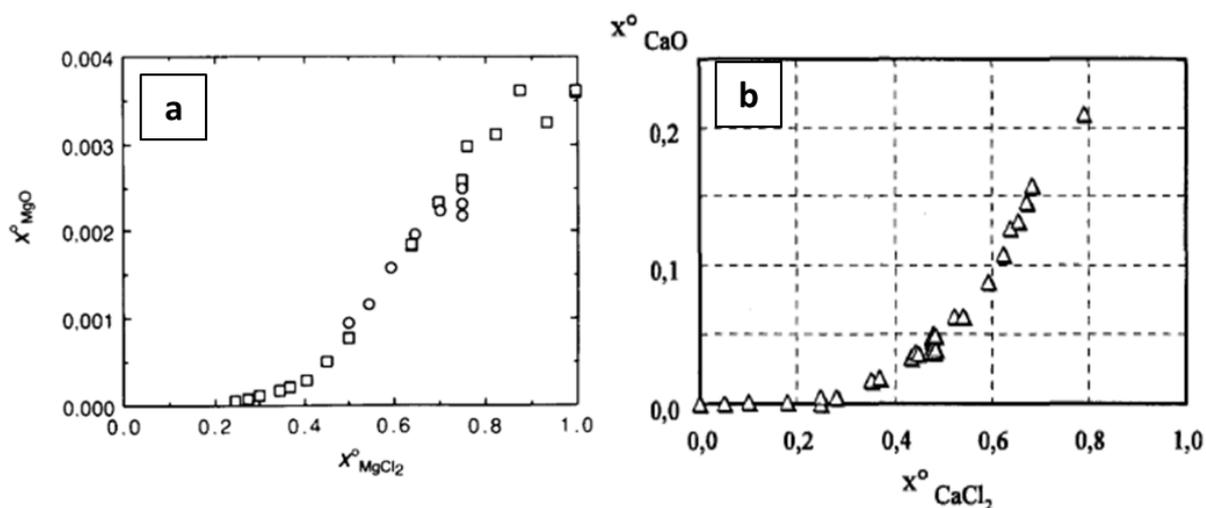


Figure 1.14 : Solubilité de (a) MgO dans NaCl-MgCl₂ (□ : 730 °C, ○ : 830 °C) (b) CaO dans NaCl-CaCl₂ (850 °C) [84].

D'après les solubilités reportées, aux compositions eutectiques (57mol% NaCl - 43 mol% MgCl₂ et 47mol% NaCl - 53mol% CaCl₂ dont le diagramme de phase est présenté **Figure 1.15**), une meilleure solubilité des ions oxyde est obtenue pour NaCl-CaCl₂. Par conséquent ce dernier sera le sel retenu pour cette étude.

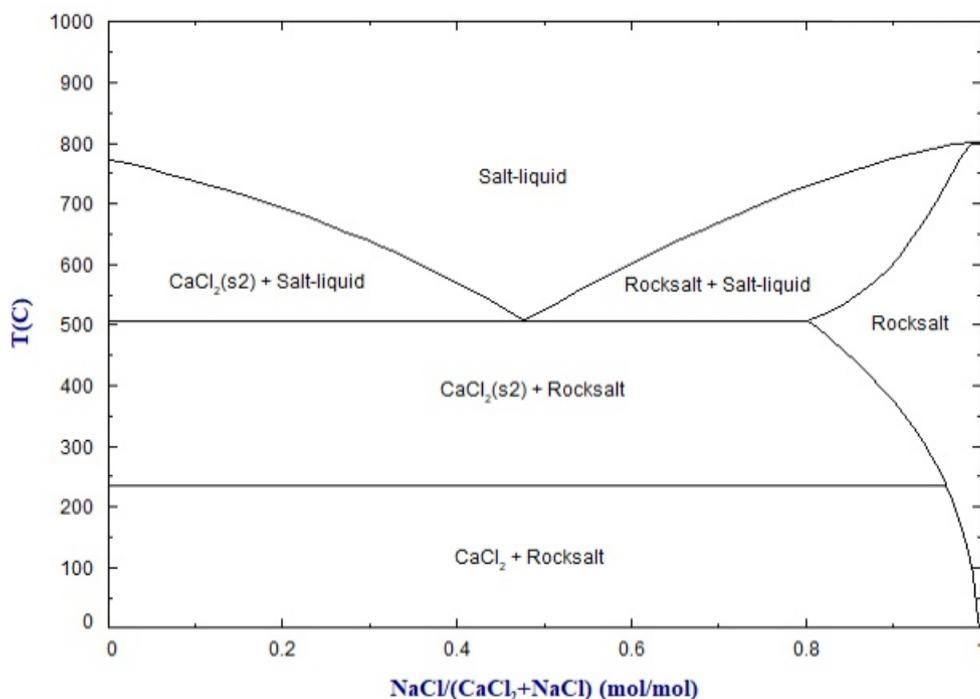


Figure 1.15 : Diagramme de phase du système NaCl-CaCl₂ [85].

1.4.3 Choix des matériaux

Les matériaux sélectionnés pour les essais d'immersion sont les suivants :

- Hastelloy C276 : cet alliage à base de nickel, étudié pour de nombreux milieux extrêmes, présente à travers la littérature une relativement bonne tenue en sels fondus chlorures, attribuable à sa riche teneur en molybdène.

- Acier inoxydable 304 : cet alliage à base de fer bénéficie d'une maturité industrielle et d'une composition peu complexe (Fe-18Cr-10Ni), mise à profit pour étudier de façon représentative les mécanismes de corrosion des aciers inoxydables en milieux chlorures.

- Carbure ternaire Cr_2AlC : ce matériau fait partie d'une classe de composé appelée phase MAX, aux propriétés physico-chimiques empruntant à la fois aux céramiques et aux métaux. Ces composés se sont montrés très résistants en milieux haute température [86]. De récentes études essayent de comprendre leurs bonnes tenues observées en milieux chlorures fondus [87].

1.4.4 Travaux présentés

Le présent mémoire s'articule autour de deux grands axes. Le premier est consacré à une étude électrochimique du sel d'essai NaCl-CaCl_2 en vue de quantifier la teneur en ions oxyde et donc l'oxoacidité du sel. Il s'agira d'une part de sélectionner la meilleure méthode de quantification des ions oxyde mais également la meilleure méthode pour leur purification.

Le second axe s'intéresse aux essais d'immersion des matériaux dans le sel dans différentes conditions de pouvoir oxydant et d'oxoacidité. Ces essais permettront de mieux comprendre l'influence du milieu sur les mécanismes de corrosion impliqués. Des essais d'immersion couplés à des analyses des gaz produits par chromatographie gazeuse permettront d'appuyer les hypothèses formulées.

Le chapitre 2 est dédié aux conditions expérimentales et aux principales techniques d'analyses et de caractérisation employées lors de ces travaux de thèse.

Chapitre 2 : Matériaux, méthodes et dispositifs expérimentaux

Ce chapitre présente les techniques et montages expérimentaux utilisés pour les différentes études réalisées en milieux sels fondus. La manipulation de sels de chlorures hygroscopiques fondus à haute température impose un dispositif expérimental et un protocole de préparation adéquats et décrits ici. Le dispositif destiné aux essais d'immersions y est également illustré. Les techniques électrochimiques, telles que la chronopotentiométrie ou la voltammétrie cyclique, sont présentées ainsi que la nature et le rôle des électrodes qui y sont associées. Les méthodes physiques de caractérisation des matériaux sont également décrites comme la diffraction de rayons X ou la microscopie électronique à balayage.

2.1 Montage expérimental

En raison du caractère hygroscopique des sels de chlorures utilisés, les manipulations et le stockage des sels sont réalisés en boîte à gants remplie d'une atmosphère inerte d'argon (pureté >99,999, ≤ 3 ppm mole H_2O et ≤ 2 ppm mole O_2)

2.1.1 Cellule de travail

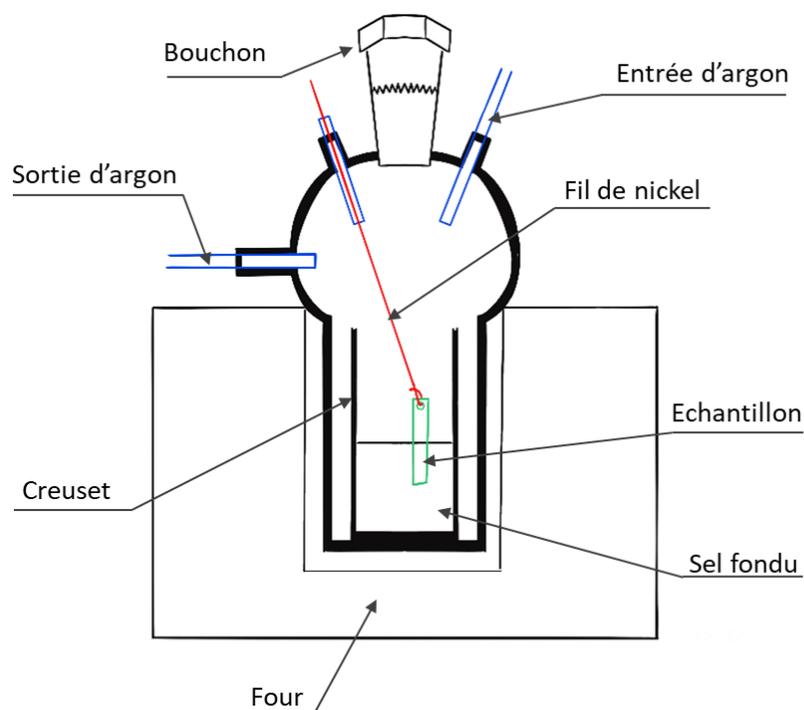


Figure 2.1 : Schéma du montage expérimental employé pour les manipulations en sels fondus chlorures.

Le montage expérimental (**Figure 2.1**) comprend :

- Un four à résistance pouvant atteindre 1000 °C.
- Un réacteur fermé en verre Pyrex ou en quartz, composé d'un haut et d'un bas de cellule assemblés par un collier de serrage et joint par de la graisse à vide afin d'assurer l'étanchéité.
- Un creuset en alumine ou en carbone vitreux

- Plusieurs entrées munies de bouchons étanches ou percés et munis de joints en silicone, permettant d'introduire dans la cellule des gaines pour la circulation du gaz, des électrodes ou des échantillons de matériaux.

Le gaz contenu dans la cellule est isolé de celui de la boîte à gants et un gaz d'argon ultrapur (pureté >99,9999 %, <0,5 ppm mole H₂O et <0,1 ppm mole O₂) circule dans la cellule avec un débit de ~50 ml/min.

2.1.2 Préparation du sel fondu

Les sels de chlorures d'alcalins et alcalino-terreux sont pour la grande majorité hygroscopiques. La présence d'eau dans le sel peut induire des réactions indésirables telle que la formation d'espèces de type oxydes, hydroxydes ou oxychlorures lors de la fusion du sel. Leur présence peut perturber les réactions étudiées et l'interprétation des résultats. La présence d'eau dans le sel peut également augmenter la corrosivité du sel et aggraver la corrosion des matériaux. Il est donc important de limiter au maximum le contact du sel avec toute source d'humidité y compris l'air ambiant.

Les sels de chlorures employés (CaCl₂ >98% anhydre, NaCl >99% anhydre, Sigma-Aldrich) sont pesés puis mélangés dans un creuset afin d'obtenir 100 g du binaire NaCl-CaCl₂ (53-47 mol%). Le creuset est placé dans la cellule et le protocole de fusion s'effectue de la manière suivante :

Tableau 2.1 : Etapes de fusion du mélange NaCl-CaCl₂ réalisées avant chaque essai.

Étape	Température (°C)	Atmosphère	Durée (h)	Aspect du sel	Différence de masse après étape
0	ambiante	argon	-	Poudre non fondue	-
1	200	vide	12	Poudre non fondue	-2,42 %
2	450	vide	1	Poudre non fondue	-
3	625	argon	2	Liquide trouble et noirâtre	-
4	625	vide	2	Liquide avec dégagements gazeux observés	-0,12%
5	600	argon	48	Liquide incolore et limpide	-

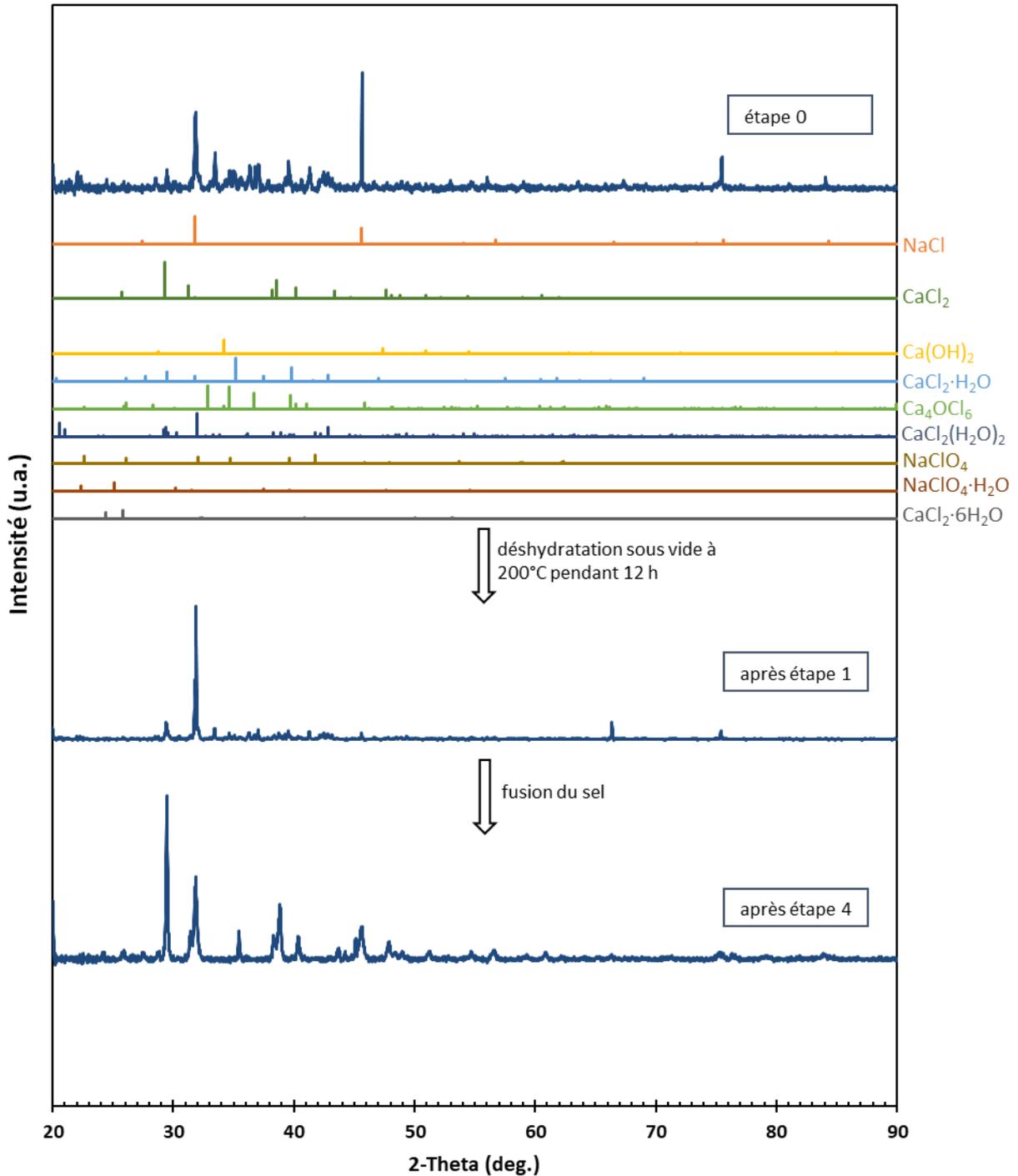


Figure 2.2 : Diffractogrammes de prélèvements du mélange NaCl-CaCl₂ à différentes étapes de préparation de sa fusion.

Lorsque la première étape, qui consiste à déshydrater le sel en le chauffant à 200°C sous vide, est omise, une grande quantité d'eau se condense et s'agglomère en haut de cellule lors de la fusion. La perte de masse et diffractogramme du mélange NaCl-CaCl₂ après mélange et avant déshydratation (**Figure 2.2**) montre qu'une grande quantité d'impuretés de types chlorures hydratés, hydroxydes et oxychlorures compose le sel avant fusion, malgré son stockage et sa manipulation en atmosphère inerte et sa qualification commerciale « anhydre ».

2.2 Electrochimie : théories et techniques

Différentes techniques électrochimiques ont été utilisées lors de cette étude. Cette partie décrit leurs principes généraux et leur aspect théorique. Le montage électrochimique se compose de trois électrodes et d'un potentiostat-galvanostat Ametek Versastat 4 Princeton Applied Research connecté à un ordinateur. Le logiciel VersaStudio permet l'acquisition des expériences. L'exploitation et la simulation des courbes sont réalisées à partir des logiciels Excel, CorrView et Zview.

2.2.1 Electrodes

Un système à trois électrodes repose sur l'utilisation d'une électrode de travail (sur laquelle est appliquée la variation de potentiel par rapport à une électrode de référence), d'une électrode de référence (qui permet de mesurer le potentiel des autres électrodes) et d'une contre-électrode (qui permet la circulation du courant). Les électrodes sont contenues et maintenues dans des gaines en verre Pyrex puis insérées dans la cellule. Ces gaines sont scellées à l'extrémité supérieure par une pâte silicone (CAF4, Elkem Corp.).

2.2.1.1 Electrode de référence (REF)

L'électrode de référence permet de fixer un potentiel qui servira de comparaison pour ceux obtenus lors des réactions étudiées. Sa valeur doit rester stable au cours du temps et reproductible. L'électrode de référence utilisée est l'électrode d'argent, son potentiel est fixé par l'équilibre Ag^+/Ag et obéit à la loi de Nernst :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} \right) \quad (2.1)$$

Avec

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = \frac{\Delta G_{\text{AgCl}}^0}{RT} \quad (2.2)$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{AgCl}} \cdot X_{\text{AgCl}} \quad (2.3)$$

ΔG^0 : enthalpie libre standard d'oxydation du métal en chlorure à la température T (en J)

n : nombre d'électrons échangés lors de la réaction (ici n=1)

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i

X_i : fraction molaire de l'espèce i

Elle est constituée d'un fil d'argent (GoodFellow, 1 mm de diamètre, 99,99 % de pureté) plongé dans le mélange de composition eutectique $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ contenu dans un doigt de gant en Pyrex, dans lequel est ajouté $0,75 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ de AgCl . La gaine est scellée à son extrémité puis plongée dans le bain de sel. A la température de travail, la mesure du potentiel est assurée par la conduction ionique de la

membrane en verre. Le potentiel de l'électrode d'argent est stable à long terme pour la température d'essai (600 °C). Cette stabilité peut être vérifiée en mesurant la différence de potentiel vis-à-vis d'une réaction connue telle que la limite anodique du sel (oxydation des ions chlorures en chlore gazeux).

2.2.1.2 Electrode de travail (WE)

L'électrode de travail est généralement composée d'un fil métallique plongé dans le sel. La nature de cette électrode dépend de l'objectif de la mesure. Un fil de tungstène est principalement utilisé pour obtenir le domaine d'électroactivité du sel fondu. Des fils métalliques (nickel, fer, molybdène, tantale ...) peuvent être utilisés afin d'étudier leur comportement électrochimique dans le sel et mesurer leur potentiel d'oxydation. La profondeur d'immersion de l'électrode est généralement de 1 cm, le fil mesurant 1 mm de diamètre, la surface de travail est de 0,3 cm².

Avant chaque utilisation, le fil est nettoyé à l'aide d'un papier abrasif, rincé à l'eau distillée et éthanol puis séché. Une fois le fil plongé dans le sel fondu, les essais électrochimiques commencent lorsque le potentiel mesuré de cette électrode par rapport à la référence est stable.

2.2.1.3 Contre électrode (CE)

La contre-électrode pour les essais présentés est généralement constituée de graphite ou de tungstène. La contre-électrode doit être suffisamment résistante à la corrosion dans l'environnement d'essai, sur le long terme et sa réactivité doit permettre une bonne circulation du courant (pas de passivation).

2.2.2 Techniques électrochimiques

2.2.2.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une méthode d'analyse servant à détecter et caractériser des composés oxydables et réductibles en solution [88]. Le courant est mesuré tandis que la tension à l'électrode de travail varie. La valeur absolue du courant augmente si une réaction impliquant un échange d'électrons se produit à la surface de l'électrode de travail. Un courant négatif traduit une consommation d'électron par un composé en surface de l'électrode, c'est-à-dire une réduction, et un courant positif signale une oxydation, soit une perte d'électron par l'électrode d'un composé à sa surface.

Un exemple de voltamogramme enregistré dans LiF-LiCl à 530 °C est présenté en **Figure 2.3**. L'électrode de travail est constituée d'un fil de tungstène, et la contre-électrode est en graphite. L'électrode de référence est constituée d'un fil d'argent contenu dans un tube en pyrex dans lequel est fondu le mélange LiF-LiCl +AgCl (0,75 mol·kg⁻¹). Sur le voltamogramme présenté, le domaine d'électroactivité est limité par le mur d'oxydation C, qui correspond à l'oxydation des ions chlorures en chlore, et par le mur de réduction B qui correspond à la réduction des ions Li⁺ en Li.

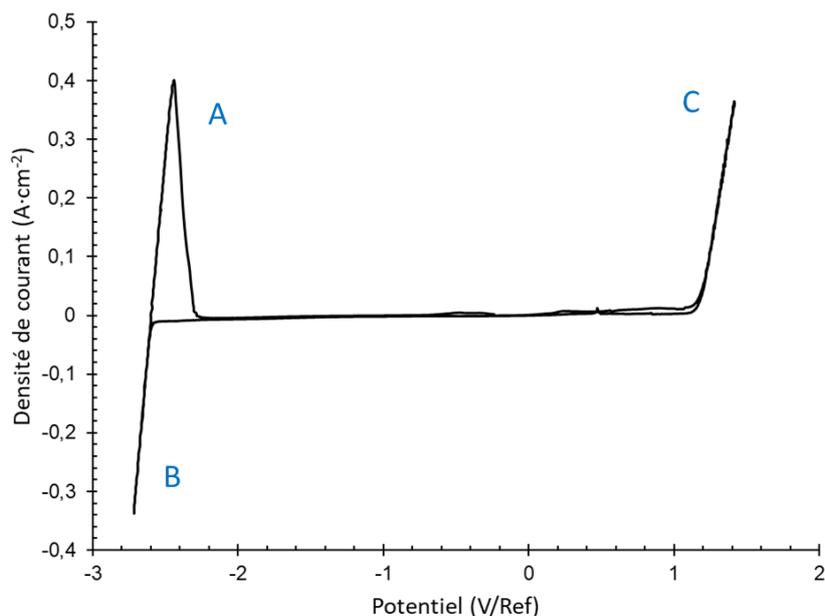


Figure 2.3 : Voltammogramme cyclique du sel équimolaire LiF-LiCl enregistré sur une électrode de tungstène à 530 °C (vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, surface d'électrode : $0,31 \text{ cm}^2$).

La voltammétrie cyclique est une technique qui permet de suivre l'apparition ou la disparition d'espèces dissoutes dans le sel, telles que les impuretés ou les produits de corrosion. Cependant la composition chimique et la structure de ces espèces doivent être déterminées par d'autres moyens de caractérisation.

2.2.2.2 Electrolyse à courant ou potentiel imposé

L'électrolyse à courant imposé consiste à appliquer une valeur de courant fixée par l'expérimentateur et à enregistrer la variation du potentiel de l'électrode en fonction du temps. Cette approche permet de garantir une valeur de courant constante au cours du temps, tout en s'affranchissant de la stabilité de l'électrode de référence. En revanche, si le courant appliqué est trop grand, plusieurs réactions électrochimiques peuvent se produire simultanément.

L'électrolyse à potentiel imposé consiste à appliquer une valeur de potentiel et à enregistrer la variation du courant en fonction du temps. Cette approche permet d'éviter d'impliquer des réactions non désirées si leur potentiel est supérieur à celui appliqué. En revanche, il y a risque de chute ohmique par exemple par formation à la surface de l'électrode d'un composé de plus faible conductivité que l'électrode de travail.

Si le rendement faradique est total (tous les électrons sont impliqués dans la réaction d'oxydation ou de réduction), il devient possible de calculer la quantité de réactif oxydé ou réduit pendant l'électrolyse grâce à la loi de Faraday :

$$Q = it = nFz \quad (2.4)$$

Avec Q : nombre de charges (C)

i : intensité du courant (A)

t : durée de l'électrolyse (s)

n : quantité de matière oxydée ou réduite (mol)

F : constante de Faraday ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Z : nombre d'électrons échangés

2.2.2.3 Zircon stabilisée à l'yttrium

La zircon stabilisée à l'yttrium, communément appelée zircon yttrée (YSZ), est un matériau adéquat pour quantifier l'oxoacidité en milieux sels fondus chlorures. Sa membrane, dont la conductivité ionique repose sur des lacunes en ions oxyde, permet de mesurer la différence de potentiel entre un premier milieu où l'oxoacidité est fixée et un second milieu à l'oxoacidité inconnue. Un schéma du montage expérimental et de la chaîne galvanique est représenté **Figure 2.4** :

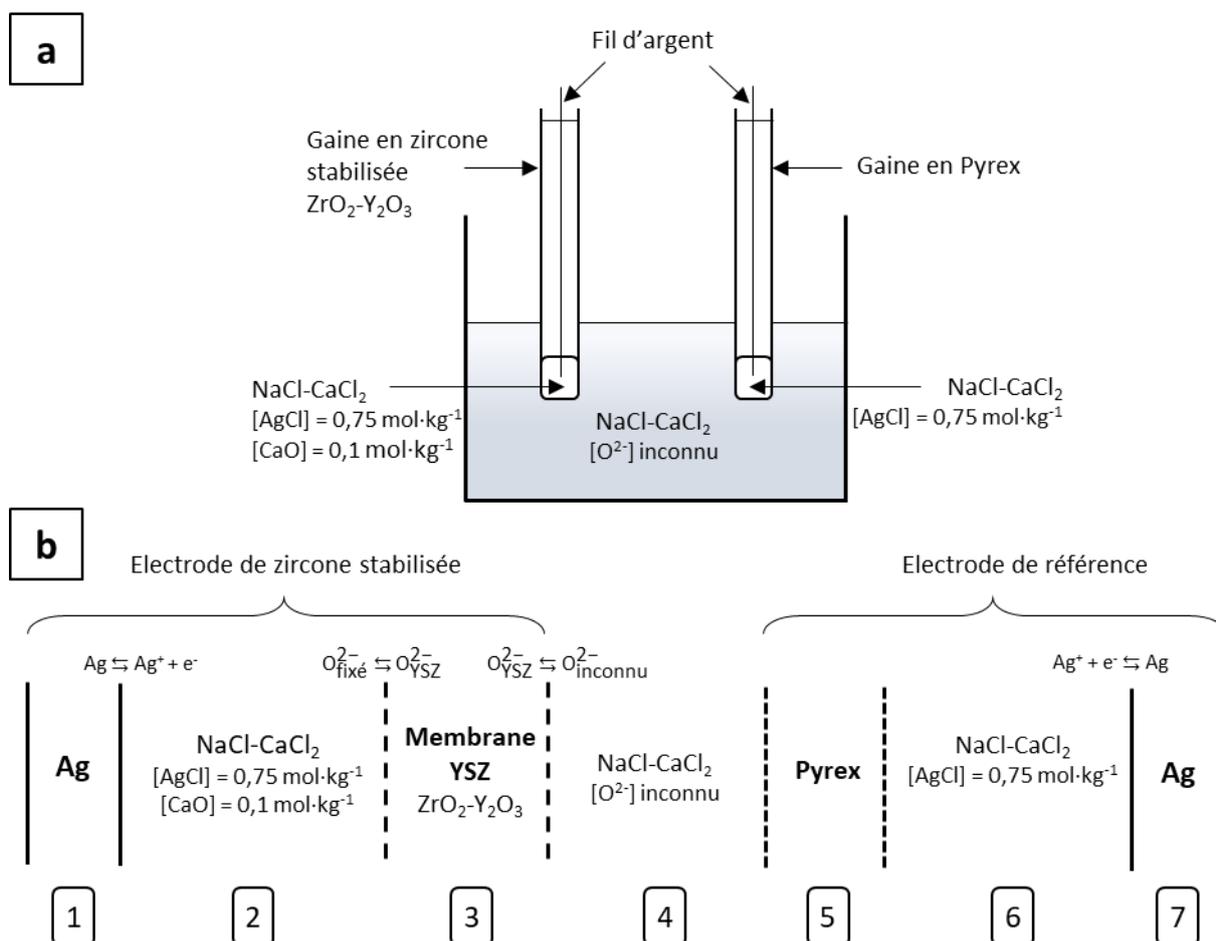


Figure 2.4 : Schéma de (a) du montage expérimental comprenant l'électrode de zircon yttrée et l'électrode de référence de (b) cellule galvanique pour la mesure de l'activité en ions oxyde dans NaCl-CaCl₂ [89] [90].

A courant nul, la force électromotrice aux bornes de la chaîne galvanique représentée **Figure 2.4(b)** est donnée par [89] [90] :

$$\Delta E = \Phi^1 - \Phi^7 \quad (2.5)$$

avec Φ^α le potentiel électrique de la phase α , et peut se décomposer en :

$$\Delta E = (\Phi^1 - \Phi^2) + (\Phi^2 - \Phi^4) + (\Phi^4 - \Phi^6) + (\Phi^6 - \Phi^7) \quad (2.6)$$

Le potentiel électrochimique d'une espèce i de charge z_i dans la phase α s'écrit :

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \Phi^\alpha \quad (2.7)$$

avec μ_i^α le potentiel chimique ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) de l'espèce i

Sachant que :

- Pour une espèce i non chargée :

$$\bullet \quad \bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha \quad (2.8)$$

- Pour toute espèce i :

$$\bullet \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^{0\alpha} + RT \ln a_i^\alpha \quad (2.9)$$

avec $\mu_i^{0\alpha}$ est le potentiel standard chimique de l'espèce i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), R ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) la constante des gaz parfaits, T (K) la température et a_i^α l'activité de l'espèce i dans la phase α .

- Pour une phase pure à l'activité unitaire (ex : $\text{Ag}_{(s)}$ ou $\text{Cl}_{2(g)}$) :

$$\bullet \quad \bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{0\alpha} \quad (2.10)$$

- A l'équilibre entre deux phases, les potentiels électrochimiques d'espèce entre ces deux phases sont égaux :

$$\bullet \quad \bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta \quad (2.11)$$

On peut écrire :

$$\Phi^1 - \Phi^2 = \Phi^7 - \Phi^6 = -\frac{1}{F}(\mu_{\text{Ag}^+}^0 + \mu_e^0 + RT \ln(\text{Ag}^+)) \quad (2.12)$$

$$\Phi^2 - \Phi^4 = \frac{RT}{2F} \ln(\text{O}^{2-})_{\text{fixé}} - \frac{RT}{2F} \ln(\text{O}^{2-})_{\text{inconnu}} \quad (2.13)$$

$$\Phi^4 - \Phi^6 = 0 \quad (2.14)$$

dans l'hypothèse où les espèces ioniques circulent librement à travers la membrane poreuse (5).

On obtient :

$$\Delta E = \frac{\mu_{Ag^+}^0 + \mu_e^0 + RT \ln(Ag^+)}{F} + \frac{RT}{2F} \ln(O^{2-})_{fixé} - \frac{RT}{2F} \ln(O^{2-})_{inconnu} + 0 - \frac{\mu_{Ag^+}^0 + \mu_e^0 + RT \ln(Ag^+)}{F} \quad (2.15)$$

$$\Delta E = A + 1,15 \frac{RT}{F} p[O^{2-}]_{inconnu} \quad (2.16)$$

Le terme A permet d'englober divers paramètres constants comprenant les forces électromotrices expérimentales, des effets liés à la température, aux jonctions de membranes ou le coefficient d'activité des ions oxyde. Ainsi on peut construire une droite d'étalonnage $E=f(p[O^{2-}])$, qui relie directement le potentiel de l'électrode de zircon et la concentration en O^{2-} , qui ne nécessite pas de connaître la valeur de A et dont la valeur de pente doit théoriquement approcher $1,15 \frac{RT}{F}$.

2.3 Méthodes d'analyse

2.3.1 Essais gravimétriques

Les mesures par perte de masse de matériaux corrodés offrent une mise en œuvre simple. La gravimétrie consiste à évaluer la différence de masse d'un échantillon après immersion dans le milieu corrosif, par rapport à sa masse initiale avant immersion [61]. La différence de masse est rapportée à la surface exposée, supposée constante au cours du processus de corrosion, et s'exprime par :

$$\frac{\Delta m}{S_0} = - \frac{m_f - m_0}{S_0} \quad (2.17)$$

où S_0 représente la surface immergée de l'échantillon (cm^2), m_f la masse finale et m_0 la masse initiale de l'échantillon (g). La vitesse de corrosion est couramment calculée à partir de la variation de masse après immersion par la formule :

$$CR = 8,76 \cdot 10^7 \left[\frac{m_f - m_0}{S_0 \rho t} \right] \quad (2.18)$$

Avec CR la vitesse de corrosion ($\mu m/an$), m_f la masse finale (g), m_0 la masse initiale de l'échantillon (g), S_0 représente la surface immergée de l'échantillon (cm^2), ρ la densité de l'échantillon ($g \cdot cm^{-3}$) et t le temps d'immersion (h).

Ce calcul de la vitesse de corrosion ne repose que sur une seule durée de corrosion et suppose d'autre part que cette vitesse est constante. Aussi même si la vitesse est constante, la valeur obtenue par la relation (2.18) est très imprécise. Une mesure adéquate de vitesse de corrosion repose sur la réalisation d'une cinétique de corrosion (plusieurs durées d'immersion) : si la cinétique est linéaire, la vitesse est constante et peut être déterminée précisément. Si la cinétique n'est pas linéaire, la vitesse de corrosion n'est pas constante et qualifier la tenue d'un matériau par sa seule vitesse de corrosion ne constitue pas l'approche la plus pertinente.

2.3.2 Mesures d'épaisseurs

Dans la littérature, les vitesses de corrosion des matériaux corrodés en sels fondus sont couramment calculées à partir des mesures de pertes de masses. Toutefois cette méthode n'apparaît pas toujours comme la plus appropriée, dans la mesure où la formation de produits de corrosion de type oxydes apporte un gain de masse lorsqu'elle se produit en même temps que la dissolution du substrat dans le sel qui elle apporte une perte de masse.

Les mesures d'épaisseurs corrodées, par observation de la coupe transverse de l'échantillon, constituent donc un critère alternatif d'évaluation de la corrosion des matériaux corrodés en sels fondus. Les échantillons les plus dégradés présenteront donc les plus grandes épaisseurs corrodées. Cette estimation implique en revanche de s'assurer que la partie la plus surfacique de la couche de corrosion au moment de l'observation ne se soit pas désagrégée (perte de matière dans le sel lors de l'immersion, ou lors de la préparation métallographique de l'échantillon) ou qu'il n'y ait pas de dissolution congruente du matériau.

2.3.3 Chromatographie gazeuse

La chromatographie gazeuse employée est une Inficon MicroGC fusion équipée de 2 modules :

- Rt-Molseive 5A (0,25 mm de diamètre et 10 m de long) [RT-Q-Bond (3 m)] TCD2 pour l'analyse de H₂, O₂, N₂, CH₄, NO et CO,

- RT-Q-Bond (0,25 mm de diamètre et 12 m de long) TCD2 pour l'analyse de CO₂, NH₃, H₂O, et HCN.

La chromatographie gazeuse est une technique d'analyse qui permet de détecter et de quantifier les constituants d'un mélange gazeux. Un prélèvement du mélange de gaz à analyser est injecté dans une colonne chromatographique. Au cours de l'analyse, un flux de gaz vecteur, non détecté par l'appareil (argon), circule dans la colonne chromatographique. Le temps de rétention de chaque gaz constituant le mélange dépend de la température de la colonne et de la nature chimique du gaz. Afin d'identifier les temps de rétention des gaz d'intérêt, et de construire les droites de calibration de chaque gaz, quatre bouteilles de gaz étalons ont été utilisées :

- Un mélange de O₂, N₂, H₂S, CO et CO₂
- Un mélange de H₂ et N₂
- Deux mélanges de H₂O et N₂

La première colonne (module 1) est utilisée pour séparer et quantifier H₂, O₂, N₂, CH₄ et CO. La seconde colonne (module 2) est utilisée pour séparer CO₂, H₂O et O₂/N₂ (ces deux gaz présentent ici le même temps de rétention). Les températures des colonnes ont été choisies afin de permettre de distinguer la séparation des différents gaz sur un temps d'analyse relativement rapide. Cette technique permet d'identifier les gaz produits lors de la corrosion d'échantillons immergés dans les sels fondus et de quantifier leurs teneurs.

2.3.4 Microscopie électronique à balayage et faisceau d'ion focalisé

Le MEB utilisé est un FEG ZEISS GeminiSEM 500 haute résolution (tension d'accélération 0,02kV à 30 kV pour une résolution de 0,6 nm à 15 kV). Il est équipé d'un système de microanalyse X à sélection d'énergie (EDS) Zeiss SmartSEM.

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la topographie de surface et d'analyser la composition chimique des échantillons [91]. Un faisceau d'électrons, appelés électrons primaires, balaye la surface de l'échantillon. Les électrons, en pénétrant dans l'échantillon, subissent des interactions élastiques et inélastiques avec la matière. Ces interactions entraînent l'émission de particules ou de rayonnements, captés par différents détecteurs. Dans le cadre des travaux présentés, deux types d'émissions ont été exploités :

- Les émissions d'électrons secondaires : les électrons primaires cèdent une faible quantité d'énergie par chocs inélastiques à un électron de l'échantillon qui est ionisé. Les électrons produits, appelés électrons secondaires, sont de très faible énergie et proviennent de l'extrême surface de l'échantillon (2 à 10 nm). Ils fournissent des informations concernant la topographie de la surface de l'échantillon analysé.
- Les émissions d'électrons rétrodiffusés : les électrons primaires, en subissant des chocs élastiques avec les noyaux et inélastiques avec les électrons, peuvent ressortir de l'échantillon avec une énergie voisine de celle du faisceau. Ces électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes, et fournissent des informations sur la composition chimique de l'échantillon. Ces électrons sont généralement issus d'une profondeur comprise entre 0,1 et 0,5 μm .

Un schéma général illustrant les différents types d'interaction entre les électrons et la matière est présenté **Figure 2.5**.

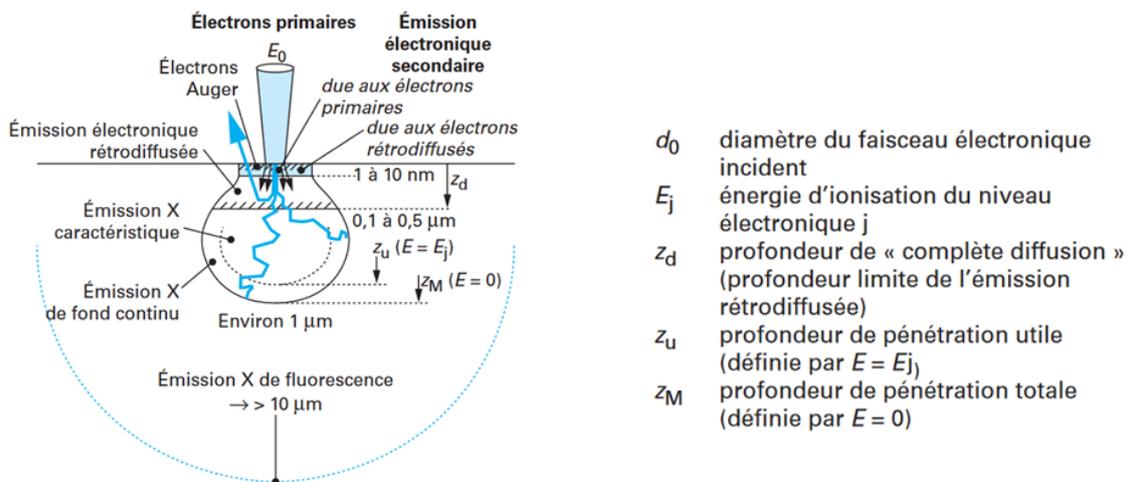


Figure 2.5 : Types et dimensions spatiales des zones d'émission électroniques et électromagnétiques [91].

Le microscope électronique peut réunir un canon FEG et une colonne ionique permettant d'obtenir un faisceau d'ion focalisés (MEB-FIB pour Focused Ion Beam), permettant d'abraser ou usiner localement la matière à l'échelle micro voire nanométrique tout en observant simultanément au MEB la zone

altérée. Un schéma de fonctionnement est présenté **Figure 2.6**. L'abrasion ionique se produit par l'éjection d'ions ou d'atomes de l'échantillon par des chocs principalement élastiques entre les ions gallium et le solide. Cet appareil est également équipé d'un système de dépôt CVD local conducteur (Pt) pour protéger la zone d'intérêt de l'abrasion. Cet instrument permet de réaliser plusieurs opérations, telles que l'obtention de la section transversale d'un échantillon dans une région particulière, la préparation de lame mince pour des observations MET ou la reconstruction 3D d'un volume de matière.

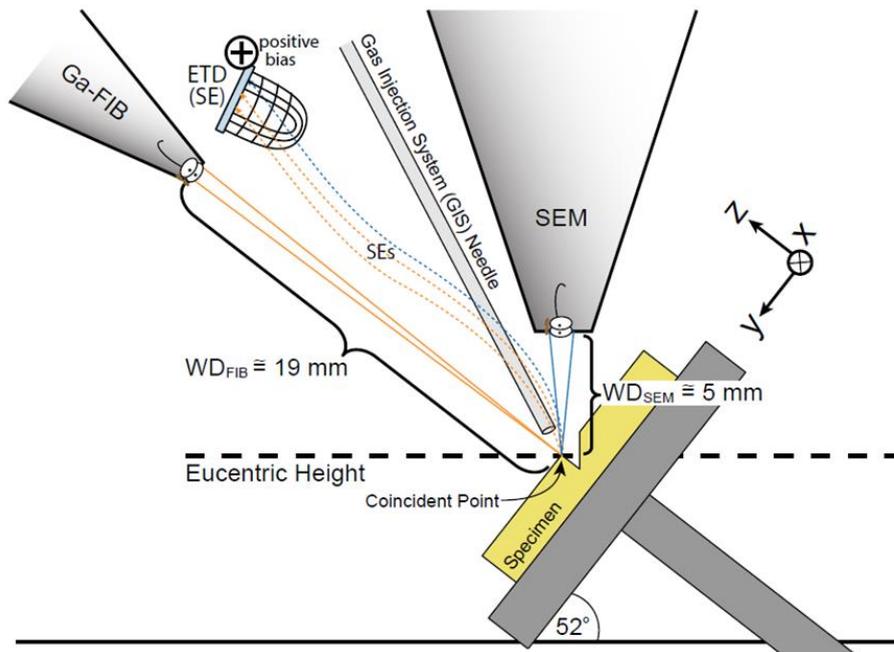


Figure 2.6 : Schéma de principe d'un microscope à double colonne [92].

L'instrument utilisé est un Zeiss Crossbeam 550 Dual Beam, équipé d'un système analyse EDS Oxford.

2.3.5 Diffraction des rayons X

Deux diffractomètres à rayons X ont été utilisés dans le cadre de ces travaux :

- D8-Advance BRUCKER équipée avec une source Cu K α configuré en Bragg Brentano.
- PANalytical X'Pert Pro équipée avec source Cu K α configurée en Bragg Brentano permettant des analyses en incidence rasante.

Les fiches de données cristallographiques présentées de ces travaux sont issues de la base de données « PDF-2 2004 » ICCD.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui permet de caractériser la structure cristalline des matériaux [93]. Un faisceau de rayon X est dirigé sur l'échantillon. Lorsque les conditions le permettent, une partie du rayonnement est diffractée par un ensemble d'atomes à certains angles spécifiques. L'onde diffractée est caractéristique de la structure cristallographique de l'échantillon analysé. La diffraction n'a lieu que si certaines conditions sont respectées. La **Figure 2.7** présente la géométrie permettant d'expliquer ces conditions. Les plans P, Q et R représentent une même famille

de plans interréticulaires désignée par les indices de Miller (h, k, l). Ces plans sont séparés par la même distance d_{hkl} . A partir de la **Figure 2.7**, la trigonométrie permet de définir la relation (2.19).

$$AB + CB = 2d \sin\theta \quad (2.19)$$

Avec d la distance interréticulaire séparant deux plans de la même famille (h, k, l)

Si les ondes diffractées en D et B sont en phases, un phénomène de diffraction est obtenu. Ces ondes présentent une différence de marche égale à un multiple de la longueur d'onde, selon la relation (2.20).

$$AB + CB = n\lambda \quad (2.20)$$

Avec λ la longueur d'onde du rayonnement diffracté et n l'ordre de diffraction

Ces relations permettent d'établir la loi de Bragg définie par la relation (2.21). La diffraction du faisceau de photon X se produit lorsque les conditions de Bragg sont obtenues.

$$d_{hkl} \sin\theta = \frac{n}{2} \lambda \quad (2.21)$$

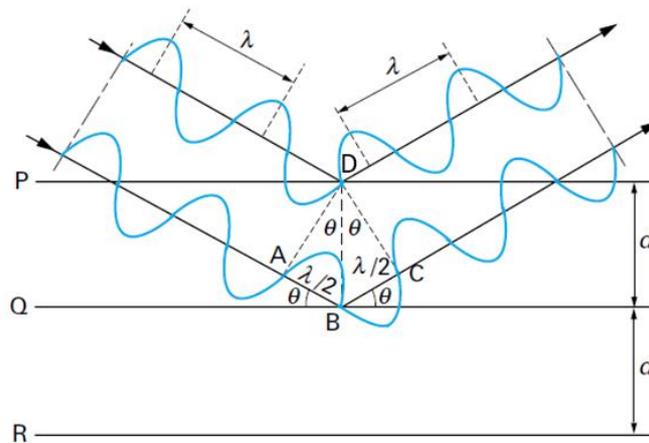


Figure 2.7 : Géométrie décrite par la loi de Bragg [93].

2.4 Mode opératoire des essais d'immersions

Les essais d'immersion constituent dans le cadre de nos travaux la principale voie d'étude de la corrosion des matériaux dans les sels fondus chlorures. Les essais menés permettront d'évaluer la corrosion des échantillons par gravimétries et d'analyser les produits de corrosion par différentes techniques (DRX, MEB, ICP). Une comparaison fiable des résultats obtenus nécessite un protocole défini de préparation du sel et des échantillons pour l'immersion et les observations. Les différents échantillons et le protocole de leur préparation sont ici décrits.

2.4.1 Echantillons

2.4.1.1 Alliages C276 et SS304

Les matériaux retenus pour les essais d'immersion comprennent deux alliages, une base fer (SS304) et une base nickel (C276), visant à représenter les deux grandes familles d'alliages couramment étudiées en milieux sels fondus chlorures. Leurs compositions chimiques données par le fournisseur GoodFellow et estimées par ICP-AES sont reportées dans le **Tableau 2.2**. La **Figure 2.8** présente une image MEB d'une coupe transverse de chacun des deux alliages, et montre des grains de tailles comprises entre 20 et 80 μm pour l'alliage C276 et entre 20 et 30 μm pour l'alliage SS304.

Tableau 2.2 : Compositions chimiques massiques des alliages étudiés.

Alliage		Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	W	Autre
SS304	Fournisseur	Bal.	0,18	0,08	-	0,01	-	C : 450 ppm, Si : 4200 ppm
	ICP-AES	70	0,20	0,09	-	0,01	-	Si : 3600 ppm
C276	Fournisseur	0,06	0,16	Bal.	0,15	<0,01	0,03	Co : 3500 ppm, Cu : 1100 ppm
	ICP-AES	0,06	0,16	0,58	0,15	<0,01	0,03	Co : 3800 ppm Cu : 2800 ppm

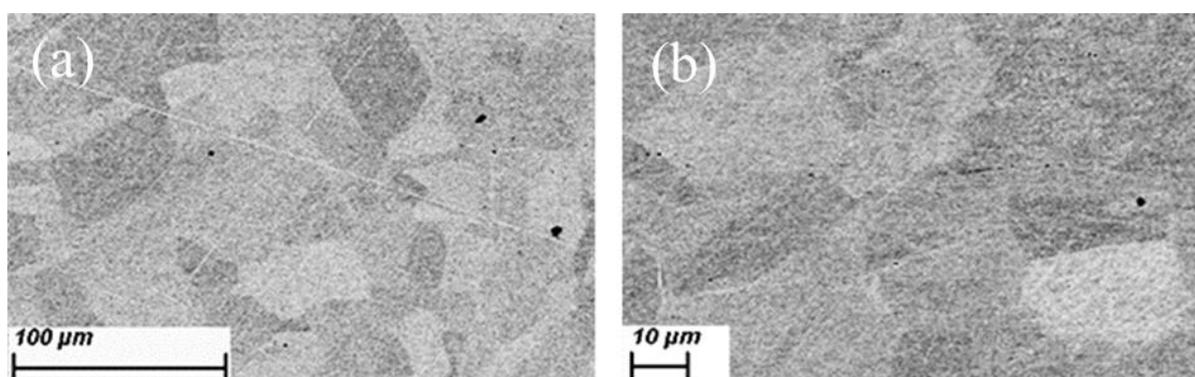


Figure 2.8 : Image MEB-BSE de la microstructure des alliages (a) C276 et (b) SS304.

2.4.1.2 Carbure ternaire Cr_2AlC

Le troisième et dernier matériau étudié est le carbure ternaire Cr_2AlC qui appartient à la famille des phases dites MAX (M est un métal de transition, A est un élément du groupe A, généralement IIIA ou IVA, X est généralement du carbone ou de l'azote). Ces dernières constituent un type de matériau jusqu'à maintenant peu étudié dans le domaine des sels fondus mais qui fait l'objet de récentes études prometteuses en milieux fluorures [94] et chlorures [87].

Les premières phases MAX ont été synthétisées dans les années 60 par Jeitschko, Nowotny et Benesowsky [95], mais n'ont fait l'objet d'études poussées que plus tardivement lorsqu'en 1996, la synthèse et la caractérisation d'échantillons massifs et purs de Ti_3SiC_2 est rapportée [96]. Ce composé ne se décompose qu'à très haute température et présente des propriétés chimiques, physiques,

électriques et mécaniques empruntant à la fois aux métaux et aux céramiques. Un effort de recherche important a depuis été mené autour de la synthèse des composés $M_{n+1}AX_n$ purs, dont les plus répandus sont Ti_3SiC_2 , Cr_2AlC , Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 , sous forme d'échantillons massifs ou de films minces. Cette famille de matériaux se distingue ainsi par une bonne conductivité thermique et électrique, à l'instar des métaux, et par une résistance notable à l'oxydation et par leur faible densité, associables aux céramiques [97].

La **Figure 2.9** présente la microstructure du carbure ternaire Cr_2AlC , comparable à celle des phases MAX de stœchiométrie $M_{n+1}AX_n$. Sa structure hexagonale consiste en un empilement d'atomes de Cr, Al et C dans l'axe c de la structure. Plus précisément, cette structure nanolamellaire peut être décrite comme un empilement de couches d'octaèdres Cr_6C séparées par un plan d'atome de Al. Les atomes de chrome forment à la fois des sites octaédriques occupés par un atome de carbone, et également des sites trigonaux prismatiques occupés par un atome d'aluminium. La maille repose à la fois sur des liaisons de types covalentes Cr-C, et des liaisons de types métalliques Cr-Cr. Les liaisons Cr-Al sont faibles. Il devient par conséquent envisageable de rompre des liaisons Cr-Al tout en préservant les feuillets d'octaèdres. Ainsi, la structure lamellaire anisotrope de la maille cristalline rend les propriétés physico-chimiques du Cr_2AlC et plus généralement des phases MAX extrêmement dépendantes de l'orientation cristallographique des grains [98].

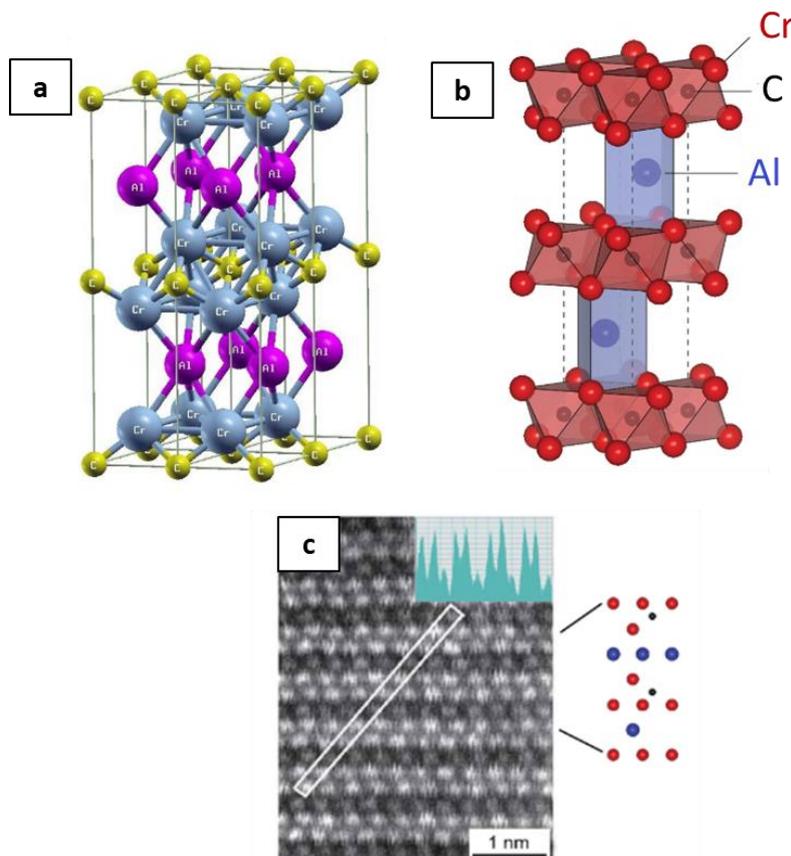


Figure 2.9 : Structure cristalline de Cr_2AlC (a) modélisée par Ramzan et al. [99] et (b) schématisée adaptée de Magné D. [97], (c) Micrographie en Z-contraste suivant l'axe de zone $[1\bar{1}\bar{2}0]$ du Cr_2AlC massif [98,100]

Une image MEB d'une coupe transverse d'un échantillon de Cr_2AlC est présentée **Figure 2.10**. De nombreuses phases précipitées dans le matériau peuvent être aperçues. Les cartographies élémentaires, les pointés EDS et le diffractogramme de la surface de l'échantillon (**Figure 2.11**) ont permis d'identifier des phases enchevêtrées de Cr_{23}C_6 et Cr_2Al , entourées de la phase Cr_2AlC principale du matériau.

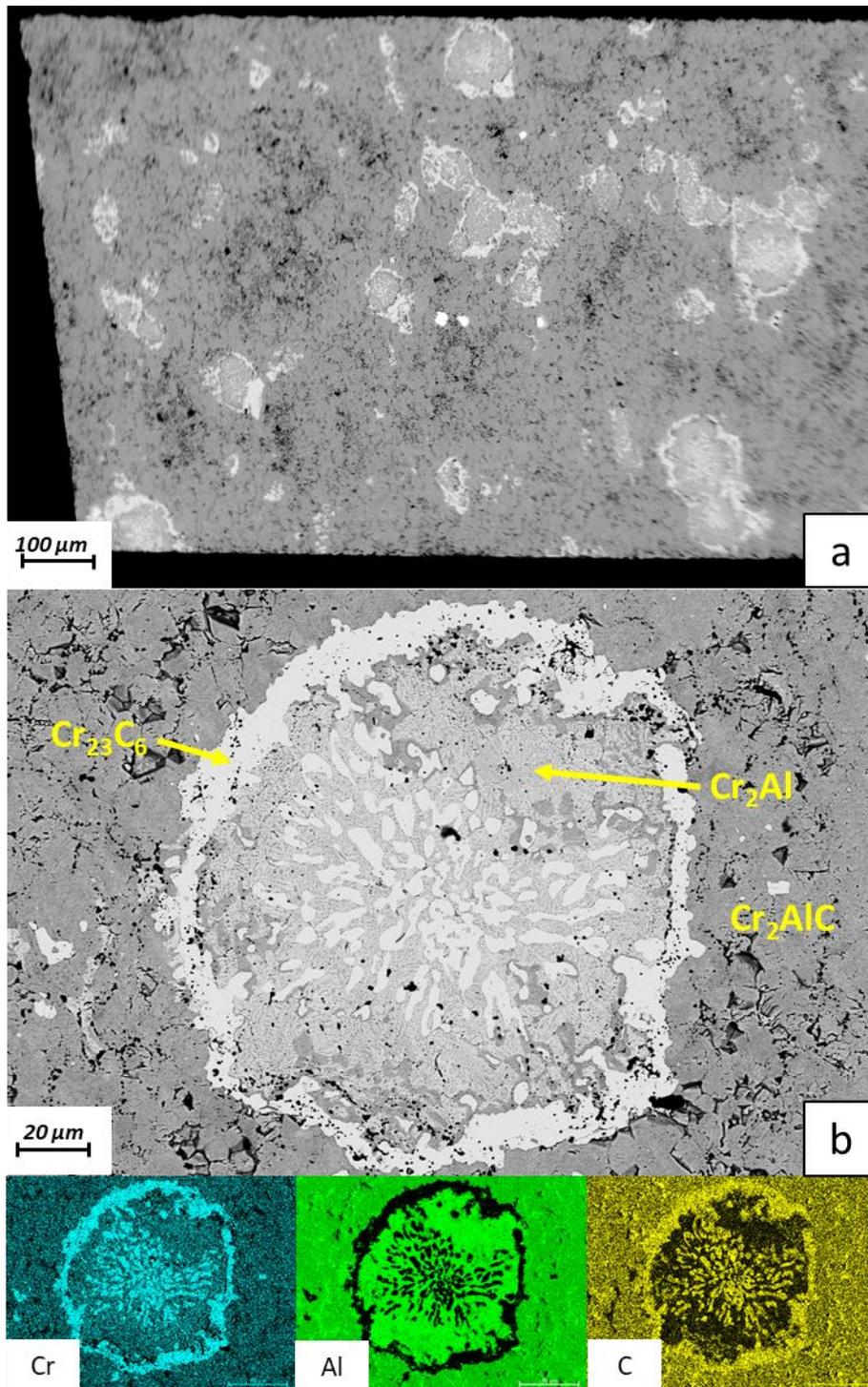


Figure 2.10 : Images MEB-BSE (a) globale et (b) zoomée sur des phases identifiées sur la coupe transverse d'un échantillon de Cr_2AlC non corrodé.

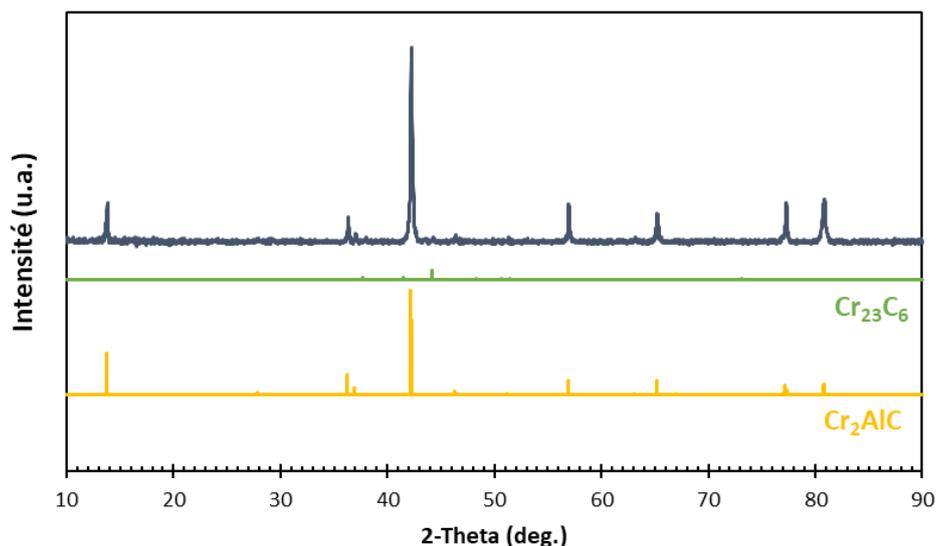


Figure 2.11 : Diffractogramme de la surface d'un échantillon de Cr_2AlC non corrodé.

Chaque plaque de matériau reçue est usinée en échantillons rectangulaires de dimensions 60 mm × 5 mm × 1 mm pour l'alliage C276 et le Cr_2AlC , et 60 mm × 5 mm × 0,5 mm pour l'alliage SS304. Chaque échantillon est poli au papier abrasif SiC jusqu'au papier P1200, nettoyé à l'eau distillée, puis à l'éthanol dans un bain à ultrasons.

2.4.2 Immersion

Chaque échantillon est attaché par un fil de nickel à son extrémité comme représenté **Figure 2.1**, puis inséré dans le sel jusqu'à mi-hauteur. Pour chaque essai, deux échantillons d'un même matériau sont insérés dans 100 g de NaCl-CaCl_2 fondu d'après le protocole de préparation et de fusion détaillé en partie 2.1.2. Pour la quasi-totalité des essais, les immersions menées dans nos travaux portent sur des durées de 336 h (14 jours).

Pour garantir la fiabilité des résultats, il est important d'observer le même mode de préparation du sel avant chaque immersion, mais également d'empêcher une contamination en éléments gazeux ou solides étrangers, qui pourrait modifier les conditions d'essai et perturber les résultats obtenus.

Dans le cadre de ces travaux, il aurait été pertinent d'employer des mesures potentiométriques et électrochimiques durant l'immersion des échantillons. Toutefois des premiers essais d'immersion ont montré que des espèces produites lors de ces mesures in-situ pouvaient s'incorporer aux couches corrodées et donc modifier les mécanismes de corrosion impliqués. C'est le cas par exemple de l'essai d'immersion d'un échantillon de SS304, immergé après plusieurs essais de voltammétrie cyclique et en présence de l'électrode de référence constituée d'une membrane en verre pyrex décrite en section **2.2.1.1**. L'image obtenue par microscopie électronique à balayage et son analyse élémentaire sont présentées **Figure 2.12**.

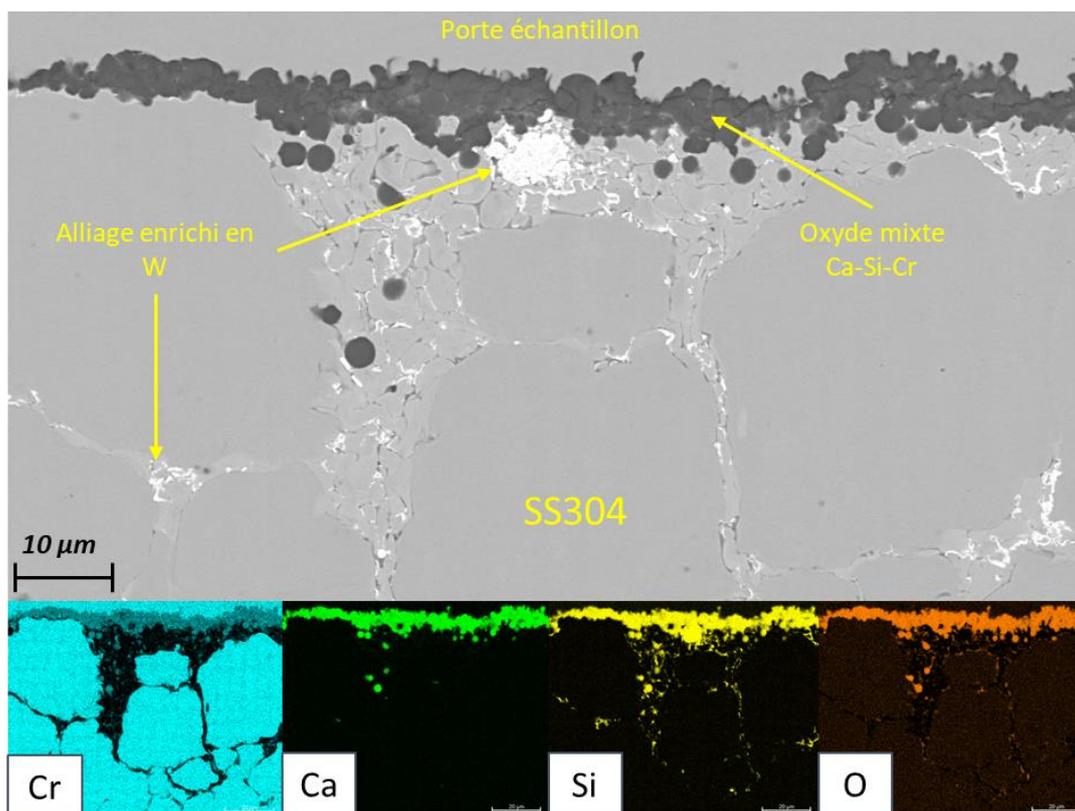


Figure 2.12 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires de la coupe transverse d'un échantillon de SS304 immergé 336 h dans NaCl-CaCl_2 à 600 °C en présence de verre pyrex et suite à des essais voltammétriques.

Les cartographies élémentaires et les pointés EDS détectent la présence de Si et W dans les produits de corrosion du matériau. W proviendrait de l'oxydation de l'électrode de tungstène, notamment lors des essais de voltammétrie cycliques, tandis que Si proviendrait de la dissolution du verre pyrex constituant la membrane de l'électrode de référence utilisée pour la potentiométrie et l'électrochimie. W s'incorpore dans les joints de grains métalliques corrodés, tandis que Si forme avec Ca et O un oxyde mixte réparti majoritairement en surface de l'échantillon. Ces observations incitent à limiter l'introduction et la production d'éléments étrangers dans le sel avant et pendant les essais d'immersion. Les échantillons pour essais d'immersion seront par conséquent introduits directement dans le sel après fusion et sans mesure électrochimique préalable.

2.4.3 Nettoyage des échantillons

Les protocoles de nettoyage des échantillons rencontrés à travers la littérature sont variés et peuvent impacter significativement les pertes de masses mesurées et l'aspect des couches de corrosion observées. Dans notre étude, l'échantillon après immersion est sorti de boîte à gant puis plongé à mi-hauteur dans de l'eau distillée puis passé aux ultrasons pendant dix minutes. Dans un deuxième récipient, il est replongé par son autre extrémité jusqu'à mi-hauteur, puis passé aux ultrasons pendant dix minutes. Cette approche permet de nettoyer séparément la partie de l'échantillon exposée au sel de celle exposée au gaz de balayage, et ainsi de récupérer à l'issue du nettoyage pour chaque extrémité

d'éventuels produits de corrosion non solubles dans l'eau. L'échantillon est ensuite rincé à l'éthanol puis séché à l'étuve à 50 °C avant de mesurer sa perte de masse.

Si le nettoyage des échantillons est effectué dans la quasi-totalité des travaux de la littérature, il est vrai qu'elle entraîne la dissolution du sel cristallisé en surface lors du retrait de l'échantillon. Le sel surfacique peut également contenir des produits de corrosion fragiles et/ou solubles dans l'eau et l'éthanol, qui seraient importants à caractériser. Préserver le sel surfacique paraît donc pertinent via un protocole de préparation anhydre approprié. Toutefois, conserver le sel en surface implique de ne pas réaliser de perte de masses, ou de rendre difficile les analyses longues en milieu ambiant et ou nécessitant un retrait du sel comme la DRX.

Afin de concilier les deux approches, chaque essai comprend des échantillons immergés par paire. Un de ces échantillons après immersion sera nettoyé selon le protocole précédant, tandis que le deuxième sera préservé tel quel en milieu anhydre après sortie du sel. Ce dernier pourra par exemple ensuite être observé au MEB-FEG-FIB, ou être destiné à un protocole de préparation métallographique anhydre.

2.4.4 Préparation métallographique des échantillons corrodés

La masse de chaque échantillon corrodé est relevée après nettoyage pour calcul gravimétrique. Chaque plaquette est ensuite tronçonnée afin de séparer la partie immergée de la partie exposée au gaz de balayage. Les différentes parties sont usinées puis enrobées dans une résine époxy conductrice. La coupe transverse des échantillons est ensuite polie miroir par pâte diamantée jusqu'au quart de microns.

Chapitre 3 : Mesure de la teneur en ions oxyde et purification du sel

L'oxoacidité du sel fondu NaCl-CaCl₂ influe sur le comportement des matériaux qui y sont immergés. Par conséquent, il est essentiel d'évaluer et de comparer les techniques permettant d'estimer la concentration en ions oxyde dans le sel fondu. Trois méthodes ont été retenues :

- Une estimation ex-situ par prélèvement de sel suivi d'un dosage des ions OH⁻ après dissolution du prélèvement dans l'eau.
- Une estimation in-situ par voltammétrie cyclique, par suivi d'un signal anodique dont la valeur maximale de densité de courant évolue avec l'oxoacidité.
- Une estimation in-situ par emploi d'une sonde de zircone yttrée, appelée YSZ. Son potentiel mesuré varie uniquement avec la concentration en ions oxyde dans le sel dans lequel elle est immergée.

Dans le cadre de cette étude, la teneur en ions oxyde dans le sel NaCl-CaCl₂ est augmentée par ajout de CaO dans le bain. Plusieurs approches pour réduire cette teneur seront évaluées et comparées. Celles-ci sont basées sur l'ajout de MgCl₂, de ZrCl₄ et sur un barbotage de HCl.

3.1 Méthode ex-situ : pH-métrie

3.1.1 Principe

La pH-métrie est une technique de type potentiométrie qui permet d'obtenir une estimation de la concentration en ions oxyde grâce à un prélèvement d'un échantillon de sel. Afin d'effectuer ces prélèvements, une barre en acier inoxydable 304 de 0,5 cm de diamètre est plongée à froid dans le sel à 600 °C et retirée rapidement afin de laisser cristalliser le sel retenu à sa surface. Un gramme de cet échantillon est dissous dans 200 mL d'eau distillée à température ambiante. L'hydrolyse de CaO contenu lors de la dissolution du prélèvement s'effectue selon la réaction :



La concentration en CaO contenue dans le sel cristallisé va donc induire après dissolution dans l'eau une certaine concentration en ion hydroxyde (OH⁻). Le pH de la solution est défini par :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3.2)$$

Sachant que le produit ionique de l'eau K_e (10⁻¹⁴ à 25°C) est donné par :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3.3)$$

On obtient :

$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} \quad (3.4)$$

Une augmentation de la concentration en CaO dans le sel entraîne une augmentation de la teneur en ions hydroxydes OH^- dans la solution dans laquelle a été dissous le prélèvement, et donc une augmentation de son pH.

Une droite de calibration associant le pH à la concentration en CaO peut alors être construite en mesurant le pH de plusieurs solutions dans lesquelles ont été dissous plusieurs mélanges NaCl-CaCl₂ non fondus contenant des quantités connues et croissantes de CaO.

3.1.2 Courbes expérimentale et théorique

La **Figure 3.1** présente les variations expérimentales et théoriques du pH d'une solution de 200 mL d'eau contenant 1 g de NaCl-CaCl₂ (47-53 mol.%) non fondu, en fonction de la quantité de CaO dissous dans la solution.

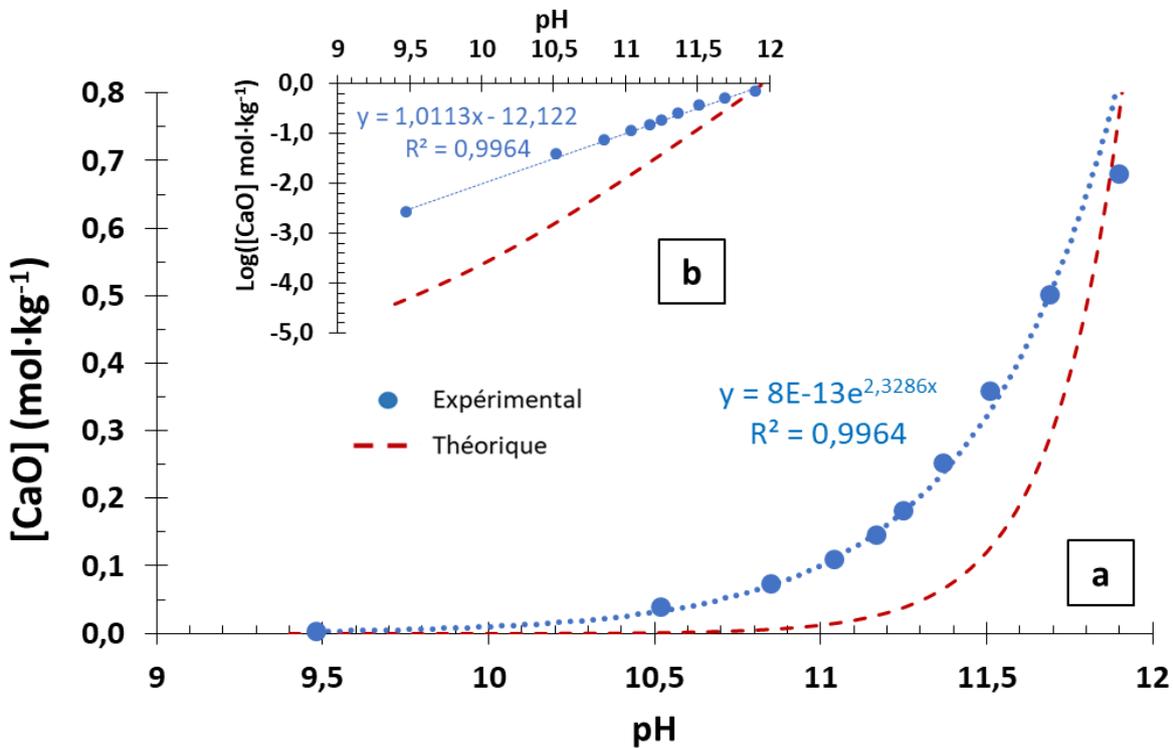
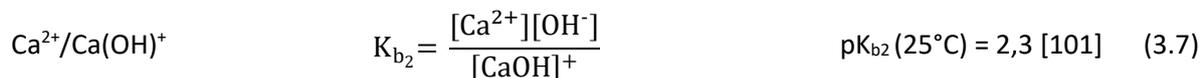
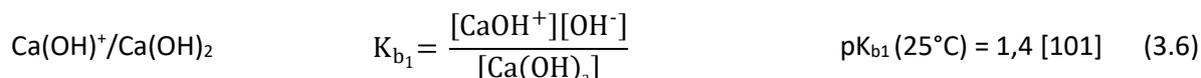


Figure 3.1 : (a) Relations expérimentales et théoriques entre pH mesuré et concentration en CaO contenu dans NaCl-CaCl₂ et (b) échelle logarithmique.

L'allure de cette courbe de calibration expérimentale est de type exponentiel avec une variation de pH marquée à partir de 0,05 mol·kg⁻¹ de CaO, et ce qui permet d'en déduire la relation :

$$\log[\text{CaO}] = 1,0113 \cdot \text{pH} - 12,122 \quad (3.5)$$

La forme exponentielle peut se déterminer théoriquement, en se basant sur les équilibres des couples acide-base des hydroxydes de calcium. Deux couples acide-base et leurs constantes de basicité respectives sont à considérer :



Un bilan matière pour le calcium et le chlore et l'électroneutralité imposent le système d'équation suivant :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ca(OH)}_2] = [\text{CaO}] + [\text{CaCl}_2] \quad (3.8)$$

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad (3.9)$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] + 2[\text{CaCl}_2] \quad (3.10)$$

La résolution de ce système d'équation permet d'exprimer la relation théorique :

$$\log[\text{CaO}] = 4,0554 \cdot \text{pH} - 21,19 \quad (3.11)$$

Un écart peut être attendu entre la courbe expérimentale et théorique qui associe pH et concentration en CaO, dans la mesure où le calcul théorique implique que la totalité du CaO introduit se dissocie sous forme d'ions Ca^{2+} , CaOH^+ et Ca(OH)_2 . D'autres couples d'acide-base potentiellement amphotères pourraient être impliqués dans le calcul du pH. Ces couples acide-base peuvent faire intervenir des hydroxydes de sodium, ou d'autres impuretés contenues dans les sels. Un étalonnage fait à partir d'échantillons du mélange $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-CaO}$ préalablement purifié, fondu puis cristallisé pourrait fournir une courbe de calibration différente.

3.1.3 Discussion et conclusion

La variation de pH est davantage marquée pour des concentrations en CaO supérieures à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Cette technique présente en revanche une très faible sensibilité pour des valeurs en concentrations inférieures, dont la lecture du pH serait soumise à des incertitudes (étalonnage de l'instrument, stabilisation de la valeur). Lorsque qu'un échantillon de sel fondu est prélevé après protocole de déshydratation (voir 2.1.2), la valeur de pH de la solution obtenue après dissolution dans l'eau se stabilise autour de 6,80. Cette mesure, en dehors de la zone couverte par la droite de calibration, fournirait une valeur relativement peu fiable de la concentration en CaO dans le sel. Cette technique semble d'autant plus inadaptée pour nos essais qui consistent à purifier le sel et donc à réduire davantage cette concentration en ions oxyde.

Un autre inconvénient réside dans le fait de devoir effectuer un prélèvement du sel en cours d'expérience, ce qui peut provoquer l'introduction involontaire d'impuretés gazeuses ou solides dans le milieu. D'autres techniques, de type in-situ et plus sensibles sont donc nécessaires pour la quantification des ions oxyde dans NaCl-CaCl₂.

3.2 Méthodes in-situ : voltammétrie cyclique et zircone yttrée

3.2.1 Choix des techniques dans le dosage des ions oxyde

Afin de suivre in-situ la concentration en ions oxyde dans le mélange eutectique NaCl-CaCl₂, deux techniques ont été retenues dans le cadre de ces travaux : la voltammétrie cyclique (décrite en 2.2.2.1), et l'électrode de zircone yttrée sélective aux ions oxyde (décrite en 2.2.2.3).

3.2.1.1 Dosage par voltammétrie cyclique

L'électrochimie et en particulier la voltammétrie cyclique montre un système redox attribué à l'oxydation des oxydes avant la limite anodique du sel fondu. Une courbe d'étalonnage reliant la concentration en ions oxyde à la densité de courant du pic d'oxydation des ions oxyde peut être construite expérimentalement. Cette courbe d'étalonnage s'obtient en procédant à des ajouts successifs et connus d'ions oxyde dans le sel fondu, et en traçant après chaque ajout un voltammogramme pour suivre l'évolution de la densité de courant du pic attribué à l'oxydation des ions oxyde.

Un exemple de la littérature de suivi d'oxydation des ions oxyde et d'étalonnage de leur teneur dans un sel de CaCl₂ fondu à 850°C [102] est présenté **Figure 3.2**.

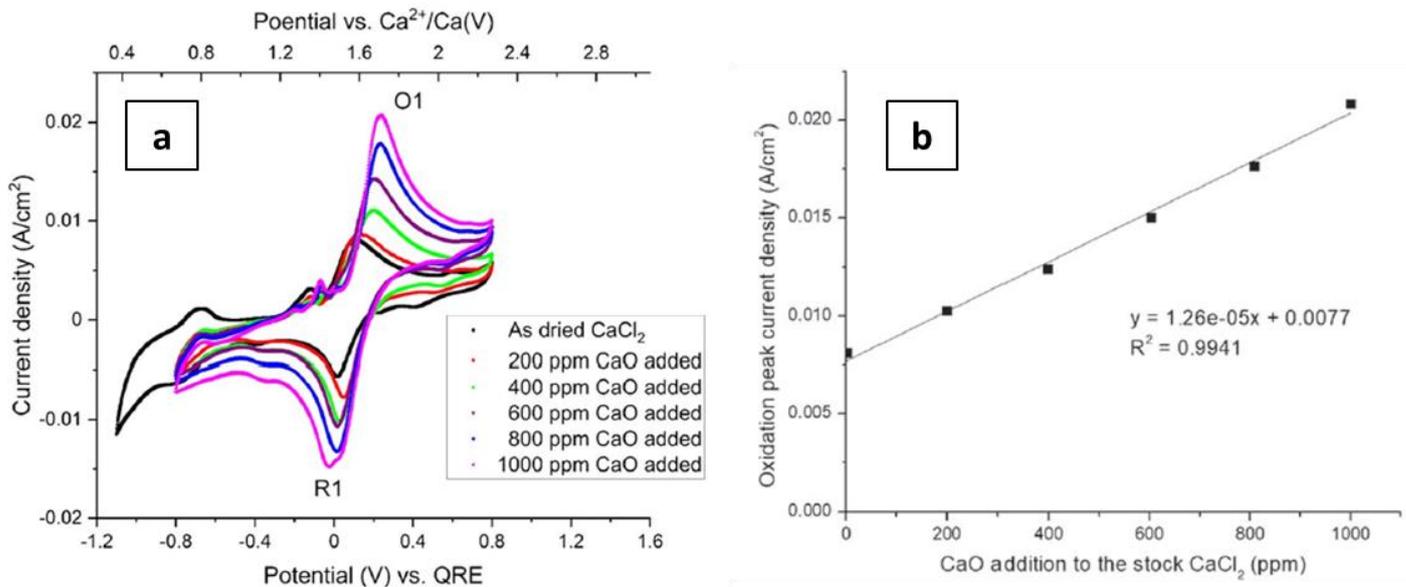


Figure 3.2 : (a) Superposition de voltammogrammes après ajouts successifs de CaO dans CaCl₂ à 850°C (WE : W, REF : W, CE : W, vitesse de balayage : 0,2 V s⁻¹), le pic d'oxydation des ions oxyde est représenté par le signe O1 sur le voltammogramme, le pic de réduction des ions oxyde par le signe R ; (b) Densité de courant au pic d'oxydation en fonction de la concentration en CaO ajouté [102].

Dans cet exemple, l'oxydation des ions oxyde a lieu vers 0,2 V/QRE (Quasi-Reference utilisée dans cette étude). La densité de courant au pic d'oxydation de ce signal étant proportionnel à la concentration en espèce oxydée, il augmente avec les ajouts connus et successifs de CaO. On observe en effet une variation linéaire entre la teneur en CaO ajoutée et la densité de courant de pic. La régression linéaire sur ces points permet de déduire la quantité initiale en CaO. Cette valeur peut ensuite permettre de retracer la courbe de calibration associant densité de courant au pic d'oxydation à la concentration en ions oxyde dans le sel.

3.2.1.2 *Dosage par zircone yttriée*

La perméabilité ionique de la zircone yttriée en fait un matériau d'électrode privilégié pour le dosage des ions oxyde en milieux sels fondus. Comme décrit en section 2.2.2.3, son potentiel mesuré peut être directement relié à la concentration en ions oxyde dans le sel. Un exemple de calibration de zircone yttriée dans l'eutectique LiCl-KCl à 450°C [89] est présenté en **Figure 3.3**.

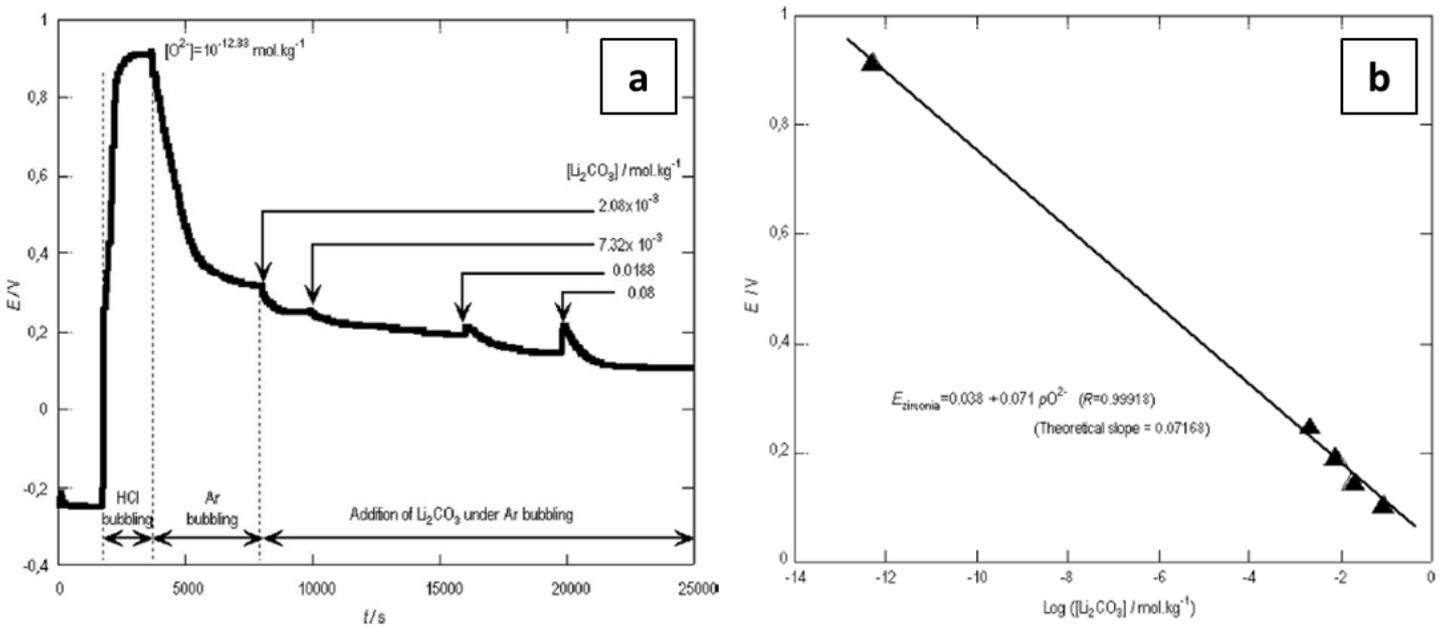


Figure 3.3 : (a) Suivi du potentiel de l'électrode de zircone yttriée au cours du temps lors d'ajout de Li₂CO₃ dans LiCl-KCl à 450°C (b) relation entre le potentiel mesuré et la concentration en Li₂CO₃ [89].

Dans cet exemple, le sel est d'abord purifié par un barbotage de HCl dans le sel fondu, diminuant ainsi la teneur en ions oxyde dans le sel, ce qui a pour effet d'augmenter le potentiel de membrane de l'électrode de zircone yttriée en accord avec l'équation précédemment obtenue en section 2.2.2.3 :

$$E_{YSZ} = A + \frac{2,3RT}{2F} p[O^{2-}]_{\text{inconnu}} \quad (3.12)$$

Les ajouts d'ions d'oxyde sont ensuite effectués par ajout de Li₂CO₃ qui se dissocie en ions oxyde selon les réactions successives :





Chaque ajout en ions oxyde entraîne comme attendu une baisse du potentiel de membrane. La relation entre les variations du potentiel de membrane et la concentration en ions oxyde dans le sel permettent de construire la courbe d'étalonnage $E=f(p[\text{O}^{2-}])$ présentée **Figure 3.3(b)**. Il devient ensuite possible de suivre l'oxoacidité d'un milieu donné par mesure du potentiel de membrane de la zircone yttrée. Cette méthode nécessite en revanche une calibration de la sonde avant ou après chaque essai en sel fondu.

3.2.1.3 *Objectif de l'étude*

Ces deux méthodes in-situ sont couramment employées en milieu sel fondu dans la littérature pour déterminer l'oxoacidité du milieu. Toutefois, il n'y a pas eu à notre connaissance d'étude menée pour estimer la bonne corrélation entre ces deux techniques. C'est pourquoi le premier objectif de nos travaux a consisté à s'assurer que ces deux techniques permettent d'obtenir des résultats comparables dans le sel fondu d'essai NaCl-CaCl₂ à 600 °C. Un moyen de s'en assurer est de déterminer la concentration en ions oxyde initiale avec les deux méthodes dans un même sel fondu et de comparer les deux valeurs obtenues. On estimera ensuite quelle sera la technique la plus adaptée pour les essais de corrosion, qui couvriront à la fois des teneurs en ions oxyde importantes et de très faibles.

3.2.2 Corrélation entre la voltammétrie cyclique et la zircone yttrée

3.2.2.1 *Montage expérimental combiné*

Afin de comparer les deux méthodes (voltammétrie cyclique et zircone yttrée), les électrodes constituant le montage à trois électrodes destinées à la voltammétrie cyclique, auxquelles s'ajoute une quatrième électrode en zircone yttrée sont plongées dans le sel fondu NaCl-CaCl₂ à 600°C. Ce montage, schématisé **Figure 3.4**, permet ainsi d'effectuer les mesures dans le milieu par voltammétrie cyclique sur l'électrode de W et par potentiométrie sur la zircone yttrée. Une électrode de référence Ag⁺/Ag est commune pour les deux techniques.

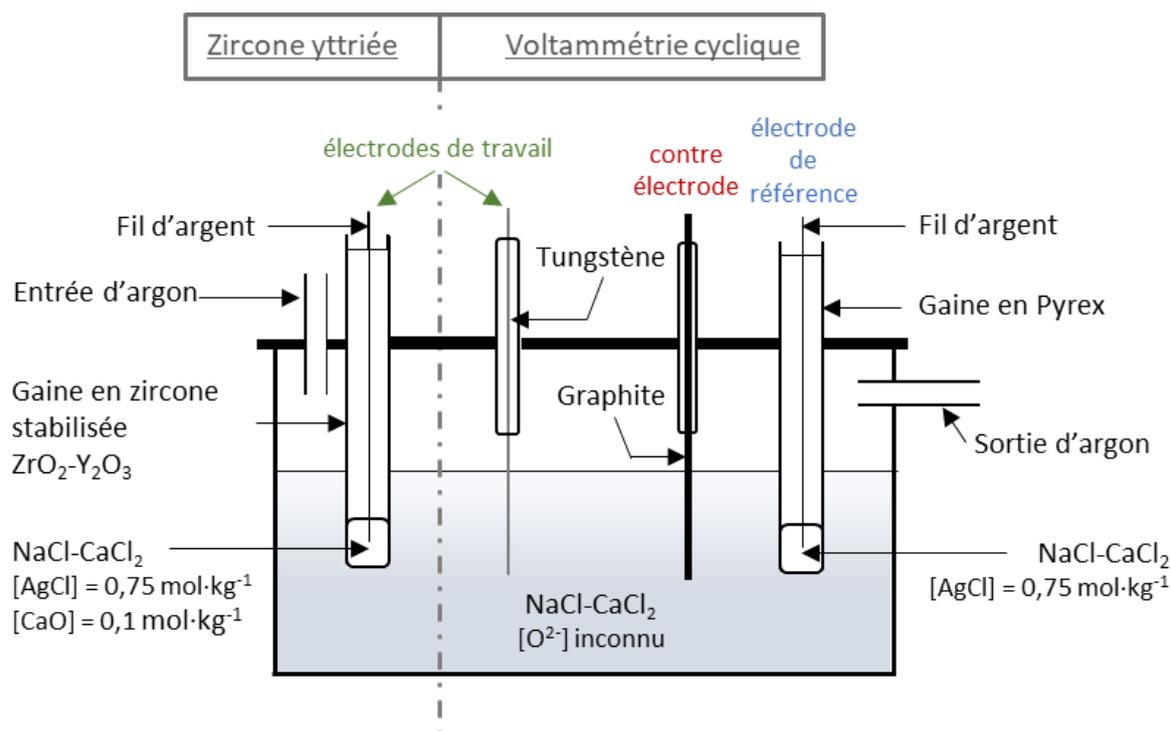


Figure 3.4 : Schéma expérimental de la cellule électrochimique combinant voltammétrie cyclique et potentiométrie sur zircone yttrée dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

Ces deux méthodes reposent sur le même principe d'étalonnage, qui consiste à suivre d'une part le potentiel de la zircone yttrée et d'autre part la densité de courant du pic par voltammétrie cyclique après des ajouts successifs et connus d'ions oxyde dans le milieu. Pour cette étude, cinq ajouts d'environ 85 mg ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mol·kg⁻¹) de CaO sont réalisés dans le sel. La réaction de dissociation de CaO attendue s'écrit :



Le potentiel de la zircone yttrée est mesuré avant, pendant et après chaque ajout. Le voltammogramme cyclique est effectué avant et après chaque ajout.

3.2.2.2 Résultats de la zircone yttrée

La **Figure 3.5** présente l'évolution du potentiel de membrane de la zircone yttrée lors des cinq ajouts de CaO dans NaCl-CaCl₂. Chaque ajout provoque comme prévu une diminution du potentiel de la zircone yttrée. Ces diminutions de potentiel relativement abruptes sont suivies d'une stabilisation rapide traduisant à la fois une fois bonne réactivité de la sonde de zircone yttrée et une dissolution rapide du CaO dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

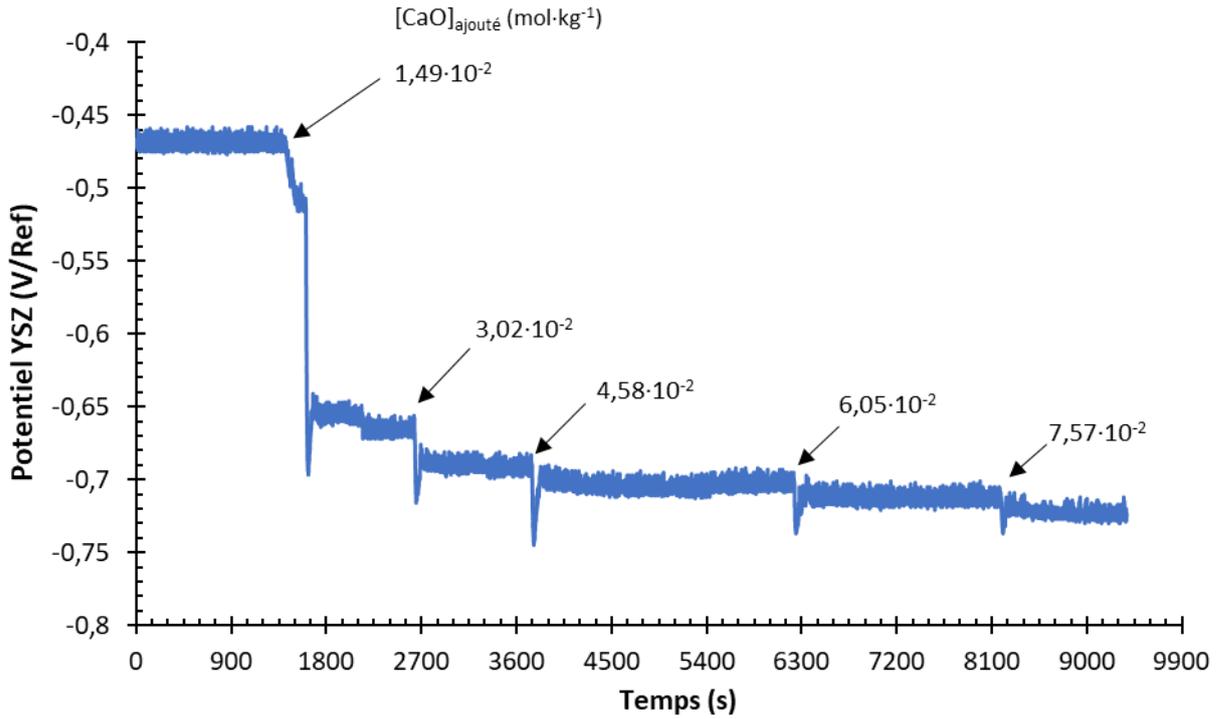


Figure 3.5 : Evolution du potentiel de membrane de la sonde de zirconie yttrée pendant les ajouts successifs de CaO dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

Les variations de potentiel diminuent à mesure des ajouts malgré des masses de CaO ajoutées constantes. Ce comportement reflète la relation logarithmique reliant le potentiel de membrane de la sonde en zirconie yttrée à la concentration en ions oxyde dans le sel (cf. équation (3.12)).

Le premier point qui figurera sur la droite d'étalonnage correspond au potentiel de membrane de la sonde en zirconie yttrée mesuré avant ajout et donc à la concentration en ions oxyde initiale. Cette dernière est calculée de la façon suivante :

$$E = A - \frac{2,3RT}{2F} \log[O^{2-}]_{total} \quad (3.16)$$

$$E = A - \frac{2,3RT}{2F} \log([O^{2-}]_{initial} + [O^{2-}]_{ajouté}) \quad (3.17)$$

En considérant que :

$$m = -\frac{2,3RT}{2F} \quad (3.18)$$

On obtient :

$$\frac{E-A}{m} = \log([O^{2-}]_{initial} + [O^{2-}]_{ajouté}) \quad (3.19)$$

$$10^{\frac{E-A}{m}} = [O^{2-}]_{initial} + [O^{2-}]_{ajouté} \quad (3.20)$$

Avant ajout, $[O^{2-}]_{ajouté} = 0$, par conséquent :

$$E_{ini} = A - \frac{2,3RT}{2F} \log [O^{2-}]_{initial} \quad (3.21)$$

$$[O^{2-}]_{initial} = 10^{\frac{E_{ini}-A}{m}} \quad (3.22)$$

On obtient à partir de l'équation (3.20) :

$$[O^{2-}]_{ajouté} = 10^{\frac{E-A}{m}} - [O^{2-}]_{initial} \quad (3.23)$$

$$[O^{2-}]_{ajouté} = 10^{\frac{E-A}{m}} - 10^{\frac{E_{ini}-A}{m}} \quad (3.24)$$

$$[O^{2-}]_{ajouté} = 10^{\frac{-A}{m}} (10^{\frac{E}{m}} - 10^{\frac{E_{ini}}{m}}) \quad (3.25)$$

$$\log([O^{2-}]_{ajouté}) = \frac{-A}{m} + \log(10^{\frac{E}{m}} - 10^{\frac{E_{ini}}{m}}) \quad (3.26)$$

$$\log([O^{2-}]_{ajouté}) + \frac{A}{m} = \log(10^{\frac{E}{m}} - 10^{\frac{E_{ini}}{m}}) \quad (3.27)$$

$$X + b = Y$$

L'équation (3.27) permet de tracer une droite (**Figure 3.6**). La pente expérimentale (= 0,9363) est proche de la pente théorique (=1) de l'équation (3.27). L'ordonnée à l'origine permet de calculer le terme A, qui permet par la suite de calculer $[O^{2-}]_{initial}$ grâce à l'équation (3.22).

Les expressions (3.22), (3.27) et la droite d'étalonnage de la Figure 3.6 permettent d'estimer par sonde de zirconie yttrée la concentration initiale en ions oxyde :

$$[O^{2-}]_{initial} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3.28)$$

La connaissance de la valeur initiale en ions oxyde permet de construire une droite de calibration qui est ensuite utilisée pour déterminer la teneur en ions oxyde dans un sel donné à partir du potentiel de membrane de la sonde de zirconie yttrée.

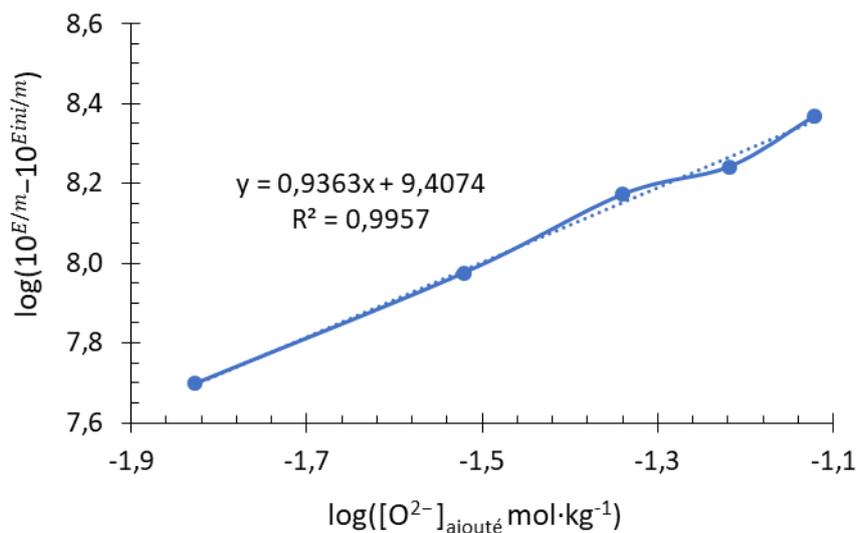


Figure 3.6 : Relation permettant de calculer la concentration en ions oxyde initiale après étalonnage de la zircone yttrée (relation 3.27).

Après détermination de la teneur initiale en ions oxyde, la droite d'étalonnage présentant le potentiel de membrane de la sonde en zircone yttrée en fonction du logarithme de la concentration en ions oxyde dans le sel est tracée **Figure 3.7**.

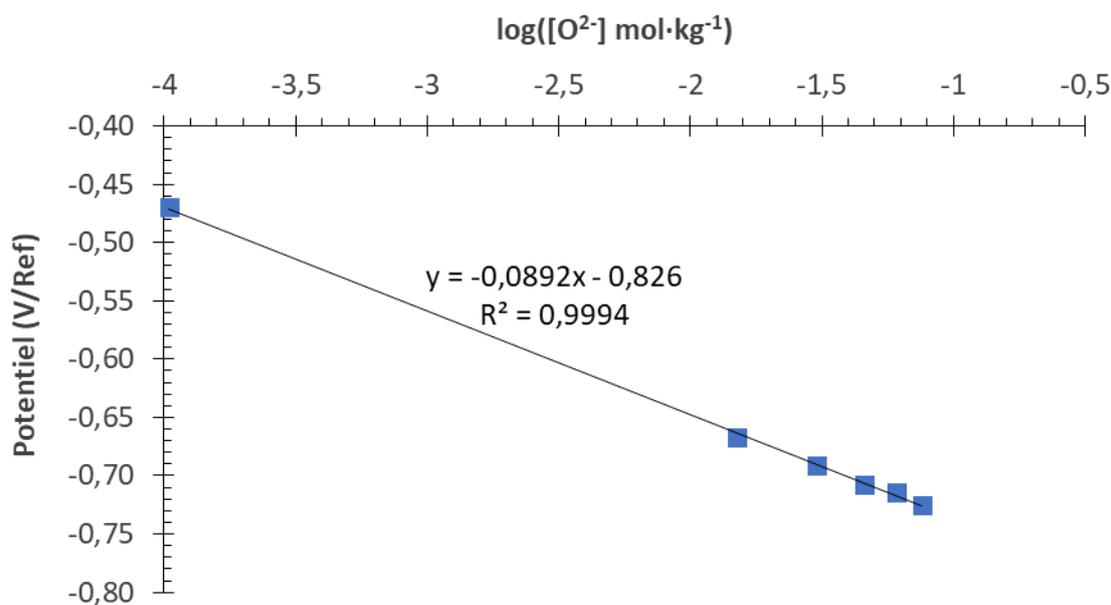


Figure 3.7 : Variation du potentiel de membrane de la sonde de zircone yttrée en fonction de la concentration en ions oxyde dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C (relation (3.15)).

La pente expérimentale de la droite de calibration doit être proche de $-1,15RT/F$ d'après l'expression du potentiel de membrane de la sonde de zircone yttrée (équation (3.16)). La valeur théorique à 600 °C est de -0,0865. Une pente expérimentale de -0,0892 atteste donc du comportement nernstien de la sonde et de la fiabilité de la courbe de calibration.

3.2.2.3 *Résultats de la voltammétrie cyclique*

Les mesures par voltammétrie cyclique sont réalisées dans le même sel fondu que les mesures potentiométriques réalisées sur la sonde en zircone yttrée. Le domaine d'électroactivité du mélange NaCl-CaCl₂ mesuré par voltammétrie cyclique à 600 °C après fusion et avant ajouts d'ions oxyde est présenté **Figure 3.8**.

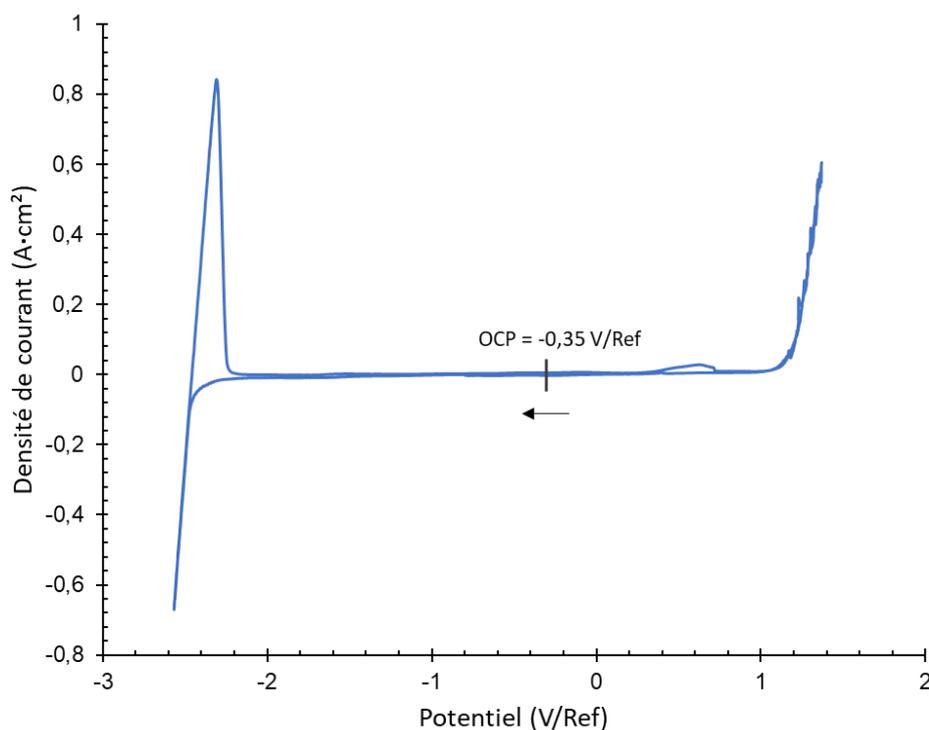


Figure 3.8 : Voltammogramme cyclique sur électrode de tungstène dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C avec une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹.

La limite cathodique à -2,5 V/Ref est attribuée au système Ca²⁺/Ca tandis que la limite anodique à 1,1 V/Ref correspond à l'oxydation des ions Cl⁻ en Cl₂(g). La valeur du domaine d'électroactivité de NaCl-CaCl₂ mesuré à 600 °C vaut 3,6 V et se montre cohérente avec celle calculée thermodynamiquement (≈3,5 V) et présentée **Figure 3.9**.

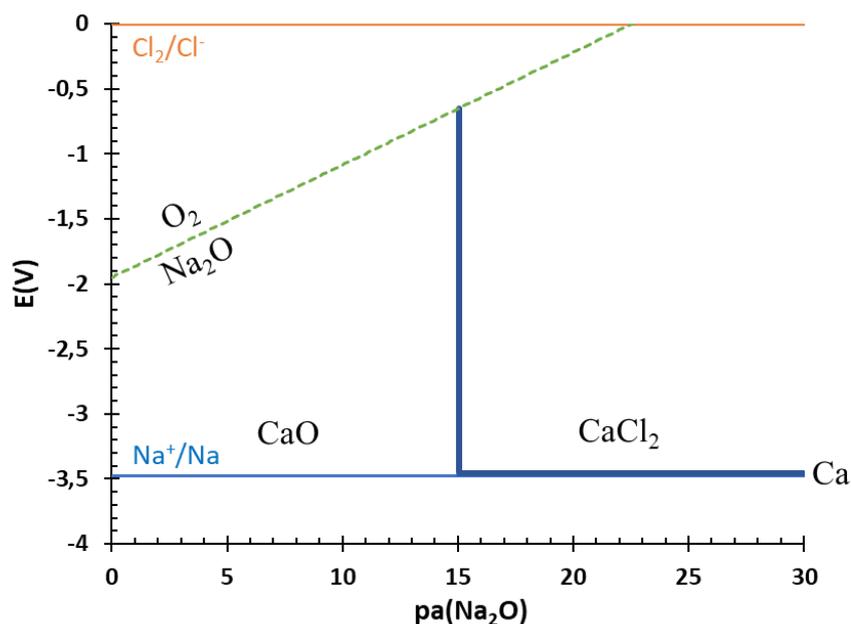


Figure 3.9 : Diagramme potentiel oxoacidité de NaCl-CaCl₂ 600 °C.

Le signal d'oxydation vers 0,6 V/Ref est associé à la présence d'ions oxyde dans le sel [103], que le protocole de déshydratation réalisé pour la fusion du sel (décrit au paragraphe 2.1.2) ne suffit pas à éliminer intégralement. Ce signal est lié à une teneur initiale en ions oxyde, l'étalonnage par ajouts connus d'ions oxyde permettra de déterminer cette concentration.

Les voltammogrammes enregistrés sur le domaine anodique après chacun des cinq ajouts de CaO dans le sel sont présentés **Figure 3.10**.

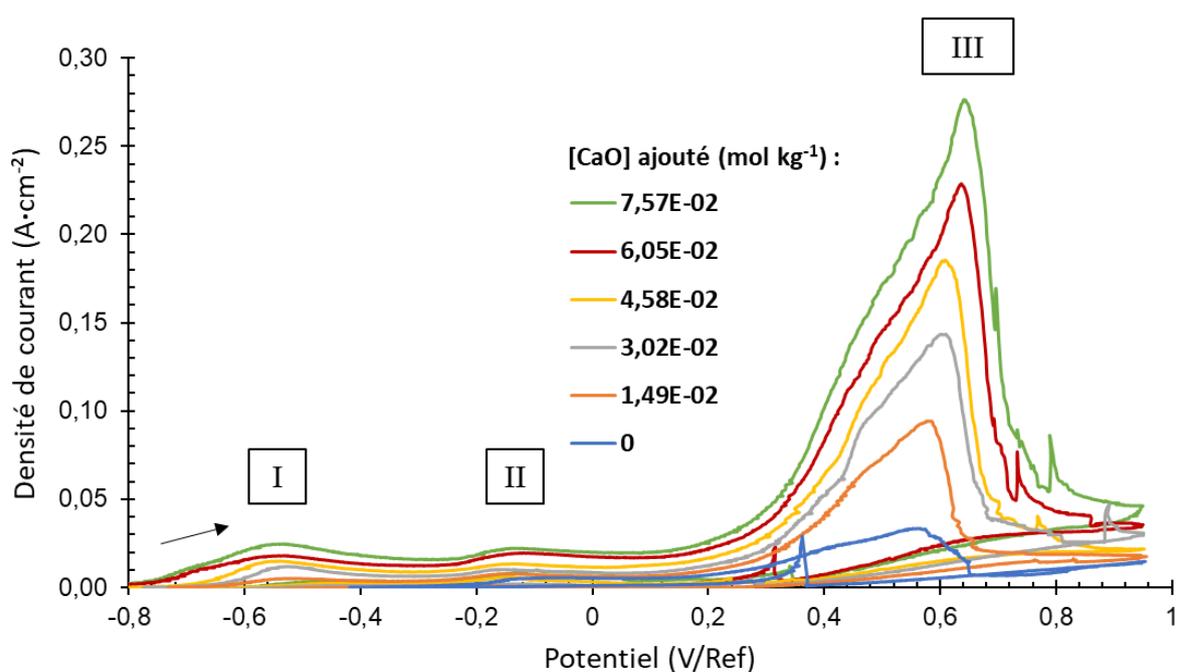


Figure 3.10 : Voltammogrammes cycliques sur électrode de tungstène dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C avec une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ après ajouts successifs de CaO.

Les ajouts de CaO dans le sel entraînent une augmentation de la densité de courant du pic (III) à 0,6 V/Ref identifié précédemment. Ceci valide l'identification de ce pic à la présence d'ions oxyde dans le sel. Cependant les ajouts de CaO mettent en évidence d'autres signaux d'oxydation à -0,56 V/Ref (I) et -0,16 V/Ref (II). La relation entre les densités de courant de pic des trois signaux identifiés et la concentration en CaO ajouté est présentée **Figure 3.11**.

On observe une relation linéaire entre la valeur de la densité de courant de pic mesurée et la concentration en CaO ajouté. La concentration initiale en CaO se calcule de la façon suivante à partir des courbes d'étalonnage des trois densités de courant des pics de potentiel à -0,56 V/Ref (I), -0,16 V/Ref (II) et 0,6 V/Ref (III) représentées **Figure 3.11** :

$$j = a \cdot C_{CaO_{totale}} \quad (3.29)$$

$$C_{CaO_{totale}} = C_{CaO_{initiale}} + C_{CaO_{ajoutée}} \quad (3.30)$$

$$I = a \cdot C_{CaO_{ajoutée}} + a \cdot C_{CaO_{initiale}} \quad (3.31)$$

$$I = a \cdot C_{CaO_{ajout}} + b \quad (3.32)$$

Où $b = aC_{CaO_{initiale}}$ et correspond à l'ordonnée à l'origine

On obtient :

$$C_{CaO_{initiale}} = \frac{b}{a} \quad (3.33)$$

Le **Tableau 3.1** donne pour les trois signaux l'estimation de la concentration initiale en ions oxyde.

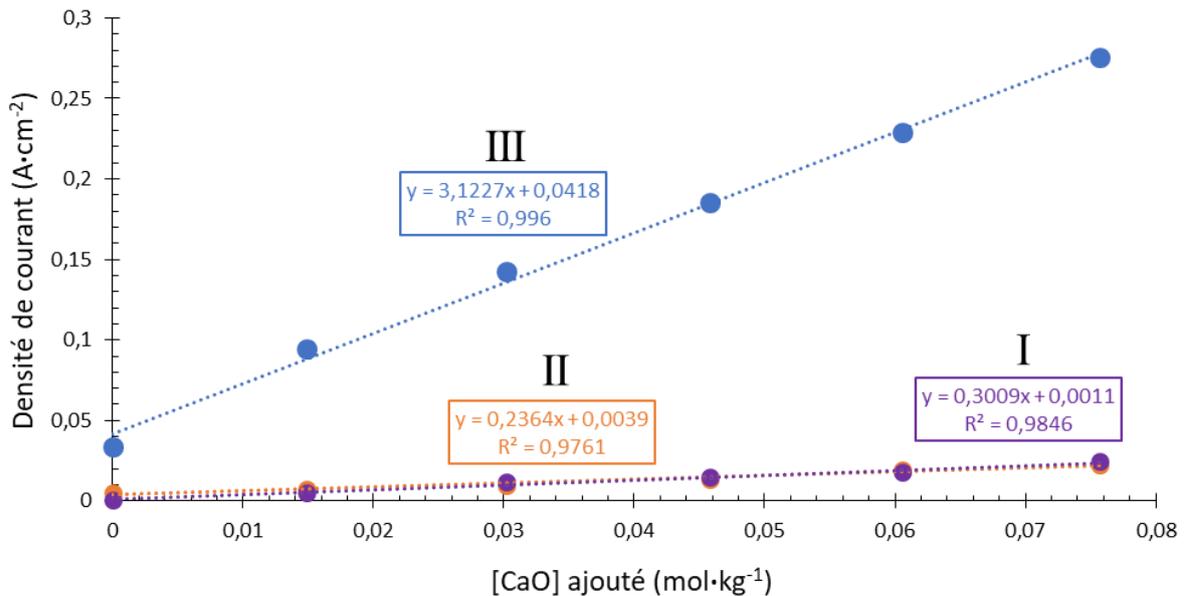


Figure 3.11 : Variation de l'intensité de courant des pics I, II et III en fonction de la concentration en CaO ajouté dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

Tableau 3.1 : Valeurs de concentrations en ions oxyde déterminées pour les trois pics d'oxydation des ions oxyde.

Densité de courant de pic	I	II	III
Valeur initiale [O ²⁻] (mol·kg ⁻¹)	3,54·10 ⁻³	1,67·10 ⁻²	1,34·10 ⁻²

Les valeurs des concentrations initiales en ions oxyde, calculées pour les trois pics identifiés par voltammétrie cyclique, présentent des valeurs près de 10 à 100 fois plus élevées que celle estimée par zircone yttrée (cf. (3.28)). Une étude approfondie de la chimie des ions oxyde dans NaCl-CaCl₂ sera donc nécessaire pour expliquer cet écart significatif.

3.2.3 Discussion

3.2.3.1 Distinction entre ions oxyde libres et complexés

La principale raison de l'écart mesuré entre la concentration en ions oxyde estimée par zircone yttrée et par voltammétrie cyclique pourrait provenir de phénomènes de complexation ou solvation des ions oxyde dans NaCl-CaCl₂. Il serait alors possible que seuls les ions oxyde « libre », soient détectés par la zircone yttrée, de par ses propriétés intrinsèques, tandis que par voltammétrie cyclique, on mesurerait l'ensemble des ions oxyde, libres et complexés. Dans un tel cas de figure, au vu des concentrations en ions oxyde initiales estimées (de l'ordre de 10⁻⁴ (mol·kg⁻¹) pour la sonde Zr et de l'ordre de 10⁻³ et 10⁻² (mol·kg⁻¹) pour la voltammétrie cyclique) la forme complexée ou solvatée des ions oxyde serait majoritaire (un à deux ordres de grandeurs) devant la forme libre.

Cette hypothèse est appuyée par les résultats de Boghosian et al. [84] qui concernent le comportement des ions oxyde dans des mélanges de chlorures d'alcalins et d'alcalino-terreux. Ces auteurs constatent que la forte solubilité de CaO dans NaCl-CaCl₂ provient d'une forte interaction entre Ca, Cl et O qui est à l'origine de la formation de complexes d'oxychlorures de calcium très stables de type [Ca_xOCl_{2x}]²⁻, selon la réaction :



Cette réaction et leur constante d'équilibre déterminée à 850 °C pour m = 2 et m = 3 s'écrivent respectivement [90] :



Leurs travaux ont montré que le complexe Ca₄OCl₆ est l'espèce prédominante porteuse d'oxyde dans NaCl-CaCl₂ jusqu'à saturation en CaO. Ils suggèrent ainsi que la présence d'ions oxyde sous forme libre O²⁻ serait minoritaire dans NaCl-CaCl₂. Ces interprétations corroborent l'écart d'ordre de grandeur mesurés entre la concentration initiale estimée par zircone yttrée qui ne détecterait que les ions oxyde sous forme libre et la voltammétrie cyclique qui détecterait les oxydes sous toutes leurs formes.

3.2.3.2 *Mise en évidence des ions oxyde complexés*

Si, d'après son fonctionnement théorique (cf. 2.2.2.3) et son comportement nernstien, la zircone yttrée détecte les ions oxyde libres présents dans le sel, la voltammétrie cyclique seule ne permet pas de connaître d'une part le composé oxydé et/ou donneur d'ions oxyde impliqué dans les signaux anodiques observés, et d'autre part la nature des composés formés à l'issue de ces réactions. Afin de mettre en évidence la distinction entre ions oxyde libres et complexés, des ajouts de MgCl_2 capteurs d'ions oxyde sont réalisés à la suite d'ajouts de CaO dans NaCl-CaCl_2 . La masse totale de MgCl_2 ajouté est calculée de manière stœchiométrique afin de consommer la totalité du CaO précédemment ajouté.

La variation du potentiel de membrane d'une sonde de zircone yttrée et les voltammogrammes enregistrés lors d'ajouts de CaO , suivis par des ajouts de MgCl_2 dans le sel d'essai NaCl-CaCl_2 , sont présentés **Figure 3.12**.

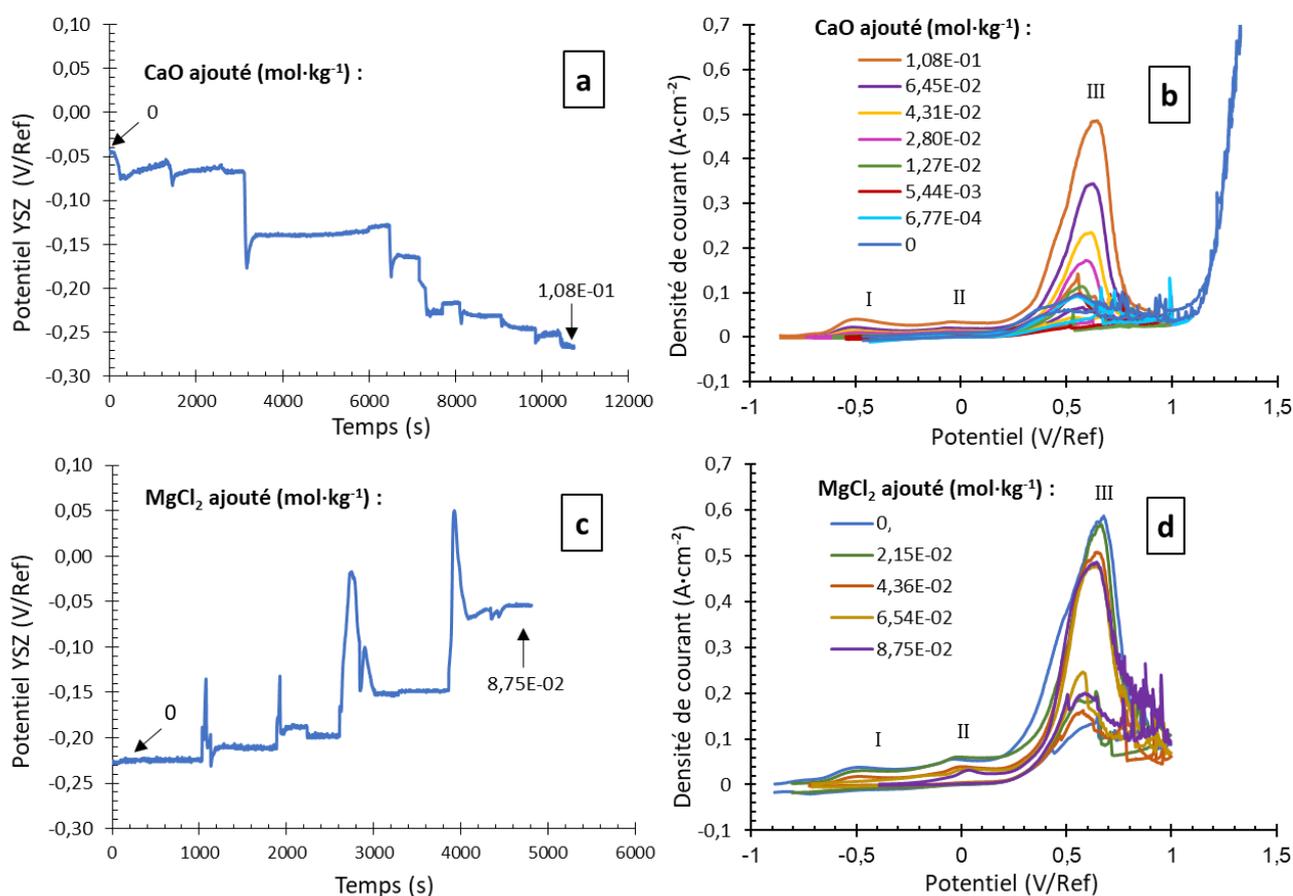


Figure 3.12 : Suivis du potentiel de membrane d'une sonde de zircone yttrée et voltammogrammes cycliques enregistrés sur électrode de tungstène dans NaCl-CaCl_2 à 600 °C lors d'ajouts successifs de (a)(b) CaO puis ajouts successifs de (c)(d) MgCl_2 (vitesse de balayage = 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Comme observé précédemment, les ajouts d'ions oxyde dans le sel provoquent dans le cas de la sonde de zircone yttrée une diminution de son potentiel (**Figure 3.12a**), ainsi que l'apparition de trois signaux anodiques dont un majoritaire par voltammétrie cyclique (**Figure 3.12b**). A la suite de ces ajouts de CaO , MgCl_2 est introduit en tant que capteur d'ions oxyde.

Le potentiel de la sonde zircone yttrée augmente de façon abrupte à chaque ajout de $MgCl_2$ (**Figure 3.12c**), jusqu'à revenir à sa valeur initiale avant ajout de CaO , ce qui suggère une consommation quasi-totale des ions oxyde introduits, considérés comme libres, par la réaction :



En revanche en voltammétrie cyclique (**Figure 3.12d**), chaque système ne répond pas de la même façon aux ajouts de $MgCl_2$. La variation des pics de densité pour chaque système à chaque ajout de $MgCl_2$ est représentée **Figure 3.13**.

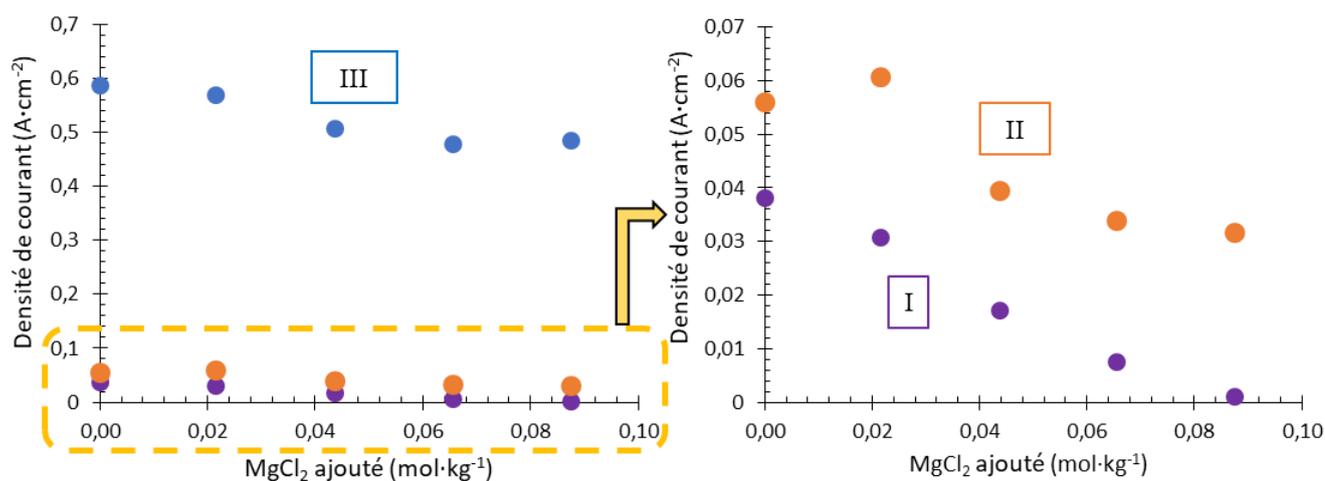


Figure 3.13 : Relations entre les pics d'intensité de courant et la concentration en $MgCl_2$ ajouté dans $NaCl-CaCl_2+CaO$ à 600 °C .

La densité de courant du pic (III) varie très peu avec les ajouts de $MgCl_2$, la densité de courant du pic (II) diminue mais cette diminution n'est pas parfaitement linéaire avec la concentration en $MgCl_2$ ajouté. Ces comportements pourraient traduire la présence d'espèces de types oxychlorures de calcium, assez stables pour ne pas réagir avec $MgCl_2$. Les équilibres chimiques mis en jeu pourraient être les suivants :



Malheureusement, les complexes de type $Ca_{1+x}OCl_{2x}$ ne sont pas référencés dans les bases de données thermodynamiques commerciales (HSC, Factsage) et peu de données concernent leur réactivité.

En revanche la densité de courant du pic (I) diminue linéairement avec la quantité de $MgCl_2$ ajouté, et présente un comportement réversible entre les ajouts de CaO (**Figure 3.11**) et les ajouts de $MgCl_2$ (**Figure 3.13**). Ce comportement, associé à une droite d'étalonnage donnant une valeur initiale en espèce donneuse d'oxyde la plus proche de celle mesurée par zircone yttrée pourrait permettre d'associer ce signal à l'oxydation des ions oxyde libres dans le sel fondu. Par ailleurs, les ions oxyde libres seraient plus réactifs que les ions oxyde complexés. Il est donc logique d'observer leur oxydation à un potentiel inférieur à celui de l'oxydation des ions oxyde complexés. Concernant la détermination

de la teneur initiale en ions oxyde par la droite d'étalonnage établies par voltammétrie cyclique, les incertitudes liées à la manipulation et à la mesure (pesée, introduction dans le sel, répétabilité du voltamogramme) permettraient d'expliquer un facteur 10 d'écart avec la zircone yttrée. Si un étalonnage plus précis devait être réalisé, une intersection de la droite $j=f(\text{CaO}_{\text{ajouté}})$ avec l'axe des abscisses en un point de l'ordre de $[\text{CaO}] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ nécessiterait pour 100 g de NaCl-CaCl₂ des additions de l'ordre de 0,5 mg de CaO. Des quantités aussi infimes nécessitent un protocole d'addition particulier et adapté aux manipulations en boîte à gant, par exemple avec une plus grande masse fondue de NaCl-CaCl₂. Il est également envisageable d'effectuer la calibration dans un sel non déshydraté et donc présentant une plus grande oxobasicité une fois fondu. Toutefois, dans notre cas, cette valeur ne reflèterait pas celle obtenue pour notre protocole de préparation employé avant chaque essai électrochimique ou d'immersion d'échantillons.

3.2.3.3 Mise en évidence des espèces produites par voltammétrie cyclique

Afin de comprendre davantage les réactions d'oxydation observées par voltammétrie cyclique lors des ajouts de CaO dans NaCl-CaCl₂, il convient de réaliser des essais d'électrolyses à potentiels imposés aux différents potentiels de pic identifiés précédemment. Ces expériences sont nécessaires afin de savoir si l'espèce oxydée sur chaque système correspond aux oxydes (complexés et libres), ou si l'électrode de tungstène intervient dans le processus d'oxydation. Dans ce dernier cas, les oxydes complexés ou libres interviendraient en tant que donneur d'oxyde dans la réaction d'oxydation de l'électrode de tungstène.

Pour chaque système le protocole retenu prévoit une électrolyse à potentiel imposé de 45 minutes, répétée trois fois pour chaque potentiel anodique. En supposant qu'aucune perte ou gain de masse ne s'effectue en phase vapeur, au-dessus du sel liquide, si une perte de masse de l'électrode est observée, la charge mesurée par le potentiostat permettra de connaître le nombre d'électrons échangés lors de la réaction d'oxydation par la relation (2.4).

Le Erreur ! Source du renvoi introuvable. présente les résultats des essais d'électrolyse et indique pour chaque pic d'oxydation si un gain ou une perte de masse est observée, et combien d'électrons, calcul effectué via par la relation (2.4), sont impliqués dans la réaction électrochimique.

Tableau 3.2 : Résultats des essais d'électrolyses sur W dans NaCl-CaCl₂+CaO.

Pic de densité de courant	I	II	III
Potentiel imposé (V/Ref)	-0,5	0	0,65
Différence de masse (mg) de l'électrode de W (moyenne après 45 min d'électrolyse au potentiel de pic (I), (II) ou (III))	+4	-24,7	-18,0
Nombre d'électrons impliqués	-	6	5,5

Les résultats d'électrolyse montrent une perte de masse de l'électrode de tungstène pour les pics (II) et (III), ce qui correspond à une oxydation du tungstène. Le courant étant limité en oxydation (observation d'un pic et non d'un mur), cela implique un oxychlorure de calcium (nous avons montré que les pics II et III impliquaient ces composés) dans la réaction d'oxydation probablement suivie d'une

dissolution (puisque l'on observe une perte de masse) de ce qui serait vraisemblablement un oxyde, chlorure ou oxychlorure de tungstène. Ces derniers seraient constitués de tungstène au degré d'oxydation +V à +VI.

En revanche le courant du pic d'oxydation (I) diminue progressivement jusqu'à devenir quasiment nul à la fin de l'électrolyse. La formation d'un précipité blanc en surface de l'électrode de tungstène plongée dans le sel a été observé, est présenté **Figure 3.14(b)** et explique la prise de masse dans ces conditions. Un prélèvement de ce précipité a été analysé par DRX. Le diffractogramme obtenu est présenté **Figure 3.14(a)**.

Le diffractogramme permet d'identifier ce précipité comme étant $\text{Ca}_3\text{WO}_5\text{Cl}_2$. Ce dernier, au regard des données précédemment rassemblées, pourrait être formé selon la réaction électrochimique :



Dans un tel cas, l'intensité du pic de densité de courant (I), serait bien proportionnel à la concentration en ions oxyde libres dans le milieu.

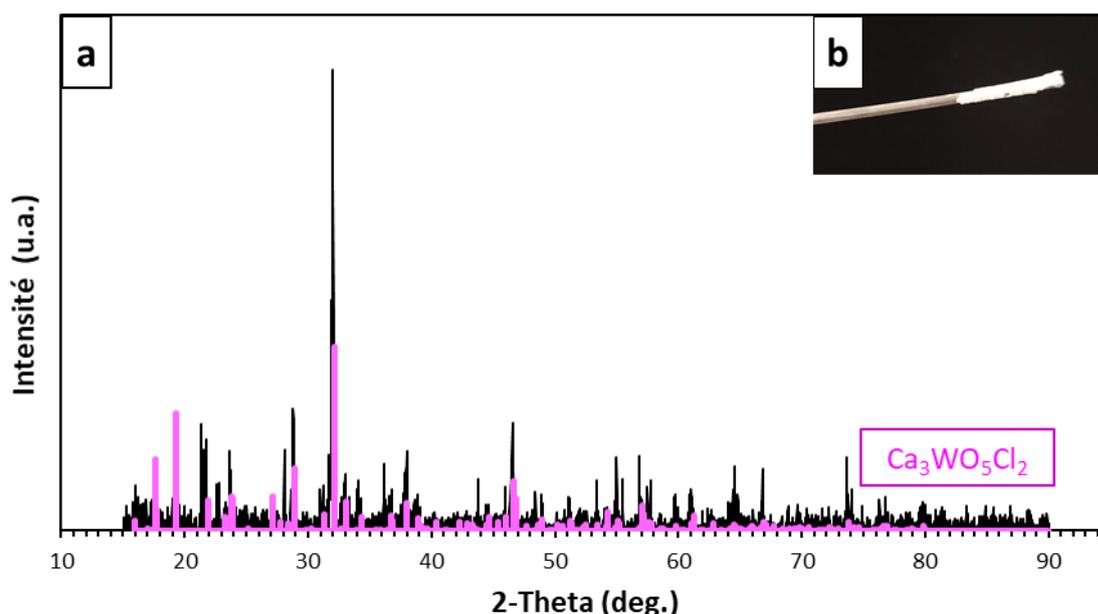


Figure 3.14 : (a) Diffractogramme du précipité formé par électrolyse sur électrode de tungstène à - 0,5 V/Ref dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$ à 600 °C (b) aspect du fil de tungstène après électrolyse.

Par comparaison, les résultats des travaux de Zhang et al. [102] présentés précédemment en **Figure 3.2** portent également sur l'étalonnage des ions oxyde mais dans CaCl_2 à 850 °C, qui dissout davantage CaO que NaCl-CaCl_2 par la réaction de complexation (3.34) [90]. Leurs résultats obtenus par voltammétrie cyclique et analyse XPS les amènent également à identifier une oxydation de l'électrode de travail en W, et à écrire l'équation électrochimique d'oxydation du W selon :



Leur courbe d'étalonnage tracée à partir des ajouts successifs de CaO dans CaCl₂ présentée **Figure 3.2(b)**, permettent aux auteurs de calculer une concentration initiale en CaO de 609 ppm massique, là où notre concentration initiale déduite à partir du pic (III) était de 751 ppm massique. Toutefois, malgré des analyses approfondies sur la formation de CaWO₄, ces auteurs ne considèrent pas les réactions de complexation issues de la dissolution de CaO dans CaCl₂ et ne retiennent que CaO et les ions oxyde O²⁻ comme espèces oxobasiques impliquées dans l'oxydation de W.

3.2.4 Conclusion

Au regard de tous les résultats consultés et obtenus, il paraît finalement fondé que les calibrations des ions oxyde obtenues respectivement par voltammétrie cyclique et zircone yttrée dans NaCl-CaCl₂ ne convergent pas. La sonde de zircone yttrée serait davantage appropriée pour mesurer la concentration en ions oxyde libres O²⁻, tandis que la voltammétrie cyclique sur W permet d'observer tous les oxydes libres et complexés de type oxychlorure de calcium. Même si la définition stricte d'oxoacidité désigne les ions oxyde libres, les ions oxyde complexés peuvent également jouer le rôle de donneurs d'oxydes et contribuer à l'oxobasicité du sel. Dans cette optique, ces deux techniques in situ ne sont pas à opposer mais à associer afin d'obtenir une connaissance plus exhaustive de la chimie, de la réactivité et de l'oxoacidité du milieu.

3.3 Purification vis-à-vis des ions oxyde

D'une manière générale, la qualité du sel (anhydre ou non, pureté...) sélectionné et son conditionnement avant fusion influent fortement sur son oxoacidité et sa corrosivité, et par conséquent sur la corrosion des matériaux testés. Un sel hygroscopique tel que CaCl₂ peut contenir n molécules d'eau par molécule de CaCl₂, CaCl₂·nH₂O (où n = 1, 2, 4, 6), sous forme cristallisée ou adsorbé en surface. La présence de H₂O peut alors augmenter l'oxobasicité et la corrosivité du sel selon la réaction :

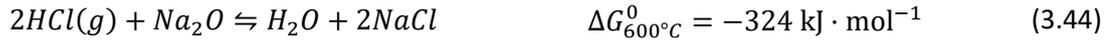


Dans le cadre de nos travaux, les essais d'immersion envisagés sont réalisés d'une part dans un sel NaCl-CaCl₂ enrichi en ions oxyde, et d'autre part dans un sel appauvri en ions oxyde. Tandis qu'une augmentation de l'oxobasicité du bain est réalisée, comme précédemment décrit, par ajout de CaO, sa diminution nécessite de considérer plusieurs approches. Les trois méthodes qui ont été retenues et comparées sont les ajouts de MgCl₂, les ajouts de ZrCl₄ et un barbotage de HCl gazeux.

Les calculs thermodynamiques permettent d'estimer la meilleure réactivité entre O²⁻ et les potentiels éléments capteurs d'ions oxyde (Mg²⁺ et Zr⁴⁺). Les réactions de complexation des ions oxyde par Mg²⁺ et Zr⁴⁺ ainsi que leurs enthalpies libres à 600 °C sont respectivement reportées dans les réactions (3.42) et (3.43). Les résultats prédisent une meilleure diminution de la teneur en ions oxyde dans le sel chlorure par ajouts d'ions Zr⁴⁺ que Mg²⁺.



La thermodynamique prévoit une bonne réactivité de HCl avec les ions oxyde selon la réaction (3.44) et son enthalpie libre négative :



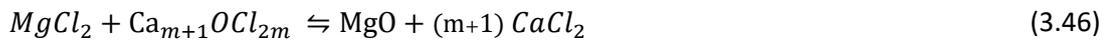
Pour chacune de ces méthodes, ajouts de $MgCl_2$, ajouts de $ZrCl_4$ et barbotage de HCl gazeux, leur efficacité sur la diminution de l'oxobasicité sera évaluée par voltammétrie cyclique et par sonde de zircone yttrée.

3.3.1 Diminution de l'oxoacidité par ajout de $MgCl_2$

Une diminution de la teneur en ions oxyde dans $NaCl-CaCl_2$ par ajouts de $MgCl_2$ a été la première approche envisagée en vue des essais d'immersion à faible oxobasicité. La **Figure 3.15** rassemble l'évolution du potentiel de la sonde zircone yttrée et des voltammogrammes cycliques lors d'ajouts de 185 mg de $MgCl_2$. Le suivi par zircone yttrée montre bien une augmentation abrupte de son potentiel, ce qui traduit une consommation des ions oxyde libres par les ions Mg^{2+} selon la réaction :



En voltammétrie cyclique, d'après les interprétations réalisées précédemment, les ajouts successifs de $MgCl_2$ entraînent également une diminution de la concentration en ions oxyde complexés mais non totales et d'un facteur moindre que pour les ions oxyde libres (respectivement d'un facteur ~ 2 contre un facteur ~ 15). L'équilibre entre $MgCl_2$ et les ions oxyde complexés $Ca_{m+1}OCl_{2m}$ peut s'écrire :



Sur la base de ces observations, les essais d'immersion dans $NaCl-CaCl_2$ appauvri en ions oxyde par $MgCl_2$ auront lieu dans un sel dans lequel auront été ajoutés 180 mg de $MgCl_2$. Les résultats de ces essais de corrosion présentés dans le Chapitre 4 invitent à considérer un autre capteur d'ions oxyde que $MgCl_2$, tel que $ZrCl_4$.

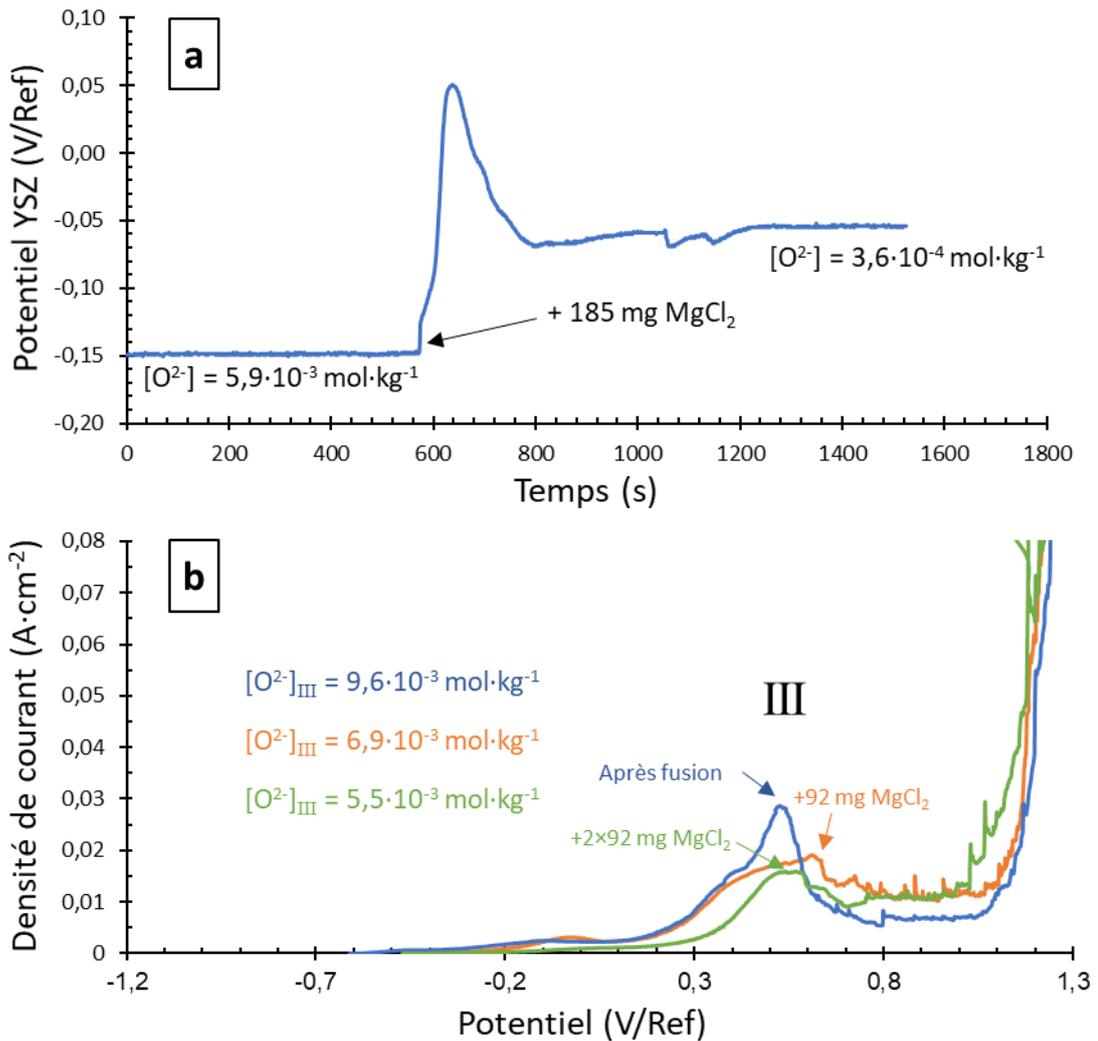


Figure 3.15 : Suivi par (a) sonde de zircon ytriée et (b) voltammétrie cyclique sur électrode de tungstène (vitesse de balayage = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) d'ajouts de MgCl_2 dans NaCl-CaCl_2 à $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.2 Diminution de l'oxoacidité par ajout de ZrCl_4

La principale contrainte concernant la manipulation de ZrCl_4 sous forme de poudre réside dans sa température de sublimation ($317 \text{ }^\circ\text{C}$) inférieure à sa température de fusion ($437 \text{ }^\circ\text{C}$). Cette particularité entraîne une perte importante de matière lors de son ajout dans NaCl-CaCl_2 à $600 \text{ }^\circ\text{C}$, et donc une réduction limitée de la teneur en ions oxyde. La solution adoptée a été de laisser sublimer à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ la poudre de ZrCl_4 pendant 2 heures dans un creuset scellé. La face interne du couvercle du creuset, plus froid que le fond du creuset contenant la poudre, a permis de condenser ZrCl_4 à sa surface de façon compacte et en un bloc. Des fragments de ce morceau condensé, se sublimant moins rapidement que la poudre commerciale, sont ensuite prélevés et ajoutés directement dans le sel NaCl-CaCl_2 .

La **Figure 3.16** présente l'évolution du potentiel de la sonde zircon ytriée et des voltammogrammes cycliques lors d'un ajout de 250 mg de ZrCl_4 dans NaCl-CaCl_2 après fusion.

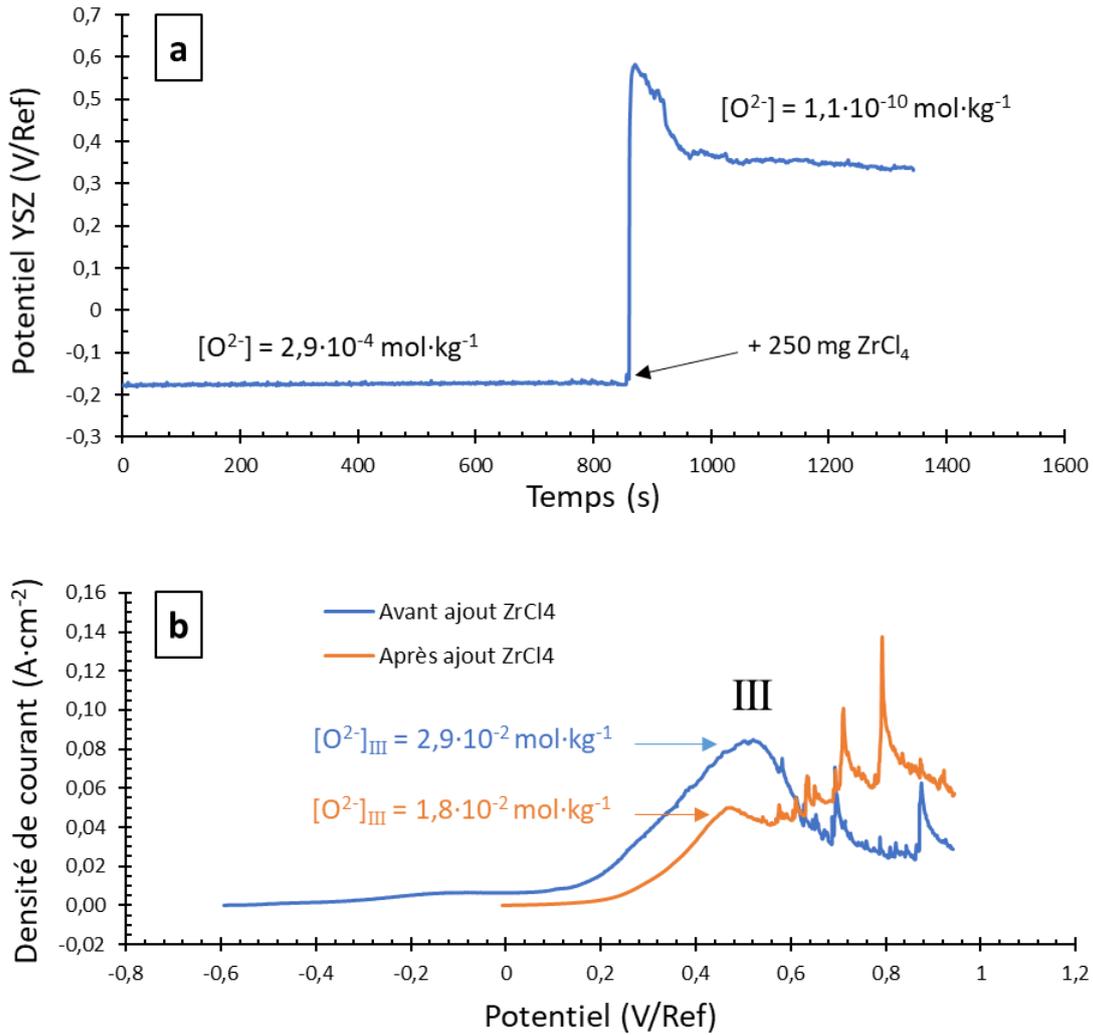


Figure 3.16 : Suivi par (a) sonde de zircone yttrée et (b) voltammétrie cyclique sur électrode de tungstène (vitesse de balayage = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) d'ajout de $ZrCl_4$ dans $NaCl-CaCl_2$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sur la base de la calibration de la sonde zircone effectuée et la chronopotentiométrie présentée en **Figure 3.16(a)**, les 250 mg de $ZrCl_4$ ajoutés ont permis de réduire de façon considérable la teneur en ions oxyde libres passant de $2,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ à $1,14 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. La réaction entre $ZrCl_4$ et les ions O^{2-} s'écrit :



L'ajout de $ZrCl_4$ présente en revanche un impact limité du côté des ions oxyde complexés d'après le voltamogramme présenté **Figure 3.16(b)**. Ces derniers voient leur concentration diminuer d'un peu moins de moitié. L'équilibre entre $ZrCl_4$ et les ions oxyde complexés $Ca_{m+1}OCl_{2m}$ peut s'écrire :



Les ajouts de $ZrCl_4$ se montrent davantage efficaces pour réduire la teneur en ions oxyde libres dans le sel mais restent insuffisants pour réduire la teneur des ions oxyde de type oxychlorure de calcium. La troisième méthode testée consiste à faire barboter un gaz chloré dans le sel.

3.3.3 Diminution de l'oxoacidité par barbotage de HCl

De la même façon que les gaz fluorés sont employés pour purifier les sels fondus fluorures, y compris lors de l'exploitation des premiers réacteurs à sels fondus (HF/H_2 dans le MSRE), les gaz chlorés sont couramment rencontrés dans la littérature afin de purifier les sels fondus chlorures (CCl_4 [104–106], Cl_2 [105], $COCl_2$ [105], HCl [68,107]). La **Figure 3.17** illustre l'effet d'un barbotage de HCl sur l'évolution du potentiel de la sonde zirconie yttrée et des voltammogrammes cycliques. Cette purification s'effectue sous sorbonne ventilée et débute par une cellule contenant le mélange $NaCl-CaCl_2$ fondu à $600\text{ }^\circ\text{C}$ sous balayage d'argon. Ce dernier est ensuite remplacé par un balayage de HCl, pendant environ 30 min, puis le tube d'entrée de gaz de HCl est inséré progressivement dans le sel fondu et le barbotage est maintenu pendant environ 20 min. Après purification par HCl, le flux d'argon est ensuite rétabli toujours en maintenant son barbotage dans le sel pendant un peu plus d'une heure, afin d'éliminer les traces résiduelles de HCl dans le sel.

Le potentiel de membrane de la sonde de zirconie yttrée (**Figure 3.17(a)**) augmente sous atmosphère et barbotage de HCl, ce qui montre une consommation des ions oxyde libres par les ions HCl selon la réaction :



Après élimination de HCl résiduel dans le sel par balayage d'argon, une concentration en O^{2-} libres de $3,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ est mesurée, pour une concentration avant purification de $2,55 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Cette variation significative de quatre ordres de grandeur témoigne d'une bonne réduction de l'oxobasicité du milieu.

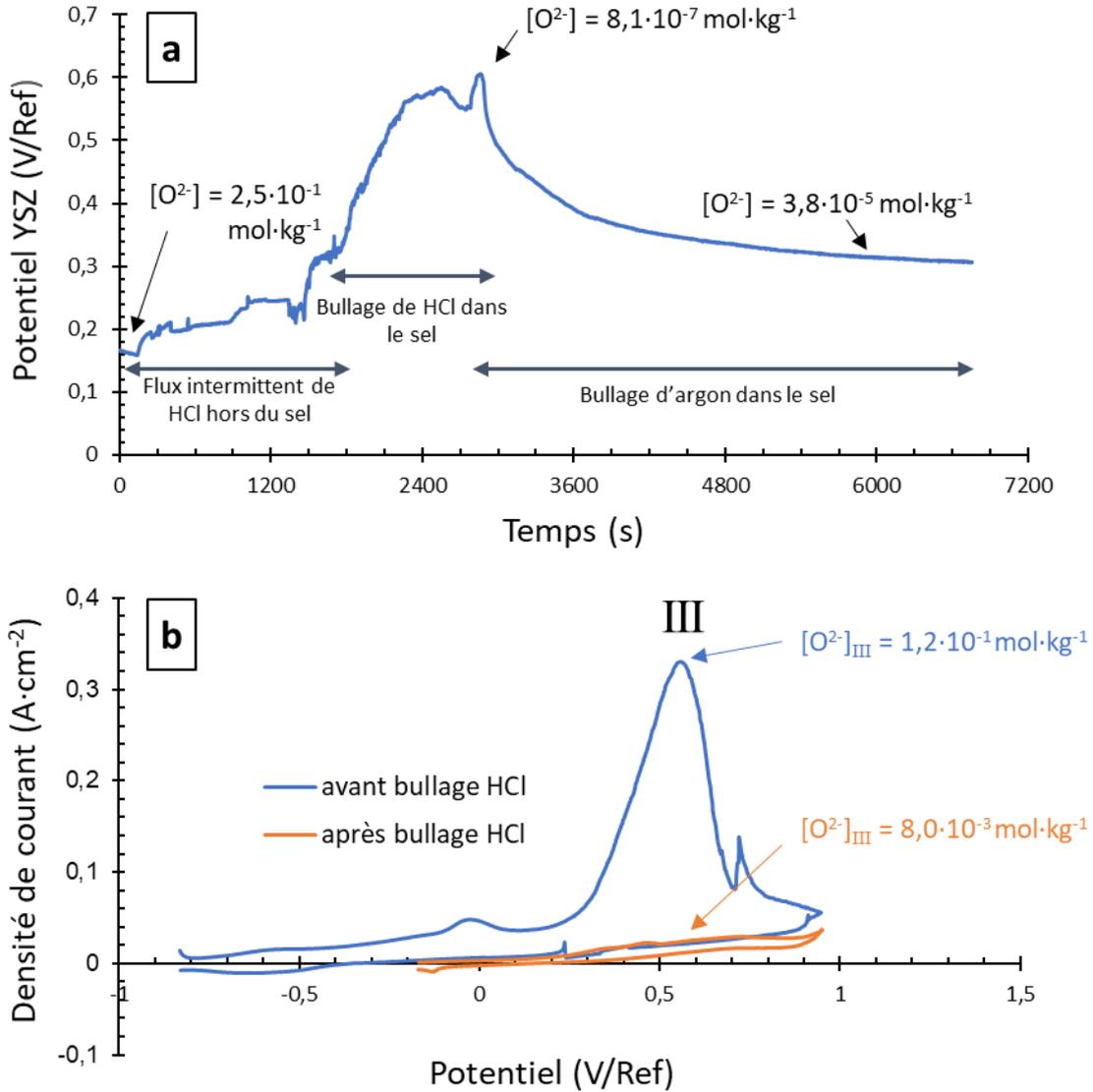
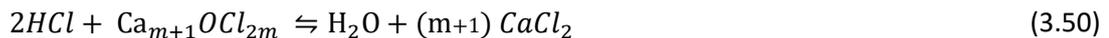


Figure 3.17 : Suivi par (a) sonde de zircone yttrée et (b) voltammétrie cyclique sur électrode de tungstène (vitesse de balayage = 100 mV · s⁻¹) lors d'une purification NaCl-CaCl₂ par HCl à 600 °C.

Par ailleurs, la comparaison de l'intensité de courant de pic d'oxydation impliquant les ions oxyde complexés mesuré par voltammétrie cyclique avant et après purification (**Figure 3.17(b)**) atteste d'une bonne purification des ions oxyde complexés avec un facteur 15 en termes de concentration. Cette réaction peut s'écrire :



Toutefois, malgré une bonne efficacité sur la diminution de l'oxobasicité du sel, la purification par barbotage de HCl peut présenter l'inconvénient de laisser solubilisée dans le sel une partie du HCl introduit. De plus, d'après les réactions (3.49) et (3.50), H₂O sera produit dans le sel lors de la purification des ions oxyde libres et complexés. Par conséquent l'utilisation de cette technique risque de disperser, après barbotage dans le sel fondu, des espèces corrosives (HCl et H₂O) pour les matériaux.

3.3.4 Conclusion

La réduction de la teneur en ions oxyde en milieux chlorures impose de considérer et de comparer plusieurs techniques de purification. En vue des essais d'immersion de matériaux dans le mélange NaCl-CaCl₂ appauvri en ions oxyde, une purification des ions oxyde sera réalisée par ajout de MgCl₂ pour une série d'immersion de matériaux, et par ajout de ZrCl₄ pour une autre série d'immersion. Le barbotage de HCl s'est montré particulièrement efficace pour éliminer les ions oxyde libres et complexés dans le sel, mais présente un risque de produire des impuretés oxydantes dans le sel. De plus, les précautions que nécessite sa manipulation n'ont pas pu être envisagées en boîte à gants. Aussi la purification par barbotage de HCl n'a pas été considérée pour les essais de corrosion des matériaux.

Chapitre 4 : Etude de l'oxoacidité sur la corrosion

4.1 Effet de l'oxoacidité

Suite à l'étude des ions oxyde dont les principaux résultats ont été présentés précédemment, une première série d'immersion d'échantillons de C276, SS304 et Cr_2AlC a été effectuée dans NaCl-CaCl_2 à 600°C dans différentes conditions d'oxoacidité. Un sel enrichi en ions oxyde est obtenu par ajouts de CaO (0,60 masse%), tandis que deux milieux appauvris en ions oxyde sont obtenus par ajout de MgCl_2 (0,18 masse%) et par ajout de ZrCl_4 (0,25 masse%). Les résultats obtenus pour chaque matériau immergé dans chaque condition oxobasique sont présentés dans ce chapitre. La partie immergée dans le sel fondu n'est pas la seule à être corrodée, la partie supérieure de l'échantillon, hors du sel, exposée au gaz de balayage est également corrodée. C'est pourquoi les observations et analyses porteront sur les deux parties (immergée et exposée au gaz de balayage) de chaque échantillon.

4.1.1 Pertes de masse

La **Figure 4.1** présente les pertes de masse mesurées de chaque échantillon après immersion de 336 h (14 jours) à 600°C dans différents sels d'essai. Ces mesures ont été réalisées après nettoyage des échantillons selon le protocole décrit en 2.4.3. La différence de masse est rapportée à la surface totale de l'échantillon.

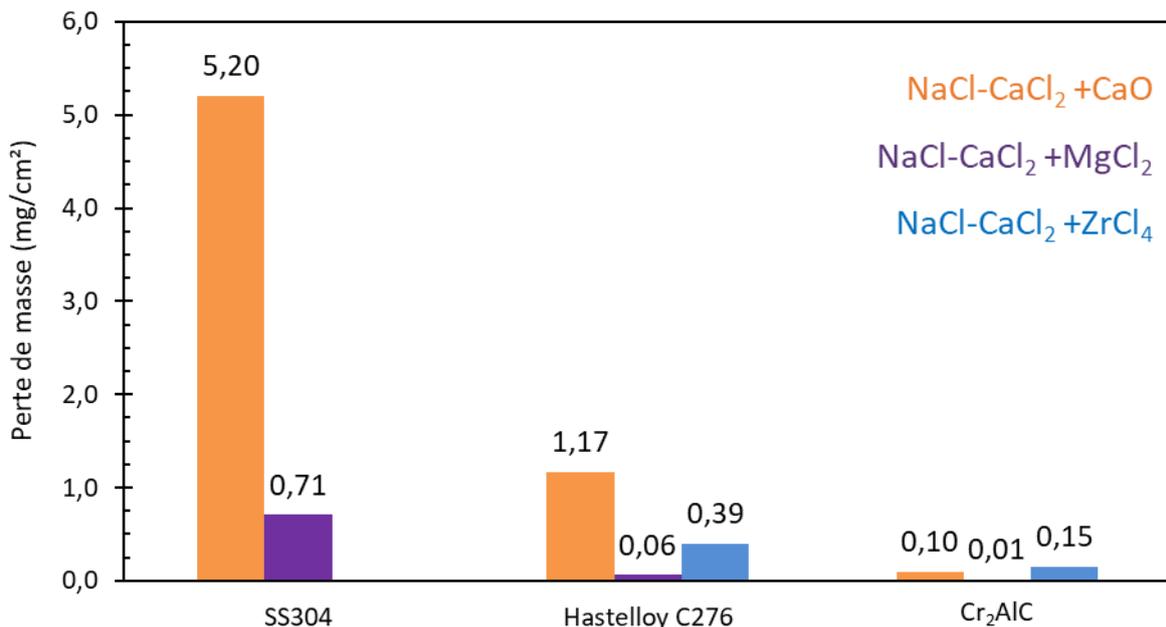


Figure 4.1 : Pertes de masses des échantillons mesurées après immersion de 336 h à 600°C .

La **Figure 4.1** montre que l'acier inoxydable 304 est le matériau qui a subi les plus grandes pertes de masses dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$ et $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$. Son immersion dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$ ne sera pas exploitée dans le cadre de cette étude en raison d'un problème d'impureté non résolu. Le carbure ternaire Cr_2AlC présente en revanche les pertes de masses les plus faibles des trois matériaux dans les trois sels d'essais. La base nickel C276 présente, quant à elle, des pertes de masses intermédiaires. Un

autre élément notable est que les matériaux corrodés dans NaCl-CaCl₂+CaO présentent des pertes de masses plus élevées que ceux corrodés dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ et NaCl-CaCl₂+MgCl₂. Dans ce dernier sel les pertes de masses mesurées sont les plus faibles.

Toutefois ces pertes de masses mesurées ne suffisent pas à elles seules à apprécier la résistance des échantillons à la corrosion. En effet, les produits de corrosion peuvent comprendre à la fois des phases dissoutes (pertes de masse) et solides (gains de masse). D'autant plus, que les pertes de masses mesurées correspondent aux pertes de masses de la totalité des échantillons, c'est-à-dire de la variation de masse des parties immergées dans le sel fondu et celles exposées au gaz. C'est pourquoi des observations et analyses microstructurales sont nécessaires pour évaluer correctement le comportement de chaque échantillon dans les zones immergées et non-immersées de l'échantillon.

4.1.2 Base nickel C276

4.1.2.1 *Aspect général en phase liquide*

La **Figure 4.2** présente les images MEB en coupe transverse d'échantillons de C276 après immersion de 336 h dans NaCl-CaCl₂ dans lequel est ajouté CaO, MgCl₂ ou ZrCl₄, à 600 °C sous balayage d'argon. Avant observation le sel solidifié à la surface des échantillons a été dissous et les échantillons ont été préparés selon le protocole décrit en section 2.4. Ce type de préparation est susceptible de ne pas conserver l'intégralité de la couche de corrosion dans le cas où une couche de corrosion solide peu adhérente ou soluble dans l'eau ou l'éthanol aurait été éliminée au cours de la préparation métallographique. Les images a1, b1 et c1, à faible grandissement, permettent d'observer l'angle de l'échantillon et ainsi de juger de façon empirique de l'avancée de la corrosion de l'échantillon et de l'éventuelle présence d'une couche solide d'épaisseur importante (par rapport aux épaisseurs des autres phénomènes de corrosion observés) qui se serait détachée. Pour les trois sels d'essais, des angles relativement droits témoignent d'une avancée réduite de la corrosion pour l'alliage C276, comme semblaient le présager les faibles pertes de masses mesurées.

Les interfaces observées sur les **Figure 4.2(a2), (b2) et (c2)** permettent de mesurer des profondeurs de corrosion comparables, allant de 15 µm pour NaCl-CaCl₂+CaO à 20 µm pour NaCl-CaCl₂+ZrCl₄. Dans les trois sels d'essai, les joints de grains du C276 ne semblent pas être le lieu de dégradations significativement marquées, ce qui suggère pour chaque condition une corrosion de type intragranulaire et uniforme. Toutefois ces figures rendent compte de faciès différents. Dans NaCl-CaCl₂+CaO, la couche d'alliage corrodée est constituée de porosités. En revanche dans le cas du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ et NaCl-CaCl₂+ZrCl₄, une oxydation interne est observable, avec une répartition surfacique des précipités beaucoup plus éparse pour la couche observée après immersion dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄. Ces différents faciès laissent présumer différents mécanismes de corrosion en fonction de l'espèce ajoutée dans le sel et de la teneur en ions oxyde de ce dernier. Une étude de chaque échantillon est détaillée dans les paragraphes suivants.

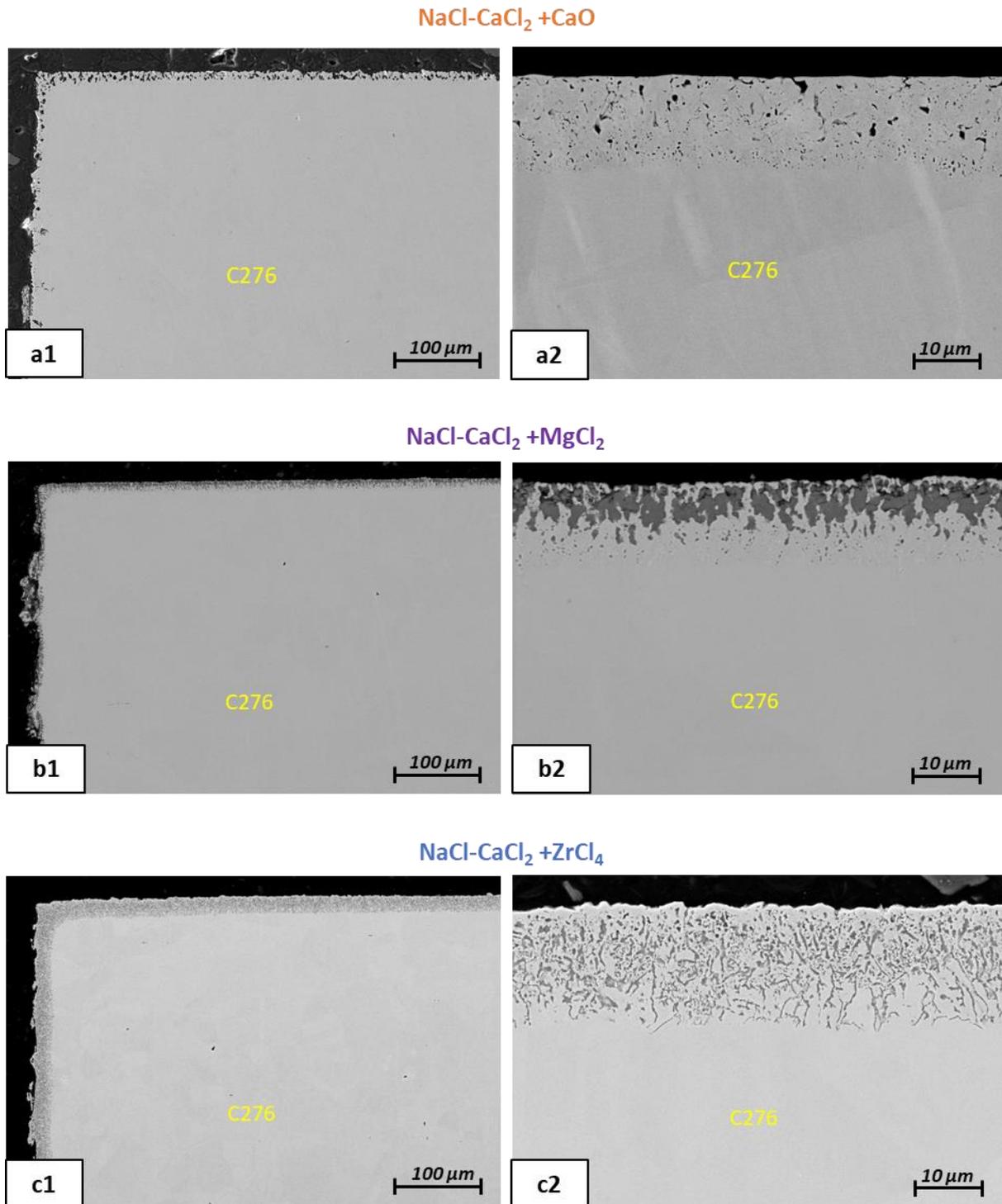


Figure 4.2 : Images MEB-BSE de coupes de transverses d'échantillons de C276 corrodés dans (a1-a2) NaCl-CaCl₂+CaO (b1-b2) NaCl-CaCl₂+MgCl₂ et (c1-c2) NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ après immersion de 336 h à 600 °C.

4.1.2.2 Aspect général en phase gaz

La **Figure 4.3** présente les images MEB des phases exposées au balayage d'argon des échantillons de C276 après immersion de 336 h dans NaCl-CaCl₂ dans lequel est ajouté CaO, MgCl₂ ou ZrCl₄, à 600 °C.

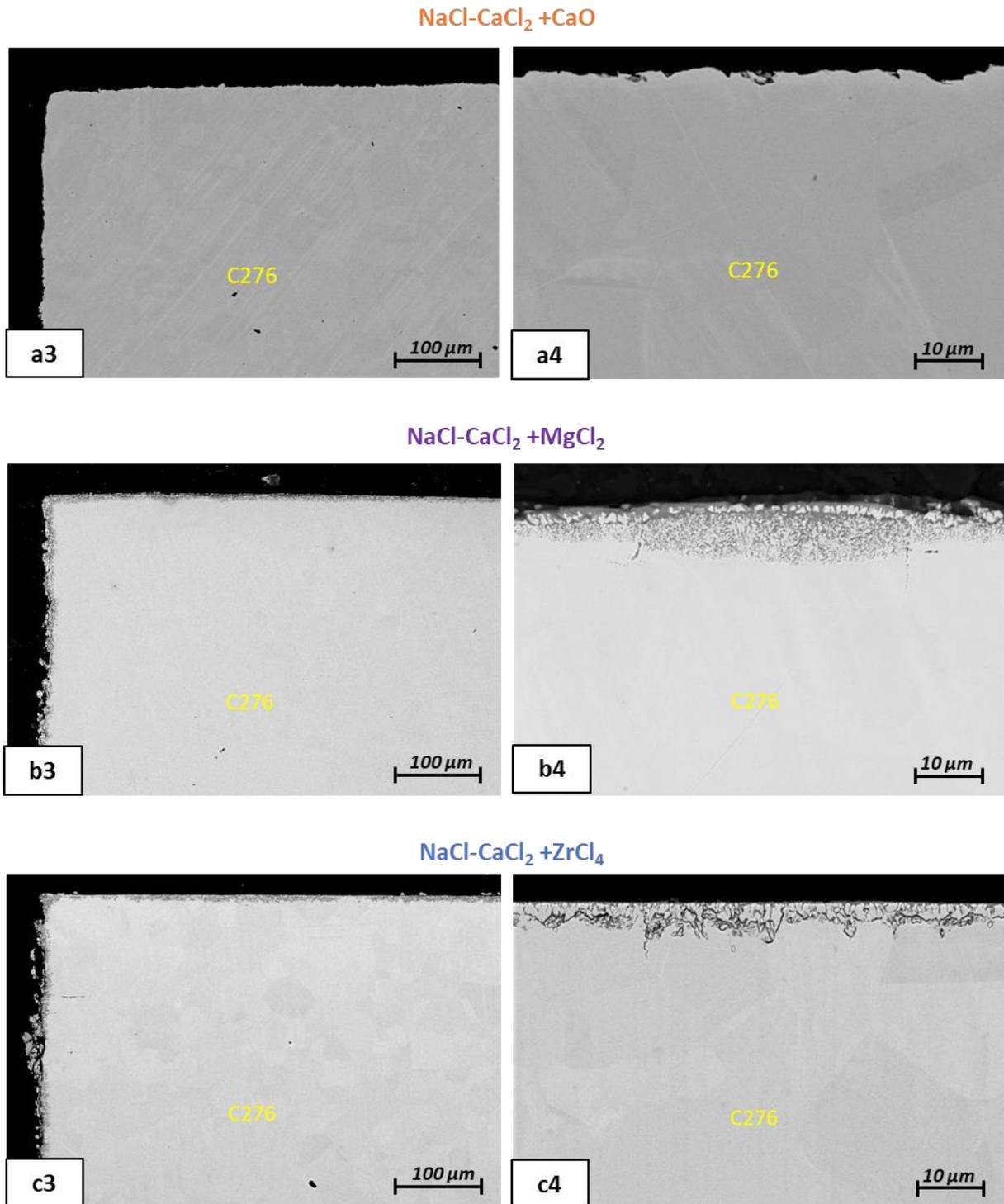


Figure 4.3 : Images MEB-BSE de coupes de transverses d'échantillons de C276 exposés à l'argon de balayage pendant 336 h à 600 °C dans (a3-a4) NaCl-CaCl₂+CaO (b3-b4) NaCl-CaCl₂+MgCl₂ et (c1-c2) NaCl-CaCl₂+ZrCl₄.

Globalement et comparées aux images précédemment présentées en **Figure 4.2**, les épaisseurs de corrosion en phase gaz paraissent moins profondes que celles de ces mêmes échantillons en phase liquide. Le faciès de corrosion de la partie corrodée en phase gaz de l'échantillon immergé dans NaCl-CaCl₂+CaO ne présente pas de trace marquée de corrosion. En revanche les échantillons immergés dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ et NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ présentent, pour leurs parties exposées en phase gaz, des

faciès qui s'apparentent à une oxydation interne. Une étude des différents faciès devrait permettre de mieux appréhender les mécanismes de corrosion en phase gaz.

4.1.2.3 C276 dans NaCl-CaCl₂+CaO

4.1.2.3.a Phase liquide

Les cartographies élémentaires d'une coupe transverse de l'alliage C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO sont présentées **Figure 4.4**. L'analyse permet d'observer un enrichissement en Ni dans la couche de corrosion, provoqué par un appauvrissement des éléments Cr, Mo et Fe. Les cartographies témoignent également d'une absence d'oxyde formé en surface ou dans la matrice corrodée (la cartographie de l'oxygène est identique à celle de Cr car la raie K α de Cr est proche de la raie L α de O). L'absence de sel cristallisé en surface ou dans les pores est aussi remarquable mais cette absence peut être attribuée à une dissolution du sel en surface et dans les pores lors du nettoyage de l'échantillon dans le cas d'un réseau de pores connectés.

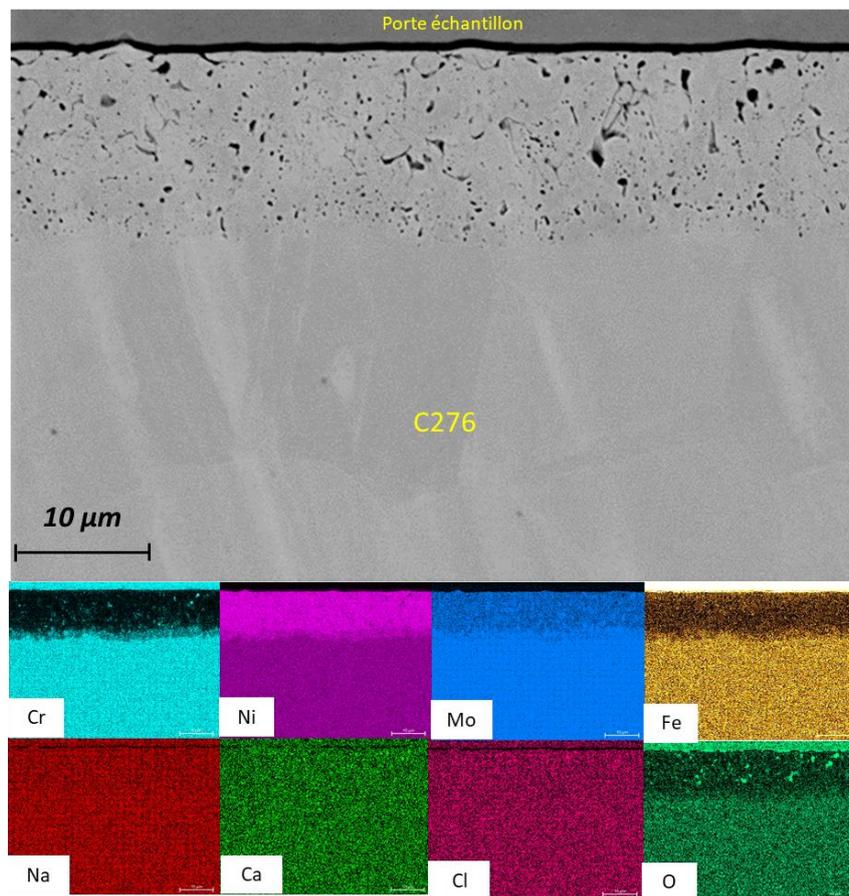


Figure 4.4 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO après immersion de 336 h à 600 °C.

En effet, ces pores peuvent être soit remplis de sel avant préparation des échantillons pour l'observation MEB et seraient ainsi un réseau interconnecté de pores, soit un réseau fermé de pores qui proviendraient d'une accumulation de lacunes créées dans l'alliage par l'oxydation des éléments d'addition. Pour statuer sur ces deux possibilités, la couche de corrosion inaltérée avec le sel cristallisé

est observée au MEB-FIB, dont le principe est décrit au Chapitre 2. Le faisceau d'ions qui équipe l'instrument permet de creuser directement la surface de l'échantillon avec le sel cristallisé en surface, ce qui permet d'obtenir une coupe transverse de la couche de corrosion. L'image MEB de cette coupe transverse est présentée **Figure 4.5**.

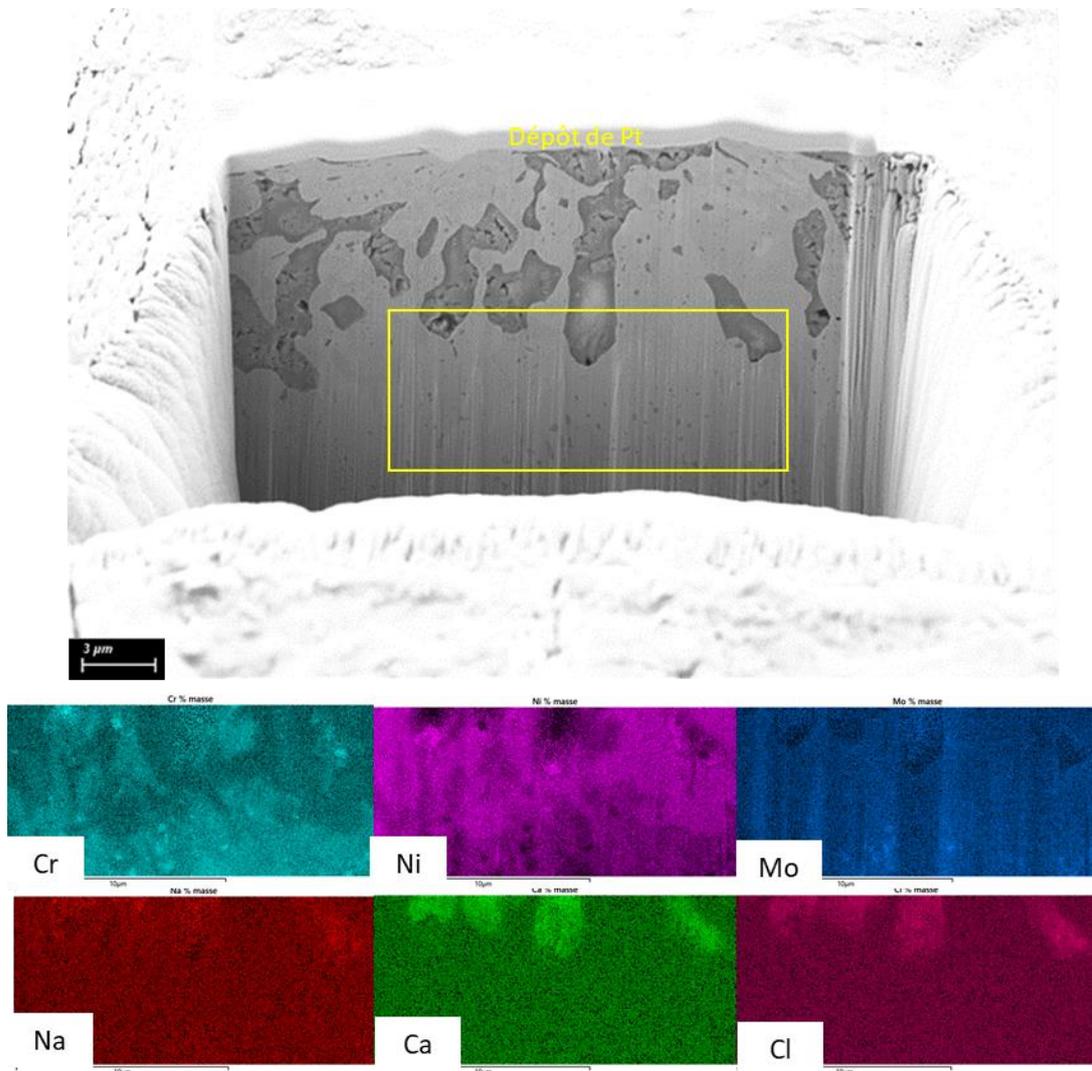


Figure 4.5 : Image MEB-FIB et cartographies élémentaires d'une coupe transverse obtenue par abrasion ionique de l'échantillon C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO après immersion de 336 h à 600 °C.

Les images et les cartographies élémentaires de la coupe transverse obtenue par abrasion ionique révèlent que les pores sont remplis par le sel. Cette information confirme l'hypothèse selon laquelle un réseau de porosité interconnecté et ouvert permet au sel fondu d'infiltrer la couche de corrosion et ainsi d'oxyder en profondeur les éléments d'alliages. La raison pour laquelle ces pores sont plus grands sur la **Figure 4.5** que sur la **Figure 4.4** est certainement due aux déformations mécaniques induites dans l'alliage au cours de la préparation métallographique. Ces déformations doivent avoir lieu avant ou pendant l'étape d'enrobage sous pression isostatique à chaud car la résine n'a pas pénétré dans la porosité. La **Figure 4.5** montre donc que le sel pénètre dans la couche de corrosion et

ceci jusqu'à l'interface alliage sain / couche de corrosion. Un autre aspect à expliquer concerne l'absence de produits de corrosion précipités dans ces pores ou en surface de l'échantillon.

Le diffractogramme réalisé sur la surface du même échantillon corrodé est présenté **Figure 4.6**.

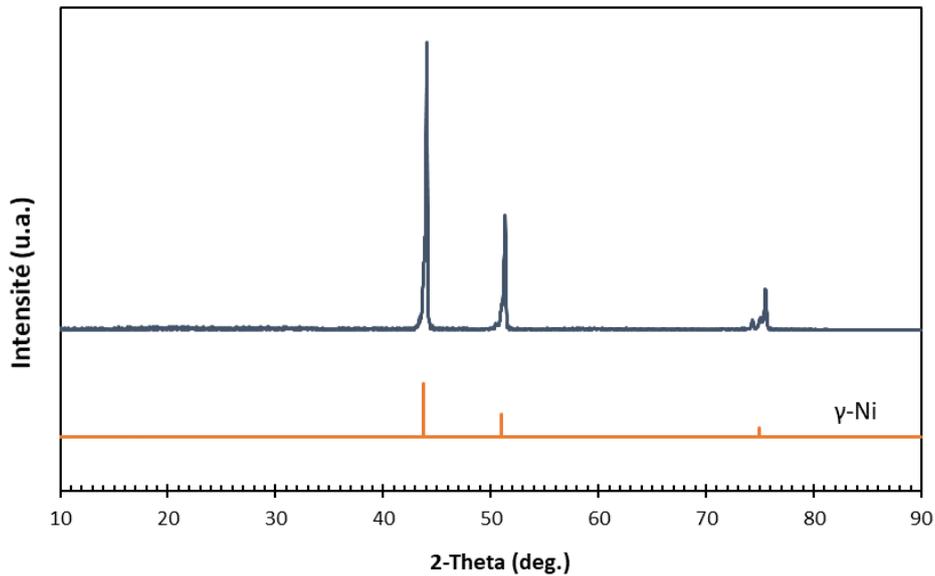


Figure 4.6 : Diffractogramme de la surface du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO après immersion de 336 h à 600 °C.

Ce diffractogramme témoigne de l'absence de phase cristallisée autre que la phase métallique restante après immersion. Ces observations semblent indiquer le cas d'une corrosion par dissolution préférentielle, au cours de laquelle certains éléments de l'alliage sont oxydés préférentiellement sous forme soluble.

Un profil élémentaire réalisé dans la couche de corrosion est présenté **Figure 4.7** et permet de mieux visualiser l'appauvrissement en éléments dans la couche de corrosion et à proximité de l'alliage sain.

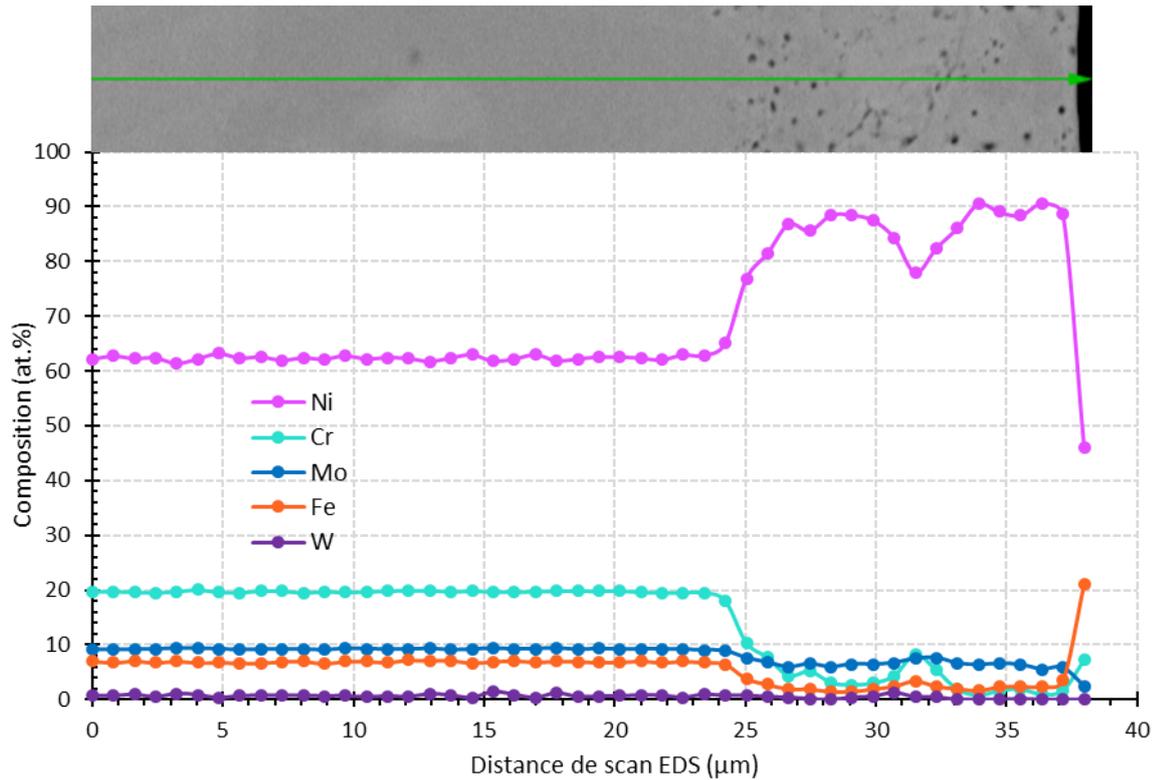


Figure 4.7 : Profil élémentaire EDS d'une coupe transverse de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO après immersion de 336 h à 600 °C.

Ce profil confirme l'enrichissement en Ni, dans la couche de corrosion, provoqué par une dissolution préférentielle de Fe, Cr et Mo. Si l'on suppose que Ni ne se dissout pas au cours du processus, les rapports atomiques entre les différents éléments nous renseignent sur une dissolution non congruente de ces éléments. Avec comme ordre des éléments du moins au plus oxydé : Mo < Fe < Cr. Bien que cet ordre de dissolution préférentielle soit attendu thermodynamiquement pour les métaux de transitions (enthalpies libres de formation du chlorure métallique par une mole de chlore : -371, -232, -174 et -169 kJ/mol respectivement pour CrCl₃, FeCl₂, NiCl₂ et MoCl₃), il reste toutefois surprenant d'observer une dissolution préférentielle de Mo, dans la mesure où cet élément réfractaire est habituellement ajouté aux alliages Ni-Cr-Fe afin d'améliorer leur résistance à la corrosion (voir paragraphe 1.2.1.3). Ce phénomène semble donc lié aux conditions particulières dans lesquelles ont été réalisés ces essais et sera discuté par la suite.

Les profils de concentration des espèces préférentiellement oxydées (Mo, Cr, Fe) ne présentent pas d'allure diffusionnelle dans la couche de corrosion : les profils sont plats, les concentrations sont homogènes dans la couche de corrosion. Cette absence de profil diffusionnel montre que les éléments Fe, Cr, Mo ne diffusent pas en phase solide à travers la couche de corrosion pour s'oxyder à l'interface couche de corrosion / sel mais qu'ils se dissolvent directement à l'interface alliage sain/couche de corrosion dans les pénétrations de sel liquide observables sur la **Figure 4.5**.

Pour comprendre les raisons pour lesquelles les éléments Cr, Fe et Mo s'oxydent préférentiellement sous formes solubles, des diagrammes thermodynamiques peuvent être calculés. En effet, un moyen de prédire la nature des composés formés par oxydation des éléments alliages en fonction des

conditions du milieu est la construction des diagrammes potentiel-oxoacidité ($E-pO^{2-}$). Le diagramme $E-pO^{2-}$ du chrome dans $NaCl-CaCl_2$ est représenté **Figure 4.8**.

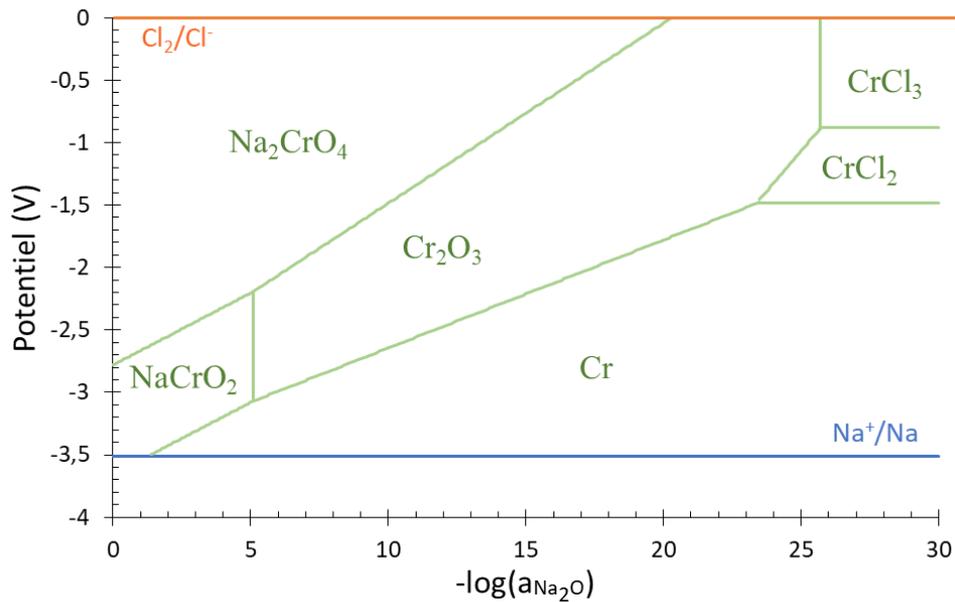
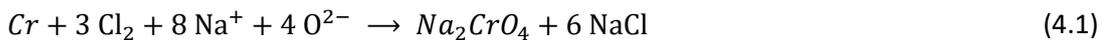


Figure 4.8 : Diagramme potentiel-oxoacidité du chrome dans $NaCl-CaCl_2$ à 600 °C .

La construction de ce type de diagramme est détaillée section 1.3.4. Dans le cas du chrome, un milieu à forte teneur en ions oxyde O^{2-} , tel que $NaCl-CaCl_2+CaO$, se localiserait dans l'extrémité gauche du diagramme. En tenant compte du caractère corrosif du sel et donc en considérant un potentiel relativement élevé, les conditions physico-chimiques du sel se situeraient sur la partie supérieure du diagramme $E-pO^{2-}$. L'espèce préférentiellement formée par oxydation du chrome est ainsi Na_2CrO_4 . En considérant une oxydation par Cl_2 , la réaction d'oxydo-réduction responsable de la corrosion peut s'écrire :



La dissociation de Na_2CrO_4 en ions chromates CrO_4^{2-} solubles dans le sel est attendue selon la littérature [31,82], selon la réaction :



La formation d'ions chromates solubles à partir de l'oxydation du chrome métallique se produit aux activités élevées en O^{2-} , ou du moins d'espèces oxobasiques telles que précédemment évoqué dans le Chapitre 3, provoquées par ajout de CaO dans $NaCl-CaCl_2$. Cette oxydation du chrome en un composé soluble, combinée à l'infiltration de sel dans la couche de corrosion poreuse de l'alliage, va entraîner une déchromisation ininterrompue de l'alliage à proximité du sel fondu infiltré.

De la même façon, Fe et Mo peuvent, en s'oxydant, former des composés potentiellement solubles dans le sel. D'après le diagramme $E-pO^{2-}$ de Fe représenté **Figure 4.9**, le produit d'oxydation

prédominant à forte teneur en ions oxyde est CaFe_3O_5 formé puis dissous en ions $\text{Fe}_3\text{O}_5^{2-}$ selon les réactions successives :

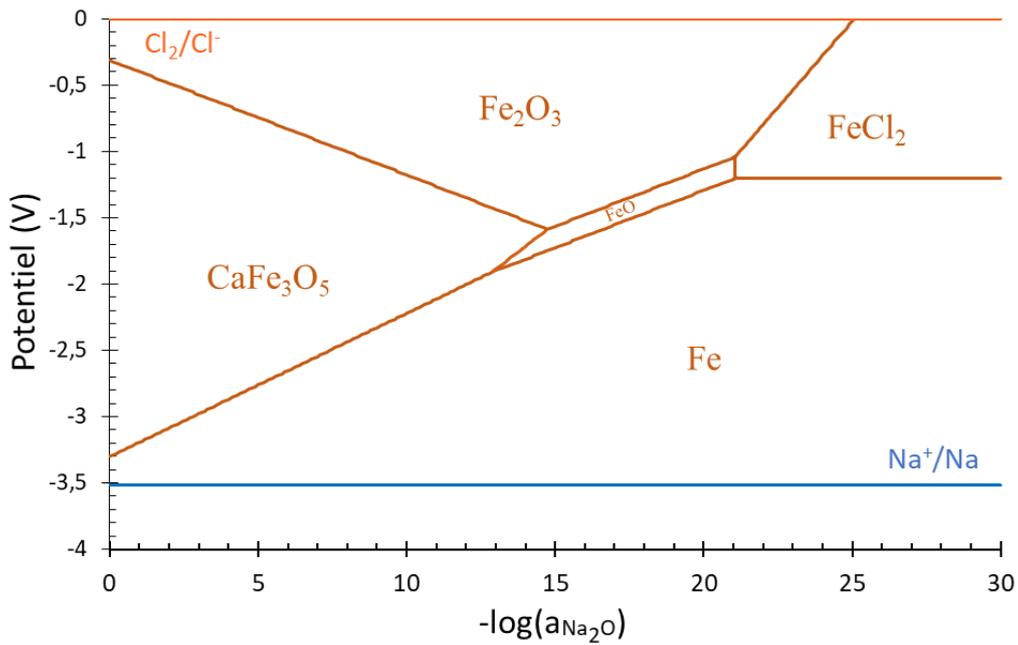
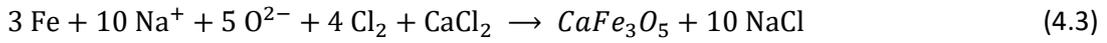


Figure 4.9 : Diagramme potentiel-oxoacidité du fer dans NaCl-CaCl_2 à 600 °C.

Le diagramme E-pO^{2-} de Mo est représenté **Figure 4.10**.

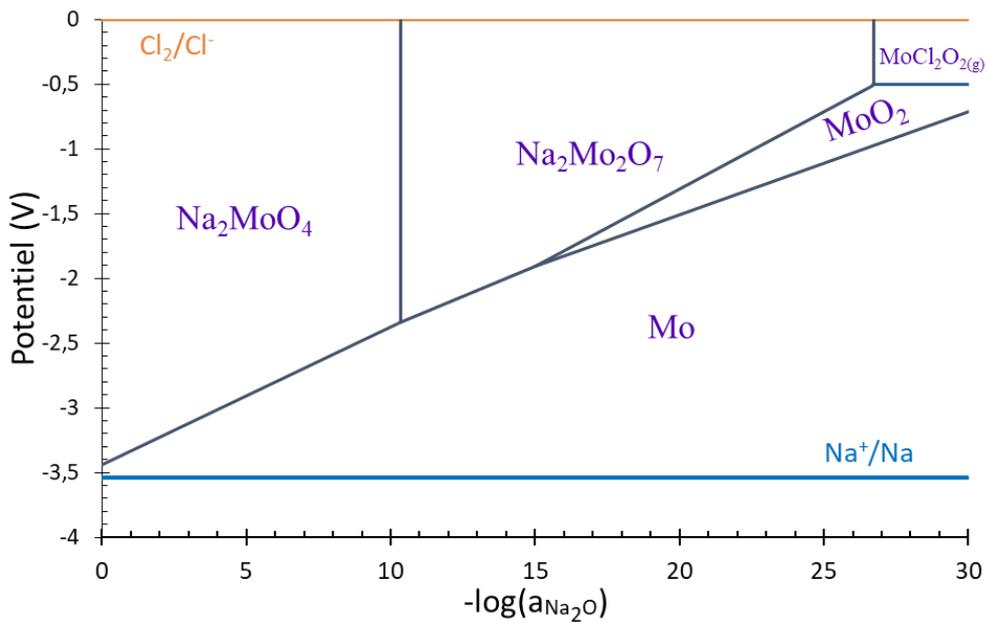
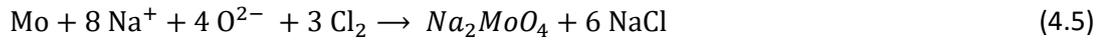


Figure 4.10 : Diagramme potentiel-oxoacidité du molybdène dans NaCl-CaCl_2 à 600 °C.

En milieu oxobasique, Mo peut quant à lui former Na_2MoO_4 qui se dissocierait en ions MoO_4^{2-} selon les réactions successives :



L'absence de produits de corrosion précipités dans les pores ou en surface du matériau corrodé proviendrait de l'oxydation des éléments d'alliages Cr, Fe et Mo en espèces solubles dans le sel. Les conditions fortement oxobasiques produites par l'ajout de CaO permettent de suggérer qu'un enrichissement en ions oxyde dans le sel chlorure NaCl-CaCl₂ a défavorisé la formation d'oxyde métallique potentiellement protecteur pour l'alliage C276.

4.1.2.3.b Phase gaz

Les cartographies élémentaires de l'image MEB transverse de la partie exposée à l'argon de balayage du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO sont présentées **Figure 4.11**.

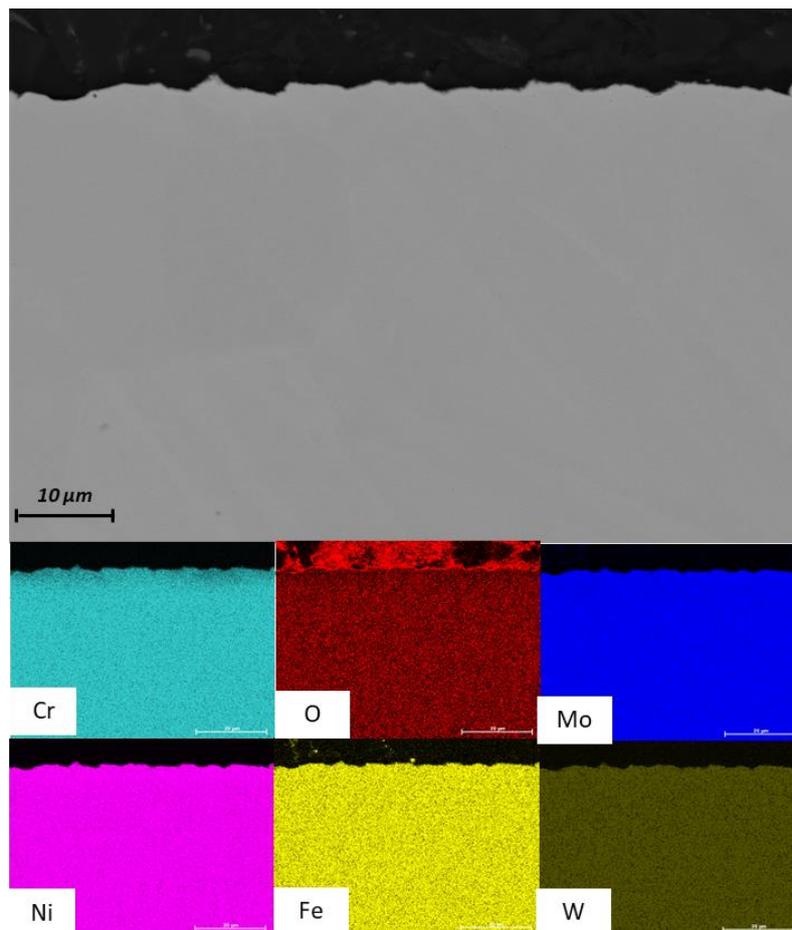


Figure 4.11 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse de la partie exposée à l'argon de balayage d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO après immersion de 336 h à 600 °C.

Comme évoqué précédemment, la partie de l'échantillon exposée à l'argon de balayage lors de l'essai dans NaCl-CaCl₂+CaO ne présente pas de signe d'oxydation particulièrement marqué. Un profil élémentaire sur coupe transverse est présenté **Figure 4.12**. Une perte de chrome apparaît toutefois sur environ 7 μm depuis la surface, sous la forme d'un profil de diffusion. Toutefois la présence d'un composé externe ou interne formé à partir de chrome n'a pas pu être observé par MEB.

Le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté **Figure 4.13** ne signale pas la présence de produit de corrosion.

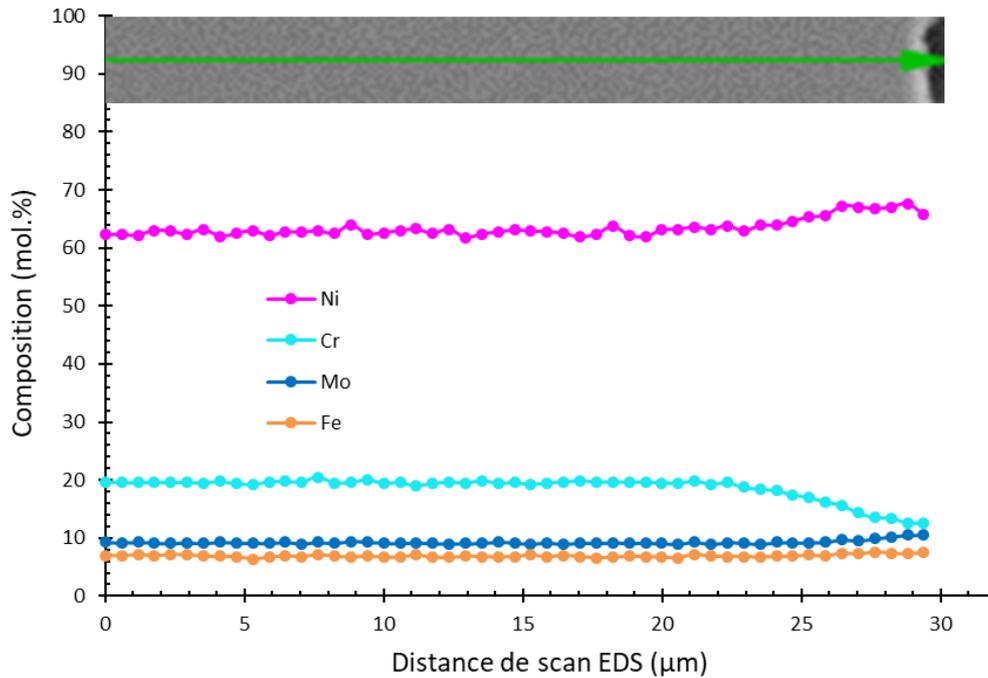


Figure 4.12 : Profil élémentaire en coupe transverse de la partie exposée à l'argon de balayage d'un d'échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO pendant 336 h à 600 °C.

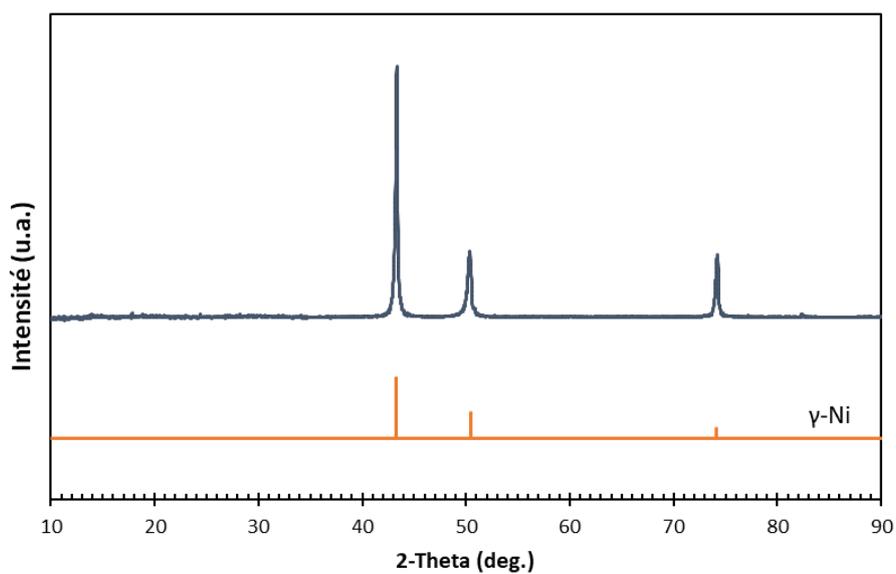


Figure 4.13 : Diffractogramme de la surface du C276 exposé à l'argon de balayage au-dessus de NaCl-CaCl₂+CaO pendant 336 h à 600 °C.

Cette perte de chrome, sans composé formé identifiable, peut être due à la présence d'un mince film de sel condensé qui recouvre la surface non-immersée de l'échantillon. Ce film de sel pourrait permettre la dissolution de composés solubles et formés à partir de l'oxydation du chrome. Des observations MEB-FIB seraient pertinentes afin d'assurer qu'aucun produit de corrosion non soluble ne se forme à la surface de l'échantillon.

4.1.2.4 C276 dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂

4.1.2.4.a Phase liquide

Les cartographies élémentaires et l'image en coupe transverse du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ sont présentées **Figure 4.14**.

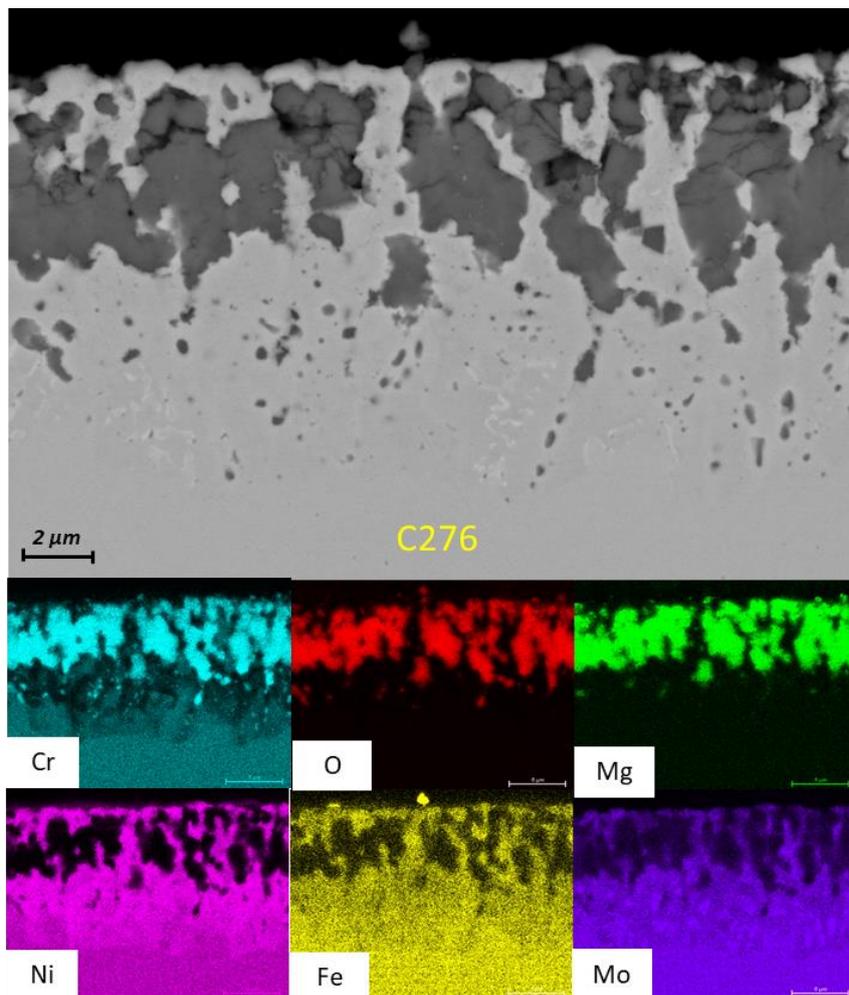


Figure 4.14 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ après immersion de 336 h à 600 °C.

L'image MEB de la **Figure 4.14** met en évidence un faciès d'oxydation interne comportant de larges précipités d'environ 3 µm de diamètre sur une épaisseur d'environ 5 µm se poursuivant plus en profondeur par une oxydation interne présentant de plus petits précipités (environ 0,5 µm de diamètre). Les cartographies élémentaires de la **Figure 4.14** montrent que dans l'intégralité de cette zone d'oxydation interne (dans la partie comportant de gros précipités et dans celle comportant les

petits précipités) un enrichissement en Ni et un appauvrissement en Cr et Fe sont observables. Les cartographies élémentaires révèlent que ces précipités sont un oxyde mixte de chrome et magnésium. Le chrome constituant l'oxyde provient de la matrice métallique voisine déchromée comme le montre la cartographie de Cr, l'oxygène provient des impuretés oxygénées contenues dans le sel, tandis que le magnésium provient du $MgCl_2$ dissous dans le sel et ayant servi à diminuer l'oxobasicité du sel.

Au vu de la perte de masse relativement faible de cet échantillon comparée à celle du C276 corrodé dans $NaCl-CaCl_2+CaO$ (respectivement 0,06 contre 1,17 mg/cm^2), et des précipités formés dans la zone de corrosion, il paraît légitime de considérer que cette perte de masse incorpore un gain de masse important, lié à la formation de cet oxyde mixte Cr-Mg. La perte de masse de l'échantillon liée à la dissolution des éléments de l'alliage est ainsi supérieure à la perte de masse effective (qui englobe perte et gain de masse) de l'échantillon. Ces observations soulignent la nécessité de ne pas évaluer exclusivement la résistance d'un échantillon à la corrosion à son seul résultat gravimétrique.

Un profil élémentaire traversant la couche de corrosion est présenté **Figure 4.15**.

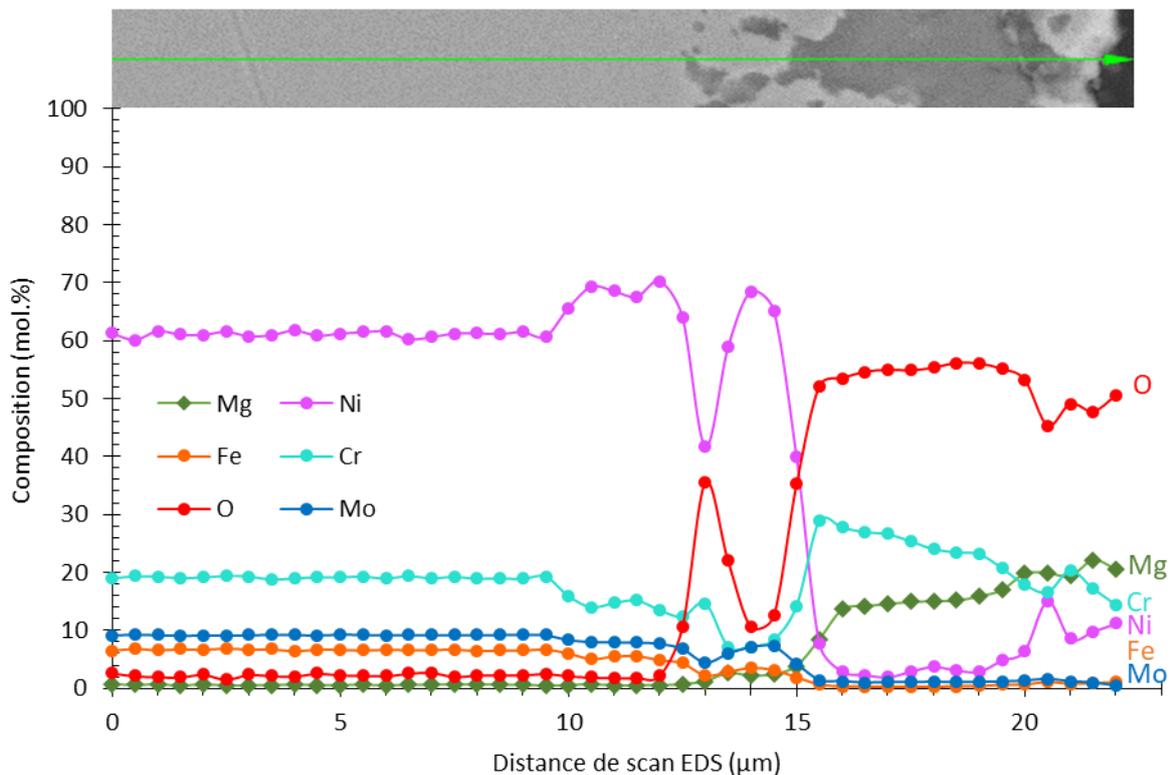


Figure 4.15 : Profil élémentaire en coupe transverse du C276 corrodé dans $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ après immersion de 336 h à 600 °C.

Ce profil permet de visualiser une zone d'appauvrissement (repérée par l'axe des abscisses à 9-12 μm) dans la zone comportant de petits précipités d'oxyde Cr-O-Mg située entre le métal sain (0-9 μm sur l'axe des abscisses) et les gros précipités d'oxyde Cr-Mg-O (15-22 μm sur l'axe des abscisses). Cette zone témoigne d'un enrichissement en Ni entraîné par un appauvrissement en éléments Cr, Fe et Mo.

Les profils élémentaires de la **Figure 4.15** indiquent que les teneurs en Mg et Cr ne sont pas homogènes au sein d'un même précipité selon la profondeur dans l'oxyde (15-22 μm sur l'axe des abscisses). Ceci

suggère que ce précipité est en fait composé de plusieurs phases d'oxydes mixtes chromes magnésium ou d'une solution solide. Le diffractogramme de la surface de l'échantillon est présenté **Figure 4.16**.

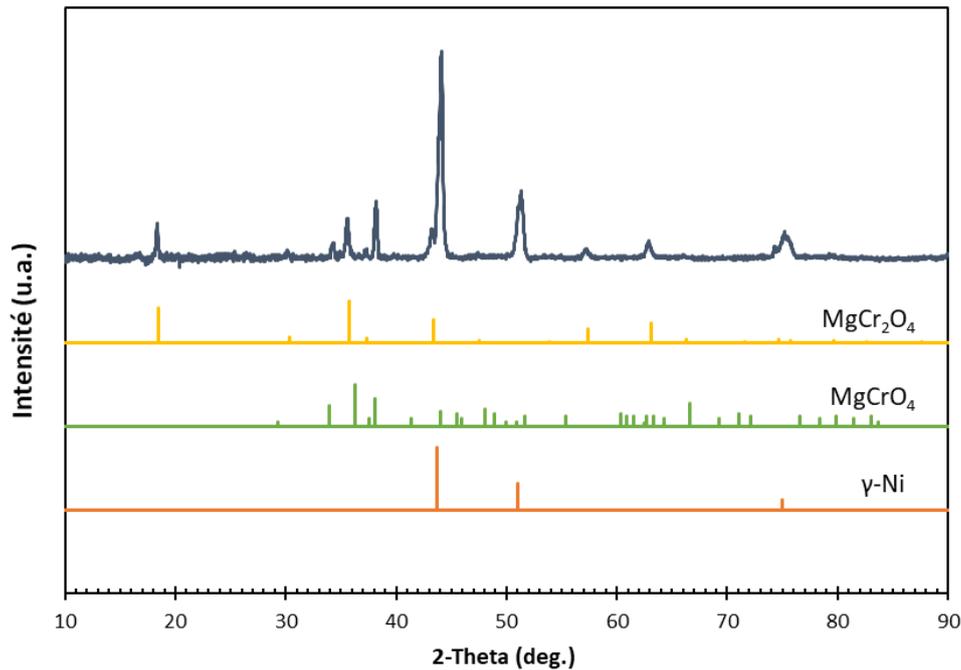


Figure 4.16 : Diffractogramme de la surface d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ après immersion de 336 h à 600 °C.

Le diffractogramme de la **Figure 4.16** indique la formation des phases de MgCr₂O₄ et MgCrO₄. Au regard des compositions atomiques en Mg et Cr (**Figure 4.15**), il semble que MgCr₂O₄ (Cr^{+III}) serait la phase formée de façon prédominante dans la partie la plus interne du précipité, plus riche en Cr, tandis que MgCrO₄ (Cr^{+VI}) serait davantage présent à mesure que l'on approche l'interface alliage / sel. Ceci traduit une présence de gradients locaux en termes d'oxoacidité et de potentiel.

Le diagramme E-pO²⁻ de Cr en présence de MgCl₂ est donné **Figure 4.17**. Ce dernier prévoit les formations thermodynamiquement très favorables de phases Cr-Mg-O à partir de Cr, sur un large domaine d'oxoacidité et de potentiel. Le chrome métallique n'occupe qu'un domaine très restreint du diagramme, ce qui suggère que la présence de Mg²⁺ dans NaCl-CaCl₂ rend le chrome davantage oxydable et par conséquent l'alliage C276 davantage vulnérable à la corrosion.

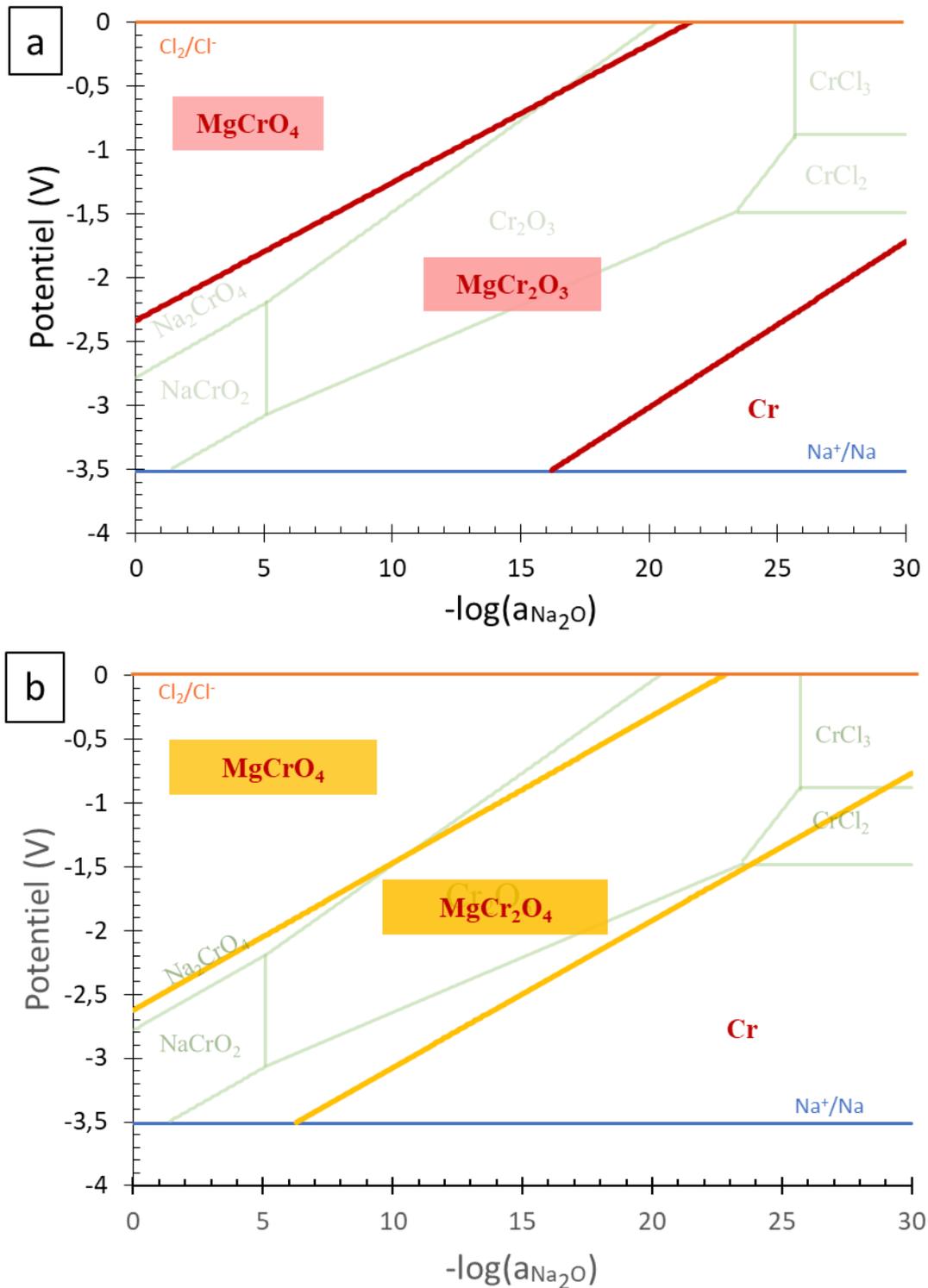


Figure 4.17 : Diagramme potentiel-oxoacidité du chrome dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ (et dans NaCl-CaCl₂ affiché en vert par comparaison) à 600 °C pour les composés (a) MgCrO₄/MgCr₂O₃/Cr et (b) MgCrO₄/MgCr₂O₄/Cr.

La comparaison des deux diagrammes E-pO²⁻ prévoit en revanche la formation favorisée, pour des activités unitaires, de MgCr₂O₃ et de MgCrO₄. Le second a pu être identifié par DRX, le premier en revanche n'y figure pas et c'est la phase spinelle MgCr₂O₄ qui apparaît. Le **Figure 4.18** présente les

rappports de fraction atomiques $[Cr]/[Mg]$ et $[O]/([Cr]+[Mg])$ des différents profils élémentaires mesurés. Quatre profils théoriques ont également été calculés et ajoutés à la **Figure 4.18**. Deux ($[Cr]/[Mg]$ et $[O]/([Cr]+[Mg])$) de ces quatre profils théoriques reflètent l'hypothèse n°1 selon laquelle le précipité observé correspond à la combinaison des phases $MgCr_2O_4$ et $MgCrO_4$ suggérée par la DRX. Pour obtenir le meilleur ajustement sur les profils expérimentaux, il faut considérer que la proportion de chacune des phases $MgCr_2O_4$ et $MgCrO_4$ varie linéairement de 100% de $MgCr_2O_4$, à l'abscisse $x= 16 \mu m$, à 45% de $MgCr_2O_4$ et 55 % de $MgCrO_4$ à l'abscisse $x= 19 \mu m$. Les deux autres profils reflètent l'hypothèse n°2 supportée par les calculs thermodynamiques et selon laquelle le précipité observé correspond à la combinaison des phases $MgCr_2O_3$ et $MgCrO_4$. Dans ce cas, pour obtenir le meilleur ajustement sur les profils expérimentaux, il faut considérer que la proportion de chacune des phases $MgCr_2O_3$ et $MgCrO_4$ varie linéairement de 100% de $MgCr_2O_3$, à l'abscisse $x= 16\mu m$, à 45% de $MgCr_2O_3$ et 55 % de $MgCrO_4$ à l'abscisse $x= 19 \mu m$.

Le rapport Cr/Mg expérimental peut être ajusté théoriquement aussi bien par l'hypothèse n°1 que n°2. Cependant un meilleur ajustement du rapport $O/(Cr+Mg)$ expérimental est obtenu en considérant l'hypothèse n°1. Par conséquent, les informations données par DRX sont aussi vérifiées par EDX. L'hypothèse 2 soutenue uniquement par des considérations thermodynamiques n'est donc pas retenue. Cela peut être expliqué par des raisons cinétiques et/ou par le manque d'informations telles que les activités de chaque espèce qui pourraient affiner le diagramme E-pO². Toutefois le profil élémentaire permet de dire que le $MgCr_2O_4$ (Cr^{+III}) est formé majoritairement dans la partie interne du précipité, là où le potentiel et l'oxoacidité sont réduits, contrairement à $MgCrO_4$ (Cr^{+VI}) qui se forme à proximité de la surface du matériau, comme le prévoit le diagramme thermodynamique. Ceci indique que la stabilité des oxydes mixtes Cr-Mg dépend fortement des conditions thermodynamiques locales dans la couche de corrosion et que ces conditions sont cohérentes avec la théorie : un pouvoir oxydant et une oxobasicité plus élevés au contact du sel qu'au cœur de l'alliage.

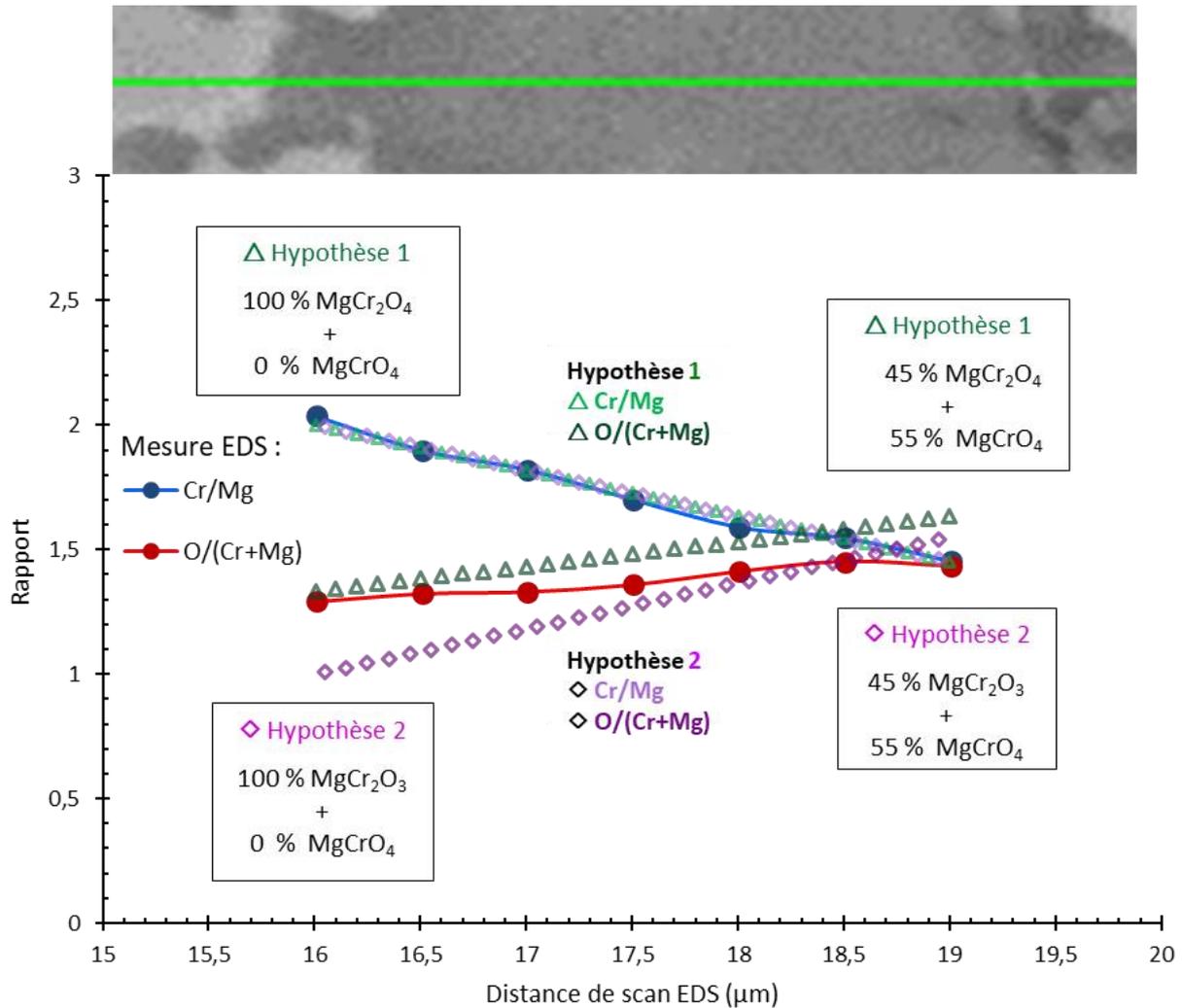
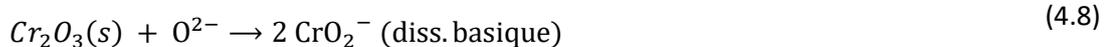
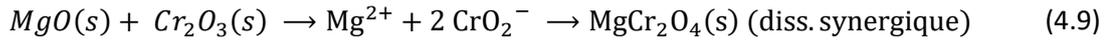


Figure 4.18 : Rapports des concentrations (en at%) $[Cr]/[Mg]$ et $[O]/([Cr]+[Mg])$ du précipité observé dans la couche transverse du C276 corrodé dans $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ après immersion de 336 h à 600 °C.

L'activité locale en O^{2-} est un paramètre avancé par Grégoire et al. [49] pour expliquer la présence de $MgCr_2O_4$ formé après corrosion de la base nickel Inconel 600 dans $NaCl-KCl-MgCl_2$ à 700 °C sous balayage d'argon. Comme dans notre cas, Cr_2O_3 n'est pas détecté dans les produits de corrosion et le chrome oxydé est systématiquement retrouvé sous forme de magnésiochromite $MgCr_2O_4$. Des traces de Cr^{III} dans des précipités de MgO sont aussi retrouvés par micro-spectrométrie Raman. Appuyées par les résultats obtenus par Rapp et al. [108,109] concernant la dissolution synergique d'oxydes en milieux sels sulfates fondus, ces mesures suggèrent une réaction entre MgO et Cr_2O_3 provoquée par une dissolution synergique de ces deux oxydes par échange d'anions O^{2-} pour produire $MgCr_2O_4$ selon les réactions :





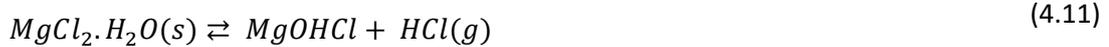
$$\Delta G_{600^\circ C}^0 = -36,1 \text{ kJ/mol [101]}$$

Dans notre cas, il faut aussi prévoir la formation de l'oxyde $MgCrO_4$ à partir de $MgCr_2O_4$ par une oxydation de Cr^{+III} en Cr^{+VI} assistée par dissolution acide de MgO . En considérant Cl_2 comme oxydant, cette réaction s'écrit :

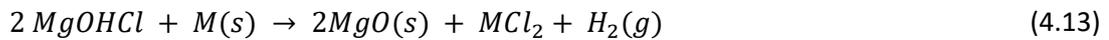


$$\Delta G_{600^\circ C}^0 = -2,4 \text{ kJ/mol [101]}$$

MgO peut provenir de la réaction des ions oxyde O^{2-} avec $MgCl_2$ lors de l'ajout de ce dernier, mais également lors de la déshydroxylation de l'impureté $MgOH^+$, qui se forme lors de l'hydrolyse de $MgCl_2$ selon les réactions successives :



$MgOHCl$ peut aussi oxyder les éléments d'alliage M selon la réaction :



La présence de $MgOHCl$ est considérée dans la littérature [32,110,111] comme l'impureté la plus préoccupante pour la tenue des matériaux immergés dans les sels qui contiennent $MgCl_2$ tels que $NaCl-KCl-MgCl_2$. Les travaux de Zhao et al. [112] ont montré que la vitesse de corrosion de la base nickel Haynes 230 dans le sel $NaCl-KCl-MgCl_2$ était corrélée à la teneur en $MgOHCl$ produite aux différentes étapes de préparation du sel.

Tous ces éléments permettent de mettre en lumière la chimie particulièrement complexe des sels de chlorures contenant $MgCl_2$. Son ajout en tant que capteur d'ions oxyde permet certes de réduire l'oxobasicité du sel $NaCl-CaCl_2$, mais son implication dans les mécanismes de corrosion et son incorporation dans les produits de réaction de l'alliage C276 posent problème. Ce phénomène nous a poussé à employer un capteur d'ions oxyde inerte vis-à-vis de la corrosion des matériaux, tel que $ZrCl_4$.

4.1.2.4.b Phase gaz

Les cartographies élémentaires de l'image MEB en coupe transverse de la partie de l'échantillon exposée à l'argon de balayage au-dessus du sel $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ sont présentées **Figure 4.19**.

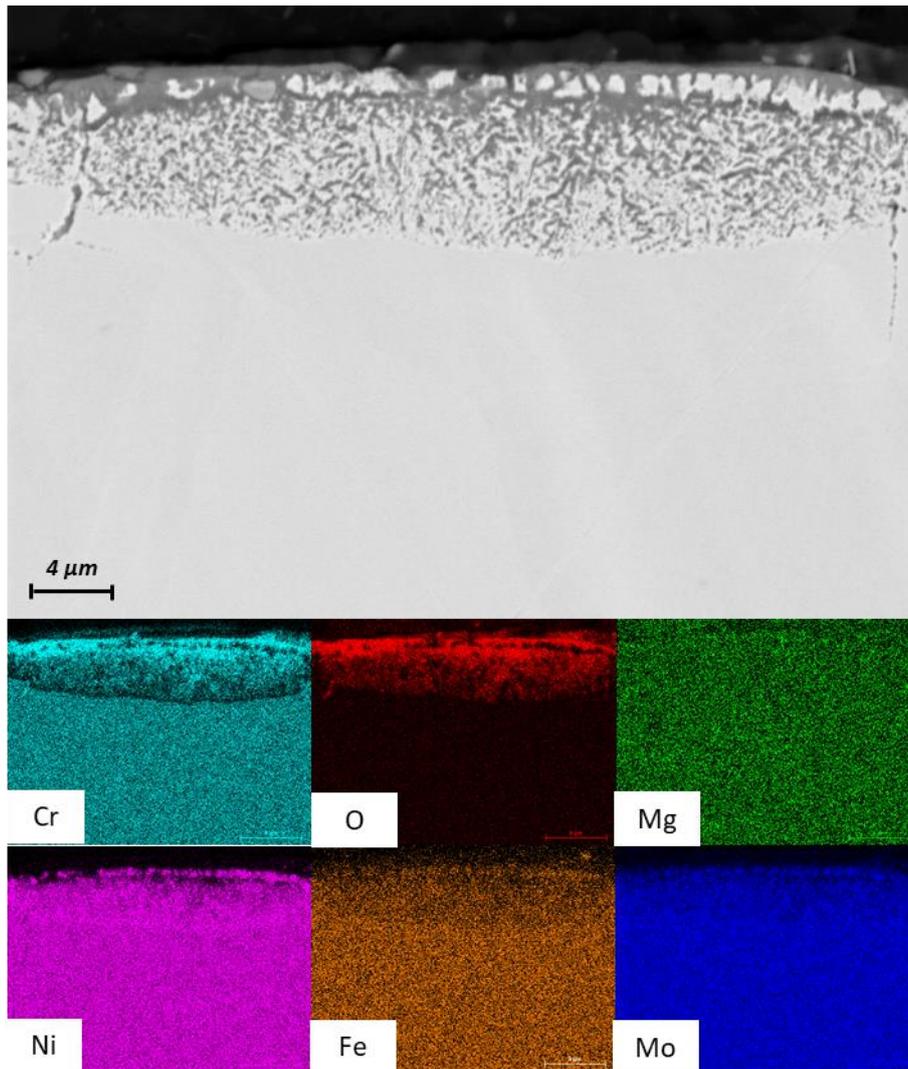


Figure 4.19 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de C276 exposé à l'argon de balayage au-dessus du sel $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$ pendant 336 h à 600 °C.

Les observations de la coupe transverse de la partie d'échantillon exposée au gaz révèlent un faciès de corrosion de type oxydation interne avec une fine couche d'oxyde continue en externe. L'épaisseur corrodée s'étend sur 10 μm environ. Les cartographies élémentaires semblent indiquer la formation d'un oxyde de chrome en interne comme en externe. Le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté en **Figure 4.20** identifie cet oxyde comme étant Cr_2O_3 . La réaction d'oxydation de l'échantillon en phase gaz peut donc s'écrire :



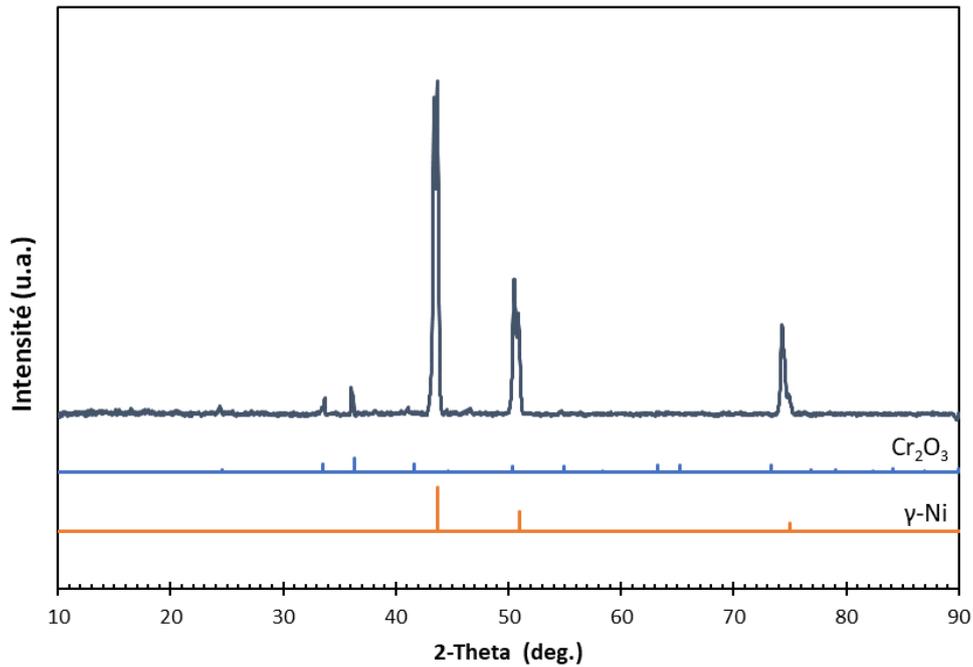


Figure 4.20 : Diffractogramme de la surface du C276 exposé à l'argon de balayage au-dessus du sel NaCl-CaCl₂+MgCl₂ après exposition de 336 h à 600 °C.

Il faut toutefois noter que le faciès présenté **Figure 4.19** n'est pas réellement représentatif de l'échantillon dans la mesure où la zone de précipitation interne n'est pas uniforme tout le long de la surface corrodée de l'échantillon, comme le montre à moins fort grandissement la **Figure 4.21**.

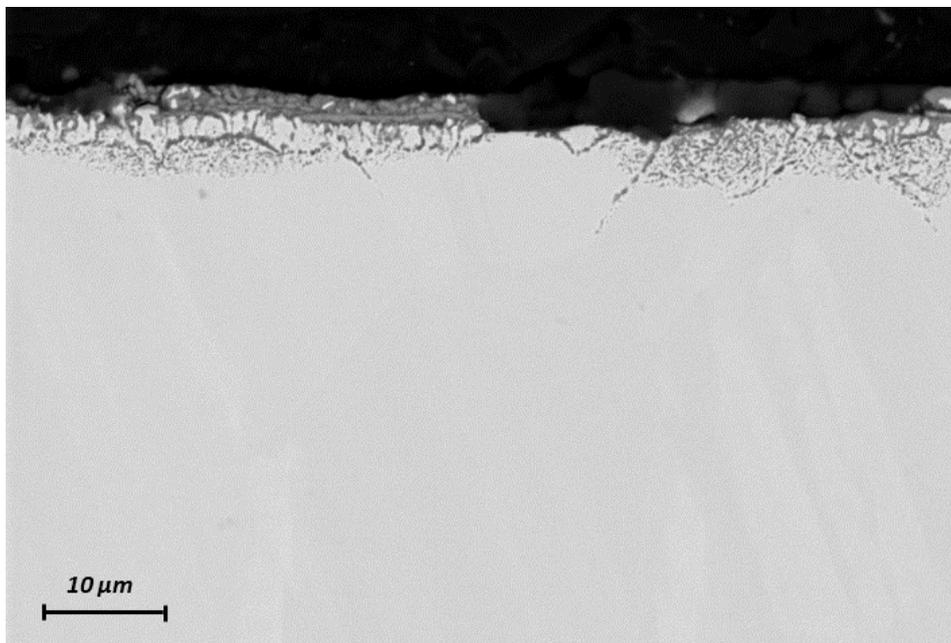


Figure 4.21 : Image MEB-BSE d'une coupe transverse d'un d'échantillon de C276 exposé à l'argon de balayage au-dessus du sel NaCl-CaCl₂+MgCl₂ pendant 336 h à 600 °C.

De plus, les vues transverses (**Figure 4.19** et **Figure 4.21**) permettent de distinguer de nombreux résidus de matrice métallique piégés dans la couche externe d'oxyde de chrome. Elles laissent penser que la couche d'oxyde externe croît à l'interface interne par diffusion de l'oxygène (et non du Cr).

Ainsi la matrice métallique appauvrie se retrouve piégée dans l'oxyde de chrome formé à son voisinage. Des essais cinétiques seraient à mener afin de mieux juger dans le temps de l'évolution du faciès de corrosion. Des observations par MEB-FIB serait également à mener afin d'observer un état de surface le mieux préservé possible.

4.1.2.5 C276 dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄

4.1.2.5.a Phase liquide

Les cartographies élémentaires d'une coupe transversale d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ sont présentées **Figure 4.22**.

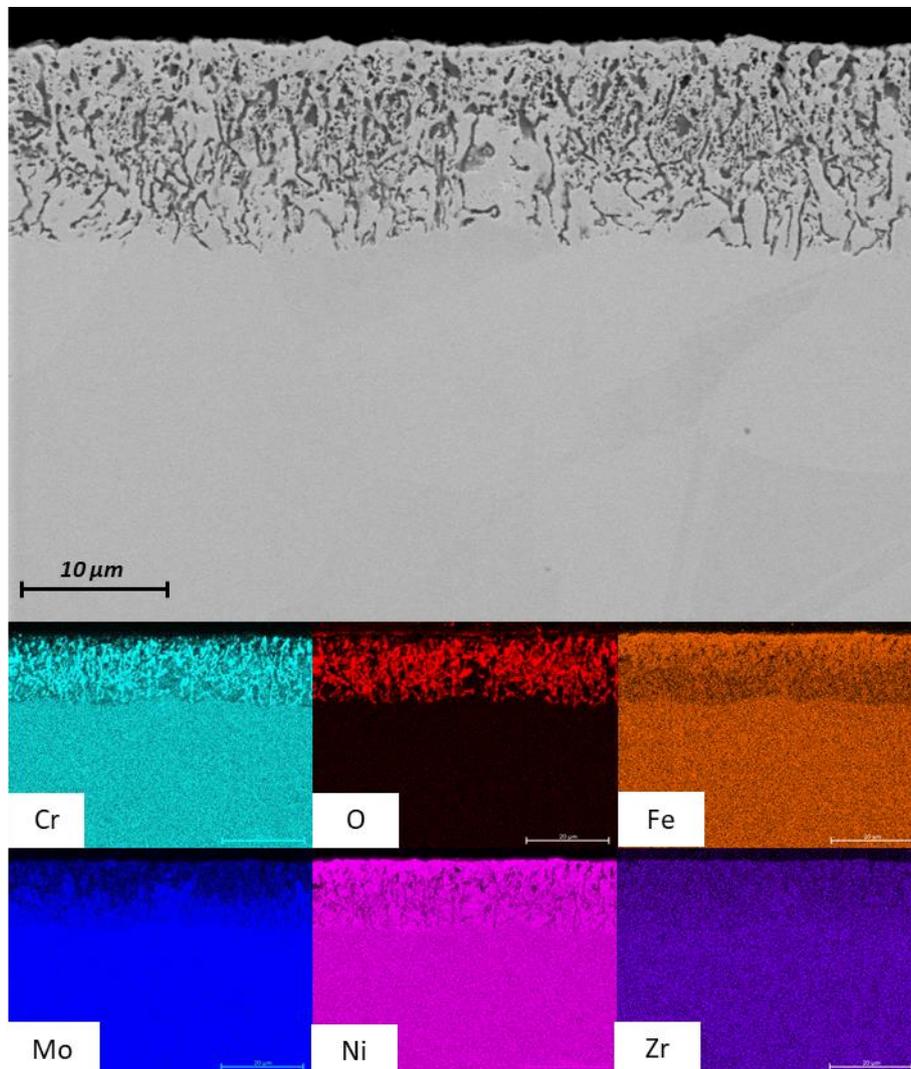


Figure 4.22 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transversale d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ après immersion de 336 h à 600 °C.

Le faciès de corrosion de l'échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ (**Figure 4.22**) met en évidence une zone d'oxydation interne d'environ 15 µm d'épaisseur. Les cartographies élémentaires identifient ces oxydes internes comme un composé de type oxyde de chrome. Des pointés EDS sur ces précipités et le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté **Figure 4.23** les identifient comme étant Cr₂O₃. Ces analyses permettent aussi de mettre en lumière l'absence de phase impliquant Zr, ce qui conforte le choix d'employer ZrCl₄ comme capteur d'ions oxyde inerte dans NaCl-CaCl₂.

L'oxydation interne est le processus par lequel l'oxygène de l'environnement diffuse dans l'alliage, réagissant avec un élément métallique soluté pour former des précipités dispersés d'oxydes métalliques. Ce type de réaction de précipitation se distingue par la formation d'une zone de produits de réaction sous-jacente à la surface de l'alliage [113].

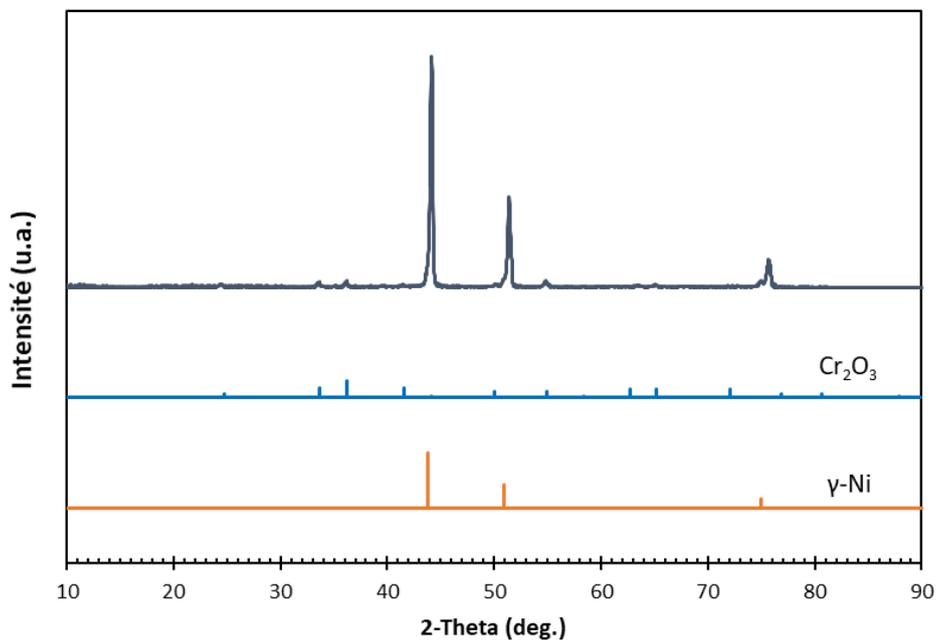


Figure 4.23 : Diffractogramme de la surface du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ après immersion de 336 h à 600 °C.

Lorsque les alliages Ni-Fe-Cr sont exposés à des températures élevées dans des environnements oxydants et contenant de l'oxygène, un oxyde de Cr se forme à la surface de l'alliage. Si le flux de Cr est supérieur à l'apport d'oxygène (au 2/3 du flux d'oxygène), une couche continue de Cr₂O₃ se forme à la surface du matériau. Si en revanche le flux de Cr est inférieur à l'apport d'oxydant, l'oxygène se dissout et diffuse dans l'alliage pour réagir avec Cr au sein de l'alliage.

Il est dès lors important, dans notre cas, de déterminer si une couche externe existe à la surface de l'échantillon. D'après les images en coupes transverses présentées **Figure 4.22**, cette couche n'est pas identifiée à la surface de l'échantillon. Toutefois les couches d'oxyde formées peuvent se fragiliser lors du refroidissement de l'échantillon, notamment lorsqu'un sel fondu cristallise simultanément à sa surface. Cette couche fragilisée risque par la suite d'être éliminée lors du nettoyage de l'échantillon ou de la préparation métallographique. Afin d'obtenir un visuel de l'état de surface de l'échantillon à sa

sortie du sel, des observations MEB-FIB sont réalisées sur l'échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄. Une image d'une coupe transverse obtenue par abrasion ionique est présentée **Figure 4.24**.

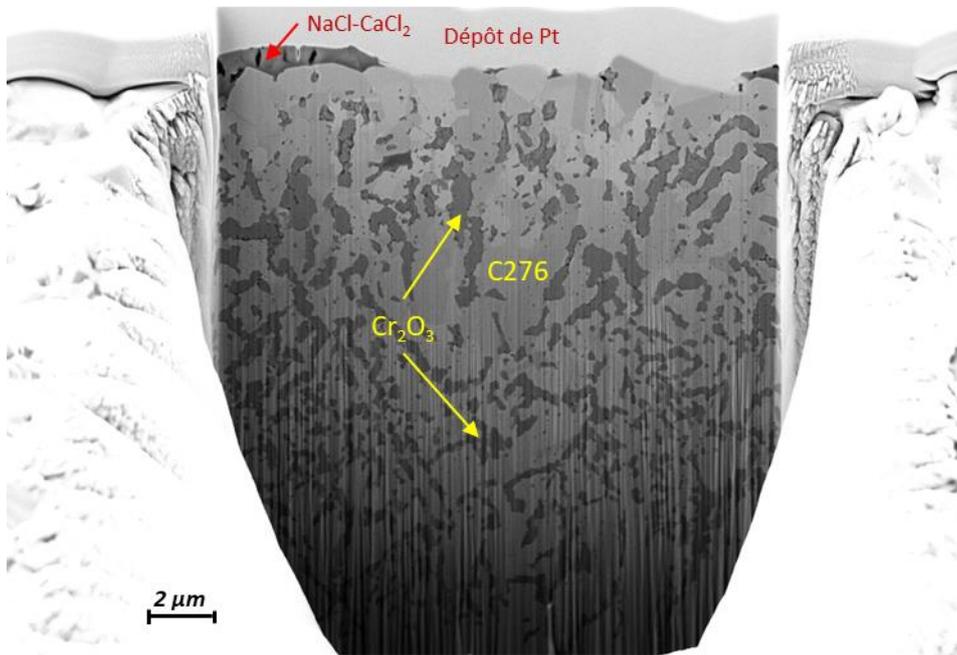


Figure 4.24 : Image MEB-FIB-BSE d'une coupe transverse obtenue par abrasion ionique sur un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ après immersion de 336 h à 600 °C.

L'observation de cette coupe transverse a permis de constater l'absence, pour la zone abrasée observée, de couche continue d'oxyde en surface de l'échantillon. L'absence d'oxyde externe est habituellement observée pour des éléments d'alliage très dilués. Dans notre cas une concentration relativement élevée de chrome dans l'alliage permet d'induire un flux élevé de chrome, ce dernier devrait alors réagir davantage en surface avec l'oxygène, et former une couche externe. Son absence dans notre cas peut être liée à une dissolution du Cr oxydé en une forme Cr^{+III} ou Cr^{+VI}.

La perméabilité de l'oxygène contrôle la cinétique d'oxydation. La loi cinétique la plus couramment suivie lors de l'oxydation à haute température des métaux est de type parabolique. Ce comportement signifie que la vitesse de croissance de l'épaisseur corrodée varie au cours du temps selon une loi de type :

$$\frac{dX_{(i)}}{dt} = \frac{k_p^{(i)}}{X} \quad (4.15)$$

Avec $X_{(i)}$ la profondeur de la zone de précipitation, $k_p^{(i)}$ la constante parabolique d'oxydation interne et t le temps.

Selon cette loi, la variation de la profondeur de la zone de précipitation suit au cours du temps une allure de type parabolique en racine carrée du temps :

$$X_{(i)} = \sqrt{2k_p^{(i)}t} \quad (4.16)$$

Cette loi prédit que la vitesse de croissance de la zone d'oxydation interne décroisse avec le temps.

L'oxydation interne peut être décrite en trois étapes :

- 1- L'oxygène se dissout dans l'alliage selon la réaction :



Avec \underline{O} représentant l'oxygène dissous. L'équilibre réactionnel est donné par :

$$N_O = K^{(s)} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (4.18)$$

Avec N_O la fraction d'oxygène dissous dans l'alliage à l'équilibre thermodynamique et $K^{(s)}$ la constante de Sievert.

- 2- L'oxygène dissous diffuse dans l'alliage selon une cinétique parabolique exprimée par la relation (4.16).
- 3- L'oxygène réagit avec l'élément métallique B au niveau du front d'oxydation interne, selon la réaction :



Dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_{sp} = N_O^\nu N_B^x \quad (4.20)$$

Avec K_{sp} le produit de solubilité à l'équilibre thermodynamique entre le précipité et la matrice

Un schéma représentatif du mécanisme d'oxydation interne est présenté **Figure 4.25**.

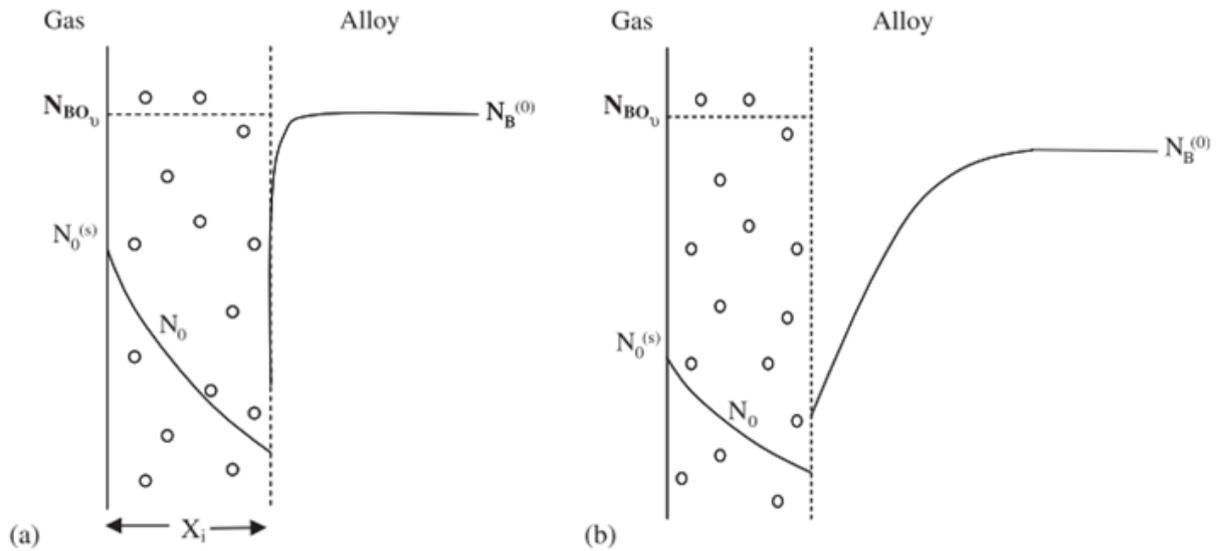


Figure 4.25 : Représentation schématique de l'oxydation interne et des profils de concentrations en cas de composé d'alliage B (a) statique et (b) diffusant [113].

La **Figure 4.25** présente deux cas, dans le premier l'élément d'alliage B dans A, tel que Cr dans Ni, ne diffuse pas vers la zone de précipitation (sa diffusivité étant largement plus faible que celle de l'oxygène). Dans le second l'élément B diffuse et un profil de diffusion apparaît.

Le profil élémentaire de Cr à travers la couche de corrosion du C276 corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-ZrCl}_4$ est présenté **Figure 4.26**. Comme l'augurait la cartographie élémentaire du Cr de la **Figure 4.22**, il n'apparaît pas de profil de diffusion de Cr à proximité de la zone de précipitation, ce qui permet d'associer la corrosion interne du C276 dans nos conditions d'essais au cas représenté sur la **Figure 4.25(a)**. Le flux d'oxygène à travers la zone de précipitation peut s'écrire :

$$J_O^{ioz} = D_O \frac{C_O^{(s)} - C_O^{(X)}}{X_{(i)}} \quad (4.21)$$

Avec J_O^{ioz} le flux molaire de diffusion de l'oxygène à travers la zone de précipitation, D_O le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la matrice métallique corrodée, $C_O^{(s)}$ la concentration en oxygène en surface (limite de solubilité de l'oxygène dans la matrice métallique), $C_O^{(X)}$ la concentration en oxygène à la limite interne de la zone de précipitation. Pour un précipité BO_v très stable (comme l'est Cr_2O_3 dont l'enthalpie libre standard de formation à 600 °C est -908 kJ/mol), on peut considérer qu'en $x=X$, l'équilibre thermodynamique local (4.19) est vérifié et donc que :

$$\Delta G^\circ = RT \ln \left(\frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Cr}}^2 a_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}}} \right) = -908 \text{ kJ/mol}$$

Aussi $a_{\text{Cr}}^2 a_{\text{O}_2}^{\frac{3}{2}} \approx 0$ et on peut supposer que $C_O^{(X)}$ est négligeable devant $C_O^{(s)}$.

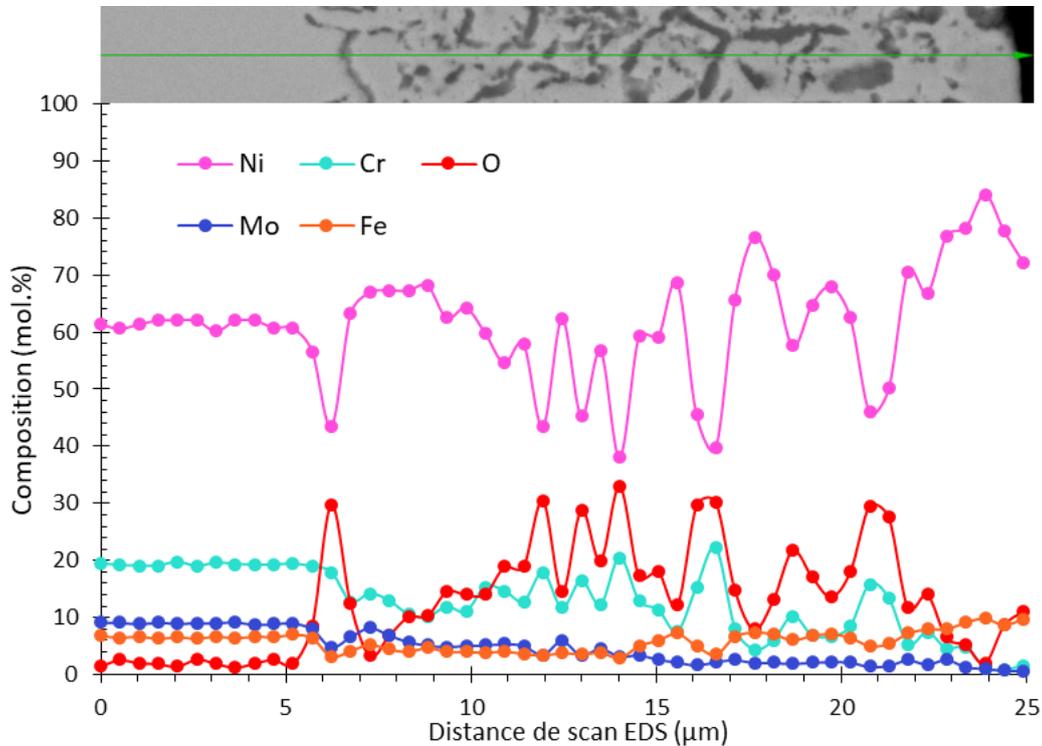


Figure 4.26 : Profil élémentaire d'une coupe transverse du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ après immersion de 336 h à 600 °C.

$$\text{Or } J_O^{ioz} = C_O^{ioz} \frac{dX_{(i)}}{dt}$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\frac{D_O C_O^{(S)}}{X_{(i)}} = C_O^{ioz} \frac{dX_{(i)}}{dt} \quad (4.22)$$

Un rapport molaire O/Cr supérieur à 3/2 le long de la zone d'oxydation interne permet de présumer une totale réaction du chrome métallique pour former l'oxyde interne. Si tout B réagit avec O, d'après la réaction d'oxydation (4.19), la concentration en oxygène C_O^{ioz} et celle en élément B initiale $C_B^{(o)}$ sont liées par la relation :

$$C_O^{ioz} = \nu \cdot C_B^{(o)} \quad (4.23)$$

L'expression de la constante parabolique (4.15) peut s'écrire :

$$k_p^{(i)} = \frac{D_O C_O^{(s)}}{v C_B^{(0)}} \quad (4.24)$$

On obtient :

$$k_p^{(i)} = \frac{D_O N_O^{(s)}}{v N_B^{(0)}} \quad (4.25)$$

Avec N_X la fraction atomique de l'élément X.

En supposant que l'oxyde précipité ne perturbe pas la diffusion de l'oxygène, cette relation permet de rendre compte que la vitesse de croissance dans la zone de précipitation interne est proportionnelle à la perméabilité de l'oxygène $D_O N_O^{(s)}$, et inversement proportionnelle à la concentration en réactif métallique.

Une profondeur de zone de précipitation de 15 μm atteinte en 336 h pour l'échantillon de C276 immergé dans $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-ZrCl}_4$ permet de calculer une valeur de $k_p^{(i)}$ de $8,53 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette dernière permet d'estimer la perméabilité de l'oxygène pour l'échantillon concerné. En considérant la réaction d'oxydation du chrome en chromine :



On obtient :

$$k_p^{(i)} = \frac{2 D_O N_O^{(s)}}{3 N_{\text{Cr}}^{(0)}} \quad (4.27)$$

$$D_O N_O^{(s)} = \frac{3}{2} k_p^{(i)} N_{\text{Cr}}^{(0)} \quad (4.28)$$

Par application numérique :

$$D_O N_O^{(s)} = 2,56 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.29)$$

Cette valeur est à comparer avec celles de la littérature pour les alliages à base de Ni. La **Figure 4.27** fournit des ordres de grandeur de perméabilité d'oxygène pour des alliages Ni-Cr à différentes températures et pour différents teneurs en Cr [114]. Les essais sont effectués en pack de *Rhines* sous tampon Ni/NiO qui fixe l'activité en oxygène de sorte à empêcher une couche d'oxyde externe NiO de se former en surface de l'alliage [115,116].

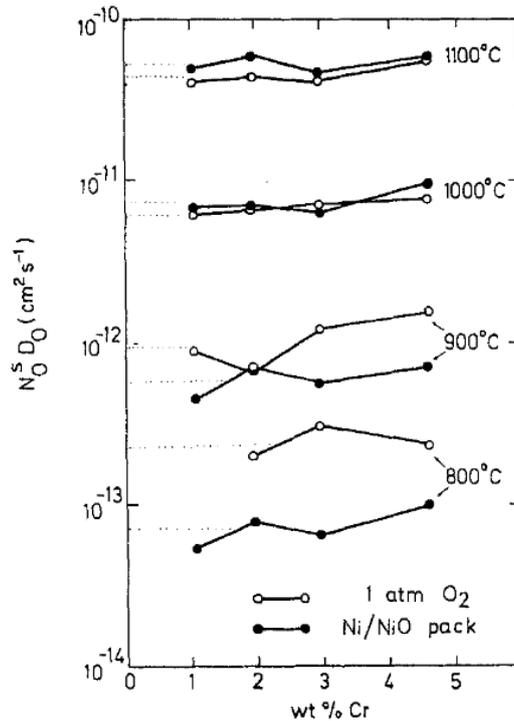


Figure 4.27 : Perméabilité de l'oxygène déduite des épaisseurs d'oxydation interne dans des alliages Ni-Cr oxydés sous 1 atm O₂ en pack de Rhines Ni/NiO [114].

Il apparaît que la valeur de perméabilité calculée se rapproche de celle obtenue pour des essais à 800 °C, et donc supérieure à celle attendue pour notre cas à 600 °C. La **Figure 4.28(a)** rassemble différentes valeurs de perméabilité obtenues pour différents types d'essais et différents alliages de nickel [113]. La droite continue représente la relation entre perméabilité et température obtenue par mesure électrochimique à l'état solide par Park et Alstetter [117]. Cette droite permet de suivre relativement bien les points expérimentaux obtenus par d'autres auteurs et reportés sur cette figure. La **Figure 4.28(b)** présente une extrapolation de cette même droite pour des températures moins élevées. D'après cette droite, l'ordre de grandeur de perméabilité de l'oxygène attendue pour des températures d'essais de 600 °C seraient d'environ $10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Au regard de tous ces résultats, notre valeur de perméabilité de l'oxygène et donc de $k_p^{(i)}$ paraît trop élevée, de deux à trois ordres de grandeurs.

Toutefois il faut tenir compte dans notre cas d'un appauvrissement notable des éléments Mo et Fe dans la matrice métallique corrodée. Leur dissolution préférentielle engendre la formation de lacunes métalliques dans la zone d'oxydation interne. Celles-ci, si elles ne sont pas toutes annihilées à l'interface zone d'oxydation interne / sel, pourraient augmenter la perméabilité de l'oxygène dans la matrice métallique. L'oxygène diffusant dans le métal sous forme interstitielle, il serait plus vraisemblable que la présence de clusters de lacunes permette d'augmenter la solubilité de l'oxygène dans le métal.

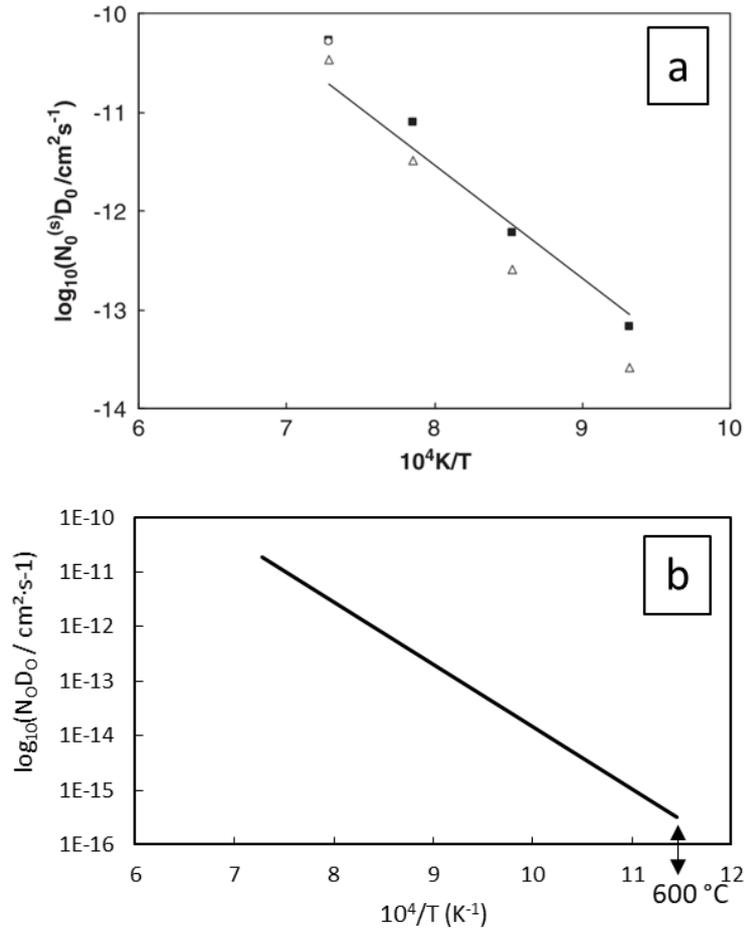


Figure 4.28 : (a) Valeur de perméabilité de l'oxygène dans des alliages à base de nickel déduite des cinétiques d'oxydations internes en conditions de pack de Rhines pour plusieurs températures : ■ Ni-Cr [114], △ Ni-Al [114], ○ Ni-O,12Al [118]. La droite représente l'expression de N_0D_0 selon Park et Alstetter [117]. (b) Droite précédemment décrite extrapolée à basses températures.

Dans tous les cas, des essais cinétiques seraient à mener afin de pouvoir décrire correctement la cinétique de croissance de la zone d'oxydation interne et d'affiner notre valeur de constante parabolique.

4.1.2.5.b Phase gaz

Les cartographies élémentaires de l'image MEB effectuée sur coupe transverse de la partie de l'échantillon de C276 corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$ et exposée à l'argon de balayage sont présentées **Figure 4.29**.

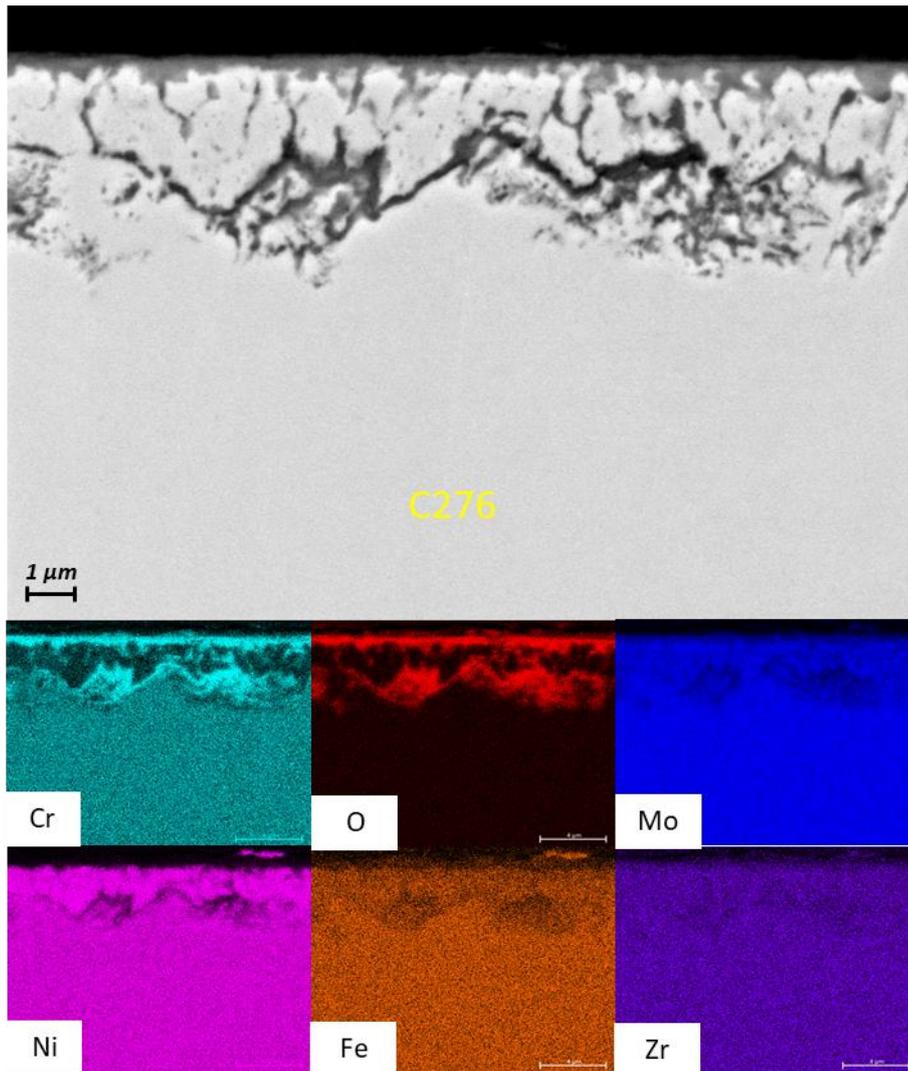


Figure 4.29 : Image MEB-BSE d'une coupe transverse d'un d'échantillon de C276 exposé à l'argon de balayage au-dessus du sel $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$ pendant 336 h à 600 °C.

Les observations de la coupe transverse de la partie d'échantillon exposée au gaz révèlent un faciès de corrosion de type oxydation interne avec une fine couche d'oxyde continue en externe. L'épaisseur de la couche externe est d'environ 0,5 μm et celle de la couche d'oxyde interne d'environ 5 μm. Les cartographies élémentaires révèlent la présence d'oxyde de chrome reparti en surface et en profondeur. Le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté en **Figure 4.30** identifie ce précipité comme étant l'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

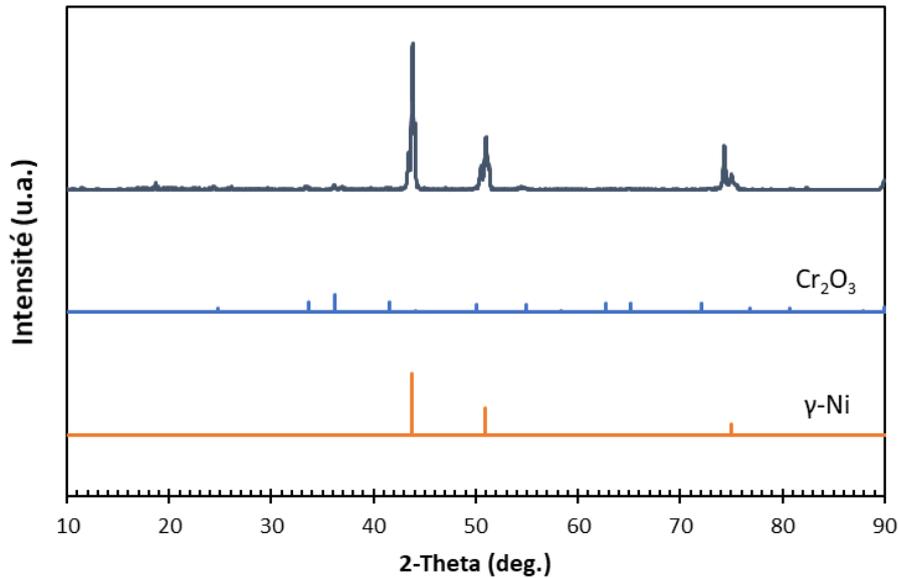


Figure 4.30 : Diffractogramme de la surface du C276 exposé à l'argon de balayage au-dessus du sel NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ après exposition de 336 h à 600 °C.

La valeur de la constante parabolique d'oxydation interne $k_p^{(i)}$ pour le faciès de corrosion observé est de $2,65 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est presque deux fois moins grande que celle estimée pour la phase exposée à l'argon de balayage au-dessus du sel NaCl-CaCl₂+MgCl₂, ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'une couche externe de Cr₂O₃ plus dense qui joue un rôle de barrière de diffusion de l'oxygène et ainsi diminue la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Par ailleurs, la présence de cette couche de chromine permet aussi d'éliminer plus facilement les lacunes créées dans le métal à l'interface oxyde/alliage et donc de moins augmenter artificiellement la perméabilité de l'oxygène (via sa solubilité) dans l'alliage.

La **Figure 4.31** schématise les trois cas de corrosion interne observés jusqu'à présent pour le C276, et leurs constantes paraboliques estimées respectives. Comme attendu, leurs valeurs diminuent avec la formation et la compacité de la couche de Cr₂O₃ formée en surface de l'échantillon. Toutefois, comme décrit en 4.1.2.5.a, leurs ordres de grandeur sont plus élevés qu'attendu, en considérant la température et la teneur en chrome dans l'alliage. La perméabilité de l'oxygène dans l'alliage a pu être augmentée par une création de lacunes métalliques lors de la dissolution préférentielle d'éléments d'alliages, toutefois les faciès observés sur les parties exposées au gaz de balayage restent difficiles à interpréter en raison de :

- L'éventuelle présence d'un film de sel condensé à la surface de l'échantillon, dont la composition chimique et l'oxoacidité restent à déterminer.
- Les natures et pressions partielles des éventuelles espèces oxydantes présentes dans l'atmosphère d'essai, fournies par le gaz de balayage mais pouvant également provenir du sel. Ces aspects seront abordés dans le chapitre 5 dédié à l'impact du gaz de balayage.

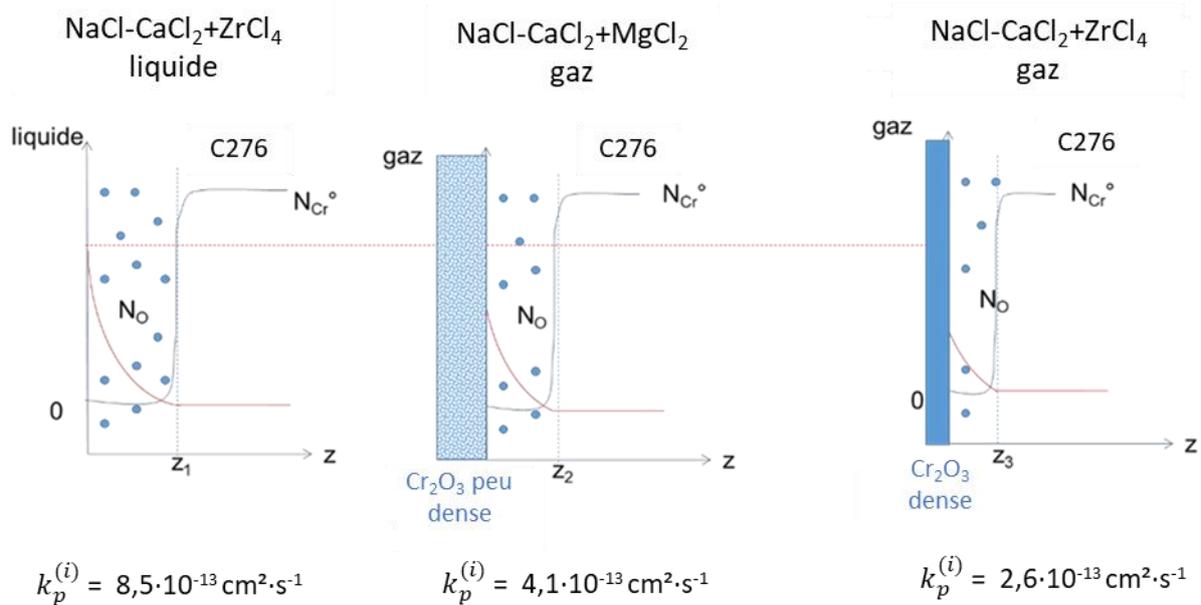


Figure 4.31 : Représentation schématique de l'oxydation interne pour différentes conditions de corrosion du C276 après 336 h à 600 °C.

4.1.2.6 Conclusions sur le C276

Cet alliage à base de nickel, relativement répandu et éprouvé en milieux sels fondus chlorures, a présenté dans nos séries d'immersions des comportements différents selon les conditions d'essais. En ce qui concerne la partie immergée dans le sel, un milieu oxobasique tel que NaCl-CaCl₂+CaO va défavoriser, comme prévu par la thermodynamique, la formation d'oxyde métallique lors de l'immersion de l'alliage, avec une infiltration du sel via un réseau de porosité formé dans la couche de corrosion. Dans un milieu oxoacide mais présentant des éléments réactifs tel que NaCl-CaCl₂+MgCl₂, Cr et Mg²⁺, en raison de la stabilité thermodynamique de leurs oxydes mixtes, vont réagir pour former des oxydes mixtes MgCrO₄ et MgCr₂O₄ internes et multi-phasés. Dans un milieu oxoacide tel que NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ une oxydation interne a lieu comme en témoigne la précipitation dispersée d'oxyde de chrome.

Toutefois certains comportements communs sont retrouvés parmi les différents milieux d'essais. Par exemple, le matériau va systématiquement présenter une corrosion de type intragranulaire. De plus, quelles que soient les conditions d'études, le fer et le molybdène sont oxydés et se dissolvent dans le milieu d'essai. Le nickel, majoritaire dans l'alliage, semble être l'élément le moins oxydé quelle que soit l'oxoacidité du sel fondu. Le comportement du molybdène dans l'alliage C276 sera discuté dans le chapitre 5.

En ce qui concerne la partie de l'échantillon exposée à l'argon de balayage et aux vapeurs de sel, des différences de faciès sont également notées : une oxydation de type interne est observée pour la phase gaz lors de l'essai dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ et NaCl-CaCl₂+ZrCl₄, tandis qu'aucune corrosion significative n'est observée pour l'essai dans la phase vapeur de NaCl-CaCl₂+CaO.

Néanmoins à ce stade, les interprétations des mécanismes de corrosion en phases gazeuses restent incertaines, dans la mesure où cette partie non-immersée de l'échantillon se voit généralement

recouverte d'un film de sel fondu qui condense sur sa surface, et n'est donc pas directement en contact avec l'atmosphère d'essai. L'épaisseur, la composition et l'oxoacidité de ce sel condensé restent incertaines, et va impliquer d'autres paramètres en termes de solubilité à la fois en espèces oxydantes et oxydées. Des gradients thermiques sont également possibles. Afin d'y répondre, des observations et analyses MEB-FIB, qui se sont montrées pertinentes pour nos échantillons corrodés en sels fondus, seraient à mener afin de mieux cerner les conditions dans lesquelles les échantillons en phases gazeuses se corrodent.

D'une façon générale, les essais présentés devraient être reproduits avec différentes durées d'immersion, afin d'estimer les cinétiques d'oxydation et d'observer l'évolution au cours du temps des faciès de corrosion.

4.1.3 SS304

4.1.3.1 *Aspect général en phase liquide*

La **Figure 4.32** présentent les images MEB sur coupes transverses des échantillons de SS304 après immersion de 336 h dans NaCl-CaCl₂ dans lequel est ajouté CaO ou MgCl₂ à 600 °C sous balayage d'argon.

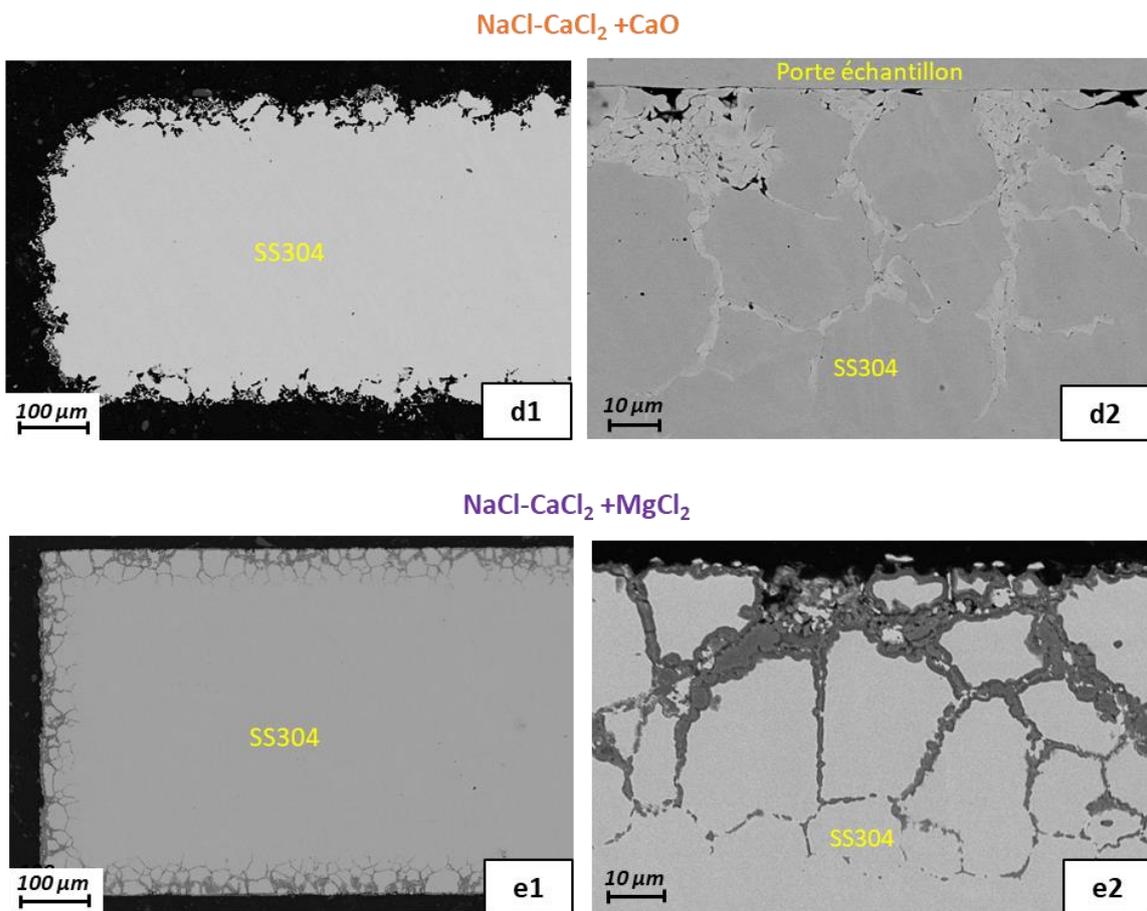


Figure 4.32 : Images MEB-BSE de coupes de transverses d'échantillons de SS304 exposés à l'argon de balayage durant immersion de 336 h à 600 °C dans (d1-d2) NaCl-CaCl₂+CaO et (e1-e2) NaCl-CaCl₂+MgCl₂.

Par contraste avec la corrosion intragranulaire observée sur l'alliage C276, c'est une corrosion de type principalement intergranulaire qui se manifeste pour le SS304. Toutefois des différences de faciès sont observables selon l'ajout de CaO ou MgCl₂ : l'échantillon corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO présente une perte d'épaisseur (**Figure 4.32(d1)**) plus marquée que celui corrodé dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ (**Figure 4.32(e1)**), en corrélation avec une perte de masse significativement supérieure (respectivement 5,20 contre 0,71 mg/cm²). Le déchaussement des grains d'alliage est moins marqué pour l'échantillon de SS304 corrodé dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂.

4.1.3.2 Aspect général en phase gaz

La **Figure 4.33** présente les images MEB des zones exposées au balayage d'argon des échantillons de SS304 corrodés 336 h dans NaCl-CaCl₂ dans lequel est ajouté CaO ou MgCl₂, à 600 °C.

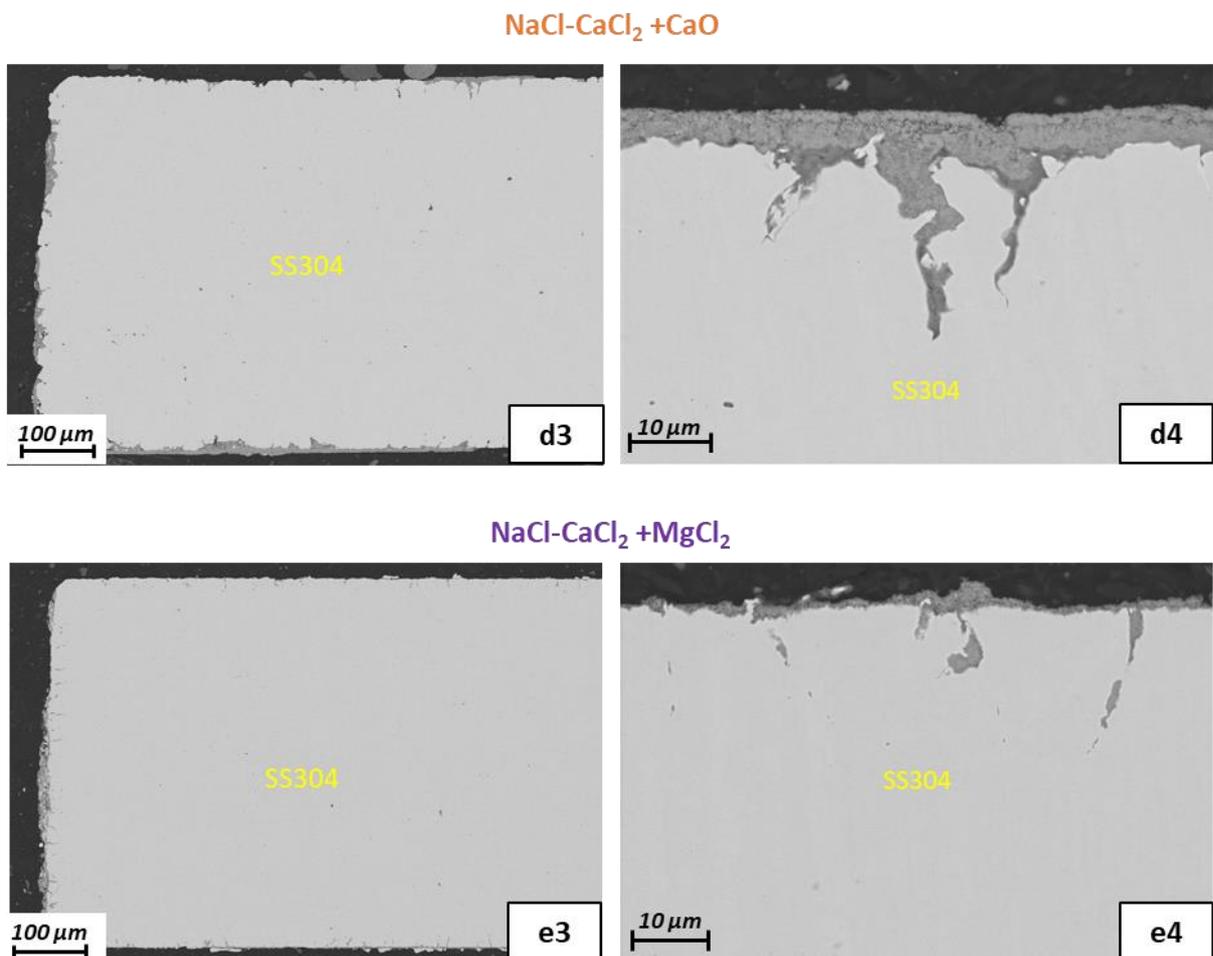


Figure 4.33 : Images BSE de coupes transverses d'échantillons de SS304 exposés à l'argon de balayage pendant 336 h à 600 °C au-dessus de (d3-d4) NaCl-CaCl₂+CaO (e3-e4) NaCl-CaCl₂+MgCl₂.

Ces images de coupes transverses ne présentent pas de dissemblance marquée entre les deux conditions d'essai, et révèlent la formation de composés apparentés à des oxydes formés en surface des échantillons. Les faciès de corrosion ne paraissent pas totalement uniformes sur toute la surface des échantillons, avec des signes d'oxydation interne intergranulaire localisée de manière irrégulière.

4.1.3.3 *SS304 dans NaCl-CaCl₂+CaO*

4.1.3.3.a Phase liquide

Les cartographies élémentaires de l'image en coupe transverse de l'échantillon de SS304 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO sont présentées **Figure 4.34**. Ces analyses permettent de mettre en évidence une déchromisation quasi-totale au niveau des joints de grains, et un appauvrissement plus modéré en fer. La perte de ces deux éléments entraîne un enrichissement en nickel dans cette nouvelle phase métallique formée dans les joints de grains et à leurs voisinages. Les analyses EDS de la couche de corrosion ainsi que le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté **Figure 4.35**, n'ont pas permis de détecter la présence de produits de corrosion de type oxydes métalliques.

Ce cas de figure n'est pas sans rappeler celui précédemment observé pour l'alliage C276 corrodé dans les mêmes conditions. Dans ce dernier, une corrosion intragranulaire caractérisée par un appauvrissement préférentiel en chrome avait été observé, sans former d'oxyde métallique en surface ou en profondeur de la zone corrodée. De la même façon, d'après le diagramme E-pO²⁻ du chrome présenté précédemment **Figure 4.8**, la forte oxobasicité du milieu provoquée par l'ajout de CaO dans le sel, semble également avoir favorisé l'oxydation du chrome en ions chromates solubles dans le sel, selon l'équation :

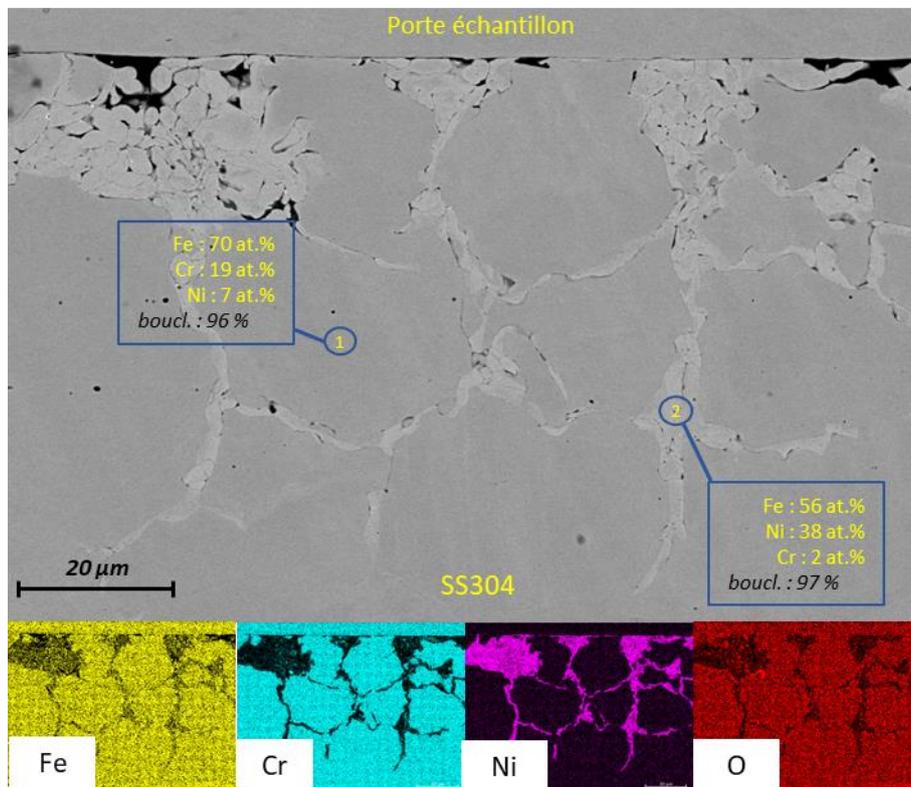
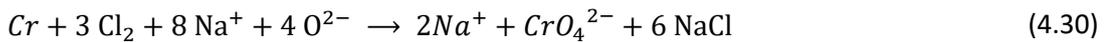


Figure 4.34 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de SS304 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO après immersion de 336 h à 600 °C.

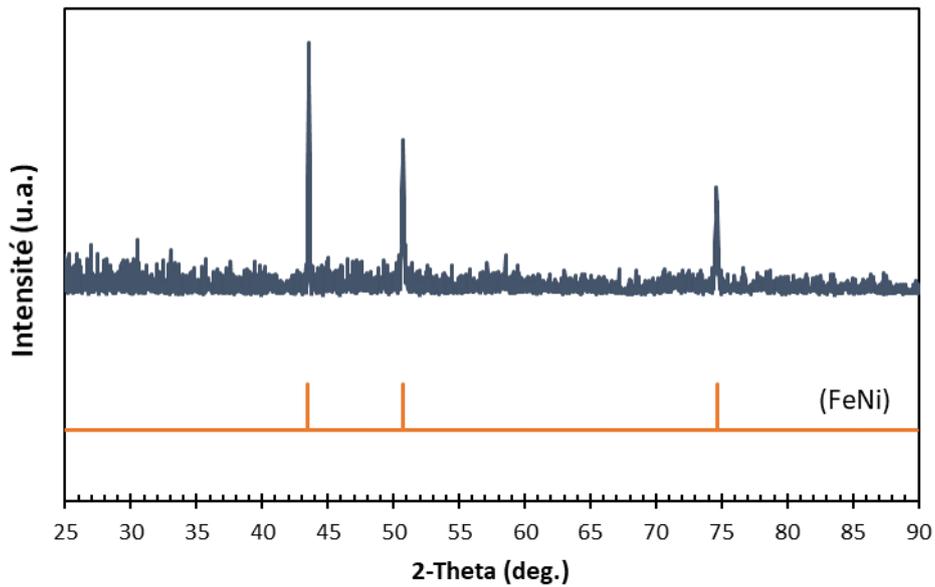


Figure 4.35 : Diffractogramme de la surface du SS304 corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$ après immersion de 336 h à 600 °C.

Un appauvrissement en chrome et en fer localisé majoritairement dans les joints de grains se révèle préoccupant vis-à-vis de la tenue de l'alliage. Cette discontinuité de phase grain/joint de grain/grain va entraîner une déstructuration de la zone corrodée de l'échantillon puis le déchaussement des grains. Cette corrosion intergranulaire associée à une dissolution préférentielle des principaux éléments d'alliage entraîne une détérioration rapide et ininterrompue de l'échantillon, ce qui explique les pertes de masse et d'épaisseurs notables de l'alliage.

4.1.3.3.b Phase gaz

Les cartographies élémentaires de l'image MEB sur coupe transverse de la partie du SS304 corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$ et exposée à l'argon de balayage sont présentées **Figure 4.36**.

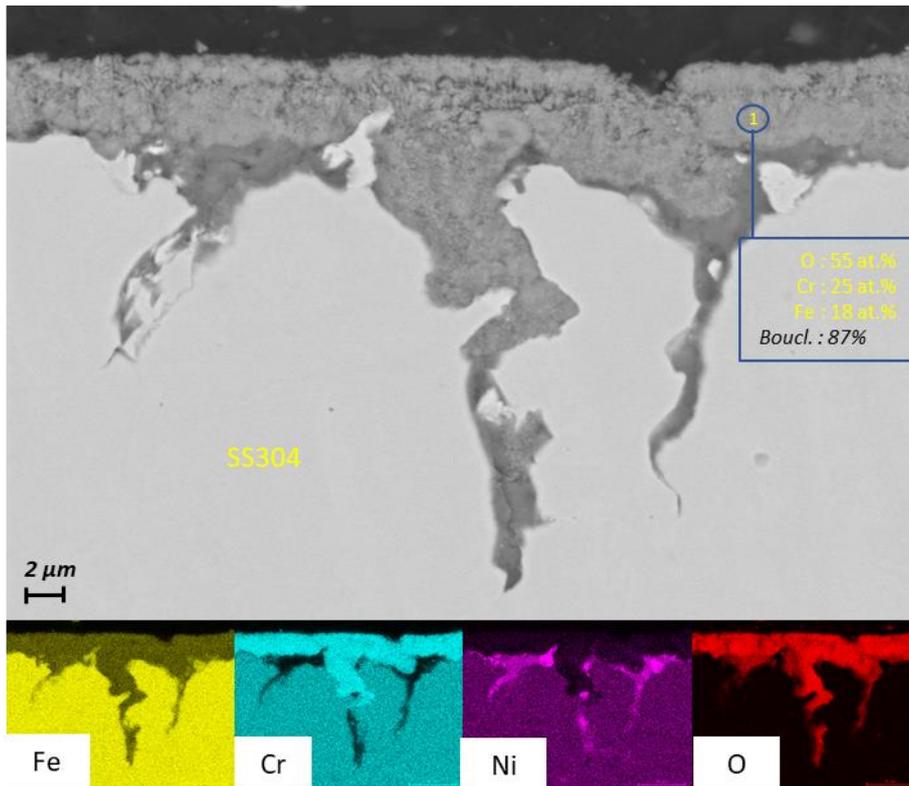


Figure 4.36 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse de la partie exposée à l'argon de balayage d'un d'échantillon de SS304 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO pendant 336 h à 600 °C.

Les cartographies et analyses élémentaires ont permis d'identifier la formation d'un oxyde mixte composé majoritairement de fer et de chrome. L'analyse par DRX (**Figure 4.37**) permet d'identifier la formation de chromite FeCr₂O₄.

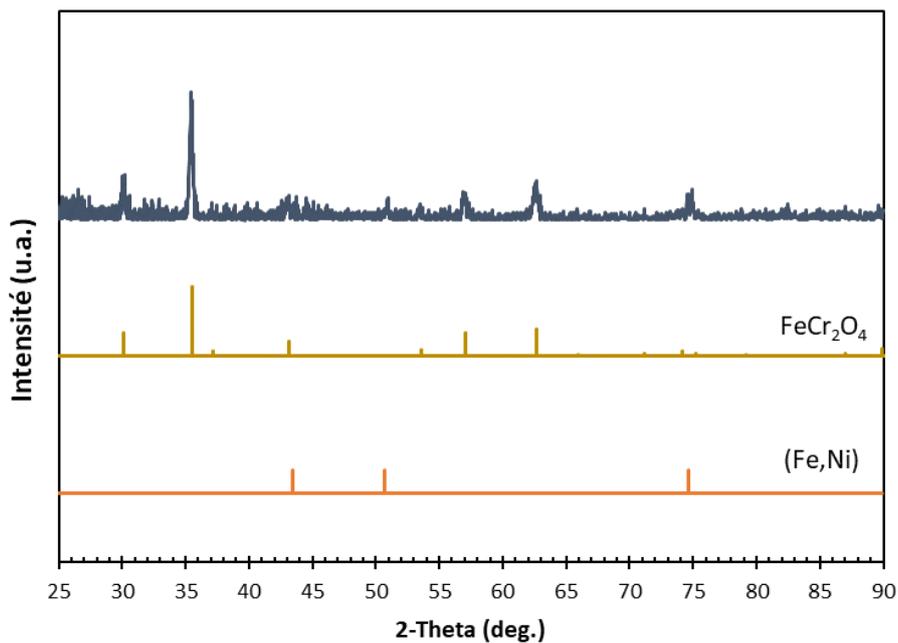
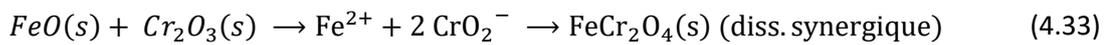
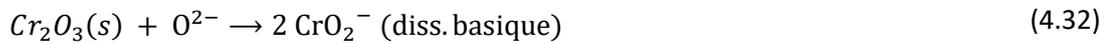


Figure 4.37 : Diffractogramme de la surface du SS304 exposé à l'argon de balayage au-dessus de NaCl-CaCl₂+CaO pendant 336 h à 600 °C.

Cette phase spinelle peut se former directement en phase gaz ou dans un fin film de sel à partir de la dissolution synergique de FeO et Cr₂O₃, selon les réactions :



$$\Delta G_{600^\circ C}^0 = -53,1 \text{ kJ/mol [101]}$$

La cristallisation d'une mince couche de sel en surface de la zone non immergée a été observée lors du retrait de l'échantillon de la cellule d'essai. Il serait raisonnable d'imaginer qu'un film de sel partiellement fondu puisse faciliter les dissolutions acide et basique mentionnées ci-dessus, selon les conditions locales d'oxoacidité, pour le moment inconnues, de ce condensat de sel.

4.1.3.4 NaCl-CaCl₂+MgCl₂

4.1.3.4.a Phase liquide

Les cartographies élémentaires de l'image en coupe transverse du SS304 corrodé dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ sont présentées **Figure 4.38**.

Ces analyses révèlent que l'attaque intergranulaire observée se caractérise par la formation d'un oxyde mixte incorporant du chrome et du magnésium. La présence de magnésium dans l'oxyde formé n'est toutefois pas uniforme sur toute la profondeur des joints de grains, et un oxyde de chrome se forme majoritairement aux joints de grains les plus profonds. Les pointés EDS et le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté **Figure 4.39** permettent d'associer l'oxyde mixte Cr-Mg formé à proximité de la surface à la magnésiochromite MgCr₂O₄.

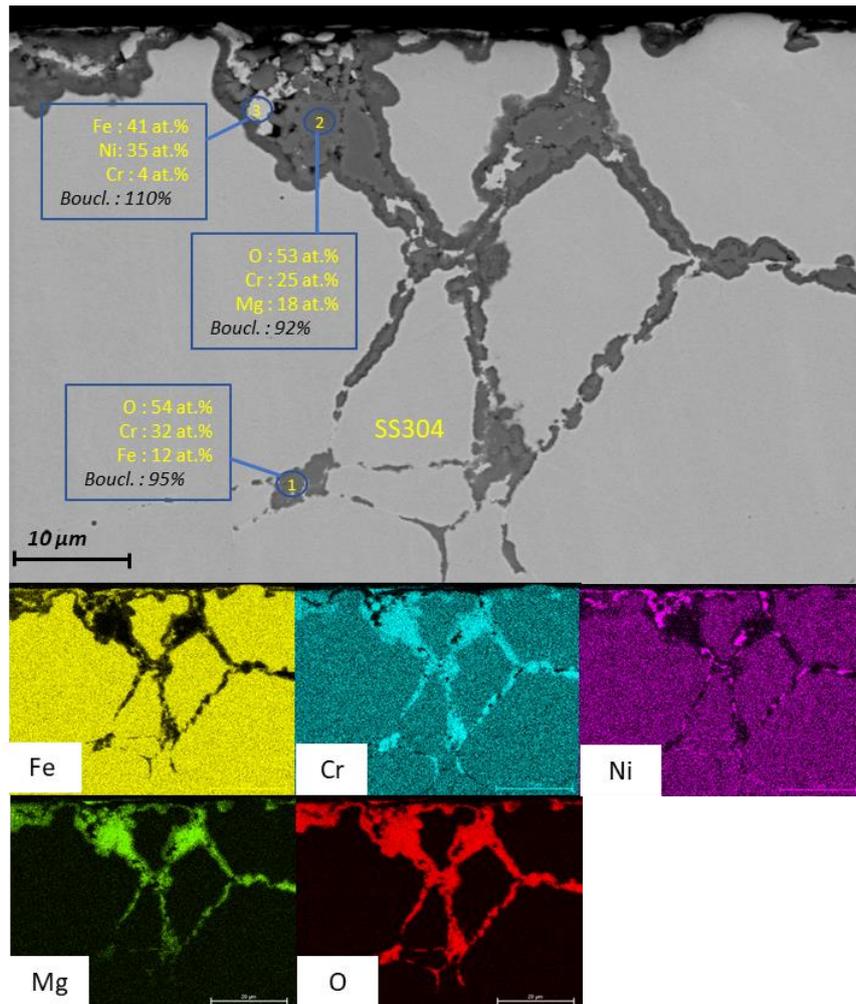


Figure 4.38 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de SS304 corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$ pendant 336 h à 600 °C.

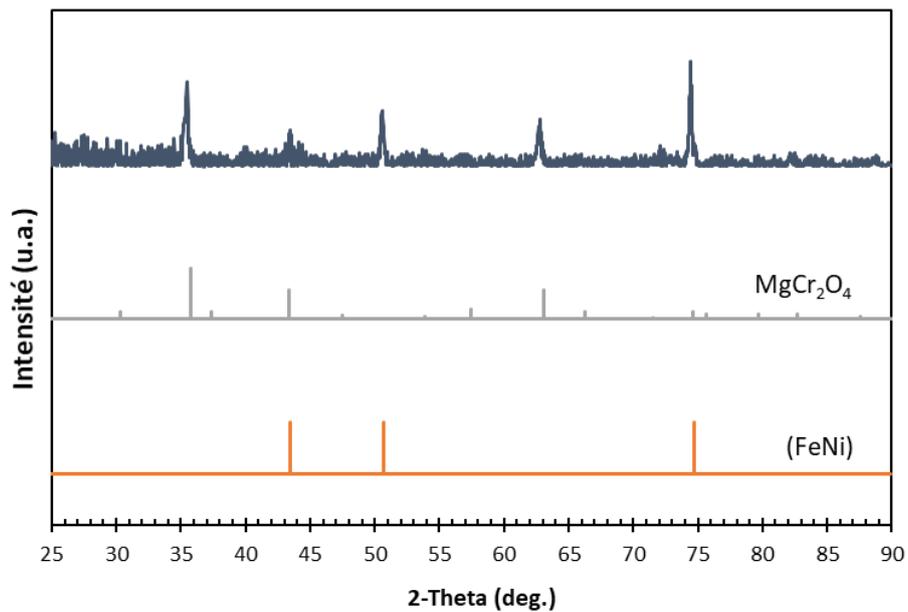
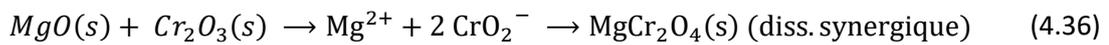
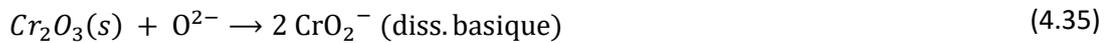


Figure 4.39 : Diffractogramme de la surface du SS304 corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$ après immersion de 336 h à 600 °C.

Comme décrit en section 4.1.2.4.a dans le cas du C276 corrodé dans les mêmes conditions, cet oxyde peut se former par les réactions :



$$\Delta G_{600^\circ C}^0 = -36,1 \text{ kJ/mol [101]}$$

Il apparait donc que l'alliage C276 et l'alliage 304 soient, malgré leurs compositions et leurs modes de corrosion différents, soumis aux mêmes phénomènes d'incorporation de Mg^{2+} dans les produits de corrosion formés, et révèlent ainsi leur sensibilité à l'activité en élément ionique étranger autre que O^{2-} dans le sel. Il faut néanmoins remarquer que dans le cas du SS304, la relative faible perte de masse (**Figure 4.1**) mesurée pour l'échantillon corrodé dans $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ par rapport à celle mesurée pour l'échantillon corrodé dans $NaCl-CaCl_2+CaO$, (respectivement 0,71 et 5,20 mg/cm^2), peut être attribuée à la fois au gain de masse provoqué par l'incorporation de l'oxygène et du magnésium aux joints de grains, mais également à une structure globalement préservée de l'échantillon malgré la profondeur de l'attaque intergranulaire, où les oxydes de chrome et de magnésium formés n'ont pas amené à un déchaussement des grains métalliques.

4.1.3.4.b Phase gaz

Les cartographies élémentaires de l'image MEB en coupe transverse de la partie exposée à l'argon de balayage du SS304 corrodé dans $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ sont présentées **Figure 4.40**.

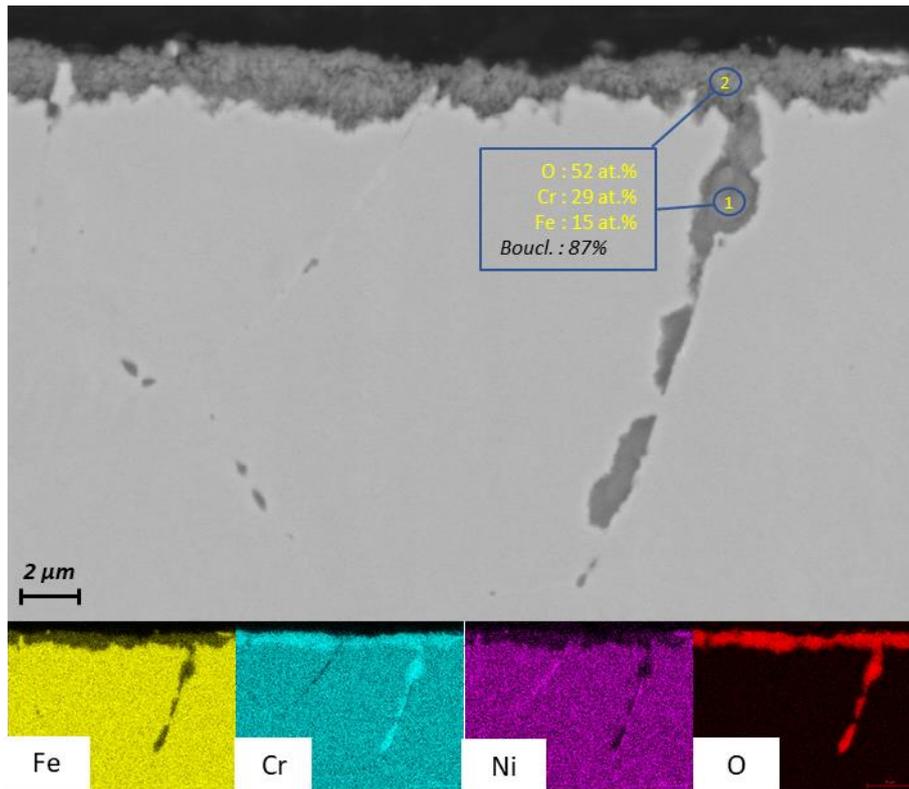


Figure 4.40 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse de la partie exposée à l'argon de balayage d'un d'échantillon de SS304 corrodé dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂ pendant 336 h à 600 °C.

D'après les analyses élémentaires, le faciès de corrosion observé se caractérise par la formation d'un oxyde mixte fer chrome, réparti à la fois en surface et dans les joints de grains. Les pointés EDS et le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté **Figure 4.41** permettent d'identifier la phase spinelle FeCr₂O₄.

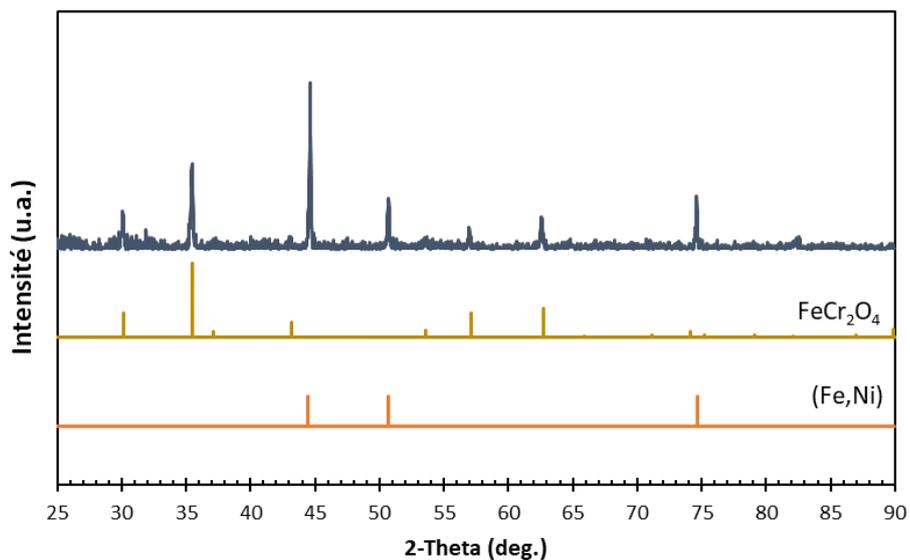


Figure 4.41 : Diffractogramme de la surface du SS304 exposé à l'argon de balayage au-dessus du sel NaCl-CaCl₂+MgCl₂ pendant 336 h à 600 °C.

Cette phase spinelle peut s'être formée selon le mécanisme de dissolution synergique décrit précédemment selon les réactions de dissolution synergique d'oxyde (4.31), (4.32) et (4.33), vraisemblablement assistées par la formation d'un film de sel condensé en surface. Compte tenu des similarités observées entre les faciès (aspects et produits de corrosion) des surfaces exposées à l'argon de balayage lors de l'immersion dans NaCl-CaCl₂+CaO et dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂, ces informations permettent d'affirmer que les réactions de corrosion ayant lieu sur la partie non immergée du SS304 ne semblent pas avoir été impactées par l'ajout de CaO ou MgCl₂ dans le sel NaCl-CaCl₂.

4.1.3.5 Conclusion du SS304

Comme attendu par les données de la littérature concernant la corrosion des aciers inoxydables en milieux sels fondus (voir 1.2.1.2), l'alliage SS304 a exhibé une moins bonne tenue globale vis-à-vis de la corrosion que la base nickel C276. La raison majeure de cette dégradation marquée réside dans le mode de corrosion intergranulaire observé pour le SS304, qui peut comme dans le cas du milieu oxobasique NaCl-CaCl₂+CaO, entraîner un déchaussement des grains de l'alliage et aggraver la perte de masse de l'alliage. L'effet d'une forte teneur en ions oxyde sur le SS304 s'est révélé être le même que celui observé dans le cas du C276, en dépit d'un mode de corrosion différent. Ainsi, le milieu enrichi en ions oxyde (NaCl-CaCl₂+CaO) n'a pas permis de former, par oxydation du chrome, des oxydes de chrome, mais comme attendu thermodynamiquement des ions chromate solubles dans le sel. Dans NaCl-CaCl₂+MgCl₂, la présence d'ions Mg²⁺, a entraîné la formation d'oxydes mixtes Cr-Mg thermodynamiquement stables, comme précédemment observé dans le cas du C276.

La corrosion en phase gaz au-dessus des deux milieux n'a pas montré de faciès particulièrement différents entre les échantillons. Ces faciès sont marqués tous les deux par la formation du spinelle FeCr₂O₄, réparti majoritairement en surface, et dans une moindre mesure dans les joints de grains. Dans ce cas d'étude également, la corrosion en phase gaz reste le sujet d'interrogation, notamment concernant le potentiel impact de la formation d'un film de sel condensé en surface, et de la véritable nature des éléments oxydants contenus dans le gaz de balayage.

4.1.4 Cr₂AlC

4.1.4.1 Phases liquide

La **Figure 4.42** présente les images MEB sur coupes transverses des échantillons de Cr₂AlC immergés pendant 336 h dans NaCl-CaCl₂ dans lequel est ajouté CaO, MgCl₂ ou ZrCl₄, à 600 °C sous balayage d'argon. Un premier élément qui apparaît lors de l'observation globale (images f1, h1, g1) est la présence de précipités multi-phasés au sein du matériau. L'observation de ces mêmes phases dans un échantillon de Cr₂AlC non corrodé (voir 2.4.1.2) permet d'attester qu'elles ne sont pas formées lors de l'essai d'immersion.

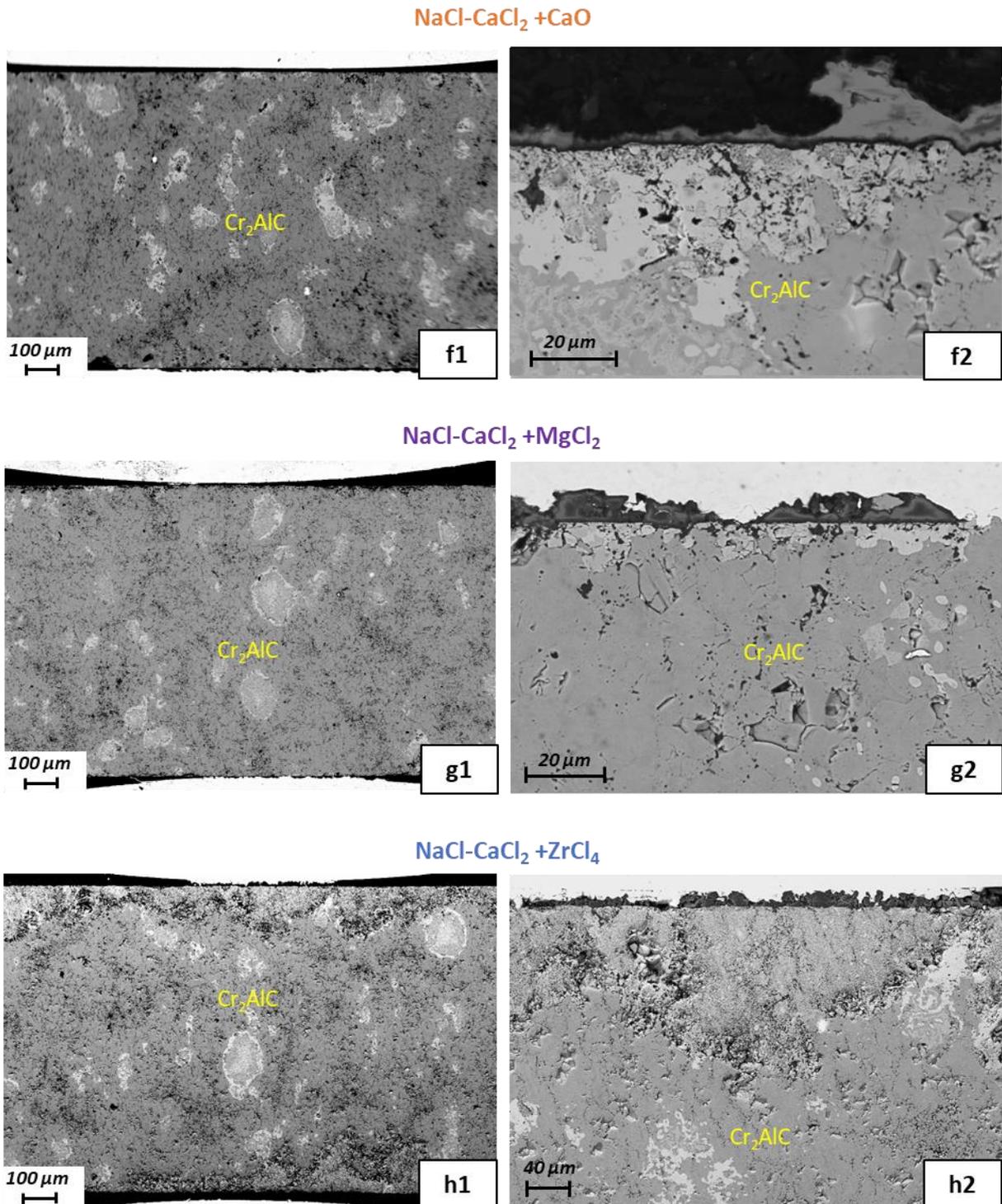


Figure 4.42 : Images MEB-BSE de coupes de transverses d'échantillons de Cr_2AlC corrodés dans (f1-f2) $NaCl-CaCl_2+CaO$ (g1-g2) $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ (h1-h2) $NaCl-CaCl_2+ZrCl_4$ pendant 336 h à 600 °C.

D'après les observations MEB de la **Figure 4.42**, Cr_2AlC corrodé dans $NaCl-CaCl_2+CaO$ et $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ présente une couche d'oxyde non-uniforme en surface. L'observation transverse de l'échantillon corrodé dans $NaCl-CaCl_2+ZrCl_4$ (**Figure 4.42-h1-h2**) révèle en revanche un faciès significativement différent, avec l'apparition d'une couche de corrosion non uniforme mais pouvant atteindre plus d'une centaine de microns de profondeur.

4.1.4.1.a NaCl-CaCl₂+CaO

L'image MEB en coupe transverse et les cartographies élémentaires du Cr₂AlC corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO sont présentées **Figure 4.43**. Une couche à l'aspect hétérogène est formée à la surface du matériau. Les cartographies élémentaires permettent d'associer cette couche à un oxyde d'aluminium. Le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté **Figure 4.44** l'identifie comme étant de l'alumine alpha. Un autre aspect à noter est l'absence de produits de corrosion de type oxyde de chrome, ainsi que l'absence d'une couche sous-jacente appauvrie en Cr. On retrouve sur les cartographies et le diffractogramme les phases de types carbures de chrome.

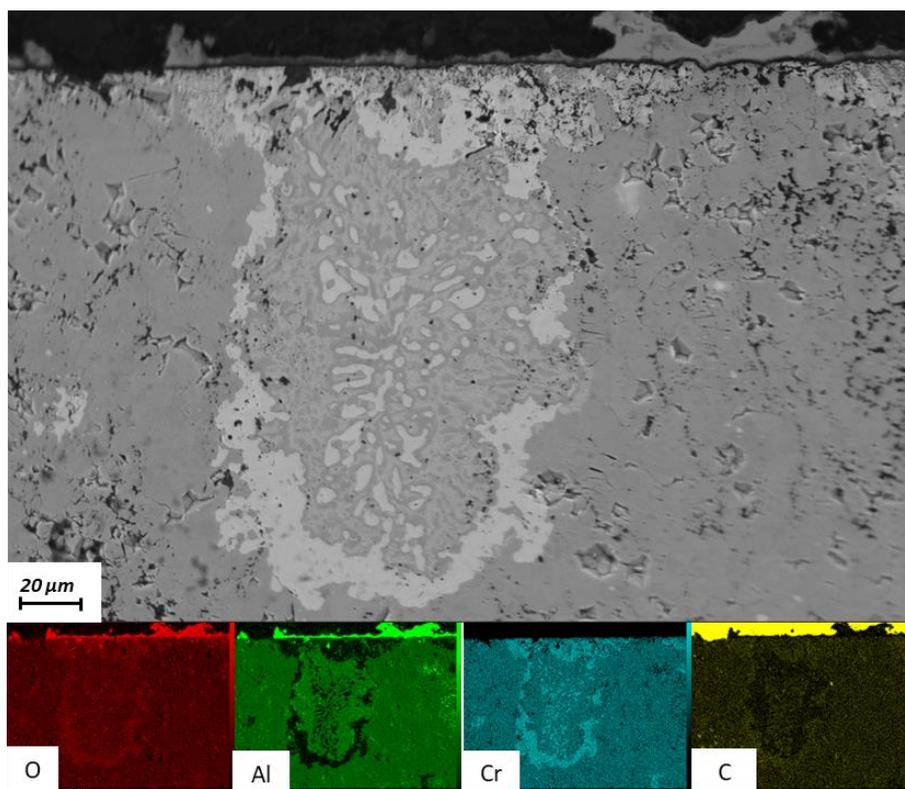


Figure 4.43 : Image MEB mixte SE-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+CaO pendant 336 h à 600 °C.

Tandis que le chrome des alliages (C276 et 304) subit une dissolution préférentielle, le chrome présent dans Cr₂AlC ne se dissout pas. Ceci peut en partie s'expliquer par la formation d'un oxyde d'aluminium thermodynamiquement plus stable que l'oxyde de chrome (enthalpies libres de formation de l'oxyde métallique par une mole d'oxygène : -602,2 et -934,6 kJ/mol respectivement pour Cr₂O₃ et Al₂O₃) et par la stabilité accrue de la phase Cr₂AlC par rapport au Cr métallique. Cette dernière supposition ne peut être vérifiée thermodynamiquement par manque de données fiables sur ce type de matériaux.

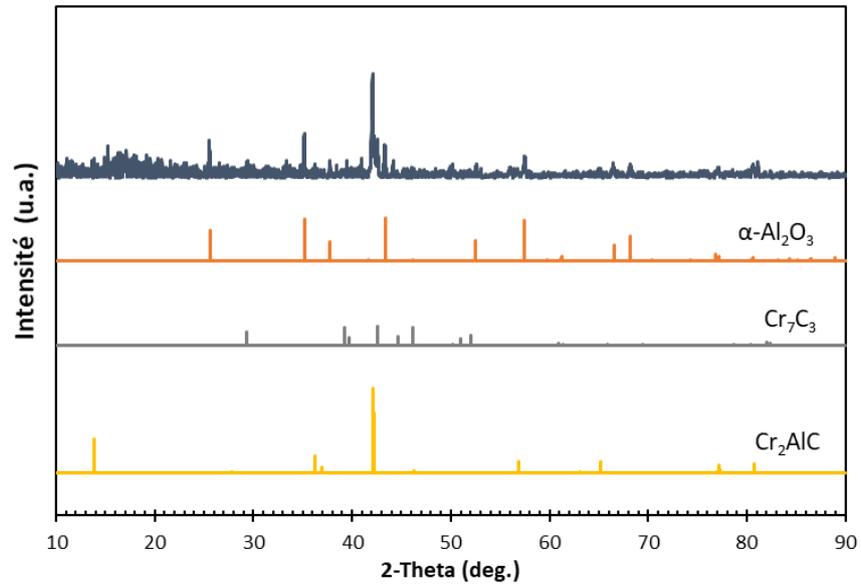


Figure 4.44 : Diffractogramme de la surface du Cr_2AlC après immersion de 336 h dans $NaCl-CaCl_2+CaO$ à 600 °C.

4.1.4.1.b $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$

L'image MEB en coupe transverse et les cartographies élémentaires du Cr_2AlC corrodé dans $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ sont présentées **Figure 4.45**.

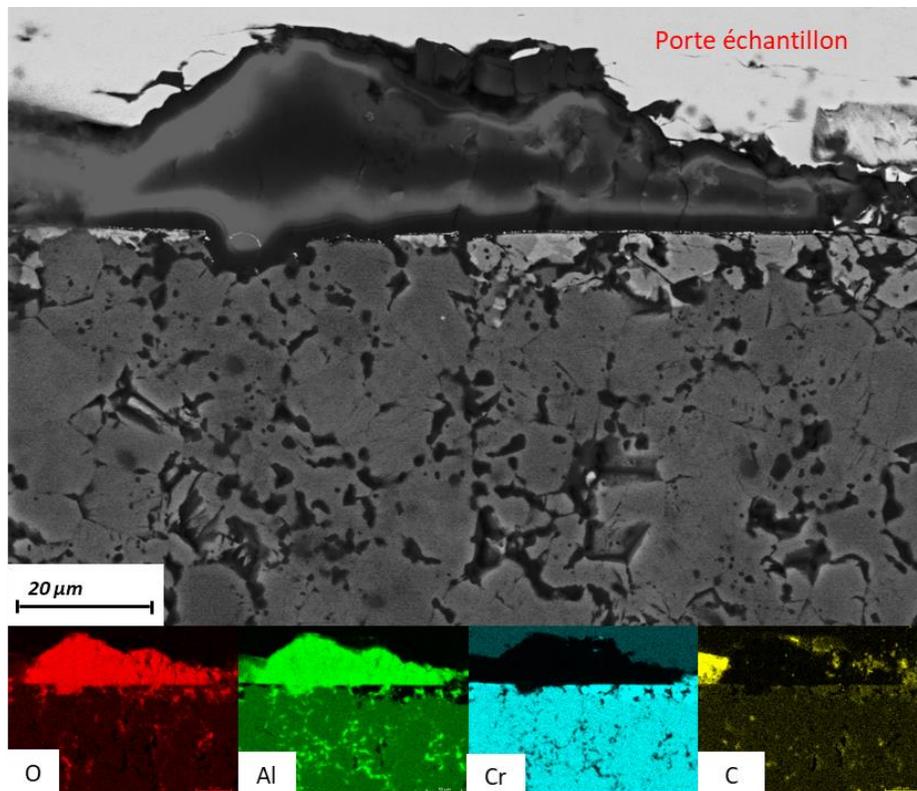


Figure 4.45 : Image MEB mixte SE-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de Cr_2AlC corrodé dans $NaCl-CaCl_2+CaO$ pendant 336 h à 600 °C.

Dans ce cas également, une couche d'oxyde non-homogène est formée à la surface du matériau. Les cartographies élémentaires et le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté **Figure 4.46** identifient la formation d'alumine alpha. Le faciès observé présente également une absence de produit de corrosion de type oxyde de chrome, et d'épaisseur sous-jacente appauvrie en Cr. Au contraire une épaisseur formée de type carbure de chrome semble longer la surface de l'échantillon, sous l'alumine formée. Ce carbure de chrome pourrait donc être formé par appauvrissement de Al dans Cr_2AlC . A noter que l'oxyde observé n'est pas dans le même plan que la coupe transverse du matériau, l'image présentée étant une reconstitution d'une acquisition mixte entre électrons rétrodiffusés (informations sur la nature chimique) et secondaires (informations sur la topographie).

Ce faciès de corrosion obtenu par immersion du Cr_2AlC dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$ présente de nombreuses similarités avec celui observé précédemment par immersion dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$. Ces ressemblances suggèrent que les conditions d'oxoacidité, tout comme la présence de Mg^{2+} ne perturbe pas significativement les mécanismes de corrosion. Cependant, contrairement au cas des alliages C276 et SS304 les oxydes mixtes Cr-Mg ne sont pas observés. Ces différents aspects seront discutés plus loin.

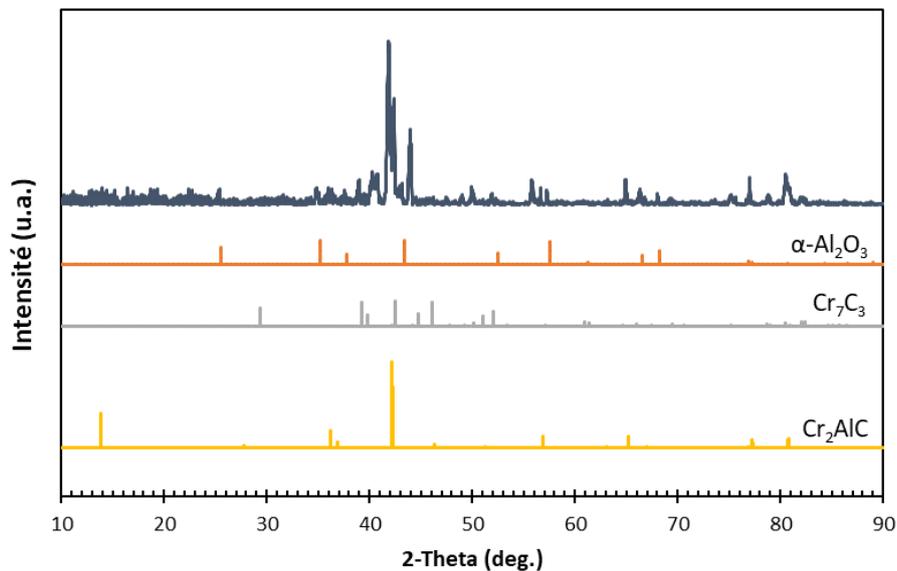


Figure 4.46 : Diffractogramme de la surface du Cr_2AlC après immersion de 336 h dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$ à 600 °C.

4.1.4.1.c $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$

Comme présenté sur les images MEB globales (**Figure 4.42 h1, h2**), le Cr_2AlC corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$ présente l'aspect le plus différent parmi les trois conditions d'essais. En effet, l'image MEB et les cartographies élémentaires de la **Figure 4.47** montrent la présence d'une couche épaisse d'oxyde d'aluminium ainsi qu'un appauvrissement significatif d'aluminium dans le substrat sous-jacent. Des précipités blanchâtres et macroscopiques sont observés à la surface de l'échantillon. Un fragment de ces précipités est analysé par DRX ainsi que la surface de l'échantillon. Les diffractogrammes sont présentés **Figure 4.48**.

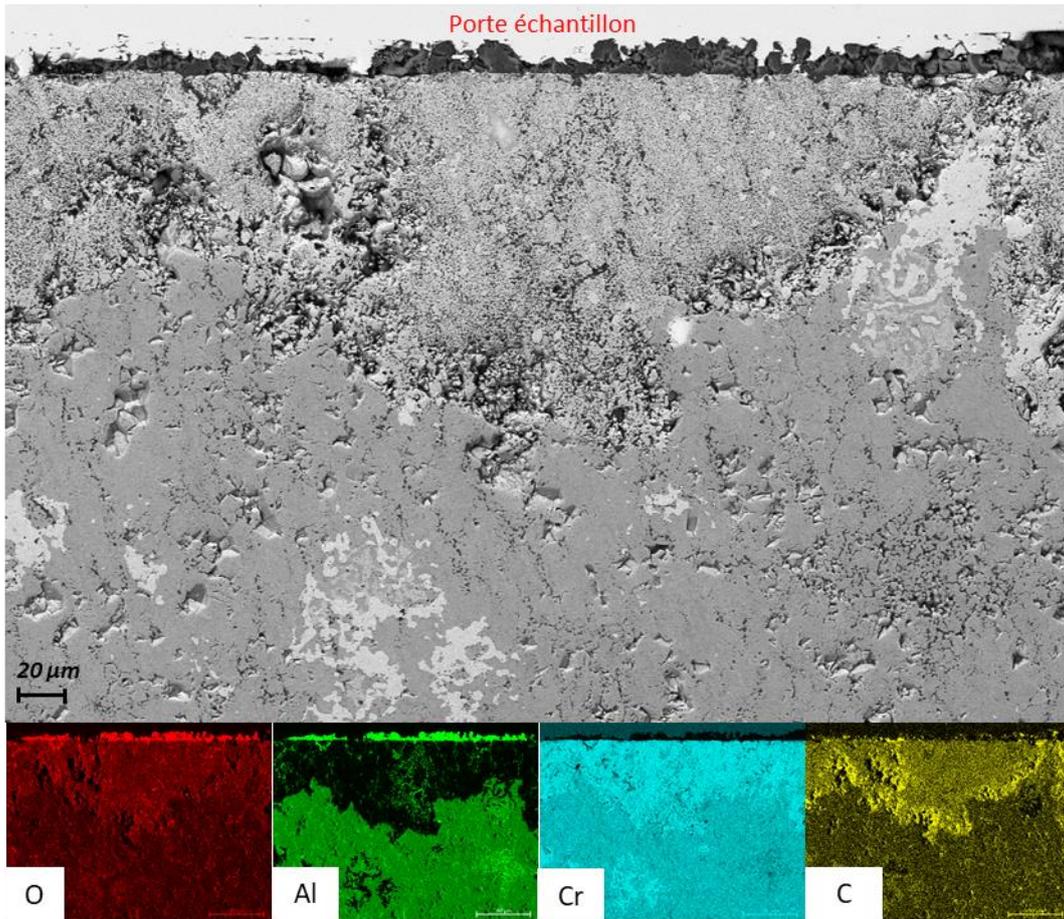


Figure 4.47 : Image MEB mixte SE-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de Cr_2AlC corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$ pendant 336 h à 600 °C.

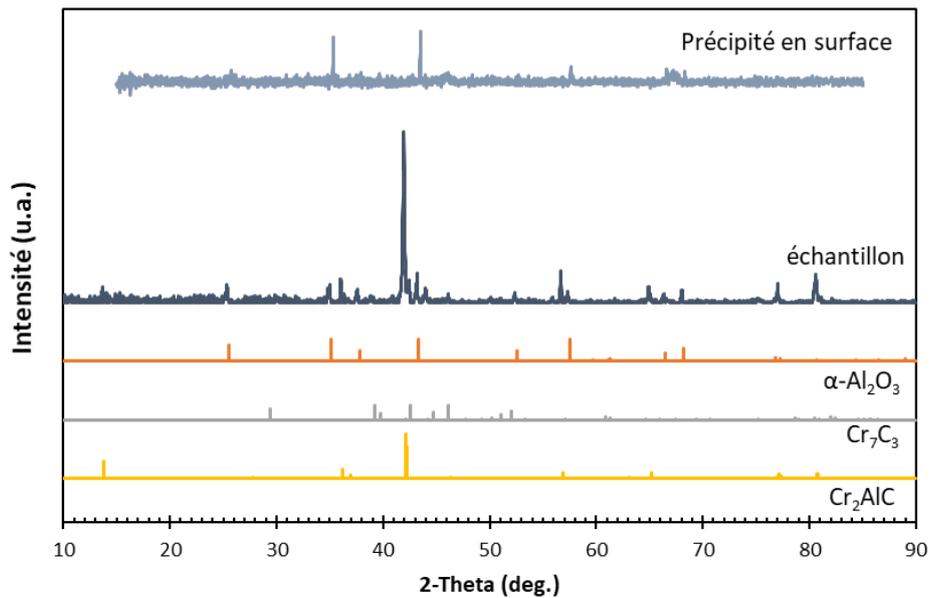
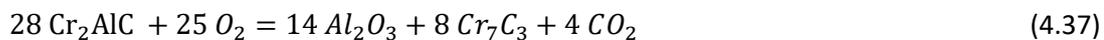


Figure 4.48 : Diffractogramme de la surface du Cr_2AlC après immersion de 336 h dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$ à 600 °C.

Ces analyses DRX permettent d'identifier un oxyde d'aluminium de type alumine alpha. La présence de ces phases Cr_xC_y sous la couche d'alumine, associée à la formation d'alumine alpha en surface, suggèrent qu'elles seraient formées par la réaction suivante :



Les particularités du mécanisme d'oxydation de Cr_2AlC seront détaillées et discutées en 4.1.4.3.

4.1.4.2 Phase gaz

La **Figure 4.49** présente les images MEB en coupes transverses des parties d'échantillons exposées au balayage d'argon au-dessus des sels NaCl-CaCl₂ dans lesquels sont ajoutés CaO, MgCl₂ ou ZrCl₄, à 600 °C pendant 336 h.

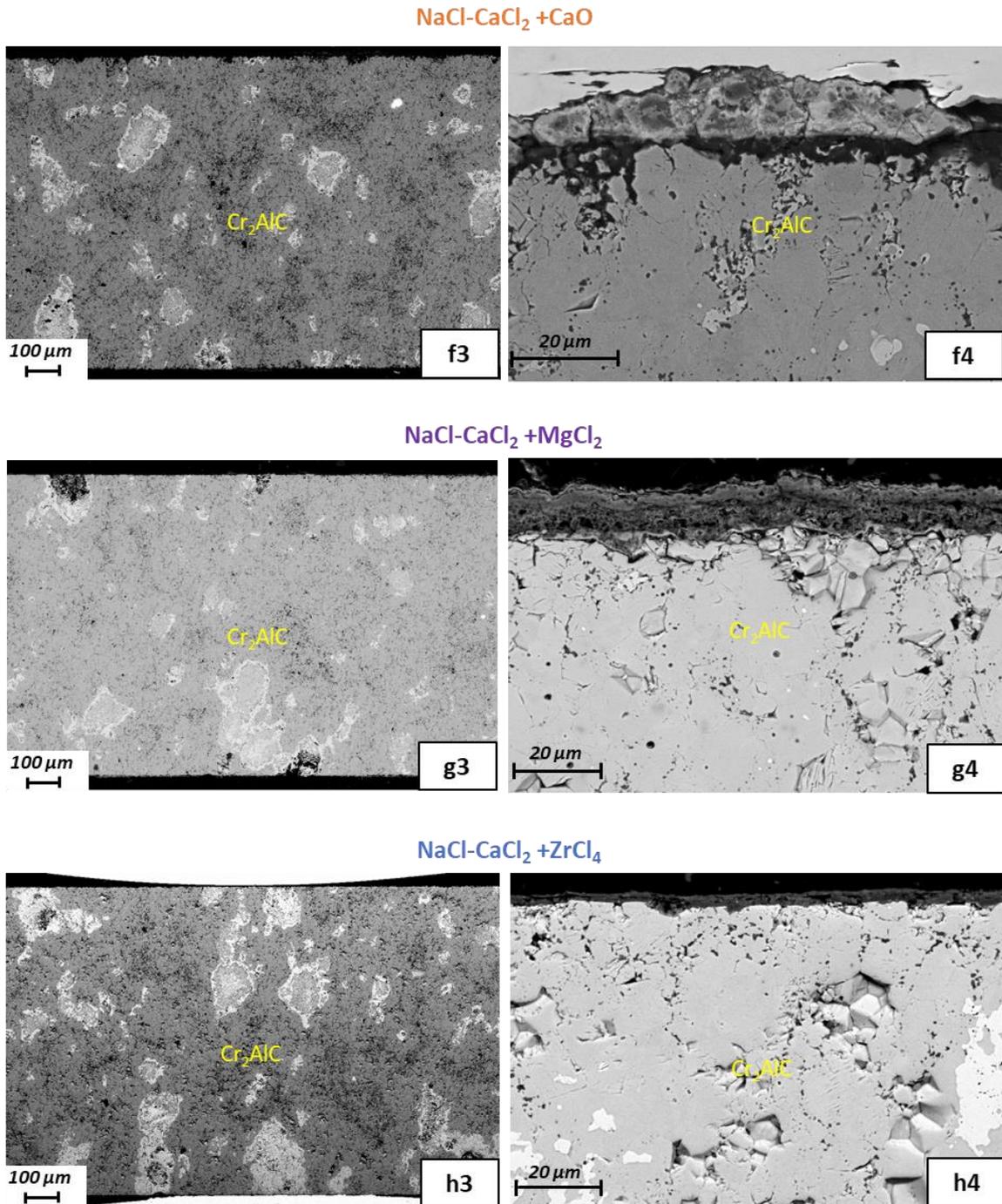


Figure 4.49 : Images MEB mixte SE-BSE de coupes de transverses d'échantillons de Cr_2AlC exposés à l'argon de balayage au-dessus des sels (f3-f4) $NaCl-CaCl_2+CaO$ (g3-g4) $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ (h3-h4) $NaCl-CaCl_2+ZrCl_4$ pendant 336 h à 600 °C.

L'aspect global des échantillons de Cr_2AlC exposés à l'argon de balayage au-dessus des différents sels est similaire à celui des échantillons observés après immersion dans les phases liquides $NaCl-CaCl_2-CaO$ et $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ (**Figure 4.42**). La corrosion très avancée précédemment observée pour la partie immergée dans $NaCl-CaCl_2+ZrCl_4$, ne se retrouve sur aucun faciès en phase gaz.

Le **Figure 4.50** regroupe les cartographies élémentaires des coupes transverses des trois échantillons exposés à l'argon de balayage et la **Figure 4.51** les diffractogrammes des surfaces de ces échantillons.

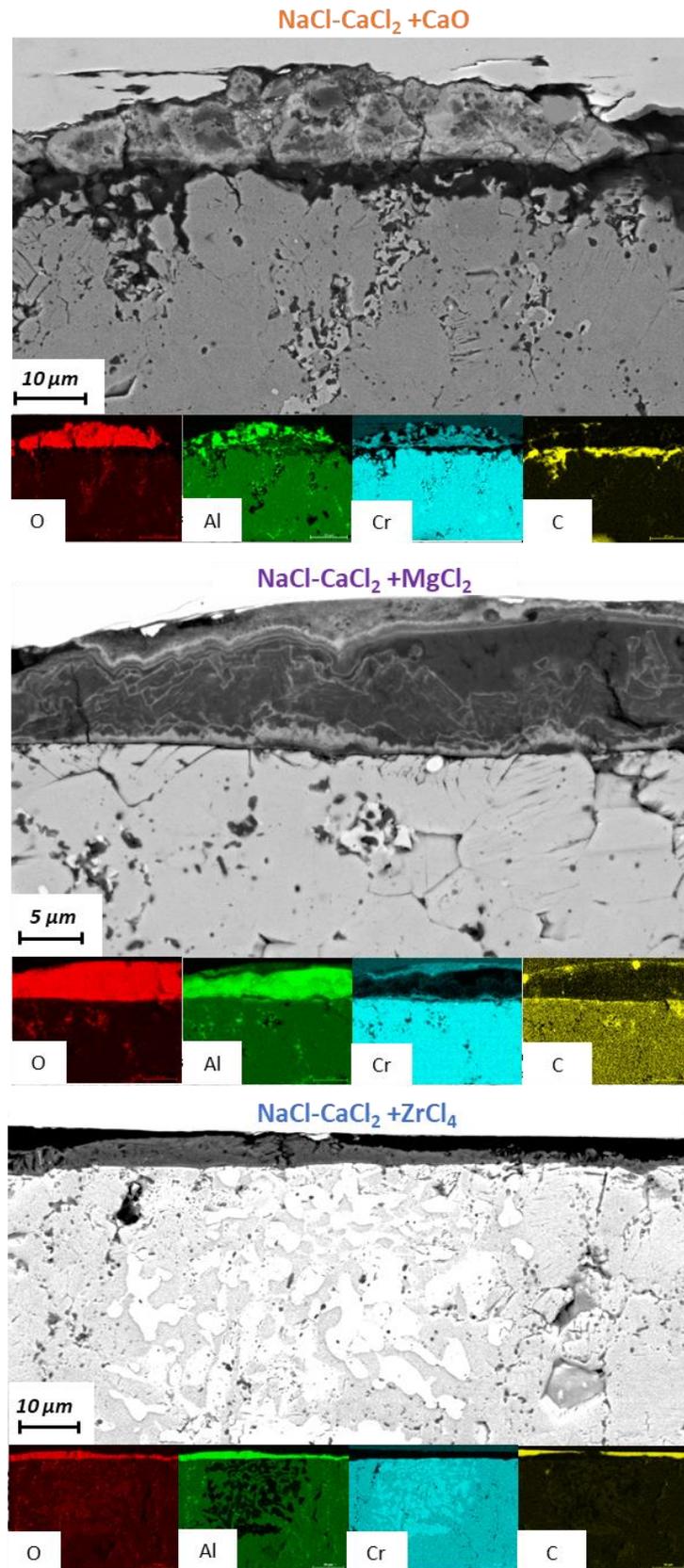


Figure 4.50 : Images MEB et cartographies élémentaires des coupes transverses d'échantillons de Cr_2AlC exposés à l'argon de balayage au-dessus des différents sels $NaCl-CaCl_2+CaO$, $NaCl-CaCl_2+MgCl_2$ et $NaCl-CaCl_2+ZrCl_4$ pendant 336 h à 600 °C.

Les observations et analyses DRX des phases obtenues sous l'argon de balayage au-dessus des différents sels permettent d'identifier la formation d'alumine alpha en surface de l'échantillon.

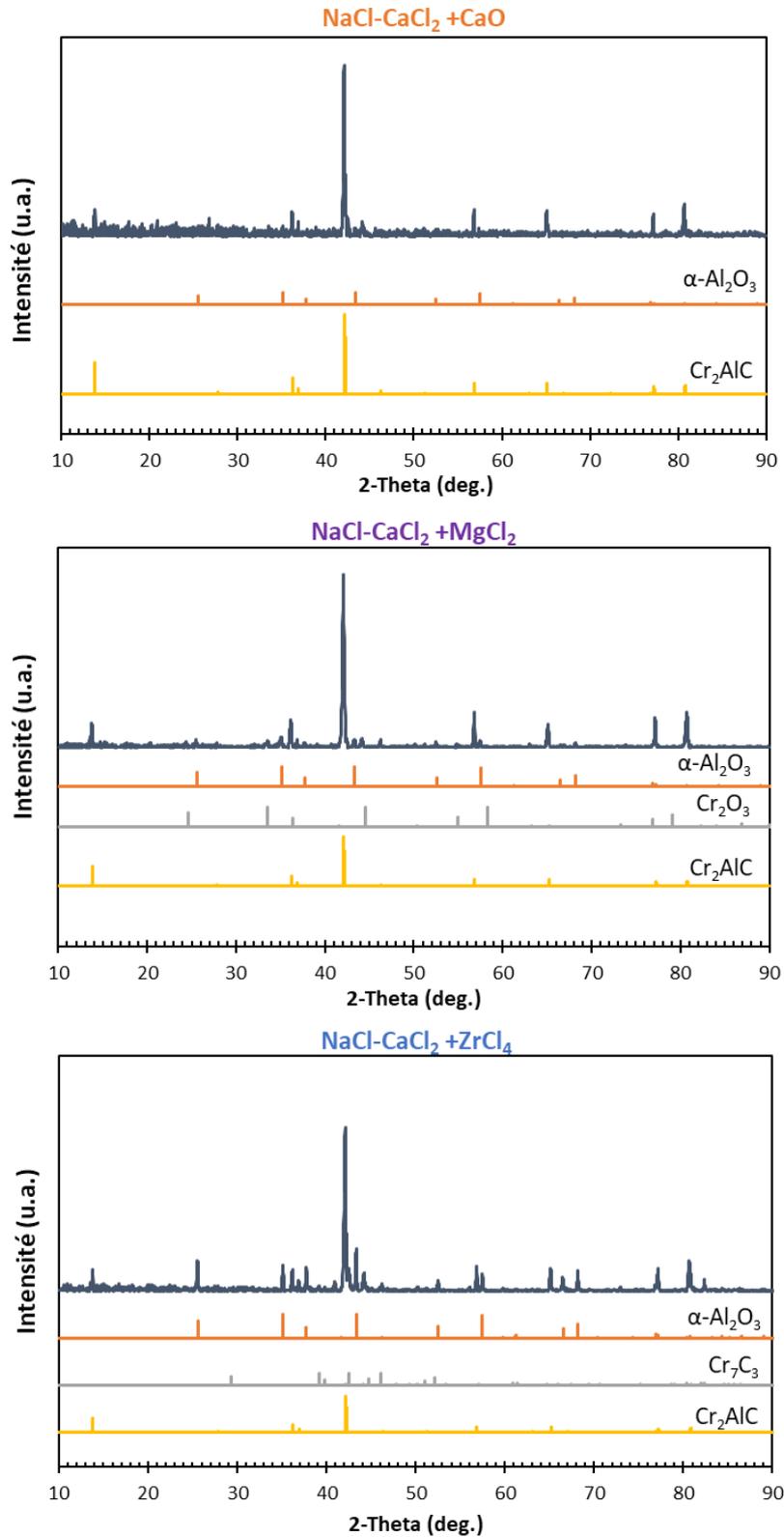


Figure 4.51 : Diffractogrammes des surfaces d'échantillons de Cr₂AlC exposés à l'argon de balayage au-dessus des différents sels NaCl-CaCl₂+CaO, NaCl-CaCl₂+MgCl₂ et NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ pendant 336 h à 600 °C.

Une mesure fiable des épaisseurs de ces couches d'alumine est difficile à réaliser car elles ne sont pas d'épaisseur uniforme. La préparation métallographique a pu en partie les endommager. Des observations MEB-FIB seraient pertinentes afin d'obtenir un visuel plus fiable de l'interface. Cependant une mesure d'épaisseur moyenne a été réalisée afin d'obtenir un ordre de grandeur des épaisseurs de ces couches : 10 μm au-dessus de $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$, 10 μm au-dessus de $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$ et 0,6 μm au-dessus de $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$

Il n'est pas observé de zone sous-jacente significativement appauvrie en aluminium. Un oxyde de chrome est toutefois retrouvé par analyse EDS des échantillons exposés à l'argon de balayage au-dessus des sels $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$ et $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$.

Comme dans le cas des alliages, la bonne compréhension des mécanismes de corrosion sur la partie exposée au gaz de balayage nécessite de s'assurer de la présence et de la composition d'une éventuelle couche de sel condensée en surface, et d'identifier les différentes espèces gazeuses susceptibles d'être oxydantes, provenant de l'argon de balayage ou du sel.

4.1.4.3 Mécanisme de corrosion du Cr_2AlC

Les résultats recueillis permettent d'affirmer que le carbure ternaire Cr_2AlC présente un mécanisme de corrosion qui semble inchangé dans les trois sels d'essai. Une corrosion exacerbée est toutefois remarquée pour l'échantillon immergé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$. Une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion du Cr_2AlC nécessite d'associer la microstructure (décrite en 2.4.1.2) et la réactivité de ce type de matériau.

D'une façon générale [119], la résistance à la corrosion des phases MAX est attribuée à leur capacité à former un film passif d'oxyde par réaction de l'élément A (pour la phase MAX, $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$) avec l'oxygène du milieu corrosif. Dans le cas de Cr_2AlC , c'est une formation d'alumine en surface qui est attendue, et qui est observée sur nos échantillons corrodés.

Ces considérations ont été étudiées par Saucedo et al. [86], dont les travaux de modélisation numériques reposent sur un schéma automatisé par machine learning pour prédire les réactions thermodynamiques favorables et le comportement d'oxydation des phases MAX. Les potentiels chimiques de chaque espèce lors de l'oxydation de Cr_2AlC sous oxygène ont été calculés et sont présentés **Figure 4.52**.

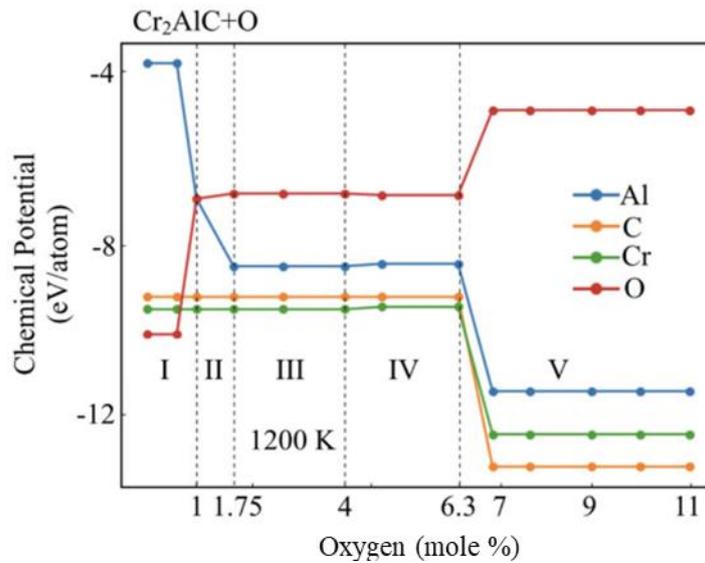
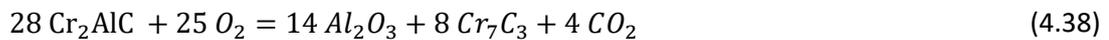


Figure 4.52 : Potentiels chimiques de Cr, Al, C et O en fonction d'une augmentation du pourcentage molaire en oxygène à 1200 K [86].

Leurs résultats témoignent, à faible fraction molaire en O (région I), d'un plus haut potentiel chimique de Al comparé à ceux de Cr et C, rendant Al plus oxydable. Les auteurs justifient cette réactivité par une liaison covalente plus forte entre Cr et C, qui réduit l'affinité de O avec Cr. La liaison métallique, plus faible, entre Cr et Al, contribue à une meilleure réactivité de Al.

Lors d'une augmentation de la fraction molaire en oxygène (région II, III et IV), le potentiel chimique de Al diminue sous l'effet de son oxydation en Al₂O₃, dont la réaction peut s'écrire :



Également observée pour nos échantillons corrodés, l'oxydation de Cr₂AlC entraîne la formation de Al₂O₃ en surface et celle de Cr₇C₃ sous-jacent. L'orientation cristallographique peut avoir un rôle prépondérant dans la formation de cette couche d'alumine. Des travaux menés pour les phases MAX Ti₃AlC et Ti₂AlC [120] ont permis de montrer que lorsque le plan basal {0001} de la maille cristalline hexagonale était perpendiculaire à la surface de l'échantillon, les feuillets atomiques Al sont directement exposés au milieu environnant, provoquant une oxydation accélérée des atomes de Al. En revanche, lorsque le plan basal de la maille est parallèle à la surface, les feuillets atomiques Al sont protégés par les plans d'octaèdres Ti₃C₂ et Ti₂C, exhibant de cette façon une oxydation limitée de Al et une meilleure résistance à la corrosion. Par analogies dans Cr₂AlC, l'orientation des plans d'octaèdre Cr₂C par rapport à la surface permettrait de plus ou moins restreindre l'oxydation de Al et la formation d'Al₂O₃. Ainsi un substrat Cr₂AlC non texturé pourrait présenter une hétérogénéité d'épaisseur de la couche de Al₂O₃ en fonction de l'orientation des grains de Cr₂AlC sous-jacents. Ceci pourrait expliquer pourquoi, sur la majorité de nos faciès observés, les épaisseurs d'alumine et de Cr_xC_y sous-jacent sont non uniformes. Des analyses EBSD seraient nécessaires pour identifier ces orientations et les relier aux épaisseurs d'alumine en surface.

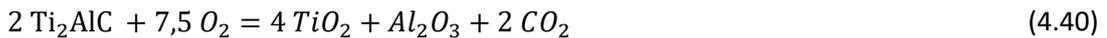
L'observation d'un oxyde de chrome pour les échantillons corrodés en phases gazeuses au-dessus des sel liquides NaCl-CaCl₂+CaO et NaCl-CaCl₂+MgCl₂ (**Figure 4.50**) est présagée par la modélisation thermodynamique présentée en **Figure 4.52**. A des teneurs élevées en oxygène, représentées dans la région V, Cr₂AlC se décompose en Cr₂O₃ et Al₂O₃ selon la réaction :



Cette réaction entraîne une diminution des potentiels chimiques de Cr, Al et C. Toutefois, comme observé expérimentalement, la présence de Cr₂O₃ reste minoritaire en raison d'une activité en Al supérieure quelle que soit la fraction molaire en oxygène. La formation de Al₂O₃ semble être la réaction favorisée. Une absence de Cr₂O₃ détecté sur la partie exposée à l'argon de balayage de l'échantillon immergé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ pourrait, d'après la réaction (4.39), provenir d'une pression partielle plus faible en oxygène, potentiellement liée au caractère oxoacide du sel provoqué par l'ajout de ZrCl₄. Ces considérations reliant oxoacidité du sel et pression partielle en oxygène seront abordées dans le chapitre 5.

Concernant la cinétique d'oxydation du Cr₂AlC, cette dernière fut couramment présentée comme étant parabolique pour des essais allant de 700 à 1300 °C [121–125]. Toutefois, Tallman et al. [119] remettent en question ces cinétiques, et soulignent que les différents résultats trouvés dans la littérature ne répondent pas à une allure parabolique, mais plutôt cubique voire encore plus lente. Un exemple d'essai à 1000 °C [126] montre une épaisseur d'oxyde d'alumine de 3,5 µm formée après 30 jours. Après 330 jours, l'épaisseur de l'oxyde n'augmente que de 2 µm.

Après l'étude par oxydation sous air de vingt phases MAX [119] différentes, Cr₂AlC est le seul composé qui présente la formation d'un carbure. Par comparaison, la réaction d'oxydation du Ti₂AlC s'écrit :



Il est suggéré que le carbone diffuse à travers le rutile et l'alumine formée pour s'oxyder en CO₂. Toutefois l'oxyde majoritairement formé est Al₂O₃. Ce comportement suggère que C dans Cr₂AlC ne diffuse pas aussi rapidement dans Al₂O₃ que celui dans Ti₂AlC, comme en témoigne son accumulation à l'interface oxyde/substrat. Actuellement peu d'éléments permettent d'expliquer cette différence de comportement [119]. L'oxyde d'aluminium formé sur Cr₂AlC pourrait être différent de celui qui se forme sur Ti₂AlC. La présence de Cr₂O₃ parmi Al₂O₃ pourrait être un des éléments expliquant cette différence.

En milieux sels fondus chlorures, le comportement de la phase MAX Ti₃AlC₂ a été étudié après 125 h dans LiCl-KCl à 600 °C sous balayage d'argon [87]. Sa structure cristalline se compose de feuillets de Ti₃C₂ séparés par des atomes de Al. L'échantillon de Ti₃AlC₂ après immersion ne présente pas de couche d'alumine. Un appauvrissement en Al est observé, mais il entraîne une diffusion interne d'ions Cl⁻, qui occupent les sites laissés vacants par l'oxydation de Al, pour former une phase stable de Ti₃C₂Cl₂. Un autre facteur avancé par ces auteurs pour expliquer l'absence de Al₂O₃ est leur température d'essai. Cette dernière (600 °C) n'est pas assez élevée pour former α-Al₂O₃, qui se forme habituellement à

partir de 900 °C [127]. Dans nos conditions d'essais, 600 °C semble être une température suffisante pour former α -Al₂O₃.

α -Al₂O₃ est la forme thermodynamiquement stable recherchée pour une passivation par Al₂O₃. Dans le cas de l'oxydation des composés intermétalliques β -NiAl à hautes températures [47], les oxydes métastables γ , δ , θ -Al₂O₃ vont former l'oxyde stable α -Al₂O₃ selon le chemin :

γ -Al₂O₃ (cubique spinelle) \rightarrow δ -Al₂O₃ (quadratique) \rightarrow θ -Al₂O₃ (monoclinique) \rightarrow α -Al₂O₃ (rhomboédrique)

Par exemple, lors de l'oxydation du β -NiAl à environ 800 °C, les phases métastables (γ , δ)-Al₂O₃ sont rapidement converties en θ -Al₂O₃. A 1000 °C, la transition $\theta \rightarrow \alpha$ se produit pour β -NiAl en moins de 10 h [47]. La transformation $\theta \rightarrow \alpha$ s'accompagne d'un changement des propriétés de transport dans la couche [128]. Une couche θ croît principalement par diffusion des cations. De cette manière, des cavités peuvent se créer à l'interface oxyde-substrat, entraînant une diminution de l'adhérence de cette couche. Au contraire, la croissance d'une couche α se caractérise par la diffusion plus lente des anions et les cavités précédemment formées se remplissent d'oxyde, améliorant ainsi l'adhérence de la couche au substrat. Voici en partie pourquoi la formation d'une couche α -Al₂O₃ est recherchée.

La **Figure 4.53** rassemble les diffractogrammes des échantillons de Cr₂AlC corrodés dans nos différentes conditions et ceux des phases d'alumine susceptibles d'être formées. Leur comparaison permet d'affirmer que la phase α -Al₂O₃ est celle majoritairement retrouvée à la surface de nos échantillons corrodés dans les différentes conditions d'oxoacidité, pour les échantillons immergés ou exposés à l'argon de balayage.

Des essais d'oxydation de Cr₂AlC pendant 10 minutes sous air à 850 et 1000 °C [126] ont montré par suivi de marqueurs « inertes » (or déposé en surface de l'échantillon avant oxydation) que l'oxyde initial se formait par croissance externe provoquée par la diffusion de Al. Ce comportement peut être associé la croissance de la phase métastable θ -Al₂O₃, par diffusion de Al via les lacunes cationiques. Au cours de l'essai une transition $\theta \rightarrow \alpha$ se produit, et la croissance de l'oxyde Al₂O₃ se poursuit par une diffusion interne de l'oxygène.

Le faciès de corrosion de Cr₂AlC dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ liquide présenté **Figure 4.47**, qui exhibe à la fois une couche d'alumine épaisse et une profonde zone de Cr₇C₃ appauvrie en aluminium, semble être le résultat d'une cinétique accélérée d'oxydation de l'aluminium. Il serait peu probable qu'une augmentation de la teneur en élément oxydant en soit la cause, dans la mesure où le protocole usuel de préparation et de fusion du mélange NaCl-CaCl₂ a été respecté, et où l'argon ultra pur sert toujours de gaz de balayage. Il serait possible qu'une dissolution acide de Al₂O₃ ait été provoquée par les conditions oxoacides après ajout de ZrCl₄ dans le sel.

Le diagramme E-pO²⁻ de l'aluminium dans NaCl-CaCl₂ est présenté **Figure 4.54**. Celui-ci permet de visualiser le domaine de stabilité relativement restreint de Al métallique, qui aura davantage tendance à s'oxyder au degré d'oxydation +III. Dans la région de droite du diagramme, qui représente un milieu oxoacide (aux faibles activités en ions oxyde), une dissolution acide de Al₂O₃ est thermodynamiquement attendue selon la réaction :

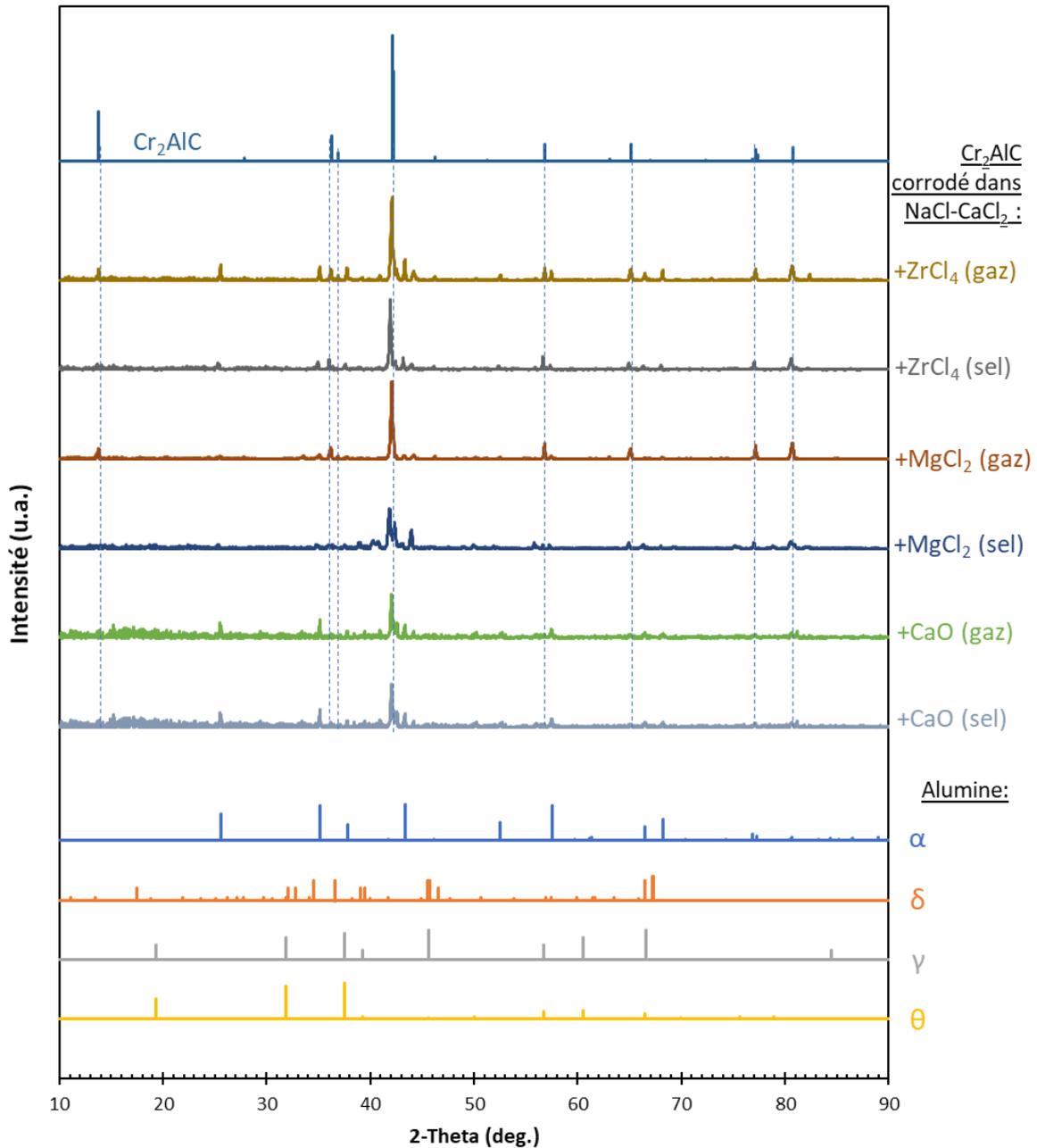


Figure 4.53 : Diffractogrammes des échantillons de Cr_2AlC corrodés dans les différents sels à 600 °C pendant 336 h.

Une compétition entre la dissolution acide de Al_2O_3 et sa formation entraîne ainsi une accélération de la consommation en Al et induit un appauvrissement davantage marqué de Al dans Cr_2AlC pour maintenir l'épaisseur des couches d'alumine observées. Une cinétique de corrosion de Cr_2AlC en phase vapeur associée à des observations au MEB-FIB serait nécessaire à une compréhension globale du mécanisme de corrosion.

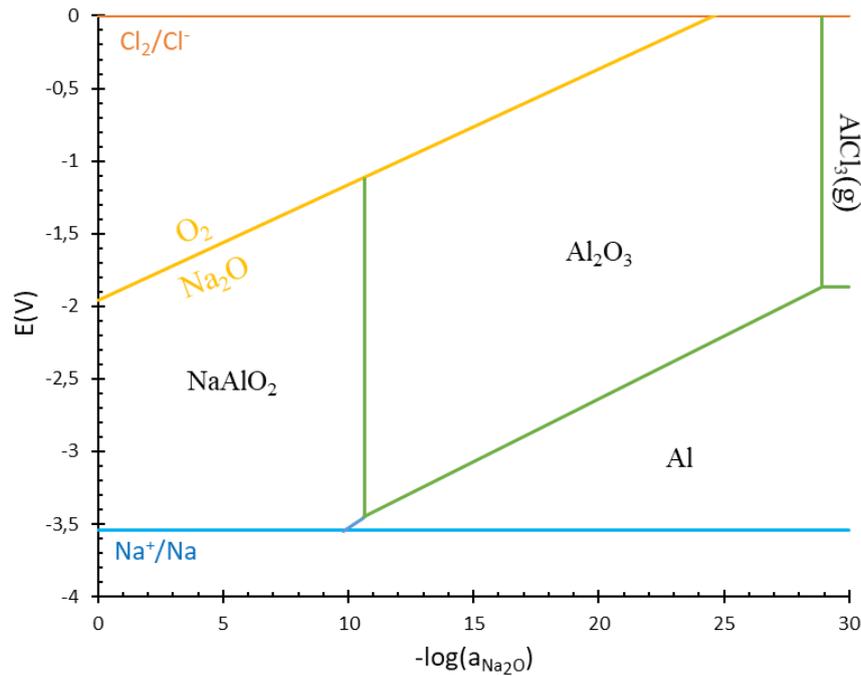


Figure 4.54 : Diagramme potentiel-oxoacidité de l'aluminium dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

Un autre aspect à considérer concerne une apparition favorisée de α -Al₂O₃ en présence de Cr. En effet, l'ajout de Cr dans des alliages Ni-Al permet d'accélérer l'obtention de α -Al₂O₃ [47], permise par la présence transitoire de Cr₂O₃, qui partage la même structure cristalline que α -Al₂O₃. Cr₂O₃ sert de site de nucléation pour α -Al₂O₃. Des ajouts de chrome d'environ 10 masse% peuvent permettre la formation d'Al₂O₃ externe sur des alliages ayant des teneurs en aluminium aussi basses que 5 masse%. Il ne paraît donc pas improbable que les larges teneurs en Cr contenues dans Cr₂AlC aient permis de favoriser l'apparition et la croissance de couche de α -Al₂O₃, y compris à une température aussi basse que 600 °C.

4.1.4.4 Conclusions sur le Cr₂AlC

Dans le cadre de notre étude, les faciès de corrosion obtenus pour Cr₂AlC répondent au mécanisme caractéristique de ce matériau, qui consiste en la diffusion et l'oxydation sélective de Al, en raison d'une activité en Cr diminuée par la liaison forte Cr-C, et par la formation thermodynamiquement favorisée de Al₂O₃ par rapport à Cr₂O₃ (enthalpies libres de formation de l'oxyde métallique par une mole d'oxygène : -602,2 et -934,6 kJ/mol respectivement pour Cr₂O₃ et Al₂O₃). L'oxydation de Al, dépendante de l'anisotropie cristalline à l'interface, permet la formation de α -Al₂O₃ en surface et de carbures de chrome Cr_xC_y sous-jacents.

Le faciès de corrosion n'est pas significativement perturbé par la teneur en ions oxyde et la présence en éléments Mg²⁺ ou Zr⁴⁺, contrairement au faciès de corrosion des alliages C276 et SS304 étudiés. Une corrosion particulièrement marquée est observée dans le milieu très appauvri en ions oxyde, c'est-à-dire dans la phase liquide du sel NaCl-CaCl₂+ZrCl₄. Des essais et des analyses approfondies mériteraient d'être menées dans ces conditions. Toutefois, du point de vue des applications usuellement considérées pour les sels fondus chlorures, des conditions d'oxobasicité aussi faibles ne sont pas attendues.

Il serait pertinent de reproduire nos essais d'immersion, d'une part sur des temps plus longs, mais également en procédant au préalable à une pré-oxydation de Cr_2AlC , afin de préformer une couche d'alumine potentiellement protectrice en surface. Cette étape s'est déjà révélée bénéfique pour l'emploi de matériaux alumino-formeurs en milieux sels fondus chlorures [32,69,129].

4.2 Conclusion de l'effet de l'oxoacidité

Les essais électrochimiques dédiés à l'étude des ions oxyde dans NaCl-CaCl_2 et présentés dans le chapitre 3 nous ont permis de mener des essais d'immersion de trois matériaux substantiellement distincts dans des environnements NaCl-CaCl_2 de différentes oxoacidités. Les trois matériaux sélectionnés (SS304, C276 et Cr_2AlC) ont été corrodés dans un milieu enrichi en ions oxyde ($\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$), modérément appauvri en ions oxyde ($\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$) et fortement appauvri ($\text{NaCl-CaCl}_2+\text{ZrCl}_4$) en ions oxyde. Les observations et analyses de l'ensemble des échantillons corrodés permettent de distinguer un comportement des deux alliages différents de celui de la phase MAX Cr_2AlC .

La base nickel C276 et la base fer SS304, malgré des faciès de corrosion différents (corrosion intragranulaire pour le premier et intergranulaire pour le second), sont tous deux impactés de la même manière par les conditions fixées. Pour ces deux alliages, une dissolution préférentielle du chrome se produit en milieu oxobasique, sans formation d'oxyde potentiellement protecteur. En milieu oxoacide, Mg^{2+} initialement ajouté comme capteur d'ions oxyde, va s'incorporer dans les produits de corrosion des deux alliages sous forme de précipité Mg-Cr-O . En revanche, la phase MAX Cr_2AlC exhibe un comportement similaire dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$ et $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{MgCl}_2$. Malgré la grande teneur en chrome que ce matériau contient, il n'est ni impacté par les conditions oxobasiques, ni par la présence de Mg^{2+} . Cette indifférence s'explique par la structure cristalline du matériau, qui permet à l'aluminium d'être préférentiellement oxydé par rapport au chrome ou au carbone. Son oxydation entraîne la formation d'une couche d'alumine alpha qui permet de protéger le matériau.

Des conditions oxoacides obtenues par ajout de ZrCl_4 dans NaCl-CaCl_2 vont également modifier la tenue de l'alliage C276, qui présente dans ce cas un faciès de corrosion de type oxydation interne. Des cinétiques de corrosion seraient à mener afin de confirmer les lois de cinétiques paraboliques associées à ce type de faciès. La corrosion en milieu oxoacide va également perturber la corrosion du Cr_2AlC , avec un mécanisme de corrosion semblable à celui précédemment observé mais significativement exacerbé. La tenue de l'alumine formée en milieu oxoacide serait à l'origine de ce comportement, et certains éléments de réponse concernant sa formation et sa tenue dans le temps nécessiteraient des analyses approfondies et une estimation des cinétiques de corrosion dans ces conditions.

Nos essais ont permis de montrer que la présence d'éléments étrangers (ions oxyde ou Mg^{2+}) dans un sel de chlorure fondu peut avoir un impact considérable sur le comportement des alliages, et ceci même pour des teneurs inférieures au pourcent massique. D'autre part, nos travaux ont été menés par ajout d'un seul élément étranger dans le sel de base NaCl-CaCl_2 . Il semble à partir de là relativement

difficile de prévoir le comportement de ces mêmes alliages dans un milieu comportant une grande variété d'éléments chimiques, comme cela serait prévu dans un réacteur à sels fondus.

En revanche, la phase MAX Cr₂AlC présente à ce jour un mécanisme de corrosion inchangé quelles que soient les conditions d'oxobasicité fixées dans nos essais, mécanisme également observé et étudié dans la littérature lors d'essais d'oxydations sous air à plus hautes températures. Cette prévisibilité du mécanisme de corrosion est un avantage pour l'éventuelle sélection d'un matériau de structure. En effet, les alliages étudiés présentent des comportements trop différents selon la chimie du sel (teneur en ions oxyde, espèces chimiques ajoutées Mg²⁺ et Zr⁴⁺) pour être prévisibles lorsque la nature et les teneurs des éléments ajoutés auxquels ils seraient potentiellement exposés varient.

La prochaine partie de nos expérimentations porte sur le principal élément responsable de la corrosion en milieux sels fondus, à savoir la nature et l'influence des impuretés oxydantes.

Chapitre 5 : Effets de l'atmosphère d'essai

Comme évoqué dans le chapitre bibliographique, le vaste nombre d'études de corrosion en milieux sels fondus chlorures intègre un tout aussi vaste nombre de voies de purification du sel d'étude. Cette variété de protocoles trouble l'appréciation globale de la résistance des matériaux à la corrosion. Ainsi, l'apparente résistance d'un matériau à la corrosion en milieux sels fondus pourrait être attribuable à la fois à ses caractéristiques intrinsèques et au degré de purification du sel retenu pour l'étude.

Un autre aspect concerne la véritable nature du ou des éléments oxydants en milieux chlorures. Ces derniers sont difficilement quantifiables, et la majorité des auteurs dans l'écriture de leur mécanisme retiennent les espèces corrosives intuitivement présentes dans les sels chlorures comme Cl_2 , HCl , O_2 et H_2O , sans réellement pouvoir attester de leur présence et de leur implication dans l'oxydation des matériaux.

L'objectif de ces nouveaux essais d'immersion est d'obtenir une meilleure compréhension de l'influence d'une atmosphère de balayage potentiellement oxydante sur la corrosion des matériaux immergés dans NaCl-CaCl_2 .

5.1 Corrosion du chrome

5.1.1 Essai préliminaire et montage expérimental

Lors de l'ajout de morceaux de chrome dans le sel fondu NaCl-CaCl_2 à $600\text{ }^\circ\text{C}$ dans un creuset en verre pyrex sous balayage d'argon, des bulles formées en surface du chrome sont observées. Afin de pouvoir identifier et quantifier la nature du gaz formé par réaction du chrome dans le sel, une micro chromatographie gazeuse (μGC) a été installée sur le circuit de sortie de l'argon de balayage. Son principe de fonctionnement est décrit en section 2.3.3. Un schéma du dispositif expérimental est présenté **Figure 5.1**.

La chromatographie gazeuse permet, par prélèvement du gaz de balayage, de détecter, identifier et quantifier divers gaz contenus dans le prélèvement. Un premier essai préliminaire a permis de détecter la présence de H_2 en sortie du gaz de balayage du sel NaCl-CaCl_2 contenant des fragments de chrome.

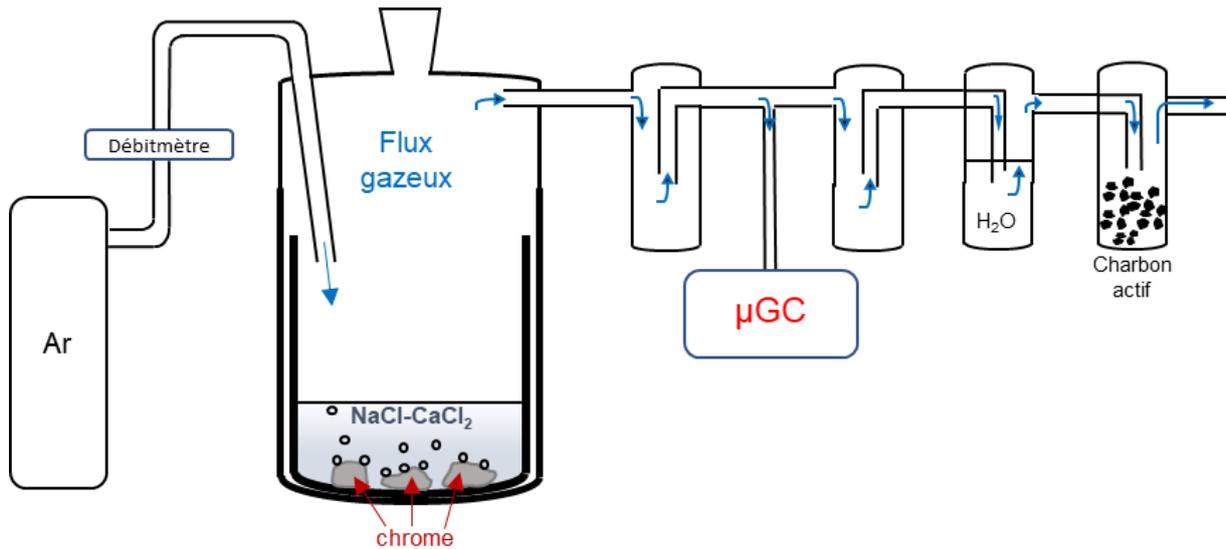


Figure 5.1 : Schéma du dispositif expérimental combinant essai en sel fondu et analyse par chromatographie gazeuse.

5.1.2 Essai mixte CG et potentiel de corrosion du chrome

Par la suite, un nouveau protocole a été conçu, d'une part pour suivre la teneur en H₂ contenue dans l'argon de balayage (débit fixé à 30 ml/min) avant et après ajout de chrome dans le sel, et d'autre part pour mesurer simultanément le potentiel de Cr à circuit ouvert grâce à l'immersion d'un fragment de chrome inséré et maintenu par un fil de nickel, assemblés sous forme d'électrode. 50 g du sel NaCl-CaCl₂ est préparé et fondu suivant le protocole expérimental décrit en section 2.1.2, et 25 g de chrome en fragment sont pesés et nettoyés avant introduction dans le sel. La mesure potentiométrique est réalisée avec une électrode de référence AgCl/Ag, l'électrode de chrome et des fragments de Cr sont immergés dans le sel en même temps.

La **Figure 5.2** rassemble la teneur en H₂ mesurée dans le gaz de balayage et le potentiel de corrosion de l'électrode de chrome mesuré au cours de l'essai.

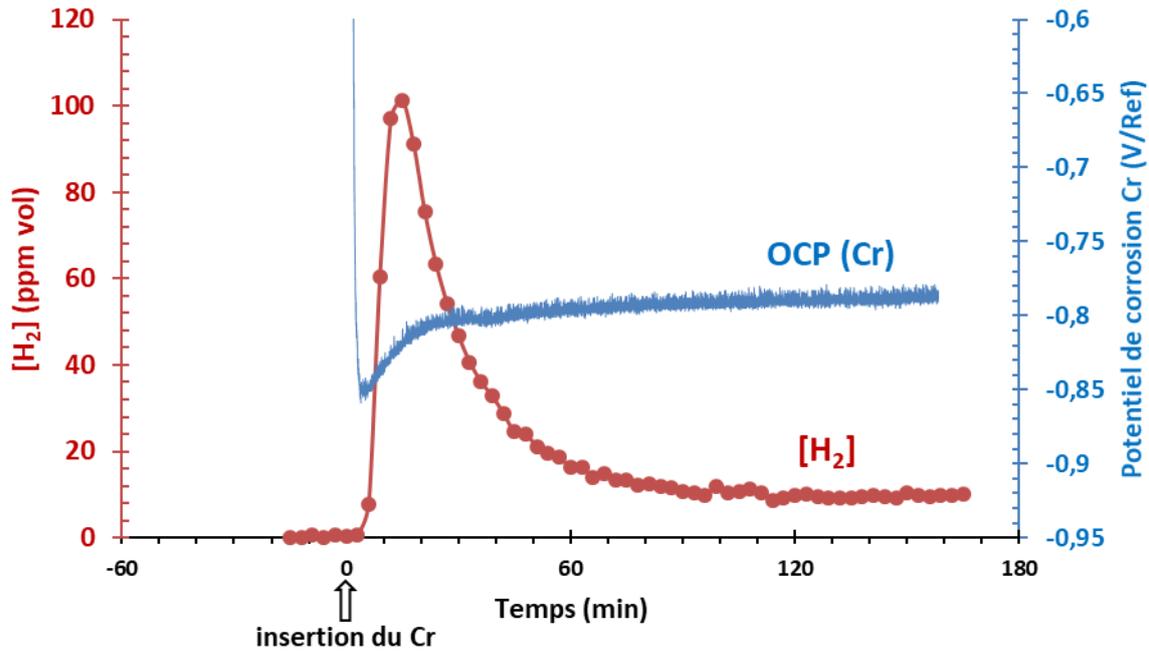


Figure 5.2 : Teneur en H_2 détectée par chromatographie gazeuse (en ppm volumique) et potentiel à circuit ouvert d'une électrode de chrome, lors de l'introduction de chrome dans $NaCl-CaCl_2$ à $600\text{ }^\circ C$ sous balayage d'argon.

La chromatographie gazeuse permet de détecter une production de H_2 juste après l'insertion du chrome dans le sel. La teneur en H_2 augmente sur une quinzaine de minutes jusqu'à une valeur maximale d'environ 115 ppm puis diminue progressivement jusqu'à se stabiliser vers une valeur d'environ 10 ppm. Le suivi simultané du potentiel de corrosion du chrome permet d'observer une augmentation rapide du potentiel sur les quinze premières minutes après insertion du chrome, puis une lente augmentation sur le reste de l'essai. Une augmentation du potentiel de corrosion, d'après la relation de Nernst, traduit une augmentation de la concentration en chrome oxydé et donc signale une oxydation du chrome après son insertion dans le bain.

Cette cinétique d'augmentation du potentiel semble corrélée à la cinétique de production de H_2 . Celui-ci serait produit par la réduction d'une ou plusieurs espèces hydrogénées lors de l'oxydation du chrome. Le caractère hygroscopique des sels de chlorures peut entraîner la formation dans le sel fondu des espèces oxydantes hydrogénées HCl et OH^- selon les réactions suivantes :



HCl et OH^- peuvent ensuite oxyder le chrome et se réduire en H_2 , selon les réactions respectives :





La production de H_2 lors de l'insertion du chrome permet d'identifier a minima H_2O et ses composés dérivés comme espèces corrosives en milieu chlorure.

Un autre aspect révélé par cet essai concerne la production quasi-stationnaire de H_2 sur les heures voire les jours qui suivent l'insertion du chrome dans le sel. La **Figure 5.3** présente la suite de l'essai décrit précédemment.

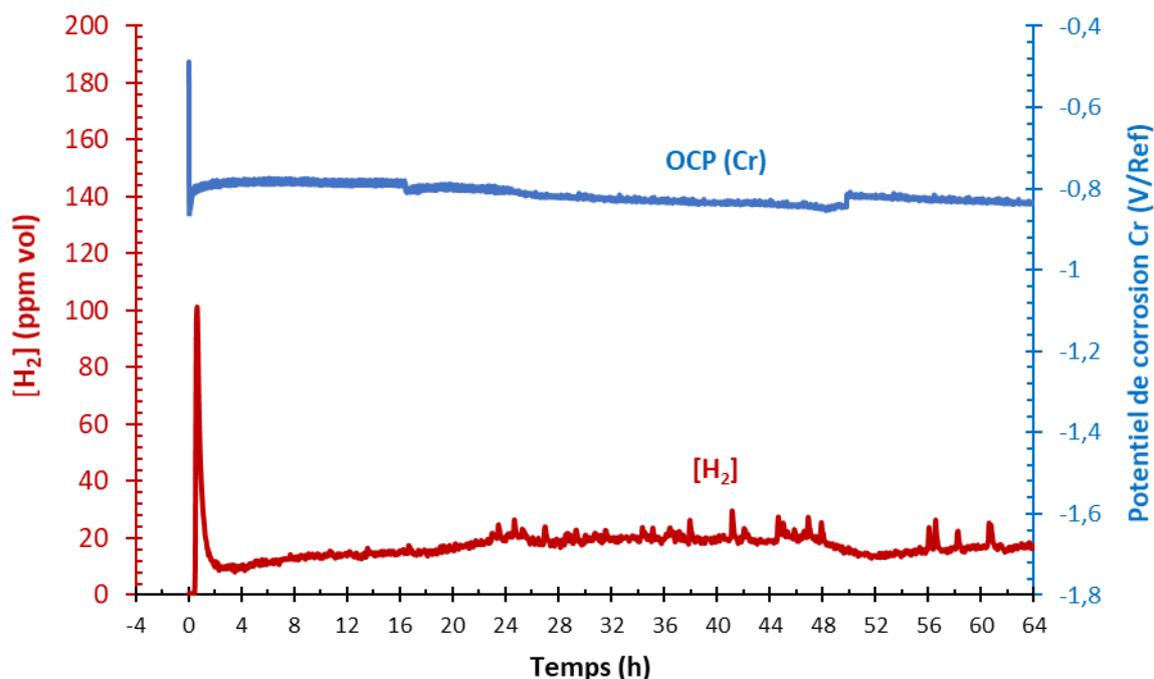


Figure 5.3 : Teneur en H_2 détectée par chromatographie gazeuse (en ppm volumique) et potentiel à circuit ouvert d'une électrode de chrome, lors de l'introduction de chrome dans NaCl-CaCl_2 à $600\text{ }^\circ\text{C}$ sous balayage d'argon.

Une diminution discontinue du potentiel de corrosion du chrome est observée durant les 64 heures d'immersion. Toutefois cette valeur de potentiel devient moins fiable au fur et à mesure des heures d'essais, en raison d'une dégradation de l'électrode de référence en verre pyrex, dont on a constaté la dissolution dans le sel NaCl-CaCl_2 , qui peut provoquer une réaction entre les anions silicatés et le chrome oxydé dans NaCl-CaCl_2 pour former des oxydes mixtes Ca-Si-Cr (voir **Figure 2.12**). Cette pollution peut entraîner une diminution du potentiel du chrome. En parallèle, une augmentation du potentiel de l'électrode de référence a généralement été constatée pour des immersions prolongées. La combinaison de ces deux phénomènes peut entraîner des variations antagonistes du potentiel de corrosion du chrome au cours de l'essai.

Néanmoins, la chromatographie gazeuse rend compte d'une production continue de H_2 avec une teneur dans le gaz prélevé variant entre 10 et 20 ppm jusqu'au 64 heures d'essai. Cette production soulève certaines interrogations portées sur le déroulement et la limitation de la réaction d'oxydation

suivie, notamment l'origine et l'approvisionnement en espèce oxydante H_2O . Trois interprétations sont formulées :

- H_2O est continuellement approvisionné par le gaz de balayage et est éventuellement l'étape limitante de l'oxydation de Cr, ce qui entraîne une corrosion ininterrompue du chrome et donc une production continue de H_2 .
- La réaction anodique du chrome est une étape limitante : la quantité de H_2 produite analysée sera constante malgré des teneurs importantes en H_2O introduite dans le sel.
- La quantité de H_2O est en excès par rapport à sa consommation par réduction et la cinétique de corrosion du chrome est linéaire.

Il serait raisonnable d'imaginer que le pic de H_2 produit aux premiers instants soit dû à l'excès d'impuretés présentes après fusion du sel. Toutefois, si l'approvisionnement en H_2O constituait l'étape limitante, une plus grande teneur en H_2O dans le gaz d'essai devrait entraîner une oxydation accrue et donc une augmentation de la teneur en H_2 produit dans le gaz de balayage. Le prochain essai s'attache à étudier l'impact de la teneur en H_2O approvisionnée par le gaz balayage.

5.1.3 Influence du gaz de balayage : chrome massif

Le troisième essai d'immersion de Cr consiste de nouveau en la préparation et la fusion de 50 g de $NaCl-CaCl_2$ à 600 °C dans lequel est ajouté 50 g de fragments de chrome métallique sous balayage d'argon. La teneur en H_2 en sortie de cellule est également suivie par chromatographie gazeuse. L'objectif par la suite sera de modifier le gaz de balayage dans la cellule tout en contrôlant la concentration en H_2 produite. Les différents gaz retenus se succéderont dans un ordre croissant en termes de teneur en H_2O . Un balayage d'air anhydre complète l'essai pour observer l'effet d'une forte pression partielle en oxygène. La séquence des différents gaz passés est listée ci-dessous :

- Argon de très haute pureté 99,9999% (6.0) (alphagaz 2 Air Liquide)
- Argon de haute pureté 99,999% (5.0) (alphagaz 1 Air Liquide)
- N_2 de haute pureté 99,999% (5.0) (alphagaz 1 Air Liquide)
- $N_2/90ppm H_2O$
- $N_2/250ppm H_2O$
- Air synthétique anhydre de très haute pureté (6.0) (alphagaz 2 chez Air Liquide)

La composition de chaque gaz, donnée par le fournisseur et mesurée par micro-chromatographie gazeuse (μGC) est donnée dans le **Tableau 5.1**.

Tableau 5.1 : Composition des différents gaz de balayage utilisés dans l'étude.

Gaz	Compositions du fournisseur	Mesures par μ GC
Argon (6.0)	Ar > 99,9999 vol.% H ₂ O < 0,5 ppm mole O ₂ < 0,1 ppm mole C _n H _m < 0,1 ppm mole CO < 0,1 ppm mole CO ₂ < 0,1 ppm mole H ₂ < 0,1 ppm mole	O ₂ = 200 ± 44 ppm mole H ₂ < 0,5 ppm mole CO < 5 ppm mole CO ₂ < 5 ppm mole
Argon (5.0)	Ar > 99,999 vol.% H ₂ O < 3 ppm mole O ₂ < 2 ppm mole C _n H _m < 0,5 ppm mole	O ₂ = 190 ± 61 ppm mole H ₂ < 0,5 ppm mole CO < 5 ppm mole CO ₂ < 10 ppm mole
Azote (5.0)	N ₂ > 99,999 vol.% H ₂ O < 3 ppm mole O ₂ < 2 ppm mole C _n H _m < 0,5 ppm mole	O ₂ = 58,9 ± 7,7 ppm mole H ₂ < 0,5 ppm mole CO < 3 ppm mole CO ₂ = 22 ± 11,1 ppm mole
Mélange N₂/90ppm H₂O	N ₂ > 99,999 vol.% H ₂ O = 87,8 ± 4,4 ppm mole O ₂ < 3 ppm mole CO < 1 ppm mole CO ₂ < 1 ppm mole C _n H _m < 0,5 ppm mole H ₂ < 2 ppm mole	O ₂ = 64,0 ± 10,9 ppm mole H ₂ < 0,5 ppm mole CO < 3 ppm mole CO ₂ = 22 ± 12,1 ppm mole
Mélange N₂/250ppm H₂O	N ₂ > 99,999 vol.% H ₂ O = 254 ± 13 ppm mole O ₂ < 3 ppm mole CO < 1 ppm mole CO ₂ < 1 ppm mole C _n H _m < 0,5 ppm mole H ₂ < 2 ppm mole	O ₂ = 58,5 ± 10,4 ppm mole H ₂ < 0,5 ppm mole CO < 3 ppm mole CO ₂ < 20 ppm mole
Air anhydre (6.0)	N ₂ (QS) O ₂ = 20,9% ± 0,2% mole H ₂ O < 0,5 ppm mole C _n H _m < 0,05 ppm mole CO < 0,1 ppm mole CO ₂ < 0,1 ppm mole	N ₂ 78,2 ± 0,2 % mole O ₂ = 20,8 ± 0,17 % mole H ₂ = 2,0 ± 0,3 ppm mole CO < 5 ppm mole CO ₂ = 18,6 ± 13,7 ppm mole

La **Figure 5.4** représente les teneurs en H₂, O₂ et N₂ pendant 8 jours de mesures après immersion du chrome sous différents gaz de balayage. De nouveau, l'introduction du chrome dans NaCl-CaCl₂ va entraîner une production de H₂, vraisemblablement due aux réactions d'oxydation du chrome (5.3) et (5.4).

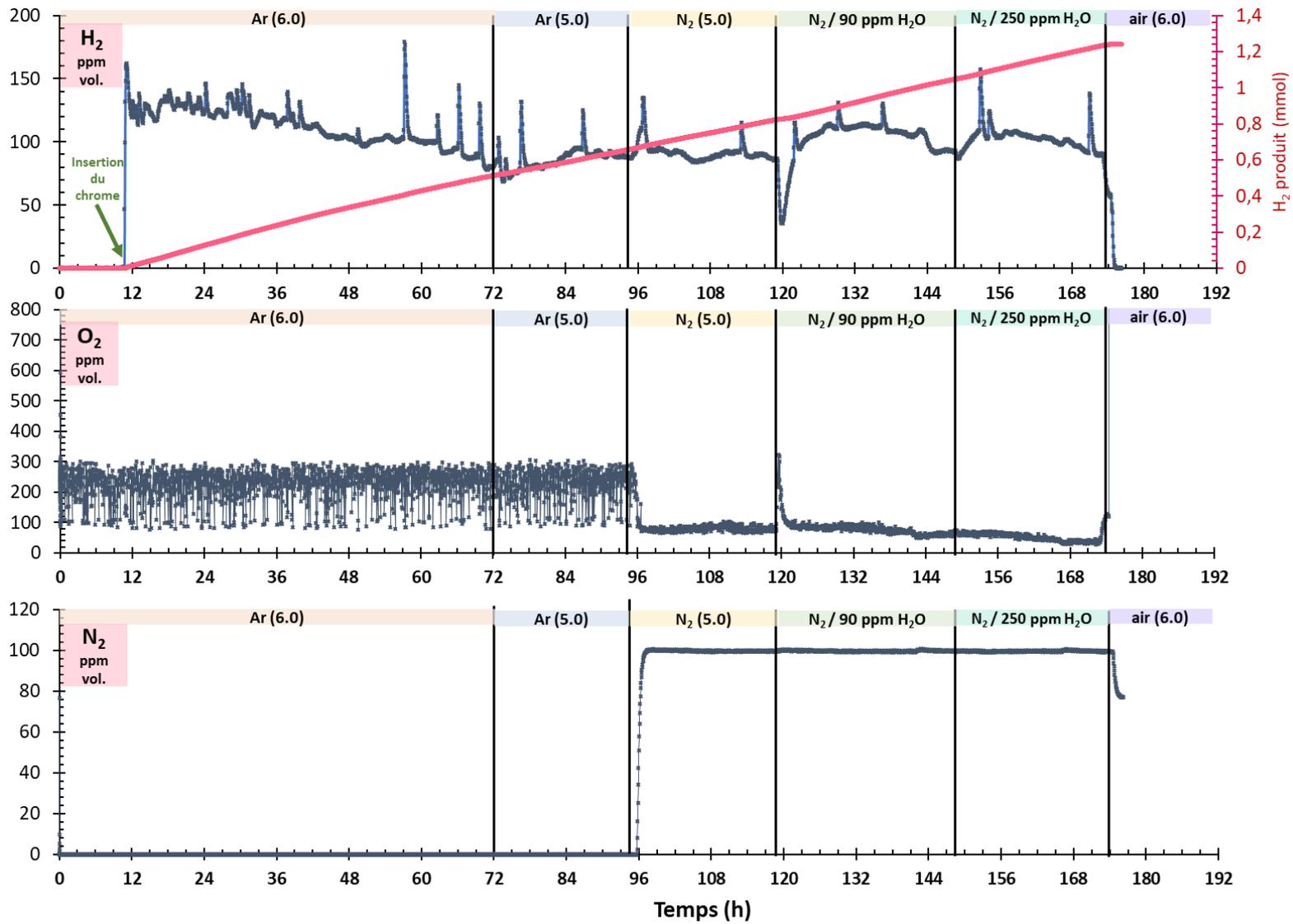


Figure 5.4 : Concentrations en H₂, O₂ et N₂ mesurées dans différents gaz de balayage en sortie d'une cellule contenant NaCl-CaCl₂ + 50 masse% Cr à 600 °C .

Toutefois les teneurs en H₂ mesurées ne varient pas de façon significative avec la concentration en H₂O contenue dans le gaz de balayage, y compris sous N₂/250ppm H₂O. Cette corrosion peut être limitée soit par la réaction cathodique (quantité d'eau dans le sel, diffusion de l'eau...) soit par la réaction anodique (mécanisme d'oxydation de Cr avec étape de « passivation » ou d'adsorption/désorption dont la cinétique limite la corrosion). Dans notre cas, la réaction anodique semble limiter le processus de corrosion car la teneur en H₂O dans le gaz ne semble pas impacter la vitesse d'oxydation de Cr. Afin de le vérifier, il faudrait faire augmenter la surface de Cr en contact avec le sel, et ainsi voir varier la quantité de H₂ produit pour une même quantité d'eau dans le sel.

Lorsque l'air anhydre alphasgaz 2 circule comme gaz de balayage dans la cellule en dernière étape de manipulation, la concentration en H₂ chute jusqu'à devenir nulle. Cette évolution peut s'expliquer par la réaction entre O₂ et H₂, selon la réaction :



L'enthalpie libre standard très faible de la réaction (5.5) montre que la faible quantité de H₂ dégagée par la réaction d'oxydation de Cr est transformée en H₂O au contact de l'air. La diminution de dégagement de H₂ ne traduit donc pas une diminution de la corrosion de Cr.

La **Figure 5.4** révèlent que les teneurs en O₂ analysées semblent nettement plus élevées dans les bouteilles d'argon (entre 0 et 96 heures d'essai) que celles d'azote (entre 96 et 170 heures d'essai), en plus d'être beaucoup plus fluctuantes. Ces importantes teneurs en oxygène, contenues dans des gaz qualifiés de très haute pureté, restent pour l'instant inexplicables.

Si la teneur en H₂O dans le gaz de balayage ne semble pas impacter la corrosion du chrome, une réaction anodique limitante liée à la surface réactive est à considérer.

5.1.4 Influence du gaz de balayage : chrome en poudre.

Une troisième expérimentation est menée, avec le même dispositif et les mêmes conditions expérimentales (50 g du mélange NaCl-CaCl₂ fondu à 600 °C), mais le chrome ne sera plus sous forme de fragments mais d'une poudre (99 %, -325 mesh, Alfa Aesar) afin d'obtenir une plus grande surface réactive. De nouveau, l'insertion de la poudre de chrome sera effectuée sous balayage d'argon de très haute pureté, tout en suivant la teneur produite en H₂, puis le gaz de balayage employé sera changé pour augmenter la teneur en H₂O lors de l'essai.

La **Figure 5.5** présente le suivi en H₂ après ajout de 20 g de chrome sous forme de poudre dans 50 g de NaCl-CaCl₂ à 600 °C. L'expérience peut être décrite par la séquence suivante :

- t_{essai} = 6 – 20 h : l'ajout de chrome provoque l'apparition de H₂ détecté par chromatographie gazeuse, toutefois le pic de concentration volumique en H₂ atteint est près de 200 fois plus grand que celui observé avec le chrome massif. Cette différence permet bien de souligner l'influence de la surface réactive du chrome sur la réaction d'oxydation. Les teneurs mesurées

en H₂ diminuent pour se stabiliser autour de 200 ppm, qui représente un ordre de grandeur comparable à celui mesuré à l'état stationnaire avec le chrome massif.

- t_{essai} = 20 – 25 h : une augmentation de la teneur en H₂O dans le gaz de balayage est réalisée par la substitution de d'argon par un mélange N₂/90ppm H₂O. Cette augmentation va entraîner une augmentation de H₂ produit. Toutefois, cette augmentation en H₂ atteint un maximum vers 23 heures d'essai puis commence à diminuer.
- t_{essai} = 25 – 27 h : Afin de vérifier si cette teneur en H₂ produit peut encore être augmentée, l'argon de balayage est mis à circuler à travers une fiole d'eau distillée avant d'entrer dans la cellule. Cette humidification de l'argon (dont la teneur en H₂O peut être estimée à 3 vol% environ selon la thermodynamique) va provoquer une augmentation du H₂ détecté. De nouveau, une teneur maximale est atteinte vers 27 heures puis décroît.
- t_{essai} = 27 – 93 h : Un flux d'argon anhydre est de nouveau installé, et la teneur en H₂ diminue jusqu'à retrouver une valeur palier d'environ 180 ppm.
- t_{essai} = 93 – 129 h : Un deuxième ajout de chrome (10 g) est réalisé, provoquant l'apparition d'un nouveau pic de H₂. Cette teneur rediminue par la suite pour retrouver sa valeur d'avant ajout correspondant la valeur palier. Le four est éteint vers 122 h, la cristallisation du sel interrompt la production de H₂. Le four est rallumé vers 125 h.
- t_{essai} = 129 – 155 h : L'argon de balayage est substitué par un mélange N₂/90 ppm H₂O. Un pic de production de H₂ est atteint aux alentours de 700 ppm, puis décroît jusqu'à la valeur palier précédemment observée d'environ 200 ppm.
- t_{essai} = 155 – 173 h : Un balayage sous argon est rétabli. Une surpression lors du changement de gaz va perturber la teneur en H₂ mesurée. Le four est ensuite éteint et l'essai terminé.

Au vu des résultats obtenus, plusieurs phénomènes sont à retenir :

- L'introduction de chrome dans le sel fondu NaCl-CaCl₂ entraîne une production de H₂.
- Une plus grande surface réactive augmente le H₂ produit, qui se stabilise à une valeur palier.
- Une augmentation de la teneur en H₂O dans le gaz de balayage entraîne une augmentation du H₂ produit, qui se stabilise à une même valeur palier.

L'identification de la réaction limitante lors de l'oxydation du chrome par H₂O nécessite de prendre en compte plusieurs phénomènes. Si l'on considère une réaction d'oxydation du type :



Alors cette réaction est susceptible d'être contrôlée par certaines étapes limitantes, à savoir :

- La diffusion dans le sel de l'oxydant, H₂O, ou du Cr oxydé.
- Une réaction cathodique (réduction de H₂O en H₂), ou anodique (oxydation de Cr en Cr³⁺)
- La formation d'un oxyde de chrome en surface du chrome métallique, qui peut être associée à une diffusion limitante d'espèces dans la couche d'oxyde.

Ces différents paramètres, et les critères qui y répondent sont listés dans le **Tableau 5.2**.

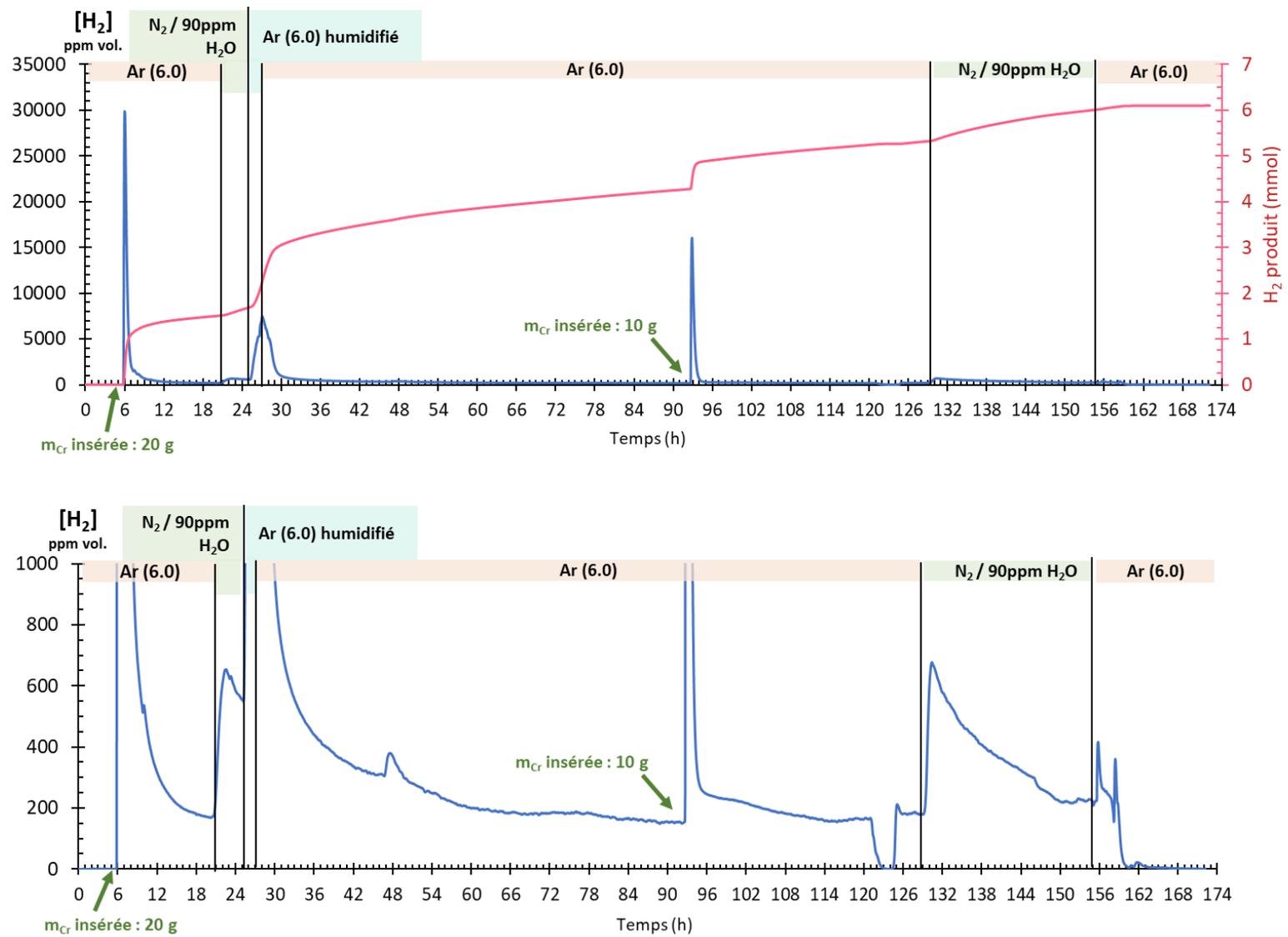


Figure 5.5 : Concentrations en H_2 mesurées dans différents gaz de balayage en sortie d'une cellule contenant $NaCl-CaCl_2 + 40$ masse% Cr à 600 °C.

Tableau 5.2 : Différents cas de figure limitant la production de H₂ par oxydation de Cr.

	Diffusion de [espèce] dans la couche limite	Réaction de [espèce]	Diffusion de [espèce] dans la couche d'oxyde
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique linéaire si la quantité de chrome dissous est négligeable devant la limite de solubilité du chrome, sinon vitesse décroissante avec enrichissement en chrome dans le sel. A VERIFIER • Production de H₂ indépendante de la teneur en H₂O dans le gaz de balayage. PAS EN ACCORD • Production de H₂ augmente quand ajout de Cr. EN ACCORD 	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique linéaire si la quantité de chrome dissous reste négligeable durant le processus d'oxydation A VERIFIER • Production de H₂ indépendante de la teneur en H₂O dans le gaz de balayage. PAS EN ACCORD • Production de H₂ augmente quand ajout de Cr : ACCORD 	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique parabolique. A VERIFIER • Production de H₂ peut dépendre de la teneur en H₂O dans le gaz de balayage. EN ACCORD • Production de H₂ augmente quand ajout de Cr. EN ACCORD
H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique linéaire. A VERIFIER • Production de H₂ augmente avec la teneur en H₂O (gradient : Surface du sel -> Cr) dans le gaz de balayage. EN ACCORD • Production de H₂ augmente quand ajout de Cr, si excès de H₂O. EN ACCORD 	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique linéaire. A VERIFIER • Production de H₂ augmente avec la teneur en H₂O dans le gaz de balayage. EN ACCORD • Production de H₂ augmente quand ajout de Cr, si excès de H₂O. EN ACCORD 	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique parabolique. A VERIFIER • Production de H₂ peut dépendre de la teneur en H₂O dans le gaz de balayage : EN ACCORD • Production de H₂ augmente quand ajout de Cr : EN ACCORD

Au regard des différents facteurs énoncés, une cinétique d'oxydation linéaire ou parabolique permet d'attribuer une étape limitante au mécanisme d'oxydation de Cr.

La **Figure 5.6** représente la quantité de H₂ produite en fonction du temps et de la racine carrée du temps afin d'estimer si la cinétique d'oxydation de Cr est plutôt de type linéaire ou parabolique. Les régressions linéaires réalisées dans les deux cas de figure ne permettent pas à ce stade de déterminer la cinétique d'oxydation du chrome par H₂O, et par conséquent laissent incertaine l'étape limitante du processus.

A l'avenir, cette expérience pourrait être reproduite de façon plus exhaustive, en incluant :

- L'identification des espèces formées à l'issue de l'oxydation du chrome (solubles et précipitées).
- Une mesure précise du gain ou de la perte de masse de l'échantillon de chrome.

- La réalisation d'un bilan matière visant à relier la quantité de chrome consommée/produits formés à la production de H₂, permettant ainsi d'évaluer la prédominance d'une oxydation par H₂O comparée à celle liée à d'autres espèces oxydantes dans le sel.

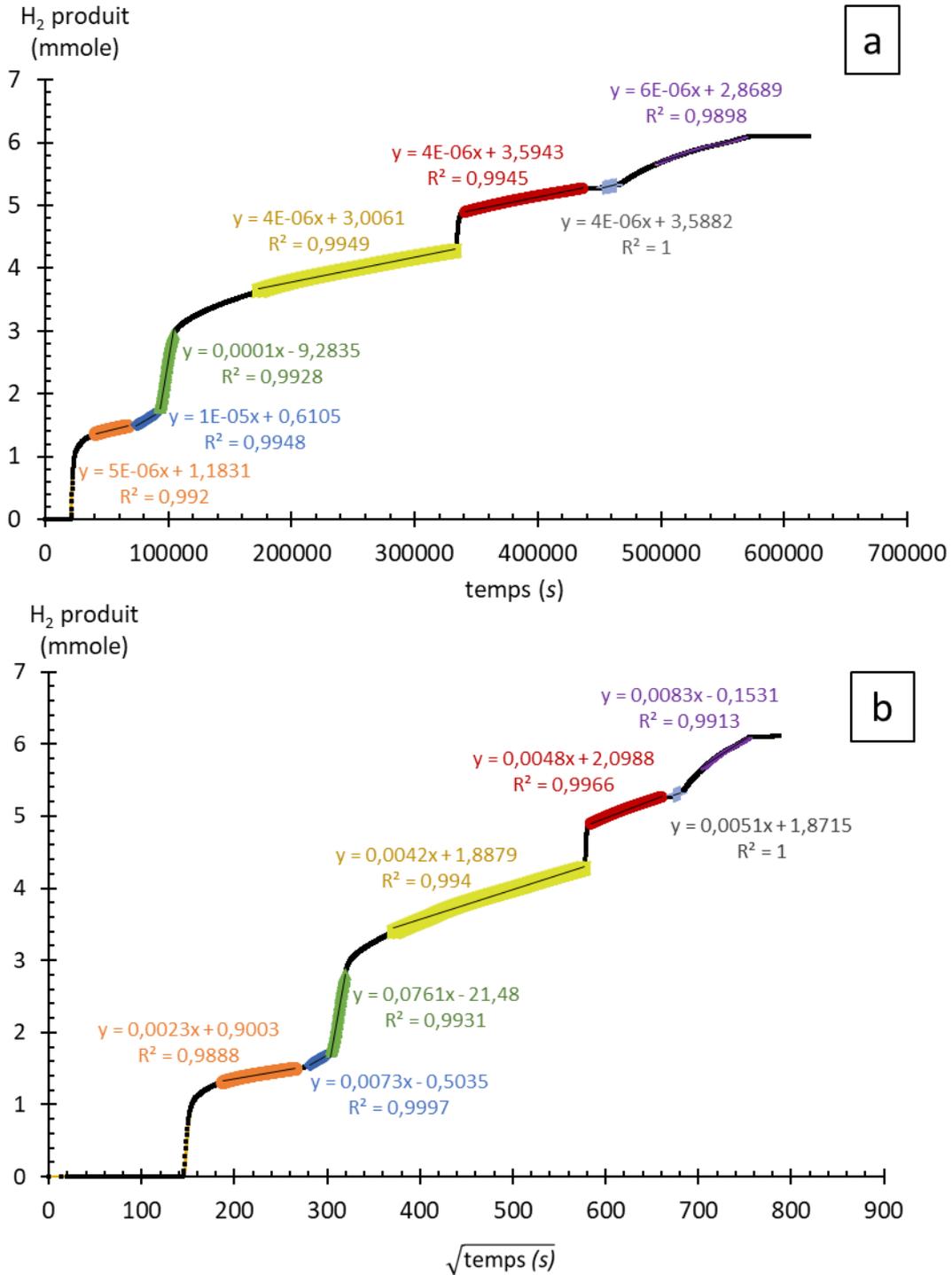


Figure 5.6 : Quantité de H₂ produite après immersion de Cr dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C en fonction (a) du temps (b) de la racine carrée du temps.

5.2 Corrosion du C276

Dans une nouvelle série d'immersion consacrée à l'étude de l'influence du gaz de balayage sur la corrosion des matériaux, le comportement de l'alliage C276 a été étudié après son immersion de 336 h dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C mais sous différentes atmosphères de balayage. Les gaz d'essais sélectionnés sont :

- Argon 6.0 (99,9999 %)
- Air synthétique de très haute pureté
- N₂/90ppm H₂O

L'objectif de ces immersions consiste à évaluer l'influence de la présence d'impuretés potentiellement oxydantes (O₂ et H₂O) dans le gaz de balayage sur le mécanisme de corrosion d'un alliage. Toutefois ce dernier s'est précédemment montré très affecté par l'oxoacidité du sel. Des premières expérimentations ont été menées afin de s'assurer que la nature de l'atmosphère n'impactait pas de façon substantielle l'oxoacidité du sel.

5.2.1 Essais préliminaires : gaz de balayage et oxoacidité

5.2.1.1 *Air synthétique*

Une première manipulation a permis d'évaluer l'influence d'un balayage d'air synthétique sur l'oxoacidité du mélange NaCl-CaCl₂ à 600 °C. Pour ce faire, le mélange NaCl-CaCl₂ est préparé selon le protocole habituel (décrit en 2.1.2) réalisé sous balayage d'argon. Une électrode de zirconie yttrée (décrite en 2.2.2.3) est insérée dans le sel avec une électrode de référence, puis l'argon de balayage est substitué par de l'air anhydre. La variation du potentiel de la membrane de l'électrode zirconie yttrée va permettre de suivre l'évolution de la teneur en ions oxyde O²⁻ dans le sel sous balayage d'un gaz contenant N₂/O₂ sans H₂O. En théorie, la présence de O₂ devrait entraîner une augmentation de la teneur en ions oxyde, et par conséquent une diminution du potentiel de membrane de l'électrode de zirconie yttrée, selon la loi de Le Chatelier pour l'équilibre :



La **Figure 5.7** présente la variation de potentiel de membrane de l'électrode de zirconie yttrée lors de la mise en place d'un balayage d'air anhydre sur presque 120 heures d'essai. Après deux heures, le balayage d'argon est remplacé par un balayage d'air anhydre. Le potentiel mesuré ne présente pas de variation significative avec le balayage d'air anhydre, et ce sur plusieurs dizaines d'heures de mesures.

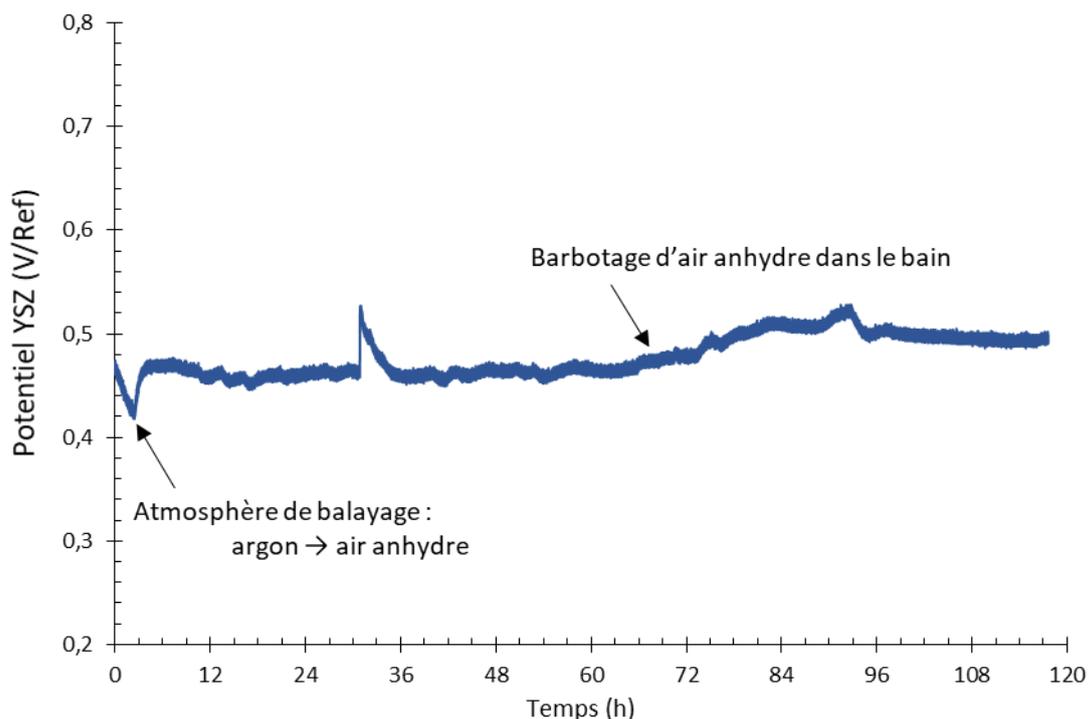


Figure 5.7 : Suivi de potentiel de membrane de l'électrode de zirconium yttrifié dans NaCl-CaCl_2 à $600\text{ }^\circ\text{C}$ lors d'une mise sous balayage d'air anhydre.

A partir d'environ 69 heures d'essai, le tube d'entrée de gaz est inséré dans le bain afin d'y faire barboter l'air anhydre. Cette manœuvre n'entraîne également pas de variation marquée du potentiel de membrane de la zirconium yttrifié, et encore moins une diminution de ce dernier contrairement à ce qui aurait été attendu. La mise en place d'essais d'immersion avec un balayage d'air anhydre semble pouvoir être menée sans perturbation significative de l'oxoacidité du sel fondu NaCl-CaCl_2 à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.1.2 Argon humidifié

Dans un second temps l'impact de H_2O dans le gaz de balayage est évalué. Afin d'obtenir un gaz humide mais exempt d'oxygène, un ballon contenant de 250 mL d'eau distillée est installé sur le circuit d'argon, avant l'entrée du gaz dans la cellule. Une fois le ballon purgé par l'argon, le gaz humide circule dans la cellule pendant plusieurs heures. En théorie, la présence de H_2O (environ 3 vol % selon les calculs thermodynamiques) provoque une augmentation de la teneur en ions oxyde, selon l'équilibre :



La **Figure 5.8** présente le potentiel de membrane de la sonde de zirconium yttrifié mesuré pendant le balayage d'argon humide dans la cellule d'essai.

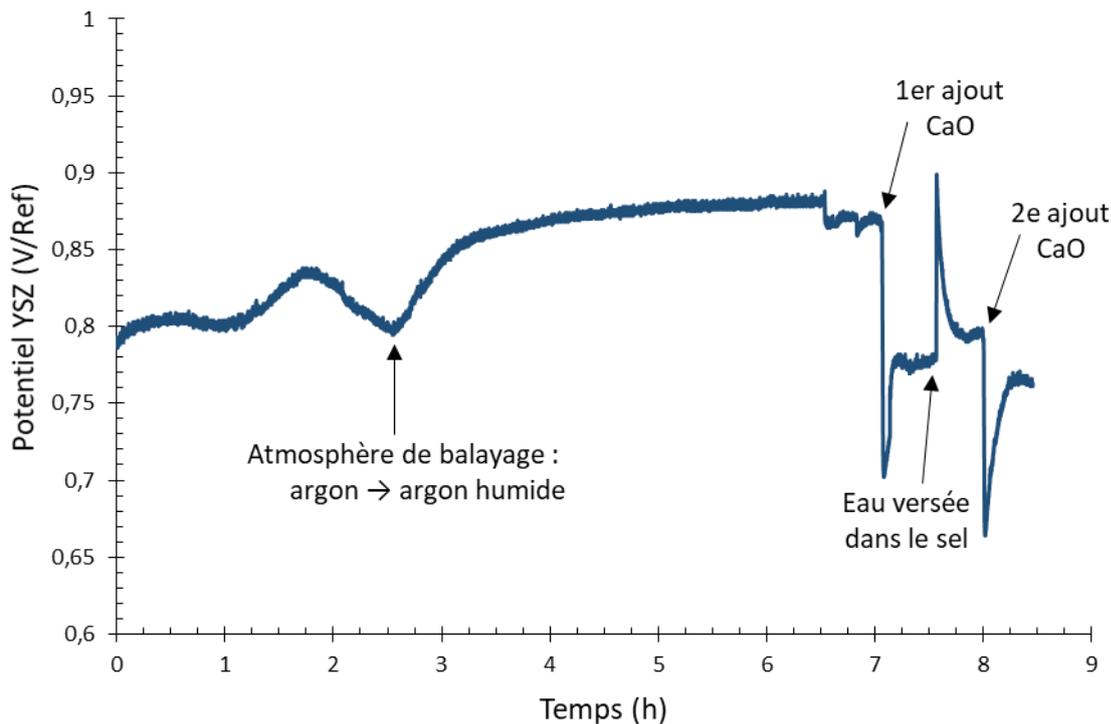


Figure 5.8 : Suivi du potentiel de membrane de l'électrode de zircone yttrée dans NaCl-CaCl_2 à 600 °C lors d'une mise sous balayage d'argon humidifié.

L'humidification de l'argon de balayage n'a pas entraîné une diminution du potentiel de membrane de l'électrode de zircone yttrée, et donc une augmentation attendue de la teneur en ions oxyde dans le sel. Afin de s'assurer de la bonne réactivité de l'électrode de zircon, 350 mg de CaO sont ajoutés dans le bain en fin d'essai, afin de suivre le potentiel de membrane de la zirconite yttrée lors d'une augmentation de la teneur en ions oxyde dans le bain. Une chute du potentiel est observée, comme attendu, et témoigne de la bonne réactivité de la sonde zirconite.

Un 2^e ajout de 350 mg de CaO vers 8 heures d'essai est réalisé, et confirme la bonne tenue de la sonde zirconite comme l'atteste une diminution de son potentiel. Entre ces deux ajouts, quelques centilitres d'eau distillée sont directement versés dans le sel. Une modification soudaine du potentiel, provoquée par le choc thermique de l'ajout, immédiatement suivie d'une stabilisation confirme l'influence limitée de l'eau sur l'oxoacidité de NaCl-CaCl_2 à 600 °C . Tout comme O_2 , des essais d'immersion mettant en œuvre un balayage de gaz humide pourraient être réalisés sans perturbation significative de l'oxoacidité de NaCl-CaCl_2 à 600 °C .

Toutefois, ces résultats ne signifient pas à ce stade des essais que O_2 et H_2O n'ont pas d'influence sur la chimie du sel, seulement un impact limité sur la teneur en ions oxyde libres. Les prochaines études d'immersion de l'alliage C276 sous différentes atmosphères permettra d'évaluer leurs rôles en tant qu'éléments potentiellement corrosifs dans le sel.

5.2.2 Protocole expérimental

Les essais d'immersion d'alliage C276 sous différentes atmosphères, air anhydre, argon 6.0 et azote contenant 90 ppm de H₂O, sont menés de la même manière que ceux dans différentes conditions d'oxoacidité. Le mélange NaCl-CaCl₂ est préparé et fondu selon le protocole habituel décrit en section 2.1.2. Les échantillons avant essai sont pré-polis, nettoyés et leurs masses initiales sont relevées. Ils sont ensuite immergés dans le sel à 600 °C pendant 336 h (14 jours) sous différentes atmosphères d'essais. Les gaz de balayage employés ont pour débits fixés 30 mL/min. Après immersion, l'échantillon est nettoyé aux ultrasons dans l'eau distillée, rincé à l'éthanol puis séché. Sa masse après essai est ensuite mesurée.

5.2.3 Pertes de masses

La **Figure 5.9** présente les pertes de masses mesurées des échantillons de C276 corrodés dans NaCl-CaCl₂ sous balayage des trois atmosphères : air anhydre, argon 6.0 et azote contenant 90 ppm de H₂O.

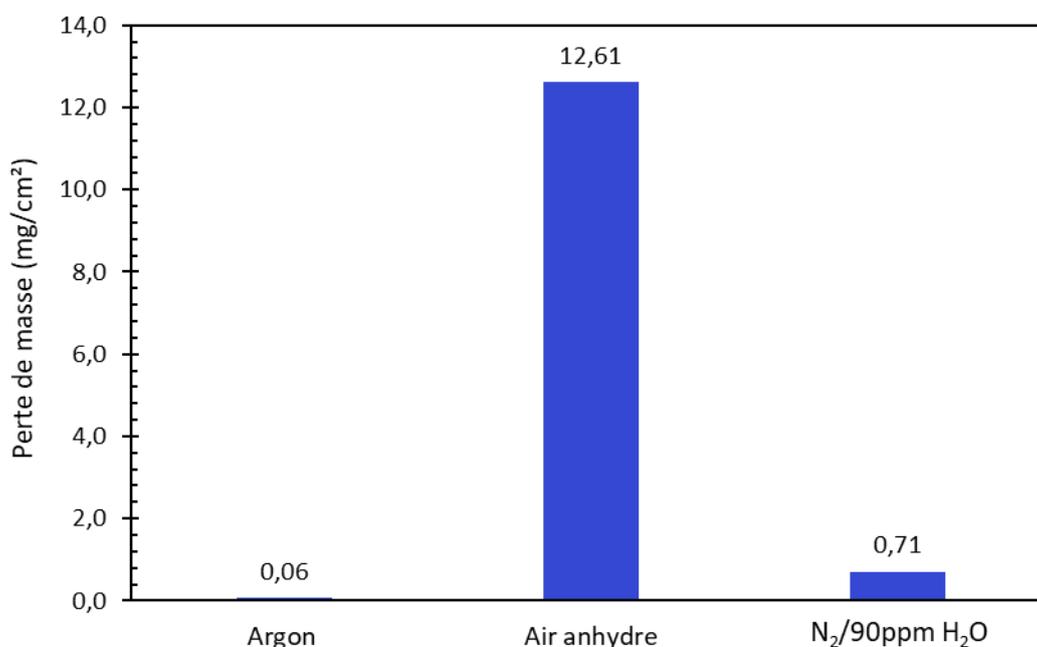


Figure 5.9 : Pertes de masses par unité de surface des échantillons de C276 mesurées après immersion de 336 h à 600 °C dans NaCl-CaCl₂ sous différentes atmosphères de balayage.

Ces valeurs mettent en avant la perte de masse considérable mesurée pour l'alliage C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous air anhydre, avec une valeur (12,61 mg/cm²) qui surpasse également toutes celles précédemment obtenues tous matériaux confondus lors des essais d'oxoacidité (cf. **Figure 4.1**). Un amincissement de la partie de l'échantillon immergée dans le sel liquide est par ailleurs remarqué à l'œil nu. La perte de masse mesurée pour l'échantillon corrodé sous argon ultrapur 6.0 a la valeur la plus faible (0,06 mg/cm²). La perte de masse de l'échantillon corrodé dans le sel sous balayage de N₂/90 ppm H₂O est relativement faible (0,71 mg/cm²), et s'approche davantage de celle mesurée sous argon.

Comme déjà mentionné, les pertes de masses seules ne permettent pas d'apprécier dans son intégralité la résistance à la corrosion d'un matériau ; c'est pourquoi des observations et analyses sont menées et présentées pour chacun des échantillons.

5.2.4 Aspect général en phase liquide

La **Figure 5.10** présente les images MEB en coupes transverses des échantillons de C276 après immersion de 336 h dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C sous les trois gaz de balayage : air anhydre, argon 6.0 et azote contenant 90 ppm de H₂O. Ces images mettent en évidence des faciès de corrosion différents selon la nature du gaz de balayage.

Comme présagé par son importante perte de masse, l'alliage C276 corrodé sous air anhydre se caractérise visuellement par une corrosion très avancée, comme en témoigne l'arrondissement marqué de ses angles. Ceci implique que l'épaisseur observée ne représente qu'une partie de l'épaisseur corrodée du matériau.

L'alliage C276 corrodé sous argon présente une couche de corrosion d'une quinzaine de microns caractérisée par une oxydation interne intragranulaire.

Quant à l'échantillon corrodé sous N₂/90ppm H₂O, l'image de la **Figure 5.10** (k2) révèle la présence d'une couche de corrosion uniforme d'environ 5 µm d'épaisseur.

Des analyses EDS et DRX permettront d'identifier les espèces et phases qui ont formées et consommées pour chacun de ces faciès.

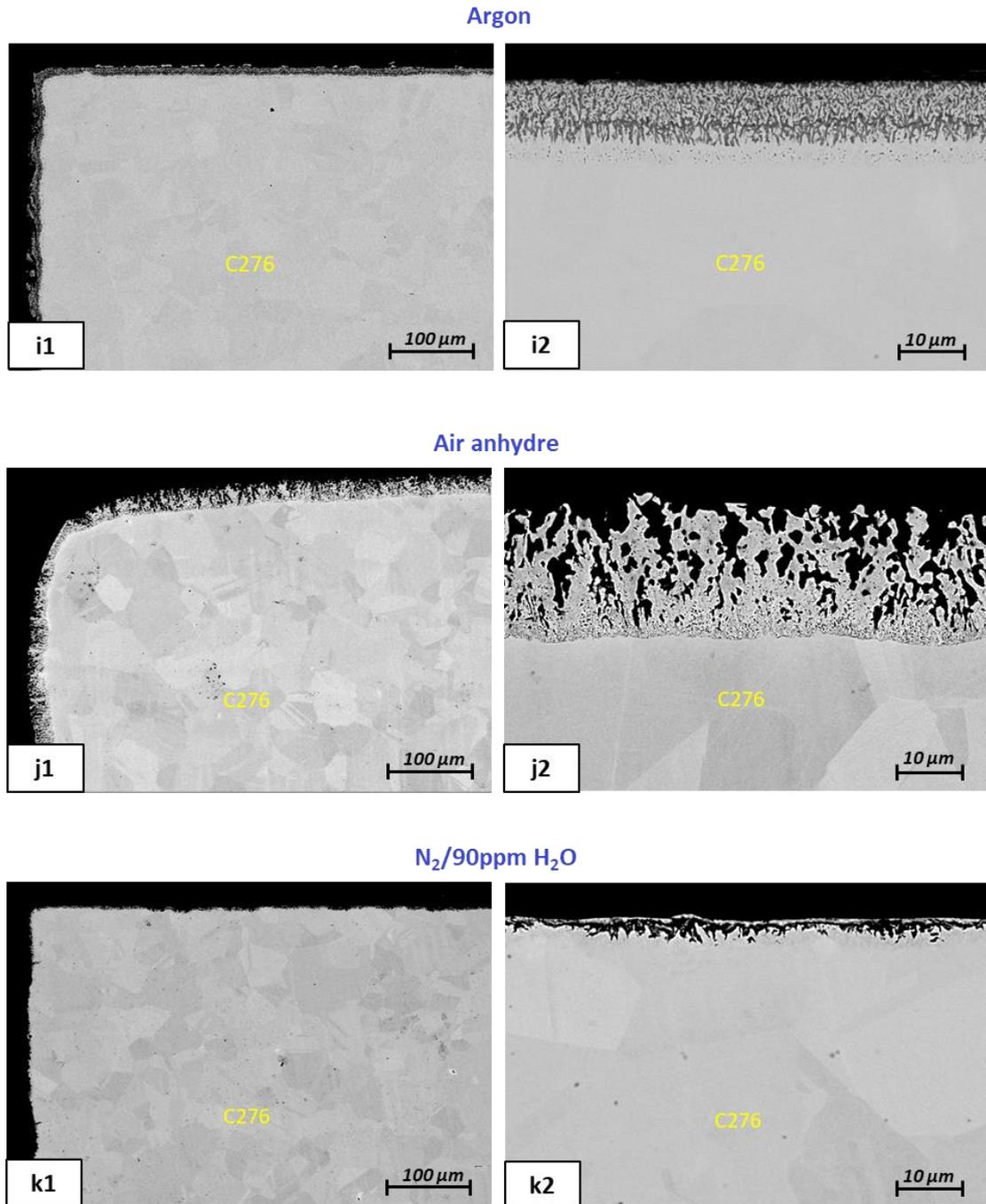
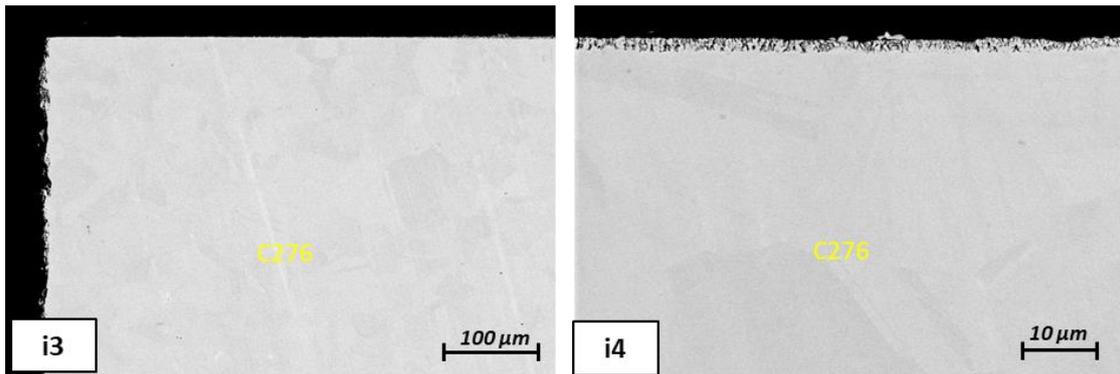


Figure 5.10 : Images MEB-BSE de coupes de transverses d'échantillons de C276 corrodés dans NaCl-CaCl₂ sous balayage (i1-i2) d'argon ultra pur 6.0, (j1-j2) air anhydre ultra pur, (k1-k2) azote contenant 90 ppm vol. de H₂O, après immersion de 336 h à 600 °C.

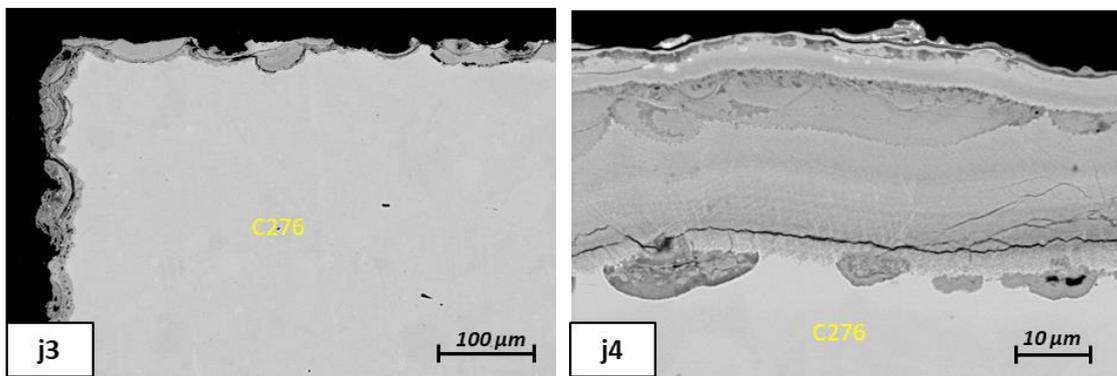
5.2.5 Aspect général en phase gaz

La **Figure 5.11** présente les images MEB de coupes transverses des parties des échantillons de C276 exposées au gaz de balayage (air anhydre, argon 6.0 et azote contenant 90 ppm de H₂O) pendant 336 h au-dessus de NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

Argon



Air anhydre



N₂/90ppm H₂O

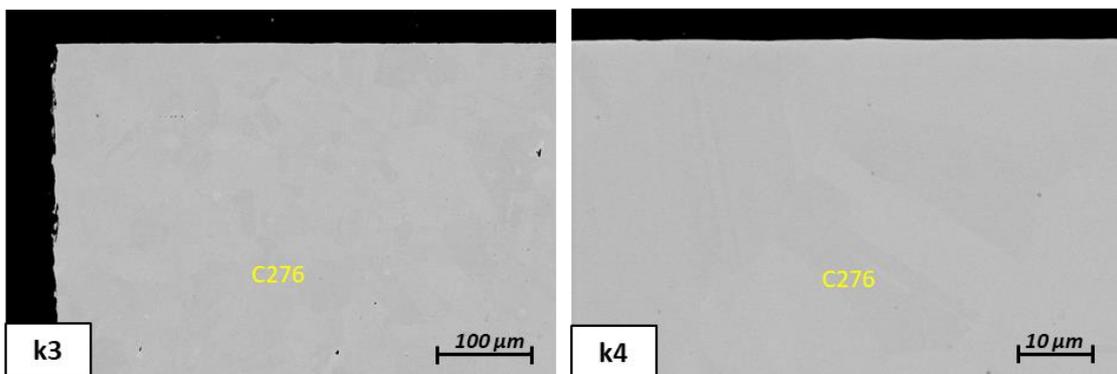


Figure 5.11 : Images MEB-BSE de coupes de transverses des parties d'échantillons de C276 exposées à différents gaz de balayage ((i3-i4) air anhydre, (j3-j4) argon 6.0 et (k3-k4) azote contenant 90 ppm de H₂O) au-dessus du sel NaCl-CaCl₂ pendant 336 h à 600 °C.

L'alliage C276 corrodé sous argon présente une mince couche d'oxydation interne, homogène et d'environ 2,5 μm d'épaisseur, dont le faciès paraît similaire à ceux rencontrés jusqu'à présent pour ce matériau en phase gaz.

La partie de l'échantillon exposée à l'air anhydre en phase gaz présente en revanche une corrosion avancée, avec la présence de couches de plusieurs dizaines de microns d'épaisseurs. Plusieurs phases

semblent se stratifier au sein de ces couches de corrosion. Ce faciès de corrosion semble correspondre à un faciès de « hot corrosion » (corrosion sous dépôt).

En revanche, l'examen visuel de la surface exposée au mélange N₂/90ppm H₂O ne présente aucun signe de corrosion du matériau. Visiblement, ce dernier semble résister même davantage à l'azote humidifié qu'à l'argon ultra pur pour la température et la durée d'immersion fixées.

5.2.6 NaCl-CaCl₂ sous balayage d'argon ultra pur 6.0

5.2.6.1 *Phase liquide*

Les cartographies élémentaires d'une coupe transverse de l'alliage C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous balayage d'argon sont présentées **Figure 5.12**. D'après ces analyses, les précipités internes formés dans la zone d'oxydation interne correspondent à un oxyde de chrome. Le diffractogramme de la surface de l'échantillon, présenté **Figure 5.13** permet de les identifier comme étant Cr₂O₃.

Ce faciès de précipitation interne est comparable à celui précédemment observé pour le C276 corrodé en conditions appauvries en ions oxyde NaCl-CaCl₂+ZrCl₄, où une oxydation interne amenant à la formation d'oxyde de chrome était observée. Une dissolution préférentielle de Mo et Fe avait également été observée dans la zone d'oxydation interne.

Dans le cas précédent, une diffusion de chrome dans la matrice métallique avoisinant la zone de précipitation interne n'avait pas été observée. Dans le cas présent, une zone distincte d'environ 2,5 µm sépare la matrice métallique de la zone de précipitation interne. Les profils élémentaires sur coupe transverse sont donnés **Figure 5.14**. Ces derniers attestent que cette couche intermédiaire se caractérise par une teneur enrichie en Ni, provoquée par l'appauvrissement de Cr, Fe et dans une moindre mesure Mo. Toutefois, les profils mesurés pour ces trois éléments ne sont pas indicateurs de profils de diffusion, et laissent apparaître également une chute abrupte et non congruente en Cr, Fe et Mo.

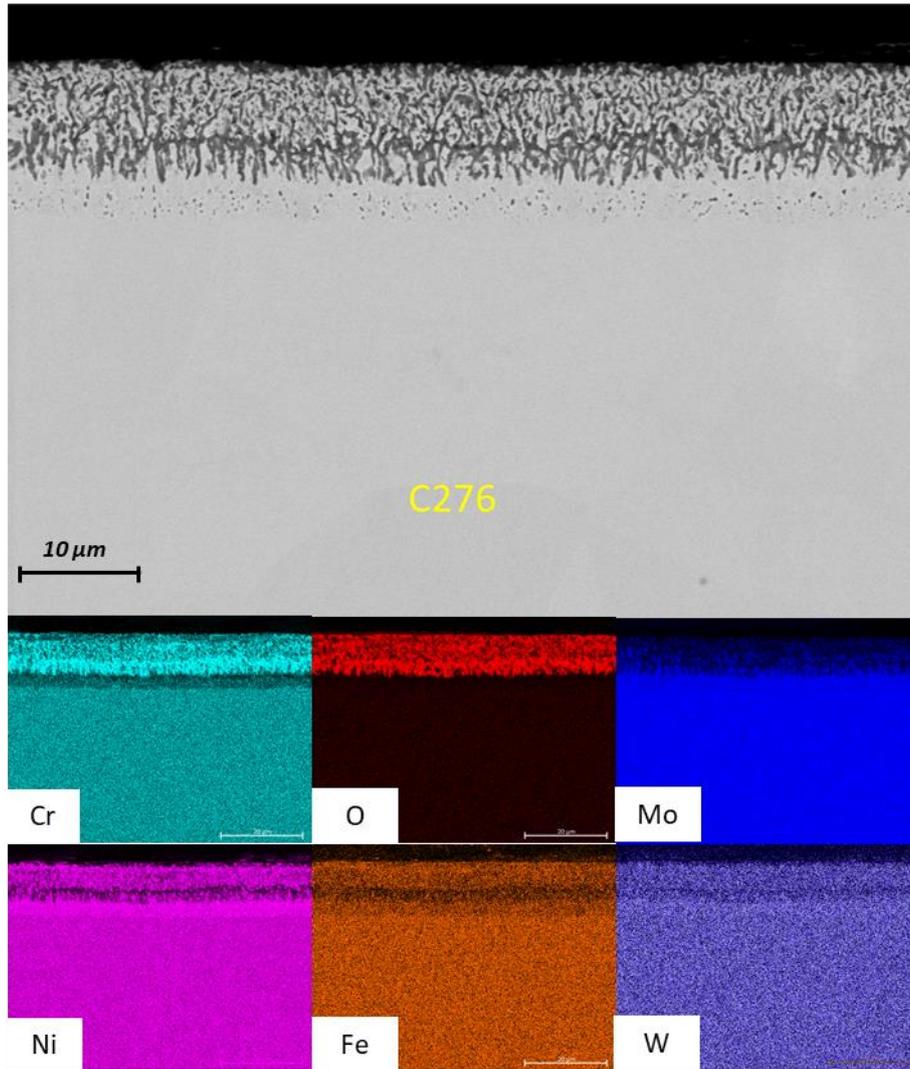


Figure 5.12 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous argon après immersion de 336 h à 600 °C.

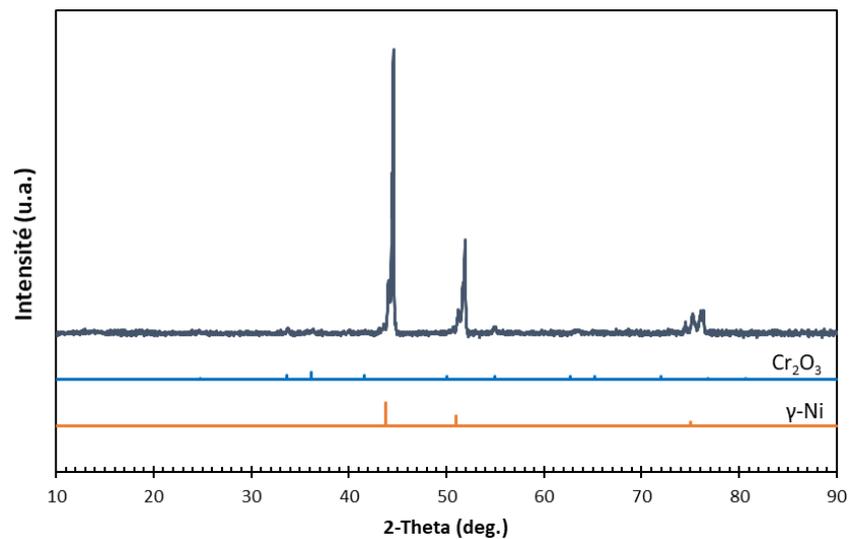


Figure 5.13 : Diffractogramme de la surface de l'échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous argon après immersion de 336 h à 600 °C.

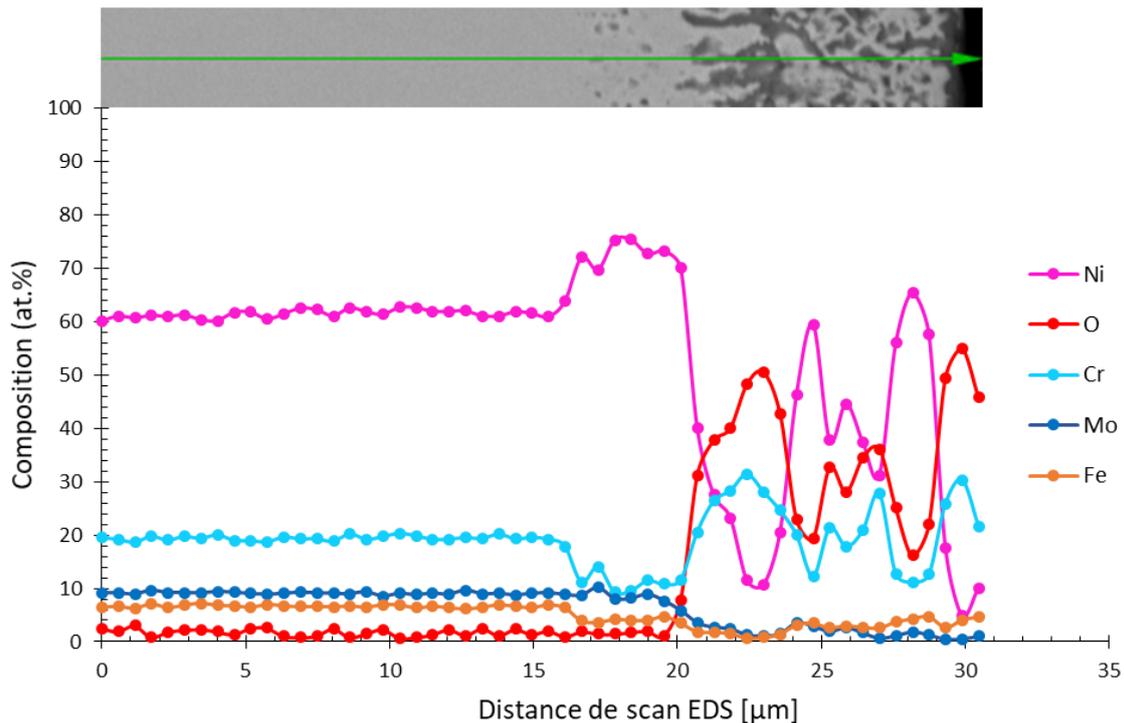


Figure 5.14 : Profil élémentaire en coupe transverse du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous argon après immersion de 336 h à 600 °C.

En se fiant à l'épaisseur de la zone de précipitation interne ($\sim 10 \mu\text{m}$), la constante parabolique d'oxydation interne qui en serait déduite serait de $4,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, soit environ deux fois moins élevée que celle mesurée pour le C276 immergé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄. Cette différence implique que la croissance de la zone d'oxydation interne progresse moins vite dans le cas du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ seul sous argon. Néanmoins, des essais cinétiques seraient également à mener afin d'estimer de manière fiable cette valeur. Un autre aspect à considérer concerne la fraction volumique de cette oxydation interne.

La **Figure 5.15** représente la fraction surfacique, occupée par l'oxyde interne, déterminée par le logiciel de traitement ImageJ, dans le cas du C276 corrodé sous balayage d'argon et celui corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄. Malgré une profondeur de zone d'oxydation interne moins grande, Cr₂O₃ occupe une plus grande fraction surfacique sur l'image, qui pourrait être assimilée à la fraction volumique dans l'échantillon.

La plus grande fraction occupée par l'oxyde dans le cas du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous argon pour une épaisseur de zone de précipitation interne plus petite pourrait expliquer l'apparition d'une zone intermédiaire appauvrie en Cr. Dans le cas du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ où l'oxyde occupe une fraction volumique moins importante, tout le chrome nécessaire à la formation de l'oxyde interne observé provient de la matrice métallique environnante, sans diffusion de Cr dans la zone sous-jacente.

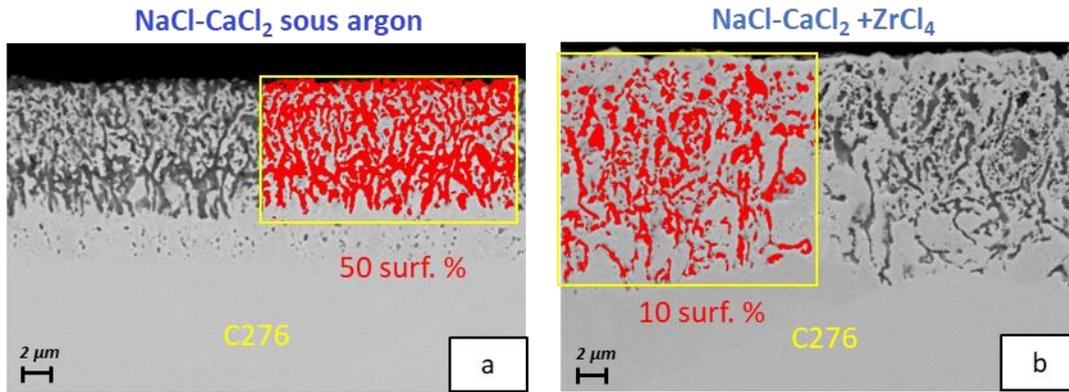


Figure 5.15 : Images MEB-BSE sur coupes transverses de C276 corrodé pendant 336 h dans (a) NaCl-CaCl₂ sous balayage d'argon (b) NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ sous balayage d'argon.

De plus, la formation interne de l'oxyde de chrome va perturber la diffusion de l'oxygène dans l'alliage, par conséquent une plus grande fraction volumique occupée par cet oxyde devrait diminuer davantage le flux de diffusion de l'oxygène vers la matrice saine, et permettre au chrome de diffuser vers la zone de précipitation interne. Un bilan matière serait nécessaire pour déterminer si tout le Cr a formé Cr₂O₃ ou si une partie est dissoute dans le sel.

5.2.6.2 Phase gaz

La **Figure 5.16** présente les cartographies élémentaires en coupe transverse de la partie exposée à l'argon de balayage d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂.

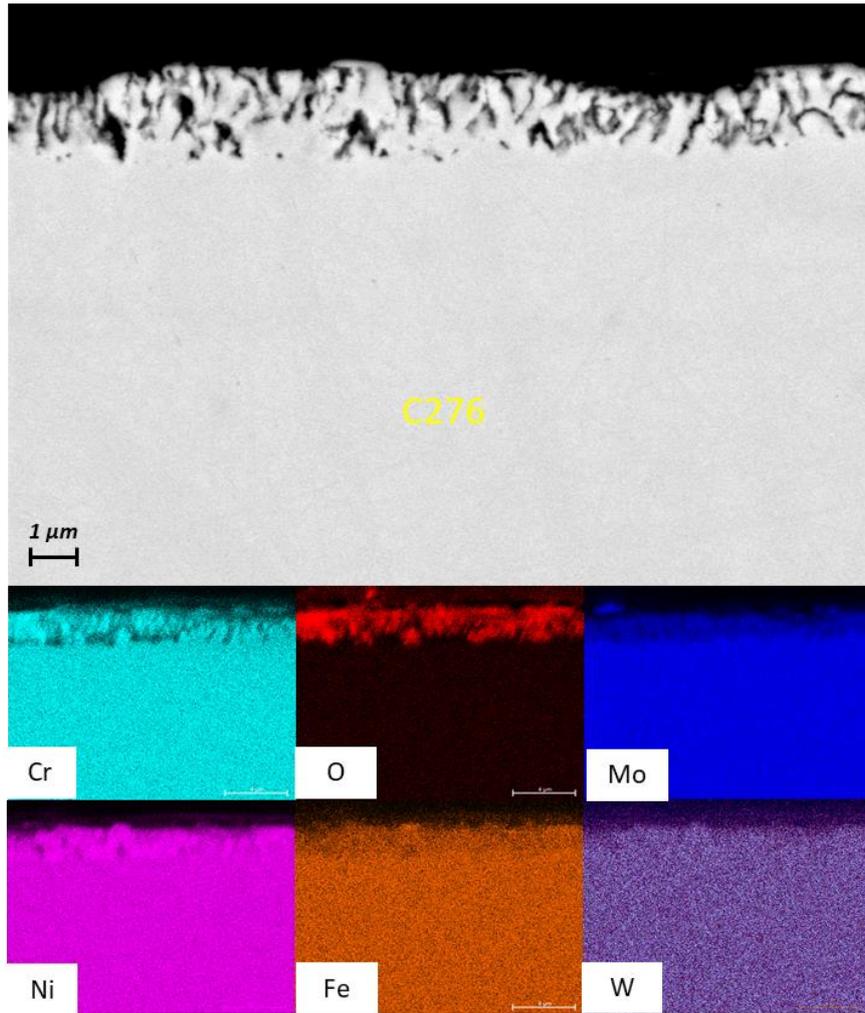


Figure 5.16 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse de la partie de l'échantillon de C276 exposée à l'argon de balayage au-dessus de NaCl-CaCl₂ pendant 336 h à 600 °C.

L'image et les cartographies élémentaires indiquent la présence d'un oxyde de chrome précipité et réparti sur la surface de l'alliage. Le diffractogramme de cette surface, présenté **Figure 5.17**, renseigne sur sa composition en l'identifiant comme étant composé de la matrice métallique et de Cr₂O₃. Cette couche de corrosion de quelques microns d'épaisseur se caractérise également par un appauvrissement en Fe et Mo, entraînant un enrichissement en Ni.

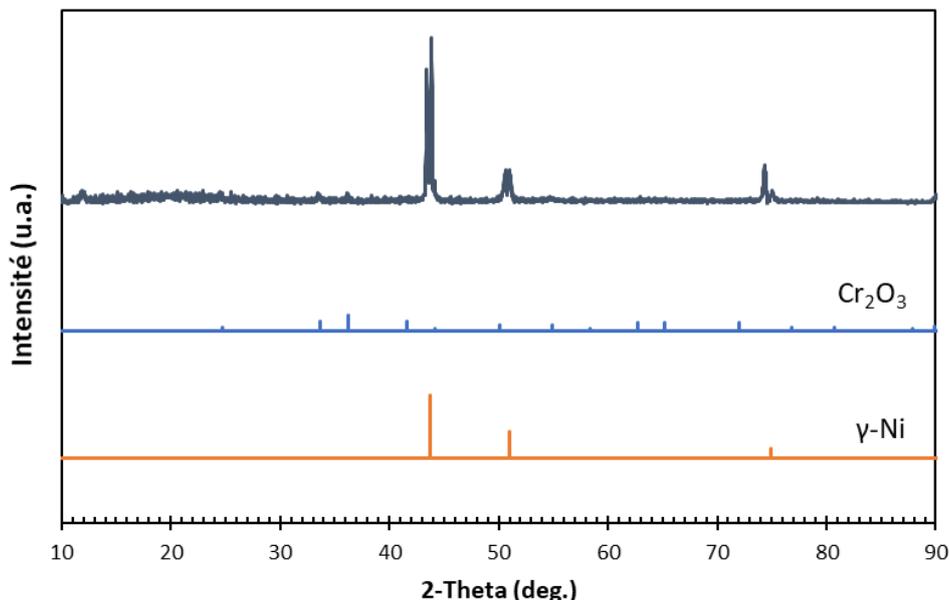


Figure 5.17 : Diffractogramme de la surface du C276 exposée à l'argon ultra pur de balayage au-dessus du sel NaCl-CaCl₂ pendant 336 h à 600 °C.

Malgré des conditions en théorie identiques, à savoir un échantillon exposé à un gaz (argon ultrapur) dont l'autre extrémité est immergée dans un sel fondu à 600 °C, le présent faciès se distingue très nettement de ceux observés lors des immersions dans NaCl-CaCl₂+CaO, NaCl-CaCl₂+MgCl₂ et NaCl-CaCl₂+ZrCl₄ (cf. **Figure 4.3**). Ces dissimilarités confirment que les mécanismes de corrosion en phases gaz ne se ramènent pas à une simple interaction alliage/gaz d'essai, mais dépendent aussi fortement de la chimie du sel sous-jacent.

5.2.7 NaCl-CaCl₂ sous air anhydre

5.2.7.1 Phase liquide

Les cartographies élémentaires en coupe transverse de l'échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous air anhydre sont présentées **Figure 5.18**. Ces images et analyses permettent de délimiter nettement le front de corrosion. La couche de corrosion se caractérise par un enrichissement en Ni, provoqué par une oxydation préférentielle de Cr, Fe et dans une moindre mesure Mo. Aucun précipité de type oxyde n'est détecté, à l'exception de fragments micrométriques de Cr₂O₃ isolés et identifiés par pointés EDS. Toutefois le diffractogramme de la surface de l'échantillon présenté **Figure 5.19** témoigne de l'absence globale de produit de corrosion solide.

Ce faciès évoque le cas d'une dissolution préférentielle, durant laquelle les éléments Cr, Fe et Mo sont oxydés et dissous dans le sel, cette dissolution est assistée par une infiltration de sel dans la matrice métallique partiellement dissoute. Ce cas de figure évoque celui précédemment rencontré en conditions oxobasiques par immersion dans NaCl-CaCl₂+CaO, toutefois l'épaisseur de la couche de corrosion et les pertes de masses mesurées sont bien plus élevées dans ce cas d'immersion sous balayage d'air anhydre. Cette différence pourrait refléter l'implication d'un élément oxydant différent, comme O₂, dans le cas de l'immersion sous air par rapport à une immersion dans NaCl-CaCl₂+CaO dont l'oxydant peut-être Cl₂.

Il paraît intrigant qu'une oxydation par O_2 , a priori dissous dans le sel, n'entraîne pas davantage la formation d'oxydes métalliques. Cet aspect sera abordé plus loin en discussion générale (section 5.3).

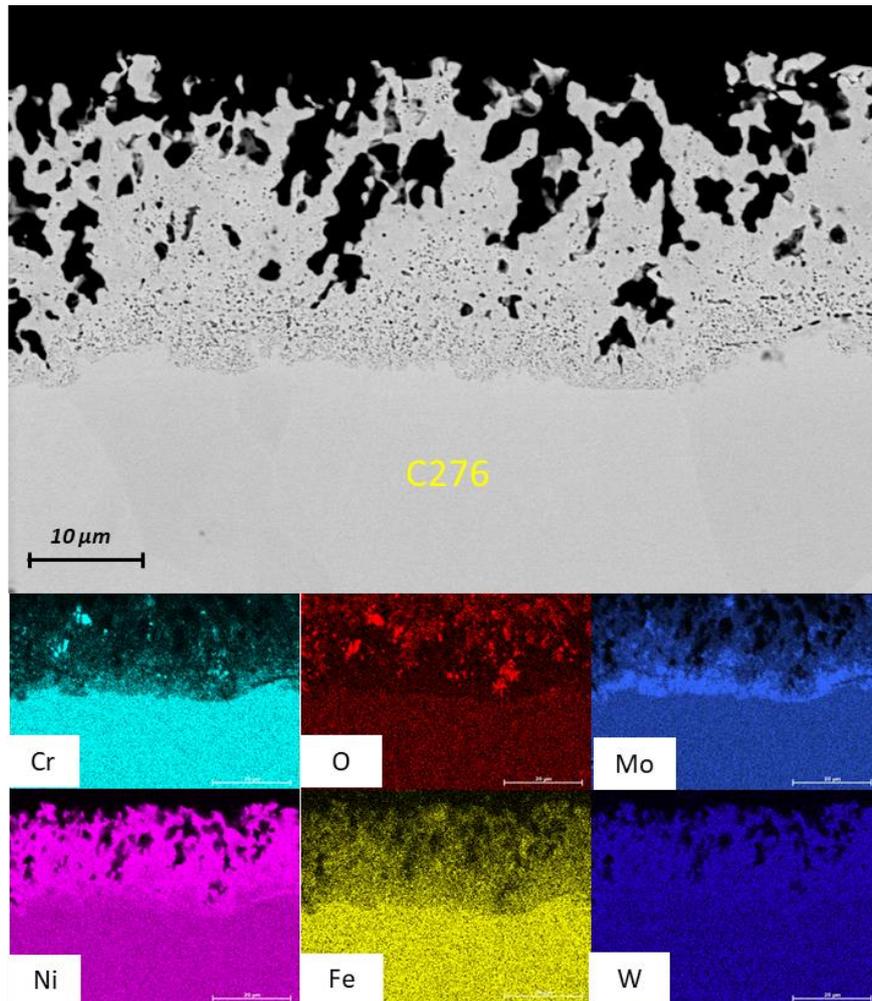


Figure 5.18 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de C276 corrodé dans $NaCl-CaCl_2$ sous air anhydre après immersion de 336 h à 600 °C.

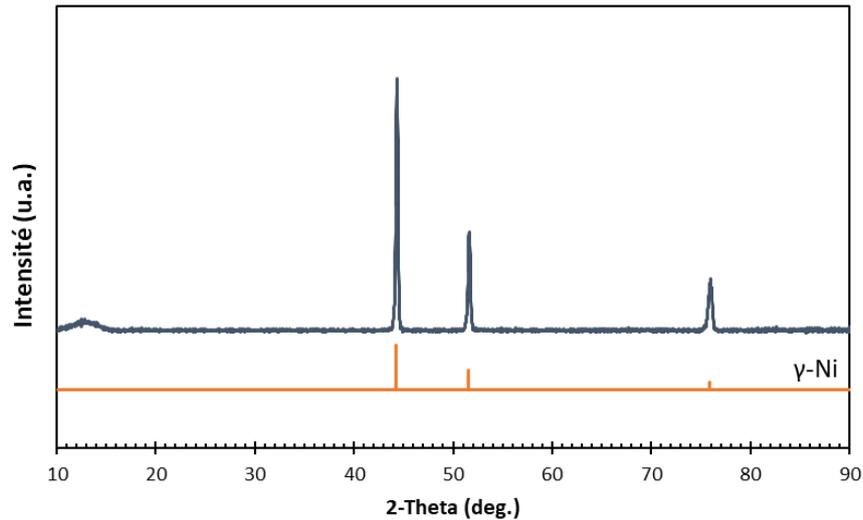


Figure 5.19 : Diffractogramme de la surface du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous air anhydre après immersion de 336 h à 600 °C.

5.2.7.2 Phase gaz

La **Figure 5.16** présente les cartographies élémentaires de l'interface transverse de la phase gaz exposée à l'air anhydre au-dessus de NaCl-CaCl₂. Ces observations et analyses révèlent la présence d'une couche compacte et épaisse de plus de 30 μm d'épaisseur. Différentes phases de types oxydes semblent se répartir de façon stratifiée.

Les pointés EDS mettent en évidence différents oxydes composés majoritairement de Ni, Mo, Ca et minoritairement Cr. Curieusement, le diffractogramme de l'échantillon présenté **Figure 5.21** n'identifie que majoritairement les phases Cr₂O₃ et NiO. Il est possible que la coupe transverse observée se soit pas représentative de l'échantillon dans son intégralité, et qu'une analyse complète nécessite d'autres observations.

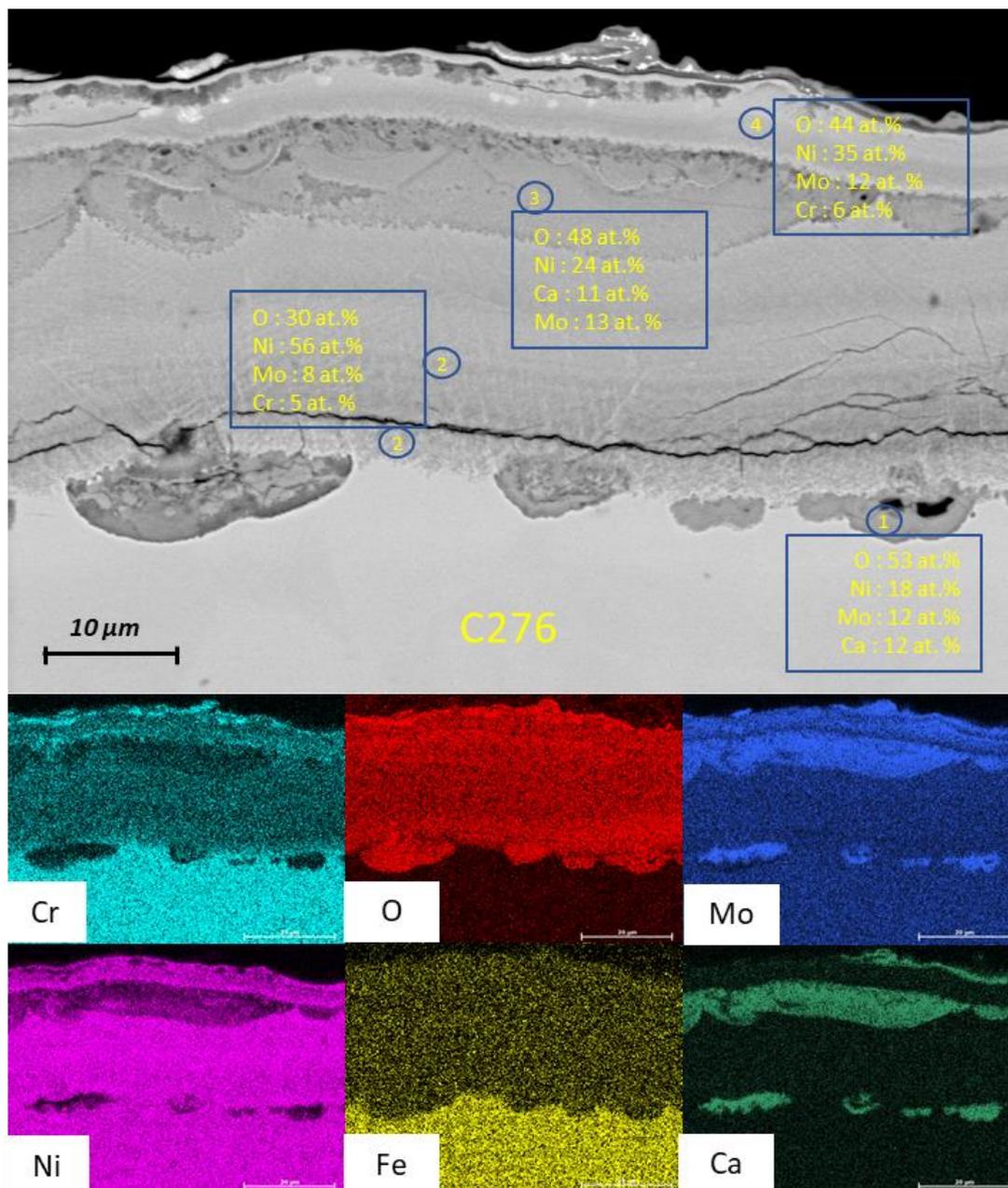


Figure 5.20 : Image MEB-BSE, cartographies élémentaires et pointés EDS d'une coupe transverse de la partie d'un échantillon exposée à l'air anhydre de balayage au-dessus du sel NaCl-CaCl₂ pendant 336 h à 600 °C.

De plus, son aspect évoque la formation d'un condensat de sel sur la phase gaz de l'échantillon. Un prélèvement est réalisé puis analysé par DRX. Sa composition comprend en majorité le sel CaCl₂ cristallisé, ainsi que divers oxydes et chlorures métalliques, provenant très probablement de l'oxydation du C276. Il est possible que des produits de corrosion fortement volatiles se soient condensés sur une zone à plus faible température de l'échantillon. Cette présence de produits de corrosion en phase gaz, combinée à ceux déjà localisés en fond de creuset à l'issue de l'immersion sera discutée plus loin.

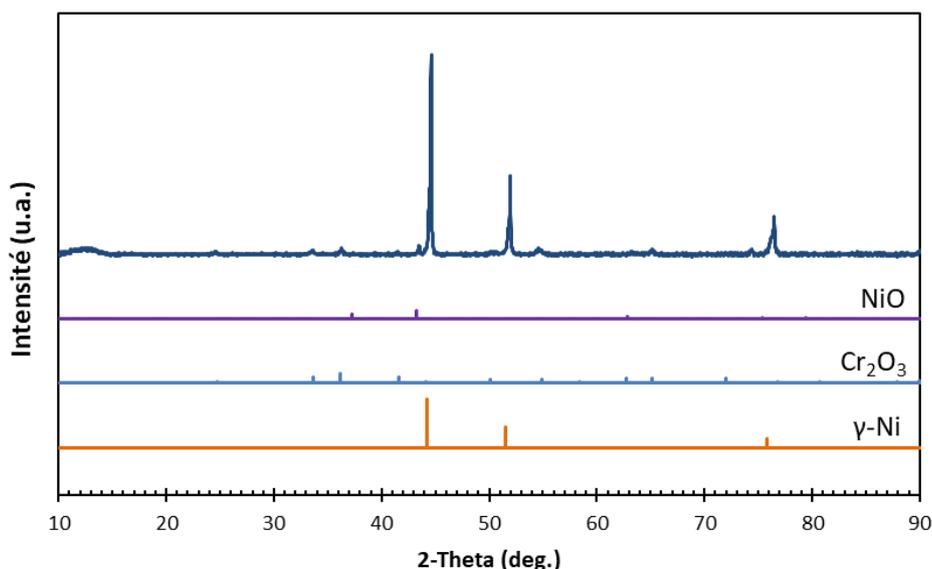


Figure 5.21 : Diffractogramme de la surface du C276 exposé à l'air anhydre de balayage au-dessus du sel NaCl-CaCl₂ pendant 336 h à 600 °C.

5.2.8 NaCl-CaCl₂ sous N₂/90pmm H₂O

5.2.8.1 Phase liquide

Les cartographies élémentaires d'une coupe transverse du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous N₂/90pmm H₂O sont présentées **Figure 5.18**. Ces images rendent compte d'une épaisseur corrodée maximale d'environ 5 µm, l'épaisseur la plus réduite observée jusqu'à présent pour le C276 corrodé en phase liquide. Une couche de corrosion externe recouvre la surface de l'échantillon, de type oxyde de molybdène d'après les analyses. Le diffractogramme présenté **Figure 5.23** permet de l'identifier comme étant MoO₂. Cette couche de corrosion comporte une couche de MoO₂ continue en surface, et une matrice métallique sous-jacente enrichie en Ni. Cet enrichissement est provoqué par une dissolution préférentielle de Cr et Fe.

Il s'agit du premier faciès observé dans lequel Mo est retrouvé sous la forme d'une phase solide en surface du matériau. De plus, la présence de cette couche d'oxyde de molybdène semble avoir pu limiter efficacement la progression de la corrosion du C276 dans nos conditions. Cet aspect sera discuté en section 5.3.4.

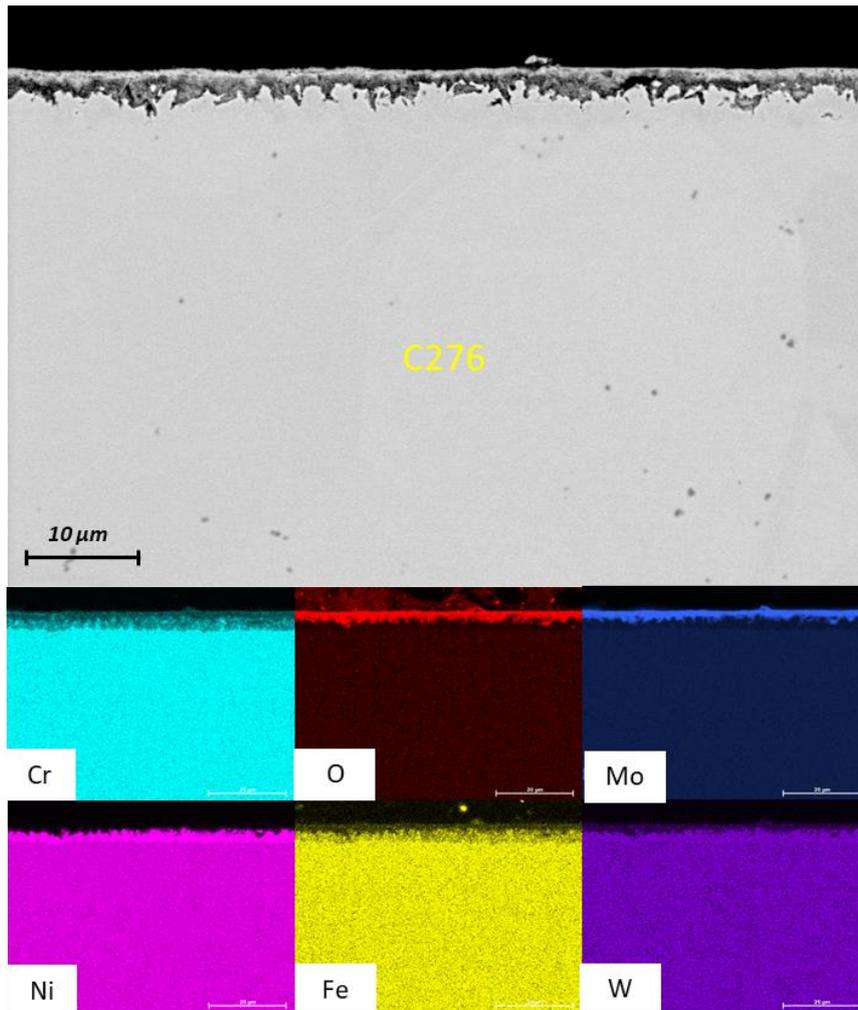


Figure 5.22 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse d'un échantillon de C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous N₂/90ppm H₂O après immersion de 336 h à 600 °C.

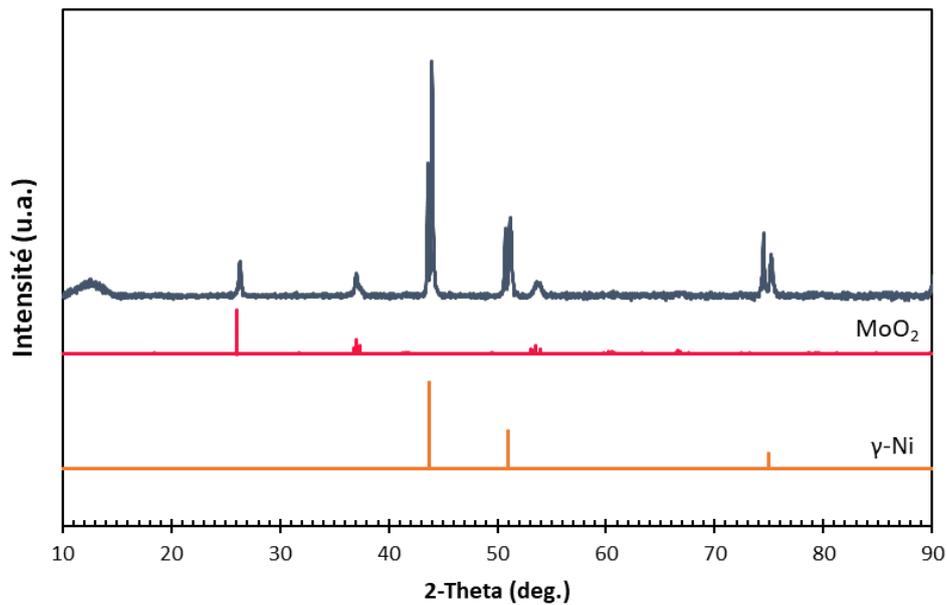


Figure 5.23 : Diffractogramme de la surface du C276 corrodé dans NaCl-CaCl₂ sous N₂/90ppm H₂O après immersion de 336 h à 600 °C.

5.2.8.2 *Phase gaz*

La **Figure 5.24** présente les cartographies élémentaires en coupe transverse de la partie d'échantillon de C276 exposée au mélange $N_2/90\text{ppm } H_2O$ au-dessus du mélange $NaCl-CaCl_2$. Ces observations ne révèlent aucun signe d'attaque intra ou intergranulaire de la surface du matériau. Les cartographies élémentaires témoignent de l'absence de déplétion ou d'enrichissement en élément métallique. Le diffractogramme de la surface de l'alliage, présenté **Figure 5.25**, permet d'écarter la formation de produit de corrosion solide.

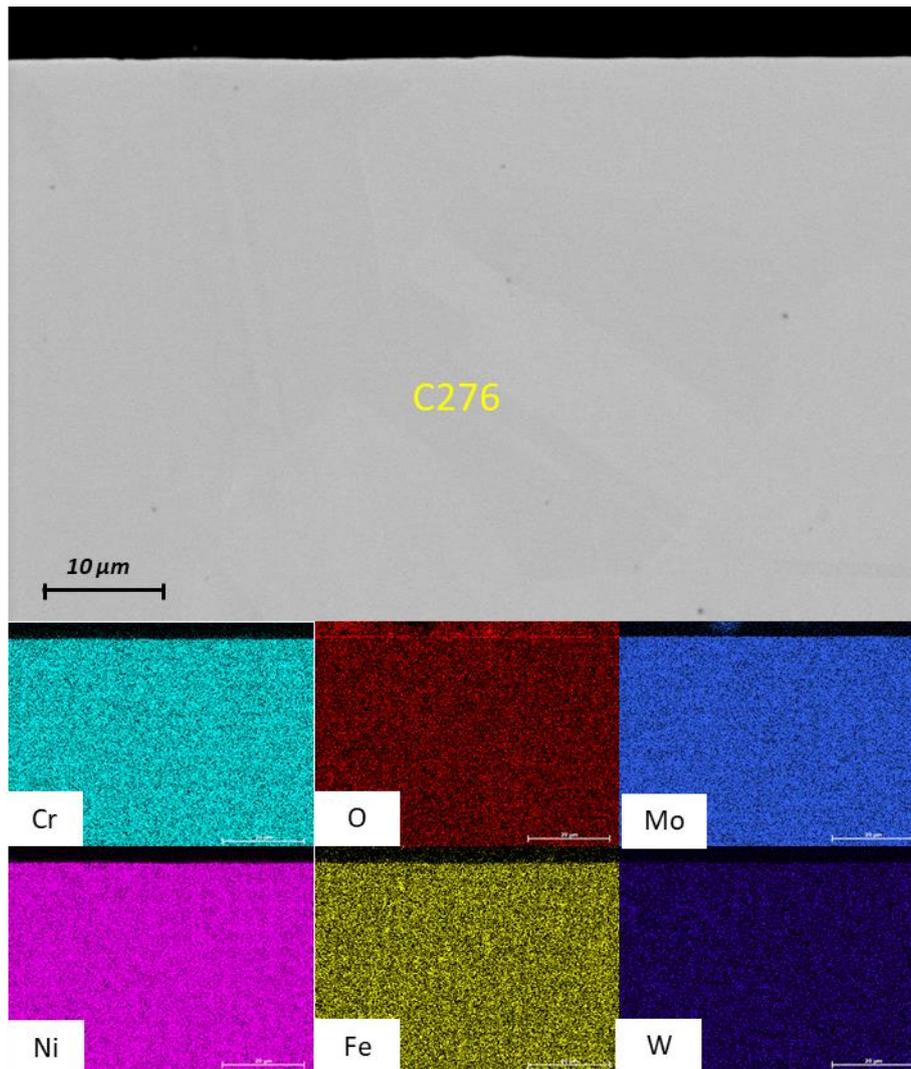


Figure 5.24 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires d'une coupe transverse de la partie d'un échantillon de C276 exposé au mélange $N_2/90\text{ppm } H_2O$ de balayage au-dessus du sel $NaCl-CaCl_2$ pendant 336 h à 600 °C.

L'échantillon corrodé dans $NaCl-CaCl_2$ sous balayage de N_2/H_2O 90ppm présente à la fois un comportement inerte sur la partie exposée à l'atmosphère, et la plus faible épaisseur corrodée observable pour sa partie directement immergée, via la formation d'une couche stable et adhérente de MoO_2 . L'influence des conditions d'essai, notamment de la présence de H_2O , sur les faciès observés sera discutée section 5.3.4.

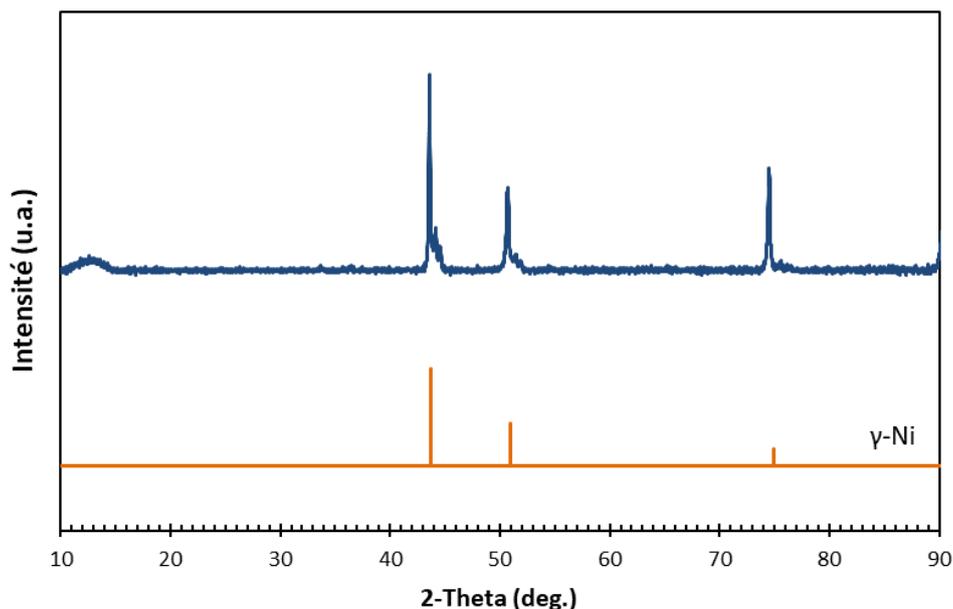


Figure 5.25 : Diffractogramme de la surface du C276 exposé au mélange $N_2/90ppm H_2O$ de balayage au-dessus du sel $NaCl-CaCl_2$ pendant 336 h à 600 °C.

5.2.9 Discussion

Les différents faciès observés et analyses menées sur nos échantillons de C276 corrodé dans $NaCl-CaCl_2$ permettent d'affirmer que la nature du gaz de balayage joue un rôle majeur dans le comportement du C276 autant sur la partie immergée dans le liquide que sur la partie en phase vapeur. En termes de pertes de masses, d'épaisseurs de couches de corrosion et de produits de corrosion formés, la corrosivité de l'atmosphère vis-à-vis du C276 augmente dans l'ordre $N_2/90ppm H_2O < argon < air anhydre$. Ce constat reste surprenant, d'une part dans la mesure où l'argon ultrapur employé constitue le gaz de référence pour les essais de corrosion en atmosphère inerte, afin de limiter pendant l'essai l'introduction d'impuretés oxydantes, et d'autre part parce que la présence de H_2O est habituellement associée à une aggravation de la corrosion.

L'emploi d'argon ultrapur va entraîner à la fois en phase liquide (**Figure 5.12**) et vapeur (**Figure 5.16**) une oxydation interne caractérisée par la précipitation de Cr_2O_3 , ainsi qu'une déplétion en Fe et Mo. Ce faciès est comparable à celui précédemment observé en condition appauvrie en ions oxyde obtenue par ajout de $ZrCl_4$ dans le sel, toujours sous balayage d'argon. Ces similarités permettent d'affirmer que le protocole de préparation et de fusion permet déjà de réduire considérablement l'oxobasicité du sel, dans la mesure où l'ajout de $ZrCl_4$ en tant que capteurs d'ions oxyde ne semble pas modifier significativement les mécanismes de corrosion impliqués. Toutefois certaines différences sont visibles, notamment dans le cas présent sous argon sans ajout de $ZrCl_4$, comme la présence d'une couche de corrosion intermédiaire appauvrie en Cr qui joint la matrice métallique saine et la zone d'oxydation interne. Au cours de l'oxydation interne, la réaction de corrosion du chrome peut s'écrire :



Des études microstructurales et cinétiques seraient à mener afin de pouvoir comparer dans chaque cas l'apparition et l'évolution de la zone d'oxydation interne.

Concernant le rôle de O_2 comme impureté oxydante, le faciès du C276 obtenu après immersion dans NaCl-CaCl₂ sous balayage d'air anhydre constitue l'attaque la plus avancée observée jusqu'à présent sur cet alliage, comme en témoignent la perte de masses calculée et la perte d'épaisseur observée. Ce comportement permet bien de désigner O_2 comme une espèce incorporable dans le sel fondu et active dans la corrosion des matériaux. Néanmoins, les faciès observés interpellent en termes de mécanisme d'oxydation. En effet, des oxydes métalliques seraient attendus dans le cas de l'oxydation sous O_2 , alors que les observations menées, confirment une dissolution très avancée et écartent la formation de produits de corrosion de types oxydes métalliques stables.

Ces observations peuvent suggérer la formation de composés de types oxychlorures ou de type ions chromates potentiellement solubles dans le sel, à forte pression partielle de O_2 . Ce mécanisme serait similaire à celui auparavant observé en conditions fortement oxobasique par immersion dans NaCl-CaCl₂+CaO.

Le troisième faciès obtenu après immersion dans NaCl-CaCl₂ sous $N_2/90\text{ppm } H_2O$ est inhabituel, avec la formation d'une couche homogène, stable et adhérente de MoO_2 à la surface du matériau. Les analyses EDX effectuées sur coupes transverses des échantillons de C276 ont toujours montré jusqu'à présent un appauvrissement et une dissolution préférentielle de molybdène. Ce comportement est surprenant dans la mesure où la résistance à la corrosion de l'alliage C276 est généralement attribuée à sa forte teneur en molybdène, qui joue un rôle d'élément d'alliage réfractaire. L'effet bénéfique du molybdène pour la tenue du C276 dans NaCl-KCl-MgCl₂ à 700 °C [36], et à 800 °C [63] a été attribué à sa capacité à s'accumuler à l'interface couche de corrosion/sel et restreignant ainsi la diffusion et l'oxydation du chrome. Le deuxième effet bénéfique observé est la précipitation de carbures intergranulaires enrichis en molybdène, reconnus comme peu sensibles à l'oxydation par chloration, contrairement aux carbures enrichis en chrome [130].

Toutefois aucun de ces comportements du molybdène n'est retrouvé pour nos échantillons de C276 immergés dans NaCl-CaCl₂, à la fois dans différentes conditions d'oxoacidité et dans différentes conditions atmosphériques. En revanche, la formation d'une couche de MoO_2 stable, comme obtenue après immersion sous $N_2/90\text{ppm } H_2O$, n'a jamais été reportée à notre connaissance dans la littérature suite à la corrosion d'un alliage C276 dans un sel de chlorure fondu. Les résultats précédemment obtenus par chromatographies gazeuses attestent que H_2O constitue une espèce oxydante dans le sel. L'implication de H_2O dans la formation et la tenue de cet oxyde de molybdène reste toutefois à mettre en perspective avec les résultats obtenus par électrochimie, et sera discuté en section 5.3.

5.2.10 Conclusion sur l'effet de l'atmosphère sur la corrosion du C276

Nos expériences ont permis de mettre en évidence l'impact déterminant que peut avoir la nature de l'atmosphère d'essai sur la corrosion de l'alliage C276, à la fois pour la surface de l'échantillon exposée au gaz balayé, mais surtout pour la surface immergée dans le sel fondu. Ces résultats confirment l'idée selon laquelle la corrosion des matériaux en milieux sels fondus est étroitement liée à la réactivité du

gaz d'essai. Au regard des différents faciès observés, des pertes de masses et des épaisseurs de corrosion, la vulnérabilité de l'alliage C276 selon l'atmosphère choisie augmente dans l'ordre : $N_2/90$ ppm H_2O < argon < air anhydre. L'échantillon de C276 immergé dans le sel placé sous balayage d'air anhydre a subi la perte de masse et présente l'épaisseur de couche de corrosion les plus importantes observées aux cours de nos essais. D'après les observations et analyses réalisées, une forte teneur en oxygène dans le gaz de balayage n'a pas favorisé la formation d'oxyde métallique externe ou interne à la surface de l'échantillon. En revanche, le C276 corrodé sous balayage de $N_2/90$ ppm H_2O se démarque de tous les échantillons de C276 observés par la présence d'une couche de MoO_2 à sa surface. Cette couche semble protectrice dans la mesure où la couche de corrosion est nettement réduite par rapport à celles obtenues dans les autres atmosphères, y compris sous argon.

La discussion générale présentée en 5.3 doit permettre de mettre en relation ces faciès de corrosion avec les essais de chromatographie gazeuse et les études électrochimiques menées sous différentes atmosphères afin de mieux comprendre l'impact des espèces oxydantes présentes dans le sel.

Des études cinétiques dans les différentes atmosphères d'essais seraient à mener afin d'étayer les résultats et nos prédictions. De plus, des essais mettant en œuvre des gaz de balayage contenant différentes teneurs connues et progressives en O_2 et H_2O seraient pertinentes afin de discerner leur rôle respectif.

5.3 Discussion générale et esquisse des mécanismes de corrosion

5.3.1 Relation entre O^{2-} et O_2

Au regard de tous les éléments rassemblés et observés jusqu'à présent, il paraît évident que les mécanismes de corrosion dans un sel fondu chlorure tel que $NaCl-CaCl_2$ font intervenir un nombre conséquent de phénomènes physico-chimiques, qui sont eux-mêmes susceptibles de s'impacter mutuellement.

Nos expérimentations ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs phénomènes :

- H_2O est un élément oxydant dans $NaCl-CaCl_2$, comme en témoigne la production de H_2 gazeux analysé par chromatographie gazeuse après introduction de chrome dans le sel. H_2O peut provenir à la fois de la déshydratation seulement partielle du sel, et du gaz de balayage employé au cours de l'essai.
- L'oxoacidité du sel joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des matériaux. Toutefois, elle n'est pas associable uniquement à la teneur en ions oxyde libres O^{2-} , mais également à celle de leurs formes complexées dans le sel.

Il a été remarqué que le faciès de corrosion de l'alliage C276 après immersion dans $NaCl-CaCl_2$ sous air anhydre (**Figure 5.18**) et en condition oxobasique, obtenue par ajout de CaO dans $NaCl-CaCl_2$ (**Figure 4.4**), se caractérisait chacun par une absence d'oxyde formé à la surface et une corrosion aggravée par la création d'une couche de corrosion poreuse et appauvrie en Cr, Fe et Mo. Aussi un même faciès de corrosion est obtenu pour une forte teneur en ions oxyde ou une forte pression partielle en oxygène dans le gaz de balayage. Ceci se traduirait par une corrélation entre pression partielle en oxygène dans

le gaz et teneur en ions oxyde dans le sel. Plusieurs approches expérimentales sont alors menées afin de vérifier cette hypothèse.

Dans un premier temps, le suivi du potentiel de membrane d'une sonde de zirconie yttrée n'a pas permis de montrer qu'un sel placé sous balayage puis barbotage d'air pendant près de 120 heures présentait une augmentation de sa teneur en ions oxyde (**Figure 5.7**). Afin de comparer l'effet de la pression partielle en oxygène et celui de la teneur en ions oxyde sur des métaux immergés, le comportement du nickel, du fer et du molybdène, habituellement retrouvés comme éléments d'alliage, sont étudiés par électrochimie dans NaCl-CaCl₂. Les voltammogrammes réalisés sur ces trois métaux lors d'ajout de CaO dans NaCl-CaCl₂ sous balayage d'argon sont présentés **Figure 5.26**.

Les voltammogrammes de Fe, Ni et Mo avant ajouts de CaO présentent chacun un pic anodique qui correspond à l'oxydation de ces éléments. Ces limites anodiques mesurées reflètent la sensibilité attendue thermodynamiquement de ces éléments dans l'ordre Fe < Ni < Mo (enthalpies libres de formation du chlorure métallique par une mole de chlore : -232, -174 et -169 kJ/mol respectivement pour FeCl₂, NiCl₂ et MoCl₃). De plus, les potentiels à circuit ouvert (OCP), qui reflètent le potentiel de corrosion à courant nul de chaque élément, se classent dans l'ordre : OCP(Fe) < OCP(Ni) ≈ OCP(Mo).

Lorsque CaO est ajouté dans le sel, les potentiels à circuit ouvert de chaque métal diminuent, ce qui indique que les éléments métalliques sont plus oxydables à plus forte teneur en ions oxyde dans le milieu. Chaque ajout de CaO induit l'apparition d'un ou plusieurs systèmes redox, liés à la probable formation d'oxydes ou d'oxychlorures métalliques. Après 0,11 mol/kg de CaO ajouté, un nouveau système redox apparaît pour Ni et Fe, tandis que trois systèmes sont observés pour Mo. Ces observations rendent compte de deux phénomènes :

- une augmentation de l'oxobasicité du sel augmente le caractère oxydable des métaux ;
- une augmentation de l'oxobasicité du sel favorise la formation d'éventuels oxydes ou oxychlorures métalliques. Leurs solubilités restent toutefois inconnues, et peuvent ne pas précipiter en surface du métal. Ce phénomène a permis d'expliquer les faciès de corrosion dépourvus d'oxydes métalliques observés après immersion des échantillons C276 et SS304 dans NaCl-CaCl₂+CaO.

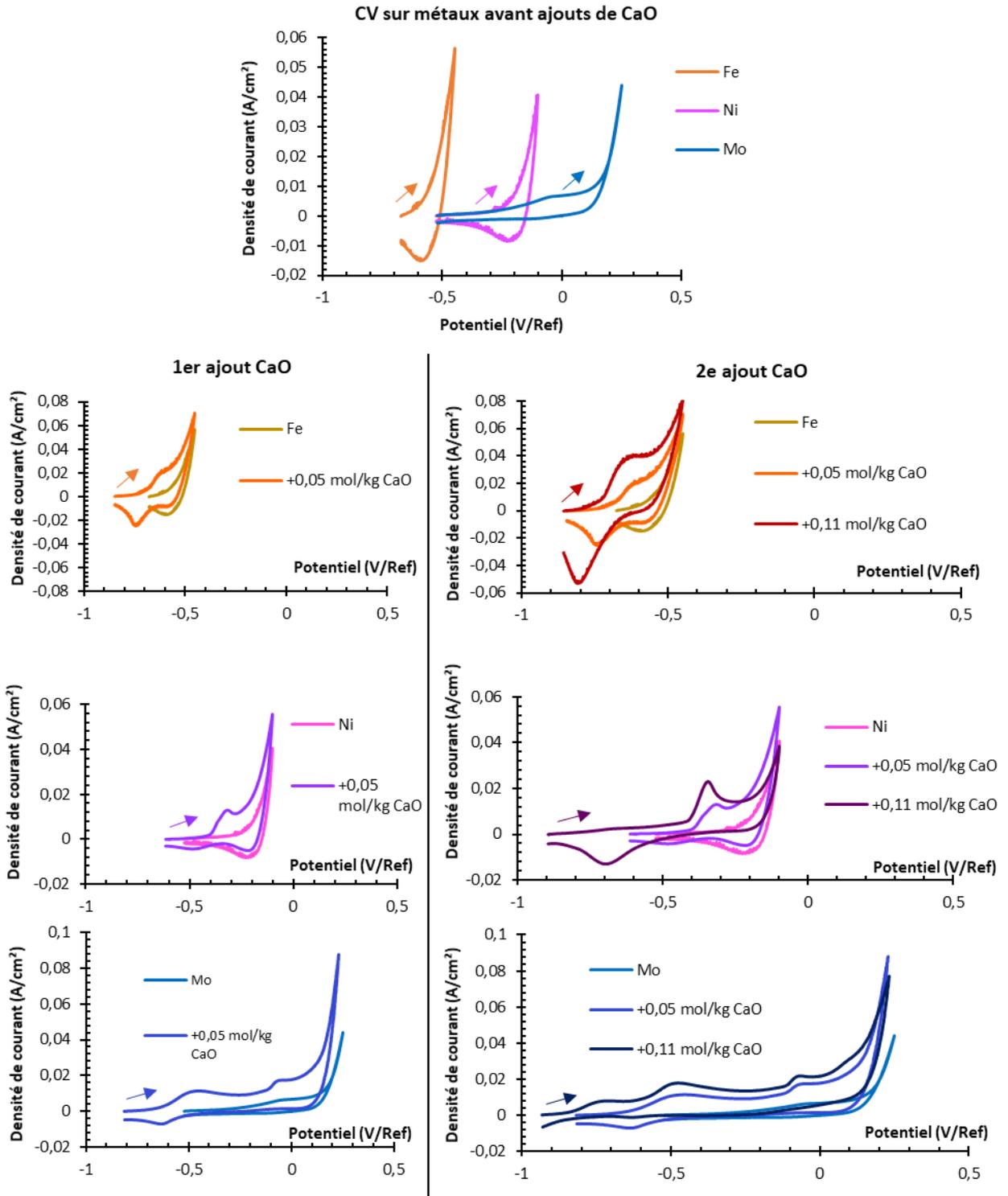


Figure 5.26 : Voltammogrammes du fer, nickel et molybdène avant et après ajouts successifs de CaO dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C sous flux d'argon (vitesse de balayage : 100 mV/s).

Ces effets sont attendus thermodynamiquement, avec pour exemple le cas du nickel, illustré **Figure 5.27**.

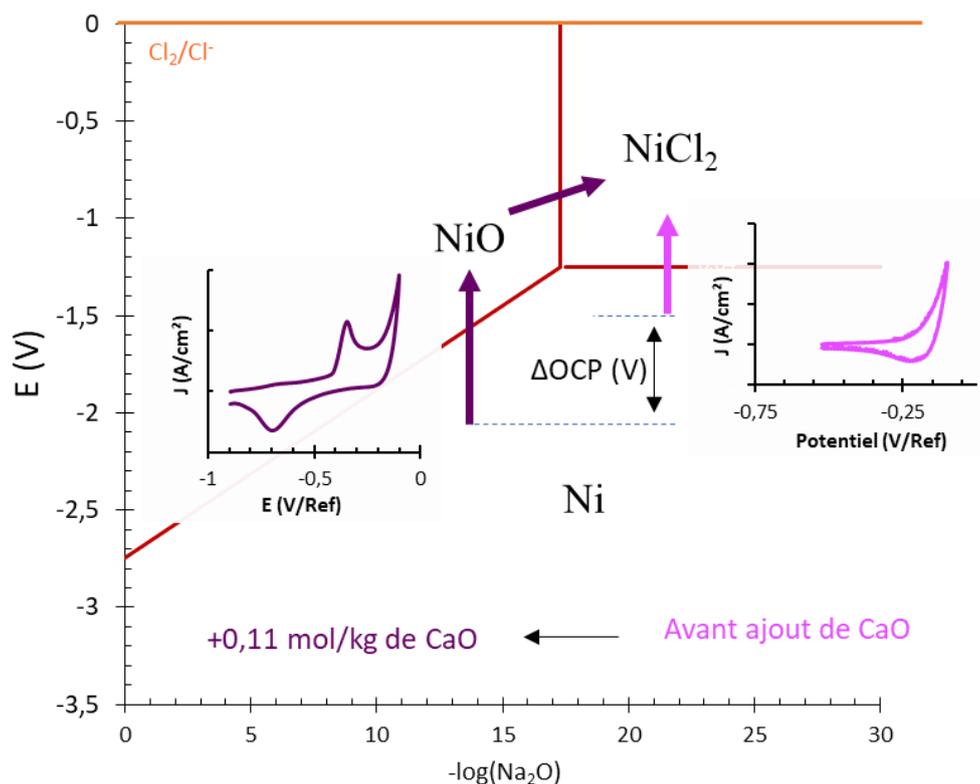


Figure 5.27 : Illustration de l'effet d'une augmentation de la teneur en ions oxyde sur la lecture du diagramme $E-pO_2$ du nickel dans $NaCl-CaCl_2$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Avant ajout de CaO, seul le système $NiCl_2/Ni$ est observé par voltammétrie cyclique. Après ajout de CaO, la diminution de l'OCP de l'électrode de nickel est prévue par calculs thermodynamiques par une diminution du potentiel standard du couple NiO/Ni , susceptible d'être formé à plus forte teneur en ions oxyde. Le premier pic d'oxydation observé vers $-0,35\text{ V/Ref}$ après ajout de CaO résulte de l'oxydation de Ni en NiO. Lorsque l'activité en ions oxyde diminue dans la couche limite de diffusion par balayage du potentiel imposé, le signal anodique s'estompe puis laisse apparaître à plus haut potentiel ($-0,1/\text{Ref}$) la limite anodique fixée par le système $NiCl_2/Ni$.

Une juxtaposition des potentiels de corrosion et ceux des pics d'oxydation du nickel mesurés par voltammétrie sur le diagramme $E-pO_2$ permet d'obtenir un ordre de grandeur de l'activité de l'espèce oxobasique impliquée dans l'oxydation du nickel, qui serait d'environ 10^{-17} avant ajout de CaO, puis d'environ 10^{-15} après ajout de $0,11\text{ mol/kg}$ de CaO. Cette première estimation reste à être confirmée, en poursuivant expérimentalement les ajouts de CaO dans le sel, en identifiant l'espèce oxobasique impliquée dans l'oxydation du Ni, et en s'assurant que NiO est bien formé à l'électrode. Cette estimation de l'activité devrait également être menée sur le fer et le molybdène, mais dont les véritables phases formées à forte teneur en ions oxyde sont à ce stade expérimentalement inconnues.

Afin d'étudier l'effet de la présence de O_2 dans le gaz de balayage, des voltammogrammes sur Fe, Ni et Mo ont été réalisés sous atmosphère d'air anhydre et sont présentés **Figure 5.28**.

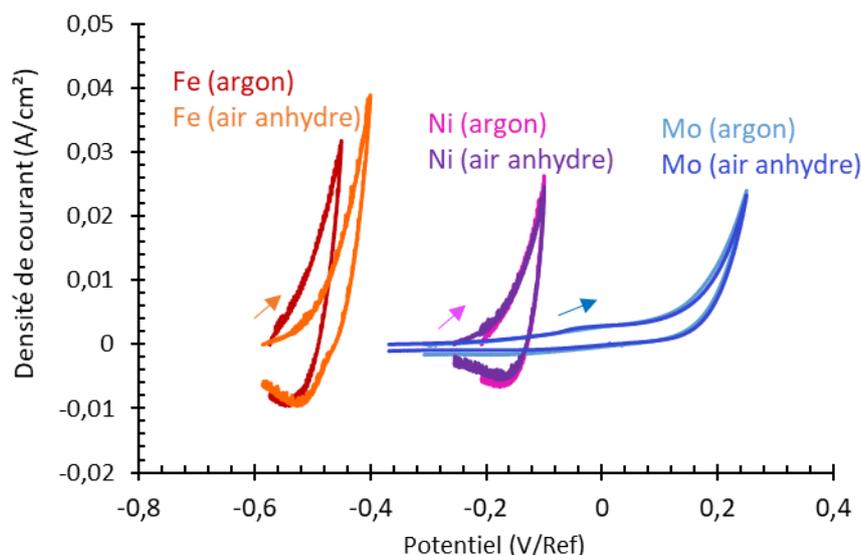


Figure 5.28 : Voltammogrammes du fer, nickel et molybdène sous argon et air anhydre dans NaCl-CaCl_2 à 600 °C (vitesse de balayage : 100 mV/s).

L'allure des voltammogrammes pour les trois métaux d'essais ne présente pas de différence notable entre un balayage d'argon et d'air anhydre. Une faible baisse des potentiels à circuit ouvert est observée pour le nickel et le molybdène après passage sous balayage d'air (diminution de -61 et -50 mV/Ref respectivement). Toutefois, leurs faibles évolutions peuvent être attribuées à des variations observées pour des essais prolongés, et les potentiels de corrosion mesurés ne peuvent pas réellement témoigner d'une influence de l'atmosphère d'air anhydre. Il n'apparaît pas de nouveau système redox sous balayage d'air anhydre pour les trois métaux, comme ce fut précédemment le cas après ajout de CaO. Seuls les signaux attribuables à la formation des chlorures métalliques sont présents sous air anhydre. Ces mesures permettent de formuler l'observation suivante :

- une forte pression partielle en O_2 n'a pu être associée à une formation favorisée d'oxydes ou d'oxychlorures métalliques dans NaCl-CaCl_2 à 600 °C.

Toutefois, au regard des pertes de masse (**Figure 5.9**) et des épaisseurs (**Figure 5.10**) importantes de couches de corrosion du C276 après 336 heures d'immersion sous balayage d'air anhydre, l'oxygène ne présente pas pour autant un caractère inerte vis-à-vis de la chimie du sel et des matériaux immergés. Par conséquent :

- une forte pression partielle en O_2 est associable à une plus forte corrosivité du sel fondu NaCl-CaCl_2 à 600 °C.

La ressemblance de faciès de corrosion entre le C276 corrodé dans $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$ et celui corrodé dans NaCl-CaCl_2 sous balayage d'air anhydre ne semble donc pas résulter des mêmes mécanismes de corrosion.

5.3.2 Relations entre O_2 , Cl_2 et H_2O

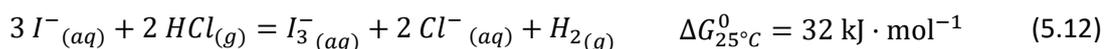
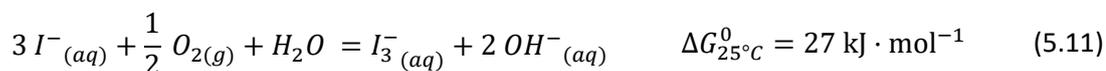
Le dichlore Cl_2 , étant susceptible d'être présent en milieux chlorures, est couramment désigné comme principale espèce oxydante dans les mécanismes de corrosion des matériaux immergés en milieux sels

fondus chlorures [42,131,132]. Néanmoins, tout comme l'oxygène, aucune donnée à ce jour n'a pu être vérifiée concernant sa solubilité et son activité dans le mélange NaCl-CaCl₂ à 600 °C, et plus généralement en milieux sels fondus chlorures. Il existe toutefois des méthodes de détection de chlore gazeux, qui permettrait par exemple de vérifier une éventuelle corrélation entre présence d'oxygène et production de chlore dans NaCl-CaCl₂. Une de ces techniques repose sur la détection colorimétrique en milieu aqueux de l'oxydation de I⁻ en I₃⁻ [133], selon la réaction suivante :



Incolore Jaune/brun

Un changement de couleur de la solution de I⁻ permet de signaler une production de Cl₂(g). Les autres gaz oxydants susceptibles d'être présents (O₂) ou produits (HCl) lors de nos essais réagissent de façon beaucoup moins favorable avec I⁻, selon les réactions :



Afin de détecter la production de chlore dans la cellule d'essai, l'expérience menée consiste à faire circuler l'air anhydre au-dessus du mélange NaCl-CaCl₂ fondu à 600 °C, tandis qu'en sortie de cellule le gaz sortant barbote dans une fiole contenant une solution de NaI (0,1 mol·L⁻¹). Un premier essai, réalisé par barbotage direct du gaz dans la fiole, sans sel fondu, est également réalisé par comparaison. La **Figure 5.29** schématise le dispositif et les résultats obtenus dans chaque condition.

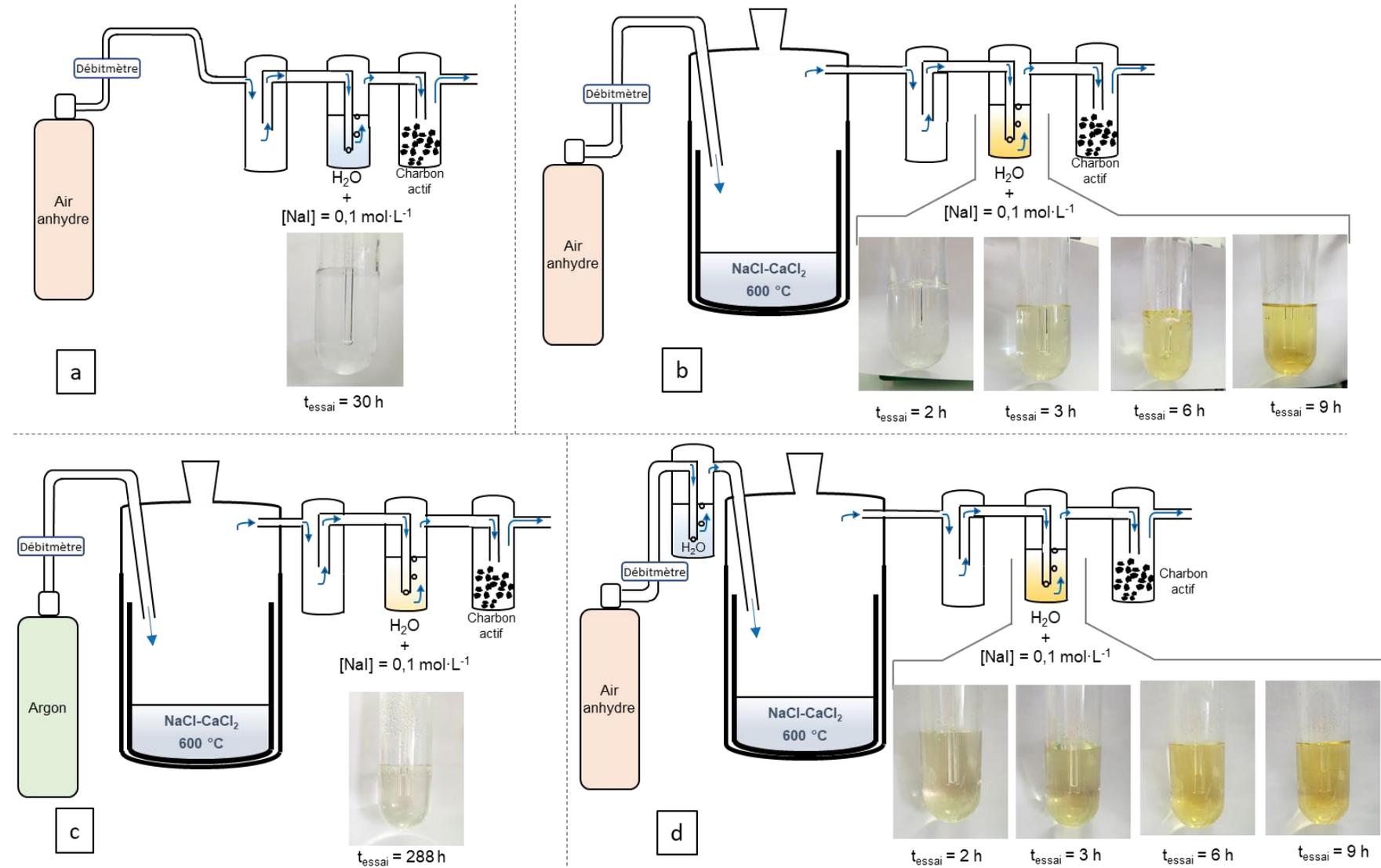


Figure 5.29 : Dispositif expérimental de détection de chlore gazeux (a) sans cellule sous air anhydre pur, (b) sous air anhydre, (c) sous argon, (d) sous air anhydre humidifié (débits de gaz fixés à $120\text{ mL}/\text{min}$) et avec balayage dans une cellule contenant NaCl-CaCl_2 à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

La solution de NaI contenue dans la fiole directement reliée à l'arrivée d'air anhydre, et représentée **Figure 5.29(a)**, est restée incolore jusqu'à 30 heures d'essai. Ce résultat confirme la faible réactivité des ions I^- avec l'oxygène, comme attendu thermodynamiquement par la réaction (5.11).

La **Figure 5.29(c)** montre qu'un flux d'argon de très haute pureté qui balaie le sel NaCl-CaCl₂ fondu provoque une légère coloration de la solution de NaI vers 288 h d'essai, ce qui permet d'affirmer que du chlore produit par le sel a permis l'oxydation de I^- en I_3^- selon la réaction (5.10).

Lorsqu'un flux d'air anhydre transite par une cellule dans laquelle est placé le mélange NaCl-CaCl₂ fondu à 600 °C (**Figure 5.29(b)**), la solution de NaI contenue dans la fiole prend une coloration jaune au cours d'une dizaine d'heures d'essai. Ce changement de couleur témoigne d'une oxydation des ions I^- en ions I_3^- , rendue possible par la formation plus massive de Cl₂ (g).

Ces observations permettent de formuler la conclusion suivante :

- la présence d'oxygène dans le gaz de balayage entraîne une production de chlore dans le sel. Cette production de chlore augmente avec la pression partielle en oxygène du gaz de balayage.

Une première hypothèse sur la réaction responsable de cette production de chlore concerne l'oxydation des ions chlorure par l'oxygène, selon l'équation :



Cet équilibre est attendu thermodynamiquement comme étant dépendant de l'oxoacidité du milieu, comme illustré par la droite verte sur le diagramme E-pO²⁻ du mélange NaCl-CaCl₂ à 600 °C présenté **Figure 5.30**.

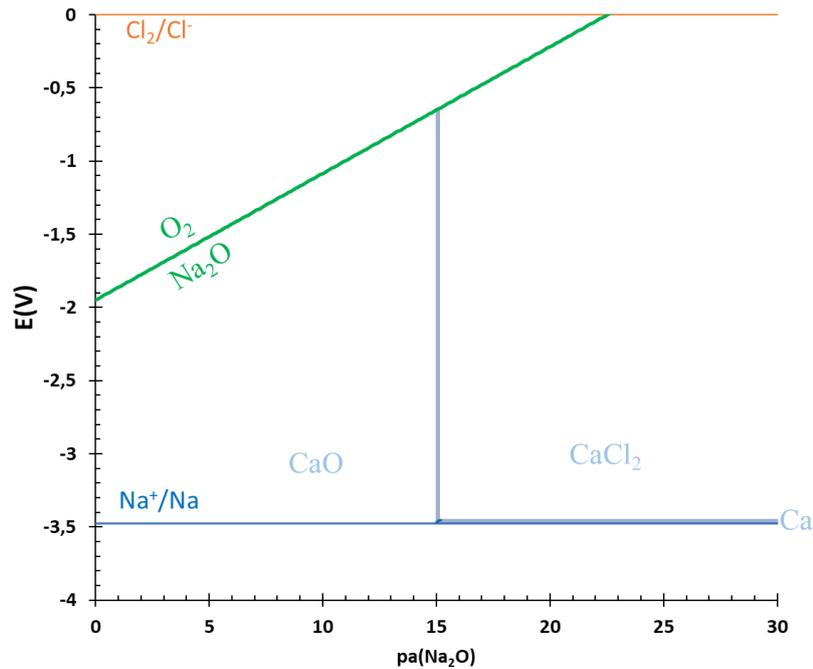


Figure 5.30 : Diagramme potentiel oxoacidité de NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

Les valeurs qui constituent les droites de ce diagramme restent à relativiser, dans la mesure où Na₂O est considéré pour le calcul comme la seule espèce donneuse d'ions oxyde, tandis que l'étude expérimentale des ions oxyde dans NaCl-CaCl₂ présentée au chapitre 3 rend compte de la coexistence de plusieurs espèces oxobasiques prédominantes dans le sel, chacune présentant une réactivité particulière.

D'après l'équilibre (5.13) représenté par la courbe verte sur le diagramme E-pO²⁻ **Figure 5.30**, une plus forte oxobasicité, c'est à dire une plus forte teneur en O²⁻ libres ou complexés, devrait permettre d'inhiber l'oxydation des ions chlorures et donc la production de chlore. Afin de vérifier cette supposition, l'expérience de détection de chlore sous balayage d'air anhydre est reproduite mais cette fois après ajout de 1,2 masse% de CaO dans le sel à 600 °C. Une représentation schématique de l'essai est présentée **Figure 5.31**.

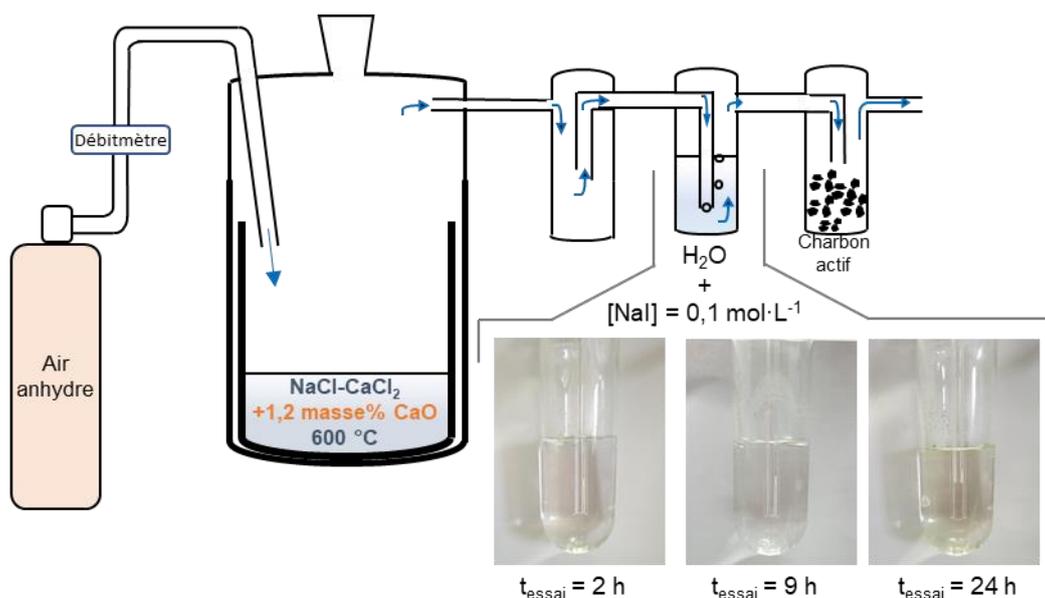


Figure 5.31 : Dispositif expérimental de détection de chlore gazeux avec balayage d'air anhydre dans une cellule contenant $\text{NaCl-CaCl}_2+\text{CaO}$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Aucun changement de couleur de la fiole contenant la solution de NaI n'a été détecté après 9 heures d'essai. Une légère coloration jaune de la fiole a été observée après 24 heures d'essai. Ces observations, comparées à celles obtenues **Figure 5.29**, confirment que la production de Cl_2 à partir de O_2 est liée à l'oxoacidité du milieu, selon l'équilibre (5.13).

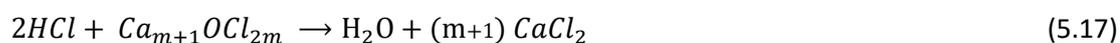
Aussi une forte teneur en ions oxyde dans NaCl-CaCl_2 permet de restreindre la production de chlore provenant de l'oxydation des ions chlorures par l'oxygène.

Lorsque l'expérience de détection du chlore est reproduite, sans CaO ajouté, mais cette fois en humidifiant l'air anhydre (**Figure 5.29(d)**), la solution de NaI se colore plus vite, et ce à même débit de balayage gazeux. Une augmentation de la cinétique de production de chlore à partir de O_2 en présence d'eau peut s'expliquer par la formation de HCl . Ce dernier peut être formé par réaction entre H_2O et les ions chlorure selon les réactions :



La présence de HCl peut ensuite accélérer la formation de Cl_2 de deux façons :

(1) HCl réagit avec les ions oxyde libres O^{2-} et complexés Ca_xOCl_y , selon les réactions suivantes :



Ces deux réactions ont pu être observées expérimentalement par suivi du potentiel d'une sonde en zircone yttrée et par voltammétrie cyclique lors d'un barbotage de HCl dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C (**Figure 3.17**). Cette consommation des ions oxyde peut entraîner une évolution de l'équilibre (5.13) vers la production de chlore, et donc accélérer sa formation en comparaison à sa vitesse de formation au cours de l'essai sous air anhydre pur.

(2) HCl réagit directement avec O₂ pour former Cl₂, selon la réaction :



Là aussi, une plus grande teneur en eau dans l'air de balayage induirait une plus grande production de chlore dans le sel fondu. Dans les deux cas de figure, H₂O est reformé en produit de réaction et peut de nouveau produire HCl, ce qui permet d'installer dans le sel des cycles auto-entretenus de formation d'espèces oxydantes.

L'équilibre (5.18) est intéressant dans la mesure où il fait intervenir les quatre espèces oxydantes couramment considérées en milieux sels fondus chlorures. Ces espèces et leurs domaines de stabilité respectifs pour des activités unitaires à 600 °C sont représentés **Figure 5.32**

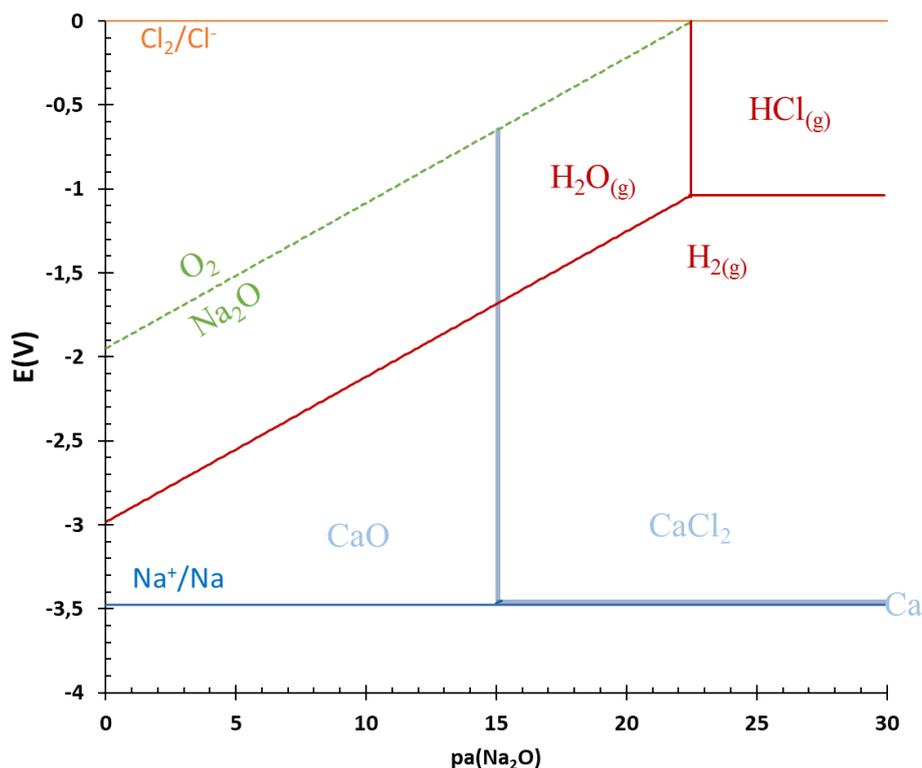


Figure 5.32 : Diagramme potentiel oxoacidité de H₂O dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

En ce qui concerne le potentiel redox non imposé du sel fondu NaCl-CaCl₂, il a été évoqué en introduction (section 1.3.1) qu'il dépendait intrinsèquement de l'activité en Cl₂. Toutefois il a été montré que cette activité en Cl₂ dépendait de l'activité en O₂ et de celle en H₂O/HCl. Tous ces équilibres

établissent le potentiel redox du sel fondu, suffisamment élevé en condition quasi-stationnaire pour se montrer corrosif vis-à-vis des métaux et alliages insérés dans le sel.

En termes d'oxoacidité, la prédominance respective de ces espèces oxydantes va également dépendre de l'activité de chaque espèce susceptible de contribuer à l'oxobasicité du milieu, tels que les ions oxyde libres et complexés. D'après le diagramme **Figure 5.32**, une augmentation de l'oxobasicité du sel devrait favoriser la formation de H₂O à partir de HCl. Des essais combinant à la fois des faibles puis fortes teneurs en H₂O en présence de faibles puis fortes teneur en O²⁻ seraient à mener. A ce stade, il est difficile d'affirmer si la production de chlore favorisée sous air humidifié dépend davantage du couple de réactions (5.16)/(5.17) ou de la réaction (5.18).

La prochaine section s'attache à clarifier les relations existantes entre les activités en H₂O et O²⁻.

5.3.3 Relation entre H₂O et O²⁻

La production de H₂ détectée par chromatographie gazeuse après introduction de chrome atteste que H₂O est une espèce réactive dans le sel NaCl-CaCl₂ à 600 °C, sans toutefois pouvoir lever le doute concernant sa ou ses véritables formes dans le sel. Comme évoqué précédemment, il est toutefois attendu que H₂O réagisse avec les ions chlorures présents dans le sel selon la réaction :



Et/ou par son hydrolyse :



La première réaction, qui associe la teneur en H₂O et celle en ions oxyde libres, n'a pu être mise en évidence lors du suivi du potentiel de membrane d'une sonde de zircone yttrée sous argon humidifié, comme présenté précédemment section 5.2.1.2. Au contraire, un passage sous argon humide semblait davantage induire une légère augmentation du potentiel de la sonde, ce qui traduirait davantage une diminution de la teneur en ions oxyde libres.

Néanmoins, il faut considérer une coexistence entre ions oxyde libres et ions oxyde complexés. Or ces derniers, majoritaires, ne sont pas détectables par sonde de zircone yttrée comme l'a conclu l'étude des ions oxyde présentée dans le troisième chapitre. Si un balayage d'argon humidifié pouvait éventuellement diminuer la teneur en ions oxyde libres, quand est-il de celle en ions oxyde complexés ?

La voltammétrie cyclique sur électrode de tungstène permet d'acquérir des signaux d'oxydation liés à l'activité en ions oxyde complexés, comme décrit en 3.2.3. La **Figure 5.33** présente les voltamogrammes obtenus sur électrode de tungstène dans NaCl-CaCl₂+CaO dans le domaine anodique sous balayage d'argon et d'argon humidifié.

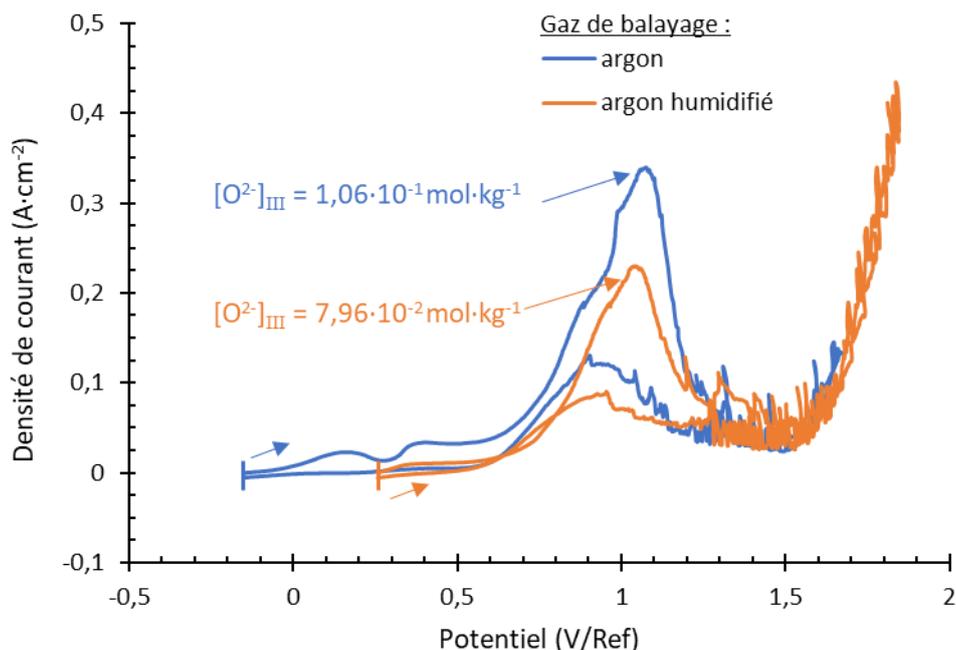
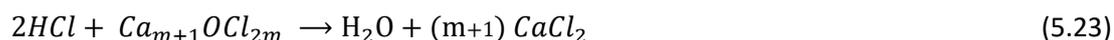


Figure 5.33 : Voltammogrammes cycliques sur électrode de tungstène dans NaCl-CaCl₂+CaO (0,6 masse%) à 600 °C avec une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ sous différentes atmosphères de balayage.

La densité de courant du pic d'oxydation situé vers 1,05 V/Ref, proportionnelle à la concentration en ions oxyde complexés, diminue après mise sous atmosphère d'argon humidifié. D'autre part, le potentiel à circuit ouvert de l'électrode de tungstène augmente et les systèmes redox à plus bas potentiels (0,15 et 0,35 V/Ref) ne sont plus détectés. Ces phénomènes sont contraires à ceux précédemment observés sur les voltammogrammes des métaux purs lors de l'ajout de CaO dans NaCl-CaCl₂ (**Figure 5.26**), et traduisent une diminution de l'activité en ions oxyde libres et complexés.

Une diminution simultanée des teneurs de ces espèces peut être attribuée à l'apparition de HCl, capteur d'ions oxyde, formé par les réactions (5.19) et (5.20). Toutefois, le fait que l'introduction de H₂O n'induit pas d'augmentation de O²⁻ suggère que la réaction (5.20) serait plus favorable. La séquence réactionnelle la plus probable s'écrirait :



H₂O serait reproduit à l'issue de ces réactions, puis réagirait à la façon d'un cycle réactionnel. L'aspect cinétique serait à déterminer afin d'estimer les étapes limitantes, et d'identifier les espèces prédominantes dans un état quasi-stationnaire. Il serait également pertinent d'évaluer l'impact général des ions hydroxydes en termes de complexation, de chimie du sel, et de corrosion des matériaux.

En conclusion, la présence de H₂O se révèle néfaste en termes de corrosivité du milieu, car elle peut favoriser la formation (réaction (5.21)) à la fois de HCl et OH⁻ oxydants, mais également par la suite de Cl₂ (réactions (5.13) et (5.18)).

Même si le voltamogramme **Figure 5.33** laisse entendre qu'une forte teneur en H₂O dans le gaz de balayage induit une diminution des teneurs en ions oxyde, ce n'est pas ce qui se produit pour H₂O présent dans le sel avant fusion. Comme mentionné dans la section 2.1.2 dédiée à la préparation du sel, une grande quantité d'eau est présente sous forme adsorbée dans le sel au moment de la fusion. CaCl₂ présente comme beaucoup d'halogénures d'alcalins ou d'alcalino-terreux un caractère hygroscopique. Lors de son stockage ou de sa préparation, CaCl₂ peut adsorber l'eau pour former des composés hydratés CaCl₂·nH₂O. A partir de 280 °C [101], CaCl₂ subit une réaction d'hydrolyse :



Une fois le sel fondu, le CaO produit peut se dissocier en ions oxyde libres ou complexés. Par conséquent, les sels de chlorures préparés sous air ambiant présentent généralement des signaux attribuables aux ions oxyde plus marqués que ceux préparés en atmosphère inerte. L'eau adsorbée dans le sel non fondu peut ne pas avoir le même impact que l'eau introduite dans le sel après sa fusion.

5.3.4 Impact de H₂O sur la corrosion

Les résultats obtenus lors de l'analyse du gaz de balayage par chromatographie gazeuse après immersion de chrome dans NaCl-CaCl₂ fondu à 600 °C rendent compte de deux phénomènes :

- H₂O (éventuellement dissocié sous forme de HCl et OH⁻) constitue bien une espèce oxydante active dans le sel, comme en témoigne la production immédiate de H₂ après introduction de chrome dans le sel. Une plus grande teneur en H₂O dans le gaz de balayage entraîne par ailleurs une augmentation de la cinétique d'oxydation.
- H₂O provient à la fois de l'humidité résiduelle après fusion du sel, et de l'humidité du gaz de balayage employé.

Dans le cadre des essais d'immersion du C276 dans NaCl-CaCl₂ sous différentes atmosphères, les résultats obtenus sous balayage du mélange N₂/90ppm H₂O se sont distingués par une couche de corrosion d'épaisseur près de trois fois moins grande que celle obtenue sous balayage d'argon, et par la formation d'une couche surfacique d'oxyde de molybdène MoO₂. Il s'agit du seul essai après lequel une couche adhérente, continue et compacte de MoO₂ a été observée à la surface du C276, dans notre étude et à notre connaissance dans la littérature de la corrosion des bases Ni dans les chlorures fondus.

L'existence de cette couche de MoO₂ doit être rendue possible à la fois par des conditions d'oxoacidité propices, qui permettent de former cet oxyde sans entraîner sa dissolution basique ou acide dans le sel, et par un pouvoir oxydant du sel suffisamment modéré pour ne pas oxyder le molybdène au-delà du degré d'oxydation +IV. La **Figure 5.34** représente le diagramme potentiel-oxoacidité du molybdène dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C. Toujours en privilégiant une lecture prudente du diagramme, notamment vis-à-vis de l'activité des espèces présentes et de la nature de la réelle espèce oxobasique (autre que

Na_2O), on peut constater que le domaine de stabilité de MoO_2 reste très restreint, dans la mesure où la majorité des phases oxydées du molybdène sont issues d'une oxydation du molybdène au degré +VI. D'après ce même diagramme, MoO_2 semble se former préférentiellement en conditions oxoacides, c'est-à-dire sous faible activité en ions oxyde. Ces conditions oxoacides thermodynamiquement requises semblent appuyer nos interprétations précédentes, qui suggéraient que la présence de H_2O dans le gaz de balayage induisait une diminution de la teneur en ions oxyde dans NaCl-CaCl_2 , par production de HCl capteur d'ions oxyde.

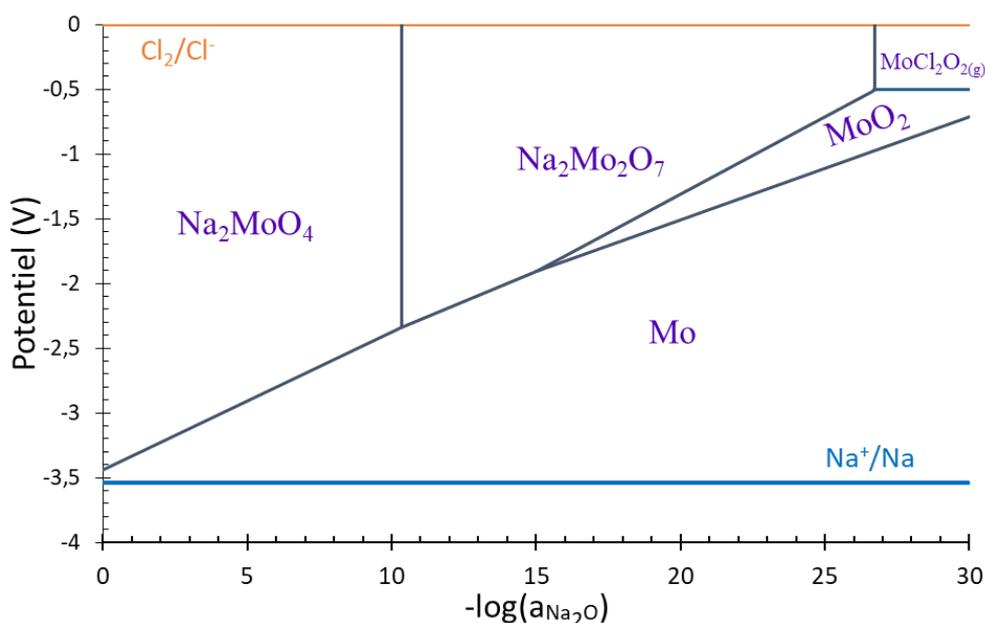


Figure 5.34 : Diagramme potentiel-oxoacidité du molybdène dans NaCl-CaCl_2 à 600 °C.

A ce stade, il serait important de déterminer si l'oxygène qui constitue MoO_2 provient de H_2O ou d'une autre espèce oxygénée, telle que O_2 ou O^{2-} .

Par ailleurs, la partie de l'échantillon exposée au gaz de balayage $\text{N}_2/90$ ppm H_2O après les 336 heures d'essai (**Figure 5.24**) n'a quasiment pas été corrodée. Bien que la probable formation d'un mince film de sel condensé avec une composition inconnue n'est pas à écarter, il faut remarquer que cette même partie de l'échantillon montrait sous balayage d'argon une zone corrodée distinguable (**Figure 5.16**), pour la même température et la même durée d'essai. Si on considère que N_2 est aussi inerte que Ar vis-à-vis des matériaux, nous avons remarqué que la présence de H_2O n'est pas le seul paramètre qui distingue les deux gaz.

L'analyse par chromatographie gazeuse des différents gaz d'essais employés lors de nos travaux, présentée dans le **Tableau 5.1**, a révélé des teneurs en oxygène différentes entre la bouteille d'argon (ultrapur alphasgaz 2) utilisée jusqu'à présent pour nos essais, et la bouteille d'azote mélangé avec 90 ppm H_2O . Leurs teneurs respectives ont été mesurées à environ 200 ppm et 60 ppm. Même si ces teneurs paraissent surestimées, notamment en raison d'un étalonnage réalisé à partir d'une bouteille de 20 vol.% O_2 , cette analyse rend toutefois compte d'une teneur en oxygène près de trois fois plus grande dans l'argon que dans l'azote mélangé. Il est dès lors difficile d'attribuer la formation de la couche de MoO_2 à la surface du C276 corrodé sous balayage de $\text{N}_2/90$ ppm H_2O à la seule présence de

H₂O dans le gaz de balayage, à une pression partielle en oxygène moindre, ou à une combinaison des deux facteurs.

Le diagramme pCl₂-pO₂ du molybdène est donnée **Figure 5.35** [134]. Celui-ci rend compte des différentes espèces (chlorures, oxychlorures et oxydes) formées à partir de l'oxydation du molybdène sous différentes pressions partielles de O₂ et Cl₂. Ces dernières ne sont pas indépendantes l'une de l'autre dans notre cas d'étude, mais ce diagramme fournit des informations sur les conditions requises pour former MoO₂.

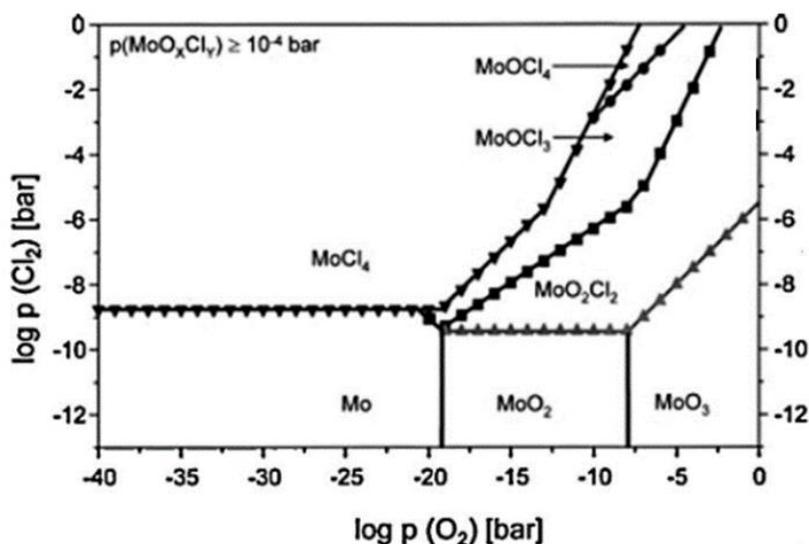


Figure 5.35 : Diagramme de stabilité du molybdène en fonction de la pression partielle en dioxygène et en dichlore à 850 °C [134].

Tableau 5.3 : Températures de fusion (T_m), de sublimation (S), d'ébullition (T_b) et températures auxquelles les pressions partielles (T_{p4}) ou les pressions de vapeurs saturantes (T_4) sont $>10^{-4}$ bar de composés de types chlorures, oxychlorures et oxydes de molybdène [130].

Composé	T_m (°C)	T_b (°C)	T_{p4} (°C) [134]	T_4 (°C) [134]
Mo	2622 [135]	4639 [136]	-	-
MoCl ₃	1027 [101]	-	-	137,2
MoCl ₄	317 [101]	407 [101]	139,2	137,2
MoCl ₅	194 [137]	268 [137]	64,3	63,8
MoO ₂ Cl ₂	-	-	53,2	53,2
MoOCl ₃	100 (S) [137]	-	119,6	83,6
MoOCl ₄	-	-	-5,7	-5,7
MoO ₂	1927 [101]	-	-	-
MoO ₃	795 [135]	1115 [136]	-	-

Le **Tableau 5.3** fournit des données concernant les températures de changement de phases des différents composés de types chlorures, oxychlorures et oxydes de molybdène. Ce tableau permet de rendre compte de la grande volatilité de la majorité des chlorures et oxychlorures de molybdène. La majorité des faciès observés après immersion du C276 dans NaCl-CaCl₂ dans les différentes conditions d'oxoacidité, sous balayage d'argon et d'air anhydre ont systématiquement présenté un

appauvrissement prononcé en Mo dans la zone corrodée, sans oxyde de Mo formé de façon interne ou externe. Bien que le ou les composés formés dans chaque cas d'étude restent à identifier, les faibles températures de fusion, de sublimation et les fortes pressions partielles de ces produits d'oxydation du molybdène peuvent expliquer l'absence de produits de corrosion à base de Mo présents à proximité de la zone corrodée dans tous ces essais.

En ce qui concerne MoO₂, formé sous balayage de N₂/90 ppm H₂O, le diagramme de prédominance présenté **Figure 5.35** permet de rendre compte de la faible pression partielle en Cl₂ et O₂ nécessaire pour former MoO₂. La pression partielle en oxygène doit également rester suffisamment réduite pour ne pas former MoO₃. Comme le suggèrent les résultats obtenus en 5.3.2, la faible pression partielle en O₂ dans le mélange N₂/H₂O pourrait permettre de former de façon compacte et continue MoO₂ en surface de l'échantillon de C276. En d'autres termes, cette couche de MoO₂ pourrait être davantage attribuable à une faible pression partielle en O₂ qu'à une forte teneur en H₂O dans le gaz de balayage.

Une expérience pertinente en vue d'évaluer les impacts respectifs de O₂ et H₂O dans la formation de MoO₂, serait de reproduire l'immersion du C276 dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C, mais sous un balayage d'azote anhydre présentant également une pression partielle faible en O₂. La présence ou non d'une couche de MoO₂ formée après immersion permettrait de savoir quelle serait l'influence de H₂O dans sa formation.

5.3.5 Ebauche de mécanisme

Au regard de toutes les données théoriques et expérimentales consultées et obtenues, les différents phénomènes identifiés et impliqués dans la corrosion des matériaux en milieux sels fondus chlorures ont été rassemblés dans le schéma récapitulatif présenté **Figure 5.36**. Ce schéma a pour but d'offrir une vision générale des différentes réactions entre le gaz de balayage, le sel fondu et un matériau métallique. Ce dernier est représenté de façon simplifiée sous la forme d'un alliage Ni-xCr, mais dont les réactions présentées répondent aux différents faciès observés dans le cas de l'alliage C276, à la composition plus complexe.

Le **Tableau 5.4** restitue les différentes réactions représentées sur ce schéma, et y associe les sections du manuscrit ou les figures qui en font référence. Les mécanismes présentés restent, à ce stade, provisoire et nécessitent d'être approfondis par des observations et interprétations supplémentaires.

Un résumé de ces mécanismes présentés **Figure 5.36** et récapitulés par les réactions du **Tableau 5.4** est le suivant :

- O₂ augmente le potentiel du sel par formation de Cl₂ et entraîne la formation d'ions oxydes (non électro-actifs) ;
- H₂O augmente le potentiel du sel par formation de Cl₂ via la consommation d'ions oxyde libres ou complexés (avec insertion de OH⁻ électro-inactif) et produit des espèces corrosives de type OH⁻ ou HCl.
- Ainsi une forte pression partielle en oxygène dans le gaz de balayage augmente fortement la teneur en Cl₂ et induit la formation de chlorures métalliques solubles entraînant une forte dissolution de l'alliage C276.

- Dans des conditions oxoacides (faibles teneurs en ions oxyde), les espèces oxydables (Cr, Fe, Mo) se dissolvent dans le sel sous forme de chlorures solubles et l'oxygène présent (sous forme O_2 dissous ou H_2O dissous) diffuse dans l'alliage au degré d'oxydation zéro (oxydation par H^+ dans le cas de H_2O dissous) engendrant une oxydation interne de l'alliage.
- Dans des conditions oxobasiques (fortes teneurs en ions oxyde), les espèces oxydables (Cr, Fe, Mo) se dissolvent dans le sel sous forme d'oxydes solubles ou d'oxychlorures solubles par dissolution basique.

Tableau 5.4 : Equations décrites dans la représentation schématique des mécanismes de corrosion dans $NaCl-CaCl_2$ à 600 °C.

	Equations	Sections	Figures
Chimie du sel	$\frac{1}{2}O_2 + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + O^{2-}$	5.3.2	Figure 5.29, Figure 5.30, Figure 5.31
	$O_2 + 2HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O$	5.3.2	Figure 5.29
	$H_2O + Cl^- \rightarrow OH^- + HCl$	5.3.2, 5.3.3	Figure 5.33
	$2HCl + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2Cl^-$	3.3.3, 5.3.3	Figure 3.17, Figure 5.33
	$2HCl + Ca_{m+1}OCl_{2m} \rightarrow H_2O + (m+1)CaCl_2$	3.3.3, 5.3.3	Figure 3.17, Figure 5.33
	$(m+1)Ca^{2+} + O^{2-} + 2mCl^- \rightleftharpoons Ca_{m+1}OCl_{2m}$	3.2.3.1	Figure 3.7, Figure 3.10, Figure 3.12
Corrosion	<u>Faible aO^{2-}</u> $\frac{1}{2}Cl_2 + O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + Cl^-$ $2Cr + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Cr_2O_3$	4.1.2.5	Figure 4.8, Figure 4.22
	<u>Forte aO^{2-}</u> $Cr + 3Cl_2 + 4O^{2-} \rightarrow CrO_4^{2-} + 6Cl^-$	4.1.2.3, 5.3.1	Figure 4.5, Figure 4.8, Figure 5.26
	<u>Forte P_{O_2}</u> $Cr + \frac{x}{2}Cl_2 \rightarrow CrCl_x$ $Ni + Cl_2 \rightarrow NiCl_2$	5.2.7, 5.3.1, 5.3.2	Figure 5.18, Figure 5.28, Figure 5.29
	<u>Corrosion de la surface non immergée</u> $Cr + \frac{x}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow CrCl_x$ $2CrCl_x + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Cr_2O_3 + xCl_{2(g)}$ $2Cr + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightarrow Cr_2O_3$	5.2.6.2, 5.2.7.2, 5.2.8.2	Figure 4.21, Figure 4.29, Figure 5.16 Figure 5.20, Figure 5.24

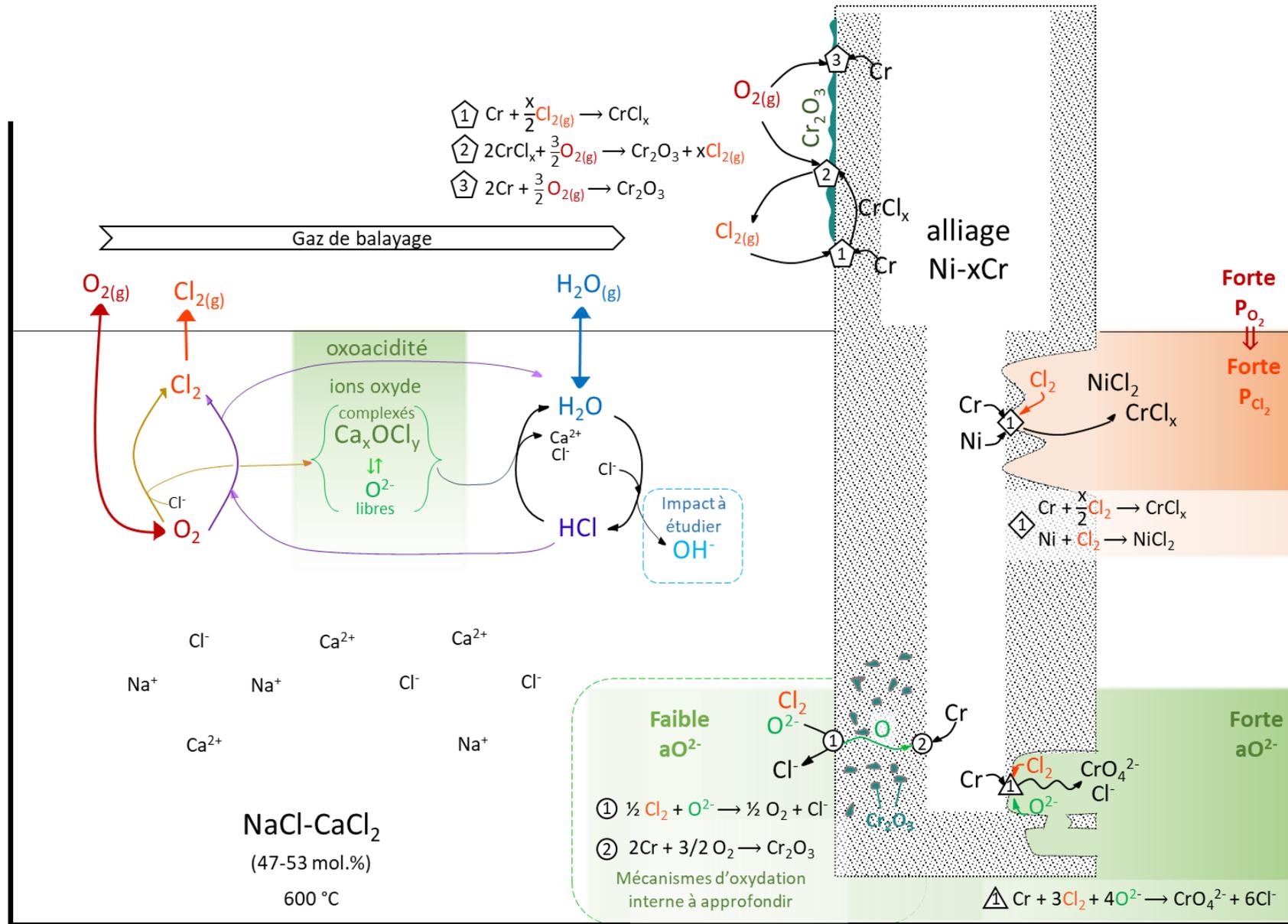


Figure 5.36 : Représentation schématique des mécanismes de corrosion dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C

Conclusion générale - Perspectives

Le concept de réacteur à sel fondu est reconnu à travers le monde comme une rupture technologique, capable de répondre aux obstacles rencontrés par la génération actuelle de réacteurs nucléaires. Les différents projets de recherche impliqués dans son développement permettent d'entrevoir de nouvelles opportunités en termes de durabilité des ressources, d'élimination des déchets d'actinides et de sécurité intrinsèque. Les sels de chlorures favorisent un spectre de neutrons capables d'améliorer la surgénération et la combustion d'actinides. Cependant, aucun matériau structurel pour une cuve d'un réacteur à sel chloré ne fait consensus.

L'objectif principal de cette thèse était d'obtenir une meilleure compréhension de la chimie des sels de chlorures fondus et des mécanismes de corrosion des matériaux à leur contact. Le but final étant d'être en mesure de sélectionner un matériau de structure résistant aux conditions d'exploitation d'un réacteur à sels fondus chlorures à spectre rapide.

Les matériaux de structure, alliages métalliques avancés ou céramiques, destinés au contact du sel fondu dans les réacteurs à sels fondus seront soumis à des températures de fonctionnement élevées, à des flux importants de neutrons, et à un milieu hautement corrosif. La composition du sel fondu regroupe le sel majoritaire mais aussi les produits de fission et les impuretés oxydantes telles que O_2 , H_2O , HCl , Cl_2 . Ces dernières constituent un des principaux facteurs influençant les processus de dégradation de matériaux. Cependant, la composition du sel devrait également évoluer au cours du temps en raison de la formation de transuraniens, de produits de fission, de produits de corrosion et de l'introduction de contaminants. Tous ces éléments créeront un environnement très complexe et évolutif qui affectera les matériaux de structure. Le développement de matériaux avancés résistants à long terme à ces milieux extrêmes reste un élément clé pour la conception des réacteurs à sels fondus.

A travers la littérature, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans divers sels de chlorures et dans différentes conditions d'essais (atmosphère, température, contenant...) confirme la meilleure tenue des alliages à base de nickel comparée à celle des alliages à base de fer. A côté de l'élément d'alliage majeur, la nature et la teneur des éléments secondaires ont un impact important sur la tenue de l'alliage, bien que leurs bénéfices et leurs rôles soient encore discutés. Malheureusement, peu d'auteurs, au-delà de l'estimation des vitesses de corrosion et de l'identification des produits formés, proposent des mécanismes de corrosion devant la complexité des interactions impliquées et le peu d'acquis expérimentaux des systèmes considérés.

Dans le but de comprendre les mécanismes de dégradation en question, il est important de considérer dans un premier temps des systèmes simples (sel fondu et matériaux candidats) et expérimentalement accessibles. Cette approche est d'autant plus importante qu'un sel fondu de chlorures présente généralement un caractère corrosif même dans les meilleures conditions d'essai. Pour ce faire, il a été nécessaire d'étudier l'influence de deux facteurs clés dans les processus de corrosion milieux sels fondus : la teneur en ions oxyde, appelée oxoacidité, et la corrosivité du milieu.

Le premier paramètre a nécessité la mise en œuvre de moyens de quantification, en vue de pouvoir suivre et faire varier l'oxoacidité du mélange d'étude $NaCl-CaCl_2$ fondu à 600 °C. Les trois méthodes

employées sont la pH-métrie, la voltammétrie cyclique et la sonde de zircone yttrée. Les deux dernières techniques, de nature in-situ, ont été exploitées et comparées afin de mettre en évidence la chimie des ions oxyde dans le sel. Cette comparaison a permis de confirmer la coexistence d'ions oxyde dits libres O^{2-} et d'autres, majoritaires, sous des formes complexées $[Ca_xOCl_{2x}]^{2-}$. Toutes ces formes contribuent à l'oxoacidité du sel fondu, et présentent des réactivités différentes. La voltammétrie cyclique sur électrode de tungstène permet ainsi de suivre la concentration en ions oxyde à la fois libres et complexés, tandis que la sonde de zircone yttrée n'est sensible qu'à la forme libre de ces ions oxyde.

Suite à l'étalonnage de ces deux méthodes, différents moyens de purification des ions oxyde ont été comparés. L'effet des ajouts de $MgCl_2$, de $ZrCl_4$ et d'un barbotage de HCl a été évalué sur la réduction de l'oxobasicité du sel. Ces essais ont permis de fixer différentes conditions d'oxoacidité pour mener des essais d'immersion d'échantillons. Les comportements de la céramique Cr_2AlC , l'Hastelloy C276 à base de Ni et l'acier inoxydable 304 ont été étudiés. Des échantillons de ces trois matériaux ont été immergés pendant 336 h à 600 °C dans NaCl-CaCl₂ statique. A ce dernier, est ajouté CaO pour obtenir une teneur élevée en ions oxyde, $MgCl_2$ pour obtenir une teneur intermédiaire en ions oxyde, ou un excès de $ZrCl_4$ pour obtenir une faible teneur en ions oxyde.

Les résultats obtenus indiquent d'une part que la résistance à la corrosion des matériaux étudiés augmente dans l'ordre : SS304 < C276 < Cr_2AlC , et d'autre part que la nature des produits de corrosion formés diffère selon l'oxoacidité et la présence d'élément complexant dans le sel. Les deux alliages ont montré des faciès et des produits de corrosion nettement différents en fonction de l'oxoacidité du milieu, mais également selon la présence d'élément réactif tel que Mg^{2+} , qui s'incorpore aux couches de corrosion formées. En revanche, le carbure ternaire Cr_2AlC a montré un mécanisme de corrosion indifférent des conditions d'oxoacidité, avec toutefois une cinétique de corrosion plus marquée dans le milieu très appauvri en ions oxyde.

Le deuxième axe d'étude a porté sur la corrosivité du sel NaCl-CaCl₂, et en particulier sur le rôle des impuretés oxydantes les plus décrites en milieux chlorures, telles que Cl_2 , O_2 , H_2O et HCl. Difficilement quantifiables in-situ, nos études ont permis de démontrer d'une part la coexistence de ces espèces, et d'autre part l'interdépendance entre ces dernières et leur dépendance avec la teneur en ions oxyde dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C.

Des essais d'immersion de matériaux, couplés à des études électrochimiques du sel, nous ont permis de proposer différents équilibres qui pourraient régir les mécanismes de corrosion dans NaCl-CaCl₂ à 600 °C. Les principales conclusions obtenues suggèrent que la teneur en oxygène, responsable de la formation de chlore dans le sel et dans le gaz de balayage, constitue un facteur prépondérant dans la dégradation des matériaux. D'autre part, une forte teneur en ions oxyde diminue le pouvoir oxydant (potentiel) du sel, mais rend les éléments métalliques oxydés plus solubles. D'autres expérimentations seraient à mener afin d'étayer nos résultats et interprétations, notamment de façon à conjuguer l'effet du pouvoir oxydant de l'atmosphère d'essai et de l'oxoacidité du milieu sur la corrosion des matériaux.

En perspective, les études suivantes devraient être menées :

- d'une façon générale, évaluer les moyens expérimentaux et théoriques qui permettraient d'amener une dimension davantage quantitative à nos mesures électrochimiques et nos essais d'immersion.
- une étude plus poussée de l'analyse des gaz produits par le sel avant et après immersion d'échantillon métallique (Cr ou alliage). Les mesures obtenues par chromatographie gazeuse seraient à affiner par un étalonnage plus précis, et les solutions aqueuses de l' prévues pour la détection de Cl_2 seraient à doser afin de quantifier le chlore produit. Une méthode d'analyse plus poussée par spectroscopie de masse pourrait permettre de compléter notre identification des espèces gazeuses produites par le sel avant et après immersion d'échantillons.
- une analyse complète des sels après essai d'immersion, ce qui permettrait d'effectuer des bilans matières pour chaque élément d'alliage, et ainsi de pouvoir appréhender le caractère soluble ou volatile des composés formés.
- l'identification d'électrode de référence inerte dans le sel, sur les gammes de potentiel et d'oxoacidité envisagées, ce qui permettrait de minimiser les perturbations potentiométriques, l'incorporation d'éléments étrangers dans les mécanismes de corrosion, et de suivre sur le très long terme le potentiel de corrosion des matériaux conducteurs immergés.
- des essais cinétiques, afin de pouvoir à la fois suivre l'évolution des faciès de corrosion à court et long termes, ainsi que pour déterminer plus précisément le type de cinétique et leurs constantes associées.
- mener des essais d'immersion combinant d'une part, fort ou faible pouvoir oxydant du sel, et d'autre part, forte et faible oxoacidité du sel. Le rôle et la prédominance de H_2O dans les mécanismes de corrosion dans les différentes conditions de potentiel et d'oxoacidité restent également à déterminer. Des études approfondies méritent d'être menées concernant l'influence de l'activité des ions hydroxydes OH^- sur la chimie des sels de chlorures et sur les mécanismes de corrosion.
- une étude approfondie autour des matériaux alumino-formeurs, comme Cr_2AlC ou des alliages contenant Al, et évaluer le bénéfice d'une pré-oxydation de ces matériaux avant essai d'immersion.

La compréhension du rôle de chaque impureté oxydante et complexante dans le sel fondu est un élément clé pour permettre la compréhension des mécanismes de corrosion. Néanmoins, il paraît évident que dans le cas d'un réacteur nucléaire à sel fondu, la maîtrise de la corrosion ne pourra pas uniquement reposer sur une purification poussée du sel, de par le volume de sel considéré mais aussi son exploitation et l'accumulation de nombreux composés insolubles, dissous ou volatils. En l'absence d'un contrôle redox éprouvé, il est dès lors plus prudent de miser aussi sur une excellente résistance à la corrosion du matériau de structure.

Comme illustré à travers nos travaux, un système basique constitué d'un sel fondu, balayé par un gaz et dans lequel est immergé un matériau met en jeu des mécanismes réactionnels complexes et difficilement prévisibles. Afin de pouvoir reproduire progressivement les conditions inhérentes à l'exploitation d'un système nucléaire, d'autres paramètres seront à introduire tels que les gradients de température, la circulation de sel en boucle, les irradiations et la présence d'éléments formés par ou dérivés des réactions de fission. Tous ces phénomènes pourront impacter individuellement ou de manière combinée les mécanismes de corrosion, et mériteront d'être abordés afin de garantir des durées de vie conséquentes pour les matériaux de structure.

Bibliographie

- [1] GIEC, Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.
- [2] International Energy Agency, OCDE, World Energy Outlook 2021, 2021. www.iea.org/weo.
- [3] World Nuclear Association, World Nuclear Performance Report 2021, Report No. 2021/003, World Nucl. Perform. Rep. 003 (2021) 1–68.
- [4] A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems. U.S DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee, Forum Generation IV, (2002).
- [5] GIF R&D Outlook for Generation IV Nuclear Energy Systems, U.S DOE Nuclear Energy Research Committee, Generation IV International Forum, (2009).
- [6] W.. Ergen, A.. Callihan, C.B. Mills, S. Dunlap, The Aircraft Reactor Experiment Physics., Nucl. Sci. Eng. 2(6) (1957) 826–840.
- [7] W.K. Ergen, E.. Bettis, R.W. Schroeder, G.. Cristy, H.. Savage, R.. Affel, L.F. Hemphill, The Aircraft Reactor Experiment-Design and Construction, Nucl. Sci. Eng. 2(6) (1957) 804–825.
- [8] J. Serp, M. Allibert, O. Beneš, S. Delpech, O. Feynberg, V. Ghetta, D. Heuer, D. Holcomb, V. Ignatiev, J.L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhlíř, R. Yoshioka, D. Zhimin, The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives, Prog. Nucl. Energy. 77 (2014) 308–319. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.014>.
- [9] D. LeBlanc, Molten salt reactors: A new beginning for an old idea, Nucl. Eng. Des. 240 (2010) 1644–1656. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>.
- [10] D. Holcomb, Module 1 : History , Background , and Current MSR Developments Summary of Modules, ORNL. (2017).
- [11] D.F. Williams, P.F. Britt, Molten Salt Chemistry Workshop, ORNL. 3 (2015) 54–67.
- [12] S. Delpech, Molten Salts for Nuclear Applications in Molten Salts Chemistry. From Lab to Applications, F. Lantelme and H. Groult, Editors.Elsevier, (2013).
- [13] D.E. Holcomb, G.F. Flanagan, B.W. Patton, J.C. Gehin, R.L. Howard, T.J. Harrison, Fast Spectrum Molten Salt Reactor Options, 2011. <https://doi.org/10.2172/1018987>.
- [14] L.G. Alexander, Molten-Salt Fast Reactors, ORNL. 53 (1963) 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [15] M. Taube, J. Ligou, Molten Chlorides for fast Breeder Reactor Problems and Possibilities, EIR-Bericht Nr. 215. (1972).
- [16] M. Taube, J. Ligou, Molten plutonium chlorides fast breeder reactor cooled by molten uranium chloride, Ann. Nucl. Sci. Eng. 1 (1974) 277–281. [https://doi.org/10.1016/0302-2927\(74\)90045-2](https://doi.org/10.1016/0302-2927(74)90045-2).
- [17] M. Taube, Fast Reactors Using Molten Chloride Salts as Fuel, (1978) 209. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/13/648/13648304.pdf.
- [18] M. Allibert, S. Delpech, D. Heuer, J. Martinet, E. Merle, S. Bourg, G. Campioni, P. Gauthé, A. Gerschenfeld, J. Guidez, J. Serp, P. Chamelot, Proposition of a salt for a fast Molten Salt Reactor with a U / Pu cycle, Physor 2020 Cambridge. (2020) 1–8.

- [19] M.W. Rosenthal, The Development Status of Molten-Salt Breeder Reactors, Oak Ridge Natl. Lab. (1972) 416. <http://www.energyfromthorium.com/pdf/ORNL-4812.pdf>.
- [20] P.A. Nelson, D.K. Butler, M.G. Chasanov, D. Meneghetti, Fuel Properties and Nuclear Performance of Fast Reactors Fueled with Molten Chlorides, *Nucl. Appl.* 3 (1967) 540–547. <https://doi.org/10.13182/nt67-a27935>.
- [21] L.-Y. He, G.-C. Li, S.-P. Xia, J.-G. Chen, P. Cong, Y. Zou, G.-M. Liu, Influences of ³⁷Cl enrichment on neutron physics in Molten Chloride Salt Fast Reactor, *Nucl. Sci. Tech.* (2019).
- [22] I. Scott, T. Abram, Stable salt reactor design concept. *Proceedings of the International Thorium Energy Conference: Gateway to Thorium Energy*, (2015).
- [23] J. Lewitz, A. Huke, G. Ruprecht, D. Weißbach, S. Gottlieb, A. Hussein, K. Czerski, The Dual Fluid Reactor – An Innovative Fast Nuclear-Reactor Concept with High Efficiency and Total Burnup, *Atw. Int. Zeitschrift Fuer Kernenergie.* 65 (2020) 145–154.
- [24] K.J. Kramer, TerraPower 's Molten Chloride Fast Reactor Technology, (2019). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.18467.09768>.
- [25] J. Sure, A.R. Shankar, S. Ramya, C. Mallika, U.K. Mudali, Corrosion behaviour of carbon materials exposed to molten lithium chloride-potassium chloride salt, *Carbon N. Y.* 67 (2014) 643–655. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.040>.
- [26] J. Sure, A. Ravi Shankar, S. Ramya, U. Kamachi Mudali, Molten salt corrosion of high density graphite and partially stabilized zirconia coated high density graphite in molten LiCl-KCl salt, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2803–2812. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.051>.
- [27] P. Souček, R. Malmbeck, C. Nourry, J.P. Glatz, Pyrochemical reprocessing of spent fuel by electrochemical techniques using solid aluminium cathodes, *Energy Procedia.* 7 (2011) 396–404. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.06.052>.
- [28] M. Takeuchi, T. Kato, K. Hanada, T. Koizumi, S. Aose, Corrosion resistance of ceramic materials in pyrochemical reprocessing condition by using molten salt for spent nuclear oxide fuel, *J. Phys. Chem. Solids.* 66 (2005) 521–525. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.046>.
- [29] S. Delpech, *Molten Salts for Nuclear Applications*, Elsevier Inc., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00024-X>.
- [30] S. Liu, Z. Liu, Y. Wang, J. Tang, A comparative study on the high temperature corrosion of TP347H stainless steel, C22 alloy and laser-cladding C22 coating in molten chloride salts, *Corros. Sci.* 83 (2014) 396–408. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.012>.
- [31] T. Ishitsuka, K. Nose, Stability of protective oxide films in waste incineration environment - Solubility measurement of oxides in molten chlorides, *Corros. Sci.* 44 (2002) 247–263. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00059-2).
- [32] W. Ding, H. Shi, A. Jianu, Y. Xiu, A. Bonk, A. Weisenburger, T. Bauer, Molten chloride salts for next generation concentrated solar power plants: Mitigation strategies against corrosion of structural materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 193 (2019) 298–313. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.020>.
- [33] W. Ding, H. Shi, Y. Xiu, A. Bonk, A. Weisenburger, A. Jianu, T. Bauer, Hot corrosion behavior of commercial alloys in thermal energy storage material of molten MgCl₂/KCl/NaCl under inert atmosphere, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 184 (2018) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.04.025>.
- [34] J. H. Susskind, F.B. Hill, L. Green, S. Kalish, L.E. Kukacka, W.E. McNulty, and E. Wirsing, Corrosion

- Studies For a Fused Salt-Liquid Extraction Process For the Liquid Metal Fuel reactor, BNL-585, Brookhaven National Laboratory. US Atomic Energy Commission, (1960).
- [35] X. Zhuang, W. Liu, X. Xu, Hot corrosion of different alloys in chloride and carbonate molten-salt mixtures under argon atmosphere, *Sol. Energy.* 189 (2019) 254–267. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.065>.
- [36] H. Sun, J. Wang, Z. Li, P. Zhang, X. Su, Corrosion behavior of 316SS and Ni-based alloys in a ternary NaCl-KCl-MgCl₂ molten salt, *Sol. Energy.* 171 (2018) 320–329. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.094>.
- [37] S.S. Raiman, S. Lee, Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts, *J. Nucl. Mater.* 511 (2018) 523–535. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.036>.
- [38] S. Guo, J. Zhang, W. Wu, W. Zhou, Progress in Materials Science Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications, *Prog. Mater. Sci.* 97 (2018) 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>.
- [39] J.R. DiStefano, J.H. DeVan, J.R. Keiser, R.L. Klueh, W.P. Eatherly, ORNL-TM-12935 Materials Considerations for Molten Salt Accelerator-Based Plutonium Conversion Systems, 1995.
- [40] J.W. Koger, Evaluation of Hastelloy N alloys after nine years exposure to both a molten fluoride salt and air at temperatures from 700 to 560°C, Oak Ridge, TN (United States), 1972. <https://doi.org/10.2172/4468052>.
- [41] A.U. Seybolt, Oxidation of Ni-20 Cr alloy and stainless steels in the presence of chlorides, *Oxid. Met.* 2 (1970) 119–143. <https://doi.org/10.1007/BF00603652>.
- [42] M. Hofmeister, L. Klein, H. Miran, R. Rettig, S. Virtanen, R.F. Singer, Corrosion behaviour of stainless steels and a single crystal superalloy in a ternary LiCl-KCl-CsCl molten salt, *Corros. Sci.* 90 (2015) 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.09.009>.
- [43] I.B. Polovov, A. V. Abramov, O.I. Rebrin, V.A. Volkovich, E.I. Denisov, T.R. Griffiths, I. May, H. Kinoshita, Corrosion of stainless steels in NaCl-KCl based melts, *ECS Trans.* 33 (2010) 321–327.
- [44] L. Guo, Q. Liu, H. Yin, T.J. Pan, Z. Tang, Excellent corrosion resistance of 316 stainless steel in purified NaCl-MgCl₂ eutectic salt at high temperature, *Corros. Sci.* 166 (2020) 108473. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108473>.
- [45] H.J. Grabke, M. Spiegel, A. Zahs, Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys, *Mater. Res.* 7 (2004) 89–95. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392004000100013>.
- [46] G.Y. Lai, High-Temperature Corrosion and Materials Applications, ASM International, 2007. <https://doi.org/10.1361/hcma2007p001>.
- [47] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals, Cambridge University Press, 2018.
- [48] 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. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00142-0).
- [49] B. Grégoire, C. Oskay, T.M. Meißner, M.C. Galetz, Corrosion mechanisms of ferritic-martensitic P91 steel and Inconel 600 nickel-based alloy in molten chlorides. Part II: NaCl-KCl-MgCl₂ ternary system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 216 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110675>.

- [50] B. Grégoire, C. Oskay, T.M. Meissner, M.C. Galetz, Corrosion mechanisms of ferritic-martensitic P91 steel and Inconel 600 nickel-based alloy in molten chlorides . Part I : NaCl – KCl binary system, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 215 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110659>.
- [51] I.B. Polovov, A. V. Abramov, A.F. Gibadullina, R.R. Alimgulov, V. V. Karpov, A.Y. Zhilyakov, V.A. Khotinov, S. V. Belikov, The effect of microstructure on the corrosion resistance of VDM® alloy C-4 in molten salts, *J. Alloys Compd.* 810 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151758>.
- [52] R.P. Smith, *Trans. Met. AIME*, Vol 224, p 10, (1962).
- [53] M. Terada, M. Saiki, I. Costa, A.F. Padilha, Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970, *J. Nucl. Mater.* 358 (2006) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.06.010>.
- [54] T.R. Allen, K. Sridharan, L. Tan, W.E. Windes, J.I. Cole, D.C. Crawford, W. G.S., Materials challenges for generation IV nuclear energy systems, *Nucl. Technol.* 162 (3) (2008) 342–357.
- [55] J. Ambrosek, *Molten Chloride Salts for Heat Transfer in Nuclear Systems*, University of Wisconsin, (2011).
- [56] K. Vignarooban, X. Xu, K. Wang, E.E. Molina, P. Li, D. Gervasio, A.M. Kannan, Vapor pressure and corrosivity of ternary metal-chloride molten-salt based heat transfer fluids for use in concentrating solar power systems, *Appl. Energy.* 159 (2015) 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.131>.
- [57] R.T. Coyle, T.M. Thomas, and G.Y. Lai, in *High Temperature Corrosion in Energy Systems*, M.F. Rothman, Ed., The Metallurgical Society of AIME, p 627, (1985).
- [58] S.S. Raiman, G. Muralidharan, R.T. Mayes, J.M. Kurley, *Compatibility Studies of Cladding Candidates and Advanced Low-Cr Superalloys in Molten NaCl-MgCl₂*, (2019). www.osti.gov.
- [59] C. Knosalla, M. Lau, L. Schmies, W. Lippmann, A. Hurtado, Investigation on the Corrosion Behavior of Nickel-Base Alloys in Molten Chlorides for Sensible Heat Energy Applications, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020). <https://doi.org/10.1002/adem.202000099>.
- [60] B. Liu, X. Wei, W. Wang, J. Lu, J. Ding, Corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-CaCl₂-MgCl₂ eutectic salt for concentrating solar power, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 170 (2017) 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.050>.
- [61] K. Vignarooban, P. Pugazhendhi, C. Tucker, D. Gervasio, A.M. Kannan, Corrosion resistance of Hastelloys in molten metal-chloride heat-transfer fluids for concentrating solar power applications, *Sol. Energy.* 103 (2014) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.02.002>.
- [62] J.W. Koger, *Evaluation of Hastelloy N alloys after nine years exposure to both a molten fluoride salt and air at temperatures from 700 to 560°C*, United States, 1972. <https://doi.org/10.2172/4468052>.
- [63] H. Sun, P. Zhang, J. Wang, Effects of alloying elements on the corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-KCl-MgCl₂ salt at different temperatures, *Corros. Sci.* 143 (2018) 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.021>.
- [64] L.C. Olson, J.W. Ambrosek, K. Sridharan, M.H. Anderson, T.R. Allen, Materials corrosion in molten LiF-NaF-KF salt, *J. Fluor. Chem.* 130 (2009) 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.05.008>.
- [65] H. Yin, J. Qiu, H. Liu, W. Liu, Y. Wang, Z. Fei, S. Zhao, X. An, J. Cheng, T. Chen, P. Zhang, G. Yu, L.

- Xie, Effect of CrF₃ on the corrosion behaviour of Hastelloy-N and 316L stainless steel alloys in FLiNaK molten salt, *Corros. Sci.* 131 (2018) 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.008>.
- [66] T. Nishimura, T. Koyama, M. Iizuka, H. Tanaka, Development of an environmentally benign reprocessing technology—pyrometallurgical reprocessing technology, *Prog. Nucl. Energy.* 32 (1998) 381–387. [https://doi.org/10.1016/S0149-1970\(97\)00032-2](https://doi.org/10.1016/S0149-1970(97)00032-2).
- [67] J.J. Laidler, J.E. Battles, W.E. Miller, J.P. Ackerman, E.L. Carls, Development of pyroprocessing technology, *Prog. Nucl. Energy.* 31 (1997) 131–140. [https://doi.org/10.1016/0149-1970\(96\)00007-8](https://doi.org/10.1016/0149-1970(96)00007-8).
- [68] R.R. Alimgulov, A. V. Abramov, A.N. Trubcheninova, I.B. Polovov, A.Y. Zhilyakov, V. V. Karpov, A. V. Chukin, O.I. Rebrin, Corrosion of ceramic materials in molten KCl-LiCl-uCl₃, *AIP Conf. Proc.* 2313 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0032218>.
- [69] J.C. Gomez-Vidal, Corrosion resistance of MCrAlX coatings in a molten chloride for thermal storage in concentrating solar power applications, *Npj Mater. Degrad.* 1 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0012-3>.
- [70] S.S. Raiman, R.T. Mayes, J.M. Kurley, R. Parrish, E. Vogli, Amorphous and partially-amorphous metal coatings for corrosion resistance in molten chloride salt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 201 (2019) 110028. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110028>.
- [71] A. Mahdavi, E. Medvedovski, G.L. Mendoza, A. McDonald, Corrosion resistance of boronized, aluminized, and chromized thermal diffusion-coated steels in simulated high-temperature recovery boiler conditions, *Coatings.* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/coatings8080257>.
- [72] A. Khalili, Effective Boronizing Process for Age Hardened Inconel 718, The University of Western Ontario, 2017. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/4507>.
- [73] B. D'Souza, A. Leong, Q. Yang, J. Zhang, Corrosion behavior of boronized nickel-based alloys in the molten chloride salt, *Corros. Sci.* 182 (2021) 109285. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109285>.
- [74] A. Ravi Shankar, U. Kamachi Mudali, Corrosion of type 316L stainless steel in molten LiCl-KCl salt, *Mater. Corros.* 59 (2008) 878–882. <https://doi.org/10.1002/maco.200804177>.
- [75] X. Luo, Z. Ning, L. Zhang, R. Lin, H. He, J. Yang, Y. Yang, J. Liao, N. Liu, Influence of Al₂O₃ overlay on corrosion resistance of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coating in NaCl-KCl molten salt, *Surf. Coatings Technol.* 361 (2019) 432–437. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.054>.
- [76] S.H. Cho, S. Bin Park, D.S. Kang, M.S. Jeong, H. Park, J.M. Hur, H.S. Lee, Corrosion behavior of plasma-sprayed Al₂O₃-Cr₂O₃ coatings in hot lithium molten salt, *J. Nucl. Mater.* 399 (2010) 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.01.022>.
- [77] J.C. Gomez-Vidal, E. Morton, Castable cements to prevent corrosion of metals in molten salts, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 153 (2016) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.009>.
- [78] R. Littlewood, Diagrammatic Representation of the Thermodynamics of Metal-Fused Chloride Systems, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 525. <https://doi.org/10.1149/1.2425462>.
- [79] B. Trémillon, Diagrammes d'équilibre potentiel-acidité (pO₂-) dans les sels et hydroxydes alcalins fondus, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 395–428. <https://doi.org/10.1351/pac197125020395>.
- [80] C. Edeleanu, R. Littlewood, Thermodynamics of corrosion in fused chlorides, *Electrochim. Acta.*

- 3 (1960) 195–207. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(60\)85003-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(60)85003-7).
- [81] S. Bell, T. Steinberg, G. Will, Corrosion mechanisms in molten salt thermal energy storage for concentrating solar power, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 114 (2019) 109328. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109328>.
- [82] S.H. Cho, J.S. Zhang, Y.J. Shin, S.W. Park, H.S. Park, Corrosion behavior of Fe-Ni-Cr alloys in the molten salt of LiCl-Li₂O at high temperature, *J. Nucl. Mater.* 325 (2004) 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.10.011>.
- [83] A. Nishikata, H. Numata, T. Tsuru, Electrochemistry of molten salt corrosion, *Mater. Sci. Eng. A.* 146 (1991) 15–31. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90265-O](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90265-O).
- [84] S. Boghosian, A. Godø, H. Mediaas, W. Ravlo, T. Østvold, Oxide Complexes in Alkali--Alkaline-Earth Chloride Melts., *Acta Chem. Scand.* 45 (1991) 145–157. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.45-0145>.
- [85] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Deckerov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. Jung, Y. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, M. Van Ende, FactSage thermochemical software and databases, *Calphad*, 54 (2016) 35–53.
- [86] D. Saucedo, P. Singh, A.R. Falkowski, Y. Chen, T. Doung, G. Vazquez, M. Radovic, R. Arroyave, High-throughput reaction engineering to assess the oxidation stability of MAX phases, *Npj Comput. Mater.* 7 (2021) 6. <https://doi.org/10.1038/s41524-020-00464-7>.
- [87] C. Magnus, D. Cooper, C. Jantzen, H. Lambert, T. Abram, M. Rainforth, Synthesis and high temperature corrosion behaviour of nearly monolithic Ti₃AlC₂ MAX phase in molten chloride salt, *Corros. Sci.* 182 (2021) 109193. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109193>.
- [88] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2000.
- [89] S. Rouquette-Sanchez, G.S. Picard, Chalcogenide chemistry in molten salts. I. Selenium(IV) acido-basic and redox properties in the LiCl-KCl eutectic melt at 450, 500, 550 and 600 °C, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.06.010>.
- [90] A. Martin, Réduction d'oxydes métalliques en milieu de chlorures fondus. Régénération du solvant salin par électrochimie, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2005.
- [91] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, *Tech. d'analyse.* 33 (2013). <https://doi.org/10.51257/a-v3-p865>.
- [92] S. Hunt, *Gallium Focused Ion Beam Microscopy : Principles, Techniques & Applications*, Kavli Nanosci. Inst. Calif. Inst. Technol. (2018).
- [93] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, *Tech. d'analyse.* 33 (1996) 0–18. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p1080>.
- [94] L. Ling, Y. Guojun, Z. Xingtai, Corrosion behaviour of Ti₃SiC₂ with LiF-NaF-KF molten salt, *Nucl. Tech.* 37 (2014) 6. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:47072057.
- [95] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase), *Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften.* 94 (1963) 672–676. <https://doi.org/10.1007/BF00913068>.
- [96] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1953–1956. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x>.
- [97] D. Magné, Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènes, Thèse Milieux denses, matériaux et composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2016.

- [98] M. Bugnet, Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX, Université de Poitiers, 2013. [papers3://publication/uuid/FE2AD4C6-E275-4866-8BA3-576A6884AB39](https://doi.org/10.1002/pssr.201004508).
- [99] M. Ramzan, S. Lebègue, R. Ahuja, Correlation effects in the electronic and structural properties of Cr₂AlC, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 5 (2011) 122–124. <https://doi.org/10.1002/pssr.201004508>.
- [100] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Atomic scale characterization of layered ternary Cr₂AlC ceramic, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 7–10. <https://doi.org/10.1063/1.2188074>.
- [101] A. Roine, HSC, Chemistry for Windows, Version 5.1; Outokumpu Research, Finland, (2003).
- [102] C. Zhang, D. Rappleye, A. Nelson, S. Simpson, M. Simpson, Electroanalytical Measurements of Oxide Ions in Molten CaCl₂ on W electrode, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 097502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac208e>.
- [103] D. Lambertin, S. Ched'Homme, G. Bourgès, S. Sanchez, G. Picard, Plutonium chemical properties in NaCl-KCl and CaCl₂ at 1073 K, *J. Nucl. Mater.* 341 (2005) 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.01.010>.
- [104] A. Kruizenga, Corrosion mechanisms in chloride and carbonate salts., Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), 2012. <https://doi.org/10.2172/1051732>.
- [105] J.M. Kurley, P.W. Halstenberg, A. McAlister, S. Raiman, S. Dai, R.T. Mayes, Enabling chloride salts for thermal energy storage: implications of salt purity, *RSC Adv.* 9 (2019) 25602–25608. <https://doi.org/10.1039/C9RA03133B>.
- [106] N.D. Bull Ezell, S.S. Raiman, J.M. Kurley, J. McDuffee, Neutron Irradiation of Alloy N and 316L Stainless Steel in Contact with a Molten Chloride Salt, *Nucl. Eng. Technol.* 53(1) (2020) 1–13.
- [107] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, R. Pardo, A.M. Martínez, Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium–oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides, *J. Electroanal. Chem.* 522 (2002) 124–140. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00717-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00717-9).
- [108] Y. Hwang, R.A. Rapp, Synergistic Dissolution of Oxides in Molten Sodium Sulfate, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1276–1280. <https://doi.org/10.1149/1.2086647>.
- [109] R.A. Rapp, Y.S. Zhang, Hot corrosion of materials: Fundamental studies, *Jom.* 46 (1994) 47–55. <https://doi.org/10.1007/BF03222665>.
- [110] Y. Zhao, J. Vidal, Potential scalability of a cost-effective purification method for MgCl₂-Containing salts for next-generation concentrating solar power technologies, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 215 (2020) 110663. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110663>.
- [111] A.G. Fernández, L.F. Cabeza, Corrosion evaluation of eutectic chloride molten salt for new generation of CSP plants. Part 1: Thermal treatment assessment, *J. Energy Storage.* 27 (2020) 101125. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101125>.
- [112] Y. Zhao, N. Klammer, J. Vidal, Purification strategy and effect of impurities on corrosivity of dehydrated carnallite for thermal solar applications, *RSC Adv.* 9 (2019) 41664–41671. <https://doi.org/10.1039/c9ra09352d>.
- [113] D.J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00259-6>.
- [114] D.P. Whittle, Y. Shida, G.C. Wood, F.H. Stott, B.D. Bastow, Enhanced diffusion of oxygen during

- internal oxidation of nickel-base alloys, *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.* 46 (1982) 931–949. <https://doi.org/10.1080/01418618208236942>.
- [115] F.N. Rhines and A.H. Grobe, *Trans. AIME*, 147, 318, (1942).
- [116] F.N. Rhines, *Trans. AIME*, 137, 246, (1940).
- [117] J.W. Park, C.J. Altstetter, The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel, *Metall. Trans. A.* 18 (1987) 43–50. <https://doi.org/10.1007/BF02646220>.
- [118] J.L. Meijering, in *Advances in Materials Research*, ed. H. Herman, Wiley-Interscience, New York, p. 1, (1971).
- [119] D.J. Tallman, B. Anasori, M.W. Barsoum, A critical review of the oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in Air, *Mater. Res. Lett.* 1 (2013) 115–125. <https://doi.org/10.1080/21663831.2013.806364>.
- [120] Y. Du, J.X. Liu, Y. Gu, X.G. Wang, F. Xu, G.J. Zhang, Anisotropic corrosion of Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ in supercritical water at 500 °C, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7166–7171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.153>.
- [121] W. Tian, P. Wang, Y. Kan, G. Zhang, Oxidation behavior of Cr₂AlC ceramics at 1,100 and 1,250 °C, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2785–2791. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2516-2>.
- [122] D.B. Lee, T.D. Nguyen, J.H. Han, S.W. Park, Oxidation of Cr₂AlC at 1300°C in air, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3926–3934. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.044>.
- [123] D.B. Lee, T.D. Nguyen, Cyclic oxidation of Cr₂AlC between 1000 and 1300°C in air, *J. Alloys Compd.* 464 (2008) 434–439. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.018>.
- [124] D.E. Hajas, M. to Baben, B. Hallstedt, R. Iskandar, J. Mayer, J.M. Schneider, Oxidation of Cr₂AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410°C, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.086>.
- [125] Z.J. Lin, M.S. Li, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr₂AlC, *Acta Mater.* 55 (2007) 6182–6191. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.024>.
- [126] D.B. Lee, T.D. Nguyen, S.W. Park, Long-Time Oxidation of Cr₂AlC between 700 and 1,000 °c in Air, *Oxid. Met.* 77 (2012) 275–287. <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9285-7>.
- [127] X. Xu, Y. Li, J. Zhu, B. Mei, High-temperature oxidation behavior of Ti₃AlC₂ in air, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 16 (2006) s869–s873. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60318-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60318-X).
- [128] H.J. Grabke, M. Schütze, *Oxidation of Intermetallics*, Wiley, 1997. <https://doi.org/10.1002/9783527612413>.
- [129] Y.S. Li, M. Spiegel, S. Shimada, Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl-KCl coating, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.015>.
- [130] M.C. Galetz, B. Rammer, M. Schütze, Refractory metals and nickel in high temperature chlorine-containing environments - Thermodynamic prediction of volatile corrosion products and surface reaction mechanisms: A review, *Mater. Corros.* 66 (2015) 1206–1214. <https://doi.org/10.1002/maco.201408130>.
- [131] I.N. Ozeryanaya, Corrosion of metals by molten salts in heat-treatment processes, *Met. Sci. Heat Treat.* 27 (1985) 184–188. <https://doi.org/10.1007/BF00699649>.

- [132] M. Wang, S. Zeng, H. Zhang, M. Zhu, C. Lei, B. Li, Corrosion behaviors of 316 stainless steel and Inconel 625 alloy in chloride molten salts for solar energy storage, *High Temp. Mater. Process.* 39 (2020) 340–350. <https://doi.org/10.1515/htmp-2020-0077>.
- [133] B.Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations*, University of Wisconsin press: Madison, 1983.
- [134] R. Bender, M. Schütze, The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres. Part I: literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities, *Mater. Corros.* 54 (2003) 567–586.
- [135] GESTIS-Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Stand: 3.2., (2012).
- [136] C. Synowietz, K. Schäfer, *Chemiker-Kalender*, 3.völlig neubearbeitete Ausgabe, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1984).
- [137] R.C. Weast, Ed., *Physical Constants of Inorganic Compounds*, *Handbook of Chemistry and Physics*, 65th ed., The Chemical Rubber Company, (1984) B68– B161.