



Compréhension des mécanismes de corrosion des alliages aluminoformeurs dans les sels de chlorures fondus : application au réacteur à sels fondus

Louis Pellicot

► To cite this version:

Louis Pellicot. Compréhension des mécanismes de corrosion des alliages aluminofumeurs dans les sels de chlorures fondus : application au réacteur à sels fondus. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2024. Français. <NNT : 2024SORUS440>. <tel-05078655>

HAL Id: tel-05078655

<https://theses.hal.science/tel-05078655v1>

Submitted on 22 May 2025

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.



HAL Authorization



Sorbonne Université

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre
(ED 388)

Compréhension des mécanismes de corrosion des alliages aluminoformeurs dans les sels de chlorures fondus : *Application au réacteur à sels fondus*

Par Louis Pellicot

Thèse de doctorat de Chimie Physique

Dirigée par Laure Martinelli et Nathalie Gruet et encadrée par Jérôme Serp

Présentée et soutenue publiquement le 21 Novembre 2024

Devant un jury composé de :

Mme. Sylvie DELPECH, Directrice de recherche, IJCLab, CNRS. Examinatrice, HDR,
Présidente du jury.

M. Fernando PEDRAZA-DIAZ, Professeur des Universités, Université de la Rochelle
Rapporteur, HDR

M. Stéphane MATHIEU, Professeur des Universités, Institut Jean Lamour, Université de
Lorraine. Rapporteur, HDR

M. Pierre CHAMELOT, Professeur des Universités, Université Paul Sabatier. Examineur,
HDR

Mme Laure MARTINELLI, Directrice de recherche CEA, HDR. Directrice de thèse

Mme Nathalie GRUET, Directrice de recherche CEA, HDR. Co-directrice de thèse

M. Jérôme SERP, Expert International CEA, CEA Marcoule. Encadrant, Invité

M. Mathias CESBRON, Ingénieur, Manoir France. Invité



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	3
I. Contexte historique et enjeux contemporains autour du réacteur à sels fondus (RSF)	3
A. Le développement du réacteur à fluorures fondus aux Etats-Unis	3
1. Le projet ARE	3
2. Le réacteur expérimental du laboratoire d'Oak Ridge	4
B. Des réacteurs de génération IV au réacteur à chlorures fondus	5
1. Objectif et concept des réacteurs de génération IV	5
2. Le réacteur à sels chlorures fondus.....	5
C. Problématiques actuelles et avancement de la recherche	6
1. Principales problématiques de développement	6
2. Acteurs français et avancement de la filière nationale.....	6
3. Un réacteur étudié dans le monde entier	7
II. Le milieu chlorures fondus	7
A. Principales propriétés physico-chimiques des sels	7
1. Le binaire NaCl-MgCl ₂	7
a) Présence de H ₂ O	8
b) Limite de solubilité des ions oxydes dans MgCl ₂ et NaCl-MgCl ₂	10
2. Modes de préparation.....	11
3. CeCl ₃	13
4. Le ternaire MgCl ₂ -NaCl-PuCl ₃ ou CeCl ₃	16
B. Chimie des solutés dans les sels chlorures.....	16
1. Thermodynamique et électrochimie.....	16
a) Réaction d'oxydo-réduction et potentiel électrochimique	16
b) Oxoacidité dans les chlorures fondus.....	18
c) Diagramme de stabilité E-pO ²⁻	19
2. Mesure de la concentration en oxydes	24
a) Méthodes ex-situ.....	24
b) Méthodes in-situ	24
3. Effet de l'environnement sur le potentiel redox du sel	26
III. Corrosion des matériaux	27
A. Méthode de mesures usuelles de la corrosion	27
1. Méthodes électrochimiques.....	27

2.	Méthodes gravimétriques	27
3.	Mesures d'épaisseur	28
4.	Mesure des produits de corrosion dissous par ICP et électrochimie	28
B.	Comportement en corrosion des matériaux en sels chlorures d'après la littérature	29
C.	Corrosion des alliages métalliques dans les sels chlorures	32
1.	Aciers	32
2.	Alliages à base de nickel	34
3.	Effets des carbures de chrome sur la corrosion des matériaux en sels chlorures fondus	36
4.	Alliages aluminoferrux.....	37
a)	Description générale	37
b)	Alliages OC.....	38
c)	Corrosion dans les chlorures fondus	39
IV.	Conclusion	42
	Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes.....	43
I.	Montages expérimentaux	43
1.	Réacteur de sels fondus et essais de corrosion : MESCAL	43
a)	Montage du réacteur	43
b)	Préparation du sel	44
c)	Electrodes employées	45
2.	Spectromètre de masse.....	45
II.	Alliages étudiés.....	46
II.A	Les alliages à base de fer : OC1 et OC4	46
1.	Analyse avant préoxydation	46
2.	Microstructure après préoxydation	48
a)	Alliage	48
b)	Oxyde.....	50
II.B	XAl4 et XAl4 bas carbone (BC).....	51
1.	Microstructure avant préoxydation	52
2.	Préoxydation	54
III.	Techniques électrochimiques.....	58
1.	Voltamétries linéaire et cyclique.....	58
2.	Voltamétrie à signaux carrés de potentiel	62
IV.	Techniques d'observation et d'analyses	65
1.	Préparation métallographique	65
2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Focused Ion Beam-Sweeping Electron Microscopy (FIB-SEM)	65

3. Tomographie à rayon X	66
4. Raman et fluorescence.....	67
5. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	67
Chapitre 3 : Purification du sel et études des métaux et alliages dans les chlorures fondus	69
I. Purification et contrôle du mélange des sels NaCl-MgCl ₂ à 600°C.....	69
1. Mise sous vide	69
2. Découpe du fond du sel.....	70
3. Electrolyse sur carbone vitreux	72
II. Etude électrochimique du comportement des métaux purs dans le sel	79
1. Métaux purs	79
2. Fer dissous.....	80
3. Chrome dissous	84
III. Etude du comportement électrochimique d'alliages à base de fer et de nickel dans le sel binaire NaCl-MgCl ₂	88
IV. Conclusion	90
Chapitre 4 : Etude de la corrosion d'OC1 et OC4.	92
I. OC1	92
I.A Phase liquide	92
1. Analyse du sel.....	92
2. Observations.....	94
3. Discussion sur la corrosion de OC1	97
a) Analyse thermodynamique	97
b) Oxydation interne.....	100
I.B Phase gaz.....	101
1. Observations.....	101
2. Conclusion sur la corrosion de OC1 en phase gaz	103
II. OC4	103
II.A Phase liquide	104
1. Analyse du sel.....	104
2. Observations MEB-(EDX)	105
3. Mécanisme de corrosion d'OC4 en phase liquide	109
II.B. Phase gaz.....	111
1. Observations.....	111
2. Mécanisme de corrosion de OC4 en phase gaz.....	114
III. Conclusion	115
Chapitre 5 : Corrosion de la XAl4 et de la XAl4 BC.	116

I.	XAl4.....	116
I.A	XAl4 phase liquide	116
1.	Analyse du sel	116
2.	Faciès de corrosion et analyses MEB-EDX	118
a)	Interface alliage/environnement	118
b)	Cœur de l'échantillon	119
c)	Profils de concentration	121
d)	Tomographie X	123
3.	Discussion	125
a)	Croissance de la couche d'oxyde de surface et dissolution de la matrice	125
b)	Dissolution des carbures de chrome, formation des oxydes internes $MgAl_2O_4$ et modélisation de la profondeur d'oxydation interne.....	126
c)	Diagrammes de prédominances et prévisions thermodynamiques	131
d)	Mécanisme de corrosion de l'XAl4	133
I.B	Phase gaz.....	134
1.	Observations.....	134
2.	Discussion et limitation cinétique par diffusion des espèces dans la matrice	139
II.	XAl4 Bas Carbone (BC).....	143
II.A	Sel binaire NaCl-MgCl ₂	143
1.	Analyse du sel	143
2.	Observations et analyse des produits de corrosion	144
a)	Faciès de corrosion après 500 h	144
b)	Faciès de corrosion après 1000 h	146
c)	Profils de concentration	147
d)	Cinétique d'appauvrissement.....	149
3.	Discussion	150
a)	Interface alliage / sel	150
b)	Dissolution préférentielle de fer et de chrome.....	151
II.B	Sel ternaire NaCl-MgCl ₂ -CeCl ₃	159
1.	Analyse du sel	160
2.	Observations et analyse des produits de corrosion	161
3.	Discussion	162
III.	Conclusion	163
	Conclusion générale et perspectives.....	165
	Bibliographie.....	168
	Annexe 1 : Composition des matériaux	173

Annexe 2 : Procédure de fonte du sel	174
Annexe 3 : Choix des paramètres en voltamétrie cyclique	175
Annexe 4 : Choix des paramètres pour la SVW	177
Annexe 5 : Approximation de Tafel	181
Annexe 6 : Profils généraux dont sont extraits les profils présentés aux chapitres 4 et 5.	183
Annexe 7 : Traitement des données de la Tomographie X	191

Introduction générale

Suite au premier choc pétrolier en 1973, le gouvernement français décida d'investir massivement dans l'énergie nucléaire grâce notamment au plan Messmer. L'objectif de ce plan était de permettre au peuple français d'avoir un accès souverain à une électricité bon marché. Ce plan fut une réussite et permit même à la France de devenir le premier exportateur européen d'électricité. Depuis cette époque, la place de l'énergie nucléaire dans la politique énergétique française fut un des rares consensus entre droite et gauche qui menèrent chacune des politiques en continuité avec la volonté initiale du plan Messmer.

Cette place essentielle du nucléaire comme socle de la production énergétique française a été quelque peu oubliée et même remise en question pour des raisons politiques au cours de la dernière décennie. Le retour de la guerre sur le sol européen suite à l'invasion de l'Ukraine par la Russie entraîna une forte augmentation des prix de l'énergie en France et en Europe qui dépendaient grandement des importations de gaz russe, rehaussant la popularité de l'énergie nucléaire dans l'opinion publique. Le gouvernement annonça alors la construction de 13 EPR et un investissement massif dans les nouvelles technologies de réacteur nucléaire.

Le réacteur à sels fondus (RSF) fait partie de ces nouvelles technologies et s'inscrit de manière cohérente dans la filière nucléaire française. La construction des EPR annoncés conduira à l'augmentation du stock de déchets nucléaires que la France devra traiter à l'avenir. Parmi ces déchets, le plutonium est valorisable grâce aux réacteurs de 4^{ème} génération dont le RSF fait partie. Ces réacteurs doivent permettre de réduire le stock de déchets ainsi que la durée de vie de ces déchets tout en produisant de l'énergie (électricité ou chaleur suivant les cas).

Le projet ISAC qui finance ce travail réunit un consortium visant à développer un réacteur à sels fondus français utilisant les sels chlorures comme fluide caloporteur. Un des verrous majeurs dans le développement de cette technologie est l'importante corrosion des matériaux par les sels fondus, le sel $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-PuCl}_3$ étant celui envisagé pour le RSF conçu par le projet ISAC. Jusqu'à présent, les alliages chrominoformeurs étudiés dans les sels fondus ont montré des performances en corrosion insuffisantes à cause notamment de la solubilité du chrome et de ses oxydes dans les chlorures fondus. Il est donc nécessaire de se tourner vers d'autres familles d'alliage pour concevoir le RSF. Les alliages aluminiformeurs ont été peu étudiés et résistent en général mieux à la corrosion haute température que les alliages chrominoformeurs grâce à la meilleure stabilité de l'alumine. Par ailleurs, la littérature montre que les alliages à base de nickel résistent mieux dans les sels fondus que les alliages à base de fer mais les alliages à base de fer aluminiformeurs ont aussi été très peu étudiés. Ce travail est donc consacré à l'étude de la famille des alliages aluminiformeurs à 600°C dans le sel NaCl-MgCl_2 . Il a pour objectif de répondre aux questions suivantes :

- La couche d'alumine développée par un alliage aluminiformeur préoxydé est-elle stable dans le sel NaCl-MgCl_2 à 600 °C ? Est-elle protectrice de telle sorte que ces alliages puissent être utilisés comme matériaux de structure pour le RSF ?

- Y a-t-il une différence de comportement entre des alliages aluminiformes à base de fer ou à base de nickel ? C'est-à-dire existe-t-il un lien entre la nature de la matrice et le comportement de l'alumine ?

- Quel est l'effet de la microstructure de ces alliages sur leur comportement en corrosion ? En effet, la question du rôle bénéfique ou néfaste des divers carbures pouvant se former dans un alliage n'a pas été tranchée de manière définitive dans la littérature.

Dans cet objectif, le manuscrit sera divisé en 5 chapitres : le premier sera consacré à un état de l'art sur les connaissances actuelles de la chimie des sels de chlorures et sur les performances des différents types d'alliage en corrosion.

Le second chapitre détaillera les matériaux et les méthodes de mesures employés au cours de cette étude.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude préliminaire des métaux et d'alliages couramment envisagés dans la littérature pour la mise en œuvre des RSF par des mesures d'électrochimie telles que la voltamétrie linéaire. Ces études permettront de préparer le dépouillement des essais d'immersion et permettront une comparaison rapide entre les alliages de la littérature et les alliages étudiés au chapitres 4 et 5.

Le chapitre 4 portera sur l'étude de deux alliages à base de fer aluminiformes. Il aura pour but de déterminer le devenir de l'alumine, de comprendre et de modéliser les mécanismes de corrosion à l'œuvre ainsi que de comprendre l'influence de carbures de niobium nobles dans le processus de corrosion de l'alliage.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude de deux alliages à base nickel aluminiformes. Les objectifs de ce chapitre sont comparables à ceux du chapitre 4 mais celui-ci permettra d'étudier le rôle des carbures de chrome peu nobles sur le processus de corrosion.

Enfin, une conclusion générale récapitulera et mettra en relief les différents résultats obtenus dans cette étude afin de répondre aux problématiques initiales et de proposer de nouvelles perspectives pour la suite des recherches dans ce domaine.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Ce chapitre présente un état des lieux des connaissances sur la chimie des chlorures fondus et sur la corrosion des matériaux dans ce milieu. Une partie de la recherche dans ce domaine, depuis les années 1950, a pour objectif de développer une nouvelle technologie de réacteur nucléaire : le réacteur à sels fondus (RSF). Tout d'abord conçu pour utiliser un sel à base de fluorure et un combustible uranium, les efforts se diversifient aujourd'hui et se concentrent en France sur le développement d'un réacteur à sels chlorures utilisant un combustible plutonium comme cette première partie le montrera. La deuxième partie a pour but de faire un état des lieux des connaissances sur la chimie des sels chlorures envisagés dans cette application et la troisième partie se penchera sur les problématiques de corrosion des matériaux en les regroupant par familles.

I. Contexte historique et enjeux contemporains autour du réacteur à sels fondus (RSF)

A. Le développement du réacteur à fluorures fondus aux Etats-Unis

1. Le projet ARE

Le premier réacteur nucléaire à sels fondus de l'histoire fut envisagé comme réacteur d'avion et fut développé aux Etats-Unis sous le nom « Aircraft Reactor Experiment » ou ARE de l'automne 1949 à 1954 [1]. Le schéma de son cœur est présenté Figure 1. Ce réacteur utilisant de l'uranium enrichi devait remplacer les moteurs à combustion interne des bombardiers. Le sel caloporteur était un mélange de fluorures $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$ et le modérateur de l'oxyde de béryllium. Un prototype fut construit et fonctionna durant 9 jours à 860°C. Bien que ce projet n'ait pas conduit à la mise au point d'un réacteur embarqué pour les bombardiers, il démontra la faisabilité d'un RSF et sa stabilité. Il permit également aux Américains d'acquérir l'expérience et les connaissances nécessaires au lancement d'un vrai programme de développement de réacteurs civils de production d'énergie.

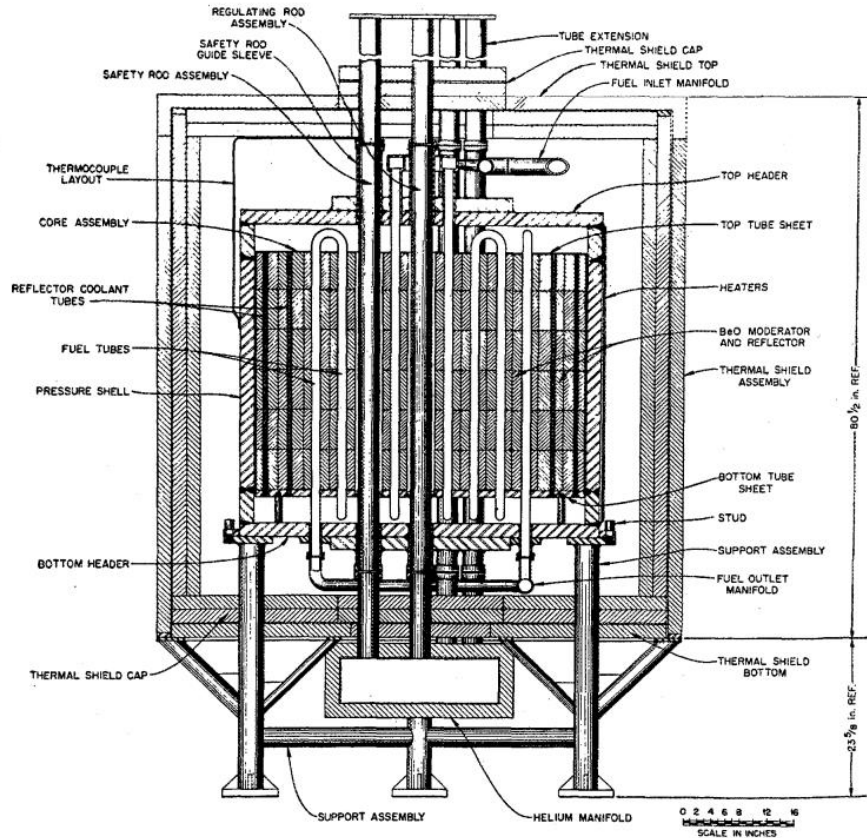


Figure 1 : Schéma du cœur de l'ARE [2]

2. Le réacteur expérimental du laboratoire d'Oak Ridge

Dès les années 1950, le laboratoire d'Oak Ridge aux Etats-Unis lance un vaste programme de recherche sur les RSF en s'appuyant sur les résultats de l'expérience ARE. Au moins 2 designs sont étudiés pour des applications différentes. Un design simple fluide pour la production d'énergie, un design à double fluide pour une application de surgénérateur Th-U. Le design simple fluide conduira à la construction du RSF expérimental faisant encore référence à ce jour : le Molten Salt Reactor Experiment (MSRE)[1], [2]. Il fonctionnera de 1965 à 1969 et permettra de mettre au point de nombreuses technologies comme la préparation des sels de fluorure d'uranium ou encore le retraitement des sels usés contenant notamment des produits de fissions dans des installations attenantes au réacteur. Ce réacteur permet d'étudier entre autres la neutronique et la thermohydraulique dans une telle installation mais mit également en évidence le problème de la corrosion des conduites en contact avec le sel de fluorures. L'alliage Hastelloy N (voir la composition chimique en Annexe 1) sera spécifiquement développé pour cette application. Des conduites en graphite furent aussi envisagées mais jamais installées à cause des problèmes causés par la dilatation du graphite sous flux neutronique ou encore du risque de fissures dans ce matériau fragile [2], [3]. Le programme de recherche sera arrêté en 1970 pour des raisons plutôt politico-économiques que techniques ; le gouvernement américain préférant investir dans des technologies jugées plus matures. Le problème de la corrosion des matériaux fut pointé comme un des verrous justifiant l'arrêt du programme. Les derniers rapports furent publiés en 1971 et proposèrent

un design général pour un RSF qui sera repris 30 ans plus tard par le Forum International Génération IV.

B. Des réacteurs de génération IV au réacteur à chlorures fondus

1. Objectif et concept des réacteurs de génération IV

Le Forum International Génération IV réunit, à sa création en 2001, neuf pays : la France, l'Argentine, le Brésil, le Canada, le Japon, les Etats-Unis, le Royaume-Uni, l'Afrique du Sud et la Corée du Sud [4]. Une centaine d'experts des différents pays se coordonnent de 2001 à 2002 pour définir les objectifs que devront atteindre les réacteurs de 4^{ème} génération. Ces objectifs stipulent que ces nouveaux réacteurs doivent être moins chers à construire que leurs prédécesseurs, plus efficaces dans la consommation de combustible afin de générer moins de déchets. Ils doivent également être plus sûrs, notamment en terme de potentiels dommages au cœur [5].

Afin d'atteindre ces objectifs, six designs plus ou moins aboutis sont proposés. On retrouve le concept du RSF et le plan mis au point dans les années 1970 à Oak Ridge, comme montré sur la Figure 2.

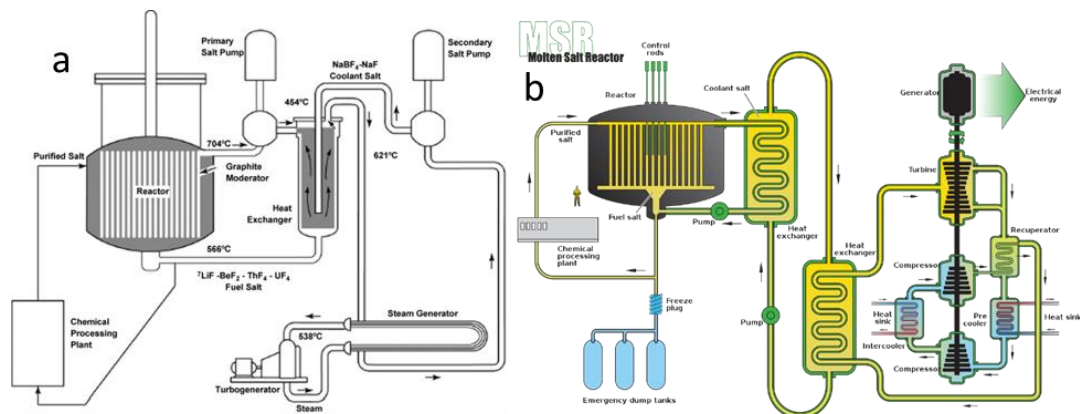


Figure 2: Comparaison du schéma (a) du MSRE de l'ONRL et (b) du RSF du Forum GenIV [4]

2. Le réacteur à sels chlorures fondus

Le concept de réacteur à sels fondus fut un peu modifié pour mieux rejoindre les objectifs de la 4^{ème} génération. Dans une optique de clôture du cycle du combustible et de réduction des déchets, les réacteurs à spectre rapide se sont démarqués. Pour utiliser le stock important de Pu lié au retraitement du combustible utilisé des réacteurs à eau pressurisés (REP), ORANO s'intéresse à des concepts de réacteurs à chlorures fondus car la limite de solubilité des chlorures de plutonium est plus importante dans les chlorures que celle des fluorures de plutonium dans les fluorures. Le mélange envisagé à ce jour par le consortium (Orano-EDF-Framatome-CNRS-CEA) est 61,5% NaCl – 25,6 % MgCl₂ – 13% PuCl₃ en mole [6], [7].

Le concept de RSF remplit également les critères de la génération IV du point de vue de la sûreté et présente de nombreux avantages. Ainsi, les scénarii d'accident tels que la fonte du cœur ou la rupture de gaine n'ont plus de sens dans cette architecture où le combustible est déjà fondu et dissous dans le caloporteur. Ils sont cependant remplacés par des scénarii tels que la fuite du circuit combustible ou le bouchage d'une canalisation par précipitation d'un solide, surtout si ce solide concentre de la matière fissile. Par ailleurs, en cas de trop forte

réactivité du sel, l'excès de chaleur dilate le sel ce qui a pour effet d'éloigner les atomes de Pu et donc de limiter le nombre de fission par intervalle de temps. Ainsi, la température diminue. C'est ce qu'on appelle un coefficient de vide négatif. Le réacteur s'autorégule ce qui le rend intrinsèquement très sûr. L'installation fonctionne sous pression atmosphérique à des températures de fonctionnement d'environ 600°C ce qui est là encore un avantage pour la sûreté. Il est envisagé de pouvoir éventuellement traiter le sel en ligne, c'est-à-dire sans avoir besoin d'arrêter l'installation pour changer le sel. Dans ce cas-là, une ligne de retraitement reliée aux conduites du réacteur est nécessaire. Les dernières études s'orientent vers un fonctionnement par lots de sels plutôt qu'un retraitement en continu : le réacteur est régulièrement vidangé afin de changer le sel partiellement ou en totalité suivant ce que l'exploitant décide. L'ancien sel est ensuite envoyé en retraitement pour être débarrassé des produits de fission et être à nouveau enrichi en combustible pour être de nouveau utilisé.

C. Problématiques actuelles et avancement de la recherche

1. Principales problématiques de développement

Encore aujourd'hui, certains verrous technologiques demeurent. On peut notamment citer la maîtrise chimique du sel, par exemple au niveau de la purification lors de la fabrication et du traitement des produits de fission. La puissance thermique et donc la taille d'une installation n'est pas déterminée. La durée de vie d'une telle installation est encore mal précisée à cause du problème de corrosion des structures mis en évidence dès les années 1970. Par conséquent, de nombreuses interrogations sur les matériaux à utiliser existent encore. Il est établi à ce jour que ce problème de corrosion est dû à la présence dans le sel d'impuretés telles que des ions oxydes et/ou oxychlorures [1]. Ces impuretés proviennent de l'humidité et de l'oxygène de l'air absorbés par les sels chlorures qui sont très hygroscopiques. De plus, l'effet de l'irradiation sur les mécanismes de corrosion est méconnu. Ainsi, aucun matériau n'est aujourd'hui identifié comme résistant à la corrosion dans le milieu chlorures fondus aux températures de fonctionnement envisagées pour un RSF. Par conséquent, les mécanismes de corrosion ne sont connus ni en milieu inactif ni en milieu actif, ni sous irradiation.

2. Acteurs français et avancement de la filière nationale

De nombreux acteurs tant industriels qu'universitaires travaillent sur les problématiques liées au développement du RSF chlorure. On peut citer EDF, ORANO ou Framatome pour les industriels ou le CEA et le CNRS et les Universités dans le secteur public. Ces acteurs commencent depuis plusieurs années à fonder une communauté et un réseau qui devrait permettre de rapides progrès dans l'acquisition d'un savoir-faire et d'une expérience française cruciaux dans une perspective de souveraineté énergétique. Les premiers travaux se penchent sur la conception d'un réacteur à combustible chlorure de U-Pu et sur la gestion des produits de fissions et des actinides mineurs dans le sel. Un tel réacteur permettrait de produire de l'électricité à partir du stock de plutonium constitué par le combustible de Réacteur à Eau Pressurisée en fin de cycle. Quelques start-up telles que NAAREA et Stellaria sont également en lien avec ce réseau et s'appuient notamment sur l'expertise du CNRS et du CEA pour développer leurs concepts. Des Projets France 2030 comme le projet ISAC (Innovative System for Actinide Converter), consortium regroupant ORANO, EDF, Framatome, CEA, CNRS, sont en

cours sur les sujets de la maîtrise de la synthèse et de la chimie des sels et de la corrosion des matériaux. Mon sujet de thèse est financé dans le cadre du projet ISAC.

3. Un réacteur étudié dans le monde entier

Des projets de RSF sont à l'étude dans de nombreux pays et certains prototypes seront construits dans les prochaines années. C'est notamment le cas de la Chine (programme TMSR) qui a obtenu un permis d'exploitation d'un réacteur à sel fondu au thorium le 07 Juin 2023. Un réacteur utilisant un combustible solide est aussi à l'étude. La plupart des concepts proposés dans le monde sont fortement inspirés du MSRE mais ne proposent pas de rupture technologique au niveau des matériaux utilisés qui sont souvent les mêmes qu'au temps du MSRE. Ils sont étudiés au Japon, en Russie et en Inde notamment.

Aux Etats-Unis, quelques start-up travaillent également sur des concepts de réacteurs nucléaires à chlorures fondus. On peut citer Terra Power fondée par Bill Gates ou encore KairosPower ou Terrestrial Energy.

II. Le milieu chlorures fondus

Cette partie a pour but de présenter un état de l'art des études sur la chimie des sels chlorures. Après un descriptif des propriétés physico-chimiques des sels envisagés pour un réacteur à chlorures fondus utilisant du plutonium comme élément fissile, les principales problématiques sont décrites.

D'une manière générale, un consensus se dégage de la littérature : la corrosion des matériaux est accrue en présence d'ions oxydes dans le milieu. De plus, Na^+ et Mg^{2+} ne sont pas les espèces oxydantes car les potentiels des couples Na^0/Na^+ et $\text{Mg}^0/\text{Mg}^{2+}$ sont très bas, par rapport aux potentiels standards du chrome et du fer donnés en exemple, comme le montre le Tableau 1.

Tableau 1 : Potentiels standard des couples du binaire NaCl-MgCl_2 à 600 °C calculés grâce à HSC 7.1.

$E^\circ(\text{Na}/\text{Na}^+)$ (HSC 7.1)	$E^\circ(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+})$ (HSC 7.1)	$E^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$ (HSC 7.1)	$E^\circ(\text{Cr}/\text{Cr}^{2+})$ (HSC 7.1)	$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$
-3,42 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$	-2,57 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$	-1,2 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$	-1,48 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$	0 V

Par conséquent, d'autres espèces oxydantes sont impliquées dans l'oxydation des matériaux. La littérature propose les espèces dissoutes H_2O , HCl , Cl_2 ou encore O_2 [8]. Dans tous les cas, une étape de purification des sels est réalisée afin de minimiser les teneurs en H_2O et en O_2 et ainsi limiter la corrosion. L'efficacité de cette démarche est mise en évidence par Mortazavi *et al.* qui montrent que la concentration en ions oxydes dans le bain joue un rôle crucial sur la résistance de l'alliage à la corrosion [8]. En effet, dans un sel $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-KCl}$ purifié par déshydratation, à 800 °C, après 100 h de corrosion, l'Haynes 230 est 3 fois moins corrodé que dans un sel non déshydraté.

A. Principales propriétés physico-chimiques des sels

1. Le binaire NaCl-MgCl_2

Le milieu d'intérêt pour cette étude est le binaire NaCl-MgCl_2 .

Le chlorure de magnésium se présente sous la forme d’une poudre blanche quel que soit son état d’hydratation. Il est largement employé dans la production de magnésium par électrolyse.

Le chlorure de sodium est un sel largement connu puisqu’il s’agit du sel de table. Sa température de fusion est de 801 °C mais il forme avec MgCl_2 un eutectique dont la température de fusion est égale à 445°C. La composition de cet eutectique est, en fraction molaire : 0,57 de NaCl et 0,43 de MgCl_2 . Un diagramme de phase pseudo-binaire est donné Figure 3.

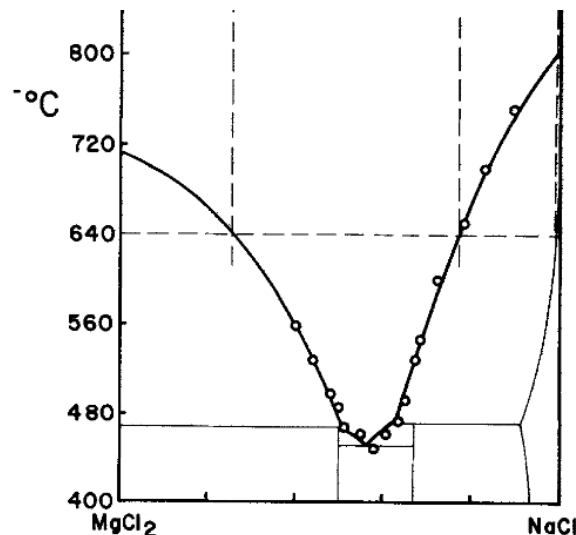


Figure 3: Diagramme de phase NaCl- MgCl_2 . Les cercles représentent des points expérimentaux. D'après Karakaya et al [11].

Les propriétés physico-chimiques de cet eutectique sont favorables à un emploi comme caloporteur [9], [10], [11]. En effet, il est liquide et stable aux températures de fonctionnement prévues pour les RSF (de 600°C à 800°C) ce qui permet à l’installation de fonctionner à pression atmosphérique car la température d’ébullition de tels sels est supérieure à 1000 °C.

a) Présence de H_2O

Le NaCl est un chlorure assez peu hygroscopique et simple à déshydrater par une simple chauffe sans risque d’hydrolyse. Il ne pose donc pas de problèmes dans l’optique d’une préparation d’un sel pur. En revanche MgCl_2 est un sel fortement hygroscopique. En effet, il peut absorber jusqu’à 12 molécules d’eau par molécule de MgCl_2 . A température ambiante, il est hexahydraté. Cette affinité pour l’eau est problématique car elle rend très compliquée la déshydratation du sel. Lors d’une montée en température, des réactions d’hydrolyse interviennent et conduisent à la formation d’oxydes et d’oxychlorures. Dans la plupart des applications industrielles comme dans le cas du RSF, ces espèces sont indésirables. Leur formation a été étudiée à de multiples reprises par analyse thermo-gravimétrique (ATG), dont une courbe typique [12] est présentée Figure 4. La déshydratation et la formation des hydroxychlorures ont lieu en 1, 2 et 3 et 4. La dégradation des hydroxychlorures en oxydes de magnésium a lieu en 5.

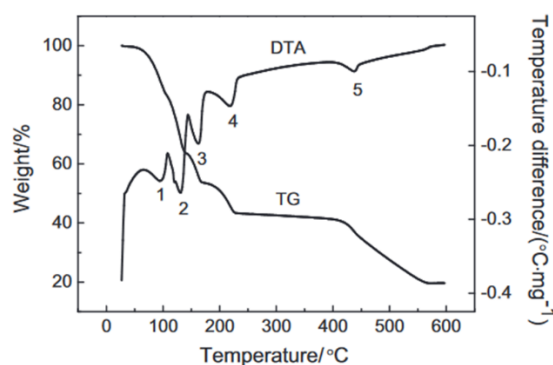
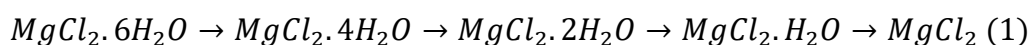
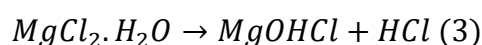


Figure 4 : Courbe d'ATD du $MgCl_2$ hexahydraté sous air sec [12]

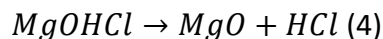
Les auteurs s'accordent malgré tout sur le processus général de la déshydratation, décrit par Kipouros *et al.* [13] :



Sachant que les réactions d'hydrolyse suivantes peuvent intervenir :



De l'oxyde de magnésium peut aussi se former :



Les auteurs [12], [13], [14] obtiennent tous des températures différentes pour ces réactions, en particulier celles d'hydrolyse (2) et (3). Les réactions de déshydratation sont repérées par des pertes de masse et les hydrolyses par des pertes de masses associées à l'apparition de la phase en DRX ou du pic de la liaison OH en spectroscopie IR.

Sachant que $MgCl_2$ fond à 714 °C, Huang *et al.* [12] observent la première déshydratation, pour obtenir $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, à 69°C, la deuxième à 129°C et la troisième à 167 °C. Les premières réactions d'hydrolyse commencent à cette température et se poursuivent à 203 °C et 235 °C pendant qu'une partie du sel se déshydrate complètement. A 415 °C, les hydroxychlorures se décomposent pour former MgO.

Kirsh *et al.* [14] mettent en évidence l'influence de la vitesse de chauffe. Ils décrivent la première déshydratation entre 75 °C et 101 °C, en fonction de la vitesse de montée en température de la thermobalance. Puis la deuxième entre 127 °C et 154 °C qui conduit à la formation de $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ et $MgCl_2 \cdot H_2O$. Une dernière réaction de déshydratation est possible entre 153°C et 184°C. L'hydrolyse (réaction (2) et (3)) a lieu entre 200 °C et 240 °C mais n'est pas décrite à plus basse température comme dans l'article de Huang [12] qui l'observe dès 167°C. Enfin la décomposition des hydroxychlorures (réaction (4)) a lieu entre 415 °C et 480 °C, à des températures plus élevées que celles décrites par le précédent auteur. Chacune des réactions est observée à une température plus élevée si la vitesse de montée en température est plus grande.

L'identification des températures auxquelles ces réactions ont lieu, surtout celle d'hydrolyse, est absolument cruciale dans l'optique d'une préparation d'un sel exempt d'impureté. L'intérêt des expériences d'ATD sur ces sels est donc de définir un protocole de déshydratation du sel qui limite l'apparition des produits d'hydrolyse. En effet, MgO qui est également une impureté provient de la décomposition de l'hydroxychlorure selon la réaction (4).

La décomposition des hydroxychlorures amène des ions oxydes O^{2-} dans le sel qui selon leur concentration vont partiellement précipiter en oxyde MgO ou bien rester en solution.

b) Limite de solubilité des ions oxydes dans $MgCl_2$ et $NaCl-MgCl_2$

Deux oxydes sont susceptibles de précipiter dans le milieu $NaCl-MgCl_2$: MgO et Na_2O . Mais comme MgO est celui dont l'enthalpie libre de formation est la plus faible à 600 °C d'après HSC 7.1, lui seul se formera. Ces valeurs sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Enthalpies libres molaires de formation de MgO et Na_2O à 600 °C calculées avec HSC 7.1

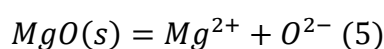
Oxyde	ΔG^0 formation ($kJ.mol^{-1}$) à 600°C (HSC 7.1)
MgO	-508
Na_2O	-295

La limite de solubilité des ions oxydes dans $MgCl_2$ n'est pas connue précisément mais est supposée très faible. Quelques auteurs l'ont mesurée dans des gammes de température de 700 °C à 800 °C. C'est au moins 100 °C de plus que la température de fonctionnement envisagée pour un RSF. Les valeurs mesurées par les différents auteurs sont données dans le Tableau 3.

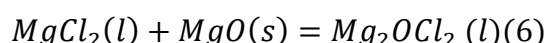
Tableau 3: Limite de solubilité de O^{2-} dans $MgCl_2$ selon divers auteurs

Auteur	Température	Limite de solubilité (mol O^{2-} /mol $MgCl_2$)
Ito et Morita [15]	800°C	$6,3.10^{-3}$
Boghosian [16]	730°C	$3,6.10^{-3}$

Lorsque les ions oxydes ont atteint leur limite de solubilité, l'oxyde MgO précipite. La réaction de dissolution de MgO diffère selon les études. Ito et Morita [15] se contentent de considérer le mécanisme suivant :



Mais Boghosian [16] et Combes [17] considèrent chacun que la formation d'un oxychlorure comme produit de la dissolution de MgO est possible. Boghosian suggère la réaction suivante :



Ito et Morita [15] proposent une expression du produit de solubilité de MgO, K_{sp} , dans $MgCl_2$ en fonction de la température.

$$\ln(K_{sp}) = -\frac{7400}{T} + 1,26 \text{ avec } T \text{ en Kelvin} \quad (7)$$

Avec $K_{sp} = [Mg^{2+}][O^{2-}]$ en considérant la dissociation de MgO totale

D'après l'équation (7), à 600 °C, on obtient :

$$\ln(K_{sp}) = -7,22$$

Soit :

$$K_{sp} = 0,0007$$

Or la concentration en magnésium dans $MgCl_2$ est égale à 20 mol/L.

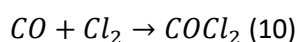
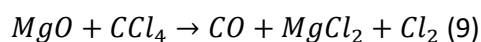
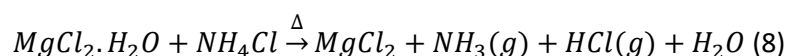
Ainsi, la concentration en ion O^{2-} dans $MgCl_2$ à 600 °C est égale à $3,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L ce qui est très faible. Ils montrent également que la solubilité de O^{2-} dans un mélange $CaCl_2$ - $MgCl_2$ augmente lorsque la teneur en ion Mg^{2+} du bain augmente.

Pour le mélange eutectique $NaCl$ - $MgCl_2$ à 710°C, Boghosian [16] trouve une limite de solubilité de $5,1 \cdot 10^{-3}$ mol de O^{2-} par mole de sel.

Comme on peut le voir, ces données ne permettent pas de connaître précisément la limite de solubilité de O^{2-} dans $MgCl_2$ ou $NaCl$ - $MgCl_2$ à 600 °C, cependant l'ordre de grandeur est toujours celui de la millimole par mole de sel.

2. Modes de préparation

La préparation est primordiale pour réduire « l'agressivité » du sel vis-à-vis du matériau. On peut dissocier les purifications par voie gazeuse qui font partir les impuretés sous forme de gaz et les purifications par apport d'espèces solides dans le milieu qui vont faire précipiter les impuretés sous forme solide. La plupart de ces méthodes impliquent une déshydratation préliminaire par un traitement thermique à des températures auxquelles aucune réaction d'hydrolyse ne se produit. Des auteurs utilisent systématiquement des gaz pour purifier le sel de son humidité [13], [18], [19], [20]. Le recours à une atmosphère de HCl ou de Cl_2 pendant la chauffe de $MgCl_2$ est largement répandu. En effet, on peut faire réagir l'humidité résiduelle et les hydroxychlorures avec les ions H^+ ou bien chlorer le MgO formé pendant le traitement thermique comme le montrent les réactions (8) (9) et (10).



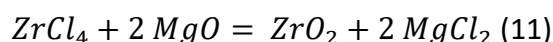
NH_4Cl est utilisé avant la fonte du sel pour obtenir un composé qui ne s'hydrolyse pas puisqu'il se décompose lors de la fonte pour donner $MgCl_2$ déshydraté [21]. On obtient un dégagement d'ammoniac et d'acide chlorhydrique lors de ce procédé. Le chlorure d'ammonium NH_4Cl est préparé à des températures d'environ 150°C lorsque la déshydratation de $MgCl_2$ a commencé sans qu'il n'y ait d'hydrolyse par mélange des deux solides. Puis le composé obtenu est chauffé jusqu'à ce que la réaction de dissociation ait lieu.

L'ORNL a également mis au point une voie de purification par carbochlorination par CCl_4 dans un sel déjà liquide (réaction (9)) [22]. Cependant cette méthode peut conduire à la formation de phosgène COCl_2 via la réaction (10).

Ces techniques sont très efficaces et permettent d'obtenir un sel totalement déshydraté sans composés indésirables mais demandent des installations adaptées au traitement de ces gaz toxiques [22].

L'effet de la pression partielle en HCl a aussi été étudié par Castrillejo *et al* [23]. L'auteur montre que le bullage de HCl diminue le taux d'oxyde dans le bain de $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ par suivi sur sonde zircone. Cependant, ce taux remonte dès la fin du bullage. Il peut être dû à l'introduction d'oxygène ou d'humidité polluant l'atmosphère de la boîte à gants utilisée par les auteurs ou alors il existe un état d'équilibre vers lequel le système tend sans que celui-ci soit totalement compris. Cela montre que l'atmosphère a une influence sur le sel et sa pureté et a donc une influence sur l'équilibre et le potentiel du sel qui se répercutera sur le comportement en corrosion des alliages étudiés.

Il est également possible d'utiliser l'ajout de ZrCl_4 dans le sel NaCl-MgCl_2 afin que les ions Zr^{4+} réagissent avec les oxydes présents dans le sel et précipitent au fond du sel sous forme de ZrO_2 comme l'ont montré Chamberlain *et al.* ou encore Sakamura *et al.* [24], [25]. La réaction obtenue est :



Une fois que cette réaction a eu lieu, il suffit de faire solidifier le sel et de découper le fond du sel où tous les oxydes ont précipité.

L'électrolyse consiste à imposer un courant positif à une électrode de travail en graphite afin de favoriser la réaction d'oxydation des ions oxydes en oxygène gazeux ou en CO_2 et une réaction de réduction sur une contre-électrode (cathode) [26]. La contre électrode est généralement en tungstène et subit un dépôt de magnésium métal suite à la réaction de réduction des ions Mg^{2+} dans l'eutectique NaCl-MgCl_2 [13].

En effet, les potentiels standard des couples $\text{Na}^\circ/\text{Na}^+$ et $\text{Mg}^\circ/\text{Mg}^{2+}$ étant respectivement -3,42 V vs Cl_2/Cl^- et - 2,57 V vs Cl_2/Cl^- d'après HSC 7.1 à 600°C, Mg^{2+} se réduit avant Na^+ sur la cathode.

Suite à plusieurs électrolyses, une courbe j-E obtenue par voltamétrie cyclique peut montrer que la concentration en ions oxydes a diminué car ceux-ci réagissent également lors de l'électrolyse comme Kipouros *et al.* l'expliquent [13] . Cette méthode a l'avantage d'être rapide, facile de mise en œuvre et de ne pas conduire à l'introduction d'une nouvelle espèce chimique dans le bain sauf Mg métal si le courant cathodique est trop faible. Dans ce dernier cas, une partie du magnésium déposé à la cathode se solubilise dans le bain et le potentiel du sel est fixé par le couple Mg/Mg^{2+} . Le potentiel du sel chute ainsi, permettant une protection du matériau car le potentiel du couple Mg/Mg^{2+} est le plus faible dans NaCl-MgCl_2 [27], [28].

L'électrolyse sur une contre-électrode de magnésium a aussi été employée par Ding *et al* [29]. Ces auteurs ont également essayé de purifier le sel par l'ajout de Mg métal. Mortazavi *et al.*

[8] ont également utilisé cette méthode lors d'un essai de corrosion. L'effet obtenu est satisfaisant d'après ces auteurs bien qu'il y ait toujours une petite quantité d'ions oxydes dans le sel comme le montre la Figure 5 sur laquelle le signal noté B, associé par les auteurs aux couples des oxydes de magnésium, est réduit après le traitement effectué.

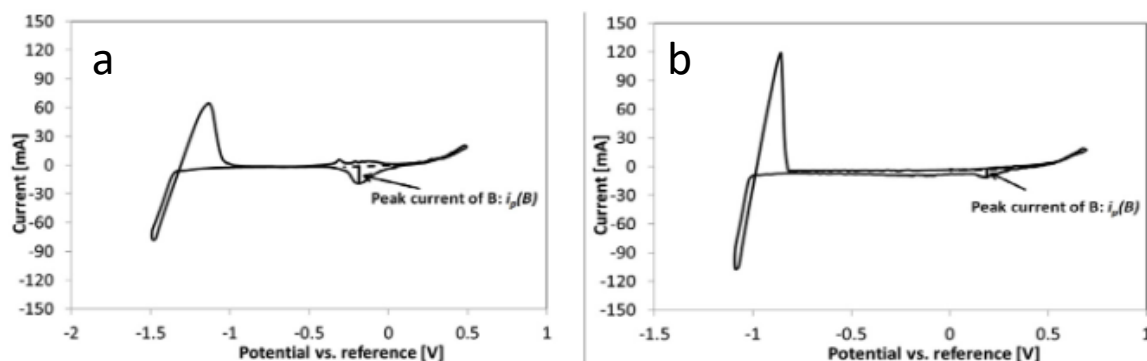


Figure 5 : Effet de l'ajout de Mg sur les oxydes de magnésium dans NaCl-KCl-MgCl₂ à 700 °C (a) avant ajout de Mg° ; (b) après ajout de Mg°. Electrode de travail (WE) et contre électrode (CE) : W et pseudo-référence en W [29]

Le matériau du creuset joue un rôle dans la quantité d'ions oxydes présents dans le bain. Certains auteurs [30] préfèrent l'utilisation d'un creuset en carbone vitreux dont l'éventuelle corrosion n'entraînerait pas d'apport d'ions oxydes dans le sel, contrairement à des creusets faits en oxydes tels le quartz, l'alumine ou encore le pyrex. Cependant, aucun article ne montre d'effet délétère de l'utilisation de tels creusets sur l'étude de NaCl-MgCl₂.

3. CeCl₃

Le chlorure de cérium est employé pour simuler PuCl₃ dans les laboratoires n'ayant pas accès au plutonium ou pour des études préliminaires. Un ternaire 61,5% NaCl – 25,6% MgCl₂ – 13% CeCl₃ en mole simulant le combustible du MSR a été utilisé. Le chlorure de cérium a un comportement électrochimique proche du PuCl₃ comme le montrent les deux diagrammes E-pO²⁻ de la Figure 6 tirée des travaux de Chmakoff [31]. Un diagramme E-pO²⁻ repose sur le même principe que les diagrammes de Pourbaix en solution aqueuse : il décrit les formes les plus stables que peut prendre l'espèce étudiée en fonction de la valeur du potentiel et de l'activité en ions oxydes O²⁻. Comme ces ions ne sont pas décrits dans les bases de données thermodynamiques, leur activité est souvent assimilée à celles de l'oxyde le plus stable présent dans le bain qui est alors considéré totalement dissocié. Dans NaCl-MgCl₂, on considèrera que l'activité des ions oxydes est égale à l'activité de MgO qui sera supposé totalement dissocié lorsque la limite de solubilité n'est pas atteinte.

Ces diagrammes indiquent des domaines de prédominance, c'est-à-dire qu'ils indiquent quelle est la forme la plus stable thermodynamiquement d'une espèce dans certaines conditions (E-p(a_{MgO})). Cependant, cette espèce peut également exister sous d'autres formes dans ces mêmes conditions. L'indication du diagramme n'est donc pas exclusive. Il est même tout à fait possible qu'une espèce prédominante indiquée dans le diagramme ne se forme pas pour des raisons cinétiques.

De même, les espèces cationiques ne sont pas décrites dans les bases thermodynamiques et l'activité du cation M^{x+} sera considérée égale à celle de son chlorure dissous MCl_x . Ces manques de données impliquent que les diagrammes de prédominance ne peuvent être considérés que qualitativement.

La similitude entre les espèces que peuvent former Pu et Ce dans les chlorures fondus est mise en évidence sur la Figure 6. Les diagrammes de prédominance de ces deux espèces ont la même forme. Pu et Ce forment des chlorures XCl_3 (X étant Pu ou Ce), des oxychlorures $XOCl$ et des oxydes X_2O_3 et XO_2 , justifiant ainsi l'emploi du Ce comme simulant du Pu. Cependant les domaines de prédominance ne s'étalent pas sur les mêmes intervalles de (E, p_{aO_2}), rappelant que les propriétés thermodynamiques de Ce et de Pu ne sont pas égales. Si Ce est un bon candidat simulant Pu, il ne peut le remplacer totalement.

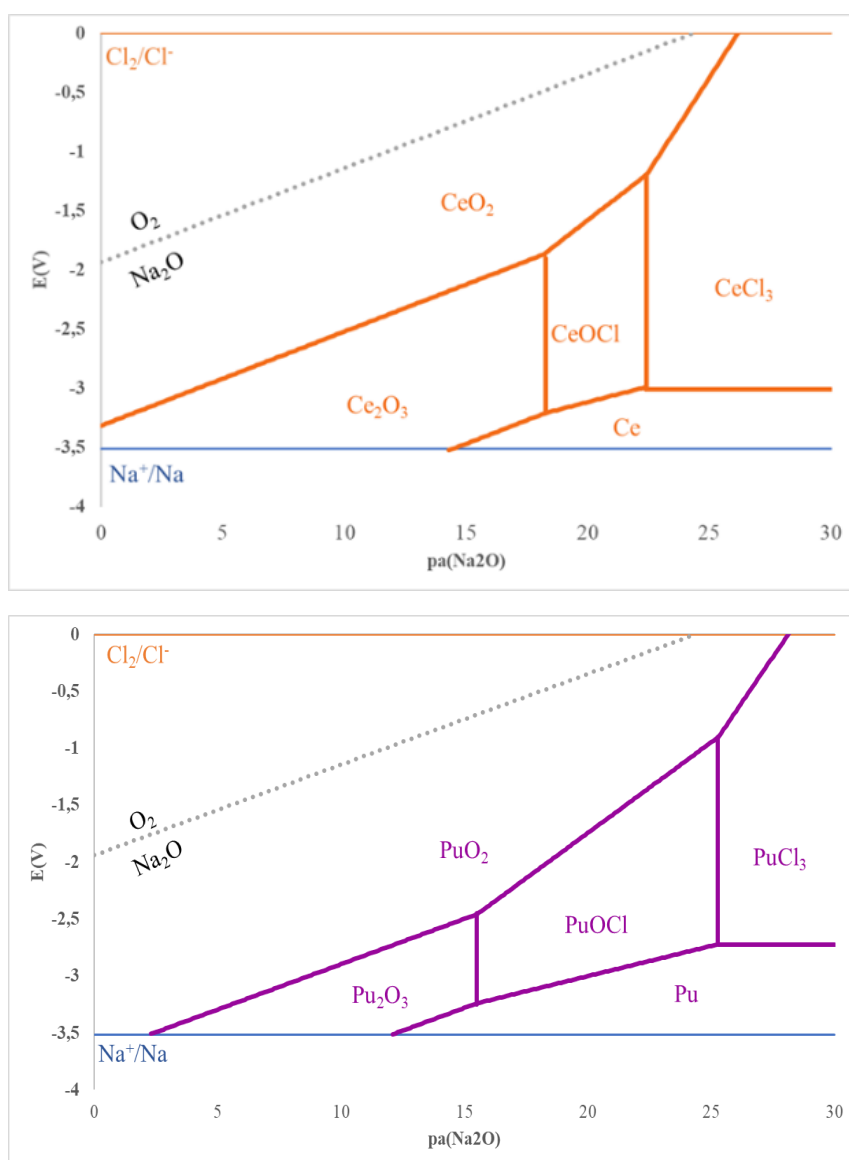
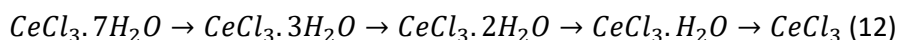


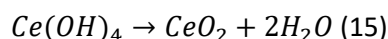
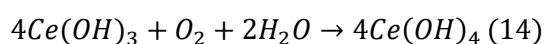
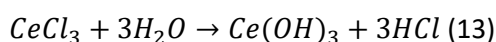
Figure 6: Comparaison entre le diagramme $E-pO_2$ du cérium et du plutonium en milieu $NaCl-CaCl_2$ à 600°C [32]

$CeCl_3$ est très hygroscopique, comme la plupart des sels chlorures, et sa déshydratation a également été étudiée. A température ambiante, le cérium est 7 fois hydraté : $CeCl_3 \cdot 7H_2O$.

Les auteurs [32], [33] s'accordent sur un mécanisme de déshydratation mais ne donnent pas de températures de déshydratation très précises car les réactions se réalisent entre 150 °C et 500 °C d'après les mesures réalisées par ATG et sont parfois simultanées. Le mécanisme est le suivant :



Xue *et al.* [32] ont étudié cette déshydratation en couplant des analyses thermogravimétriques avec des caractérisations par DRX. Les analyses DRX sont réalisées in-situ à haute température. Ils sont les premiers à avoir identifié et proposé l'hydrolyse de $CeCl_3$ hydraté. Ils observent des hydroxydes de cérium. Ces hydroxydes peuvent se décomposer et former de l'oxyde de cérium et de l'eau.



D'après ces auteurs, les réactions de déshydratation décrites par l'équation (12) se produisent entre 25 °C et 224 °C. Les hydrolyses (13) et (14) se produisent entre 175 °C et 460 °C. Au-delà de 460 °C, la décomposition de l'hydroxyde de cérium en CeO_2 intervient par la réaction (15).

D'après les travaux de Wendlant compilé dans la thèse de Gaede, la formation d'oxychlorure lors de la déshydratation des terres rares est systématique comme le montre la Figure 7 tirée du manuscrit [34].

Rare Earth Chlorides		
Chemical Name	Chemical Formula	Results (all temperatures in °C)
Dysprosium Chloride Hexahydrate	$DyCl_3 \cdot 6(H_2O)$	$DyOCl \cdot 2DyCl_3$ at 235°, $DyOCl$ at 390°, Dy_2O_3 at 590°
Erbium Chloride Hexahydrate	$ErCl_3 \cdot 6(H_2O)$	Most stable, assumed to be $ErCl_3$ at 175°, $ErOCl$ at 380°
Europium Chloride Hexahydrate	$EuCl_3 \cdot 6(H_2O)$	$EuOCl \cdot 2EuCl_3$ at 225-265°, $EuOCl$ at 380°
Gadolinium Chloride Hexahydrate	$GdCl_3 \cdot 6(H_2O)$	$GdCl_3 \cdot H_2O$ and $GdOCl$ at 270-330°, full $GdOCl$ at 445°
Lutetium Chloride Hexahydrate	$LuCl_3 \cdot 6(H_2O)$	$LuOCl \cdot 2LuCl_3$ at 200°, $LuOCl$ at 390°, Lu_2O_3 at 505°
Neodymium Chloride Hexahydrate	$NdCl_3 \cdot 6(H_2O)$	235-325° becomes $NdCl_3 \cdot H_2O$, $NdOCl$ at 550°
Samarium chloride Hexahydrate	$SmCl_3 \cdot 6(H_2O)$	250-325° becomes $SmCl_3 \cdot H_2O$, $SmOCl$ at 505°
Terbium Chloride Hexahydrate	$TbCl_3 \cdot 6(H_2O)$	$TbOCl \cdot 2TbCl_3$ at 250-300°, $TbOCl$ at 425°
Ytterbium Chloride Hexahydrate	$YbCl_3 \cdot 6(H_2O)$	Assumed $YbCl_3$ at 145°, 205° $YbOCl \cdot 2YbCl_3$, 395° $YbOCl$, Yb_2O_3 at 585°
Praseodymium Chloride Heptahydrate	$PrCl_3 \cdot 7(H_2O)$	250-340° becomes $PrCl_3 \cdot H_2O$, $SmOCl$ at 665°
Lanthanum Chloride Heptahydrate	$LaCl_3 \cdot 7(H_2O)$	210-375° $LaCl_3$ some $LaOCl$, 375° all $LaOCl$
Cerium Chloride Hexahydrate	$CeCl_3 \cdot 6(H_2O)$	240° becomes $CeCl_3$ and then decomposes to CeO_2 or $CeOCl$
Yttrium chloride Hexahydrate	$YCl_3 \cdot 6(H_2O)$	$YOCl$ after 450°
Scandium Chloride Hexahydrate	$ScCl_3 \cdot 6(H_2O)$	No true horizontal chloride line Sc_2O_3 at 710°
Holmium Chloride Hexahydrate	$HoCl_3 \cdot 6(H_2O)$	$HoCl_3$ at 175°, $HoOCl \cdot 2HoCl_3$ at 220°, $HoOCl$ at 360°
Thulium Chloride Hexahydrate	$ThCl_3 \cdot 6(H_2O)$	$TmCl_3$ at 185°, $TmOCl$ at 405°, Tm_2O_3 at 535°

Figure 7 : Tableau compilant les résultats d'ATG de Wendlant sur la déshydratation des terres rares d'après le manuscrit de Gaede. Toutes les températures sont en degrés Celsius [35]

Dans le cas du cérium, l'oxychlorure en question est CeOCl . Cet oxychlorure est encore plus problématique que les hydroxydes car celui-ci ne se transforme pas en oxyde au cours du processus. Ainsi, cette espèce cohabite avec les oxydes de cérium et peut jouer un rôle de réservoir d'oxyde. La seule manière de faire réagir l'oxychlorure afin d'extraire l'oxygène est une réaction de chlorination semblable à l'équation (9) qui décrit le procédé pour le chlorure de magnésium.

On remarquera que les larges gammes de températures des différentes réactions sont un inconvénient car les réactions d'hydrolyse sont inévitables et la formation d'oxychlorure complique encore plus la tâche. Cependant, la largeur de ces gammes de températures peut être surestimée si la vitesse de montée en température est trop importante. En définitive, l'utilisation d'un processus de chlorination est indispensable pour préparer un sel ternaire contenant le moins d'ions oxydes possibles.

4. Le ternaire $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-PuCl}_3$ ou CeCl_3

Le ternaire $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-PuCl}_3$ est composé d'un eutectique NaCl-MgCl_2 dans lequel PuCl_3 est dissous. Ce ternaire a été choisi en raison de la bonne solubilité des actinides mineurs mais également de sa capacité à dissoudre la quantité de plutonium nécessaire pour atteindre la densité d'énergie souhaitée [6].

Travailler avec un tel mélange ternaire pose de nombreux problèmes de contrôle de la chimie du sel et de purification du sel. En effet, les différentes impuretés décrites précédemment vont coexister. La formation et la stabilité de nouvelles espèces résultant de cette cohabitation devront être étudiées par des diagrammes $E\text{-pO}^{2-}$ prenant en compte les espèces contenant à la fois Mg et Ce.

La difficulté est alors de trouver une méthode de préparation du ternaire qui puisse à la fois déshydrater le sel au maximum sans provoquer de réaction d'hydrolyse ou bien qui permettent de le purifier après la fonte. De plus, il n'existe aucune donnée dans la littérature sur les réactions chimiques pouvant se produire pendant la chauffe de ces ternaires $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-PuCl}_3/\text{CeCl}_3$ ou de l'eutectique NaCl-MgCl_2 et qui servirait de base à un protocole de purification.

B. Chimie des solutés dans les sels chlorures

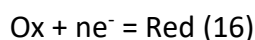
1. Thermodynamique et électrochimie

A l'équilibre thermodynamique, la spéciation d'une espèce M dans le sel est régie par des équilibres chimiques. Les quantités peuvent être calculées mathématiquement si les constantes thermodynamiques sont connues. Ces équilibres sont associés à diverses réactions : réactions acido-basiques, de complexation, de dissolution ou réactions d'oxydo-réduction. Parmi ces réactions, dans le cas de sels de chlorures fondus, on s'intéresse particulièrement aux réactions d'oxydation du métal M et aux réactions impliquant l'oxygène et les éléments constitutifs du sel.

a) Réaction d'oxydo-réduction et potentiel électrochimique

Une réaction d'oxydo-réduction ou électrochimique est une réaction entre 2 ou plusieurs espèces chimiques qui met en jeu un transfert d'électron et une variation du degré

d'oxydation des espèces impliquées dans la réaction. L'équation entre l'oxydant et le réducteur s'écrit :



L'enthalpie libre, $\Delta_r G_{\text{ox/red}}^0$, de la réaction d'oxydo-réduction sert de base afin de définir le potentiel standard, $E_{\text{ox/red}}^0$, et le potentiel de chaque couple qui décrit un état d'équilibre entre les espèces réductrice et oxydante du couple. Ce potentiel dépend de l'activité des espèces du couple et de la température. Dans le cas de l'équation (16) il est donné, à l'équilibre thermodynamique, par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}\right) \quad (17)$$

Où :

$E_{\text{ox/red}}^0$ est le potentiel standard du couple (Ox/Red) en V

n le nombre d'électrons échangés

a_{ox} et a_{red} les activités respectivement de l'oxydant et du réducteur du couple

Avec $E_{\text{ox/red}}^0 = -\frac{\Delta_r G_{\text{ox/red}}^0}{nF}$ (18) où $\Delta_r G_{\text{ox/red}}^0$ est l'enthalpie libre de la réaction entre l'oxydant et le réducteur exprimée en joules ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En imposant un potentiel au milieu qui contient ces espèces, on peut favoriser la formation d'une espèce plutôt que celle d'une autre. Par exemple, si l'on impose un potentiel supérieur au potentiel thermodynamique d'équilibre d'un couple, on favorise la formation de l'espèce oxydante du couple.

On peut alors classer les couples par ordre croissant de potentiels standard ou de potentiels dans un même milieu et par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est arbitrairement fixé à zéro, cette échelle est donnée Figure 8 à titre d'exemple et est extraite de Guo *et al.* [35]. Ces potentiels standard étant calculés à partir des enthalpies libres standard de formation des molécules qui sont généralement mesurées dans des milieux autres que les milieux sels fondus, les valeurs des potentiels standard dans ces milieux ne sont pas forcément fiables. On travaille en général avec l'échelle des potentiels de corps purs qui ne tient pas compte des effets de solvation du sel.

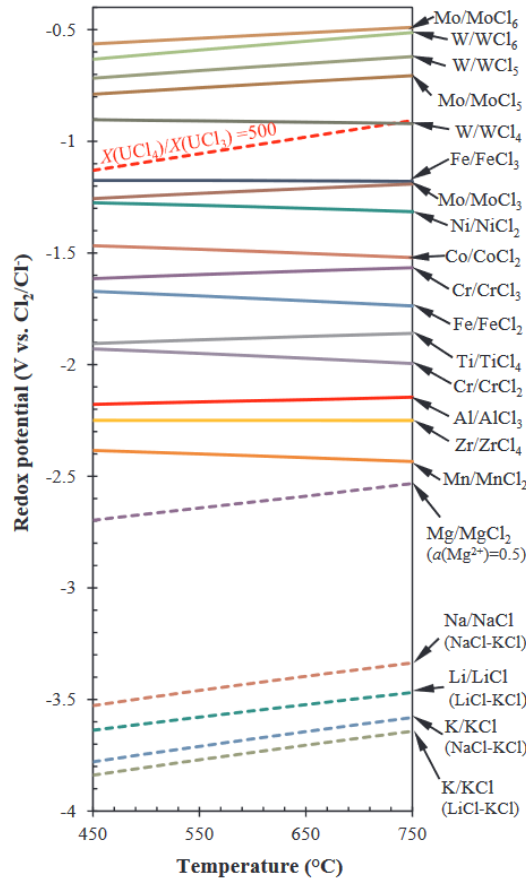


Figure 8 : Echelle des potentiels dans les chlorures en fonction de la température pour une activité en ions métalliques de 10^{-6} d'après Guo et al [36].

Grâce aux échelles de potentiels, on peut prédire si une réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement possible. Si l'on met en présence l'oxydant d'un couple avec le réducteur d'un couple de plus bas potentiel, la réaction a lieu. Si le potentiel du couple de l'oxydant est plus faible que celui du couple du réducteur, la réaction n'a pas lieu. Les métaux étant à l'état réduit, si le potentiel du sel est inférieur au potentiel du couple métal/cation, aucune réaction d'oxydation ne peut se produire. Fixer le potentiel du sel à de plus faibles valeurs que celles des métaux de structure est une méthode largement utilisée dans l'industrie pour éviter la corrosion de ces métaux et alliages. Le potentiel du milieu peut être fixé par un couple redox présent dans celui-ci. Dans un contexte d'énergie atomique, on peut citer les couples $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ et $\text{U}^{\text{IV}}/\text{U}^{\text{III}}$ [36], [37]. L'euporium est un produit de fission qui peut avoir différents degrés d'oxydation dans le sel fondu. Ainsi le potentiel du bain sera proche du potentiel d'équilibre entre Eu^{III} et Eu^{II} s'ils sont en quantité suffisante. De cette manière, les métaux dont le potentiel d'oxydation est supérieur à celui du couple $\text{Eu}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{II}}$ seront protégés. Ce raisonnement s'applique aussi au couple $\text{U}^{\text{III}}/\text{U}^{\text{IV}}$ qui a été utilisé dans le MSRE d'Oak Ridge.

b) Oxoacidité dans les chlorures fondus

L'oxoacidité au sens de Lux-Flood est une analogie de l'acidité au sens de Bronsted sauf que la particule échangée est un ion oxyde O^{2-} au lieu de l'ion H^+ . Il existe donc des couples acide/base et une constante semblable au pK_a leur est associé. De même, on peut définir un

analogue au pH, la pO^{2-} qui décrit l'acidité du milieu au sens de Lux-Flood. Plus celle-ci est élevée, plus le milieu est pauvre en O^{2-} , plus le milieu est acide.

$$pO^{2-} = -\log(a_{O^{2-}}) \quad (19)$$

Les cations métalliques peuvent réagir avec les ions oxydes pour former soit des oxydes métalliques soit des oxychlorures.

Les couches d'oxydes peuvent aussi réagir pour former des oxychlorures. Ainsi, l'activité en ions O^{2-} est un paramètre important dans la stabilité d'un matériau dans un sel fondu. Le contrôle de cette teneur en ions oxydes est donc primordial dans l'étude de la corrosion dans ces milieux.

c) *Diagramme de stabilité E- pO^{2-}*

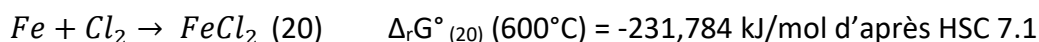
A l'aide du potentiel électrochimique et de l'oxoacidité qui vient d'être décrite, il devient possible de construire des diagrammes de prédominance par analogie avec les diagrammes de Pourbaix. Leur principe a été décrit plus haut (section II.A.3).

Pour tracer ces diagrammes, il faut d'abord identifier les degrés d'oxydation possibles du métal ainsi que les formes sous lesquelles il pourra se trouver dans le milieu (chlorures, oxydes...). Ces espèces sont identifiées grâce à une base de données thermodynamiques comme par exemple celle du logiciel HSC. On peut ainsi définir les différents couples redox dont on exprime le potentiel en fonction de l'oxoacidité grâce à l'équation de Nernst (équation (17)). Comme la référence ESH n'existe pas dans les sels fondus, le potentiel de ces couples sera exprimé par rapport au potentiel d'un couple de référence dont le potentiel est donc fixé à 0. Dans les sels chlorures, le couple de référence considéré est souvent Cl_2/Cl^- . L'oxoacidité du milieu est liée à l'activité des ions O^{2-} qui est inconnue. Par conséquent, cette activité est identifiée à celle de l'oxyde le plus stable du solvant (sensé précipiter lorsque la limite de solubilité des ions oxydes est atteinte). Pour $NaCl-MgCl_2$, l'oxyde le plus stable est MgO (voir enthalpies libres de formation, Tableau 2). Lorsque la limite de solubilité des ions oxydes n'est pas atteinte, la dissociation complète de MgO est postulée. Le diagramme devrait être tracé en fonction de l'activité en ion oxyde que l'on noterait pO^{2-} , cologarithme de l'activité de O^{2-} . Cependant, les ions oxydes n'existent pas dans les bases de données et ils sont alors remplacés par MgO dont on note alors le cologarithme de l'activité $p(a_{MgO}) = (-\log(a_{MgO}))$. Ainsi, l'ajout d'oxygène dans les réactions s'écrit par l'addition de MgO . L'ajout de magnésium est compensé par l'ajout de $MgCl_2$ de l'autre côté de l'équation.

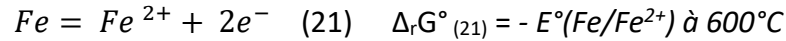
Grâce au couple référence Cl^-/Cl_2 , le calcul du potentiel standard d'un couple redox est rendu possible grâce à l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydo-réduction entre le couple considéré et le couple référence. La manière de construire un tel diagramme est décrite par la suite en application au cas du fer. Les espèces susceptibles de se former sont : Fe^0 , $Fe^{II}Cl_2$, $Fe^{III}Cl_3$, $Fe_2^{III}O_3$, $MgFe_2^{III}O_4$, $(Fe^{II,III})_3O_4$.

Cas de $Fe/FeCl_2$:

La réaction est :



La réaction d'oxydo-réduction (20) se décompose en deux demies-réactions électrochimiques comme suit :



Or (20) = (21) + (22) donc $\Delta_r G^\circ_{(20)} (600^\circ C) = -2F (-E^\circ(Fe/Fe^{2+}) + E^\circ(Cl_2/Cl^-))$

Soit :

$$E^\circ(Fe/Fe^{2+}) - E^\circ(Cl_2/Cl^-) = -\Delta E^\circ(Fe/Fe^{2+}) = \frac{\Delta_r G^\circ_{20}}{-2F} = -1,2 V \text{ vs } E_{Cl_2/Cl^-} \quad (23)$$

Soit :

$$E^\circ(Fe/Fe^{2+}) = -1,2 V \text{ vs } E_{Cl_2/Cl^-} \text{ à } 600^\circ C$$

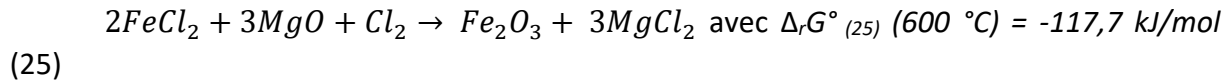
Ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta E(Fe/Fe^{2+}) &= E^\circ(Fe/Fe^{2+}) - E^\circ(Cl_2/Cl^-) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe}} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2} \right) = \\ &-1,2 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}} a_{Cl^-}^2}{a_{Fe} a_{Cl_2}} \right) \quad (24) \end{aligned}$$

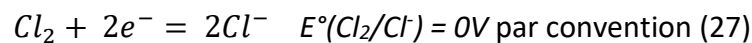
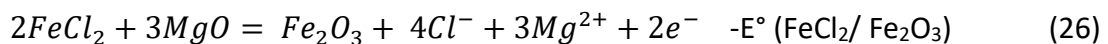
Le cas du couple $FeCl_2/FeCl_3$ se traite de manière analogue.

Cas de $FeCl_2/Fe_2O_3$:

Dans ce cas-ci, les ions oxydes interviennent dans la réaction d'oxydoréduction, le potentiel du couple va dépendre de la $p(a_{MgO})$. La réaction est :



Somme de :



De même :

$$E^\circ(FeCl_2/Fe_2O_3) = \frac{\Delta_r G^\circ_{(25)}}{-2F} = -0,61 V \text{ vs } E_{Cl_2/Cl^-} \text{ à } 600^\circ C \quad (28)$$

Et :

$$E(FeCl_2/Fe_2O_3) = -0,58 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Mg^{2+}}^3 a_{Cl^-}^6 a_{Fe_2O_3}}{a_{FeCl_2}^2 a_{MgO}^3 a_{Cl_2}} \right) \quad (29)$$

Ce qui donne :

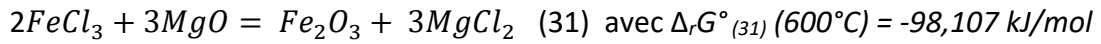
$$E(FeCl_2/Fe_2O_3) = -0,58 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{Mg^{2+}}^3 a_{Cl^-}^6 a_{Fe_2O_3}}{a_{FeCl_2}^2 a_{Cl_2}} \right) + 2,3 \frac{3RT}{2F} p(a_{MgO}) \quad (30)$$

Qui est l'équation d'une droite de pente $2,3 \frac{3RT}{2F}$ dans un diagramme (E, p(a_{MgO})).

Cas Fe₂O₃/ FeCl₃

Il s'agit ici d'un équilibre acido-basique au sens de Lux-Flood. Le degré d'oxydation du fer ne varie pas (+III pour les deux molécules). Les deux espèces sont donc séparées par une frontière verticale dans le diagramme dont l'abscisse est égale à la p(a_{MgO}) à l'équilibre.

L'équation est :



Or :

$$\Delta_r G^\circ_{31} = -RT \ln \left(\frac{a_{Fe_2O_3} a_{Mg^{2+}}^3 a_{Cl^-}^6}{a_{MgO}^3 a_{FeCl_3}^2} \right) \quad (32)$$

Qui s'écrit encore :

$$\Delta_r G^\circ_{31} = -RT \ln \left(\frac{a_{Fe_2O_3} a_{Mg^{2+}}^3 a_{Cl^-}^6}{a_{FeCl_3}^2} \right) - 3 \ln(10) RT p(a_{MgO}) \quad (33)$$

On obtient finalement :

$$p(a_{MgO}) = 1,96 \text{ à } 600^\circ C$$

Le diagramme est tracé en fixant les activités des différentes espèces présentes. Le diagramme (E, p(a_{MgO})) du fer dans NaCl-MgCl₂ est présenté Figure 9. Les traits pleins correspondent à des activités égales à 1 pour des espèces solubles et les pointillés pour des activités inférieures. L'activité de Mg²⁺ est considérée égale sa fraction molaire et vaut 0,45 et celle de Cl⁻ est égale à 1 car il est considéré comme le solvant. La limite du domaine électrochimique en réduction est représentée par la frontière Mg/Mg²⁺ en bleu.

On constate que l'oxyde de fer n'a un domaine de prédominance que pour le cas où a_{Fe}=1 car la frontière entre Fe₂O₃ et FeCl₂ se situe alors en dessous du potentiel du couple Cl₂/Cl⁻. Dans le cas où l'activité en fer dissous vaut 0,001, seuls des chlorures solubles se forment dès que le potentiel du sel est supérieur à -1,45 V vs E (Cl₂/Cl⁻). Cela peut expliquer le mauvais comportement en corrosion des alliages à base de fer généralement observé dans les

chlorures fondus (voir section suivante III. Corrosion des matériaux). On constate que dans le cas du diagramme en pointillés bleus, Fe_2O_3 ne se forme plus. Seuls FeCl_2 et FeCl_3 se forment

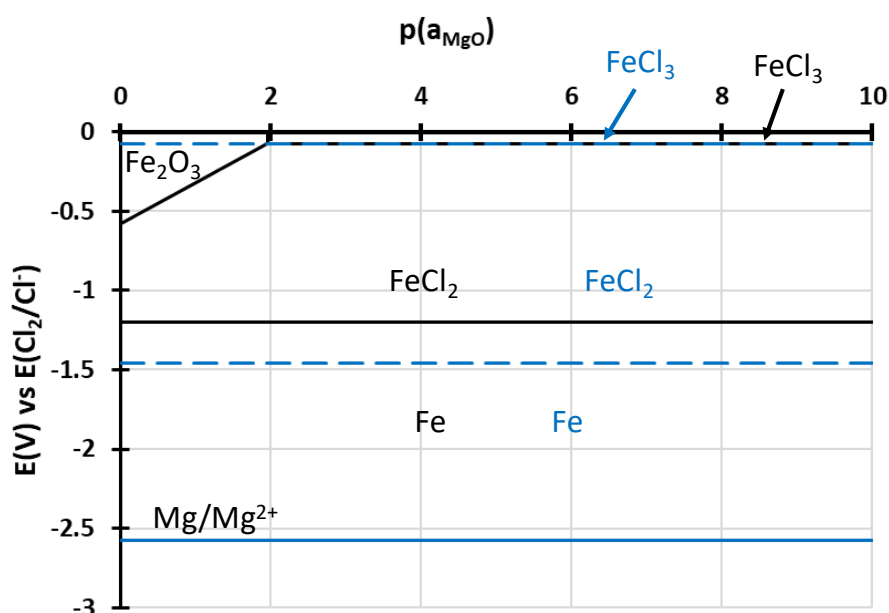


Figure 9: diagramme E - $p\text{O}_2$ du fer en milieu chlorure. Les courbes noires correspondent au cas où toutes les activités valent 1. Les courbes bleues au cas où l'activité en fer dissous vaut 0,001

Pour le chrome on obtient le diagramme de la Figure 10. Celle-ci montre que l'oxyde de chrome n'a un domaine de prédominance que dans le cas où l'activité en chrome vaut 1. Dans le cas où l'activité en chrome est égale à 0,001, l'oxyde de chrome pourra se former de manière marginale à l'équilibre thermodynamique. Il existe un large domaine de prédominance pour les chlorures (+II) et (+III) du chrome ce qui peut expliquer la forte solubilité du chrome dans ces milieux ainsi que le mauvais comportement des alliages chrominoformeurs dans les sels de chlorures fondus (voir section suivante).

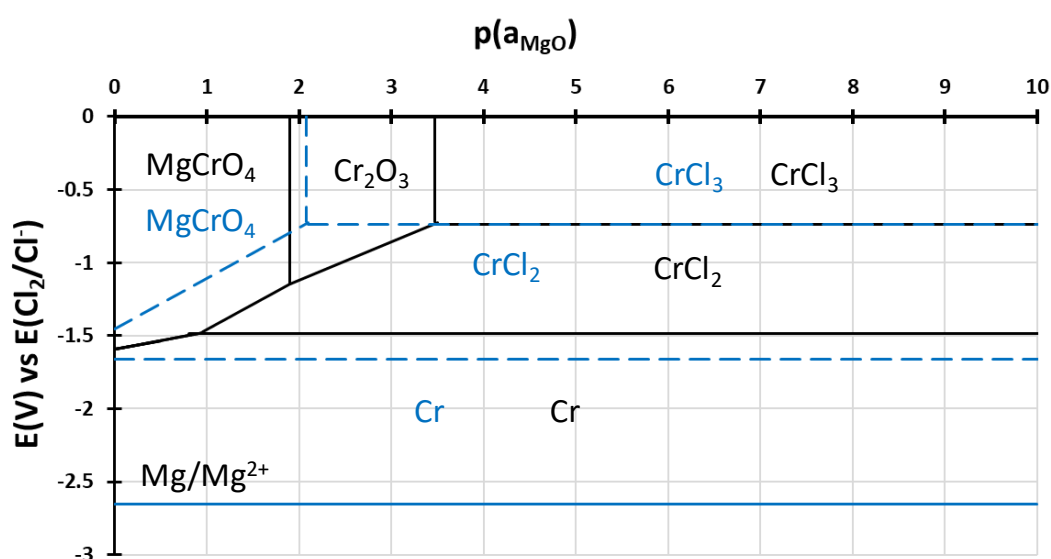


Figure 10 : diagramme E - $p\text{O}_2$ du chrome en milieu chlorure. Les courbes noires correspondent au cas où toutes les activités valent 1. Les courbes en tirets bleus au cas où l'activité en chrome dissous vaut 0,001

Enfin, pour l'aluminium, le diagramme de prédominance est donné Figure 11. On observe un large domaine de stabilité pour l'alumine Al_2O_3 . Ainsi, dans les bonnes conditions de potentiel et d'activité en oxyde, il serait peut-être possible d'utiliser l'alumine stabilisée comme une couche protectrice à la surface de l'alliage comme c'est le cas pour les alliages aluminoferrux utilisés à haute température sous air. Si l'activité en ions oxydes est trop élevée, la couche d'alumine pourra se transformer en MgAl_2O_4 dont les propriétés protectrices ne sont pas connues. Pour de très faibles activités en ions oxydes, l'aluminium peut aussi s'oxyder sous forme de chlorure soluble.

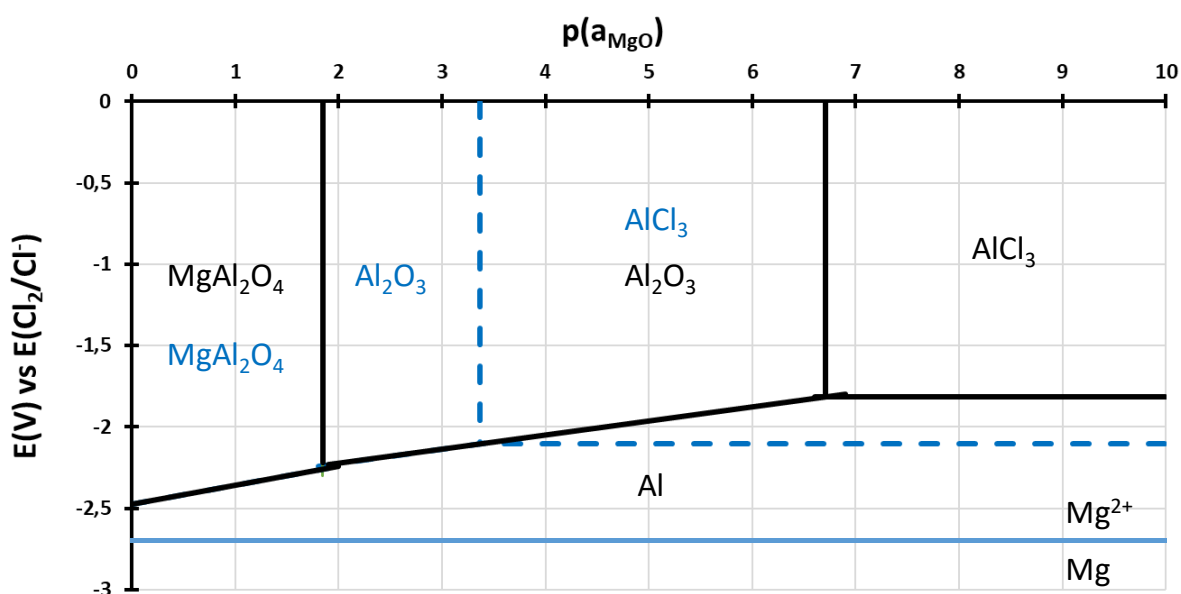


Figure 11 : diagramme E - $p\text{O}^{2-}$ de l'aluminium en milieu chlorure. Les courbes noires correspondent au cas où toutes les activités valent 1. Les courbes en tirets bleus au cas où l'activité en aluminium dissous vaut 0,001

Le diagramme de prédominance du nickel est donné Figure 12 : seul NiCl_2 se forme par oxydation du nickel à un potentiel supérieur au potentiel de dissolution des autres éléments métalliques présentés plus haut. Cela explique en partie pourquoi le nickel est réputé pour bien se comporter dans les sels fondus.

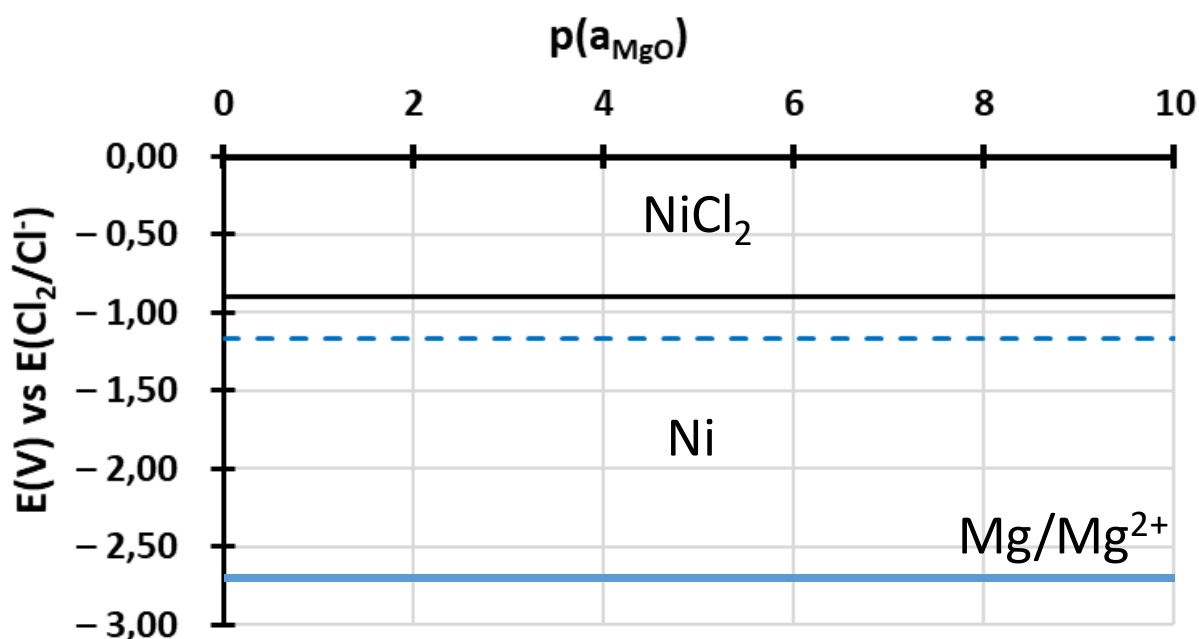


Figure 12 : diagramme E - pO_2 du nickel en milieu chlorure. Les courbes noires correspondent au cas où toutes les activités valent 1. Les courbes en tirets bleus au cas où l'activité en nickel dissous vaut 0,001.

2. Mesure de la concentration en oxydes

a) Méthodes ex-situ.

Une première méthode est le titrage en excès des ions oxydes. Pour cela, on prélève un échantillon de sel dans un doigt de gant. L'échantillon est alors dissous dans de l'eau désionisée puis titré par de l'acide HCl en excès. L'excès d'acide est titré ensuite afin de connaître la concentration en ions oxydes [18], [38]. L'inconvénient de cette méthode est que la dissolution de l'échantillon dans l'eau entraîne l'ajout d'une quantité d'ions oxydes liée au produit ionique de l'eau ($[OH^-] = 10^{-7}$ mol/L). Aussi toute teneur en ions oxyde inférieure à 10^{-7} mol/L ne sera pas détectable.

On peut également utiliser un LECO pour quantifier la quantité d'oxygène présente dans un échantillon de sel prélevé. L'échantillon est calciné dans un creuset en alumine et la quantité de gaz de combustion est déterminée par l'appareil. Le taux d'oxygène massique de l'échantillon est alors mesuré. La valeur obtenue est celle de la concentration totale en oxygène mais faire la distinction entre oxydes et oxychlorures n'est pas possible.

Skar combine l'analyse LECO et le dosage acido-basique pour être capable de différencier la quantité de MgO de la quantité de MgOHCl [39].

b) Méthodes in-situ

Les deux méthodes couramment employées pour mesurer la concentration en oxydes dissous dans les sels fondus sont la voltamétrie (cyclique et à signaux carrés de potentiel) et la sonde à oxygène à électrolyte solide.

La voltamétrie cyclique permet d'obtenir un voltamogramme représentant l'intensité de l'électrode de travail en fonction du potentiel appliqué. Les pics d'intensité correspondent à la formation d'espèces oxydées ou réduites (selon le signe du courant). La hauteur des pics

est proportionnelle à la concentration en espèces réactives. Les voltamogrammes que l'on trouve dans la littérature montrent très bien différents pics liés à la présence d'oxydes ou d'oxychlorures mais aucun auteur ne parvient à identifier précisément les espèces mises en jeux. Si l'on souhaite avoir un sel pur, on cherchera à obtenir un voltamogramme dont la densité de courant est la plus faible possible au niveau des signaux des oxydes [40], [41], [42]. Les travaux de Skar *et al.* ont conduit à l'élaboration de courbes d'étalonnage reliant densité de courant et concentration en oxydes dans le bain [42]. La limite de détection est de l'ordre de la cinquantaine de ppm de MgO dissous dans le bain.

Cependant, l'obtention d'un tel voltamogramme ne signifie pas qu'il n'y a plus d'ions oxydes dans le sel. La première explication peut être que le complexe ou la molécule contenant les ions oxydes n'est pas électro-active sur l'électrode considérée. Par conséquent l'oxydation de cette espèce n'est plus mesurable. La seconde explication est que les ions oxydes peuvent être présents dans le sel sous forme précipitée et ainsi ne plus être en contact avec l'électrode [31].

Massot *et al.* ont montré que la voltamétrie à signaux carrés de potentiels ou « square wave voltametry » (SWV) permettait d'obtenir un courant différentiel en fonction du potentiel appliqué dont les vagues d'oxydes sont moins bruitées [43]. En effet, le dégagement d'oxygène perturbe le signal de l'électrode de travail en voltamétrie cyclique ce qui conduit au tracé d'une courbe très irrégulière et déformée, comme on peut le voir sur la Figure 13. La SWV permet de s'en affranchir en mesurant un courant différentiel ce qui améliore le rapport signal/bruit ce qui permet de tracer une courbe I_{diff} -E lissée bien plus facile à exploiter. La limite de détection de la SWV n'est pas précisée mais doit être un peu plus faible que celle de la voltamétrie cyclique.

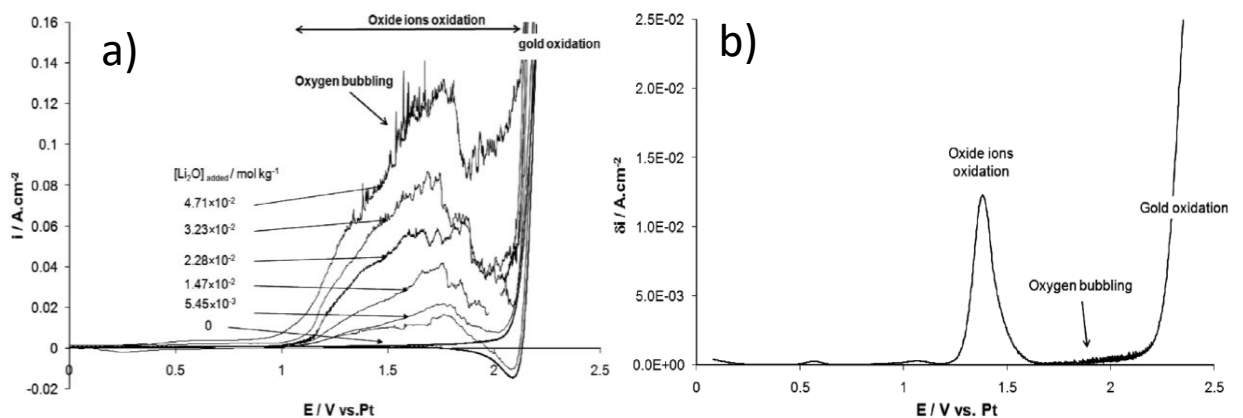


Figure 13 : Comparaison entre la a) voltamétrie cyclique CV et b) SWV pour l'observation des oxydes libres dans le système LiF-NaF-LiO à 800°C. Electrode de travail : Au, Contre-électrode : carbone vitreux et pseudo-référence en platine [44].

La sonde à oxygène à électrolyte solide de zircone yttrée est une sonde dont le potentiel électrochimique ne dépend que de la concentration en ions oxydes libres (selon Chmakoff [31]) dans le bain, selon l'équation suivante [44] :

$$E_{O_2/O^{2-}} = K - \frac{RT}{2F} pO^{2-} \quad (34)$$

Où K est une constante.

Grâce à une droite d'étalonnage, on peut relier le logarithme de la concentration en ions oxydes libres au potentiel de la sonde par une relation linéaire. La droite d'étalonnage s'obtient par ajouts dosés dans le sel d'un oxyde soluble en grande quantité. Par exemple, dans un sel $CaCl_2$ -NaCl, CaO est utilisé. L'inconvénient du sel $MgCl_2$ est que MgO est très peu soluble dans les sels chlorures en général et que la limite de solubilité des ions oxydes est relativement basse, empêchant l'obtention d'une droite d'étalonnage sur une large gamme de pO^{2-} . Par ailleurs, pour ce faire, il faudrait ajouter des ions oxydes à un sel déjà suffisamment purifié, ce qui est relativement complexe.

3. Effet de l'environnement sur le potentiel redox du sel

Le potentiel redox du sel est influencé par la température et la nature de l'atmosphère du ciel de cellule. Cette influence a été étudiée aux Etats Unis dans les années 1960 sur des sels NaCl-KCl [45].

Il a ainsi été montré que le potentiel libre d'une électrode de platine immergée dans un sel NaCl-KCl fondu à 700°C variait en fonction de la pression partielle en HCl, O_2 et H_2 [45]. Dans ce montage, l'électrode de travail et la contre-électrode étaient en platine. L'électrode de référence était le couple Ag/AgCl. Comme visible sur la Figure 14 dans le cas d'une diminution de la pression de H_2 , le potentiel du sel augmente. Pour une diminution de la pression partielle d' O_2 , le potentiel diminue [45].

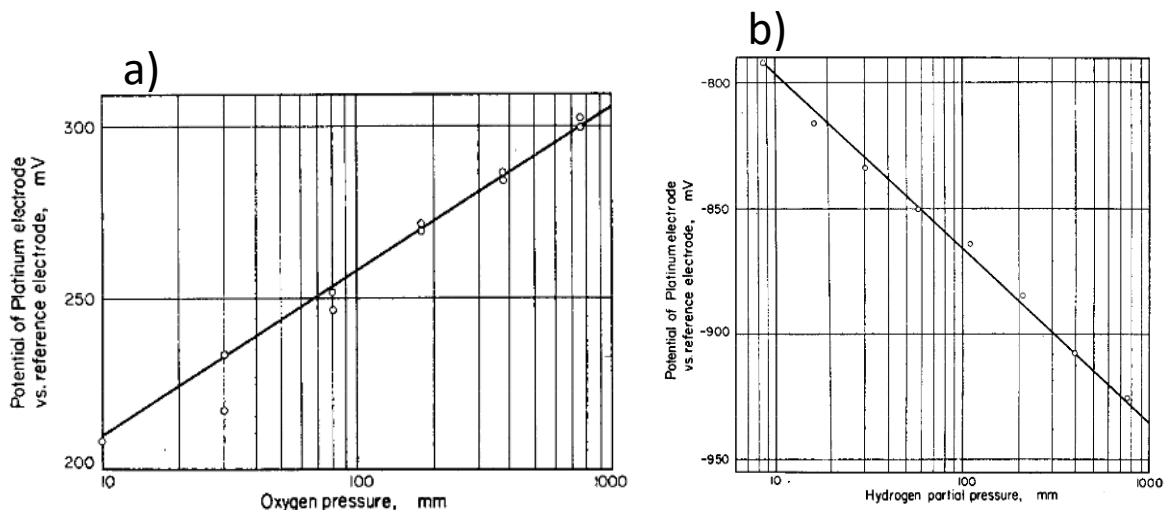


Figure 14 : Variation du potentiel de NaCl-KCl à 700°C sous la variation de pression partielle de a) O_2 et b) H_2
100 mm de Hg = 0,13 atm [47]

Ces effets ont une influence sur la vitesse de corrosion des matériaux immergés dans le sel puisque la réaction d'oxydo-réduction à l'origine de la corrosion est pilotée par la différence de potentiel entre le sel et celui du couple correspondant au matériau immergé.

III. Corrosion des matériaux

A. Méthode de mesures usuelles de la corrosion

Plusieurs méthodes sont utilisées dans la littérature afin de mesurer la corrosion des matériaux dans les sels fondus. Elles ont chacune leurs avantages et leurs limites et elles reposent sur des hypothèses qu'il convient de connaître afin de mieux analyser les résultats présentés.

1. Méthodes électrochimiques

La vitesse de corrosion est déduite par certains auteurs grâce à la mesure du courant de corrosion par la méthode de Tafel [46]. Elle est ensuite extrapolée afin de donner une valeur généralement exprimée en $\mu\text{m/an}$ grâce à la formule suivante.

$$v_{corr} = \frac{M j_{corr}}{n F \rho} \quad (35)$$

Où M est la masse molaire du métal corrodé,

j_{corr} est la densité de courant de corrosion en A/cm^2 ,

n est le nombre d'électron échangés,

F est la constante de Faraday,

ρ est la masse volumique en g/cm^3 .

Une telle extrapolation (méthode de Tafel) n'est possible que si l'étape limitante du processus de corrosion est la réaction de transfert de charge (réaction d'oxydation ou de réduction). Ainsi, il est nécessaire, avant d'utiliser la méthode de Tafel, de valider ses hypothèses de l'étape limitante et de l'atteinte d'un régime pseudo-stationnaire. Pour vérifier ces hypothèses, il est nécessaire de faire plusieurs mesures à différentes durées d'immersion. Il est ensuite nécessaire de vérifier que le régime est permanent pour valider le résultat et supposer que l'étape limitante est celle de transfert de charge.

Cette mesure moyenne la vitesse de corrosion sur l'intégralité de l'échantillon immergé puisque l'on mesure le rapport $i/S_{\text{échantillon}}$ (courant de corrosion sur surface de l'échantillon). Elle suppose donc une corrosion uniforme. Or on observe généralement dans la littérature des faciès de corrosion multiples : dissolution généralisée (notamment du chrome) au niveau de la matrice et oxydation intergranulaire [47], [48]. Il est également nécessaire de connaître parfaitement la surface d'échantillon immergée. Si l'échantillon n'est pas totalement immergé, il est nécessaire d'éviter le risque de couplage galvanique entre l'échantillon et le fil qui le suspend. L'intérêt de la méthode de Tafel est sa facilité de mise en œuvre.

2. Méthodes gravimétriques

Cette méthode consiste à mesurer la variation, liée à la corrosion d'un échantillon, de la masse surfacique de l'échantillon [8], [47], [49], [50]. L'interprétation de cette mesure est simple lorsque le processus de corrosion est une pure perte de masse (par dissolution par exemple) ou un pur gain de masse (par formation d'un oxyde par exemple). Si deux processus aux effets antagonistes sont présents (perte de masse et gain de masse), ils se compensent et complexifient l'interprétation de la mesure. Cette méthode apporte aussi des limitations

expérimentales liées au cas des sels fondus : la couche de sel présente sur l'échantillon doit être retirée (par dissolution dans l'eau par exemple) avant de mesurer la variation de masse de l'échantillon. Dans le cas où des produits de corrosion sont également solubles dans le liquide de dissolution du sel, la mesure de la variation de masse ne tient pas compte de ces produits. Cela suppose donc une couche de corrosion qui soit dense, adhérente et stable dans la solution de dissolution du sel.

Cette méthode moyenne, elle aussi, l'épaisseur de corrosion sur l'intégralité de l'échantillon, et suppose donc que la corrosion est uniforme. L'avantage de cette méthode est sa facilité de mise en œuvre et sa simplicité.

3. Mesures d'épaisseur

Cette méthode est réalisée en observant une coupe transverse de l'échantillon en faisant l'hypothèse que la coupe est représentative de l'ensemble de l'échantillon [51]. La préparation de l'échantillon nécessite une découpe et un polissage de l'échantillon qui doivent être réalisés sans écailler ni dissoudre la couche de corrosion. On fait donc l'hypothèse que la couche de corrosion est dense, adhérente et stable dans les conditions de préparation. Pour les échantillons corrodés en sels chlorure, l'échantillon doit être découpé et poli sous environnement exempt d'eau (dérivés du pétrole). La découpe peut aussi être effectuée par FIB pour éviter le contact avec l'air ou l'eau.

Des limitations peuvent aussi apparaître si le faciès de corrosion est mal connu. Dans le cas d'une dissolution homogène et congruente de l'alliage, l'épaisseur d'alliage dissous ne peut être déterminée. L'utilisation de cette méthode implique qu'il n'y a pas eu d'écaillage ou de dissolution congruente et que ce que l'on observe correspond à l'intégralité du processus de corrosion. Il faut donc que la couche soit adhérente, dense et stable dans les conditions de préparation et d'analyse. Cette méthode est en revanche la seule à pouvoir renseigner l'observateur sur des processus de corrosion locaux et distincts (corrosion généralisée versus corrosion intergranulaire).

4. Mesure des produits de corrosion dissous par ICP et électrochimie

Cette méthode consiste à mesurer par ICP-AES par exemple ou par voltamétrie (CV ou SWV), la concentration des éléments dissous dans le sel après essai de corrosion. Ces méthodes ne tiennent donc compte que des processus de dissolution de l'alliage. L'ICP-AES étant une technique d'analyse élémentaire, seule la nature des espèces est identifiée, leur spéciation ne peut être déterminée. Dans le cas de l'ICP, les produits de corrosion dissous dans le sel doivent être solubles dans l'eau ou un acide. Dans le cas des techniques électrochimiques comme la CV ou la SWV, ces espèces doivent être solubles dans les sels fondus et être électroactives mais ces techniques permettent d'identifier le degré d'oxydation des espèces dissoutes. Ces méthodes moyennent, elles aussi, la corrosion sur la totalité de l'échantillon et supposent donc une corrosion uniforme du matériau. L'avantage de ces techniques est qu'elles sont les seules qui permettent d'identifier la nature et de quantifier la quantité d'espèces dissoutes.

Cette analyse permet de conclure qu'une seule méthode de suivi de la corrosion ne suffit pas car aucune méthode ne donne assez d'informations à elle seule pour identifier et quantifier le processus de corrosion. C'est particulièrement le cas dans l'étude de la corrosion dans les

sels fondus où dissolution et corrosion intergranulaire sont souvent concomitantes (voir section suivante). Par conséquent il est nécessaire de coupler la mesure d'épaisseur qui permet d'observer la corrosion intergranulaire avec une des trois autres méthodes décrites afin de suivre la dissolution éventuelle de l'échantillon.

B. Comportement en corrosion des matériaux en sels chlorures d'après la littérature

Ce chapitre n'est en aucun cas exhaustif, il regroupe l'état de l'art sur les aciers, les aciers base nickel, les aluminoframeurs. Avant de présenter cet état de l'art sur le comportement de ces différents matériaux en sels fondus, il est montré que la dispersion des données est due aux difficultés d'avoir un mélange de sels purifié et stable sur une longue durée.

Les compositions des matériaux cités dans cette section sont rassemblées en Annexe 1.

La Figure 15, qui représente la vitesse de corrosion de l'Haynes 230 dans KCl-MgCl₂-NaCl à 700°C, met en évidence la forte dispersion des résultats de la littérature. Selon les conditions expérimentales, la vitesse de corrosion mesurée par les auteurs peut varier d'un facteur 100. Cette vitesse est calculée dans chaque cas grâce à la mesure d'une perte de masse. La dispersion des résultats ne peut donc a priori pas être attribuée à la méthode de mesure. Ainsi, il n'est pas possible de définir une vitesse de corrosion absolue pour un matériau. Dans un sel, celle-ci dépend des conditions expérimentales qui fixent la teneur en ions oxydes, le potentiel du sel ainsi que la présence éventuelle d'impuretés oxydantes.

La plupart des auteurs se limite à une purification thermique avant la fonte [49], [52], [53]. Cela pourrait éventuellement suffire dans les mélanges NaCl-KCl, peu hygroscopiques, mais cela n'est pas approprié pour les mélanges contenant MgCl₂ [13], [21]. Aucun auteur ne fournit de valeur ni qualitative, ni quantitative de la teneur en ions oxydes via une des méthodes présentées dans le paragraphe II.A.2. Seul De Souza [47] utilise NH₄Cl pour purifier KCl-MgCl₂-NaCl mais il ne donne aucune mesure de la teneur en ions oxydes dans le sel après la fonte ni après la technique de purification. Guo [48] titre NaCl-MgCl₂ grâce à une analyse LECO et obtient une valeur de 20 ppm d'eau et 30 ppm d'oxygène.

Une telle information est donc extrêmement rare bien que capitale puisque la teneur en ions oxydes joue un rôle fondamental sur les mécanismes de corrosion. La teneur en ions oxyde a effectivement un effet sur la nature des produits de corrosion comme le montrent les diagrammes de prédominance (Figure 9 à Figure 12). En effet, une concentration en ions oxydes plus élevée amène à un mécanisme de corrosion intergranulaire plus marqué de l'Hastelloy N et à un dépôt de MgO qui fausse la perte de masse [19].

Deux essais de corrosion ne peuvent donc pas être comparés si les protocoles de purification du sel ne sont pas identiques. Ces informations montrent qu'un protocole reproductible et rigoureux doit être mis en place avant tout essai de corrosion.

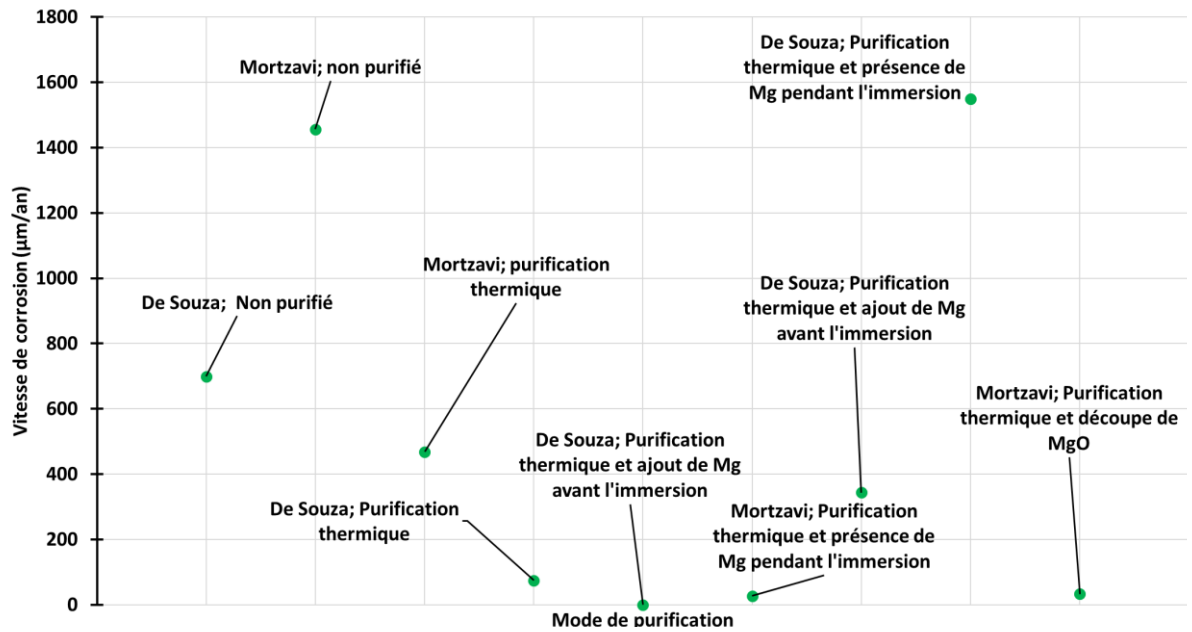


Figure 15 : Vitesses de corrosion mesurées par perte de masse de l'alliage Haynes 230 corrodé 100h à 700 °C dans KCl-MgCl₂-NaCl [8][49].

La plupart des alliages métalliques a une vitesse de corrosion comprise entre 0 et 400 µm/an. La vitesse de corrosion est quasi-systématiquement calculée par la mesure de la variation de masse. Les résultats des vitesses de corrosions sont obtenus quasiment systématiquement à partir d'une seule perte de masse expérimentale ou d'une courbe électrochimique et donnent une vitesse de corrosion moyennée sur la durée de l'essai (perte de masse) ou instantanée (mesure du courant de corrosion [8], [47], [48], [49], [54], [55]). Seuls Grégoire *et al.* [56] utilisent une régression linéaire sur la perte de masse sur 3 points expérimentaux quand la plupart des auteurs extrapolent une vitesse de corrosion en se basant sur une unique perte de masse expérimentale. Vignarrobán *et al.* [46] et Wang *et al.* [57] utilisent des méthodes électrochimiques et l'évolution au cours du temps de la profondeur maximale de corrosion observée au microscope électronique à balayage (MEB) pour calculer une vitesse de corrosion. Aussi, les vitesses de corrosion données dans la littérature ne sont pas utilisables pour comparer des données d'un article à un autre. Une vitesse de corrosion doit être soit déduite d'une cinétique linéaire (par régression linéaire sur une courbe de variation de masse ou d'épaisseur ou de mesure de quantité dissoute) soit déduite d'une courbe de Tafel après vérification de l'hypothèse du transfert de charge comme étape limitante et de l'atteinte du régime pseudo-stationnaire. Grégoire *et al.* [56] semblent néanmoins montrer que la vitesse de corrosion atteint une valeur limite au-delà des 300 h dans le cas des alliages P91 et IN 600 immergés dans NaCl-MgCl₂-KCl à 700°C. La Figure 16 présente le modèle développé par Grégoire *et al.* A partir de trois points expérimentaux obtenus en mesurant la perte de masse de leurs échantillons, les auteurs extrapolent un modèle de la forme suivante :

$$M.L (metal loss)(\mu m) = kt^n + c \quad (36)$$

Où k , n et c sont trois constantes qui sont déterminées de manière empirique, c valant nécessairement 0. Ce modèle est emprunté aux travaux de Melchers [58]. Le paramètre n renseigne sur le mécanisme de corrosion :

- Si $n < 0,5$, il y a un comportement protecteur dont le mécanisme est à préciser
- Si $n = 0,5$, la corrosion est liée uniquement à la diffusion au sein du matériau
- Si $0,5 < n < 1$, il n'y a pas de protection du matériau
- Si $n = 1$, l'équation devient celle d'une corrosion linéaire.

Dans les deux cas étudiés par les auteurs, le comportement est protecteur car $n < 0,5$ mais le P91 semble plus résistant que l'IN600 car son paramètre n est plus faible. Il est difficile de conclure sur la pertinence de ce modèle car il y a trop peu de données utilisées pour la régression et trop peu d'alliage. Il manque également des expériences d'immersion pour valider les prédictions du modèle.

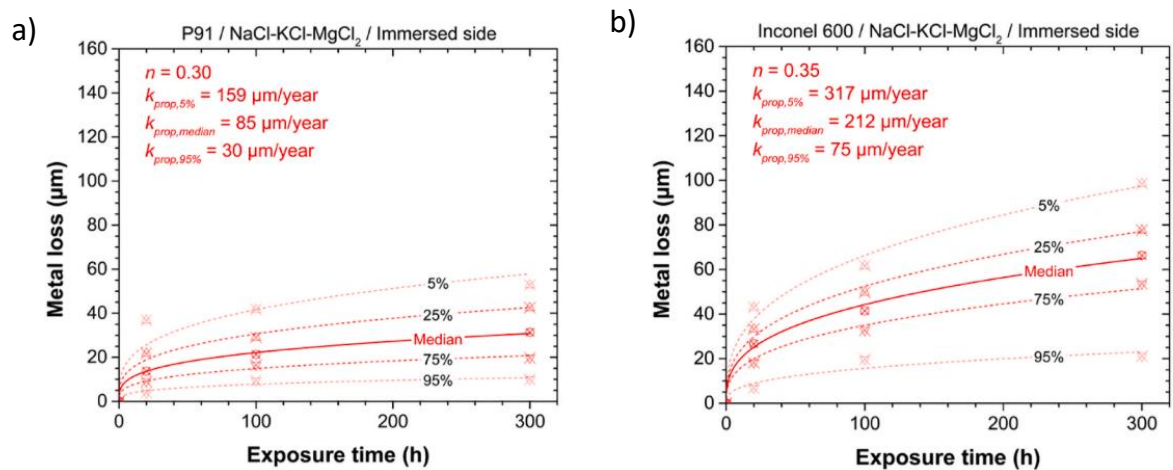


Figure 16: Tracé du modèle cinétique développé par Grégoire et al. à partir de 3 points expérimentaux représentés par des croix rouges [60]

Chmakoff a étudié la corrosion de l'acier 304 à 600°C dans NaCl-CaCl₂. MgCl₂ et CaO ont été ajoutés afin de faire varier l'oxoacidité du sel [31].

Quelle que soit l'oxo-acidité obtenue, l'alliage se corrode de manière intergranulaire. Cette corrosion est d'ampleur plus importante dans le milieu oxobasique NaCl-CaCl₂-CaO avec des déchaussements de grain observés. Dans le milieu moins oxobasique NaCl-CaCl₂ avec ajout de MgCl₂, l'oxydation intergranulaire est encore observable mais le Cr ne se dissout plus préférentiellement, il s'oxyde pour former un spinelle MgCr₂O₄ comme le montre la Figure 17. Ainsi, l'oxoacidité influence les mécanismes de corrosion ainsi que la nature des espèces qui se forment au cours de ce processus. Là encore, la maîtrise du milieu expérimental est primordiale pour pouvoir produire des résultats comparables et reproductibles.

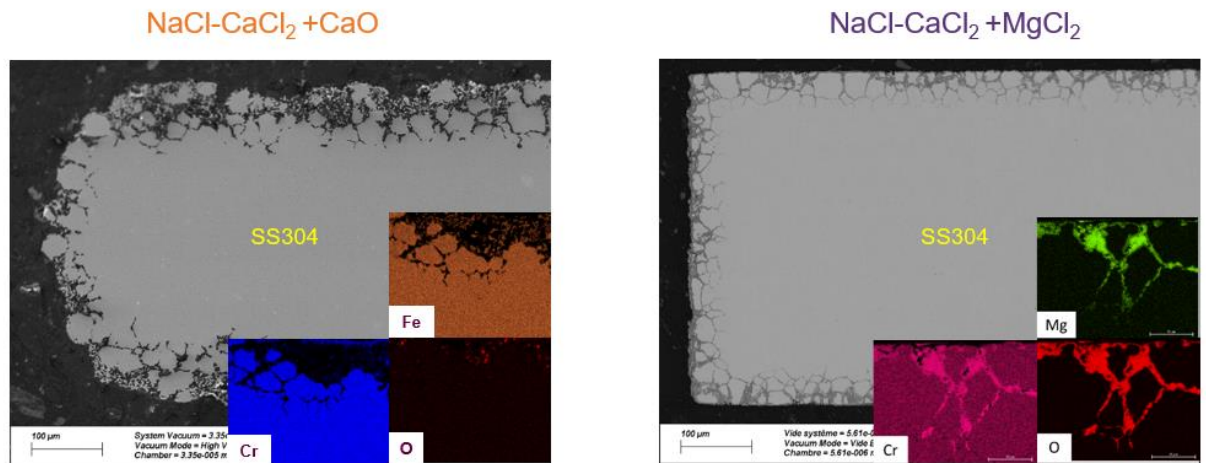


Figure 17 : Coupe transverse de l'acier 304 corrodé 100h à 600 °C dans des sels NaCl-CaCl₂ d'oxoacidités différentes [32]

Dans le cas d'un MSR fonctionnel, il faut également prendre en compte l'apparition des produits de fission dans le sel. Ces produits vont avoir une forte influence sur la corrosion des matériaux en contact avec le sel. Par exemple l'euporium sous forme Eu^{3+} est très réducteur et donc néfaste pour la stabilité des couches d'oxydes [19], [20]. Parmi les produits de fissions remarquables, on peut citer le zirconium qui a la capacité de former ZrO_2 , un oxyde très stable, avec les ions oxydes libres du bain s'il est sous forme Zr^{4+} . Ce produit de fission aurait donc une influence positive sur le milieu en le purifiant.

C. Corrosion des alliages métalliques dans les sels chlorures

1. Aciers

Testés dans NaCl-KCl ou NaCl-KCl-MgCl₂, les aciers montrent une dégradation de parfois plusieurs dizaines de micromètres de profondeur après seulement 100 h d'immersion. Le fer et le chrome de la matrice se dissolvent et cela conduit à une dissolution généralisée de la matrice ou à une corrosion intergranulaire [48], [49], [54]. De la magnésie (MgO) est observable sur l'alliage P91 [56] comme le montre la Figure 18. D'après les auteurs de cette étude, ce dépôt est dû à la décomposition de MgOH^+ à la surface de l'alliage lors des premières heures d'immersion. MgOH^+ est un produit de l'hydrolyse de MgCl_2 . Cependant, à 700 °C, tout le MgOH^+ présent devrait déjà s'être transformé en MgO comme semble le montrer les analyses ATD évoquées précédemment (voir section II.A.1.a) [13], [14]. Grégoire *et al* observent également, à la surface de l'alliage P91 immergé à 700 °C, un spinelle MgCr_2O_4 qui serait le produit de la réaction entre MgO et Cr_2O_3 . Ils réalisent une étude cinétique de corrosion grâce à 3 durées expérimentales : 20 h, 100 h, 300 h. Ils obtiennent une loi puissance qui décrit la vitesse de corrosion en fonction du temps, mais le faible nombre de points expérimentaux (3), l'absence de répétabilité et de sens physique de la loi obtenue ne permettent pas de la considérer comme robuste.

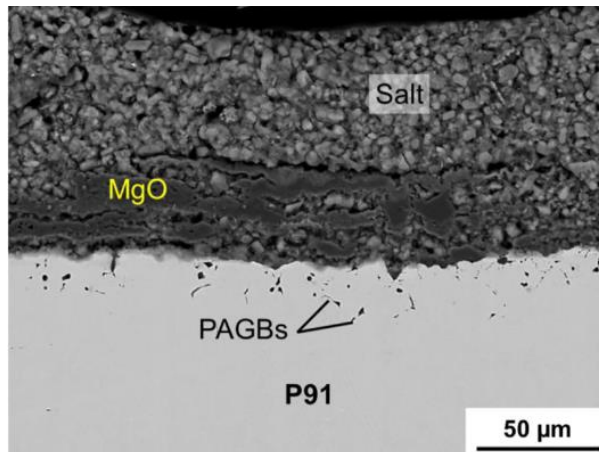


Figure 18 : Micrographie MEB/BSE en coupe transversale de l'alliage Fe-9Cr P91 après immersion dans NaCl-KCl-MgCl₂ à 700°C pendant 100h (Grégoire et al [59]).

Junwei *et al.* observent une corrosion localisée de type piquûre à la surface de l'alliage Fe-14Cr-10Mn avec des dépôts de MgO et la présence de FeO [55].

Guo *et al* [48] étudient l'effet de la température sur la corrosion de l'acier inoxydable 316 dans le sel eutectique MgCl₂-NaCl. Le taux d'impuretés du sel est mesuré grâce à une analyse LECO et un titrateur Karl Fischer : il contient 20 ppm d'eau et 30 ppm d'oxygène en composition massique, soit $1,7 \times 10^{-2}$ %mol et $1,4 \times 10^{-2}$ %mol respectivement. Il montre que le mécanisme de corrosion est toujours intergranulaire mais que sa vitesse est reliée à la température tel que le montre la Figure 19. On constate également que la corrosion intergranulaire apparaît même dans un sel contenant très peu d'ions oxydes, et ce dans un laps de temps assez court (240 h). En effet, d'après Skar *et al.* [39], 30 ppm d'oxygène dans le bain se trouve être la limite de détection de la voltamétrie cyclique.

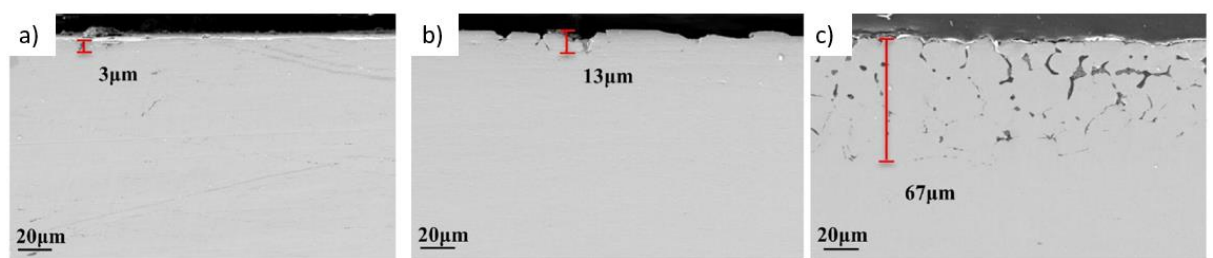


Figure 19 : Micrographie MEB transverse de la corrosion du 316 en fonction de la température dans NaCl-MgCl₂ durant 240h. a) 500°C b) 600°C et c) 700°C. [49]

Selon les auteurs, cette corrosion intergranulaire est due à la présence de carbures de chrome aux joint de grains qui sont très solubles dans le sel. Ce raisonnement est basé sur le calcul Guo *et al.* qui détermine que l'énergie libre standard de la formation de CrCl₂ est de 5,78 kJ/mol contre 20,29 kJ/mol pour FeCl₂. Le chrome est donc le premier élément de l'alliage à s'oxyder et à se dissoudre car l'énergie de formation de CrCl₂ est la plus basse. Cette dissolution du chrome amène un enrichissement en fer et nickel au niveau des joints de grains.

2. Alliages à base de nickel

Les alliages de la série Hastelloy montrent tous le même faciès de corrosion avec une corrosion intergranulaire très marquée et une dissolution préférentielle et homogène du chrome. A la surface, des dépôts de MgO ou d'oxydes mixtes Mg-Cr-O sont souvent observés [46], [49], [50], [51]. Muransky *et al.* observent également la formation de cavités dues à la dissolution préférentielle des carbures de chrome par couplage galvanique avec la matrice [59].

L'alliage Haynes 230 est un alliage à base de nickel. Diverses études de corrosion ont été faites sur ce matériau qui présente une forte sensibilité dans ce milieu. Les mécanismes de corrosion proposés par les auteurs [8], [47], [60] sont souvent les mêmes : une couche de chromine se forme puis se dissout ou se transforme en spinelle MgCr_2O_4 par réaction avec MgO déposé sur le matériau. Lorsque le chrome se dissout, deux phénomènes sont possibles :

- Si le matériau contient des carbures de chrome : ces carbures se corrodent préférentiellement car ils sont très riches en chrome et ils sont en général situés aux joints de grains ce qui favorisent la diffusion du chrome. Les carbures peuvent s'oxyder sous forme d'oxyde ou bien se dissoudre et laisser des cavités comme observé par Mortazavi *et al.*
- S'il n'y a pas de carbures de chrome : la dissolution préférentielle du chrome est homogène. La profondeur d'appauvrissement en chrome dépend des conditions expérimentales.

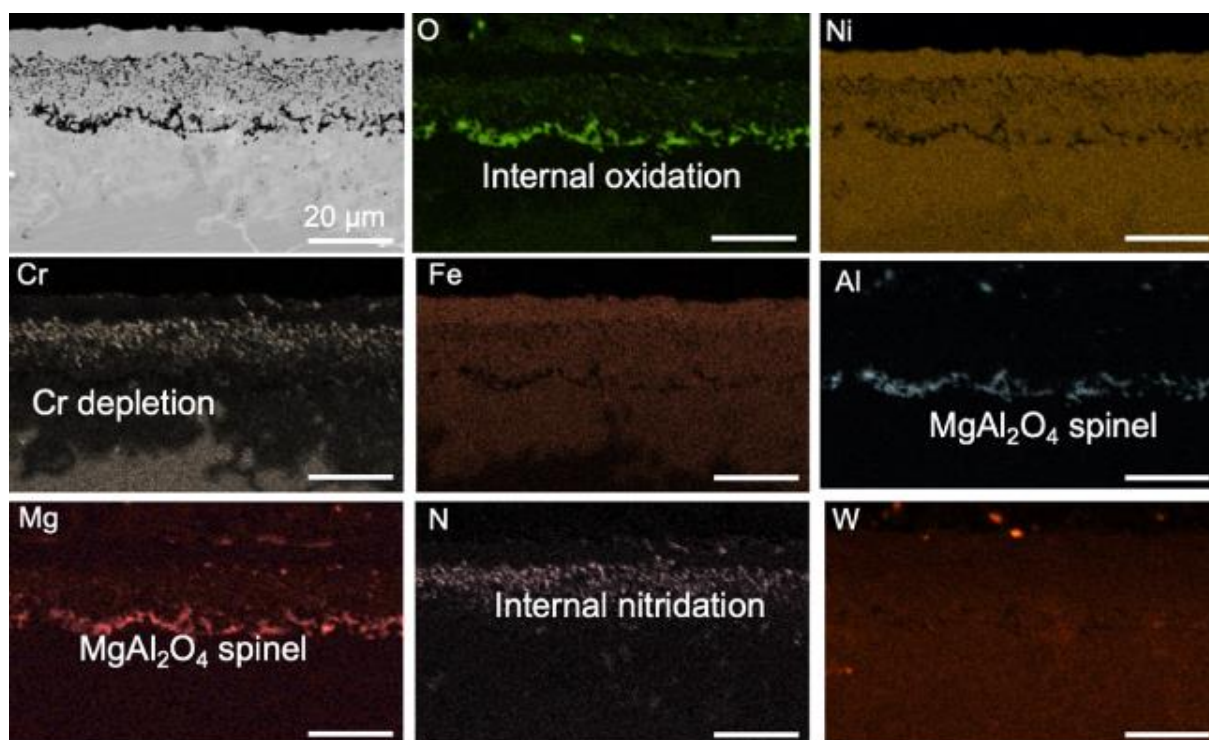


Figure 20 : Micrographie MEB-EDS transverse de l'alliage Haynes 230 après immersion 100h dans KCl-MgCl₂-NaCl à 800°C (Mortazavi *et al.* [8])

La profondeur affectée dépend de la durée de l'essai, de l'agressivité du sel qui dépend de sa composition et des impuretés présentes et de la température. La corrosion intergranulaire conduit parfois à des déchaussements de grains lorsqu'elle est très marquée. Cependant, les

produits de corrosion s'accumulent le plus souvent aux joints de grains comme on peut l'observer sur la Figure 20. Cette oxydation interne conduit à la formation de spinelles mixtes mettant en jeu un élément d'alliage (en l'occurrence le chrome) ainsi que Mg et O.

Les inconels ont aussi été étudiés dans la littérature [56], [61]. Ces alliages sont utilisés en général dans l'aéronautique pour leurs excellentes propriétés mécaniques et leur résistance à l'oxydation. Ils forment une couche de chromine protectrice lorsqu'ils sont oxydés sous air.

Patel *et al* [62] ainsi que Grégoire *et al.* [56] ont étudié des Inconels de différents types : 600, 625, 718 (voir composition en Annexe 1). Ces alliages présentent une faible résistance à la corrosion dans les sels de chlorures à cause de la dissolution préférentielle du chrome qui empêche la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Les auteurs observent une couche à la surface du matériau qui contient du MgO ainsi que le spinelle MgCr_2O_4 . Les carbures de chrome au sein du matériau se dissolvent et leur dissolution conduit à la formation de cavités dans le matériau comme le montre la Figure 21.

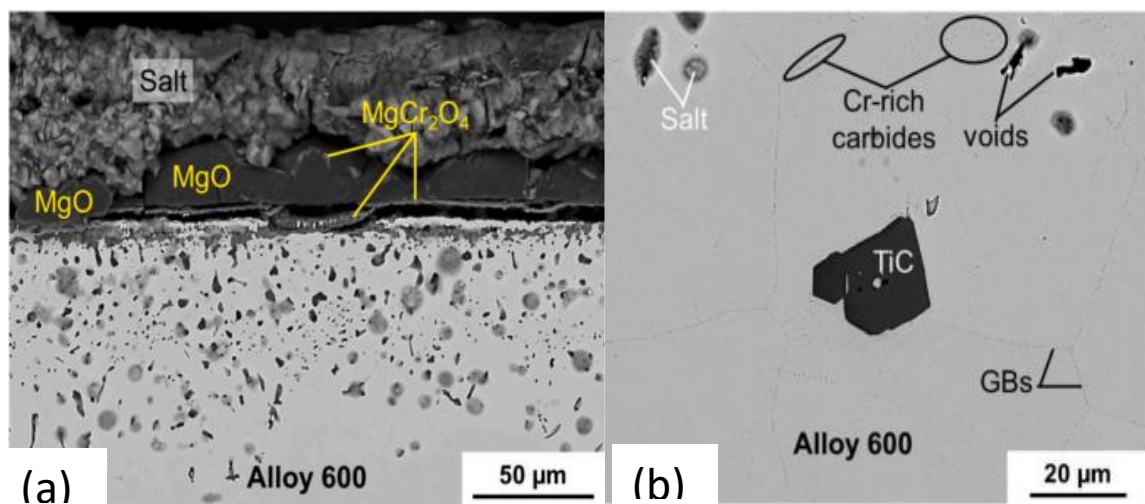


Figure 21 : Inconel 600 corrodé 300h à 700°C dans NaCl-KCl-MgCl_2 (a) : vue d'ensemble (b) : détails du faciès de corrosion [59]

Les profondeurs altérées sont de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de micromètres au bout d'une centaine d'heures d'immersion à 650 °C [63] et 700 °C [56]. Plus les grains sont grands et mieux l'alliage se comporte car la densité de joints de grains diminue.

La plus grande noblesse du nickel semble protéger la matrice et empêcher sa dissolution contrairement à ce qui est constaté pour les aciers. Les alliages à base de nickel sont donc à privilégier dans le choix d'un matériau de structure. Cependant, toutes ces études [8], [46], [47], [49], [50], [56], [62] montrent que les alliages à base de nickel chrominoformeurs sont fortement corrodés par les sels chlorures et ce, peu importe les conditions expérimentales. L'endommagement est le fruit de deux principaux phénomènes : la dissolution du chrome et la dégradation des couches d'oxydes de chrome par réaction avec MgO pour former un spinelle MgCr_2O_4 . Cet endommagement conduit à une perte des propriétés mécaniques. Ainsi, de tels matériaux ne peuvent être envisagés tels qu'ils se présentent actuellement dans une installation dont la durée de vie est estimée à plusieurs décennies.

3. Effets des carbures de chrome sur la corrosion des matériaux en sels chlorures fondus

L'effet des carbures de chrome sur la corrosion des matériaux ne semble pas encore bien décrit. Les travaux de Seybolt *et al.* [64] montrent que l'alliage 60Fe-20Cr-0,04C-Ni a plus de corrosion intergranulaire que l'alliage 60Fe-20Cr-0,2C-Ni lorsqu'ils sont immergés 4 h dans NaCl-KCl à 950 °C comme le montre la Figure 22. Ils attribuent cette meilleure résistance aux carbures de chrome présents dans les joints de grains. Cependant, ces deux matériaux ayant des tailles de grains différentes, il est difficile de conclure sur l'effet de la teneur en carbone dans cet alliage.

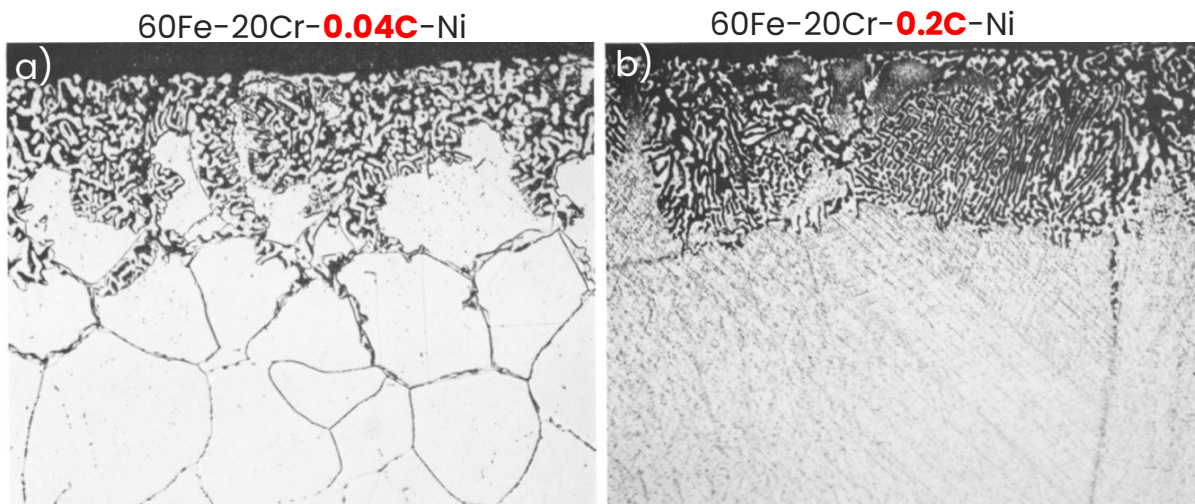


Figure 22 : Photo au microscope optique de a) l'alliage 60Fe-20Cr-0,04C-Ni et b) 60Fe-20Cr-0,2C-Ni immergés 4h dans NaCl-KCl à 950 °C [71]

D'un autre côté, deux auteurs présentent deux mécanismes possibles pour expliquer l'effet néfaste des carbures de chrome souvent observé dans la littérature [8], [54], [59], [65]. Polovov *et al.* [66] propose le mécanisme de couplage galvanique entre la matrice et les carbures situés aux joint de grains pour expliquer la corrosion intergranulaire des matériaux contenant ces carbures.

Pillai *et al.* [67] proposent un autre mécanisme dans lequel la corrosion intergranulaire est facilitée par la dissolution des carbures de chrome. Lorsque le chrome de la matrice se dissout dans le sel, la dissolution des carbures de chrome dans le matériau est la conséquence de cet appauvrissement en chrome de la matrice et déstabilise les joints de grains qui sont alors plus susceptibles de se corroder. Ces deux mécanismes sont schématisés à la Figure 23.

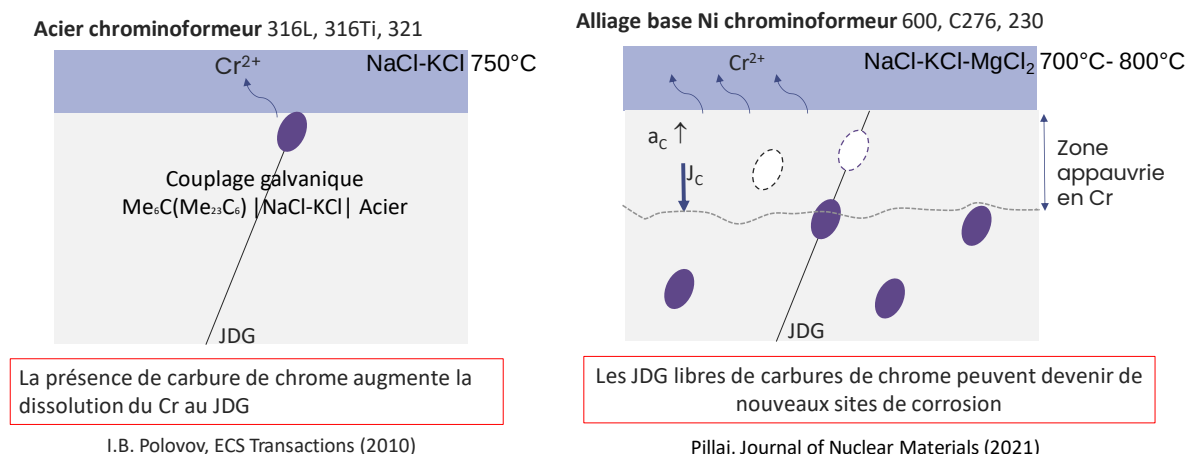


Figure 23 : Schéma des mécanismes de corrosion proposés par Polovov et al. et par Pillai et al. [73] [74]

Par conséquent, il est nécessaire d'étudier le rôle des carbures de chrome dans le processus de corrosion des alliages dans le milieu des sels fondus car il n'y a pas de consensus sur cette question.

4. Alliages aluminiformeurs

a) Description générale

Les alliages aluminiformeurs sont des alliages soit à base de fer soit à base de nickel qui peuvent former une couche d'alumine Al_2O_3 lorsqu'ils sont oxydés. Les alliages base nickel sont privilégiés dans les applications où des contraintes mécaniques sont aussi présentes afin d'obtenir une meilleure résistance au fluage à haute température.

La formation d'une couche d'alumine à la surface de l'alliage est recherchée pour des applications à haute température (au-delà de 900 °C) car l'alumine n'est pas sujette à la vaporisation à ces températures contrairement à la chromine [68]. Sa cinétique de croissance est assez lente ce qui permet de limiter l'appauvrissement en aluminium dans la matrice [69]. Lorsqu'elle est maîtrisée, la préoxydation d'un alliage aluminiformeur permet de développer une couche protectrice (continue, adhérente, compacte) à la surface de l'alliage [68], [69]. Généralement, l'épaisseur d'une couche d'alumine α va de la dizaine à la centaine de nanomètre [68].

Il existe plusieurs variétés allotropiques de l'alumine dont la stabilité est fonction de la température [70]. L'alumine recherchée pour une meilleure protection est l'alumine α car c'est celle qui se forme à plus haute température, dans le domaine d'utilisation classique de ces alliages. De plus, c'est cette variété qui présente la microstructure la plus ordonnée [68], [69]. Les variétés d'alumine peuvent être identifiées par DRX ou bien grâce à la spectroscopie Raman. Cette dernière technique est avantageuse car la mesure ne dure que quelques dizaines de seconde.

La spectroscopie Raman de l'alumine consiste à éclairer la couche d'oxyde avec un laser. Ce laser stimule alors les ions Cr^{3+} insérés au sein du réseau d'alumine. Ils se mettent alors à fluorescer sur des longueurs d'ondes correspondant à chaque variété allotropique d'alumine comme le montre la Figure 24 [70].

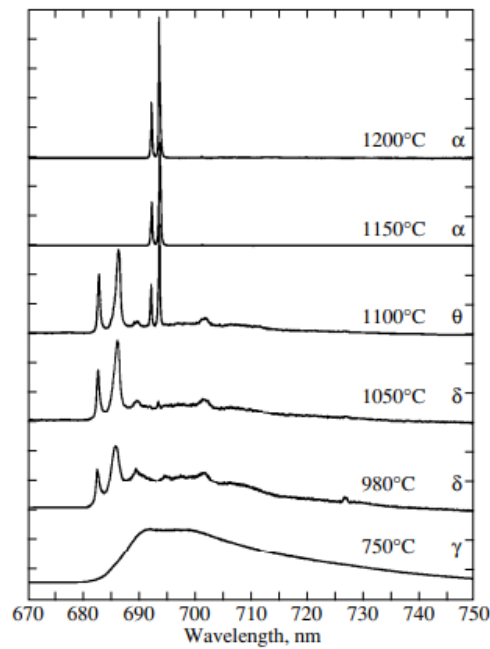


Figure 24 : Signal en spectroscopie Raman des différentes variétés allotropiques d'alumine [81]

b) Alliages OC

L'ORNL a récemment développé une série d'alliages aluminiformes base fer afin de proposer une alternative économique aux alliages à base de nickel. Cette série a été baptisée OC (Oxidation Creep). Ces alliages ont montré des propriétés aluminiformes à des températures relativement basses pour ce type d'alliage (entre 700 et 800 °C) ainsi que des microstructures comportant des carbures de niobium pour une bonne résistance au fluage [71]. D'autres phases peuvent également se former comme les phases de Laves ou la phase σ . Un exemple de ces microstructures est donné dans la Figure 25 qui montre les phases présentes dans l'alliage OC4 oxydé 2000 h à 650 °C sous air.

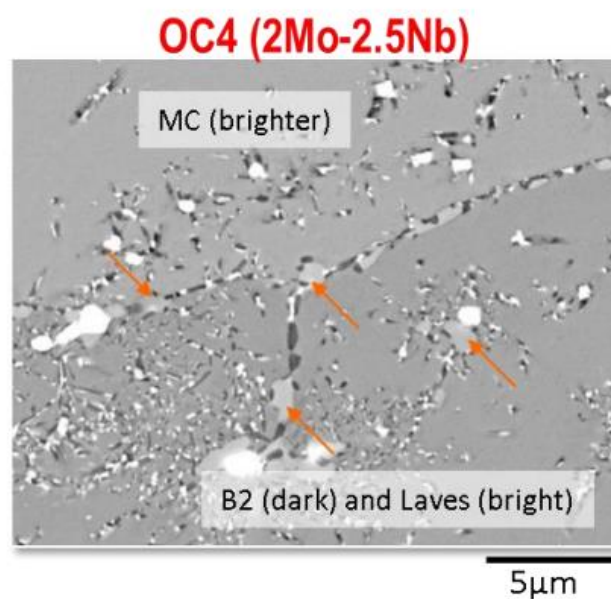


Figure 25 : Image MEB de la microstructure de l'alliage OC4 oxydé 2000 h à 650 °C sous air. MC désigne les carbures de niobium, B2 la phase σ . [82]

Les résultats de ces alliages après des tests à 900 °C pour des durées allant jusqu'à 6000 h sont prometteurs d'après l'ORNL car les alliages n'ont pas montré d'oxydation interne grave et ont conservé une couche d'alumine protectrice au cours des essais. Des signes d'oxydation des éléments de la matrice sont apparus sur la seule nuance OC1 [71].

Cette série d'aciers aluminifères présente donc de bonnes caractéristiques pour la construction d'un RSF. Ces alliages sont moins coûteux grâce à leur forte teneur en fer et ils ont la capacité à développer une couche d'alumine. Ils ont été développés dans l'optique d'opérer à des températures proches de celles envisagées pour le RSF (de 600 à 700 °C pour les zones les plus chaudes).

Le seul point négatif de la série des OC est leur matrice riche en fer qui risque donc d'être sensible à la corrosion par les chlorures fondus. Dans le cadre de ce travail, un alliage base nickel aluminifère semble être une meilleure solution mais aucun article ne l'a démontré actuellement.

c) Corrosion dans les chlorures fondus

La corrosion des alliages aluminifères dans les chlorures fondus a été étudiée de manière moins approfondie [72], [73], [74], [75], [76]. Les nuances étudiées sont les suivantes : Inconel 702, Haynes 224, Kanthal APMT [74], HT700 [76], OC4, OC1 et OCT [73].

Gomez-Vidal *et al.* [72], [74] ont immergé les alliages Inconel 702, Haynes 224 et Kanthal APMT après les avoir préoxydés de sorte à obtenir une couche continue d'alumine α identifiée par DRX en surface de chaque alliage. Ces matériaux ont ensuite été immergés 175 h, 325 h et 505 h dans le sel 35,59 %mass $MgCl_2$ -64,41 %mass KCl à 700 °C. Dans tous les cas, la couche d'alumine présente avant immersion disparaît au cours de l'essai. Il n'est pas possible de dire si cela est dû à une dissolution ou un écaillage au cours de l'essai. Cet écaillage a également pu avoir lieu lors de la préparation métallographique de l'échantillon. Les analyses de la composition du sel réalisées montrent que la dissolution de l'alumine peut être exclue car la variation de la concentration en aluminium au cours du temps dans le sel ne suit pas un profil de dissolution comme le montre la Figure 26.

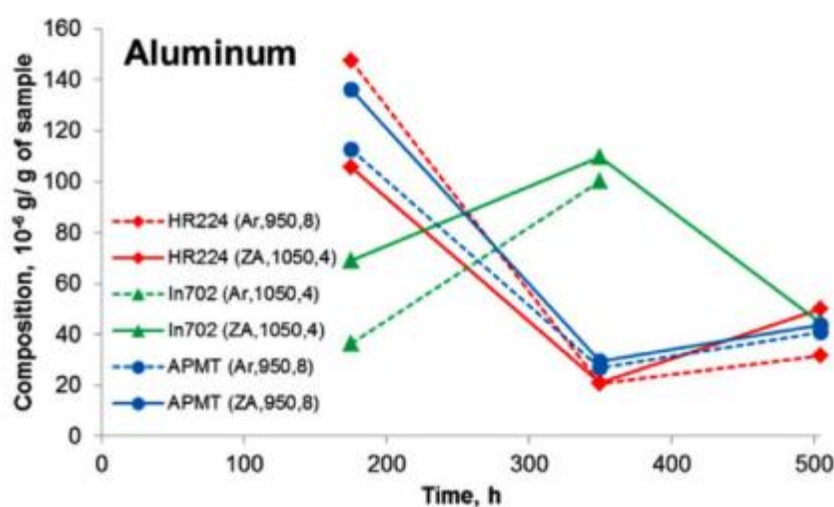


Figure 26 : Fraction massique d'aluminium dans le sel $MgCl_2$ -KCl au cours du temps d'après Gomez-Vidal *et al.* [81]

De la corrosion interne et un appauvrissement en chrome font leur apparition dans le cas de l'Haynes 224 qui est le plus mauvais des trois matériaux d'après les auteurs. L'Inconel 702 se comporte le mieux avec absence de corrosion interne et d'appauvrissement en chrome. La comparaison avec l'APMT est rendue incertaine par le fait que les auteurs ont rincé les échantillons à l'eau distillée au cours de la préparation métallographique. Des produits de corrosion permettant de mieux différencier ces deux alliages ont pu être détruits. Dans tous les cas, les performances des alliages semblent être plutôt liées aux propriétés de leur matrice puisque l'alumine formée en surface de l'alliage a disparu dans chaque cas. Il est important de remarquer qu'une nouvelle couche d'alumine s'est formée sur l'Haynes 224 et l'APMT au cours de l'essai. Les micrographies MEB de l'Haynes 224 sont données à titre d'exemple dans la Figure 27.

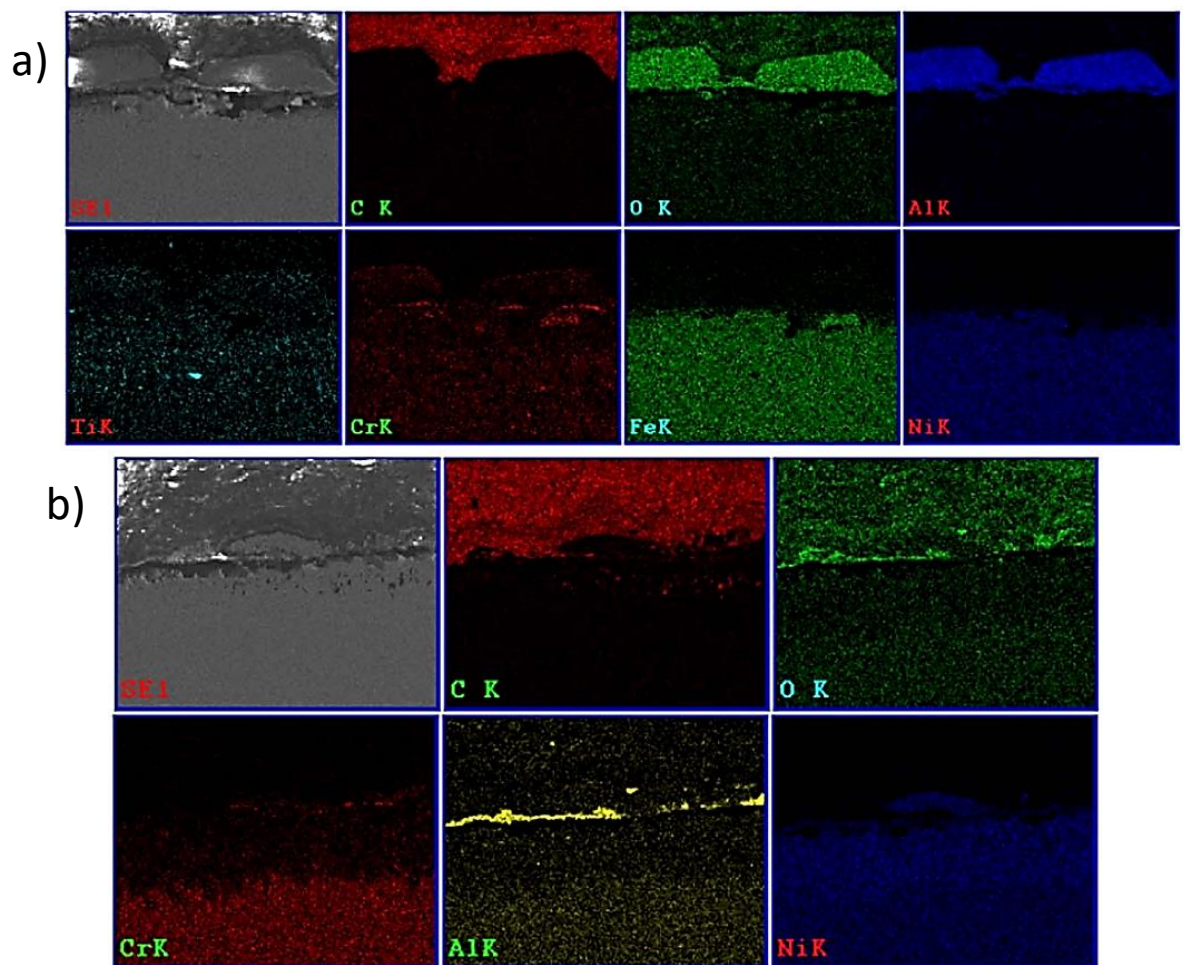


Figure 27 : Images de la cartographie EDS de l'alliage Haynes 224. a) Avant immersion dans NaCl-MgCl₂-KCl à 700 °C. b) Après 500 h d'immersion. D'après Gomez-Vidal et al.[81]

Ces couches discontinues montrent que la formation d'alumine est possible à 700 °C dans un milieu de chlorures fondus. D'après les auteurs, cette formation a été rendue possible par l'existence d'infiltration d'air dans le montage expérimental. Cependant, rien ne permet d'exclure une réaction entre l'aluminium et les ions oxydes dissous dans le sel dès le début de l'essai.

Fernandez *et al.* [73] utilisent une approche électrochimique pour étudier les comportements en corrosion de OC4, OC1 et OCT dans 60 %mass NaCl-20% mass MgCl_2 -20 %mass KCl à 720 °C pendant 1 h, 3 h, et 8 h. Au cours de ces essais, les auteurs observent la formation d'oxydes de fer FeCr_2O_4 sur OC4, de Fe_2O_3 sur OC1, de Fe_3O_4 sur OCT mais également de MgAl_2O_4 sur OC4 et OCT. Les auteurs refusent de conclure sur le caractère protecteur de cet oxyde à des temps d'immersion aussi courts. Il est important de remarquer que ces oxydes se sont formés très vite. Il semble donc que l'état du sel aux premiers instants d'immersion soit crucial dans le processus de corrosion. Cet article n'apporte pas d'éléments supplémentaires sur le comportement de l'alumine car il n'y a pas eu de préoxydation avant les immersions.

Une étude similaire a été réalisée par Gore *et al.* [75] sur l'IN 740 H dans NaCl-KCl à 700 °C. Une formation interne d'alumine en certains endroits du matériau est observée mais les causes de ce résultat ne sont pas abordées. Encore une fois, l'absence de préoxydation ne permet pas de préciser le comportement de l'alumine. En revanche, une formation spontanée est observée comme dans l'article de Gomez-Vidal *et al.* [74].

Ces articles ne permettent pas de conclure sur le véritable effet de l'alumine au cours d'un essai de corrosion. Cela est dû principalement à l'absence de préoxydation et à la courte durée des immersions.

IV. Conclusion

Une étude approfondie de la littérature montre que peu d'études allient maîtrise du milieu et étude de corrosion [8], [60]. La majorité des articles traite de corrosion dans des milieux certainement très riches en ions oxydes car le sel est purifié par traitement thermique uniquement sans procéder à une purification plus poussée. Dans ces milieux, tous les matériaux semblent se corroder exceptés les matériaux classiques d'électrode tels que Mo ou W. Les matériaux contenant du fer ou du chrome sont à exclure car ces éléments se dissolvent très vite dans les sels de chlorures contenant MgCl_2 . Cela exclue aussi les alliages chrominoformeurs à base de nickel, bien que leur matrice se comporte mieux en corrosion. Le problème est lié à la solubilité du chrome et surtout de la chromine. Quelques nuances aluminiformes ont été testées mais leur potentiel est souvent mal exploité à cause de l'absence de traitement de préoxydation ou de préoxydations trop peu efficaces. Les études menées ne permettent pas de conclure sur la stabilité ou le caractère protecteur de l'alumine car les processus de préparation métallographique classiques utilisés par les différents auteurs ne sont pas adaptés à l'étude de coupons immergés dans ces chlorures hygroscopiques.

Pour avancer sur cette problématique de corrosion, la première étape serait de définir une norme du sel avant tout essai grâce à une mesure de sonde zircone ou de voltamétrie cyclique par exemple. Cette norme permettrait une homogénéisation des essais.

Du point de vue de la solution matériau à apporter à la problématique de la corrosion dans une optique d'application rapide au développement du RSF, un alliage à base de nickel aluminiforme dont la préoxydation est maîtrisée semble une solution innovante et réaliste. Par conséquent, elle doit être examinée en priorité. Il est nécessaire de déterminer quel est le devenir de l'alumine immergée dans les chlorures fondus ainsi que son impact sur le comportement général de l'alliage immergé, et en particulier sur celui du chrome présent dans l'alliage. Une première approche sur des matériaux aluminiformes à base fer est également intéressante tant du point de vue scientifique qu'économique. La série des alliages OC a été développée dans cette optique et pourrait donc être une alternative pertinente.

Afin de tenter de mieux comprendre l'effet des carbures sur le processus de corrosion, deux nuances aluminiformes à base nickel seront aussi étudiées. La première aura un taux de carbone élevé pour permettre la formation de carbures et la seconde en sera dépourvue grâce à un taux de carbone plus faible. Le meilleur de ces 2 alliages sera ensuite immergé dans un ternaire $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CeCl}_3$ qui simulera le milieu du RSF.

Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes

I. Montages expérimentaux

1. Réacteur de sels fondus et essais de corrosion : MESCAL

a) Montage du réacteur

L'ensemble des expérimentations a été mené dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. L'installation MESCAL (*Molten Salts Corrosion of Materials*) est plus précisément une double boîte à gants fournie par Jacomex et schématisée Figure 28. Les taux d'humidité et d'oxygène sont mesurés dans la boîte à gants et sont inférieurs à 20 ppm vol et 10 ppm vol respectivement grâce au système de purification de l'atmosphère. Toutes les pesées et les préparations des sels ont eu lieu dans le module de préparation de cette boîte à gants.

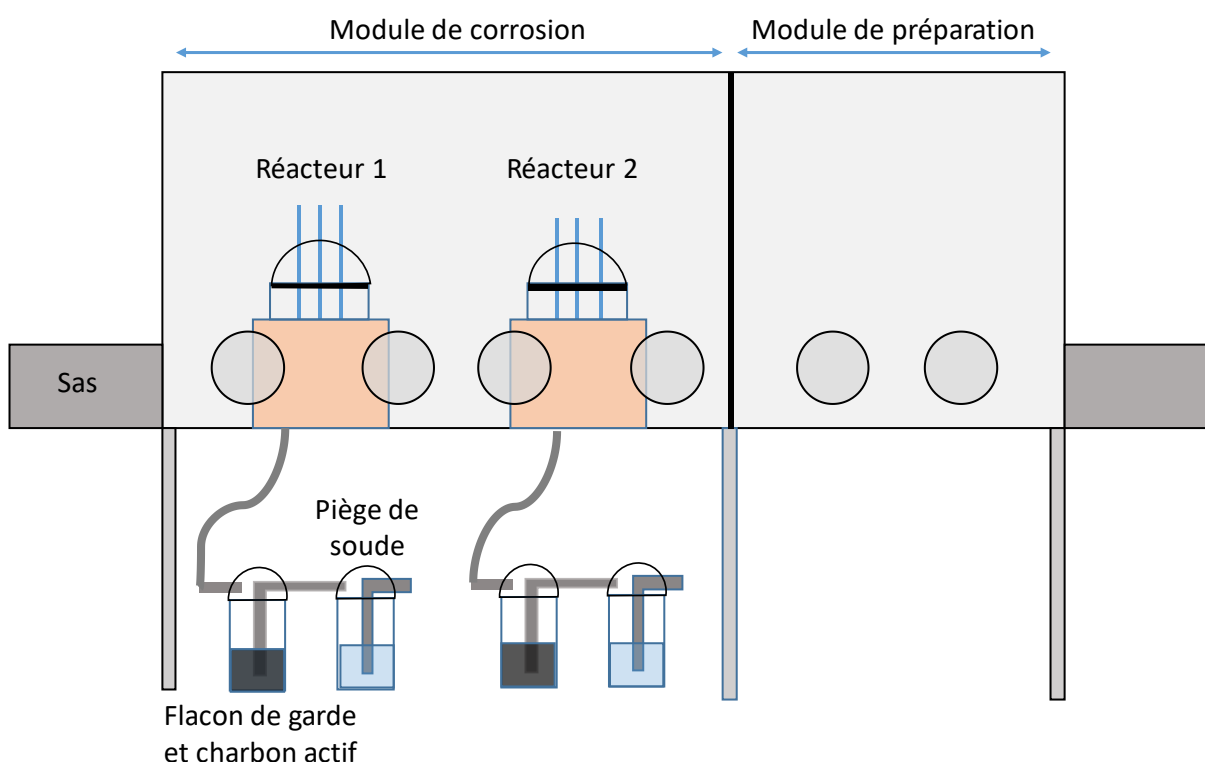


Figure 28 : Schéma de l'installation MESCAL

Le réacteur est placé dans un four-puit fourni par Eraly, d'une puissance de 1400 W qui permet de chauffer l'ensemble à 600 °C. L'atmosphère du réacteur est balayée par un flux d'argon pur à 99,99999 % vol. L'argon passe ensuite dans un flacon de garde rempli de charbon actif pour piéger les vapeurs de sel puis bulle dans un piège de soude (1 mol/L). La température du sel est mesurée grâce à un thermocouple placé dans un doigt de gant en pyrex. Un autre thermocouple placé au niveau de la paroi interne du four permet d'effectuer la régulation de la température. Les deux thermocouples sont de type K.

Afin de réaliser les essais en sels fondus, des creusets en quartz ou en carbone vitreux (quartz pour les essais d'électrochimie et carbone vitreux pour les essais d'immersions d'alliage), contenant le mélange de sels NaCl-MgCl_2 ou $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CeCl}_3$, ont été utilisés. Le creuset est

disposé à l'intérieur d'un réacteur en quartz qui se divise en deux parties : le corps et la tête du réacteur. Ces deux parties sont liées entre elles par un joint en téflon qui assure l'étanchéité durant les expériences. Six piquages passent au travers de la tête du réacteur et permettent de faire passer électrodes et sondes de mesure. Ces piquages sont filetés et permettent d'utiliser des joints en téflon pour assurer l'étanchéité à leurs niveaux au cours des expériences. Un schéma de ce montage est présenté Figure 29.

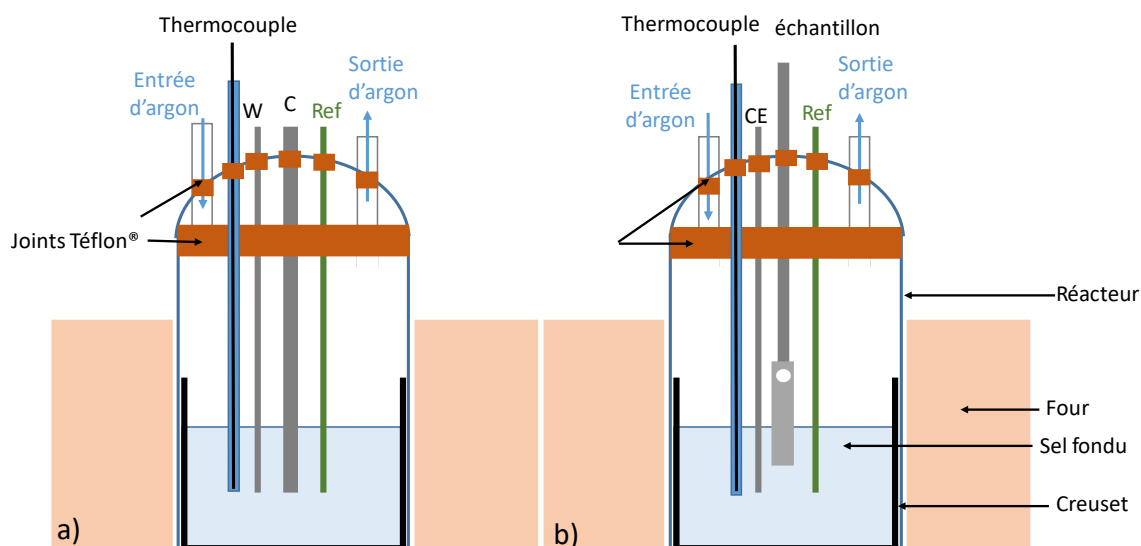


Figure 29 : Schéma du réacteur à sels fondus a) configuration électrochimique b) configuration d'immersion. CE pour contre électrode, Ref pour électrode de référence, WE pour électrode de travail.

b) Préparation du sel

Le sel employé est un mélange de NaCl-MgCl_2 , aux proportions de l'eutectique, effectué dans un mortier par broyage avant d'être versé dans le creuset. La composition du sel est 57 % mol NaCl – 43 % mol MgCl_2 . Le chlorure de sodium est fourni par Sigma-Aldrich avec une pureté de 99,9 % et le chlorure de magnésium est fourni par Acros International avec une pureté de 99,9 %. Les deux composés sont désignés anhydres par leur fournisseur. Afin de déshydrater au maximum le sel MgCl_2 qui est très hygroscopique sans l'hydrolyser, le mélange de sel est porté à 120 °C pendant 36h d'après l'étude de sa déshydratation donnée en Annexe 2. Après la fonte à 450 °C, le binaire est laissé à 600 °C, sous balayage d'argon pur, en moyenne 12 jours jusqu'à ce que les hydroxychlorures MgOHCl se transforment en MgO et précipitent au fond du creuset comme cela a été montré au chapitre 1 [14], [16], [32], [77]. MgOHCl et la partie de MgO dissoute dans le sel sont suivies grâce à leur signal en voltamétrie cyclique.

Afin de réduire le temps de préparation et d'augmenter la pureté du sel, il est possible de l'électrolyser. L'électrolyse est réalisée par l'imposition d'un courant de 50 mA pendant 1 h ce qui correspond à une charge de 256 C. Dès que l'électrolyse est terminée, la contre-électrode est retirée du sel pour éviter que le magnésium déposé à sa surface ne se dissolve.

Lors d'une purification du sel ou d'un essai sur la chimie du sel, le réacteur est en configuration « électrochimique » telle que représentée sur la Figure 29a : un montage à trois électrodes, décrites dans la section suivante. Lors d'un essai de corrosion, les échantillons sont suspendus

à l'aide d'un fil d'argent et immergés à moitié dans le sel fondu comme le montre la Figure 29 b. Le fil d'argent passe par un trou usiné à l'extrémité supérieure de l'éprouvette. Les dimensions d'une éprouvette sont les suivantes : 40 mm x 8 mm x 1 mm immergée à moitié ce qui correspond à une surface immergée de 368 mm².

c) Electrodes employées

Les électrodes, de travail et contre-électrode, utilisées sont des fils de tungstène pur à 99 % fournis par Goodfellow et dont le diamètre est de 1 mm. Elles sont immergées de 1 cm dans le bain de sel liquide, la surface de l'électrode de travail est donc de 0,33 cm². Lors des expériences utilisant des métaux purs ou des alliages, les électrodes de travail sont aussi constituées d'un fil (de métal pur ou d'alliage) de 1 mm de diamètre. Le fil de l'électrode passe à travers un tube en pyrex qui est scellé à son extrémité supérieure par un joint en silicone comme le montre la Figure 30.



Figure 30 : Photo du haut d'une électrode utilisée lors de cette étude

L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl. Elle est fabriquée en utilisant un fil d'argent fourni par Thermoscientific qui est placé dans un doigt de gant en pyrex. Au fond de ce doigt de gant se trouve un mélange de sels de composition 55 mol% NaCl – 40 mol% MgCl₂ – 5 mol% AgCl. Lors des électrolyses (voir section I.1. b), une électrode de travail en carbone vitreux de 2 mm de diamètre fournie par GoodFellow est immergée dans le sel sur 2 cm de profondeur.

2. Spectromètre de masse

Les gaz produits lors des électrolyses sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse Pfeiffer Omnistar GSD 301C sous une tension d'accélération de 950 V et une tension de cathode de 50 V. Lors de ces analyses, le capillaire d'entrée du spectromètre de masse est placé sur la ligne de sortie d'argon du réacteur, avant le flacon de garde et le charbon actif. Dans cette dernière configuration, la ligne de prélèvement du spectromètre de masse est chauffée à 120 °C pour éviter la condensation de l'humidité de l'atmosphère au sein du capillaire. Les molécules de gaz sont ionisées au sein de l'appareil et les ions circulent alors dans un champ électrique ou magnétique. Leur trajectoire dépend alors du rapport entre leur

masse et leur charge ce qui permet de les identifier. Cette identification est réalisée grâce à un filtre de masse quadripolaire dont le signal est ensuite converti en signal électronique par un analyseur.

II. Alliages étudiés

Comme précédemment expliqué, les alliages considérés dans cette étude sont des alliages industriels aluminifères : deux alliages à base de fer (OC1 et OC4) et deux alliages à base de nickel (XAl4 et XAl4 Bas Carbone).

II.A Les alliages à base de fer : OC1 et OC4

Les alliages OC1 et OC4 font partie d'une série d'alliages aluminifères développés par l'ORNL afin d'offrir une alternative économique aux alliages à base de nickel pour la fabrication de micro-turbines de réacteurs d'avion. Leurs compositions sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Composition des alliages OC1 et OC4 d'après l'ORNL

%mass	C	Ni	Cr	Al	Nb	Mo	Ti	W	Fe
OC1	0,1	20	14	3	2,5	2	0,05	1	Bal.
OC4	0,1	25	14	3,5	2,5	2	0,05	1	Bal.

Ils ont été développés afin de résister à de fortes contraintes d'oxydation et de fluage d'où leur appellation « OC » pour « Oxidation/Creep ». Afin de faire face à ces contraintes, cette série d'alliage est caractérisée par de fortes teneurs en niobium et en aluminium. En effet, l'ajout de niobium a pour objectif de précipiter des carbures de niobium qui augmentent la résistance mécanique de l'alliage de même que les carbures WC. La forte teneur en aluminium permet d'augmenter la résistance à l'oxydation haute température via le développement d'une couche protectrice d'alumine.

1. Analyse avant préoxydation

Les microstructures avant préoxydation des deux alliages sont assez similaires. Elles sont composées d'une matrice riche en fer dans laquelle se forment des précipités riches en niobium qui apparaissent en contraste clair sur la Figure 31.

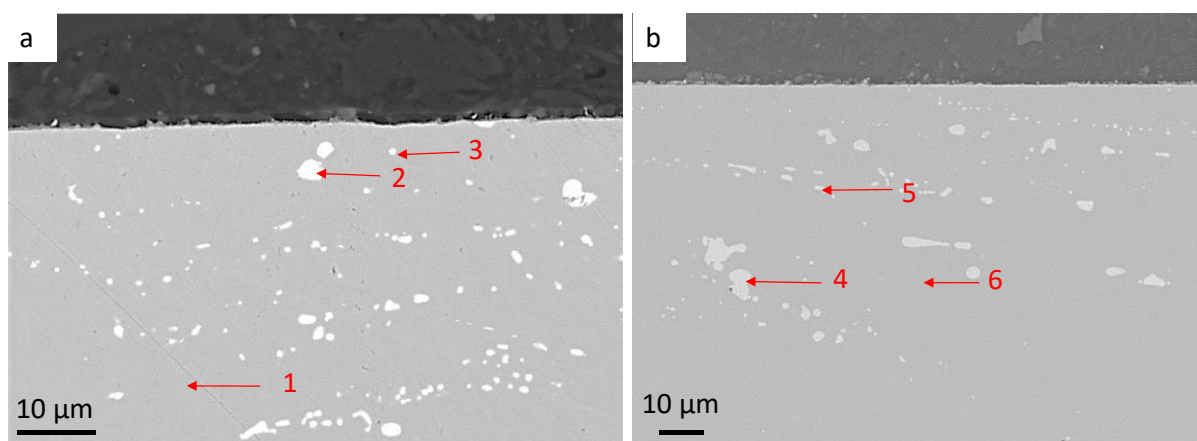


Figure 31 : Micrographie MEB en coupe des alliages a) OC1 et b) OC4 avant préoxydation. Les flèches rouges indiquent les zones de pointés EDX rassemblés dans le tableau suivant.

Les compositions de ces précipités sont données dans le Tableau 5. Les pointés ont été réalisés avec une tension d'accélération de 15 kV après étalonnage du faisceau d'analyse. Les analyses quantitatives ont été réalisées à l'aide de bibliothèques de standard réalisées spécialement pour cette étude aux deux tensions d'accélération utilisées : 5 kV et 15 kV. La tension de 5 kV a été utilisée pour les analyses dans les zones telles que les joints de grains ou encore les zones proches de la surface afin de réduire la taille de la poire d'interaction et donc de rendre la mesure plus fiable.

Le bouclage massique des analyses, compris entre 96 et 106 mass %, permet de juger de la validité des analyses.

Tableau 5 : Résultats des analyses EDS sur les alliages OC1 et OC4 avant préoxydation. La localisation des pointés est indiquée par des flèches rouges sur la figure précédente.

	%mol	Fe	Ni	Cr	Nb	Al	Mo	W	Somme(%mass)
OC1	Spec.1	46	20	16	0,1	4	0,5	0,4	103
	Spec.2	46	10	14	18	2	6	4	108
	Spec.3	12	4	8	73	0	4	0,009	96
OC4	Spec.4	43	12	12	22	0	6	5	101
	Spec.5	9	3	4	83	0	2	0,2	97
	Spec.6	57	19	12	1	6	1	2	97

Ces résultats montrent qu'il existe deux types de précipité dans chaque alliage. Le premier type de précipité est du niobium quasi pur (72 %mol dans OC1 et 83 %mol dans OC4) et le second type est moins riche en Nb (19 % Nb pour OC1 et 22 %mol Nb pour OC4).

2. Microstructure après préoxydation

Les alliages étudiés sont tous préoxydés avant essai de corrosion. Les préoxydations ont toutes eu lieu dans un four tubulaire sous atmosphère d'air synthétique avec un débit de 20 L/h. Le four utilisé est fourni par Kanthal ZN et peut monter jusqu'à 1160 °C.

a) Alliage

Ces deux alliages ont été préoxydés sous air synthétique. Les durées et les températures de préoxydation sont celles conseillées par l'équipe de l'ORNL [B. Pint, M.Brady, communication privée] qui les a élaborées : 700 °C pendant 24 h pour l'alliage OC1 et 800 °C pendant 24 h pour l'alliage OC4. La taille caractéristique des grains pour l'alliage OC1 après préoxydation est de 40 µm. Celle pour l'alliage OC4 est de 20 µm.

A la fin de la préoxydation, les échantillons ont été refroidis dans le four afin de limiter la possibilité d'un écaillage de la couche d'oxyde créée pendant le traitement thermique.

Lors de la préoxydation, la microstructure de l'alliage OC1 n'a pas évolué, comme le montre la Figure 32a. Des évolutions microstructurales ont été constatées sur l'alliage OC4. Les précipités riches en niobium se sont transformés et deux phases sont apparues dans la matrice comme le montre la Figure 32b. Elles sont présentes à l'intérieur des grains mais aussi aux joints de grains. La première est une phase riche en niobium qui apparaît blanche sur la Figure 32b et la deuxième est une phase riche en fer et en nickel qui est légèrement plus sombre que la matrice et qui est présente de manière alternée avec la phase riche en niobium dans les grains et les joints de grain.

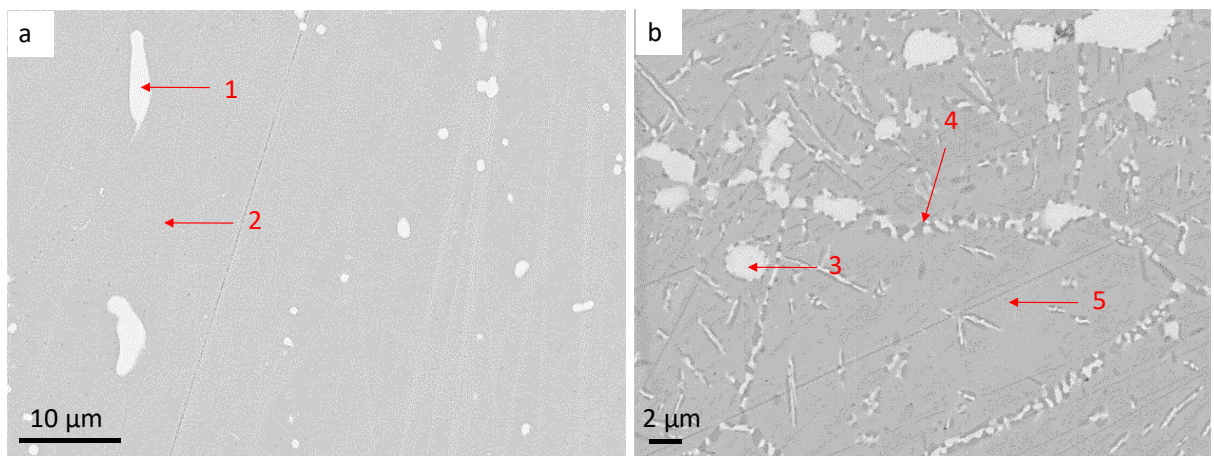


Figure 32 : Micrographie MEB en coupe des alliages a) OC1 et b) OC4 après préoxydations. Les flèches rouges indiquent les zones de pointés EDX rassemblés dans le tableau suivant.

Les compositions de ces précipités sont données dans le Tableau 6. Le bouclage massique des analyses, compris entre 95 et 105 %mass, permet de juger de la validité des analyses.

Tableau 6 : Résultats des analyses EDS sur les alliages OC1 et OC4 après préoxydation. La localisation des pointés est indiquée par des flèches rouges sur la figure précédente.

	%mol	Fe	Ni	Cr	Nb	Al	Mo	W	Somme(%mass)
OC1	Spec.1	1	2	2	89	1	4	2	99

	Spec.2	47	23	14	2	3	2	2	92
	Spec.3	1	33	33	57	0,2	2	0	98
OC4	Spec.4	28	35	8	1	25	0	0,7	93
	Spec.5	55	23	17	0,1	4	1	0	88

Le Tableau 6 indique que la composition des précipités dans l'alliage n'a pas évolué dans OC1 car on observe toujours des précipités de niobium quasi pur. En ce qui concerne l'alliage OC4, une nouvelle phase est apparue et qui pourraient être NiAl (Spec.4). Les précipités riches niobium existent toujours (Spec.3) mais se sont appauvris en Nb.

Les microstructures attendues à 600°C et à la température de préoxydation à l'équilibre thermodynamique ont été déterminées, pour chaque alliage, grâce au logiciel Thermocalc en utilisant la base de données TCFE8. Le logiciel prédit les mêmes microstructures à 600°C et à la température de préoxydation pour l'alliage OC1 et prédit des phases très différentes de celles observées pour OC4. Par conséquent, seuls les résultats calculés à 600°C sont présentés dans les Tableau 7 et Tableau 8.

Tableau 7 : Phases et compositions des phases prévues par Thermocalc dans l'alliage OC1 à 600 °C

Phase OC1 (%mol)	%mol	Fe	Ni	Cr	Al	Nb	W	Mo	C
FCC_A1#1	91,7	53	23	14	7	0,08	0,5	0,6	5.10^{-5}
BCC_A2	1,0	66	5	22	5	0,02	0,02	0,04	7.10^{-6}
Phase de Laves C14	3,6	58	0,4	6	2.10^{-5}	8	9	16	0
Ni ₃ Nb	1,5	0	75	0	0	25	0	0	0
Sigma	1,2	45	3	44	6.10^{-5}	3	0,9	5	0
FCC A1#2	0,1	0,002	0	0,04	0	53	3.10^{-4}	0	46

Tableau 8 : Phases et compositions des phases prévues par Thermocalc dans l'alliage OC4 à 600 °C

Phases OC4 (%mol)	%mol	Fe	Ni	Cr	Al	Nb	W	Mo	C
-------------------	------	----	----	----	----	----	---	----	---

FCC_A1#1	87,6	51	24	14	7	0,08	0,03	0,6	7.10^{-5}
Phase de Laves C14	1,5	55	0,4	8	2.10^{-5}	5	12	15	0
Ni ₃ Nb	3,0	0	75	0	0	25	0	0	0
Sigma	6,8	45	3	45	5.10^{-5}	0,01	1	5	0
FCC A1#2	1,1	0,002	0	0,04	0	53	3.10^{-4}	0	46

Dans tous les cas, de nombreuses phases calculées par Thermocalc ne sont pas observées. La seule phase qui est cohérente avec les analyses EDX est la matrice notée FCC_A1#1 dans les Tableau 7 et Tableau 8 et qui correspond aux Spec. 2 et 5 du Tableau 6. La phase FCC A1#2 qui correspond au carbure de niobium de type NbC calculée pour OC4 pourrait éventuellement correspondre au Spec.3 du Tableau 6.

Les rapports de l'ORNL [78] sur le vieillissement de l'alliage OC4 pendant 2000 h à 650 °C montrent que la formation de phase de Laves et de phase σ est possible comme le prédit ThermoCalc. Ils identifient les phases riches en niobium comme un carbure NbC. Romu *et al.* [79] ont identifié la phase de Laves Fe₂Nb dans l'alliage OC4 vieilli 700 h à 750 °C. Les différences entre les phases observées dans la littérature et celles observées expérimentalement peuvent s'expliquer par le temps de recuit bien plus court dans le cas de la préoxydation qui n'a duré que 24 h.

Grâce à ces informations, il est possible de penser avec un niveau de certitude assez élevé que les phases apparaissant en blanc sont des carbures de niobium. Les autres phases ne sont pas identifiées.

b) Oxyde

Une couche de 2 μ m est présente en surface de l'alliage OC4 mais celle en surface de l'alliage OC1 ne peut être distinguée comme le montre la Figure 33.

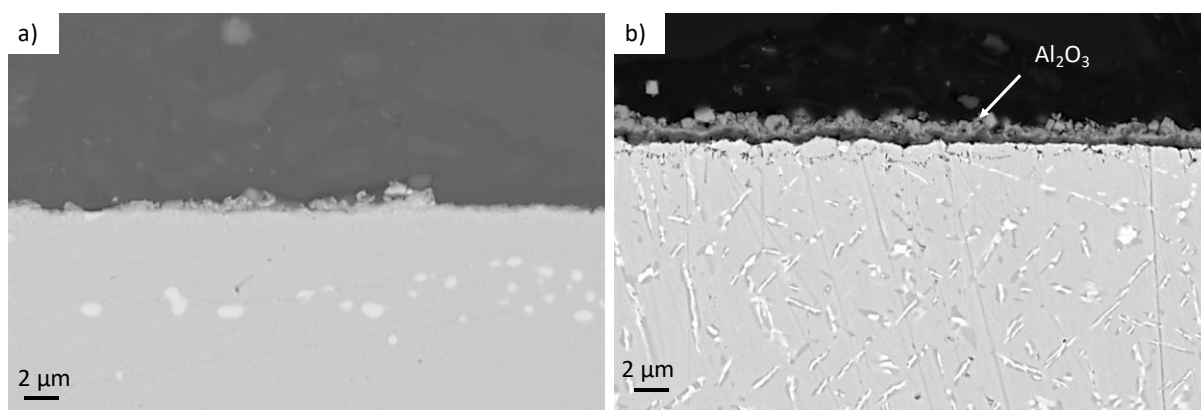


Figure 33 : Clichés MEB de la surface de a) OC1 préoxydé (24h à 700°C) b) OC4 préoxydé (24h à 800°C)

Les couches d'oxydes apparues sur les échantillons ont été caractérisées par fluorescence des ions Cr^{3+} insérés dans le réseau de l'alumine afin d'identifier sa présence et sa forme allotropique. Cette méthode d'analyse est décrite au paragraphe V.3. Le spectre obtenu est présenté à la Figure 34a.

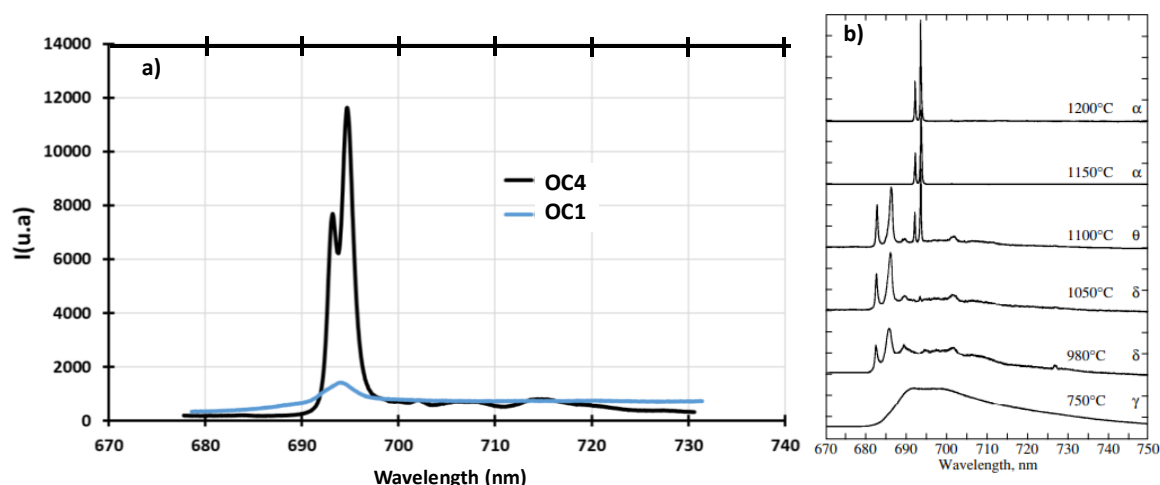


Figure 34 : a) Spectre de fluorescence des alliages OC1 et OC4 préoxydés b) Spectre de fluorescence de références pour les variétés allotropiques d'alumine.

Le signal correspondant à la fluorescence des ions Cr^{3+} présent au sein de l'alumine α est clairement observé pour l'alliage OC4. Il est en revanche bien plus faible pour l'alliage OC1. Cette différence est cohérente avec les épaisseurs d'oxydes observées au MEB.

II.B XAl4 et XAl4 bas carbone (BC)

La Maturite XAl4 est un alliage à base de nickel aluminifère commercialisé par Manoir Industries. Cette nuance a été développée pour la construction de fours de vapocraquage, un procédé chimique qui a lieu à environ 1000 °C. Dans ce contexte il a été élaboré pour présenter d'excellentes résistances au fluage et à l'oxydation haute température. La résistance au fluage est obtenue pour l'XAl4 par la formation de carbures de chrome et de niobium. C'est pourquoi l'XAl4 contient une très forte teneur en C. L'XAl4 BC (Bas Carbone) est une variation de l'XAl4 contenant moins de carbone. La résistance à l'oxydation haute température est obtenue pour les deux alliages (XAl4 et XAl4 BC) par la forte teneur en aluminium (et en chrome) dont l'objectif est le développement d'une couche protectrice d'alumine α . La composition de ces alliages est donnée dans le Tableau 9. Les principaux éléments sont listés bien qu'il y ait également des micro-additions de Nb et Ti notamment et dont les teneurs sont confidentielles.

Tableau 9 : Compositions moyennes de l'XAl4 et de l'XAl4 BC fournis par Manoir Industries

%mass	C	Fe	Cr	Al	Ni
XAl4	0,4-0,5	18-30	22-27	3,5-4,5	Bal.
XAl4 BC	0,1-0,3	18-30	22-27	3,5-4,5	Bal.

1. Microstructure avant préoxydation

Ces deux alliages ont une matrice austénitique grâce à leur forte teneur en nickel. La microstructure de cet alliage est particulière car il est élaboré par coulée par centrifugation. La coquille (le moule) tourne sur elle-même lorsque le métal liquide est versé. Ainsi, le matériau prend une forme tubulaire et le gradient thermique lors de la cristallisation est orienté de manière transversale par rapport à l'axe du tube [80], [81]. Ainsi les carbures de chrome suivent l'orientation du gradient thermique et précipitent dans les joints de grains ainsi que dans les grains. La microstructure complexe de l'XA14 a été observée par tomographie à rayon X permettant d'obtenir une image du cœur du matériau qui est présentée Figure 35.

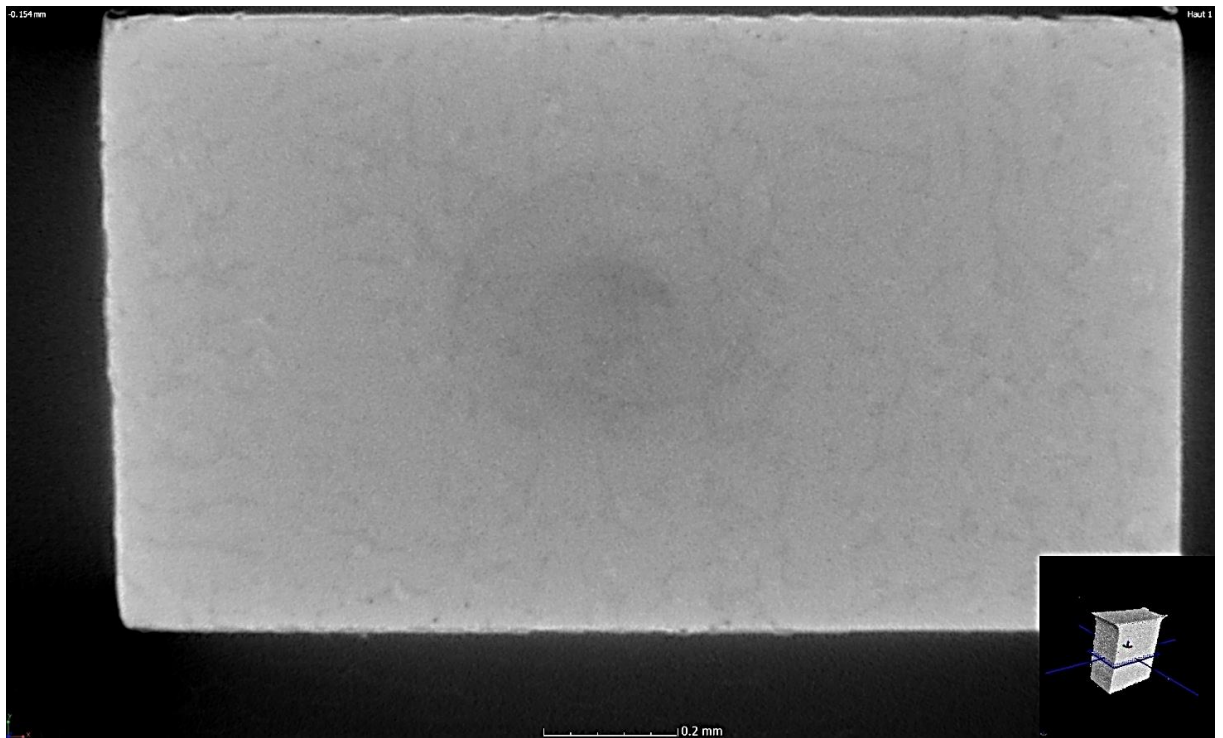


Figure 35 : Image en coupe transverse de l'XA14 obtenue grâce à la tomographie X.

Le signal de la matrice a été soustrait, seuls les carbures de chrome apparaissent en violet ainsi que les carbures (Nb,Ti)C en vert pour obtenir la Figure 36.

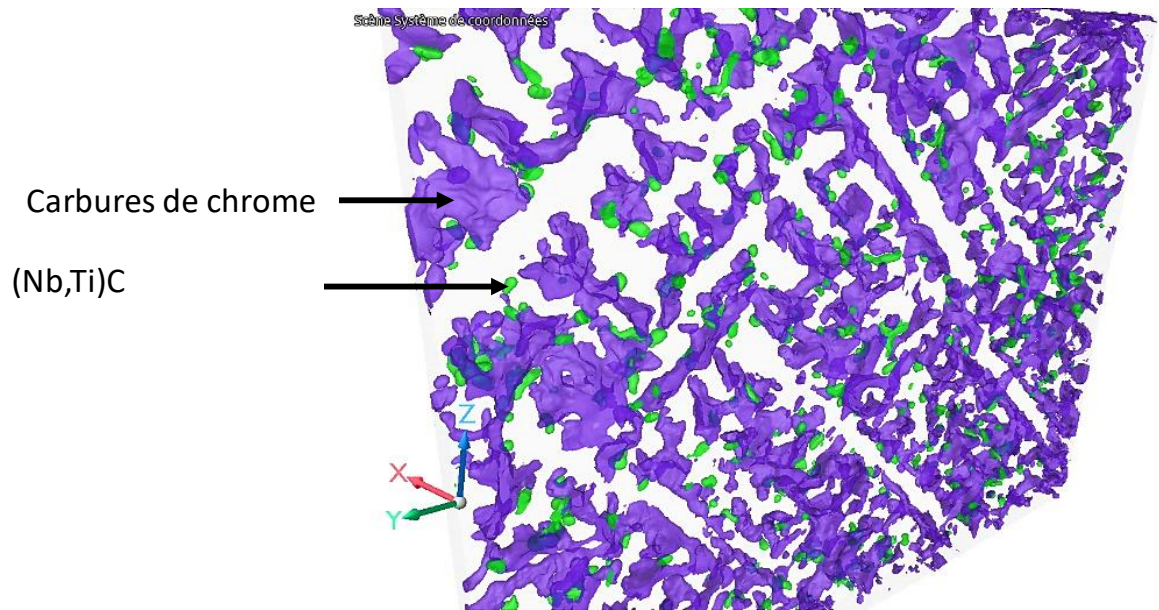


Figure 36 : Tomographie X de l'XA14. Les carbures de chrome apparaissent en violet et les carbures de niobium et titane en vert.

Les fractions volumiques des carbures de Cr et de Nb obtenues par tomographie X sont respectivement de 0,18 et 0,018. Les calculs Thermocalc, avec la base TCNi12, effectués à 600°C donnent des valeurs de 0,08 pour le carbures de chrome $M_{23}C_6$, ce qui est dans la fourchette donnée par les observations. Cette différence est due à l'imprécision lors de l'étape de seuillage qui détermine quels niveaux de gris sont associés aux carbures ainsi qu'à la limitation par la taille d'un voxel dont la dimension caractéristique est 1,7 μm . Cette taille est égale à la dimension des plus petits carbures de niobium et de chrome ce qui ajoute de l'imprécision à l'analyse.

L'XA14 BC a une microstructure différente car la faible teneur en carbone ne permet pas de former l'important réseau de carbures de chrome observable par tomographie X. La matrice est donc homogène comme le montre la Figure 37 bien que l'on observe des carbures (Nb,Ti)C couramment observés dans les alliages de Manoir Industries [80], [81].

La taille de grain pour ces alliages est de 3 mm ce qui est caractéristique des alliages élaborés par coulée par centrifugation comme montré par A. Facco dans ses travaux de thèse (document confidentiel). Cette taille de grain n'a pas changé au cours de la préoxydation.

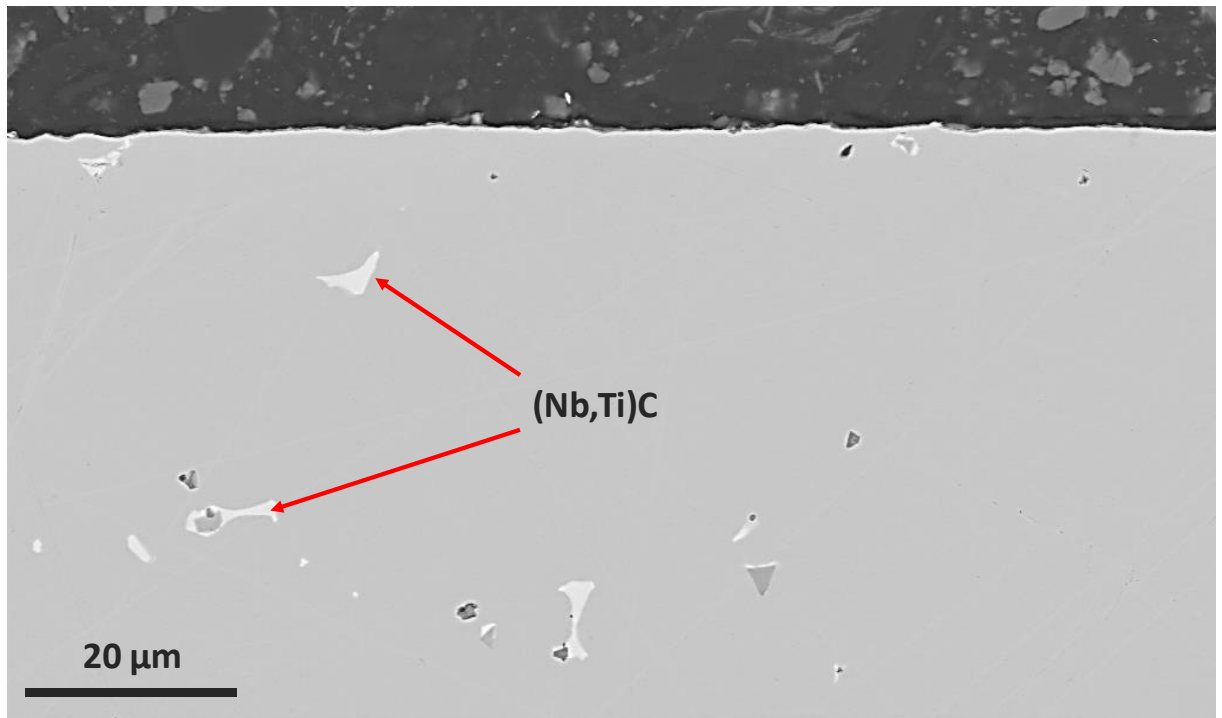


Figure 37 : Micrographie MEB en coupe transverse de l'XAl4 BC avant préoxydation

2. Préoxydation

La préoxydation a été réalisée avec le chemin thermique suivant : une montée en température de 120 °C/h puis un palier de 24 h à 950 °C et un refroidissement au four pour limiter la possibilité d'un écaillage de la couche d'oxyde. Au cours de la préoxydation, les deux alliages ont développé une couche d'alumine Al_2O_3 en surface. Cette couche est épaisse de 1,9 μm dans le cas de l'XAl4 et de 2,4 μm dans le cas de l'XAl4 BC comme le montrent les Figure 38b et Figure 39a.

Lors de la préoxydation, les carbures de chrome de l'XAl4 se transforment d'après le processus décrit par Roussel *et al.* [81] Les carbures primaires de stœchiométrie Cr_7C_3 rejettent du carbone pour devenir Cr_{23}C_6 . L'enrichissement en carbone de la matrice conduit à la précipitation de carbures secondaires Cr_{23}C_6 autour des carbures primaires.

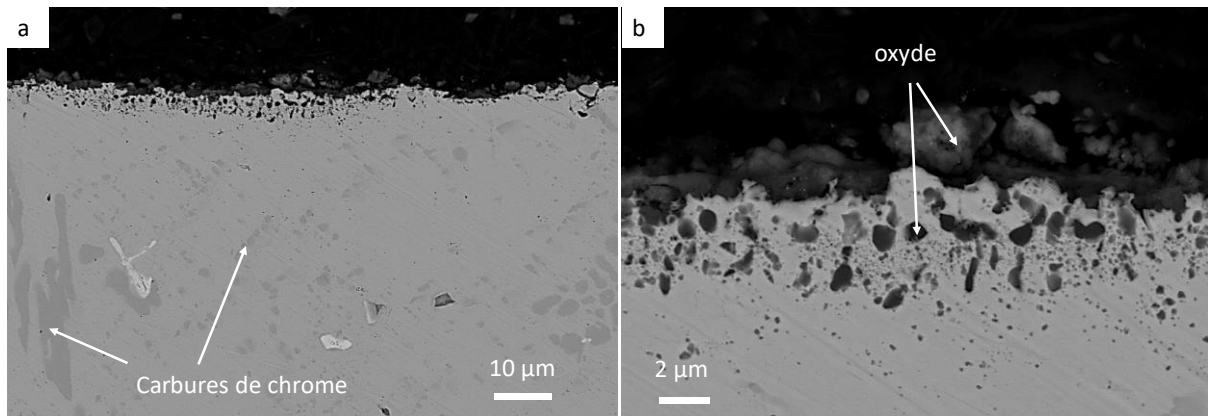


Figure 38 : Micrographie MEB de l'XA14 après préoxydation a) vue d'ensemble b) agrandissement sur la couche d'oxyde

Des pointés EDX ont été réalisés dans les différentes phases observées dans l'XA14 BC comme le montre les flèches rouges sur la Figure 39 et les résultats sont donnés dans le Tableau 10.

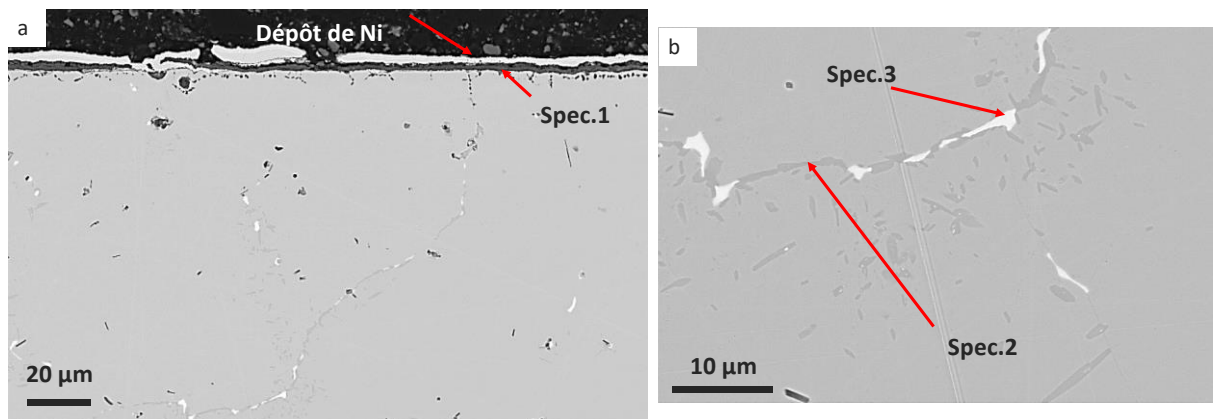


Figure 39 : Micrographie MEB de l'XA14 BC après préoxydation a) vue d'ensemble b) agrandissement sur les phases présentes aux joints de grains. Les localisations des pointés EDS sont données par les flèches rouges.

Tableau 10 : Résultats des pointés EDS réalisés dans l'XA14 BC préoxydé.

%mol	O	Al	Nb	Cr	Fe	Ni	C	Somme (%mass)
Spec.1	60	37	0	3	0	1	0	101
Spec.2	0	0	0	61	5	4	30	104
Spec.3	0	2	30	6	4	6	51	102

Le Spec.1 montre que la couche d'oxyde contient Al et O dans un rapport qui est proche de la stœchiométrie Al_2O_3 . La phase grise correspondant au Spec.2 est riche en Cr et C ce qui correspond à un carbure de chrome dont la stœchiométrie n'a pas pu être identifiée à cause d'un problème de quantification du carbone. Le Spec.3 correspond à une phase riche en Nb et en C ce qui correspond à un carbure de Nb. La microstructure de l'XA14 BC a légèrement évolué au cours de la préoxydation avec la précipitation de carbures de chrome au niveau des joints de grains que l'on peut observer en gris sur la Figure 39 [68], [80], [81].

La couche d'oxyde contient Al et O d'après les analyses EDX réalisées.

Les couches d'oxydes ont également été caractérisées par fluorescence comme le montre la Figure 40. Les deux pics caractéristiques de la fluorescence des ions Cr^{3+} présents au sein de l'alumine α apparaissent clairement et permettent de conclure à la formation d'une couche de α -alumine sur les deux alliages.

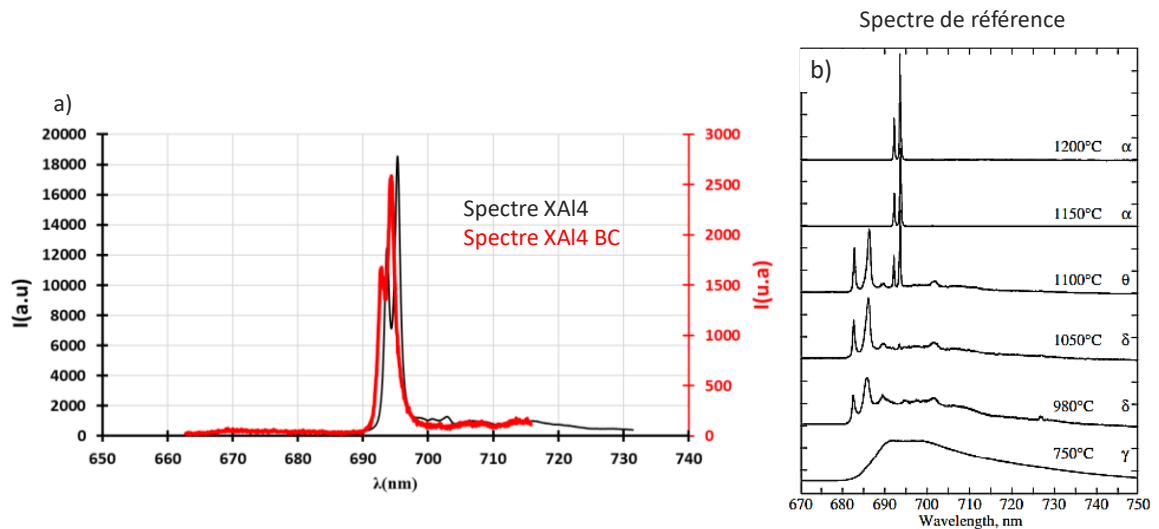


Figure 40 : a) Spectre de fluorescence de l'alliage XAl4 préoxydé b) Spectre de fluorescence de référence pour les variétés allotropiques d'alumine

Des analyses de fluorescence de la couche d'oxydes ont aussi été réalisées en coupe pour l'XAl4 et l'XAl4 BC car les couches d'oxydes sont suffisamment épaisses pour le permettre.

Une analyse plus poussée du signal a permis de mettre en évidence la présence résiduelle d'alumine θ qui s'observe entre 660 et 690 nm sur les deux alliages comme le montre la Figure 41.

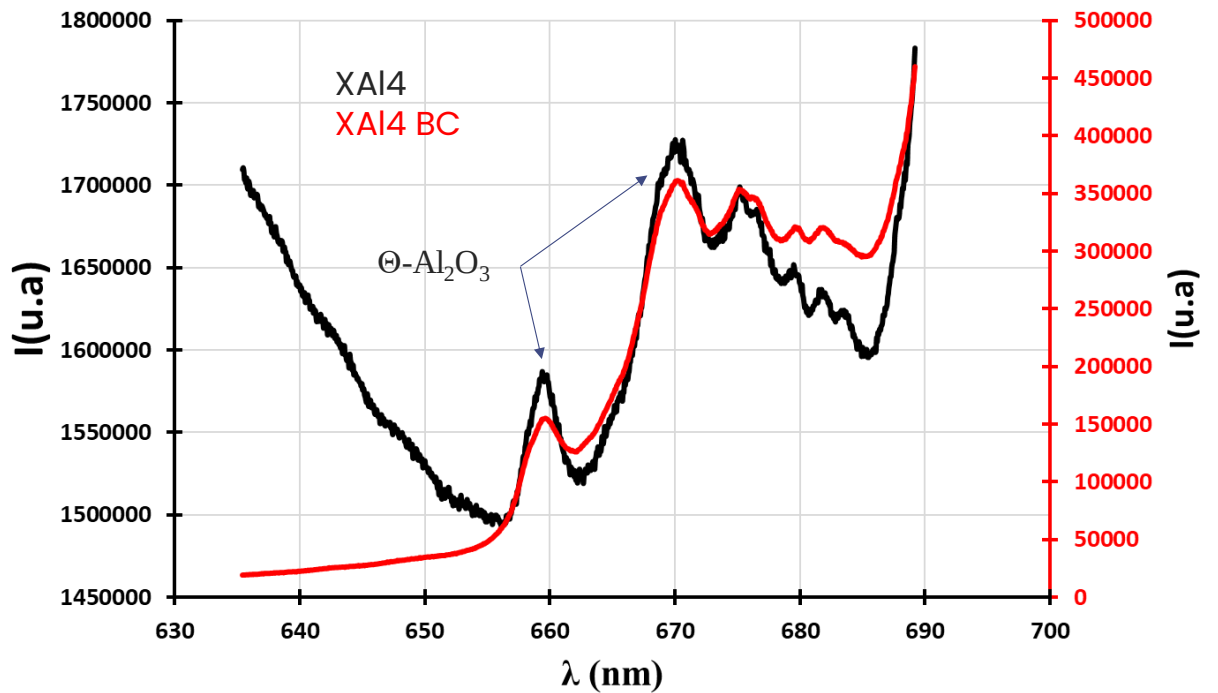


Figure 41 : Spectre Raman de l'XAl4 en noir et de l'XAl4 BC en rouge dans la zone d'apparition de l'alumine θ

En effet, la cinétique de croissance de la couche d'alumine en considérant une croissance parabolique menant à une épaisseur de 2 μm après 24 h à 950 $^{\circ}\text{C}$ est similaire à la cinétique de croissance de l'alumine θ . En effet, les coordonnées (température, constante parabolique estimée) de l'XAl4 et de l'XAl4 BC sont représentées dans la Figure 42 par le point rouge et correspondent bien à la droite représentative de la croissance de l'alumine θ issue de High Temperature Oxidation and Corrosion of Metal Volume 1, chapitre 5.7

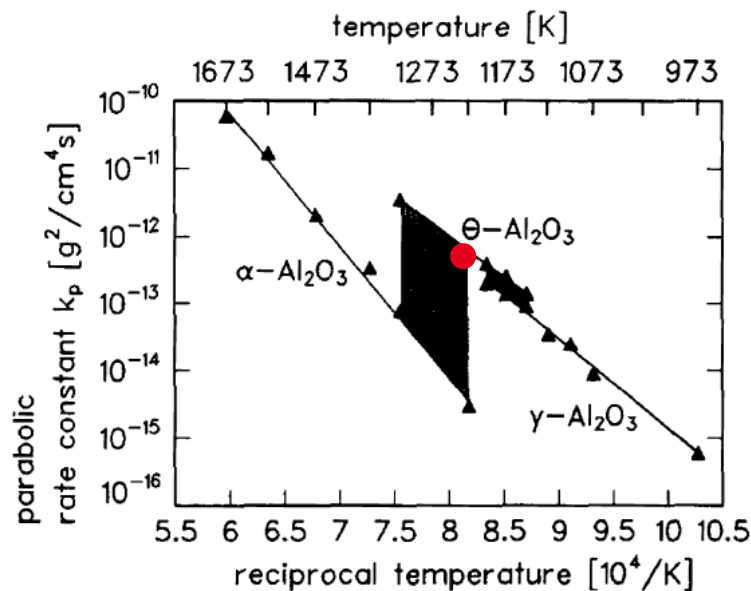


Figure 42 : Evolution de la constante parabolique en fonction de la température pour les différentes variétés d'alumine

On peut donc supposer qu'une couche d'alumine θ a cru puis s'est transformée en alumine α expliquant les épaisseurs importantes observées. Cette supposition est corroborée par le diagramme TTT (temps-température-transformation) de l'alumine amorphe sous air présenté à la Figure 43 et réalisé par Dragoo *et al.* [82] qui montre que les conditions de temps et de températures de la préoxydation, représentées par un point rouge, sont celles de stabilité de l'alumine α avec un possible résidu d'alumine θ et δ . L'alumine θ n'a pas de domaine de prédominance car d'après les auteurs de ce travail, elle est en équilibre avec la forme δ .

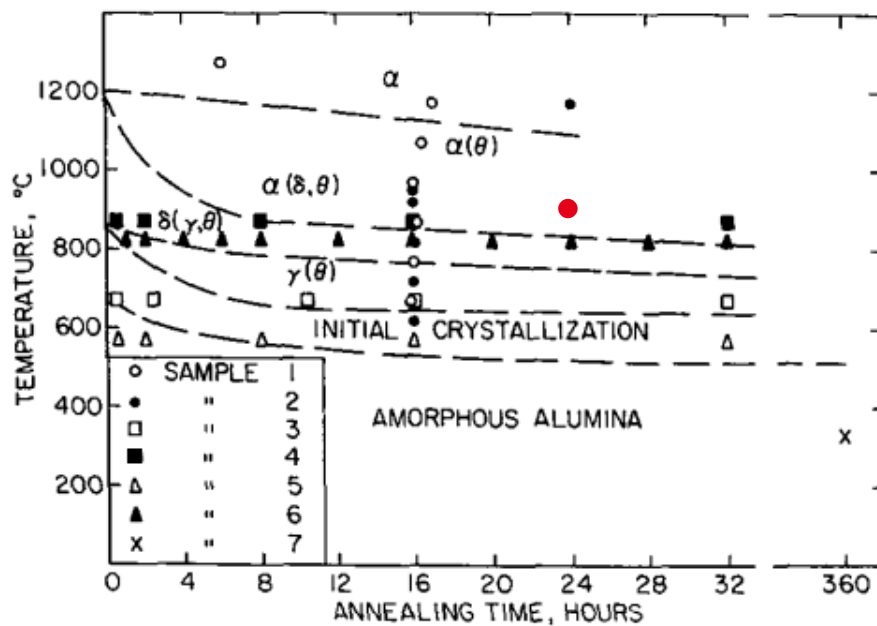


Figure 43 : Diagramme de transformation de l'alumine en fonction du temps et de la température de traitement [89]

III. Techniques électrochimiques

L'ensemble des mesures électrochimiques a été réalisé à l'aide du potentiostat SP-200 de la marque Biologic contrôlé par un logiciel EC-lab v11.43.

1. Voltamétries linéaire et cyclique

Deux techniques électrochimiques ont été utilisées : la voltamétrie linéaire (LSV) et la voltamétrie cyclique (CV). Elles consistent à imposer un balayage en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en intensité. Les schémas de potentiel appliqués sont présentés Figure 44.

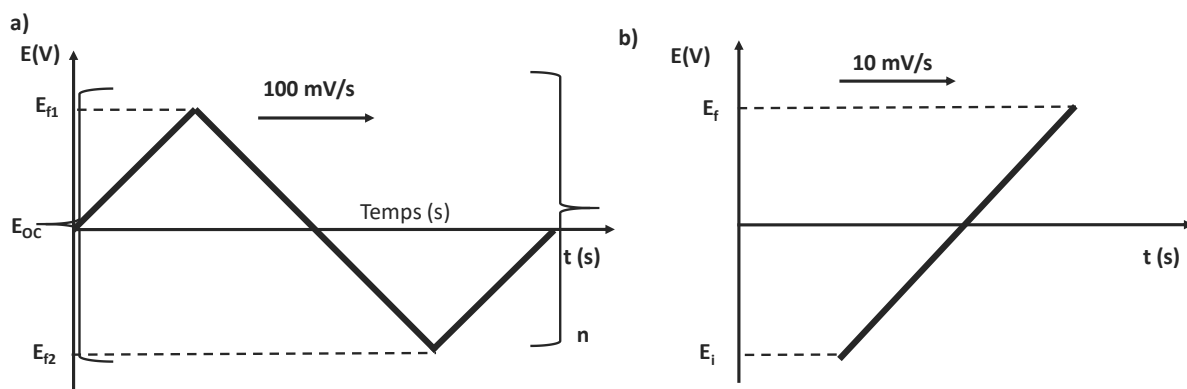


Figure 44 : Schémas de potentiels employés pour a) la CV et b) la LSV

La courbe $j=f(E)$ est ensuite tracée, où j est la densité de courant en mA/cm^2 et E le potentiel en V par rapport à un potentiel de référence E_{Ref} . Dans le cas de la voltamétrie linéaire, le balayage va d'un potentiel initial E_i à un potentiel final E_f en oxydation ou en réduction. Cette technique permet de mettre en évidence les réactions d'oxydation ou de réduction dans le domaine choisi. Dans le cas de la voltamétrie cyclique, de multiples cycles sont effectués à la suite entre E_{f1} et E_{f2} . Les potentiels E_{f1} et E_{f2} sont choisis tels que la densité de courant sur les murs du domaine d'électroactivité ne dépasse pas $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en valeur absolue. D'une manière générale, E_{f1} vaut environ $1,05 \text{ V}$ vs $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ et E_{f2} vaut environ $-1,65 \text{ V}$ vs $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Le nombre de cycle peut varier mais il doit être suffisamment grand pour que le signal obtenu soit répétable d'un cycle sur l'autre. Cette technique permet donc d'observer plusieurs cycles d'oxydo-réduction dans le domaine de potentiels choisi. Dans le cadre de ce travail, le 4^{ème} cycle est tracé systématiquement.

Les voltamogrammes obtenus par voltamétrie cyclique ont été réalisés avec une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}/\text{s}$ et les voltamétries linéaires avec une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}/\text{s}$. La vitesse de balayage des CV a été choisie à la suite d'une étude de sensibilité présentée en Annexe 3. Cette technique a principalement été employée pour l'étude de la chimie du sel. Pour la LSV, qui a surtout été utilisée pour étudier la dissolution de métaux purs, une vitesse de balayage de $10 \text{ mV}/\text{s}$ a été choisie afin d'éviter une dissolution trop importante de l'électrode et donc une pollution du milieu.

Le tracé du voltamogramme est limité par la réduction du solvant d'une part et par l'oxydation de ce dernier d'autre part, c'est ce qu'on appelle le domaine d'électroactivité. En l'occurrence, la limite basse du domaine électrochimique est la réduction des ions Mg^{2+} en Mg métal sur l'électrode de travail comme cela a été montré au chapitre 1 (voir Tableau 1) et la limite haute est l'oxydation des ions Cl^- en Cl_2 comme la Figure 45 le montre. Dans ces conditions, la largeur du domaine d'électroactivité est d'environ $2,75 \text{ V}$.

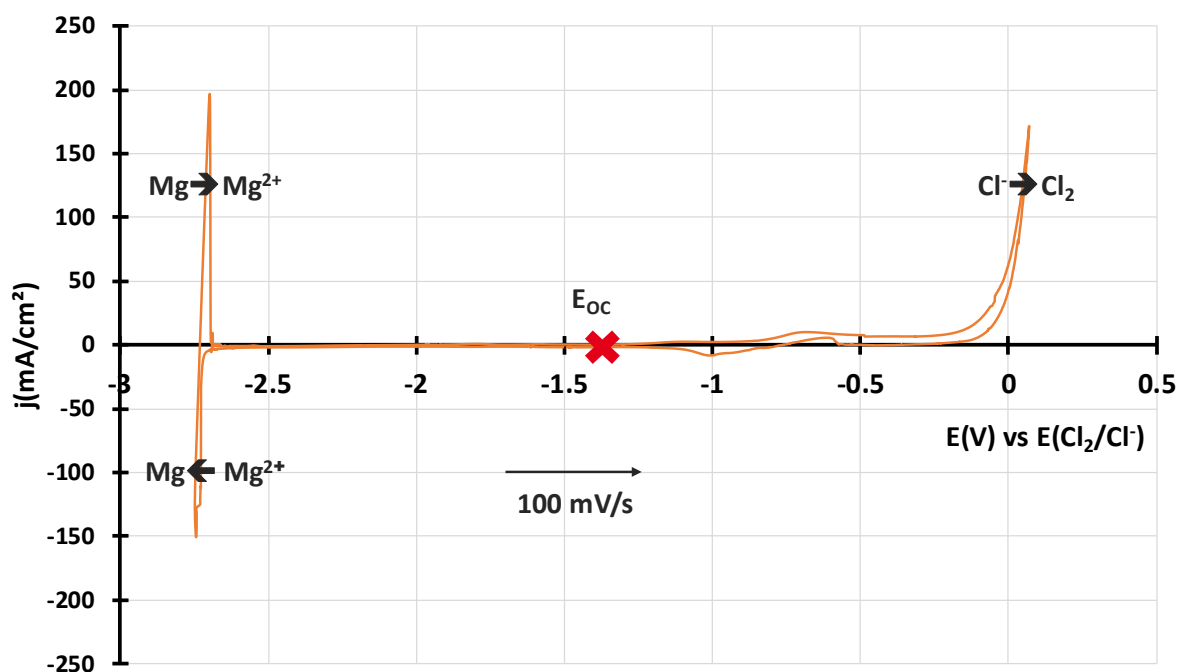


Figure 45 : Voltammogramme tracé sur électrode de W, dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C.

Afin de pouvoir comparer les voltammogrammes obtenus par des voltamétries linéaires ou cycliques réalisées à différents moments malgré différentes électrodes de référence ou malgré les instabilités de l'électrode de référence, les voltammogrammes ont été tracés de telle sorte que le potentiel du couple Cl₂/Cl⁻ soit égal à 0 V et serve de référence. Les étapes de cette translation de potentiel sont les suivantes et sont détaillées dans la Figure 46:

1. le voltammogramme est, en premier lieu, tracé tel qu'enregistré ;
2. l'intersection entre la tangente à la courbe au niveau du signal d'oxydation des chlorures et l'axe des abscisses ($j=0$) est considérée comme le potentiel du couple Cl⁻/Cl₂ et pris comme potentiel de référence ($E=0$) ;
3. enfin le voltammogramme est translaté conformément à la nouvelle référence ($E=0$ V pour le potentiel du couple Cl⁻/Cl₂).

D'une manière générale, la valeur du décalage varie de 1 V à 1,2 V selon l'électrode de référence utilisée. Au cours de quelques semaines de mesure, ce décalage varie peu.

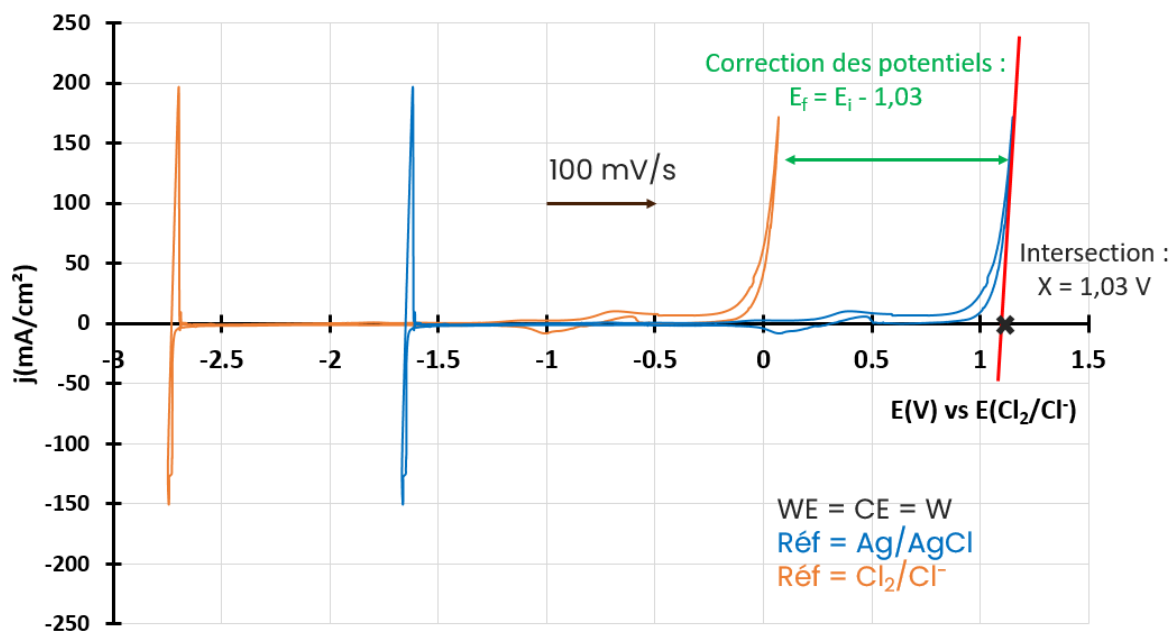


Figure 46 : Domaine d'électroactivité du sel par rapport à l'électrode de Ag/AgCl (courbe bleue) et par rapport au potentiel du couple Cl_2/Cl^- (courbe orange) dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C.

L'état de référence pour le début d'un essai de corrosion est représenté plus précisément sur la Figure 47.

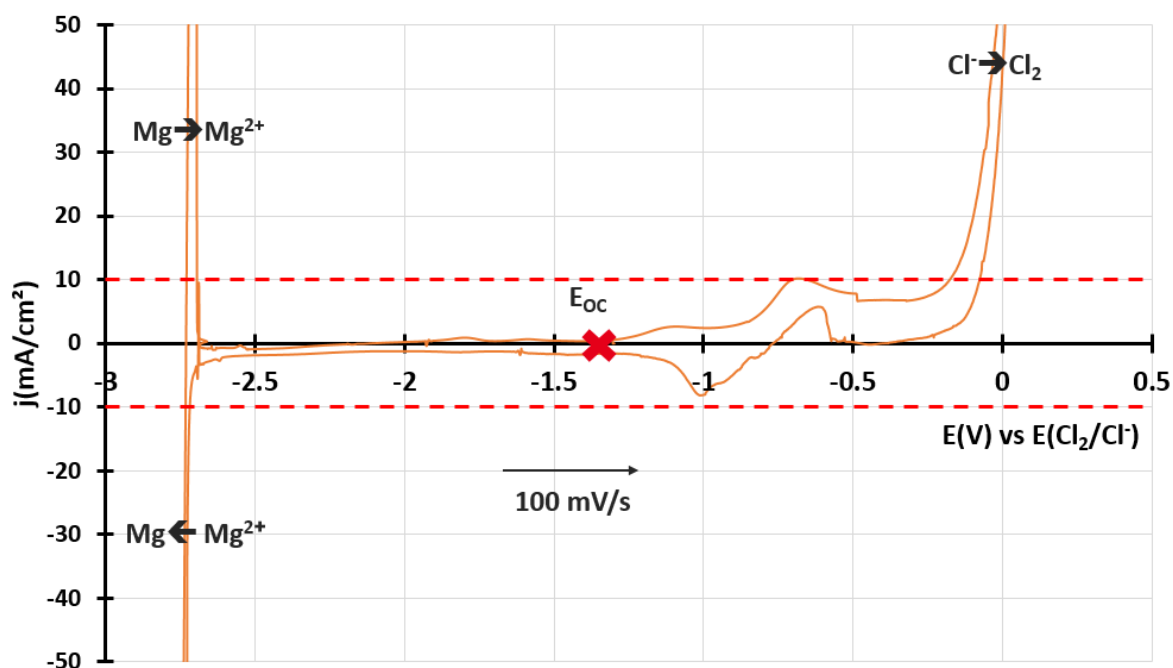


Figure 47 : Voltamogramme obtenu par voltamétrie cyclique de l'état de référence du sel NaCl-MgCl₂ à 600 °C. L'électrode de travail et la contre-électrode sont en tungstène.

2. Voltamétrie à signaux carrés de potentiel

La voltamétrie à signaux carrés de potentiel (ou *square wave voltammetry*, SWV) a également été utilisée. Cette technique permet de tracer la réponse $I_{diff} = f(E)$ du système. Le signal mesuré est une différence de courant permettant ainsi d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit que la voltamétrie cyclique. Cela permet d'observer des éléments présents en plus petite quantité et d'obtenir une meilleure résolution des pics qu'en voltamétrie cyclique.

Le signal en potentiel imposé à l'électrode de travail ne varie pas de manière continue. Il suit une progression en escalier dont la hauteur d'une marche est notée ΔE_s . A chaque palier, une impulsion en potentiel dont la hauteur est notée ΔE_p est imposée et deux mesures d'intensité sont réalisées : la première au début du palier et la seconde à la fin de l'impulsion. La période du signal est notée τ . La mesure de la différence entre ces deux intensités permet d'obtenir la valeur de l'intensité due au système électrochimique exempt de la partie de la réponse due au bruit de fond, elle est notée I_{diff} . Le motif de potentiel est représenté sur la Figure 48 pour un balayage en oxydation mais il est aussi possible d'effectuer un balayage en réduction en inversant l'escalier.

L'expression de I_{diff} pour un système réversible est la suivante d'après Osteryoung et O'Dea [83]:

$$I_{diff} = \frac{nFA\sqrt{D_{Ox}}C_{Ox}}{\sqrt{\frac{\pi\tau}{2}}} \sum_{m=0}^j \frac{Q_{m-1} - 2Q_m + Q_{m+1}}{\sqrt{j-m+1}} \quad (1)$$

Où n est le nombre d'électrons échangés,

$F = 96500$ C est la constante de Faraday,

A est la surface de l'électrode en cm^2 ,

D_{Ox} et C_{Ox} sont le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce oxydée en cm^2/s et en mol/L ,

τ est la période du signal en s,

j est un nombre entier impair.

Le terme Q_m s'exprime comme suit :

$$Q_m = \frac{\exp\left[\frac{nF(E_m - E_{1/2})}{RT}\right]}{1 + \exp\left[\frac{nF(E_m - E_{1/2})}{RT}\right]} \quad (2)$$

Où $R = 8,314$ J/(mol.K) est la constante des gaz parfaits,

T la température en K,

E_m est le potentiel au milieu du cycle m en V

$E_{1/2}$ est le potentiel de demi-vague du couple redox étudié en V

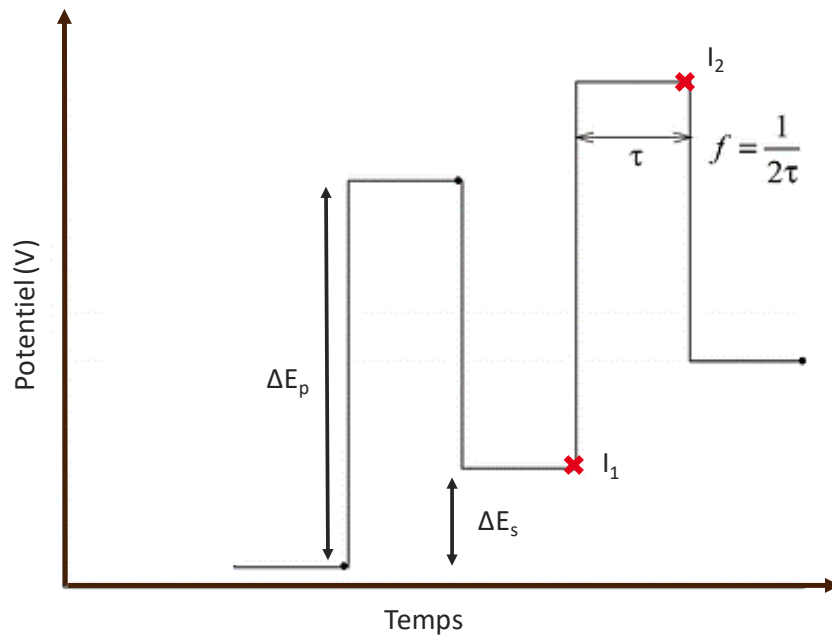


Figure 48 : Schéma du signal en potentiel employé lors d'une SWV

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$
- $\Delta E_p = 80 \text{ mV}$
- $\tau = 400 \text{ ms}$

Ils ont été déterminés suite à une étude paramétrique qui a permis d'obtenir la réponse avec une meilleure résolution. Cette étude est présentée en Annexe 4.

La Figure 49 fait apparaître le bilan d'une analyse par SWV : les courants I_1 (noté I_b sur la figure), I_2 (noté I_f sur la figure), et I_{diff} (noté ΔI sur la figure) y sont tracés en fonction de E [84].

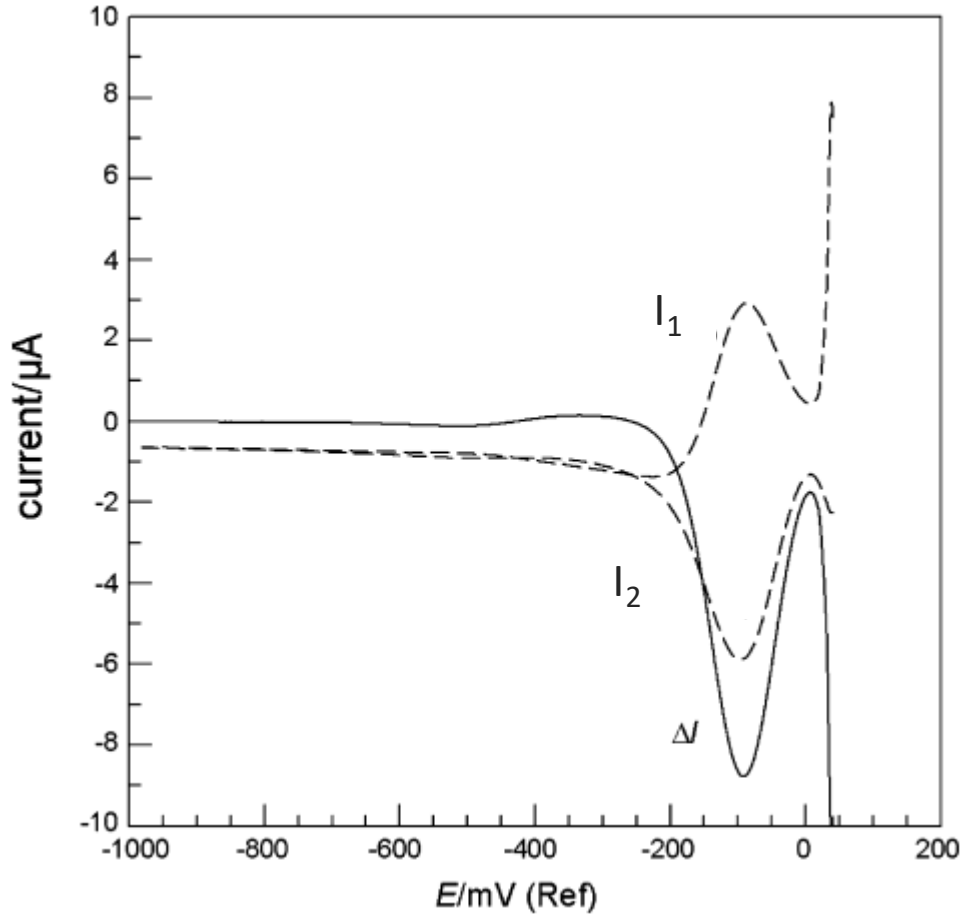


Figure 49 : Courbe des différents courants mesurés lors de la SWV et du courant différentiel calculé en fonction de E. I_1 et I_2 en pointillé et ΔI en trait plein [98]

La largeur à mi-hauteur des pics est un bon indicateur de la réversibilité des systèmes observés. La valeur théorique de la largeur à mi-hauteur pour un couple réversible est donnée par la relation (3) [84].

$$L_{1/2} = \frac{RT \ln(10)}{F} \log_{10} \frac{b + \sqrt{b^2 - \xi}}{b - \sqrt{b^2 - \xi}} \quad (3)$$

Où $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$ est la constante des gaz parfaits,

T est la température en K

$F = 96500 \text{ C}$ est la constante de Faraday

$$b = \frac{\xi}{2} + 2\sqrt{\xi} + \frac{1}{2} \quad (4)$$

Et $\xi = \exp\left(\frac{F\Delta E_p}{RT}\right)$ (5) avec ΔE_p en V.

Si la valeur expérimentale de la largeur à mi-hauteur est proche de la valeur théorique, le système est considéré comme réversible. Dans le cas des paramètres de SWV choisis pour ce travail, $L_{1/2} = 272 \text{ mV}$ en théorie.

IV. Techniques d'observation et d'analyses

1. Préparation métallographique

Afin de conserver les produits de corrosion ainsi que la couche de sels de chlorures présents à la surface des échantillons immergés, la préparation métallographique a été entièrement réalisée en utilisant le pétrole désaromatisé (Kerdane[®]) comme solvant car les chlorures n'y sont pas solubles. Les échantillons métalliques ont d'abord été découpés à la scie à fil qui permet de préserver les produits de corrosion ainsi que la couche de sel présents à la surface de l'échantillon. Le fil est lubrifié par le solvant Kerdane. L'échantillon découpé est ensuite enrobé à chaud. L'intégralité du polissage est réalisée à l'aide de Papier SiC en utilisant le pétrole désaromatisé comme lubrifiant. La gamme est la suivante : P800-P1200-P2400-P4000. Les draps de polissage utilisant des solutions de pâte diamantée ne sont pas employés car ces dernières sont aqueuses. Dans la quasi-totalité des cas, le polissage a ainsi été réalisé au Kerdane sous hotte.

2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Focused Ion Beam-Sweeping Electron Microscopy (FIB-SEM)

Les observations microstructurales de chaque alliage ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un détecteur EDS. Le microscope électronique envoie un faisceau d'électrons sur l'échantillon que l'on souhaite observer. L'interaction de ce faisceau avec la matière qui compose l'échantillon produit des électrons qui sont analysés pour construire une image. Deux types d'électrons sont produits : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires donnent une information topographique de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés donnent une information sur la composition chimique de l'échantillon. En effet, ils sont produits au cours d'une interaction entre le faisceau primaire et les atomes qui composent l'échantillon.

Ce faisceau d'électron va également conduire à l'excitation d'un électron d'un des atomes constituant l'échantillon. La transition électronique liée à la désexcitation de l'électron conduit à l'émission d'un photon. Ces photons sont utilisés par l'EDS pour mesurer la composition atomique et massique de ce qui est observé. Dans les deux cas, ces électrons ou ces photons proviennent d'un volume au sein duquel le faisceau primaire interagit avec l'échantillon. Ce volume est appelé « poire d'interaction » et mesure environ $1\ \mu\text{m}^3$. Ainsi, l'information obtenue lors d'analyse EDS provient de ce qui est observé à la surface mais également de ce qui se trouve en profondeur. Au cours de cette étude, un modèle Zeiss Gemini Ultra 55 a été utilisé, couplé avec un détecteur Bruker Nano X. D'autres analyses ont été sous-traitées à l'entreprise Hitachi qui a utilisé un polisseur ionique Hitachi IM500 ainsi qu'un microscope Hitachi SU8700 couplé à un détecteur EDS Oxford UltimMax100 EDS-X.

Les analyses quantitatives ont été réalisées à l'aide de bibliothèques de standard réalisées spécialement pour cette étude aux deux tensions d'accélération utilisées : 5 kV et 15 kV.

Il est possible de coupler un MEB à un canon à ion (MEB-FIB). Ce canon va permettre l'émission d'un faisceau d'ion (ici du gallium) d'une énergie suffisamment importante pour découper une partie de l'échantillon, polir la partie découpée et ensuite l'observer. Cette technologie permet ainsi d'observer un échantillon corrodé sans aucune préparation préalable ce qui

limite grandement les risques d'altération des produits et des faciès de corrosion. Elle a été employée pour observer les alliages OC1 et OC4 après corrosion.

Un schéma de principe est présenté Figure 50. Etant donné la configuration géométrique du faisceau primaire, noté SEM sur la Figure 50, qui n'est pas perpendiculaire à la surface observée, et de la position du détecteur dans la chambre du MEB-FIB, il n'est pas possible de réaliser des analyses quantitatives. Seules des cartographies qualitatives ont été réalisées par cette méthode.

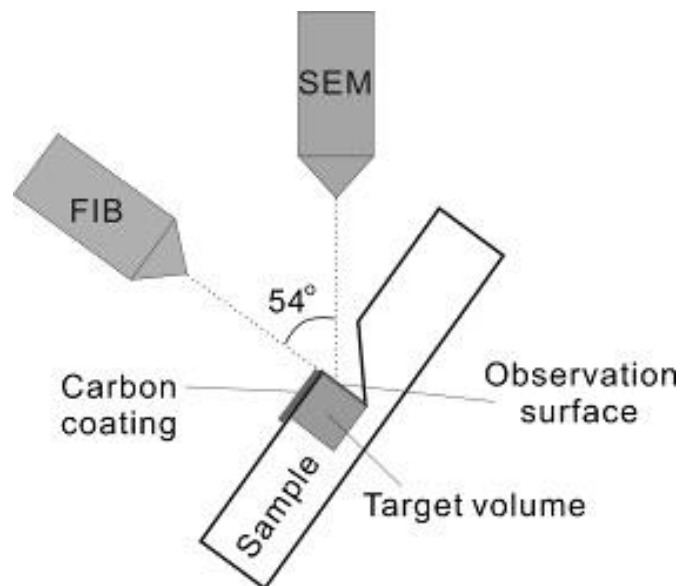


Figure 50 : Schéma de la configuration géométrique des canons ioniques et électroniques dans le MEB-FIB

Au cours de cette étude, un modèle Zeiss Gemini 2 Crossbeam 550 a été utilisé, couplé à un détecteur Brucker Nano X.

3. Tomographie à rayon X

La tomographie à rayon X est une technique qui permet de réaliser une observation d'un volume de matière selon un contraste de densité. Elle a été employée afin de mieux observer les carbures de chrome au sein de l'XA14 avant et après corrosion. L'échantillon que l'on souhaite observer est placé devant une source de rayon X. Le signal qui le traverse est ensuite mesuré sur un détecteur alors que l'échantillon tourne sur lui-même au cours de la mesure. Le volume de l'échantillon est divisé en volumes élémentaires appelés voxels (équivalent 3D d'un pixel pour une image 2D). Une mesure de densité est associée à chaque voxel. Le signal est ensuite traité afin de recréer le volume de l'échantillon en trois dimensions. Cette méthode permet d'investiguer la microstructure d'un échantillon et de comprendre l'agencement de ses différents éléments dans l'espace.

Dans ce travail, un modèle Phoenix V TomeX de Waygate Technologies a été utilisé. Le tube de réflexion employé a une puissance de 204 kV et le tube de transmission une puissance de 180 kV. Ils ont été utilisés sous une tension de 130 kV et un courant de 20 μ A. Un filtre Al de 0,5 mm a été employé. La taille caractéristique du voxel est un cube de 1,7 μ m de côté.

Une image type obtenue par tomographie X est représentée pour l'XA14 sur la Figure 51. L'isolement des carbures de Cr pour une observation 3D comme présenté précédemment sur

la Figure 36 est obtenu via un seuillage en niveau de gris de l'image brute. Ce seuillage, est présenté sur la Figure 51. Il est défini de manière arbitraire et peut par conséquent augmenter ou diminuer la taille des carbures selon l'interprétation faite lors du seuillage.

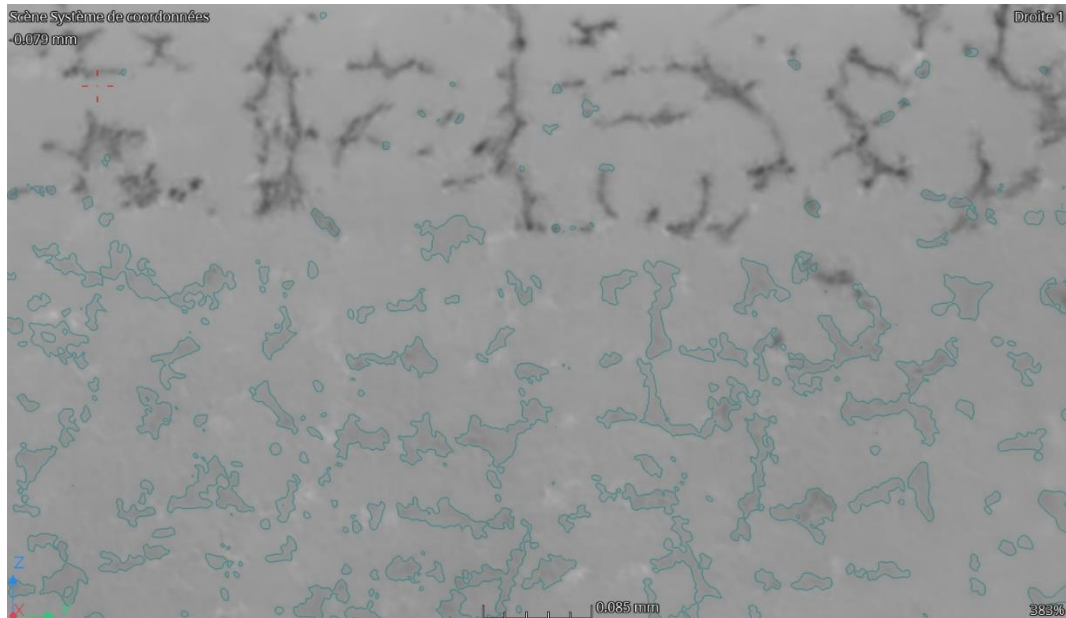


Figure 51 : Représentation du seuillage des niveaux de gris pour identifier les carbures

4. Raman et fluorescence

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser les couches d'oxydes obtenues après préoxydation mais également après certains essais de corrosion. Cette technique consiste à éclairer l'échantillon avec un faisceau laser afin d'observer les raies d'énergies dues à l'excitation de certaines liaisons atomiques qui vibrent dans l'espace. Dans le cadre de cette étude, elle a été utilisée pour observer le rayonnement dû à la fluorescence des ions Cr^{3+} présents au sein de l'alumine. Le spectre de fluorescence obtenu varie selon la variété allotropique de l'alumine présente. Les spectres de références tirés de la littérature sont présentés Figure 24.

Un laser 532 nm a été utilisé dans ce travail sur un appareil Horiba LabRam HR800.

5. Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

Cette technique permet une analyse élémentaire de la composition d'un échantillon préalablement dissous dans une solution acide. Une pompe pulvérise une partie de la solution obtenue sous forme de micro gouttelettes au travers d'une torche à plasma. La chaleur de la torche est telle que les éléments présents au sein de la solution sont atomisés puis ionisés. Les éléments ionisés sont ensuite introduits dans une chambre secondaire où des lentilles les séparent en fonction de leur rapport masse sur charge. Ainsi, la nature et la concentration de chaque élément sont déterminées grâce à une bibliothèque de standards et à l'intensité du signal. Le résultat de l'analyse est donné $\mu\text{g/g}$ de solution mais peut être converti en mol/L à l'aide du facteur de dilution initial de l'échantillon et à condition d'avoir précisément pesé l'échantillon de sel.

Cette technique a été employée afin d'analyser le sel à la fin d'un test d'immersion pour déterminer la concentration des éléments dissous. Les prélèvements de sel sont réalisés par pipetage à partir d'un tube de quartz. L'échantillon prélevé est ensuite pesé et dissous dans l'eau. Les analyses ont été réalisées grâce à un ICP-AES Perkin Elmer Optima 8300 DV après étalonnage à l'aide de solutions de références SPEX.

Chapitre 3 : Purification du sel et études des métaux et alliages dans les chlorures fondus

Les objectifs des études présentées dans ce chapitre sont d'une part de présenter la méthode utilisée pour purifier au mieux les sels de chlorures fondus et d'autre part de préparer l'étude des alliages par immersion en étudiant les métaux purs les plus souvent dissous dans ces processus de corrosion que sont le fer et le chrome. Le nickel et le niobium sont également étudiés, mais d'une manière moins approfondie. L'étude et la comparaison d'alliages mentionnés dans la littérature doivent également permettre de montrer s'il est possible de prévoir certaines propriétés électrochimiques d'un alliage par l'étude de sa composition, notamment vis-à-vis de la présence des carbures de chrome en comparant 316 et 316L. L'effet de la présence de la couche d'alumine sur le comportement électrochimique du matériau doit aussi être étudié grâce la comparaison entre XAl4 préoxydé et non-préoxydé.

I. Purification et contrôle du mélange des sels NaCl-MgCl₂ à 600°C

Afin de rendre les essais comparables et reproductibles, il est nécessaire de définir un état de référence avant un essai de corrosion quant à la pureté du sel. Il est également nécessaire de mettre au point un protocole de purification qui permette d'atteindre cet état de référence. Plusieurs méthodes ont été identifiées dans la littérature afin de réaliser ce travail. Elles ont été essayées dans notre milieu pour identifier la meilleure.

L'état de référence a été défini grâce aux travaux de Skar *et al* [42] : la densité de courant doit être comprise entre 10 et -10 mA/cm² entre le mur de réduction du magnésium et le mur d'oxydation des ions chlorures. Il a été présenté dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

L'enjeu majeur de l'étape de purification est de minimiser la teneur en hydroxyde MgOH⁺ qui se transformera en MgO et de diminuer la teneur en MgO déjà formé qui précipite au fond du creuset. La partie de MgO dissous s'observe en voltamétrie cyclique.

Avant chaque fonte, une montée à 120 °C avec une rampe de 100 °C/h suivie d'un plateau de température à 120 °C ont été effectués afin de déshydrater au maximum le sel utilisé sans l'hydrolyser. En effet, les réactions d'hydrolyse qu'il faut éviter débutent au-delà de cette limite d'après la littérature présentée au chapitre 1. Les différentes techniques de purification qui ont été mises en œuvre dans ce travail sont présentées ci-après.

1. Mise sous vide

Le but de tirer au vide après la fonte du sel est d'éviter une calcination trop importante du MgOHCl. Cette étape permet de volatiliser l'eau résiduelle ainsi que les hydroxydes MgOH⁺ et de les extraire du ciel de réacteur. Elle dure 24 heures. Le résultat de ce procédé est présenté Figure 52. Le voltamogramme orange montre une quantité importante d'oxydes dissous car il existe une vague d'oxydation suivie d'un mur en oxydation à -1 V vs E(Cl₂/Cl⁻) qui empêche

d'accéder au mur d'oxydation des chlorures. Une importante vague de réduction associée aux hydroxydes de magnésium est observable entre -1,5 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ et le mur de réduction du Mg^{2+} [42]. Après 24 h de mise sous vide du sel fondu, le voltamogramme tracé en bleu montre l'oxydation du solvant ainsi qu'une densité de courant comprise entre -10 et 10 mA/cm² qui est suffisante pour démarrer des mesures gravimétriques et/ou électrochimiques.

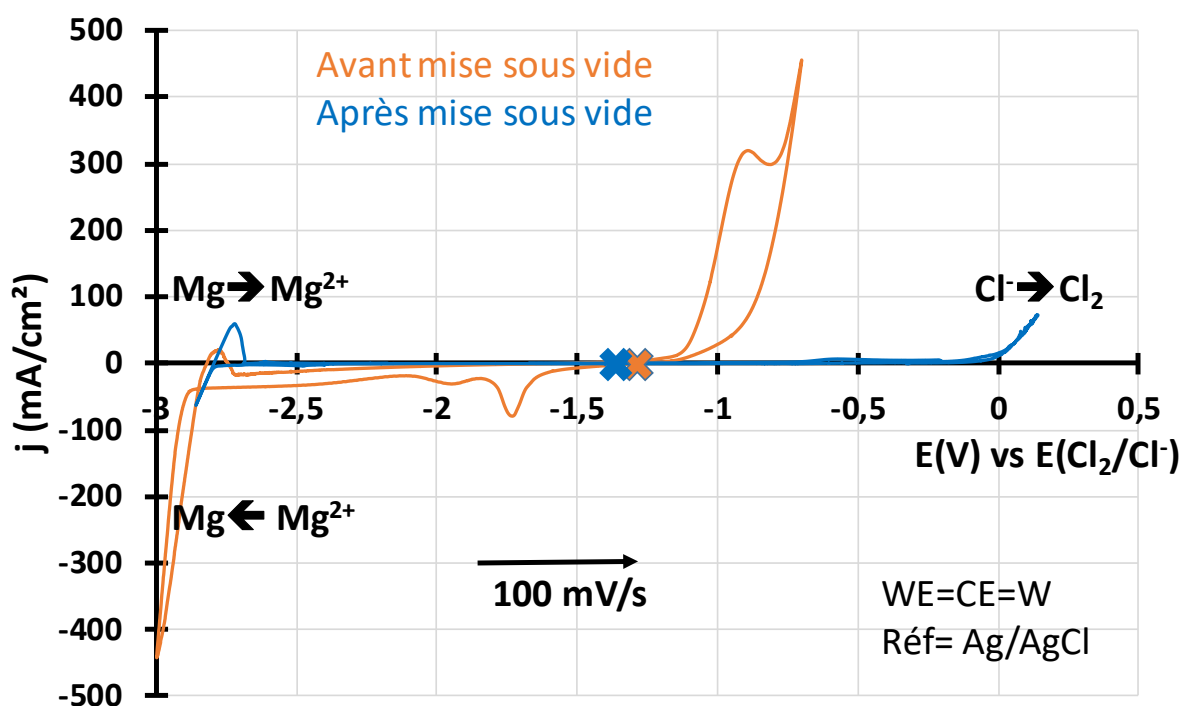


Figure 52 : Courbe j - E obtenues avant et après la mise sous vide NaCl-MgCl_2 à 600 °C. 4ème cycle tracé sur 5 mesurés

Cependant, ce procédé endommage gravement les pompes qui sont exposées aux vapeurs d' HCl qui se déposent dans le mécanisme et qui le corrodent. Pour cette raison, cette méthode a été abandonnée.

2. Découpe du fond du sel

Cette méthode consiste à fondre le sel une première fois puis à le recristalliser. De cette manière, l'intégralité de l'eau a réagi et l'intégralité du MgO a précipité au fond du creuset comme le montre la Figure 53. Il suffit ensuite de la découper pour purifier le sel.

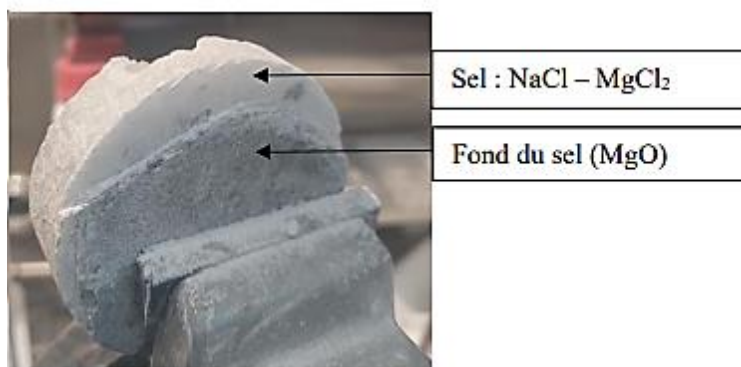


Figure 53 : Photo du sel cristallisé et du MgO précipité au fond du pain de sel

Le résultat de cette opération est présenté Figure 54. Après la fonte et avant la découpe, la voltamogramme orange montre un sel contenant une grande quantité d'ions oxydes puisque le mur d'oxydation observé à - 0,5 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ ne permet pas d'accéder au mur d'oxydation du solvant. Après la découpe, le voltamogramme bleu montre que l'entière du domaine d'électroactivité est accessible puisque le mur des chlorures est observé. De plus, le courant surfacique entre le mur du magnésium et celui du chlore est compris dans l'intervalle de référence de $\pm 10 \text{ mA/cm}^2$ qui permet de considérer le sel comme purifié. Tout cela montre l'efficacité de cette méthode de purification.

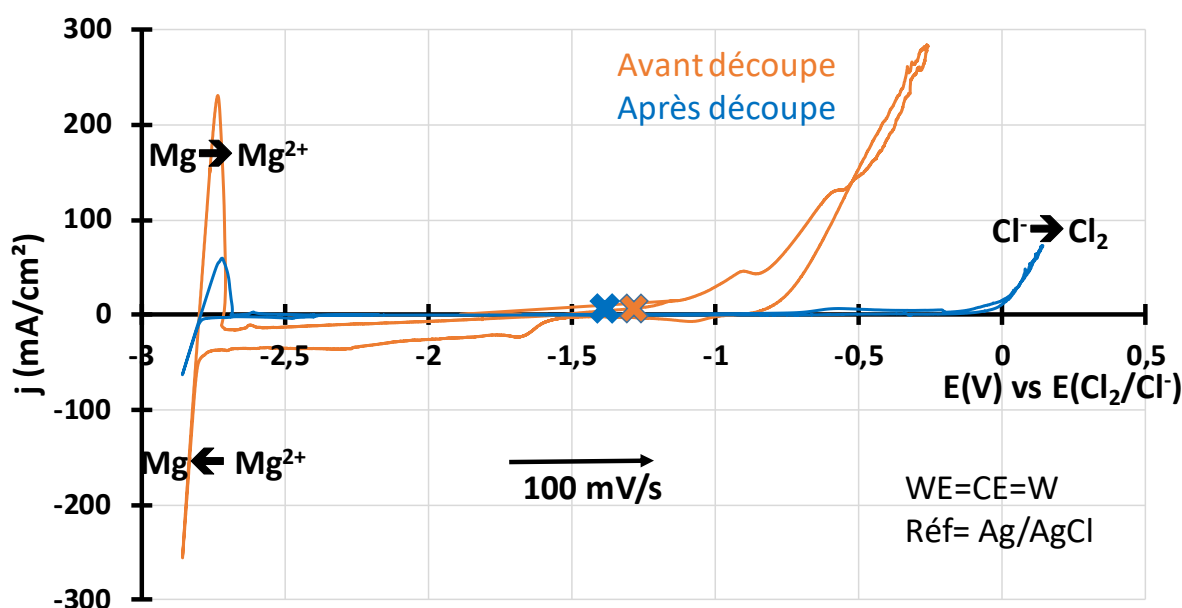


Figure 54 : Courbe j-E obtenues avant et après la découpe du fond du pain de sel cristallisé. Les voltamétries sont réalisées dans le sel à 600 °C. 4^{ème} cycle tracé sur 5 cycles mesurés

Cette méthode est très efficace mais elle est très lourde à réaliser en boîte à gants. C'est pour cette raison que nous ne l'avons pas retenue.

3. Electrolyse sur carbone vitreux

Cette partie s'attachera à expliquer l'utilité de l'électrolyse sur carbone vitreux ainsi qu'à déterminer la réaction qui a lieu au cours de celle-ci.

La méthode employée systématiquement dans ce travail a été l'électrolyse sur carbone vitreux. Le montage a été décrit au chapitre précédent et son schéma est rappelé Figure 55. Pour chaque électrolyse, le courant total appliqué a été de 50 mA pendant une heure.

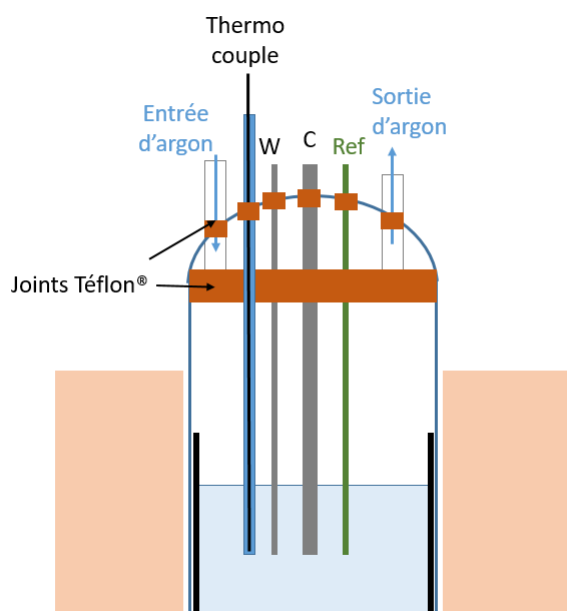


Figure 55 : Schéma du montage utilisé pour les électrolyses. WE : carbone vitreux, CE : W

$Q = I \Delta t$ où Q est la charge en Coulomb, I l'intensité en Ampère et Δt est le temps d'électrolyse en secondes.

Par conséquent, la charge de chaque électrolyse est de 256 C. L'électrolyse a été couplée à un spectromètre de masse, pour détecter les gaz générés. D'abord, les gaz sortant du réacteur ont été analysés pendant 1 h alors que le sel était au repos puis lors de l'électrolyse. De plus, une courbe j - E obtenue par voltamétrie cyclique sur W a été réalisée avant et après l'électrolyse sur carbone vitreux. Comme le montre la Figure 56, les potentiels de l'anode (C) en noir et de la cathode (W) en bleu sont stables au cours du processus d'électrolyse. L'écart entre les deux potentiels correspond à la largeur de la fenêtre d'électroactivité du sel NaCl-MgCl₂. Ainsi, la réaction ayant lieu la cathode est la réduction de Mg²⁺ en Mg⁰ et celle à l'anode l'oxydation de Cl⁻ pour produire du Cl₂. Cela est confirmé par l'observation d'un dépôt métallique à la surface de la cathode en fin d'électrolyse.

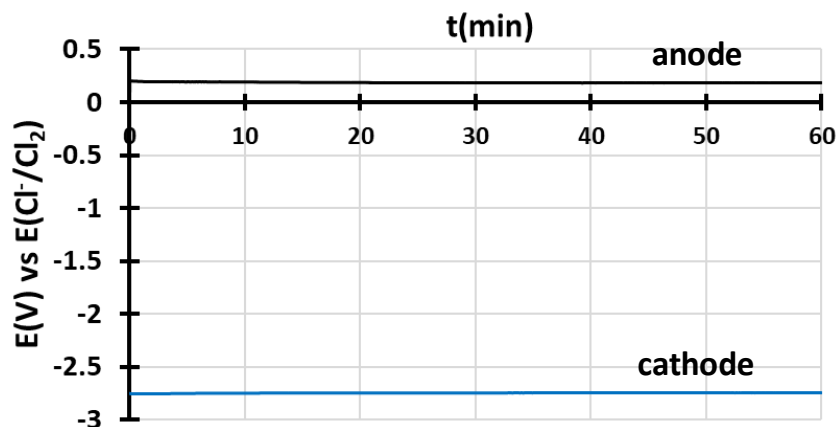


Figure 56 : Suivi du E en fonction du temps sur C (anode) et W (cathode) dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

L'analyse des rapports masses/charges suivants a été réalisée grâce au spectromètre et les molécules auxquels ils sont associés sont décrites dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Tableau des molécules suivies et de leurs rapports masse/charge

molécule	Masse/charge
O ₂	32
OH	17
H ₂ O	18
CO	28
CO ₂	44
Ar	40
HCl	36
Cl	37

Le gaz porteur est l'argon. Il est considéré comme un solvant et les pressions partielles de chaque masse sont donc normalisées par rapport à celle de l'argon. Le dichlore est représenté par le rapport 37 et non par le rapport 70 ou 74 car il subit une ionisation dissociative lors de l'essai et est donc détecté sous forme de Cl⁺. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure 57.

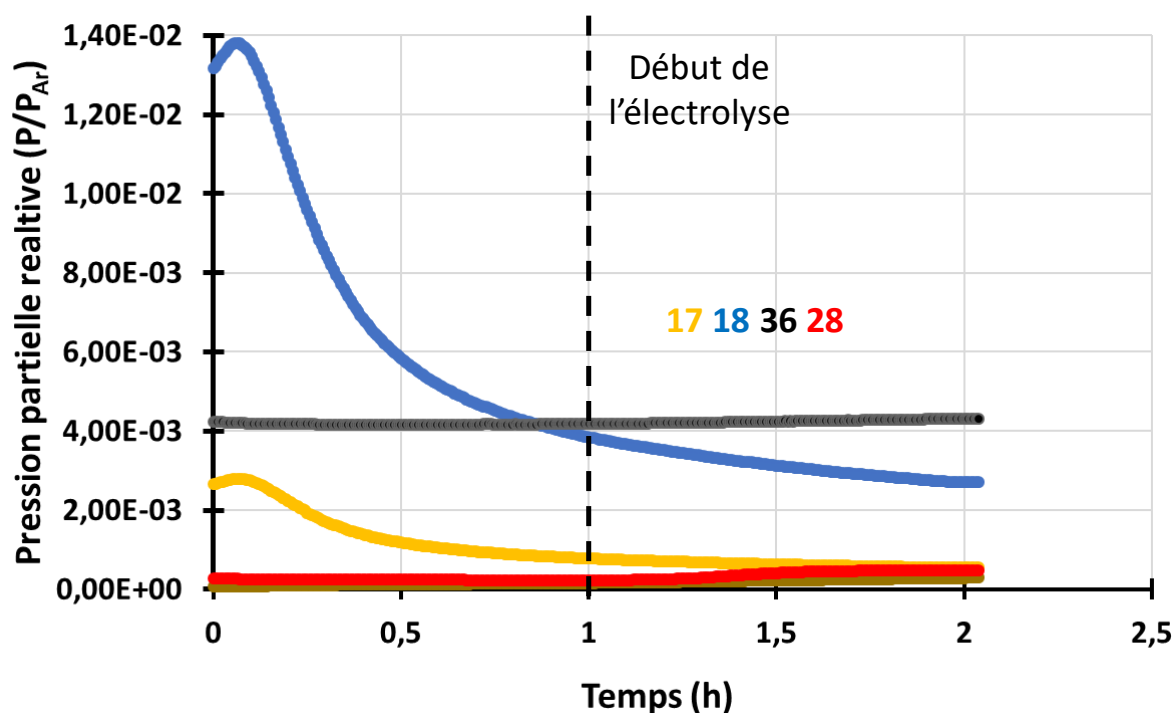


Figure 57 : Courbes des suivis de masse avant et pendant l'électrolyse symbolisée par les tirets noirs

Pour une meilleure lisibilité, la courbe a été agrandie comme le montre la Figure 58.

Au cours de l'analyse, toutes les pressions partielles diminuent au cours du temps sauf celle de la masse 28, 36 et 37. La pression partielle de la masse 28 qui apparaît en rouge sur la Figure 58 est associée au CO. De plus, cette augmentation a lieu environ 20 minutes après le début de l'électrolyse ce qui montre que ce gaz a été produit au cours de celle-ci. La masse 36 qui correspond à HCl a une pression partielle qui augmente linéairement au cours de l'essai et apparaît en noir. Cependant, sa pression partielle augmente au cours de l'électrolyse avec la même amplitude que celle du CO, soit $2 \cdot 10^{-4}$. Ce résultat peut s'expliquer par un dégagement constant d'HCl dû à la calcination du MgOHCl non encore transformé en MgO avant l'électrolyse suivi d'une légère production d'HCl au cours de l'électrolyse. L'observation grâce au spectromètre de masse d'un dégagement de Cl_2 s'explique par l'équilibre liquide/gaz au-dessus du sel fondu. L'absence de production visible de Cl_2 durant l'électrolyse s'explique par le fait que le courant utilisé lors de l'électrolyse était trop faible pour dégager une quantité de Cl_2 suffisamment importante pour être observée. Le signal de cette quantité produite est masqué par celui du dégagement de Cl_2 ayant lieu en permanence au-dessus du sel.

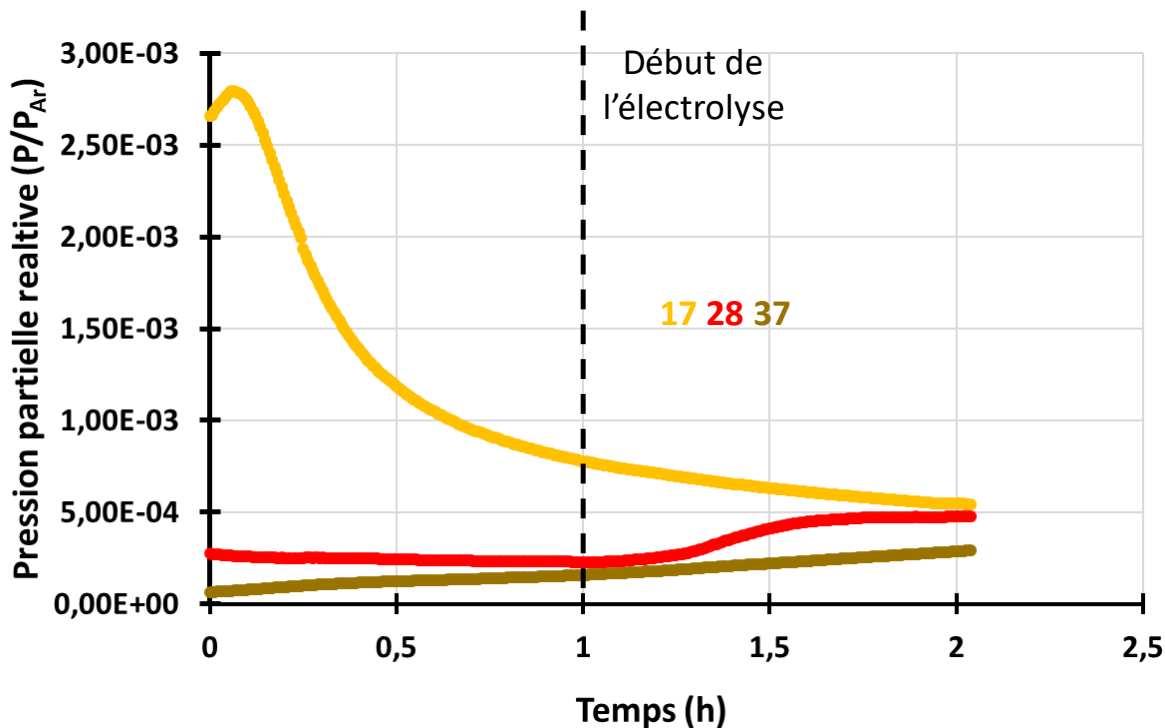


Figure 58 : Agrandissement du suivi des masses avant et pendant l'électrolyse symbolisée par les tirets noirs

La Figure 59 montre la courbe j-E obtenue sur tungstène par voltamétrie cyclique du sel après la fonte et avant la première électrolyse en noir et la courbe j-E du sel après la première électrolyse en bleu.

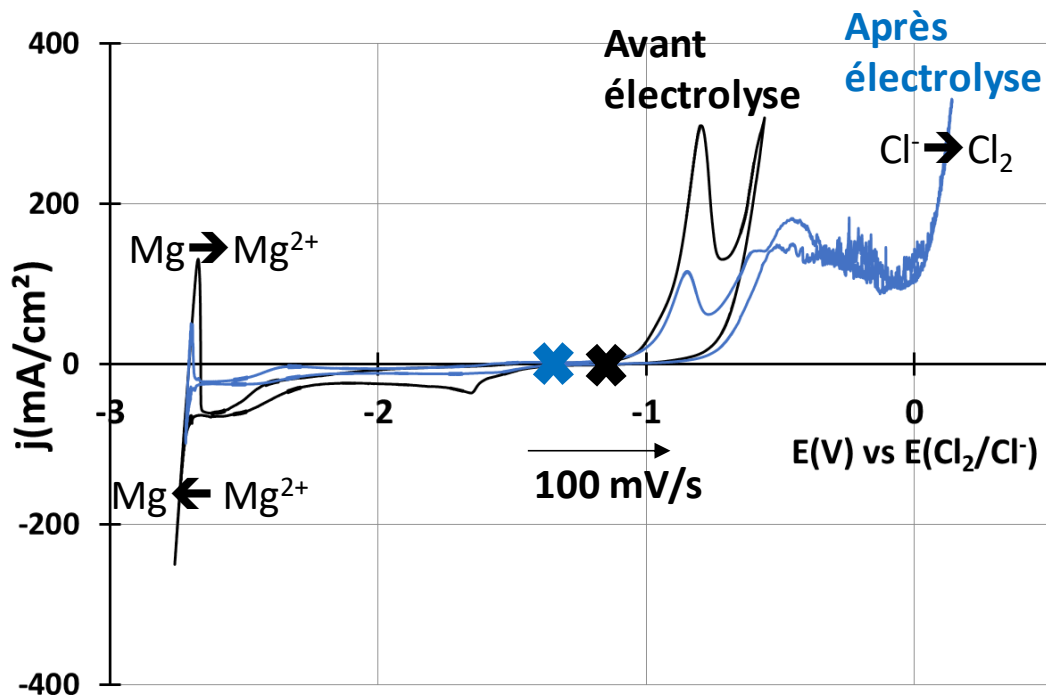


Figure 59 : Voltamogrammes du binaire NaCl-MgCl₂ à 600 °C sur W. Avant la première électrolyse en noir et après la première électrolyse en bleu. 4^{ème} cycle tracé sur 5 mesurés

La densité de courant du signal des hydroxydes identifiés par Skar *et al.* [42] correspondant à la vague de réduction allant de -1,5 V à -2,6 V vs E(Cl₂/Cl⁻) a diminuée entre la courbe noire réalisée avant l'électrolyse et la courbe bleue réalisée après. Le même constat peut être fait concernant le signal des ions oxydes qui correspond aux multiples pics d'oxydation observés entre -1 V et 0 V vs E(Cl₂/Cl⁻) sur le voltamogramme bleu et qui étaient masqués par un mur d'oxydation à -0,7 V vs E(Cl₂/Cl⁻) sur le voltamogramme noir. Ces signaux correspondent à la fois à l'oxydation des ions O²⁻ présents en solution mais aussi à la formation d'oxydes de tungstène sur l'électrode de travail comme l'a montré Chmakoff [31]. Le pic à -0,7 V vs E(Cl₂/Cl⁻) correspond davantage à la formation d'oxydes de W et le pic à -0,5 V vs E(Cl₂/Cl⁻) à l'oxydation des ions O²⁻.

Ces résultats semblent montrer que l'électrolyse sur carbone vitreux permet de faire réagir les oxydes (-0,5 V et -0,7 V vs E(Cl₂/Cl⁻)) et hydroxydes de magnésium (de -1,5 V à -2,6 V vs E(Cl₂/Cl⁻)) en produisant du CO car les signaux électrochimiques associés aux hydroxydes et aux oxydes ont tous les deux diminué au cours de celle-ci.

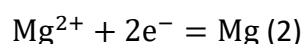
La production constante d'H₂O et d'HCl au cours des expériences montre que la réaction d'électrolyse a lieu en parallèle avec les réactions de déshydratation et d'hydrolyse qui se poursuivent lors du processus. La faible augmentation de la masse associée à CO semble montrer que la densité de courant employée lors de l'électrolyse était trop faible pour que celle-ci fasse majoritairement réagir les ions MgOH⁺ ou O²⁻ qui étaient ciblés. De même, la faiblesse de la densité de courant expliquerait pourquoi aucune production de Cl₂ n'a pas été relevée au cours de l'électrolyse malgré le potentiel adopté par l'anode. Cette production de Cl₂ lors de l'électrolyse a sûrement été dissimulée par celle de la réaction de calcination de MgOHCl et d'hydrolyse de MgCl₂. En conséquence, la diminution de la hauteur des vagues observées sur les voltamogrammes avant et après l'électrolyse est la conséquence de ces 3 phénomènes ayant lieu simultanément. L'effet intrinsèque de l'électrolyse y est donc masqué et difficile à constater. Il faudrait reproduire l'expérience avec un courant d'électrolyse bien supérieur mais cela amène le risque de former COCl₂ ou encore Cl₂ dans des quantités dangereuses.

Etant donné la forte réduction du signal associé aux ions oxydes et l'émission de CO au cours de l'électrolyse, il est plus probable que ce soient les ions oxydes O²⁻ qui réagissent au cours de celle-ci avec le carbone vitreux. Mais il est également possible que ces ions proviennent des hydroxydes OH⁻ liés au Mg.

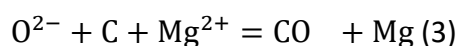
La réaction ayant lieu à l'anode lors de l'électrolyse pourrait donc être :



Tandis qu'à la cathode, la réduction du magnésium a lieu :



La réaction globale d'oxydo-réduction serait alors :



Cette proposition ne permet cependant pas d'expliquer la légère augmentation de la pression partielle en HCl observée au cours de l'électrolyse. Cette question reste en suspens.

L'intérêt de l'électrolyse est bien réel car il permet de purifier partiellement le binaire NaCl-MgCl₂ en réduisant le stock final de MgO. Elle permet également de réduire le temps de préparation du sel d'une douzaine à une huitaine de jour.

Pour préparer un sel qui puisse servir à des essais d'immersion, la méthode retenue a donc été la suivante : un palier de 24 h à 120 °C avant la fonte du sel à 600 °C. Ensuite, une électrolyse de 50 mA pendant 1 h sur une électrode de carbone vitreux avec une contre-électrode en tungstène afin de vraisemblablement faire réagir les ions oxydes. Puis, le sel est laissé au repos à 600 °C pendant 8 jours pour que l'oxyde de magnésium précipite au fond du creuset. Une fois ce processus mis en œuvre, on obtient la courbe j-E de référence présentée au chapitre 2 qui est reproduite Figure 60.

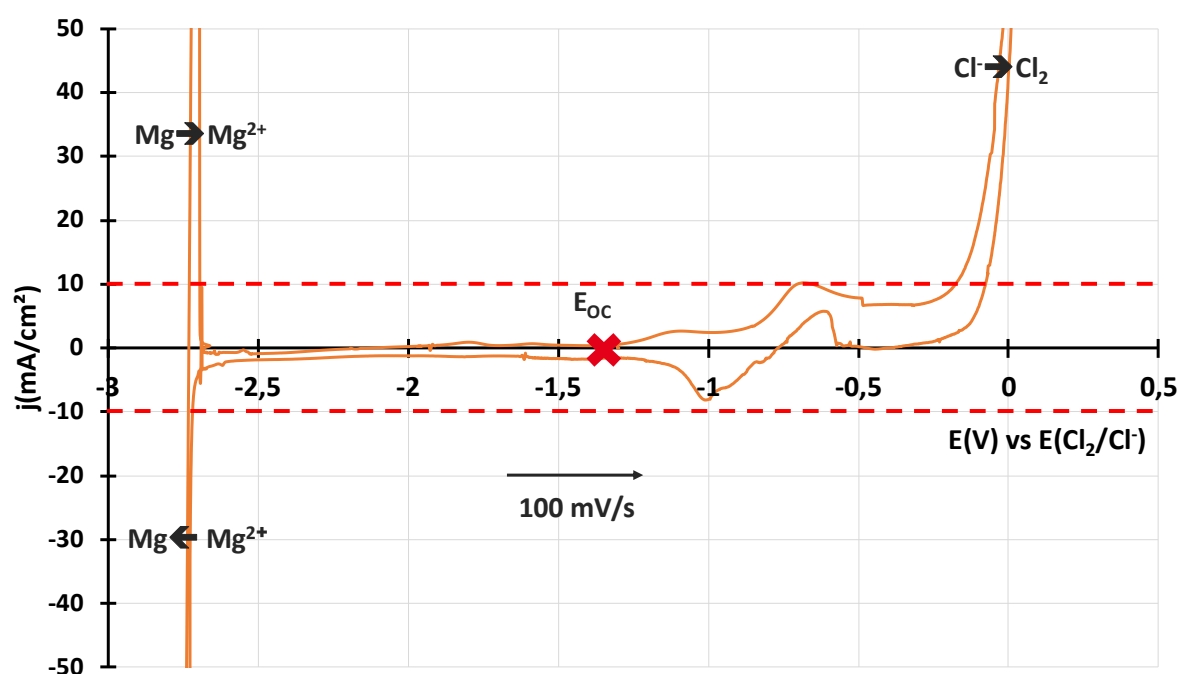


Figure 60 : Courbe j-E obtenue dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C après le processus de purification

Afin de caractériser le MgO précipité au fond du creuset (même après avoir réalisé les électrolyses), une augmentation de la température du sel de 600 °C à 700 °C a été réalisée dans un sel ayant subi le protocole de purification. Une courbe j-E obtenue en CV a donc été tracée en rouge à 700 °C. Elle est comparée à la CV de référence à 600 °C en vert dans la Figure 61.

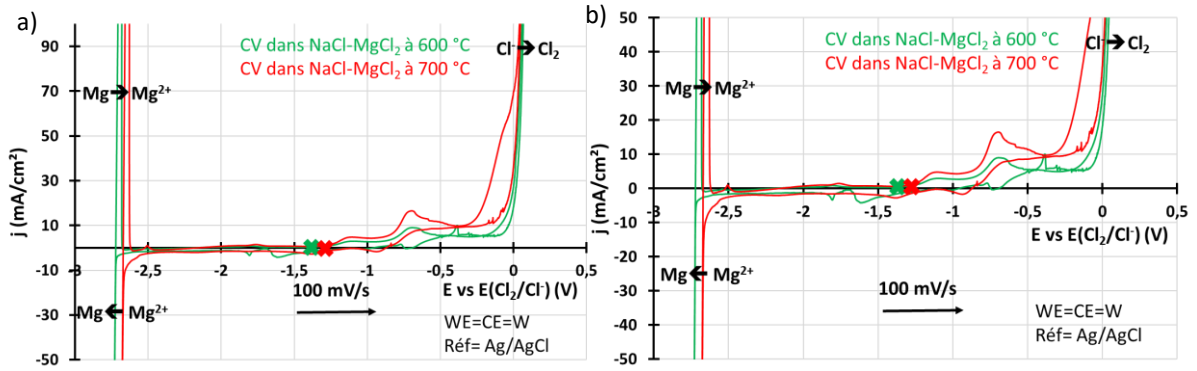


Figure 61 : Courbe j - E de NaCl-MgCl_2 à 600 °C en vert et à 700 °C en rouge. a) vue d'ensemble b) agrandissement

Les 3 signaux d'oxydation à -1,3 V, -0,7 V et -0,2 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ ont une densité de courant qui augmente avec la température. Ces augmentations sont discutées dans le paragraphe suivant.

Massot *et al.* [85] ont déterminé une relation empirique entre température et valeur du coefficient de diffusion des ions oxydes dans le sel LiF-NaF . Cette relation est la suivante :

$$\ln D_{\text{O}^{2-}} = 3.6551 - \frac{13968}{T} \quad (1)$$

Où $D_{\text{O}^{2-}}$ est le coefficient de diffusion des ions oxydes en cm^2/s

T est la température en K.

En faisant l'hypothèse que cette relation s'applique aux ions oxydes dans NaCl-MgCl_2 , il est possible d'estimer la variation du coefficient de diffusion de O^{2-} lorsqu'on passe de 600 °C à 700 °C et donc d'estimer l'augmentation de la hauteur des pics associés aux oxydes en CV grâce à la relation suivante :

$$j_{\text{pic}} = 0,446F \sqrt{\frac{FvD_{\text{O}^{2-}}}{RT}} [\text{O}^{2-}] \quad (2)$$

Où F est la constante de Faraday égale à 96500 C, T la température en K, R la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J/K,

$[\text{O}^{2-}]$ est la concentration en mol/cm^3 ,

v est la vitesse de balayage en V/s fixée à 0,1 V/s,

$D_{\text{O}^{2-}}$ est le coefficient de diffusion de O^{2-} en cm^2/s .

Ainsi, toutes choses égales par ailleurs, un passage de 600 °C à 700 °C entrainerait une variation de j_{pic} de 50 %. Cette variation correspond à celle observée pour les pics situés à -1,3 V et -0,7 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ qui voient leurs densités de courant passer de 2 mA/cm^2 à 4 mA/cm^2 et de 8 mA/cm^2 à 16 mA/cm^2 respectivement. Par conséquent, on ne peut pas attribuer l'augmentation de la densité de courant de ces pics à une augmentation de la concentration en ions oxydes dans le bain.

La variation de densité de courant pour le pic situé à $-0,2 \text{ V}$ vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ est en revanche bien supérieure. Ainsi, il est possible que ce pic ne soit pas lié à un phénomène diffusionnel ou bien que sa variation soit bien due à la dissolution d'une partie du MgO précipité au fond du creuset. Il n'est pas possible de conclure en l'état et donc d'estimer l'importance de la quantité de MgO présente au fond du creuset à 600°C .

Les signaux en réduction compris entre $-2,7 \text{ V}$ et $-1,5 \text{ V}$ vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ n'évoluent pas et leur densité de courant reste faible. Ce résultat est également en accord avec la théorie car à ces températures-là, tous les hydroxydes de magnésium ont réagi car leur calcination débute dès 450°C environ. Il serait ainsi possible de s'assurer que tout le MgOHCl a réagi en suivant le dégagement d' HCl du sel à 600°C . L'arrêt de ce dégagement serait signe de la fin de sa calcination.

II. Etude électrochimique du comportement des métaux purs dans le sel

1. Métaux purs

Avant d'étudier la corrosion des alliages aluminoferrux dans le binaire NaCl-MgCl_2 à 600°C , une étude visant à classer les différents métaux composants les alliages par ordre de noblesse dans le mélange de sels a été réalisée. Un tel classement a été réalisé par l'étude de la dissolution de fils de métaux purs grâce à la voltamétrie linéaire (LSV pour *Linear Sweep Voltammetry*).

Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 62. Elles ont été tracées avec une vitesse de balayage de 10 mV/s . L'aluminium n'a pas été étudié car son point de fusion est trop proche de la température du sel.

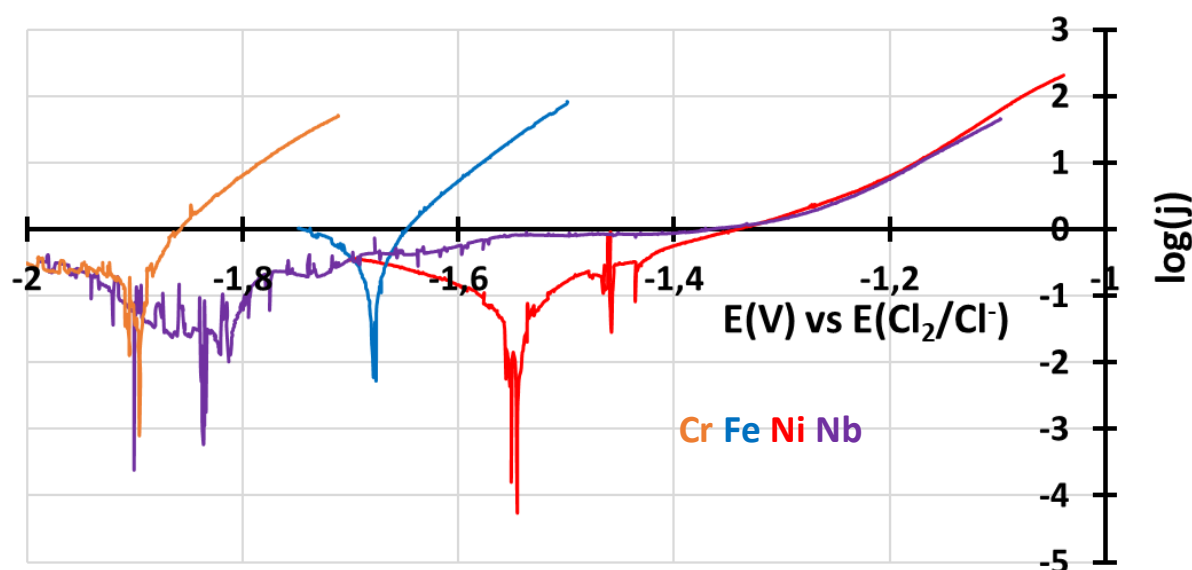


Figure 62 : Courbes $\log(j) = f(E)$ des métaux purs Cr, Fe, Ni, Nb, Mo dans le binaire NaCl-MgCl_2 à 600°C . LSV tracées à 10 mV/s .

Le chrome en orange et le fer en bleu sont peu nobles et donc plus susceptibles de s'oxyder et se dissoudre dans ce milieu. En revanche on constate que le nickel en rouge est plus noble, il sera donc l'élément d'alliage le moins susceptible à se dissoudre au cours des essais.

Le Tableau 12 donne les potentiels de corrosion des métaux suivants obtenus grâce à l'approximation de Tafel (voir Annexe 5) : Cr, Fe, Ni, Nb. La comparaison de ces potentiels avec le potentiel du sel qui est de -1,33 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ permet de prévoir le comportement en corrosion de ces métaux.

Ils sont comparés aux potentiels standards prévus par les diagrammes de prédominance présentés au chapitre 1 dans le cas où les activités en éléments dissous sont égales à 10^{-5} . Les hypothèses utilisées pour calculer ces potentiels ont été discutées lors de la présentation des diagrammes de prédominance au chapitre 1.

Ainsi, tous les éléments d'alliage étudiés ici sont susceptibles de se dissoudre dans le sel car leur potentiel de corrosion est inférieur à celui du sel.

Tableau 12 : Tableau comparatif des valeurs des potentiels expérimentaux de corrosion et des potentiels standards calculés grâce à HSC 7.1 du Cr, du Fe, du Ni et du Nb dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

	E_{corr} vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (V)	E^0 vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (V)
Cr/Cr ²⁺	-1,89	-1,88
Fe/Fe ²⁺	-1,68	-1,63
Ni/Ni ²⁺	-1,54	-0,95
Nb/Nb ³⁺	-1,81	-0,6

Les potentiels standards sont proches de la valeur du potentiel de corrosion pour le chrome et le fer. Ce n'est pas le cas pour le nickel et le niobium. L'imprécision observée dépend en fait de l'exactitude de la base de données et des hypothèses de calculs réalisées notamment sur l'activité en ions dissous. Cette étude montre la limite des prévisions à l'aide des diagrammes et justifie que ces outils ne soient utilisés que de manière indicative, afin de faciliter une réflexion ou le dépouillement d'un essai d'immersion par exemple.

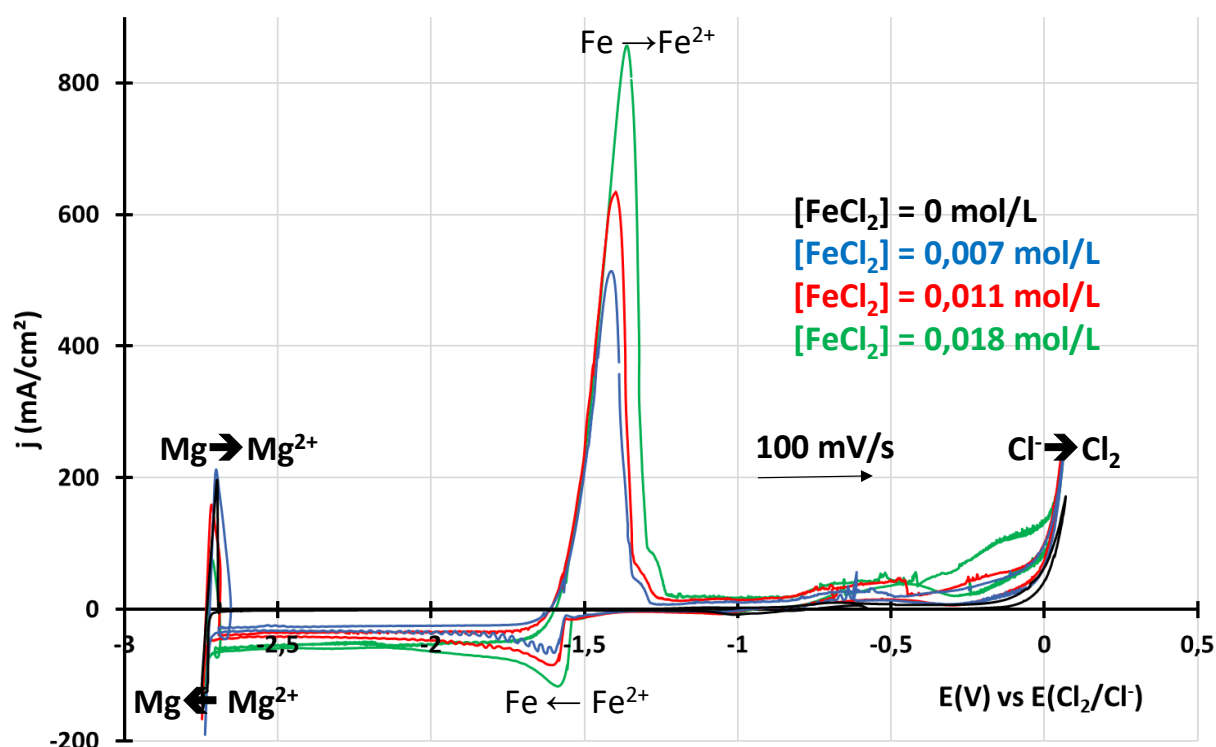
Afin de mieux identifier les produits de corrosion lors des immersions, des sels-étalons ont été étudiés par CV et SWV. Ces deux sels sont NaCl-MgCl₂-FeCl₂ et NaCl-MgCl₂-CrCl₂ où l'on a fait varier les teneurs en FeCl₂ et CrCl₂.

2. Fer dissous

L'ajout de FeCl₂ au sel binaire a permis d'obtenir les courbes j-E présentées sur la Figure 63. La courbe noire correspond à une concentration nulle en fer. Trois ajouts ont été réalisés conduisant à l'apparition de signaux dont l'intensité augmente avec la concentration en Fe(II). Les concentrations indiquées ont été mesurées par pesées du chlorure de fer. Ces concentrations n'ont pas été vérifiées à posteriori par ICP.

Un pic en oxydation apparaît à -1,4 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ et un pic en réduction à 1,6 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ dont les intensités augmentent avec la concentration en fer. L'allure des pics d'oxydation et de réduction correspond à ce qui est couramment observé dans l'étude du fer dans les sels fondus [86]. Il s'observe car la réduction du fer a eu lieu préalablement sur l'électrode de

travail à la fin du cycle précédent. Le signal de réduction du fer montre une chute soudaine du courant qui est caractéristique d'un dépôt sur l'électrode de travail.



Ces signaux pourront donc être utilisés pour déterminer la concentration en fer qui serait dissous dans NaCl-MgCl₂ après un essai de corrosion. En revanche, le signal Fe²⁺/Fe³⁺ n'est pas observable avec certitude sur la CV. Il pourrait s'agir du signal observé sur la Figure 64 entre -0,4 V et 0 V vs E(Cl₂/Cl⁻) et le mur des chlorures car son intensité augmente avec la concentration en fer.

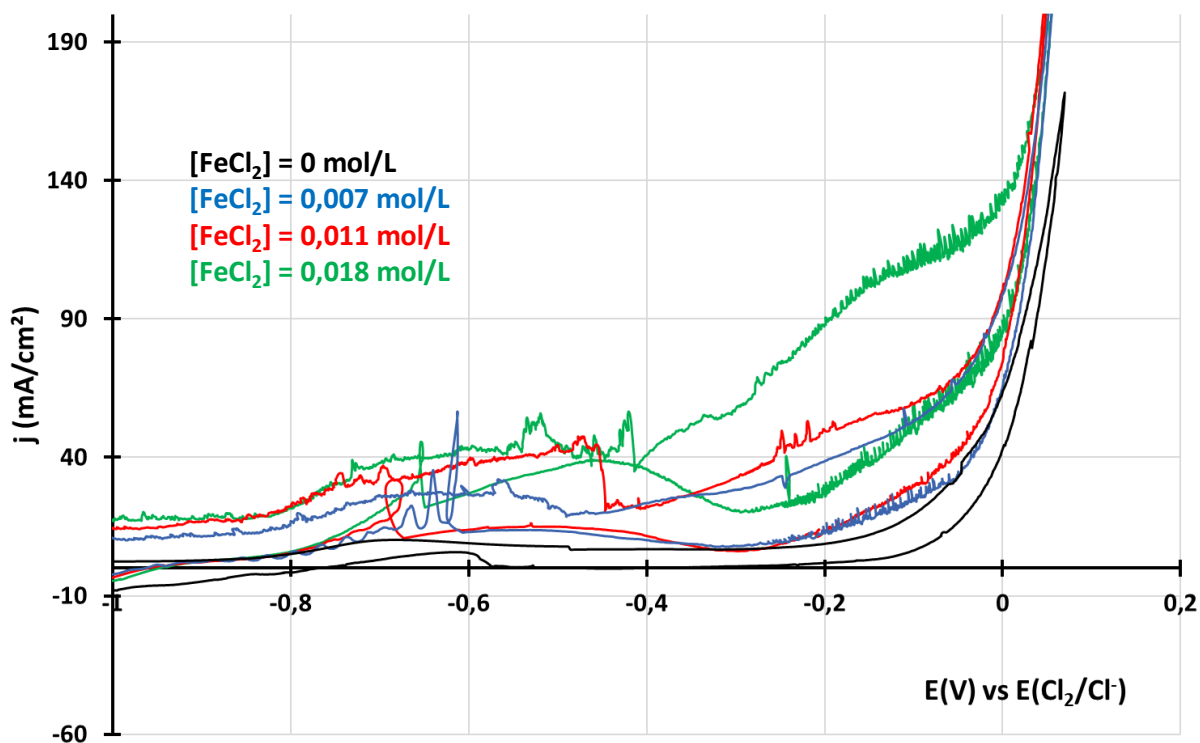


Figure 64 : Agrandissement des signaux d'oxydations observés à haut potentiel sur la Figure 12

Les valeurs des potentiels et des intensités anodiques et cathodiques pour les pics de chaque ajout sont compilées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Valeurs des potentiels de pics et des densités courants de pics anodiques et cathodiques du système Fe/Fe^{2+} dans NaCl-MgCl_2 à 600 °C sur W.

$[\text{FeCl}_2]$ (mol/L)	E_{pa} vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (V)	E_{pc} vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (V)	j_{pa} (mA/cm²)	j_{pc} (mA/cm²)
0,007	-1,41	-1,63	536	-71
0,011	-1,40	-1,61	666	-88
0,018	-1,36	-1,59	916	-125

Le potentiel des pics anodique et cathodique varie peu avec la concentration. Le courant cathodique suit une corrélation linéaire en fonction de la concentration comme le montre la Figure 65 et présente un comportement réversible.

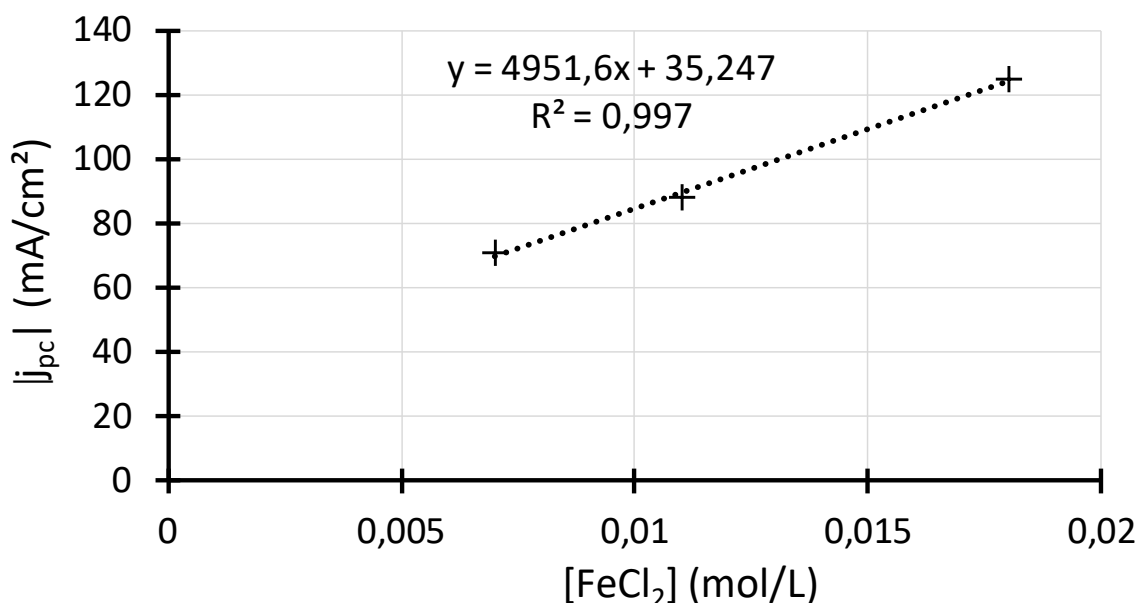


Figure 65 : Valeur absolue de la densité de courant du pic cathodique du couple Fe/Fe²⁺ en fonction de la concentration en fer dissous dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C sur W

Il est possible de déterminer le coefficient de diffusion du fer dans le sel NaCl-MgCl₂ à 600 °C grâce à la formule suivante et au coefficient directeur de la corrélation, dans le cas d'un système réversible :

$$|j_{pc}| = 0,446F \sqrt{\frac{FvD_{Fe^{2+}}}{RT}} [FeCl_2] \quad (5)$$

Où F est la constante de Faraday égale à 96500 C, T la température en K, R la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J/K,

[FeCl₂] est la concentration en mol/cm³,

v est la vitesse de balayage en V/s fixée à 0,1 V/s,

$D_{Fe^{2+}}$ est le coefficient de diffusion de Fe²⁺ en cm²/s.

Ainsi, la valeur de $D_{Fe^{2+}}$ obtenue grâce à la corrélation du courant cathodique est 1.10^{-6} cm²/s. Cette valeur est plutôt faible par rapport à ce qui est mesuré dans la littérature dans ce genre de milieu et qui est de l'ordre de 10^{-5} cm²/s [85], [86], [87]. Khalaghi *et al.* [86] obtiennent la valeur de $1,4.10^{-5}$ cm²/s dans NaCl-KCl-LiCl à 550 °C en utilisant la voltamétrie cyclique. L'écart obtenu est dû à plusieurs facteurs. D'une part, il existe un pré-pic à la réduction du fer dans les travaux de ce chapitre qui amène une incertitude de mesure sur la densité de courant en réduction. Ce pré-pic peut être dû à un chlorure de fer de pureté insuffisante. De plus, il existe une incertitude sur les concentrations réelles en fer lors de la mesure du courant car elles ont été mesurées par pesées avant l'ajout de FeCl₂ et non par ICP après l'ajout. Il est donc possible qu'une partie des ions Fe²⁺ ait précipité avec les ions oxydes présents dans le bain faussant ainsi la valeur de la concentration utilisée pour les corrélations linéaires. Il est également possible que le coefficient de diffusion mesuré soit du bon ordre de grandeur. Cela signifierait donc que le fer dissous diffuse un peu moins vite dans NaCl-MgCl₂ que dans NaCl-KCl-LiCl. Pour

conclure définitivement, il faudrait reproduire la mesure en contrôlant mieux les sources d'incertitudes citées plus haut.

3. Chrome dissous

Le même travail a été effectué pour le chrome en ajoutant CrCl_2 au sel binaire. 3 ajouts de chrome ont été réalisés dans un sel NaCl-MgCl_2 . Les courbes obtenues en voltamétrie cyclique sont présentées Figure 66. Les concentrations ont été mesurées par pesées et n'ont pas été contrôlées par ICP.

Deux pics apparaissent dont l'intensité augmente avec la concentration en chrome : le premier pic est un signal d'oxydation à $-1,65 \text{ V}$ vs $\text{E}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ et le second est un signal de réduction qui apparaît à $-1,8 \text{ V}$ vs $\text{E}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$. L'allure du signal de réduction montre une forte diminution du courant qui est caractéristique du dépôt d'une espèce sur l'électrode de travail. Ce résultat est en accord avec la littérature qui associe les signaux qui apparaissent aux environ de $-1,7 \text{ V}$ vs $\text{E}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ au couple Cr/Cr^{2+} d'après les travaux de Martinez *et al.* [87].

Un signal en oxydation augmentant avec la concentration en chrome est aussi visible à $-0,5 \text{ V}$ vs $\text{E}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ qui correspond sans doute au couple $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$.

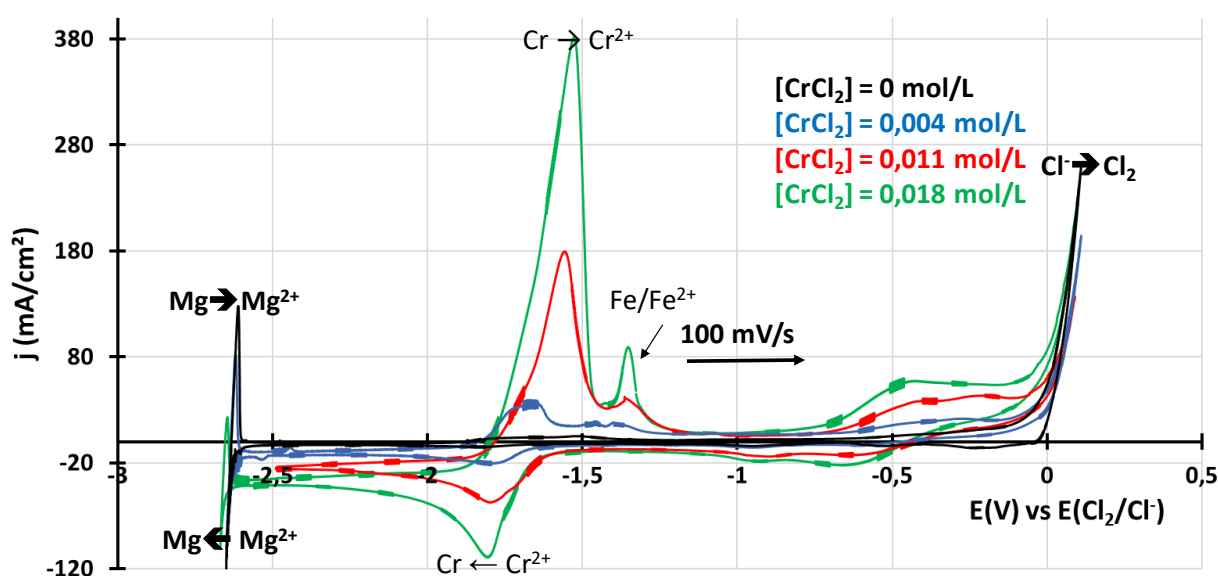


Figure 66 : courbes j-E du sel $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CrCl}_2$ à 600°C pour différentes concentrations en chrome.

L'apparition d'un deuxième pic plus petit à environ $-1,4 \text{ V}$ vs $\text{E}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ correspond au pic observé lors de l'étude du fer et a été annoté sur la figure. Le sel d'étude a été pollué par du fer provenant soit du réactif CrCl_2 lui-même pollué ou bien de traces de fer restantes dans le réacteur après l'étude du fer réalisée précédemment à celle du chrome et qui se seraient solubilisées à nouveau.

Le Tableau 14 regroupe les données caractéristiques des pics observés pour chaque concentration.

Tableau 14 : Valeurs des potentiels et des courants surfaciques anodiques et cathodiques du système Cr/Cr^{2+} dans NaCl-MgCl_2 à 600 °C

$[\text{CrCl}_2]$ (mol/L)	E_{pa} vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (V)	E_{pc} vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (V)	j_{pa} (mA/cm ²)	j_{pc} (mA/cm ²)
0,004	-1,66	-1,79	43	-24
0,011	-1,55	-1,80	195	-64
0,018	-1,53	-1,80	404	-117

Dans le cas du chrome, la concentration et la densité de courant cathodique sont également corrélées linéairement comme le montre la Figure 67 et présente un comportement réversible.

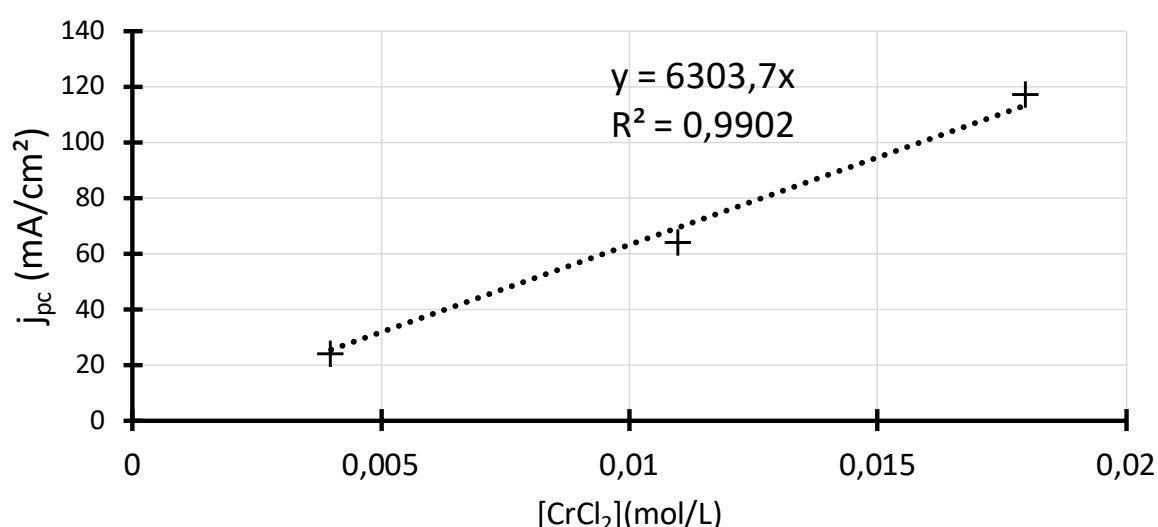


Figure 67 : Valeur absolue de la densité de courant du pic cathodique du couple Cr/Cr^{2+} en fonction de la concentration en chrome dissous dans NaCl-MgCl_2 à 600 °C sur W.

De la même manière que pour le fer, le coefficient de diffusion de Cr^{2+} a été calculé grâce à la corrélation et l'expression (5). Il vaut $1,6 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$. Comme pour le fer, la valeur du coefficient de diffusion du chrome calculée n'est pas en accord avec les ordres de grandeur de la littérature [85], [86], [87]. Martinez *et al.* [87] obtiennent la valeur de $1 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ pour le chrome dans le sel équimolaire NaCl-CaCl_2 à 550 °C par voltamétrie cyclique. L'écart de mesure s'explique pour les mêmes raisons que pour le cas de FeCl_2 : présence d'un pré-pic en réduction, pollution du sel par du fer, incertitude sur la concentration à cause d'un possible précipitation du chrome dissous avec les ions oxydes, vitesse de diffusion réellement plus faible dans NaCl-MgCl_2 . De même, pour conclure, il faudrait refaire ce travail dans des conditions mieux contrôlées.

Le sel a également été analysé en SWV sur W comme le montre la Figure 68 et un signal est observé en oxydation à un potentiel de -0,55 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$. Son intensité croît avec la concentration en chrome dans le bain. A partir de -0,2 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, le mur des chlorures apparaît.

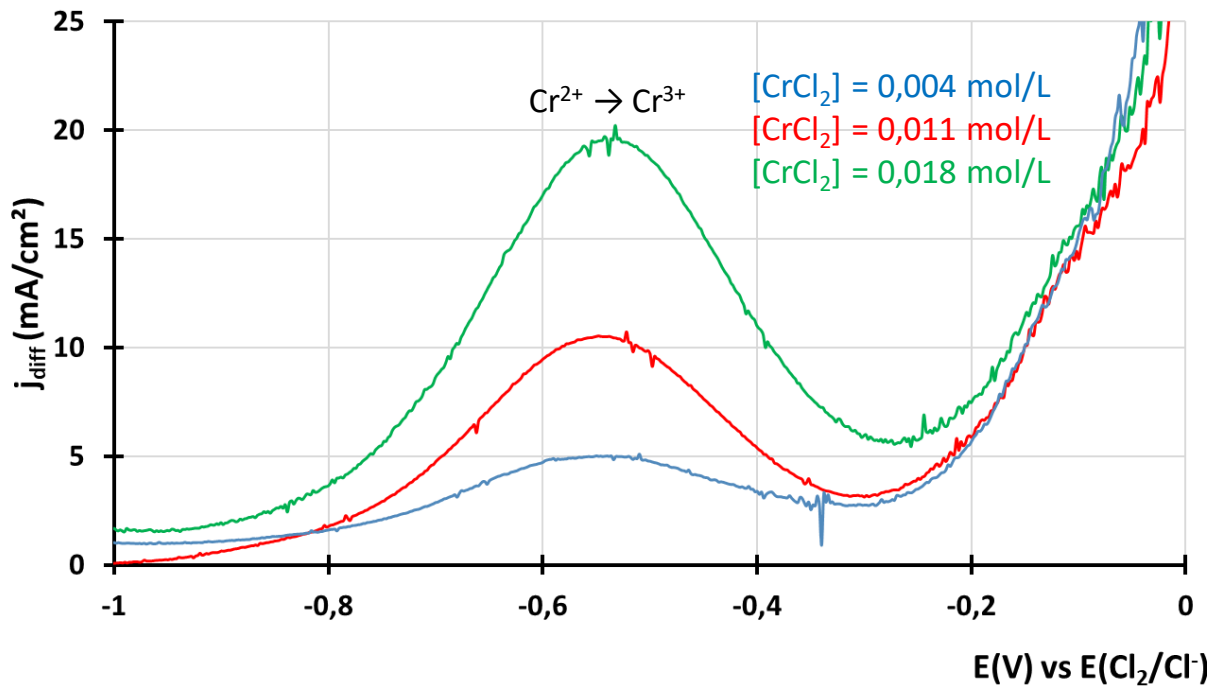


Figure 68 : Courbes obtenues par SWV du sel NaCl-MgCl₂-CrCl₂ à 600 °C sur W pour différentes concentrations en chrome. $\Delta E_S = 2$ mV, $\Delta E_P = 80$ mV, $\tau = 400$ ms

Le couple $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ se trouve dans une zone du domaine d'électroactivité qui est en général perturbée par le bruit de fond. Cette observation est possible spécifiquement grâce à la SWV qui permet de filtrer les bruits parasites.

La largeur à mi-hauteur théorique est de 270 mV pour un couple réversible échangeant 1 électron comme déterminé au chapitre 2. La proximité des valeurs expérimentales données au Tableau 15 avec la valeur théorique permet de confirmer que le couple $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ est quasi-réversible dans NaCl-MgCl₂.

Le maximum de la courbe j_{diff} ainsi que la largeur à mi-hauteur ont été déterminées pour les 3 concentrations étudiées. La largeur à mi-hauteur permet de calculer le nombre d'électron échangé lors de la réaction d'après la formule employée par Massot *et al.* [43] lorsque le couple étudié est réversible. Ces résultats sont compilés dans le Tableau 15.

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad (6)$$

Où $W_{1/2}$ est la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic d'oxydation étudié en V,

R est la constante des gaz parfaits, T la température en K, F est la constante de Faraday,

n est le nombre d'électron échangés.

Tableau 15 : Valeurs du courant du pic et de la largeur à mi-hauteur et du nombre d'électrons échangés pour le pic $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ aux 3 concentrations étudiées

$[\text{CrCl}_2]$ (mol/L)	j_{diff} (mA/cm ²)	$W_{1/2}$ (mV)	Nombre d'électrons
0,004	4,09	340	0,78
0,011	11,51	277	0,95
0,018	18,64	310	0,85

Grâce à cette relation, le nombre d'électron échangé calculé est très proche de 1 ce qui signifie qu'un seul électron est échangé au cours de la réaction. Par conséquent, le pic observé correspond bien au couple $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$.

La valeur du pic de j_{diff} permet alors de déterminer le coefficient de diffusion de Cr^{2+} dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C par l'équation suivante donnée par Larabi-Gruet *et al* [84].

$$j_{\text{diff}}^{\text{pic}} = \frac{1,2\varphi C \sqrt{D_{\text{Cr}^{2+}}}}{\sqrt{\pi\tau}} \quad (7)$$

Où $j_{\text{diff}}^{\text{pic}}$ est la densité de courant maximum du pic associé au couple $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ en A,

$$\varphi = \frac{\sqrt{\xi}-1}{\sqrt{\xi}+1} \quad (8) \text{ avec } \xi = \exp\left(\frac{F\Delta E_p}{RT}\right) \quad (9) \text{ avec } \Delta E_p \text{ en V,}$$

$D_{\text{Cr}^{2+}}$ est le coefficient de diffusion de Cr^{2+} dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C,

τ est la période du signal en s,

C est la concentration en CrCl₂ en mol/L,

Grâce à cette équation, la régression linéaire suivante est obtenue en traçant $j_{\text{diff}}^{\text{pic}}$ en fonction de C comme le montre la Figure 69.

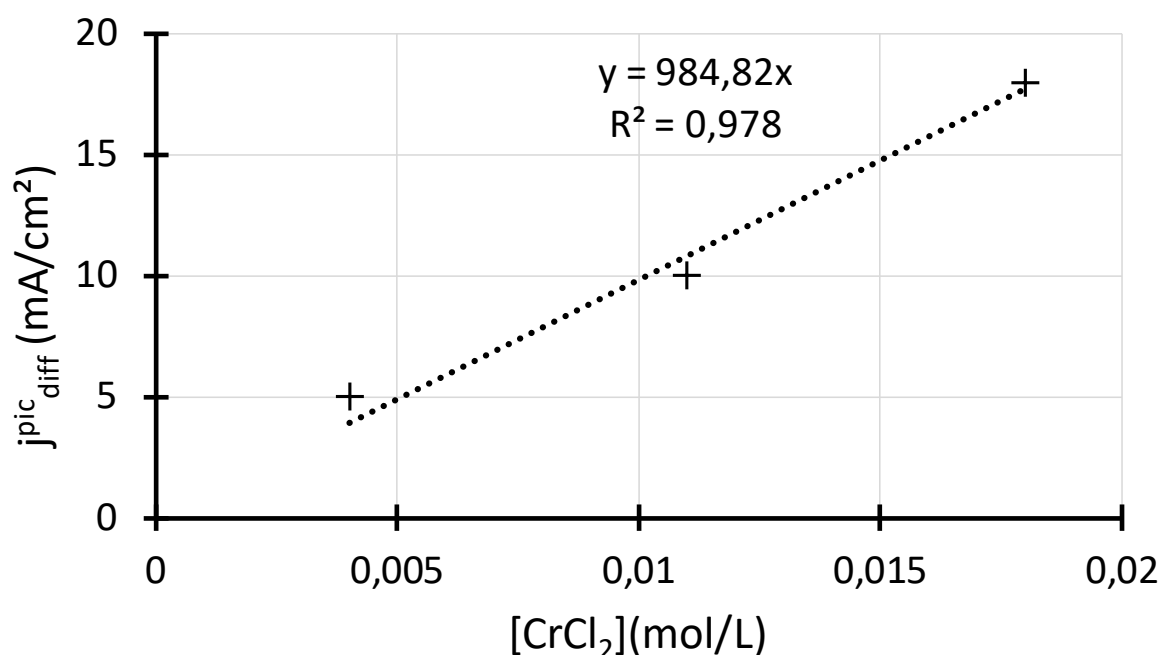


Figure 69 : Corrélation linéaire entre la concentration et le pic d'intensité observé en SWV pour le couple Cr^{2+}/Cr^{3+}

Le coefficient directeur de la droite moyenne permet de calculer le coefficient de diffusion $D_{Cr^{2+}}$ qui vaut $2.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ d'après ce calcul.

Cette valeur du coefficient de diffusion du chrome est en accord avec ce qui a été mesuré par Martinez *et al.* [87] dans la littérature, grâce à la réduction du bruit de fond.

Ce résultat montre que la SWV est une technique électrochimique qui permet de déterminer les coefficients de diffusion dans les sels fondus car cette technique présente un très bon rapport signal sur bruit, à condition d'avoir une bonne connaissance des concentrations réelles grâce à l'emploi de l'ICP. La robustesse de la SWV avait déjà été montrée par Massot *et al.* [85] dans l'étude des ions oxydes dans LiF-NaF à 800 °C. Ils semblent montrer également que les coefficients de diffusion des espèces métalliques sont du même ordre de grandeurs d'un sel fondu à un autre : l'ordre de grandeur en question est de $1.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Grâce à cette étude, il est maintenant possible de reconnaître rapidement les éléments d'alliages dissous dans le binaire NaCl-MgCl₂ en traçant une courbe j-E obtenue par CV. Il serait également possible de tracer des courbes d'étalonnage afin de relier intensité du pic et concentration en métal dissous pour des domaines de concentrations plus faibles correspondant à ceux observés en fin d'immersion. Par manque de temps, ce travail n'a pu être effectué au cours de cette étude.

III. Etude du comportement électrochimique d'alliages à base de fer et de nickel dans le sel binaire NaCl-MgCl₂

Une étude du comportement électrochimique des alliages couramment utilisés dans la littérature a été effectuée. Ils ont été choisis pour les raisons suivantes. L'acier 316 et l'acier 316L sont les alliages de référence dans le milieu des réacteurs à eau pressurisée et leurs différentes teneurs en carbone permet d'étudier l'influence des carbures de chrome sur le

comportement électrochimique d'un alliage. L'Inconel 625 est l'alliage de référence du projet ISAC qui vise à développer un RSF français et qui a été présenté au chapitre 1. Enfin, l'XA14 et l'XA14 préoxydé doivent permettre de mieux comprendre l'influence de la couche d'alumine sur les propriétés électrochimiques d'un alliage.

Les alliages sont présentés sur la Figure 70 dans le plan (E , $\log(|j|)$) permettant graphiquement selon l'approximation de Tafel de déterminer les potentiels de corrosion ainsi que les courants de corrosion de chaque alliage. L'exemple de ce traitement est donné en Annexe 5 pour le cas de l'inconel 625. Les résultats pour chaque alliage sont compilés dans le Tableau 16.

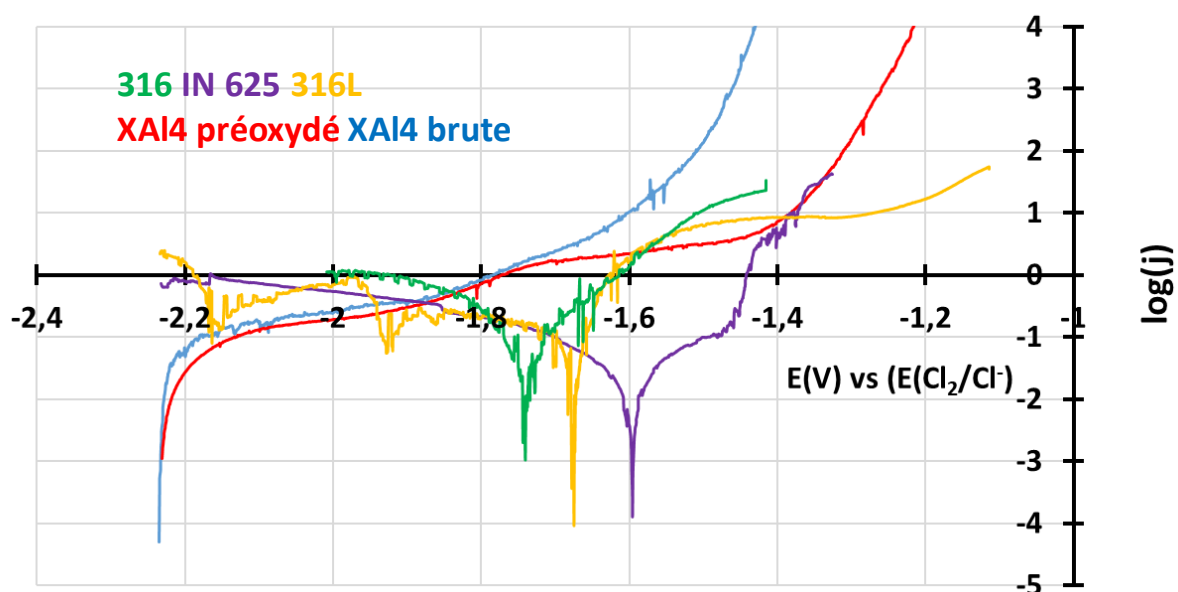


Figure 70 : Courbes $\log(j)=f(E)$ réalisées dans NaCl-MgCl_2 à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour différents alliages d'intérêt. Les LSV ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 10 mV/s .

Tableau 16 : Potentiel de corrosion et courant de corrosion pour les différents alliages étudiés

Alliage	$E_{\text{corr}}\text{ (V) vs }E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$	$j_{\text{corr}}\text{ (mA/cm}^2\text{)}$
IN 625	-1,59	0,02
316	-1,74	0,07
316 L	-1,67	0,03
XA14 brut	-2,23	0,07
XA14 préoxydé	-2,23	0,06

Tous les alliages ont un potentiel de corrosion inférieur au potentiel du sel ce qui signifie qu'ils seront tous soumis à la corrosion par le sel. Les valeurs des j_{corr} renseignent sur la valeur de la vitesse de corrosion instantanée des alliages et permettent ainsi de dire que l'Inconel 625 paraît être le meilleur candidat car il a le j_{corr} le plus faible. Cependant, la mesure du j_{corr} est une mesure globale sur l'échantillon et ne tient pas compte des effets microstructuraux dans la vitesse de corrosion (corrosion intergranulaire notamment). Par conséquent, il n'est pas correct d'exclure certains matériaux sur l'unique base de la mesure des j_{corr} . En revanche, la comparaison entre l'XA14 brut et préoxydé est permise car ces matériaux ont la même microstructure et elle permet de voir que l'étape de préoxydation a diminué la valeur de j_{corr} .

et semble donc avoir augmenté la résistance à la corrosion de l'alliage. Ceci a été étudié plus en détails.

Afin de mieux comprendre l'effet de la préoxydation sur un alliage, deux coupons d'XA14 ont été étudiés en LSV : un coupon brut et un coupon préoxydé. Le résultat de cette étude est présenté Figure 71.

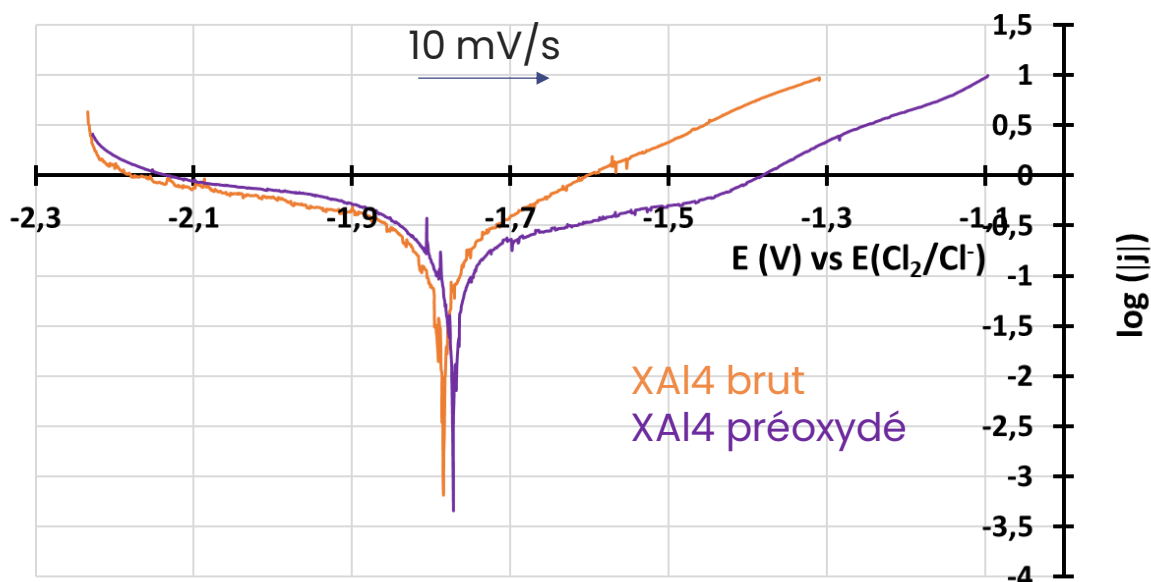


Figure 71 : Courbe de Tafel de la XA14 brute en noir et de la XA14 préoxydée en rouge dans NaCl-MgCl_2 à 600 °C

La préoxydation ne semble pas avoir d'impact sur le potentiel de corrosion du matériau et semble avoir un impact mineur sur le courant de corrosion. La préoxydation semble néanmoins jouer un rôle important sur le domaine passif du matériau comme le montre la Figure 71. En effet, le domaine de pseudo-passivité commençant à -1,8 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ et finissant à -1,4 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ sur la courbe rouge n'existe pas dans le cas du matériau brut dont le comportement est représenté par la courbe bleue. Cet effet peut être attribué à la couche d'alumine qui limite la dissolution du fer et du chrome de la matrice, augmentant ainsi la résistance du matériau sur ces plages de potentiels.

Ainsi, ce sont les éléments d'addition plutôt que l'élément constituant la matrice qui semblent avoir la plus grande influence sur le comportement de l'alliage. C'est notamment le cas du 316 L dont le comportement est très dépendant du taux de carbone.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, un protocole de purification des sels a été mis au point et la méthode de l'électrolyse a été retenue pour la purification du sel après la fonte. Elle a été mieux expliquée grâce au couplage d'un spectromètre de masse sur le réacteur à sels fondus. Du CO se dégage au cours de celle-ci mais la source des ions oxydes qui réagissent n'est pas clairement identifiée.

L'étude du fer et du chrome dissous a permis de préparer efficacement l'analyse des essais de corrosion mais aussi d'étudier quelques propriétés de ces couples. La détermination des

coefficients de diffusion à partir des courbes log j-E obtenues par CV n'ont pas donné de résultats probants à cause d'un manque de maîtrise de la mesure. En revanche, l'utilisation de la SWV pour la détermination des coefficients de diffusion a été probante car cette technique présente un très bon rapport signal sur bruit. Cette technique a permis de mesurer un coefficient de diffusion du chrome(II) dont l'ordre de grandeur est en accord avec la littérature [86], [87].

L'emploi de la LSV a également permis de comparer rapidement différents alliages couramment employés dans la littérature. Cette étude a permis de mettre en avant le rôle des carbures (comparaison du 316 et 316L) dans les propriétés électrochimiques d'un alliage. La comparaison entre XAl4 non-préoxydé et XAl4 préoxydé a mis en évidence l'intérêt d'une préoxydation qui semble ralentir la dissolution du matériau.

Chapitre 4 : Etude de la corrosion d'OC1 et OC4.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement de deux alliages à base de fer (OC1 et OC4) aluminiformeurs dans le sel NaCl-MgCl₂. Il s'agit de comprendre si les aciers sont dans tous les cas de mauvais candidats pour les applications dans les sels fondus comme semble le montrer la littérature mais également de comprendre le comportement de l'alumine issue de la préoxydation lorsqu'elle est immergée dans les chlorures fondus.

De plus, il s'agit de mieux comprendre l'effet de la microstructure dans les processus de corrosion grâce à ces deux alliages qui présentent des précipités riches en niobium. La confrontation entre prédictions thermodynamiques et expérience permettra aussi de valider ces outils qui pourront être utiles dans le développement d'un alliage spécifique à l'application MSR.

I. OC1

Un coupon d'OC1 préoxydé a été immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. La partie corrodée dans la phase liquide du sel ainsi que la partie corrodée dans la phase gazeuse ont été caractérisées. Sa composition est rappelée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Composition de l'alliage OC1 d'après l'ORNL

%mass	C	Ni	Cr	Al	Nb	Mo	Ti	W	Fe
OC1	0,1	20	14	3	2,5	2	0,05	1	Bal.

I.A Phase liquide

1. Analyse du sel

Tout d'abord, la CV a été employée afin de déterminer quels éléments de l'alliage ont pu se dissoudre au cours de l'immersion. La courbe obtenue est présentée Figure 72 en noir, l'OCP du sel est représenté par une croix rouge sur cette figure.

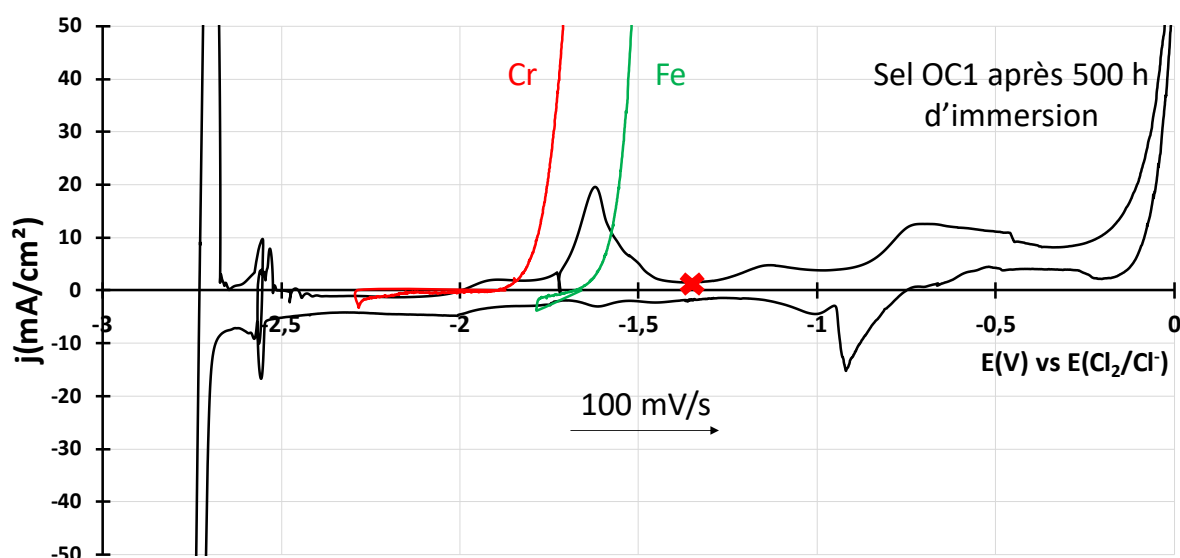


Figure 72 : Voltamogramme du sel NaCl-MgCl₂ à 600 °C après 500 h d'immersion d'OC1 en noir. Les LSV du fer en vert et du chrome en rouge ont été ajoutées. WE, CE : W, Ref : Ag/AgCl. 4^{ième} cycle sur 5.

Les signaux électrochimiques observés entre l'OCP du sel et le mur des chlorures correspondent à l'oxydation des ions oxydes et des oxydes de tungstène formés sur l'électrode comme montré par Skar *et al.* [42] et Chmakoff [31].

Entre – 2 V et -1,5 V vs E(Cl₂/Cl⁻), deux signaux d'oxydation successifs sont observés. Ces signaux n'apparaissent pas sur le voltamogramme de référence présentés au chapitre 2 et correspondent donc à des éléments dissous dans le sel.

Les LSV du fer en vert et du chrome en rouge ajoutées sur cette courbe montrent la présence de fer et de chrome dissous dans le sel car les potentiels d'oxydation correspondent. L'analyse par ICP-AES du sel après test d'immersion confirme la présence de fer et de chrome dissous dans le sel. Les concentrations en éléments dissous sont données dans le Tableau 18.

Hormis le fer et le chrome, les concentrations en élément dissous sont inférieures à la limite de détection de la machine.

Tableau 18 : Analyse ICP-AES du sel après l'immersion d'OC1

OC1	Cr	Fe	Ni	Al	Nb	Mo
mol/kg	2,6.10 ⁻⁴	1,67.10 ⁻⁴	<5.10 ⁻⁶	<1.10 ⁻⁵	<3.10 ⁻⁶	<3.10 ⁻⁶
mol/L	4,0.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³	<7,7.10 ⁻⁵	<1,7.10 ⁻⁴	<4,9.10 ⁻⁵	<4,7.10 ⁻⁵

Le potentiel de l'échantillon d'OC1 noté E_{corr} et du sel noté E_{redox} ont été enregistrés au cours des 300 premières heures de l'essai (car une CV avait été réalisée en cours d'essai pour s'assurer de la bonne marche de ce dernier) et sont présentés Figure 73. Ils ont une allure constante au cours du temps et seront employés afin de placer les conditions expérimentales dans les diagrammes de prédominance.

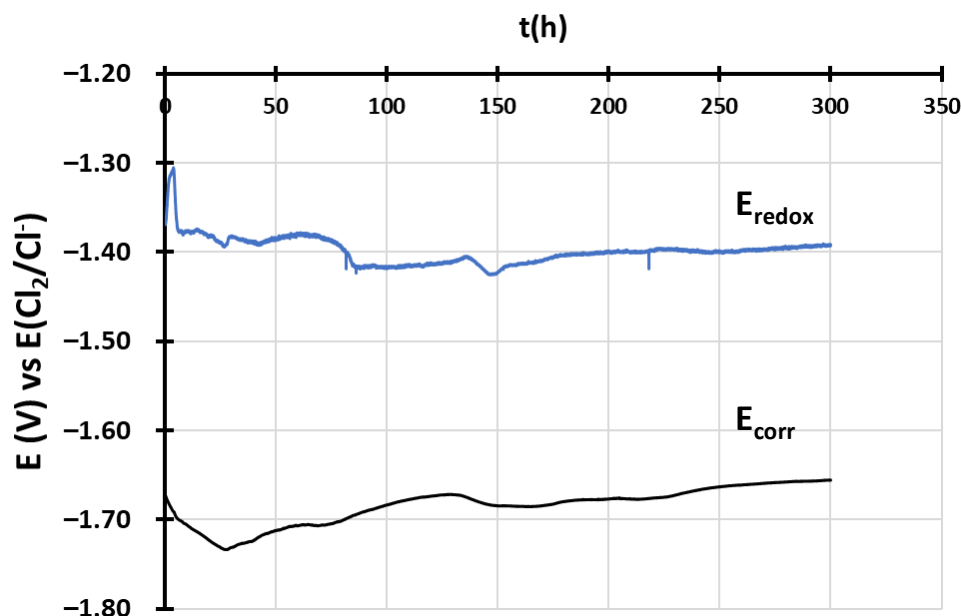


Figure 73 : Potentiel libre de l'échantillon noté E_{corr} et potentiel du sel E_{redox} au cours des 300 premières heures de l'immersion d'OC1

2. Observations

Le FIB a été utilisé pour observer le faciès de corrosion et des cartographies EDX qualitatives ont été réalisées. Ces images montrent une corrosion intergranulaire de l'échantillon autour des précipités riches en niobium. Deux zones se distinguent sur la Figure 74 : la première proche de la surface avec une corrosion intragranulaire de 2 μm de profondeur en moyenne et la seconde plus profonde où la corrosion est intergranulaire avec une profondeur de 10 μm en moyenne. Ces deux zones ont été cartographiées Figure 74b et Figure 76b.

La cartographie de la zone proche de la surface montre que le magnésium, l'oxygène et l'aluminium sont présents à la surface de l'échantillon et dans les zones où se trouvent les produits de corrosion, indiquant la présence d'un oxyde Mg-Al-O. Les signaux du Cl, Na, Mg sont également superposés dans d'autres zones montrant l'infiltration du sel au sein du matériau. Il existe également un appauvrissement en chrome près de la surface, ainsi qu'un enrichissement en nickel. L'absence d'enrichissement en fer montre également que cet élément s'est appauvri. Ces observations sont en accord avec les analyses réalisées sur le sel par CV et ICP-AES.

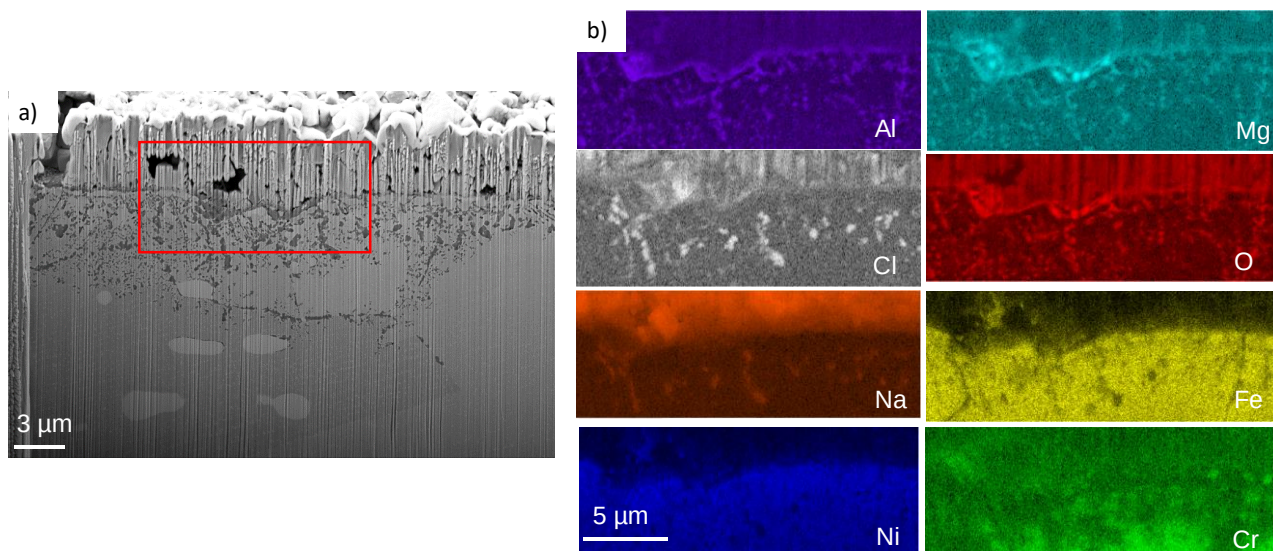


Figure 74 : a) Image MEB-BSE réalisée au MEB-FIB en coupe transverse d'OC1 et b) cartographie EDX associée de la zone définie par le rectangle rouge sur l'image MEB

Des profils de concentration ont été réalisés au MEB-EDS pour ces éléments et sont présentés Figure 75. Le fer apparaît en vert, le chrome en rouge, l'aluminium en bleu et le nickel en noir. Les concentrations en fer et en aluminium sont homogènes et égales à leurs valeurs nominales dans l'alliage. Un appauvrissement en chrome de faible profondeur (environ 3 µm) est notable et qui correspond à un enrichissement relatif en nickel ce qui montre que cet élément se dissout moins ou ne se dissout pas.

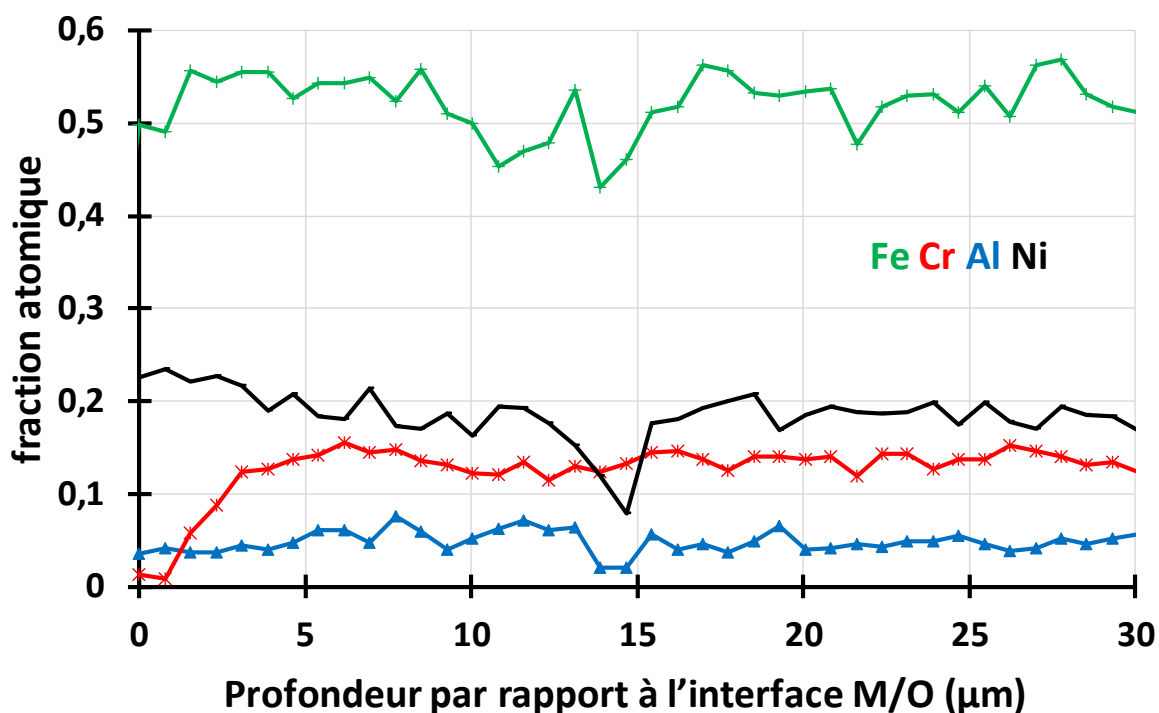


Figure 75 : Profils EDX du fer, du chrome, de l'aluminium et du nickel dans l'alliage OC1 après 500 h d'immersion dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

Plus en profondeur, de l'oxydation intergranulaire est observée. La cartographie (Figure 76b) de la zone délimitée par le rectangle vert de la Figure 76a montre la superposition de Mg, Al et O là où se trouve le produit de corrosion qui correspond à un oxyde Mg-Al-O.

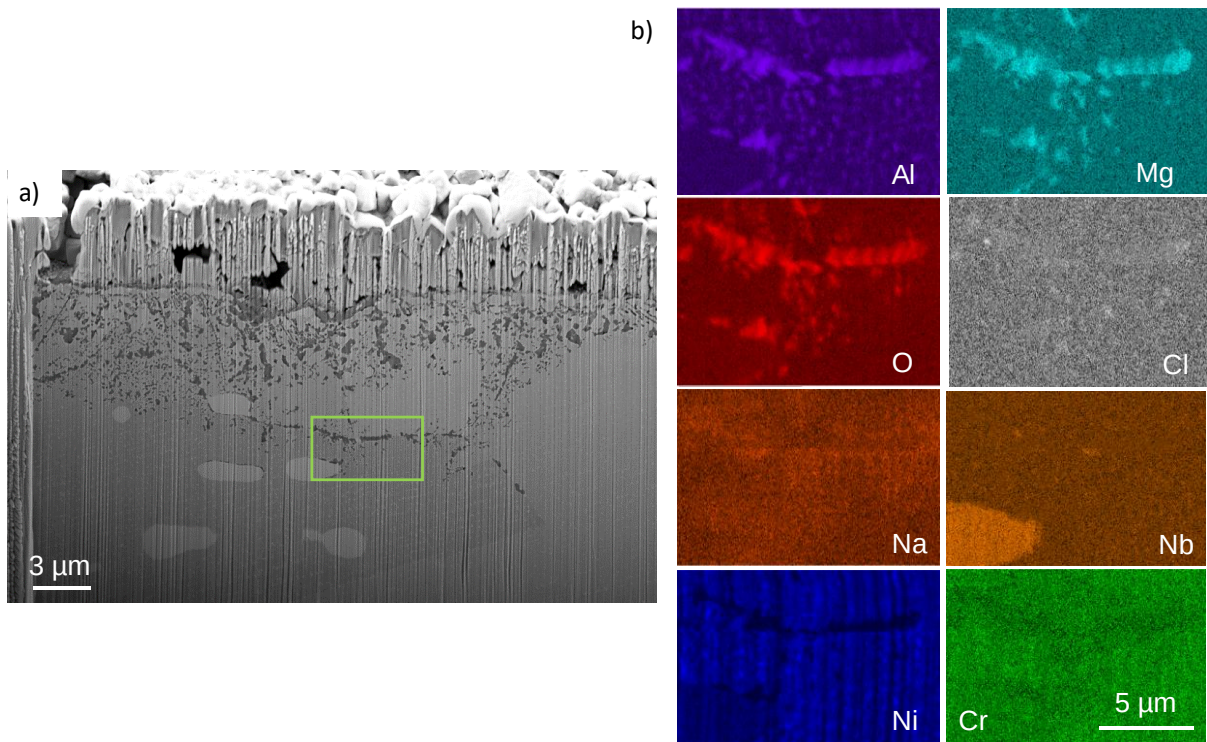


Figure 76 : a) Image MEB-BSE réalisée au MEB-FIB en coupe transverse d'OC1 et b) cartographie EDX associée de la zone définie par le rectangle vert sur l'image MEB

Grâce au MEB, des observations plus précises des zones corrodées ont été réalisées. Le fond d'un joint de grain corrodé désigné par le carré rouge sur la Figure 77a a été cartographié comme le montre la Figure 77b. Ces cartographies montrent qu'au fond des zones corrodées, seuls Al et O sont présents et se superposent, le magnésium n'est pas observé. Ainsi, un oxyde d'aluminium se forme au fond des joints de grains corrodés. La présence de chlore en blanc qui est observé sans sodium semble indiquer que le Cl a diffusé dans le matériau.

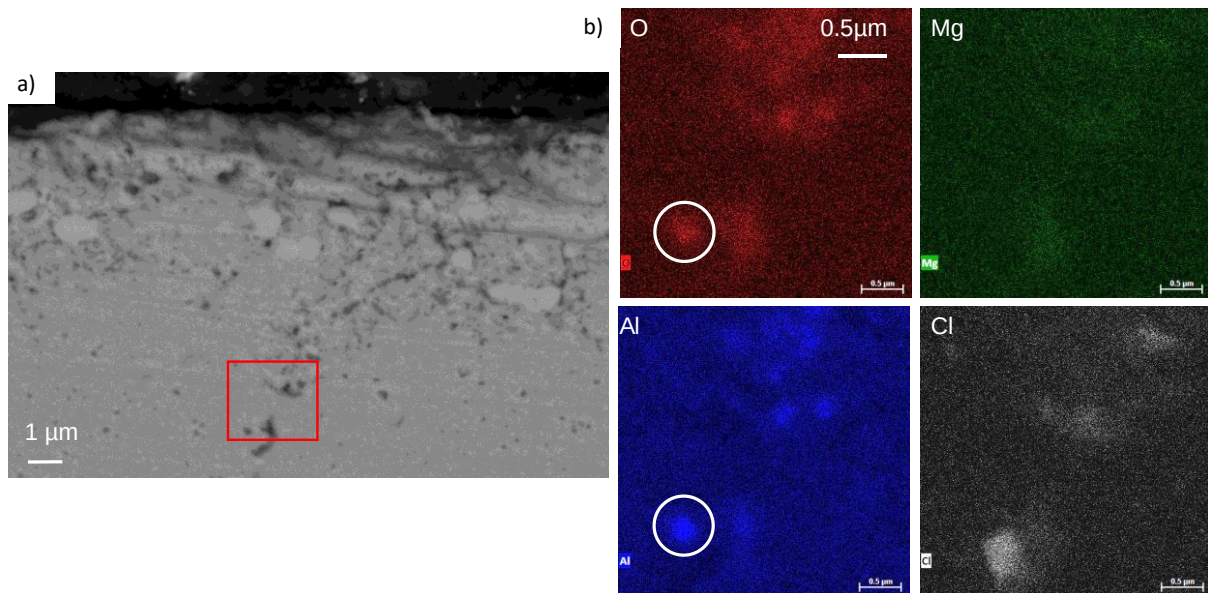


Figure 77 : a) Image MEB-BSE d'une coupe transverse et b) cartographie EDS du fond d'une attaque intergranulaire dans l'alliage OC1 après immersion. Enrobage à chaud et polissage au kerdane sous air.

3. Discussion sur la corrosion de OC1

a) Analyse thermodynamique

Concernant l'appauvrissement en chrome et en fer (cartographies Figure 74b et Figure 76b), les profils de fraction atomique de ces deux éléments ont été tracés (Figure 75). On constate que les appauvrissements en fer et en aluminium sont imperceptibles sur le profil. L'analyse ICP-AES du sel montre effectivement que la quantité de fer dissous est environ deux fois inférieure à la quantité de chrome dissous et que la présence d'aluminium dans le sel est indétectable.

Les diagrammes du fer et du chrome présentés aux Figure 78 et Figure 79 sont cohérents avec ce qui est observé. Ces diagrammes de prédominance sont utiles pour raisonner sur les espèces thermodynamiquement stables susceptibles de se former au cours de l'essai. Cependant, les espèces prédites peuvent ne pas se former pour des raisons cinétiques. Afin de tracer ces diagrammes, il est nécessaire de connaître les valeurs des différents coefficients d'activité des espèces.

Les diagrammes ont été tracés en considérant les activités des éléments métalliques égales à celles de l'élément dans l'alliage calculées par Thermocalc TCFE8, l'activité vaut 0,26 pour le nickel, 0,69 pour le fer, 0,9 pour le chrome, $6,3 \cdot 10^{-7}$ pour l'aluminium et $2 \cdot 10^{-4}$ pour le niobium.

Les activités en éléments dissous sont considérées par hypothèse égales aux concentrations données par l'ICP-AES dans le Tableau 18. Pour une meilleure précision, l'idéal serait d'utiliser les coefficients d'activités des éléments dissous mais ces valeurs ne sont pas connues. L'activité de Mg^{2+} est considérée égale à 0,45 et celle de Cl^- est égale à 1. Toutes les autres activités valent 1.

Le potentiel du sel a été placé au sein de ces diagrammes et permet de discuter des espèces susceptibles de se former en fonction de l'activité en MgO qui représente la teneur en oxyde du bain.

Les dissolutions du chrome et du fer sont prévues par les diagrammes car les conditions expérimentales, *i.e.* le potentiel du sel, se situe dans les zones de prédominance de Cr^{2+} et Fe^{2+} dont la présence dans le sel a été détectée par ICP-AES et voltamétrie cyclique.

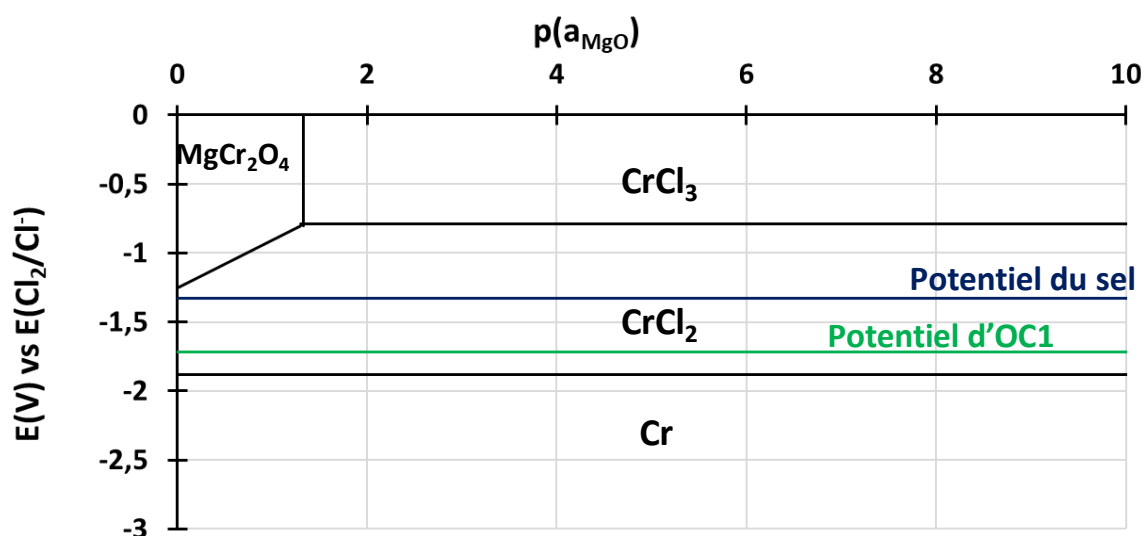


Figure 78 : Diagramme de prédominance du chrome dans les conditions expérimentales d'OC1. Le potentiel du sel est représenté par une ligne bleu, celui de l'échantillon par une ligne verte. Les diagrammes ont été tracés en considérant les activités des éléments métalliques égales à celle de chaque élément dans l'alliage calculée par Thermocalc TCFE8, les activités en éléments dissous sont considérées égales aux concentrations données par l'ICP-AES. L'activité de Mg^{2+} est considéré égale à 0,45 et celle de Cl^- est égale à 1. Toutes les autres activités valent 1.

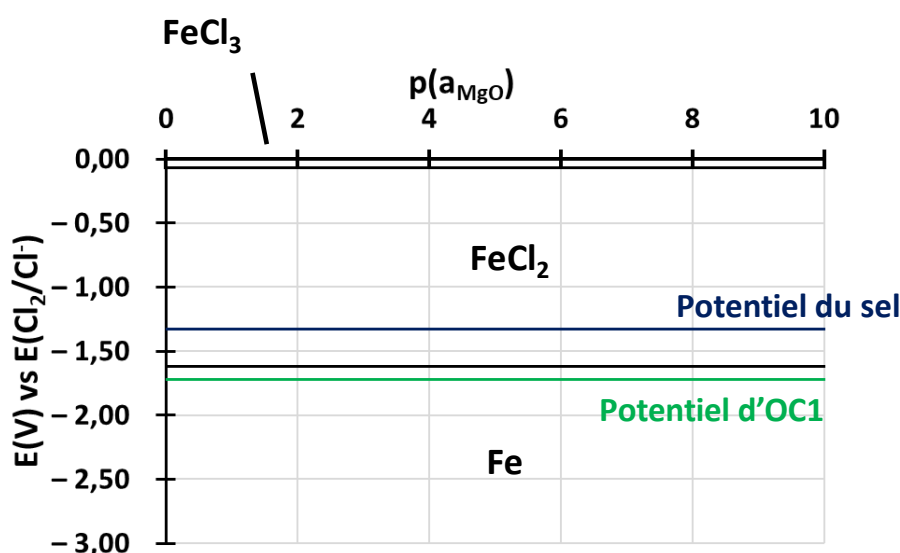


Figure 79 : Diagramme de prédominance du fer dans les conditions expérimentales d'OC1. Le potentiel du sel est représenté par une ligne bleu, celui de l'échantillon par une ligne verte. Les diagrammes ont été tracés en considérant l'activité des éléments métalliques égale à celle de l'élément dans l'alliage d'après Thermocalc TCFE8, les activités en éléments dissous sont considérées égales aux concentrations données par l'ICP. L'activité de Mg^{2+} est considérée égale à 0,45 et celle de Cl^- est égale à 1. Toutes les autres activités valent 1.

La formation d'un oxyde Mg-Al-O est également cohérente avec le diagramme de prédominance de l'aluminium présenté à la Figure 80 qui ne prévoit qu'un seul oxyde mixte Mg-Al-O : le spinelle MgAl_2O_4 dans la zone de haute activité en MgO. Cet oxyde sera donc considéré par la suite. Ce résultat peut s'expliquer dans des zones où l'oxygène est très présent comme proche de la couche d'alumine au cours de l'immersion. Le diagramme montre deux autres zones traversées par le potentiel du sel qui correspondent à une prédominance de l'alumine et du chlorure d'aluminium. Cela signifie que dans des cas de faible activité en oxyde, il est possible que l'alumine soit stable ou bien commence à se dissoudre en Al^{3+} .

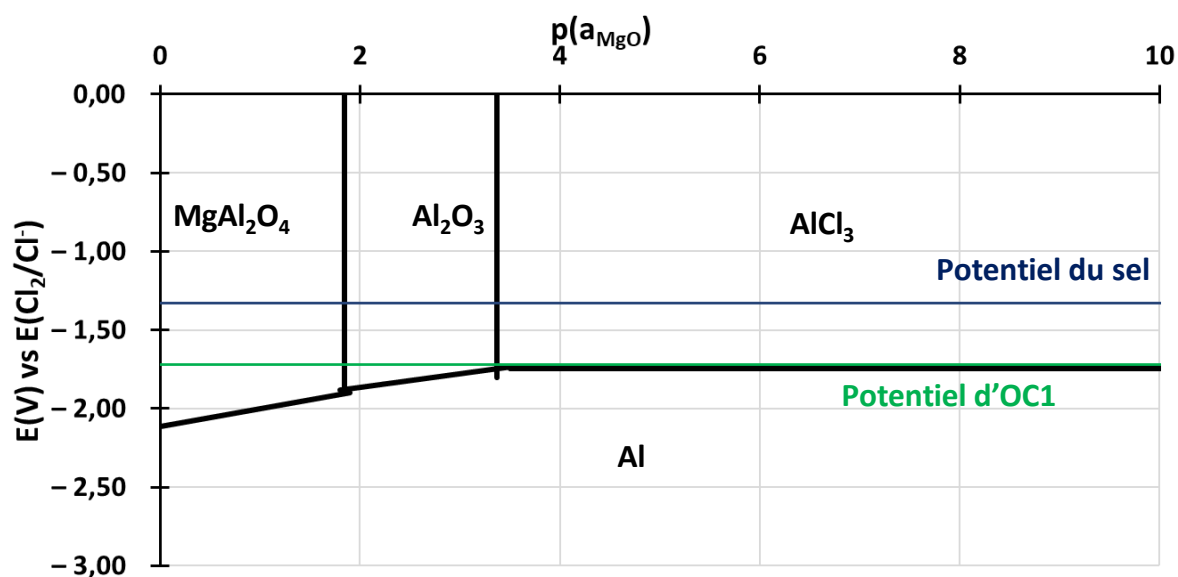


Figure 80 : Diagramme de prédominance de l'aluminium dans les conditions expérimentales d'OC1. Le potentiel du sel est représenté par une ligne bleue, celui de l'échantillon par une ligne verte. Les diagrammes ont été tracés en considérant l'activité des éléments métalliques égale à celle de l'élément dans l'alliage d'après Thermocalc TCFE8, les activités en éléments dissous sont considérées égales aux concentrations données par l'ICP. L'activité de Mg^{2+} est considérée égale à 0,45 et celle de Cl^- est égale à 1. Toutes les autres activités valent 1.

La couche d'alumine présente après préoxydation de l'alliage (voir chapitre 2) n'a pas joué de rôle protecteur vis-à-vis du matériau mais sa finesse peut expliquer ce résultat car la préoxydation avait été peu efficace. Les précipités riches en niobium ne se sont pas corrodés.

Dans l'alliage OC1, le niobium est contenu dans des phases riches en niobium qui sont probablement des carbures dont la stœchiométrie est inconnue. Le potentiel d'oxydation de Nb en Nb^{3+} a donc été calculé lorsque celui-ci est contenu dans un carbure. Les stœchiométries prises en compte dans ce travail et les potentiels d'oxydation associés dans les conditions retenues sont présentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Tableau du potentiel de dissolution du niobium en fonction de son état métallurgique

X	Nb	$\text{NbC}_{1/2}$	NbC	Nb_2C	Nb_3C
$E(\text{X}/\text{NbCl}_3) \text{ (V) vs } E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$	-1,53	-1,21	-1,06	-1,21	-1,36

Ce tableau montre qu'à part dans le cas Nb₃C, le potentiel d'oxydation des carbures de niobium est toujours supérieur au potentiel E_{redox} qui vaut -1,33 V vs E(Cl₂/Cl⁻), ce qui peut expliquer pourquoi les phases riches en Nb ne se sont pas corrodées au cours de l'essai.

b) Oxydation interne

Les cartographies réalisées au fond des joints de grains corrodés (Figure 77) plaident pour un mécanisme de corrosion ayant lieu par diffusion dans le solide car seul l'oxygène y est présent. L'oxygène diffuserait donc plus rapidement que le magnésium et réagirait en premier avec l'aluminium pour former Al₂O₃. Le magnésium, plus lent, atteindrait cet oxyde dans un second temps pour former le spinelle MgAl₂O₄. Il n'a pas été possible de réaliser des analyses EDS quantitatives dans ces joints de grains corrodés au MEB car ces zones sont trop petites. La stœchiométrie de cet oxyde est donc inconnue.

Pour tester cette hypothèse de diffusion en phase solide, un modèle de contrôle de la cinétique d'oxydation interne par diffusion dans l'alliage est proposé. On s'intéressera en premier lieu à la corrosion interne intragranulaire. La profondeur d'oxydation interne intragranulaire est modélisée en fonction du temps par l'équation suivante tirée du volume 1 de High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, p 199 équation (5.23).

$$h = \sqrt{2 \frac{NoDo}{\nu N_{Al}}} t \quad (1)$$

Où h est la profondeur de corrosion en cm, t est le temps d'immersion en secondes;

ν est le ratio molaire de l'oxyde, qui vaut 1,5 dans le cas d'Al₂O₃;

N_{Al} est la fraction molaire nominale d'aluminium dans l'alliage, qui vaut 0,04 d'après l'EDS;

$NoDo$ est la perméabilité de l'oxygène dans l'alliage en cm²/s.

La valeur de la perméabilité de l'oxygène dans les grains utilisée pour ce calcul est tirée de la thèse de A. Prillieux et vaut 1,6.10⁻¹⁵ cm²/s à 600 °C pour un alliage Fe-20Ni (%mass) dont la teneur en nickel correspond à celle d'OC1 [88]. Le calcul prévoit une corrosion intragranulaire de 2,5 µm pour 500 h de corrosion ce qui est en accord avec les observations expérimentales qui montrent une oxydation intragranulaire de 2-3 µm.

De même, pour les zones intergranulaires, la valeur de la perméabilité a été calculée en s'appuyant sur les travaux de Samviemvonsak [89] qui ont montré que la perméabilité de l'oxygène est dix fois plus grande dans le joint de grain que dans le grain dans le cas de l'IN 718 (50% mass Ni, 17% mass Cr, 15 % mass Fe). En faisant l'hypothèse qu'un rapport similaire existe dans l'alliage OC1, le modèle prévoit une corrosion intergranulaire de 10 µm de profondeur ce qui est encore une fois en accord avec les observations expérimentales (10 µm observés). Ces calculs et ces observations permettent donc de conclure que l'oxydation interne de l'alliage OC1 dans la phase liquide du sel est cinétiquement contrôlée par la diffusion de l'oxygène au sein du matériau. Les cinétiques de dissolution du fer et du chrome observées en CV n'ont pas été modélisées.

Pour conclure, l'alliage OC1 s'est bien comporté lors de cet essai lorsqu'on le compare à l'IN 625 à l'IN 600, à l'acier P91 ou encore l'Haynes 230 qui présentent dans la littérature des profondeurs de corrosion pouvant être supérieures à plusieurs dizaines de micromètres en une centaine d'heure [8], [47], [56]. Les profondeurs de corrosion intragranulaire et

intergranulaire sont relativement faibles par rapport aux alliages précédemment cités pour une immersion de 500 h. La teneur en fer importante de la matrice ne semble pas avoir été un problème puisqu'il n'y a pas de dissolution importante du fer au cours de l'immersion.

I.B Phase gaz

1. Observations

Le faciès de corrosion en phase gaz est très similaire à celui observé en phase liquide comme le montre la Figure 81. Les profondeurs de corrosion inter et intragranulaires sont similaires à celles observées dans la phase liquide. Les précipités riches en niobium sont toujours préservés et une couche de sel est observée à la surface de l'alliage. Il n'a pas été possible de réaliser de pointé MEB-EDS dans cette couche de sel, le bouclage était trop faible pour que les pointés soient exploitables.

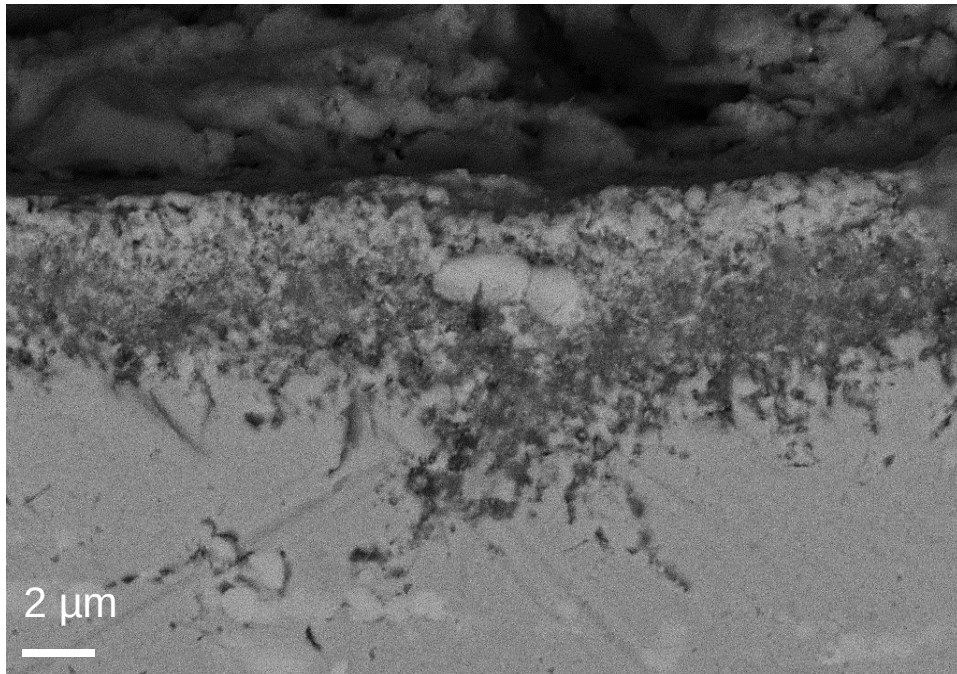


Figure 81 : Image MEB-BSE d'une coupe transverse de l'alliage OC1 corrodé 500 h dans les vapeurs de NaCl-MgCl_2 à 600 °C. Enrobage à chaud et polissage au kerdane sous air.

La cartographie MEB-EDS des zones corrodées autour des précipités en niobium présentée à la Figure 82 montre la présence d'Al et O seuls comme ce qui a été observé pour la partie de l'échantillon corrodée en phase liquide.

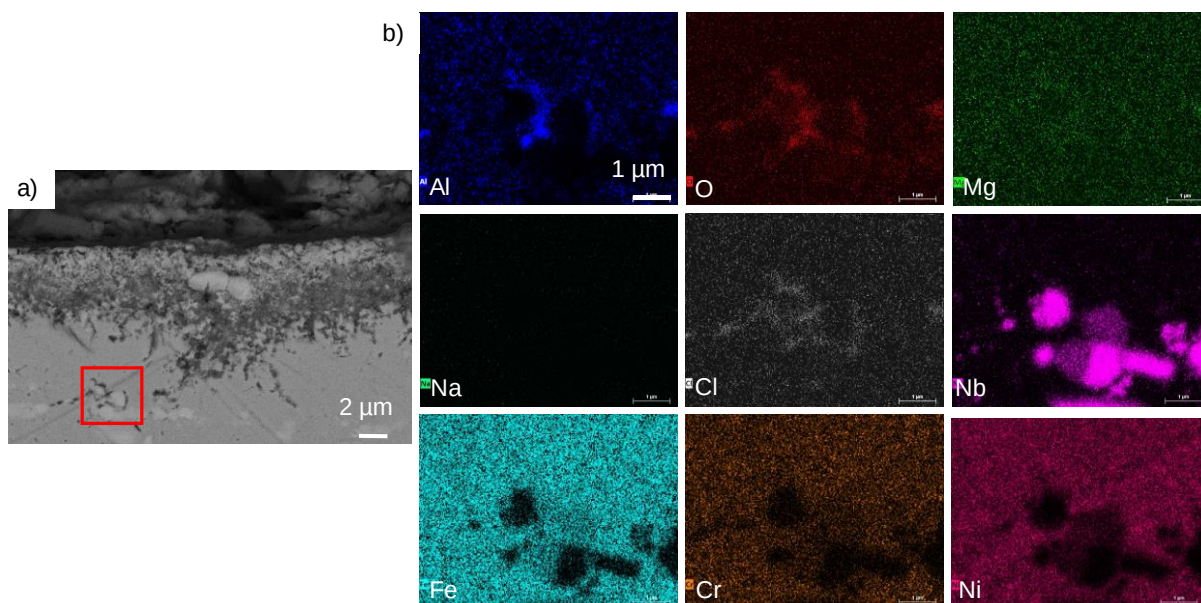


Figure 82 : a) Image MEB-BSE et b) cartographie EDS de la zone délimitée par le carré rouge d'une attaque intergranulaire dans l'alliage OC1 corrodé dans la phase gaz. Enrobage à chaud et polissage au kerdane sous air.

Les profils EDS du fer en vert, du chrome en rouge, du nickel en noir et de l'aluminium en bleu réalisés et présentés Figure 83 montrent une baisse de la teneur en chrome, une relative homogénéité de la teneur en aluminium et en fer et une augmentation de la teneur en nickel sur 4 μm de profondeur ce qui correspond à la profondeur de déchromisation observée sur la Figure 83. Ainsi, seul le nickel ne se dissout pas car il est le seul élément dont la teneur augmente dans la zone d'appauvrissement en chrome.

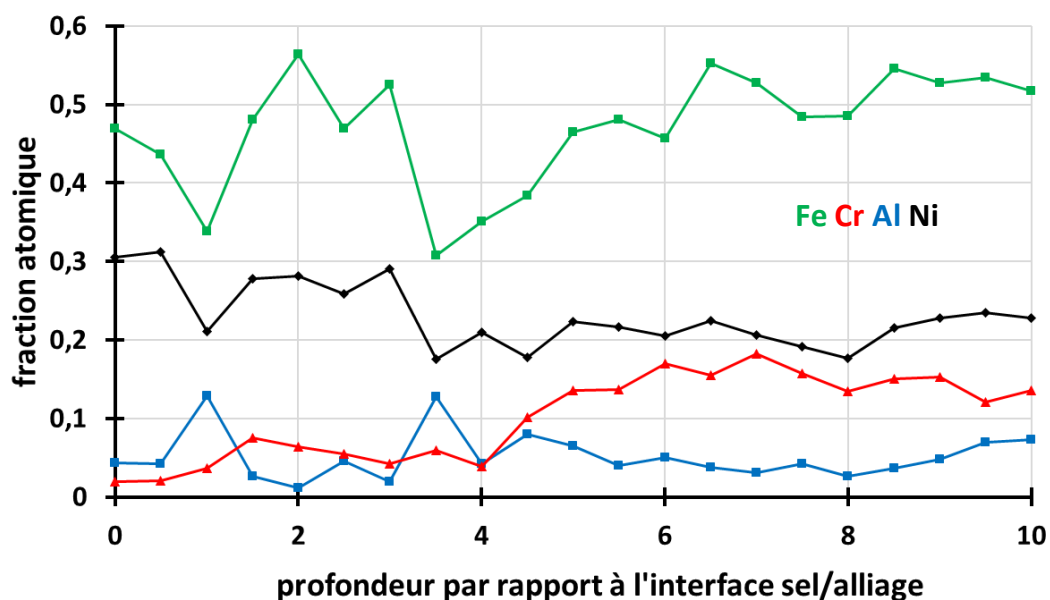


Figure 83 : Profil de concentration MEB-EDX en fer (vert), chrome (rouge), aluminium (bleu) et nickel (noir) dans l'alliage OC1 corrodé 500 h dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂ à 600 °C

La profondeur de déchromisation obtenue dans la phase gaz est plus grande que celle obtenue dans la phase liquide et elle est d'environ 4 μm comme le montre la Figure 84. Cette

déchromisation n'est pas observée sur le profil réalisé sur le coupon d'OC1 préoxydé mais non corrodé dans le sel, ce qui montre que ce phénomène est bien dû à la corrosion.

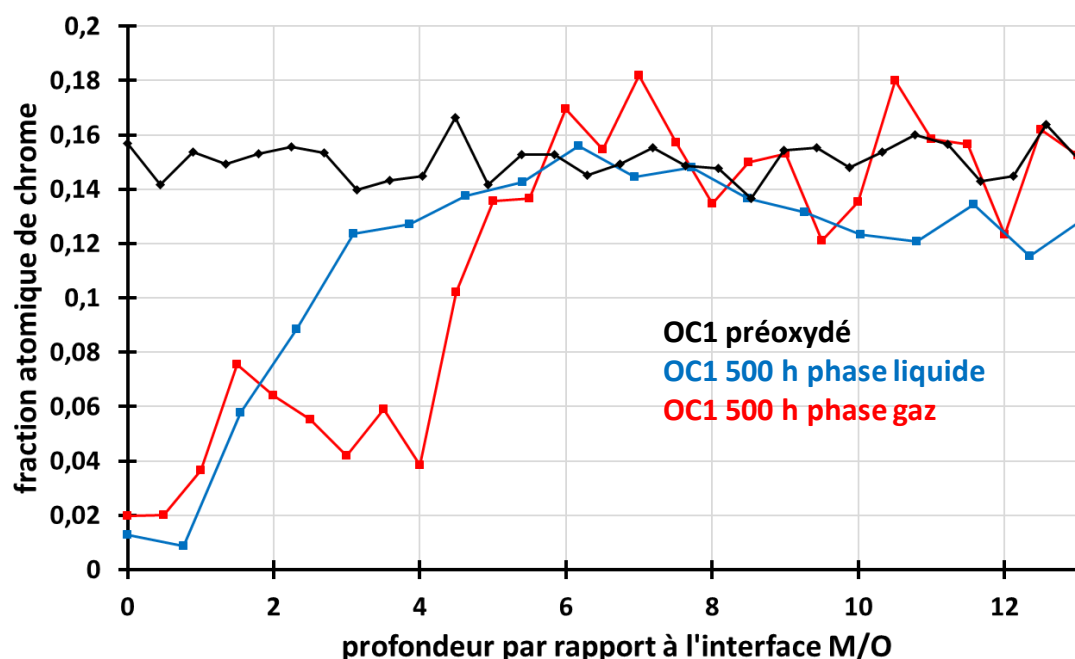


Figure 84 : Profil de concentration du chrome dans l'alliage OC1 préoxydé (noir), dans l'alliage OC1 préoxydé et corrodé 500 h dans NaCl-MgCl₂ liquide à 600 °C (en bleu) et corrodé 500 h dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂ à 600 °C (en rouge).

2. Conclusion sur la corrosion de OC1 en phase gaz

Le mécanisme de corrosion dans la phase gaz semble similaire à celui observé en phase liquide. Là encore, l'oxygène diffuse en phase solide au sein du matériau car la profondeur d'oxydation interne observée correspond aux prédictions. L'oxyde mixte Mg-Al-O n'a pas été observé mais l'appauvrissement en chrome observé est plus important dans la phase gaz. Ce résultat remet en question la capacité protectrice de la couche d'alumine mais il est à nuancer car la préoxydation d'OC1 n'avait pas été très efficace. La corrosion plus importante en phase gaz soulève la question de l'influence de la manière d'immerger les échantillons et des possibles interactions entre la partie immergée en phase liquide et en phase gaz notamment via une pile d'aération différentielle. Pour avancer sur cette question, des immersions complètes d'échantillons doivent être réalisées et comparées aux échantillons à moitié immergés. Ces essais n'ont pas pu être menés au cours de ces travaux par manque de temps.

II. OC4

Tout comme l'alliage OC1, l'alliage OC4 préoxydé a été immergé 500 h dans le binaire NaCl-MgCl₂ à 600 °C. La partie de l'éprouvette exposée à la phase liquide du sel et celle exposée à la phase gazeuse ont été caractérisées par MEB-(EDX) et le sel de la phase liquide a été analysé par ICP-AES et par électrochimie.

II.A Phase liquide

1. Analyse du sel

Le voltamogramme tracé en bleu réalisé à la fin de l'immersion et présenté Figure 85 ne montre la présence d'aucun élément dissous dans le sel. La densité de courant dans la zone allant de -1,5 V à 0 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ correspondant aux oxydes de magnésium et de tungstène, est toujours inférieure à 10 mA/cm² en valeur absolue ce qui témoigne d'une bonne étanchéité du réacteur au cours de l'essai.

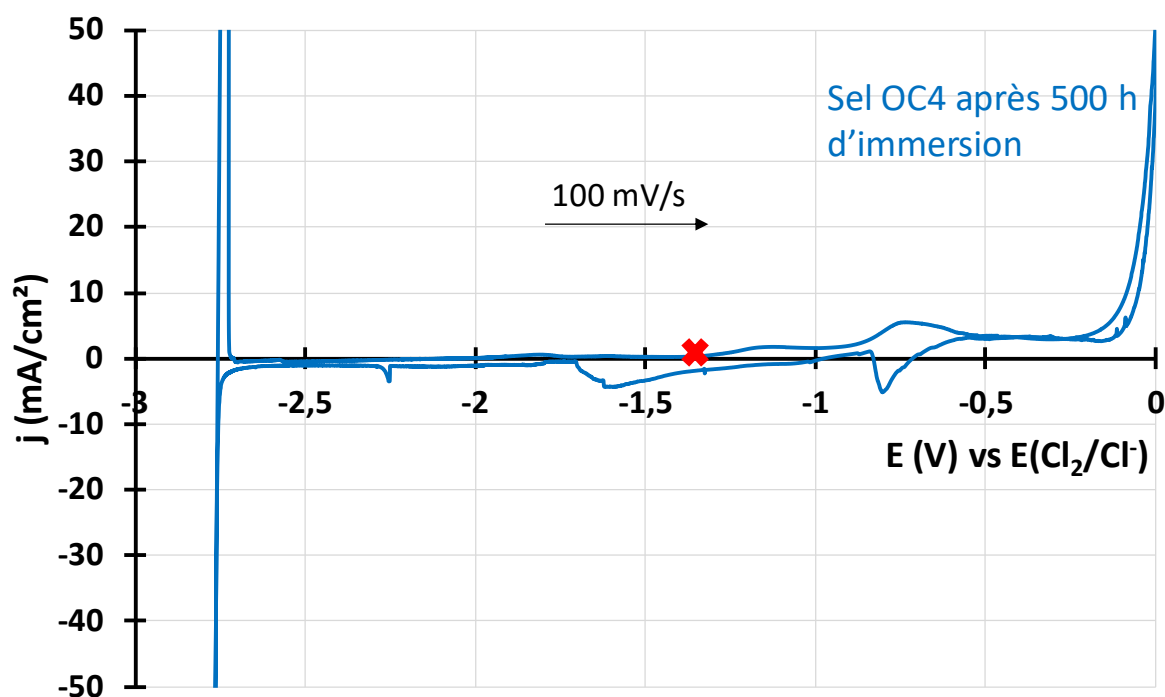


Figure 85 : Voltamogramme du sel NaCl-MgCl_2 à 600 °C après 500 h d'immersion d'OC4 préoxydé. WE et CE en tungstène et référence Ag/AgCl . 4^{ième} cycle sur 5.

Ces résultats sont en accords avec ceux de l'ICP-AES donnés dans le Tableau 20 qui indiquent des concentrations inférieures à la limite de détection de l'appareil pour tous les éléments mesurés.

Tableau 20 : Analyse ICP-AES du sel après immersion d'OC4

OC4	Cr	Fe	Ni	Al	Nb	Mo
mol/kg	$<1,3 \cdot 10^{-4}$	$<1,3 \cdot 10^{-4}$	$<1,2 \cdot 10^{-4}$	$<2 \cdot 10^{-4}$	$<1,2 \cdot 10^{-5}$	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
mol/L	$<2,3 \cdot 10^{-4}$	$<2,1 \cdot 10^{-4}$	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	$<4,4 \cdot 10^{-4}$	$<1,3 \cdot 10^{-4}$	$<1,2 \cdot 10^{-4}$

Les deux techniques de mesures sont en accord.

Le potentiel de l'échantillon d'OC4 noté E_{corr} et du sel (mesure sur électrode de tungstène) noté E_{redox} ont été enregistrés au cours de l'essai et sont présentés Figure 86. Ils sont relativement constants au cours du temps et seront utilisés pour placer les conditions expérimentales dans les diagrammes de prédominance.

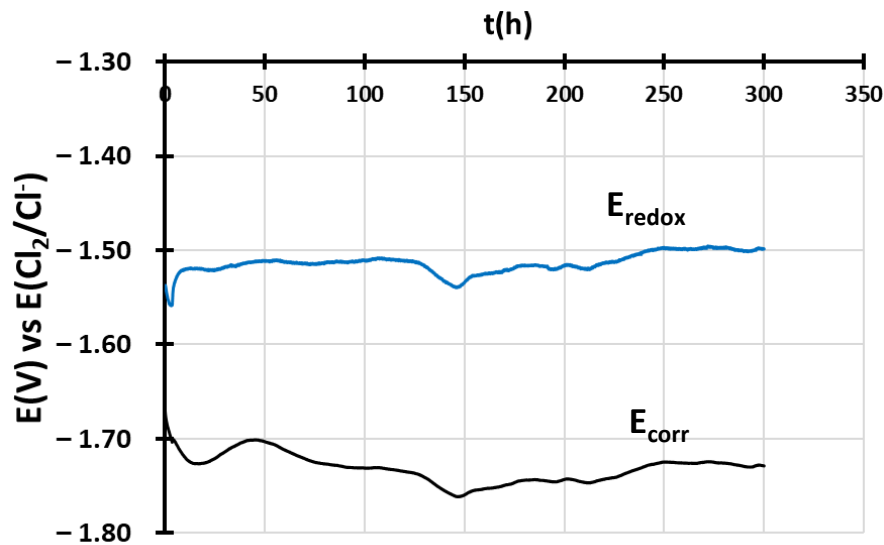


Figure 86 : Potentiel libre de l'échantillon noté E_{corr} et potentiel du sel (mesure sur électrode de tungstène) E_{redox} au cours des 300 premières heures de l'immersion d'OC4

2. Observations MEB-(EDX)

L'alliage OC4 corrodé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C a été observé par MEB-FIB. Les images de la Figure 87 montrent une faible corrosion de la matrice ainsi que des infiltrations de Na et Cl localisées qui correspondent à une infiltration de sel et à une dissolution localisée du matériau notée « infiltration de sel » sur la Figure 87. La présence d'un liseré riche en Al et O décollé de la surface montre la présence d'une couche d'oxyde. Elle est décollée de la surface mais il n'est pas possible de dire si ce décollement a eu lieu au cours de l'essai ou bien au moment de sortir l'éprouvette du sel. Cependant, l'observation de sel sous cette couche semble indiquer que ce décollement a bien eu lieu pendant l'essai. La cartographie ne montre pas d'appauvrissement en fer et en chrome, ce qui est en accord avec la voltamétrie cyclique et l'analyse ICP-AES du sel.

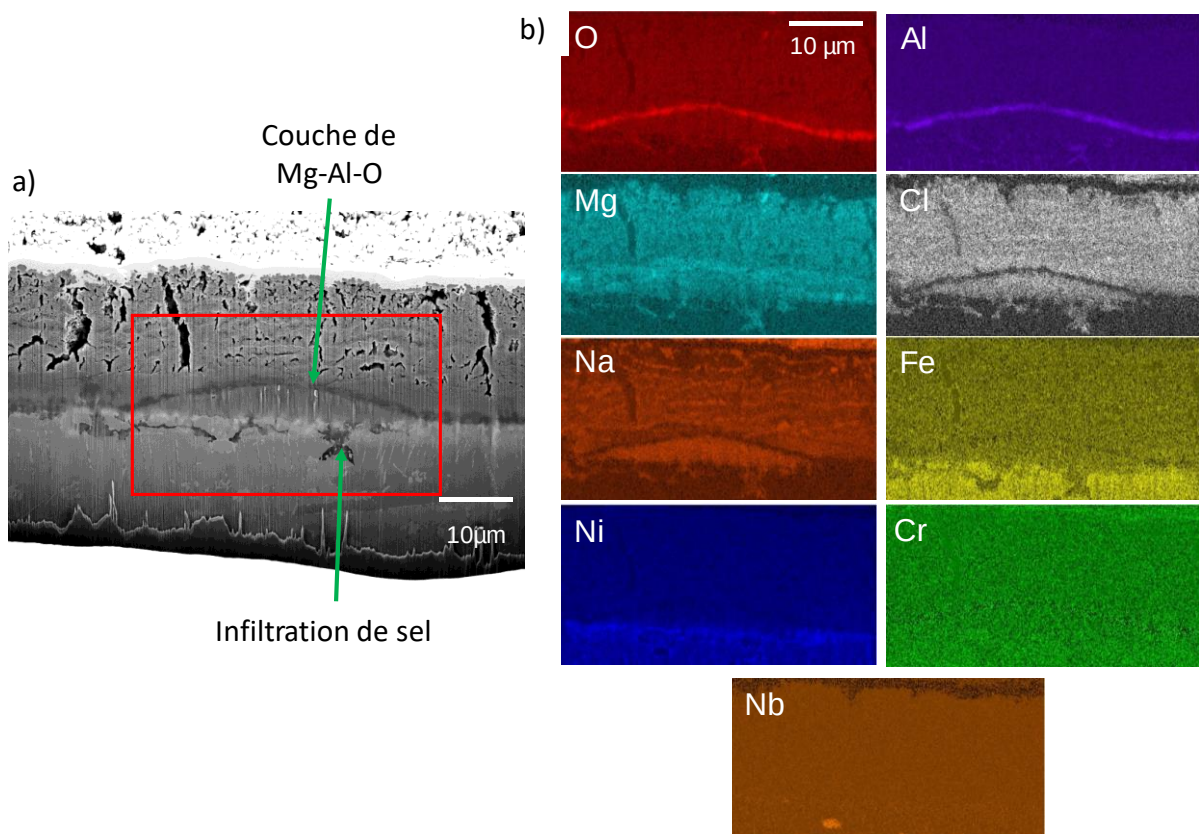


Figure 87 : a) Image MEB-BSE réalisée au FIB d'OC4 après immersion et b) cartographies EDX de la zone délimitée par un rectangle rouge figure a)

Des clichés MEB en coupe ont été réalisés et sont présentés Figure 88. Ils montrent une corrosion interne qui semble intergranulaire. Cette corrosion semble également suivre et entourer les carbures riches en niobium qui apparaissent en contraste plus clair sur la Figure 88. Cette corrosion intergranulaire est d'une profondeur moyenne de 12 µm.

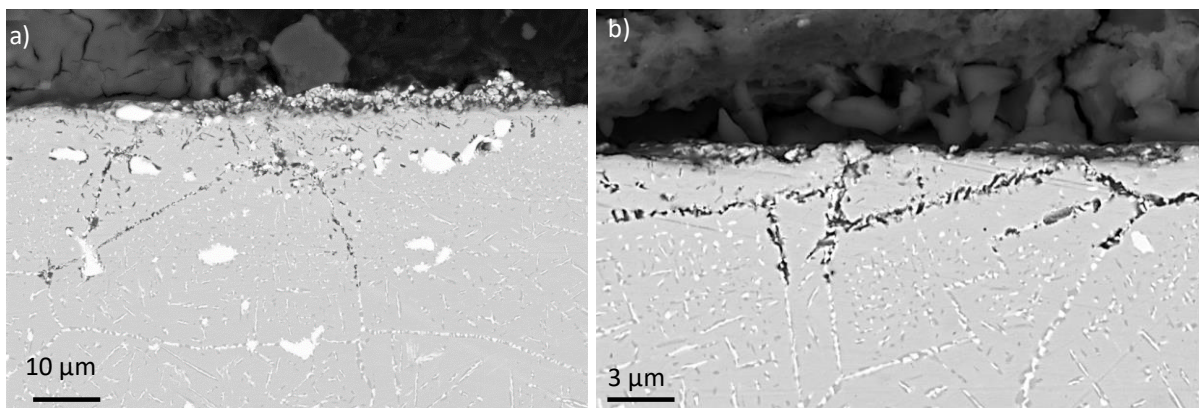


Figure 88 : a) Image MEB-BSE en coupe transverse et b) agrandissement sur l'interface alliage/sel de l'alliage OC4. Enrobage à chaud et polissage au kerdane sous air.

Cette corrosion intergranulaire a été étudiée de plus près. Elle suit bien les phases riches en niobium (57% mol Nb) identifiées au chapitre 2 dont la stœchiométrie exacte n'a pas été déterminée. Ces phases sont incluses au cœur des produits de corrosion qui apparaissent en contraste noir sur la Figure 89. Il pourrait s'agir de carbures de niobium comme discuté au sujet de l'alliage OC1. La phase qui semble se dissoudre est la phase intermétallique riche en

fer et nickel qui apparait en gris autour des précipités riches en niobium comme le montre la Figure 89.

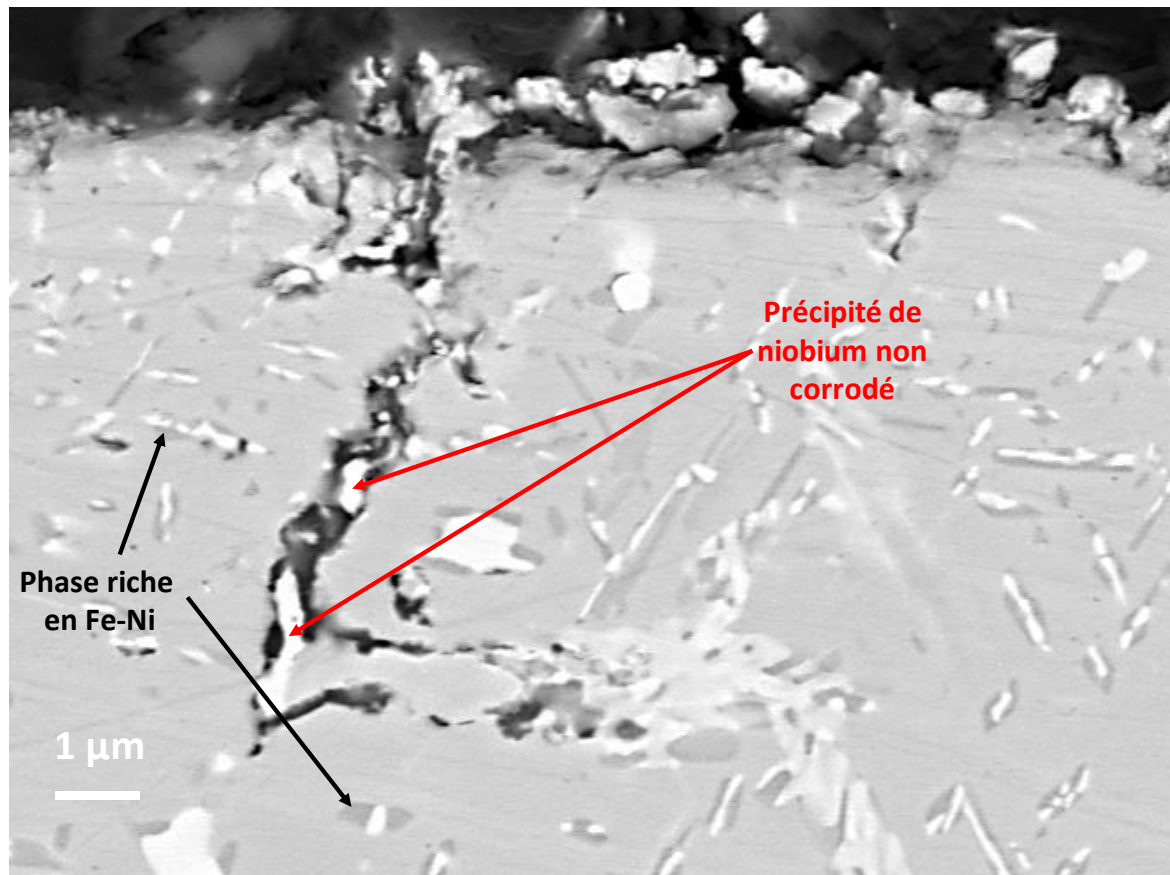


Figure 89 : Image MEB-BSE de l'alliage OC4 préoxydé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

Les cartographies MEB-EDS, Figure 90, montrent que le produit de corrosion qui se forme en noir sur la Figure 88 et la Figure 89 est riche en Mg-Al-O. A la pointe de ces attaques intergranulaires, les cartographies MEB-EDS présentées Figure 90 ont mis en évidence une zone (entourée d'un cercle blanc) où seuls Al et O sont présents. Cette zone était malheureusement trop fine pour pouvoir réaliser un pointé EDS quantitatif et identifier la stœchiométrie des produits de corrosion. Cependant la thermodynamique ne prévoit que l'alumine Al₂O₃ comme possible oxyde contenant Al-O. Il est ainsi admis que cet oxyde s'est formé.

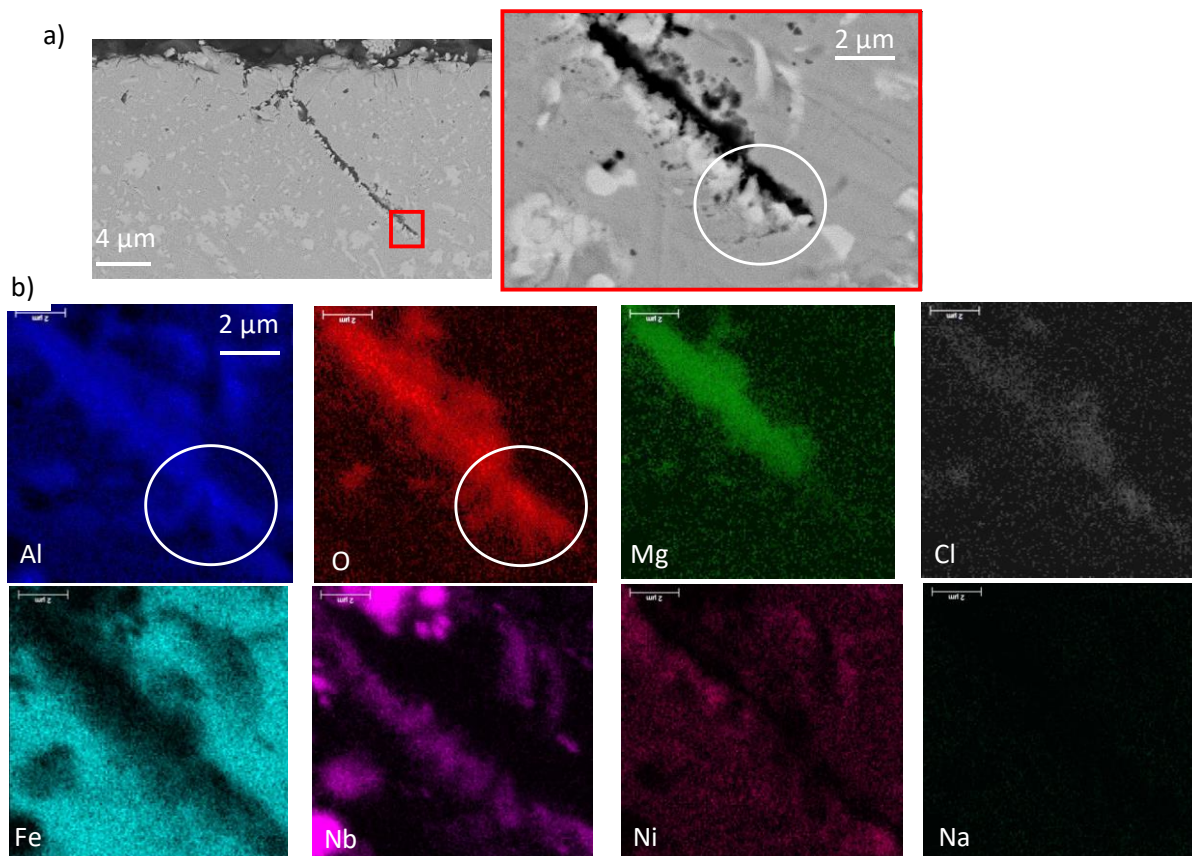


Figure 90 : a) Image MEB-BSE de la pointe d'une attaque intergranulaire dans l'alliage OC4 et b) cartographie EDS de la zone délimitée par un rectangle rouge. Enrobage à chaud et polissage au kerdane sous air.

De faibles appauvrissements en fer et en chrome sont observés Figure 91 mais ces appauvrissements n'ont pas été suffisants pour que le fer et le chrome dissous soient visibles par voltamétrie cyclique. Un appauvrissement en aluminium s'observe sur les profils concomitamment à un enrichissement en nickel. Les légers appauvrissements en fer et chrome entre 2 et 4 μm correspondent aux précipités riches en niobium autour desquels se trouve la corrosion.

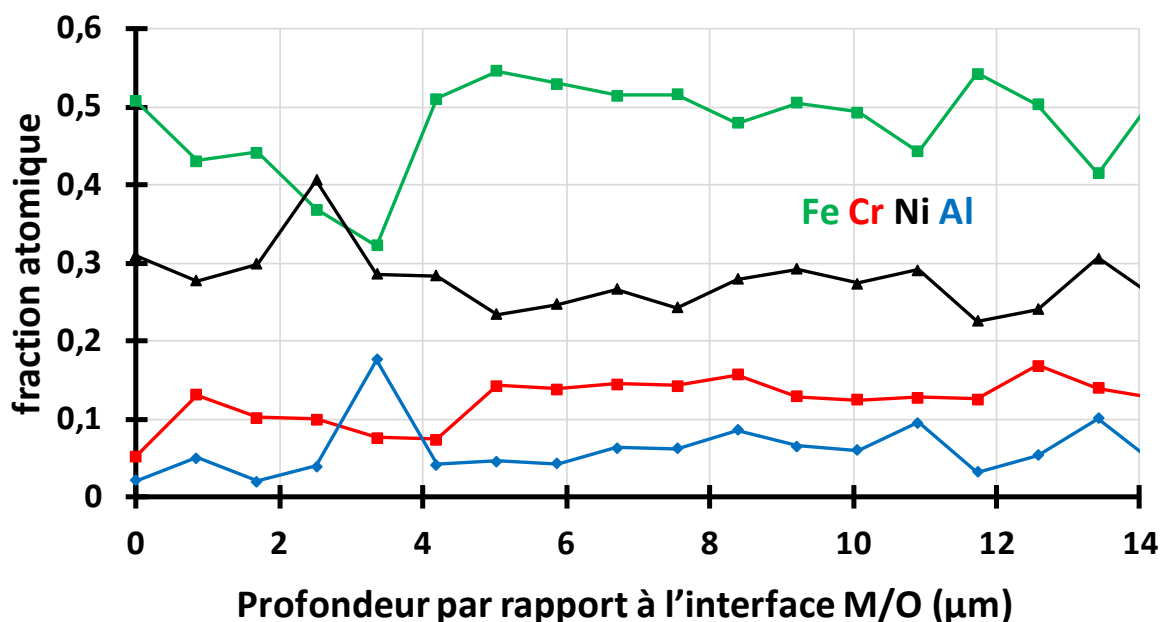


Figure 91 : Profils des fractions atomiques du fer et du chrome dans OC4 corrodé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

Le profil d'appauvrissement en aluminium a été comparé, Figure 92, au profil d'aluminium dans l'alliage OC4 préoxydé. Les deux profils sont similaires ce qui montre que l'appauvrissement en aluminium est dû à la préoxydation du matériau et non à l'immersion dans le sel.

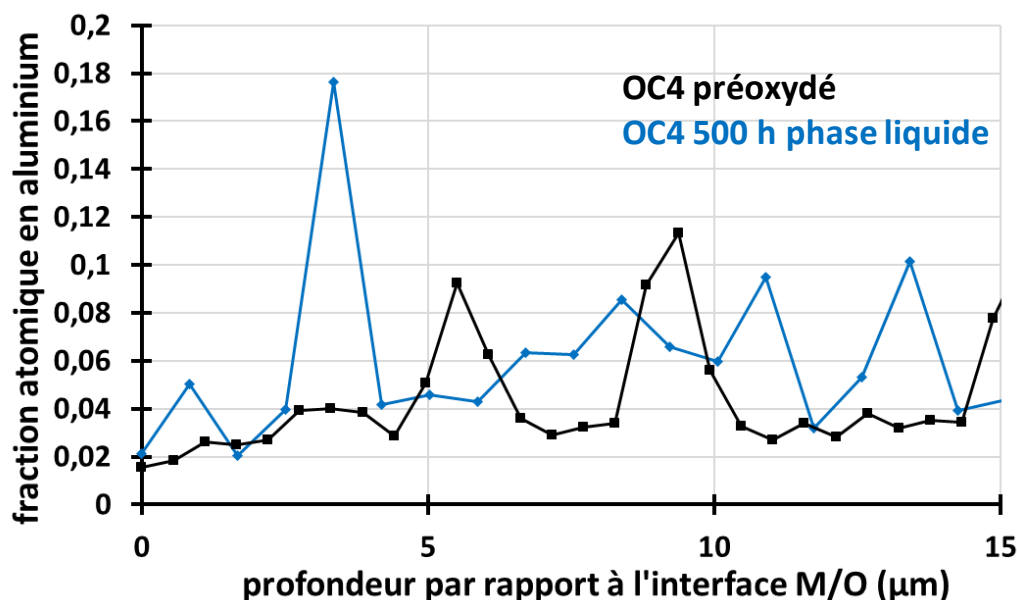


Figure 92 : Profil d'aluminium dans OC4 préoxydé (en noir) et dans OC4 corrodé 500 h en phase liquide dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

3. Mécanisme de corrosion d'OC4 en phase liquide

En raison de la proximité de composition entre les alliages OC1 et OC4, les diagrammes de prédominance sont les mêmes pour les deux alliages. Les potentiels d'OC1 et OC4 sont quasiment égaux et les potentiels de leurs sels respectifs sont égaux. Ces diagrammes ont été présentés précédemment (Figure 78, Figure 79 et Figure 80). Ils montrent que dans les

conditions physico-chimiques du sel lors de la corrosion d'OC4, les espèces Al, Fe, Cr et Ni devraient de manière prédominante se trouver sous les formes MgAl_2O_4 , Fe^{2+} , Cr^{2+} et Ni^0 respectivement. En ce qui concerne Al, la couche d'alumine de surface, formée lors de la préoxydation, ne semble pas s'être transformée en spinelle Mg-Al (Figure 87) qui est pourtant plus stable dans les conditions expérimentales. En revanche le spinelle est l'oxyde principalement observé en oxydation interne (Figure 90), en accord avec les prévisions thermodynamiques. La couche d'alumine de surface semble donc relativement stable au cours des 500 h de corrosion. Elle se détache de l'alliage au cours de l'essai (Figure 87). Les faibles dissolutions de Cr et Fe alors que les diagrammes de prédominance de ces espèces (Figure 78 et Figure 79) prévoient leurs dissolutions préférentielles et que dans les mêmes conditions, leurs dissolutions préférentielles sont observées sur l'alliage OC1, peut s'expliquer par une protection par la couche d'alumine formée au cours de la préoxydation. L'absence de corrosion intragranulaire peut être aussi attribuée à la protection par la couche d'alumine. En effet, la préoxydation d'OC4 avait été plus efficace que celle d'OC1 (voir chapitre 2). Le détachement de celle-ci de l'alliage se déroule donc certainement en fin d'essai.

La profondeur de corrosion intergranulaire, similaire à celle de l'alliage OC1, peut encore être expliquée par le modèle utilisé pour OC1 car les deux alliages ont des compositions très proches. La cinétique d'oxydation intergranulaire d'OC4 peut donc s'expliquer par un contrôle par la diffusion de l'oxygène.

Les carbures de niobium sont encore une fois stables et ce résultat est en accord avec les prédictions thermodynamiques pour les raisons évoquées lors de l'analyse de la corrosion d'OC1.

Une voie d'amélioration possible pour cette nuance est une meilleure maîtrise du traitement thermique avant immersion afin de ne plus former la phase riche en nickel et fer qui semble être celle qui se corrode et d'optimiser la densité et l'homogénéité de la couche d'alumine qui semble partiellement protectrice.

Le schéma de mécanisme de l'oxydation interne d'OC4 est représenté par la Figure 93. Le sel s'infiltre le long des précipités riches en niobium et diffuse au cœur de l'alliage. Là, la phase riche en Fe-Ni se dissout et l'oxygène réagit avec l'aluminium pour former Al_2O_3 puis MgAl_2O_4 représenté en noir lorsque la diffusion de Mg lui permet d'atteindre l'alumine. Ce produit de corrosion occupe l'espace laissé libre par la phase riche en Fe-Ni. Les précipités riches en niobium restent stables et sont inclus au milieu des produits de corrosion. Ce processus continue en suivant le chemin des carbures de niobium. Le nickel de la phase riche en Fe-Ni se dissout dans la matrice ou bien dans le sel. Pour trancher cette question, la réalisation de profils très précis autour des produits de corrosion est nécessaire afin de voir si la concentration en nickel y a augmenté.

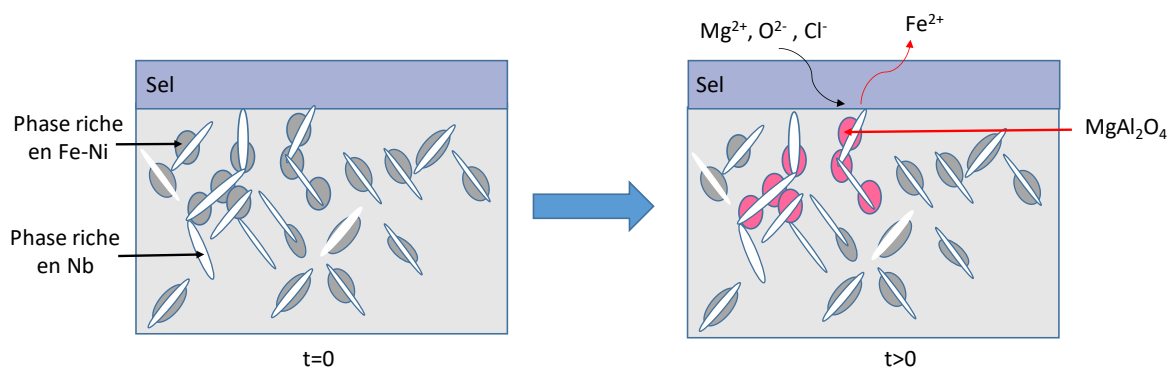


Figure 93 : Schéma du mécanisme de corrosion proposé pour OC4 immergé en phase liquide dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

II.B. Phase gaz

1. Observations

Le cliché MEB présenté à la Figure 94 montre une couche de sel importante à la surface de l'alliage qui provient de la condensation des vapeurs de sel.

La partie de l'alliage qui a été exposée à la phase gazeuse présente une interface irrégulière sans oxydation interne comme le montre la Figure 94. L'alliage a donc subi une corrosion généralisée. Le volume d'alliage consommé n'a pas pu être déterminé.

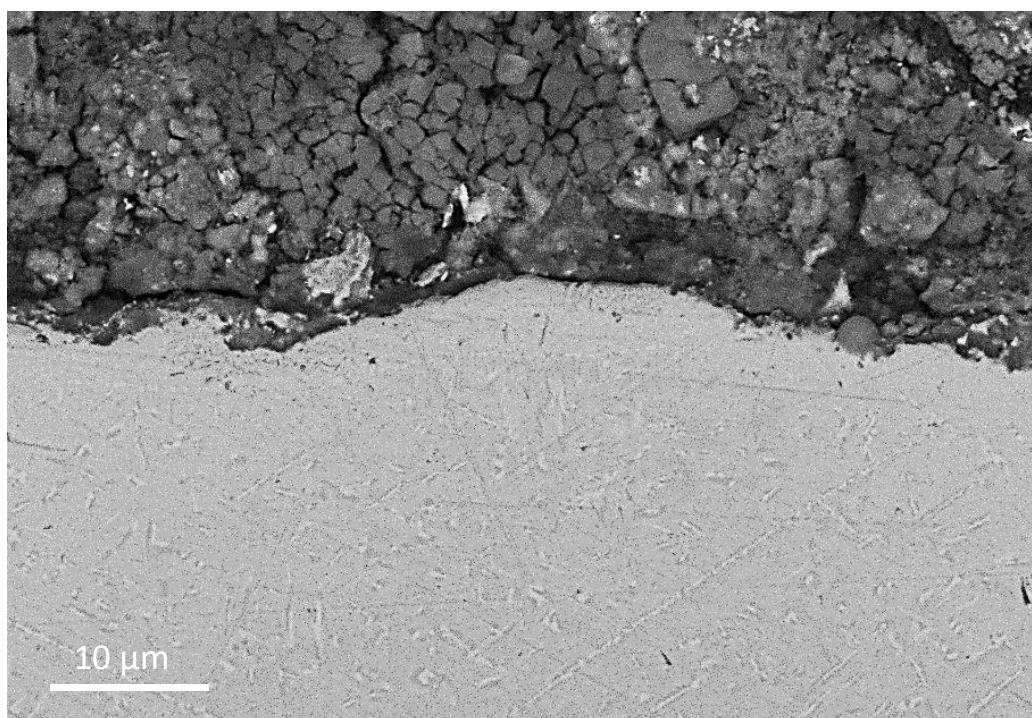


Figure 94 : Image MEB-BSE de l'alliage OC4 corrodé 500 h dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂. Enrobage à chaud et polissage au kerdane sous air.

Un profil MEB-EDX élémentaire est représenté Figure 95. Il met en évidence l'absence de dissolution préférentielle des espèces au cours de l'essai. En effet aucune variation de concentration notable n'a été observée pour le fer, le nickel et le chrome. Les valeurs des fractions molaires correspondent aux valeurs nominales dans l'alliage. Le premier micron sous l'interface alliage / sel présente une baisse de concentration de tous les éléments, celle-ci est

compensée par une augmentation de la teneur en carbone (non représentée ici). Aussi, aucun élément ne semble se dissoudre préférentiellement.

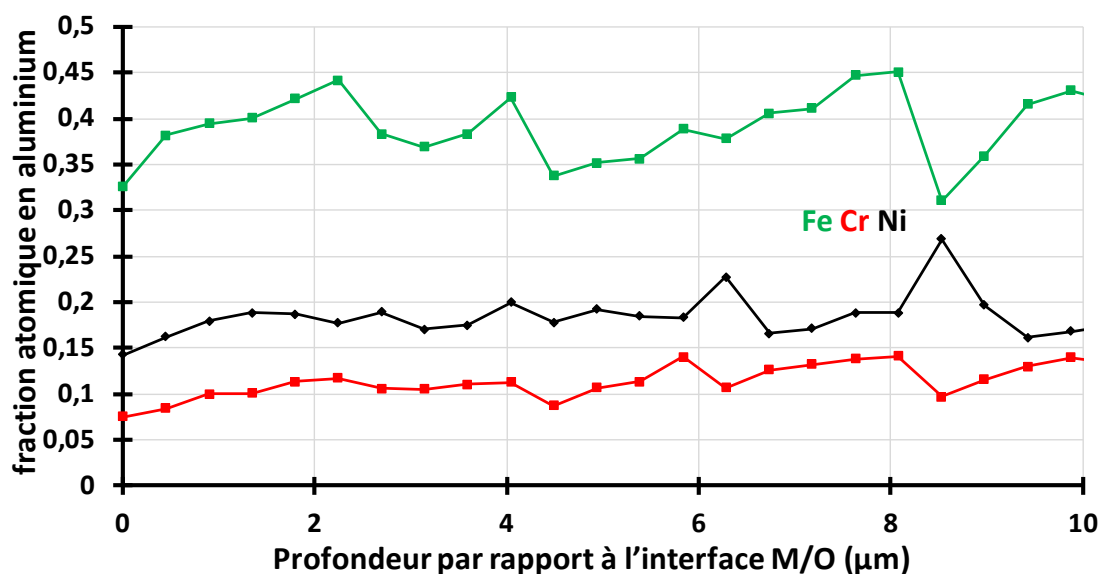


Figure 95 : Profils de concentration en fer en vert, nickel en noir et chrome en rouge dans OC4 après 500 h d'immersion dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂ à 600 °C

Pour ce qui concerne l'aluminium, le profil observé Figure 96 en bleu correspond à celui observé après la préoxydation en rouge. Ces deux profils étant quasi superposés, l'aluminium ne semble pas s'être oxydé pendant l'essai.

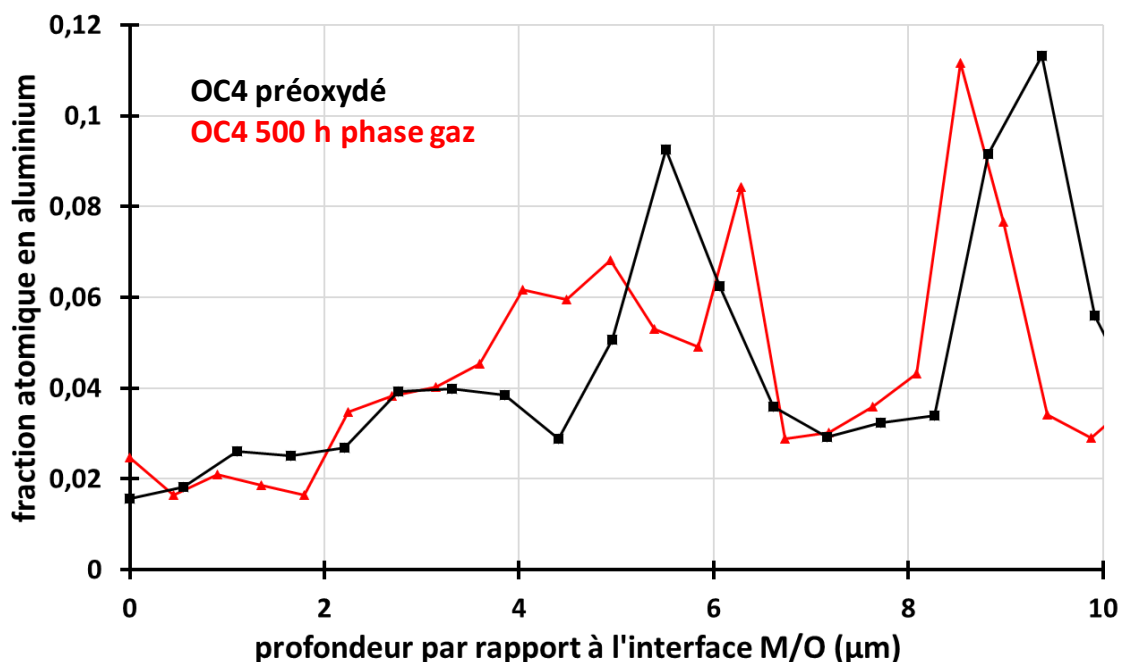


Figure 96 : Profils de concentration en aluminium dans OC4 préoxydé en noir et dans OC4 corrodé 500 h dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂ en rouge.

Une cartographie a été réalisée dans la zone délimitée par un carré rouge sur la Figure 97. Il n'y a aucun appauvrissement visible en élément d'alliage. Le sel qui se trouve à la surface est principalement constitué de magnésium et d'oxygène. Il est aussi riche en fer. Dans la partie de l'alliage qui se trouve juste sous l'interface métal/sel, les aiguilles riches en Ni et Fe observées au chapitre 2 semblent avoir disparu bien que la résolution de la cartographie du fer soit trop faible pour distinguer la disparition de ces phases. En revanche la cartographie du nickel montre bien la disparition de la phase en question. L'aluminium se trouve dans les aiguilles riches en Ni et Nb comme précédemment observé mais également en surface de l'alliage. Cela peut être dû à des restes de la couche d'alumine formée lors de la préoxydation ou bien à une formation d'alumine au cours de l'essai après la corrosion de la couche primitive. Cette question reste en suspens.

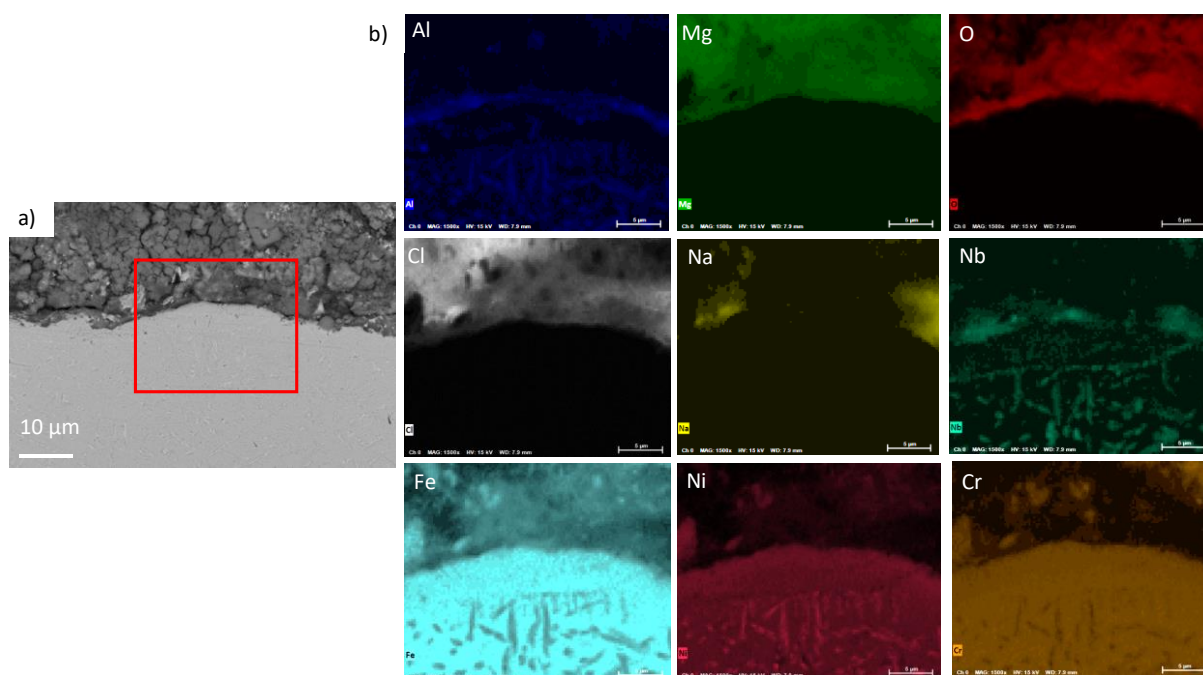


Figure 97 : a) Cliché MEB-BSE de l'alliage OC4 corrodé dans les vapeurs de NaCl-MgCl_2 et b) cartographie EDS de la zone délimitée par un carré rouge. Enrobage à chaud et polissage au kerdane sous air.

Cette observation est confirmée par un cliché MEB réalisé au niveau de l'interface. Une démarcation horizontale apparaît sur la Figure 98 en rouge au-dessus de laquelle la densité en carbures de niobium est moindre et où la phase intermétallique Ni-Fe indiquée par des flèches rouges a presque disparu.

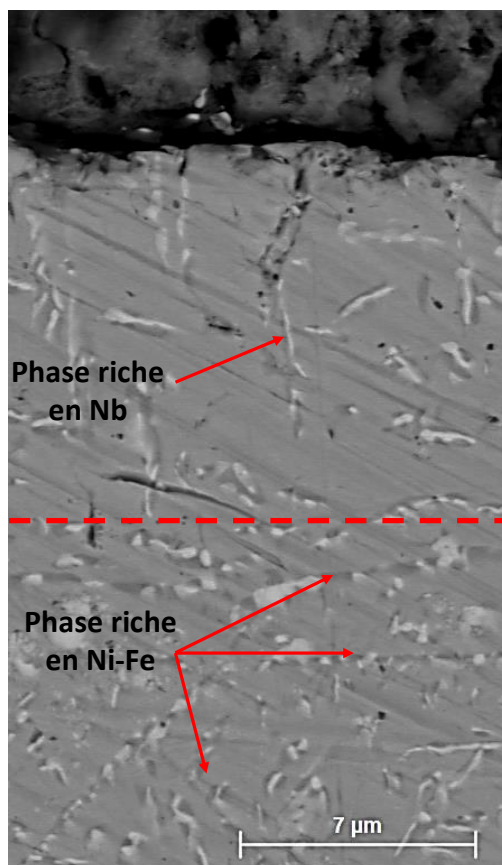


Figure 98 : Cliché MEB-BSE agrandissant la zone proche de la surface de l'alliage OC4 corrodé dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂. Enrobage à chaud et polissage au kerdane sous air.

2. Mécanisme de corrosion de OC4 en phase gaz

La partie de l'éprouvette d'OC4 exposée à la phase gaz a subi une corrosion généralisée. Le mécanisme de corrosion de la phase gaz est très différent de celui observé en phase liquide. La profondeur de dissolution lors de la corrosion généralisée n'a pas pu être mesurée.

La couche d'alumine n'est plus visible et l'oxyde MgAl₂O₄ en lequel elle peut se transformer n'est pas observé non plus. Il est probable que cette couche d'oxyde se soit écaillée au cours de l'essai. Ce résultat montre que la couche d'alumine n'a pas été protectrice dans ce cas-là malgré une préoxydation plus réussie pour OC4.

Du fer est observé dans la couche de sel à la surface de l'échantillon, signe qu'il s'est dissous. La phase riche en nickel et en fer qui entoure les précipités riches en niobium a disparu sur les 8 premiers micromètres de profondeur. Un mécanisme possible pour expliquer cette transformation microstructurale serait que le fer de la matrice se dissolve dans l'atmosphère gazeuse via le sel liquide présent sur l'éprouvette. L'appauvrissement en fer de la matrice entraînerait ensuite une dissolution de la phase riche en fer et nickel qui disparaîtrait au fur et à mesure du temps. La transformation microstructurale observée proche de la surface n'a pas été expliquée pour l'heure et nécessiterait des analyses plus poussées pour pouvoir observer la zone de transition. L'utilisation d'un MET paraît nécessaire pour réaliser ces observations et identifier plus précisément les phases en présence. Des immersions plus courtes (50 h ou 100 h) seraient aussi un moyen de mieux comprendre les différentes étapes de ce processus de corrosion.

III. Conclusion

Les deux alliages étudiés dans ce chapitre montrent un comportement intéressant par rapport à d'autres alliages à base de fer de la littérature dont la corrosion est supérieure à plusieurs dizaines de micromètres en une centaine d'heure [8], [47], [56]. La corrosion intragranulaire est limitée à environ 10 μm de profondeur de même que l'appauvrissement en fer et en chrome. Il est possible que cette résistance à la dissolution soit due à la couche d'alumine car elle est de plus grande épaisseur dans le cas d'OC4. L'influence de la préoxydation sur le comportement des alliages aluminifères est mise en évidence par ces deux résultats.

Dans les deux cas, une oxydation interne menant à la formation d'un oxyde riche en Mg, Al et O a été observée. Elle résulte d'après les observations et les calculs d'un mécanisme en deux étapes qui a lieu en phase solide. L'oxygène semble diffuser plus vite que le magnésium, car il oxyde en premier l'aluminium dans les zones intra et intergranulaires (Figure 77, Figure 90) puis le magnésium diffusant moins vite réagit avec l'oxyde d'aluminium (vraisemblablement Al_2O_3) pour former le spinelle MgAl_2O_4 qui est le seul oxyde mixte Mg, Al, O prévu par la thermodynamique et en accord avec le diagramme de prédominance de l'aluminium (Figure 80).

Les phases riches en niobium ne sont pas corrodées et cela peut être attribué à la noblesse de ce métal lorsqu'il est sous forme de carbures (Tableau 19).

La corrosion des alliages en phase gaz est moins importante pour les deux alliages. Le mécanisme de corrosion ne change pas pour l'alliage OC1 car les mêmes observations et calculs ont été faits pour la phase gaz et la phase liquide. En revanche, la corrosion d'OC4 en phase liquide et en phase gaz n'est pas similaire. Ces résultats peuvent être dû à une influence de l'atmosphère dans le processus de corrosion via la possible existence d'une pile d'aération différentielle mais cela n'a pas pu être étudié.

Pour conclure définitivement, des analyses au MET seraient nécessaires pour observer les couches d'oxydes en surface des alliages car elles sont trop fines pour être observées au MEB ou au Raman en coupe transverse. Ces analyses MET permettraient également de conclure sur l'interaction entre la phase riche en Fe-Ni, les précipités riches en niobium et la matrice dans le processus de corrosion d'OC4 que ce soit en phase liquide ou en phase gaz.

Chapitre 5 : Corrosion de la XAl4 et de la XAl4 BC.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement en corrosion de deux alliages à base de nickel aluminiformeurs. Ces études doivent apporter plus d'informations sur la manière dont réagit l'alumine en contact avec le sel NaCl-MgCl₂. La comparaison entre l'XAl4, riche en carbures de chrome, et l'XAl4 BC (Bas Carbone), pauvre en carbures de chrome, doit également permettre de mieux comprendre l'influence des carbures sur le processus de corrosion.

I. XAl4

Deux coupons d'XAl4 ont été immergés partiellement 500 h et 1000 h dans le même sel et retirés l'un après l'autre en temps voulu. Les parties immergées dans le sel liquide sont caractérisées et étudiées dans une première partie et la partie corrodée en phase vapeur en second lieu.

I.A XAl4 phase liquide

1. Analyse du sel

Le sel a été analysé par ICP-AES et caractérisé par voltamétrie cyclique puis le faciès de corrosion a été caractérisé.

La Figure 99 montre la comparaison entre les voltamogrammes réalisés avant et après immersion. Le voltamogramme avant immersion est présenté en vert sur la Figure 99 et celui en fin d'immersion en orange. Les potentiels libres d'une électrode de tungstène, E_{OC} , sont indiqués par une croix de la couleur du voltamogramme.

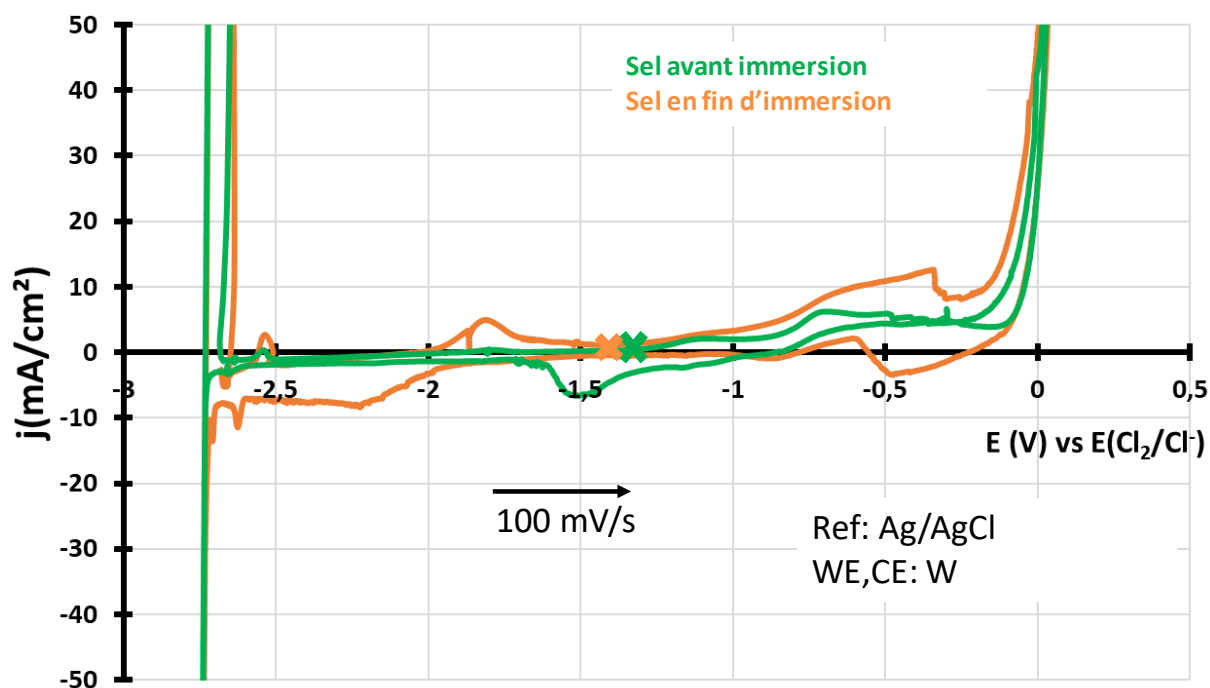


Figure 99 : Courbe j-E du sel NaCl-MgCl₂ à 600 °C avant (en vert) et après (en orange) immersion de l'XAl₄ préoxydé. Chaque voltamogramme correspond au 4^{ième} sur 5 cycles.

Les signaux d'oxydation et de réduction compris entre -1 V et 0 V vs E(Cl₂/Cl⁻) ont augmenté au cours de l'essai de même que le signal de réduction compris entre -2,5 V et -2 V vs E(Cl₂/Cl⁻). Cette zone correspond au domaine de réduction des ions Cr²⁺ d'après les travaux du chapitre 3.

La densité de courant des pics associés aux ions oxydes et aux oxydes de tungstène est proche des 10 mA/cm² ce qui montre que l'étanchéité au cours de l'essai a été satisfaisante.

Un pic d'oxydation est apparu à environ -1,8 V vs E(Cl₂/Cl⁻) comme le montre la Figure 100. D'après les travaux présentés au chapitre 3, ce pic correspond à du chrome dissous dans le sel. Afin de le démontrer, le voltamogramme en fin d'immersion a été superposé avec le voltamogramme en bleu (Figure 100) d'un sel NaCl-MgCl₂ auquel a été ajouté 3.10⁻³ mol/L de CrCl₂ (ce qui correspondrait à un ajout de 16 mg dans ce cas).

Le pic d'oxydation du chrome observé sur le voltamogramme en bleu correspond à celui observé sur le voltamogramme de fin d'immersion. Le pic de réduction du chrome n'est pas visible sur le voltamogramme orange.

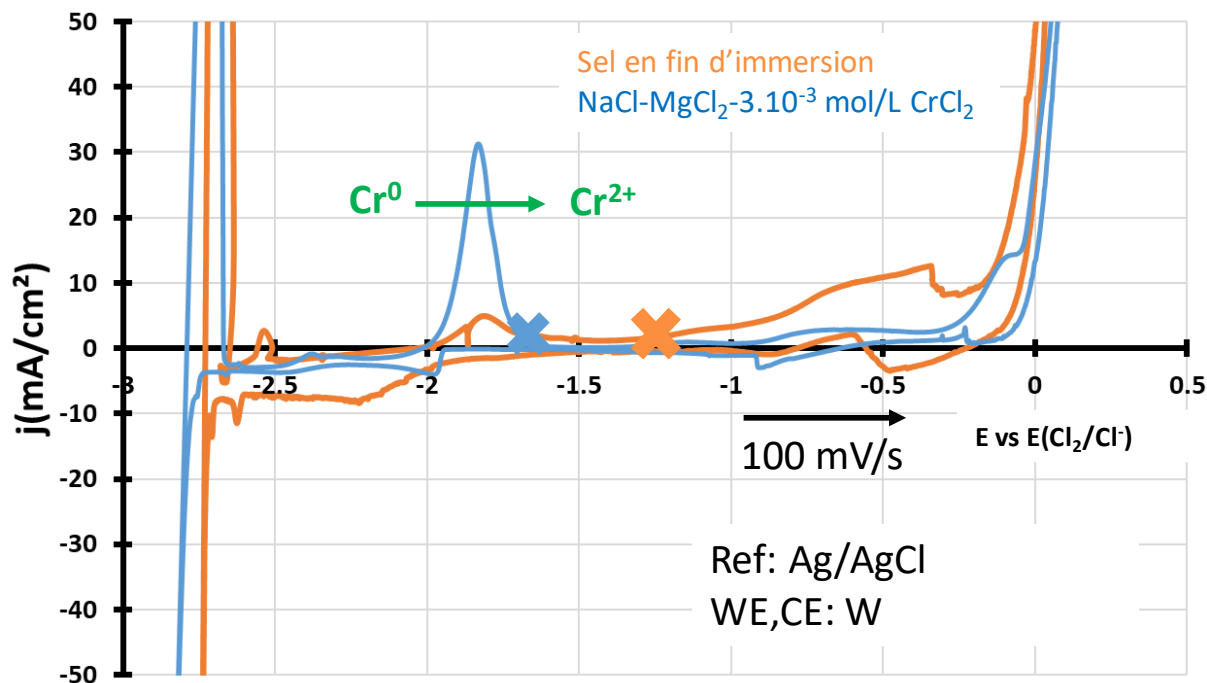


Figure 100 : Voltamogrammes sur électrode de W dans le sel NaCl-MgCl₂ à 600 °C après (en orange) l'immersion des deux coupons de l'XAl4 préoxydé. En bleu, le voltamogramme de NaCl-MgCl₂- 3.10⁻³ mol/L CrCl₂ à 600 °C. Chaque voltamogramme correspond au 4^{ème} cycle sur 5 mesurés.

La concentration en chrome a été mesurée dans le sel, par ICP-AES, après essais d'immersion des deux coupons d'XAl4 et est de 1,3.10⁻⁴ mol/kg soit 2.10⁻⁴ mol/L. Les concentrations en fer, nickel et aluminium sont inférieures à 7.10⁻⁶ mol/kg qui est la limite de détection de l'appareil utilisé.

Ces résultats montrent que le chrome s'est dissous préférentiellement sous forme de Cr²⁺ car le potentiel du sel est inférieur à celui du couple Cr²⁺/Cr³⁺. Les dissolutions du fer, du nickel et de l'aluminium n'ont pas été détectées par ICP-AES. Il est possible que le fer dissous sous forme de Fe²⁺ ait été réduit par le chrome de l'échantillon pour donner Cr²⁺.

2. Faciès de corrosion et analyses MEB-EDX

a) Interface alliage/environnement

La cartographie de l'interface alliage/ environnement présentée Figure 101 montre une couche contenant Al et O continue et entourée de Mg. Cela doit correspondre à une couche d'alumine, seul composé Al-O solide connu. Cette couche peut être la couche d'alumine créée lors de la préoxydation. La présence de Mg entourant la couche d'Al₂O₃ suggère une transformation progressive de Al₂O₃ en oxyde mixte Al-O-Mg.

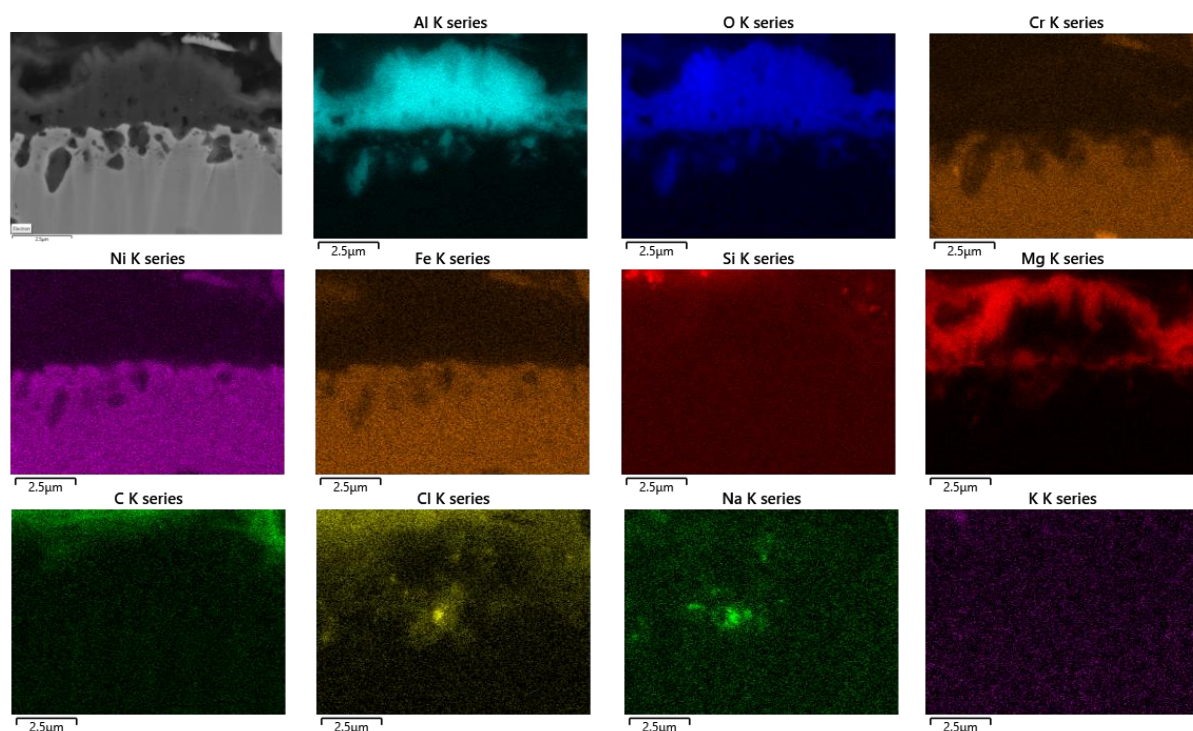


Figure 101 : Cartographie MEB-EDS en coupe transverse de l'XAl4 préoxydé immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Enrobage à chaud et polissage ionique.

b) Cœur de l'échantillon

Les observations MEB réalisées en coupe mettent en évidence la présence d'une corrosion interne d'environ 118 μm de profondeur au maximum pour l'échantillon immergé 500 h et de 176 μm de profondeur au maximum pour l'échantillon immergé 1000 h. Cette corrosion qui semble intergranulaire apparaît en noir sur la Figure 102. La profondeur maximum de corrosion est symbolisée par la ligne bleue sur chacune des images MEB et représentée sur le graphique de la Figure 103.

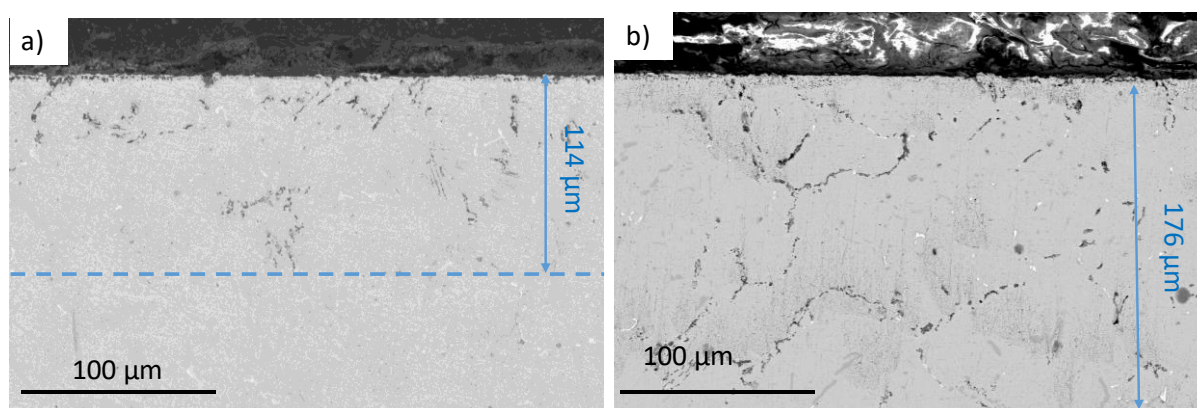


Figure 102 : Image MEB-BSE de la a) XAl4 préoxydé immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ et b) de l'XAl4 préoxydé immergé 1000 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Enrobage à chaud et polissage au kerdane, sous air.

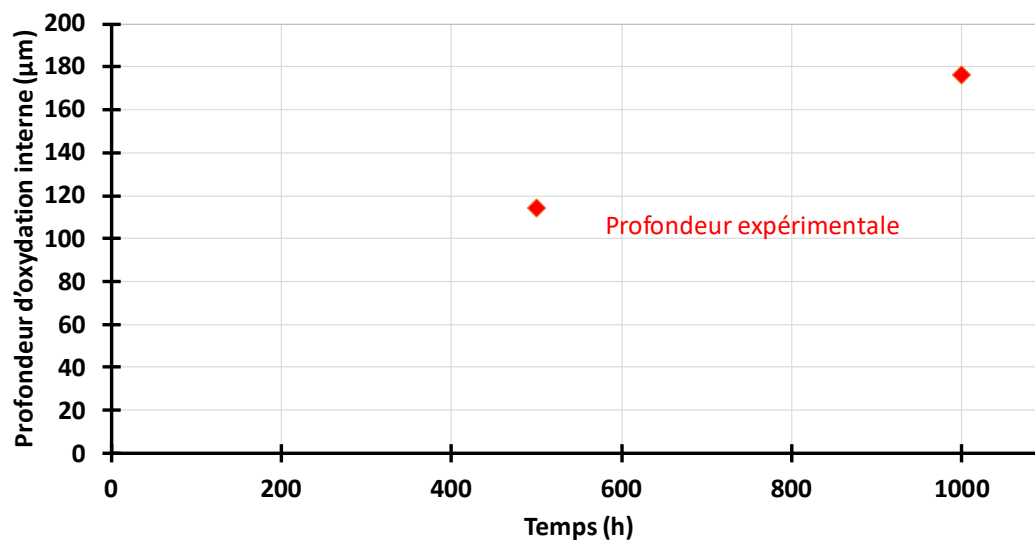


Figure 103 : Profondeur maximale de la zone d'oxydation interne au cours du temps dans l'XA14 corrodé dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Point expérimentaux en rouge.

Les cartographies de la Figure 104 montrent une déchromisation au niveau des zones de corrosion interne ainsi qu'un enrichissement en Mg, Al, O. Na, Mg, Cl sont aussi présents dans ces zones ce qui est signe de la présence du sel. Fe et Ni ne sont pas présents dans les zones de corrosion interne mais ne semblent pas appauvris autour de ces zones par opposition à Cr.

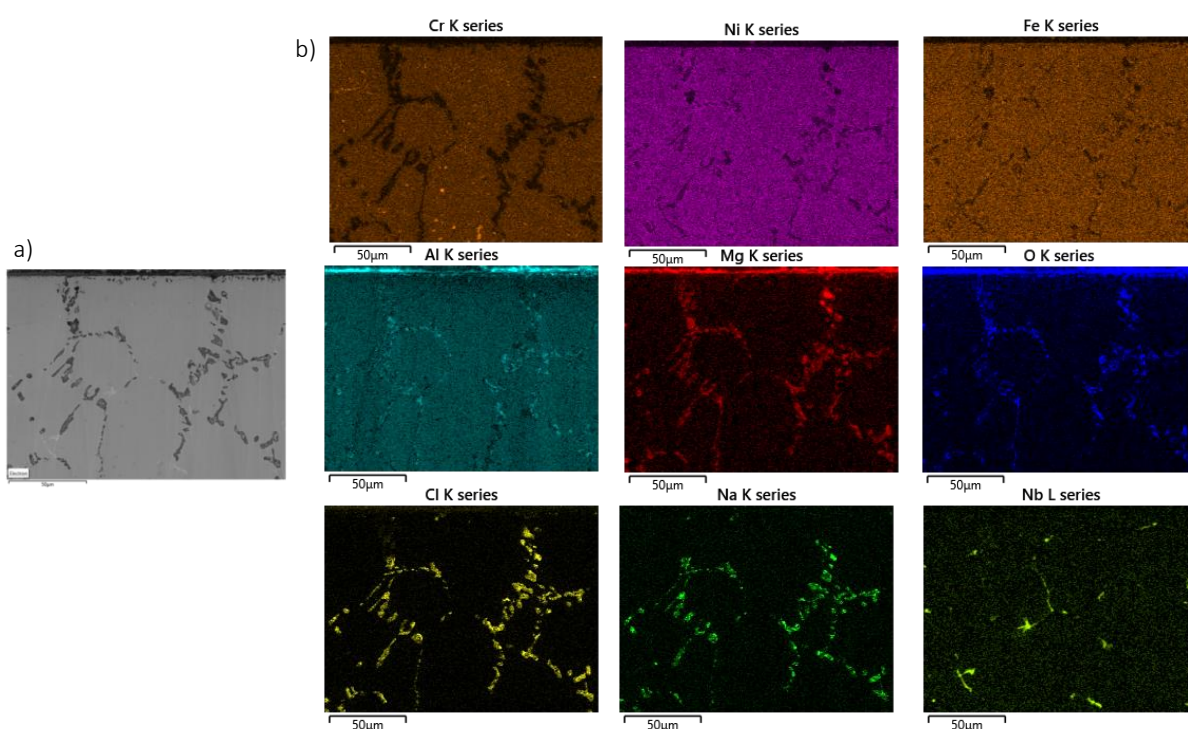


Figure 104 : a) Image MEB-BSE de l'XA14 préoxydé immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ b) cartographies MEB-EDS de cette zone. Polissage ionique.

Les analyses EDS réalisées grâce à un pointé dans la zone d'oxydation interne montrent que l'oxyde qui se forme a la composition chimique donnée Tableau 21.

La stœchiométrie du composé qui se forme est proche de celle de MgAl_2O_4 . De plus d'après les diagrammes de prédominance tracés pour l'aluminium (Figure 116), le seul oxyde pouvant se former contenant Mg, Al et O est MgAl_2O_4 . Pour cette raison, on considèrera que le composé mixte Mg, Al et O est le spinelle MgAl_2O_4 .

Tableau 21 : Composition molaire de l'oxyde qui se forme dans les zones corrodées d'après l'analyse EDS

	O	Na	Mg	Al	Cl	Cr	Fe	Ni	Somme (%mass)
%mol	50	0,2	16	24	3	1	2	3	92

c) Profils de concentration

Des profils EDS dans l'alliage, perpendiculairement à l'interface alliage/oxyde, aux différentes durées d'immersion, ont été tracés aux Figure 105, Figure 106, Figure 107 et Figure 108. Les profils généraux aux 3 temps d'immersion sont présentés en Annexe 6. Les comparaisons entre les profils aux différents temps d'immersion sont présentées ici.

La Figure 105 compare les profils d'aluminium après la préoxydation en rouge, après 500 h d'immersion en bleu et après 1000 h d'immersion en vert. Les 3 profils d'aluminium sont quasi superposables. Le profil obtenu après 500 h d'immersion (en bleu Figure 105) traverse un carbure de chrome, expliquant la chute de la concentration en Al entre 6,5 et 11,5 μm sous l'interface métal/oxyde notée M/O sur la légende des profils.

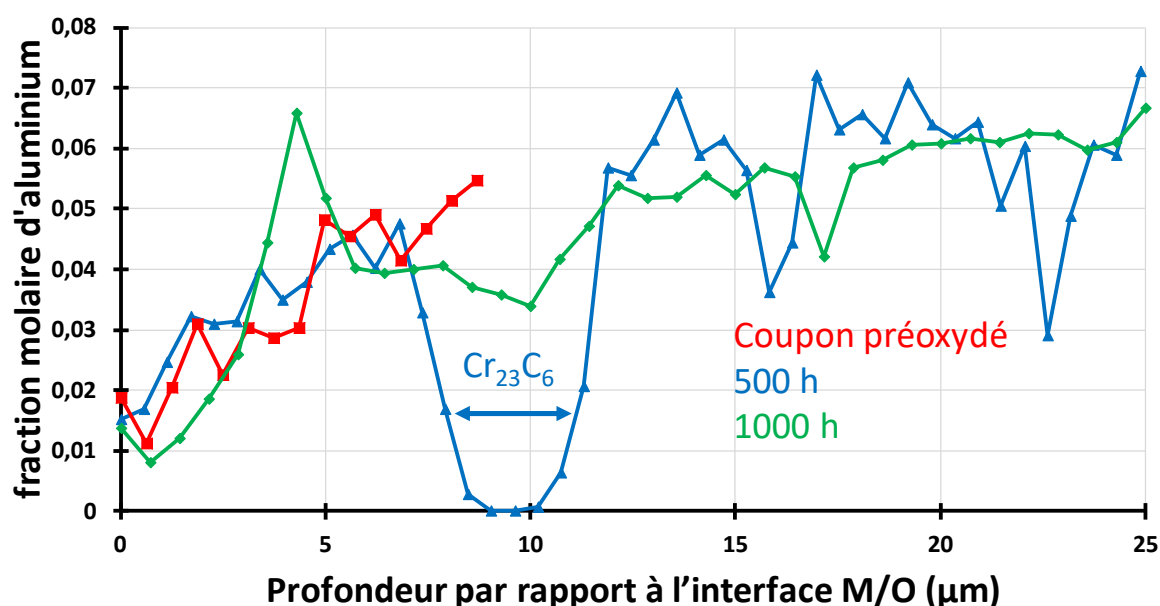


Figure 105 : Profils de la concentration en aluminium dans l'XAl4 préoxydé en rouge, immergé 500 h en bleu et immergé 1000 h en vert. Profils mesurés au MEB-EDS.

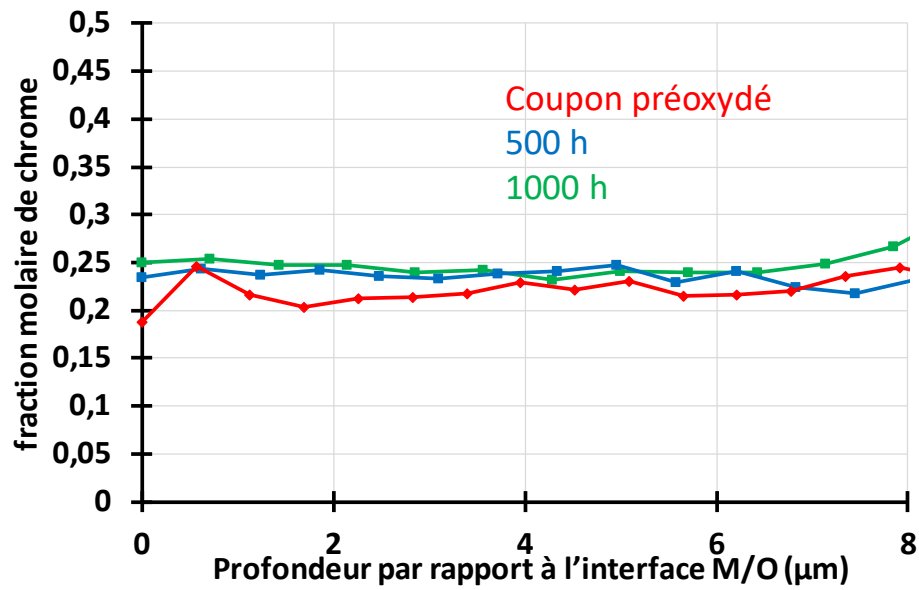


Figure 106 : Profils de fraction molaire de chrome en fonction de la profondeur par rapport à l'interface alliage/oxyde dans l'XAl4 préoxydé en rouge, dans l'XAl4 corrodé 500 h en bleu et dans l'XAl4 corrodé 1000 h en vert.

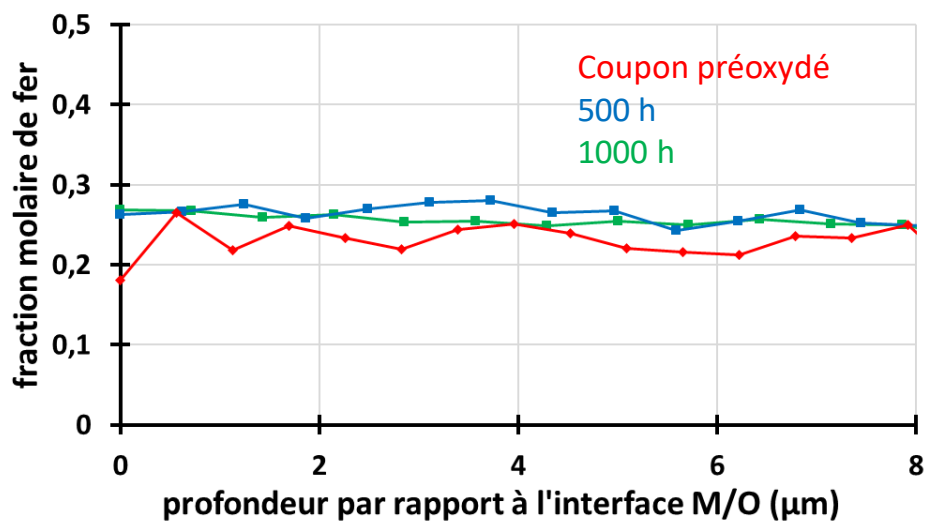


Figure 107 : Profils de fraction molaire de fer en fonction de la profondeur par rapport à l'interface alliage/oxyde dans l'XAl4 préoxydé en rouge, dans l'XAl4 corrodé 500 h en bleu et dans l'XAl4 corrodé 1000 h en vert.

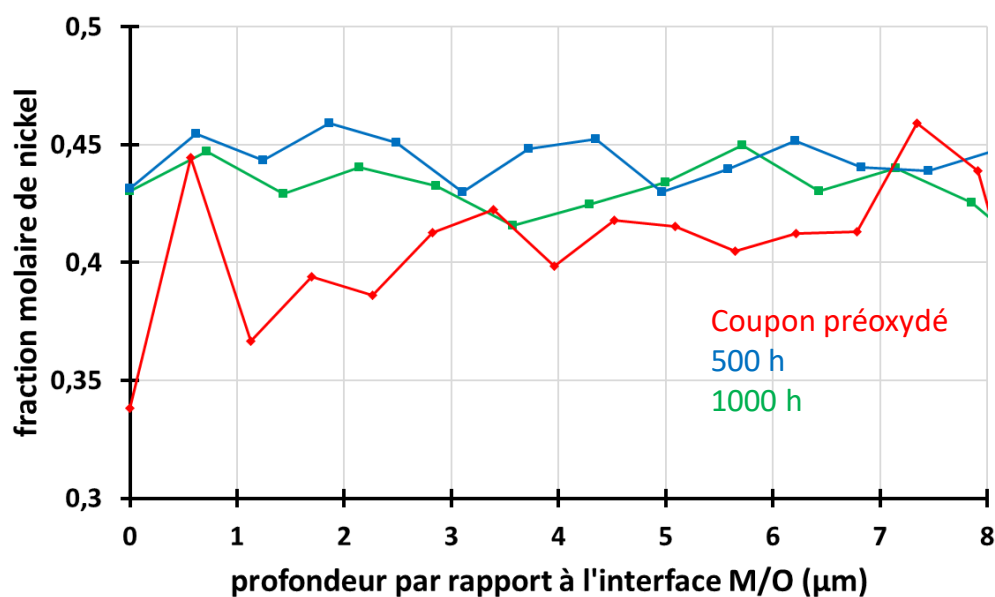


Figure 108 : Profils de fraction molaire de nickel en fonction de la profondeur par rapport à l'interface alliage/oxyde dans l'XAl4 préoxydé en rouge, dans l'XAl4 corrodé 500 h en bleu et dans l'XAl4 corrodé 1000 h en vert.

Pour l'aluminium, le profil de concentration obtenu après la préoxydation n'évolue pas au cours des immersions ce qui semble montrer qu'il ne se dissout pas et qu'il ne s'oxyde pas sous forme d'alumine.

Pour les autres éléments, la valeur de la fraction molaire à l'interface est identique à celle dans le cœur de l'alliage : il n'y a ni enrichissement ni appauvrissement. Par ailleurs, on constate que les profils après préoxydation, après 500 h et 1000 h d'immersion sont aussi quasi superposables pour le fer et le chrome qui ne semblent pas se dissoudre dans le sel car aucun appauvrissement n'est observé. L'alumine formée lors de la préoxydation jouerait alors un rôle protecteur vis-à-vis de ces éléments.

Le profil en nickel dans le coupon préoxydé montre une concentration irrégulière par rapport aux coupons immergés 500 h et 1000 h. Le fait que ces variations de concentration ne s'observent pas sur les autres profils conduit à attribuer ces irrégularités à une différence dans l'état initial du coupon (*i.e* avant la préoxydation). Le chrome ne semble pas se dissoudre alors qu'il est pourtant observé en solution dans le sel par ICP-AES. Cela suggère que le chrome dissous analysé par ICP-AES ne provient pas du chrome sous la couche d'alumine de surface mais de la dissolution préférentielle de chrome observée sur les cartographies en corrosion interne (Figure 104).

d) Tomographie X

L'échantillon d'XAl4 immergé 500 h a été observé par tomographie X. Les images brutes de tomographie X sont présentées en Annexe 7. Dans ce chapitre seules les images retravaillées (seuillées, filtrées, colorées) sont présentes. Les images de la Figure 109 montrent qu'à l'interface alliage / environnement il n'y a plus de carbures de chrome. En revanche, les carbures de Nb colorés en vert sont présents et leur quantité ne change pas au cours de la corrosion. Cela peut être attribué à la noblesse du niobium lorsqu'il est sous forme de carbures comme observé au chapitre 4.

De plus, sous l'interface alliage / environnement, un autre précipité de densité différente à celle des carbures de Cr est observable. Cette densité est de l'ordre de la densité d'un oxyde. Les images de la tomographie X (Figure 109) et des cartographies EDX (Figure 104) permettent d'identifier cette nouvelle phase comme étant celle d'oxydation interne, à savoir l'oxyde mixte MgAl_2O_4 .

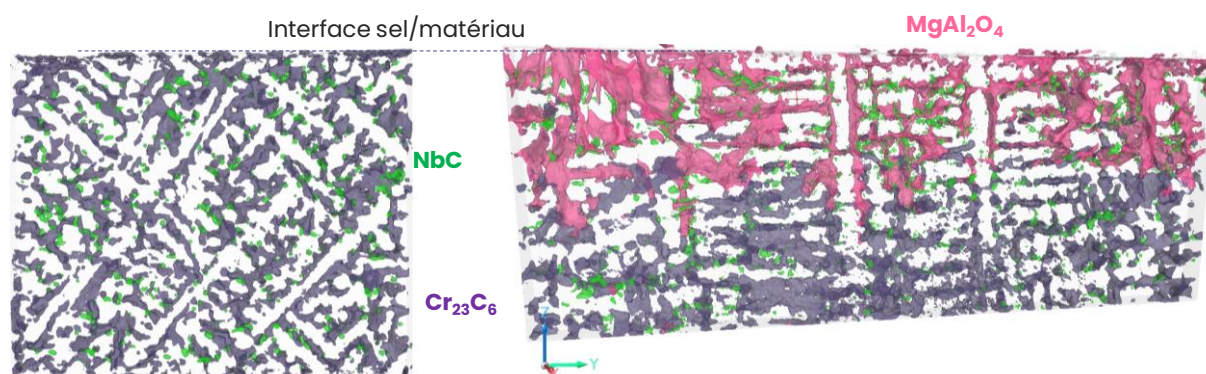


Figure 109 : Image par tomographie X de l'XAl4 avant (à gauche) et après immersion (à droite) dans NaCl-MgCl_2 à 600 °C pendant 500 h. En vert, les carbures de niobium. En rose les zones de corrosion interne attribuée à une précipitation de MgAl_2O_4 . En mauve les carbures de chrome.

La Figure 110 montre que l'espace occupé par les carbures est progressivement pris par de l'oxyde. La Figure 110c montre la continuité entre l'oxyde MgAl_2O_4 coloré en rose et les carbures colorés en mauve. Aussi le front d'oxydation interne correspond au front de corrosion des carbures. De plus les oxydes MgAl_2O_4 forment un réseau (de la même manière que les carbures) relié à la surface de l'alliage par un chemin continu.

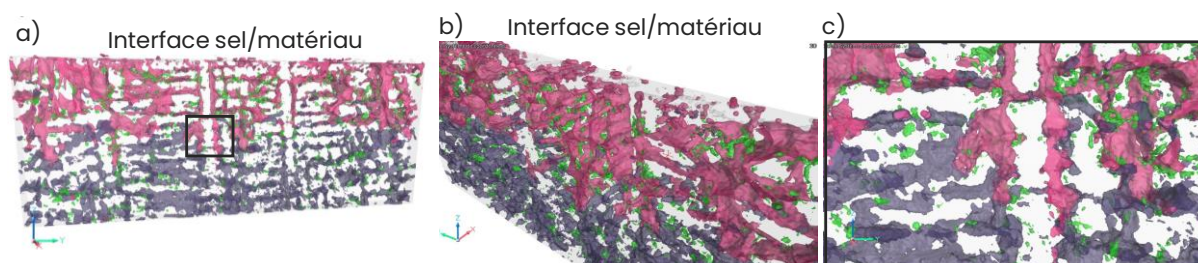


Figure 110 : Image par tomographie X de l'XAl4 préoxydé corrodé 500 h. En vert, les carbures de niobium. En rose les zones de corrosion interne attribuée à une précipitation de MgAl_2O_4 . En mauve les carbures de chrome.
a) Vue générale b) Vue de la surface c) Agrandissement de la zone encadrée en noir sur l'image (a) qui correspond à une zone de transition entre carbures non-corrodés et oxydes MgAl_2O_4 .

La Figure 110 met en évidence que la formation d'oxyde MgAl_2O_4 est liée à la dissolution des carbures de Cr. Cette observation est en accord avec les autres analyses réalisées et permet de les expliquer : la présence de chrome dissous dans le sel (Figure 100, Figure 104 et analyses ICP-AES), l'oxydation interne du faciès de corrosion (Figure 104 et Figure 110). Cela explique aussi pourquoi les produits de corrosion riches en Al-Mg-O se trouvent dans les zones appauvries en chrome sur les cartographies et sont superposés aux infiltrations de Na et Cl (Figure 104). La présence de ces derniers éléments jusqu'au front d'oxydation interne met en évidence la pénétration du sel dans l'alliage et suggère une dissolution des carbures de Cr à l'interface front d'oxydation interne/ carbure de Cr dans les pénétrations de sel.

3. Discussion

a) Croissance de la couche d'oxyde de surface et dissolution de la matrice

Afin de déterminer s'il y a eu croissance de la couche d'alumine, les épaisseurs d'oxydes ont été mesurées après la préoxydation et aux différents temps d'immersion. Lorsqu'il y avait présence d'oxyde $MgAl_2O_4$, l'épaisseur de celui-ci a été convertie en épaisseur équivalente d'alumine grâce à la formule (1). En effet la formation de l'oxyde $MgAl_2O_4$ étant issue de la réaction $MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$, une mole de $MgAl_2O_4$ formée est issue d'une mole d'alumine et donc une épaisseur de $MgAl_2O_4$ donnée est issue d'une certaine épaisseur de Al_2O_3 appelée épaisseur équivalente d'alumine, e_{eq} .

L'épaisseur équivalente d'alumine e_{eq} (μm) s'exprime de la sorte :

$$e_{eq} = e_{MgAl_2O_4} \frac{\Omega_{Al_2O_3}}{\Omega_{MgAl_2O_4}} \quad (1)$$

Où :

$e_{MgAl_2O_4}$ est l'épaisseur de $MgAl_2O_4$ mesurée en μm ,

$\Omega_{Al_2O_3}$ est le volume molaire de l'alumine en cm^3/mol : $25 cm^3/mol$.

$\Omega_{MgAl_2O_4}$ est le volume molaire de $MgAl_2O_4$ en cm^3/mol : $39 cm^3/mol$.

Le diagramme de la Figure 111 représente les épaisseurs équivalentes d'alumine pour les différents échantillons d'XA14 (préoxydé : 0 h ; 500 h ; 1000 h).

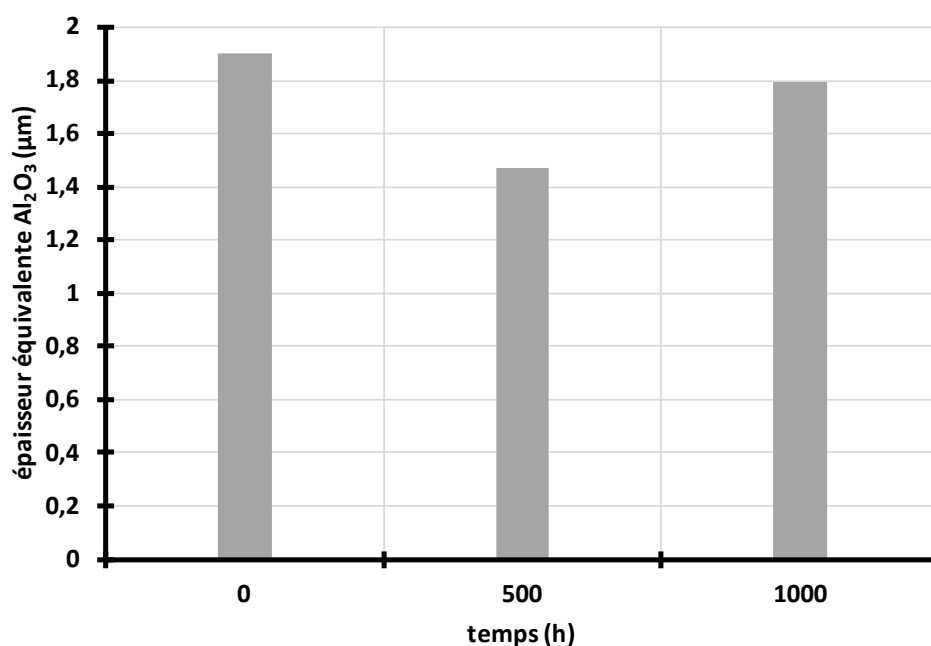


Figure 111 : Evolution de l'épaisseur équivalente d'alumine sur l'XA14 au cours du temps

Les résultats de la Figure 111 semblent montrer qu'il n'y a ni dissolution de l'alumine ni croissance de celle-ci au cours de l'immersion puisque l'épaisseur équivalente d'alumine ne varie pas significativement. Par conséquent, la consommation d'aluminium à l'interface alliage / Al_2O_3 ou $MgAl_2O_4$ est donc nulle après l'étape de préoxydation. De plus, les profils présentés à la Figure 105 montrent que la teneur en aluminium est non-nulle à l'interface métal/milieu

au bout de 500 h et 1000 h d'immersion. Cette valeur est très proche de celle mesurée avant les immersions sur le profil de l'alliage préoxydé ce qui montre qu'il n'y a pas de dissolution de l'aluminium dans le sel au cours des essais de corrosion. Afin d'expliquer la grande similitude entre les profils en aluminium présentés, le libre parcours moyen de l'aluminium à 600 °C a été estimé. Ce libre parcours moyen représente la distance qu'un atome d'aluminium peut approximativement parcourir au cours du temps pour une température donnée.

Le libre parcours moyen λ s'exprime de la sorte :

$$\lambda = \sqrt{D_{Al}t} \quad (2)$$

Où :

λ est le libre parcours moyen en cm,

D_{Al} est le coefficient de diffusion de traceur de l'aluminium dans le nickel pur en cm²/s, qui vaut $4,94 \cdot 10^{-15}$ cm²/s à 600°C d'après les données de Hasaka *et al* [90],

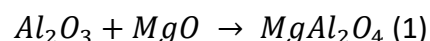
t est le temps en secondes.

Ainsi, $\lambda = 0,94 \mu\text{m}$ à $t = 500$ h et $\lambda = 1,33 \mu\text{m}$ à $t = 1000$ h. Ces résultats montrent que la diffusion de l'aluminium à 600 °C est négligeable car le libre parcours moyen est très faible par rapport à la profondeur de l'appauvrissement observé qui est d'environ 15 μm .

Ces résultats permettent d'affirmer qu'il n'y a pas de consommation d'aluminium à l'interface métal/sel au cours des immersions :

- la valeur de la concentration en Al à l'interface alliage / oxyde varie peu dans le temps : 2% après préoxydation et 1,5% après 500 h et 1000h, Figure 105
- et la faible diffusion de l'aluminium explique pourquoi les 3 profils EDS sont si proches.

Par conséquent on peut affirmer qu'il n'y a pas de croissance de la couche d'oxyde, ni de dissolution d'aluminium. Le MgAl_2O_4 observé est donc uniquement dû à la transformation de l'alumine formée lors de la préoxydation par la réaction suivante :



Cette réaction est thermodynamiquement possible comme le montre le diagramme de prédominance de l'aluminium tracé Figure 116 à partir des conditions expérimentales. La stabilité thermodynamique des différents composés formés sera discutée par la suite.

L'absence de déchromisation et d'appauvrissement en fer à l'interface alliage/oxyde (Figure 104) suggère une absence de dissolution du chrome et du fer de la matrice de l'alliage. Ceci peut être le signe d'une capacité protectrice de la couche d'alumine puis de la couche de MgAl_2O_4 .

*b) Dissolution des carbures de chrome, formation des oxydes internes
MgAl₂O₄ et modélisation de la profondeur d'oxydation interne*

La présence de Na et Cl au fond des zones corrodées (parfois jusqu'à 176 μm de profondeur) plaide en faveur d'un mécanisme de dissolution des carbures de chrome en phase liquide avec une infiltration de sel et la formation de l'oxyde MgAl_2O_4 dans ces infiltrations. Cette

hypothèse est consolidée par des images MEB qui montrent la présence de sel autour de précipités d'oxydes $MgAl_2O_4$, dont un exemple est donné Figure 112. Supposons donc l'infiltration de sel liquide jusqu'au carbure et la formation de l'oxyde $MgAl_2O_4$ au sein de l'infiltration de sel telle qu'observable Figure 112a et illustrée Figure 112b.

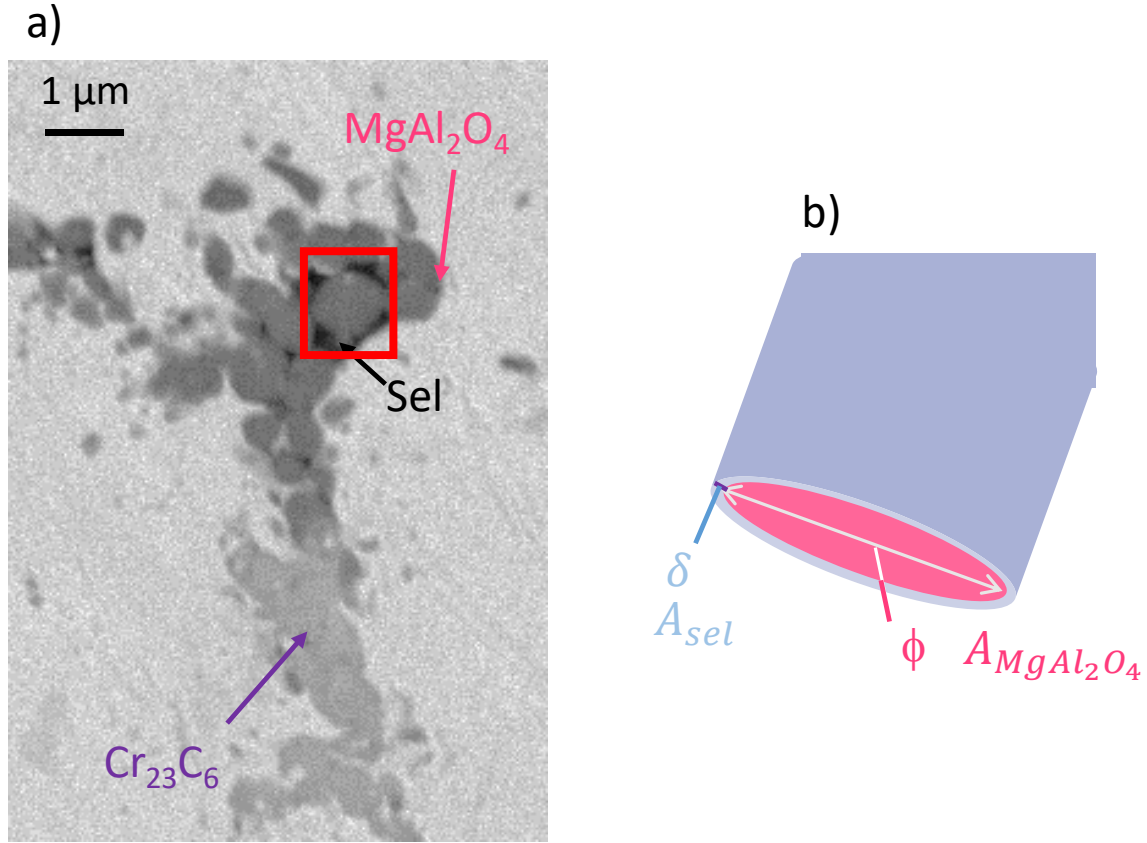


Figure 112 : a) Photo MEB d'une infiltration de sel autour d'un oxyde $MgAl_2O_4$ et b) schéma de l'infiltration de sel autour d'un précipité d'oxyde interne.

Les analyses de pointés EDS dans les précipités d'oxydation interne permettent de calculer la quantité de sel présent au contact de l'oxyde interne et donc préalablement au contact des carbures de chrome. Le volume élémentaire analysé contient le précipité de $MgAl_2O_4$ formé mais également la couche de sel que l'on suppose être présente autour. Les épaisseurs relatives des couches de sel et d'oxyde $MgAl_2O_4$ peuvent être calculées grâce aux fractions atomiques de Cl et de Mg dans le pointé EDS. En effet, toute la quantité de Cl mesurée est présente dans la couche de sel autour de $MgAl_2O_4$ et tout le Mg est considéré comme présent dans l'oxyde uniquement (la quantité de sel étant bien plus faible que celle d'oxyde, la quantité de Mg présente dans le sel est négligée par rapport à celle dans l'oxyde).

Ainsi le rapport entre l'épaisseur de la couche de sel, δ , et l'épaisseur, ϕ , de l'oxyde $MgAl_2O_4$ est proportionnel au rapport de la concentration en Mg et en Cl dans le pointé EDX et il s'exprime par l'expression suivante :

$$\delta = \phi \frac{\Omega_{NaCl}}{\Omega_{MgAl_2O_4}} \frac{[Cl]_{at}^{EDX}}{[Mg]_{at}^{EDX}} \quad (3)$$

Où ϕ est le diamètre du précipité d'oxyde en μm ,

Ω_{NaCl} est le volume molaire de NaCl qui vaut $29 \text{ cm}^3/\text{mol}$,

$\Omega_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}$ est le volume molaire de MgAl_2O_4 qui vaut $28,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$[\text{Cl}]_{\text{at}}^{\text{EDX}}$ et $[\text{Mg}]_{\text{at}}^{\text{EDX}}$ sont les fractions atomiques de chlore et de magnésium dans le pointé EDX.

Selon les pointés EDX réalisés, l'épaisseur de la couche de sel, δ , vaut entre 200 et 400 nm ce qui peut correspondre à une phase liquide comme présumé initialement. Par conséquent on peut en conclure que les carbures peuvent se dissoudre en phase liquide et que la présence de Cl en front d'oxydation interne ne correspond pas à une diffusion de Cl et Na en phase solide mais bien à une infiltration de sel liquide comme précédemment évoqué. Grâce à ces résultats, on peut alors supposer que les carbures de Cr se dissolvent dans des infiltrations de sel liquide d'épaisseur 200-400 nm et que l'oxyde croît dans le volume laissé libre par la dissolution des carbures. Le fait que l'oxyde interne MgAl_2O_4 ne prend pas plus d'espace que le volume laissé libre par la dissolution des carbures (Figure 110, Figure 112) peut s'expliquer par une formation de l'oxyde interne MgAl_2O_4 par oxydation de Al^0 présent dans l'alliage, au voisinage des carbures, en Al^{3+} et une précipitation sous forme de MgAl_2O_4 lorsque la limite de solubilité est atteinte avec un apport de O par diffusion dans le sel. En effet, la Figure 112 montre que l'oxyde MgAl_2O_4 ne croît pas directement à l'interface alliage/infiltration de sel selon une couche continue mais plutôt via des précipités de forme sphérique. La dissolution des carbures de chrome et la formation de l'oxyde interne semblent donc se dérouler selon le mécanisme suivant et illustré par les images MEB et le schéma de la Figure 113 :

- les carbures de chrome se dissolvent au contact des infiltrations de sel ;
- le chrome diffuse dans les infiltrations de sel jusqu'à l'interface échantillon / sel puis dans le cœur du sel et enrichit le sel en chrome, comme mesuré par électrochimie et par ICP-AES ;
- le carbone peut soit diffuser dans l'alliage soit diffuser dans le sel comme le chrome ;
- l'aluminium présent au voisinage des carbures de chrome dissous se dissout dans les infiltrations de sel sous forme Al^{3+} ;
- la diffusion de O^{2-} dans le sel permet une précipitation de l'oxyde MgAl_2O_4 dans les infiltrations de sel.

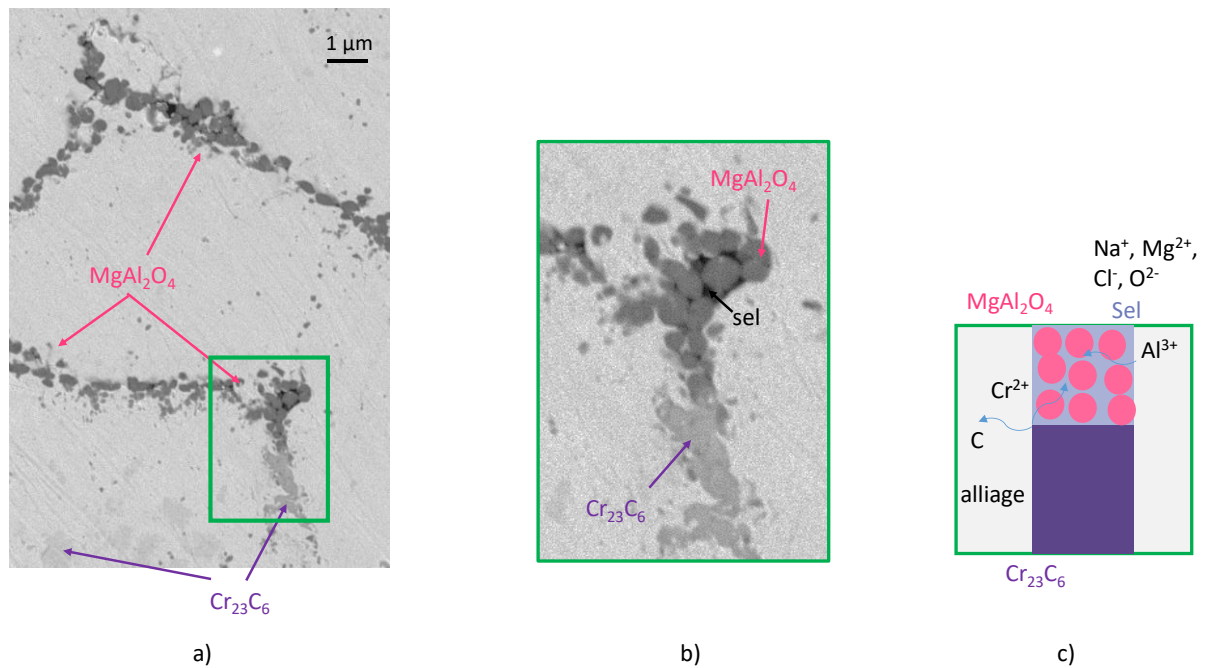


Figure 113 : a) Photo MEB-BSE d'une oxydation interne ; b) zoom de cette oxydation interne à l'interface oxydation interne $MgAl_2O_4$ /carbure de chrome ; c) schéma de l'interface oxyde $MgAl_2O_4$ /carbure de chrome/ infiltration de sel/ alliage.

Comme le front d'oxydation interne correspond au front de dissolution des carbures, la profondeur d'oxydation interne peut être limitée par la vitesse de dissolution des carbures.

Une régression linéaire effectuée sur les deux valeurs de profondeur d'oxydation interne (à 500 h et à 1000 h) de la Figure 103 entrainerait une profondeur d'oxydation de 55 μm à $t=0$. Cette valeur n'étant pas cohérente, une cinétique linéaire est peu probable.

Supposons alors que cette profondeur de front de corrosion des carbures/ front d'oxydation interne soit limitée par la diffusion du chrome (et peut être du carbone) dans les infiltrations de sel liquide comme représenté sur la Figure 114.

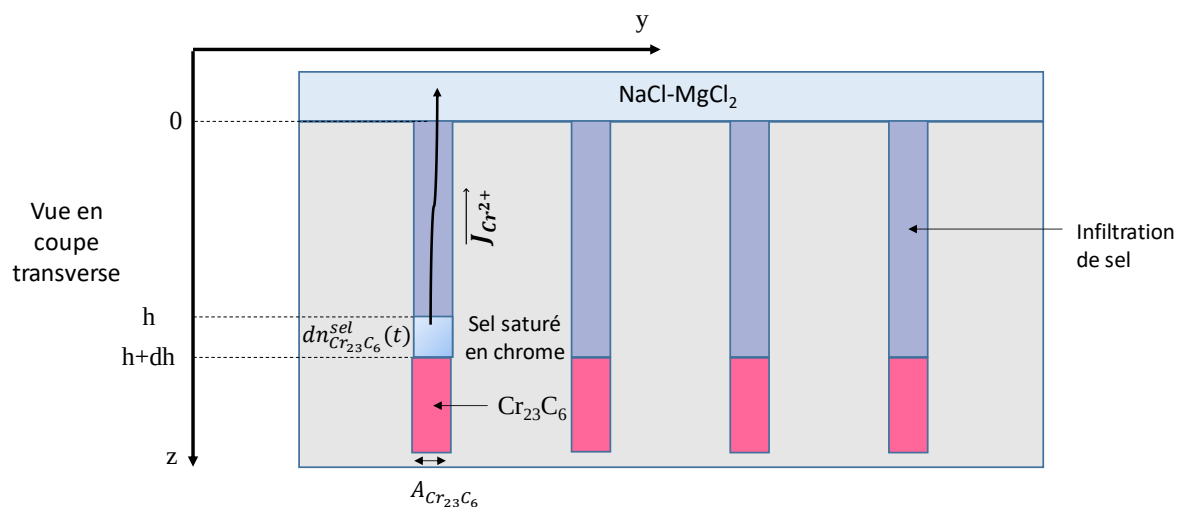


Figure 114 : Schéma du modèle de dissolution des carbures de chrome

En considérant que la profondeur de corrosion est pilotée par la dissolution des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ dans le sel et que le sel est saturé en chrome à l'interface carbure/sel et que la concentration de chrome est négligeable dans le réacteur par rapport à la limite de solubilité du chrome ; alors la quantité de carbures corrodés s'exprime par l'équation de Fick en dimension 1 :

$$\frac{1}{S} \frac{dn_{Cr_{23}C_6}^{sel}}{dt} = -D_{Cr}^{sel} \frac{\partial C_{Cr}^{sel}}{\partial z} = -D_{Cr}^{sel} \frac{S_{Cr}^{sel}}{h} \quad (4)$$

en faisant l'hypothèse que le sel est saturé en chrome en $z=h$ et que sa concentration est nulle en $z=0$.

Où :

$n_{Cr_{23}C_6}^{sel}$ est la quantité de chrome dissous issue de la dissolution des carbures de chrome.

h est la profondeur maximale de corrosion en cm.

t est le temps d'immersion en secondes.

D_{Cr}^{sel} est le coefficient de diffusion du chrome en cm^2/s dans le sel $NaCl-MgCl_2$ à $600^\circ C$, qui est considéré égal à $10^{-5} cm^2/s$, valeur approximative de coefficient de diffusion dans un liquide et estimée au chapitre 3.

S_{Cr}^{sel} est la limite de solubilité du chrome en mol/cm^3 dans le sel $NaCl-MgCl_2$ à $600^\circ C$, qui est un paramètre ajustable sur les points expérimentaux.

S est la surface de dissolution des carbures et qui correspond donc à A_{sel} en cm^2 , située à la base des cylindres Figure 112b et calculée grâce aux valeurs de δ et ϕ .

Or,

$$dn_{Cr_{23}C_6}^{sel} = \frac{23dV_{Cr_{23}C_6}}{\Omega_{Cr_{23}C_6}} = \frac{23A_{Cr_{23}C_6}dh}{\Omega_{Cr_{23}C_6}} \text{ comme schématisé sur la Figure 114.}$$

Où $V_{Cr_{23}C_6}$ est le volume de carbure de chrome qui s'est dissous en cm^3 ,

$\Omega_{Cr_{23}C_6}$ est le volume molaire de $Cr_{23}C_6$ qui vaut $176 cm^3/mol$.

$A_{Cr_{23}C_6}$ est l'aire en cm^2 du carbure corrodé dans le plan situé à la base des cylindres Figure 112b et calculée grâce aux valeurs de δ et ϕ .

Le volume d'une mole de chrome contenue dans le carbure de chrome de stœchiométrie $Cr_{23}C_6$ est égal à $\frac{23}{\Omega_{Cr_{23}C_6}}$.

Ainsi, en remplaçant chaque terme, on obtient :

$$\frac{1}{A_{sel}} \frac{23A_{Cr_{23}C_6}dh}{\Omega_{Cr_{23}C_6}dt} = -D_{Cr}^{sel} \frac{S_{Cr}^{sel}}{h}$$

En regroupant les termes et en intégrant, on obtient l'expression suivante :

$$h(t) = \left[2 \frac{\Omega_{Cr_{23}C_6}}{23} D_{Cr}^{sel} S_{Cr}^{sel} \frac{A_{sel}}{A_{Cr_{23}C_6}} t \right]^{1/2} \quad (5)$$

La Figure 115 présente les points expérimentaux de profondeur affectée par la dissolution des carbures et par l'oxydation interne en fonction du temps et le modèle de diffusion de Cr dans les infiltrations de sel représenté par l'expression (5). Le modèle est ajusté sur les points expérimentaux pour une valeur de S_{Cr}^{sel} égale à 1.10^{-3} mol/cm³. Cette valeur n'étant pas connue, il est impossible de conclure sur la validité de cette hypothèse de limitation cinétique par la diffusion de Cr dans les infiltrations de sel. Cependant c'est une valeur réaliste, permettant de ne pas réfuter cette proposition.

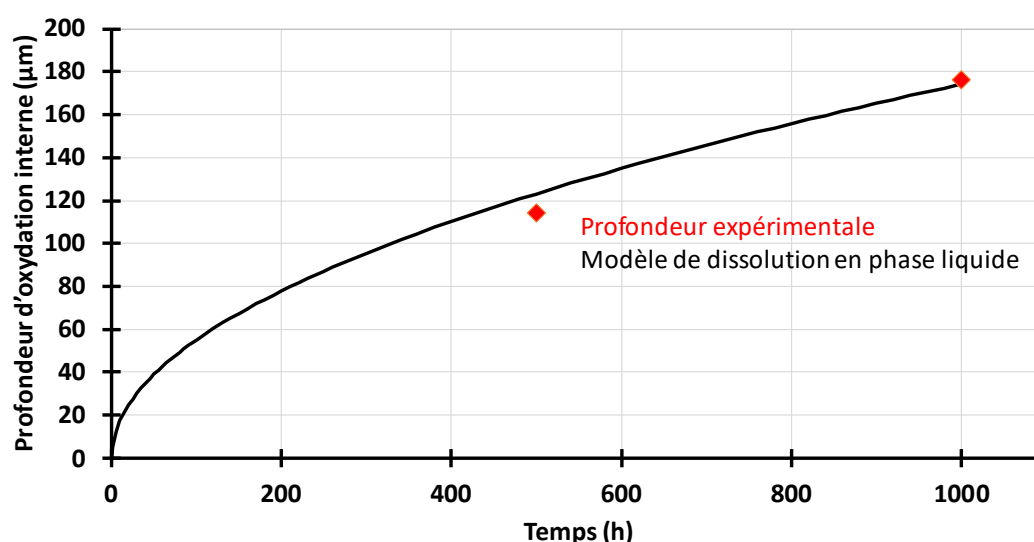


Figure 115 : Profondeur expérimentale de carbures corrodés, en rouge, et modèle cinétique de dissolution des carbures par diffusion de Cr dans les infiltrations de sel, en noir.

c) Diagrammes de prédominances et prévisions thermodynamiques

Les diagrammes de prédominance des différents éléments de l'alliage ont été tracés Figure 116 grâce à la base de données HSC 7.1 et avec les conditions suivantes : les activités des éléments métalliques valent leurs activités dans l'alliage telles que simulées par Thermocalc, les activités des éléments dissous valent leurs concentrations en mol/L déterminées dans le sel par ICP-AES et données au début du chapitre car les coefficients d'activités de ces éléments dans le sel ne sont pas connus : 2.10^{-4} mol/L pour Al et 10^{-5} mol/L pour Cr, Fe et Ni ce qui correspond à la limite de détection de l'appareil. L'activité de Mg^{2+} est considérée égale à 0,45 et celle de Cl^- est égale à 1. Toutes les autres activités valent 1. Ces droites de séparation de domaines sont représentées en tirets. Le domaine hachuré en rouge (Figure 116 b) correspond au domaine de stabilité de l'alumine qui est le domaine cible dans la recherche d'une protection contre la corrosion.

Sur la Figure 116a, les traits noirs correspondent au diagramme du chrome dans l'alliage et les bleus au chrome dans les carbures $Cr_{23}C_6$. Sur la Figure 116b, les traits noirs correspondent au diagramme de l'aluminium dans lequel toutes les activités valent 1. Ces diagrammes permettent de situer l'alliage dans les conditions décrites d'après les hypothèses posées et de

comparer les espèces observées aux prédictions thermodynamiques pour discuter le comportement en corrosion de l'alliage. Le potentiel du sel est représenté par un trait orange et permet de mieux lire les différents domaines correspondant à ce potentiel.

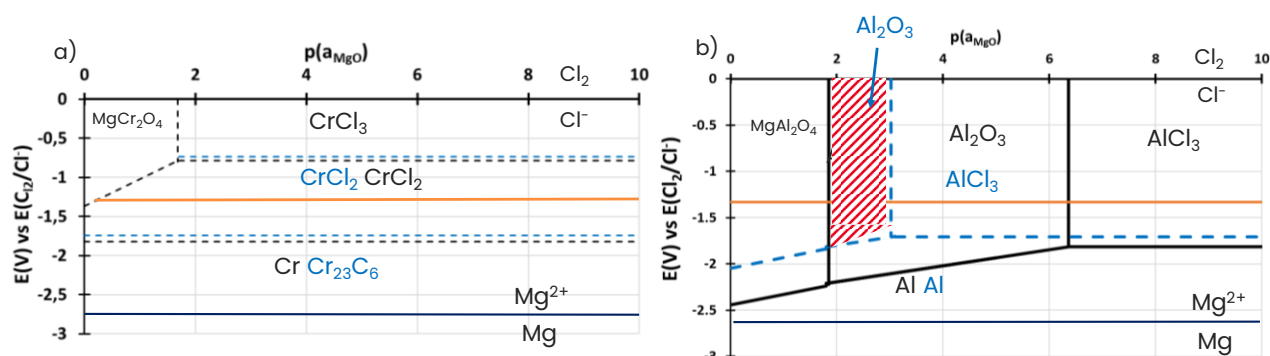


Figure 116 : a) Diagramme de prédominance du chrome métal en noir, du chrome dans les carbures en bleu. b) diagramme de prédominance de l'aluminium. En tirets, les activités des éléments métalliques valent leurs activités dans l'alliage telles que simulées par Thermocalc, les activités des éléments dissous valent leurs concentrations déterminées dans le sel par ICP-AES en mol/L. L'activité de Mg^{2+} est considérée égale à 0,45 et celle de Cl^- est égale à 1. Toutes les autres activités valent 1. En traits pleins, toutes les activités valent 1. Le domaine de stabilité de l'alumine dans les conditions expérimentales est hachuré en rouge. Base de données HSC 7.1

La prédiction du diagramme montre qu'il est possible que $MgAl_2O_4$, Al_2O_3 et $AlCl_3$ se forment au potentiel du sel. Cela correspond aux observations qui ont montré l'existence de $MgAl_2O_4$. Il existe un domaine de prédominance de l'alumine hachuré en rouge qui est particulièrement d'intérêt dans cette étude. Une maîtrise suffisante des paramètres du sel pourrait permettre de stabiliser l'alumine.

D'après les diagrammes, $MgCr_2O_4$ pourrait se former mais cet oxyde n'est pas observé. En effet, le potentiel du sel est quasiment intégralement compris dans le domaine de prédominance de $CrCl_2$. Afin de se rapprocher de la réalité du mécanisme de corrosion, la dissolution du carbure $Cr_{23}C_6$ en $CrCl_2$ a été ajoutée au diagramme Figure 116a. Le diagramme change assez peu. L'imprécision liées aux données thermodynamiques utilisées conduit à un placement de la frontière des domaines qui n'est pas assez précis pour pouvoir juger de ce genre de cas limite. En effet, les données thermodynamiques utilisées dans la base de données HSC 7.1 concernant $Cr_{23}C_6$ et $CrCl_2$ proviennent de publications dont le milieu d'étude n'est pas les sels fondus [91]. Cependant, les diagrammes ne sont pas en contradiction avec l'expérience puisque Cr^{2+} est bien observé dans le sel.

Ces diagrammes permettent de prévoir le comportement des éléments lorsque les conditions expérimentales sont éloignées des frontières de domaine comme c'est le cas pour l'aluminium. En revanche, le fer devrait se dissoudre comme le montre la Figure 117a mais aucune dissolution du fer n'est observée. Le potentiel du sel se trouve entre les potentiels du fer dans le cas où les activités valent 1 en traits pleins et le cas où les activités ont été modifiées pour décrire les conditions expérimentales en tirets : l'activité du fer vaut 0,41 et celle en nickel vaut 0,6. Les activités des éléments dissous valent leurs concentrations en mol/L déterminées dans le sel par ICP-AES et données au début du chapitre : 10^{-5} mol/L pour Fe et Ni ce qui correspond à la limite de détection de l'appareil. L'activité de Mg^{2+} est considérée

égale à 0,45 et celle de Cl^- est égale à 1. Toutes les autres activités valent 1. Ce cas est l'exemple parfait des cas limites pour lesquels les diagrammes ne permettent pas de trancher. Le comportement du nickel est en accord avec le diagramme tracé dans la Figure 117b : il ne se dissout pas.

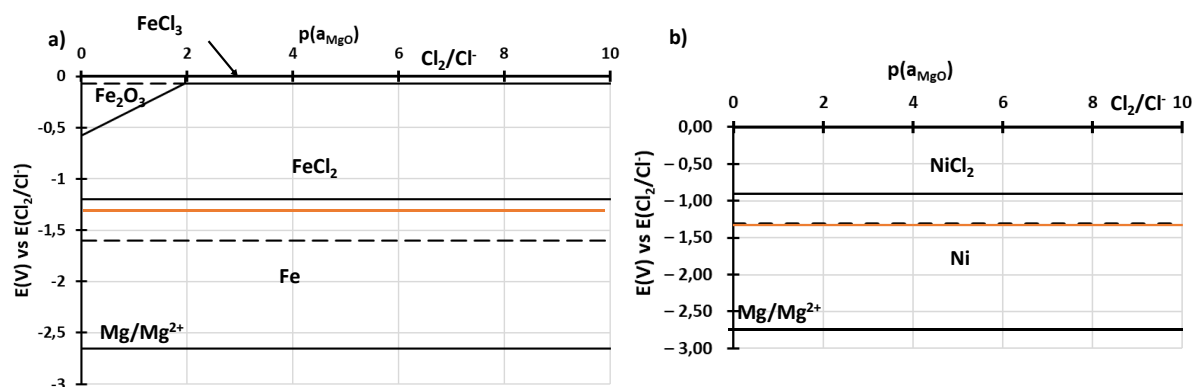


Figure 117 : a) Diagramme de prédominance du fer. b) diagramme de prédominance du nickel. En tirets, les activités des éléments métalliques valent leurs activités dans l'alliage telles que simulées par Thermocalc, les activités des éléments métalliques valent leurs activités dans l'alliage telles que simulées par Thermocalc, les activités des éléments dissous valent leurs concentrations déterminées dans le sel par ICP-AES en mol/L. L'activité de Mg^{2+} est considérée égale à 0,45 et celle de Cl^- est égale à 1. Toutes les autres activités valent 1. En traits pleins, toutes les activités valent 1. Base de données HSC 7.1

d) Mécanisme de corrosion de l'XAl4

Ces différentes observations et ces modélisations permettent de proposer le mécanisme de corrosion suivant, représenté Figure 118.

Lors de l'immersion, la couche d'alumine protège le chrome de l'alliage (Figure 106) de la dissolution et se transforme en MgAl_2O_4 (Figure 104) par réaction avec MgO dissous dans le sel. Il n'y a pas de croissance d'alumine, ni de dissolution de l'aluminium à la surface de l'alliage (Figure 111, Figure 118b). Les carbures de chrome débouchant à travers la couche d'alumine se dissolvent alors et le sel s'infiltre dans le matériau en suivant le réseau de carbures primaires comme l'a montrée la tomographie X (Figure 110, Figure 118b). Le sel s'infiltre et dissout les carbures de chrome et le chrome de la matrice adjacente via un mécanisme en phase liquide et l'aluminium de l'alliage réagit avec Mg et O pour donner, là encore, MgAl_2O_4 . La forme sphérique des précipités de MgAl_2O_4 (Figure 112a) et leur croissance dans le volume laissé libre par la dissolution des carbures suggèrent un mécanisme de formation en deux étapes : une première étape d'oxydation de Al^0 en Al^{3+} et une seconde étape de précipitation de Al^{3+} en MgAl_2O_4 limitée par la diffusion de Mg^{2+} et O^{2-} dans le sel. Cette formation de MgAl_2O_4 en deux étapes est, de plus, cohérente avec l'absence de MgCr_2O_4 . En effet, selon le diagramme de prédominance de Cr (Figure 116a), un oxyde MgCr_2O_4 devrait se former dans les infiltrations de sel concomitamment avec l'oxyde MgAl_2O_4 . La quantité de Mg^{2+} et O^{2-} étant limitée dans ces infiltrations, on peut supposer que la plus importante stabilité de MgAl_2O_4 par rapport à MgCr_2O_4 entraîne la formation de MgAl_2O_4 et Cr^{3+} qui est, par ailleurs, stable dans ces conditions (Figure 116a). La profondeur de dissolution des carbures / d'oxydation interne pourrait être limitée par la diffusion des espèces dissoutes comme Cr^{3+} dans les infiltrations de sel (Figure 115).

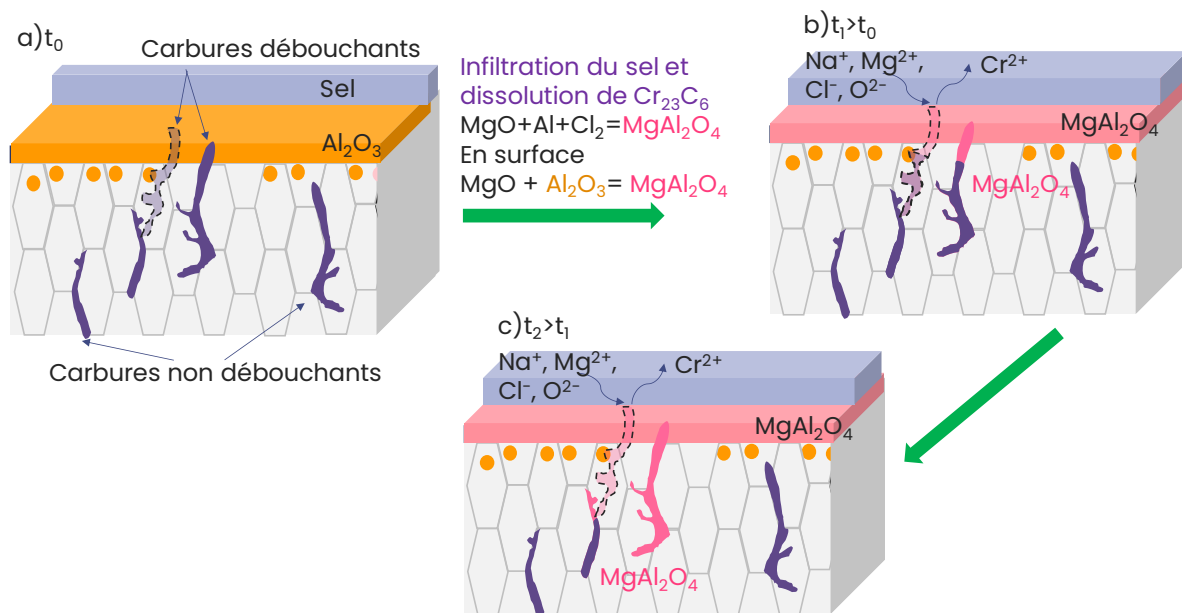


Figure 118 : Schéma du mécanisme de corrosion proposé pour l'XAl4 préoxydé. a) après préoxydation à $t=0$; b) au début de la dissolution des carbures c) dans un stade avancé de la corrosion

L'absence de dissolution du chrome et du fer de la matrice, sous-jacente à la couche d'alumine (voir Figure 8 et Figure 9), dans le sel va à l'encontre des prédictions thermodynamiques (Figure 116a et Figure 117a). Deux mécanismes peuvent être envisagés pour l'expliquer :

- le premier est un mécanisme de protection par les carbures de chrome qui jouent alors un rôle d'anode sacrificielle. Dans ce cas, les carbures de chrome seraient moins nobles que le chrome de la matrice contrairement aux prédictions thermodynamiques (Figure 116a) où la stabilité de Cr_{23}C_6 est très proche (légèrement plus stable) que celle de Cr métallique.
- Le second est une protection par l'oxyde Al_2O_3 se transformant au cours de l'essai en oxyde mixte MgAl_2O_4 . Ces oxydes seraient donc protecteurs empêchant toute dissolution de Cr et Fe.

Il n'est pas possible à l'heure actuelle de trancher entre ces deux possibilités.

I.B Phase gaz

1. Observations

La partie du coupon d'XAl4 corrodé pendant 500 h en phase gazeuse a été caractérisée par MEB. Le faciès de corrosion est assez similaire à ce qui est observé en phase liquide bien que la corrosion des carbures de chrome soit moins importante car il y a moins de carbures corrodés.

La Figure 121 montre à la surface du coupon une couche de sel solidifiée. On peut supposer que la partie du coupon exposée à la phase gaz est recouverte d'une pellicule de sel liquide par condensation des vapeurs de sel. Des cartographies EDS montrent que la couche à la surface de l'échantillon est composée d'Al-Mg-O. Cependant ces zones ne sont pas assez planes pour permettre d'y réaliser des pointés EDS quantitatifs. Par analogie avec ce qui a été

observé précédemment en phase liquide, on considèrera que cet oxyde est le spinelle MgAl_2O_4 .

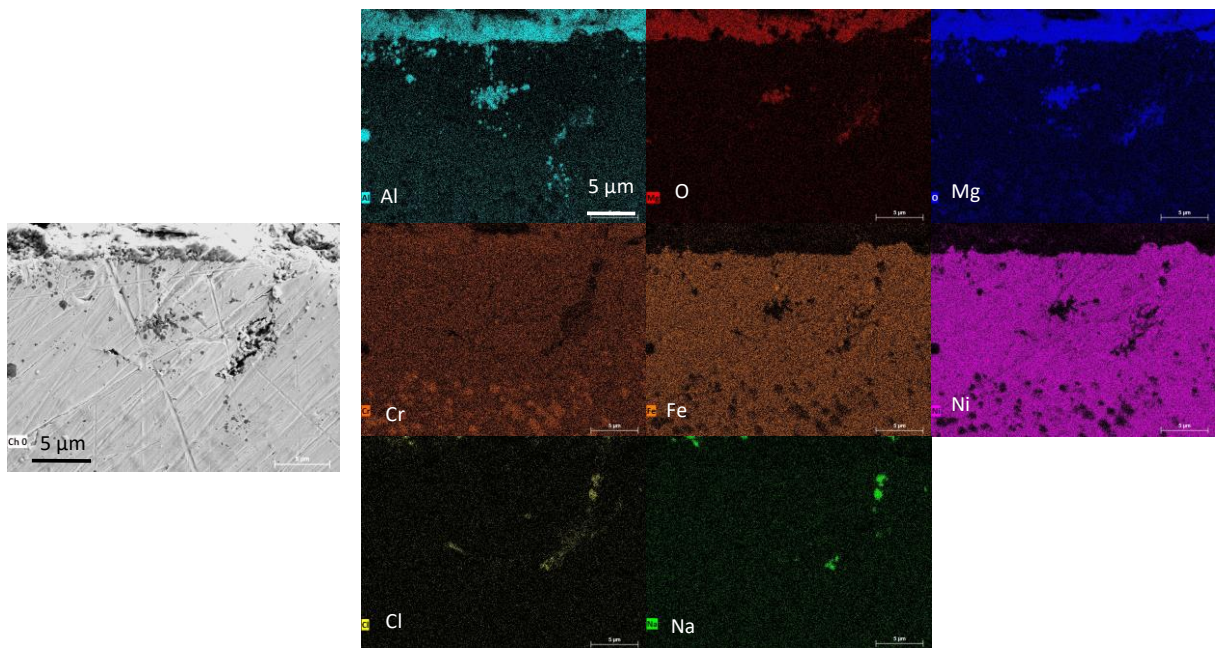


Figure 119 : Photo MEB-BSE et cartographie EDS de la surface de l'XA14 corrodé 500 h en phase gaz dans NaCl-MgCl_2 .

Une observation plus approfondie des zones de corrosion interne, Figure 120, montre la présence de précipités cubiques dans cette zone. Grâce aux cartographies réalisées, il est possible d'identifier le produit de corrosion MgAl_2O_4 là où Mg, Al, O se recouvrent et de voir que ces précipités cubiques entourés en blanc sont composés de Na et de Cl. Par analogie avec les paragraphes précédents, on peut conclure à une dissolution des carbures de chrome par infiltration de sel et une précipitation de MgAl_2O_4 .

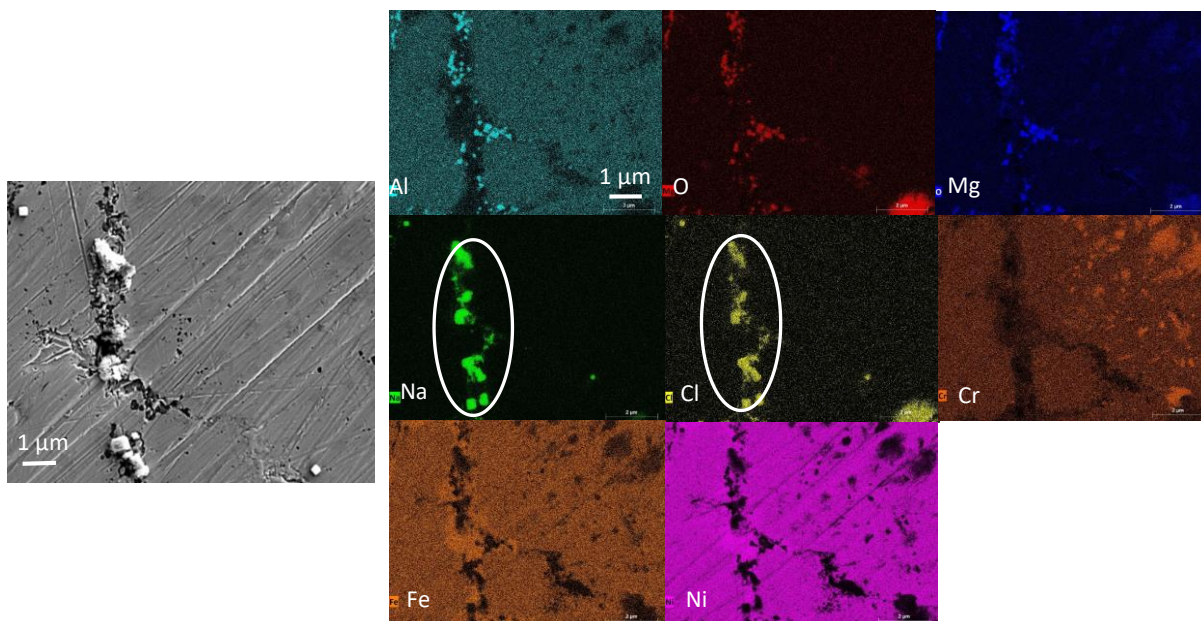


Figure 120 : Image MEB-SE et cartographie EDS d'une zone de corrosion interne dans l'XAl4 corrodé 500 h en phase gaz dans NaCl-MgCl₂.

Des profils EDS ont été réalisés, parallèlement à l'interface alliage / environnement, en traversant les précipités de MgAl₂O₄ internes comme le montre la Figure 121 dans les zones de dissolution des carbures afin d'étudier le processus de dissolution de ceux-ci. Deux profils ont été réalisés à 2 profondeurs différentes afin de pouvoir observer l'évolution temporelle de la corrosion du chrome : le profil 1 plus proche de l'interface alliage / environnement correspond à une dissolution effectuée à une durée antérieure à celle du profil 2. Ces profils de Cr sont présentés sur la Figure 122.

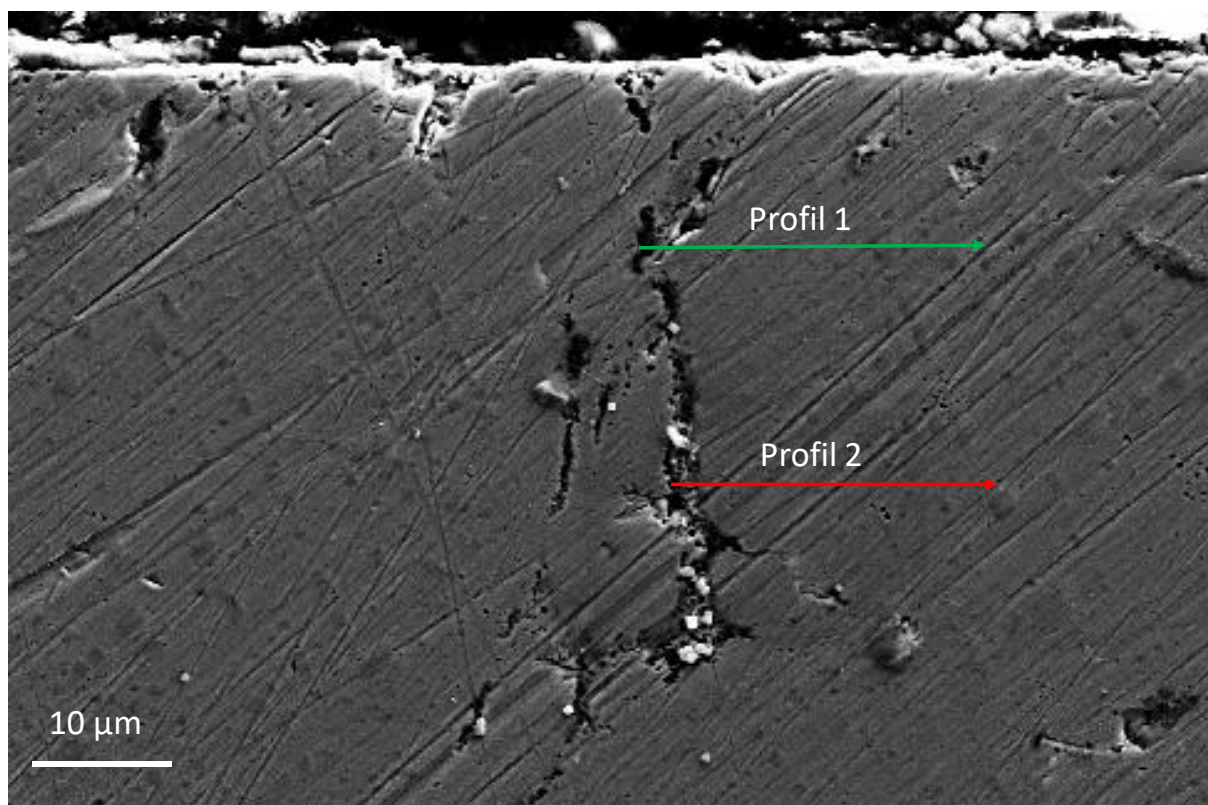


Figure 121 : Image MEB-SE de l'XAl4 corrodé 500 h en phase gaz dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Polissage au kerdane, sous air.

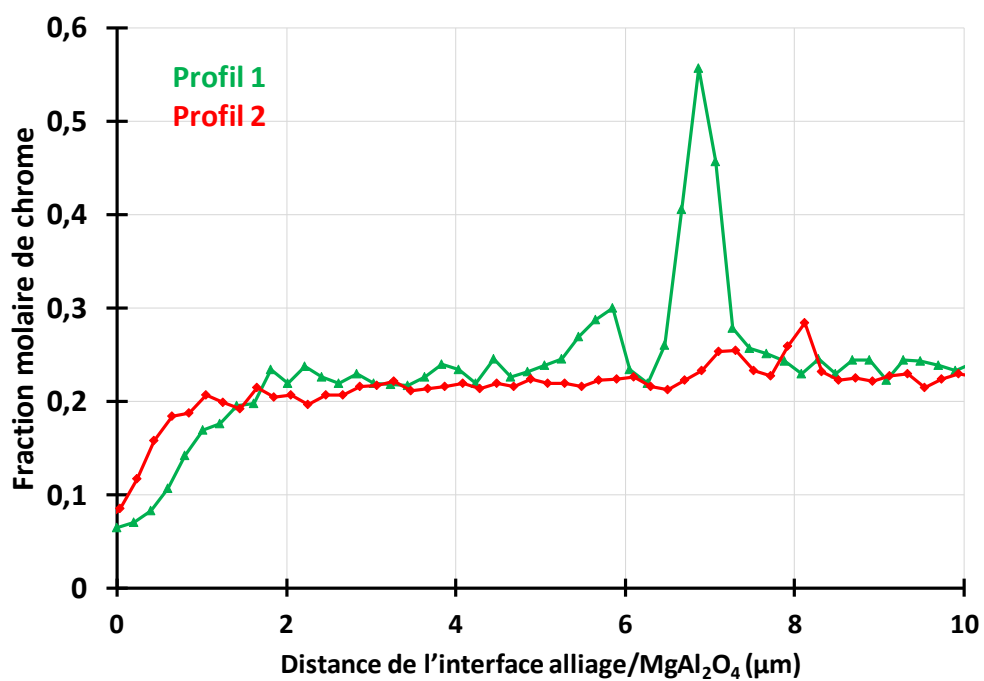


Figure 122 : Profils de la fraction atomique en chrome dans l'XAl4 corrodé 500 h en phase gaz en fonction de la distance par rapport à l'interface alliage/précipité de MgAl₂O₄. Profil 1 en vert et profil 2 en rouge (la localisation des profils est présentée sur la Figure 121)

La distance de déchromisation est légèrement plus élevée pour le profil 1 qui est situé plus proche de la surface. Ce résultat s'explique par le fait que le profil 1 se situe dans une zone plus proche de l'interface alliage / environnement et donc en interaction avec l'environnement corrosif depuis une durée plus importante que la zone représentative du profil 2. Cette différence de distance de déchromisation suggère que l'étape limitante de la dissolution latérale de Cr est liée à la diffusion de Cr dans la matrice. Cette supposition est étudiée dans le paragraphe suivant.

Les profils de fer ont la même allure que ceux du chrome et sont présentés Figure 123.

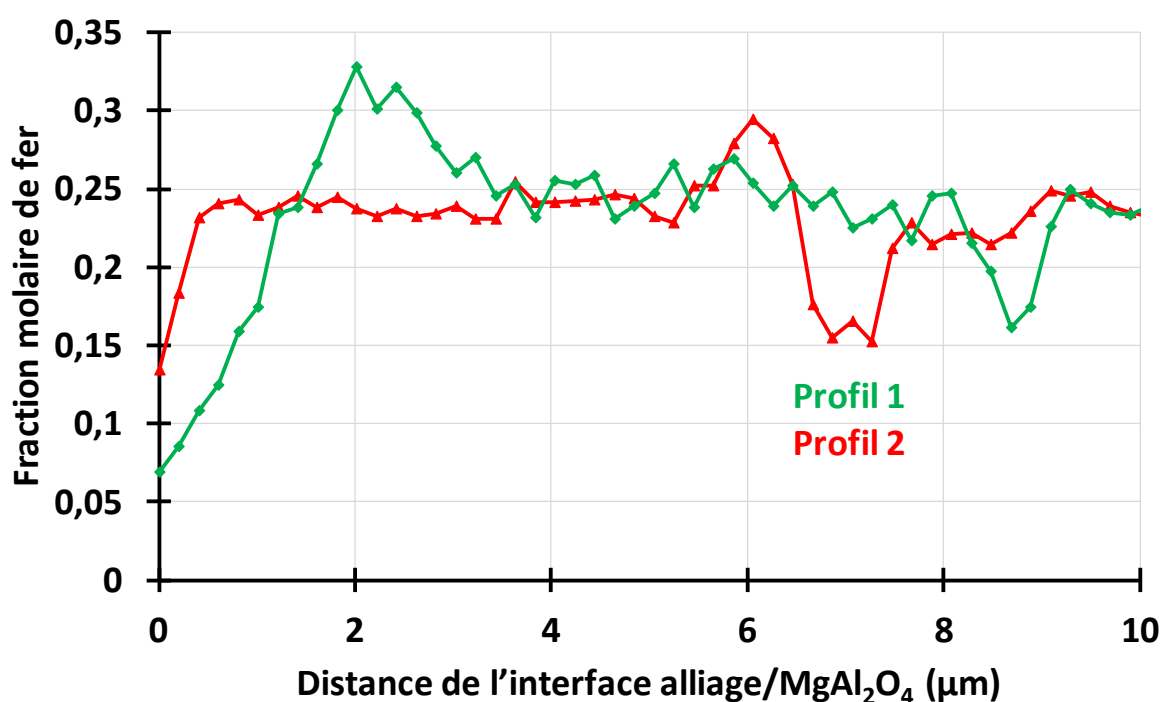


Figure 123 : Profils de la fraction atomique en fer dans l'XA14 corrodé 500 h en phase gaz en fonction de la distance par rapport à l'interface alliage/précipité de MgAl_2O_4 . Profil 1 en vert et profil 2 en rouge (la localisation des profils est présentée sur la Figure 121)

Les profils d'aluminium présentés Figure 124 ont la même allure l'un que l'autre malgré la différence de profondeur. La plus faible teneur en aluminium du profil 1 (qui se situe plus proche de l'interface alliage / environnement) peut être due à la préoxydation mais les allures des profils tracés latéralement ne semblent pas impactées par la profondeur ce qui est cohérent avec les résultats de la partie précédente qui montraient que la diffusion de l'aluminium est très lente à 600°C.

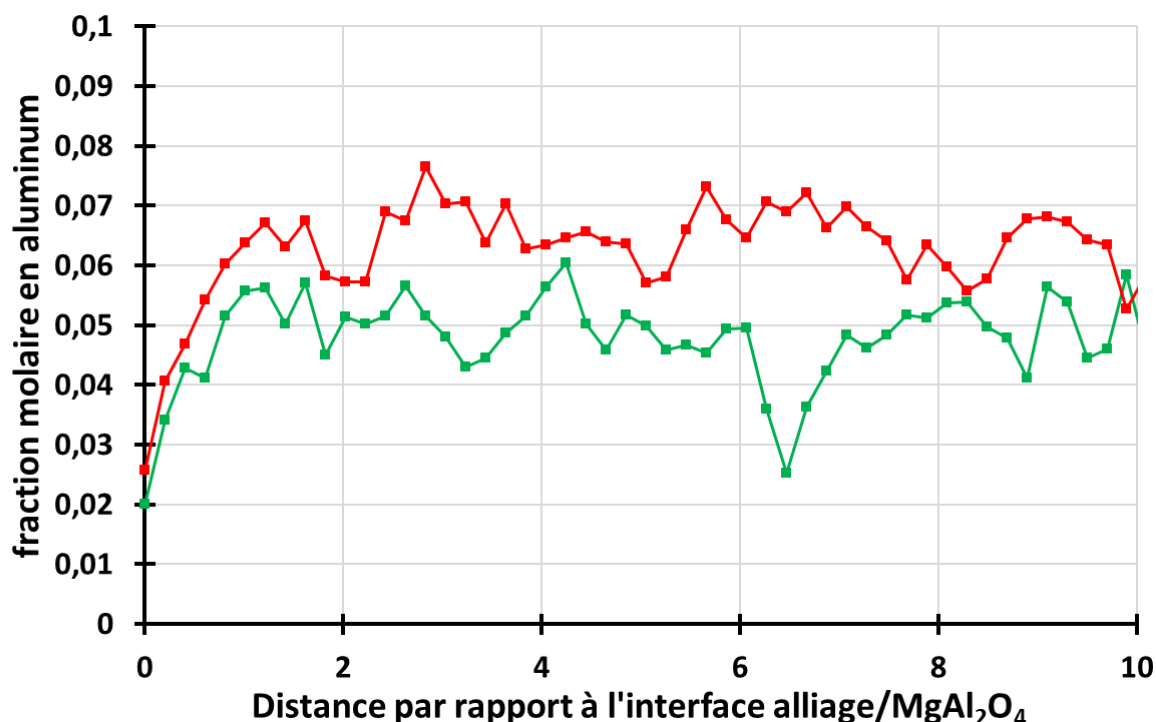


Figure 124 : Profils de la fraction atomique en aluminium dans l'XAl4 corrodé 500 h en phase gaz en fonction de la distance par rapport à l'interface alliage/précipité de $MgAl_2O_4$. Profil 1 en vert et profil 2 en rouge (la localisation des profils est donnée sur la Figure 121)

2. Discussion et limitation cinétique par diffusion des espèces dans la matrice

Les faciès de corrosion observés en phase liquide et en phase gaz sont similaires mais de moindre ampleur dans la partie corrodée en phase gaz. Cela peut s'expliquer par une température légèrement plus faible en phase gazeuse par rapport à celle en phase liquide comme cela a été constaté en sortant le thermocouple du sel au cours de certaines expériences.

Les analyses et les comportements observés pour les différents éléments sont en accord avec les prédictions thermodynamiques (voir Figure 116) : l'aluminium est oxydé sous la forme du spinelle $MgAl_2O_4$ et le fer et le chrome se dissolvent sous formes ioniques dans les infiltrations de sel. Le nickel ne s'oxyde pas ou de manière négligeable.

La déchromisation autour des précipités de $MgAl_2O_4$ peut être modélisée par la résolution de l'équation de Fick en dimension 1 aux différents temps estimés : on suppose que le chrome se dissout dans le sel liquide infiltré, conformément à l'observation de cristaux de sels dans les zones de corrosion d'après la Figure 120. On considère, par ailleurs, que la dissolution de Cr est limitée par la diffusion de Cr dans la matrice puisque :

- la profondeur de déchromisation autour des infiltrations de sel est faible par rapport à une profondeur limitée par une diffusion dans un liquide (les paragraphes précédents montrent des longueurs caractéristiques bien plus importantes que le micron) ;
- la valeur de la fraction molaire en Cr à l'interface infiltration de sel / matrice est relativement proche pour les deux profils (0,09 et 0,08) correspondant à deux durées

de corrosion éloignées. On considèrera par la suite que cette valeur de concentration en Cr à l'interface infiltrations de sel / matrice, $N_{Cr,i}$, est constante dans le temps.

Pour modéliser la diffusion de Cr, on considèrera un espace semi-infini car deux infiltrations de sel sont suffisamment éloignées pour être considérées comme à l'infini par rapport à la profondeur de déchromisation qui est de l'ordre de deux microns (Figure 122). A l'interface infiltration de sel / alliage, un flux sortant de chrome, représentant la dissolution de Cr dans les infiltrations de sel comme le montre le schéma de l'état initial à la Figure 125, est considéré comme non limitant. Les conditions aux limites sont donc une concentration de Cr constante à l'interface infiltration de sel / alliage ($x=0$, Figure 125) et un milieu infini pour les x positifs.

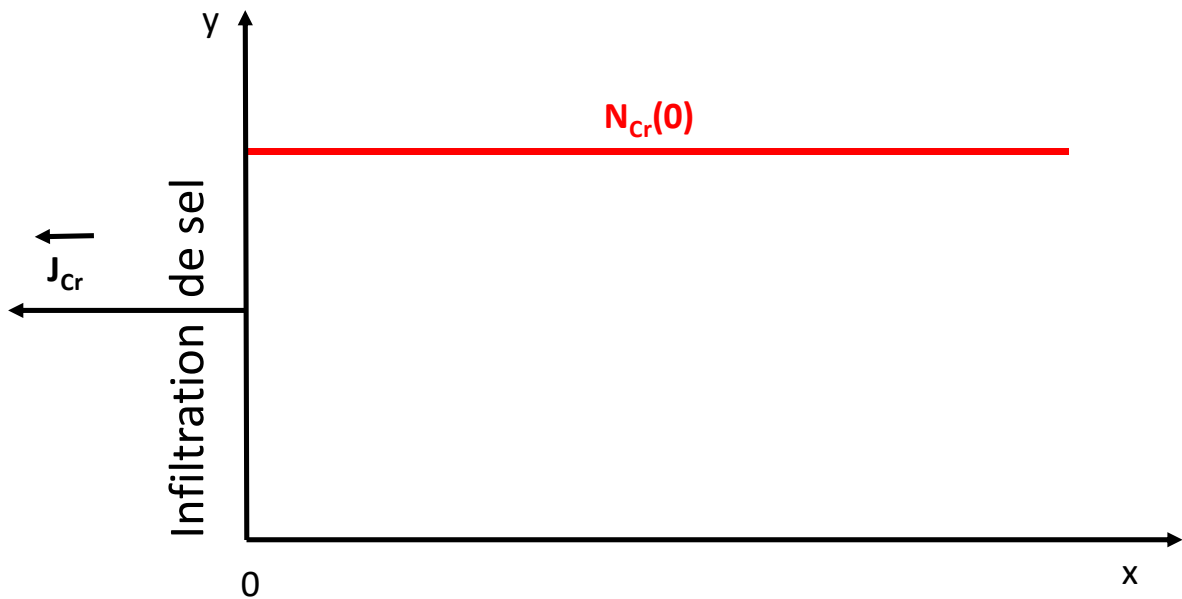


Figure 125 : Schéma de l'état initial du modèle utilisé pour décrire la concentration en chrome en fonction du temps et de l'espace dans l'XAl4 corrodé 500 h dans la phase gaz.

La concentration en chrome ou en fer aux temps considérés est alors exprimée par l'équation suivante :

$$N_X = N_{X,i} + (N_X^0 - N_{X,i}) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_X t}}\right) \quad (6)$$

Avec $X=Cr, Fe$

Où $N_{X,i}$ est la fraction molaire en chrome ou en fer à l'interface infiltration de sel / matrice ;

N_X^0 est la fraction molaire nominale en chrome ou en fer dans la matrice déterminée par les pointés EDS et qui vaut 0,22 pour le chrome et 0,26 pour le fer ;

x est la distance par rapport à l'interface infiltration de sel / matrice ;

D_X est le coefficient de diffusion du chrome ou du fer à 600 °C dans l'alliage ;

t est le temps en seconde.

Les coefficients de diffusion utilisés pour les calculs sont donnés par la valeur du coefficient de Cr dans un alliage Ni-22 at% Cr par Desgranges *et al* [92] et sont considérés identiques pour Fe et Cr et égaux à $2,59.10^{-17}$ cm²/s à 600°C.

Les valeurs de $N_{X,i}$ sont ajustées sur les valeurs expérimentales à l'interface alliage/sel mesurées sur les profils EDS.

Les courbes obtenues sont présentées Figure 126 pour le chrome et Figure 127 pour le fer.

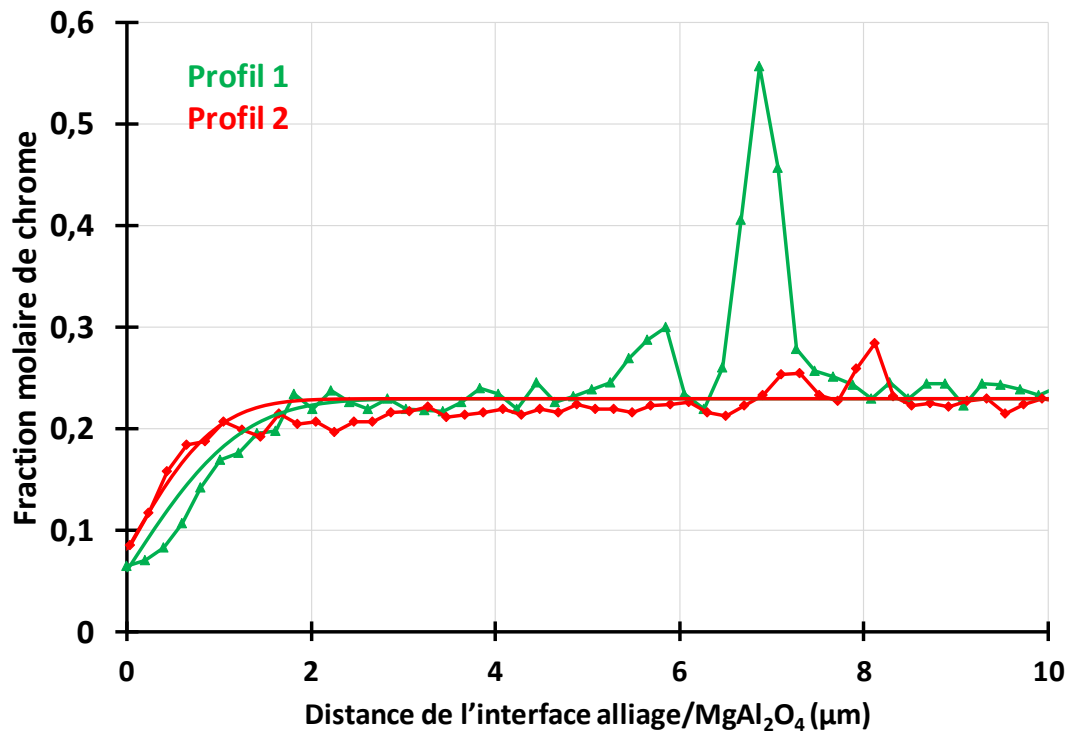


Figure 126 : Profils de la fraction atomique en chrome dans l'XAl4 corrodé 500 h en phase gaz en fonction de la distance au carbure corrodé. Comparaison entre les profil 1 en vert et profil 2 en rouge avec le modèle analytique à 100 h en vert et à 300 h en rouge.

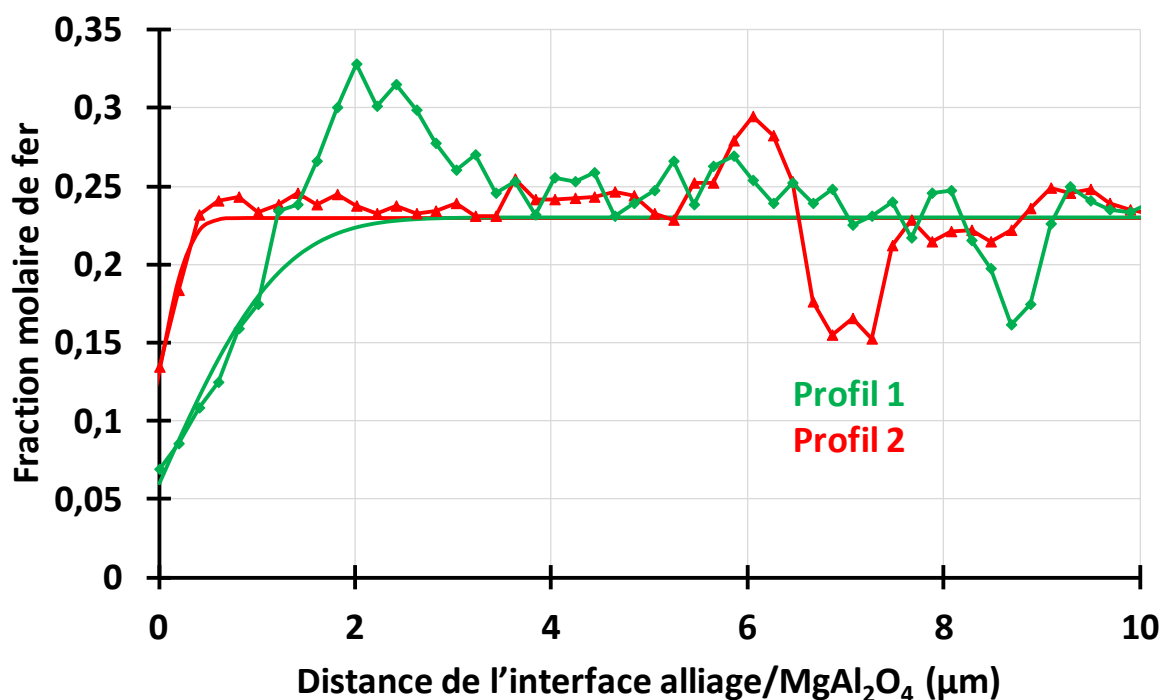


Figure 127 : Profils de la fraction atomique en fer dans l'XAl4 corrodé 500 h en phase gaz en fonction de la distance au carbure corrodé. Comparaison entre les profil 1 en vert et profil 2 en rouge avec le modèle analytique à 100 h en vert et à 300 h en rouge.

Il a été considéré pour les profils modélisés que le profil 1 correspondait à une durée de 100 h de corrosion et le profil 2 à une durée de 300 h de corrosion. Ces valeurs ont été choisies en supposant comme discuté dans les paragraphes précédents que la profondeur de corrosion interne suivait une loi parabolique.

Le modèle développé pour le chrome (Figure 126) est en accord avec les résultats expérimentaux ce qui montre que le chrome diffuse en phase solide dans l'alliage vers la zone d'infiltration de sel correspondant à celle des précipités internes de MgAl_2O_4 . A l'interface infiltration de sel / alliage, le chrome s'oxyde et se dissout dans le sel liquide infiltré, puis il est transporté en phase liquide jusqu'à la surface de l'alliage. La vitesse de corrosion du chrome semble donc limitée par sa diffusion dans l'alliage au voisinage des infiltrations de sel.

En ce qui concerne le fer, même s'il y a un bon accord entre le modèle analytique et les points expérimentaux (Figure 127), la fraction atomique en fer à l'interface alliage / infiltrations de sel évolue dans le temps (de l'ordre de 0,14 pour le profil 1 et 0,06 pour le profil 2) ce qui implique que la diffusion dans l'alliage n'est pas la seule étape limitant la dissolution du fer. Une étape limitante mixte (impliquant également la vitesse de la réaction de dissolution, *i.e.* du transfert de charge) devrait être prise en compte pour expliquer la cinétique de dissolution du fer.

Enfin, les cartographies EDS ne montrent pas de présence de fer ou de chrome dans la couche de sel à la surface de l'échantillon. Cela pourrait s'expliquer par une analyse peu fiable dans le sel (le bouclage des mesures EDX dans le sel étant toujours inférieur à 85% massique) ou encore par la limite de détection de l'EDX qui est d'1 %mass.

II. XAl4 Bas Carbone (BC)

Le but de l'étude de cet alliage est de comprendre le rôle des carbures de chrome dans le processus de corrosion. L'XAl4 BC a la même teneur en éléments métalliques et les mêmes propriétés en oxydation que l'XAl4 tout en ayant une microstructure exempte de carbures de chrome volumineux comme l'a montré le chapitre 2.

Cet alliage a été corrodé dans le sel binaire NaCl-MgCl₂ puis dans le sel ternaire NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600°C pendant 500 h pour les deux sels et 1000 h pour le sel binaire.

II.A Sel binaire NaCl-MgCl₂

Deux coupons ont été immergés dans un sel unique NaCl-MgCl₂ à 600°C pendant 500 h pour l'un et 1000 h pour l'autre.

1. Analyse du sel

Une CV a été réalisée à la fin de l'immersion du deuxième coupon (1000 h d'immersion). Le voltamogramme obtenu est représenté Figure 128, avec le voltamogramme effectué avant immersion des échantillons. Le potentiel libre du sel est représenté par une croix verte avant l'immersion et rouge après l'immersion.

On constate une augmentation de la concentration en ions oxydes dans le bain observable par les signaux d'oxydation et de réduction présents entre -1 V et 0 V vs E(Cl₂/Cl⁻) qui peut être due à une isolation insuffisante du réacteur ou une pollution du gaz de balayage.

La diminution légère et brutale de courant à environ -0,4 V vs E(Cl₂/Cl⁻) semble correspondre à un artefact de mesure.

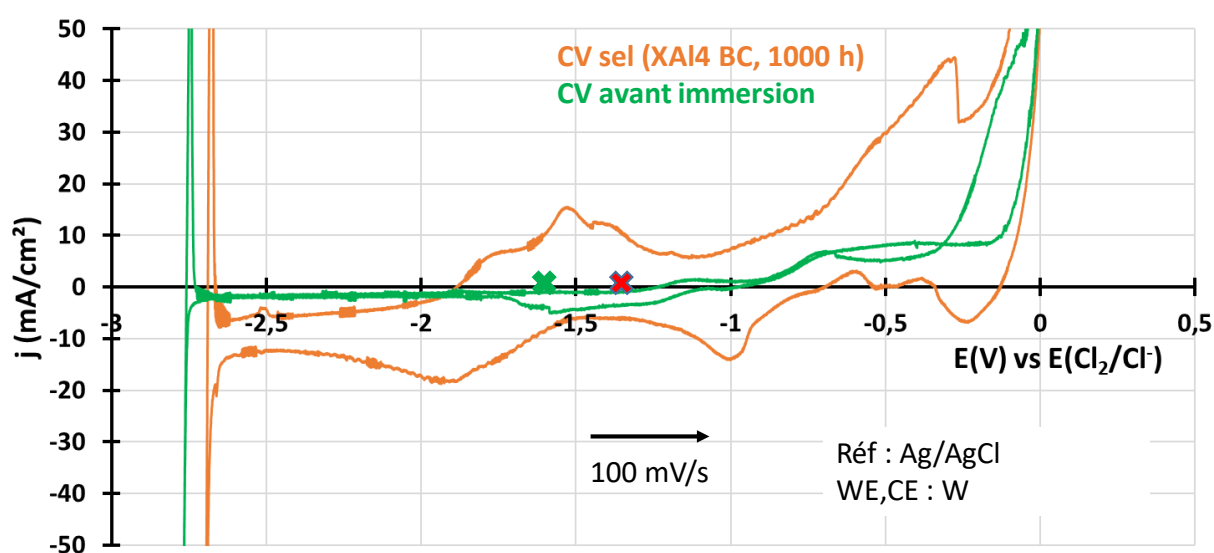


Figure 128 : Courbe j - E du sel NaCl-MgCl₂ à 600 °C avant (en vert) et après (en orange) immersion de l'XAl4 BC préoxydé. Chaque voltamogramme correspond au 4^{ème} cycle sur 5 mesurés.

Les courbes j - E obtenues par LSV sur métaux pur, Fe et Cr, dans un sel purifié et exempt de produit de corrosion (chapitre 3) sont ajoutés au voltamogramme effectué après immersion sur la Figure 129. Deux pics d'oxydation apparaissent à -1,8 V et -1,6 V vs E(Cl₂/Cl⁻) sur le voltamogramme Figure 129. Les courbes j - E obtenues par LSV et superposées au

voltamogramme sur la Figure 129 permettent d'attribuer respectivement au chrome et au fer dissous les deux pics à -1,8 V et -1,6 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$. Le signal de réduction lu sur le voltamogramme entre -1,5 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ et le mur de magnésium contient la réduction du fer et celle du chrome.

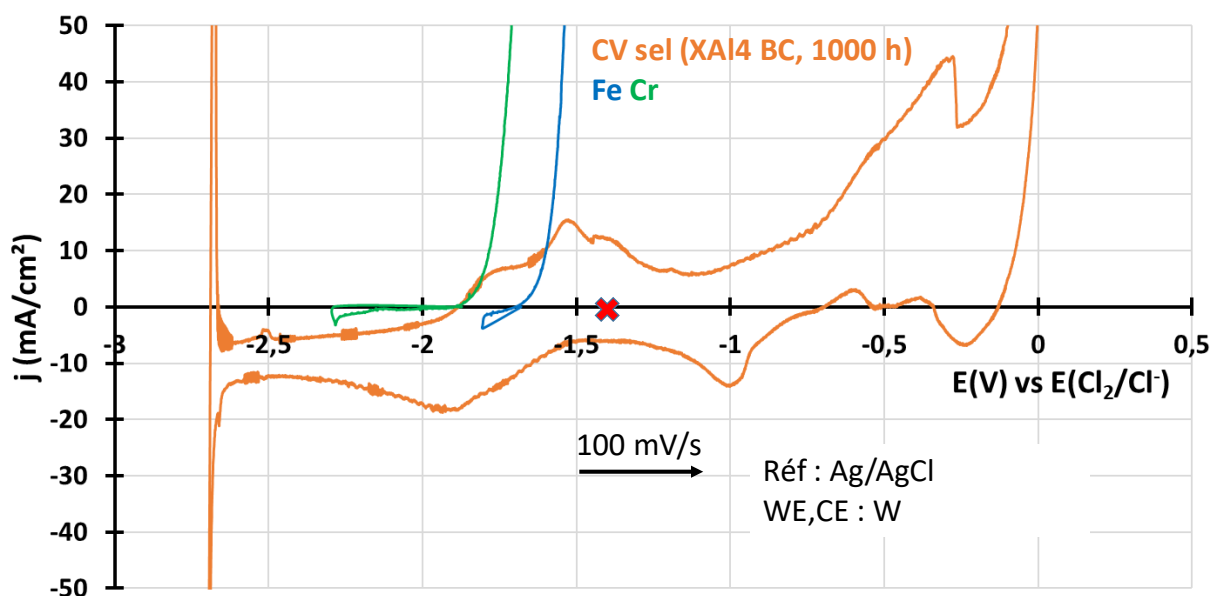


Figure 129 : Voltamétrie cyclique de NaCl-MgCl_2 à 600 °C après 1000 h d'immersion de l'XAl4 BC en orange. LSV du fer en bleu et du chrome en vert dans NaCl-MgCl_2 à 600 °C. Chaque voltamogramme correspond au 4^{ième} cycles sur 5 mesurés.

Les concentrations des produits de corrosion présents dans le sel après les 1000 h d'immersion de l'XAl4 BC et analysés par ICP-AES sont rassemblées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Résultats de l'analyse ICP-AES du sel NaCl-MgCl_2 après immersion des deux coupons de l'XAl4 BC.

	Al	Fe	Cr	Ni
mol/kg	1.10^{-7}	$1,6.10^{-6}$	$3,1.10^{-6}$	$4,7.10^{-8}$
mol/L	$3,4.10^{-5}$	$5,4.10^{-4}$	$1,1.10^{-3}$	$1,5.10^{-5}$

Les analyses ICP-AES montrent une dissolution préférentielle de Cr, comme dans le cas de l'XAl4 mais la concentration en Cr, mesurée après corrosion des deux coupons d'XAl4 BC, est plus élevée que celle mesurée après corrosion des deux coupons d'XAl4 (2.10^{-4} mol/L). La concentration en fer est aussi largement supérieure et des concentrations en Al et en Ni sont détectables.

2. Observations et analyse des produits de corrosion

a) Faciès de corrosion après 500 h

A la surface de l'alliage, au bout de 500 h d'immersion, une couche d'oxyde est toujours présente comme le montre la Figure 130. Elle ne semble plus adhérente mais ce décollement peut être une conséquence d'un choc thermique au moment où l'échantillon a été retiré du réacteur ou encore de la découpe puis de l'enrobage lors de la préparation.

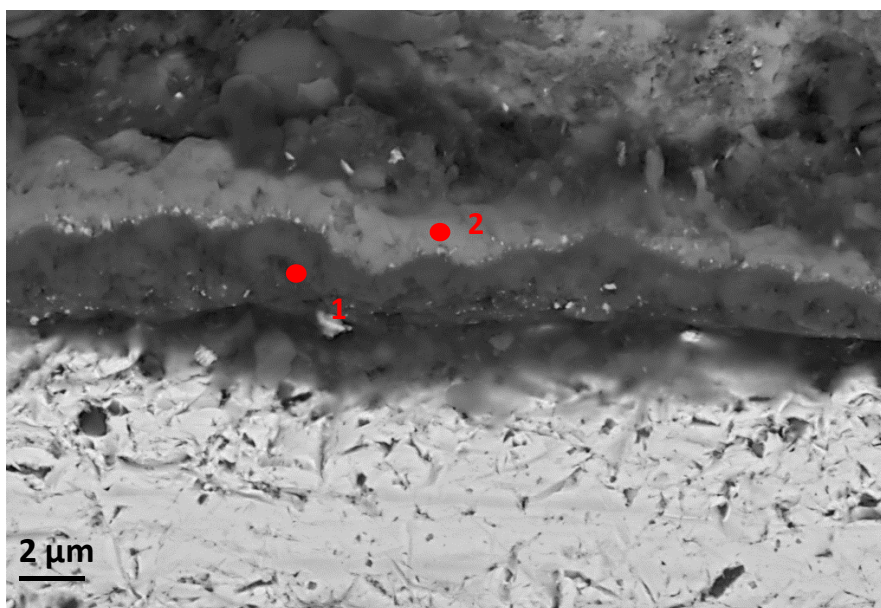


Figure 130 : Image MEB-BSE de la couche d'oxyde à la surface de l'XAl4 BC immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C.

Elle est composée de deux oxydes aux contrastes différents sur les clichés d'électrons rétrodiffusés.

Les cartographies EDS présentées Figure 131 montrent la présence de cette couche d'oxyde duplexe en surface de l'alliage. La couche au contact de l'alliage comporte Al-O et celle au contact de l'environnement Mg-Cr-O.

Grâce aux pointés EDX quantitatifs localisés Figure 130 par les points rouges et numérotés 1 et 2, les compositions de ces deux oxydes ont pu être déterminées et sont présentées Tableau 23.

Tableau 23 : Résultats des mesures EDS effectuées par les pointés 1 et 2.

%mol	O	Na	Mg	Al	Cl	Cr	Fe	Ni	somme (%mass)
Spectre 1	58	0,2	1,5	38	0,5	2	0,3	0,2	98
Spectre 2	55	0,4	21	1,6	1	20	0,4	0,3	106

Le pointé associé au spectre 1 montre qu'il s'agit d'un oxyde riche en aluminium, le rapport de la fraction atomique de Al sur celle de O correspond à celui de l'oxyde Al₂O₃. Cette couche d'oxyde peut être celle qui a été formée lors de la préoxydation.

Le spectre 2 montre un oxyde riche en Mg et Cr avec une stœchiométrie de type MgCrO₂. Or, le seul oxyde mixte prévu par la thermodynamique et présenté sur le diagramme de prédominance de la Figure 116a) est MgCr₂O₄. Pour cela, il sera considéré que la partie externe de la couche duplexe est le spinelle MgCr₂O₄.

Sous cette couche duplexe, l'alliage présente un appauvrissement en chrome et en fer. La profondeur de cet appauvrissement est légèrement supérieure à 6 μm, elle est homogène sur l'ensemble de l'échantillon.

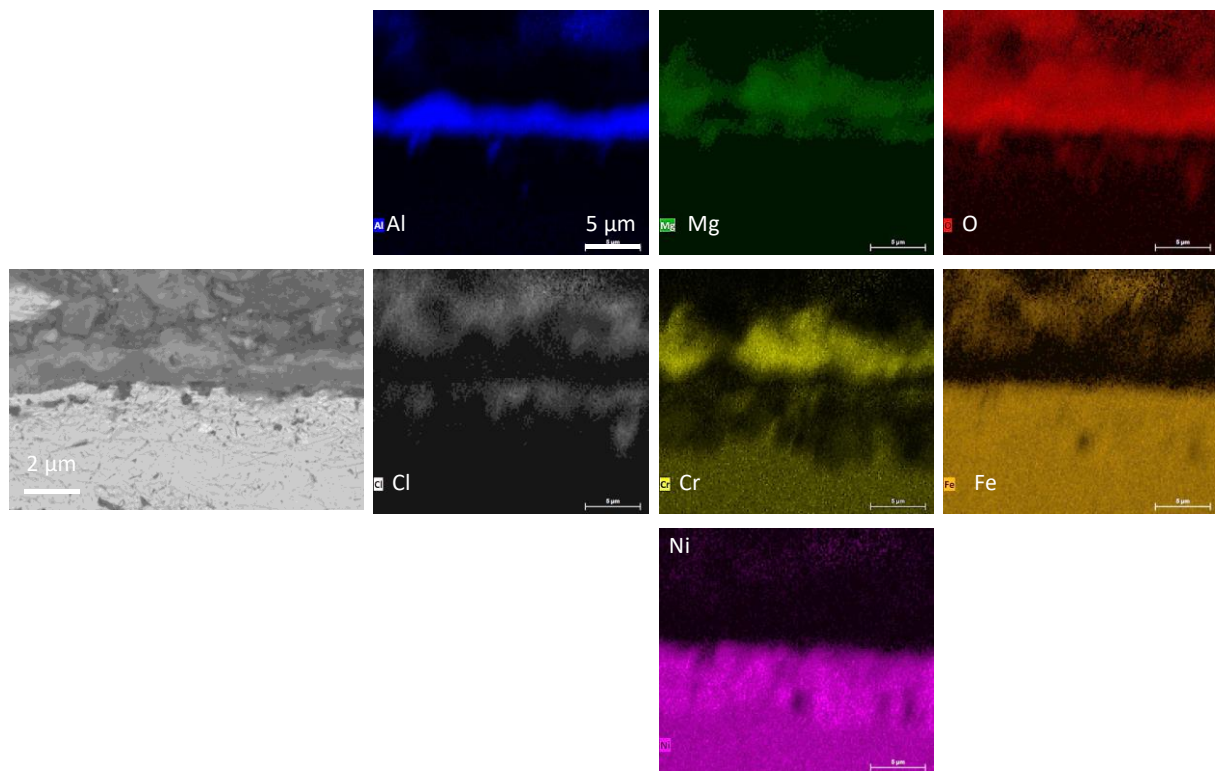


Figure 131 : Image MEB-BSE et cartographies élémentaires en coupe transverse de l'XAl4 BC immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Polissage au kerdane sous air.

b) Faciès de corrosion après 1000 h

Au bout de 1000 h d'immersion, le faciès de corrosion change complètement. La couche d'oxyde en surface a totalement disparu et une corrosion interne apparaît comme le montrent la Figure 132 et la Figure 133.

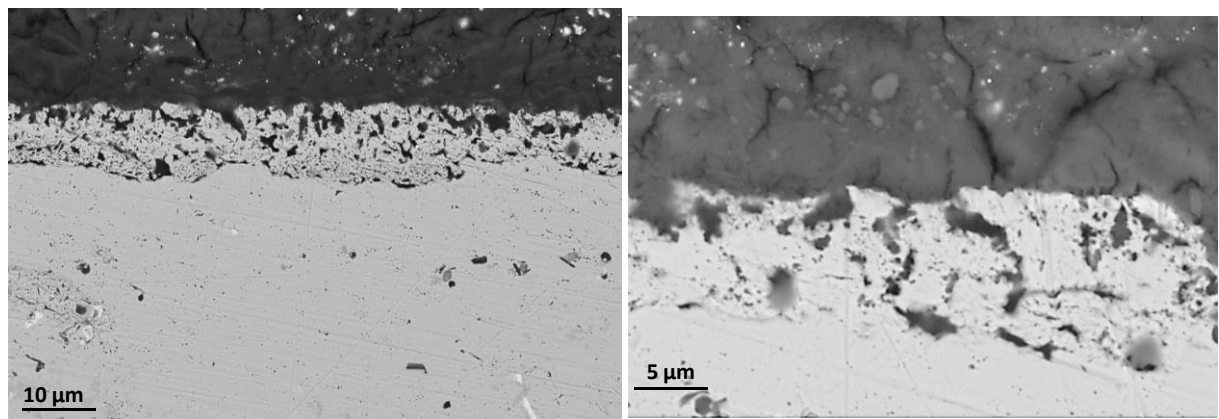


Figure 132 : Image MEB-BSE de l'XAl4 BC préoxydé immergé 1000 h dans NaCl-MgCl₂ à 600°C. Polissage au kerdane, sous air.

Le faciès de corrosion est toujours uniforme et la profondeur de corrosion est de 10 µm en moyenne.

Des cartographies EDS ont été réalisées et sont présentées Figure 133. Elles confirment l'absence de couche d'oxyde à la surface de l'échantillon. Elles montrent une zone d'appauvrissement en Cr, Fe et Al sous l'interface alliage/sel. Cette zone est de l'ordre de 10

μm de profondeur également. Dans cette zone d'appauvrissement, on observe la formation d'un oxyde mixte Mg-Al-O interne et la présence de Cl qui est le signe d'une infiltration du sel.

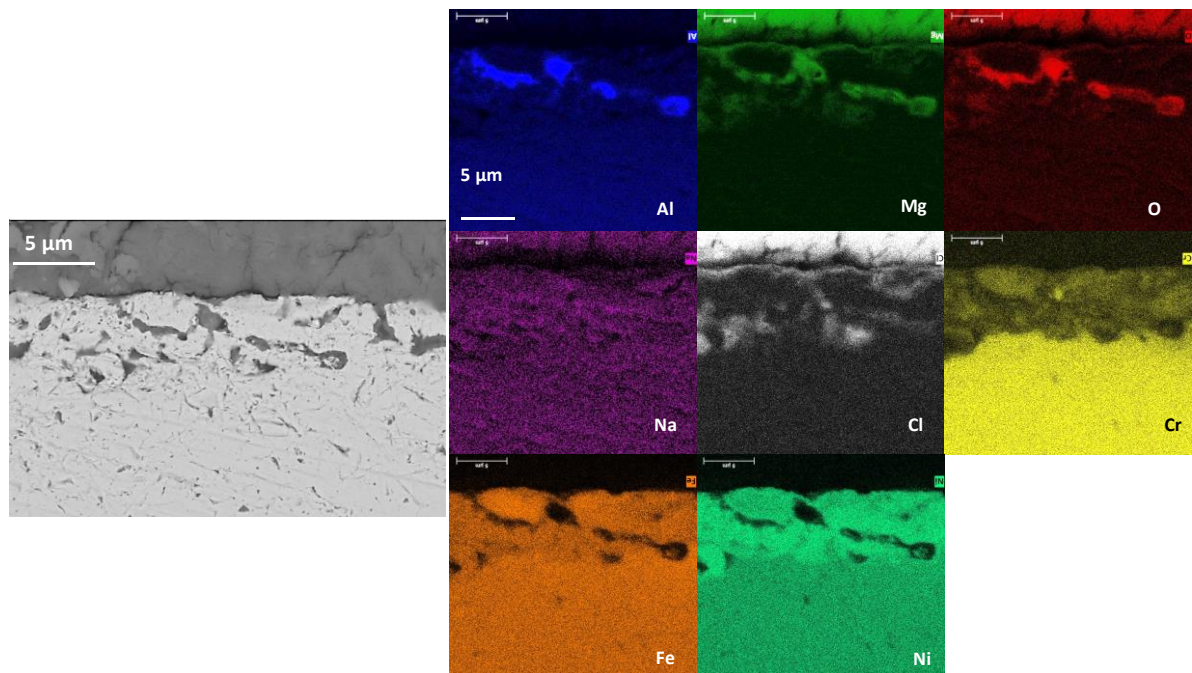


Figure 133 : Image des cartographies MEB-EDS de l'XAl4 BC préoxydé immergé 1000 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Polissage au kerdane, sous air.

c) Profils de concentration

Les profils EDS d'aluminium ont été tracés après la préoxydation et aux différents temps d'immersion et sont représentés Figure 134.

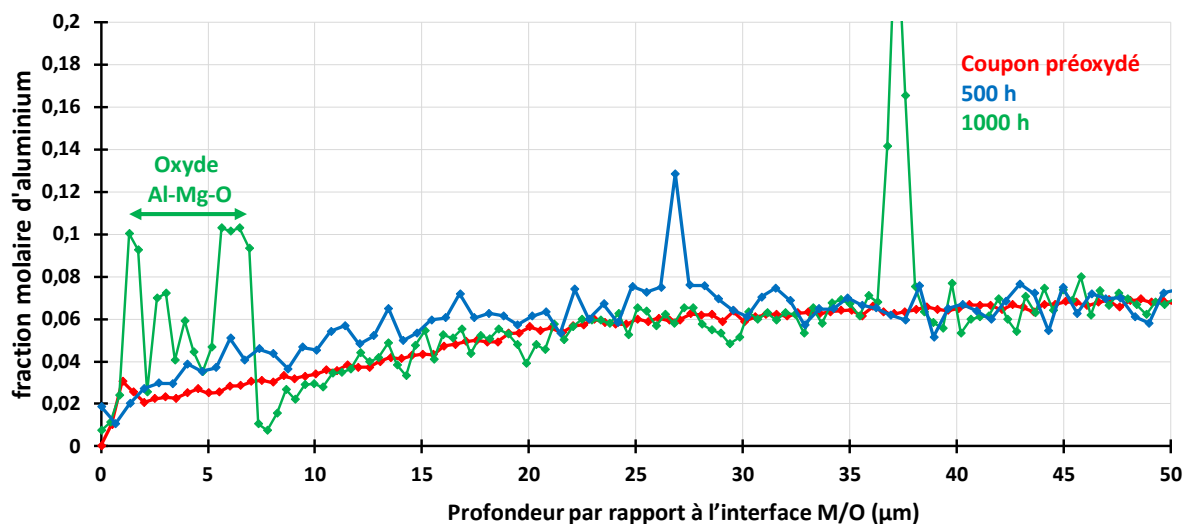


Figure 134 : Profils de la fraction molaire en fonction de la distance à l'interface alliage/oxyde ou alliage /environnement de l'aluminium dans l'XAl4 BC préoxydé en rouge, l'XAl4 immergé 500 h en bleu et immergé 1000 h en vert.

On constate que les profils expérimentaux sont très proches les uns des autres. Les fortes oscillations au début du profil à $t = 1000$ h sont dues aux zones d'infiltrations du sel où s'est formé un oxyde riche en Al, Mg, O comme le montre la Figure 135 où le tracé du profil est

indiqué par une flèche rouge. Il n'y a donc pas eu de consommation ou de diffusion majeures d'aluminium au cours de l'essai.

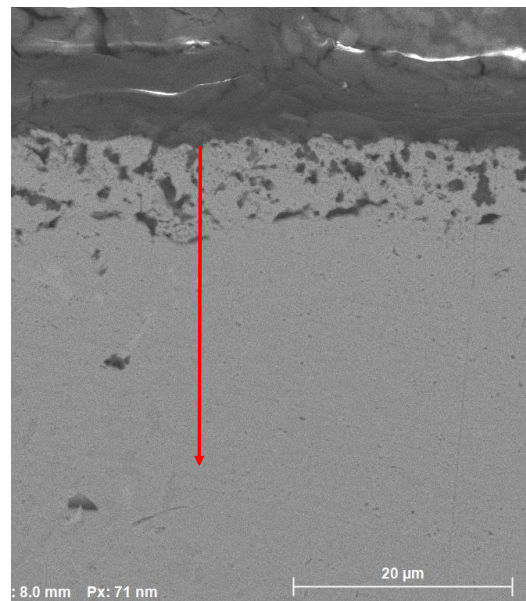


Figure 135: Image MEB-EDS du profil mesuré dans l'XAl4 BC immergé 1000 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Le profil est symbolisé par la flèche rouge.

Les profils de chrome (Figure 136) et de fer (Figure 137) ont également été tracés après 500 h et 1000 h d'immersions.

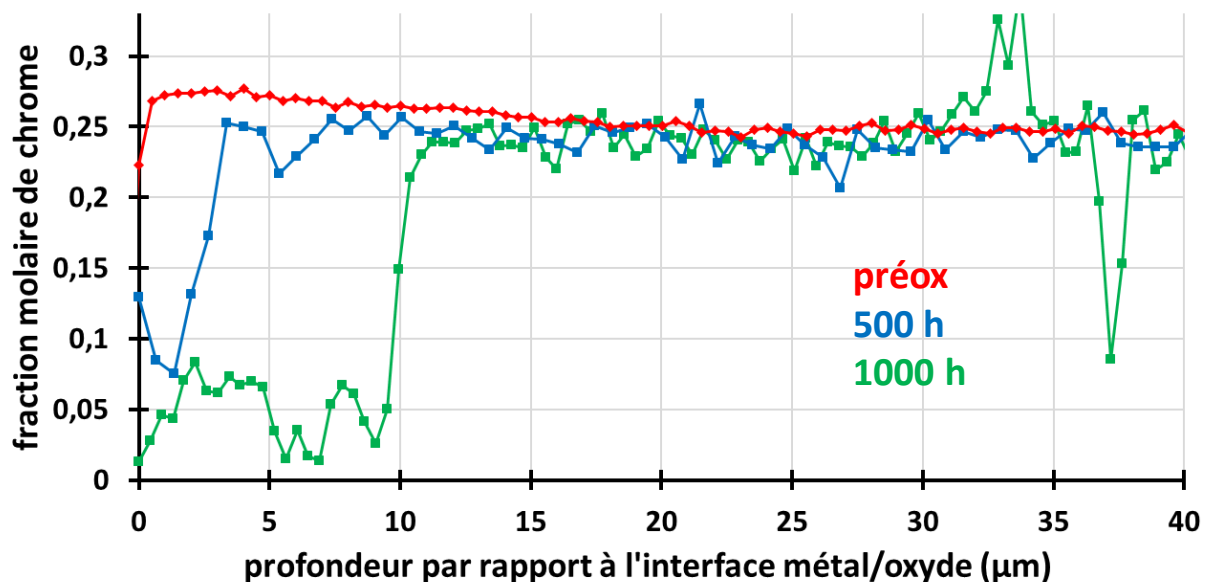


Figure 136 : Profil EDS de la concentration en chrome dans l'XAl4 BC préoxydé (en rouge), immergé 500 h (en bleu) et 1000 h (en vert) dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C.

Pour l'échantillon préoxydé (Figure 136), la légère augmentation de la fraction molaire en chrome entre 0 et 15 µm coïncide avec la zone d'appauvrissement en aluminium résultant de la préoxydation. Dans les échantillons corrodés, la fraction molaire de chrome varie avec la

profondeur mais l'allure de cette variation n'est pas diffusionnelle, elle est de type fonction de Heaviside. Elle est homogène dans la zone d'appauvrissement observée entre 0 et 2 μm sur le profil de 500 h et entre 0 et 10 μm sur le profil de 1000 h puis la teneur en chrome augmente brusquement à la fin de cette zone pour devenir égale à la valeur nominale dans l'alliage.

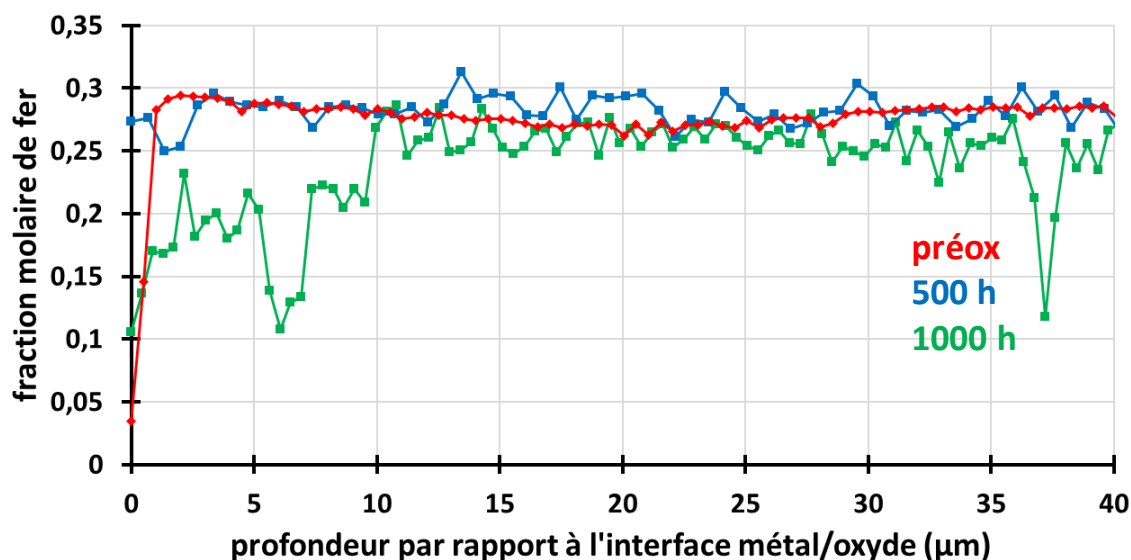


Figure 137 : Profil EDS de la concentration en fer dans l'XA14 BC préoxydé (en rouge), immergé 500 h (en bleu) et 1000 h (en vert) dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

Les profils de fer (Figure 137) ont une allure similaire à celle du chrome avec un appauvrissement en fer de moindre ampleur que celui du chrome. L'allure de type fonction de Heaviside est moins prononcée.

Grâce à 3 de ces profils, la profondeur moyenne d'appauvrissement ainsi que les teneurs moyennes en fer et en chrome dans la zone d'appauvrissement ont été mesurées. Les résultats se trouvent dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Fraction atomique moyenne en fer et en chrome dans les zones appauvries après les différentes immersions

temps	Frc at(Cr) moyenne expérimentale	Frc at(Fe) moyenne expérimentale
500 h	0,13	0,26
1000 h	0,07	0,19

d) Cinétique d'appauvrissement

La profondeur moyenne d'appauvrissement en fer et en chrome notée h a été mesurée et corrélée à deux lois : l'une linéaire et l'autre parabolique. Le carré de la profondeur mesurée apparaît en bleu sur la Figure 138. Elle suit très bien une corrélation linéaire avec le temps comme le montre le coefficient R^2 ce qui permet de supposer que la profondeur d'appauvrissement suit une loi parabolique.

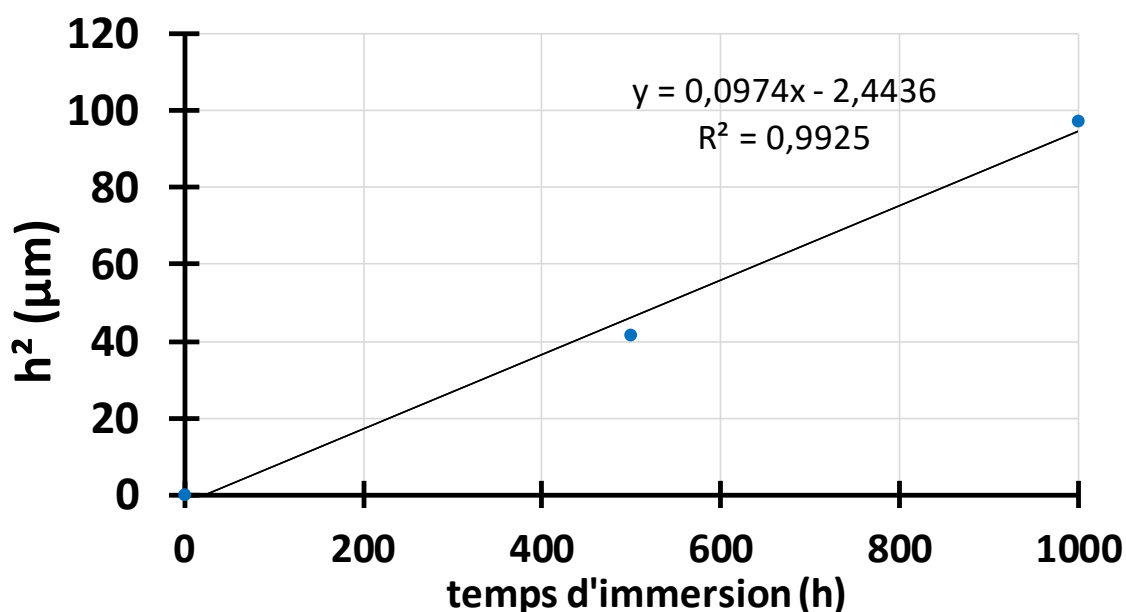


Figure 138 : Carré de la profondeur moyenne d'appauvrissement en fer et en chrome en fonction du temps d'immersion dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C en bleu. La droite noire correspond à la régression linéaire

3. Discussion

a) Interface alliage / sel

Les oxydes formés en surface de l'alliage sont thermodynamiquement stables comme le montrent les diagrammes de l'aluminium et du chrome (Figure 116). La présence d'une couche de spinelle MgCr₂O₄, à l'interface oxyde/sel, après 500 h d'immersion implique un transport du chrome à travers la couche d'alumine. Ce résultat remet en cause le caractère protecteur de l'alumine déduit des observations sur l'XAl4. En revanche, le fait que l'alumine soit toujours intacte au bout de 500 h d'immersion et ait totalement disparu au bout de 1000 h sans passer par la formation de MgAl₂O₄ prévue par le diagramme de prédominance de l'aluminium Figure 116b, peut être la conséquence d'un sel pauvre en ions oxydes qui aurait conduit à la dissolution de l'aluminium sous forme Al³⁺ comme le suggère ce diagramme de prédominance. Ce scénario est néanmoins discutable car les sels d'XAl4 et XAl4 BC ont été préparés de la même manière et avec les mêmes composants (fournisseur, lot) et que le voltamogramme de la Figure 128 montre la présence d'ions oxydes au même titre que celui de la Figure 99 pour l'alliage XAl4. Il est difficile de conclure sur le devenir réel de la couche d'alumine de préoxydation qui a pu se dissoudre dans le sel, se transformer en MgAl₂O₄ ou s'écailler lors de la préparation de l'échantillon immergé 1000 h.

Les profils d'aluminium obtenus dans la XAl4 BC aux différents temps présentent la même allure que ceux de l'XAl4 avec une concentration non nulle à l'interface métal/sel et des profils presque superposés. Par le même raisonnement que celui pour l'XAl4, on en déduit qu'il n'y a pas de consommation d'aluminium à l'interface alliage / sel au cours des essais d'immersions et que la diffusion de l'aluminium est négligeable à 600 °C ce qui explique pourquoi les 3 profils sont presque superposés.

b) Dissolution préférentielle de fer et de chrome

Les cartographies Figure 133 montrent encore une fois une infiltration de sel au sein du matériau au bout de 1000 h d'immersion ce qui plaide encore une fois pour un mécanisme d'infiltration du sel et de dissolution du fer et du chrome en phase liquide, dans ces infiltrations de sel.

En supposant une profondeur d'appauvrissement limitée par la diffusion des espèces solubles (Cr et Fe) dans les infiltrations de sel, un modèle de diffusion en phase liquide similaire à celui présenté précédemment pour l'XAl4 (section I.A.3.b) est considéré.

On considèrera que les infiltrations de sel observées au sein de la matrice jouent un rôle de canaux, de largeur Δ , dans lesquels le fer et le chrome diffusent vers l'interface alliage /sel. Entre deux canaux, séparés par une distance $I-\Delta$, les espèces Fe et Cr diffusent en phase solide, latéralement, parallèlement à l'interface alliage /sel. Ce mécanisme est schématisé par la Figure 139.

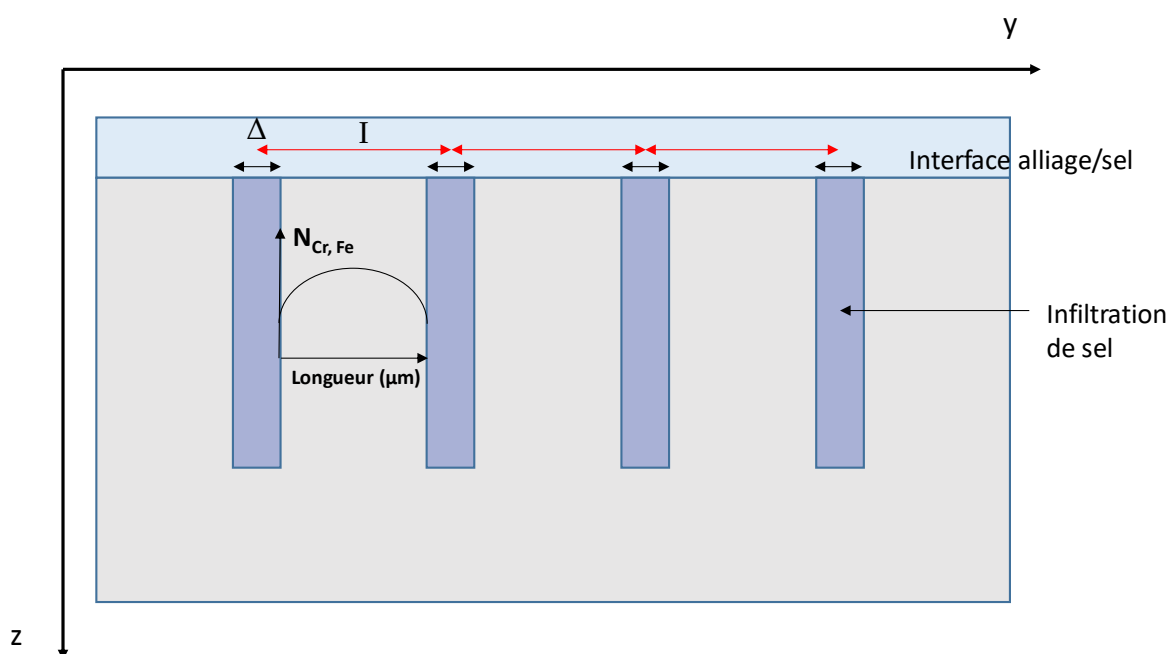


Figure 139 : Schéma du mécanisme de corrosion proposé pour l'XAl4 BC.

La profondeur d'appauvrissement évolue avec le temps comme l'ont montré les profils EDS. L'évolution au cours du temps de cette profondeur d'appauvrissement, notée h , est supposée limitée par la diffusion du chrome dans le sel présent dans le canal comme le montre le schéma de la Figure 140.

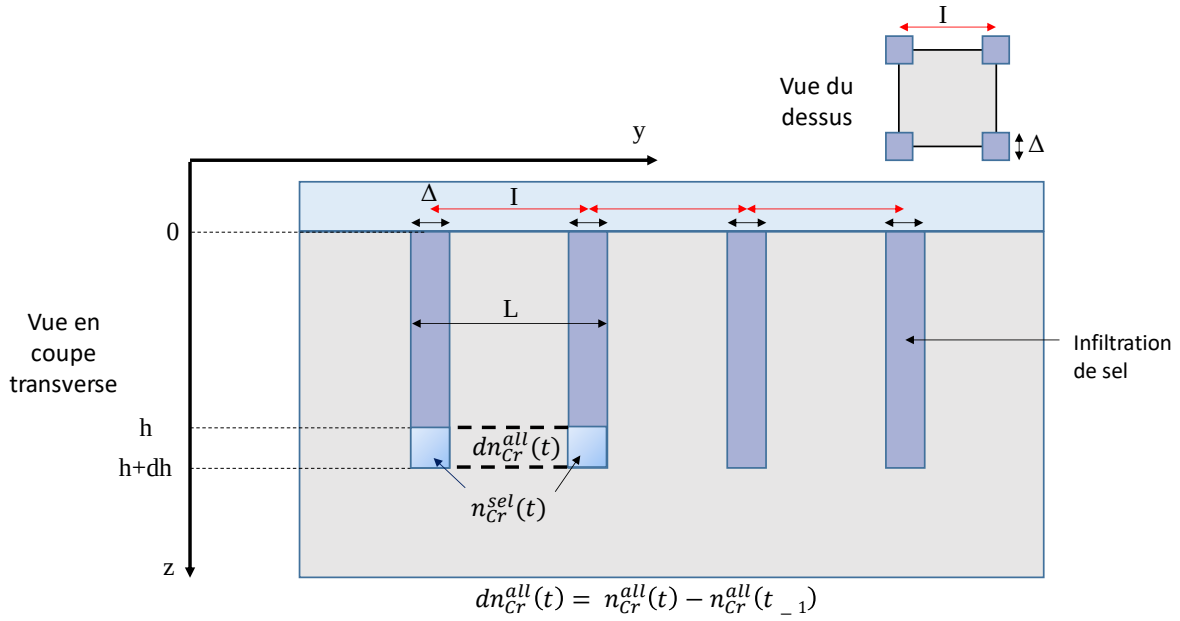


Figure 140 : Schéma du modèle utilisé pour décrire la profondeur de déchromisation en fonction du temps de l'XAl4 BC

L'équation de Fick s'exprime comme suit selon l'axe z :

$$\frac{1}{S} \frac{dn_{Cr}^{sel}}{dt} = -D_{Cr}^{sel} \frac{\partial C_{Cr}^{sel}}{\partial z} = -D_{Cr}^{sel} \frac{S_{Cr}^{sel}}{h} \quad (7)$$

en faisant l'hypothèse que le sel du canal est saturé en chrome en $z=h$ et que sa concentration est nulle en $z=0$.

Où n_{Cr}^{sel} est la fraction atomique en chrome dans le sel du canal,

S est la surface à travers laquelle le chrome diffuse en cm^2 ,

D_{Cr}^{sel} est le coefficient de diffusion du chrome dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C,

S_{Cr}^{sel} est la limite de solubilité du chrome dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C en mol/cm³.

t est le temps en seconde,

h est la profondeur de corrosion en cm,

z est la profondeur en cm.

Or :

$$dn_{Cr}^{sel} = dn_{Cr}^{all} = n_{Cr}^{all}(t) - n_{Cr}^{all}(t_{-1}) = (C_{Cr}^{all}(t) - C_{Cr}^{all}(t_{-1})) dV_{alliage}$$

Où :

$n_{Cr}^{all}(t)$ est la quantité de chrome dans l'alliage à l'instant t en mol,

$n_{Cr}^{all}(t_{-1})$ est la quantité de chrome dans l'alliage à l'instant t_{-1} en mol,

$C_{Cr}^{all}(t)$ est la concentration volumique (en mol/cm³) en chrome dans l'alliage à l'instant t .

$C_{Cr}^{all}(t_{-1})$ est la concentration volumique (en mol/cm³) en chrome dans l'alliage à l'instant t_{-1} .

$V_{alliage}$ est le volume d'alliage dissous en cm³.

Il existe 3 instants pour ce modèle : 0 h, 500 h et 1000 h. Ainsi, si $t = 500$ h, alors $t_{-1} = 0$ h ; si $t = 1000$ h, alors $t_{-1} = 500$ h.

Soit :

$dn_{Cr}^{sel} = \frac{(x_{Cr}^{all}(t) - x_{Cr}^{all}(t_{-1}))}{\Omega_{Ni}} (I - \Delta)^2 dh$ où $x_{Cr}^{all}(t)$ est la fraction atomique de chrome donnée par le pointé EDS à l'instant t .

On obtient alors l'expression suivante :

$$\frac{1}{(I)^2} \frac{(x_{Cr}^{all}(t) - x_{Cr}^{all}(t_{-1}))}{\Omega_{Ni}} (I - \Delta)^2 \frac{dh}{dt} = -D_{Cr}^{sel} \frac{S_{Cr}^{sel}}{h} \quad (8)$$

En rassemblant les termes et en intégrant, l'équation donne l'évolution théorique de la profondeur de corrosion en fonction du temps :

$$h(t) = \left[2D_{Cr}^{sel} S_{Cr}^{sel} \frac{I^2}{(I - \Delta)^2} \frac{\Omega_{Ni}}{(x_{Cr}^{all}(t) - x_{Cr}^{all}(t_{-1}))} (t - t_{-1}) \right]^{1/2} \quad (9)$$

Où :

h est la profondeur maximum de corrosion en cm mesurée grâce aux clichés MEB ;

t est le temps d'immersion en s ;

Ω_{Ni} est le volume molaire du nickel qui vaut 6,59 cm³/mol ;

D_{Cr}^{sel} est le coefficient de diffusion du chrome en cm²/s dans le sel NaCl-MgCl₂ à 600 °C, qui vaut 1.10⁻⁵ cm²/s comme montré dans le chapitre 3 et considéré précédemment ;

S_{Cr}^{sel} est la limite de solubilité du chrome en mol/cm³ dans le sel NaCl-MgCl₂ à 600 °C, qui est un paramètre ajustable ;

$x_{Cr}^{all}(t)$ est la fraction molaire de chrome dans l'alliage à l'instant t mesuré par EDX. Elle vaut donc 0,22 à $t = 0$; 0,13 à $t = 500$ h et 0,06 à $t = 1000$ h.

Comme aucun profil de diffusion n'est observé sur un profil EDX effectué parallèlement à l'interface alliage / sel, la longueur caractéristique I doit être inférieure ou égale à la dimension caractéristique d'un pointé d'analyse EDX, c'est-à-dire de l'ordre de 1 µm. La largeur Δ d'un canal (infiltration de sel) est déduite de manière analogue à celle employée pour déterminer la dimension caractéristique d'une infiltration de sel dans l'XAl4. Dans ce cas-ci, le volume occupé par le canal rempli de sel contient tout le chlore mesuré par le pointé. Ce volume de canal est lui-même inséré dans le matériau dont la quantité est mesurée par la somme des éléments le constituant (Ni, Cr, Fe, Al). Le volume molaire de l'alliage est assimilé à celui du nickel.

De plus, 1 mole de sel (NaCl-MgCl₂) contient 1,48 mol de Cl, donc $\Omega_{Cl} = \frac{1,48}{\Omega_{NaCl}}$.

Où Ω_{Cl} est le volume molaire du chlore en cm^3/mol ,

Ω_{NaCl} est le volume molaire de NaCl qui vaut $29 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Par conséquent,

$$\Delta = \frac{\Omega_{NaCl}}{1,48 \Omega_{Ni}} \frac{[Cl]_{at}^{EDX}}{([Ni] + [Cr] + [Fe] + [Al])_{at}^{EDX}} \quad (10)$$

Où Δ est la largeur de l'infiltration de sel en cm.

$[Cl]_{at}^{EDX}$ est la fraction molaire de chlore donnée par le pointé EDX,

$([Ni] + [Cr] + [Fe] + [Al])_{at}^{EDX}$ est la somme des fractions molaires de Ni, Cr, Fe et Al données par le pointé EDX.

La valeur de S_{Cr}^{sel} a été ajustée à $1.10^{-10} \text{ mol/cm}^3$ de sorte que l'expression (9) soit superposée aux points expérimentaux de la Figure 138. Cette valeur de limite de solubilité est 7 ordres de grandeurs inférieure à celle obtenue pour le même type de modèle effectué pour l'XA14 ($1.10^{-3} \text{ mol/cm}^3$). Ceci peut remettre en cause la limitation de la profondeur de déchromisation par la diffusion dans les infiltrations de sel dans le cas de la XA4 BC. Cependant, le résultat de la modélisation est très dépendant de la mesure de la fraction atomique de chlore au sein de l'alliage puisqu'elle détermine la longueur Δ (expression (10)). Cette valeur est de premier ordre dans la modélisation et doit donc être déterminée avec précision. Dans le cas présent, il est possible que cette mesure ait été influencée par la préparation de l'échantillon : lors du polissage, une partie de la couche de sel se trouvant en surface a pu être étalée sur le reste de l'échantillon. Cela aurait donc artificiellement fait augmenter la teneur en chlore dans les pointés EDS. Cette imprécision de la mesure de Cl au sein de l'alliage remet en question l'ensemble des résultats des modèles utilisant cette valeur sans remettre en question la démarche scientifique. L'utilisation de la SDL (Spectrométrie de Décharge Luminescente) pourrait permettre de pallier ce problème. Cette technique permettrait de mesurer sans préparation métallographique la quantité de chlore en fonction de la profondeur dans un cratère de 5 mm de diamètre, ce qui permettrait également de moyenner cette valeur sur une surface relativement importante. Il serait alors possible de déduire une concentration volumique moyenne de chlore et d'obtenir une valeur de Δ plus précise en faisant l'hypothèse que tout le chlore se trouve dans les canaux.

Par ailleurs, les profils de fer et de chrome (Figure 136 et Figure 137) montrent que la teneur de chacun de ces éléments est relativement homogène dans les zones d'appauvrissement. Les concentrations du fer et surtout du chrome restent donc homogènes dans l'espace (zone de déchromisation ou d'appauvrissement en fer) mais évoluent dans le temps. Cette homogénéité implique que la diffusion latérale (parallèle à l'interface alliage / sel, Figure 139), du fer et surtout du chrome en phase solide, entre deux infiltrations de sel, est suffisamment lente par rapport au processus de diffusion en phase liquide dans les infiltrations de sel (perpendiculaire à l'interface alliage / sel) pour que les teneurs en ces éléments soient relativement semblables quelle que soit la profondeur z sous l'interface alliage/oxyde. Elle implique aussi que la distance I , entre deux infiltrations de sel soit suffisamment faible pour

qu'aucun profil de type diffusionnel n'ait été mesuré par EDX parallèlement à l'interface alliage / sel (Annexe 6). Pour expliquer ce phénomène d'appauvrissement homogène mais évoluant dans le temps, un modèle de diffusion parallèle à l'interface métal/sel a été développé.

Pour exprimer le profil de chrome et de fer parallèlement à l'interface alliage / sel, latéralement, entre deux canaux d'infiltration de sel de largeur Δ , et distancés de la longueur $I - \Delta$, la résolution de l'équation de Fick en dimension 1 a été utilisée dans les conditions suivantes : à l'instant initial les concentrations en fer et en chrome sont homogènes entre deux canaux de sel. La distance entre ces deux canaux est de longueur $I - \Delta$. On considèrera donc un espace fini de longueur $I - \Delta$ et dans lequel les teneurs en fer et en chrome sont homogènes à $t=0$. Un schéma des conditions initiales est donné Figure 141 dans le cas du chrome : $N_{Cr} = N_{Cr}^0$ pour $0 < y < I - \Delta$ et $N_{Cr} = 0$ pour $y=0$ et $y=I - \Delta$ (avec N_{Cr} la fraction atomique en Cr dans l'alliage entre deux infiltration de sel – dépendante de y ; N_{Cr}^0 la fraction atomique en Cr à l'instant initial et $y=0$ et $y=I - \Delta$ abscisses de deux interface alliage / infiltrations de sel). Le chrome se dissout dans les infiltrations de sel en $y=0$ et $y=I - \Delta$. On considèrera que la cinétique de dissolution de Cr à l'interface alliage / infiltration de sel est infiniment rapide par rapport à la diffusion de Cr en phase solide entre deux infiltrations de sel et donc que la fraction atomique de Cr dans l'alliage à l'interface alliage / infiltration de sel est nulle quel que soit le temps. Les conditions aux limites du problème sont donc : $N_{Cr}(0) = N_{Cr}(I - \Delta) = 0 \forall t$.

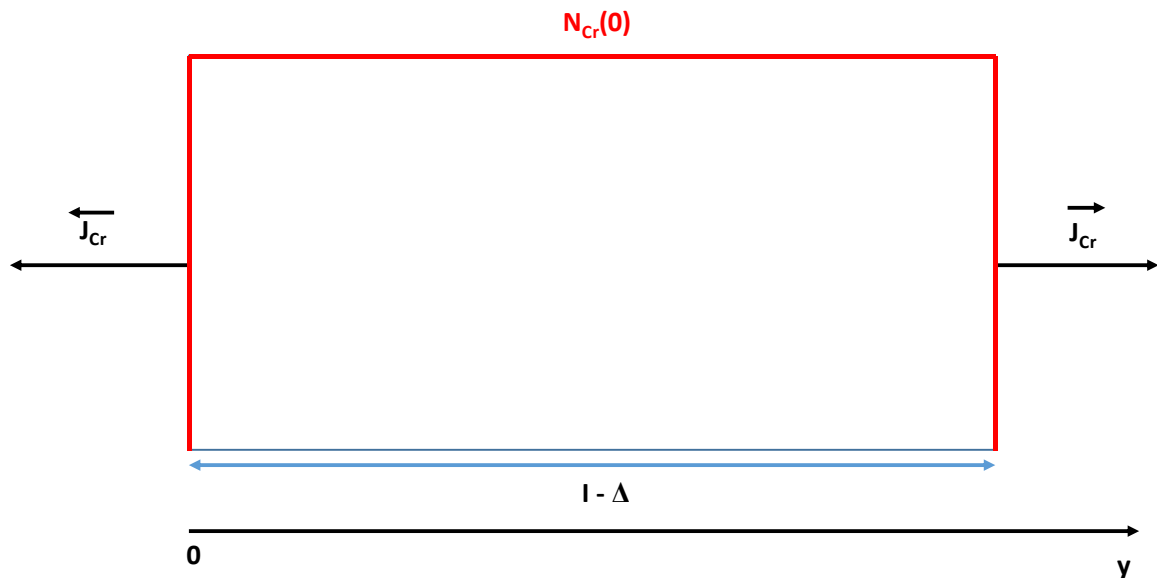


Figure 141 : Schéma de l'état initial du modèle utilisé pour décrire la diffusion latérale du fer et du chrome au cours du temps et de l'espace dans l'XAl4 BC.

Les valeurs de Δ , calculées par l'expression (10), pour chaque temps d'immersion sont données dans le Tableau 25. Les valeurs de teneurs nominales en fer, N_{Fe}^0 , et en chrome, N_{Cr}^0 , sont celles mesurées grâce aux pointés EDS qui valent 0,22 pour le chrome et 0,27 pour le fer.

Tableau 25 : Valeurs de Δ en fonction du temps.

t(h)	Δ (μm)
500 h	0,06
1000 h	0,25

D'après The mathematics of diffusion par J.Crank, 2^{ème} édition, p 18 [93], l'équation décrivant le profil est donné par l'expression (11) suivante :

$$N_{Cr} = \frac{4N_{Cr}^0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left(\frac{-D_{Cr}(2n+1)^2\pi^2 t}{(I-\Delta)^2}\right) \sin \frac{(2n+1)\pi y}{(I-\Delta)} \quad (11)$$

Les profils de chrome et de fer ainsi obtenu à 500 h, à 1000 h sont présentés Figure 142 et Figure 143. Ils ont été tracés grâce aux coefficients de diffusion ajustés de sorte à ce que les valeurs moyennes $\overline{N_{Cr}}$ données par le modèle entre $y=0$ et $y= I-\Delta$ suivent les valeurs expérimentales à la durée t considérée (500h ou 1000h). Ces concentrations molaires moyennes en chrome et en fer sur les profils modélisés Figure 142 et Figure 143 et comparées à celles mesurées sur les pointés EDS sont rassemblées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Valeurs des fractions molaires moyennes en chrome et en fer dans les zones appauvries aux différents temps d'immersion.

	frc at(Cr) moyen expérimental	frc at(Cr) moyen modèle	frc at(Fe) moyen expérimental	frc at(Fe) moyen modèle
500 h	0,13	0,13	0,26	0,21
1000 h	0,07	0,06	0,19	0,17

Les coefficients de diffusion ajustés pour que les concentration molaires de Cr et Fe soient au plus proches des concentrations expérimentales sont comparés, dans le Tableau 27, au coefficient de diffusion du chrome donné par Desgranges *et al.* [92] à 600 C° pour un alliage Ni-22Cr.

Tableau 27 : Valeurs des coefficients de diffusion le chrome dans un alliage Ni-22Cr à 600 °C d'après Desgranges *et al* [99] et pour le fer et le chrome dans la couche de corrosion de l'XA14 BC à 600 °C en ajustant le modèle sur les valeurs moyennes expérimentales de fer et de chrome dans la couche de corrosion.

	D_{Cr} (cm^2/s)	D_{Fe} (cm^2/s)
Desgranges <i>et al.</i>	$2,6 \cdot 10^{-17}$	-
Ajustement	$1,65 \cdot 10^{-16}$	$2,6 \cdot 10^{-17}$

Le coefficient de diffusion du chrome est supérieur d'un ordre de grandeur à sa valeur donnée par Desgranges *et al* [92]. Cet écart peut s'expliquer par le fait que l'alliage n'est pas le même que celui de la littérature [92] et aussi pas une probable injection de lacunes dans le matériau

au cours de la dissolution de Cr. Le coefficient de diffusion du fer correspond quant à lui à la valeur donnée par Desgranges *et al* [92] pour le chrome dans un alliage Ni-22Cr.

L'allure des profils correspond bien à ce qui est attendu car le modèle doit décrire une concentration qui diminue le long d'un espace $I-\Delta$ dont la longueur diminue avec le temps.

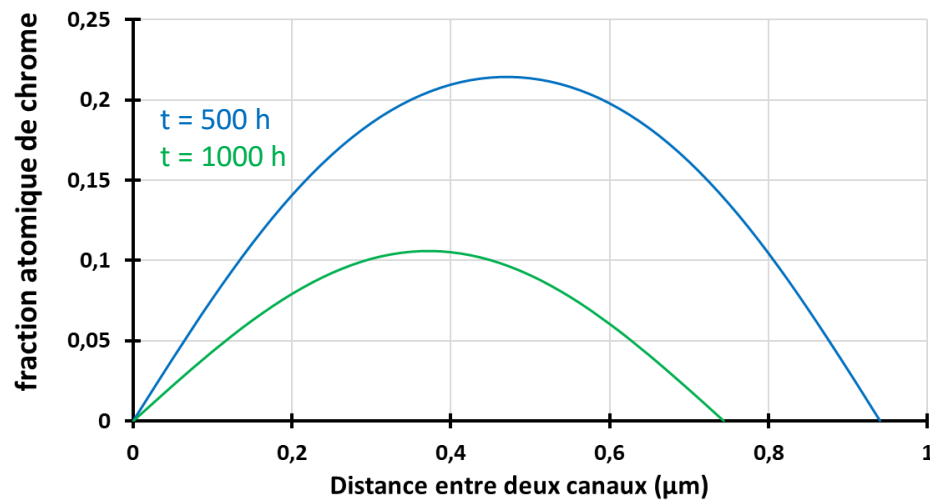


Figure 142 : Profils analytiques de la fraction molaire en chrome dans l'XA14 BC entre deux canaux de sel.

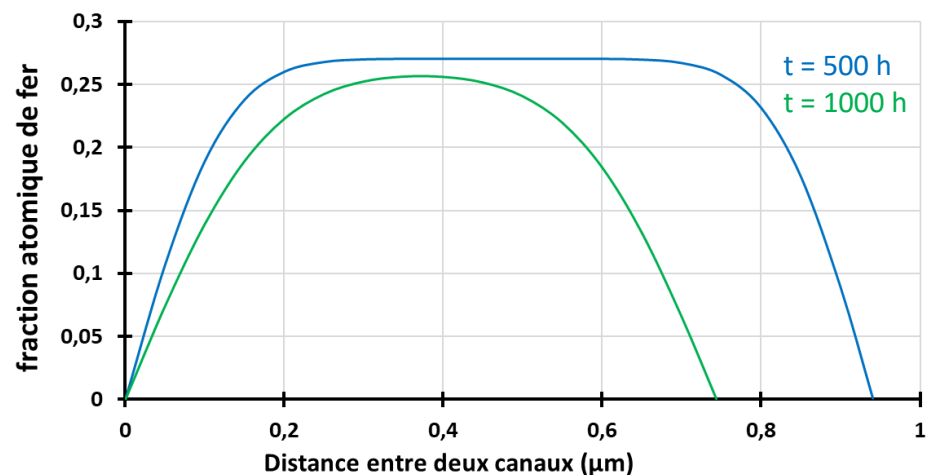


Figure 143 : Profils analytiques de la fraction molaire en fer dans l'XA14 BC entre deux canaux de sel.

Le modèle et l'expérience sont cohérents pour le chrome. Pour le fer, un écart plus important apparaît. Cet écart peut être expliqué par le fait que le fer est plus noble que le chrome comme vu au chapitre 3 et comme l'ont montré les diagrammes de prédominance.

L'homogénéité de concentration en fer et chrome à chaque instant dans la zone corrodée pourrait donc s'expliquer par une diffusion lente de ces éléments entre deux infiltrations de sel.

Au cours de la discussion sur la diffusion de Cr dans les infiltrations liquide de sel, on a mis en évidence que la valeur de Δ était très discutable. Cette valeur a quand même été réutilisée

dans le modèle de diffusion latérale de Cr en phase solide. Cependant, ce second modèle de diffusion latérale n'est pas incohérent avec le modèle de diffusion de Cr en phase liquide dans les infiltrations de sel. En effet, la diffusion en phase liquide est nettement plus dépendante de la valeur de Δ que le modèle de diffusion latérale. Par exemple, si l'on considère dans le modèle de diffusion latérale que $\Delta = 0$, alors les coefficients de diffusion du fer et du chrome ajustés restent du même ordre de grandeur et les valeurs des concentrations moyennes restent proches des valeurs expérimentales. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Valeurs des fractions molaires moyennes en chrome et en fer dans les zones appauvries aux différents temps d'immersion en fonction de la valeur de Δ .

Δ	Temps	frc at(Cr) moyen expérimental	frc at(Cr) moyen modèle	frc at(Fe) moyen expérimental	frc at(Fe) moyen modèle
0,06	500 h	0,13	0,13	0,26	0,21
0,25	1000 h	0,07	0,06	0,19	0,17
0	500 h	0,12	0,13	0,26	0,22
0	1000 h	0,08	0,06	0,19	0,19

Les coefficients de diffusion ajustés pour le cas $\Delta = 0$ sont comparés à ceux de la première modélisation dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Valeurs des coefficients de diffusion le chrome pour le fer et le chrome dans la couche de corrosion de l'XAl4 BC à 600 °C en ajustant le modèle sur les valeurs moyennes expérimentales en fonction de la valeur de Δ .

	$D_{Cr} (cm^2/s)$	$D_{Fe} (cm^2/s)$
Premier ajustement	$1.65.10^{-16}$	$2,6.10^{-17}$
Ajustement $\Delta = 0$	$2,5.10^{-16}$	$2,6.10^{-17}$

Le modèle de dissolution dans les infiltrations liquides de sel est donc le plus sensible à l'incertitude sur la valeur de Δ mais il ne remet pas en cause le modèle de diffusion latéral en phase solide de ce chapitre. Le modèle latéral tel que construit actuellement présente le biais de ne décrire que ce qui se passe dans l'alliage sans prendre réellement en compte l'effet des canaux ce qui explique pourquoi il fonctionne même en imaginant un canal de largeur nulle. Ce modèle présente donc une bonne première approche en proposant un mécanisme général cohérent avec les observations expérimentales mais devra être amélioré.

Les mêmes calculs devraient être refaits en prenant des valeurs obtenues par SDL après fabrication de standards. Ceux-ci pourraient être réalisés par frittage de poudre de NaCl avec de la poudre de cuivre permettant une bonne conduction électrique. Plusieurs étalons de concentration connue en NaCl pourraient ainsi être fabriqués de sorte à obtenir une mesure quantitative du chlore sur les échantillons corrodés.

II.B Sel ternaire NaCl-MgCl₂-CeCl₃

Afin de simuler le milieu ternaire du RSF, du chlorure de cérium a été ajouté dans le binaire NaCl-MgCl₂ pour former le sel de composition suivante : 0,615 mol NaCl – 0,256 mol MgCl₂ – 0,13 CeCl₃. Le CeCl₃ utilisé provient d'une ampoule scellée sous argon et est défini comme anhydre par le fournisseur.

La masse de sel utilisée pour cet essai a été de 200 g. Il a ensuite été purifié par ajout de 12 g de ZrCl₄ afin de former ZrO₂ et de le faire précipiter au fond du creuset.

Après 48 h d'attente, le fond a ensuite été découpé pour obtenir un sel ternaire purifié prêt pour un essai de corrosion comme le montre le voltamogramme Figure 144 tracé avant l'immersion en orange. Ce voltamogramme est comparé à celui de référence dans le binaire en vert. L'OCP du sel est représenté par une croix orange sur la Figure 144. Il vaut -1,64 V vs E(Cl₂/Cl⁻) ce qui est bas par rapport à la valeur mesurée dans NaCl-MgCl₂ qui vaut -1,33 V vs E(Cl₂/Cl⁻). Le sel ternaire a une densité de courant inférieure à 10 mA/cm² hormis le pic à -0,5 V vs E(Cl₂/Cl⁻) ce qui le rend utilisable pour un essai de corrosion. Le pic « artéfact » observé à -0,5 V vs E(Cl₂/Cl⁻) suivi d'une forte baisse de courant correspond probablement à la formation d'un oxyde de tungstène qui passive l'électrode. Le signal de réduction du solvant est en revanche très perturbé par rapport à ce qui est observé dans le binaire ce qui montre que l'ajout de ZrCl₄ n'a pas été suffisant. Tout cela montre bien que la purification du ternaire est bien moins maîtrisée que celle du binaire dont la densité de courant est inférieure à celle du ternaire et dont le mur du magnésium est clairement défini. Le temps nécessaire à l'identification des différentes espèces présentes dans le bain a manqué et par conséquent, tous les pics observés en CV avant immersion ne sont pas clairement indexés. D'après la littérature, des oxychlorures de cérium et des complexes mixtes Mg-Ce-O-Cl peuvent se former et sont probablement présents dans le bain [34], [94].

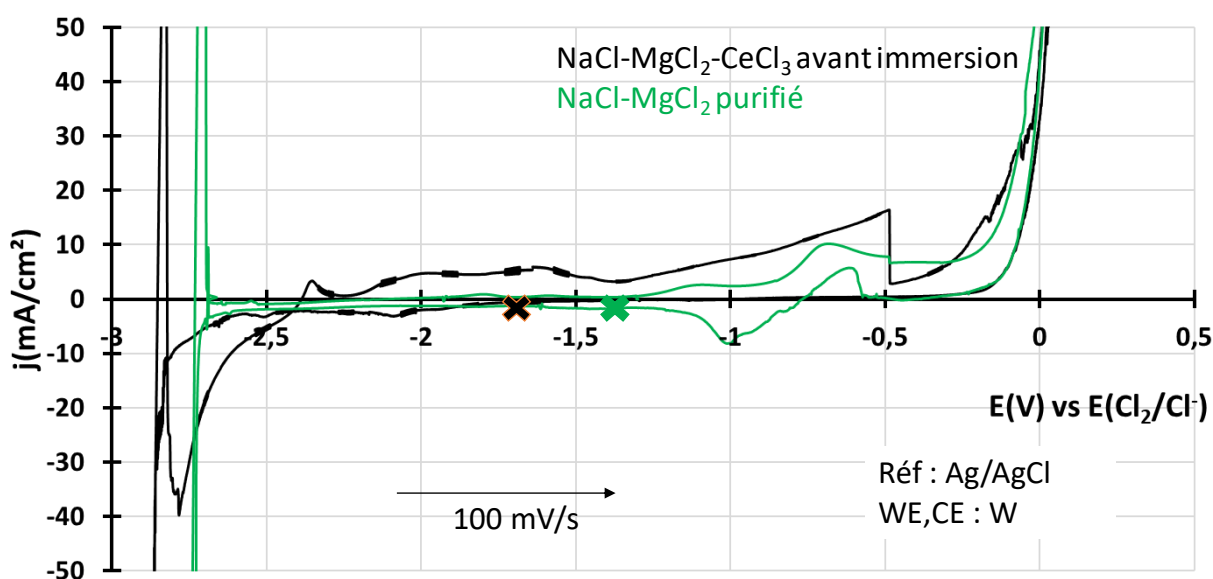


Figure 144 : Voltamogramme de sel NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600 °C avant immersion en noir et voltamogramme du sel NaCl-MgCl₂ purifié en vert. Chaque voltamogramme correspond au 4^{ème} cycle sur 5 mesurés.

1. Analyse du sel

Après les 500 h d'immersion dans le ternaire à 600 °C, le voltamogramme obtenu est présenté Figure 145.

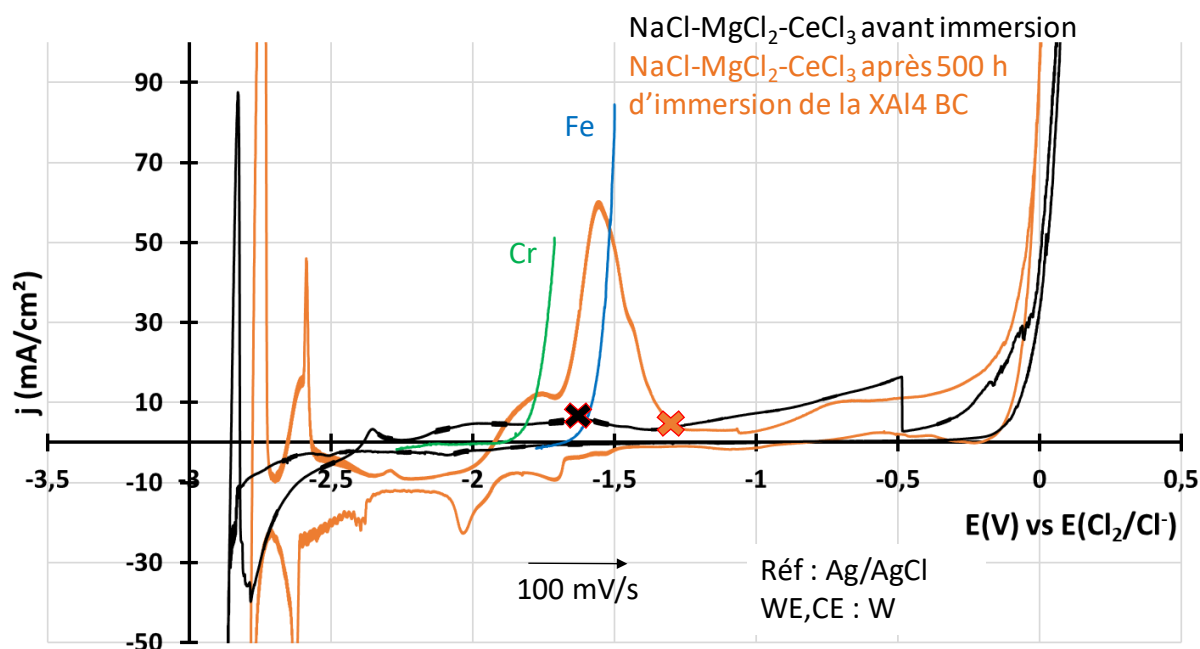


Figure 145 : Voltamogramme du sel $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CeCl}_3$ à 600 °C après immersion de l' $\text{XAl}_4\text{ BC}$ préoxydé pendant 500 h en orange, voltamogramme de sel $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CeCl}_3$ à 600 °C avant immersion en noir. LSV du fer en bleu et du chrome en vert dans NaCl-MgCl_2 à 600 °C. Chaque voltamogramme correspond au 4^{ème} cycle sur 5 mesurés.

La courbe j - E obtenue par CV en orange sur la Figure 145 met en évidence une importante concentration de fer dissous, identifié grâce à la courbe j - E obtenue par LSV du fer en bleu, supérieure à toutes celles observées lors des précédentes immersions. La concentration en chrome, donc le pic d'oxydation de Cr^0 est identifié grâce à la courbe j - E obtenue par LSV du chrome en vert, est en revanche équivalente à celles observées pour l' XAl_4 et l' $\text{XAl}_4\text{ BC}$ immergés dans le binaire avec une densité de courant d'environ 10 mA/cm^2 . Les pics de réduction de Fe/Fe^{2+} et Cr/Cr^{2+} sont observés successivement à $-1,7\text{ V}$ et -2 V vs $\text{E}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$. Il semble que le sel ne se soit pas pollué par des ions oxydes au cours de l'essai car la densité de courant entre -1 V et 0 V vs $\text{E}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ est toujours inférieure à 10 mA/cm^2 , d'autant plus que dans cette zone une partie du signal provient de l'oxydation de Cr^{2+} et Fe^{2+} comme l'a montré le chapitre 3.

Le potentiel du sel représenté par une croix rouge a évolué et s'est placé au pied de la vague d'oxydation du fer, il vaut $-1,32\text{ V}$ / $\text{E}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$. Cette évolution peut être attribuée à la dissolution du fer dans le sel car un phénomène analogue a été observé lors de l'étude préliminaire sur les chlorures métalliques (voir chapitre 3). Les analyses ICP-AES, effectuées sur le sel après essais d'immersion sont rassemblées dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Analyse ICP-AES du sel NaCl-MgCl₂-CeCl₃ après 500 h d'immersion de l'XAl4 BC.

XAl4 BC ternaire	Al	Fe	Cr	Ni
mol/kg	$5,6.10^{-3}$	$3,9.10^{-6}$	$7,8.10^{-6}$	$9,4.10^{-8}$
mol/L	$2,4.10^{-2}$	$1,3.10^{-3}$	$2,6.10^{-3}$	$1,5.10^{-5}$

Une forte concentration en aluminium est observée alors que la présence d'aluminium dissous n'est pas aisément identifiable par électrochimie (Figure 145). Il pourrait s'agir du pic de réduction observé à -2 V vs $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$. Les ordres de grandeurs des concentrations en fer et en chrome sont identiques à ce qui a été mesuré au bout de 1000 h dans le binaire alors qu'il y avait deux coupons pendant les 500 premières heures dans le binaire contre un coupon dans le ternaire. La dissolution du fer et du chrome a donc été plus importante dans le ternaire que dans le binaire.

2. Observations et analyse des produits de corrosion

L'alliage présente un faciès de corrosion uniforme avec une corrosion interne de 20 μm de profondeur en moyenne comme le montre la Figure 146. La surface de l'alliage est recouverte d'une couche de sel et la couche d'alumine formée lors de la préoxydation semble avoir disparu.

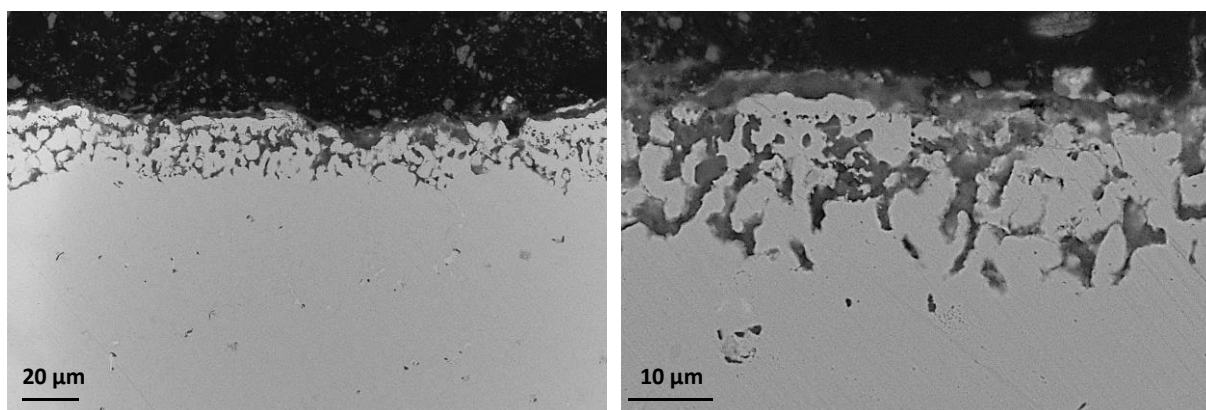


Figure 146 : Image MEB-BSE de l'XAl4 BC préoxydé immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600 °C. Polissage au kerdane sous air.

En première approche, ce faciès de corrosion est assez similaire à celui obtenu pour l'XAl4 BC immergé 1000h dans le binaire. Cela confirme les résultats ICP-AES qui montrent que le ternaire est plus agressif que le milieu binaire. Cette différence est sûrement la conséquence d'un taux d'oxydes plus élevé dans le ternaire.

Les cartographies EDS de la Figure 147 montrent l'absence de couche d'alumine ainsi qu'une dissolution de la matrice. Dans les zones de dissolution de la matrice, les éléments Na, Mg, Ce et Cl sont présents mettant en évidence une infiltration du sel. L'appauvrissement en chrome et en fer est également visible. Ces appauvrissements ont une profondeur régulière et font 20 μm de profondeur. Ces observations sont en accord avec les résultats de la voltamétrie cyclique qui a montré la présence de fer et de chrome dissous dans le sel. La profondeur d'appauvrissement en aluminium est la même que celle du fer et du chrome ce qui montre

que tous les éléments d'alliages se sont dissous dans la zone d'infiltration du sel à part le nickel qui a été cartographié en violet.

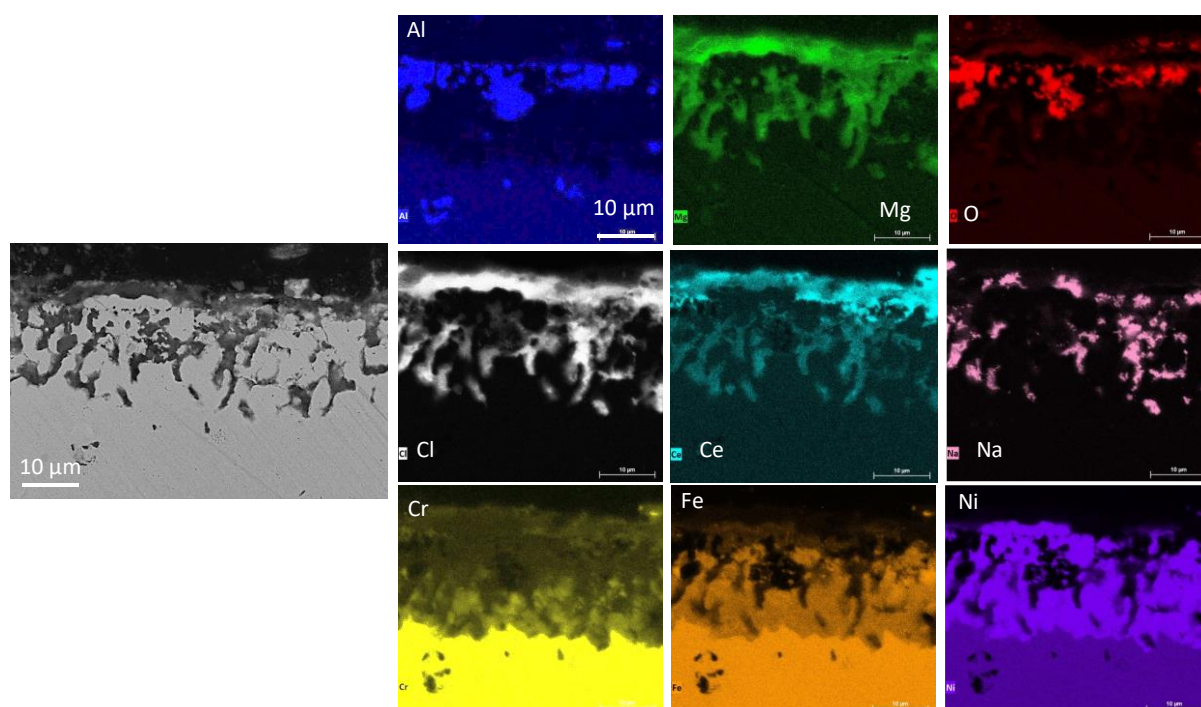


Figure 147 : Image des cartographie MEB-EDS de l'XA14 BC corrodé 500 h dans NaCl-MgCl₂-CeCl₃ à 600 °C

Al, Mg et O se recouvrent en certains endroits de la cartographie ce qui permet de penser que l'oxyde MgAl₂O₄ observé sur les autres alliages s'est formé une nouvelle fois.

3. Discussion

Les images MEB réalisées plaident en faveur d'un mécanisme similaire à celui décrit dans le sel NaCl-MgCl₂. Les oxydes observés et le comportement du fer et du chrome sont encore une fois en accord avec les prédictions thermodynamiques. Dans ce cas-là, la couche d'alumine ne semble pas avoir joué de rôle protecteur.

La plus forte corrosion peut être due à la présence d'oxychlorures de cérium provenant de la réaction entre le chlorure de cérium et le MgO car le niveau d'oxydes dans le bain avant essai est identique à celui observé dans NaCl-MgCl₂ [95], [96], [97]. Ces espèces seraient alors néfastes pour le matériau en se déposant à sa surface ou bien en ayant une plus forte oxo-basicité susceptible d'accélérer la transformation puis l'écaillage de Al₂O₃ en MgAl₂O₄.

Il est également possible que les oxydes de cérium aient réagi avec MgCl₂ pour former MgO comme Wenz *et al.* l'ont montré dans le cas de PuO₂ dissous dans le sel 50%mol MgCl₂-30%mol NaCl – 20%mol KCl à 750 °C [94].

L'existence de ces oxychlorures et leur formation spontanée lorsque de l'oxyde MgO est présent dans le bain rend plus difficile la préparation du milieu avant l'immersion. Pour pouvoir dresser une comparaison solide et valable entre les deux milieux, une meilleure maîtrise du milieu ternaire aurait été nécessaire. Cependant, le temps requis pour acquérir cette maîtrise a manqué car ces essais ont été réalisés en toute fin de thèse.

Cependant, il est intéressant de remarquer que le faciès de corrosion n'a pas changé entre l'XA14 BC immergé dans le binaire et celui immergé dans le ternaire. Les cartographies montrent plutôt une dégradation plus rapide du matériau que l'on peut attribuer à la mauvaise maîtrise du milieu. Par conséquent, cet essai ne permet pas de conclure sur la pertinence de l'XA14 BC pour l'application MSR mais il est un bon point de départ pour cerner les problématiques à étudier dans de futurs travaux qui seront principalement liés au rôle des oxychlorures sur le mécanisme de corrosion.

Ce résultat montre que la stabilité de l'alumine dans les sels fondus dépend grandement de la solubilité des oxydes dans le bain. Il pourrait s'agir soit de la solubilité de l'alumine elle-même qui peut subir une dissolution si le bain est oxoacide soit de la quantité d'ions oxydes disponible dans les différents oxychlorures pour réagir avec Al_2O_3 pour la transformer plus rapidement en MgAl_2O_4 . Des essais d'immersions plus courts sont nécessaires pour comprendre le mécanisme de dégradation de l'alumine dans le ternaire $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CeCl}_3$.

III. Conclusion

L'immersion de l'XA14 préoxydé pendant 500 h et 1000 h a montré une importante corrosion du matériau qui atteint $176\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur à 1000 h. Le produit de corrosion solide a été identifié : il s'agit de MgAl_2O_4 . Les analyses ICP montrent la présence de chlore dissous dans chaque cas ce qui montre que CrCl_2 est aussi un produit de corrosion. La tomographie X a montré que MgAl_2O_4 prend l'espace laissé par les carbures de chrome qui se dissolvent au contact du sel. En surface de l'échantillon, la couche d'alumine se transforme progressivement en MgAl_2O_4 .

Les produits de corrosion observés sont ceux prédits par la thermodynamique et l'évolution de la profondeur au cours du temps a pu être modélisée par une loi parabolique suivant la dissolution des carbures de chrome.

Les profils d'appauvrissement en aluminium sont la conséquence de la préoxydation et ne varient pas avec le temps d'immersion car la diffusion d'aluminium est très lente à $600\text{ }^\circ\text{C}$ et car il n'y a pas de dissolution de l'aluminium à l'interface métal/sel. Cela signifie que la couche d'alumine ne peut pas croître à $600\text{ }^\circ\text{C}$ dans les conditions du binaire. Cela ôte l'avantage de l'auto-régénération de l'alumine qui est recherchée dans ce type d'application.

Il est intéressant de remarquer que les processus de corrosion en phase gaz sont identiques à ceux en phase liquide. En effet, la partie d'éprouvette qui se trouve dans la phase gaz est recouverte d'une couche de sel liquide. Par conséquent, elle se corrode de la même manière mais avec une ampleur moindre car la température est plus faible et les phénomènes de transports limités par la faible quantité de sel.

L'XA14 BC immergé montre une forte dissolution du fer et du chrome qui est observée malgré une épaisse couche d' Al_2O_3 . Cet appauvrissement a pu être modélisé grâce à un modèle de diffusion latérale en faisant l'hypothèse que ces éléments se dissolvent dans des micros canaux où le sel s'est infiltré. La profondeur d'appauvrissement a été modélisée par une loi parabolique suivant la dissolution du chrome de la matrice.

La couche d'alumine ne semble pas jouer de rôle réellement protecteur contre la corrosion. De plus, cette couche se transforme progressivement en MgAl_2O_4 qui n'est pas non plus protectrice et qui peut même s'écailler complètement dans le cas de l'XAl4 BC. Le comportement de l'aluminium est le même dans les deux alliages : il ne se dissout pas mais il s'oxyde en interne sous la forme de précipités de MgAl_2O_4 . Le comportement de l'aluminium est donc en accord avec les prédictions thermodynamiques.

L'immersion de l'XAl4 BC dans le ternaire $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CeCl}_3$ à 600 °C montre une corrosion plus importante en 500 h que dans le binaire NaCl-MgCl_2 mais la maîtrise des conditions expérimentales n'a pas été suffisante pour pouvoir dire si ce résultat est seulement dû au changement de sel.

Le rôle des carbures de chrome est déterminant dans le mécanisme de corrosion. Leur présence change radicalement le faciès et le comportement du fer et du chrome présents dans la matrice. Lorsque ces carbures Cr_{23}C_6 peu nobles sont présents dans l'XAl4, ils semblent jouer un rôle d'anode sacrificielle permettant de protéger le fer et le chrome de la matrice de la dissolution, même très proche de la surface. Cependant, cette explication est en contradiction avec les diagrammes thermodynamiques tracés qui ne montrent pas de protection du chrome de la matrice par les carbures de chrome car le potentiel de Cr/Cr^{2+} ne varie pas de manière significative lorsque le chrome se trouve dans la matrice ou dans les carbures. Ces contradictions sont sûrement la conséquence des imprécisions dans les bases de données sur lesquelles reposent les diagrammes et des imprécisions de mesures dues à l'opérateur.

Leur absence du matériau XAl4 BC conduit à la corrosion de la matrice et à un appauvrissement majeur en fer et en chrome. C'est donc la noblesse des carbures plutôt que leur position dans l'alliage qui est le critère le plus important pour déduire quel effet ils auront sur le matériau. Par exemple, les carbures de niobium nobles sont toujours présents très proches de la surface dans l'XAl4.

L'XAl4 et l'XAl4 BC présentent tous les deux une corrosion interne mais dans le cas de l'XAl4 BC c'est la matrice qui se dissout au-delà de 500 h d'immersion. Dans les deux cas, la profondeur de corrosion semble pilotée par la dissolution du chrome dans le sel puisque ce modèle décrit bien la profondeur de corrosion dans la XAl4 et n'a pas été invalidé malgré son imprécision dans le cas de la XAl4 BC. L'emploi de techniques de mesure plus précises comme la SDL est préconisé pour avancer sur cette question.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ces travaux, un processus de purification des sels chlorures fondus a été mis en place afin de réaliser des essais de corrosion comparables entre eux. Celui-ci est le suivant : une déshydratation du sel à 120°C pendant 48h puis une fonte du sel à 600 °C. Après la fonte, une électrolyse sur anode de carbone vitreux avec une charge de 256 C puis une attente de 8 jours pour que la formation et la précipitation de MgO se terminent.

4 alliages ont été étudiés par immersion dans le binaire NaCl-MgCl₂ à 600 °C pendant 500 h ou 1000 h.

Les deux premiers alliages à base de fer (OC1 et OC4) ont montré de bonnes performances par rapport aux alliages à base de fer étudiés dans la littérature. L'alumine formée lors de la préoxydation a réagi avec MgO présent dans le sel pour former MgAl₂O₄. Les deux alliages ont montré des profondeurs de corrosion inter et intragranulaire similaires. L'évolution de cette profondeur au cours du temps a pu être reliée à la diffusion de l'oxygène au sein de l'alliage. Il a été montré que l'oxygène diffusait plus vite au sein du matériau que le magnésium. Au sein de ces alliages, la présence de phases riches en niobium (vraisemblablement des carbures) a semblé limiter la corrosion intergranulaire en réduisant le nombre de joints de grains corrodés.

Les deux alliages à base de nickel étudiés (XA14 et XA14-BC) ont très bien réagi à la préoxydation en développant une épaisse couche d'alumine à leur surface. Les essais d'immersion de la XA14 ont montré que la couche d'oxyde d'aluminium se transformait progressivement en MgAl₂O₄. L'emploi de la tomographie X a permis de montrer que la corrosion interne à l'alliage suivait le réseau des carbures de chrome débouchant à travers la couche d'oxyde. Les carbures de chrome sont remplacés au fur et à mesure du temps par MgAl₂O₄. La profondeur de corrosion a été reliée par un modèle à la dissolution de ces carbures dans le sel infiltré au sein de l'alliage par des micro-canaux le long des précipités de MgAl₂O₄ internes au matériau. Les mesures réalisées ont montré qu'il n'y avait pas de croissance ou de formation d'alumine au cours de l'essai. Il n'y a pas de consommation d'aluminium au cours de l'immersion hormis celle liée à la formation des précipités d'oxyde interne de MgAl₂O₄.

L'étude de la XA14 corrodée dans la phase gaz a permis de montrer que le mécanisme de corrosion ne change pas vis-à-vis de la phase liquide. Là encore, l'alumine n'a pas joué de rôle protecteur.

La nuance XA14 BC, qui est une amélioration de la XA14, a montré une corrosion uniforme et limitée à une dizaine de micromètres de profondeur. Ce résultat permet de mettre en évidence le rôle important joué par la microstructure sur les performances en corrosion du matériau, particulièrement ici les carbures de chrome. La couche d'alumine a eu le même comportement : elle s'est progressivement transformée en MgAl₂O₄ et il n'y a pas eu de consommation d'aluminium au cours de l'essai par dissolution ou renouvellement de l'alumine.

L'étude de la couche de corrosion de l'alliage a montré une dissolution préférentielle du chrome et du fer de la matrice vers le sel avec l'allure d'une fonction de Heaviside. Au bout de 1000 h d'immersion, la matrice commence elle-aussi à se dissoudre. Ce mécanisme a pu être modélisé grâce au modèle des micro-canaux dont la profondeur dépend de la dissolution du chrome couplé à un modèle de diffusion latérale qui explique l'allure des appauvrissements en fer et en chrome. Malheureusement, ces deux modèles manquent de précisions pour conclure car ils dépendent grandement de la dimension des canaux qui n'a pas pu être précisément mesurée.

L'ensemble de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'alumine Al_2O_3 est très sensible à la présence de MgO dans le bain et se transforme en MgAl_2O_4 à son contact. L'oxyde MgAl_2O_4 ne joue pas de rôle protecteur contre la corrosion des alliages.
- Cependant, les alliages aluminoformeurs préoxydés performant mieux que les alliages chrominoformeurs. Il semble donc que la couche d'alumine puisse jouer un rôle bénéfique avant sa transformation qui n'a pas assez été mis en exergue au cours de ce travail. En effet, les observations ont toujours été réalisées après la fin de la transformation de l'alumine. Des observations complémentaires avant cette transformation sont nécessaires.
- Les carbures jouent un rôle important dans le processus de corrosion mais il n'est pas possible de dire a priori si leur rôle sera bénéfique ou pas. Les résultats de ce travail suggèrent de privilégier les carbures de métaux nobles tels que Nb ou Mo.

A la suite de cette étude, il est nécessaire d'étudier le comportement de l'alumine dans des sels contenant très peu de MgO précipité au fond du creuset. De cette manière, il sera potentiellement possible de limiter voire d'éviter la transformation de l'alumine en MgAl_2O_4 et donc de statuer sur sa capacité à protéger les alliages. L'élaboration de ce résultat nécessitera également des essais à des temps plus courts et plus longs pour réaliser une étude cinétique. L'alumine a semblé adhérente avant sa transformation en MgAl_2O_4 . Il est donc également possible d'envisager des essais sur des alliages revêtus d'alumine par un procédé de dépôt de céramique.

L'élaboration de nouveaux alliages aluminoformeurs ne comportant pas de carbures de chrome mais plutôt de petits carbures riches en métaux nobles dans les sels fondus doit être envisagée. Le taux de chrome doit être limité pour éviter la dissolution de cet élément.

Enfin, une meilleure connaissance et une meilleure maîtrise de sel ternaire $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CeCl}_3$ est nécessaire afin de pouvoir réaliser les essais de corrosion des alliages aluminoformeurs. L'effet des différents complexes formés par Mg, Ce, O et Cl doit être mieux compris ; en particulier la manière dont ils réagissent avec l'alumine.

Au cours de ce travail, il n'a pas été possible d'étudier des questions plus fondamentales sur les phénomènes de corrosion en sels fondus. Ces questions portent notamment sur la nature de l'oxydant dans le milieu et sur l'existence d'une pile d'aération différentielle lors des essais où l'échantillon est à moitié immergé. La question de l'influence du gaz de balayage n'a pas

pu être étudiée. Il serait intéressant de réaliser différents essais de corrosion en faisant varier la pureté et la nature du gaz de balayage.

Pour étudier tous ces phénomènes, le couplage entre le spectromètre de masse et le réacteur où ont lieu les immersions sera très utile.

Bibliographie

- [1] J. Serp *et al.* The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives. *Prog. Nucl. Energy*. 2014 : 77 : 308-319
- [2] D. LeBlanc. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea. *Nucl. Eng. Des.* 2010 : 240 : 1644-1656
- [3] R. N. Wright *et al.* Status of Metallic Structural Materials for Molten Salt Reactors. ORNL : 2018 : INL/EXT--18-45171-Rev000, 1467482.
- [4] « Home - Members », GIF Portal. Consulté le: 27 juin 2022. https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9492/members
- [5] « Home - Generation IV Goals », GIF Portal. Consulté le: 27 juin 2022. https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_9502/generation-iv-goals
- [6] M. Allibert *et al.*, « Réacteurs à Sels Fondus », https://irfu.cea.fr/Meetings/seminaires-MSR/MSR-RapportJournéesMassy_Mars2018.pdf (16/11/2021)
- [7] O. Beneš *et al.* Thermodynamic evaluation of the NaCl–MgCl₂–UCl₃–PuCl₃ system. *J. Nucl. Mater.* 2008 : 375 : 202-208.
- [8] A. Mortazavi *et al.* High-temperature corrosion of a nickel-based alloy in a molten chloride environment – The effect of thermal and chemical purifications *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2022 : 236 : 111542.
- [9] C. Villada *et al.* Engineering molten MgCl₂–KCl–NaCl salt for high-temperature thermal energy storage: Review on salt properties and corrosion control strategies. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2021 : 232 : 111344
- [10] D. F. Williams. Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGNP/NHI Heat-Transfer Loop. 2006 : ORNL/TM--2006/69, 1360677.
- [11] I. Karakaya *et al.* Thermodynamic Properties of MgCl₂ - NaCl Melts from EMF Measurements. *J. Electrochem. Soc.* 1986 : 133 : 702-706.
- [12] Q. Huang *et al.* Thermal decomposition mechanisms of MgCl₂·6H₂O and MgCl₂·H₂O. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2011 : 91 : 159-164.
- [13] G. J. Kipouros *et al.* A thermochemical analysis of the production of anhydrous MgCl₂. *J. Light Met.* 2001 : 1 : 111-117.
- [14] Y. Kirsh *et al.* Kinetic analysis of thermal dehydration and hydrolysis of MgCl₂·6H₂O by DTA and TG. *Journal of thermal analysis*. 1987: 32 393-408.
- [15] M. Ito *et al.* The Solubility of MgO in Molten MgCl₂-CaCl₂ Salt. *Mater. Trans.* 2004 : 45 : 2712-2718.
- [16] S. Boghosian *et al.* Oxide complexes in alkali-alkaline-earth chloride melts. *Acta Chem. Scand.*, 1991 : 45 : 145-157.
- [17] R. Combes *et al.* Dissociation and solubility variation vs pO₂-of some alkaline-earth oxides in molten NaCl-KCl (at 1000 K). *Electrochimica Acta*, 1980 : 25 : 371-374.
- [18] N. Klammer *et al.* Method To Determine MgO and MgOHCl in Chloride Molten Salts. *Anal. Chem.* 2020 : 92 : 3598-3604.
- [19] J. M. Kurley *et al.* Enabling chloride salts for thermal energy storage: implications of salt purity. *RSC Adv.* 2019 : 9 : 25602-25608.
- [20] D. L. Maride *et al.* A New Method for Preparing Hydroxide-Free Alkali Chloride Melts. *J. Electrochem. Soc.* 1960 : 107 : 354. 168

- [21] R. T. Mayes *et al.* Purification of Chloride Salts for Concentrated Solar Power Applications ORNL/LTR-2018/1052
- [22] G. E. Rossi *et al.* Phosgene formation via carbon monoxide and dichlorine reaction over an activated carbon catalyst: Reaction testing arrangements. *Appl. Catal. Gen.* 2020 : 594 : 117467.
- [23] Y. Castrillejo *et al.* Oxoacidity reactions in equimolar molten CaCl_2 - NaCl mixture at 575°C. *Electrochem Acta.* 1997 : 42 : 1489-1494
- [24] J. Chamberlain. Time dependent chlorination of CeO_2 , La_2O_3 and Nd_2O_3 by ZrCl_4 dissolved in eutectic LiCl-KCl . *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023 : 332 : 1657-1665.
- [25] Y. Sakamura *et al.* Chlorination of UO_2 , PuO_2 and rare earth oxides using ZrCl_4 in LiCl-KCl eutectic melt. *J. Nucl. Mater.* 2005 : 340 : 39-51
- [26] Y. Takahashi. Availability Evaluation of SiC Anode in Chloride Molten Salt Electrolysis. *ECS Trans.* 2016 : 75 : 207-214.
- [27] Brevet n° WO2019075177A1
- [28] Brevet n°FR 3136484 A1
- [29] W. Ding *et al.* Molten chloride salts for next generation CSP plants: Electrolytical salt purification for reducing corrosive impurity level. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2019 : 199 : 8-15
- [30] C. Edeleanu *et al.* Effect of glass on corrosion reactions in fused chlorides. *J. Appl. Chem.* 2007 : 12 : 305-309
- [31] A. Chmakoff. Compréhension des mécanismes de corrosion en environnement réacteurs du futur à combustible et caloporteur sels fondus. Université Paris Saclay 2023
- [32] S. Xue *et al.* Dehydration, hydrolysis and oxidation of cerium chloride heptahydrate in air atmosphere. *J. Rare Earths.* 2017 : 35 : 1156-1163.
- [33] V. Van Hong *et al.* The dehydration schemes of rare-earth chlorides. *Thermochim. Acta*, 1997: 307 : 37-43.
- [34] D. W. Gaede. CHLORINATION AND SELECTIVE VAPORIZATION OF RARE EARTH ELEMENTS.
- [35] S. Guo *et al.* Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Prog. Mater. Sci* 2018 : 97 : 448-487.
- [36] L. Massot *et al.* Electrochemical study of the Eu(III)/Eu(II) system in molten fluoride media. *Electrochimica Acta.* 2009 : 54 : 6361-6366.
- [37] S. Geran *et al.* Electrochemistry of uranium in molten LiCl-LiF . *Electrochimica Acta.* 2020 : 355 : 136784.
- [38] T.-C. Ong *et al.* Review of the solubility, monitoring, and purification of impurities in molten salts for energy storage in concentrated solar power plants. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020 : 131 : 110006.
- [39] R. A. Skar. Chemical and Electrochemical Characterisation of Oxide/Hydroxide Impurities in the Electrolyte for Magnesium Production. Thèse
- [40] S. Choi *et al.* Effect of Mg dissolution on cyclic voltammetry and open circuit potentiometry of molten MgCl_2 - KCl-NaCl candidate heat transfer fluid for concentrating solar power. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2019 : 202 : 110087.
- [41] W. Ding *et al.* Cyclic Voltammetry for Monitoring Corrosive Impurities in Molten Chlorides for Thermal Energy Storage. *Energy Procedia.* 2017 : 135 : 82-91.
- [42] R. A. Skar *et al.* Characterization of oxides and hydroxides in MgCl_2 - NaCl melts. Canadian Metallurgical Quarterly. 2004: 43: 381-394
- [43] L. Massot *et al.* On the use of electrochemical techniques to monitor free oxide content in molten fluoride media. *J. Electroanal. Chem.* 2007 : 606 : 17-23.
- [44] J. Song *et al.* In Situ Monitoring of O^{2-} Concentration in Molten NaCl-KCl at 750°C. *J. Electrochem. Soc.* 2018 : 165 : 245-249.
- [45] R. Littlewood *et al.* The effect of aqueous contaminants on the redox potential of chloride melts. *Electrochimica Acta*, 1961 : 4 : 2-4. 169

- [46] K. Vignarooban *et al.* Corrosion resistance of Hastelloys in molten metal-chloride heat-transfer fluids for concentrating solar power applications. *Sol. Energy*. 2014 : 103 : 62-69.
- [47] B. D'Souza *et al.* Impurity driven corrosion behavior of HAYNES® 230® alloy in molten chloride Salt. *Corros. Sci.* 2021 : 187 : 109483.
- [48] L. Guo *et al.* Excellent corrosion resistance of 316 stainless steel in purified NaCl-MgCl₂ eutectic salt at high temperature. *Corros. Sci.* 2020 : 166 : 108473.
- [49] H. Sun *et al.* Corrosion behavior of 316SS and Ni-based alloys in a ternary NaCl-KCl-MgCl₂ molten salt. *Sol. Energy*. 2018 : 171 : 320-329.
- [50] S. Abu Kassim. High temperature corrosion of Hastelloy C22 in molten alkali salts: The effect of pre-oxidation treatment. *Corros. Sci.* 2020 : 173 : 108761
- [51] A. V. Abramov *et al.* Corrosive Resistance of Nickel Hastelloy G-35 Superalloy in Various Aggressive Media. *ECS Trans.* 2018 : 86 : 155.
- [52] B. Liu *et al.* Corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-CaCl₂-MgCl₂ eutectic salt for concentrating solar power. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017 : 170 : 77-86
- [53] B. Grégoire *et al.* Corrosion performance of slurry aluminide coatings in molten NaCl-KCl. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2021 :223 :110974
- [54] S. Ren. Corrosion behavior of carburized 316 stainless steel in molten chloride salts », *Sol. Energy*. 2021 : 223 : 1-10.
- [55] W. Junwei *et al.* Corrosion Behavior and Mechanism of Fe-14Cr-Mn Alloy in Molten Eutectic NaCl-MgCl₂ at Different Temperatures. *Rare Met. Mater. Eng.* 2017 : 46 : 935-941
- [56] B. Grégoire *et al.* 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*, 2020 : 216 : 110675
- [57] X. Wang *et al.* Corrosion behavior of pressureless-sintered SiC in molten NaCl-KCl-MgCl₂ salt at 700 °C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2022 : 242 : 111771.
- [58] R. E. Melchers *et al.* « Predicting long-term corrosion of metal alloys in physical infrastructure », *Npj Mater. Degrad.*, 2019 : 3-4.
- [59] O. Muránsky *et al.* Molten salt corrosion of Ni-Mo-Cr candidate structural materials for Molten Salt Reactor (MSR) systems. *Corros. Sci.*, 2019 :159 :108087.
- [60] S. S. Raiman *et al.* Amorphous and partially-amorphous metal coatings for corrosion resistance in molten chloride salt. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2019 : 201 : 110028.
- [61] J. Feng *et al.* Grain size effect on corrosion behavior of Inconel 625 film against molten MgCl₂-NaCl-KCl salt. *Corros. Sci.* 2022 : 197 : 110097. 170

- [62] N. S. Patel *et al.* High-Temperature Corrosion Behavior of Superalloys in Molten Salts – A Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2017 : 42 : 83-97.
- [63] K. Patel. Hot corrosion behavior of refractory high entropy alloys in molten chloride salt for concentrating solar power systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2021 : 230 : 111222.
- [64] A. U. Seybolt. Oxidation of Ni-20 Cr alloy and stainless steels in the presence of chlorides. *Ox. Met.* 1970 : 2 : 119-143.
- [65] S. Vuelas-Rayó *et al.* Hot Corrosion Behavior of High-Chromium, High-Carbon Cast Irons in NaCl-KCl Molten Salts. *Int. J. Corros.* 2012
- [66] I. B. Polovov *et al.* Corrosion of Stainless Steel in NaCl-KCl Based Melts. *ECS Trans.* 2020 : 33: 321
- [67] R. Pillai. First steps toward predicting corrosion behavior of structural materials in molten salts. *J. Nucl. Mater.* 2021 : 546 : 152755.
- [68] J. Allo. Influence of Sulfur and Water Vapor on High-Temperature Oxidation Resistance of an Alumina-Forming Austenitic Alloy. *Oxid. Met.* 2021 : 95 : 359-376
- [69] Y. Yamamoto. Development of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels. 2008
- [70] A. B. Kulinkin *et al.* Luminescence of Impurity 3d and 4f Metal Ions in Different Crystalline Forms of Al₂O₃. *Physics of the solid state*. 2000: 42 : 835-838.
- [71] M. P. Brady *et al.* Evaluation of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steel Alloys in Microturbines. NFE-08-01392, 988341.
- [72] J. C. Gomez-Vidal *et al.* Corrosion resistance of alumina forming alloys against molten chlorides for energy production. II: Electrochemical impedance spectroscopy under thermal cycling conditions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2017 : 166 : 234-245.
- [73] A. G. Fernández *et al.* Anodic Protection Assessment Using Alumina-Forming Alloys in Chloride Molten Salt for CSP Plants. *Coatings*, 2020 : 10 : 138
- [74] J. C. Gomez-Vidal *et al.* Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. I: Pre-oxidation treatment and isothermal corrosion tests. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2017 : 166 : 222-233.
- [75] P. Gore *et al.* Early-stage corrosion of IN 740H alloy in eutectic NaCl-KCl molten salt at high temperatures. *Sol. Energy*, 2023 : 252 : 330 -341.
- [76] M. Zhu *et al.*, « Corrosion of Ni–Fe based alloy in chloride molten salts for concentrating solar power containing aluminum as corrosion inhibitor », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2022 : 241 : 111737.
- [77] Z. Zhang. The dehydration of MgCl₂·6H₂O by inhibition of hydrolysis and conversion of hydrolysate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2019 : 138 : 114-119.
- [78] M. P. Brady *et al.* Deployment of alumina forming austenitic (AFA) stainless steel », Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 2013.
- [79] J. Romu *et al.* Early stage oxidation behavior of Al-and Si-alloyed stainless steels as well as Ni-based alloys in air at elevated temperatures. *Mater. Corros.*, 2018 : 69 : 690-702.
- [80] A. Facco. Microstructure influence on creep properties of heat-resistant austenitic alloys with high aluminum content », *Mater. Sci.* .
- [81] M. Roussel. Influence of solidification induced composition gradients on carbide precipitation in FeNiCr heat resistant steels », *Materiala*. 2018 : 4 : 331-339.
- [82] A. Dragoo *al.* Transitions in Vapor-Deposited Alumina from 300° to 1200° C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967 : 50 : 568-574.
- [83] J. Osteryoung *et al.* Square-wave voltammetry. *Electroanal. Chem.*, 1986 : 14 : 209-308. 171

- [84] N. Larabi-Gruet. Relative stabilities of Ce(IV) and Ce(III) limiting carbonate complexes at 5–50 °C in Na⁺ aqueous solutions, an electrochemical study. *Electrochimica Acta*, 2007.
- [85] L. Massot. On the use of electrochemical techniques to monitor free oxide content in molten fluoride media. *J. Electroanal. Chem.* 2007 : 606 : 17-23.
- [86] B. Khalaghi *et al.* Electrochemical behaviour of dissolved iron chloride in KCl+ LiCl+ NaCl melt at 550°C », *ECS Trans.*, 2014 : 64 : 301.
- [87] A. M. Martinez *et al.* Chemical and electrochemical behaviour of chromium in molten chlorides », *J. Electroanal. Chem.*, 2000.
- [88] A. Prillieux. Hydrogen and water vapour effects on oxygen solubility and diffusivity in high temperature Fe-Ni. INP Toulouse.
- [89] T. Sanviemvongsak. Oxydation et corrosion à haute température de superalliages à base de nickel issus de la fabrication additive. INP Toulouse.
- [90] M. Hasaka *et al.* Diffusion of copper, aluminium and boron in nickel. *Script. Met. and Mat.* 1993 : 29 : 959-962.
- [91] A. N. Volchkov. Selection of refining additions for powder metallurgy alloys of chromium.
- [92] C. Desgranges *et al.* Depletion and Voids Formation in the Substrate During High Temperature Oxidation of Ni–Cr Alloys », *Oxid Met*, 2013 : 79 : 93-105.
- [93] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979.
- [94] D. A. Wenz *et al.* REACTION OF PuO₂ WITH MOLTEN MgCl₂. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*. 1968 : 4 : 735-738.
- [95] B. Li *et al.* Solubility of MgO in chloride melts containing NdCl₃ or LaCl₃. *Natural resources and environmental issues*. 2009 : 15 : article 43.
- [96] K. J. Cathro. Electrowinning magnesium from its oxide in a melt containing neodymium chloride. *J. Appl. Chem.* 1997 : 27 : 404-413.
- [97] H. Mediaas *et al.* Solubilities and raman spectra of NdOCl in some chloride melts of interest for the electrowinning of magnesium from its oxide. *Metall. Mater. Trans. B*. 2000 : 31B : 631.

Annexe 1 : Composition des matériaux

%mass	Ni	Cr	C	Mo	Nb	W	V	Ti	Co	Mn	Al	Fe
Haynes 230	Bal.	22	0,1	2	0,5	14	0	0,1	5	0,5	0,3	3
Haynes 242	Bal.	8	0,03	25	0	0	0	0	0	0,8	0,5	2
Haynes 224	Bal.	20	0,05	0,5	0	0,5	0	0,3	2	0,5	3,8	27,5
P91	0,4	9	0,1	1	0	0	0,2	0,01	0	0,5	0,02	Bal.
316ss	12	17	0,05	2	0	0	0	0	0	2	0	Bal.
304	10	18	0,07	0	0	0	0	0	0	2	0	Bal.
Inconel 600	Bal.	16	1	0	1	0	0	0,5	1	1	0,4	8
Inconel 625	Bal.	22	0,1	9	3,5	0	0	0,4	1	0,5	0,4	5
Inconel 702	Bal.	16	0,1	0	0	0	0	0,75	1	1	3,5	2
Inconel 718	52	20	0,08	3	2,5	0	0	1	1	0,35	0,5	Bal.
Hastelloy C22	Bal.	21	0,15	13	0	3	0	0	0	0,5	0	3
Hastelloy C276	Bal.	15,5	0,01	16	0	4	0,35	0	2,5	1	0	6
hastelloy G35	Bal.	33,2	0,05	8	0	0,5	0	0	1	0,5	0,4	2
hastelloy B3	Bal.	1,5	0,01	28,5	0,2	3	0,2	0,2	3	3	0,5	1,5
hastelloy X	Bal.	22	0,1	9	0,5	0,6	0	0,15	1,5	1	0,5	18
hastelloy N	Bal.	7	0,06	16	0	0,5	0,5	0,25	0,02	0,8	0,25	4
monicr	Bal.	6	0,001	18	0,01	0,01	0,02	0	0,03	0,06	0	0,7
GH3535	Bal.	7	0,015	17	0	0,02	0	0,01	0	0,77	0,03	4
Fe14Cr 10Mn	1	15	0	0	0	0	0	0	0	11	0	Bal.
APMT	0	21	0,1	3	0	0	0	0	0	0	0	Bal.
OC1	20	14	0,1	2	2,5	1	0	0,05	0	0	3	Bal.
OC4	25	14	0,1	2	2,5	1	0	0,05	0	0	3,5	Bal.
OCT	35	14	0,1	0	3	0	0	2	0	0	3	Bal.

Annexe 2 : Procédure de fonte du sel

Au cours de ce travail, une étude préliminaire de la déshydratation des sels utilisés a été réalisée sur le modèle de ce qui est présenté dans la littérature (chapitre 1).

Son but est de choisir une procédure de chauffe qui permettent de déshydrater au maximum le binaire NaCl-MgCl_2 tout en évitant les réactions qui conduisent à la formation de MgO .

Pour cela, une thermobalance a été utilisée couplée au spectromètre de masse. Les sels NaCl , MgCl_2 et NaCl-MgCl_2 ont été étudiés par une chauffe de 20 °C à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 2 °C/min.

Les résultats de l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) sont présentées à la Figure 148(a) en regard de l'analyse des gaz émis lors de la déshydratation du binaire à la Figure 148(b). Les pertes de masses sont données en % afin de pouvoir comparer des échantillons n'ayant pas la même masse initiale.

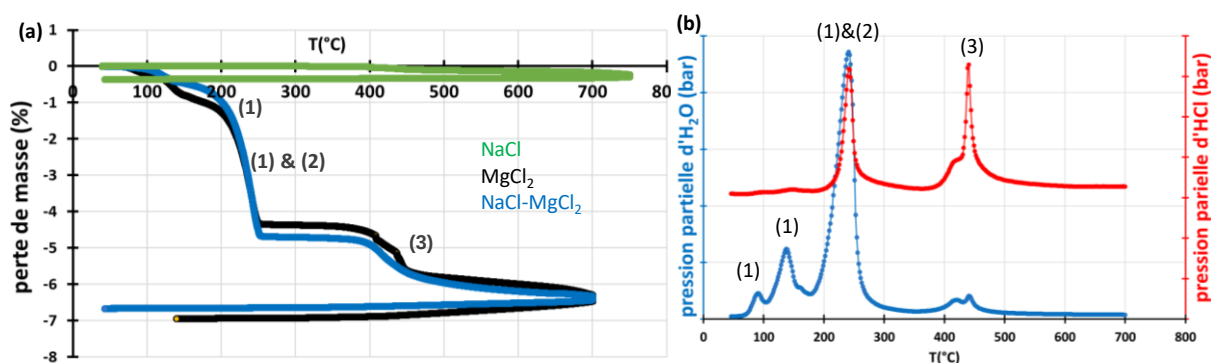


Figure 148 : (a) Perte de masse de NaCl en vert, de MgCl_2 en noir et du binaire NaCl-MgCl_2 en bleu (b) analyse des gaz émis lors de la déshydratation du binaire NaCl-MgCl_2 .

Cette analyse montre que NaCl en vert est totalement déshydraté. En revanche, le sel MgCl_2 (en noir) montre plusieurs pertes de masse associées à diverses réactions numérotées de 1 à 3, bien qu'il soit désigné anhydre par le fournisseur. Le comportement du binaire en bleu suit parfaitement celui de MgCl_2 . Grâce au spectromètre de masse, il est possible de voir que les réactions notées (1) conduisent à une augmentation de la pression partielle d' H_2O mais pas à celle d' HCl . Cela permet d'affirmer que la réaction (1) est une réaction de déshydratation. Deux déshydratations ont lieu à 90 °C et 120 °C. Lors de la perte de masse visible entre 200 et 250 °C, la pression partielle d' H_2O et HCl augmentent simultanément. Cela est signe d'une réaction d'hydrolyse qui a lieu simultanément à la déshydratation du sel. Enfin, la réaction (3) est associée à une simple augmentation de la pression partielle d' HCl et donc à la calcination finale du MgOHCl produit par la réaction (2).

Ainsi, pour déshydrater le sel sans l'hydrolyser, il ne faut pas le chauffer au-delà de 120 °C.

Cette étude a permis de définir le protocole de fonte du binaire décrit dans ce travail : un palier de 36 h à 120 °C suivi de la fonte du sel à 600 °C.

Annexe 3 : Choix des paramètres en voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique classique d'analyse en électrochimie qui repose sur l'imposition d'un cycle de potentiel entre deux potentiels fixés par l'opérateur à l'électrode de travail répété n fois. On mesure ensuite la réponse en intensité de l'électrode afin de tracer la courbe j - E . Le schéma classique de potentiel est représenté Figure 149.

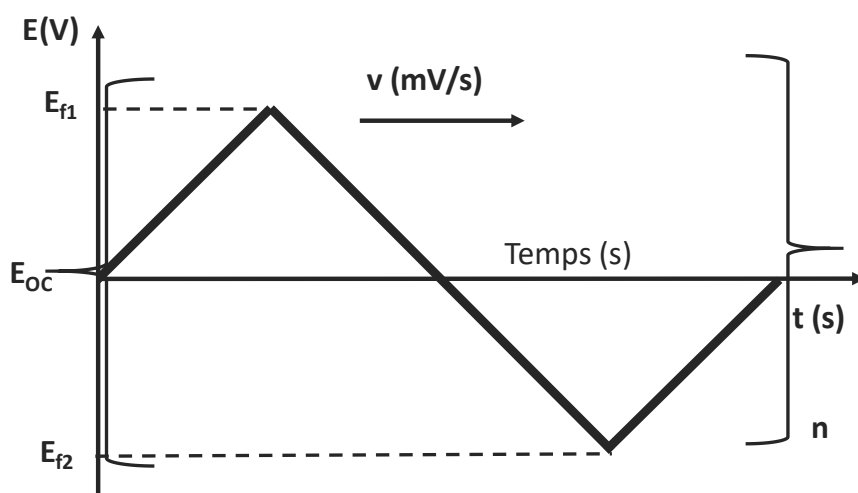
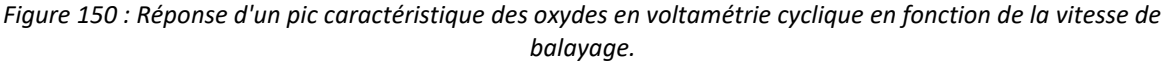


Figure 149 : Schéma du motif de potentiel appliqué en voltamétrie cyclique

Le principal paramètre dont la réponse dépend est la vitesse de balayage généralement exprimée en mV/S.

L'ajustement de ce paramètre est de première importance car il contrôle la forme des pics observés en voltamétrie cyclique. L'ajustement de ce paramètre doit permettre d'obtenir les pics les mieux définis et d'intensité la plus élevée possible sans saturer le système. Les vitesses de balayages testées ont été les suivantes : 10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 400 mV/s. La réponse du signal des ions oxydes entre 0,1 et 0,3 V vs $E(\text{Ag}/\text{AgCl})$ qui a servi de références dans cet ajustement est donnée pour chaque vitesse de balayage dans la Figure 150.



Les deux courbes correspondant à la 200 mV/s en orange et 400 mV/s montrent une intensité légèrement supérieure à celle obtenue avec la vitesse de 100 mV/s. En revanche, le pic est légèrement aplati et moins bien défini sur sa partie descendante entre 0,3 et 0,4 V vs E(Ag/AgCl).

Cette étude montre donc que la vitesse de balayage de 100 mV/s permet d'avoir les pics les plus intenses et les mieux définis. Par conséquent, c'est cette vitesse de balayage qui a été retenue pour cette étude.

Annexe 4 : Choix des paramètres pour la SVW

L'enjeu lors du choix des paramètres de la SVW est d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit lors de la mesure afin que la courbe finale soit la plus précise possible. Ces paramètres dépendent en particulier du milieu dans lequel l'étude est menée et ils doivent souvent être déterminés de manière empirique comme dans ces travaux. Le motif de potentiel utilisé en SWV est rappelé dans la Figure 151:

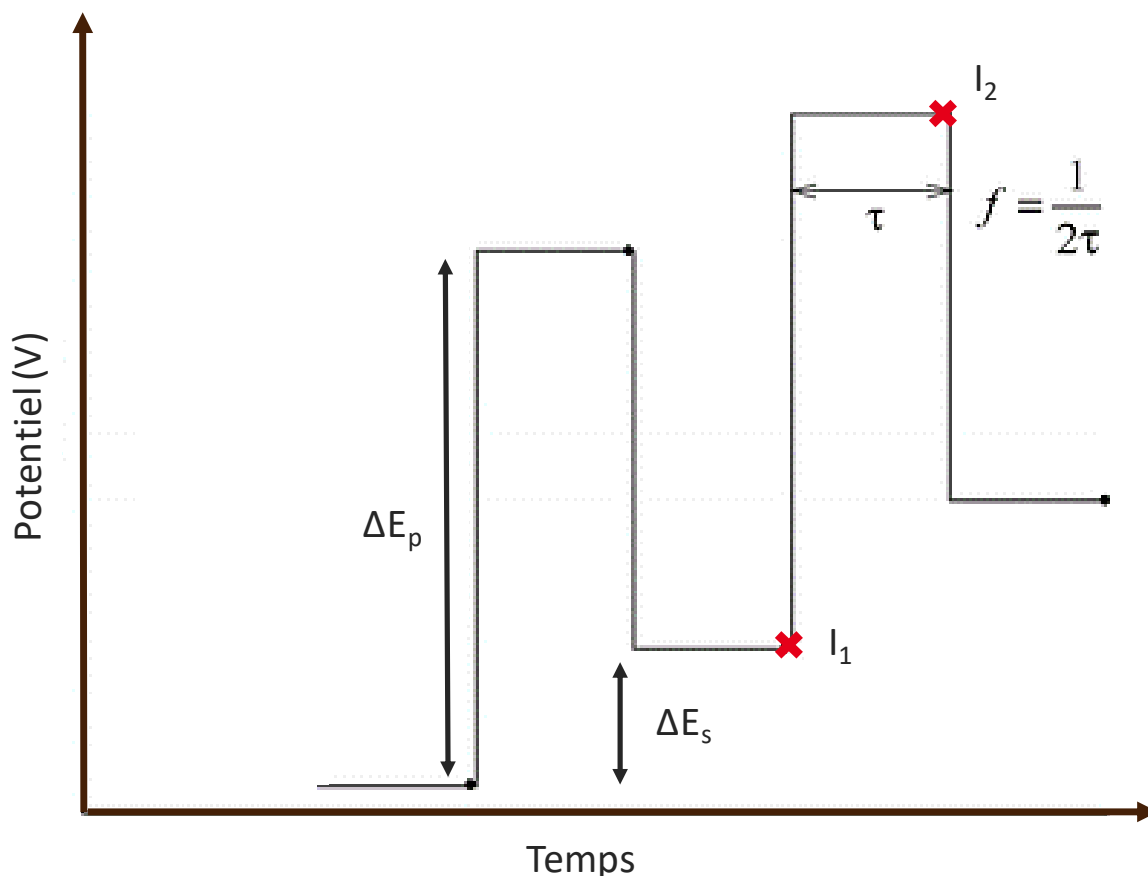


Figure 151 : Schéma du motif de potentiel appliqué en SWV

La mesure en SWV dépend de 3 paramètres qu'il faut ajuster : τ , ΔE_s , ΔE_p

τ est la période du signal qui définit la longueur d'une impulsion et donc le temps de mesure. ΔE_s définit le pas d'avancée sur l'axe des potentiels et donc le nombre de points par mesure. Cette valeur est souvent prise égale à 2 mV et elle a été conservée à priori dans ce travail. ΔE_p est la hauteur de l'impulsion de laquelle dépend en grande partie le rapport signal sur bruit car la différence de courant est mesurée en haut et en bas de cette impulsion.

Le courant est mesuré à 2 instants lors d'un cycle : au pied de l'impulsion (I₁) et au sommet de celle-ci après l'intervalle de temps τ (I₂). Le courant différentiel I_{diff} est ensuite déterminé par la soustraction $I_2 - I_1$. De cette manière, l'analyse par SWV est bien plus sensible que la CV car la différence de courant permet de soustraire la partie du signal qui est due au bruit de fond.

Cependant, si ΔE_p est trop grand, les mesures d'intensité de I_1 et I_2 peuvent saturer ce qui conduit à une perte de signal et un aplatissement des pics observés.

Afin d'optimiser le temps et la précision de la mesure, il faut donc ajuster τ et ΔE_p . Les paramètres essayés sont présentés dans le Tableau 31, le jeu retenu étant la ligne n°6 :

Tableau 31 : Jeu de paramètres utilisés dans l'optimisation des conditions de mesure en SWV.

N°	τ (ms)	ΔE_p (mV)	ΔE_s (mV)
1	50	30	2
2	50	20	2
3	100	20	2
4	400	20	2
5	400	30	2
6	400	40	2

Les courbes obtenues sont présentées ci-après. Elles sont tracées par rapport à la référence Ag/AgCl et non Cl_2/Cl^- car il s'agit de les comparer entre elle. Il n'y a donc pas besoin de référence universelle. Le signal des ions oxydes et des oxydes de tungstène est celui qui a servi de référence pour la définition de ces paramètres car ce sont leurs signaux qui sont les plus bruités en CV. Son allure est rappelée dans la Figure 152.

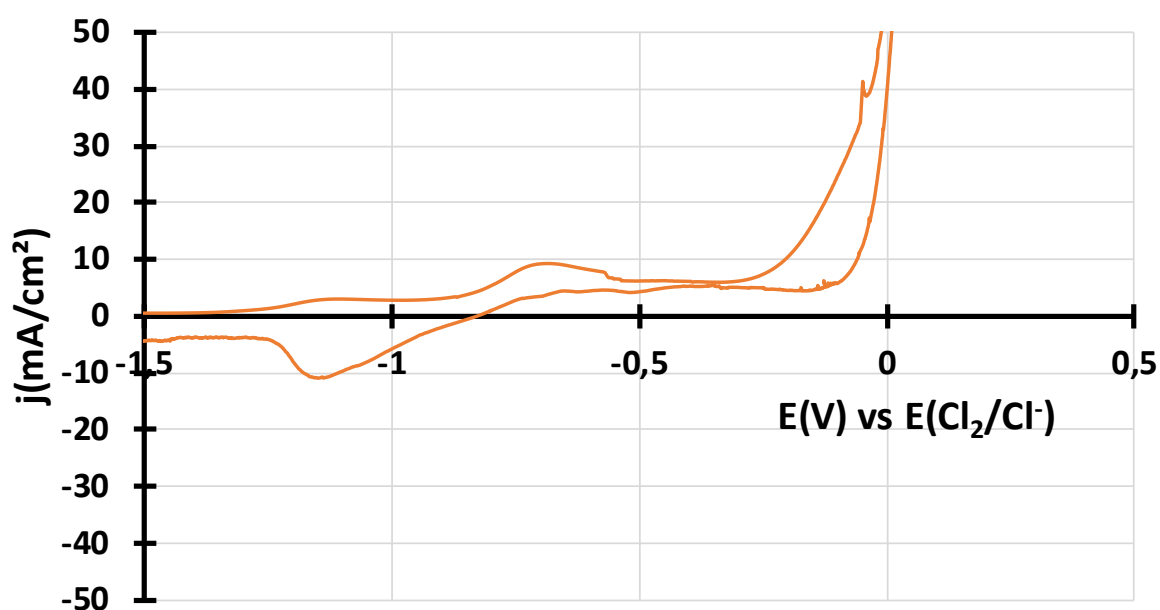


Figure 152 : Signal des ions oxydes observé en CV sur électrode de W

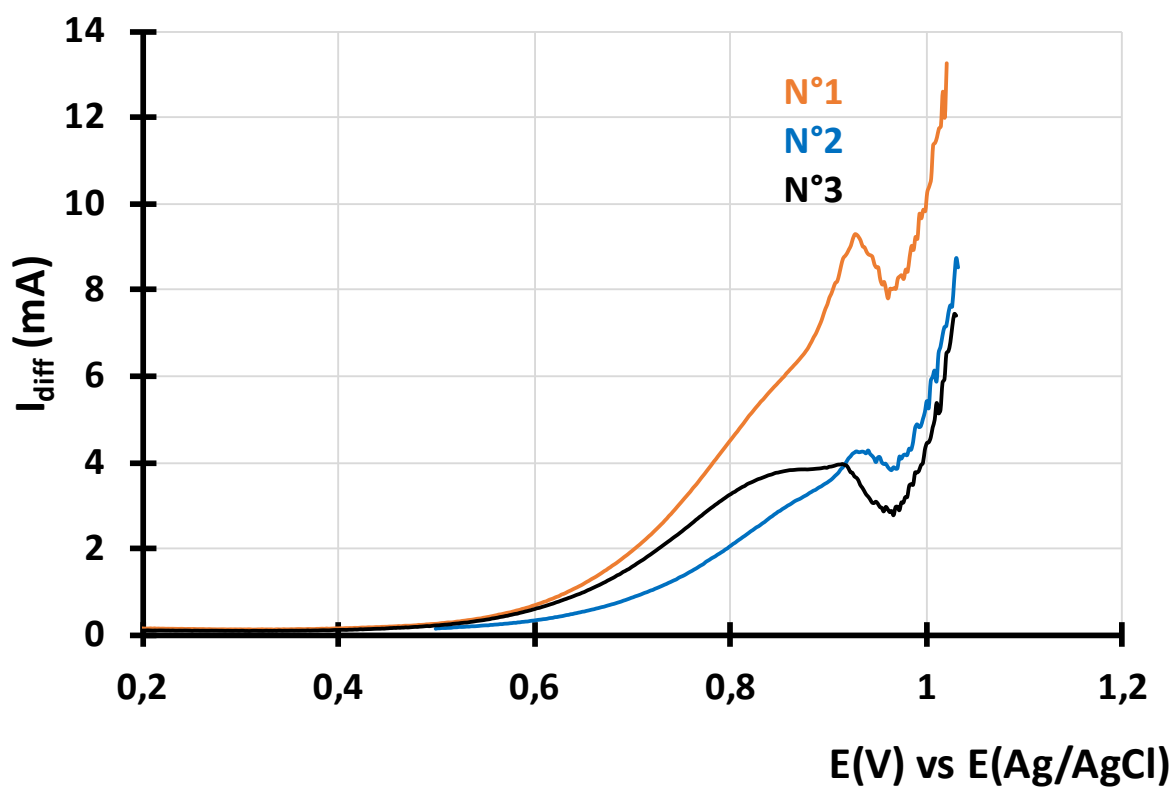


Figure 153 : Courbes obtenues en SVW avec les jeux de paramètres 1,2 et 3 dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

Les paramètres 1, 2 et 3 produisent des courbes très semblables à celles d'une CV, comme le montre la Figure 153, à cause d'une vitesse de balayage trop importante et ne permettent pas une définition satisfaisante des pics que l'on cherche à observer.

La période a donc été augmentée à 400 ms.

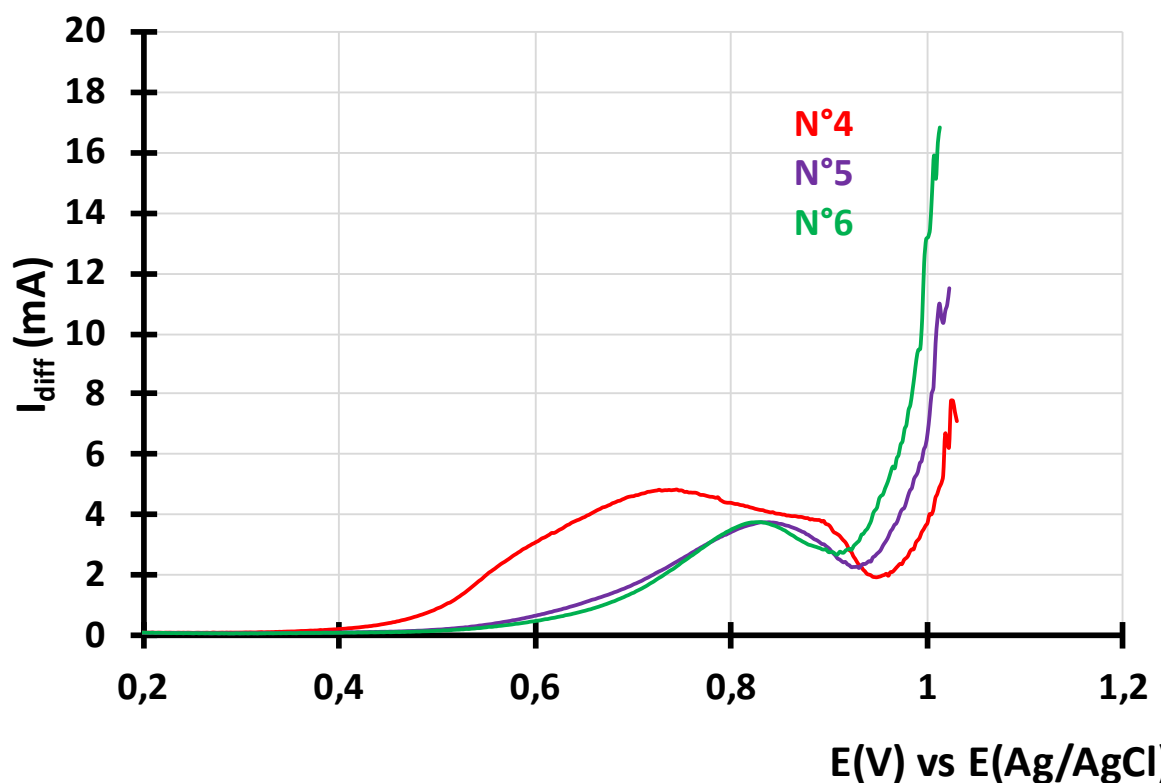


Figure 154 : Courbes obtenues en SVW avec les paramètres 4, 5 et 6 dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

La courbe 4 en rouge sur la Figure 154 correspond à une impulsion ΔE_p trop faible ce qui conduit à une réduction insuffisante du bruit. Ainsi, un large pic correspondant aux oxydes de tungstène apparaît mais sa forme est trop irrégulière pour être exploitable.

Les courbes 5 en violet et 6 en vert sur la Figure 154 ne montrent pas ce défaut qui a été corrigé par l'augmentation de la hauteur de l'impulsion ΔE_p . Le pic des oxydes est mieux défini et sa forme est proche de celle d'une gaussienne qui est l'allure classique d'un pic de SVW. Le jeu de paramètres retenu est donc $\tau = 400$ ms, $\Delta E_p = 40$ mV et $\Delta E_s = 2$ mV

Annexe 5 : Approximation de Tafel

Cette méthode est couramment utilisée pour l'étude de la tenue en corrosion de différents matériaux par la voltamétrie linéaire. Les paramètres déterminés à partir de cette approximation sont la densité du courant de corrosion j_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} et les coefficients de transfert anodique, α , et cathodique, $1-\alpha$, qui indique la probabilité qu'une réaction ait lieu (α est compris entre 0 et 1).

Elle repose sur un traitement graphique de l'équation de Butler-Volmer qui exprime la valeur d'une densité de courant traversant une électrode noté j en fonction de la surtension $E-E_0'$ notée η . L'équation de Butler-Volmer est la suivante :

$$j = j_{corr} \left[e^{\frac{-\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}} \right] \quad (1)$$

Qui par passage au logarithme donne, lorsque η est très largement positive, pour la branche anodique :

$$\ln j = \ln j_{corr} + \frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \quad (2)$$

Où encore, pour une surtension largement négative, correspondant à la branche cathodique:

$$\ln j = \ln j_{corr} - \frac{\alpha F}{RT} \eta \quad (3)$$

Dans les deux cas limites, l'équation donne une droite dont l'ordonnée à l'origine vaut $\ln(j_{corr})$. Expérimentalement, cette droite est une portion de la courbe $\ln(j) = f(\eta)$ car lorsque η devient trop grand, d'autres phénomènes entrent en jeu et il y a un changement de pente de la courbe.

De plus, lorsque η tend vers 0 ce qui signifie que E tend vers E_0' et que les approximations ci-dessus ne sont plus valables, alors $\ln(j)$ tend vers $-\infty$ d'après l'équation (1). Ainsi, l'asymptote verticale de la courbe $\ln(j) = f(\eta)$ permet de lire directement la valeur de E_{corr} .

Ainsi, ces résultats ont été utilisés pour lire les valeurs de E_{corr} et j_{corr} des électrodes étudiées par le traitement graphique décrit à la figure suivante, prenant l'IN 625 comme exemple Figure 155 :

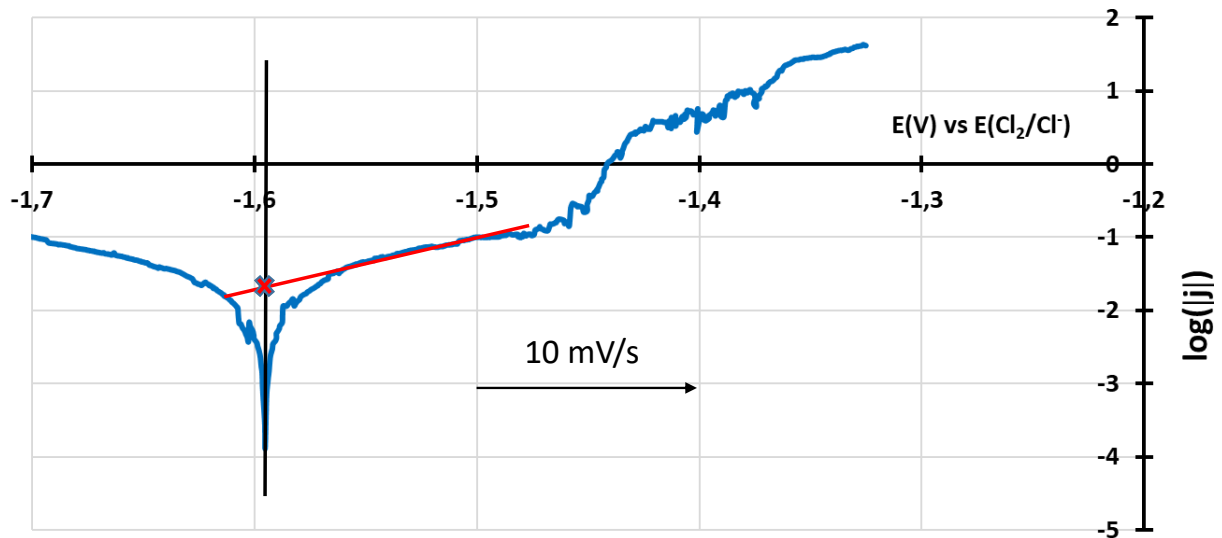


Figure 155 : Courbe $\log(j) = f(E)$ de l'IN 625. $E_i = -1,8 \text{ V vs } E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$

La droite rouge correspond à l'extrapolation de la portion linéaire de la branche anodique de la courbe de Tafel de l'IN 625.

La droite noire correspond au tracé de l'asymptote verticale dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la valeur de E_{corr} . L'intersection de ces 2 droites symbolisée par la croix rouge a donc pour coordonnées $(E_{\text{corr}}, \ln(j_{\text{corr}}))$ qui permet de remonter à la valeur de j_{corr} ; j_{corr} permet de déduire la valeur de la vitesse de corrosion instantanée du matériau notée v_{corr} grâce à la relation suivante.

$$v_{\text{corr}} = \frac{M j_{\text{corr}}}{n F \rho} \quad (4)$$

Où M est la masse molaire du métal corrodé,

j_{corr} est la densité de courant de corrosion en A/cm^2 ,

n est le nombre d'électron échangés,

F est la constante de Faraday,

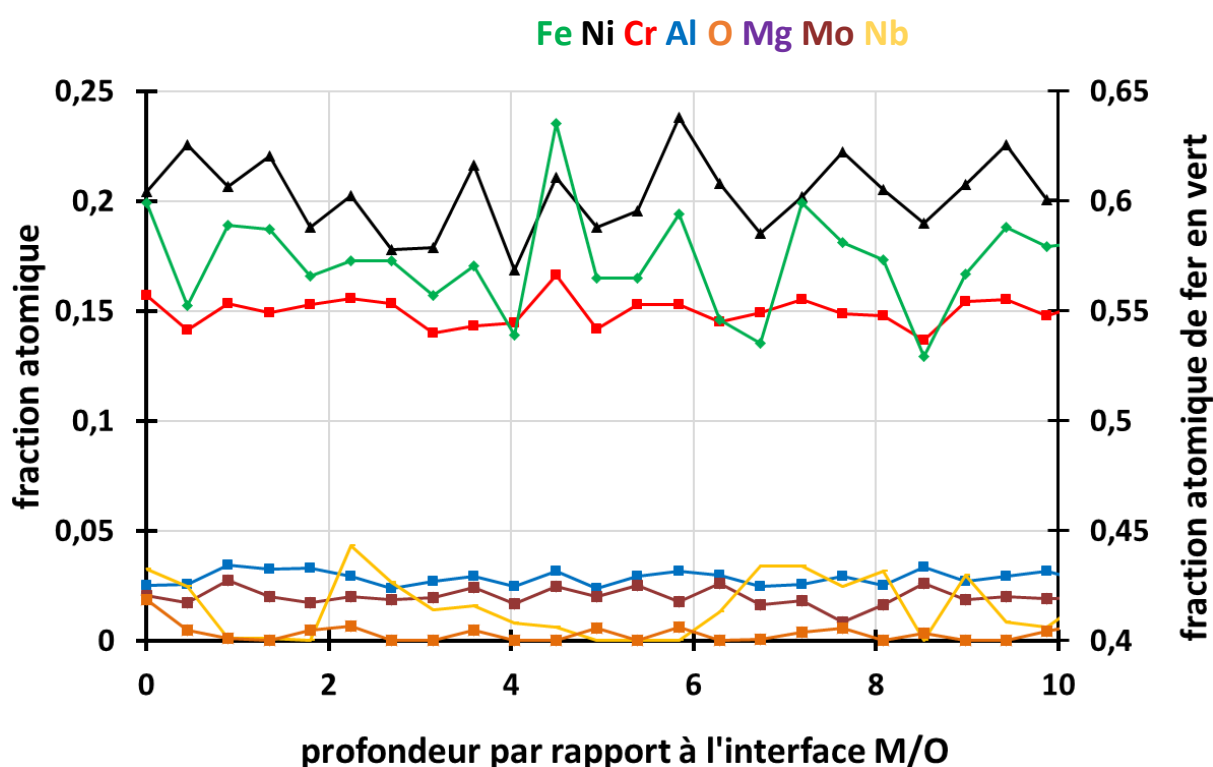
ρ est la masse volumique en g/cm^3 .

Dans ce travail, les valeurs de v_{corr} n'ont pas été déterminées car cette vitesse instantanée ne permet pas de comparer les différents matériaux entre eux.

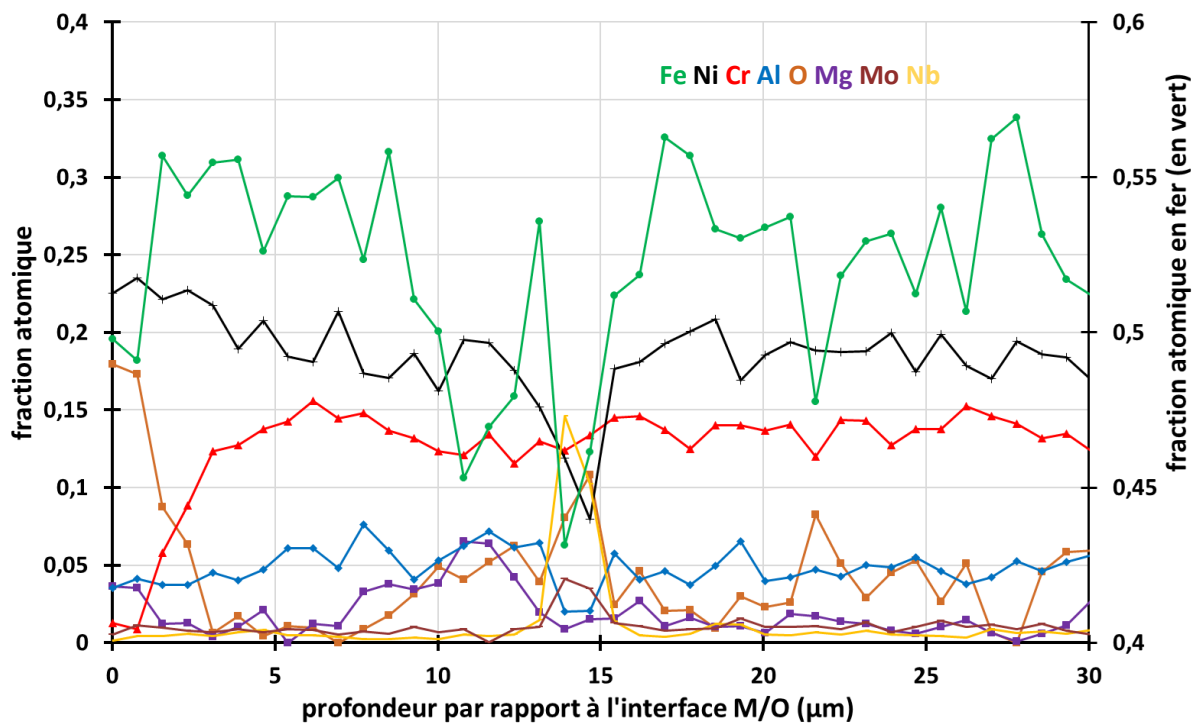
Annexe 6 : Profils généraux dont sont extraits les profils présentés aux chapitres 4 et 5.

Les éléments dont la fraction atomique est inférieure à 0,01 sur l'ensemble du profil n'apparaissent pas.

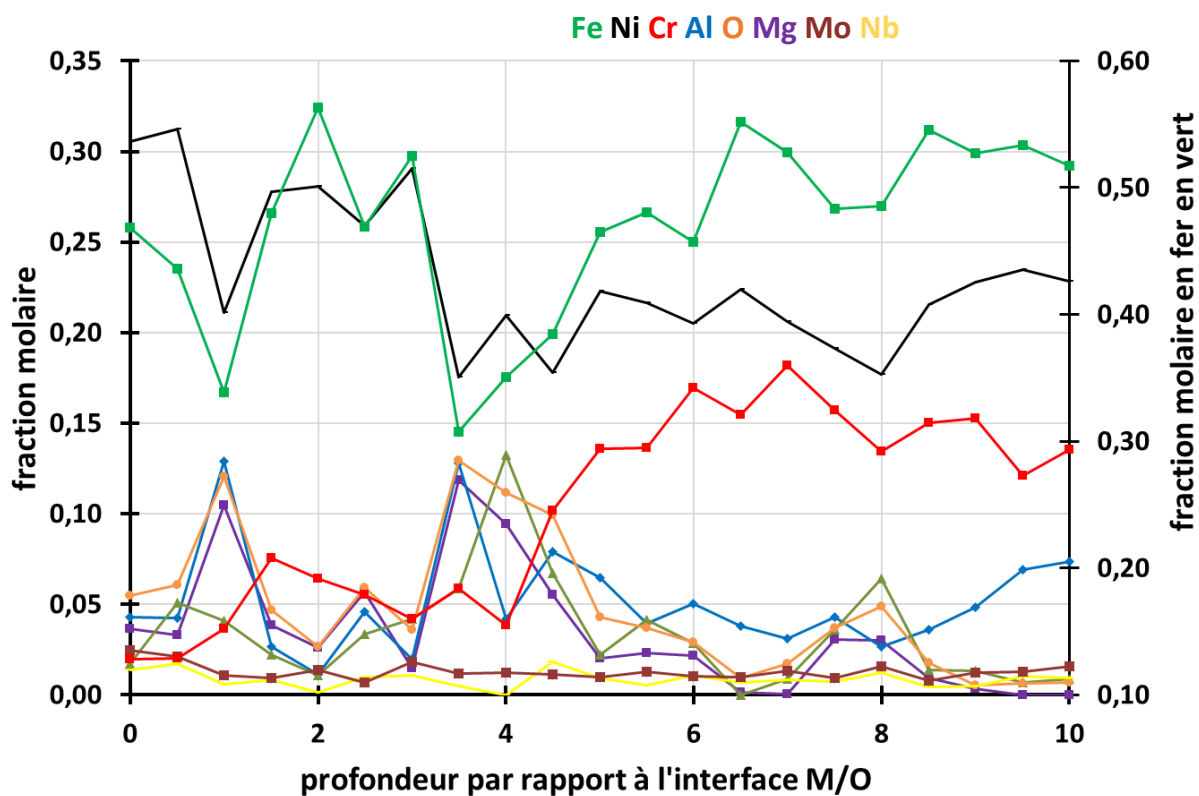
Profil OC1 préoxydé :



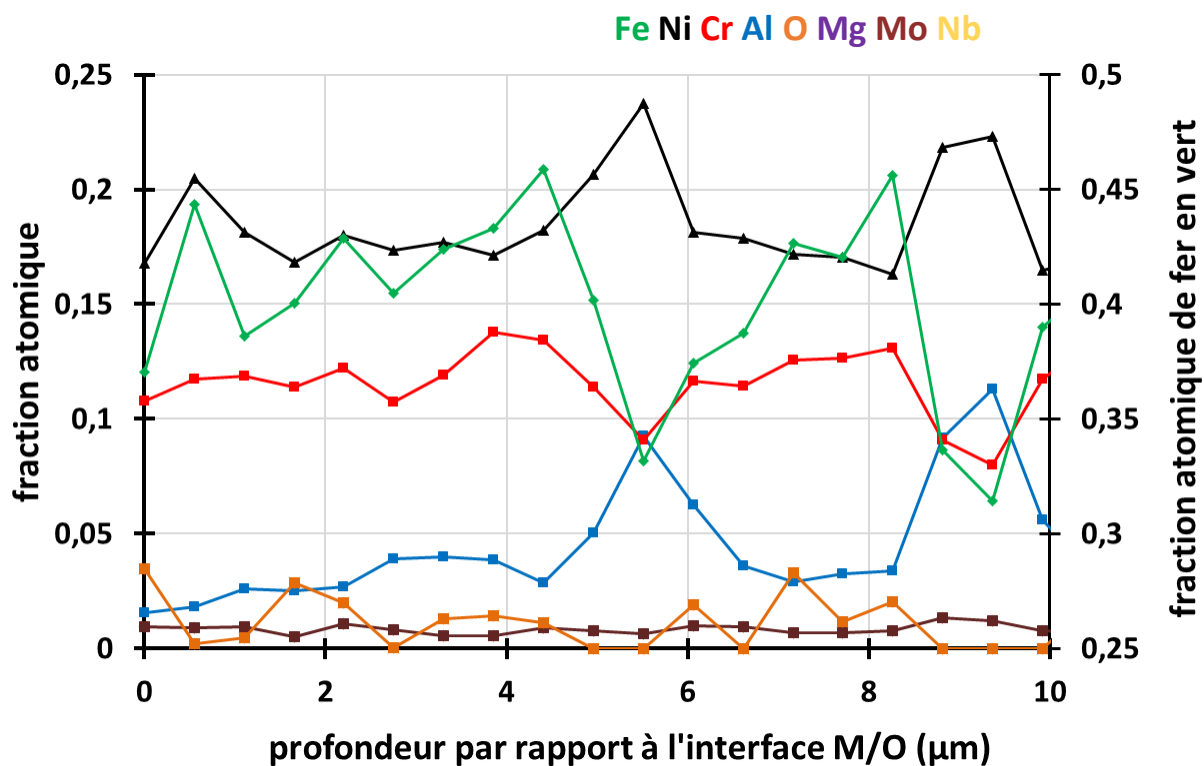
Profil OC1 immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C :



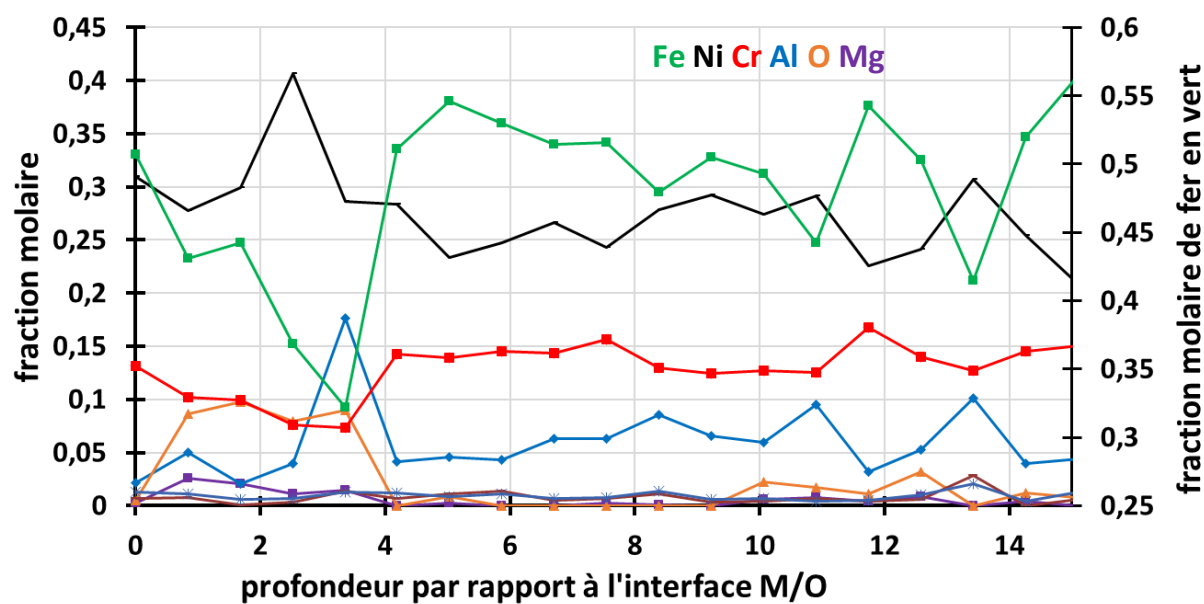
Profil OC1 corrodé 500 h dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂ à 600 °C :



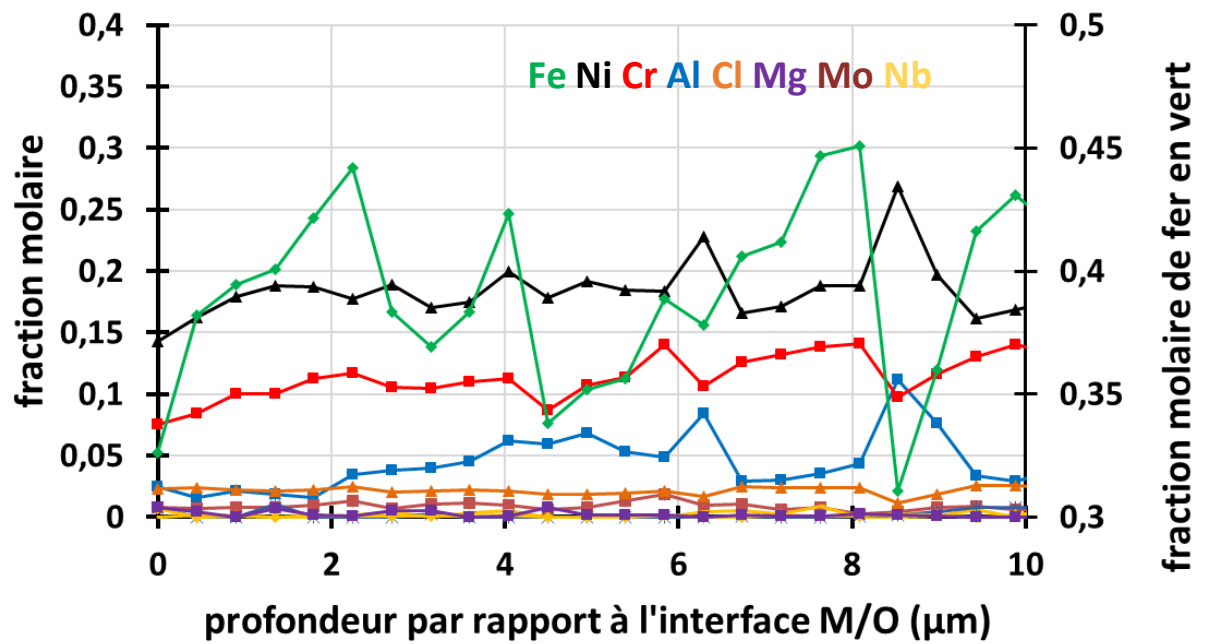
Profil OC4 préoxydé :



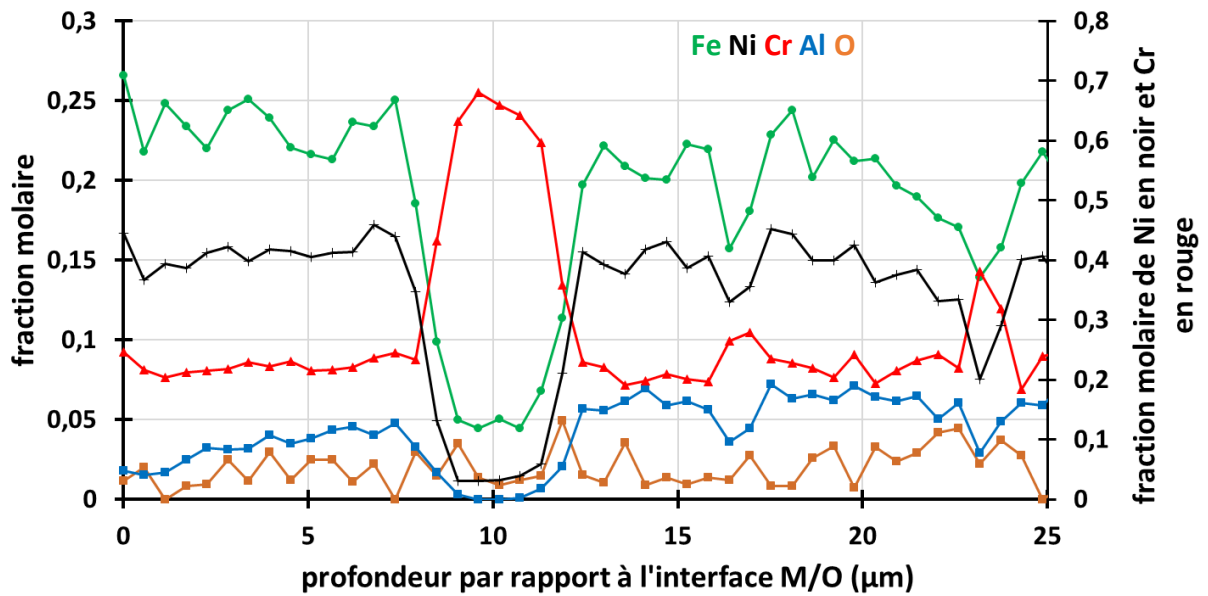
Profil OC4 immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C :



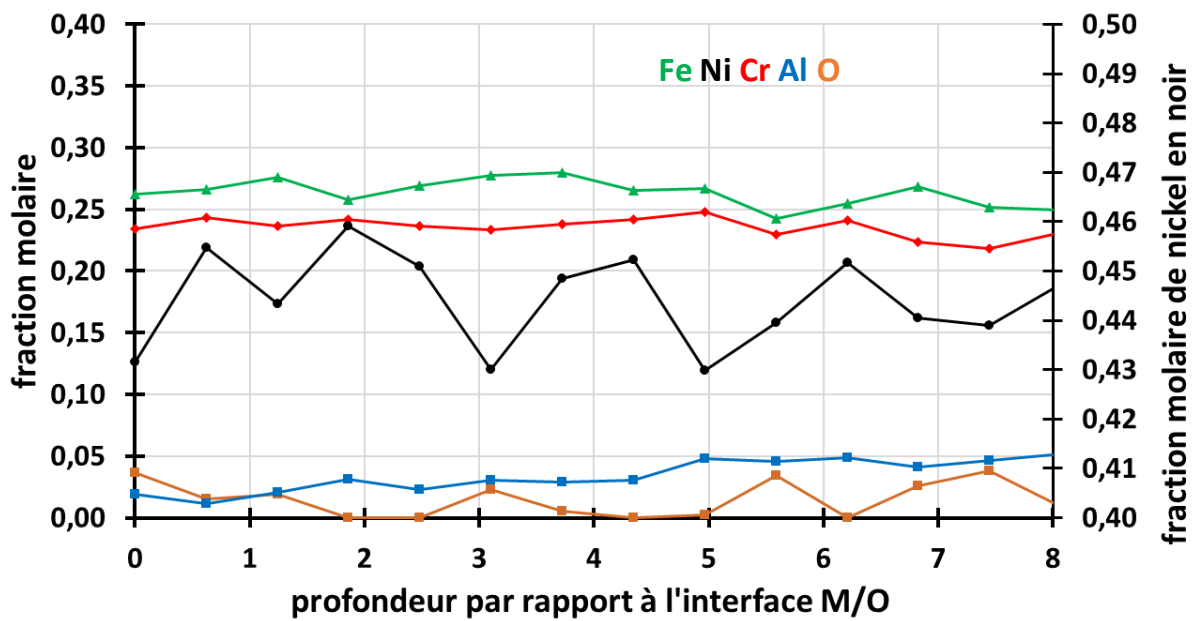
Profil OC4 corrodé 500 h dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂ à 600 °C :



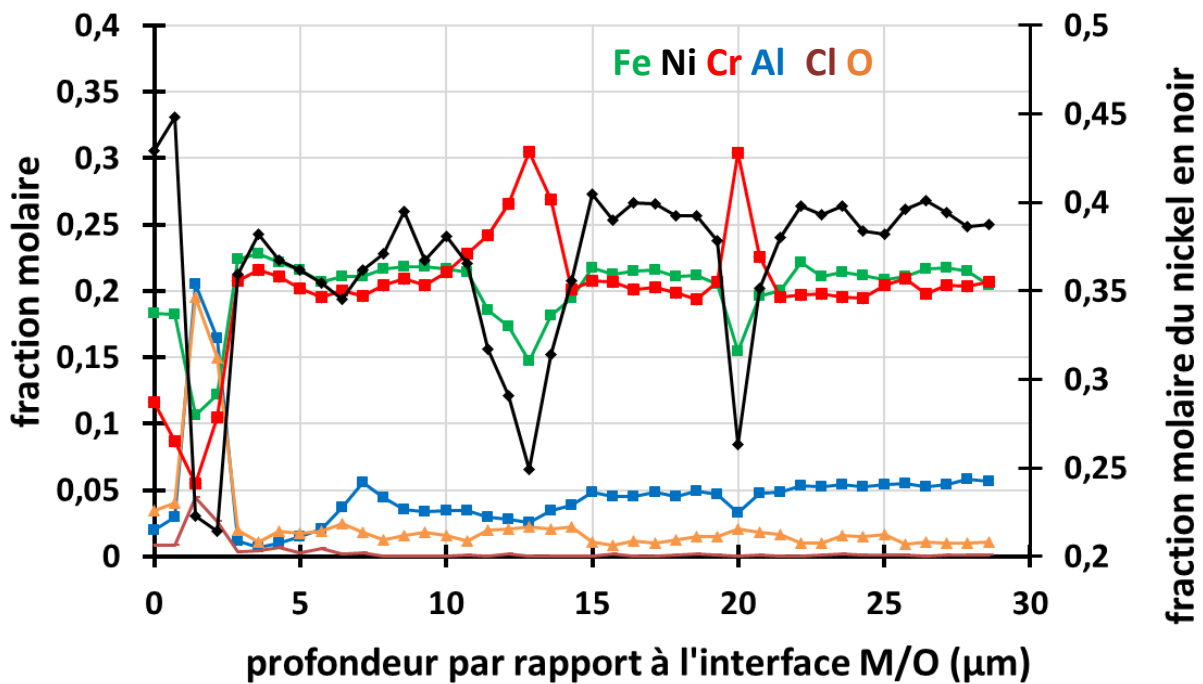
Profil XAl4 préoxydé :



Profil XAl4 immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C :

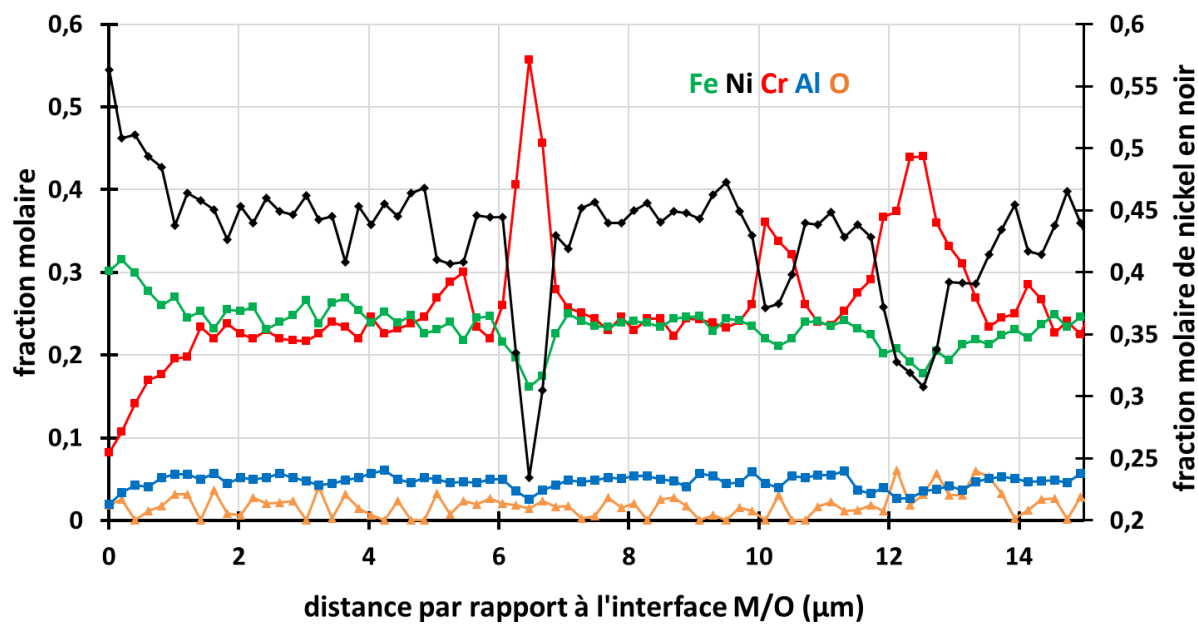


Profil XAl4 immergé 1000 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C :

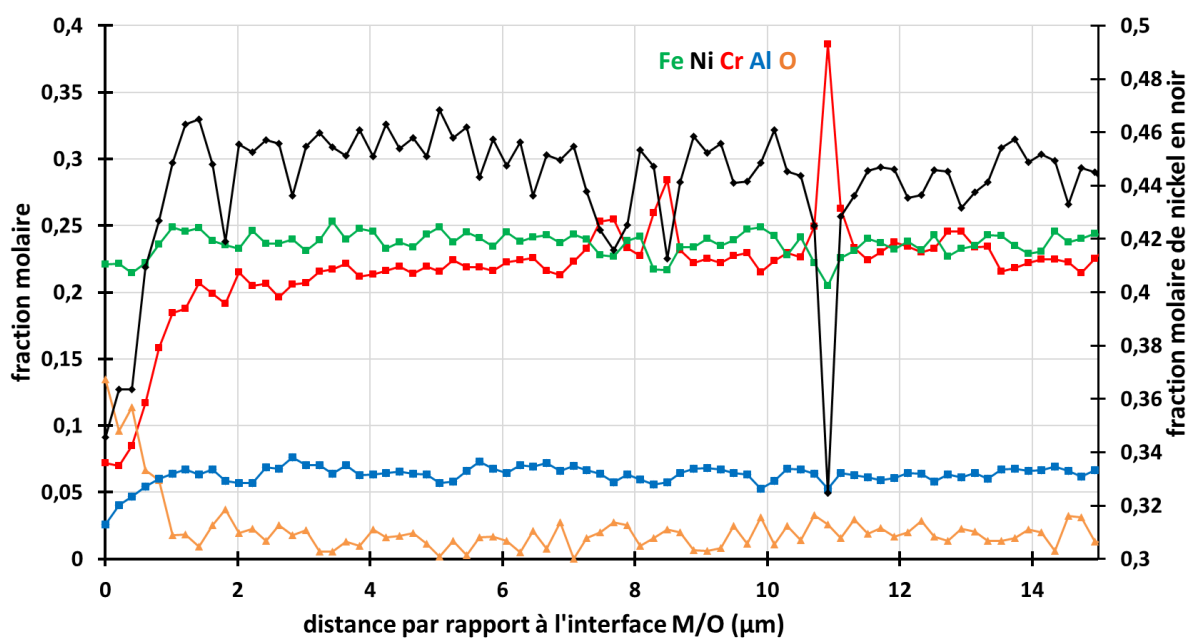


Profil horizontal dans la XAl4 corrodé 500 h dans les vapeurs de NaCl-MgCl₂ :

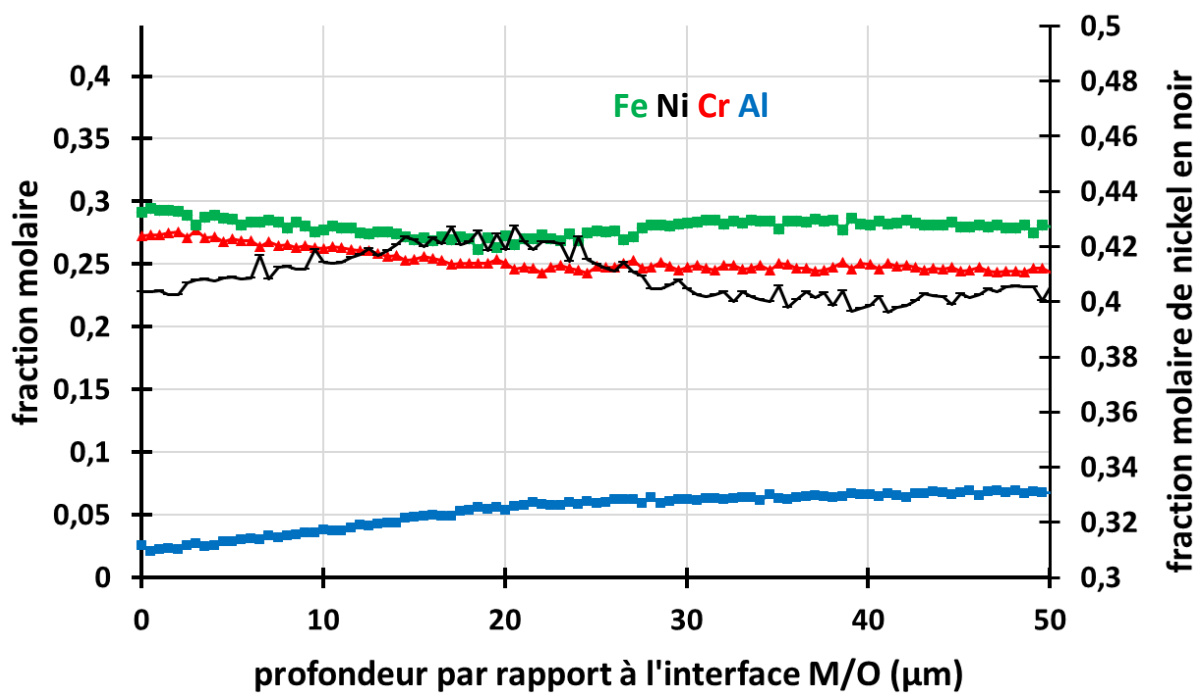
Profil 1 :



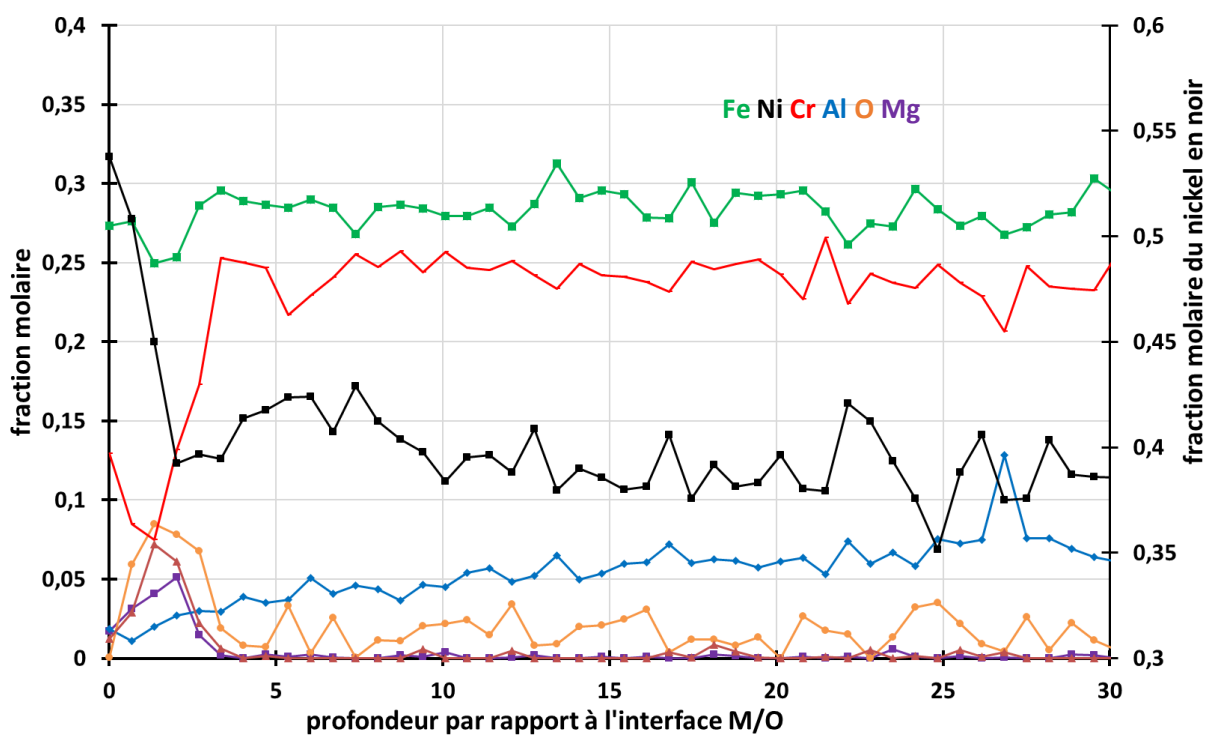
Profil 2 :



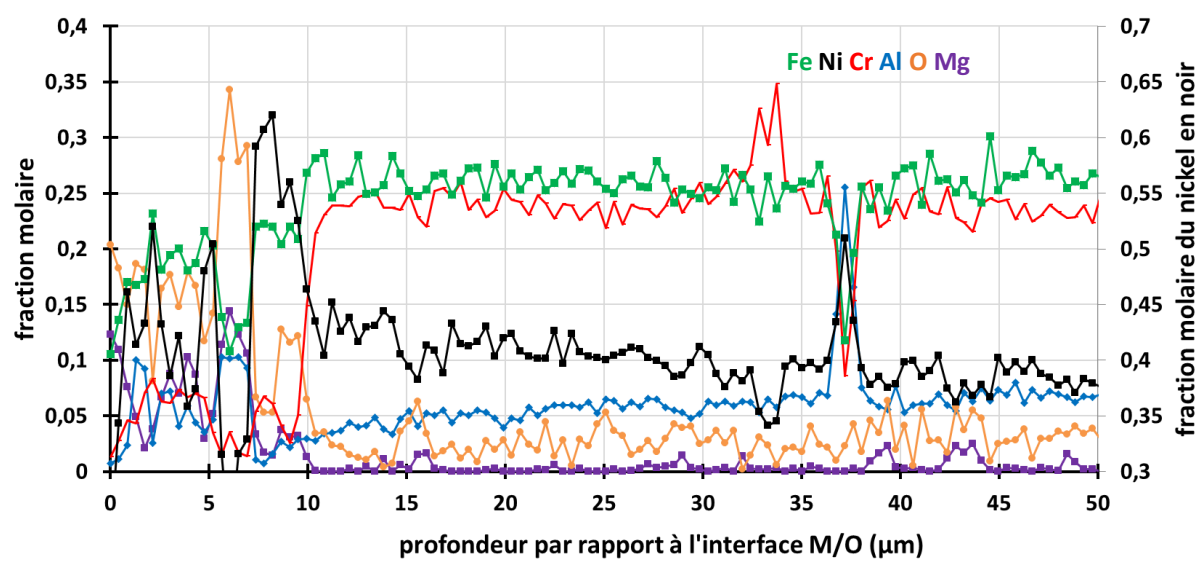
Profil XAl4 BC préoxydé :



Profil XAl4 BC immergé 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C :



Profil XAl4 BC immergé 1000 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C :



Annexe 7 : Traitement des données de la Tomographie X

Cette annexe décrit le processus de traitement des données de la tomographie X utilisé dans ce travail.

Comme évoqué au chapitre 2, la tomographie X renvoie une image en 3 dimensions d'un volume découpé en unités élémentaires appelées vogcels. A chaque vogcel est attribué un niveau de gris qui est fonction de la densité du matériau au sein du vogcel. Plus le niveau de gris est clair, plus la densité du matériau au sein du vogcel est élevée.

L'image brute obtenue est semblable à la Figure 156 lorsqu'on observe le volume en coupe transverse. Cette image est celle de la XAl4 immergée 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Il y a 4 niveaux de gris majeurs dans cette image : le plus bas qui correspond à l'oxyde MgAl₂O₄ qui a remplacé les carbures de chrome. Les carbures de chrome sont plus clairs que l'oxyde mais plus foncé que la matrice. Le dernier niveau de gris correspond aux carbures NbC très denses qui apparaissent en blanc.

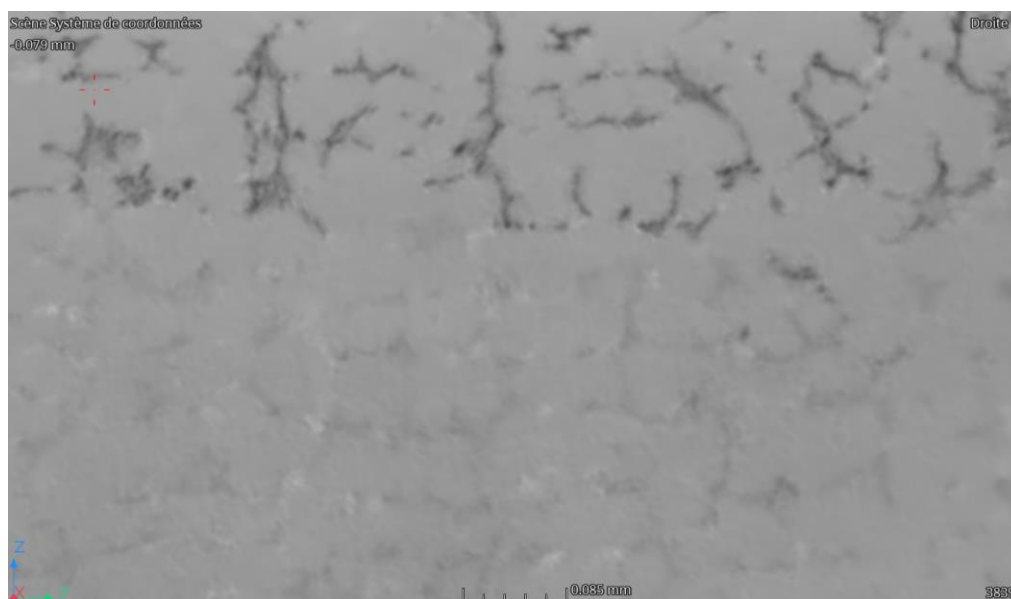


Figure 156 : Image brute réalisée à la tomographie X de la XAl4 corrodée 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

Afin d'isoler les phases d'intérêt, un seuillage est réalisé informatiquement pour sélectionner les vogcels dont le niveau de gris est compris dans un intervalle défini arbitrairement par l'opérateur.

Ce seuillage permet d'obtenir un résultat semblable à la Figure 157 où le niveau de gris correspondant aux carbures de chrome a été isolé :

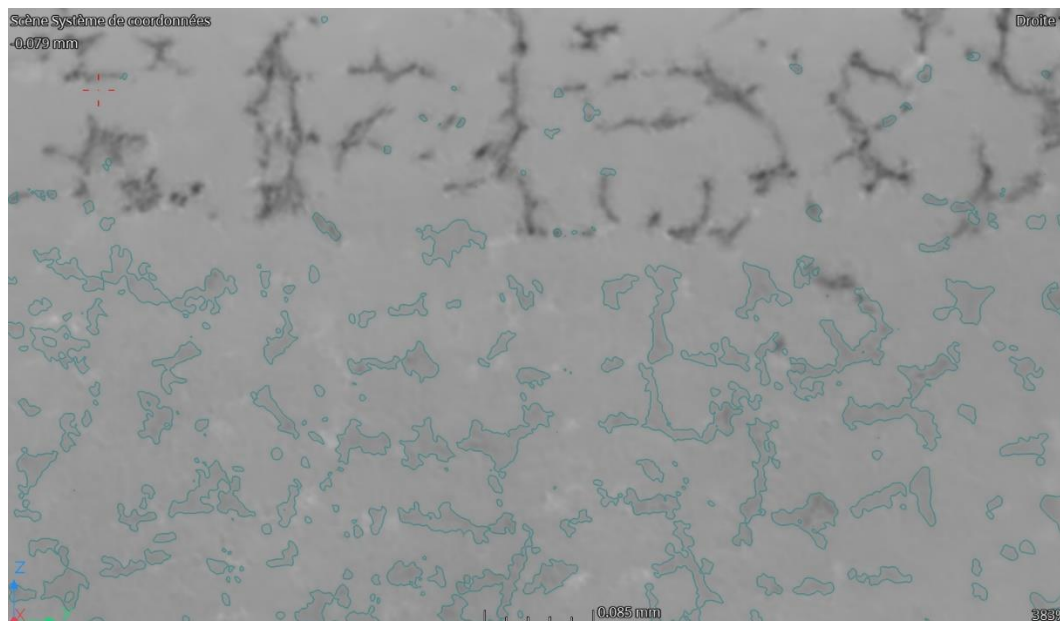


Figure 157 : Image filtrée et seuillée en niveau de gris réalisée par tomographie X de la XAl4 immergée 500 h dans NaCl-MgCl₂ à 600 °C

L'opération est ensuite répétée pour chaque phase. Il est enfin possible de colorer chaque niveau de gris correspondant à une phase d'une couleur choisie et de les afficher dans l'espace indépendamment les uns des autres. Ainsi, il est possible de colorer les phases différentes de la matrice et de les afficher sans la matrice ce qui permet d'obtenir les images de la Figure 158 qui ont été présentées dans ce travail :

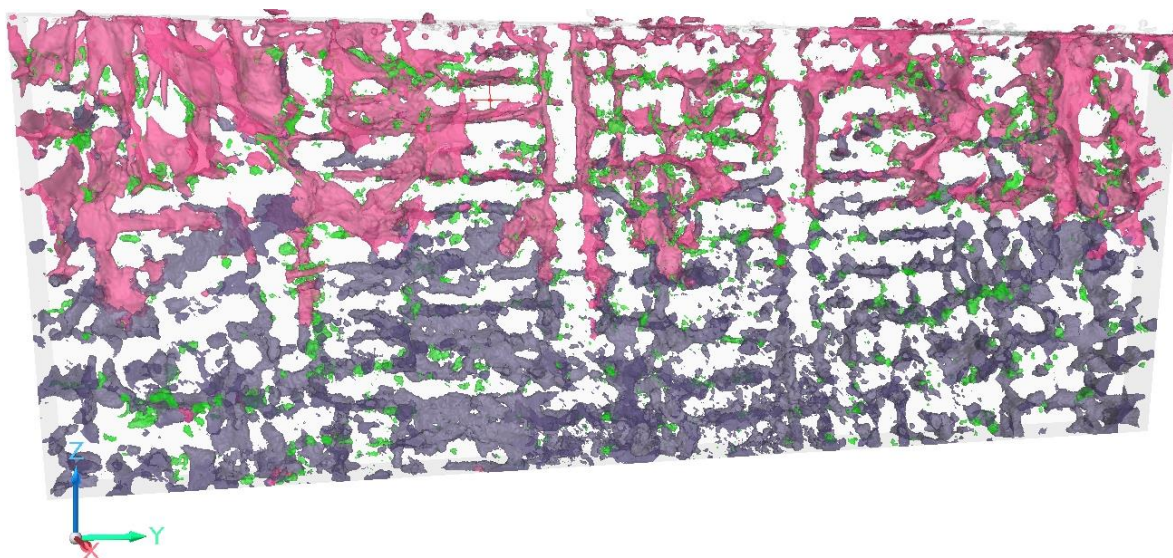


Figure 158 : Image obtenue en fin de traitement de la tomographie X de la XAl4 immergée 500 h dans NaCl-MgCl₂

Cette technique est cependant limitée pour estimer la taille réelle des précipités observés dans la matrice car elle dépend grandement du seuillage choisi par l'opérateur. De plus, les

transitions entre matrice et précipités sont difficiles à déterminer ce qui complique l'étape de définition du seuillage.

Résumé :

Le réacteur à sels fondus est un concept de réacteur nucléaire très innovant, plus sûr et qui permet de recycler les déchets du parc nucléaire actuel. Dans ce type de réacteur, le combustible n'est pas solide mais dissous dans un mélange de sels chlorures ou fluorures. Dans ces travaux, le milieu d'intérêt est NaCl-MgCl₂. Or, les alliages conventionnels de la filière nucléaire subissent une importante corrosion dans ce milieu. Il est donc nécessaire d'explorer de nouvelles pistes. Jusqu'à présent, la littérature a peu étudié les alliages aluminifères. Grâce à la couche d'oxyde d'aluminium développée par ces alliages lorsqu'ils sont préoxydés, ces matériaux pourraient résister à la corrosion dans les chlorures fondus. Afin de répondre à cette question, un protocole expérimental a été développé afin de purifier les sels des oxydes aggravant la corrosion et de garantir la reproductibilité des résultats. Deux alliages à base fer et deux alliages à base nickel aluminifères ont été étudiés. Ces alliages ont été préoxydés et immergés dans le sel fondu de composition NaCl-MgCl₂ à 600 °C. Ces essais ont mis en évidence la réactivité de l'alumine vis-à-vis de l'oxyde de magnésium présent dans le bain ainsi que l'influence des carbures et de leur noblesse sur les mécanismes de corrosion. Ces mécanismes de corrosion ont été modélisés et les observations expérimentales ont été comparées aux prédictions thermodynamiques.

Mots clés : Corrosion, mécanisme, sels fondus, alliage, électrochimie

Understanding the corrosion mechanisms of alumina-forming alloys in molten chlorides salts: Application to the molten salt reactor

Abstract :

Molten salt reactor is a very innovative concept of nuclear reactor that is safer and allows to recycle spent fuel from other reactors. In this design, the fuel is not solid but is dissolved in molten fluorides or chlorides salts. In this work, the salt of interest is NaCl-MgCl₂. However, conventional nuclear alloys undergo severe corrosion in this medium. Therefore, it is necessary to explore new solutions. Until now, aluminaforming alloys have not been extensively studied. Thanks to the aluminium oxide scale these alloys can develop when being preoxidized, they could resist corrosion in molten chloride salts. To answer that question, a purification protocol was designed to control the oxide concentration within the salt in order to limit corrosion and have reproducible results. Two iron-based aluminaforming alloys and two nickel-based aluminaforming alloys were studied. They were preoxidized and immersed in molten NaCl-MgCl₂ at 600 °C. These experiments showed the reactivity between alumina and magnesium oxide in the molten salt. The influence of the nature and nobility of carbides in the material was also highlighted. Corrosion mechanisms were modelled and compared to thermodynamical predictions.

Keywords: Corrosion, mechanism, molten salts, alloys, electrochemistry