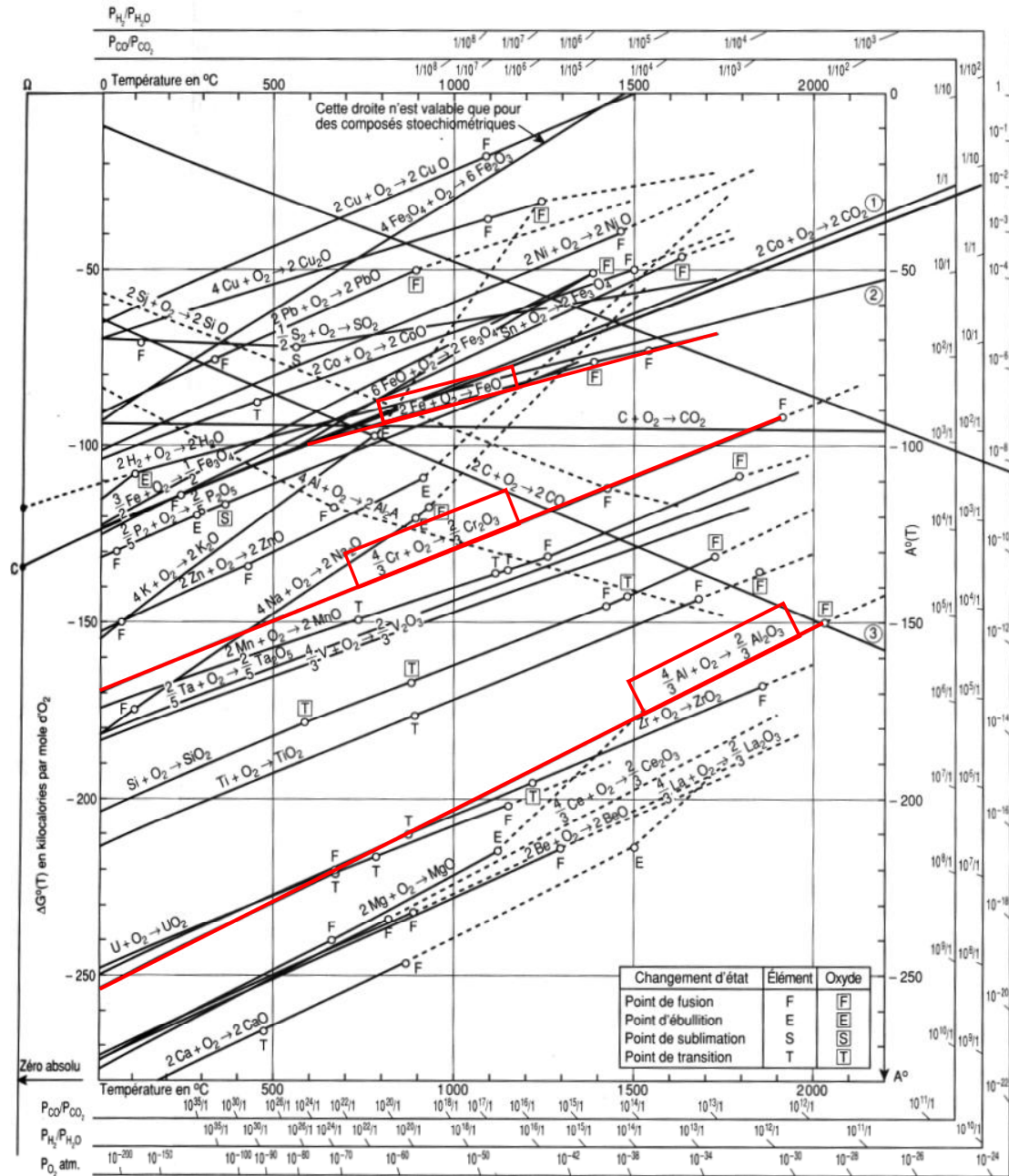


TD 24 : Durabilité et effets d'environnement

Exercice : Mécanismes de ruine par oxydation des alliages FeCrAl pour pots catalytiques métalliques

1. Détermination de la nature de l'oxyde formé

L'oxyde le plus stable est l'alumine Al_2O_3 , suivi de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , puis de l'oxyde de fer FeO .



Écriture des réactions chimiques : reprendre simplement ce qui est écrit sur le diagramme d'Ellingham.

2. Croissance de la couche d'oxyde

$$\bullet \quad RPB = \frac{V_{\text{molaire}}(\text{oxyde})}{V_{\text{molaire}}(\text{métal consommé})} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{\text{molaire}}(\text{oxyde})}{M_{\text{molaire}}(\text{FeCrAl})} \cdot \frac{\rho_{\text{oxyde}}}{\rho_{\text{FeCrAl}}} = 1,74.$$

- En prenant le volume molaire du FeCrAl on suppose implicitement que quand on consomme l'aluminium on consomme un volume de matière correspondant au FeCrAl.
- Avec un RPB aussi élevé, on ne peut pas demander au métal de se déformer de 50% en surface. La croissance de l'oxyde a donc lieu le long de la normale à la surface oxydée.
- Etant donnée la géométrie étudiée, ne pas oublier que l'échantillon a deux faces.
- Calcul de l'épaisseur d'oxyde : $e_{oxyde} = RPB \cdot (e_m - e_m^0)$, où e_{oxyde} est l'épaisseur d'oxyde sur une face, e_m est la demi-épaisseur de métal, de valeur initiale e_m^0 .

Tableau 1 : Quelques données sur l'alliage FeCrAl et son oxyde principal formé à haute température. Source : thèse A. Germidis.

$M_{molaire} (O)$ g.mol ⁻¹	$M_{molaire} (Fe)$ g.mol ⁻¹	$M_{molaire} (Cr)$ g.mol ⁻¹	$M_{molaire} (Al)$ g.mol ⁻¹	ρ_{oxyde} g.cm ⁻³	ρ_{FeCrAl} g.cm ⁻³	k_p mg ² .cm ⁻⁴ .s ⁻¹
16	56	52	27	3,9	7,3	4,0 . 10 ⁻⁷

3. Epaisseur maximale d'alumine formée

- L'hypothèse de tôle infinie se justifie par le fait que les effets de bord sont très faibles, étant donnée la faible épaisseur du feuillard (45 µm pour un échantillon de 1 cm²).
- La stœchiométrie implique que la masse d'aluminium consommé est égale à la masse d'oxygène capté divisée par χ : on capte 3 atomes d'oxygène pour 2 atomes d'aluminium consommés.
- On en déduit, en écrivant que le gain de masse Δm est une prise d'oxygène :

$$(\% Al \text{ résiduel}) = (\% Al \text{ initial}) - \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\Delta m}{m}$$

- Pour savoir si le modèle rend compte des données de la Figure 4, il faut calculer l'épaisseur d'oxyde (donnée par le modèle) en fonction de la teneur en aluminium résiduel. On écrit pour cela :

$$e_{ox} = \frac{V_{oxyde}}{S} = \frac{RPB \cdot V_{Al \text{ consommé}}}{S} = \frac{RPB}{S} \cdot \frac{m_{Al \text{ consommé}}}{\rho_{FeCrAl}}$$

$$\text{soit } e_{ox} = \frac{RPB}{S} \cdot \frac{(\% Al \text{ initial}) - (\% Al \text{ résiduel})}{100} \cdot \frac{m_{FeCrAl}}{\rho_{FeCrAl}}$$

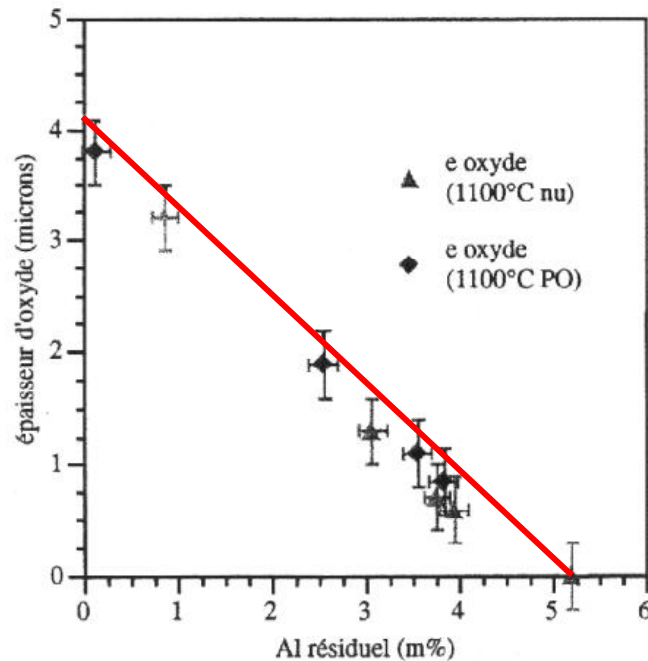
$$\text{soit encore } e_{ox} = \frac{RPB}{S} \cdot \frac{(\% Al \text{ initial}) - (\% Al \text{ résiduel})}{100} \cdot \frac{S \cdot e_{FeCrAl} \cdot \rho_{FeCrAl}}{\rho_{FeCrAl}}$$

$$\text{ou finalement : } e_{ox} = RPB \cdot e_{FeCrAl} \cdot \frac{(\% Al \text{ initial}) - (\% Al \text{ résiduel})}{100}$$

On trouve une droite, de pente négative et la valeur de e_{ox} s'annule pour un %Al égal à la teneur initiale. On trouve, d'après la Figure 4 :

- $\% Al \text{ initial} = 5,2\%$
- Ordonnée à l'origine : $e_{ox} = 1,74 \cdot 45 \cdot 5,2 = 4,1 \mu\text{m}$.

La droite passant par ces deux points est reportée sur la figure ci-dessous. On constate que le modèle représente assez bien les données expérimentales mais les surestime légèrement.



4. Durée de vie à 1100°C

- La loi cinétique est en racine carrée du temps, on soupçonne donc un contrôle par la diffusion d'une espèce chimique (au moins). Il peut s'agir soit de l'aluminium (dans le métal ou dans l'oxyde), soit de l'oxygène.
- Au vu de la Figure 5, la teneur en aluminium est constante dans le métal. L'aluminium diffuse suffisamment vite dans le métal pour que sa concentration soit homogène partout. La diffusion de l'aluminium dans le métal n'est donc pas le phénomène limitant la cinétique d'oxydation.
- Pour cette question, il est important de se rappeler que l'oxyde se forme sur les deux faces. On en déduit :

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\rho_{FeCrAl} \cdot e_{FeCrAl}}{2} \cdot \frac{\Delta m}{m}$$
 soit, en remplaçant le terme de gauche par la loi cinétique expérimentale et la prise de masse relative en fonction de la teneur en aluminium résiduel :

$$(k_p \cdot t)^{1/2} = \frac{\rho_{FeCrAl} \cdot e_{FeCrAl}}{2} \cdot \chi \cdot \frac{(\% Al \text{ initial}) - (\% Al \text{ final})}{100}$$

- Application numérique : pour 5,2 % d'aluminium à $t = 0$ et 2 % d'aluminium en fin de vie, on trouve d'abord $\chi = 0,888889$, puis $(k_p \cdot t)^{1/2} = 0,004672$ (en exprimant tout en kg et en m !), puis enfin $t = 545690$ secondes soit environ 151 heures de plein fonctionnement.

Commentaires

La durée de vie correspond à peu d'heures de moteur à plein régime : c'est surtout au début (transitoires d'allumage, starter...) que la température est la plus élevée dans le convertisseur. Elle est plus basse en régime de croisière. La conduite sur trajets courts est donc plus pénalisante pour le convertisseur que les longs trajets. Par ailleurs, le monolithe est soumis à d'autres contraintes, notamment liées au cycle thermique, qui influencent sa durée de vie d'une manière encore plus importante que l'oxydation.