

TD 24 : Durabilité et effets d'environnement

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

Introduction

Le convertisseur catalytique est un organe de traitement des gaz de combustion venant du moteur, destiné à limiter le rejet d'espèces polluantes dans l'atmosphère. Il est placé sur la ligne d'échappement, entre le moteur et le silencieux, comme indiqué sur la Figure 1.

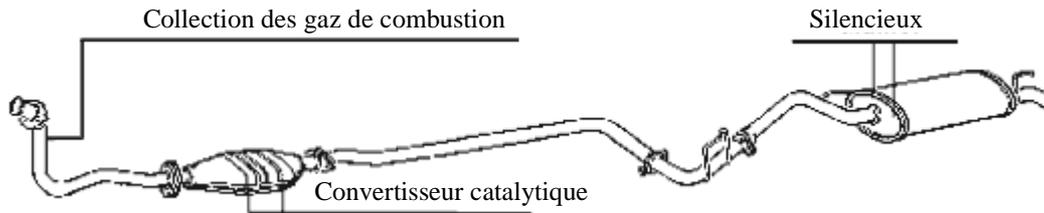


Figure 1 : Configuration de la ligne d'échappement d'un véhicule automobile (d'après Rosi)

Le convertisseur catalytique est donc un réacteur chimique, au travers duquel passent les gaz de combustion émis par le véhicule. Pour assurer une dépollution maximale de ces gaz, il faut donc disposer d'une grande surface d'échanges, ainsi que d'une cinétique de réaction très rapide. La grande surface d'échange est obtenue par des structures dites « alvéolaires », dont un exemple est donné sur la Figure 2. Ces surfaces sont ensuite recouvertes d'un apprêt (le « wash-coat », épaisseur 20 à 30 μm), sur lequel est déposé le catalyseur (un ensemble de métaux précieux). On utilise notamment le platine et le palladium pour l'oxydation de CO et des hydrocarbures (HC) et le rhodium pour la réduction des NO_x . La structure elle-même du convertisseur, appelée « monolithe », peut être réalisée soit dans un matériau céramique (cordiérite), soit dans un matériau métallique.

La structure des convertisseurs métalliques est réalisée avec un alliage Fe-20Cr-5Al, appelé généralement FeCrAl, par empilement alterné de feuilles minces lisses et de feuilles minces ondulées. Après enroulement et fixation des feuilles les unes aux autres, la structure ressemble à celles représentées sur la Figure 2. L'épaisseur des parois est de 40 à 50 μm ; elle conduit à une structure légère (malgré la densité élevée du fer) et à de faibles pertes de charge aérodynamiques lors du passage des gaz.

L'exercice a pour but d'évaluer la résistance de l'alliage FeCrAl à l'oxydation. Pour simplifier les analyses, on ne s'intéressera ici qu'à l'oxydation sous air, et non en présence des gaz de combustion. Seules les feuilles minces planes (ou feuillard plan) sont considérées dans cet exercice.

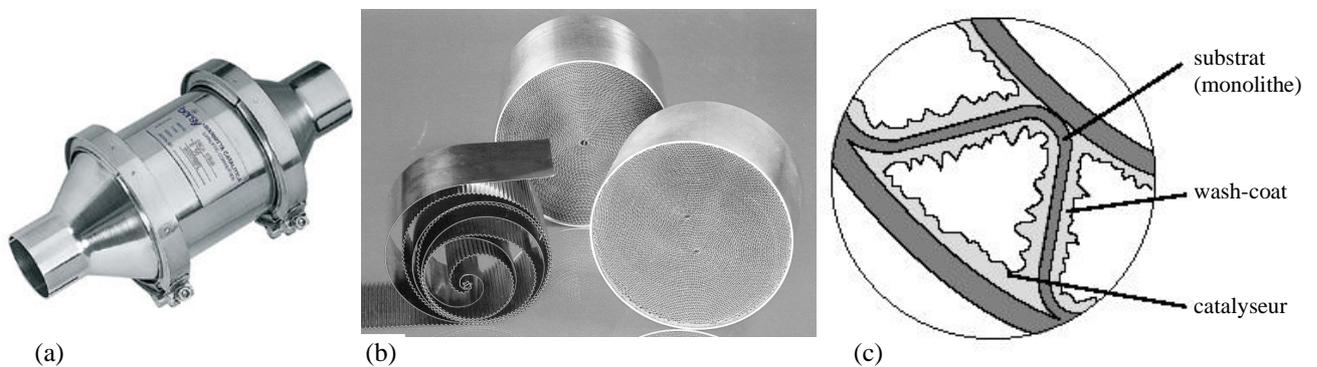


Figure 2 : Quelques exemples de convertisseurs catalytiques métalliques. (a) Vue d'ensemble. (b) Vue de la structure alvéolaire. (c) Schéma des différents matériaux présents sur les parois des alvéoles. Sources : (a) www.bersy.it ; (b) et (c) Arvin Meritor.

1. Détermination de la nature de l'oxyde formé

En s'appuyant sur le diagramme d'Ellingham (Figure 3), qui donne la stabilité thermique des oxydes, et en négligeant le couplage entre les atomes de fer, d'aluminium et de chrome, déterminer l'oxyde le plus stable thermodynamiquement et écrire la réaction correspondante. Quel est le deuxième oxyde le plus stable ? On constate que ce sont effectivement ces deux oxydes qui sont les plus stables, et dans cet ordre.

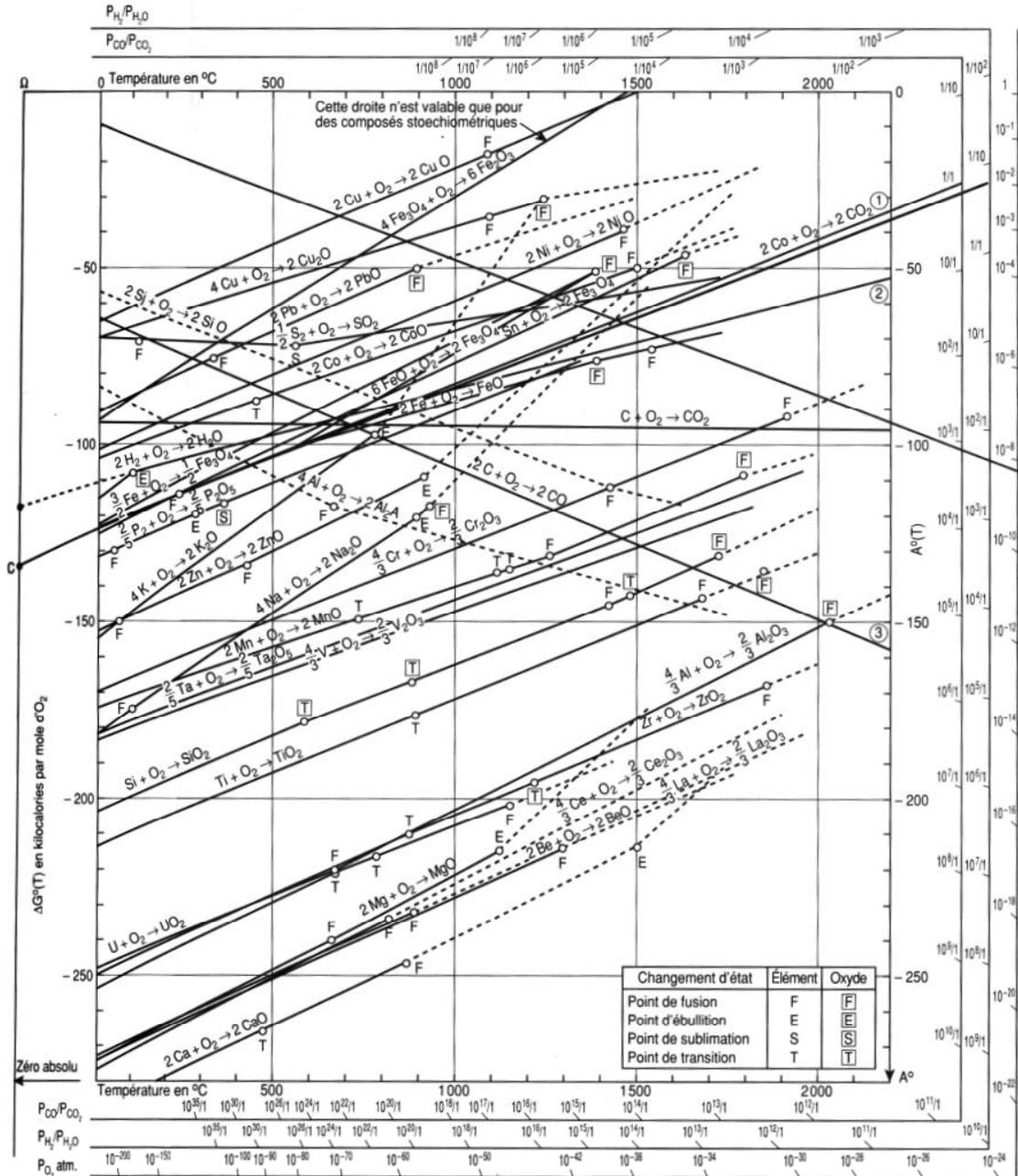


Figure 3. Diagramme d'Ellingham pour l'oxydation. Source : Philibert et coll., p. 41.

2. Croissance de la couche d'oxyde

En utilisant les données fournies dans le Tableau 1, donner l'épaisseur maximale du film d'alumine que l'on peut former à la surface du matériau.

- Commencer par calculer le rapport du volume de l'oxyde à celui du métal dépensé (dit rapport de Pilling-Bedworth, ou RPB). Quelle hypothèse fait-on en prenant le volume molaire du FeCrAl ?
- En prenant un argument mécanique, expliquer pourquoi la croissance de l'oxyde est anisotrope. Quelle est la direction de croissance privilégiée de l'alumine ?

- Donner alors la relation entre l'épaisseur d'oxyde formé et l'épaisseur du métal.

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	$4,0 \cdot 10^{-7}$

3. Epaisseur maximale d'alumine formée

La cinétique d'oxydation du FeCrAl est mesurée par des essais de thermogravimétrie. L'échantillon est suspendu à une balance, dans un four sous atmosphère contrôlée (air synthétique sec) et on mesure l'évolution de sa masse au cours du temps.

On néglige la récession du métal lors de la formation de l'oxyde, ainsi que la variation de la masse volumique lorsque l'aluminium est consommé. Cette hypothèse conduit à une erreur relative de l'ordre de 2% sur les courbes de cinétique.

L'échantillon est considéré comme une tôle de surface infinie (pas d'effet de bord).

- Justifier l'hypothèse de tôle infinie.
- En supposant que la réaction d'oxydation est stœchiométrique, calculer la masse $m_{Al}(t)$ d'aluminium consommée et la masse $m_O(t)$ d'oxygène capté au temps t , en fonction de $\chi = \frac{3}{2} \frac{M_{molaire}(O)}{M_{molaire}(Al)}$. En déduire la masse d'aluminium consommée en fonction de la prise de masse relative de l'échantillon, $\frac{\Delta m}{m}$.
- Calculer alors la teneur massique du métal en aluminium résiduel, en fonction de χ et de $\frac{\Delta m}{m}$.
- Ce modèle rend-il compte des données expérimentales de la Figure 4 ?

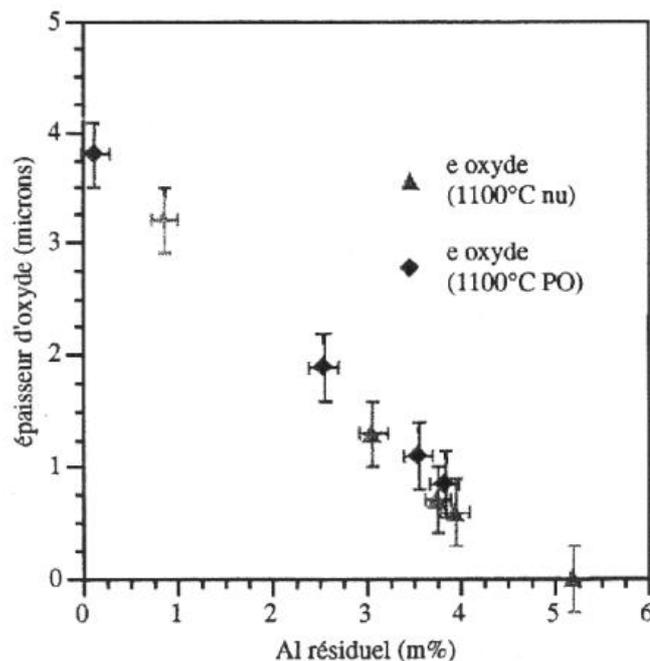


Figure 4 : Mesure de l'épaisseur de la couche d'alumine en fonction de la teneur résiduelle (massique) en aluminium dans le métal (thèse A. Germidis).

4. Durée de vie à 1100°C

Pour améliorer le rendement thermodynamique des moteurs, il est indispensable d'augmenter la température de la source chaude, donc des gaz de combustion. On se pose donc la question de savoir si la structure du pot catalytique pourrait tenir à des températures nettement plus élevées que les températures de fonctionnement actuelles (1100°C au lieu de 850 à 900°C).

Les analyses thermogravimétriques donnent la prise de masse par unité de surface et de temps, sous la forme :

$$\frac{\Delta m}{S} = (k_p \cdot t)^{1/2}, \text{ où } S \text{ est la surface de l'échantillon, } t \text{ est le temps et } k_p \text{ est la constante d'oxydation.}$$

- Au vu de la forme de la loi cinétique, quel est le phénomène qui contrôle probablement la cinétique d'oxydation ? Quelles peuvent être les espèces concernées ?
- Au vu de la Figure 5, la diffusion de l'aluminium dans le métal contrôle-t-elle la cinétique d'oxydation ?
- Exprimer la prise de masse relative, puis la teneur en aluminium résiduel en fonction du temps.
- On constate expérimentalement que l'oxydation devient catastrophique (formation d'oxyde de chrome, non protecteur dans ces conditions) dès lors que la teneur en aluminium dans le métal devient inférieure à 2% en masse. Calculer la durée de vie (vis-à-vis de l'oxydation) du feuillard FeCrAl sous air sec à 1100°C.

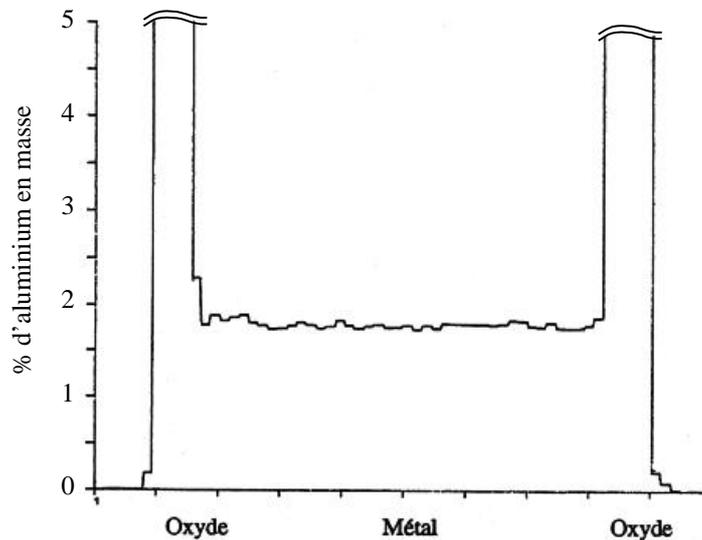


Figure 5 : Analyse, par spectrométrie des rayons X en sélection de longueur d'onde (microsonde électronique de Castaing) de la concentration massique en aluminium sur une coupe d'un feuillard FeCrAl oxydé. Source : thèse A. Germidis.

Références et lectures complémentaires

- J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, seconde édition, Masson, Paris 1998, p. 41.
- A. Germidis, thèse de doctorat, ENSMP, 1996.