



Réunion Commission Corrosion à Haute Température du CEFRACOR

Mardi 29 novembre 2012, Maison de la Chimie –Salle 354

Rue St Dominique - Paris

Participants	Excusés
Ludovic Douminge (LCTS- Bordeaux)	M. Vilasi (IJL Nancy)
Francis Rébillat (LCTS – Bordeaux)	H. Buscail (LVEEM -Puy en Velay)
Mickael Boinet (St Gobain Recherche – Aubervilliers)	Jérôme Favergeon (UTC Compiègne)
Véronique Perez (Ecole des Mines St Etienne)	F. Ropital (IFP Energy Nouvelles)
Frédéric Riffard (LVEEM -Puy en Velay)	Yann Laborel (CNIM Babcock)
Pauline Audigié (ENSIACET Toulouse)	P. Masset (Institutsteil Sulzbach-Rosenberg Fraunhofer-Institut UMSICHT)
Aurélie Rouaix (ENSIACET Toulouse)	S. Chevalier (Université de Bourgogne)
Sabah Ben Lagha (AREVA)	
Clara Desgranges (CEA Saclay)	
Pierre Leparlouer (SETARAM)	
Daniel Monceau (ENSIACET Toulouse)	
Christophe Rapin (IJL Nancy)	
Patrice Berthod (IJL Nancy)	
Gilles Bonnet (LASIE La rochelle)	
Dominique Poquillon (ENSIACET Toulouse)	

Informations générales (J-M Brossard, M. Vilasi) [1]

- Bilan des JST du CEFRACOR

L'objectif des Journées Scientifiques et Techniques du CEFRACOR (2jours), est de permettre aux membres des différentes commissions de se rencontrer et de présenter au plus grand nombre le travail effectué au sein de chaque commission. Chaque commission disposait d'un créneau d'environ 2 heures qu'elle pouvait utiliser librement. Dans certains cas ce créneau était utilisé pour effectuer une réunion plénière de la commission, ou pour effectuer des présentations scientifiques ou encore pour présenter l'organisation et les activités de la

commission dans leur ensemble. C'est ce dernier format qui avait été retenu pour la commission Corrosion Haute température et protection.

La commission s'étant réunie 2 semaines plus tôt à l'occasion de la conférence des Embiez, les membres de la commission n'avaient pas été directement sollicités pour participer cette présentation. En conséquence peu de personnes ont participé à la présentation de la commission (5 à 7 personnes présentes) ce qui est peu au regard de l'investissement humain que cela représente.

Aussi pour rendre plus efficace notre participation aux prochaines JST du CEFRACTOR, nous proposons d'organiser notre prochaine réunion plénière à l'occasion de ces journées en consacrant la première ½ journée aux échanges internes à la commission (actualité des GT) et ne consacrant la seconde demi-journée à une présentation ouverte de la commission.

Les prochaines Journées Scientifiques et technique du CEFRACTOR auront lieu le 04/05 juin 2013 à ENSCP /Chimie ParisTech.

- Bilan des CS du CEFRACTOR 2012

- L'annonce d'un accord passé entre l'AFNOR et le CEFRACTOR est faite. A ce jour, la nature de cet accord reste à éclaircir sachant que les trois membres de la commission (D. Monceau, P. Leparlouer, JM Brossard) participant à la commission A05A du CEFRACTOR ont reçu une facture de la part de l'AFNOR (de l'ordre de 4000 euros par inscription) concernant leur participation 2013.

Action : JM Brossard et M. Vilasi doivent demander des précisions au bureau du CEFRACTOR sur les conditions à remplir pour participer aux commissions de normalisation au nom du CEFRACTOR

- L'annonce d'un partenariat signé entre le CEFRACTOR et le « Journal Matériaux et Techniques » est faite. Cet accord permet un accès en ligne gratuit pour tous les membres du CEFRACTOR, par l'intermédiaire du site du CEFRACTOR. Par ailleurs, cet accord constitue une réelle opportunité de publier des articles scientifiques en Français dans le domaine des sciences des matériaux et pour valoriser certains travaux qui peuvent être menés au travers des GT.

- Objectifs 2012-2014

Les objectifs que se fixe la commission sur la période 2012-2014 visent à :

- ✓ Relever le taux de participation à nos rencontres bi-annuelles
- ✓ Poursuivre l'ouverture de la commission aux acteurs industriels
- ✓ Favoriser la mise en place / relance des nouveaux GT
- ✓ Accompagner les GT pour atteindre leurs objectifs
 - Norme AFNOR / ISO
 - Workshop Hot Corrosion
 - Relation Com' CHT&P – Com' Mixte SF2M
- ✓ Promouvoir l'implication de la commission dans les sessions thématiques de conférences type Eurocorr ou Matériaux
- ✓ Mettre en place une nouvelle Ecole CNRS (Eté ou Hiver)

Sur ce point il semble au préalable nécessaire d'évaluer le nombre de jeunes chercheurs / doctorants susceptibles d'être présents dans les laboratoires dans les années à venir afin de définir la meilleure date (2014 ou 2015) pour cette école CNRS.

L'idée d'une école d'été Corrosion HT thématique peut aussi être réfléchi (ex : les revêtements protecteurs pour les applications HT...)

- Organisation de la commission en GT

L'organisation actuelle de la commission en groupe de travail est actuellement la suivante

- GT1 : Normalisation (Resp. GT : P. Leparlouer)
- GT2 : Hot corrosion (Resp. GT : M. Vilasi)
- GT3 : Techniques et essais in-situ (Resp. GT : V. Péres)
- GT4 : Matériaux composites (Resp. GT : F. Rebillat)
- GT5 : Formation Continue (Resp. GT : C. Desgranges)
- GT6 : Session Jeunes Chercheurs (Resp. GT : A. Rouaix, S. Mathieu)
- GT7 : Revêtement pour alliages Métalliques : S. Valette
- Webmaster : H. Buscail (<http://cefracor-ht.u-clermont1.fr/index.html>)

Une réflexion est actuellement en cours pour évaluer l'intérêt de fusionner le GT 4 et le GT 7 pour dynamiser l'activité sur les revêtements qui a du mal à se lancer concrètement. L'idée d'un GT4 « Revêtement et Céramique » animé par F. Rebillat et acteur des revêtements métalliques doit être consolidée.

- **Divers**

- P. Leparlouer, propose de mettre en relation la commission avec les responsables d'édition de la revue « Techniques de l'Ingénieur » pour éventuellement produire et publier des articles en relation avec les techniques de mesures et de caractérisations utilisées dans le domaine de la corrosion haute température ou encore sur les problématiques de corrosion rencontrées dans certains procédés industriels. Le contact a été établi grâce à P. Leparlouer et l'éditeur propose d'établir une liste de sujet sur lesquels les membres de la commission seraient susceptibles de rédiger des articles.

Action : une liste préliminaire sera établie et discutée lors de la prochaine réunion plénière.

- Lors de la conférence Eurocorr2013 à Istanbul, M. Schutze (Chairman WP3 Hot Gases) a indiqué que ces nouvelles fonctions au sein de la Dechema l'amenaient à se retirer de la responsabilité d'animation du WP3 Hot Gases de l'EFC. Il a par conséquent indiqué qu'il désignait Mathias Galets (Jeune Docteur Dechema) pour lui succéder sans réellement laisser le temps et l'opportunité à d'autres membres Européens reconnus de la communauté de la corrosion Haute Température de déclarer leur candidature pour animer ces commissions de l'EFC.

Action : JM Brossard et M. Vilasi enverront un message à P. Marcus pour faire part de leur étonnement face à cette manière de procéder et proposer qu'un appel à candidature soit lancé par l'EFC pour identifier un nouvel animateur pour le WP3 de l'EFC.

Présentations industrielles et laboratoires

- **Essais de corrosion dans les verres fondus (Mikael Boinet, St Gobain Recherche) [2]**

Cette présentation porte sur différentes problématiques de corrosion (assiette de fibrage, électrode de fusion) au contact avec les verres fondus et sur les moyens expérimentaux de mesure électrochimique de la corrosion (montage 3 électrodes spécifiques) mis en œuvre pour évaluer la résistance des matériaux ou encore la corrosivité des verres.

- **Présentation Laboratoire « Surface et interface : réactivité chimique des matériaux » C. Rapin, IJL NANCY (IJL UMR 7198 - Equipe 206) [3]**

Les activités de l'équipe relatives à la « corrosion et protection des matériaux métalliques à haute température dans des milieux complexes : présence de phases condensées, atmosphères multi-oxydantes, très hautes températures » ont été présentées. Les compétences de l'équipe regroupent l'oxydation/corrosion, l'électrochimie, la métallurgie et la cristallographie ainsi que la modélisation thermodynamique. Différents exemples de travaux menés au sein de l'équipe ont été présentés pour illustrer les problématiques traités et les innovations développées :

- Développement de matériaux pour les très hautes T (Alliage Nb-Nb5Si3)
- Corrosion en milieu verre fondu (assiette de fibrage)
- Corrosion des échangeurs de chaleur en UVEOM – mise au point de banc d'essai

- **Risque corrosion des chaudières Industrielles associé à la mise en place de DeNox non catalytique - Sollicitation de la commission CHT&P par la société Arcelor Mittal (Fos-sur-mer) – Exposé par JM Brossard ([1] – Slide 8-11)**

La commission est sollicitée pour la 2^{nde} fois (1^{ère} fois en 2011 par la société CNIM Babcock) pour apporter un support scientifique et technique afin d'évaluer l'impact de la mise en place d'un procédé de Dénox non catalytique sur le risque corrosion des échangeurs de chaleur (mur membranes) d'une chaudière industrielle d'Arcelor Mittal sur le site de Fos-sur Mer. Le procédé de Dénox envisagé est une injection d'urée dans le foyer chaudière afin de baisser les émissions de NOX aux cheminées (SNCR). La demande formulée par M. **Guy Priaud** d'Arcelor Mittal est motivée par une obligation réglementaire de mettre en place ce procédé (DREAL Environnement) et par une obligation d'évaluation du risque corrosion associée par un expert Corrosion du CEFACOR imposée par la DREAL équipement.

Les caractéristiques de la chaudière considérée sont les suivantes :

- Chaudière Vapeur : 90 bars / 500°C
- Construction : Années 1970
- Tubes membranes Tf =900°C/ Tww < 300°C
- Combustible : Fuel domestique dopé au Naphtalène / goudron de coke / gaz

En termes de démarche, il semble important d'adopter une méthodologie rigoureuse permettant :

- 1) d'évaluer les conditions actuelles de fonctionnement (Température fumées, % O2, % H2O)
- 2) d'évaluer l'état actuelle de la chaudière (prélèvement tubes et expertise ?)
- 3) de localiser précisément les zones d'implantation des buses d'injection d'urée et d'évaluer les modifications de conditions locales de fonctionnement (T, %O2, %H2O....)
- 4) d'évaluer l'impact de ces modifications de conditions locales sur les mécanismes et les cinétiques de corrosion (veille, essais laboratoire ?)

Un appel aux laboratoires ou entités compétentes intéressés pour accompagner Arcelor Mittal dans ce projet de mise aux normes est lancé. Le support apporté peut prendre plusieurs formes qui doivent être discutées avec Arcelor Mittal : conseil, accompagnement d'essai, veille, prestation de caractérisation/expertise tube. Pour cela vous pouvez contacter M. Priaud dont les coordonnées sont indiquées ci-contre.

Contact Guy Priaud Maintenance Energie ArcelorMittal Fos-sur-Mer T+334 42 47 2611 ou 3636 M+336 1511 2647(8745) E guy.priaud@arcelormittal.com

GT6 Jeune Chercheurs (Auréli Rouaix – Stéphane Mathieu)

Des fiches de renseignements « Jeunes Chercheurs » (Doctorant, Post Doctorant, Jeune Docteur/MCF) ont été établies et diffusées pour constituer une base de données « jeunes chercheurs » permettant de faciliter les échanges et la construction du réseau scientifique. Pour assurer un meilleur taux de retour il est envisagé de privilégier un mail nominatif à chaque membre de la commission plutôt qu'un mailing massif. Cette base pourrait être utile pour valider le meilleur moment pour organiser la prochaine école CNRS.

Ce GT pourrait se charger de transmettre les annonces de soutenance de thèse au CEFACOR et à la SF2M pour communication.

- Ludovic Douminge (Postdoc au LCTS) : Comportement en oxydation des composites à matrice céramique auto-cicatrisante [4]
Cette présentation porte sur les composites à matrice céramique auto-cicatrisante envisagés pour des applications dans l'aéronautique civil (allègement des structures, augmentation des températures). Ce travail comprend l'étude de l'oxydation des fibres SIC (Nicalon) entre 550°C et 800°C à différentes pressions partielles d'oxygène et sur le comportement de la matrice multi-séquentée (Si-B-C) qui vise à former des borosilicates sous atmosphère oxydante (oxyde liquide). Différents mécanismes sont proposés en tenant notamment compte de la volatilisation de l'oxyde de bore.
- Benoît Mazerès (Doctorant au CEA-Saclay) : Modélisation des transformations de phase induites par l'oxydation haute température des gaines de Zy-4.
Cette présentation a été reportée à une date ultérieure.

Activités au sein des Groupes de Travail

- GT1 : Normalisation

Objectifs 2013-2014 de la commission :

- o Accompagner le projet de normalisation sur le suivi thermogravimétrique des essais de corrosion haute température porté par la commission à l'échelle nationale et internationale. La dernière version en anglais du projet de norme [5] a été transmise au WG13 (ISO TC 156) pour être discutée lors de la prochaine réunion du WG13 à la Dechema le 17-18 décembre. L'objectif est de faire voter ce nouveau projet de norme comme NWIP en 2013. La prochaine réunion ISO aura lieu à Berlin les 11 et 12 juin 2013.

Action : un mail sera envoyé à M. Trabelsi pour lui transmettre la dernière version du projet de norme et le tenir informé des dernières discussions au sein de l'ISO TC156/WG13.

- o Initier un nouveau projet de norme sur les protocoles d'essais et de caractérisation du « Metal Dusting ». Ce projet peut répondre à des problématiques industrielles concrètes dans tous les procédés entre 400°C et 800°C avec une faible activité en O et une forte activité en C (SMR, gazéification, production de syngaz). L'idée sera abordée le 17-18 décembre 2012 à la Dechema (Meeting WG13) en présence de S. Doublet d'Air Liquide.

- GT2 : Hot corrosion : M. Vilasi [6]

Un état de lieu des différentes actions collaboratives en cours ou initiées à partir des contacts établis à travers la commission sur le thème de la corrosion par les phases fondues est présenté. La situation semble indiquer que les deux premiers objectifs que s'était fixés la GT2 sont remplis à savoir :

- o de répondre aux questions de corrosion haute température et protection, de faire circuler l'information
- o de constituer des groupes de travail sur des problématiques soulevées par les partenaires industriels

Pour 2013 – 2014, le GT2 va focaliser ses efforts sur l'objectif intitulé ***fédérer la communauté et améliorer les échanges*** en montant des réunions techniques pour aboutir en décembre 2013 à

l'organisation d'un Workshop (+ publications à prévoir : Matériaux et Techniques ?). Ce workshop pourrait couvrir les thèmes suivants : essais, acquisition de données thermo, cinétiques, morphologique/microstructure, modélisation. Cette action permettra par ailleurs de valoriser et redynamiser l'expertise française dans le domaine.

M. Boinet informe que cette thématique intéresse grandement St Gobain Recherche et indique qu'il souhaiterait être informé de la tenue de ces réunions techniques pour y participer.

- GT3 : Techniques et essais in-situ – V. Péres

V. Péres précise qu'elle souhaite reprendre la démarche initiée par J. Favergeon pour évaluer les besoins industriels en matière de contrôle non destructif en ligne mais souligne la difficulté d'obtenir des retours de la part des personnes sollicitées. Pour assurer un meilleur taux de retour il est envisagé de privilégier un mail nominatif à chaque membre de la commission plutôt qu'un mailing massif.

L'objectif que se fixe le GT est de constituer des fiches techniques descriptives sur différentes méthodes CND Haute température (de l'ordre de 3-4 fiches par ans).

Action : un contact sera pris avec B. Normand pour échanger avec lui sur ce qui existe déjà au sein de sa commission (exemple de fiche techniques, trames...) et pour élargir les contacts de personnes intéressés par les CND HT.

Pour le fonctionnement de ce GT, une présentation scientifique d'une technique CND est envisagée à chaque réunion (Electrochimie HT, DRX In-Situ, EA, Radar....)

➤ Présentation Technologie CND Radar – M. Boinet [7]

La technologie des ondes radar présentée ici est utilisée pour détecter et quantifier la présence de défauts (fissures, cavités...) dans des blocs réfractaires. Le principe consiste à émettre, grâce à une antenne, une onde électromagnétique haute fréquence (20MHz-3GHz) qui traverse le milieu à sonder. Le signal est transmis ou réfléchi. La propagation du signal dépend de la conductivité électrique et de la constante diélectrique du milieu traversé. La mise en œuvre semble simple et rapide et l'interprétation des résultats est rendue plus simple par les logiciels de traitement du signal qui permettent d'obtenir une « image » de la pièce occultée.

Cette technologie est également applicable pour évaluer l'épaisseur de paroi réfractaire en service.

- GT4 : Matériaux composites : F. Rebillat [8]

F. Rebillat dresse le bilan des actions initiées à partir des contacts établis à travers la commission et souligne l'intérêt qu'il a identifié notamment dans le rapprochement entre la communauté des céramistes et celles des corrosionnistes. Cela s'est notamment traduit dans la constitution de différents jurys de thèse auxquels il a pu participer (en tant que directeur de thèse ou en tant qu'invité) mais également à travers deux commissions mixtes : GFC /SF2M : Matériaux Céramiques Réfractaires, SF2M/CEFRACOR/GFC : revêtement fonctionnant en atmosphères sévères.

Pour 2013-2014, le GT se fixe comme objectif :

- associer ses partenaires industriels aux réunions de la commission
- Organiser à Bordeaux les Journées d'Etude de la Cinétique Hétérogène en 2014 en co-organisant une journée spécifique « Corrosion des Céramiques »

- GT5 : Formation Continue : C. Desgranges

Clara Desgranges indique qu'un inventaire des formations « Corrosion Haute Température » devrait être mené par ce GT.

En 2013, la première réalisation concrète à laquelle le GT a contribué est la mise en place d'une formation continue destinée aux ingénieurs de l'industrie et aux chercheurs académiques avec comme intervenants des experts internationaux reconnus dans le domaine de la corrosion HT [9] : Pr. D. Young, Pr. J. Quadackers, Dr. M. Spiegle. Cette formation se déroulera en anglais sous la forme de cours théoriques et d'ateliers d'étude de cas industriel. La formation aura lieu à Toulouse du 3 au 7 juin 2013.

- GT7: Revêtement pour alliages Métalliques : A. Denoirjean / S. Valette

Mis à part l'activité liée à la mise en place de la commission mixte SF2M/CEFRACOR/GFC aucune action propre au GT n'a été menée depuis sa mise en place. F. Rébillat participe aux échanges sur la mise en place de la commission mixte « Revêtements fonctionnant dans les atmosphères sévères ».

Action : JM Brossard et M. Vilasi relanceront M. Denoirjean et M. Valette pour confirmer leur intérêt et leur motivation pour s'impliquer dans l'animation de ce GT.

Suite GDR EVACOHT – P. Berthod [10]

P. Berthod a repris les éléments constitutifs du dossier de demande de labélisation du GDR EVACOHT « Effet de la Vapeur d'eau en Atmosphères complexes sur la Corrosion et l'Oxydation à Haute Température » auprès du CNRS dans la présentation en pièce jointe. L'objectif du GRD est d'étendre l'étude de l'influence de la vapeur d'eau sur le comportement en oxydation à haute température :

- au cas de mélanges gazeux de compositions plus complexes,
- aux cas où des substances corrosives se sont condensées sur les pièces,
- à certains matériaux composites à matrice céramiques (SiC-SiC),

toujours en associant les compétences, savoir-faire et moyens d'étude des différents membres de ce GDR.

Le GDR regroupe 12 partenaires nationaux de la communauté de la corrosion HT.

Au 22 novembre 2012, la direction du CNRS annonçait entrer dans la phase final d'arbitrage et d'implication des lignes budgétaires des nouveaux projets à mettre en création et s'engageait à revenir vers le porteur de projet (P. Berthod) rapidement.

Informations sur les Congrès 2012

- 44èmes Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène
 - 04/05 avril 2013
 - Organisation CEA Saclay
 - Deadline Inscription : 15/02/2013 (www.jech44.fr)
- Spring School INP Toulouse – 03-09 / 06/2013 (Inscription : nadine.dausse@inp-toulouse.fr)
- EUROCORR 2013 – Estoril, 1-5 Septembre 2013 (<http://www.eurocorr2013.org/>)

- Deadline Abstract : 12 janvier 2013
- Gordon Research Conference – (<http://www.grc.org/GRC>)
 - Colby Sayer Colledge, NH, USA
 - GRS is July 20-21,2013 / GRC is July 21-26, 2013.
- Matériaux 2014 – Montpellier
 - 24 – 28 novembre
- Microscopy of oxidation – 24-30 / 04/2014 (Nottingham-UK)
- THEMACORR'2013 - 29 septembre au 4 octobre 2013 - La Marana (Bastia, Corse)
 - Ecole thématique sur « La mesure de la Corrosion, Méthodologie et recommandations » (en préparation).
- ISHOC 2014, 23-26 juin 2014, Hakodate, Hokkaido, Japan

Questions diverses

- Validation de la date de la prochaine réunion : **04 juin 2013 (JST - ENSCP à confirmer)**

Pièces jointes

- [1] Plénière Commission Corrosion Haute température et Protection - 29/11/2012, JM Brossard
- [2] Phénomènes électrochimiques dans le verre fondu, Présentation M. Boinet (Saint Gobain Recherche)
- [3] Présentation Laboratoire « Surface et interface : réactivité chimique des matériaux » C. Rapin, IJL NANCY (IJL UMR 7198 - Equipe 206)
- [4] Comportement en oxydation des composites à matrice céramique auto-cicatrisante, L. Doumingue (LCTS UMR 5801)
- [5] Projet de Norme ISO : Thermogravimetric test method (English version_plp4 dm3 12112012).
- [6] Présentation GT2 -29/11/2012 : Hot Corrosion – M. Vilasi
- [7] Localization of structural heterogeneities in refractory blocks using ground penetrating radar, M. Boinet, Proceeding UNITERC2011
- [8] Présentation GT4 -29/11/2012 : Matériaux Composite – F. Rébillat
- [9] Flyer de présentation de la formation Continue Corrosion HT
- [10] Présentation GDR EVACOHT « Effet de la Vapeur d'eau en Atmosphères complexes sur la Corrosion et l'Oxydation à Haute Température », P. Berthod