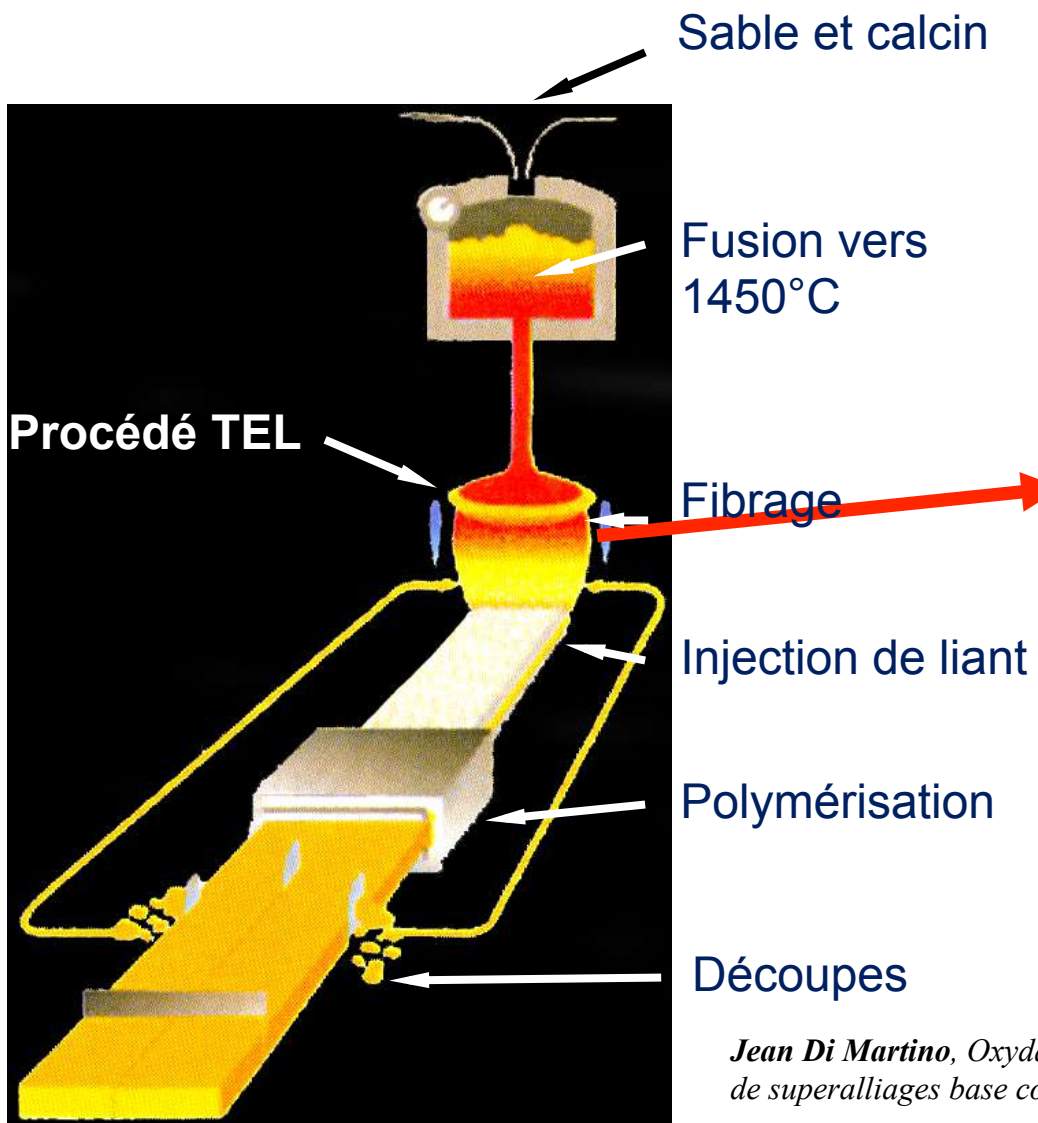


Cinétiques et mécanismes de corrosion d'alliages métalliques par les verres fondus à haute température.

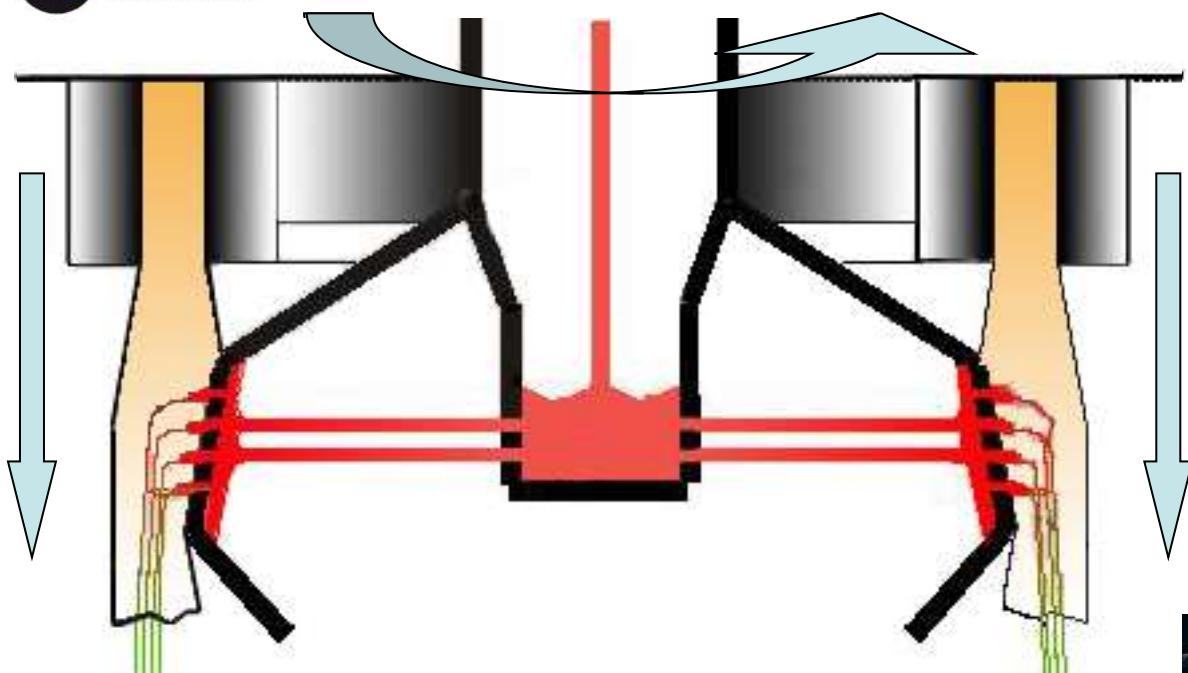
Christophe RAPIN

*Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes
54500 Vandoeuvre lès Nancy
Institut Jean Lamour, UMR 7198, Campus ARTEM - 2 Allée André Guinier
B.P. 50840 F54011 Nancy Cedex*

Contexte : Fabrication de la laine d'isolation



Jean Di Martino, Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base cobalt. – Thèse, Université de Nancy, 2002



$\Phi = 400 \text{ mm}$, 23000 trous

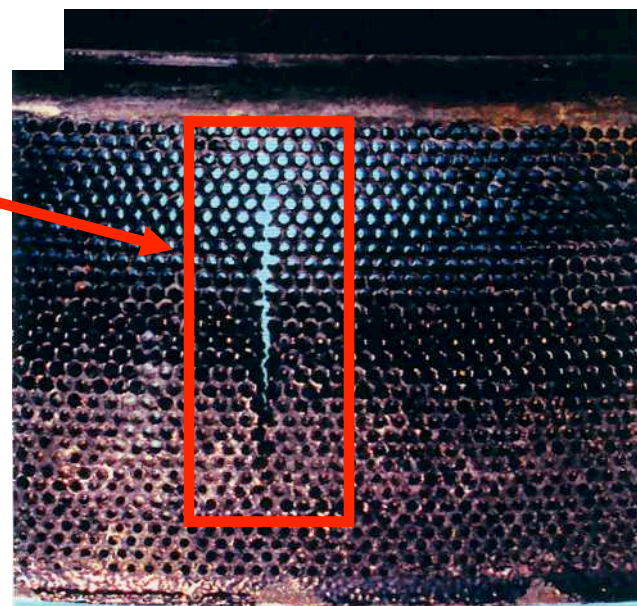
$T \approx 1000^\circ\text{C}$

Rotation $\approx 2000 \text{ tr/min}$

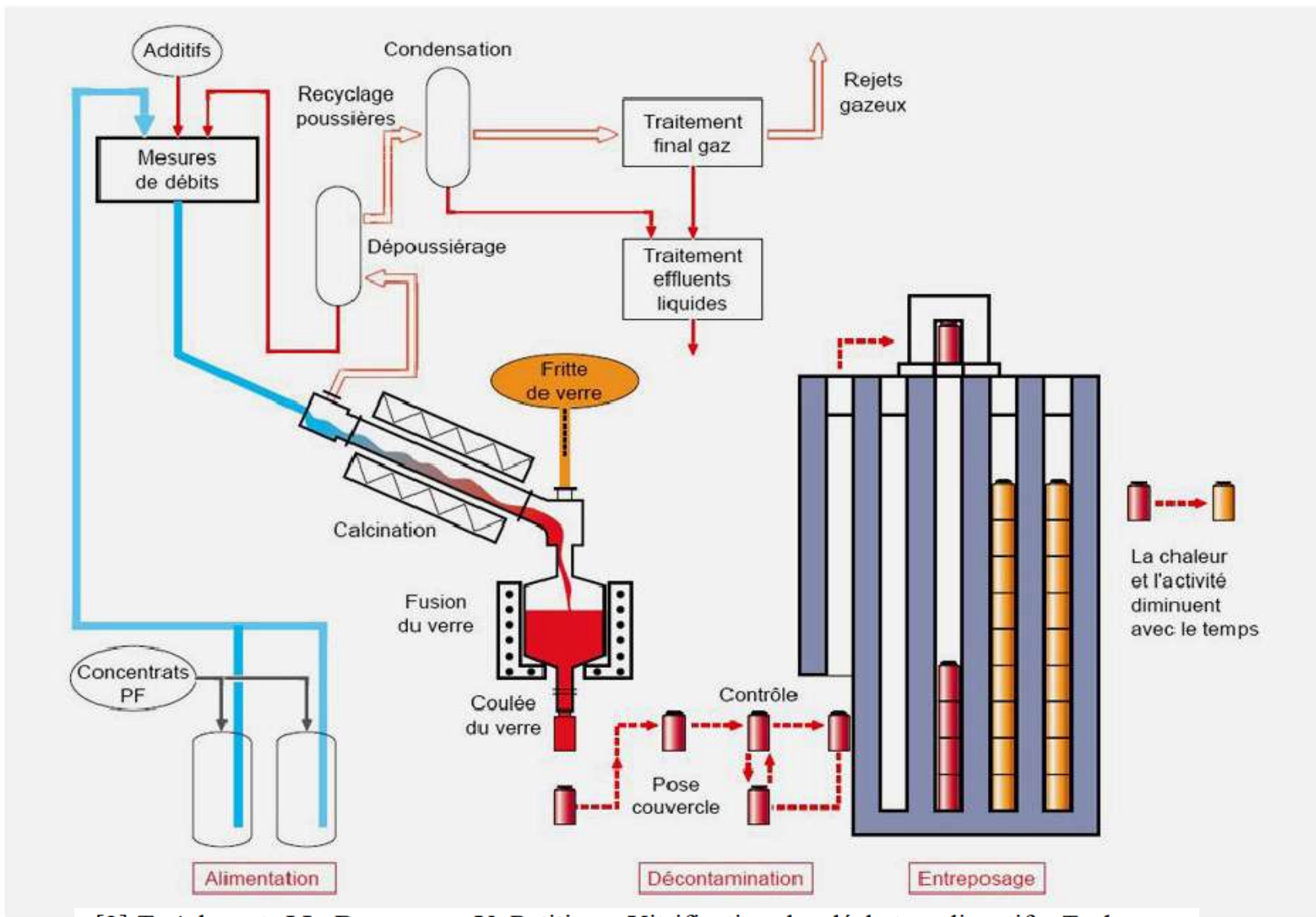
- Contraintes mécaniques
- Oxydation isotherme, choc thermique
- Corrosion par le verre fondu

Déformation, usure des trous
⇒ apparition de fissures

Changement d'assiette lorsque la qualité des fibres ne correspond plus au cahier des charges.

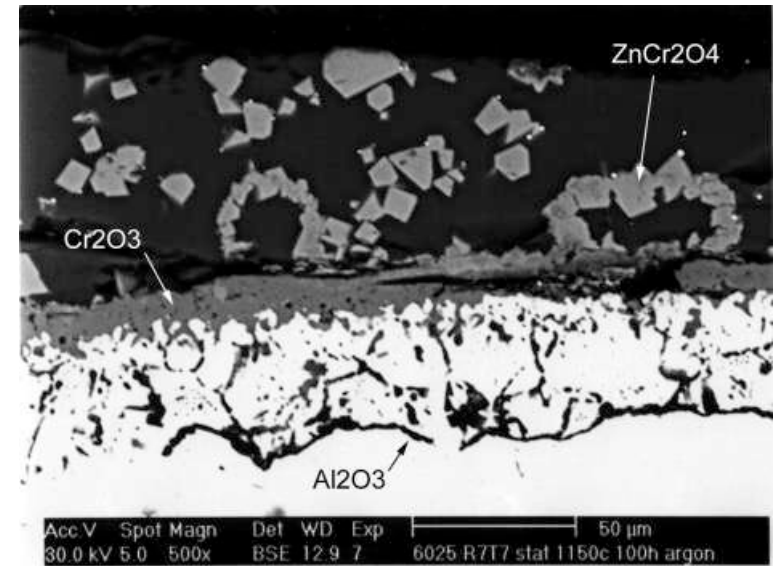
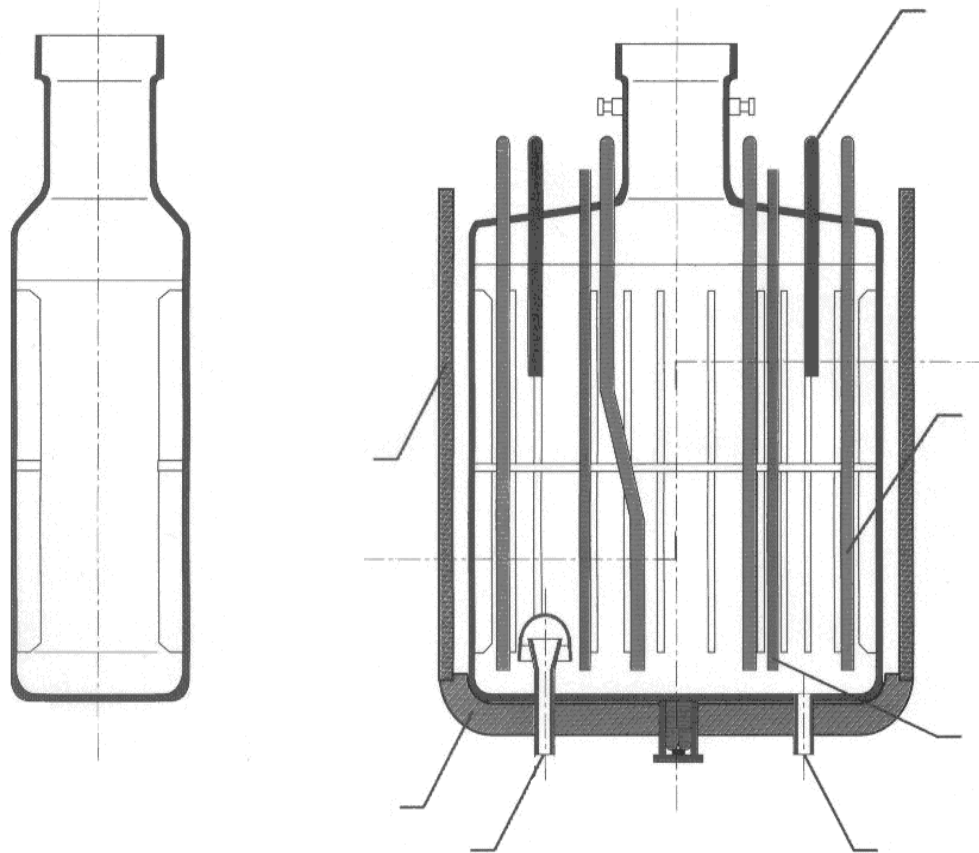


Contexte : Pot de vitrification des déchets nucléaires



[2] T. Advocat, J.L. Dussosoy, V. Petitjean, Vitrification des déchets radioactifs, *Techniques de l'ingénieur* (bn3664), 2008.

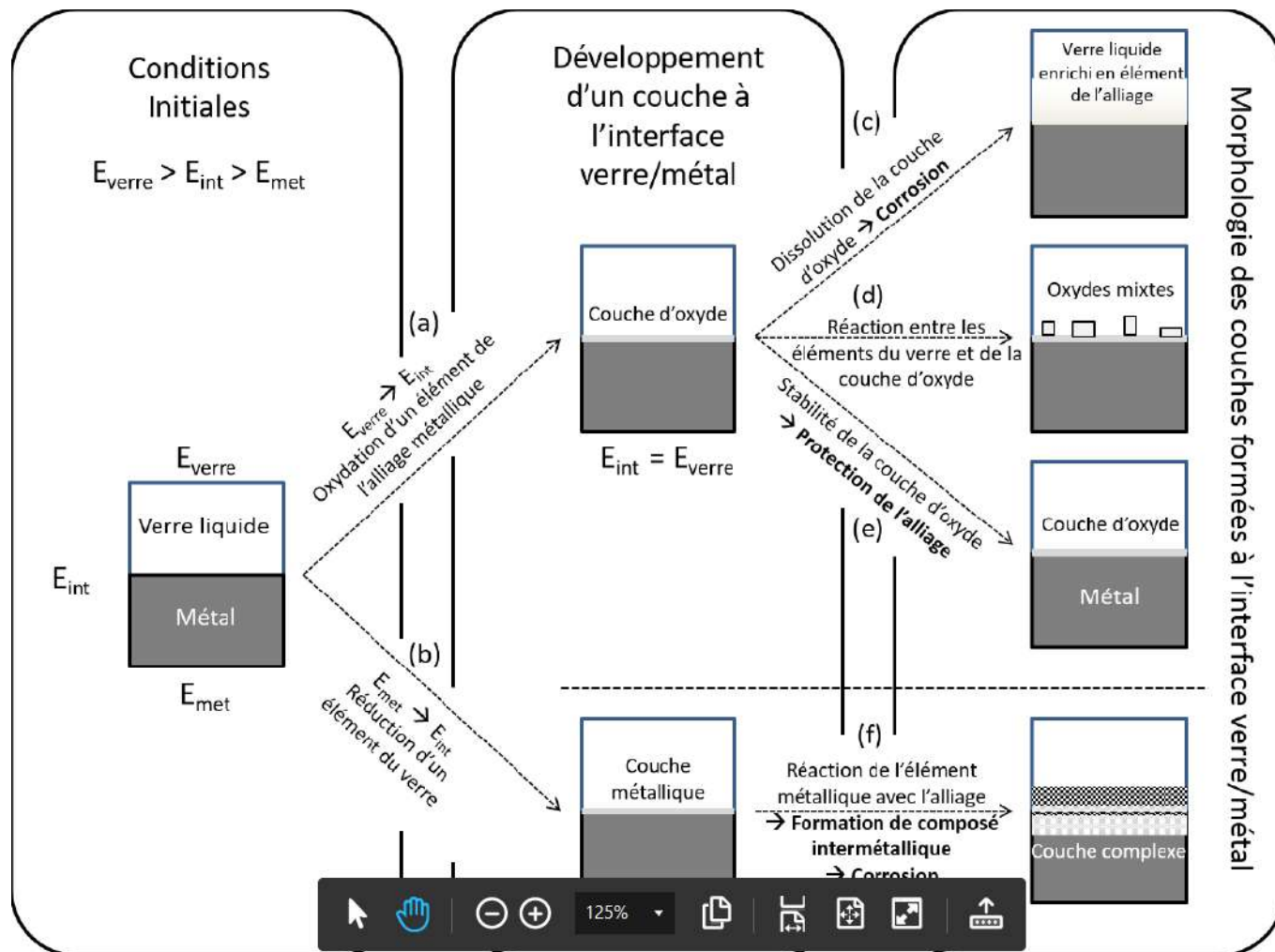
Contexte : Pot de vitrification des déchets nucléaires



- augmentation de la durée de vie des pièces
- compréhension des mécanismes de corrosion
- identification des différents systèmes oxydants
- choix de nouveaux alliages

B, Gaillard-Allemand, Etude de la corrosion de matériaux métalliques et céramiques par le verre de confinement des déchets nucléaires fondu, Thèse Université de Nancy, 2001

Schéma de développement de couche à l'interface entre le verre à l'état liquide et un alliage métallique



C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, et al: Glass/metal interaction: a physico-chemical approach, Encyclopedia of Glass Science, Technology, History and Culture, ed. Pscal Richet, Wiley, 2021

➔ Problèmes de Corrosion

Liés aux paramètres **du verre** :

- ❖ Rédox du Verre fondu, atmosphère
- ❖ Basicité du verre (composition)
- ❖ Température

Et de l'alliage

- ❖ Composition de l'alliage
- ❖ μ structure, taille de grains, carbure
- ❖ Etat de surface

Sommaire

Contexte

Notions électrochimie / application au verre fondu

Electrochimie dans les verres / aspects expérimentaux

Electrochimie : Application à la corrosion

Corrosion des superalliages dans les verres fondus

Corrosion : Attention aux solutions simples

Solubilité des oxydes et céramiques





Notions électrochimie / application au verre fondu

ELECTROCHIMIE

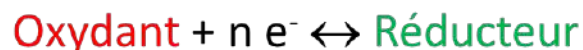
Technique adaptée pour l'étude de la corrosion dans les verres à haute température

POURQUOI,
POURQUOI,
POURQUOI ?



- ✓ Verre = conducteur ionique
- ✓ Mécanismes de corrosion souvent liés à des réactions **d'oxydoréduction**

Réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons



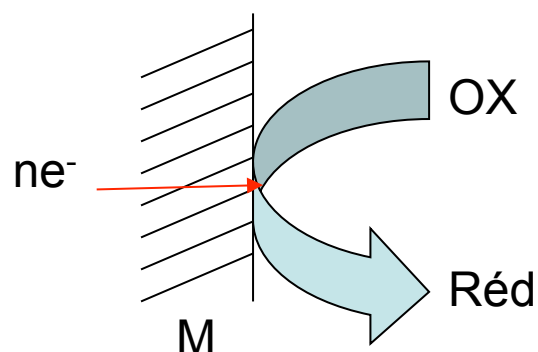
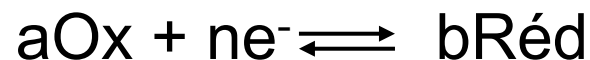
Montage original *in situ* en conditions extrêmes

- ✓ milieu agressif
- ✓ haute température (1300°C max)

Donne accès à :

- ✓ mécanismes de corrosion
- ✓ données thermodynamiques
- ✓ vitesses de dégradation
- ✓ coefficients de diffusion
- ✓ etc

Cinétique électrochimique



La vitesse de cette réaction peut s'exprimer par la **variation de la quantité d'oxydant** ou de **réducteur** par unité de temps

$$v = v_{\text{réd}} = \frac{1}{b} \frac{dn_{\text{réd}}}{dt} = -v_{\text{ox}} = -\frac{1}{a} \frac{dn_{\text{ox}}}{dt}$$

Au lieu de considérer le nombre de mole des espèces Ox ou réd, il est commode expérimentalement d'exprimer la vitesse en fonction du nombre d'électrons échangés par unité de temps

$$v_{\text{réd}} = -v_{\text{ox}} = - \frac{dn_e}{dt}$$

Or dn_e/dt est l'équivalent d'une densité de courant au nombre de Faraday près : $i = F \frac{dn_e}{dt}$

$I = nF V$ le courant est proportionnel à la vitesse de réaction

- Electrode** : conducteur électronique au contact d'un conducteur ionique (électrolyte).
C'est le lieu de la réaction électrochimique
- Anode** : électrode qui est le siège de l'oxydation
- Cathode** : électrode qui est le siège de la réduction

La vitesse d'une réaction chimique est fonction de la concentration des espèces, de la pression, de la température.

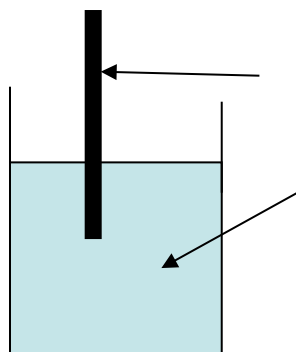
La réaction au contact d'une électrode solide et la vitesse sera aussi **dépendante de la surface**

$$\text{Soit } I = j \cdot S = n F (v_{\text{ox}} - v_{\text{réd}})$$

Elle sera également fonction du **potentiel de l'électrode**

$$v = k(T, P, E) \times f(C_i) \text{ avec } K = A \exp(-\Delta G/RT)$$

et $\Delta G = -nF\Delta E$



Electrode inerte (non corrodable : ex Pt)

Solution contenant Ox et Réd du même couple

Le potentiel pris par l'électrode immergée dans la solution est donné par la loi de Nernst appliquée au système. C'est le potentiel d'équilibre E_{eq} .



$$E_{eq} = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Réd}]}$$

Si on impose à l'électrode par un dispositif décrit ultérieurement un Potentiel E .

$E > E_{eq}$: en prenant l'équation de Nernst : il Faut $[\text{Ox}] \nearrow$ et/ou $[\text{Red}] \searrow$

\Rightarrow Conséquences :

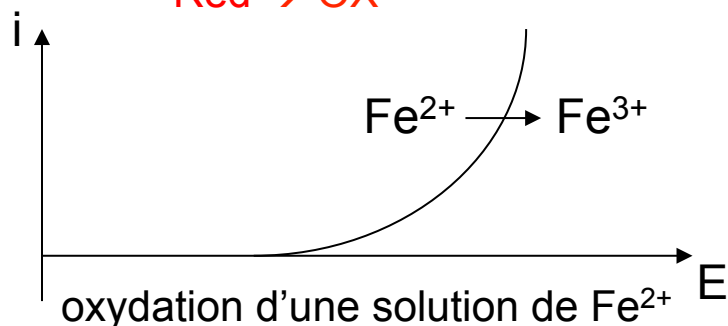
- 1/ un déplacement de l'équilibre $\text{Ox} + n e^- \leftarrow \text{Red}$ dans le sens de l'oxydation
- 2/ l'électrode (anode) est parcourue par un courant i_a (courant anodique)
 $i_a > 0$ par convention

$E < E_{eq}$: en prenant l'équation de Nernst : il Faut $[\text{Ox}] \searrow$ et/ou $[\text{Red}] \nearrow$

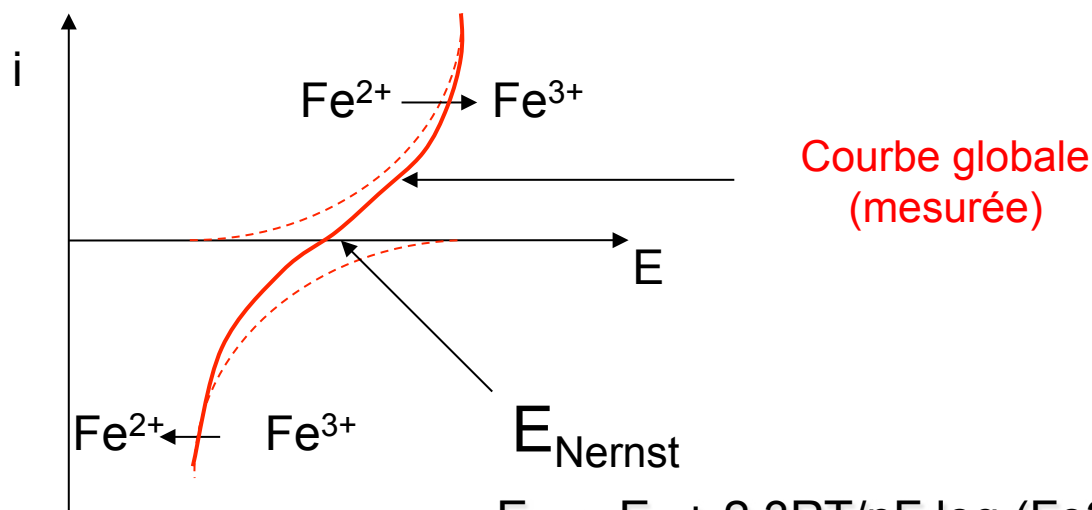
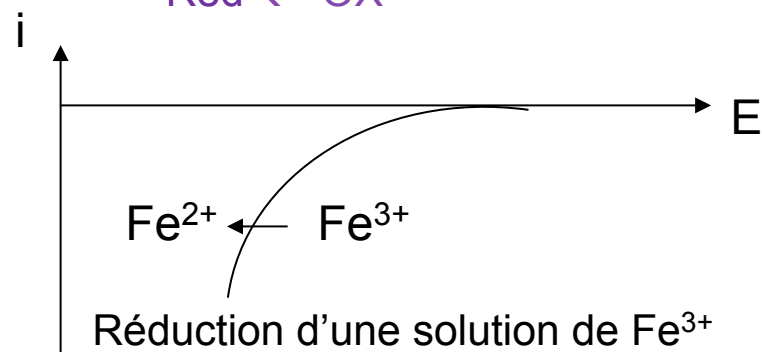
\Rightarrow Conséquences :

- 1/ un déplacement de l'équilibre $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$ dans le sens de la réduction
- 2/ l'électrode (cathode) est parcourue par un courant i_c (courant cathodique)
 $i_c < 0$ sens opposé à l'anode

$E > E_{\text{éq}}$
 Anode / oxydation $i_a > 0$
 Red \rightarrow OX



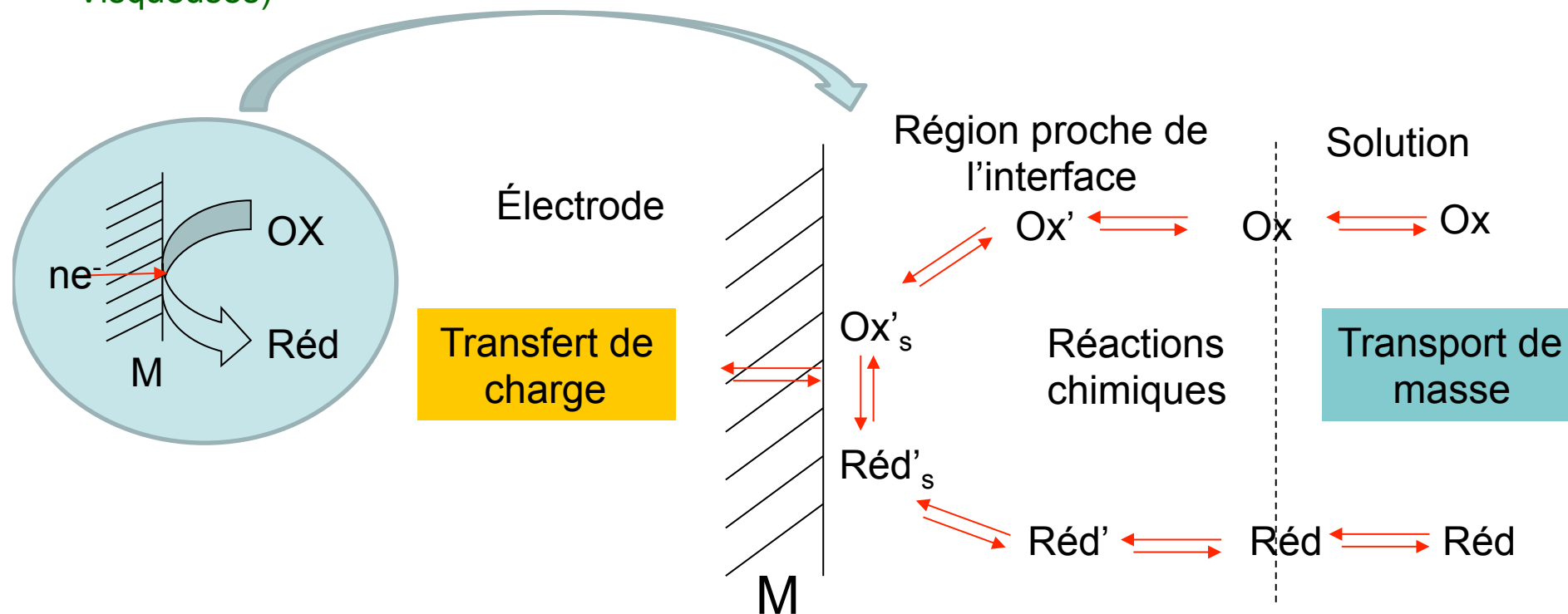
$E < E_{\text{éq}}$
 cathode / réduction $i_c < 0$
 Red \leftarrow OX



$$E_{\text{éq}} = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})},$$

→ Cas de la limitation par le transfert de charge (pas de limite par l'apport d'espèces à l'électrode)

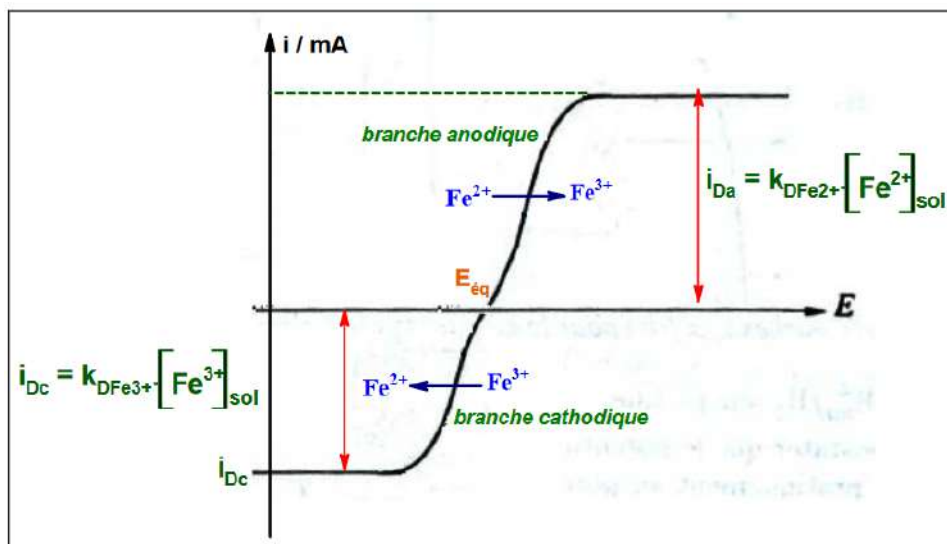
... en réalité si problème approvisionnement des espèces à l'électrode (solutions diluées, Visqueuses)



La vitesse de la réaction électrochimique est dépendante de l'étape la plus lente dans cette succession d'étapes élémentaires.

Deux régimes des cinétiques d'oxydation :
 I - de transfert de charge
 II – transport de masse (diffusion)

Pour les espèces diluées : apparition de palier de diffusion

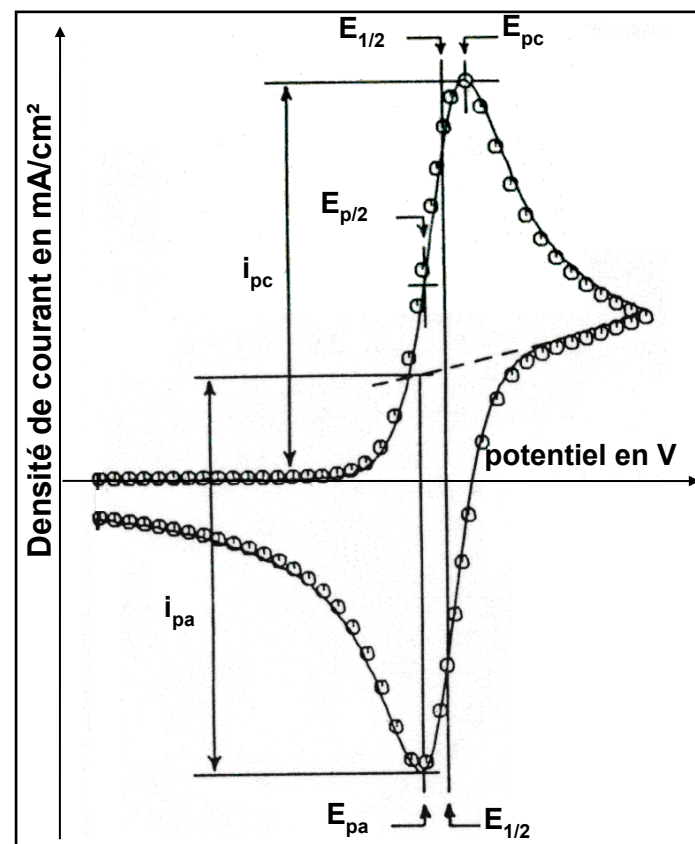


Avec l'utilisation de vitesse de balayage rapide (20-100 mV/s) : apparition de pics

→ Voltammétrie : Détermination du potentiel rédox

Impose une variation de la tension $E(t)$ à l'électrode de travail et enregistrement l'évolution du courant $i(t)$ en fonction du potentiel a courbe expérimentale $i=f(E)$ (voltammogramme).

$$E_{1/2} = E^{\circ'} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1/2}$$



Voltampérogramme type et définition des points caractéristiques



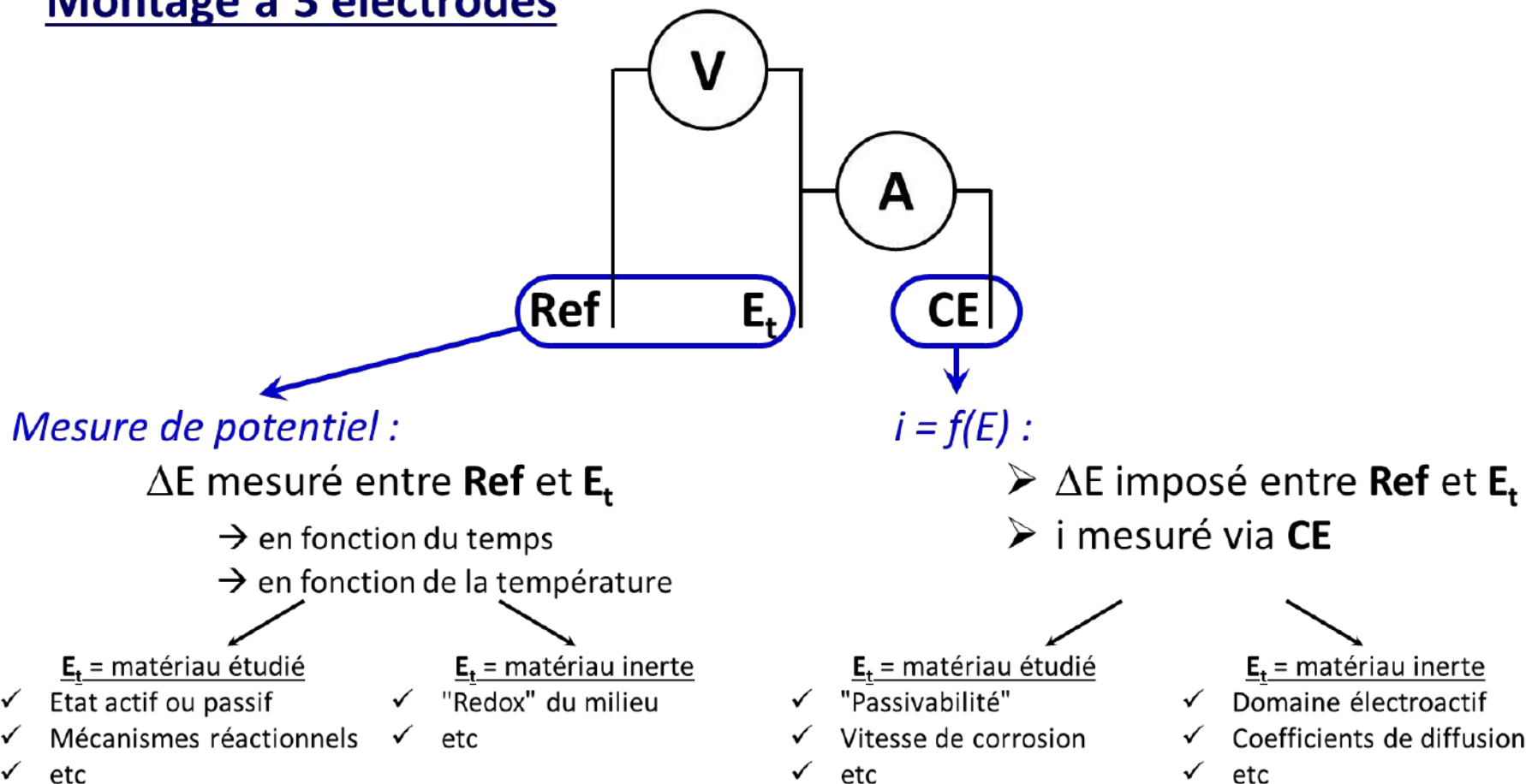
Electrochimie dans les verres / aspects expérimentaux

Etude électrochimique dans les verres fondus → Aspects expérimentaux



...être un bon expérimentateur.

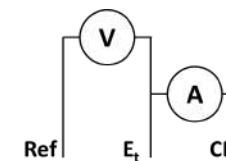
Montage à 3 électrodes



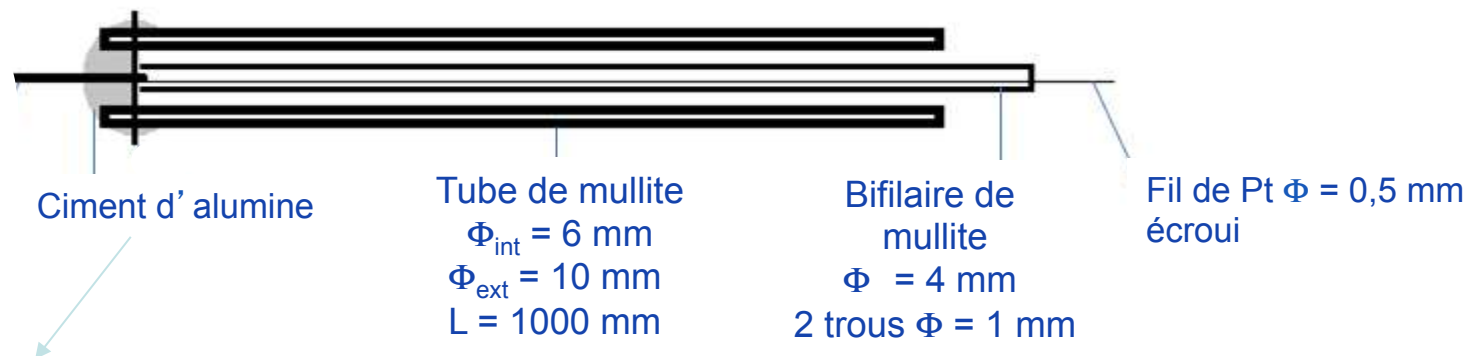
J. Di-Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz. Corrosion of metals and alloys in molten glasses: Part I : Glass electrochemical properties and pure metals (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours. Corrosion science, 46 (2004) 1849-1864

Les électrodes

Des électrodes faites « maison »



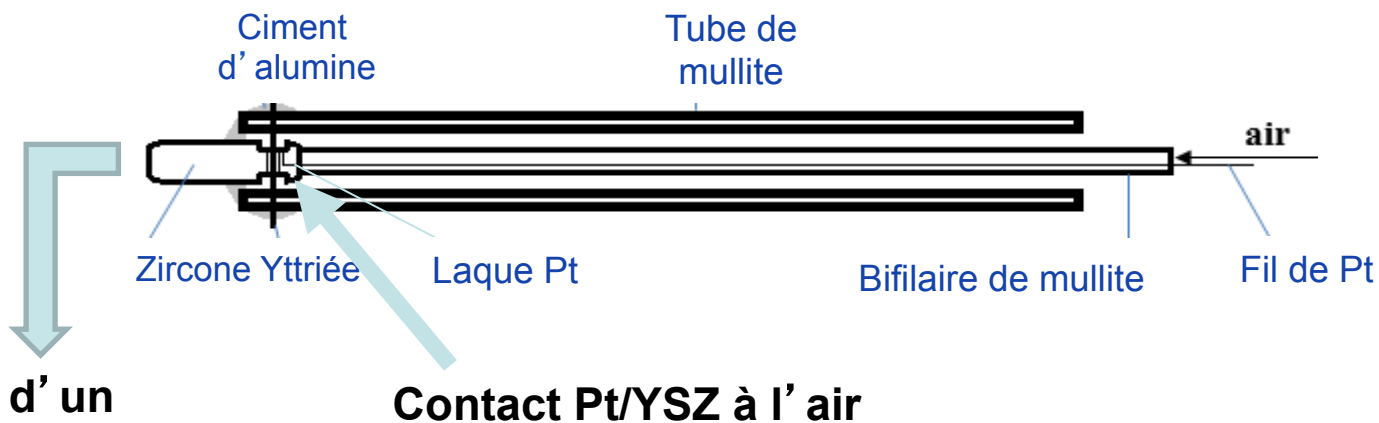
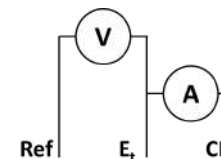
- mullite ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ SiO}_2$)
- fils de platine
- ciment d' alumine (Final Advanced Materials, Resbond 989 FS) – $T_{\text{max}} = 1650^\circ\text{C}$



Prévoir le temps de séchage

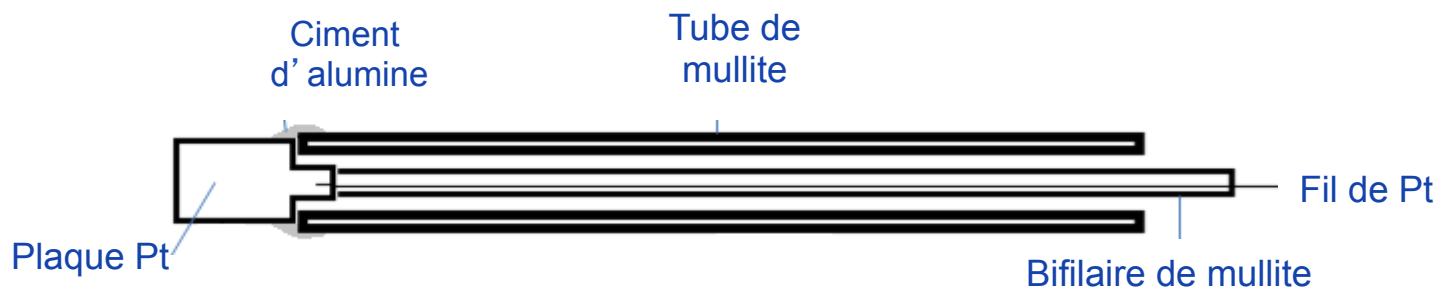
NB : dissolution des cannes et du ciment sur le long terme
 → **Modification composition du verre**

Electrode de référence



Usinage d'un bâtonnet YSZ

Contre-électrode



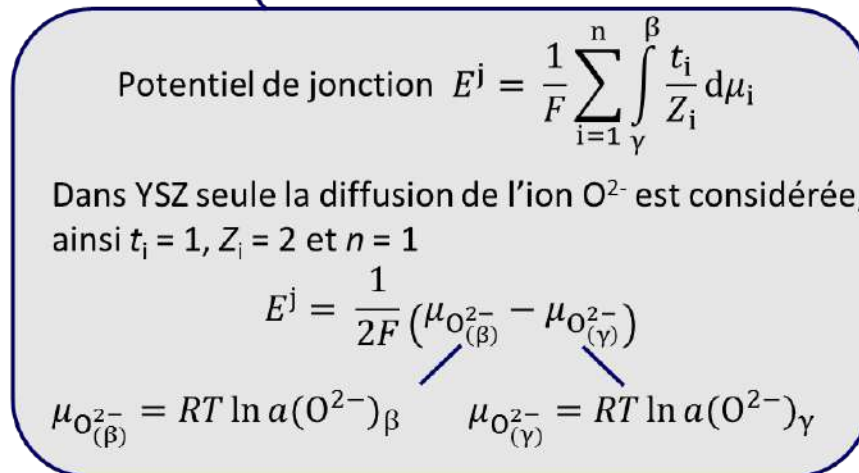
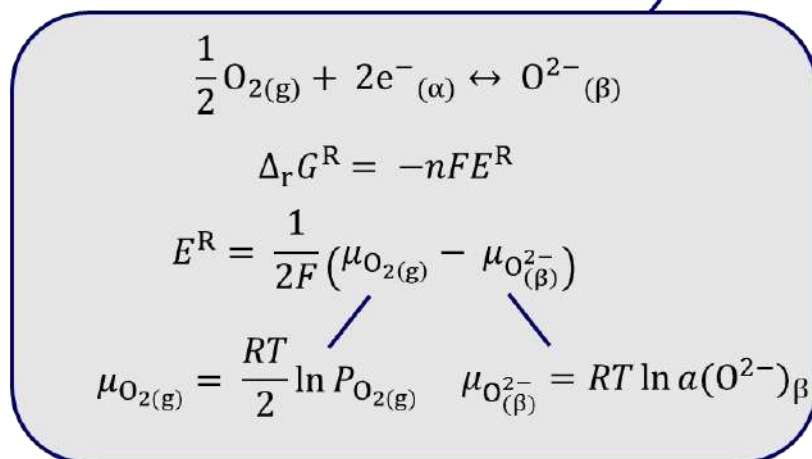
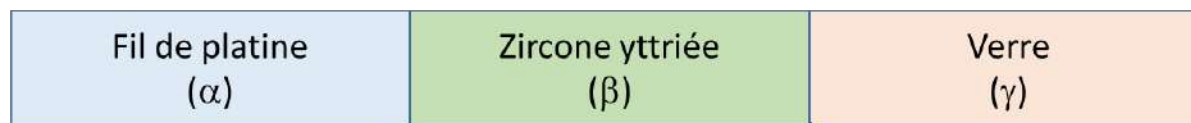
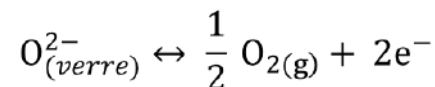
- Usinage d'une plaque (2-4 cm²)
- Ou commande de pièces « sur mesure »

Electrode de référence

→ potentiel électrochimique constant

YSZ (ZrO₂-8%Y₂O₃) = matériau réfractaire, conducteur des ions O²⁻

Electrode réversible

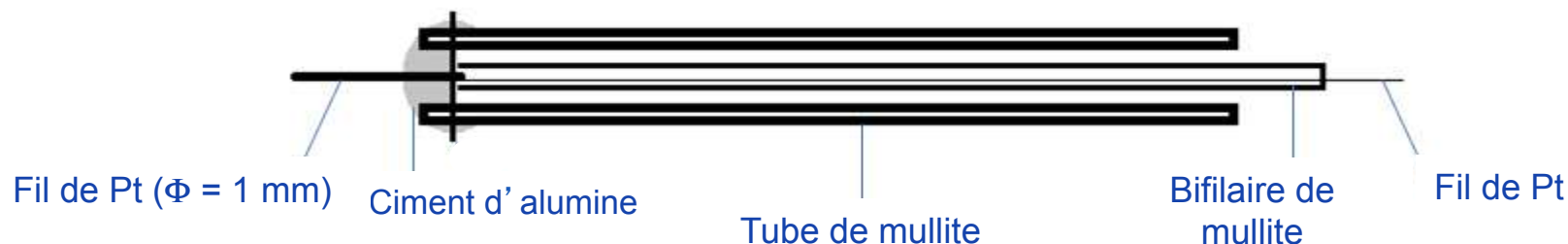
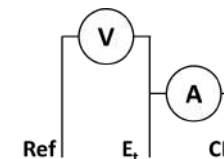


$$E_{ref} = E^R + E^j = \frac{1}{2F} (\mu_{O_{2(g)}} - \mu_{O^{2-}_{(\gamma)}}) = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} RT \ln P_{O_{2(g)}} - RT \ln a(O^{2-})_{\gamma} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_{2(g)}}^{1/2}}{a(O^{2-})_{\gamma}} \right)$$

Potentiel du couple O_{2(air)}/O²⁻_(verre) → **Electrode de comparaison**

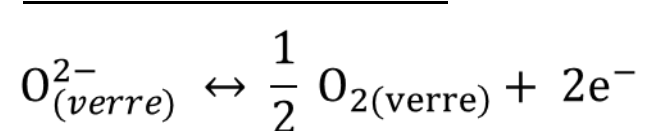
Electrode de travail

Caractérisation du milieu : électrode inerte



- ✓ potentiel du solvant
- ✓ domaine électro-actif du solvant
- ✓ caractérisation des espèces électro-actives dissoutes

Electrode réversible



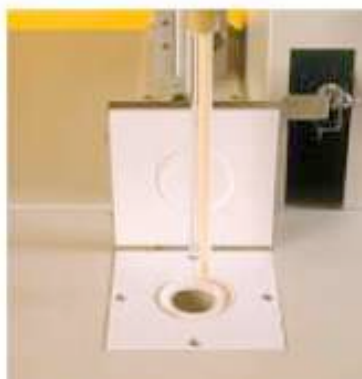
$$E = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{P_{\text{O}_2(\text{verre})}}{a_{(\text{verre})}^{\text{O}^{2-}}}$$



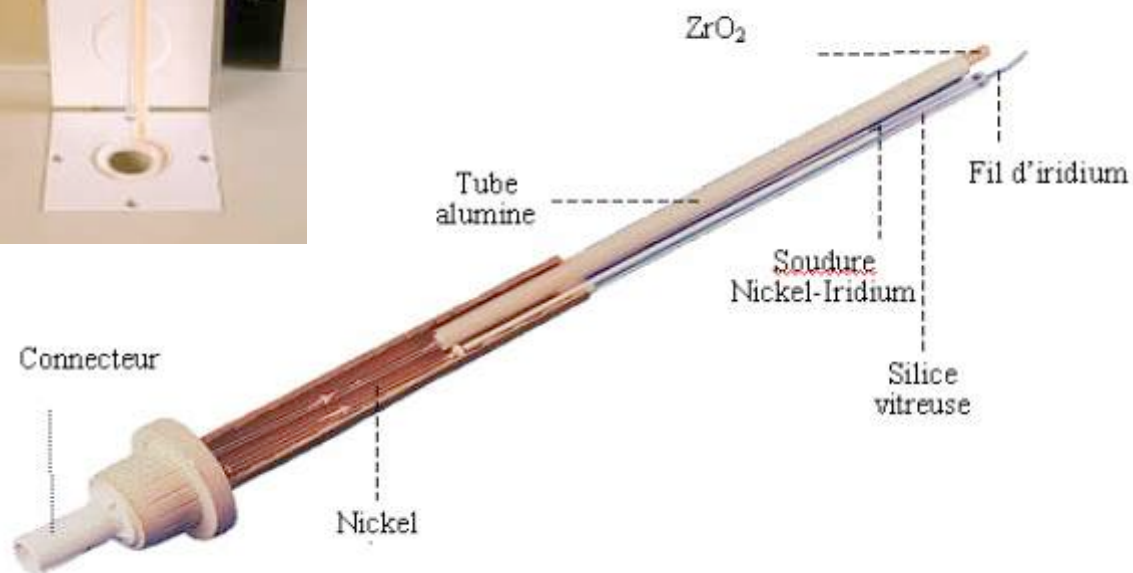
Potentiel du couple
 $\text{O}_{2(\text{verre})}/\text{O}^{2-}_{(\text{verre})}$



Le four Rapidox® (société Heraeus) pour la mesure de la pression d'oxygène dans les verres fondus



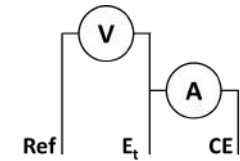
Coupe d'une « sonde » (électrode combinée) à oxygène utilisée par l'appareil Rapidox®



Emilie Gustin- Grandmougin, Mise au point d'un cristal sans plomb. Thèse de l'université de Nancy, 2003.

Electrode de travail

Caractérisation d'un matériau

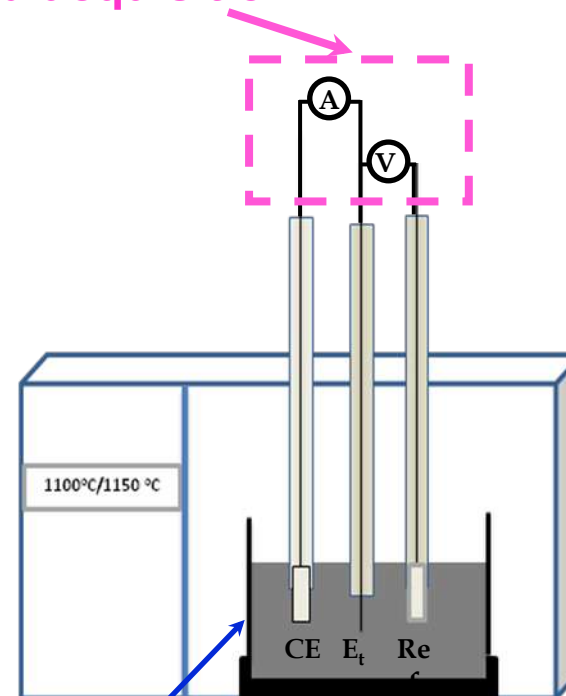


- ✓ potentiel de corrosion
- ✓ résistance de polarisation



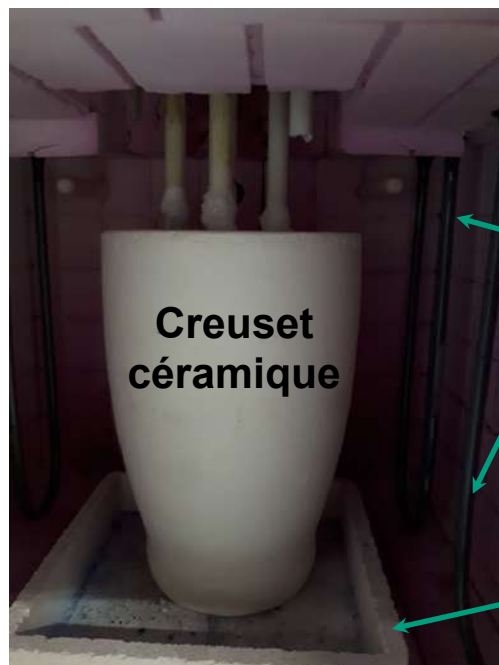


Système d'acquisition



Creuset Pt ou céramique

J. Di-Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz. Corrosion of metals and alloys in molten glasses: Part 1 : Glass electrochemical properties and pure metals (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours. Corrosion science, 46 (2004) 1849-1864



**Creuset
céramique**

**Eléments
chauffants HT
 MoSi_2**

**« Bac de
rétention »
céramique**



**Electrodes
« maison »
Mullite, Pt, ciment**

**Presses-étoupes
Joints viton**

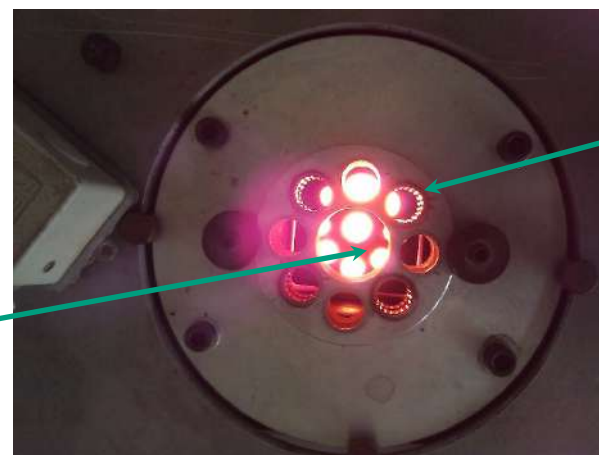
Nabertherm 17/10

Volume ~ 10 L

hauteur = 23.2 cm

largeur = 20.0 cm

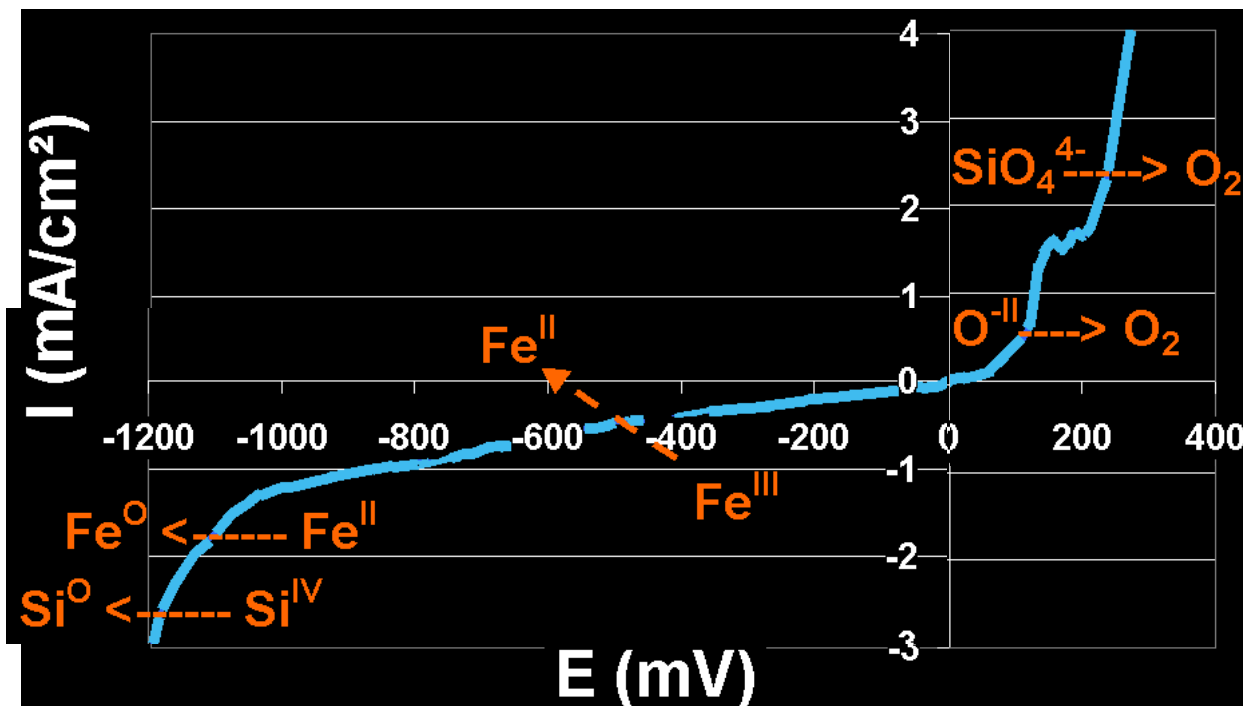
profondeur = 22.5 cm



**Pièce
céramique
percée**

**Pièce
métallique
usinée**

- Comportement rédox du verre
 - domaine d'électroactivité du liquide silicaté



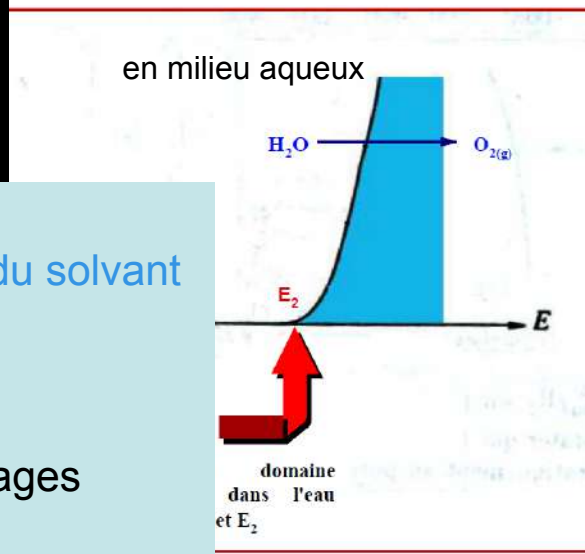
- Potentiels anodiques (oxydation du solvant)
- Potentiels cathodiques

Domaine d'électroactivité du solvant : 1,5 Volt

Remarque : signal du Fer introduit pour fixer le rédox du solvant

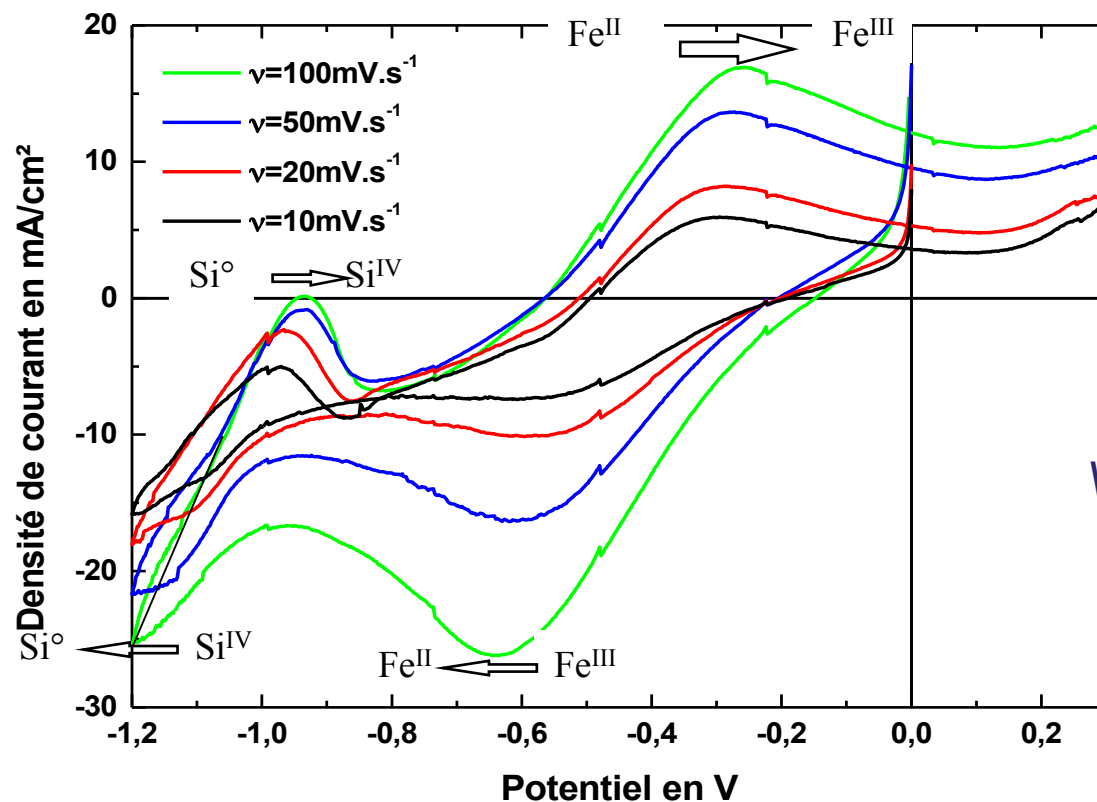
Détermination du potentiel formel des couples RédOx :

- des principaux oxydants
- des métaux utilisés et constituants des alliages



→ Etude des systèmes Rédox présents
verre enrichi en oxyde de l'élément à étudier

Ex : système du fer

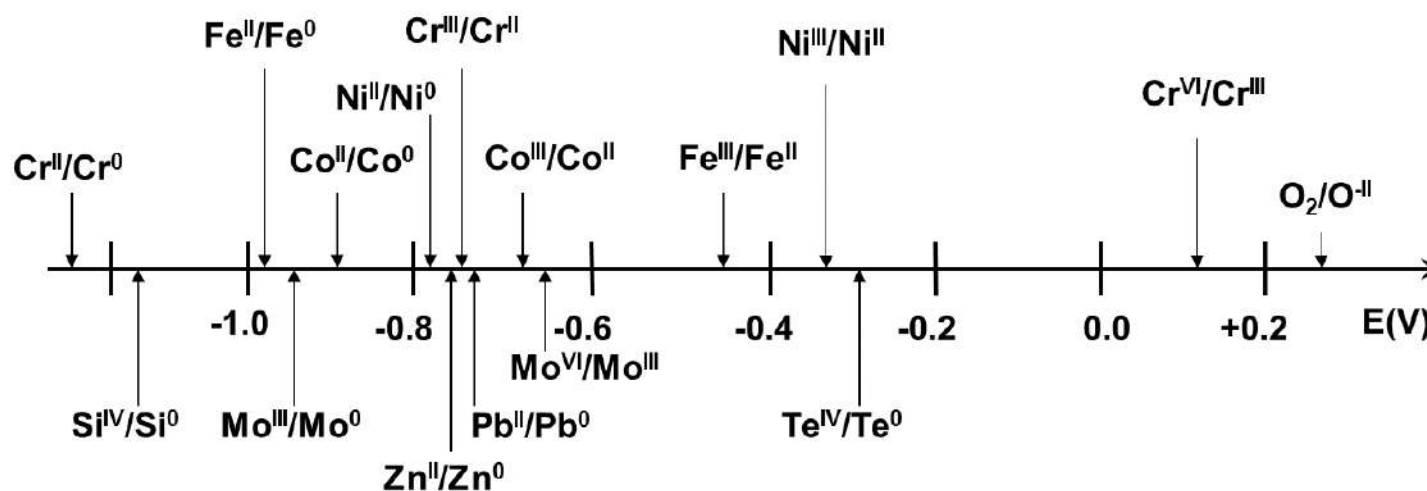
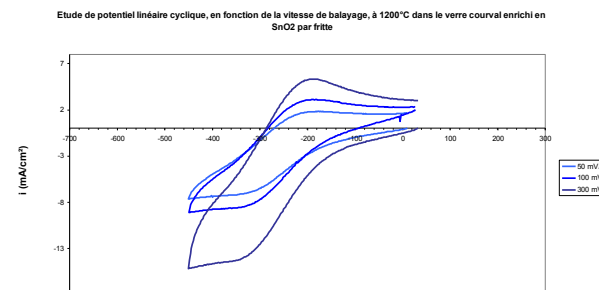


Voltamétrie cyclique

Verre sodocalcique T=1100°C

➤ Définition d'une échelle de potentiels "formels"

→ Utilisation de Voltampérométrie cyclique



$$1000^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$$

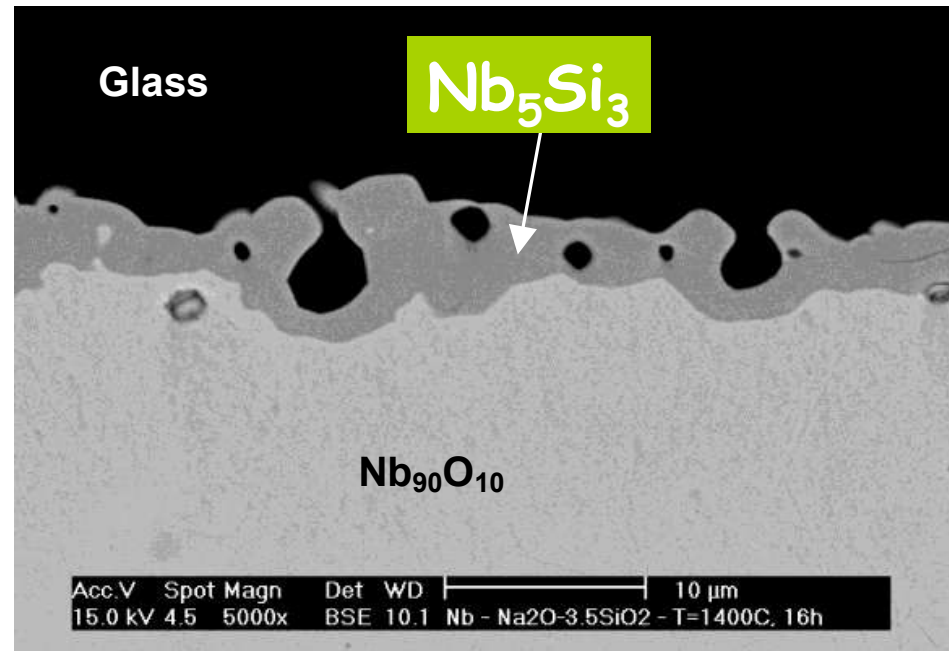
- ✓ Prédiction des réactions ($\Delta G^{\circ} = -nF E^{\circ}$)
- ✓ Détermination des mécanismes de corrosion

J. Di-Martino., C. Rapin., P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz . Use of electrochemical techniques for the characterisation of alloys corrosion in molten glasses. Glass Odyssey 6th ESG Conference June 2 – 6 Montpellier 2002



Electrochimie : Application à la corrosion

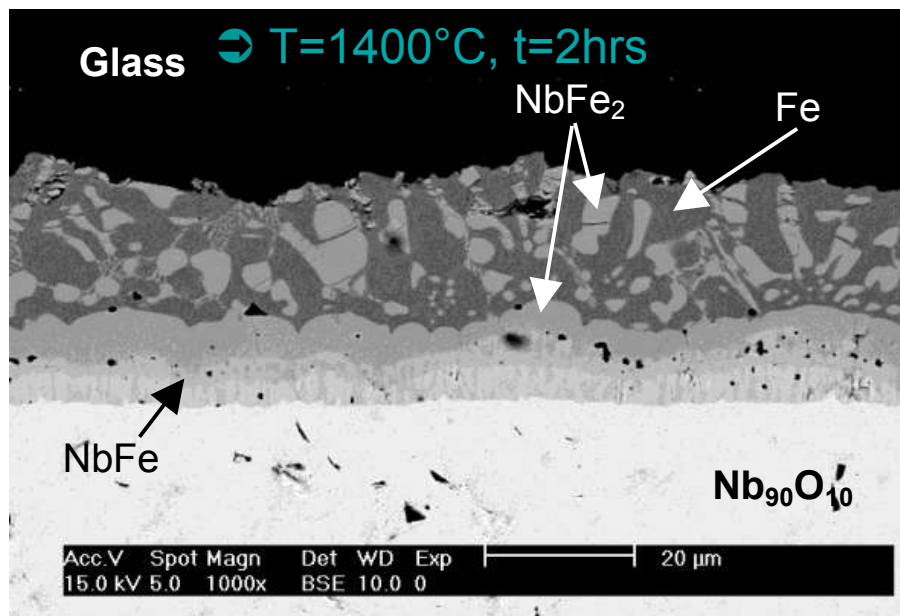
Echelle de E : interprétation des réactions de corrosion
 Ex 1 : Nb dans verre Na₂O-3.5SiO₂ → T=1400°C, t=16hrs



- ⇒ Réduction du réseau silicaté en Si⁰
 - réaction redox entre les couples Nb^{II}/Nb⁰ et Si^{IV}/Si⁰
- ⇒ Diffusion du silicium pour former Nb₅Si₃

R. Podor, N. David, C. Rapin, P. Berthod. Kinetics and mechanisms of Niobium corrosion in molten glass., Ceramic Transactions, 141, 207-214, 2004

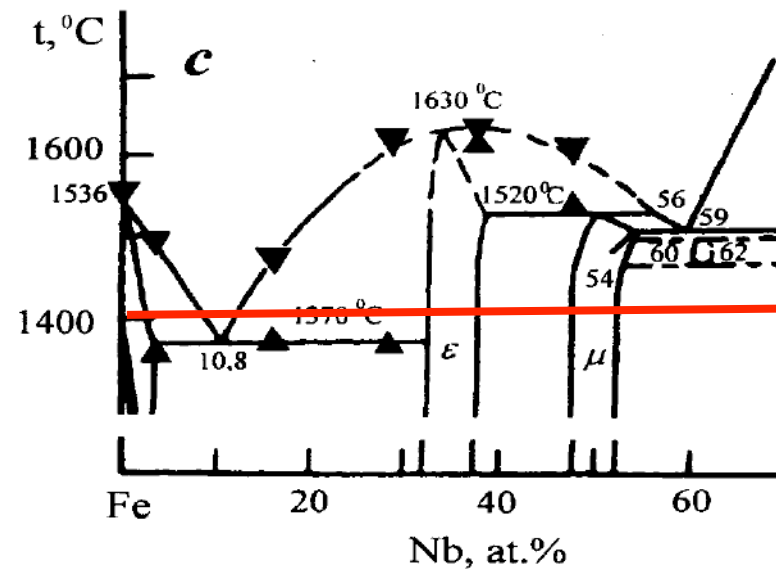
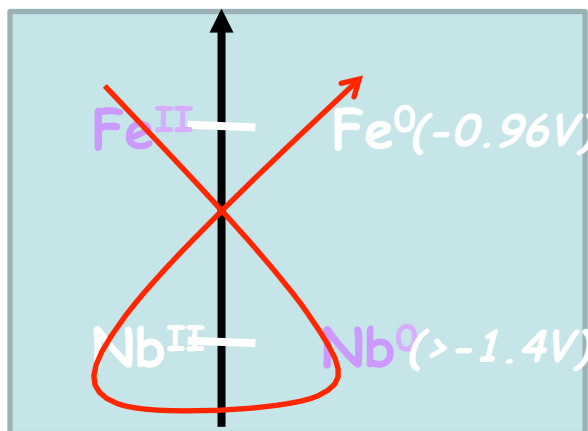
Ex 2- Nb dans un verre contenant 3% d'oxyde de fer



- ⇒ Appauvrissement du verre en fer
- ⇒ Formation de couches complexes
- ⇒ Oxydation du substrat en NbO_x

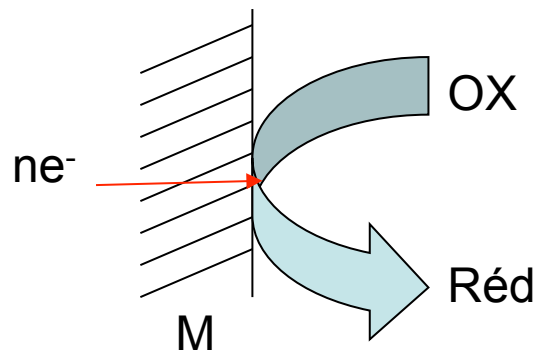
⇒ La succession des couches correspond au diagramme de phases Nb-Fe.

⇒ Les couples redox impliqués sont : $\text{Nb}^{\text{II}}/\text{Nb}^0$ et $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$

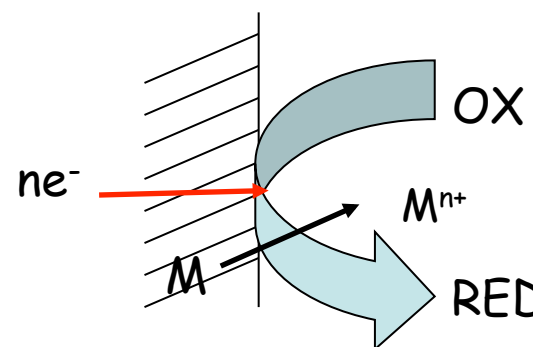


... encore quelques notions

Cinétique de corrosion : 2 systèmes présents simultanément



Réaction électrochimique pour un système réversible



Réaction électrochimique d'un métal en situation de corrosion

La vitesse de cette réaction peut s'exprimer par la **variation de la quantité d'oxydant** ou de **réducteur** par unité de temps

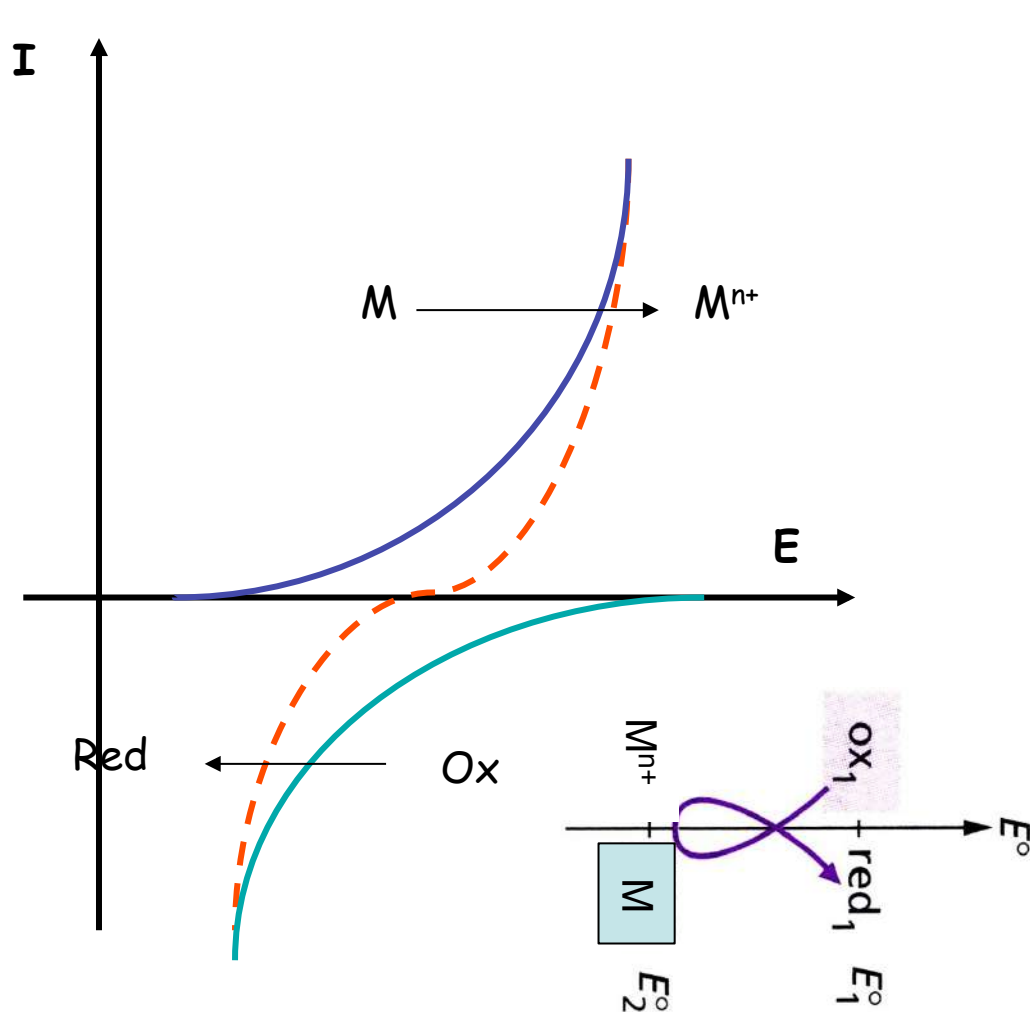
$$v = v_{\text{réd}} = \frac{dn_{\text{réd}}}{dt} = -v_{\text{ox}} = -\frac{dn_{\text{ox}}}{dt}$$

$$v_{\text{réd}} = -v_{\text{ox}} = -\frac{dn_e}{dt}$$

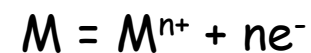
Or dn_e/dt est l'équivalent d'une densité de courant au nombre de Faraday près : $i = F \frac{dn_e}{dt}$

$I = nF V$ le courant est proportionnel à la vitesse de réaction

Métal en situation de corrosion : du point de vue cinétique

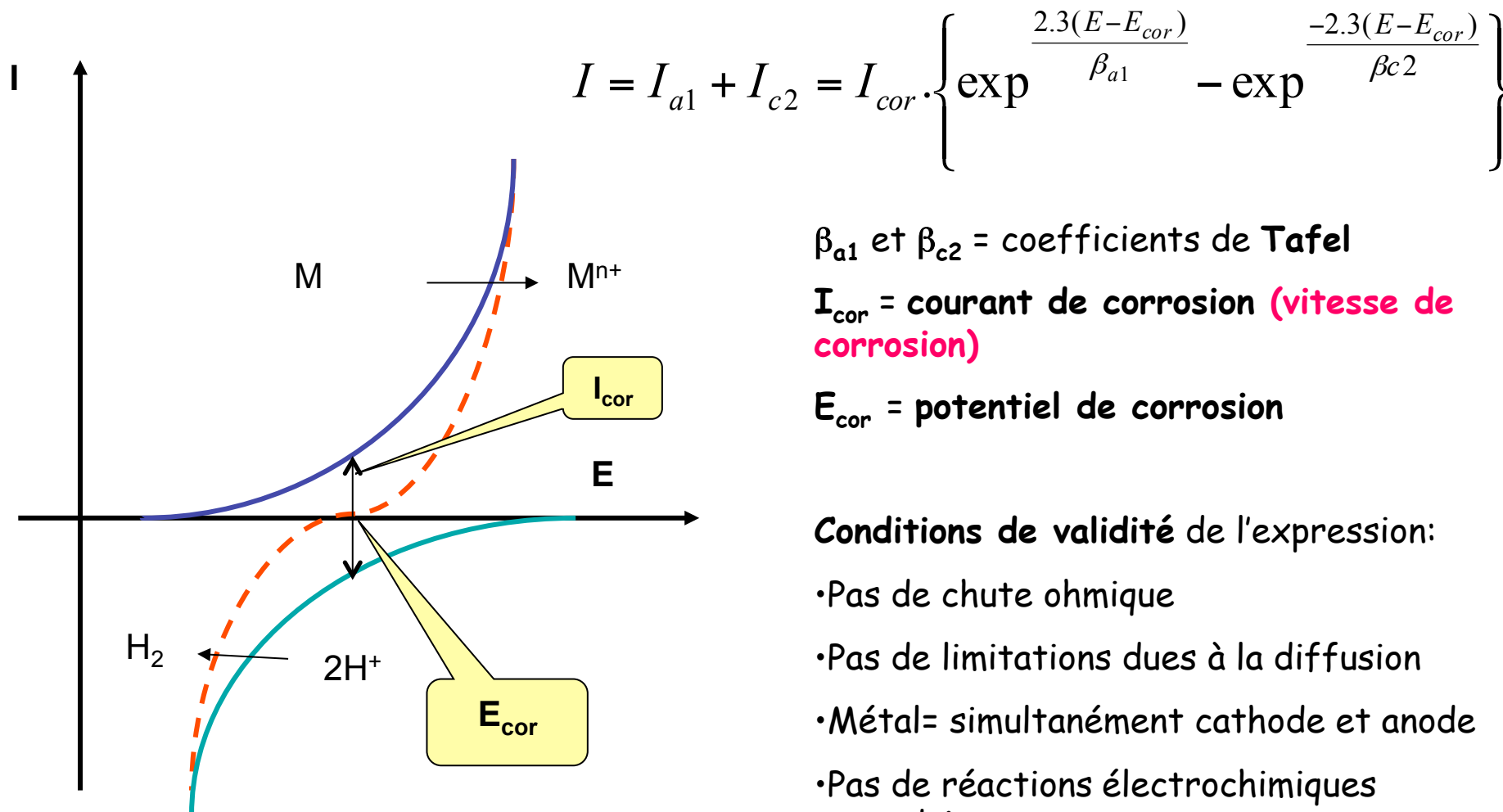


La **réaction globale** est la somme des deux demi-réactions:



La **courbe globale (rouge)** est la somme des courbes partielles correspondantes

Équation des courbes $I=f(E)$ dans le cas de la corrosion

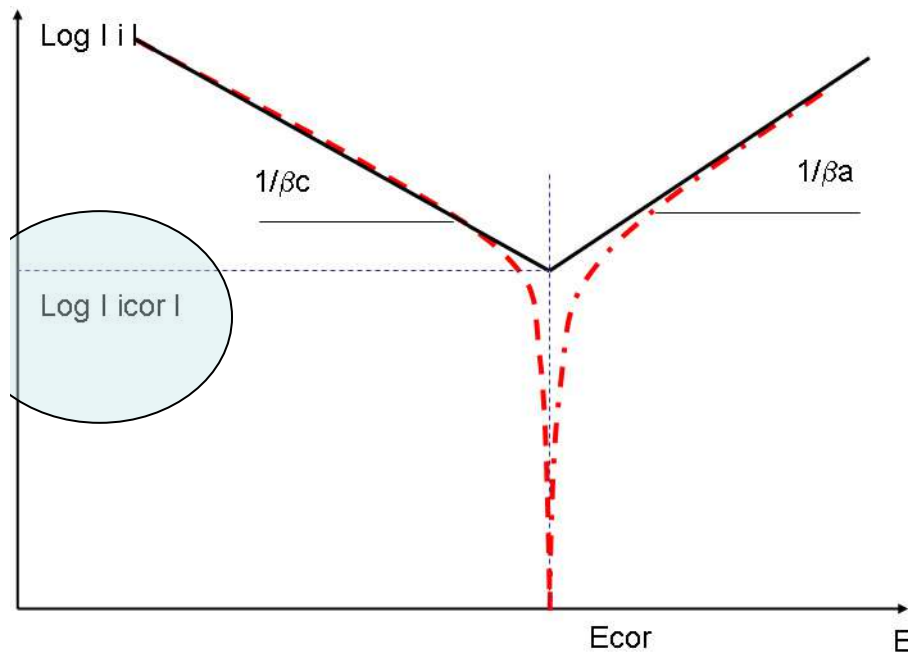


Méthodes électrochimiques de détermination de I_{corr}

➤ Méthodes d'extrapolation des droites de Tafel

En régime de transfert de charges

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2,3(E - E_{corr})}{\beta a} \right] - \exp \left[- \frac{2,3(E - E_{corr})}{\beta c} \right] \right\}$$



♣ Quand $E = E_{corr}$ $I=0$, $\text{Log}|I| \rightarrow -\infty$

♣ Quand $E \gg E_{corr}$ $I_c \ll I_a$

$$I \approx I_{corr} \exp \left[\frac{2,3(E - E_{corr})}{\beta a} \right]$$

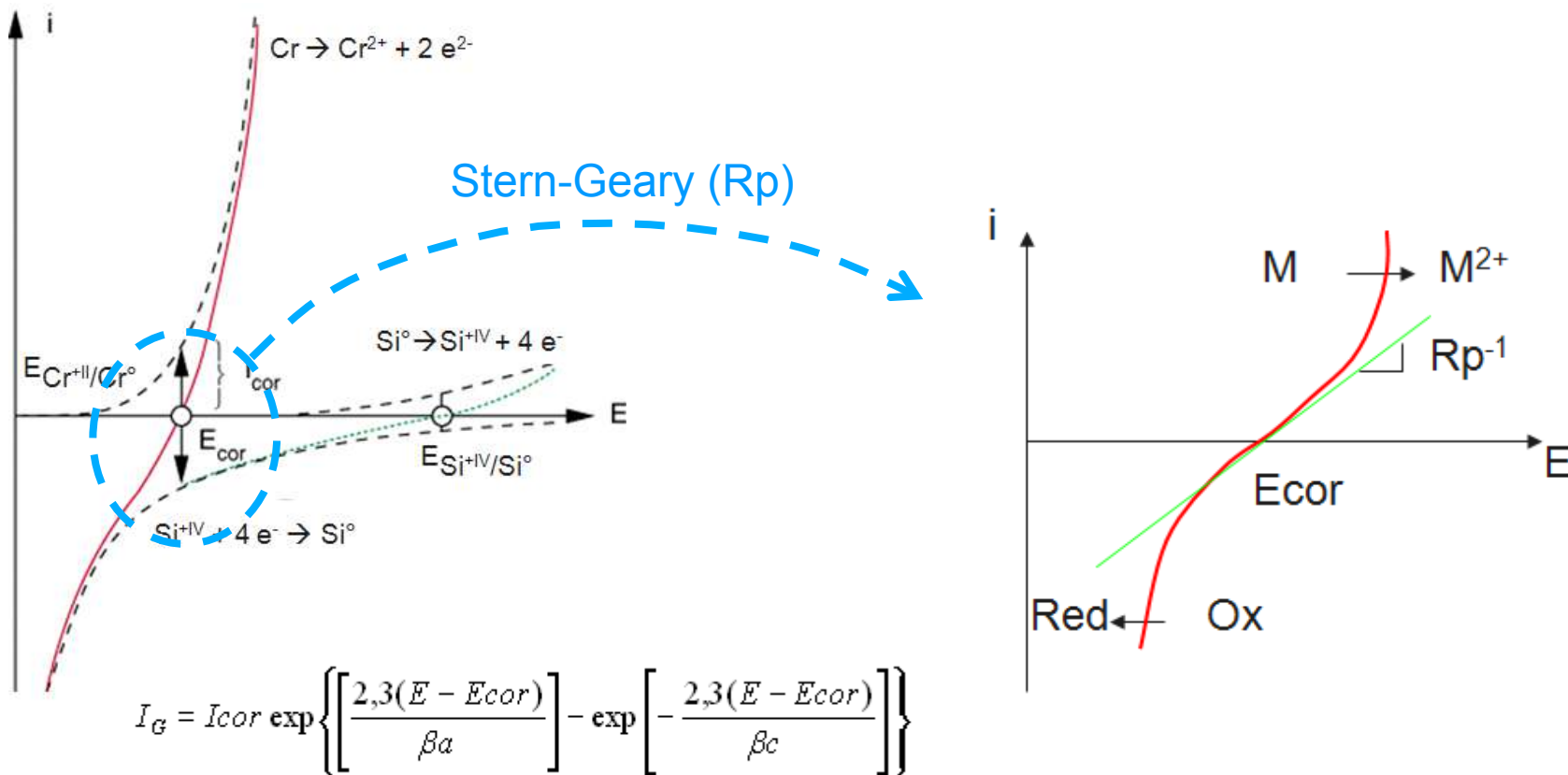
$$\text{Log}|I| \approx (1/\beta a) E + C$$

♣ Quand $E \ll E_{corr}$ $I_c \gg I_a$

$$I \approx -I_{corr} \exp \left[- \frac{2,3(E - E_{corr})}{\beta c} \right]$$

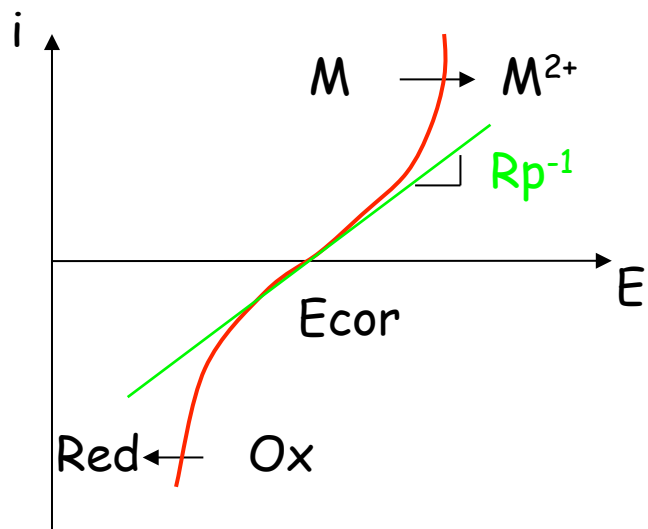
$$\text{Log}|I| \approx - (1/\beta c) E + D$$

➤ Méthode de Stern Geary : mesure de Résistances de polarisation



(2.3RT/αnF) 0 < α < 1	n=1^e	n=2^e	n=4^e
β_i	0.525	0.262	0.131

➤ Méthode de Stern Geary



La dérivée de l'équation de Butler Volmer quand E est proche de E_{corr} conduit à

$$\frac{\partial(i)}{\partial E} = I_{corr} \left\{ \frac{2,3}{\beta_a} \exp \left[\frac{2,3}{\beta_a} (E - E_{corr}) \right] + \frac{2,3}{\beta_c} \exp \left[-\frac{2,3}{\beta_c} (E - E_{corr}) \right] \right\}$$

Quand $E \rightarrow E_{corr}$ $\exp \left[\frac{2,3}{\beta_a} (E - E_{corr}) \right] \rightarrow 1$

Par conséquent

$$\frac{\partial(i)}{\partial E} = I_{corr} \left\{ \frac{2,3}{\beta_a} + \frac{2,3}{\beta_c} \right\} = R_p^{-1}$$

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2,3(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[-\frac{2,3(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right\} \text{ avec } R_p : \text{résistance de polarisation} \rightarrow \text{résistance à la corrosion}$$

Cette loi s'exprime généralement sous la forme :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

avec

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)}$$

I_{corr} représente la vitesse de corrosion (loi de Faraday), I_{corr} inversement proportionnel à R_p
 ➔ R_p : Résistance à la corrosion

Le tracé des courbes $i = f(E)$ permet d'atteindre i_{corr} (Méthodes de Tafel ou de Stern Geary)

Soit la loi de Faraday : $Q = i t$ la quantité d'électricité échangée (Coulomb)

$Q = n_e F$ où n_e est le nombre de mole d'électron échangé et F le nombre de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$) c'est-à-dire la charge d'une mole d'électrons.

$Q = z n_M F$ pour une réaction



$$Q = \frac{z \rho_M F}{M_M} \quad \text{Or} \quad m_M = S \cdot e \cdot \rho_M$$

$$\rightarrow \text{Épaisseur corrodée } e = \frac{i_{\text{corr}} \cdot t \cdot M_M}{z \cdot S \cdot \rho_M \cdot F}$$

Exemple : Application numérique :

i_{corr} Fer dans acide sulfurique 2M : 1 mA/cm^2

Quelle est l'épaisseur de corrosion en 1 an?

$M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{Fe}} = 7,85 \text{ g/cm}^3$

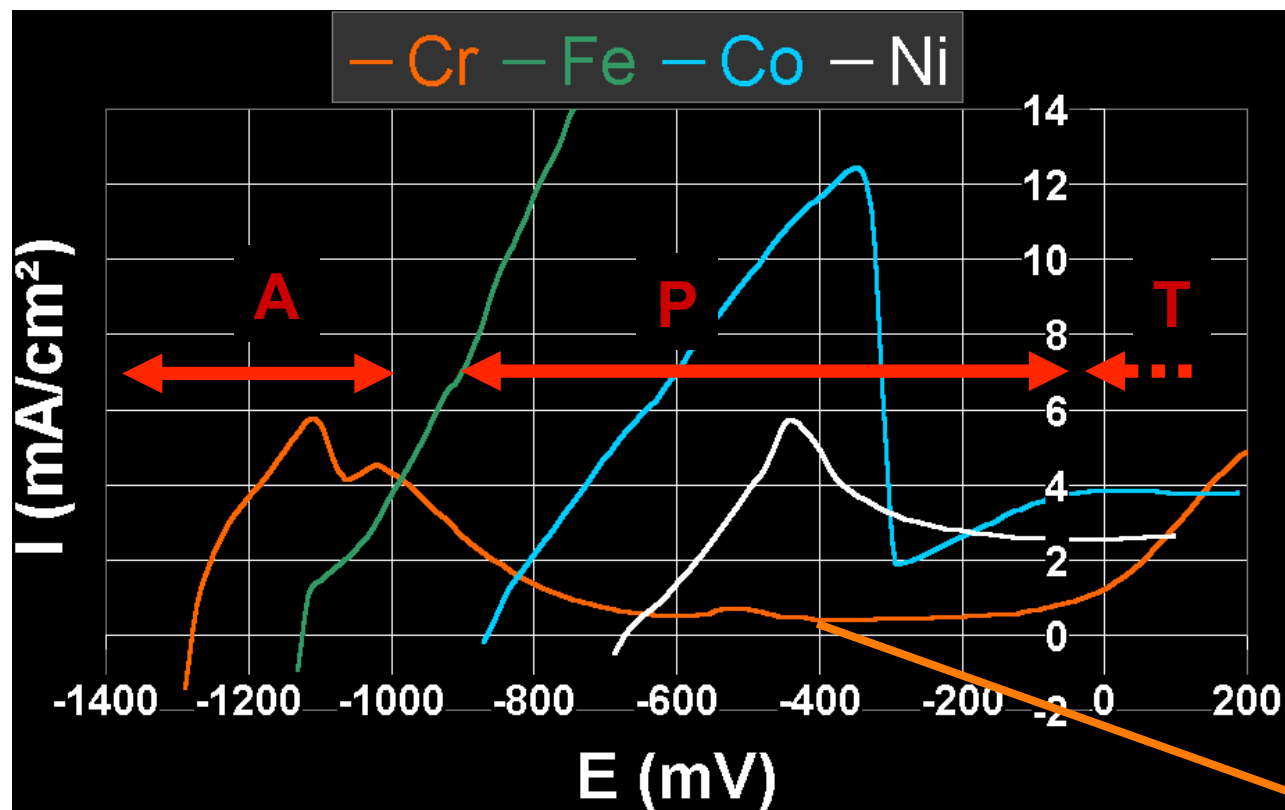
Réponse : 1,16 cm

M_M : masse molaire du métal, ρ_M : masse volumique du métal, z : nombre d'électrons échangés
 t : temps, i_{corr} : courant de corrosion, S : Surface de l'électrode, F : Constante de Faraday : 96500 C.mol^{-1}



Corrosion des superalliages dans les verres fondus

Comportement des métaux purs : polarisation à 1050°C



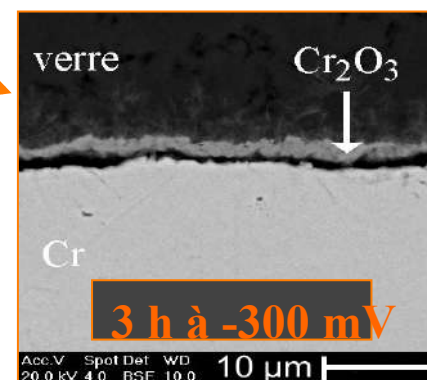
✓ Cr : $i \searrow$ vers une valeur faible
 → Cr est passivable = formation d'une couche homogène et couvrante limitant très fortement les échanges de courant

A : Cr donne Cr^{II}

P : Cr_2O_3

T : Cr^{VI}

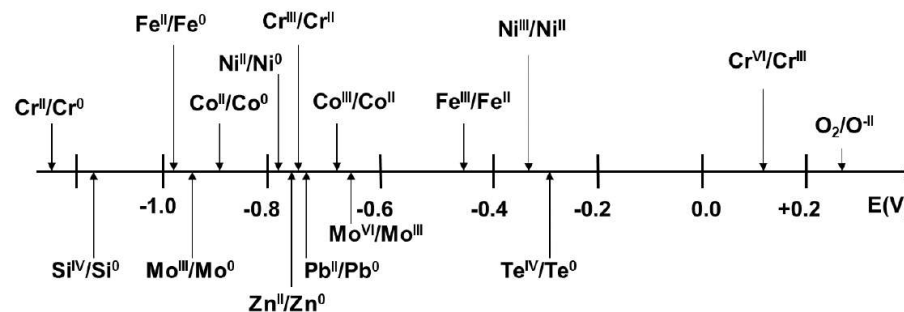
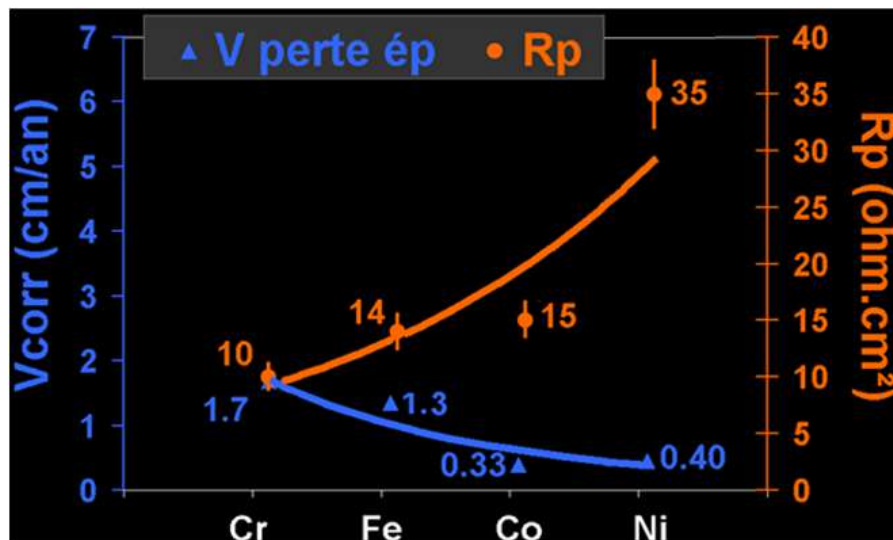
- ✓ Tous les métaux partent d'un état actif
 $E \nearrow \rightarrow i \nearrow = \text{oxydation } M \rightarrow M^{2+} + 2 e^-$
- ✓ Fe : i augmente de manière continue → pas d'état passif
- ✓ $E_{\text{corr}}(\text{Co et Ni}) > E_{\text{corr}}(\text{Fe}) \rightarrow$ Co et Ni plus nobles que Fe
- ✓ Co et Ni : $i \searrow$ après un pic → Co et Ni sont pseudo-passivables = formation d'espèces limitant les échanges de courant



➤ interprétation à partir des potentiels « standards »

	Cr	Fe	Co	Ni
E_{corr} (mV)	- 1300	- 1100	- 850	- 650
Réaction anodique	$Cr \rightarrow Cr^{II} + 2 e^-$	$Fe \rightarrow Fe^{II} + 2 e^-$	$Co \rightarrow Co^{II} + 2 e^-$	$Ni \rightarrow Ni^{II} + 2 e^-$
Réaction cathodique majoritaire	$Si^{IV} + 4e^- \rightarrow Si^0$	$Fe^{III} + 1e^- \rightarrow Fe^{II}$	$Fe^{III} + 1e^- \rightarrow Fe^{II}$	$Fe^{III} + 1e^- \rightarrow Fe^{II}$
R_p ($\Omega.cm^2$)	10	14	15	35

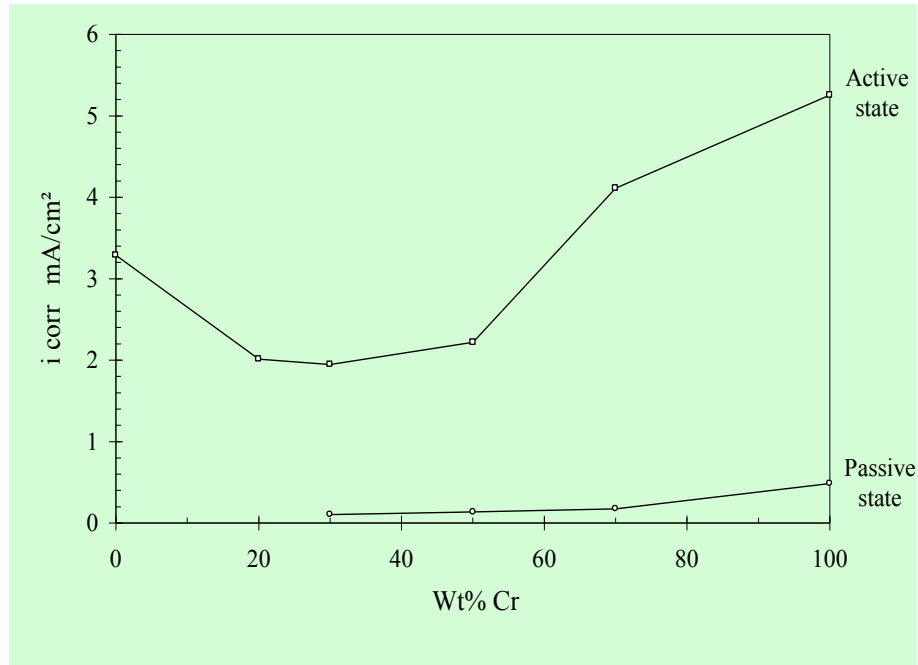
➤ Analyse cinétique : vitesse de corrosion



Bonne corrélation électrochimie Et métallographie

J. Di-Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz. Corrosion of metals and alloys in molten glasses: Part 1 : Glass electrochemical properties and pure metals (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours. Corrosion science, 46 (2004) 1849-1864.

Evolution du courant de corrosion avec la teneur en chrome des alliages Ni-Cr (verre sodo-calcique 1100°C)



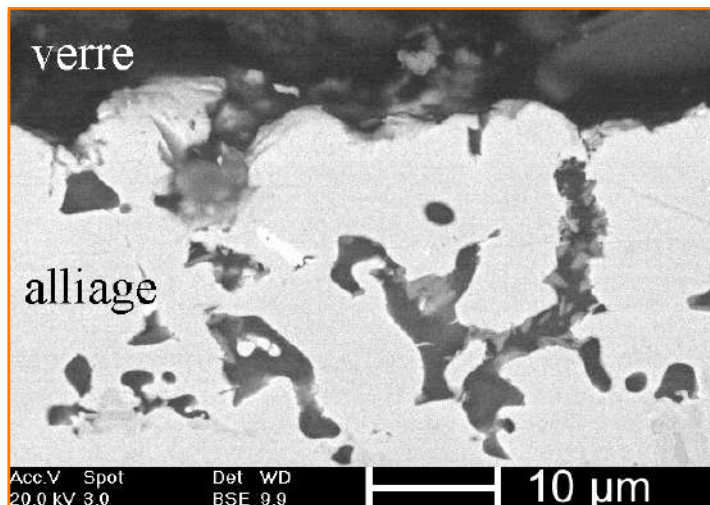
Influence d'une préoxydation
Influence de la teneur en chrome

D. Lizarazu, P. Steinmetz, JL. Bernard, corrosion of nickel-chromium alloys by molten glass at 1100°C: An electrochemical Study- Materials science forum, 1997 - Trans Tech Publ.

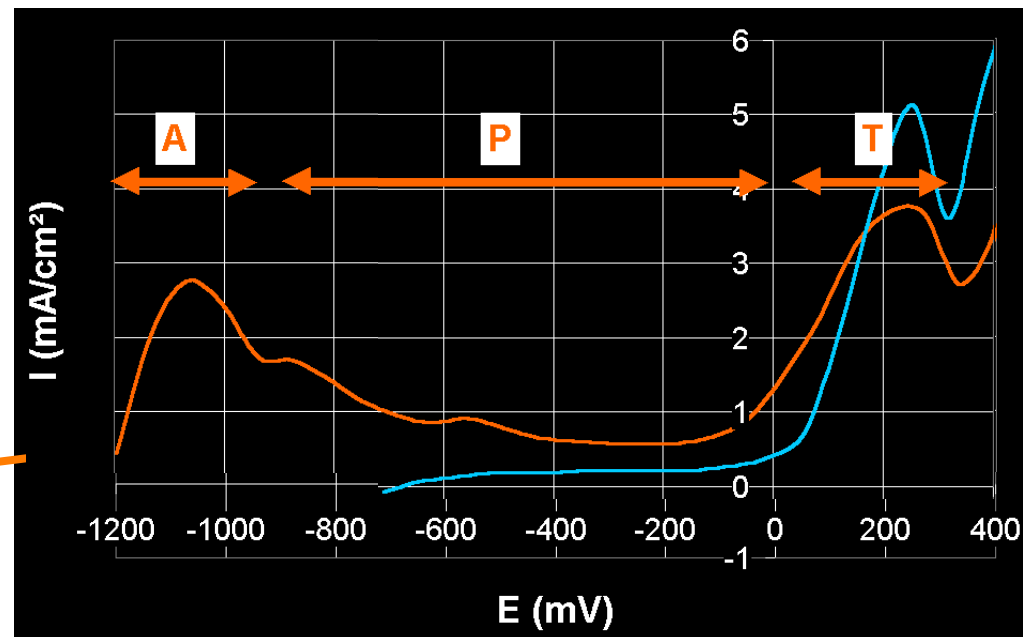
A. Carton, C. Rapin, R. Podor, and P. Berthod. Corrosion of Chromium in Glass Melts. Journal of Electrochemical Society, Volume 153, Issue 3, p. B121-B127 (2006).

Comportement des superalliages (30 masse% Cr)

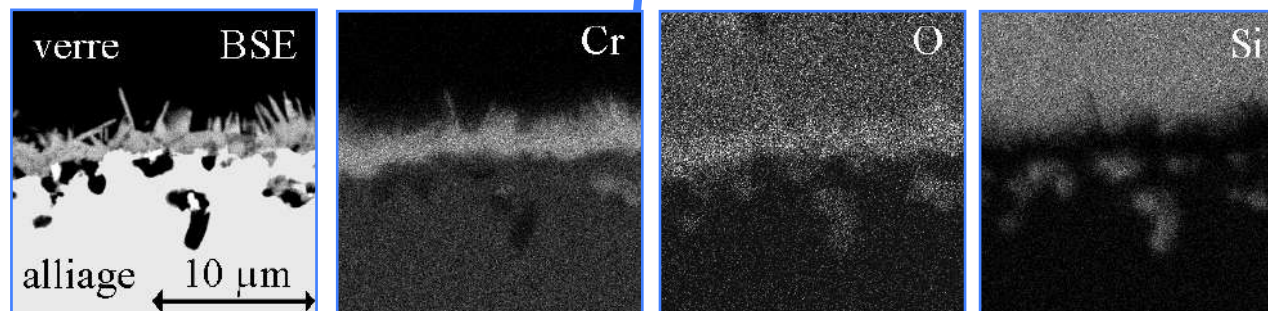
Comportement spontané



$E_{corr} = -1250 \text{ mV}$
 $R_p = 20 \Omega \cdot \text{cm}^2$



Comportement après traitement de préoxydation (oxydation 1 h au dessus du bain de verre)



$E_{corr} = -700 \text{ mV}$, $R_p = 300 \text{ à } 700 \Omega \cdot \text{cm}^2$

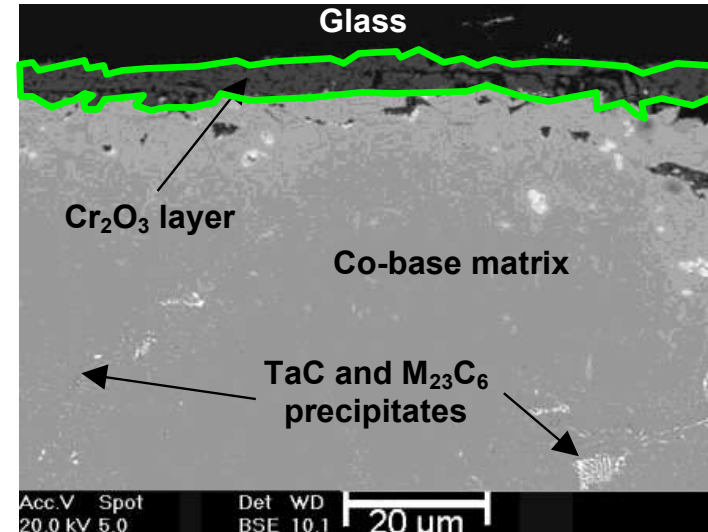
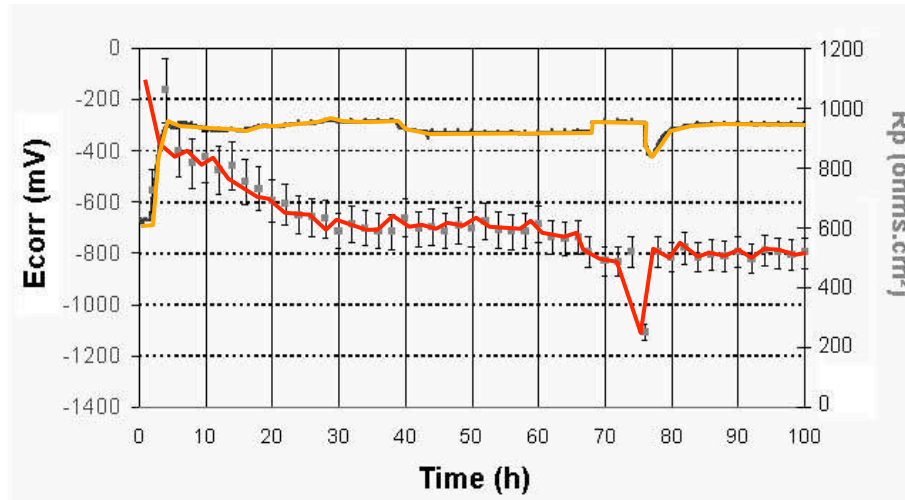
J. Di-Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz. Corrosion of metals and alloys in molten glasses: Part 2 : Nickel and Cobalt high chromium superalloys behaviour and protection. Corrosion science, 46 (2004) 1865-1881

Stabilité état passif en fonction

- Temps
- Mouvement du verre
- Température
- Microstructure de l' alliage
- Composition de l' alliage
- Atmosphère
- Basicité du verre
-

Stabilité de l'état passif dans le temps

Développement de superalliages résistant à la corrosion par le verre à 1050°C



★ $R_p = 500 \text{ to } 800 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $E_{\text{corr}} = -0.35\text{V}$

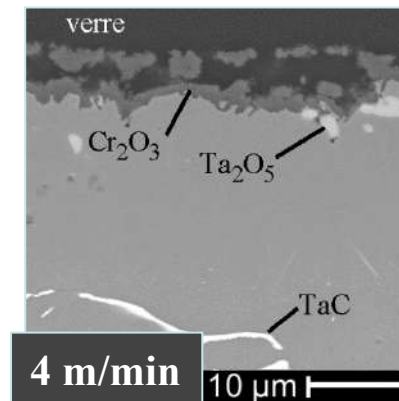
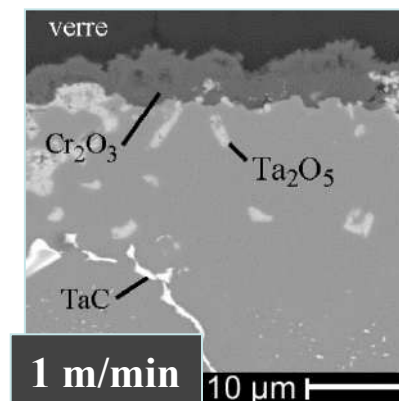
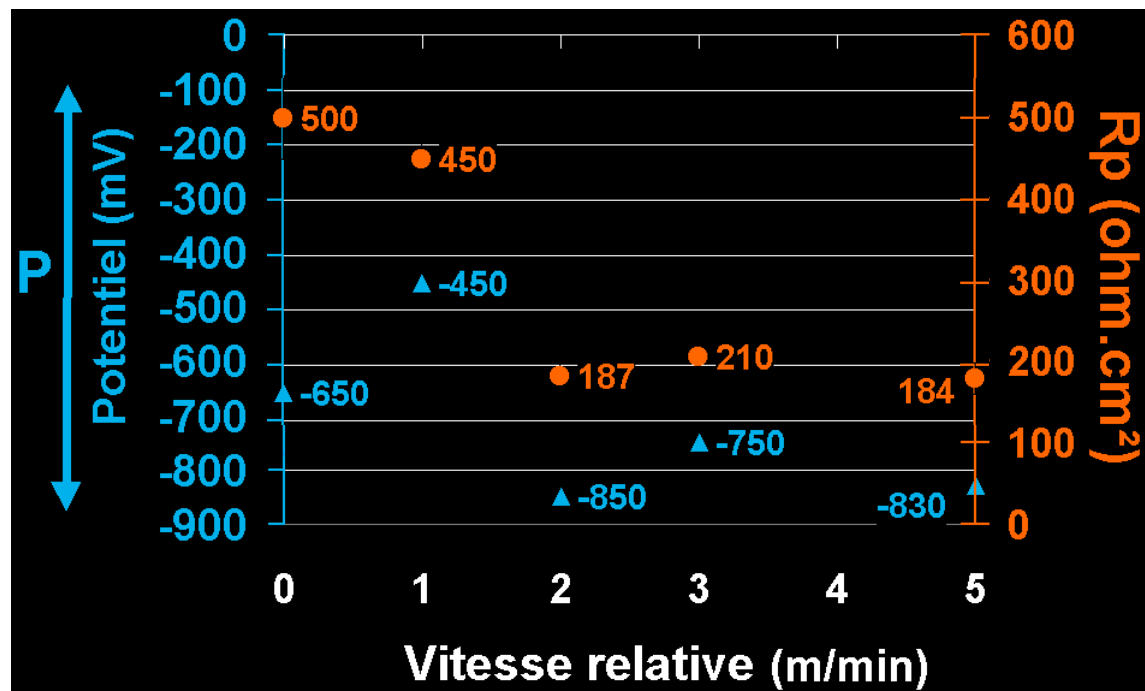
★ Formation d'une couche continue de Cr_2O_3

★ Stabilité de l'état passif pendant plus de 100 heures

Comportement de l'alliage en conditions dynamiques et à plus H T

Stabilité de l'état passif : influence du mouvement du verre

Phénomènes d'érosion

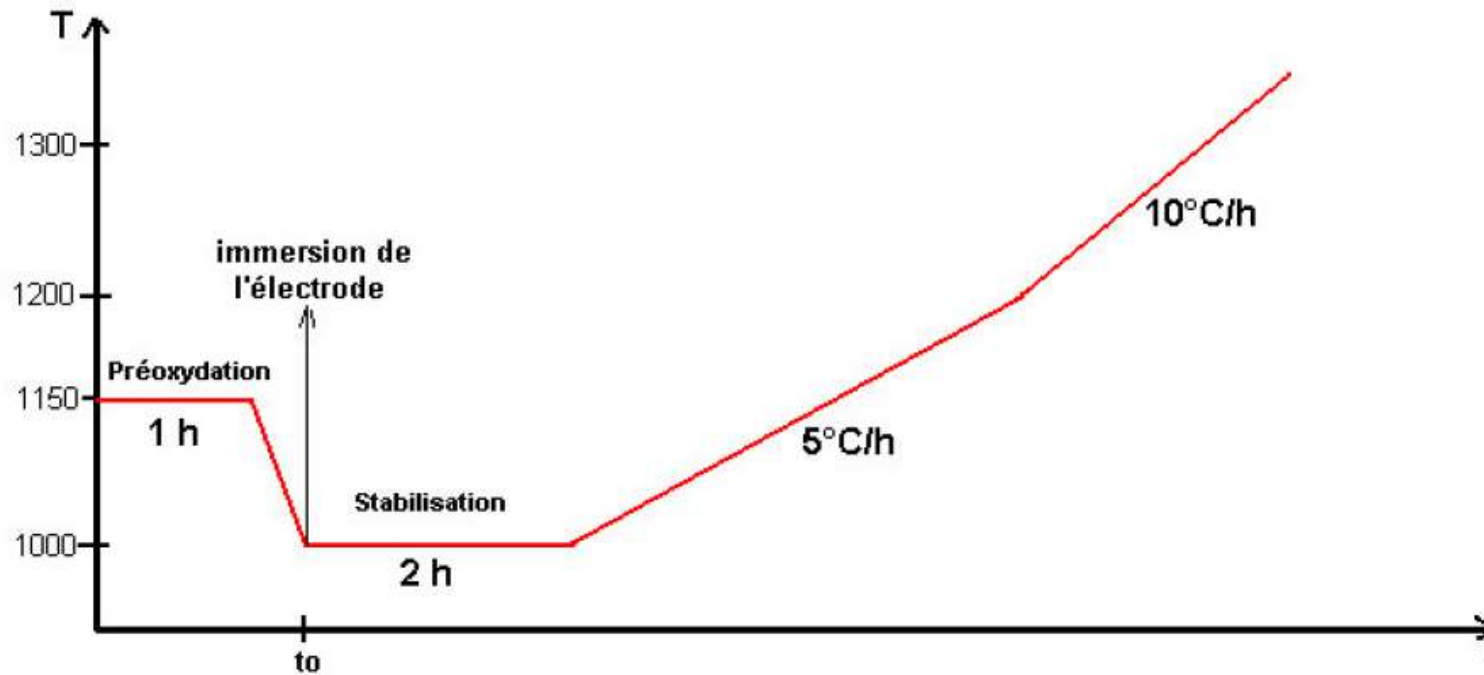


A 1 m/min, passivation stable sur 100 heures d'immersion.
 Epaisseur d'oxyde constante, **entretien de l'état passif de l'alliage**

Stabilité de l'état passif : influence de la température

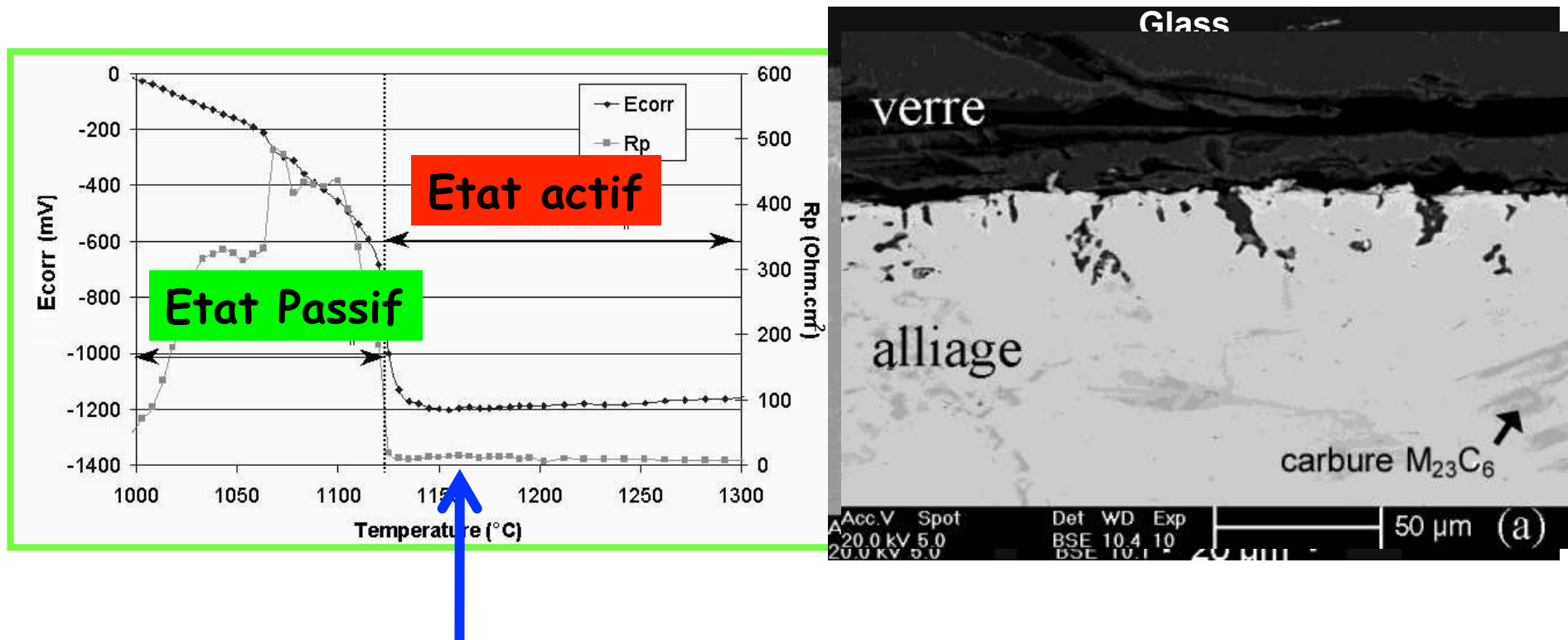
Suivi des paramètres cinétiques E_{corr} et R_p en fonction de T

- ☑ Immersion de l'alliage préoxydé à $T=1000^{\circ}\text{C}$
- ☑ stabilisation durant 2 heures
- ☑ monté en température à 5°C/h jusque 1200 et à 10°C/h jusque 1300°C
- ☑ suivi des paramètres E_{corr} et R_p



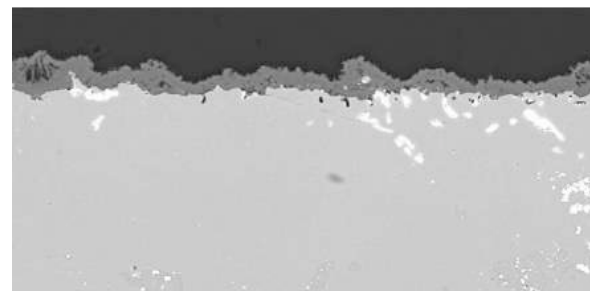
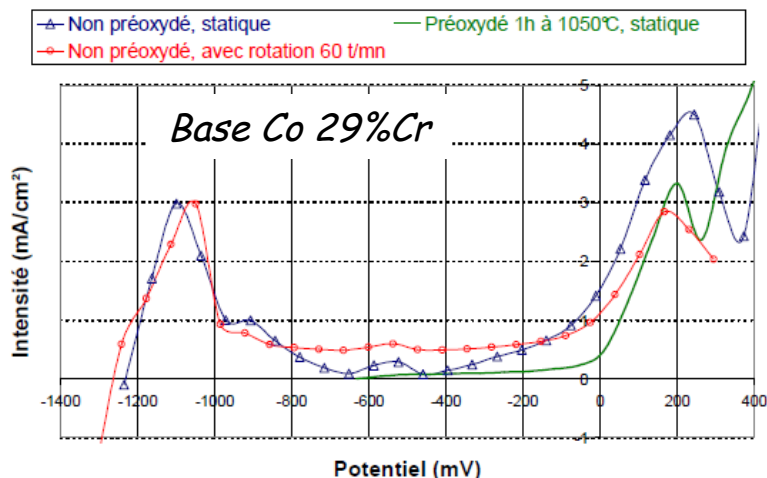
Stabilité de l'état passif : Effet de la température

- ✓ Immersion d'un échantillon revêtu de Cr_2O_3 (préoxydé à $T=1000^\circ\text{C}$)
- ✓ Augmentation de $T(^{\circ}\text{C})$: Evolution des constantes d'équilibre (K_s/K_a)
- ✓ Suivi des paramètres électrochimiques : R_p et E_{corr} en fonction de T



Détermination de la température de transition état passif/état actif

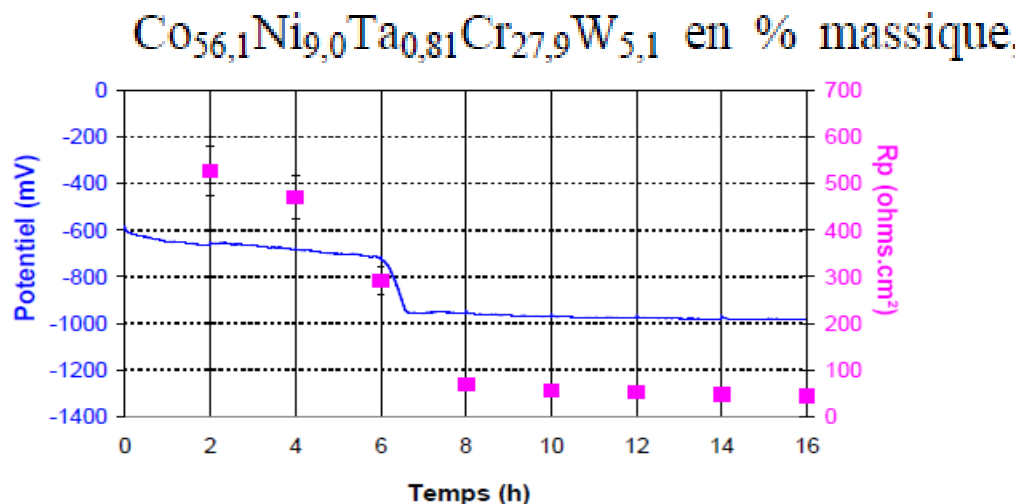
Stabilité de l'état passif : Rôle des carbures de Cr



Alliage Base Co : matrice + Carbures



Matrice seule : dépassivation

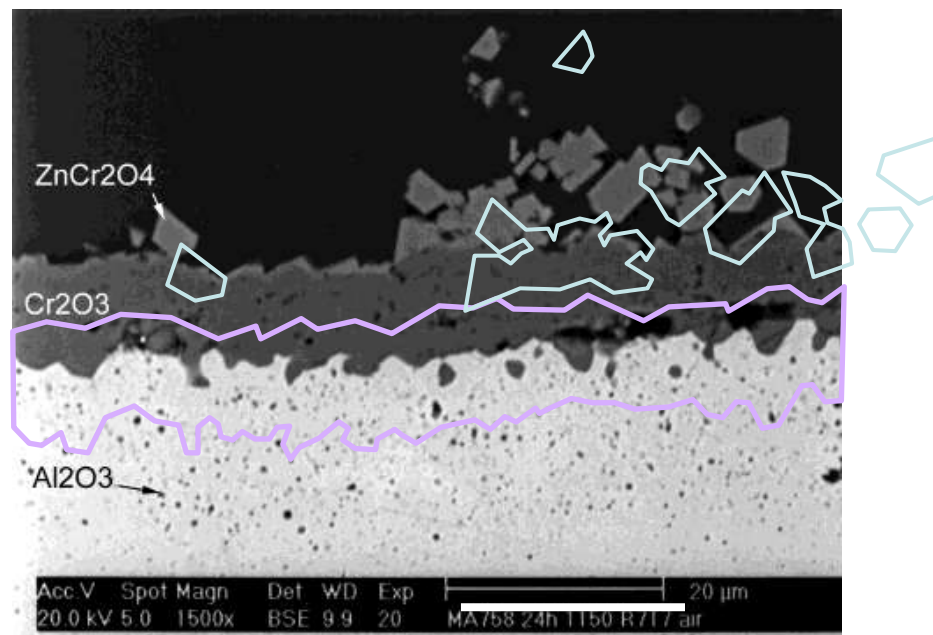


⇒ Apport de Cr par le réseau de carbures aux joints de grains

Stabilité de l'état passif : influence de l'atmosphère

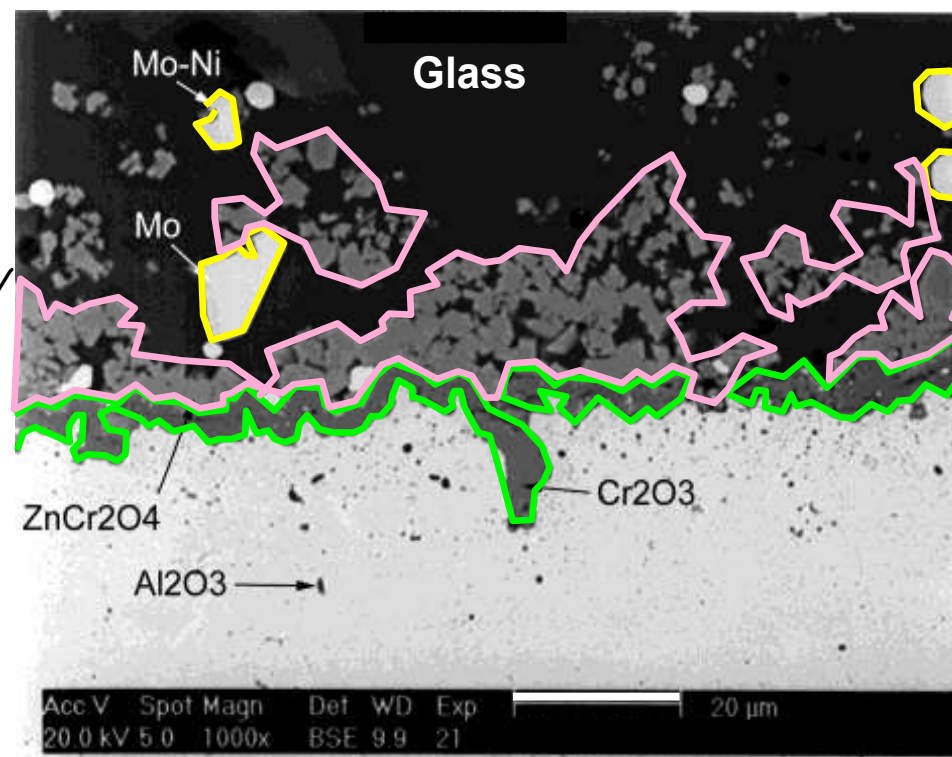
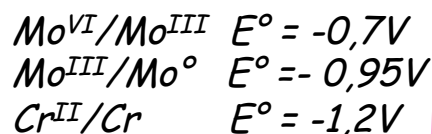
- ☑ Potentiel de corrosion proche de -100 mV
- ★ Essais sous air ☑ Formation d'une couche continue de Cr_2O_3
- ☑ Formation de cristaux de ZnCr_2O_4 suite à la dissolution de Cr_2O_3 et précipitation avec Zn^{II} du verre.

Essai alliage ODS
verre nucléaire 1100°C



★ Tests sous atmosphère d'argon

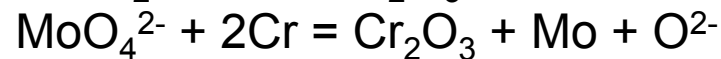
- ☑ Potentiel de corrosion proche de -900mV
- ☑ Réduction de Mo^{VI} en Mo^{III} et en Mo^0
- ☑ Formation d'une couche discontinue de Cr_2O_3 et de cristaux de ZnCr_2O_4



Essai alliage ODS
verre nucléaire
1100°C

➤ **Interprétation : changement d'atmosphère ☒ Modification de basicité**

- ❖ La réduction de Mo^{VI} conduit à l'augmentation locale de l'activité de O^{2-} :



- ❖ La libération des ions O^{2-} ion induit la dissolution de la chromine par fluxage basique :

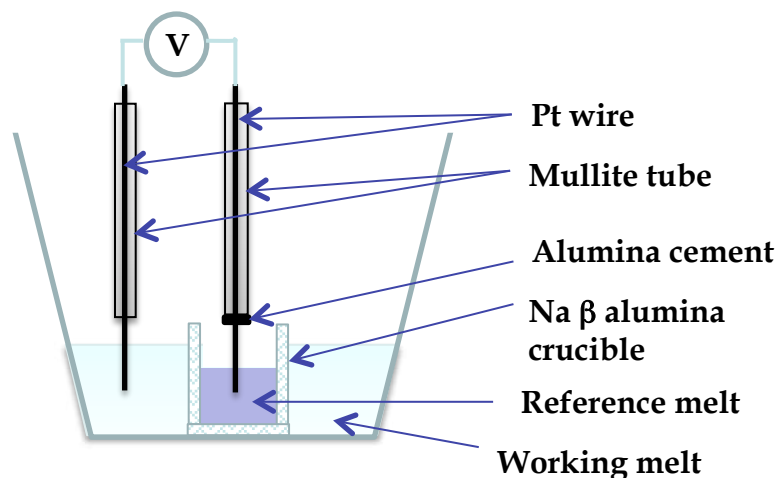


Rôle de la basicité du verre

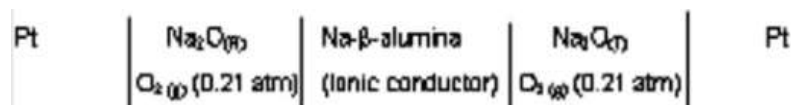
C. Rapin, M. Vilasi, R. Podor, A. Carton, B. Gaillard-Allemand, P Berthod, P. Steinmetz. Three examples of high-temperature corrosion of metals by molten glasses. Materials Science Forum, High Temperature Corrosion 6, Vol. 461-464 (2004), p.1125-1132.

Développement d'une méthode de mesure de la basicité des verres fondus :

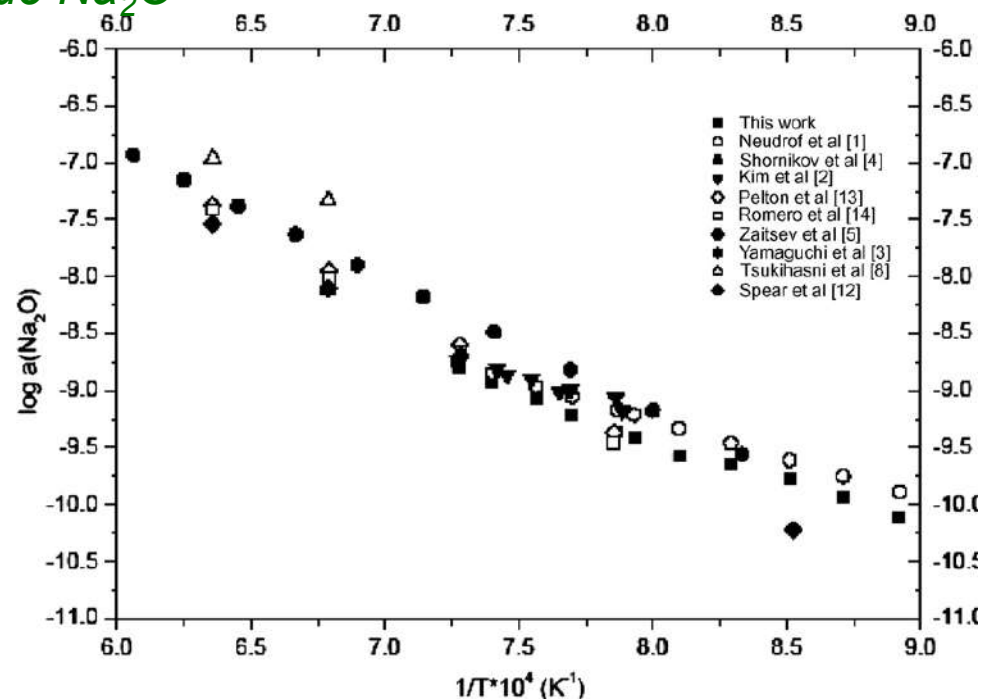
→ mesure in-situ de l'activité de Na₂O



pile électrochimique



Cellule électrochimique de mesure :
Pile de concentration

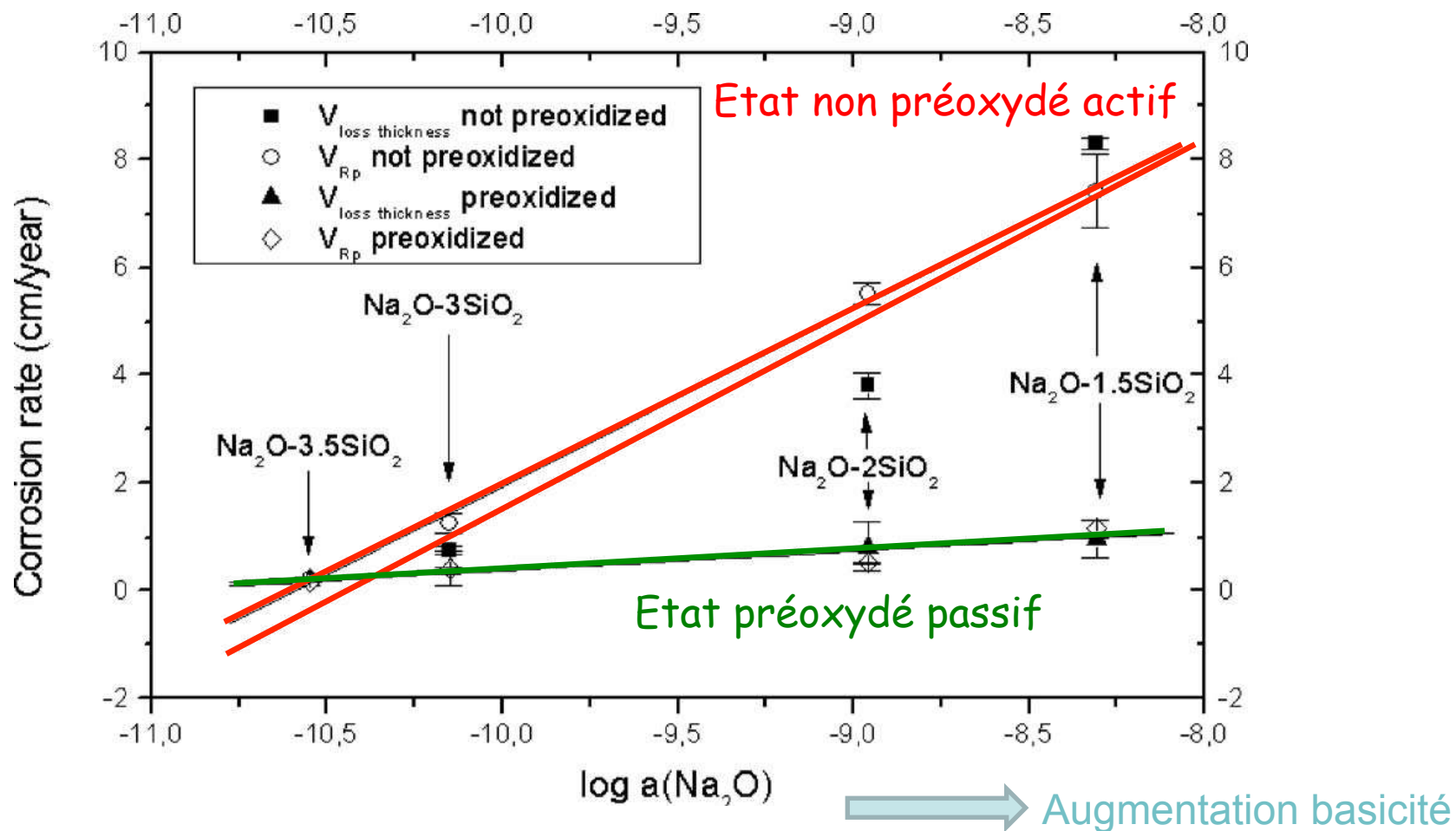


Validation de la méthode

$$\Delta E = E_{II} - E_{réf} = \frac{RT}{2F} [\ln a(\text{Na}_2\text{O})_{réf} - \ln a(\text{Na}_2\text{O})_{II}]$$

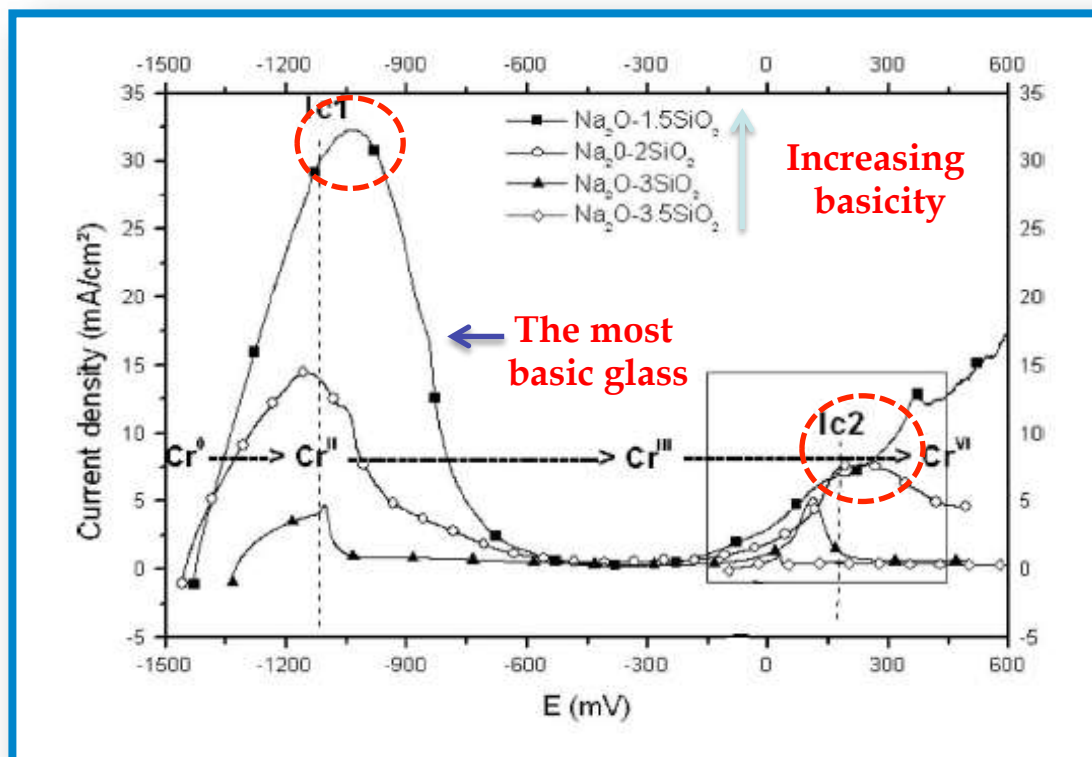
S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M.J. Toplis, P. Berthod, M. Vilasi. Determination of Na₂O activities in silicate melts by EMF measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 3001-3011

Relation cinétique de corrosion des alliages avec la basicité des verres,



S. Abdelouhab, C. Rapin, R. Podor, P. Berthod, M. Vilasi. Electrochemical study of chromium corrosion in $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ melts $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ system, *Journal of Electrochemical Society*, (2007), 154(9), C500-C507.

Corrosion of pure Cr in NxS at $T = 1050^{\circ}C$



- ✓ Current densities of anodic and transpassivation peaks (I_{c1} and I_{c2}) – increase with glass basicity
- ✓ Basicity – key factor to determine the corrosivity of the melts

T. K. Abdullah, C. Petitjean, P. J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi.. *8th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials*, Les Embiez, 20-25 mai 2012

Et les alliages alumino-formeur ?
→ Solution miracle

- Alliages contenant 5 à 8 % Al :
- Grande résistance à l'oxydation HT
 - Protection par une couche d'alumine
 - Beaucoup utilisés dans l'aéronautique



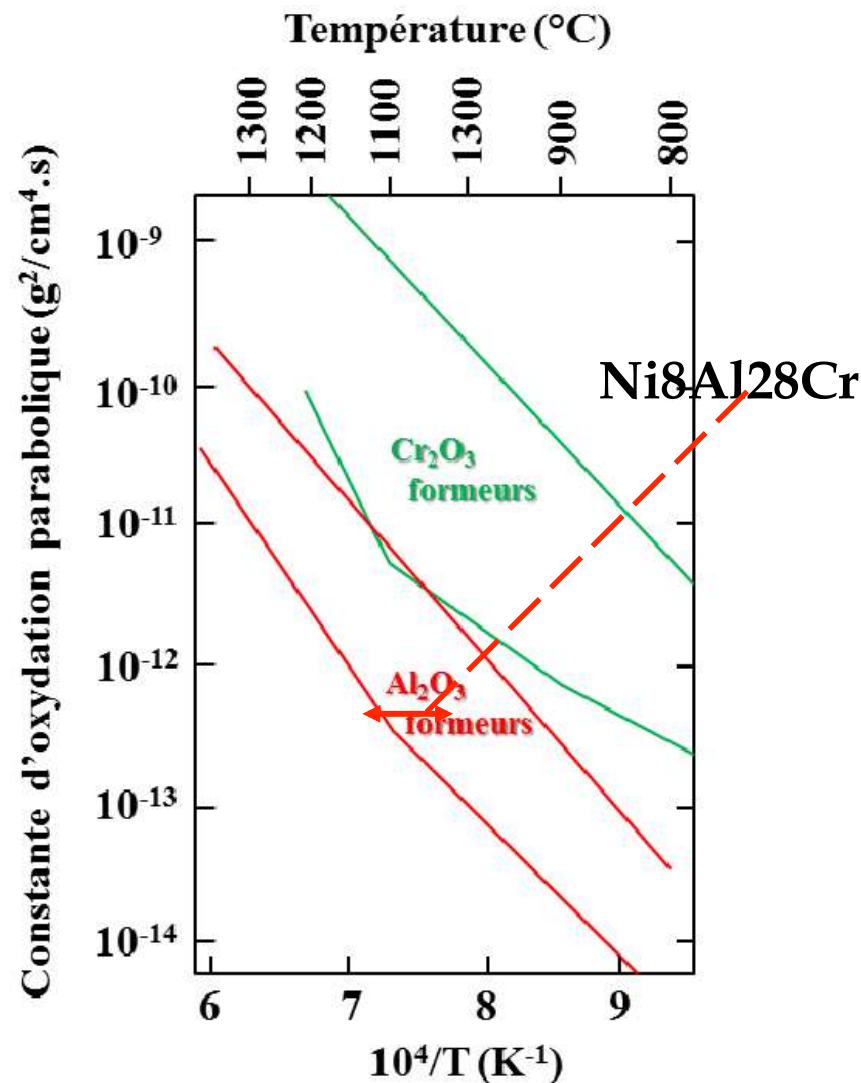
Solubilité Al₂O₃ dans les verres

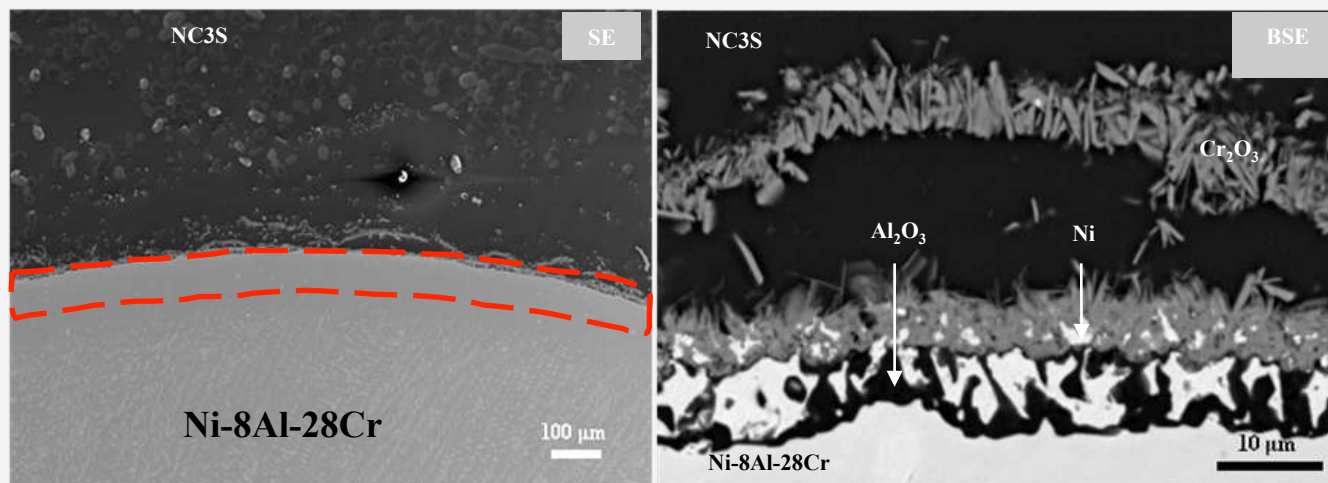
Limit of solubility in soda lime silicates at 1300°C (at.%) ⁽¹⁾	
Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
0.6	21.3

⁽¹⁾ L.J Manfredo et al., J. Am. Ceram. Soc. 67, 155-157 (1984)

TK Abdullah, C Petitjean, PJ Panteix, S Mathieu, C Rapin, M Vilasi, "Electrochemical characterization of chromia- and alumina-forming nickel-based superalloys in molten silicates", *Applied Surface Science*, (2016), 510-518.

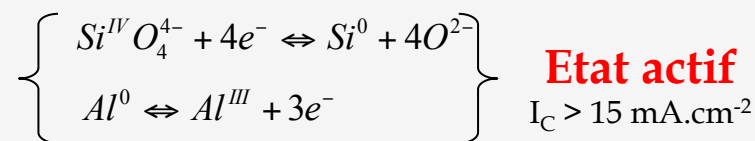
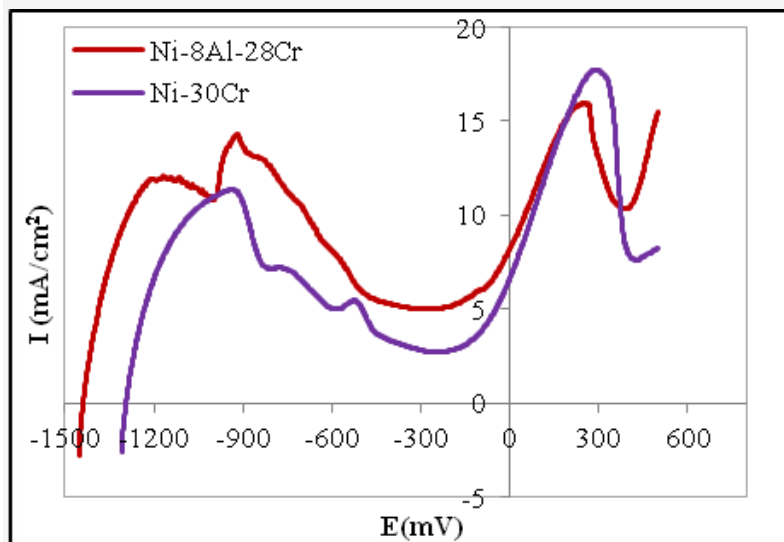
TK Abdullah, C Petitjean, PJ Panteix, E Schmucker, C Rapin, M Vilasi, "Corrosion of Pure Cr and Ni-30Cr Alloy by Soda-Lime-Silicate Melts: Study of Simplified Systems", *Oxidation of Metals (IP = 1,547)*, (2016), 85 (1-2), 3-16.





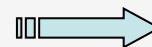
Immersion dans NC3S (1100°C/24 h)

Polarisation anodique après 24 h dans NC3S



Ni8Al28Cr :

- plus forte densité de courant critique
- plus forte densité de courant sur le plateau de passivation
- potentiel de corrosion plus bas

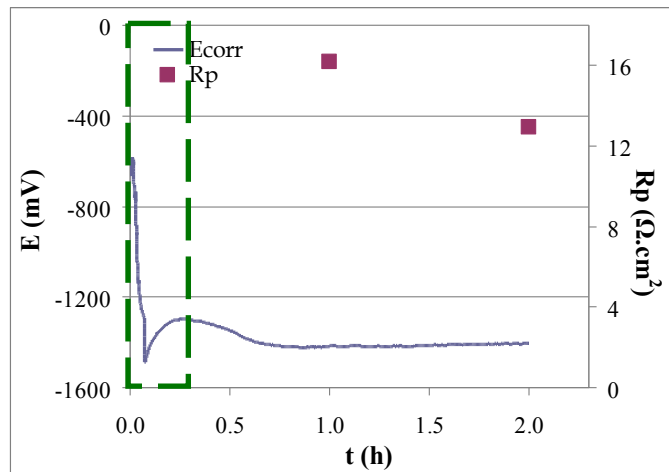


Protection une couche d'alumina Al₂O₃ ?

$E_{corr} \sim -1500 \text{ mV}$
 $R_p \sim 9 \Omega.\text{cm}^2$

Les alliages alumine-formeurs → Influence d'une préoxydation

Mesure de E_{corr} and R_p (2 h)



➤ $t = 0 ; E_{corr} \sim -550 \text{ mV}$

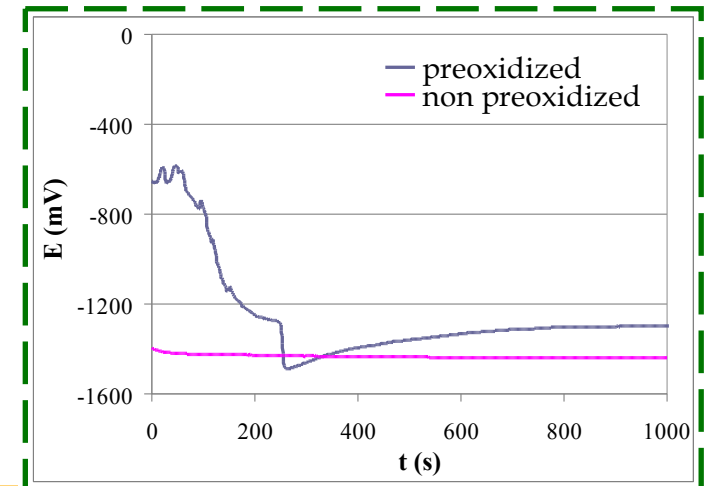
→ état passif

➤ $t = 5 \text{ min} ; E_{corr} \sim -1,3 \text{ V}$

→ état actif



Dissolution de la couche d' Al_2O_3 layer dans NC3S en 5 min !



Pas d'alliages alumine formeur dans les verres



Corrosion : attention aux solutions simples



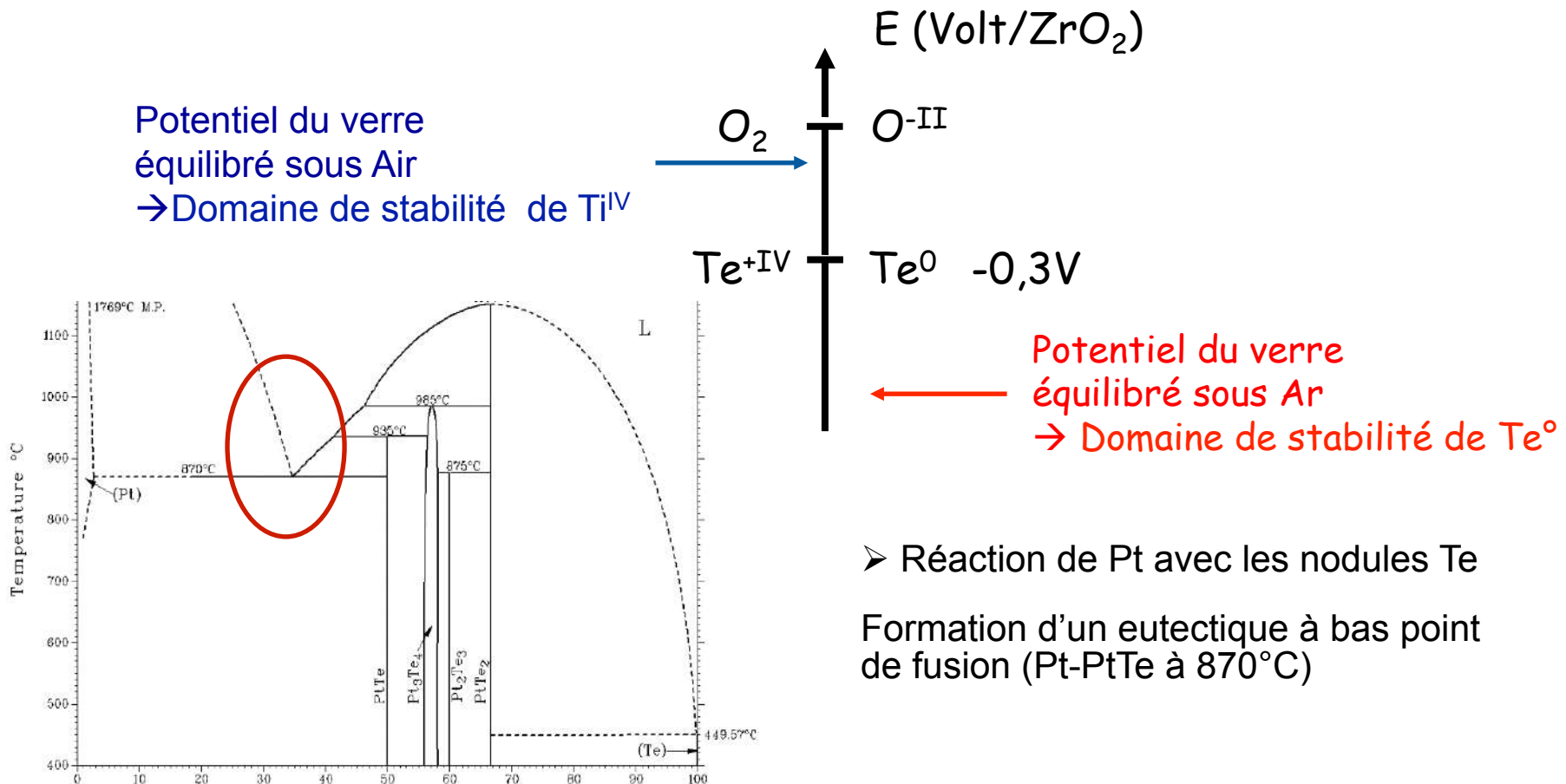
Attention aux solutions trop simples

- 2 cas :
- Atmosphères réductrices/non oxydantes
 - Couplages galvaniques



➤ Corrosion des métaux nobles en atmosphère réductrice

✓ Evolution du Rédox (*potentiel*) du verre



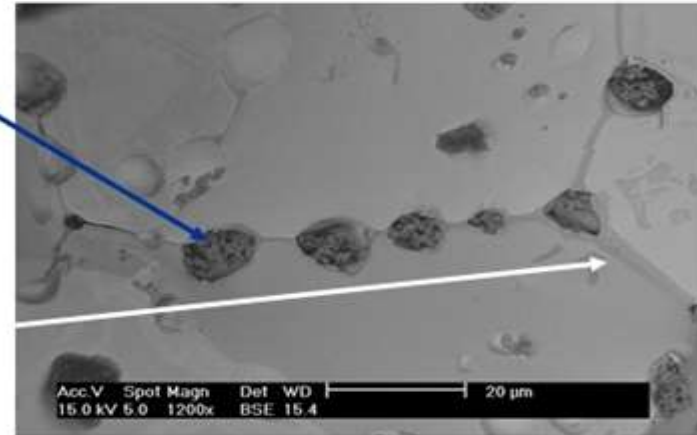
➤ Formation d'eutectiques $PtTe_x$ ($T_f = 830^\circ C$)

W. C. Heraeus GmbH & Co. KG

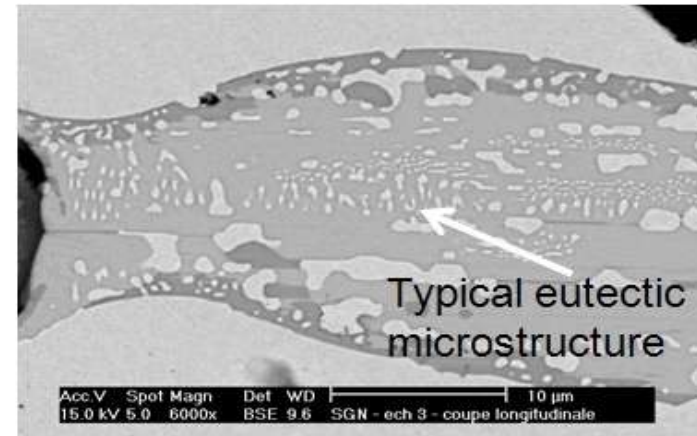
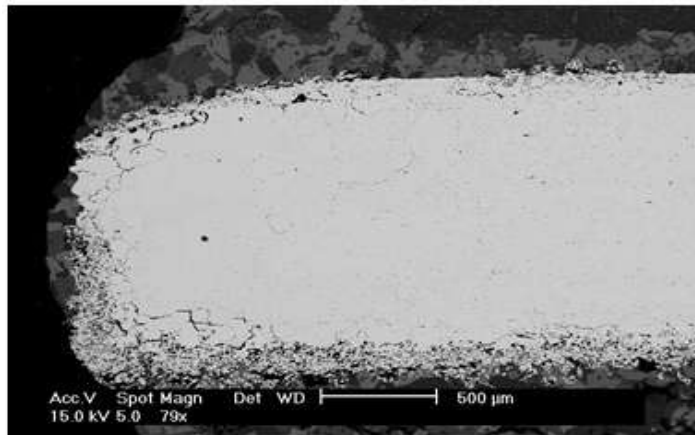


Y_2O_3

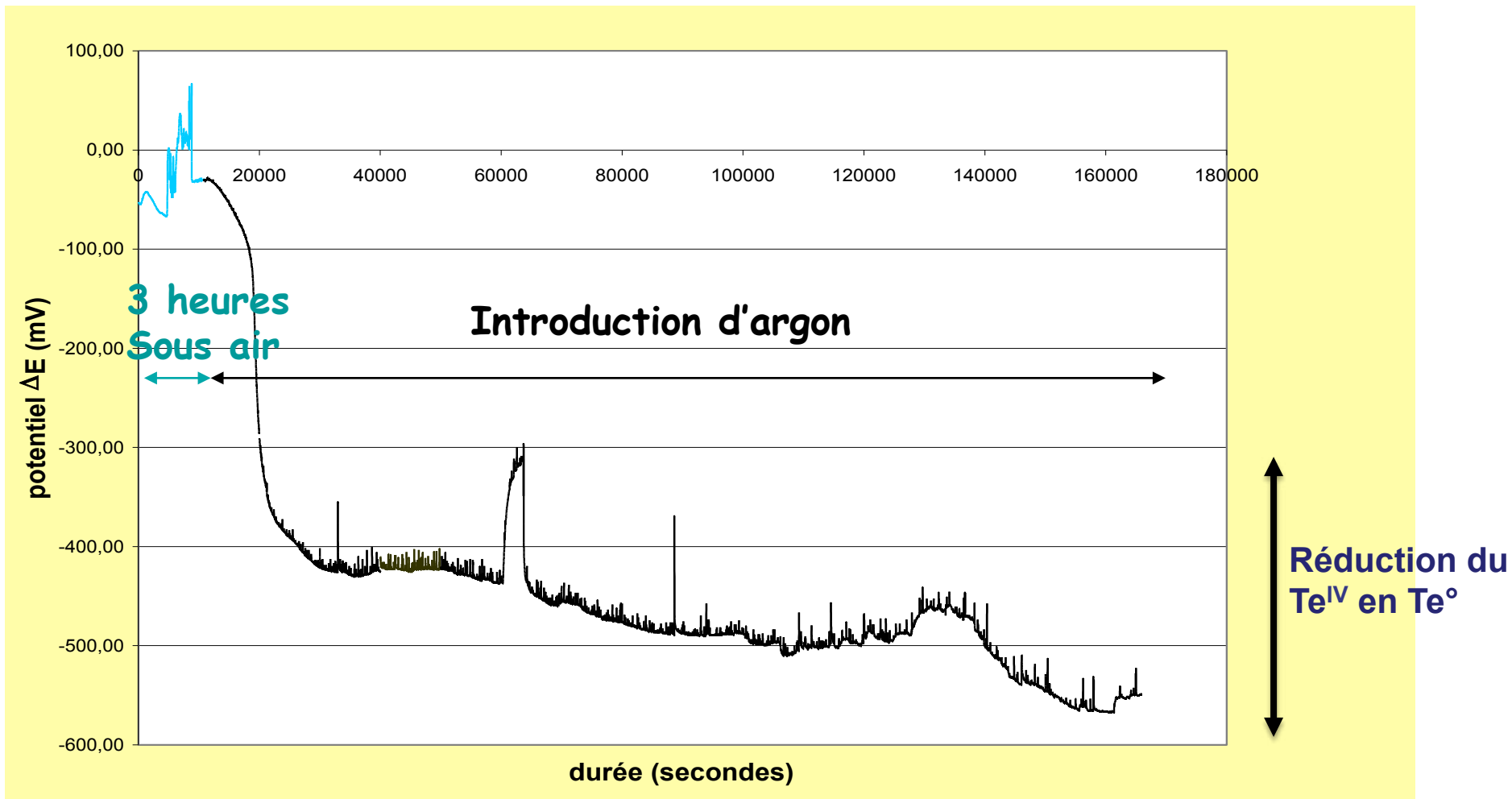
$PtTe_x$



➤ Décohésion et rupture du matériau

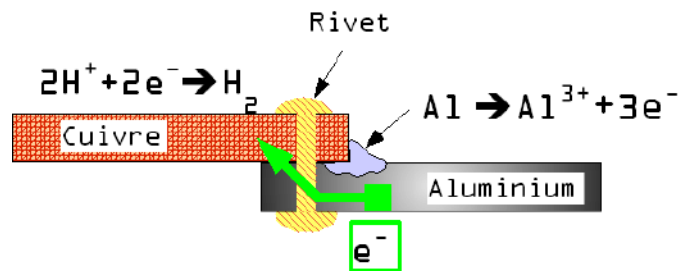


Suivi électrochimique du potentiel



Corrosion du platine suite à un couplage galvanique

Rappel corrosion galvanique



Deux métaux de natures différentes en contact électrique et immergé dans un électrolyte

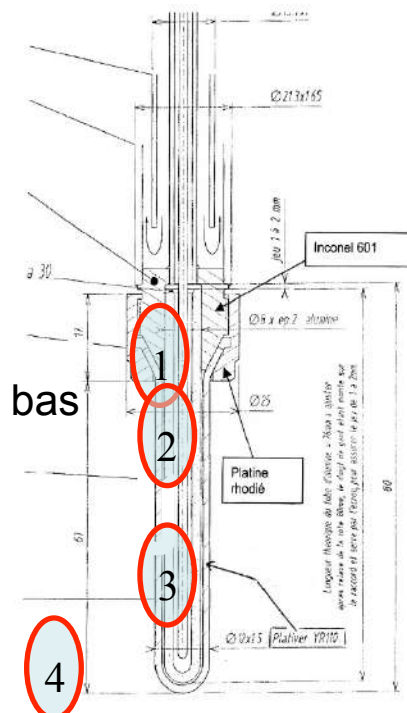
Formation d'une pile : le moins noble en cathode avec réduction de l'oxydant
le plus noble en anode

Contact entre un superalliage Chromine formeur et du platine

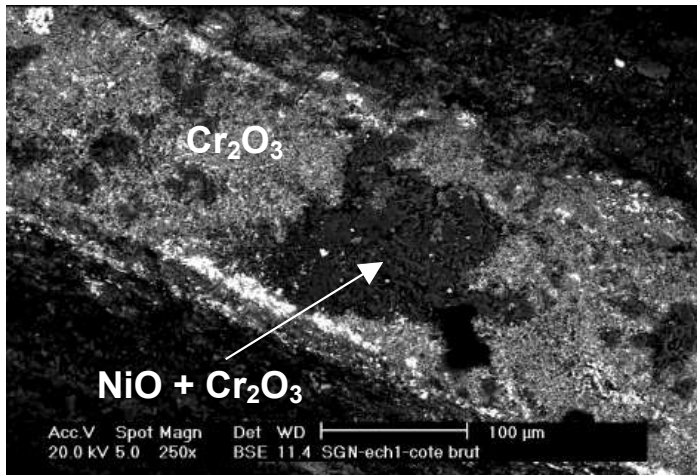
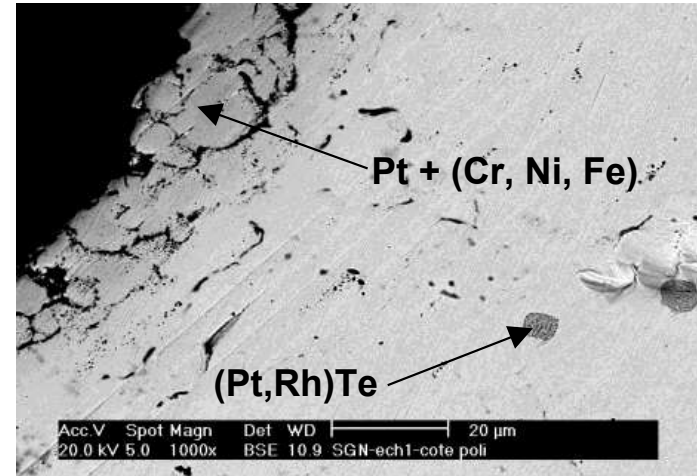
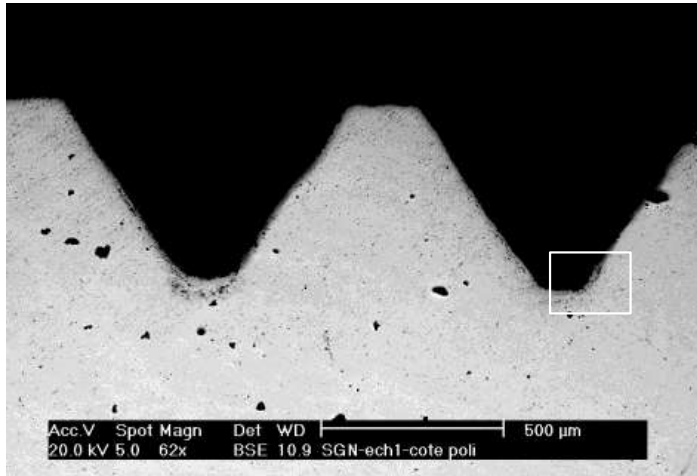
Superalliage en anode et platine plus noble en cathode à des potentiels très bas

→ Réduction du Te, P, Si

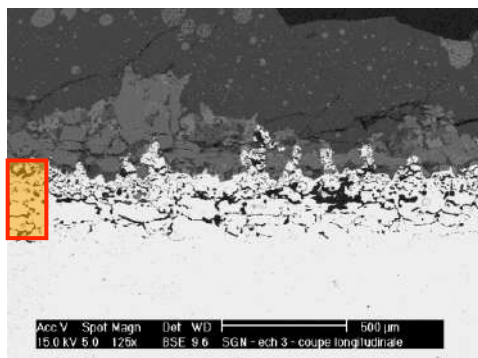
→ Éléments donnant des eutectiques à bas points de fusion



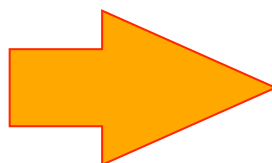
Contact - Inconel



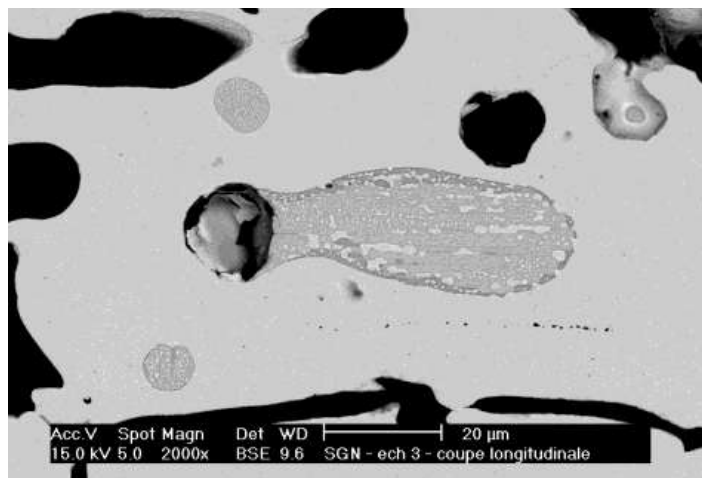
- Vue en coupe : interdiffusion Platine - Inconel
- Vue de la surface : quelques oxydes Cr₂O₃ et NiO/Cr₂O₃



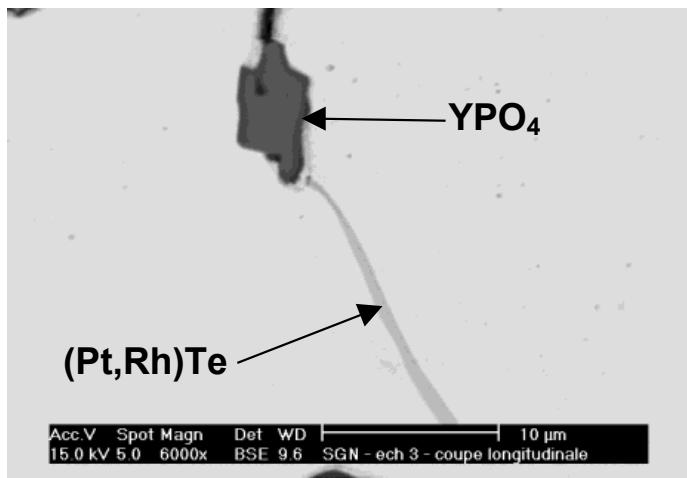
Côté platine ...forte dégradation !



Dans la bande corrodée, directement au contact du verre fondu



- Formation de (Pt,Rh)Te
 $T_F \sim 800^\circ\text{C}$



- Formation de YPO₄



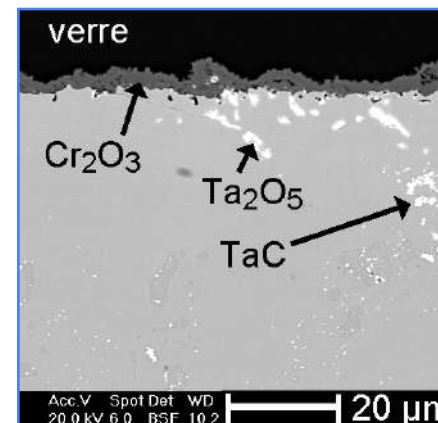
Solubilité des oxydes et céramiques

Solubilité des oxydes dans les verres :

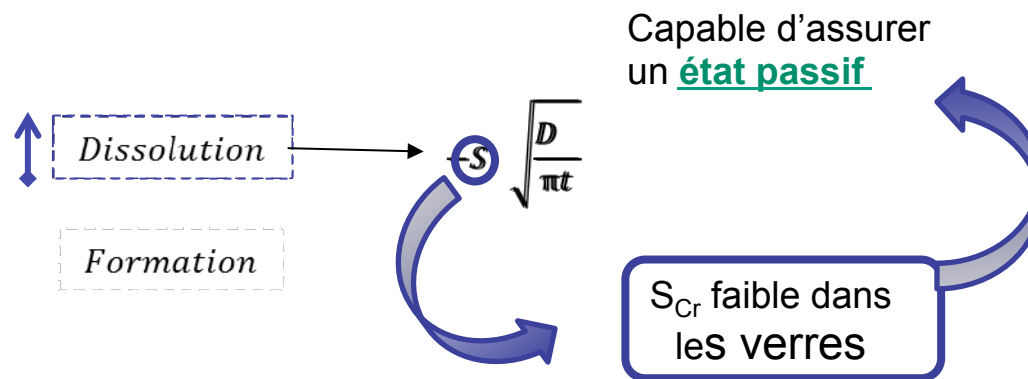
Contexte : stabilité état passif

Alliage base Co immergé 20h verre C 1050°C

$E_{corr} = -760 \text{ mV}$,
 $R_p = 520 \Omega \cdot \text{cm}^2$

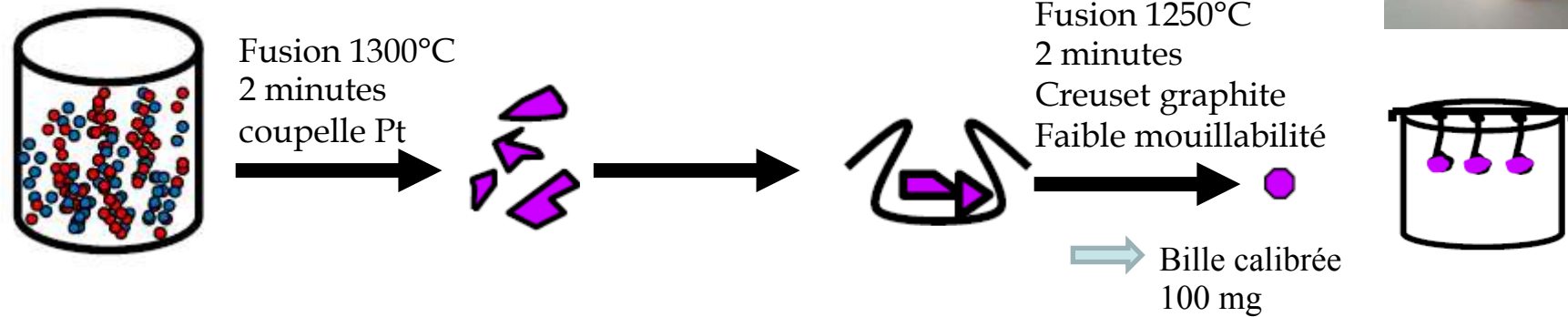


Thèse Jean Di Martino 2003



Méthode expérimentale de mesures de solubilité : Méthode de la bille

**Intérêt de la méthode : Mise à l'équilibre (saturation) rapide
Pas de pollution par un contenant**



Dispersion oxyde/verre
5 grammes de verre +
10% massique de l'oxyde

Concassage

Formation de la bille

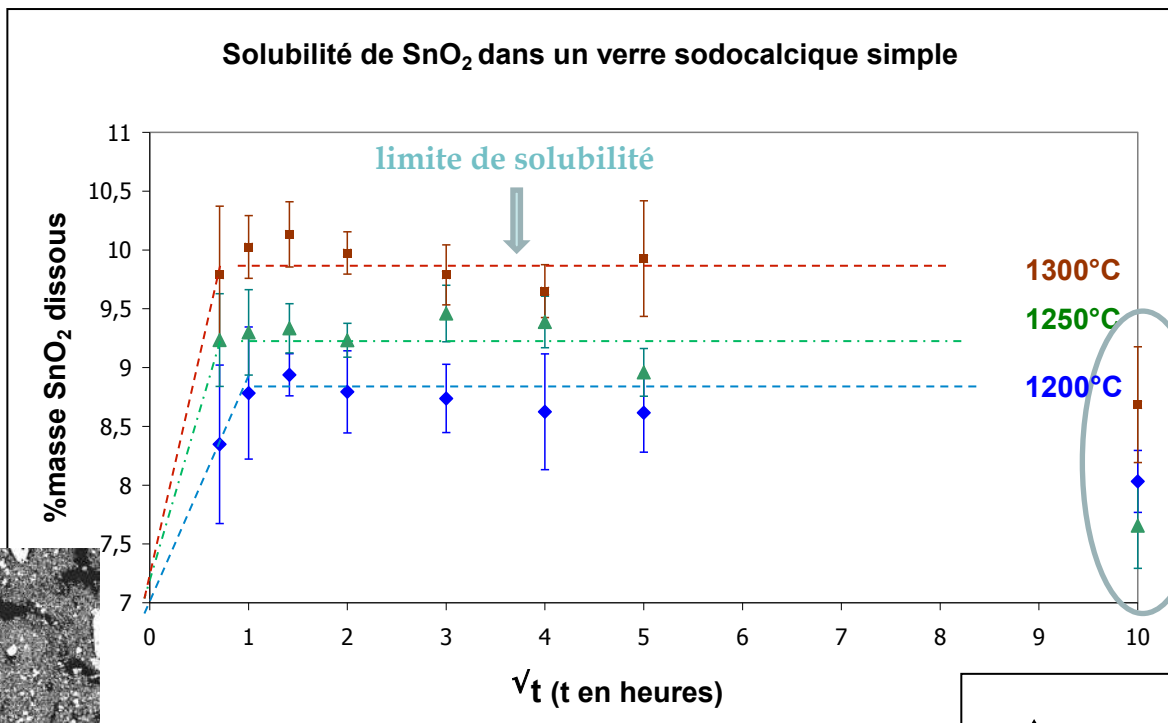
Mise à l'équilibre
Température 1000-1400°C
Durée: de 1h à 100h

Etapas analyses

Préparation métallographique de la bille : enrobage puis polissage
Analyse à la microsonde de Castaing de la quantité d'éléments dissous dans le verre
à saturation!

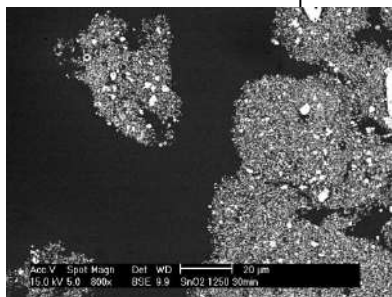
P. Gateau, C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi. Solubility of tin oxide in soda-lime silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 358, Issue 8, (2012)1135-1140

Cas « simple »



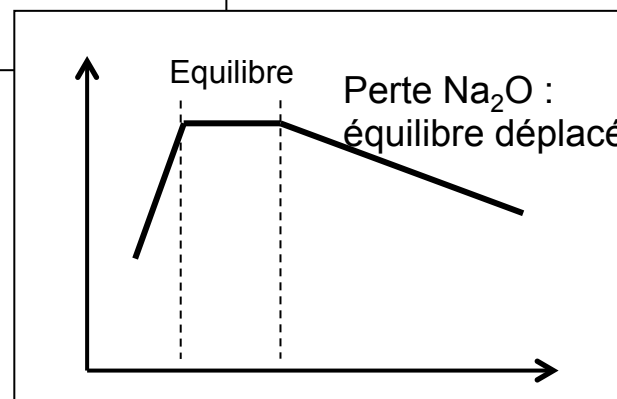
Chute de solubilité

Dérive pour les temps longs :
Perte de sodium :
Variation de compo. du verre



Temps de Mise à l'éq.

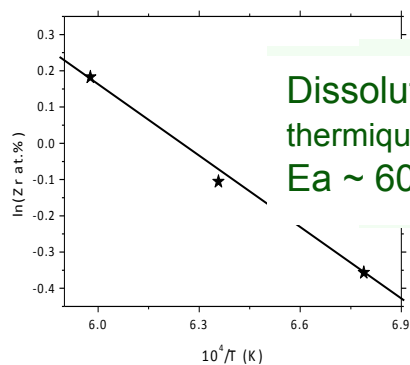
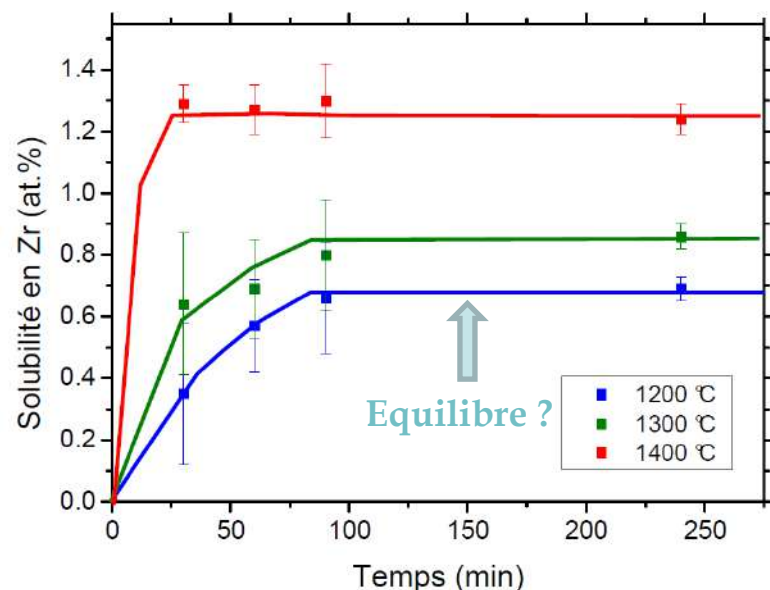
Equilibre atteint : limite de solubilité



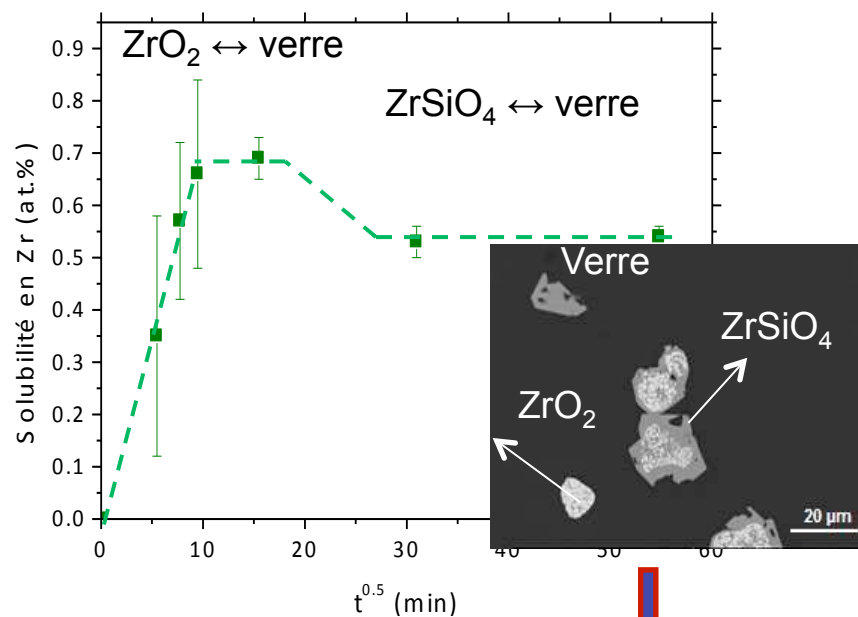
P. Gateau, C. Petitjean, P.-J. Panteix, C. Rapin, V. Vilasi. Tin oxide solubility in soda-lime silicate melts. *European Journal of Glass Science and Technology. B*, June 2012, 53 (3), 68–73

Oxydes monovalents : Précipitation d'autres phases

Zircone dans verre sodocalcique : temps courts



Zircone dans verre sodocalcique : temps longs



Evolution vers un composé moins soluble : plus stable

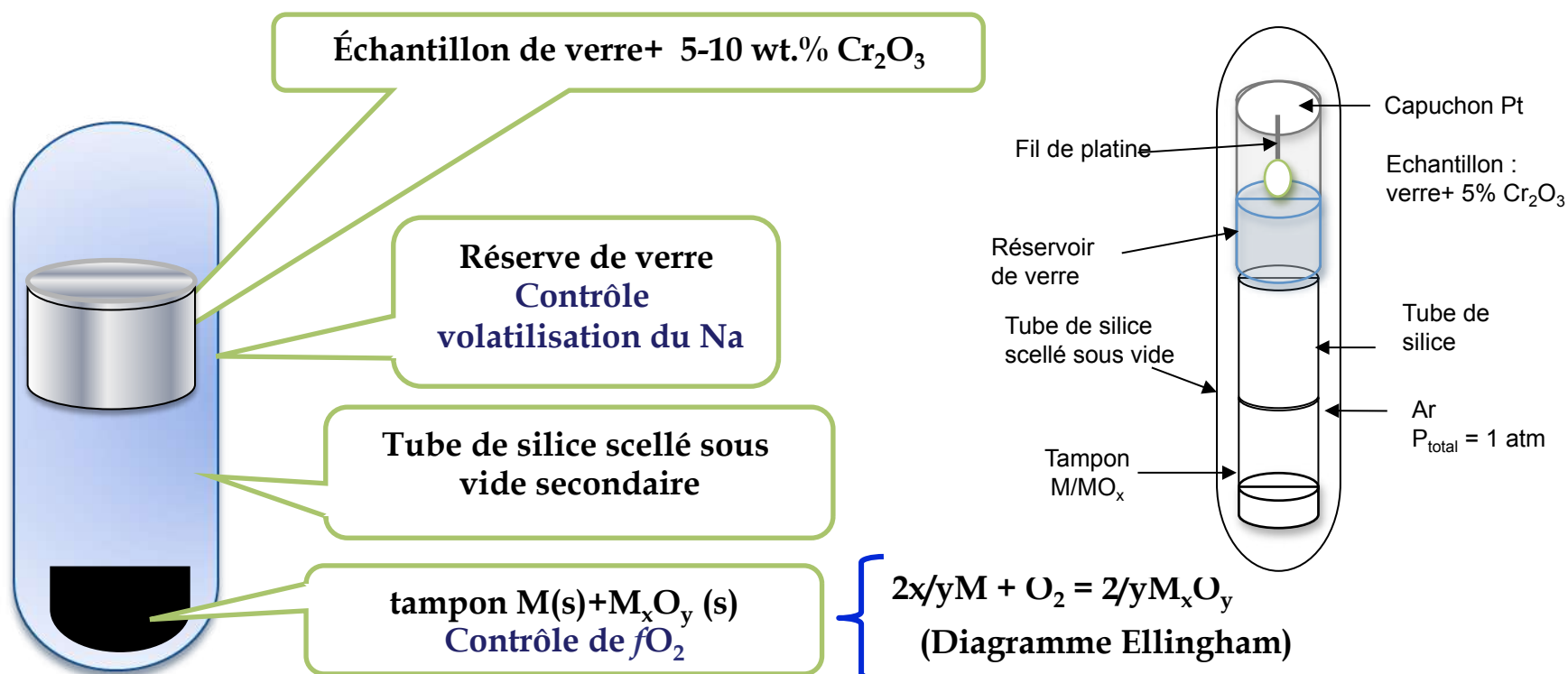
Solubilité des oxydes à cations multivalents : Cr_2O_3

Limite de solubilité fonction

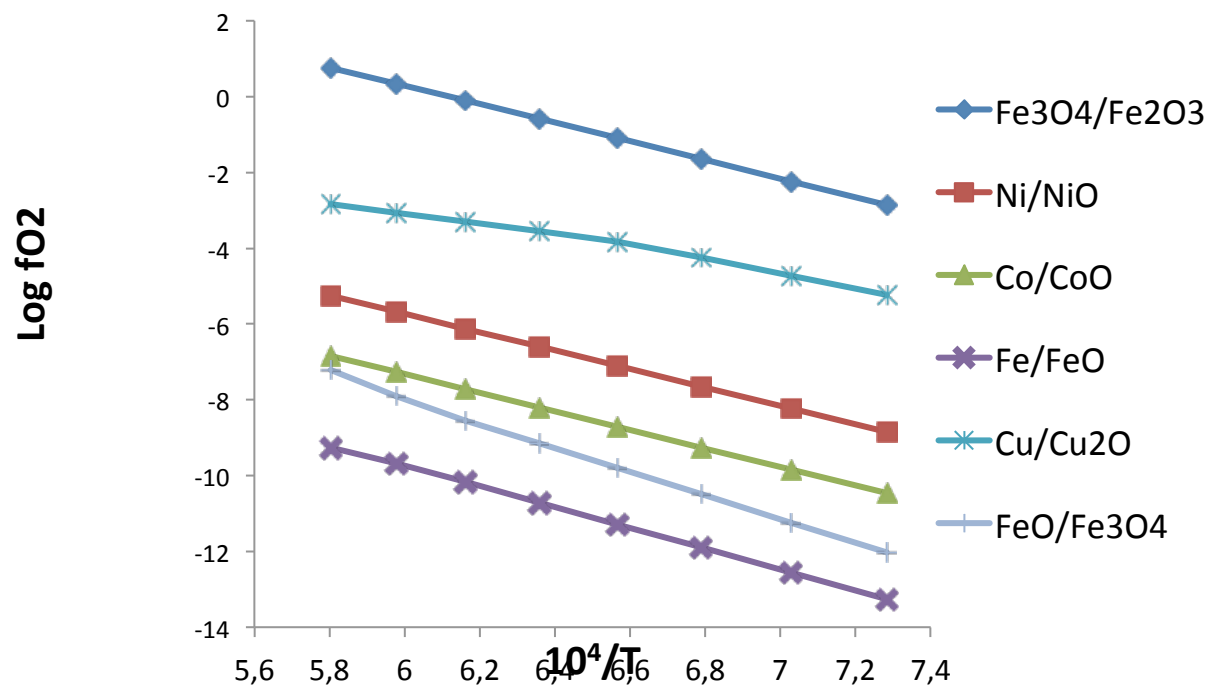
- ✓ température
- ✓ composition du verre
- ✓ fugacité en oxygène

Montage expérimental

➡ Mesure solubilité de Cr_2O_3 à l'équilibre

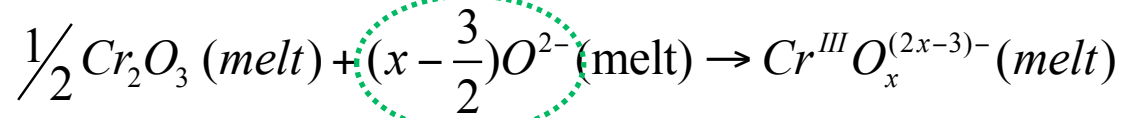
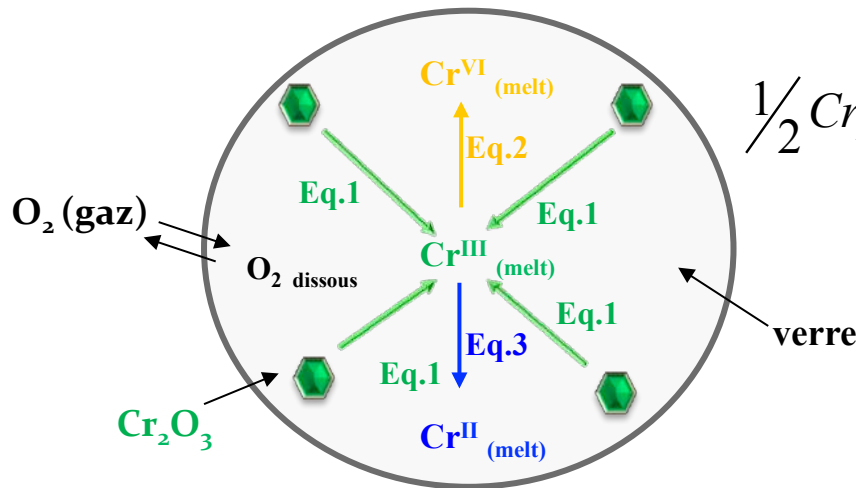


R. Mathieu, H. Khedim, G. Libourel, R. Podor, L. Tissandier, E. Deloule, F. Faure C. Rapin, M. Vilasi. *J. of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 5079-5083.

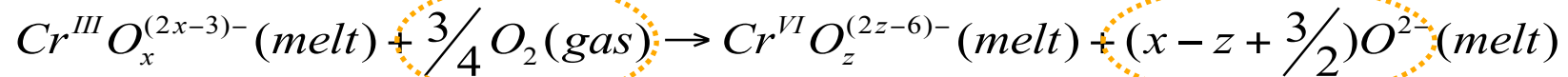


Exploitation du diagramme d'Ellingham :
 Choix de divers couples Ni/NiO, Fe₂O₃/Fe₃O₄,... pour fixer la fugacité de O₂ (fO₂)
 dans la gamme de 10⁻¹⁵ – 1 bar

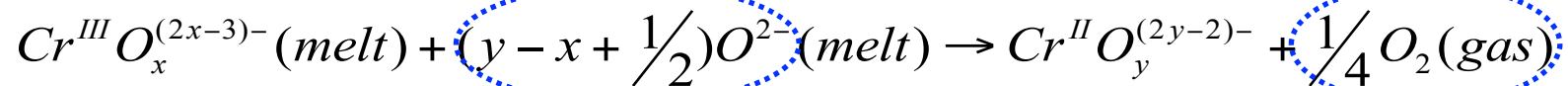
Physicochimie de Cr₂O₃ dans les verres fondus



Eq.1 : Réaction acide/base



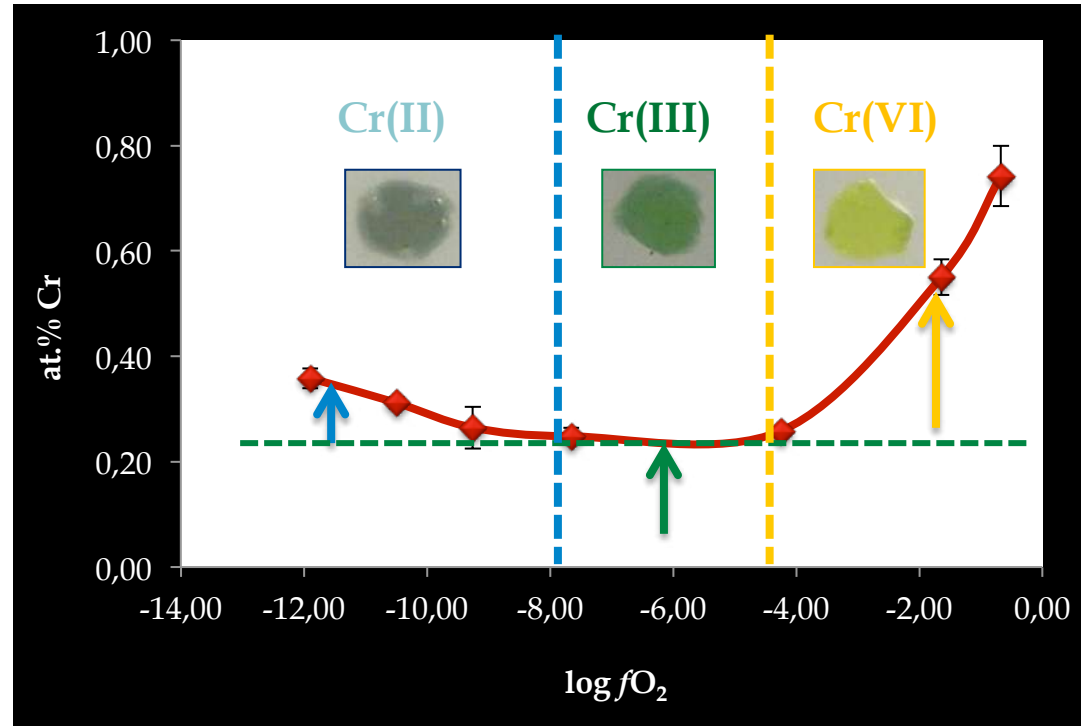
Eq.2 : Réaction d'oxydation



Eq.3 : Réaction de réduction

H.Khedim, R.Podor, C.Rapin and M.Vilasi. *Journal of the American Ceramic Society*, 91 [11], 3571-3579 (2008).

Solubilité oxyde de Cr dans NC3S (T = 1200°C)

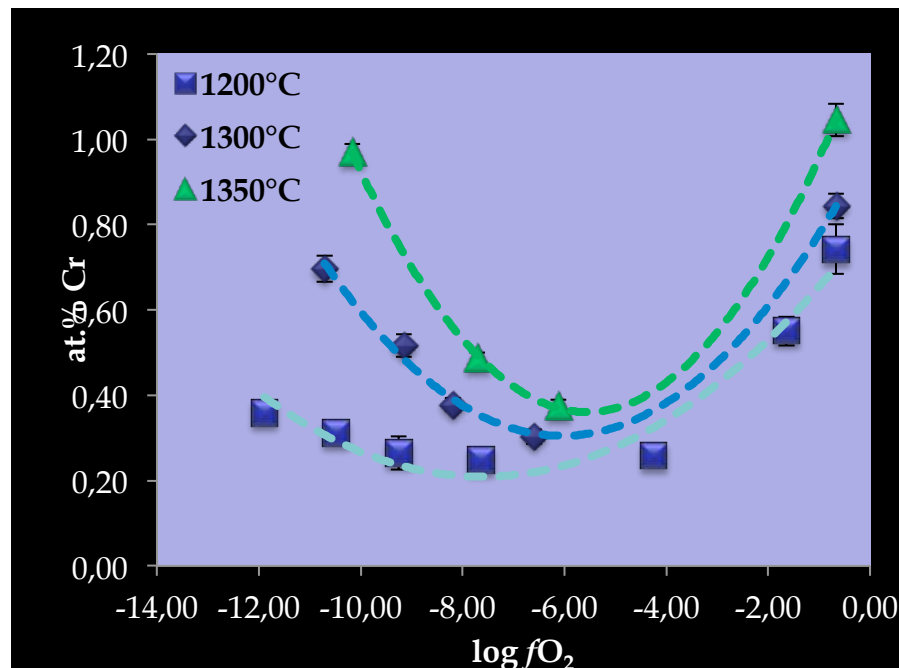
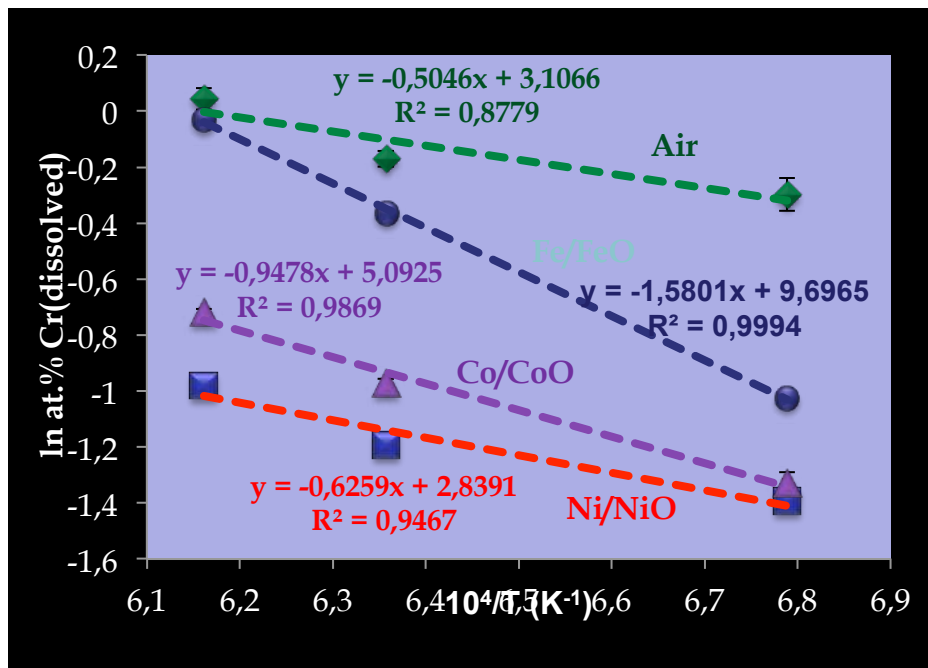


A l'équilibre, la teneur en Cr^{III} est considérée constante en fonction de fO_2 pour une T donnée à saturation par Cr₂O₃



$$Cr_{(total)} = Cr^{II} + Cr^{III} + Cr^{VI} \text{ (Analyses microsonde)}$$

Solubilité Cr_2O_3 dans **NC3S** à $1200^\circ\text{C} \leq T \leq 1350^\circ\text{C}$



- $\text{Ln}(\text{at.\% Cr}) = \text{Ln } C - E_a/R (1/T)$
(Loi d'Arrhenius)
- f_{O_2} influe sur les pentes des courbes

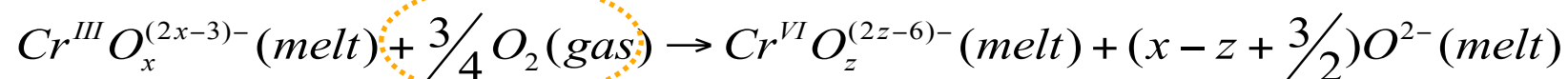
La solubilité augmente avec la température pour toutes les valeurs de f_{O_2} .

H. Khedim, T. Katrina, R. Podor, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi.. *J.of the American Ceramic Society*, Volume 93, Issue 5, 1347–1354[2010]

Chimie du chrome dans le verre

Equilibres RédOx associés à des réactions acide/base dans les verres

- Oxydation ($\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$)



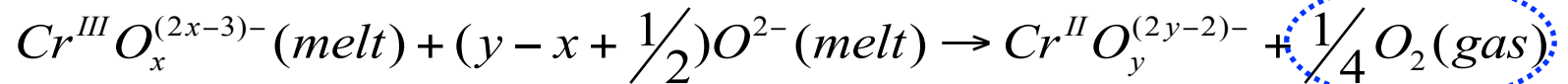
$$K_{\text{Ox}} = \frac{[\text{Cr}^{\text{VI}} \text{O}_z^{(2z-6)-}] [\text{O}^{2-}]^{(x-z+3/2)}}{[\text{Cr}^{\text{III}} \text{O}_x^{(2x-3)-}] f[\text{O}_2]^{3/4}}$$

$$\log \left[\frac{[\text{Cr}^{\text{VI}} \text{O}_z^{(2z-6)-}]}{[\text{Cr}^{\text{III}} \text{O}_x^{(2x-3)-}]} \right] = \frac{3}{4} \log f[\text{O}_2] + \underbrace{\left(x - z + \frac{3}{2} \right) \log [\text{O}^{2-}] + \log K_{\text{Ox}}}_{\text{Constante pour un verre donné et T}}$$

Droite affine

$$\log \left[\frac{[\text{Cr}^{\text{VI}}]}{[\text{Cr}^{\text{III}}]} \right] = \frac{3}{4} \log f[\text{O}_2] + b$$

• Réduction ($\text{Cr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{II}}$)



$$K_{\text{Réd}} = \frac{[\text{Cr}^{\text{II}} \text{O}_y^{(2y-2)-}] f[\text{O}_2]^{1/4}}{[\text{Cr}^{\text{III}} \text{O}_x^{(2x-3)-}] [\text{O}^{2-}]^{(y-x+1/2)}}$$

$$\log \left[\frac{[\text{Cr}^{\text{II}} \text{O}_y^{(2y-2)-}]}{[\text{Cr}^{\text{III}} \text{O}_x^{(2x-3)-}]} \right] = -\frac{1}{4} \log f[\text{O}_2] + \underbrace{(y - x + 1/2) \log [\text{O}^{2-}] + \log K_{\text{Réd}}}_{\text{Constante pour un verre donné et T}}$$

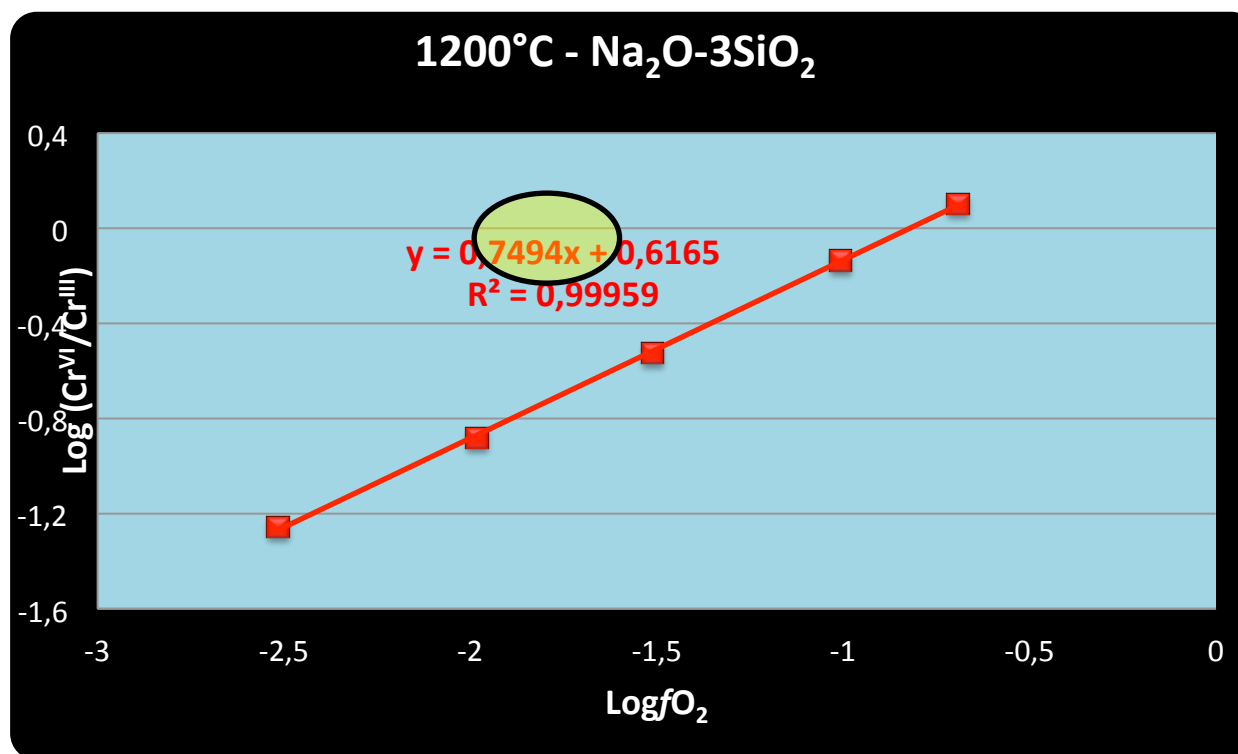
Droite affine

$$\log \left[\frac{[\text{Cr}^{\text{II}}]}{[\text{Cr}^{\text{III}}]} \right] = -\frac{1}{4} \log f[\text{O}_2] + c$$

Chimie du chrome dans le verre

$\log(\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}})$ est tracé en fonction de $\log f\text{O}_2$

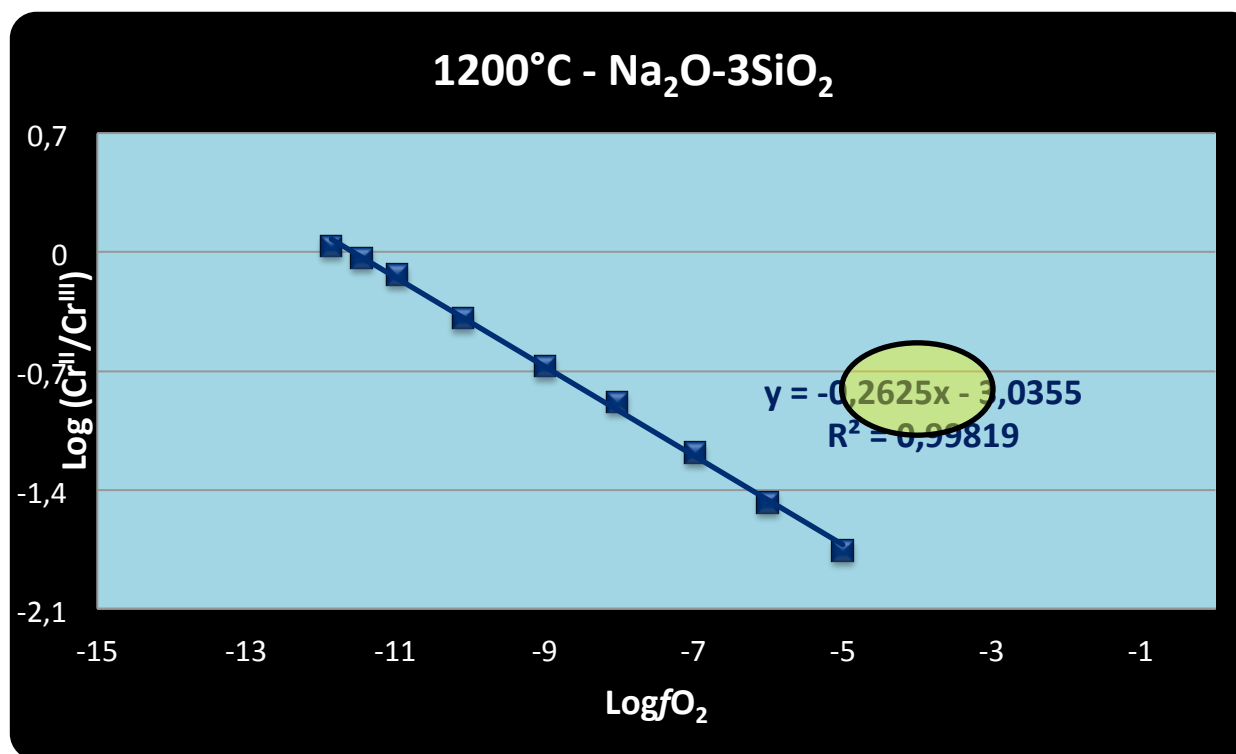
$$\log \left[\frac{[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_z^{(2z-6)-}]}{[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_x^{(2x-3)-}]} \right] = \frac{3}{4} \log f[\text{O}_2] + \left(x - z + \frac{3}{2} \right) \log [\text{O}^{2-}] + \log K_{\text{Ox}}$$



Chromium chemistry in melts

$\log(\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}})$ est tracé en fonction de $\log f\text{O}_2$

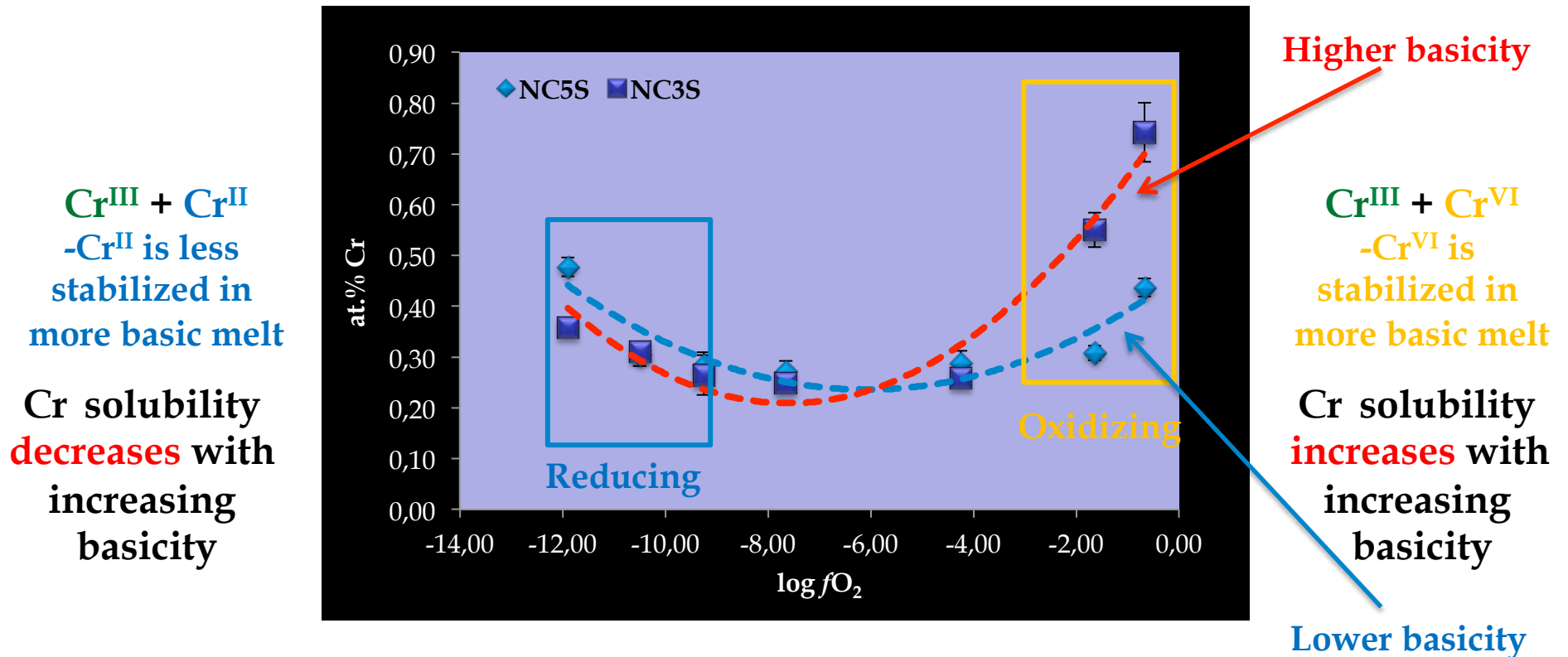
$$\log \left[\frac{[\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}_y]^{(2y-2)-}}{[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_x]^{(2x-3)-}} \right] = \left(\frac{1}{4} \right) \log f[\text{O}_2] + (y - x + 1/2) \log [\text{O}^{2-}] + \log K_{\text{Rédx}}$$



H.Khedim, R.Podor, P.J. Panteix, C.Rapin and M.Vilasi. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010), 2734-2741

Influence of basicity on Cr₂O₃ solubility

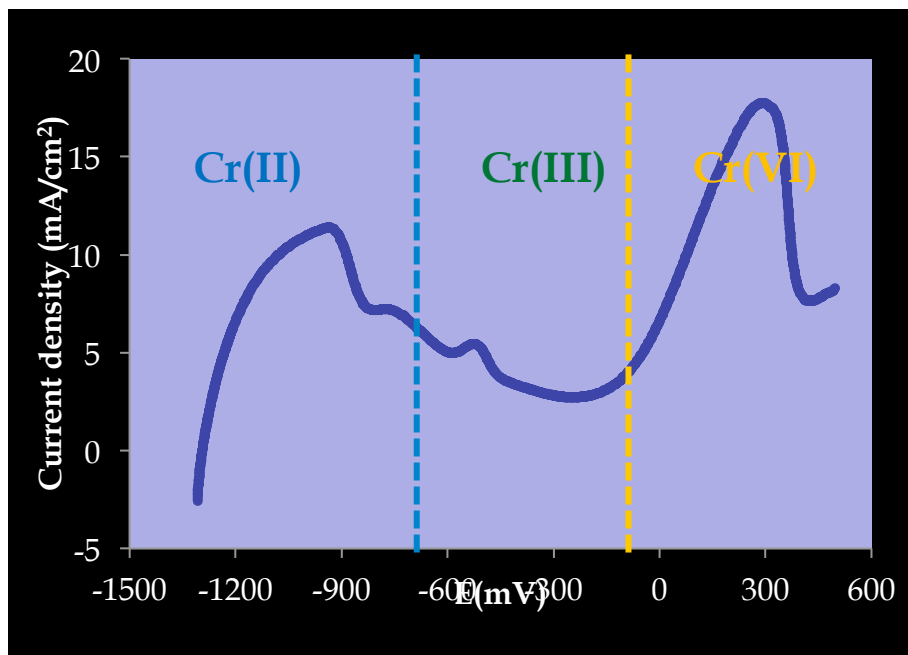
Cr solubility in **NC3S** and **NC5S** at T = 1200°C



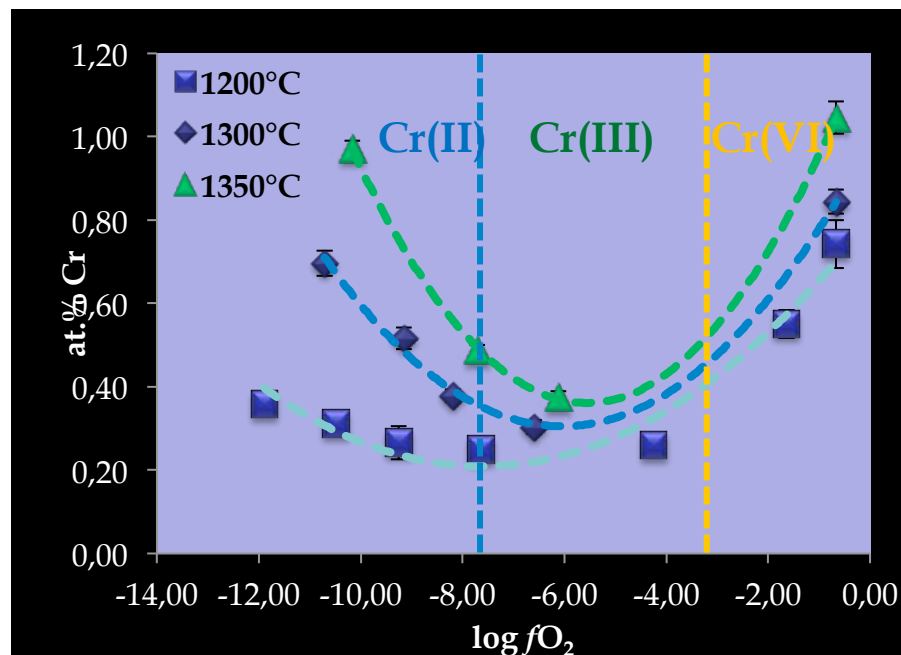
Increasing basicity - favors stabilization of upper oxidation states of Cr

Mise en évidence de la relation entre la corrosion des superalliages par le verre fondu et la solubilité de la chromine (Cr₂O₃) dans ces verres

Corrosion of Ni₃₀Cr rod in NC3S at T = 1100°C



Cr solubility in NC3S at 1200°C ≤ T ≤ 1350°C



Kinetic

$$E = \frac{RT}{4F} \ln fO_2$$

Thermodynamic

Khedim, H.; Podor, R.; Rapin, C et al. - Relationship Between Chromia Solubility and Superalloy Corrosion in Silicate Melts - A first Attempt. In Material Science Forum Les Embiez 2008. Vol. 595-598. pp 621-627

Conclusions

Corrélation : méthodes électrochimiques/techniques de caractérisation

Détermination d'une échelle de potentiels redox permettant la prévision thermodynamique des réactions de corrosion.

Méthodes électrochimiques : estimation des cinétiques de corrosion

- R_p est un bon indicateur de la corrosion
- chromium seul métal passivable

Etude de la corrosion des superalliages

- Actifs à l'immersion mais passivables
- Passivation atteinte par des traitements d'oxydation préalable à l'air ou par polarisation anodique
- Stabilisation de l'état passif grâce au pouvoir oxydant du milieu
- Passivation due à une couche d'oxyde de chrome dont la résistance est limitée en potentiel

Comprendre les mécanismes de corrosion des alliages dans le verre de confinement des déchets ultimes et faire un choix matériaux
→ meilleure résistance des superalliages en milieu oxydant

Éviter les milieux réducteurs dans le cas de métaux précieux (Pt)
→ corrosion catastrophique suite à la réduction d'espèces formant des eutectiques à bas points de fusion

Éviter les couplages galvaniques entre les métaux précieux (Pt) et les superalliages
→ le couplage entraîne le potentiel du Pt vers les milieux cathodiques conduisant à la réduction d'espèces formant des eutectiques à bas points de fusion

Mise au point d'un réacteur pour l'étude de la physico-chimie d'oxydes en contact avec le verre fondu.

→ Contrôle indépendant des paramètres : temps, Température, composition du verre, fO_2 .

Principaux résultats :

- cinétiques de dissolution,
- limites de solubilité à l'équilibre,
- mécanismes de dissolution (stabilité des phases, spéciation, etc...).

