

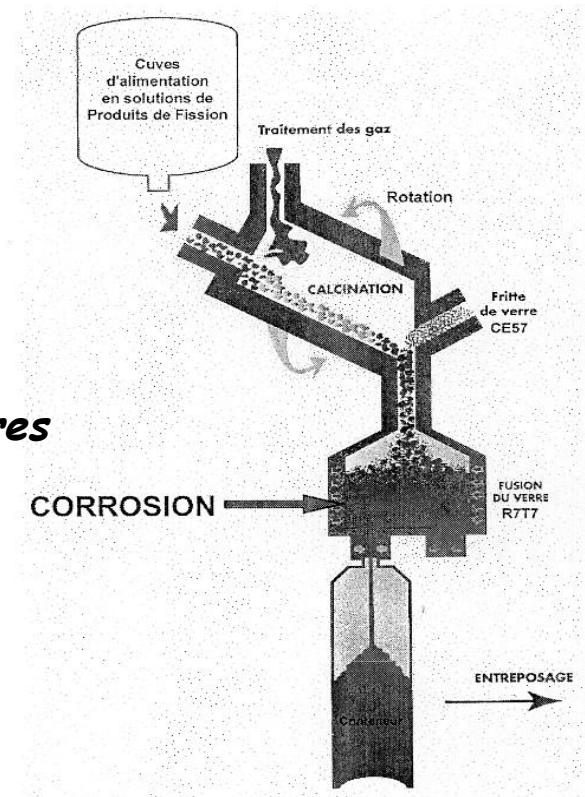
Le RédOx : du liquide aux verres et jusqu'au cristaux.

RedOx et corrosion des alliages

⇒ Historique : Utilisation de matériaux métalliques pour l'élaboration et la mise en oeuvre de matériaux à base de SiO_2



Vitrification des déchets nucléaires



⇒ Problèmes de Corrosion => Liés aux paramètres

- ❖ Rédox du verre fondu, atmosphère
- ❖ Basicité du verre (composition)
- ❖ Température
- ☒ Composition de l'alliage
- ☒ μ structure, taille de grains, carbure
- ☒ Etat de surface



Utilisation de mesures électrochimiques



(a)

Furnace

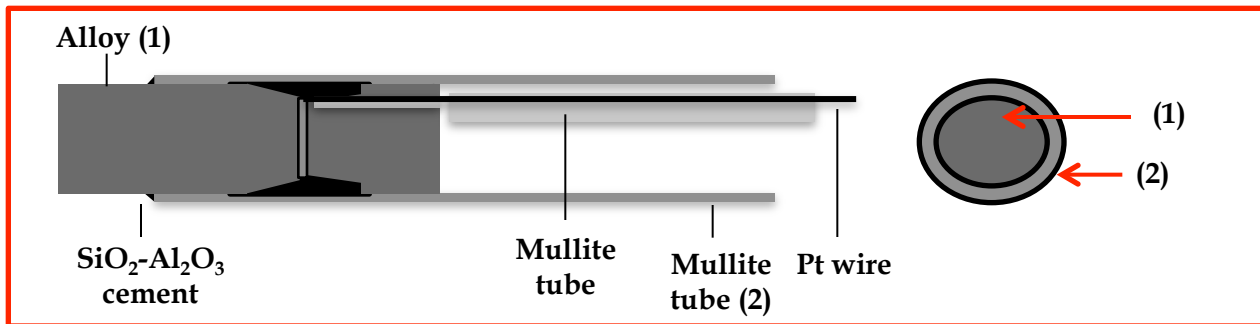
Acquisition system

3 specific electrodes:

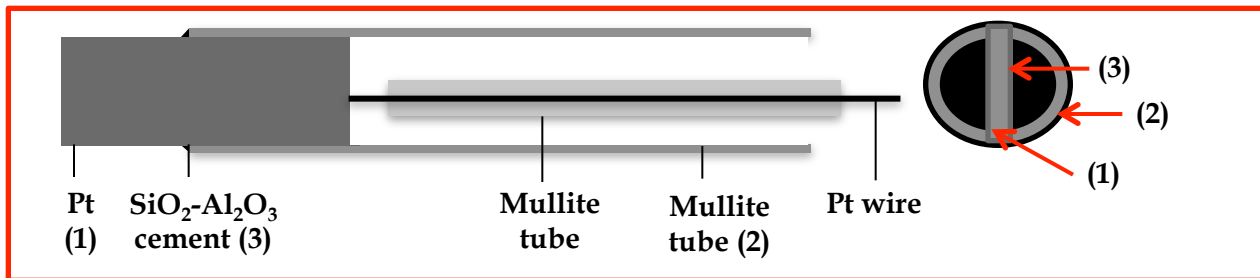
- 1) Working electrode
(Pt wire and alloy rods)
- 2) Counter electrode (Pt plate)
- 3) Reference electrode
(Ytria Stabilized Zirconia)



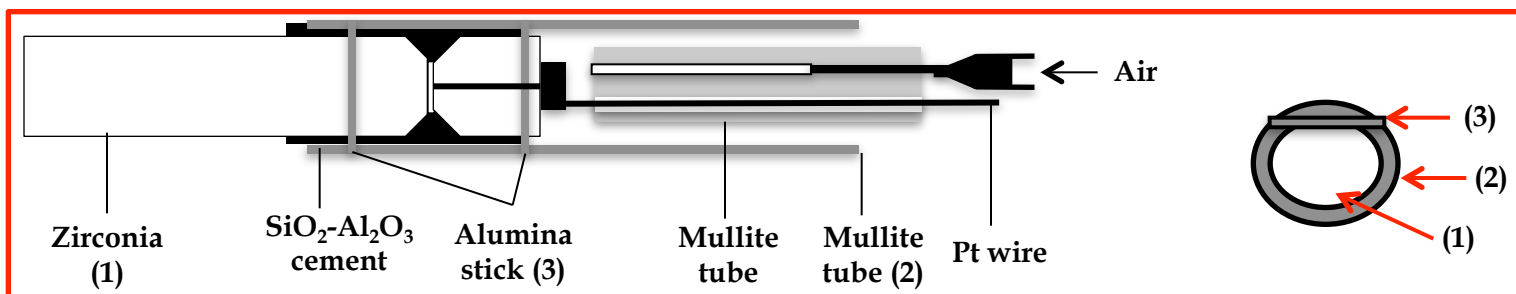
Constitution des électrodes:



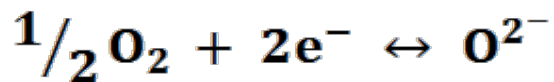
Working electrode



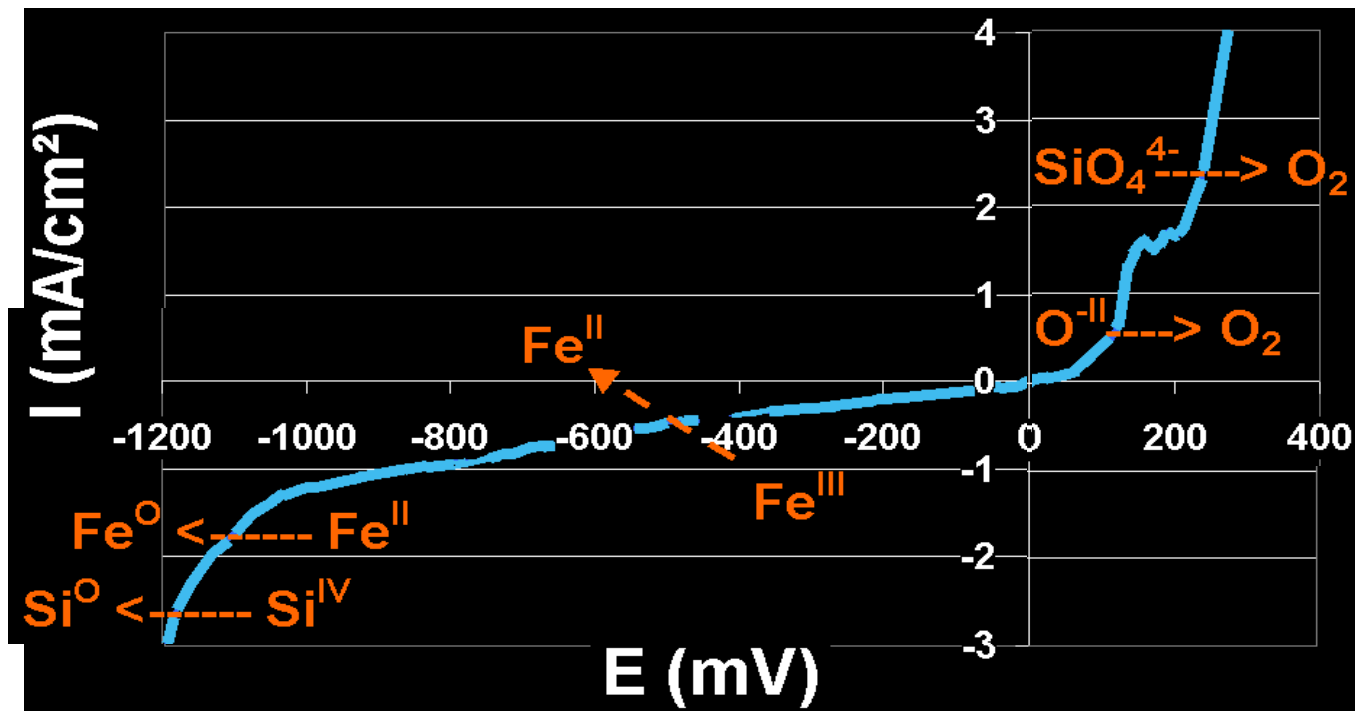
Counter electrode



Yttria Stabilized Zirconia reference electrode (YSZ)



➤ Etude du domaine d'électroactivité du liquide silicaté



- Potentiels anodiques
- 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

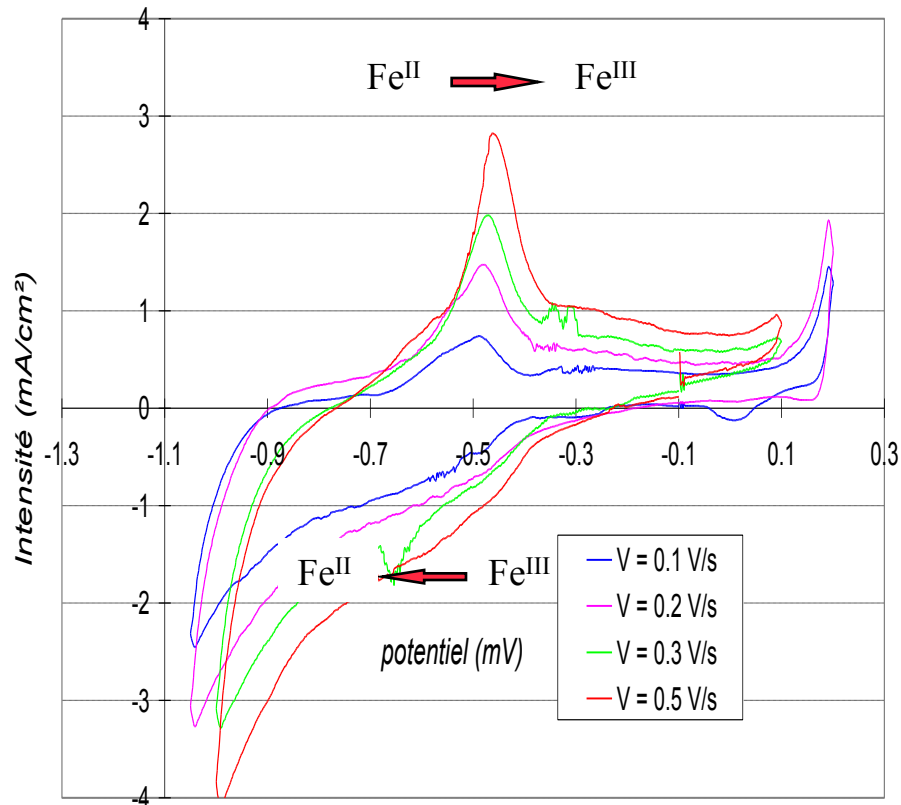
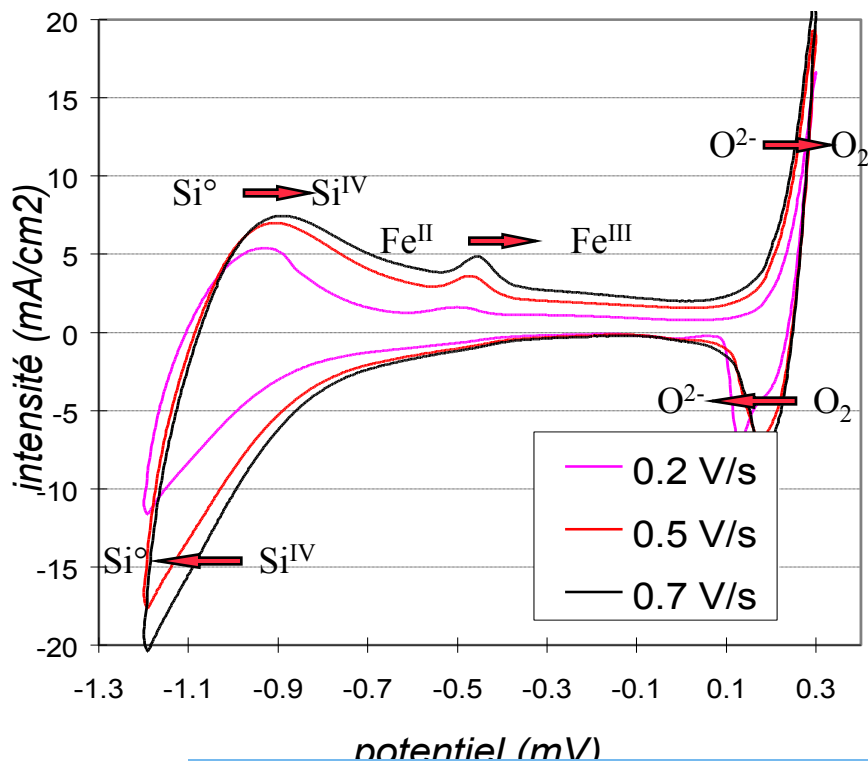


ETUDE DE QUELQUES SYSTEMES Red/Ox PRESENTS DANS LES VERRES

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

Tracé des cycles $i = f(E)$ en imposant des rampes de potentiels à des vitesses variables.

Mise en évidence des limites en potentiels imposées par le solvant ainsi que les espèces électrochimiquement actives



Voltamétrie à signaux carrés

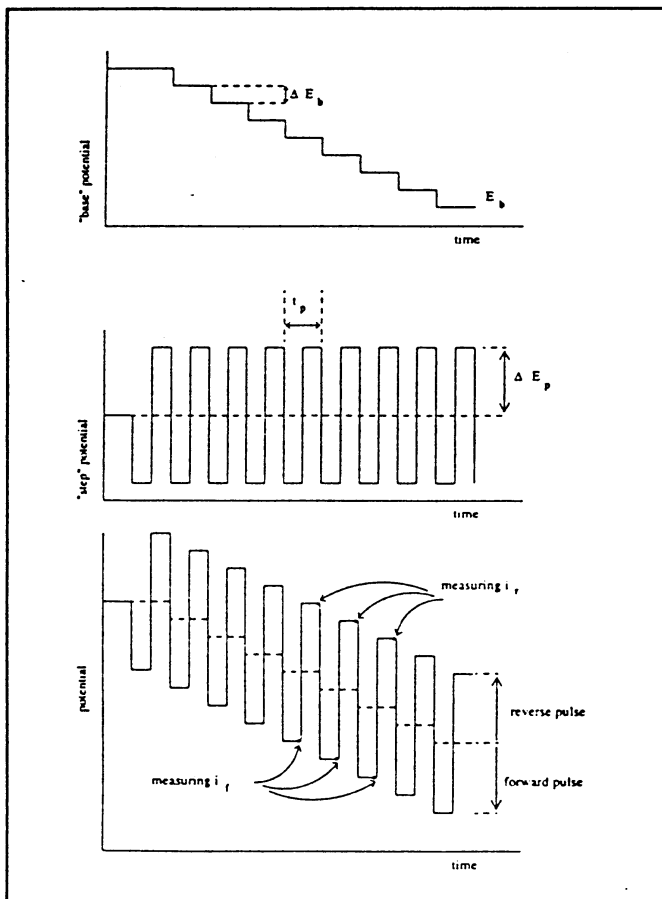
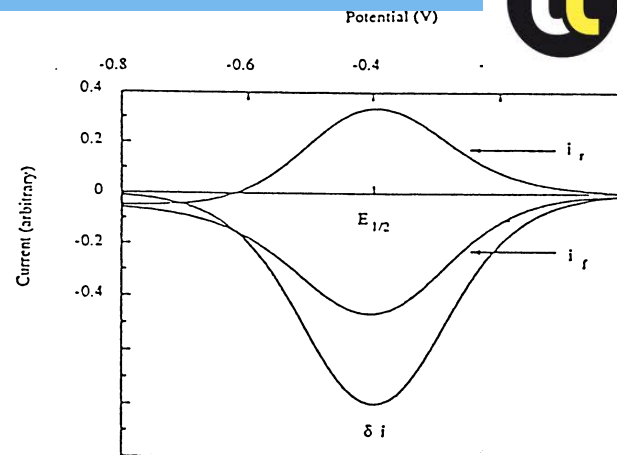


Figure IV-16
Potentiel d'électrode imposé en voltamétrie à onde carrée



Pour une réaction Redox réversible avec les hypothèses :

- électrode de travail plane
- absence de courant capacitif
- espèce redox présente au seul état oxydé au potentiel initial à la concentration C_{Ox}
- diffusion des espèces semi-infinie

La densité de courant i est maximale pour $E=E_{1/2}$ et prend la valeur:

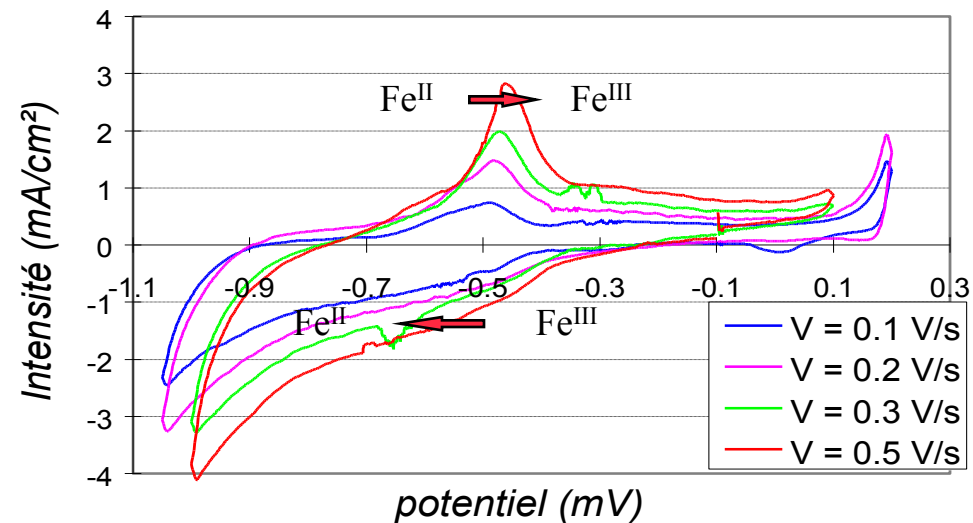
$$|\delta i|_{\max} = \frac{0.3 n^2 F^2 C_{Ox} \Delta E}{RT} \sqrt{\frac{D_{Ox}}{\pi \frac{1}{2} t_p}}$$

Le potentiel de demi-vague est relié au potentiel formel ($[Ox]=[Red]$) selon :

$$E_{1/2} = E^{o'} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{D_{Fe^{II}}^{1/2}}{D_{Fe^{III}}^{1/2}} \right]$$



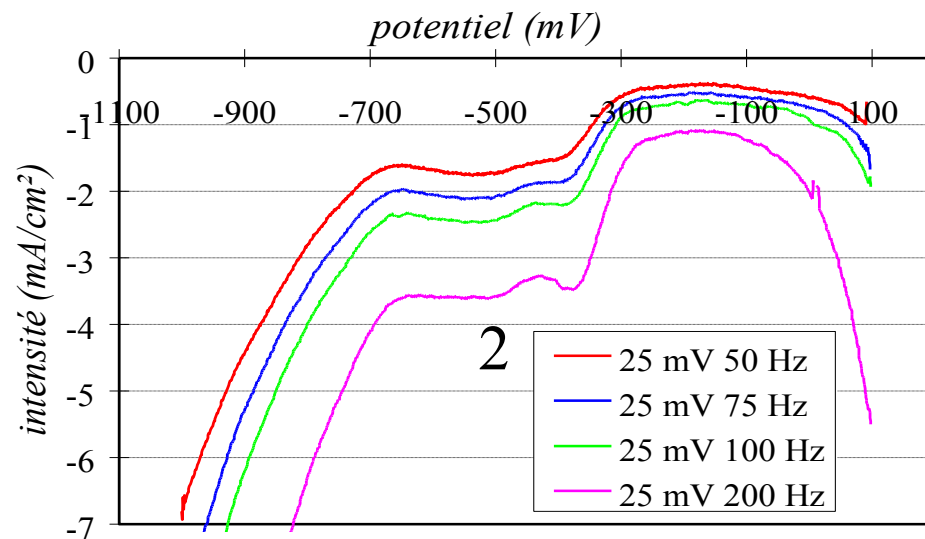
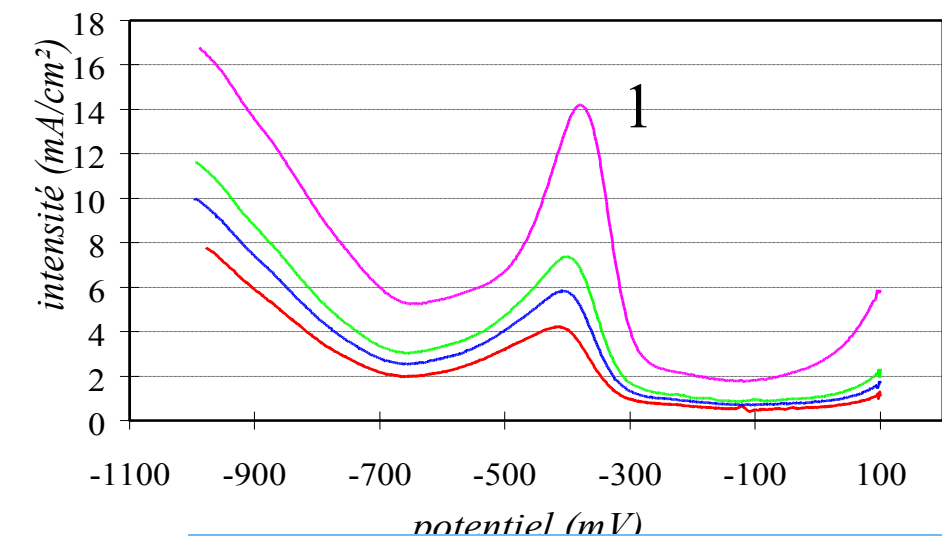
ETUDE D'UN SYSTEME RAPIDE : Fe^{III}/Fe^{II}



réduction (2) Deux pics relatifs au fer



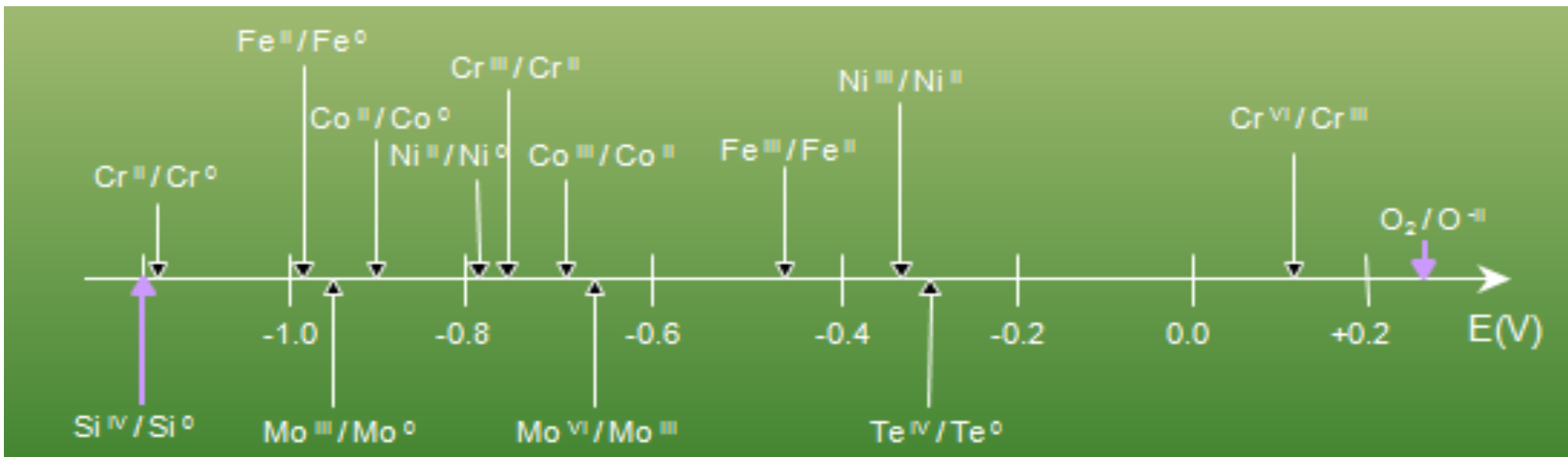
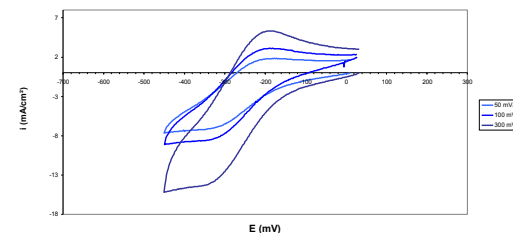
oxydation (1)



➤ Définition d'une échelle de potentiels "formels"

Utilisation de Voltampérométrie cyclique

Etude de potentiel linéaire cyclique, en fonction de la vitesse de balayage, à 1200°C dans le verre courval enrichi en SnO2 par fritte



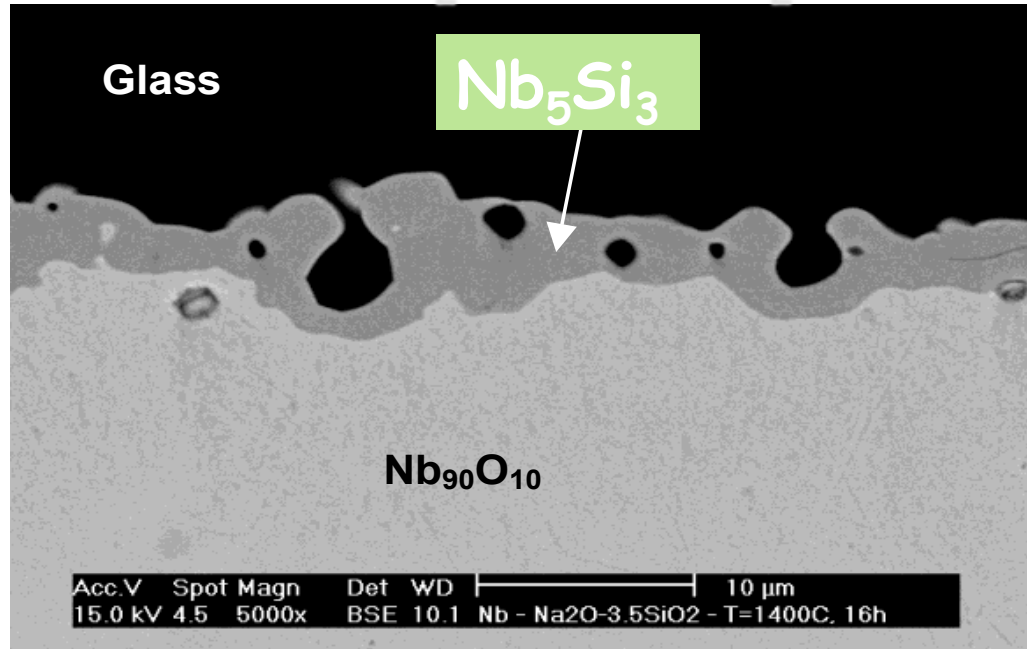
$1000^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$

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



Echelle de E : interprétation des réactions de corrosion

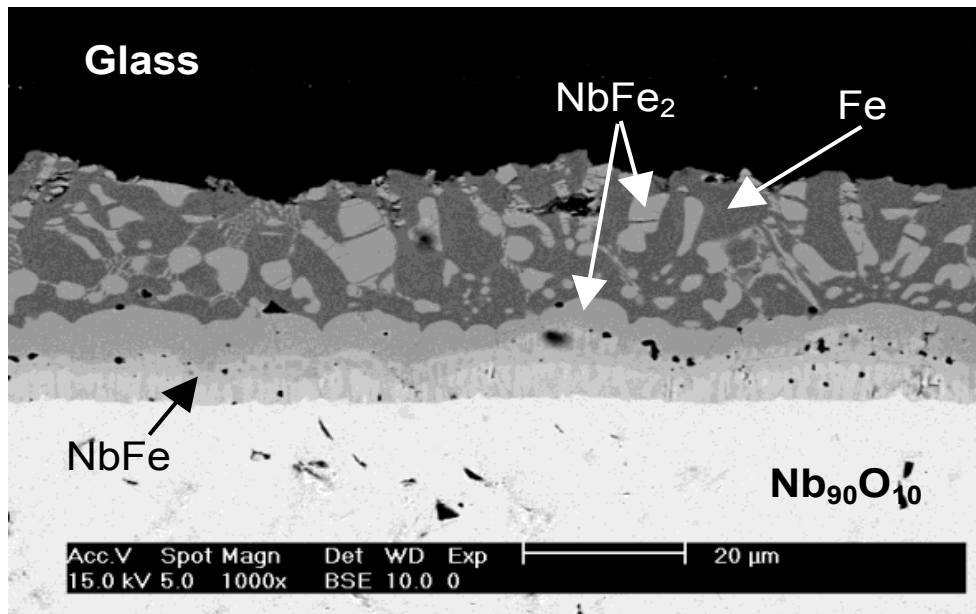
Ex 1 : Nb dans verre $Na_2O-3.5SiO_2 \rightarrow T=1400^\circ C, t=16hrs$



- ⇒ Réduction du réseau silicaté en Si^0
 - réaction redox entre les couples Nb^{II}/Nb^0 et Si^{IV}/Si^0
- ⇒ Diffusion du silicium pour former Nb_5Si_3



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

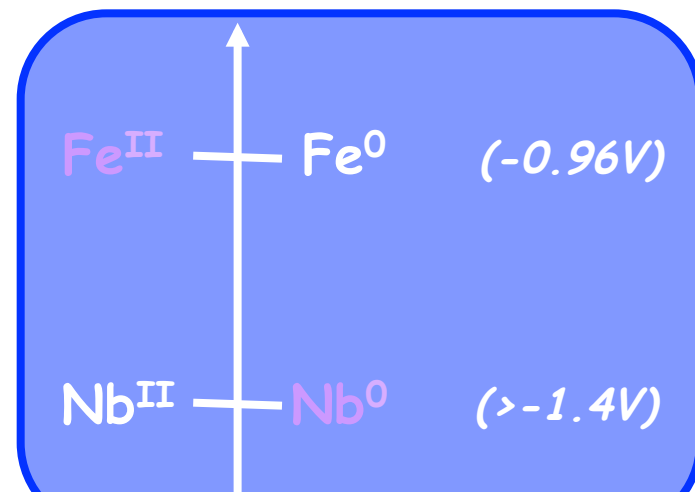


- ⇒ Appauvrissement du verre en fer
- ⇒ Formation de couches complexes
- ⇒ Oxydation du substrat en NbO_x

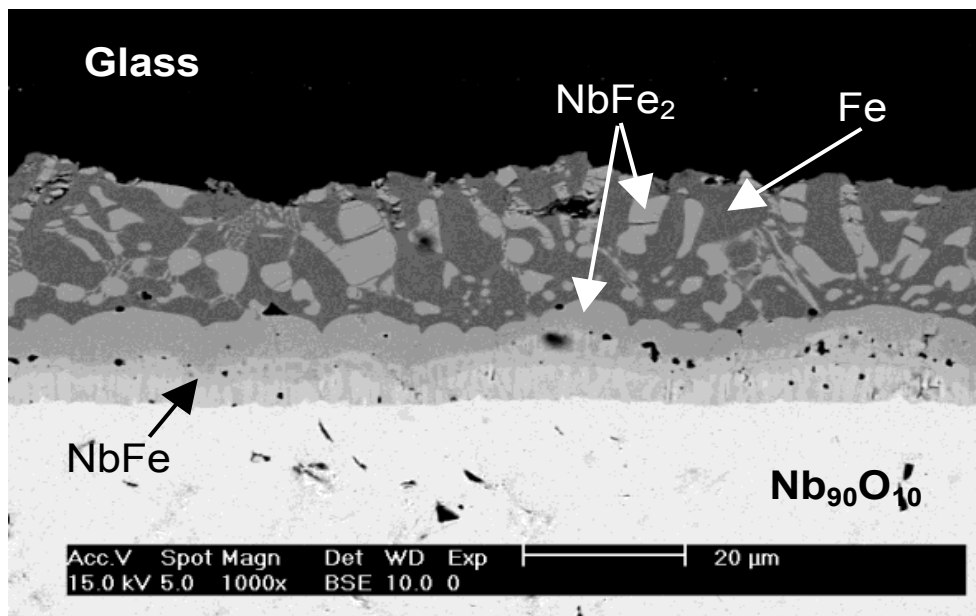
⇒ $T=1400^{\circ}C$, $t=2hrs$

⇒ Les couples redox impliqués sont:

Nb^{II}/Nb^0 et Fe^{II}/Fe^0



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

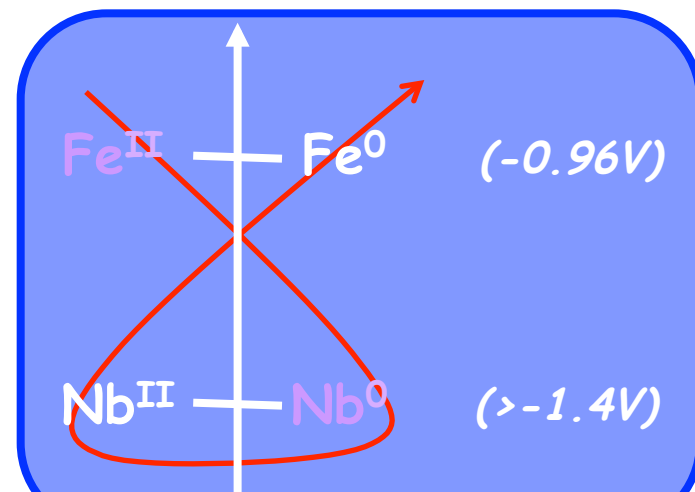


⇒ T=1400°C, t=2hrs

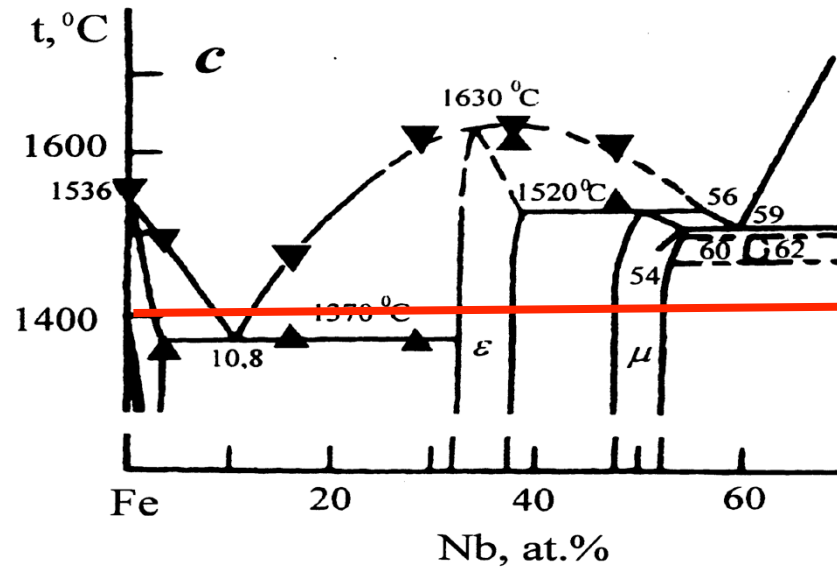
Les couples redox impliqués sont

Nb^{II}/Nb⁰ et Fe^{II}/Fe⁰

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



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



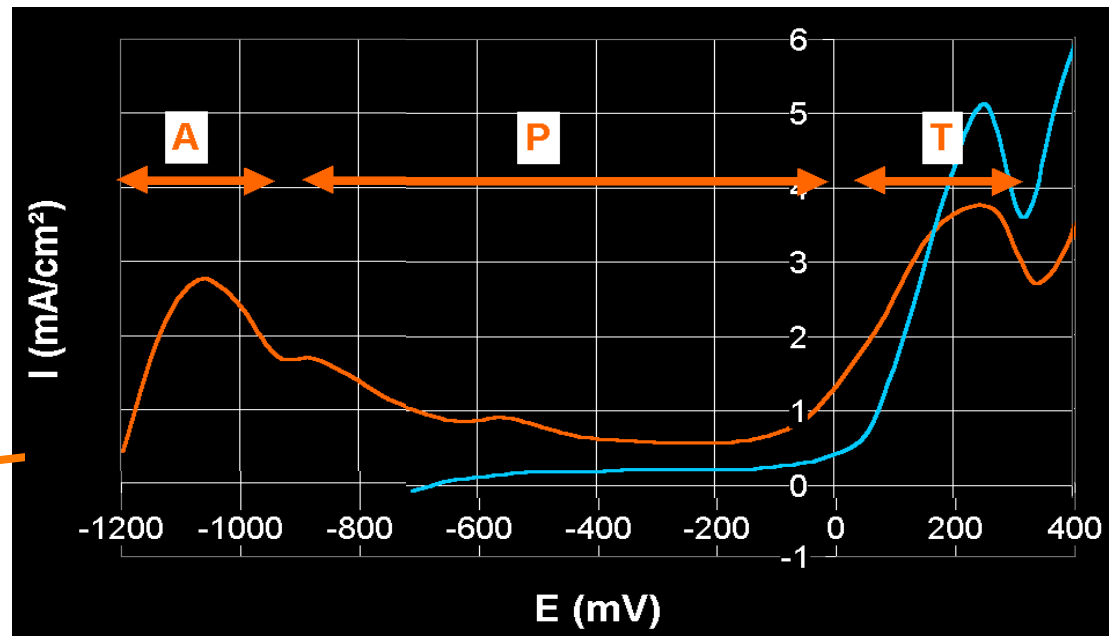
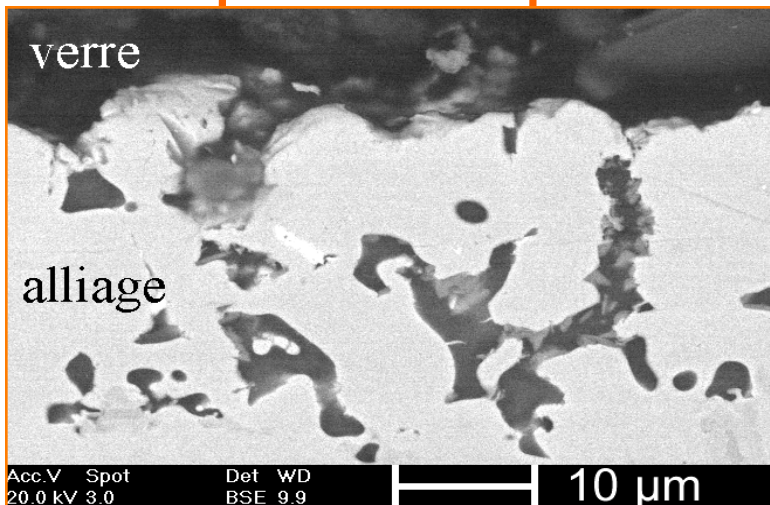
(K.Yu. Shunyaev et al., 2002)

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



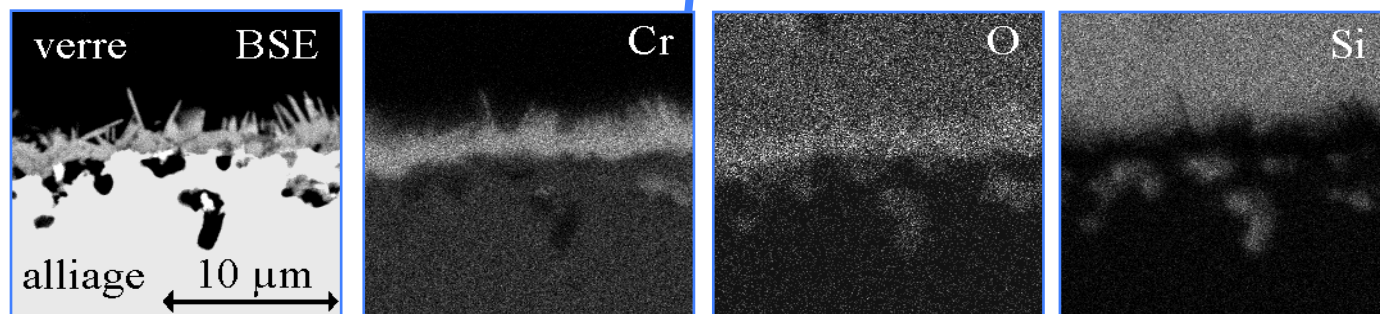
Comportement des superalliages (30 masse% Cr)

Comportement spontané



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

Comportement après traitement de préoxydation



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



Superaliages transition actif → passif est fonction

- du pouvoir oxydant du milieu
- du rôle de l'atmosphère au dessus du verre
- de l'état de surface initial du matériau
- de la température

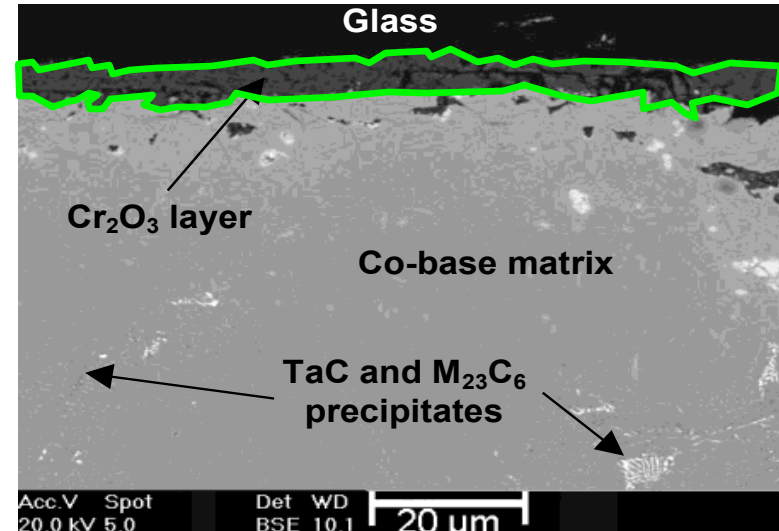
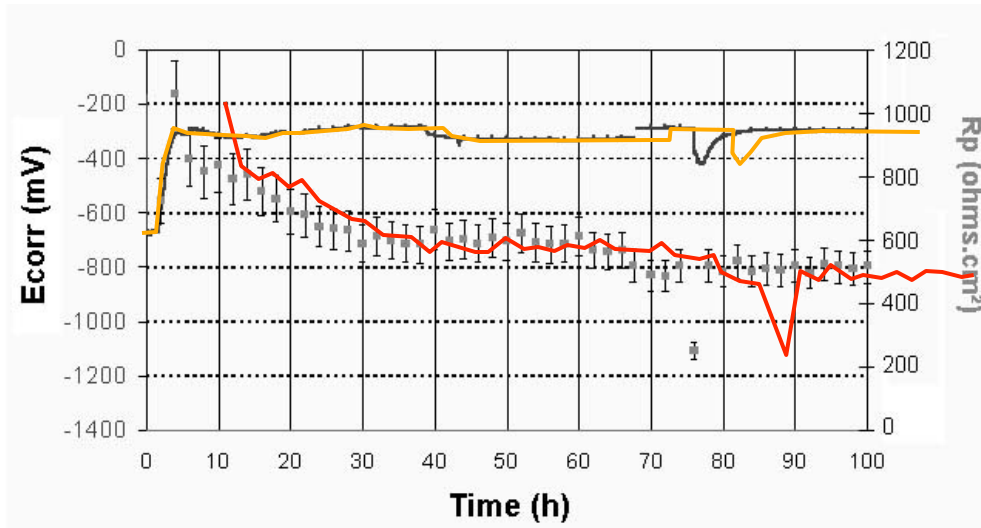
Stabilisation de l'état passif :

- par ajout d'oxydant : Mn^{IV}
- par polarisation anodique
- par préoxydation



Stabilité de l'état passif

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



★ R_p de 500 à 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

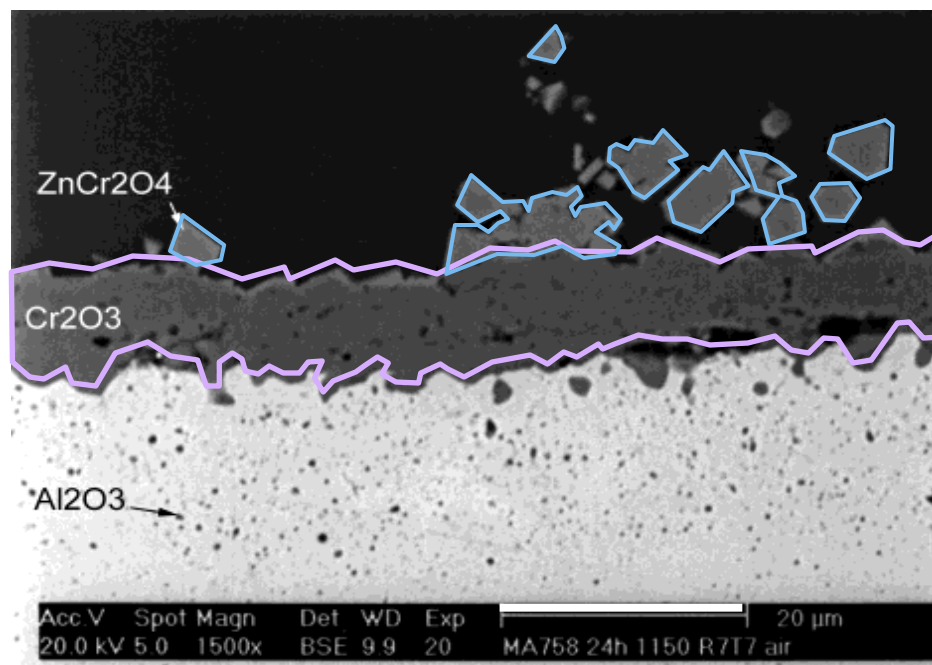


Stabilité de l'état passif : influence de l'atmosphère

★ Essais sous air

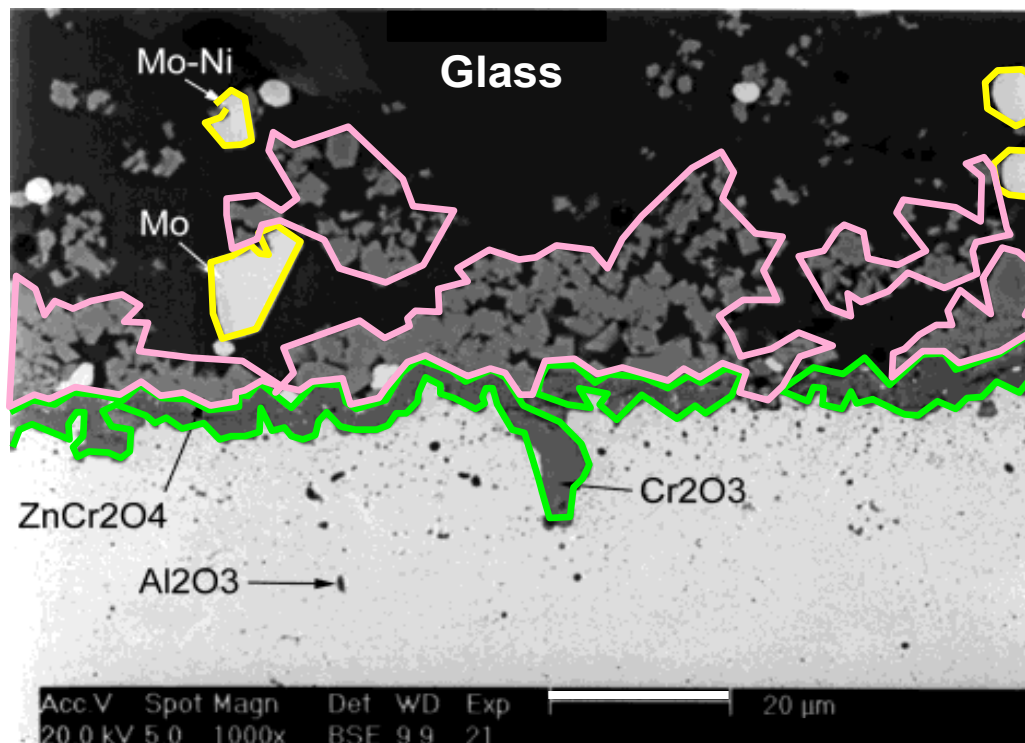
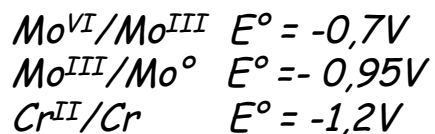
- ☑ Potentiel de corrosion proche de -100 mV
- ☑ Formation d'une couche continue de Cr_2O_3
- ☑ Formation de cristaux de ZnCr_2O_4 suite à la dissolution de Cr_2O_3 et reprécipitation avec Zn^{II} du verre.

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**

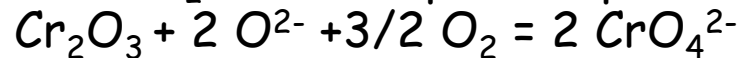
- ❖ La réduction de Mo^{VI} conduit à l'augmentation locale de l'activité de O^{2-} :



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



- ❖ La faible $f\text{O}_2$ locale ne permet plus la formation de chromate :



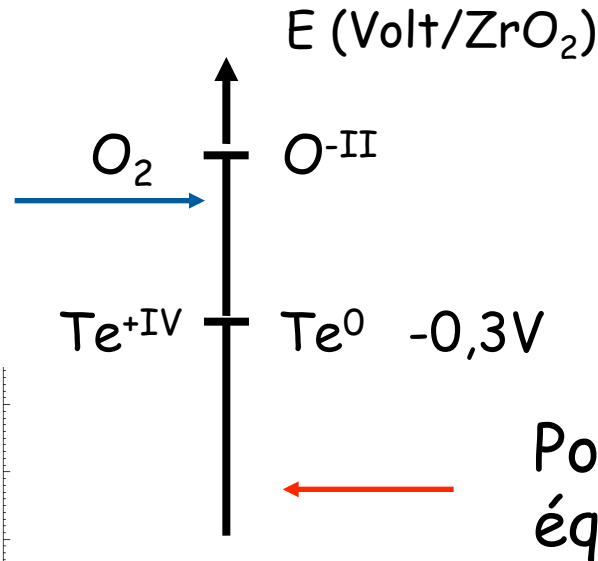
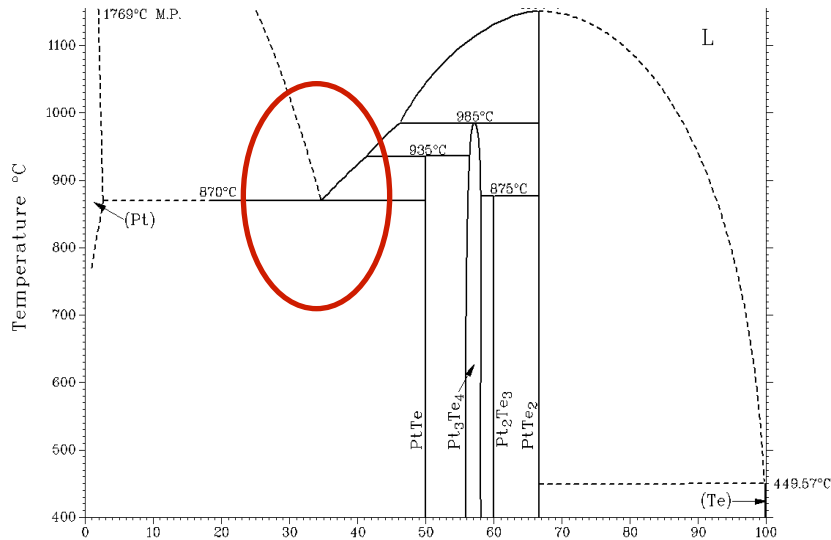
⇒ Conséquence : la réaction de cicatrisation et de re-formation de la chromine ne peut plus se produire.



➤ Corrosion des métaux nobles en atmosphère réductrice

✓ Evolution du Rédox (*potentiel*) du verre

Potentiel du verre équilibré sous Air



Potentiel du verre équilibré sous Ar

➤ Réaction de Pt avec les nodules Te

Formation d'un eutectique à bas point de fusion (Pt-PtTe à 870°C)



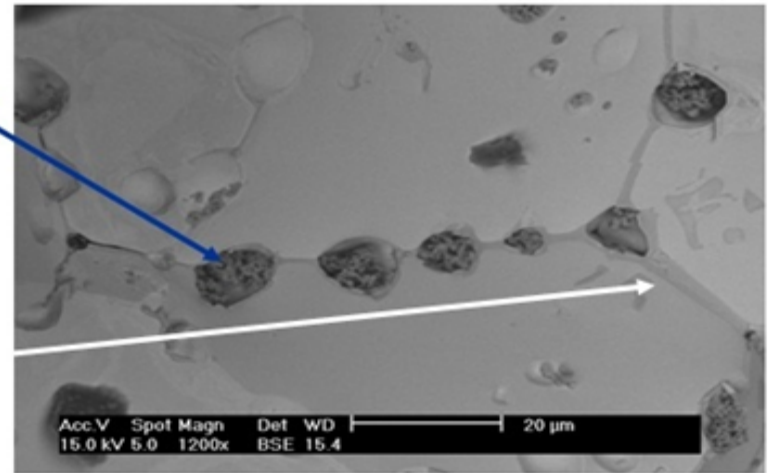
➤ Formation d'eutectiques $PtTe_x$ ($T_f = 830^\circ C$)



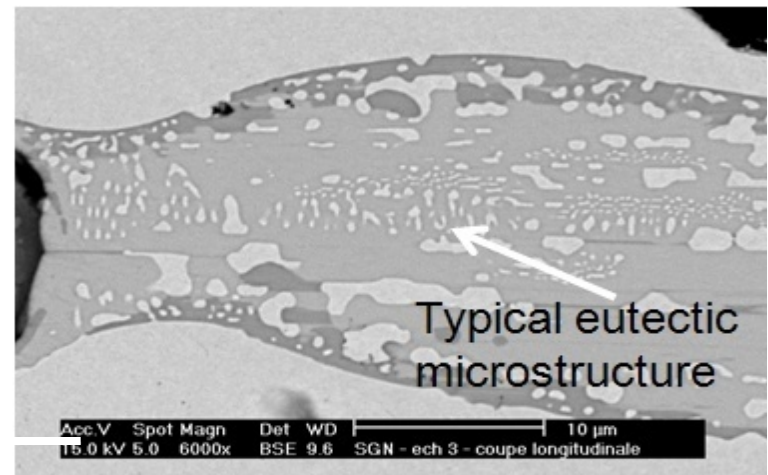
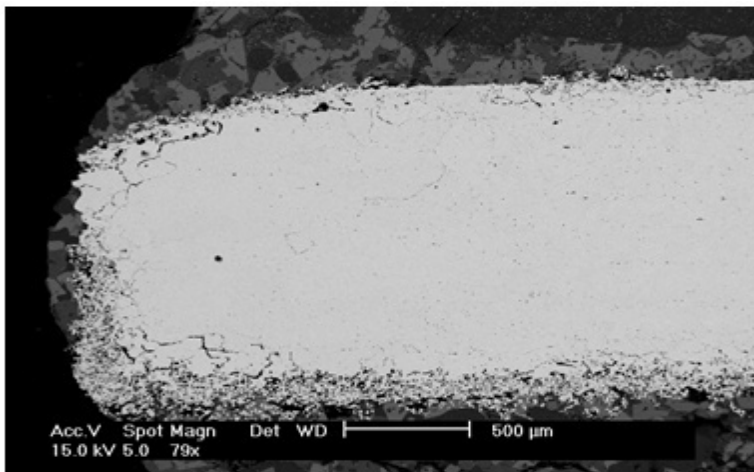
W. C. Heraeus GmbH & Co. KG

Y_2O_3

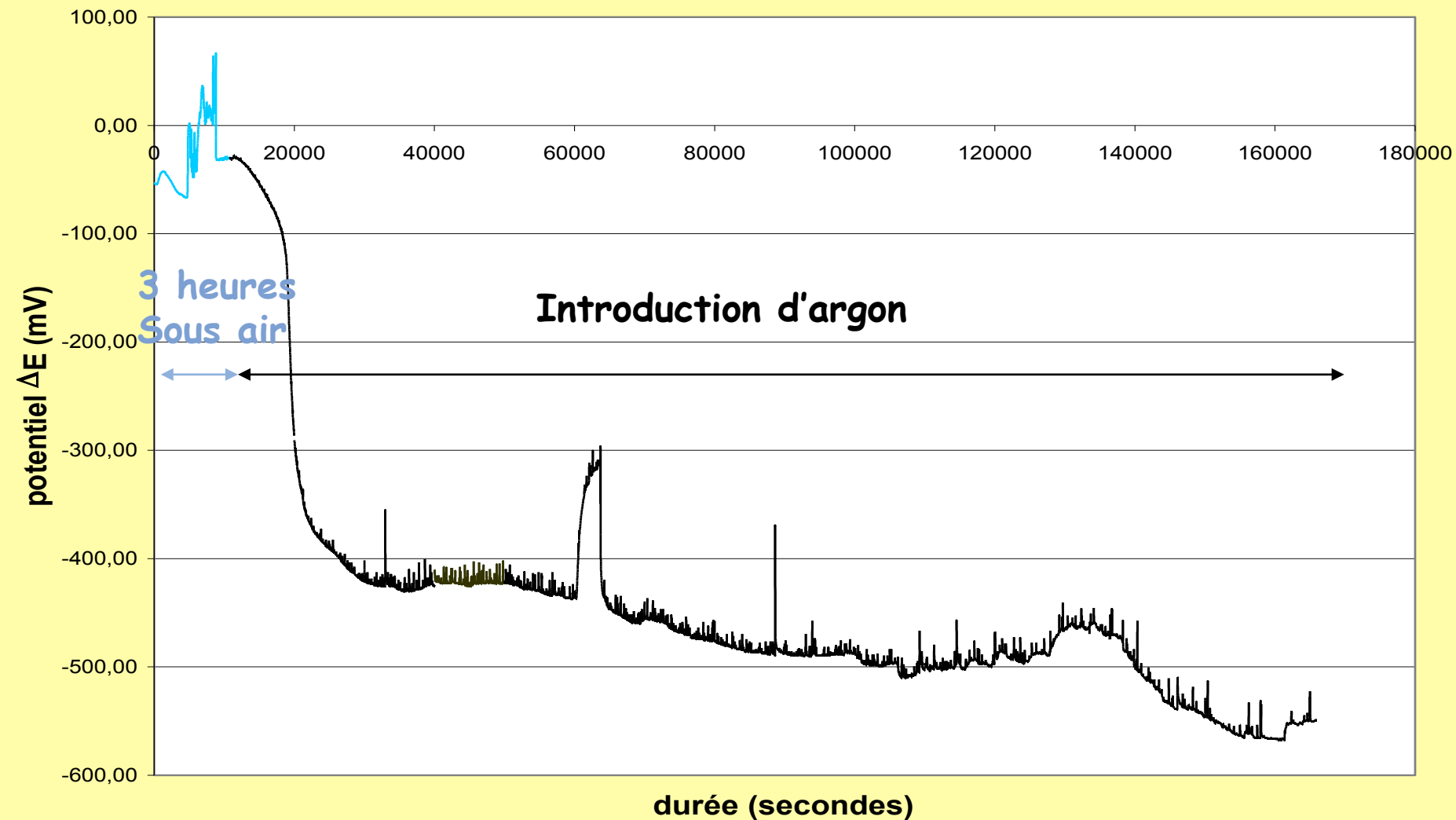
$PtTe_x$



➤ Décohésion et rupture du matériau

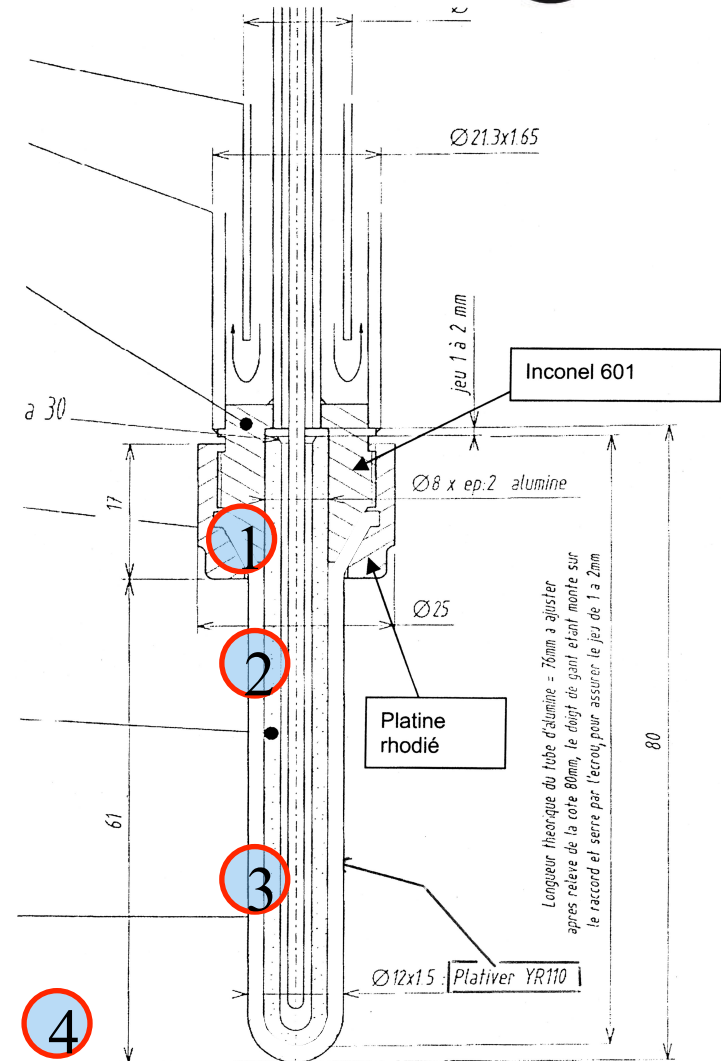


Suivi électrochimique du potentiel

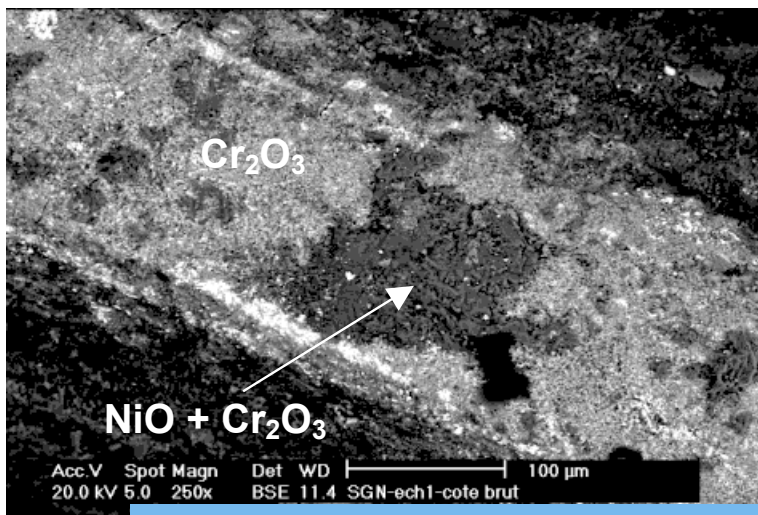
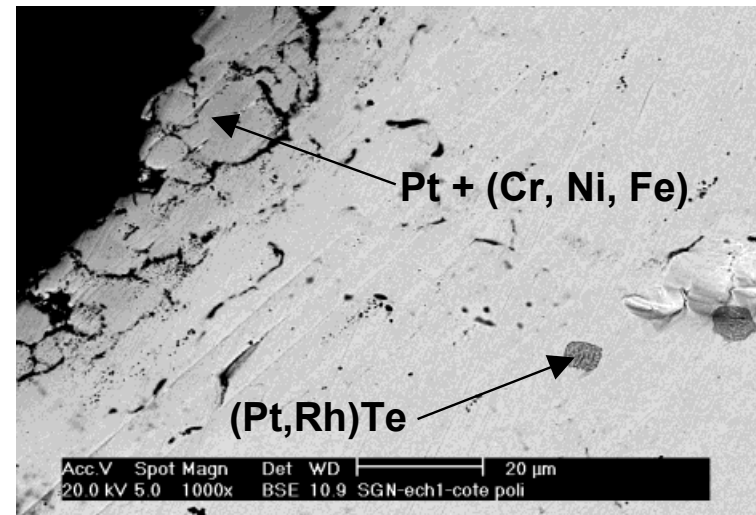
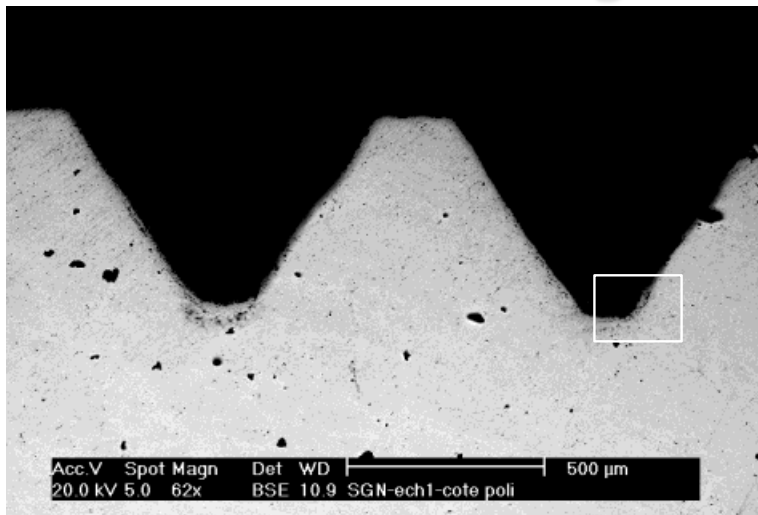


Corrosion du platine suite à un couplage galvanique

Superalliage en anode et platine plus noble se trouve en cathode à des potentiels très bas
 → Réduction du Te, P, Si
 → Éléments donnant des eutectiques à bas points de fusion



Collage Plativer - Inconel 601

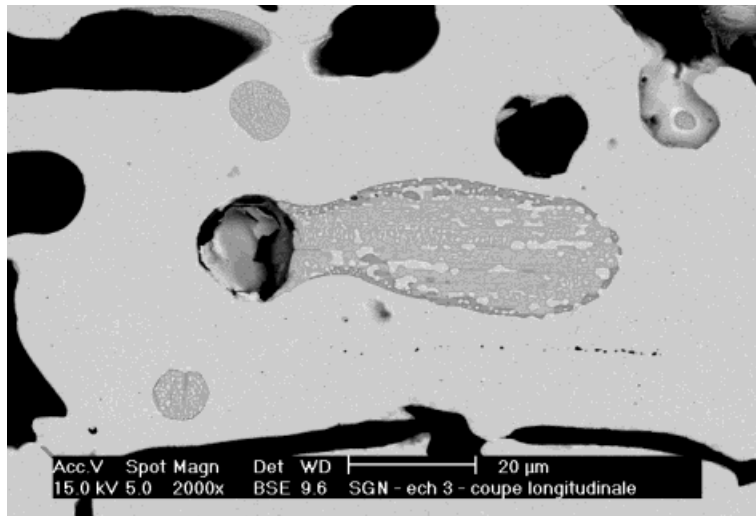
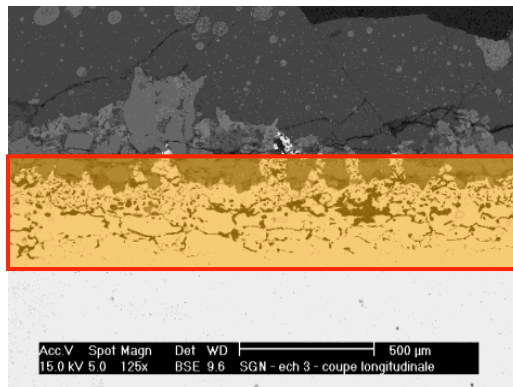


- Vue en coupe : interdiffusion Plativer - Inconel 601
- Vue de la surface : présence d'oxydes Cr₂O₃ et NiO/Cr₂O₃

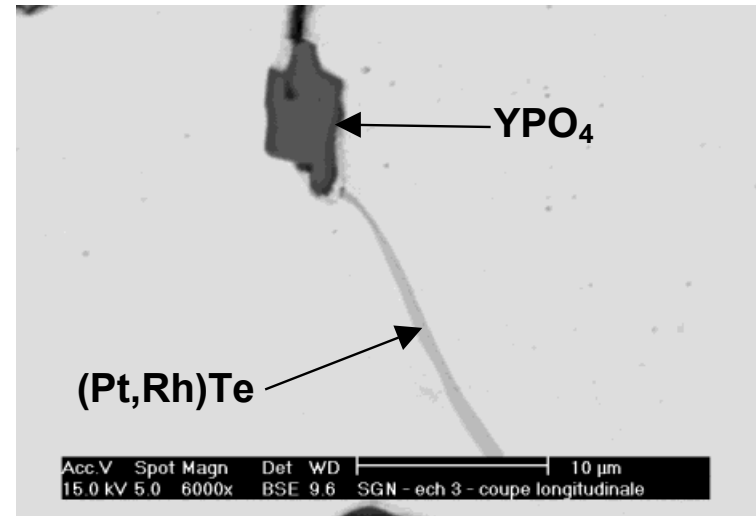


Corrosion du platine

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



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

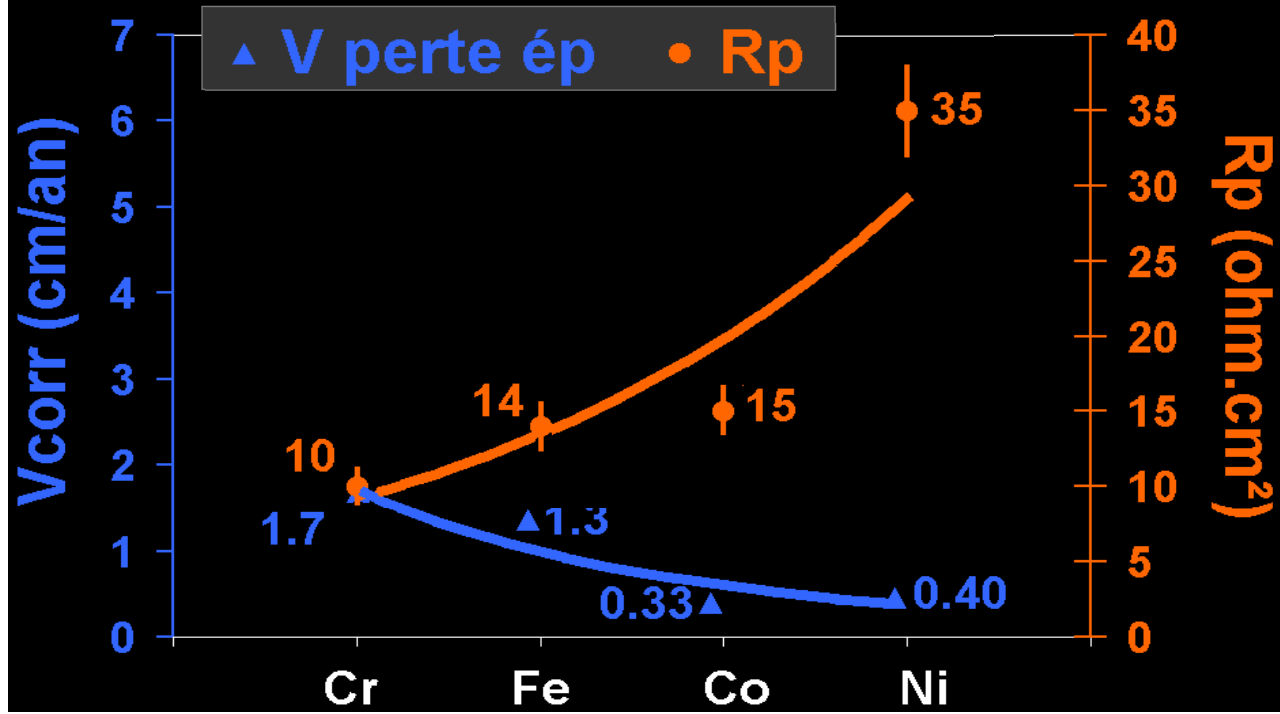
Éviter les milieux réducteurs dans le cas de métaux précieux (Pt)
→ corrosion catastrophique suite à la réduction d'espèces formant des eutectiques à bas points de fusion

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



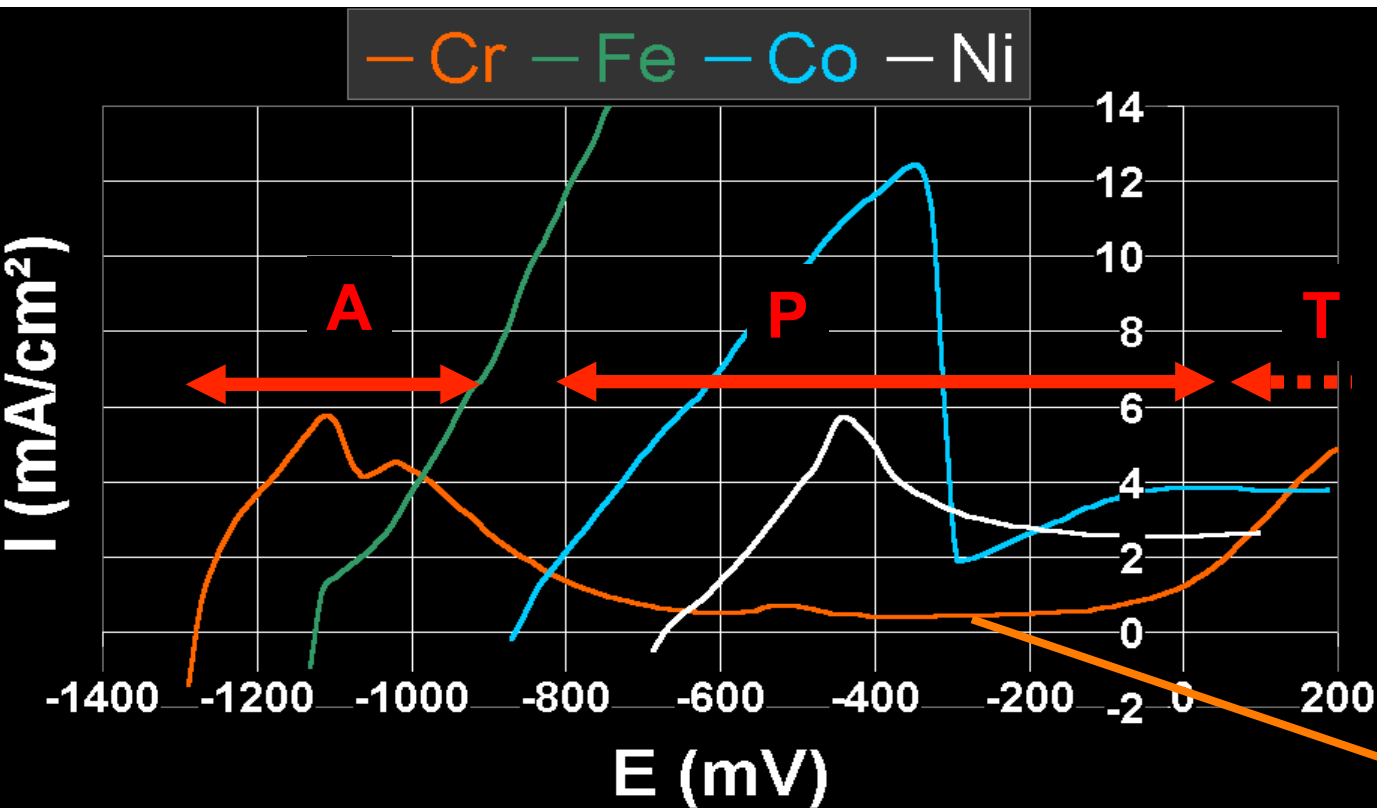
Etude électrochimique des métaux constitutifs des superalliages

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



➔ Evolution des valeurs de R_p cohérente avec celle des vitesses de perte d'épaisseur.

Courbes de polarisation à 1050°C :



Fe : actif et non passivable

- Co et Ni : pseudo passivables

Cr : actif mais passivable

A : Cr donne Cr^{II}

P : Cr_2O_3

T : Cr^{VI}

➔ Haute teneur en chrome dans les superalliages.

