



Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Surface & Interface : Réactivité Chimique des
Matériaux



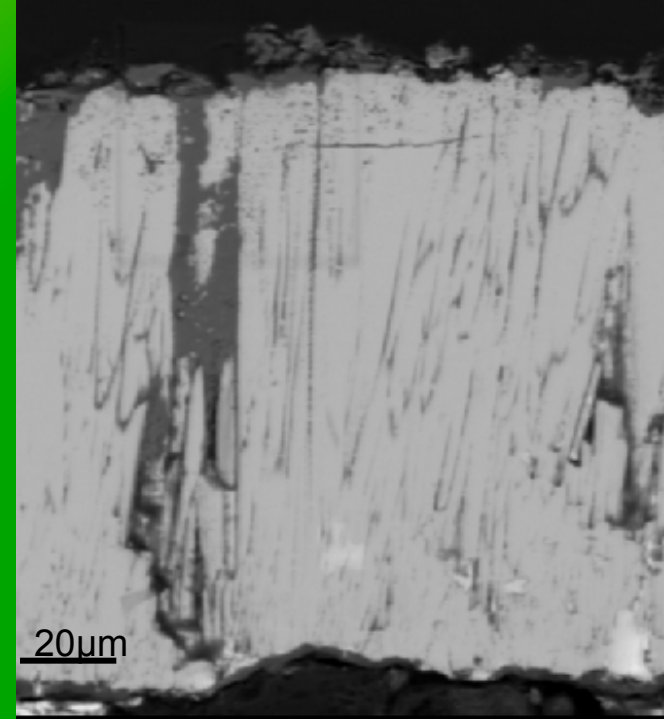
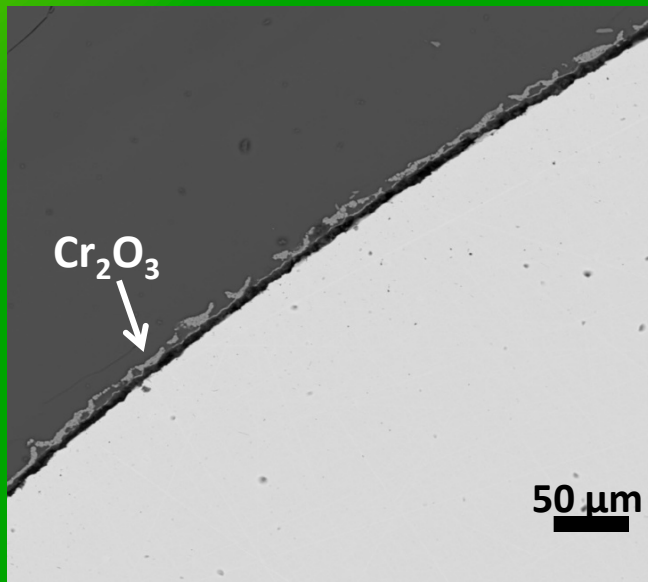
Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Importance de la solubilité

- Contrôle de la précipitation
- Affinage
- Corrosion

➔ **céramiques**

Ni-30Cr
dans un
verre
sodocalcique

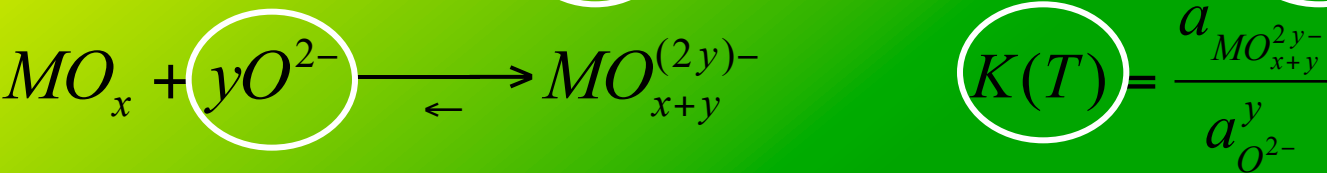


Dissolution
des BT dans
le CMAS

➔ **Métaux ou alliages passivables**

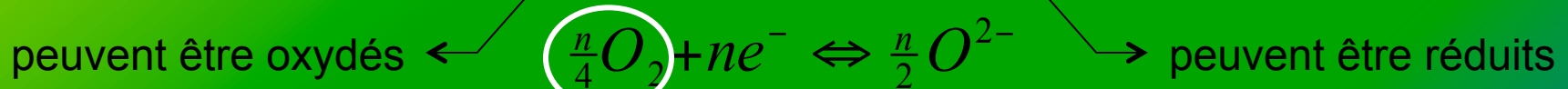
Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

La dissolution des céramiques



→ **Dissolution : fonction de la basicité**

... à cations multivalents



$$E_{verre} = E_{O_2/O^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{fo_2}}{a_{O^{2-}}} = E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^n}{a_{red}^m}$$

→ **Redox du verre impose le rapport (ox)/(red) : fonction de la fugacité en oxygène**

Solubilité des céramiques à cations multivalents :
basicité, fugacité et température

Sommaire

- Protocole expérimental
- Chimie du chrome
- Le chrome dans les verres sodiques :
 - ✓ Basicité
 - ✓ Fugacité en oxygène
 - ✓ Température
- Cas du chrome ou de l'étain dans des verres ternaires
- Conclusions

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Protocole expérimental

Synthèse des verres :
 $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-y\text{CaO}-x\text{SiO}_2$,
 $\text{Na}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$

Basicité du milieu

Basicité optique Λ – modèle proposé par *Duffy & Ingram* :

$$\Lambda_{\text{verre}} = \sum x_i \times \Lambda_i$$

x_i : la fraction molaire équivalente de l'oxyde i
 Λ_i : la basicité optique de l'oxyde i

$$\Lambda_{\text{SiO}_2} = 0,48$$

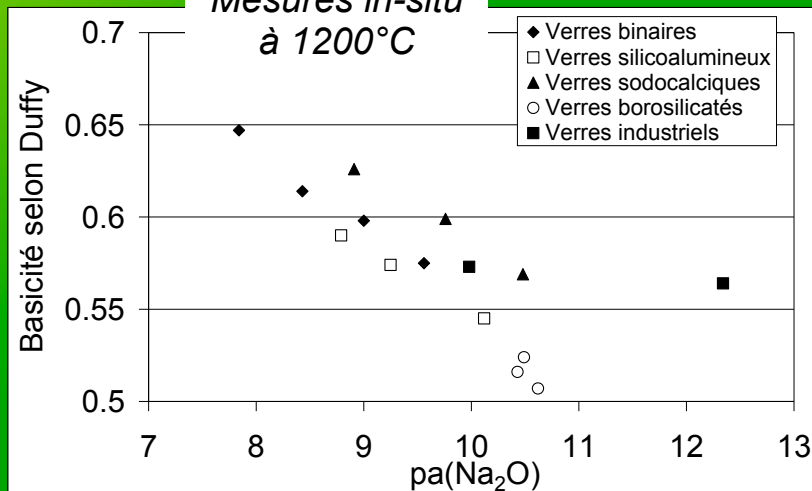
$$\Lambda_{\text{Na}_2\text{O}} = 1,15$$

$$\Lambda_{\text{CaO}} = 1$$

$$\Lambda_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0,42$$

→ Corrélation relativement bonne entre le modèle et les mesures in-situ par électrochimie

Mesures in-situ
à 1200°C



Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Protocole expérimental

Synthèse des verres :
 $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-y\text{CaO}-x\text{SiO}_2$,
 $\text{Na}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$



Broyage du mélange verre + oxyde



Fusion à 1200°C



Élaboration de billes calibrées
dans un creuset en graphite



Mise à l'équilibre dans
les conditions contrôlées

Basicité du milieu

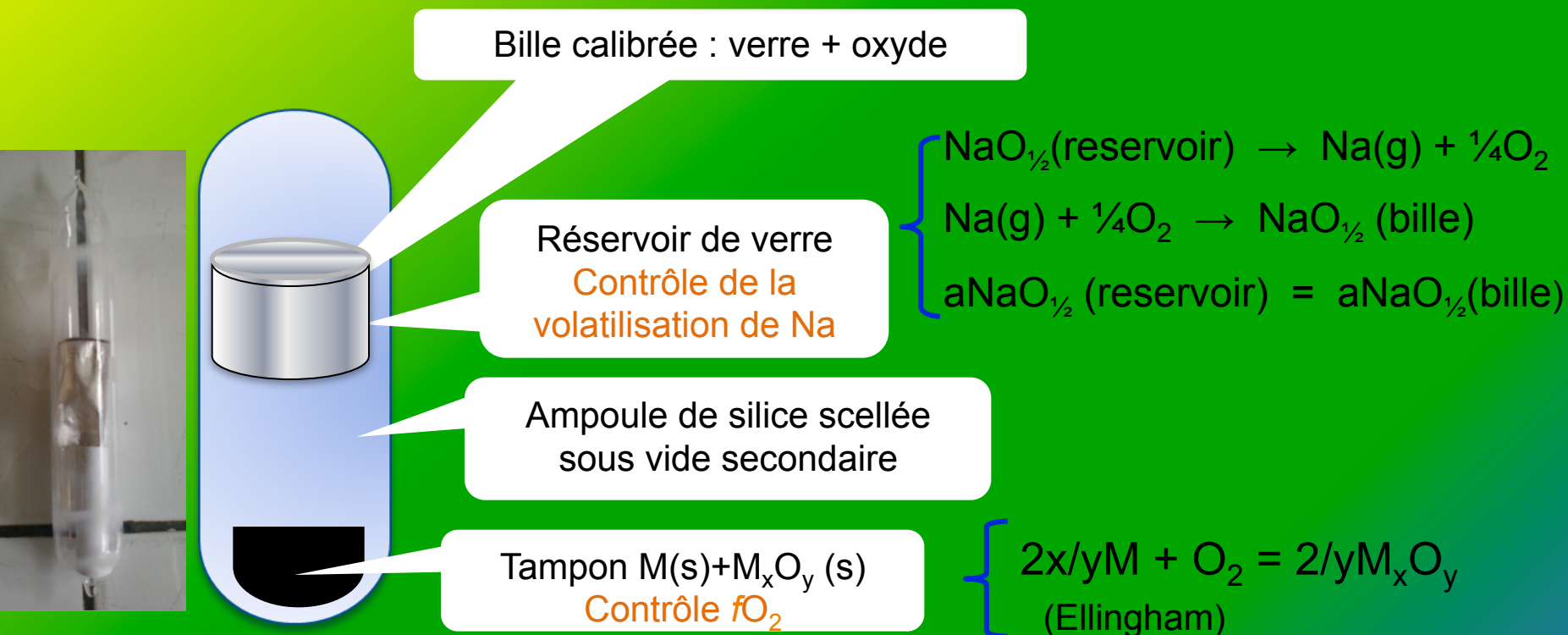


***Fugacité en
oxygène
Température***

2X

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Protocole expérimental : le réacteur



Température & Fugacité en oxygène

$$1100^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C} \ \& \ 10^{-12} < f(O_2) < 0,2$$

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Protocole expérimental : caractérisation

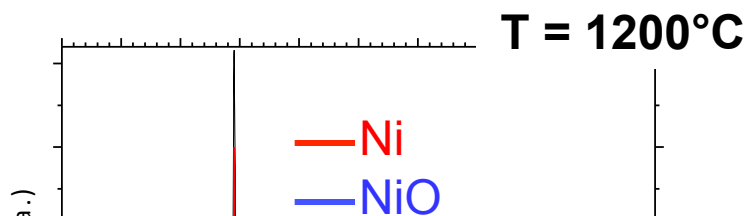
Caractérisation structurale : DRX

$$\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$$



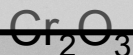
Validation de $f(\text{O}_2)$

Observation



la sursaturation

Quantification : microsonde de Castaing (15kV ; 10nA)



$$\rightarrow f(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-8}$$

Détermination de la solubilité

Caractérisation spectroscopique
Échantillon sous saturé verre

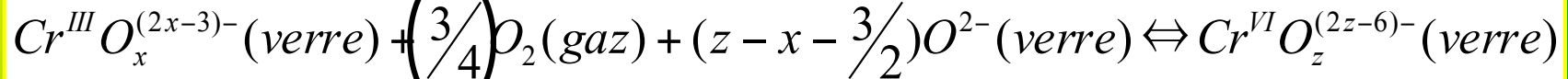


Mise en évidence
de la spéciation

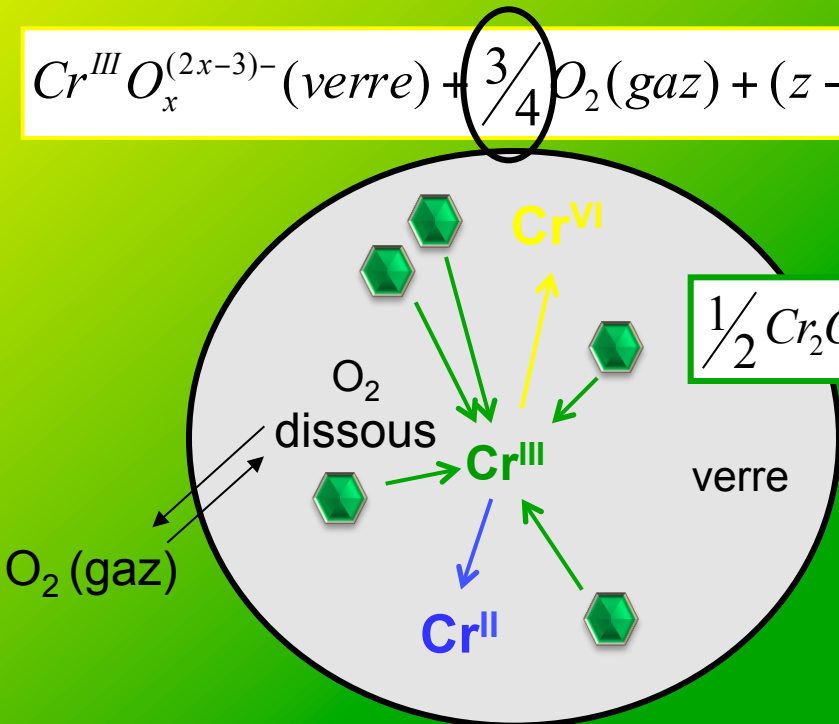
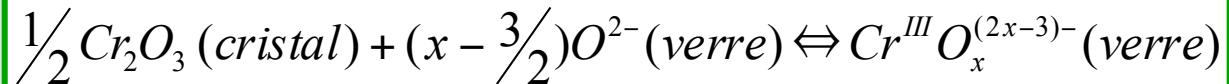
Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chimie du chrome

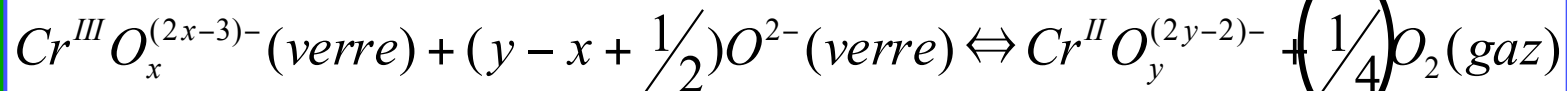
Réaction oxydation



Réaction acido-basique



Réaction réduction

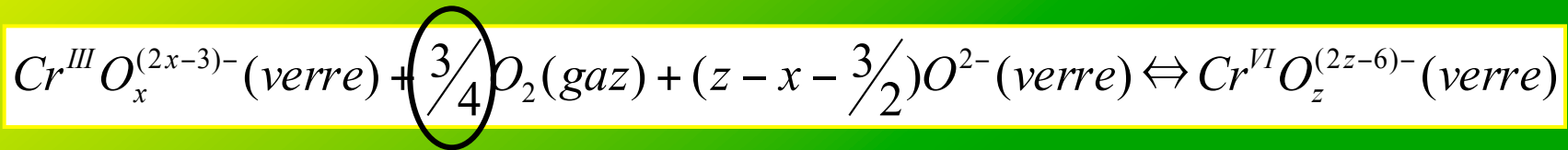


Quantification : $Cr_{tot} = Cr^{II} + Cr^{III} + Cr^{VI} = Cr^{II} O_y^{(2y-2)-} + Cr^{III} O_x^{(2x-3)-} + Cr^{VI} O_z^{(2z-6)-}$

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

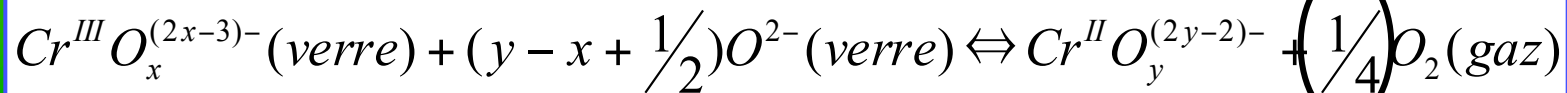
Chimie du chrome

Réaction oxydation



$$\log \frac{a[CrO_z^{(2z-6)-}]}{a[CrO_x^{(2x-3)-}]} = +\frac{3}{4} \log PO_2 + \left(z - x - \frac{3}{2}\right) \log a[O^{2-}] + \log K_{Ox}$$

Réaction réduction



$$\log \frac{a[CrO_y^{(2y-2)-}]}{a[CrO_x^{(2x-3)-}]} = -\frac{1}{4} \log PO_2 + \left(y - x + \frac{1}{2}\right) \log a[O^{2-}] + \log K_{Red}$$

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

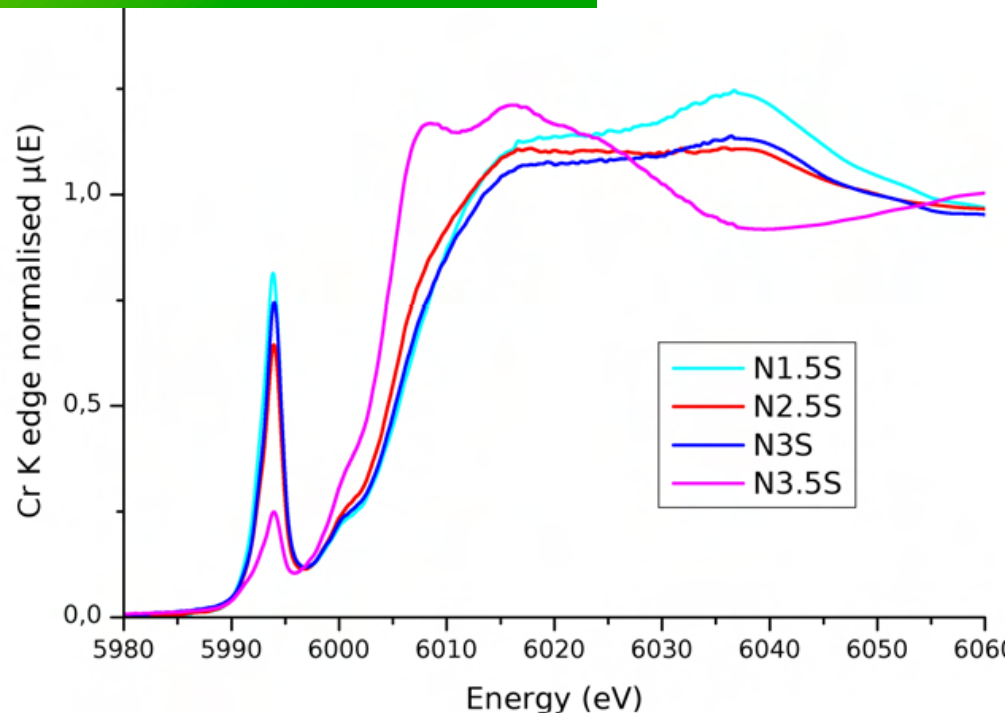
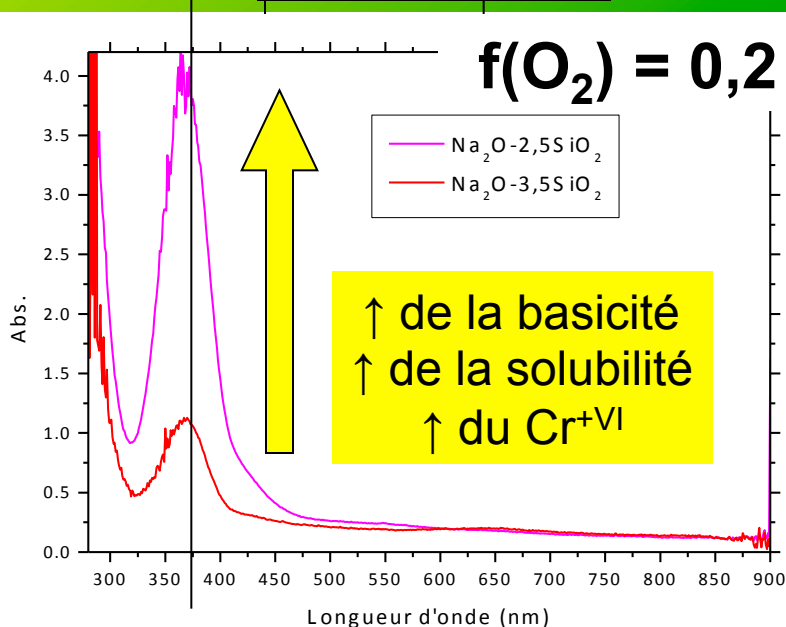
Chrome dans les verres sodiques : basicité

→ Spéciation du Cr

Cr^{VI}

Cr^{III} (ions d³)

$f(\text{O}_2) = 0,2$



sous forte $f(\text{O}_2)$: condition oxydante

Confirmation par XANES

→ Forme oxydée stabilisée en milieu basique

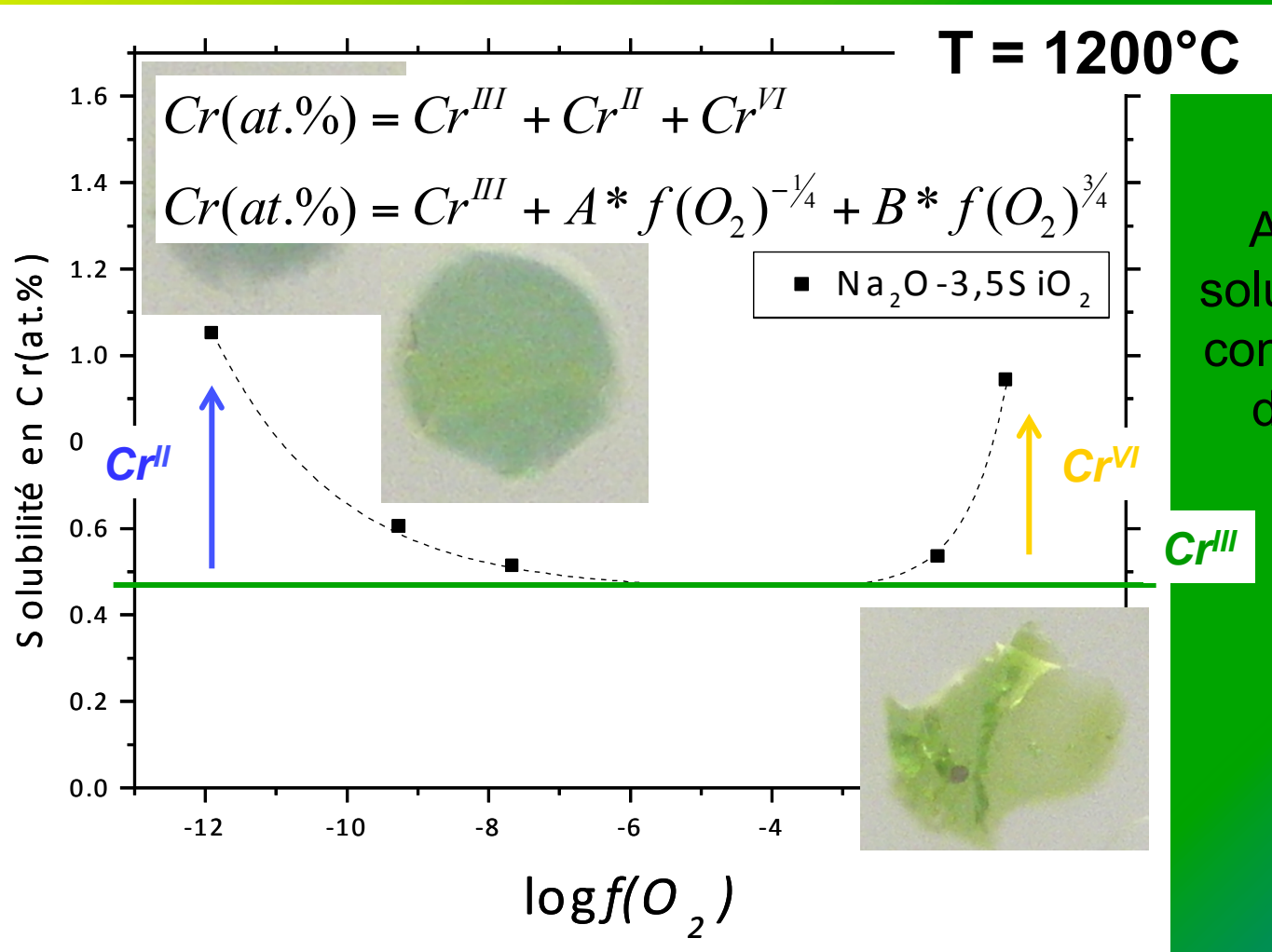
→ Influence couplée de la basicité et de la fugacité

Le rédox : du liquide aux verres et jusqu' aux cristaux – 21 & 22 mars 2013

Bande de transfert de charge à l' intérieur du complexe chromate

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres sodiques : fugacité



Augmentation de la solubilité en Cr dans les conditions oxydantes et dans les conditions réductrices

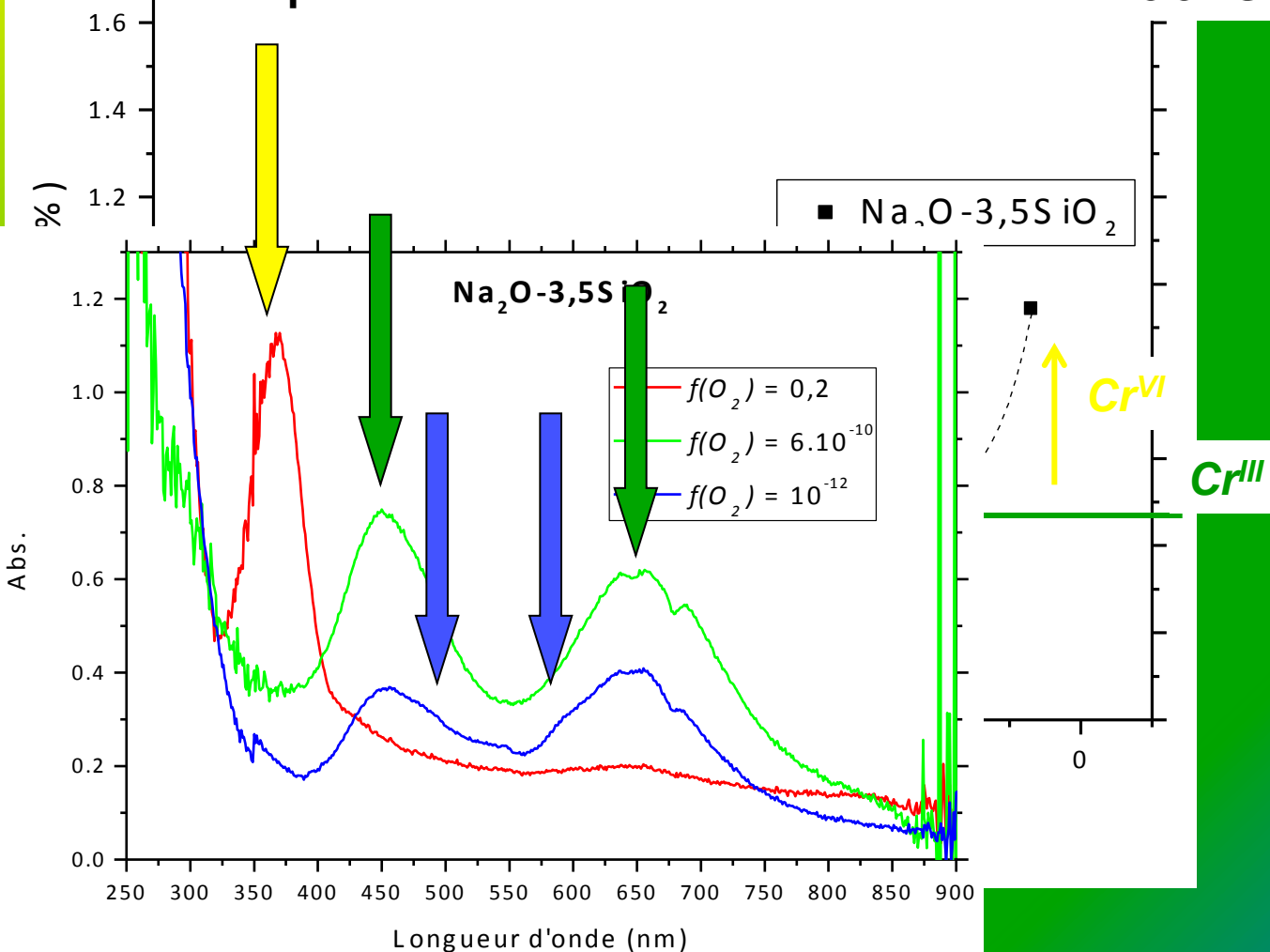
$$Cr(at.\%) = Cr^{III} + A * 10^{-\log(f(O_2))/4} + B * 10^{3*\log(f(O_2))/4}$$

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres sodiques : fugacité

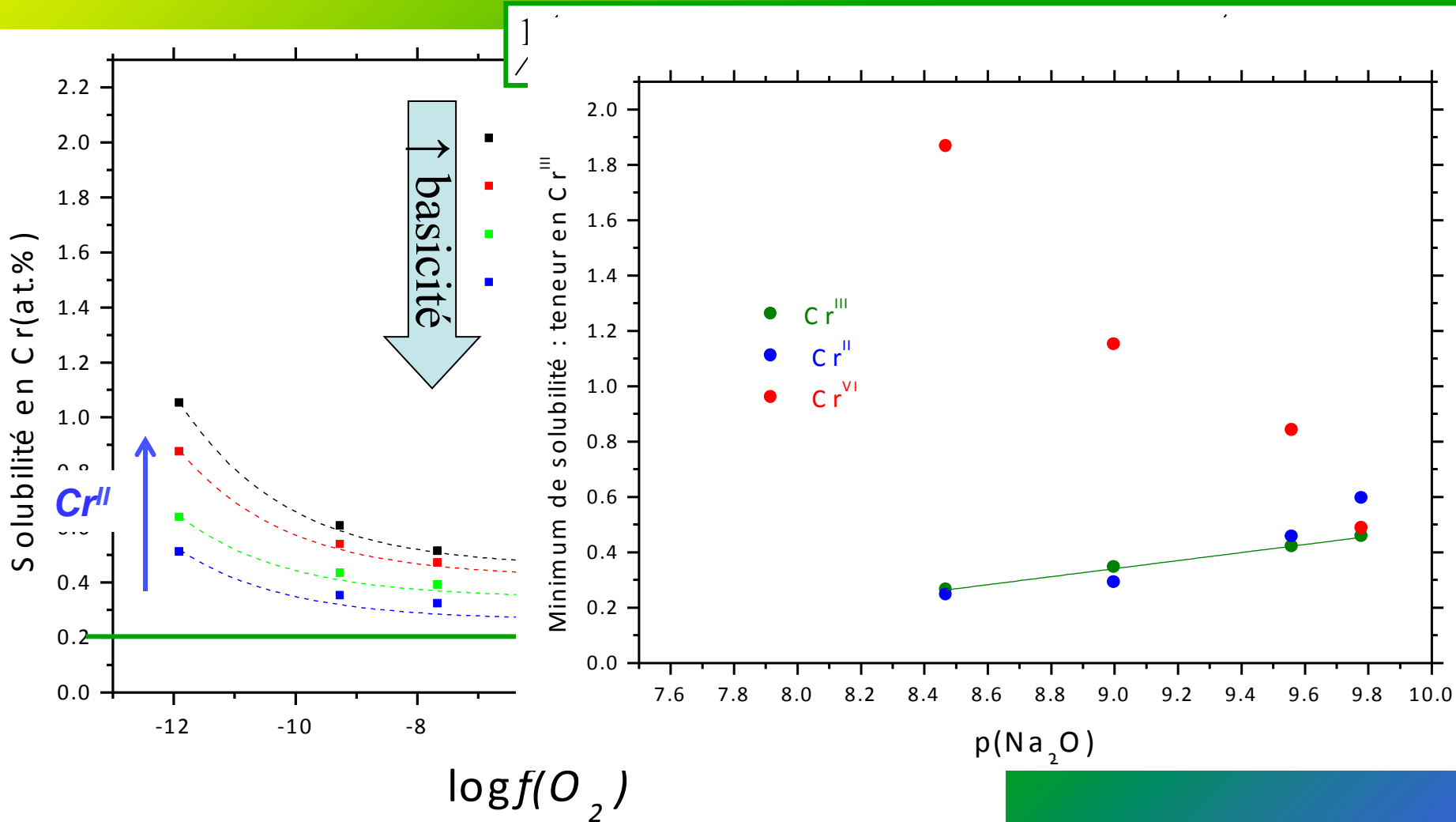
→ Spéciation du Cr

T = 1200°C



Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres sodiques : fugacité & basicité



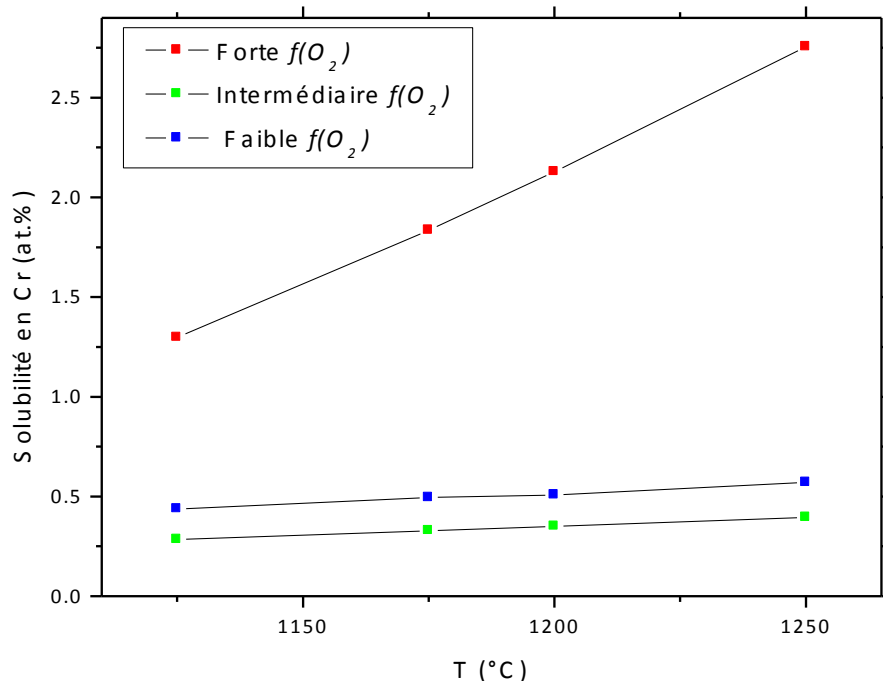
Le rédox : du

$$Cr(at.\%) = Cr^{III} + A * 10^{-\log(f(O_2))/4} + B * 10^{3 * \log(f(O_2))/4}$$

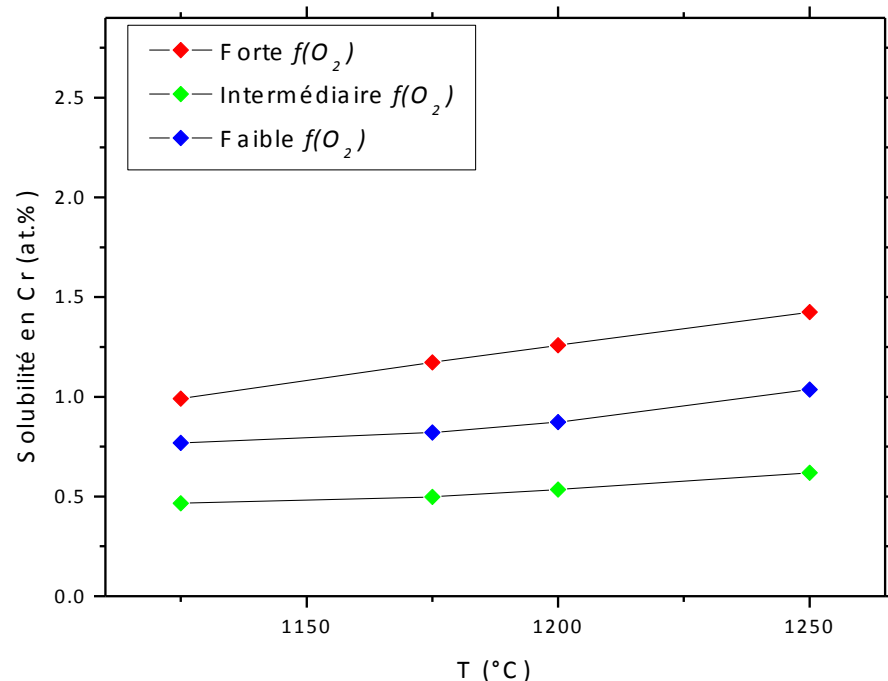
Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres sodiques : température

$\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$



$\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$

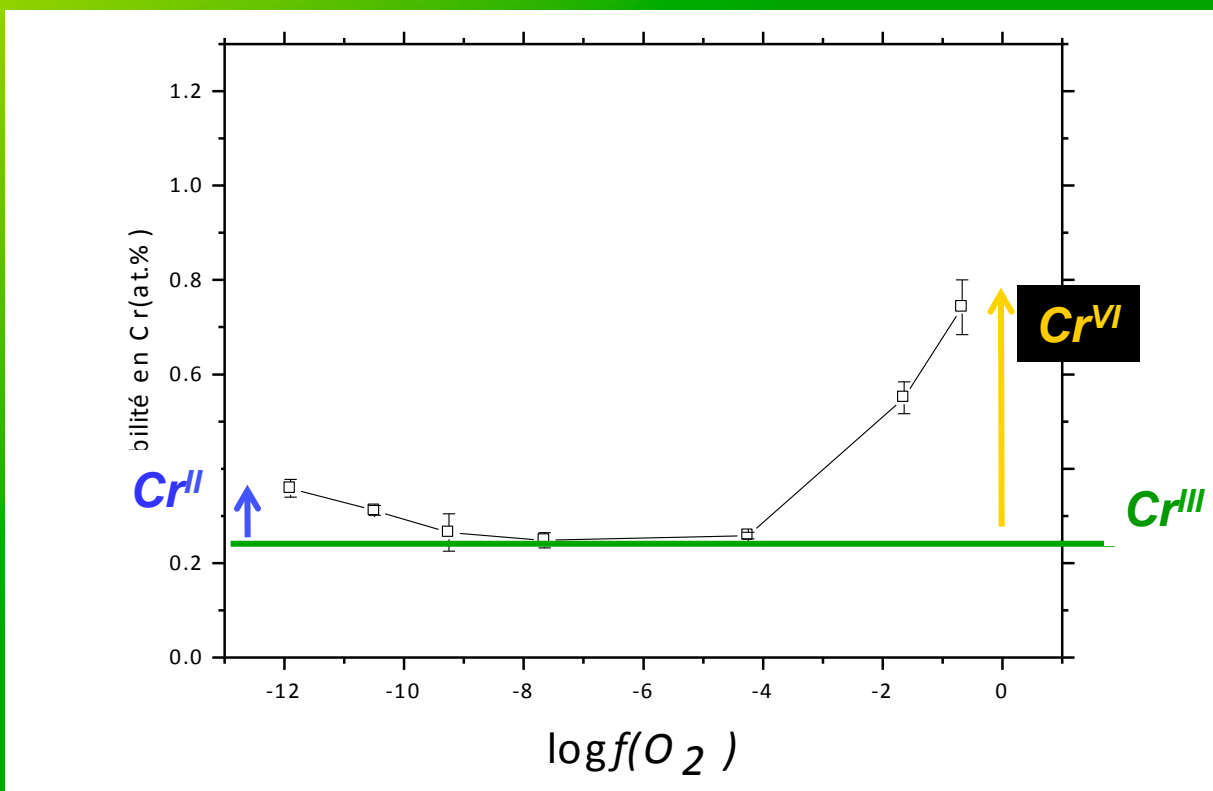


La limite de solubilité augmente avec la température

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres ternaires : fugacité

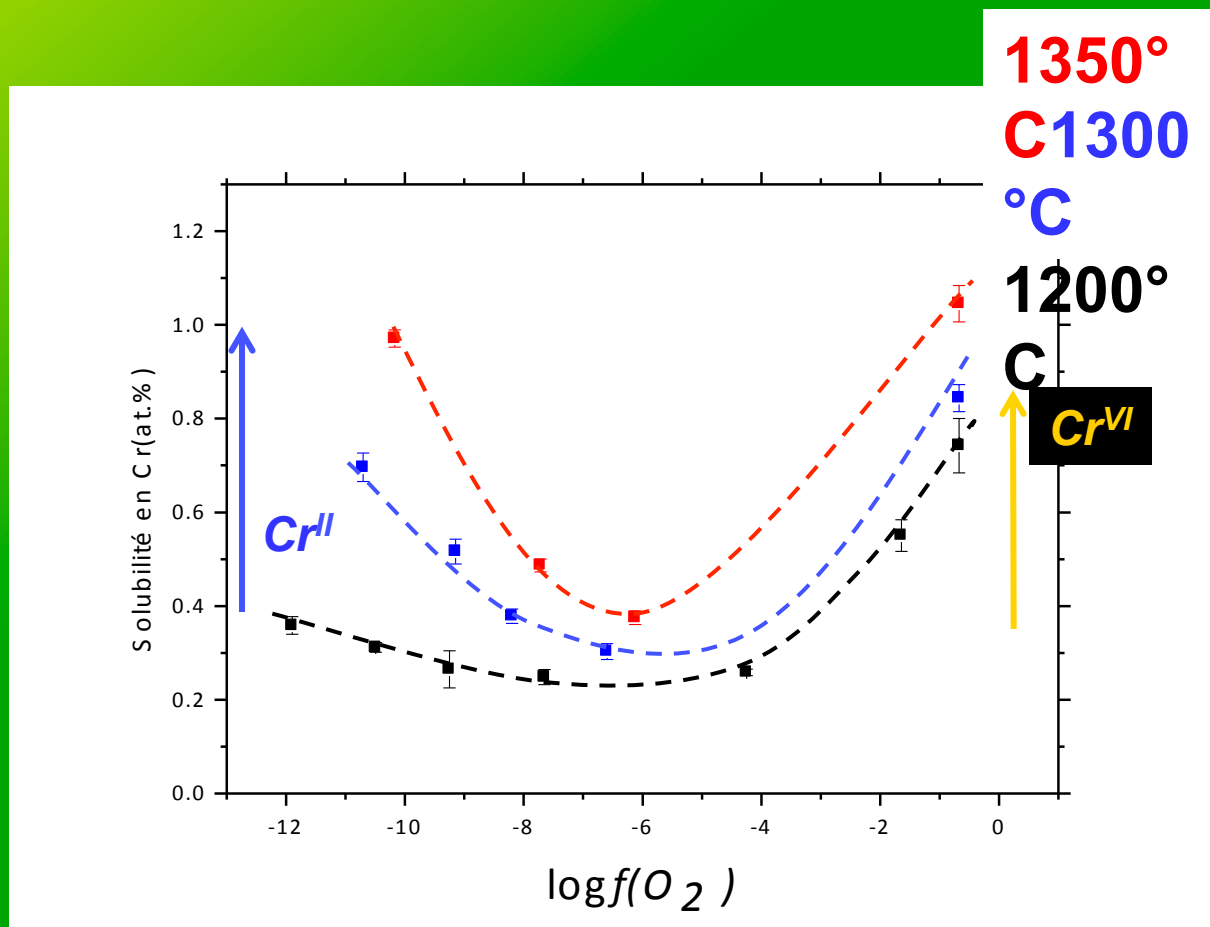
$\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$, $T = 1200^\circ\text{C}$



$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$: spéciation du chrome confirmée par spectro.

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

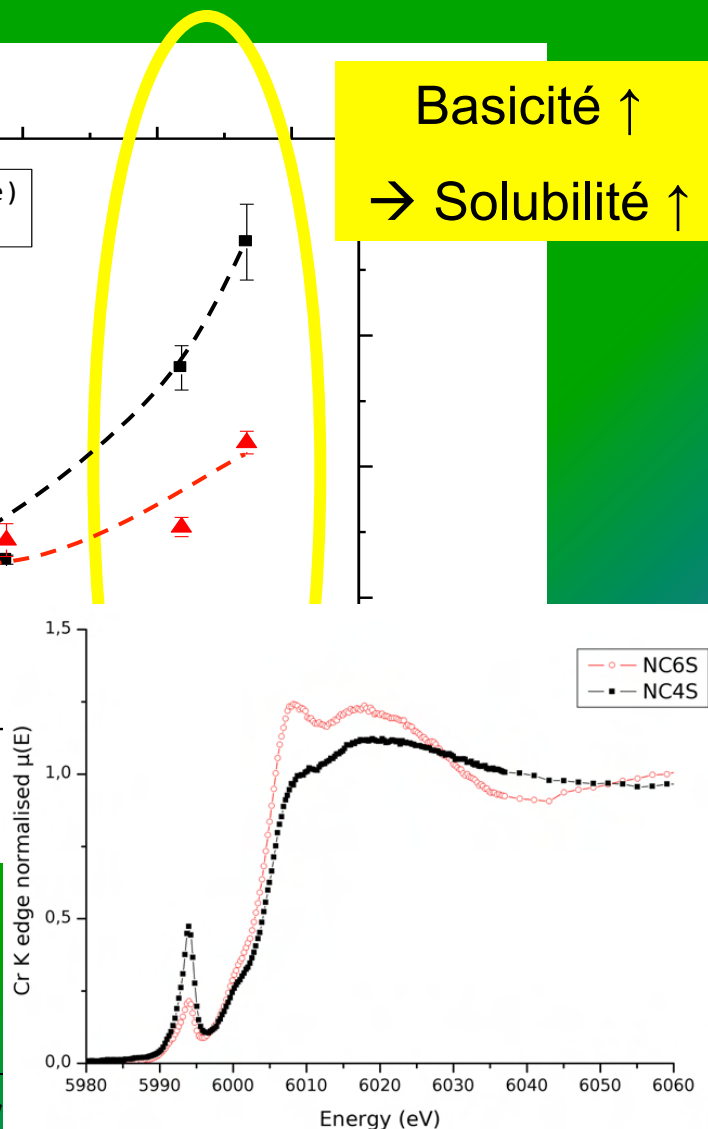
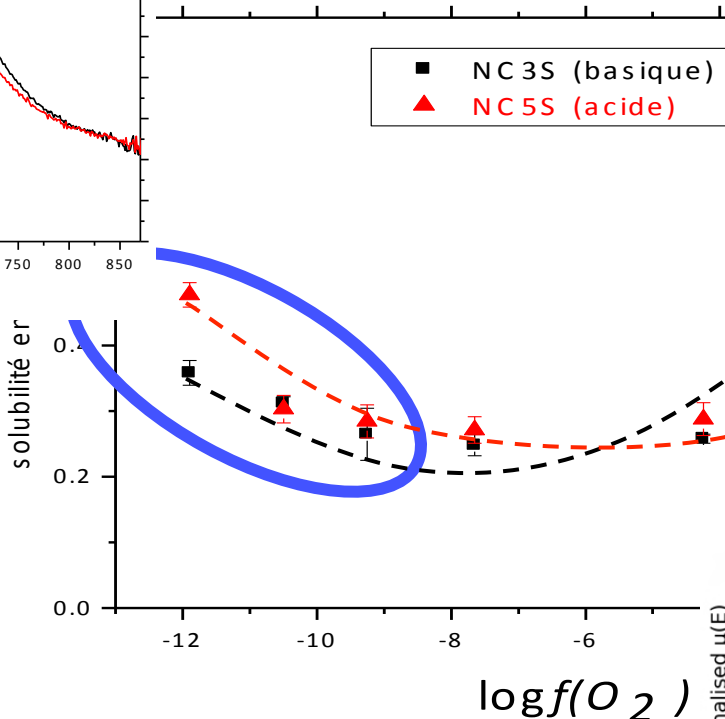
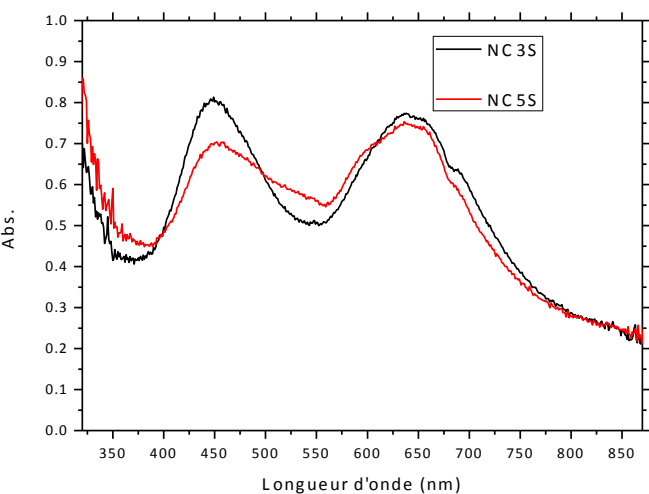
Chrome dans les verres ternaires : fugacité & température



Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres ternaires

T = 1200°C



Basicité ↑

→ Solubilité ↑

Basicité ↑

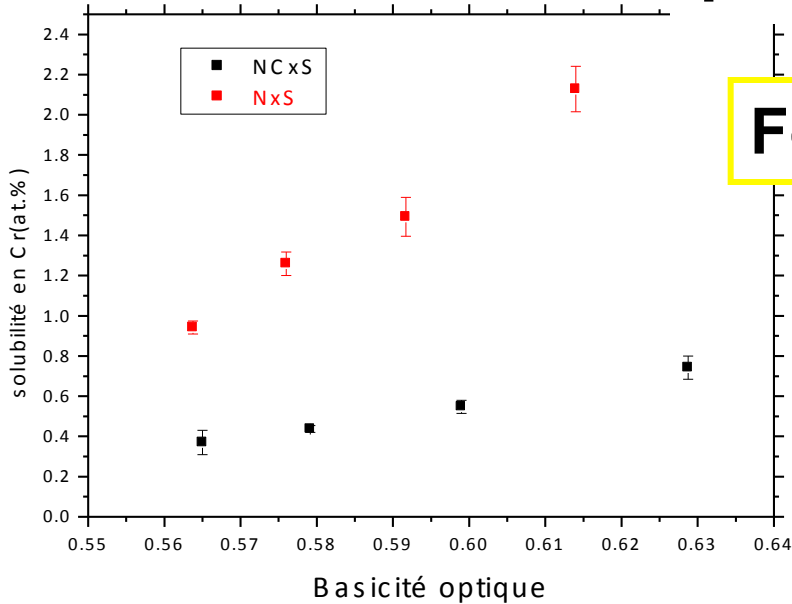
→ Solubilité ↓

Le rédox : du liquide aux verres et jusqu' aux cr

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome : verres ternaires & verres binaires

T = 1200°C



Forte $f(O_2)$: condition oxydante

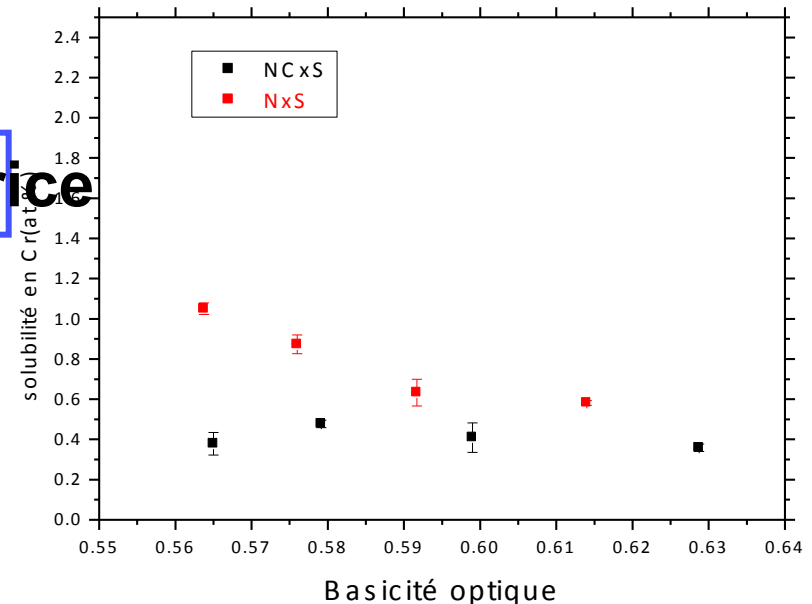
Cr^{VI} & Cr^{III}

- Augmentation solubilité avec BO
- Solubilité supérieure dans binaire
- Écart de solubilité augmente avec BO

Faible $f(O_2)$: condition réductrice

Cr^{II} & Cr^{III}

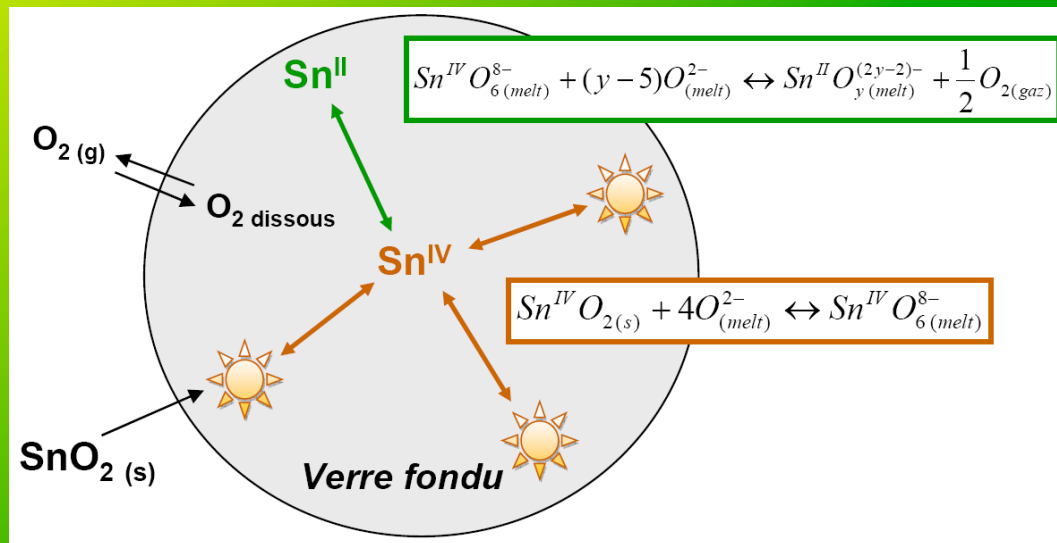
- Écart de solubilité plus faible
- Écart de solubilité diminue avec BO



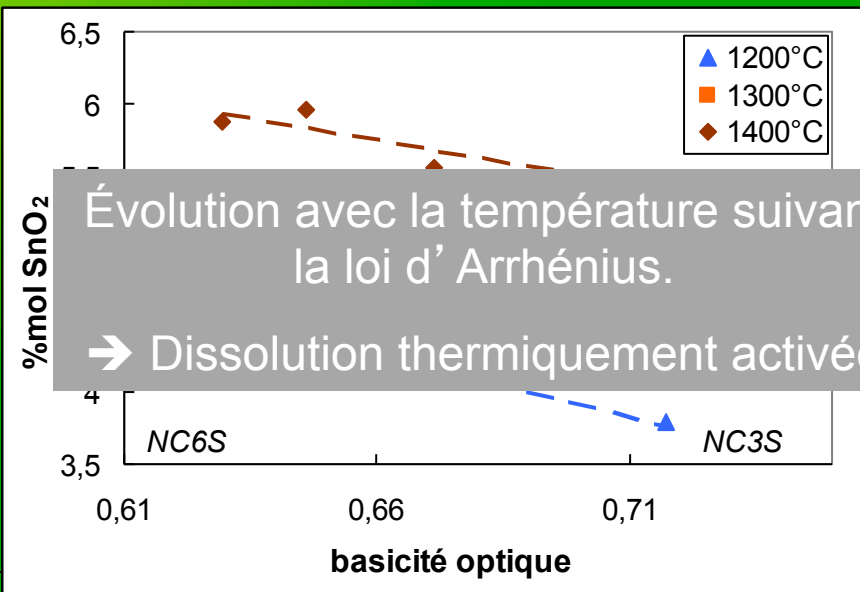
Le rédox : du liquide aux verres et jusq

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

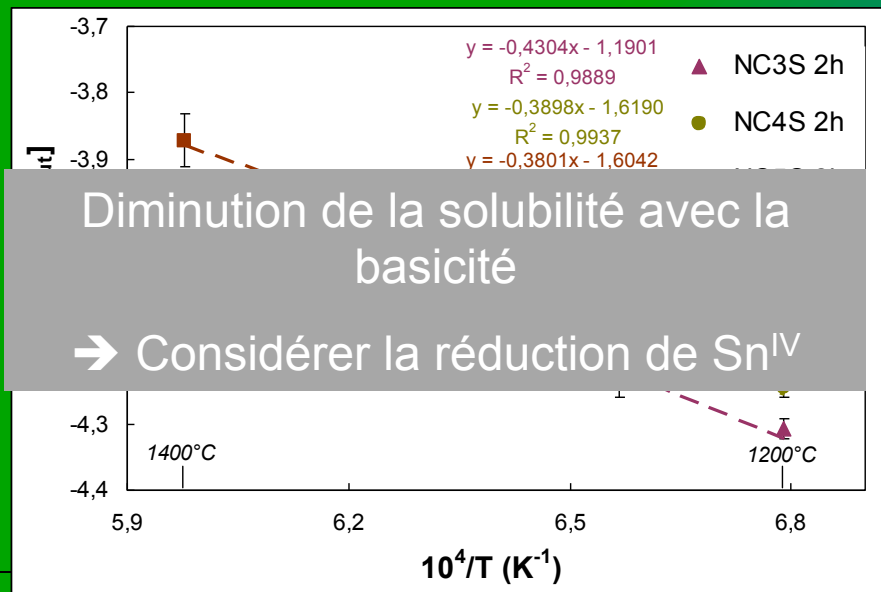
Étain dans les verres ternaires



$f(O_2) = 0,2$



Évolution avec la température suivant la loi d'Arrhénius.
 → Dissolution thermiquement activée



Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Conclusions

- Solubilité de céramiques à cations multivalents : fonction de la basicité, de la température et de la fugacité en oxygène
- L'élément chrome :
 - ✓ Spéciation du chrome dans les verres NxS et $NCxS$
 - ✓ État oxydé stabilisé dans les milieux basiques
 - ✓ État réduit stabilisé dans les milieux acides
 - ✓ Déplacement de l'équilibre de dissolution de Cr_2O_3 en fonction de $f(O_2)$, le modèle confirme le couple O_2/O^{2-} et permet de déterminer les rapports rédox
- L'élément étain :
 - ✓ Dissolution de SnO_2 activée thermiquement selon une loi d'Arrhenius
 - ✓ Diminution de la solubilité de SnO_2 avec BO : réduction de Sn^{IV}

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

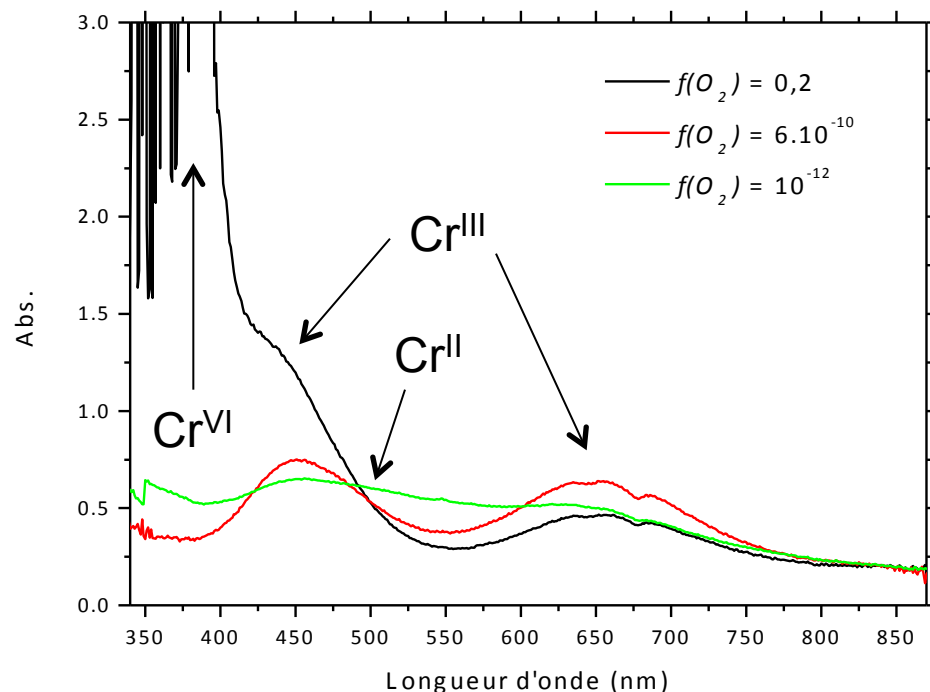
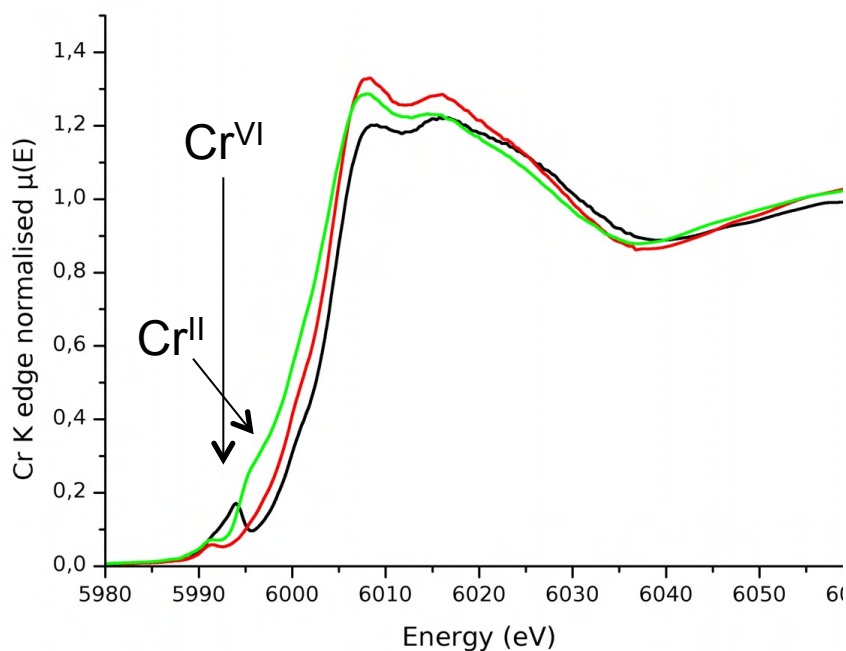
Merci de votre attention

**H. Khedim, T.K. Abdullah, S. Abdelouhab, P. Gateau,
J. Ravaux, O. Rouer, S. Mathieu, P. Martin,
D. Testemale, D. Neuville, R. Podor, P. Steinmetz,
C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi,**

Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres ternaires

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$, $T = 1200^\circ\text{C}$

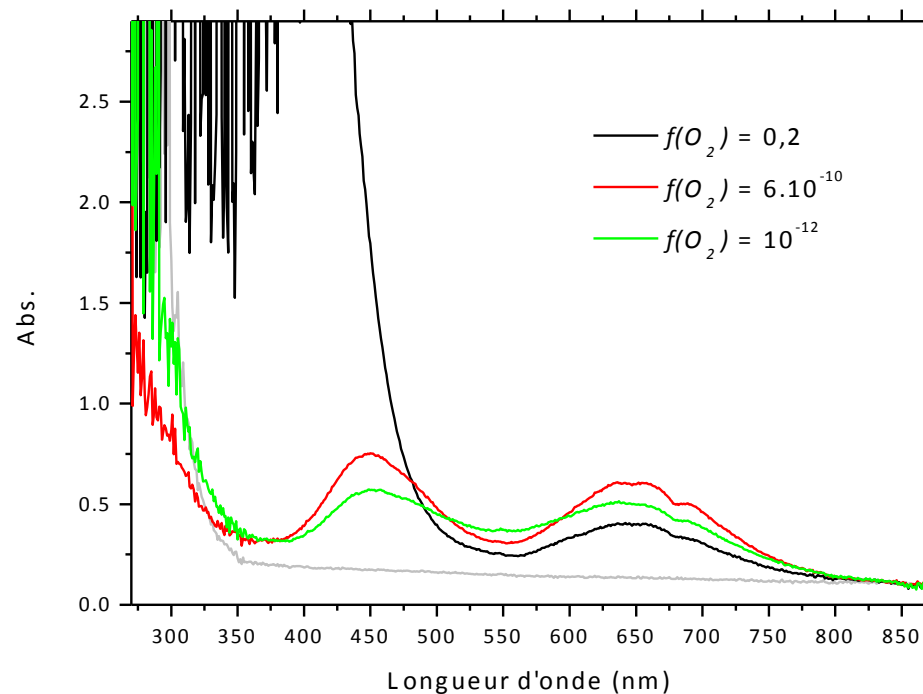
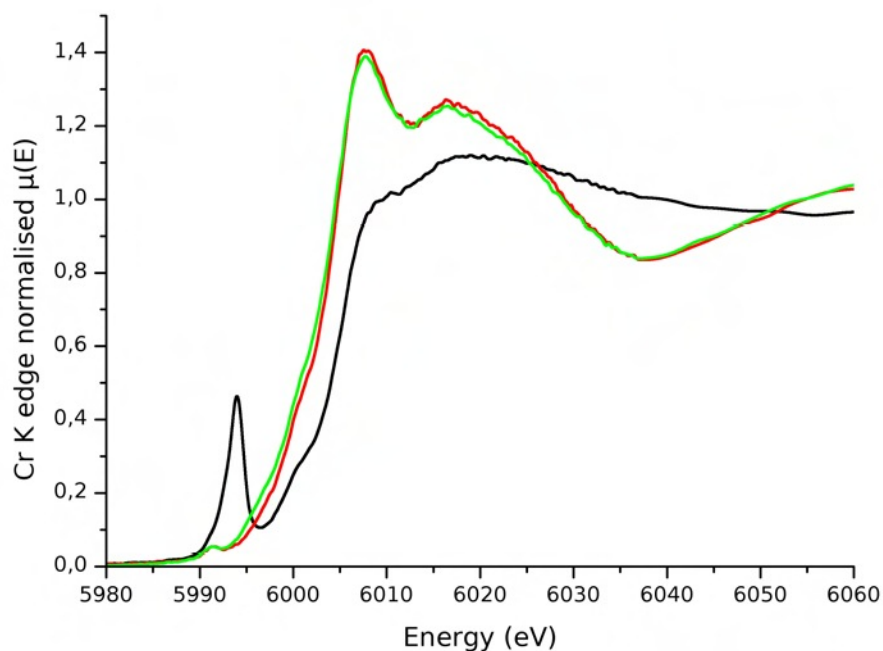


$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ spéciation du chrome
 B_2O_3 semble stabiliser l'état réduit

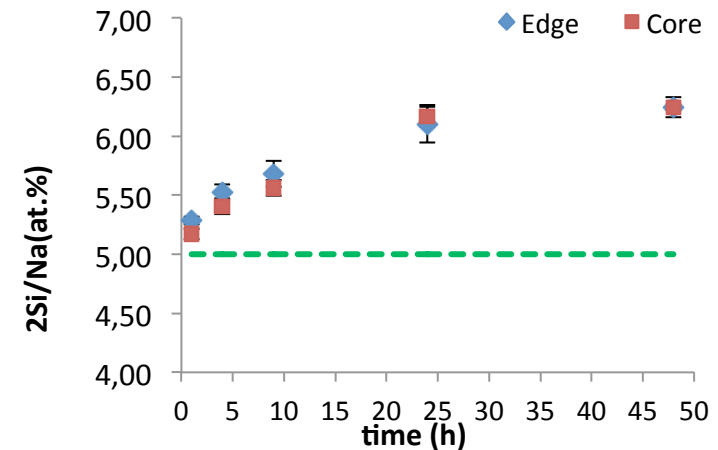
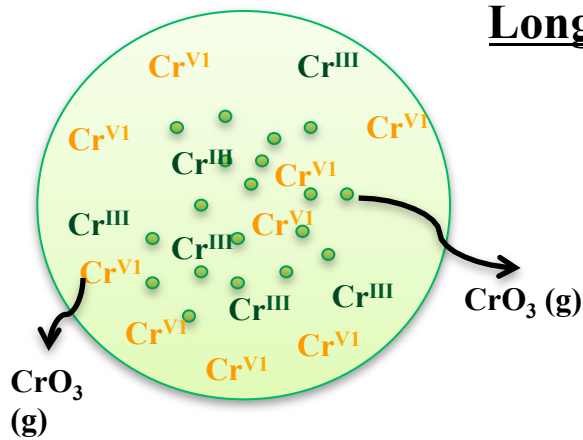
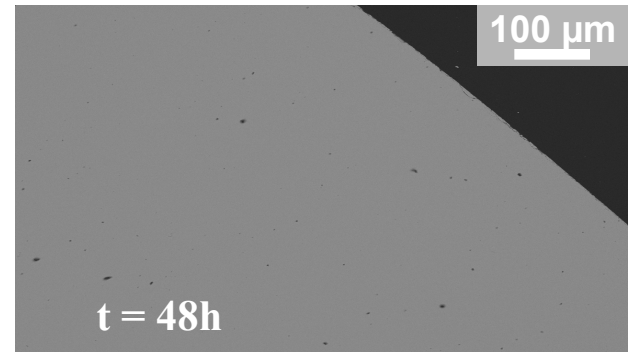
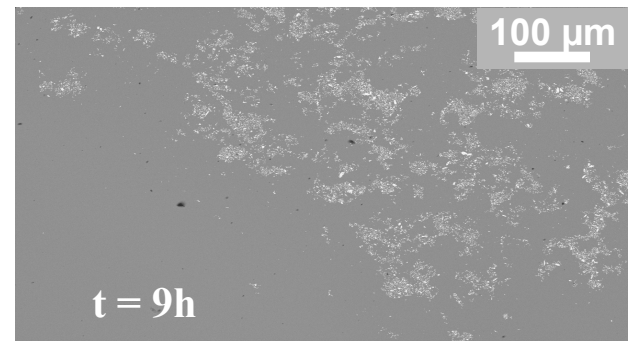
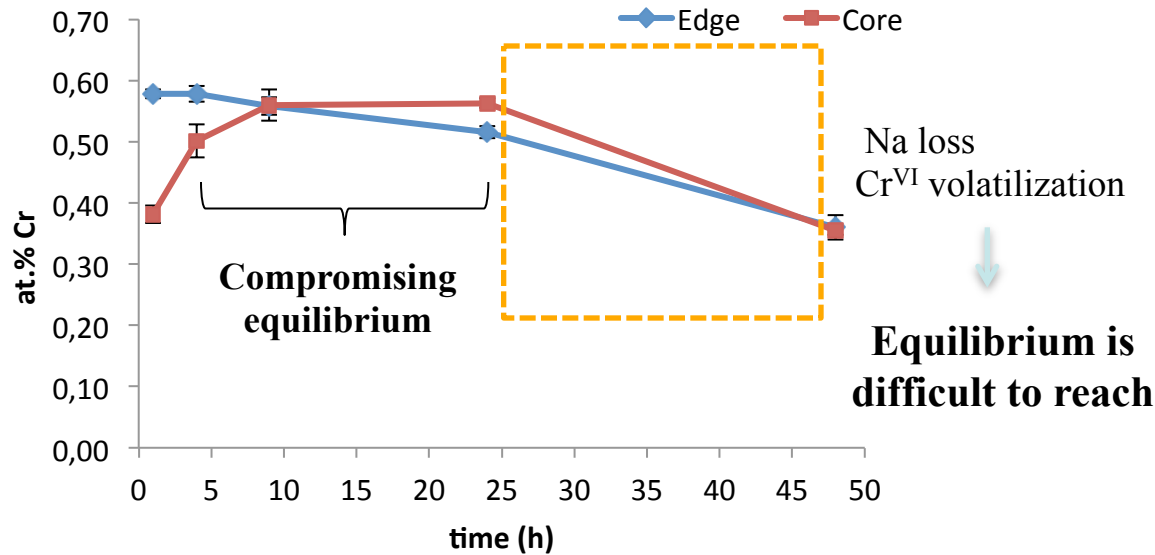
Redox et solubilité de céramiques à cations multivalents

Chrome dans les verres ternaires

$\text{Na}_2\text{O-CaO-4SiO}_2$, $T = 1200^\circ\text{C}$

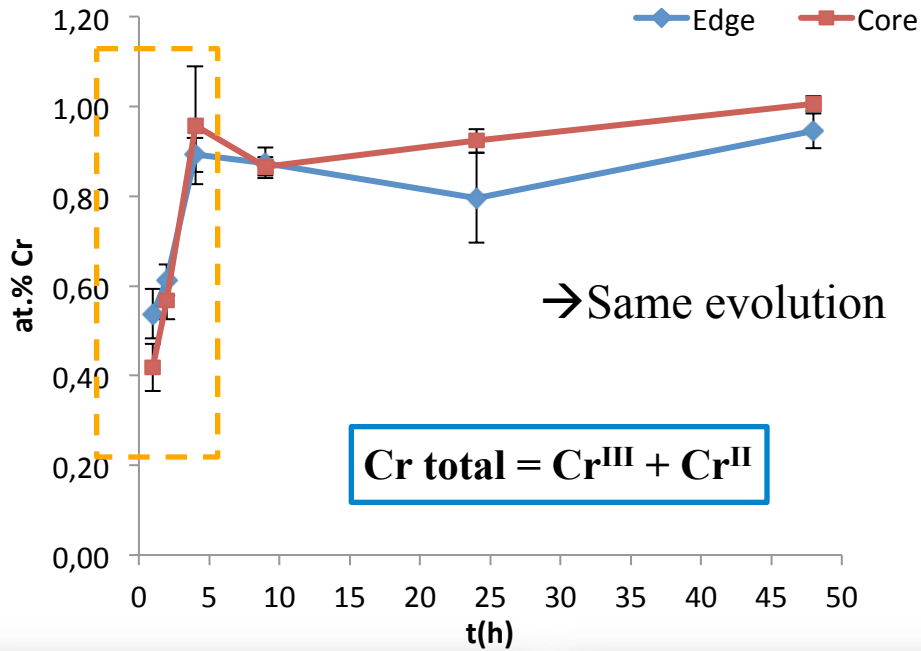


$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ spéciation du chrome

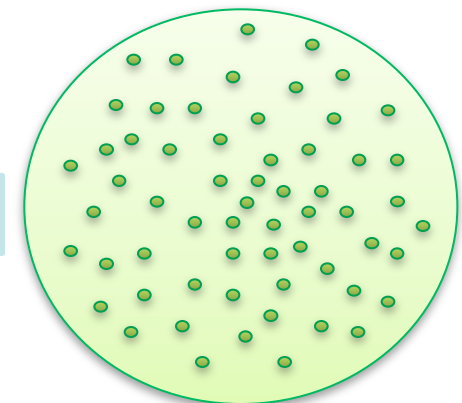


- ❖ Compromising equilibrium time = **4h – 24h**
- ❖ Shorter heat treatment is favored (**t = 4h**) since there is significant loss of Na at longer run duration

Na₂O-CaO-5SiO₂ (NC5S)
Reducing atmosphere (Fe/FeO)
T = 1300 °C



Initial state



Time > 1h

