UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Ecole doctorale SESAMES
Collegium Sciences et Technologies

THESE

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Chimie

Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires

par

Eric SCHMUCKER

Soutenue le 28 novembre 2016 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs	
Lionel MONTAGNE	Professeur, Université de Lille
Yves WOUTERS	Professeur, Université Grenoble Alpes
Examinateurs	
Pierre CHAMELOT	Professeur, Université de Toulouse
Sylvie DELPECH	Chargé de recherche CNRS, Institut de Physique Nucléaire d'Orsay
Sophie SCHULLER	Ingénieur Chercheur, CEA Marcoule
Laure MARTINELLI	Ingénieur Chercheur, CEA Saclay, Co-encadrant de thèse
Carine PETITJEAN	Maître de Conférences, Université de Lorraine, Co-Directeur de thèse
Michel VILASI	Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse

Institut Jean Lamour (IJL) – UMR 7198 – Equipe 206

Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

Table des matières

Introduction générale……...1

Chapitre I : Synthèse bibliographique……7

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales……69

Chapitre III : Cinétique et mécanisme d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr……103

Chapitre IV : Physico-chimie des verres et du chrome dans les verres……...149

Chapitre V : Comportement de l'alliage Ni-30Cr dans les verres et modélisation des cinétiques de corrosion…….....189

Conclusion générale et perspectives……237

Annexe 1 : Définition et nomenclature des coefficients de diffusion……243

Annexe 2 : Coefficients de diffusion des espèces Cr^{II} et Cr^{VI} dans les verres…...……...247

Introduction générale

L'exploitation des centrales énergétiques nucléaires, principale source d'énergie électrique en France, entraine la production de déchets radioactifs de haute activité. Ces derniers proviennent essentiellement des combustibles utilisés dans les centrales. A la fin 2010, les déchets de haute activité représentaient 2700 m^3 soit 0,2 % du volume total des déchets radioactifs français pour 96 % de la radioactivité totale des déchets radioactifs français [1]. En raison de leur fort niveau de radioactivité et de leur longue durée de vie, ces déchets de haute activité sont destinés à être vitrifiés puis stockés par enfouissement géologique. Le procédé de vitrification met en œuvre l'incorporation des déchets nucléaires au sein d'une matrice de verre silicaté dans un pot de fusion chauffé par induction avant coulée dans un container en acier puis entreposage (Figure 1) [2]. Cette technologie du pot de fusion est actuellement le procédé de vitrification principal utilisé par l'exploitant industriel AREVA dans les ateliers R7 et T7 à La Hague.

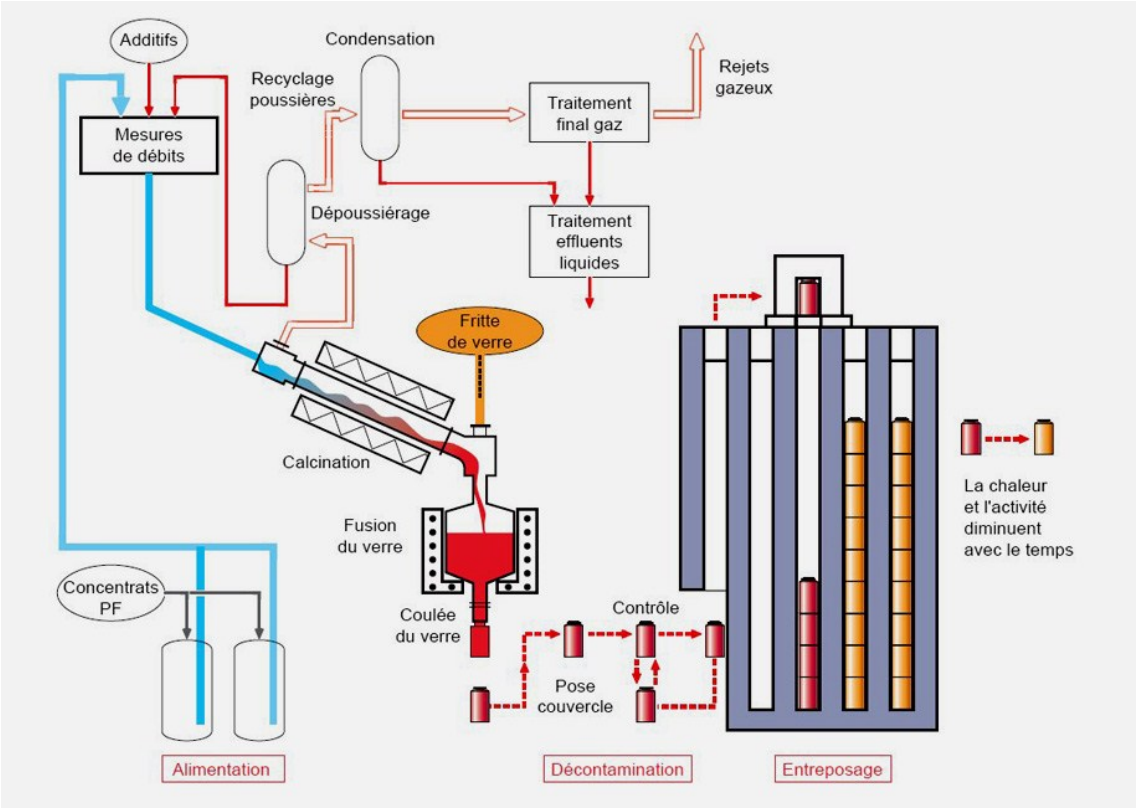


Figure 1 : Procédé de vitrification complet utilisé à La Hague (source AREVA NC).

Les températures de fonctionnement de ce procédé de vitrification (1100-1150°C) et la chimie du verre élaboré impliquent une durée de vie limitée de l'équipement. L'industriel AREVA mène des études de R&D afin d'augmenter cette durée de vie. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit en font partie et se focalisent sur la corrosion des alliages constitutifs du pot de fusion par l'action du verre en phase liquide.

A l'heure actuelle, les alliages constitutifs des pots de fusion sont des superalliages base nickel à fortes teneurs en chrome. L'objectif global de ces travaux de thèse est d'identifier les mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs par les liquides silicatés. La compréhension et la modélisation de ces mécanismes de corrosion permettent de proposer les directions les plus prometteuses à explorer pour la R&D de l'exploitant industriel – concernant les matériaux et les paramètres de fonctionnement du procédé – dans l'optique d'augmenter la durée de vie des pots de fusion.

La protection de ce type d'alliage vis-à-vis de la corrosion par le verre est assurée par la formation d'une couche barrière d'oxyde de chrome, Cr_2O_3, stable entre l'alliage et le verre. La stabilité et la cinétique de croissance de cette couche protectrice, et par conséquent l'intégrité chimique de l'alliage, dépendent de la compétition entre la cinétique de formation de l'oxyde et sa cinétique de dissolution dans le verre. Ces deux phénomènes se produisent simultanément lors de l'immersion dans le milieu fondu et ils ne peuvent donc pas être mesurés de façon directe et indépendante. Afin de comprendre les mécanismes et de quantifier les cinétiques de corrosion, la décorrélation des processus de formation et de dissolution de l'oxyde a été réalisée. Par ailleurs, la compréhension fine de ces processus a motivé la réalisation d'une étude fondamentale sur des systèmes modèles simplifiés. Une nuance d'alliage binaire Ni-Cr chromino-formeur et des verres silicatés binaires et ternaires ont ainsi été étudiés dans ces travaux. Les compositions des verres ont été choisies dans le but de discerner l'influence des propriétés intrinsèques des verres (basicité et viscosité) sur les mécanismes de corrosion. En effet, les nombreux travaux antérieurs menés au laboratoire par Khedim [3], Abdelouhab [4] et Abdullah [5] ont fait le lien entre la basicité des verres et la corrosion des alliages chromino-formeurs par les liquides silicatés. Au contraire, l'effet de la viscosité des verres n'avait pas encore été étudié vis-à-vis de la corrosion des alliages à ce jour. Néanmoins, les études sur la corrosion de céramiques réfractaires par le verre ont mis en évidence une atténuation de la corrosion lorsque la viscosité augmente [6]. Un comportement similaire peut être intuitivement envisagé dans le cas de la corrosion des alliages, mais n'a pas encore été quantifié. Ceci a été réalisé au cours de ces travaux, pour lesquels une unique

température de travail de 1150°C, représentative de la température de fonctionnement maximale du pot de fusion, a été choisie et utilisée dans ces travaux de thèse.

La démarche générale entreprise pour décorréler les cinétiques de formation et de dissolution de la couche d'oxyde fut la suivante :

- La cinétique de formation de la couche d'oxyde Cr_2O_3 en milieu liquide silicaté est assimilée à la cinétique d'oxydation de l'alliage sous atmosphère gazeuse. La pression d'oxygène de cette atmosphère doit alors être représentative du pouvoir oxydant d'une fonte de verre, celui-ci étant justement défini par la présence d'oxygène gazeux dissout dans le verre.
- La cinétique de dissolution de la couche d'oxyde dans le verre est évaluée *via* la détermination des grandeurs physico-chimiques telles que la limite de solubilité et le coefficient de diffusion du chrome III dans les verres.
- La modélisation de la cinétique globale de croissance (formation et dissolution simultanée) de la couche d'oxyde est réalisée à partir de données fondamentales déterminées indépendamment pour la formation et la dissolution de l'oxyde.
- La pertinence de la démarche entreprise est vérifiée en comparant la modélisation à la cinétique de croissance globale déterminée expérimentalement.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente ainsi une synthèse bibliographique relative, dans un premier temps, à l'oxydation des alliages chromino-formeurs, puis aux propriétés des verres silicatés et borosilicatés au sodium, et enfin au comportement du chrome et des alliages chromino-formeurs dans les verres.

La description des techniques et outils expérimentaux utilisés au cours de ce travail pour élaborer les matériaux, caractériser leurs propriétés ainsi que leurs comportements à haute température est développée dans le second chapitre.

Une étude fine des mécanismes d'oxydation de l'alliage, aussi bien dans l'oxyde que dans la phase métallique, fait l'objet du chapitre III. L'effet de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation y est notamment discuté et comparé aux résultats de la littérature.

Le chapitre IV est dédié à la caractérisation du milieu corrosif, *i.e.* les liquides silicatés, et à la détermination des données fondamentales telles que les limites de solubilité et les coefficients de diffusion du chrome dans les verres.

Enfin, le dernier chapitre présente les essais d'immersion de l'alliage dans les verres et les cinétiques de corrosion associées. La modélisation de ces cinétiques est développée à partir des données obtenues aux chapitres III et IV et permet également de discuter l'influence relative de chacun des paramètres sur les cinétiques de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres.

Références bibliographiques

[1] ANDRA. Les déchets de haute activité (HA). https://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-dechets-radioactifs/comment-sont-classes-les-dechets-radioactifs-r/les-dechets-de-haute-activite--ha--65.html Consulté le 13 Septembre 2016.

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

[3] H. Khedim (2008), Etude de la limite de solubilité de la chromine « Cr_2O_3 » dans les liquides silicatés – Détermination de grandeurs thermodynamique et physico-chimique, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[4] S. Abdelouhab (2005), Détermination de grandeurs physic-chimiques dans les verres fondus – relation avec le comportement à la corrosion du chrome et d'alliages chromine formeurs, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[5] T.K. Abdullah (2013), Study of the redox and acid-base properties of soda-lime silicate glass: application to the high temperature corrosion of nickel-based alloys and ceramic materials, these de l'Université de Lorraine, Nancy.

[6] P.A. Bingham, R.J. Hand, Corrosion of glass contact refractories for the vitrification of radioactive wastes: a review, *Int. Mater. Rev.* 56 (2011) 226-242.

Chapitre I : Synthèse bibliographique 9

1. L'oxydation haute température 9

1.1. Généralités et théorie sur l'oxydation haute température 9

1.1.1. Aspects thermodynamiques 9

1.1.2. Lois cinétiques 11

1.1.3. Les oxydes protecteurs 12

1.2. L'oxydation haute température des alliages Cr_2O_3 formeurs 13

1.2.1. Cinétique d'oxydation des alliages chromino-formeurs 13

1.2.2. Influence des défauts ponctuels sur les cinétiques d'oxydation 17

1.2.3. Coefficient de diffusion du chrome dans Cr_2O_3 21

1.2.4. Diffusion dans l'alliage induite par l'oxydation haute température 24

2. Les verres silicatés 27

2.1. Nature et structure des verres 27

2.1.1. Généralités sur l'état vitreux 27

2.1.2. La transition vitreuse 28

2.1.3. Structure des verres d'oxyde 29

2.2. Propriétés physiques des verres silicatés et borosilicatés de sodium 37

2.2.1. Densité 37

2.2.2. Viscosité 37

2.3. Propriétés chimiques des verres 38

2.3.1. Les propriétés acido-basiques 38

2.3.2. Les propriétés oxydo-réductrices 41

3. Physico-chimie du chrome dans les liquides silicatés 44

3.1. La solubilité du chrome dans les liquides silicatés 44

3.2. Diffusion du chrome dans les liquides silicatés 47

3.2.1. Généralités sur la diffusion dans les verres 47

3.2.2. Cas du chrome dans les verres 48

4. Corrosion des alliages métalliques par les verres 51

4.1. Performances des éléments d'alliage HT au contact du verre 51

4.2. Corrosion des alliages chromino-formeurs par les verres 52

4.2.1. Influence de la température 53

4.2.2. Influence de la basicité des verres 54

Conclusions du chapitre bibliographique 55

Références bibliographiques 57

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de donner un aperçu de l'état de l'art sur le comportement des alliages base nickel chromino-formeurs, aussi bien en oxydation en milieu gazeux, qu'en corrosion par les verres. Les propriétés physico-chimiques des verres et du chrome dans les verres, nécessaires, à la compréhension des mécanismes de corrosion, seront également détaillées.

Par conséquent, la première partie de chapitre fera la synthèse des données bibliographiques sur l'étude de l'oxydation des alliages base nickel chromino-formeurs. L'objectif du chapitre sera de confronter ces travaux afin d'établir les tendances et l'influence de la pression d'oxygène notamment, sur les mécanismes d'oxydation de ces alliages. La seconde partie présentera les milieux particuliers que sont les liquides silicatés et leurs propriétés physico-chimiques. De même, la physico-chimie spécifique du chrome dans les verres sera ensuite abordée. Enfin, la dernière partie sera consacrée à exposer les caractéristiques des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs par les liquides silicatés.

1. L'oxydation haute température

Cette partie présente en premier lieu des considérations générales et théoriques sur l'oxydation haute température des matériaux métalliques avant de se consacrer exclusivement aux alliages base nickel chromino-formeurs.

1.1. Généralités et théorie sur l'oxydation haute température

1.1.1. Aspects thermodynamiques

Le terme d'oxydation haute température renvoie à la réaction chimique entre un métal à l'état solide et le dioxygène gazeux selon l'Équation I-1.

$$y\mathrm{M}_{(s)} + \mathrm{O}_{2\,(g)} \leftrightarrow \mathrm{M}_y\mathrm{O}_2 \qquad \textbf{Équation I-1}$$

La stabilité thermodynamique de l'oxyde est donnée par la variation de l'enthalpie libre de sa réaction de formation (Équation I-1). Cette variation s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln\left[\frac{a_{M_yO_2}}{a_M{}^y . a_{O_2}}\right] \qquad \textbf{Équation I-2}$$

où $\Delta_r G$ est la variation de l'enthalpie libre du système réactionnel (en J/mol), $\Delta_r G^\circ$ est la variation d'enthalpie libre standard (en J/mol), R est la constante des gaz parfaits (en J/mol.K), T est la température en K et $a_{M_yO_2}$, a_M et a_{O_2} sont respectivement les activités de l'oxyde, du métal et du dioxygène.

Les équilibres thermodynamiques métal / oxyde des principaux métaux utilisés dans les alliages pour applications haute température sont reportés en fonction de la température sur la Figure I-1. Les calculs ont été effectués en prenant les activités du métal et de l'oxyde égales à 1 (considéré comme corps purs sans écarts à la stœchiométrie).

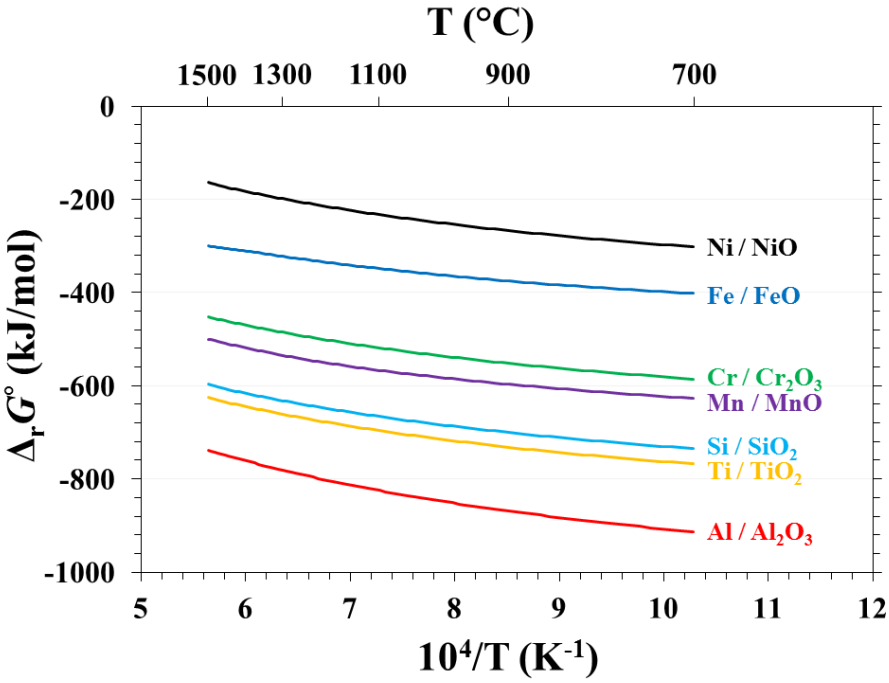


Figure I-1 : Diagramme de stabilité des métaux et oxydes couramment rencontrés dans les alliages haute température. Calculs effectués avec le logiciel HSC Chemistry 5.1 [1]

Les pressions d'oxygène à l'équilibre thermodynamique ($\Delta_r G = 0$) peuvent être déterminées par l'Équation I-3, lorsque le gaz se comporte comme un gaz parfait. Les valeurs pour les différents couples métal / oxyde représentés sont données à titre d'exemple, à 1150°C, dans le Tableau I-1.

$$P_{O_2} = \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$ **Équation I-3**

Les oxydes les plus stables thermodynamiquement sont les oxydes de chrome, manganèse, silicium, titane et d'aluminium, avec des $P(O_2)$ d'équilibre avec le métal bien inférieures à celles reportées dans les liquides silicatés (jusqu'à $\approx 10^{-12}$ bar O_2) [2].

Tableau I-1 : $P(O_2)$ (en bar) d'équilibre entre différents métaux courants et leur oxyde à 1150°C. Calculs à partir du logiciel HSC Chemistry 5.1 [1]

Ni / NiO	Fe / FeO	Cr / Cr_2O_3	Mn / MnO	Si / SiO_2	Ti / TiO_2	Al / Al_2O_3
$5{,}9.10^{-9}$	$2{,}8.10^{-13}$	$1{,}8.10^{-19}$	$3{,}0.10^{-21}$	$7{,}3.10^{-25}$	$5{,}8.10^{-26}$	$1{,}3.10^{-30}$

1.1.2. Lois cinétiques

En accord avec la théorie de l'oxydation de Wagner [3], lorsque l'oxyde formé est protecteur, la cinétique d'oxydation des métaux et alliages à haute température suit généralement une loi parabolique. Ce comportement est la signature d'un mécanisme de croissance limité par diffusion des espèces ioniques au travers de la couche d'oxyde. La vitesse de formation de l'oxyde s'exprime alors :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{pe}}{x}$$ **Équation I-4**

En intégrant cette équation, la cinétique d'oxydation prend donc la forme parabolique suivante :

$$x^2 - x_i^2 = 2k_{pe}(t - t_i)$$ **Équation I-5**

Où x est l'épaisseur d'oxyde en cm, t la durée d'oxydation en s et k_{pe} est la constante d'oxydation parabolique, exprimée en cm^2/s. x_i et t_i sont les conditions initiales, c'est-à-dire, l'épaisseur et la durée à partir desquels un régime parabolique s'installe.

Des lois cinétiques différentes peuvent également exister [4,5]. Les plus courantes dans le cas des alliages chromino-formeurs sont :

- Une loi parabolique suivie d'une augmentation brutale de la cinétique d'oxydation (« breakaway »). C'est notamment le cas lorsque l'alliage n'est plus en mesure de former une couche protectrice de Cr_2O_3. Les autres éléments constitutifs de l'alliage

(fer ou nickel par exemple) peuvent alors former des oxydes avec des cinétiques de formation très supérieures à celle de l'oxyde de chrome.

- Une loi paralinéaire, c'est-à-dire lorsqu'un processus avec une cinétique linéaire se superpose à la loi parabolique. Pour les alliages chromino-formeurs, ce cas peut être rencontré avec l'oxydation de Cr_2O_3 en $CrO_{3(g)}$ volatil [6].

1.1.3. Les oxydes protecteurs

Selon la théorie de l'oxydation de Wagner, la constante d'oxydation parabolique augmente avec le coefficient de diffusion et la concentration des défauts ponctuels dans l'oxyde [3,7]. Aussi, les oxydes ayant la cinétique de croissance la plus faible, *i.e.* les oxydes les plus protecteurs, sont ceux dont l'écart à la stœchiométrie est faible. Les plus courants sont les oxydes de chrome Cr_2O_3, d'aluminium Al_2O_3 et de silicium SiO_2. Les valeurs de k_p (en $g^2/cm^4.s$) des alliages Cr_2O_3 formeurs et Al_2O_3 formeurs, disponibles dans la littérature, et rassemblées par Hindam et Whittle [8] sont représentées sur la Figure I-2.

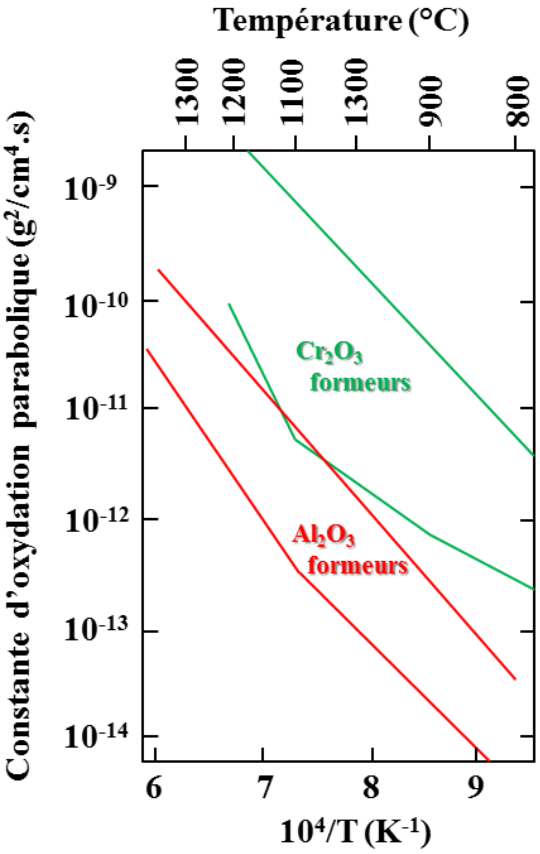


Figure I-2 : Domaines des valeurs expérimentales de k_p des alliages Cr_2O_3 formeurs et Al_2O_3 formeurs, rassemblées par Hindam et Whittle [8]

Les constantes d'oxydation paraboliques des alliages alumino-formeurs sont, de manière générale, de un à plusieurs ordres de grandeurs inférieures à celles des alliages chromino-formeurs, attestant d'une meilleure résistance à l'oxydation atmosphérique. Cependant, leur usage, tout comme les alliages silico-formeurs, dans les applications en contact avec le verre est peu approprié en raison de la forte solubilité des oxydes d'aluminium et de silicium dans ces milieux [9,10]. Par conséquent, la suite de cette partie bibliographique sera focalisée sur l'oxydation des alliages chromino-formeurs.

1.2. L'oxydation haute température des alliages Cr_2O_3 formeurs

1.2.1. Cinétique d'oxydation des alliages chromino-formeurs

Concernant les alliages chromino-formeurs, les valeurs des constantes k_p recensées dans la littérature présentent une dispersion assez importante allant jusqu'à trois ordres de grandeur (Figures I-2 et 3). Cette revue bibliographique se concentre principalement sur les alliages binaires Ni-Cr. Les conditions d'oxydation (températures, atmosphères, $P(O_2)$) utilisées par les différents auteurs sont listées dans le Tableau I-2 et les valeurs respectives des constantes k_p obtenues apparaissent sur la Figure I-3.

Tableau I-2 : Conditions d'oxydation utilisées par les différents auteurs pour la détermination des k_p (en $g^2/cm^4.s$) d'alliages chromino-formeurs base nickel

Alliage	T (°C)	Atm	pO_2 (bar)	Remarques	$10^{12}*k_p$	Réf
Ni-20Cr	900-1100	O_2	0,1		6 - 90	[11]
	800-1300		1	T_{faible}: k_p↗ si Φ^*↘	0,13 - 400	[12]
	700-900	Air	0,2	feuillet 100;200µm	0,004 – 0,16	[13]
	1050				56	[14]
	1000-1200			+La,Y : k_p ↘	0,33 – 4,4	[15]
Ni-25Cr	1000-1300				4,8 – 240	[16]
		Air + H_2O		80 % humidité	3,5 – 170	
	1050	Air			2,8	[14]
	1000	1%O_2 - N_2	10^{-2}	Effet H_2O : k_p varie avec pO_2	0,72 – 14	[17]
		1%O_2-7%H_2O-N_2				
		7%H_2O - Ar	$\approx 10^{-6}$			

Alliage	T (°C)	Atm	pO_2 (bar)	Remarques	$10^{12}*k_p$	Réf
Ni-28Cr		Air	0,2	(+ Fe, Co, Si)	2,6 – 19	[18]
Ni-30Cr	800-1200	O_2	0,1		1 – 400	[11]
	900-1200		1		2,8 – 220	[12]
	1000-1300	Air	0,2		2,8 – 250	[19]
	900-1050	80%CO-20%CO_2	10^{-18}-10^{-15}		2,1 – 33	[20]
				+Ce : k_p ↘	0,073 – 0,65	
	800-900	O_2	0,25 - 2	k_p ↗ quand pO_2 ↗	0,18	[21]
				+Y : k_p ↘	0,014 – 0,14	
	900	Air	0,2		0,003 – 1,4	[22]
Ni-40Cr	900-1200	O_2	1		2,9 – 220	[12]
Ni-44Cr	1100				65	[23]
Ni-50Cr					130	
Ni-70Cr	800-1100				2,3 – 48	[24]
Cr	1000				100	[25]
MA754	1000-1150	80%CO-20%CO_2	10^{-18}-10^{-15}	20%Cr + Y_2O_3	0,087 – 4,9	[20]
602 CA	1100-1200	Air	0,2	25%Cr	16 – 130	[26]
HR120	1050		0,2 (10^{-13})	Spinelle formé	3	[27]
45 TM	1000		0,2	27%Cr	2,7	[18]
HR160				29%Cr	12	

* Φ : taille de grains de la couche d'oxyde

La composition Ni-20Cr a été bien étudiée sous fortes $P(O_2)$ (sous air ou oxygène pur) par différents auteurs dans une large gamme de températures de 700 à 1300°C [11-15]. Les travaux de Moulin *et al.* [12] ont montré que, pour des températures inférieures à 1100°C, la cinétique d'oxydation est augmentée lorsque la taille de grains de l'alliage (Φ) diminue. A plus haute température, la taille de grains de l'alliage n'a plus d'influence sur la cinétique d'oxydation.

La composition Ni-25Cr a fait l'objet d'études sous air et sous atmosphères humides [14,16,17]. Sous fortes $P(O_2)$, l'action de la vapeur d'eau semblerait abaisser légèrement les cinétiques d'oxydation.

La composition Ni-30Cr a été étudiée essentiellement sous fortes $P(O_2)$ [11,12,19,21,22] mais également sous faibles $P(O_2)$ par l'intermédiaire de mélanges gazeux CO_2/CO [20]. D'après

les travaux de Tsai *et al.* [21], la cinétique d'oxydation augmente avec la pression d'oxygène à forte $P(O_2)$ (> 0,1 atm entre 800 et 900°C).

L'ajout d'éléments réactifs (Y, Ce, La…) conduit généralement à une diminution des cinétique d'oxydation [15,20,21]. Cet effet se retrouve sur les alliages commerciaux contenant de tels éléments en petite quantité [20]. Ces éléments réactifs sont connus pur ségréger aux joints de grains de l'oxyde, bloquant ainsi la diffusion au niveau de ces joints de grains.

Quelques exemples d'oxydation d'alliages commerciaux sous air sont également donnés [18,20,26,27]. Les cinétiques d'oxydation sont plutôt en bon accord avec les résultats attendus pour des alliages avec une teneur en chrome comprise entre 25 et 30%. Il est à noter que dans le cas de l'oxydation de l'alliage HR120 [27], la formation d'un spinelle de manganèse $MnCr_2O_4$ entraine une diminution de la $P(O_2)$ réellement « vue » par la couche de Cr_2O_3. En effet, l'équilibre entre les phases Cr_2O_3 et $MnCr_2O_4$ impose une pression d'oxygène d'environ 10-13 atm [27].

A partir de la Figure I-3, des conclusions peuvent être tirées assez aisément sur l'effet de la teneur en chrome de l'alliage. Les cinétiques d'oxydation sont les plus faibles pour les alliages Ni-25Cr. Les cinétiques d'oxydation des alliages Ni-20Cr et Ni-30Cr sont du même ordre de grandeur et sont plus dispersées. Elles semblent néanmoins être intermédiaires entre celles des alliages Ni-25Cr et celles des alliages à très fortes teneur en chrome dont les cinétiques sont les élevées.

Les influences de l'effet de la pression d'oxygène sur les cinétiques d'oxydation sont malheureusement plus délicates à déduire. Pour l'alliage Ni-30Cr, des essais d'oxydation sous très faibles $P(O_2)$ (entre 10^{-18} et 10^{-15} atm à 900-1050°C) n'ont pas conduit à une différence significative des cinétiques par rapport aux fortes $P(O_2)$. Cependant, les traitements d'oxydation réalisés avec de faibles pressions d'oxygène se font souvent par l'intermédiaire de mélange gazeux (Ar-H_2O, H_2O-H_2, CO_2/CO...) pouvant affecter les mécanismes de diffusion au sein de la couche d'oxyde [17,20,28,29]. En effet, l'hydrogène peut notamment s'incorporer dans la couche d'oxyde pour participer aux phénomènes de diffusion (par création d'espèces hydroxydes OH^-) et le carbone peut s'accumuler aux joints de grains de l'oxyde [28,30,31]. Un résultat intéressant est l'augmentation de la constante k_p avec la pression d'oxygène observée à hautes $P(O_2)$ par Tsai *et al.* [21] sur l'alliage Ni-30Cr à 900°C.

Cette dépendance ne couvre toutefois pas une large gamme de pressions d'oxygène (0,25 < $P(O_2)$ < 2 atm). Eclaircir l'effet seul de la pression d'oxygène sur les cinétiques d'oxydation des alliages chromino-formeurs nécessite donc une étude dédiée.

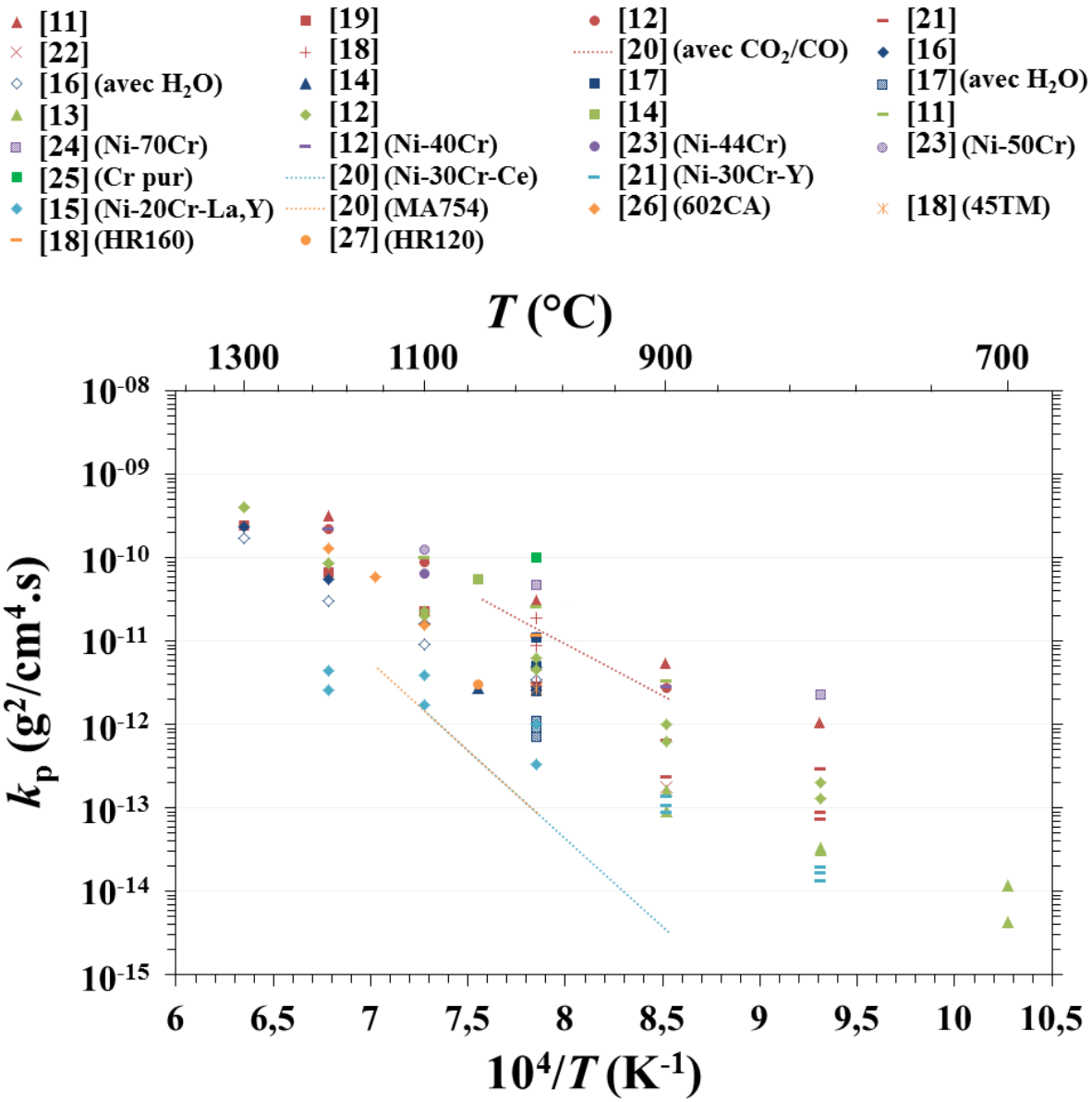


Figure I-3 : Synthèse des constantes d'oxydation parabolique d'alliages chromino-formeurs disponibles dans la littérature (symboles rouges pour Ni-30Cr ; bleu marine pour Ni-25Cr ; vert clair pour Ni-20Cr ; violet pour Ni-Cr avec ≥40%Cr ; cyan pour Ni-Cr avec addition d'éléments réactifs ; orange pour les alliages commerciaux)

1.2.2. Influence des défauts ponctuels sur les cinétiques d'oxydation

Une importante disparité des valeurs de k_p est visible sur la Figure I-3. D'après la théorie de Wagner, la cinétique d'oxydation des alliages dépend de la concentration des défauts ponctuels et de leur coefficient de diffusion. Aussi, afin de comprendre l'influence que peuvent avoir les défauts ponctuels sur les cinétiques d'oxydation des alliages chromino-formeurs, il convient de s'intéresser aux différents types de défauts ponctuels rencontrés dans l'oxyde de chrome (Cr_2O_3).

a) Théorie

Ces différents types de défauts ponctuels sont listés dans le Tableau I-3, avec la notation de Kröger et Vink [32]. Les réactions de formation des défauts ponctuels et les expressions de leurs concentrations sont également précisées.

Tableau I-3 : Réactions de formation et expression des concentrations des défauts ponctuels présents dans Cr_2O_3

Nature du défaut	Réaction de formation*		Concentration†	
Lacune de chrome (V_{Cr})	$\frac{3}{4}O_{2(g)} = V_{Cr}''' + \frac{3}{2}O_O^x + 3h^\circ$	**Équation I-6**	$[V_{Cr}'''] = \frac{K_{V_{Cr}'''}\, P_{O_2}^{3/4}}{p^3}$	**Équation I-7**
Chrome interstitiel (Cr_i)	$Cr_2O_3 = Cr_i^{\circ\circ\circ} + 3e' + \frac{3}{4}O_2$	**Équation I-8**	$[Cr_i^{\circ\circ\circ}] = \frac{K_{Cr_i^{\circ\circ\circ}}}{n^3\, P_{O_2}^{3/4}}$	**Équation I-9**
Lacune d'oxygène (V_O)	$O_O^x = V_O^{\circ\circ} + 2e' + \frac{1}{2}O_2$	**Équation I-10**	$[V_O^{\circ\circ}] = \frac{K_{V_O^{\circ\circ}}}{n^2\, P_{O_2}^{1/2}}$	**Équation I-11**
Oxygène interstitiel (O_i)	$\frac{1}{2}O_{2(g)} = O_i'' + 2h^\circ$	**Équation I-12**	$[O_i''] = \frac{K_{O_i''}\, P_{O_2}^{1/2}}{p^2}$	**Équation I-13**

* les défauts cationiques et anioniques sont respectivement considérés triplement et doublement chargés

† les constantes K représentent la constante d'équilibre de la réaction des différents défauts ponctuels, n et p représentent la concentration en électrons (e') et en trous électroniques (h°) respectivement.

Dans le cas d'un semi-conducteur électronique intrinsèque, la concentration en défauts électroniques peut s'exprimer en fonction de la constante d'ionisation intrinsèque K_i :

$$K_i^{1/2} = [e'] = [h^\circ]$$ **Équation I-14**

Dans le cas d'un semi-conducteur ionique, l'électroneutralité dans l'oxyde est vérifiée par les conditions suivantes, pour les différents types de défauts ponctuels :

$$\boldsymbol{n = 3[V_{Cr}'''']}$$ **Équation I-15**

$$\boldsymbol{n = 3[Cr_i^{\circ\circ\circ}]}$$ **Équation I-16**

$$\boldsymbol{p = 2[V_O^{\circ\circ}]}$$ **Équation I-17**

$$\boldsymbol{p = 2[O_i'']}$$ **Équation I-18**

A partir des Equations I-6 à 18, il est alors possible de tracer le diagramme de Brouwer représentant la concentration des défauts ponctuels dans l'oxyde de chrome en fonction de la pression d'oxygène. La Figure I-4 représente le diagramme de Brouwer de Cr_2O_3 donné par Holt et Kofstad [33] pour des températures supérieures à 1000°C. Il apparait sur ce diagramme que les défauts ioniques prédominants à hautes pressions d'oxygène sont les lacunes de chrome (V_{Cr}) et les espèces oxygène interstitiel (O_i). La semi-conduction ionique de l'oxyde est alors de type p. Pour de basses pressions d'oxygène, les défauts ioniques majoritaires sont les interstitiels de chrome (Cr_i) et les lacunes d'oxygène (V_O). La semi-conduction ionique de l'oxyde est alors de type n.

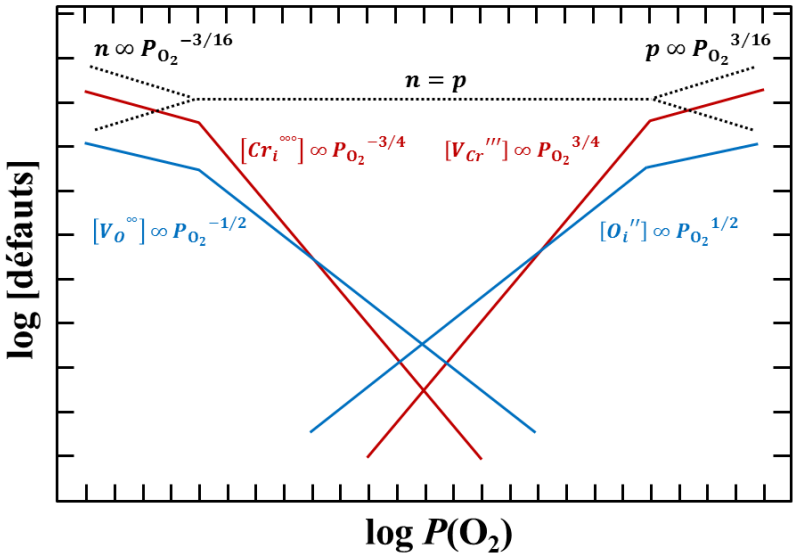


Figure I-4 : Diagramme de Brouwer de Cr_2O_3 selon Holt et Kofstad [33]

b) *Résultats expérimentaux de la littérature*

A partir de mesures de conductivité électriques entre 1000 et 1600°C, Su et Simkovich [34] ont établi un diagramme de Brouwer quantitatif pour les défauts de type Frenkel (Cr_i et V_{Cr}) dans l'oxyde de chrome Cr_2O_3. A 1100°C, la transition entre semi-conduction de type n à type p se fait vers 10^{-10} atm O_2. De plus, cette pression de transition n-p augmente avec la température. Récemment, Latu-Romain *et al.* [35] ont établi un diagramme de Brouwer de Cr_2O_3 pour les défauts de type Schottky (V_{Cr} et V_O). A partir de mesures photoélectrochimiques, ils ont pu déterminer le type de semi-conduction de couches d'oxyde formées sur un substrat Ni-30Cr après oxydations à 1050°C et sous des pressions partielles d'oxygène de 10^{-14}, 10^{-10} et 10^{-4} atm. Les résultats obtenus montrent que la transition n-p se fait entre 10^{-14} et 10^{-10} atm O_2 à 1050°C, en accord avec les travaux de Su et Simkovich [34].

Dans une couche de Cr_2O_3 formée sur un substrat métallique riche en chrome, la pression d'oxygène à proximité de l'interface alliage/oxyde est imposée par l'équilibre Cr/Cr_2O_3. Celle-ci, comprise entre 10^{-32} et 10^{-13} atm O_2 entre 700 et 1500°C (Figure I-1 et Équation I-3), est donc généralement très faible par rapport à la pression d'oxygène externe. De larges gradients de pression d'oxygène sont alors souvent rencontrés au sein des couches d'oxyde de chrome. D'après les diagrammes de Brouwer établis pour l'oxyde de chrome [33-35], il est alors fréquent d'avoir une coexistence des défauts ioniques de type n (Cr_i ; V_O) et de type p (V_{Cr} ; O_i), avec une prédominance des premiers à proximité de l'interface alliage/oxyde et une prédominance des seconds dans la partie externe de la couche.

En supposant que la cinétique d'oxydation d'un alliage chromino-formeur est contrôlée par la diffusion d'un seul type de défaut, la nature de ce défaut diffusant peut être envisagée, de manière simplifiée, comme celle dont le gradient de concentration au sein de la couche d'oxyde est le plus élevé. Ces gradients de concentration sont principalement impactés par la concentration en défauts aux interfaces interne et externe de la couche d'oxyde. Pour les défauts cationiques (V_{Cr} ; Cr_i), les tendances suivantes peuvent être tirées à partir des résultats de Su et Simkovich [34] :

- Une augmentation de la pression d'oxygène externe entraine une augmentation de la concentration de lacunes de chrome à l'interface oxyde/atmosphère.
- Avec une augmentation de la température, et pour une pression d'oxygène externe fixe, la concentration en interstitiels de chrome à l'interface alliage/oxyde devient

progressivement plus grande que la concentration en lacunes de chrome à l'interface oxyde/atmosphère (Figure I-5).

- Une diminution de l'activité en chrome dans l'alliage entraine une augmentation de la pression d'oxygène à l'interface alliage/oxyde (Équation I-2) et donc une diminution de la concentration en interstitiels de chrome à cette même interface.

Pour une diffusion cationique, un mécanisme de type lacunaire serait donc favorisé (i) plus la $P(O_2)$ externe est élevée, (ii) plus la température est faible et (iii) plus l'activité en chrome dans l'alliage est faible.

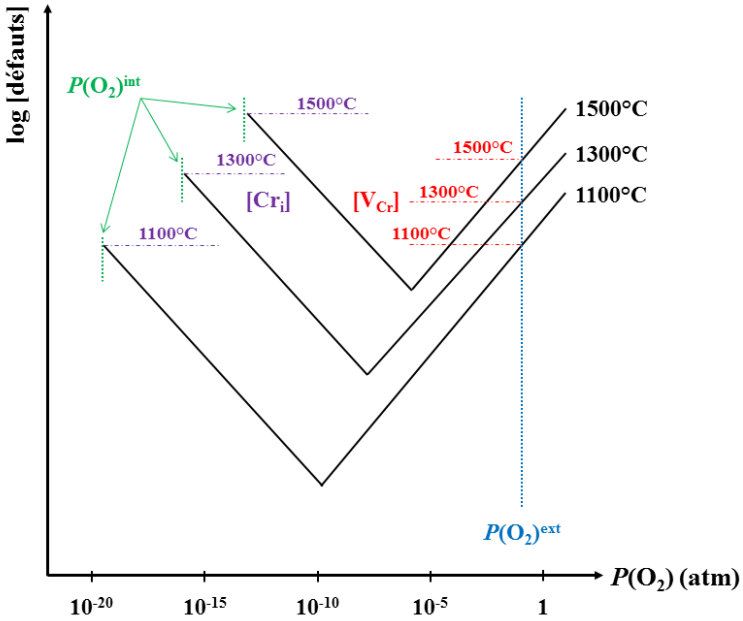


Figure I-5 : Représentation de l'évolution des équilibres de défauts cationiques dans Cr_2O_3 avec la température, à partir des résultats de [34].

Différents auteurs ont déterminé le mécanisme de diffusion au sein de la couche de Cr_2O_3 sur des substrats chromino-formeurs. Hindam et Whittle [8,29], sous atmosphères comprises entre 10^{-14} et 10^{-8} atm O_2 (imposée par des mélanges CO_2/CO) à 1000°C, ainsi que Kofstad et Lillerud [36], sous 7.10^{-7} à 1 atm O_2 entre 1000 et 1100°C, ont montré que la croissance de Cr_2O_3 sur chrome pur se fait par diffusion d'interstitiels de chrome. Ramanarayanan *et al.* [20] ont également considéré la diffusion d'espèces chrome interstitiel pour la croissance de Cr_2O_3 sur un alliage Ni-30Cr entre 10^{-18} et 10^{-15} atm O_2 (imposées par un mélange CO_2/CO) de 900 à 1125°C. En revanche, pour un alliage Ni-30Cr oxydé sous plus forte $P(O_2)$ (> 0,1 atm), Tsai *et al.* [21] ont déduit un mécanisme de croissance lacunaire. Enfin, sur l'alliage Inco 690 à 700°C, Moeglen [37] donne un mécanisme de type interstitiel pour une pression

d'oxygène externe de 10^{-6} atm et un mécanisme lacunaire à 0,2 atm O_2. Ces résultats sont rassemblés sur un diagramme T-$P(O_2)^{ext}$ sur la Figure I-6.

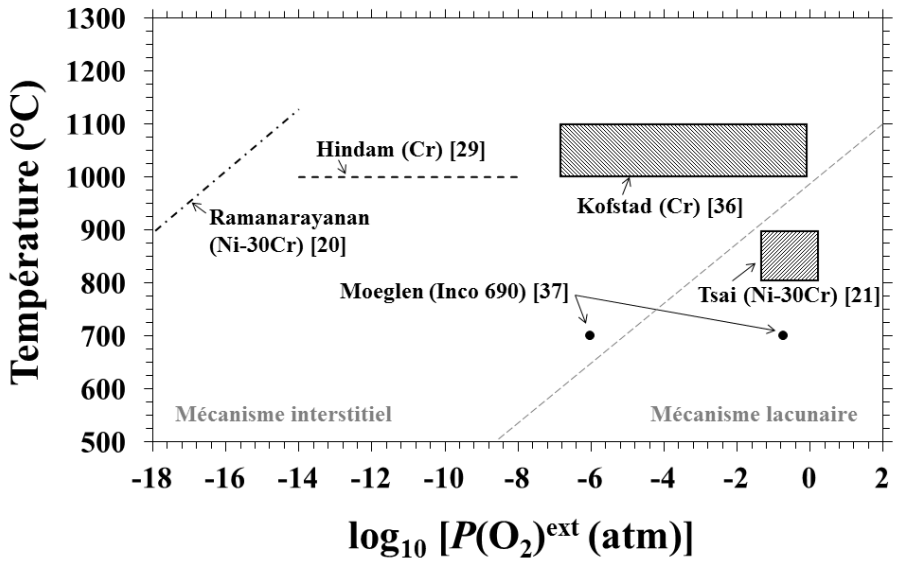


Figure I-6 : Mécanismes de croissance cationique de Cr_2O_3 sur différents matériaux chromino-formeurs en fonction de la température et de la pression d'oxygène externe

Les domaines de mécanisme interstitiels et lacunaires peuvent être distingués sur la Figure I-6, et la transition entre mécanisme interstitiel et lacunaire peut être tracée qualitativement. Par ailleurs, la distinction de ces deux domaines corrobore bien les influences prédites précédemment de la température et de la pression d'oxygène externe, à savoir un mécanisme lacunaire favorisé plus la $P(O_2)^{ext}$ est élevée et plus la température est faible.

1.2.3. Coefficient de diffusion du chrome dans Cr_2O_3

Pour la définition et la nomenclature des différents types de coefficient de diffusion rencontrés, le lecteur est invité à se reporter à l'Annexe 1 [38,39].

Il a été précédemment montré (§ I-1.2.2) que la pression d'oxygène pouvait avoir une influence importante sur la nature du défaut ponctuel diffusant au sein des couches de Cr_2O_3. Aussi les différentes données de la littérature sur les coefficients de diffusion de traceur de chrome sont rassemblées dans le Tableau I-4 et reportées en fonction de la température sur la Figure I-7.

Tableau I-4 : Paramètres expérimentaux et résultats obtenus par différents auteurs pour la détermination du coefficient de diffusion de traceur de chrome dans Cr_2O_3

Ech(*)	$D^{(**)}$	T(°C)	$P(O_2)$ (atm)	Remarques	Référence
M	D_B	1200-1450	3.10^{-13} à 5.10^{-5}	D^*_{Cr} indépendant de la $P(O_2)$	Sabioni [40]
P	D_{gb}	1200-1300	5.10^{-5}		Sabioni [41]
M	D_B D_{dis}	1100	5.10^{-20} à 0,2	D^*_{Cr} dépendant de la $P(O_2)$ Cr_i à faible $P(O_2)$; V_{Cr} à forte $P(O_2)$	Atkinson [42]
P	D_B D_{gb}	1100	5.10^{-20}		Park [43]
M C	D_B D_{gb} D_{app}	800-900	0,1 à 2	D^*_{Cr} dépendant de la $P(O_2)$ Mécanisme lacunaire (V_{Cr})	Tsai [21,44]
M	D_B	1490-1570	8.10^{-10} à 1.10^{-5}	D^*_{Cr} dépendant de la $P(O_2)$ Mécanisme lacunaire (V_{Cr})	Hoshino [45]
P	D_{app}	1045-1550	Fritté : 10^{-7} Pressé : Cr/Cr_2O_3	Cr_2O_3 fritté ou pressé à chaud Pressé : mécanisme Cr_i	Hagel [46]
-	D_B	900	-	Calculs DFT pour ≠ défauts	Lebreau [47]
P	D_{app}	1100-1500	Cr/Cr_2O_3	Mécanisme interstitiel (Cr_i)	Kofstad [48]

(*) Echantillons : M = monocristal ; P = polycristal ; C = couche d'oxyde
(**) D_B : diffusion en volume ; D_{gb} : diff. aux joints de grains ; D_{dis} : diff. dans les dislocations ; D_{app} : diff. mixte

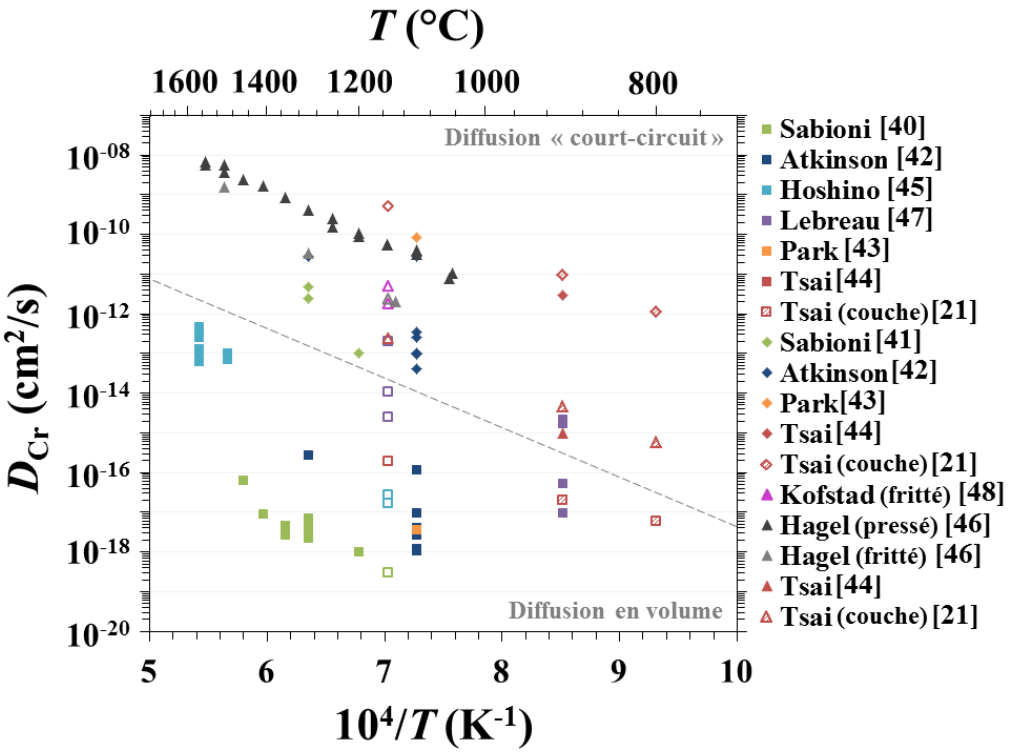


Figure I-7 : Représentation d'Arrhénius des coefficients de diffusion de traceur de chrome dans Cr_2O_3 disponibles dans la littérature (■ : D_B ; ♦ : D_{gb}, D_{dis} ; ▲ : D_{app} ; les symboles vides sont des extrapolations à 1150°C)

Sur la Figure I-7, une très grande disparité des valeurs de coefficient de diffusion du chrome est visible. Deux domaines différents peuvent néanmoins être distingués : le premier, avec les plus faibles valeurs, correspond aux valeurs de coefficient de diffusion en volume (D_B). Le second correspond à la diffusion dans les chemins courts-circuits (D_{gb} ; D_{dis}) ou à la diffusion mixte entre le volume et les joints de grains (D_{app}).

Différents auteurs ont étudiés l'influence de la pression partielle d'oxygène sur le coefficient de diffusion du chrome dans Cr_2O_3 [21,40,42,45]. A 1300°C sur monocristal de Cr_2O_3, Sabioni *et al.* [40] n'ont pas observé de dépendance du coefficient de diffusion dans une gamme de pressions partielle d'oxygène de 10^{-13} à 10^{-5} atm.

A 1570°C sur monocristal également, Hoshino et Peterson [45] ont trouvé une dépendance du coefficient de diffusion en puissance +3/16 avec la pression d'oxygène entre 8.10^{-10} et 1.10^{-5} atm O_2. Cette valeur correspond à un mécanisme de diffusion lacunaire (Figure I-4). Ce résultats parait toutefois surprenant compte tenu du fait que dans cette gamme de pressions intermédiaire, une élévation de la température favoriserait plutôt la stabilisation des interstitiels de chrome (Figure I-5) [34].

A haute $P(O_2)$, de 0,2 à 2 atm, Tsai *et al.* [21] ont conclu, à partir de la dépendance de la cinétique d'oxydation d'un alliage Ni-30Cr avec la pression d'oxygène, que la diffusion du chrome dans la couche d'oxyde s'opérait par un mécanisme lacunaire.

Enfin, Atkinson et Taylor [42] ont pu déterminer le coefficient de diffusion du chrome sur une très large gamme de pressions d'oxygène à 1100°C (5.10^{-20} à 0,2 atm). A faibles pressions d'oxygène (10^{-20} à 10^{-15} atm O_2), la dépendance obtenue est en puissance -3/16, caractéristique d'une diffusion par espèces chrome interstitiels (Cr_i). A plus fortes pressions d'oxygène, 10^{-10} à 0,2 atm, une dépendance en puissance +3/16 est observée, caractéristique d'une diffusion lacunaire (V_{Cr}) [7].

En conclusion, la dépendance du coefficient de diffusion du chrome avec la pression d'oxygène est référencée dans quelques travaux et les résultats concordent généralement avec les équilibres de formation des défauts dans l'oxyde de chrome.

1.2.4. Diffusion dans l'alliage induite par l'oxydation haute température

L'oxydation sélective du chrome d'un alliage Ni-Cr entraine une diminution de sa concentration dans l'alliage. Un profil de déplétion en chrome est alors créé et le chrome diffuse du cœur de l'alliage, plus riche en chrome, vers l'interface alliage/oxyde appauvrie en chrome. Dans un alliage binaire il en résulte un profil de nickel symétrique et la diffusion du nickel se fait alors de l'interface alliage/oxyde vers le cœur (Figure I-8) [49].

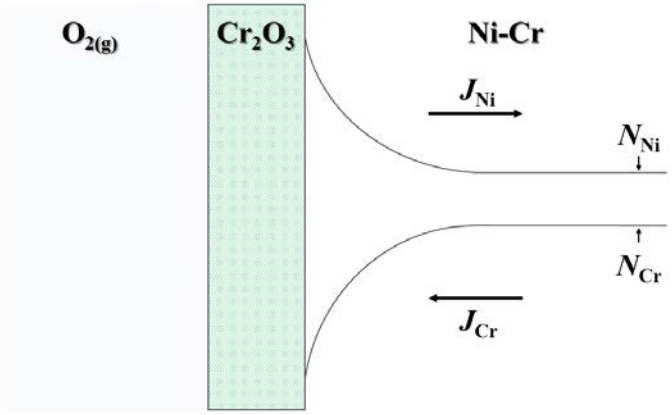


Figure I-8 : Représentation schématique des profils de chrome et nickel créés par l'oxydation sélective du chrome d'un alliage Ni-Cr

Différentes méthodes ont été développées pour modéliser les profils de déplétion en chrome créés lors de l'oxydation haute température. L'utilisation des solutions analytiques des équations de Wagner [50,51] permet une modélisation facile des profils de déplétion dans les alliages simples [52-54]. Plus récemment, des méthodes numériques ont été développées et permettent également de réaliser la modélisation de ces profils pour des alliages de compositions parfois complexes [55-60].

L'intérêt de l'analyse des profils de déplétion en chrome réside dans la détermination du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_{\text{Ni-Cr}}$. En effet l'apport de chrome par diffusion vers l'interface alliage/oxyde est un paramètre clé pour assurer la formation continue de l'oxyde protecteur Cr_2O_3 lors de l'oxydation haute température. Des critères de fin de vie, faisant intervenir ce coefficient d'interdiffusion ont été établi par Wagner [14,51,52].

(i) Le premier critère est la teneur minimale en chrome N_{Cr}^{i} à l'interface alliage/oxyde pour assurer l'oxydation externe du chrome [14,51] donnée par :

$$N_{Cr}^{i} \geq \left[\frac{\pi g^{*}}{2\nu} N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{s})} \frac{D_{\mathrm{O}} V_{\mathrm{Ni-Cr}}}{\widetilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}} V_{\mathrm{CrO_v}}}\right]^{1/2}$$ **Équation I-19**

g^{*} est la fraction d'oxydes internes dans l'alliage à partir de laquelle la transition entre oxydation interne et externe a lieu. $V_{\mathrm{CrO_v}}$ est le volume molaire de l'oxyde $\mathrm{CrO_v}$ (ici v = 1,5). $N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{s})}$ est la limite de solubilité de l'oxygène dans l'alliage. D_{O} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage. $V_{\mathrm{Ni-Cr}}$ et $\tilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}$ sont respectivement le volume molaire et le coefficient d'interdiffusion de l'alliage Ni-Cr.

(ii) Le second critère, nécessaire au maintien d'une couche continue de Cr_2O_3 est une différence minimale de teneur en chrome entre le cœur (N_{Cr}) et la surface ($N_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{i}}$) de l'alliage pour assurer une diffusion suffisamment rapide du chrome vers l'interface sous l'effet de son gradient de concentration [52] :

$$N_{\mathrm{Cr}} - N_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{i}} \geq \frac{V_{\mathrm{Ni-Cr}}}{V_{\mathrm{Cr_2O_3}}} \sqrt{\frac{\pi k_{\mathrm{pe}}}{2\widetilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}}} \left(1 - N_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{i}}\right). \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_{\mathrm{c}}}{2\widetilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}}}\right) \exp\left(\frac{k_{\mathrm{c}}}{2\widetilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}}\right)$$ **Équation I-20**

où k_{pe} est la constante d'oxydation parabolique et k_{c} est la constante parabolique de récession de l'interface alliage/oxyde.

Les valeurs de coefficients d'interdiffusion dans différents alliages chromino-formeurs à base de nickel sont recensées sur la Figure I-9 [18,54,55,58,59,61]. Ces valeurs ont été obtenues par modélisation de profils de déplétion en chrome [18,54,55,58,59] ou par analyse de couples de diffusion [61]. Sur la Figure I-9, les symboles pleins représentent les données sur les alliages binaires austénitiques. Les symboles creux correspondent aux données sur des alliages plus complexes (biphasés ou avec d'autres éléments d'alliage). L'ajustement linéaire (droite en pointillés) sur les valeurs concernant les alliages binaires austénitiques conduit à une énergie d'activation de 250 kJ/mol.

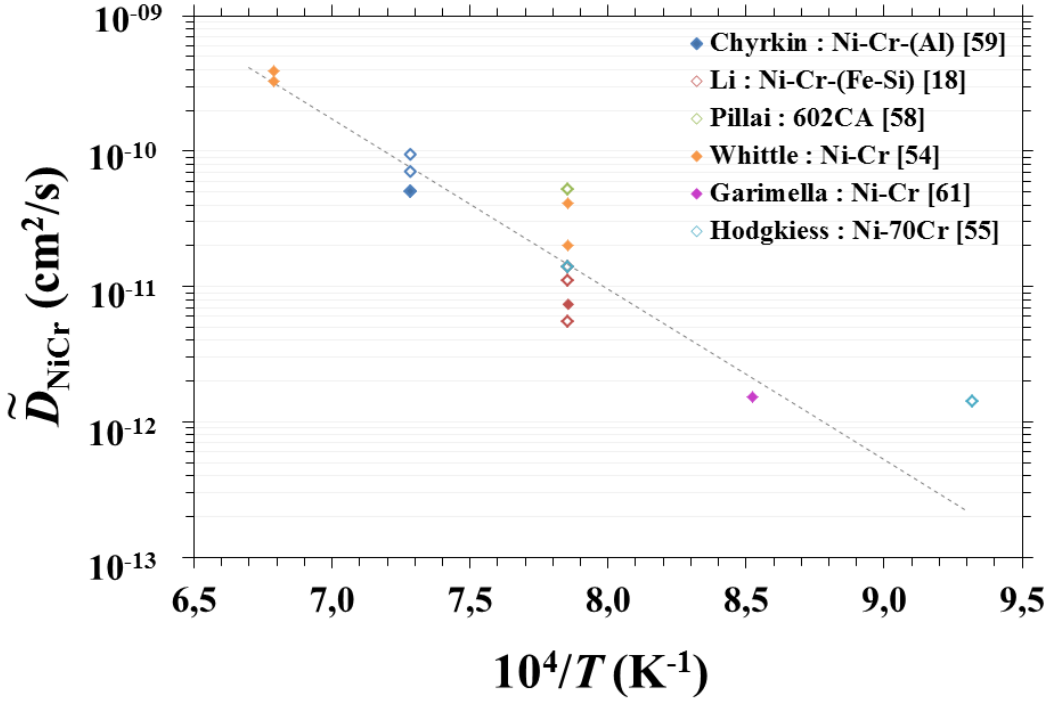


Figure I-9 : Représentation d'Arrhénius des coefficients d'interdiffusion dans les alliages base-nickel

2. Les verres silicatés

Les matrice vitreuse actuellement utilisées pour le confinement des déchets nucléaires de haute activités sont des verres borosilicatés de composition complexe [62,63]. Dans ce travail de thèse, les verres ont été simplifiés à deux ou trois composants. Cette partie est ainsi dédiée à définir les verres silicatés et borosilicatés de sodium. Leurs structures et propriétés physico-chimiques sont présentées.

2.1. Nature et structure des verres

2.1.1. Généralités sur l'état vitreux

Le verre peut être défini comme un matériau solide non cristallin obtenu par figeage lors du refroidissement rapide d'un liquide [64,65]. En d'autres termes, c'est un « liquide à l'état solide ». Le verre est ainsi un solide amorphe sans ordre à grande distance. En raison de sa structure amorphe, le verre ne possède donc pas de température de fusion et ne présente pas de pic de diffraction lors d'une analyse par diffraction des rayons X, contrairement aux matériaux cristallins (Figure I-10). Par exemple, la structure de la silice cristalline (sous forme de cristobalite) et celle de la silice vitreuse diffèrent par l'arrangement atomique. Dans les deux cas, chaque atome de silicium forme des liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène, formant des tétraèdres SiO_4. Si ces tétraèdres sont arrangées de façon régulière dans la cristobalite, la silice vitreuse est un assemblage de ces tétraèdres sans symétrie particulière, avec des distances Si-O et des angles Si-O-Si variables [66].

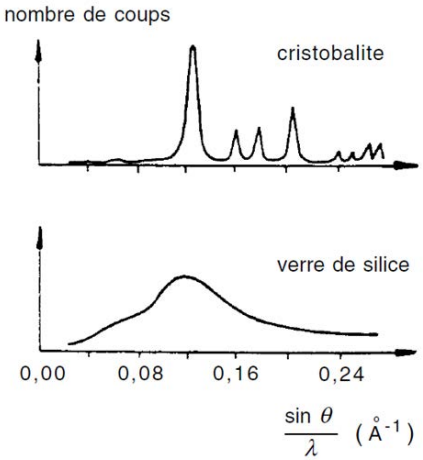


Figure I-10 : Comparaison des diffractogrammes de la cristobalite (variété cristalline de SiO_2) et d'un verre de silice SiO_2 [66]

2.1.2. La transition vitreuse

Lors d'un refroidissement suffisamment lent, tout liquide cristallise à une température de liquidus (T_{liq}) et s'accompagne la plupart du temps d'une diminution brutale de certaines propriétés thermodynamiques (volume, enthalpie, viscosité…) (Figure I-11). Contrairement aux matériaux cristallins, si la vitesse de refroidissement est suffisamment élevée, l'état de liquide surfondu persiste en-dessous de la température de liquidus avec une augmentation de la viscosité jusqu'à la température de transition vitreuse (T_g). A cette température T_g, le liquide surfondu passe à l'état vitreux. Dans ce cas, la variation de volume (ou d'enthalpie) ne présente aucune discontinuité mais une rupture de pente. En d'autres termes, lors du refroidissement du liquide, si la viscosité est trop importante (ou la vitesse de refroidissement très rapide), la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est alors obtenu. Il est à noter que la température de transition vitreuse n'est pas une valeur parfaitement définie, mais évolue avec la vitesse de refroidissement : T_g diminue quand la vitesse de refroidissement diminue [64].

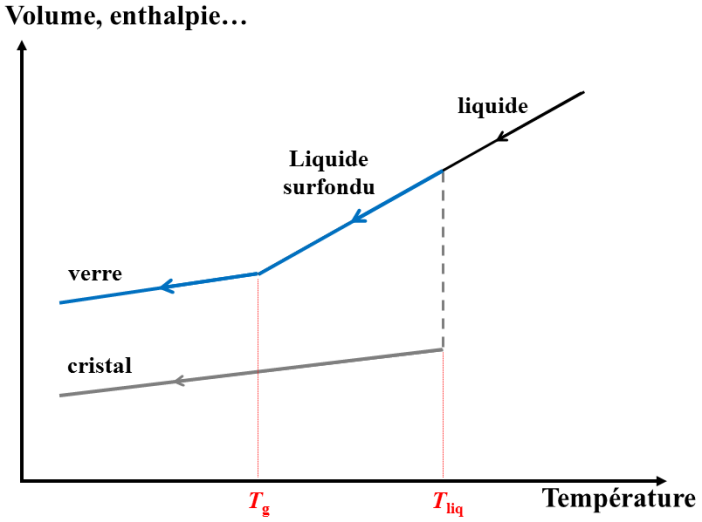


Figure I-11 : Variation du volume (ou de l'enthalpie) lors du refroidissement d'un liquide vers un matériau cristallin ou amorphe

La transition vitreuse peut être observée au cours du refroidissement de nombreuses substances [64,65] :

- les corps purs (phosphore, soufre, sélénium…) ;
- les oxydes (SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5…) ;
- les alliages métalliques (Ni-Nb, Cu-Zn…) ;
- les intermétalliques (Pd-Si, Fe-B, Fe-Ni-P-B…).

La vitrification des composés ioniques et métalliques est cependant beaucoup plus difficile que celle possédant un caractère covalent marqué, comme les oxydes de silicium et de bore qui font l'objet de cette étude.

2.1.3. Structure des verres d'oxyde

a) Classement des oxydes

Les verres d'oxyde sont classiquement composés d'oxydes dits formateurs, modificateurs ou intermédiaires [65,66]. Zachariasen [67] a proposé quatre critères pour définir les oxydes A_mO_n susceptibles de former un verre :

- Les atomes A sont au cœur d'un groupement de faible coordination (3 ou 4) avec les atomes d'oxygène.
- Un atome d'oxygène est lié au maximum par deux liaisons au cation A.
- Les atomes d'oxygènes centrés sur les atomes A sont reliés entre eux par leurs sommets uniquement.
- Pour l'établissement d'un réseau tridimensionnel polymérisé, trois sommets d'un groupement doivent être reliés à d'autres groupements voisins.

Le critère le plus couramment utilisé est néanmoins le critère de Dietzel [68] se basant sur la force de champ ionique, égale à Z/r^2, où Z est la valence du cation et r, la distance entre ce cation et l'oxygène. Les oxydes formateurs ont une grande force de champ (de 1,3 à 2,1 $Å^{-2}$) alors que les modificateurs possèdent une force de champ faible (< 0,4 $Å^{-2}$). Les oxydes intermédiaires, pouvant adopter tantôt l'un, tantôt l'autre rôle, se situent entre ces deux domaines.

Les oxydes formateurs de réseau

Les éléments formateurs de réseau les plus courants sont Si^{4+}, P^{5+}, B^{3+}, Ge^{4+}, V^{5+}, etc. Ils présentent un faible rayon ionique et une forte charge. Les polyèdres formés avec l'oxygène sont généralement de faible coordinence (3 ou 4). Leurs oxydes peuvent ainsi former à eux seuls un réseau polymérisé, c'est-à-dire un verre. La silice forme un réseau par enchainement de tétraèdres SiO_4. L'oxyde de bore présente lui deux configurations différentes : une configuration trigonale plane BO_3 et une configuration tétraédrique BO_4. En raison de la

valence du bore (égale à 3), la seconde configuration doit nécessairement être stabilisée par un cation présent dans le verre. Cela peut être le cas d'un cation alcalin, par exemple le sodium. Ce dernier joue alors le rôle de compensateur.

Les oxydes modificateurs de réseau

Les oxydes modificateurs sont le plus souvent des oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux (Na^+, K^+, Ca^{2+}…). Ils sont faiblement chargés et présentent un rayon ionique important. La liaison du cation avec l'oxygène est donc essentiellement ionique et facile à rompre [69]. Les modificateurs vont ainsi avoir une action dépolymérisante sur le réseau. En effet, l'oxyde de sodium Na_2O vient s'insérer dans la structure en rompant des liaisons Si-O-Si selon la réaction représentée sur la Figure I-12. L'atome d'oxygène relié à deux tétraèdres SiO_4, dit pontant, devient alors non-pontant, *i.e.* lié à un seul atome de silicium après insertion de Na_2O. La charge négative sur ces atomes d'oxygène non-pontant est équilibrée par les ions sodium.

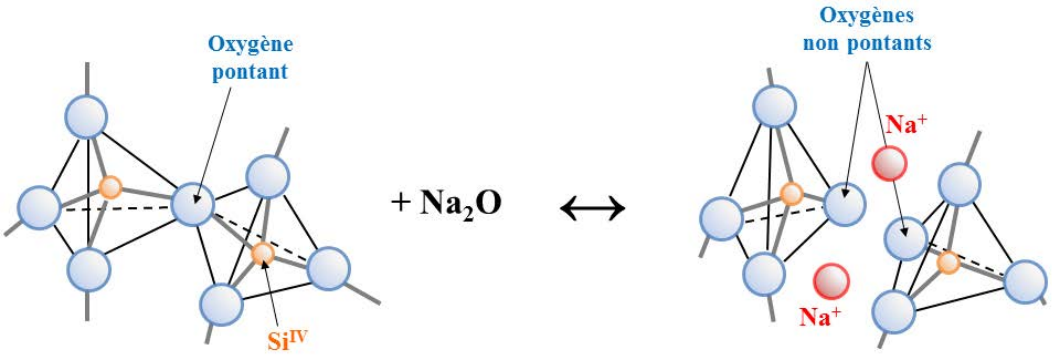


Figure I-12 : Représentation schématique de la rupture d'une liaison Si-O-Si par l'introduction d'une molécule de Na_2O dans le réseau silicaté

Ainsi, un verre de silice pure est dit totalement polymérisé. L'ajout d'oxydes modificateurs entraîne la dépolymérisation du verre ou encore « l'ouverture du réseau ». Cette action se traduit généralement par une diminution de certaines propriétés du verre, comme la viscosité ou la température de transition vitreuse.

Certains cations, comme le sodium Na^+, peuvent jouer soit un rôle de modificateur, soit un rôle de compensateur de charge. Les modificateurs créent des atomes d'oxygène non pontant favorisant ainsi l'ouverture du réseau, alors que les compensateurs ne font que stabiliser une configuration particulière d'un oxyde formateur par compensation d'une charge négative excédentaire.

Les oxydes intermédiaires

Les cations intermédiaires souvent rencontrés sont Al^{3+} et Fe^{3+}. Selon la composition des verres, ces derniers peuvent adopter soit le rôle de formateur, soit le rôle de modificateur. Ce changement de rôle est associé à une variation de leur coordinence. A l'instar de l'oxyde de bore en configuration tétraédrique, ces éléments nécessitent une compensation de charge pour agir comme formateur de réseau. Si leur charge n'est pas compensable, ils agiront comme des modificateurs.

La dépolymérisation du réseau : les espèces Q^n et le paramètre NBO/T

Dans les verres de silice, plusieurs variétés de tétraèdres sont différenciées. Chacune est caractérisée par le nombre d'atomes d'oxygène pontant (BO ; Bridging Oxygen) que le tétraèdre possède. Ces espèces sont nommées Q^n, où n est le nombre d'oxygène pontant par tétraèdre et peut prendre les valeurs de 0 ; 1 ; 2 ; 3 et 4. Une présence importante d'espèces Q^n avec un nombre n faible traduit un verre fortement dépolymérisé.

En lien avec les espèces Q^n, il est également possible d'exprimer le degré de dépolymérisation d'un verre par le nombre moyen d'oxygènes non-pontants (NBO ; Non-Bridging Oxygen) par tétraèdre (NBO/T). Le paramètre NBO/T peut se calculer à partir des fractions molaires des espèces Q^n (X_{Q^n}) selon l'Équation I-21 [70].

$$\mathrm{NBO/T} = \sum_{n=0}^{4} (4-n) X_{Q^n} \qquad \textbf{Équation I-21}$$

Un verre de silice fortement dépolymérisé présentera un rapport NBO/T élevé, alors qu'il aura un rapport NBO/T faible s'il est fortement polymérisé.

b) *Structure des verres binaires sodosilicates*

La structure des verres binaires sodiques (Na_2O-$xSiO_2$ ou NxS) a été bien étudiée par résonnance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique du silicium (^{29}Si MAS-NMR) [71-75]. Dupree *et al.* [71] ont étudié la structure des verres Na_2O-SiO_2 pour une teneur entre

0 et 50% molaire de Na_2O. Ils concluent que l'ajout de Na_2O transforme les espèces Q^4 en espèces Q^3 jusqu'à 33% molaire de Na_2O (verre N2S). Ensuite la transformation des Q^3 en Q^2 se fait jusqu'à la composition métasilicate de sodium (50% mol. Na_2O ; NS). Par la suite, Maekawa *et al.* [72] affinent la description de la structure des verres au sodium entre 20 et 55% molaire de Na_2O. Ils considèrent un équilibre à trois espèces ($2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$, avec n = 3 ; 2 ; 1), contrairement à Dupree *et al.* [71] qui n'ont observé qu'un équilibre direct entre deux espèces Q^n successives. La distribution des espèces Q^n dans les verres binaires alcalins donnée par Maekawa *et al.* [72] est présentée sur la Figure I-13.

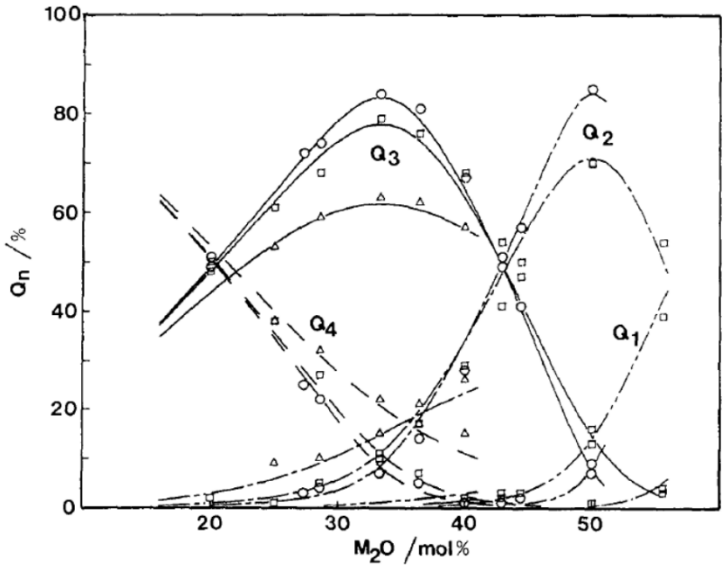


Figure I-13 : Distribution des espèces Q^n dans les verres silicatés de lithium (Δ), sodium (□) et potassium (○) [72].

Plus récemment, les travaux de Nesbitt *et al.* [74] ont confirmé la distribution des espèces Q^n donnée par Maekawa *et al.* [72]. Sur la base des mesures RMN et par XPS (Spectrométrie Photoélectronique X), Nesbitt *et al.* [74] donnent également la variation de la fraction d'oxygènes pontant (BO) et non-pontants (NBO) dans les verres sodiques (Figure I-14).

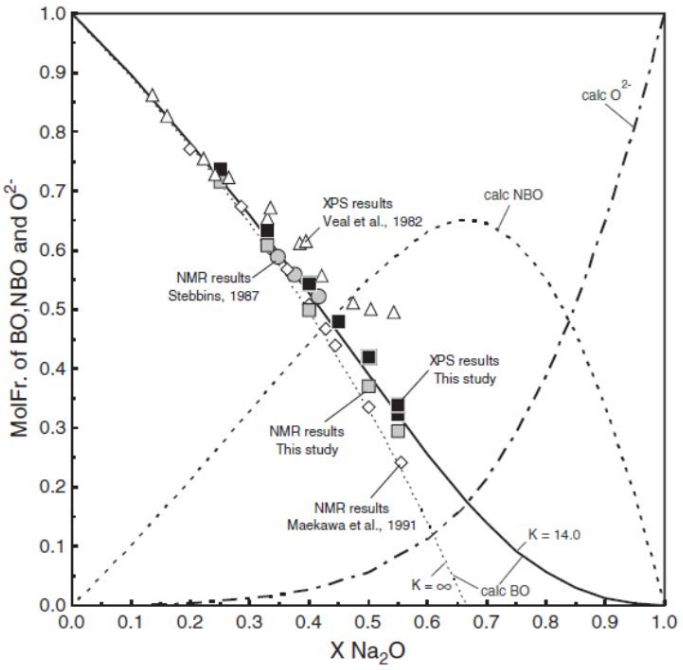


Figure I-14 : Distribution des oxygènes pontants (BO), non-pontants (NBO) et libres (O^{2-}) dans les verres silicatés sodiques [74]

La répartition des espèces Q^n dans le réseau tridimensionnel peut être décrite à partir du modèle de réseau aléatoire modifié (MRN : Modified Random Network) proposé par Greaves [76]. Dans ce modèle, les cations modificateurs sont répartis de manière non aléatoire au sein du réseau. Des régions riches en formateurs de réseau sont distinguées d'autres régions, plus riches en modificateurs. Le lien structural entre ces deux domaines est assuré par des liaisons de type oxygène non-pontant (Figure I-15) [75,76]. Les zones riches en modificateurs sont appelés canaux de percolation, dans lesquels la diffusion des éléments modificateurs est facilitée [77,78].

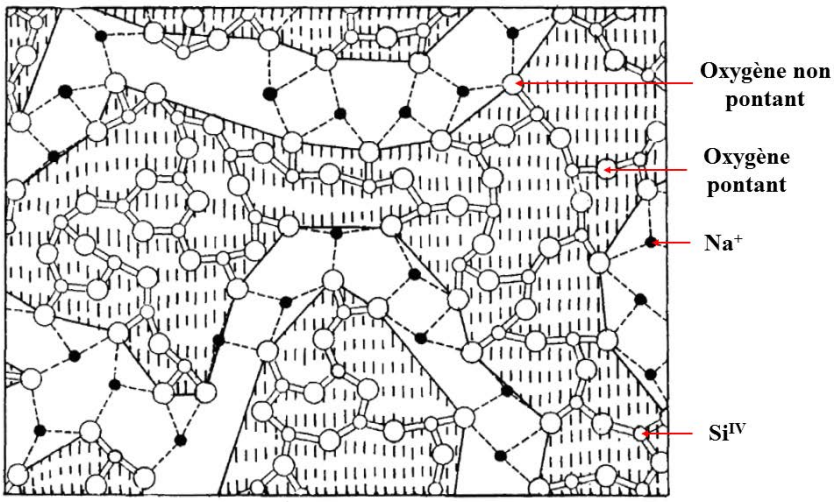


Figure I-15 : Représentation 2D du réseau vitreux Na_2O-SiO_2 (Modified Random Network) [76]

c) *Les verres borosilicatés au sodium*

La substitution du silicium par le bore comme formateur de réseau présente un cas particulier. La charge formelle du bore est +3 contre +4 pour le silicium. Deux configurations structurales sont possibles pour le bore. La structure vitreuse de l'oxyde de bore est naturellement en configuration trigonale, composée de triangles plans BO_3. Il est également possible d'observer des entités tétraédriques de bore BO_4 possédant une charge négative excédentaire [79-82]. Cette seconde configuration est stabilisée par association avec un cation voisin qui joue le rôle de compensateur de charge.

Le modèle de Dell [80], basé sur des analyses RMN du ^{11}B, permet de rendre compte de la distribution des différentes configurations du bore en fonction de la teneur en alcalin notamment. Ce modèle donne ainsi les fractions molaires du bore présent dans les sites tétraédriques N_4 (Figure I-16), symétriques trigonaux N_{3s} (avec 0 ou 3 oxygènes pontants) et asymétriques trigonaux N_{3a} (avec 1 ou 2 oxygènes non-pontants) en fonction des rapports molaires Na_2O/B_2O_3 (R) et SiO_2/B_2O_3 (K).

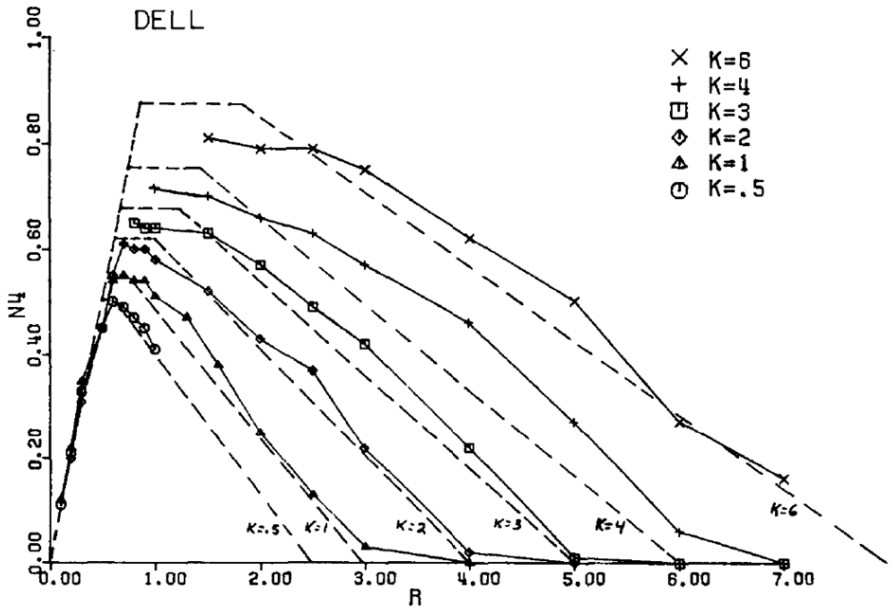


Figure I-16 : Evolution de la fraction molaire N_4 (N_4 = $[BO_4]/([BO_3]+[BO_4])$) en fonction de R = $[Na_2O]/[B_2O_3]$ pour différentes valeurs de K = $[SiO_2]/[B_2O_3]$ dans les borosilicates de sodium [80]

L'effet de l'addition d'oxyde de sodium sur la structure des verres borosilicatés est décrite pour différents domaines de composition :

- Pour R < 0,5 : tout le sodium ajouté transforme des unités trigonales symétrique N_{3s} en sites tétragonaux N_4. Le sodium joue alors entièrement le rôle de compensateur de charge sur les unités tétraédriques. La fraction N_4 est ainsi égale à R ($N_{3s} = 1 - N_4$; $N_{3a} = 0$). Le réseau boraté s'arrange selon une formation structurale de groupes diborates (Na_2O-$2B_2O_3$) comprenant deux espèces trigonales et deux espèces tétraédriques. Les sous-réseaux borates sodiques et silicatés sont supposés ne pas se mélanger à l'échelle locale, favorisant ainsi les séparations de phases dans ces verres.
- Pour $0,5 \leq R \leq R_{max} = 0,5 + K/16$: l'oxyde de sodium ajouté en excès au-delà de R = 0,5 se combine avec les groupements diborates pour former des unités reedmegnerite – une unité Reedmegnerite correspond à un tétraèdre de bore lié par ses quatre sommets à des tétraèdres de silice ; sa formule chimique est ½(Na_2O-B_2O_3-$8SiO_2$). Dans ce domaine, la fraction N_4 est ainsi toujours égale à R. Lorsque la valeur R_{max} est atteinte, tous les tétraèdres de silice du verre sont intégrés dans des unités reedmegnerite.
- Pour $R_{max} \leq R \leq R_{D1} = 0,5 + K/4$: L'oxyde de sodium ajouté au-delà de R_{max} est absorbé par les unités reedmegnerite pour créer des oxygènes non-pontants sur les tétraèdres de silice. Dans ce domaine, la valeur de N_4 est donc stable. La quantité maximale de Na_2O que peuvent absorber chacune de ces unités reedmegnerite est de 1,5 Na_2O.
- Pour $R_{D1} \leq R \leq R_{D3} = 2 + K$: Lorsque les unités reedmegnerite sont saturées en oxygènes non-pontants, une partie de l'oxygène se combine avec les groupements diborates restants pour former des pyroborates, c'est-à-dire des unités de bore trigonal asymétrique (N_{3s}) avec deux oxygènes non-pontants. Une autre partie de l'oxyde de sodium ajouté déstabilise les unités reedmegnerite pour conduire à la formation de bore trigonal asymétrique et de tétraèdres de silice comportant des oxygènes non-pontants. Au point R_{D3}, tous les sites tétraédriques du bore ont disparu.

Le Tableau I-5 récapitule l'évolution qualitative des différents paramètres structuraux en fonction du rapport R.

Tableau I-5 : Evolution des unités et des paramètres structuraux en fonction du rapport molaire Na_2O/B_2O_3 (*R*) dans les verres borosilicatés au sodium [80]

R	0,5	R_{max}	R_{D1}	R_{D3}	
SiO_2	Q^4	Q^4	n ↘ dans Q^n	n ↘ dans Q^n	n ↘ dans Q^n
N_4	$= R$	$= R$	$= R_{max}$	N_4 ↘	$= 0$
N_{3s}	$= 1 - R$	$= 1 - R$	$= 1 - R_{max}$	N_{3a} ↘	NBO ↗
N_{3a}	$= 0$	$= 0$	$= 0$	N_{3a} ↗	
Unités	Diborate ↗ Q^4	Diborate ↘ Reedmegnerite ↗ Q^4	Diborate = Reedmegnerite = Q^n ($n \leq 3$) ↗	Diborate ↘ Reedmegnerite ↘ Pyroborate ↗ Q^2 ↗	Pyroborate ↗ Q^n ($n \leq 2$) ↗

Le modèle de Dell [80] fait état de la structure du verre à température ambiante. Cependant, à haute température, des modifications structurales peuvent avoir lieu. Ainsi avec l'augmentation de la température, le bore est progressivement stabilisé sous forme trigonale avec des oxygènes non-pontants au détriment de la configuration tétragonale (Figure I-17) [83-86]. En revanche, la coordination du silicium reste inchangée.

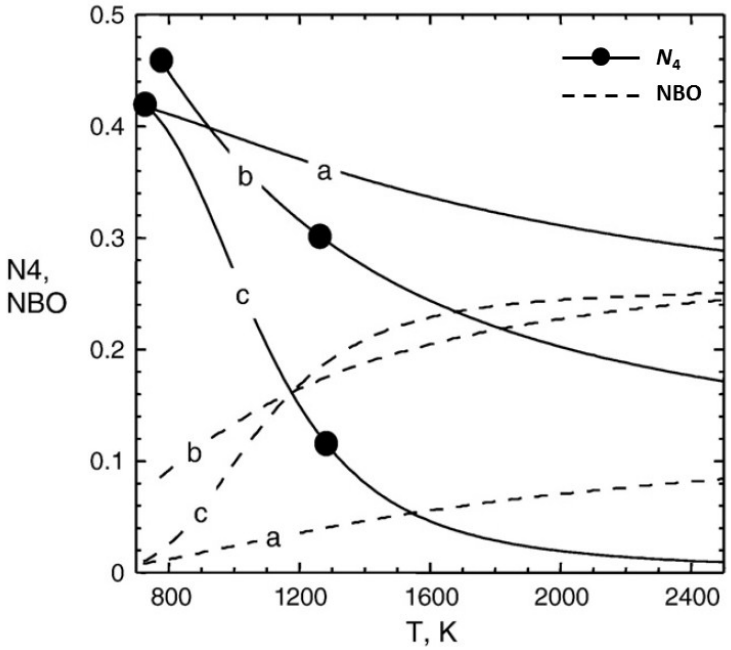


Figure I-17 : Evolution du rapport N_4 (=[BO_4]/([BO_4]+[BO_3])) et du taux d'atomes d'oxygène non-pontant avec la température dans (a) un borosilicate de sodium [86] ; (b) un borate de lithium [85] et (c) un borate de sodium [83].

2.2. Propriétés physiques des verres silicatés et borosilicatés de sodium

2.2.1. Densité

A température ambiante, la densité des verres binaires sodosilicatés est généralement comprise entre 2,2 et 2,6 g/cm^3 pour des compositions allant de 0 à 50 % molaire en Na_2O [87-89]. La densité de ces verres augmente linéairement avec la fraction molaire d'oxyde alcalin. Toutefois, pour une teneur en oxyde alcalin supérieure à 33%, cette augmentation linéaire devient plus faible [89]. La rupture de pente observée est un témoin des modifications structurales du verre. En effet, au-delà de 33% molaire de Na_2O, les unités Q^4 sont totalement converties en Q^3 [71-74]. Avec l'élévation de la température, la densité de ces verres diminue logiquement suite à la dilatation thermique. A haute température, la densité décroit avec la teneur en alcalin [87]. Pour un verre au sodium à 1150°C, elle varie très légèrement de 2,25 à 2,20 g/cm^3 entre 20 et 50 % molaire de Na_2O [90].

Concernant les verres borosilicatés, la densité dépend également de la composition et donc de la structure. Pour des valeurs de *R* (ratio molaire Na_2O/B_2O_3) inférieures à 1 environ, la densité augmente rapidement avec *R* jusqu'à se stabiliser pour des valeurs de *R* supérieures à l'unité [91,92]. Cette densité augmente également avec la valeur de K (ratio molaire SiO_2/B_2O_3) [91]. A température ambiante, la densité des verres borosilicatés riches en sodium (R > 1) est comprise entre 2,4 et 2,6 g/cm^3. La densité des verres pauvres en sodium (R < 1) peut descendre jusqu'à 1,8 g/cm^3 [91].

2.2.2. Viscosité

La viscosité des verres est un paramètre crucial vis-à-vis de leurs applications industrielles. D'un point de vue mécanique, une viscosité faible rend le travail du verre plus aisé (brassage, coulée…). Les verres de viscosité faible présentent par ailleurs de meilleures propriétés de conductivité électrique [93]. En contrepartie, une viscosité faible favorise un transport rapide des éléments au sein du verre et les problèmes de corrosion par le liquide silicaté gagnent ainsi en intensité à faible viscosité [94]. La viscosité des verres Na_2O-SiO_2 diminue avec le degré de dépolymérisation du verre. Ainsi, la viscosité de ces verres diminue avec la teneur en oxyde de sodium (Figure I-18) [88].

La viscosité des verres borosilicatés a été mesurée par différents auteurs [93,95-97]. Les valeurs mesurées dépendent grandement de la structure du verre et notamment du rapport R (Na_2O/B_2O_3). De manière générale, l'introduction de B_2O_3 dans un silicate de sodium décroit sa viscosité en raison de sa coordinence plus faible [97]. Les verres borosilicatés sont donc généralement moins visqueux que leurs homologues binaires silicatés (Figure I-18). Pour un verre borosilicaté, l'ajout de Na_2O dans le domaine $R < R_{max}$ (§ I-2.1.3) conduit à un renforcement de la structure du réseau silicaté par conversion des espèces BO_3 en BO_4. Au-delà de cette valeur R_{max}, l'ajout de sodium contribue à briser des liaisons Si-O-Si ou Si-O-B, entrainant ainsi la formation d'atomes d'oxygène non-pontant et un retour du bore vers une coordinence de 3 [93,95].

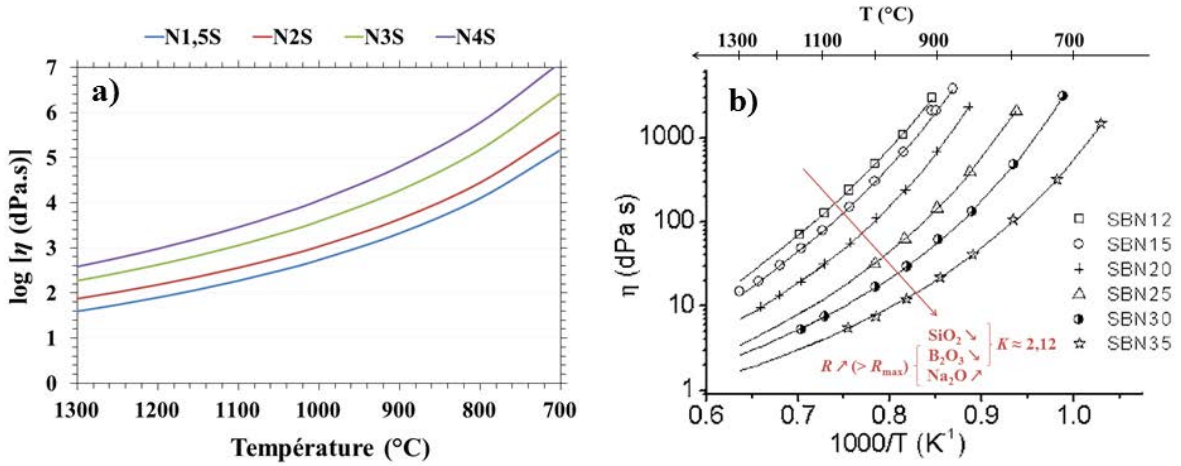


Figure I-18 : Viscosité de différents verres à haute température : (a) binaires Na_2O-$xSiO_2$ (notés NxS) [98] ; (b) ternaires Na_2O-B_2O_3-SiO_2 pour un rapport K (=[SiO_2]/[B_2O_3]) constant [93].

2.3. Propriétés chimiques des verres

2.3.1. Les propriétés acido-basiques

Comme pour les milieux aqueux, les propriétés acido-basiques d'un verre jouent un rôle très important dans les processus physico-chimique dans les liquides silicatés. Elles vont affecter notamment les phénomènes de dissolution d'éléments métalliques dans les verres, ainsi que les cinétiques de corrosion d'alliages par le verre liquide à haute température.

a) *Le concept d'oxoacido-basicité*

En accord avec la théorie de Lewis, les réactions acido-basiques en milieu liquide silicaté se font par le biais d'un échange d'une paire électronique. Par analogie avec la chimie en solution aqueuse où l'activité des protons H^+ permet de fixer l'acidité, les ions O^{2-} sont responsables de la basicité en milieu silicates fondus.

La notion d'oxoacido-basicité a ainsi été introduite par Lux [99]. Elle est basée sur l'échange de l'espèce O^{2-} entre un acide et une base :

$$\text{Base} = \text{Acide} + O^{2-} \qquad \textbf{Équation I-22}$$

Par analogie avec les milieux aqueux, où l'échelle de pH rend compte de l'acidité du milieu, l'oxobasicité peut s'exprimer par une échelle de pO^{2-} : avec $pO^{2-} = -\log(aO^{2-})$, où aO^{2-} est l'activité de l'ion oxyde O^{2-}. Le degré de basicité dépend de la force de la liaison ionique entre O^{2-} et l'acide conjugué. La basicité augmente ainsi avec le rayon ionique du cation jouant le rôle d'acide. Pour les oxydes alcalins, la basicité croit selon l'ordre suivant : $Li_2O < Na_2O < K_2O < Rb_2O < Cs_2O$.

b) *Les méthodes d'évaluation de la basicité des verres*

La basicité des verres a été évaluée selon plusieurs méthodes par différents auteurs à travers de nombreux modèles théoriques ou mesures expérimentales.

Les différents modèles théoriques développés sont listés ci-dessous :

- Le modèle de Toop et Samis [100] considère les trois formes de l'oxygène en milieu silicaté et repose sur l'équilibre : $2NBO \leftrightarrow BO + O^{2-}$.
- Le modèle de Sanderson [101] utilise l'électronégativité de Pauling.
- Le modèle de Sun [102] est lié aux forces de liaison entre cation et oxygène.
- Le modèle de Duffy et Ingram [103,104] introduit la notion de basicité optique.

Seule la méthode de Duffy et Ingram [103,104] est détaillée ici. Ce modèle est le plus couramment utilisé. Il repose sur la mesure de l'état de polarisation moyen de l'ion O^{2-} par le biais de moyens spectroscopiques.

Lors de la mesure de la basicité optique d'un oxyde donné, la disponibilité électronique de l'oxygène est déterminée expérimentalement par le déplacement spectroscopique qu'elle

induit sur des cations sondes (Pb^{2+}, Bi^{2+}, …) introduits en petites quantités. En effet, lorsque les ions métalliques sont entourés d'atomes d'oxygènes, ces derniers vont agir comme des bases de Lewis (et les ions métalliques comme des acides de Lewis). La valeur de l'acidobasicité est obtenue par la position du pic d'absorption de la transition s → p de l'ion sonde. Lorsque le pouvoir électronique donneur de l'oxygène augmente, il y a une expansion des orbitales moléculaires du traceur et la fréquence de la raie UV correspondante diminue.

A partir de ces mesures, Duffy et Ingram ont développé une échelle de basicité optique et proposé une formule, décrite par l'Équation I-23, pour calculer la basicité optique d'un verre :

$$\Lambda = \sum X_{\mathrm{i}}\, \Lambda_{(\text{oxyde i})} \qquad \textbf{Équation I-23}$$

- Λ est la basicité optique du verre ou des oxydes i, ces valeurs sont obtenues à partir des mesures spectroscopiques puis tabulées.
- X_{i} est la fraction molaire équivalente de l'oxyde i, elle correspond au nombre d'atomes d'oxygène apportés par l'oxyde en question par rapport au nombre total d'atomes d'oxygène du mélange.

Les différentes valeurs de Λ des oxydes les plus couramment utilisés sont renseignées dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Valeurs de basicité optique Λ de différents oxydes couramment rencontrés dans les verres [104]

Oxyde	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Λ	0,42	0,48	0,60	0,78	1	1,15	1,4

Enfin, les différentes méthodes expérimentales utilisées pour mesurer la basicité des verres sont listées ci-dessous :

- La mesure de solubilité de gaz. Leur dissolution chimique, par interaction avec les ions oxyde O^{2-}, dépend de la basicité [105,106].
- L'utilisation d'indicateurs redox, basée sur la détermination spectroscopique de leur coordination [107,108].
- La méthode de transpiration, qui exploite les mesures de tension de vapeur de gaz issus d'oxydes fondus [109].

- La méthode des piles de concentration qui génèrent une force électromotrice mesurable [110,111,112]. Cette force électromotrice dépend de l'activité en ions oxyde dans les verres.

2.3.2. Les propriétés oxydo-réductrices

Le verre à l'état liquide se comporte tel un solvant dans lequel des réactions d'oxydo-réduction peuvent avoir lieu. Lorsqu'un métal est en contact avec un verre à haute température, un échange électronique peut s'établir entre l'oxygène dissout du verre et le métal. Ce phénomène est ainsi à l'origine de la corrosion des matériaux métalliques par les liquides silicatés.

Les réactions redox dans les verres entre un élément métallique polyvalent M et l'oxygène peuvent être décrites selon les équations suivantes [113,114] :

$$\mathrm{M}^{\mathrm{m}+} \leftrightarrow \mathrm{M}^{(\mathrm{m}+\mathrm{n})+} + n\mathrm{e}^{-} \qquad \textbf{Équation I-24}$$

$$\frac{n}{4}\mathrm{O}_2 + n\mathrm{e}^{-} \leftrightarrow \frac{n}{2}\mathrm{O}^{2-} \qquad \textbf{Équation I-25}$$

La somme des Equations I-24 et 25 donne l'équation suivante :

$$\mathrm{M}^{\mathrm{m}+} + \frac{n}{4}\mathrm{O}_2 \leftrightarrow \mathrm{M}^{(\mathrm{m}+\mathrm{n})+} + \frac{n}{2}\mathrm{O}^{2-} \qquad \textbf{Équation I-26}$$

Le principe de Le Châtelier donne une prédiction de l'influence de la modification du pouvoir oxydant ou de la basicité des verres sur l'équilibre redox (Équation I-26) :

- Une augmentation de la fugacité en oxygène fO_2 favorisera la formation d'espèces oxydées.
- Une augmentation de l'activité des ions O^{2-}, *i.e.* augmentation de la basicité, favorisera la formation d'espèces réduites.

Plusieurs études ont confirmé la première prédiction [115-117]. Cependant, un comportement opposé à la seconde prédiction a été montré par différents auteurs [115,118-120], dans le sens où une augmentation de la basicité a favorisé la stabilisation des espèces oxydées. Ce désaccord peut être expliqué en prenant en compte la formation d'oxocomplexes dont la

stabilité, la charge, la symétrie et la coordination varient avec la spéciation de l'espèce dissoute. Il convient alors d'exprimer l'Équation I-26 de la manière suivante, où le coefficient stœchiométrique de l'ion O^{2-} peut alors être négatif :

$$\mathrm{MO_x^{(2x-m)-}} + \frac{n}{4}\mathrm{O_2} \leftrightarrow \mathrm{MO_y^{(2y-m-n)-}} + \left(x - y + \frac{n}{2}\right)\mathrm{O^{2-}} \qquad \textbf{Équation I-27}$$

Il apparait alors que les espèces métalliques M^{m+} et $M^{(m+n)+}$ sont complexées par l'oxygène et x et y représentent le nombre de coordination des oxocomplexes respectivement formés. Le coefficient stœchiométrique de l'ion O^{2-} joue ainsi un rôle primordial dans la détermination de quelle forme redox (oxydée ou réduite) sera stabilisée par une augmentation de la basicité.

D'un point de vue électrochimique, l'équilibre redox d'un élément multivalent (Équation I-24) est caractérisé par le potentiel redox donné par la relation de Nernst :

$$E_\mathrm{n} = E^\circ_{\mathrm{M^{(m+n)+}/M^{m+}}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a(\mathrm{M^{(m+n)+}})}{a(\mathrm{M^{m+}})} \qquad \textbf{Équation I-28}$$

où $E^\circ_{(\mathrm{M^{(m+n)+}/M^{m+}})}$ est le potentiel formel du couple redox et a représente l'activité des espèces redox.

Ce potentiel est défini par rapport à un potentiel de référence. Le couple redox de l'oxygène O_2/O^{2-} est utilisé dans les silicates fondus comme référence en raison de sa réversibilité sur une électrode de platine ou de zircone (§ II-2.3.1). Le potentiel électrochimique du couple redox de l'oxygène (Équation I-25) est donné par :

$$E_\mathrm{ref} = E^\circ_{\mathrm{O_2/O^{2-}}} + \frac{RT}{4F}\ln\frac{P(\mathrm{O_2})}{a(\mathrm{O^{2-}})^2} \qquad \textbf{Équation I-29}$$

où $E^\circ_{\mathrm{O_2/O^{2-}}}$ est le potentiel formel du couple O_2/O^{2-} et $P(O_2)$ est la pression partielle d'oxygène imposée à l'électrode de zircone. Le potentiel d'un couple redox donné par rapport à cette référence (ΔE) correspond à la différence entre E_n et E_ref et est donné par :

$$\Delta E = E^\circ_{\mathrm{M^{(m+n)+}/M^{m+}}} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a(\mathrm{M^{(m+n)+}})}{a(\mathrm{M^{n+}})} - E^\circ_{\mathrm{O_2/O^{2-}}} + \frac{RT}{4F}\ln\frac{P(\mathrm{O_2})}{a(\mathrm{O^{2-}})^2} \qquad \textbf{Équation I-30}$$

De nombreuses études ont été portées sur la détermination des potentiels formels des couples redox dans différents verres et à différentes températures [2,121-124]. Ces travaux ont permis d'établir une échelle de potentiel pour la prédiction des réactions électrochimiques et des processus de corrosion (Figure I-19) [125,126]. Ces potentiels sont exprimés en fonction du potentiel de référence de l'électrode de zircone.

Enfin, comme tout solvant, le verre liquide possède des bornes cathodique et anodique correspondant respectivement à la réduction et à l'oxydation du solvant. La limite cathodique du verre liquide est fixée par la réduction du réseau silicaté en silicium selon la réaction suivante :

$$SiO_4^{4-} + 4e^- \leftrightarrow Si^0 + 4O^{2-}$$ **Équation I-31**

La limite anodique du verre liquide est fixée par l'oxydation des ions O^{2-} et du réseau silicaté selon les réactions suivantes :

$$O^{2-} \leftrightarrow \frac{1}{2}\,O_{2\,(g)} + 2e^-$$ **Équation I-32**

$$SiO_4^{4-} \leftrightarrow SiO_3^{2-} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} + 2e^-$$ **Équation I-33**

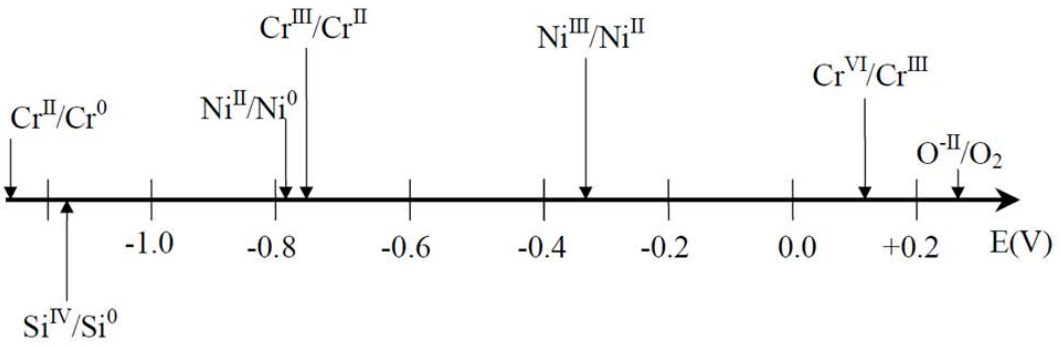


Figure I-19 : Echelle de potentiel des couples redox du chrome, du nickel et de l'oxygène dans les verres silicatés à 1050°C [126]

3. Physico-chimie du chrome dans les liquides silicatés

Il a été montré dans la partie précédente que les propriétés physico-chimiques des verres peuvent grandement influencer le comportement des éléments dissous dans ces milieux : leur état d'oxydation, leur complexation, leur diffusion, etc. Ce travail de thèse vise à éclaircir les mécanismes de corrosion d'alliages chromino-formeurs. Aussi, la connaissance de la physico-chimie du chrome dans ces milieux est prépondérante pour déterminer les mécanismes et les cinétiques de dissolution de l'oxyde protecteur Cr_2O_3 au contact du verre.

3.1. La solubilité du chrome dans les liquides silicatés

Les couches d'oxydes protectrices contre les phénomènes d'oxydation et de corrosion des alliages haute température (> 1000°C) sont généralement constituées d'oxyde de chrome et/ou d'aluminium. En milieu liquide silicaté, ces oxydes sont dissouts *via* une réaction acide-base (§ I-2.3.1). Manfredo et McNally [9] ont ainsi déterminé la solubilité de certains oxydes réfractaires dans un verre sodo-calcique. Leurs résultats indiquent clairement que l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) présente de loin la plus faible limite de solubilité dans ce type de milieux (Tableau I-7). L'aluminium, quant à lui, présente une limite de solubilité extrêmement élevée. Cette faible solubilité de l'oxyde de chrome est la raison pour laquelle les alliages chromino-formeurs sont les plus résistants au contact de fontes de verres [2,127].

Tableau I-7 : Limites de solubilité d'oxydes réfractaires dans un verre sodo-calcique [9]

Température (°C)	Limite de solubilité (% molaire)			
	Cr_2O_3	SnO_2	ZrO_2	Al_2O_3
1300	0,6	4,4	9,7	21,3
1340	0,5	4,2	9,6	
1400	1,2			
1410	1,0	5,2	10,9	23,4
1500	0,9	5,5		24,4
1550	1,5		12,1	27,8
1600	1,8	6,3	12,8	28,1

La solubilité de l'oxyde de chrome dans les liquides silicatés a été bien étudiée depuis une dizaine d'années à travers les travaux de thèse de Abdelouhab [110], Khedim [128] et Abdullah [129].

Les différentes réactions acido-basiques et oxydo-réductrices subites par le chrome dans les verres sont représentées sur la Figure I-20.

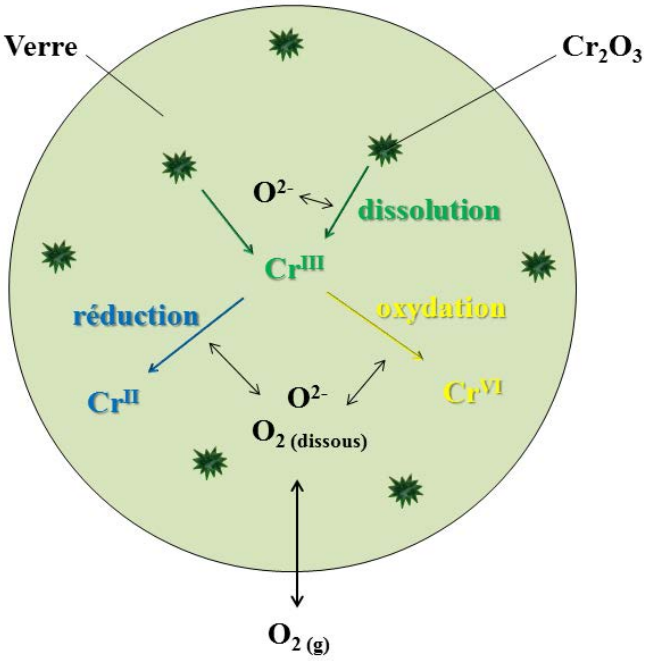


Figure I-20 : Représentation schématique des réactions mises en jeu lors de la dissolution de Cr_2O_3 dans les verres.

Lors de la mise en contact avec le liquide silicaté, la dissolution de Cr_2O_3 en oxocomplexe de Cr^{III} se produit selon une réaction acido-basique indépendante de la fugacité en oxygène $f(O_2)$ du verre :

$$\frac{1}{2}Cr_2O_{3\,(cristaux)} + \left(x - \frac{3}{2}\right)O^{2-}_{(dissous)} \leftrightarrow Cr^{III}O_x^{(2x-3)-}{}_{(dissous)} \qquad \textbf{Équation I-34}$$

Le chrome est un élément multivalent et peut se stabiliser sous différents degrés d'oxydation dans les verres [130]. Dans les verres sodo- et borosilicatés au sodium, les degrés d'oxydation stables du chrome dissous sont +2 ; +3 et +6 [128]. Ainsi, selon la fugacité en oxygène dans le liquide silicaté, les espèces Cr^{III} peuvent être oxydées en oxocomplexes de Cr^{VI} (Équation I-35) ou réduites sous forme d'oxocomplexes de Cr^{II} (Équation I-36).

$$Cr^{III}O_x^{(2x-3)-}{}_{(dissous)} + \frac{3}{4}O_{2\,(dissous)} \leftrightarrow Cr^{VI}O_y^{(2y-6)-}{}_{(dissous)} + \left(x - y + \frac{3}{2}\right)O^{2-}_{(dissous)} \qquad \textbf{Équation I-35}$$

$$Cr^{III}O_x^{(2x-3)-}{}_{(dissous)} + \left(z - x + \frac{1}{2}\right)O^{2-}_{(dissous)} \leftrightarrow Cr^{II}O_z^{(2z-2)-}{}_{(dissous)} + \frac{1}{4}O_{2\,(dissous)} \qquad \textbf{Équation I-36}$$

Les travaux d'Abdelouhab [110] ont permis d'obtenir quelques données sur la limite de solubilité du chrome dans différentes familles de verre (Na_2O-SiO_2 ; Na_2O-CaO-SiO_2 ; Na2O-Al_2O_3-SiO_2 ; Na_2O-B_2O_3-SiO_2). Par la suite, Khedim [128] et Abdullah [129] ont développés les études de solubilité dans les verres binaires Na_2O-SiO_2 et ternaires Na_2O-CaO-SiO_2 respectivement.

Les travaux de Khedim [115,128,131,132] donnent un aperçu complet de l'influence des différents paramètres intrinsèques et extrinsèques (température, fugacité en oxygène, basicité) sur la limite de solubilité du chrome dans les verres Na_2O-$xSiO_2$ ($1,5 \leq x \leq 3,5$) entre 1125 et 1250°C, et pour une fugacité en oxygène comprise entre 10^{-15} et 0,2. La limite de solubilité du chrome dans les différents verres à 1200°C est présentée sur la Figure I-21 en fonction de la fugacité en oxygène [115]. Les résultats présentés révèlent une forte dépendance de la solubilité du chrome avec la fugacité en oxygène. L'allure des courbes de solubilité révèle trois domaines distincts conformément aux prédictions faites par les Equations I-34 à 36. Le minimum de solubilité est observé pour des fO_2 intermédiaires et correspond à la solubilité de l'espèce Cr^{III}. A forte fO_2, l'augmentation de la solubilité correspond à la stabilisation d'espèces oxydées Cr^{VI}, tandis qu'à faible fO_2, l'augmentation de la limite de solubilité du chrome témoigne de la stabilisation d'espèces réduites Cr^{II}. Une forte influence de la basicité des verres est également observée sur la stabilisation des différents degrés d'oxydation. En effet, la stabilisation du Cr^{VI}, c'est-à-dire l'augmentation de sa limite de solubilité, est favorisée dans les verres les plus basiques, *i.e.* à faible teneur en silice, alors que les degrés d'oxydations inférieurs (Cr^{III} et surtout Cr^{II}) sont stabilisés dans les verres les plus acides, *i.e.* riches en silice. En effet, le Cr^{VI} dans les verres possède une coordination tétraédrique avec quatre atomes d'oxygène libre (O^{2-}) pour former des chromates [130]. Une basicité élevée, *i.e.* activité en ions O^{2-} élevée, favorise donc cette configuration. En revanche, les espèces Cr^{II} et Cr^{III} possèdent des coordinations octaédriques avec les oxygènes non-pontants du réseau vitreux [130,133,134]. Ces espèces Cr^{II} et Cr^{III} jouent alors le rôle de modificateur de réseau et sont ainsi plus aptes à s'insérer dans un réseau vitreux peu dépolymérisé, c'est-à-dire un verre acide. Par ailleurs, l'augmentation de la température entraine une augmentation de la limite de solubilité du chrome, quelle que soit la fO_2 [115].

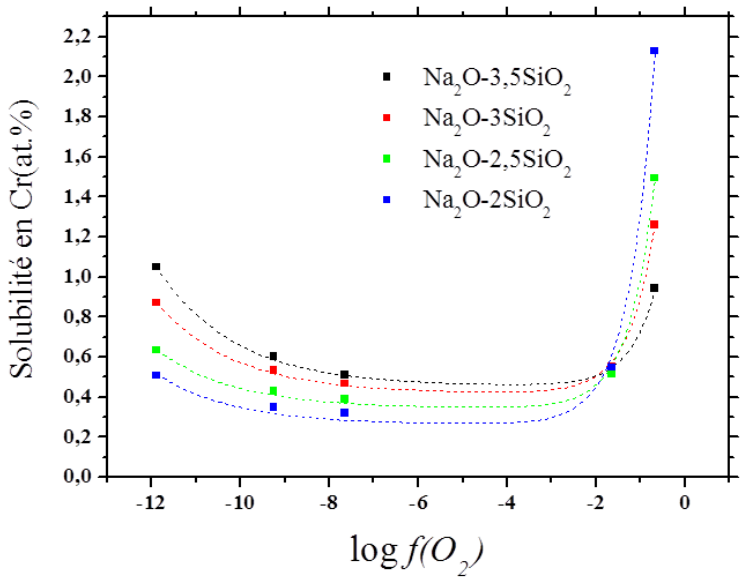


Figure I-21 : Limites de solubilité du chrome dissous dans les verres Na_2O-$xSiO_2$ en fonction de la fugacité en oxygène à 1200°C [115].

La limite de solubilité du chrome dans les verres borosilicatés n'a été que peu étudiée [110,135]. Kim *et al.* [135] ont mesuré des limites de solubilité en chrome comprises entre 0,5 et 2% atomique de Cr sous air entre 1127°C et 1227°C dans des verres basiques riches en oxydes de sodium et de calcium. Abdelouhab [110] a mesuré des limites de solubilité du chrome sous air dans des verres très acides, riches en silice, entre 1023°C et 1190°C. Ses résultats indiquent une limite de solubilité comprise entre 0,25 et 0,5% atomique de Cr. Comme dans les verres binaires, la limite de solubilité du chrome dans les verres borosilicatés à forte fO_2 est plus importante dans les verres acides. Néanmoins, des études supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette tendance et pour identifier le comportement du chrome en milieu réducteur dans les verres borosilicatés.

3.2. Diffusion du chrome dans les liquides silicatés

3.2.1. Généralités sur la diffusion dans les verres

Les phénomènes de diffusion dans les verres peuvent jouer un rôle crucial sur la cinétique de corrosion d'un matériau si elle est limitée par le transport dans le verre des produits de corrosion dissouts.

Comme la viscosité, la diffusion des éléments dissouts dans les verres liquides est étroitement liée à la structure du verre. Favorisée dans les canaux de percolation (§ I-2.1.3), la diffusion, notamment celle des cations modificateurs, est ainsi facilitée dans les verres les plus dépolymérisés, c'est-à-dire moins visqueux. En outre, la diffusion des cations dépend fortement de leur valence et de leur rayon ionique. Par conséquent, les cations alcalins de faible rayon ionique (Li^+, Na^+…) possèdent les coefficients de diffusion les plus élevés. Différentes études ont par ailleurs montré la corrélation entre la conductivité des verres à haute température avec la viscosité des verres, et également avec la nature et la diffusion des éléments alcalins [93,97,136].

Les techniques expérimentales de détermination des coefficients de diffusion des éléments dans le verre sont l'analyse de profils de diffusion de traceurs isotopiques ou de couples de diffusion et la voltampérométrie. Les deux premières méthodes sont largement répandues pour la détermination des coefficients de diffusion des constituants courants de verre (Na, K, Ca, Si…) [137-140]. Les méthodes voltampérométriques permettent de déterminer le coefficient de diffusion d'éléments multivalents dans les verres comme les métaux de transition (Fe, Ni, Cr…) [141-148].

En étudiant la diffusivité de différents types d'éléments cationiques, Behrens et Haack [140] ont montré que les différences de diffusivités selon les classes d'éléments peuvent aller jusqu'à quatre ordres de grandeurs. De manière générale, la diffusivité des éléments dans les silicates fondus peut se hiérarchiser de la façon suivante :

$$D_{\text{alcalins}} > D_{\text{alcalino-terreux}} > D_{\text{métaux de transition}} \geq D_{\text{éléments du bloc p}} > D_{\text{terres rares}} \approx D_{\text{formateurs de réseau}}$$

3.2.2. Cas du chrome dans les verres

La protection des alliages contre la corrosion par le verre est généralement apportée par une couche de Cr_2O_3 à la surface de l'alliage. Sans réaction d'oxydo-réduction, le chrome de l'oxyde est alors dissout sous forme de Cr^{III} dans le verre par réaction acido-basique (§ I-3.1). Plusieurs auteurs ont pu déterminer le coefficient de diffusion de ces espèces Cr^{III} par voie électrochimique dans différentes formulations de verres (binaires Na_2O-SiO_2, borosilicatés, sodo-calciques) [143-148]. Une synthèse de leurs résultats est présentée sur la Figure I-22. Les coefficients de diffusion les plus élevés sont observés dans le verre borosilicaté et le verre

Na_2O-$2SiO_2$. Ces deux verres sont les plus riches en alcalins et le réseau vitreux est par conséquent fortement dépolymérisé. La diffusion du chrome est ainsi facilitée au sein des canaux de percolation. Des coefficients de diffusion plus faibles sont trouvés dans le verre binaire pauvre en alcalins, et donc fortement polymérisé, et dans les verres sodo-calciques dont la viscosité est plus élevée que celle des verres binaires [149]. Vondrak *et al.* [148] ont déterminé le coefficient de diffusion du chrome dans un verre sodo-calcique dopé à 0,5 ou 1% massique. Bien que des différences soient observées selon la concentration en chrome, aucune tendance ne peut être tirée de leurs résultats et les valeurs de coefficients de diffusion restent dans le même ordre de grandeur pour une température donnée.

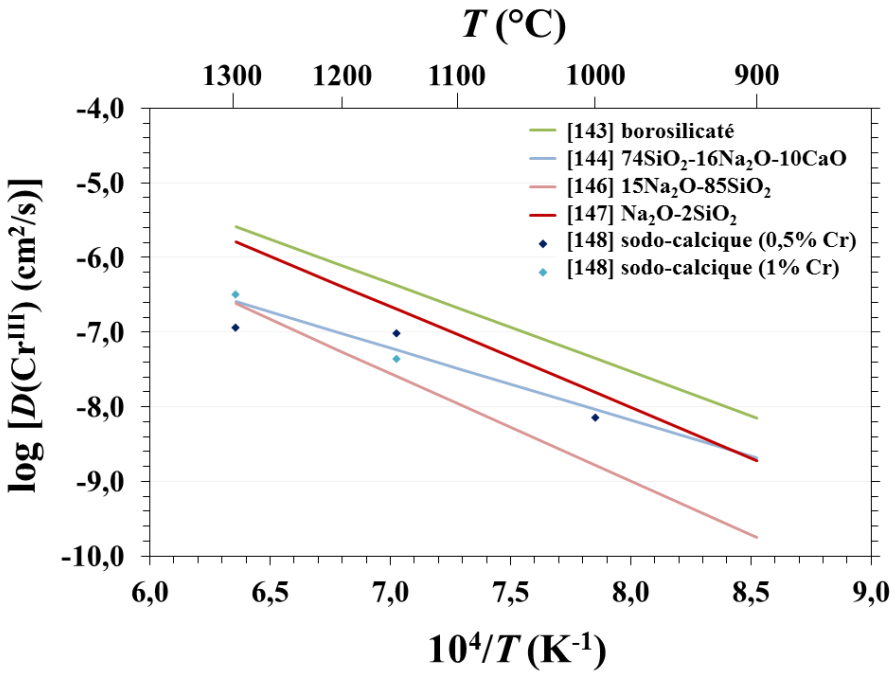


Figure I-22 : Coefficients de diffusion de Cr^{III} dans différentes compositions de verre [143-148]

Comme attendu, il s'avère ainsi que la diffusion du chrome est fortement liée à la structure du réseau vitreux. Les coefficients de diffusion du chrome obtenus à 1150°C par ces différents auteurs sont maintenant reportés en fonction de la viscosité des verres étudiés sur la Figure I-23. Ce tracé illustre également le lien entre diffusion et viscosité. Une variation d'environ 3 ordres de grandeur de la viscosité se traduit par une variation supérieure à un ordre de grandeur du coefficient de diffusion de Cr^{III}.

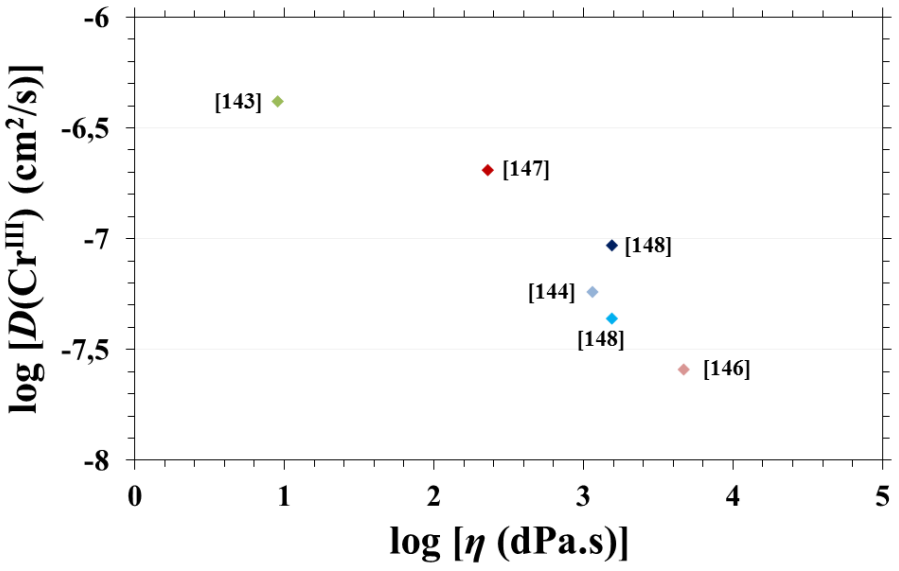


Figure I-23 : Corrélation entre coefficient de diffusion de Cr^{III} et viscosité des verres à 1150°C (viscosités calculées à partir de [98]).

Des études ont également permis de déterminer la diffusivité du Cr^{VI}, qui peut être rencontré dans les verres en milieu très oxydant. Les valeurs de coefficient de diffusion obtenues sont largement inférieures à celles du Cr^{III}, avec jusqu'à 3 ordres de grandeur de différence [143,145,147]. Cette faible diffusivité est cohérente avec la valence élevée du Cr^{VI}.

En conclusion, quelques données existent concernant la diffusion du chrome dans les verres pour plusieurs types de familles : binaires, borosilicatés et sodo-calciques. Néanmoins, le lien étroit entre structure, viscosité et diffusion dans le verre montre la nécessité d'une détermination expérimentale du coefficient de diffusion du chrome si aucune valeur n'est référencée pour une composition de verre donnée.

4. Corrosion des alliages métalliques par les verres

Les propriétés corrosives des milieux liquides silicatés vis-à-vis des matériaux métalliques proviennent du couplage des réactions acido-basiques et oxydo-réductrices (§ I-2.3). Ces milieux liquides se comportant ainsi comme des solvants, la corrosion des alliages métalliques a été largement étudiée *in-situ* par voie électrochimique.

4.1. Performances des éléments d'alliage HT au contact du verre

Parmi les éléments de base ou constitutifs des alliages haute température, les métaux de transition Fe, Ni, Co sont les plus courants. Le caractère protecteur contre l'oxydation haute température est généralement apporté par l'addition de chrome et/ou d'aluminium afin de former un oxyde protecteur à la surface du matériau.

Di Martino *et al.* [124] ont ainsi étudié le comportement du chrome, du fer, du nickel et du cobalt purs dans un verre sodo-calcique industriel à 1050°C. Les résultats des expériences de polarisation linéaire anodique sur chacun de ces métaux sont présentés sur la Figure I-24. Ces résultats montrent l'existence d'un plateau de passivation entre environ -700 et -100 mV dans le cas du chrome pur. Pour des valeurs de potentiels de corrosion prises par le métal dans cette gamme de potentiels, la densité de courant est faible (< 0,5 mA/cm^2) et l'alliage est alors dit passif. Ce plateau de passivation traduit la capacité du matériau à développer une couche d'oxyde protectrice à sa surface (Cr_2O_3 dans ce cas). Pour des valeurs de potentiel inférieures à environ -1000 mV, l'oxydation du chrome se fait sous forme de Cr^{II} qui ne permet pas l'établissement d'une couche protectrice. L'alliage est dit à l'état actif et les densités de courant mesurées sont élevées. A plus haut potentiel (> 0 mV), la couche d'oxyde Cr_2O_3 est oxydée sous forme de Cr^{VI} entrainant sa dissolution en raison de la solubilité élevée du Cr^{VI} (§ I-3.1). Ce phénomène est appelé transpassivation.

Par comparaison, les autres matériaux ne présentent pas les mêmes performances. Le cobalt et le nickel présentent des courants « pseudo-passifs » bien plus élevés que pour le chrome. Le fer, quant à lui, ne présente même pas de plateau de passivation. Cette étude met ainsi en avant la pertinence de l'utilisation d'alliages chromino-formeurs au contact du verre [2,127,150-152].

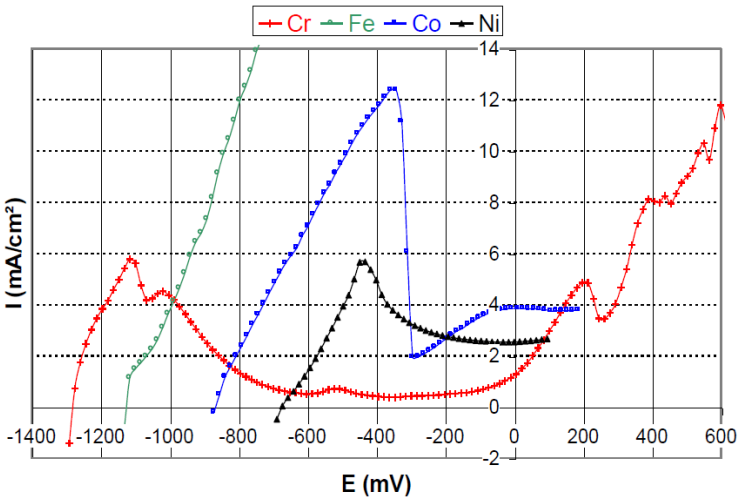


Figure I-24 : Courbes de polarisation anodique du Cr, Fe, Co et Ni à 1050°C dans un verre sodo-calcique industriel [124].

Possédant d'excellentes propriétés en oxydation haute température, les alliages alumino-formeurs sont nettement moins performants en milieu liquide silicaté. Dutta *et al.* [153] ont observé une bonne résistance d'un alliage Inconel 690 aluminisé face à la corrosion induite par un verre borosilicaté à 975°C. Ces auteurs attribuent la bonne stabilité de la couche d'alumine formée par sa dissolution partielle dans le verre qui modifie localement la composition de la matrice vitreuse. Néanmoins à plus haute température, Abdullah *et al.* [10] ont montré que la couche d'Al_2O_3 formée sur un alliage Ni-8Al-28Cr se dissolvait très rapidement dans un verre sodo-calcique Na_2O-CaO-3SiO_2. A 1100°C, une couche initiale d'Al_2O_3 d'environ 2 µm a ainsi été dissoute en seulement 5 minutes d'immersion. Cette dissolution rapide a été attribuée à la forte solubilité de l'aluminium dans les verres sodo-calciques [9].

Au regard de ces résultats, l'utilisation d'alliages chromino-formeurs garantit donc les meilleures performances contre la corrosion induite par les verres.

4.2. Corrosion des alliages chromino-formeurs par les verres

Les travaux de thèse précurseurs de Lizarazu [121] ont été dédiés à la caractérisation du comportement en corrosion d'alliages chromino-formeurs dans un verre industriel sodo-calcique à 1100°C. A l'aide de méthodes électrochimiques, les teneurs optimales en chrome dans les alliages binaires Ni-Cr ont pu être identifiées. Pour des teneurs en chrome entre 30 et 50% massiques, le potentiel de corrosion d'un alliage Ni-Cr est élevé et caractéristique du

domaine passif (§ I-4.1). En outre les résistances de polarisations mesurées sont également élevées pour ces compositions. Le courant de corrosion est alors 10 à 50 fois plus faible que pour des compositions plus pauvres ou plus riches en chrome [154]. Ces constats trouvent leur explication dans le fait qu'une teneur inférieure à 20% est insuffisante pour former l'oxyde de chrome uniquement [11], tandis qu'à haute teneur en chrome, les couches d'oxyde formées sont susceptibles de desquamer [24].

Par la suite, différents travaux ont montré l'importance d'un traitement de préoxydation sous air avant immersion dans les verres. Ce traitement a pour objectif de former une couche d'oxyde au préalable et ainsi promouvoir l'état passif lors de l'immersion de l'alliage dans les verres les plus agressifs, riches en alcalins [129,155,156].

4.2.1. Influence de la température

L'influence de la température sur la tenue en corrosion d'alliage chromino-formeurs dans les liquides silicatés a été étudiée par différents auteurs [156,157,158]. Pour mettre en évidence une température de dépassivation dans les verres binaires Na_2O-SiO_2, Abdelouhab *et al.* [156] ont suivi le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation du chrome préoxydé en fonction de la température (Figure I-25). Lorsque la cette température de dépassivation est atteinte, le chrome présente un retour à l'état actif. Par ailleurs, plus les verres sont riches en silice, plus la température de dépassivation est élevée. Cette dépassivation avec l'augmentation de la température a été attribuée par les auteurs à l'augmentation de la solubilité du chrome dans les verres. En plus de cela, la diminution de la viscosité des verres, induite par l'augmentation de température, permet une diffusion plus rapide des éléments dissous et peut donc également accroître les cinétiques de dissolution de l'oxyde (§ I-3.2).

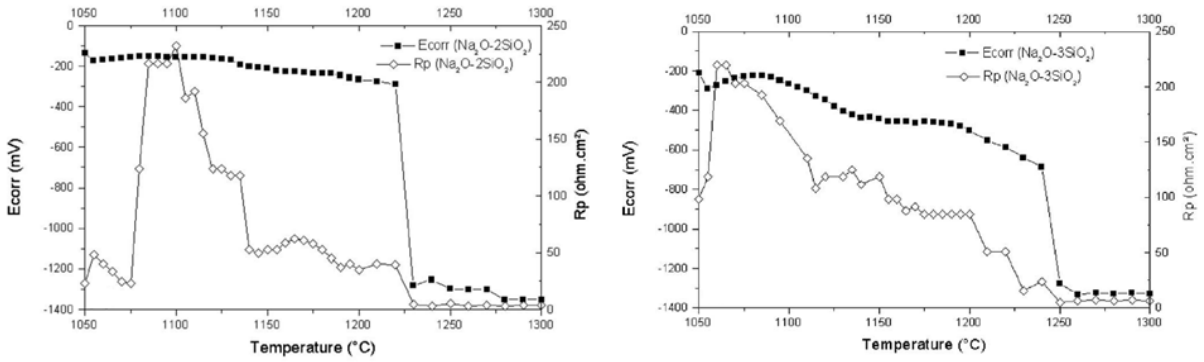


Figure I-25 : Suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la résistance de polarisation (R_p), en fonction de la température, d'une électrode de chrome pur immergée dans un verre Na_2O-$2SiO_2$ (à gauche) et dans un verre Na_2O-$3SiO_2$ (à droite) [156].

4.2.2. Influence de la basicité des verres

L'influence de la basicité des verres sur la corrosion des alliages a fait l'objet des études de Abdelouhab *et al.* [156]. Pour les verres binaires Na_2O-SiO_2, la teneur en oxyde de sodium et donc la basicité des verres, a une forte influence sur de nombreuses caractéristiques de la corrosion du chrome pur. Ainsi, avec une augmentation de la teneur en Na_2O :

- la longueur du plateau de passivation sur les courbes de polarisation anodique diminue. Le domaine passif se retrouve alors restreint.
- La résistance de polarisation du chrome préoxydé diminue, impliquant des vitesses de corrosion plus élevées.

De plus, lorsqu'il est immergé sans préoxydation, le chrome pur est spontanément à l'état passif (E_{corr} élevé) dans les verres Na_2O-$3SiO_2$ et Na_2O-$3{,}5SiO_2$. Dans les verres plus basiques (Na_2O-$1{,}5SiO_2$ et Na_2O-$2SiO_2$), le chrome reste à l'état actif.

Pour expliquer ces variations de comportement, Abdelouhab *et al.* [156] évoquent l'augmentation de la solubilité du chrome avec la basicité du verre. L'augmentation de la solubilité du chrome est effectivement avérée sous conditions oxydantes avec une stabilisation des espèces Cr^{VI} (§ I-3.1). Toutefois, la solubilisation du chrome sous forme de Cr^{VI} à partir des couches d'oxyde n'a pas été vérifiée dans leurs travaux. Si cette dissolution se fait sous forme de Cr^{III} sans réaction d'oxydation supplémentaire, la teneur en chrome dissous devrait légèrement diminuer quand la basicité du verre augmente (§ I-3.1). Dans ce cas, l'aggravation des phénomènes de corrosion pourrait être expliquée, non pas par un effet de la solubilité, mais par la diminution de la viscosité avec une teneur croissante en Na_2O.

A ce jour, l'interprétation de ces résultats ne permet donc pas de vérifier et de discerner l'influence respective sur la corrosion de la solubilité et de la diffusion du chrome dans les verres, toutes deux impactées par la basicité des verres.

Conclusions du chapitre bibliographique

Ce travail bibliographique a rassemblé un nombre important de travaux portant sur l'oxydation haute température et la corrosion par le verre d'alliages chromino-formeurs. Cette revue de l'état de l'art a ainsi permis, dans chacun des cas, d'identifier et d'établir l'influence des paramètres expérimentaux sur le comportement de ces alliages sollicités chimiquement à haute température.

Parmi les trois oxydes protecteurs les plus performants (Al_2O_3, Cr_2O_3 et SiO_2), seul l'oxyde de chrome est adéquat pour les applications au contact du verre en raison de sa faible solubilité dans ce type de milieu. L'attention a donc été portée sur les alliages chromino-formeurs.

En milieu liquide silicaté, une large gamme de pouvoir oxydant peut être rencontrée. Aussi, la première partie de ce chapitre a fait une revue des travaux sur l'oxydation haute température des alliages chromino-formeurs, en mettant l'accent sur l'influence de la pression d'oxygène sur les cinétiques et mécanismes d'oxydation. De nombreuses études sont publiées mais les conclusions quant à l'effet de la pression d'oxygène sur les cinétiques d'oxydation restent cependant peu évidentes à dessiner. La raison de cette difficulté provient des multiples paramètres expérimentaux pouvant impacter les cinétiques. Une étude dédiée, avec des conditions propres à l'application visée, apparait alors nécessaire pour évaluer la cinétique de formation de l'oxyde protecteur Cr_2O_3.

Ceci fera l'objet du chapitre III, qui s'attèlera à évaluer les cinétiques et mécanismes d'oxydation de l'alliage simplifié Ni-30Cr dans une gamme de pressions d'oxygène représentative du pouvoir oxydant d'un verre.

La suite de ce chapitre bibliographique a présenté les milieux silicatés fondus ainsi que le comportement du chrome et des alliages riches en chrome dans ces derniers. La littérature souligne systématiquement que la structure des verres est en grande partie à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques.

Les études au cours de cette dernière décennie ont révélé que la réactivité chimique du chrome vis-à-vis des liquides silicatés dépend fortement de la basicité et du pouvoir oxydant

des verres. La corrosion d'alliages métalliques par le verre est ainsi due à un couplage de réactions acido-basiques et oxydo-réductrices. La solubilité du chrome et le comportement en corrosion des alliages chromino-formeurs ont été bien étudiés dans les verres sodosilicatés et sodocalciques. Au cours de ces études, l'accent a été régulièrement porté sur la corrélation entre solubilité du chrome et tenue en corrosion des alliages. Néanmoins, les influences respectives de la solubilité et de la diffusion du chrome dans les verres n'ont jamais été discernées. Ces deux grandeurs sont justement impactées toutes les deux lors d'une modification de composition du verre.

Par ailleurs, les verres de confinement des déchets nucléaires sont des verres borosilicatés dont l'interaction avec les alliages chromino-formeurs a été peu reportée. Enfin, cette revue bibliographique a permis d'entrevoir l'importance de la basicité et de la viscosité des verres sur les cinétiques de corrosion des alliages. Les compositions de verre retenues dans cette étude seront ainsi choisies afin de discerner l'influence de ces paramètres.

Références bibliographiques

[1] A. Roine, HSC chemistry for Windows, version 5.1, 1999. Outokompu Reasearch Oy, Pori, Finland.

[2] B. Gaillard-Allemand (2001), Etude de la corrosion de matériaux métalliques et céramiques par le verre de confinement des déchets nucléaires fondu, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[3] C. Wagner, Beitrag zur theorie des aulaufvorgangs, *Z. Phys. Chem.* B21 (1933) 25-41.

[4] L. Antoni, A. Galerie, Corrosion sèche des métaux – Méthodes d'étude, *Techniques de l'ingénieur* (m4220), 2003.

[5] A. Galerie, J. Fouletier, P. Sarrazin, Les mécanismes de la corrosion sèche – Une approche cinétique, EDP Sciences, 2012.

[6] C.S. Tedmon, The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 766-768

[7] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, Londres, 1988.

[8] H. Hindam, D.P. Whittle, Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, *Oxid. Met.* 18 (1982) 245–284.

[9] L.J. Manfredo, R.N. McNally, Solubility of Refractory Oxides in Soda-Lime Glass, *J. Amer. Ceram. Soc.* 67 (1984) C155-C158.

[10] T.K. Abdullah, C. Petitjean, P.J. Panteix, S. Mathieu, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A.A. Rahim, Electrochemical characterization of chromia- and alumina-forming nickel-based superalloys in molten silicates, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 510-518.

[11] C.S. Giggins, F.S. Pettit, Oxidation of Ni–Cr alloys between 800 and 1200◦C, *Trans. Met. Soc. AIME* 245 (1969) 2495–2507.

[12] P. Moulin, A.M. Huntz, P. Lacombe, Influence des phénomènes diffusionnels sur le mécanisme d'oxydation des alliages Ni–Cr, *Acta Metall.* 28 (1980)745–756.

[13] G. Calvarin, R. Molins, A.M. Huntz, Oxidation mechanism of Ni–20Cr foils and its relation to the oxide-scale microstructure, *Oxid. Met* 53 (2000) 25–48.

[14] E. Essuman, G.H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, T. Norby, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high- and low-pO_2 gases, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1753–1760.

[15] H.T. Michels, The effect of dispersed reactive metal oxides on the oxidation resistance of nickel-20 wt pct chromium alloys, *Metall. Trans. A* 7 (1976) 379–388.

[16] P. Berthod, L. Aranda, S. Mathieu, M. Vilasi, Influence of water vapour on the rate of oxidation of a Ni-25 wt.% Cr alloy at high temperature, *Oxid. Met.* 79 (2013) 517–527.

[17] M. Hänsel, V. Shemet, E. Turan, I. Kijatkin, D. Simon, B. Gorr, H.J. Christ, Scaling kinetics and scale microstructure of chromia scales formed on Ni-%25Cr model alloy during oxidation in H_2O-containing high and low pO_2 test gas at1000°C, *ECS Trans.* 66 (2015) 1–21.

[18] B. Li, B. Gleeson, Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys, *Oxid. Met.* 65 (2006) 101–122.

[19] P. Berthod, Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni–Cr alloy, *Oxid. Met.* 64 (2005) 235–252.

[20] T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, C.M. Chun, R.A. Petkovic, Transport through chromia films, *Solid State Ionics* 136 (2000) 83–90.

[21] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, Growth mechanism of Cr_2O_3 scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium, *Mater. Sci. Eng. A* 212 (1996) 6–13.

[22] M. Kemdehoundja, J.F. Dinhut, J.L. Grosseau-Poussard, M. Jeannin, High temperature oxidation of $Ni_{70}Cr_{30}$ alloy: determination of oxidation kinetics and stress evolution in chromia layers by Raman spectroscopy, *Mater. Sci. Eng. A* 435 (2006) 666–671.

[23] G.M. Ecer, G.H. Meier, Oxidation of high-chromium Ni–Cr alloys, *Oxid. Met.* 13(1979) 119–158.

[24] T. Hodgkiess, G.C. Wood, D.P. Whittle, B.D. Bastow, The oxidation of Ni-70 wt.%Cr in oxygen between 1073 and 1473°K, *Oxid. Met.* 14 (1980) 263–277.

[25] G.C. Wood, I.G. Wright, T. Hodgkiess, D.P. Whittle, A comparison of the oxidation of Fe–Cr, Ni–Cr and Co–Cr alloys in oxygen and water vapour, *Mater. Corros.* 21 (1970) 900–910.

[26] A. Chyrkin, W.G. Sloof, R. Pillai, T. Galiullin, D. Grüner, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Modelling compositional changes in nickel base alloy 602 CA during high temperature oxidation, *Mater. High Temp.* 32 (2015) 102–112.

[27] X. Ledoux, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, P. Del-Gallo, M. Wagner, Oxide growth characterization during short-time oxidation of a commercially available chromia-forming alloy (HR-120) in air at 1050°C, *Oxid. Met.* 80 (2013) 25–35.

[28] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J. Quadakkers, Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high-and low-pO_2 gases, *Mater. Sci. Eng. A* 477 (2008) 259–270.

[29] H. Hindam, D.P. Whittle, Evidence for the growth mechanism of Cr_2O_3 at low oxygen potentials, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1519–1523.

[30] F. Rouillard, C. Cabet, K. Wolski, M. Pijolat, Oxidation of a chromia-forming nickel base alloy at high temperature in mixed diluted CO/H_2O atmospheres, *Corros. Sci.* 51 (2009) 752-760.

[31] D.J. Young, T.D. Nguyen, P. Felfer, J. Zhang, J.M. Cairney, Penetration of protective chromia scales by carbon, *Scr. Mater.* 77 (2014) 29-32.

[32] F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Phys.* 3 (1956), 307-435.

[33] A. Holt, P. Kofstad, Electrical conductivity and defect structure of Cr_2O_3. I. High temperatures (> ~ 1000°C), *Solid State Ionics*, 69 (1994) 127-136.

[34] M.Y. Su, G. Simkovich, Point defect structure of chromium(III) oxide, dans J. Nowotny, W. Weppner (Eds.), Non Stoichiometric Compounds, Springer, 1989, pp. 93–113.

[35] L. Latu-Romain, S. Mathieu, M. Vilasi, G. Renou, S. Coindeau, A. Galerie, Y. Wouters, The role of oxygen partial pressure on the nature of the oxide scale on a NiCr model alloy, *Oxid. Met.* (*9th Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Metals) en cours d'édition.*

[36] P. Kofstad, K.P. Lillerud, On high temperature oxidation of chromium II. Properties of Cr_2O_3 and the oxidation mechanism of chromium, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2410–2419.

[37] M. Moeglen (2015), Modification de la réactivité de surface d'un alliage base nickel afin de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée, thèse de l'Université de Grenoble-Alpes, Grenoble.

[38] M. Kizilyalli, J. Corish, R. Metselaar, Definitions of terms for diffusion in the solid state, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1307–1325.

[39] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Ed. de Physique, Paris, 1985.

[40] A.C.S. Sabioni, B. Lesage, A.M. Huntz, J.C. Pivin, C. Monty, Self-diffusion in Cr_2O_3 I. Chromium diffusion in single crystals, *Philos. Mag. A* 66 (1992) 333–350.

[41] A.C.S. Sabioni, A.M. Huntz, F. Millot, C. Monty, Self-diffusion in Cr_2O_3 III. Chromium and oxygen grain-boundary diffusion in polycrystals, *Philos. Mag. A* 66 (1992) 361–374.

[42] A. Atkinson, R.I. Taylor, Diffusion of ^{51}Cr tracer in Cr_2O_3 and the growth of Cr_2O_3 films, dans G. Simkovich, V.S. Stubican (Eds.), Transport inNon-Stoichiometric Compounds, Springer, 1985, pp. 93–113.

[43] J.H. Park, W.E. King, S.J. Rothman, Cation tracer diffusion in Cr_2O_3 and Cr_2O_3−0.09 wt% Y_2O_3, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 880–885.

[44] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, C. Monty, by SIMS of the ^{54}Cr and ^{18}O diffusion in Cr_2O_3 and in Cr_2O_3 scales, *Mikrochim. Acta* S13 (1996) 587–595.

[45] K. Hoshino, N.L. Peterson, Cation self-diffusion in Cr_2O_3, *J. Am. Ceram. Soc*. 66 (1983) c202–c203.

[46] W.C. Hagel, A.U. Seybolt, Cation diffusion in Cr_2O_3, *J. Electrochem. Soc*. 108 (1961) 1146–1152.

[47] F. Lebreau, M.M. Islam, B. Diawara, P. Marcus, Structural, magnetic, electronic, defect, and diffusion properties of Cr_2O_3: A DFT + U study, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 18133–18145.

[48] P. Kofstad, K.P. Lillerud, Chromium transport through Cr_2O_3 scales I. On lattice diffusion of chromium, *Oxid. Met.* 17 (1982) 177–194.

[49] D.J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier, Amsterdam, 2008.

[50] C. Wagner, Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 369–380.

[51] C. Wagner, Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen, *Z. Electrochem*. 63 (1959) 772–782.

[52] B.D. Bastow, D.P. Whittle, G.C. Wood, Alloy depletion profiles resulting from the preferential removal of the less noble metal during alloy oxidation, *Oxid. Met.* 12 (1978) 413–438.

[53] F. Gesmundo, Transient state in the selective oxidation of binary alloys with quasiparabolic kinetics: solution for a fixed alloy-scale boundary, *Oxid. Met.* 12 (1978) 205–214.

[54] T. Hodgkiess, G.C. Wood, D.P. Whittle, B.D. Bastow, Compositional changes in the underlying alloy produced by the oxidation of Ni-Cr alloys, *Oxid. Met.* 12 (1978) 439–449.

[55] D.P. Whittle, D.J. Evans, D.B. Scully, G.C. Wood, Compositional changes in the underlying alloy during the protective oxidation of alloys, *Acta Metall.* 15 (1967) 1421–1430.

[56] T.J. Nijdam, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, Modelling the thermal oxidation of ternary alloys—compositional changes in the alloy and the development of oxide phases, *Acta Mater.* 51 (2003) 5295–5307.

[57] T.J. Nijdam, W.G. Sloof, Modelling of composition and phase changes in multiphase alloys due to growth of an oxide layer, *Acta Mater.* 56 (2008) 4972–4983.

[58] R. Pillai, H. Ackermann, K. Lucka, Predicting the depletion of chromium in two high temperature Ni alloys, *Corros. Sci.* 69 (2013) 181–190.

[59] A. Chyrkin, W.G. Sloof, R. Pillai, T. Galiullin, D. Grüner, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Modelling compositional changes in nickel base alloy 602 CA during high temperature oxidation, *Mater. High Temp.* 32 (2015) 102–112.

[60] C. Desgranges, F. Lequien, E. Aublant, M. Nastar, D. Monceau, Depletion and voids formation in the substrate during high temperature oxidation of Ni–Cr alloys, *Oxid. Met.* 79 (2013) 93–105.

[61] N. Garimella, Y. Sohn, M.P. Brady, Interdiffusion in ((face-centered cubic) Ni-Cr-X (X = Al, Si Ge, or Pd) alloys at 900°C, *J. Phase Equilib. Diffus.* 27 (2006) 665–670.

[62] R. Boën, Les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée [document électronique], CEA (2008), http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/conditionnement-dechets-nucleaires.aspx?Type=Chapitre&numero=3.

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

[64] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris 1982.

[65] A. Paul, Chemistry of glasses, Springer, London, 1990.

[66] J. Barton, C. Guillemet, Le verre : Science et technologie, EDP Sciences, 2005.

[67] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1932) 3841-3851.

[68] A. Dietzel, Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten, *Z. Elektrochem. Angew. P.* 48 (1942) 9-23.

[69] B.O. Mysen, P. Richet, Silicate glasses and melts: properties and structure (Vol. 10), Elsevier, Paris, 2005.

[70] B. Mysen, Water-melt interaction in hydrous magmatic systems at high temperature and pressure, *Progress in Earth and Planetary Science*, 1 (2014) 1.

[71] R. Dupree, D. Holland, P.W. McMillan, R.F. Pettifer, The structure of soda-silica glasses: a MAS NMR study, *J. Non-Cryst. Solids*, 68 (1984) 399-410.

[72] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991) 53-64.

[73] W.A. Buckermann, W. Müller-Warmuth, G.H. Frischat, A further ^{29}Si MAS NMR study on binary alkali silicate glasses, *Glastech. Ber.* 65 (1992) 18-21.

[74] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, G.S. Henderson, R. Ho, K.N. Dalby, Y. Huang, Z. Yan, Bridging, non-bridging and free (O^{2-}) oxygen in Na_2O-SiO_2 glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 170-180.

[75] H.W. Nesbitt, G.S. Henderson, G.M. Bancroft, R. Ho, Experimental evidence for Na coordination to bridging oxygen in Na-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and for the modified random network model, *J. Non-Cryst. Solids,* 409 (2015) 139-148.

[76] G.N. Greaves, EXAFS and the structure of glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 71 (1985) 203-217.

[77] G. N. Greaves, EXAFS, glass structure and diffusion, *Philos. Mag. B,* 60 (1989) 793-800.

[78] G.N. Greaves, S.J. Gurman, C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, S. Houde-Walter, C.M.B. Henderson, B.R. Dobson, A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses, *Philos. Mag. A*, 64 (1994) 1059-1072.

[79] Y.H. Yun, P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na_2O-B_2O_3-SiO_2, *J. Non-Cryst. Solids*, 27 (1978) 363-380.

[80] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z Xiao, ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content, *J. Non-Cryst. Solids*, 58 (1983) 1-16.

[81] M.E. Fleet, S. Muthupari, Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES, *J. Non-Cryst. Solids*, 255 (1999) 233-241.

[82] M.E. Fleet, S. Muthupari, Boron *K*-edge XANES of borate and borosilicate minerals, *Amer. Mineral.* 85 (2000) 1009-1021.

[83] J.F. Stebbins, S.E. Ellsworth, Temperature effects on structure and dynamics in borate and borosilicate liquids: High-resolution and high-temperature NMR results, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2247-2265.

[84] S. Sen, Z. Xu, J.F. Stebbins, Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ^{11}B, ^{29}Si and ^{27}Al NMR studies, *J. Non-Cryst. Solids*, 226 (1998) 29-40.

[85] S. Sen, Temperature induced structural changes and transport mechanisms in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution and high-temperature NMR results, *J. Non-Cryst. Solids*, 253 (1999) 84-94.

[86] L. Cormier, O. Majérus, D.R. Neuville, G. Calas, Temperature-induced structural modifications between alkali borate glasses and melts, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 13-19.

[87] L. Shartis, S. Spinner, W. Capps, Density, expansivity, and viscosity of molten alkali silicates, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (1952) 155-160.

[88] R. Knoche, D.B. Dingwell, F.A. Seifert, S.L. Webb, Non-linear properties of supercooled liquids in the system Na2O-SiO2, *Chem. Geol.* 116 (1994) 1-16.

[89] H. Doweidar, The density of alkali silicate glasses in relation to the nicrostructure, *J. Non-Cryst. Solids*, 194 (1996) 155-162.

[90] A. Fluegel, D.A. Earl, A.K. Varshneya, T.P. Seward, Density and thermal expansion calculation of silicate glass melts from 1000°C to 1400°C, *Phys. Chem. Glasses B*, 49 (2008) 245-257.

[91] D. Feil, S. Feller, The density of sodium borosilicate glasses related to atomic arrangements, *J. Non-Cryst. Solids* 119 (1990) 103-111.

[92] J.M. Roderick, D. Holland, A.P. Howes, C.R. Scales, Density-structure relations in mixed-alkali borosilicate glasses by 29Si and 11B MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 293 (2001) 746-751.

[93] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 054112.

[94] T. Hirata, T. Morimoto, S. Ohta, N. Uchida, Improvement of the corrosion resistance of alumina–chromia ceramic materials in molten slag, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2089-2096.

[95] Y. Shiraishi, L. Granasy, Y. Waseda, E. Matsubara, Viscosity of glassy Na2O-B2O3-SiO2 system, *J. Non-Cryst. Solids*, 95 (1987) 1031-1038.

[96] A. Sipp, D.R. Neuville, P. Richet, Viscosity, configurational entropy and relaxation kinetics of borosilicate melts, *J. Non-Cryst. Solids*, 211 (1997) 281-293.

[97] D. Ehrt, R. Keding, Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 50 (2008) 165-171.

[98] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass. Technol. Part A*, 48 (2007) 13-30.

[99] H. Lux, “Säuren” und “Basen” im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration, *Z. Elektrochem. Angew. P.* 45 (1939) 303-309.

[100] G.W. Toop, C.S. Samis, Some new ionic concepts of silicate slags, *Can. Met. Quart*. 1 (1962) 129–152.

[101] R.T. Sanderson, Electronegativities in inorganic chemistry: (II), *J. Chem. Educ*, 31 (1954) 2-7.

[102] K. Sun, A scale of acidity and basicity in glass, *Glass Ind.* 29 (1948) 73-74.

[103] J.A. Duffy, M.D. Ingram, An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept*, J. Non-Cryst. Solids,* 21 (1976) 373-410.

[104] J.A. Duffy, A review of optical basicity and its applications to oxidic systems, *Geochim. Cosmochim. Acta,* 57 (1993) 3961-3970.

[105] M.L. Pearce, Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in soda-silica melts, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 342-347.

[106] S. Holmquist, Oxygen ion activity and the solubility of sulfur trioxide in sodium silicate melts, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 467-473.

[107] A. Paul, R. W. Douglas, Coordination equilibria of nickel(2) in alkali borate glasses, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 8 (1967) 233-237.

[108] W.H. Turner, J.A. Turner, Ligand-field spectra and structure of nickel in silicate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 201-207.

[109] D.N. Rego, G.K. Sigworth, W.O. Philbrook, Thermodynamic study of Na_2O-SiO_2 melts at 1300° and 1400°C, *Metall. Trans. B*, 16 (1985) 313-323.

[110] S. Abdelouhab (2005), Détermination de grandeurs physic-chimiques dans les verres fondus – relation avec le comportement à la corrosion du chrome et d'alliages chromine formeurs, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[111] S. Sato, T. Yokokawa, H. Kita, K. Niwa, Thermodynamic activity of Na_2O-B_2O_3 melt use of stabilized zirconia as an electrode constituent, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1524-1526.

[112] V.G. Konakov, From the pH scale to the pO scale. The problem of the determination of the oxygen ion O^{2-} activity in oxide melts, *J. Solid State Electroch.* 15 (2011) 77-86.

[113] J.Y. Tilquin, P. Duveiller, J. Glibert, P. Claes, Effect of basicity on redox equilibria in sodium silicate melts: An in situ electrochemical investigation, *J. Non-Cryst. Solids,* 211 (1997) 95-104.

[114] J.Y. Tilquin, P. Duveiller, J. Glibert, P. Claes, Comparison between high temperature UV-visible spectroscopy and electrochemistry for the in situ study of redox equilibria in glass-forming melts, *J. Non-Cryst. Solids*, 224 (1998) 216-224.

[115] H. Khedim, R. Podor, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2734-2741.

[116] P. Claes, Z. Bacanamwo, J. Glibert, Influence of the partial pressure of oxygen on the redox chemistry of multivalent elements in molten sodium tetraborate, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 293-300.

[117] H.D. Schreiber, L.J. Peters, J.W. Beckman, C.W. Schreiber, Redox chemistry of iron-manganese and iron-chromium interactions in soda lime silicate glass melts, *Glass Sci. Technol. Glas. Ber.* 69 (1996) 269-277.

[118] A. Paul, R.W. Douglas, Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses, *Phys. Chem. Glasses,* 6 (1965) 207-211.

[119] R.W. Douglas, P. Nath, A. Paul, Oxygen ion activity and its influence on the redox equilibrium in glasses, *Phys. Chem. Glasses*, 6 (1965) 216-223.

[120] F.G.K. Baucke, J.A. Duffy, The effect of basicity on redox equilibria in molten glasses, *Phys. Chem. Glasses* 32 (1991) 211-218.

[121] D. Lizarazu (1996), Comportement en oxydation à l'air et comportement électrochimique dans le verre fondu d'alliages nickel-chrome, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[122] H.D. Schreiber, N.R. Wilk Jr, C.W. Schreiber, A comprehensive electromotive force series of redox couples in soda-lime-silicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 253 (1999) 68-75.

[123] C. Rüssel, G. Von Der Gönna, Electrochemical series of elements in the $Na_2O{\cdot}2SiO_2$ glass melt, *J. Non-Cryst. Solids* 260 (1999) 147-154.

[124] 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 metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1849-1864.

[125] 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, *Mater. Sci. Forum* 461 (2004) 1125–1132.

[126] C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, R. Podor, Electrochemical behavior of glass melts: application to corrosion processes, *Proc. Mater. Sci.* 7 (2014) 101-110.

[127] J. Di Martino (2002), Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base cobalt, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[128] H. Khedim (2008), Etude de la limite de solubilité de la chromine « Cr_2O_3 » dans les liquides silicatés – Détermination de grandeurs thermodynamique et physico-chimique, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[129] T.K. Abdullah (2013), Study of the redox and acid-base properties of soda-lime silicate glass: application to the high temperature corrosion of nickel-based alloys and ceramic materials, these de l'Université de Lorraine, Nancy.

[130] O. Villain (2009), Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris.

[131] H. Khedim, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, Redox-control solubility of chromium oxide in soda-silicate melts, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3571–3579.

[132] H. Khedim, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, P.J. Panteix, M. Toplis, F. Faure, Kinetic and equilibrium factors affecting saturation of chromium oxide in soda-silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids,* 357 (2011) 31–42.

[133] O. Villain, L. Galoisy, G. Calas, Spectroscopic and structural properties of Cr^{3+} in silicate glasses: Cr^{3+} does not probe the average glass structure, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2228-2234.

[134] A.J. Berry, H.S.C. O'Neill, D.R. Scott, G.J. Foran, J.M.G. Shelley, The effect of composition on Cr^{2+}/Cr^{3+} in silicate melts, *Amer. Mineral.* 91 (2006) 1901-1908.

[135] C.W. Kim, K. Choi, J.K. Park, S.W. Shin, M.J. Song, Enthalpies of chromium oxide solution in soda lime borosilicate glass systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 2987-2990.

[136] M. Neyret, M. Lenoir, A. Grandjean, N. Massoni, B. Penelon, M. Malki, Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state, *J. Non-Cryst. Solids,* 410 (2015) 74-81.

[137] J.R. Johnson, R.H. Bristow, H.H. Blau, Diffusion of ions in some simple glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 34 (1951) 165-172.

[138] H. Wakabayashi, Self-diffusion coefficients of calcium in molten soda-lime-silica glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 24 (1977) 427-429.

[139] C.E. Lesher, R.L. Hervig, D. Tinker, Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally ocurring basaltic liquid, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (1996) 405-413.

[140] H. Behrens, M. Haack, Cation diffusion in soda-lime-silicate glass melts, *J. Non-Cryst. Solids,* 353 (2007) 4743-4752.

[141] O. Claussen, C. Rüssel, Quantitative in-situ determination of iron in a soda-lime-silica glass melt with the aid of square-wave voltammetry, *Glastech. Ber. Sci. Technol.* 69 (1996) 95-100

[142] K. Takahashi, Y. Miura, Electrochemical studies on diffusion and redox behavior of various metal ions in some molten glasses, *J. Non-Cryst. Solids,* 38 (1980) 527-532.

[143] O. Claussen, C. Rüssel, Self diffusion of polyvalent ions in a borosilicate melt, *J. Non-Cryst. Solids,* 215 (1997) 68-74.

[144] O. Claussen, C. Rüssel, Diffusivities of polyvalent elements in glass melts, *Solid State Ionics*, 105 (1998) 289-296.

[145] O. Claußen, S. Gerlach, C. Rüssel, Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. *J. Non-Cryst. Solids*, 253 (1999) 76-83.

[146] G. von der Gönna, C. Rüssel, Diffusivities of polyvalent elements in a $15Na_2O$-$85SiO_2$ glass melt, *J. Non-Cryst. Solids,* 272 (2000) 139-146.

[147] G. von der Gönna, C. Rüssel, Diffusivities of various polyvalent elements in a Na_2O-$2SiO_2$ glass melt, *J. Non-Cryst. Solids,* 272 (2000) 139-146.

[148] J. Vondrak, D. Rohanova, B. Klapste, J. Velicka, Voltammetric measurement of the Pt electrode capacity and the determination of the polyvalent ions diffusion coefficients in the glass melt, Ceram.-Silik. 47 (2003) 51-55.

[149] D.R. Neuville, Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts, *Chem. Geol.* 229 (2006) 28-41.

[150] P. Sengupta, J. Mittra, G.B. Kale, Interaction between borosilicate melt and Inconel. *J. Nucl. Mater.* 350 (2006) 66-73.

[151] P. Sengupta, C.P. Kaushik, R.K. Mishra, G.B. Kale, Microstructural characterization and role of glassy layer developed on Inconel 690 during a nuclear high-level waste vitrification process, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3057-3062.

[152] P. Sengupta, C.P. Kaushik, G.B. Kale, D. Das, K. Raj, B.P. Sharma, Evaluation of alloy 690 process pot at the contact with borosilicate melt pool during vitrification of high-level nuclear waste, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 379-385.

[153] R.S. Dutta, C. Yusufali, B. Paul, S. Majumdar, P. Sengupta, R.K. Mishra, C.P. Kaushik, R.J. Kshirsagar, U.D. Kulkarni, G.K. Dey, Formation of diffusion barrier coating on superalloy 690 substrate and its stability in borosilicate melt at elevated temperature, *J. Nucl. Mater.* 432 (2013) 72-77.

[154] D. Lizarazu, P. Steinmetz, J.L. Bernard, Corrosion of nickel-chromium alloys by molten glass at 1100°C: An electrochemical study, *Mater. Sci. Forum* 251 (1997) 709-722.

[155] 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, *Corr. Sci.* 46 (2004) 1865-1881.

[156] S. Abdelouhab, C. Rapin, R. Podor, P. Berthod, M. Vilasi, Electrochemical study of chromium corrosion in Na_2O-$xSiO_2$ melts, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 500-507.

[157] A. Carton, C. Rapin, R. Podor, P. Berthod, Corrosion of chromium in glass melts, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 121-127.

[158] H. Khedim, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, Relationship between chromia solubility and superalloy corrosion in silicate melts - A first attempt, *Mater. Sci. Forum* 595 (2008) 621-627.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales 70

1. Matériaux et modes d'élaboration 70

1.1. Elaboration de l'alliage Ni-30Cr 70

1.2. Verres d'oxydes utilisés 72

2. Montages expérimentaux 76

2.1. Oxydation haute température 76

2.1.1. Montage Rhines Pack 76

2.1.2. Marquage inerte à l'or 78

2.2. Détermination de la solubilité de Cr_2O_3 dans les verres liquides 79

2.2.1. Elaboration des billes de verre 79

2.2.2. Réacteur expérimental 80

2.3. Electrochimie dans les verres à haute température 81

2.3.1. Dispositif expérimental 81

2.3.2. Techniques électrochimiques de caractérisation 86

2.4. Immersions de l'alliage dans les fontes de verre 92

3. Techniques de caractérisations des échantillons 93

3.1. Diffraction des rayons X 93

3.2. Préparation métallographique des échantillons 94

3.3. Observations et analyses par microscopie électronique 95

3.3.1. Les Microscopes Electroniques à Balayage (MEB) 95

3.3.2. La microsonde électronique de Castaing 96

Conclusion 98

Références bibliographiques 99

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

L'élaboration des matériaux utilisés et les techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail seront exposées dans ce chapitre. La première partie sera dédiée à la présentation et à la synthèse de l'alliage métallique et des verres d'oxydes étudiés. Les montages expérimentaux utilisés pour évaluer le comportement des échantillons sous oxydation ou face à la corrosion en milieu liquide silicaté seront ensuite détaillés, ainsi que les méthodes employées pour la détermination de grandeurs cinétiques et thermodynamiques. La dernière partie rassemblera une description des techniques d'analyses employées pour caractériser ces échantillons.

1. Matériaux et modes d'élaboration

1.1. Elaboration de l'alliage Ni-30Cr

L'alliage binaire de composition massique Ni-30Cr a été synthétisé par fusion inductive à haute fréquence à l'Ecole des Mines de Nancy par l'équipe « Procédés d'élaboration » (équipe 301) de l'Institut Jean Lamour. Un four inductif de technologie EFD induction avec une sole de cuivre refroidie à l'eau a été utilisé. Un lingot de fusion de 4 kg a ainsi été préparé à partir de billes de nickel pur (Alfa Aesar ; 3-25 mm ; pureté 99,95%) et de morceaux de chrome pur (Alfa Aesar ; 3-8 mm ; pureté 99,99%).

Le protocole opératoire général de synthèse a été défini de la manière suivante :

- préchauffage pour dégazage,
- remplissage de l'enceinte à 900 mbar d'argon (pureté 99,999% - alpha gaz 1),
- chauffe progressive jusqu'à fusion complète du lingot,
- chauffe et maintien à une puissance de 100 kW pour assurer la fusion de tout le matériau ainsi qu'un brassage fort pour l'homogénéisation de la composition chimique,
- refroidissement rapide.

Ce protocole, représenté sur la Figure II-1, a été appliqué à trois reprises consécutives pour s'assurer de l'homogénéité du lingot. Les cycles de puissance et de durée au cours de l'élaboration n'ont toutefois pas été systématiquement les mêmes pour les trois fusions.

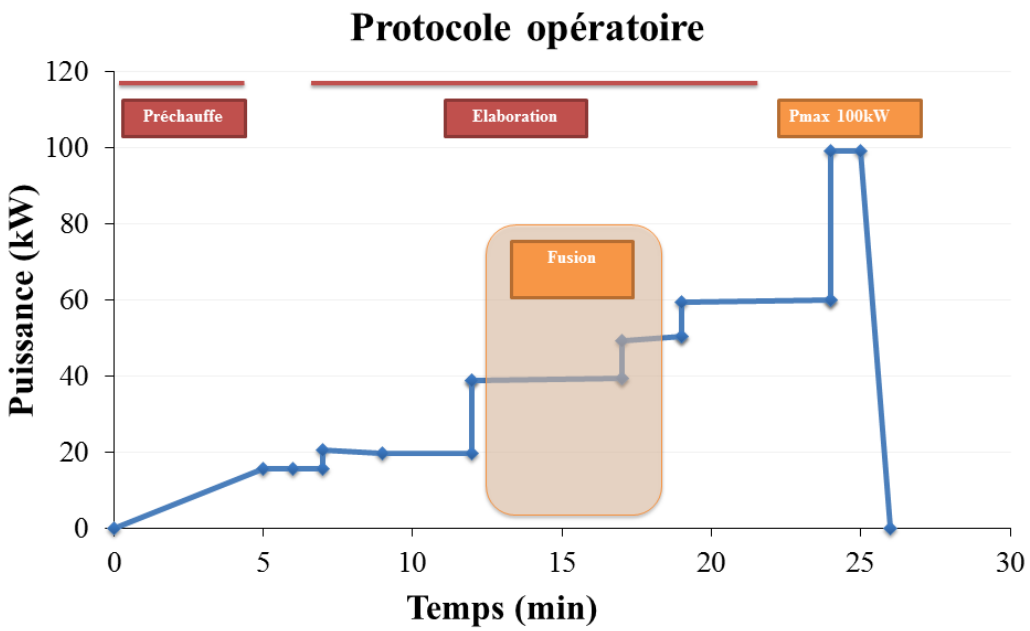


Figure II-1 : Protocole de synthèse de l'alliage par fusion inductive haute fréquence : représentation de la puissance appliquée au cours de l'élaboration

Un récapitulatif du protocole de synthèse est donné dans le Tableau II-1 :

Tableau II-1 : Récapitulatif des conditions d'élaboration de l'alliage Ni-30Cr par fusion inductive haute fréquence

Masse élaborée (Ni-30Cr)	4 kg
Fréquence	27,7 kHz
Nombre de fusion	3
Durée totale de chauffe	108 min
Durée de maintien à l'état liquide	13 min

1.2. Verres d'oxydes utilisés

Les compositions des verres d'oxydes utilisés dans ce travail ont été choisies selon plusieurs critères d'étude tout en restant représentatif du verre de confinement :

(i) la composition du verre doit rester simple ;
(ii) les oxydes constituants doivent correspondre aux oxydes majeurs du verre de confinement ;
(iii) les paramètres de viscosité et de basicité doivent être équivalents pour certaines compositions afin de pouvoir discerner l'influence de ceux-ci.

La composition moyenne du verre de confinement R7T7 utilisé par les ateliers de vitrification de La Hague est donnée dans le Tableau II-2 [1,2].

Tableau II-2 : Composition moyenne du verre R7T7 [1,2]

Oxydes	Intervalle de composition (% massique)
SiO_2	42,4 – 51,7
B_2O_3	12,4 – 16,5
Al_2O_3	3,6 – 6,6
Na_2O	8,1 – 11
CaO	3,5 – 4,8
Fe_2O_3	< 4,5
NiO	< 0,5
Cr_2O_3	< 0,6
P_2O_5	< 1
Li_2O	1,6 – 2,4
ZnO	2,2 – 2,8
Oxydes des produits de fission, Zr, actinides, + suspensions fines	7,5 – 18,5

Synthèse des verres utilisés

Les 3 oxydes principaux du verre de confinement R7T7 sont les oxydes de silicium (SiO_2), de bore (B_2O_3) et de sodium (Na_2O) (Tableau II-2). Les compositions des verres synthétisés pour cette étude se cantonnent donc à ces trois oxydes et sont listées dans le Tableau II-3. Les différents verres ont été élaborés par synthèses de 20 kg au Centre Européen de Recherche et de Formation aux Arts Verriers (CERFAV) à Vannes-le-Châtel. Les verres ont été préparés à

partir de mélanges de poudres de silice (SiO_2), de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et d'acide borique (H_3BO_3). Durant le traitement thermique appliqué pour la synthèse des verres, le carbonate de sodium et l'acide borique se décomposent selon les réactions suivantes pour former des oxydes [3] :

$$Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2O + CO_{2(g)}$$ **Équation II-1**

$$H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O_{(g)}$$ **Équation II-2**

Les verres sont ensuite trempés à l'air pour éviter toute cristallisation lors du refroidissement. Le Tableau II-3 récapitule les compositions des trois verres synthétisés. Afin de simplifier les dénominations, les lettres « N », « B » et « S » font référence aux oxydes de sodium (Na_2O), de bore (B_2O_3) et de silicium (SiO_2) respectivement. Les chiffres présents devant les lettres représentent les coefficients stœchiométriques molaires de chaque oxyde.

Tableau II-3 : Compositions théoriques et mesurées des verres utilisés (% molaires)

Verre	Composition visée (mesurée*)		
	Na_2O	B_2O_3	SiO_2
N3S	25 (23,30)	-	75 (76,70)
2,3NB5S	28 (26,28)	12 (13,11)	60 (60,61)
0,75NB2,75S	16,69 (16,78)	22,23 (22,54)	61,09 (60,68)

*mesures réalisées à la microsonde de Castaing (§ II-3.3.2)

Propriétés physico-chimiques des verres utilisés

A la température de travail de 1150°C, ces trois verres sont à l'état liquide et ne présentent pas de séparation de phases (Figure II-2). Par ailleurs leurs propriétés physico-chimiques sont détaillées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Propriétés physico-chimiques des verres utilisés dans cette étude et du verre R7T7

Verre	Basicité optique [4]	Viscosité à 1150°C Log η(dPa.s)	Densité	
			20°C [5]	1150°C [6]
N3S	0,57	2,89 [7] 2,97 [11] 2,95 [8]	2,43	2,24
2,3NB5S	0,56	1,42* [8] 1,98 [11]	2,59	2,20
0,75NB2,75S	0,52	1,57 [9,10] 2,09 [11]	2,42	2,17
R7T7	≈ 0,56	1,30 – 2,18 [1]		≈ 2,17 [1]

*composition légèrement en dehors des limites du modèle proposé

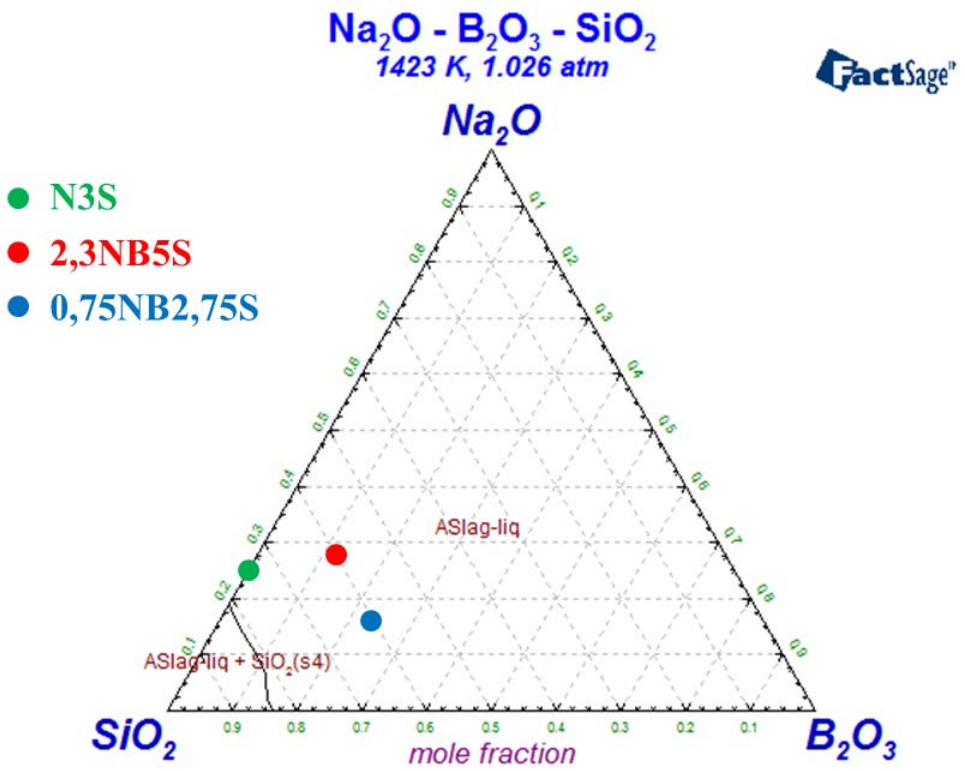


Figure II-2 : Diagramme de phase du système ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2 [11].

Structure des verres utilisés

La structure du verre N3S a été étudiée par différents auteurs par Résonance Magnétique Nucléaire en Rotation à l'Angle Magique du silicium (acronyme anglais : ^{29}Si MAS-NMR) [12-15].

- Dupree *et al.* [12] ont déterminé qu'à 25% molaire de Na_2O, la répartition des tétraèdres de silice se fait entre les espèces Q^4 et Q^3 avec environ 66,7% de Q^3. Maekawa *et al*. [13] et Nesbitt *et al.* [15] ont trouvé une proportion de Q^3 légèrement plus faible (60%) avec 74% des atomes d'oxygène en configuration pontante. Buckermann *et al.* [14] donnent quant à eux une teneur bien plus faible, mais avec une présence non négligeable de groupements Q^2 : 48% Q^4 – 45% Q^3 – 7% Q^2. Le nombre d'atomes d'oxygène pontant par tétraèdre de silice (NBO/T) dans le verre N3S est d'environ 0,6 [13,15].

La structure des verres borosilicatés peut être décrite à partir du modèle de Dell *et al.* [16].

- La composition 0,75NB2,75S se trouve dans le domaine R_{max} (= 0,67) < R (=0,75) < R_{D1} (=1,19) (cf. § I-2.1.3 [16]). Dans ce domaine, toutes les unités de bore tétracoordonné (N_4) sont partagées entre les groupements reedmegnerite et diborates. La teneur en bore tétracoordonné (N_4) est égale à R_{max} et donc égale à 67%. Les autres unités de bore sont en configuration trigonale symétrique (N_{3s}), avec une proportion de 33%, dans les groupements diborate. L'excès d'oxyde de sodium ajouté par rapport à R_{max} est faible et ne crée que quelques atomes d'oxygènes non pontant sur les tétraèdres de silice des groupements reedmegnerite (NBO/T ≈ 0,06).
- La composition 2,3NB5S se trouve dans le domaine R_{D1} (=1,75) < R (=2,3) < R_{D3} (=7) (cf. § I-2.1.3 [16]). Dans ce domaine, l'excès d'oxyde de sodium ajouté par rapport à R_{D1} entraîne une recombinaison avec les groupements diborate et reedmegnerite pour former des unités pyroborate (N_{3a}) et des tétraèdres de silice avec deux atomes d'oxygène non pontant. La teneur en bore tétracoordonné (N_4) diminue donc dans ce domaine et est égale à environ 72%. Les teneurs en bore trigonal symmétrique (N_{3s}) et asymmétrique (N_{3a}) sont respectivement de 15% et 13% environ. Le nombre d'atomes d'oxygènes non pontant (NBO) augmente, aussi bien sur les unités de bore tétracoordonné que sur les tétraèdres de silice.

Par ailleurs, la configuration du bore est modifiée avec l'augmentation de la température (1150°C) via un changement du rôle structural du sodium (de compensateur à modificateur) [17]. Ainsi, le bore tétracoordonné est déséquilibré et sa teneur (N_4) diminue au profit de la formation de bore trigonal asymétrique (N_{3a}). Cette évolution s'accompagne d'une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène non pontant. La quantité d'atomes d'oxygène non pontant pouvant jouer sur la solubilité des éléments dissous dans les verres (cf. § I-3.1), il serait particulièrement intéressant de réaliser des mesures par spectroscopie Raman en température afin de quantifier la teneur en atomes d'oxygène non pontant de chacun de ces verres à 1150°C.

2. Montages expérimentaux

2.1. Oxydation haute température

Avant tout essai d'oxydation, les plaquettes d'alliage Ni-30Cr ont été découpées avec des dimensions d'environ 8 x 8 x 1,5 mm et polies graduellement au papier SiC (P400-P800-P1200). Les échantillons ont ensuite été dégraissés aux ultrasons dans l'éthanol puis séchés.

2.1.1. Montage Rhines Pack

Les essais d'oxydation ont été réalisés à l'aide du dispositif « Rhines pack » [18]. Ce montage est représenté sur la Figure II-3. L'échantillon et un mélange de poudres redox sont placés séparément dans des creusets d'alumine. Le tout est ensuite encapsulé dans un tube de silice d'environ 40 cm^3 qui est finalement scellé sous vide secondaire à l'aide d'un chalumeau.

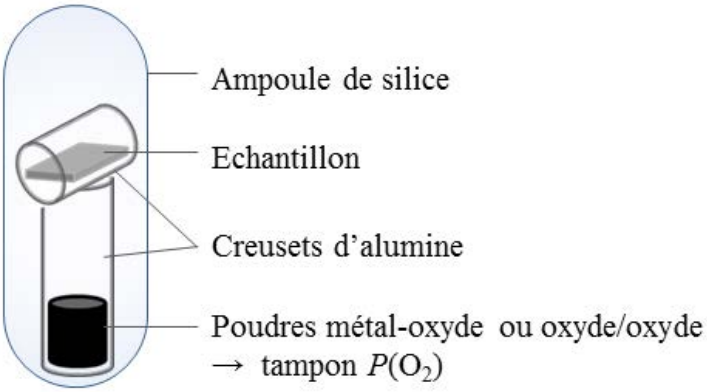


Figure II-3 : Schéma du montage "Rhines pack"

La présence du « tampon » de poudres redox métal-oxyde ou oxyde-oxyde permet d'imposer une pression d'oxygène dans ce réacteur fermé, en considérant l'équilibre thermodynamique entre deux espèces MO_ν (avec $\nu \geq 0$). La pression d'oxygène imposée est calculable à partir de l'enthalpie libre (Équation II-4) de la réaction suivante :

$$MO_a + \frac{b-a}{2} O_2 = MO_b$$ **Équation II-3**

selon l'Équation II-4 :

$$P_{O_2}^{eq} = \exp\left(\frac{2}{b-a}\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \qquad \textbf{Équation II-4}$$

Où $P_{O_2}^{eq}$ est la pression d'oxygène à l'équilibre thermodynamique, $\Delta_r G^\circ$ est la variation d'enthalpie libre standard de réaction de l'Équation II-3 en J/mol, R est la constante des gaz parfaits en J/mol.K et T la température en K.

Une fois les ampoules scellées, les essais d'oxydation sont réalisés dans un four à moufle et les échantillons sont trempés à l'air à la fin du maintien isotherme. La présence des deux phases métal-oxyde ou oxyde-oxyde dans les poudres redox est vérifiée après traitement thermique par diffraction des rayons.

Le montage « Rhines pack » permet de réaliser des essais d'oxydation sous pressions d'oxygène faibles avec le dioxygène pour seule espèce oxydante. Par ailleurs, un dispositif en réacteur fermé permet également de limiter drastiquement la réaction d'oxydation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 en $CrO_{3(g)}$ volatil (Équation II-5) qui prend des proportions importantes au-delà de 1000°C [19].

$$Cr_2O_3 + \frac{3}{2}O_{2(g)} = 2CrO_{3(g)} \qquad \textbf{Équation II-5}$$

La quantité maximale de Cr_2O_3 oxydé en CrO_3(g) peut être évaluée à partir de l'enthalpie libre de sa réaction d'oxydation. La pression saturante de $CrO_{3(g)}$ à l'équilibre thermodynamique est calculée à partir de l'Équation II-6.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln\left[\frac{P_{CrO_3}^2}{P_{O_2}^{3/2}}\right] \qquad \textbf{Équation II-6}$$

En appliquant la loi des gaz parfaits (Équation II-7), il est ensuite possible de calculer la quantité maximale de $CrO_{3(g)}$ à saturation. Pour une pression d'oxygène maximale de 1 bar, un volume de l'ampoule de 40 cm^3 et une température de 1150°C, et la masse molaire de CrO_3 (M_{CrO_3}) égale à 100 g/mol, la quantité de Cr_2O_3 oxydé est ainsi de l'ordre de 10^{-5} mg, ce qui est largement négligeable par rapport aux prises de masse qui sont généralement de l'ordre du milligramme lors de l'oxydation à 1150°C.

$$m_{CrO_3} = \frac{M_{CrO_3} P_{CrO_3} V}{RT}$$ **Équation II-7**

Après oxydations, les caractérisations de surface des échantillons (microscopies optique et électroniques, diffraction des rayons X) sont réalisées. Les échantillons peuvent alors être découpés en section puis enrobés dans une résine polymère pour préparation métallographique et observation et analyses microscopiques. Certains échantillons ont été polis à l'aide d'un polisseur ionique (JEOL IB-09010CP) pour obtenir une meilleure préparation de surface. Dans ce cas, l'enrobage en résine n'est pas effectué.

2.1.2. Marquage inerte à l'or

Des essais de marquage inerte à l'or des échantillons métalliques ont été réalisés pour déterminer le sens de croissance des couches d'oxyde. Les dépôts d'or d'environ 15 nm ont été effectués par pulvérisation cathodique avec un métalliseur JEOL JFC-1200 fine coater.

Le principe de la détermination du sens de croissance d'un oxyde par marquage inerte repose sur l'observation par microscopie électronique de la localisation des plots d'or après oxydation. Si les plots sont situés à proximité de l'interface alliage/oxyde, alors la croissance de l'oxyde est externe et se fait par diffusion de cations métalliques. Si les plots sont situés à l'interface oxyde/atmosphère, alors la croissance de l'oxyde est interne et se fait par diffusion anionique d'oxygène (Figure II-4) [20].

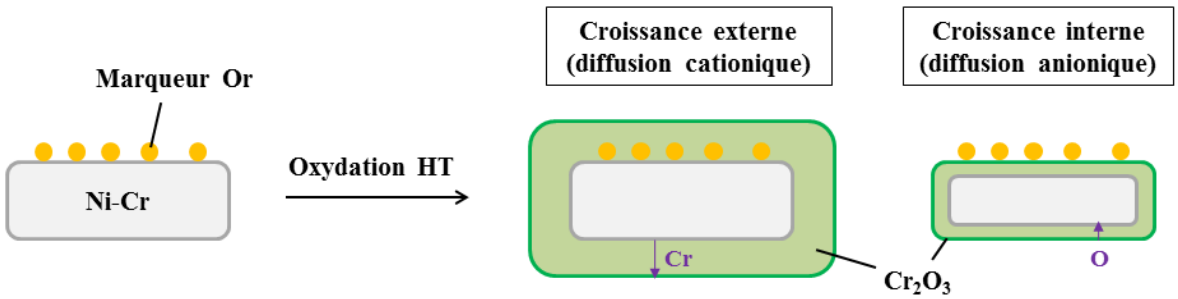


Figure II-4 : Schéma du principe de marquage inerte à l'or pour la détermination du sens de croissance de l'oxyde (exemple donné pour un alliage chromino-formeur Ni-Cr)

2.2. Détermination de la solubilité de Cr_2O_3 dans les verres liquides

La détermination des limites de solubilité de l'oxyde de chrome dans les verres liquides a été réalisée selon le protocole général suivant :

- élaboration sous forme de billes des échantillons de verre mélangé avec de la poudre de Cr_2O_3,
- traitement thermique en réacteur fermé permettant le contrôle de la pression d'oxygène, de la température et de la composition du verre,
- préparation métallographique après trempe des échantillons pour analyses quantitatives à la microsonde de Castaing.

2.2.1. Elaboration des billes de verre

La méthode d'élaboration des billes de verre a été optimisée dans les travaux de thèse de Khedim [21]. La Figure II-5 décrit le procédé de formation des billes. Un mélange de poudre de verre contenant 5% massique de Cr_2O_3 est finement broyé puis fondu 2 minutes à 1150°C dans une coupelle en platine et trempé à l'air. Le mélange solidifié obtenu est ensuite rebroyé finement et fondu une nouvelle fois pour assurer l'homogénéité du mélange « verre + Cr_2O_3 ». Des morceaux d'environ 100 mg de ce mélange sont ensuite prélevés et fondus dans des creusets en graphite à 1150°C pendant 1 à 2 minutes et trempés à l'air. En raison du faible mouillage entre les silicates liquides et le graphite [22], l'échantillon prend une forme sphérique avec un diamètre d'environ 4 mm. Cette géométrie permet de maximiser le rapport surface sur volume et ainsi de favoriser les échanges avec le dioxygène de l'environnement gazeux pour accélérer la mise à l'équilibre du système.

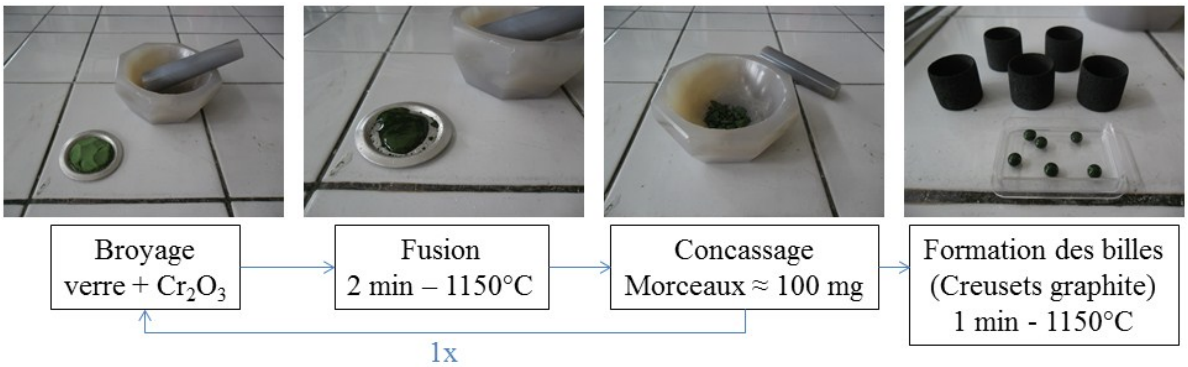


Figure II-5 : Méthode d'élaboration des billes de verre + Cr_2O_3 pour la détermination des limites de solubilité du chrome dans les verres

2.2.2. Réacteur expérimental

Dans le but de pouvoir contrôler la pression d'oxygène, la température et la composition du verre, les expériences ont été réalisées dans un réacteur fermé (Figure II-6) développé par Mathieu *et al.* [23].

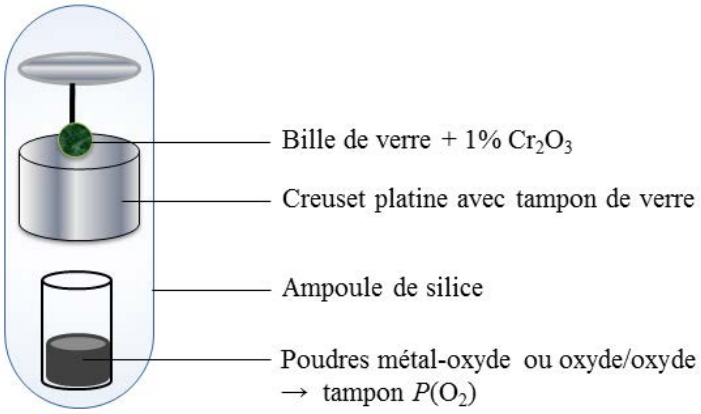


Figure II-6 : Schéma du réacteur expérimental pour la détermination de la limite de solubilité de Cr_2O_3 dans les verres liquides

Ce réacteur est constitué d'un tube de silice scellé sous vide secondaire et contenant un mélange de poudres redox métal-oxyde ou oxyde-oxyde pour le contrôle de la pression d'oxygène. Le contrôle de la pression d'oxygène fonctionne donc sur le même principe que dans le montage « Rhines pack » (cf. § II-2.1.1). Pour les essais réalisés à pression d'oxygène ambiante, le montage ne comportait pas de poudres redox et était simplement percé en partie supérieure de l'ampoule. L'échantillon (bille de verre) est suspendu avec un fil de platine (Ø 0,5 mm) dans un creuset de platine (Ø 16 mm ; h = 35 mm) au-dessus d'un réservoir de verre (quelques grammes) de même composition que l'échantillon, mais sans Cr_2O_3. Ce réservoir de verre a pour mission de limiter la perte de sodium par volatilisation dans l'échantillon [23,24]. La volatilisation de l'élément alcalin à partir du réservoir se fait selon la réaction suivante :

$$\mathrm{Na_2O_{(réservoir)}} \rightarrow \mathrm{Na_{(g)}} + \frac{1}{4}\,\mathrm{O_{2(g)}} \qquad \textbf{Équation II-8}$$

La vapeur d'alcalin se dissout dans l'échantillon (bille de verre) selon la réaction suivante :

$$\mathrm{Na_{(g)}} + \frac{1}{4}\,\mathrm{O_{2(g)}} \rightarrow \mathrm{Na_2O_{(échantillon)}} \qquad \textbf{Équation II-9}$$

La quantité de verre placé dans le réservoir est en excès par rapport la quantité de verre dans la bille. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, l'activité de l'oxyde alcalin, $a(Na_2O)$, dans l'échantillon est fixée par le réservoir suivant l'Équation II-10 :

$$a(\mathrm{Na_2O})_{\text{échantillon}} = a(\mathrm{Na_2O})_{\text{réservoir}}$$ **Équation II-10**

Pour accomplir la dissolution de l'oxyde Cr_2O_3 jusqu'à saturation, le réacteur est placé dans un four à moufle à 1150°C puis trempé à l'air à la fin du traitement isotherme. Les billes récupérées sont ensuite enrobées dans une résine polymère pour une préparation métallographique avant microanalyses chimiques à la microsonde de Castaing.

2.3. Electrochimie dans les verres à haute température

A haute température, les verres liquides présentent de bonnes propriétés de conduction ioniques et électroniques [25,26]. A 1050°C, la résistance électrolytique d'un verre borosilicaté industriel, mesurée par spectroscopie d'impédance est inférieure à 5 $\Omega.cm^2$ [27]. Les verres liquides sont ainsi des milieux adaptés pour réaliser des caractérisations électrochimiques.

2.3.1. Dispositif expérimental

Préparation des électrodes

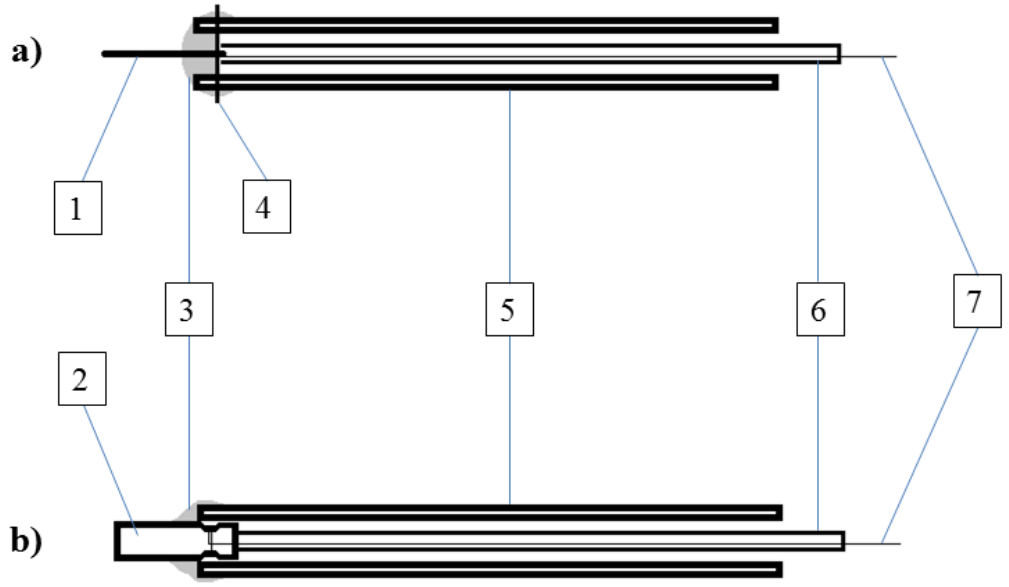
Différentes électrodes ont été utilisées pour l'électrochimie dans les verres liquides. Le montage à trois électrodes requiert une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence. Dans ce type de montage, la différence de potentiel est mesurée (ou imposée) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant est lui mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

- *Les électrodes de travail*

L'électrode de travail est le siège des réactions étudiées. Deux types d'électrodes de travail sont à distinguer dans cette étude (Figure II-7).

La première est une électrode de platine chimiquement inerte (Figure II-7a). Elle permet la caractérisation du domaine électro-actif du milieu verre liquide et la caractérisation des espèces électro-actives dissoutes [28]. Elle est composée d'un fil de platine d'un millimètre de diamètre et de 1 à 2 cm de longueur (1). Ce fil est soudé à un autre fil de platine de diamètre 0,5 mm (7), monté dans un bifilaire en mullite (6), afin d'assurer la conduction électrique avec le système d'acquisition. Le tout est placé dans un tube réfractaire en mullite ($3Al_2O_3.2SiO_2$) (5) et scellé à l'aide d'un ciment alumineux (3) afin d'éviter l'infiltration du verre dans le tube.

La seconde électrode est constituée d'un barreau d'alliage Ni-30Cr (2) en lieu et place du fil de platine Ø 1 mm (Figure II-7b). Celle-ci permet l'étude ou le suivi du comportement de l'alliage en milieu verre. Les barreaux d'alliage ont été obtenu par électro-érosion (Cristin électro-érosion à Toulouse) à partir du lingot Ni-30Cr synthétisé par fusion inductive (§ II-1.1) de dimensions Ø 5 mm et h = 25 mm. Ces barreaux ont ensuite été usinés mécaniquement au tour afin de réaliser un étranglement pour enrouler et souder le fil de platine Ø 0,5 mm (7).

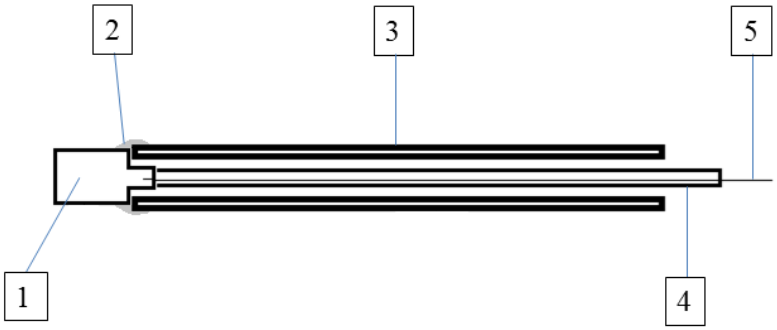


1 : Fil de platine (Ø 1 mm)	5 : Tube de mullite ($Ø_i$ 5,5 mm)
2 : Alliage Ni-30Cr	6 : Bifilaire de mullite
3 : Ciment d'alumine	7 : Fil de platine (Ø 0,5 mm)
4 : Goupille d'alumine (Ø 1 mm)	

Figure II-7 : Schéma de l'électrode de travail pour (a) la caractérisation électrochimique du verre ou du chrome dans les verres ; (b) l'étude du comportement de l'alliage Ni-30Cr dans les verres

➢ *La contre-électrode*

La contre-électrode utilisée pour mesurer le courant consiste en une plaque de platine inerte de surface de 2 à 4 cm^2 (Figure II-8) [28]. Cette plaque de platine (1) est également connectée à un fil de platine Ø 0,5 mm (5) assurant la conduction électrique avec le système d'acquisition. Tous les éléments sont scellés avec un ciment alumineux (2).



1 : Plaque de platine (≈ 2-4 cm^2)
2 : Ciment d'alumine
3 : Tube de mullite ($Ø_i$ 5,5 mm)
4 : Bifilaire de mullite
5 : Fil de platine (Ø 0,5 mm)

Figure II-8 : Schéma de la contre-électrode

➢ *L'électrode de référence*

Une électrode de référence est une électrode qui possède un potentiel électrochimique constant. En milieu verre, la zircone stabilisée à l'yttrine (ZrO_2-8%Y_2O_3) est classiquement utilisée comme référence en raison de stabilité à haute température et de la bonne conductivité ionique des espèces O^{2-} dans ce matériau [29,30]. Cette propriété rend ainsi la zircone bien adaptée comme électrode de référence basée sur le couple redox O_2/O^{2-} [28].

L'électrode de zircone stabilisée est ainsi une électrode réversible qui répond à la réaction suivante :

$$O^{2-} \leftrightarrow \frac{1}{2}\, O_{2(g)} + 2e^- \qquad \textbf{Équation II-11}$$

Le potentiel de l'électrode est égal à la somme des potentiels d'interface platine/zircone (α/β) et zircone/verre (β/γ) (Figure II-9).

Fil de platine (α)	Zircone yttriée (β)	Verre (γ)

Figure II-9 : Représentation schématique des interfaces platine/zircone et zircone/verre de l'électrode de référence

A l'interface platine/zircone, sous air, le potentiel E^{R} de la réaction électrochimique est décrit comme suit :

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^{-}{}_{(\alpha)} \leftrightarrow O^{2-}{}_{(\beta)}$$ **Équation II-12**

$$\Delta_r G^{R} = -nFE^{R}$$ **Équation II-13**

$$E^{R} = \frac{1}{2F}\left(\mu_{O_{2(g)}} - \mu_{O^{2-}_{(\beta)}}\right)$$ **Équation II-14**

avec F la constante de Faraday en C/mol, n le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique (Équation II-12) et $\Delta_r G^{R}$ l'enthalpie libre de la réaction en J/mol.K. Les potentiels chimiques de l'ion O^{2-} dans la phase β et du dioxygène dans la phase gazeuse sont respectivement donnés par :

$$\mu_{O^{2-}_{(\beta)}} = RT \ln a(O^{2-})_{\beta}$$ **Équation II-15**

$$\mu_{O_{2(g)}} = \frac{RT}{2} \ln P_{O_{2(g)}}$$ **Équation II-16**

A l'interface zircone/verre, le potentiel est donné par le potentiel de jonction E^{j} selon l'Équation II-17 :

$$E^{j} = \frac{1}{F}\sum_{i=1}^{n}\int_{\gamma}^{\beta}\frac{t_i}{Z_i}d\mu_i$$ **Équation II-17**

Où t_i est le nombre de transport de l'espèce i, Z_i est la charge de cette même espèce et n est le nombre d'espèces diffusantes. Dans la zircone seule la diffusion de l'ion O^{2-} est considérée, ainsi $t_i = 1$, $Z_i = 2$ et $n = 1$. L'Équation II-17 devient donc :

$$E^{j} = \frac{1}{2F}\left(\mu_{O^{2-}_{(\beta)}} - \mu_{O^{2-}_{(\gamma)}}\right)$$ **Équation II-18**

avec le potentiel chimique de l'ion O^{2-} dans la phase γ :

$$\mu_{O^{2-}_{(\gamma)}} = RT \ln a(O^{2-})_{\gamma}$$ **Équation II-19**

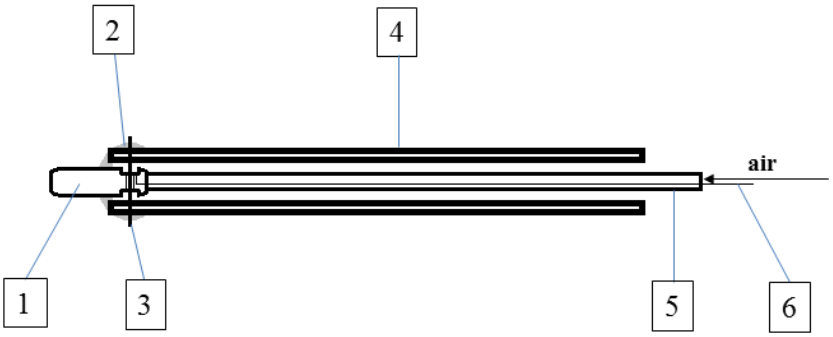
La somme des potentiels E^{R} et E^{j} donne donc le potentiel de l'électrode de référence E_{ref} :

$$E_{\mathrm{ref}} = E^{\mathrm{R}} + E^{\mathrm{j}} = \frac{1}{2F}\left(\mu_{\mathrm{O}_{2(\mathrm{g})}} - \mu_{\mathrm{O}^{2-}_{(\gamma)}}\right)$$
$$= \frac{1}{2F}\left(\frac{1}{2}RT\ln P_{\mathrm{O}_{2(\mathrm{g})}} - RT\ln a(\mathrm{O}^{2-})_{\gamma}\right) = \frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{P^{1/2}_{O_2\,(g)}}{a(\mathrm{O}^{2-})_{\gamma}}\right)$$

Équation II-20

La pression d'oxygène $P_{\mathrm{O}_{2(\mathrm{g})}}$ est fixée à 0,2 atm (air). Par conséquent, le potentiel de l'électrode de référence (E_{ref}) est constant pour une composition de verre (γ) donnée ($a(\mathrm{O}^{2-})_{\gamma}$ = constante). Etant donné que cette électrode n'a un potentiel constant que pour une composition de verre donnée, elle est en réalité une électrode de comparaison et non une vraie électrode de référence universelle.

La constitution de l'électrode de référence est présentée sur la Figure II-10. Un bâtonnet de zircone (1) est usiné à la scie de carreleur pour réaliser un étranglement dans sa partie supérieure. Un fil de platine Ø 0,5 mm (6) y est enroulé pour assurer la conduction électrique avec le système d'acquisition. L'application d'une laque de platine permet d'améliorer le contact métal-céramique. De la même manière que pour les électrodes précédemment présentées, le fil de platine est inséré dans un bifilaire de mullite (5), lui-même placé dans un tube de mullite (4). Le tout est ensuite scellé par un ciment alumineux (2). Par ailleurs, une aération continue est apportée au sommet de l'électrode par une pompe à air afin de garantir une pression d'oxygène de 0,2 atm au niveau de la zircone.



1 : Zircone yttriée (Ø 5 mm)	4 : Tube de mullite ($Ø_i$ 5,5 mm)
2 : Ciment d'alumine	5 : Bifilaire d'alumine
3 : Goupille d'alumine	6 : Fil de platine (Ø 0,5 mm)

Figure II-10 : Schéma de l'électrode de comparaison utilisée comme électrode de référence

Montage à trois électrodes

Les caractérisations et suivis électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage à trois électrodes présenté sur la Figure II-11. Un creuset de platine rhodié (Pt-10%Rh) contenant 240 à 760 g environ de verre est placé dans un four à moufle. Le sommet de ce four comprend une brique céramique réfractaire percée afin de pouvoir disposer jusqu'à 9 électrodes. Le pilotage des expérimentations et l'acquisition des données électrochimiques ont été effectués par l'intermédiaire d'un potentiostat (modèle 263A – Princeton Applied Research) avec les logiciels EG&G Perkin Elmer M352 et M270.

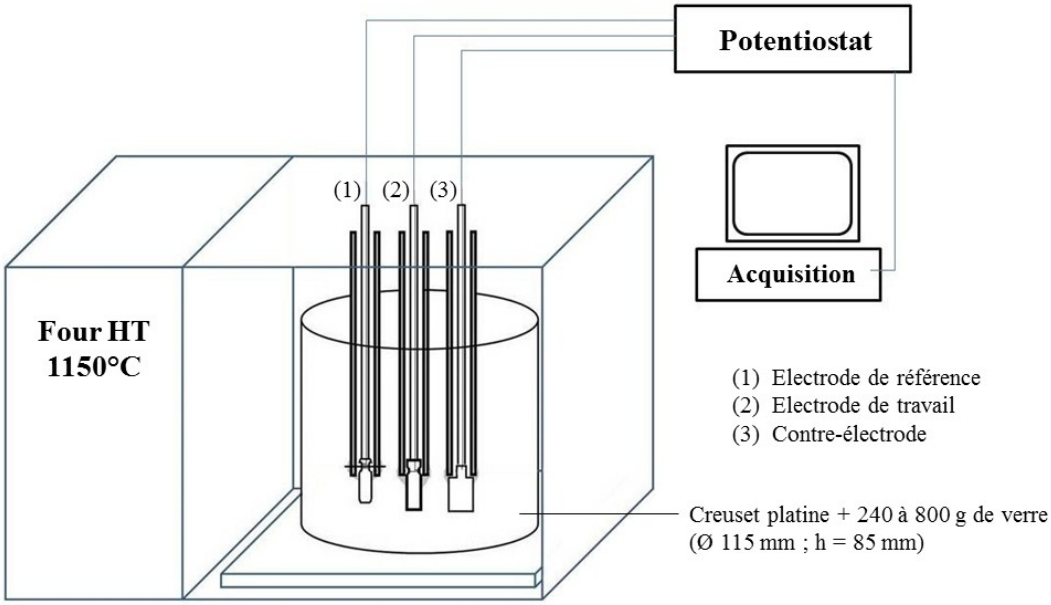


Figure II-11 : Dispositif expérimental pour l'électrochimie haute température dans les verres à haute température : montage à 3 électrodes

2.3.2. Techniques électrochimiques de caractérisation

Voltampérométrie linéaire

- Caractérisation du domaine électro-actif des verres

Avant toute autre expérimentation électrochimique dans les verres liquides, il convient de déterminer le domaine électro-actif de ce milieu afin d'identifier la gamme de potentiels utilisable pour les études électrochimiques. Pour cela, l'électrode de platine est utilisée

comme électrode de travail. Afin d'éviter la dégradation de l'électrode de platine lors de la réduction du réseau silicaté, le domaine anodique est exploré en premier lieu avec une polarisation linéaire de l'électrode de travail à partir du potentiel à l'abandon jusqu'à +500 mV. Le domaine cathodique est ensuite balayé à partir du potentiel à l'abandon jusqu'à -1200 mV [31]. Les deux polarisations sont effectuées avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

- Polarisations anodiques de l'alliage Ni-30Cr

La polarisation anodique d'une électrode Ni-30Cr permet d'identifier les différents domaines électrochimiques de comportement de l'alliage Ni-30Cr dans les verres liquides (domaines actif, passif et transpassif). La mesure est effectuée immédiatement après immersion de l'alliage avec un balayage linéaire de potentiel allant de -20 mV par rapport au potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion) de l'alliage (E_{corr}) jusqu'à +500 mV avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Cette méthode est destructive pour l'échantillon puisqu'elle modifie le comportement spontané de la surface du matériau.

Potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion de l'alliage (E_{corr}) est mesuré entre l'électrode de travail Ni-30Cr et la référence (zircone). Sa valeur permet de connaître en tout moment le comportement de l'alliage immergé dans le verre (actif ou passif), à partir des domaines établis par les mesures de polarisation anodique.

Résistance de polarisation

La résistance de polarisation de l'alliage (R_p) est un indicateur de la vitesse de corrosion de l'alliage [32]. Elle est déterminée en polarisant l'électrode de travail (Ni-30Cr) de -20 à +20 mV autour de son potentiel de corrosion (E_{corr}) avec une vitesse de balayage de 1,67 mV/s. La valeur de R_p (en $\Omega.cm^2$) peut être obtenue à partir de la pente de la courbe intensité-potentiel tracée et est déterminée selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{R_p} = \left.\frac{di}{dE}\right|_{E=E_{corr}} \qquad \textbf{Équation II-21}$$

avec i la densité de courant exprimée en A/cm^2 et E le potentiel en V.

La densité de courant de corrosion (i_{corr}), en A/cm^2, est exprimée par la relation suivante :

$$i_{\mathrm{corr}} = \frac{\beta_{\mathrm{a}}\beta_{\mathrm{c}}}{2{,}3(\beta_{\mathrm{a}} + \beta_{\mathrm{c}})}\frac{1}{R_{\mathrm{p}}}$$ **Équation II-22**

Avec β_a et β_c les constantes cinétiques anodiques et cathodiques (en V) respectivement. Ces constantes sont exprimées par :

$$\beta_{\mathrm{a}} = \frac{2{,}3RT}{\alpha_{\mathrm{a}}nF}$$ **Équation II-23**

$$\beta_{\mathrm{c}} = \frac{2{,}3RT}{\alpha_{\mathrm{c}}nF}$$ **Équation II-24**

avec α_a et α_c les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique, n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique.

Finalement, la vitesse de corrosion (V_{corr}), exprimée en cm/s, est calculée par la loi de Faraday :

$$V_{\mathrm{corr}} = \frac{i_{\mathrm{corr}}M_{\mathrm{Ni-30Cr}}}{n\rho_{\mathrm{Ni-30Cr}}F}$$ **Équation II-25**

avec t le temps en s, $M_{Ni\text{-}30Cr}$ la masse molaire de l'alliage Ni-30Cr en g/mol et $\rho_{Ni\text{-}30Cr}$ sa densité en g/cm^3 et F la constante de Faraday en C/mol.

Voltampérométrie à onde carrée

- Théorie

La voltampérométrie à onde carrée a été utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion des espèces Cr^{III} dans les verres liquides à 1150°C. Les aspects théoriques de cette méthode sont bien explicités par Ramaley et Krause [33] et par Osteryoung et O'Dea [34].

La mesure consiste en une superposition d'un balayage en escalier de potentiel avec un pas ΔE_s et d'une onde carrée de potentiel d'amplitude ΔE_{sw}. La combinaison des deux donne une variation de potentiel présentée sur la Figure II-12. Le courant mesuré pendant le palier retour (I_{retour}) est soustrait au courant mesuré lors du palier aller (I_{aller}) pour donner le courant

différentiel (I_{dif}), tracé en fonction du potentiel E (Figure II-12). L'espèce électro-active est réduite lors du palier aller puis oxydée lors du palier retour. Les deux courants (I_{aller} et I_{retour}) sont donc de signes opposés et il en résulte un courant différentiel (I_{dif}) plus important que le courant aller [34,35,36]. C'est cette particularité qui confère à la technique de voltampérométrie à onde carrée sa grande sensibilité.

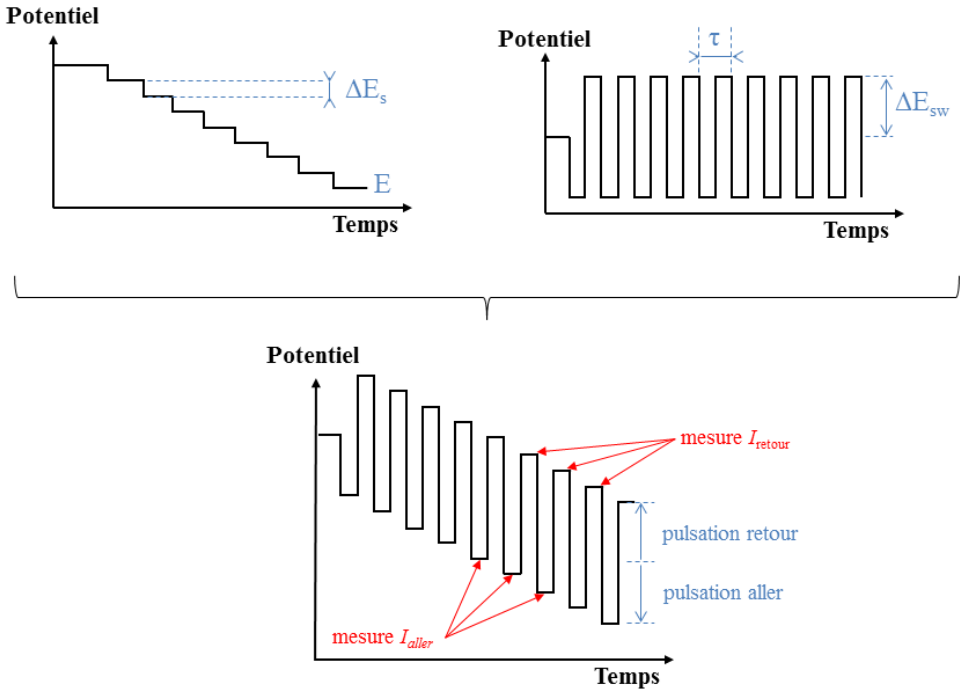


Figure II-12 : Balayage de potentiel utilisé par la technique de voltampérométrie à onde carrée

Pour un système réversible, le courant différentiel (I_{dif}) est donné par l'Équation II-26, pour j = 1 ; 3 ; 5 ; … [33,34].

$$I_{\mathrm{dif}} = \frac{nFA\sqrt{D_{\mathrm{ox}}}C_{\mathrm{ox}}}{\sqrt{\pi\frac{\tau}{2}}}\sum_{m=0}^{j}\frac{Q_{\mathrm{m-1}} - 2Q_{\mathrm{m}} + Q_{\mathrm{m+1}}}{\sqrt{j-m+1}} \qquad \textbf{Équation II-26}$$

Où n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday (C/mol), A est la surface de l'électrode (cm^2), D_{ox} est le coefficient de diffusion de l'espèce oxydée (cm^2/s) et C_{ox} sa concentration (mol/cm^3). τ est la période de l'onde carrée et j un nombre impair correspondant au nombre de demi-cycles (un demi-cycle est l'équivalent d'un palier aller ou retour). L'expression de Q_m prend en compte les paramètres analytiques ΔE_s et ΔE_{sw} dont dépend E_m, le potentiel au m-ième cycle [34] :

$$Q_{\mathrm{m}} = \frac{\exp\left[\frac{nF(E_{\mathrm{m}} - E_{1/2})}{RT}\right]}{1 + \exp\left[\frac{nF(E_{\mathrm{m}} - E_{1/2})}{RT}\right]}$$ **Équation II-27**

avec R la constante des gaz parfaits (J/mol.K), T la température (K), E_{m} le potentiel au m-ième cycle (V) et $E_{1/2}$ le potentiel de demi-vague de la réaction d'oxydo-réduction considérée (V).

Osteryoung et O'Dea [34] ont calculé numériquement le terme sommé dans l'Équation II-26 et ont donné des tables de valeurs en fonction des paramètres ΔE_{s} et ΔE_{sw} à température ambiante.

Ramaley et Krause [33] ont démontré que les résultats obtenus avec l'Équation II-26 étaient similaires à ceux prédits par la théorie de la polarographie à onde carrée. L'expression du courant différentiel donné par la polarographie est [37] :

$$I_{\mathrm{dif}} = \frac{2n^2F^2A\sqrt{D_{\mathrm{ox}}}C_{\mathrm{ox}}\Delta E_{\mathrm{sw}}}{RT\sqrt{\pi\frac{\tau}{2}}}\left[\frac{P}{(1+P)^2}\right]\left[\frac{(-1)^{j-1}}{2(j-1+1)^{1/2}} + \sum_{m=0}^{j-2}\frac{(-1)^m}{(m+1)^{1/2}}\right]$$ **Équation II-28**

avec

$$P = \exp\left[\frac{nF(E - E_{1/2})}{RT}\right]$$ **Équation II-29**

Au potentiel de demi-vague, en faisant l'approximation que ΔE_{sw} est petit ($\Delta E_{\mathrm{sw}} < RT/nF$), P tend vers l'unité. De plus, le terme entre les seconds crochets dans l'Équation II-29 converge rapidement au bout de quelques demi-cycles j. Au potentiel de demi-vague, le courant différentiel (I_{dif}) correspond au courant de pic (I_{p}). L'Équation II-28 peut donc se simplifier comme suit pour donner le courant de pic, exprimé par rapport à la fréquence f (correspondant à l'inverse de la période τ) en Hz [33,38,39] :

$$I_{\mathrm{p}} = \frac{0{,}3n^2F^2A\sqrt{D_{\mathrm{ox}}}C_{\mathrm{ox}}\Delta E_{\mathrm{sw}}\sqrt{f}}{RT\sqrt{\frac{\pi}{2}}}$$ **Équation II-30**

- Démarche expérimentale

Afin déterminer le coefficient de diffusion du Cr^{III} dans les verres étudiés à haute température, les mesures voltampérométriques ont été réalisées dans les verres non dopés, faisant office de blancs puis sur les verres dopés en oxyde de chrome. La soustraction des deux signaux (verre dopé - verre blanc) permet d'isoler les pics d'oxydoréduction du chrome et ainsi de déterminer les courants I_p.

Les verres dopés ont été préparés en mélangeant 2 g de Cr_2O_3 dans 240 g de verre. Cette quantité de Cr_2O_3 est choisie de manière à rester en dessous de la limite de solubilité du chrome dans ces verres [21]. Les concentrations en chrome (mol/cm^3) à 1150°C dans les différents verres étudiés sont calculées avec l'Équation II-31 et listées dans le Tableau II-5. Le mélange « verre + Cr_2O_3 » est broyé finement puis fondu successivement par portions de 80 g puis cassé et refondu une dernière fois afin d'assurer l'homogénéité du verre dopé.

$$C_{\mathrm{Cr}}\ (mol/cm^3) = \frac{2\rho_{\mathrm{verre}}^{1150°\mathrm{C}}}{M_{\mathrm{Cr_2O_3}}}\frac{m_{\mathrm{Cr_2O_3}}}{m_{\mathrm{verre}}} \qquad \textbf{Équation II-31}$$

où ρ_{verre} est la densité du verre, $M_{\mathrm{Cr_2O_3}}$ est la masse molaire de Cr_2O_3, $m_{\mathrm{Cr_2O_3}}$ et m_{verre} sont respectivement les masses d'oxyde de chrome et de verre mélangé pour la préparation du verre dopé en chrome.

Tableau II-5 : Concentration en chrome dans les verres dopés à 1150°C pour la détermination du coefficient de diffusion du Cr^{III} par voltampérométrie à onde carrée

Verre	N3S	2,3NB5S	0,75NB2,75S
C_{Cr} (mol/cm^3)	$2{,}47.10^{-4}$	$2{,}41.10^{-4}$	$2{,}38.10^{-4}$

Les mesures sont réalisées avec une électrode de travail en platine. Au début de la mesure, celle-ci est polarisée à +100 mV pendant 2 secondes afin d'oxyder toutes les espèces de chrome présentes à proximité de l'électrode. La plage de potentiel est ensuite immédiatement balayée dans le sens de réduction (vers les potentiels cathodiques) de +100 mV jusqu'à -1200 mV. L'amplitude de l'onde carrée (ΔE_{sw}) est de 100 mV. Plusieurs balayages avec des fréquences f allant de 2 à 1000 Hz ont été réalisés.

2.4. Immersions de l'alliage dans les fontes de verre

Toutes les immersions de l'alliage Ni-30Cr dans les verres liquides à 1150°C, avec ou sans caractérisation électrochimique, ont été réalisées dans un creuset de platine rhodié (Pt-10%Rh de diamètre Ø 115 mm et de hauteur h = 85 mm) contenant environ 760 g de verre.

Pour les échantillons ne faisant pas l'objet d'une caractérisation électrochimique, ces derniers étaient simplement maintenus dans une canne de mullite par un ciment alumineux. Ce montage est très similaire à celui des électrodes (Figure II-7b). Les barreaux d'alliage ont été préalablement polis graduellement au papier SiC (P120-P240-P400-P800-P1200) puis dégraissés et passés aux ultrasons dans un bain d'éthanol.

En fin d'expérience, les barreaux d'alliage sont systématiquement sortis du bain de verre et immédiatement trempés à l'air afin de figer le verre. Une gaine thermo-rétractable est appliquée sur l'échantillon au cours du refroidissement afin de préserver le verre qui est susceptible de se détacher lors de la trempe en raison de la différence de coefficient de dilation thermique linéaire (18.10^{-6} K^{-1} pour Ni-30Cr [40] et 31 à 71.10^{-6} K^{-1} pour les verres étudiés [6] entre 1000 et 1200°C). Les échantillons sont ensuite enrobés dans une résine polymère puis découpés et polis avant observations et analyses microscopiques des échantillons en coupe transverse.

Pour déterminer le comportement et les cinétiques de corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans les liquides silicaté, les tests d'immersion ont été réalisés pour des durées d'immersion allant de 30 min à 49 h. La majorité des échantillons ont subi une étape de préoxydation à l'air à 1150°C pendant 2 h avant immersion. Cette étape se fait au-dessus du bain de verre (à environ 1 cm de la surface du verre).

3. Techniques de caractérisations des échantillons

3.1. Diffraction des rayons X

➢ Diffraction des rayons X *ex-situ*

Les caractérisations *ex-situ* par diffraction des rayons X menées sur les différents échantillons (plaquettes Ni-30Cr oxydées ou non, poudres redox, etc. (cf. § II-1 et 2.2.2)) ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro MPD (Figure II-13). Cet appareil est en configuration Bragg-Brentano « θ-θ » et est équipé d'une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde caractéristique $\lambda_{CuK\alpha1}$ est égale à 1,54506 Å. Le déplacement angulaire se fait par pas de 0,01671° et couvre un domaine 2θ de 10 à 80°.

➢ Diffraction des rayons X *in-situ* en température

Un essai d'oxydation haute température de l'alliage Ni-30Cr a été suivi *in-situ* par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre D8 Discover (Figure II-13). Cet appareil est en configuration Bragg-Brentano « θ-θ » et est équipé d'une anticathode de cobalt dont la longueur d'onde caractéristique $\lambda_{CoK\alpha1}$ est égale à 1,78897 Å. Un four DHS1000 permet la réalisation des mesures en température jusqu'à 1100°C.

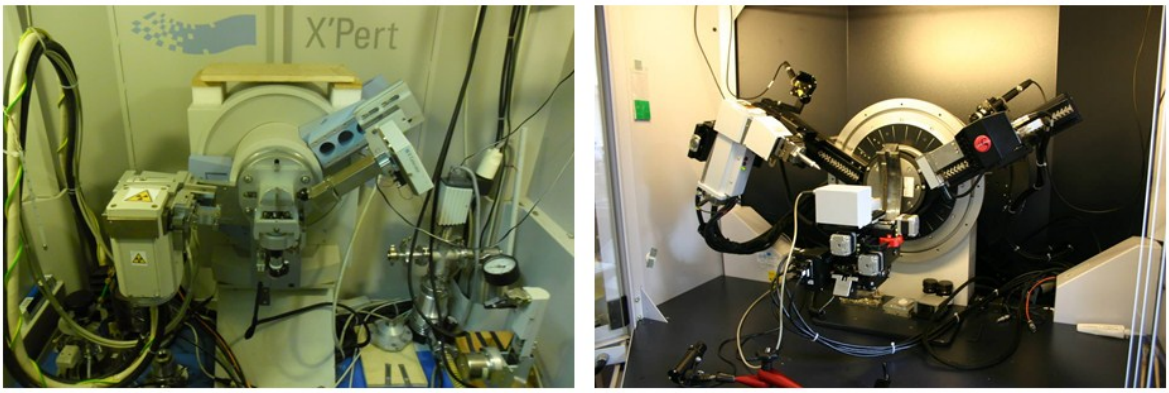


Figure II-13 : Chambres de diffraction des diffractomètres X'Pert Pro MPD (à gauche) et D8 Discover (à droite)

Pour les deux méthodes, l'indexation des diffractogrammes obtenus est effectuée à l'aide du logiciel EVA.

3.2. Préparation métallographique des échantillons

Les échantillons destinés à être observés et/ou analysés par microscopie électronique sont enrobés dans une résine polymère Araldite DBF durcie à froid par ajout d'un durcisseur HY956 ESCIL. Les échantillons enrobés avec le mélange « résine + durcisseur » dans leur moule sont laissés à reposer 24 h à température ambiante ou à l'étuve à 40°C.

Une fois démoulés, ils subissent un polissage graduel jusqu'à un état de finition « miroir ». Les procédures de polissage automatique sont données dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Procédures de polissage des échantillons enrobés en résine

	Résines avec alliage Ni-Cr			Résines avec verre(s) seul(s)		
Type de polissage	Papier / Drap	Lubrifiant / Abrasif	Durée	Papier / Drap	Lubrifiant / Abrasif	Durée
Grossier	SiC P400	Eau	30 s	SiC P400	Eau	30 s
	SiC P800	Eau	1 min	SiC P800	Eau	1 min
	SiC P1200	Eau	2 min	SiC P1200	Eau	2 min
	-	-	-	SiC P2400	Eau	3 min
	-	-	-	SiC P4000	Eau	5 min
Intermédiaire	Magnet ST (tissé)	Gel diamanté 9 µm	5 min	Aucun		
	Magnet ST (tissé)	Gel diamanté 3 µm	5 min			
	Magnet ST (tissé)	Gel diamanté 1 µm	5 min			
Finition	Magnet FD1N (feutré)	OPS (silice colloïdale 0,04 µm)	10 min	Magnet V (satiné)	DP Red + suspension diamantée 1 µm	10 min
	Rotation tête/plateau inverse ; vitesse de rotation tête et plateau = 150 tr/min					

Après polissage, les échantillons sont systématiquement nettoyés à l'éthanol et aux ultra-sons puis séchés et conservés sous dessiccateur avant observations et analyses microscopiques.

3.3. Observations et analyses par microscopie électronique

3.3.1. Les Microscopes Electroniques à Balayage (MEB)

Le MEB JEOL JSM-6010LA

Le MEB JEOL JSM-6010LA (Figure II-14) est doté d'une cathode à filament de tungstène. Les analyses chimiques se font par l'intermédiaire d'un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) de technologie SDD (Silicon-Drift Detector). Cet appareil ne permet toutefois pas l'utilisation de standards comme calibration. Les analyses sur ce poste ne sont donc que semi-quantitatives et fondées sur la calibration interne de l'appareil. Ce microscope a donc été utilisé principalement pour de l'imagerie à basse résolution en contraste topographique en mode SE (électrons secondaires) ou chimique en mode BSE (électrons rétro-diffusés). La tension d'accélération utilisée est de 15 ou 20 kV.

Le MEB JEOL J7600F

Le MEB JEOL J7600F (Figure II-14) est localisé au Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses (SCMEM) de l'Université de Lorraine. Il est équipé d'un détecteur EDS de type SDD couplé à un spectromètre WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy) Oxford Wave. La production du faisceau d'électrons est assurée par une cathode chaude à effet de champ (émission Schottky). Ces caractéristiques confèrent à cet appareil toutes les qualités nécessaires pour l'analyse chimique (courant important et stable) et l'imagerie. La tension d'accélération utilisée pour l'imagerie est de 7 kV et de 20 kV pour l'analyse chimique quantitative sur les échantillons Ni-Cr. Le dosage quantitatif des éléments Cr et Ni se fait à partir des standards de métaux purs chrome et nickel.

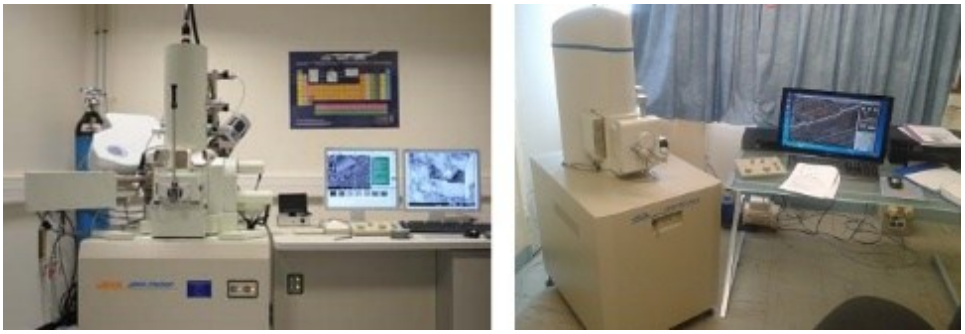


Figure II-14 : Microscopes électroniques à balayage utilisés : JEOL J7600F (à gauche) et JEOL JSM-6010LA (à droite)

3.3.2. La microsonde électronique de Castaing

Les analyses quantitatives chimiques sur les échantillons de verre ont été effectuées avec une microsonde électronique de Castaing CAMECA SX 100 au SCMEM (Figure II-15). Cet équipement est muni de cinq spectromètres à sélection de longueur d'onde (détecteurs WDS). L'émission du faisceau d'électrons se fait à partir d'un filament de tungstène. La tension d'accélération du faisceau utilisée pour l'analyse des échantillons de verre est de 15 kV. Par ailleurs, les verres riches en sodium sont susceptibles de subir une dégradation sous le faisceau électronique, par migration des ions sodium, sous l'effet de l'échauffement dû au bombardement électronique et sous l'effet du champ électrique créé [41]. Aussi, les analyses des échantillons de verre ont été effectuées avec un faisceau défocalisé à 20 µm de diamètre pour atténuer cet effet. La liste des éléments dosés, les standards utilisés et les conditions d'analyse sont donnés dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Conditions d'analyse chimique des verres à la microsonde de Castaing

Elément dosé	Standard	Courant (nA)	Temps de comptage (pic) en s	Temps de comptage (bruit de fond) en s
Cr	Cr_2O_3	10	10	5
Ni	NiO			
Al	Albite $NaAlSi_2O_8$			
Si				
Na				
B	Danburite $CaB_2Si_2O_8$	30	30	15
O	Calculé par stœchiométrie			

Figure II-15 : Microsonde de Castaing SX100 du SCMEM

Le volume d'interaction entre faisceau électronique et matière revêt d'une importance particulière lors des mesures de limite de solubilité du chrome dans les verres. En effet, ces limites sont faibles dans la matrice de verre. Il faut donc absolument éviter que la poire d'interaction englobe partiellement des cristaux de Cr_2O_3 en sursaturation. Des simulations Monte Carlo ont été effectuées avec le logiciel CASINO (monte Carlo Simulation of ElectroN trajectory in sOlids) [42,43].

Pour simuler la trajectoire des électrons dans les différents verres (et donc le volume à partir desquels les rayons X sont générés), un faisceau défocalisé (Ø 20µm) de 500 électrons accélérés à 15 kV a été considéré. La Figure II-16 représente les projections sur le plan XZ des volumes d'interaction électrons-matière pour les trois compositions de verres étudiées.

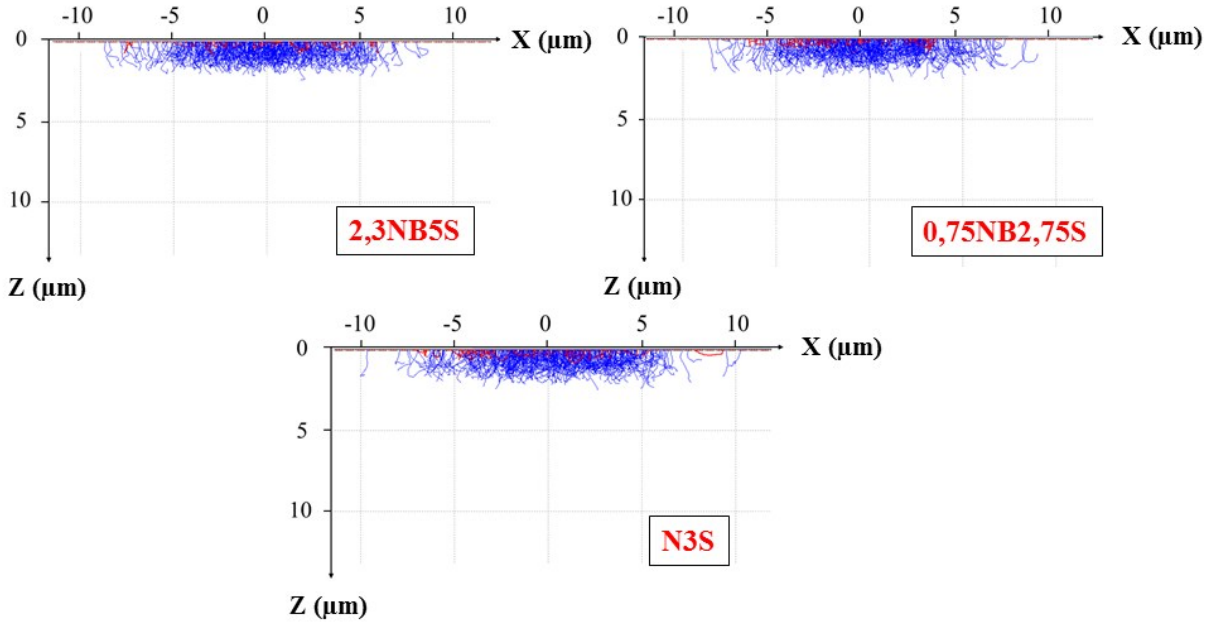


Figure II-16 : Simulations Monte Carlo réalisées avec le logiciel CASINO pour un faisceau de 500 électrons accélérés à 15 kV en interactions avec les différents verres étudiés (les trajectoires bleues représentent les électrons générant des photons X ; les trajectoires rouges représentent les électrons rétro-diffusés)

Ainsi, à 15 kV la profondeur affectée par les interactions électrons-matière ne dépasse pas 2 µm. La probabilité d'une perturbation par la présence de cristaux de Cr_2O_3 non dissouts en profondeur est donc raisonnablement restreinte.

Conclusion

Au travers de ce chapitre, les différentes techniques d'élaboration et méthodes d'analyses expérimentales mises en œuvre dans ce travail ont été développées. Les moyens spécifiques afin de décorréler les phénomènes se produisant lors de la mise en contact de l'alliage Ni-30Cr avec les verres ont été présentés. Le montage « Rhines pack » permettra d'évaluer la cinétique de formation de la couche d'oxyde sous différentes conditions oxydantes (chapitre III). Les méthodes pour déterminer individuellement les grandeurs thermodynamiques (limites de solubilité) et cinétiques (coefficients de diffusion) relatives au chrome dans les verres ont été exposées. Les résultats associés feront l'objet du chapitre IV. Enfin, les techniques d'étude et de caractérisation du comportement global de l'alliage dans les milieux verres ont été présentées. Elles permettront la modélisation des mécanismes et des cinétiques de corrosion à partir des données fondamentales déterminées dans ce travail (chapitre V).

Références bibliographiques

[1] R. Boën, Les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée [document électronique], CEA (2008), http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/conditionnement-dechets-nucleaires.aspx?Type=Chapitre&numero=3.

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

[3] E. El-Mielegy, R. Van Noort, Glasses and glass ceramics for medical applications, *Springer*, 2011.

[4] J.A. Duffy, A review of optical basicity and its applications to oxidic systems, *Geochimi. Cosmochim. Acta*, 57 (1993) 3961-3970.

[5] A. Fluegel, Global model for calculating room-temperature glass density from the composition, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2008) 2622-2625.

[6] A. Fluegel, D.A. Earl, A.K. Varshneya, T.P. Seward, Density and thermal expansion calculation of silicate glass melts from 1000°C to 1400°C. *Phys. Chem. Glasses B*, 49 (2008) 245-257.

[7] K.D. Kim, Sintering-viscosity relation for mixed-alkali glass powder compacts, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 1846-1849.

[8] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass. Technol. Part A*, 48 (2007) 13-30.

[9] M.J. Pascual, A. Duran, L. Pascual, Sintering process of glasses in the system Na_2O–B_2O_3–SiO_2, *J. Non-Cryst. Solids*, 306 (2002) 58-69.

[10] M.J. Pascual, A. Duran, L. Pascual, Viscosity and thermal properties of glasses in the system R_2O-B_2O_3-SiO_2, R= Li, K, Na, *Phys. Chem. Glasses*, 43 (2002) 25-31.

[11] C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases, *Calphad*, 26 (2002), 189-228.

[12] R. Dupree, D. Holland, P.W. McMillan, R.F. Pettifer, The structure of soda-silica glasses: a MAS NMR study, *J. Non-Cryst. Solids.* 68 (1984) 399-410.

[13] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from 29 Si MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991) 53-64.

[14] W.A. Buckermann, W. Müller-Warmuth, G.H. Frischat, A further ^{29}Si MAS NMR study on binary alkali silicate glasses, *Glastech. Ber.* 65 (1992) 18-21.

[15] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, G.S. Henderson, R. Ho, K.N. Dalby, Y. Huang, Z. Yan, Bridging, non-bridging and free (O^{2-}) oxygen in Na_2O-SiO_2 glasses: An X-ray Photoelectron

Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 170-180.

[16] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 1-16.

[17] J. Stebbins, Temperature effects on the network structure of oxide melts and their consequences for configurational heat capacity, *Chem. Geol.* 256 (2008) 80-91.

[18] F.N. Rhines, A metallographic study if internal oxidation in the alpha solid solutions of copper, *Trans. Met. Soc. AIME* 137 (1940) 246–286.

[19] E.J. Opila, Volatility of common protective oxides in high-temperature water vapor: current understanding and unanswered questions, *Mater. Sci. Forum* 461 (2004) 765–774.

[20] A. Galerie, J. Fouletier, P. Sarrazin, Les mécanismes de la corrosion sèche – Une approche cinétique, EDP Sciences, 2012.

[21] H. Khedim (2008), Etude de la limite de solubilité de la chromine « Cr_2O_3 » dans les liquides silicatés – Détermination de grandeurs thermodynamique et physico-chimique, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[22] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, Wettability of some refractory materials by molten SiO2-MnO-TiO2-FeOx slag, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 681-686.

[23] R. Mathieu, H. Khedim, G. Libourel, R. Podor, L. Tissandier, E. Deloule, F. Faure, C. Rapin, M. Vilasi, Control of the alkali-metal oxide activity in molten silicates, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 5079-5083.

[24] H.S. O'neill, A method for controlling alkali-metal oxide activities in one-atmosphere experiments and its application to measuring the relative activity coefficients of $NaO_{0.5}$ in silicate melts, *Am. Mineral.* 90 (2005) 497-501.

[25] A. Pommier, F. Gaillard, M. Malki, M. Pichavant, Methodological re-evaluation of the electrical conductivity of silicate melts, *Am. Mineral.* 95 (2010) 284-291.

[26] C. Simonnet, J. Phalippou, M. Malki, A. Grandjean, Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 2805-2810.

[27] C. Rapin, R. Podor, J. Gassert, M. Vilasi, Impedance spectroscopy applied to metal corrosion study in silicate melts, *Mater. Sci. Forum* 595 (2008) 1119-1126.

[28] H. Bach, F.K. Baucke, D. Krause, Electrochemistry of glasses and glass melts, including glass electrodes, Springer, Berlin, 2001.

[29] A. Pimenov, J. Ullrich, P. Lunkenheimer, A. Loidl, C.H. Rüscher, Ionic conductivity and relaxations in ZrO_2-Y_2O_3 solid solutions, *Solid State Ionics*, 109 (1998) 111-118.

[30] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan, An investigation of conductivity, microstructure and stability of electrolye compositions in the system 9 mol% (Sc_2O_3-Y_2O_3)-ZrO_2(Al_2O_3), *Solid State Ionics* 109 (1998) 167-186.

[31] C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, R. Podor, Electrochemical behavior of glass melts: application to corrosion processes, *Proc. Mater. Sci.* 7 (2014) 101-110.

[32] 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 metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1849-1864.

[33] L. Ramaley, M.S. Krause Jr., Theory of square wave voltammetry, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1362-1365.

[34] J. Osteryoung, J.J. O'Dea, Square wave voltammetry, dans : A.J. Bard (Ed.), Electroanalytical Chemistry, 14, Dekker, New-York, 1986.

[35] J.G. Osteryoung, R.A. Osteryoung, Square wave voltammetry, *Anal. Chem.* 57 (1985) 101A-110A.

[36] V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry: theory and application, Springer, Berlin, 2007.

[37] G.C. Barker, Square wave polarography and some related techniques, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 118-131.

[38] C. Montel, C. Rüssel, E. Freude, Square-wave voltammetry as a method for the quantitative in-situ determination of polyvalent elements in molten glass, *Glastech. Ber.* 61 (1988) 59-63.

[39] O. Claußen, C. Rüssel, Quantitative in-situ determination of iron in a soda-lime-silica glass melt with the aid of square-wave voltammetry, *Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol.* 69 (1996) 95-100.

[40] P. Berthod, L. Aranda, Thermal expansion behaviour of ternary nickel-based, cobalt-based, and iron-based alloys containing very high fractions of carbides, *ISRN Metall. 2012* (2012) 1–9.

[41] F. Autefage, J.J. Couderc, Étude du mécanisme de la migration du sodium et du potassium au cours de leur analyse à la microsonde électronique, *Bull. Mineral.* 103 (1980) 623-629.

[42] P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin, CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction—Part I: Description of the program, *Scanning*, 19 (1997) 1-14.

[43] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, CASINO V2. 42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users, *Scanning*, 29 (2007) 92-101.

Chapitre III : Cinétique et mécanisme d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr 104

1. Présentation de l'alliage Ni-30Cr 105
2. Protocole d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C 106
3. Caractérisation des échantillons oxydés 107
   3.1. Faciès des couches d'oxyde formées 107
   3.2. Faciès de l'alliage après oxydation 111
   3.3. Déplétion en chrome dans l'alliage 112
4. Cinétique d'oxydation 115
5. Mécanisme d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr 120
   5.1. Sens de croissance de l'oxyde 121
   5.2. Structure de défauts ponctuels des couches d'oxyde Cr_2O_3 123
   5.3. Mécanisme de croissance de l'oxyde 125
      5.3.1. Nature du défaut ponctuel contrôlant la cinétique d'oxydation 125
      5.3.2. Détermination du coefficient de diffusion du chrome dans l'oxyde 127
   5.4. Morphologies des couches d'oxyde formées sous différentes $P(O_2)$ 130
      5.4.1. Porosités dans la couche d'oxyde 130
      5.4.2. Desquamation des couches d'oxyde 132
6. Phénomènes diffusionnels dans l'alliage 134
   6.1. Détermination du coefficient d'interdiffusion 134
   6.2. Fin de vie de l'alliage 137

Conclusions 140

Références bibliographiques 142

Chapitre III : Cinétique et mécanisme d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr

Comme mentionné dans l'introduction générale, le but de ce travail est de comprendre et modéliser les mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs par les verres. La méthode adoptée dans cette étude consiste à décorréler les phénomènes et les cinétiques de formation et de dissolution de l'oxyde protecteur se produisant lors de la mise en contact de l'alliage avec le verre liquide. La première étape de cette démarche est d'assimiler la cinétique de formation de l'oxyde dans le verre à la cinétique d'oxydation en milieu atmosphérique oxygéné. Ce choix se justifie par l'hypothèse que seule la pression partielle en oxygène dissout dans le verre joue un rôle sur le mécanisme et la cinétique de formation de l'oxyde. A cette fin, l'étude de l'oxydation de l'alliage Ni-30Cr en milieu gazeux a été menée et sera présentée dans ce chapitre. Les conditions d'oxydation ont été choisies de sorte à être les plus représentatives possible du pouvoir oxydant des liquides silicatés.

La partie bibliographique a montré que, malgré de nombreux travaux de recherches effectués sur l'oxydation des alliages chromino-formeurs, des controverses existent encore sur les mécanismes d'oxydation et l'influence des différents paramètres (pression partielle en oxygène, nature du gaz, éléments d'addition mineurs…). Ainsi, en plus de la détermination de la cinétique d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr, ce chapitre a également pour objectif d'identifier les mécanismes diffusionnels inhérents à l'oxydation haute température de cet alliage métallique.

La première partie de ce chapitre présentera les résultats expérimentaux et les caractérisations des échantillons d'alliage oxydés. La cinétique de croissance de l'alliage sera ensuite déterminée et l'accent sera mis sur l'identification des mécanismes d'oxydation. Le dernier volet sera consacré aux phénomènes de diffusion dans la phase métallique et l'établissement de critères de fin de vie chimique, par déchromisation de l'alliage.

1. Présentation de l'alliage Ni-30Cr

Les alliages candidats les plus prometteurs pour les applications impliquant un contact métal-verre, sont des nuances à base de nickel avec une forte teneur en chrome de l'ordre de 25 à 30% massique [1]. Par conséquent, dans le but d'aboutir à une compréhension fine des mécanismes de corrosion, le choix de l'alliage s'est dirigé vers une composition binaire simplifiée : Ni-30Cr en composition massique.

L'élaboration de l'alliage Ni-30Cr a été présentée au chapitre précédent (§ II-1.1). Les analyses MEB-EDS, réalisées afin de vérifier la composition de l'alliage, ont permis de déterminer une teneur en chrome égale à 30,5 ± 1,2 mass.%. Pour une telle composition et à des températures supérieures à 800 K, cet alliage est une solution solide de nickel, de type austénitique (cubique à faces centrées) [2]. La microstructure de l'alliage a pu être mise en évidence et observée après une attaque chimique à l'eau régale pendant 60 s. Les observations au MEB (mode BSE) après attaque chimique montrent que l'alliage est caractérisé par une microstructure grossière avec une taille de grains de plusieurs centaines de micromètres (Figure III-1).

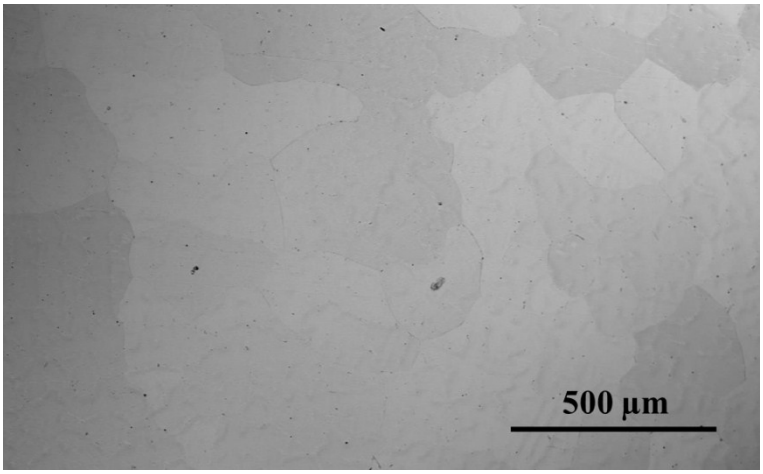


Figure III-1 : Imagerie MEB (mode BSE) de la microstructure de l'alliage, révélée après attaque chimique à l'eau régale

2. Protocole d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C

Dans l'optique de simuler le plus fidèlement possible la formation de l'oxyde en milieu verre liquide, il convient d'effectuer les tests d'oxydation sous des pressions partielles d'oxygène proches de celles mesurées dans les verres liquides. Les travaux de Gaillard-Allemand [1] ont montré que la pression d'oxygène dans le verre R7T7 équilibré sous air se stabilisait autour de 10^{-3} à 10^{-2} atm. Sous argon, cette pression d'oxygène dans le verre chute à 10^{-11} atm. Afin d'approcher de telles pressions d'oxygène, les tests d'oxydation ont été réalisés à l'aide de la méthode « Rhines pack » [3] (cf. chapitre II). Le choix des couples redox métal-oxyde et oxyde-oxyde a été fait de sorte à couvrir toute la gamme de pressions d'oxygène de 10^{-3} à 10^{-11} atm. L'équilibre thermodynamique entre deux espèces redox MO_ν (avec $\nu \geq 0$) impose une pression partielle d'oxygène spécifique et calculable à partir de l'enthalpie libre de la réaction suivante (Équation III-1) :

$$MO_a + \frac{b-a}{2} O_2 = MO_b$$ **Équation III-1**

Les différents couples redox utilisés et leurs pressions partielles d'oxygène respectives sont listés dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Pressions partielles d'oxygène imposées à 1150°C par les différents couples redox calculées à l'aide du logiciel HSC [4].

	Fe_2O_3 / Fe_3O_4	Fe_3O_4 + SiO_2 / Fe_2SiO_4	Fe_3O_4 / FeO	FeO / Fe
$P(O_2)$ (atm)	$5{,}3.10^{-3}$	$4{,}2.10^{-10}$	$5{,}8.10^{-12}$	$2{,}8.10^{-13}$
Base de données	[5,6]	[5,7]	[5,6,8]	[5,8]

Les tests d'oxydation ont été réalisés à 1150°C pour des durées allant de 1 h à 289 h (environ 12 jours). Pour reproduire le cycle thermique effectué lors des expériences d'immersion en milieu verre, les échantillons ont été enfournés à chaud dans un four à moufle puis trempés à l'air à la fin du palier isotherme.

3. Caractérisation des échantillons oxydés

Dans le but de simplifier la lecture, les caractérisations expérimentales des échantillons oxydés seront présentées dans un premier temps. La discussion de ces résultats sera amenée à partir de la section suivante.

3.1. Faciès des couches d'oxyde formées

Quelle que soit la pression d'oxygène, les analyses MEB-EDS des échantillons après traitement ont indiqué que la couche d'oxyde est constituée d'oxyde de chrome Cr_2O_3. Des traces de nickel ont parfois été détectées dans la couche d'oxyde, plus particulièrement pour les durées d'oxydation courtes. La présence de nickel dans la couche d'oxyde, alors que seule la formation de Cr_2O_3 est attendue pour une telle teneur en chrome dans l'alliage, provient de l'étape d'oxydation transitoire avant l'établissement d'une couche d'oxyde Cr_2O_3 protectrice. La concentration en nickel dans la couche d'oxyde n'excède jamais 1% massique. En considérant que le nickel est sous forme oxydée, cette grandeur correspond à la limite de solubilité du nickel dans Cr_2O_3 reportée par Davies et Smeltzer à 1000-1100°C [9].

Les résultats d'analyses par diffraction des rayons X (Figure III-2) ont permis de confirmer la présence d'une seule phase hexagonale de Cr_2O_3 dans l'oxyde. Des pics de diffraction caractéristiques de l'alliage Ni-Cr, de structure cubique à faces centrées, sont fortement visibles sur le diffractogramme de l'échantillon oxydé sous la plus forte $P(O_2)$ ($5{,}9.10^{-3}$ atm O_2). Après 49 h d'oxydation sous $5{,}9.10^{-13}$ atm O_2, une couche d'oxyde d'environ 18 µm a été formée (§ 4 - Figure III-11). Or la profondeur de pénétration du faisceau des rayons X a été calculée inférieure à 10 µm (Figure III-3), la présence des pics de diffraction propres à l'alliage traduit donc un phénomène de desquamation de la couche d'oxyde.

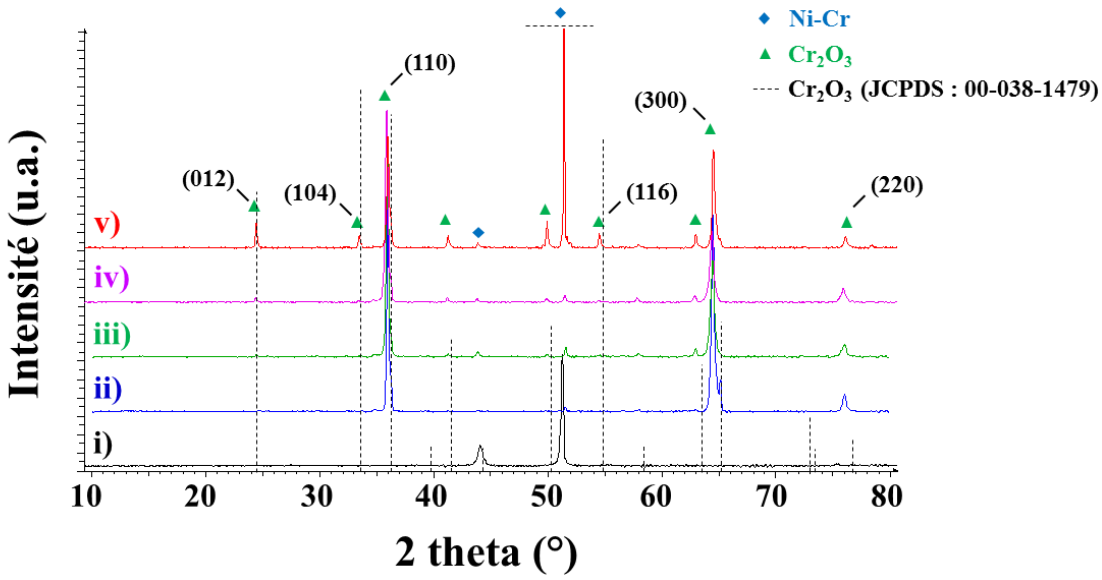


Figure III-2 : Diffractogrammes ($\lambda_{CuK\alpha1}$ = 1,54506 Å) de l'alliage Ni-30Cr (i) non oxydé, (ii) oxydé 16 h sous 2,8.10^{-13} atm O_2, (iii) oxydé 4 h sous 5,8.10^{-12} atm O_2, (iv) oxydé 25 h sous 4,2.10^{-10} atm O_2, (v) oxydé 49 h sous 5,9.10^{-3} atm O_2

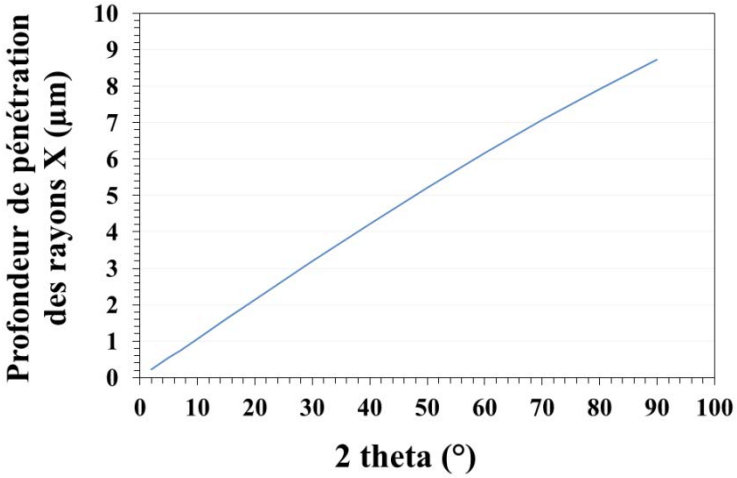


Figure III-3 : Profondeur de pénétration du faisceau incident de rayons X dans Cr_2O_3 (calculé avec le logiciel AbsorbDX v1.1.4 ; $\lambda_{CuK\alpha1}$ = 1,54506 Å ; $\rho_{Cr_2O_3}$ = 5,2 g/cm^3 ; 90% de contribution du faisceau)

L'indexation des pics de diffraction (Figure III-2) a révélé que la maille de Cr_2O_3 est distordue avec une augmentation d'environ 0,85% des paramètres de maille a et b, et de 0,27% du paramètre c (Tableau III-2). Cette distorsion est contraire à celle attendue d'une compression lors de la croissance d'une couche d'oxyde dont le rapport de Pilling et Bedworth est supérieur à l'unité. Par conséquent, cette distorsion est vraisemblablement la conséquence de la dilation thermique de l'oxyde au cours de l'oxydation haute température et dont l'effet reste présent après traitement en raison de la trempe thermique appliquée.

Tableau III-2 : Paramètres de maille de l'oxyde Cr_2O_3

Paramètres	Fiche JCPDS n°00-038-1479	Couches d'oxyde formées*	Ecart
a ; b	4,95876 Å	5,001 ± 0,003	+ 0,85%
c	13,5942 Å	13,631 ± 0,003	+ 0,27%

* Indexation sur le logiciel EVA

Par ailleurs, une texturation de l'oxyde formé est également visible sur la Figure III-2. L'intensité relative des pics de diffraction obtenus par rapport aux intensités théoriques de l'oxyde Cr_2O_3 anisotrope indiquent que la couche d'oxyde est texturée avec des orientations préférentielles (hk0) et (h00). Une caractérisation in-situ par DRX en température sous air à 1100°C a confirmé ce phénomène avec une décroissance du pic (104) et une augmentation du pic (110) après environ 8 à 10 heures d'oxydation (Figure III-4).

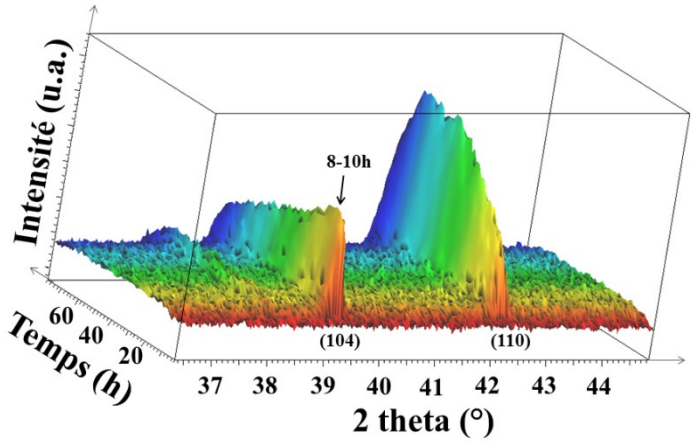


Figure III-4 : Diffractogramme *in-situ* ($\lambda_{CoK\alpha1}$ = 1,7900 Å) montrant l'évolution de la texturation de la couche d'oxyde avec le temps lors d'une oxydation de l'alliage Ni-30Cr sous air à 1100°C

Les morphologies de surface des couches d'oxyde obtenues après oxydations sous différentes pressions d'oxygène sont présentées sur la Figure III-5. A la surface du matériau, des ridules sont visibles sur l'oxyde et coïncident avec les joints de grains de l'alliage sous-jacent. Ces ridules pourraient être issues de l'apport accéléré de chrome par diffusion rapide aux joints de grains de l'alliage. Par ailleurs, une desquamation importante de la couche d'oxyde est observable sur les échantillons oxydés sous la plus forte $P(O_2)$. L'ampleur de ces desquamations augmente avec la durée d'oxydation. Ce phénomène de desquamation a toujours été localisé au niveau des joints de grain de l'alliage, laissant une partie de la surface de l'alliage à nu après écaillage (Figure III-5a). La surface écaillée n'étant pas réoxydée, il peut être déduit que la desquamation a toujours eu lieu au cours de la trempe thermique.

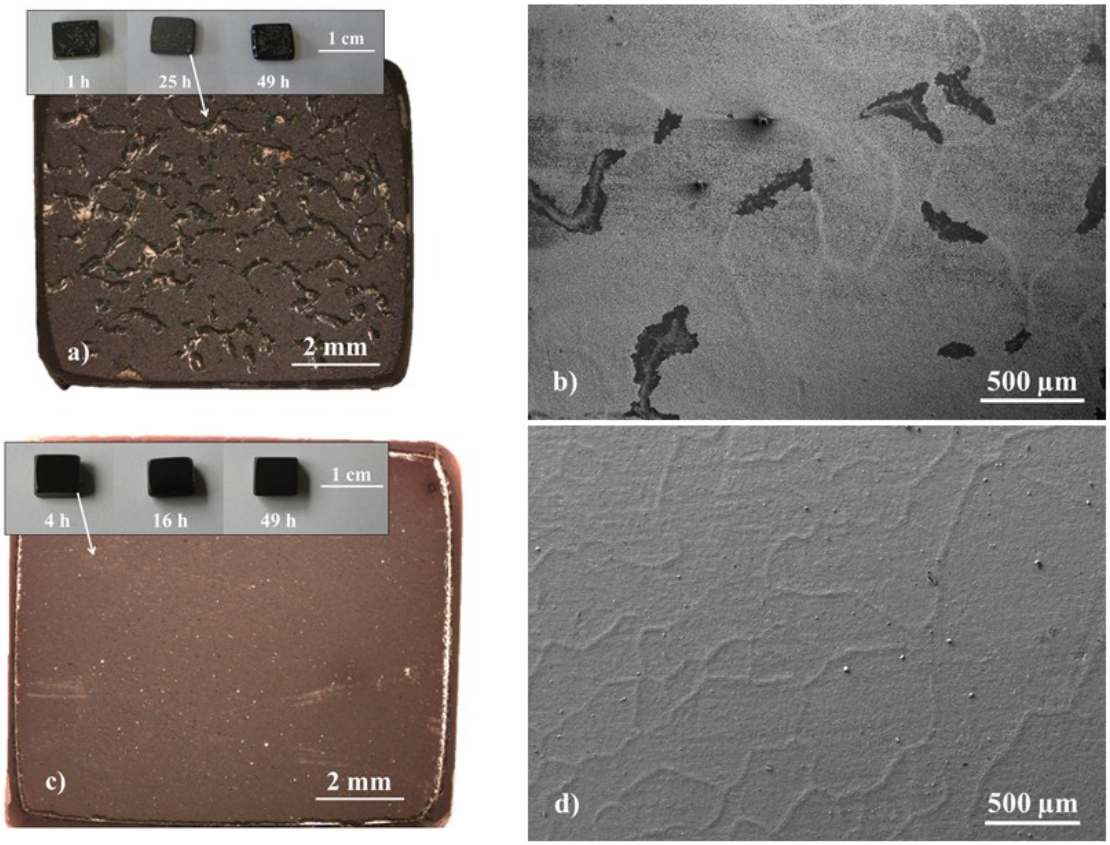


Figure III-5 : Morphologies de surface caractéristiques de l'alliage Ni-30Cr oxydé à 1150°C sous haute $P(O_2)$: (a) $5{,}9.10^{-3}$ atm (image optique) ; (b) 9 h sous $5{,}9.10^{-3}$ atm (micrographie MEB-SE) et sous faibles $P(O_2)$: (c) $4{,}2.10^{-10}$ atm (image optique) ; (d) 49 h sous $5{,}8.10^{-12}$ atm (micrographie MEB-SE)

La Figure III-6 permet de montrer que la couche d'oxyde formée est compacte (hormis la présence de quelques porosités) et adhérente au substrat. Sa microstructure consiste en de petits grains dont la taille est de l'ordre du micromètre (Figure III-6a). Les phases submicroniques claires visibles sur la micrographie BSE de la Figure III-6a, à proximité de l'interface alliage/oxyde, sont enrichies en nickel et pourraient être des vestiges de l'alliage. Il est à noter que la présence de ces phases a pu être observée pour toutes les pressions d'oxygène étudiées, mais pas de manière systématique sur chaque échantillon ou zone de la couche d'oxyde.

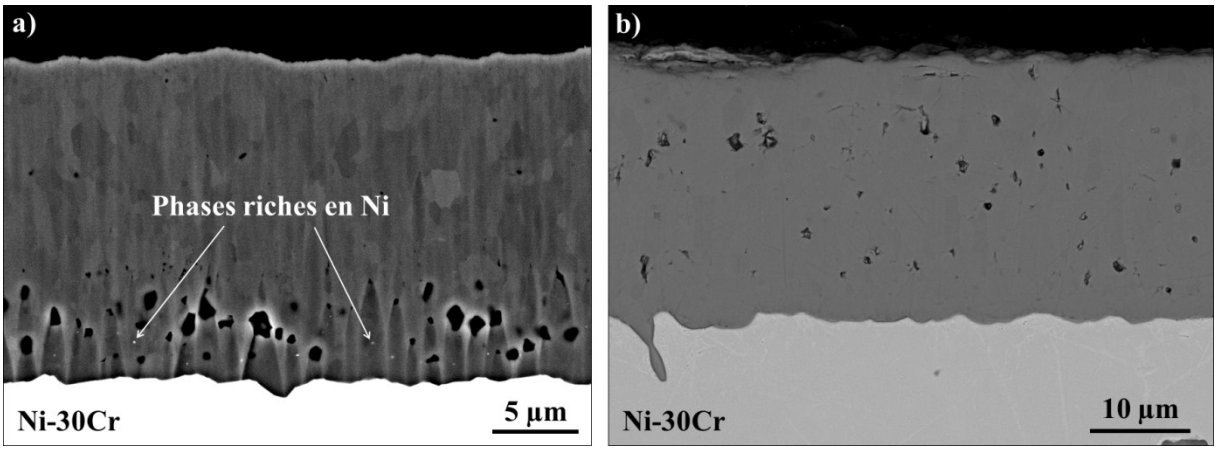


Figure III-6 : Micrographies MEB-BSE en section des couches d'oxyde formées sur Ni-30Cr oxydé (a) pendant 49 h sous 5,9.10^{-3} atm O_2 et (b) pendant 25h sous 2,8.10^{-13} atm O_2

3.2. Faciès de l'alliage après oxydation

La Figure III-7 représente une vue en section (micrographie MEB-BSE) de l'aspect caractéristique de l'alliage sous la couche d'oxyde après oxydation. Un faciès similaire est observé pour chaque $P(O_2)$ testée. La formation de nombreuses porosités apparait clairement dans l'alliage sous l'oxyde. Ces porosités n'étant pas présentes initialement, leur apparition a eu lieu au cours de l'oxydation. La profondeur maximale d'observation de ces porosités ($X_{porosités}$) augmente avec la durée d'oxydation pour chaque atmosphère étudiée. Les valeurs de ces profondeurs d'observation des porosités sont regroupées au paragraphe suivant avec les données caractéristiques des profils de déplétion en chrome (§ III-3.3 - Tableau III-3).

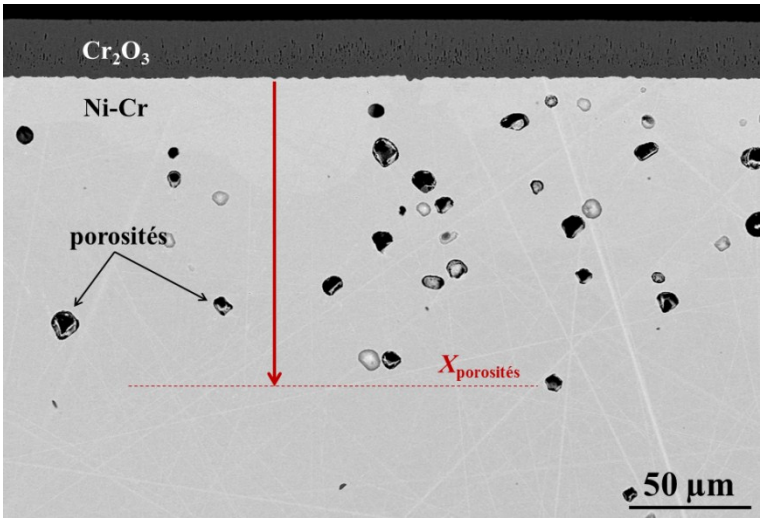


Figure III-7 : Micrographie MEB-BSE en section de l'alliage Ni-30Cr oxydé à 1150°C sous 2,8.10^{-13} atm O_2 pendant 49 h

La présence de porosités dans la matrice métallique d'alliages Ni-Cr a été précédemment reportée par d'autres auteurs [10,11]. La formation de porosités dans un métal ou un alliage est connue pour apparaître lors de l'accumulation de lacunes métalliques sur des puits de défauts tels que les joints de grains ou les boucles de dislocation [12]. Deux sources de création de lacunes peuvent être rencontrées lors de l'oxydation haute température d'un composé métallique. Premièrement, dans le cas d'oxydes dont la croissance est cationique, lorsqu'un atome métallique est incorporé dans l'oxyde depuis le substrat, une lacune métallique est créée à l'interface alliage/oxyde et injectée dans l'alliage si elle n'est pas directement annihilée à cette interface. Deuxièmement, l'oxydation sélective du chrome conduit à une déplétion en chrome dans l'alliage, créant un flux de chrome (J_{Cr}) vers l'interface alliage/oxyde. En parallèle, un profil de nickel symétrique à celui du chrome est ainsi créé et le flux de nickel résultant (J_{Ni}) est orienté vers le cœur de l'alliage puisque les gradients de concentration en chrome et nickel sont égaux mais opposés dans un alliage binaire. Si une différence existe entre les coefficients de diffusion intrinsèque des composants de l'alliage, selon la première loi de Fick, un déséquilibre apparait entre les flux de matières. Afin d'équilibrer ces derniers, un flux de lacunes (J_V) est créé et orienté dans la direction opposée de l'élément diffusant le plus vite. Ce phénomène est connu sous le nom d' « effet Kirkendall » [13]. Dans les alliages Ni-Cr austénitiques, le chrome diffuse plus rapidement que le nickel [14,15]. Les lacunes diffusent donc vers le cœur de l'alliage avec un flux égal à $|J_V| = |J_{Cr} - J_{Ni}|$, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la profondeur de formation des porosités ($X_{porosités}$) avec le temps.

3.3. Déplétion en chrome dans l'alliage

Les profils de déplétion en chrome dans l'alliage après oxydations ont été mesurés par analyses EDS ou WDS et sont présentés sur la Figure III-8.

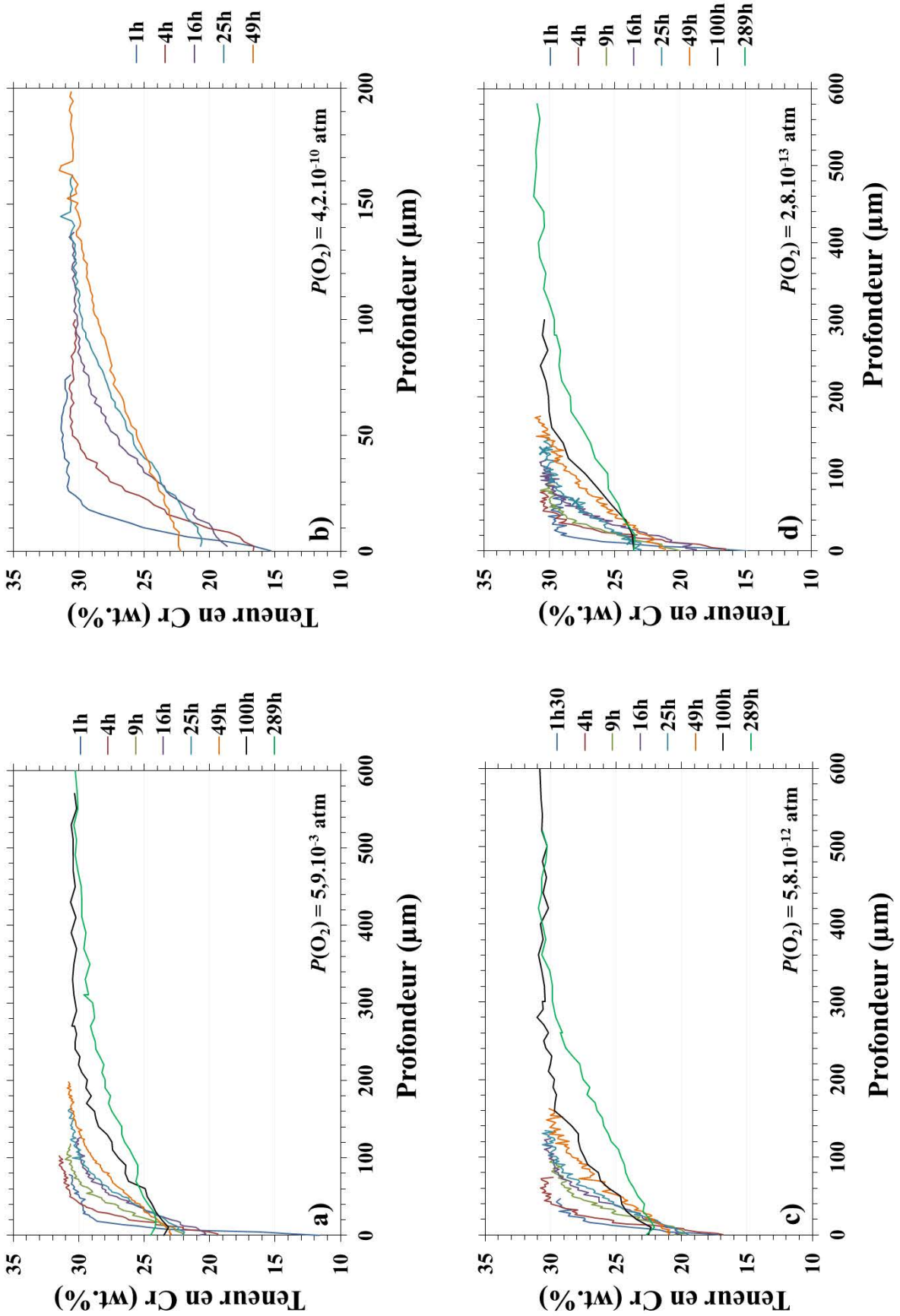


Figure III-8 : Profils de déplétion en chrome dans l'alliage Ni-30Cr après oxydations à 1150°C sous (a) $5{,}9.10^{-3}$ atm O_2 ; (b) $4{,}2.10^{-10}$ atm O_2 ; (c) $5{,}8.10^{-12}$ atm O_2 ; (d) $2{,}8.10^{-13}$ atm O_2

Une comparaison des profils de déplétion après 100 h d'oxydation sous différentes $P(O_2)$ est donnée sur la Figure III-9. Les Figures III-8 et 9 confirment que la consommation du chrome de l'alliage est très similaires quelle que soit la $P(O_2)$.

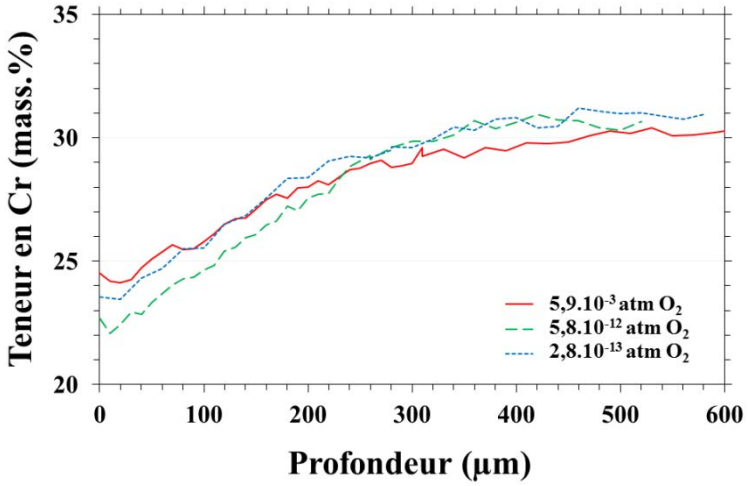


Figure III-9 : Profils de déplétion en chrome dans Ni-30Cr après 100 h d'oxydation à 1150°C sous différentes $P(O_2)$

Ainsi, quelle que soit la $P(O_2)$, les évolutions des profils de déplétion affichent les mêmes caractéristiques :

- la profondeur de déplétion augmente logiquement avec la durée d'oxydation. Elle atteint jusqu'à 500 µm après 289 h d'oxydation à 1150°C,
- la teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde (W_{Cr}^{i}) décroit rapidement au bout d'une heure d'oxydation vers une valeur comprise entre 12 et 15% massiques. Cette teneur augmente ensuite jusqu'à stabilisation vers environ 23% massique après 49 h d'oxydation (Figure III-10). Le système peut alors être considéré comme étant à l'état quasi-stationnaire pour des durées d'oxydation supérieures à 49 h.

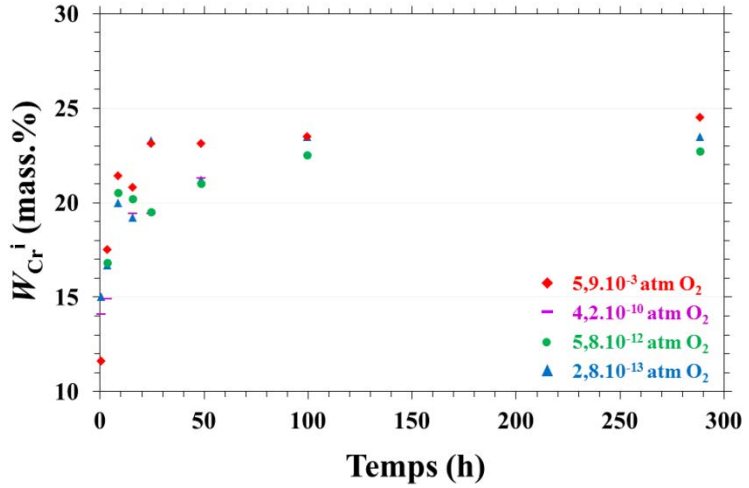


Figure III-10 : Evolution de la teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde du Ni-30Cr oxydé à 1150°C sous les différentes $P(O_2)$ étudiées

Le Tableau III-3 compile les valeurs de teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde (W_{Cr}^{i}), de profondeur de déplétion en chrome (X_{Cr}) et de profondeur de formation des porosités ($X_{porosités}$).

Tableau III-3 : Teneurs en chrome à l'interface alliage/oxyde W_{Cr}^{i}, profondeurs de déplétion en chrome X_{Cr} et profondeurs de formation des porosités $X_{porosités}$ dans l'alliage pour chaque durées et atmosphères étudiées à 1150°C

$P(O_2)$ (atm)		1 h	4 h	9 h	16 h	25 h	49 h	100 h	289 h
$2{,}8.10^{-13}$	W_{Cr}^{i} (mass.%)	15,0	16,7	20,0	19,2	23,3	21,2	23,5	23,5
	X_{Cr} (µm)	≥ 70	80	100	> 110	≥ 140	> 170	300	500
	$X_{porosités}$ (µm)	40	50	90	100	120	120	-	-
$5{,}8.10^{-12}$	W_{Cr}^{i} (mass.%)	17,2*	16,8	20,5	20,2	19,5	21	22,5	22,7
	X_{Cr} (µm)	> 50*	> 70	> 100	> 130	> 140	> 160	300	460
	$X_{porosités}$ (µm)	30*	80	110	120	130	140	180	250
$4{,}2.10^{-10}$	W_{Cr}^{i} (mass.%)	14,1	14,9	-	19,4	19,4	21,3	-	-
	X_{Cr} (µm)	70	70	-	> 130	≥ 160	≥ 200	-	-
	$X_{porosités}$ (µm)	-	60	-	110	-	130	-	-
$5{,}9.10^{-3}$	W_{Cr}^{i} (mass.%)	11,6	17,5	21,4	20,8	23,1	23,1	23,5	24,5
	X_{Cr} (µm)	80	100	120	130	≥ 180	≥ 200	300	500
	$X_{porosités}$ (µm)	-	70	-	-	160	170	180	250

*1 h 30

4. Cinétique d'oxydation

Les cinétiques de croissance des couches de Cr_2O_3 formées sur l'alliage Ni-30Cr après oxydations sont présentées sur la Figure III-11. Pour cette température de 1150°C, la variation de l'épaisseur d'oxyde formé est similaire quelle que soit la $P(O_2)$ étudiée (de 10^{-13} à 10^{-3} atm O_2).

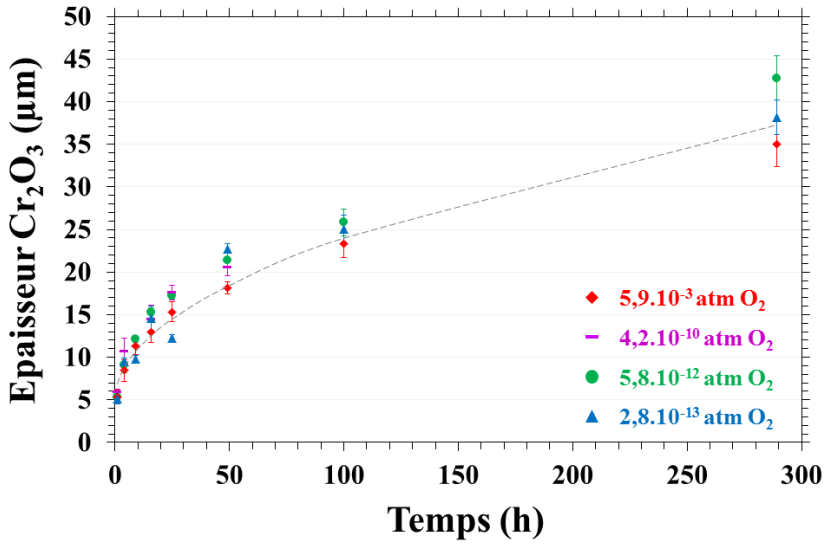


Figure III-11 : Evolution des épaisseurs de Cr_2O_3 formé après oxydations de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C sous les différentes $P(O_2)$ étudiées (le tracé en pointillés représente une courbe parabolique avec k_{pe} = 5,0.10^{-12} cm^2/s)

Les résultats expérimentaux peuvent être modélisés à l'aide de la loi complète d'oxydation (Équation III-2) [16] en représentant la durée d'oxydation en fonction de l'épaisseur d'oxyde formé (Figure III-12) :

$$t = A + Bx + Cx^2$$ **Équation III-2**

où t est la durée d'oxydation en s et x est l'épaisseur d'oxyde formé en cm. Le coefficient C permet de remonter à la constante d'oxydation parabolique k_{pe}, exprimée en cm^2/s :

$$C = \frac{1}{2k_{pe}}$$ **Équation III-3**

L'utilisation de cette méthode analytique permet de déterminer la constante d'oxydation parabolique en s'affranchissant de la prise de masse lors de l'oxydation au cours du régime transitoire [16].

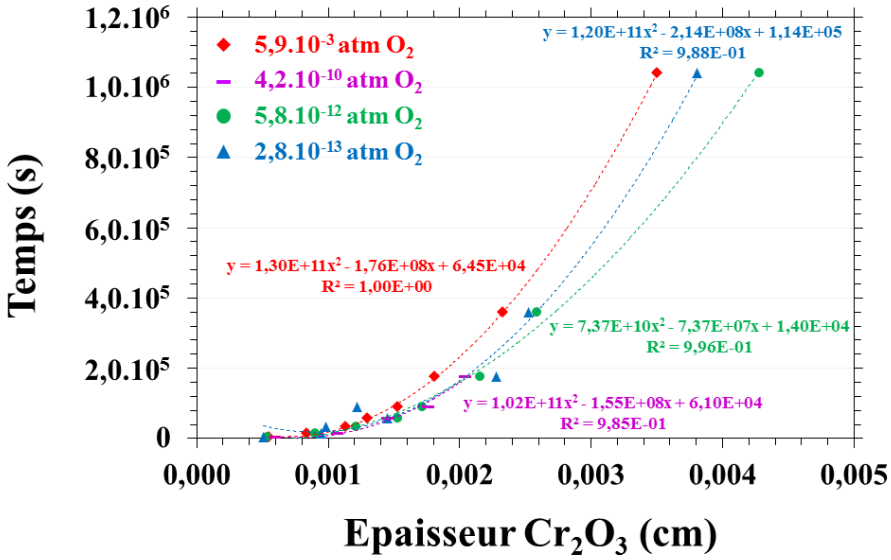


Figure III-12 : Ajustements paraboliques (Équation III-2) des cinétiques d'oxydations expérimentales de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C pour les différentes $P(O_2)$ étudiées

Les constantes ainsi obtenues par l'ajustement de la loi parabolique (Équation III-2) sur les points expérimentaux sont listées dans le Tableau III-4. Malgré la large gamme de $P(O_2)$ étudiée, les valeurs de k_{pe} sont proches et dans le même ordre de grandeur quelle que soit la $P(O_2)$. En moyenne, la constante d'oxydation parabolique de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C sous 10^{-13} à 10^{-3} atm O_2 est de $5{,}0.10^{-12}$ cm²/s.

Tableau III-4 : Constantes d'oxydation parabolique pour l'alliage Ni-30Cr oxydé à 1150°C sous les différentes $P(O_2)$

$P(O_2)$ (atm)	$2{,}8.10^{-13}$	$5{,}8.10^{-12}$	$4{,}2.10^{-10}$	$5{,}9.10^{-3}$	Moyenne
k_{pe} (cm²/s)	$4{,}3.10^{-12}$	$6{,}9.10^{-12}$	$5{,}1.10^{-12}$	$3{,}8.10^{-12}$	$5{,}0.10^{-12}$

A l'aide de l'Équation III-4, il est possible d'estimer la variation de la constante d'oxydation parabolique avec le temps (Figure III-13). Concrètement, l'Équation III-4 représente la pente entre deux points sur un tracé de l'épaisseur en fonction de la racine du temps. L'utilisation de l'Équation III-2 n'est pas possible pour déterminer la variation de la constante k_{pe} avec le temps en raison du faible nombre de points expérimentaux à disposition [16].

$$k_{pe} = \frac{1}{2}\left(\frac{x_{n+1} - x_n}{\sqrt{t_{n+1}} - \sqrt{t_n}}\right)^2$$ **Équation III-4**

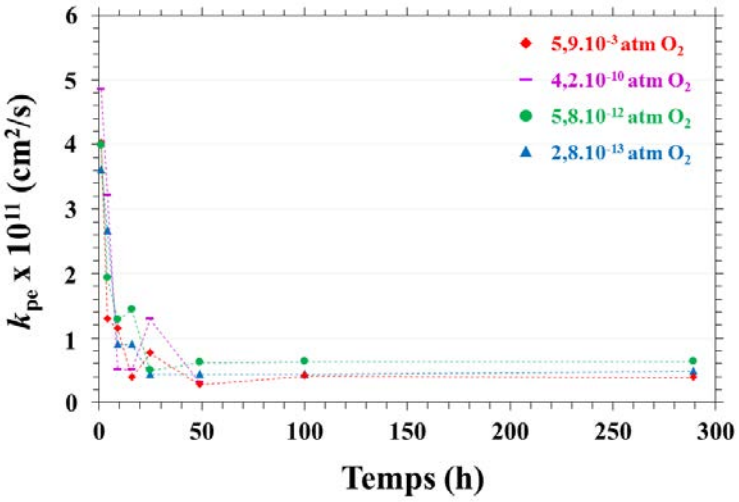


Figure III-13 : Evolution avec le temps des constantes d'oxydation parabolique de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C sous les différentes $P(O_2)$

Il apparaît que les valeurs de k_{pe} « instantané » sont élevées au cours des premières heures d'oxydation puis décroissent rapidement pour se stabiliser après plus de 25-49 h d'oxydation (Tableau III-5). Cette durée correspond ainsi à l'apparition du régime quasi-stationnaire dans les conditions d'oxydation utilisées ici et est en accord avec celle déduite au paragraphe précédent (§ III-3.3) à partir des profils de déplétion en chrome dans l'alliage.

Les valeurs de k_{pe} « instantané » pendant ce régime sont par ailleurs en très bon accord avec les valeurs de k_{pe} obtenues avec la loi complète.

Tableau III-5 : Evolution avec le temps des constantes d'oxydation parabolique ($10^{12}*k_{pe}$) pour l'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C sous les différentes $P(O_2)$

$P(O_2)$ (atm)	0–1 h	1–4 h	4–9 h	9–16 h	16–25 h	25–49 h	49–100 h	100–289 h
$5{,}9.10^{-3}$	40,2	13,0	11,4	3,9	7,7	2,7	4,2	3,9
$4{,}2.10^{-10}$	48,5	32,1	5,1	5,1	13,0	3,2	-	-
$5{,}8.10^{-12}$	39,8	19,2	12,8	14,4	4,9	6,2	6,3	6,3
$2{,}8.10^{-13}$	36,0	26,6	9,0	9,0	4,3	4,3	4,3	4,8
Moyenne	41,2	22,7	9,6	8,1	7,5	4,1	4,9	5,0
Ecart type	5,3	8,4	3,4	4,7	4,0	1,6	1,2	1,2

Les valeurs de k_{pe} obtenues dans ce travail sont maintenant comparées aux données relatives à l'oxydation des alliages chromino-formeurs, rassemblées au chapitre I (Figure I-3), sur la Figure III-14. Les constantes d'oxydation parabolique de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C entre 10^{-13} et 10^{-3} atm O_2 sont faibles et donc en accord avec la littérature pour une composition

« optimale » entre 25 et 30% de chrome. Pour la composition Ni-30Cr, il semble que les cinétiques d'oxydation établies à haute $P(O_2)$ ($\geq$ 0,1 atm) [17,18,19], et plus particulièrement [20,27], soient supérieures à celles trouvées dans ce travail pour des $P(O_2)$ intermédiaires. Avec des mélanges gazeux CO_2/CO imposant de faibles $P(O_2)$ (10^{-18} à 10^{-15} atm O_2 entre 900 et 1050°C), Ramanarayanan *et al.* [21] ont également obtenu des cinétiques d'oxydation plus élevées. Cependant la nature de l'atmosphère utilisée peut avoir une influence sur l'oxydation puisque le carbone peut s'incorporer dans la couche d'oxyde [34].

Au terme des comparaisons avec la littérature concernant les cinétiques d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr, il est toujours difficile d'établir des conclusions définitives quant à l'effet de la $P(O_2)$ sur une plus large gamme de pressions d'oxygène et de température. De nombreux facteurs peuvent en effet affecter les cinétiques et/ou mécanismes déterminés, par exemple, de manière non exhaustive :

- la nature de l'environnement gazeux,
- la microstructure de l'alliage,
- la microstructure de l'oxyde,
- l'état de surface de l'échantillon,
- la pression partielle d'oxygène,
- la méthode analytique choisie pour la détermination des cinétiques,
- la composition de l'alliage,
- la température, etc.

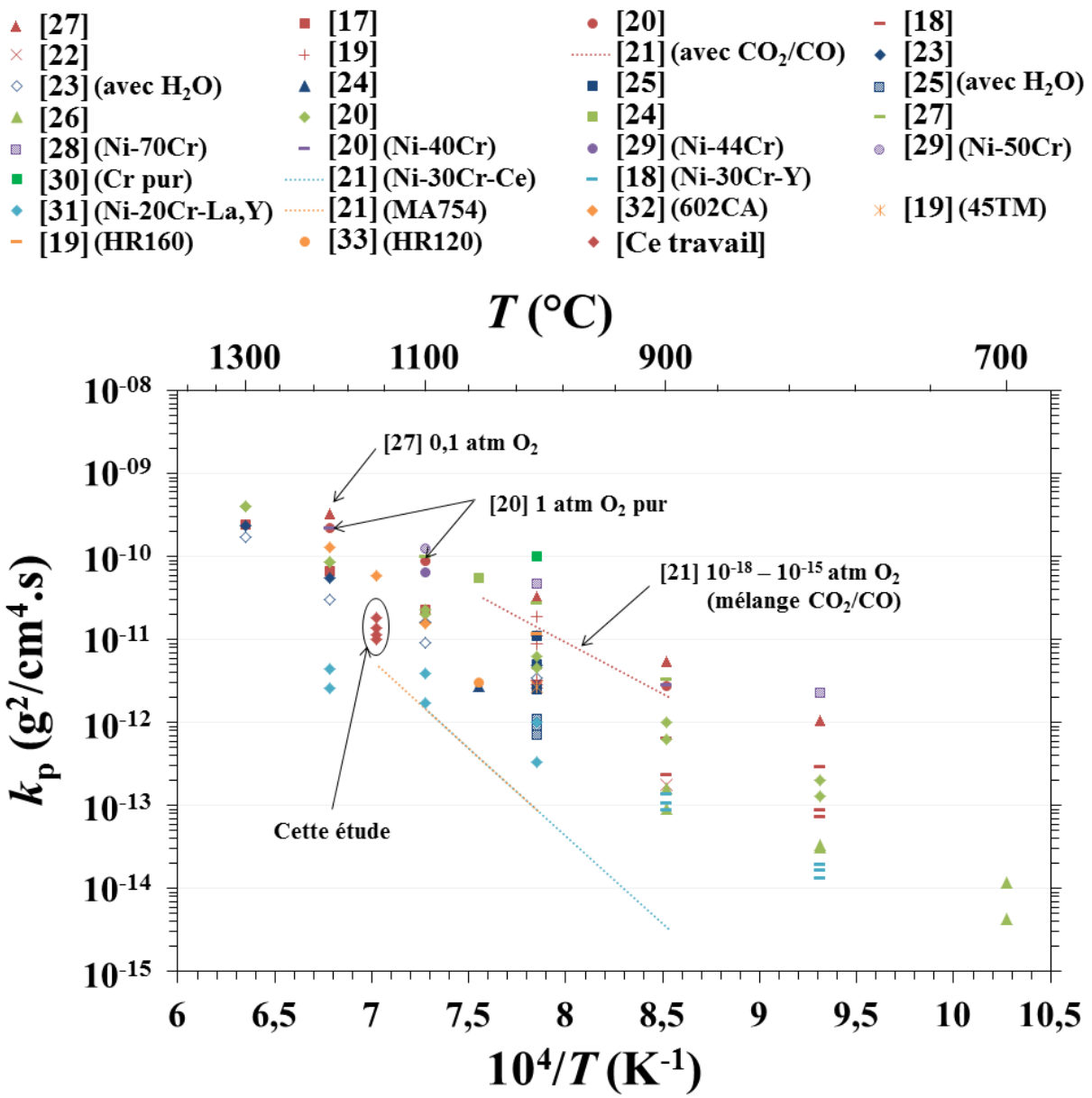


Figure III-14 : Comparaison des constantes d'oxydation parabolique obtenues dans ce travail avec les données sur l'oxydation d'alliages chromino-formeurs disponibles dans la littérature (cf. § I-1.2.1 pour les conditions d'oxydation) (symboles rouges pour Ni-30Cr ; bleu marine pour Ni-25Cr ; vert clair pour Ni-20Cr ; violet pour Ni-Cr avec ≥40%Cr ; cyan pour Ni-Cr avec addition d'éléments réactifs ; orange pour les alliages commerciaux)

5. Mécanisme d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr

Cette partie s'attache à identifier les mécanismes d'oxydation de l'alliage, plus particulièrement en termes d'équilibre et de diffusion des défauts ponctuels au sein de la couche d'oxyde.

5.1. Sens de croissance de l'oxyde

Des essais de marquage à l'or ont été tout d'abord entrepris afin de déterminer le sens de croissance des couches d'oxyde sous les différentes pressions d'oxygène étudiées. Dans le but d'éviter la diffusion de l'or déposé, une légère oxydation (3 h à 700°C sous air) est effectuée avant le dépôt d'une couche d'or d'environ 15 nm. Cette préoxydation conduit à la formation d'une fine couche d'oxyde d'environ 100 nm. Différentes durées d'oxydation ont ensuite été réalisées :

- 9 h pour toutes les $P(O_2)$ étudiées ;
- 10 min sous $2{,}8.10^{-13}$ et $5{,}9.10^{-3}$ atm O_2.

Les micrographies MEB (mode BSE) des sections des couches d'oxyde indiquant la position des marqueurs d'or après 10 minutes et 9 heures d'oxydation sous $2{,}8.10^{-13}$ et $5{,}9.10^{-3}$ atm O_2 sont représentées sur la Figure III-15. Les observations des échantillons oxydés sous $5{,}8.10^{-12}$ et $4{,}2.10^{-10}$ atm O_2 ont donné les mêmes résultats. Les micrographies ne sont donc pas présentées pour ces deux pressions d'oxygène intermédiaires.

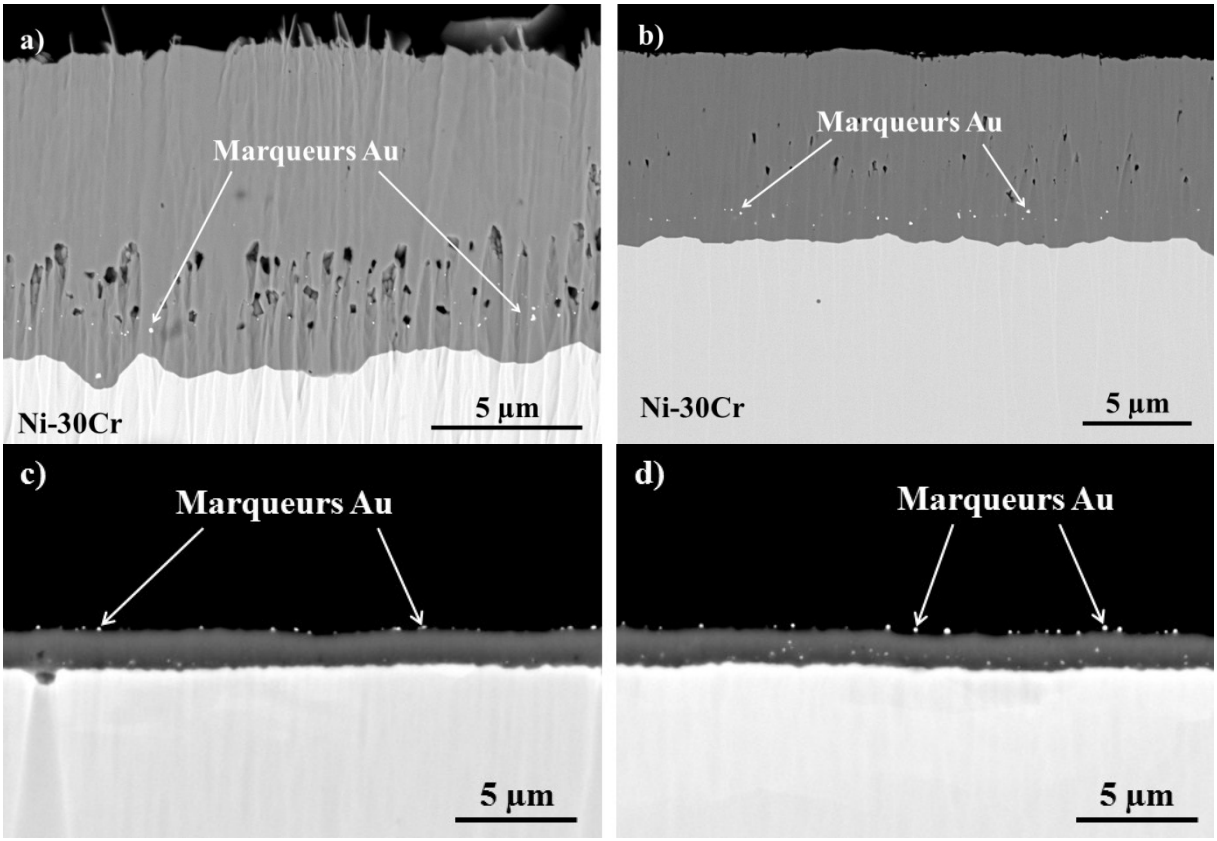


Figure III-15 : Micrographies MEB-BSE en section des couches d'oxyde formées avec marqueurs d'or inertes sur l'alliage Ni-30Cr oxydé à 1150°C (a) 9 h sous $5{,}9.10^{-3}$ atm O_2 ; (b) 9 h sous $2{,}8.10^{-13}$ atm O_2 ; (c) 10 min sous $5{,}9.10^{-3}$ atm O_2 ; (d) 10 min sous $2{,}8.10^{-13}$ atm O_2

Premièrement, sur les Figure III-15c et d, les analyses EDS ont montré que les phases claires visibles à l'intérieur de la couche sont riches en nickel, et donc certainement des phases métalliques issues de l'alliage ou alors des oxydes de type NiO ou $NiCr_2O_4$.

Deuxièmement, les micrographies de la Figure III-15 indiquent que, quelle que soit la $P(O_2)$, les marqueurs d'or se retrouvent à la même position pour une même durée d'oxydation. Après 10 minutes d'oxydation (correspondant à la formation d'une couche de Cr_2O_3 de 1 à 2 µm), les marqueurs d'or se situent à l'interface oxyde/atmosphère, signifiant que la croissance de l'oxyde s'est faite par diffusion anionique d'oxygène. Pour des oxydations de plus longues durées (9 h), les marqueurs d'or sont positionnés à environ 1 à 2 µm de l'interface alliage/oxyde. L'épaisseur « anionique » de 1 à 2 µm séparant les marqueurs de cette interface est ainsi conservée. Pour les temps longs, la croissance se fait donc par diffusion cationique de chrome au travers de la couche.

Des résultats comparables ont été obtenus par L. Aranda au laboratoire [35] : suite à l'oxydation d'un alliage Ni-30Cr à 1100°C pendant 46 h sous air, des marqueurs d'or ont également été retrouvés à environ 2 µm de l'interface alliage/oxyde pour épaisseur d'oxyde d'environ 12 µm. Cette observation traduit aussi une diffusion cationique avec une petite contribution anionique. En revanche, à 900°C pendant 46 h, les marqueurs ont été retrouvés à l'interface oxyde/atmosphère d'une couche d'environ 2 µm, traduisant une diffusion anionique.

Différentes études sont disponibles dans la littérature sur le mécanisme de croissance. En se limitant au cas de tests d'oxydations sous oxygène, les résultats restent contradictoires :

- Zurek *et al.* [36] ont déterminé une croissance cationique à l'aide de traceurs isotopiques O^{18} sur un alliage Ni-25Cr oxydé à 1050°C sous Ar-20%O_2 pendant 2 h 30.
- Ecer et Meier [29] mentionnent une croissance cationique, déterminée par marquage au platine. Toutefois ils ne présentent pas de micrographies avec la position précise de ces marqueurs, ni les conditions exactes de essais avec marqueurs (études réalisées entre 800 et 1100°C, pendant 1 min à 90 h).
- Beske *et al.* [37] ont trouvé par expériences de traceurs isotopiques O^{18}, une contribution cationique et anionique suite à l'oxydation d'un alliage Ni-25Cr à 1000°C pendant 12 h. La formation d'un spinelle $NiCr_2O_4$ en surface de l'oxyde a toutefois été reportée.

- Ledoux *et al.* [33] ont déterminé une croissance anionique sur l'alliage HR120 oxydé à 1050°C sous air pendant 4 h à 6 h. Les deux méthodes (marquage à l'or et traceurs isotopiques O^{18}) ont été mises en œuvre et ont abouti au même constat. La formation d'un spinelle ($MnCr_2O_4$) a également été reportée dans ce cas.
- Poulain *et al.* [38] ont étudié l'oxydation de chrome pur à 300°C sous 2.10^{-9} à 2.10^{-8} atm O_2. Leurs expériences de traceurs isotopiques ont abouti à la mise en évidence d'un mécanisme de diffusion anionique.

Au regard de la littérature, il est difficile d'affirmer quelles sont les origines de ces différences de mécanismes (température, épaisseur d'oxyde, régime transitoire…). Néanmoins, dans le cas présent, les résultats obtenus laissent transparaître que la pression d'oxygène n'influe pas sur le sens de croissance de l'oxyde à 1150°C. En revanche, le mécanisme de croissance évolue avec la durée d'oxydation (ou l'épaisseur d'oxyde). Les résultats laissent supposer que les premiers instants d'oxydation (environ 10 min) sont caractérisés par une croissance anionique alors que pour des temps longs, la croissance se fait par diffusion cationique de chrome au travers de la couche. Pour cette étude, une croissance cationique de l'oxyde sera donc considérée.

5.2. Structure de défauts ponctuels des couches d'oxyde Cr_2O_3

La connaissance de la structure de défauts ponctuels des couches d'oxyde Cr_2O_3 formées par oxydation de l'alliage Ni-30Cr est nécessaire pour l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus et la proposition d'un mécanisme de croissance. Aussi, les pressions d'oxygène (à l'interface oxyde-atmosphère) qui seraient imposées par les tampons métal-oxyde et oxyde-oxyde utilisés dans ce travail ont été reportées sur le diagramme de Brouwer donné par Su et Simkovich [39] (Figure III-16). La pression d'oxygène à l'interface alliage-oxyde est imposée par l'équilibre Ni-Cr/Cr_2O_3 (Équation III-5).

$$\Delta_r G^\circ = RT \ln \frac{a_{Cr_2O_3}^{2/3}}{a_{Cr}^{4/3} . a_{O_2}} \qquad \textbf{Équation III-5}$$

Avec $\Delta_r G^\circ$ la variation d'enthalpie libre de réaction standard en J/mol.K et a_i l'activité du composé i. La pression d'oxygène à l'interface alliage-oxyde a été calculée à l'aide du logiciel

HSC [4,6,8] et de l'Équation III-5. En considérant la teneur interfaciale en chrome dans l'alliage égale à 23% massique (valeur prise à l'état quasi-stationnaire, (cf. § III-3.3)), l'activité en chrome vaut 0,29 (déterminée avec le logiciel Thermo-Calc, base de données SSOL4 [40]). La pression d'oxygène à l'interface alliage/oxyde calculée avec l'Équation III-5 est donc égale à $9{,}6.10^{-19}$ atm.

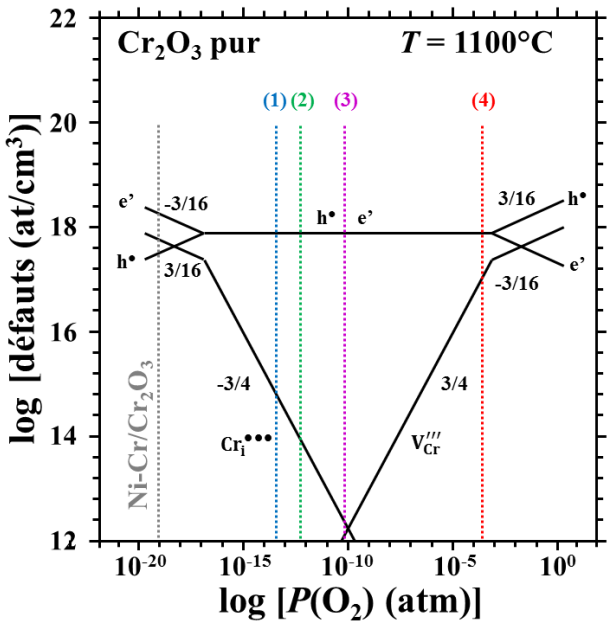


Figure III-16 : Diagramme de Brouwer de Cr_2O_3 selon Su et Simkovich [39]

Un gradient de $P(O_2)$ dans la couche d'oxyde est ainsi imposé par la différence de pression d'oxygène entre l'interface Ni-Cr/Cr_2O_3 et les pressions d'oxygène externes, imposées par les tampons métal-oxyde ou oxyde-oxyde. D'après la Figure III-16, il apparait que dans le cas des trois $P(O_2)$ externes les plus faibles (1-3), le défaut cationique majoritaire à travers toute la couche d'oxyde est l'espèce chrome interstitiel (Cr_i), correspondant ainsi à une semi-conduction de type n. En revanche, dans le cas de la $P(O_2)$ externe la plus forte (4), les interstitiels de chrome ne sont majoritaires que dans une partie interne de la couche d'oxyde, à proximité de l'interface alliage/oxyde. Au sein de la partie externe de la couche, les lacunes de chrome (V_{Cr}) sont les défauts cationiques majoritaires. Une structure semi-conductrice duplexe (n + p) est donc présente pour cette haute $P(O_2)$. La Figure III-16 ne présente que l'équilibre des défauts cationiques, il faut cependant garder à l'esprit que les défauts anioniques (lacunes d'oxygène à faibles $P(O_2)$ et oxygènes interstitiels à hautes $P(O_2)$) peuvent coexister avec les autres défauts cationiques [41].

5.3. Mécanisme de croissance de l'oxyde

5.3.1. Nature du défaut ponctuel contrôlant la cinétique d'oxydation

D'après la théorie de l'oxydation de Wagner, la constante d'oxydation parabolique, k_{pe}, peut varier avec la pression d'oxygène externe selon la nature du défaut dont la diffusion contrôle la cinétique d'oxydation. Les essais de marquage à l'or ont montré que la croissance s'effectuait par diffusion cationique de chrome. Par conséquent, en considérant des espèces triplement chargées, la constante k_{pe} peut être exprimée par l'Équation III-6 dans le cas de lacunes de chrome (V_{Cr}''') ou par l'Équation III-7 dans le cas d'interstitiels de chrome ($Cr_i^{\circ\circ\circ}$) (dans le cas d'un semi-conducteur électronique intrinsèque) [42].

V_{Cr}''' $$k_{pe} = \text{const.}\left[(P_{O_2}^{ext})^{3/4} - \left(P_{O_2}^{int}\right)^{3/4}\right]$$ **Équation III-6**

$Cr_i^{\circ\circ\circ}$ $$k_{pe} = \text{const.}\left[\left(\frac{1}{P_{O_2}^{int}}\right)^{\frac{3}{4}} - \left(\frac{1}{P_{O_2}^{ext}}\right)^{\frac{3}{4}}\right]$$ **Équation III-7**

La pression d'oxygène interne étant inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la pression d'oxygène externe (Figure III-16), la constante k_{pe} ne dépend pas de la $P(O_2)$ externe dans le cas des interstitiels de chrome. Une augmentation de la constante k_{pe} avec la pression d'oxygène n'est attendue que dans le cas d'une cinétique gouvernée par la diffusion de lacunes de chrome.

Les valeurs de k_{pe} déterminées dans ce travail ont donc été reportées en fonction des pressions d'oxygène utilisées sur la Figure III-17. Les droites en pointillés représentent l'évolution théorique pour chaque type de défaut. Il apparait clairement que la constante d'oxydation parabolique est indépendante de la pression d'oxygène. Il peut donc être conclu que la diffusion d'interstitiels de chrome gouverne la cinétique d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C dans la gamme de $P(O_2)$ étudiée, de 10^{-13} à 10^{-3} atm O_2.

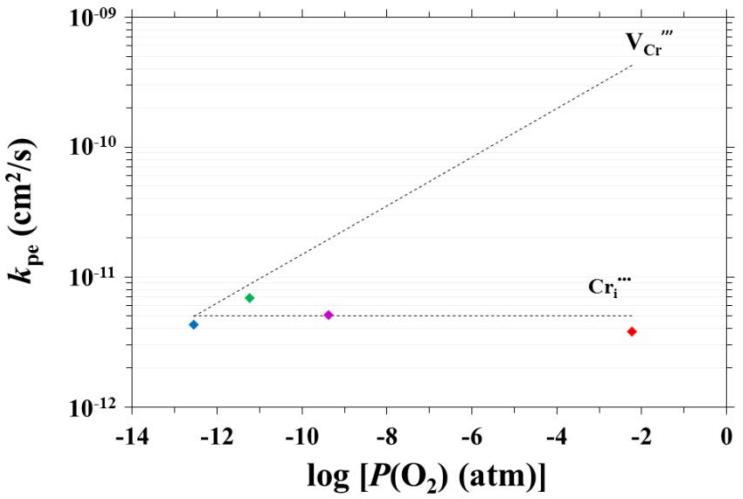


Figure III-17 : Evolution des constantes paraboliques d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C en fonction de la pression d'oxygène

Le résultat obtenu est en accord avec les domaines de prédominance pour les différents mécanismes cationiques établis au chapitre bibliographique (Figures I-6 et III-18).

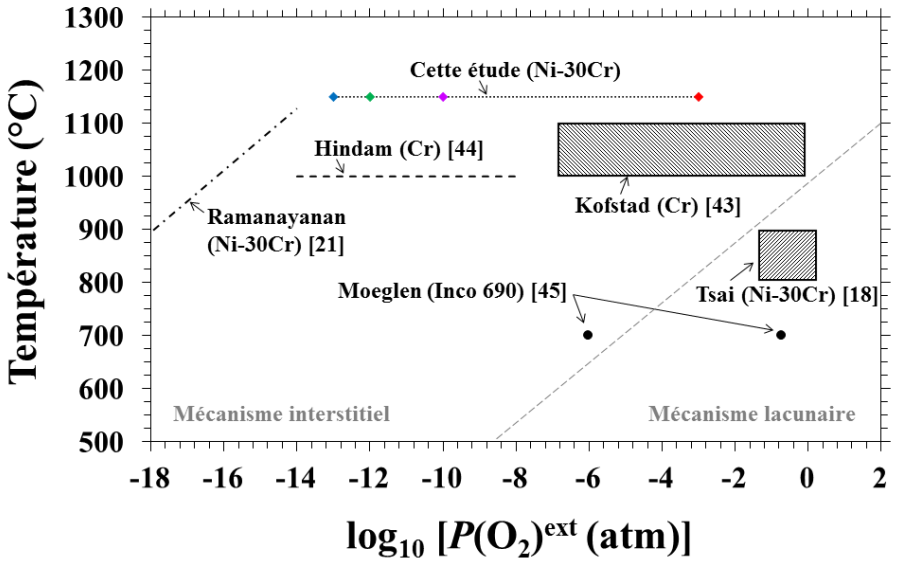


Figure III-18 : Mécanismes de diffusion cationique (interstitiel et lacunaire) d'alliages chromino-formeurs déterminé dans cette étude et par d'autres auteurs en fonction de la température et de la pression d'oxygène externe

En conclusion, à haute pression d'oxygène, même si le diagramme de Brouwer indique l'existence d'une concentration prédominante de lacunes de chrome à proximité de l'interface externe, la limitation cinétique de la croissance de la couche d'oxyde peut toutefois être liée à la diffusion des interstitiels de chrome à haute température.

5.3.2. Détermination du coefficient de diffusion du chrome dans l'oxyde

Le coefficient de diffusion du chrome dans la couche d'oxyde peut être déterminé à partir du calcul de la perméabilité du chrome, $\bar{D}_{Cr}N_{Cr_i}^{int}$ dans la couche. $N_{Cr_i}^{int}$ est la concentration en interstitiels de chrome dans l'oxyde à proximité de l'interface alliage/oxyde et $\bar{D}_{Cr}$ est le coefficient de diffusion intrinsèque du chrome dans Cr_2O_3. Cette perméabilité peut être évaluée de deux manières différentes :

(i) La première est reliée à la constante k_{pe} selon l'Équation III-8 [46] :

$$k_{pe} = \Omega \bar{D}_{Cr} \Delta N_{Cr_i} \qquad \textbf{Équation III-8}$$

où Ω est le volume d'oxyde créé par un atome de chrome diffusant ($2{,}4.10^{-23}$ cm^3/at) et ΔN_{Cr_i} est la différence de concentration en interstitiels de chrome entre les interfaces interne et externe de la couche d'oxyde (exprimée en at/cm^3). La concentration en interstitiels de chrome étant très faible à l'interface externe (Figure III-16), le terme ΔN_{Cr_i} peut être simplifié et écrit $N_{Cr_i}^{int}$ qui représente la concentration des interstitiels de chrome à l'interface alliage/oxyde.

Avec la valeur moyenne des constantes k_{pe} obtenues dans ce travail ($5{,}0.10^{-12}$ cm^2/s), le calcul de l'Équation III-8 mène à une valeur de perméabilité du chrome dans la couche d'oxyde, $\bar{D}_{Cr}N_{Cr_i}^{int}$, égale à $2{,}1.10^{11}$ at/cm.s à 1150°C.

(ii) La seconde méthode consiste à supposer qu'à l'état quasi-stationnaire, le flux de chrome dans l'alliage vers l'interface alliage/oxyde est égal au flux de chrome à travers la couche d'oxyde. Ces flux sont exprimés par la première loi de Fick :

$$J_{Cr}^{all}\Big|_{x=0} = -\tilde{D}_{Ni-30Cr} \frac{\partial N_{Cr}^{all}}{\partial x_{all}}\Bigg|_{x=0} = J_{Cr}^{ox} = -\bar{D}_{Cr} \frac{\partial N_{Cr_i}^{ox}}{\partial x_{ox}} \qquad \textbf{Équation III-9}$$

où les flux sont exprimés en at/cm^2.s et les concentrations en at/cm^3. $\tilde{D}_{Ni\text{-}30Cr}$ est le coefficient d'interdiffusion du chrome dans l'alliage.

Pour le calcul de l'Équation III-9, la valeur du coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}_{Ni\text{-}30Cr}$ est égale à $1{,}2.10^{-10}$ cm^2/s. Le calcul de ce coefficient est détaillé dans la suite de ce chapitre (§ III-6.1).

Le gradient de concentration en chrome dans l'alliage, à proximité de l'interface alliage/oxyde est déterminé à partir des profils de déplétion en chrome (§ III-3.3). Par exemple, après 49 h d'oxydation, une différence de 2% massique approximativement est observée sur les 20 premiers micromètres en moyenne (Figure III-8). Le gradient de concentration en chrome, considéré constant sur les vingt premiers micromètres dans l'alliage, vaut donc $-7{,}9.10^{23}$ at/cm^4. L'épaisseur moyenne d'oxyde correspondante, x_{ox}, est prise égale à 21 µm (Figure III-11) et le gradient en chrome interstitiel est considéré constant dans l'oxyde. Le calcul avec l'Équation III-9 mène ainsi à une valeur de perméabilité du chrome égale à $2{,}0.10^{11}$ at/cm.s à 1150°C.

Les deux méthodes sont ainsi cohérentes entre elles et donnent des résultats proches. La perméabilité du chrome dans la couche d'oxyde, $\bar{D}_{Cr}.N_{Cr_i}^{int}$, à 1150°C est donc considérée approximativement égale à 2.10^{11} at/cm.s.

Dans le but d'isoler le coefficient de diffusion du chrome et de le comparer avec les données de coefficient de diffusion de traceur de la littérature rassemblées au chapitre bibliographique (Figure I-7), le coefficient de diffusion intrinsèque du chrome, $\bar{D}_{Cr}$, doit être exprimé en fonction du coefficient de diffusion de traceur, D^*_{Cr}.

Le flux de chrome dans la couche d'oxyde peut être exprimé par la première loi de Fick (Équation III-9). Cependant, dans une couche d'oxyde, le gradient de potentiel chimique est la force motrice réelle de la diffusion du chrome. Ce flux de chrome (en at/cm^2.s) s'exprime donc [47] :

$$J_{Cr}^{ox} = -B_{Cr}N_{Cr}\frac{\partial \mu_{Cr}}{\partial x} \qquad \textbf{Équation III-10}$$

où N_{Cr} est la concentration totale en chrome dans l'oxyde, égale à 4.10^{22} at/cm^3. B_{Cr} est la mobilité du chrome. Celle-ci est reliée au coefficient de diffusion de traceur du chrome, D^*_{Cr}, par la relation de Nernst-Einstein :

$$D_{Cr}^* = B_{Cr}RT \qquad \textbf{Équation III-11}$$

où R est la constante des gaz parfaits (en J/mol.K) et T est la température en K.

Par identification dans les Equations III-9 à 11, la relation entre les coefficients de diffusion intrinsèque et de traceur est :

$$\overline{D}_{\mathrm{Cr}} = D^{*}_{\mathrm{Cr}} \frac{N_{\mathrm{Cr}}}{RT} \frac{\partial \mu_{\mathrm{Cr}}}{\partial N_{\mathrm{Cr_i}}}$$ **Équation III-12**

Le potentiel chimique du chrome μ_{Cr} dans l'oxyde Cr_2O_3 est relié au potentiel chimique de l'oxygène μ_{O} par la relation de Gibbs-Duhem (à température et pression totale constantes) :

$$2\mathrm{d}\mu_{\mathrm{Cr}} + 3\mathrm{d}\mu_{\mathrm{O}} = 0$$ **Équation III-13**

De plus, le potentiel chimique de l'oxygène est donné en fonction de la pression d'oxygène par la relation suivante :

$$\mu_{\mathrm{O}} = \mu^{\circ}_{\mathrm{O}} + \frac{1}{2} RT \ln P_{\mathrm{O_2}}$$ **Équation III-14**

Ensuite, par recombinaison avec les Equations III-13 et 14, l'Équation III-12 devient, après réarrangement (à température et pression totale constantes) :

$$\overline{D}_{\mathrm{Cr}} = D^{*}_{\mathrm{Cr}} \left(-\frac{3}{4} \frac{N_{\mathrm{Cr}}}{P_{\mathrm{O_2}}} \frac{\mathrm{d}P_{\mathrm{O_2}}}{\mathrm{d}N_{\mathrm{Cr_i}}} \right)$$ **Équation III-15**

Si l'on considère la formation d'interstitiels de chrome, leur concentration peut être exprimée en fonction de la pression d'oxygène. En considérant que les défauts de chrome soient triplement chargés et que les défauts électroniques prédominent, cette concentration est donnée par l'Équation III-16 [42] (cf. § I-1.2.2) :

$$N_{\mathrm{Cr_i}} = \left(\frac{K_{\mathrm{Cr_i}}}{K_{\mathrm{i}}^{3/2}} \right) P_{\mathrm{O_2}}^{-3/4}$$ **Équation III-16**

où $K_{\mathrm{Cr_i}}$ est la constante d'équilibre de la réaction de formation des interstitiels de chrome. K_{i} est la constante d'équilibre d'ionisation intrinsèque. En insérant l'Équation III-16 et sa forme dérivée dans l'Équation III-15, dans le but de remplacer les termes $P_{\mathrm{O_2}}$ et $\mathrm{d}P_{\mathrm{O_2}}$, la relation entre les coefficients de diffusion intrinsèque et de traceur devient, après réarrangement :

$$N_{\mathrm{Cr_i}} \overline{D}_{\mathrm{Cr}} = N_{\mathrm{Cr}} D^{*}_{\mathrm{Cr}}$$ **Équation III-17**

En insérant l'Équation III-17 dans l'Équation III-8 ou l'Équation III-9, il est possible de calculer le coefficient de diffusion de traceur de chrome. Par ailleurs, en combinant les Equations III-8 et 17, et puisque Ω est l'inverse de N_{Cr}, il apparait que le coefficient de

diffusion de traceur de chrome est égal à la constante k_{pe}. Ceci est un cas particulier lorsque l'oxyde est un semi-conducteur électronique. Dans le cas d'un semi-conducteur ionique, un développement similaire amène à une modification de l'Équation III-17 vers la forme suivante :

$$N_{\mathrm{Cr_i}}\overline{D}_{\mathrm{Cr}} = (1+z)N_{\mathrm{Cr}}D^*_{\mathrm{Cr}} \qquad \textbf{Équation III-18}$$

où z est la charge effective des interstitiels de chrome.

Finalement à partir des Equations III-8 et 17, le coefficient de diffusion de traceur de chrome dans la couche d'oxyde est égal à $5{,}0.10^{-12}$ cm^2/s. Cette valeur est en très bon accord avec celle obtenue par Hagel et Seybolt [48] sur polycristal de Cr_2O_3 ($2{,}4.10^{-12}$ cm^2/s) et en parfait accord avec celle obtenue par Kofstad et Lillerud [49]. En effet, ces derniers ont déterminé la variation du coefficient d'autodiffusion du chrome dans une couche de Cr_2O_3 en considérant le même modèle électronique que dans cette étude (diffusion d'interstitiels de chrome avec une prédominance de défauts électroniques). Leurs calculs ont conduit à une loi d'Arrhénius :

$$D_{Cr} = 5{,}0.10^{-3}\exp\left(-\frac{245000}{RT}\right) \qquad \textbf{Équation III-19}$$

A 1150°C, l'Équation III-19 donne un coefficient d'autodiffusion égal à $5{,}1.10^{-12}$ cm^2/s, très proche de la valeur déterminée dans ce travail.

En conclusion, le coefficient de diffusion de traceur de chrome dans la couche de Cr_2O_3 à 1150°C a pu être évalué à $5{,}0.10^{-12}$ cm^2/s. Une valeur de cet ordre de grandeur est représentative d'une diffusion majoritaire le long des chemins court-circuit que sont les joints de grains de l'oxyde. Ce résultat apparaît logique compte tenu de la microstructure fine de l'oxyde, avec des tailles de grains de l'ordre du micromètre (Figure III-6).

5.4. Morphologies des couches d'oxyde formées sous différentes $P(O_2)$

5.4.1. Porosités dans la couche d'oxyde

La connaissance des structures de défauts ponctuels et des mécanismes de croissance de l'oxyde permet d'avancer des hypothèses sur les différences morphologiques des couches d'oxyde observées après oxydations sous faible et forte pressions d'oxygène.

Les couches d'oxyde obtenues après oxydations sous forte (10^{-3} atm) et faibles (10^{-13} à 10^{-10} atm) $P(O_2)$ présentent une différence microstructurale au regard des porosités au sein de la couche (Figure III-6 et 15). D'une part, les porosités apparaissent plus nombreuses sous forte $P(O_2)$. D'autre part, elles sont principalement localisées en partie interne de la couche d'oxyde sous forte $P(O_2)$ alors que pour les faibles $P(O_2)$, elles sont plus dispersées au milieu de la couche d'oxyde.

Il est généralement admis que les porosités visibles au sein des couches d'oxyde monophasées proviennent de l'accumulation de lacunes cationiques. Sachant que la formation de lacunes de chrome est favorisée à hautes pressions d'oxygène (Figure III-16), il est alors logique d'observer une concentration plus importante de ces porosités après oxydations à haute $P(O_2)$. Concernant la localisation des porosités, le parallèle avec l'approche de Maruyama *et al.* [50,51] dans les couches de magnétite (Fe_3O_4) peut être envisagé pour expliquer la différence de localisation des porosités à faibles et forte $P(O_2)$. Dans leur étude, ces auteurs montrent que la formation de porosités dans l'oxyde a lieu là où le potentiel chimique de l'oxygène présente un point d'inflexion, c'est-à-dire une divergence non nulle du flux d'oxygène. Celui-ci est positionné à l'endroit où la transition entre prédominance d'interstitiels de chrome et prédominance de lacunes de chrome s'opère. En considérant que ce fait peut également s'appliquer dans le cas présent pour une couche de Cr_2O_3, une diminution de la $P(O_2)$ externe sous 10^{-10} atm O_2 entraîne une disparition de cette transition (Figure III-16). La position de formation des porosités dans l'oxyde n'est alors plus localisée comme elle l'est à haute $P(O_2)$ (Figure III-19).

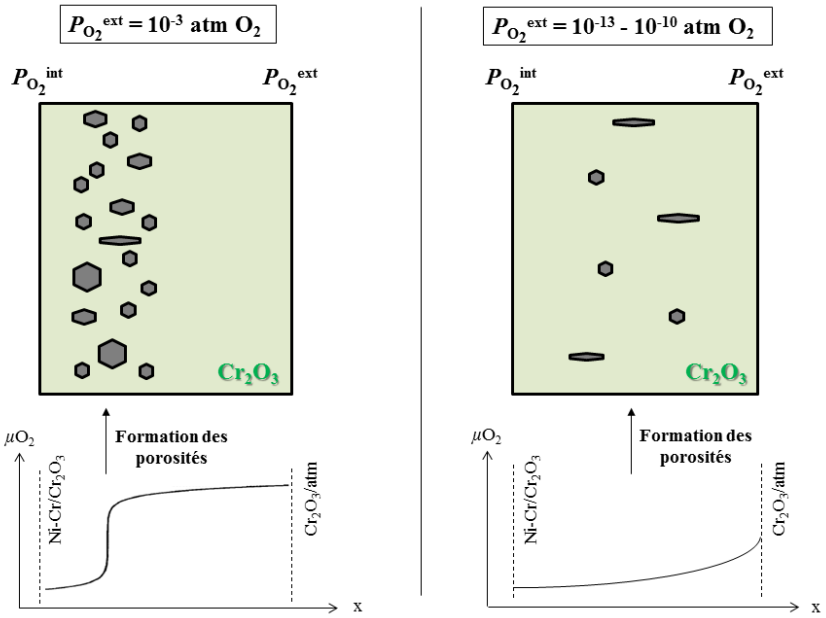


Figure III-19 : Représentation qualitative du potentiel chimique de l'oxygène dans les couches de Cr_2O_3 et des zones de formation des porosités

Pour des faibles P(O2), les porosités n'ont pas disparu. En effet, les défauts lacunaires sont minoritaires mais restent présents. Une divergence du flux de lacunes non nulle peut alors quand même être à l'origine de la création des porosités. Il est aujourd'hui impossible de juger de la pertinence de cette hypothèse car cela nécessiterait de connaitre l'évolution exacte du potentiel chimique de l'oxygène ou des lacunes de chrome à travers la couche d'oxyde.

5.4.2. Desquamation des couches d'oxyde

La seconde différence remarquable entre les échantillons oxydés soit sous faibles (10^{-13} à 10^{-10} atm O_2), soit sous forte pressions d'oxygène (10^{-3} atm O_2), est la forte desquamation des couches d'oxyde formées à haute $P(O_2)$. Les couches d'oxyde formées à faibles $P(O_2)$ restent, quant à elles, intactes après refroidissement des échantillons. Pour comprendre cette différence de comportement, il convient de s'intéresser aux contraintes qui sont à l'origine de ces desquamations. De manière générale dans le cas de l'oxydation haute température d'alliages métalliques, les couches d'oxyde sont soumises à des déformations de compression lors de leur croissance et à des déformations thermiques au cours du refroidissement [22,52].

En considérant un système purement élastique, l'expression des contraintes thermiques s'écrit comme suit [52] :

$$\sigma_{\mathrm{th}} = \frac{E_{\mathrm{ox}} \Delta T (\alpha_{\mathrm{all}} - \alpha_{\mathrm{ox}})}{1 - \nu} \qquad \textbf{Équation III-20}$$

où E_{ox} est le module d'Young de l'oxyde, ΔT est la différence de température subie, α_{all} et α_{ox} sont respectivement les coefficients de dilatation thermique de l'alliage et de l'oxyde, ν est le coefficient de Poisson.

La nature des phases mises en jeu (alliage et oxyde), ainsi que le cycle thermique appliqué, étant les mêmes pour tous les tests d'oxydation, d'après l'Équation III-20, les contraintes thermiques au refroidissement sont censées être identiques quelle que soit la pression d'oxygène. Par conséquent, les desquamations plus importantes à forte $P(O_2)$ sont dues soit à des déformations de croissance plus élevée, soit à une plus grande fragilité de la couche d'oxyde. Or les épaisseurs d'oxyde formé sont équivalentes pour une durée d'oxydation donnée, et ce quelle que soit la pression d'oxygène (Figure III-11). L'origine de contraintes de croissance plus importantes à haute $P(O_2)$ doit trouver son explication dans une différence plus fine au niveau du mécanisme de croissance. Il a été montré au paragraphe III-5.3 que la

croissance était cinétiquement limitée par la diffusion d'interstitiels de chrome quelle que soit la $P(O_2)$ étudiée. En revanche, en considérant la structure de défauts des couches d'oxyde sous forte $P(O_2)$, il apparait que la concentration et donc la diffusivité des espèces oxygènes interstitiels peuvent devenir élevées. Selon Kofstad [42], il est donc envisageable qu'une diffusion à contre-courant de chrome et d'oxygène conduise à une croissance au sein de la couche d'oxyde même, engendrant ainsi des déformations de croissance plus importantes.

Par ailleurs, la desquamation des couches d'oxyde peut également être facilitée par la présence de fragilités au sein de celle-ci. La Figure III-6 permet de constater qu'à haute $P(O_2)$, les porosités dans l'oxyde sont concentrées à proximité de l'interface alliage/oxyde alors que pour les échantillons oxydés sous faibles $P(O_2)$, les porosités sont moins nombreuses et plus dispersées au cœur de la couche d'oxyde. L'accumulation de porosités à proximité de l'interface alliage/oxyde dans le cas des échantillons oxydés à haute $P(O_2)$ pourrait ainsi être un facteur aggravant ou déclencheur du phénomène de desquamation. Néanmoins, dans le cas présent, les occurrences de desquamations conduisent à une mise à nu de l'alliage (Figures III-5 et 20). La fracture n'a donc pas lieu à l'endroit exact de ces accumulations de porosités. Ces dernières ne semblent donc pas former une zone de desquamation préférentielle.

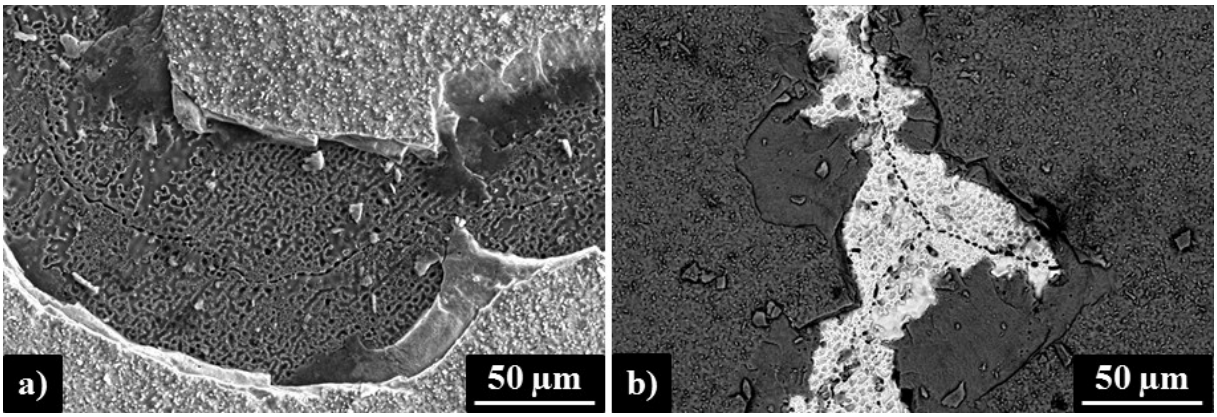


Figure III-20 : Micrographies (a) mode SE (b) mode BSE de la surface d'un échantillon de Ni-30Cr oxydé 1 h sous 5,9.10^{-3} atm O_2 à 1150°C avec mise en évidence d'une zone desquamée

6. Phénomènes diffusionnels dans l'alliage

Dans l'optique d'avoir une vision globale des processus d'oxydation de l'alliage, cette partie s'attache à caractériser les phénomènes diffusionnels induits dans la phase métallique. Leur étude permettra de définir des critères de fin de vie chimique par déchromisation de l'alliage.

6.1. Détermination du coefficient d'interdiffusion

La pérennité de la formation de la couche protectrice de Cr_2O_3 dépend de l'apport de chrome en provenance de l'alliage. La détermination du coefficient d'interdiffusion dans l'alliage, $\tilde{D}_{\text{Ni-30Cr}}$, est donc primordiale. L'Équation III-21, donnée par Wagner [53], peut être utilisée dans cette optique.

$$\frac{N_{\text{Cr}}^{\circ} - N_{\text{Cr}}^{\text{i}}}{1 - N_{\text{Cr}}^{\text{i}}} = \text{F}\left(\sqrt{\frac{k_{\text{c}}}{2\tilde{D}_{\text{Ni-30Cr}}}}\right) \qquad \textbf{Équation III-21}$$

N_{Cr}° est la fraction atomique de chrome dans le cœur de l'alliage, N_{Cr}^{i} est la fraction atomique de chrome à l'interface alliage/oxyde et k_{c} est la constante de cinétique parabolique de récession de l'interface alliage/oxyde exprimée en cm^2/s.

La fonction F(u) a la forme suivante :

$$\text{F}(u) = \pi^{1/2}\, u(1 - \text{erf}\, u)\exp(u^2) \qquad \textbf{Équation III-22}$$

Quand u << 1,

$$\text{F}(u) = \pi^{1/2}\, u \qquad \textbf{Équation III-23}$$

La validité de l'Équation III-21 est vérifiée quand les conditions suivantes sont remplies :

- Le système est à l'état quasi-stationnaire : les teneurs en chrome à cœur et à l'interface alliage/oxyde doivent rester constantes. Comme montré par les Figures III-8 et III-9, ces prérequis sont valides pour des durées d'oxydations supérieures à 49 h.

- Une récession totale de l'interface alliage/oxyde est considérée. La cinétique de récession de l'interface est directement liée à la cinétique d'oxydation de l'alliage par l'Équation III-24.

$$k_c = \left(2\frac{V_{\mathrm{Ni-30Cr}}}{V_{\mathrm{Cr_2O_3}}}\right)^2 k_{\mathrm{pe}} \qquad \textbf{Équation III-24}$$

  Où $V_{\mathrm{Ni\text{-}30Cr}}$ et $V_{\mathrm{Cr_2O_3}}$ sont les volumes molaires de l'alliage et de l'oxyde, respectivement égaux à 6,8 et 29,2 cm^3/mol. Avec la valeur de k_{pe} déterminée au paragraphe III-4 ($5{,}0.10^{-12}$ cm^2/s), le calcul de l'Équation III-24 donne une valeur de k_c égale à $1{,}1.10^{-12}$ cm^2/s.
- Le coefficient d'interdiffusion est supposé indépendant de la composition de l'alliage. Cette condition, même si peu réaliste, est obligatoire pour l'utilisation de l'Équation III-21 et sera considérée dans le calcul.

Pour le calcul de l'Équation III-21, N_{Cr}° est pris égal à 0,331, *i.e.* la fraction atomique initiale de chrome dans l'alliage et $N_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{i}}$, égal à 0,249, la valeur moyenne des fractions atomiques de chrome à l'interface alliage/oxyde à partir de 49 h d'oxydation (Tableau III-3). Le calcul avec les Equations III-22, III-23 et III-24 donne ainsi une valeur de $\tilde{D}_{\mathrm{Ni\text{-}30Cr}}$ égale à $1{,}2.10^{-10}$ cm^2/s.

La Figure III-21 permet de comparer le coefficient d'interdiffusion déterminé dans cette étude avec les données de la littérature, rassemblées au chapitre bibliographique (Figure I-9). Un bon accord est trouvé entre ces résultats. Par ailleurs, les travaux de Desgranges *et al.* [12], basés sur des calculs atomistiques [54], permettent de calculer le coefficient d'interdiffusion pour différentes compositions d'alliage Ni-Cr. Pour une composition Ni-30Cr, le coefficient obtenu est de $1{,}3.10^{-10}$ cm^2/s, en très bon accord avec la valeur déterminée dans ce travail.

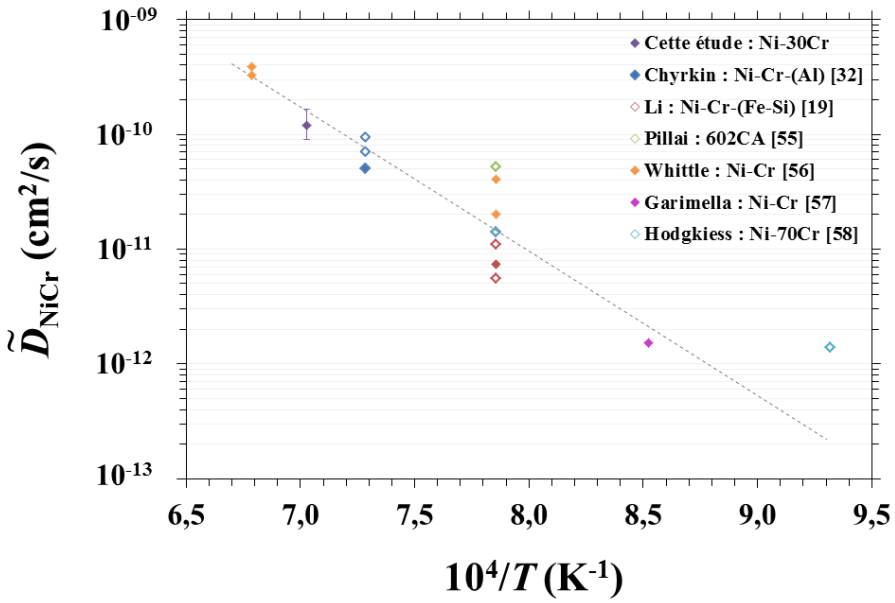


Figure III-21 : Comparaison du coefficient d'interdiffusion déterminé avec les données de la littérature (la droite en pointillés correspond à une régression linéaire des données sur les alliages binaires austénitiques, avec un terme pré-exponentiel égal à 0,1 cm²/s et une énergie d'activation égale à 240 kJ/mol)

Fondée sur les mêmes hypothèses que celles du calcul du coefficient d'interdiffusion, l'Équation III-25 permet de modéliser les profils de chrome dans l'alliage [53,59].

$$N_{\mathrm{Cr}\,(x,t)} = N_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{i}} + \left(N_{\mathrm{Cr}}^{\circ} - N_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{i}}\right) \frac{\mathrm{erf}\left(\dfrac{x + \sqrt{2k_{\mathrm{c}}t}}{2\sqrt{\tilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}t}}\right) - \mathrm{erf}\left(\sqrt{\dfrac{k_{\mathrm{c}}}{2\tilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}}}\right)}{\mathrm{erfc}\left(\sqrt{\dfrac{k_{\mathrm{c}}}{2\tilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}}}\right)} \qquad \textbf{Équation III-25}$$

Le paramètre x est la position (en cm) dans l'alliage par rapport à l'interface alliage/oxyde au temps t (en s).

La Figure III-22 représente une comparaison des profils de chrome modélisés par l'équation avec les profils expérimentaux déterminés à l'état quasi-stationnaire pour l'alliage Ni-30Cr oxydé sous $2{,}8.10^{-13}$ atm O_2. Pour cette modélisation, les teneurs en chrome à l'interface alliage/oxyde sont affinées pour mieux correspondre avec le profil expérimental. Cet affinement est justifié par le fait que la teneur en chrome à proximité de l'interface, mesurée expérimentalement, est supérieure à ce que donnerait la modélisation en raison des considérations suivantes :

- soit la présence de lacunes de chrome non annihilées qui affectent l'activité de l'élément métallique [60] ou entraine une augmentation du coefficient du chrome [12]. Si le chrome diffuse plus rapidement, sa concentration sera plus élevée à l'interface.
- soit, plus probablement, par le fait que le coefficient d'interdiffusion varie avec la composition de l'alliage [56,61,62]. Dans l'alliage Ni-30Cr, une diminution de la teneur en chrome entraine une augmentation du coefficient d'interdiffusion [56,61], et par conséquent, une concentration plus élevée à proximité de l'interface alliage/oxyde.

De cette manière, un bon accord est trouvé entre la modélisation et l'expérience, bien que quelques écarts soient observables, notamment à proximité de l'interface alliage/oxyde comme expliqué précédemment.

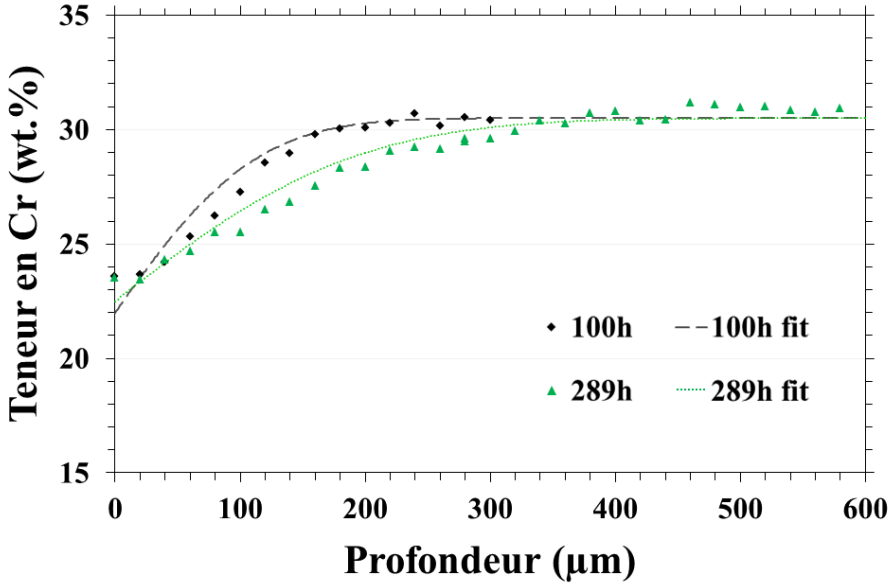


Figure III-22 : Modélisation des profils de déplétion expérimentaux à l'aide de l'Équation III-25

6.2. Fin de vie de l'alliage

La durée de vie chimique de l'alliage en oxydation, et plus particulièrement en milieux verres, est définie par la capacité de l'alliage à développer de manière continue une couche protectrice d'oxyde de chrome Cr_2O_3. Aussi faut-il en premier lieu empêcher une oxydation interne du chrome : la teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde doit donc être suffisante pour permettre l'oxydation externe du chrome. Deuxièmement, la diffusion du chrome au sein

de l'alliage doit être suffisamment rapide pour compenser la consommation du chrome par la réaction d'oxydation.

Le premier critère, donné par Wagner [24,53], est dans le cas d'alliages Ni-Cr :

$$N_{Cr}^{i} \geq \left[\frac{\pi g^{*}}{2\nu} N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{s})} \frac{D_{\mathrm{O}} V_{\mathrm{Ni-Cr}}}{\widetilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}} V_{\mathrm{CrO_{\nu}}}}\right]^{1/2} \qquad \textbf{Équation III-26}$$

avec g^{*} la fraction d'oxydes internes dans l'alliage à partir de laquelle la transition entre oxydation interne et externe a lieu. Sa valeur est généralement prise égale à 0,3 [63]. $V_{\mathrm{CrO_{\nu}}}$ est le volume molaire de l'oxyde $\mathrm{CrO_{\nu}}$ (ici ν = 1,5), égal à 14,6 $\mathrm{cm^3/mol}$. $N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{s})}$ est la limite de solubilité de l'oxygène dans l'alliage, elle est approximée à partir de mesures dans le nickel pur [64] et prise égale à 800 ppm. D_{O} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage, également approximé à celui dans le nickel pur, égal à $4{,}7.10^{-8}$ $\mathrm{cm^2/s}$ à 1150°C. Le produit de ces deux valeurs est cohérent avec la perméabilité de l'oxygène, $N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{s})}D_{\mathrm{O}}$, déterminée par Guo *et al.* [65] dans des alliages Ni-Cr à 1100°C (≈ 3.10^{-11} $\mathrm{cm^2/s}$).

Selon l'Équation III-26, la teneur minimale en chrome à l'interface alliage/oxyde permettant l'oxydation externe du chrome est d'environ 21,4 at.% (*i.e.* 19,4 mass.%). Cette valeur est compatible avec les teneurs en chrome à l'interface alliage/oxyde relevées à l'état quasi-stationnaire (Figure III-8 et Tableau III-3). Cependant, au cours du régime transitoire (jusqu'à t = 16 h), la teneur en chrome à l'interface est inférieure à la valeur seuil de 19,4 mass.% obtenue par le critère de Wagner. Ceci implique qu'une oxydation interne du chrome devrait être observée. Les faciès de corrosion ne présentent toutefois jamais d'oxydation interne pendant ce régime transitoire. Cette non-vérification du critère de Wagner peut être due soit aux approximations prises sur les différents paramètres de l'Équation III-26, soit à la valeur du coefficient d'interdiffusion à proximité de l'interface alliage/oxyde qui est certainement plus élevée que celle déterminée en raison de la variation de composition de l'alliage [56,61]. En effet, l'Équation III-26 montre qu'un coefficient d'interdiffusion plus élevé entraine une diminution de la teneur interfaciale de chrome critique, comme observé (Figure III-8 et Tableau III-3). A titre d'exemple, pour la plus faible teneur interfaciale en chrome observée (12 mass.% (= 13,3 at.%)), le coefficient d'interdiffusion calculé avec l'Équation III-26 est de $3{,}1.10^{-10}$ $\mathrm{cm^2/s}$, soit 2,5 fois plus grand que celui obtenu à l'état quasi-stationnaire. Toutefois, le calcul du coefficient d'interdiffusion d'un alliage Ni-12Cr à partir des valeurs de Desgranges *et al.* [12] donne une valeur de $1{,}7.10^{-10}$ $\mathrm{cm^2/s}$. L'approximation sur le coefficient

d'interdiffusion seule ne permettrait donc pas d'expliquer la non-vérification du critère de Wagner lors du régime transitoire.

Concernant le deuxième critère, pour assurer un apport de chrome suffisamment rapide, Bastow *et al.* [66] ont donné une expression permettant d'évaluer la différence minimale de teneurs en chrome entre le cœur de l'alliage et l'interface alliage/oxyde. Dans le cas d'une oxydation avec récession de l'interface alliage/oxyde :

$$N_{\mathrm{Cr}} - N_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{i}} \geq \frac{V_{\mathrm{Ni-Cr}}}{V_{\mathrm{Cr_2O_3}}} \sqrt{\frac{\pi k_{\mathrm{pe}}}{2\widetilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}}} \left(1 - N_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{i}}\right). \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{k_{\mathrm{c}}}{2\widetilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}}}\right) \exp\left(\frac{k_{\mathrm{c}}}{2\widetilde{D}_{\mathrm{Ni-Cr}}}\right) \quad \textbf{Équation III-27}$$

Selon l'Équation III-27, la différence nécessaire de teneurs en chrome est d'environ 4,3 at.% (*i.e.* 3,8 mass.%).

La formation d'une couche protectrice de Cr_2O_3 est ainsi assurée à l'état quasi-stationnaire, tant que la teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde est d'au moins 21,4 at.% et de 25,7 at.% dans le cœur de l'alliage.

Conclusions

Dans ce chapitre, les tests d'oxydation menés sur l'alliage Ni-30Cr ont permis d'établir une caractérisation avancée des mécanismes de formation et de croissance de la couche d'oxyde. En effet, la cinétique de croissance de l'oxyde et l'établissement d'un régime quasi-stationnaire ont pu être déterminés. La nature du défaut gouvernant la cinétique de croissance a été identifiée et son coefficient de diffusion a été calculé. L'analyse des profils de déplétion en chrome dans l'alliage a permis d'estimer des conditions limites pour la formation continue de l'oxyde Cr_2O_3.

Cette conclusion résume ainsi les différents phénomènes induits par l'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C sous atmosphères oxygénées entre 10^{-13} et 10^{-3} atm O_2.

Par réaction avec le dioxygène de l'atmosphère environnante, le chrome dans l'alliage s'oxyde de manière sélective pour former une couche compacte de Cr_2O_3. L'adhérence de cette couche d'oxyde est améliorée dans le cas d'oxydations à faibles $P(O_2)$. En revanche, dans les conditions de température et de $P(O_2)$ étudiées, la pression d'oxygène n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation de l'alliage. Il a été montré que la croissance de l'oxyde est parabolique et se fait par diffusion cationique vers l'interface oxyde/atmosphère. De plus, l'indépendance des constantes k_{pe} avec la $P(O_2)$ (k_{pe} = 5,0.10^{-12} cm^2/s) indique un mécanisme de diffusion d'espèces chrome interstitiel. La détermination de leur coefficient d'auto-diffusion dans l'oxyde (5,0.10^{-12} cm^2/s) a mis en évidence, par comparaison avec les coefficients de diffusion disponibles dans la littérature, un mécanisme de diffusion rapide aux joints de grains.

Dans l'alliage, l'incorporation du chrome dans l'oxyde entraine une déplétion en chrome et un profil de diffusion sous la surface. Des porosités se forment alors dans l'alliage par effet Kirkendall durant l'oxydation. La teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde se stabilise vers 23% massique au bout d'environ 49 h d'oxydation, correspondant alors à l'établissement d'un état quasi-stationnaire. La formation continue de la couche protectrice de Cr_2O_3 est ensuite assurée tant que la teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde est supérieure à 21,4 at.% et 25,7 at.% au cœur de l'alliage.

Une représentation schématique de ces processus d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C sous atmosphères oxygénées entre 10^{-13} et 10^{-3} atm O_2 est donnée sur la Figure III-23. L'ordonnée représente qualitativement le potentiel chimique du chrome dans l'alliage et dans la couche d'oxyde. L'abscisse représente la position dans l'alliage, z_0 est la position de l'interface alliage/oxyde et z_{oxyde} est la position de l'interface oxyde/atmosphère.

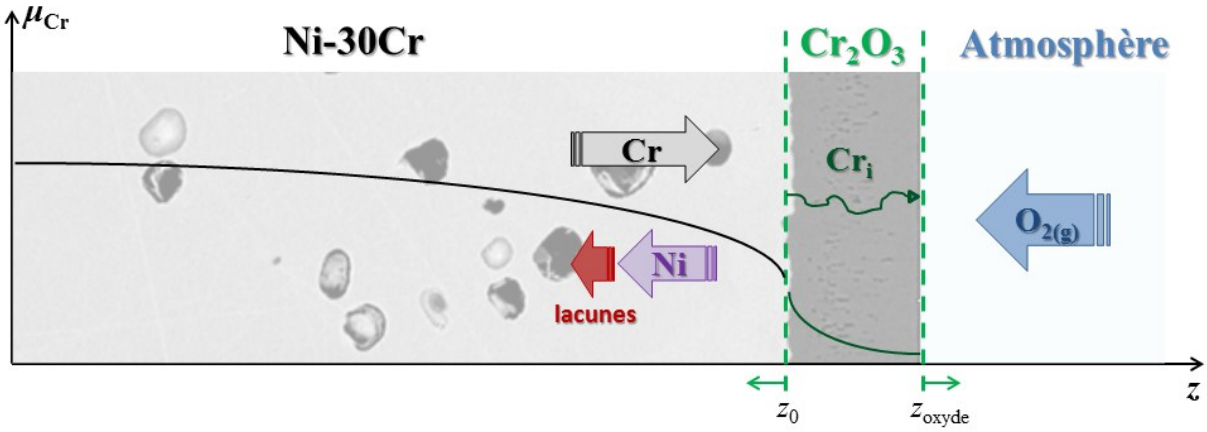


Figure III-23 : Représentation schématique des processus d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C sous pression d'oxygène intermédiaires

Une comparaison des profils de déplétion en chrome dans l'alliage – après oxydation et corrosion par le verre – permettra de vérifier si la cinétique de consommation du chrome est identique dans les deux cas. La cinétique de formation de l'oxyde protecteur Cr_2O_3 en milieu liquide silicaté pourra alors être assimilée à sa cinétique de formation en phase gaz. Enfin, la formation pérenne de Cr_2O_3 comme critère de fin de vie de l'alliage prendra tout son sens dans le cas de la corrosion par le liquide silicaté puisque l'oxyde de nickel NiO, contrairement à Cr_2O_3, ne permet pas une protection efficace de l'alliage dans ce type de milieux [67].

Références bibliographiques

[1] B. Gaillard-Allemand (2001), Etude de la corrosion de matériaux métalliques et céramiques par le verre de confinement des déchets nucléaires fondu, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[2] W. Huang, Y.A. Chang, Thermodynamic properties of Ni-Cr-Al system, *Intermetallics* 7 (1999) 863-874.

[3] F.N. Rhines, A metallographic study of internal oxidation in the alpha solid solutions of copper, *Trans. Met. Soc. AIME*, 137 (1940) 246-286.

[4] A. Roine, HSC chemistry for Windows, version 5.1, 1999. Outokompu Reasearch Oy, Pori, Finland.

[5] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, 1993.

[6] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, 1989.

[7] O.B. Fabrichnaya, The phase relations in the FeO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 system: assessment of thermodynamic properties and phase equilibria at pressures up to 30 GPa, *Calphad* 23 (1999) 19–67.

[8] H. Landolt, R. Börnstein, Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Springer, Berlin, 1999.

[9] H. Davies, W.W. Smeltzer, Oxygen and metal activities of the chromium-nickel-oxygen system between 900° and 1100° C, *J. Electrochem. Soc*. 121 (1974) 543-549

[10] A.H. Rosenstein, J.K. Tien, W.D. Nix, Void formation in INCONEL MA-754 by high temperature oxidation, *Metall. Trans. A* 17 (1986) 151-162.

[11] Y. Shida, G.C. Wood, F.H. Stott, D.P. Whittle, B.D. Bastow, Intergranular oxidation and internal void formation in Ni-40%Cr alloys, *Corros. Sci.* 21 (1981) 581-597.

[12] C. Desgranges, F. Lequien, E. Aublant, M. Nastar, D. Monceau, Depletion and voids formation in the substrate during high temperature oxidation of Ni–Cr alloys, *Oxid. Met*. 79 (2013) 93–105.

[13] E.O. Kirkendall, Diffusion in zinc in alpha brass, *Trans. Met. Soc. AIME* 147 (1942) 104-109.

[14] J. Růžičková, B. Million, Self-diffusion of the components in the F.C.C. phase of binary solid solutions of the Fe-Ni-Cr system, *Mater. Sci. Eng.* 50 (1981) 59–64.

[15] K. Monma, H. Suto, H. Oikawa, Diffusion of ^{63}Ni and ^{51}Cr in nickel chromium alloys, *J. Jpn. Inst. Met.* 28 (1964) 188–192.

[16] D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves, *Oxid. Met.* 50 (1998) 477-493

[17] P. Berthod, Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni-Cr alloy, *Oxid. Met.* 64 (2005) 235-252

[18] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, Growth mechanism of Cr_2O_3 scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium, *Mater. Sci. Eng.* A212 (1996) 6-13

[19] B. Li, B. Gleeson, Effects of silicon on the oxidation behavior of Ni-base chromia-forming alloys, *Oxid. Met.* 65 (2008) 1039-1046

[20] P. Moulin, A.M. Huntz, P. Lacombe, Influence des phénomènes diffusionnels sur le mécanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr, *Acta Metall.* 28 (1980) 745-756

[21] T.A. Ramanarayanan, J.D. Mumford, CM. Chun, R.A. Petkovic, Transport through chromia films, *Solid State Ionics* 136 (2000) 193-214

[22] M. Kemdehoundja, J.F. Dinhut, J.L. Grosseau-Poussard, M. Jeannin, High temperature oxidation of $Ni_{70}Cr_{30}$ alloy: determination of oxidation kinetics and stress evolution in chromia layers by Raman spectroscopy, *Mater. Sci. Eng.* A435 (2006) 666-671

[23] P. Berthod, L. Aranda, S. Mathieu, M. Vilasi, Influence of water vapour on the rate of oxidation of a Ni-25 wt.% Cr alloy at high temperature, *Oxid. Met.* 79 (2013) 517-527

[24] E. Essuman, G.H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, T. Norby, L. Singheiser, W.J.Quadakkers, Protective and non-protective scale formation of NiCr alloys in water vapour containing high- and low-pO_2 gases, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1753-1760

[25] M. Hänsel, V. Shemet, E. Turan, I. Kijatkin, D. Simon, B. Gorr, H.J. Christ, Scaling kinetics and scale microstructure of chromia scales formed on Ni-%25Cr model alloy during oxidation in H_2O-containing high and low pO_2 test gas at 1000°C, *ECS Trans.* 66 (2015) 1–21.

[26] G. Calvarin, R. Molins, A.M. Huntz, Oxidation mechanism of Ni–20Cr foils and its relation to the oxide-scale microstructure, *Oxid. Met.* 53 (2000) 25–48.

[27] C.S. Giggins, F.S. Pettit, Oxidation of Ni–Cr alloys between 800 and 1200°C, *Trans. Met. Soc. AIME* 245 (1969) 2495–2507.

[28] T. Hodgkiess, G.C. Wood, D.P. Whittle, B.D. Bastow, The oxidation of Ni-70 wt.% Cr in oxygen between 1073 and 1473°K, *Oxid. Met.* 14 (1980) 263–277.

[29] G.M. Ecer, G.H. Meier, Oxidation of high-chromium Ni-Cr alloys, *Oxid. Met.* 13 (1979) 119-158

[30] G.C. Wood, I.G. Wright, T. Hodgkiess, D.P. Whittle, A comparison of the oxidation of Fe–Cr, Ni–Cr and Co–Cr alloys in oxygen and water vapour, *Mater. Corros.* 21 (1970) 900–910.

[31] H.T. Michels, The effect of dispersed reactive metal oxides on the oxidation resistance of nickel-20 wt pct chromium alloys, *Metall. Trans. A* 7 (1976) 379–388.

[32] A. Chyrkin, W.G. Sloof, R. Pillai, T. Galiullin, D. Grüner, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Modelling compositional changes in nickel base alloy 602 CA during high temperature oxidation, *Mater. High Temp.* 32 (2015) 102–112.

[33] X. Ledoux, S. Mathieu, M. Vilasi, Y. Wouters, P. Del-Gallo, M. Wagner, Oxide growth characterization during short-time oxidation of a commercially available chromia-forming alloy (HR-120) in air at 1050°C, *Oxid. Met.* 80 (2013) 25–35.

[34] X.G. Zheng, D.J. Young, High-temperature corrosion of Cr_2O_3-forming alloys in CO-CO_2-N_2 atmospheres. *Oxid. Met.* 42 (1994) 163-190.

[35] L. Aranda (2014), Etude de l'effet de la vapeur d'eau sur le comportement en oxydation à haute température d'alliages métalliques réfractaires chromino-formeurs, rapport de Master 2, Université de Lorraine, Nancy.

[36] J. Zurek, D.J. Young, E. Essuman, M. Hänsel, H.J. Penkalla, L. Niewolak, W.J.Quadakkers, Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high-and low-pO_2 gases, *Mater. Sci. Eng. A* 477 (2008) 259–270.

[37] H. Beske, W.J. Quadakkers, H. Holzbrecher, H. Schuster, H. Nickel, SIMS investigations on the growth mechanisms of protective chromia and alumina surface scales, *Mikrochim. Acta* 101 (1990) 109–119.

[38] C. Poulain, A. Seyeux, S. Voyshnis, P. Marcus, Volatilization and transport mechanisms during Cr oxidation at 300°C studied in situ by ToF-SIMS, *Oxid. Met. (9th Symposium of High Temperature Corrosion and Protection of Metals) en cours d'édition (2016)*.

[39] M.Y. Su, G. Simkovich, Point defect structure of chromium(III) oxide, dans : J. Nowotny, W. Weppner (Eds.), Non Stoichiometric Compounds, Springer, 1989, pp. 93–113.

[40] B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, The thermo-calc databank system, *Calphad* 9 (1985) 153–190.

[41] L. Latu-Romain, S. Mathieu, M. Vilasi, G. Renou, S. Coindeau, A. Galerie, Y. Wouters, The role of oxygen partial pressure on the nature of the oxide scale on a NiCr model alloy, Oxid. Met. *Oxid. Met. (9th Symposium of High Temperature Corrosion and Protection of Metals) en cours d'édition (2016)*.

[42] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, Londres, 1988.

[43] P. Kofstad, K.P. Lillerud, On high temperature oxidation of chromium II. Properties of Cr_2O_3 and the oxidation mechanism of chromium, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2410–2419.

[44] H. Hindam, D.P. Whittle, Evidence for the growth mechanism of Cr_2O_3 at low oxygen potentials, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1519–1523.

[45] M. Moeglen (2015), Modification de la réactivité de surface d'un alliage base nickel afin de limiter le relâchement du nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée, thèse de l'Université de Grenoble-Alpes, Grenoble.

[46] D.J. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier, Amsterdam, 2008.

[47] H. Mehrer, Diffusion in solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes, Springer, Berlin, 2007.

[48] W.C. Hagel, A.U. Seybolt, Cation diffusion in Cr_2O_3, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 1146-1152.

[49] P. Kofstad, K.P. Lillerud, Chromium transport through Cr_2O_3 scales I. On lattice diffusion of chromium, *Oxid. Met.* 17 (1982) 177-194.

[50] T. Maruyama, N. Fukagai, M. Ueda, K. Kawamura, Chemical potential distribution and void formation in magnetite scale formed in oxidation of iron at 823 K, *Mater. Sci. Forum* 461 (2004) 807-814

[51] T. Maruyama, N. Fukagai, M. Ueda, K. Kawamura, Void formation in growing oxide scales with Schottky defects and p-type conduction, *Mater. Sci. Forum* 595 (2008) 1039-1046

[52] Y. Zhang, D.A. Shores, Study of cracking and spalling of Cr_2O_3 scale formed on Ni-30Cr alloy, *Oxid. Met.* 40 (1993) 529–553.

[53] C. Wagner, Reaktionstypen bei der oxydation von liegerungen, *Z. Electrochem.* 63 (1959) 772-782.

[54] V. Barbe (2006), Défauts atomiques et diffusion dans les alliages : effets des corrélations, thèse de l'Ecole Centrale de Paris.

[55] R. Pillai, H. Ackermann, K. Lucka, Predicting the depletion of chromium in two high temperature Ni alloys, *Corros. Sci.* 69 (2013) 181–190.

[56] D.P. Whittle, D.J. Evans, D.B. Scully, G.C. Wood, Compositional changes in the underlying alloy during the protective oxidation of alloys, *Acta Metall.* 15 (1967) 1421–1430.

[57] N. Garimella, Y. Sohn, M.P. Brady, Interdiffusion in ((face-centered cubic) Ni-Cr-X (X = Al, Si Ge, or Pd) alloys at 900°C, *J. Phase Equilib. Diffus.* 27 (2006) 665–670.

[58] T. Hodgkiess, G.C. Wood, D.P. Whittle, B.D. Bastow, The oxidation of Ni-70 wt.% Cr in oxygen between 1073 and 1473°K, *Oxid. Met.* 14 (1980) 263–277.

[59] C. Wagner, Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) 772-782.

[60] G.B. Gibbs, R. Hales, The influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high temperature materials, *Corros. Sci.* 17 (1977) 487-507.

[61] B. Million, J. Růžičková, J. Vřešťál, Diffusion in Fe-Ni-Cr alloys with an FCC lattice, *Mater. Sci. Eng.* 72 (1985) 85–100.

[62] G.L. Wulf, M.B. McGirr, G.R. Wallwork, Theoretical analysis of alloy oxidation with reference to Fe-Cr alloys, *Corros. Sci.* 9 (1969) 739-754.

[63] R.A. Rapp, The transition from internal to external oxidation and the formation of interruption bands in silver-indium alloys, *Acta Metall.* 9 (1961) 730–741.

[64] J.W. Park, C.J. Altstetter, The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel, *Metall. Trans. A* 18 (1987) 43-50.

[65] P. Guo, J. Zhang, D.J. Young, C.H. Konrad, Oxygen permeability measurements in Ni using H_2/H_2O, CO/CO_2 and Ni/NiO Rhines pack atmospheres, *Oxid. Met.* 83 (2015) 223–235.

[66] B.D. Bastow, D.P. Whittle, G.C. Wood, Alloy depletion profiles resulting from the preferential removal of the less noble metal during alloy oxidation, *Oxid. Met.* 12 (1978) 413–438.

[67] 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 metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviors, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1849-1864.

Chapitre IV : Physico-chimie des verres et du chrome dans les verres 150

1. Solubilité du chrome dans les verres 151

1.1. Etude cinétique 151

1.1.1. Verre basique : 2,3NB5S 152

1.1.2. Verre acide : 0,75NB2,75S 154

1.2. Limites de solubilité du chrome à l'équilibre thermodynamique 157

2. Le chrome dans les verres : étude électrochimique 160

2.1. Le domaine d'électroactivité des verres 160

2.2. Détermination du coefficient de diffusion du chrome et des potentiels redox du chrome dans les verres 162

2.2.1. Verre N3S 163

2.2.2. Verre 2,3NB5S 167

2.2.3. Verre 0,75NB2,75S 168

2.2.4. Corrélation en diffusion du Cr^{III} et viscosité des verres 170

3. Processus électrochimiques de corrosion de l'alliage Ni-30Cr par les verres 172

3.1. Potentiels de corrosion des métaux purs : chrome et nickel 173

3.2. Polarisations anodiques de l'alliage Ni-30Cr dans les verres 174

3.3. Echelle de potentiel redox du chrome et du nickel dans les verres 179

Conclusions 181

Références bibliographiques 184

Chapitre IV : Physico-chimie des verres et du chrome dans les verres

La synthèse bibliographique effectuée au premier chapitre a permis de mettre en évidence le rôle primordial des propriétés physico-chimiques des verres sur le comportement du chrome et des alliages chromino-formeurs dans ces milieux. Cependant, des zones d'ombre existent encore quant à l'influence réelle d'une modification de la nature du verre sur la corrosion des alliages par le verre. Plus précisément, une variation de composition des verres modifie simultanément leurs propriétés telles que la basicité et la viscosité. Ces deux propriétés affectent respectivement la limite de solubilité et la diffusion du chrome dissout. A ce jour, aucune étude ne permet réellement de discerner lequel de ces deux phénomènes est prépondérant sur les cinétiques de corrosion des alliages chromino-formeurs.

Ce quatrième chapitre a donc pour objectif de déterminer le comportement du chrome dans trois compositions de verres différentes. Pour rappel, les compositions des verres sont présentées au chapitre II et ont été sélectionnées de sorte à avoir deux verres de même basicité optique (N3S et 2,3NB5S) et deux verres de viscosité équivalente (2,3NB5S et 0,75NB2,75S). Ainsi, les limites de solubilité du chrome dans ces verres à la température de travail de 1150°C, pour différentes fugacité en oxygène, seront déterminées dans la première partie de ce chapitre. Ensuite, les coefficients de diffusion seront évalués par voie électrochimique. Enfin, les potentiels formels des couples redox du chrome et du nickel dans les verres, obtenus *via* diverses méthodes électrochimiques seront présentés : polarisations linéaires anodiques de l'alliage Ni-30Cr, voltampérométrie à onde carrée dans les verres dopés en chrome ou en nickel… Les données ainsi récoltées permettront de prédire des tendances sur la corrosion des alliages chromino-formeurs en fonction des propriétés des verres.

1. Solubilité du chrome dans les verres

La solubilité du chrome dans les verres silicatés impacte la résistance contre la corrosion par le verre des alliages chromino-formeurs. Plus les limites de solubilité du chrome sont faibles, plus la couche de Cr_2O_3 protectrice à l'interface alliage/verre sera stable. De manière générale, la limite de solubilité du chrome dans les verres est la plus faible parmi les oxydes réfractaires [1]. La chimie du chrome dans les verres binaires Na_2O-SiO_2 est bien connue grâce aux travaux de Khedim *et al.* [2,3], mais elle reste peu étudiée dans les verres borosilicatés [4]. Les différents paramètres pouvant affecter la limite de solubilité du chrome dans les verres sont la température, la fugacité en oxygène et la composition des verres [2,5].

Les limites de solubilités du chrome dans les trois verres de cette étude seront comparées et discutées en fonction de la basicité des verres. Concernant la composition N3S, les limites de solubilités du chrome ont été extrapolées à 1150°C à partir des données de Khedim *et al.* [3] qui ont mesuré ces limites de solubilité entre 1175 et 1250°C. Les limites de solubilités dans les deux autres compositions borosilicatées (2,3NB5S et 0,75NB2,75S) ont été déterminées expérimentalement à 1150°C à l'aide du montage présenté au chapitre II (§ II-2.2) et dans la gamme de fugacités en oxygène rencontrée dans les verres, allant de 10^{-13} à 0,2 atm O_2 [6].

1.1. Etude cinétique

Avant de déterminer les limites de solubilités du chrome, il faut s'assurer que le système soit à l'équilibre thermodynamique. Cette partie est donc dédiée à l'étude de la cinétique de dissolution de l'oxyde de chrome dans les verres borosilicatés. La pression d'oxygène ayant une forte influence sur le mécanisme global de dissolution (cf. § I-3.1), les cinétiques de dissolution ont été réalisées sous trois pressions d'oxygènes différentes : $2{,}8.10^{-13}$ (tampon FeO/Fe), $6{,}3.10^{-9}$ (tampon NiO/Ni) et 0,2 atm (sous air). Des traitements thermiques de 30 minutes, 1 heure et 2 heures ont été effectués avec une trempe à l'air en fin de traitement. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la teneur en chrome dissout n'évolue plus avec le temps et si des cristaux de Cr_2O_3 restent encore présents. Aussi, avant analyses chimiques, la saturation en oxyde de chrome des billes de verre est vérifiée par observation en microscopie électronique. La présence de cristaux de Cr_2O_3 non dissouts atteste de la

sursaturation en Cr_2O_3 du verre (Figure IV-1). Les analyses chimiques sont ensuite réalisées par microsonde de Castaing à proximité des cristaux non dissouts.

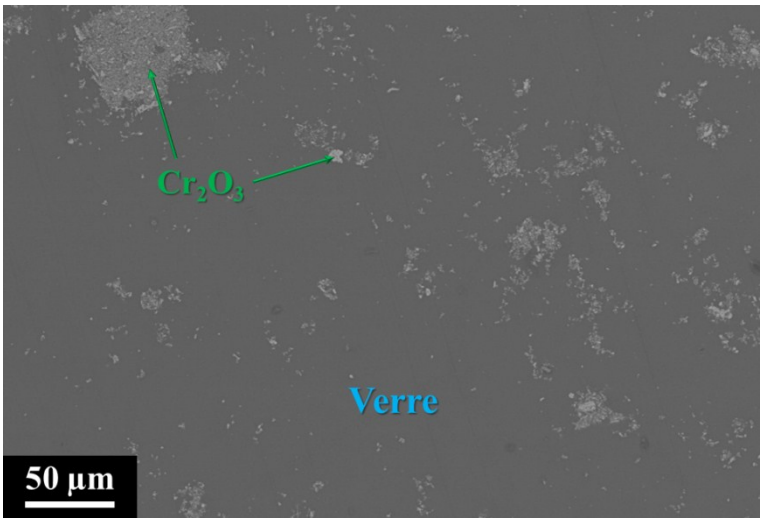


Figure IV-1 : Verre 0,75NB2,75S saturé en Cr_2O_3 après 1 h à 1150°C sous air.

Deux séries d'analyses sont généralement effectuées pour chaque échantillon. La première série de mesures est réalisée sur les bords de la bille, alors que la seconde est faite au centre de la bille. Cette procédure permet de déterminer le temps de mise à l'équilibre de l'échantillon. En effet, la fugacité en oxygène affectant les limites de solubilité du chrome dans les verres (cf. § I-3.1), des écarts de solubilité peuvent être observés entre le cœur et la périphérie de l'échantillon pour des durées courtes. Pour des durées plus longues, l'oxygène a le temps de diffuser à travers tout l'échantillon et de s'équilibrer avec l'atmosphère environnante [7,8]. Différents critères permettent ainsi de définir l'atteinte d'un état d'équilibre :

- la teneur en chrome dissout ne varie plus ;
- les teneurs en chrome dissout au centre et aux bords de la bille sont égales ;
- les écarts types sont faibles, traduisant une bonne homogénéité de l'échantillon.

1.1.1. Verre basique : 2,3NB5S

Les résultats obtenus dans le verre 2,3NB5S à 1150°C sont présentés sur la Figure IV-2. Sous fugacité en oxygène intermédiaire (tampon NiO/Ni), l'état d'équilibre est très rapidement atteint au bout de 30 minutes, avec une limite de solubilité en chrome de 0,45 at.% (Figure

IV-2b). Sous conditions réductrices (tampon FeO/Fe), l'équilibre est atteint au bout d'une heure avec une teneur en chrome dissout de 0,77 at.% (Figure IV-2a). Enfin, le temps de mise à l'équilibre le plus long est de deux heures pour l'échantillon équilibré sous conditions oxydantes (air). La teneur en chrome dissout atteint 1,08 at.% dans ce cas (Figure IV-2c). Les temps de mise à l'équilibre les plus longs sont ici obtenus sous les conditions extrêmes oxydantes ou réductrices. Par ailleurs, plus la teneur finale en chrome dissout est élevée, plus les temps de mise à l'équilibre sont longs. Dans le verre 2,3NB5S, tous les traitements thermiques pour atteindre l'équilibre thermodynamique seront donc effectués avec une durée de deux heures.

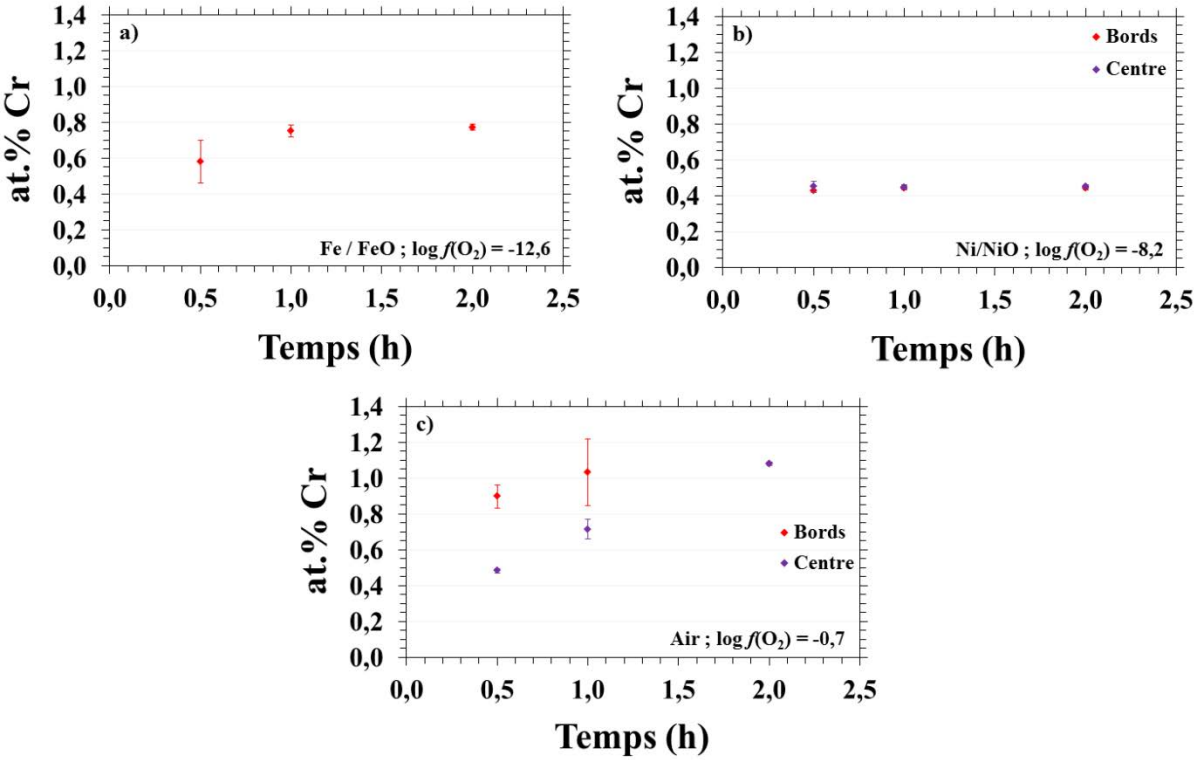


Figure IV-2 : Cinétiques de dissolution de l'oxyde de chrome dans le verre 2,3NB5S à 1150°C sous (a) $2{,}8.10^{-13}$ atm O_2, (b) $6{,}3.10^{-9}$ atm O_2 et (c) 0,2 atm O_2.

Un autre facteur reste cependant à vérifier pour valider les mesures de limites de solubilité. A haute température, les verres borosilicatés sont susceptibles de se dégrader par volatilisation de leurs composants. Ces phénomènes de volatilisation peuvent intervenir selon les différentes réactions suivantes [9-13] :

$$Na_2O_{(l)} \leftrightarrow 2Na_{(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2\,(g)}$$ **Équation IV-1**

$$B_2O_{3\,(l)} \leftrightarrow B_2O_{3\,(g)}$$ **Équation IV-2**

$$Na_2O_{(l)} + B_2O_{3\,(l)} \leftrightarrow 2NaBO_{2\,(g)}$$ **Équation IV-3**

D'après les réactions ci-dessus (Equations IV-1 à 3), les teneurs en oxyde de sodium et de bore sont susceptibles de diminuer au cours du traitement thermique malgré la présence d'un tampon de verre dans le réacteur (§ II-2.2). Les ratios de composition molaire Na_2O/SiO_2 et B_2O_3/SiO_2 ont ainsi été tracés en fonction de la durée de traitement sur la Figure IV-3. Après deux heures de traitement thermique à 1150°C, la plus forte perte d'oxyde de sodium est relevée pour l'échantillon traité sous conditions réductrices (tampon FeO/Fe) avec une diminution du ratio Na_2O/SiO_2 de 17%. Sous conditions oxydante ou intermédiaire, la diminution de ce ratio n'est que de 5 à 7%. Une volatilisation plus importante de l'oxyde de sodium sous conditions réductrices en est accord avec le principe de Le Châtelier au regard de l'Équation IV-1 : une diminution de la fugacité en oxygène entraine un déplacement de l'équilibre de réaction vers la formation de sodium gazeux. Quant au ratio B_2O_3/SiO_2, il reste très proche de sa valeur initiale tout au long du traitement, quelle que soit la fugacité en oxygène $f(O_2)$. Pour deux heures de traitement à 1150°C, la dégradation du verre 2,3NB5S reste donc assez limitée. Le tampon de verre utilisé dans le réacteur est ainsi efficace pour limiter la dégradation du verre.

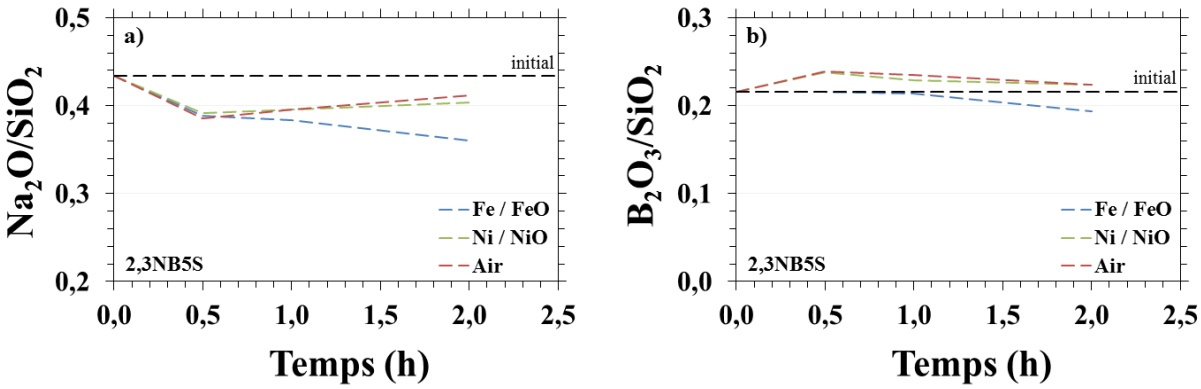


Figure IV-3 : Evolution des ratios molaires (a) Na_2O/SiO_2 et (b) B_2O_3/SiO_2 dans le verre 2,3NB5S au cours du traitement thermique à 1150°C.

1.1.2. Verre acide : 0,75NB2,75S

Concernant le verre 0,75NB2,75S, les cinétiques n'ont été étudiées que sous les deux conditions extrêmes réductrice et oxydante car l'équilibre thermodynamique est rapidement atteint sous conditions intermédiaires. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-4. Sous condition réductrice (tampon FeO/Fe), l'équilibre est atteint très rapidement puisque les

teneurs en chrome dissout sont égales au cœur et en périphérie de l'échantillon dès 30 minutes de traitement. Elles sont comprises entre 0,35 à 0,48 at.% Cr. Sous condition oxydante (air), l'équilibre est atteint au bout d'une heure de traitement, avec une teneur en chrome dissout d'environ 0,55 at.% Cr.

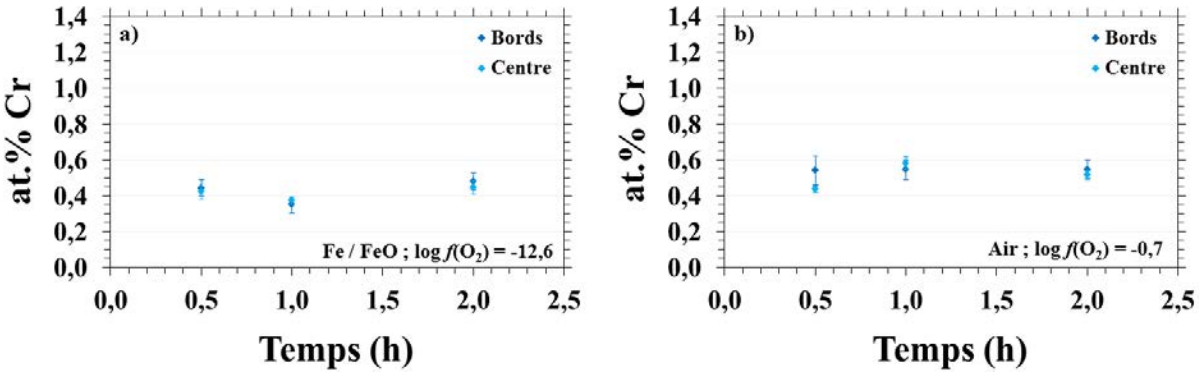


Figure IV-4 : Cinétiques de dissolution de l'oxyde de chrome dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C sous (a) 2,8.10^{-13} atm O_2 et (b) 0,2 atm O_2.

Les variations de composition du verre 0,75NB2,75S au cours du traitement thermique ont été également suivies. Les ratios de composition molaire Na_2O/SiO_2 et B_2O_3/SiO_2 ont ainsi été tracés en fonction de la durée de traitement sur la Figure IV-5. Une nouvelle fois, les pertes de sodium les plus importantes sont logiquement observées sous condition réductrice. Toutefois, la diminution du ratio Na_2O/SiO_2 n'est que de 12% sous tampon FeO/Fe et de 3% sous air après deux heures de traitement (Figure IV-5a). En revanche, les pertes de bore sont beaucoup plus importantes dans ce verre. Au bout de deux heures, les diminutions du ratio B_2O_3/SiO_2 atteignent respectivement 35% et 19% sous conditions réductrice et oxydante (Figure IV-5b).

Par ailleurs, sous conditions réductrices, une disparition des cristaux de Cr_2O_3 anormalement élevée a été régulièrement observée, ainsi qu'une formation de bulles dans l'échantillon. Une plus grande disparité des teneurs en chrome dissout a été également été relevée. Dans ce verre riche en oxyde de bore, une réaction chimique entre les espèces réduites de chrome (Cr^{II}) et des entités boratées, entrainant la formation d'un produit volatil, peut donc être supposée. Il n'existe cependant pas d'informations dans la littérature quant à l'existence d'un tel composé. Par conséquent, des traitements thermiques sur un verre 0,75NB2,75S dopé en Cr_2O_3 ont été réalisés sous atmosphère d'hélium avec un suivi des éventuels produits volatils par spectrométrie de masse. Malheureusement, ces expériences ne se sont pas montrées concluantes et ne permettent pas de confirmer cette hypothèse.

Pour pallier ces problèmes de volatilisation, un autre essai de dissolution a été mené sur le verre 0,75NB2,75S en condition réductrice avec une contre-pression d'argon introduite dans l'ampoule afin d'atteindre une pression totale de 1 bar à 1150°C. L'objectif de fixer une pression totale élevée dans l'ampoule est de diminuer les pressions partielles des produits volatils formés. Pour une heure de traitement, cette procédure a permis de limiter grandement la perte de bore, avec une diminution du ratio B_2O_3/SiO_2 de seulement 8% (Figure IV-5b). En outre, la teneur en chrome dissout mesurée est de 0,56 at.% Cr alors que des valeurs plus faibles (de 0,35 à 0,48 at.%) ont été mesurées dans les échantillons sans contre-pression. Cette valeur plus élevée soutient l'hypothèse qu'une réaction chimique entrainant la formation d'un produit volatil puisse se produire.

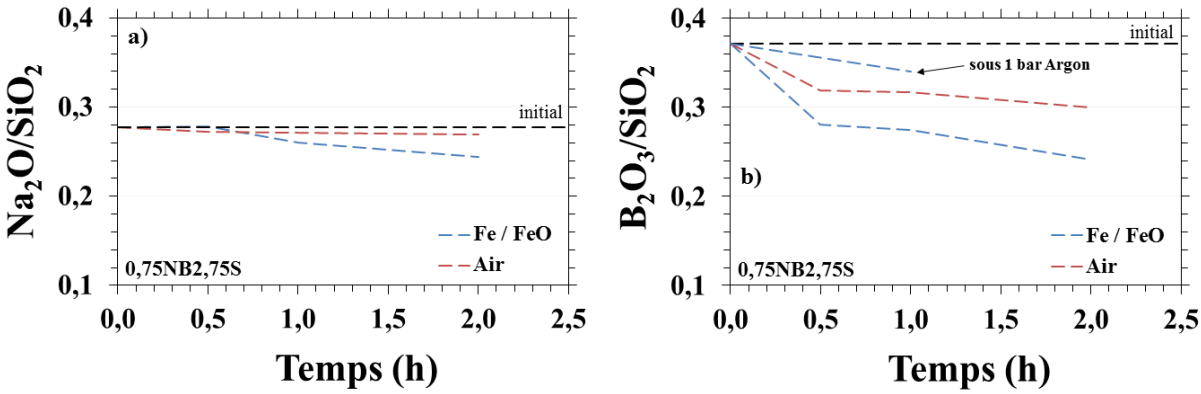


Figure IV-5 : Evolution des ratios molaires (a) Na_2O/SiO_2 et (b) B_2O_3/SiO_2 dans le verre 0,75NB2,75S au cours du traitement thermique à 1150°C.

Finalement, il apparait que dans le verre basique (2,3NB5S), l'oxyde de sodium se volatilise beaucoup tandis que dans le verre acide (0,75NB2,75S), c'est l'oxyde de bore qui présente une volatilisation plus importante. Les conditions optimales de traitement pour atteindre l'équilibre thermodynamique sont donc de deux heures à 1150°C dans le verre 2,3NB5S quelle que soit la fugacité en oxygène. Pour le verre 0,75NB2,75S, les mêmes conditions ont été appliquées. Seuls les essais sous conditions réductrices ont été refaits avec un traitement d'une heure et une contre-pression d'argon.

1.2. Limites de solubilité du chrome à l'équilibre thermodynamique

Une fois les conditions de mise à l'équilibre optimisées, les essais de dissolution ont été poursuivis sous d'autres atmosphères d'oxygène dans les verres 2,3NB5S et 0,75NB2,75S. Tous les tampons redox utilisés, ainsi que les fugacités en oxygène correspondantes sont listées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Fugacités en oxygène imposées par les différents tampons redox et calculées avec le logiciel HSC Chemistry [14].

Tampon	FeO/Fe	Fe_3O_4/FeO	CoO/Co	NiO/Ni	Cu_2O/Cu	Fe_2O_3/Fe_3O_4	Air
$f(O_2)$	$2{,}8.10^{-13}$	$5{,}8.10^{-12}$	$1{,}5.10^{-10}$	$5{,}8.10^{-9}$	$1{,}9.10^{-5}$	$5{,}9.10^{-3}$	0,21
Réf.	[15,16]	[15-17]	[16,17]	[16,17]	[16,18]	[15,17]	-

Les limites de solubilité du chrome dans le verre binaire N3S ont été extrapolées à 1150°C par une loi d'Arrhénius à partir des résultats entre 1175 et 1250°C de Khedim *et al.* [3]. Ces résultats, ainsi que ceux obtenus expérimentalement dans ce travail pour les verres borosilicatés sont listés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Teneur en chrome total dissout (at.% Cr) à 1150°C, à l'équilibre thermodynamique, dans les verres étudiés.

Tampon	FeO/Fe	Fe_3O_4/FeO	CoO/Co	NiO/Ni	Cu_2O/Cu	Fe_2O_3/Fe_3O_4	Air
$f(O_2)$	$2{,}8.10^{-13}$	$5{,}8.10^{-12}$	$1{,}5.10^{-10}$	$5{,}8.10^{-9}$	$1{,}9.10^{-5}$	$5{,}9.10^{-3}$	0,21
N3S [3]	0,75	-	0,46	0,41	-	0,47	1,10
2,3NB5S	0,77	0,53	0,48	0,45	0,44	0,42	1,08
0,75NB2,75S	0,56	0,33	0,35	0,35	0,33	0,38	0,55

Ces valeurs sont maintenant reportées pour les trois verres en fonction de la fugacité en oxygène sur la Figure IV-6. La forme des courbes de limites de solubilité du chrome laisse apparaitre les trois domaines identifiés au chapitre bibliographique : les espèces réduites Cr^{II} sont stabilisées sous faibles fugacités en oxygène ($\log f(O_2) < -10$) et les espèces oxydées Cr^{VI} sont stabilisées à haute fugacité ($\log f(O_2) > -2$). Sous conditions intermédiaires, le chrome est stabilisé sous forme d'espèces Cr^{III} ($-10 \leq \log f(O_2) \leq -2$). Dans chacun des cas, la stabilisation de l'espèce Cr^{II} ou Cr^{VI} s'accompagne d'une augmentation de la limite de solubilité par rapport à la celle du Cr^{III}. Les courbes en pointillés sont des modélisations de la limite de

solubilité à partir de l'Équation IV-4, dans laquelle les paramètres A, B et C sont affinés à l'aide du logiciel Origin.

$$\text{at.\% Cr} = \text{A} + \text{B}.f(\text{O}_2)^{-1/4} + \text{C}.f(\text{O}_2)^{3/4} \qquad \textbf{Équation IV-4}$$

Cette modélisation, détaillée dans les travaux de Khedim *et al.* [3], permet ainsi de représenter la teneur en chrome total dissout (Cr^{II} + Cr^{III} + Cr^{VI}) en fonction de la fugacité en oxygène. Le paramètre A représente le minimum de solubilité, attribué au Cr^{III} dont la dissolution est indépendante de la fugacité en oxygène. Le second et le troisième membre de l'Équation IV-4 correspondent respectivement au Cr^{II} et au Cr^{VI}. La forme logarithmique de cette expression est issue de l'écriture des constantes de réaction d'oxydo-réduction du chrome (cf. § I-3.1 – Equations I-35 et 36). Les coefficients -1/4 et 3/4 correspondent ainsi aux coefficients stœchiométriques de l'oxygène dans ces réactions.

D'après la Figure IV-6, quelle que soit la fugacité en oxygène, il apparait clairement que les limites de solubilité du chrome dans les verres N3S et 2,3NB5S sont très similaires. Le minimum de solubilité dans ces verres, correspondant à la limite de solubilité du Cr^{III}, est compris entre 0,40 et 0,50 at.% Cr. La teneur en chrome total dissout augmente jusqu'à environ 0,75 at.% sous tampon FeO/Fe et jusqu'à environ 1,10 at.% sous air. Les limites de solubilité du chrome dans le verre 0,75NB2,75S sont toujours inférieures à celles mesurées dans les deux autres verres. La solubilité du Cr^{III} est ainsi d'environ 0,33 at.% et les teneurs en chrome total dissout augmentent jusqu'à environ 0,55 at.% dans les conditions extrêmes testées (tampon FeO/Fe et air).

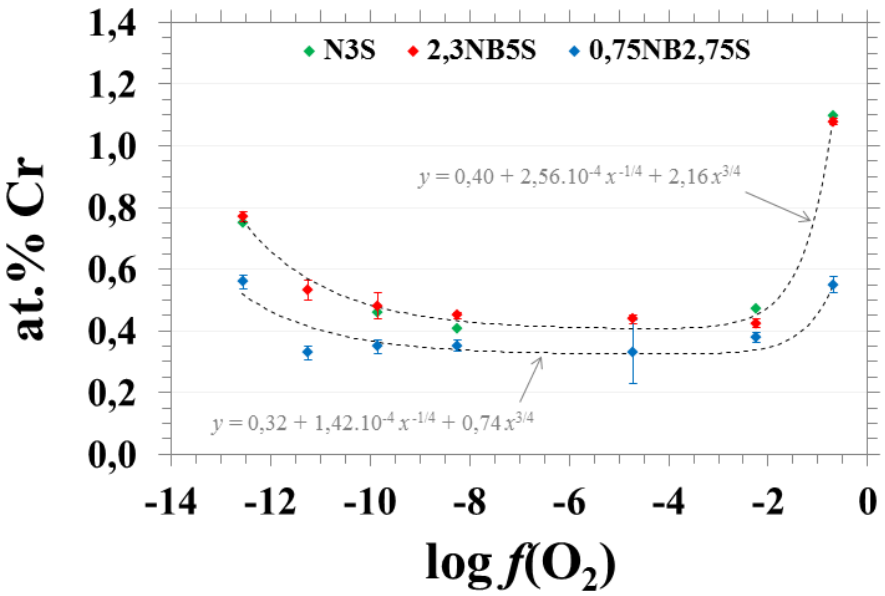


Figure IV-6 : Limites de solubilité du chrome dans les trois verres étudiés à 1150°C.

Au chapitre II, il a été montré que les verres basiques N3S et 2,3NB5S ont la même basicité optique (0,56-0,57) et possèdent très certainement un nombre d'atomes d'oxygène non pontants similaire (§ II-1.2). Par ailleurs, il a été vu au chapitre bibliographique que l'environnement structural du chrome dissout est constitué par des atomes d'oxygène [19,20]. Il est ainsi logique d'observer des limites de solubilité du chrome identiques dans ces deux verres.

Dans le verre acide 0,75NB2,75S, la teneur en chrome dissout sous atmosphère oxydante est bien inférieure à celles dans les deux autres verres basiques, conformément à ce qui est attendu. En effet les espèces Cr^{VI} sont stabilisées dans les verres basiques (cf. § I-3.1) [3]. En revanche, une augmentation des limites de solubilité sous conditions réductrices était attendue dans ce verre acide par rapport aux deux autres verres basiques. Ce phénomène a pu être observé par différents auteurs dans les verres de même famille, binaires [3] et sodocalciques [5,21]. Le cas des verres borosilicatés est toutefois plus particulier en raison de l'évolution complexe de leur structure en fonction de leur composition. Par ailleurs, une question a été soulevée quant à la possible volatilisation réactive du Cr^{II} avec le bore dans la section précédente (§ II-1.1.2). Un équilibre triphasé entre les cristaux de Cr_2O_3 non dissouts, le chrome dissout et un composé volatil de chrome pourrait ainsi exister et abaisser les limites de solubilité observées. Un effet analogue a pu être observé dans le verre binaire Na_2O-$3SiO_2$ à 1100°C par Khedim *et al.* [7]. A cette température, un équilibre thermodynamique existe entre les cristaux de Cr_2O_3, le chrome dissout et des cristaux de $NaCrSi_2O_6$ (kosmochlor). Leurs études des cinétiques de dissolution ont montré que le chrome dissout coexiste dans un premier temps avec les cristaux de Cr_2O_3 seuls puis avec les cristaux de kosmochlor et de Cr_2O_3 une fois l'équilibre thermodynamique atteint. Ce changement d'équilibre s'est traduit par une diminution de la teneur en chrome dissout lorsque le système est équilibré avec les cristaux de kosmochlor.

Enfin, l'étude présente ne concerne que deux compositions borosilicatées. Il est donc peu évident de tirer des conclusions définitives sur la base des résultats dans ces deux seuls verres, *a fortiori* au vu des ambiguïtés pouvant exister au niveau des réactions sous conditions réductrices dans le verre 0,75NB2,75S. La compréhension fine de la spéciation du chrome dans les verres borosilicatés nécessiterait donc une étude approfondie, qui n'a pas été menée au cours de ce travail.

2. Le chrome dans les verres : étude électrochimique

Le chrome est un élément multivalent qui possède différents degrés d'oxydation dans les verres silicatés. L'emploi de méthodes électrochimiques a donc été fait pour déterminer différents paramètres, tels que les potentiels redox et le coefficient de diffusion du chrome dans les verres. Le montage à trois électrodes, décrit au chapitre II a été systématiquement utilisé pour ces expériences (§ II-2.3.1). Pour la suite de ce manuscrit, tous les potentiels exprimés sont donnés par rapport à l'électrode de référence en zircone, dont le principe a été exposé au chapitre II. Toutes les expériences d'électrochimie ont été réalisées sous air.

2.1. Le domaine d'électroactivité des verres

Avant tout essai électrochimique, il convient d'identifier le domaine d'électroactivité des trois verres à haute température. Ce domaine correspond à la gamme de potentiels dans laquelle les mesures électrochimiques peuvent être réalisées sans oxyder ou réduire le solvant à l'électrode de travail. Pour des températures supérieures à 1000°C, le domaine d'électroactivité des verres silicatés est généralement compris entre -1200 mV et +200 mV environ [22,23].

Aussi, les polarisations linéaires dans les verres ont été effectuées avec une électrode de travail de platine (§ II-2.3.2). Le domaine anodique est exploré dans un premier temps, du potentiel à l'abandon jusqu'à +500 mV. Après un temps de stabilisation pour atteindre le retour au potentiel à l'abandon initial, le domaine cathodique est exploré jusqu'à -1200 mV. Les densités de courant mesurées au cours de ces balayages en potentiel ont été représentées sur la Figure IV-7 pour les trois verres.

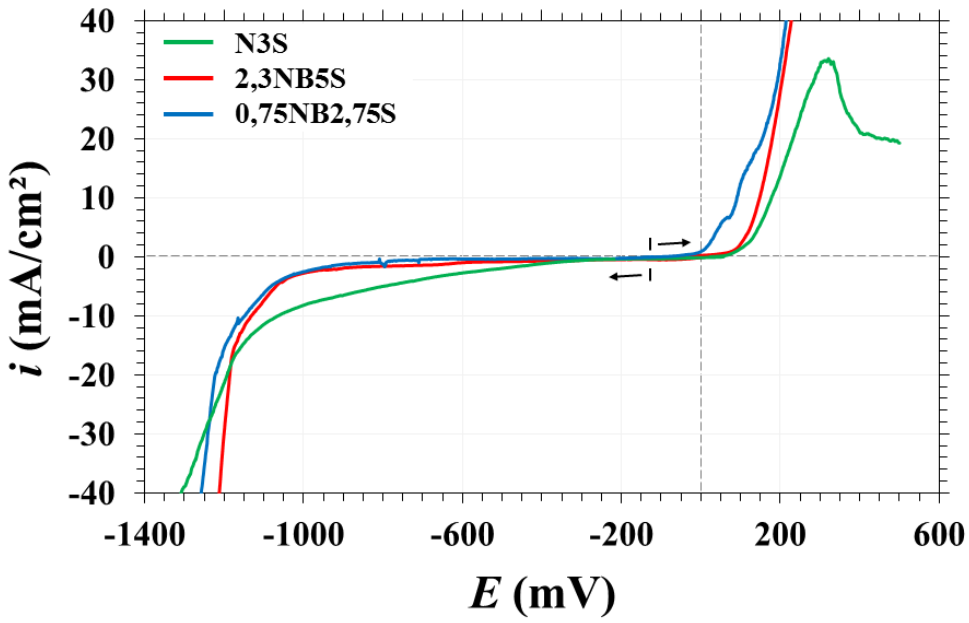


Figure IV-7 : Domaines d'électroactivité des verres à 1150°C (vitesse de balayage *v* = 1 mV/s).

Dans les trois verres, le domaine d'électroactivité est délimité par le mur anodique pour des potentiels supérieurs à 0 mV. Cette limite anodique correspond à l'oxydation des ions O^{2-} libres ou provenant du réseau silicaté (ou boraté) en dioxygène gazeux, selon les réactions suivantes [24] :

$$O^{2-} \leftrightarrow \frac{1}{2}\,O_{2\,(g)} + 2e^{-} \qquad \textbf{Équation IV-5}$$

$$SiO_4^{4-} \leftrightarrow SiO_3^{2-} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} + 2e^{-} \qquad \textbf{Équation IV-6}$$

Le mur cathodique est observé à partir -1200 mV, aussi bien pour le verre binaire que pour les verres borosilicatés, et correspond donc à la réduction du réseau silicaté selon la réaction suivante [24] :

$$SiO_4^{4-} + 4e^{-} \leftrightarrow Si^{0} + 4O^{2-} \qquad \textbf{Équation IV-7}$$

Dans le verre N3S, une chute de la densité de courant est toutefois observée lorsque le potentiel imposé est supérieur à +350 mV. Un comportement similaire a déjà été relevé par Abdelouhab *et al.* [25] dans les verres riches en silice, N3S et N3,5S à 1050°C. Ces auteurs ont montré qu'à potentiels élevés, une migration du sodium était provoquée sous l'effet du champ électrique conduisant à un appauvrissement en oxyde de sodium à proximité de

l'électrode de travail. Suite à cet appauvrissement, une couche riche en silice peu conductrice est formée autour de l'électrode et limite ainsi le courant d'échange.

Le potentiel à l'abandon, ainsi que le domaine d'électroactivité de chacun des verres sont listés dans le Tableau IV-3. Le potentiel à l'abandon des verres représente leur pouvoir oxydant. Les valeurs mesurées dans ce travail sont relativement élevées et sont caractéristiques d'un verre équilibré sous air. Ces résultats sont similaires aux valeurs mesurées par d'autres auteurs dans des verres équilibrés sous air [5,6].

Tableau IV-3 : Domaines d'électroactivité et potentiels à l'abandon des verres.

Verre	Potentiel à l'abandon	Domaine d'électroactivité
N3S	-120 à 30 mV	de -1200 à +100 mV
2,3NB5S	-180 à -90 mV	de -1200 à + 100 mV
0,75NB2,75S	-200 à -140 mV	de -1250 à + 0 mV

2.2. Détermination du coefficient de diffusion du chrome et des potentiels redox du chrome dans les verres

Les cinétiques de corrosion des alliages peuvent être fortement influencées par la diffusion des produits de corrosion dans le milieu environnant. Le coefficient de diffusion du chrome dans les différents verres, en parallèle des mesures de limite de solubilité, est donc une donnée de base nécessaire à l'étude de la dissolution de la couche de chromine.

La détermination des coefficients de diffusion du chrome a ainsi été réalisée par l'intermédiaire de la voltampérométrie à onde carrée dont le principe est expliqué au chapitre II (§ II-2.3.2). Chacun des trois verres utilisés a été dopé en chrome en mélangeant 2 g de Cr_2O_3 pour 240 g de verre. Les teneurs correspondantes en chrome dissout dans les verres sont indiquées dans le Tableau IV-4. Dans chacun des trois verres la teneur en chrome dissout est bien inférieure aux limites de solubilités du chrome déterminées précédemment (§ IV-1.2).

Tableau IV-4 : Teneurs en chrome dissous dans les verres dopés à 1150°C.

Verre	N3S	2,3NB5S	0,75NB2,75S
C_{Cr} (at.%)	0,22	0,21	0,20
C_{Cr} (mol/cm^3)	$2,47.10^{-4}$	$2,41.10^{-4}$	$2,38.10^{-4}$

Généralement, les potentiels redox des couples du chrome Cr^{III}/Cr^{II} et Cr^{VI}/Cr^{III} (de l'ordre de ≈ -850 mV et ≈ -30 mV respectivement) sont proches des limites cathodiques et anodiques du verre [22]. Par conséquent, le balayage en potentiel a été réalisé sur tout le domaine d'électroactivité, de +100 à -1200 mV. Une onde carrée d'amplitude ΔE_{sw} égale à 100 mV, ainsi que des fréquences de balayage f de 2 à 1000 Hz ont été employées. Ces paramètres ont été affinés et permettent de visualiser facilement les pics d'oxydoréduction du chrome. Dans la suite de ce chapitre, seule la détermination du coefficient de diffusion du Cr^{III} sera détaillée. Ce choix est justifié par le fait que seule la diffusion des espèces Cr^{III} sera considérée dans les processus de corrosion modélisés au chapitre V. Les résultats obtenus pour les espèces Cr^{II} et Cr^{VI} sont toutefois donnés en Annexe 2.

2.2.1. Verre N3S

Les voltampérogrammes obtenus dans le verre N3S dopé en chrome sont tracés pour toutes les fréquences sur la Figure IV-8. Les potentiels des couples redox du chrome sont positionnés approximativement. Avec une fréquence croissante, une augmentation des densités de courant mesurées sur tout le domaine d'électroactivité mais aussi au niveau des pics d'oxydo-réduction est observée, conformément à ce qui est prédit par la théorie (cf. § II-2.3.2) [26].

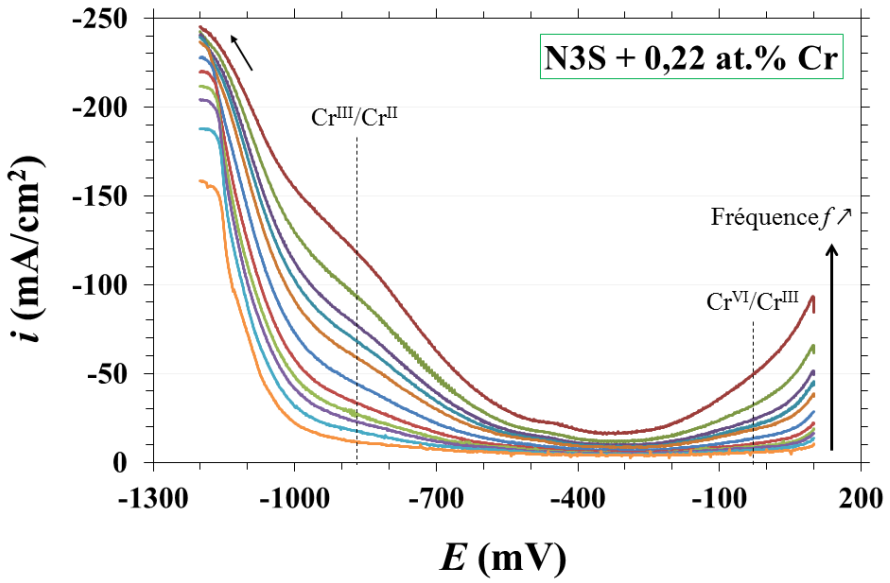


Figure IV-8 : Voltampérogrammes obtenus par voltampérométrie à onde carrée dans le verre N3S dopé en chrome (0,22 at.%) à 1150°C (ΔE_{sw} = 100 mV ; f = 2 à 1000 Hz).

L'Équation IV-8 rappelle la dépendance entre l'intensité du pic d'oxydo-réduction I_p (en A) et la fréquence de balayage f (en Hz). n est le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday en C/mol, A la surface de l'électrode de travail en cm^2, D_{ox} le coefficient de diffusion de l'espèce sous forme oxydée en cm^2/s et C_{ox} sa concentration en mol/cm^3. ΔE_{sw} est l'amplitude de l'onde carrée en V, R est la constante des gaz parfaits en J/mol.K et T est la température en K.

$$I_p = \frac{0{,}3 n^2 F^2 A \sqrt{D_{ox}} C_{ox} \Delta E_{sw} \sqrt{f}}{RT\sqrt{\frac{\pi}{2}}}$$ **Équation IV-8**

Afin de déterminer le coefficient de diffusion du Cr^{III}, les intensités du pic de réduction du Cr^{III} en Cr^{II} doivent donc être reportées en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage. La soustraction entre les voltampérogrammes du verre dopé et du verre non dopé (blanc) permet d'obtenir facilement la position et les intensités des pics de réduction du chrome. Un exemple de cette soustraction est donné sur la Figure IV-9.

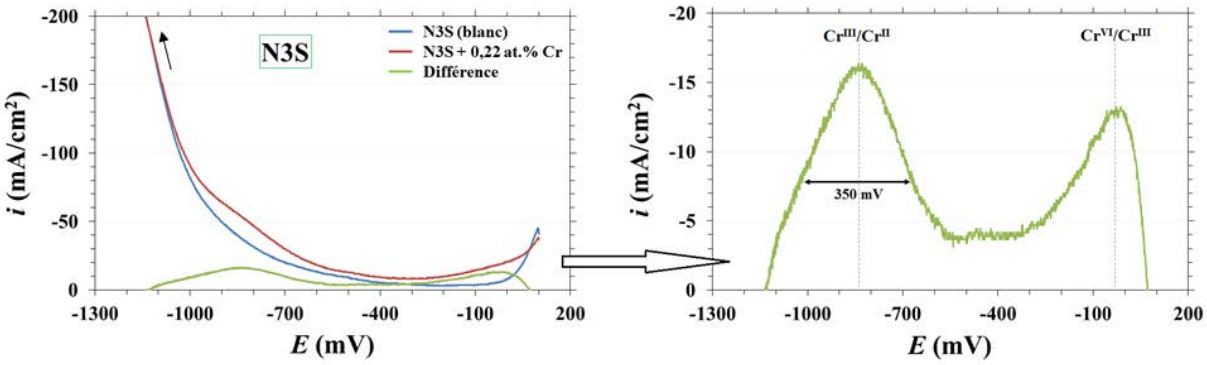


Figure IV-9 : Différences des voltampérogrammes "dopé" et "blanc" dans le verre N3S à 1150°C (ΔE_{sw} = 100 mV ; f = 100 Hz).

Les potentiels redox suivants peuvent ainsi être déduits à partir de la Figure IV-9 :

$$E^{N3S}_{Cr^{VI}/Cr^{III}} \approx -30 \text{ mV}$$

$$E^{N3S}_{Cr^{III}/Cr^{II}} \approx -840 \text{ mV}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats obtenus par différents auteurs dans des verres borosilicaté [6], binaires [27,28,29] et sodocalciques [22,24,30] à différentes températures (Tableau IV-5).

Tableau IV-5 : Potentiels redox (en V) des couples redox Cr^{VI}/Cr^{III} et Cr^{III}/Cr^{II} dans différents verres.

	Gaillard-Allemand [6]	Di Martino [22]	Lizarazu [24]	Rüssel [30]	Rüssel [27]	Tilquin [29]	Von der Gönna [28]	Cette étude
Verres	Borosilicaté	Sodocalciques			N2S	N3S	N5,67S	N3S
T (°C)	1150	1050	1100	1100	1100	1000	1400	1150
$E(Cr^{VI}/Cr^{III})$	0	+ 0,01	+ 0,03	+ 0,03	- 0,12	-0,04		- 0,03
$E(Cr^{III}/Cr^{II})$	- 0,76	- 0,79	- 0,79	- 0,86	- 0,88		- 0,65	- 0,84

Par ailleurs, le pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} étant symétrique, le nombre d'électrons échangés dans la réaction de réduction du Cr^{III} en Cr^{II} peut être vérifié à partir de la relation suivante donnée pour une réaction électrochimique réversible [31,32] :

$$W_{1/2} = 3{,}52\frac{RT}{nF}$$ **Équation IV-9**

où $W_{1/2}$ est la largeur du pic à mi-hauteur en V, R la constante des gaz parfaits en J/mol.K, T la température en K, F la constante de Faraday en C/mol et n le nombre d'électrons échangés.

La largeur à mi-hauteur du pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} peut être lue sur la Figure IV-9 : elle est égale à environ 350 mV. Ainsi l'emploi de l'Équation IV-9 permet de calculer un nombre d'électrons échangés n égal à 1,2. Cette valeur, proche de 1, est conforme à la variation du degré d'oxydation entre les espèces Cr^{III} et Cr^{II}.

Les soustractions « dopé – blanc » ont été appliquées pour toutes les fréquences étudiées et les intensités de pics ont ainsi été déterminées. Leurs valeurs sont maintenant représentées sur la Figure IV-10 en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage. Une linéarité de la dépendance entre I_p et $f^{1/2}$ est observée pour des valeurs de fréquence entre 2 Hz et 100 Hz. Lorsque le courant de pic I_p est une fonction linéaire de $f^{1/2}$, la réaction d'oxydo-réduction à l'électrode est réversible [33]. Le courant de pic est alors donné par l'Équation IV-8. Pour des valeurs de fréquences supérieures à 100 Hz la réaction n'est plus réversible dans ce verre. Seule la partie linéaire sera donc considérée pour le calcul du coefficient de diffusion de Cr^{III}.

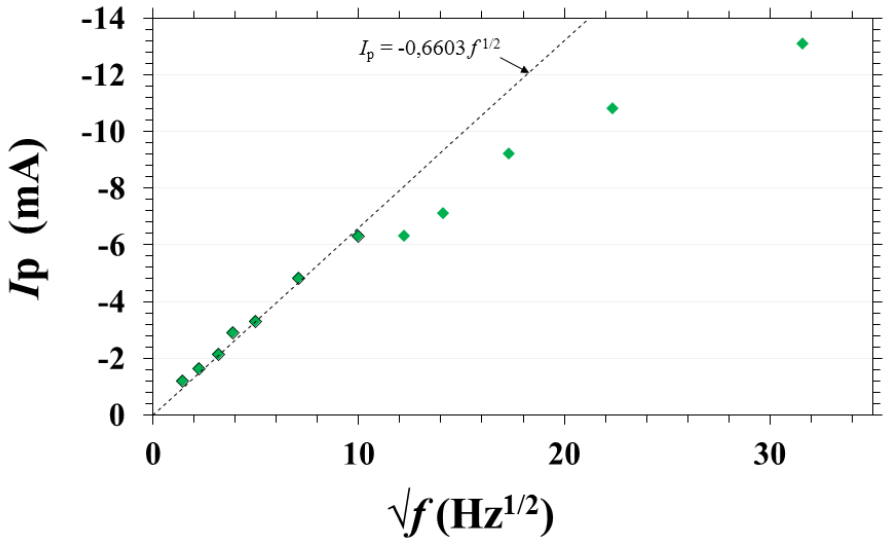


Figure IV-10 : Représentation de la dépendance du courant de pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre N3S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence (ΔE_{sw} = 100 mV).

Le coefficient de diffusion peut maintenant être calculé à partir de l'Équation IV-8 et la pente de la droite $I_p = f(f^{1/2})$ (Figure IV-10). Après réarrangement de l'Équation IV-8, le coefficient de diffusion est ainsi donné par l'Équation IV-10 :

$$D_{ox} = \left(10^{-3}.pente \times \frac{RT\sqrt{\frac{\pi}{2}}}{0{,}3n^2F^2AC_{ox}\Delta E_{sw}}\right)^2 \qquad \textbf{Équation IV-10}$$

où D_{ox} est le coefficient de diffusion de l'espèce électrochimique sous sa forme oxydée en cm^2/s. C_{ox} est sa concentration en mol/cm^3. La pente de la droite $I_p = f(f^{1/2})$ est exprimée en $mA/Hz^{1/2}$. La surface de l'électrode A est exprimée en cm^2. n est le nombre d'électrons échangés. ΔE_{sw} est l'amplitude de l'onde carrée en V. R est la constante des gaz parfaits en J/mol.K et T la température en K.

Le calcul s'appuyant sur l'Équation IV-10 est effectué avec $n = 1$; $\Delta E_{sw} = 0{,}1$ V ; $A = 0{,}385$ cm^2 ; $C_{ox} = 2{,}47.10^{-4}$ mol/cm^3 et une pente de -0,6603 $mA/Hz^{1/2}$. Le coefficient de diffusion trouvé pour Cr^{III} est ainsi de $1{,}4.10^{-7}$ cm^2/s dans le verre N3S à 1150°C. Cette valeur sera comparée à la fin de cette section (§ IV-2.2.4) aux résultats obtenus dans les deux autres verres étudiés dans ces travaux et à d'autres résultats issus de la littérature.

2.2.2. Verre 2,3NB5S

La même procédure expérimentale a été appliquée dans le verre borosilicaté 2,3NB5S. Les mesures par voltampérométrie à onde carrée ont été réalisées sur le verre blanc puis le verre dopé à 0,21 at.% Cr.

Un exemple de la différence des voltampérogrammes « dopé » et « blanc » pour une fréquence de balayage de 15 Hz est présenté sur la Figure IV-11. Les potentiels redox des couples Cr^{VI}/Cr^{III} et Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre 2,3NB5S à 1150°C sont donnés ci-dessous et sont proches de ceux déterminés dans le verre N3S.

$$E^{2,3NB5S}_{Cr^{VI}/Cr^{III}} \approx -100 \text{ mV}$$

$$E^{2,3NB5S}_{Cr^{III}/Cr^{II}} \approx -920 \text{ mV}$$

La largeur à mi-hauteur du pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} est ici aussi d'environ 350 mV, ce qui correspond à une réaction électrochimique avec échange d'un électron (Équation IV-9).

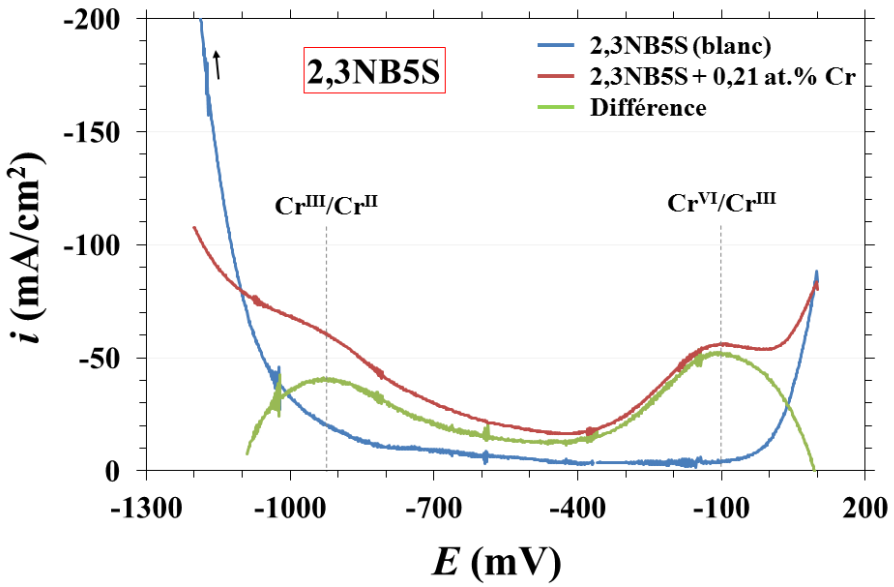


Figure IV-11 : Voltampérogrammes "dopé" et "blanc" dans le verre 2,3NB5S à 1150°C (ΔE_{sw} = 100 mV ; f = 15 Hz).

Les intensités des pics de réduction Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre 2,3NB5S à 1150°C sont reportées en fonction de la racine carrée de la fréquence sur la Figure IV-12. Le domaine de réversibilité pour la réduction du Cr^{III} en Cr^{II} à 1150°C dans ce verre est plus restreint que

dans le verre N3S. Une relation linéaire entre I_p et $f^{1/2}$ est observée pour des fréquences comprises entre 2 et 25 Hz.

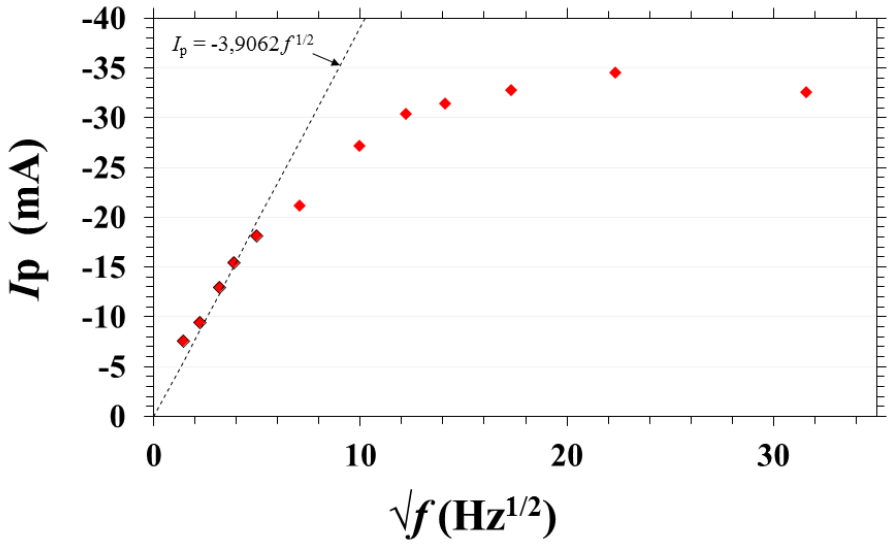


Figure IV-12 : Représentation de la dépendance du courant de pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre 2,3NB5S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence (ΔE_{sw} = 100 mV).

Le calcul du coefficient de diffusion du Cr^{III} est réalisé *via* l'Équation IV-10, avec n = 1 ; ΔE_{sw} = 0,1 V ; A = 0,385 cm^2 ; C_{ox} = 2,41.10^{-4} mol/cm^3 et une pente de -3,9062 mA/Hz$^{1/2}$. Le coefficient de diffusion trouvé pour Cr^{III} est ainsi de 5,0.10^{-6} cm^2/s dans le verre 2,3NB5S à 1150°C. Cette valeur est 35 fois plus grande que la valeur trouvée dans le verre N3S. Ces résultats seront discutés par la suite (§ IV-2.2.4).

2.2.3. Verre 0,75NB2,75S

Pour ce troisième verre, de composition 0,75NB2,75S, la même procédure expérimentale a également été appliquée. Les mesures par voltampérométrie à onde carrée ont été réalisées sur le verre blanc puis le verre dopé à 0,20 at.% Cr avec une amplitude d'onde carrée ΔE_{sw} de 100 mV et des fréquences allant de 2 à 1000 Hz.

Un exemple de la différence des voltampérogrammes « dopé » et « blanc » pour une fréquence de balayage de 2 Hz est présenté sur la Figure IV-13. Les potentiels redox des couples Cr^{VI}/Cr^{III} et Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C sont donnés ci-après et sont proches de ceux déterminés précédemment.

$$E^{0,75NB2,75S}_{Cr^{VI}/Cr^{III}} \approx -60 \text{ mV}$$

$$E^{0,75NB2,75S}_{Cr^{III}/Cr^{II}} \approx -910 \text{ mV}$$

La largeur à mi-hauteur du pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} est ici d'environ 300 mV. Le nombre d'électrons échangés, calculé avec l'Équation IV-9, est ainsi de 1,4 électron. Ce résultat reste cohérent avec l'échange théorique d'un électron entre Cr^{III} et Cr^{II}.

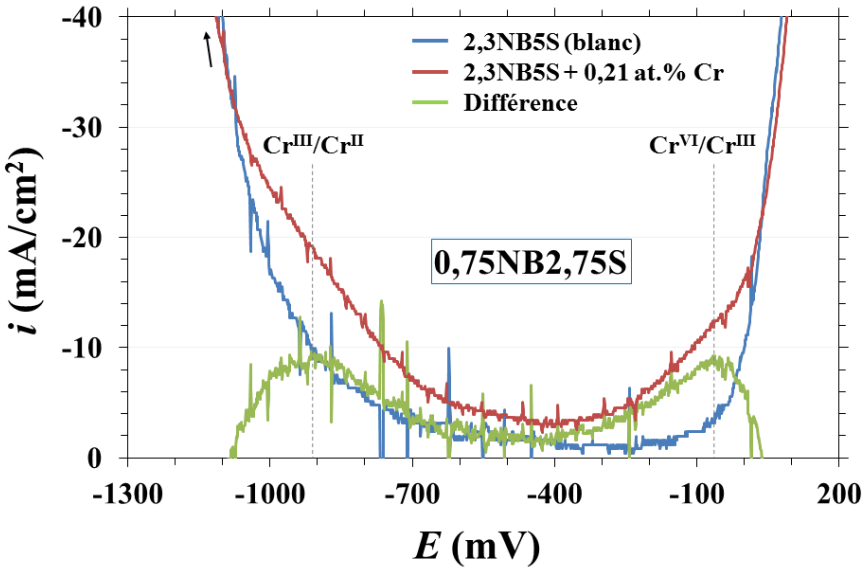


Figure IV-13 : Voltampérogrammes "dopé" et "blanc" dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C (ΔE_{sw} = 100 mV ; f = 2 Hz).

Les intensités des pics de réduction Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C sont maintenant reportées en fonction de la racine carrée de la fréquence sur la Figure IV-14. Dans ce verre, considérant qu'à fréquence nulle, le courant de pic doit être nul (Équation IV-8), le domaine de réversibilité est délicat à déterminer. La linéarité entre I_p et $f^{1/2}$ ne peut être envisagée que pour les deux premières fréquences testées de 2 et 5 Hz.

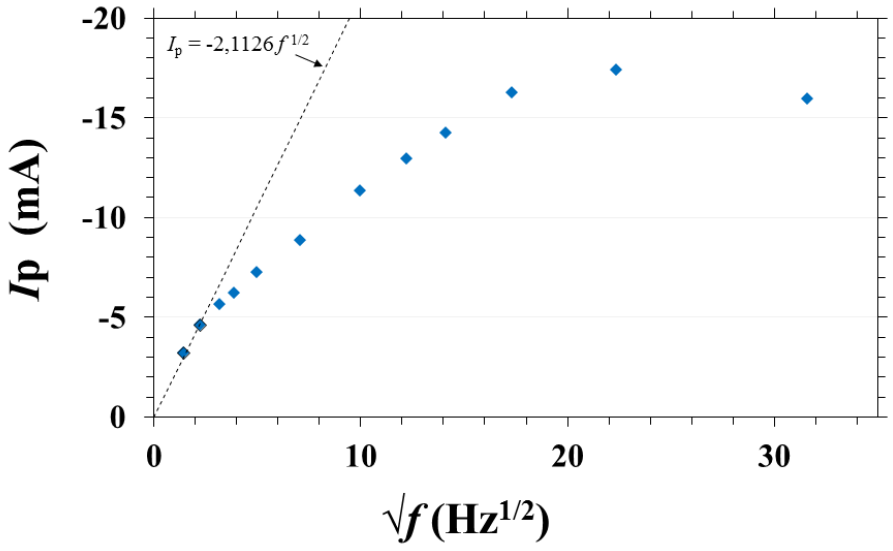


Figure IV-14 : Représentation de la dépendance du courant de pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence (ΔE_{sw} = 100 mV).

Le calcul du coefficient de diffusion du Cr^{III} dans le verre 0,75NB2,75S est donc réalisé avec l'Équation IV-10 et avec n = 1 ; ΔE_{sw} = 0,1 V ; A = 0,385 cm^2 ; C_{ox} = 2,38.10^{-4} mol/cm^3 et une pente de -2,1126 mA/$Hz^{1/2}$. Le coefficient de diffusion trouvé pour Cr^{III} est ainsi de 1,5.10^{-6} cm^2/s dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C. Cette valeur est intermédiaire aux coefficients de diffusion de Cr^{III} déterminés dans les verres N3S et 2,3NB5S.

Dans les trois verres, la détermination du coefficient de diffusion du chrome est passée par la détermination du domaine de réversibilité de la réaction électrochimique. Celui-ci se manifeste par une relation linéaire entre l'intensité du courant de pic et la racine de la fréquence de balayage. Dans le cas présent, il est à noter que le domaine de linéarité est différent dans chacun des verres (Figures IV-10, 12 et 14). La réversibilité du système électrochimique traduit la compétition entre le transfert de charge et le transfert de masse. Puisque les coefficients de diffusion du chrome dans les verres sont différents, il est alors cohérent d'observer des domaines de réversibilités différents pour chaque verre.

2.2.4. Corrélation en diffusion du Cr^{III} et viscosité des verres

Les valeurs de coefficients de diffusion du Cr^{III} dans les trois verres étudiés à 1150°C sont rassemblées dans le Tableau IV-6 avec les viscosités de ces verres, données au chapitre II (§ II-1.2). Comme attendu, plus la viscosité du verre est faible, plus le coefficient de diffusion de

Cr^{III} est élevé. Ainsi, la valeur de $D_{Cr^{III}}$ est 10 fois plus élevée dans le verre 0,75NB2,75S que dans le verre N3S. Dans le verre 2,3NB5S, ce coefficient de diffusion est 35 fois plus élevé que dans le verre N3S et 3,3 fois plus grand que dans le verre 0,75NB2,75S.

Tableau IV-6 : Coefficients de diffusion du Cr^{III} dans les trois verres étudiés à 1150°C.

Verre	N3S	2,3NB5S	0,75NB2,75S
$D_{Cr^{III}}$ (cm^2/s)	$1{,}4.10^{-7}$	$5{,}0.10^{-6}$	$1{,}5.10^{-6}$
log η(dPa.s)	2,95	1,42	1,57

Les coefficients de diffusion du Cr^{III} déterminés dans cette étude sont maintenant reportés en fonction de la viscosité des verres sur la Figure IV-15 avec les autres valeurs de $D_{Cr^{III}}$ rassemblées au chapitre bibliographique (§ I-3.2) [34-39]. Pour les données issues de la littérature, il est rappelé que les viscosités ont été calculées à partir du modèle statistique de Fluegel *et al.* [40]. La composition du verre borosilicaté, riche en oxyde de sodium et de lithium, étudié par Claussen *et al.* [34] est en dehors des limites de composition du modèle proposé. La valeur de viscosité a toutefois été calculée à titre indicatif. Pour les autres verres étudiés dans la littérature, les viscosités ont pu être calculées avec une erreur de 5%, donnée par le modèle.

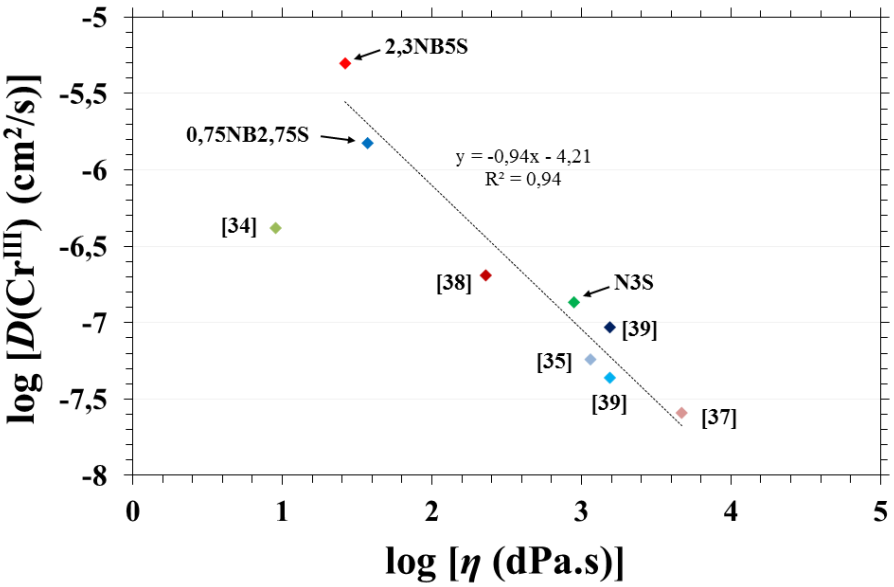


Figure IV-15 : Comparaison des coefficients de diffusion du Cr^{III} dans différents verres à 1150°C ([34] : composition hors des limites du modèle de Fluegel *et al.* [40]).

Ainsi, en excluant le résultat de Claussen *et al.* [34], la régression linéaire sur les données de la Figure IV-15 donne une pente de -1. Les échelles utilisées étant logarithmique, cette valeur de pente signifie que le coefficient de diffusion du Cr^{III} est directement fonction de l'inverse de la viscosité. Cette dépendance est classiquement observée pour la diffusion atomique dans les milieux liquides, qui peut être définie selon les relations de Stokes-Einstein (Équation IV-11) [41] ou d'Eyring (Équation IV-12) [42].

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta}$$ **Équation IV-11**

$$D = \frac{k_B T}{\lambda \eta}$$ **Équation IV-12**

où D est le coefficient de diffusion en m^2/s, k_B est la constante de Boltzmann en J/K, T est la température en K, r est le rayon atomique de l'espèce diffusante en m, λ est la distance moyenne de saut diffusif en m et η est la viscosité en Pa.s.

3. Processus électrochimiques de corrosion de l'alliage Ni-30Cr par les verres

Au cours de ce chapitre, les limites de solubilité du chrome ont été déterminées et ont confirmé l'existence de différents degrés d'oxydation du chrome dans les verres étudiés : Cr^{II}, Cr^{III} et Cr^{VI}. Parmi ces différents états oxydés, seule la valence III permet l'établissement d'une couche d'oxyde protectrice Cr_2O_3 en raison de la faible limite de solubilité du Cr^{III} [23]. L'établissement d'une couche protectrice de Cr_2O_3 dépend donc des processus électrochimiques d'oxydo-réduction du chrome. Cette dernière partie vise ainsi à déterminer l'échelle de potentiel des couples redox, du chrome et du nickel, pouvant être impliqués dans la corrosion de l'alliage Ni-30Cr.

3.1. Potentiels de corrosion des métaux purs : chrome et nickel

Tout d'abord les potentiels redox du chrome et du nickel purs ont été obtenus par un simple suivi de leur potentiel de corrosion dans les verres. Ces essais ont été réalisés dans les verres borosilicatés et les résultats sont présentés sur la Figure IV-16.

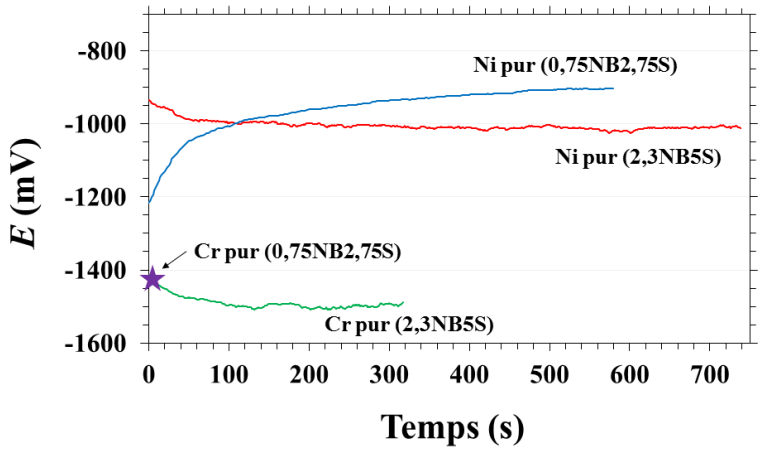


Figure IV-16 : Potentiels de corrosion des métaux purs chrome et nickel dans les verres borosilicatés à 1150°C.

Dans les deux verres, le potentiel de corrosion du chrome est très bas entre -1400 et -1500 mV. Ces valeurs sont inférieures au mur cathodique du solvant, correspondant à la réduction du Si^{IV} en Si^{0}. Le chrome peut ainsi réduire le réseau silicaté et s'oxyder en Cr^{II} selon la réaction suivante :

$$2\,Cr^{0} + Si^{IV} \leftrightarrow 2\,Cr^{II} + Si^{0}$$ **Équation IV-13**

Le potentiel de corrosion du nickel est bien supérieur à celui du chrome. Il est d'environ -900 à -1000 mV dans ces verres. Ces potentiels sont supérieurs au mur cathodique, l'oxydation du nickel se fait donc par réaction avec l'oxygène dissout dans les verres selon la réaction suivante :

$$Ni^{0} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \leftrightarrow Ni^{II} + O^{2-}$$ **Équation IV-14**

3.2. Polarisations anodiques de l'alliage Ni-30Cr dans les verres

La technique de polarisation anodique (cf. § II-2.3.2) d'un alliage chromino-formeur immergé dans une fonte de verre permet d'identifier, d'une part, les domaines de stabilité des différents états d'oxydation du chrome, et d'autre part, la capacité ou non de l'alliage à développer une couche protectrice de Cr_2O_3.

Les polarisations anodiques de l'alliage Ni-30Cr, avec un état de surface initial métallique (polissage au papier P1200), ont été réalisées dans les trois verres étudiés. Les courbes intensité-potentiel obtenues sont présentées sur la Figure IV-17.

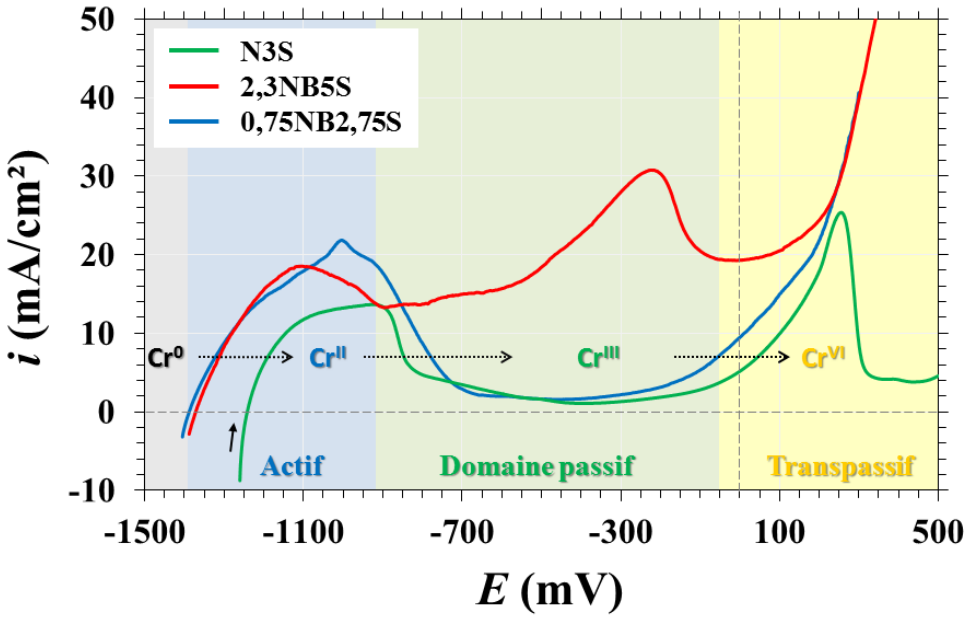


Figure IV-17 : Courbes de polarisations linéaires anodiques de l'alliage Ni-30Cr dans les verres à 1150°C (v = 1 mV/s).

Dans le verre N3S, le potentiel de corrosion de l'alliage (pour i = 0) est d'environ -1240 mV. Lors de l'augmentation du potentiel, la densité de courant mesurée augmente progressivement jusqu'à environ 12 mA/cm^2 pour une valeur critique de potentiel, vers -900 mV, à partir de laquelle elle chute. La valeur maximale de densité du courant dans ce domaine, appelée courant critique de passivation est d'environ 12 mA/cm^2. Dans ce domaine de potentiel, l'oxydation du chrome métallique en espèce Cr^{II} se produit. A partir d'environ -900 mV, ces espèces Cr^{II} sont oxydées en Cr^{III} et la formation d'une couche barrière de Cr_2O_3 limite le courant d'échange entre l'alliage et le verre. Un plateau de passivation est alors observé

jusqu'à environ 0 mV, avec des densités de courant faibles et inférieures à 5 mA/cm^2. Au-delà de 0 mV, l'augmentation de la densité de courant correspond à la l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI}, déstabilisant ainsi la couche protectrice de Cr_2O_3. Les délimitations du domaine de passivation observées sont cohérentes avec les potentiels redox des couples Cr^{III}/Cr^{II} et Cr^{VI}/Cr^{III} précédemment déterminés par voltampérométrie à onde carrée. A très hauts potentiels, supérieurs à 300 mV, la chute de la densité de courant correspond à la formation d'une couche de silice suite à la migration du sodium sous l'effet du champ électrique (cf. § IV-2.1) [25].

Dans le verre 0,75NB2,75S, la courbe intensité-potentiel présente la même allure. Le potentiel de corrosion de l'alliage est toutefois beaucoup plus bas : ≈ -1390 mV. Là aussi, la densité de courant chute à partir de -900mV suite à l'oxydation du Cr^{II} en Cr^{III} pour former une couche de Cr_2O_3. Un domaine de passivation est ainsi également observé mais celui-ci est moins large que dans le verre N3S : de -700 à -100 mV environ. Le courant critique de passivation dans ce verre est plus élevé que dans le verre N3S et est d'environ 20 mA/cm^2. Une valeur de courant critique plus élevée traduit ainsi une formation de la couche passive de Cr_2O_3 plus difficile. En revanche, les courants limites de passivation dans les verres N3S et 0,75NB2,75S sont identiques et de l'ordre de 1 à 2 mA/cm^2. Par ailleurs, un léger pic d'oxydation supplémentaire est également observé vers -1000 mV. Ce pic d'oxydation est attribué à l'oxydation du nickel métallique conformément au potentiel redox du couple Ni^{II}/Ni^0 déterminé précédemment (§ IV-3.1).

Dans le verre 2,3NB5S, le potentiel de corrosion de l'alliage est très similaire à celui pris dans le verre 0,75NB2,75S : ≈ -1370 mV. En revanche contrairement aux deux autres verres, aucun domaine de passivation n'est observé. Une diminution de la densité de courant est visible au-delà de -1100 mV mais les densités de courant mesurées restent très élevées, supérieures à 12 mA/cm^2. Cette absence de plateau de passivation traduit une incapacité à former une couche protectrice stable de Cr_2O_3. La diminution de la densité de courant au-delà de -1100 mV pourrait être expliquée par la formation d'une couche de NiO partiellement protectrice. Par ailleurs, un important pic d'oxydation supplémentaire est observé à partir de -500 mV. Ce dernier ne concorde pas avec les potentiels redox du chrome dans le verre 2,3NB5S (§ IV-2.2.2), il pourrait donc être attribué à un couple redox du nickel.

La présence de nickel au degré d'oxydation III a déjà été reportée par Gaillard-Allemand [6] dans un verre borosilicaté. Afin de vérifier si le pic d'oxydation vers -500 mV pourrait correspondre au couple Ni^{III}/Ni^{II}, une mesure de voltampérométrie à onde carrée a été effectuée sur le verre 2,3NB5S enrichi en oxyde de nickel NiO. La soustraction « verre dopé – blanc » est montrée sur la Figure IV-18. Un important pic d'oxydation est observé vers -520 mV. Cependant ce dernier est présent à la fois dans le verre dopé et le verre brut. Il ne peut donc pas être attribué à un couple du nickel. En revanche, le potentiel redox du couple Fe^{III}/Fe^{II} a été reporté dans cette gamme de potentiels par de nombreux auteurs [35,37,43-46]. Les analyses chimiques en microscopie électronique n'ont toutefois pas révélé la présence de fer, qui pourrait être introduit en traces lors du procédé d'élaboration. Un test avec un indicateur coloré a alors été réalisé dans le but de déceler la présence éventuelle de fer. Après dissolution de quelques grammes de verre dans l'acide fluorhydrique, du thiocyanate de potassium a été rajouté. En présence de Fe^{3+}, les thiocyanates forment un complexe qui donne une coloration rouge à la solution. Cet indicateur coloré est sensible pour une concentration en fer de l'ordre du ppm. Dans le cas présent, une très légère teinte rosée a pu être observée, confirmant ainsi la présence de traces de fer dans le verre brut. Le pic d'oxydation à -520 mV sur la Figure IV-18 est donc attribué au couple Fe^{III}/Fe^{II}. La différence des voltampérogrammes « dopé » et « blanc » fait cependant apparaître un second pic d'oxydation à -430 mV. Ce dernier est donc attribué au couple redox Ni^{III}/Ni^{II}. De plus, cette valeur de potentiel redox est proche de la valeur de -360 mV, déterminée par Gaillard-Allemand [6] à 1150°C dans un verre de composition massique $58{,}8SiO_2$-$18{,}2B_2O_3$-$7Na_2O$-$5{,}2CaO$-$4{,}3Al_2O_3$-$3{,}2ZnO$-$2{,}6Li_2O$-$0{,}7ZrO_2$.

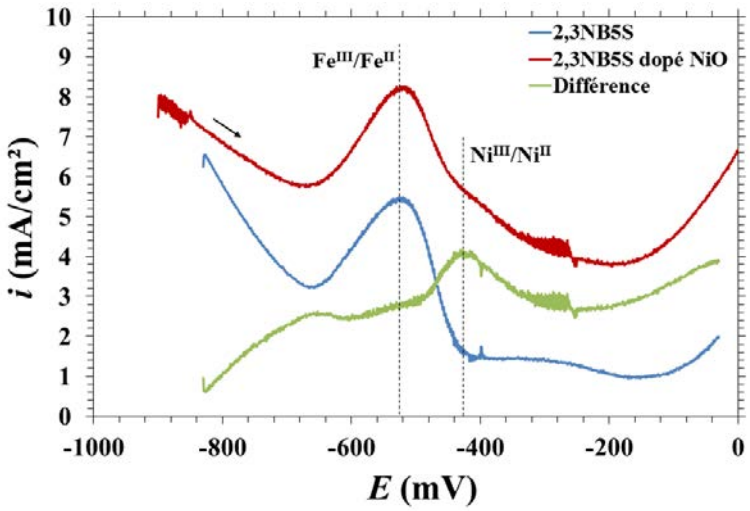


Figure IV-18 : Soustraction des voltampérogrammes du verre 2,3NB5S dopé en NiO et du verre brut à 1150°C (ΔE_{sw} = 25 mV ; f = 150 Hz).

Enfin, les potentiels de corrosion pris par le chrome pur (Figure IV-16) et l'alliage (Figure IV-17) sont fixés par les réactions d'oxydation du Cr^0 en Cr^{II} et de réduction du réseau silicaté, Si^{IV}, en silicium métallique Si^0. Au potentiel de corrosion, les courants anodiques et cathodiques sont équivalents. La différence des valeurs de potentiels de corrosion entre l'alliage et le chrome pur dans un verre donné s'explique alors par la différence d'activité du chrome dans chacun de ces matériaux (Figure IV-19) qui modifie la branche anodique. Une activité de chrome inférieure à l'unité dans le cas de l'alliage entraine une augmentation du potentiel redox du couple Cr^{II}/Cr^0 conformément à la loi de Nernst (Équation IV-15) et par conséquent un déplacement du potentiel de corrosion dans le même sens, comme schématisé sur la Figure IV-19.

$$E_{\mathrm{Cr^{II}/Cr^0}} = E^{\circ}_{\mathrm{Cr^{II}/Cr^0}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(\mathrm{Cr^{II}})}{a(\mathrm{Cr^0})}$$ **Équation IV-15**

avec E_{Cr^{II}/Cr^0} le potentiel redox du couple Cr^{II}/Cr^0 et $E^{\circ}_{Cr^{II}/Cr^0}$ son potentiel formel en V. R est la constante des gaz parfaits en J/mol.K, T est la température en K et a(i) l'activité de l'espèce i.

Par ailleurs, il existe aussi une différence sur le potentiel de corrosion pris par l'alliage Ni-30Cr est différent dans le verre N3S et dans les verres borosilicatés. Il a été montré que les murs cathodiques du solvant, correspondant à la réduction du réseau silicaté, sont identiques pour les trois verres (§ IV-2.1), la différence pourrait alors provenir d'une différence des cinétiques anodiques. L'oxydation du chrome métallique en Cr^{II} serait ainsi un système plus rapide dans les verres borosilicatés que dans le verre N3S (Figure IV-19). La constante de vitesse de la réaction anodique k_a, et par conséquent le courant anodique (Équation IV-16) [47], seraient alors plus élevés dans les verres borosilicatés que dans le verre N3S.

$$\frac{i_{\mathrm{a}}}{nF} = k_{\mathrm{a}} C^*_{\mathrm{R}}$$ **Équation IV-16**

avec i_a la densité de courant anodique, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, k_a la constante de vitesse de la réaction anodique et C_R^* la concentration de l'espèce électrochimique à la surface de l'électrode.

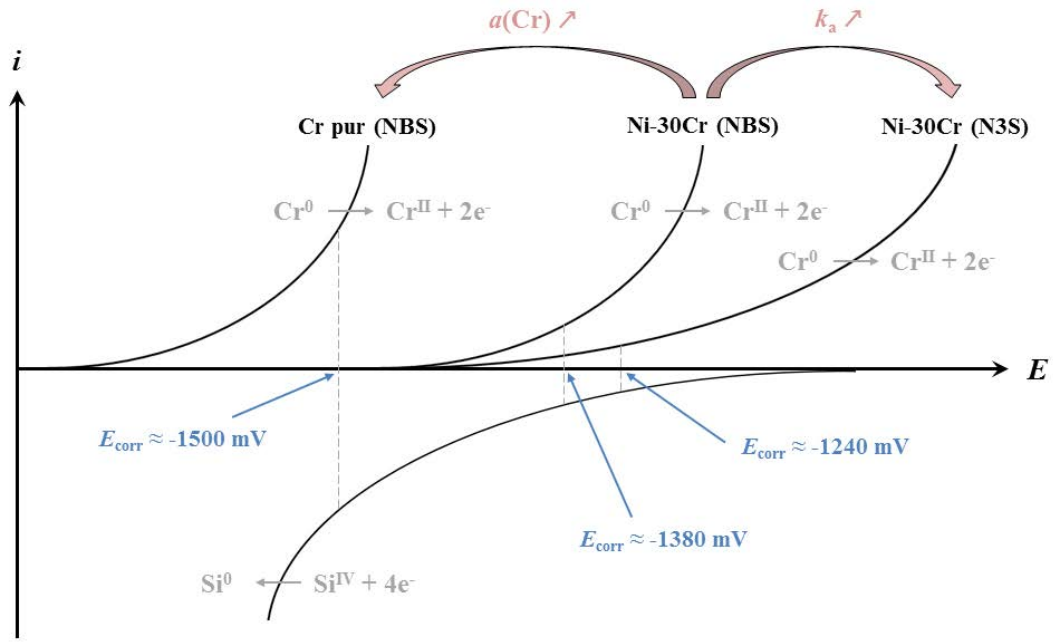


Figure IV-19 : Potentiels de corrosion du Cr pur et de Ni-30Cr dans les verres en fonction de l'activité en chrome du matériau et de la teneur en silice des verres.

Pour conclure, l'existence ou non d'un domaine de passivation peut être corrélée aux propriétés du chrome dans les verres. D'après les tests de polarisations anodiques, l'alliage Ni-30Cr est passivable dans le verre N3S et non dans le verre 2,3NB5S (Figure IV-17). La limite de solubilité du Cr^{III} dans ces deux verres est identique et égale à 0,40-0,50 at.%. L'absence de domaine de passivation dans le verre 2,3NB5S s'explique par la différence des coefficients de diffusion du Cr^{III}. Dans le verre 2,3NB5S, ce coefficient est 35 fois plus grand que dans le verre N3S : $5{,}0.10^{-6}$ contre $1{,}4.10^{-7}$ cm^2/s, ce qui explique l'impossibilité de former une couche protectrice stable de Cr_2O_3. Dans le troisième verre, 0,75NB2,75S, la couche de Cr_2O_3 stable peut être formée d'après la mesure de polarisation anodique. La limite de solubilité du Cr^{III} dans ce verre, de 0,33 at.%, est inférieure à celle déterminée dans les autres verres, favorisant ainsi la stabilité de la couche de Cr_2O_3. Le coefficient de diffusion du Cr^{III} dans le verre 0,75NB2,75S ($1{,}5.10^{-6}$ cm^2/s), bien que 10 fois plus grand que dans le verre N3S, reste encore suffisamment faible pour permettre l'établissement de la couche de Cr_2O_3.

Conclure sur l'influence seule de la limite de solubilité du Cr^{III} pour un coefficient de diffusion constant n'est pas possible dans le cas présent puisque les écarts entre les valeurs de ces coefficients dans les trois verres sont trop importants. En revanche, la diffusion du chrome, et donc la viscosité des verres, joue de toute évidence un rôle important.

3.3. Echelle de potentiel redox du chrome et du nickel dans les verres

Finalement, à l'aide des valeurs des potentiels formels des couples redox du chrome et du nickel déterminés précédemment, une échelle de potentiels peut être établie dans les verres étudiés à 1150°C (Figure IV-20).

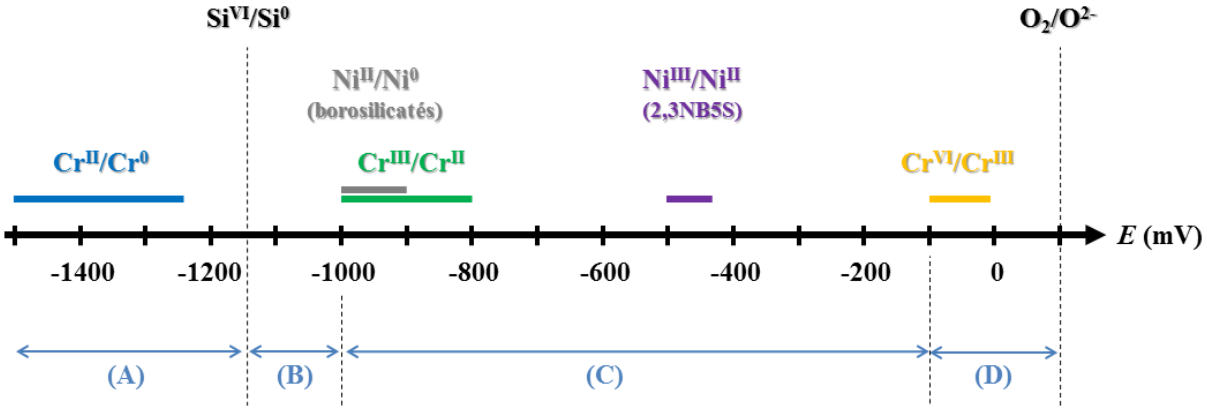


Figure IV-20 : Echelle des potentiels formels des couples redox du chrome, du nickel et des verres à 1150°C. Les valeurs sont données par rapport au potentiel d'une électrode de référence en zircone yttriée.

La prédiction des réactions électrochimiques et des mécanismes de corrosion de l'alliage Ni-30Cr par les verres peut être réalisée sur la base de cette échelle de potentiel :

- Si le potentiel de corrosion pris par l'alliage est compris dans le domaine (A), entre les potentiels des couples Cr^{II}/Cr^{0} et Si^{IV}/Si^{0}, la corrosion de l'alliage se fait suite à une oxydation par le réseau silicaté selon la réaction suivante :

$$2\,Cr^{0} + Si^{IV} \leftrightarrow 2\,Cr^{II} + Si^{0}$$ **Équation IV-17**

- Dans le domaine (B), au-delà du potentiel du couple Si^{IV}/Si^{0}, l'oxydation du chrome en Cr^{II} se poursuit, mais l'espèce oxydante est l'oxygène dissout dans le verre (Équation IV-18).

$$Cr^{0} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \leftrightarrow Cr^{II} + O^{2-}$$ **Équation IV-18**

- Dans le domaine (C), le nickel métallique est oxydé en Ni^{II} (Équation IV-19) et le Cr^{II} est oxydé en Cr^{III} (Équation IV-20) par l'oxygène dissous dans le verre.

$$Ni^0 + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \leftrightarrow Ni^{II} + O^{2-}$$ **Équation IV-19**

$$2\,Cr^{II} + \frac{1}{2}\,O_{2\,(g)} \leftrightarrow 2\,Cr^{III} + O^{2-}$$ **Équation IV-20**

Toutefois, les essais de polarisations anodiques ont montré que si la limite de solubilité et le coefficient de diffusion du Cr^{III} sont suffisamment faibles, une couche passivante de Cr_2O_3 peut se former et seule la réaction d'oxydation du chrome se produit. Ce domaine correspond alors au domaine passif.

- Dans le domaine (D), le Cr^{III} est oxydé en Cr^{VI} selon l'Équation IV-21. La couche de Cr_2O_3 est alors dissoute sous forme de Cr^{VI} dans le verre.

$$Cr^{III} + \frac{3}{2}O_{2\,(g)} \leftrightarrow Cr^{VI} + 3\,O^{2-}$$ **Équation IV-21**

En conclusion, l'alliage Ni-30Cr peut être protégé par une couche de Cr_2O_3 sous deux conditions : (i) son potentiel de corrosion se trouve dans le domaine passif entre environ -800 et -100 mV et (ii) la dissolution du Cr^{III} est restreinte par une faible limite de solubilité et/ou un faible coefficient de diffusion du chrome dissout dans les verres.

Conclusions

Les propriétés physico-chimiques du chrome dans trois liquides silicatés de compositions et natures différentes ont été déterminées à la température de 1150°C. Les compositions des verres ont été sélectionnées dans l'optique de pouvoir discerner l'influence de la basicité des verres, impactant la solubilité du chrome, de l'influence de la viscosité des verres, impactant la diffusion du chrome. Les verres N3S et 2,3NB5S ont une basicité optique similaire (Λ = 0,57 et 0,58 respectivement) et sont plus basiques que le verre 0,75NB2,75S (Λ = 0,52). Les deux verres borosilicatés, 2,3NB5S et 0,75NB2,75S ont une viscosité proche (log $\eta \approx$ 1,42 et 1,57 respectivement), tandis que le verre N3S est beaucoup plus visqueux (log $\eta \approx$ 2,89).

Les limites de solubilité du chrome ont été déterminées en premier lieu dans les trois verres à 1150°C pour des fugacités en oxygène comprises entre 10^{-13} et 0,2. Dans ces verres, les domaines de prédominance des trois degrés d'oxydation suivants ont pu être mis en évidence : Cr^{II} sous $f(O_2)$ faibles, Cr^{III} sous $f(O_2)$ intermédiaires et Cr^{VI} sous $f(O_2)$ élevées. Les courbes de solubilité du chrome total en fonction de la fugacité en oxygène présentent à chaque fois un minimum de solubilité qui correspond au domaine de stabilité du Cr^{III}. Cette valence correspond à celle du chrome dans l'oxyde passivant Cr_2O_3. Dans les verres N3S et 2,3NB5S, de même basicité, les limites de solubilité du chrome sont identiques et la solubilité du Cr^{III} est égale à environ 0,40-0,50 at.%. La limite de solubilité du Cr^{III} dans le verre 0,75NB2,75S est plus faible et égale à environ 0,33 at.%. Sous conditions oxydantes, pour log $f(O_2) > -2$, le Cr^{VI} est stabilisé et les limites de solubilité sont plus importantes dans les verres basiques N3S et 2,3NB5S conformément à ce qui est observé dans la littérature [3,29]. Les espèces Cr^{II} et Cr^{III} sont stabilisées sous conditions réductrices : log $f(O_2) < -10$ et intermédiaires : $-10 <$ log $f(O_2) < -2$ respectivement. Là aussi, les limites de solubilités mesurées sont plus élevées dans les deux verres basiques que dans le verre acide 0,75NB2,75S. Ce comportement constitue en revanche une déviation par rapport à ce qui a été observé dans la littérature. En effet, dans les familles de verre Na_2O-SiO_2 et Na_2O-CaO-SiO_2, les limites de solubilités sous conditions réductrices ou intermédiaires sont plus élevées dans les verres acides d'une même famille [3,5]. Cependant, la structure des verres borosilicatés est particulière et les paramètres structuraux, tels que les teneurs en bore trigonal ou tétracoordonné présentent des variations non linéaires en fonction de la composition [48]. Or, la solubilité du chrome dépend fortement de sa valence et de son environnement structural dans les verres. La famille des verres

borosilicatés constitue donc un système particulier et l'étude de la solubilité du chrome dans ces verres nécessite une étude plus approfondie avec d'autres compositions.

Pour la détermination des coefficients de diffusion du chrome dans les verres, l'intérêt a été porté sur la valence III du chrome. Son coefficient de diffusion a été déterminé par voltampérométrie à onde carrée *via* une procédure et des paramètres expérimentaux identiques pour les trois verres. Les conditions de fréquences et d'amplitude d'onde carrée ont permis d'identifier dans chacun des cas le domaine de réversibilité de la réaction électrochimique de réduction du Cr^{III}. Dans ce domaine, la dépendance entre la densité de courant au pic de réduction du Cr^{III} et la fréquence a permis de déterminer le coefficient de diffusion du Cr^{III}. Une corrélation entre la viscosité des verres et les valeurs de $D_{Cr^{III}}$ a été trouvée avec une variation de $D_{Cr^{III}}$ directement proportionnelle à l'inverse de la viscosité des verres. A 1150°C, la diffusion du Cr^{III} est ainsi plus rapide dans le verre 2,3NB5S avec un coefficient de diffusion de $5{,}0.10^{-6}$ cm^2/s. Ce coefficient est 3,3 fois plus élevé que celui déterminé dans le verre 0,75NB2,75S, de $1{,}5.10^{-6}$ cm^2/s. Dans le verre le plus visqueux, N3S, ce coefficient de diffusion est égal à $1{,}4.10^{-7}$ cm^2/s et est ainsi respectivement 35 fois et 10 fois inférieur à ceux déterminés dans les verres 2,3NB5S et 0,75NB2,75S.

Dans le verre 2,3NB5S, les limites de solubilité et le coefficient de diffusion du Cr^{III} sont donc les plus élevés. En termes de corrosion, ce verre serait donc le plus agressif vis-à-vis de l'oxyde protecteur Cr_2O_3. Dans le verre N3S, la limite de solubilité de Cr^{III} est identique à celle dans le verre 2,3NB5S mais le coefficient de diffusion est beaucoup plus faible. Le verre 0,75NB2,75S constitue un cas intermédiaire avec une limite de solubilité de Cr^{III} légèrement inférieure à celle déterminée dans les autres verres, mais une valeur de coefficient de diffusion intermédiaire par rapport aux deux autres verres.

Les tests de polarisations anodiques sur l'alliage Ni-30Cr immergé dans les différents verres à 1150°C ont confirmé le caractère beaucoup plus agressif du verre 2,3NB5S. En effet, la courbe de polarisation de l'alliage dans ce verre ne présente pas de plateau de passivation, habituellement synonyme de protection de l'alliage par une couche d'oxyde couvrante à la surface du matériau. En revanche, les courbes de polarisation de l'alliage Ni-30Cr présentent des plateaux de passivation dans les verres N3S et 0,75NB2,75S entre environ -800 et -100 mV. Les limites de solubilité du Cr^{III} dans ces trois verres étant assez proches, de 0,33 à 0,50 at.%, il apparait que la viscosité joue ainsi un rôle important sur le caractère passivable de l'alliage dans les verres. Pour conclure quant à l'effet seul de la limite de solubilité en Cr^{III},

une étude comparative avec des verres dans lesquels les coefficients du Cr^{III} sont strictement identiques est nécessaire.

Enfin, les méthodes électrochimiques de voltampérométrie à onde carrée et de polarisations linéaires anodiques de l'alliage dans les verres ont abouti à l'établissement d'une échelle de potentiel des différents couples redox dans les verres. Cette échelle de potentiel permet de décrire les processus électrochimiques qui gouvernent les réactions de corrosion de l'alliage Ni-30Cr par les verres.

Références bibliographiques

[1] L.J. Manfredo, R.N. McNally, Solubility of refractory oxides in soda-lime glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 155-158.

[2] H. Khedim (2008), Etude de la limite de solubilité de la chromine « Cr_2O_3 » dans les liquides silicatés – Détermination de grandeurs thermodynamique et physico-chimique, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[3] H. Khedim, R. Podor, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 2734-2741.

[4] S. Abdelouhab (2005), Détermination de grandeurs physic-chimiques dans les verres fondus – relation avec le comportement à la corrosion du chrome et d'alliages chromine formeurs, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[5] T.K. Abdullah (2013), Study of the redox and acid-base properties of soda-lime silicate glass: application to the high temperature corrosion of nickel-based alloys and ceramic materials, these de l'Université de Lorraine, Nancy.

[6] B. Gaillard-Allemand (2001), Etude de la corrosion de matériaux métalliques et céramiques par le verre de confinement des déchets nucléaires fondu, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[7] H. Khedim, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, P.J. Panteix, M. Toplis, F. Faure, Kinetic and equilibrium factors affecting saturation of chromium oxide in soda-silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids*, 357 (2011) 31-42.

[8] T.K. Abdullah, C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A.A. Rahim, Dissolution equilibrium of chromium oxide in a soda lime silicate melt exposed to oxidizing and reducing atmospheres, *Mater. Chem. Phys.* 142 (2013) 572-579.

[9] J.T. Wenzel, D.M. Sanders, Sodium and boron vaporisation from a boric oxide and a borosilicate glass melt, *Phys. Chem. Glasses,* 23 (1982) 47-52.

[10] R. Conradt, H. Scholze, Zur verdampfung aus glasschmelzen, *Glastech. Ber.* 59 (1986) 34-52.

[11] M. Cable, M.H.V. Fernandes, The volatilization of sodium metaborate, *Glass Technol.* 28 (1987) 135-140.

[12] M.H.V. Fernandes, M. Cable, Reactive vaporisation of sodium tetraborate with water vapour, *Glass Technol.* 34 (1993) 26-32.

[13] R. Mathieu, H. Khedim, G. Libourel, R. Podor, L. Tissandier, E. Deloule, F. Faure, C. Rapin, M. Vilasi, Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 5079-5083.

[14] A. Roine, HSC chemistry for Windows, version 5.1, 1999. Outokompu Reasearch Oy, Pori, Finland.

[15] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, 1993.

[16] H. Landolt, R. Börnstein, Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Springer, Berlin, 1999.

[17] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, 1989.

[18] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer, Berlin, 1991.

[19] O. Villain (2009), Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris.

[20] O. Villain, L. Galoisy, G. Calas, Spectroscopic and structural properties of Cr^{3+} in silicate glasses: Cr^{3+} does not probe the average glass structure, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2228-2234.

[21] H. Khedim, T.K. Abdullah, R. Podor, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Solubility of Cr_2O_3 and speciation of chromium in soda-lime-silicate melts, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1347-1354.

[22] 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 metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1849-1864.

[23] C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, R. Podor, Electrochemical behavior of glass melts: application to corrosion processes, *Proc. Mater. Sci.* 7 (2014) 101-110.

[24] D. Lizarazu (1996), Comportement en oxydation à l'air et comportement électrochimique dans le verre fondu d'alliages nickel-chrome, thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy.

[25] S. Abdelouhab, C. Rapin, R. Podor, P. Berthod, M. Vilasi, Electrochemical study of chromium corrosion in Na_2O-$xSiO_2$ melts, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 500-507.

[26] J. Osteryoung, J.J. O'Dea, Square Wave Voltammetry, dans : A.J. Bard (Ed.), Electroanalytical Chemistry, 14, Dekker, New-York, 1986.

[27] C. Rüssel, G. von der Gönna, The electrochemical series of elements in the Na_2O-$2SiO_2$ glass melt, *J. Non-Cryst. Solids*, 260 (1999) 147-154.

[28] G. von der Gönna, C. Rüssel, Thermodynamics of various polyvalent elements in a $15Na_2O$-$85SiO_2$ glass melt, *J. Non-Cryst. Solids*, 262 (2000) 236-243.

[29] J.Y. Tilquin, P. Duveiller, J. Glibert, P. Claes, Effect of basicity on redox equilibria in sodium silicate melts: An in situ electrochemical investigation, *J. Non-Cryst. Solids*, 211 (1997) 98-104.

[30] C. Rüssel, The electrochemical behavior of some polyvalent elements in a soda-lime-silica glass melt, *J. Non-Cryst. Solids*, 119 (1990) 303-309.

[31] G.C. Barker, Square wave polarography and some related techniques, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 118-131.

[32] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium, *Electrochim. Acta*, 43 (1997) 607-616.

[33] V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, Square-wave voltammetry: theory and application, Springer, Berlin, 2007.

[34] O. Claussen, C. Rüssel, Self diffusion of polyvalent ions in a borosilicate melt, *J. Non-Cryst. Solids,* 215 (1997) 68-74.

[35] O. Claussen, C. Rüssel, Diffusivities of polyvalent elements in glass melts, *Solid State Ionics*, 105 (1998) 289-296.

[36] O. Claußen, S. Gerlach, C. Rüssel, Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. *J. Non-Cryst. Solids*, 253 (1999) 76-83.

[37] G. von der Gönna, C. Rüssel, Diffusivities of polyvalent elements in a $15Na_2O$-$85SiO_2$ glass melt, *J. Non-Cryst. Solids,* 272 (2000) 139-146.

[38] G. von der Gönna, C. Rüssel, Diffusivities of various polyvalent elements in a Na_2O-$2SiO_2$ glass melt, *J. Non-Cryst. Solids,* 272 (2000) 139-146.

[39] J. Vondrak, D. Rohanova, B. Klapste, J. Velicka, Voltammetric measurement of the Pt electrode capacity and the determination of the polyvalent ions diffusion coefficients in the glass melt, Ceram.-Silik. 47 (2003) 51-55.

[40] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass. Technol. Part A*, 48 (2007) 13-30.

[41] A. Einstein, Über die von der molekular-kinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Ann. Phys.* 17 (1905) 549-560.

[42] H. Eyring, Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 283.

[43] O. Claußen, C. Rüssel, Quantitative in-situ determination of iron in a soda-lime-silica glass melt with the aid of square-wave voltammetry, *Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol.* 69 (1996) 95-100.

[44] M. Maric, M.P. Brungs, M. Skyllas-Kazacos, Qualitative and quantitative chronopotentionmetric determinations of Fe(II) species in molten silicates, *J. Non-Cryst. Solids*, 108 (1989) 80-86.

[45] K. Takahashi, Y. Miura, Electrochemical studies on diffusion and redox behavior of various metal ions in some molten glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 38 (1980) 527-532.

[46] K. Takahashi, Y. Miura, Electrochemical studies on ionic behavior in molten glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 80 (1986) 11-19.

[47] B. Trémillon, Electrochimie analytique et reactions en solution, Tome 2, Masson, Paris, 1993.

[48] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 1-16.

Chapitre V : Comportement de l'alliage Ni-30Cr dans les verres et modélisation des cinétiques de corrosion 190

1. Comportement en corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans les verres 191

1.1. Verre N3S 192

1.1.1. Résultats expérimentaux 192

1.1.2. Mécanismes de corrosion 196

1.2. Verre basique : 2,3NB5S 201

1.2.1. Résultats expérimentaux 201

1.2.2. Mécanismes de corrosion 206

1.3. Verre acide : 0,75NB2,75S 208

1.3.1. Résultats expérimentaux 208

1.3.2. Mécanismes de corrosion 212

2. Cinétiques de corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans les verres et modélisation de la croissance de la couche d'oxyde 214

2.1. Cinétique de croissance de la couche de Cr_2O_3 dans les verres 214

2.1.1. Verre N3S 214

2.1.2. Verre basique : 2,3NB5S 216

2.1.3. Verre acide : 0,75NB2,75S 216

2.2. Modélisation de la cinétique de croissance de l'oxyde dans les verres 218

2.2.1. Ecriture générale 218

2.2.2. Application au cas de la corrosion par le verre 220

2.3. Vers la prédiction des cinétiques de corrosion et l'optimisation des matériaux .. 226

2.3.1. Compétition entre formation et dissolution de l'oxyde 226

2.3.2. Influence des différents paramètres sur la cinétique de croissance de l'oxyde 228

Conclusions 230

Références bibliographiques 234

Chapitre V : Comportement de l'alliage Ni-30Cr dans les verres et modélisation des cinétiques de corrosion

Le chapitre précédent a mis en évidence les processus à l'origine des phénomènes d'oxydo-réduction des alliages chromino-formeurs dans les liquides silicatés. La protection de ces alliages est ainsi assurée par l'établissement d'une couche passivante de chromine, Cr_2O_3, suite à l'oxydation du chrome en Cr^{III}. La stabilité de cette couche au contact du verre dépend de la physico-chimie du chrome dans ce milieu. Parmi les verres à l'étude dans ce travail, les résultats présentés à la fin du chapitre précédent ont montré que la passivation de l'alliage Ni-30Cr n'est pas possible dans le verre 2,3NB5S, pour lequel la limite de solubilité et le coefficient de diffusion du Cr^{III} sont les plus élevés. La première partie de ce dernier chapitre présentera le comportement général de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C dans les trois verres étudiés. Des méthodes *in-situ* et *ex-situ*, telles que l'électrochimie et les observations et analyses microscopiques, ont été systématiquement utilisées afin de caractériser le comportement en corrosion de l'alliage.

Dans la seconde partie de ce chapitre, les cinétiques de corrosion de l'alliage, préalablement passivé par un traitement d'oxydation à l'air, seront présentées. Ces cinétiques de corrosion seront représentées par la détermination d'une constante de croissance globale parabolique de Cr_2O_3 à la surface de l'alliage. Dans un premier temps, celle-ci sera directement évaluée de manière expérimentale par le suivi de la variation de l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3. Enfin, une modélisation quantitative de ces cinétiques de corrosion expérimentales sera réalisée à partir des données obtenues indépendamment dans les chapitres précédents. Les influences relatives des paramètres du modèle proposé sur la cinétique de corrosion des alliages chromino-formeurs seront finalement discutées.

1. Comportement en corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans les verres

En premier lieu, l'étude du comportement général de l'alliage Ni-30Cr immergé dans les verres a été entreprise. Pour cela, le suivi *in-situ* des grandeurs électrochimiques, telles que le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation, permet de rendre compte à tout instant du comportement en corrosion de l'alliage. En effet, la mesure du potentiel de corrosion renseigne sur la présence ou non d'une couche passivante à la surface du matériau (cf. § IV-3.2). Par ailleurs, la valeur de la résistance de polarisation peut être indicatrice d'une vitesse de corrosion de l'alliage (cf. § II-2.3.2). Ces expériences d'immersion avec suivi électrochimique ont été réalisées avec le montage à trois électrodes présenté au chapitre II (§ II-2.3.1). Un barreau d'alliage Ni-30Cr joue alors le rôle d'électrode de travail.

Des travaux antérieurs avaient également montré l'avantage de réaliser un traitement de préoxydation de l'alliage avant immersion afin de promouvoir la formation directe d'une couche protectrice de Cr_2O_3 [1-3]. L'application d'un traitement de préoxydation permet ainsi d'amener l'alliage dans son domaine passif dès l'immersion. Dans cette étude, une comparaison des comportements en milieux liquides silicatés de l'alliage Ni-30Cr avec deux états de surface différents sera faite : brut et préoxydé. Dans la suite de ce chapitre, l'état de surface appelé « brut » fera référence à l'alliage simplement poli au papier SiC P1200. L'état de surface appelé « préoxydé » fera référence à l'alliage poli au papier SiC P1200 puis préoxydé juste avant immersion pendant 2 h à 1150°C sous air, au-dessus du bain de verre. Ce traitement de préoxydation conduit à la formation d'une couche de Cr_2O_3 d'une épaisseur d'environ 2 à 5 µm (Figure V-1).

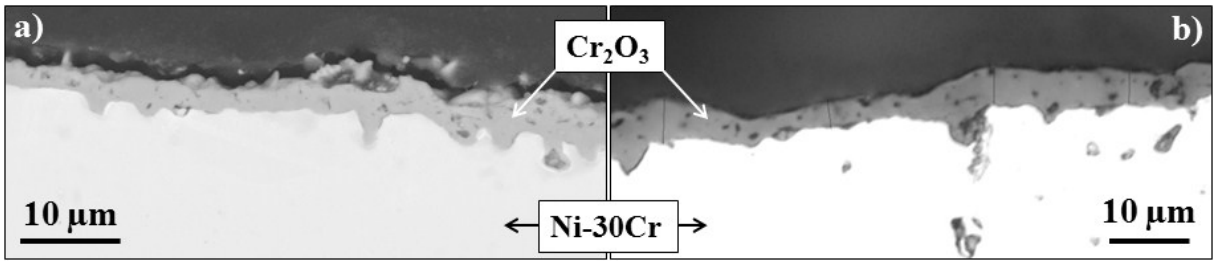


Figure V-1 : Couche d'oxyde formée après préoxydation de l'alliage Ni-30Cr pendant 2 heures à 1150°C au-dessus du bain de verre : (a) imagerie BSE, (b) imagerie optique.

1.1. Verre N3S

1.1.1. Résultats expérimentaux

Les suivis des valeurs de potentiel de corrosion, E_{corr}, et de résistance de polarisation, R_p, de l'alliage Ni-30Cr dans le verre N3S à 1150°C sont représentés sur la Figure V-2, pour les états de surface brut et préoxydé et des durées d'immersion allant jusqu'à 25 et 51 h respectivement. Lors de son immersion dans le verre N3S, l'alliage brut prend un potentiel de corrosion très faible, d'environ -1250 mV (Figure V-2a). Ce potentiel est compris dans le domaine actif (§ IV-3.2) et traduit une corrosion par oxydation du chrome métallique en Cr^{II}. Le potentiel de corrosion augmente ensuite et atteint rapidement le domaine passif (E_{corr} > -900 mV) après environ deux heures d'immersion, puis continue d'augmenter. Pour des durées d'immersion supérieures à 5 h, le potentiel de corrosion se stabilise dans le domaine passif entre -400 et -200 mV. Ces potentiels élevés indiquent qu'une couche de Cr_2O_3 stable s'est formée à la surface de l'alliage.

Lorsqu'un traitement de préoxydation est effectué, l'alliage prend dès l'immersion un potentiel de corrosion situé dans le domaine passif (Figure V-2b). Ce potentiel de corrosion reste élevé et compris entre environ -400 et -300 mV tout au long des 51 h d'immersion. La couche de Cr_2O_3 préformée avant immersion amène donc l'alliage directement à l'état passif lors de l'immersion et reste présente au cours du temps.

Les valeurs de résistance de polarisation mesurées diffèrent selon l'état de surface avant immersion de l'alliage. Sans préoxydation, et lorsque l'alliage est dans son domaine actif, les valeurs de R_p sont très faibles et inférieures à 15 $\Omega.cm^2$ (Figure V-2a). La résistance de polarisation augmente ensuite progressivement au fur et à mesure que l'alliage brut atteint son domaine passif. Une fois que l'état passif est stabilisé, les valeurs de R_p sont comprises entre 30 et 50 $\Omega.cm^2$. Ces résultats sont cohérents avec ceux relevés dans la littérature, où les valeurs de R_p mesurées dans le domaine actif sont généralement inférieures à environ 10-20 $\Omega.cm^2$, tandis que des valeurs supérieures sont classiquement obtenues dans le domaine passif [4-6]. Concernant l'alliage préoxydé, les valeurs de R_p mesurées sont beaucoup plus élevées et comprises entre environ 120 et 200 $\Omega.cm^2$ tout au long de l'immersion (Figure V-2b). Les vitesses de corrosion de l'alliage sont ainsi moins importantes quand l'alliage est préoxydé.

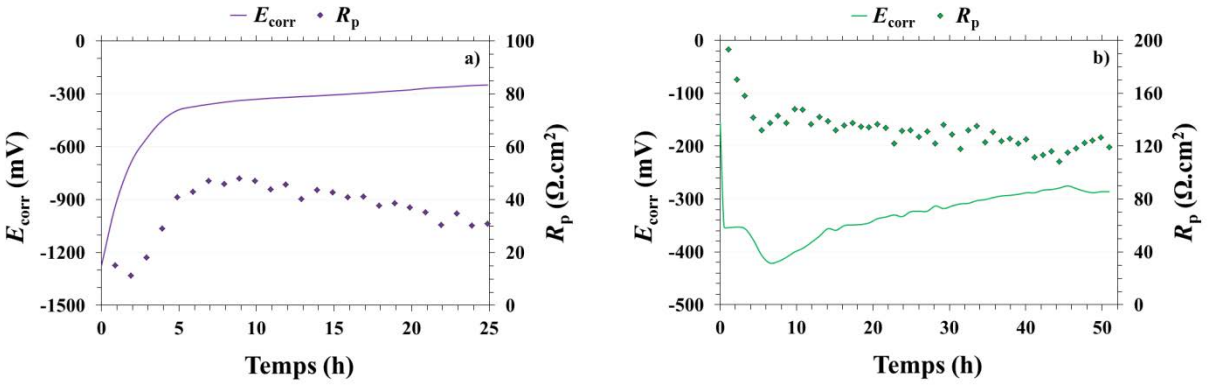


Figure V-2 : Suivi électrochimique des grandeurs E_{corr} et R_p d'un alliage Ni-30Cr immergé à 1150°C dans le verre N3S. (a) alliage brut ; (b) alliage préoxydé.

Les micrographies du faciès de corrosion de l'alliage Ni-30Cr brut immergé pendant 25 h dans le verre N3S sont représentées sur la Figure V-3 et 4. Le faciès de corrosion présente une morphologie très particulière : premièrement, la couche d'oxyde Cr_2O_3 entre l'alliage et le verre a une épaisseur irrégulière allant de 1 à 10 µm ; deuxièmement, de nombreuses aiguilles de chromine (Cr_2O_3) sont observées dans le verre à proximité de l'interface avec la couche d'oxyde (Figure V-4). Leur longueur peut atteindre jusqu'à 250 µm environ. Certaines de ces aiguilles sont en contact direct avec la couche d'oxyde, mais toutes ne le sont pas nécessairement. La formation de ces aiguilles pourrait alors provenir d'une précipitation de chromine suite à la saturation du verre en Cr^{III}. Par ailleurs, une oxydation interne du chrome dans l'alliage est également visible. L'oxydation interne survient lorsque la teneur interfaciale en chrome dans l'alliage est insuffisante pour assurer une oxydation externe du chrome et traduit donc que l'alliage a subi un appauvrissement important en chrome (cf. § III-6.2). Enfin, des porosités ont été formées dans l'alliage, de façon similaire à ce qui a pu être observé lors des expériences d'oxydation sèche (§ III-3.2).

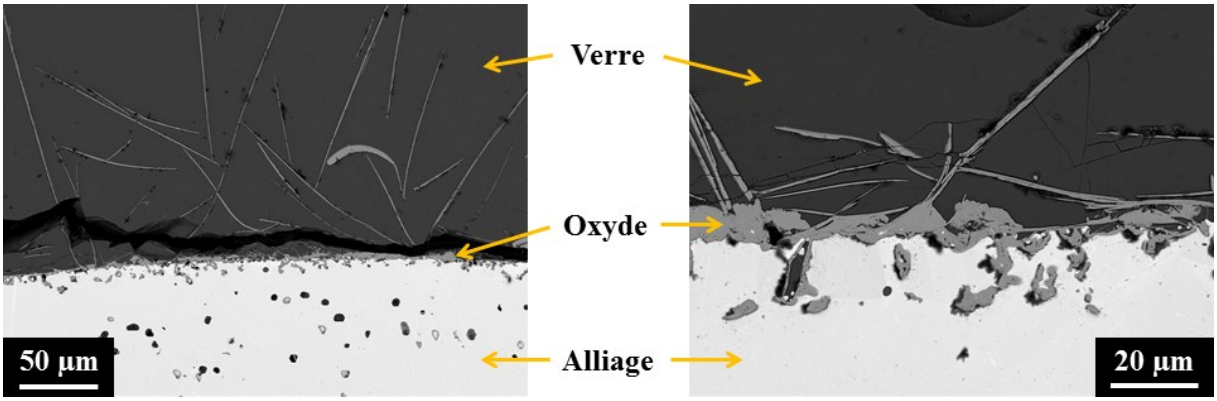


Figure V-3 : Micrographies BSE représentant le faciès de corrosion de l'alliage brut après 25 h d'immersion dans le verre N3S à 1150°C.

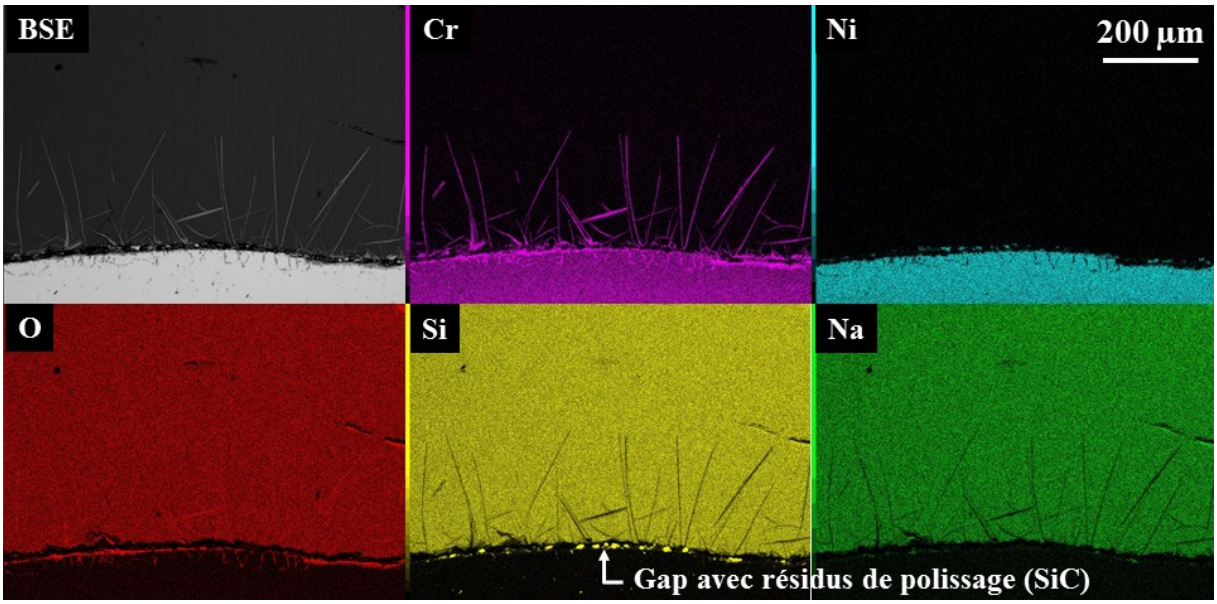


Figure V-4 : Cartographie de photons X du faciès de corrosion de l'alliage brut après 25 h d'immersion dans le verre N3S à 1150°C.

Le faciès de corrosion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé, après 51 h d'immersion dans le verre N3S, est représenté sur la Figure V-5. Lorsque l'alliage est préoxydé, la couche de chromine observée après 51 h d'immersion est très homogène avec une épaisseur d'environ 13 µm. Aucune oxydation interne de l'alliage ou précipités de chromine dans le verre ne sont observés. En revanche, les porosités formées dans l'alliage sont à nouveau présentes.

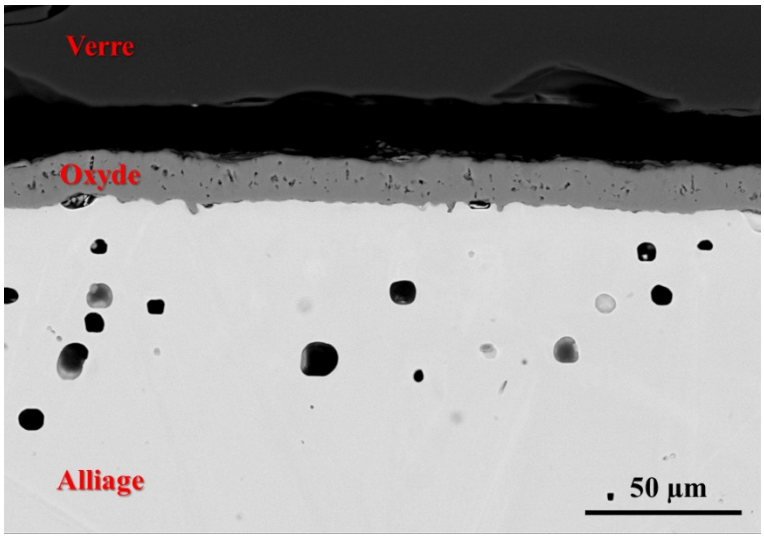


Figure V-5 : Micrographie BSE du faciès de corrosion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé puis immergé pendant 51 h dans le verre N3S à 1150°C.

Dans chacun de ces cas d'immersion, les profils de concentration en chrome dans l'alliage et dans le verre ont été déterminés lors des analyses *post-mortem* au MEB ou à la microsonde de Castaing. Ainsi, les profils de déplétion en chrome dans l'alliage, brut et préoxydé, après immersions dans le verre N3S sont présentés sur la Figure V-6. La déplétion en chrome dans l'alliage brut après 25 h d'immersion s'étend jusqu'à environ 150 µm de profondeur (Figure V-6a). La teneur en chrome à l'interface est d'environ 18 % massique. Pour l'alliage préoxydé, la déplétion en chrome affecte environ 200 µm après 53 h à 1150°C et la teneur en chrome à l'interface est de 23 à 24 % massique (Figure V-6b). Pour comparaison, les essais d'oxydation sous atmosphère gazeuse ont induit une déplétion en chrome sur environ 150 µm et une teneur en chrome entre 19,5 et 23 % massique à l'interface après 25 h ; après 49 h d'oxydation, la profondeur de déplétion atteint 200 µm et la teneur en chrome à l'interface est comprise entre 21 et 23 % massique (§ III-3.3). Les profondeurs affectées par la déplétion dans l'alliage après oxydation ou corrosion dans le verre sont ainsi similaires. L'immersion de l'alliage brut a néanmoins induit un appauvrissement en chrome plus important que dans le cas de l'alliage préoxydé.

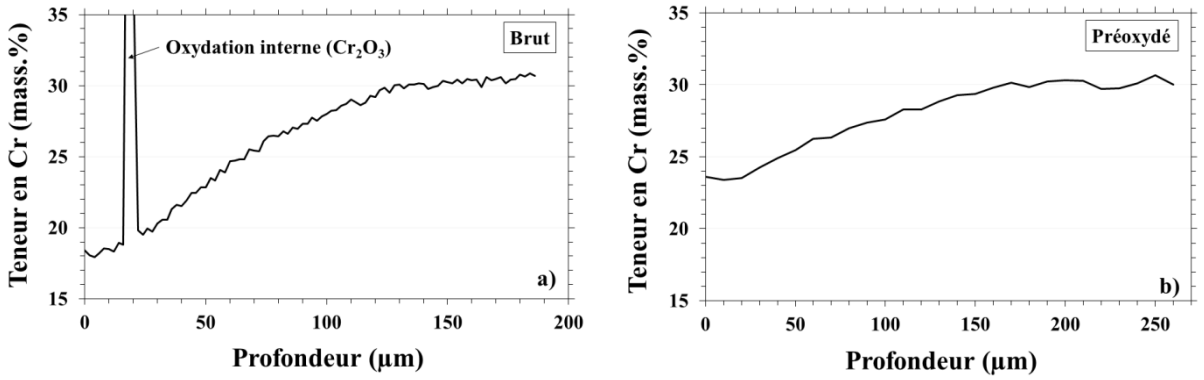


Figure V-6 : Profils de déplétion en chrome dans l'alliage Ni-30Cr après immersion dans le verre N3S à 1150°C. (a) alliage brut - 25 h d'immersion ; (b) alliage préoxydé - 51 h d'immersion.

Les profils de concentrations en chrome dans le verre N3S, à partir de l'interface oxyde/verre, sont représentés sur la Figure V-7. Dans chacun des cas, la concentration en chrome à l'interface oxyde/verre est d'environ 0,5 at.%. Cette valeur de concentration à l'interface correspond à la limite de solubilité du Cr^{III} dans le verre N3S, comprise entre 0,4 et 0,5 at.% (§ IV-1.2). En outre, une coloration verte du verre autour de l'alliage a pu être observée visuellement après trempe à l'air de l'échantillon. Une telle coloration est caractéristique des espèces Cr^{III} [7]. Il est donc possible de conclure que la couche d'oxyde est dissoute sous forme de Cr^{III} et que la saturation en Cr^{III} est atteinte à l'interface. Par ailleurs, cette saturation

en Cr^{III} du verre est observée sur une distance d'environ 150 µm dans le cas de l'immersion de l'alliage brut (Figure V-7a). Cette distance est similaire à celle sur laquelle les aiguilles de chromine ont été observées dans le verre (Figure V-3). Enfin, de manière surprenante, la diffusion du chrome s'est faite sur 500 µm dans le cas de l'alliage brut immergé pendant 25 h, alors que cette diffusion s'est faite sur seulement 280 µm dans le cas de l'alliage préoxydé, alors que celui-ci a séjourné pendant 51 h dans le verre et que les coefficients de diffusion du Cr^{II} et du Cr^{III} sont similaires.

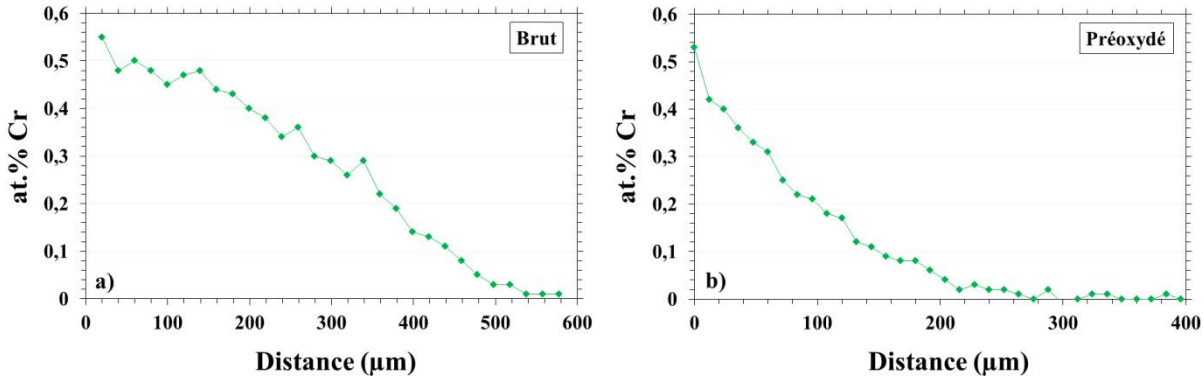


Figure V-7 : Profils de diffusion du chrome dans le verre N3S après immersion à 1150°C de l'alliage Ni-30Cr (a) brut - 25 h d'immersion ; (b) préoxyé - 51 h d'immersion.

1.1.2. Mécanismes de corrosion

Le comportement de l'alliage préoxydé dans le verre N3S est le cas le plus simple. La préoxydation avant immersion a conduit à la formation d'une couche de Cr_2O_3 à la surface de l'alliage (Figure V-1). Une fois immergé dans le verre N3S, l'oxydation du chrome métallique en chrome III se poursuit, comme en atteste la valeur de potentiel de corrosion élevée prise par l'alliage et correspondant au domaine passif (Figure V-2b ; Figure IV-17). A l'interface oxyde/verre, la couche de Cr_2O_3 subit une dissolution sous forme de Cr^{III} dans le verre, comme en témoigne la saturation en chrome dissout à l'interface, égale à la limite de solubilité du Cr^{III} dans le verre N3S à 1150°C (Figure V-7b). Cette saturation a toujours été atteinte quelle que soit la durée d'immersion et signifie que la dissolution de l'oxyde est cinétiquement limitée par la diffusion des espèces dissoutes dans le verre. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche d'oxyde après 51 h d'immersion est supérieure à son épaisseur initiale avant immersion (Figures V-1 et 7). Cet accroissement d'épaisseur indique que la cinétique de formation de l'oxyde sur l'alliage Ni-30Cr est plus rapide que sa cinétique de dissolution dans le verre N3S à 1150°C. Enfin, après 51 h d'immersion, l'appauvrissement en

chrome à l'interface alliage/oxyde atteint une valeur de 23 à 24 % massique. Cette teneur est supérieure à la teneur critique de 19,4 % massique pour assurer l'oxydation externe du chrome (cf. § III-6.2).

Dans le cas d'une immersion de l'alliage brut dans le verre N3S, les processus de corrosion sont plus complexes. A l'immersion, le potentiel de corrosion pris par l'alliage témoigne d'une corrosion active, avec ainsi une oxydation du chrome en Cr^{II} plus soluble dans le verre que le Cr^{III}. En s'éloignant de l'interface alliage/verre, le pouvoir oxydant du verre, d'un potentiel d'environ -120 mV (§ IV-2.1) est suffisant pour permettre l'oxydation du Cr^{II} dissout en Cr^{III}. Etant donné que la limite de solubilité du Cr^{II} est supérieure à celle du Cr^{III} (§ IV-1.2), cette oxydation du Cr^{II} conduit à une sursaturation locale du verre en Cr^{III}, ce qui donne lieu à la précipitation des aiguilles de chromine à proximité de l'alliage (Figure V-3 et 4). Ainsi, lorsque le verre est saturé en Cr^{III}, une couche de Cr_2O_3 peut donc s'établir à la surface de l'alliage. Avant cela, la corrosion active lors des premières heures d'immersion a certainement conduit à un fort appauvrissement en chrome dans l'alliage. Cet appauvrissement a ainsi entrainé l'oxydation interne du chrome dans l'alliage. Après 25 h d'immersion, la teneur interfaciale en chrome dans l'alliage est d'environ 18 % massique. Bien qu'une couche externe ait fini par se former, cette valeur est légèrement inférieure à la teneur critique de 19,4 %. Il doit néanmoins être rappelé que cette valeur critique a été établie pour un système à l'équilibre, ce qui n'est pas forcément le cas au bout de 25 h d'oxydation/corrosion de l'alliage Ni-30Cr à 1150°C. En effet, sous oxydation sèche, le temps nécessaire pour atteindre l'état quasi-stationnaire était de 49 h (cf. § III-3.3).

Une fois qu'une couche de Cr_2O_3 est formée entre l'alliage et le verre, les valeurs de potentiel de corrosion de l'alliage, brut ou préoxydé, sont similaires. Néanmoins, les valeurs de résistance de polarisation diffèrent et une corrélation peut être faite qualitativement avec les morphologies des couches d'oxyde. Dans le domaine passif, les valeurs de R_p mesurées dans le cas de l'alliage brut sont nettement inférieures à celles mesurées dans le cas de l'alliage préoxydé : 30 à 50 $\Omega.cm^2$ contre 120 à 200 $\Omega.cm^2$ (Figure V-2). Les résistances de polarisation élevées traduisent des vitesses de corrosion faibles (cf. § II-2.3.2). Sur l'alliage préoxydé, la couche de Cr_2O_3 formée est nettement plus homogène et épaisse que celle développée sur l'alliage brut. Des valeurs de R_p plus élevées sont donc logiquement mesurées pour l'alliage préoxydé.

A partir de l'analyse des profils de diffusion du chrome dans le verre, il est possible de déterminer un coefficient de diffusion du chrome. Dans le cas présent, la diffusion du chrome est considérée dans un milieu semi-infini, avec une concentration à l'interface constante et proche de la limite de solubilité du Cr^{III}. La concentration initiale en tout point du verre est nulle. Le profil de diffusion peut donc être défini par l'Équation V-1 [8] :

$$\frac{C_{(0\,;\,t)} - C_{(x\,;\,t)}}{C_{(0\,;\,t)} - C_{(x\,;\,0)}} = \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}t}}\right) \qquad \text{Équation V-1}$$

où $C_{(x\,;\,t)}$ est la concentration en chrome à une distance x, en cm, et à un temps t, en s. $C_{(0\,;\,t)}$ est la concentration fixe en chrome à l'interface oxyde/verre et $C_{(x\,;\,0)}$ est la concentration initiale en chrome dans le verre, égale à zéro. D_{Cr} est le coefficient de diffusion du chrome en cm^2/s. En reportant la quantité $x/2\sqrt{t}$ en fonction de la réciproque de la fonction erreur de la quantité $(C_{(0\,;\,t)} - C_{(x\,;\,t)})/(C_{(0\,;\,t)} - C_{(x\,;\,0)})$, une droite de pente $\sqrt{D_{Cr}}$ est obtenue (Figure V-8). Cette démarche a été appliquée ici pour le profil de diffusion présenté sur la Figure V-7b.

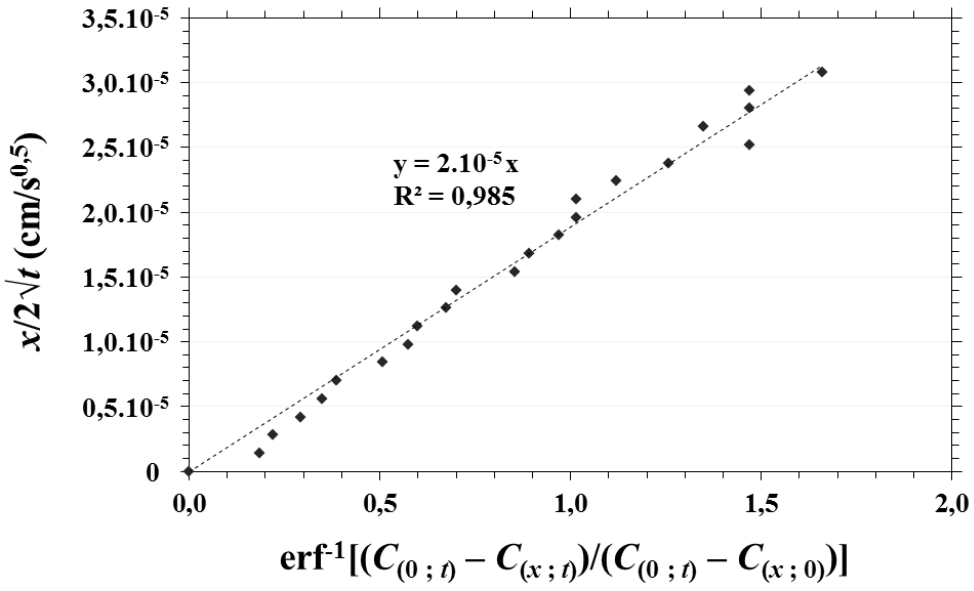


Figure V-8 : Détermination du coefficient de diffusion du chrome dans le verre N3S par régression linéaire de l'Équation V-1 à partir du profil de diffusion après immersion pendant 51 h de l'alliage préoxydé.

Le coefficient de diffusion du chrome déterminé par cette méthode est ainsi d'environ 4.10^{-10} cm^2/s. Cette valeur est d'environ trois ordres de grandeur inférieur à celle du Cr^{III} déterminée au Chapitre IV par voltampérométrie à onde carrée, de $1{,}4.10^{-7}$ cm^2/s dans le verre N3S à 1150°C. Une hypothèse peut être avancée pour expliquer une telle différence : elle implique

la présence de chrome au degré d'oxydation +VI dans le verre. En effet, les valeurs du coefficient du Cr^{VI} relevées dans la littérature sont généralement de deux à trois ordres de grandeurs inférieures à celles du Cr^{III} [9-11]. A l'interface oxyde/verre, l'espèce stable est pourtant bien le Cr^{III} comme en atteste le potentiel de corrosion pris par l'alliage et la teneur en chrome à l'interface oxyde/verre. Néanmoins, en s'éloignant dans le verre, une oxydation partielle du Cr^{III} en Cr^{VI} pourrait avoir lieu, étant donné que les verres, équilibrés sous air, ont un pouvoir oxydant plutôt élevé (§ IV-2.1). Cette hypothèse peut être également appuyée par l'observation visuelle d'une légère coloration vert-jaune du verre autour de l'échantillon. Dans ce cas, la présence de Cr^{VI} pourrait saturer et entraver la diffusion apparente du chrome dans les canaux de percolation, chemins de diffusion dans les verres. La valeur de coefficient de diffusion déterminée par l'analyse des profils de diffusion ne représenterait donc pas le coefficient de diffusion des espèces Cr^{III} seules.

Enfin, l'un des postulats de départ émis dans ce travail de thèse a été de considérer que la cinétique de formation pure de l'oxyde en milieu liquide silicaté est assimilable à la cinétique d'oxydation de l'alliage sous atmosphère gazeuse. La validation de cette hypothèse peut être confirmée si les consommations en chrome dans l'alliage sous oxydation gazeuse et sous corrosion par le verre sont similaires. La déplétion en chrome dans l'alliage peut être quantifiée à partir des profils de déplétion par l'Équation V-2 :

$$\textit{Déplétion}\ \mathrm{Cr}\ (\mathrm{mg/cm^2}) = \frac{\rho_{\mathrm{Ni-30Cr}}}{1000} \sum_n \left[C_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{B}} - (C_{\mathrm{Cr}_n} + C_{\mathrm{Cr}_{n+1}})/2\right](x_{n+1} - x_n) \qquad \textbf{Équation V-2}$$

où $\rho_{\mathrm{Ni-30Cr}}$ est la densité de l'alliage, égale à 8,3 g/cm^3. $C_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{B}}$ est la teneur en chrome à cœur de l'alliage en % massique, C_{Cr_n} est la teneur en chrome dans l'alliage, en % massique, à la profondeur x_n, exprimée en µm.

Les déplétions en chrome dans l'alliage après oxydation sous atmosphère gazeuse ont été quantifiées avec l'Équation V-2 à partir des profils de déplétion présentés au Chapitre III (§ III-3.3). De la même façon, la déplétion en chrome dans l'alliage a été quantifiée après différentes durées d'immersion dans le verre N3S. La comparaison entre les déplétions de chrome sous oxydation et sous corrosion par le verre N3S est présentée sur la Figure V-9.

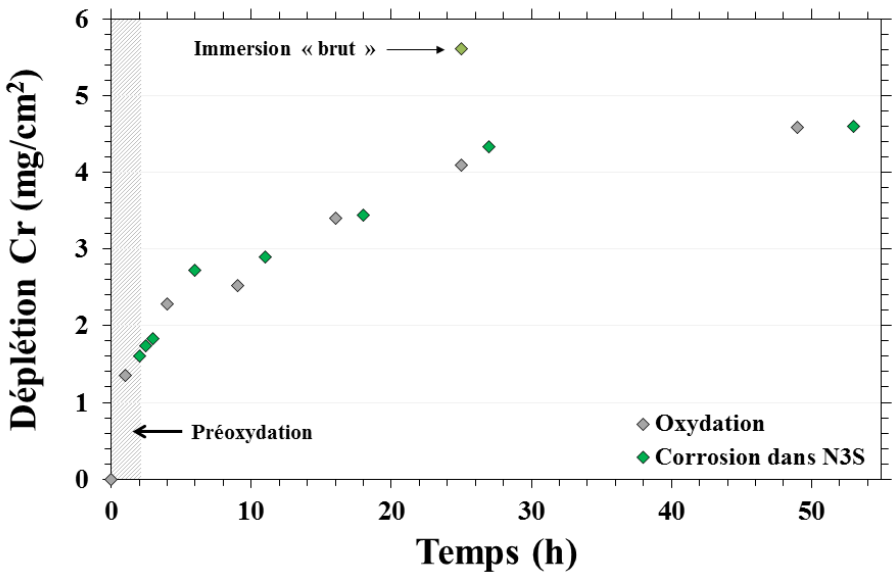


Figure V-9 : Comparaison des déplétions en chrome dans l'alliage Ni-30Cr en oxydation gazeuse et dans l'alliage préoxydé sous corrosion par le verre N3S à 1150°C.

D'après la Figure V-9, il apparait que lorsque l'alliage Ni-30Cr est préoxydé puis immergé dans le verre N3S à 1150°C, aucun accroissement de la consommation du chrome dans l'alliage n'est observé, par comparaison avec celle dans le cas d'oxydation gazeuse pour des durées de traitement thermique équivalentes. En revanche, la déplétion en chrome est plus importante si l'alliage est immergé sans préoxydation dans le verre. Ceci est en bon accord avec l'observation de l'oxydation interne de l'alliage dans le cas d'une immersion de l'alliage brut (Figure V-3). Une consommation importante du chrome a certainement eu lieu dans les premières heures d'immersion, lorsque l'alliage était dans son domaine actif (Figure V-2).

En conclusion, une passivation de l'alliage Ni-30Cr peut s'établir de façon spontanée dans le verre N3S à 1150°C. Néanmoins, le traitement de préoxydation avant immersion permet de favoriser la formation d'une couche d'oxyde protectrice plus homogène et épaisse et aussi de limiter la dégradation de l'alliage, par oxydation interne, dans les premières heures d'immersion. Par ailleurs, les déplétions en chrome dans l'alliage après oxydation sous sèche ou dans l'alliage préoxydé puis immergé dans le verre N3S à 1150°C sont équivalentes. Ce constat permet ainsi d'affirmer que la présence du verre n'induit pas d'accélération drastique de la cinétique de formation de l'oxyde, tant qu'une couche protectrice de Cr_2O_3 est présente à la surface de l'alliage.

1.2. Verre basique : 2,3NB5S

1.2.1. Résultats expérimentaux

Les suivis du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation de l'alliage Ni-30Cr, brut et préoxydé, dans le verre basique 2,3NB5S à 1150°C sont représentés sur la Figure V-10. Pour rappel, ce verre a la même basicité optique que le verre N3S mais une viscosité plus faible. Le potentiel de corrosion pris par l'alliage brut immergé pendant 30 minutes dans le verre 2,3NB5S se stabilise vers -1360 mV (Figure V-10a). Cette valeur très basse de potentiel de corrosion place l'alliage dans son domaine actif et traduit une oxydation du chrome métallique en Cr^{II} (§ IV-3.2). Les résistances de polarisations mesurées sont alors logiquement très faibles, entre 3 et 5 $\Omega.cm^2$, et caractéristiques d'un alliage fortement corrodé.

Lorsqu'une préoxydation est appliquée à l'alliage, le potentiel de corrosion à l'immersion est élevé et correspond à un état passif (Figure V-10b). Toutefois, ce potentiel décroit rapidement au cours de l'immersion. Différents essais d'immersion ont été réalisés pour des temps d'immersion de 2 h 30 et la chute du potentiel de corrosion varie selon les différents essais effectués. Sur les quatre essais réalisés, deux échantillons ont vu leur potentiel de corrosion retomber dans le domaine actif au bout d'environ 1 h et 2 h (Figure V-10b : essais 1 et 2). Les potentiels de corrosion des deux autres échantillons ont suivi la même tendance et ont également diminué (Figure V-10b : essais 3 et 4). Toutefois ceux-ci sont restés dans le domaine passif sur la durée des essais. Une prolongation de la durée de ces essais aurait certainement permis de visualiser également la dépassivation de l'alliage. La diminution de E_{corr} et la dépassivation de l'alliage Ni-30Cr dans le verre 2,3NB5S semble se produire plus ou moins rapidement en l'espace de quelques heures. Finalement, les résistances de polarisation corrèlent également bien les suivis de potentiel de corrosion. Dans le domaine passif, la valeur de R_p est élevée : environ 30 $\Omega.cm^2$, mais reste très inférieure aux valeurs de R_p mesurées pour l'alliage préoxydé et immergé dans le verre N3S. Lorsque l'alliage est dépassivé, une valeur très faible et caractéristique d'un état actif est retrouvée : 4 $\Omega.cm^2$.

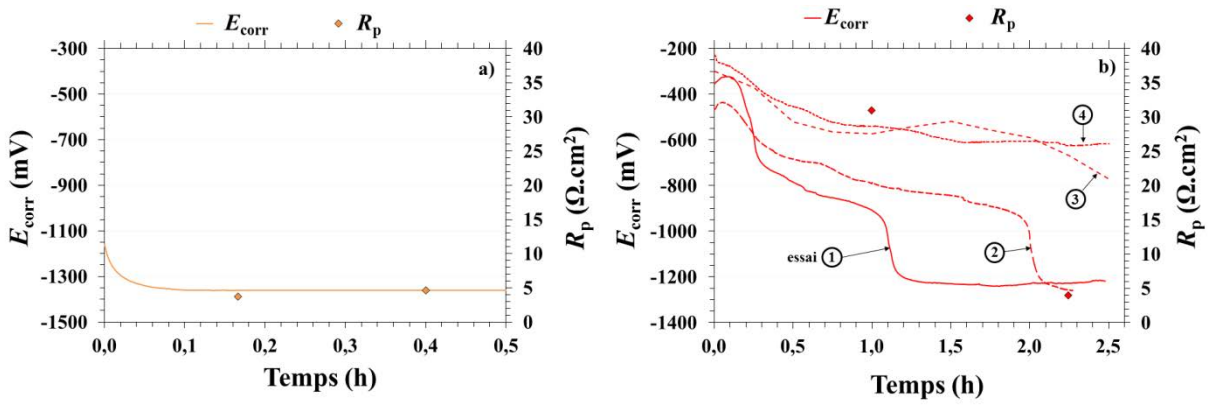


Figure V-10 : Suivi électrochimique des grandeurs E_{corr} et R_p d'un alliage Ni-30Cr immergé à 1150°C dans le verre 2,3NB5S. (a) alliage brut ; (b) alliage préoxydé.

Le faciès de corrosion de l'alliage brut dans le verre 2,3NB5S est représenté sur la Figure V-11 avec une cartographie élémentaire de photons X du chrome, du nickel et du silicium. Après seulement 30 min d'immersion, la surface de l'alliage apparait très corrodée avec de très nombreuses infiltrations de verre dans l'alliage sur quelques dizaines de micromètres. Une décohésion des grains de l'alliage au niveau de l'interface alliage/verre est même observée, avec le verre qui remplit l'espace laissé libre par le détachement des grains de l'alliage. Enfin une forte déchromisation est mise en évidence sur toute la zone affectée par les infiltrations de verre.

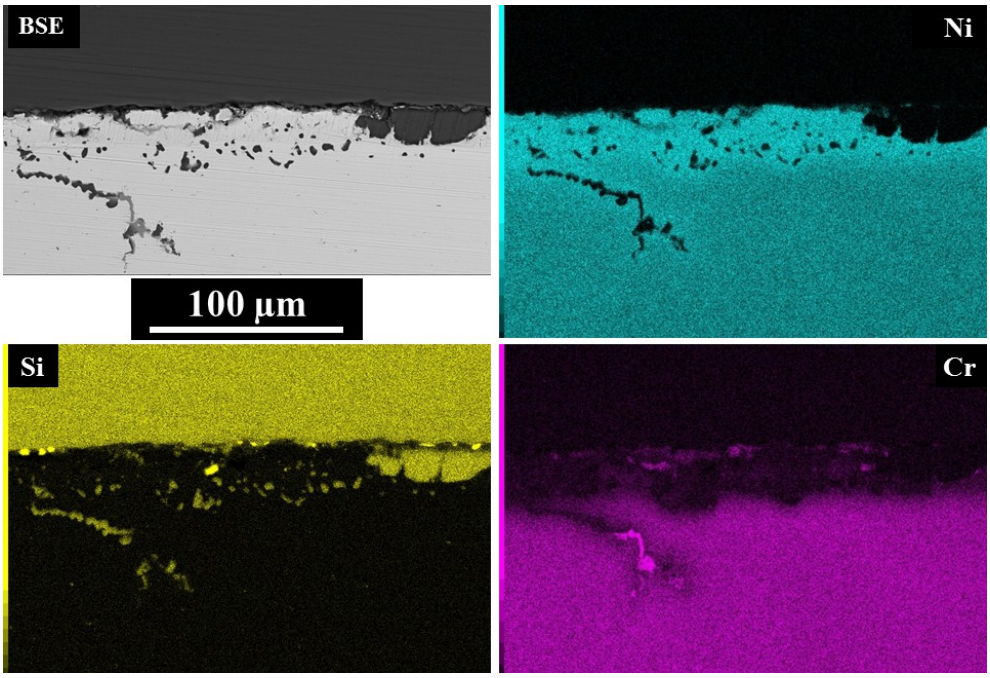


Figure V-11 : Cartographie élémentaire de photons X du faciès de corrosion de l'alliage Ni-30Cr brut dans le verre 2,3NB5S à 1150°C après 30 min d'immersion.

Les faciès de corrosion caractéristiques de l'alliage Ni-30Cr préoxydé puis immergé dans le verre 2,3NB5S sont présentés sur les Figures V-12 et 13. La Figure V-12 représente le faciès de corrosion lorsque l'alliage est encore dans son état passif. Dans ce cas, une couche d'oxyde de chrome couvrante est encore présente à la surface du matériau. L'épaisseur de la couche d'oxyde après 1 h 30 ou 2 h d'immersion est d'environ 2 à 3 µm. L'épaisseur de couche n'a donc pas augmenté par rapport à la préoxydation avant immersion (Figure V-1). En revanche, des points de dégradation sont régulièrement observés à l'interface oxyde/verre avec une décohésion des grains de la couche d'oxyde, entrainant sa détérioration mécanique.

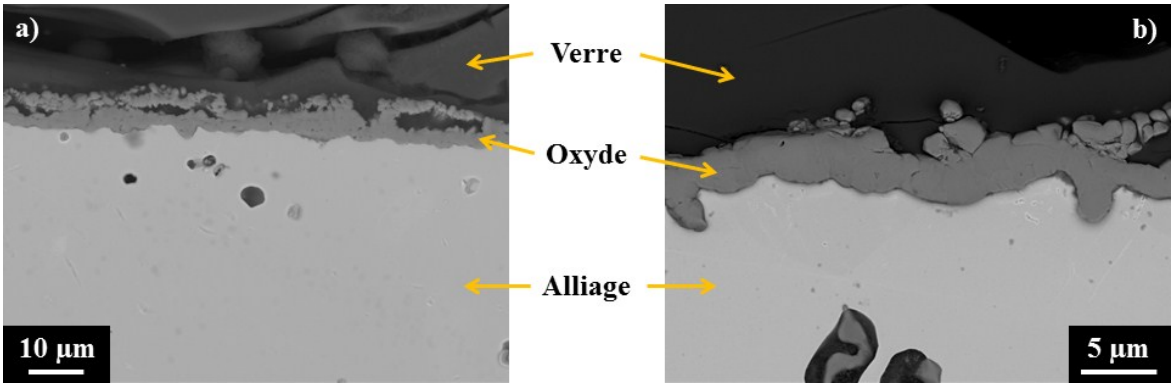


Figure V-12 : Faciès de corrosion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé dans le verre 2,3NB5S à 1150°C. Etat passif après (a) 1 h 30 d'immersion ; (b) 2 h d'immersion.

La Figure V-13 représente le faciès de corrosion de l'alliage dépassivé dans le verre 2,3NB5S. La couche d'oxyde de chrome initialement formée lors de la préoxydation a entièrement disparu. Une corrosion au niveau des joints de grains de l'alliage, ainsi qu'une oxydation interne dans ces grains sont visibles. Dans le verre, les produits de corrosion sont constitués d'oxydes mixtes de chrome et de nickel, comme le montre la cartographie élémentaire de photons X présentée sur la Figure V-14.

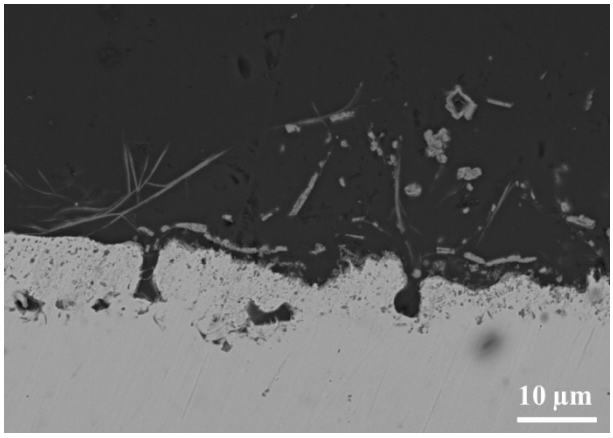


Figure V-13 : Faciès de corrosion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé dans le verre 2,3NB5S à 1150°C pendant 2 h 30, après dépassivation.

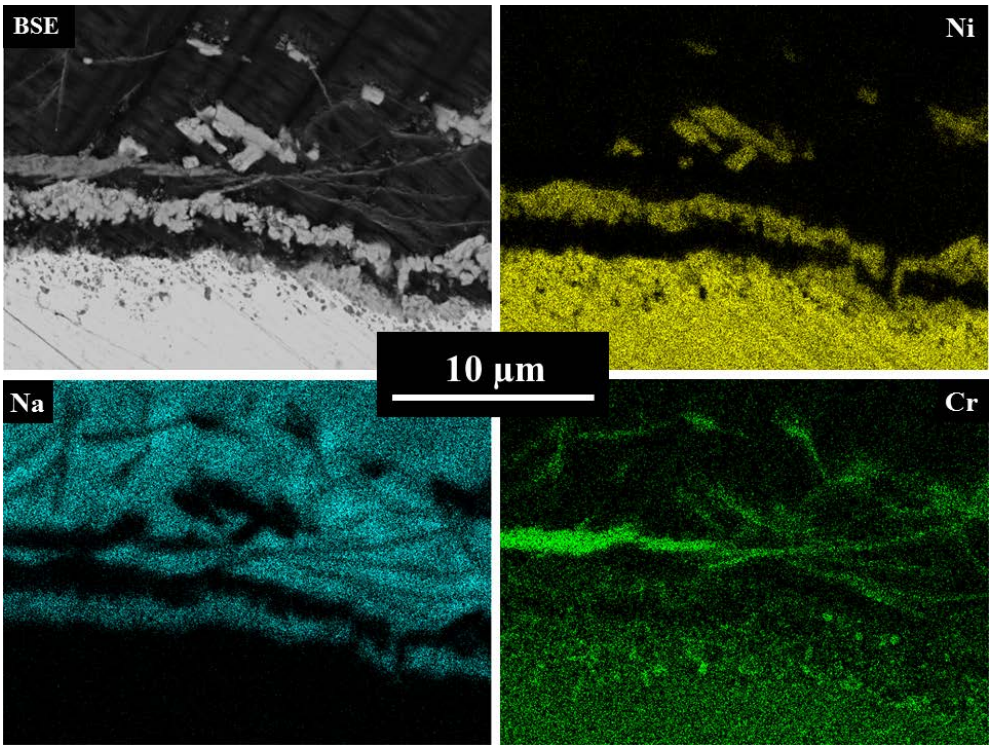


Figure V-14 : Cartographie élémentaire de photons X du chrome, du nickel et du sodium au niveau de l'interface alliage/verre après dépassivation de l'alliage dans le verre 2,3NB5S.

Les profils de déplétion en chrome dans l'alliage Ni-30Cr, brut et préoxydé, après immersion dans le verre 2,3NB5S à 1150°C sont présentés sur la Figure V-15. Après 30 min d'immersion de l'alliage brut, la déplétion en chrome atteint environ 25 µm (Figure V-15a). Cette valeur est similaire à la profondeur de pénétration du verre dans l'alliage (Figure V-11). Sur les douze premiers micromètres, l'alliage est quasiment entièrement déchromisé, avec une teneur en chrome inférieure à 3 % massique. Lorsque l'alliage est préoxydé avant immersion, la déplétion en chrome reste modérée tant qu'une couche d'oxyde reste présente à la surface du matériau. En effet, après 2 h 30 d'immersion, la teneur en chrome interfaciale dans l'alliage est d'environ 19 à 20 % massique (Figure V-15b). En revanche, si l'alliage a été dépassivé, la consommation du chrome se retrouve accélérée et une forte déplétion en chrome est à nouveau observée, avec une teneur de 5 % massique à proximité de l'interface alliage/oxyde (Figure V-15c).

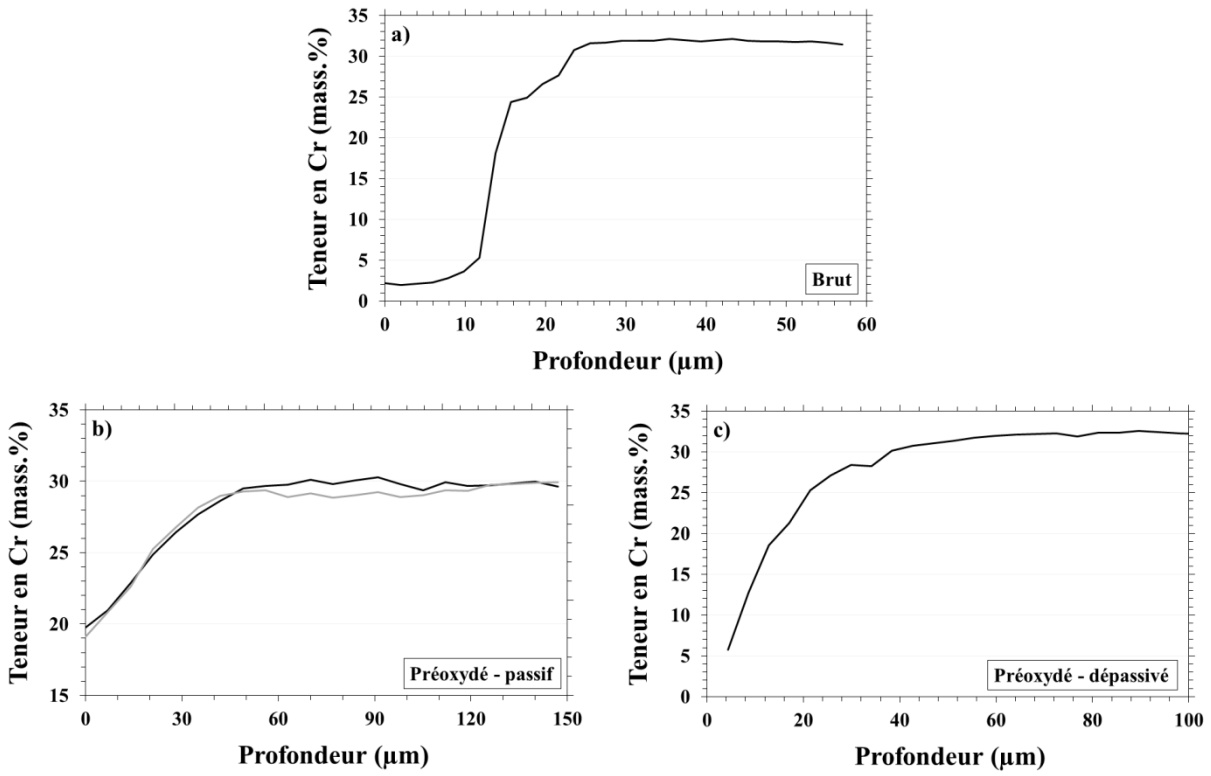


Figure V-15 : Profils de déplétion en chrome dans l'alliage Ni-30Cr après immersion dans le verre 2,3NB5S à 1150°C. (a) alliage brut – 30 min d'immersion ; (b) alliage préoxydé - 2 h 30 d'immersion (état passif) et (c) alliage préoxydé – 2 h 30 d'immersion (alliage dépassivé).

Les profils de concentration du chrome dans le verre 2,3NB5S, à partir de l'interface alliage/verre ou oxyde/verre, ont été mesurés à la microsonde de Castaing et sont représentés sur la Figure V-16. Dans le cas de l'immersion de l'alliage brut, une coloration bleue du verre, caractéristique du Cr^{II} [7], a pu être observée visuellement. La concentration en chrome dissout à l'interface alliage/verre est égale à 1,3 at.% (Figure V-16a). Cette valeur élevée est cohérente avec une solubilisation d'espèces Cr^{II} en milieu très réduit. La limite de solubilité du chrome dans le verre 2,3NB5S sous une fugacité en oxygène de $2{,}8.10^{-13}$ est de 0,75 at.%. Une concentration en chrome plus importante signifie donc que la fugacité en oxygène à proximité de l'alliage est encore plus faible.

Lorsqu'une préoxydation est appliquée, tant que l'alliage est à l'état passif, la teneur en chrome mesurée à l'interface oxyde/verre est égale à la limite de solubilité du Cr^{III}, entre environ 0,4 et 0,5 at.% (Figure V-16b). La dissolution chimique de l'oxyde est alors limitée par la diffusion du chrome dans le verre. Concernant l'alliage dépassivé, la concentration en chrome dissout dans le verre est étonnamment faible, environ 0,1 at.%, alors que toute la couche de Cr_2O_3 a disparue (Figure V-16c). En revanche, une présence importante de nickel

dissout dans le verre a été trouvée, en accord avec la présence d'oxydes de nickel dans le verre observés sur le faciès de corrosion (Figure V-14). Comme précédemment, l'analyse des profils de diffusion du chrome (Figure V-16) *via* l'Équation V-1 conduit à des coefficients diffusion du Cr^{III} de l'ordre de 10^{-8} cm^2/s, de deux ordres de grandeur inférieurs à celui déterminé par voltampérométrie à onde carrée dans le verre 2,3NB5S (§ IV-2.2.2).

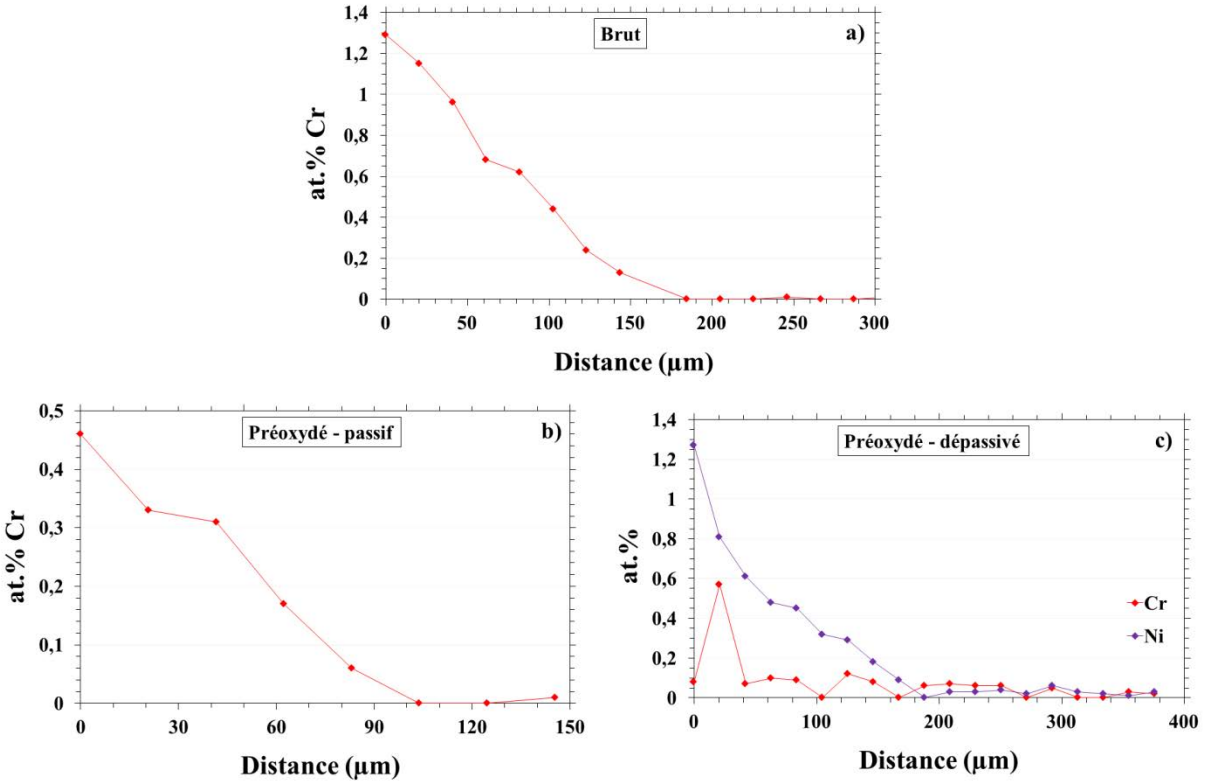


Figure V-16 : Profils de concentration du chrome dans le verre 2,3NB5S après immersion à 1150°C de l'alliage Ni-30Cr (a) brut – 30 min d'immersion ; (b) préoxyé – 2 h 30 d'immersion (état passif) et (c) préoxydé – 2 h 30 d'immersion (dépassivé).

1.2.2. Mécanismes de corrosion

Comme dans le verre N3S, les essais d'immersion de l'alliage Ni-30Cr dans le verre 2,3NB5S ont montré qu'un traitement de préoxydation améliore la tenue en corrosion de l'alliage dans le verre pour une courte durée. En effet, lorsque l'alliage est immergé brut, le matériau subit une forte corrosion et l'oxydation du chrome en Cr^{II} ne conduit pas à l'établissement d'une couche protectrice de Cr_2O_3 (Figure V-11). L'oxydation en Cr^{II} est vérifiée par le bas potentiel de corrosion pris par l'alliage, la concentration élevée en chrome dans le verre à l'interface et par sa coloration bleue. En outre, une corrosion intergranulaire est observée, provoquant à terme un déchaussement rapide des grains de l'alliage. Un traitement de

préoxydation est donc nécessaire pour amener l'alliage directement à l'état passif lors de l'immersion.

Cependant, quand l'alliage Ni-30Cr est immergé avec une couche d'oxyde préalablement formée, l'état passif n'est pas durable dans le verre 2,3NB5S à 1150°C (Figure V-10b). Une dissolution rapide de la couche se produit ainsi en l'espace de quelques heures seulement. Les profils de déplétion en chrome dans l'alliage ont montré que tant qu'une couche de Cr_2O_3 est présente, la teneur en chrome à l'interface alliage/oxyde est d'environ 19 à 20 % massique (Figure V-15b). Cette teneur est suffisante pour assurer l'oxydation externe du chrome et la dépassivation de l'alliage n'est donc pas due à une entrave à la formation de Cr_2O_3 (cf. § III-6.2). Cette dépassivation est alors due à une dissolution importante de la couche d'oxyde par réaction chimique et diffusion rapide dans le verre (cf. IV-2.2.2) et/ou par décohésion des grains de l'oxyde (Figure V-12). Au cours de la dépassivation, le nickel est également oxydé et est présent dans le verre sous forme d'oxydes mixtes avec le chrome (Figure V-14). A terme, la concentration en chrome dans l'alliage redevient insuffisante pour former une couche protectrice de Cr_2O_3 (Figure V-15c).

Enfin, la déplétion en chrome dans l'alliage Ni-30Cr, après immersion dans le verre 2,3NB5S a été quantifiée à partir de l'Équation V-2. Ces résultats sont comparés avec la déplétion en chrome dans l'alliage après oxydation sèche sur la Figure V-17. Si l'alliage n'a pas été préoxydé ou s'il a été dépassivé, la déplétion en chrome est alors très importante. En revanche, comme c'était déjà le cas dans le verre N3S, tant que la couche de Cr_2O_3 reste présente à la surface de l'alliage, la consommation du chrome dans ce dernier n'est pas accélérée par la présence du verre, à minima pour ces durées d'immersion courtes.

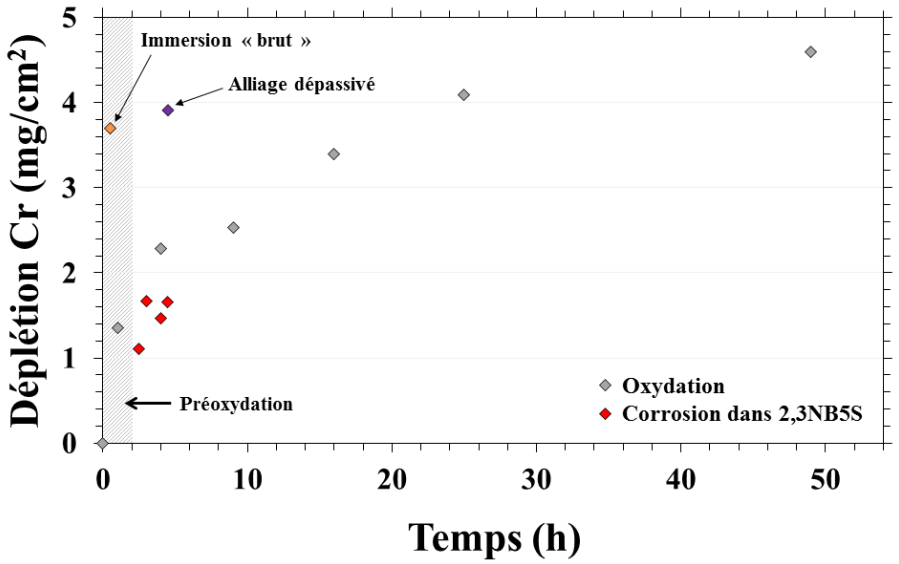


Figure V-17 : Comparaison des déplétions en chrome dans l'alliage Ni-30Cr sous oxydation sèche et sous corrosion par le verre 2,3NB5S à 1150°C.

1.3. Verre acide : 0,75NB2,75S

1.3.1. Résultats expérimentaux

Le faciès de corrosion de l'alliage Ni-30Cr brut, après 30 min d'immersion dans le verre acide 0,75NB5S est représenté sur la Figure V-18 avec une cartographie élémentaire de photons X du chrome, du nickel et du silicium. Le faciès de corrosion obtenu présente plusieurs similitudes avec celui obtenu après immersion dans le verre basique 2,3NB5S (Figure V-11). Premièrement, aucun oxyde n'est formé au niveau de l'interface alliage/verre. Des infiltrations de verre dans l'alliage se sont également produites jusqu'à 20 à 50 µm de profondeur. Enfin, une déchromisation importante de l'alliage accompagne la zone infiltrée par le verre.

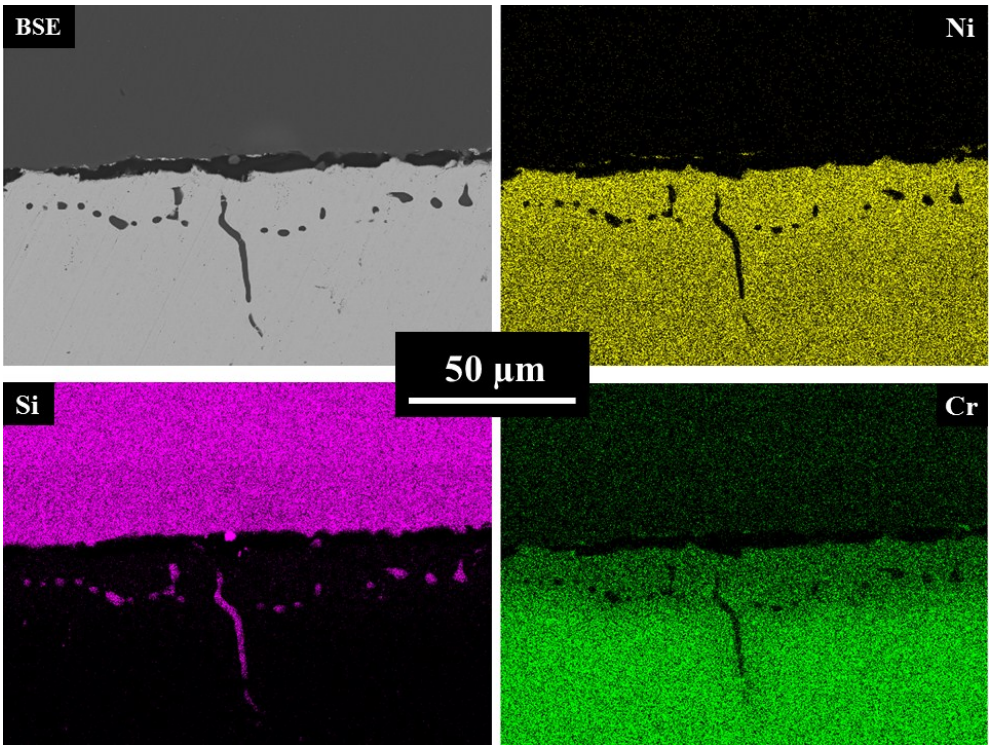


Figure V-18 : Faciès de corrosion et cartographie élémentaire de photons X du chrome, du nickel et du silicium d'un alliage Ni-30Cr brut immergé pendant 30 min dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C.

Le comportement de l'alliage préoxydé dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C est exposé ci-dessous. Les suivis du potentiel de corrosion, E_{corr}, et de la résistance de polarisation, R_p, de l'alliage Ni-30Cr préoxydé puis immergé dans le verre 0,75NB2,75S sont représentés sur la Figure V-19 pour deux essais. Un premier essai pour lequel l'alliage est resté passif tout au long des 25 h d'immersion avec un potentiel de corrosion qui reste stable vers -600 mV. Les résistances de polarisation mesurées pendant ces 25 h sont comprises entre 40 et 160 $\Omega.cm^2$. Ces valeurs élevées témoignent d'une bonne protection assurée par la couche d'oxyde. Le second essai montre une dépassivation de l'alliage au bout de 16 h d'immersion, alors que le potentiel de corrosion semblait se stabiliser dans le domaine passif au bout de 5 h après une rapide décroissance jusqu'à -1000 mV.

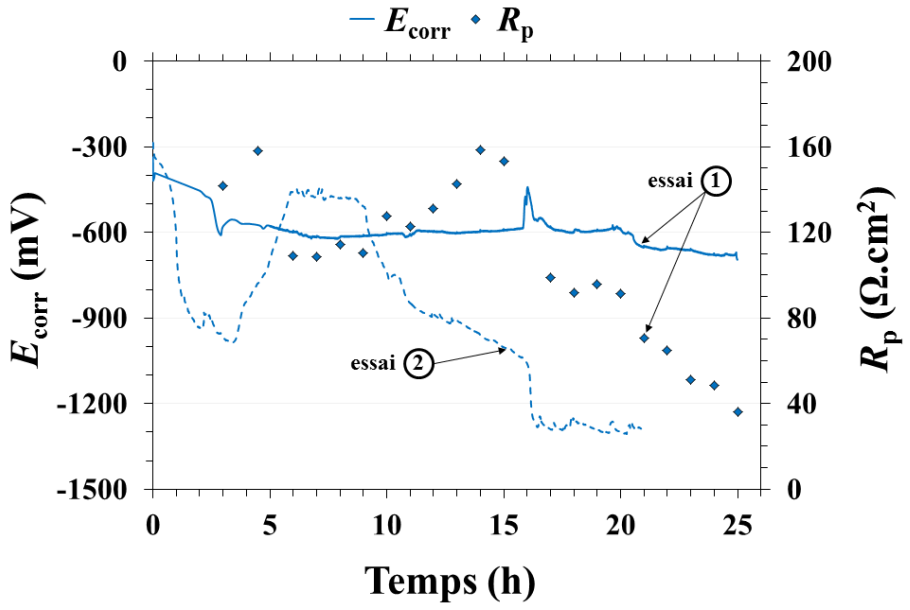


Figure V-19 : Suivi électrochimique des grandeurs E_{corr} et R_p d'un alliage Ni-30Cr préoxydé puis immergé à 1150°C dans le verre 0,75NB2,75S.

Le faciès de corrosion de l'alliage préoxydé puis immergé (essai 1) dans le verre 0,75NB2,75S est représenté sur la Figure V-20. Une couche couvrante de Cr_2O_3 est présente à la surface de l'alliage lorsque l'alliage est à l'état passif. L'aspect de cette couche d'oxyde présente des caractéristiques identiques à celles observées dans le verre 2,3NB5S : des points de fragilités sont localement observés avec une décohésion des grains de l'oxyde (Figure V-20a). Cependant, sur la majeure partie de l'échantillon, la couche d'oxyde est homogène et compacte (Figure V-20b).

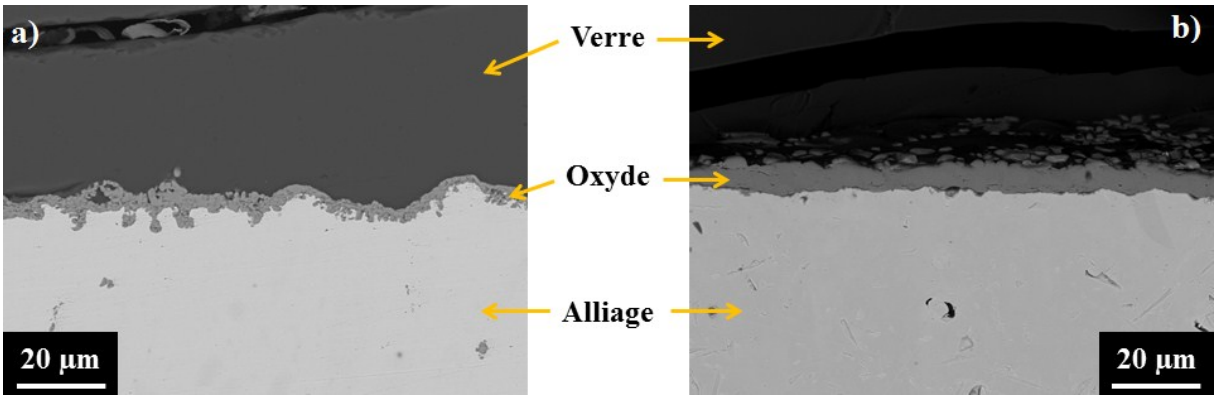


Figure V-20 : Faciès de corrosion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé puis immergé dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C pendant (a) 30 min et (b) 25 h (état passif).

Les profils de concentration de chrome dans l'alliage, après immersions, sont comparés sur la Figure V-21. La déplétion en chrome dans l'alliage brut après 30 min d'immersion affecte

l'alliage jusqu'à une profondeur de 20 à 25 µm (Figure V-21a). Cette valeur est cohérente avec la profondeur d'infiltration du verre dans l'alliage (Figure V-18). La teneur en chrome dans l'alliage à l'interface est d'environ 16 % massique. Cette valeur apparait relativement élevée en comparaison avec celle observée après immersion dans les mêmes conditions dans le verre 2,3NB5S, où la teneur en chrome est inférieure à 5 % (Figure V-15a). Concernant l'alliage préoxydé, après 25 h d'immersion, la déplétion en chrome atteint environ 250 µm pour une teneur interfaciale d'environ 21 % massique (Figure V-21b). En revanche, lorsque l'alliage a été dépassivé, la teneur en chrome à l'interface alliage/verre chute vers 7 à 8 % massique (Figure V-21c).

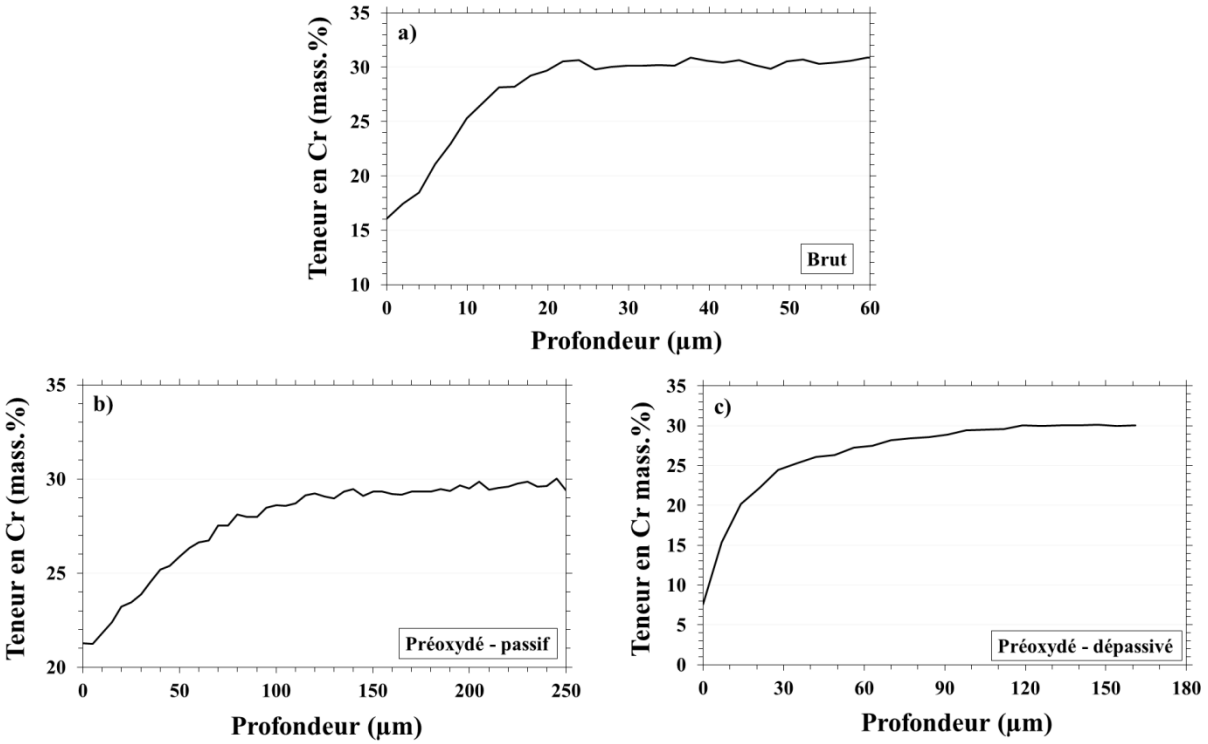


Figure V-21 : Profils de déplétion en chrome dans l'alliage Ni-30Cr après immersion dans le verre 0,75NB2,75S. (a) brut - 30 min ; (b) préoxydé - 25 h d'immersion (état passif) ; (c) préoxydé - 25 h d'immersion (alliage dépassivé).

Les profils de concentration en chrome dans le verre après 30 min d'immersion de l'alliage brut et 25 h d'immersion de l'alliage préoxydé (à l'état passif) ont été mesurés et sont présentés sur la Figure V-22. Une concentration très élevée (≈ 1,5 at.%) en chrome dissout à l'interface alliage/verre est mesurée après 30 min d'immersion de l'alliage brut (Figure V-22a). Cette concentration élevée, en plus de la coloration bleue du verre, confirme que la corrosion de l'alliage se fait par oxydation du chrome sous forme de Cr^{II}. Dans le cas où

l'alliage a été préoxydé, la concentration en chrome à l'interface oxyde/verre est d'environ 0,3 at.% et correspond donc à la limite de solubilité du Cr^{III} dans ce verre (Figure V-22b).

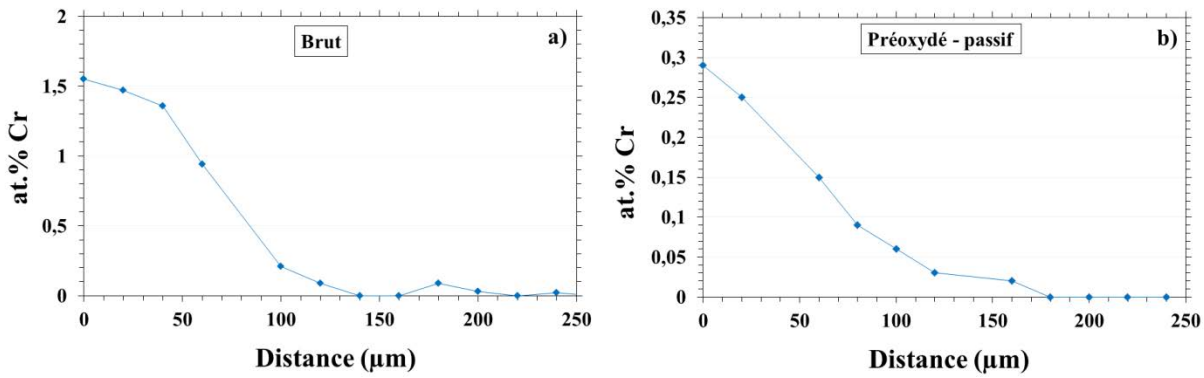


Figure V-22 : Profils de concentration du chrome dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C après immersion de l'alliage Ni-30Cr (a) brut - 30 min d'immersion ; (b) préoxydé - 25 h d'immersion (état passif).

1.3.2. Mécanismes de corrosion

De façon générale, les processus de corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans le verre acide 0,75NB2,75S sont très similaires à ceux identifiés dans le verre basique 2,3NB5S. Lorsque l'alliage est immergé sans préoxydation dans le verre, une corrosion intergranulaire de l'alliage est observée avec infiltration du verre et le chrome métallique est oxydé en Cr^{II} dissout dans le verre.

Dans le cas d'immersions de l'alliage préoxydé, tant qu'une couche de Cr_2O_3 reste présente à la surface du matériau, la teneur en chrome dans l'alliage à l'interface alliage/oxyde reste suffisante pour assurer l'oxydation externe du chrome. Par ailleurs, le verre reste saturé en Cr^{III} à l'interface oxyde/verre, la dissolution chimique de l'oxyde dans ce verre est donc limitée par la diffusion du Cr^{III} dans le verre.

L'alliage préoxydé reste généralement à l'état passif pendant au moins 25 h d'immersion dans ce verre 0,75NB2,75S. Cependant, un phénomène de dépassivation a été observé au bout de 16 h pour un échantillon. Des décohésions des grains de l'oxyde ont pu être observées localement, néanmoins, celles-ci sont moins fréquentes que dans le verre basique 2,3NB5S et la dépassivation de l'alliage est ainsi plus rare et se produit pour des temps d'immersion plus longs.

Enfin la déplétion en chrome dans l'alliage a également été quantifiée à l'aide l'Équation V-2. Ces résultats sont comparés avec la consommation du chrome dans l'alliage sous oxydation gazeuse sur la Figure V-23. Tant que l'alliage est à l'état passif, aucun accroissement de la consommation du chrome n'est décelable. Encore un fois, les déplétions en chrome dans l'alliage après corrosion dans le verre ou après oxydation sèche sont proches et la présence du verre n'induit donc pas d'accélération de la cinétique de formation de Cr_2O_3. Lorsque l'alliage est immergé brut ou dépassivé, un accroissement de la déplétion en chrome est constaté. Cependant, cet accroissement est moins important que celui observé dans le verre 2,3NB5S préoxydé. Les coefficients de diffusion du chrome étant plus faibles dans le verre 0,75NB2,75S que dans le verre 2,3NB5S, la consommation du chrome de l'alliage est donc moins rapide.

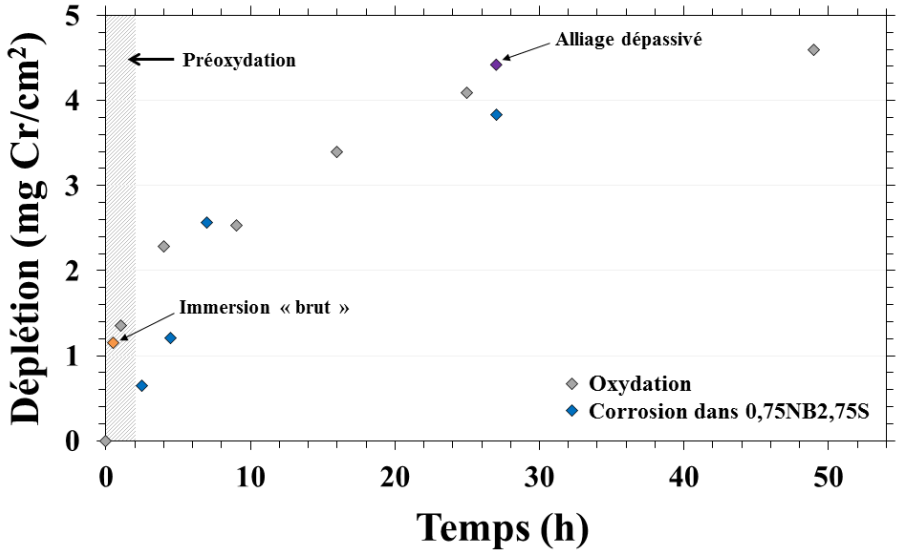


Figure V-23 : Comparaison des déplétions en chrome dans l'alliage Ni-30Cr en oxydation gazeuse et sous corrosion par le verre 0,75NB2,75S à 1150°C.

2. Cinétiques de corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans les verres et modélisation de la croissance de la couche d'oxyde

Les essais d'immersion menés dans la première partie de ce chapitre ont montré qu'une meilleure tenue de l'alliage contre la corrosion par le verre était obtenue lorsqu'un traitement de préoxydation était appliqué avant immersion. Dans la suite de ce chapitre, l'étude a ainsi été portée uniquement sur le comportement de l'alliage préoxydé sous air pendant 2 h à 1150°C. Les cinétiques de corrosion seront alors représentées par l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde, Cr_2O_3.

2.1. Cinétique de croissance de la couche de Cr_2O_3 dans les verres

2.1.1. Verre N3S

Une série d'immersion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé a été réalisée dans le verre binaire N3S pour des durées d'immersion comprises entre 30 min et 51 h. Après trempe des échantillons, enrobage et préparation métallographique, les épaisseurs moyennes des couches de Cr_2O_3 sont évaluées à partir d'une vingtaine de mesures réalisées au MEB sur tout le pourtour de chaque échantillon. L'évolution de l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 sur l'alliage Ni-30Cr immergé dans le verre N3S à 1150°C est représentée sur la Figure V-24.

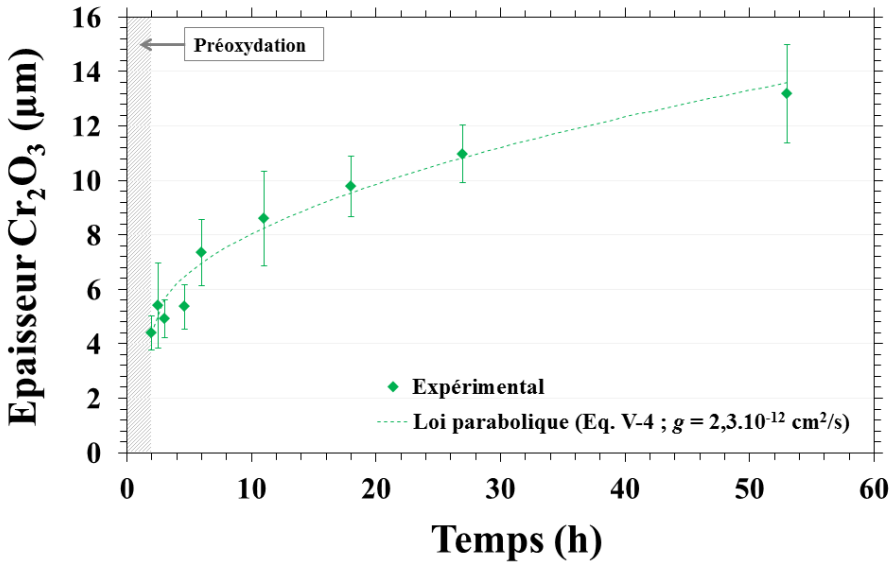


Figure V-24 : Evolution de l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 à la surface de l'alliage Ni-30Cr préoxydé puis immergé dans le verre N3S à 1150°C.

Au cours de l'immersion dans le verre N3S, l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 a augmenté passant de 4,4 µm après préoxydation à 13,2 µm après 51 h d'immersion dans le verre. En milieu liquide silicaté, les deux phénomènes cinétiques en compétition sont la formation de l'oxyde et sa dissolution dans le verre. Dans le cas présent, la cinétique de formation est alors plus importante que celle de dissolution. Par ailleurs, chacun de ces phénomènes étant limité par la diffusion du chrome, respectivement dans l'oxyde (Chapitre III) et le verre (§ V-1.1), leur cinétique obéit alors à une loi parabolique. La cinétique globale de croissance de l'oxyde dans le verre peut donc être modélisée par une loi parabolique. Par ailleurs, la formation de l'oxyde initial, au cours de la préoxydation, suit une cinétique différente de celle de la croissance de l'oxyde dans le verre puisqu'aucune dissolution ne se produit pendant la préoxydation. Ainsi, l'épaisseur et la durée de préoxydation seront prises comme les conditions initiales indépendantes avant établissement du régime parabolique dans le verre. L'Équation V-3 décrit la cinétique de croissance de l'oxyde dans le verre, avec une couche d'oxyde présente avant immersion [12].

$$(x - x_\mathrm{i})^2 = 2g(t - t_\mathrm{i})$$ **Équation V-3**

Avec x l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 (en cm), t la durée totale du traitement thermique (en s), x_i est l'épaisseur de Cr_2O_3 (en cm) formée après la durée de préoxydation t_i (en s). Enfin, g est la constante de croissance parabolique globale de la couche de Cr_2O_3 dans le verre (en cm^2/s).

Afin de déterminer la constante g, l'Équation V-3 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$t = t_\mathrm{i} + \frac{{x_\mathrm{i}}^2}{2g} - 2x_\mathrm{i}x + \frac{1}{2g}x^2$$ **Équation V-4**

A l'aide du logiciel Origin et de l'Équation V-4, la constante g a pu être déterminée (avec x_i = 4,4 µm et t_i = 7200 s) par un ajustement polynomial sur les points expérimentaux. La constante de croissance parabolique globale de la couche de Cr_2O_3 dans le verre N3S à 1150°C est ainsi égale à $2{,}3.10^{-12}$ cm^2/s (Figure V-24).

2.1.2. Verre basique : 2,3NB5S

Les immersions de l'alliage préoxydé dans le verre 2,3NB5S ont été réalisées pour des durées comprises entre 30 min et 2 h 30. L'évolution de l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 sur l'alliage Ni-30Cr immergé dans le verre 2,3NB5S à 1150°C est représentée sur la Figure V-25. Dans ce verre, l'épaisseur de la couche d'oxyde dans le verre reste constante entre 2 et 3 µm au cours de l'immersion. Ceci implique que les cinétiques de formation et de dissolution de l'oxyde soient sensiblement égales. Compte tenu de la stagnation de l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde, la dépassivation de l'alliage est un phénomène qui se produit alors de façon subite et non par dissolution progressive de la couche d'oxyde. Ceci supporte l'idée que ce sont les décohésions des grains de la couche d'oxyde qui provoquent la dépassivation de l'alliage (§ V-1.2 - Figure V-12).

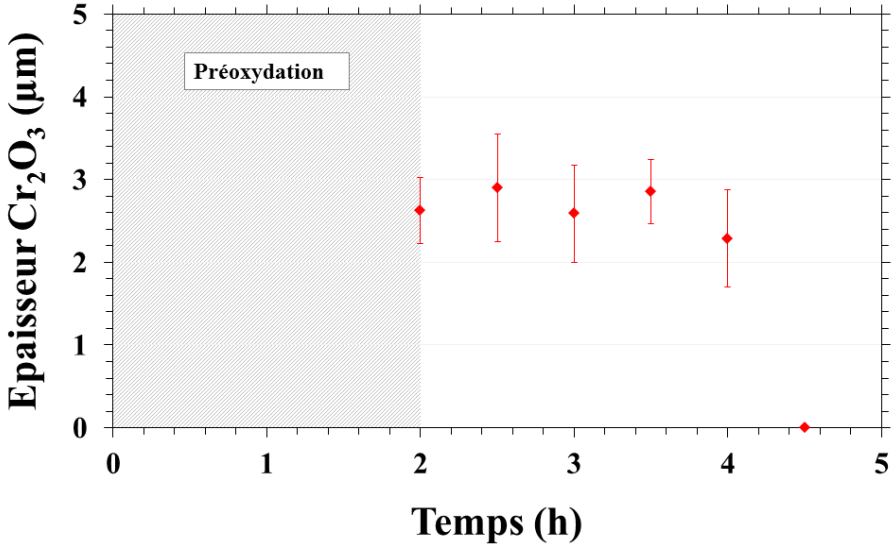


Figure V-25 : Evolution de l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 à la surface de l'alliage Ni-30Cr préoxydé puis immergé dans le verre 2,3NB5S à 1150°C.

2.1.3. Verre acide : 0,75NB2,75S

Dans le verre 0,75NB2,75S, les immersions de l'alliage Ni-30Cr préoxydé ont été effectuées pour des durées comprises entre 30 min et 25 h. L'évolution de l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 sur l'alliage Ni-30Cr immergé dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C est représentée sur la Figure V-26. Au cours de l'immersion dans le verre 0,75NB2,75S, l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 a augmenté passant de 2,6 µm après préoxydation à environ 6 µm après 25 h

d'immersion dans le verre. Comme pour le verre N3S, la vitesse de formation de l'oxyde est donc plus grande que sa vitesse de dissolution. Pour des immersions longues (supérieures à 20 h), la dépassivation subite de l'alliage ou une diminution de l'épaisseur d'oxyde peuvent être observés. La perte de l'oxyde s'explique alors par la décohésion des grains de l'oxyde, comme observé dans le verre 2,3NB5S.

La dissolution chimique de l'oxyde étant limitée par la diffusion du chrome dissout dans le verre, la cinétique globale de croissance de l'oxyde dans le verre peut être modélisée par la loi parabolique précédemment utilisée (Équation V-3). L'ajustement de l'Équation V-4 sur les points expérimentaux (avec x_i = 2,6 µm et t_i = 7200 s)) a ainsi permis de déterminer la constante de croissance globale parabolique de la couche d'oxyde, g, dans le verre 0,75NB2,75S. Celle-ci est égale à $7{,}1.10^{-13}$ cm^2/s. Cette valeur est plus faible que celle dans le verre N3S et illustre donc l'impact de la diffusion plus rapide du chrome dans le verre borosilicaté que dans le binaire.

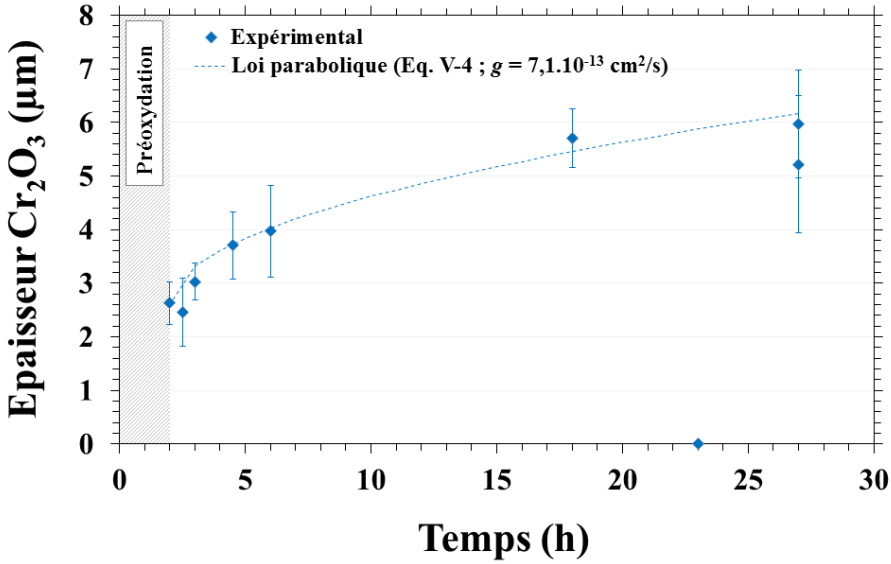


Figure V-26 : Evolution de l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 à la surface de l'alliage Ni-30Cr préoxydé puis immergé dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C.

2.2. Modélisation de la cinétique de croissance de l'oxyde dans les verres

Cette dernière partie vise à réaliser une modélisation quantitative des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage Ni-30Cr dans les liquides silicatés. Dans les deux chapitres précédents, la constante parabolique de formation de l'oxyde de chrome sur l'alliage Ni-30Cr à 1150°C a été déterminée (Chapitre III), ainsi que la limite de solubilité et le coefficient de diffusion du Cr^{III} dans les différents verres (Chapitre IV). Ces trois paramètres, déterminés indépendamment, seront utilisés pour le modèle présenté dans la suite de ce chapitre.

2.2.1. Ecriture générale

Avant tout, il convient de mentionner les travaux de Gheno *et al.* [13]. Ceux-ci ont porté sur la détermination de la cinétique de croissance-destruction d'une couche d'alumine, lors de la mise en contact d'un substrat alumino-formeur avec l'oxyde de calcium CaO en présence d'oxygène gazeux. Le raisonnement suivi par ces auteurs peut être utilisé dans le cas présent pour exprimer la cinétique de croissance-dissolution de la couche de Cr_2O_3. La suite de ce paragraphe présente donc un développement analogue et détaillé du cheminement suivi par ces auteurs.

Il a été montré précédemment que les phénomènes de formation et de dissolution de la couche d'oxyde suivaient tous deux une cinétique parabolique car limitée par la diffusion du chrome dans l'oxyde et dans le verre respectivement. La vitesse de croissance de la couche de Cr_2O_3 dans le verre peut ainsi s'exprimer comme la somme de sa vitesse de formation et de dissolution (Équation V-5).

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{(\mathrm{d}x)^{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}t} + \frac{(\mathrm{d}x)^{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}t} \qquad \textbf{Équation V-5}$$

Les différents termes de l'Équation V-5 sont développés dans le Tableau V-1. x représente l'épaisseur d'oxyde en cm et t le temps en s, g est la constante de croissance parabolique globale de l'oxyde en cm^2/s, f est la constante de formation parabolique de l'oxyde en cm^2/s, y représente une quantité de chrome dissout dans le verre, d représente alors une constante d'enrichissement parabolique en chrome du verre et α représente un coefficient de

proportionnalité qui traduit le passage du chrome de l'état solide dans Cr_2O_3 vers l'état dissout dans le verre. Le terme $\alpha d/y$ a la dimension d'une vitesse de dissolution de Cr_2O_3 en cm/s.

Tableau V-1 : Expressions des vitesses et des lois cinétiques des phénomènes de croissance, formation et dissolution de Cr_2O_3.

Phénomène	Vitesse		Loi cinétique	
Croissance globale	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{g}{x}$	**Équation V-6**	$x^2 = 2gt$	**Équation V-7**
Formation	$\frac{(\mathrm{d}x)^{\mathrm{f}}}{\mathrm{d}t} = \frac{f}{x}$	**Équation V-8**		
Dissolution	$\frac{(\mathrm{d}x)^{\mathrm{d}}}{\mathrm{d}t} = -\alpha\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = -\alpha\frac{d}{y}$	**Équation V-9**	$y^2 = 2dt$	**Équation V-10**

En substituant les différents termes de l'Équation V-5 par leurs expressions données par les Equations V-6, 8 et 9, la forme suivante est obtenue :

$$\frac{g}{x} = \frac{f}{x} - \alpha\frac{d}{y}$$ **Équation V-11**

Puis, en substituant x et y à l'aide des Equations 7 et 10 :

$$\frac{g}{\sqrt{2gt}} = \frac{f}{\sqrt{2gt}} - \alpha\frac{d}{\sqrt{2dt}}$$ **Équation V-12**

Après simplification et réarrangement, la constante g peut être exprimée sous la forme d'un polynôme du second ordre (Équation V-13).

$$g^2 + g(-2f - \alpha^2 d) + f^2 = 0$$ **Équation V-13**

Le discriminant de ce polynôme est donné par l'Équation V-14.

$$\Delta = \alpha^2 d(4f + \alpha^2 d)$$ **Équation V-14**

Chacun des termes utilisés dans l'Équation V-14 est positif, le déterminant est donc lui aussi positif. Mathématiquement, l'Équation V-13 admet alors pour solution :

$$g = \frac{1}{2}\left[2f + \alpha^2 d \pm \alpha\sqrt{d(4f + \alpha^2 d)}\right]$$ **Équation V-15**

L'Équation V-15 exprime ainsi la constante de croissance parabolique globale en fonction de la constante de formation parabolique de l'oxyde. Cette constante g doit être nécessairement inférieure à f puisque la couche est parallèlement soumise à une dissolution. La seule solution ayant un sens physique est alors trouvée lorsque le second signe du terme entre crochets de l'Équation V-15 est un signe moins. L'expression de la constante de croissance parabolique globale de la couche d'oxyde est donc :

$$g = \frac{1}{2}\left[2f + \alpha^2 d - \alpha\sqrt{d(4f + \alpha^2 d)}\right]$$ **Équation V-16**

2.2.2. Application au cas de la corrosion par le verre

Il a été montré précédemment que la présence du verre n'induit pas de modifications importantes sur la consommation du chrome dans l'alliage et donc sur la cinétique de formation de l'oxyde. Dans l'Équation V-16, la constante de formation parabolique de l'oxyde, f, est donc supposée égale à la constante d'oxydation parabolique de l'alliage, k_{pe}, déterminée au Chapitre III. Introduits par l'expression du phénomène de dissolution (Tableau V-1), les termes α et d restent à identifier.

L'écriture du bilan de matière pour le chrome dans l'oxyde permet d'introduire les termes de limite de solubilité et de coefficient de diffusion du chrome dans le verre dans l'expression de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde dans le verre. Le flux de chrome à travers la couche d'oxyde, en mol/cm^2.s, est exprimé selon l'Équation V-17.

$$\frac{1}{S}\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{Cr}}}{\mathrm{d}t} = J_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{formation}} + J_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{dissolution}}$$ **Équation V-17**

où S est la surface de l'échantillon en cm^2, t le temps en s, n_{Cr} est la quantité de chrome dans l'oxyde en mol, $J_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{formation}}$ est le flux de chrome apporté par la formation de l'oxyde en mol/cm^2.s et $J_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{dissolution}}$ est le flux de chrome perdu par la dissolution de l'oxyde en mol/cm^2.s.

Le flux de formation est créé par la diffusion du chrome au travers de la couche d'oxyde et est donc exprimé en fonction de l'épaisseur de cette couche d'oxyde selon l'Équation V-18.

$$J_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{formation}} = C_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{oxyde}} \frac{f}{x}$$ **Équation V-18**

Avec $C_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{oxyde}}$, la concentration en chrome dans l'oxyde en mol/cm^3, f, la constante de formation parabolique de la couche d'oxyde en cm^2/s et x, l'épaisseur de la couche en cm.

Dans la première partie de ce chapitre, il a été montré que la saturation en Cr^{III} est toujours atteinte à l'interface oxyde/verre lors de l'immersion de l'alliage préoxydé. Ainsi la cinétique de dissolution chimique de la couche d'oxyde est limitée par la diffusion du Cr^{III} dans le verre à proximité de cette interface. Dans le cas d'une dissolution limitée par la diffusion dans le verre et avec une teneur en chrome constante à l'interface égale à la solubilité du Cr^{III}, le flux de dissolution à l'interface oxyde/verre est exprimé par l'Équation V-19 [8].

$$J_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{dissolution}} = -S_{\mathrm{Cr^{III}}} \sqrt{\frac{D_{\mathrm{Cr^{III}}}}{\pi t}}$$ **Équation V-19**

Où $S_{\mathrm{Cr^{III}}}$ est la limite de solubilité du Cr^{III} dans le verre en mol/cm^3 et $D_{\mathrm{Cr^{III}}}$ son coefficient de diffusion dans le verre en cm^2/s et t est le temps en s.

A partir des Equations V-17 à 19, il est alors possible d'exprimer la vitesse de croissance de la couche d'oxyde, dx/dt, comme suit :

$$C_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{oxyde}} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = C_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{oxyde}} \frac{f}{x} - S_{\mathrm{Cr^{III}}} \sqrt{\frac{D_{\mathrm{Cr^{III}}}}{\pi t}}$$ **Équation V-20**

La concentration en chrome dans l'oxyde Cr_2O_3 est donnée par :

$$C_{\mathrm{Cr}}^{\mathrm{oxyde}} = \frac{2\rho_{\mathrm{Cr_2O_3}}}{M_{\mathrm{Cr_2O_3}}}$$ **Équation V-21**

Avec $\rho_{\mathrm{Cr_2O_3}}$ la densité de la chromine en g/cm^3 et $M_{\mathrm{Cr_2O_3}}$ sa masse molaire en g/mol.

Après réarrangement, l'Équation V-20 peut ainsi s'écrire sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{f}{x} - \frac{M_{\mathrm{Cr_2O_3}} S_{\mathrm{Cr^{III}}}}{\pi\, \rho_{\mathrm{Cr_2O_3}}} \frac{\frac{\pi}{2} D_{\mathrm{Cr^{III}}}}{\sqrt{\pi D_{\mathrm{Cr^{III}}} t}}$$ **Équation V-22**

En reprenant l'écriture générale du paragraphe précédent, il est possible d'obtenir une équation de la même forme que l'Équation V-22. Ainsi, l'Équation V-5 devient, après substitution avec les Equations V-8 à 10 :

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{f}{x} - \alpha \frac{d}{\sqrt{2dt}} \qquad \textbf{Équation V-23}$$

La comparaison entre l'Équation V-22 et l'Équation V-23 permet ainsi d'identifier les termes α et d. Leurs expressions sont données ci-dessous, respectivement en fonction de la limite de solubilité et du coefficient de diffusion du Cr^{III} dans le verre :

$$\alpha = \frac{M_{Cr_2O_3} S_{Cr^{III}}}{\pi\, \rho_{Cr_2O_3}} \qquad \textbf{Équation V-24}$$

$$d = \frac{\pi}{2} D_{Cr^{III}} \qquad \textbf{Équation V-25}$$

De plus, la constante de formation parabolique de l'oxyde est égale à la constante d'oxydation parabolique de l'alliage :

$$f = k_{pe} \qquad \textbf{Équation V-26}$$

En exprimant l'Équation V-16 avec les Equations V-24 à 26, la constante de croissance parabolique globale de la couche de Cr_2O_3 dans le verre est donnée sous sa forme complète par :

$$g = \frac{1}{2}\left[2k_{pe} + \frac{\pi}{2} D_{Cr^{III}} \left(\frac{M_{Cr_2O_3} S_{Cr^{III}}}{\pi\, \rho_{Cr_2O_3}}\right)^2 - \frac{M_{Cr_2O_3} S_{Cr^{III}}}{\pi\, \rho_{Cr_2O_3}} \sqrt{\frac{\pi}{2} D_{Cr^{III}} \left(4k_{pe} + \frac{\pi}{2} D_{Cr^{III}} \left(\frac{M_{Cr_2O_3} S_{Cr^{III}}}{\pi\, \rho_{Cr_2O_3}}\right)^2\right)}\right] \qquad \textbf{Équation V-27}$$

La constante de croissance parabolique globale de la couche de Cr_2O_3 dans le verre a ainsi pu être exprimée en fonction la constante d'oxydation parabolique de l'alliage, k_{pe}, de la limite de solubilité du Cr^{III} dans le verre, $S_{Cr^{III}}$, et de son coefficient de diffusion dans le verre, $D_{Cr^{III}}$. L'utilisation de l'Équation V-27 considère un régime quasi-stationnaire avec la présence d'une couche d'oxyde initiale et des concentrations en chrome aux interfaces alliage/oxyde et oxyde/verre constantes. Les valeurs de k_{pe}, $S_{Cr^{III}}$, et $D_{Cr^{III}}$ sont ainsi considérées constantes au cours du temps.

Les constantes modélisées g^{mod} sont maintenant calculées avec l'Équation V-16, à partir des valeurs de k_{pe}, $S_{Cr^{III}}$, et $D_{Cr^{III}}$ pour les trois verres utilisés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau V-2 et comparés avec les constantes g^{exp} déterminées expérimentalement au paragraphe précédent (§ V-2.1).

Tableau V-2 : Données expérimentales et valeurs des constantes *g* calculées (g^{mod}) à partir du modèle pour les trois verres à 1150°C.

Verre	N3S	2,3NB5S	0,75NB2,75S
k_{pe} (cm^2/s) (Ch. III)	$5{,}0.10^{-12}$	$5{,}0.10^{-12}$	$5{,}0.10^{-12}$
$S_{Cr^{III}}$ (mol/cm^3) (Ch. IV)	$5{,}1.10^{-4}$ (0,45 at.%)	$5{,}1.10^{-4}$ (0,45 at.%)	$3{,}9.10^{-4}$ (0,33 at.%)
$D_{Cr^{III}}$ (cm^2/s) (Ch. IV)	$1{,}4.10^{-7}$	$5{,}0.10^{-6}$	$1{,}5.10^{-6}$
α (-) (Équation V-24)	0,0047	0,0047	0,0037
d (cm^2/s) (Équation V-25)	$2{,}2.10^{-7}$	$7{,}9.10^{-6}$	$2{,}4.10^{-6}$
g^{mod} (cm^2/s) (Équation V-27)	$1{,}9.10^{-12}$	$1{,}4.10^{-13}$	$6{,}1.10^{-13}$
g^{exp} (cm^2/s) (expérimental)	$2{,}3.10^{-12}$	-	$7{,}1.10^{-13}$

Les valeurs des constantes de croissance parabolique globale de la couche d'oxyde déterminées à partir du modèle de formation-dissolution (g^{mod}) sont ainsi très proches des valeurs déterminées expérimentalement (g^{exp}).

La modélisation de la croissance de la couche d'oxyde peut ainsi être réalisée à partir de l'Équation V-3 et des valeurs calculées de g (g^{mod}). Les résultats pour les trois verres sont présentés sur les Figures V-27 à 29 et comparées avec les mesures expérimentales et l'ajustement polynomial de ces mesures (Équation V-4). La modélisation faite à partir des données déterminées indépendamment (k_{pe}, $S_{Cr^{III}}$, et $D_{Cr^{III}}$) permet ainsi de reproduire fidèlement les mesures expérimentales pour chacun des verres. Les écarts de valeurs entre modélisation et expériences sont toujours inférieurs à 1 µm. Pour le verre 2,3NB5S, la constante g calculée est très faible et la modélisation prédit donc une croissance très faible. Cette prédiction est ainsi en accord avec le fait que la croissance de la couche d'oxyde n'est pas observée expérimentalement (Figure V-28).

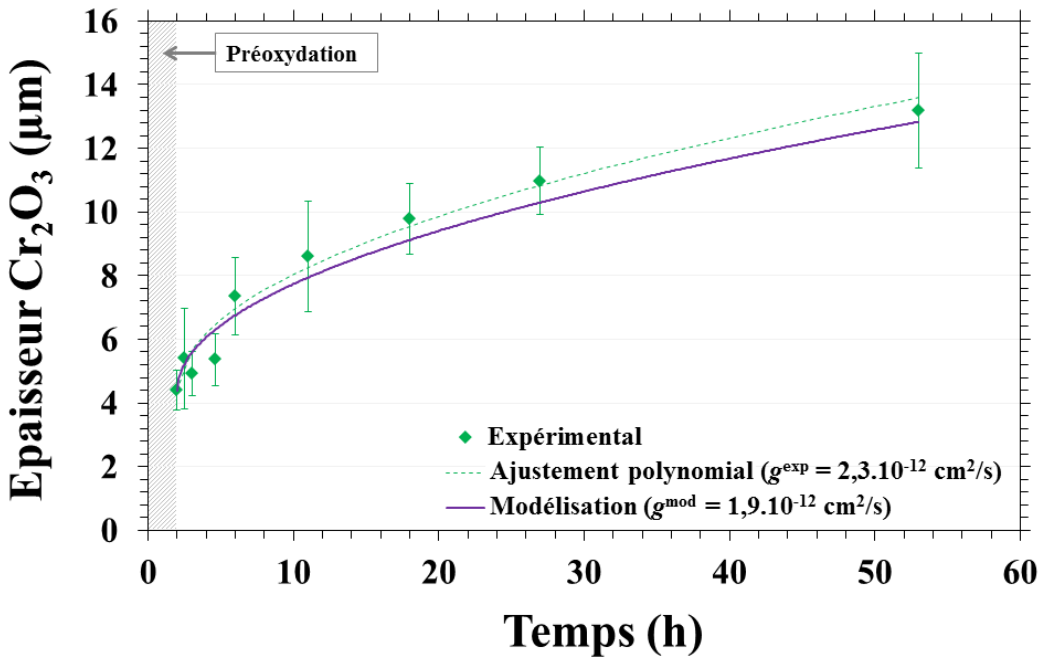


Figure V-27 : Modélisation de la cinétique de croissance de la couche de Cr_2O_3 lors de l'immersion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé dans le verre N3S à 1150°C.

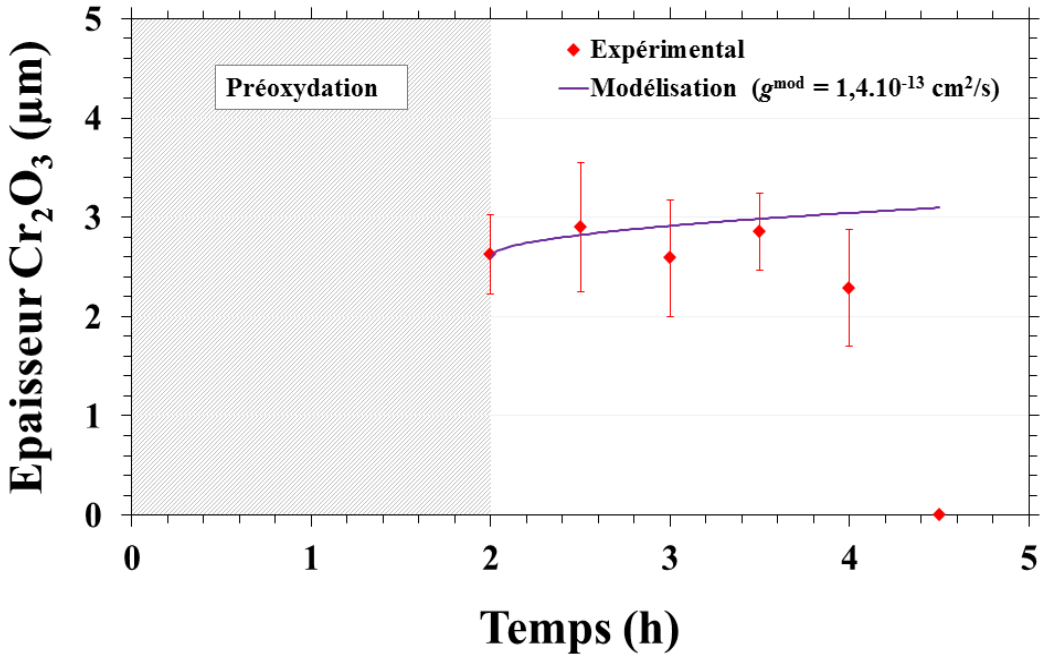


Figure V-28 : Modélisation de la cinétique de croissance de la couche de Cr_2O_3 lors de l'immersion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé dans le verre 2,3NB5S à 1150°C.

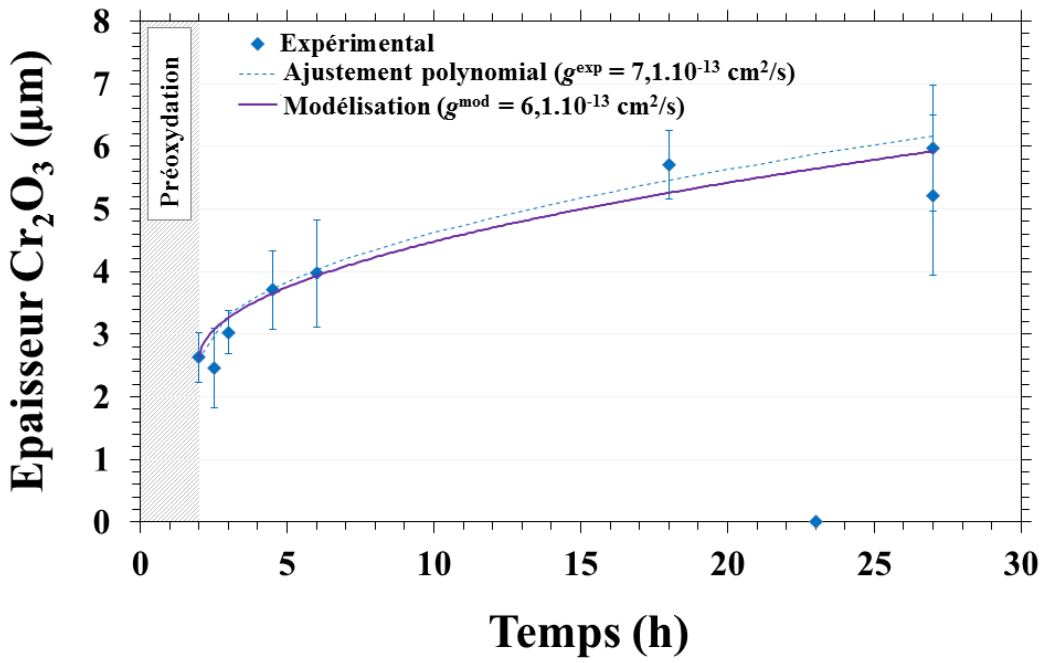


Figure V-29 : Modélisation de la cinétique de croissance de la couche de Cr_2O_3 lors de l'immersion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C.

Pour conclure, la modélisation réalisée à partir de paramètres déterminés indépendamment est en excellent accord avec les résultats expérimentaux dans les trois verres étudiés. Les hypothèses considérées dans le modèle peuvent ainsi être validées :

- l'oxydation en milieu gazeux est bien représentative de la formation de l'oxyde en milieu verre ;
- la couche d'oxyde se dissout sous forme de Cr^{III} et la cinétique de dissolution est gouvernée par la diffusion de l'espèce Cr^{III} dans le verre.

2.3. Vers la prédiction des cinétiques de corrosion et l'optimisation des matériaux

2.3.1. Compétition entre formation et dissolution de l'oxyde

La stabilité de la couche d'oxyde dépend de la compétition entre sa vitesse de formation et sa vitesse de dissolution. Dans la première partie de ce chapitre (§ V-1), il a été montré que la disparition de la couche d'oxyde pouvait se faire soit (i) par dissolution chimique puis diffusion dans le verre ou (ii) par décohésion mécanique des grains de l'oxyde. Le premier cas est rencontré dans chacun des verres tandis que le second a été fortement observé dans le verre borosilicaté basique 2,3NB5S et, dans une moindre mesure, dans le verre acide 0,75NB2,75S. Cependant ces phénomènes de décohésion restent uniquement des événements observés de façon locale et ne rendent donc pas compte de l'évolution générale de la couche d'oxyde.

Le modèle présenté tient compte de la formation de l'oxyde et de sa dissolution chimique dans le verre. Les vitesses de chacune de ces deux contributions peuvent maintenant être quantifiées selon la démarche suivante :

Obtenue à partir du bilan de matière sur le chrome dans la couche d'oxyde, l'Équation V-22 peut s'écrire sous une forme plus simplifiée (Équation V-28), en exprimant également x selon l'Équation V-7.

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{f}{\sqrt{2gt}} - \frac{M_{\mathrm{Cr_2O_3}} S_{\mathrm{Cr^{III}}}}{2\rho_{\mathrm{Cr_2O_3}}} \sqrt{\frac{D_{\mathrm{Cr^{III}}}}{\pi t}} \qquad \textbf{Équation V-28}$$

A partir de l'Équation V-28, il est possible d'exprimer la vitesse de formation de l'oxyde, notée $F^{\#}$ (Équation V-29), ainsi que sa vitesse de dissolution, notée $D^{\#}$ (Équation V-30) en cm/s.

$$F^{\#} = \frac{f}{\sqrt{2gt}} \qquad \textbf{Équation V-29}$$

$$D^{\#} = \frac{M_{\mathrm{Cr_2O_3}} S_{\mathrm{Cr^{III}}}}{2\rho_{\mathrm{Cr_2O_3}}} \sqrt{\frac{D_{\mathrm{Cr^{III}}}}{\pi t}} \qquad \textbf{Équation V-30}$$

Les vitesses de formation et de dissolution de la couche d'oxyde sont toutes les deux fonctions de $1/\sqrt{t}$. Aussi, pour un verre donné, le ratio formation/dissolution ($F^{\#}/D^{\#}$) est constant quel que soit t. Ce ratio a été calculé pour chacun des trois verres utilisés et les résultats sont reportés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Ratio des vitesses de formation et de dissolution de la couche d'oxyde ($F^{\#}/D^{\#}$) dans les verres à 1150°C.

Verre	N3S	2,3NB5S	0,75NB2,75S
$F^{\#}/D^{\#}$	1,63	1,03	1,14

Quel que soit le verre, la vitesse de formation est donc toujours supérieure à la vitesse de dissolution, même pour le verre 2,3NB5S qui présente la limite de solubilité et le coefficient de diffusion du Cr^{III} les plus élevés.

D'un point de vue théorique, la vitesse de dissolution chimique de l'oxyde ne peut pas être supérieure à sa vitesse de formation, tant que la dissolution est limitée par la diffusion dans le verre. En effet, pour des valeurs de $S_{Cr^{III}}$ ou $D_{Cr^{III}}$ infiniment grandes, la constante de croissance parabolique globale g, calculée à partir du modèle, tend vers zéro (Équation V-27). Par conséquent, la vitesse de formation devient infiniment grande (Équation V-29).

Les vitesses de formation de l'oxyde dans les verres N3S et 0,75NB2,75S sont plus élevées, de 63 % et 14 % respectivement, que les vitesses de dissolution chimique. Pour de tels écarts, une croissance de la couche est facilement observable sur des durées d'expérimentations de 25 à 51 h (Figures V-27 et 29). Pour le verre 2,3NB5S, cette vitesse de formation n'est supérieure à la dissolution chimique que de 3 % et la croissance de l'oxyde n'est donc pas décelable pour une durée d'expérimentation de seulement 2 h (Figure V-28).

Lors de l'étude du comportement général de l'alliage préoxydé dans les verres borosilicatés, la dépassivation de l'alliage pendant l'immersion a été attribuée à une dissolution rapide de la couche d'oxyde, provoquée soit par dissolution chimique puis diffusion, soit par décohésion des grains de l'oxyde (§ V-1.2.2 et V-1.3.2). Le modèle présenté a démontré que la cinétique de dissolution chimique de la couche d'oxyde ne pouvait pas excéder sa cinétique de formation. Par conséquent, la dépassivation de l'alliage est provoquée par les décohésions des grains de la couche d'oxyde.

2.3.2. Influence des différents paramètres sur la cinétique de croissance de l'oxyde

Le modèle cinétique établi dans ce chapitre permet de calculer la constante de croissance parabolique globale de la couche d'oxyde dans le verre à partir des valeurs k_{pe}, $S_{Cr^{III}}$ et $D_{Cr^{III}}$. L'influence de chacun de ces paramètres est maintenant étudié afin de déterminer notamment lequel des deux paramètres propres au verre ($S_{Cr^{III}}$ et $D_{Cr^{III}}$) a le plus d'impact sur la cinétique de croissance globale de l'oxyde. La constante de croissance parabolique de l'oxyde en milieu verre, g, a ainsi été calculée avec l' Équation V-27 en faisant varier individuellement chacun des paramètres k_{pe}, $S_{Cr^{III}}$ et $D_{Cr^{III}}$. La variation de ces paramètres et les résultats obtenus ont été comparés par rapport aux valeurs dans le verre N3S, prises comme références. Ces résultats sont présentés sur la Figure V-30 où p représente le paramètre qui varie. Les valeurs de référence g^{N3S} et p^{N3S} sont prises du Tableau V-2 pour le verre N3S.

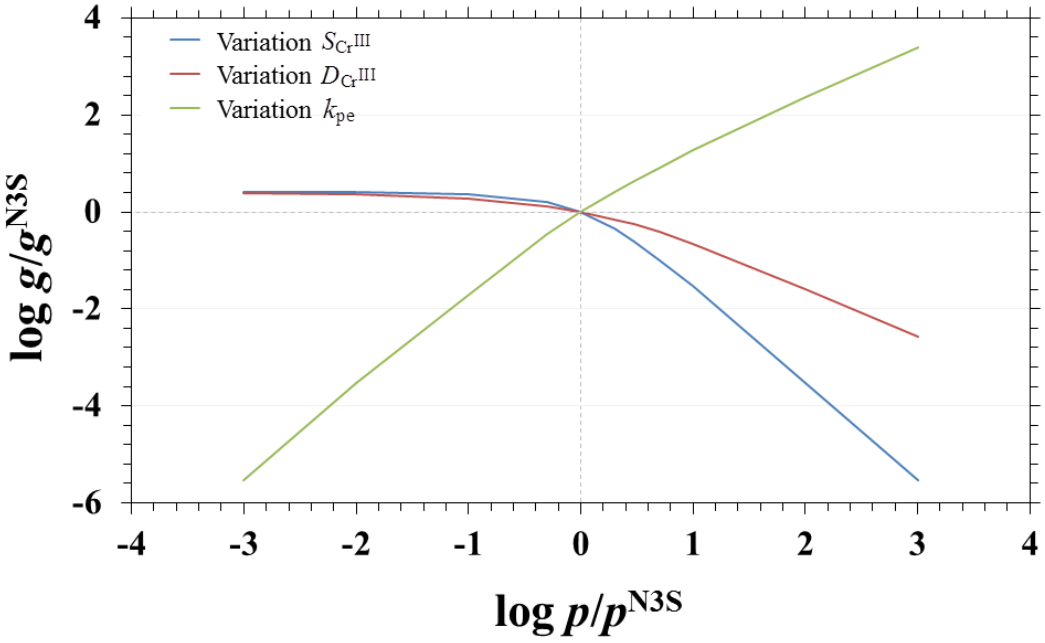


Figure V-30 : Influences des paramètres p (k_{pe}, $S_{Cr^{III}}$ et $D_{Cr^{III}}$) sur la constante de croissance parabolique globale de la couche d'oxyde en milieu verre (g).

D'après la Figure V-30, il apparait clairement qu'une variation de la limite de solubilité a un impact plus important sur la cinétique de croissance de l'oxyde dans le verre qu'une variation du coefficient de diffusion.

Cependant, les écarts entre les limites de solubilité du Cr^{III} dans différents verres sont rarement élevés. Par exemple, Khedim *et al.* [14] ont mesuré des limites de solubilité du Cr^{III} comprises entre 0,19 et 0,53 at.% pour des verres binaires NxS (1,5 < x < 3) entre 1125 et 1250°C. De même, les travaux de thèse de Abdullah [3] répertorient des limites de solubilité du Cr^{III} allant de 0,25 à 0,42 dans des verres sodocalciques NCxS (3 < x < 6) entre 1200 et 1350°C. Malgré les différences de composition et de température, les écarts entre les limites de solubilité du Cr^{III} mesurées par ces auteurs n'excèdent pas un facteur trois. Dans le cas présent, cet écart est d'un facteur 1,5 environ entre les verres basiques N3S ou 2,3NB5S et le verre acide 0,75NB2,75S à 1150°C (§ IV-1.2).

En revanche, il est plus courant de rencontrer des écarts de viscosité – et donc de coefficients de diffusion du Cr^{III} – importants selon la composition du verre et la température. Déterminé à partir du modèle de Fluegel *et al.* [15], l'écart maximal de viscosité entre les verres utilisés à différentes températures par Khedim *et al.* [14] (verre N3S à 1125°C et verre N1,5S à 1250°C) est d'un facteur 15. Dans le cas présent, le coefficient de diffusion du Cr^{III} est 35 fois plus élevé dans le verre 2,3NB5S que dans le verre N3S pour une température de 1150°C.

Enfin, la composition de l'alliage peut jouer un rôle essentiel puisque la constante d'oxydation parabolique de cet alliage présente l'influence la plus forte parmi les différents paramètres (Figure V-30). De plus, la synthèse des données issue de la littérature, effectuée au chapitre bibliographique, a montré que les constantes d'oxydation parabolique des alliages base nickel chromino-formeurs présentent une dispersion allant jusqu'à trois ordres de grandeur pour une même température (Figure I-3).

Pour conclure, le modèle présenté permet de réaliser les prédictions théoriques sur l'influence de chacun des paramètres k_{pe}, $S_{Cr^{III}}$ et $D_{Cr^{III}}$ sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde dans le verre. La constante d'oxydation parabolique, k_{pe}, a logiquement un impact très prononcé puisqu'elle régit la cinétique de formation de l'oxyde. Concernant les paramètres agissant sur la dissolution de l'oxyde, l'influence d'une variation de la limite de solubilité du Cr^{III} dans les verres est plus importante qu'une même variation de son coefficient de diffusion dans le verre. Néanmoins dans la pratique, les limites de solubilité du Cr^{III} varient peu, tandis que des variations importantes peuvent être rencontrées sur les paramètres k_{pe} et $D_{Cr^{III}}$ en fonction de la température ou de la composition de l'alliage et du verre respectivement. Ce sont alors principalement la viscosité du verre et la cinétique d'oxydation de l'alliage qui priment sur les cinétiques de corrosion des alliages chromino-formeurs.

Conclusions

Au cours de ce chapitre, le comportement général de l'alliage Ni-30Cr dans les différents verres a été étudié à 1150°C avec des méthodes de caractérisation *in-situ* (électrochimie) et *ex-situ* (microscopie et microanalyses). Un descriptif schématique des mécanismes de corrosion de l'alliage dans les verres à 1150°C est donné sur la Figure V-31 et récapitulé ci-dessous.

Lorsque l'alliage brut (a) est immergé dans les verres borosilicatés 2,3NB5S et 0,75NB2,75S (b), le potentiel de corrosion de l'alliage est très inférieur à -1000 mV et indique une corrosion active de l'alliage par oxydation du chrome en Cr^{II} dissout dans le verre. Une forte corrosion intergranulaire est observée, ainsi qu'une très forte déplétion en chrome dans l'alliage. Lorsque l'alliage brut est immergé dans le verre N3S, le potentiel de corrosion de l'alliage est initialement très faible et l'oxydation du chrome en Cr^{II} se produit (c). Au cours de cette phase, l'alliage est rapidement appauvri en chrome sous la surface. Après plusieurs heures d'immersion (d), le Cr^{II} dissout dans le verre s'oxyde en Cr^{III} et précipite sous forme d'aiguilles de chromine. Une couche de Cr_2O_3 s'établit à terme et l'alliage est passivé (-900 mV < E_{corr} < 0 mV). L'oxydation interne du chrome est également observée en raison de la faible teneur en chrome dans l'alliage avant passivation. Le processus de passivation de l'alliage brut dans le verre passe alors par une étape clé d'oxydation du Cr^{II} en Cr^{III} puis précipitation de celui-ci sous forme de Cr_2O_3. L'oxydation du Cr^{II} en Cr^{III} est permise par le pouvoir oxydant élevé du verre (≈ -150 à -100 mV). Des interrogations subsistent alors sur le fait que la passivation ne se produise pas dans les verres borosilicatés, alors qu'ils possèdent également un fort pouvoir oxydant.

Une préoxydation peut être appliquée à l'alliage Ni-30Cr avant immersion afin de développer une couche de Cr_2O_3 initiale (e). Une fois immergé dans les verres borosilicatés (f), le potentiel de corrosion de l'alliage préoxydé est compris dans le domaine passif, entre -200 et -900 mV. Le chrome de l'alliage est oxydé en Cr_2O_3 et la couche de Cr_2O_3 formée est parallèlement dissoute en Cr^{III} dans le verre. Par ailleurs, une décohésion importante des grains de l'oxyde est observée dans le verre 2,3NB5S et dans une moindre mesure dans le verre 0,75NB2,75S. La dissolution chimique de la couche d'oxyde freine sa croissance globale et le déchaussement des grains de l'oxyde peut entrainer à terme une dépassivation de

l'alliage (g). Une fois dépassivé, le potentiel de corrosion de l'alliage est à nouveau très faible et caractéristique de l'oxydation du chrome en Cr^{II}. Une corrosion intergranulaire de l'alliage est alors à nouveau observée. Dans le verre N3S (h), les décohésions des grains de l'oxyde ne sont pas observées. Tant que la couche de Cr_2O_3 est présente, le verre est saturé en Cr^{III} à l'interface oxyde/verre. La dissolution chimique de la couche d'oxyde est donc limitée par la diffusion du Cr^{III} dans le verre. Une croissance importante de la couche d'oxyde est possible en raison de la diffusion lente du chrome dans le verre. Par ailleurs, la présence du verre n'induit pas d'accélération significative de la consommation du chrome dans l'alliage tant que la couche d'oxyde reste présente. Une couche protectrice de Cr_2O_3 est ainsi formée de façon durable.

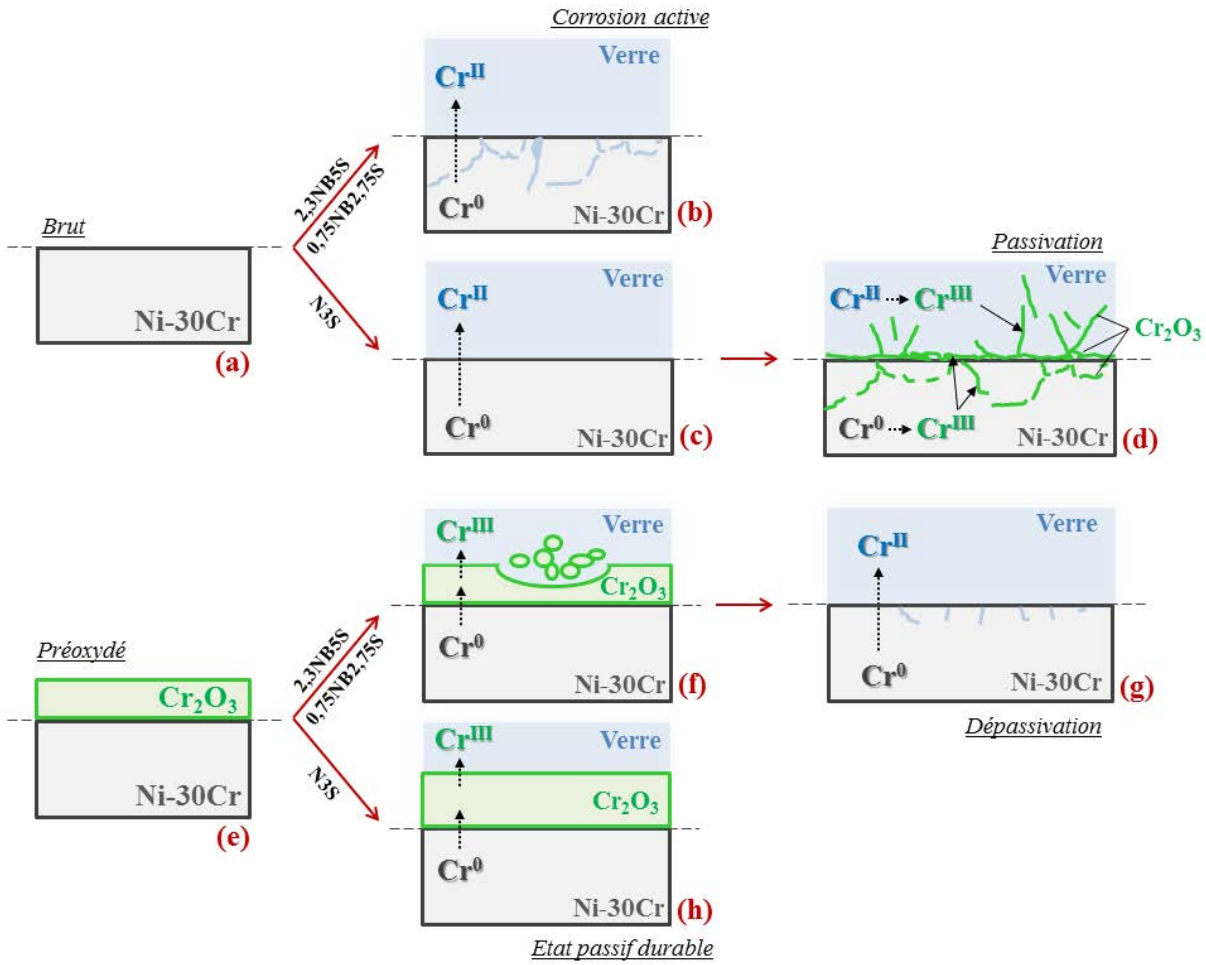


Figure V-31 : Représentation schématique des processus de corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans les verres à 1150°C.

La dégradation de la couche protectrice d'oxyde peut ainsi survenir selon deux mécanismes distincts : une dissolution chimique et/ou un déchaussement des grains d'oxyde. Dans cette étude, plus la viscosité du verre est faible, plus la décohésion des grains semble gagner en

importance. L'identification de l'origine précise de cette décohésion nécessite cependant une étude dédiée afin de discerner quelles seraient les influences de la viscosité ou de la basicité du verre sur ces décohésions. En revanche, les mécanismes de dissolution chimique ont été clairement identifiés. La dissolution de Cr_2O_3 provoque une saturation en Cr^{III} du verre à l'interface et la cinétique de dissolution se retrouve ainsi limitée par la diffusion du Cr^{III} dans le verre. La croissance globale de la couche d'oxyde dans le verre présente donc une cinétique parabolique qui a pu être vérifiée expérimentalement par le suivi de la variation, en fonction du temps, de l'épaisseur de cette couche en milieu liquide silicaté.

Un modèle cinétique de formation-dissolution de la couche d'oxyde a pu être établi sur la base de mécanismes gouvernés par la diffusion du chrome dans l'oxyde et le verre. Ce modèle a permis tout d'abord le calcul de la constante de croissance parabolique globale de la couche d'oxyde en milieu verre. Il requiert trois données fondamentales propres à l'alliage et aux verres : la constante d'oxydation parabolique de l'alliage, k_{pe}, la limite de solubilité du Cr^{III} dans le verre, $S_{Cr^{III}}$ et son coefficient de diffusion dans le verre, $D_{Cr^{III}}$. Chacun de ces paramètres a pu être déterminé indépendamment au cours de ces travaux de thèse. Les constantes de croissance parabolique globale de la couche d'oxyde dans le verre ont ainsi pu être calculées avec ce modèle et un excellent accord a été obtenu entre les mesures expérimentales et la modélisation.

En dernier lieu, l'influence individuelle de chacun des paramètres k_{pe}, $S_{Cr^{III}}$ et $D_{Cr^{III}}$ sur la cinétique de croissance de l'oxyde dans le verre a pu être prédite grâce à ce modèle. La cinétique de formation de l'oxyde, représentée par la constante k_{pe} joue naturellement un rôle très important sur la cinétique de croissance globale. Concernant la dissolution de l'oxyde, une variation de la limite de solubilité du Cr^{III} a plus d'impact qu'une variation de son coefficient de diffusion dans le verre. Dans la pratique, les limites de solubilités du Cr^{III} présentent toutefois des écarts faibles selon la composition du verre ou la température. Dans l'optique de limiter la dissolution de la couche, il est donc plus fructueux d'agir sur la composition du verre en augmentant sa viscosité plutôt que de chercher à diminuer la limite de solubilité du Cr^{III}. Enfin, une démarche contraire à celle généralement entreprise en oxydation haute température classique – qui vise à réduire au maximum les cinétiques d'oxydation – serait recommandée. En effet, puisque l'oxyde protecteur est soumis à une dégradation par la présence de verre, une cinétique d'oxydation suffisamment élevée du matériau chromino-formeur pourrait assurer un renouvellement suffisant de cette couche

d'oxyde pour éviter la dépassivation qui conduit à une corrosion intergranulaire aggravée. Toutefois, une cinétique de formation de l'oxyde trop importante doit naturellement être évitée sous peine de fragiliser mécaniquement la couche. Un ratio optimal des cinétiques de formation et de dissolution de l'oxyde doit être identifié pour garantir la présence d'une couche d'oxyde homogène et couvrante.

Références bibliographiques

[1] 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, *Corr. Sci.* 46 (2004) 1865-1881.

[2] S. Abdelouhab, C. Rapin, R. Podor, P. Berthod, M. Vilasi, Electrochemical study of chromium corrosion in Na_2O-xSiO_2 melts, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) 500-507.

[3] T.K. Abdullah (2013), Study of the redox and acid-base properties of soda-lime silicate glass: application to the high temperature corrosion of nickel-based alloys and ceramic materials, these de l'Université de Lorraine, Nancy.

[4] 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 metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours, *Corr. Sci.* 46 (2004) 1849-1864.

[5] 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, *Corr. Sci.* 46 (2004) 1865-1881.

[6] T.K. Abdullah, C. Petitjean, P.J. Panteix, E. Schmucker, C. Rapin, M. Vilasi, Corrosion of Pure Cr and Ni–30Cr Alloy by Soda–Lime–Silicate Melts: Study of Simplified Systems, *Oxid. Met.* 85 (2016) 3-16.

[7] O. Villain (2009), Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres, thèse de l'Université Pierre et Marie, Paris.

[8] J. Crank, The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1975.

[9] O. Claussen, C. Rüssel, Diffusivities of polyvalent elements in glass melts, *Solid State Ionics*, 105 (1998) 289-296.

[10] O. Claußen, S. Gerlach, C. Rüssel, Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. *J. Non-Cryst. Solids*, 253 (1999) 76-83.

[11] G. von der Gönna, C. Rüssel, Diffusivities of various polyvalent elements in a Na_2O-$2SiO_2$ glass melt, *J. Non-Cryst. Solids,* 272 (2000) 139-146.

[12] D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves, *Oxid. Met.* 50 (1998) 477-493.

[13] T. Gheno, G. Meier, B. Gleeson, High temperature reaction of MCrAlY coating compositions with CaO deposits, *Oxid. Met.* 84 (2015) 185-209.

[14] H. Khedim, R. Podor, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids,* 356 (2010) 2734-2741.

[15] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. *Glass. Technol. Part A*, 48 (2007) 13-30.

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion

Dans le cadre du procédé de vitrification des déchets nucléaires, ces travaux de thèse ont eu pour objectif de comprendre et de modéliser les mécanismes de corrosion d'un alliage chromino-formeur dans les liquides silicatés. L'identification de l'influence des différents paramètres, propres à l'alliage et au verre, sur les mécanismes et cinétiques de corrosion des alliages a motivé le déroulement de cette étude. *In fine*, les résultats obtenus devraient participer à une proposition d'optimisations des matériaux. La compréhension fine des processus de corrosion a requis une étude mettant en œuvre des systèmes simplifiés. Ainsi, un alliage binaire chromino-formeur Ni-30Cr a été choisi comme alliage d'étude et différentes compositions de verre – sodosilicatée et borosilicatée au sodium – ont été élaborées dans l'optique de discerner l'influence des propriétés du verre telles que la basicité et la viscosité. La température de travail a été fixée à 1150°C pour représenter la température de fonctionnement du procédé industriel de vitrification.

La modélisation des cinétiques de croissance globale de la couche d'oxyde Cr_2O_3 protectrice en milieu liquide silicaté a été réalisée avec succès grâce à la décorrélation des phénomènes de formation et de dissolution de l'oxyde qui se produisent simultanément au cours de l'immersion de l'alliage dans le verre.

Dans un premier temps, la démarche suivie a ainsi consisté à assimiler la cinétique de formation de la couche d'oxyde dans le verre à la cinétique d'oxydation de l'alliage en milieu gazeux sous des pressions partielles d'oxygène représentatives de l'état redox des verres. L'utilisation d'un réacteur spécifique a permis d'étudier la cinétique d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr pour des pressions d'oxygène contrôlées et comprises entre 10^{-13} et 10^{-3} atm à 1150°C. Les caractérisations microscopiques ont abouti à l'identification des mécanismes diffusionnels au sein de l'alliage et de la couche d'oxyde. Il a été montré que la constante d'oxydation parabolique de l'alliage est indépendante de la pression d'oxygène dans les conditions d'oxydation utilisées ici. De plus, une croissance externe de la couche d'oxyde a été mise en évidence. Ces deux résultats ont permis de déduire que la cinétique d'oxydation de l'alliage est gouvernée par un mécanisme de diffusion des interstitiels de chrome au travers

de la couche d'oxyde. Par ailleurs, la synthèse bibliographique réalisée a mis l'accent sur les nombreuses controverses qui existent, malgré l'abondance des travaux dédiés, quant aux mécanismes d'oxydation des alliages chromino-formeurs, et notamment sur l'effet de la pression d'oxygène. La comparaison des résultats obtenus avec ceux issus de la littérature a permis de proposer qualitativement des critères de transition entre mécanisme de diffusion interstitiel et lacunaire dans la couche d'oxyde selon la température, la pression d'oxygène et l'activité en chrome dans l'alliage. Enfin, la comparaison des profils de déplétion en chrome dans l'alliage après oxydation sèche et corrosion en milieu liquide silicaté a prouvé que la présence de verre n'induit pas de modification sensible de la consommation du chrome de l'alliage tant qu'une couche protectrice de Cr_2O_3 est présente à la surface du matériau. Ce constat a permis de valider l'hypothèse émise, dont l'idée a été d'assimiler la cinétique de formation de l'oxyde en milieu liquide silicaté à la cinétique d'oxydation de l'alliage en milieu gazeux.

Dans un second temps, en ce qui concerne le phénomène de dissolution de la couche d'oxyde, les essais d'immersion de l'alliage Ni-30Cr ont mis en évidence que la saturation en Cr^{III} est toujours atteinte à l'interface oxyde/verre. Cette observation implique que la cinétique de dissolution est gouvernée par la diffusion du Cr^{III} dissout dans le verre. L'évaluation de cette cinétique a donc pu être évaluée *via* la détermination des grandeurs physico-chimiques suivantes : la limite de solubilité et le coefficient de diffusion du Cr^{III} dans les verres. La limite de solubilité du chrome a ainsi été étudiée sur une gamme de fugacités en oxygène allant de 10^{-13} à 0,2 à 1150°C. Dans chacun des verres, le minimum de solubilité a été observé pour l'espèce Cr^{III}. Des limites de solubilité du chrome identiques ont été trouvées pour les verres ayant la même basicité, tandis que dans le verre borosilicaté le plus acide, des limites de solubilité plus faibles ont été obtenues. Le coefficient de diffusion du Cr^{III} dans les verres a été déterminé par la méthode électrochimique de voltampérométrie à onde carrée dans les verres dopés en chrome. Les résultats obtenus indiquent une dépendance linéaire du coefficient de diffusion du Cr^{III} avec l'inverse de la viscosité des verres.

Par ailleurs, le caractère passivable de l'alliage dans les verres a été étudié par voie électrochimique. Dans les trois verres, les courbes de polarisations linéaires anodiques de l'alliage ont mis en évidence que la passivation de l'alliage est difficilement réalisable dans le verre qui présente la limite de solubilité et le coefficient de diffusion du Cr^{III} les plus élevés.

Une part importante de ces travaux de thèse a été dédiée à la caractérisation du comportement en corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans les verres. Des essais d'immersion ont ainsi été réalisés avec des barreaux présentant deux états de surface différents : brut, *i.e.* non préoxydé, et préoxydé sous air avant immersion. Quel que soit le verre utilisé, la résistance à la corrosion de l'alliage s'est avérée significativement améliorée lorsqu'un traitement de préoxydation est réalisé avant immersion. Ce traitement de préoxydation apparait donc nécessaire et a été appliqué systématiquement pour l'étude cinétique de la croissance globale de la couche d'oxyde dans les verres.

Finalement, la décorrélation des phénomènes de formation et de dissolution de l'oxyde a conduit à l'établissement d'un modèle cinétique de croissance globale de la couche d'oxyde dans les verres. Ce modèle est basé sur les trois grandeurs suivantes, déterminées indépendamment : la constante d'oxydation parabolique de l'alliage, la limite de solubilité du Cr^{III} et son coefficient de diffusion dans le verre. D'excellents accords ont été obtenus avec les cinétiques de croissance globale déterminées expérimentalement et l'utilisation du modèle a ainsi pu être validée pour la corrosion des alliages chromino-formeurs par les liquides silicatés. En dernier lieu, le modèle développé a également été exploité pour prédire l'influence respective des trois paramètres de base sur la cinétique de croissance globale de la couche d'oxyde dans le verre.

2. Perspectives

Au cours de ce travail, les études ont été principalement guidées par la démarche de décorrélation et de modélisation imaginée au départ de ce projet. Les travaux menés ont toutefois soulevé plusieurs discussions annexes.

Concernant l'oxydation sèche des alliages chromino-formeurs, les propositions émises pour expliquer le changement de mécanisme diffusionnel (d'interstitiel à lacunaire) sont fondées sur une revue bibliographique de différents travaux dont les conditions expérimentales restent souvent peu comparables. Il serait alors pertinent de réaliser une étude dédiée afin de vérifier l'existence de cette transition selon la température et la pression d'oxygène.

Par ailleurs, l'étude de la limite de solubilité du chrome dans les deux verres borosilicatés a révélé un résultat surprenant : les limites de solubilité déterminées pour les espèces Cr^{II} et Cr^{III}

sont plus faibles dans le verre le plus acide alors qu'une tendance inverse est observée pour les familles de verre sodosilicaté et sodocalcique. Ce constat peut trouver son origine dans la structure des verres borosilicatés qui font leur originalité. En effet, leur structure varie de façon complexe avec leur composition. La compréhension de la solubilité du chrome dans les verres borosilicatés requiert alors une étude complète avec une large gamme de compositions ainsi que des moyens de caractérisations structuraux. En outre, la mesure expérimentale des propriétés intrinsèques des verres s'avérerait pertinente. En effet, les données de basicité optique et de viscosité utilisées dans ce travail sont simplement issues de modèles. La vérification expérimentale de la basicité des verres à l'aide d'une sonde spécifique aux ions O^{2-} est actuellement à l'étude au laboratoire et des mesures de viscosités des verres sont réalisables à haute température.

Dans le dernier chapitre, un modèle cinétique a été développé puis validé, et rend compte de la croissance de la couche d'oxyde protectrice Cr_2O_3. Son utilisation pourrait être vérifiée dans d'autres systèmes de verres comme les sodocalciques dont les données sur la limite de solubilité du chrome et du coefficient de diffusion du chrome dans les verres sont déjà connus ou peuvent être désormais obtenus aisément. L'utilisation d'alliages partiellement alumino-formeurs pourrait même être envisagée dans la mesure où la présence d'aluminium dans les verres est susceptible de diminuer les limites de solubilités de différentes espèces et augmenter la viscosité des verres. Enfin, dans le cas où une couche d'oxyde ne peut pas s'établir de manière durable, les mécanismes de corrosion active sont bien différents et nécessiteraient des caractérisations plus poussées pour également aboutir à une modélisation.

Un phénomène important de décohésion des grains de la couche d'oxyde, pouvant entraîner la dépassivation de l'alliage, a été mis en évidence lors des essais d'immersion de l'alliage dans les verres borosilicatés. Afin de mieux cerner ce phénomène, la caractérisation microstructurale des couches d'oxyde serait nécessaire, ainsi que l'étude de l'effet de la basicité et surtout de la viscosité des verres sur ce phénomène.

En dernier lieu, des directions à explorer pour augmenter la résistance à la corrosion peuvent être proposées. Augmenter la viscosité du verre peut sembler être la méthode la plus simple d'un point de vue corrosion, néanmoins d'un point de vue mécanique et procédé, la viscosité du verre se doit d'être relativement faible afin de garantir une agitation et une coulée du verre aisées. De même, il est difficile de réduire la limite de solubilité du chrome dans le verre car l'un des prérequis du verre de confinement est justement de pouvoir dissoudre une quantité

importante d'éléments. En revanche, des modifications de l'alliage pourraient être apportées afin de garantir une cinétique de formation de l'oxyde optimale au regard de la cinétique de dissolution, cette dernière pouvant être estimée à partir des valeurs de limites de solubilité et de coefficient de diffusion du chrome dans les verres. Par ailleurs, une optimisation de la tenue mécanique de la couche d'oxyde serait profitable. En ce sens, des études sont envisageables concernant l'effet de la microstructure initiale de l'alliage (taille de grains, présence de carbures…) ou de l'addition d'éléments réactifs (Y, Ce, Hf…) sur la microstructure et la cohésion des grains de l'oxyde. En effet, ces éléments sont connus pour ségréger au niveau des joints de grains des couches d'oxyde. Par conséquent, leur solubilité dans les liquides silicatés sera également à prendre en compte.

Annexe 1 : Définition et nomenclature des coefficients de diffusion

Les différents types de coefficient de diffusion rencontrés ainsi que la nomenclature utilisée pour les désigner sont détaillés ici [1,2].

- D^*_i est le coefficient de diffusion de traceur du composant i. Il représente la diffusion d'un traceur isotopique en concentration très diluée et sans aucune autre force motrice que le propre gradient de concentration du traceur.
- D_i est le coefficient d'auto-diffusion du composant i. Il est relié au coefficient de diffusion de traceur par la relation [1,2] :

  $$D_i^* = f D_i \qquad \textbf{Équation 1}$$

  où f est le facteur de corrélation qui représente l'écart à la marche aléatoire des atomes. Ce coefficient traduit la présence de sites voisins et dépend donc de la structure cristalline et du mécanisme de diffusion. Pour un mécanisme lacunaire, la valeur de f est inférieure à l'unité. Pour un mécanisme interstitiel, sa valeur est très proche voire égale à 1 [2].

- $\bar{D}$i est le coefficient de diffusion intrinsèque. Il traduit la diffusion d'un élément i dans un système multi-composé et représente la diffusion sous une force motrice externe.
- $\tilde{D}_{ij}$ est le coefficient d'interdiffusion (parfois aussi appelé coefficient de diffusion chimique). Dans une solution solide concentrée, le mouvement d'un constituant engendre une contre-diffusion de l'autre constituant ou de lacunes. Le coefficient d'interdiffusion traduit alors cette diffusion de mélange. Il est relié aux coefficients de diffusion intrinsèque par la relation de Darken [2] :

  $$\widetilde{D}_{ij} = N_j \overline{D}_i + N_i \overline{D}_j \qquad \textbf{Équation 2}$$

  où $N_{i,j}$ représente la fraction molaire du composant i ou j.

- D_B représente le coefficient de diffusion en « volume ». Plus concrètement, il correspond à la diffusion des espèces dans les grains.
- D_{gb} représente le coefficient de diffusion aux joints de grains.

- D_{app} représente le coefficient de diffusion « apparent » ou « mixte ». Celui-ci traduit une loi de mélange entre diffusion dans les grains et aux joints de grains. Il peut être calculé à partir de ceux-ci par la relation suivante :

$$D_{\mathrm{app}} = \left(1 - f_{\mathrm{gb}}\right) D_{\mathrm{B}} + f_{\mathrm{gb}} D_{\mathrm{gb}} \qquad \textbf{Équation 3}$$

où f_{gb} est la fraction surfacique associée aux joints de grains. Elle dépend de la taille des grains et de la largeur des joints de grains (généralement considérée comme étant d'environ 1 nm [3,4]).

[1] M. Kizilyalli, J. Corish, R. Metselaar, Definitions of terms for diffusion in the solid state, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1307–1325.

[2] J. Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Ed. de Physique, Paris, 1985.

[3] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, Growth mechanism of Cr_2O_3 scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium, *Mater. Sci. Eng. A* 212 (1996) 6–13.

[4] S.C. Tsai, A.M. Huntz, C. Dolin, C. Monty, by SIMS of the ^{54}Cr and ^{18}O diffusion in Cr_2O_3 and in Cr_2O_3 scales, *Mikrochim. Acta* S13 (1996) 587–595.

Annexe 2 : Coefficients de diffusion des espèces Cr^{II} et Cr^{VI} dans les verres

La méthode de voltampérométrie à onde carrée a été utilisée dans ces travaux de thèse afin de déterminer les coefficients de diffusion du chrome dans les verres étudiés. Dans le quatrième chapitre du manuscrit, les résultats présentés ont été ciblés sur la détermination du coefficient de diffusion des espèces Cr^{III}, nécessaire à la modélisation des cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Les essais réalisés au cours de ces travaux de thèse ont également permis d'obtenir les valeurs des coefficients de diffusion des espèces Cr^{II} et Cr^{VI}. Ces résultats sont présentés dans cette annexe.

1. Coefficients de diffusion du Cr^{II}

La détermination du coefficient de diffusion du Cr^{II} s'est faite selon un protocole similaire à celui présenté au Chapitre II. La polarisation initiale est réalisée pendant 2 s à -1000 mV et les balayages en potentiel se font cette fois-ci dans le sens de l'oxydation de -1000 à +100 mV. Le dopage du verre est toujours réalisé à raison de 2 g de Cr_2O_3 pour 40 g de verre, l'amplitude de l'onde carrée est de 100 mV, la surface de l'électrode est de 0,385 cm^2 et les fréquences de balayage utilisées vont de 2 à 1000 Hz. L'intérêt est alors porté sur la variation du courant au pic d'oxydation du Cr^{II} en Cr^{III}.

1.1. Verre N3S

Un exemple de la différence des voltampérogrammes « dopé » et « blanc » pour une fréquence de balayage de 100 Hz est présenté sur la Figure 1a. La valeur du potentiel redox du couple Cr^{III}/Cr^{II} est d'environ -800 mV et est ainsi proche de celle déterminée au chapitre IV dans le sens de réduction. La largeur à mi-hauteur du pic d'oxydation Cr^{III}/Cr^{II} est ici d'environ 300 mV. Le nombre d'électrons échangés, calculé avec l'Equation IV-9, est ainsi de 1,4 électron. Ce résultat est cohérent avec l'échange théorique d'un électron entre les

espèces Cr^{III} et Cr^{II}. La Figure 1b représente l'évolution du courant du pic d'oxydation du Cr^{II} en Cr^{III} en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage. Une dépendance linéaire entre I_p et $f^{1/2}$ est trouvée pour des fréquences allant jusqu'à 200 Hz. Le calcul du coefficient de diffusion de Cr^{II} est ensuite réalisé à l'aide de l'Equation IV-10 avec une pente de 0,7967 mA/Hz$^{1/2}$; n = 1 ; ΔE_{sw} = 0,1 V ; A = 0,385 cm^2 et C_{ox} = 2,47.10^{-4} mol/cm^3. Le coefficient de diffusion trouvé pour le Cr^{II} dans le verre N3S est ainsi de 2,0.10^{-7} cm^2/s.

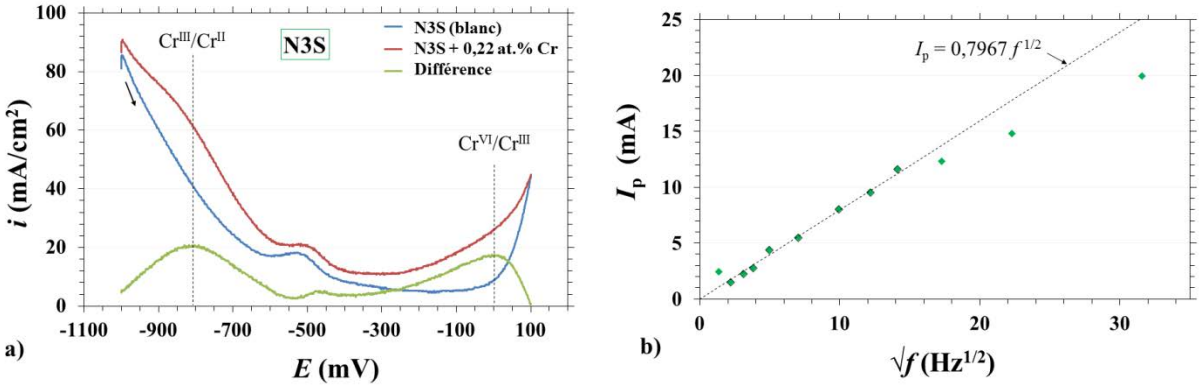


Figure 1 : (a) Différences des voltampérogrammes "dopé" et "blanc" dans le verre N3S à 1150°C (ΔE_{sw} = 100 mV ; f = 100 Hz) ; (b) Dépendance du courant du pic d'oxydation Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre N3S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage.

1.2. Verre 2,3NB5S

La Figure 2a représente la soustraction des signaux « dopé » et « blanc » dans le verre 2,3NB5S pour une fréquence de balayage de 25 Hz. Le pic d'oxydation du Cr^{II} en Cr^{III} est situé vers -900 mV et présente une largeur à mi-hauteur importante, cohérente avec un échange d'un électron. La Figure 2b représente l'évolution du courant du pic d'oxydation du Cr^{II} en Cr^{III} en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage. Une dépendance linéaire entre I_p et $f^{1/2}$ est trouvée pour des fréquences allant jusqu'à 25 Hz. Le calcul du coefficient de diffusion de Cr^{II} est ensuite réalisé à l'aide de l'Equation IV-10 avec une pente de 2,8425 mA/Hz$^{1/2}$; n = 1 ; ΔE_{sw} = 0,1 V ; A = 0,385 cm^2 et C_{ox} = 2,41.10^{-4} mol/cm^3. Le coefficient de diffusion trouvé pour le Cr^{II} dans le verre 2,3NB5S est ainsi de 2,6.10^{-6} cm^2/s.

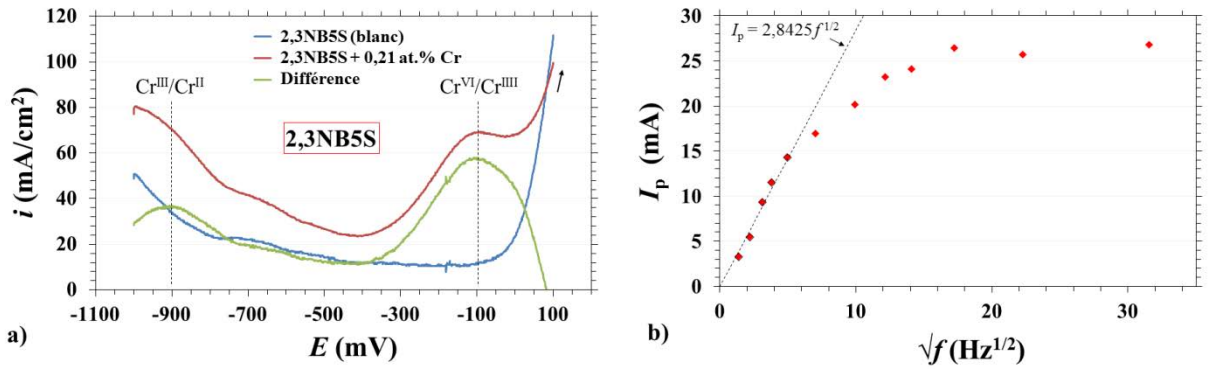


Figure 2 : (a) Différences des voltampérogrammes "dopé" et "blanc" dans le verre 2,3NB5S à 1150°C (ΔE_{sw} = 100 mV ; f = 25 Hz) ; (b) Dépendance du courant du pic d'oxydation Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre 2,3NB5S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage.

1.3. Verre 0,75NB2,75S

La différence des voltampérogrammes « dopé » et « blanc » est donnée sur la Figure 3a pour une fréquence de balayage de 5 Hz. Une nouvelle fois, le potentiel redox du couple Cr^{III}/Cr^{II} est d'environ -900 mV et la largeur à mi-hauteur du pic d'oxydation correspondant est proche de 300 mV et traduit un transfert d'un électron. Aucune dépendance linéaire entre I_p et $f^{1/2}$ n'est trouvée dans la gamme de fréquences étudiée. La pente sera alors considérée entre l'origine à courant nul et le premier point à 2 Hz. Le calcul du coefficient de diffusion de Cr^{II} ainsi réalisé à l'aide de l'Equation IV-10 avec une pente de 1,9873 mA/Hz$^{1/2}$; n = 1 ; ΔE_{sw} = 0,1 V ; A = 0,385 cm^2 et C_{ox} = 2,38.10^{-4} mol/cm^3. Le coefficient de diffusion trouvé pour le Cr^{II} dans le verre 0,75NB2,75S est ainsi de 1,3.10^{-6} cm^2/s.

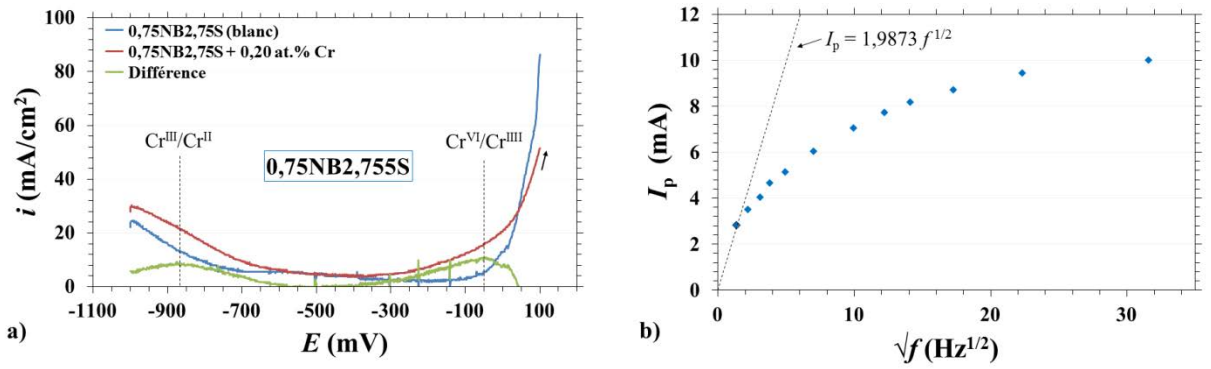


Figure 3 : (a) Différences des voltampérogrammes "dopé" et "blanc" dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C (ΔE_{sw} = 100 mV ; f = 5 Hz) ; (b) Dépendance du courant du pic d'oxydation Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage.

2. Coefficients de diffusion du Cr^{VI}

La détermination des coefficients de diffusion du Cr^{VI} dans les verres s'est faite à partir des mêmes voltampérogrammes utilisés pour la détermination du coefficient de diffusion du Cr^{III} (Figures IV-9, 11 et 13). L'intérêt a par contre été porté sur le pic de réduction du Cr^{VI} en Cr^{III}. Cependant, l'allure de ces pics de réduction peut rendre sujette à discussion la détermination des coefficients de diffusion du Cr^{VI}. L'échange théorique de trois électrons entre les espèces Cr^{III} et Cr^{VI} impliquent normalement une largeur de pic à mi-hauteur faible, d'environ 140 mV à 1150°C (Equation IV-9). Toutefois, les largeurs à mi-hauteur du pic de réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} observées sur les voltampérogrammes (Figures IV-9, 11 et 13) s'éloignent considérablement de cette valeur théorique. Ces écarts peuvent d'expliquer soit par une difficulté expérimentale à obtenir des pics de forme gaussienne en raison de la proximité du mur anodique du liquide silicaté, soit par un échange électronique lors de la réaction de réduction qui pourrait se produire en plusieurs étapes et non en un échange direct de trois électrons. L'analyse fine de ces processus électrochimique n'ayant pas été entreprise dans ces travaux de thèse, la détermination du coefficient de diffusion du Cr^{VI} est faite, par souci de simplification, en considérant un échange direct de trois électrons.

2.1. Verre N3S

La dépendance du courant du pic de réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} dans le verre N3S à 1150°C est représentée sur la Figure 4 en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage. Une dépendance linéaire est observée pour des fréquences allant jusqu'à 100 Hz. Le coefficient de diffusion du Cr^{VI} est ainsi calculé à partir de l'Equation IV-10 avec une pente de -0,5254 $mA/Hz^{1/2}$, $n = 3$; $\Delta E_{sw} = 0,1$ V ; $A = 0,385$ cm^2 et $C_{ox} = 2,47.10^{-4}$ mol/cm^3. Le coefficient de diffusion trouvé pour le Cr^{VI} dans le verre N3S est ainsi de $1,1.10^{-9}$ cm^2/s.

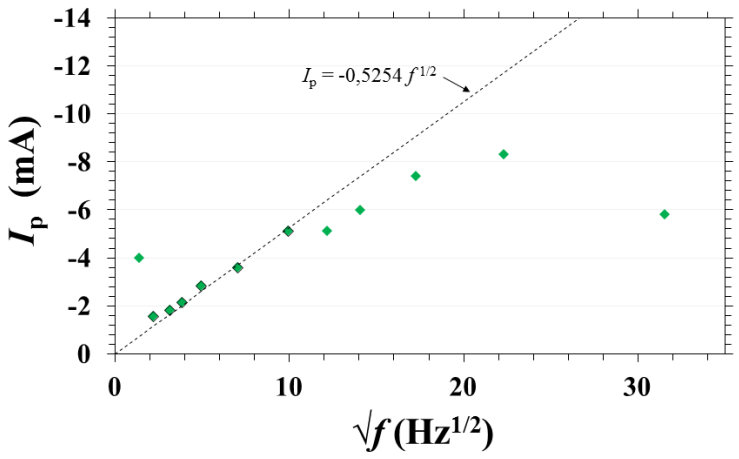


Figure 4 : Dépendance du courant du pic d'oxydation Cr^{VI}/Cr^{III} dans le verre N3S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage (ΔE_{sw} = 100 mV).

2.2. Verre 2,3NB5S

L'évolution du courant du pic de réduction Cr^{VI}/Cr^{III} dans le verre 2,3NB5S à 1150°C avec la racine de la fréquence de balayage est représentée sur la Figure 5. La partie linéaire est considérée pour des fréquences allant jusqu'à 50 Hz. Le coefficient de diffusion du Cr^{VI} est calculé à partir de l'Equation IV-10 avec une pente de -4,8191 mA/Hz$^{1/2}$, $n = 3$; $\Delta E_{sw} = 0{,}1$ V ; $A = 0{,}385$ cm^2 et $C_{ox} = 2{,}41.10^{-4}$ mol/cm^3. La valeur du coefficient de diffusion trouvée pour le Cr^{VI} dans le verre 2,3NB5S est ainsi de $9{,}4.10^{-8}$ cm^2/s.

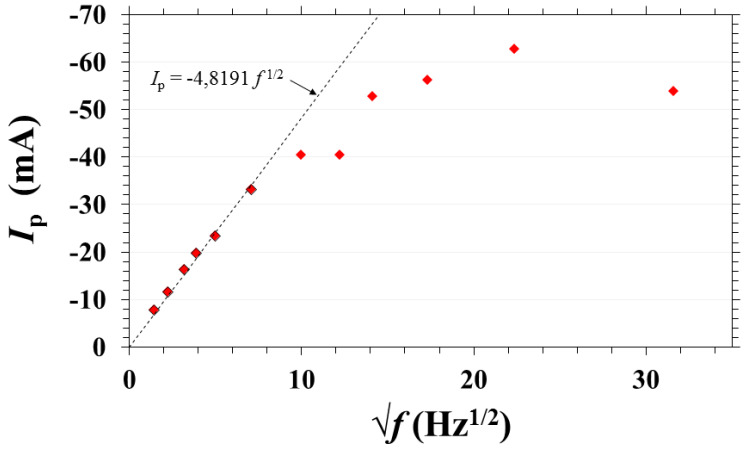


Figure 5 : Dépendance du courant du pic d'oxydation Cr^{VI}/Cr^{III} dans le verre 2,3NB5S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage (ΔE_{sw} = 100 mV).

2.3. Verre 0,75NB2,75S

La variation du courant du pic de réduction Cr^{VI}/Cr^{III} dans le verre 2,3NB5S à 1150°C avec la racine de la fréquence de balayage est représentée sur la Figure 6. La partie linéaire est considérée pour des fréquences allant jusqu'à 5 Hz. Le coefficient de diffusion du Cr^{VI} est alors calculé à partir de l'Equation IV-10 avec une pente de -2,3033 mA/Hz$^{1/2}$, n = 3 ; ΔE_{sw} = 0,1 V ; A = 0,385 cm^2 et C_{ox} = 2,38.10^{-4} mol/cm^3. La valeur du coefficient de diffusion trouvée pour le Cr^{VI} dans le verre 0,75NB2,75S est de 2,2.10^{-8} cm^2/s.

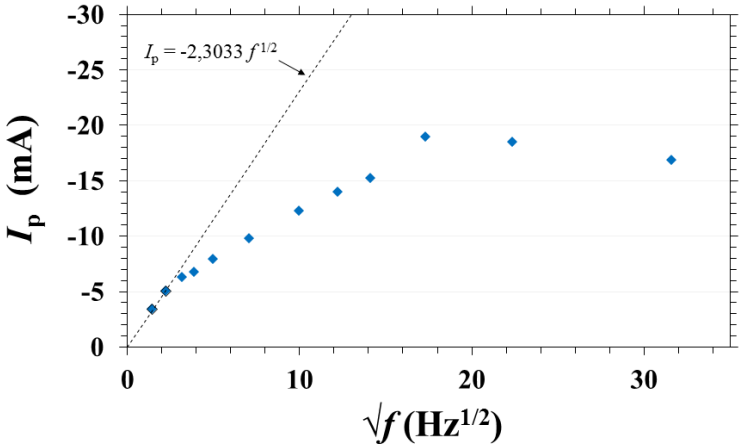


Figure 6 : Dépendance du courant du pic d'oxydation Cr^{VI}/Cr^{III} dans le verre 0,75NB2,75S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage (ΔE_{sw} = 100 mV).

3. Comparaison des coefficients de diffusion des différentes espèces de chrome dans les verres

Les coefficients de diffusion des espèces Cr^{II}, Cr^{III} et Cr^{VI} déterminés par voltampérométrie à onde carrée dans les trois verres étudiés à 1150°C sont rassemblés dans le Tableau 1. Pour chacune des espèces oxydées du chrome, le coefficient de diffusion augmente logiquement lorsque la viscosité du verre diminue. Par ailleurs, les coefficients de diffusion des espèces Cr^{II} et Cr^{III} sont similaires dans les différents verres. Ces valeurs proches sont cohérentes avec le faible écart de valence entre ces deux espèces, d'autant plus qu'elles présentent toutes les deux une coordination octaédrique en milieu liquide silicaté. Concernant les coefficients de

diffusion du Cr^{VI}, les valeurs trouvées sont de deux ordres de grandeur inférieures à celles obtenues pour le Cr^{II} et le Cr^{III}. Le Cr^{VI} est fortement chargé et présent sous forme d'oxocomplexe de chromate tétraédrique (CrO_4^{2-}). Sa diffusion dans le milieu liquide est donc beaucoup plus lente que celle des espèces de chrome de valence inférieure.

Tableau 1 : Coefficients de diffusion des espèces Cr^{II}, Cr^{III} et Cr^{VI} dans les verres à 1150°C

Verre	log η(dPa.s)	$D(Cr^{II})$	$D(Cr^{III})$	$D(Cr^{VI})$
N3S	2,89	$2{,}0.10^{-7}$	$1{,}4.10^{-7}$	$1{,}1.10^{-9}$
0,75NB2,75S	1,57	$1{,}3.10^{-6}$	$1{,}5.10^{-6}$	$2{,}2.10^{-8}$
2,3NB5S	1,42	$2{,}6.10^{-6}$	$5{,}0.10^{-6}$	$9{,}4.10^{-8}$

La gestion des déchets ultimes de haute activité issus de l'industrie nucléaire se fait par confinement des déchets radioactifs dans une matrice vitreuse. Il est réalisé par fusion inductive à une température de travail d'environ 1150°C dans des pots de fusion constitués de superalliages base nickel riches en chrome. Ils sont soumis à une corrosion par le verre entrainant à terme le remplacement du pot de fusion. Pour augmenter la durée de vie des pots de fusion, la compréhension fine de l'influence des différents paramètres – propres à l'alliage et au verre – sur les cinétiques de corrosion est nécessaire. La protection des pots de fusion contre la corrosion par le verre est assurée par l'établissement d'une couche d'oxyde protectrice Cr_2O_3 stable à la surface du matériau métallique. Afin de pouvoir proposer des optimisations matériaux, il convient de réaliser une étude de compréhension des mécanismes de corrosion au travers de systèmes simplifiés. Aussi, une nuance d'alliage binaire chromino-formeur (Ni-30Cr) est choisie comme alliage d'étude. Trois compositions de verre binaire sodosilicaté et borosilicatés sont choisies dans le but de discerner l'influence de la basicité et de la viscosité des verres sur les cinétiques de corrosion. Par ailleurs, la décorrélation des phénomènes de formation et de dissolution dans le verre a permis la modélisation des cinétiques de croissance globale de la couche d'oxyde en milieu liquide silicaté.

Dans ce cadre, la cinétique de formation de l'oxyde en milieu verre est assimilée à la cinétique d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr en milieu gazeux sous des pressions partielles d'oxygène représentatives du pouvoir oxydant d'un verre. Les études des cinétiques d'oxydation et des mécanismes diffusionnels ont montré que la cinétique d'oxydation de l'alliage Ni-30Cr est indépendante de la pression d'oxygène sur une gamme de 10^{-13} à 10^{-3} atm O_2 à 1150°C.

Les travaux réalisés ont montré que la cinétique de dissolution de la couche d'oxyde Cr_2O_3 est limitée par la diffusion du Cr^{III} dans le verre. Cette cinétique de dissolution a été ainsi évaluée à partir de la limite de solubilité et du coefficient de diffusion du Cr^{III} dans les verres. Ces grandeurs ont pu être déterminées respectivement à l'aide d'un réacteur spécifique permettant le contrôle de l'état redox du verre et par voie électrochimique.

Enfin, la cinétique de la croissance expérimentale de la couche d'oxyde Cr_2O_3 dans le verre a été modélisée avec succès pour chacun des verres, à partir de (i) la limite de solubilité du Cr^{III}, (ii) son coefficient de diffusion et (iii) la cinétique d'oxydation de l'alliage. Le modèle établi est ainsi applicable aux alliages chromino-formeurs tant que la dissolution de l'oxyde est cinétiquement limitée par la diffusion du chrome dans le verre. Il permet également de quantifier l'influence de ces différents paramètres sur la cinétique de croissance de l'oxyde protecteur.

Mots-clés : Corrosion ; Liquide silicaté ; Oxyde de chrome ; Oxydation ; Electrochimie.

Nuclear wastes management consists in the confinement of the radioactive wastes in a glass matrix. This is made by inductive melting in a hot crucible at an operating temperature around 1150°C. These crucibles are constituted of nickel based superalloys with high chromium content. They are submitted to a harsh corrosion by the molten glass, eventually leading to the necessary replacement of the crucible. In order to increase the lifetime of the crucible, a thorough understanding of the influence of the different parameters – specific to the alloy and the glass – on the corrosion kinetics is required. The protection of the crucible against corrosion is best provided by the establishment of a protective chromium oxide layer at the surface of the alloy. In order to improve the materials used in the process, the study of simplified systems is required. Hence, a binary chromia-forming alloy (Ni-30Cr) is studied in this work. Three different binary and ternary glass compositions are chosen in order to understand the influence of the glass basicity and glass viscosity on the corrosion kinetics. Besides, the decorrelation of the formation and dissolution kinetics of the oxide layer allows the modelling of the overall oxide growth in the molten glass.

For that purpose, the oxide formation kinetics in molten glass media is assimilated to the oxidation kinetics of the alloy in gaseous media with oxygen partial pressure that are representative of the redox properties of the glasses. Studies of the oxidation kinetics and of the diffusion mechanisms have shown that the oxidation kinetics is independent on the oxygen pressure in the range of 10^{-13} up to 10^{-3} atm O_2 at 1150°C.

The present work has shown that the dissolution kinetics of the oxide layer is governed by the diffusion of Cr^{III} in the glass melt. This dissolution kinetics has been evaluated from the diffusion coefficient and the solubility limit of Cr^{III} in the glass. These values were determined with a specific reactor allowing the control of the redox state of the glass and by electrochemical means respectively.

Finally, the overall growth kinetics of the Cr_2O_3 layer in the glass has been successfully modelled for each glass, thanks to the knowledge of (i) the solubility limit of Cr^{III}, (ii) its diffusion coefficient in the glasses and (iii) the oxidation kinetics of the alloy. The presented model is therefore applicable to chromia-forming alloys as long as the dissolution of the oxide layer kinetically limited by the diffusion of chromium in the glass. It also allows quantifying the influence of each of these parameters on the protective oxide layer growth kinetics.

Keywords: Corrosion; Liquid silicates; Chromium oxide; Oxidation; Electrochemistry.