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

THESE

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Chimie

Modélisation et étude expérimentale de la corrosion d'un alliage chromino-formeur par des liquides silicatés

par

Victor Szczepan

Soutenue le 24 novembre 2020 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs

Yves WOUTERS	Professeur, Université Grenoble - Alpes
Sophie SCHULLER	Ingénieur Chercheur, CEA Marcoule

Examinateurs

Emilie GAUDRY	Professeur, Université de Lorraine
Thomas GHENO	Ingénieur Chercheur, ONERA
Fernando PEDRAZA	Professeur, Université de La Rochelle
Laure MARTINELLI	Ingénieur Chercheur, CEA Saclay
Michel VILASI	Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse
Carine PETITJEAN	Maitre de Conférence, Université de Lorraine, Co-Directrice de thèse

Invités

Eric SCHMUCKER	Ingénieur Chercheur, CEA Saclay
Florian BRIX	Post – doctorant, Université de Lorraine

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

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

Sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre I : Synthèse bibliographique **7**

Chapitre II : Matériels et méthodes **67**

Chapitre III : Essais de dépassivation de l'alliage Ni-30Cr dans des liquides silicatés ... **95**

Chapitre IV : Modélisation de la dissolution de la chromine en milieu silicate fondu .. **123**

Chapitre V : Théorie de la dépassivation et expérimentation **167**

Conclusion générale et perspectives **201**

Annexe A : Aides au Chapitre IV **207**

Annexe B : Corrélation entre le modèle de dissolution et la fonction erreur de Gauss . **215**

Introduction générale

Les alliages bases nickel contenant une grande quantité de chrome sont particulièrement intéressants pour des applications à haute température. En effet, leur oxydation à haute température conduit à la formation d'une couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) à leur surface. Cet oxyde protège l'alliage d'une corrosion accélérée en limitant les cinétiques des réactions d'oxydation. Cela est également vrai dans les milieux verres fondus dans lesquels la faible dissolution de l'oxyde de chrome a pour avantage de permettre la passivation de l'alliage [1–5]. Cette propriété a rendu ces alliages intéressants pour des applications telles que la vitrification des déchets nucléaires [6]. Ceux-ci sont dissouts dans un verre de confinement fondu par induction à 1100 – 1200 °C dans un pot d'alliage base Ni. L'étape de dissolution des déchets implique donc un contact à haute température entre le verre de confinement et le pot ce qui génère des phénomènes de corrosion limitant la durée de vie des installations. Cette problématique se retrouve également dans le procédé d'élaboration de la fibre de verre [5]. Dans ce procédé, le verre fondu est versé dans une assiette de fibrage faite d'un superalliage de Ni, Co, Cr. L'assiette est creuse et les parois sont percées de façon à ce que le verre puisse s'écouler au travers lorsque l'assiette est en rotation rapide formant ainsi la fibre de verre utilisée en isolation thermique des habitations. L'étude de la stabilité de la couche d'oxyde de chrome sur des alliages immergés dans des verres fondus est un point clé pour permettre l'optimisation des matériaux et des conditions de mise en œuvre de ces procédés.

Lorsque l'alliage est immergé, la pérennité de la couche d'oxyde de chrome est régie par la compétition entre sa formation et sa dissolution. Sa formation se produit par oxydation sélective du chrome de l'alliage par l'oxygène dissout dans le verre fondu. La dissolution se produit via différentes réactions chimiques et phénomènes de transport de matière dans le liquide. Durant ses travaux de thèse, Schmucker [4] a proposé une modélisation de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde sur un alliage chromino-formeur immergé dans un verre fondu. Cette modélisation, basée sur la formation/dissolution d'un oxyde développé sur un alliage passif a fidèlement prédit les valeurs expérimentales de l'épaisseur d'oxyde sur un alliage modèle immergé. Cependant, une dissolution complète de la couche d'oxyde a pu être constatée dans certain cas. Ce phénomène appelé ici dépassivation n'est pas prédit par le modèle de Schmucker. Il se révèle néanmoins capital car la dissolution complète de la couche d'oxyde

conduit à une corrosion accélérée des alliages et finalement à leur ruine, limitant ainsi directement la durée de vie des installations industrielles dont ils sont les constituants.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'étudier ce phénomène de dépassivation. Le but est dans un premier lieu d'identifier les grandeurs physico-chimiques permettant de caractériser ce phénomène puis d'en déterminer l'origine et le mécanisme. La finalité est de proposer des outils prédictifs permettant d'estimer si les conditions opératoires conduiront un alliage chromino-formeur à se dépassiver ou pas.

La démarche utilisée pour atteindre ces objectifs se décompose comme suit :

- La mise en place d'essais permettant la mise en évidence du phénomène de dépassivation. Cela passe par l'utilisation de méthodes de caractérisation *in situ* telles que la mesure du potentiel de corrosion de l'alliage immergé, couplées avec des méthodes de caractérisation *post-mortem* telles que les microscopies électroniques. La complémentarité des méthodes *in situ* et *post-mortem* permet une caractérisation chimique et microstructurale de l'alliage, de l'oxyde et du verre. La réalisation de ces essais pour différentes conditions opératoires a pour but de déterminer l'influence de grandeurs physico-chimiques telles que la température et la composition du liquide silicaté sur la dépassivation.

- Le développement d'une modélisation de la corrosion d'un alliage chomino-formeur par un liquide silicaté. Cette modélisation est réalisée à l'aide de résultats issus de la littérature et de données expérimentales. La comparaison entre simulations et mesures expérimentales est également réalisée de façon à valider le modèle.

Ce manuscrit de thèse regroupe 5 chapitres :

Le premier chapitre présente l'état de l'art de ce sujet. Les descriptions chimiques et structurales des verres, les propriétés physico-chimiques du chrome dans ces milieux, l'oxydation et la corrosion des alliages chromino-formeurs ainsi que les outils mathématiques nécessaires sont ainsi abordés.

Le second chapitre présente les matériaux, les techniques et méthodes expérimentales et numériques utilisées.

Le troisième chapitre aborde les essais expérimentaux de la dépassivation de l'alliage étudié pour différentes conditions opératoires. Un mécanisme de dépassivation est proposé à l'issue de ce chapitre.

Le quatrième chapitre présente une modélisation de la dissolution de l'oxyde de chrome. Ce modèle a pour but d'être le plus complet possible. Le développement de ce modèle, une comparaison entre simulation et expérimentation ainsi que les caractéristiques du modèle sont discutées dans ce chapitre. Une forme simplifiée du modèle est également développée de façon à réduire les paramètres d'entrée et les temps de calcul.

Le cinquième chapitre aborde l'extension du modèle au cas de la corrosion d'un alliage chromino-formeur immergé dans un verre fondu. Des méthodes permettant de déterminer les paramètres manquants à des simulations plus fines sont également développées. Les simulations et les résultats expérimentaux du Chapitre III sont comparés pour s'assurer de la fiabilité et de la validité du modèle de corrosion.

Références bibliographiques

[1] Lizarazu D. Comportement en oxydation à l'air et comportement électrochimique dans le verre fondu d'alliages nickel-chrome. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 1997.

[2] Gaillard Allemand B. Etude de la corrosion de materiaux metalliques et ceramiques par le verre de confinement des dechets nucleaires fondu. Thèse. Nancy: Universite de lorraine; 2001.

[3] Abdullah TK. Study of the redox and acid-base properties of soda-lime silicate glass : appliacation to the high temperature corrosion of the Ni-based alloys and ceramic materials. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2013.

[4] Schmucker E. Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2016.

[5] Di Martino J. Oxydation à haute température et corrosion par le verre C3 de superalliages base cobalt. Thèse de doctorat. Nancy 1, 2002.

[6] Advocat T, Dussossoy J-L, Petitjean V. Vitrification des déchets radioactifs. Tech Ingénieur 2008.

Chapitre I : Synthèse bibliographique 7

1. Les verres de silices 7

1.1. Caractéristiques 7

1.1.1. Définition d'un verre 7

1.1.2. Structure des verres base silice 9

1.2. Propriétés physiques et chimiques des verres d'oxyde 16

1.2.1. Viscosité 16

1.2.2. Diffusion dans les liquides silicatés 20

1.2.3. Acido-basicité des oxydes fondus 24

1.2.4. Propriétés red/ox 27

2. Le chrome dans les liquides silicatés 29

2.1. Chimie du chrome dans les liquides silicatés 29

2.2. Diffusion du chrome dans le liquide 31

3. Oxydation et corrosion des alliages chromino-formeurs 33

3.1. Oxydation des alliages chromino-formeurs bases nickel 33

3.1.1. Théorie de l'oxydation parabolique 33

3.1.2. Mécanisme d'oxydation des alliages chromino-formeurs bases nickel 34

3.1.3. Cinétique d'oxydation des alliages chromino-formeurs base nickel 38

3.2. Corrosion des alliages chromino-formeurs bases nickel par les liquides silicatés 39

3.2.1. Phénomène de corrosion 39

3.2.2. Cinétique de croissance de l'oxyde 44

4. Résolution d'équations aux dérivées partielles 47

4.1. Méthodes d'intégration sur l'espace 47

4.1.1. Les différences finies 47

4.1.2. Les volumes finis 49

4.2. Méthodes d'intégration sur le temps 50

4.2.1. La méthode d'Euler 50

4.2.2. Les méthodes Runge - Kutta 52

4.2.3. La méthode Bulirsh - Stoer 53

Conclusion 54

Références bibliographiques 56

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce chapitre est dédié à l'état de l'art concernant le sujet de ce travail de thèse. Une première partie traite des verres de silices Na_2O-SiO_2 et Na_2O-B_2O_3-SiO_2 utilisés dans ce travail. La seconde partie concerne les propriétés de transport et les réactions chimiques du chrome dans ces milieux fondus. Une troisième partie traite de la corrosion des alliages chromino-formeurs dans les silicates fondus. La dernière partie concerne les méthodes numériques de résolution des équations aux dérivées partielles.

1. Les verres de silices

1.1. Caractéristiques

1.1.1. Définition d'un verre

Les deux états de la matière condensée couramment rencontrés que sont le liquide et le solide, peuvent être caractérisés par le désordre structural de la matière qui les compose. Dans le cas des liquides, les atomes et molécules qui le composent peuvent occuper un grand nombre de configurations. Il existe malgré tout un ordre à courte distance (entre les atomes premiers voisins). Le passage à l'état solide implique une mise en ordre de la structure. Des structures cristallines induisant des symétries à longue distance se développent. Le nombre de configurations possibles pour les constituants de la matière diminue alors. Cette variation du nombre de configurations possibles permet d'introduire la notion d'entropie de solidification (ΔS_{Sol}) en thermodynamique. Le passage de l'état liquide à solide se traduit donc par une diminution de l'entropie du matériau. La conservation de l'énergie, représentée par l'enthalpie libre (ΔG) du système, au cours de la transformation implique une libération d'énergie du matériau vers le milieu extérieur, cette énergie correspond à l'enthalpie de solidification (ΔH_{Sol}).

$$\Delta G = \Delta H_{Sol} - T_{Sol}\Delta S_{Sol} = 0 \qquad \textbf{Equation I - 1}$$

Avec T_{Sol} la température de solidification du liquide. La libération d'énergie et la variation des grandeurs thermodynamiques telles que le volume sont caractéristiques d'une transition liquide/solide.

Le verre quant à lui est un solide dit amorphe ou un liquide figé. Il se comporte mécaniquement comme un solide (matériau fragile, rupture possible) mais il présente la structure d'un liquide (pas d'ordre à longue distance). Il s'obtient par refroidissement rapide d'un liquide [1,2]. Les méthodes d'analyses de la structure vitreuse du verre sont des méthodes permettant d'obtenir des informations sur les environnements locaux des atomes. Ces méthodes incluent les spectroscopies RAMAN et IR, la spectroscopie UV-visible, la RMN, l'EXAF et XANES [3]. La diffractométrie peut également donner des informations sur la structure des verres, cependant l'absence d'ordre à grande distance génère des pics de diffraction très étendus : l'information apportée correspond alors à la distance moyenne entre les atomes, les plans atomiques n'ayant pas de sens dans un verre.

D'un point de vue thermodynamique, les verres ne présentent pas de température de fusion. En effet, en l'absence de modifications structurales drastique, aucune enthalpie de fusion (et de solidification) n'est libérée par le matériau et aucune variation brutale du volume molaire ne peut être mesurée. Les courbes d'évolution caractéristiques de l'enthalpie ou du volume molaire d'un composé présentant une phase vitreuse et du même composé présentant une phase solide cristalline sont données Figure I - 1 [3].

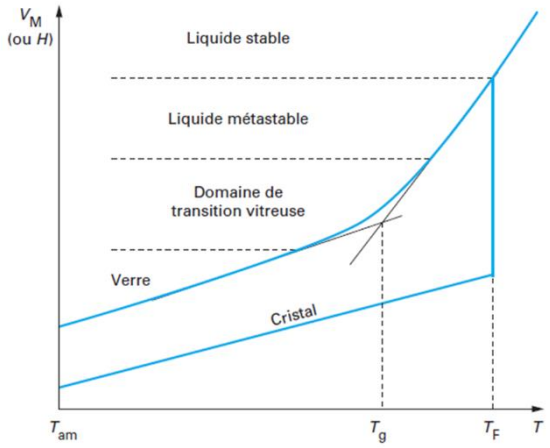


Figure I - 1 : Evolution schématique de l'enthalpie ou du volume molaire d'une phase vitreuse [3].

Il apparait qu'une distinction est possible entre le verre et le liquide. Cette dernière est caractérisée par la température de transition vitreuse ou T_g. A une température supérieure à T_g, les propriétés du verre tendent vers les propriétés du liquide. En dessous de cette température, le matériau est à l'état vitreux. Cette température est fortement corrélée à la vitesse de refroidissement qui a conduit à la formation de la phase vitreuse comme présenté sur la Figure I - 2.

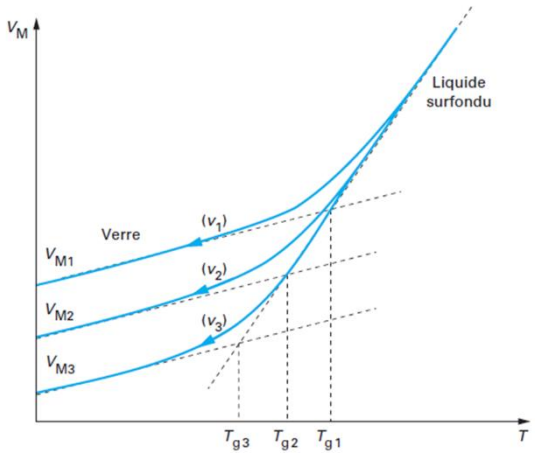


Figure I - 2 : Evolution schématique du volume molaire avec la température pour une phase vitreuse pour différentes vitesses de refroidissement (v_1, v_2 et v_3) conduisant à différentes températures de transition vitreuse (T_{g1}, T_{g2} et T_{g3}) [3].

Cela indique que la transition vitreuse est un phénomène cinétique lié à la vitesse de réarrangement de la matière dans le liquide surfondu et non à la thermodynamique. Les propriétés du verre à basse température sont également dépendantes de la vitesse de refroidissement.

Tous les matériaux peuvent présenter une phase vitreuse, à condition que la température de refroidissement du liquide soit suffisamment rapide. Néanmoins, les composés présentant des liaisons chimiques majoritairement covalentes sont plus simples à vitrifier. C'est le cas de certains oxydes comme la silice ou des éléments purs comme le sélénium [1,2]. Les travaux de Sun [4], Rawson et Minaev ont permis d'établir un critère qui indique si un matériau est facilement vitrifiable. Ce critère se définit comme le ratio entre l'énergie de liaison des éléments du matériau et l'énergie thermique à la température de fusion (soit la constante de Boltzmann multipliée par la température de fusion) [5]. Plus ce critère est élevé plus le matériau sera vitrifiable.

1.1.2. Structure des verres base silice

Généralités

Dans le cas des verres d'oxyde, les éléments qui composent la phase vitreuse peuvent être décomposés en trois familles :

- Les formateurs de réseau qui sont des oxydes présentant une structure locale souvent tétraédrique et dont les tétraèdres sont liés entre eux par les sommets et non par les arrêtes [6]. Les ions au centre des tétraèdres d'ions oxydes O^{2-} sont de forte charge électrique positive et de petite taille (Si^{4+}, B^{3+}, P^{5+}…). Ils forment le squelette du verre.

- Les modificateurs de réseau qui sont des oxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux (Li_2O, Na_2O, K_2O, CaO…). Les ions sont de faible charge électrique. Ils permettent de dépolymériser le réseau en cassant les liaisons fortes oxygène/ion formateur. Ils ont pour effet d'augmenter la fluidité du verre fondu.

- Les oxydes intermédiaires qui présentent les caractéristiques des deux familles d'oxyde précédentes. C'est le cas de Al_2O_3 ou de Fe_2O_3. Les oxydes intermédiaires prennent une configuration de modificateur de réseau sauf si un oxyde au caractère modificateur plus marqué est présent : dans ce cas les deux oxydes s'associent pour former une unité de type formateur de réseau.

Les modificateurs de réseau permettent la dépolymérisation du réseau. En d'autres termes, ils s'insèrent entre les tétraèdres formés par les formateurs de réseau. Le schéma d'un tel phénomène pour un système Na_2O-SiO_2 est présenté Figure I - 3.

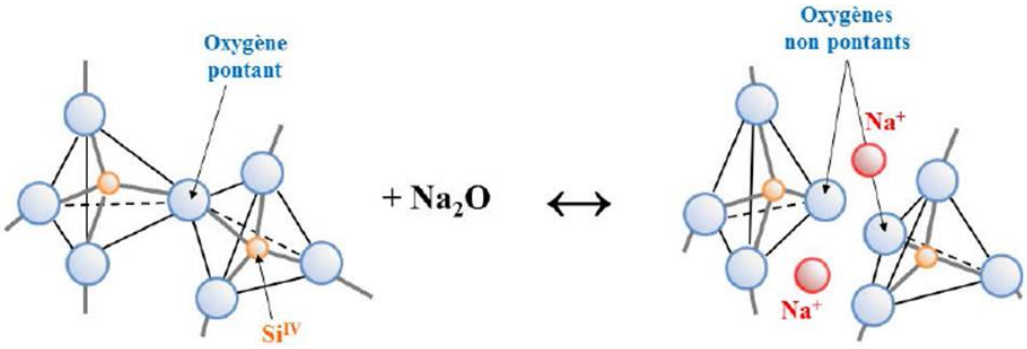


Figure I - 3 : Schémas de la dépolymérisation de la silice par l'oxyde de sodium [7].

La dépolymérisation permet d'introduire la notion d'oxygènes pontants (Bridging Oxygens ou BO) qui lient les tétraèdres de formateurs de réseau par leurs sommets, et d'oxygènes non pontants (Non Bridging Oxygens ou NBO) qui forment des liaisons ioniques

faibles entre les tétraèdres. Les cations des oxydes modificateurs compensent la charge des oxygènes non pontants [8]. Chaque tétraèdre de formateur peut porter jusqu'à 4 NBO (dépolymérisation totale du réseau).

Des mesures spectroscopiques ont révélé que ces compensateurs de charge formaient des canaux de percolation au travers du réseau de formateurs [9–12]. L'arrangement d'un verre Na_2O-SiO_2 calculé par dynamique moléculaire par Meyer *et al*. [13] mettant en évidence ces canaux de percolation est présenté Figure I - 4.

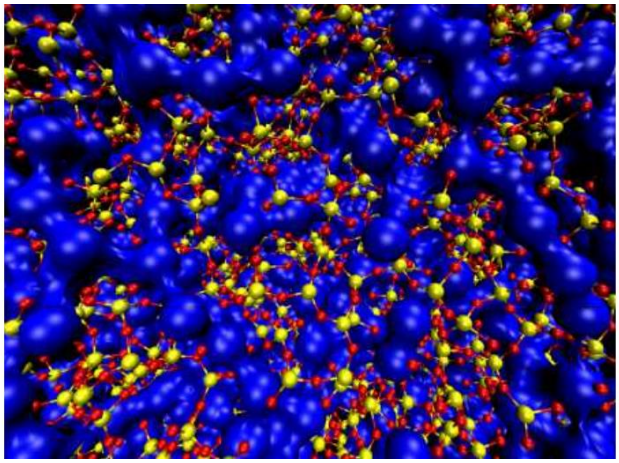


Figure I - 4 : Structure d'un verre Na_2O-SiO_2 calculée par dynamique moléculaire [13]. Oxygène en rouge ; silicium en jaune et canaux formés par les ions sodium en bleu.

Le facteur NBO/T (oxygènes non pontants par tétraèdre de formateur) est un indicateur de la dépolymérisation d'un verre. Il peut être déterminé à partir de la composition du liquide. Dans le cas d'un système binaire d'oxyde modificateur et de silice, la facteur NBO/T se calcule comme le rapport entre la quantité d'oxygène libéré par l'oxyde modificateur multiplié par 2 (car chaque oxygène libéré crée 2 NBO comme le montre la Figure I - 3) et la quantité d'atome de silicium. De façon plus général, les tétraèdres de formateur sont alors notés Q^n, avec n le nombre d'oxygènes pontants portés par le tétraèdre (4 à 0). Dans le cas d'un verre de silice, la proportion de Q^n peut être déterminée par des méthodes spectroscopiques telles que la RMN [14–17]. Le facteur NBO/T se calcule alors à l'aide de l'équation suivante.

$$\mathrm{NBO/T} = \sum_{0}^{4} (4 - \mathrm{n}) \cdot \mathrm{x}_{\mathrm{Q^n}} \qquad \textbf{Equation I - 2}$$

Avec x_{Q^n} la fraction molaire de Q^n parmi les tétraèdres de formateur. Le facteur NBO/T prend une valeur de 0 pour la silice, totalement polymérisée. L'ajout d'oxydes modificateurs se traduit par une augmentation de ce facteur.

Le facteur de Dietzel [18] permet d'introduire un critère de discrimination des oxydes en fonction du champ de force ionique du cation. Cette grandeur s'écrit Z/r^2, avec Z la charge élémentaire du cation et r la somme des rayons ioniques du cation et de l'oxygène en Å. Les cations des oxydes formateurs de réseau ont un facteur de Dietzel élevé (de 1,3 à 2,1 $Å^{-2}$), et ceux des oxydes modificateurs ont un champ faible (< 0,4 $Å^{-2}$). Le classement de quelques ions couramment rencontrés dans les verres est proposé Figure I - 5.

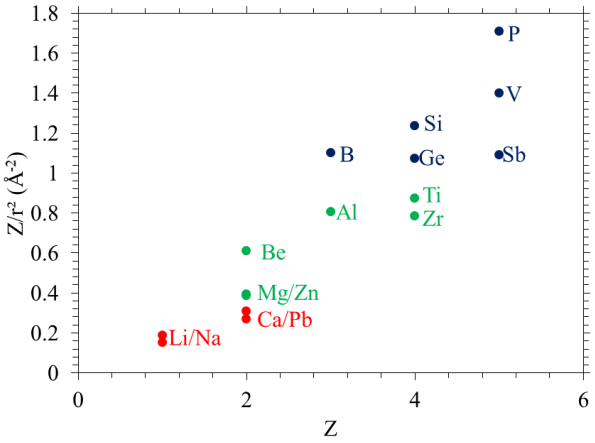


Figure I - 5 : Champ de force ionique de certains cations couramment rencontrés dans les verres d'oxyde [19]. En rouge : les modificateurs, en vert : les intermédiaires et en bleu : les formateurs.

Le système binaires Na_2O-SiO_2

Les systèmes binaires à base d'un oxyde alcalin et de silice forment les verres les plus simples à étudier structuralement. De plus, l'environnement local du silicium peut être étudié par RMN du silicium 29.

En 1984, Dupree *et al*. [14] ont étudié la répartition des Q^n dans des verres Na_2O-SiO_2 de 0 à 50 % molaire en Na_2O. Ils constatent une conversion des tétraèdres Q^4 en Q^3 de 0 à 33 % molaire en Na_2O, la composition à 33 % en Na_2O comportant un maximum de Q^3. Les Q^3 sont convertis en Q^2 de 33 à 50% en Na_2O.

En 1991, Maekawa *et al*. [16] ont introduit des réactions chimiques permettant de décrire l'évolution des Q^4, Q^3, Q^2 dans les verres et ont réalisé les mêmes mesures RMN du

Si_{29} pour des verres Li_2O-SiO_2, Na_2O-SiO_2 et K_2O-SiO_2. Les réactions proposées s'écrivent de la façon suivante.

$$2Q^n \overset{K_n}{\Leftrightarrow} Q^{n+1} + Q^{n-1} \qquad \textbf{Equation I - 3}$$

A chaque réaction possible (n = 3, 2, 1) est associée une loi d'action de masse, les activités en Q^n étant considérées comme égales à la fraction molaire de Q^n parmi les tétraèdres de formateur. L'ensemble des équations et les bilans matière en SiO_2 et M_2O (M = Li, Na, K) permettent l'expression d'un modèle thermochimique de répartition des Q^n. L'ajustement de ce modèle sur leurs données expérimentales a permis de déterminer les constantes d'équilibre entre les Q^n. Les résultats sont donnés dans la Figure I - 6.

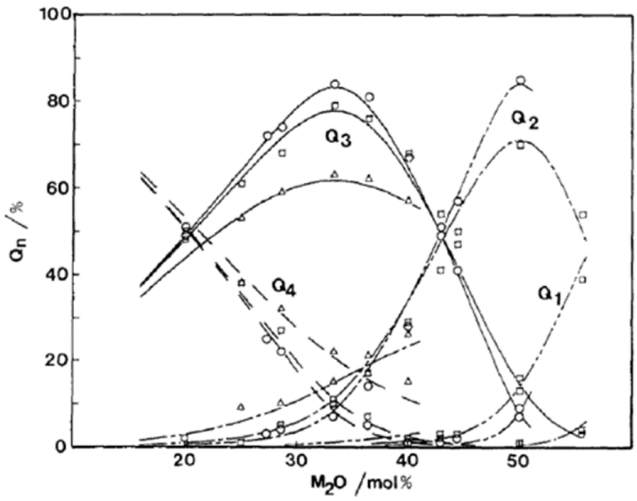


Figure I - 6 : Répartition des Q^n dans les systèmes M_2O-SiO_2 donnée par Maekawa *et al.* [16]. M = Li (Δ), Na (□) et K (O).

Cette distribution a été confirmée par Nesbitt *et al*. [15] à l'aide de mesures RMN et XPS. Ils ont converti leurs résultats en BO (fraction d'oxygènes pontants) et NBO (fraction d'oxygènes non pontants). Ils ont également introduit la possibilité d'existence d'ions O^{2-} libres non liés aux tétraèdres de silice. La présence d'O^{2-} est attestée par des mesures visant à étudier les propriétés d'oxo-basicité des verres. Cependant, les valeurs de Nesbitt *et al*. [15] sont bien plus importantes que celles obtenues par les études de l'oxo basicité des verres. Cet aspect sera plus amplement détaillé dans la section 1.2.2.. Nesbitt *et al*. [15] ont utilisé un modèle d'interaction en considérant les trois types d'oxygènes pour interpréter leurs valeurs. Ce modèle correspond à la réaction suivante.

$$2\mathrm{NBO} \overset{K}{\Leftrightarrow} \mathrm{BO} + \mathrm{O}^{2-} \qquad \textbf{Equation I - 4}$$

Les résultats obtenus par Nesbitt *et al*. [15] sont présentés dans la Figure I - 7.

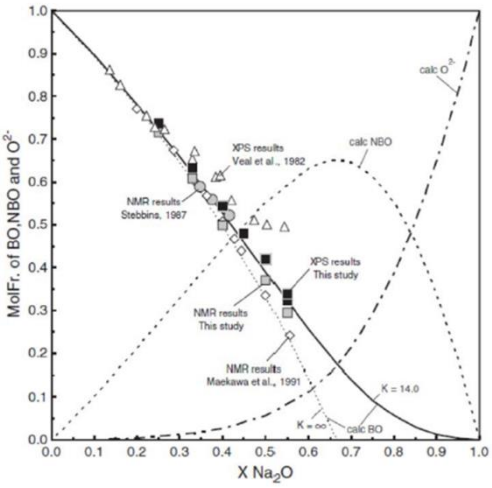


Figure I - 7 : Répartition des BO, NBO et O^{2-} dans les verres Na_2O-SiO_2 donnée par Nesbitt et al. [15].

Le système ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2

Comme présenté en Figure I – 3, l'oxyde de bore est un formateur de réseau. Sa coordinance de 3 et l'absence de doublet d'électrons non liants lui confère une forme trigonale plane. En présence d'un oxyde modificateur tel que l'oxyde de sodium, le bore adopte une coordinance de 4 et une charge négative [20–23]. Cette charge électrique est compensée par l'ion sodium.

En 1983, Dell *et al*. [21] présentent un modèle de répartition du bore en fonction de deux ratios, K = %mol SiO_2 / %mol B_2O_3 et R = %mol Na_2O / %mol B_2O_3. Dans ce modèle, le bore se présente sous forme tétraédrique N_4, trigonale N_3 (3 ou 0 oxygènes pontants) ou trigonale asymétrique N_{3a} (1 ou 2 oxygènes pontants).

L'effet de l'addition des oxydes de sodium et de bore sur la structure locale du bore dans le système ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2 présenté par ce modèle est abordé ici.

R < 0,5 : l'oxyde de sodium permet la formation de bore tétraédrique N_4. L'ion sodium dévient compensateur de charge du bore. La fraction de bore tétraédrique N_4 est égale à R, la

fraction de bore trigonal vaut 1-R, et aucun bore trigonal asymétrique n'est formé. Les tétraèdres de bore se lient via les ions sodium formant ainsi des groupements diborates.

0,5 < R < 0,5 + K/16 : l'oxyde de sodium ajouté au-delà de R = 0,5 contribue à la formation de groupements reedmegnerites. Ces groupements sont des tétraèdres de bore liés par leurs quatre sommets à des tétraèdres de silices. La fraction de N_4 reste donc égale à R dans ce domaine de composition.

0,5 + K/16 < R < 0,5 K/4 : l'oxyde de sodium ajouté au-delà de R = 0,5 + K/16 réagit avec les tétraèdres de bore pour former des oxygènes non pontants. Le bore reste tétraédrique mais il perd de sa symétrie. La fraction de N_4 reste constante dans ce domaine de composition et vaut 0,5 + K/16.

0,5 + K/4 < R < 2 + K : une fois les groupements reedmegnerites saturés en oxygènes non pontants, l'ajout d'oxyde de sodium conduit à la formation de bore trigonal asymétrique et à la formation d'oxygènes non pontants sur les tétraèdres de silice. Pour la composition R = 2 + K, tous les tétraèdres de bore N_4 sont convertis en bores trigonaux asymétriques N_{3a}.

L'évolution de la fraction de bore N_4 d'après ce modèle est présentée Figure I - 8.

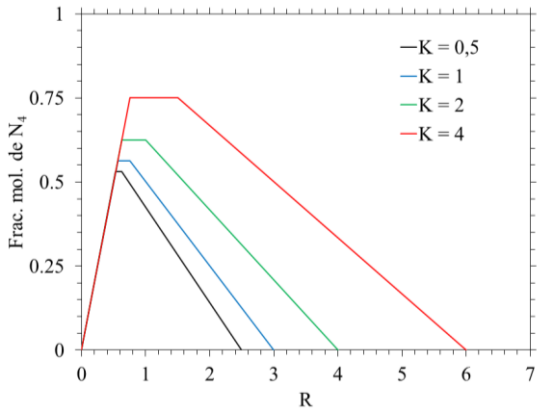


Figure I - 8 : Evolution de fraction de bore N_4 dans un verre Na_2O-B_2O_3-SiO_2 en fonction de K et R d'après le modèle de Dell *et al*. [21].

1.2. Propriétés physiques et chimiques des verres d'oxyde

1.2.1. Viscosité

La viscosité (en Pa.s ou poise-dPa.s) est définie comme la résistance au mouvement d'un fluide. Elle intervient comme facteur de proportionnalité entre une pression appliquée à un fluide et le taux de cisaillement de ce dernier, ou encore entre la force de frottement visqueux et la dérivée seconde de la vitesse du fluide.

Modèles théoriques courants

Les premières approches permettant de décrire l'évolution de la viscosité des verres avec la température datent des années 1920. Vogel, Tammann [24] et Fulcher [25] mettent en évidence que la viscosité (η) des verres suit une loi d'Arrhenius modifiée. L'équation empirique qui en découle est l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann ou VFT (Equation I – 5).

$$\eta(T) = Ae^{\frac{B}{T-T_0}} \qquad \textbf{Equation I - 5}$$

Avec T la température, η(T) la viscosité, A une constante de même dimensionalité que la viscosité et B et T_0 des constantes de même dimensionalité que la température.

En 1965, Adam et Gibbs [26] utilisent l'équation de transition d'état pour décrire l'évolution théorique de la viscosité des verres avec la température (Equation I – 6).

$$\eta(T) = A'e^{\frac{z^*\Delta\mu}{k_b T}} \qquad \textbf{Equation I - 6}$$

Avec z^* le nombre d'arrangements possibles des particules (atomes ou molécules) du verre, Δμ la barrière énergétique d'activation, k_b la constante de Boltzmann et T la température absolue. Le développement de cette expression conduit à l'équation d'Adam-Gibbs pour la viscosité des verres (Equation I – 7).

$$\eta(T) = A''e^{\frac{B'}{TS_c}} \qquad \textbf{Equation I - 7}$$

Avec S_c l'entropie de configuration du verre. Cette grandeur est dépendante de la température. Sous certaines approximations, le développement de l'entropie de configuration [27–29] conduit à l'expression suivante pour la viscosité [30] (Equation I – 8).

$$\eta(T) = Ae^{\frac{B}{T(1-T_2/T_f)}} \qquad \textbf{Equation I - 8}$$

Avec T_2 une nouvelle constante de même dimensionnalité que la température et T_f la température fictive du verre. Cette température correspond à la température à laquelle le système à l'équilibre aurait les mêmes propriétés que le verre hors équilibre [31] (même entropie de configuration par exemple). L'équation empirique VFT se retrouve lorsque la température fictive est proche de la température réelle (plutôt proche et supérieure à T_g et au-delà).

Le modèle VFT est encore très utilisé grâce à ses bonnes prédictions et à sa simplicité (trois paramètres à connaitre). D'autres modèles théoriques ont également été développés mais leur emploi pour des cas concrets n'est pas toujours possible. Plus d'informations sont disponibles dans la référence suivante [30].

Approche microscopique de la viscosité

Le lien entre les phénomènes macroscopiques irréversibles et les phénomènes microscopiques peut être fait à l'aide de la relation de Green [32] et Kubo [33]. Dans le cas de la viscosité, cette relation prend l'expression suivante.

$$\eta = \frac{V}{k_B T}\int_{t_0}^{\infty} \langle P(t_0)P(t_0+t)\rangle dt \qquad \textbf{Equation I - 9}$$

Avec V le volume considéré, P la pression agissant sur les particules et t le temps. Le symbole $\langle P(t_0)P(t_0+t)\rangle$ représente la corrélation entre l'état de pression du système au temps initial t_0 et un temps t. La viscosité est donc vue comme la vitesse à laquelle l'état de pression du milieu change. Un système qui se décorrèle rapidement a donc une faible viscosité.

Avec l'augmentation des puissances de calcul, des méthodes de simulation de type dynamique moléculaire [34,35] se développent de plus en plus. Ces simulations font appel à des simplifications d'interactions entre atomes et au contrôle de la température [36]. Elles permettent d'obtenir des informations structurales sur les verres [37] mais également des propriétés dynamiques à l'aide de la relation de Green-Kubo [38–41]. Par exemple, Bauchy *et al*. [38] ont réalisé ce type de calcul pour un verre fondu $33Na_2O$-$67SiO_2$ et un basalte. Les courbes de corrélation des pressions qu'ils ont obtenues à 2000 °C sont présentées Figure I - 9.

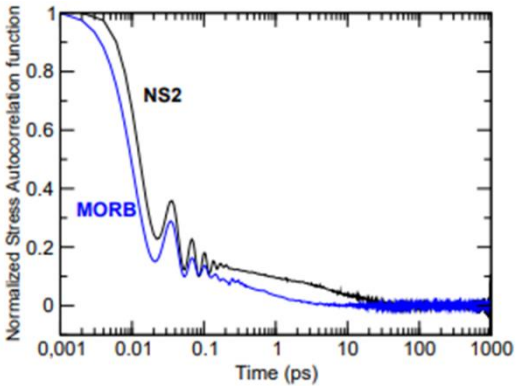


Figure I - 9 : Corrélation normalisée des pressions en fonction du temps de simulation de dynamique moléculaire pour deux verres fondus à 2000 °C [38].

Les valeurs obtenues par ces méthodes sont relativement proches des mesures expérimentales. Pour le binaire $33Na_2O$-$67SiO_2$ à 1150 °C, Bauchy et al. [38] obtiennent une valeur de viscosité d'environ 30 dPa.s, la mesure expérimentale de Bockris et al. [42] donne 200 dPa.s, les ressources de prédiction de la viscosité telles que le modèle de Fluegel [43] donnent 230 dPa.s et FactSage [44] donne 300 dPa.s (il est à noter que le modèle de Fuegel et FactSage se basent sur des mesures expérimentales de la viscosité contrairement à la dynamique moléculaire).

L'inconvénient majeur de ce type de calcul est le temps de simulation nécessaire pour faire converger la corrélation des pressions à zéro. Plus le verre est visqueux plus ce temps est grand, ce qui rend inenvisageable le calcul pour de faibles températures.

Ressources de prédiction de la viscosité

Deux bases de données permettant de prédire la viscosité des verres sont comparées ici. La première est le modèle statistique de Fluegel [43]. Ce modèle permet de calculer la température pour laquelle un verre aura une viscosité de 1,5 ; 6 ou 12 dPa.s (température « isokom »). L'équation VFT peut ensuite être utilisée pour interpoler la viscosité aux autres températures. Le modèle se base sur une analyse statistique de plusieurs centaines de mesures de viscosité pour différentes compositions de verre. Les paramètres d'interaction entre composition et viscosité ont ainsi pu être déterminés par Fluegel [43]. Les températures « isokom » peuvent alors être calculées en appliquant une relation polynomiale. Ce modèle est

purement statistique, les considérations théoriques de la viscosité abordées précédemment ne sont donc pas prises en compte.

La seconde approche est le logiciel FactSage (calcule en mode Melt) [44]. Ce dernier utilise une base de données thermodynamiques pour calculer l'entropie de configuration du verre et ainsi obtenir la viscosité par application de l'équation d'Adam-Gibbs (Equation I – 7).

Les deux outils ont été utilisés pour calculer la viscosité des systèmes Na_2O-SiO_2 et Na_2O-B_2O_3-SiO_2 fondus.

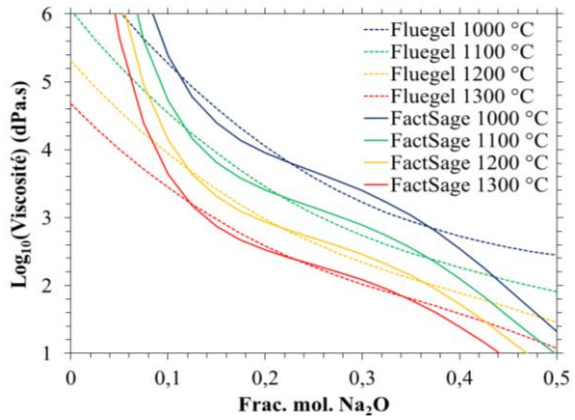


Figure I - 10 : Evolution de la viscosité dans le système Na_2O-SiO_2 d'après Fluegel [43] : pointillés, et FactSage [44] : traits pleins.

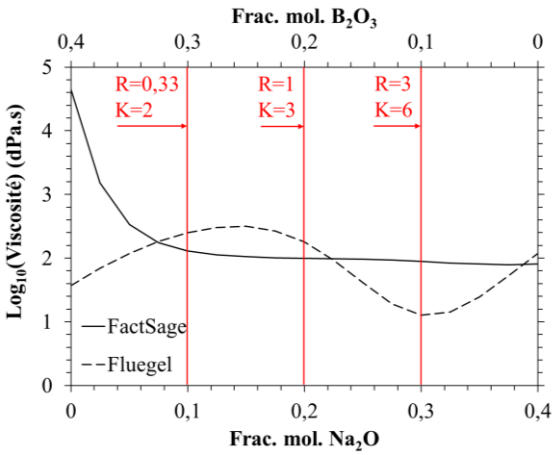


Figure I - 11 : Evolution de la viscosité dans le système Na_2O-B_2O_3-SiO_2 à 1150 °C pour une quantité constante de SiO_2 (60 %)d'après Fluegel [43] : pointillés, et FactSage [44] : traits pleins.

La Figure I – 10 donne l'évolution de la viscosité pour les verres fondus Na_2O-SiO_2 de 0 à 50 % mol. en Na_2O pour des températures de 1000 °C à 1300 °C. Les deux approches donnent des résultats similaires dans un domaine de composition de 10 à 40 % mol. Na_2O avec des écarts d'un facteur 2 au maximum et ce pour les températures les plus faibles. L'ajout de Na_2O contribue à la diminution de la viscosité en augmentant la dépolymérisation du réseau de silice le rendant ainsi moins rigide. Le faible nombre de mesures de viscosité pour des verres contenant moins de 20 % mol. et plus de 40 % mol. de Na_2O peut expliquer les écarts importants entre ces deux modèles dans ces domaines de compositions.

La Figure I – 11 donne l'évolution de la viscosité dans un liquide ternaire de composition $(Na_2O)_X(B_2O_3)_{0,4-X}(SiO_2)_{0,6}$ à 1150 °C. Le modèle de Fluegel [43] prédit des oscillations de la valeur de viscosité avec la fraction de Na_2O avec des minimums pour 0 et 30

% mol. et un maximum à 15 %. L'analyse statistique de Fluegel [43] a été réalisée sur des verres dont la teneur en B_2O_3 maximale était de 18 % mol. Le manque de données pour des teneurs plus élevées et le caractère polynômial du modèle a pu générer ces oscillations sans raison physique. Sur le même domaine de composition, FactSage [44] prédit une première diminution de la viscosité puis une stagnation à partir de 10 % mol. en Na_2O. La diminution de viscosité pour des ajouts faibles de Na_2O dans un ternaire contenant B_2O_3 peut être discutée. D'un point de vue structural, l'ajout de Na_2O conduit à la transformation du bore trigonal plan en tétraèdres de bore comme discuté dans la section 1.1.3. à partir du modèle de Dell [21]. L'interaction du bore avec le réseau de formateurs est alors plus grande, la viscosité devrait donc augmenter pour de faibles ajouts de Na_2O. De plus l'introduction d'un nouvel oxyde dans un système B_2O_3-SiO_2 devrait conduire à une augmentation de l'entropie de configuration et donc à une augmentation de la viscosité du liquide, ce qui rend plus sensée la prédiction du modèle de Fluegel [43] pour les faibles quantités de Na_2O. En revanche, la viscosité devenant constante pour une teneur en Na_2O supérieure à 10 % mol. semble cohérente avec la structure du système ternaire devenant elle aussi constante avec une quantité de tétraèdres de bore stable pour ces domaines de composition [21], ce qui va dans le sens de la prédiction du logiciel FactSage [44] pour des quantités plus importantes de Na_2O.

1.2.2. Diffusion dans les liquides silicatés

Généralités

La grandeur caractérisant la diffusion d'une espèce est le coefficient de diffusion. Cette grandeur est le facteur de proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration d'une espèce chimique introduit avec la loi de Fick. Cette loi décrit le flux d'une particule soumise au seul mouvement Brownien. Cependant, le flux peut également s'exprimer à partir de la loi de Nerst-Einstein qui postule que le flux trouve son origine dans une force. Le facteur de proportionnalité entre le flux et la force est alors appelé la mobilité. L'égalité de ces deux expressions du flux permet d'écrire l'Equation I – 10.

$$\mu_i \overrightarrow{F_i} = -D_i \frac{\overrightarrow{\partial C_i}}{\partial x} \qquad \textbf{Equation I - 10}$$

Avec μ_i la mobilité de i, $\overrightarrow{F_i}$ la force agissant sur i, D_i le coefficient de diffusion de i et C_i la concentration en i. La partie gauche de l'Equation I – 10 correspond au flux dans le

formalisme de Nernst – Einstein et celle de droite au formalisme de Fick. Cette expression est à la base des développements présentés ci-après.

La diffusion des éléments dans les liquides silicatés peut en première approximation s'apparenter à la diffusion dans les liquides. En 1905, les travaux d'Einstein [45] et Sutherland [46] ont permis d'établir la loi connue sous le nom de Stokes-Einstein ou Stokes-Einstein-Sutherland (Equation I – 11).

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi r_i \eta} \qquad \textbf{Equation I - 11}$$

Dans cette expression, k_B et la constante de Boltzmann, T est la température absolue, r_i est le rayon de l'espèce i et η est la viscosité du liquide. Cette loi a été développée pour des sphères soumisses au mouvement Brownien dans un fluide visqueux. La force de trainée qui s'exerce sur les sphères fait intervenir la viscosité du milieu. Le coefficient de diffusion apparait comme inversement proportionnel à la viscosité.

En 1936, Eyring [47] développe sa théorie des cinétiques chimiques et donne une expression du coefficient de diffusion pour des particules se déplaçant par sauts successifs dans un fluide. Dans le cas d'un liquide isotrope, l'expression prend la forme suivante bien connue (Equation I – 12).

$$D_i = \frac{k_B T}{\lambda_i \eta} \qquad \textbf{Equation I - 12}$$

Dans cette expression, λ_i est la longueur de saut de l'espèce i. Dans cette expression, le coefficient de diffusion apparait également comme inversement proportionnel à la viscosité du milieu.

En 1931, Onsager présente les relations de réciprocité [48,49] en thermodynamique hors équilibre. Dans cette discipline, les flux $\vec{J_i}$ (électrique, matière, thermique…) sont exprimés comme étant linéairement dépendants des forces thermodynamiques $\overrightarrow{F_k}$. Le facteur de proportionnalité est une matrice [L] dont Onsager a prouvé qu'elle était symétrique (matrice des coefficients cinétiques $L_{i,k}$). Un flux quelconque s'exprime donc de la façon suivante (Equation I – 13).

$$\vec{J_i} = \sum_k L_{i,k} \overrightarrow{F_k}$$ **Equation I - 13**

Avec $L_{i,k}$ les termes de la matrice des coefficients cinétiques. L'application de cette loi à la diffusion permet d'introduire la matrice de diffusion [D] contenant les termes $D_{i,k}$ (Equation I – 14).

$$\vec{J_i} = \sum_k D_{i,k} \frac{\overrightarrow{\partial C_k}}{\partial x}$$ **Equation I - 14**

Le flux d'une espèce chimique devient donc proportionnel à l'ensemble des gradients de concentration de toutes les espèces chimiques et pas seulement à son propre gradient. Dans les liquides silicatés, l'application de cette théorie a par exemple montré l'existence de la diffusion couplée [50–53]. Ces phénomènes de couplage sont associés au rôle structural des éléments dans les liquides silicatés comme discuté dans la section 1 de ce chapitre.

Enfin, il est à noter que toutes les approches présentées jusqu'ici sont macroscopiques. D'un point de vue microscopique, la diffusion peut être définie par la relation d'Einstein (Equation I – 15) :

$$D_i = \frac{\langle x_i \rangle^2}{6t}$$ **Equation I - 15**

Avec $\langle x_i \rangle^2$, le déplacement quadratique moyen de l'espèce i. La loi de Green-Kubo peut également permettre de calculer le coefficient de diffusion en prenant en compte la corrélation des vitesses des particules. Ces approches microscopiques permettent donc de calculer le coefficient de diffusion à partir de simulations de dynamique moléculaire.

Coefficient de diffusion des éléments des silicates fondus

Les calculs de dynamique moléculaire de Bauchy *et al*. [38], déjà abordés dans la section sur la viscosité des liquides silicatés, ont également permis de déterminer les coefficients de diffusion des éléments Na, O et Si dans un liquide simple $33Na_2O$-$67SiO_2$. Le graphique (type Arrhenius) qu'ils ont obtenu est présenté Figure I - 12.

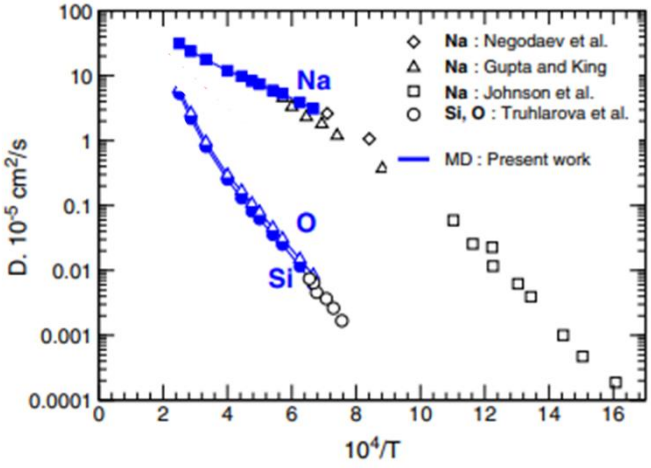


Figure I - 12 : Coefficients de diffusion de Na, Si et O dans un liquide 33Na2O-67SiO2, d'après Bauchy *et al.* [38] (present work en bleu). Negodaev *et al.* [54], Gupta and King [55], Johnson *et al.* [56], Truhalarova *et al.* [57].

Les simulations ont montré un bon accord avec des mesures expérimentales [56]. La diffusion du sodium est toujours rapide ce qui peut être attribué à la formation de canaux dans lesquels la diffusion des modificateurs de réseau est facilitée [13,39]. L'oxygène, qu'il provienne de la silice ou de l'oxyde modificateur, diffuse de la même façon que le silicium ce qui traduit l'existence d'une liaison forte entre ces deux éléments.

Expérimentalement, le coefficient de diffusion d'une espèce peut s'obtenir à partir de la mesure du profil de diffusion [50] (en élément ou traceur radioactif), ou par des méthodes électrochimiques [58]. Le premier type de mesure est le plus répandu car il peut être appliqué à tous les éléments. Les méthodes électrochimiques s'appliquent dans le cas d'éléments électroactifs et solubles dans le milieu présentant plusieurs degrés d'oxydation [58–64]. Rüssel et al. [58] ont utilisé des méthodes voltampérométriques pour déterminer les coefficients de diffusion de divers éléments. Les coefficients de diffusion obtenus s'étendent sur 3 à 5 ordres de grandeur.

De façon général, les coefficients de diffusion des éléments dans les liquides silicatés peuvent être classés comme suit : alcalin > alcalino-terreux > métaux de transition, éléments du bloc p, terres rares.

1.2.3. Acido-basicité des oxydes fondus

Modèle d'acido-basicité

La première description de l'oxo-basicité des liquides silicatés date de 1939 avec le modèle de Lux [65]. Ce modèle postule que les propriétés acido-basiques des liquides dépendent de l'activité en ions O^{2-} libres qui feraient office de base forte. Ces ions sont formés par dissociation des oxydes.

En 1948, Sun [66] estime la force des liaisons entre les cations et les ions oxygènes. Pour cela, il utilise l'enthalpie de dissociation des oxydes correspondants. Plus la force de liaison est faible, plus l'oxyde aura tendance à se dissocier et à produire la base forte O^{2-}. Avec ce modèle, les ions formateurs de réseau qui ont une forte affinité pour l'oxygène constituent les acides, et les oxydes modificateurs qui se dissocient plus facilement sont les oxydes basiques.

En 1952, Sanderson [67] propose une autre approche de l'acido-basicité des oxydes fondus. Il calcule une grandeur x correspondant à la densité électronique des ions à partir de l'électronégativité χ de Pauling (Equation I – 16).

$$x = \frac{0{,}77\sqrt{\chi}}{0{,}21} \qquad \textbf{Equation I - 16}$$

En 1962, Toop et Somis [68] proposent un modèle dans lequel les ions O^{2-} sont en équilibre avec les oxygènes pontants (BO) notés O^0 et les oxygènes non pontants (NBO) noté O^-. La constante d'équilibre K entre ces trois types d'oxygène prend donc la valeur suivante (Equation I – 17).

$$K = \frac{a_{O^{2-}} a_{O^0}}{a_{O^-}{}^2} \qquad \textbf{Equation I - 17}$$

Avec a_i l'activité de l'espèce i. Cette approche est similaire à celle employée par Nesbitt *et al*. [15] pour exploiter leurs résultats RMN et XPS. La basicité est donnée sous forme de pO^{2-} ou pNa_2O dans le cas de verres sodiques ($-\mathrm{Log}_{10}(a_{O^{2-}})$ ou $(-\mathrm{Log}_{10}(a_{Na_2O}))$.

En 1993, Duffy *et al*. [69], proposent d'utiliser le concept de basicité optique. Cette méthode consiste en la mesure d'une raie d'absorption en UV-visible d'un ion sonde (communément Pb^{2+}) dans un verre. Le déplacement chimique de la raie d'absorption donne une mesure de la basicité du milieu. L'idée derrière cette approche est que l'ion sonde est un

acide de Lewis. Une fois cet ion solubilisé, les ions oxydes O^{2-} (ou tout autre base de Lewis) cèdent une partie de leurs électrons à cet ion. Les niveaux d'énergie des électrons de l'ion sonde se retrouvent alors modifiés. Le déplacement chimique des raies d'absorption UV-visible donne ainsi une information sur le caractère donneur d'électrons du verre, et donc sur sa basicité. La valeur de la basicité optique correspond à ce déplacement chimique.

Les mesures expérimentales réalisées ont permis de donner les valeurs de basicité optique de différents oxydes [70]. Les valeurs des oxydes couramment utilisés dans les verres de silice sont données ci-dessous.

Tableau I - 1 : Basicité optique de quelques oxydes.

	SiO_2	Al_2O_3	BaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	B_2O_3	CaO
Λ_i	0,48	0,6	1,15	0,78	1,4	1,15	1	0,42	1

Un modèle de prédiction de la basicité optique a également été développé. Il postule que la basicité optique d'un mélange d'oxydes est égale à la somme des basicités optiques des oxydes formant le mélange, pondérée par la fraction molaire d'oxygène apporté par les oxydes (Equation I – 18).

$$\Lambda = \sum X_i \Lambda_i \qquad \textbf{Equation I - 18}$$

Avec Λ la basicité optique du mélange, Λ_i la basicité optique de l'oxyde i et X_i la fraction molaire d'oxygène apporté par l'oxyde i.

Les modèles présentés jusque-là sont les plus courants mais d'autres approches ont également été proposées. Maekawa *et al*. [16] dans leur article traitant de la structure de verre M_2O-SiO_2 (M = Li, Na et K) présentent une section « Thermodynamic modeling » dans laquelle ils proposent une série de réactions chimiques faisant intervenir l'oxyde M_2O et les Q^n. Ils écrivent ces réactions de la façon suivante (Equation I – 19).

$$SiO_2 + (2 - n/2)M_2O \overset{K_n}{\Leftrightarrow} Q^n \qquad \textbf{Equation I - 19}$$

La quantité d'oxyde M_2O qui ne réagit pas pour former des Q^n correspond donc à la base forte. La silice est vue comme un polyacide dont chacun des n atomes d'oxygène possède une constante d'acidité K_n propre. Dans le cas du système binaire Na_2O-SiO_2, les lois d'action

de masse associées à ces réactions permettent l'expression de l'activité en Na_2O dans le liquide en fonction de la fraction molaire en Na_2O.

Mesure de l'activité en Na_2O

Différentes méthodes de mesure de l'activité en Na_2O dans les verres sodiques sont reportées dans la littérature.

Neudorf et Elliot [71] ont réalisé cette mesure à partir de la différence de potentiel entre le liquide silicaté étudié et Na_2O-WO_3 dont l'activité en Na_2O est connue. Les deux liquides sont séparés par une alumine-β perméable aux ions Na^+, qui assurent la conductivité du montage. Les mesures réalisées dans le système Na_2O-SiO_2 entre 1000 °C et 1100 °C ont montré que pNa_2O varie de 10,2 pour 25 % massique jusqu'à 8,3 pour 40 % massique en Na_2O. Neudorf et Elliot [71] ont également réalisé ces mesures dans le système Na_2O-CaO-SiO_2 et ont conclu que l'ajout de CaO augmentait pNa_2O pour un ratio Na_2O/SiO_2 constant. Des mesures similaires ont été réalisées dans les systèmes Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 [72,73].

La méthode de la transpiration a été utilisée par Rego *et al*. [74] pour déterminer pNa_2O dans le système binaire Na_2O-SiO_2 entre 0 et 40 % molaire en Na_2O entre 1300 °C et 1400 °C. La méthode consiste à mettre en équilibre le verre avec du carbone C. La réaction entre Na_2O et C produit $CO_{(g)}$ et $Na_{(g)}$ d'après la réaction suivante.

$$Na_2O_{(l)} + C_{(s)} \overset{Kc}{\Leftrightarrow} CO_{(g)} + 2Na_{(g)} \qquad \textbf{Equation I - 20}$$

Les deux gaz formés sont ensuite dosés. Le calcul de l'activité en Na_2O dans le liquide est possible en connaissant la constante d'équilibre Kc. Les résultats ont montré que pNa_2O pour 40 % molaire en Na_2O vaut 6,3 et 6,1 pour 1300 °C et 1400 °C respectivement.

La spectroscopie de masse avec le montage de la cellule de Knudsen permet également d'obtenir la valeur de pNa_2O d'un verre [75,76]. Le principe est proche de la méthode de la transpiration : il s'agit de mesurer l'activité des produits gazeux issus de la dissociation de Na_2O dans le liquide à haute température (Equation I – 21). La connaissance de la constante d'équilibre Kgaz permet de déterminer la pNa_2O dans le liquide.

$$Na_2O_{(l)} \overset{Kgaz}{\Longleftrightarrow} \frac{1}{2}O_{2\,(g)} + 2Na_{(g)} \qquad \textbf{Equation I - 21}$$

Enfin la mesure directe de l'enthalpie de mélange des oxydes constituant le verre (Na_2O, SiO_2) permet également de déterminer la valeur de pNa_2O d'un verre [77,78]. L'enthalpie libre de mélange « G » des oxydes permet d'obtenir l'activité de chaque oxyde en dérivant l'enthalpie par rapport à la quantité d'oxyde. Dans le cas de Na_2O cela donne l'Equation I - 22.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{Na_2O}}\right)_{T,P,n_i} = RT\,Ln\left(a_{Na_2O}\right) \qquad \textbf{Equation I - 22}$$

Avec n_{Na_2O} la quantité de matière de Na_2O et R la constante des gaz parfaits. Sugawara *et al*. [78] ont donné les paramètres et la fonction mathématique permettant de tracer pNa_2O en fonction de la composition du binaire Na_2O-SiO_2 et de la température. Cette dernière est donnée Figure I - 13.

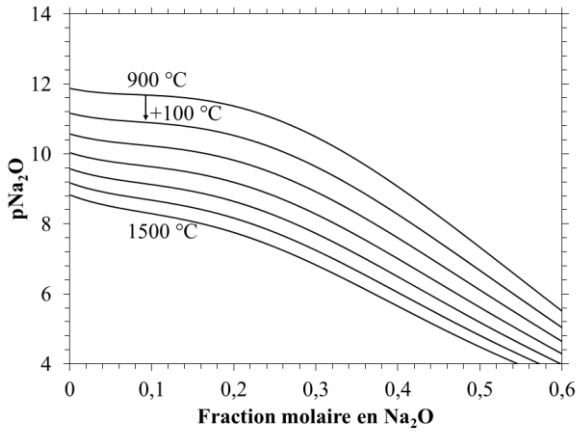


Figure I - 13 : Evolution de pNa_2O en fonction de la composition du binaire Na_2O-SiO_2 entre 900 °C et 1500 °C d'après Sugawara et al. [78].

1.2.4. Propriétés red/ox

Les liquides silicatés se comportent comme un solvant ionique. Les éléments dissouts peuvent s'oxyder ou se réduire sous l'effet d'échanges électroniques avec les oxydants et réducteurs présents dans le liquide. Par exemple, le couple M^{n+}/M^{m+} (M^{n+} étant la forme oxydée et M^{m+} la forme réduite, n > m) peut réagir avec le couple de l'oxygène O_2/O^{2-}. Les demi-équations électroniques associées à ces couples sont données Equation I - 23 - 24 (avec x

la valence en oxygène de la forme réduite M^{m+} et y la valence en oxygène de la forme oxydé M^{n+}).

$$MO_y^{(2y-n)-} + (n-m)e^- \Leftrightarrow MO_x^{(2x-m)-} + (x-y)O^{2-} \qquad \textbf{Equation I - 23}$$

$$O_2 + 4e^- \Leftrightarrow 2O^{2-} \qquad \textbf{Equation I - 24}$$

Un potentiel électrique peut alors être associé à la réaction chimique en écrivant la loi de Nernst associée aux deux demi-réactions électroniques. Si le système est à l'équilibre, on peut donc écrire l'égalité des potentiels des deux couples, ce qui donne l'Equation I – 25.

$$E = E^0_{M^{n+}/M^{m+}} + \frac{RT}{(n-m)F} Ln\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_{M^{m+}}} \cdot a_{O^{2-}}{}^{(x-y)}\right) = E^0_{O_2/O^{2-}} + \frac{RT}{4F} Ln\left(\frac{a_{O_2}}{a_{O^{2-}}{}^2}\right) \qquad \textbf{Equation I - 25}$$

Les potentiels $E^0_{M^{n+}/M^{m+}}$ et $E^0_{O_2/O^{2-}}$ sont les potentiels standards des deux couples red/ox. Différentes études se sont intéressées aux potentiels standard des couples red/ox en milieu liquide silicaté [59,79–83]. Petitjean *et al*. [84] ont recensé les potentiels de couples red/ox couramment rencontrés dans les liquides silicatés. L'échelle de potentiels obtenue est donnée Figure I - 14.

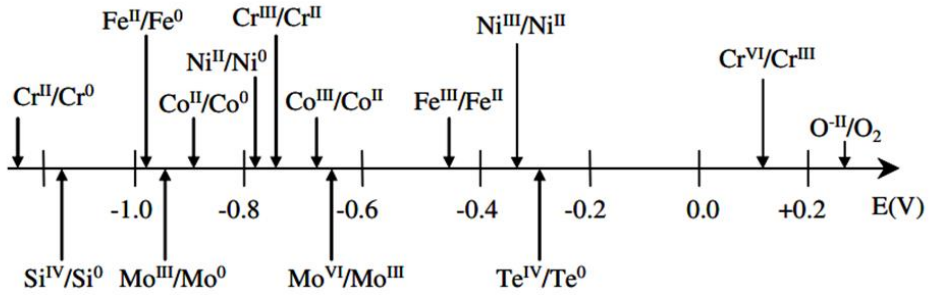


Figure I - 14 : Echelle de potentiels de couples red/ox en milieu liquide silicaté [84]. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de zircone YSZ (voir Chapitre II).

Cette échelle de potentiels permet de prédire les réactions red/ox possibles et la nature des produits formés. De plus, la présence des couples O_2/O^{2-} et Si^{IV}/Si^0 permet de positionner les murs cathodique et anodique du liquide silicaté. En effet, comme tout solvant, les liquides silicatés possèdent une limite haute de potentiel (limite anodique) et une limite basse (limite

cathodique) correspondant respectivement à l'oxydation des ions O^{2-} et à la réduction de la silice. Le domaine de potentiels compris entre ces deux limites est le domaine électro-actif.

La somme des Equations I – 23 et 24 permet d'écrire la réaction red/ox des couples M^{n+}/M^{m+} et O_2/O^{2-} [85–88] (Equation I – 26).

$$MO_x^{(2x-m)-} + \frac{(n-m)}{4}O_2 \Leftrightarrow +MO_y^{(2y-n)-} + \left(x - y + \frac{(n-m)}{2}\right)O^{2-} \qquad \textbf{Equation I - 26}$$

La loi d'action de masse associée à l'Equation I – 26 permet de donner les conditions de basicité (pNa_2O) et de pression d'O_2 (P_{O_2}) menant à la stabilisation de la forme oxydée ou de la forme réduite. Ces dernières sont données dans le Tableau I - 2.

Tableau I - 2 : Résumé de la forme stabilisée par la basicité du liquide silicaté en fonction de x, y, m et n.

	$pNa_2O \nearrow$	$P_{O_2} \nearrow$
$x + \frac{n}{2} < y + \frac{m}{2}$	Forme réduite (M^{m+})	Forme oxydée (M^{n+})
$x + \frac{n}{2} > y + \frac{m}{2}$	Forme oxydée (M^{n+})	Forme oxydée (M^{n+})

2. Le chrome dans les liquides silicatés

2.1. Chimie du chrome dans les liquides silicatés

Les propriétés chimiques du chrome en milieu liquide silicaté ont été étudiées par plusieurs auteurs [87–94]. Trois degrés d'oxydation ont été mis en évidence : Cr^{II}, Cr^{III} et Cr^{VI}. Murata *et al.*[90] ont mis en évidence l'existence du Cr^{IV} mais seulement dans des verres très riches en alumine. Kim *et al.* [91] ont déterminé l'enthalpie libre de dissolution de la chromine Cr_2O_3 dans des verres borosilicatés en 2001. Plus récemment en 2010, Khedim *et al.* [88] ont réalisé des montages de type « rhines pack » pour procéder à la dissolution de Cr_2O_3 dans des verres binaires Na_2O-SiO_2 sous pression d'O_2 contrôlée. Ce montage consiste en un réacteur fermé dans lequel est placé le verre broyé contenant la chromine et un mélange métal/oxyde dont la pression d'O_2 à l'équilibre pour une température donnée est connue. Ce mélange permet

ainsi de tamponner en oxygène l'atmosphère dans le réacteur. Ce montage a permis d'obtenir les courbes de solubilité en chrome dans le système binaire Na_2O-SiO_2 de 22 à 40 % molaire en Na_2O entre 1125 °C et 1250 °C (Figure I – 15).

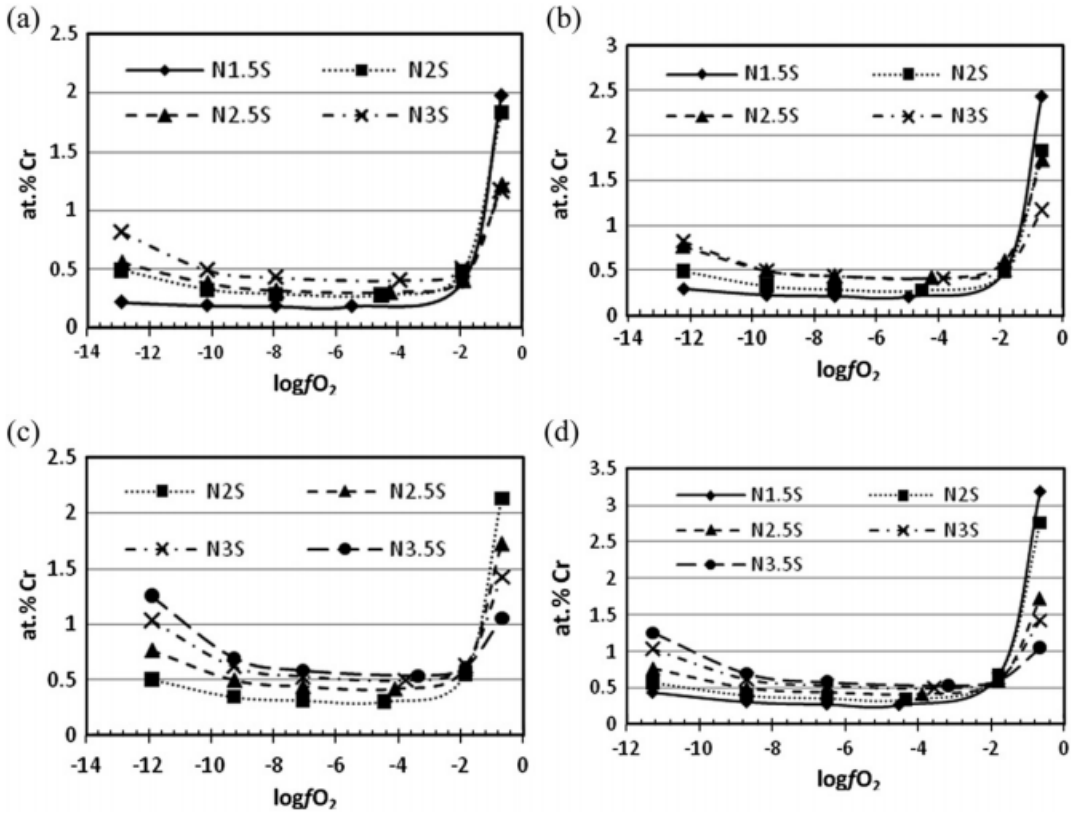


Figure I - 15 : Courbes de solubilité du chrome dans le système binaire Na_2O-SiO_2 en fonction de la fugacité en O_2 pour (a) 1125 °C, (b) 1175 °C, (c) 1200 °C et (d) 1250 °C [88].

Khedim *et al*. [88] ont proposé trois réactions chimiques pour expliquer l'allure des courbes de limite de solubilité du chrome à partir de Cr_2O_3 mis au contact d'un liquide silicaté en fonction de la pression d'oxygène O_2. Ces trois réactions s'écrivent de la façon suivante (Equation I – 27 – 28 – 29).

$$\frac{1}{2}Cr_2O_{3\,cristal} \overset{dissolution}{\Longleftrightarrow} Cr^{III}O_X^{(3-2X)+} + \left(\frac{3}{2} - X\right)O^{2-} \qquad \textbf{Equation I - 27}$$

$$Cr^{III}O_X^{(3-2X)+} + \frac{3}{4}O_2 + \left(Y - X - \frac{3}{2}\right)O^{2-} \overset{oxydation}{\Longleftrightarrow} Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-} \qquad \textbf{Equation I - 28}$$

$$Cr^{III}O_X^{(3-2X)+} \overset{réduction}{\Longleftrightarrow} Cr^{II}O_Z^{(2-2Z)+} + \frac{1}{4}O_2 + \left(X - Z - \frac{1}{2}\right)O^{2-} \qquad \textbf{Equation I - 29}$$

En écrivant les lois d'action de masse des trois réactions, puis en exprimant les activités en Cr^{III}, Cr^{VI} et Cr^{II} dans le verre en fonction de la pression partielle en O_2 (P_{O_2}) surplombant le liquide, ils ont pu donner l'expression mathématique de la limite de solubilité du chrome. Dans l'approximation que l'activité en Cr dans le liquide est égale à la fraction molaire x_{Cr}, la courbe de solubilité est décrite par l'Equation I - 30.

$$x_{Cr} = A + B{P_{O_2}}^{3/4} + C{P_{O_2}}^{-1/4} \qquad \textbf{Equation I - 30}$$

Avec A, B et C des constantes pouvant se décomposer en constantes d'équilibres et en pNa_2O. La limité de solubilité prend la forme d'une courbe en « U » : la constante A représente la teneur en Cr^{III} indépendante de la pression d'O_2, ${BP_{O_2}}^{3/4}$ est la teneur en Cr^{VI} qui augmente aux fortes P_{O_2} et ${CP_{O_2}}^{-1/4}$ est la teneur en Cr^{II} qui elle augmente aux faibles P_{O_2}.

L'exploitation de ces résultats a permis de déterminer les enthalpies et entropies des trois réactions (Equations I – 27, 28 et 29). Le même type de mesures a été réalisé par Abdullah *et al*. [93] dans le système ternaire Na_2O-CaO-SiO_2 et par Schmucker *et al*. [94] dans le système Na_2O-B_2O_3-SiO_2. L'Equation I – 30 a pu être appliquée dans le cas du système borosilicaté. Dans le cas du système sodo-calcique les échantillons présentaient de grandes inhomogénéités attribuées à une diffusion trop lente de l'oxygène depuis l'atmosphère vers le cœur du liquide silicaté [93].

2.2.Diffusion du chrome dans le liquide

L'étude de la diffusion du chrome dans les liquides silicatés présente un intérêt dans le cadre de la corrosion d'alliages chromino-formeurs. Les coefficients de diffusion issus de la littérature proviennent de mesures électrochimiques. Claussen *et al*. [60,61] et Von der Gonna *et al*. [63,64] ont réalisé des mesures de diffusivité de plusieurs cations par voltampérométrie à ondes carrées dans différents types de liquides silicatés, et ce pour plusieurs températures. Leurs résultats montrent un comportement de type loi d'Arrhenius (Equation I – 31).

$$D = D^0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{Equation I - 31}$$

Avec D le coefficient de diffusion, D^0 le facteur pré-exponentiel (de même dimension que D) et E_a l'énergie d'activation de la diffusion. Ces grandeurs, obtenues dans différents liquides silicatés pour Cr^{III} et Cr^{VI}, sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau I - 3 : Paramètres de diffusivité de Cr^{III} et Cr^{VI} dans les liquides silicatés d'après plusieurs auteurs.

		Cr^{III}		Cr^{VI}	
	Composition	**D^0 (cm^2s^{-1})**	**E_a ($kJ.mol^{-1}$)**	**D^0 (cm^2s^{-1})**	**E_a ($kJ.mol^{-1}$)**
Claussen et al. 1997 [60]	A	115	226	0,270	191
Claussen et al. 1998 [61]	B	0,133	177	6309	344
Von der Gonna et al 1999 [64]	$15Na_2O$-$85SiO_2$	379	277	-	-
Von der Gonna et al. 2000 [63]	$33Na_2O$-$67SiO_2$	651	259	0,302	220

Composition A : $16{,}70Na_2O$-$11{,}06Li_2O$-$12{,}50B_2O_3$-$56{,}95SiO_2$-(MgO-La_2O_3-ZrO_2)

Composition B : $16Na_2O$-$10CaO$-$74SiO_2$

La représentation graphique de l'évolution du coefficient de diffusion de Cr^{III} et Cr^{VI} est donnée ci-dessous sous forme d'un graphique d'Arrhenius (Figure I – 16).

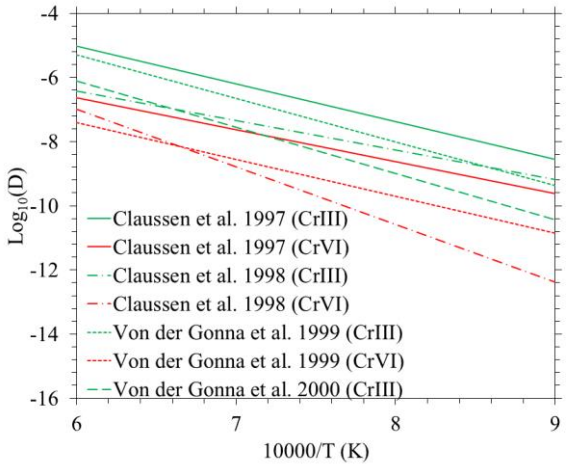


Figure I - 16 : Evolution du coefficient de diffusion de Cr^{III} (vert) et Cr^{VI} (rouge) dans différents liquides silicatés d'après différents auteurs [60,61,63,64].

Il apparait que le coefficient de diffusion de Cr^{III} est 2 à 4 ordres de grandeur supérieur à celui de Cr^{VI} dans un même liquide silicaté. L'explication serait que Cr^{VI} forme des tétraèdres de CrO_4^{2-} et diffuse donc lentement du fait de sa sphère de coordination de grande taille. Cr^{III} aurait une sphère de coordination plus petite et diffuse donc plus rapidement.

Enfin, Schmucker *et al*. [94] ont montré que les coefficients de diffusion de Cr^{III} et Cr^{VI} étaient inversement proportionnels à la viscosité du liquide comme prédit par l'Equation de Stokes-Einstein-Sutherland ou Eyring. Schmucker *et al*. [94] ont également montré que le coefficient de diffusion de Cr^{II} (peu étudié) était très proche de celui de Cr^{III}, ce qui s'explique par des propriétés et un rôle structural similaires.

3. Oxydation et corrosion des alliages chromino-formeurs

3.1. Oxydation des alliages chromino-formeurs bases nickel

3.1.1. Théorie de l'oxydation parabolique

La croissance parabolique d'une couche d'oxyde est commune dans le cas de la chromine sur un alliage chromino-formeur à haute température sous air. Le premier modèle de la cinétique d'oxydation des alliages à haute température a été proposé en 1920 par Tammann [95]. Sur la base de constats expérimentaux, il postule que la cinétique de croissance d'une couche (d'halogénure ou d'oxyde) $\frac{dy}{dt}$ est inversement proportionnelle à sa propre épaisseur y.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{p}{y} \qquad \textbf{Equation I - 32}$$

Avec p une constante de dimension : longueur^2.temps^{-1}. L'intégration de cette expression sur le temps conduit à une loi parabolique (Equation I – 33).

$$y = \sqrt{2pt} \qquad \textbf{Equation I - 33}$$

Tammann [95] justifie la constante p par l'existence d'un gradient de réactif (métal et oxygène pour l'oxydation) au sein de la couche d'oxyde. Il décompose ainsi cette constante de la façon suivante (Equation I – 34).

$$2p = \alpha D \frac{dx}{dy}$$ **Equation I - 34**

Avec α un facteur de proportionnalité, D le coefficient de diffusion des réactifs dans la couche d'oxyde et $\frac{dx}{dy}$ le gradient de concentration des réactifs dans la couche d'oxyde supposé donc constant.

En 1933, Wagner [96] développe une théorie de l'oxydation en se basant sur l'équation de Nernst-Einstein (Equation I – 10). Il identifie deux forces agissant sur les réactifs dans la couche d'oxyde, supposés être des défauts du cristal : d'une part le gradient de potentiel chimique, et d'autre part le champ électrique généré dans la couche. En postulant l'équilibre thermodynamique et l'électroneutralité dans la couche, il en arrive à une cinétique de croissance de la couche identique à celle de Tammann [95] (Equation I – 32). La constante de proportionnalité entre la cinétique de croissance et l'inverse de l'épaisseur de la couche est appelée la constante parabolique de formation k_p (notation la plus couramment utilisée équivalent de la constante p de Tammann [95]) et est exprimée en $cm^2.s^{-1}$. En 1936, Wagner [97] donne une version plus simple de k_p (Equation I – 35).

$$k_p = \Omega D\left(C^{int} - C^{ext}\right)$$ **Equation I - 35**

Avec Ω un facteur de proportionnalité, D le coefficient de diffusion du défaut responsable de la croissance de la couche, C^{int} sa concentration à l'interface métal/oxyde (dans le cas de l'oxydation) et C^{ext} sa concentration à l'interface oxyde/gaz.

3.1.2. Mécanisme d'oxydation des alliages chromino-formeurs bases nickel

Les approches théoriques de l'oxydation parabolique ont mis en évidence que la cinétique de croissance d'un oxyde est gouvernée par les défauts du cristal. En appliquant les concepts précédents à un alliage chromino-formeur en oxydation sous air, on obtient les réactions de formation de défaut suivantes [7] (avec les notations de Kröger et Vink).

A l'interface oxyde/alliage :

$$O_O^{xOxyde} \overset{K_{V_O^{\circ\circ}}}{\Longleftrightarrow} \frac{1}{2}O_2 + V_O^{\circ\circ Oxyde} + 2e'^{Oxyde} \qquad \textbf{Equation I - 36}$$

$$\frac{1}{2}Cr_2O_3 \overset{K_{Cr_i^{\circ\circ\circ}}}{\Longleftrightarrow} Cr_i^{\circ\circ\circ Oxyde} + 3e'^{Oxyde} + \frac{3}{4}O_2 \qquad \textbf{Equation I - 37}$$

A l'interface oxyde/air

$$\frac{3}{4}O_2 \overset{K_{V_{Cr}'''}}{\Longleftrightarrow} \frac{3}{2}O_O^{xOxyde} + V_{Cr}'''^{Oxyde} + 3h^{\circ Oxyde} \qquad \textbf{Equation I - 38}$$

A partir de ces équations, trois défauts responsables de la croissance de l'oxyde peuvent être identifiés : le défaut anionique $V_O^{\circ\circ Oxyde}$ et les deux défauts cationiques $Cr_i^{\circ\circ\circ Oxyde}$ et $V_{Cr}'''^{Oxyde}$. La formation d'oxygène en position interstitielle dans l'oxyde peut être envisagée mais ce type de défaut est très peu probable du fait de la grande taille de l'ion oxyde : il ne sera donc pas considéré ici.

Le sens de croissance de la couche renseigne sur la nature anionique ou cationique du défaut majoritaire. En effet un défaut anionique implique que la couche d'oxyde se forme en direction de l'alliage et un défaut cationique implique une croissance en direction de l'atmosphère. Schmucker *et al*. [98,99] ont réalisé des marquages à l'or pour repérer la position initiale de l'interface oxyde/alliage sur Ni-30Cr. Leurs essais d'oxydation ont permis de montrer que l'oxyde avait une croissance plus marquée en direction de l'atmosphère ce qui implique une croissance cationique ($Cr_i^{\circ\circ\circ Oxyde}$ ou $V_{Cr}'''^{Oxyde}$).

Une autre façon d'étudier la nature du défaut majoritaire est de réaliser des essais d'oxydation sous différentes pressions d'oxygène. En calculant les concentrations en défaut à partir des Equation I – 36 à 38, on obtient les expressions suivantes en fonction de la pression d'O_2.

A l'interface oxyde/alliage :

$$\left[V_O^{\circ\circ}\right]^{Oxyde} = \frac{K_{V_O^{\circ\circ}}}{n^2} P_{O_2}{}^{-1/2} \qquad \textbf{Equation I - 39}$$

$$\left[Cr_i^{\circ\circ\circ}\right]^{Oxyde} = \frac{K_{Cr_i^{\circ\circ\circ}}}{n^3} {P_{O_2}}^{-3/4} \qquad \textbf{Equation I - 40}$$

A l'interface oxyde/air

$$[V_{Cr}''']^{Oxyde} = \frac{K_{V_{Cr}'''}}{p^3} {P_{O_2}}^{3/4} \qquad \textbf{Equation I - 41}$$

Avec n la concentration d'électrons dans la bande de conduction et p la concentration de trous dans la bande de valence. On peut alors introduire la réaction de formation de défauts électroniques et, sachant que la chromine est semi-conducteur intrinsèque à haute température [100], n et p sont égaux et prennent la valeur suivante.

$$n = p = {K_e}^{1/2} \qquad \textbf{Equation I - 42}$$

Avec K_e la constante de formation des défauts électroniques : n et p sont donc constants. Une fois ces relations établies, il est possible de donner les expressions de k_p d'après l'Equation I – 35. Dans le cas du chrome pur en équilibre avec la chromine, le logiciel HSC Chemistry 5.1 donne une valeur de l'ordre de 10^{-19} atm à 1150 °C. Cette valeur faible donne la pression d'O_2 à considérer à l'interface oxyde/alliage. Les évolutions théoriques de k_p avec la pression d'O_2 dans l'atmosphère (interface oxyde/atmosphère) sont données Tableau I - 4.

Tableau I - 4 : Expressions simplifiées de K_p pour différents défauts majoritaires.

Défaut majoritaire	Expression simplifiée de k_p
$V_O^{\circ\circ}$	$k_p = \alpha_{V_O^{\circ\circ}} \left(1 - {\widehat{P}_{O_2}}^{-1/2}\right)$
$Cr_i^{\circ\circ\circ}$	$k_p = \alpha_{Cr_i^{\circ\circ\circ}} \left(1 - {\widehat{P}_{O_2}}^{-3/4}\right)$
V_{Cr}'''	$k_p = \alpha_{V_{Cr}'''} \left({\widehat{P}_{O_2}}^{3/4} - 1\right)$

Avec α_i une constante dépendant du coefficient de diffusion du défaut i et des constantes de réaction associées et $\widehat{P}_{O_2}$ la pression d'oxygène réduite qui vaut la pression d'oxygène dans

l'atmosphère divisée par la pression d'oxygène à l'interface oxyde/alliage. La représentation graphique de l'évolution de k_p dans ces trois cas en fonction de la pression d'oxygène extérieure est donnée Figure I - 17.

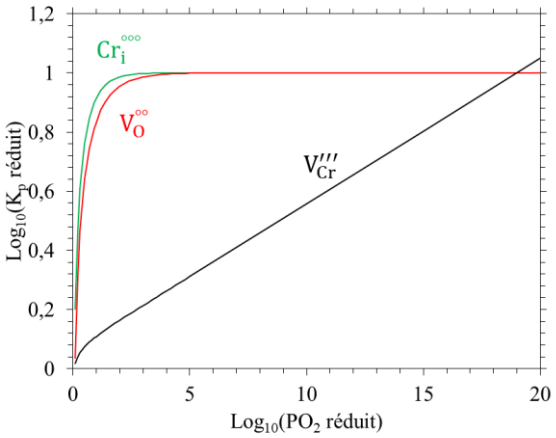


Figure I - 17 : Evolution théorique de k_p en fonction de la pression d'oxygène dans l'atmosphère.

La Figure I – 17 montre que dans le cas des défauts $V_O^{\circ\circ}$ et $Cr_i^{\circ\circ\circ}$, k_p ne varie pas sur une grande plage de pression. En revanche, une évolution linéaire du Log_{10} de k_p avec le Log_{10} de la pression d'oxygène peut être observée dans le cas du défaut V_{Cr}'''. Ainsi, des variations de la cinétique de croissance de l'oxyde de chrome avec la pression d'O_2 peuvent donner des informations sur la charge des défauts responsables de la croissance de la couche. Les travaux d'Hindam et Whittle [101] réalisés sur les alliages Cr, Ni-25Cr, Ni-50Cr et Co-25Cr sous faible pression d'oxygène (10^{-14} à 10^{-8} atm, équilibre CO_2/CO) à 1000 °C indiquent que la croissance de la couche de chromine est due à la diffusion de chrome interstitiel $Cr_i^{\circ\circ\circ}$. Kofstad et Lillerud [102] réalisent des essais d'oxydation de Cr à 1000 °C et 1100 °C entre 7 10^{-7} et 1 atm d'O_2 : ils concluent également à une croissance par chrome interstitiel. Ramanarayanan *et al.* [103] oxydent l'alliage Ni-30Cr entre 900 °C et 1125 °C à des pression d'O_2 de 10^{-18} à 10^{-15} atm : ils concluent à une croissance par chrome interstitiel. Plus récemment, Schmucker *et al.* [98,99] ont réalisé des montage « rhines pack » pour oxyder l'alliage Ni-30Cr sous des pression d'O_2 de 10^{-13} à 0,2 atm à 1150 °C : ils concluent à une croissance par chrome interstitiel. Tsai *et al.* [104], toujours pour l'alliage Ni-30Cr, concluent à une croissance par lacune de chrome V_{Cr}''' sous plus forte pression d'O_2 (> 0,1 atm) et basse température (800 °C à 900 °C). Il apparait donc qu'un mécanisme de croissance par chrome interstitiel soit favorisé à haute température

et à faible pression d'oxygène et à l'inverse qu'une croissance par lacunes de chrome soit favorisée par de plus faibles températures et une pression d'oxygène plus forte.

Cette approche consistant à attribuer la croissance de l'oxyde à un seul type de défaut reste très simplifiée. En effet les différents diagrammes de Brouwer réalisés pour l'oxyde de chrome [100,105,106] suggèrent que les chromes interstitiels sont favorisés près de l'interface oxyde/alliage (faible pression d'oxygène), et que les lacunes de chrome sont favorisées à l'interface oxyde/atmosphère (forte pression d'oxygène). La couche d'oxyde pourrait ainsi être divisée en deux zones correspondant chacune à un défaut majoritaire [98,99].

3.1.3. Cinétique d'oxydation des alliages chromino-formeurs base nickel

Les valeurs des constantes paraboliques de formation de la chromine trouvées dans la littérature pour l'alliage Ni-30Cr sont résumées Figure I - 18.

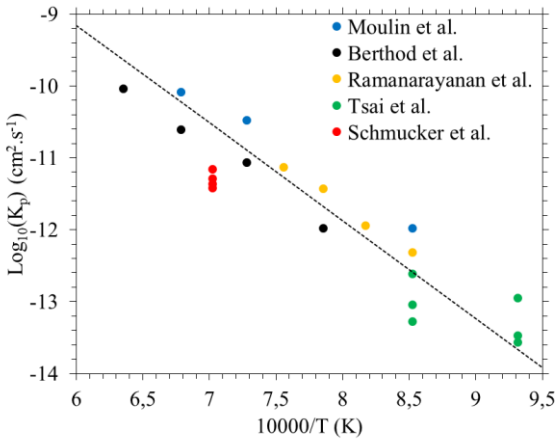


Figure I - 18 : Valeurs de k_p pour l'alliage Ni-30Cr issues de la littérature (ligne noire : ajustement linéaire). Moulin *et al.* [107], Berthod *et al.* [108], Ramanarayanan *et al.* [103], Tsai *et al.* [104] et Schmucker *et al.* [98].

Bien qu'une seule composition d'alliage soit répertoriée Figure I - 18, k_p peut varier d'un ordre de grandeur d'un auteur à un autre pour des températures similaires. Le tracé sous forme d'un graphique d'Arrhenius révèle que la constante parabolique de formation de la chromine obéit à une loi de type :

$$k_p = {k_p}^0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$ **Equation I - 43**

Ce comportement était attendu car toutes les expressions théoriques de k_p sont des produits de constantes, de coefficients de diffusion et de constantes de réaction qui eux-mêmes suivent des lois d'Arrhenius. L'énergie d'activation E_a obtenue par un ajustement linéaire vaut 260 kJ.mol^{-1}. Il est cependant à noter que, bien que cette énergie d'activation semble commune à tous ces auteurs, le facteur pré-exponentiel ${k_p}^0$ est quant à lui susceptible de varier d'une étude à l'autre, expliquant ainsi les disparités des résultats d'un auteur à l'autre.

3.2. Corrosion des alliages chromino-formeurs bases nickel par les liquides silicatés

3.2.1. Phénomène de corrosion

Généralités

La corrosion des alliages chromino-formeurs par les liquides silicatés a été étudiée par plusieurs auteurs [7,73,79,80,82,94,109–113]. Les méthodes électrochimiques telles que la polarisation linéaire et la mesure du potentiel de corrosion sont utilisées pour déterminer les domaines de corrosion propres à un alliage (i.e. immunité, actif, passif, transpassif). La polarisation linéaire est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un balayage de potentiel au métal et à mesurer le courant qui en résulte. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail (métal étudié) et l'électrode de référence (YSZ) ; le courant est quant à lui mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La description du montage utilisé en milieu verre fondu peut être trouvée dans les travaux de Di Martino *et al*. [82,109] et dans le Chapitre II du présent travail. Di Martino *et al*. [82,109] ont réalisé des mesures de polarisation linéaire sur des métaux purs (i.e. Fe, Cr, Ni, Co) et des superalliages. Les différents domaines de corrosion sont identifiés de la façon suivante :

- Le domaine d'immunité se caractérise par des courants de corrosion négatifs ce qui implique que la réaction qui a lieu sur l'électrode de travail est une réduction. Le métal n'est donc pas corrodé.

- Le domaine de corrosion actif se caractérise par des courants positifs et une augmentation exponentielle du courant avec le potentiel. Ce domaine implique une corrosion rapide du métal.

- Le domaine passif correspond à des courants positifs et de très faible intensité. L'augmentation du potentiel n'a que peu d'influence sur le courant de corrosion dans ce domaine. Cela implique qu'une couche passive s'est formée entre le liquide et l'alliage, cette dernière limitant le passage du courant. La corrosion du métal est donc lente.

- Le domaine transpassif est assimilable à la corrosion active mais à des potentiels bien plus élevés. Ce domaine qui fait suite à un domaine passif correspond à la perte de la couche passivante par oxydation. Cela génère une corrosion importante du métal.

Schmucker *et al*. [94] ont réalisé ce type de mesure sur l'alliage Ni-30Cr immergé dans les liquides $25Na_2O$-$75SiO_2$ (N3S), $17Na_2O$-$22B_2O_3$-$61SiO_2$ (0,75NB2,75S) et $28Na_2O$-$12B_2O_3$-$60SiO_2$ (2,3NB5S) à 1150 °C (alliage et liquides utilisés dans le présent travail). Les résultats des polarisations linéaires sont donnés ci-dessous.

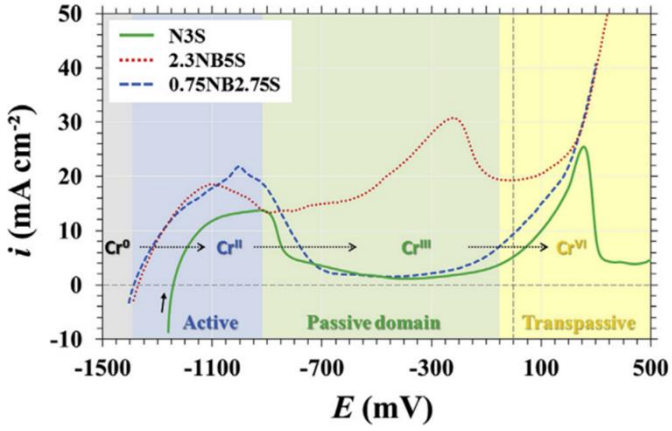


Figure I - 19 : Polarisations linéaires de l'alliage Ni-30Cr dans N3S, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S réalisées par Schmucker *et al*. [94].

Les quatre domaines de corrosion abordés précédemment apparaissent clairement. Dans le cas du liquide 2,3NB5S, le domaine de passivation ne correspond pas à un véritable état passif car les courants de corrosion restent élevés. Chaque domaine correspond au degré

d'oxydation le plus stable du chrome. Le Cr^{III} étant le seul capable de former un oxyde (Cr_2O_3) dans le liquide silicaté, son domaine de stabilité correspond donc au domaine passif. La pré-oxydation de l'alliage permet de former la couche d'oxyde avant l'immersion de l'alliage, ce qui assure sa passivation. Cependant, un phénomène de dépassivation peut conduire à la dissolution de l'oxyde et conduire à la corrosion active de l'alliage.

La dépassivation

Parmi les essais d'immersion d'alliages chromino-formeurs bases nickel avec suivi du potentiel de corrosion reportés dans la littérature, certains mettent en évidence un phénomène de dépassivation. L'alliage passe d'un état passif (protégé par la couche d'oxyde Cr_2O_3, potentiel de 0 à -900 mV/YSZ) à un état actif (non protégé, potentiel inférieur à -1000 mV/YSZ). Abdullah *et al*. [111] ont par exemple montré que l'alliage Ni-30Cr pré-oxydé et immergé dans le liquide $20Na_2O$-20CaO-$60SiO_2$ (NC3S) à 1100 °C reste passif avec un potentiel de corrosion supérieur à 300 mV/YSZ ($Cr \rightarrow Cr_2O_3$) et ce pour 24 h d'immersion. En revanche, le même alliage Ni-30Cr pré-oxydé et immergé dans le même liquide à 1150 °C se dépassive en 12 h. Le potentiel de corrosion atteint alors -1200 mV ($Cr \rightarrow Cr^{II}$), la protection par une couche d'oxyde de chrome n'est alors pas pérenne. La synthèse des essais d'immersion de plusieurs auteurs est donnée dans le Tableau I - 5. Les durées données dans la colonne résultat correspond au temps d'immersion qui a conduit à ce résultat.

Carton *et al*. [114] et Abdelouhab [73] ont mis en place un protocole pour étudier ce phénomène de dépassivation. Il consiste en une immersion à une température ou l'alliage d'étude est passif, et ce pendant 2 h pour s'assurer que la couche formée soit à l'équilibre avec le milieu. La température est ensuite augmentée de 5 °C/h de façon à s'assurer que le système soit toujours à l'équilibre, le potentiel de corrosion de l'alliage étant mesuré durant tout le temps de l'expérience. La dépassivation est avérée lorsque le potentiel de corrosion passe d'une valeur caractéristique de l'état passif à actif (de -900 à -1200 mV/YSZ respectivement). Si la température atteint 1200 °C, la rampe en température est augmentée à 10 °C/h. Cette expérience a permis d'estimer des températures de dépassivation pour le chrome pur dans des liquides de compositions différentes. Les résultats sont également présentés dans le Tableau I – 5.

Tableau I - 5 : Synthèse des essais d'immersion d'alliages chromino-formeurs dans des fontes de verre.

Référence	Alliage	Verre	Température	Résultat
Abdullah (2013) [112]	**Cr 99.7%** (impurtés Fe), grains 100µm_ polissage 1200SiC_préox2h	**NC3S**	1100°C	**Actif 10 min**
	Cr 99,7% non préox		1100°C	**Actif 10 min**
	Ni-30Cr, fusion inductive, grains 100µm_polissage 1200SiC_préox2h	**NC6S**	1100°C	**Passif** 24h
		NC3S	1100°C	**Passif** 24h
			1150°C	**Actif** 24h
	Ni-30Cr non préox		1100°C	**Actif** 24h
Lizarazu (1997) [80]	**Ni-30Cr**, préox35min	**TC22**	1100°C	**Passif** 2h
	Ni-30Cr non préox		1100°C	**Actif** 2h
Schmucker (2016) [7]	Mesures électrochimiques			
	Ni-30Cr préox2h	**N3S**	1150°C	**Passif** 25h
	Ni-30Cr non préox		1150°C	**Passif**
	Ni-30Cr préox2h	**2,3NB5S**	1150°C	**Actif** 2h
	Ni-30Cr non préox		1150°C	**Actif**
	Ni-30Cr préox2h	**0,75NB2,75S**	1150°C	**Actif** 25h
	Ni-30Cr non préox		1150°C	**Actif**
Abdelouhab (2007) [110]	**Cr** non préox	**N1,5S**	1050°C	**Actif** 25h
		N2S	1050°C	**Actif** 25h
		N3S	1050°C	**Passif** 25h
		N3,5S	1050°C	**Passif** 25h
Xu (2016) [113]	**Ni-28Cr-6Fe-7,4W** polissage 600SiC non préox	**G-S**	1050°C	**Actif** 5h
			1050°C	**Actif** 100h

Référence	Alliage	Verre	Température	Résultat
Carton (2006) [114]	Immersion 1000°C (2h), 5°C/h jusqu'à 1200°C, 10°C/h jusqu'à 1300 ; mesures électrochimiques			
	Cr 99,5% préox	**G-S**	T<1160°C	**Passif**
		G-S+1% Fe2O3 wt%	T<1210°C	**Passif**
Abdelouhab (2005) [73]	Immersion 1000°C (2h), 5°C/h jusqu'à 1200°C, 10°C/h jusqu'à 1300 ; mesures électrochimiques			
	Cr non préox	**N2S**	T<1225°C	**Passif**
		N3S	T<1250°C	**Passif**
		N3,5S	T<1300°C	**Passif**

Notation : N : Na_2O ; B : B_2O_3 ; C : CaO ; S : SiO_2

Verre G-S : $16Na_2O$ - 7,2CaO - $4,5B_2O_3$ - $3,4Al_2O_3$ - $64,5SiO_2$ - ($1,2K_2O$ - $0,15Fe_2O_3$ - $0,1SO_3$)

Verre TC22 : $13,66Na_2O$ – 8,75CaO – $73,76SiO_2$ – ($0,96Al_2O_3$ – $0,16\ Fe_2O_3$)

Les résultats relatifs à l'alliage Ni-30Cr sont présentés Figure I – 20 portant la température d'expérience en fonction de la basicité optique du verre d'étude. Les résultats pour lesquels l'alliage est passif en fin d'expérience apparaissent en vert, dans le cas contraire ils apparaissent en rouge.

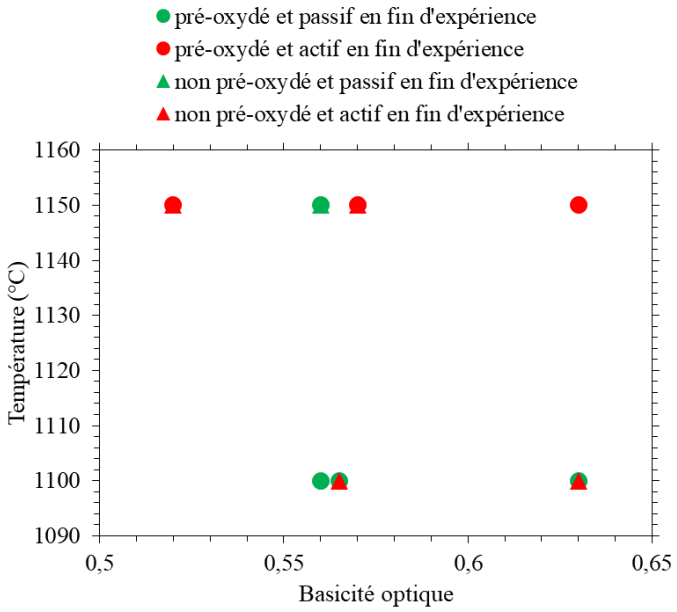


Figure I - 20 : Synthèse des essais d'immersion de l'alliage Ni-30Cr issue de la littérature [7,80,112].

Il apparait clairement que la seule basicité du milieu ne suffit pas prévoir si l'alliage Ni-30Cr reste passif dans le liquide. Il est à noter également que la pré-oxydation de l'alliage ne suffit pas toujours à maintenir la couche d'oxyde sur l'alliage immergé.

3.2.2. Cinétique de croissance de l'oxyde

Cette section reprend une partie des travaux de thèse de Schmucker [7] portant sur la modélisation de la croissance de l'oxyde de chrome se développant sur un alliage Ni-30Cr immergé dans un liquide silicaté à 1150 °C. En postulant que la couche d'oxyde continue sa croissance par oxydation et se dissout dans le même temps dans le liquide (compétition entre formation et dissolution [111]), il en arrive à l'expression suivante (la forme est la même mais les termes sont modifiés pour plus de clarté).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{k_p}{\varepsilon} - \sqrt{\frac{k_d}{2t}} \qquad \textbf{Equation I - 44}$$

Dans cette expression, ε est l'épaisseur de l'oxyde (en cm), k_p est la constante de formation de l'oxyde ($cm^2.s^{-1}$) et k_d est la constante parabolique de dissolution de l'oxyde ($cm^2.s^{-1}$). L'introduction d'une cinétique parabolique de dissolution de l'oxyde est justifiée si la dissolution de l'oxyde est cinétiquement limitée par la diffusion du chrome dans le liquide [94]. Gheno *et al*. [115] avaient obtenu le même type d'expression pour modéliser la croissance d'une couche d'alumine sur un alliage alumino-formeur sous dépôt de CaO.

L'expression de la cinétique de dissolution est obtenue à partir de la seconde loi de Fick à une dimension avec géométrie semi-infinie, pour conditions aux limites : $C(x \to \infty, t) = 0$ et $C(x = 0, t) = S$ et pour conditions initiales $C(x > 0, t = 0) = 0$ et $C(x = 0, t = 0) = S$. La solution à la seconde loi de Fick dans ce cas est [116] :

$$C(x,t) = S\,\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad \textbf{Equation I - 45}$$

Avec $C(x,t)$ la concentration et D le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante. Dans le cas de la chromine, la cinétique de dissolution est obtenue en calculant le flux de chrome à l'interface oxyde/liquide ce qui donne avec la première loi de Fick et la solution précédente :

$$\frac{d\varepsilon^{diss}}{dt} = \frac{1}{2V_{m_{Cr_2O_3}}}\left(-D\frac{dC}{dx}\Big|_{x=0}\right) = \frac{1}{2V_{m_{Cr_2O_3}}}S\sqrt{\frac{D}{\pi t}} = \sqrt{\frac{k_d}{2t}} \qquad \textbf{Equation I - 46}$$

Avec $V_{m_{Cr_2O_3}}$ le volume molaire de la chromine. Cette équation permet de donner l'expression de k_d. Schmucker [7] a utilisé la limité de solubilité de Cr^{III} et son coefficient de diffusion pour calculer une valeur théorique de la cinétique de dissolution.

Gheno *et al*. [115,117,118] donnent une solution à l'Equation I – 44 dans le cas où l'épaisseur de la couche d'oxyde est nulle au moment de l'immersion. Cette solution est une loi parabolique de la forme (Equations I – 47 et I – 48) :

$$\varepsilon = \sqrt{2gt} \qquad \textbf{Equation I - 47}$$

$$\sqrt{2g} = \sqrt{\frac{k_d}{2} + 2k_p} - \sqrt{\frac{k_d}{2}} \qquad \textbf{Equation I - 48}$$

Schmucker [7] a comparé ce modèle à des mesures expérimentales d'épaisseur de chromine développée sur l'alliage Ni-30Cr pré-oxydé et immergé dans les liquides $25Na_2O$-$75SiO_2$ (N3S), $17Na_2O$-$22B_2O_3$-$61SiO_2$ (0,75NB2,75S) et $28Na_2O$-$12B_2O_3$-$60SiO_2$ (2,3NB5S) à 1150 °C. Pour appliquer ce modèle, la loi parabolique complète [119] a été ajustée sur les épaisseurs expérimentales pour obtenir la constante de croissance parabolique globale expérimentale g^{exp}. Cette grandeur a ensuite été comparée à la constante parabolique globale théorique calculée à partir de la valeur de k_p de l'alliage ($5\ 10^{-12}$ $cm^2.s^{-1}$) [98] et de la solubilité et du coefficient de diffusion du Cr^{III} dans ces liquides [94]. Cette méthode a montré un bon accord entre le modèle et l'expérience, cependant certains points sont à noter :

- la loi parabolique utilisée pour obtenir g^{exp} est une loi applicable dans le cas où le pré-oxyde n'est pas couvrant.

- le choix du coefficient de diffusion du Cr^{III} est discutable car à la pression d'O_2 atmosphérique Cr^{III} coexiste avec Cr^{VI}.

Une analyse mathématique permet de révéler un autre aspect oublié par l'approche ci-dessus. En considérant un pré-oxyde couvrant au moment de l'immersion, l'Equation I – 46 peut se simplifier comme suit pour une faible durée d'immersion ($t \rightarrow 0$).

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\sqrt{\frac{k_d}{2t}}$$ **Equation I - 49**

Cette approximation implique que la cinétique de formation de l'oxyde est ralentie par la présence du pré-oxyde : elle est donc plus faible que la cinétique de dissolution aux temps courts. L'épaisseur d'oxyde subit donc d'après cette théorie une diminution juste après l'immersion. Dans le cas des temps plus longs, l'approximation conduit à négliger le pré-oxyde devant l'épaisseur formée dans le liquide. L'épaisseur d'oxyde tend donc vers l'Equation I – 47, une croissance parabolique avec pour constante parabolique globale g. La Figure I – 21 présente la solution à l'Equation I – 44 obtenue par la méthode d'Euler (voir section 4.2.1.) [118]. Les deux approximations pour les temps courts et longs sont également représentées.

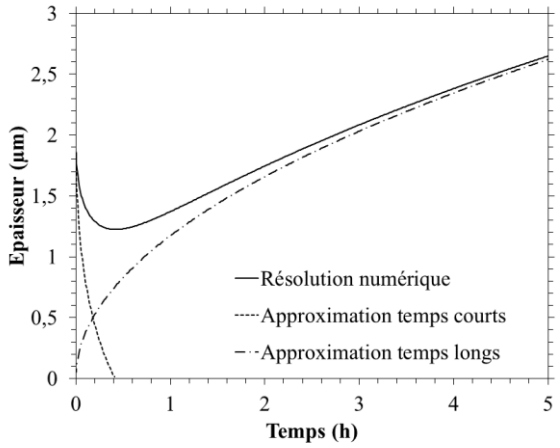


Figure I - 21 : Comparaison entre la résolution numérique (Equation I – 44), l'approximation aux temps court (Equation I – 49) et l'approximation aux temps long (Equation I – 47 – 48) : $k_p = k_d = 5\ 10^{-12}$ cm^2.s^{-1}, pré-oxyde = 2 µm.

La première constatation est que la croissance tend toujours vers la loi parabolique et ce quelles que soient les valeurs de k_p et k_d (il est à noter que $k_d > k_p$ n'implique pas une diminution de l'épaisseur d'oxyde aux temps longs). Seconde constatation, la diminution d'épaisseur aux temps courts est plus ou moins marquée en fonction de k_d et k_p. Le minimum d'épaisseur ε_{min}, obéit à la relation suivante :

$$\frac{\varepsilon_{min}^{\ 2}}{t_{min}} = \frac{2k_p^{\ 2}}{k_d}$$ **Equation I - 50**

Le minimum d'épaisseur ne peut donc valoir 0 que si k_p vaut 0. Cela implique qu'un alliage chromino-formeur ne peut pas perdre sa couche d'oxyde d'après ce modèle à moins que k_p n'atteigne une valeur nulle. Ce modèle, bien qu'il prédise la croissance parabolique de la chromine dans les liquides silicatés (fait expérimentalement constaté dans certains cas), ne permet pas de prédire le phénomène de dépassivation abordé dans la section précédente.

4. Résolution d'équations aux dérivées partielles

Cette section a pour but de présenter les méthodes numériques permettant de résoudre des équations aux dérivées partielles telles que l'on peut en rencontrer lorsque des réactions chimiques sont couplées à des phénomènes de transport de matière.

4.1. Méthodes d'intégration sur l'espace

4.1.1. Les différences finies

La méthode des différences finies est une approximation mathématique des opérateurs des dérivées spatiales [120]. Cette méthode est la forme d'approximation la plus simple en ce qui concerne les équations aux dérivées partielles (Partial Differential Equation ou PDE). L'explication suivante se base sur une géométrie spatiale simple à une dimension d'espace. L'espace est divisé en nœuds, possédant une position, sur lesquels la fonction étudiée (nommée u(x,t)) prend une valeur. Il faut définir les dérivées spatiales de u, la dérivée d'une fonction étant décrite ainsi :

$$\lim_{h\to 0} \frac{u(x+h,t)-u(x,t)}{h} = \frac{\partial u}{\partial x} \qquad \textbf{Equation I - 51}$$

Si la fonction u n'est définie que sur les nœuds de l'espace, alors l'expression ci-dessus ne s'applique qu'entre deux nœuds consécutifs.

$$\frac{u(x_{n+1},t)-u(x_n,t)}{x_{n+1}-x_n} = \frac{\partial u}{\partial x} \qquad \textbf{Equation I - 52}$$

Avec x_n la position du $n^{iéme}$ nœud. Cela permet de définir un opérateur dérivée première de la fonction u. Cet opérateur nécessite deux nœuds consécutifs : il n'est donc pas défini aux

bords d'un domaine spatial fini. Pour pallier cela, il convient de donner les conditions aux limites qui correspondent ici à la valeur de la fonction u sur des nœuds fictifs de part et d'autre du domaine comme montré sur a Figure I - 22.

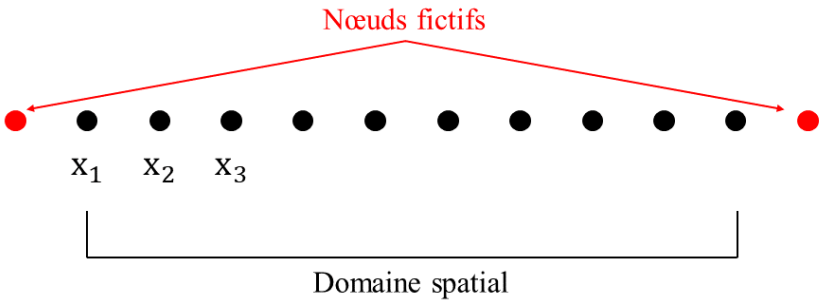


Figure I - 22 : Schéma d'un domaine spatial en différences finies.

L'application de l'Equation I – 52 une seconde fois conduit à la définition de l'opérateur dérivée seconde.

$$\frac{\left(\frac{u(x_{n-1},t)-u(x_n,t)}{x_{n-1}-x_n}-\frac{u(x_n,t)-u(x_{n+1},t)}{x_n-x_{n+1}}\right)}{\frac{1}{2}(x_{n+1}-x_{n-1})}=\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad \textbf{Equation I - 53}$$

Ce qui se simplifie en :

$$\frac{(x_n-x_{n+1})u(x_{n-1},t)-(x_{n-1}-x_{n+1})u(x_n,t)+(x_{n-1}-x_n)u(x_{n+1},t)}{\frac{1}{2}(x_{n+1}-x_{n-1})(x_{n-1}-x_n)(x_n-x_{n+1})}=\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad \textbf{Equation I - 54}$$

Il est à noter que le développement donné ici correspond à un cas général dans lequel les nœuds sont espacés de façons différentes. S'ils sont espacés de façon régulière, l'Equation I – 54 se simplifie en une forme plus courante [120]. De plus, les dérivées première et seconde peuvent facilement se mettre sous la forme de produits de matrices, ce qui peut simplifier l'écriture d'un code. Cet opérateur de dérivée seconde nécessite trois nœuds pour être réalisé.

Pour une application pratique, considérons la PDE suivante :

$$\frac{\partial u}{\partial t}=\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad \textbf{Equation I - 55}$$

La forme différences finies correspond à l'expression suivante :

$$\frac{\partial u(x_n,t)}{\partial t} = \frac{(x_n - x_{n+1})u(x_{n-1},t) - (x_{n-1} - x_{n+1})u(x_n,t) + (x_{n-1} - x_n)u(x_{n+1},t)}{\frac{1}{2}(x_{n+1} - x_{n-1})(x_{n-1} - x_n)(x_n - x_{n+1})} \quad \textbf{Equation I - 56}$$

L'opération a permis de transformer une PDE (fonction de x et t) en un système de n (nombre de nœuds) équations ordinaires (fonction de t). La résolution de la PDE revient à intégrer le système de n équations sur le temps (section 4.2.). Il est à noter que le schéma peut être écrit en dimension 2 ou 3, mais la géométrie est souvent limitée à des rectangles ou pavés droits.

4.1.2. Les volumes finis

La méthode des volumes finis est une approximation basée sur une intuition physique [121], contrairement à la méthode des différences finies qui est une approximation mathématique. La méthode des volumes finis a été développée pour résoudre des problèmes de type loi de conservation.

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{V} \cdot u) = \tau_u \quad \textbf{Equation I - 57}$$

Avec u la grandeur étudiée, $\vec{\nabla}$ l'opérateur de dérivée spatiale, $\vec{V}$ le champ de vitesse qui entraine la grandeur u et τ_u le taux de production de la grandeur u. Il est utile de noter que le terme $\vec{V} \cdot u$ représente un flux. La loi de conservation est un bilan des flux entrants et sortants d'un volume infinitésimal. Appliquée à la quantité de mouvement d'un fluide, elle permet de trouver les équations de Navier-Stokes ; sur la concentration d'un composé chimique, elle donne la seconde loi de Fick (dans ce cas $\vec{V} = -D\frac{\overrightarrow{\nabla(u)}}{u}$ avec D le coefficient de diffusion) ; dans le cas de réactions chimiques, τ_u représente la cinétique de ces réactions. L'approximation des volumes finis consiste donc à considérer le volume élémentaire infinitésimal comme de dimension finie. L'espace (3D, 2D ou 1D selon le problème à résoudre) est maillé par des formes géométriques. La fonction u prend une valeur constante dans chacun de ces volumes. La définition du flux (noté J) permet de donner le flux de u échangé entre chaque volume. L'évolution de la grandeur u dans un volume et donc donnée par la relation suivante.

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{k}^{n} \frac{S_{i/k} \cdot J_{i/k}}{V_i} = \tau_{u_i} \qquad \textbf{Equation I - 58}$$

u_i est la valeur de u dans le volume i, k est un volume voisin de i, n représente l'ensemble des volumes voisins de i, $S_{i/k}$ est la surface entre les volumes i et k, $J_{i/k}$ est le flux entre les volumes i et k, V_i est le volume (longueur^3) du volume élémentaire i et τ_{u_i} est le taux de production de la grandeur u dans le volume i.

Les avantages de cette approche sont la simplicité de sa mise en œuvre et la conservation des flux. En effet, les différences finies constituent une approximation mathématique qui peut générer des erreurs et imprécisions. Le schéma des volumes finis est une représentation physique basée sur le bilan de la grandeur étudiée. Les flux sont intrinsèquement conservatifs : la grandeur u est donc conservée par ce schéma. De plus, les géométries permises par ce schéma sont bien plus variées que les carrés et les cubes des différences finies.

Comme pour la méthode des différences finies, les volumes finis permettent de transformer une PDE fonction de la position et du temps, en un système d'équations différentielles ordinaires fonctions du temps. Un exemple de l'application de ce schéma numérique est donné dans le Chapitre II, section 4.1. pour la seconde loi de Fick en géométrie semi-infinie à une dimension.

4.2. Méthodes d'intégration sur le temps

Les méthodes des différences finies ou des volumes finis permettent de transformer les PDE en équations différentielles ordinaires (Ordinary Differential Equation ou ODE). La résolution de la PDE revient à intégrer le système d'ODE sur le temps. Les méthodes d'intégration sur le temps utilisent la même approximation de base : la méthode d'Euler explicite.

4.2.1. La méthode d'Euler

La méthode d'Euler se retrouve à partir de l'Equation I – 51. Dans le cas d'une ODE, la méthode d'Euler s'écrit comme suit :

$$u(t+\delta t) = u(t) + \left.\frac{du}{dt}\right|_t \cdot \delta t \qquad \textbf{Equation I - 59}$$

Avec δt le pas en temps (tend vers 0 dans le cas idéal). Cette formule est en réalité le développement limité de rang 1 de la fonction u. Pour intégrer le système il faut connaitre la valeur initiale de la fonction u, définir un pas δt et incrémenter le temps à chaque intégration. La précision de cette méthode dépend du pas δt qui peut être constant, défini par une fonction, ou s'adapter en fonction de la situation. La représentation graphique de ce schéma est donnée Figure I - 23.

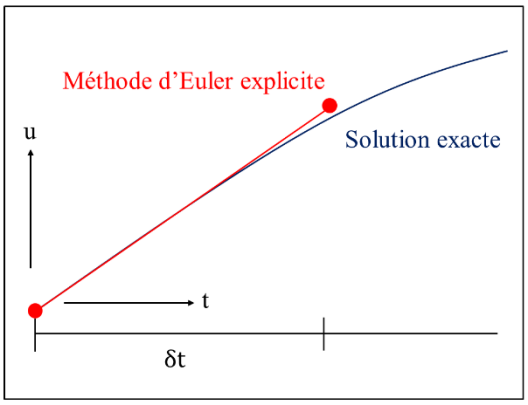


Figure I - 23 : Exemple de la méthode d'Euler explicite.

L'estimation de l'erreur induite par cette méthode peut être calculée à partir de la formule de Taylor – Lagrange.

$$\epsilon_n = u(t+\delta t) - u^{EE}(t+\delta t)$$
$$= \left.\frac{1}{2}\frac{d^2u}{dt^2}\right|_t \cdot \delta t^2 + \left.\frac{1}{6}\frac{d^3u}{dt^3}\right|_t \cdot \delta t^3 + \left.\frac{1}{24}\frac{d^4u}{dt^4}\right|_t \cdot \delta t^4 \ldots \qquad \textbf{Equation I - 60}$$

Avec u la vraie valeur de la fonction u et u^{EE} la valeur obtenue par la méthode d'Euler. Si δt est suffisamment petit, alors seul le terme δt^2 devient important. L'erreur commise par la méthode d'Euler à chaque cycle d'intégration (erreur locale) est proportionnelle à δt^2 ce qui en fait une méthode d'ordre 1 car l'erreur sur l'ensemble de l'intégration (erreur globale) est proportionnelle à δt (l'erreur globale correspond au nombre de pas réalisés multiplié par l'erreur locale). Il est important de garder en tête que les erreurs peuvent se compenser ou s'accentuer, la formule de Taylor – Lagrange ne donnant que l'ordre de l'erreur locale.

4.2.2. Les méthodes Runge - Kutta

Les méthodes de type Runge – Kutta sont des combinaisons de la méthode d'Euler. Elles se classent en fonction de leur ordre. La méthode de Runge – Kutta d'ordre 2 est une combinaison de deux méthodes d'Euler. Le pas en temps est divisé en deux, la méthode d'Euler est appliquée entre le départ et la moitié du pas δt, ce qui permet d'obtenir la pente au point d'origine et une approximation de la fonction u au milieu de l'intervalle. La pente au milieu de l'intervalle peut alors être calculée. A la fin de cette procédure on obtient deux pentes, celle au début de l'intervalle et celle au milieu. Deux possibilités sont ensuite proposées : (i) prendre la moyenne des pentes du début et du milieu de l'intervalle pour obtenir la pente approximée (schéma prédicteur – correcteur) ; (ii) prendre uniquement la pente au milieu de l'intervalle (schéma de Heun). Dans ces deux cas, la pente estimée est utilisée pour calculer la valeur de la fonction u en fin d'intervalle. Le schéma complet est donné ci-dessous.

$$u\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) = u(t) + \left.\frac{du}{dt}\right|_t \cdot \frac{\delta t}{2} \qquad \textbf{Equation I - 61}$$

Dans le cas du prédicteur – correcteur on a :

$$u(t+\delta t) = u(t) + \left(\frac{1}{2}\left.\frac{du}{dt}\right|_t + \frac{1}{2}\left.\frac{du}{dt}\right|_{t+\frac{\delta t}{2}}\right) \cdot \delta t \qquad \textbf{Equation I - 62}$$

Dans le cas de la méthode de Heun on a :

$$u(t+\delta t) = u(t) + \left.\frac{du}{dt}\right|_{t+\frac{\delta t}{2}} \cdot \delta t \qquad \textbf{Equation I - 63}$$

Dans les deux cas, l'erreur locale est proportionnelle à δt^3, ce qui en fait des méthodes d'ordre 2.

L'ordre de la méthode Runge – Kutta peut être plus élevé. Le schéma Runge – Kutta d'ordre 4 est couramment employé. Il consiste à réaliser quatre estimations de la pente en début, milieu et fin d'intervalle pour ensuite les combiner en une estimation finale. La succession d'étapes est donnée ci-dessous, l'indice après la fonction u permet de repérer l'étape, u_1 étant la valeur initiale au début de l'intervale.

$$u_2\left(t+\frac{\delta t}{2}\right)=u_1(t)+\left.\frac{du_1}{dt}\right|_t\cdot\frac{\delta t}{2} \qquad \textbf{Equation I - 64}$$

$$u_3\left(t+\frac{\delta t}{2}\right)=u_1(t)+\left.\frac{du_2}{dt}\right|_{t+\frac{\delta t}{2}}\cdot\frac{\delta t}{2} \qquad \textbf{Equation I - 65}$$

$$u_4(t+\delta t)=u_1(t)+\left.\frac{du_3}{dt}\right|_{t+\frac{\delta t}{2}}\cdot\delta t \qquad \textbf{Equation I - 66}$$

La dernière étape consiste à calculer la pente au point $u_4(t+\delta t)$. Les quatre pentes (indices 1, 2, 3, 4) sont ensuite combinées de la façon suivante :

$$u_{final}(t+\delta t)=u_1(t)+\left(\frac{1}{6}\left.\frac{du_1}{dt}\right|_t+\frac{1}{3}\left.\frac{du_2}{dt}\right|_{t+\frac{\delta t}{2}}+\frac{1}{3}\left.\frac{du_3}{dt}\right|_{t+\frac{\delta t}{2}}+\frac{1}{6}\left.\frac{du_4}{dt}\right|_{t+\delta t}\right)\cdot\delta t \qquad \textbf{Equation I - 67}$$

L'erreur locale de cette méthode est proportionnelle à δt^5, ce qui en fait une méthode d'ordre quatre. Cette méthode est plus couteuse en temps de calcul car elle nécessite quatre fois l'opération de la méthode d'Euler explicite pour un pas en temps équivalent.

4.2.3. La méthode Bulirsh - Stoer

La méthode de Bulirsh – Stoer exploite l'erreur commise par la méthode d'Euler ou encore une méthode Runge – Kutta d'ordre 2. Une estimation plus correcte de la vraie solution à une équation peut être trouvée en diminuant le pas en temps sur un même intervalle. Concrètement, cela revient à faire une première estimation avec un pas δt, une seconde avec un pas $\frac{\delta t}{2}$ et une troisième avec un pas $\frac{\delta t}{4}$: un cycle est requis par la première, deux pour la seconde et quatre pour la troisième pour un seul intervalle de temps δt. En prenant l'exemple d'une méthode d'Euler explicite, l'erreur globale diminue donc avec le pas δt. Si l'on considère la fonction u définie par l'équation ci-dessous :

$$\frac{du}{dt}=u \qquad \textbf{Equation I - 68}$$

Avec u = 1 pour t = 0, il est possible d'estimer sa valeur en t = 1 à l'aide de la méthode d'Euler. Le graphique ci-dessous représente l'évolution de u en t = 1 pour différents pas δt. La valeur pour δt = 0 correspond à la vraie solution au problème $e^1 \approx 2{,}718$.

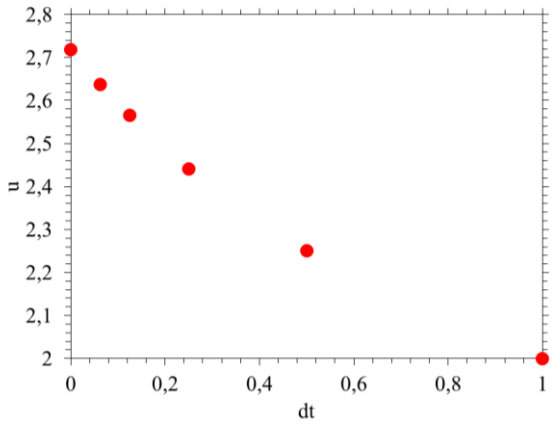


Figure I - 24 : Valeurs de u obtenues par la méthode d'Euler avec différent pas δt.

La méthode de Bulirsh – Stoer consiste à interpoler les valeurs obtenues avec un polynôme et à extrapoler ce polynôme pour δt = 0. Si les pas en temps sont suffisamment petits, un polynôme de degré 2 peut suffire pour obtenir une très bonne estimation de la fonction.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour estimer la fonction étudiée (Euler explicite, Runge – Kutta 2 …) et le nombre de points nécessaire pour extrapoler la valeur précise de la fonction peut varier, si bien que l'ordre de la méthode n'est pas simple à déterminer. Cette méthode reste l'une des plus précises pour la résolution d'ODE. Le temps de calcul et le nombre d'étapes à réaliser à chaque pas en temps peut néanmoins être un facteur limitant.

Conclusion

Au travers de ce chapitre, les différents aspects relatifs à la compréhension fine de la corrosion des alliages chromino-formeur par les silicates fondus ont été abordés. Les propriétés physiques et chimiques de ces liquides, l'oxydation des alliages chromino-formeurs et les interactions entre la chromine et le liquide ont pu être détaillés à l'aide de nombreuses ressources issues de la littérature. Trois points sont à mettre en évidence.

Tout abord le phénomène de dépassivation, pourtant expérimentalement avéré par plusieurs auteurs, ne trouve pas d'explication avec les théories et hypothèses actuelles. La meilleure compréhension de ce phénomène permettrait de mieux le prévenir et d'ainsi d'améliorer la résistance à la corrosion des alliages chromino-formeurs en contact avec les verres fondus. Il convient donc dans un premier temps, de mettre en place des méthodes expérimentales d'études de ce phénomène de façon à acquérir une meilleure connaissance de ce phénomène et éventuellement mettre en évidence le mécanisme et les paramètres influençant ce phénomène.

Le deuxième point concerne les données sur la thermochimie de la chromine et le transport du chrome dans les liquides silicatés disponibles dans la littérature. Ces données peuvent s'inscrire dans le cadre d'un modèle mathématique complet de dissolution de la chromine indispensable à la compréhension de la corrosion des alliages chromino-formeurs. L'application d'un tel modèle pourrait également permettre d'identifier les causes possibles de la dépassivation ou à défaut offrir de nouvelles pistes de réflexion. Les méthodes numériques abordées dans la dernière partie de ce chapitre ont pour objet de permettre la simulation d'un modèle mathématique complexe.

Enfin, l'utilisation conjointe de simulations et d'expérimentations permettrait le développement de nouvelles méthodes de caractérisation de la corrosion, une meilleure interprétation des résultats expérimentaux et l'acquisition de nouvelles données.

Références bibliographiques

[1] Zarzycki J. Les verres et l'état vitreux. Masson. Paris: 1982.

[2] Paul A. Chemistry of Glasses. Dordrecht: Springer Netherlands; 1982.

[3] Verres. Tech Ing n.d. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42109210-etats-de-la-matiere/download/af3600/verres.html (accessed March 26, 2020).

[4] Sun K-H. Fundamental condition of glass formation. J Am Ceram Soc 1947;30:277–281.

[5] Minaev VS, Timoshenkov SP, Oblozhko SA, Rodionov PV. Glass formation ability: Is the Rawson's" liquidus temperature effect" always effective? J Optoelectron Adv Mater 2004;6:791–798.

[6] Zachariasen WH. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. J Am Chem Soc 1932;54:3841–51. https://doi.org/10.1021/ja01349a006.

[7] Schmucker E. Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2016.

[8] Nesbitt HW, Henderson GS, Bancroft GM, Ho R. 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 2015;409:139–48. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.024.

[9] Greaves GN. EXAFS, glass structure and diffusion. Philos Mag B 1989;60:793–800.

[10] Greaves GN, Gurman SJ, Catlow CRA, Chadwick AV, Houde-Walter S, Henderson CMB, et al. A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses. Philos Mag A 1991;64:1059–1072.

[11] Greaves GN, Ngai KL. Ionic transport properties in oxide glasses derived from atomic structure. J Non-Cryst Solids 1994;172:1378–1388.

[12] Greaves GN, Ngai KL. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. Phys Rev B 1995;52:6358.

[13] Meyer A, Horbach J, Kob W, Kargl F, Schober H. Channel Formation and Intermediate Range Order in Sodium Silicate Melts and Glasses. Phys Rev Lett 2004;93. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.027801.

[14] Dupree R, Holland D, McMillan PW, Pettifer RF. The structure of soda-silica glasses: A mas NMR study. J Non-Cryst Solids 1984;68:399–410. https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90020-6.

[15] Nesbitt HW, Bancroft GM, Henderson GS, Ho R, Dalby KN, Huang Y, et al. Bridging, non-bridging and free (O2–) oxygen in Na2O-SiO2 glasses: An X-ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study. J Non-Cryst Solids 2011;357:170–80. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.031.

[16] Maekawa H, Maekawa T, Kawamura K, Yokokawa T. The structural groups of alkali silicate glasses determined from 29Si MAS-NMR. J Non-Cryst Solids 1991;127:53–64. https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90400-Z.

[17] Halter WE, Mysen BO. Melt speciation in the system Na2O–SiO2. Chem Geol 2004;213:115–23. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.036.

[18] Dietzel A. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. Z Für Elektrochem Angew Phys Chem 1942;48:9–23.

[19] Barton J, Guillemet C. Le verre: science et technologie. Les Ulis, France: EDP Sciences; 2005.

[20] Yun YH, Bray PJ. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na2O-B2O3-SiO2. J Non-Cryst Solids 1978;27:363–80. https://doi.org/10.1016/0022-3093(78)90020-0.

[21] Dell WJ, Bray PJ, Xiao SZ. 11B NMR studies and structural modeling of Na2O-B2O3-SiO2 glasses of high soda content. J Non-Cryst Solids 1983;58:1–16. https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90097-2.

[22] Fleet ME, Muthupari S. Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES. J Non-Cryst Solids 1999;255:233–41. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00386-5.

[23] Fleet ME, Muthupari S. Boron K-edge XANES of borate and borosilicate minerals. Am Mineral 2000;85:1009–21. https://doi.org/10.2138/am-2000-0716.

[24] Tammann G, Hesse W. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten. Z Für Anorg Allg Chem 1926;156:245–57. https://doi.org/10.1002/zaac.19261560121.

[25] Fulcher GS. ANALYSIS OF RECENT MEASUREMENTS OF THE VISCOSITY OF GLASSES. J Am Ceram Soc 1925;8:339–55. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.

[26] Adam G, Gibbs JH. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. J Chem Phys 1965;43:139–46. https://doi.org/10.1063/1.1696442.

[27] Macedo PB, Napolitano A. Inadequacies of Viscosity Theories for B2O3. J Chem Phys 1968;49:1887–95. https://doi.org/10.1063/1.1670321.

[28] Scherer GW. Use of the Adam-Gibbs Equation in the Analysis of Structural Relaxation. J Am Ceram Soc 1984;67:504–11. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19643.x.

[29] Hodge IM. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 6. Adam-Gibbs formulation of nonlinearity. Macromolecules 1987;20:2897–908. https://doi.org/10.1021/ma00177a044.

[30] Hodge IM. Adam-Gibbs Formulation of Enthalpy Relaxation Near the Glass Transition. J Res Natl Inst Stand Technol 1997;102:195–205. https://doi.org/10.6028/jres.102.015.

[31] Brun C. Des liquides surfondus aux verres: étude des corrélations à et hors équilibre. Thèse. Paris: 2011.

[32] Green MS. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. J Chem Phys 1954;22:398–413. https://doi.org/10.1063/1.1740082.

[33] Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. J Phys Soc Jpn 1957;12:570–86. https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570.

[34] Plimpton S, Pollock R, Stevens M. Particle-Mesh Ewald and rRESPA for Parallel Molecular Dynamics Simulations. Proc. Eighth SIAM Conf. Parallel Process. Sci. Comput., 1997.

[35] Plimpton S, Crozier P, Thompson A. LAMMPS-large-scale atomic/molecular massively parallel simulator. Sandia Natl Lab 2007;18:43.

[36] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. J Chem Phys 1984;81:511–9. https://doi.org/10.1063/1.447334.

[37] Jabraoui H, Vaills Y, Hasnaoui A, Badawi M, Ouaskit S. Effect of Sodium Oxide Modifier on Structural and Elastic Properties of Silicate Glass. J Phys Chem B 2016;120:13193–205. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b09664.

[38] Bauchy M, Guillot B, Micoulaut M, Sator N. Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas: A numerical investigation. Chem Geol 2013;346:47–56. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.035.

[39] Bauchy M, Micoulaut M. From pockets to channels: Density-controlled diffusion in sodium silicates. Phys Rev B 2011;83. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184118.

[40] Du J, Cormack AN. The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation. J Non-Cryst Solids 2004;349:66–79. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.264.

[41] Horbach J, Kob W, Binder K. Structural and dynamical properties of sodium silicate melts: an investigation by molecular dynamics computer simulation. Chem Geol 2001;174:87–101. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00309-0.

[42] Bockris JO, Mackenzie JD, Kitchener JA. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. Trans Faraday Soc 1955;51:1734–48. https://doi.org/10.1039/TF9555101734.

[43] Fluegel A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach. Glass Technol-Eur J Glass Sci Technol Part A 2007;48:13–30.

[44] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Decterov SA, Eriksson G, Hack K, et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments. Calphad 2009;33:295–311. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009.

[45] Einstein A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Ann Phys 1905;322:549–60. https://doi.org/10.1002/andp.19053220806.

[46] Sutherland W. LXXV. *A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin*. Lond Edinb Dublin Philos Mag J Sci 1905;9:781–5. https://doi.org/10.1080/14786440509463331.

[47] Eyring H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. J Chem Phys 1936;4:283–91. https://doi.org/10.1063/1.1749836.

[48] Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. Phys Rev 1931;37:405–26. https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405.

[49] Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. Phys Rev 1931;38:2265–79. https://doi.org/10.1103/PhysRev.38.2265.

[50] Pablo H, Schuller S, Toplis MJ, Gouillart E, Mostefaoui S, Charpentier T, et al. Multicomponent diffusion in sodium borosilicate glasses. J Non-Cryst Solids 2017;478:29–40. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.001.

[51] Claireaux C, Chopinet M-H, Burov E, Montigaud H, Roskosz M, Toplis MJ, et al. Influence of temperature on multicomponent diffusion in calcium and sodium aluminosilicate melts. J Non-Cryst Solids 2019;505:170–80. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.046.

[52] Guo C, Zhang Y. Multicomponent diffusion in basaltic melts at 1350 °C. Geochim Cosmochim Acta 2018;228:190–204. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.043.

[53] Ficheux M, Burov E, Cormier L, Gouillart E, Trcera N. Influence of zirconium on cation mobilities in Na2O-CaO-Al2O3-SiO2 melts: A multicomponent diffusion and XANES study. Geochim Cosmochim Acta 2020;270:394–408.

[54] Negodaev GD, Ivanov IA, Evstrop'ev KK. Diffusion of Sodium and Potassium Cations in Melts of the Na 2 OK 2 O-SiO 2 System. Elektrokhimiya 1972;8:234–238.

[55] Gupta YP, King TB. Self-diffusion of sodium in sodium silicate liquids. Trans Metall Soc AIME 1967;239:1701.

[56] Johnson JR, Bristow RH, Blau HH. Diffusion of Ions in Some Simple Glasses. J Am Ceram Soc 1951;34:165–72. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1951.tb11630.x.

[57] TRUHLARO M, Okatar V. Dissolving of vitreous SiO2 in various types of glass melts under conditions of free convection. Silikaty 1970;14:1.

[58] Rüssel C. Self diffusion of polyvalent ions in a soda-lime-silica glass melt. J Non-Cryst Solids 1991;134:169–75. https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90025-2.

[59] Rüssel C, von der Gönna G. The electrochemical series of elements in the Na2O·2SiO2 glass melt. J Non-Cryst Solids 1999;260:147–54. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00563-3.

[60] Clauβen O, Rüssel C. Self diffusion of polyvalent ions in a borosilicate glass melt. J Non-Cryst Solids 1997;215:68–74. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00036-7.

[61] Claussβen O. Diffusivities of polyvalent elements in glass melts. Solid State Ion 1998;105:289–96. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00476-1.

[62] Claußen O, Gerlach S, Rüssel C. Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. J Non-Cryst Solids 1999;253:76–83. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00345-2.

[63] von der Gönna G, Rüssel C. Diffusivity of various polyvalent elements in a Na2O·2SiO2 glass melt. J Non-Cryst Solids 2000;261:204–10. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00598-0.

[64] von der Gönna G, Rüssel C. Diffusivities of polyvalent elements in a 15Na2O·85SiO2 glass melt. J Non-Cryst Solids 2000;272:139–46. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00234-9.

[65] Lux H. "Säuren" und "Basen" im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration. Z Für Elektrochem Angew Phys Chem 1939;45:303–9.

[66] Sun K. A scale of acidity and basicity in glass. Glass Ind 1948;29:73–4.

[67] Sanderson RT. Electronegativities in inorganic chemistry. J Chem Educ 1952;29:539. https://doi.org/10.1021/ed029p539.

[68] Toop GW, Somis CS. Some New Ionic Concepts of Silicate Slags. Can Metall Q 1962;1:129–52. https://doi.org/10.1179/cmq.1962.1.2.129.

[69] Duffy JA, Ingram MD. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. J Non-Cryst Solids 1976;21:373–410.

[70] Duffy JA. A review of optical basicity and its applications to oxidic systems. Geochim Cosmochim Acta 1993;57:3961–70. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90346-X.

[71] Neudorf DA, Elliott JF. Thermodynamic properties of Na2O-SiO2-CaO melts at 1000 to 1100 °C. Metall Trans B 1980;11:607–14. https://doi.org/10.1007/BF02670140.

[72] Itoh H, Yokokawa T. Thermodynamic activity of Na2O in Na2O–SiO2–Al2O3 melt. Trans Jpn Inst Met 1984;25:879–84. https://doi.org/10.2320/matertrans1960.25.879.

[73] Abdelouhab S. Détermination de grandeurs physico-chimiques dans les verres fondus - relation avec le comportement en corrosion du chrome et d'alliage chromine-formeur. Thèse. Nancy: Universite de lorraine; 2005.

[74] Rego DN, Sigworth GK, Philbrook WO. Thermodynamic study of Na2O-SiO2 melts at 1300° and 1400 °C. Metall Trans B 1985;16:313–23. https://doi.org/10.1007/BF02679722.

[75] Chastel R, Bergman C, Rogez J, Mathieu J-C. Excess thermodynamic functions in ternary Na2O-K2O-SiO2 melts by Knudsen cell mass spectrometry. Chem Geol 1987;62:19–29. https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90053-2.

[76] Zaitsev AI, Shelkova NE, Mogutnov BM. Thermodynamics of Na2O-SiO2 melts. Inorg Mater 2000;36:529–43. https://doi.org/10.1007/BF02757949.

[77] Tsukihashi F, Sano N. Measurement of the Activity of Na2O in Na2O-SiO2Melts by Chemical Equilibration Method. Tetsu--Hagane 1985;71:815–22. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.71.7_815.

[78] Sugawara T, Shinoya K, Yoshida S, Matsuoka J. Thermodynamic mixing properties of liquids in the system Na2O-SiO2. J Non-Cryst Solids 2011;357:1390–8. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.064.

[79] Gaillard Allemand B. Etude de la corrosion de materiaux metalliques et ceramiques par le verre de confinement des dechets nucleaires fondu. Thèse. Nancy: Universite de lorraine; 2001.

[80] Lizarazu D. Comportement en oxydation à l'air et comportement électrochimique dans le verre fondu d'alliages nickel-chrome. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 1997.

[81] Schreiber HD, Wilk Jr NR, Schreiber CW. A comprehensive electromotive force series of redox couples in soda–lime–silicate glass. J Non-Cryst Solids 1999;253:68–75. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00344-0.

[82] Di Martino J, Rapin C, Berthod P, Podor R, Steinmetz P. Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 1: glass electrochemical properties and pure metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours. Corros Sci 2004;46:1849–64. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.024.

[83] Rapin C, Vilasi M, Podor R, Carton A, Gaillard-Allemand B, Berthod P, et al. Three examples of high-temperature corrosion of metals by molten glasses. Mater. Sci. Forum, vol. 461, Trans Tech Publ; 2004, p. 1125–1132.

[84] Petitjean C, Panteix PJ, Rapin C, Vilasi M, Podor R. Electrochemical Behavior of Glass Melts: Application to Corrosion Processes. Procedia Mater Sci 2014;7:101–10. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.014.

[85] Douglas RW, Nath P, Paul A. Oxygen Ion Activity and Its Influence on Redox Equilibrium in Glasses. Phys Chem Glas 1965;6:216.

[86] BAUCKE FGK, DUFFY JA. The effect of basicity on redox equilibria in molten glasses. Eff Basicity Redox Equilibria Molten Glas 1991;32:211–8.

[87] Khedim H, Podor R, Rapin C, Vilasi M. Redox-Control Solubility of Chromium Oxide in Soda-Silicate Melts. J Am Ceram Soc 2008;91:3571–9. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02692.x.

[88] Khedim H, Podor R, Panteix PJ, Rapin C, Vilasi M. Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts. J Non-Cryst Solids 2010;356:2734–41. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.045.

[89] Roeder PL, Reynolds I. Crystallization of Chromite and Chromium Solubility in Basaltic Melts. J Petrol 1991;32:909–34. https://doi.org/10.1093/petrology/32.5.909.

[90] Murata T, Torisaka M, Takebe H, Morinaga K. Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses. J Non-Cryst Solids 1997;220:139–46. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00264-0.

[91] Kim C-W, Choi K, Park J-K, Shin S-W, Song M-J. Enthalpies of Chromium Oxide Solution in Soda Lime Borosilicate Glass Systems. J Am Ceram Soc 2001;84:2987–90. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01125.x.

[92] Berry AJ, O'Neill HStC, Scott DR, Foran GJ, Shelley JMG. The effect of composition on Cr2+/Cr3+ in silicate melts. Am Mineral 2006;91:1901–8. https://doi.org/10.2138/am.2006.2097.

[93] Abdullah TK, Petitjean C, Panteix P-J, Rapin C, Vilasi M, Hussain Z, et al. Dissolution equilibrium of chromium oxide in a soda lime silicate melt exposed to oxidizing and reducing atmospheres. Mater Chem Phys 2013;142:572–9. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.055.

[94] Schmucker E, Petitjean C, Panteix P-J, Martinelli L, Ben Lagha S, Vilasi M. Correlation between chromium physicochemical properties in silicate melts and the corrosion behavior of chromia-forming alloy. J Nucl Mater 2018;510:100–8. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.059.

[95] Tammann G. Über Anlauffarben von Metallen. Z Für Anorg Allg Chem 1920;111:78–89. https://doi.org/10.1002/zaac.19201110107.

[96] Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. Z Für Phys Chem 1933;21B. https://doi.org/10.1515/zpch-1933-2105.

[97] Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. II. Z Für Phys Chem 1936;32B:447–62. https://doi.org/10.1515/zpch-1936-3239.

[98] Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Ben Lagha S, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer. Corros Sci 2016;111:474–85. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.025.

[99] Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Lagha B, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys. Corros Sci 2016;111:467–73. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.024.

[100] Holt A, Kofstad P. Electrical conductivity and defect structure of Cr2O3. I. High temperatures (>∼1000°C). Solid State Ion 1994;69:127–36. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90401-4.

[101] Hindam H, Whittle DP. Evidence for the Growth Mechanism of Cr2 O 3 at Low Oxygen Potentials. J Electrochem Soc 1983;130:1519. https://doi.org/10.1149/1.2120023.

[102] Kofstad P, Lillerud KP. On High Temperature Oxidation of Chromium: II . Properties of and the Oxidation Mechanism of Chromium. J Electrochem Soc 1980;127:2410. https://doi.org/10.1149/1.2129481.

[103] Ramanarayanan TA, Mumford JD, Chun CM, Petkovic RA. Transport through chromia films. Solid State Ion 2000;136–137:83–90. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00355-6.

[104] Tsai SC, Huntz AM, Dolin C. Growth mechanism of Cr2O3 scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. Mater Sci Eng A 1996;212:6–13. https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10173-8.

[105] Su M-Y, Simkovich G. Point Defect Structure of Chromium (III) Oxide. In: Nowotny J, Weppner W, editors. Non-Stoichiom. Compd. Surf. Grain Boundaries Struct. Defects, Dordrecht: Springer Netherlands; 1989, p. 93–113. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0943-4_7.

[106] Latu-Romain L, Mathieu S, Vilasi M, Renou G, Coindeau S, Galerie A, et al. The Role of Oxygen Partial Pressure on the Nature of the Oxide Scale on a NiCr Model Alloy. Oxid Met 2017;88:481–93. https://doi.org/10.1007/s11085-016-9670-8.

[107] Moulin P, Huntz AM, Lacombe P. Influence des phenomenes diffusionnels sur le mecanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr. Acta Metall 1980;28:745–56. https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90152-2.

[108] Berthod P. Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni–Cr Alloy. Oxid Met 2005;64:235–52. https://doi.org/10.1007/s11085-005-6562-8.

[109] Di Martino J, Rapin C, Berthod P, Podor R, Steinmetz P. Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 2: nickel and cobalt high chromium superalloys behaviour and protection. Corros Sci 2004;46:1865–81. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.025.

[110] Abdelouhab S, Rapin C, Podor R, Berthod P, Vilasi M. Electrochemical study of chromium corrosion in Na2O–xSiO2 melts. J Electrochem Soc 2007;154:C500–C507.

[111] Abdullah TK, Petitjean C, Panteix PJ, Schmucker E, Rapin C, Vilasi M. Corrosion of Pure Cr and Ni–30Cr Alloy by Soda–Lime–Silicate Melts: Study of Simplified Systems. Oxid Met 2016;85:3–16. https://doi.org/10.1007/s11085-015-9571-2.

[112] Abdullah TK. Study of the redox and acid-base properties of soda-lime silicate glass : appliacation to the high temperature corrosion of the Ni-based alloys and ceramic materials. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2013.

[113] Xu Y, Yan J, Sun F, Ikeda A, Gu Y. Effect of further alloying elements on corrosion resistance of Ni-Cr alloys in molten glass. Corros Sci 2016;112:647–656.

[114] Carton A, Rapin C, Podor R, Berthod P. Corrosion of chromium in glass melts. J Electrochem Soc 2006;153:B121–B127.

[115] Gheno T, Meier GH, Gleeson B. High Temperature Reaction of MCrAlY Coating Compositions with CaO Deposits. Oxid Met 2015;84:185–209. https://doi.org/10.1007/s11085-015-9550-7.

[116] Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford university press; 1979.

[117] Gheno T, Gleeson B. Kinetics of Al2O3-Scale Growth by Oxidation and Dissolution in Molten Silicate. Oxid Met 2017;87:527–39. https://doi.org/10.1007/s11085-016-9686-0.

[118] Gheno T, Lindwall G. On the Simulation of Composition Profiles in NiCoCrAl Alloys During Al2O3 Scale Growth in Oxidation and Oxidation–Dissolution Regimes. Oxid Met 2019;91:243–57. https://doi.org/10.1007/s11085-018-9877-y.

[119] Monceau D, Pieraggi B. Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves. Oxid Met 1998;50:477–93. https://doi.org/10.1023/A:1018860909826.

[120] Spiteri P. Méthode des différences finies pour les EDP d'évolution. Tech Ing 2002.

[121] Despres B, Seguin N. Schémas numériques des volumes finis. Tech Ing 2012.

Chapitre II : Matériels et méthodes 67

1. Elaboration des matériaux 67

1.1. L'alliage Ni-30Cr 67

1.2. Les verres d'oxyde 68

2. Montages expérimentaux 70

2.1. Electrochimie dans les liquides silicatés à haute température 70

2.1.1. Montage expérimental 70

2.1.2. Principe de la mesure de potentiel 74

2.2. Protocole d'immersion des essais de dépassivation 79

2.3. Essais de dissolution de la chromine 80

3. Techniques de caractérisation 81

3.1. Diffraction des rayons X 81

3.2. Préparations métallographiques 82

3.3. Caractérisation par microscopie électronique 82

3.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 82

3.3.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET) 83

3.3.3. Microsonde de Castaing 83

4. Méthodes numériques de résolution des équations aux dérivées partielles 84

4.1. Formalisme des volumes finis 84

4.2. Intégration sur le temps 88

4.3. Essai du solveur 88

Conclusion 90

Références bibliographiques 91

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre est dédié à la description des méthodes d'élaboration des matériaux utilisées dans ce travail de thèse. La synthèse et les caractéristiques de l'alliage et des verres de silice sont abordées dans une première partie. Les montages expérimentaux utilisés pour déterminer la résistance à la corrosion de l'alliage par les liquides silicatés ainsi que les techniques d'analyses sont ensuite abordées. Les méthodes numériques sont détaillées dans la dernière partie.

1. Elaboration des matériaux

1.1. L'alliage Ni-30Cr

L'alliage utilisé dans cette étude et un chromino-formeur base nickel largement étudié au laboratoire [1,2] : il s'agit du binaire Ni-30%massCr. Cet alliage est monophasé de structure cubique à faces centrées. Il a été élaboré par fusion inductive haute fréquence de chrome pur (Alfa Aesar chromium pieces, 3 – 8 mm, 99.99%) et de nickel pur (Alfa Aesar nickel shot, 3 – 25 mm, 99.95%). 40 à 50 g de métaux ont été utilisés à chaque fusion. La première étape de l'élaboration consiste en un préchauffage, sans atteindre la fusion, sous vide primaire (environ 10^{-3} atm), de façon à dégazer les réactifs. L'argon est ensuite injecté dans le réacteur jusqu'à atteindre une pression de 800 mbar. Deux étapes de fusion de 3 minutes chacune sont ensuite réalisées de façon à assurer l'homogénéité de l'alliage. Durant la seconde fusion, l'alliage fondu est aspiré dans un tube de silice (diamètre interne : 6 mm ; longueur : 250 mm) à l'aide d'une pompe primaire. Le schéma du montage est présenté en Figure II - 1. La solidification lente de l'alliage permet le développement de grains de plusieurs centaines de µm à la surface des barreaux. Le refroidissement se produisant de la surface vers l'intérieur du barreau, il permet la formation de grains colonnaires comme le montre la vue en coupe après attaque chimique (Figure II – 2). Les barreaux d'alliage sont coupés à l'aide d'une micro-tronçonneuse avec une lame bakéline puis usinés à l'aide d'un tour de façon à obtenir des échantillons de diamètre 5.5 mm et de longueur 25 mm. Ils sont ensuite polis au papier SiC P1200 et nettoyés à l'éthanol.

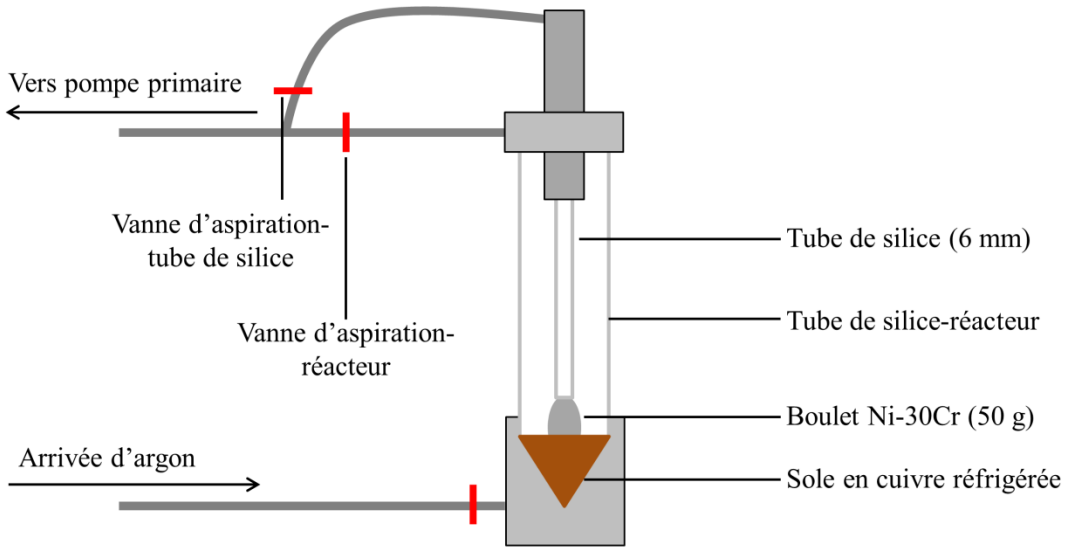


Figure II - 1 : Schéma du montage de fusion haute fréquence utilisé pour l'élaboration des barreaux d'alliage Ni-30Cr.

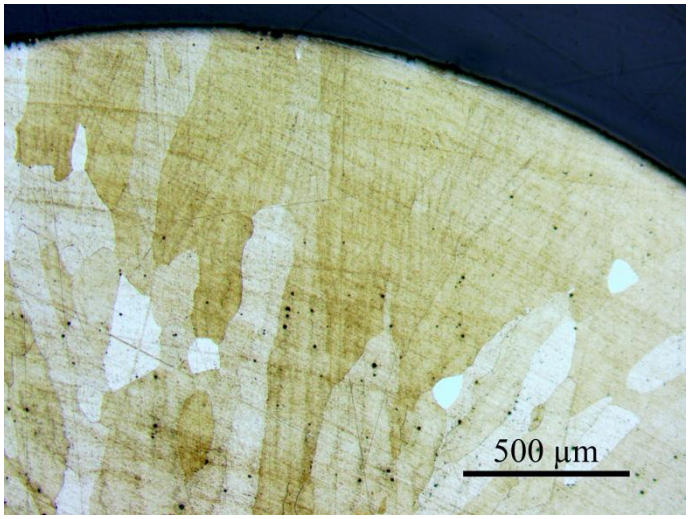


Figure II - 2 : Vue en section d'un barreau d'alliage Ni-30Cr après attaque chimique (HCl/H_2O_2 95/5) au microscope optique.

1.2.Les verres d'oxyde

Ce travail de thèse a porté sur des compositions simplifiées de verre de silice. Dans cette optique, deux familles de verres ont été retenues :

- Le système binaire Na_2O-SiO_2 du fait des nombreuses études portant sur la viscosité, l'oxo basicité et la structure de ce système (voir Chapitre I).

- Le système ternaire Na_2O-SiO_2-B_2O_3 qui s'apparente aux verres de confinement des déchets nucléaires (par exemple le verre R7T7 [3]).

Les compositions sélectionnées doivent également être liquides ou vitreux dans la gamme de température d'étude (900 °C à 1330 °C). Les compositions des 5 verres utilisés ainsi que leur basicité optique et leur densité sont données dans le Tableau II – 1.

Tableau II - 1 : Composition, basicité optique et densité des verres de silice utilisés.

Verre	N2S	N2,5S	N3S	0,75NB2,75S	2,3NB5S
Na_2O (%mol.)	33,33	28,57	25,00	16,67	27,71
B_2O_3 (%mol.)	-	-	-	22,22	12,05
SiO_2 (%mol.)	66,66	71,43	75,00	61,11	60,24
Basicité optique [4]	0.61	0.59	0,57	0,52	0,56
Densité (20 °C) [5]	2,49	2,46	2,43	2,42	2,59

Les verres ont été élaborés au Centre Européen de Recherche et de Formation aux Arts Verriers (CERFAV) à Vanne-le-Châtel, à partir de poudre de silice amorphe (SiO_2), d'acide borique (H_3BO_3) et de carbonate de sodium (Na_2CO_3). Le mélange de poudres a subi un traitement thermique qui conduit à un dégagement de CO_2 et H_2O et à l'obtention de la phase liquide. Le liquide est ensuite trempé sous air de façon à obtenir la phase vitreuse. Le verre N2,5S a été préparé par mélange des verres N2S et N3S.

Les oxydes Na_2O, B_2O_3 et SiO_2 sont représentés respectivement par les lettres N, B et S dans la dénomination des verres. La composition molaire est indiquée par le nombre situé devant l'oxyde. Par convention, le système Na_2O-SiO_2 est donné pour 1 mol de d'oxyde Na_2O, et 1 mol d'oxyde B_2O_3 pour le système Na_2O-B_2O_3-SiO_2.

Deux propriétés permettent de caractériser l'agressivité d'un verre : tout d'abord ses propriétés chimiques - ou plus précisément son oxo-basicité - exprimées à l'aide de la basicité optique, et les propriétés de transport exprimées à l'aide de la viscosité. La Figure II – 3 représente les viscosités des 5 compositions de liquide en fonction de la température calculées à l'aide du logiciel FactSage [6].

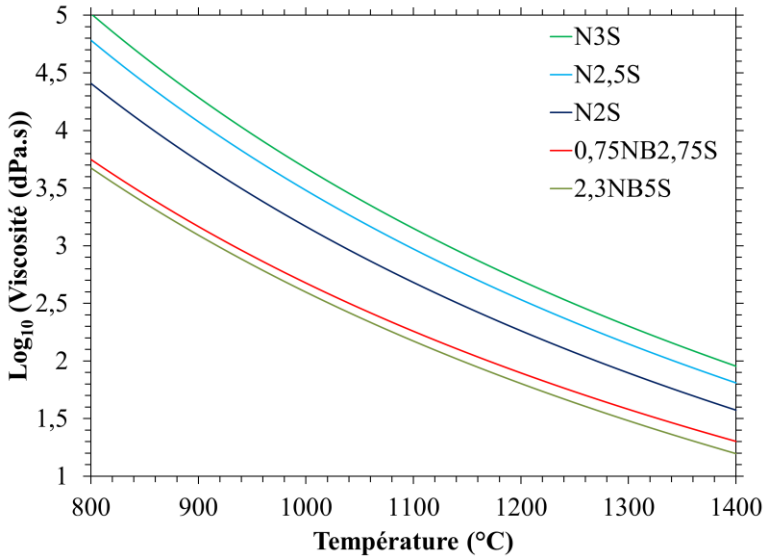


Figure II - 3 : Evolution de la viscosité des 5 compositions de liquides silicatés en fonction de la température calculée avec le logiciel FactSage [6].

Les 5 compositions sélectionnées peuvent finalement être classées de la façon suivante :

Tableau II - 2 : Comparaison des propriétés physico-chimiques des verres de l'étude

Verre	Basicité	Fluidité
N2S	++++	+++
N2,5S	+++	++
N3S	++	+
0,75NB2,75S	+	++++
2,3NB5S	++	++++

De façon générale, plus un verre est fluide et basique, plus il est potentiellement corrosif.

2. Montages expérimentaux

2.1.Electrochimie dans les liquides silicatés à haute température

2.1.1. Montage expérimental

Le montage utilisé dans le cadre de mesures électrochimiques en milieu liquide silicaté à haute température est schématisé en Figure II – 4. Il s'agit d'un montage à 3 électrodes mis en place dans un four à toit percé de façon à permettre le passage des électrodes [7,8]. Le verre

est placé dans un creuset de platine de diamètre 110 mm et hauteur 90 mm et fondu une première fois (T > 1000°C). Classiquement, 600 g de verre sont utilisés de manière à garantir une hauteur de verre après fusion de l'ordre de 2,5 cm dans le creuset. La différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de travail (matériau étudié) et une électrode de comparaison dont le potentiel est constant pour une température et une composition de verre donnée. La troisième électrode est nécessaire pour assurer la fermeture du circuit électrique tout en évitant le passage du courant par l'électrode de référence, ce qui aurait pour effet de modifier son potentiel. Cette troisième électrode est la contre électrode. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode.

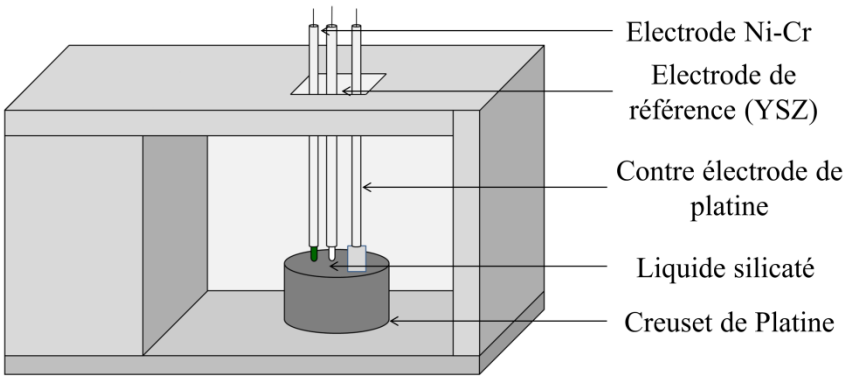


Figure II - 4 : Schéma du montage utilisé pour les mesures électrochimiques en milieu silicate fondu.

L'élaboration des trois électrodes est détaillée ci-dessous.

Electrode de travail

L'électrode de travail est le siège des réactions d'oxydo-réduction étudiées. Il peut s'agir d'une électrode inerte ou non. Dans le cas d'une électrode inerte, la réaction red/ox est propre au milieu dans lequel est immergée l'électrode. Dans le cas contraire, la nature de l'électrode de travail intervient dans les réactions red/ox, c'est par exemple le cas de la corrosion d'un matériau. Dans ce travail, les deux types d'électrodes de travail ont été utilisés : une électrode de platine inerte pour la caractérisation du liquide silicaté et l'étude de l'oxygène (O_2) dissout, et une électrode d'alliage Ni-30Cr pour l'étude en corrosion de l'alliage.

L'électrode de travail en platine se compose d'un fil de platine (diamètre : 1 mm ; longueur : 25 mm), soudé à un fil de platine (diamètre : 0,5 mm) qui assure le contact électrique

entre l'électrode et le potentiostat. Ce fil de platine est placé dans une gaine bifilaire en mullite (SiO_2-$3Al_2O_3$) (diamètre externe : 5,5 mm) elle-même placée dans un tube de mullite (diamètre externe : 10 mm ; diamètre interne : 6 mm). L'ensemble est scellé à l'aide d'un ciment d'alumine (Resbond 989FS) de façon à éviter la pénétration du liquide dans le tube de mullite. La longueur de fil de platine pouvant être immergée est d'environ 10 mm. Le schéma d'une électrode de travail en platine est présenté en Figure II – 5.

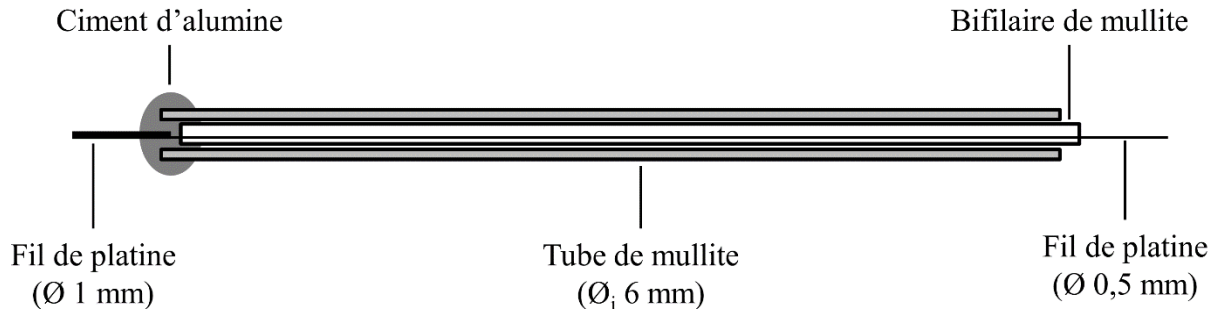


Figure II - 5 : Schéma d'une électrode de travail en platine.

L'électrode de travail en alliage Ni-30Cr est réalisée de la même façon que l'électrode de platine. Le fil de platine est remplacé par un barreau d'alliage (diamètre : 5,5 mm ; longueur 25 mm) préalablement poli au papier SiC P1200 pour s'assurer de la reproductibilité de l'état de surface, et taillé de façon à pouvoir enrouler et souder le fil de platine assurant le contact électrique. Le ciment d'alumine est utilisé pour sceller l'électrode et s'assurer ainsi que le liquide silicaté n'entrera pas en contact avec le fil de platine ce qui conduirait à un couplage galvanique entre le platine et l'alliage. Le schéma de cette électrode est présenté en Figure II – 6.

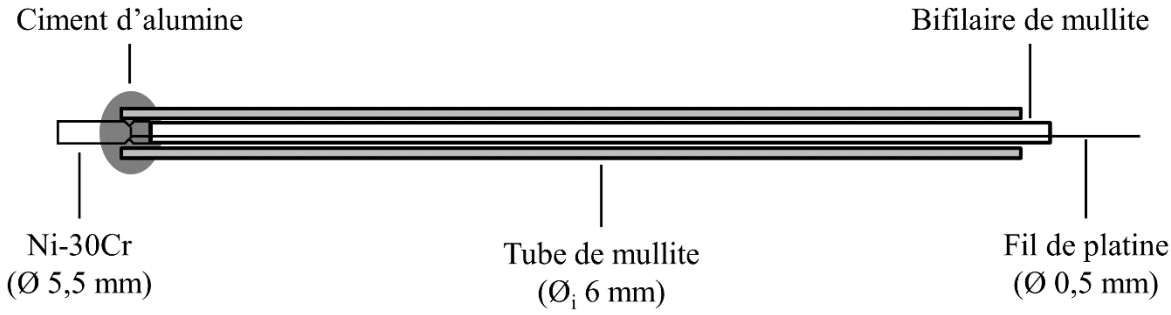


Figure II - 6 : Schéma d'une électrode de travail en alliage Ni-30Cr.

Electrode de référence

L'électrode de référence classiquement utilisée en milieu silicate fondu est la zircone stabilisée à l'yttrine (Yttria Stabilized Zircona ou YSZ) comportant 8% d'yttrine. Ce matériau présente une bonne résistance aux chocs thermiques ainsi qu'une forte conductivité des ions O^{2-} à haute température [9,10]. Cette dernière propriété permet à la zircone de prendre un potentiel imposé par le couple O_2(atmosphère)/O^{2-}(verre). Le calcul du potentiel pris par cette électrode est détaillé dans la section 2.1.2.

L'électrode de zircone se compose d'un barreau de zircone (diamètre : 5,5 mm ; longueur 25 mm) taillé à l'aide d'une scie à lame diamantée de façon à pouvoir y enrouler le fil de platine relié à l'appareil d'acquisition. Une laque de platine est utilisée pour assurer la conduction électrique entre la zircone et le fil. Le schéma de l'électrode est présenté en Figure II – 7.

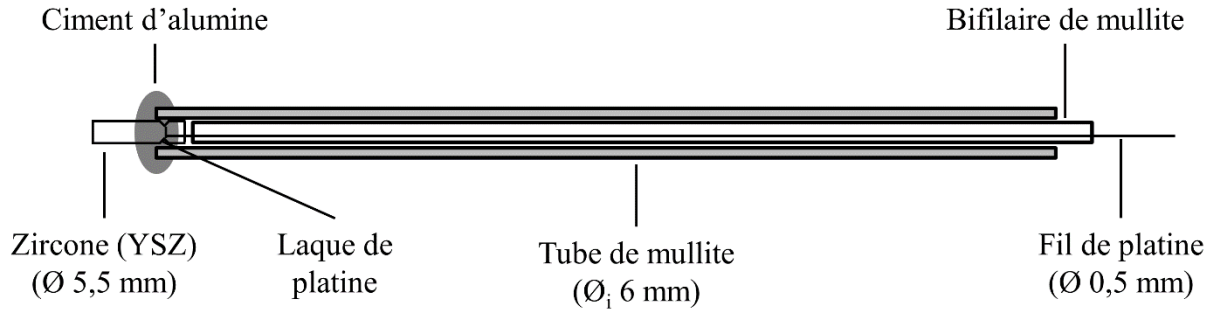


Figure II - 7 : Schéma d'une électrode de référence en zircone.

Contre électrode

La contre électrode est une plaque de platine d'environ 5 cm² de surface. Cette dernière est soudée à un fil de platine de diamètre 0,5 mm placé dans une gaine bifilaire. Le schéma de l'électrode est présenté en Figure II – 8.

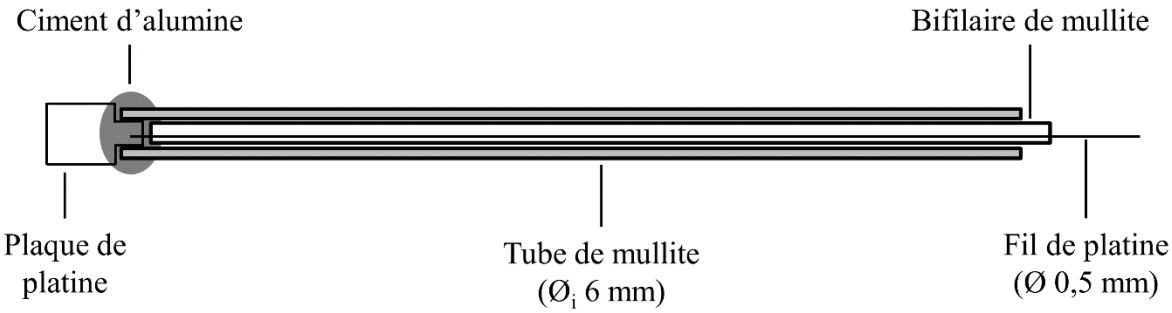


Figure II - 8 : Schéma d'une contre électrode en platine.

2.1.2. Principe de la mesure de potentiel

D'un point de vue fondamental, la différence de potentiel mesurée correspond à la différence entre le potentiel de Galvani du fil conducteur relié à l'électrode de travail et celui du fil conducteur relié à l'électrode de référence [11]. La différence de potentiel peut s'écrire à partir du potentiel électrochimique des électrons dans les deux fils.

Dans cette équation, $\tilde{\mu}_i^j$ représente le potentiel électrochimique en J.mol^{-1} d'une espèce

$$\tilde{\mu}_i^j = \mu_i^j + Z_i \Phi^j \qquad \textbf{Equation II - 1}$$

chimique i dans une phase j, μ_i^j est son potentiel chimique en J.mol^{-1}, Z_i est sa charge électrique en C.mol^{-1} et Φ^j est le potentiel de Galvani en V de la phase j.

Le postulat de l'équilibre thermodynamique conduit à l'expression suivante pour une même espèce chimique i à l'interface entre deux milieux j et k.

$$\tilde{\mu}_i^j = \tilde{\mu}_i^k \qquad \textbf{Equation II - 2}$$

Dans le cas de la mesure du potentiel de corrosion, il nous faut appliquer les Equations II – 1 et II – 2 pour l'électrode de référence, puis pour l'électrode de travail en alliage Ni-30Cr ou en platine.

Cas de l'électrode de référence (comparaison) en zircone

La chaine électrochimique de l'électrode de zircone peut se schématiser de la façon suivante.



Figure II - 9 : Chaine électrochimique de l'électrode de référence en zircone yttriée.

Le potentiel de cette électrode peut être calculé en appliquant le principe de l'équilibre thermodynamique aux différents points de la chaine. La réaction chimique intervenant au niveau du contact platine/zircone est une réaction red/ox entre l'oxygène (O_2) contenu dans l'atmosphère et les ions O^{2-} de la zircone.

$$\frac{1}{2}{O_2}^{\mathrm{Atm}} + 2e^{-\mathrm{YSZ}} \Leftrightarrow {O^{2-}}^{\mathrm{YSZ}} \qquad \textbf{Equation II - 3}$$

L'équilibre thermodynamique conduit à l'égalité suivante entre les potentiels électrochimiques.

$$\frac{1}{2}{\mu_{O_2}}^{\mathrm{Atm}} + 2{\tilde{\mu}_{e^-}}^{\mathrm{YSZ}} = {\tilde{\mu}_{O^{2-}}}^{\mathrm{YSZ}} \qquad \textbf{Equation II - 4}$$

La conductivité de la zircone yttriée étant majoritairement ionique, des variations de potentiel de Galvani dans la zircone génèrent un flux d'ions O^{2-} qui annule les variations de potentiel. Cela implique que l'équilibre thermodynamique dans la zircone impose un potentiel électrochimique des ions O^{2-} constant.

Au niveau du contact entre la zircone yttriée et le verre, on trouve un potentiel de jonction résultant de l'équilibre entre les ions O^{2-} dans la zircone yttriée et dans le verre.

$${\tilde{\mu}_{O^{2-}}}^{\mathrm{Verre}} = {\tilde{\mu}_{O^{2-}}}^{\mathrm{YSZ}} \qquad \textbf{Equation II - 5}$$

Ainsi, en utilisant l'Equation II – 2 pour les électrons de la zircone et du fil de platine ainsi que l'Equation II – 4 et l'Equation II – 5, on peut exprimer le potentiel électrochimique des électrons du fil de platine de la façon suivante.

$${\tilde{\mu}_{e^-}}^{\mathrm{Pt(1)}} = \frac{1}{2}{\tilde{\mu}_{O^{2-}}}^{\mathrm{Verre}} - \frac{1}{4}{\mu_{O_2}}^{\mathrm{Atm}} \qquad \textbf{Equation II - 6}$$

Cas de l'électrode de travail en platine

Une fois immergé dans le liquide silicaté, une réaction red/ox intervient entre les ions O^{2-} du liquide et l'oxygène O_2 dissout.

$$\frac{1}{2}{O_2}^{\text{Verre}} + 2e^{-\text{Pt(2)}} \Leftrightarrow {O^{2-}}^{\text{Verre}} \qquad \textbf{Equation II - 7}$$

L'équilibre thermodynamique implique l'égalité des potentiels électrochimiques des produits et des réactifs. On arrive finalement à l'expression suivante pour le potentiel électrochimique des électrons du fil de platine.

$${\tilde{\mu}_{e^-}}^{\text{Pt(2)}} = \frac{1}{2}{\tilde{\mu}_{O^{2-}}}^{\text{Verre}} - \frac{1}{4}{\mu_{O_2}}^{\text{Verre}} \qquad \textbf{Equation II - 8}$$

La différence de potentiel entre le fil de platine relié à l'électrode de travail en platine et celui relié à l'électrode de référence peut être déduit à partir de l'Equation II – 1.

$$\Delta E_{\text{Pt/Ref}} = -\frac{1}{F}\left({\tilde{\mu}_{e^-}}^{\text{Pt(2)}} - {\tilde{\mu}_{e^-}}^{\text{Pt(1)}}\right) \qquad \textbf{Equation II - 9}$$

L'expression de la différence de potentiel peut être obtenue en développant les expressions du potentiel électrochimique des électrons dans les deux fils de platine à partir de l'Equation II – 6 et l'Equation II – 8.

$$\Delta E_{\text{Pt/Ref}} = -\frac{1}{F}\left(\frac{1}{4}{\mu_{O_2}}^{\text{Atm}} - \frac{1}{4}{\mu_{O_2}}^{\text{Verre}}\right) \qquad \textbf{Equation II - 10}$$

Dans laquelle ΔE est la différence de potentiel en V et F est la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}). Le potentiel chimique peut alors se développer en introduisant la notion d'activité.

$${\mu_i}^j = {\mu^0}_i^j + \text{RTLn}\left({a_i}^j\right) \qquad \textbf{Equation II - 11}$$

Dans cette expression, ${\mu^0}_i^j$ est le potentiel chimique standard d'une espèce chimique i dans une phase j, R est la constante des gaz parfaits en J.mol^{-1}.K^{-1}, T est la température en K et ${a_i}^j$ est l'activité d'une espèce chimique i dans une phase j.

La différence de potentiel prend alors l'expression suivante.

$$\Delta E_{Pt/Ref} = \Delta E^{0}_{Pt/Ref} + \frac{RT}{4F} Ln\left(\frac{{a_{O_2}}^{Verre}}{{a_{O_2}}^{Atm}}\right) \qquad \textbf{Equation II - 12}$$

Ainsi l'électrode de travail en platine permet une mesure de l'activité en oxygène dans le verre. Ce type de dispositif a déjà fait l'objet d'études [12–15].

Electrode en alliage Ni-30Cr

Dans le cas de l'alliage Ni-30Cr, il faut prendre en compte la formation de la couche de chromine. La chaine électrochimique associée à cette électrode est donnée ci-dessous.



Figure II - 10 : Chaine électrochimique de l'électrode de travail en alliage Ni-30Cr.

Entre l'alliage et la chromine, on a la réaction d'oxydation du chrome de l'alliage en chrome III dans la chromine.

$$Cr^{Ni-30Cr} \Leftrightarrow {Cr^{III}}^{Cr_2O_3} + 3e^{-Cr_2O_3} \qquad \textbf{Equation II - 13}$$

$$\mu_{Cr}{}^{Ni-30Cr} = \tilde{\mu}_{{Cr^{III}}}{}^{Cr_2O_3} + 3\tilde{\mu}_{e^-}{}^{Cr_2O_3} \qquad \textbf{Equation II - 14}$$

L'espèce ${Cr^{III}}^{Cr_2O_3}$ correspond au chrome interstitiel dont le gradient de concentration à travers l'oxyde assure la croissance de l'oxyde [16,17] (voir Chapitre I).

A l'interface chromine/verre intervient une réaction liée à la dissolution de la chromine dans le liquide [18,19]. Toutefois, cette réaction de nature acido-basique (voir chapitre I) ne fait pas intervenir les électrons de la chromine. La réaction de réduction de l'oxygène du liquide en oxygène –II dans la chromine fait en revanche intervenir les électrons de la chromine.

$$\frac{1}{2}{O_2}^{Verre} + 2e^{-Cr_2O_3} \Leftrightarrow {O^{-II}}^{Cr_2O_3} \qquad \textbf{Equation II - 15}$$

$$\frac{1}{2}{\mu_{O_2}}^{Verre} + 2\tilde{\mu}_{e^-}{}^{Cr_2O_3} = {\tilde{\mu}_{O^{-II}}}^{Cr_2O_3} \qquad \textbf{Equation II - 16}$$

En supposant une grande conductivité électronique de la chromine à haute température, le potentiel électrochimique des électrons dans cette dernière devient constant au travers de la couche. On peut également supposer que le potentiel électrochimique des ions O^{-II} reste constant au travers de la couche d'oxyde car il est probable qu'il s'agisse d'oxygène structural (la position interstitielle de l'oxygène étant peu stable dans les oxydes).

Ainsi, le potentiel électrochimique dans le fil de platine peut s'écrire de 2 façons en appliquant l'Equation II – 2 avec l'Equation II – 14 ou l'Equation II – 16 :

$$\tilde{\mu}_{e^-}{}^{Pt(3)} = \frac{1}{3}{\mu_{Cr}}^{Ni-30Cr} - \frac{1}{3}{\tilde{\mu}_{Cr^{III}}}^{Cr_2O_3} \qquad \textbf{Equation II - 17}$$

$$\tilde{\mu}_{e^-}{}^{Pt(3)} = \frac{1}{2}{\tilde{\mu}_{O^{-II}}}^{Cr_2O_3} - \frac{1}{4}{\mu_{O_2}}^{Verre} \qquad \textbf{Equation II - 18}$$

Ces deux expressions sont équivalentes. La différence de potentiel entre l'électrode de travail en alliage Ni-30Cr et l'électrode de référence en zircone yttriée devient alors :

$$\Delta E_{NiCr/Ref} = \Delta E1^0_{NiCr/Ref} - \frac{RT}{4F}Ln\left(\frac{{a_{O_2}}^{Atm}}{{a_{O^{2-}}}^{Verre}}\right) + \frac{RT}{3F}Ln\left(\frac{{a_{Cr^{III}}}^{Cr_2O_3}}{{a_{Cr}}^{Ni-30Cr}}\right) \qquad \textbf{Equation II - 19}$$

$$\Delta E_{NiCr/Ref} = \Delta E2^0_{NiCr/Ref} - \frac{RT}{4F}Ln\left(\frac{{a_{O_2}}^{Atm}}{{a_{O^{2-}}}^{Verre}}\right) + \frac{RT}{4F}Ln\left({a_{O_2}}^{Verre}\right) \qquad \textbf{Equation II - 20}$$

Les Equations II – 19 et II – 20 sont égales. Dans l'expression ci-dessus, ${a_{O_2}}^{Verre}$ correspond à l'activité en oxygène dans le liquide silicaté au niveau de l'interface chromine/liquide. Cette grandeur peut prendre des valeurs différentes de celles au cœur du verre du fait de la consommation d'oxygène causée par l'oxydation de l'alliage.

Le potentiel de corrosion de l'alliage mesuré dans ces conditions dépend en théorie de la quantité d'oxydant disponible dans le milieu extérieur. Bien que ce développement soit purement théorique, des études antérieures telles que les travaux de la thèse Gaillard-Allemand

[20] montrent bel et bien que le potentiel de corrosion d'un alliage chromino-formeur est plus faible lorsque le liquide silicaté est équilibré sous atmosphère d'argon.

L'Equation II – 19 implique l'activité en Cr^{III} dans l'oxyde. Or, cette espèce a été identifiée comme responsable de la formation de l'oxyde de chrome sur l'alliage Ni-30Cr [16,17]. Cela implique qu'une faible concentration (ou activité) en Cr^{III} dans l'oxyde implique une faible vitesse de formation (à coefficient de diffusion identique). Ainsi, le potentiel de corrosion de l'alliage peut théoriquement informer sur la cinétique de formation de l'oxyde.

2.2.Protocole d'immersion des essais de dépassivation

Un protocole d'étude de la dépassivation a été développé à partir de protocoles utilisés dans des études antérieurs [21,22]. Les essais consistent en une pré-oxydation sous air de l'alliage étudié à 1000 °C pendant 2 h, suivi d'une immersion avec suivi du potentiel de corrosion et augmentation de la température à 5 °C/h. Lorsque la température atteint 1200 °C, la vitesse de rampe en température est augmentée à 10 °C/h jusqu'à 1300 °C. La dépassivation est mesurée lorsque le potentiel de corrosion de l'alliage chute à une valeur inférieure à 1100 mV/Ref, ce qui correspond au couple Cr^0/Cr^{II} [23]. La stabilité de la couche de chromine (Cr^{III}) est alors impossible.

Le choix d'une vitesse de rampe en température lente a été motivé par la volonté d'assurer l'équilibre chimique et thermique à chaque valeur de température et ainsi de s'affranchir des effets cinétiques. Cependant, Schmucker a montré dans ses travaux de thèse [1] que la couche d'oxyde continuait de croître sur l'alliage lorsque celui-ci est immergé dans le liquide silicaté. Ainsi, une rampe en température faible implique une durée d'immersion longue et donc une possible modification importante de l'épaisseur ou de la microstructure de l'oxyde. De fait, l'équilibre chimique ne peut être assuré pendant la rampe en température car une couche d'oxyde de forte épaisseur nécessitera une durée plus longue pour se dissoudre entièrement. La dépassivation de l'alliage sera alors constatée à plus haute température. Les effets cinétiques ne pourront être évités. De fait, la rampe en température est un paramètre à étudier pour s'assurer de la fiabilité des résultats.

Ainsi, le protocole choisi consiste en une pré-oxydation sous air de l'alliage Ni-30Cr (poli au papier SiC P1200), monté en électrode de travail, au-dessus du bain de verre à une température de 942 °C pour une durée de 64 h, conditions permettant d'établir une couche de

chromine de 2 – 3 µm d'épaisseur [16,17]. L'électrode de travail en alliage, l'électrode de référence et la contre électrode sont immergées à la fin de l'étape de pré-oxydation. La mesure du potentiel de corrosion de l'alliage est alors démarrée de même que la rampe en température. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type S (Pt/Pt-10%Rh) au-dessus et dans le bain de verre. L'expérience est stoppée lorsque le potentiel de corrosion chute en deçà de -1100 mV/Ref ou lorsque la température atteint 1330 °C (quelques dizaines de °C sous les 1370 °C correspondant à la température de fusion de l'alliage Ni-30Cr et également température maximale pour l'utilisation de la mullite). L'électrode de travail est ensuite trempée sous air avant d'être mise en résine. Certains échantillons sont trempés avant la mesure de la dépassivation. Ces derniers sont également mis en résine afin d'être caractérisés par microscopie électronique. Le protocole des essais de dépassivation est présenté en Figure II – 11.

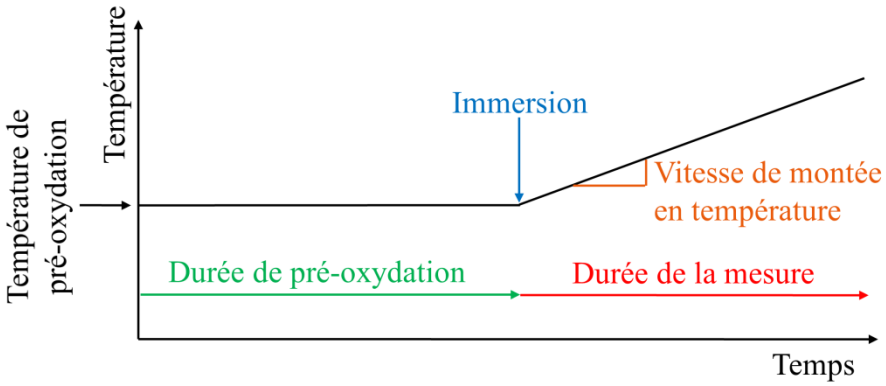


Figure II - 11 : Schéma du protocole des essais de dépassivation.

Dans ce protocole, trois paramètres peuvent être modifiés : l'épaisseur du pré-oxyde, la température d'immersion de l'échantillon, et la vitesse de montée en température.

2.3.Essais de dissolution de la chromine

Un montage a été développé de façon à étudier la dissolution de la chromine ainsi que le profil de concentration du chrome dans le liquide silicaté. Des barreaux d'alliage Ni-30Cr polis au papier SiC P1200 ont été scellés dans le dispositif en mullite présenté en Figure II –

12.

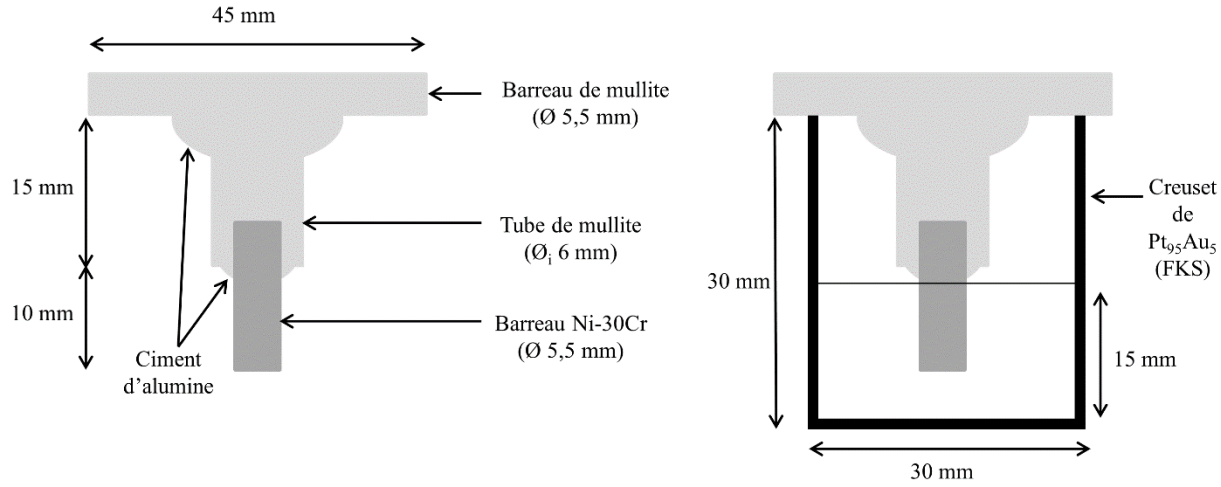


Figure II - 12 : Schéma du montage utilisé pour l'étude de la dissolution de la chromine.

L'échantillon est oxydé sous air pendant 24 h à 1150 °C de façon à développer une couche d'oxyde d'une dizaine de micromètres d'épaisseur [16,17]. Le creuset de platine (diamètre : 30 mm ; hauteur 30 mm) contenant 15g de verre est chauffé à 1150 °C pendant 1 h avant l'immersion de l'échantillon de façon à assurer l'équilibre thermique et chimique du liquide. L'échantillon est ensuite immergé pendant 1, 2 ou 4 heures. L'ensemble échantillon et creuset est ensuite trempé. L'échantillon pris dans le verre est retiré du creuset de platine pour être mis en résine avant d'être découpé et à l'aide d'une micro–tronçonneuse de façon à pouvoir réaliser des vues en coupe et des profils de concentration du chrome dans le verre.

Des premiers essais utilisant un barreau de chromine frittée ont également été réalisés en lieu et place du barreau d'alliage Ni-30Cr pré-oxydé, mais les échantillons ont systématiquement finis pulvérisés et inexploitables après la trempe. Les différences de dilatation thermique entre le verre et la chromine frittée et les contraintes qui en résultent sont probablement à l'origine de cette dégradation. La ductilité de l'alliage permet d'accommoder les déformations lors de la trempe et ainsi de diminuer les contraintes thermiques.

3. Techniques de caractérisation

3.1. Diffraction des rayons X

La caractérisation de phases cristallines par diffraction des rayons X a été menée à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance en configuration Bragg Brentano équipé d'un

monochromateur de germanium (111) permettant de sélectionner la longueur d'onde Kα1 du cuivre (λ = 1,54056 Å). Le déplacement angulaire se fait par pas de 0,01671° et couvre un domaine de 2θ de 10 à 90°.

3.2. Préparations métallographiques

Les échantillons destinés à être analysés par microscopie électronique sont enrobés dans une résine Araldite DBF durcie à froid par ajout d'un durcisseur HY956 ESCIL. Les résines contenant les échantillons sont retirées de leurs moules une fois la résine durcie (après une durée de quelques jours sous air ambiant ou quelques heures en étuve sèche à 40 °C). Les résines sont coupées à l'aide d'une micro – tronçonneuse. Ils sont ensuite polis graduellement en commençant par des papiers SiC relativement fins pour ne pas endommager les échantillons. Les différentes conditions de polissage sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau II - 3 : Conditions de polissage pour les échantillons en résine.

<table>
<tr><td></td><td colspan="2">Verre + alliage</td><td colspan="2">Verre hygroscopique + alliage</td></tr>
<tr><td>Type de polissage</td><td>Drap</td><td>Lubrifiant</td><td>Drap</td><td>Lubrifiant</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Grossier</td><td>SiC P800</td><td rowspan="4">Eau</td><td>SiC P800</td><td rowspan="4">Méthanol</td></tr>
<tr><td>SiC P1200</td><td>SiC P1200</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Intermédiaire</td><td>SiC P2400</td><td>SiC P2400</td></tr>
<tr><td>SiC P4000</td><td>SiC P4000</td></tr>
<tr><td>Magnet ST (tissé)</td><td>Gel diamanté 1 µm</td><td>Magnet ST (tissé)</td><td>Gel diamanté 1 µm</td></tr>
<tr><td>Finition</td><td>Magnet FD1N (feutré)</td><td>OPS (silice colloïdale de 40 nm)</td><td>-</td><td>-</td></tr>
</table>

3.3. Caractérisation par microscopie électronique

3.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB JEOL JSM-6010LA utilisé dans cette étude est doté d'une cathode à filament de tungstène. Il est également équipé d'un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-Ray

Spectroscopy) de technologie SDD (Silicon-Drift Detector) permettant de réaliser des analyses chimiques. L'utilisation de standards n'étant pas possible, les analyses chimiques sont seulement semi-quantitatives. La calibration interne de l'appareil permet toutefois une quantification assez précise du chrome et du nickel métalliques mais reste médiocre en ce qui concerne les oxydes. Cet appareil a donc été utilisé pour la détection d'éléments ainsi que pour de l'imagerie en mode électrons secondaires (SE) pour les contrastes topographiques, et en mode électrons rétrodiffusés (BSE) pour les contrastes chimiques. Le courant délivré par le faisceau d'électrons est de 9 nA et la tension d'accélération utilisée peut être ajustée de 5 à 20 kV en fonction des besoins (10 ou 15 kV pour de l'imagerie et 20 kV pour de l'analyse EDS).

3.3.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Le MET JEOL ARM 200F doté d'une cathode froide FEG a été utilisé en mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) pour réaliser des vues en coupe d'interface verre/alliage sur quelques centaines de nm. La résolution de cet appareil est de 0,08 nm à une tension d'accélération de 200 kV. Il comporte des détecteurs ABF, ADF et HAADF [24,25] ainsi qu'un système de microanalyse X (JEOL DRY SD 30 GV) pour les analyses EDS.

Les lames minces d'échantillons pour la caractérisation MET ont été préparées à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) Helios Nanolab 600i FEI. Le faisceau d'ions gallium délivré par l'appareil permet de creuser des saillies de part et d'autre de la zone à analyser. La lame ainsi obtenue est désolidarisée du reste de l'échantillon et amincie avec le faisceau d'ion jusqu'à obtenir une lame de dimensions 2 µm × 10 µm × 0,2 µm. La lame est ensuite fixée sur une grille et placée dans le MET pour procéder aux observations.

3.3.3. Microsonde de Castaing

La microsonde électronique de Castaing JEOL JXA 8530F du Centre de Compétence en Microscopie, Microsonde et Métallographie (CC3M) de l'Institut Jean Lamour a été utilisée pour réaliser des analyses quantitatives. Cet appareil, doté d'un filament de tungstène, est équipé de 5 détecteurs WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy). Les analyses quantitatives du verre ont été réalisées à une tension d'accélération de 15 kV. Le faisceau d'électrons est défocalisé à 20 µm de diamètre de façon à limiter l'échauffement du verre et la

migration du sodium [26]. Les conditions d'analyse des différents éléments sont données dans le Tableau II – 4.

Tableau II - 4 : Conditions d'analyse 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
Si	$NaAlSi_2O_8$			
Na				
B	0,75NB2,75S		30	15
O	Calculé par stœchiométrie d'oxydes SiO_2, Na_2O et Cr_2O_3			

4. Méthodes numériques de résolution des équations aux dérivées partielles

Les méthodes numériques ont été utilisées dans ce travail pour simuler la dissolution de l'oxyde de chrome dans un liquide binaire Na_2O-SiO_2. Pour ce faire, les méthodes les mieux adaptées à la résolution de ce problème ont été utilisées. Ces dernières sont détaillées ci-dessous.

4.1. Formalisme des volumes finis

Les équations couramment rencontrées dans le cadre de couplages entre diffusion, migration et réaction chimique sont des équations de type loi de conservation.

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(u \cdot \vec{V}\right) = \tau_u \qquad \textbf{Equation II - 21}$$

Dans l'équation ci-dessus, u est la quantité étudiée (concentration), fonction du temps t et de l'espace, $\vec{V}$ est le vecteur vitesse qui entraine la quantité u, $\vec{\nabla}$ est l'opérateur dérivé spatial et τ_u est le taux de production de la grandeur u (homogène à l'unité de u par unité de temps).

De façon plus générale, le terme $u \cdot \vec{V}$ correspond au flux associé à la grandeur u. Dans le cas de réactions chimiques, le terme de production τ_u correspond à la quantité de u produit lors de ces réactions chimiques.

Calcul de dérivée

La méthode des volumes finis a été spécifiquement développée pour la résolution numérique de ce type d'équation [27]. L'idée est de subdiviser le domaine spatial en formes géométriques élémentaires dans lesquelles on considère la grandeur à intégrer « u » comme constante ; en dimension 1 ces éléments sont des segments. Le gradient des flux ($\vec{\nabla} \cdot (u \cdot \vec{V})$, $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$) se calcule en faisant le bilan entre les flux entrants et les flux sortants du volume élémentaire considéré. Tout flux sortant d'un volume élémentaire devient le flux entrant du volume voisin. La différence entre flux sortant et entrant dans le volume multipliée par la surface traversée par les flux et ramenée au volume de l'élément donne la quantité de u entrant ou sortant du volume. L'équation suivante peut être obtenue en ajoutant le terme de taux de production de la grandeur u.

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \frac{\sum_k^n J_{k \to i} S_{i/k}}{v_i} + \tau_{u_i} \qquad \textbf{Equation II - 22}$$

Dans l'Equation II – 22, u_i désigne la quantité de u dans le volume élémentaire i de volume v_i, $J_{k \to i}$ est le flux algébrique de u partant de l'élément k voisin vers l'élément i et $S_{i/k}$ est la surface entre l'élément i et k. Ce schéma à l'avantage d'être physiquement intuitif (bilan entre la quantité qui entre et qui sort du volume), de plus la conservation de la grandeur u est assurée par ce schéma. L'expression suivante peut être obtenue en appliquant l'Equation II – 22 à un domaine à une dimension d'espace.

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \frac{J_{i-1 \to i} - J_{i \to i+1}}{l_i} + \tau_{u_i} \qquad \textbf{Equation II - 23}$$

Dans cette expression, l_i représente la longueur du segment définit comme volume élémentaire.

Dans le cas de flux de matière obéissant à la loi de Fick, il faut également calculer un gradient de u (correspondant à la concentration). Dans ce cas, on considère le milieu du volume

élémentaire comme coordonnée de la grandeur u_i. Le gradient de u se calcule de la façon suivante pour un domaine à une dimension :

$$J(u)_{i-1\to i}^{diff} = -D\frac{\partial u_i}{\partial x} = -D\frac{u_i - u_{i-1}}{\hat{l}_i - \hat{l}_{i-1}} \qquad \textbf{Equation II - 24}$$

Dans cette expression, D est équivalent à un coefficient de diffusion et $\hat{l}_i$ est la coordonnée du milieu du volume élémentaire i.

Ainsi, il nous faut définir deux opérateurs dérivés, l'un pour les flux et l'autre pour la grandeur étudiée. Les calculs numériques ont été réalisés à l'aide du langage de programmation Matlab (optimisé pour le calcul matriciel). Dans ce cas à une dimension d'espace, les bords des volumes élémentaires sont déclarés dans une matrice dj de dimension 1×n+1 (n étant le nombre de volume) (notation des matrices : colonne×ligne). Ainsi le vecteur d de dimension 1×n contenant les positions des milieux des volumes se détermine facilement. Il est alors possible d'exprimer l'opérateur dérivé de u tel que défini dans l'Equation II – 24 sous forme d'une matrice n×n définie par les équations suivantes (pour i de 1 à n-1).

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\right]_{i,i} = \frac{-1}{d_{i+1} - d_i} \qquad \textbf{Equation II - 25}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\right]_{i,i+1} = \frac{1}{d_{i+1} - d_i} \qquad \textbf{Equation II - 26}$$

Les autres termes de la matrice étant nuls. Le calcul de la dérivée de u se faisant de la façon suivante :

$$\left[\frac{\partial u}{\partial x}\right] = \left[\frac{\partial}{\partial x}\right] \times [u] \qquad \textbf{Equation II - 27}$$

Dans cette expression [u] correspond à une matrice 1×n contenant les valeurs de u pour chaque volume élémentaire et × est le produit matriciel. L'Equation II – 27 conduit bien à une matrice de dimension 1×n contenant les dérivés de u en chaque volume élémentaire (pour le volume u_n le calcul n'est pas possible, la dérivée est imposée par les conditions aux limites). En procédant de même pour le calcul de dérivées des flux il est possible de définir la matrice à partir des équations suivantes (pour i de 1 à n) :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_J}\right]_{i,i} = \frac{-1}{dj_{i+1} - dj_i} \qquad \textbf{Equation II - 28}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_J}\right]_{i,i+1} = \frac{1}{dj_{i+1} - dj_i} \qquad \textbf{Equation II - 29}$$

Cette fois ci, le procédé conduit à une matrice de dimension n+1×n+1. Le calcul de dérivée des flux devient alors :

$$\left[\frac{\partial J}{\partial x}\right] = \left[\frac{\partial}{\partial x_J}\right] \times [J] \qquad \textbf{Equation II - 30}$$

Dans cette équation [J] est une matrice de dimension 1×n+1 contenant les flux entre chaque volume élémentaire (soit n-1 flux correspondant aux valeurs de i de 2 à n) ainsi que le flux entrant dans le premier volume (i = 1) et le flux sortant du dernier volume (i = n+1). Ces deux dernières valeurs doivent être imposées par les conditions aux limites du domaine. $\left[\frac{\partial J}{\partial x}\right]$ est donc une matrice 1×n+1 dont les termes de 1 à n correspondent à la dérivée du flux définie sur les extrémités des volumes élémentaires (le terme n+1 n'ayant pas de sens physique).

Conditions aux limites et initiales

Les conditions initiales correspondent à la distribution de la grandeur u au temps t = 0. Il suffit donc de définir les valeurs de u prises par chaque volume dans la matrice [u].

Les conditions aux limites correspondent aux informations manquantes dans les calculs de dérivées. Il s'agit du flux entrant dans le premier volume (i = 1) et du flux sortant du dernier volume (i = n+1), ou bien de la valeur de u imposée sur le premier et le dernier volume et ce pour toute valeur de t. Ainsi pour exécuter un calcul, il est nécessaire de préciser ces conditions puis de les appliquer en remplaçant les valeurs aux limites par celles des conditions.

Dans le cas de la dissolution de l'oxyde de chrome en une dimension d'espace, les conditions aux limites impliquent des dérivées de concentrations nulles à la limite entre chromine et liquide et des concentrations constantes à l'autre limite.

4.2.Intégration sur le temps

Le formalisme des volumes finis permet de transformer une équation aux dérivées partielles (fonction du temps et de l'espace) en un système d'équations différentielles ordinaires (fonctions du temps seulement). Par exemple, la seconde loi de Fick se réécrit de la façon suivante avec le formalisme présenté dans la section précédente.

$$\left[\frac{\partial u}{\partial t}\right] = D \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x_J}\right] \times \left(\left[\frac{\partial}{\partial x}\right] \times [u]\right) \qquad \textbf{Equation II - 31}$$

Comme défini précédemment, ce calcul mène à n équations différentielles ordinaires correspondant aux n termes de la matrice $\left[\frac{\partial u}{\partial t}\right]$ (1×n) à intégrer sur le temps.

La plupart des équations rencontrées sont non linéaires ce qui limite les solveurs aux schémas explicites. La méthode d'Euler avec un pas en temps adaptatif a été retenue du fait de sa simplicité et de sa rapidité d'exécution [28]. Le schéma est le suivant.

$$u(t + \Delta t) = u(t) + \frac{du}{dt}(t) \cdot \Delta t \qquad \textbf{Equation II - 32}$$

Le pas en temps Δt se calcule en imposant une tolérance relative (reltol), limite qui empêche la fonction de croître ou décroître trop vite ce qui ferait perdre en précision, et une tolérance absolue (abstol) qui évite d'avoir une trop grande précision lorsque la fonction prend des valeurs proches de zéro. Le pas en temps se calcule en manipulant le schéma d'Euler.

$$\Delta t = (\text{reltol} \cdot |u(t)| + \text{abstol}) \Big/ \left|\frac{\partial u}{\partial t}(t)\right| \qquad \textbf{Equation II - 33}$$

4.3.Essai du solveur

Le schéma des volumes finis intégré sur le temps par la méthode d'Euler avec pas en temps adaptatif est utilisé ici pour vérifier la précision qui peut être obtenue sur des équations différentielles dont une solution analytique exacte est connue.

Exemple de la seconde loi de Fick

Le test concerne l'équation suivante :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$ **Equation II - 34**

Avec pour conditions initiales : $u(t = 0, x = 0) = 1$ et $u(t = 0, x > 0) = 0$ et pour conditions aux limites : $u(t > 0, x = 0) = 1$ et $u(t = 0, x = L) = 0$ avec L la longueur du domaine de résolution. La solution analytique à cette équation en considérant L comme infini est :

$$u(t, x) = \mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{t}}\right)$$ **Equation II - 35**

L'Equation II – 34 résolue numériquement pour t = 0,02 et différentes valeurs de reltol est donnée dans la figure suivante.

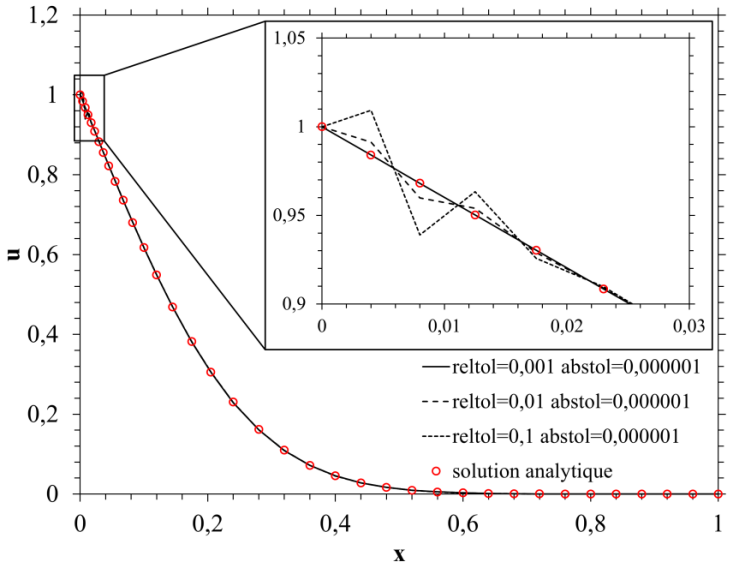


Figure II - 13 : Comparaison entre solution analytique et simulations numériques pour différentes précisions.

Les cercles rouges de la solution analytique permettent de repérer les centres des segments correspondant aux volumes élémentaires. Le maillage est plus resserré lorsque x tend vers 0. Dans le cas des tolérances relatives de 0,01 et 0,1, des signes d'instabilité peuvent être constatés proches de x = 0, bien que tous les calculs convergent vers la solution analytique pour

des valeurs de x plus importantes. Ces instabilités doivent être évitées sous peine de faire diverger le schéma numérique. Ainsi chaque équation nécessite des essais préalables pour s'assurer de la fiabilité de la solution numérique. Dans le cas présenté ci-dessus une tolérance relative de 10^{-3} et une tolérance absolue de 10^{-6} suffisent pour obtenir une précision suffisante.

Conclusion

L'élaboration des matériaux ainsi que les différentes méthodes expérimentales et numériques ont été abordées dans ce chapitre. Les techniques de caractérisation *in situ* et *ex situ* de la corrosion de l'alliage Ni-30Cr en milieu silicate fondu permettront de mettre en évidence et d'étudier le phénomène de dépassivation. Les méthodes de caractérisation électrochimique du liquide silicaté seront également utilisées pour étudier le comportement red/ox de l'oxygène dissout dans le liquide. Les méthodes numériques permettront, au chapitre IV, de simuler la dissolution de la chromine en se basant sur des données extraites de la littérature (chapitre I).

Références bibliographiques

[1] Schmucker E. Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2016.

[2] Abdullah TK. Study of the redox and acid-base properties of soda-lime silicate glass : appliacation to the high temperature corrosion of the Ni-based alloys and ceramic materials. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2013.

[3] Advocat T, Dussossoy J-L, Petitjean V. Vitrification des déchets radioactifs. Tech Ing 2008.

[4] Duffy JA. A review of optical basicity and its applications to oxidic systems. Geochim Cosmochim Acta 1993;57:3961–70. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90346-X.

[5] Fluegel A. Global Model for Calculating Room-Temperature Glass Density from the Composition. J Am Ceram Soc 2007;90:2622–5. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01751.x.

[6] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Decterov SA, Eriksson G, Hack K, et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments. Calphad 2009;33:295–311. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009.

[7] Di Martino J, Rapin C, Berthod P, Podor R, Steinmetz P. Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 1: glass electrochemical properties and pure metal (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours. Corros Sci 2004;46:1849–64. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.024.

[8] Di Martino J, Rapin C, Berthod P, Podor R, Steinmetz P. Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 2: nickel and cobalt high chromium superalloys behaviour and protection. Corros Sci 2004;46:1865–81. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.025.

[9] Park J-H. Electronic Transport in 8 Mole Percent Y[sub 2]O[sub 3]-ZrO[sub 2]. J Electrochem Soc 1989;136:2867. https://doi.org/10.1149/1.2096302.

[10] Pimenov A. Ionic conductivity and relaxations in ZrO2–Y2O3 solid solutions. Solid State Ion 1998;109:111–8. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00082-4.

[11] Deportes C, Duclot M, Fabry P, Fouletier J, Hammou A, Kleitz M, et al. Electrochimie des solides. Grenoble: Presses universitaires de Grenoble; n.d.

[12] Rüssel C, Kohl R, Schaeffer HA. Interaction between oxygen activity of Fe2O3 doped soda-lime-silica glass melts and physically dissolved oxygen 1988;61:209–13.

[13] Baucke F, Pfeiffer T, Biedenbender S, Roth G, Werner R-D. Reference electrode for electrochemical determination of oxygen partial pressure in an ionic melt, 1996.

[14] Morris K, Hyman S. Apparatus for continuous oxygen monitoring of liquid metals, 1968.

[15] Perkins RA. Oxygen sensor and method for determining the oxygen activity in molten glass, 1982.

[16] Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Ben Lagha S, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer. Corros Sci 2016;111:474–85. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.025.

[17] Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Lagha B, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys. Corros Sci 2016;111:467–73. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.024.

[18] Khedim H, Podor R, Rapin C, Vilasi M. Redox-Control Solubility of Chromium Oxide in Soda-Silicate Melts. J Am Ceram Soc 2008;91:3571–9. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02692.x.

[19] Khedim H, Podor R, Panteix PJ, Rapin C, Vilasi M. Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts. J Non-Cryst Solids 2010;356:2734–41. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.045.

[20] Gaillard Allemand B. Etude de la corrosion de materiaux metalliques et ceramiques par le verre de confinement des dechets nucleaires fondu. Thèse. Nancy: Universite de lorraine; 2001.

[21] Carton A, Rapin C, Podor R, Berthod P. Corrosion of Chromium in Glass Melts. J Electrochem Soc 2006;153:B121. https://doi.org/10.1149/1.2165745.

[22] Abdelouhab S. Détermination de grandeurs physico-chimiques dans les verres fondus - relation avec le comportement en corrosion du chrome et d'alliage chromine-formeur. Thèse. Nancy: Universite de lorraine; 2005.

[23] Petitjean C, Panteix PJ, Rapin C, Vilasi M, Podor R. Electrochemical Behavior of Glass Melts: Application to Corrosion Processes. Procedia Mater Sci 2014;7:101–10. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.014.

[24] Karlik M, Jouffrey B. Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Fromation des images. Tech Ing 2008.

[25] Louchet F, Verger-Gaugry J-L, Thibault-Desseux J, Guyot P. Microscopie électronique en transmission : Transmission conventionnelle et balayage en transmission. Tech Ing 1998.

[26] Autefage F, Couderc J-J. Étude du mécanisme de la migration du sodium et du potassium au cours de leur analyse à la microsonde électronique. Bull Mineral 1980;103:623–629.

[27] Despres B, Seguin N. Schémas numériques des volumes finis. Tech Ing 2012.

[28] Press WH. Numerical recipes: the art of scientific computing. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press; 2007.

Chapitre III : Essais de dépassivation de l'alliage Ni-30Cr dans des liquides silicatés ... 95

1. Caractérisation de la couche d'oxyde (verre 0,75NB2,75S) ... 95

1.1. Microstructure du pré-oxyde développé sur l'alliage Ni-30Cr ... 95

1.2. Faciès et potentiel de corrosion ... 97

1.2.1. Potentiel de corrosion ... 97

1.2.2. Microstructure de l'oxyde ... 100

1.2.3. Caractérisation MET d'un échantillon dépassivé 1 h ... 102

1.3. Avancement de la dépassivation ... 104

2. Paramètres influant la dépassivation ... 106

2.1. Dépassivation de Ni-30Cr dans 0,75NB2,75S : influence des paramètres d'essai ... 106

2.1.1. Rampe de température ... 106

2.1.2. Epaisseur de pré-oxyde ... 108

2.1.3. Température d'immersion ... 109

2.2. Essais dans différentes formulations de silicate ... 110

2.2.1. Verres acides ... 111

2.2.2. Verres basiques ... 112

2.2.3. Mise en évidence de la phase chromate de sodium ... 116

Conclusion ... 117

Références bibliographiques ... 119

Chapitre III : Essais de dépassivation de l'alliage Ni-30Cr dans des liquides silicatés

Ce chapitre est dédié aux essais de dépassivation de l'alliage Ni-30Cr. Les mesures de potentiel de corrosion d'alliages pré-oxydés et immergés selon le protocole détaillé au Chapitre II ont été réalisées. Les premiers essais ont été menés dans un système ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2 (composition 0,75NB2,75S) simulant un verre de confinement de déchets nucléaires. Les paramètres tels que les conditions de pré-oxydation, la température de début d'immersion et la rampe de température ont été fixés. L'intérêt a été porté sur l'évolution du potentiel de corrosion de l'alliage, la microstructure et l'épaisseur de l'oxyde. Dans un second temps, les influences des paramètres précédemment cités et de la composition du liquide silicaté ont été étudiées. L'accent a été mis sur la différence de comportement en corrosion de l'alliage en fonction de l'acido-basicité du liquide.

1. Caractérisation de la couche d'oxyde (verre 0,75NB2,75S)

1.1. Microstructure du pré-oxyde développé sur l'alliage Ni-30Cr

L'alliage Ni-30Cr utilisé ici est pré-oxydé avant immersion dans le liquide silicaté. L'oxydation de cet alliage a été étudiée par de nombreux auteurs [1–6]. Le caractère chromino-formeur a été clairement prouvé et la cinétique de croissance de l'oxyde est connue (Chapitre I). La microstructure de l'oxyde de chrome formé en conditions de pré-oxydation doit néanmoins être vérifiée de même que la façon dont elle pourrait évoluer avec la température. Pour cela deux échantillons d'alliage Ni-30Cr (3 mm X 20 mm X 20 mm) ont été polis au papier SiC P1200. Deux températures d'oxydation ont été testées : 950 °C et 1050 °C pour des durées respectives de 40 h et 7 h 15 min respectivement. Les durées d'oxydation ont été déterminées à partir de la loi d'Arrhenius obtenue au Chapitre I en ajustant la droite sur les données de la littérature pour cette composition d'alliage, le but étant d'obtenir un oxyde de 4 µm d'épaisseur pour chaque température d'oxydation. Les surfaces des échantillons oxydés ont été observées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) en mode électrons secondaires de façon à

obtenir un contraste topologique. Les micrographies de la surface des échantillons sont présentées Figure III – 1.

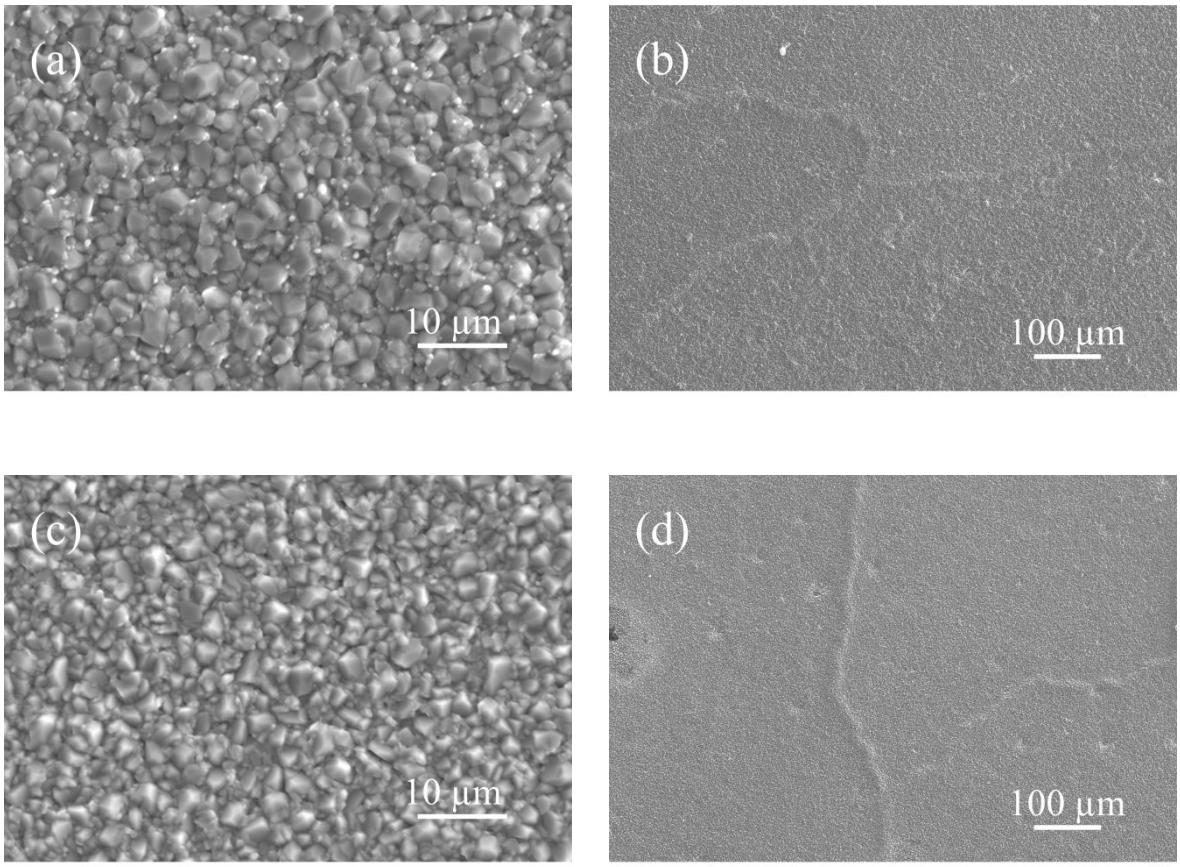


Figure III - 1 : Micrographies MEB (mode SE) des échantillons oxydés sous air, (a) et (b) 40 h à 950 °C, (c) et (d) 7 h 15 min à 1050 °C.

Les surfaces des échantillons oxydés à 950 °C et 1050 °C présentent une microstructure similaire avec des tailles de grain d'oxyde de 2 µm environ. Des surépaisseurs d'oxyde peuvent être observées Figure III – 1b et 1d. Ces dernières suivent les contours des joints de grains de l'alliage et sont attribuées à la diffusion rapide du chrome dans les joints de grains de l'alliage [3]. Les échantillons ont ensuite été mis en résine pour réaliser des observations en section par MEB de façon à vérifier l'épaisseur de l'oxyde. L'échantillon oxydé 40 h à 950 °C présente une épaisseur d'oxyde de 3,3 ± 0,7 µm et l'échantillon oxydé 7 h 15 min à 1050 °C présente une épaisseur d'oxyde de 3,7 ± 0,4 µm. L'objectif de 4 µm est globalement atteint et les épaisseurs d'oxyde formées sont homogène sur tout le pourtour de l'échantillon : l'oxyde est entièrement couvrant.

1.2.Faciès et potentiel de corrosion

1.2.1. Potentiel de corrosion

Pour ces essais préliminaires, le choix du silicate d'étude s'est porté sur la composition ternaire Na_2O (16,67 mol.%), B_2O_3 (22,22 mol.%), SiO_2 (61,11 mol.%) notée 0,75NB2,75S. Cette composition présente l'avantage d'être peu riche en oxyde de sodium : la volatilisation de cet élément est donc limitée [7] ce qui réduit les risques de variations de la composition du liquide à haute température. De plus, cette composition présente un intérêt applicatif car il s'agit d'une formulation simplifiée du verre de confinement de déchets radioactifs R7T7 [8] utilisé par AREVA (aujourd'hui ORANO).

La première étape du protocole consiste en la pré-oxydation de l'alliage. La température de pré-oxydation devant être proche de la température d'immersion, il a été décidé de réaliser la pré-oxydation à une température relativement basse de 942 °C de façon à bénéficier d'une large gamme de températures à balayer lors du chauffage. Il a été montré au cours de la section précédente que la microstructure de l'oxyde formé sur Ni-30Cr ne varie pas avec la température d'oxydation. La durée de pré-oxydation nécessaire pour atteindre une épaisseur de 4 µm sur l'alliage Ni-30Cr à 942 °C a été estimée à 64 h sur la base du Chapitre I. La rampe de température après immersion a été fixée à une vitesse relativement rapide de 50 °C/h de façon à éviter une formation trop importante de la couche d'oxyde pendant ces essais préliminaires. Le potentiel de corrosion de l'alliage a été mesuré tout au long de l'immersion. Le résultat est donné Figure II - 2.

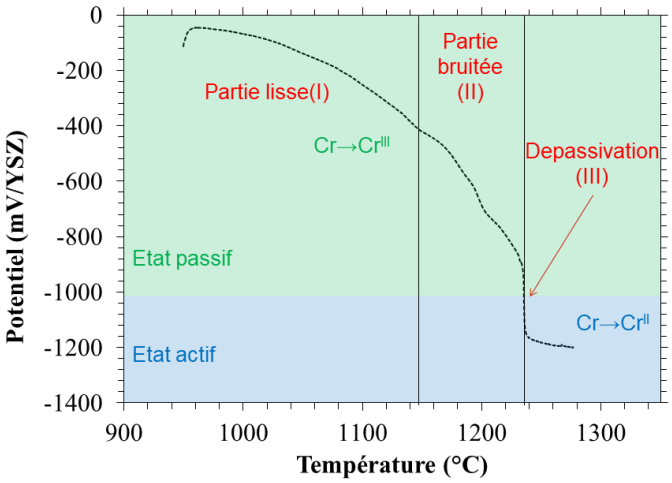


Figure III - 2 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr lors d'un essai de dépassivation, température d'immersion : 942 °C, durée de pré-oxydation : 64 h et rampe de température : 50 °C/h.

La courbe de potentiel est continuellement décroissante pendant la rampe de température. Trois zones peuvent être identifiées : une première partie qui apparait lisse pour des potentiels relativement élevés (0 à -400 mV/YSZ) caractéristique de l'état passif de l'alliage [9,10] ; une seconde partie dont le signal est bruité, avec un potentiel plus bas mais toujours passif jusqu'à -800 mV/YSZ ce qui correspond au potentiel de courant critique dans cette composition de liquide [10] ; et enfin, une dernière partie caractérisée par un saut de potentiel de -1000 à -1300 mV/YSZ. Le bas potentiel de cette partie indique que l'oxydation de l'alliage conduit à la formation de Cr^{II} [9,10] qui ne permet pas le développement d'une couche passivante sur l'alliage. Cette dernière partie correspond à la dépassivation qui intervient ici à une température de 1230 °C. Il est à noter que le phénomène de dépassivation se manifeste sporadiquement pour cette alliage pré-oxydé et immergé dans le liquide 0,75NB2,75S et ce pour une température de 1150 °C après une vingtaine d'heures [11]. La température de dépassivation observée ici est donc surestimée du fait des conditions dynamiques de l'essai.

De façon à vérifier si la dépassivation est inéluctable lorsque le potentiel est passif et bas (fin de partie II ou -800 mV/YSZ), le même essai a été reproduit dans les mêmes conditions (pré-oxydation 942 °C pendant 64 h, immersion à 942 °C et rampe de température à 50 °C/h). La rampe de température a été stoppée lorsque le potentiel de l'alliage atteignait les -800 mV ; la température a ensuite été maintenue constante. Le résultat de la mesure de potentiel est donné Figure III - 3.

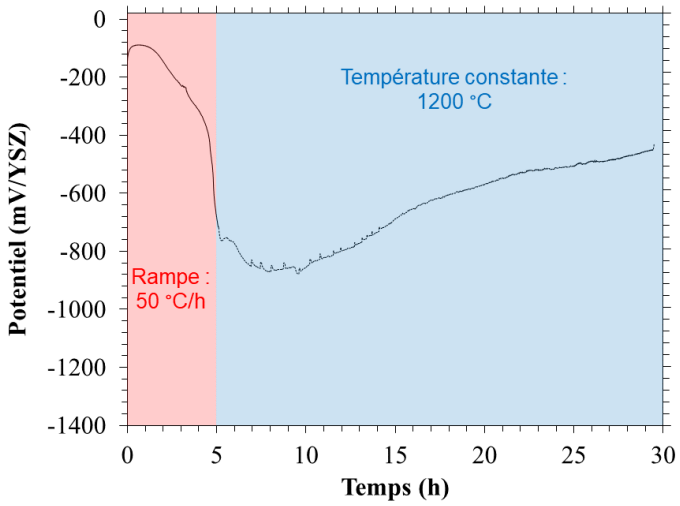


Figure III - 3 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr lors d'un essai de dépassivation, température d'immersion : 942 °C, durée de pré-oxydation : 64 h et rampe de température : 50 °C/h. Arrêt de la rampe de température à un potentiel de -800 mV/YSZ et maintien de la température à 1200 °C.

La première partie de la courbe correspondant à la rampe de température est similaire au premier essai, le potentiel critique de -800 mV/YSZ étant atteint pour une température de 1200°C, ce qui est comparable à l'essai précédent où le même potentiel était atteint pour la même température. Une fois la rampe de température stoppée à 1200°C (le potentiel de -800 mV/YSZ étant atteint après 5 h d'immersion), le potentiel de corrosion de l'alliage continue sa diminution à un rythme plus faible pendant 3 h tout en restant dans le domaine passif de l'alliage. Il augmente ensuite tout au long du maintien en température et semble converger vers -400 mV, valeur correspondant au minimum de courant de corrosion lors des tracés de courbe i = f(E) [11].

La remontée du potentiel de corrosion une fois la température stabilisée indique que le phénomène à l'origine de cette chute de potentiel est encore réversible à 1200 °C lorsque le potentiel est aussi bas que -800 mV/YSZ. Ce dernier point entre en contradiction avec les résultats de la littérature qui montrent que la dépassivation peut intervenir à 1150 °C pour l'alliage Ni-30Cr dans cette composition de liquide [11]. L'instauration d'un état transitoire entre le système soumis à la rampe de température et la température constante (correspondant à la remontée du potentiel) laisse à penser que le phénomène à l'origine de la chute et de la remontée du potentiel est cinétiquement lent car 25 h à température constante est une durée encore insuffisante à la stabilisation du potentiel. Le sens physique du potentiel de corrosion de

l'alliage a été abordé au Chapitre II. L'expression du potentiel fait apparaitre l'activité en O_2 à l'interface liquide/oxyde. Or, le transport en O_2 dans le liquide est un phénomène diffusionnel relativement lent même à haute température [12]. Ce régime transitoire de longue durée trouverait alors son origine dans le transport de matière réactive nécessaire à l'oxydation de l'alliage.

1.2.2. Microstructure de l'oxyde

L'évolution décroissante du potentiel de corrosion de l'alliage suivant trois stades mis en évidence par les trois parties de la courbe de potentiel représentée dans la section précédente incite à étudier l'évolution de la microstructure de l'oxyde pendant l'essai de dépassivation. Pour cela, des échantillons ont été trempés durant le traitement selon le potentiel de corrosion. Pour chaque échantillon, un suivi de potentiel est réalisé, le moment de la trempe étant choisi selon le potentiel de l'échantillon. Les courbes de potentiel de même que les mesures de l'épaisseur d'oxyde réalisées par microscopie électronique à balayage sont présentées Figure III – 4. Les micrographies MEB correspondant à ces échantillons sont données Figure III – 5.

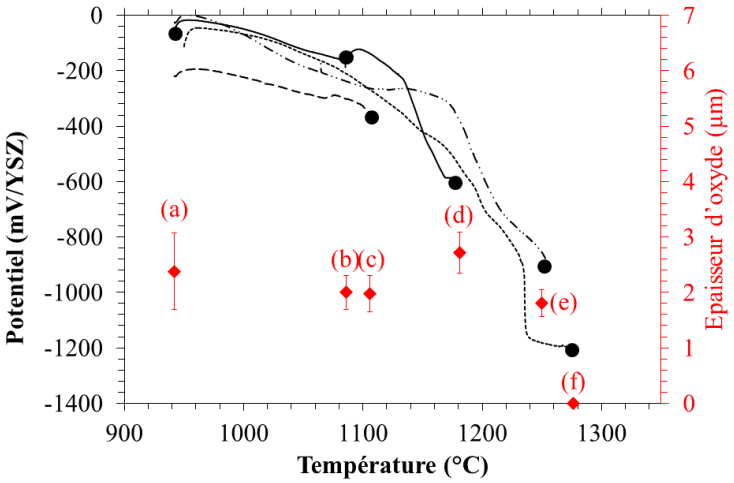


Figure III - 4 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr (lignes noires) et de l'épaisseur de chromine (carrés rouges) lors d'un essai de dépassivation, température d'immersion : 942 °C, durée de pré-oxydation : 64 h et rampe de température : 50 °C/h.

L'épaisseur de l'oxyde a été déterminée en réalisant 10 à 15 mesures sur des zones non détériorées (pas de fissure ou de décollement de l'interface verre/oxyde). La valeur annoncée correspond à la moyenne de ces mesures et l'incertitude correspond à l'écart type.

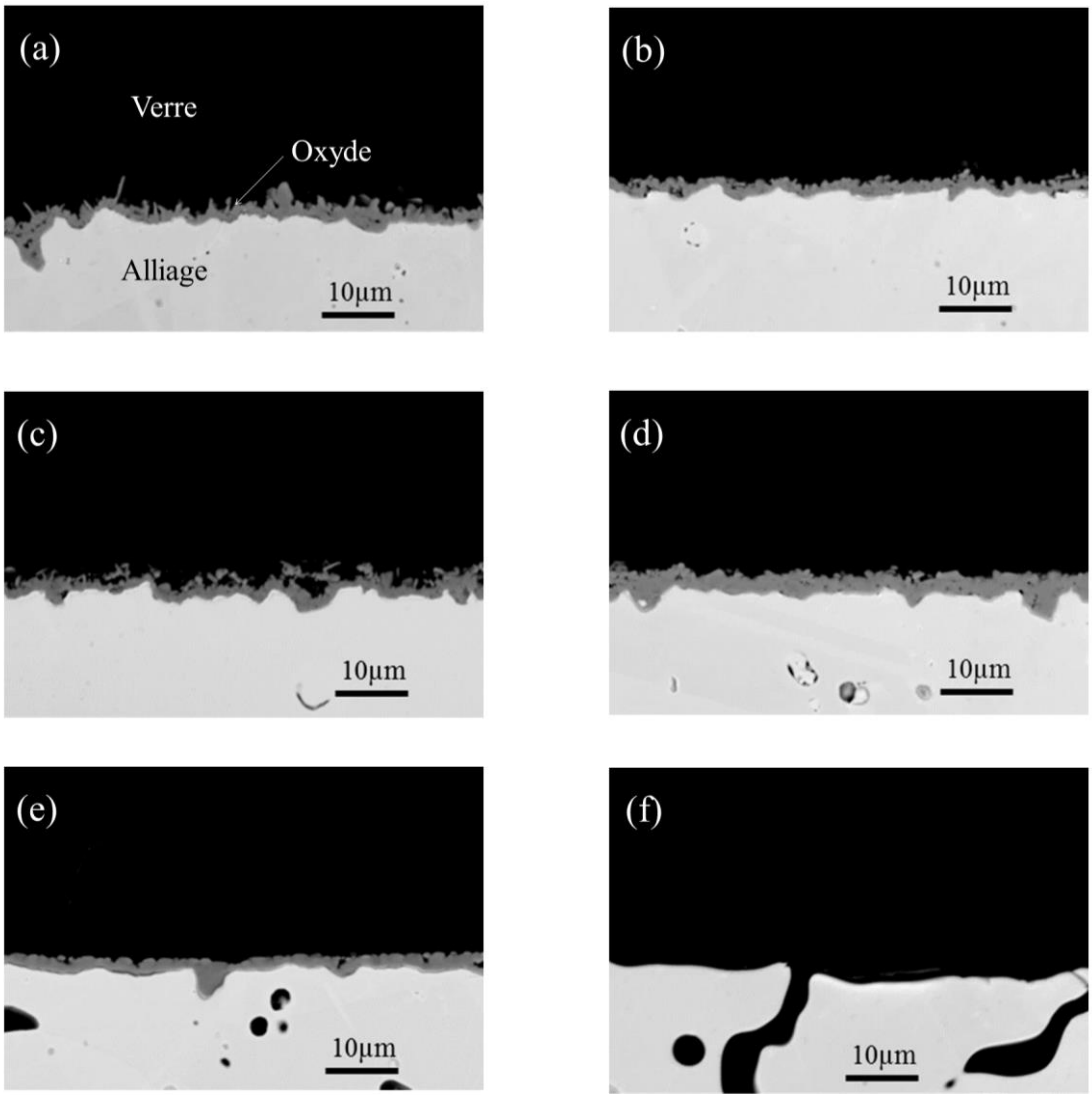


Figure III - 5 : Micrographies MEB en mode BSE de l'interface verre/oxyde/alliage des échantillons trempés lors d'un essai de dépassivation, température d'immersion : 942 °C, durée de pré-oxydation : 64 h et rampe de température : 50 °C/h.

L'évolution du potentiel de corrosion de l'alliage apparait similaire pour chaque essai (Figure III – 4). Il est néanmoins important de noter que le potentiel de départ peut différer de 100 à 200 mV pour des échantillons similaires. L'électrode de référence en zircone yttriée est renouvelée entre chaque mesure si cette dernière est trop détériorée. Il est donc possible que les jonctions zircone/platine n'offrent pas la même perméabilité aux électrons et ainsi, pourraient induire les décalages de potentiel observés.

La micrographie (a) de la Figure III – 5 représente l'alliage pré-oxydé et immergé durant 1 minute : l'épaisseur de la couche d'oxyde est de 2,4 ± 0,7 µm. Les aiguilles d'oxyde micrométriques aperçues sur la micrographie sont caractéristiques d'un phénomène de dissolution/précipitation. La dissolution de l'oxyde se manifeste donc clairement dès le début de l'immersion. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde est décrite comme suit. Tout d'abord, une faible diminution voire une stagnation de l'épaisseur d'oxyde correspondant aux micrographies (a), (b) et (c) avec présence d'une couche d'oxyde couvrante mais inhomogène en épaisseur. Des aiguilles d'oxyde sont présentes en surface de la couche d'oxyde sur chacun de ces trois échantillons. Ensuite, une légère augmentation de l'épaisseur d'oxyde et une diminution des aspérités de surface, ce qui peut se constater avec la dispersion relativement plus faible de la mesure d'épaisseur d'oxyde sur l'échantillon (d). Et enfin, une diminution nette de l'épaisseur d'oxyde peut être constatée sur les échantillons (e) et (f), celle-ci menant à la dépassivation de l'alliage.

La diminution de l'écart type des mesures d'oxyde au cours de l'essai, notée sur la Figure III – 4, peut être interprétée comme un signe de la formation/dissolution de l'oxyde dans le liquide. En effet, ces deux phénomènes sont contrôlés par la diffusion (des défauts ponctuels de l'oxyde ou du chrome dans le liquide) ce qui tend à lisser l'épaisseur de l'oxyde durant les immersions de longues durées.

1.2.3. Caractérisation MET d'un échantillon dépassivé 1 h

L'échantillon dépassivé (f) a été analysé par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Une lame mince de dimensions 10 * 2 * 0,2 µm a été obtenue par FIB (Focused Ion Beam). Cette lame comportant l'alliage et le verre, a été étudiée à l'aide d'un détecteur EDS dont le faisceau est capable de sonder une zone de 1 nm de diamètre à travers la lame mince (200 nm de profondeur). La zone de la lame analysée est présentée Figure III - 6.

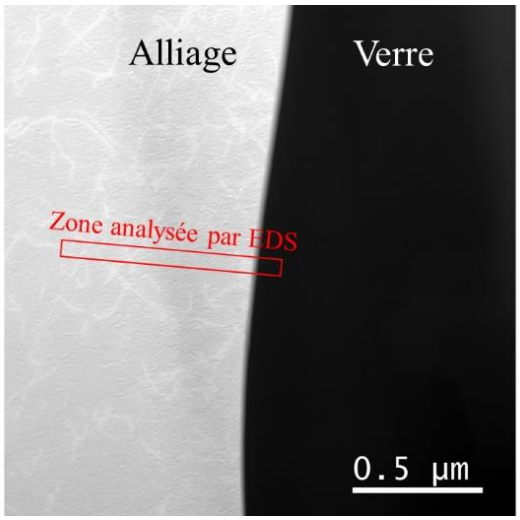


Figure III - 6 : Micrographie STEM en mode dark field de la zone analysée sur l'échantillon dépassivé (f).

Les profils de concentration en ces trois éléments dans l'alliage sont donnés Figure III - 7. L'analyse EDS de l'alliage a révélé la présence de silicium en plus du chrome et du nickel de la composition Ni-30Cr.

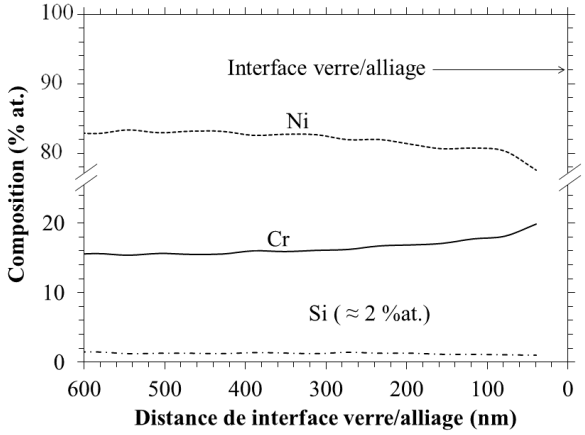


Figure III - 7 : Profils de concentration en Ni, Cr et Si en subsurface de l'alliage dépassivé (f).

Les profils de concentration apparaissent quasiment plats à ce grandissement. Cependant les mesures de profils de concentration sur plusieurs centaines de µm (microsonde de Castaing) réalisées par Schmucker [11] dans l'alliage dépassivé ont montré l'existence d'un gradient de concentration du chrome vers le verre et du nickel vers le cœur de l'alliage. Le silicium est détecté à une teneur (2 % atomique) constante sur les 600 nm de la zone analysée. La teneur en chrome augmente en approchant l'interface et inversement la teneur en nickel diminue. L'analyse EDS réalisée dans le verre présent sur la lame a permis de détecter des

traces de chrome et de nickel. Le nickel n'ayant jamais été détecté dans le verre autour d'un alliage passif, cet élément doit être consommé lors de la corrosion active de l'alliage une fois celui-ci dépassivé. La consommation du nickel implique une diminution de sa teneur dans l'alliage et une augmentation artificielle de la teneur en chrome près de l'interface.

La présence du silicium dans un alliage dépassivé a déjà été observée par Abdullah *et al*. [13]. Une explication serait que le silicium est produit par réduction de la silice du liquide sur l'interface liquide/oxyde. Il diffuserait ensuite dans l'alliage sous forme de silicium atomique. Les potentiels formels des couples red/ox dans des liquides silicatés ont été étudiés par Petitjean *et al*. [9]. Le potentiel du couple Si^{IV}/Si^{0} est d'environ -1150 mV/YSZ en milieu silicates fondus à des températures supérieures à 1000 °C. Le potentiel de l'alliage dépassivé quant à lui vaut -1300 mV/YSZ ce qui implique que la réduction de la silice du liquide est thermodynamiquement permise. De plus, le potentiel du couple Cr^{II}/Cr^{0} dans ces mêmes conditions vaut -1300 mV. Dans ce cas, la silice peut réagir avec le chrome de l'alliage pour former du silicium atomique dans l'alliage et du Cr^{II} dans le liquide silicaté en suivant la réaction suivante.

$$2Cr^{0}_{(Alliage)} + Si^{IV}_{(Liquide)} \Rightarrow 2Cr^{II}_{(Liquide)} + Si^{0}_{(Alliage)} \qquad \textbf{Equation III - 1}$$

L'oxydant fort en milieu liquide silicaté est l'oxygène O_2 qui est responsable de l'oxydation du chrome de l'alliage en Cr_2O_3. La réaction entre la silice et le chrome implique que l'oxygène est présent en trop faible quantité pour pouvoir oxyder l'alliage.

1.3. Avancement de la dépassivation

Comme discuté dans les sections précédentes, les essais de dépassivation mettent en évidence trois étapes permettant de caractériser l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde sur l'alliage immergé. L'interprétation de ces étapes est donnée ci-dessous :

Pendant les premiers instants de l'immersion, la formation de l'oxyde est limitée par sa propre épaisseur [14]. Dans le même temps, l'absence de chrome dissout dans le liquide induit un important gradient de concentration de ce dernier. Schmucker *et al*. [10] ont postulé que la dissolution de la chromine dans les silicates fondus était limitée par la diffusion du chrome dans le liquide. Dans ce cas, un fort gradient de concentration en chrome dans le liquide implique

une dissolution rapide de la chromine. La dissolution est ainsi plus importante que la formation ce qui conduit à une diminution de l'épaisseur d'oxyde (Figure III – 5 a, b et c).

Ensuite, la cinétique de dissolution diminue car les durées d'immersion plus longues conduisent à l'aplanissement du profil de concentration en chrome dans le liquide [15] et donc à une diminution du gradient de concentration. Un régime de formation de l'oxyde ralenti par sa dissolution se met alors en place ce qui contribue à une légère augmentation de l'épaisseur d'oxyde (Figure III – 5 d). En effet, les précédents travaux ont montré qu'à une température inférieure à celle de la dépassivation de l'alliage, une augmentation significative de l'épaisseur d'oxyde est constatée. Abdullah *et al*. [13] ont montré que l'alliage Ni-30Cr immergé dans un liquide ternaire sodo-calcique à 1100 °C voyait son épaisseur d'oxyde augmenter de 4 µm à 10 µm après 24 h d'immersion. De plus, la cinétique de croissance de la chromine sur Ni-30Cr augmente bien plus rapidement avec la température [3,16] que la cinétique de dissolution (i.e. solubilité en chrome dans le liquide [17,18] et fluidité du liquide [19]). L'augmentation de l'épaisseur d'oxyde est alors un résultat attendu.

La dernière partie correspond à une diminution de l'épaisseur à plus haute température (Figure III – 4 e et f). Cela implique donc que la dissolution prédomine sur la formation de l'oxyde. Deux hypothèses peuvent alors être avancées : soit la dissolution devient très importante soit la formation devient très faible. En ce qui concerne la première hypothèse, les données sur la solubilité et la diffusion du chrome dans les liquides silicatés sont bien connues [10,17–23]. Dans chaque cas, l'évolution de ces grandeurs avec la température peut être estimée à l'aide d'une loi d'Arrhenius. Une dissolution devenant subitement très importante (plus que ce que la loi d'Arrhenius permet) avec la température ne semble pas pertinente. Concernant une possible diminution de la cinétique de formation de l'oxyde, elle pourrait être liée à un manque d'oxygène O_2 dans le liquide. Dans ce cas la couche d'oxyde ne pouvant croître par oxydation verrait son épaisseur diminuer à cause de la dissolution. Les signes d'un manque d'O_2 dans le liquide ont déjà été abordés au travers de l'évolution du potentiel de corrosion de l'alliage dont la diminution au cours de l'essai de dépassivation est théoriquement liée à une diminution de l'activité en O_2 dans le liquide (Chapitre II sur la mesure du potentiel de corrosion). L'oxydation de l'alliage dépassivé par la silice évoquée dans la section précédente indique également que l'activité en O_2 dans le liquide devient insuffisante pour oxyder l'alliage. Cette explication a déjà été avancée pour expliquer la faible résistance à la corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres équilibrés sous atmosphère d'argon [24].

Des mesures d'activité en O_2 dans les liquides silicatés ont déjà été réalisées [25]. Cependant l'application de ce montage pour une mesure locale à quelques µm de l'interface oxyde/liquide n'est matériellement pas possible. La modélisation de la corrosion de l'alliage par l'oxygène dissout dans le liquide permettrait de montrer la « plausibilité » ou non de ce mécanisme de dépassivation et fera l'objet du Chapitre V.

2. Paramètres influant la dépassivation

Comme exprimé dans le Chapitre II, plusieurs paramètres peuvent être variés indépendamment lors des essais de dépassivation. Dans le cadre des essais préliminaires présentés dans la section précédente, ces paramètres ont été fixés : pré-oxydation à 942 °C pendant 64 h (amenant à une épaisseur d'oxyde de 2 à 3 µm au moment de l'immersion), immersion à 942 °C et rampe de température de 50 °C/h. Dans cette section les essais avec différentes rampes de température, épaisseurs de pré-oxyde, températures d'immersion et compositions de liquide silicaté sont présentés.

2.1. Dépassivation de Ni-30Cr dans 0,75NB2,75S : influence des paramètres d'essai

2.1.1. Rampe de température

Quatre essais de dépassivation de l'alliage Ni-30Cr dans le ternaire 0,75NB2,75S ont été menés avec des conditions de pré-oxydation et une température d'immersion inchangées (i.e. 64 h à 942 °C et immersion à 942 °C). Différentes rampes de température ont été appliquées : 10, 50 (déjà abordé), 75 et 150 °C/h. Un thermocouple de type S placé au-dessus du bain de verre a permis de s'assurer de la stabilité thermique dans l'enceinte du four et ce pour chaque rampe de température. Les courbes de suivi de potentiel de corrosion de l'alliage en fonction de la température sont données Figure III - 8.

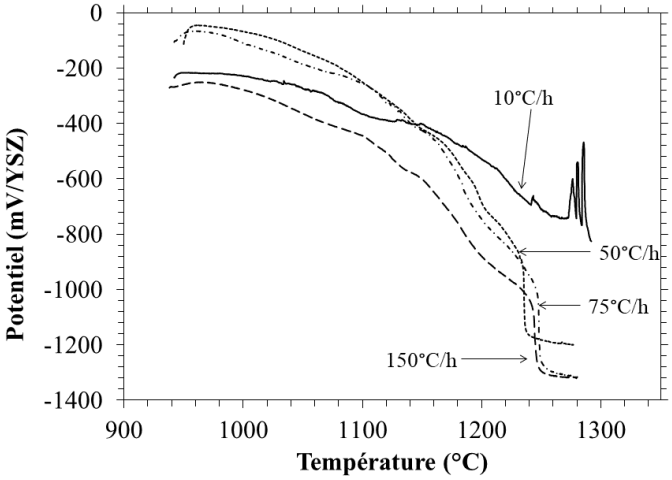


Figure III - 8 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr immergé dans le liquide 0,75NB2,75S au cours d'essais de dépassivation pour différentes rampes de température (10, 50, 75 et 150 °C/h).

Malgré des potentiels de départ différents mais suffisamment élevés dans le domaine passif (décalage vraisemblablement lié à l'électrode de référence), toutes les courbes de potentiel montrent la même tendance entre la température d'immersion et 1150 °C. Deux comportements apparaissent ensuite.

Dans le cas des rampes de température les plus élevées (50, 75 et 150 °C/h), les courbes de potentiel montrent le même comportement déjà étudié dans les sections précédentes. Une même température de dépassivation de 1240 ± 10 °C est obtenue pour tous ces essais. Ce résultat s'explique par la plus courte durée d'immersion de l'alliage de 3 à 7 h pour les rampes les plus élevées. Dans le cas des rampes les plus grandes, cette faible durée d'immersion implique une faible variation de l'épaisseur d'oxyde comme il a pu être constaté au cours de la section 1.2.2. Cette situation implique que la dépassivation est fortement corrélée à l'épaisseur d'oxyde.

Dans le cas de la rampe de température la plus faible (10 °C/h), le potentiel de corrosion continue de décroitre lentement et régulièrement. Il conserve une valeur de -800 mV/YSZ en fin d'expérience à 1300 °C. Des pics de potentiel peuvent être aperçus en fin d'expérience. L'étude post-mortem de l'électrode de référence YSZ a montré que le ciment d'alumine assurant l'étanchéité de l'électrode avait été en partie dissout par le verre, permettant au liquide d'entrer en contact avec le fil de platine ce qui a causé ces fluctuations de potentiel. Ces dernières ne sont donc pas dues aux phénomènes de corrosion de l'alliage. Le potentiel de -800 mV/YSZ indique la présence d'une couche passivante à la surface de l'alliage en fin

d'expérience. De façon à s'assurer de la présence de la couche passive, l'échantillon a été mis en résine et préparé pour l'observation MEB de l'interface verre/alliage. La micrographie obtenue est présentée Figure III - 9.

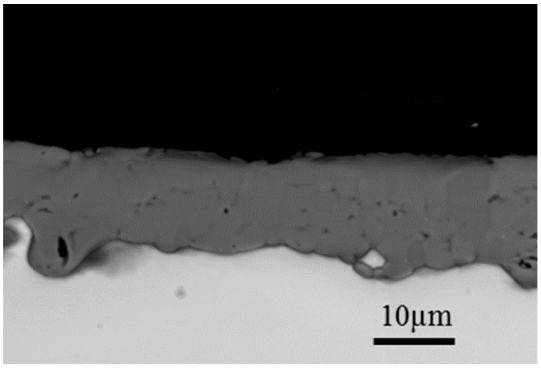


Figure III - 9 : Micrographies MEB en mode BSE de l'interface verre/oxyde/alliage de l'échantillon trempé lors d'un essai de dépassivation, température d'immersion : 942 °C, durée de pré-oxydation : 64 h et rampe de température : 10 °C/h.

La couche d'oxyde mesure 11,8 ± 1,7 µm. Le temps de séjour plus long de cet échantillon à une température suffisamment élevée permet de former une couche d'oxyde épaisse, mais il est trop faible pour que la dépassivation n'intervienne. Cependant, il n'est pas à exclure que cet échantillon soit en cours de dépassivation mais que l'épaisseur importante de l'oxyde limite la cinétique de dépassivation. A ce stade de l'étude, il est impossible de l'affirmer avec certitude. Il apparait donc que les rampes de température les plus faibles ne permettent pas l'étude de la dépassivation d'alliages pré-oxydés.

2.1.2. Epaisseur de pré-oxyde

Pour ces essais, deux conditions de pré-oxydation ont été comparées pour une température d'immersion de 942 °C et une rampe de température de 50 °C/h. La durée de pré-oxydation a été divisée par quatre pour le second essai, soit 16 h à 942 °C contre 64 h lors du premier essai. L'épaisseur du pré-oxyde a été contrôlée par MEB. Comme attendu en considérant la cinétique de croissance parabolique de l'oxyde, l'épaisseur dans le second cas était près de deux fois plus faible : 1,3 ± 0,2 µm pour 16 h à 942 °C contre 2,4 ± 0,7 µm pour 64 h à 942°C (section 1.2.2.). Les courbes de potentiel pour les deux conditions de pré-oxydation sont données Figure III - 10.

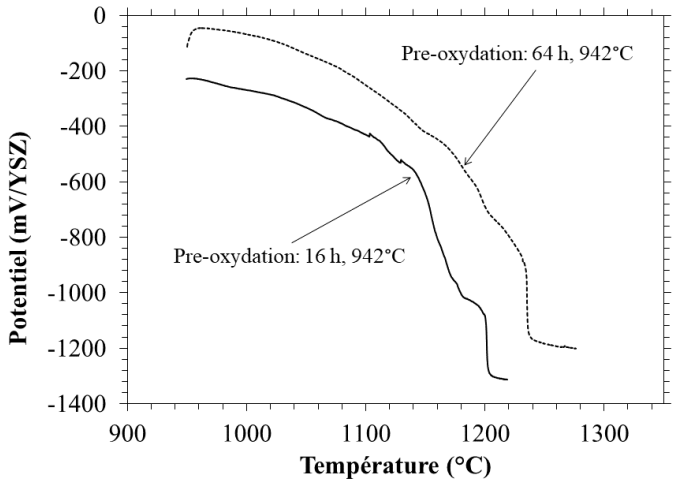


Figure III - 10 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr immergé dans 0,75NB2,75S pour les deux conditions de pré-oxydation (64 h et 16 h à 942 °C) avec une même rampe de température (50 °C/h) et une même température d'immersion (942 °C).

Les courbes de potentiel montrent une allure similaire en trois étapes (section 1.2.2.). La température de dépassivation mesurée dans le cas de l'échantillon pré-oxydé 16 h est de 1200 °C contre 1240 °C dans le cas de l'échantillon pré-oxydé 64 h. Cette diminution significative de la température de dépassivation est cohérente avec les conclusions précédentes. Le phénomène de dépassivation tel qu'il est mesuré ici, est fortement corrélé à l'épaisseur d'oxyde. Cela peut s'expliquer par la cinétique de dissolution qui intervient lors de la dernière étape des essais de dépassivation. Un oxyde plus épais demande une durée plus longue pour se dissoudre totalement.

2.1.3. Température d'immersion

Dans les sections précédentes, des preuves que la dépassivation intervient à partir d'une température bien spécifique ont pu être mises en évidence. De façon à confirmer cela, des essais de dépassivation ont été réalisés pour différentes températures d'immersion. Les conditions de pré-oxydation étaient identiques dans les trois cas, 64 h à 942 °C. Au terme de la pré-oxydation, la température du four est diminuée à 890 °C ou augmentée à 1018 °C. L'ajustement de la température est réalisé en une dizaine de minutes, un thermocouple type S est immergé dans le liquide pour s'assurer de la stabilité de la température. Cette étape de courte durée, réalisée avant l'immersion de l'échantillon est supposée avoir une influence négligeable sur l'épaisseur du pré-oxyde. Les courbes de potentiel réalisées pour une rampe de température de 50 °C/h et les trois températures d'immersion (890, 942 et 1018 °C), sont données Figure III – 11.

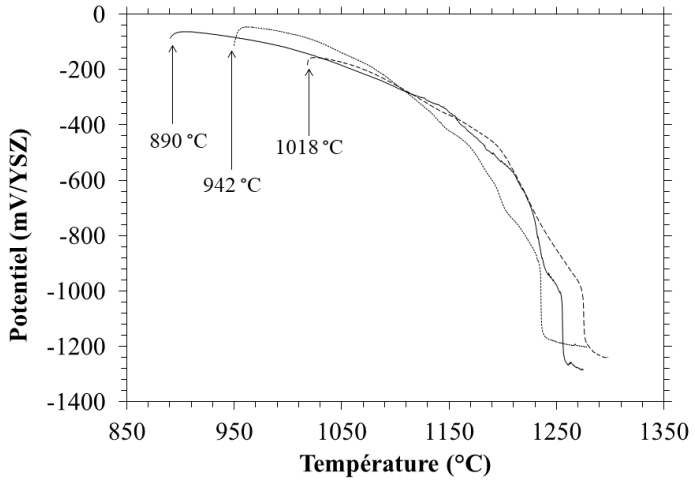


Figure III - 11 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr immergé dans 0,75NB2,75S pour trois températures d'immersion (890, 942 et 1018 °C), une rampe de température de 50 °C/h et une pré-oxydation de 64 h à 942 °C.

Une fois de plus, les courbes de potentiel ont la même allure. La dépassivation est mesurée dans une gamme restreinte de température, 1250 ± 20 °C. Ces valeurs sont proches de celles obtenues avec des rampes de température de 50, 75 et 150 °C/h pour des conditions de pré-oxydation identiques. Aucune relation entre la température d'immersion et la température de dépassivation mesurée n'apparait. Cela implique que la dépassivation n'est pas encore amorcée entre 890 et 1018 °C sur l'alliage Ni-30Cr dans le liquide 0,75NB2,75S. L'existence d'une température de dépassivation en deçà de laquelle la couche d'oxyde reste stable et peut croitre est confirmée.

2.2.Essais dans différentes formulations de silicate

Les essais ont été jusque-là menés dans un seul liquide borosilicaté riche en bore (0,75NB2,75S). D'autres essais de dépassivation ont été menés dans d'autres compositions de verre binaire Na_2O-SiO_2 et ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2. Ces différentes formulations offrent des milieux d'études avec des propriétés de solubilité et de diffusion du chrome variées. Ces verres ont été classés en deux catégories en fonction des propriétés acido-basique des liquides et du comportement en corrosion de l'alliage Ni -30Cr une fois immergé.

2.2.1. Verres acides

Les essais de dépassivation avec les paramètres standard de rampe de température (50 °C/h), de conditions de pré-oxydation (64 h à 942 °C) et de température d'immersion (942 °C) ont été réalisés pour des compositions de liquides silicatés dits acides (arbitrairement : basicité optique < 0,58). Les courbes de potentiel pour les liquides N3S et 2,3NB5S superposées à celle obtenue pour le liquide 0,75NB2,75S sont données Figure III – 12.

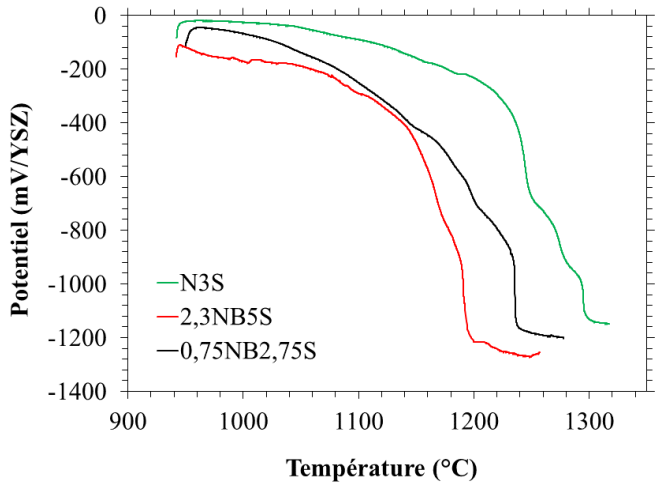


Figure III - 12 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr immergé dans N3S, 0,75NB2,75S et 0,75NB2,75S pour une température d'immersion de 942 °C, une rampe de température de 50 °C/h et une pré-oxydation de 64 h à 942 °C.

L'allure similaire des trois courbes de potentiel suggère que les phénomènes de corrosion sont les mêmes dans les trois liquides. Les températures de dépassivation semblent augmenter à partir du verre le plus agressif chimiquement, 2,3NB5S (faible viscosité et forte solubilité en chrome [10]) vers le verre le moins agressif chimiquement, N3S (viscosité importante). Durant ses travaux de thèse, Schmucker [11] a établi la loi cinétique de formation de l'oxyde soumis à la dissolution par le liquide. Cette loi est parabolique et est caractérisée par une constante globale de formation « g » dont l'expression est donnée dans le Chapitre I. Cette constante est utilisée ici pour caractériser l'agressivité d'un liquide (une valeur faible correspondant à un liquide agressif). L'évolution de la température de dépassivation pour ces trois liquides en fonction de cette constante (donnée par Schmucker à 1150 °C [11] pour l'alliage Ni-30Cr dans les compositions de liquide utilisées ici) est donnée Figure III - 13.

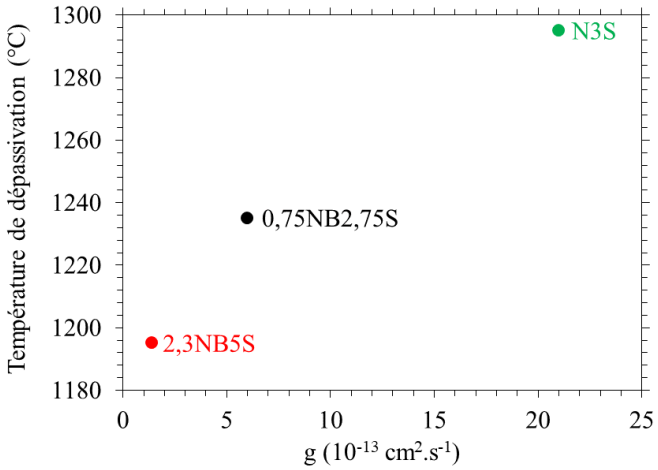


Figure III - 13 : Evolution de la température de dépassivation (pré-oxydation : 64 h à 942 °C ; immersion : 942 °C ; rampe de température : 50 C°/h) en fonction de la constante de croissance globale de l'oxyde à 1150 °C [11].

Il apparait alors que le phénomène de dépassivation est bel et bien corrélé à l'agressivité chimique du liquide. La dépassivation est mesurée à une température plus basse lorsque la cinétique de croissance de l'oxyde est plus faible. Cependant, comme discuté dans le Chapitre I, la formation/dissolution de l'oxyde telle qu'elle est imaginée ne peut à elle seule expliquer ce phénomène.

2.2.2. Verres basiques

Les résultats des essais de dépassivation réalisés dans les liquides dit basiques (basicité optique > 0,58) sont présentés figure suivante.

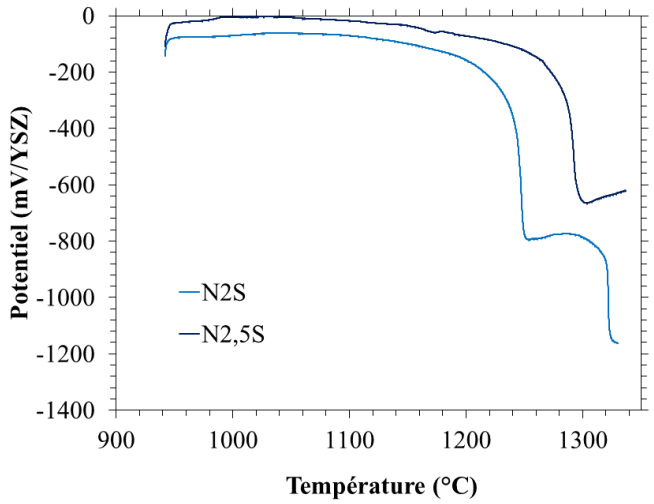


Figure III - 14 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr immergé dans N2S et N2,5S pour une température d'immersion de 942 °C, une rampe de température de 50 °C/h et une pré-oxydation de 64 h à 942 °C.

Les courbes de potentiel présentent un aspect différent de celle obtenues pour les liquides dits acides. Trois paliers de potentiel semblent se dessiner : le premier à des potentiels passifs élevés (de 0 à -200 mV/YSZ) qui caractérise la gamme de température de 942 °C à 1200 - 1280 °C pour N2S et N2,5S respectivement ; un second à des potentiels toujours passifs mais plus faible (de -600 à -800 mV/YSZ) ; enfin un troisième palier observé uniquement dans le verre N2S à partir de 1330 °C à des potentiel actifs (-1200 mV/YSZ). Chacun de ces paliers est séparé des autres par un saut de potentiel.

Deux trempes de l'alliage Ni-30Cr ont été réalisées dans le liquide N2S. L'une à -800 mV/YSZ (vers 1270 °C) et l'autre à -1200 mV/YSZ. Les micrographies des interfaces verre/oxyde/alliage de ces deux échantillons sont présentées Figure III - 15.

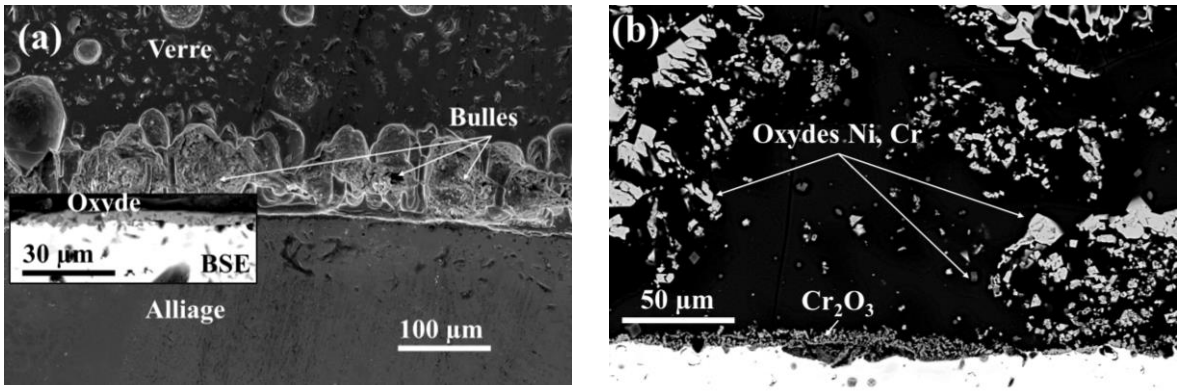


Figure III - 15 : Micrographies MEB des échantillons Ni-30Cr immergés dans N2S lors d'un essai de dépassivation, trempés à -800 mV/YSZ : image (a) en mode SE ; et trempé à -1200 mV/YSZ : image (b) en mode BSE.

Des traces de formation de bulles à l'interface oxyde/liquide peuvent être remarquées sur la Figure III – 15a. La couche d'oxyde de chrome reste couvrante sur l'ensemble de l'échantillon. Ce phénomène encore jamais constaté est certainement à l'origine du premier saut de potentiel (de -100 à -800 mV vers 1200 °C dans N2S). En effet, le potentiel de corrosion de l'alliage étant lié à l'activité en O_2 à l'interface oxyde/liquide (Chapitre II sur les électrodes), une chute brutale de potentiel indique une chute brutale de l'activité en O_2 dans le liquide. L'activité en O_2 dans ces bulles est donc plus faible que l'activité en O_2 dans le liquide. Lors de ses travaux de thèse, Khedim [26] a constaté la formation d'un liquide en démixtion dans les liquides N2S et N2,5S fortement chargés en chrome. Ce liquide de couleur jaune/orange a été identifié comme étant du Cr^{VI}. Les composés du Cr^{VI} tels que CrO_3 sont volatils et pourraient expliquer la formation de ces bulles de faible activité en O_2. Cela fait l'objet de la section 2.2.3.

L'échantillon présenté en Figure III – 15b a été trempé immédiatement après le dernier saut de potentiel (de -800 à -1200 mV/YSZ vers 1330 °C). Le potentiel indique que l'échantillon est à l'état actif ce que confirme la micrographie MEB, la couche de chromine est non protectrice. La trempe ayant été réalisée juste après le dernier saut de potentiel, contrairement à la plupart des autres échantillons trempés 30 min à 1 h après la dépassivation, une grande quantité d'oxyde semblant avoir précipité dans le liquide peut être observée. Une cartographie X a révélé que les oxydes proches de l'alliage (< 50 µm) sont majoritairement de la chromine Cr_2O_3 et les oxydes plus éloignés (> 50 µm) sont un mélange d'oxydes de Cr et Ni. Cette dernière est présentée Figure III – 16.

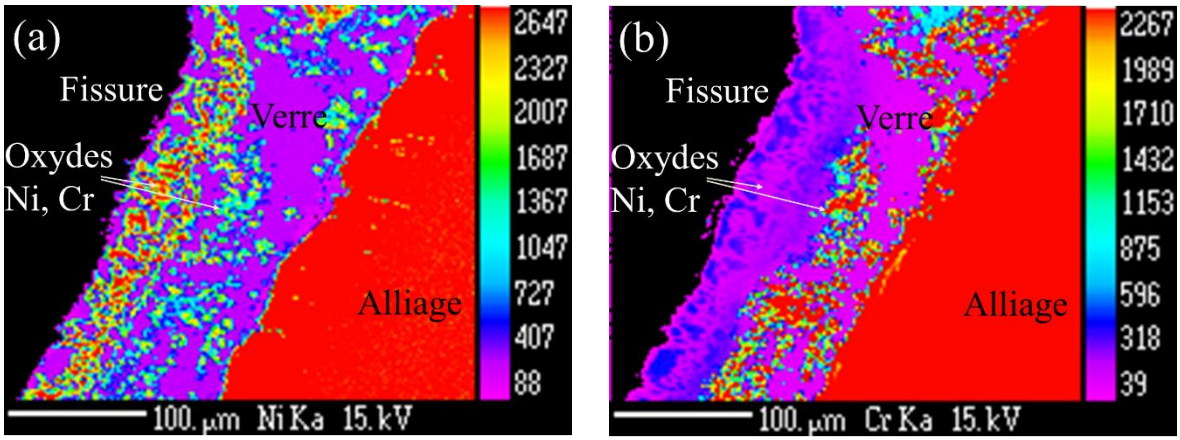


Figure III - 16 : Cartographies EDX, échelle de couleur en nombre de coups, gauche : cartographie du nickel ; droite : cartographie du chrome.

La trempe à l'air des échantillons permet de solidifier le verre en quelques dizaines de seconde, il est donc peu probable que ces oxydes aient précipité durant la trempe. L'explication de la présence de ces précipités et donc à chercher avant l'étape de trempe. La présence de d'oxyde de nickel implique que la couche d'oxyde est non protectrice depuis un temps suffisamment long pour permettre la corrosion active de l'alliage Ni-30Cr libérant ainsi le nickel dans le verre. Ce dernier a alors diffusé sur plusieurs dizaines de µm. Il est donc raisonnable de penser que la dépassivation (i.e. mise à nue de l'alliage) ne correspond pas à la fin du saut de potentiel mais au début de l'inflexion de la courbe de potentiel avant le saut (soit environ 20 min avant la fin du saut de potentiel pour la courbe de Ni-30Cr immergé dans N2S, Figure III – 13). Il a été démontré lors de la section 1.1.3. que la silice devenait oxydante lors de la corrosion active de l'alliage Ni-30Cr. La réduction de la silice libère des ions O^{2-} basiques dans le liquide. Les courbes de limite de solubilité en chrome dans des liquides Na_2O-SiO_2 mesurées par Khedim et al. [17] indiquent que la précipitation de la chromine est favorisée dans les liquides basique (la limite de solubilité en Cr^{III} diminue lorsque la basicité augmente). Bien que l'évolution des limites de solubilité des oxydes de nickel avec la basicité des liquides silicatés ne soit pas connue, l'augmentation de la basicité du liquide suite à la réduction de la silice sur l'alliage peut donc expliquer la précipitation de ces oxydes dans le verre. Il est également possible que la précipitation de ces oxydes soit commune lors de la dépassivation, mais les échantillons étant trempés de 30 min à 1 h après les sauts de potentiel, les précipités tombent vers le fond du creuset par différence de densité et se redissolvent.

La dépassivation telle qu'observée dans ces verres basiques ne semble en rien comparable à celle des verres acides. De plus, la très haute température à laquelle s'est dépassivé l'alliage Ni-30Cr dans le verre N2S (1330 °C) est seulement quelques dizaines de degrés en dessous de sa température de fusion (1380 °C). Des phénomènes de fluage dans l'alliage impliquant la fracturation de l'oxyde et le contact entre le liquide silicaté et l'alliage peuvent être à l'origine de cette dépassivation.

2.2.3. Mise en évidence de la phase chromate de sodium

De façon à étudier le liquide riche en Cr^{VI} en démixtion dans les verres basiques, 15 g de verre N2S dopé à 10 % massique en Cr_2O_3 ont été broyés. Le verre a été placé dans un creuset Pt_{95}-Au_5 (FKS) et fondu à 1150 °C pendant 1 h (température atteinte en 2 h). Le creuset a été ensuite trempé. La phase jaune/orange (orange en surface et jaune en interne) est présente sur tout le ménisque et également dans le verre sous forme d'aiguille comme le montre Figure III – 17.

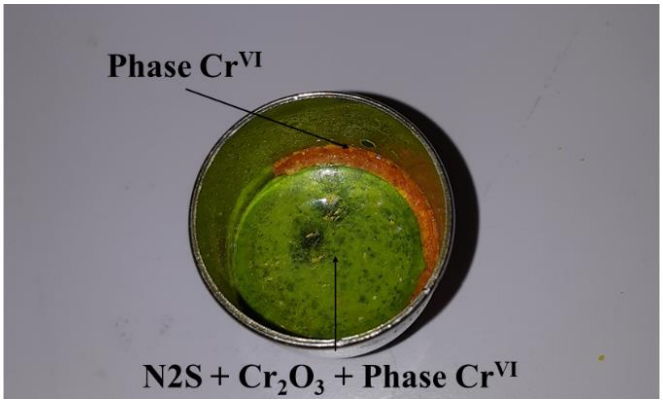


Figure III - 17 : Creuset contenant le verre N2S dopé à 10% massique en Cr2O3 après 1 h à 1150 °C.

La phase en démixtion a été prélevée et broyée de façon à procéder à la diffraction des rayons X sur poudre. Le diffractogramme obtenu est présenté Figure III - 18.

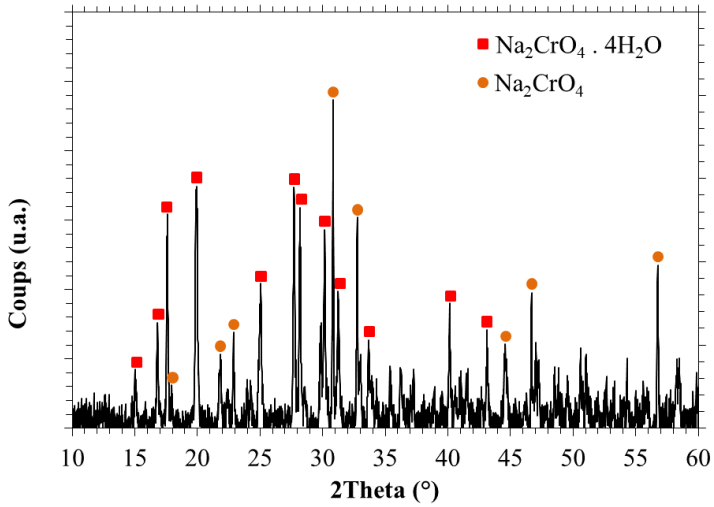


Figure III - 18 : Diffractogramme de la phase Cr^{VI}.

L'indexation du diffractogramme a conduit à l'identification de chromate de sodium hydraté et non-hydraté. Cette hydratation s'est certainement produite sous air à basse température. Le liquide en démixtion correspond donc à un chromate de sodium. La formation de cette phase au niveau du ménisque mais aussi dans le liquide indique que ce dernier contient une quantité importante d'O_2 permettant l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} jusqu'à saturation.

Un recuit haute température a révélé que ce chromate se décompose au-delà de 1200 °C probablement en CrO_3 gazeux qui s'est déposé dans l'enceinte du four sous forme de Cr_2O_3 laissant une coloration verte sur les parois. Il semble donc certain que cette phase est responsable de la formation des bulles et du second palier de potentiel (-600 à -800 mV/YSZ) observé sur les courbes de potentiel des verres basiques N2S et N2,5S.

Conclusion

Les essais présentés dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence le phénomène de dépassivation de l'alliage Ni-30Cr dans le liquide 0,75NB2,75S. Ce phénomène correspond à une dissolution homogène de l'oxyde à haute température, la croissance de l'oxyde étant assurée à plus basse température. L'origine de cette dissolution a été identifiée comme étant une diminution de la cinétique de croissance, l'oxyde ne pouvant croître est dissout par le liquide. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est une alimentation trop faible en oxygène O_2 de la couche d'oxyde. En effet, la diminution progressive du potentiel de corrosion

de l'alliage au cours de l'essai s'explique théoriquement par une diminution de l'activité en O_2 à l'interface liquide/oxyde. De plus, il a été prouvé que la silice était capable d'oxyder l'alliage après dépassivation, ce qui implique que l'activité en O_2 dans le liquide est très faible.

Les essais menés dans différentes formulations de verre ont conduit à la définition de deux catégories de liquides silicatés. La première concerne les verres dits acides tels que N3S, 2,3NB5S et 0,75NB2,75S (basicité optique < 0,58) qui présentent une courbe de potentiel caractéristique de la dépassivation. La température de dépassivation mesurée dans les trois compositions de liquide est corrélée à la cinétique de croissance de l'oxyde dans ces milieux. Cependant, la seule compétition entre formation et dissolution de l'oxyde ne suffit pas à expliquer la dépassivation. Le second cas concerne les verres dits basiques (basicité optique > 0,58) tels que N2S et N2,5S dans lesquels l'alliage présente une courbe de potentiel de corrosion en palier. Le premier palier correspond à la formation/dissolution de l'oxyde ; le second correspond à la formation de bulles de CrO_3 à l'interface liquide/oxyde en lien avec la formation d'une phase chromate de sodium ; le troisième correspond au passage de l'alliage à l'état actif. Cependant, les très hautes températures ainsi que la formation de ces bulles laissent à penser que l'alliage Ni-30Cr immergé dans ces liquides basiques ne subit pas le phénomène de dépassivation tel que défini pour les verres acides.

Références bibliographiques

[1] Kofstad P, Lillerud KP. On High Temperature Oxidation of Chromium: II . Properties of and the Oxidation Mechanism of Chromium. J Electrochem Soc 1980;127:2410. https://doi.org/10.1149/1.2129481.

[2] Ramanarayanan T. Transport through chromia films. Solid State Ion 2000;136–137:83–90. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00355-6.

[3] Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Ben Lagha S, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer. Corros Sci 2016;111:474–85. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.025.

[4] Moulin P, Huntz AM, Lacombe P. Influence des phenomenes diffusionnels sur le mecanisme d'oxydation des alliages Ni-Cr. Acta Metall 1980;28:745–56. https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90152-2.

[5] Tsai SC, Huntz AM, Dolin C. Growth mechanism of Cr2O3 scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. Mater Sci Eng A 1996;212:6–13. https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10173-8.

[6] Berthod P. Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni–Cr Alloy. Oxid Met 2005;64:235–52. https://doi.org/10.1007/s11085-005-6562-8.

[7] Cable M. Kinetics of Volatilization of Sodium Borate Melts. In: Pye LD, Fréchette VD, Kreidl NJ, editors. Borate Glas., Boston, MA: Springer US; 1978, p. 399–411. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3357-9_20.

[8] Advocat T, Dussossoy J-L, Petitjean V. Vitrification des déchets radioactifs. Tech Ing 2008.

[9] Petitjean C, Panteix PJ, Rapin C, Vilasi M, Podor R. Electrochemical Behavior of Glass Melts: Application to Corrosion Processes. Procedia Mater Sci 2014;7:101–10. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.014.

[10] Schmucker E, Petitjean C, Panteix P-J, Martinelli L, Ben Lagha S, Vilasi M. Correlation between chromium physicochemical properties in silicate melts and the corrosion behavior of chromia-forming alloy. J Nucl Mater 2018;510:100–8. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.059.

[11] Schmucker E. Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2016.

[12] Cochain B. Cinétique et mécanisme d'oxydoréduction dans les silicates fondus : études expérimentales des verre nucléaires simplifiés et d'échantillons naturels. Thèse. Paris: Université Paris 6; 2009.

[13] Abdullah TK, Petitjean C, Panteix PJ, Schmucker E, Rapin C, Vilasi M. Corrosion of Pure Cr and Ni–30Cr Alloy by Soda–Lime–Silicate Melts: Study of Simplified Systems. Oxid Met 2016;85:3–16. https://doi.org/10.1007/s11085-015-9571-2.

[14] Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. Z Für Phys Chem 1933;21B. https://doi.org/10.1515/zpch-1933-2105.

[15] Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford university press; 1979.

[16] Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Lagha B, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys. Corros Sci 2016;111:467–73. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.024.

[17] Khedim H, Podor R, Panteix PJ, Rapin C, Vilasi M. Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts. J Non-Cryst Solids 2010;356:2734–41. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.045.

[18] Abdullah TK, Petitjean C, Panteix P-J, Rapin C, Vilasi M, Hussain Z, et al. Dissolution equilibrium of chromium oxide in a soda lime silicate melt exposed to oxidizing and reducing atmospheres. Mater Chem Phys 2013;142:572–9. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.055.

[19] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Decterov SA, Eriksson G, Hack K, et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments. Calphad 2009;33:295–311. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009.

[20] Khedim H, Podor R, Rapin C, Vilasi M. Redox-Control Solubility of Chromium Oxide in Soda-Silicate Melts. J Am Ceram Soc 2008;91:3571–9. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02692.x.

[21] Claussßen O. Diffusivities of polyvalent elements in glass melts. Solid State Ion 1998;105:289–96. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00476-1.

[22] Claußen O, Gerlach S, Rüssel C. Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. J Non-Cryst Solids 1999;253:76–83. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00345-2.

[23] Clauβen O, Rüssel C. Self diffusion of polyvalent ions in a borosilicate glass melt. J Non-Cryst Solids 1997;215:68–74. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00036-7.

[24] Gaillard Allemand B. Etude de la corrosion de materiaux metalliques et ceramiques par le verre de confinement des dechets nucleaires fondu. Thèse. Nancy: Universite de lorraine; 2001.

[25] Rüssel C, Kohl R, Schaeffer HA. Interaction between oxygen activity of Fe2O3 doped soda-lime-silica glass melts and physically dissolved oxygen 1988;61:209–13.

[26] Khedim H. Etude de la limite de solubilité de la chromine (Cr2O3) dans les liquides sodo-silicatés : Détermination de grandeurs thermodynamiques et physicochimiques. Thèse. Nancy: Université de lorraine; 2008.

Chapitre IV : Modélisation de la dissolution de la chromine en milieu silicate fondu .. 123

1. Formulation du modèle 123

1.1. Description thermochimique du système Na_2O -SiO_2-Cr_2O_3-O_2 123

1.1.1. Thermochimie de l'acido-basicité des liquides Na_2O-SiO_2 123

1.1.2. Thermochimie de la chromine dans les liquides Na_2O-SiO_2 130

1.1.3. Simplification du système de réactions chimiques 133

1.2. Transport de matière dans le liquide 135

1.2.1. Expression des flux de matière 135

1.2.2. Expression du champ électrique 136

1.2.3. Expression du champ de vitesse 137

1.3. Système d'équations, conditions aux limites et conditions initiales 138

1.3.1. Système d'équations 138

1.3.2. Conditions initiales et conditions aux limites 138

2. Simulation de la dissolution de la chromine dans un liquide 25% Na_2O – 75% SiO_2 ... 141

2.1. La simulation et ses caractéristiques 141

2.1.1. Evolution de la composition chimique du liquide silicaté 142

2.1.2. Interdiffusion 143

2.1.3. Caractéristique du champ électrique 145

2.1.4. Caractéristiques du champ de vitesse et récession de l'interface 146

2.1.5. Validité de la simulation 148

2.2. Cinétique de dissolution de la chromine 150

2.3. Comparaison entre simulation et mesure par microsonde 154

2.3.1. Mesures expérimentales 154

2.3.2. Comparaison entre simulation et expérimentation 155

2.4. Simplification du modèle pour des applications en corrosion 156

2.4.1. Phénomènes influençant la dissolution de la chromine 156

2.4.2. Proposition d'un modèle simplifié 157

Conclusion 159

Références bibliographiques 161

Chapitre IV : Modélisation de la dissolution de la chromine en milieu silicate fondu

Ce chapitre est dédié au modèle de dissolution de l'oxyde de chrome développé dans ce travail de thèse. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'acquisition des grandeurs thermodynamiques associées aux réactions chimiques. Ces différentes données ont été extraites de résultats disponibles dans la littérature. Les équations régissant l'évolution de la composition du liquide binaire Na_2O-SiO_2 en contact avec l'oxyde de chrome ont ensuite été formulées. La comparaison entre simulation et mesures expérimentales est abordée dans la seconde partie de ce chapitre. Enfin, les caractéristiques des simulations et la possibilité de simplifier ce modèle en vue d'une application en corrosion d'alliages chromino-formeurs par les liquides silicatés sont abordées dans cette dernière partie.

1. Formulation du modèle

1.1. Description thermochimique du système Na_2O -SiO_2-Cr_2O_3-O_2

1.1.1. Thermochimie de l'acido-basicité des liquides Na_2O-SiO_2

Différents modèles des propriétés acido-basiques des verres d'oxydes ont été formulés à travers les années. Ces modèles se basent sur la quantité d'ions oxydes O^{2-} disponibles dans le verre [1,2], sur l'électronégativité de Pauling [3], sur les forces de liaison entre atomes [4] ou sur des mesures de déplacement des raies d'absorption UV-visible d'un ion sonde solubilisé dans le verre [5]. Néanmoins, l'approche thermochimique considérant l'ion O^{2-} comme base forte permet de définir des réactions chimiques de type acide/base dans les liquides silicatés. Il est dès lors possible d'associer à ces réactions chimiques des enthalpies et entropies de réaction. Des mesures de l'activité en ion O^{2-} (équivalente à l'activité en Na_2O car les ions Na^+ sont dissociés de l'ion oxyde) sont reportées dans la littérature. Diverses méthodes telles que la spectroscopie de masse [6–8], la mesure de force électromotrice [9,10] ou la mesure d'enthalpie de mélange des oxydes [11,12] donnent toutes des valeurs d'activité proches les unes des autres dans le système binaire Na_2O-SiO_2 (de 10^{-11} à 10^{-5} en fonction de la composition).

L'approche choisie pour décrire l'activité en Na_2O se base sur des équilibres chimiques entre les ions oxydes et le réseau de silice. Cette approche a été utilisée par Maekawa *et al.* [13] pour expliquer la répartition des tétraèdres de silice en fonction de la composition du verre. Les mêmes réactions chimiques faisant intervenir l'espèce Na_2O s'écrivent de la façon suivante :

$$Q^n + \frac{1}{2}Na_2O \overset{K_n}{\Leftrightarrow} Q^{n-1} \qquad \textbf{Equation IV - 1}$$

Dans cette équation, Q^n désigne un tétraèdre de silice portant n oxygènes pontants, avec n un entier de 4 à 0 (voir Chapitre I). Ces réactions chimiques correspondent à la dépolymérisation du réseau silicaté. Les lois d'action de masse associées à ces réactions chimiques s'écrivent de la façon suivante :

$$K_n = \frac{a_{Q^{n-1}}}{a_{Q^n} \cdot {a_{Na_2O}}^{1/2}} \qquad \textbf{Equation IV - 2}$$

a_i représente l'activité de l'espèce chimique i supposée ici être égale à sa fraction molaire x_i, et K_n la constante d'équilibre de la réaction. Pour un liquide de composition ${Na_2O}_{\lambda}{SiO_2}_{1-\lambda}$, le bilan matière appliqué aux oxydes SiO_2 et Na_2O conduit aux deux équations suivantes :

$$x_{Q^4} + x_{Q^3} + x_{Q^2} + x_{Q^1} + x_{Q^0} = 1 - \lambda \qquad \textbf{Equation IV - 3}$$

$$\frac{1}{2}x_{Q^3} + x_{Q^2} + \frac{3}{2}x_{Q^1} + 2x_{Q^0} + x_{Na_2O} = \lambda \qquad \textbf{Equation IV - 4}$$

En développant ces deux équations à l'aide de l'Equation IV – 2, on obtient un polynôme de degré 6 en ${a_{Na_2O}}^{1/2}$.

$$\sum_{k=0}^{6} A_k \cdot {x_{Na_2O}}^{k/2} = 0 \qquad \textbf{Equation IV - 5}$$

Les expressions des 7 coefficients A_k sont données ci-dessous (Equations IV – 6).

$$A_0 = X$$

$$A_1 = \left(\lambda - \frac{1}{2}(1-\lambda)\right) \cdot K_4$$

$$A_2 = \left(\lambda - (1-\lambda)\right) \cdot K_4 \cdot K_3$$

$$A_3 = \left(\left(\lambda - \frac{3}{2}(1-\lambda)\right) \cdot K_3 \cdot K_2 - 1\right) \cdot K_4 \qquad \textbf{Equations IV - 6}$$

$$A_4 = \left(\left(\lambda - 2(1-\lambda)\right) \cdot K_2 \cdot K_1 - 1\right) \cdot K_4 \cdot K_3$$

$$A_5 = -K_4 \cdot K_3 \cdot K_2$$

$$A_6 = -K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1$$

L'activité en Na_2O peut alors se calculer en annulant le polynôme de l'Equation IV - 5. Le degré 6 du polynôme empêche d'exprimer analytiquement l'activité en Na_2O. La fonction « root » de Matlab permet toutefois de calculer numériquement la racine du polynôme. L'introduction de pNa_2O ($-\log_{10}(a_{Na_2O})$) permet de comparer plus simplement l'acido-basicité des liquides.

Dans le cas des liquides binaires dont la composition est comprise entre 20%.mol et 40%.mol en Na_2O (verres les plus couramment rencontrés), les tétraèdres de silice majoritaires correspondent aux valeurs de n de 4 à 2 [13,14]. Ainsi, en négligeant les espèces Q^0, Q^1 et O^{2-} dans les Equations IV - 3 et IV - 4, on arrive à un polynôme de degré 2 dont les racines peuvent être facilement calculées (voir annexe A). Dans ce cas, pNa_2O obéit à l'Equation IV - 7 :

$$pNa_2O = 2\mathrm{Log}_{10}\left(\frac{\sqrt{\left(\frac{9}{4}\lambda^2 - \frac{3}{2}\lambda + \frac{1}{4}\right){K_4}^2 - \left(8\lambda^2 - 4\lambda\right)K_4K_3} + \left(\frac{3}{2}\lambda - \frac{1}{2}\right)K_4}{(2-4\lambda)K_4K_3}\right) \qquad \textbf{Equation IV - 7}$$

L'Equation IV - 7 permet de tracer simplement l'évolution de l'activité en Na_2O pour une gamme de compositions binaires Na_2O-SiO_2 couramment utilisées (20%.mol à 40%.mol en Na_2O).

Les Equations IV - 5 et 7 peuvent être utilisées pour déterminer les constantes de réaction de même que les enthalpies et entropies associées aux réactions décrites par l'Equation IV – 1. Le modèle proposé par Sugawara *et al*. [12] est un polynôme décrivant l'évolution de l'enthalpie libre de mélange des oxydes Na_2O et SiO_2, ce qui est une approche courante en thermodynamique. La dérivée de ce polynôme par rapport à la quantité de matière de Na_2O permet d'obtenir l'activité en Na_2O. Ce modèle été utilisé pour calculer les valeurs de pNa_2O d'un système binaire Na_2O-SiO_2 pour des compositions comprises entre 20%.mol et 60%.mol en Na_2O (λ de 0,2 à 0,6 avec un pas en composition de 0,01) pour des températures de 900 à 1500 °C (avec un pas en température de 100 °C). Les Equations IV - 5 et 7 ont été ajustées en minimisant les écarts quadratiques entre les valeurs de Sugawara *et al*. et les deux équations (de 20%.mol à 60%.mol en Na_2O pour l'Equation IV - 5 et de 20%.mol à 40%.mol pour l'Equation IV - 7) (fonction « lsqcurvfit » de Matlab). Les valeurs des enthalpies et entropies de réaction ont ainsi pu être déterminées (2 grandeurs par réaction, soit 4 grandeurs pour l'Equation IV - 7 et 8 grandeurs pour l'Equation IV - 5). Les résultats des ajustements sont donnés en Figure IV – 1. Les valeurs des enthalpies et entropies de réaction sont données dans le Tableau IV – 1.

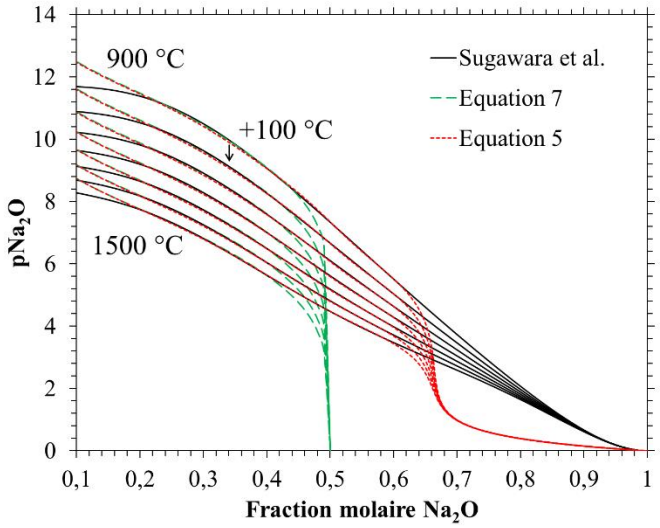


Figure IV - 1 : Evolution de pNa_2O en fonction de la composition d'un liquide binaire Na_2O-SiO_2. Valeurs données par Sugawara *et al.* [12] et par les Equation IV - 5 et 7 après minimisation des écarts quadratiques.

Tableau IV - 1 : Enthalpies et entropies des réactions de dépolymérisation du réseau silicaté.

	Equation IV – 5		Equation IV – 7	
	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol/K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol/K)
$Q^4 + \frac{1}{2}Na_2O \overset{K_4}{\Leftrightarrow} Q^3$	-123,96	2,97	124,68	2,59
$Q^3 + \frac{1}{2}Na_2O \overset{K_3}{\Leftrightarrow} Q^2$	-113,09	-14,02	-112,45	-12,52
$Q^2 + \frac{1}{2}Na_2O \overset{K_2}{\Leftrightarrow} Q^1$	-92,54	-21,74	-	-
$Q^1 + \frac{1}{2}Na_2O \overset{K_1}{\Leftrightarrow} Q^0$	-40,46	14,45	-	-

Comme le montre la Figure IV – 1, l'Equation IV – 5 s'ajuste fidèlement au modèle de Sugawara *et al*. [12] sur la plage de composition de 20 à 60%.mol en Na_2O, ce qui correspond à l'ensemble des données expérimentales utilisées dans leur étude. Dans le domaine de compositions supérieures à 60%.mol en Na_2O, l'Equation IV – 5 prédit une diminution importante de pNa_2O correspondant à la saturation du réseau silicaté avec formation exclusive de Q^0, tout ajout de Na_2O conduisant donc à une augmentation linéaire de l'activité en Na_2O. L'Equation IV – 7 s'ajuste également sur le modèle de Sugawara *et al*. sur une plage de composition de 20 à 40%.mol (l'équation divergeant pour 50%.mol). Les enthalpies et entropies des réactions pour les valeurs de n égales à 4 et 3 sont semblables pour les Equation IV – 5 et 6, ce qui indique que la formation des Q^1 et Q^0 peut être négligée pour une fraction de Na_2O inférieure à 40%.mol.

Dans les cas où n est égal à 4 et 3, les valeurs des entropies de réaction obtenues par ajustement des Equations IV- 5 et 7 (Tableau IV – 1) peuvent être fondamentalement expliquées. La silice ou l'espèce Q^4 de symétrie tétraédrique (th) perd en symétrie en réagissant avec l'oxyde de sodium et formant un Q^3 (C_3v) entrainant une augmentation de l'entropie. Lorsque l'espèce Q^3 réagit à nouveau, un Q^2, espèce de plus haute symétrie (C_2v), est formé conduisant à une diminution de l'entropie lors de la réaction.

De façon à appuyer ce modèle de réactions de dépolymérisation, des calculs de constantes de réactions ont été réalisés à l'aide du logiciel FactSage [15]. Les tétraèdres de silice ont été assimilés aux silicates de sodium correspondants. Les calculs ont été réalisés en prenant la phase standard correspondant à la température. Les réactions ainsi associées aux réactions de dépolymérisation sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV - 2 : correspondance entre les réactions de dépolymérisation du réseau silicaté et les réactions de formation des silicates de sodium.

Réactions de dépolymérisation	Réactions implémentées dans le logiciel FactSage
$Q^4 + \frac{1}{2}Na_2O \overset{K_4}{\Leftrightarrow} Q^3$	$SiO_{2_{liq}} + \frac{1}{2}Na_2O_{liq} \overset{Kf_4}{\Leftrightarrow} \frac{1}{2}Na_2SiO_{5_{liq}}$
$Q^3 + \frac{1}{2}Na_2O \overset{K_3}{\Leftrightarrow} Q^2$	$\frac{1}{2}Na_2SiO_{5_{liq}} + \frac{1}{2}Na_2O_{liq} \overset{Kf_3}{\Leftrightarrow} Na_2SiO_{3_{liq}}$

L'évolution des constantes de réaction en fonction de la température est donnée sous forme d'un diagramme d'Arrhenius Figure IV – 2. Les constantes d'équilibre K_4 et K_3 sont calculées à partir des enthalpies et entropies de réaction estimées par ajustement de l'Equation IV – 7 sur les valeurs de pNa_2O de Sugawara [12] (Tableau IV – 1). Les constantes d'équilibre Kf_4 et Kf_3 correspondent quant à elles aux valeurs du logiciel FactSage.

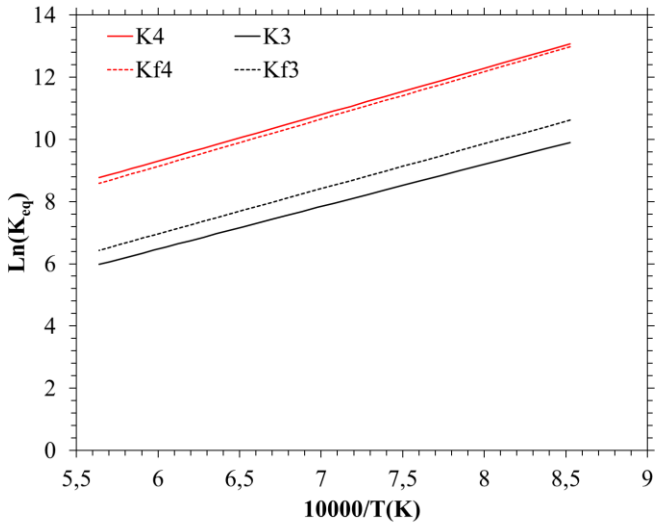
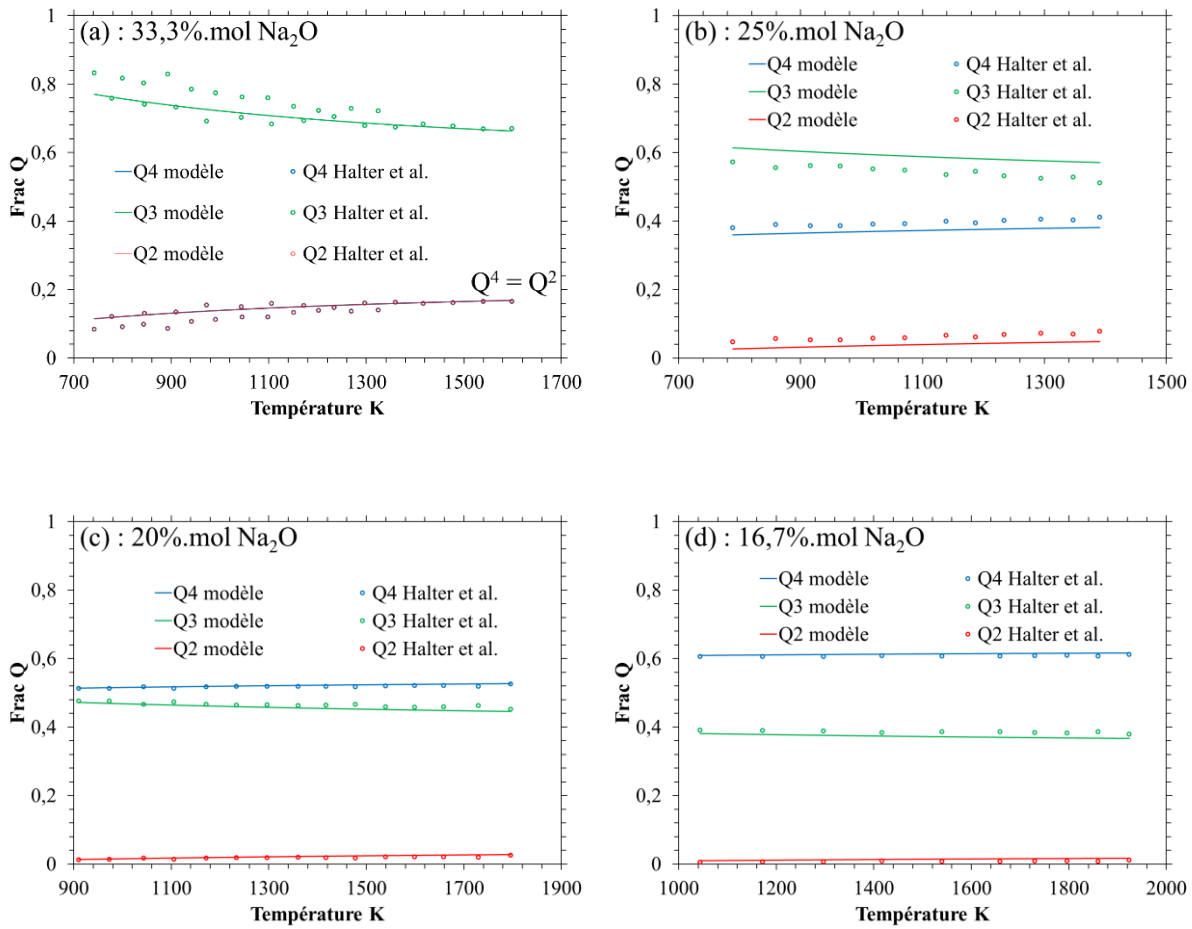


Figure IV - 2 : Evolution des constantes de réaction en fonction de la température sous forme de diagramme d'Arrhenius (ligne : Equation 5 ; pointillés : FactSage [15]).

Les constantes de réaction Kf4 et Kf3 calculées à partir du logiciel FactSage pour des réactions entre silicates de sodium montrent un bon accord avec les constantes de réaction K_4 et K_3 déterminées à partir de l'Equation IV - 5 après ajustement de pNa_2O sur le modèle de Sugawara *et al*. dans les liquides Na_2O-SiO_2. Cela implique qu'assimiler les liquides Na_2O-

SiO_2 à un mélange de tétraèdres de silice Q^n avec des degrés de dépolymérisation « n » entier est une approximation valide dans les cas où n est égal à 4 et 3.

La connaissance des entropies et enthalpies de réaction des tétraèdres de silice $Q^{4\text{-}3\text{-}2\text{-}1\text{-}0}$ et de Na_2O permet non seulement de prédire les propriétés acido-basiques de ces liquides binaires, mais également de prédire la répartition des différents tétraèdres Q^n. Halter *et al*. [14] ont réalisé des mesures par RMN de la répartition des $Q^{4\text{-}3\text{-}2}$ pour des liquides binaires comportant des fractions molaires en Na_2O égales à 0,333 ; 0,250 ; 0,200 ; 0,167 et 0,125. L'Equation IV - 6 et les bilans matière d'oxydes de sodium et de silice (Equation IV - 3 et 4) ont été utilisés avec les données déterminées dans le Tableau IV – 2 pour l'Equation IV - 6 (ne prenant en compte que les espèces $Q^{4\text{-}3\text{-}2}$), pour calculer la répartition des différents tétraèdres. La comparaison entre les mesures de Halter *et al*. et le modèle proposé ici est présentée Figure IV – 3.



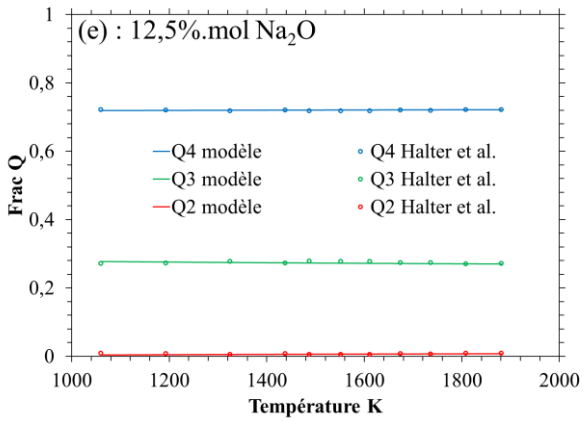


Figure IV - 3 : Evolution de la répartition en Q^n dans des liquides binaires Na_2O-SiO_2, mesurée par Halter *et al.* [14] (cercles creux) et prédite par l'Equation 6 (lignes) pour une fraction molaire de Na_2O de (a) : 0,333 ; (b) : 0,250 ; (c) : 0,200 ; (d) : 0,167 et (e) : 0,125.

Dans chaque cas la prédiction faite par le modèle est en accord avec les mesures issues de la littérature. La diminution de la teneur en Q^3 et l'augmentation de la teneur en Q^4 et Q^2 avec la température dans le cas des plus fortes teneurs en Na_2O et belle et bien prédite par le modèle (Figure IV – 3 (a)). Il est à noter que le domaine de validité du modèle s'étend jusqu'à 12,5%.mol en Na_2O, soit en deçà de la limite des 20%.mol pour l'ajustement de pNa_2O.

Les enthalpies et entropies de dépolymérisation du réseau silicaté peuvent être utilisées pour simuler des réactions chimiques de type acido-basique dans les binaires Na_2O-SiO_2.

1.1.2. Thermochimie de la chromine dans les liquides Na_2O-SiO_2

La solubilité et les propriétés d'oxydo-réduction de l'oxyde de chrome dans les liquides silicatés ont été étudiées par plusieurs auteurs [16–22]. Trois degrés d'oxydation ont ainsi été identifiés dans les liquides silicatés : Cr^{II}, Cr^{III} et Cr^{VI}. L'existence du Cr^{IV} est également avancée dans certain cas [23], mais ce degré d'oxydation n'a été identifié que dans des verres d'alumino-silicates avec forte teneur en Al_2O_3 (>60 %mol).

La spéciation du chrome est régie par les propriétés acido-basiques (pNa_2O) et les propriétés d'oxydo/réduction du liquide (activité en O_2 en équilibre avec l'atmosphère surplombant le liquide). Khedim *et al.* ont réalisé des mesures de solubilité du chrome par microsonde de Castaing dans des verres Na_2O-SiO_2 équilibrés à différentes températures et sous

pressions partielles d'oxygène variables [18]. Ils proposent 3 réactions chimiques permettant d'expliquer l'allure des courbes de solubilité en fonction de la fugacité en oxygène.

$$\frac{1}{2}Cr_2O_{3\,cristal} \overset{dissolution}{\Longleftrightarrow} Cr^{III}O_x^{(3-2X)+} + \left(\frac{3}{2} - X\right)O^{2-} \qquad \textbf{Equation IV - 8}$$

$$Cr^{III}O_X^{(3-2X)+} + \frac{3}{4}O_2 + \left(Y - X - \frac{3}{2}\right)O^{2-} \overset{oxydation}{\Longleftrightarrow} Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-} \qquad \textbf{Equation IV - 9}$$

$$Cr^{III}O_X^{(3-2X)+} \overset{réduction}{\Longleftrightarrow} Cr^{II}O_Z^{(2-2Z)+} + \frac{1}{4}O_2 + \left(X - Z - \frac{1}{2}\right)O^{2-} \qquad \textbf{Equation IV - 10}$$

Dans les équations ci-dessus X, Y et Z sont les valences en oxygène apparentes de Cr^{III}, Cr^{VI} et Cr^{II} respectivement. Dans le cas des verres binaires, l'espèce O^{2-} peut être assimilée à Na_2O dans la mesure où les ions sodium ne sont que des compensateurs de charge. Les lois d'action de masse associées à ces réactions chimiques sont données ci-dessous :

$$K_d = a_{Cr^{III}O_x^{(2X-3)-}} \cdot a_{Na_2O}^{\left(\frac{3}{2}-X\right)} \qquad \textbf{Equation IV - 11}$$

$$K_o = \frac{a_{Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}}}{a_{Cr^{III}O_x^{(2X-3)-}} \cdot {P_{O_2}}^{3}/_{4} \cdot a_{Na_2O}^{\left(Y-X-\frac{3}{2}\right)}} \qquad \textbf{Equation IV - 12}$$

$$K_r = \frac{a_{Cr^{II}O_Z^{(2Z-2)-}} \cdot {P_{O_2}}^{1}/_{4} \cdot a_{Na_2O}^{\left(X-Z-\frac{1}{2}\right)}}{a_{Cr^{III}O_x^{(2X-3)-}}} \qquad \textbf{Equation IV - 13}$$

Dans ces équations, P_{O_2} est à la pression partielle d'oxygène au-dessus du liquide et K_d, K_o et K_r correspondent aux constantes d'équilibre de la réaction de dissolution, oxydation et réduction du chrome respectivement. La solubilité en chrome dans le liquide correspond donc à la somme des teneurs des trois degrés d'oxydation. Si l'activité en chrome est assimilée à la fraction atomique de chrome dans le liquide, la solubilité du chrome s'écrit de la façon suivante :

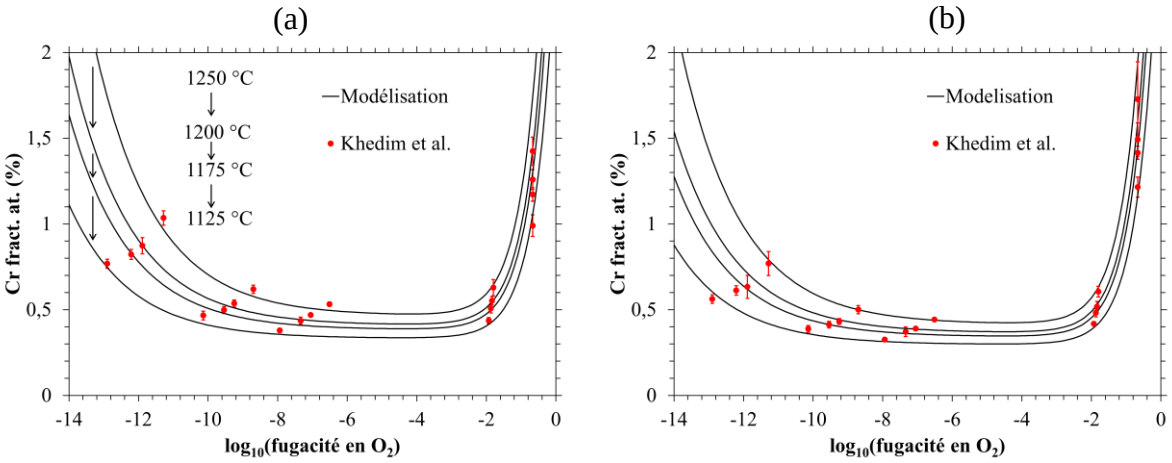
$$x_{Cr} = K_d \cdot a_{Na_2O}^{\left(X-\frac{3}{2}\right)}\left(1 + K_o \cdot a_{Na_2O}^{\left(Y-X-\frac{3}{2}\right)}{P_{O_2}}^{3}/_{4} + K_r \cdot a_{Na_2O}^{\left(Z+\frac{1}{2}-X\right)}{P_{O_2}}^{-1}/_{4}\right) \qquad \textbf{Equation IV - 14}$$

Dans cette expression, x_{Cr} représente la teneur totale en chrome dans le liquide en fraction atomique. L'Equation IV – 14 a été directement ajustée en une étape sur les 75 valeurs de Khedim *et al.* [18] en utilisant l'outil « solveur » d'Excel (minimisation des écarts quadratiques). Ces données couvrent des verres Na_2O-SiO_2 dont la fraction en Na_2O est de 25%.mol à 40%.mol pour des températures de 1125 °C à 1250 °C. L'activité en Na_2O a été

calculée à partir de l'Equation IV – 7 et des données du Tableau IV – 2. L'hypothèse faite pour pouvoir appliquer l'Equation IV – 14 est que la dissolution de la chromine ne modifie que faiblement pNa_2O du liquide en raison de la faible quantité de chromine dissoute. Les 3 valences apparentes en oxygène, les 3 enthalpies et 3 entropies de réaction ont ainsi pu être déterminées, les résultats sont donnés dans le Tableau IV – 4. L'ensemble des courbes de solubilité du chrome pour les 4 compositions binaires étudiées par Khedim *et al*. sont données en Figure IV – 4.

Tableau IV - 3 : Enthalpies, entropies et valence en oxygène du chrome déterminées dans ce travail.

Réactions	ΔH (kJ.mol^{-1})	ΔS (J.mol^{-1}.K^{-1})	
$\frac{1}{2}Cr_2O_{3\,cristal} \overset{K_d}{\Leftrightarrow} Cr^{III}O_x^{(3-2X)+} + \left(\frac{3}{2}-X\right)O^{2-}$	80.72	-14.06	X = 1.36
$Cr^{III}O_X^{(3-2X)+} + \frac{3}{4}O_2 + \left(Y-X-\frac{3}{2}\right)O^{2-} \overset{K_o}{\Leftrightarrow} Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}$	-54.46	40.50	Y = 3.22
$Cr^{III}O_X^{(3-2X)+} \overset{K_r}{\Leftrightarrow} Cr^{II}O_Z^{(2-2Z)+} + \frac{1}{4}O_2 + \left(X-Z-\frac{1}{2}\right)O^{2-}$	165.95	20.19	Z = 0.64



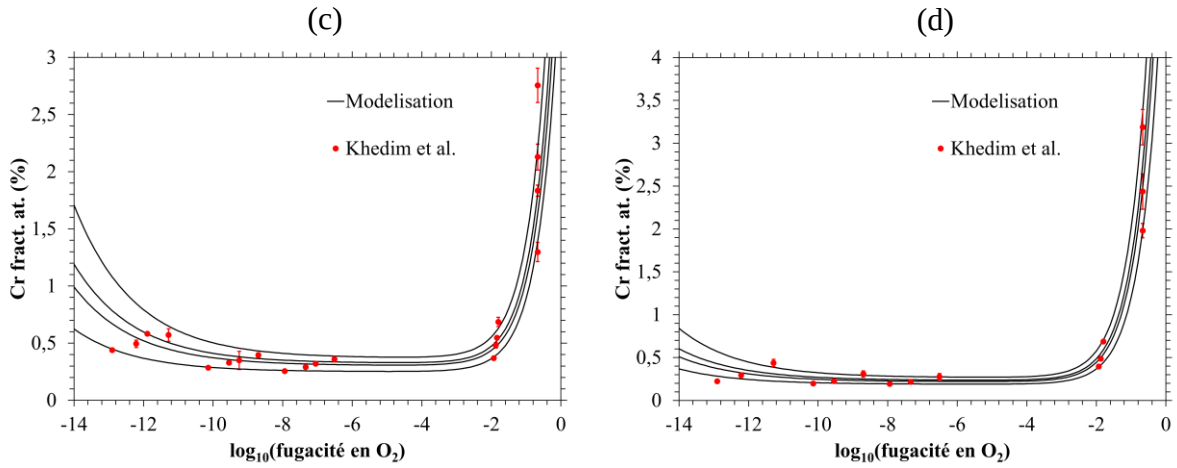


Figure IV - 4 : Courbes de solubilités du chrome en fonction de la fugacité en oxygène pour différentes températures et composition de liquide Na_2O-SiO_2 ; (a) : 0,250 ; (b) : 0,287 ; (c) : 0,333 ; (d) : 0,400 fraction molaire en Na_2O. Lignes noires : modélisation de ce travail ; points rouges : résultats expérimentaux de Khedim et al. [18].

Le coefficient de corrélation R^2 entre les 75 résultats de Khedim *et al*. et le modèle après minimisation des écarts quadratiques vaut 0,97.

1.1.3. Simplification du système de réactions chimiques

Dans les 2 sections précédentes, 7 réactions chimiques ont été mises en évidence. Dans le but d'alléger les calculs et les durées de simulation, certaines simplifications sont possibles.

L'activité en Na_2O étant très faible en comparaison des activités en chrome ou des Q^n, il serait plus commode de l'éliminer des équations. En effet, l'intégration numérique d'un système d'équations dont les fonctions prennent des valeurs très différentes demande un temps de calcul important. En postulant que l'équilibre thermodynamique est rapidement atteint à haute température, l'activité en Na_2O peut être remplacée par les rapports en Q^n comme montré dans l'équation suivante.

$$a_{Na_2O} = \left(\frac{a_{Q^{n-1}}}{K_n \cdot a_{Q^n}} \right)^2 \qquad \textbf{Equation IV - 15}$$

De plus, la pression partielle d'oxygène atteignant rarement des valeurs suffisamment faibles pour permettre une formation importante de Cr^{II} (inférieure à 10^{-8} atmosphères), la réaction de réduction du Cr^{III} peut être négligée.

Enfin, les concentrations sont plus aisées à utiliser pour simuler des réactions chimiques que les fractions atomiques. Les constantes de réaction peuvent être réécrites de la façon suivante (voir annexe A) :

$$H_{O_2} = \frac{C_{O_2}}{P_{O_2}} \qquad \textbf{Equation IV - 16}$$

$$K_d{}' = C_{total} \cdot {K_4}^{(3-2X)} \cdot K_d = \frac{C_{Cr^{III}O_X^{(3-2X)+}} \cdot {C_{Q^3}}^{(3-2X)}}{{C_{Q^4}}^{(3-2X)}} \qquad \textbf{Equation IV - 17}$$

$$K_o{}' = {H_{O_2}}^{-0.75} \cdot {K_4}^{(2Y-2X-3)} \cdot K_o = \frac{C_{Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}} \cdot {C_{Q^4}}^{(2Y-2X-3)}}{C_{Cr^{III}O_X^{(3-2X)+}} \cdot {C_{O_2}}^{0.75} \cdot {C_{Q^3}}^{(2Y-2X-3)}} \qquad \textbf{Equation IV - 18}$$

$$K_s{}' = K_3 \cdot {K_4}^{-1} = \frac{C_{Q^2} \cdot C_{Q^4}}{{C_{Q^3}}^2} \qquad \textbf{Equation IV - 19}$$

Dans les équations ci-dessus, C_i désigne la concentration en mol.m^{-3} de l'espèce chimique i, C_{total} correspond à la concentration atomique total en mol.m^{-3}, H_{O_2} désigne la constante de Henry de l'oxygène en mol.m^{-3}.atm^{-1} et $K_j{}'$ est la constante d'équilibre de la réaction j exprimée en fonction des concentrations. Les cinétiques de réactions chimiques peuvent alors s'écrire de la façon suivante :

$$\xi_d = kc_d \left(K_d{}' \cdot {C_{Q^4}}^{(3-2X)} - C_{Cr^{III}O_X^{(3-2X)+}} \cdot {C_{Q^3}}^{(3-2X)}\right) \qquad \textbf{Equation IV - 20}$$

$$\xi_o = kc_o \left(K_o{}' \cdot C_{Cr^{III}O_X^{(3-2X)+}} \cdot {C_{O_2}}^{0.75} \cdot {C_{Q^3}}^{(2Y-2X-3)} - C_{Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}} \cdot {C_{Q^4}}^{(2Y-2X-3)}\right) \qquad \textbf{Equation IV - 21}$$

$$\xi_s = kc_s\left(K_s{}' \cdot {C_{Q^3}}^2 - C_{Q^2} \cdot C_{Q^4}\right) \qquad \textbf{Equation IV - 22}$$

Dans lesquelles ξ_j désigne la cinétique de la réaction j en mol.m^{-3}.s^{-1} et kc_j son coefficient cinétique. Les cinétiques de réaction prennent une valeur de zéro seulement lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Les variations de concentration au cours du temps dues aux réactions chimiques s'écrivent de la façon suivante :

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_j^m v_{i,j}\xi_j \qquad \textbf{Equation IV - 23}$$

Avec $v_{i,j}$ étant le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j et m le total des réactions chimiques. Les coefficients $v_{i,j}$ peuvent être mis sous forme matricielle, le calcul de la variation des concentrations peut alors se faire par un produit matriciel :

$$[v] = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.5 & 0 & 0 \\ 0 & -0.75 & 0 \\ -(3-2X) & (2Y-2X-3) & 1 \\ (3-2X) & -(2Y-2X-3) & -2 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \leftarrow Cr^{III}O_X^{(3-2X)+} \\ \leftarrow Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-} \\ \leftarrow Cr_2O_3 \\ \leftarrow O_2 \\ \leftarrow Q^4 \\ \leftarrow Q^3 \\ \leftarrow Q^2 \\ \leftarrow Na^+ \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \xi_d \quad \xi_o \quad \xi_s \end{matrix}$$

Equation IV - 24

1.2. Transport de matière dans le liquide

1.2.1. Expression des flux de matière

Le transport de matière dans le liquide a été modélisé à partir de l'équation de Nernst-Einstein. La force à l'origine du flux de matière est le gradient du potentiel électrochimique. Un terme de convection est également ajouté.

$$\vec{J_i} = -\frac{D_i}{RT} C_i \overrightarrow{\nabla \tilde{\mu}_i} + C_i \vec{V}$$

Equation IV - 25

Dans cette équation $\vec{J_i}$ est le flux du l'espèce chimique i en $mol.m^{-2}.s^{-1}$, D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i en $m^2.s^{-1}$, $\tilde{\mu}_i$ et le potentiel électrochimique en $J.mol^{-1}$, $\vec{V}$ est le champ de vitesse du fluide en $m.s^{-1}$, R est la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T est la température en K. Dans ce formalisme, la diffusion est décrite à l'aide d'un seul coefficient de diffusion par espèce chimique. Une approche plus rigoureuse serait d'appliquer le formalisme d'Onsager [24,25] dans lequel le flux correspond au produit des forces motrices par une matrice de coefficients cinétiques. Chaque force motrice peut générer un flux de matière : le gradient de potentiel chimique d'une espèce peut générer un flux d'une autre espèce chimique. La détermination des termes de la matrice des coefficients cinétiques reste néanmoins une opération complexe lorsque le nombre d'espèces ou d'éléments chimiques devient

important [26], il n'est donc pas rigoureusement applicable au cas des 8 espèces chimiques présentées ici.

Le développement de l'expression du potentiel électrochimique, en supposant que l'activité est égale ou proportionnelle à la fraction atomique (système idéal ou approximation de Henry), conduit à trois composants du flux de matière (voir annexe A).

$$\vec{J_i} = \overrightarrow{J_i^{Chimique}} + \overrightarrow{J_i^{Electrique}} + \overrightarrow{J_i^{Convection}} \quad \textbf{Equation IV - 26}$$

$$\overrightarrow{J_i^{Chimique}} = -D_i\left(\overrightarrow{\nabla C_i} - \frac{C_i}{C_{total}}\overrightarrow{\nabla C_{total}}\right) \quad \textbf{Equation IV - 27}$$

$$\overrightarrow{J_i^{Electrique}} = \frac{D_i}{RT}C_i z_i \vec{E} \quad \textbf{Equation IV - 28}$$

$$\overrightarrow{J_i^{Convection}} = C_i \vec{V} \quad \textbf{Equation IV - 29}$$

Dans ces expressions, $\vec{\nabla}$ correspond à l'opérateur dérivé, z_i est la charge électrique de l'espèce chimique i en C.mol^{-1} et $\vec{E}$ représente le champ électrique qui règne dans le liquide. Les gradients de concentration sont connus via les conditions initiales, les conditions aux limites et l'intégration des équations sur le temps. Les champs de vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{V}$ doivent quant à eux être calculés à partir de conditions supplémentaires.

1.2.2. Expression du champ électrique

Le champ électrique est calculé dans le but d'assurer l'électroneutralité dans le liquide. En effet, le terme de diffusion chimique peut générer un courant électrique car les ions ne diffusent pas à la même vitesse. Ce courant électrique génère alors des charges d'espace et un champ électrique résultant de la distribution de ces charges électriques. Le champ agit alors sur les ions de façon à contrer les charges d'espace. Le terme de convection (Equation IV – 28) ne permet pas de générer un tel courant électrique car le champ de vitesse est appliqué de façon homogène à toutes les espèces chimiques.

Le calcul exact de ce phénomène passe par le calcul du champ électrique à partir de la première équation de Maxwell. Cependant, cette méthode implique l'utilisation d'un pas d'intégration sur le temps très faible pour éviter la divergence du calcul.

Une approche plus simple et moins risquée a été utilisée dans ce travail. Il s'agit de contraindre le liquide à rester électriquement neutre. La migration des ions sous l'effet du champ électrique permet simplement d'annuler le courant électrique généré par la diffusion chimique.

$$\sum_i^n z_i \overrightarrow{J_i^{\text{Electrique}}} = -\sum_i^n z_i \overrightarrow{J_i^{\text{Chimique}}} \qquad \textbf{Equation IV - 30}$$

Avec n le total des espèces chimiques. L'expression du champ électrique peut alors se déduire en développant l'Equation IV – 30 avec l'Equation IV – 28.

$$\vec{E} = -RT\frac{\sum_i^n z_i \overrightarrow{J_i^{\text{Chimique}}}}{\sum_i^n z_i^2 D_i C_i} \qquad \textbf{Equation IV - 31}$$

1.2.3. Expression du champ de vitesse

Le champ de vitesse est calculé pour assurer l'équilibre mécanique (i.e. somme des forces nulle) dans le liquide. Le volume molaire du liquide est supposé égal à la combinaison linéaire des volumes molaires des constituants du liquide pondérés par leurs fractions molaires. Une déviation du volume molaire de ce comportement se traduit par une augmentation ou diminution de la pression agissant sur le liquide. Pour rendre compte de cela, on définit un volume normalisé qui s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{v} = \sum_i^n V_{m_i} C_i \qquad \textbf{Equation IV - 32}$$

Dans cette expression, $\hat{v}$ est le volume normalisé et V_{m_i} est le volume molaire de l'espèce chimique i en $m^3.mol^{-1}$. Cette grandeur est égale à 1 lorsque le liquide est à l'équilibre mécanique (aucune force agissant). Pour imposer l'équilibre dans le liquide, il faut conserver la valeur du volume normalisé. Pour cela on applique la loi de conservation à cette grandeur :

$$\frac{\partial \hat{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\hat{v}\,\vec{V}\right) = \tau_{\hat{v}} \qquad \textbf{Equation IV - 33}$$

On fait apparaitre ainsi le champ de vitesse $\vec{V}$. Le terme $\tau_{\hat{v}}$ désigne le taux de production du volume normalisé en s^{-1}. Cette dernière grandeur prend en compte chaque réaction chimique et chaque flux de matière évoqués précédemment.

$$\tau_{\hat{v}} = \sum_{i}^{n} V_{m_i} \left(-\vec{\nabla} \cdot \left(\overrightarrow{J_i^{Chimique}} + \overrightarrow{J_i^{Electrique}} \right) + \sum_{j}^{m} v_{i,j} \xi_j \right) \qquad \textbf{Equation IV - 34}$$

L'expression du champ de vitesse peut alors être déterminée à partir des Equations IV – 33 et 34 en imposant la dérivée nulle du volume normalisé $\hat{v}$ en fonction du temps. On obtient alors l'équation suivante.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = \frac{\sum_{i}^{n} V_{m_i} \left(-\vec{\nabla} \cdot \left(\overrightarrow{J_i^{Chimique}} + \overrightarrow{J_i^{Electrique}} \right) + \sum_{j}^{m} v_{i,j} \xi_j \right)}{\sum_{i}^{n} V_{m_i} C_i} \qquad \textbf{Equation IV - 35}$$

1.3. Système d'équations, conditions aux limites et conditions initiales

1.3.1. Système d'équations

L'ensemble des phénomènes physiques et chimiques développé dans les sections précédentes conduit à un système de 8 équations aux dérivées partielles (Equation IV – 36 pour les 8 espèces chimiques composant le liquide), une intégrale sur l'espace (Equation IV – 34) et une simple relation (Equation IV – 31) décrivant l'évolution des concentrations dans le liquide Na_2O-SiO_2 en interaction avec la chromine. Ces équations sont obtenues en appliquant la loi de conservation aux flux des 8 espèces chimiques (i.e. $Cr^{III}O_{1.36}^{0.28+}$, $Cr^{VI}O_{3.22}^{0.44-}$, Cr_2O_3, O_2, Q^4, Q^3, Q^2, Na^+) et aux 3 réactions chimiques (Equations IV – 19 – 20 – 21).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left(\overrightarrow{J_i^{Chimique}} + \overrightarrow{J_i^{Electrique}} + \overrightarrow{J_i^{Convection}} \right) + \sum_{j}^{m} v_{i,j} \xi_j \qquad \textbf{Equation IV - 36}$$

1.3.2. Conditions initiales et conditions aux limites

L'intégration des équations est réalisée sur un domaine spatial fini à une dimension. La chromine et le liquide sont en contact à la position x = 0. Le flux de matière est nul à travers cette limite car le liquide ne peut pénétrer dans l'oxyde. A l'autre limite, les concentrations sont constantes et égales aux concentrations initiales. La longueur du domaine reste constante pendant le calcul. Le problème de l'interface mobile due à la récession de la chromine est implicitement pris en compte dans le calcul du champ de vitesse. Cet aspect est discuté dans une autre section (section 2.1.4).

Le liquide est initialement composé des espèces Na^+, O^2, Q^4, Q^3 et Q^2. La distribution des tétraèdres de silice est donnée par la fraction molaire en Na_2O (λ), les Equations IV – 2, 3,

4 et 7. Ainsi, le calcul pour un liquide de composition $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ à une température de 1150 °C conduit à pNa_2O = 9,08 et une distribution en tétraèdres de silice correspondant à $Q^4{}_{0.382}Q^3{}_{0.569}Q^2{}_{0.049}$, la concentration totale en tétraèdres de silice étant égale à la concentration en silice dans le liquide.

La concentration en oxygène O_2 dissout dans le liquide est donnée par la constante de Henry telle que définie par l'Equation IV – 16. La composition du liquide doit être définie pour prendre en compte cet oxygène. Le système devient alors un pseudo-ternaire $Na_2O_{\ \chi}SiO_{2\ \gamma}O_{2\ \zeta}$. Les relations entre ζ, χ, γ et les valeurs connues de λ, H_{O_2}, P_{O_2} sont données par les relations suivantes (voir annexe A).

$$Na_2O_{\ \lambda}SiO_{2\ 1-\lambda} + O_2 \rightarrow Na_2O_{\ \chi}SiO_{2\ \gamma}O_{2\ \zeta} \qquad \textbf{Equation IV - 37}$$

$$\chi + \gamma + \zeta = 1 \qquad \textbf{Equation IV - 38}$$

Le volume molaire du liquide défini avec l'oxygène dissout s'écrit alors :

$$V_{m_{liquid}} = \chi V_{m_{Na_2O}} + \gamma V_{m_{SiO_2}} + \zeta V_{m_{O_2}} \qquad \textbf{Equation IV - 39}$$

Ces différentes expressions conduisent aux fractions molaires de SiO_2, Na_2O et O_2.

$$\zeta = \frac{H_{O_2}P_{O_2}\left(\frac{\lambda}{1-X}V_{m_{Na_2O}} + V_{m_{SiO_2}}\right)}{1 + V_{m_{O_2}}H_{O_2}P_{O_2}}\gamma \qquad \textbf{Equation IV - 40}$$

$$\chi = \frac{\lambda}{1-\lambda}\gamma \qquad \textbf{Equation IV - 41}$$

$$\gamma = \left(\frac{1}{1-\lambda} + \frac{H_{O_2}P_{O_2}\left(\frac{\lambda}{1-\lambda}V_{m_{Na_2O}} + V_{m_{SiO_2}}\right)}{1 + V_{m_{O_2}}H_{O_2}P_{O_2}}\right)^{-1} \qquad \textbf{Equation IV - 42}$$

Ainsi, un liquide de composition $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ (N3S) avec une constante de Henry de 2000 $mol.m^{-3}.atm^{-1}$ sous air (PO_2 = 0,2 atm) et des volumes molaires de SiO_2, Na_2O et O_2 dans le liquide respectivement égaux à 2,72 10^{-5} ; 2,73 10^{-5} et 2,42 10^{-5} $m^3.mol^{-1}$ s'écrit comme $(Na_2O)_{\ 0.247}(SiO_2)_{\ 0.742}(O_2)_{\ 0.011}$. De plus, cette écriture assure directement que le liquide soit à l'équilibre mécanique tel que défini au cours de la section 1.2.3. Les

concentrations en O_2, Na^+, Q^4, Q^3 et Q^2 peuvent alors être simplement calculées à partir des coefficients ζ, χ, γ et de l'Equation IV – 39.

$$C_{O_2} = H_{O_2} P_{O_2} = \frac{\zeta}{V_{m_{liquid}}} \quad \textbf{Equation IV - 43}$$

$$C_{Na^+} = 2C_{Na_2O} = 2\frac{\chi}{V_{m_{liquid}}} \quad \textbf{Equation IV - 44}$$

$$C_{Q^n} = \frac{a_{Q^n}}{\sum a_{Q^n}} C_{SiO_2} = \frac{a_{Q^n}}{\sum a_{Q^n}} \frac{\gamma}{V_{m_{liquid}}} \quad \textbf{Equation IV - 45}$$

Le maillage utilisé pour les simulations est schématisé en Figure IV – 5. Les variations de concentration étant plus fortes proche de l'oxyde de chrome (à cause de sa dissolution), la finesse du maillage a été augmentée dans cette zone.

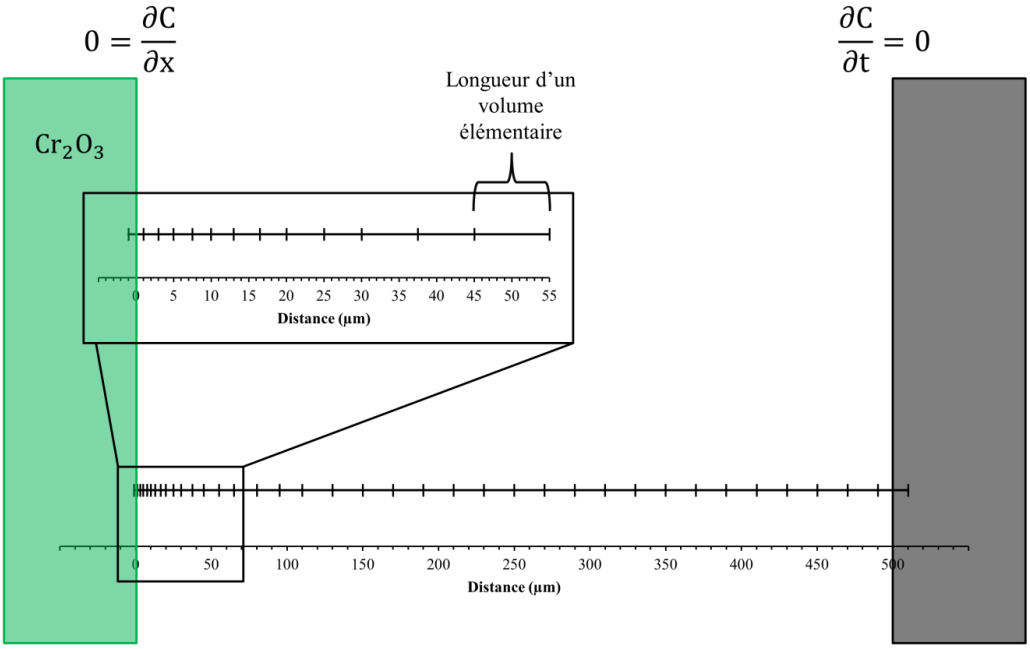


Figure IV - 5 : Schéma du maillage et du domaine 1D avec les conditions aux limites imposées pendant le calcul.

2. Simulation de la dissolution de la chromine dans un liquide 25% Na_2O – 75% SiO_2

2.1.La simulation et ses caractéristiques

Une simulation a été réalisée avec pour données d'entrées les entropies et enthalpies de réaction du Tableau IV – 1 pour les réactions d'équilibre du liquide et du Tableau IV – 3 pour les réactions du chrome. Les réactions chimiques ont été simplifiées tel que détaillé dans la section 1.1.3. Les coefficients de diffusion utilisés pour la simulation ont été estimés à partir d'une études par dynamique moléculaire [27]. Les volumes molaires des espèces chimiques ont été choisis à partir des volumes molaires des oxydes correspondants : $Q^n = SiO_2$; $Na^+ = 1/2Na_2O$; $Cr^{IV} = CrO_3$; $Cr^{III} = Cr_2O_3$. L'ensemble de ces paramètres utilisés pour la simulation de la dissolution de la chromine dans le liquide $Na_2O_{0,25}SiO_{2\ 0,75}$ à 1150 °C de même que les coefficients cinétiques de réaction sont donnés dans le Tableau IV – 4.

Tableau IV - 4 : Paramètres d'entrée de la simulation de dissolution de l'oxyde de chrome dans le liquide $Na_2O_{0,25}SiO_{2\ 0,75}$.

Espèces chimiques	D_i ($m^2.s^{-1}$)	z_i (C/mol)	V_{m_i} ($m^3.mol^{-1}$)
$Cr^{III}O_{1.36}^{0.28+}$	$1.3\ 10^{-12}$	27020	$2.91\ 10^{-5}$
$Cr^{VI}O_{3.22}^{0.44-}$	$0.7\ 10^{-12}$	-42460	$3.70\ 10^{-5}$
Cr_2O_3	0	0	$2.91\ 10^{-5}$
O_2	$2.7\ 10^{-12}$		$2.46\ 10^{-5}$
Q^4	$1.0\ 10^{-12}$		$2.72\ 10^{-5}$
Q^3		-96500	
Q^2		-193000	
Na^+	$1.0\ 10^{-10}$	96500	$1.36\ 10^{-5}$
Coefficients cinétiques de réaction			
kc_d	$5\ 10^{1}$		
kc_o	$5\ 10^{-1}$		
kc_s	$1\ 10^{-2}$		

La simulation a été réalisée à l'aide du code Matlab disponible en référence [28] (schéma numérique détaillé au Chapitre II). La composition du liquide et la température implémentées pour ce calcul étaient 25 %mol en Na_2O et 1150 °C respectivement. Le temps de

la simulation était de 1 h. Une tolérance relative de 10^{-6}, absolue de 10^{-4} mol.m^{-3} et un pas en temps limité au maximum à 10^{-4} s ont été nécessaires pour obtenir un résultat stable est précis.

La constante de Henry étant le seul paramètre inconnu : ce dernier a été ajusté pour faire coïncider la concentration en chrome dans le liquide à l'interface oxyde/métal de la simulation avec les mesures expérimentales présentées plus tard dans la section 2.3. Une constante de Henry de 2000 mol.m^{-3}.atm^{-1} a été obtenue. Cette valeur correspondant à une concentration en O_2 de l'ordre de quelques centaines de mol.m^{-3} sous air est cohérente avec les estimations de la littérature pour l'oxygène [29] et l'azote [30] dans les verres et laitiers à des températures plus élevées.

Les résultats de la simulation permettent de tracer l'évolution d'un grand nombre de grandeurs tels que les profils de concentration de chaque espèce, le profil du champ électrique ou du champ de vitesse ou l'évolution de l'épaisseur d'oxyde avec le temps d'immersion. Ces différents aspects sont détaillés dans les sections suivantes pour la même simulation détaillée ci-dessus.

2.1.1. Evolution de la composition chimique du liquide silicaté

Les profils de diffusion des espèces Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 sont présentés en Figure IV – 6 et les espèces Q^4, Q^3 et Q^2 de même que pNa_2O sont présentées en Figure IV – 7.

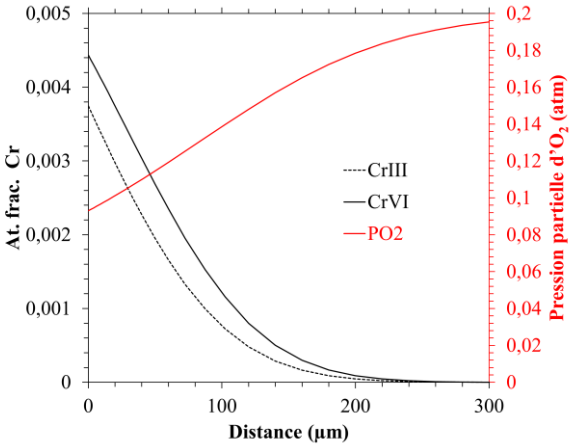


Figure IV - 6 : Profils de diffusion du Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 après 1h de simulation. Dissolution de la chromine dans $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ à 1150 °C.

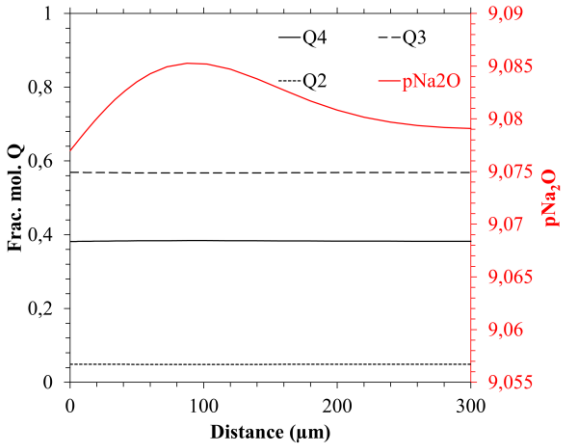


Figure IV - 7 : Profils du ratio des Q^n et évolution de pNa_2O en fonction de la distance après 1h de simulation.

Les profils de concentration en Cr^{III} et Cr^{VI} présentent la forme caractéristique d'une fonction erreur de Gauss. Des simulations avec différents paramètres, notamment des coefficients de diffusion très différents, ont également conduit à des profils de concentration en chrome présentant cette forme de fonction erreur de Gauss. La teneur en O_2 diminue près de l'interface (Figure IV – 6) : cela s'explique par l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} qui consomme l'oxygène du liquide. La quantité d'oxygène se stabilise lorsque son activité devient trop faible pour continuer à oxyder le Cr^{III}. La teneur en chrome total dans le liquide apparait donc comme dépendante (i) de la quantité et du transport d'O_2 ou d'oxydant disponible dans le milieu et (ii) de la basicité, qui détermine la solubilité du Cr^{III} (Equation IV – 11) mais également la constante d'oxydation du Cr^{III}.

La répartition en Q^n est très peu affectée par la dissolution de la chromine. pNa_2O qui en résulte est quasi-constant dans le liquide. Les très faibles variations peuvent s'expliquer par la dissolution de la chromine qui libère des ions O^{2-} près de l'interface liquide/chromine (Equation IV – 11) faisant légèrement diminuer pNa_2O. Un peu plus loin dans le liquide (100 µm), la réaction d'oxydation du Cr^{III} en Cr^{IV} consomme les ions « O^{2-} ». pNa_2O augmente donc légèrement dans cette zone. Les propriétés acido-basiques du liquide peuvent être considérées comme inchangées par la dissolution de la chromine.

2.1.2. Interdiffusion

Le phénomène d'interdiffusion ou de diffusion croisée est souvent attribué à des termes non-diagonaux différents de zéro dans la matrice de diffusion du système. Cette matrice de diffusion est la traduction macroscopique de phénomènes microscopiques tels que des interactions chimiques, électriques ou autres entre les éléments. La diffusion dans le modèle est définie par un unique coefficient de diffusion par espèce chimique. Cependant, le calcul du champ électrique et du champ de vitesse de même que le choix des espèces chimiques dans le verre (par exemple définir des Q^n qui traduisent implicitement l'existence de liaisons fortes entre les atomes de Si et O) implique des interactions entre les éléments. Ainsi, la diffusion des tétraèdres de silice type Q^3 et Q^2 chargés négativement génère un flux d'ions sodium chargés positivement par l'intermédiaire du champ électrique. De même, un flux de matière génère en retour un flux dans la direction opposée via le champ de vitesse. Tous les flux de matière sont ainsi intrinsèquement couplés dans ce modèle. De fait, les coefficients de diffusion extrapolés après simulation sont très différents de ceux initialement implémentés dans le calcul. Par

exemple, le coefficient de diffusion du sodium après la simulation (coefficient de diffusion apparent) vaut 1,25 10^{-12} $m^2.s^{-1}$ (valeur obtenue en ajustant la fonction erreur de Gauss sur le profil de diffusion). Or le coefficient de diffusion implémenté dans le calcul vaut 10^{-10} $m^2.s^{-1}$. La diffusion du sodium est ainsi fortement ralentie. Le phénomène à l'origine de ce ralentissement a été identifié comme étant le champ électrique qui fait office de force de rappel s'il n'y a pas de contre-ion suffisamment rapide pour compenser la charge électrique du sodium. Cela peut se constater en réalisant la même simulation mais en désactivant le calcul du champ électrique (le calcul du champ de vitesse est quant à lui maintenu). La comparaison entre les profils de concentration des 3 oxydes avec et sans le calcul du champ électrique est donné en Figure IV – 8.

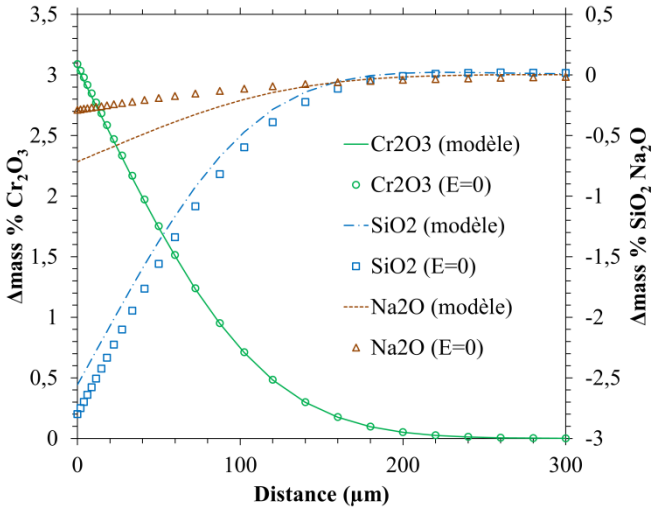


Figure IV - 8 : Profils de concentration en Cr_2O_3, Na_2O et SiO_2 simulés avec calcul du champ électrique (modèle) et sans (E=0) dans $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ à 1150 °C.

En l'absence de champ électrique, l'électroneutralité n'est plus assurée dans le liquide. La diffusion du chrome n'est pas affectée, les deux profils calculés avec et sans champ électrique étant parfaitement superposables. La diffusion du sodium est en revanche accélérée en l'absence du champ électrique. En effet, dans ce cas, le sodium peut diffuser sans être contraint par un contre-ion tel que les tétraèdres de silice dont la diffusion apparente serait moins rapide. Ainsi, en l'absence du calcul de champ électrique, le sodium diffuse avec un coefficient de diffusion apparent deux fois plus important (2,3 10^{-12} $cm^2.s^{-1}$ contre 1,25 10^{-12} $cm^2.s^{-1}$ avec calcul du champ électrique).

Le champ électrique contribue ainsi à l'interdiffusion des oxydes. Le même constat peut être fait avec le champ de vitesse.

2.1.3. Caractéristique du champ électrique

Une partie des effets du champ électrique sur la diffusion des ions dans le liquide silicaté, et notamment celle des ions sodium, a déjà été discutée dans la section ci-dessus. L'évolution du champ électrique en fonction de la distance à l'interface liquide/chromine est donnée en Figure IV – 9.

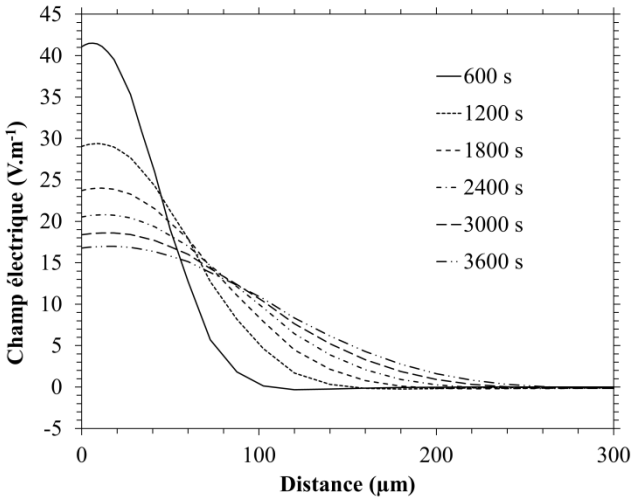


Figure IV - 9 : Evolution de l'intensité du champ électrique dans le liquide lors de la simulation pour différentes durées.

Le champ électrique prend des valeurs positives sur une majorité du domaine. Cela peut s'expliquer par la diffusion rapide des ions Na^+ en direction de l'interface liquide/chromine. En l'absence de contre-ions diffusant suffisamment rapidement pour annuler la charge électrique des ions Na^+, le champ électrique apparait et limite la diffusion de ces ions. La valeur de l'intensité du champ est alors positive car orientée dans la direction des x croissants.

Enfin, il est également possible d'intégrer le champ électrique sur l'espace : une différence de potentiel est ainsi obtenue. La différence de potentiel électrique entre le cœur du verre et l'interface liquide/chromine est donnée en Figure IV – 10 pour différentes durées de simulation.

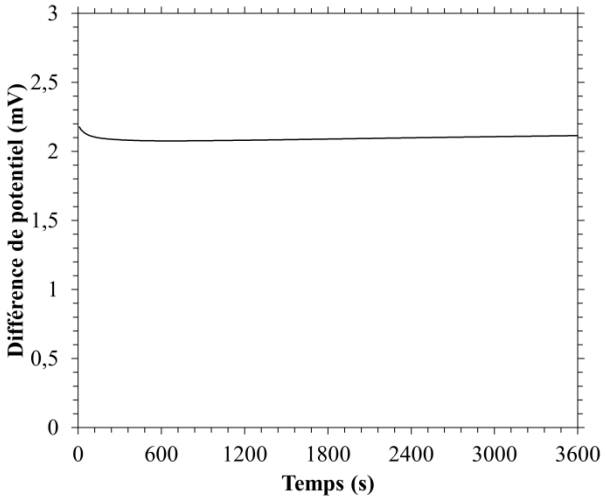


Figure IV - 10 : Evolution de la différence de potentiel entre le cœur du liquide $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ et l'interface liquide/chromine en fonction du temps lors de la simulation.

La valeur tend rapidement vers une valeur constante après une centaine de secondes. Cette évolution peut être attribuée à la mise en place de l'équilibre thermodynamique en début de simulation. La différence de potentiel prend une valeur proche de 2 mV, ce qui est une valeur comparable à des différences de potentiel causées par d'autres phénomènes physiques tels que la formation d'une double couche de Helmholtz. Cette différence de potentiel de 2 mV peut donc être couramment mesurée par voie électrochimiques sans que sa faible valeur ne perturbe la valeur du potentiel. Dans le cas présenté ici, cette valeur de potentiel est caractéristique des ratios entre les coefficients de diffusion des différentes espèces chimiques présentes dans le liquide.

2.1.4. Caractéristiques du champ de vitesse et récession de l'interface

Le problème de l'interface mobile est couramment rencontré en chimie des matériaux à cause de phénomènes de récession d'interface dus à la consommation du matériau. Cela peut avoir un effet non négligeable sur l'évolution de la réaction : c'est par exemple le cas en oxydation [33]. Cet aspect est intrinsèquement pris en compte dans le calcul du champ de vitesse. La position x = 0 correspond à l'interface liquide/chromine dans le référentiel du domaine de résolution des équations. La récession de l'interface induit donc un mouvement de ce référentiel par rapport à sa position initiale. La vitesse de ce mouvement est équivalente au champ de vitesse calculé. Dans le référentiel de l'interface fixe, la chromine dissoute dans le liquide doit occuper un nouveau volume. Dans ce but, le liquide est poussé par la matière

entrante, générant ainsi un champ de vitesse. Ce phénomène est déjà pris en compte par le calcul du champ de vitesse dans lequel ce principe est généralisé à la diffusion et aux réactions chimiques.

L'évolution du champ de vitesse en fonction de la position et pour différents temps dans le liquide N3S est donnée en Figure IV – 11. Par convention, les valeurs positives correspondent à un vecteur orienté selon l'axe des x.

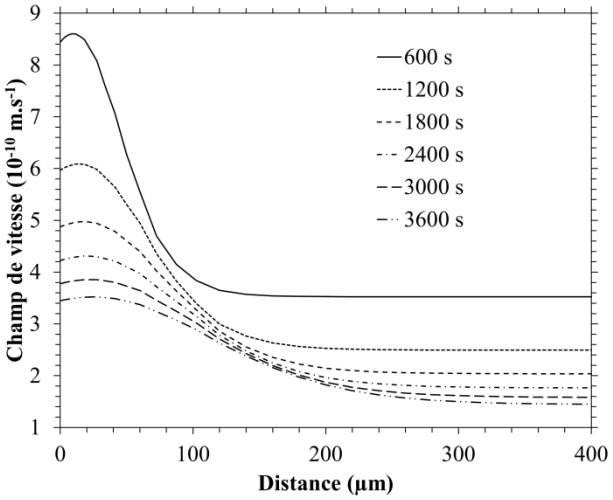


Figure IV - 11 : Evolution du champ de vitesse en fonction de la distance pour différente durée de la simulation.

Le champ de vitesse est plus important à proximité de l'interface. Il s'atténue pour des distances plus importantes et converge. La vitesse plus grande proche de l'interface est attribuée à la diffusion rapide du sodium en direction de cette interface. L'accumulation de matière à l'interface augmente la pression dans le liquide est génère ce champ de vitesse plus important.

Les vitesses aux positions x = 0, x = 500 µm et la cinétique de récession de l'oxyde en fonction du temps sont données en Figure IV – 12.

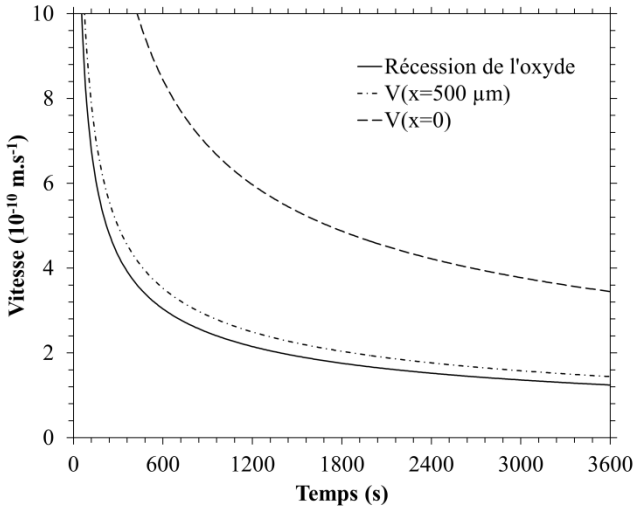


Figure IV - 12 : Evolution du champ de vitesse en fonction du temps à différentes positions dans le liquide au cours de la simulation (1h, $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$, 1150 °C).

Il est à noter que la vitesse à la position x = 500 µm (extrémité du domaine) est proche de la vitesse de récession de l'oxyde. A l'extrémité du domaine, la seule composante du champ de vitesse est la dissolution de la chromine : les deux valeurs devraient donc être égales. Toutefois, la dissolution de l'oxyde dans le liquide conduit à la formation de Cr^{III} et de Cr^{VI} ainsi qu'à la consommation d'O_2 lors de l'oxydation. Or, le bilan des volumes molaires lors de cette réaction est positif, ce qui implique que la chromine une fois dissoute dans le liquide occupe un volume supérieur à celui qu'elle occupait avant la dissolution. Cela induit un champ de vitesse plus important dans le liquide que la vitesse de récession de l'oxyde.

2.1.5. Validité de la simulation

Dans le but de s'assurer de la validité du résultat du calcul, certaines grandeurs ont été contrôlées. Tout d'abord, la matière doit être conservée durant le calcul, ce qui implique qu'il est nécessaire de réaliser des bilans matière à chaque instant du calcul. Ce bilan est calculé en intégrant la concentration atomique sur tout le domaine de résolution, puis en soustrayant la matière sortante et additionnant la matière entrante. Cela mène à l'expression d'un facteur correspondant à la différence entre la quantité de matière initialement présente et la matière présente pendant le calcul. Cette différence est divisée par la quantité de matière initialement présente de façon à obtenir une grandeur normalisée. Une valeur proche de zéro implique une bonne conservation de la matière. Le même procédé a été utilisé pour définir des grandeurs de conservation pour le volume normalisé (devant rester proche de 1) et la charge électrique

(devant rester proche de zéro). Dans le cas de la charge électrique, la grandeur a été divisée par la concentration atomique de façon à obtenir une charge électrique moyenne (en C) par atome. De façon générale ces grandeurs de conservation peuvent s'écrire de la façon suivante.

$$\mathrm{Res(u)} = \left| \frac{\int_0^L u\,dx - \int_0^L u_{ref}\,dx}{\int_0^L u_{ref}\,dx} \right| \qquad \textbf{Equation IV - 46}$$

Avec u la grandeur conservée, u_{ref} la valeur de référence de la grandeur (t = 0). L'évolution de ces grandeurs au cours de la simulation est présentée en Figure IV – 13.

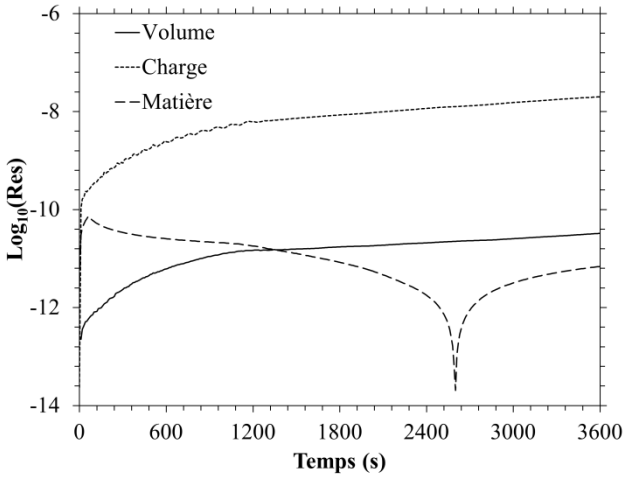


Figure IV - 13 : Evolution des grandeurs de conservation du volume normalisé, de la charge électrique et de la matière au cours de la simulation.

Les grandeurs restent très faibles, indiquant que les trois valeurs sont bien conservées durant le calcul. La valeur de ces erreurs provient du nombre limité de digits utilisé pour coder les nombres (16 pour Matlab). Cela explique les évolutions pour la charge et le volume (évolution linéaire traduite sous forme logarithmique). La matière quant à elle voit son évolution varier rapidement au cours des premières secondes avant de changer d'évolution la faisant passer par 0, ce qui explique le pic observé à 2600 secondes.

Le choix des coefficients cinétiques de réaction a été motivé par la volonté d'avoir un liquide silicaté à l'équilibre thermodynamique tout au long de la simulation. Pour cela, les cinétiques de réaction se doivent d'être rapides. L'équilibre thermodynamique est contrôlé en calculant les constantes thermodynamiques des 3 réactions chimiques telles que définies par les Equations IV – 17 – 18 – 19 (section 1.1.3.). Ces constantes de réaction calculées après 1h de

simulation sont données en fonction de la distance par rapport à l'interface liquide/oxyde en Figure IV – 14.

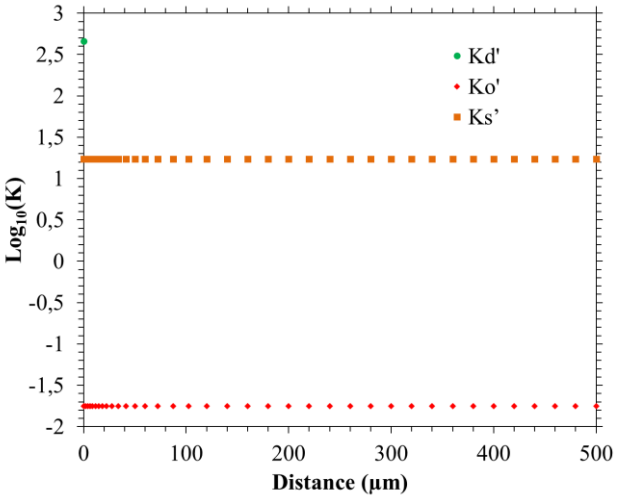


Figure IV - 14 : Constantes de réaction pour les 3 réactions chimiques (K_d' n'étant définie qu'en x = 0) calculées après 1 h de simulation.

Les constantes de réaction calculées à partir des concentrations dans le liquide sont exactement égales aux constantes d'équilibre définies en début de calcul, et ce sur l'ensemble du domaine. Les réactions chimiques sont modélisées par des cinétiques chimiques qui tendent vers l'équilibre thermodynamique après un certain temps. Le contrôle des valeurs des constantes d'équilibre permet donc de s'assurer que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque instant dans le liquide.

La fiabilité des résultats obtenus est donc assurée. La matière est conservée lors de la simulation, de même que l'électroneutralité, les équilibres mécanique et thermodynamique.

2.2. Cinétique de dissolution de la chromine

L'évolution de l'épaisseur d'oxyde prédite par la simulation est donnée en Figure IV – 15.

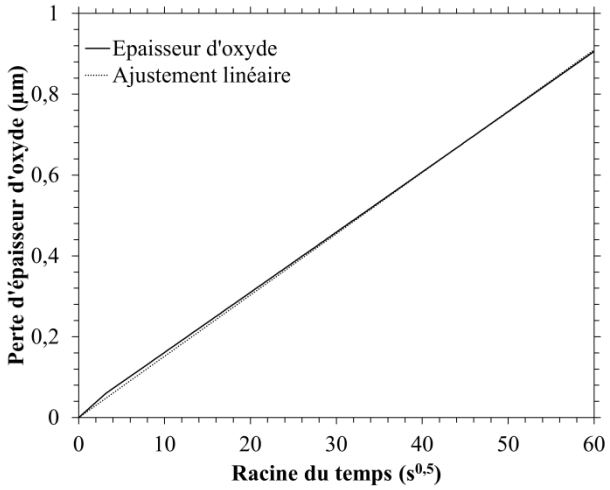


Figure IV - 15 : Evolution de la perte d'épaisseur d'oxyde en fonction de la racine carrée du temps telle que prédite par le modèle dans $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ à 1150 °C.

L'évolution parabolique de la perte d'épaisseur d'oxyde est clairement mise en évidence. Elle est caractéristique d'un phénomène cinétiquement contrôlé par la diffusion. La dissolution de la chromine est gouvernée par les réactions chimiques et par la diffusion des produits de ces réactions chimiques dans le liquide silicaté. La simulation a été réalisée en implémentant des coefficients cinétiques de réactions rapides (Tableau IV – 4) de façon à pouvoir considérer le liquide à l'équilibre thermodynamique, assertion vérifiée dans la section précédente. De fait, la seule limitation cinétique à la dissolution devient la diffusion. Il est alors possible de montrer que dans l'approximation d'un domaine semi-infini, la cinétique de perte d'épaisseur peut s'écrire de la façon suivante [31,32] :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\sqrt{\frac{k_d}{2t}} = -\frac{V_{m_{Cr_2O_3}}}{2} S_{Cr}^{Liq} \sqrt{\frac{D_{Cr}^{Liq}}{\pi t}} \qquad \textbf{Equation IV - 47}$$

Dans cette expression, ε représente l'épaisseur en m, k_d est la constant parabolique de dissolution de la chromine en $m^2.s^{-1}$, $V_{m_{Cr_2O_3}}$ est le volume molaire de la chromine en $m^3.mol^{-1}$, S_{Cr}^{Liq} est la concentration en chrome total dans le liquide à l'interface liquide/oxyde en $mol.m^{-3}$ et D_{Cr}^{Liq} est le coefficient de diffusion global du chrome dans le liquide en $m^2.s^{-1}$. L'évolution parabolique de la perte d'épaisseur et du système étudié peut également être constatée en traçant l'évolution des profils de concentration avec le temps. Le tracé pour la teneur en chrome total et la pression partielle d'O_2 dans le liquide à différents temps de simulation est donné Figure IV - 16.

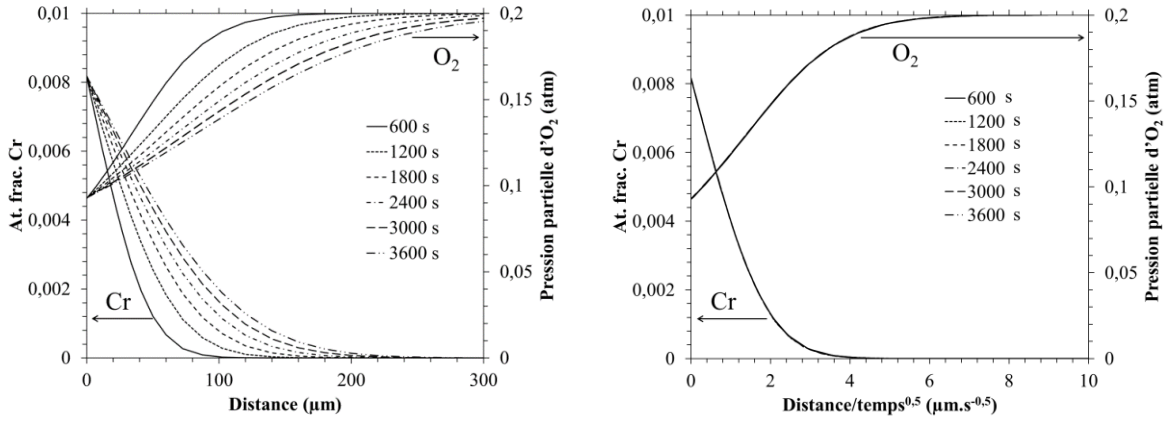


Figure IV - 16 : Profils de concentration en Cr et O_2 dans le liquide silicaté pour différentes durées de la simulation dans $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ à 1150 °C. Représentation en fonction de la distance à gauche et en fonction de la distance par racine du temps à droite.

Les profils de concentration conservent la même forme au cours de la simulation, les valeurs aux limites sont identiques quelle que soit la durée de la simulation. Le tracé des profils en fonction de $\frac{x}{\sqrt{t}}$ a révélé que chaque profil se superpose parfaitement (Figure IV – 16). La relation suivante peut alors en être déduite :

$$u(x, \alpha t) = u\left(\frac{x}{\sqrt{\alpha}}, t\right) \rightarrow u(x, t) = f\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) \qquad \textbf{Equation IV - 48}$$

Avec u et f des fonctions définissant le profil de concentration et α une constante. L'avantage de cette propriété (également applicable à la seconde loi de Fick) est qu'une simulation sur une durée courte peut être extrapolée à des durées plus grandes par cette simple relation. De même, l'évolution de la perte d'épaisseur peut être extrapolée par une loi parabolique à partir d'une simulation de courte durée. D'autres simulations ont permis de constater que cette propriété n'est valide que pour des réactions chimiques rapides en comparaison des durées de simulation.

La constante parabolique de dissolution k_d de la chromine lors de la simulation a été estimée à partir de l'ajustement linéaire en Figure IV – 15 : elle vaut 1,15 10^{-16} $m^2.s^{-1}$. La solubilité en chrome calculée (Cr^{III} + Cr^{VI} lors de la simulation) dans le liquide vaut 905,2 $mol.m^{-3}$. Le coefficient de diffusion déterminé à partir de l'Equation IV – 47 vaut alors 10^{-12} $m^2.s^{-1}$. Cette valeur correspond à une moyenne entre les coefficients de diffusion de Cr^{III} et Cr^{VI}, assimilable au coefficient de diffusion apparent du chrome dans le liquide (voir annexe A pour l'Equation IV – 49).

$$D_{Cr}^{Liq} = \left(P + \frac{\partial P}{\partial C_{Cr}^{Liq}} C_{Cr}^{Liq}\right) D_{Cr^{III}} + \left(1 - P - \frac{\partial P}{\partial C_{Cr}^{Liq}} C_{Cr}^{Liq}\right) D_{Cr^{VI}} \qquad \textbf{Equation IV - 49}$$

Avec P le ratio entre les concentrations en Cr^{III} et Cr total et C_{Cr}^{Liq} la concentration en Cr total. La grandeur P dépend de l'activité en O_2 dans le liquide comme exprimée par l'Equation IV – 11. Elle évolue donc avec le temps et la distance à l'interface liquide/chromine, et donc D_{Cr}^{Liq} évolue également. Cependant, l'Equation IV – 48 doit pouvoir s'appliquer à D_{Cr}^{Liq} de même qu'à P et C_{Cr}^{Liq}. Le flux de Cr dans le liquide à l'interface liquide/chromine obéit à la loi suivante.

$$J_{Cr}^{Liq}\big|_{x=0} = D_{Cr}^{Liq}\big|_{x=0} \left.\frac{\partial C_{Cr}^{Liq}}{\partial x}\right|_{x=0} \qquad \textbf{Equation IV - 50}$$

L'Equation IV – 48 permet d'introduire une grandeur $\zeta = \frac{x}{\sqrt{t}}$. L'Equation IV – 50 peut alors s'écrire de la façon suivante.

$$J_{Cr}^{Liq}\big|_{x=0} = D_{Cr}^{Liq}\big|_{x=0} \left.\frac{\partial C_{Cr}^{Liq}}{\partial \zeta}\right|_{\zeta=0} \frac{1}{\sqrt{t}} \qquad \textbf{Equation IV - 51}$$

Le flux de Cr en x = 0, $J_{Cr}^{Liq}\big|_{x=0}$, apparait donc parabolique car $D_{Cr}^{Liq}\big|_{x=0}$ et $\left.\frac{\partial C_{Cr}^{Liq}}{\partial \zeta}\right|_{\zeta=0}$ sont par definition des constantes. Dans le cas de la seconde loi de Fick, le développement de cette expression conduit à l'obtention de l'Equation IV – 47 une fois le flux converti en cinétique de perte d'épaisseur. Dans le cas du modèle développé ici, l'expression analytique de $\left.\frac{\partial C_{Cr}^{Liq}}{\partial \zeta}\right|_{\zeta=0}$ n'est pas possible du fait de la grande complexité et du grand nombre d'équations impliquées. Il est toutefois possible d'utiliser l'Equation IV – 47 en gardant en tête que le coefficient de diffusion est alors une grandeur apparente. Cela peut se vérifier en comparant $D_{Cr}^{Liq}\big|_{x=0}$ estimé à partir de l'Equation IV – 49 avec la valeur obtenue à partir de l'Equation IV – 47. Dans les deux cas, le calcul mène à une valeur proche de 10^{-12} $m^2.s^{-1}$. Les Equations IV – 49 et 47 permettent donc une bonne approximation de la cinétique de dissolution de la chromine dans les silicates fondus.

2.3. Comparaison entre simulation et mesure par microsonde

2.3.1. Mesures expérimentales

Des immersions d'un alliage Ni-30Cr pré-oxydé durant 24 h à 1150 °C (épaisseur d'oxyde d'environ 10 µm) ont été réalisées pour des durées de 1 et 2 h dans le liquide $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$. Le protocole des immersions est détaillé au chapitre II (paragraphe 2.3.). Les profils de concentration en Cr, Si et Na ont été mesurés par microsonde de Castaing. Les résultats ont été convertis en équivalents d'oxydes Cr_2O_3, SiO_2 et Na_2O pour s'assurer que le bouclage est acceptable (ici systématiquement supérieur à 97%). Les résultats des mesures pour les 2 durées d'immersion sont donnés en Figure IV – 17.

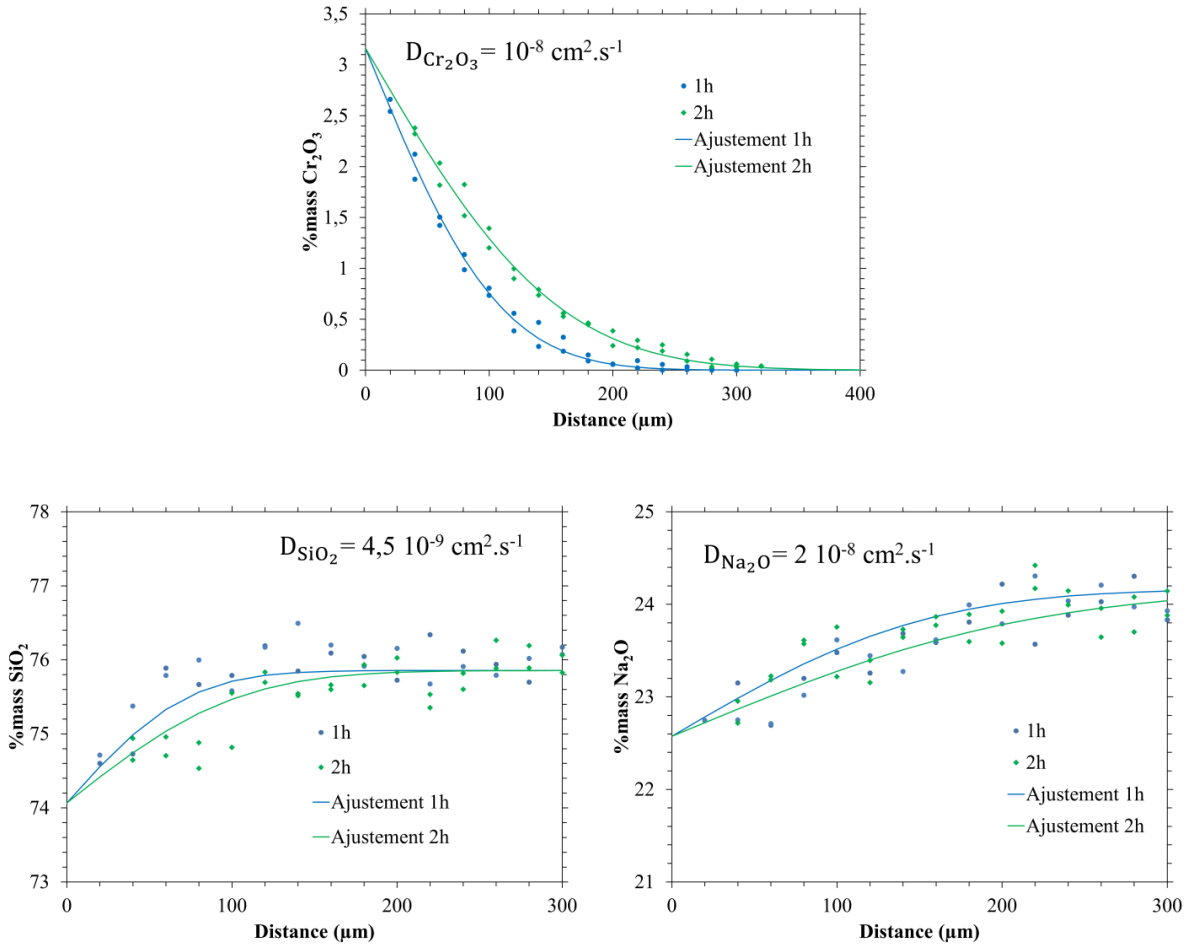


Figure IV - 17 : Profils de concentration en Cr_2O_3, SiO_2 et Na_2O après 1 et 2 h d'immersion dans $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ de l'alliage Ni-30Cr pré-oxydé 24 h à 1150 °C.

L'ajustement a été réalisé à partir de la solution analytique de la seconde loi de Fick dans le cas semi-infini avec une concentration constante à la limite finie.

$$C(x,t) = C_\infty + (C_\infty - C_0)\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad \textbf{Equation IV - 52}$$

Dans l'équation ci-dessus, x est la distance en cm par rapport à l'interface, t le temps en s, C_∞ représente la concentration lorsque x tend vers ∞, C_0 est la concentration en x = 0, D est le coefficient de diffusion en $cm^2.s^{-1}$. Il apparait que la dispersion des mesures est d'autant plus grande que la quantité de matière mesurée est grande. Cela pose un problème dans le cas de SiO_2 et Na_2O car les variations de concentration de ces oxydes dues à la dissolution et la diffusion de la chromine sont proches de la dispersion des mesures : les profils sont donc bruités. Dans le cas de Cr_2O_3, la dispersion des mesures est faible en comparaison avec les variations de concentration dues à la dissolution et à la diffusion de l'oxyde : le profil de concentration apparait ainsi plus net et exploitable.

L'Equation IV – 52 a été ajustée sur les profils de diffusion de chaque oxyde en optimisant les valeurs de C_∞, C_0 et D sur les données obtenues aux deux temps d'immersion et en minimisant les écarts quadratiques entre le modèle et les données expérimentales. Un phénomène d'interdiffusion apparait entre les trois oxydes. La diffusion du chrome génère en retour un flux de silice et d'oxyde de sodium. Ce type de phénomène est couramment rencontré dans les oxydes fondus [26]. Il est associé à des termes non-diagonaux non-nuls dans la matrice de diffusion du système. Cette matrice de diffusion est une simplification de la thermodynamique hors équilibre [24,25] qui postule que les flux de matière, chaleur, électrique ou autres sont linéairement dépendants des forces thermodynamiques qui génèrent ces flux (dérivée de l'entropie créée par rapport à la grandeur transportée par le flux). Le facteur de proportionnalité prend la forme d'une matrice contenant des coefficients cinétiques. Un flux peut alors être généré par n'importe quelle force thermodynamique si le coefficient cinétique qui lie le flux et la force est non nul. En d'autres termes, le flux est lié à cette force par des phénomènes microscopiques. Dans le cas présenté ici, ces relations s'expliquent car chaque oxyde interagit chimiquement (formation de liaisons), électriquement ou physiquement (encombrement stérique, déformation) avec les autres oxydes. Il en résulte une diffusion avec un coefficient de diffusion apparent pour chaque oxyde tel que déterminé en Figure IV – 17.

2.3.2. Comparaison entre simulation et expérimentation

Les profils simulés des espèces $Cr^{III}O_X^{(3-2X)+}$, $Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}$, Cr_2O_3, O_2, Q^4, Q^3, Q^2 et Na^+ ont été convertis en équivalents d'oxyde Cr_2O_3 pour $Cr^{III}O_X^{(3-2X)+}$ et $Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}$; SiO_2

pour Q^4, Q^3 et Q^2 ; Na_2O pour Na^+, de façon à traiter les résultats de la simulation de la même façon que les mesures brutes de la microsonde. Les profils sont présentés Figure IV – 18.

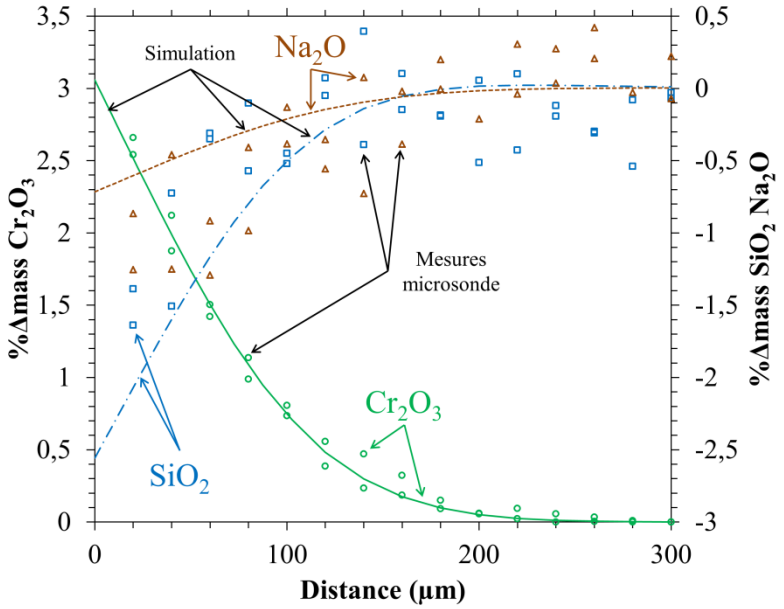


Figure IV - 18 : Comparaison entre simulation et mesures par microsonde de Castaing de la dissolution de la chromine après 1 h d'immersion dans un liquide $(Na_2O)_{0.25}(SiO_2)_{0.75}$ à 1150 °C.

La simulation montre un bon accord avec les mesures expérimentales de la concentration en Cr_2O_3. En ce qui concerne Na_2O et SiO_2, les données sont plus difficiles à comparer du fait de la forte dispersion des mesures microsondes pour ces deux oxydes. La teneur en SiO_2 semble être sous-estimée proche de l'interface liquide/oxyde avec le jeu de paramètres utilisé pour cette simulation. Inversement, la teneur en Na_2O est légèrement surestimée. Les coefficients de diffusion de cette simulation proviennent d'une première étude par dynamique molaire [27] et pourraient être amenés à changer avec le développement de potentiels empiriques d'interaction du Cr^{III} plus performants dans ce type de liquide.

2.4. Simplification du modèle pour des applications en corrosion

2.4.1. Phénomènes influençant la dissolution de la chromine

Parmi les différents phénomènes pris en compte dans le modèle, seul un petit nombre ont une influence significative sur la diffusion du chrome dans le liquide. Il a déjà été démontré dans la section 2.2.1. que le champ électrique n'a que peu d'influence. Le même constat peut

être fait pour le champ de vitesse. Le déplacement total du chrome dû au champ de vitesse après 1 h de simulation représente 1 µm, alors que le profil de concentration s'étend sur environ 200 µm. De même, les propriétés acido-basiques (pNa_2O) ne varient que très peu dans le liquide durant la dissolution et la diffusion du chrome comme montré dans la section 2.2.2.

D'un autre côté, l'activité en O_2 semble avoir une influence certaine sur la diffusion du chrome dans le liquide et sur la cinétique de dissolution de la chromine. Comme le montre l'Equation IV – 49, le coefficient de diffusion du chrome total dépend du paramètre P (fraction de Cr^{III} parmi le Cr total dans le liquide). Or ce paramètre dépend de l'activité en O^{2-} mais également de l'activité en O_2 dans le liquide (Equation IV – 11). De plus, l'activité en O_2 détermine la quantité de Cr^{VI} près de l'interface et donc la solubilité du chrome qui intervient dans l'Equation IV – 47. Ainsi, deux paramètres déterminants la cinétique de dissolution de la chromine sont dépendants de l'activité en O_2 dans le liquide.

2.4.2. Proposition d'un modèle simplifié

Il apparait dans la section précédente que lorsque l'on s'intéresse uniquement à la dissolution de la chromine dans le liquide silicaté, certains phénomènes peuvent être négligés. Ces approximations conduisent à un modèle de dissolution simplifié qui a pour avantage d'être plus simple, et donc plus rapide à simuler.

Les espèces Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 semblent former ce système simplifié pour la description de la dissolution de la chromine. En effet, le champ électrique et le champ de vitesse ont une influence négligeable sur la diffusion du chrome (section 2.3.1.). De même, les propriétés acido-basiques du liquide (i.e. activité en Na_2O) ne sont pas impactées par la dissolution de la chromine : les réactions entre Q^n ne sont donc pas nécessaires (dans le cadre des compositions binaires Na_2O-SiO_2). En considérant que le liquide est à l'équilibre thermodynamique, il est possible de remplacer la réaction de dissolution de la chromine (Equation IV – 8 et 17) en imposant la solubilité de Cr^{III} à l'interface chromine/liquide. Dans le liquide, seule la réaction d'oxydation du Cr^{III} et Cr^{VI} est nécessaire. Le modèle simplifié correspond aux équations suivantes.

$$\frac{\partial C_{Cr^{III}}}{\partial t} = D_{Cr^{III}} \cdot \nabla^2 C_{Cr^{III}} - k\left({H_{O_2}}^{-3/4} \cdot K \cdot C_{Cr^{III}} \cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \qquad \textbf{Equation IV - 53}$$

$$\frac{\partial C_{Cr^{VI}}}{\partial t} = D_{Cr^{VI}} \cdot \nabla^2 C_{Cr^{VI}} + k\left({H_{O_2}}^{-3/4} \cdot K \cdot C_{Cr^{III}} \cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \quad \textbf{Equation IV - 54}$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \cdot \nabla^2 C_{O_2} - \frac{3}{4} k\left({H_{O_2}}^{-3/4} \cdot K \cdot C_{Cr^{III}} \cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \quad \textbf{Equation IV - 55}$$

Le terme H_{O_2} correspond à la constante de Henry telle que définie par l'Equation IV – 15, k est la constante cinétique de la réaction de d'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} qui a la dimension s^{-1} (fixée arbitrairement à 0,01 s^{-1} pour atteindre rapidement l'équilibre thermodynamique). K est la constante d'équilibre de cette réaction. Son expression en fonction de la constante K_o (Equation IV – 11) est donnée ci-dessous.

$$K = \frac{C_{Cr^{VI}}}{C_{Cr^{III}} {P_{O_2}}^{3/4}} = K_o 10^{-(Y-X-3/2)pNa_2O} \quad \textbf{Equation IV - 56}$$

Dans cette expression X et Y sont les valences en oxygène de Cr^{III} et de Cr^{VI} respectivement (Tableau IV – 3 : section 1.1.2.). Les nouvelles conditions aux limites sont données ci-dessous.

Tableau IV - 5 : Conditions aux limites pour le nouveau modèle de dissolution de la chromine.

En x = 0 (interface liquide/chromine)	En x = L (500 µm)
$C_{Cr^{III}} = S = K_d \cdot C_{total} \cdot 10^{(X-3/2)pNa_2O}$	$\frac{\partial C_{Cr^{III}}}{\partial t} = 0$
$\frac{\partial C_{Cr^{VI}}}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial C_{Cr^{VI}}}{\partial t} = 0$
$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = 0$	$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = 0$

Les conditions initiales imposent une concentration nulle en Cr^{III} et Cr^{VI} dans le liquide et une concentration constante en O_2 égale à $H_{O_2} P_{O_2}$ (avec P_{O_2} la pression partielle d'O_2 dans l'atmosphère surplombant le liquide).

De façon à vérifier que les deux modèles font des prédictions proches, une simulation a été réalisée pour le liquide $(Na_2O)_{0,25}(SiO_2)_{0,75}$ à 1150 °C en utilisant les mêmes données qu'au cours de la simulation précédente (Tableau IV – 1 et 3). La méthode de résolution et la

précision sont également les mêmes (détaillée dans à la section 4 du Chapitre II). La comparaison entre les deux modèles est donnée Figure IV – 19.

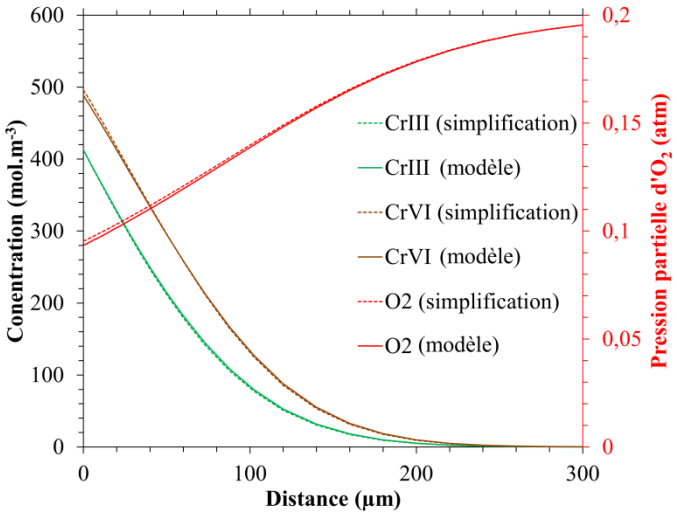


Figure IV - 19 : Profils de concentration du Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 prédit par le modèle complet (modèle) et par la version simplifiée (simplification) développée dans cette dernière section.

Les résultats des deux modèles sont en parfait accord, ce qui prouve que les phénomènes influant sur la diffusion du chrome dans le verre et la dissolution de la chromine ont bel et bien été identifiés. Le modèle simplifié a pour avantage de demander moins de données d'entrée (3 coefficients de diffusion, S, K, H_{O_2} et k), ce qui permet de l'adapter à d'autres compositions de liquides silicatés. Il est environ 1000 fois plus rapide à exécuter ce qui permettrait de réaliser des simulations à 2 ou 3 dimensions, voire des procédés industriels complets. Il possède les mêmes isomorphies que le modèle précédent, ce qui permet de caractériser la cinétique de dissolution par k_d, D_{Cr}^{Liq} et S_{Cr}^{Liq}. En revanche le modèle ne prend pas en compte la récession de l'interface, l'électroneutralité, la diffusion des autres espèces du verre (Si, Na …), et suppose que la dissolution de l'oxyde ne modifie pas les propriétés du liquide. Cette forme simplifiée est appelée modèle de dissolution dans la suite de ce manuscrit.

Conclusion

Un modèle de dissolution de la chromine en milieu liquide silicaté a été proposé dans ce chapitre. La description thermochimique du système défini ici comme un pseudo quaternaire Na_2O-Cr_2O_3-O_2-SiO_2 a montré un bon accord avec les données expérimentales issues de la

littérature. Notamment, la description du liquide Na_2O-SiO_2 comme un mélange de Q^n interagissant via des réactions permet d'expliquer l'évolution de pNa_2O. De plus les enthalpies libres de réaction obtenues sont cohérentes avec les enthalpies de réaction des silicates de sodium de la base de données FactSage. Cette description thermochimique a été implémentée dans le modèle de dissolution de la chromine avec des phénomènes de transport de matière (i) par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiels chimiques, (ii) par migration sous l'effet d'un champ électrique (induit par la diffusion des ions dans le liquide), (iii) par la migration sous l'effet d'un champ de vitesse (généré par les variations de pression dues à la diffusion et la migration dans le liquide). Le modèle a montré un bon accord avec les mesures expérimentales effectuées par microsonde de Castaing. Il a également montré que le phénomène d'interdiffusion pouvait émerger de règles simples (principes d'électroneutralité et d'équilibre mécanique), et pas nécessairement d'une matrice de diffusion qui traduit quant à elle l'existence de liaisons chimiques plus ou moins fortes entre les éléments du liquide. Enfin, ce modèle a été simplifié pour être applicable à des cas de dissolution en géométrie plus complexe (2 ou 3 dimensions), ou à des cas de corrosion d'alliages chromino-formeurs.

Références bibliographiques

[1] Lux H. “Säuren” und “Basen” im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration. Z Für Elektrochem Angew Phys Chem 1939;45:303–9.

[2] Toop GW, Somis CS. Some New Ionic Concepts of Silicate Slags. Can Metall Q 1962;1:129–52. https://doi.org/10.1179/cmq.1962.1.2.129.

[3] Sanderson RT. Electronegativities in inorganic chemistry. J Chem Educ 1952;29:539. https://doi.org/10.1021/ed029p539.

[4] Sun K. A scale of acidity and basicity in glass. Glass Ind 1948;29:73–4.

[5] Duffy JA. A review of optical basicity and its applications to oxidic systems. Geochim Cosmochim Acta 1993;57:3961–70. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90346-X.

[6] Rego DN, Sigworth GK, Philbrook WO. Thermodynamic study of Na2O-SiO2 melts at 1300° and 1400 °C. Metall Trans B 1985;16:313–23. https://doi.org/10.1007/BF02679722.

[7] Chastel R, Bergman C, Rogez J, Mathieu J-C. Excess thermodynamic functions in ternary Na2O-K2O-SiO2 melts by Knudsen cell mass spectrometry. Chem Geol 1987;62:19–29. https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90053-2.

[8] Zaitsev AI, Shelkova NE, Mogutnov BM. Thermodynamics of Na2O-SiO2 melts. Inorg Mater 2000;36:529–43. https://doi.org/10.1007/BF02757949.

[9] Neudorf DA, Elliott JF. Thermodynamic properties of Na2O-SiO2-CaO melts at 1000 to 1100 °C. Metall Trans B 1980;11:607–14. https://doi.org/10.1007/BF02670140.

[10] Itoh H, Yokokawa T. Thermodynamic activity of Na2O in Na2O–SiO2–Al2O3 melt. Trans Jpn Inst Met 1984;25:879–84. https://doi.org/10.2320/matertrans1960.25.879.

[11] Tsukihashi F, Sano N. Measurement of the Activity of Na2O in Na2O-SiO2Melts by Chemical Equilibration Method. Tetsu--Hagane 1985;71:815–22. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.71.7_815.

[12] Sugawara T, Shinoya K, Yoshida S, Matsuoka J. Thermodynamic mixing properties of liquids in the system Na2O-SiO2. J Non-Cryst Solids 2011;357:1390–8. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.064.

[13] Maekawa H, Maekawa T, Kawamura K, Yokokawa T. The structural groups of alkali silicate glasses determined from 29Si MAS-NMR. J Non-Cryst Solids 1991;127:53–64. https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90400-Z.

[14] Halter WE, Mysen BO. Melt speciation in the system Na2O–SiO2. Chem Geol 2004;213:115–23. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.036.

[15] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Decterov SA, Eriksson G, Hack K, et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments. Calphad 2009;33:295–311. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009.

[16] Schmucker E, Petitjean C, Panteix P-J, Martinelli L, Ben Lagha S, Vilasi M. Correlation between chromium physicochemical properties in silicate melts and the corrosion behavior of chromia-forming alloy. J Nucl Mater 2018;510:100–8. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.059.

[17] Khedim H, Podor R, Rapin C, Vilasi M. Redox-Control Solubility of Chromium Oxide in Soda-Silicate Melts. J Am Ceram Soc 2008;91:3571–9. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02692.x.

[18] Khedim H, Podor R, Panteix PJ, Rapin C, Vilasi M. Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts. J Non-Cryst Solids 2010;356:2734–41. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.045.

[19] Abdullah TK, Petitjean C, Panteix P-J, Rapin C, Vilasi M, Hussain Z, et al. Dissolution equilibrium of chromium oxide in a soda lime silicate melt exposed to oxidizing and reducing atmospheres. Mater Chem Phys 2013;142:572–9. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.055.

[20] Berry AJ, O'Neill HStC, Scott DR, Foran GJ, Shelley JMG. The effect of composition on Cr2+/Cr3+ in silicate melts. Am Mineral 2006;91:1901–8. https://doi.org/10.2138/am.2006.2097.

[21] Kim C-W, Choi K, Park J-K, Shin S-W, Song M-J. Enthalpies of Chromium Oxide Solution in Soda Lime Borosilicate Glass Systems. J Am Ceram Soc 2001;84:2987–90. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01125.x.

[22] Roeder PL, Reynolds I. Crystallization of Chromite and Chromium Solubility in Basaltic Melts. J Petrol 1991;32:909–34. https://doi.org/10.1093/petrology/32.5.909.

[23] Murata T, Torisaka M, Takebe H, Morinaga K. Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses. J Non-Cryst Solids 1997;220:139–46. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00264-0.

[24] Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. Phys Rev 1931;37:405–26. https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405.

[25] Onsager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. Phys Rev 1931;38:2265–79. https://doi.org/10.1103/PhysRev.38.2265.

[26] Pablo H, Schuller S, Toplis MJ, Gouillart E, Mostefaoui S, Charpentier T, et al. Multicomponent diffusion in sodium borosilicate glasses. J Non-Cryst Solids 2017;478:29–40. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.001.

[27] Brix F, Szczepan V, Gaudry E, Petitjean C, Vilasi M. Résultats en cours de publication n.d.

[28] Szczepan V. Data for: A new modeling of the dissolution of chromia in Na2O-SiO2 liquids n.d.;1. https://doi.org/10.17632/wnytyxc4wv.1.

[29] Sasabe M, Goto KS. Permeability, diffusivity, and solubility of oxygen gas in liquid slag. Metall Trans 1974;5:2225–33. https://doi.org/10.1007/BF02643937.

[30] Mulfinger H-O. Physical and Chemical Solubility of Nitrogen in Glass Melts. J Am Ceram Soc 1966;49:462–7. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb13300.x.

[31] Gheno T, Meier GH, Gleeson B. High Temperature Reaction of MCrAlY Coating Compositions with CaO Deposits. Oxid Met 2015;84:185–209. https://doi.org/10.1007/s11085-015-9550-7.

[32] Schmucker E. Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2016.

[33] Wagner C. Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys. J Electrochem Soc 1952;99:369. https://doi.org/10.1149/1.2779605.

Chapitre V : Théorie de la dépassivation et expérimentation 167

1. Modèle de corrosion/dépassivation 167

1.1. Formulation du modèle 167

1.1.1. Croissance de la chromine par oxydation dans le liquide silicaté 167

1.1.2. Système d'équations 169

1.1.3. Paramètres du modèle 170

1.2. Simulation 171

1.2.1. Le liquide N3S 171

1.2.2. Régime parabolique permanent et dépassivation 176

2. Diffusion du chrome et dosage indirect de l'oxygène 180

2.1. Prédiction du modèle de dissolution 180

2.2. Profil de concentration en chrome dans le liquide 182

2.3. Concentration et diffusion de O_2 dans les liquides silicatés 186

3. Modèle de corrosion, essais de dépassivation et approche simplifiée 188

3.1. Prédiction simplifiée de la dépassivation 188

3.2. Modélisation d'un essai de dépassivation 192

3.2.1. Evolution des paramètres avec la température 192

3.2.2. Simulation de l'essai de dépassivation dans le liquide 0,75NB2,75S 193

Conclusion 196

Références bibliographiques 198

Chapitre V : Théorie de la dépassivation et expérimentation

Au cours du Chapitre III, le phénomène de dépassivation a été clairement mis en évidence grâce à des mesures de potentiel de corrosion de l'alliage et des épaisseurs de la couche d'oxyde de chrome. Un modèle de dissolution de la chromine le plus complet possible a été développé au cours du Chapitre IV, et une forme simplifiée a été proposée. Le présent chapitre a pour but d'exploiter les aspects vus au cours des chapitres précédents et de les étendre de façon à identifier l'origine de la dépassivation. Le développement d'outils prédictifs devient alors possible. Un modèle de corrosion des alliages chromino-formeurs en milieu silicate fondu est dans un premier temps proposé et étudié. Dans un deuxième temps, une méthode permettant de déterminer les paramètres manquants permettant de généraliser ce modèle à tous les liquides silicatés est développée. Enfin, les prédictions du modèle de corrosion sont confrontées aux constats expérimentaux du Chapitre III.

2. Modèle de corrosion/dépassivation

2.1. Formulation du modèle

2.1.1. Croissance de la chromine par oxydation dans le liquide silicaté

A la fin du Chapitre IV, une version simplifiée du modèle de dissolution de la chromine a été formulée. Les travaux de thèse de Schmuker [1] ont permis de montrer que la cinétique de corrosion d'un alliage en milieu silicate fondu résulte de la somme de la cinétique de dissolution et de la cinétique de formation de la couche d'oxyde. La cinétique de croissance $\left(\frac{de}{dt}\right)_{form}$ obéit à une loi parabolique décrite par l'Equation V – 1 (avec e l'épaisseur de l'oxyde de chrome et k_p la constante parabolique de formation).

$$\left(\frac{de}{dt}\right)_{form} = \frac{k_p}{e} \qquad \textbf{Equation V - 1}$$

L'état de l'art de l'oxydation haute température des alliages Ni-Cr a été abordé au cours du Chapitre I section 3, montrant que le mécanisme de croissance de la chromine reste controversé. En effet, les mêmes auteurs sont amenés à conclure que dans certains cas, notamment lors de la croissance de la chromine sous forte pression d'O_2 (> 0,2 atm), le défaut majoritaire est la lacune de chrome, tandis que le chrome interstitiel semblerait contrôler le mécanisme de croissance dans les atmosphères où les pressions partielles d'oxygène sont comprises entre 10^{-13} et 0,2 atm. Aussi, dans la suite de ce chapitre, nous ne considèreront que les conclusions des différents auteurs ayant statué sur la présence majoritaire de chrome interstitiel, et qui ont ainsi pu proposer un mécanisme cohérent de croissance de Cr_2O_3 au sein d'un milieu silicaté fondu [2–6].

Dans cette situation, l'évolution de la constante parabolique de formation k_p avec la pression d'O_2 externe s'exprime à l'aide de l'Equation V – 2.

$$k_p = \alpha_{Cr_i^{\circ\circ\circ}} \left(1 - \widehat{P}_{O_2}{}^{-3/4}\right) \qquad \textbf{Equation V - 2}$$

Avec $\alpha_{Cr_i^{\circ\circ\circ}}$ une constante de même dimension que k_p, et $\widehat{P}_{O_2}$ le rapport entre la pression d'oxygène externe (atmosphère ou liquide silicaté dans le cas présent) et la pression d'oxygène qui règne à l'interface alliage/chromine. Dans le but d'appliquer l'Equation V – 2 à un alliage immergé dans un liquide, la pression d'oxygène est remplacée par la concentration ($mol.m^{-3}$). L'Equation V – 3 est ainsi proposée.

$$k_p = k_p{}^{ref}\left(1 - \left(\frac{C_{O_2}\big|_{int}}{C_{O_2}{}^{ref}}\right)^{-3/4}\right) \qquad \textbf{Equation V - 3}$$

Avec $k_p{}^{ref}$ la valeur de k_p sous air (pression d'oxygène importante), $C_{O_2}\big|_{int}$ la concentration en O_2 à l'interface liquide/chromine et $C_{O_2}{}^{ref}$ une concentration fictive correspondant à la pression d'O_2 à l'interface alliage/chromine. Si la concentration $C_{O_2}\big|_{int}$ est importante devant $C_{O_2}{}^{ref}$, la constante parabolique de formation de l'alliage est proche de $k_p{}^{ref}$. Dans le cas contraire, k_p prend une valeur plus faible.

L'oxydation de l'alliage conduit à la consommation de l'oxygène du liquide. La relation entre le flux d'O_2 dans le liquide et la cinétique de croissance de la couche de chromine est la suivante.

$$\left\|\overrightarrow{J_{O_2}}\big|_{int}\right\| = \frac{3}{2V_m}\cdot\frac{k_p}{e} \qquad \textbf{Equation V - 4}$$

Avec $\left\|\overrightarrow{J_{O_2}}\big|_{int}\right\|$ l'intensité du flux d'O_2 dans le liquide à l'interface chromine/liquide et V_m le volume molaire de la chromine ($m^3.mol^{-1}$). Ainsi un appauvrissement de la quantité d'O_2 dans le liquide diminue la cinétique de croissance de la chromine (Equation V – 3), et amène donc à un flux d'O_2 plus faible (Equation V – 4).

2.1.2. Système d'équations

Le système d'équations reprend donc le système décrivant l'évolution des concentrations en Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 (Chapitre IV 2.3.2.), de même que les conditions liées à la croissance de la couche d'oxyde.

Dans le liquide :

$$\frac{\partial C_{Cr^{III}}}{\partial t} = D_{Cr^{III}}\cdot\nabla^2 C_{Cr^{III}} - k\left({H_{O_2}}^{-3/4}\cdot K\cdot C_{Cr^{III}}\cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \qquad \textbf{Equation V - 5}$$

$$\frac{\partial C_{Cr^{VI}}}{\partial t} = D_{Cr^{VI}}\cdot\nabla^2 C_{Cr^{VI}} + k\left({H_{O_2}}^{-3/4}\cdot K\cdot C_{Cr^{III}}\cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \qquad \textbf{Equation V - 6}$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2}\cdot\nabla^2 C_{O_2} - \frac{3}{4}k\left({H_{O_2}}^{-3/4}\cdot K\cdot C_{Cr^{III}}\cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \qquad \textbf{Equation V - 7}$$

A l'interface chromine/liquide :

$$-D_{O_2}\cdot\nabla C_{O_2}\big|_{int} = \frac{3}{2V_m}\cdot\frac{k_p}{e} \qquad \textbf{Equation V - 8}$$

$$C_{Cr^{III}}\big|_{int} = S \qquad \textbf{Equation V - 9}$$

L'équation d'évolution de l'épaisseur d'oxyde :

$$\frac{de}{dt} = \frac{k_p}{e} - \frac{V_m}{2}\left\|\overrightarrow{J_{Cr^{III}}}\big|_{int}\right\| \qquad \textbf{Equation V - 10}$$

L'Equation V – 8 rend compte de la consommation d'O_2 par la couche d'oxyde en croissance. L'Equation V – 9 traduit l'équilibre de concentration en Cr^{III} dans le liquide qui

résulte de la dissolution de la chromine. Enfin, l'Equation V – 10 est la somme des cinétiques de formation et de dissolution de l'oxyde. Le flux de chrome à l'interface chromine/liquide $\left\|\overrightarrow{J_{Cr^{III}}}\right|_{int}\|$ peut être calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \overrightarrow{J_{Cr^{III}}}\Big|_{int} = \frac{\partial C_{Cr^{III}}}{\partial t}\Big|_{int} \qquad \textbf{Equation V - 11}$$

2.1.3. Paramètres du modèle

Le système d'équations donné ci-dessous est appliqué à un exemple à une dimension d'espace semi-infini, la position x = 0 correspondant à l'interface chromine/liquide. L'introduction de grandeurs sans dimension permet d'éliminer certaines constantes.

$$\hat{t} = k \cdot t \qquad \hat{x} = \sqrt{\frac{k}{{k_p}^{ref}}} \cdot x \qquad \widehat{D} = \frac{D_{Cr^{III}}}{{k_p}^{ref}} \qquad R^i = \frac{D_i}{D_{Cr^{III}}} \qquad \textbf{Equation V - 12}$$

Le temps adimensionnel $\hat{t}$ peut être vu comme le temps propre de la cinétique chimique. Après une durée de quelques $\hat{t}$, le système aura convergé vers l'équilibre thermodynamique. La longueur adimensionnelle $\hat{x}$ permet de lier le temps propre de la cinétique chimique et la cinétique de croissance de l'oxyde. La grandeur ${k_p}^{ref}$ devient l'unité de base des grandeurs paraboliques (de dimension longueur^2.temps^{-1}) telles que la diffusivité du système $\widehat{D}$. Enfin, le ratio de diffusivité R^i traduit la cinétique de diffusion relative entre les espèces chimiques i et Cr^{III}.

Ainsi les Equations V - 5 à 7 deviennent :

$$\frac{\partial C_{Cr^{III}}}{\partial \hat{t}} = \widehat{D} \cdot \frac{\partial^2 C_{Cr^{III}}}{\partial \hat{x}^2} - \left({H_{O_2}}^{-3/4} \cdot K \cdot C_{Cr^{III}} \cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \qquad \textbf{Equation V - 13}$$

$$\frac{\partial C_{Cr^{VI}}}{\partial \hat{t}} = \widehat{D} \cdot R^{Cr^{VI}} \cdot \frac{\partial^2 C_{Cr^{VI}}}{\partial \hat{x}^2} + \left({H_{O_2}}^{-3/4} \cdot K \cdot C_{Cr^{III}} \cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \qquad \textbf{Equation V - 14}$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial \hat{t}} = \widehat{D} \cdot R^{O_2} \cdot \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial \hat{x}^2} - \frac{3}{4}\left({H_{O_2}}^{-3/4} \cdot K \cdot C_{Cr^{III}} \cdot {C_{O_2}}^{3/4} - C_{Cr^{VI}}\right) \qquad \textbf{Equation V - 15}$$

Les conditions en x = 0 deviennent :

$$-\widehat{D}\cdot R^{O_2}\cdot\left.\frac{\partial C_{O_2}}{\partial \hat{x}}\right|_{x=0}=\frac{3}{2V_m}\cdot\left(1-\left(\frac{C_{O_2}|_{int}}{C_{O_2}^{\ ref}}\right)^{-3/4}\right)\cdot\frac{1}{\hat{e}} \qquad \textbf{Equation V - 16}$$

$$C_{Cr^{III}}|_{int}=S \qquad \textbf{Equation V - 17}$$

L'évolution de l'épaisseur sans dimension devient :

$$\frac{d\hat{e}}{d\hat{t}}=\left(1-\left(\frac{C_{O_2}|_{int}}{C_{O_2}^{\ ref}}\right)^{-3/4}\right)\cdot\frac{1}{\hat{e}}-\frac{V_m}{2}\left\|\overrightarrow{\hat{J}_{Cr^{III}}}\right|_{x=0}\| \qquad \textbf{Equation V - 18}$$

Le flux de Cr^{VI} au travers de la couche d'oxyde est nul car cette espèce ne peut diffuser à travers cette limite. A l'autre limite (idéalement l'infini), les concentrations sont constantes. De façon à s'assurer que les dimensions finies du domaine spatial sont suffisamment grandes pour ne pas influer sur les profils de concentration (et ainsi conserver l'approximation du domaine semi-infini), la longueur du domaine $\hat{L}_{tot}$ est ajustée à l'aide de l'Equation V - 19.

$$\hat{L}_{tot}=3\cdot\sqrt{2\cdot\max\left(\widehat{D}\cdot R^{i}\right)\cdot\hat{t}_{final}} \qquad \textbf{Equation V - 19}$$

Avec $\hat{t}_{final}$ le temps adimensionnel total de la simulation. Cette formule assure que le front de diffusion de l'espèce diffusant le plus vite n'atteint que le tiers du domaine spatial.

Ce système d'équations fait apparaitre six paramètres : la solubilité du Cr^{III} S, la constante d'oxydation de Cr^{III} K, la diffusivité globale $\widehat{D}$, la constante de Henry H_{O_2}, les ratios de diffusivité de Cr^{VI} et O_2 respectivement $R^{Cr^{VI}}$ et R^{O_2}. Ces grandeurs déterminent l'évolution des concentrations dans le liquide de même que l'épaisseur de l'oxyde.

2.2.Simulation

2.2.1. Le liquide N3S

Les données nécessaires à l'application du modèle de corrosion dans le liquide N3S à 1150 °C ont pu être déterminées au cours du Chapitre IV. L'alliage correspond à la composition Ni-30Cr dont le $k_p^{\ ref}$ vaut 5 10^{-16} $m^2.s^{-1}$. Ces valeurs sont données dans le Tableau V - 1.

Tableau V - 1 : Paramètres utilisés pour simuler la corrosion de l'alliage Ni-30Cr dans le liquide N3S à 1150 °C.

Paramètres	Valeurs
S	412 $mol.m^{-3}$
K	7,019 $atm^{-0.75}$
H_{O_2}	2000 $mol.m^{-3}.atm^{-1}$
$\widehat{D}$	2600
$R^{Cr^{VI}}$	0,5385
R^{O_2}	2,067
V_m	2,912 10^{-5} $m^{-3}.mol$

Le temps adimensionné de la simulation est de 1000 $\hat{t}$. Les résultats sont donnés sous forme de graphiques comportant des axes adimensionnés et leur équivalent réel. Pour cela, la constante cinétique de réaction k a été arbitrairement implémentée à 0,01 s^{-1} : cela implique qu'après quelques centaines de secondes (quelque $\hat{t}$) le système est chimiquement proche de l'équilibre thermodynamique. La durée de 1000 $\hat{t}$ représente donc 27,8 heures. La pression d'O_2 externe vaut 0,2 atm, ce qui correspond à une concentration de 400 $mol.m^{-3}$ dans le liquide N3S. L'épaisseur du pré-oxyde est de 2 µm (soit 8,94 $\hat{x}$).

La méthode de résolution du système est la même que celle déjà utilisée au Chapitre IV (détaillée au Chapitre II). De façon à obtenir le résultat le plus cohérent, la concentration $C_{O_2}^{ref}$ est déterminée à partir de la précision implémentée dans le solver (reltol et abstol). Elle est calculée comme $10 \cdot \mathrm{abstol}/\mathrm{reltol}$. Cette valeur doit être aussi petite que possible devant la concentration initiale en O_2 dans le verre : dans les cas présentés ici reltol = 0,001 et asbtol = 0,00001 $mol.m^{-3}$. La concentration $C_{O_2}^{ref}$ vaut ainsi 0,1 $mol.m^{-3}$, ce qui peut être considéré comme suffisamment petit devant la concentration initiale en O_2 dans le liquide (de l'ordre de la centaine de $mol.m^{-3}$). Initialement, les concentrations en Cr^{III} et Cr^{VI} sont nulles dans le liquide. La concentration en O_2 est calculée à partir de la pression d'O_2 dans l'atmosphère et de la constante de Henry H_{O_2}.

Le résultat de la simulation sur les profils de concentration de Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 dans le liquide est donné Figure V – 1, les profils de concentration de Cr total et de O_2 pour 200, 400, 600, 800 et 1000 $\hat{t}$ sont donnés Figure V – 2.

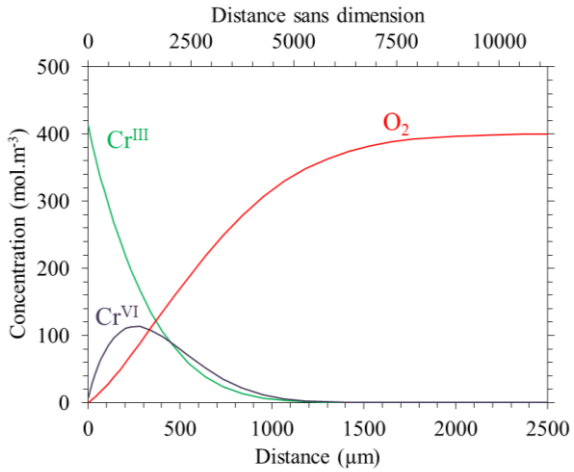


Figure V - 1 : Profils de concentration en Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 dans N3S à 1150 °C après 1000 t̂ (27,8 h).

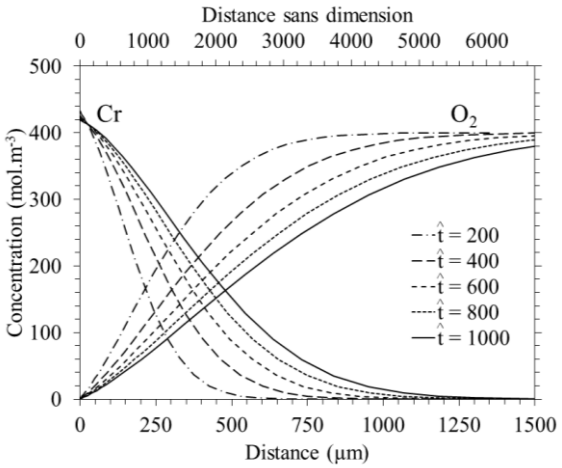


Figure V - 2 : Profils de concentration en Cr et O_2 dans N3S à 1150 °C à différents temps de simulation.

Il apparait sur la Figure V – 1 que les allures des profils de concentration en Cr^{III} et Cr^{VI} sont différentes. Le profil de concentration de Cr^{III} présente la forme classique à décroissance monotone d'un profil de diffusion (fonction erreur de Gauss). En revanche le profil de Cr^{VI} présente une allure particulière avec une valeur faible proche de l'interface, un maximum plus loin dans le liquide, puis des valeurs plus faibles vers le cœur du liquide. Cette forme s'explique par la distribution de la concentration en O_2. Proche de l'interface la concentration est faible à cause de la consommation d'une partie de l'oxygène par la croissance de l'oxyde. Plus loin de l'interface, la concentration en O_2 est plus importante : l'oxydation de Cr^{III} permet de former le Cr^{VI} en concentration plus importante. En continuant à s'éloigner de l'interface, la concentration en Cr^{III} devient plus faible car la diffusion n'a pas permis de transporter le Cr^{III} à cette distance. Cette plus faible concentration en Cr^{III} cause une diminution de la concentration en Cr^{VI}.

L'allure générale du profil de concentration en Cr total (Figure V - 2) est proche d'un profil de diffusion classique modélisé par la fonction erreur de Gauss. La concentration en Cr proche de l'interface correspond à la limite de solubilité de Cr^{III} car la concentration en O_2 est très faible à cette interface : la formation de Cr^{VI} n'est donc pas favorisée. Ce dernier point a été expérimentalement constaté par Schmucker lors de ces travaux de thèse [1] dans le cas du liquide N3S, mais également 0,75NB2,75S et 2,3NB5S. Cela implique que ces liquides ont été appauvris en oxygène par la croissance de la couche de chromine. Le tracé des profils de

diffusion du Cr total et de O_2 pour différents temps (Figure V – 2) montre que les profils conservent une forme proche durant la simulation.

La Figure V – 3 présente l'évolution de l'épaisseur d'oxyde de chrome sur l'alliage durant la simulation.

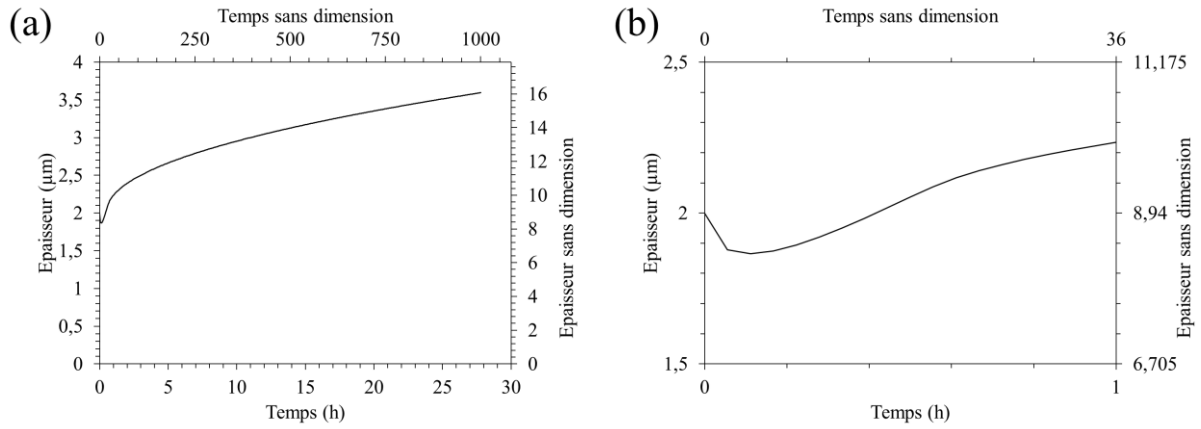


Figure V - 3 : Evolution simulée de l'épaisseur d'oxyde sur l'alliage Ni-30Cr immergé dans N3S à 1150 °C. (a) : sur 30 h ; (b) sur les premiers instants.

De prime abord l'évolution de l'épaisseur d'oxyde semble parabolique. Cependant une diminution peut être constatée aux premiers instants. Cette dernière s'explique par la présence d'une couche initiale (pré-oxyde) qui réduit la cinétique de croissance alors qu'en parallèle, l'absence de chrome dissout dans le liquide génère une dissolution rapide de Cr_2O_3. Il est également à noter que l'augmentation de l'épaisseur qui suit cette diminution (jusqu'à 1 h) semble être bien plus rapide que celle qui prend place après 1h d'immersion, et ce en tenant compte de l'allure parabolique de la croissance. Il semble donc nécessaire de définir des grandeurs permettant l'analyse de la cinétique de croissance. Il a donc été choisi d'introduire la constante globale de formation g (Equation V – 20), ainsi que la constante de dissolution parabolique k_d (Equation V – 21). La constante k_p définie par l'Equation V – 3 permet de compléter cette description.

$$g = e \cdot \frac{de}{dt} \qquad \textbf{Equation V - 20}$$

$$k_d = 2t\left(\frac{V_m}{2}\left\|\overrightarrow{J_{Cr^{III}}}\right|_{x=0}\right\|\right)^2 \qquad \textbf{Equation V - 21}$$

L'évolution de ces grandeurs avec le temps pour la même simulation (données du Tableau V – 1) est donnée ci-dessous.

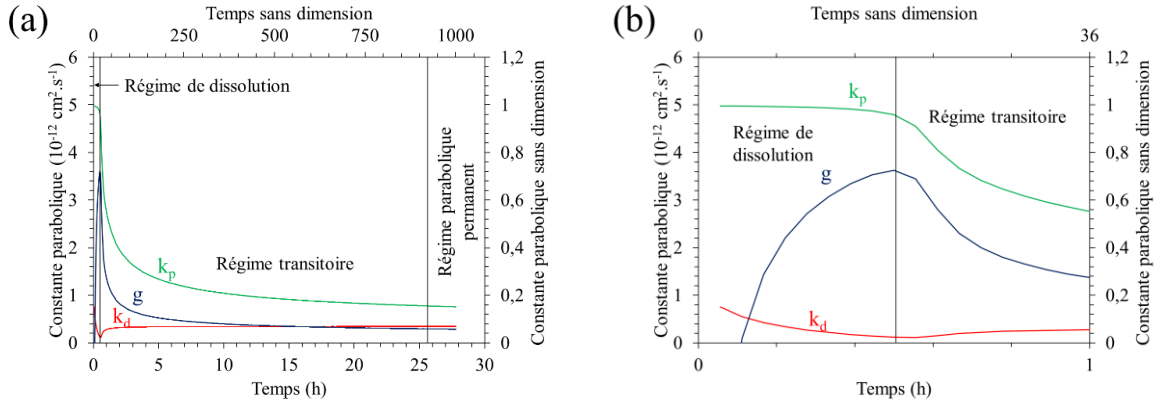


Figure V - 4 : Evolution des grandeurs paraboliques avec le temps pour l'alliage Ni-30Cr immergé dans le liquide N3S à 1150 °C. (a) : sur 30 h ; (b) sur les premiers instants.

Il apparait sur la Figure V – 4 que trois régimes peuvent être identifiés. Le premier est le régime de dissolution avec k_p proche de k_p^{ref}, une grandeur k_d qui diminue et une grandeur g qui augmente. Ce régime initial correspond à une prépondérance de la dissolution de l'oxyde sur sa formation. Lors de la dissolution de l'oxyde, une quantité importante de Cr^{VI} est formée car l'oxygène n'est que peu consommé par la croissance de l'oxyde. La cinétique de croissance de l'oxyde (bien que faible) est donc celle donnée par k_p^{ref}. Avec la diminution de l'épaisseur de chromine, sa formation, et donc la consommation d'O_2 devient plus importante. La concentration en O_2 diminuant, le Cr^{VI} est réduit en Cr^{III} limitant ainsi la dissolution de la couche d'oxyde, ce qui permet d'expliquer le minimum de k_d à 30 min sur la Figure V – 4. L'oxygène étant moins disponible, k_p diminue, faisant également diminuer g. Les mêmes simulations réalisées sur des temps plus courts et en sortant les valeurs de concentrations en O_2, Cr^{III} et Cr^{VI} près de l'interface chromine/liquide ont confirmé ces interprétations. Au cours du second régime, à savoir le régime transitoire, les constantes paraboliques (k_p, k_d et g) tendent vers des valeurs fixes après une période de transition de plusieurs dizaines d'heures. Cette durée varie avec les coefficients de diffusion et l'épaisseur du pré-oxyde. Enfin, le troisième régime correspond à des valeurs de constantes paraboliques qui n'évoluent plus avec le temps. Ce dernier régime est le régime parabolique permanent.

Il apparait que le régime parabolique permanent est la clé pour déterminer la cinétique de croissance de l'oxyde. Le modèle montre que la quantité d'O_2 dissout dans le liquide peut influer de façon importante la cinétique de croissance de la chromine. Ce dernier point rejoint les hypothèses formulées au Chapitre III.

Enfin, il est important de préciser que certaines données d'entrée du modèle ne sont pas encore parfaitement connues : c'est le cas de H_{O_2} et de R^i. Il serait donc prématuré de comparer les résultats du modèle avec des mesures expérimentales de l'épaisseur.

2.2.2. Régime parabolique permanent et dépassivation

De façon à étudier le régime parabolique permanent de la croissance de l'oxyde, des simulations ont été réalisées avec une épaisseur de pré-oxyde de 0,01 $\hat{x}$ (soit 20 nm). En effet, les simulations ont montré que les régimes de dissolution et transitoire étaient d'autant plus courts que l'épaisseur du pré-oxyde était faible. Le temps de simulation choisi est de 500 $\hat{t}$, durée suffisante pour atteindre le régime parabolique permanent. Les paramètres sont variés autour des valeurs du Tableau V – 1 pour des valeurs représentatives des liquides silicatés. Lorsqu'une valeur devient variable, les autres sont égales aux valeurs du Tableau V – 1. Le but est de déterminer l'influence des six paramètres S, K, $\widehat{D}$, H_{O_2}, $R^{Cr^{VI}}$ et R^{O_2} sur la cinétique de croissance de la chromine. L'évolution des trois grandeurs paraboliques k_p, k_d et g est donnée Figure V – 5.

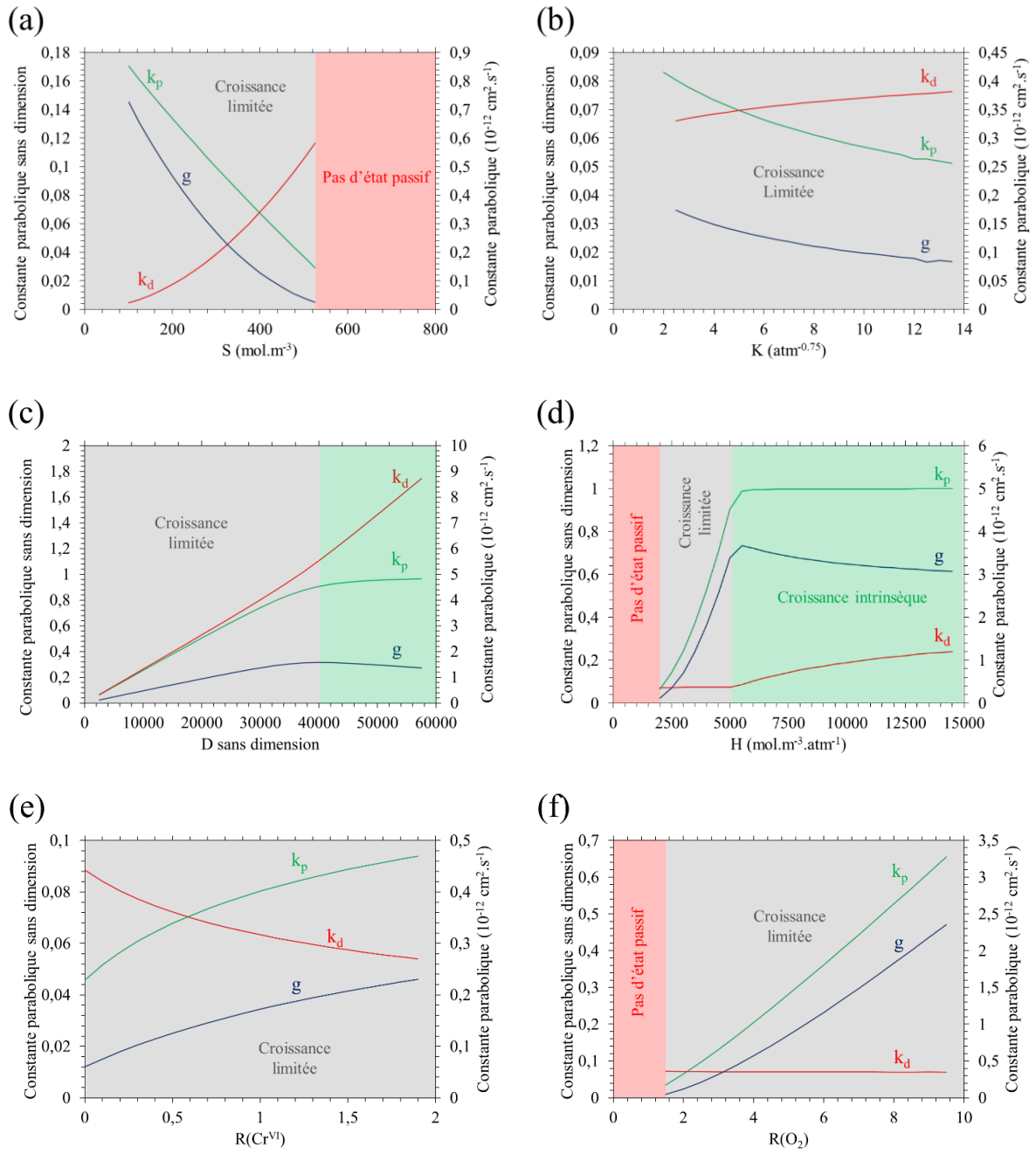


Figure V - 5 : Evolution des grandeurs paraboliques avec les six paramètres ; (a) : S ; (b) : K ; (c) : $\hat{D}$; (d) : H_{O_2} ; (e) : $R^{Cr^{VI}}$; (f) : R^{O_2} (valeurs de références dans le Tableau V – 1).

Trois zones ont été mises en évidence. Le label « pas d'état passif » indique que les grandeurs g et k_p convergent vers zéro ce qui correspond à la dépassivation de l'alliage. Le label « croissance limitée » indique que toutes les grandeurs ont convergé vers des valeurs positives et que k_p est sensiblement inférieur à k_p^{ref}, ce qui indique une limitation de la croissance par la diffusion de l'oxygène dans le liquide. Le label « croissance intrinsèque »

indique que les grandeurs ont convergé vers des valeurs positives avec k_p très proche de k_p^{ref} ce qui implique que la croissance de l'oxyde n'est pas limitée par la diffusion de l'oxygène dans le liquide.

Le modèle prédit donc une dépassivation liée à l'impossibilité d'assurer la croissance d'une couche de chromine par manque d'oxygène dans le liquide et par dissolution trop rapide. L'étude de la Figure V – 5 permet de formuler les conclusions suivantes.

- L'augmentation de la limite de solubilité S de Cr^{III} conduit à une cinétique de dissolution de la couche d'oxyde plus importante, mais également à une diminution de la cinétique de formation de l'oxyde (Figure V – 5 (a)). L'augmentation de ce paramètre conduit à une plus grande quantité de Cr dans le liquide et donc une cinétique de dissolution plus grande. De plus, une plus grande quantité de Cr^{III} est disponible pour être oxydé en Cr^{VI} dans le liquide, ce qui diminue la quantité d'O_2 disponible pour la croissance de l'oxyde. Il en résulte une diminution de la croissance globale de l'oxyde et une dépassivation si S prend une valeur trop importante.

- L'augmentation de la constante d'oxydation K de Cr^{III} en Cr^{VI} conduit à une plus forte cinétique de dissolution de la chromine, car la quantité de Cr dans le liquide augmente (Figure V – 5 (b)). Elle conduit également à une diminution de la cinétique d'oxydation de l'alliage car une partie de l'oxygène du liquide est consommée par l'oxydation de Cr^{III}. Cependant l'influence n'est pas très marquée.

- Une diffusivité $\widehat{D}$ des espèces du liquide plus importante augmente les cinétiques de dissolution et de formation de la chromine (Figure V – 5 (c)). Ce dernier point s'explique car l'oxygène est plus rapidement transporté vers la couche d'oxyde croissante. Lorsque l'approvisionnement en O_2 est limitant, l'augmentation de $\widehat{D}$ a un effet bénéfique car il augmente la croissance globale de la couche de chromine. Lorsque l'approvisionnement en O_2 n'est plus limitant pour la croissance de la couche d'oxyde, l'augmentation de $\widehat{D}$ a un effet néfaste car seule la dissolution est augmentée. En effet, O_2 permet l'oxydation de Cr^{III} en Cr^{VI} ce qui augmente la quantité de Cr dans le liquide.

- La constante de Henry de O_2, H_{O_2}, dans le liquide a l'effet le plus significatif sur la cinétique de croissance de l'oxyde (Figure V – 5 (d)). Si sa valeur est faible, alors la

couche d'oxyde ne peut pas croître. Si elle est élevée, la couche d'oxyde croît, limitée par sa cinétique de croissance intrinsèque, et sa dissolution peut être élevée car l'oxygène disponible permet l'oxydation de Cr^{III} en Cr^{VI}. Il existe donc une valeur précise de H_{O_2} permettant de maximiser la cinétique de croissance globale de l'oxyde.

- Le ratio entre diffusivité de Cr^{VI} et Cr^{III} ($R^{Cr^{VI}}$) a un effet limité sur la croissance de couche d'oxyde (Figure V – 5 (e)). Lorsque ce paramètre augmente, la cinétique de croissance globale de l'oxyde augmente et la cinétique de dissolution diminue. L'explication vient de la forme du profil de concentration en Cr^{VI} (Figure V – 1). Ce profil présente un gradient de concentration qui dirige le flux de Cr^{VI} vers l'interface oxyde/liquide. L'activité en O_2 étant faible proche de l'interface, Cr^{VI} est réduit en Cr^{III} en produisant O_2, ce dernier permettant la croissance de la couche d'oxyde. Ainsi Cr^{VI} fait office de vecteur d'O_2. Cependant cela n'est vrai que dans le cas où la croissance de la couche d'oxyde est limitée par l'apport en O_2. En se réduisant, Cr^{VI} produit Cr^{III} proche de l'interface ce qui limite la cinétique de dissolution.

- Le ratio entre la diffusivité de O_2 et de Cr^{III} (R^{O_2}) est un paramètre clé pour estimer la cinétique de croissance globale de l'oxyde (Figure V – 5 (f)). Ce paramètre rend compte du transport en O_2 vers la couche d'oxyde. Plus ce paramètre est important, plus la cinétique de formation de l'oxyde est importante avec une dépendance significative. De plus, la cinétique de dissolution de l'oxyde n'est que faiblement impactée par R^{O_2}.

En somme, le liquide étant le plus propice à dépassiver un alliage Ni-Cr est un liquide contenant peu d'oxygène dissout et diffusant lentement, avec une limite de solubilité en Cr^{III} importante et une viscosité soit très importante, soit très faible.

Parmi les grandeurs précédemment citées, la constante de Henry H_{O_2} est la moins bien connue. C'est pourtant le facteur déterminant pour s'assurer de la validité du modèle et de l'explication théorique de la dépassivation présentée ici.

3. Diffusion du chrome et dosage indirect de l'oxygène

3.1. Prédiction du modèle de dissolution

La section précédente a permis de déterminer que la connaissance de la concentration et de la diffusion en O_2 dissout dans le liquide silicaté est un point clé pour permettre l'application du modèle de dissolution. Peu de méthodes permettent d'accéder à ce paramètre. A basse température en milieu aqueux, les méthodes électrochimiques sont employées à cette fin. Cependant en milieu silicate fondu les mesures de polarisation de Tilquin *et al*. [7] ont révélé que le système électrochimique de l'oxygène était complexe et peu réversible ce qui rend à ce jour impossible de déterminer la concentration en O_2 dissout par ces méthodes. Sasabe et Goto [8] ont réalisé des mesures de perméabilité à l'oxygène d'oxydes fondus. Leurs résultats montrent que sous air la concentration en O_2 dissout dans le système $PbO\text{-}SiO_2$ à haute température peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de $mol.m^{-3}$ et diminue avec l'augmentation de la température. La grande fluidité des liquides étudiés dans le présent travail ne permet malheureusement pas de reproduire ce montage.

La méthode développée ici exploite les relations intriquées de la diffusion de Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 lors de la dissolution pure de la chromine. Au cours du Chapitre IV, la constante de Henry de l'oxygène avait été estimée en ajustant la concentration en chrome total (Cr^{III} + Cr^{VI}) à l'interface chromine/liquide de façon à ce qu'elle corresponde à la mesure expérimentale.

En utilisant le modèle de dissolution développé à la fin du Chapitre IV et en connaissant 5 paramètres (i.e. S, K, H_{O_2}, $R^{Cr^{VI}}$ et R^{O_2}), il est possible de simuler le profil de concentration en chrome dans le liquide. Comme discuté dans le Chapitre IV et au cours de la section 1.2.1., la forme du profil ne donne aucune information sur les 5 paramètres d'entrée car la forme générale du profil est très proche de la fonction erreur de Gauss (erfc) solution de la seconde loi Fick dans la géométrie considérée ici. La forme du profil ne permet donc pas d'obtenir des informations autres que le coefficient de diffusion de Cr total. Cependant la concentration en Cr total à l'interface chromine/liquide est très dépendante des paramètres S, K, H_{O_2} et R^{O_2} (et dans une moindre mesure de $R^{Cr^{VI}}$). Ainsi, si 4 des paramètres d'entrée sont connus et que la concentration en Cr total à l'interface est également connue, alors le cinquième paramètre peut être déterminé à l'aide du modèle.

Un exemple est donné dans le cas des liquides N3S, N2S, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S. Les paramètres d'entrée du modèle de dissolution sans croissance de l'oxyde S, K, $R^{Cr^{VI}}$ et R^{O_2} pour les 4 liquides à 1150 °C sont donnés dans le Tableau V – 2. Le paramètre d'entrée inconnu est H_{O_2}. Les valeurs de S et K ont pu être déterminées à l'aide des travaux de Khedim *et al*. [9] et de Schmucker *et al*. [10]. Par souci de simplicité et par manque de données, les ratio $R^{Cr^{VI}}$ et R^{O_2} sont supposés constants pour tous les liquides. Des simulations sont réalisées avec différentes valeurs de H_{O_2} sous pression d'O_2 ambiant (0,2 atm) pour les 4 liquides. La valeur de sortie est la concentration en Cr total à l'interface chromine/liquide. Le tracé de ces courbes de concentration en Cr total en fonction de H_{O_2} est donné Figure V – 6.

Tableau V - 2 : Paramètres utilisés pour déterminer la relation entre concentration en Cr à l'interface chromine/liquide et concentration en O_2 dans le liquide à 1150 °C.

	N3S/2,3NB5S	0,75NB2,75S	N2S
S ($mol.m^{-3}$)	412	330	295
K ($atm^{-0,75}$)	7,019	2,3125	15,077
$R^{Cr^{VI}}$	0,5385		
R^{O_2}	2,067		

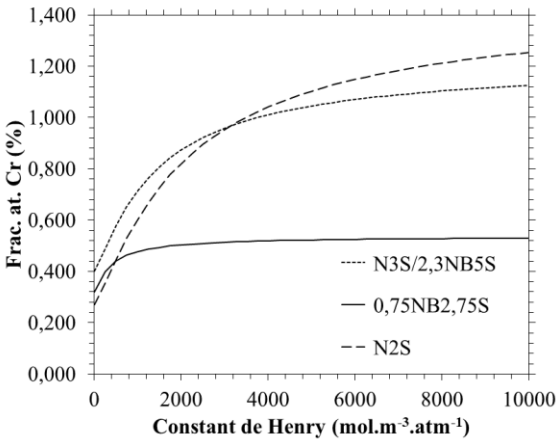


Figure V - 6 : Evolution de la concentration en Cr à l'interface chromine/liquide pour différents liquides étudiés à 1150 °C sous pression d'O_2 externe de 0,2 atm (données du Tableau V – 2).

Le cas $H_{O_2} = 0$ correspond à la limite de solubilité de Cr^{III}. Lorsque H_{O_2} augmente, la formation de Cr^{VI} entraine une augmentation de la concentration en Cr jusqu'à atteindre la limite thermodynamique donnée par les mesures de solubilité de Khedim *et al*. [9] et de Schmucker *et al*. [10] sous une pression d'O_2 externe de 0,2 atm. La valeur de 2000 $mol.m^{-3}.atm^{-1}$ dans le liquide N3S à 1150 °C peut être retrouvée en reportant la teneur de 0,83 obtenue au Chapitre IV sur la Figure V – 6.

La méthode se révèle donc peu sensible dans le cas du liquide 0,75NB2,75S car la concentration en Cr converge rapidement. La même conclusion peut être faite pour les cas où la concentration en O_2 dissout est importante.

3.2.Profil de concentration en chrome dans le liquide

Le protocole d'immersion utilisé pour déterminer la cinétique de dissolution de la chromine détaillé au Chapitre II et utilisé au Chapitre IV dans le cas du liquide N3S a été appliqué pour les liquide de compositions N3S, N2S, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S. L'alliage Ni-30Cr pré-oxydé 24 h à 1150 °C a été utilisé. Les essais d'immersion ont été réalisés pendant 1 h à 1150 °C.

Une image de la zone analysée par microsonde de Castaing sur l'échantillon N2S trempé est donnée en Figure V – 7. La couche d'oxyde a une épaisseur de 10 µm, ce qui est suffisant pour négliger sa formation au cours de l'immersion. La zone sélectionnée ne présente pas de décollement de l'interface verre/oxyde, ce qui permet de repérer la position x = 0 de cette interface afin d'ajuster le profil de concentration mesuré. Il est à noter que la phase chromate de sodium, mise en évidence dans ce verre au cours du Chapitre III, ne s'est pas formée dans le cas présent. La température plus faible appliquée peu expliquer l'absence de cette phase. Cela permet de s'assurer que le modèle est applicable au cas présent.

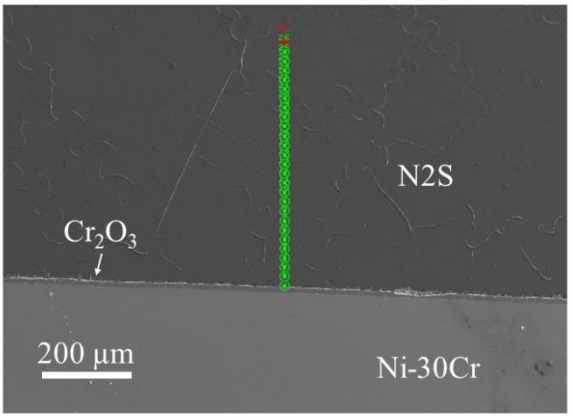
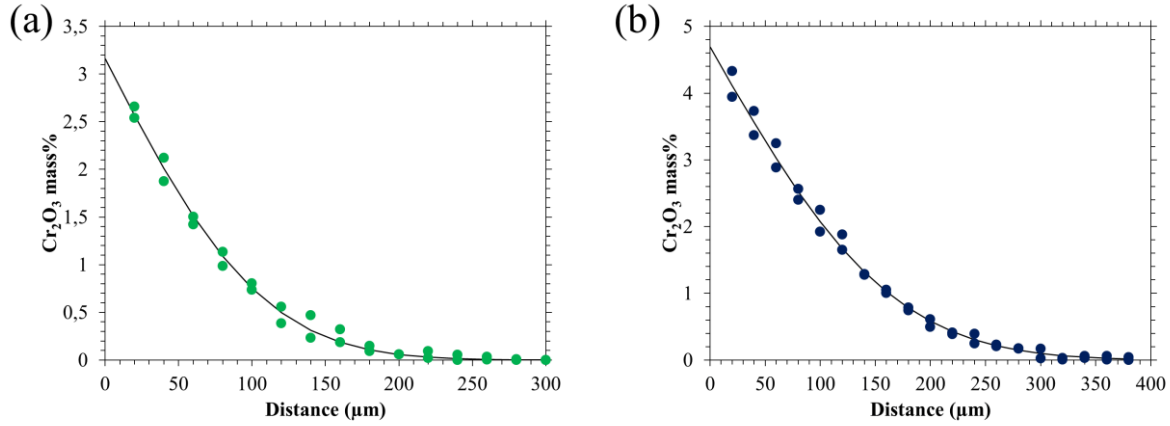


Figure V - 7 : Image (électrons secondaires) de la zone d'analyse par microsonde de Castaing dans N2S après 2 h d'immersion de Ni-30Cr pré-oxydé 24 h.

Les données brutes sont exprimées en équivalent de % massique d'oxyde Na_2O, SiO_2, B_2O_3 et Cr_2O_3. Le dosage de l'ensemble des oxydes constitutifs des verres permet de s'assurer que toute la matière est bien dosée. Dans les cas présentés ici, le bouclage est constant le long de chaque profil. Il vaut 97 % pour N3S ; 90 % pour N2S ; 92 % pour 0,75NB2,75S ; 92 % pour 2,3NB5S. Le bouclage est jugé acceptable dans le cas du verre N3S. Les autres compositions sont également jugées acceptables car le sous bouclage reste constant et les valeurs du dosage sont cohérentes.

Les profils de concentration en chrome obtenus dans N3S, N2S, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S après 1 h d'immersion à 1150 °C de l'alliage Ni-30Cr pré-oxydé 24 h sont présentés Figure V – 8. Les valeurs présentées sont ramenées à un bouclage de 100 %. Deux à trois profils ont été réalisés par échantillons.



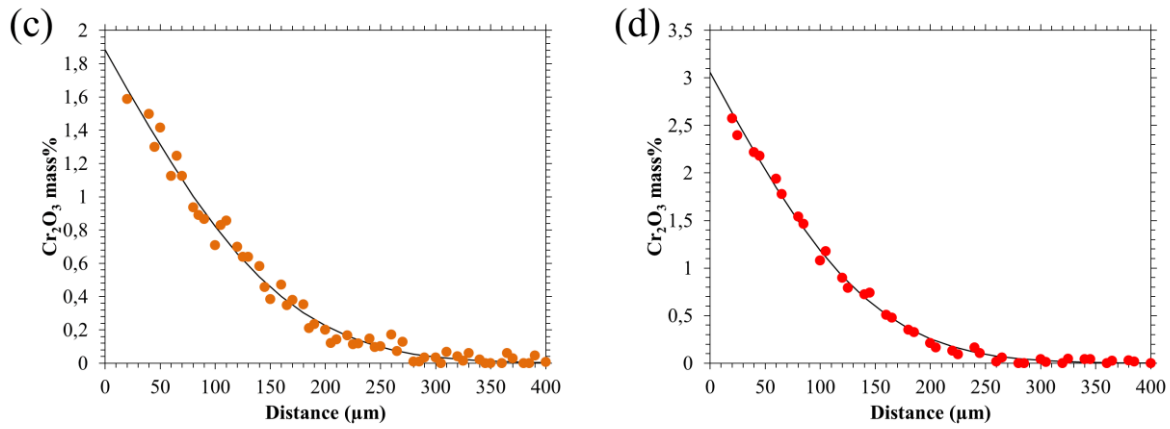


Figure V - 8 : Profils en Cr_2O_3 après 1 h d'immersion de l'alliage Ni-30Cr pré-oxydé 24 h à 1150 °C. (a) : N3S ; (b) : N2S ; (c) : 0,75NB2,75S ; (d) : 2,3NB5S. Points : mesures ; ligne noire : ajustement de la loi de diffusion.

La fonction $C(x,t) = C_0 \mathrm{erfc}\left(x/2\sqrt{Dt}\right)$ est ajustée sur chaque profil (voir annexe B). Pour cela, la concentration en Cr total à l'interface oxyde/liquide (C_0) et le coefficient de diffusion de Cr total (D) sont modifiés de façon à minimiser l'écart quadratique entre la fonction et les données. L'ajustement montre une parfaite correspondance entre les profils et la fonction erreur de Gauss. Or, le modèle de dissolution produit des profils de concentration similaires à cette fonction. Il peut donc modéliser ces profils et ce quels que soient les paramètres d'entrée S, K, $R^{Cr^{VI}}$ et R^{O_2}. Les valeurs de C_0 (converties en %at. en Cr) et D après minimisation des écarts quadratiques sont données dans le Tableau V - 3.

Tableau V - 3 : Concentration en Cr total à l'interface oxyde/liquide et coefficient de diffusion de Cr total obtenus à partir des profils de concentration en Cr_2O_3 dans différents liquides silicatés à 1150 °C.

Verre	C_0 (%at. en Cr)	D (10^{-8} $cm^2.s^{-1}$)
N3S	0,847	0,997
N2S	1,266	2,352
2,3NB5S	0,776	1,860
0,75NB2,75S	0,459	2,153

Le coefficient de diffusion de Cr total englobe la diffusion de Cr^{III} et de Cr^{VI}. Pour comparer les propriétés de transport des liquides, il est nécessaire d'appliquer la relation entre

les coefficients de diffusion de Cr^{III} et Cr^{VI} et le coefficient de diffusion de Cr total (D_{Cr}^{Liq}) vu au Chapitre IV. Cette dernière est rappelée Equation V – 22.

$$D_{Cr}^{Liq} = \left(P + \frac{\partial P}{\partial C_{Cr}^{Liq}} C_{Cr}^{Liq}\right) D_{Cr^{III}} + \left(1 - P - \frac{\partial P}{\partial C_{Cr}^{Liq}} C_{Cr}^{Liq}\right) D_{Cr^{VI}} \qquad \textbf{Equation V - 22}$$

Dans cette expression, $P = C_{Cr^{III}} / \left(C_{Cr^{III}} + C_{Cr^{VI}}\right)$. En supposant que P varie peu dans le liquide. En introduisant $R^{Cr^{VI}}$ dans l'Equation V – 22, on peut donner une expression simplifiée de cette équation (Equation V – 23).

$$D_{Cr}^{Liq} = \left(P + (1 - P) R^{Cr^{VI}}\right) D_{Cr^{III}} \qquad \textbf{Equation V - 23}$$

Ainsi, en connaissant P et $R^{Cr^{VI}}$, il est possible de faire une estimation de $D_{Cr^{III}}$ et de $D_{Cr^{VI}}$ à partir de la valeur de D_{Cr}^{Liq} obtenue à partir des profils de diffusion de Cr total. Les valeurs de P sont calculées à partir de la concentration en Cr total à l'interface chromine/liquide (Tableau V – 3) et des valeurs de limite de solubilité en Cr^{III} obtenues par Khedim *et al*. [9] et Schmucker *et al*. [10]. La valeur de $R^{Cr^{VI}}$ est supposée constante dans les quatre compositions de liquides silicatés étudiées : elle est prise égale à 0,5385 (valeur estimée à partir de calculs par dynamique moléculaire [11]). Les valeurs de P, $D_{Cr^{III}}$ et $D_{Cr^{VI}}$ estimées dans les quatre compositions N3S, N2S, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S à partir des profils de diffusion de Cr total à 1150 °C sont données Tableau V – 4.

Tableau V - 4 : Valeurs de P, $D_{Cr^{III}}$ et $D_{Cr^{VI}}$ estimées à partir des profils de diffusion de Cr total dans les quatre liquides silicatés étudiés.

Verre	P	$D_{Cr^{III}}$ (10^{-8} $cm^2.s^{-1}$)	$D_{Cr^{VI}}$ (10^{-8} $cm^2.s^{-1}$)
N3S	0,472	1,32	0,71
N2S	0,213	3,69	1,99
2,3NB5S	0,515	2,40	1,29
0,75NB2,75S	0,697	2,50	1,35

La diffusivité de Cr au même degré d'oxydation est proche dans tous les liquides silicatés testés. Les lois d'Eyring [12] ou de Stokes – Einstein – Sutherland [13,14] indiquent que le coefficient de diffusion d'une espèce dans un liquide est inversement proportionnel à la viscosité du liquide. Le logiciel FactSage [15] donne les valeurs de viscosité suivantes pour la température de 1150 °C : 824 dPa.s pour N3S ; 291 dPa.s pour N2S ; 117 dPa.s pour 0,75NB2,75S ; 96 dPa.s pour 2,3NB5S. Le lien entre les viscosités des liquides et les coefficients de diffusion du chrome sont cohérents dans le cas du système binaire Na_2O-SiO_2, mais ce constat n'est pas généralisable aux liquides contenant du bore. Les liens entre structure des verres et diffusion ont été largement étudiés [16–19]. Ainsi, il n'est pas à exclure que la diffusion de Cr dans les systèmes ternaires Na_2O-B_2O_3-SiO_2 ne s'opère pas par les mêmes mécanismes que pour le système Na_2O-SiO_2.

3.3. Concentration et diffusion de O_2 dans les liquides silicatés

Les concentrations en Cr total à l'interface oxyde/liquide obtenues à partir des profils de concentration (Tableau V – 3) sont maintenant utilisées pour déterminer la concentration et la diffusivité de O_2 dans les quatre liquides silicatés N3S, N2S, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S. Pour cela, le modèle de dissolution est appliqué avec pour paramètres d'entrée les valeurs de S (solubilité de Cr^{III}), K et $R^{Cr^{VI}}$ présentées dans le Tableau V – 2 pour les quatre liquides. H_{O_2} et R^{O_2} sont ajustés à l'aide de l'algorithme de Newton en entrée du modèle pour chaque liquide de façon à ce que la concentration en Cr total à l'interface oxyde/liquide obtenue par le modèle soit égale à la valeur expérimentale présentée dans le Tableau V – 3. Les résultats des ajustements sont présentés sous forme de graphique $R^{O_2} = f(H_{O_2})$. Les couples H_{O_2}/R^{O_2} qui satisfont la concentration en Cr total à l'interface sont présentés sous forme de courbes. Dans la mesure où un sous bouclage important de la mesure par microsonde de Castaing a été obtenu pour les liquides N2S, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S, une incertitude d'au moins l'ordre de ce sous bouclage est à prendre en compte. Pour cela deux concentrations en Cr total à l'interface oxyde/liquide ont été prises en compte : les valeurs de Tableau V – 3 (correspondant à un bouclage ramené à 100 %) et ces mêmes valeurs multipliées par le bouclage de la mesure microsonde dans ce verre. On a donc deux courbes de couples H_{O_2}/R^{O_2} par verre qui délimitent l'ensemble des H_{O_2}/R^{O_2} qui peuvent satisfaire la mesure expérimentale de concentration en Cr total à l'interface. Les résultats sont présentés Figure V – 8. Les domaines représentant l'ensemble des couples H_{O_2}/R^{O_2} possibles pour chaque liquide sont colorés. Les valeurs de R^{O_2}

sont ramenées à un coefficient de diffusion à l'aide des valeurs de diffusivité de Cr^{III} (Tableau V – 4).

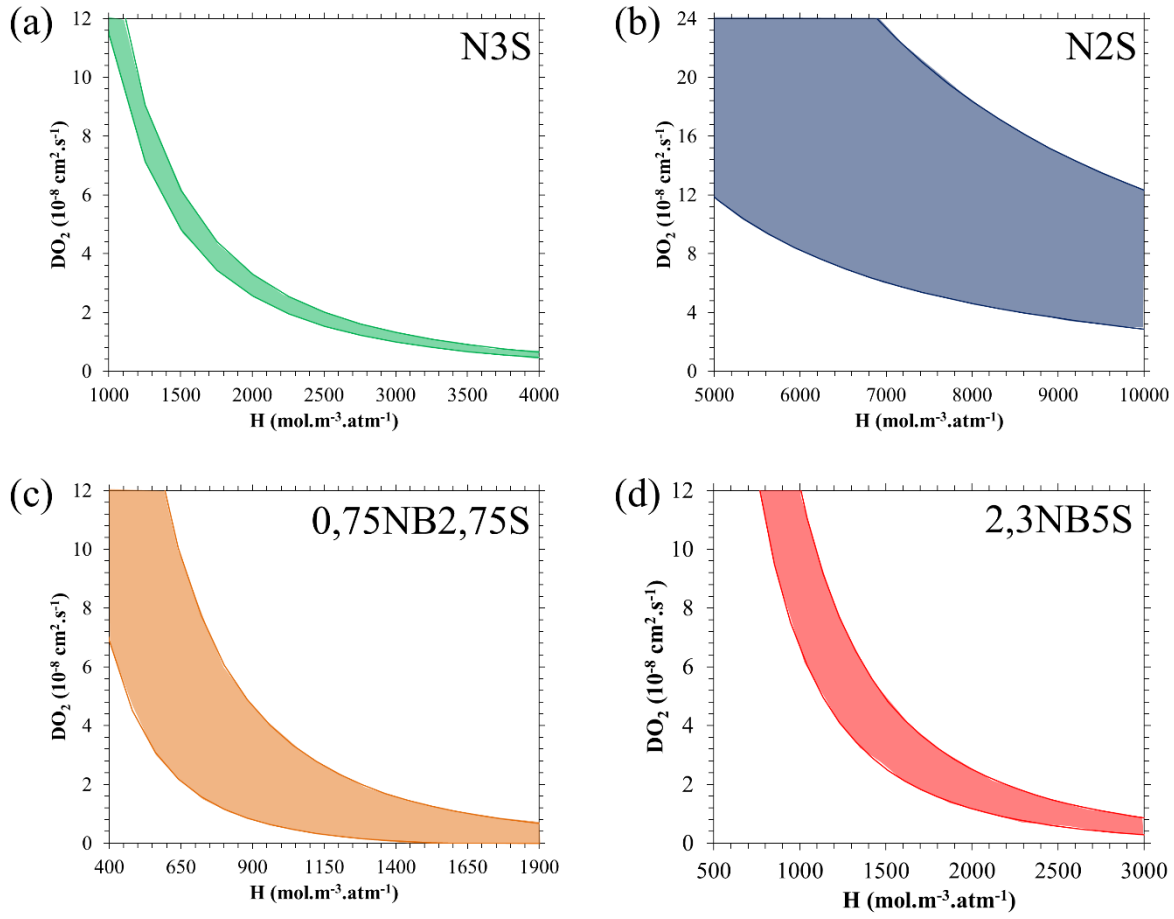


Figure V - 9 : Couples de valeur de diffusivité et constante de Henry pour O_2 possible pour les compositions (a) : N3S ; (b) : N2S ; (c) : 0,75NB2,75S et (d) : 2,3NB5S. Valeurs obtenues par dosage indirect de O_2 par les ions Cr.

La taille de la surface colorée indique l'incertitude sur les couples de valeurs de H_{O_2}/D_{O_2}. Plus celle-ci est importante, plus la dispersion est grande. La quantité et la diffusivité de O_2 dans N2S et 0,75NB2,75S ne peuvent donc pas être connues avec précision. Cependant, il est intéressant de noter que chaque courbe correspond à une valeur quasi-constante de la grandeur $H_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$. Les limites hautes et basse de ces valeurs dans les quatre liquides silicatés sont données Tableau V – 5.

Tableau V - 5 : Valeurs de $H_{O_2}\sqrt{R^{O_2}}$ estimées par dosage indirect de O_2 dans différent liquides silicatés.

Verre	$H_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$ (10^{-3} mol.m^{-2}.atm^{-1}.s$^{-0,5}$)
N3S	3,2 – 3,7
N2S	17 – 34
2,3NB5S	2,3 – 3,3
0,75NB2,75S	0,8 – 2

Le paramètre $H_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$ permet de caractériser le flux d'O_2 maximal que le liquide peut délivrer lorsque seule la diffusion permet le transport de matière. On peut dès lors classer les liquides silicatés en fonction du flux d'O_2 que le liquide peut délivrer : 0,75NB2,75S < 2,3NB5S < N3S << N2S. On peut noter une certaine corrélation avec la basicité optique du milieu (0,52 : 0,75NB2,75S ; 0,56 : 2,3NB5S ; 0,57 : N3S ; 0,61 : N2S). Une hypothèse serait qu'un milieu donneur d'électrons stabilise O_2 sous forme dissoute par des interactions chimiques pouvant conduire à la formation de peroxyde [20].

4. Modèle de corrosion, essais de dépassivation et approche simplifiée

4.1. Prédiction simplifiée de la dépassivation

La méthode présentée au cours de la section précédente permet ainsi de déterminer la concentration en O_2 présente dans le liquide silicaté. Cette grandeur permet de déterminer si le domaine passif d'un alliage chromino-formeur est durable ou s'il aboutira à un état actif. Le modèle présenté au cours de la section 1 de ce chapitre permet de prédire le phénomène de dépassivation mais il est également possible d'arriver au même constat de façon simplifiée. Pour cela, il faut s'intéresser à la croissance parabolique de la couche d'oxyde et à l'apport en O_2 dans le liquide.

Gheno *et al*. [21–23] ont donné l'expression de la constante de croissance globale d'un oxyde soumis à sa dissolution parabolique simultanément à sa formation par oxydation.

$$g = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{k_d}{2} - 2k_p} - \sqrt{\frac{k_d}{2}}\right)^2$$ **Equation V - 24**

Une simple vérification permet de s'assurer que cette formule est valide pour les résultats présentés en Figure V – 5. Dans le cadre d'une croissance parabolique aux temps longs (en négligeant l'épaisseur du pré-oxyde), le flux d'oxygène dans le liquide nécessaire à la croissance de la couche d'oxyde est donc donné par la relation suivante.

$$\left\|\overrightarrow{J_{O_2}}\right|_{int}\| = \frac{3}{2V_m}\left(\frac{k_p}{\sqrt{2gt}} + (1-P)\sqrt{\frac{k_d}{2}}\right)$$ **Equation V - 25**

Avec P la fraction de Cr^{III} parmi le Cr total diffusant dans le liquide. La spéciation du chrome intervient dans l'expression car la réaction d'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} consomme également O_2 dans le liquide et doit être prise en compte dans l'évaluation du flux d'O_2. En supposant que le flux d'O_2 dans le liquide peut être décrit par la seconde loi de Fick, l'Equation V – 25 se développe de la façon suivante.

$$C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}} \geq \frac{3\sqrt{\pi}}{2V_m}\left(\frac{k_p}{\sqrt{\frac{k_d}{2} - 2k_p} - \sqrt{\frac{k_d}{2}}} + (1-P)\sqrt{\frac{k_d}{2}}\right)$$ **Equation V - 26**

Avec C_{O_2} la concentration en O_2 initialement présente dans le liquide. La signification de cette formule est que le flux maximal d'O_2 que peut délivrer le liquide doit être au moins supérieur au flux d'O_2 nécessaire à l'oxydation de l'alliage. La formule permet le tracé d'un diagramme donnant le phénomène limitant la croissance de l'oxyde, mais également les conditions qui conduisent à la dépassivation (Figure V – 10). Il est important de préciser que le transport de Cr dans l'alliage n'est jamais considéré comme limitant dans ce développement.

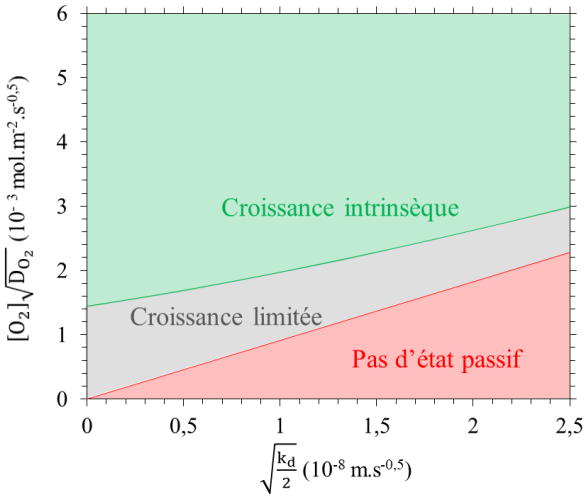


Figure V - 10 : Diagramme de corrosion d'un alliage chromino-formeur, k_p = 5 10^{-16} $m^2.s^{-1}$, sans prendre en compte la formation de Cr^{VI} (P = 1).

Le diagramme est défini pour des valeurs de k_p = 5 10^{-16} $m^2.s^{-1}$ (ligne verte) et 0 (ligne rouge). Ces deux lignes correspondent aux limites des domaines présentés au cours de la section 1 de ce chapitre. Dans le domaine « croissance intrinsèque », l'Equation V – 26 trouve une solution pour la valeur de k_p = 5 10^{-16} $m^2.s^{-1}$ (cinétique d'oxydation de l'alliage) : la croissance parabolique de l'oxyde est donc permise, et la cinétique d'oxydation de l'alliage est égale à sa valeur intrinsèque (ici 5 10^{-16} $m^2.s^{-1}$). En-dessous de cette courbe se trouve le domaine de « croissance limitée » : ce domaine indique que l'Equation V – 26 trouve une solution mais pour une valeur de k_p inférieure à 5 10^{-16} $m^2.s^{-1}$. La croissance de l'oxyde est donc limitée par le transport en O_2 dans le liquide. En dessous de la ligne tracée pour k_p tendant vers 0 se trouve le domaine sans état passif possible. Dans ce domaine, l'Equation V – 26 n'a pas de solution et ce quelle que soit la valeur de k_p (valeur nécessairement réelle et positive) : cela implique que la croissance de l'oxyde n'est pas possible dans ce domaine, le transport en O_2 étant trop faible et la cinétique de dissolution trop rapide pour permettre l'établissement d'un régime de croissance.

Ainsi les connaissances de k_d et de $C_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$ permettraient de déterminer si un alliage risque de se dépassiver ou pas. Dans les cas des liquides N3S, NS2, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S, le paramètre $H_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$ à 1150 °C a pu être estimée au cours de la section 2 de ce chapitre. La cinétique de dissolution k_d de la couche de chromine sur un alliage immergé peut être estimée

à l'aide du coefficient de diffusion de Cr total (Tableau V – 3) et des limites de solubilité de Cr^{III} [9,10]. Chaque liquide peut dès lors être placé sur le digramme présenté Figure V – 11.

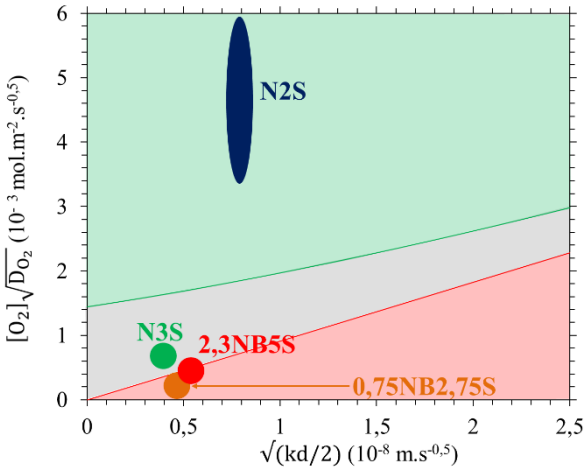


Figure V - 11 : Diagramme de corrosion d'un alliage chromino – formeur, $k_p = 5\ 10^{-16}$ m^2.s^{-1}, dans le cas général P = 1. Placement des quatre liquides silicatés sous air (PO_2 = 0,2 atm) à 1150 °C.

Le liquide N2S se place clairement dans le domaine de croissance intrinsèque de l'oxyde : une dépassivation liée à un manque d'O_2 dans liquide est donc peu probable. Cela explique le très bon comportement en corrosion de l'alliage Ni-30Cr au cours des essais de dépassivation présentés au Chapitre II. Le liquide N3S se place dans le domaine de croissance limitée par la diffusion en O_2 comme cela avait déjà été prouvé au cours de la section 1 de ce chapitre. Les données recueillies pour les deux liquides 2,3NB5S et 0,75NB2,75S les placent à la limite entre le domaine de croissance limitée et le domaine sans état passif. Ces deux liquides sont donc susceptibles de conduire un alliage chromino-formeur à se dépassiver. Cela est conforté par les essais d'immersion réalisés par Schmucker [1] (à 1150 °C dans ces mêmes liquides) au cours desquels des alliages Ni-30Cr pré-oxydés avaient sporadiquement subi une dépassivation.

4.2. Modélisation d'un essai de dépassivation

4.2.1. Evolution des paramètres avec la température

La modélisation présentée dans la première section de ce chapitre permet donc la prise en compte d'une dépassivation liée à un manque d'oxygène dissout dans le liquide silicaté. Cette explication du phénomène de dépassivation avait déjà été abordée au cours du Chapitre III pour expliquer les résultats des essais de dépassivation. Ces essais consistent en une immersion de l'alliage chromino-formeur pré-oxydé à une température de 942 °C dans le liquide silicaté, puis à augmenter la température à 50 °C/h. Le potentiel de corrosion de l'alliage est mesuré de façon à identifier la dépassivation. Des mesures d'épaisseurs d'oxyde avaient permis de constater une évolution particulière de cette épaisseur au cours de ces essais, avec une diminution à des températures élevées alors que la tendance était à l'augmentation à des températures plus faibles.

Le modèle de corrosion peut être appliqué au cas de ces essais de dépassivation. La rampe en température appliquée implique de connaitre l'évolution des paramètres du modèle de corrosion (i.e. S, K, $\widehat{D}$ et H_{O_2}) avec la température. Les travaux de Khedim *et al*. [9] ont permis de montrer que les paramètres S et K obéissent à une loi d'Arrhenius. Les mesures de diffusivité de Cr^{III} et Cr^{VI} réalisées par Von der Gönna *et al*. [24,25] et Claussen *et al*. [26–28] à partir de la voltampérométrie à ondes carrées ont également montré que le coefficient de diffusion du chrome dans le liquide silicaté obéit à une loi d'Arrhenius. Une étude, attachée à ce travail de thèse, sur la diffusivité de Cr^{III} dans le système Na_2O-SiO_2 par dynamique moléculaire [11] montre également que le coefficient de diffusion de Cr^{III} suit une loi d'Arrhenius. Dans la mesure où la constante parabolique de formation de la chromine sur l'alliage Ni-30Cr suit également une loi d'Arrhenius [5,6], il est possible de conclure que le paramètre $\widehat{D}$ obéit également à une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation est la différence entre les énergies d'activation de la diffusivité de Cr^{III} et de la constante parabolique de formation de l'oxyde. La constante de Henry de l'oxygène peut être modélisée par une loi d'Arrhenius à l'instar d'une constante d'équilibre thermodynamique.

En prenant en compte la rampe en température, les paramètres S, K, $\widehat{D}$, H_{O_2}, dans le cadre d'un essai de dépassivation peuvent ainsi être modélisés à l'aide de l'expression suivante.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 e^{-\frac{E_a}{R(T^i+\tau t)}}$$ **Equation V - 27**

Dans cette expression ε désigne l'un des quatre paramètres (S, K, $\widehat{D}$, H_{O_2}), ε^0 le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, T^i la température absolue de départ de l'essai, τ la rampe en température et t le temps. Ces nouveaux paramètres sont alors implémentés dans le modèle de corrosion.

4.2.2. Simulation de l'essai de dépassivation dans le liquide 0,75NB2,75S

Le modèle de corrosion/dépassivation est utilisé pour simuler un essai de dépassivation dans le liquide 0,75NB2,75S tel que présenté au cours du Chapitre III. Le système d'équations présenté section 1.1.2. du présent chapitre est donc résolu numériquement avec les paramètres S, K, $D_{Cr^{III}}$ et k_p obéissant à des lois d'Arrhenius. Les paramètres $R^{Cr^{VI}}$ et R^{O_2} sont supposés constants. La constante de Henry H_{O_2} étant une constante d'équilibre thermodynamique, elle devrait donc suivre une loi d'Arrhenius. Cependant, le manque d'information sur son évolution avec la température oblige à utiliser une valeur constante. Les valeurs des paramètres utilisés pour la simulation sont présentées dans le Tableau V – 6.

Tableau V - 6 : Paramètres utilisés pour la simulation de l'essai de dépassivation de l'alliage Ni-30Cr dans 0,75NB2,75S.

Grandeur	Valeurs	Valeur à 1150 °C	Détermination/estimation
S	$S^0 = 64000$ mol.m^{-3}	330 mol.m^{-3}	Energie d'activation pour un système Na_2O-SiO_2 [9], valeur pour 0,75NB2,75S à 1150 °C [10]
	$E_S = 62{,}191$ kJ.mol^{-1}		
K	$K^0 = 220$ atm$^{-0,75}$	2,3 atm$^{-0,75}$	
	$E_K = 54$ kJ.mol^{-1}		
$D_{Cr^{III}}$	$D_{Cr^{III}}{}^0 = 2{,}5\ 10^{-8}$ m^2.s^{-1}	2,5 10^{-8} m^2.s^{-1}	Energie d'activation de la viscosité [15], valeur pour 0,75NB2,75S à 1150 °C (Chapitre V 2.2).
	$E_{D_{Cr^{III}}} = 110$ kJ.mol^{-1}		
$R^{Cr^{VI}}$	0,5385		Dynamique moléculaire [11]
R^{O_2}	2,067		
k	0,01 s^{-1}		Arbitrairement rapide
k_p	$k_p{}^0 = 1{,}75\ 10^{-6}$ m^2.s^{-1}	5 10^{-16} m^2.s^{-1}	Chapitre I 3.1.3.
	$E_{k_p} = 260$ kJ.mol^{-1}		

La simulation est réalisée pour une rampe en température de 50 °C/h avec une température de départ de 942 °C. Le pré-oxyde a une épaisseur fixée à 2,4 µm de façon à représenter au mieux les résultats expérimentaux obtenus au Chapitre III. La longueur du domaine sur lequel les équations sont résolues est fixé à 500 µm.

Trois valeurs de constante de Henry H_{O_2} ont été utilisées de façon à montrer l'influence de ce paramètre sur l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde : une valeur de 10 mol.m^{-3}.atm^{-1} correspondant à une concentration en O_2 dans le liquide si faible que la croissance de l'oxyde n'est pas permise ; une valeur de 1300 mol.m^{-3}.atm^{-1} correspondant à la valeur déterminée au cours de la section 2.3. pour la composition 0,75NB2,75S et une valeur de $R^{O_2} = 2{,}067$; et enfin, une valeur de H_{O_2} de 30000 mol.m^{-3}.atm^{-1} correspondant à une absence de limitation de croissance de la couche d'oxyde par manque d'O_2. Les résultats des trois simulations et les mesures expérimentales de l'épaisseur d'oxyde sont donnés Figure V – 12.

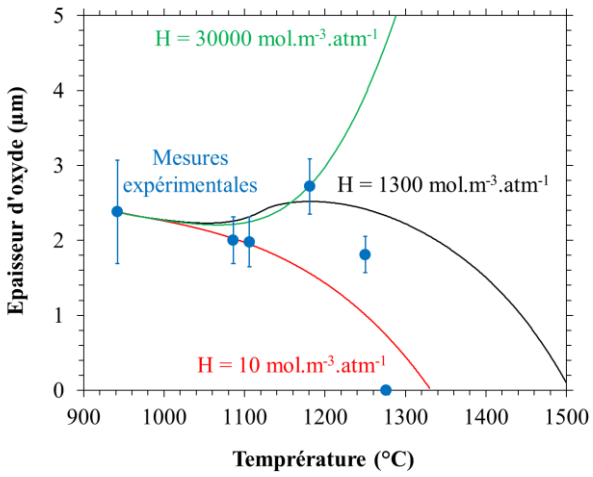


Figure V - 12 : Comparaison entre simulations et mesures expérimentales de l'épaisseur d'oxyde lors d'un essai de dépassivation ; température de départ : 942 °C ; pré-oxyde : 2,4 µm ; rampe en température : 50 °C/h.

La simulation H = 10 mol.m^{-3}.atm^{-1} montre une diminution de l'épaisseur d'oxyde tout au long de l'immersion, ce qui aboutit à la dépassivation de l'alliage. A contrario, la simulation H = 30000 mol.m^{-3}.atm^{-1} montre une faible diminution de l'épaisseur d'oxyde, suivie par une augmentation importante au-delà de 1150 °C. Le cas H = 1300 mol.m^{-3}.atm^{-1} présente une première faible diminution de l'épaisseur d'oxyde, suivie par une légère augmentation à partir de 1100 °C, et enfin une diminution à partir de 1200 °C.

La première diminution d'épaisseur simulée constatée juste après l'immersion pour les trois valeurs de constante de Henry s'explique par l'absence de chrome dissout dans le liquide qui génère un gradient de concentration en Cr très important alors que la présence du pré-oxyde limite la cinétique de formation de l'oxyde. Dans les cas de H = 1300 et 30000 mol.m^{-3}.atm^{-1}, l'épaisseur d'oxyde finit par augmenter car l'oxygène O_2 dissout l'est en quantité suffisante pour assurer la croissance de l'oxyde et contrer les effets de la dissolution. Pour H = 10 mol.m^{-3}.atm^{-1}, la quantité d'O_2 dans le liquide est trop faible pour assurer la croissance de l'oxyde dont l'épaisseur est soumise à la seule dissolution, ce qui conduit à la dépassivation. A des températures plus élevées, pour H = 1300 mol.m^{-3}.atm^{-1}, l'alimentation en O_2 de la couche d'oxyde devient trop faible pour assurer la croissance de la couche d'oxyde à une vitesse donnée par la valeur de k_p (oxydation sous air). La diffusion d'O_2 dans le liquide devient le facteur limitant de la croissance de l'oxyde. Dans ces conditions, la dissolution de l'oxyde peut devenir plus importante que sa formation et conduire à une diminution de l'épaisseur d'oxyde et finalement à la dépassivation de l'alliage. Au contraire, si la quantité d'O_2 dissout dans le

liquide est suffisamment importante, l'oxyde peut croître à la vitesse donnée par k_p. La cinétique de croissance de l'oxyde augmente alors en suivant une loi d'Arrhenius comme dans le cas de la simulation H = 30000 $mol.m^{-3}.atm^{-1}$.

La comparaison entre la simulation H = 1300 $mol.m^{-3}.atm^{-1}$ (données obtenues dans ce travail) et les mesures expérimentales de l'épaisseur d'oxyde montre une tendance similaire. L'évolution générale de l'épaisseur d'oxyde constatée expérimentalement est fidèlement représentée par la simulation avec une première diminution, une augmentation suivie par une diminution, et enfin la dépassivation. Jusqu'à 1200 °C, les valeurs d'épaisseur expérimentales et simulées sont en accord. Au-delà de cette température, une diminution de l'épaisseur d'oxyde est constatée dans les deux cas, cependant elle est bien plus lente dans le cas de la simulation. Les données sur la dissolution de la chromine obtenues au cours de ce travail ne permettent pas d'expliquer cette diminution très rapide de l'épaisseur d'oxyde. Il n'est donc pas à exclure qu'un phénomène supplémentaire augmente la vitesse de dissolution de l'oxyde, tel qu'un déchaussement de grains d'oxyde.

Conclusion

Au cours de ce chapitre un modèle de corrosion/dépassivation a été proposé. Une forme simplifiée du modèle plus complet développé au cours du Chapitre IV a été utilisée pour modéliser la dissolution de la chromine. La croissance de la couche d'oxyde sur l'alliage Ni-30Cr a été modélisée à partir de résultats d'oxydation issus de la littérature. Le mécanisme de croissance de l'oxyde a été un point clé pour déterminer l'évolution de la cinétique d'oxydation en fonction de l'activité en O_2 externe. Les premières simulations ont permis de montrer que l'évolution de l'épaisseur était complexe mais tendait toujours vers un comportement parabolique pour des immersions isothermes, ce qui cohérent avec les mesures expérimentales.

Les paramètres régissant les cinétiques d'oxydation, de dissolution et de croissance de la chromine (i.e. S, K, $\widehat{D}$, H_{O_2}, $R^{Cr^{VI}}$ et R^{O_2})ont pu être extraits à partir de ce modèle. Les simulations du modèle de corrosion/dépassivation impliquant de faire varier ces paramètres ont permis de mettre en évidence trois modes de corrosion de l'alliage : (i) la croissance intrinsèque de l'oxyde qui implique un approvisionnement suffisant en O_2 permettant la croissance de la couche d'oxyde à une vitesse dictée par la cinétique d'oxydation de l'alliage sous air ; (ii) la

croissance limitée de l'oxyde qui correspond à une cinétique de croissance limitée par la diffusion d'O_2 dans le liquide ; (iii) l'absence d'état passif qui est semblable à la croissance limitée, à la différence que la cinétique d'oxydation de l'alliage devient trop faible pour contrer la dissolution de l'oxyde, ce qui conduit irrémédiablement à la dissolution de la couche d'oxyde et à la dépassivation de l'alliage. L'étude des paramètres du modèle de corrosion/dépassivation a mis en évidence que la concentration et la diffusion de O_2 dans le liquide étaient les paramètres dont les influences respectives sont des plus significatives sur la cinétique de croissance de l'oxyde.

Dans le but d'obtenir la concentration et la diffusion de O_2 dans le liquide, le modèle de corrosion/dépassivation a été appliqué au cas d'une couche de chromine soumise à sa seule dissolution. Les simulations ont montré que le profil de concentration en Cr total dans le liquide contenait les informations nécessaires pour déterminer la concentration et la diffusion de O_2 dans le liquide. Des mesures par microsonde de Castaing des profils de diffusion du chrome dans les verres N3S, N2S, 0,75NB2,75S et 2,3NB5S après immersion de l'alliage Ni-30Cr pré-oxydé ont pu être réalisées. Ces résultats ont été traités de façon à obtenir (i) le coefficient de diffusion de Cr total, (ii) une estimation des coefficients de diffusion de Cr^{III} et Cr^{VI} dans le cadre des approximations du modèle du Chapitre IV, et enfin (iii) une valeur du paramètre $H_{O_2}\sqrt{D_{O_2}}$.

Pour terminer, le modèle de corrosion/dépassivation a été adapté au cas d'une immersion d'un alliage chromino-formeur dans un liquide silicaté avec une rampe en température. Les données nécessaires à cette simulation pour l'alliage Ni-30Cr immergé dans le liquide 0,75NB2,75S ont pu être rassemblées. Une simulation a été réalisée pour représenter au mieux les essais de dépassivation présentés au cours du Chapitre II. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde expérimentalement obtenue est fidèlement représentée par la simulation. Cette correspondance montre que la dépassivation constatée expérimentalement et celle prédite par le modèle de corrosion/dépassivation sont les mêmes phénomènes.

Références bibliographiques

[1] Schmucker E. Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires. Thèse. Nancy: Univerité de lorraine; 2016.

[2] Tsai SC, Huntz AM, Dolin C. Growth mechanism of Cr2O3 scales: oxygen and chromium diffusion, oxidation kinetics and effect of yttrium. Mater Sci Eng A 1996;212:6–13. https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10173-8.

[3] Ramanarayanan T. Transport through chromia films. Solid State Ion 2000;136–137:83–90. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00355-6.

[4] Kofstad P, Lillerud KP. On High Temperature Oxidation of Chromium: II . Properties of and the Oxidation Mechanism of Chromium. J Electrochem Soc 1980;127:2410. https://doi.org/10.1149/1.2129481.

[5] Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Ben Lagha S, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer. Corros Sci 2016;111:474–85. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.025.

[6] Schmucker E, Petitjean C, Martinelli L, Panteix P-J, Lagha B, Vilasi M. Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys. Corros Sci 2016;111:467–73. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.024.

[7] Tilquin J-Y, Glibert J, Claes P. Anodic polarization in molten silicates. J Non-Cryst Solids 1995;188:266–74. https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00198-0.

[8] Sasabe M, Goto KS. Permeability, diffusivity, and solubility of oxygen gas in liquid slag. Metall Trans 1974;5:2225–33. https://doi.org/10.1007/BF02643937.

[9] Khedim H, Podor R, Panteix PJ, Rapin C, Vilasi M. Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts. J Non-Cryst Solids 2010;356:2734–41. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.045.

[10] Schmucker E, Petitjean C, Panteix P-J, Martinelli L, Ben Lagha S, Vilasi M. Correlation between chromium physicochemical properties in silicate melts and the corrosion behavior of chromia-forming alloy. J Nucl Mater 2018;510:100–8. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.059.

[11] Brix F, Szczepan V, Petitjean C, Panteix P-J, Vilasi M. Résultats en cours de publication n.d.

[12] Eyring H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. J Chem Phys 1936;4:283–91. https://doi.org/10.1063/1.1749836.

[13] Einstein A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Ann Phys 1905;322:549–60. https://doi.org/10.1002/andp.19053220806.

[14] Sutherland W. LXXV. *A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin*. Lond Edinb Dublin Philos Mag J Sci 1905;9:781–5. https://doi.org/10.1080/14786440509463331.

[15] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Decterov SA, Eriksson G, Hack K, et al. FactSage thermochemical software and databases — recent developments. Calphad 2009;33:295–311. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.09.009.

[16] Greaves GN. EXAFS, glass structure and diffusion. Philos Mag B 1989;60:793–800.

[17] Greaves GN, Gurman SJ, Catlow CRA, Chadwick AV, Houde-Walter S, Henderson CMB, et al. A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses. Philos Mag A 1991;64:1059–1072.

[18] Greaves GN, Ngai KL. Ionic transport properties in oxide glasses derived from atomic structure. J Non-Cryst Solids 1994;172:1378–1388.

[19] Greaves GN, Ngai KL. Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. Phys Rev B 1995;52:6358.

[20] Gaillard Allemand B. Etude de la corrosion de materiaux metalliques et ceramiques par le verre de confinement des dechets nucleaires fondu. Thèse. Nancy: Universite de lorraine; 2001.

[21] Gheno T, Meier GH, Gleeson B. High Temperature Reaction of MCrAlY Coating Compositions with CaO Deposits. Oxid Met 2015;84:185–209. https://doi.org/10.1007/s11085-015-9550-7.

[22] Gheno T, Gleeson B. Kinetics of Al2O3-Scale Growth by Oxidation and Dissolution in Molten Silicate. Oxid Met 2017;87:527–39. https://doi.org/10.1007/s11085-016-9686-0.

[23] Gheno T, Lindwall G. On the Simulation of Composition Profiles in NiCoCrAl Alloys During Al2O3 Scale Growth in Oxidation and Oxidation–Dissolution Regimes. Oxid Met 2019;91:243–57. https://doi.org/10.1007/s11085-018-9877-y.

[24] von der Gönna G, Rüssel C. Diffusivities of polyvalent elements in a 15Na2O·85SiO2 glass melt. J Non-Cryst Solids 2000;272:139–46. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00234-9.

[25] von der Gönna G, Rüssel C. Diffusivity of various polyvalent elements in a Na2O·2SiO2 glass melt. J Non-Cryst Solids 2000;261:204–10. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00598-0.

[26] Clauβen O, Rüssel C. Self diffusion of polyvalent ions in a borosilicate glass melt. J Non-Cryst Solids 1997;215:68–74. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00036-7.

[27] Claussβen O. Diffusivities of polyvalent elements in glass melts. Solid State Ion 1998;105:289–96. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00476-1.

[28] Claußen O, Gerlach S, Rüssel C. Self-diffusivity of polyvalent ions in silicate liquids. J Non-Cryst Solids 1999;253:76–83. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00345-2.

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion

Ces travaux de thèse ont eu pour but d'étudier la corrosion haute température d'alliages chromino-formeurs base nickel par des liquides silicatés, et plus spécifiquement le phénomène de dépassivation de ces alliages. Les objectifs visés étaient la compréhension du mécanisme et le développement d'outils prédictifs de la dépassivation. *In fine*, une modélisation peut être proposée. L'étude a été réalisée sur l'alliage binaire Ni-30Cr, une composition simple d'alliage chromino-formeur base nickel. Les liquides silicatés sélectionnés sont des binaires Na_2O-SiO_2, choisis pour leur composition simplifiée, et ternaire Na_2O-B_2O_3-SiO_2 permettant de simuler des verres de confinement des déchets nucléaires. Cette variété de liquides silicatés a permis l'étude de milieux corrosifs avec des propriétés physico-chimiques différentes (*i.e.* basicité et viscosité) et ainsi d'évaluer l'influence de ces grandeurs sur la formation et la dissolution de l'oxyde et sur la dépassivation.

Dans un premier temps, l'étude bibliographique a permis de mettre en place des essais permettant la mise en évidence du phénomène de dépassivation. Ces essais consistent en l'immersion d'un alliage pré-oxydé dans le liquide puis à augmenter la température tout en suivant le potentiel de corrosion de l'alliage. La mesure *in situ* du potentiel est complétée par des caractérisations *post-mortem* de l'ensemble alliage/oxyde/verre par microscopies électronique à balayage et en transmission. Ces essais ont montré que la dépassivation était liée à l'épaisseur initiale de l'oxyde de chrome à la surface de l'alliage et à son évolution lors de l'essai de même qu'à la nature du liquide silicaté. Il a également été montré que la dépassivation était due à une diminution de l'épaisseur d'oxyde à haute température. Un premier mécanisme de dépassivation a dès lors pu être proposé : ce phénomène serait dû à une diminution de la cinétique de formation de l'oxyde à haute température. Celle-ci pourrait être expliquée par une concentration trop faible de l'oxygène O_2 dans le liquide silicaté qui limiterait la croissance de la couche d'oxyde. A haute température, la dissolution de l'oxyde devient alors plus importante que sa formation ce qui conduit à la dissolution totale de la couche d'oxyde.

Une modélisation de la dissolution de la chromine par un liquide silicaté Na_2O-SiO_2 a été, dans un second temps, développée. Une étude bibliographique a permis d'identifier l'ensemble des réactions acido-basiques et red/ox du chrome et du milieu fondu permettant de

décrire le plus précisément possible la dissolution de l'oxyde de chrome. Les grandeurs telles que les entropies et enthalpies de réactions ont pu être extraites de cette étude pour réaliser des simulations de la dissolution de la chromine. Ces simulations ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, l'intérêt a été porté sur le développement d'une forme simplifiée de ce modèle de dissolution. L'analyse des phénomènes modélisés ayant démontré leur faible influence sur la cinétique de dissolution de la chromine, un modèle de dissolution simplifié a pu être proposé afin de permettre de réaliser les prédictions similaires au modèle complet avec des temps de calcul drastiquement réduits et une minimisation du nombre de paramètres d'entrée. Ce modèle ne prend en compte que la diffusion des espèces Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2, l'équilibre entre concentration en Cr^{III} et la chromine et la réaction d'oxydation Cr^{III}/Cr^{VI}.

Le modèle de dissolution a ensuite été étendu en implémentant la formation de l'oxyde par oxydation du chrome de l'alliage, ce qui constitue le modèle de corrosion. Ce modèle a été étudié en faisant varier les paramètres d'entrée (*i.e.* solubilité du Cr^{III}, constante d'oxydation Cr^{III}/Cr^{VI}, ratio entre diffusivité du Cr^{III} et constante parabolique de formation de l'oxyde, constante de Henry de O_2 et les ratios entre diffusivité de Cr^{VI} et Cr^{III} et diffusivité de O_2 et Cr^{III}). Cette étude a mis en évidence l'existence de trois modes de corrosion de l'oxyde en rapport à la quantité d'O_2 dissoute dans le liquide : la croissance intrinsèque *i.e.* la croissance de l'oxyde est limitée par la diffusion du chrome au travers de la couche ; la croissance limitée *i.e.* une cinétique de croissance limitée par la diffusion de O_2 dans le liquide ; l'absence d'état passif qui correspond à une croissance limitée avec une cinétique de dissolution trop importante pour permettre la stabilité de la couche d'oxyde. Ainsi, la dépassivation trouve une explication théorique qui confirme le mécanisme proposé à partir des résultats expérimentaux.

Le modèle de dissolution a été exploité pour obtenir le paramètre permettant de caractériser le flux d'O_2 maximal que peut délivrer un liquide silicaté et ce à partir du profil de diffusion expérimental du chrome dans le liquide lors de la dissolution de la chromine. Les résultats obtenus dans les liquides Na_2O-SiO_2 et deux liquides Na_2O-B_2O_3-SiO_2 à 1150 °C ont permis d'expliquer les résultats des essais de dépassivation.

Enfin, à l'aide des résultats précédents et du modèle de corrosion, des simulations de l'évolution de l'épaisseur d'oxyde lors d'un essai de dépassivation ont pu être réalisées. La comparaison entre simulation et expérimentation a montré un bon accord. Les décroissances et croissances de l'oxyde au cours de l'essai ont bien été représentées. Seule la décroissance finale de l'épaisseur conduisant à la dépassivation s'est révélée être expérimentalement bien plus

rapide que ce que le modèle prédit. Les prédictions du modèle de corrosion se sont cependant révélées précises pour la prédiction de la cinétique de corrosion et de la dépassivation.

2. Perspectives

Le modèle de corrosion appliqué au cas d'un essai de dépassivation a fourni des résultats cohérents avec l'expérimentation. Cependant, la dissolution finale de l'oxyde est expérimentalement plus rapide que ce que le modèle prévoit. Les résultats issus de cette modélisation ont pourtant été obtenus à partir de données expérimentales. L'explication doit être cherchée au cours de cette dernière étape de dissolution avec une détermination plus précise de la cinétique de perte d'épaisseur d'oxyde.

Ce travail a permis de proposer un modèle de corrosion des alliages chromino-formeurs par les liquides silicatés prenant en compte la diffusion de O_2 dans le liquide et prédisant le phénomène de dépassivation. Le modèle est considéré comme partiellement validé au vu des évidences expérimentales. Cependant, un certain nombre de paramètres sont encore trop peu connus. C'est le cas du coefficient de diffusion et de la concentration de O_2 dans les liquides silicatés. Une méthode de dosage de O_2 via la mesure du profil de diffusion a pu être développée au cours de ce travail mais il semble impératif que ces résultats soient validés par d'autres méthodes. Cela est d'autant plus important que le système de l'oxygène est complexe d'un point de vue électrochimique ce qui peut traduire l'existence de différentes espèces oxydantes dans le liquide telles que des peroxydes.

Le modèle complet de dissolution de la chromine développé au cours du Chapitre IV avait pour but annexe de lier les mesures de diffusivité des ions chrome dans les liquides silicatés par voltampérométrie à ondes carrées avec les profils de diffusion du chrome à partir de chromine immergée. En effet, les coefficients de diffusion de Cr^{III} et Cr^{VI} sont des paramètres d'entrée du modèle qui fournit en sortie un profil de concentration en chrome. Le modèle a pu montrer que le coefficient de diffusion du chrome obtenu par profil de diffusion ne correspondait pas à un coefficient de diffusion d'un ion chrome en particulier. La loi permettant de lier tous ces coefficients de diffusion a pu être estimée mais son application ne permet pas d'expliquer les profils de diffusion à partir des mesures électrochimiques. Une étude supplémentaire par dynamique moléculaire a été réalisée et a produit des résultats plus cohérents avec les profils de diffusion mais pas avec les mesures électrochimiques. Il apparait

donc que d'autres méthodes sont nécessaires pour trancher définitivement la question de la diffusion des différents degrés d'oxydation du chrome dans les liquides silicatés.

Ce travail a été l'occasion de s'intéresser de façon fondamentale au potentiel de corrosion d'un alliage immergé. La large gamme de potentiel passif (de -100 mV/YSZ à -800 mV/YSZ) était déjà connue pour les alliages chromino-formeurs, cependant la valeur du potentiel n'avait jusque-là jamais été reliée à l'état de la couche d'oxyde ou à la composition chimique du liquide. Or, une meilleure compréhension de ce potentiel de corrosion permettrait un suivi plus détaillé de la corrosion de l'alliage. Un premier développement a été donné dans ce travail : le potentiel apparait comme dépendant de l'activité en O_2 dans le liquide silicaté à l'interface oxyde/liquide. Ce lien a été en partie confirmé, car la formation de bulles à cette interface modifie significativement la valeur de potentiel. D'autres validations seraient souhaitables telles que mesurer le potentiel de corrosion d'un alliage immergé dans des verres équilibrés sous différentes pressions d'O_2 ou mesurer l'évolution de l'épaisseur d'oxyde sur un alliage immergé avec un potentiel imposé.

Les conclusions de ce travail concernant la dépassivation indiquent que ce phénomène est lié à un manque d'O_2 dans le liquide qui limiterait la formation de la couche d'oxyde, la dissolution devenant prépondérante, la couche d'oxyde ne peut que se dissoudre. De bonnes correspondances ont pu être mises en évidences entre les résultats expérimentaux et la théorie. Cependant, une expérimentation pourrait être réalisée de façon à confirmer la cohérence de ces résultats. Cette dernière consisterait en l'immersion de l'alliage pré-oxydé avec suivi du potentiel de corrosion dans un liquide silicaté équilibré sous différentes pressions d'O_2 : faible (argon alpha 1.10^{-4} atm d'O_2) et importante (O_2 pure). Ainsi, les trois domaines de corrosion pourraient être mis en évidence. Cette expérience n'a pas pu être mise en place au cours de ce travail pour des raisons techniques et de sécurité.

Le développement fait ici ne prend pas en compte le transport du chrome dans l'alliage. Le modèle pourrait être étendu pour prendre en compte un possible appauvrissement en chrome de l'alliage et éventuellement mettre en évidence d'autres phénomènes de corrosion et d'autres façons de valider la modélisation (suivi de la déchromisation de l'alliage).

Enfin, l'application du modèle de corrosion et la réalisation expérimentale dans des géométries particulières telles qu'un point triple alliage/air/liquide ou encore un angle droit d'alliage permettrait également de valider la théorie. Ce genre de situations permettraient de mettre en évidence des évolutions d'épaisseur d'oxyde ou de concentration particulière en

chrome dans le liquide. La comparaison entre expérience et modèle permettrait une nouvelle forme de validation. De façon plus générale, ce sont des procédés industriels qui pourrait être modélisés, ce qui permettrait de repérer les zones où une corrosion accélérée pourrait survenir et ainsi proposer des solutions à l'aide de la modélisation.

Enfin, la modélisation proposée se limite aux alliages chromino-formeurs dans des verres de composition simple et monophasée. Cependant, elle peut être appliquée à des systèmes plus complexes, la seule condition est de connaitre des données relatives au transport de matière et à la thermodynamique du système. La formation de phases peut être prise en compte par des calculs en champ de phase. Ainsi, la corrosion des alliages chromino-formeurs par des verres sodo-calciques qui présentent des phases cristallines au chrome de type pyrochlore pourrait faire l'objet d'une modélisation. De même, la corrosion des barrières thermiques en zircone par les CMAS pourrait également faire l'objet d'une telle modélisation, permettant l'optimisation des matériaux.

Annexe A : Aides au Chapitre IV

Calcul de la pNa_2O

Pour un liquide $Na_2O_{\lambda}SiO_{2\ 1-\lambda}$, le bilan matière en Na_2O et SiO_2 est écrit en fonction de la fraction en Q^n. Si $Q^{0\text{-}1}$ et les Na_2O libres sont présent en quantité négligeable, le bilan matière peut s'écrire :

$$x_{Q^4} + x_{Q^3} + x_{Q^2} = 1 - \lambda \qquad \textbf{A. 1}$$

$$\frac{1}{2}x_{Q^3} + x_{Q^2} = \lambda \qquad \textbf{A. 2}$$

Avec x_{Q^n} la fraction molaire de Q^n. Les équations A. 1 et A. 2 correspondent respectivement au bilan matière en SiO_2 et Na_2O. En introduisant les équilibres entre Q^n, Q^{n-1} et Na_2O, les équations A. 1 et A. 2 peuvent être écrit en fonction de l'activité en Na_2O (en supposant que l'activité en Q^n peut être assimilée à la fraction molaire):

$$x_{Q^4} + x_{Q^4}K_4 a_{Na_2O}{}^{1/2} + x_{Q^4}K_4K_3 a_{Na_2O} = 1 - \lambda \qquad \textbf{A. 3}$$

$$\frac{1}{2}x_{Q^4}K_4 a_{Na_2O}{}^{1/2} + x_{Q^4}K_4K_3 a_{Na_2O} = \lambda \qquad \textbf{A. 4}$$

Par factorisation et division, on peut obtenir l'expression polynomiale suivante.

$$(2\lambda - 1)K_4K_3 a_{Na_2O} + \left(\frac{3}{2}\lambda - \frac{1}{2}\right)K_4 a_{Na_2O}{}^{1/2} + \lambda = 0 \qquad \textbf{A. 5}$$

L'activité en Na_2O est obtenue en résolvant l'expression polynomiale ci-dessus.

$$a_{Na_2O}{}^{1/2} = \frac{\sqrt{\left(\frac{9}{4}\lambda^2 - \frac{3}{2}\lambda + \frac{1}{4}\right)K_4{}^2 - (8\lambda^2 - 4\lambda)K_4K_3} + \left(\frac{3}{2}\lambda - \frac{1}{2}\right)K_4}{(2 - 4\lambda)K_4K_3} \qquad \textbf{A. 6}$$

Conversion des constantes d'équilibre de réaction

Le but est de convertir les constantes d'équilibre exprimées en termes d'activité en constantes d'équilibre exprimées en termes de concentration ainsi que d'éliminer l'activité en Na_2O de ces expressions.

L'activité en Na_2O peut être replacée par l'équilibre entre Q^4/Q^3. A l'aide de l'approximation du mélange idéal, le ratio entre les activités en Q^n ou les concentrations sont égales.

$$a_{Na_2O} = \frac{{C_{Q^3}}^2}{{K_4}^2 \cdot {C_{Q^4}}^2} \qquad \textbf{A. 7}$$

Application à K_d

$$K_d = a_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}} \cdot {a_{Na_2O}}^{\left(\frac{3}{2}-X\right)} \qquad \textbf{A. 8}$$

La constante d'équilibre K_d peut ainsi se réécrire comme :

$$K_d = a_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}} \cdot \frac{{C_{Q^3}}^{(3-2X)}}{{K_4}^{(3-2X)} \cdot {C_{Q^4}}^{(3-2X)}} \qquad \textbf{A. 9}$$

$a_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}}$ correspond à la fraction atomique en Cr^{III}, K_d peut être écrit comme :

$$K_d = \frac{C_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}}}{C_{total}} \cdot \frac{{C_{Q^3}}^{(3-2X)}}{{K_4}^{(3-2X)} \cdot {C_{Q^4}}^{(3-2X)}} \qquad \textbf{A. 10}$$

En gardant les concentrations du même côté de l'égalité, une nouvelle constante d'équilibre K_d' apparait.

$$K_d' = C_{total} \cdot {K_4}^{(3-2X)} \cdot K_d = \frac{C_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}} \cdot {C_{Q^3}}^{(3-2X)}}{{C_{Q^4}}^{(3-2X)}} \qquad \textbf{A. 11}$$

Application à K_o

$$K_o = \frac{a_{Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}}}{a_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}} \cdot {P_{O_2}}^{3/4} \cdot {a_{Na_2O}}^{\left(Y-X-\frac{3}{2}\right)}} \qquad \textbf{A. 12}$$

La même procédure appliquée à K_o donne :

$$K_o = \frac{C_{Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}} \cdot {C_{Q^4}}^{(2Y-2X-3)} \cdot {K_4}^{(2Y-2X-3)}}{C_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}} \cdot {P_{O_2}}^{3/4} \cdot {C_{Q^4}}^{(2Y-2X-3)}} \qquad \textbf{A. 13}$$

Avec la constante de Henry, la P_{O_2} peut être transformée en concentration de O_2.

$$K_o = \frac{C_{Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}} \cdot {H_{O_2}}^{3/4} \cdot {C_{Q^4}}^{(2Y-2X-3)} \cdot {K_4}^{(2Y-2X-3)}}{C_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}} \cdot {C_{O_2}}^{3/4} \cdot {C_{Q^4}}^{(2Y-2X-3)}} \qquad \textbf{A. 14}$$

$$K_o' = {H_{O_2}}^{-3/4} \cdot {K_4}^{-(2Y-2X-3)} \cdot K_o = \frac{C_{Cr^{VI}O_Y^{(2Y-6)-}} \cdot {C_{Q^4}}^{(2Y-2X-3)}}{C_{Cr^{III}O_x^{(3-2X)+}} \cdot {C_{O_2}}^{3/4} \cdot {C_{Q^3}}^{(2Y-2X-3)}} \qquad \textbf{A. 15}$$

<u>Application à K_3</u>

$$K_3 = \frac{a_{Q^2}}{a_{Q^3} \cdot {a_{Na_2O}}^{1/2}} \qquad \textbf{A. 16}$$

La constante K_s' peut être simplement déduite en appliquant la même procédure à K_3.

$$K_3 = \frac{a_{Q^2} \cdot K_4 \cdot C_{Q^4}}{a_{Q^3} \cdot C_{Q^3}} \qquad \textbf{A. 17}$$

$$K_s' = K_3 \cdot {K_4}^{-1} = \frac{C_{Q^2} \cdot C_{Q^4}}{{C_{Q^3}}^2} \qquad \textbf{A. 18}$$

La procédure crée une nouvelle constante d'équilibre entre Q^4, Q^3 and Q^2.

L'équation du flux de diffusion chimique

Le potentiel électrochimique correspond à l'expression suivante :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i V \qquad \textbf{A. 19}$$

Le terme $z_i V$ correspond à la part électrique (z_i étant la charge électrique et V le potentiel électrique du milieu) et μ_i correspond à la part chimique du potentiel électrochimique.

Ainsi, la diffusion chimique est définit par l'équation de Nernst-Einstein comme suit :

$$\overrightarrow{J_i^{Chemical}} = -\frac{D_i}{RT} C_i \overrightarrow{\nabla \mu_i} \qquad \textbf{A. 20}$$

Le gradient du potentiel chimique est défini par l'activité de i.

$$\overrightarrow{\nabla \mu_i} = \overrightarrow{\nabla\left(\mu_i^0 + RT\,Ln(a_i)\right)} \qquad \textbf{A. 21}$$

Ce qui se développe en :

$$\overrightarrow{\nabla \mu_i} = \frac{RT}{a_i} \overrightarrow{\nabla a_i} \qquad \textbf{A. 22}$$

En supposant que l'activité est égale à la fraction atomique (dans l'approximation idéale) :

$$a_i = \frac{C_i}{C_{total}} \qquad \textbf{A. 23}$$

$$\overrightarrow{\nabla a_i} = \frac{C_{total} \cdot \overrightarrow{\nabla C_i} - C_i \cdot \overrightarrow{\nabla C_{total}}}{{C_{total}}^2} \qquad \textbf{A. 24}$$

Ainsi, le gradient du potentiel chimique correspond à l'expression suivante (A. 22, A. 23 A. 24) :

$$\overrightarrow{\nabla \mu_i} = RT\left(\frac{\overrightarrow{\nabla C_i}}{C_i} - \frac{\overrightarrow{\nabla C_{total}}}{C_{total}}\right) \qquad \textbf{A. 25}$$

C. 25 et C. 20 conduit à l'expression suivante pour le flux de diffusion chimique :

$$\overrightarrow{J_i^{Chemical}} = -D_i\left(\overrightarrow{\nabla C_i} - \frac{C_i}{C_{total}} \overrightarrow{\nabla C_{total}}\right) \qquad \textbf{A. 26}$$

Conversion de la notation d'un verre binaire en incluant la concentration en O_2

$$Na_2O_{\ \lambda}SiO_{2\ 1-\lambda} + O_2 \rightarrow Na_2O_{\ \chi}SiO_{2\ \gamma}O_{2\ \zeta} \quad \textbf{A. 27}$$

$$\chi + \gamma + \zeta = 1 \quad \textbf{A. 28}$$

Le ratio suivant reste constant :

$$\frac{\chi}{\gamma} = \frac{\lambda}{1-\lambda} \quad \textbf{A. 29}$$

La concentration en oxygène dans le liquide est :

$$C_{O_2} = H_{O_2} P_{O_2} \quad \textbf{A. 30}$$

Le volume molaire du liquide est :

$$V_{m_{liquid}} = \chi V_{m_{Na_2O}} + \gamma V_{m_{SiO_2}} + \zeta V_{m_{O_2}} \quad \textbf{A. 31}$$

La concentration en oxygène peut également s'écrire comme :

$$C_{O_2} = \frac{\zeta}{\chi V_{m_{Na_2O}} + \gamma V_{m_{SiO_2}} + \zeta V_{m_{O_2}}} \quad \textbf{A. 32}$$

A. 29, A. 30 et A. 32 conduisent à :

$$\left(1 + V_{m_{O_2}} H_{O_2} P_{O_2}\right) \zeta = H_{O_2} P_{O_2} \left(\chi V_{m_{Na_2O}} + \gamma V_{m_{SiO_2}}\right) \quad \textbf{A. 33}$$

Et finalement, A. 28, A. 29 et A. 33 conduisent à :

$$\zeta = \frac{H_{O_2} P_{O_2} \left(\frac{\lambda}{1-\lambda} V_{m_{Na_2O}} + V_{m_{SiO_2}}\right)}{1 + V_{m_{O_2}} H_{O_2} P_{O_2}} \gamma \quad \textbf{A. 34}$$

$$\chi = \frac{\lambda}{1-\lambda} \gamma \quad \textbf{A. 35}$$

$$\gamma = \left(\frac{1}{1-\lambda} + \frac{H_{O_2} P_{O_2} \left(\frac{\lambda}{1-\lambda} V_{m_{Na_2O}} + V_{m_{SiO_2}}\right)}{1 + V_{m_{O_2}} H_{O_2} P_{O_2}} \right)^{-1} \quad \textbf{A. 36}$$

Les équations A. 34, A. 35 et A. 36 permettent de définir la composition d'un verre binaire contenant de l'oxygène dissout.

Expression du coefficient de diffusion simplifié

$$\frac{C_{Cr^{III}}}{C_{Cr}^{App}} = P \qquad \textbf{A. 37}$$

La quantité totale de chrome correspond à :

$$C_{Cr}^{App} = C_{Cr^{III}} + C_{Cr^{VI}} \qquad \textbf{A. 38}$$

Ainsi, le flux total en chrome est :

$$J_{Cr}^{App} = -D_{Cr^{III}} \frac{dC_{Cr^{III}}}{dx} - D_{Cr^{VI}} \frac{dC_{Cr^{VI}}}{dx} \qquad \textbf{A. 39}$$

Grace aux équations A. 37 et A. 38, the équation A. 39 peut être écrit comme :

$$J_{Cr}^{App} = -D_{Cr^{III}} \frac{d(P)\, C_{Cr}^{App}}{dx} - D_{Cr^{VI}} \frac{d(1-P)\, C_{Cr}^{App}}{dx} \qquad \textbf{A. 40}$$

$$J_{Cr}^{App} = -D_{Cr}^{App} \frac{dC_{Cr}^{App}}{dx} \qquad \textbf{A. 41}$$

$$-D_{Cr}^{App} \frac{dC_{Cr}^{App}}{dx} = -\left(P \frac{dC_{Cr}^{App}}{dx} + C_{Cr}^{App} \frac{dP}{dx}\right) D_{Cr^{III}} - \left((1-P) \frac{dC_{Cr}^{App}}{dx} - C_{Cr}^{App} \frac{dP}{dx}\right) D_{Cr^{VI}} \qquad \textbf{A. 42}$$

$$-D_{Cr}^{App} \frac{dC_{Cr}^{App}}{dx} = -\left[\left(P + \frac{dP}{dC_{Cr}^{App}} C_{Cr}^{App}\right) D_{Cr^{III}} + \left(1 - P - \frac{dP}{dC_{Cr}^{App}} C_{Cr}^{App}\right) D_{Cr^{VI}}\right] \frac{dC_{Cr}^{App}}{dx} \qquad \textbf{A. 43}$$

Le coefficient de diffusion apparent peut alors être facilement déduit :

$$D_{Cr}^{App} = \left(P + \frac{dP}{dC_{Cr}^{App}} C_{Cr}^{App}\right) D_{Cr^{III}} + \left(1 - P - \frac{dP}{dC_{Cr}^{App}} C_{Cr}^{App}\right) D_{Cr^{VI}} \qquad \textbf{A. 44}$$

Annexe B : Corrélation entre le modèle de dissolution et la fonction erreur de Gauss

Au cours du Chapitre V, le modèle de dissolution a été utilisé de façon à déterminer la concentration et la diffusivité de O_2 dans plusieurs compositions de liquides silicatés. La méthode utilisée se décompose en plusieurs étapes :

- Mesure du profil de concentration expérimental en chrome à partir de chromine immergé (Microsonde de Castaing).

- Exploitation du profil expérimental à l'aide de la fonction erreur de Gauss (solution de la seconde loi de Fick géométrie 1D semi-infinie avec concentration constante en x = 0, équation B. 1). La concentration apparente en chrome en x = 0 (S^{Cr}) et le coefficient de diffusion apparent du chrome (D^{Cr}) sont ainsi obtenus.

- Simulation à l'aide du modèle de dissolution pour déterminer la solubilité en chrome en x = 0 simulé à partir de différents paramètres d'entrée inconnus (coefficient de diffusion en O_2 et constante de Henry). Les paramètres qui permettent de simuler la concentration en chrome expérimentale sont alors retenue comme possiblement les paramètres valables. Il se trouve que de nombreux couples de ces paramètres sont valables.

- Enfin, l'équation B. 2 et appliqué à D^{Cr} expérimental pour déterminer le coefficient de diffusion de Cr^{III} et Cr^{VI} (implique de connaitre le ratio entre les deux coefficients de diffusion).

$$C(x,t) = S_{Cr}^{Liq}\,\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr}^{Liq}t}}\right) \qquad \textbf{B. 1}$$

$$D_{Cr}^{Liq} = \left(\frac{1}{S_{Cr}^{Liq}} + \left(1 - \frac{1}{S_{Cr}^{Liq}}\right) R^{Cr^{VI}}\right) D_{Cr^{III}} \qquad \textbf{B. 2}$$

L'application du modèle de dissolution à ce traitement des profils de concentration implique que le modèle de dissolution produise des formes de profil de concentration en chrome toujours compatible avec la fonction erreur de Gauss.

De façon à s'assurer que cela est bien le cas quel que soit les paramètres d'entrée, des simulations ont été réalisée pour un verre fictif dont les paramètres sont donnés Tableau B. 1, la pression d'O_2 externe est toujours 0,2 atm et les concentrations sont normalisées par la limite de solubilité du Cr^{III} (la concentration en Cr^{III} en x=0 vaut 1 sans dimension et la constante de Henry est définie en solubilité en Cr^{III} par unité d'atmosphère atm^{-1}).

Tableau B. 1 : Paramètres du verre fictif

Paramètre	Valeur
K	15 $atm^{-0.75}$
H_{O_2}	10 atm^{-1}
$R^{Cr^{VI}}$	0,5
R^{O_2}	6

Les paramètres sont variés les unes après les autres autour des valeurs de ce verre fictif. Les paramètres sont choisis pour présenter un cas extrême avec une quantité importante de Cr^{VI} qui peut être formée (constante d'oxydation Cr^{III}/Cr^{VI}, K, élevée). De même les coefficients de diffusion de Cr^{III}, Cr^{VI} et O_2 sont tous différents.

La concentration en chrome totale en x = 0 (S_{Cr}^{Liq}) et déterminée à chaque simulation (il est à noter que l'unité de la concentration est ici la limite de solubilité en Cr^{III}). Cette valeur est ensuite injectée dans l'équation B. 2 pour obtenir D_{Cr}^{Liq}. A partir de ces valeurs, l'équation B. 1 peut être utilisée pour générer un profil de concentration en chrome simplifié. Ce profil simplifié est comparé au profil simulé via le coefficient de corrélation R^2. Les valeurs de S_{Cr}^{Liq} et D_{Cr}^{Liq} pour chaque simulation sont présentés Figure B. 1.

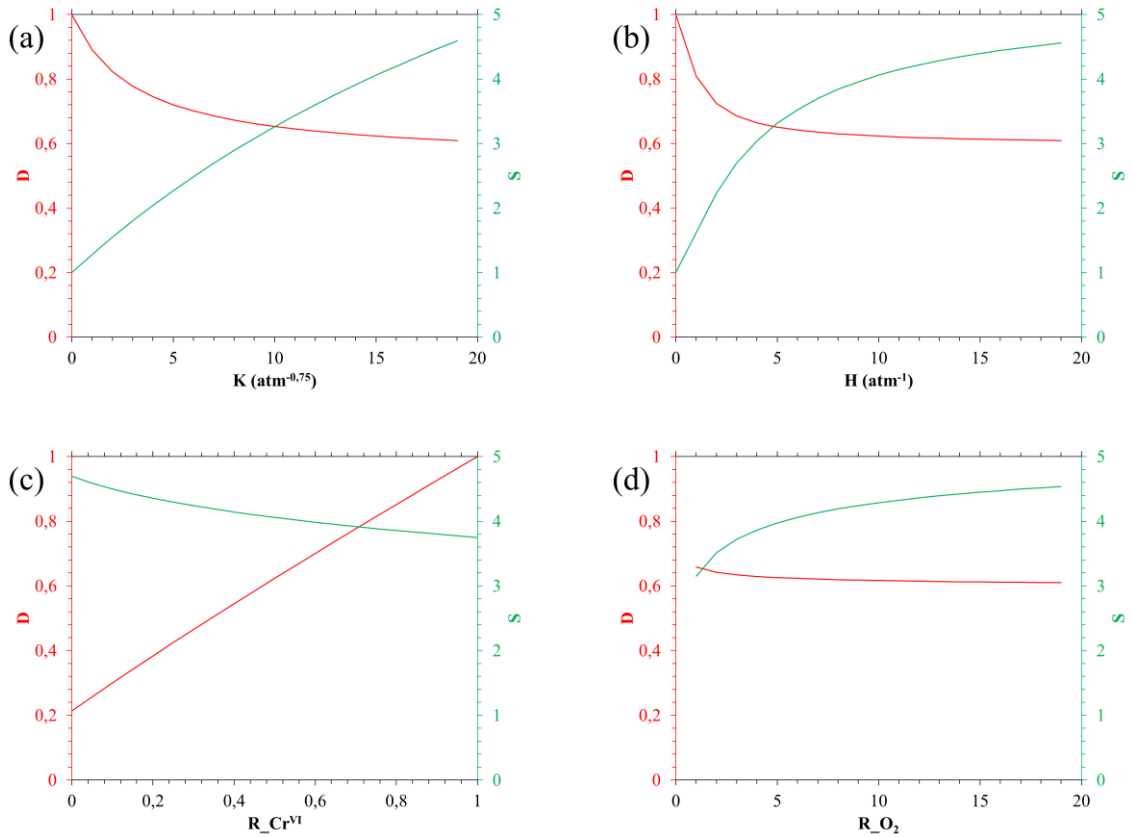


Figure B. 1 : Evolution des paramètres D_{Cr}^{Liq} et S_{Cr}^{Liq} (sans dimension) avec les paramètres. (a) : K ; (b) : H ; (c) : $R^{Cr^{VI}}$; (d) : R^{O_2}.

Les coefficients de corrélations R^2 ont révélé que la corrélation entre la fonction erreur de Gauss (équation B. 1) et le modèle de dissolution était très élevé. Les valeurs s'étalent de 0,9993 à 0,9999 et ceux pour l'ensemble des simulations résumées Figure B. 1. Ce résultat confirme que les profils simulés à l'aide du modèle de dissolution présentent toujours une forme quasi indiscernable de la fonction erreur de Gauss. Ainsi, l'application de la procédure présentée au Chapitre V est valide, les profils simulés peuvent être traité tel que présenté ici et remplacé par une fonction erreur de Gauss (équation B. 1).

Ce résultat a une portée plus grande, car les simulations montrent des valeurs de coefficient de diffusion apparent du chrome très différent les uns des autres (Figure B. 1). Ces différences s'expliquent par les ratios de concentration Cr^{III}/Cr^{VI} qui différent en fonction des paramètres d'entrée (le ratio moyen dans le verre est estimé comme $1/S_{Cr}^{Liq}$). Or Cr^{VI} diffuse deux fois plus lentement que Cr^{III}, ainsi une fraction plus importante de Cr^{VI} dans le verre cause une diminution du coefficient de diffusion apparent du chrome total. Même dans ce cas de mélange

d’espèces diffusant à des vitesses différentes, le profil de diffusion total adopte la forme de la fonction erreur de Gauss.

La corrosion haute température d'alliages par les verres fondus est un problème rencontré dans plusieurs procédés industriels tels que la vitrification des déchets nucléaires ou encore la production de la fibre de verre. Les alliages base nickel contenant une grande quantité de chrome sont particulièrement intéressants pour ces applications, notamment grâce à leur bonne résistance à la corrosion due à leur capacité à développer une couche homogène et couvrante de chromine (Cr_2O_3) lors d'une oxydation à haute température. De par la faible solubilité de l'oxyde dans les silicates fondus, cette couche protège l'alliage d'une corrosion rapide par le verre. Lors de la mise en contact avec le milieu corrosif à haute température, la couche de chromine est soumise à une compétition entre sa dissolution par le verre fondu et à sa formation simultanée par oxydation de l'alliage. La dissolution totale de la couche est appelée dépassivation et est néfaste car elle conduit à une corrosion accélérée de l'alliage par remise en contact direct avec le liquide. La stabilité de la couche d'oxyde au contact du verre est donc un point clé pour optimiser la durée de vie des matériaux. Ainsi, il convient de comprendre les phénomènes assurant ou non la stabilité de cette couche d'oxyde. *In fine*, le développement d'outils prédictifs permettrait l'optimisation des matériaux et des conditions opératoires des procédés industriels.

Pour répondre à cette problématique, l'alliage modèle Ni-30Cr a été sélectionné de même que des compositions de verres binaires Na_2O-SiO_2 et borosilicatés Na_2O-B_2O_3-SiO_2. L'approche consiste en une étude expérimentale visant à déterminer les conditions de température et de composition assurant la stabilité de la couche d'oxyde développée sur l'alliage immergé. Une modélisation de la corrosion de l'alliage est ensuite proposée afin de définir les paramètres prédisant la stabilité de la couche d'oxyde. L'étude de ce modèle révèle que la dépassivation est liée à un manque d'O_2 dans liquide, ce qui limite la cinétique de formation de l'oxyde. La confrontation du modèle aux résultats expérimentaux permet valider cette conclusion.

Mots clés : corrosion ; oxyde de chrome ; liquides silicatés ; modélisation ; électrochimie.

High temperature corrosion of alloys induced by molten glasses is an issue encountered in several industrial processes such as nuclear waste vitrification or glass fiber production. Nickel-based alloys containing a large amount of chromium are especially interesting for these applications, notably due to their good corrosion resistance thanks to their ability to develop an homogeneous and covering chromia (Cr_2O_3) layer through high temperature oxidation Due to its low solubility in molten silicates, this layer protects the alloy from a fast corrosion induced by the glass. When put in contact with the corrosive medium at high temperature, the chromia layer is submitted to a competition between its dissolution by the molten glass and its simultaneous formation by oxidation of the alloy. The complete dissolution of the scale is called depassivation and is detrimental because it leads to an accelerated corrosion of the alloy due to a direct contact with the melt. The stability of the oxide scale is the key point for optimizing the materials lifetime. Thus, the phenomena ruling the stability or not of the oxide scale must be fully understood. *In fine*, the development of forecasting tools might allow to optimize the materials and the operating conditions of the industrial processes.

To answer to these issues, the Ni-30Cr model alloy was selected as well as binary Na_2O-SiO_2 and ternary Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glass compositions. The conditions (temperature and composition) ensuring the stability of the oxide scale developed on the immersed alloy are studied through an experimental approach. A modelling of the alloy corrosion is then proposed, which allows to define the parameters forecasting the oxide scale stability. The study of the model reveals that the depassivation is linked to a lack of O_2 in the liquid, which limits the formation kinetic of the oxide. The model is validated after comparison with experimental results.

Keywords: corrosion; chromium oxide; silica-based liquids; modeling; electrochemistry.