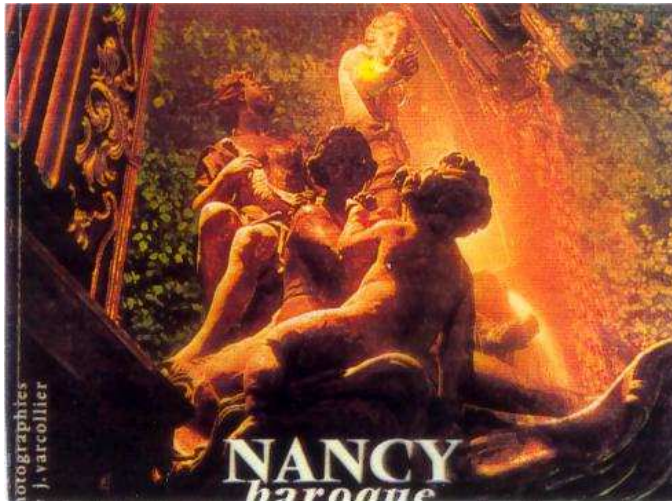


**La Corrosion des matériaux réfractaires par le verre fondu : cas pratiques et processus**



**Pierre STEINMETZ, C. RAPIN, P. BERTHOD**

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral - UMR7555

Groupe Corrosion, oxydes, semi-métalliques

# INTRODUCTION

## **Conséquences de la corrosion des matériaux réfractaires :**

- ❑ directes (arrêts de production)
- ❑ Indirectes: qualité des produits (inclusions de particules, bulles, changements de couleur...)

## **Exigences pour les matériaux en contact avec le verre fondu:**

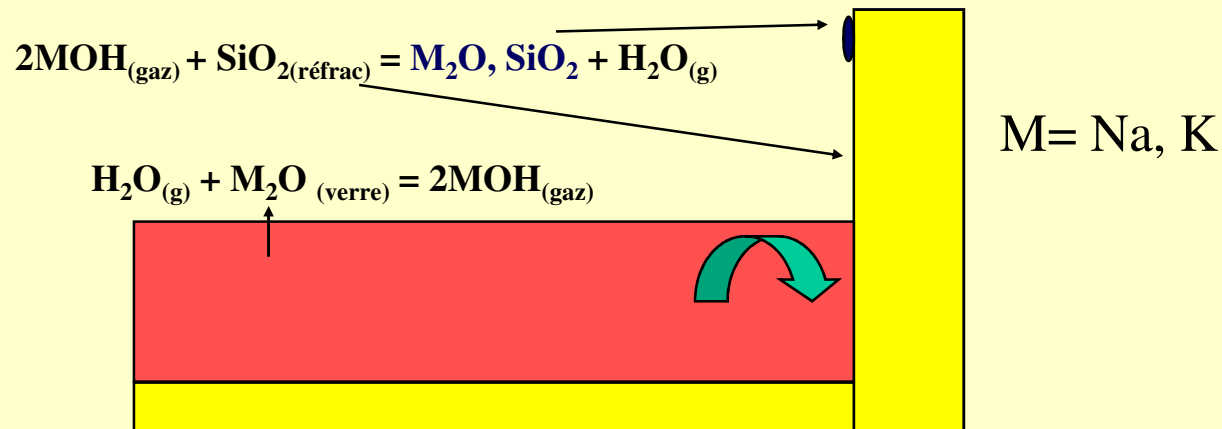
- ❑ Tenue chimique à la corrosion par le verre et à l'oxydation haute température
- ❑ Bonnes caractéristiques mécaniques à chaud dans certaines applications.

## **Deux types de matériaux de contact pour la fusion du verre :**

- ❑ les réfractaires, utilisés essentiellement pour la construction des murs et voûtes des fours de verrerie,
- ❑ les matériaux métalliques, utilisés pour des pièces particulières (agitateurs, filières ...)

## Deux types d'attaque:

- ❑ Corrosion par le verre fondu (parties immergées)
- ❑ Corrosion par les gaz en présence de phases condensées



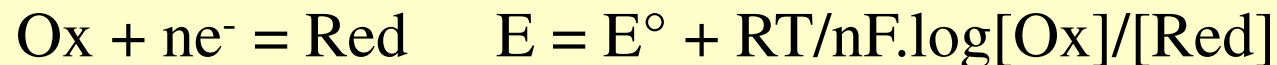
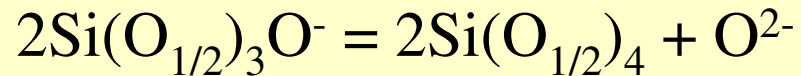
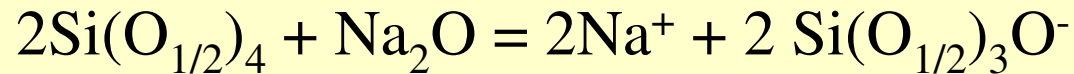
## Deux Types de Mécanismes:

- ❑ Attaque acido-basique
- ❑ Attaque Redox

# I. CORROSION PAR LE VERRE FONDU

## Le Milieu Verre

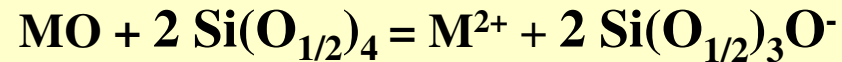
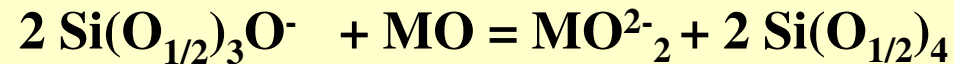
Le verre fondu peut être considéré comme un milieu ionique solvant au sein duquel se déroulent des échanges d'ions sans ou avec changement de degrés d'oxydation (analogie avec la corrosion aqueuse)



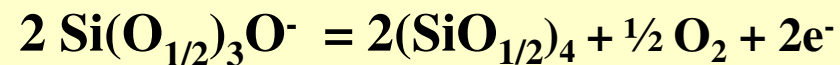
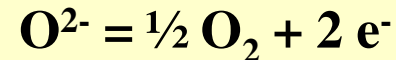
(où Red et Ox sont des espèces solvatées par  $\text{O}^{2-}$ )

## LE MILIEU VERRE EST DEFINI PAR SON ECHELLE D'ACIDO-BASICITE ET PAR SA STABILITE EN PRESENCE D'OXYDANTS OU DE REDUCTEURS FORTS

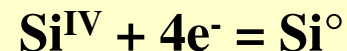
-Acido-basicité  $\Rightarrow$  échanges  $O^{2-}$ :



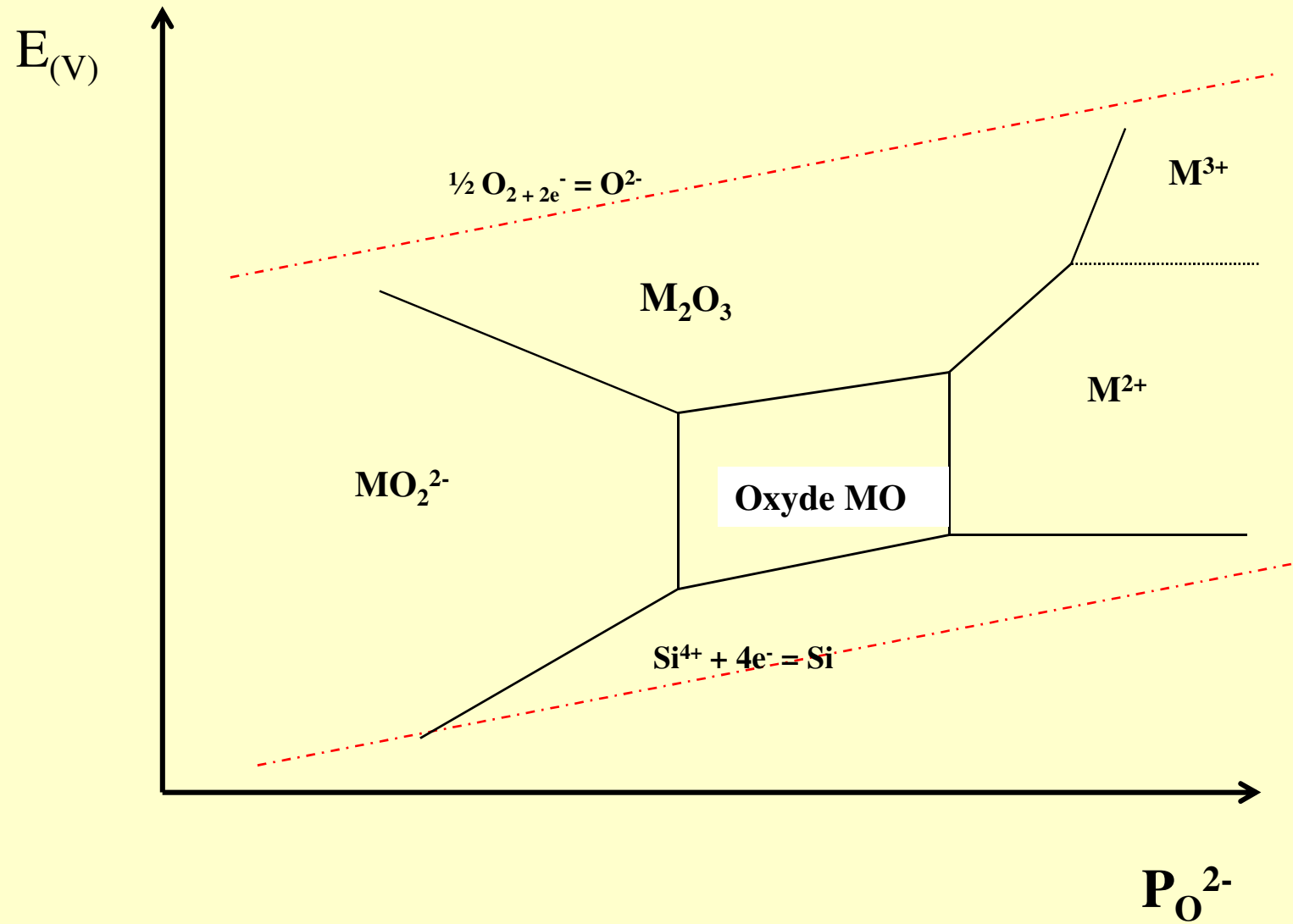
-Oxydation par oxydants très forts ou potentiels imposés élevés: (Affinants, potentiels anodiques..)



-Réduction par réducteurs très forts ou potentiels imposés très bas : (Cr, Al, potentiels cathodiques..)

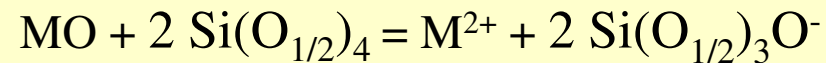
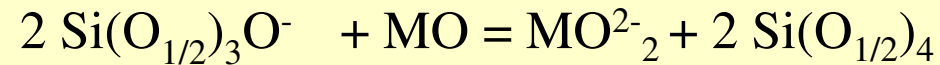


# DIAGRAMME $E=f(pO^{2-})$ DU VERRE



**Corrosion Acido-basique:** dissolution du matériau réfractaire par échange d'ions  $O^{2-}$

**A. Aspect Thermodynamique**



**Le caractère « acide » ou « basique » de l'attaque dépend des acido-basicités relatives du matériau réfractaire et du verre.**

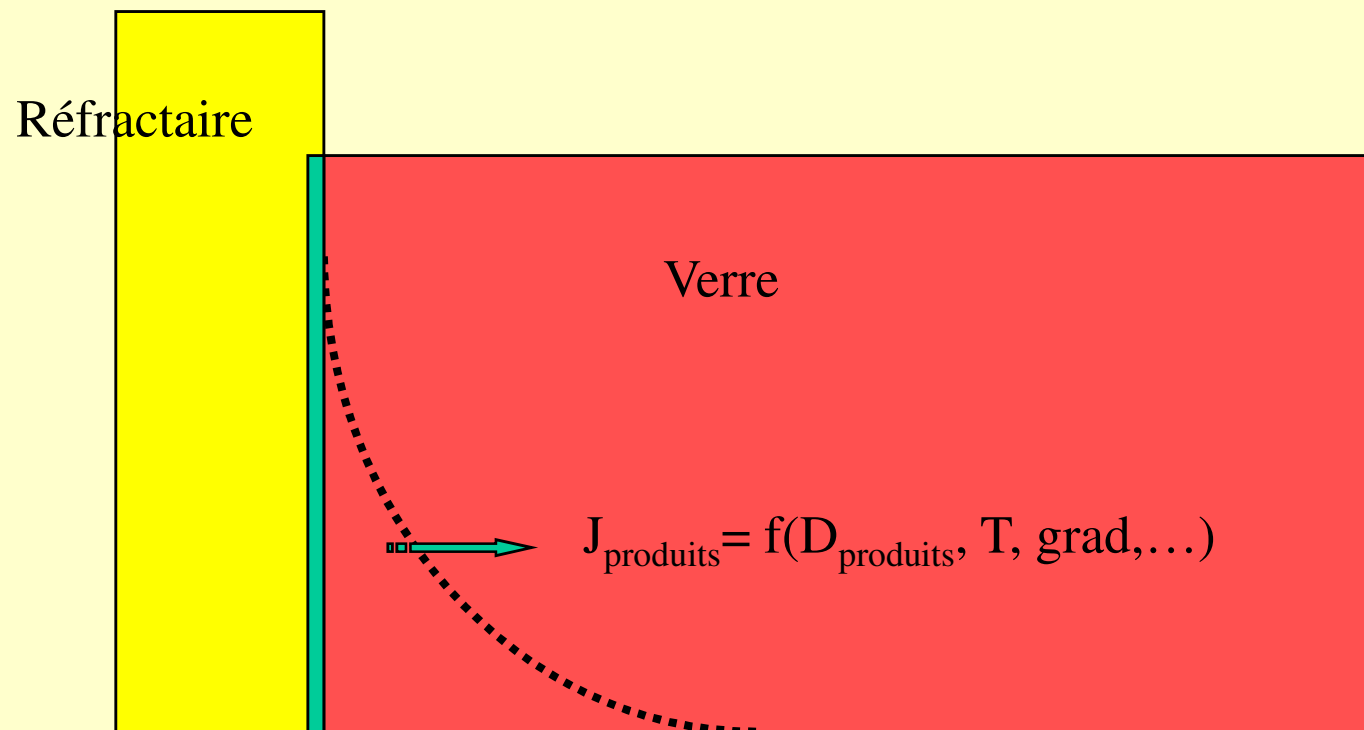
**Mesure possible de l'acido-basicité du verre par méthodes:**

- ex-situ (basicité optique)
- in-situ (électrochimie avec verres ou sels de référence)

# Corrosion Acido-basique: dissolution du matériau réfractaire par échange d'ions $O^{2-}$

## B. Aspect cinétique

Diffusion des produits et des réactifs à travers une couche limite.

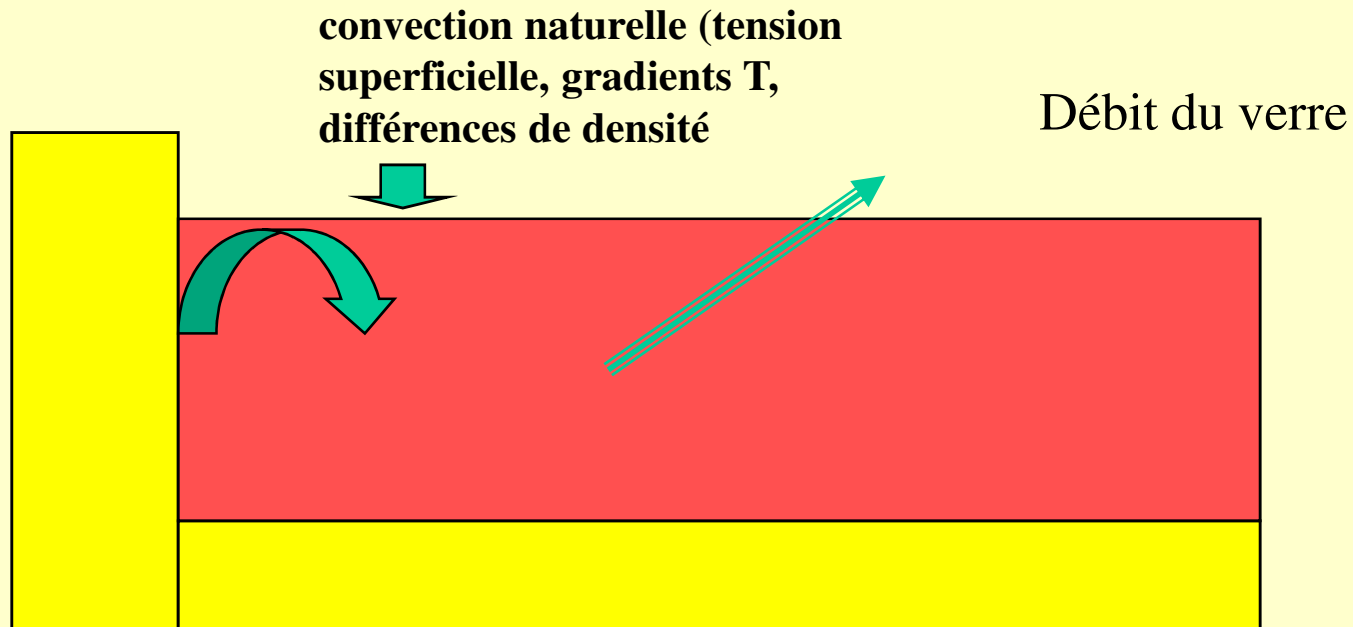


Généralement  $v_{\text{corr}}$  constante après brève période où prédominance diffusion moléculaire.



## Limites du modèle diffusionnel simple:

accélération des interactions réfractaires – verre fondu par:



## Influence de la nature du process:

Oxyfuel: diminution de la viscosité, augmentation des flux convectifs, de  $D_{Na, K, Ca...}$

**Différences entre fond et parois**

**Problème du point triple**

## Convection libre: calcul du flux de matière issue du réfractaire (Levich)

$$J = -\rho_s dY_x/dt = 0,65 (C_o - C_\infty) D^{3/4} (\Delta\rho g / \eta)^{1/4} x^{-1/4}$$

$\rho_s$  densité du solide

$Y_x$  épaisseur du solide (vertical) à la position  $x$  et au temps  $t$

$C_o$  concentration des espèces diffusantes à l'interface

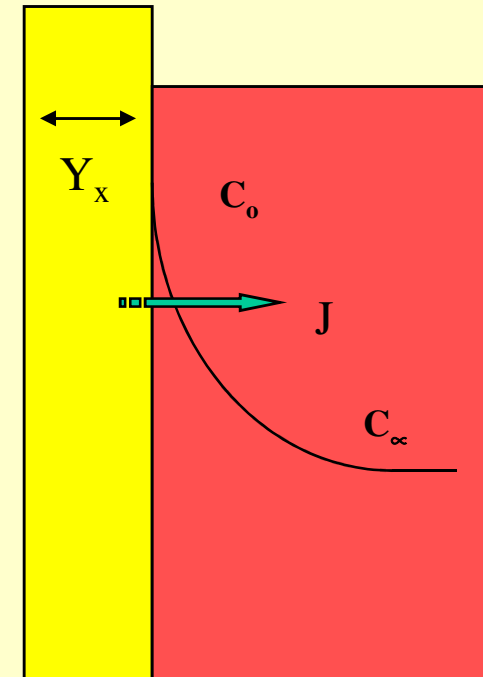
$C_\infty$  concentration dans le bain de verre

$D, \eta$  Coefficient de diffusion, viscosité

$\Delta\rho$   $\neq$  de densité entre le volume et la couche limite

$g$  accélération de la pesanteur

0,65 Coeff. Numérique pour les bains les plus visqueux (Schlichting)



Épaisseur de la couche limite de transfert de masse :

$$\delta_D = [D\eta x / (\rho g \Delta C)]^{1/4}$$

(de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  en essais de laboratoire)

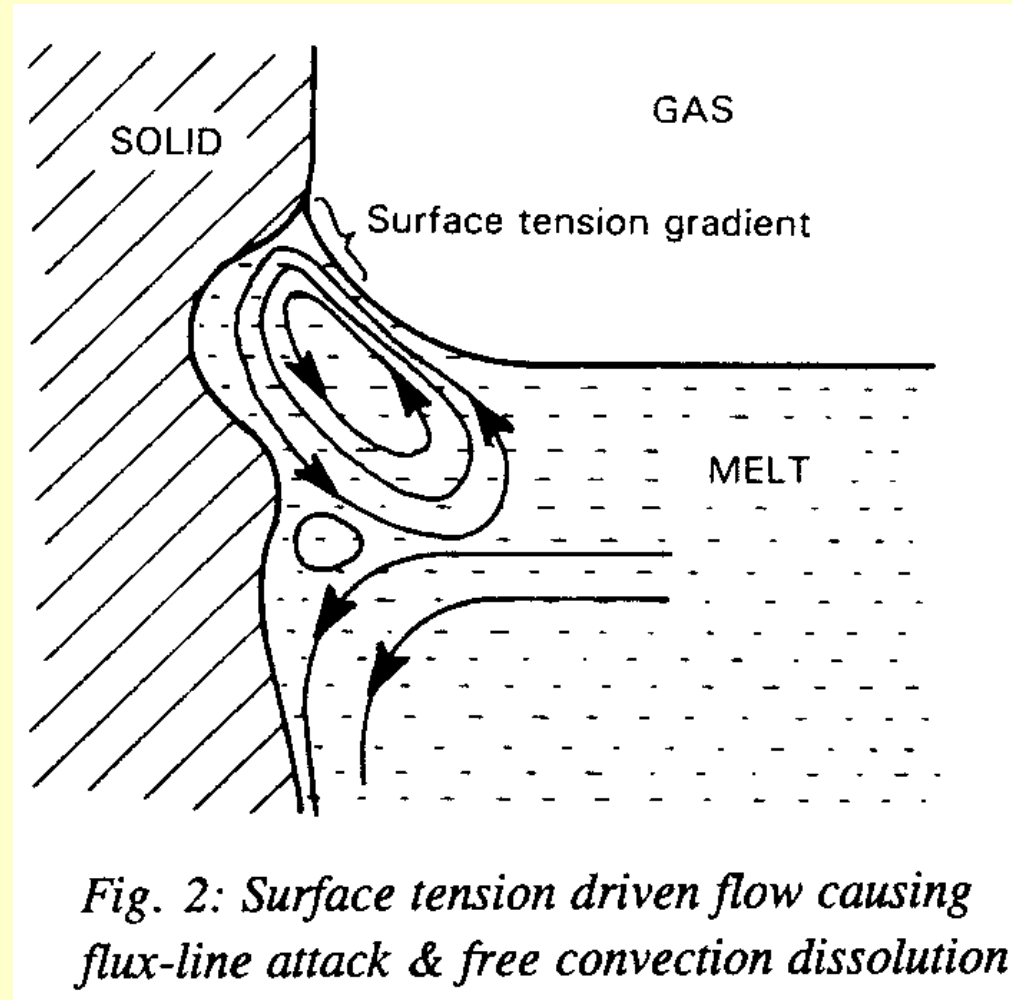
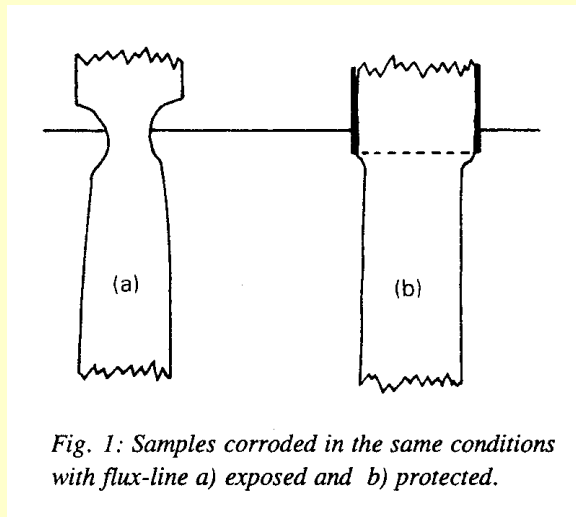
## Convection forcée (cas d'une pièce plane):

Si vitesse linéaire  $U_0$  dans la direction  $x$

$$dY_x/dt = 0,34 D^{2/3} \phi (\rho/\eta)^{1/6} U_0^{1/2} x^{-1/2}$$

(modèle supposant que toutes les propriétés sont indépendantes de la composition du bain)

## Convection induite par la tension superficielle: corrosion à la ligne de flux (coup de sabre)

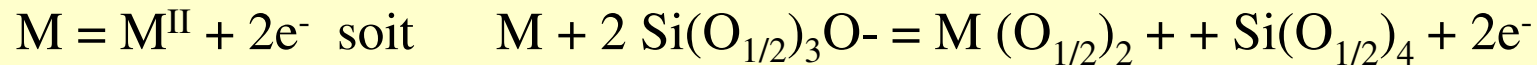


**Résultat d'un essai de corrosion de type doigt tournant:**

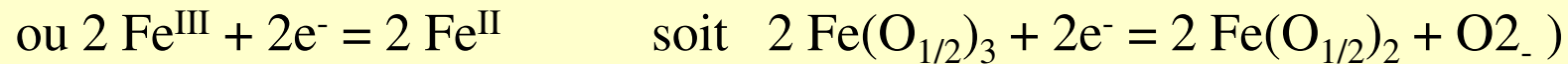
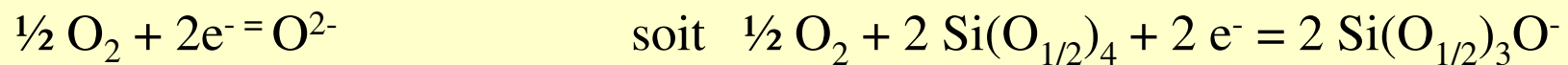


**Corrosion Electrochimique:** oxydation du matériau réfractaire (métal ou alliage, le plus souvent) par un oxydant présent dans le verre:

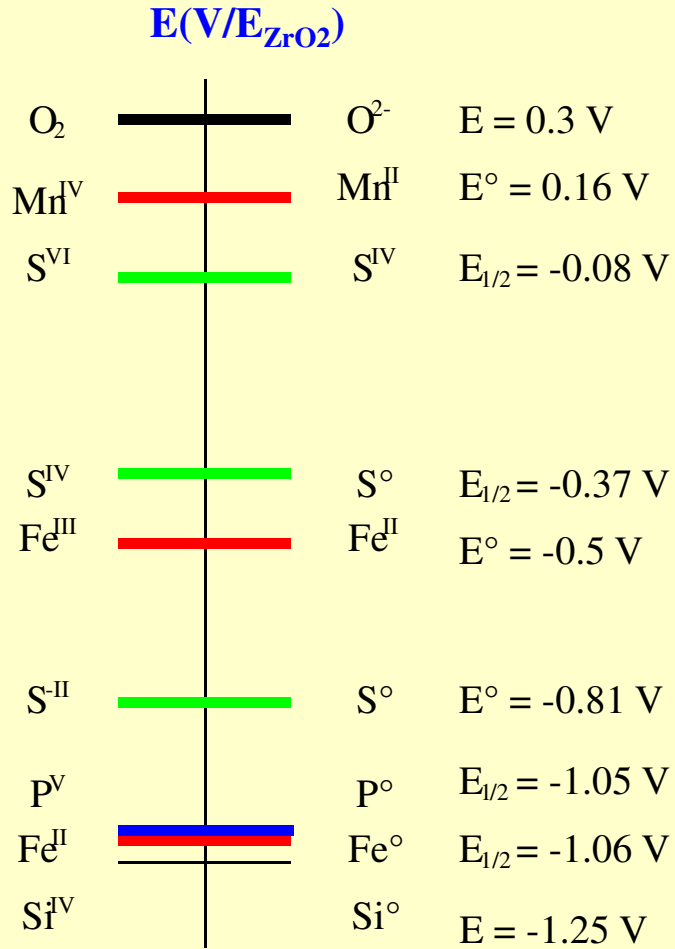
**Oxydation:**



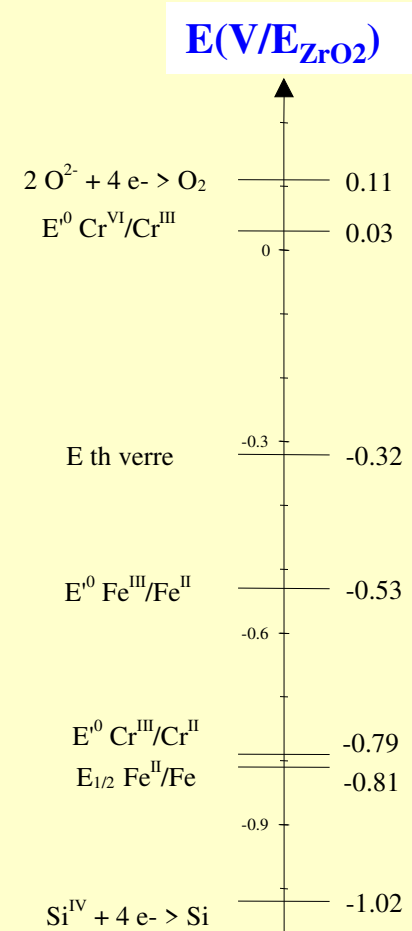
**Réduction:**



## Nécessité de connaître les potentiels redox des différents systèmes présents dans le verre:



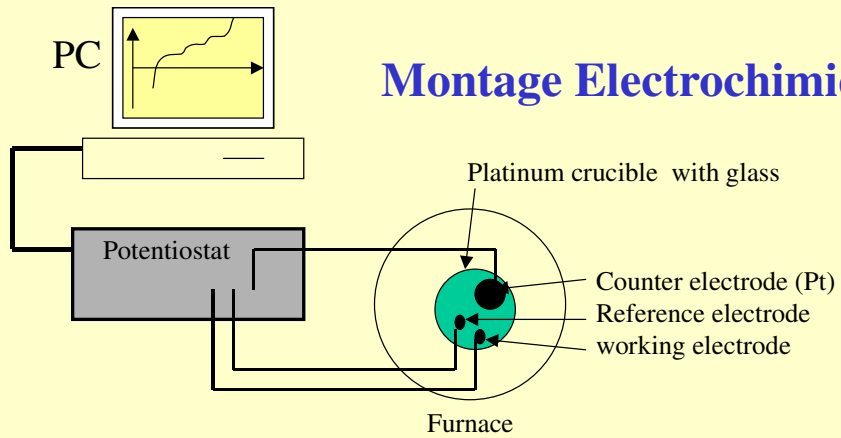
*Verre Borosilicaté à 950°C*



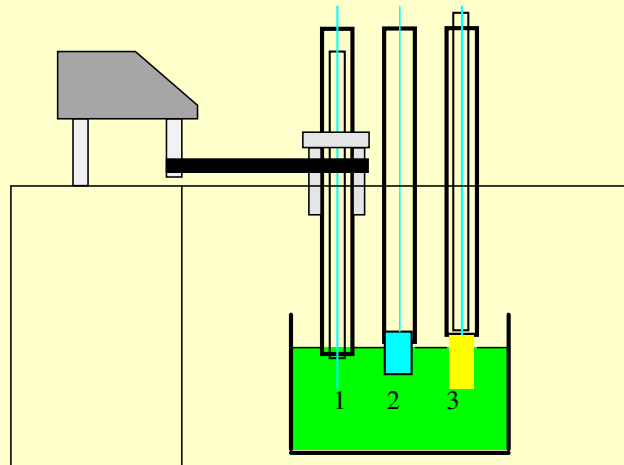
*Verre Sodocalcique à 1100°C*

# Équipement pour mesures électrochimiques

## Montage Electrochimique



## Creuset avec électrode tournante



- 1 : Electrode de travail
- 2 : Contre électrode
- 3 : Electrode de référence ( $ZrO_2$ )





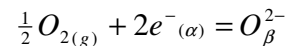
# YTTRIA STABILIZED REFERENCE ELECTRODE



1: zirconia rod    2 : zirconia cement    3 : mullite tube  
 4: two bores alumina tube    5: platinum wire    6 : air

Pt/zirconia interface (a/b) // Zirconia // zirconia/glass interface

Air/zirconia interface



$$\Delta G = -n.F.E^R$$

$\mu_{xa}$  = chemical potential of x compound in the a phase

F : Faraday = 96500 C

$\Delta G$  : Free enthalpy of the reaction

$$E^R = \frac{\left( \frac{1}{2} \mu_{O_{2(g)}} - \mu_{O_{\beta}^{2-}} \right)}{2F}$$

Glass/zirconia interface

$$E^j = \frac{1}{2F} \left( \mu_{O_{\beta}^{2-}} - \mu_{O_{\gamma}^{2-}} \right)$$

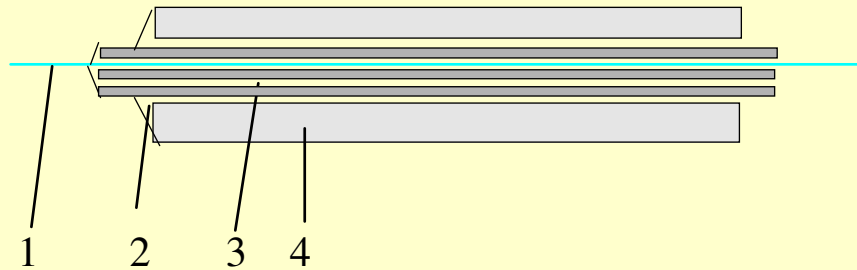
$$E = E^R + E^j = \frac{1}{2F} \left( \frac{1}{2} \mu_{O_{2(g)}} - \mu_{O_{\gamma}^{2-}} \right)$$

$$= \frac{1}{2F} \left( \frac{1}{2} RT \ln P_{O_2(g)} - RT \ln a_{O_{\gamma}^{2-}} \right)$$

$$E = Ct + \frac{RT}{4F} \ln(P_{O_2}) - \frac{RT}{2F} \ln(a_{O_{\gamma}^{2-}})$$

# ELECTRODES DE TRAVAIL

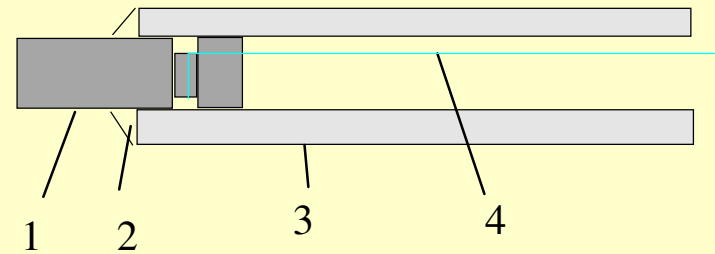
Electrode de platine



1 - platinum wire  
2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  cement

3 - two bores alumina tube  
4 - mullite tube

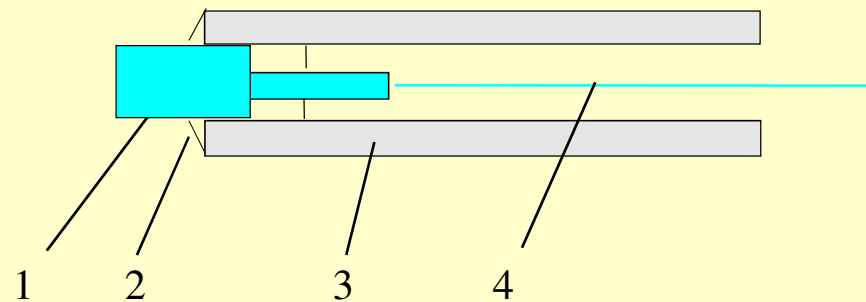
Electrode en alliage



1 - alloy  
2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  cement

3 - mullite tube  
4 - platinum wire

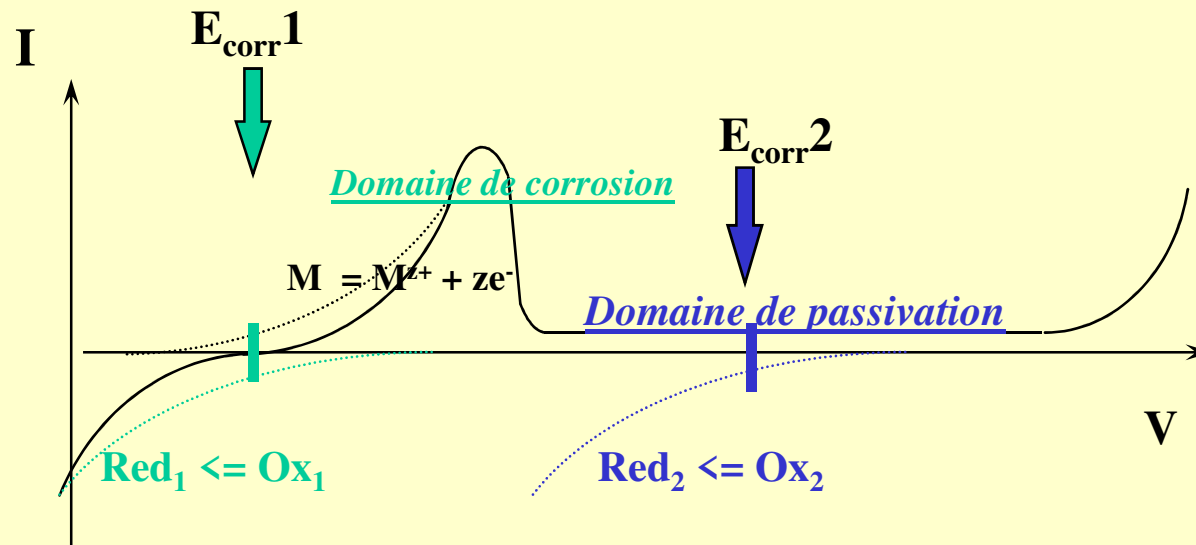
# CONTRE ELECTRODE



1 - plate of platinum  
2 -  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  cement

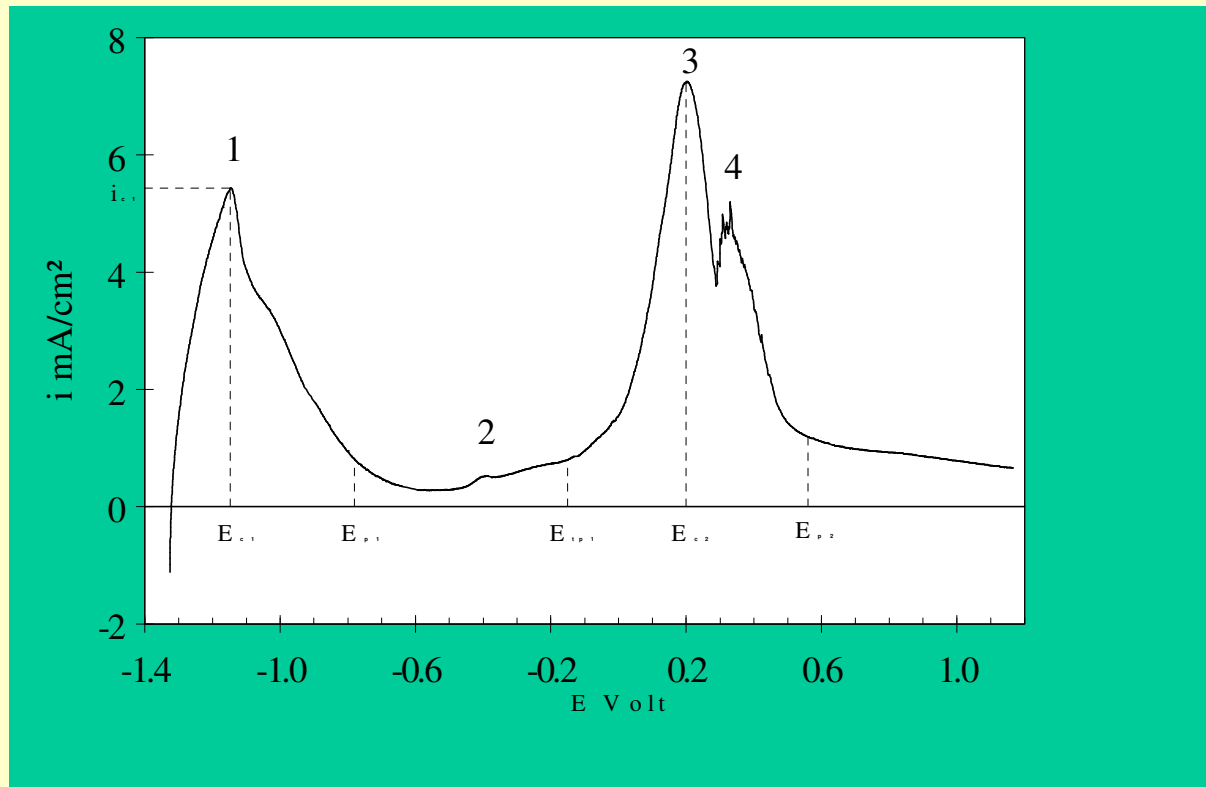
3 - mullite tube  
4 - platinum wire

# Application des concepts électrochimiques de la corrosion aqueuse à la corrosion haute température des matériaux conducteurs par le verre



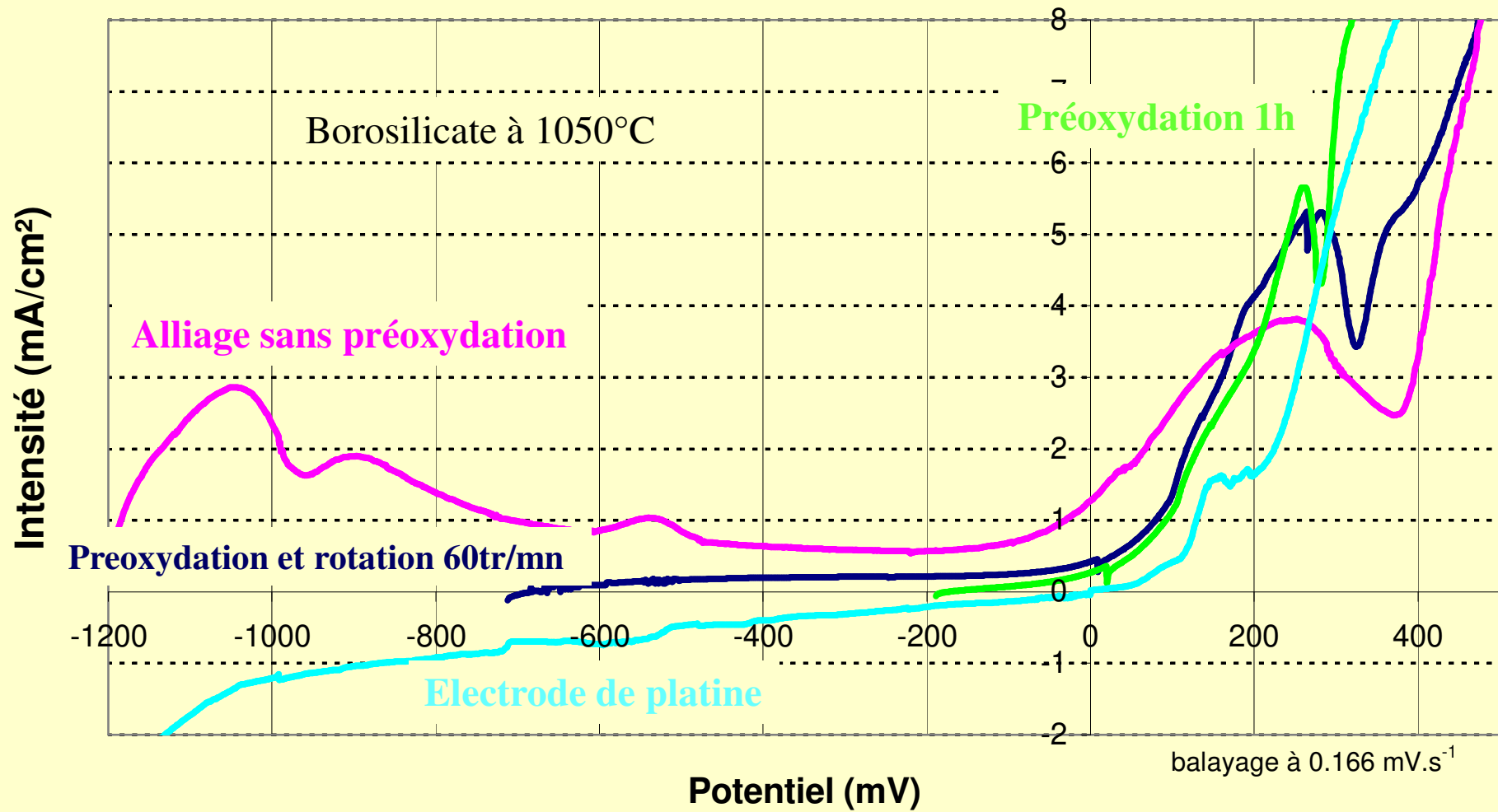
Cas d'un matériau métallique passivable

## COMPORTEMENT DU CHROME EN MILIEU VERRE FONDU



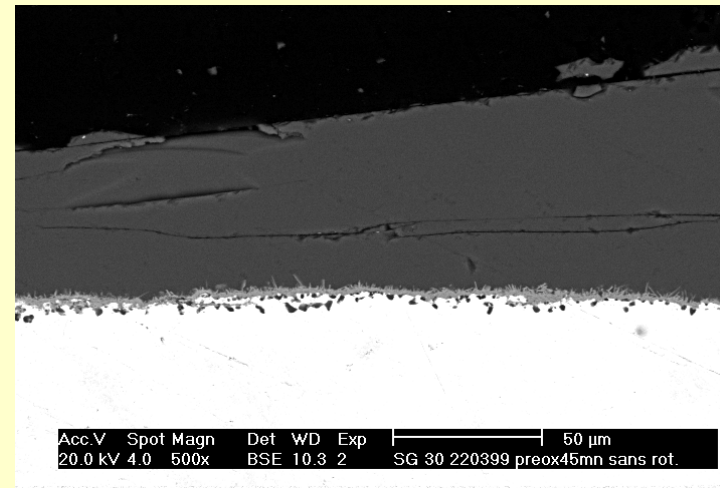
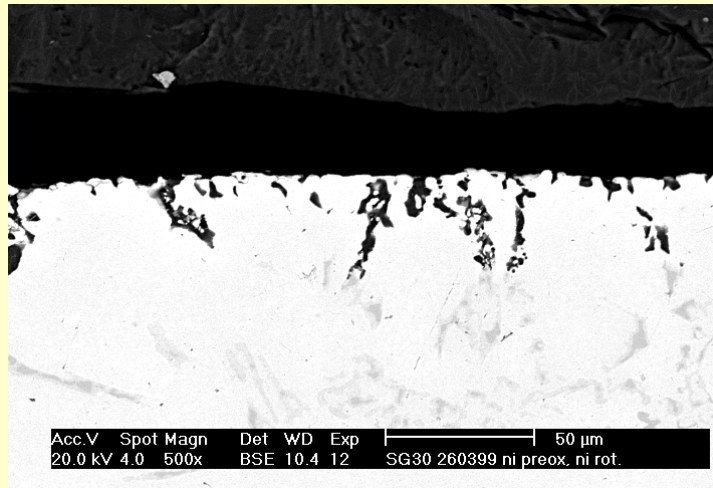
- **Dissolution active du chrome:**  $\text{Cr} = \text{Cr}^{\text{II}} + 2\text{e}^-$  and  $\text{Cr} = \text{Cr}^{\text{III}} + 3\text{e}^-$
- **1/ Potentiel critique de passivation  $E_{c1}$ :** formation of a protective layer containing  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
- **Domaine de passivation  $E_{p1} < E < E_{tp1}$**
- **2/ Pic 2 :** oxydation de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  to  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans le verre
- **Potentiel de transpassivation  $E_{tp1}$ :**  $\text{Cr}^{\text{III}} = \text{Cr}^{\text{VI}} + 3\text{e}^-$
- **3/ Pic de passivation secondaire  $E_{c2}$**  (pption composé  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ )
- **4/ Formation de bulles ( $\text{O}_2$ )**

## Courbes I=f(E) d'un alliage base Ni base chromine formeur à 30 %Cr



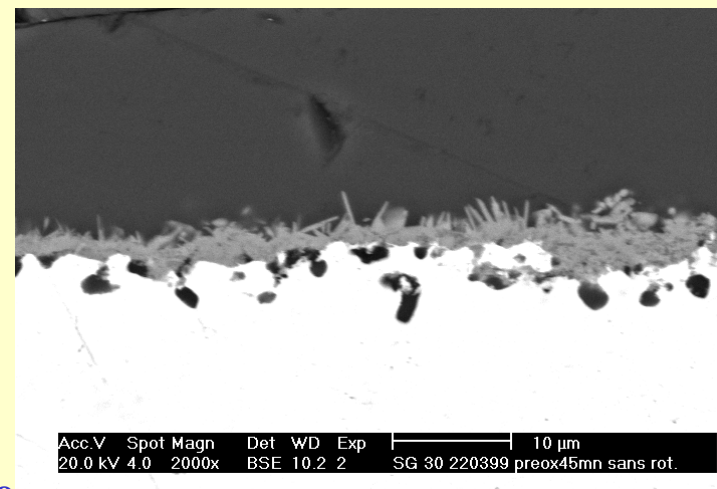
- Influence de la preoxydation
- influence de la rotation de l'électrode

**Ni base Chromia forming alloy immersed in a borosilicate glass at 1050°C**  
**SEM observations after test**

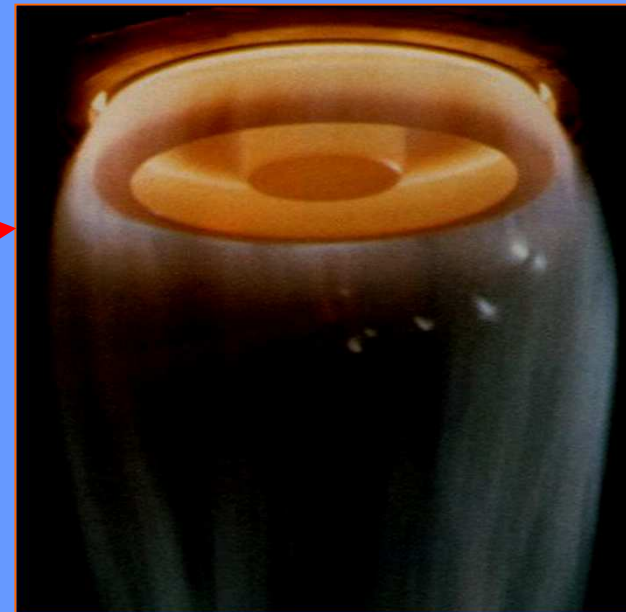
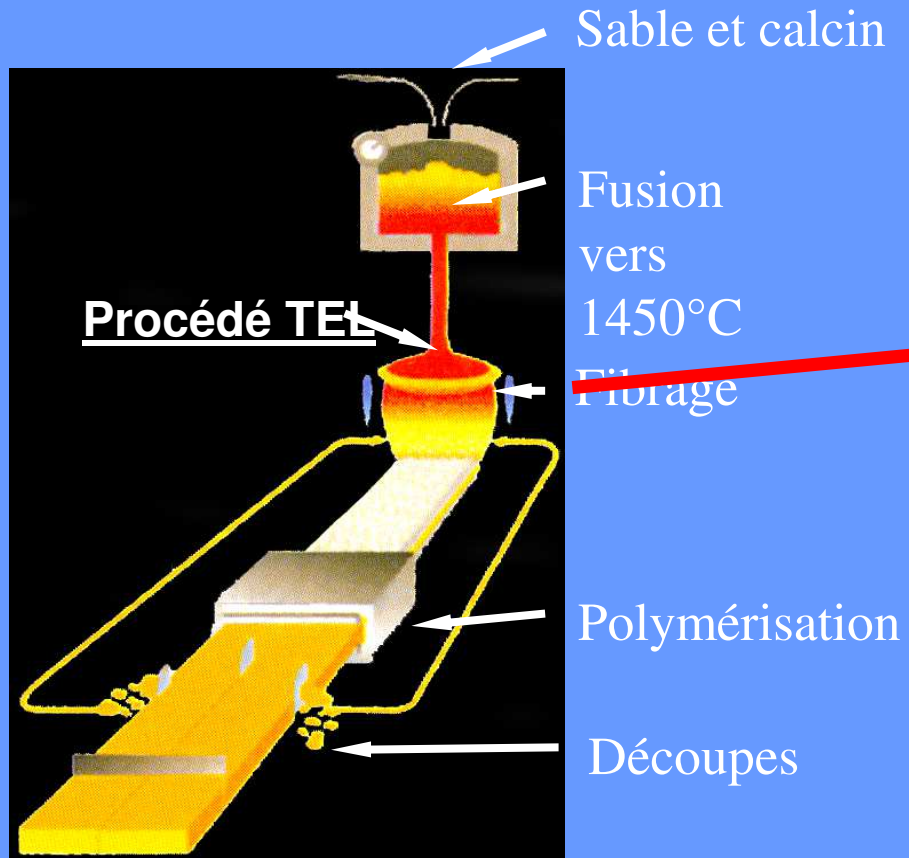


**Immersion 2 hours without preoxidation**  
**Active state**  
**No stable protective oxide and pitting**

**Sample with preoxidation**  
**Immersion 24 hours**  
**Passive state**  
**adherent and protective oxide**



# Fabrication de fibres d'isolation



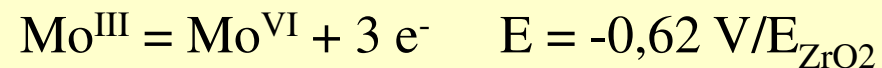
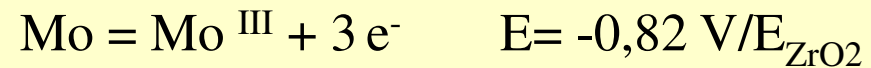
$T \approx 1000^{\circ}\text{C}$

Rotation  $\approx 2000$  tr/min

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

## Corrosion indirecte

### A. Cas de Mo (électrodes)



Réaction possible avec Ni, Co, Pb, Sn, As, Sb, conduisant à des composés métalliques fragiles

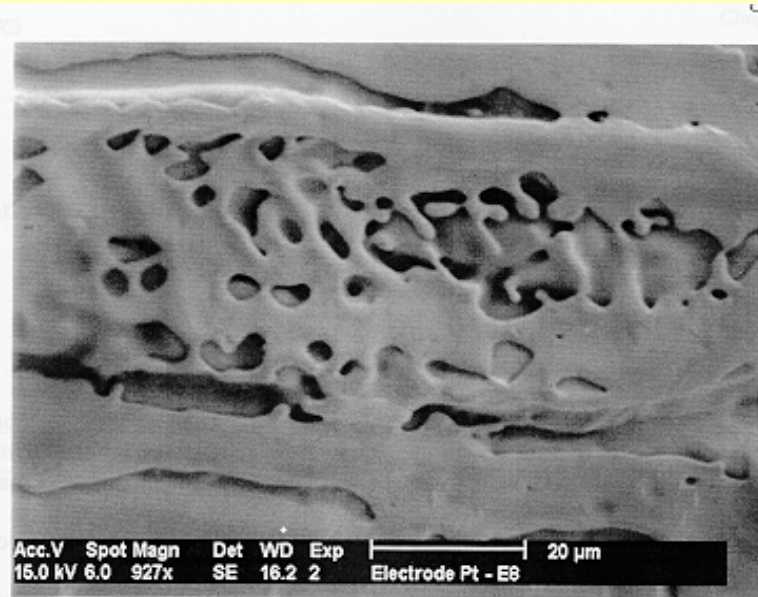
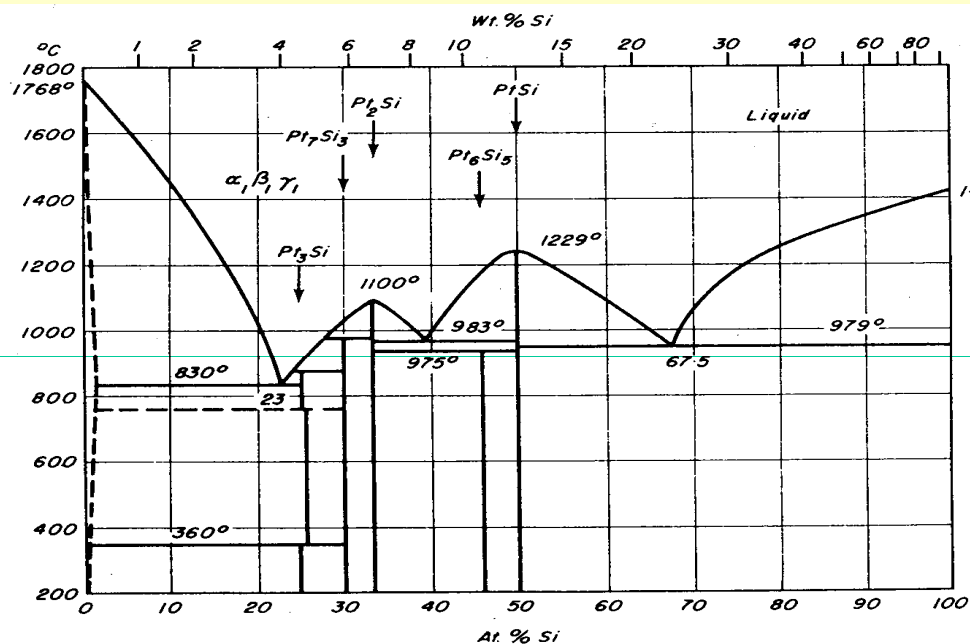


# Corrosion indirecte

## B. Cas de Pt (creusets, agitateurs..)

$\text{Si}^{\text{IV}} + 4\text{e}^- = \text{Si}$  (potentiels cathodiques, réducteurs forts...)

$\text{Si} + \text{Pt} = \text{Pt, Si} \dots\dots$



# MESURE DES VITESSES DE CORROSION DANS LE VERRE FONDU ET PREDICTION DES DUREES DE VIE DES MATERIAUX

-Tests d'immersion (statiques, en fours, doigt tournant..): réfractaires, métaux et alliages

-Tests électrochimiques: matériaux conducteurs électriques (essentiellement métaux et alliages)

## Mesure de la Résistance de Polarisation

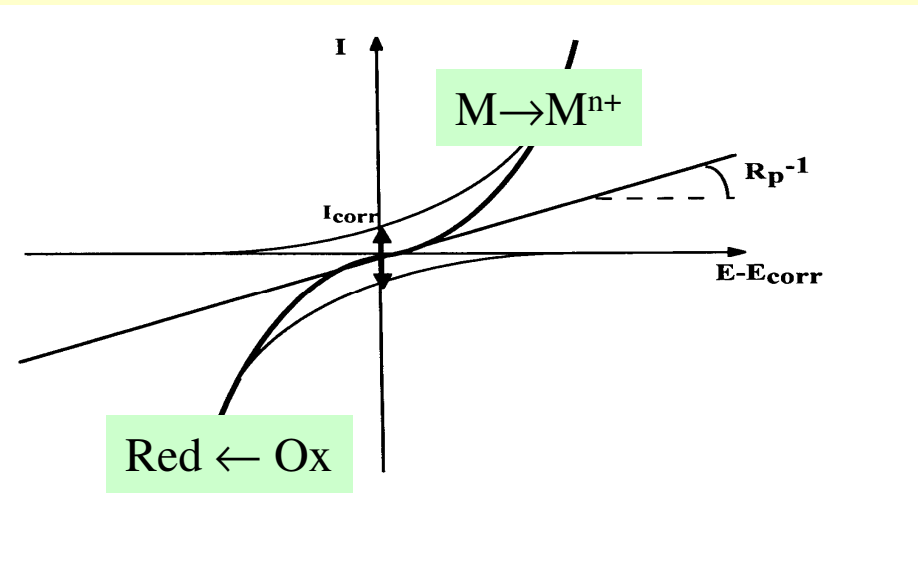
$$R_p = \frac{dE}{dI} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{1}{I_{corr}}$$

$R_p$  : résistance de polarisation  
 $b_a, b_c$  : coefficients de Tafel

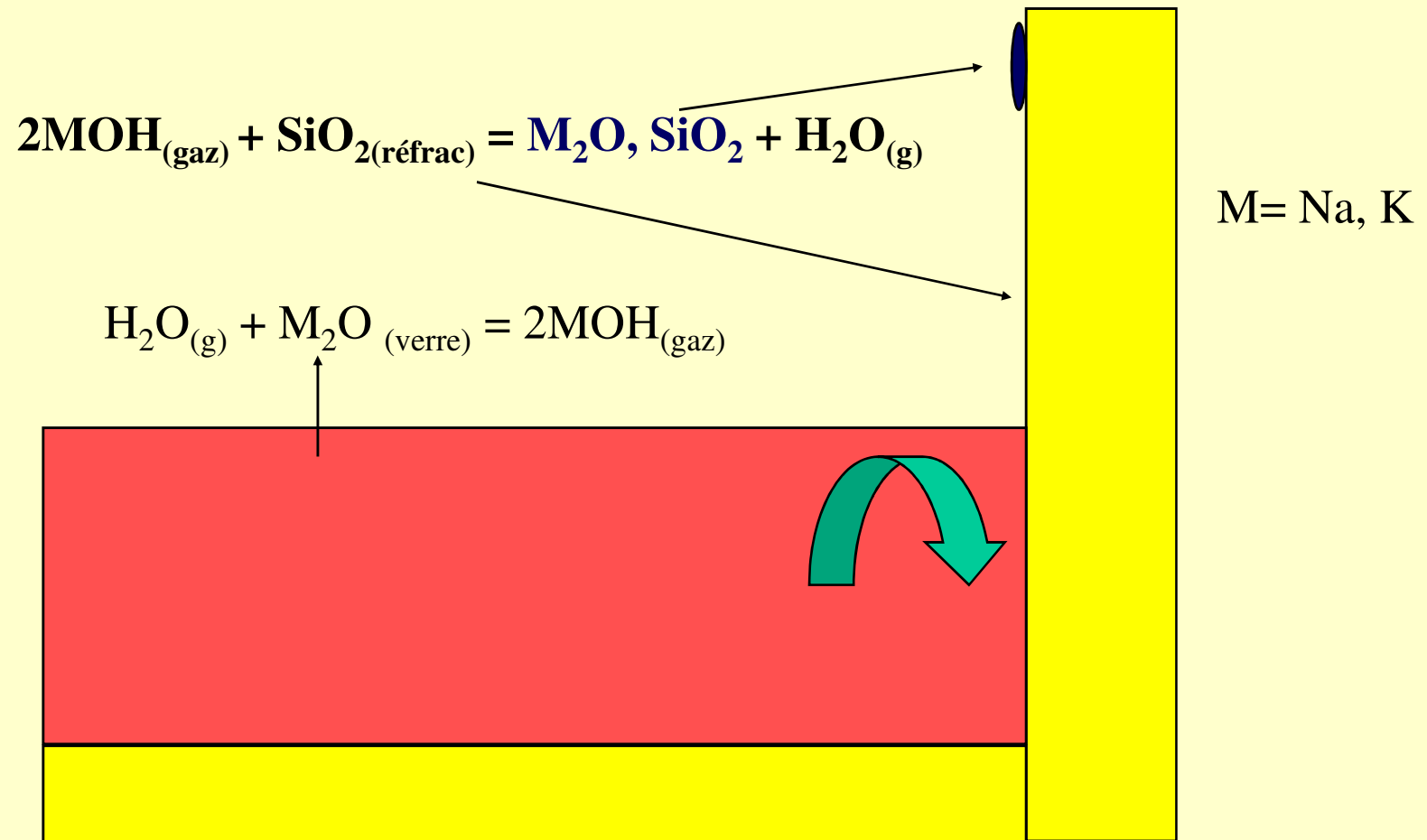
$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \text{ et } B = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)}$$

$$b_c = \frac{2,3 RT}{(1 - \alpha) nF} \quad b_a = \frac{2,3 RT}{\alpha nF}$$

With  $\alpha = 0,5$  and  $n = 1$   
then  $b_c = 545 \text{ mV/décade}$



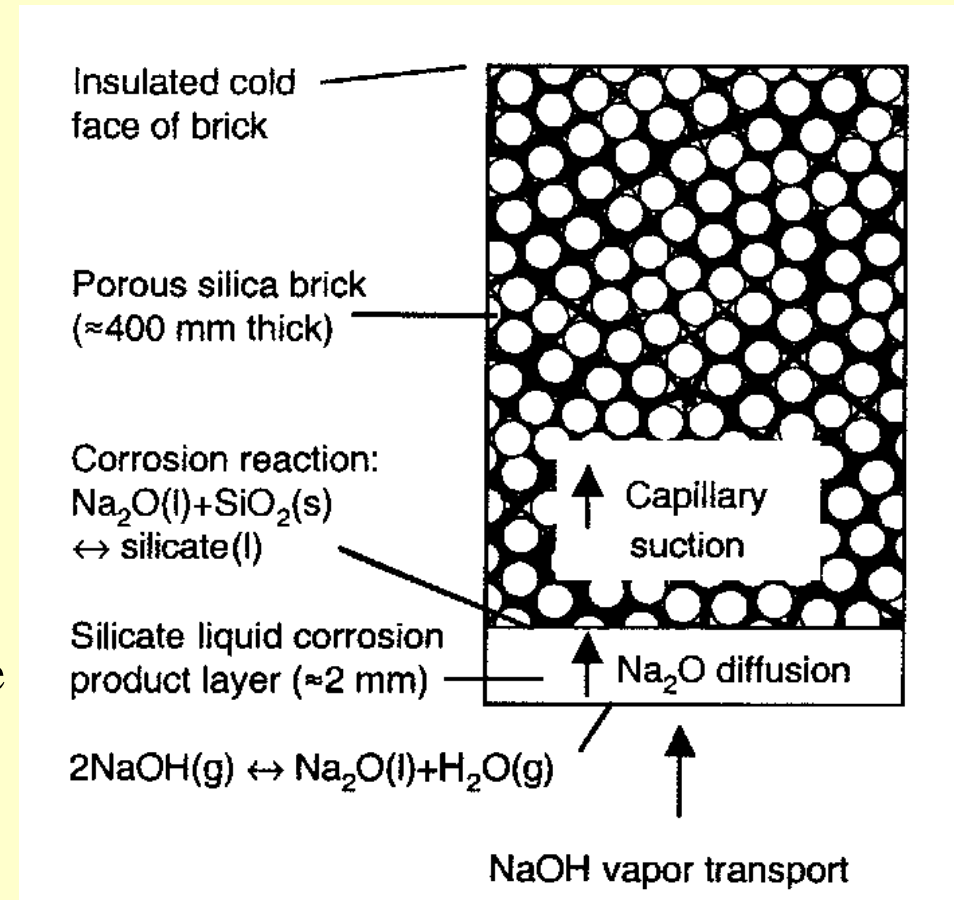
## II. CORROSION PAR LES GAZ EN PRESENCE DE PHASES CONDENSEES



## Contrôle cinétique:

- transport de NaOH en phase gazeuse
- transport de Na dans la phase liquide superficielle
- réaction interfaciale Silice/liquide
- diffusion de  $\text{NaOH}_{(g)}$  à travers les pores

Importance des gradients de T (la phase vitreuse migre vers les parties froides)



## Deux types de dégradation observés dans les fours de grandes dimensions (réfractaires siliceux):

-corrosion frontale « **frontface** »

-Attaque des joints « **ratholing** » (=> corrosion jusque dans les régions plus « froides »)

Gros problème dans les **fours alimentés par l'air jusque dans les années 60** à partir desquelles les réfractaires couronne ont été isolés

=>  $V_{\text{corr}}$  « front face » diminue suffisamment pour que la durée de vie des fours dépasse 10 ans

**Technologie « Oxyfuel »** à partir 1980-1990 => la corrosion des réfractaires siliceux redevient un problème (augmentation de la  $V_{\text{corr}}$  d'un facteur 2 lié à  $O_2$ , durée de vie ramenée à 5 ans et corrosion « frontface » plutôt que « ratholing »)

Nécessaire de modéliser et de faire prédiction à partir expériences de courte durée

## Mesures des concentrations en NaOH gaz (Faber et Beerkens, 1998)

**Pour sodocalcique de même compo:**

50 à 60 ppm combustion air

140 à 200 ppm Oxyfuel

**Oxyfuel avec verre à 16% Na<sub>2</sub>O:**

220 à 260 ppm

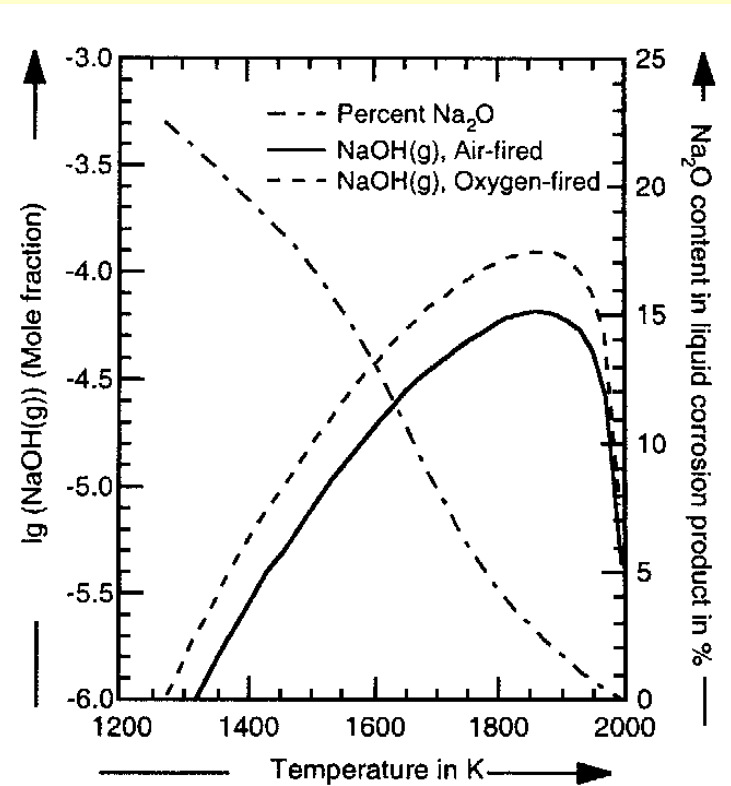


Figure 2. Mole fraction of NaOH(g) in equilibrium with silica as a function of temperature under oxy-fuel and air-fuel conditions. In both cases, O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mole ratio = 2.05. Also shown is the equilibrium concentration of Na<sub>2</sub>O dissolved in the liquid-phase corrosion product as a function of temperature. Data are taken from Allendorf and Spear [16].

## **Travaux récents de Nilson et al (Sandia Labs, Livermore CA) en 2003:**

Méthodes de calcul type dynamique des fluides pour simuler les processus de combustion en 3D, montrent que dans le cas des réfractaires siliceux basse densité, les seuls processus limitants possibles sont:

- le transport de MOH dans la couche limite proche du réfractaire
- La réaction chimique à la surface de la silice

# En perspective....

- Evolution des fours verriers: diminution des rejets  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , ..
- Evolution des compositions de verre (environnement, propriétés intrinsèques, process particuliers..)
- **MATERIAUX ADAPTES ???**