



MECANISMES DE CORROSION D'ELEMENTS METALLIQUES PAR LE VERRE FONDU

Renaud PODOR*, Christophe RAPIN
Nicolas DAVID et Patrice BERTHOD

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral
Université Henri Poincaré - Nancy I

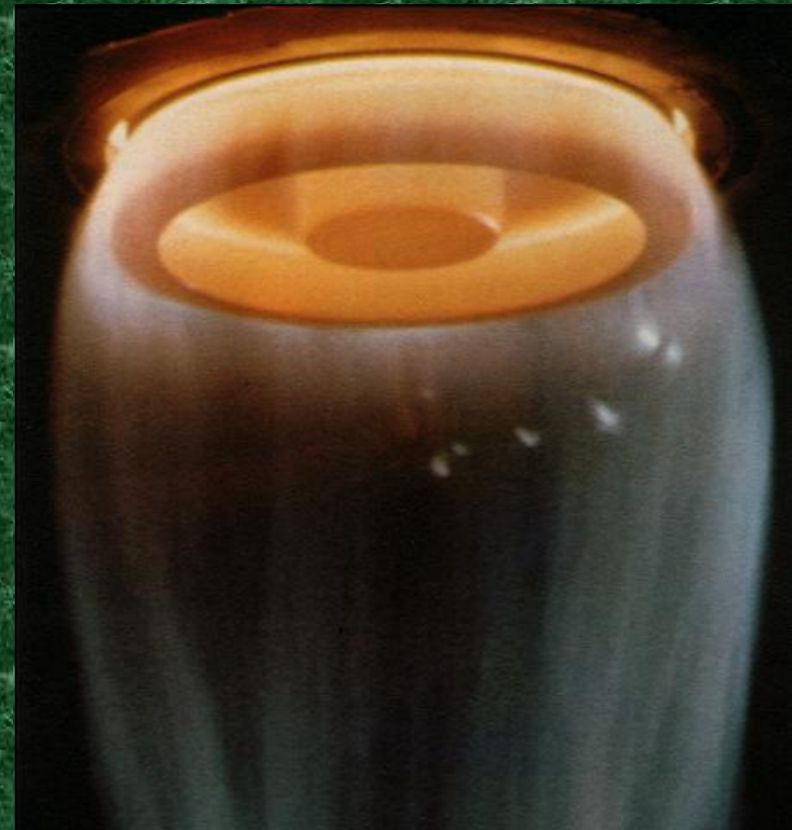
INTRODUCTION

⇒ Utilisation de matériaux métalliques pour application à haute température

⇒ Avantages de l'utilisation des matériaux métalliques par rapport aux céramiques

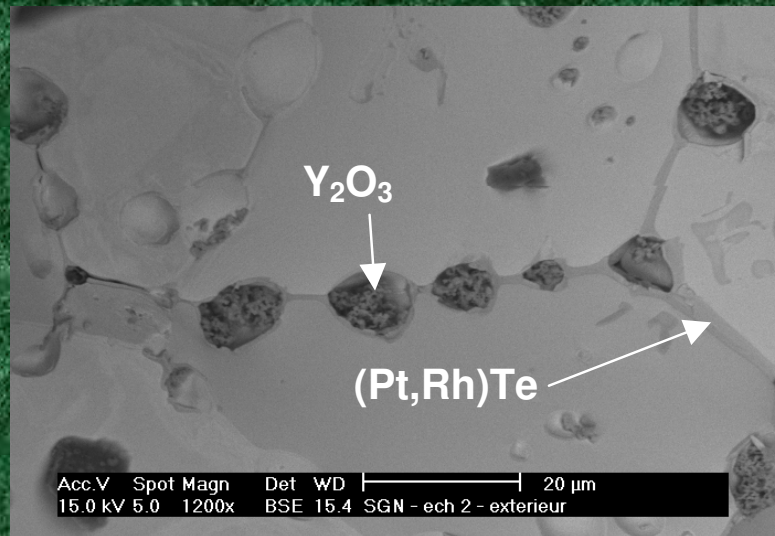
⇒ Mise en œuvre plus aisée
(coulée, usinage, ...)

⇒ Propriétés mécaniques
(plasticité, ...)



INTRODUCTION

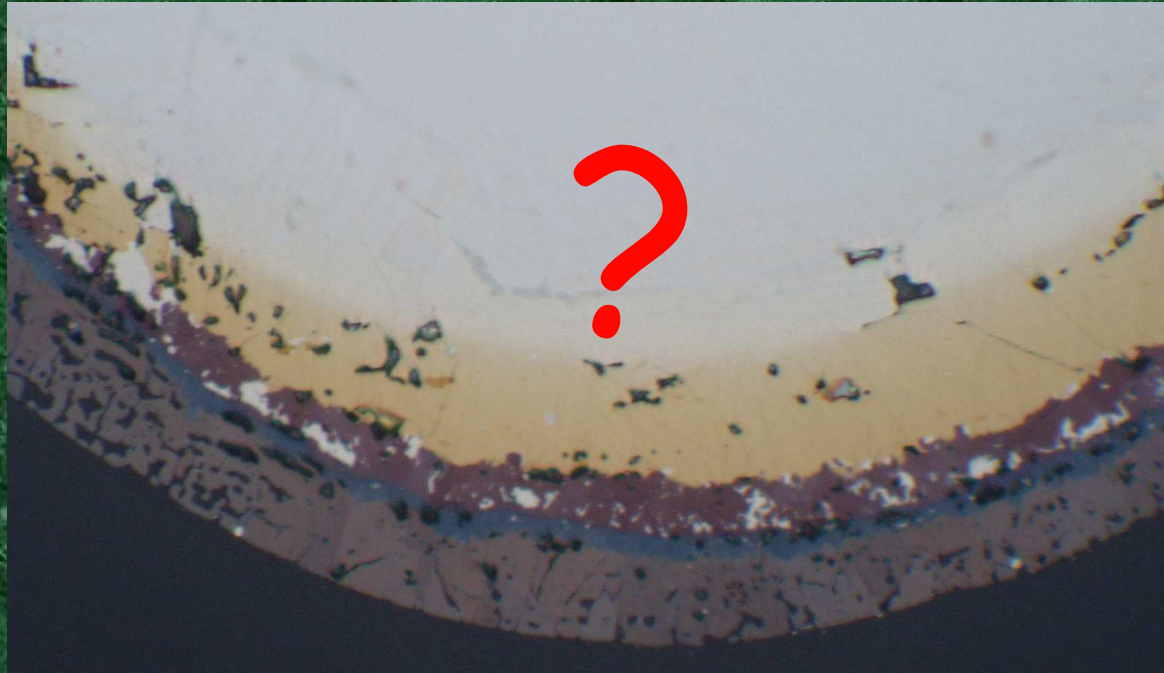
- ⇨ Inconvénients de l'utilisation de matériaux métalliques pour application à haute température
- ⇨ Exemple de corrosion de métaux par le verre fondu
 - ⇨ Pt dans un verre contenant du Te^{IV} -en condition réductrices



- ⇨ décohésion du matériau
- ⇨ réactions rédox

PROBLEMATIQUE

⇒ Observer les couches de corrosion



⇒ Comprendre les mécanismes de corrosion

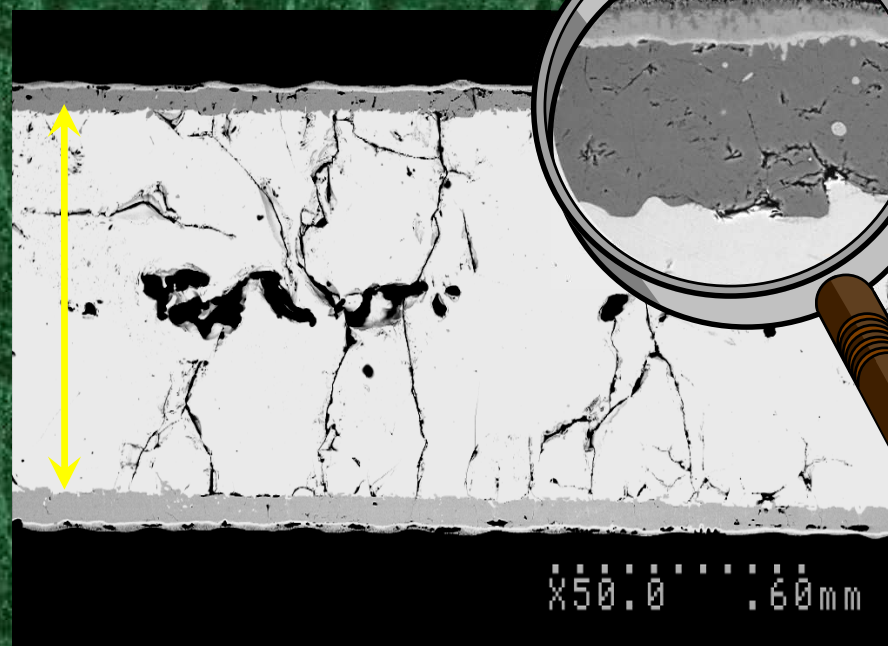
⇒ Prévoir la formation des couches de corrosion

⇒ Exemples de Ti, Zr, Nb et Ta dans le verre

PROCEDURE EXPERIMENTALE

- ⇒ Immersion des échantillons dans le verre fondu (durée d'immersion, température, composition du verre)
- ⇒ Détermination des vitesses de corrosion et des morphologies d'interfaces verre/métal

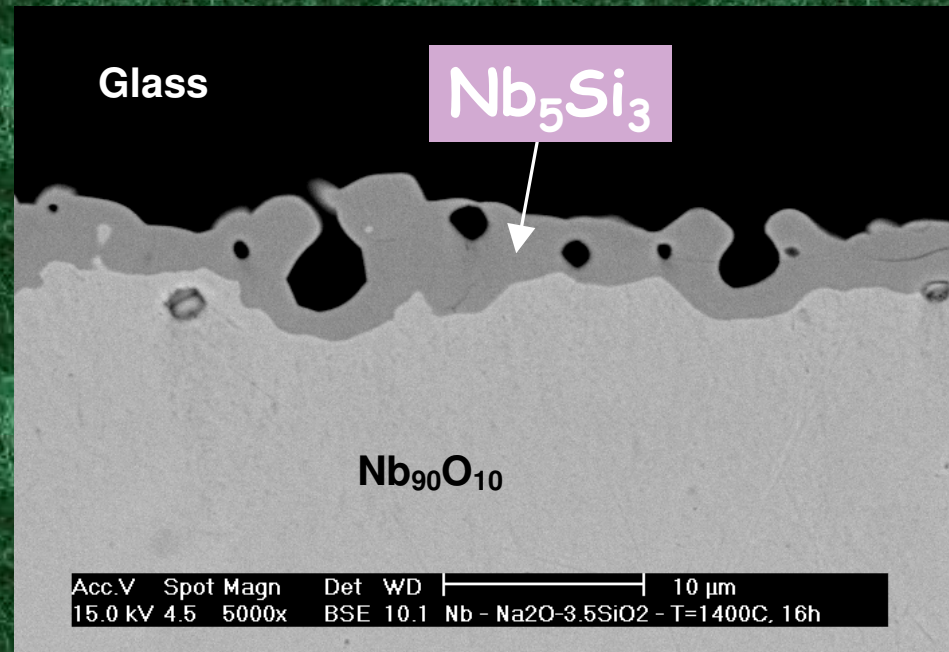
⇒ Mesures directes des épaisseurs de substrat (microscopie optique, MEB)



⇒ Morphologies des couches de corrosion (MEB)

⇒ Détermination des compositions des couches de corrosion et du substrat (MSE)

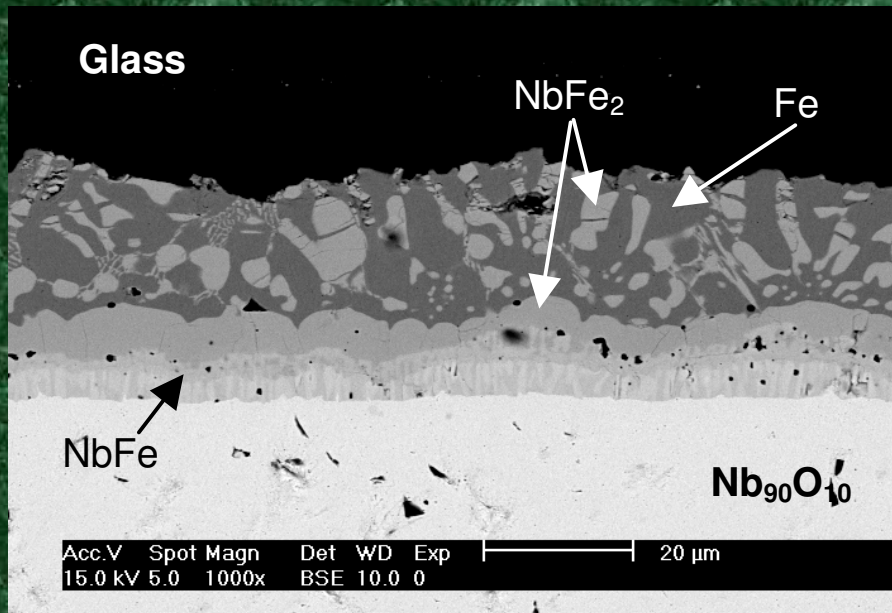
RESULTATS - verre $\text{Na}_2\text{O}-3.5\text{SiO}_2$



⇒ $T=1400^\circ\text{C}$, $t=16\text{hrs}$

- ⇒ La formation de la couche de corrosion correspond à une réaction redox entre les couples $\text{Nb}^{\text{II}}/\text{Nb}^0$ et $\text{Si}^{\text{IV}}/\text{Si}^0$
- ⇒ Le silicium diffuse à travers le Nb pour former Nb_5Si_3

RESULTATS - Nb dans le verre au fer



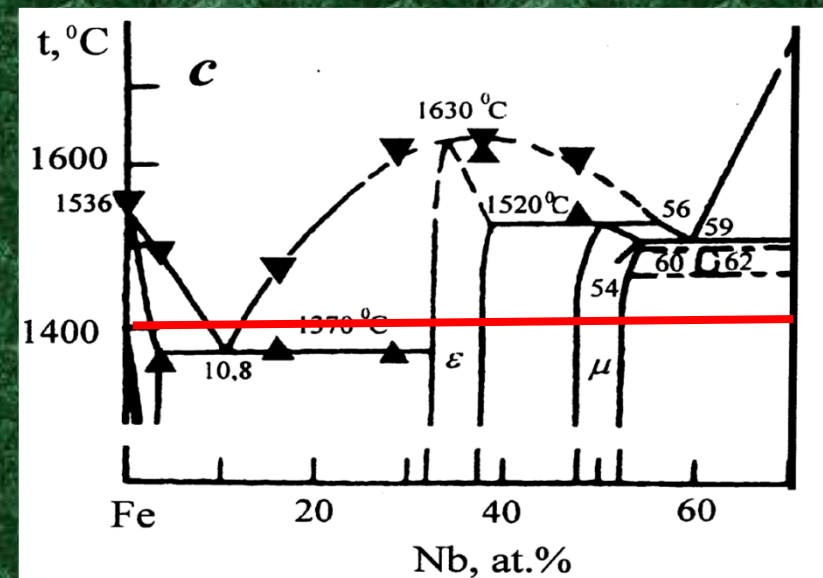
⇒ T=1400°C, t=2hrs

⇒ Les couples redox impliqués sont:



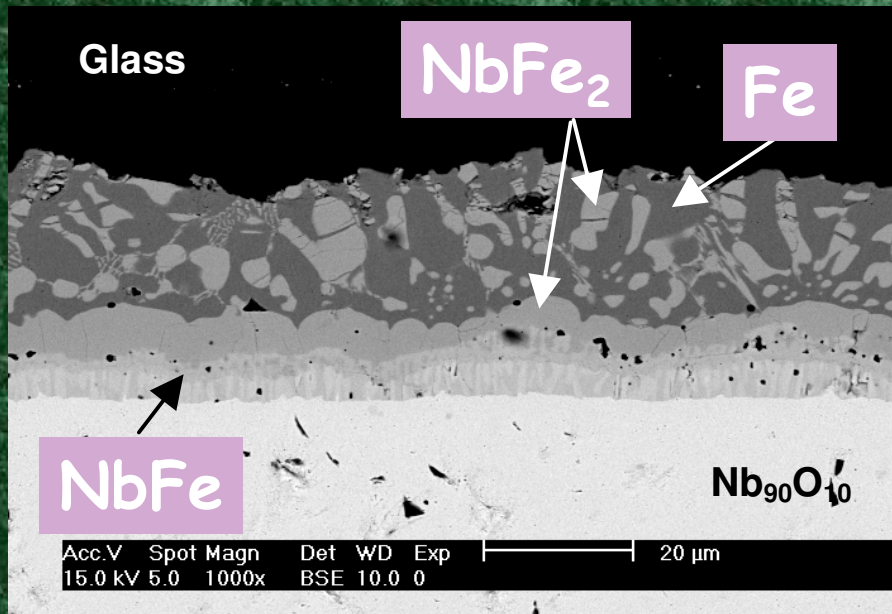
⇒ La succession des couches correspond au diagramme de phases Nb-Fe.

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



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

RESULTATS - Nb dans le verre au fer



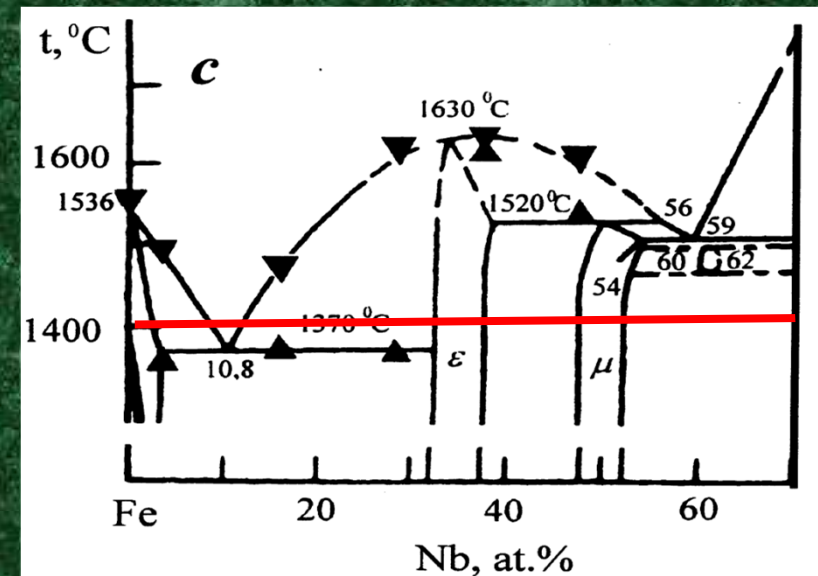
⇒ T=1400°C, t=2hrs

⇒ Les couples redox impliqués sont:



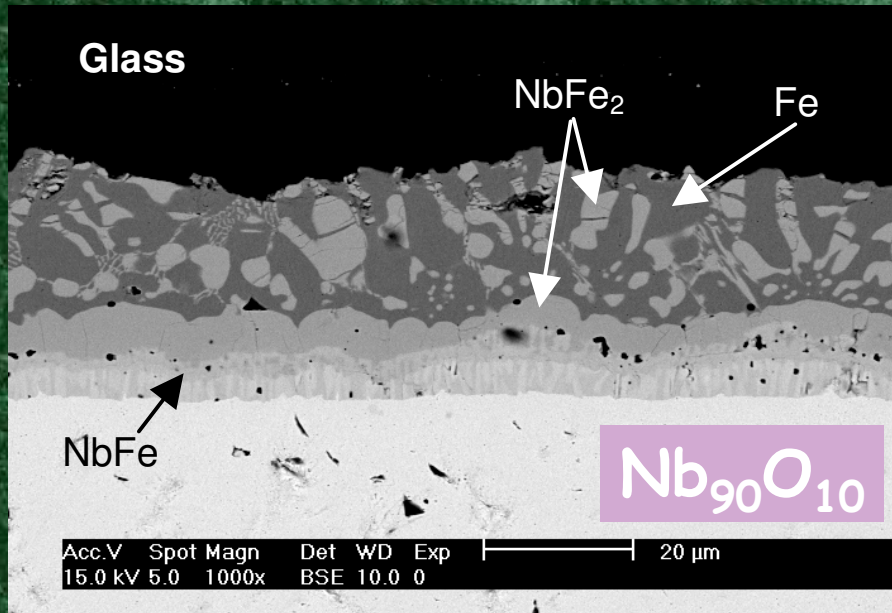
⇒ La succession des couches correspond au diagramme de phases Nb-Fe.

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



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

RESULTATS - Nb dans le verre au fer



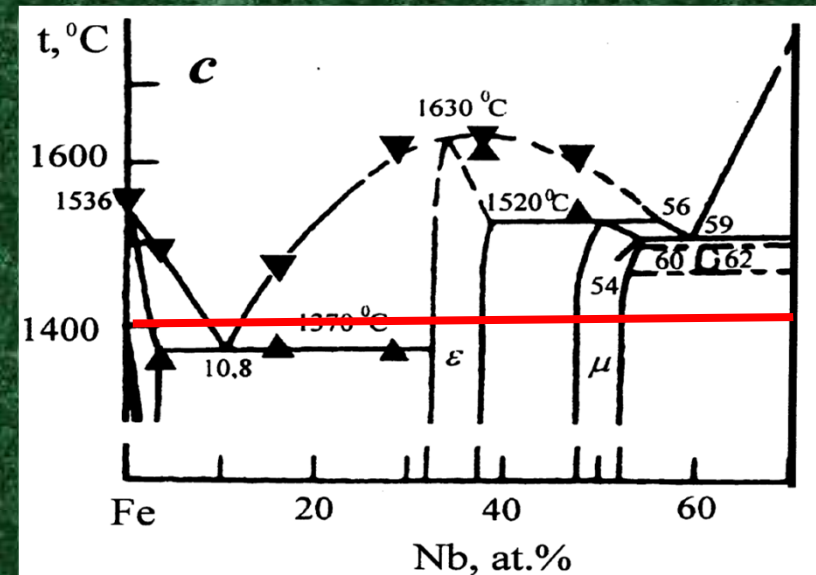
⇒ T=1400°C, t=2hrs

⇒ Les couples redox impliqués sont:



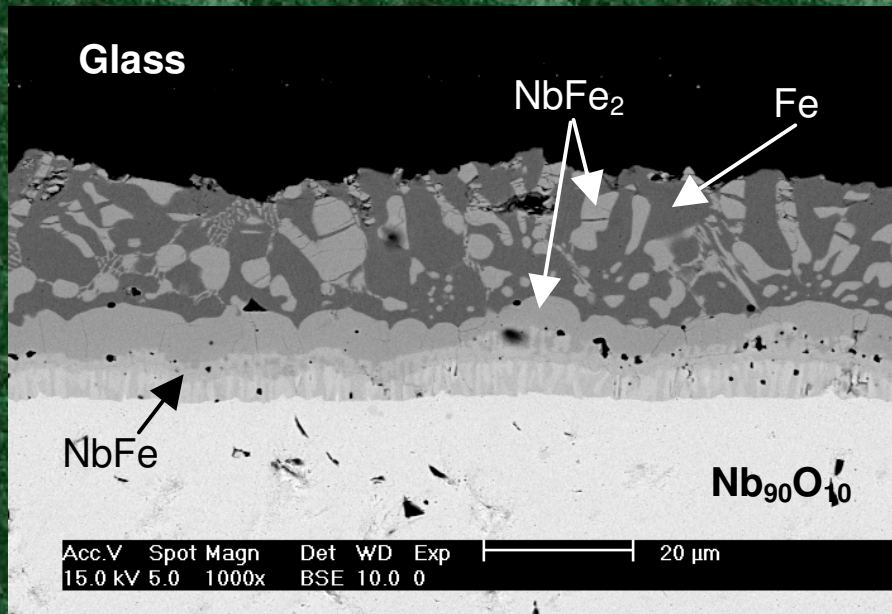
⇒ La succession des couches correspond au diagramme de phases Nb-Fe.

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



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

RESULTATS - Nb dans le verre au fer



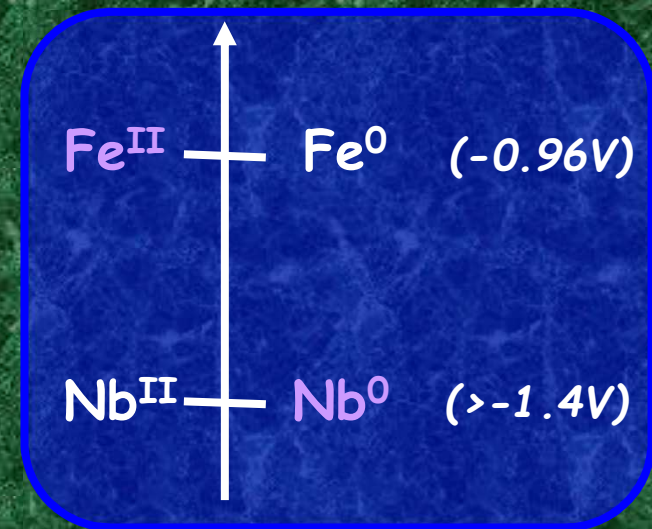
⇒ T=1400°C, t=2hrs

⇒ Les couples redox impliqués sont:

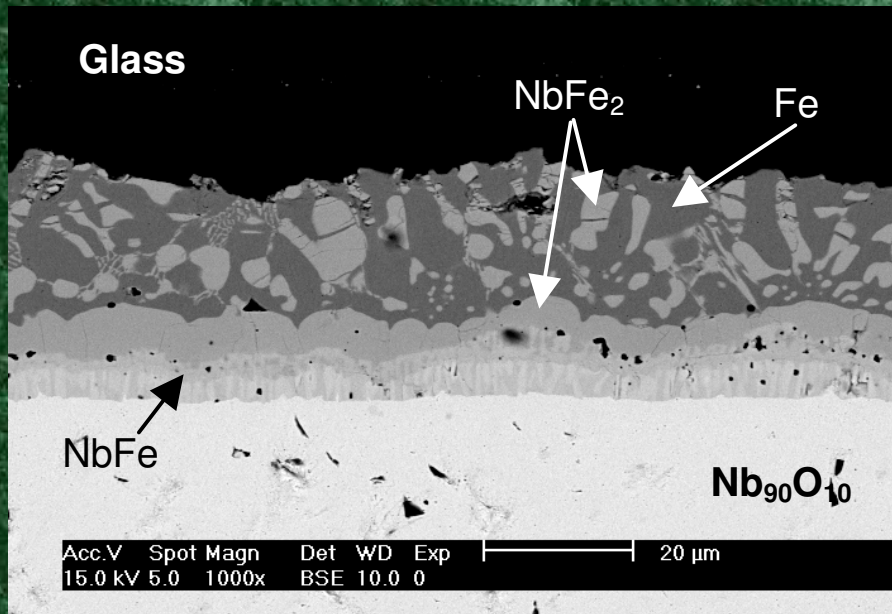


⇒ La succession des couches correspond au diagramme de phases Nb-Fe.

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



RESULTATS - Nb dans le verre au fer



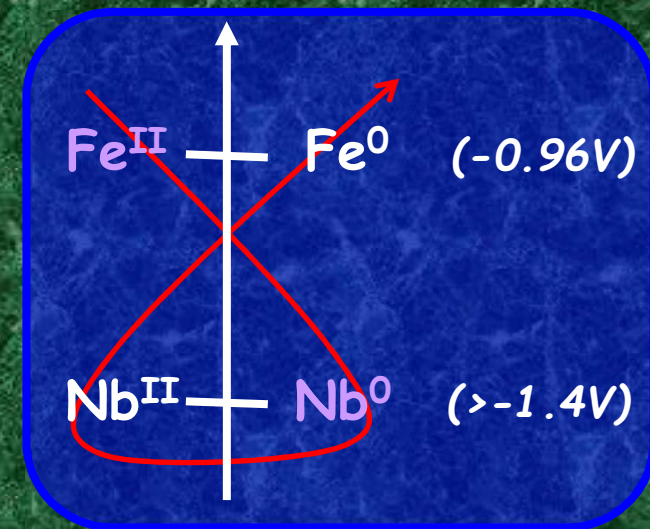
- ⇒ Appauvrissement du verre en fer
- ⇒ Formation de couches complexes
- ⇒ Oxydation du substrat en NbO_x

⇒ T=1400°C, t=2hrs

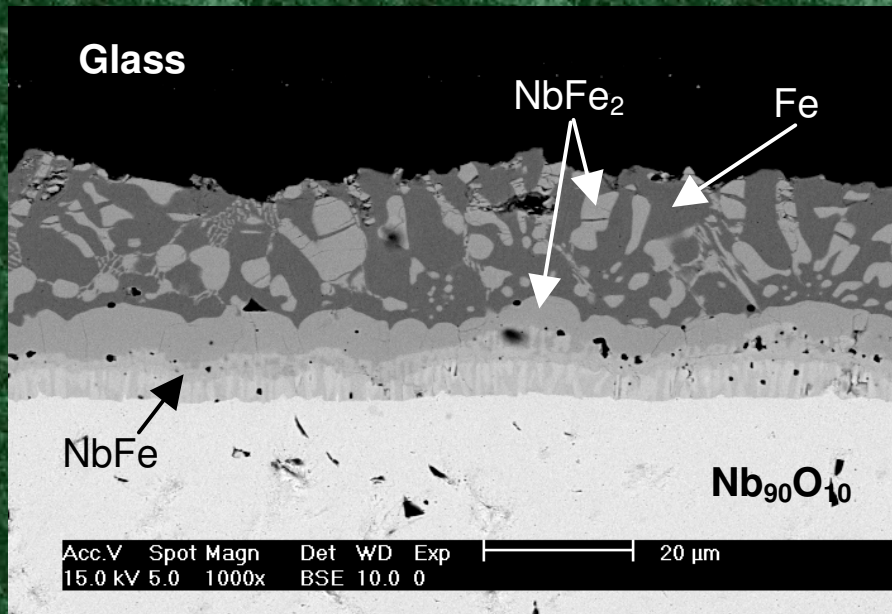
⇒ Les couples redox impliqués sont:



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



RESULTATS - Verre au fer



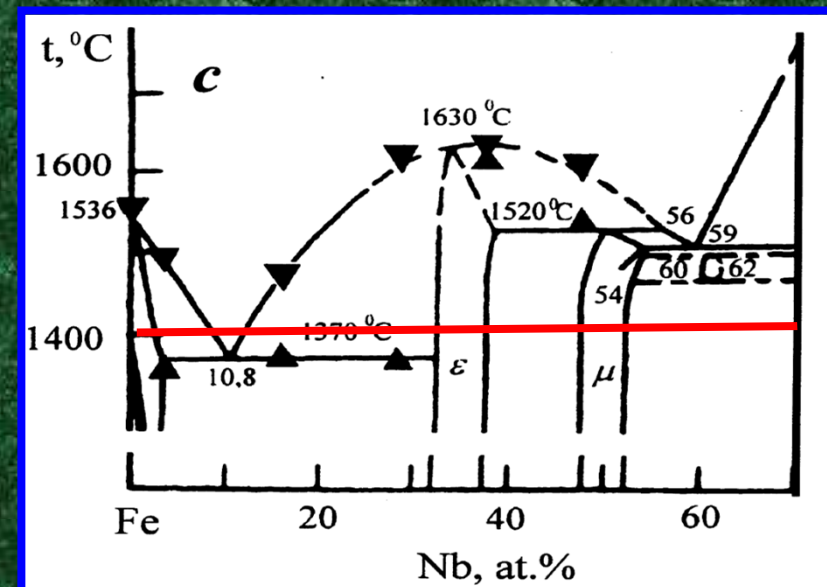
⇒ T=1400°C, t=2hrs

⇒ Les couples redox impliqués sont:



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

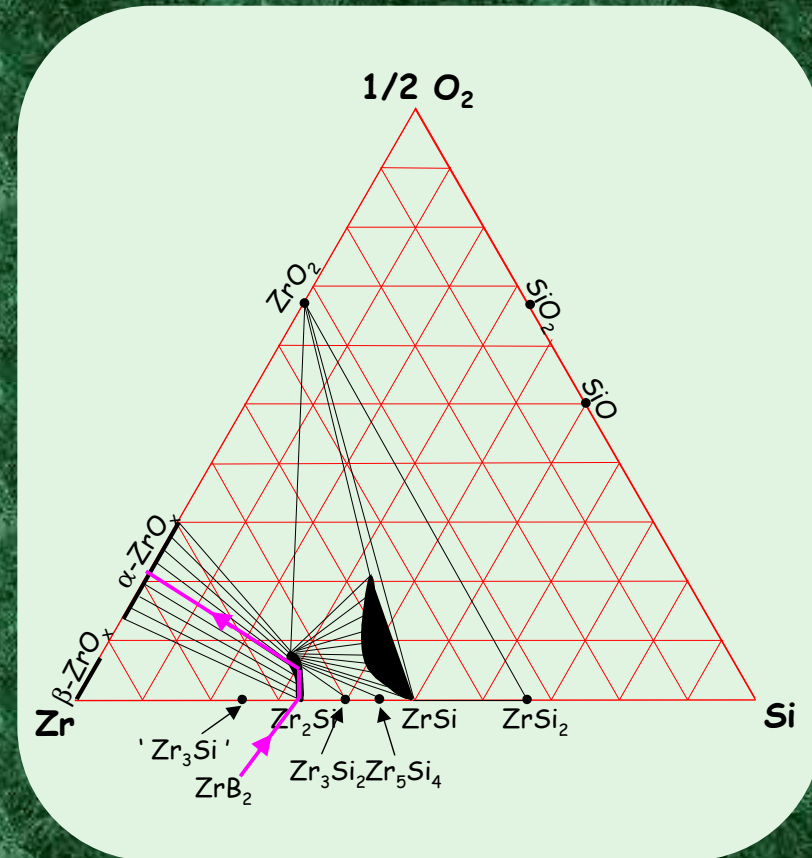
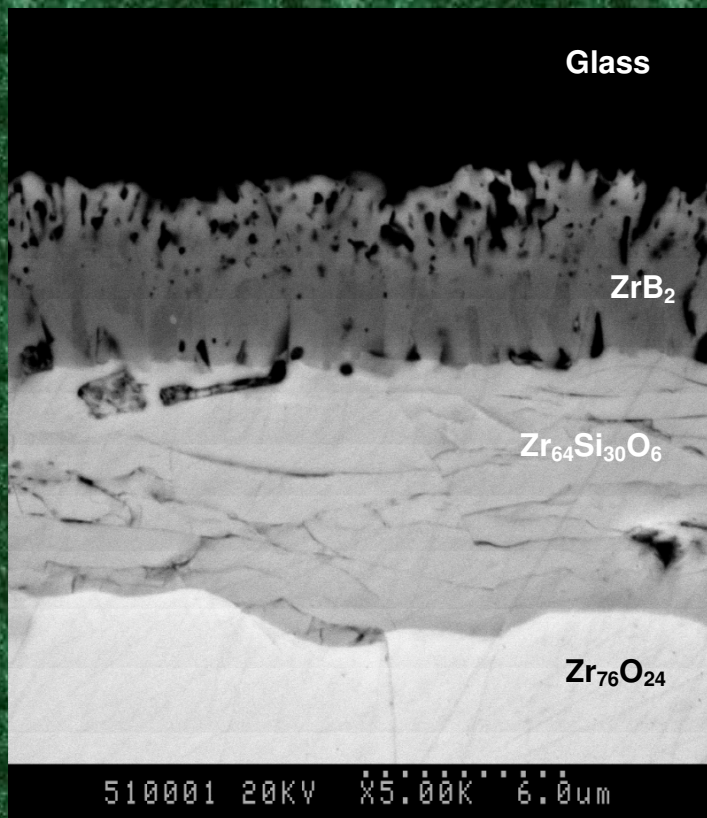
- ⇒ Appauvrissement du verre en fer
- ⇒ Formation de couches complexes
- ⇒ Oxydation du substrat en NbO_x



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

RESULTATS - Zr dans le verre au fer

⇒ t = 0,5 heure

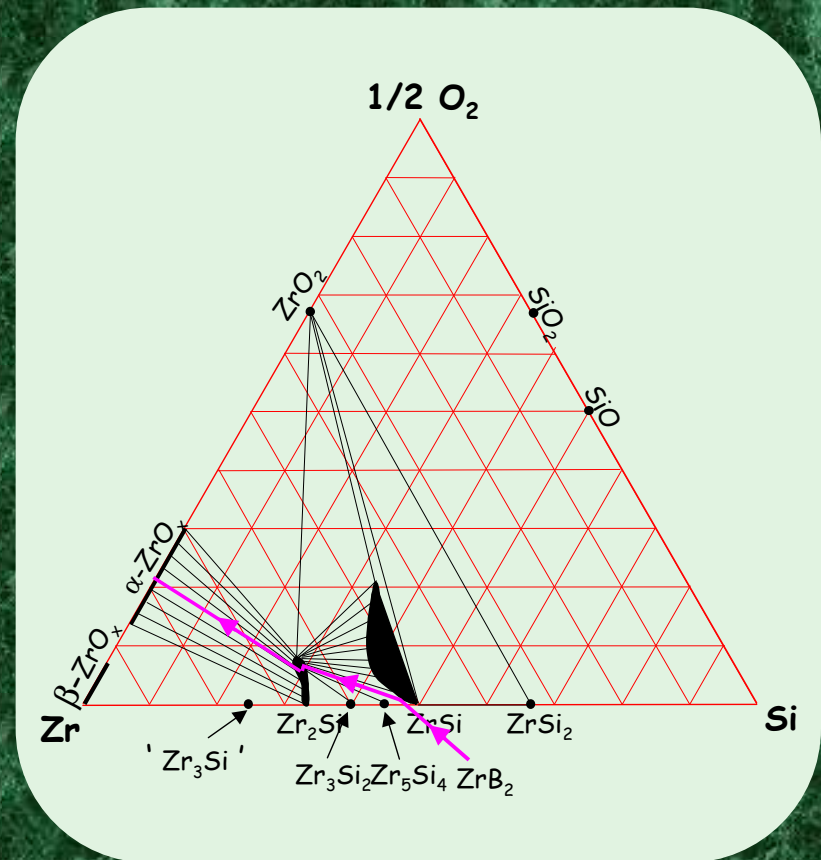
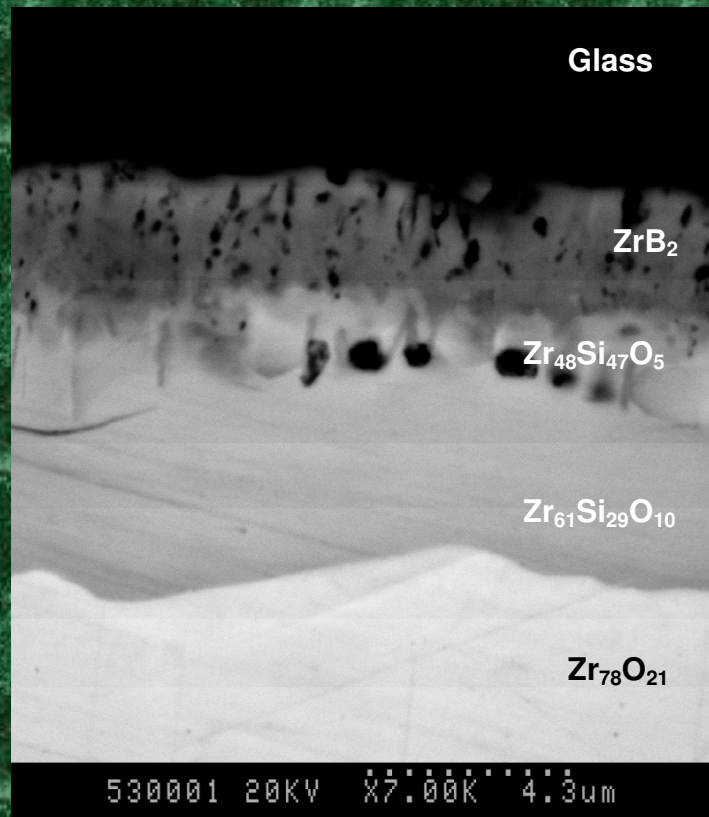


⇒ Le fer précipite à $500\mu m$ du substrat.

⇒ Systèmes rédox : Zr^{IV}/Zr^0 , Fe^{II}/Fe^0 , Si^{IV}/Si^0
et B^{III}/B^0

RESULTATS - Zr dans le verre au fer

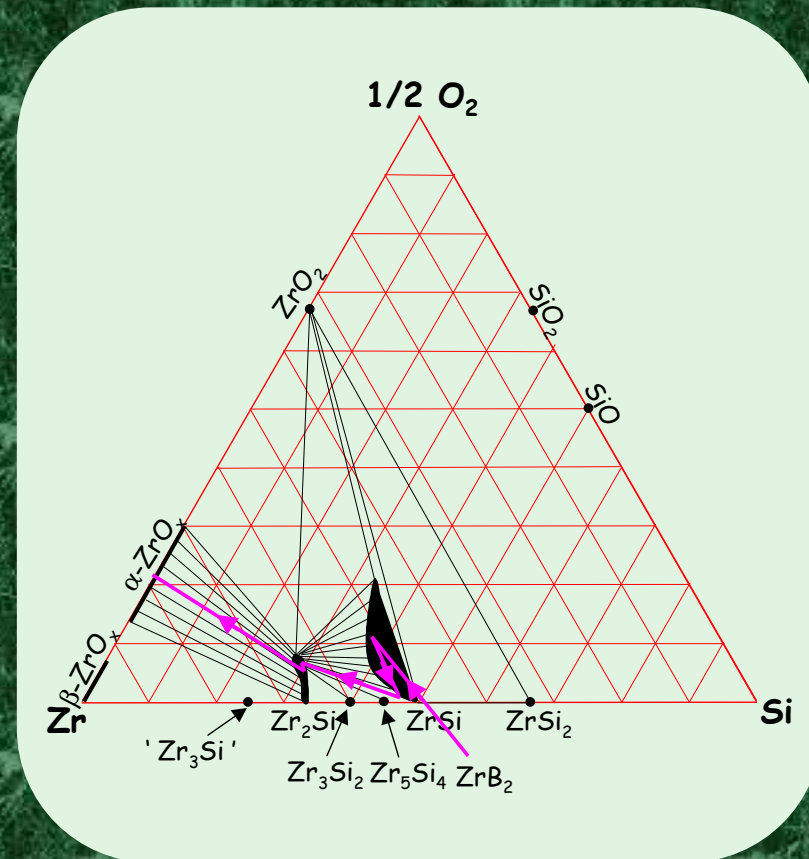
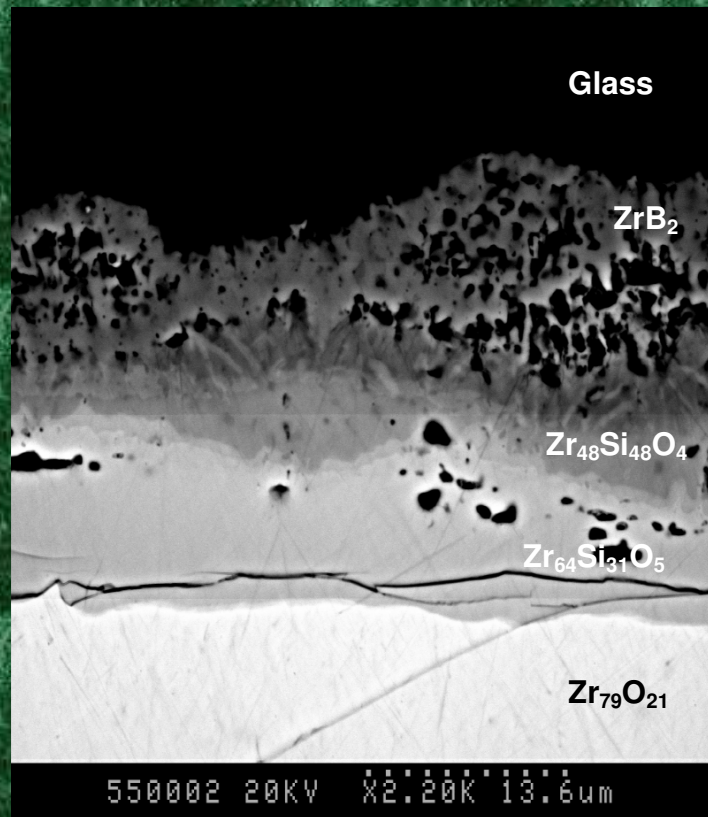
⇒ t = 1 heure



⇒ Enrichissement des couches de corrosion en Si, B et O.

RESULTATS - Zr dans le verre au fer

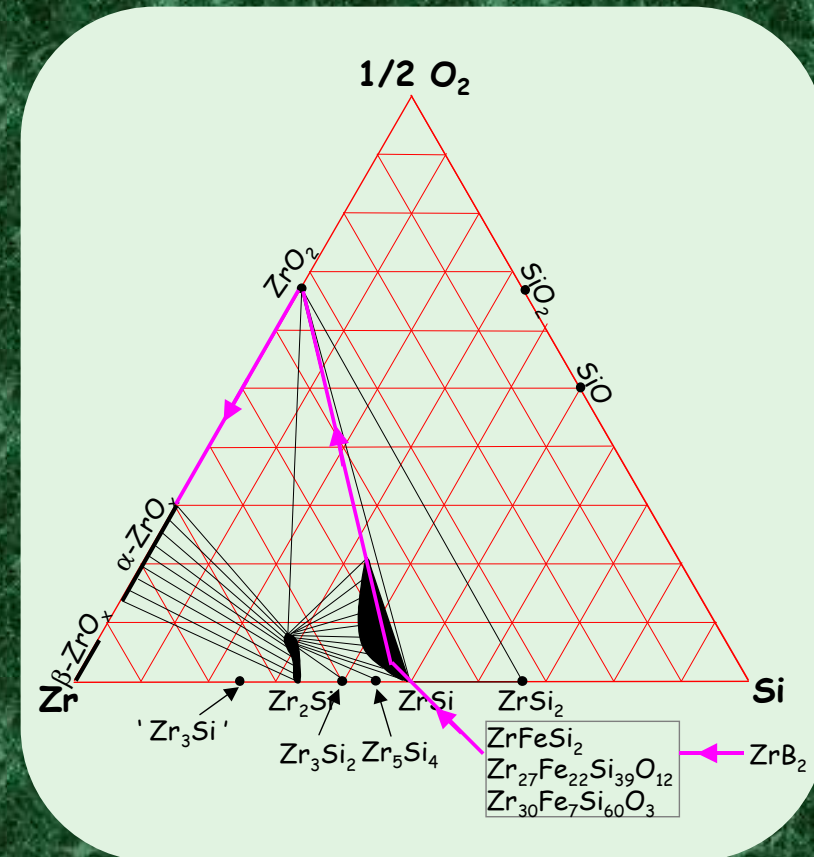
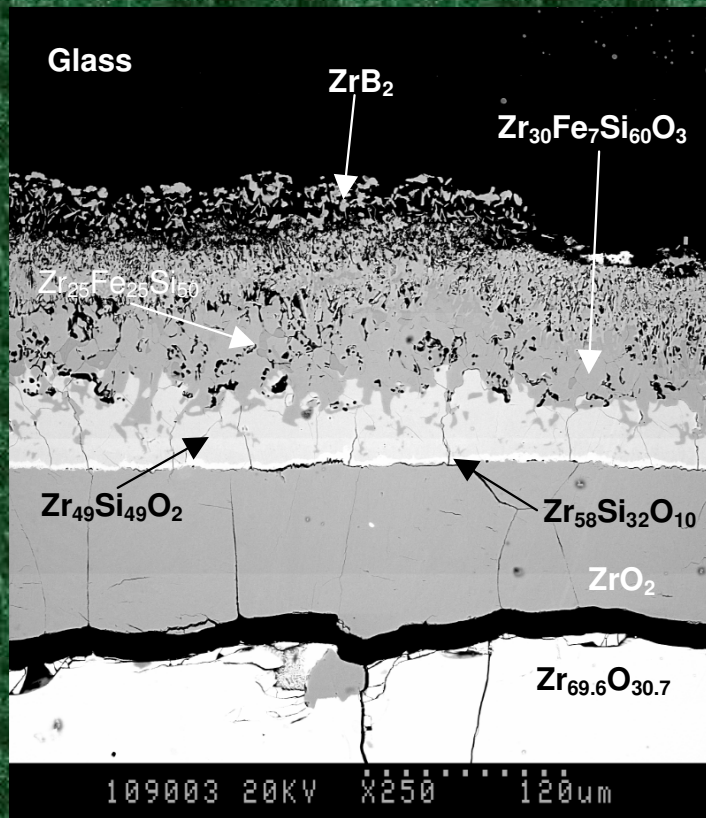
⇒ t = 2 heures



⇒ Enrichissement des couches de corrosion en Si, B et O.

RESULTATS - Zr dans le verre au fer

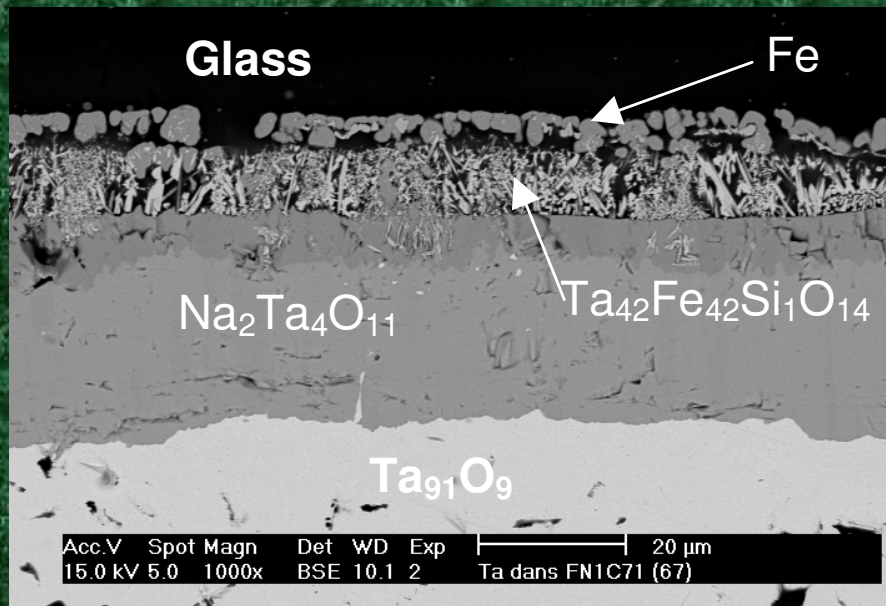
⇒ t = 13 heures



- ⇒ Sédimentation des nodules de fer qui coalescent
- ⇒ Enrichissement des couches de corrosion en Fe.

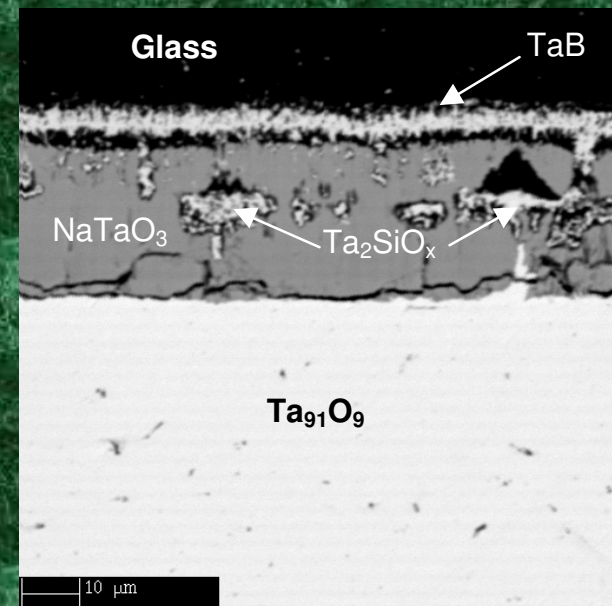
RESULTATS

Ta dans le verre au fer



- ⇒ Réaction entre les couples $\text{Ta}^{\text{V}}/\text{Ta}^0$ et $\text{Fe}^{\text{V}}/\text{Fe}^0$
- ⇒ Réaction de l'oxyde Ta_2O_5 avec Na_2O (verre)

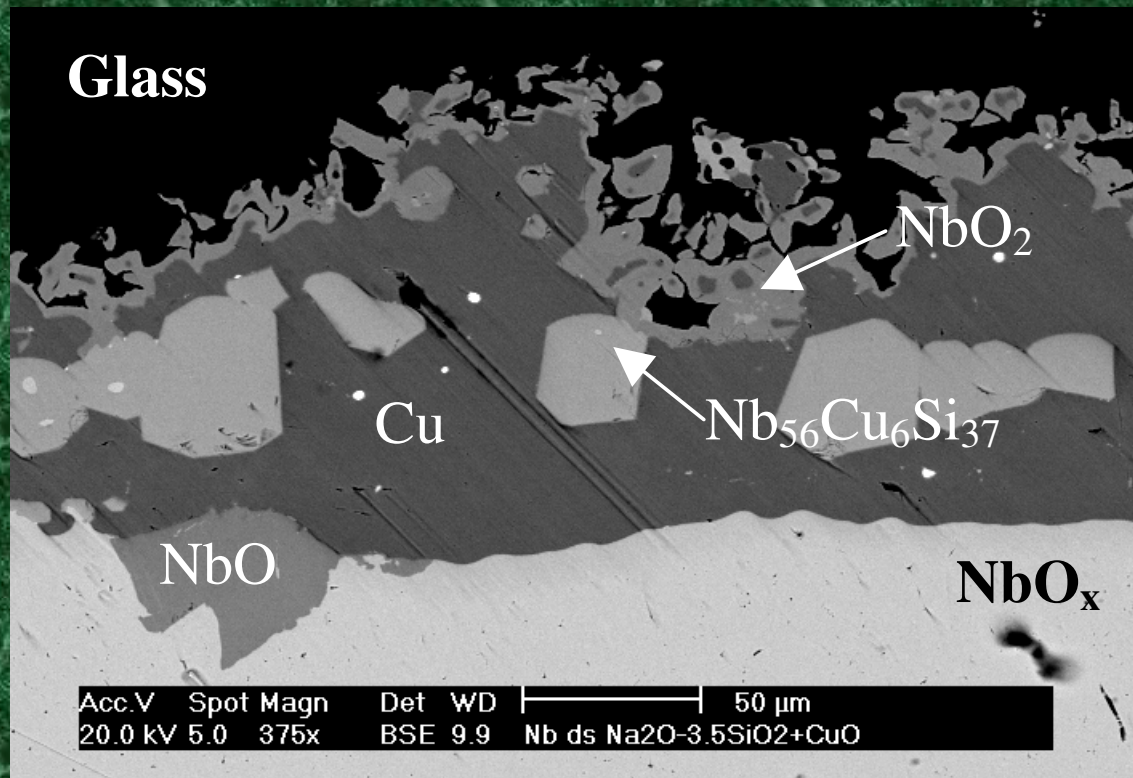
Ta dans le verre borosilicaté



- ⇒ Réaction entre les couples $\text{Ta}^{\text{V}}/\text{Ta}^0$ et $\text{B}^{\text{III}}/\text{B}^0$
- ⇒ Réaction de l'oxyde Ta_2O_5 avec Na_2O (verre)

RESULTATS - Influence de la composition du verre

⇒ Corrosion de Nb par $\text{Na}_2\text{O}-3.5\text{SiO}_2 + 5\%$ poids Cu_2O



⇒ Le potentiel redox du couple $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ est de -0.41V

⇒ Les phases formées sont en accord avec les résultats précédents.

DISCUSSION - Mécanisme général de corrosion

⇒ La corrosion des métaux par le verre fondu peut être décrite comme un processus multi-élémentaire.

① Le substrat métallique est oxydé par l'oxygène dissous dans le verre

- ⇒ La réaction rédox implique les systèmes M^{m+}/M^0 et O_2/O^{2-}
- ⇒ Le rédox du verre augmente autour de la pièce métallique.
- ⇒ Les produits de corrosion se forment (oxydes) et se dissolvent partiellement dans le verre

DISCUSSION - Mécanisme général de corrosion

② L'augmentation localisée du rédox du verre induit un changement de systèmes oxydants.

⇒ La réaction d'oxydo-réduction implique les systèmes M^{m+}/M^0 et N^{n+}/N^0 (où N est un élément dissous dans le verre)

⇒ le substrat est oxydé et le métal N est formé

⇒ Le métal N peut réagir avec le substrat M selon le diagramme de phases M-N.

DISCUSSION - Mécanisme général de corrosion

③ Influence des éléments dissous dans le verre

- ⇒ Les couples rédox impliqués dans les processus de corrosion peuvent varier en fonction des éléments présents dans le verre
- ⇒ Plusieurs éléments peuvent être réduits simultanément
- ⇒ Les oxydes du verre peuvent réagir avec les oxydes formés par corrosion

□ Modification complète de la morphologie du substrat

- ⇒ le processus de corrosion peut conduire à une dégradation complète de la plaquette métallique

CONCLUSION GENERALE

⇒ Les processus de corrosion des métaux dans le verre fondu peuvent être expliqués en tenant compte des paramètres suivants :

⇒ Connaissance de l'échelle de potentiels

- potentiel initial de la pièce immergée
- espèces stables dans le verre
- oxydes métalliques formés

⇒ Connaissance des diagrammes de phases entre les différents éléments impliqués dans les processus de corrosion

⇒ Réactivité des oxydes avec les éléments du verre