



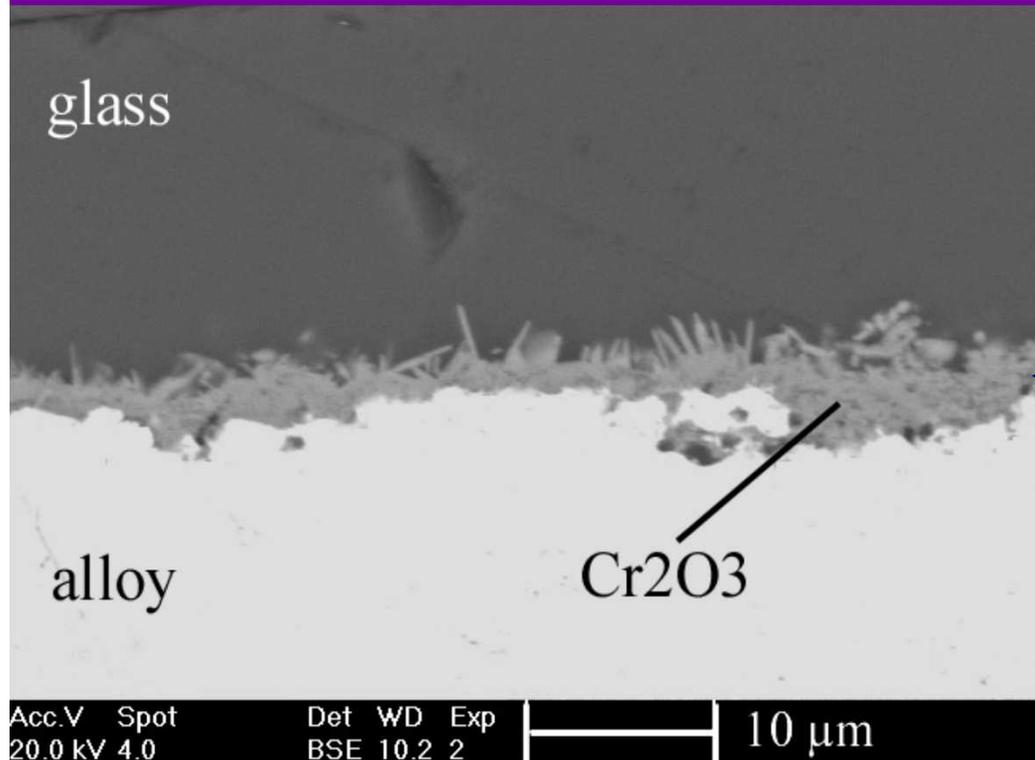
Journée d'étude sur le matériau verre

Détermination de la solubilité de Cr_2O_3 dans les verres: relation avec la résistance à la corrosion des super-alliages chromine-formeurs

S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, P. Berthod, M. Toplis, P. Steinmetz

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM)
Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
(CRPG)*

Introduction



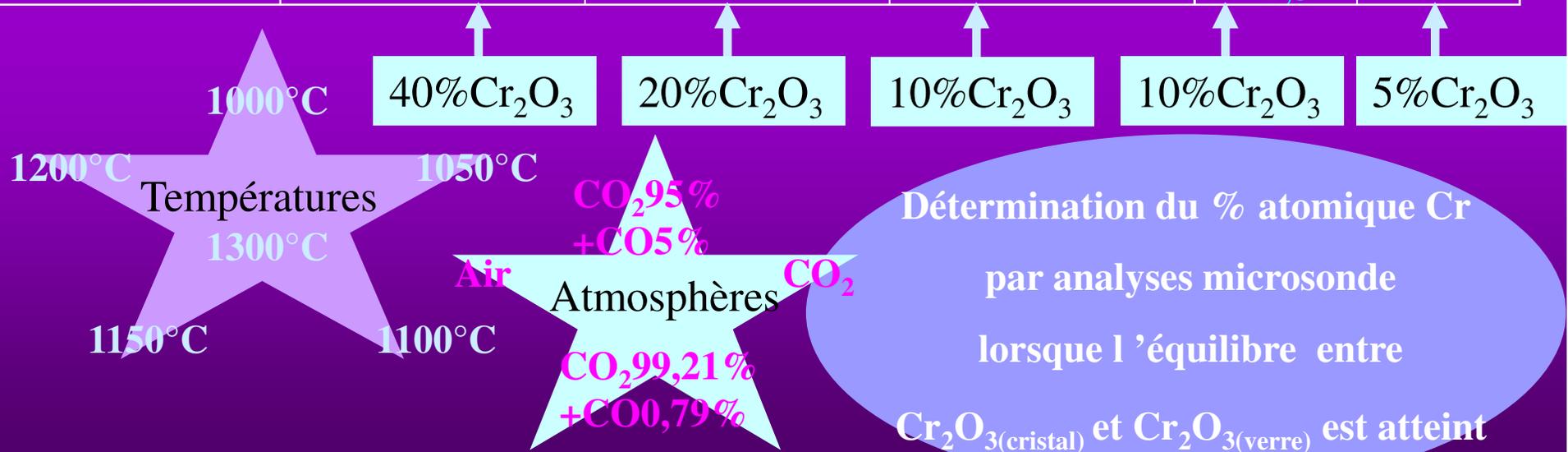
Formation d'une couche protectrice de Cr_2O_3 au contact du verre



Etude sur la solubilité de la chromine dans les milieux verres fondus

Méthodologie

Composition (% molaire)	Na ₂ O-1,5SiO ₂	Na ₂ O-2SiO ₂	Na ₂ O-3,5SiO ₂	C3	E
SiO ₂	60	66,67	77,77	≅65,5	≅58
Fe ₂ O ₃	-	-	-	ε	ε
Al ₂ O ₃	-	-	-	≅3	≅9
B ₂ O ₃	-	-	-	≅4	≅7
CaO	-	-	-	≅7	≅25
MgO	-	-	-	≅3	ε
Na ₂ O	40	33,33	22,23	≅16	≅1
K ₂ O	-	-	-	≅1,5	ε



← Détermination des enthalpies de solubilité de Cr₂O₃ dans ces systèmes

Résultats

1) Evolution de la teneur en Cr total dissous dans le verre, Cr^{III} et Cr^{VI}

➤ en fonction de la température

➤ en fonction de la teneur en Na₂O

➤ en fonction de la pression partielle en O₂
(uniquement pour le système Na₂O-xSiO₂)

➔ Détermination de la quantité de Cr^{III} et Cr^{VI} pour les verres binaires grâce aux données de la littérature

Claes a déterminé:

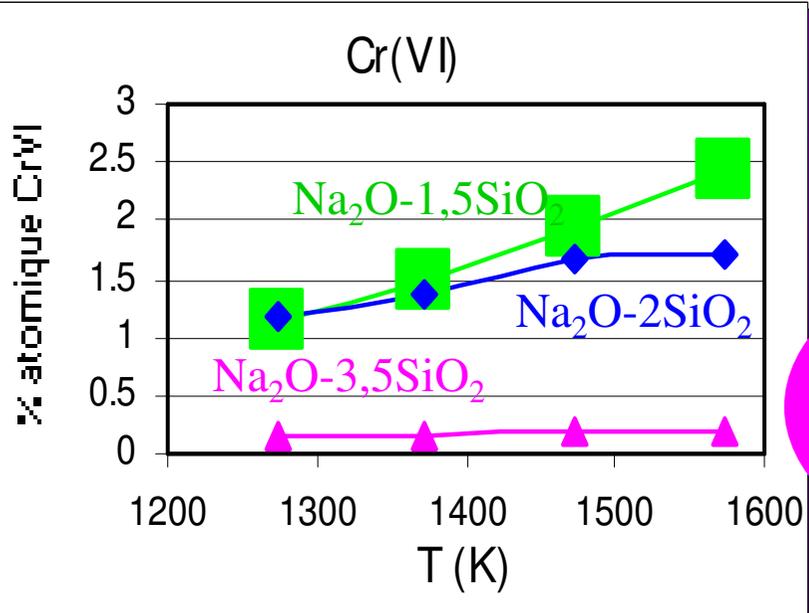
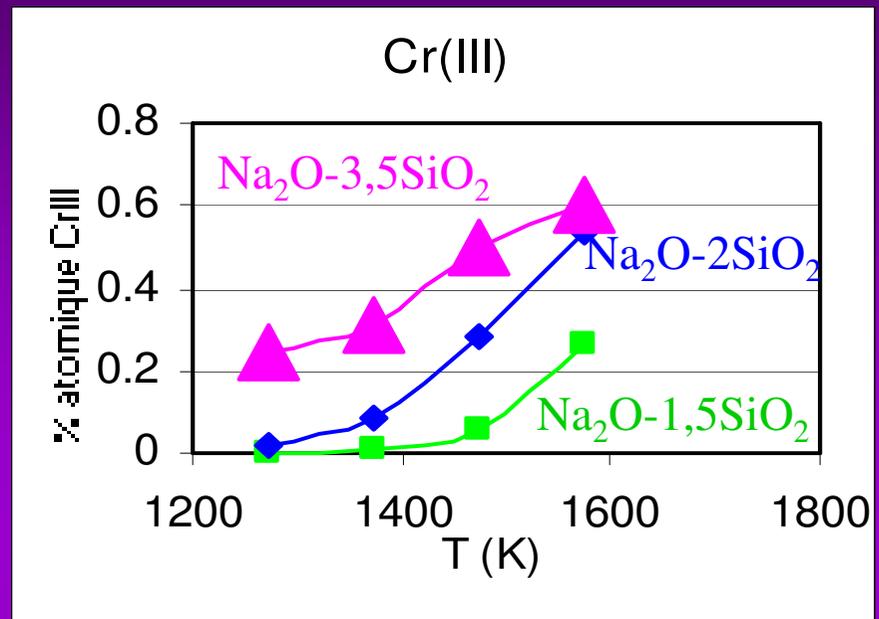
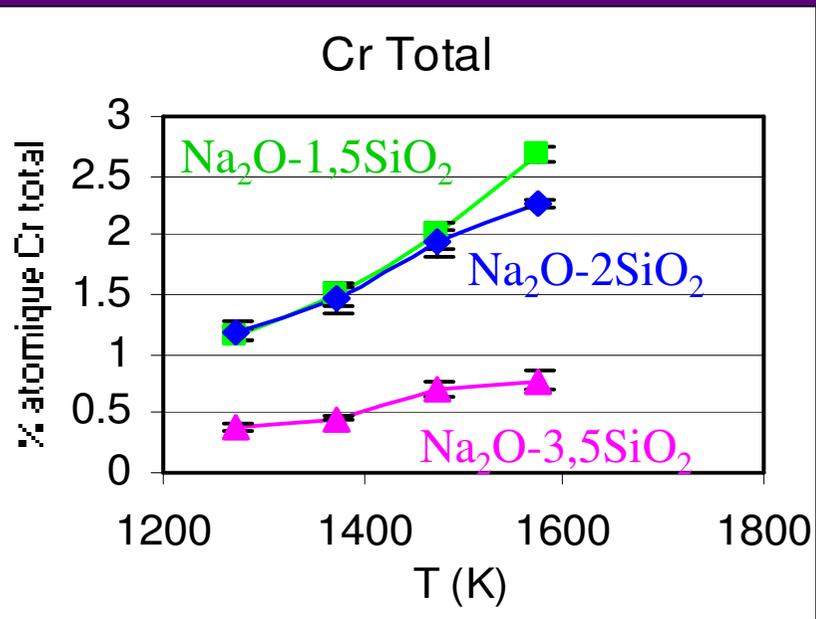
➤ $R = \text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ à 1000°C dans Na₂O-1,5, 2 et 3,5SiO₂

➤ la variation de R avec P_{O₂}: $\text{Log } R = \text{Log } B + 3/4 \text{Log } P_{\text{O}_2}$, B=cste

P. Claes, Ph. Duveiller, J-Y. Tilquin and J. Glibert, "In situ electrochemical and spectrophotometric investigation of oxygen pressure dependance of [Cr(VI)/Cr(III)] ratio in borosilicate melt", *Phys. Chem*, **100** [9] 1479-83 (1996).

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

Influence de la température et de la nature du verre sur la solubilité de la chromine



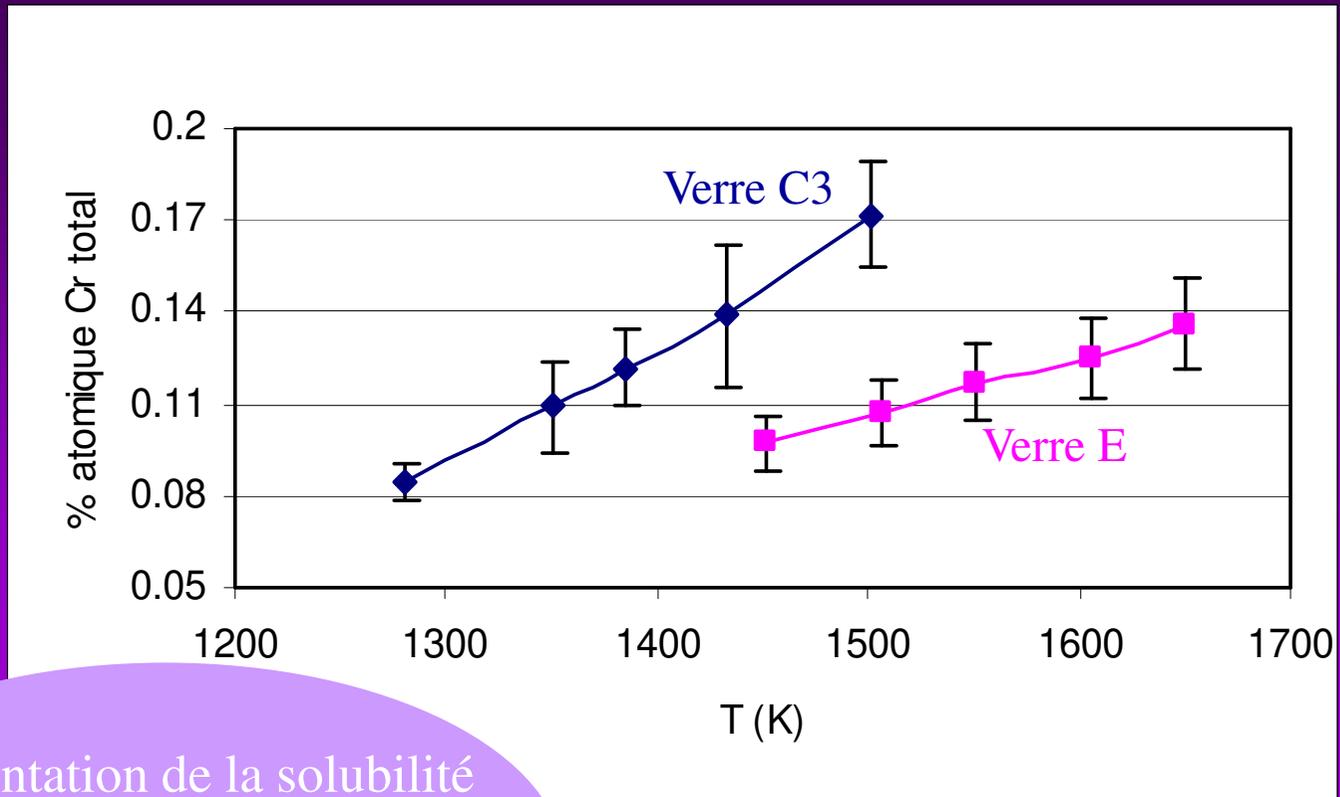
Augmentation de la solubilité avec la température et la teneur en Na₂O



\rightleftharpoons



avec $\text{M}^{(+m)} = \text{Cr}^{3+}$ et $\text{M}^{(+m+n)} = \text{Cr}^{6+}$



Augmentation de la solubilité
avec la température
et la teneur en oxydes alcalins

Solubilité inférieure aux verres binaires

verres $\text{Na}_2\text{O}-3,5\text{SiO}_2$: 0,80% at. Cr à 1573K (1300°C)

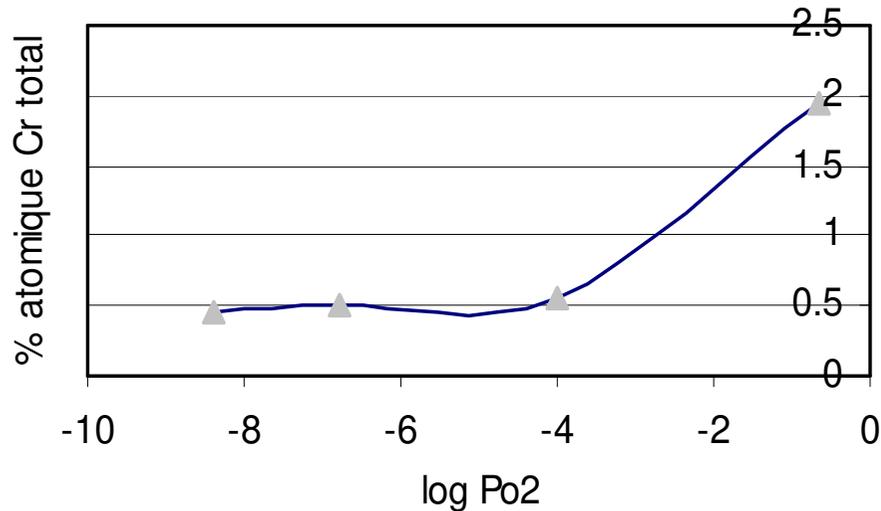
(1,95% masse et 2,85% oxyde)

Verres C3:0,17% at.Cr à 1473K (1200°C)

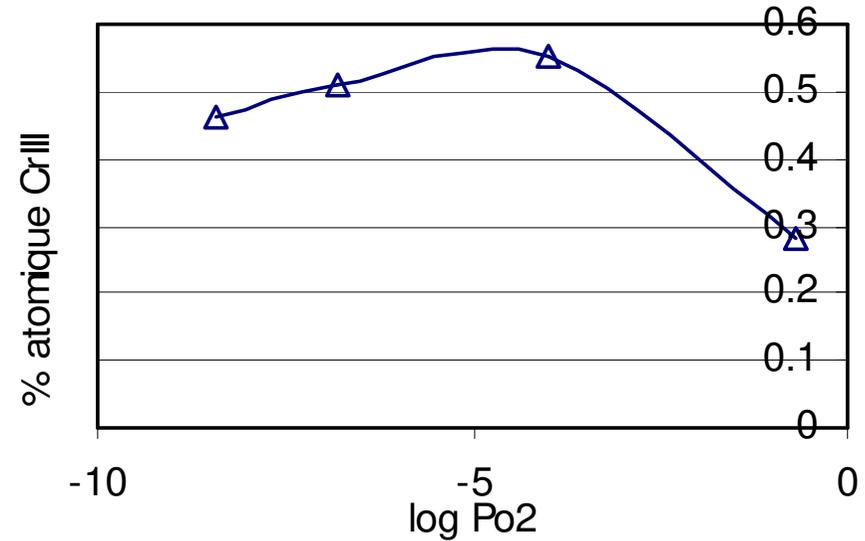
(0,47% masse et 0,62%oxyde)

Influence de la pression partielle en O₂

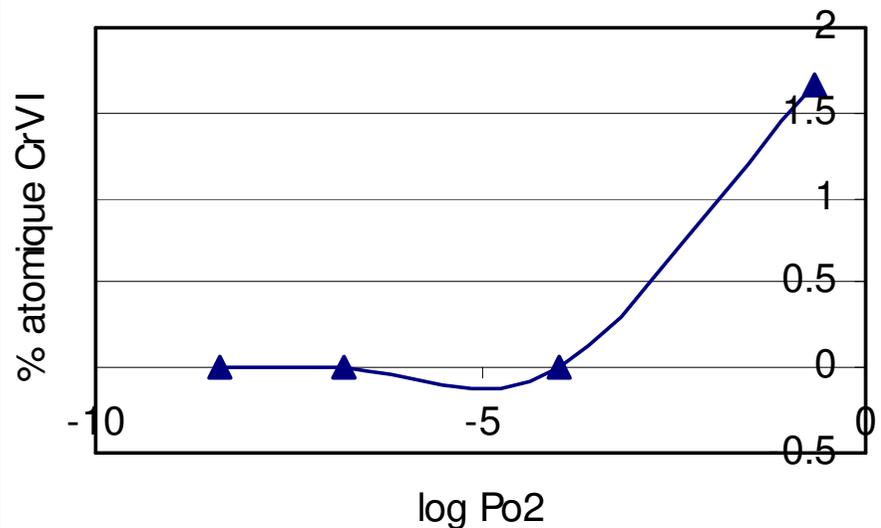
Cr total (Na₂O-2SiO₂ à 1200°C)



Cr(III) (Na₂O-2SiO₂ à 1200°C)



Cr(VI) (Na₂O-2SiO₂ à 1200°C)



Augmentation de la solubilité de Cr₂O₃
avec la pression partielle en oxygène

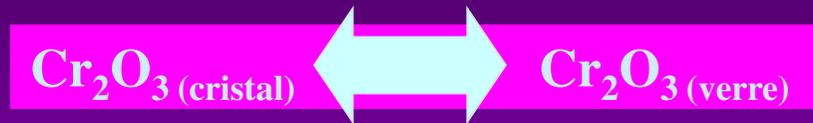


\rightleftharpoons



avec $\text{M}^{(+m)} = \text{Cr}^{3+}$ et $\text{M}^{(+m+n)} = \text{Cr}^{6+}$

2) Enthalpie de solubilité



$$K = a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})}$$

car $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{cristal})} = 1$

$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})} = \gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})} X_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})}$$

γ = coefficient d'activité de la loi de Henry

$$X_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})} = \% \text{ molaire } \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})$$

La loi de Vant'Hoff :

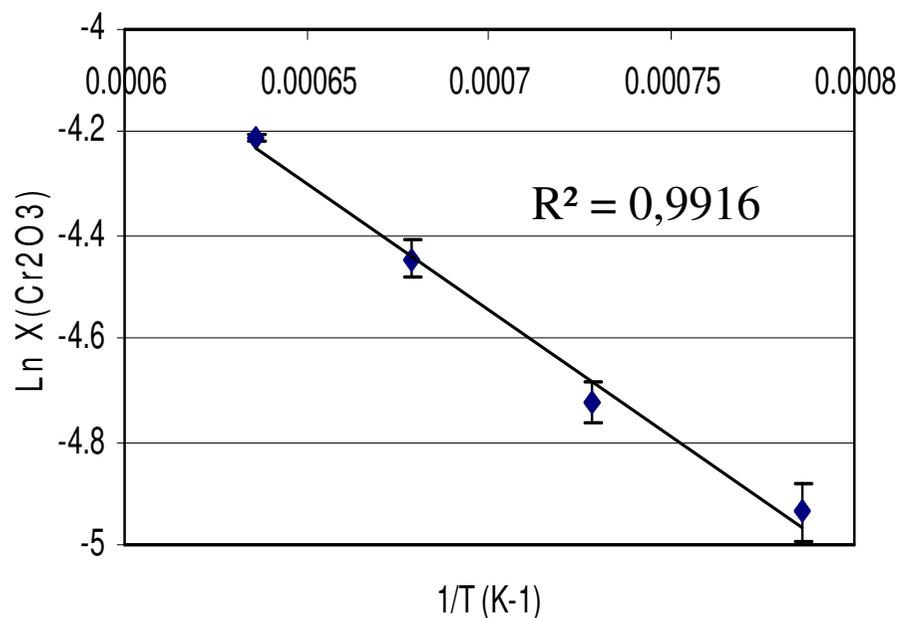
$$d(\text{Ln } K)/d(1/T) = -\Delta H/R$$

$\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})} = \text{constante sur la gamme de température étudiée}$

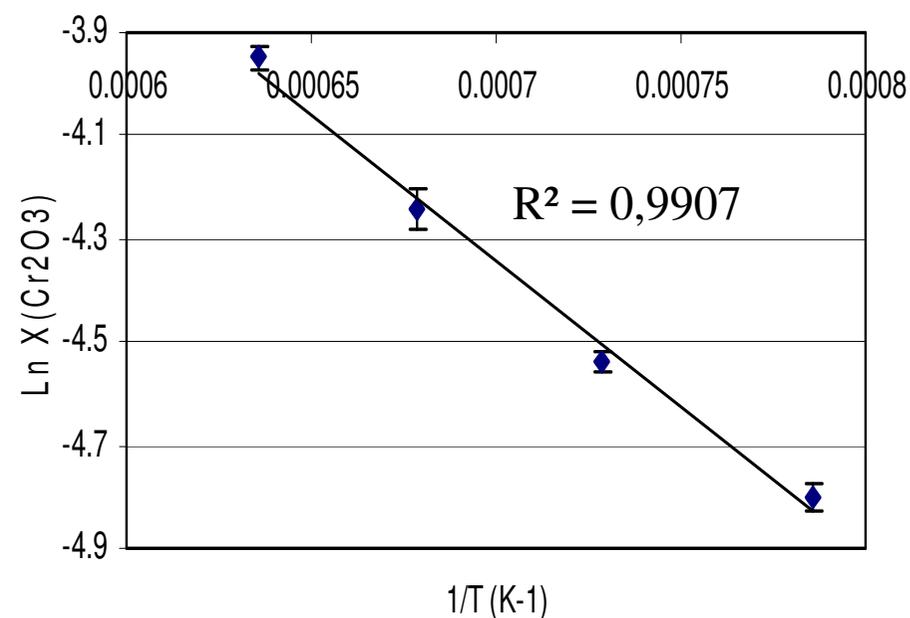
$$d(\text{Ln } X_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})})/d(1/T) = -\Delta H/R$$

Le tracé de $\text{Ln } X_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{verre})} = f(1/T)$ permet de déterminer les ΔH

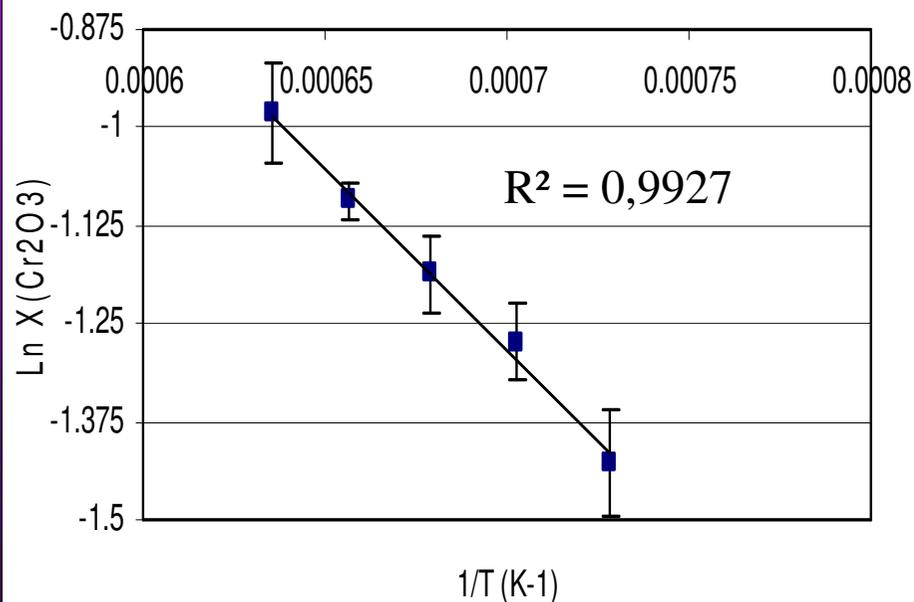
Verre Na₂O-1,5SiO₂



Verre Na₂O-2SiO₂



Verre Na₂O-3,5SiO₂



$\Delta H(\text{Na}_2\text{O}-1,5\text{SiO}_2) = 47,21 \pm 0,17 \text{ KJ.mol}^{-1}$

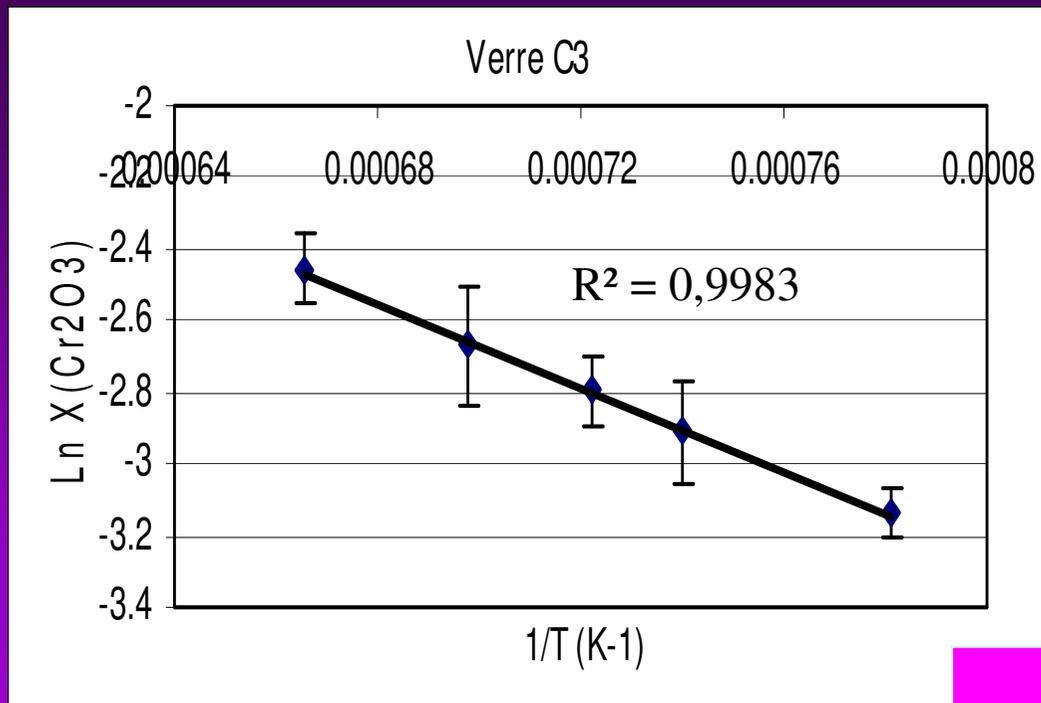
$\Delta H(\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2) = 40,85 \pm 2,25 \text{ KJ.mol}^{-1}$

$\Delta H(\text{Na}_2\text{O}-3,5\text{SiO}_2) = 38,63 \pm 1,50 \text{ KJ.mol}^{-1}$



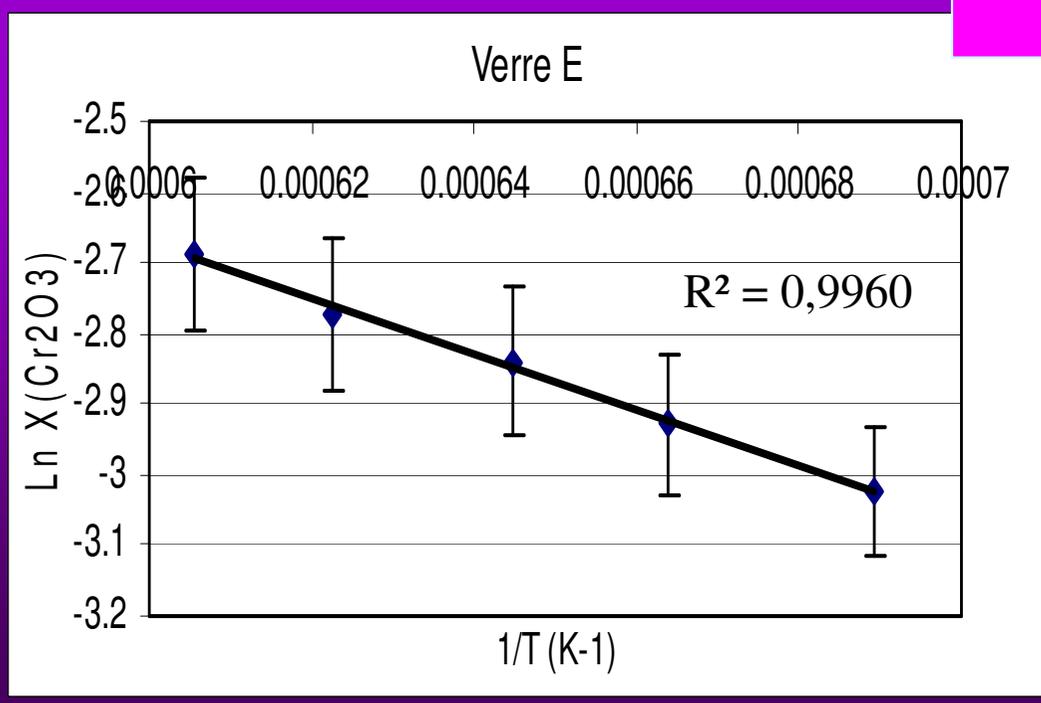
ΔH augmente avec la teneur en Na₂O

ΔH est positive, le processus de dissolution est endothermique



$$\Delta H(C3) = 48,88 \pm 3,00 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H(E) = 32,69 \pm 1,65 \text{ KJ.mol}^{-1}$$



ΔH augmente avec la teneur en oxydes alcalins

ΔH est positive, le processus de dissolution est endothermique

Conclusions

Augmentation de la solubilité:

- avec la température et la teneur en oxydes alcalins
- avec la pression partielle en oxygène pour les verres binaires

Augmentation de la teneur en Cr^{VI} et diminution de la teneur en Cr^{III}:

- avec la teneur en Na₂O
- avec la pression partielle en O₂

Les enthalpies de solubilité:

- sont positives (processus de dissolution endothermique)
- augmentent avec la teneur en oxydes alcalins

Perspectives:

* Mise en relation de la vitesse de corrosion d'alliages chromine-formeurs en fonction de la solubilité de Cr_2O_3 dans différents verres.

* Relation solubilité de la chromine et activité en Na_2O (basicité)