



Approche physico-chimique de la corrosion à haute température par les milieux à oxo-anions

Pierre-Jean Panteix

► To cite this version:

Pierre-Jean Panteix. Approche physico-chimique de la corrosion à haute température par les milieux à oxo-anions. Matériaux. Université de Lorraine, 2025. <tel-05301587>

HAL Id: tel-05301587

<https://hal.science/tel-05301587v1>

Submitted on 7 Oct 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



C2MP



Habilitation à Diriger des Recherches

Pierre-Jean PANTEIX

Approche physico-chimique de la corrosion à haute température par les milieux à oxo-anions

Soutenue le 3 octobre 2025 devant le jury :

Parrain scientifique :

Stéphane MATHIEU, Professeur, Université de Lorraine, IJL

Rapporteuses :

Sylvie FOUCAUD, Professeure, Université de Limoges, IRCer

Laurence LATU-ROMAIN, Professeure, Université Grenoble Alpes, SIMaP

Armelle RINGUEDE, Directrice de Recherche CNRS, IRCP

Examineurs :

Valérie BACO-CARLES, Ingénieure de Recherche CNRS HDR, CIRIMAT

Nicolas CLAVIER, Directeur de Recherche CNRS, ICSM

Francis REBILLAT, Professeur, Université de Bordeaux, LCTS

Invité :

Michel VILASI, Professeur, Université de Lorraine, IJL

A mind is like a parachute. It doesn't work if it is not open.

Frank Zappa

Printemps 2025.

Aucune intelligence artificielle n'a été maltraitée ni même sollicitée de quelque manière que ce soit pour la rédaction de ce manuscrit.

Table des matières

AVANT PROPOS	3
BILAN FACTUEL.....	5
Curriculum vitae	5
Responsabilités collectives.....	6
Encadrements.....	9
Participations à des jurys.....	13
Comité de suivi individuel	13
Enseignement-Formations	14
Production scientifique	16
ACTIVITES DE RECHERCHE.....	34
I. Travaux de thèse et études post-doctorales	34
I.1. Travaux de thèse, SPCTS (Limoges), 2001-2005.....	34
I.2. Travaux post-doctoraux, CIRIMAT (Toulouse), 2006 : ANR PNANO-SPOT.....	37
I.3. Travaux post-doctoraux, CIRIMAT (Toulouse), 2007-2008 : ANR CeraMet	38
II. Corrosion des céramiques et des métaux par les liquides silicatés	40
II.1- Propriétés des silicates liquides	40
II.1.1- Composition et structure des silicates liquides	40
II.1.2- Propriétés oxydo-réductrices	41
II.1.3- Propriétés acidobasiques	42
II.1.4- Viscosité.....	43
II.2- Apports techniques à l'optimisation d'outils pour caractériser la corrosion en milieu liquide à haut température	44
II.2.1- Méthodes électrochimiques	44
II.2.2- Réacteur pour étude de la physico-chimie des oxydes dans les liquides silicatés.....	55
II.3. Corrosion des alliages chromine-formeurs par les liquides silicatés	58
II.3.1- Approche physico-chimique du comportement des alliages chromine-formeurs en milieu liquide silicaté	58
II.3.2- Modélisation de la croissance de la couche de chromine	64
II.3.3- Conclusions	67
II.4. Corrosion des céramiques par les liquides silicatés.....	68
II.4.1- Système modèle : Gd_2O_3 vs. CAS.....	69
II.4.2- Influence de la nature de la terre rare	71
II.4.3- Influence de la composition du liquide silicaté	73
II.4.4- Etude du quaternaire $CaO-SiO_2-YO_{1,5}-Al_2O_3$	75

II.4.5- Influence de la source de terre rare	76
II.4.6- Conclusions	77
III. Autres thématiques scientifiques	78
III.1- Corrosion en milieux sulfates fondus.....	78
III.2- Opalisation d'un verre industriel dans le respect d'une politique de développement durable .	80
III.2.1- Opalisation par précipitation de phosphates	80
III.2.2- Opalisation par stabilisation d'oxydes peu solubles.....	81
III.3- Elaboration de fer électrolytique par électrolyse à haute température d'un liquide silicaté	82
PROJET	85
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	92

AVANT PROPOS

Vers la fin des années 90, à l'Université de Limoges...

... un étudiant se cherche. Il aime les sciences, est tout fier de son DUT Mesures Physiques, aimerait bien continuer ses études, mais dans quel but ? Et c'est en intégrant la Licence de Chimie à la Faculté des Sciences et Techniques, puis la Maîtrise de « Science des Matériaux » que les choses se sont progressivement éclaircies pour lui. Enfin pour moi, mais le lecteur l'aura compris. A l'époque, je suis devenu membre de « l'Association des Matériaux Céramiques de Limoges », alias l'AMCL. Cette association réunissait les étudiants de la filière « Matériaux » de la Faculté des Sciences et Techniques, avec notamment les doctorants. Et ce sont bien ces interactions avec les doctorants de l'époque qui ont planté les premières graines dans mon esprit : « les grands » m'ont très bien vendu en quoi se lancer dans une thèse pouvait être passionnant. A travers ces échanges aussi riches que conviviaux, le monde de la recherche académique se dessinait progressivement devant moi.

Une rencontre. Une enseignante-chercheuse du feu-SPCTS (Laboratoire « Sciences de Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces », devenu depuis l'IRCer - Institut de Recherche sur les Céramiques), me recrute pour un stage de Master sur le comportement en oxydation d'intermétalliques : sans elle, rien de ce qui est arrivé ensuite n'aurait été possible. Isabelle Julien finit donc de m'inoculer le virus. Le monde de la recherche ne pourrait-il pas me procurer un épanouissement professionnel ? Un avenir où je me lèverais chaque matin pour faire quelque chose d'intéressant, potentiellement constructif, et (pourquoi pas)... amusant ?! L'aventure continue à ses côtés en DEA, mais également en thèse, où Didier Bernache-Assollant me fait lui aussi l'honneur de m'accorder sa confiance en me proposant un sujet, tout en continuant à me faire bénéficier de l'encadrement d'Isabelle. Le monde des apatites conductrices ioniques s'ouvrait à moi, me donnant les clés pour approfondir mes connaissances en matériaux dédiés aux hautes températures et en électrochimie. Ces années furent déterminantes, en me permettant de m'initier aux diverses ficelles du métier : en apprenant de la science, comment la pratiquer, comment l'écrire, comment la présenter oralement ; en comprenant un peu plus les tenants et aboutissants de l'univers étendu de la recherche ; en m'enrichissant également sur le plan humain, car la recherche est avant tout – me semble-t-il - le monde de l'échange. A l'issue de cette thèse, j'étais convaincu : je voulais en être.

Fin 2005, une fois la thèse soutenue, ce fut le grand départ : aurevoir le Limousin que je n'avais jamais quitté. Me voilà à Toulouse, pour enrichir mon profil au cours de trois années pour deux contrats postdoctoraux au CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux). Ce fut l'ouverture vers de nouvelles thématiques (chimie des colloïdes, synthèses par chimie douce), l'occasion aussi de faire d'autres belles rencontres. Ce furent également les années où je travaillais mon dossier, candidatant aux différents concours de la fonction publique. D'abord guidé par la volonté d'être enseignant-chercheur, j'ai progressivement élargi mon champ de réflexion. Mon goût pour la recherche expérimentale ne serait-il pas compatible avec une position d'ingénieur de recherche ?

7 novembre 2008, 15h. Je suis convoqué pour une audition à la Délégation Centre-Est du CNRS, à Vandœuvre-lès-Nancy, sur un poste d'IR au LCSM (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral), dans une équipe nommée « Corrosion et Thermodynamique » : je suis classé premier sur la liste principale. J'accepte derechef le poste : la Lorraine m'ouvrirait grand ses bras.

Je prends mes fonctions en janvier 2009, à l'heure où le LCSM fusionne avec quatre autres UMR pour constituer l'Institut Jean Lamour, et mon équipe d'accueil en devient l'équipe 206, rebaptisée « Surfaces et Interfaces : Réactivité Chimique des Matériaux ». Je m'y intègre progressivement, m'approprie de nouvelles activités en reprenant celles de mon prédécesseur, parti peu avant en bénéficiant d'une mobilité interne. Aux côtés de Michel Vilasi, puis rapidement de Carine Petitjean (enseignante-chercheuse recrutée un semestre après moi), je me plonge – au sens figuré ! - dans les liquides silicatés (manière scientifiquement rigoureuse pour définir les « verres fondus » à haute température), et commence surtout à m'intéresser à la corrosion par ces milieux. Tout en assimilant leur chimie spécifique, je prends en main pas à pas les aspects techniques inhérents à la thématique, notamment l'électrochimie à haute température spécifiquement développée dans l'équipe.

2025. Cela fait maintenant 16 ans que j'occupe mon poste. Au fil des années, je me suis impliqué de manière croissante dans ma thématique initiale. J'ai également eu des opportunités pour mettre à profit les connaissances et compétences acquises en électrochimie ou dans la physico-chimie des verres pour élargir mes centres d'intérêt. Cela a pu être hors du domaine de la corrosion *stricto sensu* (e.g. coloration des verres, production de métaux par électrolyse d'un laitier) ou encore en m'ouvrant à la corrosion chaude par les sels fondus (sulfates). Dès mon arrivée au laboratoire, j'ai eu la chance de pouvoir participer à l'encadrement des thèses liées à mes thématiques de recherche, jouant mon rôle d'ingénieur de recherche en appui à mes collègues enseignants-chercheurs. En parallèle j'ai toujours eu à cœur de m'investir pour mon équipe, dont j'ai pris la responsabilité depuis janvier 2023.

Ces quelques paragraphes rappelant mon parcours introduisent ce mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches. Au-delà de l'acquisition du diplôme, je souhaite aujourd'hui profiter de cet exercice pour dresser un bilan circonstancié de mes activités, afin de définir aussi clairement que possible mes perspectives à court, moyen, et long terme. Ce manuscrit s'articulera comme suit.

Une première partie réunit des données dites « factuelles » : un curriculum vitae, ainsi que le résumé de mes activités d'administration, d'encadrement et de participation à des jurys, d'enseignement, et une liste exhaustive de mes productions scientifiques.

Un deuxième volet constitue le cœur de ce manuscrit : il est dédié à résumer mes activités scientifiques, en détaillant les démarches et les principaux résultats obtenus.

Enfin, mon projet de recherche est détaillé dans une dernière partie.

BILAN FACTUEL

CURRICULUM VITAE

Pierre-Jean PANTEIX, 48 ans
Ingénieur de Recherche CNRS (Hors Classe)

29 Rue Roger Bérin
54270 Essey-lès-Nancy

Institut Jean Lamour, Campus ARTEM
2 Allée André Guinier BP50840
54011 Nancy Cedex
03 72 74 27 36

06 11 47 88 57
pierre-jean.panteix@gmail.com

pierre-jean.panteix@univ-lorraine.fr

FORMATION ET DIPLOMES

2005 : Thèse de Doctorat

“Matériaux Céramiques et Traitements de Surface” - Université de Limoges
« *Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique* »

Direction : Pr Didier Bernache-Assollant et Dr Isabelle Julien

2001 : Diplôme d’Etudes Approfondies

“Procédés et Matériaux” - Université de Limoges

2000 : Maîtrise

“Sciences des Matériaux” - Université de Limoges

1999 : Licence

“Chimie” - Université de Limoges

1997 : Diplôme Universitaire de Technologie

“Mesures Physiques” - Université de Limoges

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Depuis 2009 : Ingénieur de Recherche CNRS, Institut Jean Lamour UMR 7198, Nancy

Département : Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

Equipe : Surfaces et Interfaces, Réactivité Chimique des Matériaux

Depuis 2023 : responsable de l’équipe (9 EC ; 4 ITA/BIATSS ; ~10 doc/post-doc)

2007-2008 : Post-Doctorat au CIRIMAT, Toulouse

Equipe : Revêtements et Traitements de Surface

“Elaboration d’interconnecteurs métalliques pour SOFC”

2007-2008 : Post-Doctorat au CIRIMAT, Toulouse

Equipe : Oxydes à Valence Mixte

“Préparation par chimie douce de nanoparticules haute température”

2004-2005 : Attaché Temporaire d’Enseignement et de Recherche, 31^e section CNU

Département de chimie, Université de Limoges

RESPONSABILITES COLLECTIVES

1- Responsabilité d'une équipe de recherche

Equipe « Surfaces et Interfaces : Réactivité Chimique des Matériaux » - depuis janvier 2023

L'équipe comprend :

- 13 permanents :
 - 4 Pr, 5 MCF (HDR)
 - 1 IR, 2 IGE, 1 TECH
- Un nombre variable de non-permanents, généralement autour de :
 - 7 à 10 doctorants
 - 1 à 2 post-doctorants
 - des stagiaires L3, M1, M2, ingénieurs

Mon rôle de responsable d'équipe se décline selon 4 échelles :

- ✓ l'équipe en elle-même
 - Animation : réunions, communications scientifiques
 - Responsable hiérarchique des 3 personnels BIATSS (2 IGE, 1 TECH)
 - Interlocuteur de l'équipe pour la direction de l'IJL
 - Référent vis-à-vis des contacts extérieurs (tutelles, partenaires potentiels)
 - Correspondant HAL de l'équipe
 - Gestionnaire des finances de l'équipe
 - Ressources humaines (recrutements de personnels en CDD)

- ✓ le département « Chimie et Physique des Solides et des Surfaces » CP2S

Le département regroupe 8 des 24 équipes du laboratoire IJL. Les 8 responsables d'équipes se réunissent toutes les 2-3 semaines en Comité de Pilotage sous l'autorité du responsable de département. Y sont notamment traités les points suivants :

- répartition des primes CIA des personnels ITA/BIATSS du département
- contrats doctoraux pour CP2S (classement des sujets, auditions)
- animations scientifiques

- ✓ le laboratoire IJL

Je suis membre du Conseil Scientifique constitué des 24 responsables d'équipes et des 8 responsables de centres de compétences (plateformes techniques) : 4 réunions par an.

- ✓ rayonnement extérieur

- Participation à « Action Convergence Corrosion » : projet fédérateur CNRS autour de la corrosion à l'échelle nationale
- HCERES : à ce jour rédaction du projet pour le prochain quinquennal, et représentation de l'équipe lors de l'audition du laboratoire

2- Ressources

Les différentes activités de recherche de l'équipe « Surfaces et Interfaces : Réactivité Chimique des Matériaux » possèdent un fort aspect expérimental, et sont relativement coûteuses du fait des conditions extrêmes investiguées : besoins d'équipements parfois lourds, de consommables en céramiques réfractaires ou en métaux précieux, etc. Le ressourcement financier de chaque projet est donc à prendre en compte. Le potentiel applicatif des recherches

de l'équipe intéresse régulièrement les groupes industriels français confrontés aux problématiques de corrosion. Ainsi, dès mes débuts dans l'équipe j'ai été impliqué dans des activités entrant dans le cadre de contrats de collaboration avec des partenaires extérieurs, listés dans le Tableau 1.

Contexte	Type de contrat	Partenaire	Période	Montant
Thèse de Louis Saint-Jean	Contrat de coopération	Safran Ceramics	2023-2023	60 000 €
Thèse de Justine Bonnal	Contrat de recherche (accord cadre Safran- CNRS)	Safran Ceramics	2020-2023	100 000 €
Stage M2 de Louis Saint-Jean	Contrat d'étude	CEA Valduc	2023	30 000 €
Thèse de Jan Wiencke	CIFRE	ArcelorMittal Maizières Research SA	2014-2017	70 000 €
Thèse d'Eric Schmucker	CIFRE	Areva	2013-2016	80 000 €
Stage M2 d'Eric Schmucker	Contrat d'étude	Areva	2013	15 000 €
Thèse de Pauline Gateau	CIFRE	Ferro France	2009-2012	70 000 €

Tableau 1. Récapitulatif des contrats de recherches dans lesquels j'ai été impliqué.

Des rentrées financières plus ponctuelles peuvent également être liées à des prestations listées dans le Tableau 2.

Contexte	Bénéficiaire	Année	Montant
Prestation d'analyse	Safran Aircraft Engines	2024	3 000 €
Prestation d'analyse	Safran Aircraft Engines	2023	5 000 €
Formation en électrochimie haute température (3 jours : cours + TP)	CEA Marcoule	2021	6 000 €

Tableau 2. Récapitulatif des travaux de prestation dans lesquels j'ai été impliqué.

3- Organisation de manifestations scientifiques

- ✓ 53^e Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène **JECH53** à Nancy (30-31 mars 2023)
→ 75 inscrits (budget ~ 10 000 €)
- ✓ Workshop EBC à l'IJL (30 mars 2022) → 22 inscrits
- ✓ 4 Séminaires invités (animations scientifiques du département CP2S de l'IJL)

4- Expertise / évaluation / jurys

- ✓ Membre externe de Conseil Scientifique
LaBoMaP – Laboratoire des Matériaux et Procédés, Cluny (71)
Réunions bisannuelles 2025-2029
- ✓ Expert HCERES
Evaluation du LaBoMaP (vague D 2023-2024)
- ✓ Président de jury du concours CNRS n°240, 2011
Assistant Ingénieur, BAP C au CRPG, Vandœuvre-lès-Nancy

5- Membre de sociétés savantes

- ✓ CEFRACOR : Centre Français de l'Anticorrosion
- ✓ GDR ITSOFC 700 (2002-2005), puis GDR 2985 PACTE-ITSOFC (2007-2008)
- ✓ GDR 3584 TherMatHT : Thermodynamique des Matériaux à Haute Température
Devenu AFTherMat : Association Française de Thermodynamique des Matériaux
- ✓ GDR 2065 (CMC)² : Composites à Matrice Céramique
- ✓ GDR 2047 Tamaris
- ✓ USTV : Union pour la Science et la Technologie Verrière
- ✓ Révelor : Réseau Verrier Lorrain

6- Reviewer

(Liste non exhaustive)

- ✓ Corrosion Science (31)
- ✓ Journal of the European Ceramic Society (17)
- ✓ Journal of Alloys and Compounds (1)
- ✓ Journal of Solid State Electrochemistry (1)
- ✓ Journal of Physics and Chemistry of Solids (1)
- ✓ Journal of Non-Crystalline Solids (1)

ENCADREMENTS

10 thèses de doctorat

dont 2 avec Autorisation à Codiriger une Thèse (ACT) accordée par l'Ecole Doctorale C2MP.
Les pourcentages indiqués sont des estimations des taux d'implication dans l'encadrement.
Les publications et communications (orales et par affiches) produites pour chaque thèse sont listées et référencées plus loin dans la partie « production scientifique ».

[D10] Louis Saint-Jean, thèse en cours (début octobre 2023) – 50%

“Stabilité et réactivité des couches passivantes vis-à-vis des CMAS pour la durabilité des aubes de turbines aéronautiques”

Directeurs de thèse : C. Petitjean et **P.J. Panteix (ACT de l'ED C2MP)**

Financement : contrat doctoral

Publications : [P44]

Communications orales : [S12] [ON26]

Communications par affiche : [AI27]

[D9] Djénéba Diomandé, soutenance le 15 novembre 2024 – 50%

“Contribution à la compréhension des mécanismes et à la définition des moyens d'évaluation de la corrosion de type-II des alliages à base de nickel en présence de sulfates fondus”

Directeurs de thèse : S. Mathieu et **P.J. Panteix (ACT de l'ED C2MP)**

Financement : contrat doctoral

Publications : [P40]

Communications orales : [OI33] [OI35] [OI36] [OI38] [ON18] [ON22] [ON25]

Communications par affiche : [AI25] [AI28]

Après thèse : post-doctorat au CEA-Saclay (2 ans)

[D8] Justine Bonnal, soutenance le 11 décembre 2023 – 33%

“Compréhension des attaques CMAS sur les barrières environnementales et identification d'une couche anti-CMAS”

Directeurs de thèse : M. Vilasi et C. Petitjean

Financement : Contrat de recherche avec Safran-Ceramics

Publications : [P39] [P41] [P44]

Communications orales : [OI31] [OI32] [OI34] [OI37] [ON17] [ON20] [ON21] [ON23] [ON27] [ON28] [W1] [S12]

Communications par affiche : [AI22]

Après thèse : ingénieure matériaux et procédés Safran Aircraft Engines (CDI)

[D7] Victor Szczepan, soutenance le 24 novembre 2020 – 33%

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

Directeurs de thèse : M. Vilasi et C. Petitjean

Financement : contrat doctoral

Publications : [P32] [P35] [P36] [P37]

Communications orales : [OI27] [OI29] [OI31] [ON14] [ON19]

Communications par affiche : [AI14] [AI15] [AI20] [AI21] [AI23]

Après thèse : post-doctorat à l'ONERA-Chatillon (1,5 ans), puis ingénieur de recherche Safran Tech (CDI)

[D6] François Perrudin, soutenance le 13 novembre 2018 – 33%

“Etude de la dissolution de diverses terres rares dans les liquides silicatés (CMAS) de composition variable : contribution au développement des barrières thermiques en $ZrO_2-RE_2O_3$ ($RE = La-Lu$)”

Directeurs de thèse : M. Vilasi et C. Petitjean

Financement : bourse DGA-ONERA

Publications : [P24] [P29] [P39]

Communications orales : [OI18] [OI24] [OI26] [OI28] [OI31] [ON16] [ON20] [W1] [S12]

Communications par affiche : [AI10] [AI12] [AI18] [AI19] [AN9]

Après thèse : post-doctorat au CEA-Marcoule (3,5 ans), puis ingénieur process Keopsys (CDI)

[D5] Jan-Christian Wiencke, soutenance le 20 décembre 2017 – 33%

“Analysis of the electrochemical processes during the production of liquid iron by Molten Oxide Electrolysis”

Directeurs de thèse : C. Rapin

Financement : Cifre ArcelorMittal

Publications : [P27] [P26] [P31] [P30]

Communications orales : [OI16] [OI21] [OI22] [OI23] [OI25] [OI30]

Communications par affiche : [AI8] [AI17]

Après thèse : ingénieur R&D ArcelorMittal (CDI)

[D4] Eric Schmucker, soutenance le 28 novembre 2016 – 33%

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

Directeurs de thèse : M. Vilasi et C. Petitjean

Financement : Cifre AREVA

Publications : [P20] [P22] [P23] [P28] [P36] [CH1]

Communications orales: [OI15] [OI19] [OI20] [OI27] [OI31] [ON11] [ON20] [S8] [W1]

Communications par affiche : [AI7] [AI9] [AI11] [AI14] [AI15] [AN8]

Prix de thèse 2017 de l'Université de Lorraine (Ecole Doctorale SESAMES)

Après thèse : ingénieur chercheur au CEA-Saclay (CDD 3 ans puis CDI)

[D3] Tuti Katrina Abdullah, soutenance le 15 novembre 2013 – 25%

“Study of the redox and acid-base properties of soda-lime silicate glass: applications to the high temperature corrosion of Ni-based alloys and ceramic materials”

Directeurs de thèse : M. Vilasi et C. Rapin

Financement : Co-tutelle avec l'Universiti Sains Malaysia

Publications : [P15] [P16] [P20] [P21]

Communications orales : [OI8] [OI9] [OI10] [OI11] [OI15] [OI27] [OI31] [ON9] [ON20] [S6] [W1]

Communications par affiche : [AI2] [AI5]

Après thèse : associate professor at Universiti Sains Malaysia

[D2] Nezha Chellah, soutenance le 2 avril 2013 – 20%

“Contribution à la compréhension de la dégradation chimique de barrières thermiques en zirconite yttrée par les CMAS en vue de proposer une nouvelle composition céramique résistante dans le système $ZrO_2-Nd_2O_3$ ”

Directeurs de thèse : M. Vilasi et C. Rapin

Financement : bourse ONERA

Communications orales : [S12]

Webinaires : [W1]
Communications affiche : [AI4]
Après thèse : enseignement supérieur

[D1] Pauline Gateau, soutenance le 29 mai 2012 – 20%

“Opalisation du verre sodocalcique par feeder à coloration dans le respect d’une politique de développement ”

Directeurs de thèse : M. Vilasi et C. Rapin

Financement : Cifre Ferro France

Publications : [P13] [P14]

Communications orales : [OI2] [OI6] [OI7] [S8]

Communications par affiche : [AI3] [AI13] [AI16] [AN5]

Après thèse : ingénieure R&D Ferro France / Vibrantz Technologies (CDI, 12 ans), puis conseillère commerciale et technique Intin Refractories (CDI)

Master 2

[M5] Louis Saint-Jean, Master Chimie du Solide pour l’Energie, Université de Lorraine, 2023
“Dissolution des céramiques (ZrO_2 ; Y_2O_3 ; ZrO_2 -8% Y_2O_3) dans les sels fondus (eutectique NaCl-KCl)”

Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

[M4] Sofiane Mermoul, Master Métallurgie Avancée, Université de Lorraine, 2022
“Corrosion haute température de silicates de terres rares par les CMAS pour applications aéronautiques”

Encadrement : J. Bonnal, C. Petitjean et P.J. Panteix

Publication : [P41]

[M3] Abou Diack Rasselio, Master SGM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2018
“Précipitation de phases riches en terre rare dans les liquides silicatés”

Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

[M2] Victor Szczepan, Master Chimie (spécialité CdS), Université de Lorraine, 2017
“Etude de la dép passivation d’un alliage chromino-formeur dans un liquide silicaté”

Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

[M1] Eric Schmucker, Master SPM (spécialité C2SM), Université de Lorraine, 2013
“Mesure de l’oxo-basicité : application à la corrosion par le verre fondu”

Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Master 1

Yassine Taoui, Master SGM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2024
“Les interactions des oxydes de terres rares avec un liquide silicaté”

Encadrement : C. Petitjean, P.J. Panteix et L. Saint-Jean

Roosdieuly Firman Yodji Ossale, Master SGM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2022
“Etude bibliographique sur l’influence de l’architecture des matériaux sur la mouillabilité”

Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Djénéba, Diomandé, Master SGM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2020
“Etude bibliographique de l'interaction entre les terres rares et des liquides silicatés (CMAS)”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Abdoulaye Badiane, Master SGM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2019
“Etude de la diffusion du chrome et de l'oxygène dans les liquides silicatés”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Sara Chachoua et Petros Kasaira Mubari, Master SPIM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2018
“Diffusion des cations métalliques dans les liquides silicatés”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

N'Dri Kouassi Dakmak, Master SPIM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2017
“Validation d'un modèle cinétique d'oxydation et de dissolution d'un alliage chromine-formeur (Ni-Fe-Cr) corrodé par un liquide silicaté de composition $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ ”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Ouiza Ghaleb et La Chance Lepemangoye, Master SPIM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2017
“Validation d'un modèle cinétique d'oxydation et de dissolution d'un alliage chromino-formeur par un liquide silicaté de composition $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-6\text{SiO}_2$ ”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Victor Szczepan, Master Chimie (spécialité CdS), Université de Lorraine, 2016
“Cinétique d'oxydation et de dissolution d'un alliage modèle chromine-formeur corrodé par un verre borosilicaté fondu à 1150°C ”
Encadrement : C. Petitjean, E. Schmucker et P.J. Panteix

Gabriel L'Hôte, Master SPIM (spécialité PCM), Université de Lorraine, 2015
“Etude de la passivation par traitement de pré-oxydation sur la résistance à la corrosion d'un alliage Ni-30Cr en immersion dans le verre fondu $\text{Na}_2\text{O}-3\text{SiO}_2$ ”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Eric Schmucker et Emilie Didelot, Master SPM (spécialité C2SM), Université de Lorraine, 2012
“Cinétique de dissolution de la chromine dans les verres fondus”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Ludovic Ramirez et Lucas Eichenberger, Master Sciences Physiques, Université de Lorraine, 2011
“Revêtements Ni/Sn par voie électrochimique : protection contre la corrosion”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Elodie Conrath et Marthe Buan, Master SPM (spécialité C2SM), Université de Lorraine, 2011
“Etude de la solubilité de l'oxyde d'étain dans des milieux silicates fondus”
Encadrement : C. Petitjean et P.J. Panteix

Nabil Chaia et Fatima Legrani, Master SPM (spécialité C2SM), Université de Lorraine, 2009
“Revêtement de surface anti-corrosion pour application à haute température”
Encadrement : M. Vilasi et P.J. Panteix

PARTICIPATIONS A DES JURYS

Jurys de thèse

- ✓ Djénéba Diomandé, soutenance le 15 novembre 2024 : examinateur (codirecteur)
- ✓ Justine Bonnal, soutenance le 11 décembre 2023 : examinateur (encadrant)
- ✓ Jan-Christian Wiencke, soutenance le 20 décembre 2017 : examinateur (encadrant)
- ✓ Pauline Gateau, soutenance le 29 mai 2012 : invité (encadrant)

Jurys de stages de Master 1 et 2

Du fait de mon appartenance à une équipe de recherche constituée d'un grand nombre d'enseignants-chercheurs dont les activités d'enseignement sont à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Lorraine, je suis sollicité pratiquement tous les ans pour rapporter et évaluer des stages, le plus souvent en Master 1 et 2 « Science et Génie des Matériaux, spécialité Physique et Chimie des Matériaux ».

COMITE DE SUIVI INDIVIDUEL

Adeba Charles Ezanin (2024-2027)

“Développement d'une barrière environnementale pour les moteurs aéronautiques à combustion d'hydrogène”

Encadrement : Johan Petit, Louise Sevin, Thibault Archer (ONERA)

ENSEIGNEMENT-FORMATIONS

Les activités d'enseignement *stricto sensu* restent limitées dans mon parcours. Mes deux principales expériences, sont listées ci-après, de même qu'une activité de formation.

Vacations

Période : septembre - octobre 2001

Contexte : ETEPEC (Ecole Technique Privée d'Esthétique et de Cosmétique), Limoges (87)

Il s'agissait d'une dizaine d'heures de cours de chimie générale (atomistique et chimie inorganique) à 2 groupes d'étudiants en première année de BTS. L'auditoire était particulièrement spécifique, dans la mesure où les étudiants de cette formation professionnalisante étaient peu attirés par les matières scientifiques. Leur sensibilisation quant à l'utilité de connaissances en chimie dans le cadre de l'exercice de leur future profession a constitué un challenge particulièrement enrichissant.

ATER

Période : 1^{er} septembre 2004 – 31 août 2005

Section CNU : 31

Contexte : Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

Le service de ce demi-poste (96 heures équivalent TD) est détaillé ci-après.

Cours :

- ✓ Synthèse de poudres Master Matériaux (M1) - 16 h

Description des méthodes de synthèse les plus couramment utilisées en chimie des matériaux (voie solide, voie sol-gel, synthèse hydrothermale, synthèse de non-oxydes et pyrolyse laser)

Travaux dirigés :

- ✓ Outils pour l'expérimentation Licence MISM (L1) - 15 h

Nomenclature de chimie inorganique, outils statistiques pour l'analyse de données expérimentales, et formation aux exposés oraux

- ✓ Chimie appliquée aux SVT Licence SVS (L1) - 30 h

Atomistique (organisation des électrons dans l'atome, formation des molécules) et thermochimie (premier et deuxième principe)

- ✓ Synthèse de poudres Master Matériaux (M1) - 6 h

Chimie du plâtre, de la chaux et du ciment. Les étudiants devaient préparer en groupe (5 ou 6) un exposé structuré.

Travaux pratiques :

- ✓ Réactivité chimique en solution aqueuse Licence MISM (L1) - 9 h
- ✓ Chimie inorganique Master Sciences Physiques (M1) - 12 h

Formation

Avec une collègue enseignante-chercheuse, j'ai été sollicité en 2021 par des chercheurs du CEA Marcoule pour leur prodiguer une formation sur les méthodes électrochimiques à haute température dans les silicates liquides :

C. Petitjean, P.J. Panteix

"Electrochimie à haute température dans les liquides à oxo-anions : application à la corrosion"

Cette formation a été dispensée à l'Institut Jean Lamour à Nancy (France) du 05 au 08 juillet 2021. Le programme sur les quatre journées consistait en une alternance de cours et de travaux pratiques. Les cours, de 2 heures chacun sont listés ci-dessous :

- Aspects pratiques de la mesure électrochimique dans les liquides silicatés
- Rappels théoriques d'électrochimie et application à la corrosion
- Corrosion des métaux et alliages métalliques en milieu verre fondu
- Mesures des propriétés de diffusion dans les liquides silicatés par voltammétrie

Les travaux pratiques consistaient à suivre une expérience complète : protocole de préparation (électrodes, verre, montage), caractérisation du milieu, suivi de corrosion d'un alliage modèle, méthodes voltamétriques.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications (revues avec comité de lecture)

[P44] J. Bonnal, C. Petitjean, P.J. Panteix, L. Saint-Jean, D. Bonina, S. Arnal, M. Vilasi
"Influence of the source of yttrium on the morphology of precipitated phases after interaction with a CaO-Al₂O₃-SiO₂ melt at 1300°C"
Materialia 39 (2025) 102374
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2025.102374>

[P43] L. Portebois, S. Mathieu, M. Vilasi, P. Berthod, **P.J. Panteix**, M. Podgorski
"Chemical degradation of the ternary Al₂O₃-YAG-ZrO₂ eutectic ceramic by molten CMAS"
High Temperature Corrosion of Materials 101 (2024) 1117-1128
<https://doi.org/10.1007/s11085-024-10258-7>

[P42] I. Cacic, P. Anvari, L. Aranda, C. Rapin, **P.J. Panteix**, P. Berthod, U. Hecht
"Laser remelting of a novel carbide-reinforced Ni-Co-Cr-Hf-C alloy with ultra-fine HfC dispersion"
Materials Letters 366 (2024) 136495
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136495>

[P41] J. Bonnal, S. Mermoul, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, C. Gendarme, S. Arnal, M. Vilasi
"A thermodynamic study of the influence of the Al₂O₃ content on the CaO-SiO₂-YO_{1.5} system"
Journal of the European Ceramic Society 44 (2024) 4160-4169
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.072>

[P40] D. Diomande, S. Mathieu, **P.J. Panteix**, M. Siblani, L. Aranda, C. Petitjean, M. Vilasi
"Differential aeration corrosion of silver in sulfate melts at 900°C"
Corrosion Science 224 (2023) 111504
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111504>

[P39] F. Perrudin, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, F. Brix, J. Bonnal, D. Bonina, M. Vilasi
"Synthesis and structural refinement of isomorphous cyclosilicate Ca₃RE₂(Si₃O₉)₂ (RE = Nd, Sm, Gd, Dy, Yb)"
Journal of Solid State Chemistry 313 (2022) 123312
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123312>

[P38] E. Hansen, D. Perret, I. Bardez-Giboire, S. Mure, **P.J. Panteix**, C. Rapin
"Chromium enriched peraluminous glasses: Incorporation limit, crystalline phase equilibrium and impact of chromium on the rheological properties of the glass"
Journal of Nuclear Materials 567 (2022) 153802
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153802>

[P37] V. Szczepan, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Contribution of modelling to explain the depassivation of chromia-forming alloys in molten glasses"
Corrosion Science 190 (2021) 109697
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109697>

- [P36] E. Schmucker, V. Szczepan, L. Martinelli, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Ben Lagha, M. Vilasi
"Kinetic modelling of Cr₂O₃ growth on a Ni-30Cr alloy in silicate melts"
 Corrosion Science 175 (2020) 108873
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108873>
- [P35] V. Szczepan, F. Brix, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"A new modeling of the dissolution of chromia in Na₂O- SiO₂ liquids"
 Journal of Non-Crystalline Solids 545 (2020) 120153
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120153>
- [P34] P. Berthod, J.P. Goomis, L. Aranda, **P.J. Panteix**
"Thermal expansion and microstructure behavior at elevated temperature of various (Ni-Co)-based cast superalloys"
 Academic Journal of Chemistry 5 (2020) 17-24
<https://doi.org/10.32861/ajc.53.17.24>
- [P33] P. Berthod, J.P. Goomis, G. Medjahdi, **P.J. Panteix**, L. Aranda
"A study of the dependence on the Co and Ni proportions of the oxidation at elevated temperature of TaC-strengthened (Ni and Co)-based cast superalloys"
 Materials Chemistry and Physics 251 (2020) 123088
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123088>
- [P32] V. Szczepan, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Corrosion and depassivation of a chromia-forming Ni-Based alloy in the 0.75 Na₂O-B₂O₃-2.75SiO₂ system"
 Corrosion Science 168 (2020) 108579
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108579>
- [P31] J. Wiencke, H. Lavelaine, G.J. Kane, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, C. Rapin
"The impact of iron oxide concentration on the performance of molten oxide electrolytes for the production of liquid iron metal"
 Metallurgical and Materials Transactions B, 51 (2020) 365-376
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01737-3>
- [P30] J. Wiencke, H. Lavelaine, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, C. Rapin
"The influence of iron concentration on the anodic charge transfer in molten oxide electrolysis"
 Journal of the Electrochemical Society, 166 (2019) E489-E495
<https://doi.org/10.1149/2.0471915jes>
- [P29] F. Perrudin, M.H. Vidal-Setif, C. Rio, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Influence of rare earth oxides on kinetics and reaction mechanisms in CMAS silicate melts"
 Journal of the European Ceramic Society, 39 (2019) 4223-4232
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.036>
- [P28] E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, S. Ben Lagha, M. Vilasi
"Correlation between chromium physicochemical properties in silicate melts and the corrosion behavior of chromia-forming alloy"
 Journal of Nuclear Materials 510 (2018) 100-108

<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.059>

[P27] J. Wiencke, H. Lavelaine, G.J. Kane, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, C. Rapin
"Kinetics of iron electrochemical reduction into liquid metal at 1823 K in a molten oxide electrolyte"

Materials Chemistry and Physics 212 (2018) 214-223

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.020>

[P26] J. Wiencke, H. Lavelaine, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, C. Rapin
"Electrolysis of iron in a molten oxide electrolyte"

Journal of Applied Electrochemistry, 48 (2018) 115-126

<https://doi.org/10.1007/s10800-017-1143-5>

[P25] P. Berthod, Z. Himeur, **P.J. Panteix**

"Influences of the Co content and of the level of high temperature on the microstructure and oxidation of cast {Ni, Co}-based Cr-rich TaC-containing cast alloys"

Journal of Alloys and Compounds 739 (2018) 447-456

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.254>

[P24] F. Perrudin, C. Rio, M.H. Vidal-Sétif, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi

"Gadolinium oxide solubility in molten silicate: dissolution mechanism and stability of $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ silicate phases"

Journal of the European Ceramic Society 37 (2017) 2657-2665,

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.022>

[P23] E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, S. Ben Lagha, M. Vilasi

"Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. II. Towards the lifetime prediction of alloys"

Corrosion Science 111 (2016) 467-473

<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.024>

[P22] E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, S. Ben Lagha, M. Vilasi

"Oxidation of Ni-Cr alloy at intermediate oxygen pressures. I. Diffusion mechanisms through the oxide layer"

Corrosion Science 111 (2016) 474-485

<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.025>

[P21] T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Mathieu, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim

"Electrochemical characterization of chromia- and alumina-forming nickel-based superalloys in molten silicates"

Applied Surface Science 360 (2016) 510-518

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.176>

[P20] T. K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, E. Schmucker, C. Rapin, M. Vilasi

"Corrosion of pure Cr and Ni-30Cr alloy by soda-lime-silicate melts: study of simplified systems"

Oxidation of Metals 85 (2016) 3-16

<https://doi.org/10.1007/s11085-015-9571-2>

- [P19] E. Schaal, N. David, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, J.M. Brossard, F. Maad
"Effect of zinc chloride in ash in oxidation kinetics of Ni-based and Fe-based alloys"
 Oxidation of Metals 85 (2016) 547-563
<https://doi.org/10.1007/s11085-016-9612-5>
- [P18] E. Schaal, N. David, **P.J. Panteix**, C. Rapin, J.M. Brossard, F. Maad
"Effect of chloride content in ash in oxidation kinetics of Ni-based and Fe-based alloys"
 Oxidation of Metals 84 (2015) 307-327
<https://doi.org/10.1007/s11085-015-9556-1>
- [P17] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, R. Podor
"Electrochemical behavior of glass melts: application to corrosion processes"
 Procedia Materials Science 7 (2014) 101–110 (2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior, SumGLASS 2013),
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.014>
- [P16] T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim
"Dissolution equilibrium of chromium oxide in a soda lime silicate melt exposed to oxidizing and reducing atmospheres"
 Materials Chemistry and Physics 142 (2013) 572-579
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.055>
- [P15] T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim
"Stability of Protective Oxide Layer against Corrosion: Solubility Measurements of Chromium in Soda Lime Silicate Melts"
 Oxidation of Metals 80 (2013) 611-622
<https://doi.org/10.1007/s11085-013-9400-4>
- [P14] P. Gateau, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Tin oxide solubility in soda–lime–silica melts"
 Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B 53 (3) (2012) 68–73
- [P13] P. Gateau, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Solubility of tin dioxide in soda-lime silicate melts"
 Journal of Non-Crystalline Solids 358 (8) (2012) 1135-1140
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.009>
- [P12] X. Ledoux, M. Vilasi, S. Mathieu, **P.J. Panteix**, P. Del-Gallo, M. Wagner
"Development of chromium and aluminum coatings on superalloys by pack-cementation technique"
 Advanced Materials Research 278 (2011) 491-496
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.278.491>
- [P11] H. Khedim, S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, **P.J. Panteix**, M. Toplis, F. Faure
"Kinetic and equilibrium factors affecting saturation of chromium oxide in soda-silicate melts"
 Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 31–42

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.10.012>

[P10] J.Y. Chane-Ching, G. Martinet, **P.J. Panteix**, C. Brochard, A. Barnabé, M. Airiau
"Size and morphology control of ultrafine refractory complex oxide crystals"
Chemistry of Materials, 23 (4) (2011) 1070-1077
<https://doi.org/10.1021/cm1025156>

[P9] H. Khedim, R. Podor, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Solubility of chromium oxide in binary soda-silicate melts"
Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2734–2741
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.045>

[P8] H. Khedim, T. Katrina, Renaud Podor, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Solubility of Cr_2O_3 and speciation of chromium in soda–lime–silicate melts"
Journal of the American Ceramic Society 93 (5) (2010) 1347–1354
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03581.x>

[P7] M. Rieu, P. Lenormand, **P.J. Panteix**, F. Ansart
"A new route to prepare anodic coatings on dense and porous metallic supports for SOFC application"
Surface & Coatings Technology 203 (2008) 893–896
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.08.015>

[P6] M. Rieu, P. Lenormand, **P.J. Panteix**, F. Ansart
"New route to prepare anodic coatings on dense and porous metallic supports for SOFC application"
Fuel Cells Bulletin 12 (2008) 12-15
[https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(08\)70457-7](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(08)70457-7)

[P5] **P.J. Panteix**, V. Baco-Carles, Ph. Tailhades, M. Rieu, P. Lenormand, F. Ansart, M.L. Fontaine
"Elaboration of metallic compacts with high porosity for mechanical supports of SOFC"
Solid State Sciences 11 (2009) 444-450
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.09.006>

[P4] **P.J. Panteix**, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant
"Influence of cationic vacancies on the ionic conductivity of oxyapatites"
Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 821-828
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.019>

[P3] **P.J. Panteix**, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant
"Influence of porosity on the electrical properties of $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ oxyapatite"
Ceramics International 34 (2008) 1579–1586
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.05.004>

[P2] **P.J. Panteix**, E. Béchade, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant
"Influence of anionic vacancies on the ionic conductivity of silicated rare earth apatites"
Materials Research Bulletin 43 (2008) 1223-1231
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.05.030>

[P1] P.J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant, P. Abélard
"Synthesis and characterization of oxide ion conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC"
Materials Chemistry and Physics 95 (2006) 313-320
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.040>

Communications orales dans des congrès internationaux

38 dont 6 en tant qu'orateur (le nom de l'orateur est souligné) et 4 conférences invitées

[OI38] D. Diomandé, G. Dufour, E. Péruse, L. Aranda, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, M. Vilasi, S. Mathieu
"Hot corrosion assessment: a critical review on the effect of experimental parameters"
EuroCorr (2024), Paris (France)

[OI37] J. Bonnal, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, S. Arnal, M. Vilasi
"Durability of E/TBCs: a physicochemical approach of the corrosion of ceramics by CMAS type molten silicates"
High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 11 (2024), Les Embiez (France)

[OI36] D. Diomandé, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Mathieu, Vilasi
"Electrochemical study of Ni in sulfate ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$): effect of aluminium and chromium addition"
High Temperature Corrosion and Oxidation – EFC (2023), Marktheidenfeld (Allemagne)

[OI35] D. Diomandé, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Mathieu, Vilasi
"Electrochemical study of Ni in sulfate ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$): effect of aluminium and chromium addition"
High Temperature Corrosion Gordon Research Conference (2023), New London (NH, USA)

[OI34] J. Bonnal, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Arnal, M. Vilasi
"Interaction between EBCS and CMAS : a thermochemical approach"
International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites ICACC 47 (2023), Daytona Beach (USA)

[OI33] D. Diomandé, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, S. Mathieu, M. Vilasi
"Approche électrochimique de la corrosion des matériaux par les sulfates fondus"
Matériaux (2022), Strasbourg (France) – **Keynote**

[OI32] J. Bonnal, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, C. Gendarme, S. Arnal, E. Bouillon, M. Vilasi
"Influence de la basicité des liquides silicatés de type CMAS sur la réactivité avec le disilicate d'yttrium"
Matériaux (2022), Lille (France)

[OI31] J. Bonnal, T.K. Abdullah, F. Perrudin, E. Schmucker, V. Szczepan, D. Bonina, S. Mathieu, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, M. Vilasi
"Corrosion of E/TBCs : chemical interactions of ceramic materials with CMAS"
Thermal and Environmental Barrier Coatings VI (2022), Irsee (Germany) – **Conférence invitée**

- [OI30]** J.C. Wiencke, H. Lavelaine, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, C. Rapin
"Liquid iron metal production via Molten Oxide Electrolysis at 1550°C"
 11th International symposium on Molten Salts Chemistry and Technology (2019), Orléans (France)
- [OI29]** V. Szczepan, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Influence de la composition d'un liquide silicaté sur le mécanisme de dépassivation de l'alliage Ni30Cr"
 Matériaux (2018), Strasbourg (France)
- [OI28]** F. Perrudin, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi, M.H. Vidal-Sétif
"Mécanismes et cinétiques de dissolution de RE₂O₃ dans les liquides silicatés de type CMAS"
 Matériaux (2018), Strasbourg (France)
- [OI27]** C. Petitjean, M. Vilasi, **P.J. Panteix**, E. Schmucker, C. Rapin, R. Podor, T.K. Abdullah, V. Szczepan
"Approche thermodynamique de la corrosion à haute température dans les milieux à oxoanions"
 Matériaux (2018), Strasbourg (France)
- [OI26]** F. Perrudin, M.H. Vidal-Sétif, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"RE₂O₃ dissolution kinetics and mechanisms in CMAS silicate melts: influence of the rare-earth"
 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference PNCS-ESG (2018), Saint Malo (France)
- [OI25]** J. Wiencke, H. Lavelaine, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin
"Behavior of a molten magnesium aluminosilicate at elevated potentials"
 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference PNCS-ESG (2018), Saint Malo (France)
- [OI24]** F. Perrudin, M.H. Vidal-Sétif, C. Rio, M. Vilasi, C. Petitjean, **P.J. Panteix**
"CMAS corrosion of Gd,Zr-based Thermal Barrier Coatings (TBC): Influence of CMAS composition"
 Crystallization (2017), Ségovie (Espagne)
- [OI23]** J. Wiencke, H. Lavelaine, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin
"Electrochemical kinetics during production of liquid iron at 1550°C via Molten Oxide Electrolysis"
 The Electrochemical Society – Pacific Rim Meeting ECS-PRiME (2016), Honolulu, (USA)
- [OI22]** J. Wiencke, H. Lavelaine, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin
"Electrochemical production of liquid iron via Molten Oxide Electrolysis"
 International Society of Electrochemistry ISE 67 (2016), La Hague (Pays Bas)
- [OI21]** J. Wiencke, H. Lavelaine, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin
"Molten oxide electrolysis of iron at high temperature"
 High Temperature Materials Chemistry HTMC15 (2016), Orléans (France)
- [OI20]** Eric Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, S. Ben Lagha, M. Vilasi

"Oxidation kinetics of Ni-30Cr alloy at 1150 °C in intermediate oxygen partial pressures"
High Temperature Materials Chemistry HTMC15 (2016), Orléans (France)

[OI19] E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, S. Ben Lagha, M. Vilasi
"Characterization and lifetime estimation of a binary Ni-30Cr alloy oxidized at 1150°C in oxygenated atmospheres ranging from 10^{-13} to 10^{-3} atm O_2 "
High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 9 (2016), Les Embiez (France)

[OI18] M.H. Vidal-Setif, F. Perrudin, C. Rio, O. Lavigne, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Gd₂O₃ solubility in a molten CAS: comparison between Gd-apatite precipitation kinetics and Nd-apatite as well as Ca₃Y₂(Si₃O₉)₂ formation kinetics"
International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites ICACC 40 (2016), Daytona Beach, Florida (USA)

[OI17] E. Schaal, N. David, **P.J. Panteix**, C. Rapin, F. Maad, J.M. Brossard
"Study of corrosion kinetics and mechanisms of metallic materials in waste to energy conditions"
EuroCorr (2015), Graz (Autriche)

[OI15] E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, C. Rapin, S. Ben Lagha, M. Vilasi
"Corrosion of Ni-30Cr alloy in Na₂O-3SiO₂ and 2,3Na₂O-B₂O₃-5SiO₂ molten glasses at 1150°C: Competitive growth and dissolution of Cr₂O₃ layer"
High Temperature Corrosion Gordon Research Conference (2015), New London (NH, USA)

[OI16] J.C. Wiencke, F. Stoesel, H. Lavelaine, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, C. Rapin
"Experimental ongoing on high temperature electrolysis of molten iron"
METEC (2015), Düsseldorf (Allemagne)

[OI15] T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim
"Electrochemical characterization of the behavior of chromia and alumina passivation layers on nickel base superalloys in contact with molten silicate glass"
International Symposium on High temperature Oxidation and Corrosion ISHOC (2014), Hakodate (Japon)

[OI14] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Investigation expérimentale de la physico-chimie d'oxydes réfractaires en milieux silicates fondus"
Matériaux (2014), Montpellier (France)

[OI13] E. Schaal, N. David, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, J.M. Brossard, F. Maad
"Etude des cinétiques et mécanismes de corrosion de matériaux métalliques dans des conditions type UVEOM"
Matériaux (2014), Montpellier (France)

[OI12] Knittel, S. Mathieu, L. Portebois, M. Vilasi, T. Katrina, C. Rapin, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Drawin
"Manufacture of silicide coatings for the protection of niobium alloys against high temperature oxidation"

Thermal Barrier Coatings IV (2014), Irsee (Germany) – **Conférence invitée**

[OI11] T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim

"Strategy for developing new structural materials for industrial applications in molten silicate glass: fundamental study of the molten glass interaction with model alloys"

International Conference on the Advancement of Materials and Nanotechnology ICAMN III (2013), Penang (Malaisie) – **Conférence invitée**

[OI10] T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim

"Strategy for developing new structural materials for industrial applications in molten silicate glass: fundamental study of the mechanisms leading to equilibrium of dissolution of Cr_2O_3 "

International Conference on the Advancement of Materials and Nanotechnology ICAMN III (2013), Penang (Malaise)

[OI9] T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim

"Influence of the physico-chemistry of chromia and alumina in soda-lime silicates on the corrosion of superalloys in molten glass media"

EuroCorr (2013), Estoril (Portugal)

[OI8] T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim

"Stability of protective oxide layer against corrosion: solubility measurements of chromium in soda lime silicate melts"

High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM (2012), Les Embiez (France)

[OI7] P. Gateau, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, J.L. Grapton

" ZrO_2 and SnO_2 solubility in soda-lime glasses"

Materials Science & Technology MS&T (2011), Columbus (USA)

[OI6] P. Gateau, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi

"Tin oxide solubility in soda-lime silicate melts"

Society of Glass Technology SGT (2011), Oxford (UK)

[OI5] X. Ledoux, M. Vilasi, S. Mathieu, **P.J. Panteix**, P. Del-Gallo, M. Wagner

"Development of chromium and aluminum coatings on superalloys by pack-cementation technique"

Superalloys (2010), Wildbad Kreuth (Autriche)

[OI4] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi

"Détermination des paramètres physico-chimiques régissant les interactions des verres avec les matériaux"

Matériaux (2010), Nantes (France) – **Conférence invitée**

[OI3] X. Ledoux, M. Vilasi, S. Mathieu, **P.J. Panteix**, P. Del-Gallo

"Réalisation d'un traitement de préoxydation sous faible PO_2 sur un alliage NiFeCr et effet sur la cinétique d'oxydation à haute température sous air"

Matériaux (2010), Nantes (France)

[OI2] P. Gateau, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Solubilité d'oxydes dans les liquides silicatés"
Matériaux (2010), Nantes (France)

[OI1] **P.J. Panteix**, I. Julien, D. Bernache-Assollant, P. Abélard
"Synthesis and characterization of oxide ion conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC"
European Ceramic Society Eighth Conference ECerS (2003), Istanbul (Turquie)
Proceeding publié dans : Key Engineering Materials (2004), 264-268 (Pt. 2, Euro Ceramics VIII), 1177-1180

Communications orales dans des congrès nationaux

28 dont 14 en tant qu'orateur et 2 conférences invitées

[ON28] J. Bonnal, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, S. Arnal, M. Vilasi
"Durabilité des barrières thermiques et environnementales céramiques : équilibres dans le système CaO-Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃"
7^{èmes} Journées Annuelles du GDR Tamarys (2025), Limoges.

[ON27] J. Bonnal, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, S. Arnal, M. Vilasi
"Corrosion des céramiques par les CMAS : équilibres dans le système CaO-Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃"
Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 55 (2025), Limoges.

[ON26] L. Saint-Jean, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, S. Arnal, M. Vilasi
"Réactivité des oxydes de néodyme et d'ytterbium dans un liquide silicaté"
Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 55 (2025), Limoges.

[ON25] D. Diomandé, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, M. Vilasi, S. Mathieu
"Etude du comportement électrochimique du mélange Na₂SO₄-MgSO₄ à 750°C"
Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 54 (2024), Gif-Sur-Yvette.

[ON24] **P.J. Panteix**, D. Bonina, S. Mathieu, C. Petitjean, M. Vilasi
"Durabilité des barrières thermiques et environnementales céramiques : approche physico-chimique de la corrosion par les liquides silicatés de type CMAS"
Journée thématique GFC / GDR Tamarys / SFT – Interactions transferts thermiques / combustion / paroi & matériaux (2024), Orléans (France) – **Conférence invitée**

[ON23] J. Bonnal, S. Mermoul, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, C. Gendarme, S. Arnal, M. Vilasi
"Etude thermodynamique de l'influence de l'addition d'alumine Al₂O₃ dans le système CaO-SiO₂-YO_{1,5}"
Journées annuelles de l'Association Française de Thermodynamique des Matériaux AFTherMat (2023), Orléans.

[ON22] D. Diomandé, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, S. Mathieu, M. Vilasi
"Etude électrochimique du Ni en milieu sulfates (Na₂SO₄-MgSO₄)"
Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 53 (2023), Nancy.

- [ON21] J. Bonnal, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Arnal, M. Vilasi
"Réactivité EBC / CMAS : du système simplifié $Y_2Si_2O_7$ /CAS vers un système plus complexe"
 Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 53 (2023), Nancy.
- [ON20] J. Bonnal, T.K. Abdullah, F. Perrudin, E. Schmucker, V. Szczepan, D. Bonina, S. Mathieu, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, M. Vilasi
"Durabilité des E/TBC en milieu liquide silicate (i.e. CMAS) : détermination expérimentale de données physico-chimiques"
 Journée thématique Du Groupe Français de la Combustion GFC – Interactions transferts thermiques / combustion / paroi & matériaux (2022), Gif-sur-Yvette (France) – **Conférence invitée**
- [ON19] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, M. Vilasi
"Approche physico-chimique de la dissolution des oxydes « passivants » par les liquides silicatés"
 4^e journée scientifique du GDR (CMC)² (2022), Lyon
- [ON18] D. Diomandé, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, S. Mathieu, M. Vilasi
"Etude électrochimique de la corrosion par les sulfates fondus"
 Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 52 (2022), La Rochelle
- [ON17] J. Bonnal, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Arnal, M. Vilasi
"Réactivité des silicates d'yttrium dans les CMAS : dissolution et équilibre thermodynamique"
 Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 52 (2022), La Rochelle, Prix Jean Besson
- [ON16] **P.J. Panteix**, F. Perrudin, C. Petitjean, M.H. Vidal-Sétif, M. Vilasi
"Corrosion par les liquides silicatés : durabilité des turbines aéronautiques"
 Journées Revelor (2021), Nancy
- [ON15] V. Szczepan, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Modélisation de la dissolution de la chromine dans des liquides silicatés"
 Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 50 (2019), Saint Etienne
- [ON14] **P.J. Panteix**, C. Petitjean, C. Rapin, M. Vilasi
"Corrosion par les liquides silicatés : caractérisation in situ par les méthodes électrochimiques"
 Journées du Réseau Verrier Lorrain Revelor (2019), Nancy
- [ON13] C. Petitjean, P. Gateau, E. Schmucker, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Mesure des coefficients de diffusion par électrochimie"
 Atelier de l'Union pour la Science et la Technologie Verrière USTV : diffusion dans les oxydes amorphes solides et liquides (2018), Orléans (France)
- [ON12] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, R. Podor, M. Vilasi
"Réactions interfaciales entre un métal et un liquide silicaté"
 Journées du Réseau Verrier Lorrain Revelor (2017), Nancy
- [ON11] E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, E. Rocca, D. Veys-Renaux, C. Rapin, S. Mathieu, S. Ben Lagha, M. Vilasi

"Influence de la pression d'oxygène sur la cinétique et les mécanismes d'oxydation d'un alliage Ni-30Cr à 1150°C"

Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 46 (2015), Grenoble – Prix Jean Besson

[ON10] E. Schaal, N. David, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, J.M. Brossard et F. Maad
"Etude des cinétiques et mécanismes de corrosion de matériaux métalliques dans des conditions type UVEOM"

Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 45 (2014), Bordeaux

[ON9] T.K. Abdullah, C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Z. Hussain, A. Abdul Rahim

"Solubilité de l'oxyde de chrome dans des verres sodo-calciques : aspect cinétique"

Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 43 (2011), Nancy

[ON8] P.J. Panteix, V. Baco-Carles, P. Tailhades, F. Ansart

"Interconnecteurs métalliques poreux pour SOFC"

GDR 2985 PACTE-ITSOFC (2007), Dijon

[ON7] P.J. Panteix

"Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique"

Groupe Français de la Céramique GFC (2006), Toulouse

[ON6] P.J. Panteix, I. Julien, P. Abélard, D. Bernache-Assollant

"Influence de la porosité sur les propriétés électriques de l'oxyapatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ "

GDR ITSOFC 700 (2005), Nancy

[ON5] P.J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant, P. Abélard

"Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique pour SOFC à température intermédiaire - influence des substitutions cationiques sur les propriétés électriques"

GDR ITSOFC 700 (2004), Arcachon

[ON4] P.J. Panteix, I. Julien, T. Chartier, P. Abélard, D. Bernache-Assollant

"Les apatites : électrolyte basse température pour les SOFC ?"

GDR ITSOFC 700 (2004), Toulouse

[ON3] P.J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant, P. Abélard

"Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique en vue de leur utilisation en tant qu'électrolyte dans les SOFC à température intermédiaire"

Groupe Français de la Céramique GFC (2003), Montpellier

[ON2] P.J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant

"Influence des phases secondaires sur le frittage et les propriétés des apatites"

GDR ITSOFC 700 (2002), Montpellier

[ON1] P.J. Panteix, O. Durand, I. Julien, F. Nardou

"Oxydation à haute température d'un composite $NiAl-ZrO_2$ "

Journées d'Etude sur la Cinétique Hétérogène JECH 32 (2001), Cluny

Communications par affiches dans des congrès internationaux

- [AI28] D. Diomandé, **P.J. Panteix**, C. Petitjean, S. Mathieu, M. Vilasi
"Hot Corrosion behavior of AD730 at 650°C"
High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 11 (2024), Les Embiez (France)
- [AI27] L. Saint-Jean, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, S. Arnal, M. Vilasi
"Influence of the magnesia content on the stability of rare-earth silicates in CMAS-type molten silicates"
High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 11 (2024), Les Embiez (France)
- [AI26] L. Portebois, S. Mathieu, M. Vilasi, P. Berthod, **P.J. Panteix**, M. Podgorski
"Chemical degradation of the ternary Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 eutectic ceramic by molten CMAS"
High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 11 (2024), Les Embiez (France)
- [AI25] D. Diomandé, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Mathieu, Vilasi
"Electrochemical study of Ni in sulfate (Na_2SO_4 - $MgSO_4$): effect of aluminium and chromium addition"
High Temperature Corrosion Gordon Research Conference (2023), New London (NH, USA)
- [AI24] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Coillot, M. Vilasi
"Corrosion du dioxyde d'étain par des verres fondus"
Matériaux (2022), Lille (France)
- [AI23] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, V. Szczepan, M. Vilasi
"Mesure de l'oxo-basicité dans les liquides silicatés par électrochimie"
Matériaux (2022), Lille (France)
- [AI22] J. Bonnal, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, S. Arnal, M. Vilasi
"Influence de la nature de la terre rare sur la réactivité entre les barrières environnementales et les CMAS"
Matériaux (2022), Lille (France)
- [AI21] V. Szczepan, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Origins of the depassivation of chromia-forming alloys in silica-based liquids: theoretical and experimental evidences"
High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 10 (2021), Les Embiez (France)
- [AI20] V. Szczepan, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Modeling the corrosion of chromia-forming alloys in liquid Na_2O - SiO_2 "
High Temperature Corrosion Gordon Research Conference (2019), New London (NH, USA)
- [AI19] F. Perrudin, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi, M.H. Vidal-Sétif
"The interaction of rare earths with a CaO - Al_2O_3 - SiO_2 melt"
EFC-workshop (2018), DECHEMA-Haus, Frankfurt (Allemagne)
- [AI18] F. Perrudin, M.H. Vidal-Sétif, C. Rio, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
" RE_2O_3 dissolution kinetics and mechanisms in CAS silicate melt: Influence of the rare earth Thermal"
Thermal Barrier Coatings V (2018), Irsee, (Germany)

- [AI17] J. Wiencke, H. Lavelaine, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin
"Behavior of a molten magnesium aluminosilicate at elevated potentials"
 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference PNCS-ESG (2018), Saint Malo (France)
- [AI16] **P.J. Panteix**, C. Petitjean, P. Gateau-Darbouret, C. Rapin, M. Vilasi
"Physico-chemistry of ZrO₂ in molten silicates : influence of the melt composition"
 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference PNCS-ESG (2018), Saint Malo (France)
- [AI15] V. Szczepan, E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Corrosion of Ni-based alloys in silicate melts: electrochemical measurements"
 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference PNCS-ESG (2018), Saint Malo (France)
- [AI14] C. Petitjean, E. Schmucker, **P.J. Panteix**, V. Szczepan, C. Rapin, M. Vilasi
"Physico-chemistry of chromia in silicate melts"
 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference PNCS-ESG (2018), Saint Malo (France)
- [AI13] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, P. Gateau-Darbouret, C. Rapin, M. Vilasi
"Physico-chemistry of ZrO₂ in molten soda-lime silicates"
 Crystallization (2017), Ségovie (Espagne)
- [AI12] F. Perrudin, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi, F. Brix, M. François, M.H. Vidal-Setif
"Elaboration and structural properties of cyclosilicates Ca₃RE₂(Si₃O₉)₂ (RE = Nd, Sm, Gd, Dy and Yb) isomorph compounds of Ca₃Y₂(Si₃O₉)₂"
 Crystallization (2017), Ségovie (Espagne)
- [AI11] E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, S. Ben Lagha, M. Vilasi
"Corrosion mechanisms of Ni-30Cr alloy in molten silicates at 1150°C"
 High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 9 (2016), Les Embiez (France)
- [AI10] F. Perrudin, M.H. Vidal-Setif, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rio, O. Lavigne, M. Vilasi
"Dissolution of rare-earth oxides in molten silicate: stability of silicate phases Ca₂RE₈(SiO₄)₆O₂ and Ca₃RE₂(Si₃O₉)₂"
 High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 9 (2016), Les Embiez (France)
- [AI9] E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, S. Ben Lagha, M. Vilasi
"Influence of the properties of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ melts on the corrosion behaviour of Ni-30Cr alloy at 1150°C"
 High Temperature Materials Chemistry HTMC 15 (2016), Orléans (France)
- [AI8] J.C. Wiencke, F. Stoesel, H. Lavelaine, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin,
"Thermodynamic and electrochemical constraints of molten oxide electrolytes suitable for electrolytic production of liquid iron"
 Matériaux (2014), Montpellier (France)

- [AI7]** E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Influence de la nature du liquide silicaté sur la tenue d'alliages chromine-formeurs : solubilité de Cr_2O_3 et corrosion"
 Matériaux (2014), Montpellier (France)
- [AI6]** L. Aranda, L. Portebois, S. Mathieu, Y. Bouizi, **P.J. Panteix**, S. Mathieu, M. Vilasi
"Oxide growth characterization of four commercially available high temperature alloys (RA 602CA; Inconel 693; Manaurite 40XO; Sumitomo 696) in air and Ar- H_2O at 950°C"
 International Symposium on High temperature Oxidation and Corrosion ISHOC (2014), Hakodate (Japon)
- [AI5]** T. K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, H. Zuhailawati, A.A. Rahim
"Corrosion of superalloys by molten glasses: Behaviour of chromia in soda lime silicate melts"
 Eurocorr (2012), Istanbul (Turquie)
- [AI4]** N. Chellah, M.H. Vidal-Sétif, C. Rio, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"CMAS degradation of TBCs: solubility of different oxides from the $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system in a model CMAS"
 High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 8 (2012), Les Embiez (France)
- [AI3]** P. Gateau, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, J.L. Grapton
"Influence of soda-lime-Silicate melt composition on the precipitation of secondary phases in Zr^{4+} -rich glasses"
 High Temperature and Corrosion of Materials HTCPM 8 (2012), Les Embiez (France)
- [AI2]** T.K. Abdullah, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Corrosion of superalloys in molten glasses: study of chromia solubility in soda lime silicate melts"
 Eurocorr (2011), Stockholm (Suède)
- [AI1]** H. Khedim, T. Katrina, **P.J. Panteix**, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi
"High Chromium Content Superalloys Corrosion as Chromia Solubility in Silicate Melts Point of View"
 Eurocorr (2009), Nice (France)

Communications par affiches dans des congrès nationaux

- [AN9]** F. Perrudin, M.H. Vidal-Setif, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Elaboration and structural properties of cyclosilicates $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ and Yb) isomorph compounds of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ "
 Journées GDR verre (2017), Lille
- [AN8]** E. Schmucker, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, L. Martinelli, S. Ben Lagha, M. Vilasi
"Détermination de grandeurs physico-chimiques du chrome dans les liquides silicatés pour la modélisation des cinétiques de corrosion des alliages"
 Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrière USTV (2016), Bordeaux – 1^{er} prix du poster

- [AN7]** C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Dissolution d'oxydes réfractaires dans les silicates fondus"
 Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrière USTV (2014), Baccarat
- [AN6]** N. Chaia, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Corrosion des revêtements de nickel électrochimique et chimique dans un verre aux fluorures liquide"
 Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrière USTV (2010), Nancy
- [AN5]** P. Gateau, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Solubilité de SnO₂ dans les verres sodocalciques simples"
 Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrière USTV (2010), Nancy
- [AN4]** T. Katrina, C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Influence of temperature, basicity and oxygen fugacity on the solubility of chromium in soda lime silicate glass melts"
 Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrière USTV (2010), Nancy
- [AN3]** C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Corrosion des alliages métalliques par le verre fondu - Etude électrochimique"
 Journées de l'Union pour la Science et la Technologie Verrière USTV (2010), Nancy
- [AN2]** A. Barnabé, C. Brochard, J.Y. Chane-Ching, **P.J. Panteix**, A. Caumont, T. Gacoin, J.P. Boileau, V. Buissette, T. Le Mercier, V. Rachet, J. Girard
"Systèmes Photoluminescents Transparents"
 R3N (2007), Paris
- [AN1]** **P.J. Panteix**, A. Barnabé, J.Y. Chane-Ching, A.L. Penard, T. Gacoin, J.P. Boileau, V. Buissette, T. Le Mercier, A. Huignard, N. Rohaut
"Systèmes Photoluminescents Transparents"
 Journées R3N (2006), Besançon

Séminaires invités, formations thématiques

- [S12]** N. Chellah, F. Perrudin, J. Bonnal, L. Saint-Jean, **P.J. Panteix**, M. Vilasi, D. Bonina, M.H. Vidal-Sétif, S. Arnal, C. Petitjean
"La réactivité des barrières thermiques et environnementales avec les CMAS"
 Journée 3AF / SF2M Matériaux très hautes performances thermiques pour l'aéronautique et l'espace (2024), ONERA Chatillon (France)
- [S11]** **P.J. Panteix**
"Corrosion et protection des matériaux en environnement nucléaire"
 Journée IJL-LEMTA sur le nucléaire (2024), Vandœuvre-lès-Nancy (France)
- [S10]** C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, R. Podor
"Corrosion of superalloys by molten glass : an overview"
 Colloquium Universiti Sains Malaysia (2021), Penang (Malaisie)
- [S9]** C. Petitjean, M. Vilasi, **P.J. Panteix**, C. Rapin

"Les réactions d'oxydo-réduction dans les liquides silicatés"
Rencontre Saint Gobain Recherche (2018), Aubervilliers (France)

[S8] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, R. Podor, M. Vilasi
"L'oxydation par les gaz et protection des alliages métalliques"
"Corrosion des métaux par les liquides silicatés"
"Mesure de grandeurs physico-chimiques dans les liquides silicatés"
"Modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires"
Rencontre CEA (2017), Marcoule (France)

[S7] C. Petitjean, P. Berthod, S. Mathieu, **P.J. Panteix**, C. Rapin, P. Steinmetz, M. Vilasi, R. Podor
"Processus de corrosion à haute température"
Ecole thématique : « Du verre au liquide : mesures de propriétés et études structurales à haute température » (2015), Fréjus (France)

[S6] S. Mathieu, M. Vilasi, T.K. Abdullah, C. Rapin, C. Petitjean, **P.J. Panteix**
"A physico-chemical approach of the vitrification process of nuclear wastes"
France-Japan Symposium Advanced Materials for Energy Future (2014), Tokyo (Japon)

[S5] **P.J. Panteix**
"Petit point sur l'électrochimie dans le verre fondu"
Séminaire d'équipe SIRCM - IJL (2014), Nancy (France)

[S4] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi
"Corrosion of superalloys by molten glass: an overview"
Universiti Sains Malaysia (2013), Penang (Malaisie)

[S3] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, R. Podor
"Electrochemical behaviour of glass melts: application to corrosion processes"
2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior, SumGLASS (2013), Site du Pont du Gard (France)

[S2] S. Knittel, S. Mathieu, **P.J. Panteix**, M. Vilasi
"Catastrophic oxidation of silicide compounds at moderated temperature - The example of MoSi₂ at 500°C"
USM – UHP Colloquium (2009), Penang (Malaisie)

[S1] S. Mathieu, R. Podor, **P.J. Panteix**, C. Rapin, P. Steinmetz, M. Vilasi
"Fundamentals of the high temperature corrosion of metallic alloys in molten glasses"
USM – UHP Colloquium (2009), Penang (Malaisie)

Chapitres d'ouvrages

[CH1] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, C. Rapin, M. Vilasi, E. Schmucker, R. Podor
"Glass/Metal Interactions"
Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, First Edition, Pascal Richet (2020) The American Ceramic Society, John Wiley & Sons, Inc

Webinaires

[W1] C. Petitjean, **P.J. Panteix**, D. Bonina, M. Vilasi, J. Bonnal, F. Perrudin, E. Schmucker, N. Chellah, T.K. Abdullah, P. Darbouret, H. Khedim, S. Abdelouhab
"Approche physico-chimique de la corrosion par les liquides silicatés"
13 juin 2023, Commission Corrosion Haute Température et Protection du Cefracor

ACTIVITES DE RECHERCHE

Dans cette section sont regroupées mes activités de recherche, que je choisis de présenter en trois parties.

Tout d'abord, il me semble important de consacrer ici quelques pages au rappel de mon parcours avant d'être nommé à l'IJL. La première partie présente donc ma thèse de doctorat soutenue en 2005 à l'Université de Limoges, et retrace succinctement mes travaux post-doctoraux au CIRIMAT (Toulouse) de 2006 à 2008. Ces activités m'ont permis de construire le profil qui m'a amené à être recruté en tant qu'Ingénieur de Recherche au CNRS. Elles sont avant tout marquées du sceau de la haute température : j'ai ainsi été confronté à la physico-chimie des matériaux réfractaires et des conditions extrêmes, ainsi qu'à des notions d'électrochimie.

Le deuxième volet est le plus conséquent : il est consacré à ma thématique de recherche principale depuis 16 ans, à savoir la corrosion des céramiques et des métaux par les liquides silicatés.

Une dernière partie regroupe enfin d'autres thématiques, qui peuvent pour deux d'entre elles être dérivées de mon activité principale, et pour une autre constituer une ouverture vers l'étude de la corrosion par les sels.

I. Travaux de thèse et études post-doctorales

I.1. Travaux de thèse, SPCTS (Limoges), 2001-2005

« Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique »

Période : décembre 2001 – octobre 2005

Laboratoire : SPCTS (Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces)

Financement : contrat laboratoire

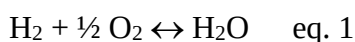
Encadrement :

- Pr Didier Bernache-Assollant
- Dr Isabelle Julien

Publications : [P1] [P2] [P3] [P4]

Communications orales : [OI1] [ON2] [ON3] [ON4] [ON5] [ON6] [ON7]

Le contexte de ces travaux de thèse est lié à la technologie des piles à combustibles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cells ou SOFC). Ces générateurs électrochimiques sont mis pour la première fois en évidence dans les années 1840 par Sir William Grove [GRO42]. Le principe repose sur l'électrolyse inverse de l'eau : le combustible réducteur (i.e. le dihydrogène H₂) est oxydé à l'anode en libérant des électrons, ces derniers étant collectés à la cathode via le circuit extérieur pour venir réduire l'oxydant (i.e. l'oxygène O₂ de l'air). Le circuit est fermé grâce à la diffusion des charges à travers un électrolyte. Le bilan des réactions électrochimiques s'écrit donc :



Ainsi, sur le principe, la pile à combustible fait réagir deux gaz pour produire de l'électricité et ne dégager que de l'eau (et de la chaleur du fait du caractère exothermique de la réaction). Je me suis donc intéressé aux SOFC, dont l'électrolyte est une céramique conductrice

des ions oxydes O^{2-} . Elles présentent l'avantage d'un rendement électrique conséquent ($> 70\%$), mais leur température de fonctionnement élevée (de l'ordre de $1000^{\circ}C$) induit des problèmes de vieillissement et de compatibilité physico-chimique des éléments constitutifs. Cette haute température est cependant nécessaire pour permettre une conduction des ions O^{2-} suffisante de la part du matériau d'électrolyte classiquement utilisé, à savoir la zircone yttrée (Ytria Stabilized Zirconia YSZ). La diminution de la température de fonctionnement d'une pile SOFC représente donc un enjeu fort pour le développement de ces sources d'énergie électrique. Mes travaux de thèse de doctorat visaient ainsi à étudier un nouveau matériau d'électrolyte, présentant des performances de conduction au moins équivalentes à celle de la zircone, mais à des températures plus faibles, dites intermédiaires ($600^{\circ}C$ - $800^{\circ}C$). Au début des années 2000, la littérature a commencé à référencer les oxyapatites comme étant des matériaux à fort potentiel pour cette application, notamment la publication d'Abram *et al.* [ABR01].

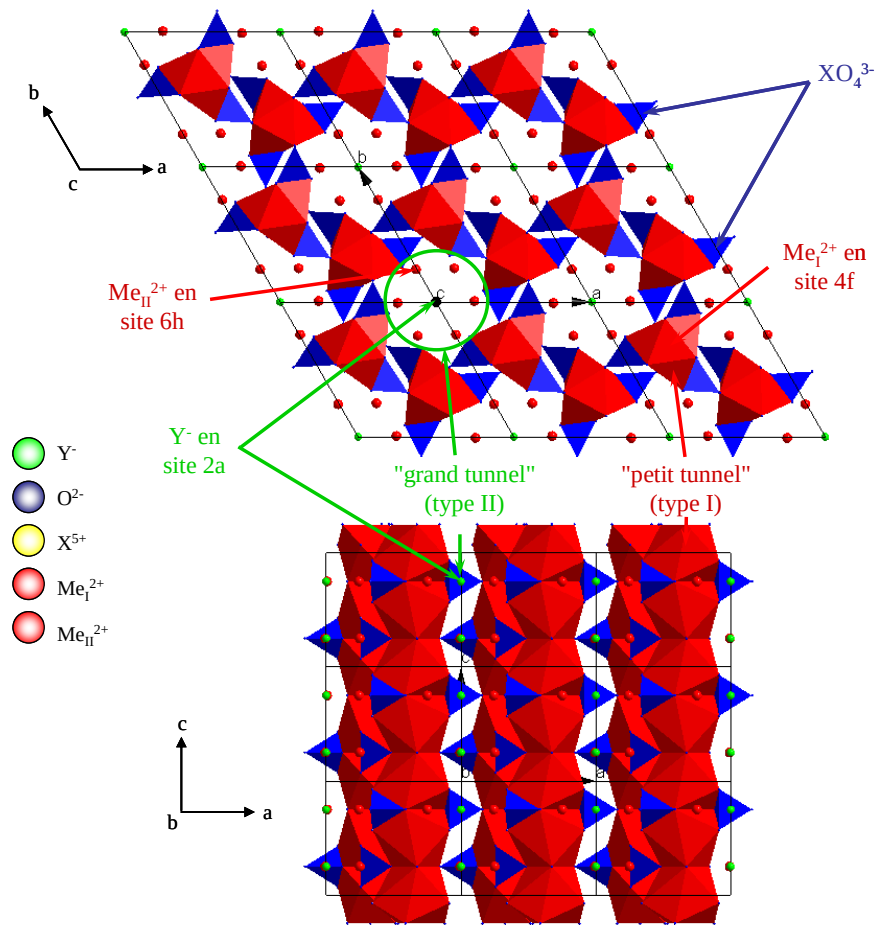


Fig.1. Structure cristalline de l'apatite (groupe d'espace $P6_3/m$)

La structure cristalline des apatites (hexagonale, groupe d'espace $P6_3/m$) [ELL94][KAY64] est présentée Fig.1. Leur formule générale est $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$. Me représente un cation divalent, XO_4 un anion trivalent, et Y un anion monovalent. C'est le cas par exemple de la fluorapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ souvent prise comme référence pour décrire le matériau. L'arrangement des tétraèdres XO_4^{3-} constitue le squelette de la structure cristalline. Les cations Me^{2+} peuvent être répartis dans deux types de sites : 4 sites de coordinence 9 (notés 4f en notation de Wyckoff) qui constituent des « petits tunnels (dits de type I), et 6 sites de coordinence 7 (notés 6h). Ces derniers constituent la périphérie de grands tunnels (dits de type

II) aux centres desquels se situent les deux anions Y^- dans des sites notés 2a. De nombreuses substitutions sont possibles dans la structure de l'apatite, qui peut admettre jusqu'à un tiers des éléments de la classification de Mendeleïev.

Dans le cas des oxyapatites de terres rares, les ions substituants ont des valences différentes, la compensation des charges électriques entraînant des écarts à la stœchiométrie via la création de défauts ponctuels (lacunes ou ions interstitiels) : les ions O^{2-} sont localisés dans les sites 2a, la structure est à base de silicates SiO_4^{4-} tétravalents (à la place des phosphates trivalents). Les charges négatives supplémentaires sont compensées par des sites cationiques largement substitués par des terres rares trivalentes (à la place du calcium divalent). Les ions O^{2-} sont donc situés au centre des tunnels de type II. Peu liés au reste de la structure cristalline, ils peuvent donc se déplacer relativement librement le long de l'axe Oz, faisant ainsi des oxyapatites des conducteurs anioniques anisotropes.

Du fait de sa formulation relativement simple (un seul cation, absence de défauts ponctuels sur les sites 2a) l'oxyapatite de formule $La_{9,33}\square_{0,67}(SiO_4)_6O_2$ a été choisie comme référence pour mon travail de thèse [ABR01][NAK99][KOL95][SAN01][CHR97]. Ma première tâche a été d'optimiser sa synthèse par voie solide, ainsi que les conditions de densification. Des essais de frittage sous charge uniaxiale ont notamment été mis en œuvre. Cette technique limitant les phénomènes de grossissement des grains, les échantillons obtenus avaient une granulométrie constante avec une porosité variant dans une large gamme (de 7 à 33%). Une étude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques, forcément pertinente pour ce matériau difficile à densifier, a pu être menée. Des caractérisations par spectroscopie d'impédance complexe ont permis de modéliser la résistivité apparente et la permittivité diélectrique. Il a surtout été montré que l'influence de la porosité sur les propriétés électriques reste négligeable lorsqu'elle est inférieure à 10%, avec existence d'un seuil de percolation à partir de 30%.

Le cœur de ce travail était l'étude de l'influence de la stœchiométrie de l'apatite sur ses propriétés de conduction, la présence de défauts ponctuels étant censée les améliorer considérablement. Une étude systématique a donc été menée sur trois séries d'oxyapatites à stœchiométrie contrôlée :

- contrôle du taux de lacunes d'oxygène dans les sites 2a. Ces lacunes ont ici été créées par compensation des charges électrostatiques en substituant les cations La^{3+} par des cations Me^{2+} divalents. Les cations Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} , de rayons ioniques différents, ont été retenus afin d'observer également l'influence des paramètres de maille du matériau. La formulation était : $La_{9,33-x}Me_x\square_{0,67}(SiO_4)_6O_{2-x/2}\square_{x/2}$ (avec $0 < x < 0,75$)

- contrôle du taux de lacunes cationiques par dopage avec un cation divalent (ici Sr^{2+}), avec étude de l'effet conjugué des lacunes cationiques et anioniques. La formulation était : $La_{9,33+z/3-x}Sr_x\square_{0,67-z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2-x/2}\square_{x/2-z/2}$ (avec $0 < z < 2$ et $z < x < (z+4)$)

- contrôle de la surstœchiométrie en oxygène dans les tunnels de type II. La formulation était : $La_{9,33+z/3}\square_{0,67-z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2}$ (avec $0 < z < 0,8$)

Les principales conclusions étaient les suivantes :

- les paramètres de maille ont une influence mineure sur les propriétés de conduction
- la création d'une faible quantité de lacunes d'oxygènes améliore sensiblement la conductivité (un ordre de grandeur : Fig.2(a))

- un minimum de lacunes cationiques est nécessaire pour permettre la diffusion des ions O^{2-} dans le réseau cristallin (Fig.2(b))

- l'insertion d'ions O^{2-} excédentaires dans les sites de type II améliore significativement les propriétés de conduction (un ordre de grandeur Fig.2(c))
- la présence d'un trop grand nombre de défauts ponctuels, quels qu'ils soient, entraîne systématiquement une chute significative des propriétés de conduction.

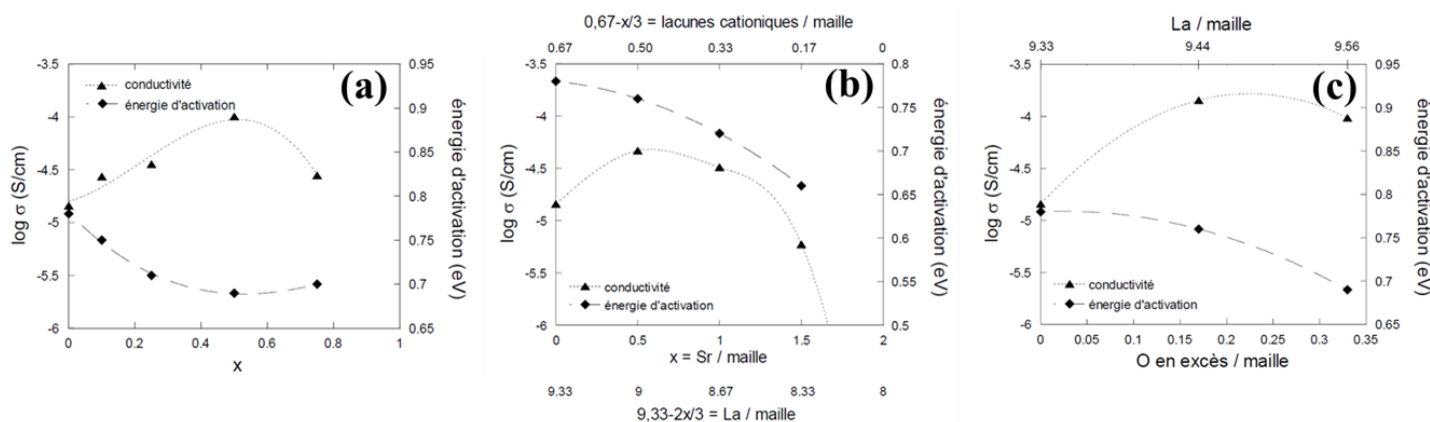


Fig.2. Evolution de la conductivité et de l'énergie d'activation à 500°C d'apatites de formulation : $La_{9,33-x}Ba_x(SiO_4)_6O_{2-x/2}$ (a) ; $La_{9,33-2x/3}\square_{0,67-x/3}(SiO_4)_6O_2$ (b) ; $La_{9,33+z/3}\square_{0,67-z/3}(SiO_4)_6O_{2+z/2}$ (c)

Une conclusion plus générale de ce travail a amené à aborder les phénomènes de conduction en considérant la dynamique du réseau. Les déplacements d'ions sont fortement corrélés entre eux, et la seule considération des défauts ponctuels est une simplification du problème. Les thèses de doctorat qui ont fait suite à mes travaux ont d'ailleurs eu à cœur d'affiner de manière particulièrement précise la structure cristalline d'apatites de formulations choisies afin de mieux appréhender les chemins de diffusion des ions O^{2-} dans la structure du matériau.

Bilan :

Ce travail de thèse, « formation par la recherche » par excellence, m'a permis de développer des compétences dans deux aspects conditionnant fortement la suite de mon parcours :

- la chimie du solide à haute température, que ce soit à travers les méthodes (i) de synthèse (voie solide, chimie douce), (ii) de densification (frittage naturel, sous charge) et (iii) de caractérisation dédiées aux propriétés des matériaux
- et de manière plus spécifique les méthodes de caractérisation électrochimique, ici par spectroscopie d'impédances complexes afin de déterminer principalement la conduction ionique des céramiques, mais aussi d'autres grandeurs comme la permittivité.

I.2. Travaux post-doctoraux, CIRIMAT (Toulouse), 2006 : ANR PNANO-SPOT

Période : 1^{er} janvier 2006 – 31 décembre 2006

L'ANR PNANO-SPOT réunissait les partenaires suivants :

- CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux)
- LPMC (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée) - Ecole Polytechnique
- Rhodia
- Saint Gobain

Encadrement :

- Dr Jean-Yves Chane-Ching (équipe OVM – Oxydes à Valence Mixte)

Publication : [P10]

Communication par affiche : [AN1]

L'objectif de cette année de post-doctorat était d'élaborer des poudres d'oxydes mixtes nanométriques de structure spinelle pour systèmes photoluminescents transparents, les phases se formant à des températures supérieures à 1000°C. Ce sont par exemple BaO, 6Al₂O₃ (barium hexa-aluminate, BHA) ou Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇, (BAM). Le défi était donc de préserver la dimension nanométrique des particules à ces températures.

Des premiers résultats ont été obtenus avec la réalisation de nano-réacteurs homogènes chimiquement, intégrant divers cations à chimies de précipitation différentes. Un domaine de stabilité colloïdale a été déterminé, notamment grâce à l'utilisation d'agents précipitants (de type homopolymères) permettant la complexation des espèces cationiques.

Une deuxième étape visait à former la phase à haute température tout en préservant une structure à l'échelle nanométrique. Plusieurs voies ont été envisagées, notamment en préparant différents types de nano-réacteurs où les cations pouvaient être complexés sous forme ionique ou dans des structures « cœur-coquille » (i.e. core-shell).

Bilan :

La thématique abordée dans le cadre de cette ANR était totalement nouvelle à l'époque au laboratoire. Mon rôle a dans un premier temps consisté à mettre en place tous les équipements nécessaires : choix, commande, installation. Il s'agissait notamment d'un réacteur double enveloppe avec bain thermostaté, d'un banc de cellules pour ultrafiltration sous pression d'air comprimé. D'un point de vue scientifique, ces travaux m'ont permis d'aborder la chimie des polymères en système colloïdal.

I.3. Travaux post-doctoraux, CIRIMAT (Toulouse), 2007-2008 : ANR CeraMet

Période : 1^{er} janvier 2007 – 31 décembre 2008

L'ANR CeraMet réunissait les partenaires suivants :

- CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux)
- LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces)
- EDF-EIFER
- Ugine & Salz (groupe Arcelor)
- CEA (Grenoble)

Encadrement :

- Pr Florence Ansart (équipe RTS – Revêtements et Traitements de Surface)
- Dr Valérie Baco-Carles (équipe OVM – Oxydes à Valence Mixte)

Publications : [P5] [P6] [P7]

Communication orale : [ON8]

L'objectif de ce projet ANR était de réduire le coût et d'améliorer les performances des technologies électrochimiques. Il s'agit des SOFC déjà abordées lors de mes travaux de thèse, mais également des électrolyseurs haute température EHT (système inverse visant à produire de l'hydrogène par électrolyse de l'eau). La stratégie était ici d'utiliser des composites métal-céramique dans deux éléments de la cellule SOFC/EHT : la plaque bipolaire d'interconnexion et le support mécanique de la cellule électrochimique.

L'utilisation d'un support mécanique métallique de cellule, en plus des bénéfices techniques (résistance au cyclage thermique accrue, répartition de la chaleur plus homogène, meilleure collecte du courant, possibilité d'effectuer un réformage interne dans le métal poreux), apporte un avantage économique substantiel.

Dans un premier temps, j'ai eu à élaborer un support métallique poreux. En effet, cette morphologie poreuse est nécessaire pour permettre l'acheminement des gaz vers les électrodes du dispositif électrochimique. Des systèmes modèles (fer, cobalt, nickel) ainsi que des alliages ont été synthétisés par chimie douce (coprécipitation de précurseurs oxaliques). Les paramètres de synthèse ont été ajustés de manière à ce que les poudres préparées présentent, après réduction sous forme métallique (traitement thermique sous hydrogène), des morphologies se prêtant à l'obtention de compacts présentant un maximum de porosité tout en ayant une tenue mécanique satisfaisante. Il a ainsi été possible de préparer des compacts à porosité variable dans une large gamme (de 20% à 50% de la densité théorique), contrôlée par la seule pression de compaction uniaxiale lors de la mise en forme des pièces crues.

Le matériau développé devait également présenter une bonne résistance à la corrosion par l'air, l'oxygène et l'hydrogène sans former de couche d'oxyde isolante à sa surface. Tout dégagement de chrome (volatilisation sous la forme oxydée CrO_3 à haute température) est notamment à proscrire, car en se redéposant au niveau des électrodes il peut se réduire et les empoisonner en diminuant l'activité des sites électroactifs. Il a donc fallu veiller à développer une couche céramique de protection dense sur le métal. Des premiers essais ont été menés afin soit de développer une couche passivante, soit d'infiltrer un sol précurseur d'une céramique potentiellement protectrice (pérovskite).

Bilan :

J'ai pu aborder ici des méthodes de synthèse des matériaux par chimie douce. Cela concernait des métaux (coprécipitation de précurseurs oxaliques) et des céramiques (voie sol-gel). De plus, les traitements thermiques de réduction et de frittage (de 400°C à 800°C) sous hydrogène pur ont nécessité que je me forme de manière rigoureuse à la manipulation des équipements dans ces conditions très spécifiques.

Ce travail fut également ma première confrontation à des problématiques de corrosion à haute température, offrant fortuitement une transition idéale pour la suite de mon parcours...

II. Corrosion des céramiques et des métaux par les liquides silicatés

Cette thématique, centrale dans mes activités de recherche, est développée ici en quatre parties distinctes.

Une première section regroupe la définition de plusieurs propriétés des liquides silicatés : ce sont elles qui justifient l'approche physico-chimique employée pour comprendre les phénomènes de corrosion dans ces milieux spécifiques.

La deuxième partie est consacrée à la présentation de deux dispositifs expérimentaux : l'électrochimie dans les liquides silicatés, et un réacteur permettant l'étude des équilibres entre oxydes et liquides silicatés. En effet, ma position de personnel d'appui à la recherche me donne l'avantage de pouvoir aborder des thématiques au caractère fortement expérimental d'un point de vue technique. J'ai donc choisi d'y consacrer quelques pages pour deux raisons :

- Ces outils sont des sources de données thermodynamiques et cinétiques permettant de caractériser la corrosion : le soin particulier apporté à leur développement a des conséquences directes sur la qualité des résultats produits, et donc des raisonnements scientifiques qui en découlent, et qui sont développés dans toute la suite de ce manuscrit.

- Ils sont en perpétuel développement selon les études en cours, et de par leur complexité ils constituent des thématiques de recherche à part entière.

Les troisième et quatrième parties traitent de la corrosion par les liquides silicatés à proprement parler. Dans un cas il s'agit de la corrosion des alliages chromine-formeurs, classiquement utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles dès qu'un métal doit être mis au contact d'un verre liquide. L'autre cas concerne les céramiques utilisées comme barrières (thermiques et environnementales) dans les moteurs aéronautiques, directement victimes de la corrosion par les sables et autres mélanges d'oxydes à haute température.

II.1- Propriétés des silicates liquides

II.1.1- Composition et structure des silicates liquides

La corrosion des matériaux par les liquides silicatés est abordée ici en considérant ces derniers comme des solvants. De fait, leur agressivité tient à leur réactivité chimique avec les matériaux, réactivité directement liée à leurs propriétés physico-chimiques. Ces dernières sont avant tout liées à leur composition, rappelée dans cette introduction.

Les différents oxydes rencontrés dans la composition des verres peuvent être divisés en trois catégories : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau, et les intermédiaires [ZAR82]. Les critères structuraux de cette classification prennent en compte le nombre de coordination, les forces de liaison, et le caractère acide ou basique de l'oxyde.

Les oxydes formateurs de réseau sont susceptibles à eux seuls de former un verre. C'est le cas de la silice SiO_2 , oxyde majoritaire par définition dans les liquides silicatés, qui forme un réseau de tétraèdres SiO_4^{4-} connectés par leurs sommets, via des liaisons Si-O-Si très rigides. L'atome d'oxygène reliant deux tétraèdres est appelé « oxygène pontant » (ou BO = Bridging Oxygen) [ZAR82][PAU90]. Les cations des oxydes formateurs de réseau sont en général petits et fortement chargés électriquement (e.g. Si^{4+}) : les oxydes formateurs sont donc le plus souvent considérés comme acides. D'autres oxydes acides peuvent être formateurs de réseau, tels B_2O_3 ou P_2O_5 .

Les oxydes dits « modificateurs de réseau » peuvent rompre les liaisons entre tétraèdres, menant ainsi à sa dépolymérisation. Les cations de ces oxydes sont en général plus gros et moins chargés. Ainsi les modificateurs sont des oxydes basiques d'alcalins et d'alcalino-terreux.

Comme illustré par l'exemple de la Fig.3, l'adjonction de Na₂O dans un réseau de SiO₂ apporte un atome d'oxygène supplémentaire et provoque la coupure d'une chaîne Si-O-Si, ainsi que la formation de deux groupements -O-Si-O⁻. L'entité O⁻ est appelée « oxygène non-pontant » (ou NBO = Non-Bridging Oxygen).

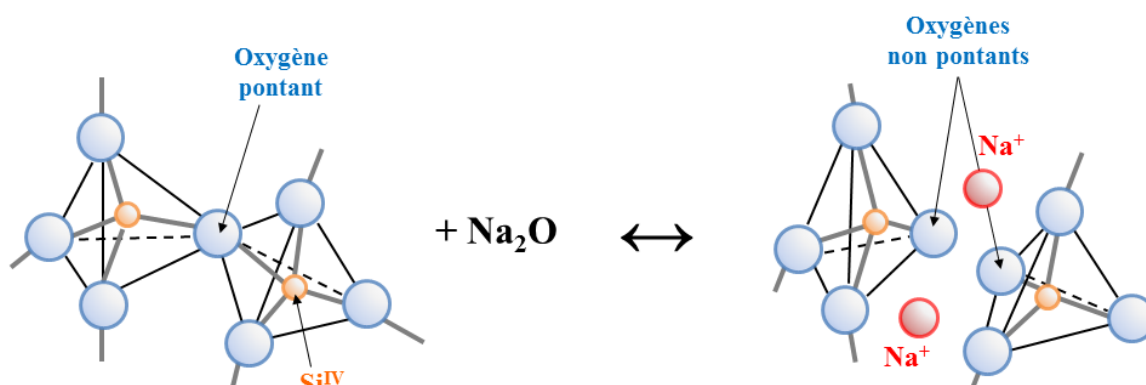


Fig.3. Représentation schématique de la rupture d'une liaison Si-O-Si par l'introduction d'une molécule de Na₂O dans le réseau silicaté.

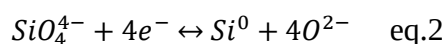
Enfin, des oxydes sont dits « intermédiaires », du fait de leur capacité à se comporter en formateurs ou en modificateurs, selon la composition globale du liquide. C'est le cas par exemple de l'alumine Al₂O₃.

La composition des verres est à l'origine de leurs propriétés oxydo-réductrices, acidobasiques et rhéologiques. Ces propriétés sont considérées ici pour évaluer la réactivité chimique des liquides, les équilibres en jeu, ainsi que la diffusion des espèces. Elles sont décrites succinctement ci-après.

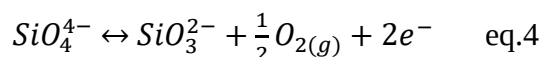
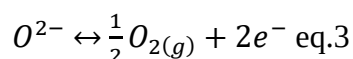
II.1.2- Propriétés oxydo-réductrices

Selon les conditions oxydoréductrices imposées localement, plusieurs composants d'un liquide silicaté sont susceptibles de s'oxyder ou de se réduire. Un domaine d'électroactivité peut être défini et borné comme suit [DIM04] [LIZ97] :

- la limite cathodique est attribuée à la réduction du réseau de silice (en l'absence d'autres espèces électroactives se réduisant à des valeurs de potentiels comparables) selon :



- la limite anodique correspond à l'oxydation des ions O²⁻ et du réseau de silice selon :



Ces réactions sont illustrées sur la Fig.4 qui reporte les polarisations anodique et cathodique d'une électrode inerte en platine dans un verre sodocalcique à 1100°C (courbe réalisée à partir du montage décrit au paragraphe II.2.1.1, et issue de travaux valorisés dans l'article [P17]). Les augmentations de densité de courant en valeur absolue (négative aux bas potentiels = mur cathodique et positive aux hauts potentiels = mur anodique) témoignent des transferts d'électrons dus aux réactions citées ci-dessus.

Dans les liquides silicatés, le couple O₂/O²⁻ intervient dans la majorité des réactions d'oxydoréduction. La pression partielle en oxygène impose donc « l'état redox » du milieu, régulant ainsi un grand nombre de mécanismes réactionnels, notamment en fixant le degré

d'oxydation des espèces multivalentes. La connaissance de l'état redox d'un liquide silicaté est donc primordiale pour prédire les réactions chimiques, notamment dans le domaine de la corrosion des alliages métalliques.

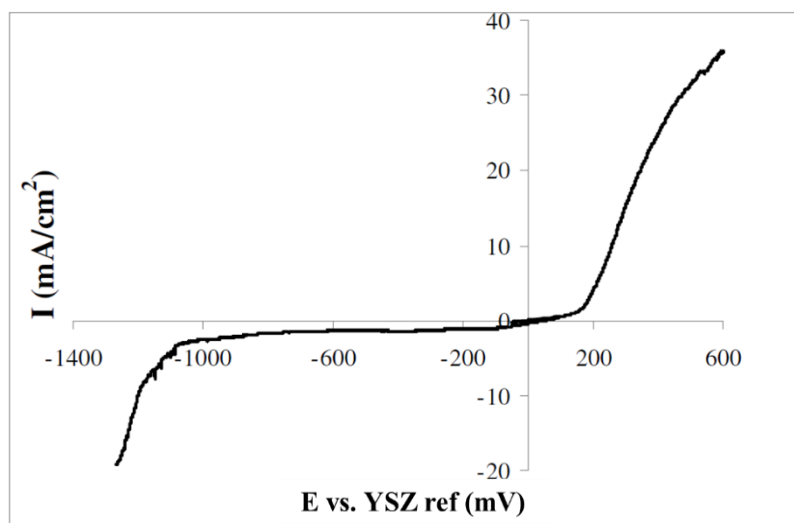
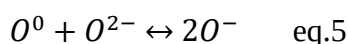


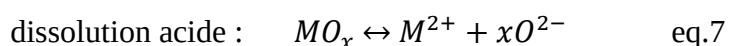
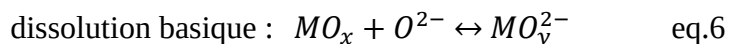
Fig.4. [P17] Domaine d'électroactivité à 1100°C d'un verre sodocalcique de composition molaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ mesuré sur électrode de platine (vitesse de balayage = 1 mV/s). Les potentiels reportés sont relatifs à celui d'une électrode de zircone yttrée utilisée comme référence.

II.1.3- Propriétés acidobasiques

En accord avec la théorie de Lewis, les réactions acidobasiques se font par échange d'une paire électronique. Par analogie avec la chimie en solution aqueuse où l'activité des protons H^+ permet d'évaluer l'acidité, c'est l'activité des ions O^{2-} qui est considérée pour la basicité des liquides silicatés. L'oxo-acidobasicité est ainsi une notion introduite par Lux en 1939 [LUX39], basée sur l'échange de l'espèce O^{2-} entre le réseau d'oxydes formateurs et les oxydes modificateurs, formalisée par l'équilibre suivant entre les trois formes de l'oxygène :



où O^0 représente les oxygènes pontants, O^- les oxygènes non pontants (déjà évoqués lors de la présentation de la structure des verres, cf. Fig.3) et O^{2-} les ions oxydes libres. Cette propriété des liquides silicatés est de première importance car c'est elle qui régit la dissolution des oxydes dans ces milieux, qui peut être résumée par les équations suivantes :



La basicité est donc un paramètre important à considérer pour étudier la réactivité des matériaux avec les silicates fondus. Plusieurs approches existent pour décrire l'acidobasicité de ces milieux. Certaines se basent sur les proportions relatives des principaux oxydes basiques et acides, comme par exemple dans le cas des laitiers riches en CaO et SiO_2 , où le rapport $\%\text{CaO}/\%\text{SiO}_2$ est utilisé pour définir la basicité du milieu [ZHA18]. Un indice de basicité peut également être défini comme le rapport $(\%\text{CaO} + \%\text{MgO})/(\%\text{Al}_2\text{O}_3 + \%\text{SiO}_2)$ affecté ou non de coefficients pondérateurs [XUA19]. D'autres approches se basent sur la structure du réseau silicaté : la notion de basicité est alors reliée au nombre d'atomes d'oxygène

non pontants (NBO) par tétraèdre, le paramètre NBO/T étant alors calculé à partir de la composition du liquide silicaté [MYS05]. Il est également possible de considérer le nombre d'atomes d'oxygène pontants (BO) porté par chaque tétraèdre : ces espèces sont nommées Q^n , où n est le nombre d'oxygènes pontants porté par le tétraèdre compris entre 0 et 4. La distribution des Q^n dans le réseau silicaté traduit ainsi l'état de polymérisation, et donc la basicité.

Il existe également d'autres approches basées sur l'électronégativité de Pauling [SAN52] ou les forces de champ cationique (z/r^2 , rapport de la charge du cation et du carré de son rayon ionique) [DIE42]. Le modèle développé par Duffy [DUF93] est largement utilisé et sera souvent pris en compte dans le présent travail. L'équation suivante permet de calculer la basicité optique d'un mélange d'oxydes :

$$BO = \sum x_i \Lambda_i \quad \text{eq.8}$$

où x_i est la fraction molaire équivalente de l'oxyde i (i.e. le nombre d'atomes d'oxygène apportés par l'oxyde i rapportée au nombre total d'atomes d'oxygène du mélange), et Λ_i sa basicité optique. Cette dernière est une valeur obtenue par mesure de l'état de polarisation de l'ion O^{2-} pour un oxyde donné grâce à des moyens spectroscopiques, puis tabulée. Les valeurs des basicités optiques des principaux oxydes constitutifs des liquides silicatés étudiés dans ce travail sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Valeurs de basicité optique de divers oxydes constitutifs des verres silicatés.

Oxyde	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Λ_{oxyde}	0,42	0,48	0,60	0,78	1	1,15	1,4

En toute logique, les formateurs de réseau sont bien les plus acides, et les modificateurs, notamment les oxydes d'éléments alcalins (Na, K), sont les plus basiques.

II.1.4- Viscosité

La viscosité d'un liquide silicaté conditionne la mobilité des espèces en son sein, ce qui impacte aussi bien les propriétés de conduction [GRA07] que le caractère agressif du liquide [HIR03]. Ce dernier point est par exemple vérifié dans le cas de la corrosion des barrières thermiques aéronautiques où l'infiltration d'un liquide silicaté dans la microstructure colonnaire de la céramique provoque divers modes de dégradation [KRA08].

La viscosité est une grandeur qui diminue avec la température et la dépolymérisation du réseau (d'où un lien direct avec la basicité). Plusieurs modèles existent pour décrire l'évolution de la viscosité avec la température, le plus utilisé étant le modèle empirique de Vogel-Fulcher-Tamman [FLU07] décrit dans l'équation ci-dessous :

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad \text{eq.9}$$

où A, B et T_0 sont des paramètres ajustables.

Lorsque nécessaire dans les travaux présentés ici, les valeurs de viscosité ont pu être calculées à l'aide du logiciel FactSage [BAL09], qui s'appuie sur une description thermodynamique du liquide et des mesures expérimentales de viscosité.

II.2- Apports techniques à l'optimisation d'outils pour caractériser la corrosion en milieu liquide à haut température

II.2.1- Méthodes électrochimiques

II.2.1.1- Dispositif expérimental

Un certain nombre de phénomènes de corrosion impliquent des réactions d'oxydoréduction, i.e. liées à des transferts d'électrons entre espèces oxydantes et réductrices. De plus, les liquides silicatés sont des conducteurs ioniques à haute température. En conséquences, les méthodes électrochimiques sont tout indiquées pour apporter des informations *in situ* sur les interactions entre un matériau et le milieu corrosif.

Le montage original décrit par la Fig.5 est une transposition des méthodes électrochimiques classiquement utilisées en chimie aqueuse (température ambiante) au domaine des liquides silicatés ($T > 1000^{\circ}\text{C}$). Le dispositif à trois électrodes permet :

- de mesurer un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence
- d'effectuer des mesures en voltammétrie en imposant un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et en mesurant le courant via une contre-électrode.

La nature de l'électrode de travail va dépendre des mesures envisagées :

- soit une électrode en métal inerte (platine) pour caractériser le milieu corrosif (e.g. domaine électroactif) ou mesurer des grandeurs dans ce milieu (e.g. coefficients de diffusion d'espèces multivalentes),
- soit une électrode constituée du matériau dont on souhaite étudier les propriétés.

L'électrode de référence est un bâtonnet de zircone yttrée (YSZ), conducteur des ions O^{2-} . Il s'agit plus précisément d'une électrode de comparaison, le système de référence étant le couple $\text{O}_{2(\text{air})}/\text{O}^{2-}_{(\text{liq})}$. Enfin, la contre-électrode est une plaque de platine permettant de collecter le courant.

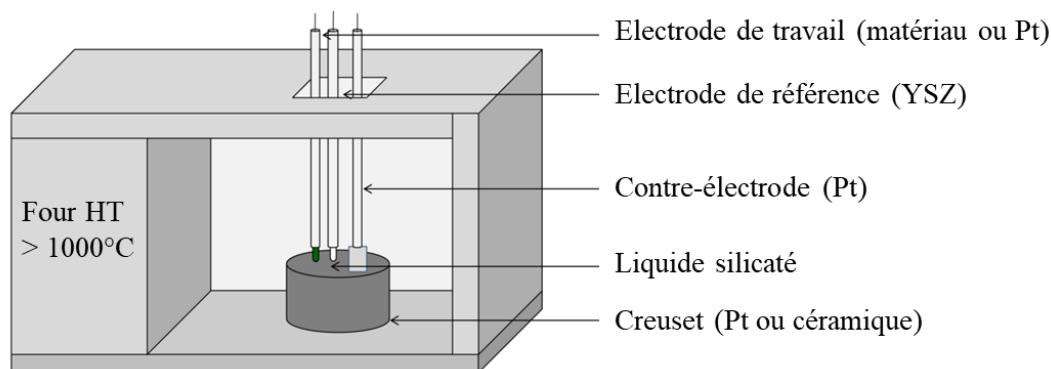


Fig.5. Dispositif pour les mesures électrochimiques dans les liquides silicatés à haute température.

Cette technique, développée spécifiquement au laboratoire, est un outil puissant qui donne les moyens de comprendre les phénomènes de corrosion et d'acquérir des données thermodynamiques (e.g. potentiels redox) ou cinétiques (e.g. coefficients de diffusion). Toute campagne de mesure dans un liquide silicaté inconnu commence obligatoirement par la détermination du domaine électroactif du milieu à la température imposée par le contexte de l'étude, afin de savoir dans quel domaine de potentiel les mesures peuvent être menées sans voir les signaux parasités par ceux intrinsèques au solvant, ni dégrader ce dernier. C'est ce qui est montré plus haut à la Fig.4. Le plus souvent, le domaine électroactif des liquides silicatés

s'étend sur une gamme allant de -1100 mV (parfois moins) jusqu'à +200 mV (parfois plus) [LIZ97].

Chaque campagne expérimentale est spécifique et peut parfois s'étendre sur plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Il est donc nécessaire d'établir des protocoles précis et souvent complexes, tant dans la préparation de l'expérience que dans l'acquisition des données en elles-mêmes. Des conditions extrêmes sont imposées par la haute température et les propriétés du milieu. Un certain nombre de précautions doit être pris afin d'obtenir des mesures fiables et reproductibles, mais également pour ne pas dégrader le matériel. Certaines d'entre elles sont énumérées ci-dessous. Cette liste peut paraître trivialement technique, mais elle est la synthèse de plusieurs années de recul sur des expériences systématiquement longues à mettre en place, et qui peuvent être ruinées en quelques secondes...

✓ Choix du creuset contenant le verre

Un creuset en métaux précieux peut coûter jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'euros selon ses dimensions : il peut être intéressant d'y consacrer un minimum de réflexion.

Tout d'abord, le creuset doit offrir des dimensions suffisantes. Le diamètre doit être au moins aussi large que celui du dispositif supportant les électrodes au niveau de la voûte du four (ici 100 mm) permettant ainsi l'insertion de plusieurs électrodes sans qu'elles touchent les parois du creuset. La hauteur doit être suffisante pour contenir quelques centimètres de verre liquide, afin de permettre une bonne immersion des électrodes dans le verre sans qu'elles touchent le fond du creuset.

Le choix du matériau constituant le creuset est capital, et doit être fait selon le type d'expérimentation envisagé, avec le risque d'endommager gravement (voire irréversiblement) tant le creuset lui-même que le four dans lequel le verre liquide peut finir par se répandre en cas de défaillance. Deux choix sont possibles, offrant chacun leurs avantages et inconvénients.

Un premier choix est l'utilisation d'un creuset en céramique type AZS (alumine, zircon, silice), qui présente des avantages certains comme un coût réduit et une grande réfractarité. Il y a cependant le problème de la tenue mécanique empêchant le démoulage du verre à froid, ainsi qu'une résistance limitée aux chocs thermiques. Ces creusets céramiques sont donc limités à un usage unique, en tout cas à une seule composition de verre. De plus, la solubilité des oxydes constitutifs du creuset dans le liquide silicaté peut au mieux mener à une pollution de ce dernier, au pire provoquer la ruine du creuset (et donc une fuite de verre dans le four de mesure).

Le second choix est celui d'un creuset en métal précieux, type PtRh(10%). Là encore, une grande réfractarité est vérifiée ($T_f > 1800^\circ\text{C}$). La ductilité du matériau autorise un démoulage du verre à froid par chocs mécaniques (et la résistance au choc thermique permet de « précasser » le verre contenu). Le matériau est inerte vis-à-vis des liquides silicatés : il ne se dégrade donc pas à leur contact. Cependant, le coût d'un tel creuset est particulièrement conséquent. Même pratiqués avec précautions, les chocs mécaniques permettant le démoulage du verre limitent la durée de vie du creuset. Enfin, il est important de noter que le platine a une grande affinité chimique avec plusieurs éléments métalliques (Si, Sn pour ne citer qu'eux), avec lesquels il présente des eutectiques à des températures bien inférieures à la température de mesure. En cas d'utilisation en conditions réductrices, la formation de ces métaux dans le verre peut mener à percer le creuset.

✓ Préparation du verre

Le verre dans lequel aura lieu l'étude, quelle que soit sa forme initiale (poudre, blocs millimétriques ou centimétriques) doit être fondu une première fois dans le creuset choisi afin de présenter une surface parfaitement plane : cette étape – appelée « faire le niveau de verre » - est nécessaire pour permettre la suivante, à savoir le bon positionnement à froid des électrodes en se basant sur sa surface. Une masse minimale de verre est requise : par exemple si on

considère un creuset de 100 mm de diamètre et une hauteur de verre liquide de 30 mm (minimum pour immerger les électrodes sans qu'elles touchent le fond), il faut prévoir environ 600 g de verre (masse volumique autour de $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$).

A ce stade, il faut également anticiper si un dopage du verre est nécessaire pour la mesure. Par exemple, l'ajout d'un élément électroactif à une teneur en-deçà de sa limite de solubilité est requis pour mesurer son coefficient de diffusion. L'exploitation des résultats nécessitant de connaître précisément la concentration de l'élément en question, il est capital que son incorporation dans les 600 g de verre soit parfaitement homogène : une étape optimisée de cobroyage du verre avec la poudre contenant l'élément en question doit donc être ajoutée.

✓ Préparation des électrodes

Les trois types d'électrodes sont tous constitués sur le même schéma, présenté Fig.6. Un tube de mullite, initialement long de 1 m, contient un bifilaire également en mullite dans lequel un fil de platine a été inséré. La « partie active » (platine ou matériau d'étude pour l'électrode de travail, plaque de platine pour la contre électrode, bâtonnet d'YSZ pour la référence) est connectée au fil par microsoudure si elle est métallique, ou par application d'une laque de platine si elle est céramique. L'extrémité est étanchéifiée et maintenue mécaniquement par application d'un ciment d'alumine réfractaire (nécessitant d'anticiper un temps de séchage).

Le four permet d'insérer jusqu'à 9 électrodes simultanément. Il faut en effet maximiser leur nombre afin d'anticiper des dysfonctionnements dus à des faux contact, des ruptures mécaniques à cause des chocs thermiques à l'insertion, etc. Il est par exemple recommandé de doubler a minima l'électrode de référence, les bâtonnets d'YSZ étant particulièrement fragiles.

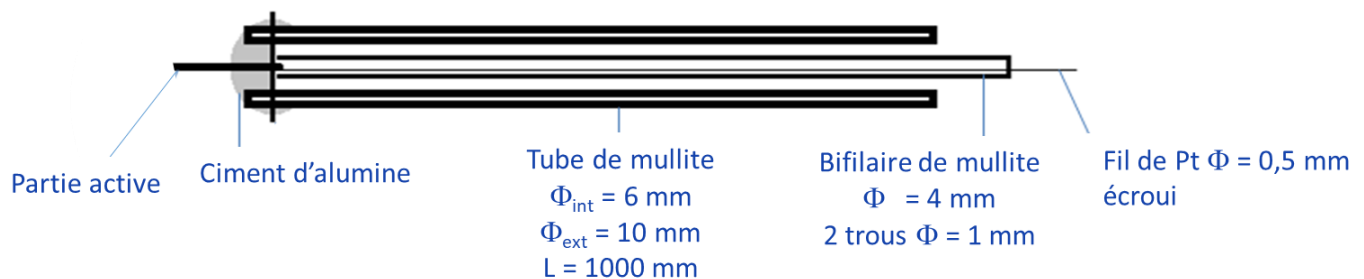


Fig.6. Schéma type d'une électrode « maison » pour mesures électrochimiques dans les liquides silicatés à haute température.

✓ Niveau de verre

Une fois l'expérience lancée, il est impossible de voir ce qui se passe dans le four, et notamment à quel niveau sont les électrodes. Il faut donc anticiper leur positionnement à froid. Une fois qu'elles sont préparées et que le ciment est sec, le creuset contenant le verre ayant subi sa première fusion est placé dans le four, et les électrodes sont également mises en place au contact de la surface du verre. Cette hauteur est ensuite repérée sur les tubes de mullite à l'extérieur du four, permettant ainsi de les positionner à quelques millimètres près par rapport à la surface du verre lorsque le four est chaud. Il est à noter que la dilatation du verre est négligée ici, générant cette incertitude de quelques millimètres.

✓ Contrôle de la température

Le four utilisé ici a un grand volume (17 litres), avec des ouvertures dans le toit pour le passage des électrodes, et contient un creuset plus ou moins bon conducteur thermique (soit métallique, soit céramique), de dimensions conséquentes potentiellement variables d'une expérience à l'autre, et contenant une masse plus ou moins grande de verre. Chaque expérience propose donc des conditions thermiques uniques nécessitant un étalonnage du four *in situ*. Le

détournement d'un des 9 slots possibles pour les électrodes au profit d'un thermocouple est donc recommandé. A noter que certaines expériences exigent une préoxydation des échantillons à l'air au-dessus du bain de verre : une cartographie de la température est donc obligatoire.

✓ Insertion des électrodes

Afin d'éviter tout souci de choc thermique sur les céramiques, les électrodes doivent être introduites très lentement dans le four chaud. Si cela est possible, il est même préférable de leur faire subir la montée en température du four, forcément plus lente qu'une insertion à chaud. Encore une fois, ce point est particulièrement important pour les électrodes de référence (fragilité des bâtonnets en YSZ).

✓ Stabilisation

La stabilisation thermique d'un four de grand volume contenant des masses conséquentes de matériaux de natures diverses prend du temps. Une fois le four en température, une attente d'au moins 2 h est préconisée pour assurer une température homogène et une stabilisation des phénomènes électrochimiques qui en dépendent.

✓ Contrôle des électrodes

Enfin, une fois tout le montage en place et la température stabilisée, il convient de contrôler les électrodes doublées deux à deux : le potentiel entre deux électrodes de même nature (deux références, ou deux électrodes en platine) est censé être nul et stable. Les électrodes douteuses doivent être mises de côté.

Les différentes contraintes listées ci-dessus visent à mettre en valeur le soin particulier qui doit être apporté à toute campagne expérimentale d'électrochimie à haute température. Elles sont cependant largement compensées par l'importance des résultats obtenus : ils sont souvent précieux pour expliquer les mécanismes réactionnels et produire des données, comme cela sera montré dans les pages qui suivent.

Les méthodes électrochimiques dans les liquides silicatés sont en développement perpétuel afin de répondre au mieux à chaque nouvelle thématique. J'ai ainsi choisi de présenter ci-après trois manières d'utiliser le montage expérimental dans mes recherches. Il s'agit (i) de la détermination des potentiels des couples oxydoréducteurs rencontrés dans les liquides silicatés, (ii) de la mesure du coefficient de diffusion d'espèces multivalentes et (iii) du développement de mesures de basicité.

II.2.1.2- Détermination de potentiels oxydoréducteurs dans les liquides silicatés

La connaissance des potentiels oxydoréducteurs des couples rencontrés en milieu silicate est un prérequis capital pour baser toute réflexion quant aux mécanismes de corrosion caractérisés par les méthodes électrochimiques. Si dans le cas de verres simplifiés modèles les signaux électrochimiques se limitent aux murs du solvant (comme sur la Fig.4), la présence de toute espèce électroactive nécessite une étude spécifique pour en déterminer le(s) potentiel(s) redox à la température de l'étude.

La méthode la plus simple consiste à comparer la réponse électrochimique du verre auquel a été additionnée l'espèce électroactive en question à celle du verre qui en est dépourvu, les mesures étant effectuées dans les mêmes conditions. Une étude préliminaire est requise pour déterminer la méthode voltammétrique la plus adaptée : certaines espèces électroactives auront une réponse plus marquée lors d'un balayage en potentiel linéaire, d'autres en voltammétrie cyclique, ou encore en voltammétrie à ondes carrées.

La voltammétrie à ondes carrées ou SWV (Square Wave Voltammetry), donne généralement de bonnes réponses électrochimiques des espèces multivalentes. Les aspects théoriques de cette méthode sont notamment explicités par Ramaley et Krause [RAM69] et par Osteryoung et O'Dee [OST86]. La mesure consiste en une superposition d'un balayage en escalier de potentiel avec un pas ΔE_s et d'une onde carrée de potentiel d'amplitude ΔE_{sw} et de période τ ($=1/f$). La combinaison des deux donne une variation de potentiel telle que donnée Fig.7. L'espèce électroactive est réduite lors du palier aller puis oxydée lors du palier retour. Le courant mesuré pendant le palier retour est soustrait au courant mesuré lors du palier aller pour donner un courant différentiel tracé en fonction du potentiel E. Les deux courants sont de signes opposés, et il en résulte un courant différentiel de valeur importante, conférant à la technique de voltammétrie à ondes carrées sa grande sensibilité.

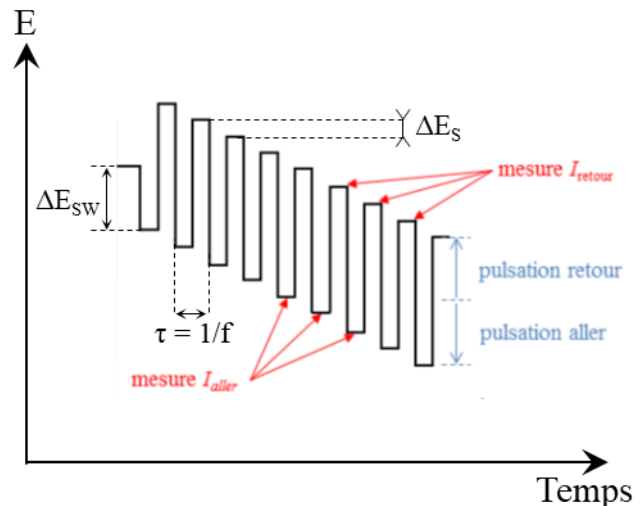


Fig.7. Balayage en potentiel utilisé en voltammétrie à ondes carrées

Une fois la méthode choisie, une optimisation des paramètres de balayage est nécessaire pour avoir des signaux exploitables : domaine de potentiels (inclus dans le domaine électroactif du verre préalablement établi), vitesse (ou fréquence) de balayage, hauteur de pulse dans le cas des ondes carrées, etc.

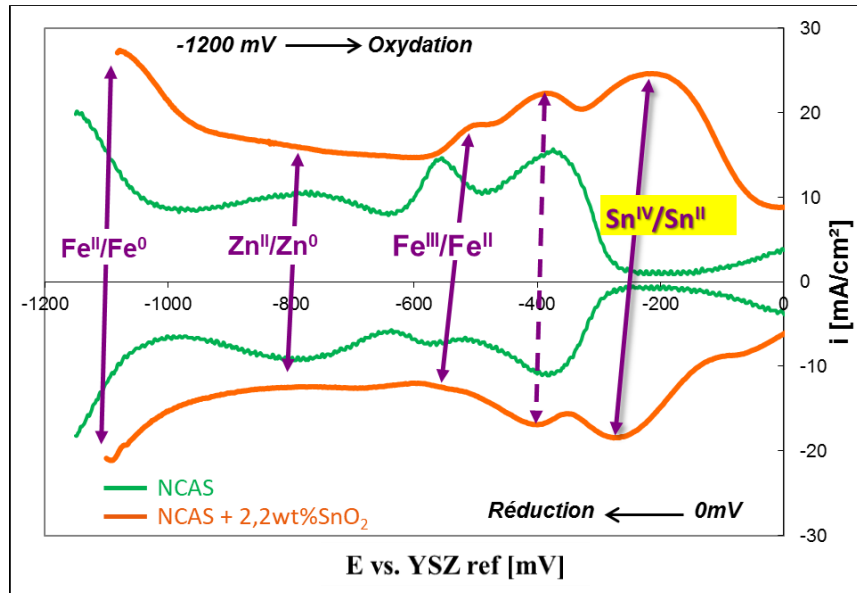


Fig.8. Voltammogrammes obtenus par voltammétrie à ondes carrées dans un verre NCAS seul et dans le même verre additionné de 2,2wt.% de SnO₂ à 1200°C ($t_{\text{polarisation}} = 10$ s, $\Delta E = 25$ mV et $f = 100$ Hz).

Un exemple est présenté à la Fig.8, issu des travaux de thèse de Pauline Gateau [D1]. L'un des objectifs était d'étudier la physico-chimie de l'étain dans un verre industriel. Il a donc été nécessaire de déterminer le potentiel du couple $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$ à 1200°C dans ce verre de formulation complexe, nommé NCAS (acronyme des principaux oxydes constitutifs : Na_2O ,

CaO, Al₂O₃, SiO₂). Un balayage en potentiel par voltammétrie à ondes carrées est pratiqué après une polarisation anodique ou cathodique sur le verre NCAS seul. Les signaux obtenus en oxydation et en réduction sont quasi-symétriques, quatre espèces électroactives étant détectées. En recoupant des analyses antérieures de la composition du verre avec la littérature [RUS89] trois couples ont pu être identifiés :

- Fe^{II}/Fe⁰ autour de -1100 mV
- Zn^{II}/Zn⁰ autour de -780 mV
- Fe^{III}/Fe^{II} autour de -570 mV

Le signal autour de -380 mV n'a pas pu être clairement identifié et pourrait correspondre à plusieurs espèces. Il est à noter que certaines espèces peuvent avoir une réponse très forte en électrochimie tout en étant présentes sous forme de traces dans la composition du verre (comme le fer par exemple).

Le même balayage en potentiel est ensuite effectué exactement dans les mêmes conditions dans le verre NCAS additionné de 2,2% en masse de SnO₂. Les quatre mêmes signaux sont détectés, avec un cinquième pic autour de -250 mV qui est donc attribué au couple Sn^{IV}/Sn^{II}. Cette valeur de potentiel est comparable à celle déterminée dans un verre sodocalcique autour de -300 mV [BEN04].

Au fil des études menées au laboratoire, des méthodes voltamétriques similaires ont permis d'acquérir les potentiels de plusieurs couples redox dans divers liquides silicatés pour plusieurs températures. Une synthèse de ces résultats est proposée dans l'article [P17] dont est issue la Fig.9.

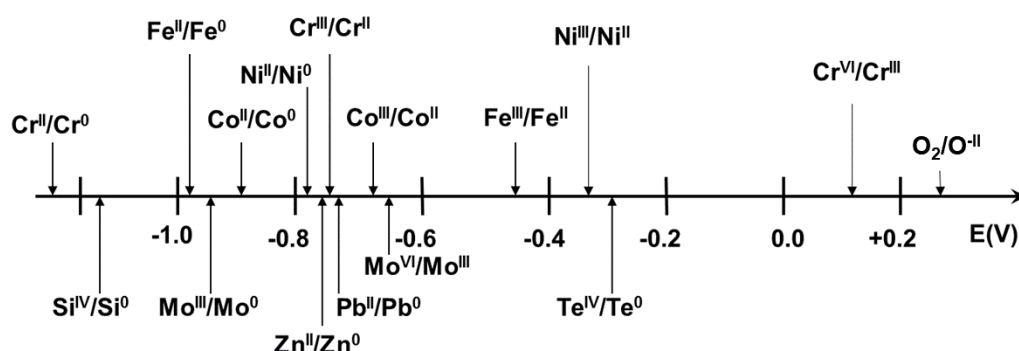


Fig.9. Echelles des potentiels oxydoréducteurs à haute température des principaux couples présents dans les verres ou constituants les alliages [P17].

Une telle échelle est un outil précieux pour expliquer les mécanismes réactionnels dès lors que divers couples redox sont en présence. Elle sera mise à profit à plusieurs reprises dans ce manuscrit.

II.2.1.3- Détermination *in situ* du coefficient de diffusion d'espèces à degrés d'oxydation multiples dans les liquides silicatés

L'exemple présenté ici est issu de la thèse d'Éric Schmucker [D4]. Il concerne la méthodologie mise en place pour la détermination du coefficient de diffusion du chrome dans un verre modèle N3S (Na₂O-3SiO₂) à 1150°C, cette donnée étant importante pour l'étude de la corrosion des alliages chromine-formeurs par les liquides silicatés détaillées plus loin. Il est bien sûr possible de déterminer cette grandeur *post-mortem* par des profils de concentration après mise en contact à une température donnée et pour des temps donnés entre le matériau

source de chrome et le milieu dans lequel il diffuse. Ces mesures peuvent être effectuées par microsonde de Castaing par exemple. Néanmoins, malgré sa précision, cette technique permet de quantifier le chrome total, quel que soit son degré d'oxydation. De plus, le fait est que le retour à température ambiante du verre laisse toujours un doute sur la représentativité de l'état « trempé » par rapport à ce qu'il est à haute température. L'électrochimie a ainsi le double avantage de considérer la diffusion d'un cation spécifique tout en permettant une mesure *in situ*.

La méthode retenue est là aussi la voltammétrie à ondes carrées décrite au paragraphe précédent : des essais préliminaires ont en effet montré une excellente réponse électrochimique des espèces du chrome lors d'un tel balayage en potentiel. Une fois le pic d'une espèce identifié, il est possible de relier l'intensité du pic au coefficient de diffusion selon la relation ci-dessous [RAM69][MON88][CLA96] :

$$I_p = \frac{0,3n^2F^2A\sqrt{D}C_0\Delta E_{SW}\sqrt{f}}{RT\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \quad \text{eq.10}$$

où I_p est l'intensité du pic (A), A la surface de l'électrode (cm^2), C_0 la concentration en chrome (mol.cm^{-3}), D le coefficient de diffusion du chrome ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (C.mol^{-1}) ΔE_{SW} l'amplitude de l'onde carrée (V) et f la fréquence de l'onde carrée (Hz).

Les mesures sont dans un premier temps réalisées dans un verre non dopé, faisant office de « blanc », puis dans un verre dopé au chrome, la soustraction des deux signaux permettant d'isoler les pics d'oxydoréduction du chrome et ainsi de déterminer les courants I_p .

Le verre dopé est préparé de manière à être en dessous de la limite de solubilité du chrome, qui est en l'occurrence très faible dans la plupart des liquides silicatés [MAN84], et également dans N3S considéré ici [KHE10]. Le système dopé est préparé en mélangeant 2 g de Cr_2O_3 à 240 g de verre, ce qui revient à une concentration C_0 de $2,47.10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ (ou 0,22 at.%Cr) La dissolution de la chromine dans le verre étant difficile, il convient de procéder au cobroyage soigneux en plusieurs fois de quantités plus faibles (ici 4 fois 80 g) et des fusions des mélanges afin d'être sûr d'avoir un verre totalement homogène au final, la valeur de C_0 devant être parfaitement vérifiée pour calculer précisément le coefficient de diffusion donné par l'eq.10.

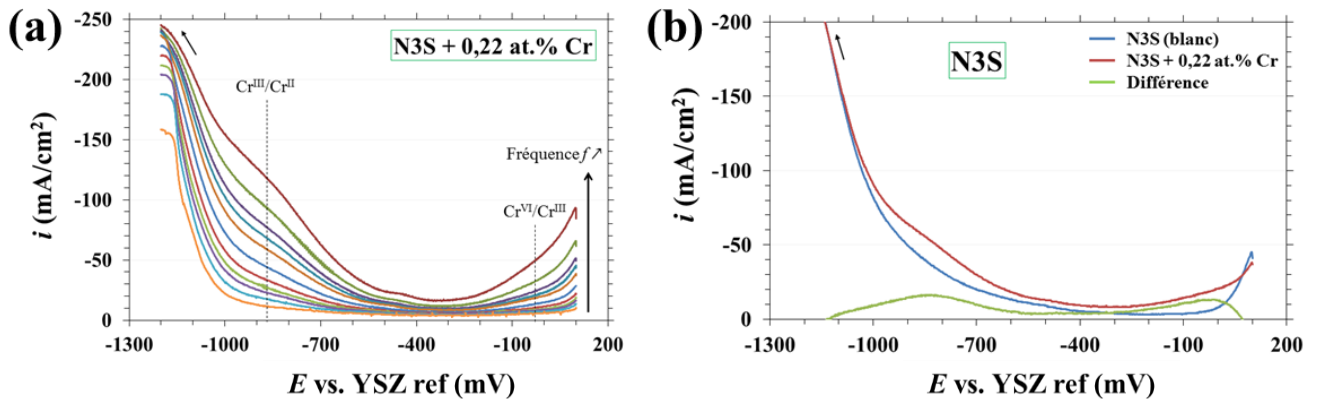


Fig.10. Voltammogrammes obtenus par voltammétrie à ondes carrées dans un verre N3S dopé en chrome (0,22 at.%) à 1150°C ($\Delta E = 100 \text{ mV}$; $f = 2$ à 1000 Hz) (a), et $f = 100 \text{ Hz}$ la même courbe (en vert) après soustraction du blanc (en bleu) (b).

Le domaine électroactif de N3S « blanc » est déterminé par voltammétrie linéaire sur électrode de platine (tel que présenté Fig.4) : il est dans ce cas compris entre -1200 mV et +100 mV. Généralement, les potentiels redox des couples du chrome $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ et $\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ sont dans le domaine électroactif du verre [DIM04]. Le balayage en potentiel est donc réalisé sur tout le domaine d'électroactivité. Au début de la mesure, l'électrode de platine est polarisée à + 100

mV pendant 2 secondes afin d'oxyder toutes les espèces du chrome présentes à proximité. La plage de potentiel est ensuite balayée immédiatement dans le sens de la réduction (vers les potentiels cathodiques) jusqu'à -1200 mV. L'optimisation des paramètres amène à utiliser une amplitude d'onde carrée de $\Delta E_{SW} = 100$ mV et des fréquences de balayages allant de 2 Hz à 1000 Hz. Ici seule la détermination du coefficient de diffusion de Cr^{III} est détaillée, cette espèce étant la seule considérée dans la modélisation des processus de corrosion. Les voltammogrammes obtenus sont donnés Fig.10.

Les potentiels des couples redox du chrome sont positionnés approximativement sur la Fig.10(a). Une fois la soustraction du signal « blanc » effectuée (Fig.10(b)), il est possible d'obtenir les potentiels et intensités des pics de réduction du chrome : $E_{Cr^{VI}/Cr^{III}} \sim -30$ mV et $E_{Cr^{III}/Cr^{II}} \sim -840$ mV. Le pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} étant symétrique, le nombre d'électrons échangés dans la réaction de réduction peut être vérifié à partir de la relation suivante, donnée pour une réaction électrochimique réversible [BAR58][CHA97] :

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad \text{eq.11}$$

où $W_{1/2}$ est la largeur du pic à mi-hauteur, (-V), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T la température (K), F la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$) et n le nombre d'électrons échangés. En considérant ici une largeur à mi-hauteur d'environ 350 mV, n serait donc égal à 1,2, ce qui est proche de la valeur théorique de 1 électron échangé pour réduire Cr^{III} en Cr^{II} .

L'intensité des pics de réduction du Cr^{III} en Cr^{II} après soustraction des « blancs » est reportée en fonction de la racine carrée de la fréquence de balayage sur la Fig.11. La linéarité entre I_p et $\sqrt{f}$ est observée entre 2 Hz et 100 Hz, domaine où la réaction est réversible [MIR33] et vérifie l'eq.10. Seul ce domaine est donc considéré pour déterminer le coefficient de diffusion, qui est ainsi évalué à $1,4.10^{-7} cm^2.s^{-1}$.

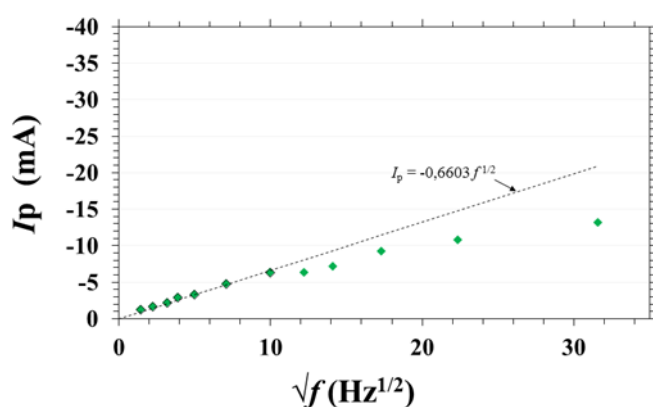


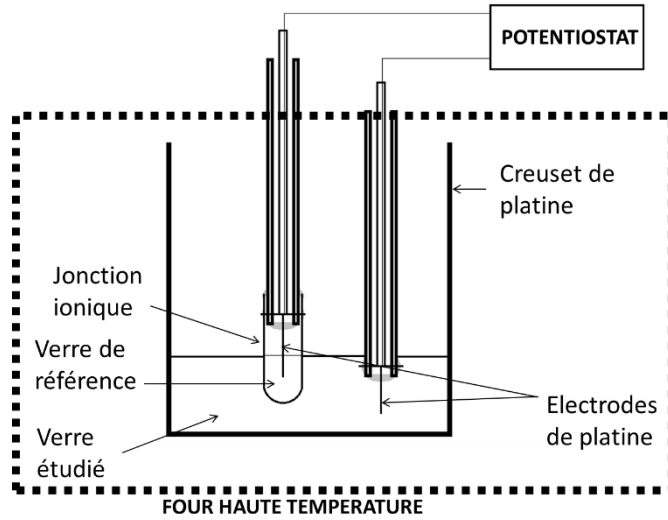
Fig.11. Représentation du courant de pic de réduction Cr^{III}/Cr^{II} dans le verre N3S à 1150°C en fonction de la racine carrée de la fréquence.

II.2.1.4- Mesures de basicité dans les liquides silicatés

La notion de basicité a été introduite au paragraphe II.1.3, où il a été montré que la connaissance de l'activité des ions O^{2-} d'un liquide silicaté donné est importante afin de connaître sa capacité à dissoudre les oxydes. Si les divers modèles décrits plus haut, notamment celui de basicité optique de Duffy, donnent souvent des résultats satisfaisants pour une même famille de verres (i.e. contenant les mêmes constituants en proportions variables), ils trouvent leurs limites pour expliquer les phénomènes de dissolution dès lors que des verres contenant des oxydes différents sont comparés (cet aspect est développé à plusieurs reprises plus loin, notamment dans la section décrivant la corrosion des alliages chrome-formeurs). Le développement d'une mesure expérimentale *in situ* de la « basicité vraie » trouve ainsi tout son intérêt. Ce fut l'objet du stage de master 2 d'Éric Schmucker [M1].

La technique retenue ici est basée sur la méthode des « piles de concentration », déjà proposée dans la littérature [NEU80], et schématisée Fig.12. Le principe consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode de platine immergée dans le milieu étudié et une deuxième électrode de platine immergée dans une fonte de référence. La jonction entre les deux milieux est réalisée soit par une membrane dont la conductivité est assurée par une espèce

ionique également présente dans ces deux milieux, soit par la mise en contact direct des deux électrolytes via un orifice de faible diamètre [SAT72][KON11].



Platine	Verre de référence	Jonction	Verre d'étude	Platine
	$O_{2(réf)}$		$O_{2(verre)}$	
	$a(O^{2-}_{ réf })$		$a(O^{2-}_{ verre })$	

Fig.12. Montage électrochimique utilisé pour la détermination de la basicité des verres selon la méthode des piles de concentration, et schéma de la chaîne électrochimique associée.

Le potentiel pris par une électrode de platine immergée dans un verre dépend du couple O_2/O^{2-} et s'écrit :

$$E = E^0_{O_2/O^{2-}} + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{p^{1/2}_{O_2}}{a_{O^{2-}}} \quad \text{eq.12}$$

L'expression de la différence de potentiel de la cellule s'écrit :

$$\Delta E = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{jonction}} \quad \text{eq.13}$$

où E_{verre} et E_{ref} sont les potentiels pris par les électrodes de platine immergées respectivement dans le verre étudié et dans le verre de référence. Pour des verres à la même température et sous la même atmosphère (pressions partielles d'oxygènes égales dans le verre et la référence), la différence de potentiel mesurée par la cellule peut donc s'écrire :

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a^{O^{2-}}_{\text{ref}}}{a^{O^{2-}}_{\text{verre}}} + E_{\text{jonction}} \quad \text{eq.14}$$

Le potentiel de jonction peut être exprimé comme ci-dessous dans le cas d'une membrane sélective [TRE93] :

$$E_{\text{jonction}} = \frac{RT}{F} \int_{\text{verre}}^{\text{ref}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad \text{eq.15}$$

où z_i est la charge de l'ion mobile et t_i son nombre de transport. La différence de potentiel ΔE mesurée dépend donc de la température, de la jonction utilisée, et de la différence d'activité en O^{2-} entre les deux verres. Le principal verrou technique ici est donc le choix de la jonction ionique. Trois types de membrane ont été testés.

✓ Jonction en mullite

La mullite $3.Al_2O_3-2.SiO_2$ (proportions molaires) est une céramique conductrice des ions Na^+ . La différence de potentiel de la pile de concentration exprimée par l'eq.14 peut donc s'écrire :

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a^{O^{2-}}_{\text{ref}}}{a^{O^{2-}}_{\text{verre}}} + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{a^{Na^+}_{\text{ref}}}{a^{Na^+}_{\text{verre}}} = \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a^{Na_2O}_{\text{ref}}}{a^{Na_2O}_{\text{verre}}} \quad \text{eq.16}$$

Le ΔE mesuré est donc représentatif de la différence d'activité en Na_2O entre les deux milieux. La Fig.13(a) reporte la basicité optique de plusieurs liquides silicatés en fonction de l'activité en Na_2O mesurée expérimentalement à 1200°C [ABD08].

Une bonne corrélation est observée entre les deux grandeurs, excepté pour les systèmes de verres qui possèdent des oxydes modificateurs autres que Na_2O seul. Dans le cas de verres sodocalciques, la basicité serait donc sous-estimée, aspect particulièrement vérifié dans le cas de verres riches en CaO (cas du « verre E »). L'utilisation d'une jonction spécifique des ions O^{2-} serait donc plus adaptée.

De plus, la mesure n'est fiable que pendant une durée limitée dans le temps. En effet, la silice et l'alumine constituant la mullite sont deux oxydes possédant des limites de solubilité élevées dans les verres sodocalciques [MAN84]. Le verre de référence placé à l'intérieur de la jonction voit ainsi sa composition dériver avec le temps, et donc son activité en Na_2O : cela se vérifie *in situ* Fig.13(b) avec le suivi de la différence de potentiel censée être nulle entre deux verres identiques, où la valeur commence à dériver à partir de 3 heures de mesures.

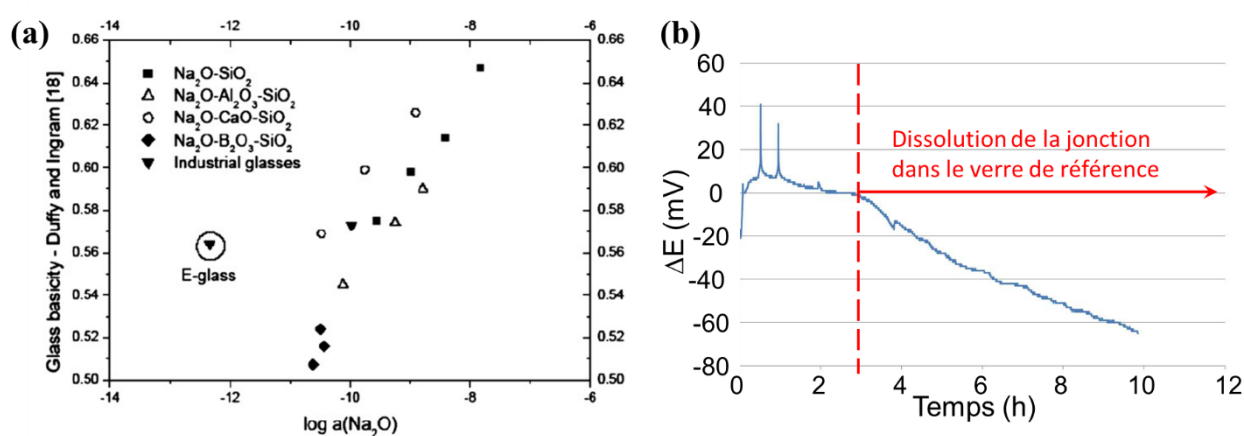


Fig.13. Relation entre la basicité optique de plusieurs verres et leur activité en Na_2O mesurée expérimentalement à 1200°C [ABD08] (a), et suivi de la différence de potentiel entre deux verres de même nature (C3) à 1120°C avec une jonction en mullite (b).

✓ Jonction en zircone yttrée

La zircone yttrée YSZ (ici $\text{ZrO}_2-8\text{wt.}\%\text{Y}_2\text{O}_3$) est conductrice des ions O^{2-} [KUM05], ce qui en fait *a priori* une jonction tout indiquée pour mesurer l'activité de cet ion quelles que soient les catégories de verres considérées. Toutefois, l'écriture de l'équation donnant la

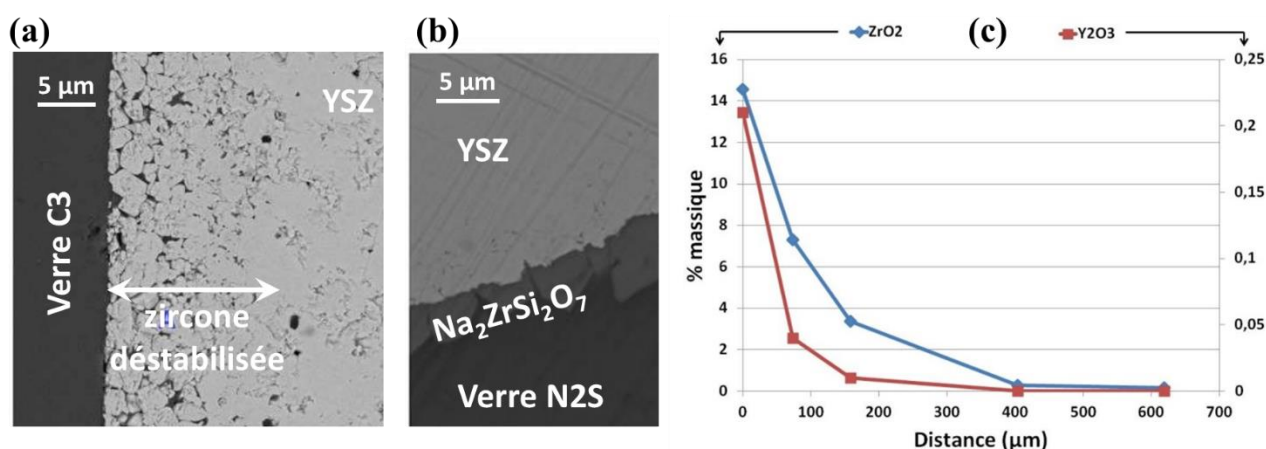


Fig.14. Après mesure de la différence de potentiel entre un verre C3 et un verre de référence N2S ($\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$) séparés par une membrane en YSZ (1120°C / 18 h) : micrographie en mode BSE de l'interface C3/YSZ (a) et de l'interface N2S/YSZ (b), et profil de diffusion de ZrO_2 et Y_2O_3 dans N2S.

différence de potentiel mesurée par la pile de concentration montre qu'il est impossible d'obtenir une information sur la basicité dans la mesure où le potentiel de jonction induit des termes qui annulent la différence de potentiel entre les deux électrodes :

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a_{ref}^{O^{2-}}}{a_{verre}^{O^{2-}}} - \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a_{ref}^{O^{2-}}}{a_{verre}^{O^{2-}}} = 0 \text{ eq.17}$$

De plus, comme précédemment, les résultats montrent rapidement une dérive des mesures de potentiel. La caractérisation *post-mortem* des interfaces est reportée Fig.14 après 18 heures de mesure entre un verre C3 et un binaire N2S ($\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$) à 1120°C :

- côté verre C3 la dissolution de l'yttrine a mené à une déstabilisation de la zircone (modification des propriétés de conduction)
- côté verre N2S une phase homogène et couvrante $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ s'est formée, pouvant mener à un nouveau potentiel de jonction
- et des deux côtés, la composition du verre est forcément impactée, avec des activités en O^{2-} forcément modifiées

Le choix d'une membrane spécifique des ions O^{2-} n'a donc aucune pertinence pour mesurer leur activité par la méthode des piles de concentration.

✓ Jonction électrolytique directe

Dans ce montage, la membrane est un creuset en platine dans lequel un trou de petite dimension (< 1 mm) a été percé. Ce dispositif permet la circulation de toutes les espèces entre les deux verres, et, contrairement aux membranes céramiques, l'utilisation du platine évite tout phénomène de dissolution ou de réaction chimique avec les verres. Les valeurs de différences de potentiels stables dans le temps entre différents verres et une référence N2S sont reportées dans le Tableau 4 pour plusieurs températures.

Tableau 4. Valeurs de ΔE entre les différents verres étudiés à différentes températures.

Verre référence	Verre étudié	1070°C	1120°C	1170°C	1220°C	1270°C	BO
$\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ (BO : 0,61)	$\text{Na}_2\text{O}-3,5\text{SiO}_2$	108 mV	135 mV	160 mV	-	205 mV	0,56
	$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-6\text{SiO}_2$	-	200 mV	205 mV	210 mV	-	0,56
	$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$	-12 mV	-15 mV	-19 mV	-27 mV	-32 mV	0,63

Conformément à l'eq.14, il est observé :

- ΔE augmente avec la température
- $\Delta E > 0$ lorsque $a(\text{O}^{2-})_{ref} > a(\text{O}^{2-})_{verre}$ = verre plus acide que la référence
- $\Delta E < 0$ lorsque $a(\text{O}^{2-})_{ref} < a(\text{O}^{2-})_{verre}$ = verre plus basique que la référence

Les résultats obtenus montrent donc une cohérence pour des verres de natures différentes (sodiques et sodocalciques). Néanmoins, si ces derniers résultats sont une avancée par rapport aux membranes céramiques (la mullite ne donnant des résultats utilisables que dans le cas où Na_2O est la seule base présente et la zircone ne permettant pas de mesurer de différence

de potentiel), la mise au point d'un dispositif permettant de mesurer *in situ* l'activité des ions O^{2-} dans les silicates liquides reste une perspective de première importance.

II.2.2- Réacteur pour étude de la physico-chimie des oxydes dans les liquides silicatés

L'étude de la corrosion par les milieux silicatés requiert (i) d'avoir accès aux équilibres chimiques existant entre un oxyde et un liquide silicaté et (ii) de connaître la limite de solubilité des espèces dans ces milieux. Il a donc été nécessaire de mettre au point un dispositif dédié. L'objectif est de pouvoir mettre en contact un oxyde et un verre de manière à avoir une atteinte rapide de l'équilibre thermodynamique et une parfaite reproductibilité de la mesure. Le protocole général, nommé ici « *méthode de la bille* », a été développé au laboratoire dans le contexte de la thèse d'Hichem Khedim [KHE08][KHE10]. Il peut être décrit comme suit :

- élaboration sous forme de billes d'échantillons de verre additionné de l'oxyde étudié
- traitement thermique en réacteur fermé permettant le contrôle indépendant de la pression d'oxygène, de la température et de la composition du verre
- préparation métallographique et analyse *post-mortem* des échantillons trempés afin d'observer les phases à l'équilibre (microscopie électronique) et de mesurer les limites de solubilité (microsonde de Castaing)

✓ Elaboration d'une bille de verre

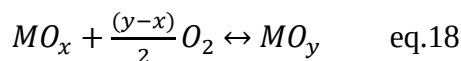
Un mélange de poudre de verre contenant un excès de la poudre de l'oxyde à étudier est finement broyé puis porté à la température d'étude pendant un temps minimum (suffisant pour permettre la fusion du verre) puis trempé. La quantité d'oxyde à incorporer est choisie de manière à être au-dessus de sa limite de solubilité dans les conditions de l'étude. La grande surface spécifique des formes pulvérulentes garantit la haute réactivité nécessaire à l'atteinte rapide de l'équilibre.

Le mélange est ensuite broyé et fondu une seconde fois dans les mêmes conditions : le but est d'obtenir une répartition la plus homogène possible de la poudre d'oxyde dans le verre. Des morceaux de masse « calibrée » (par exemple systématiquement 100 mg) sont ensuite prélevés et fondus à la même température dans des creusets en graphite. En raison de la faible mouillabilité du verre avec le graphite [SHE09], l'échantillon prend une forme sphérique de diamètre qui est donc « calibré » (ici environ 4 mm), et par conséquent de géométrie parfaitement reproductible.

✓ Traitement thermique en réacteur fermé

Dans le but de contrôler la pression partielle d'oxygène, la température et la composition du verre, les traitements thermiques sont réalisés dans un réacteur fermé développé au laboratoire [MAT08] et présenté Fig.15. L'échantillon sphérique est suspendu par un fil de platine.

Si l'oxyde présente plusieurs états d'oxydation, l'échantillon est placé dans un tube de silice scellé sous vide secondaire. La pression d'oxygène est alors contrôlée avec le même principe que dans un montage « Rhines pack » [RHI40] : un mélange de poudre redox MO_x/MO_y est placé séparément dans un creuset. Ce mélange constitue un « tampon » imposant la pression d'oxygène en considérant l'équilibre thermodynamique entre les espèces du couple redox :



$$P_{O_2}^{eq} = \exp\left(\frac{2}{(y-x)} \frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad \text{eq.19}$$

où $P_{O_2}^{eq}$ est la pression d'oxygène à l'équilibre thermodynamique, $\Delta_r G^0$ la variation d'enthalpie libre standard de réaction de l'éq.18 ($J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K). Les valeurs de pression d'oxygène ont pu être calculées grâce au logiciel HSC et ses bases de données [ROI99] : elles sont reportées Fig.16. Une large gamme de pressions d'oxygène peut être balayée (jusqu'à 10^{-13} mbar). A noter cependant que les valeurs en question sont discrètes lorsque des corps purs sont mis en jeu, ce qui est le cas dans les études menées ici.

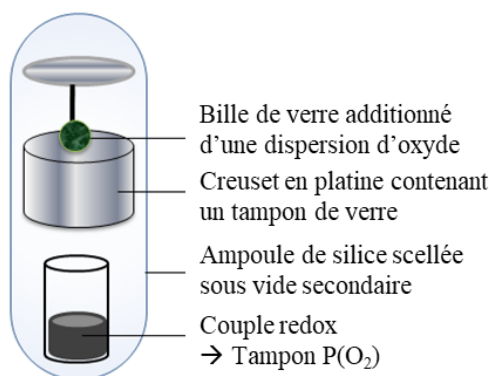


Fig.15. Réacteur pour mesures de solubilité d'oxydes dans les liquides silicatés à haute température

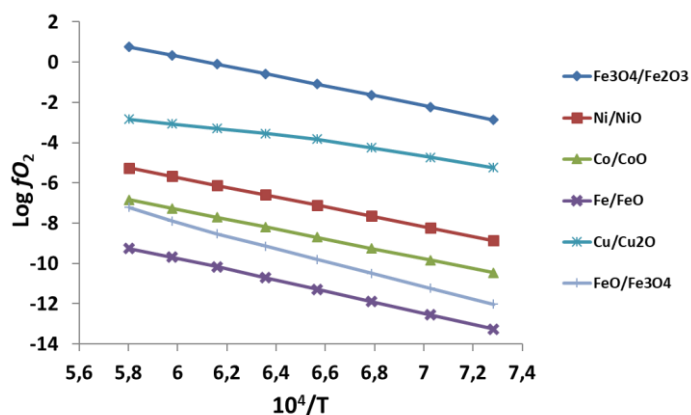


Fig.16. Valeurs de fO_2 pour plusieurs tampons MO_x/MO_y en fonction de la température entre 1000°C et 1450°C [ROI99].

Dans le cas où le verre contient des éléments volatils à haute température (e.g. le sodium), un réservoir contenant un excès de verre de la même composition est ajouté juste en-dessous de la bille. Cet excès a pour but de tamponner l'atmosphère en espèce volatile, limitant ainsi son évaporation de la bille, qui garde alors une composition constante pendant le traitement thermique.

Au final, l'échantillon subit un traitement thermique à une température et un temps choisis, suivi d'une trempe à l'air afin de figer l'état à haute température.

✓ Caractérisation *post-mortem*

Les échantillons doivent subir une préparation métallographique soignée afin de permettre des observations fiables et de qualité. La découpe et le polissage doivent tenir compte des natures diverses des matériaux possiblement présents simultanément (parfois verre, céramique et métal). Un état de polissage « miroir » est impératif pour permettre des mesures précises à la microsonde de Castaing. Certaines espèces hygroscopiques peuvent être présentes selon les études (Na_2O dans les verres sodiques, certains oxydes de terre rare, etc.) et nécessitent des préparations métallographiques en conditions anhydres.

Les caractérisations en microscopie électronique et surtout les analyses quantitatives par microsonde de Castaing (Electron Probe MicroAnalysis - EPMA) nécessitent également une optimisation des conditions : là encore l'élément sodium pose problème car il migre sous l'effet de l'échauffement dû au bombardement électronique et sous l'effet du champ électrique créé [DRO07], nécessitant de travailler avec un faisceau défocalisé. De plus, il conviendra avant toute campagne de mesure quantitative par microsonde de choisir les standards les plus adaptés et de mettre en place une procédure systématique qui permettra de comparer les résultats entre eux d'une étude à l'autre. Enfin, les mesures de limites de solubilité présentées dans ce manuscrit proviennent de procédures similaires : les valeurs présentées sont les moyennes d'une dizaine de points réalisés dans le verre à proximité des phases dont la limite de solubilité

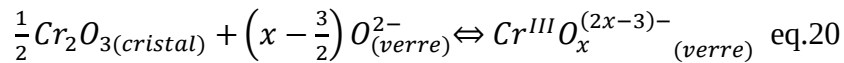
est mesurée, les barres d'erreur correspondant à l'écart-type afin de traduire la dispersion des mesures.

Ce dispositif est au cœur de toutes les études nécessitant d'étudier les interactions entre des oxydes et des liquides silicatés. Son développement a été ainsi affiné pour chaque cas particulier, les principaux étant listés ci-dessous (thèses concernées) :

- Cr_2O_3 vs. verres sodocalciques $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [D3]
- Cr_2O_3 vs. verres borosilicatés $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [D4] [D7]
- SnO_2 vs. $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [D1]
- ZrO_2 vs. $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CMAS) [D2]
- RE_2O_3 (RE = Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Y) vs. CMAS [D6] [D8] [D10]

II.3. Corrosion des alliages chromine-formeurs par les liquides silicatés

Les alliages à base nickel avec une forte teneur en chrome sont souvent utilisés dans les applications impliquant un contact entre un matériau métallique et une fonte de verre. C'est le cas par exemple pour la vitrification des déchets nucléaires [SEN11], ou la production industrielle de fibres de verre [DIM04a][DIM04b]. Au-delà de leurs excellentes propriétés mécaniques à haute température, ces alliages sont capables de développer une couche de chromine Cr_2O_3 lorsqu'ils sont oxydés. La chromine est en effet capable de prodiguer une protection efficace contre la corrosion par les fontes de verre du fait de sa faible solubilité dans les liquides silicatés, et de sa morphologie homogène et couvrante à la surface des alliages [MAN84][KIM01][KHE10]. Cependant, la stabilité de cette couche de chromine est dépendante des propriétés physico-chimiques du milieu corrosif. Par exemple, comme vu au paragraphe II.1.3, la basicité du liquide va directement impacter la dissolution de Cr_2O_3 , qui se produit selon une réaction acidobasique comme déjà décrit dans la littérature [KHE08] en adaptant l'éq.6 au cas de Cr_2O_3 :



L'étude approfondie de la stabilité thermodynamique de la chromine dans les liquides silicatés a ainsi été menée, et se trouve résumée dans les prochaines pages. Afin d'avoir une compréhension fine des mécanismes, l'approche proposée porte sur un alliage chromine-formeur modèle limité à deux éléments : nickel et 30 wt.% de chrome, noté Ni-30Cr. La quantité de Cr est suffisante pour conférer un caractère chromine-formeur à l'alliage [LIZ97].

Les liquides étudiés ici sont également des systèmes modèles, limités à deux ou trois oxydes, dont les formulations sont choisies de manière à décorrélérer les influences de la basicité et de la viscosité :

- des verres binaires sodiques $\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$, notés NxS (x le nombre de moles de SiO_2 pour une mole de Na_2O). La seule espèce basique est la base forte Na_2O .
- des verres ternaires sodocalciques $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-x\text{SiO}_2$, notés NCxS (x étant le nombre de moles de SiO_2 pour une mole de Na_2O et de CaO , les verres étant équimolaires pour ces deux derniers). Les deux espèces basiques sont Na_2O et CaO .
- des verres ternaires borosilicatés $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, notés NBS représentatifs des formulations utilisées pour le confinement des déchets nucléaires.

II.3.1- Approche physico-chimique du comportement des alliages chromine-formeurs en milieu liquide silicaté

Le comportement en corrosion de l'alliage chromine-formeur et la physico-chimie de la chromine en milieu silicaté sont abordés en prenant en compte les propriétés acidobasiques et oxydoréductrices du milieu. Les travaux de thèse de Tuti Katrina Abdullah [D3], en cotutelle avec l'USM (Universiti Sains Malaysia) et décrits dans les prochains paragraphes, sont notamment à l'origine de cette approche.

II.3.1.1- Etude de la passivation des alliages : apport de l'électrochimie

Le comportement de l'alliage Ni-30Cr brut immergé dans un liquide ternaire NC3S est reporté Fig.17, où une polarisation anodique est effectuée depuis son potentiel libre mesuré par rapport à l'électrode en YSZ. Dès son immersion, le potentiel mesuré de l'alliage est très faible

(~ -1300 mV), avant de montrer une augmentation de la densité de courant lors de la polarisation anodique. Un tel résultat peut être interprété en se basant sur l'échelle de potentiels de la Fig.9 (paragraphe II.2.1.2), qui montre une oxydation du chrome métallique de l'alliage en chrome II selon :

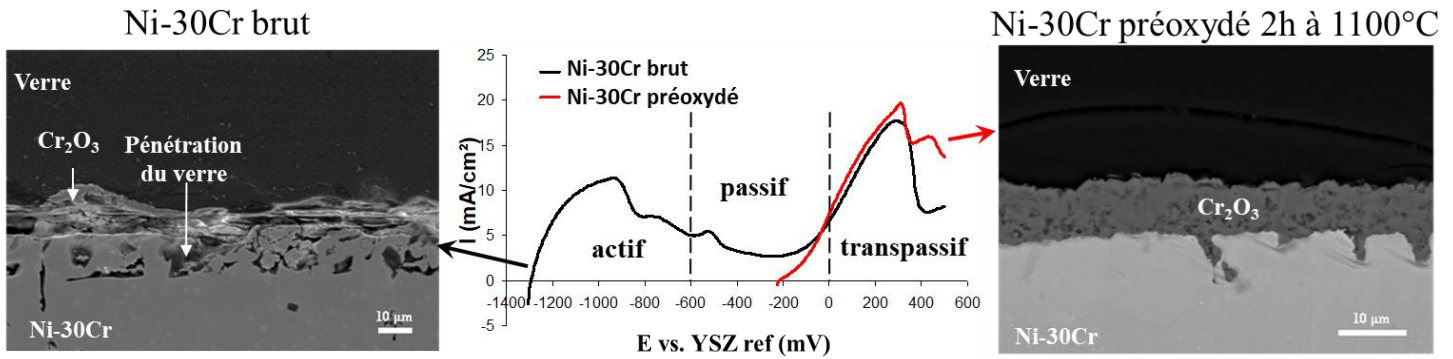
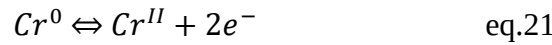


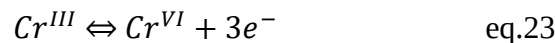
Fig.17. Polarisation anodiques d'un alliage Ni-30Cr brut ou préoxydé 2 heures à 1100°C après 40 minutes d'immersion dans un verre Na₂O-CaO-3SiO₂, et micrographies MEB de ces mêmes alliages après 24 heures d'immersion dans le même verre à 1100°C.

L'alliage est alors dans un état dit « actif ». L'alliage est corrodé, avec une perte de l'élément chrome et une pénétration du verre à sa surface qui augmente avec le temps (Fig.17, micrographie de gauche). La densité de courant passe ensuite par un maximum avant de diminuer jusqu'à un plateau. Cette transition correspond à la gamme de potentiel liée à l'oxydation du Cr^{II} en Cr^{III} selon :



Le degré d'oxydation III du chrome permet l'édification d'une couche de chromine Cr₂O₃. Sa morphologie homogène et couvrante ainsi que sa faible limite de solubilité [MAN84] permettent l'établissement d'un état dit « passif », où sa présence limite les interactions électrochimiques entre le substrat métallique et le liquide, expliquant ainsi la faible valeur de densité de courant sur ce plateau de passivation. Le pic de courant observé avant la diminution de potentiel vers le plateau de passivation est appelé « densité de courant critique », que l'alliage doit franchir pour permettre la précipitation de la couche d'oxyde.

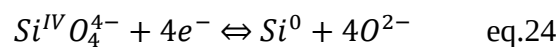
Enfin, pour les plus hauts potentiels, le chrome III s'oxyde en chrome VI selon :



La couche de chromine est ainsi déstabilisée, et n'assure plus la protection de l'alliage : c'est l'état « transpassif », dans lequel une forte augmentation de la densité de courant est observée.

Les réactions de réduction associées à ces différentes oxydations sont :

- la réduction du réseau silicaté selon :



- la réduction de l'oxygène O₂ dissous dans le milieu selon :



La présence du plateau de passivation laisse penser qu'une couche de chromine préalablement établie serait susceptible de prodiguer une protection pérenne à l'alliage. Ainsi, un traitement de préoxydation est effectué à 1100°C pendant 2 heures, au-dessus du bain de verre juste avant immersion. Les constantes paraboliques d'oxydation reportées dans la littérature permettent d'évaluer l'épaisseur de la couche ainsi formée à environ 5,5 µm [TAN06]. A l'immersion, l'alliage ainsi préoxydé présente un potentiel de - 200 mV (courbe rouge sur la Fig.17), bien situé dans le domaine de stabilité de Cr^{III}. La micrographie de droite montre que la couche est toujours pérenne après 24 heures d'immersion, et a même légèrement augmenté en épaisseur, laissant augurer d'une compétition entre croissance et dissolution de l'oxyde quand il est immergé dans le verre.

L'influence de différents paramètres sur la stabilité de la couche de chromine a ainsi été investiguée par les méthodes électrochimiques : l'activité en chrome de l'alliage, la basicité du liquide silicaté, et enfin la température.

✓ Influence de l'activité en chrome

L'activité en chrome du matériau peut avoir une influence sur son comportement électrochimique comme en atteste la Fig.18(a), où sont reportées les courbes de polarisation anodiques de l'alliage Ni-30Cr et du chrome pur dans le même verre NC3S à 1100°C après 40 minutes d'immersion.

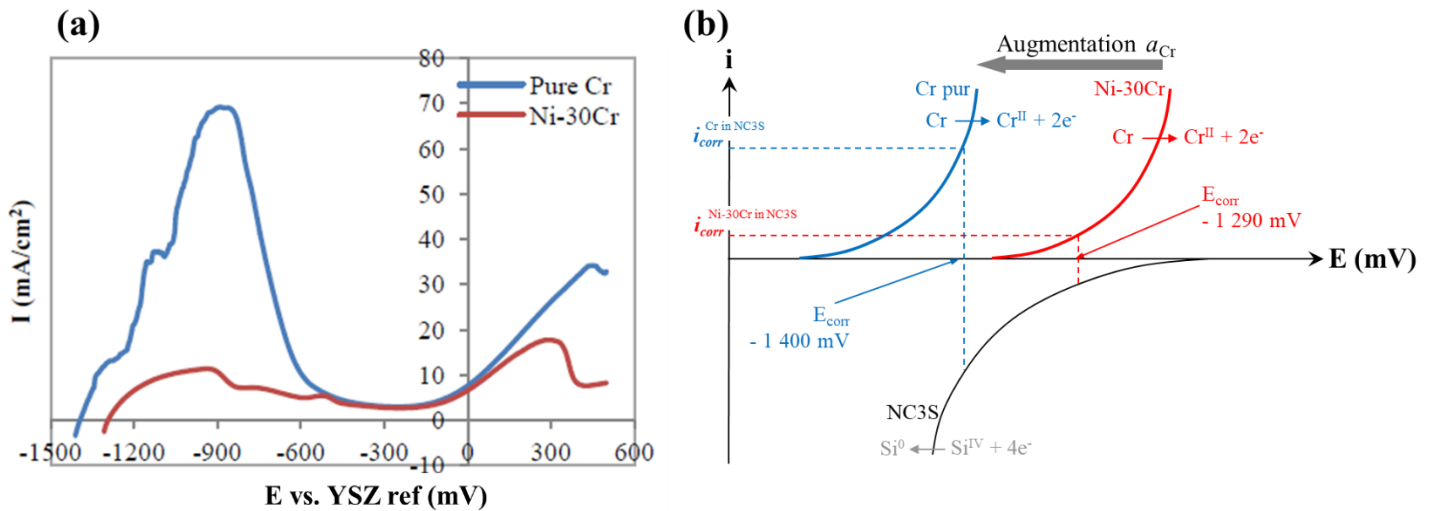


Fig.18. Polarisation anodiques du chrome pur et d'un alliage Ni-30Cr après 40 minutes d'immersion dans un verre Na₂O-CaO-3SiO₂ (a) et schématisation des courbes i vs. E des couples Cr^{II}/Cr⁰ et Si^{IV}/Si⁰ pour les deux matériaux (b)

Dans les deux cas on retrouve des comportements parfaitement comparables, avec les trois domaines (actif, passif et transpassif) décrits précédemment, ainsi qu'un courant très faible et équivalent sur le plateau de passivation ($\sim 3 \text{ mA.cm}^{-2}$). Néanmoins la densité de courant critique est bien plus élevée pour le chrome pur ($\sim 70 \text{ mA}$) que pour Ni-30Cr ($\sim 12 \text{ mA}$), ce qui montre une moins bonne aptitude du chrome pur à stabiliser la couche de chromine. De plus le potentiel de corrosion est significativement plus faible pour le chrome pur (- 1400 mV) comparativement à celui de l'alliage Ni-30Cr (- 1290 mV). Ce fait peut facilement s'expliquer par la différence d'activité en Cr entre les deux matériaux en considérant le potentiel de Nernst du couple Cr^{II}/Cr⁰ :

$$E_{Cr^{II}/Cr^0} = E_{Cr^{II}/Cr^0}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a_{Cr^{II}}}{a_{Cr^0}} \quad \text{eq.26}$$

L'activité en Cr étant plus faible dans le cas de Ni-30Cr, le potentiel du couple Cr^{II}/Cr^0 est donc plus élevé pour l'alliage que pour le chrome pur : la branche anodique liée à la réaction d'oxydation se situe donc à des potentiels plus élevés dans le cas de l'alliage comme schématisé sur la Fig.18(b). En faisant l'hypothèse que la réaction de réduction de la silice est la même dans les deux cas (même verre NC3S), il est possible de visualiser l'augmentation du potentiel de corrosion pour une plus faible activité en Cr dans le matériau, alors que le courant de corrosion associé diminue. Les caractéristiques des couches de chromine formées sur Cr pur et sur Ni-30Cr sont donc différentes.

✓ Influence de la basicité du liquide silicaté

L'influence de la basicité du milieu a également été étudiée dans deux verres sodocalciques, NC3S (BO ~ 0,63) et NC6S (BO ~ 0,56) : la polarisation anodique de l'alliage Ni-30Cr brut immergé dans chacun des deux verres est reportée Fig.19(a).

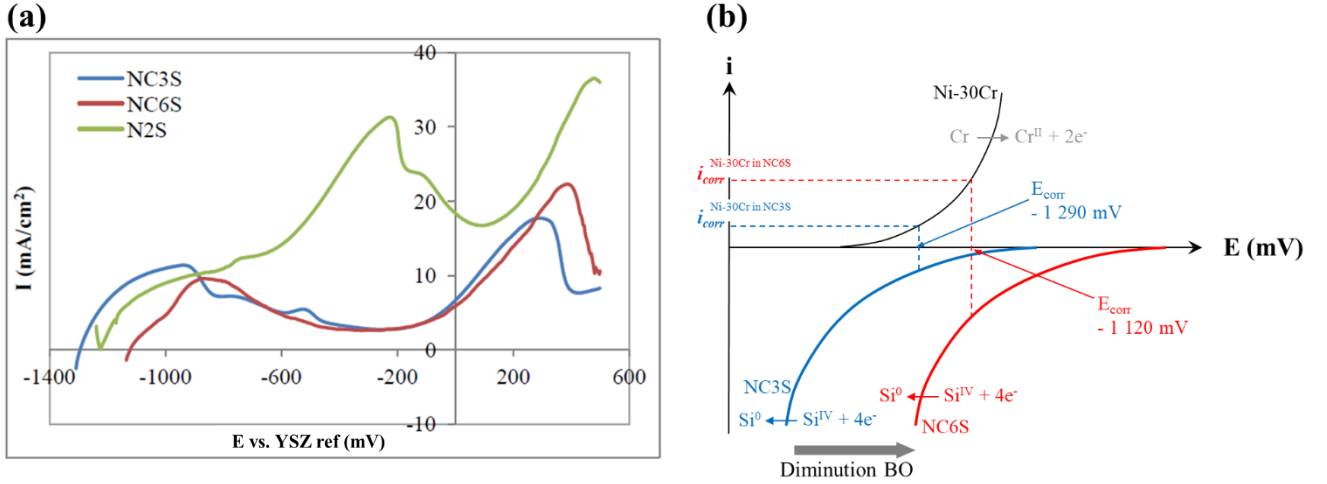


Fig.19. Polarisations anodiques de l'alliage Ni-30Cr après 40 minutes d'immersion dans NC3S, NC6S et N2S (a) à 1100°C et schématisation des courbes i vs. E des couples Cr^{II}/Cr^0 et Si^{IV}/Si^0 dans les verres NC3S et NC6S (b)

Là encore, des tendances similaires sont observées avec des allures comparables pour les deux courbes de polarisation. Le potentiel de corrosion relevé dans le cas de NC6S (- 1120 mV) est plus élevé que dans NC3S (- 1290 mV). Cette fois-ci, les verres étant de basicités différentes (i.e. activités en O^{2-} différentes, plus élevée pour NC3S), la loi de Nernst peut être appliquée au couple Si^{IV}/Si^0 dans la réaction liée à la réduction cathodique de l'eq.24 pour expliquer l'augmentation du potentiel de corrosion mesuré (Fig.19(b)):

$$E_{Si^{IV}/Si^0} = E_{Si^{IV}/Si^0}^0 + \frac{2,3RT}{4F} \log \frac{a_{SiO_4^{4-}}}{(a_{O^{2-}})^4} \quad \text{eq.27}$$

A noter que la courbe relative à l'immersion dans les mêmes conditions dans un verre cette fois binaire N2S, de basicité (BO ~ 0,61) légèrement plus faible que NC3S, montre un comportement radicalement différent (Fig.19(a)) : aucun plateau de passivation ne se manifeste dans la gamme de potentiels attendue. Cette différence de comportement entre des liquides ternaires (avec deux espèces basiques Na_2O et CaO) et un liquide binaire (avec Na_2O comme

seule espèce basique) de basicités optiques pourtant équivalentes, est un premier signe de la limite du modèle utilisé ici pour décrire la basicité des verres. Ce point sera également développé dans la partie suivante traitant de la mesure des limites de solubilité.

✓ Influence de la température

Connaissant l'étendue du domaine de passivation d'un alliage donné dans un liquide silicaté donné, les méthodes électrochimiques permettent un suivi du comportement d'une électrode dans le temps par une simple mesure de potentiel. Cela peut permettre par exemple de mettre en évidence *in situ* l'influence de la température sur le comportement de l'alliage Ni-30Cr préoxydé au cours d'une immersion dans NC3S à 1100°C et 1150°C (Fig.20(a)). Dans les deux cas le potentiel initial relevé (~ -200 mV) est bien dans le domaine de passivation. A 1100°C l'alliage maintient ce potentiel élevé. Par contre, à 1150°C, ce potentiel diminue assez rapidement, jusqu'à passer dans le domaine actif au bout de 5 heures, pour présenter le même potentiel qu'un alliage non préoxydé (~ -1300 mV) au bout de 9 heures.

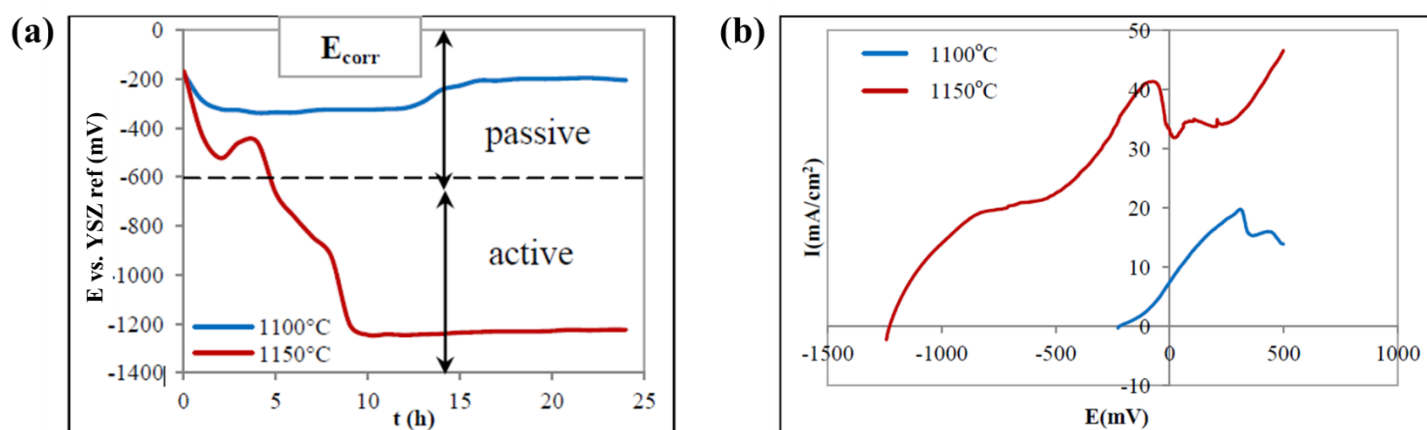


Fig.20. Evolution dans le temps du potentiel de corrosion de l'alliage Ni-30Cr préoxydé immergé dans NC3S à 1100°C et 1150°C (a), et polarisation anodique de l'alliage préoxydé après 24 heures d'immersion dans NC3S à 1100°C et 1150°C (b)

La polarisation des deux alliages après 24 heures d'immersion dans NC3S (Fig.20(b)) montre bien qu'à 1100°C, Ni-30Cr est toujours dans son état passif, alors qu'à 1150°C, il est non seulement revenu dans son état actif, mais il n'est surtout plus capable d'établir une couche protectrice de chromine lorsqu'il est amené dans la gamme de potentiels censée le permettre thermodynamiquement. Cela laisse supposer qu'à 1150°C, la solubilité de la chromine est plus élevée, et qu'une fois la couche protectrice dissoute l'alliage n'a plus assez de chrome à sa surface pour assurer à nouveau sa formation. L'étude approfondie de la dissolution de Cr_2O_3 dans les liquides silicatés a donc été menée en parallèle.

II.3.1.2- Physico-chimie du chrome dans les silicates liquides

La « méthode de la bille » présentée au paragraphe II.2.2 a été largement mise à profit pour comprendre la physico-chimie du chrome dans les liquides silicatés. L'existence de ces trois degrés d'oxydation +II, +III et +VI a été mise en évidence par les méthodes électrochimiques et est reportée dans la littérature [KHE08][KHE10]. L'utilisation de l'enceinte fermée avec possibilité de contrôler la pression partielle en oxygène trouve ici tout son intérêt.

L'évolution de la teneur en chrome dans NC3S sur une large gamme de fugacités en oxygène est rapportée sur la Fig.21(a) à 1200°C, 1300°C et 1350°C. Il est à noter que les valeurs mesurées par la microsonde de Castaing correspondent au chrome « total », indépendamment de son degré d'oxydation :

$$Cr(tot) = Cr^{II} + Cr^{III} + Cr^{VI} \quad \text{eq.28}$$

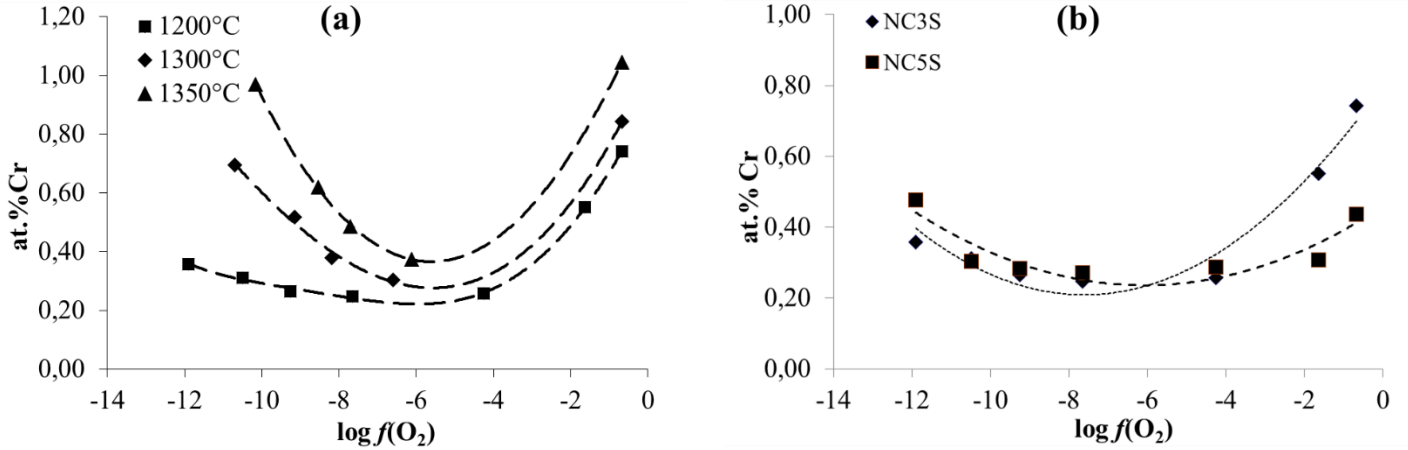
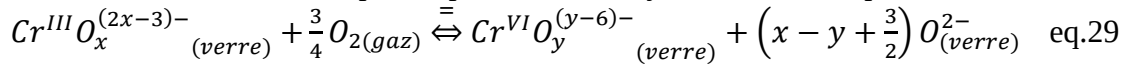
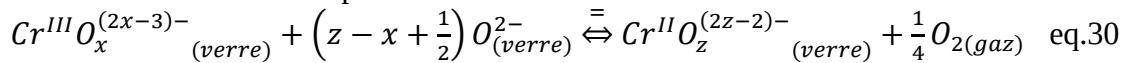


Fig.21. Evolution de la limite de solubilité du chrome avec la fugacité en oxygène dans NC3S à 1200°C, 1300°C et 1350°C (a), et dans NC3S (basique) et NC5S (acide) à 1200°C

Comme attendu, la solubilité totale augmente avec la température, en cohérence avec l'hypothèse avancée au paragraphe précédent. La dissolution de la chromine sous forme d'un oxo-complexe de Cr^{III} est régie par une réaction acidobasique, indépendante de la fugacité en oxygène, comme reporté dans l'eq.20 : c'est ce qui correspond au minimum de solubilité mesuré pour les fugacités en oxygène intermédiaires sur la Fig.21(a). Selon les conditions oxydoréductrices, ces oxo-complexes peuvent être oxydés en oxo-complexes de Cr^{VI} selon :



ou réduits en oxo-complexes de Cr^{II} selon :



En conditions oxydantes, la limite de solubilité relevée correspond donc à la somme des espèces Cr^{III} et Cr^{VI}, et en conditions réductrices à la somme des espèces Cr^{III} et Cr^{II}. Ces équations montrent par ailleurs l'influence couplée des paramètres basicités et fugacité en oxygène sur la chimie du chrome en milieu silicaté. La Fig.21(b) en rend compte en reportant les limites de solubilité du chrome en fonction de la fugacité en oxygène à 1200°C dans un verre basique (NC3S, BO ~ 0,63) et dans un verre acide (NC5S, BO ~ 0,58). L'espèce Cr^{VI} est stabilisée dans le milieu le plus basique, alors que l'espèce Cr^{II} est stabilisée dans le milieu le plus acide.

La complexité liée à la notion de basicité peut être mise en évidence en comparant la solubilité du chrome dans deux types de verres : des verres binaires où la seule base est la base forte Na₂O (NxS) et des verres ternaires sodocalciques avec les deux bases Na₂O et CaO. La Fig.22 reporte ces données pour des conditions très oxydantes, très réductrices, et intermédiaires. Si les deux séries sont comparables dans les conditions intermédiaires où le Cr^{III} est l'espèce stable, la différence est remarquable dans les conditions très réductrices (stabilisation de l'espèce Cr^{II}) et surtout très oxydantes (sous air, stabilisation de Cr^{VI}) : les

valeurs sont systématiquement plus élevées dans les verres binaires pour des basicités optiques équivalentes à celles des verres ternaires. Ces résultats permettent également de confirmer l'hypothèse avancée pour expliquer l'impossibilité de passiver l'alliage Ni-30Cr après une immersion dans le verre binaire N2S du fait de la trop grande solubilité du chrome dans ce dernier (Fig.19).

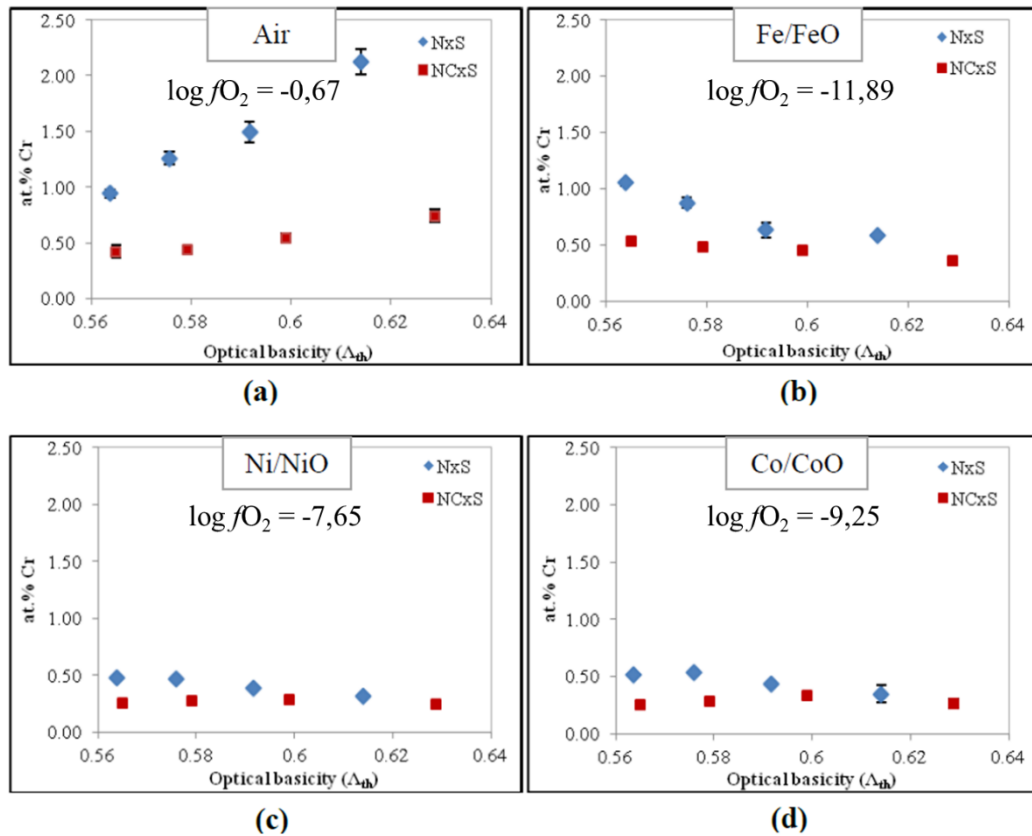


Fig.22. Evolution de la limite de solubilité du chrome avec la basicité optique dans des verres binaires NxS et ternaires NCxS 1200°C pour des conditions oxydantes (a), réductrices (b) et intermédiaires (c) et (d) – les couples redox utilisés dans le Rhines pack apparaissent dans les encadrés

Ces résultats montrent bien la limite du modèle de Duffy (présenté au paragraphe II.1.2). Si pour une même famille de verre, la basicité optique rend bien compte des évolutions des limites de solubilité, la confrontation de données concernant des verres avec des bases différentes montre la complexité de la chimie des milieux silicatés. La pertinence de la mise au point d'une méthode de mesure expérimentale de l'activité réelle des ions O^{2-} dans les liquides, déjà évoquée dans la partie présentant les méthodes électrochimiques (paragraphe II.2.1.4) trouve ici un écho particulier.

II.3.2- Modélisation de la croissance de la couche de chromine

La couche de chromine est donc soumise à une dissolution continue dès qu'elle en contact avec le liquide silicaté. En conséquence, sa stabilité dépend de la compétition entre cette dissolution et sa croissance par oxydation de l'alliage. Dès que la dissolution devient trop forte, comme par exemple en augmentant la température (Fig.20), la protection n'est plus assurée. La modélisation du comportement de la couche d'oxyde soumise à cette compétition peut donc

présenter un intérêt pour évaluer, par exemple, la durée de vie de l'alliage en situation de corrosion.

II.3.2.1- Modèle basé sur des données expérimentales

Les premiers travaux de modélisation ont été entrepris dans le cadre de la thèse d'Éric Schmucker [D4], menée en collaboration avec Orano (financement CIFRE). Ils se basent sur l'hypothèse d'une compétition entre :

- une croissance de l'oxyde par oxydation de l'alliage Ni-30Cr
- une récession de l'oxyde par :
 - dissolution, telle que considérée dans les paragraphes précédents
 - diffusion des espèces dissoutes dans le liquide.

L'objectif premier est de mesurer expérimentalement des grandeurs caractéristiques de ces trois phénomènes pour un verre donné et à une température donnée : à savoir k_{pe} (constante d'oxydation parabolique), $S_{Cr^{III}}$ (limite de solubilité de l'espèce chrome III) et $D_{Cr^{III}}$ (coefficient de diffusion de l'espèce chrome III).

Tout d'abord, des tests d'oxydation ont été menés sur Ni-30Cr dans des atmosphères entre 10^{-13} et 10^{-3} atm O_2 (contrôlées dans des Rhines pack), significatives des pressions rencontrées dans des verres équilibrés respectivement sous argon et sous air. Il en est ressorti :

- que la constante d'oxydation parabolique k_{pe} , égale à $5,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, est constante dans toute la gamme de pression étudiée
- que le mécanisme de croissance de l'oxyde est gouverné par la diffusion du chrome interstitiel

Ensuite, la solubilité de l'espèce chrome III ($S_{Cr^{III}}$) a été déterminée dans les verres étudiées (ici des binaires NxS et des borosilicatés NBS) pour diverses fugacité en oxygène (« méthode de la bille »). Enfin, le coefficient de diffusion de l'espèces Cr^{III} ($D_{Cr^{III}}$) a été mesuré par des méthodes électrochimiques comme détaillé au paragraphe II.2.1.3.

La modélisation proposée ici se base sur la même approche que celle de Thomas Gheno *et al.* lorsqu'il a étudié la compétition croissance / récession d'une couche d'alumine en contact avec de l'oxyde de calcium CaO [GHE15]. La vitesse de croissance de Cr_2O_3 en contact avec le verre est considérée comme la somme de ses vitesses de formation et de dissolution :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(dx)^f}{dt} + \frac{(dx)^d}{dt} = \frac{g}{x} \quad \text{eq.31}$$

g est une « constante globale » de croissance parabolique de la couche de chromine, qui peut être calculée en intégrant les données acquises expérimentalement :

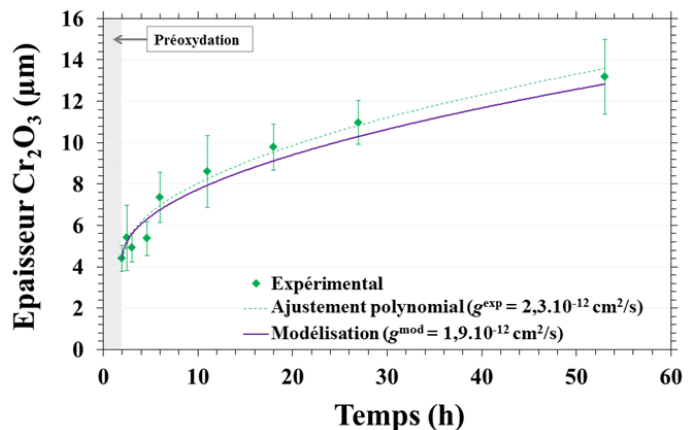


Fig.23. Evolution de l'épaisseur de la couche de Cr_2O_3 à la surface d'un alliage Ni-30Cr préoxydé 2 heures et immergé dans un verre N3S à 1150°C.

$$g = \frac{1}{2} \left[2k_{pe} + \frac{\pi}{2} D_{Cr^{III}} \left(\frac{M_{Cr_2O_3} * S_{Cr^{III}}}{\pi * \rho_{Cr_2O_3}} \right)^2 - \frac{M_{Cr_2O_3} * S_{Cr^{III}}}{\pi * \rho_{Cr_2O_3}} * \sqrt{\frac{\pi}{2} D_{Cr^{III}} \left(4k_{pe} + \frac{\pi}{2} D_{Cr^{III}} \left(\frac{M_{Cr_2O_3} * S_{Cr^{III}}}{\pi * \rho_{Cr_2O_3}} \right)^2} \right) \right] \quad \text{eq.32}$$

Un excellent accord est trouvé entre la modélisation et des mesures expérimentales d'évolution de l'épaisseur de la couche de chromine en fonction du temps, comme cela est montré Fig.23 dans le cas d'un alliage préoxydé et immergé dans un verre binaire N3S à 1150°C.

S'il fonctionne très bien pour décrire les situations où il y a croissance de la couche (i.e. les situations où l'oxydation du chrome de l'alliage prévaut sur la dissolution/diffusion de la chromine dans le verre), ce modèle trouve sa limite dans son incapacité à décrire les phénomènes de dépassivation.

II.3.2.2- Mise en évidence de l'étape limitante de la croissance de la chromine

C'est ce constat qui a motivé le sujet de thèse proposé à Victor Szczepan [D7] (contrat doctoral). La dissolution de la chromine a été modélisée dans un verre binaire NxS. Une étude bibliographique a permis d'identifier de manière exhaustive l'ensemble des phénomènes se produisant dans le milieu liquide permettant de décrire le plus précisément possible la dissolution de la chromine :

- l'ensemble des équilibres physico-chimiques
 - la dissolution de Cr_2O_3 en complexes de Cr^{III}
 - l'oxydation de Cr^{III} en Cr^{VI}
 - les équilibres entre espèces Q^n et O^{2-}
 - l'équilibre entre O_2 dans l'atmosphère et O_2 dans le liquide
- le transport de matière dans le liquide
 - la diffusion sous gradient de concentration
 - la migration sous champ électrique (électroneutralité)
 - la convection (équilibre mécanique)

Des grandeurs thermodynamiques (enthalpies, entropies, constantes de réaction) ont été extraites [SUG11] pour réaliser des simulations de dissolution de la chromine. Afin de minimiser les temps de calculs, un modèle simplifié a été mis au point en écartant les paramètres faiblement influents et en ne prenant en compte que : la diffusion des espèces Cr^{III} , Cr^{VI} et O_2 , la réaction de dissolution de la chromine et son oxydation en Cr^{VI} . Le modèle de corrosion a finalement été établi en prenant également en compte la formation de l'oxyde par oxydation du Cr de l'alliage. En intégrant le flux d'oxygène nécessaire à cette croissance dans le modèle proposé par Gheno et al. [GHE15], pour une croissance de l'oxyde il est possible d'écrire :

$$C_{O_2} \sqrt{D_{O_2}} \geq \frac{3\sqrt{\pi}}{2V_m} \left(\frac{k_p}{\sqrt{\frac{k_d}{2} - 2k_p} - \sqrt{\frac{k_d}{2}}} + (1 - P) \sqrt{\frac{k_d}{2}} \right) \quad \text{eq.33}$$

C_{O_2} est la concentration en O_2 initialement présente dans le liquide, D_{O_2} son coefficient de diffusion, P la fraction de Cr^{III} parmi le Cr total présent dans le liquide, k_p la constante parabolique d'oxydation de l'alliage, k_d la constante parabolique de dissolution de la chromine, et V_m son volume molaire. Il est ainsi possible de mettre en évidence l'existence de trois modes

de corrosion de l'oxyde, en rapport avec la quantité d'O₂ dissoute dans le liquide, tels qu'illustrés sur la Fig.24.

- un domaine de croissance intrinsèque de Cr₂O₃, où la croissance de l'oxyde est limitée par la diffusion du chrome au travers de la couche
- un domaine de croissance de Cr₂O₃ limitée par la diffusion de O₂ dans le liquide
- un domaine où il n'est pas possible d'obtenir d'état passif, la croissance de Cr₂O₃ étant limitée avec une cinétique de dissolution trop importante pour permettre sa stabilité.

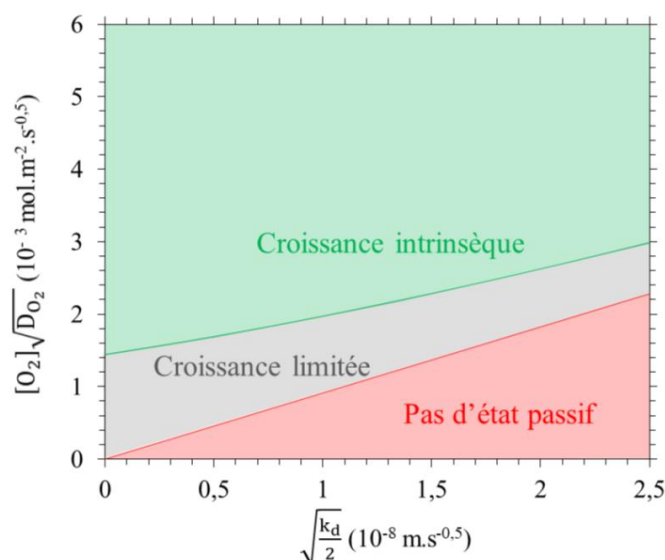


Fig.24. Diagramme de corrosion d'un alliage Ni-30Cr par un liquide silicaté. Placement de quatre liquides simplifiés silicatés (N2S et N3S) ou borosilicatés (2,3NB5S et 0,75NB2,75S).

La dépassivation trouve ainsi une explication théorique qui confirme le mécanisme proposé à partir des résultats expérimentaux, comme vérifié pour les verre binaires NxS et ternaires NBS étudiés ici.

II.3.3- Conclusions

A l'issue de ces travaux, la physico-chimie complexe du chrome dans les liquides silicatés a pu être mise en évidence. Dans un premier temps, il a été montré grâce aux outils spécifiques développés au laboratoire que les propriétés acidobasiques et oxydoréductrices du milieu régissent directement la dissolution de l'oxyde et la stabilité des différents degrés d'oxydation de l'espèce chrome dans le liquide. Les travaux de thèse de Tuti Katrina Abdullah [D3] ont notamment permis de corréler les fortes solubilités des espèces Cr^{II} et Cr^{VI}, respectivement en atmosphères réductrices et oxydantes, aux forts courants mesurés respectivement aux faibles potentiels (domaine actif) et aux forts potentiels (domaine transpassif).

La compétition croissance/dissolution de la couche de chromine a été modélisée. Le cas où seule la croissance est observée semble le plus simple, mais la robustesse du modèle proposé par Eric Schmucker [D4] dépend de l'acquisition d'un grand nombre de données expérimentales délicates à obtenir dans ces milieux. Enfin, l'extension à la prise en compte de tous les équilibres et phénomènes de transports telle que proposée par Victor Szczepan [D7] est pertinente, mais une approche exhaustive sous-entend une connaissance parfaite de la chimie de ces milieux complexes, et une puissance de calcul suffisante avant de pouvoir sélectionner les paramètres les plus influents.

II.4. Corrosion des céramiques par les liquides silicatés

Afin d'augmenter l'efficacité énergétique et de réduire les émissions nocives des moteurs aéronautiques, une solution est l'augmentation de leur température de fonctionnement [LV20]. Les superalliages à base nickel utilisés dans les aubes de turbines doivent donc être protégés par des céramiques afin de diminuer la température ressentie à leur surface. Des barrières thermiques (Thermal Barrier Coatings TBC) en zirconie yttrée (ZrO_2 -4.mol% d' Y_2O_3) de structure colonnaire sont utilisées [PET01]. De nouvelles générations d'aubes de turbines sont également développées en composites à matrice céramique (CMC) $\text{SiC}_m/\text{SiC}_f$, matériaux bien plus réfractaires et légers que les superalliages à base nickel (masse volumique jusqu'à trois fois plus faible pour les CMC) [LAC98]. Ils sont cette fois revêtus par des barrières dites environnementales (Environmental Barrier Coatings EBC), afin de les protéger contre la corrosion par les produits de combustion, notamment la vapeur d'eau provoquant l'évaporation du silicium sous forme de silanols [LEE05].

Ces couches E/TBC sont malheureusement les premières à être en contact avec les particules ingérées par le moteur en fonctionnement (sables, poussières, cendres volcaniques), majoritairement constituées de mélanges d'oxydes $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-(-FeO}_x\text{)}$ en proportions variables et nommés CMAS [GRA10] [KRA08]. Aux hautes températures de fonctionnement (ici supérieures à 1200°C), ces mélanges donnent un liquide silicaté, capable de s'infiltrer dans la structure colonnaire de la TBC ou les porosités de l'EBC, provoquant des dégradations thermochimiques et thermomécaniques et diminuant la durée de vie des revêtements [LEV12] [POE17a]. De nombreuses études menées sur la corrosion des E/TBCs par les CMAS ont montré la précipitation d'une phase potentiellement passivante (i.e. protectrice) à l'interface entre le revêtement et le liquide silicaté : l'apatite $\text{RE}_8\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [KRA08].

Les travaux présentés ici visent donc à étudier la réactivité entre d'une part des céramiques à base de terres rares (représentatives des E/TBCs) et d'autre part des liquides silicatés de type CMAS. Les compositions de ces derniers étant extrêmement variables selon les zones survolées [LEV12], la finalité sera de proposer une solution anti-CMAS « universelle ».

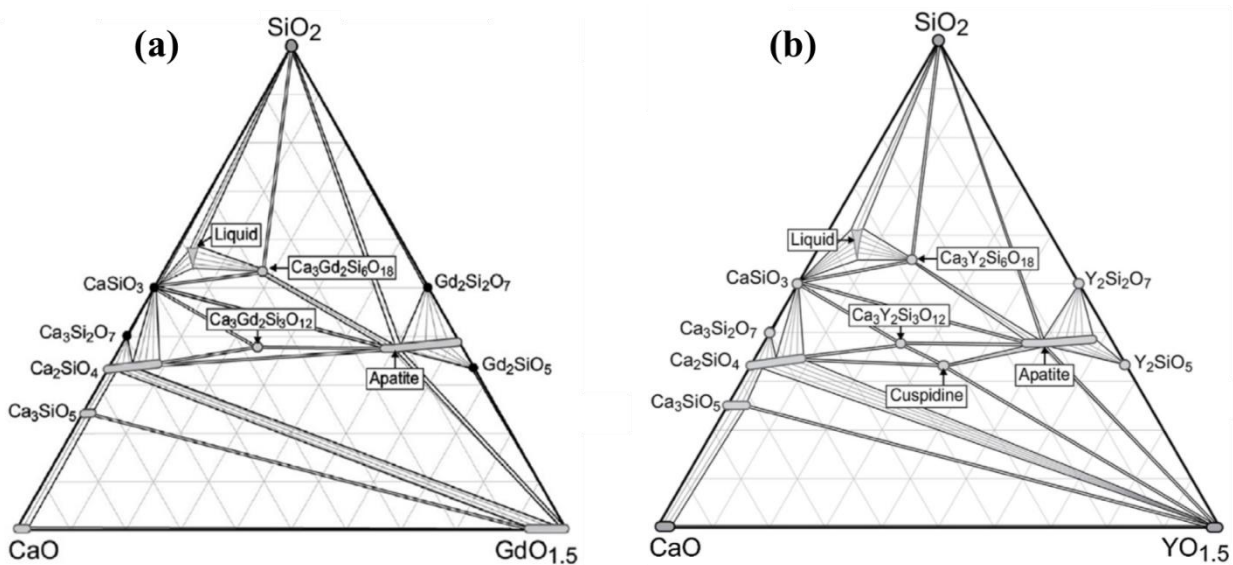


Fig.25. Diagrammes $\text{CaO-SiO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ (a) [POE17b] et $\text{CaO-SiO}_2\text{-YO}_{1,5}$ (b) [POE16] à 1400°C

Afin de déterminer la stabilité thermodynamique des phases potentiellement passivantes la stratégie développée ici consiste à :

- identifier les phases précipitées à l'équilibre
- mesurer leurs limites de solubilité dans le mélange CMAS à l'état liquide
- évaluer leurs cinétiques de dissolution / précipitation
- déterminer l'évolution de la composition du liquide lors des processus réactionnels

L'établissement des mécanismes se base ici sur les diagrammes proposés par Poerschke *et al.* (Fig.25 [POE17b][POE16]). Ces derniers reportent en effet les équilibres dans les systèmes $\text{SiO}_2\text{-CaO-RE}_2\text{O}_3$ à 1400°C ($\text{RE} = \text{Gd}$ et Y) : les phases présentes dans les E/TBCs y sont reportées (oxydes RE_2O_3 , silicates RE_2SiO_5 et $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), de même que deux des éléments présents dans les CMAS (CaO et SiO_2), ainsi que diverses phases à l'équilibre dont l'apatite. Une approche via des systèmes modèles est mise en œuvre dans un premier temps, en utilisant un verre simplifié à trois oxydes dont la composition correspond à l'eutectique à 1170°C du système ternaire $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [MAO06] qui sera noté CAsE1. Dans les résultats présentés ci-après, une première partie servira de point de référence en étudiant l'interaction entre ce verre modèle CAsE1 et l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 , le gadolinium étant choisi de par sa position centrale dans la série des lanthanides. Après avoir défini le comportement de ce système simplifié, les paragraphes suivants approfondissent la réflexion en jouant sur divers paramètres, à savoir : la nature de la terre rare (notamment sa basicité), la composition du liquide (sa basicité et l'ajout de MgO), la quantité d'alumine dans le quaternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-REO}_{1,5}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (et son influence sur l'étendue du domaine liquide), et enfin la source de terre rare (oxyde, monosilicate, disilicate).

Les travaux liés au système CAsE1 (paragraphes II.4.1 et 2) sont issus des thèses de Nezha Chellah [D2] et de François Perrudin [D6] : ces thèses en partenariat avec l'ONERA (Chatillon) traitaient des systèmes barrières thermiques. Les trois parties suivantes (paragraphes II.4.3, 4 et 5) sont issues des travaux de thèse de Justine Bonnal [D8], qui a étudié des systèmes représentatifs des barrières environnementales dans le cadre d'une collaboration avec Safran Ceramics.

II.4.1- Système modèle : Gd_2O_3 vs. CAS

La « méthode de la bille » a été mise en œuvre pour décrire l'interaction entre Gd_2O_3 et le verre CAsE1 à 1200°C . Les observations à différents temps sont reportées Fig.26.

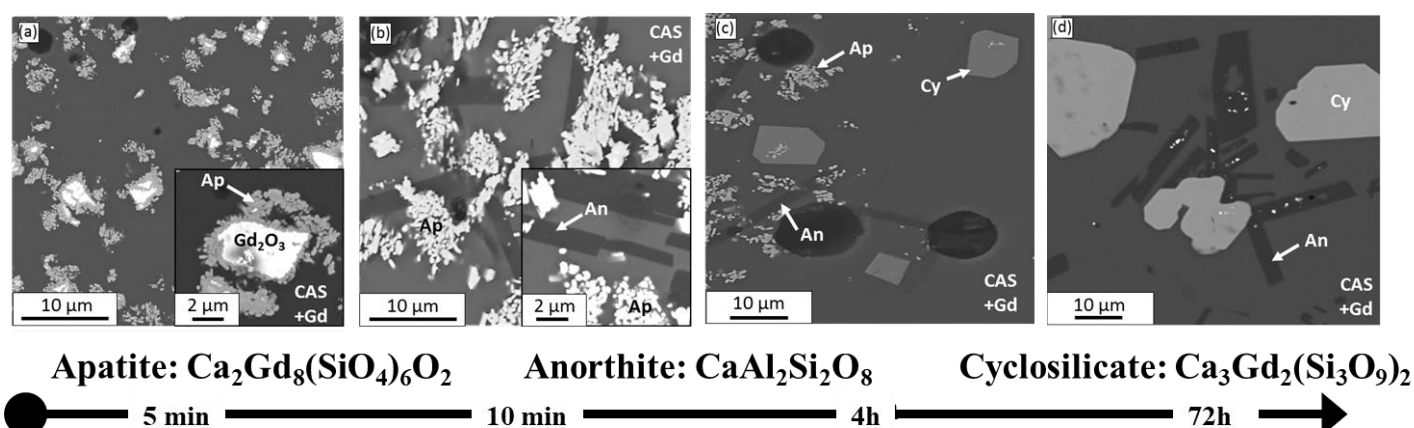
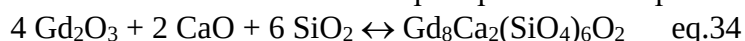


Fig.26. Micrographies BSE montrant l'évolution du système Gd_2O_3 (15 wt.%) – CAsE1 maintenu à 1200°C pendant 5 min (a), 10 min (b), 4 h (c) et 72 h (d)

Le temps le plus court (5 min, Fig 26(a)) montre que l'oxyde Gd_2O_3 est toujours présent, mais qu'il n'est pas en équilibre avec le liquide silicaté. C'est en effet la phase apatite $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$, qui s'est formée particulièrement rapidement. Une faible quantité de gadolinium est détectée dans le verre, qui semble donc être en équilibre avec l'apatite et non avec l'oxyde Gd_2O_3 : il s'agit d'un mécanisme de dissolution indirecte, dite incongruente, mécanisme assez commun dans le domaine de la corrosion des réfractaires par les silicates liquides [OIS65][SAN88]. L'apatite est systématiquement en contact avec le liquide. Cet aspect peut paraître paradoxal s'il est reporté dans le diagramme de la Fig.25(a) [POE17b], l'apatite n'étant *a priori* pas en équilibre avec le liquide. Or le système étudié ici est quaternaire, avec l'alumine Al_2O_3 comme quatrième oxyde. La littérature montre que sa présence accroît significativement l'étendue du domaine liquide, autorisant ainsi l'équilibre avec l'apatite [POE18].

A partir de 10 minutes (Fig 26(b)), il ne reste quasi plus d'oxyde Gd_2O_3 , l'apatite ayant crû en montrant plus nettement sa morphologie aciculaire, révélant une croissance préférentielle selon l'axe c de sa structure hexagonale [DEL13]. Une autre phase est identifiée avec une morphologie en bâtonnets et de contraste plus sombre en BSE : il s'agit de l'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$, uniquement composée d'éléments apportés par le verre. Sa formation peut s'expliquer en considérant la réaction menant à la précipitation de l'apatite :



Le gadolinium est apporté par l'oxyde de terre rare, le silicium et le calcium par le liquide silicaté. La formation d'apatite entraîne donc un appauvrissement du verre en calcium et silicium, et par conséquent son enrichissement en aluminium (faits par ailleurs vérifiés par mesures à la microsonde de Castaing) : la précipitation d'anorthite est donc en accord avec la section isotherme du diagramme $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ [MAO06].

Après 4 heures d'interaction (Fig 26(c)), la quantité d'apatite diminue, alors que la phase cyclosilicate $Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$ fait son apparition. Celle-ci est bien référencée dans le diagramme de la Fig.25(a) [POE17b] comme étant en équilibre avec le liquide. Cette phase, dont la dimension augmente avec le temps, est l'unique silicate de gadolinium au contact du CAsE1 après 72 heures d'interaction, et même jusqu'à 160 heures. Ceci semble indiquer que l'apatite n'est pas en équilibre, le cyclosilicate étant la phase stable dans le CAsE1 à 1200°C.

L'évolution au cours du temps de la teneur en Gd dans le liquide est présentée Fig.27. Pour les premiers temps, les mesures sont effectuées à proximité des cristaux d'apatite : c'est donc l'augmentation de sa dissolution qui est observée jusqu'au palier à 1,3 at.%, qui correspond donc à sa limite de solubilité dans le CAsE1 à 1200°C. Les barres d'erreur allant en diminuant, elles traduisent la mise en place d'un équilibre local entre l'apatite et le liquide. Cette concentration à saturation tend ensuite à diminuer à partir de 4 heures d'interaction, en même temps que la nucléation et la croissance de la phase cyclosilicate. Un nouveau plateau de concentration pouvant correspondre à l'équilibre entre cyclosilicate et liquide n'est cependant pas encore atteint après 160 heures d'interaction : le système

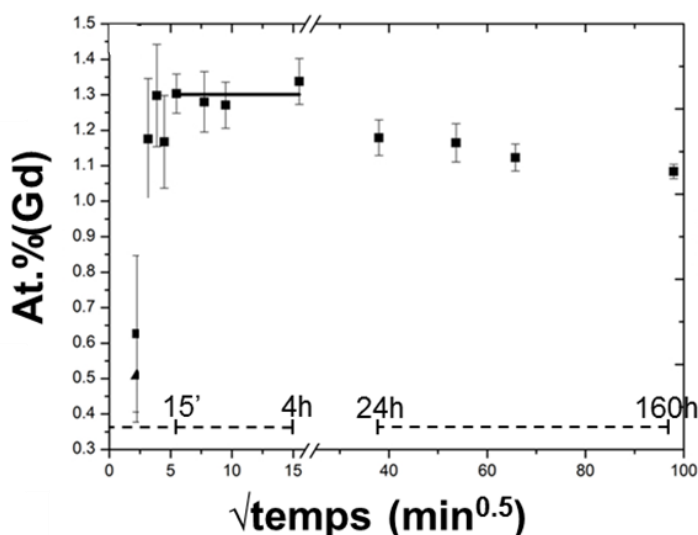


Fig.27. Evolution de la teneur en Gd dissous (at.%) dans le CAsE1 mesurée par EPMA pour diverses durées d'interaction Gd_2O_3 (15 wt.%) – CAsE1 à 1200°C

n'est pas encore à l'équilibre thermodynamique.

L'étude de ce système modèle a permis de montrer la complexité des interactions, malgré la simplification des systèmes. Elle a néanmoins amené à établir que dans un système Gd_2O_3 -CAS à $1200^\circ C$:

- l'apatite précipite très rapidement (moins de 5 minutes) mais n'est pas la phase stable
- le cyclosilicate est la phase à l'équilibre, malgré une cinétique de croissance beaucoup plus lente

Sur cette base, il devient alors pertinent de se pencher sur l'influence de la nature de la terre rare sur les équilibres en jeu dans ce système.

II.4.2- Influence de la nature de la terre rare

Le liquide silicaté gardant la même composition CAsE1, considéré ici comme un milieu acide (basicité optique BO calculée selon le modèle de Duffy [DUF93] et évaluée à 0,58), l'intérêt est de faire varier la nature de la terre rare en considérant la basicité de cette dernière. En l'assimilant à l'inverse de la force de champ cationique (z/r^2 , rapport de la charge du cation et du carré de son rayon ionique [DIE42]), la charge constante des cations RE^{3+} amène à relier directement la basicité au rayon ionique. La contraction des lanthanides [SHA76] implique un rayon ionique décroissant (et donc une basicité décroissante) en se déplaçant vers la droite dans le bloc 4f de la classification de Mendeleïev. En considérant le gadolinium précédemment étudié comme référence, les terres rares Nd et Sm sont plus basiques, Dy et Yb sont plus acides.

Les interactions des cinq oxydes de terres rares sont étudiées avec le verre CAsE1 à $1200^\circ C$. Les différentes micrographies aux temps courts (5 minutes) sont reportées Fig.28.

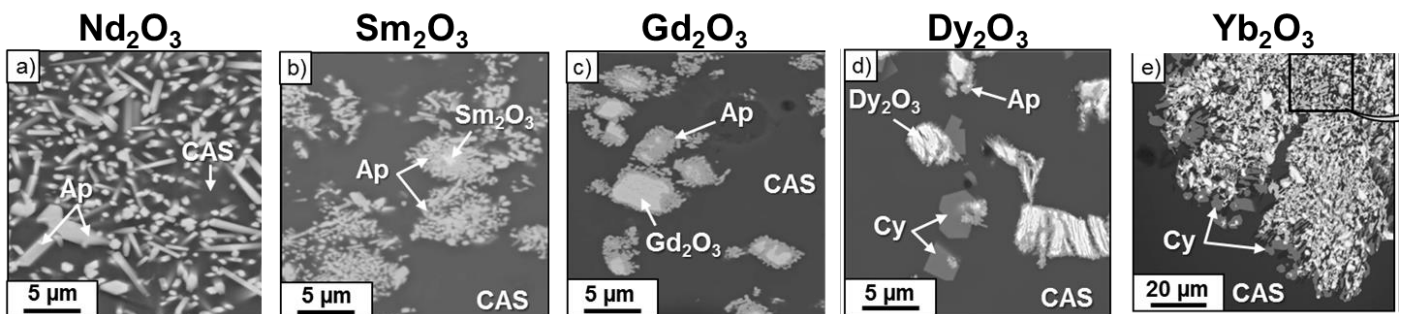


Fig.28. Micrographies BSE montrant les interactions RE_2O_3 – CAsE1 après 5 min à $1200^\circ C$, avec RE = Nd (a), Sm (b), Gd (c), Dy (d) et Yb (e)

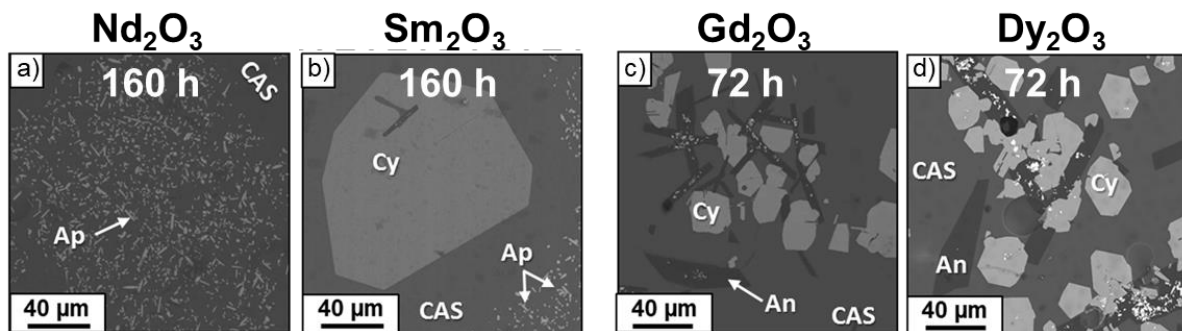


Fig.29. Micrographies BSE montrant les interactions RE_2O_3 – CAsE1 après des temps longs à $1200^\circ C$, avec RE = Nd (a), Sm (b), Gd (c) et Dy (d)

Dans tous les cas la précipitation d'apatite $\text{RE}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ est observée. La quantité formée semble être d'autant plus importante que la terre rare considérée est basique : les grains aciculaires ont en effet une taille déjà très importante dans le cas de Nd_2O_3 (l'oxyde ayant pratiquement disparu), alors qu'ils sont beaucoup plus petits pour Dy_2O_3 et Yb_2O_3 (où ils sont difficilement détectables), une petite quantité de cyclosilicate $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ s'étant également formée. Les situations correspondant à des temps d'interactions plus longs (plusieurs dizaines d'heures, temps choisi une fois l'équilibre manifestement atteint) sont observables sur la Fig.29 : la phase cyclosilicate est systématiquement majoritaire (sauf pour Nd_2O_3), voire seule (avec une rémanence de l'apatite dans le cas de Sm_2O_3).

Ces simples observations tendent à confirmer pour toutes les terres rares les résultats observés sur le gadolinium en contact avec CAsel :

- une cinétique de précipitation très rapide de l'apatite (inférieure à 5 minutes)
- une cinétique de précipitation bien plus lente du cyclosilicate, qui est la phase stable mais également :
- que la formation de la phase apatite est favorisée pour les terres rares les plus basiques
- que celle de la phase cyclosilicate est favorisée pour les terres rares les plus acides

La formation d'apatite favorisée pour les terres rares de plus grand rayon ionique est également confirmée dans la littérature par calcul de leur enthalpie libre de formation, décroissante avec la force de champ cationique [RIS01].

Les silicates de terres rares (apatite et cyclosilicate) ont été préparés par voie solide pour les différentes terres rares d'intérêt, et leur limite de solubilité a été mesurée dans CAsel à 1200°C . La Fig.30 rapporte les valeurs mesurées en fonction de la force de champ cationique des terres rares. Il en ressort que :

- la limite de solubilité de l'apatite est systématiquement plus élevée que celle du cyclosilicate, ce qui permet d'identifier ce dernier comme étant la phase la plus stable dans CAsel à 1200°C .

- la limite de solubilité des deux phases augmente avec la basicité de la terre rare. Ceci s'explique également très bien en considérant un mécanisme de dissolution acidobasique avec un verre acide.

La précipitation de l'une ou l'autre des deux phases favorisée selon la nature de la terre rare en jeu peut également s'expliquer en tenant compte de leurs cristallographies respectives. Dans les deux phases, les cations Ca^{2+} et RE^{3+} se répartissent sur les mêmes sites cristallographiques. Comme détaillé au début de ce manuscrit (Figure 1, paragraphe I.1), la structure apatite propose deux types de sites pour les cations : des sites de coordinence 7 (6h), pouvant accueillir les petits cations RE^{3+} , et des sites de coordinence 9 (sites 4f) occupés par Ca^{2+} et RE^{3+} [ELL94][KAY64]. Dans le cas de la structure cyclosilicate, seule celle à l'yttrium est référencée [YAM97] : elle propose pour les cations trois types de sites, de coordinences 6, 7 et 8. Les cinq cyclosilicates de terres rares étudiés ici ont donc été synthétisés par voie solide au laboratoire, et leurs structures ont été affinées par méthode Rietveld

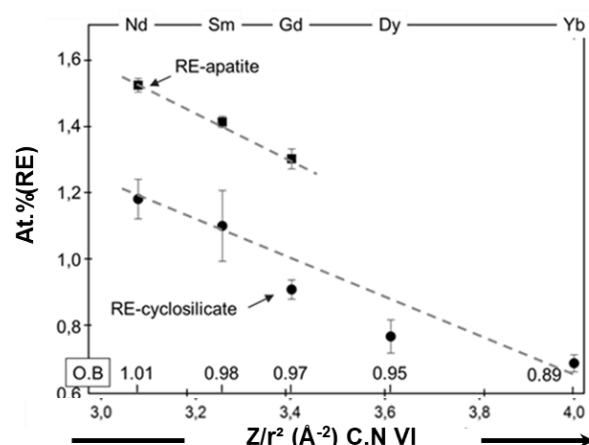


Fig.30. Limites de solubilité en at.%RE des phases RE-silicates en équilibre avec le CAS à 1200°C en fonction de la force de champ cationique du cation RE

après acquisition des diffractogrammes de rayons X au synchrotron ($\lambda = 0,72930 \text{ \AA}$) comme montré sur la Fig.31. Les résultats des affinements confirment bien que moins la terre rare est basique (i.e. plus le cation est petit), plus la phase cyclosilicate est stabilisée avec une répartition préférentielle de la terre rare sur le plus petit des trois sites (coordination 6).

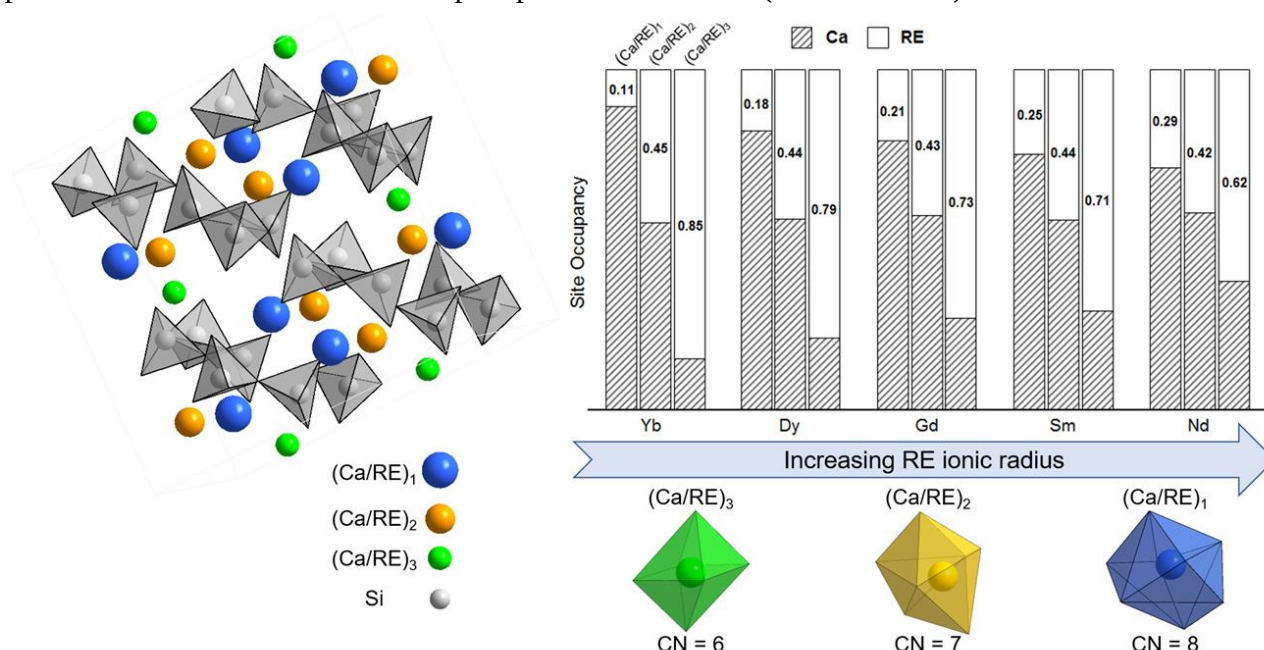


Fig.31. Représentation de la structure cyclosilicate et répartition des cations sur les trois sites

II.4.3- Influence de la composition du liquide silicaté

L'influence de la basicité de la terre rare a donc été observée comme étant un paramètre crucial quant à la réactivité du matériau avec le liquide silicaté. Le même type d'approche peut être effectué en considérant les propriétés du liquide silicaté. Le diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ présente un deuxième eutectique à 1257°C, pour une composition plus riche en CaO (donc plus basique, BO = 0,64, vs. BO = 0,58 pour CAsE1) : il sera noté ici CAsE2. Afin de tendre vers les systèmes réels, l'influence de l'ajout de MgO est également observée en préparant deux verres en contenant 10 mol.%. Afin de conserver la pertinence des comparaisons, les compositions des CMAS1 et CMAS2 sont ajustées de manière à avoir des basicités optiques respectivement égales à celles des verres ternaires CAsE1 et CAsE2. Les verres CAsE1 et CMAS1 seront donc considérés ici comme acides, et les verres CAsE2 et CMAS2 seront considérés comme basiques. Les compositions des quatre systèmes sont rassemblées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Compositions des liquides silicatés modèles.

Composition (mol.%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Basicité optique
CAsE1 (eut : 1170°C)	62.02	9.40	28.58	-	0.58
CAsE2 (eut : 1257°C)	44.73	10.36	44.91	-	0.64
CMAS1	58.60	9.40	22.00	10.00	0.58
CMAS2	42.60	9.40	38.00	10.00	0.64

Les températures de fusion des mélanges eutectiques étant plus élevées, la température est fixée ici à 1300°C. Le contexte de l'étude concerne les systèmes de barrières environnementales EBC, le matériau mis en contact, et pris comme référence, est le disilicate d'yttrium $Y_2Si_2O_7$, noté DSY. Dans ce contexte, la formation des phases d'intérêt (i.e. apatite et cyclosilicate) par réaction entre la céramique et le liquide peut s'écrire selon les deux équations suivantes :



L'écriture de ces équations permet surtout de mettre en valeur le double rôle joué par l'oxyde de calcium : il est à la fois l'espèce basique (propriété régulant la dissolution des oxydes) et la source de calcium nécessaire à la précipitation des phases d'intérêt.

La mise en contact de DSY avec CAsE1 selon la « méthode de la bille » (chargée à 5wt.% de DSY) montre au bout d'une heure l'établissement d'un équilibre entre le liquide et le cyclosilicate. Cependant, pour des temps plus longs, tout le DSY est dissous. Il est donc nécessaire d'augmenter la charge en DSY à 30 wt.%, qui permet de mettre en évidence un équilibre ternaire liquide / apatite / cyclosilicate, conformément au point reporté dans le diagramme de la Fig.32.

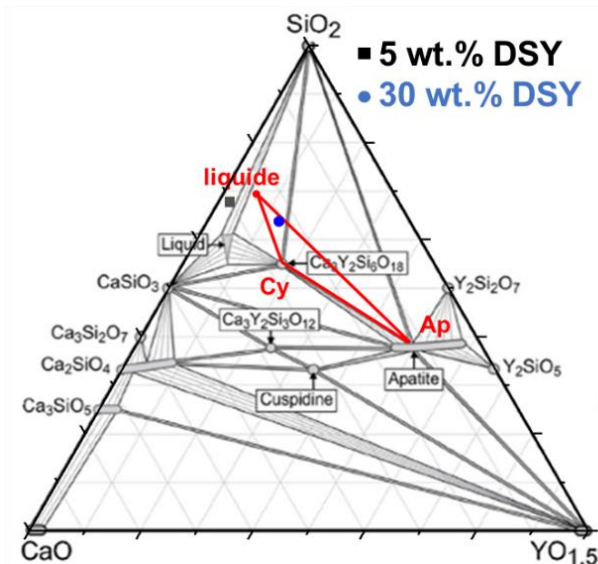


Fig.32. Compositions initiales des mélanges DSY / CAsE1 reportées dans le diagramme de Poerschke [POE16]

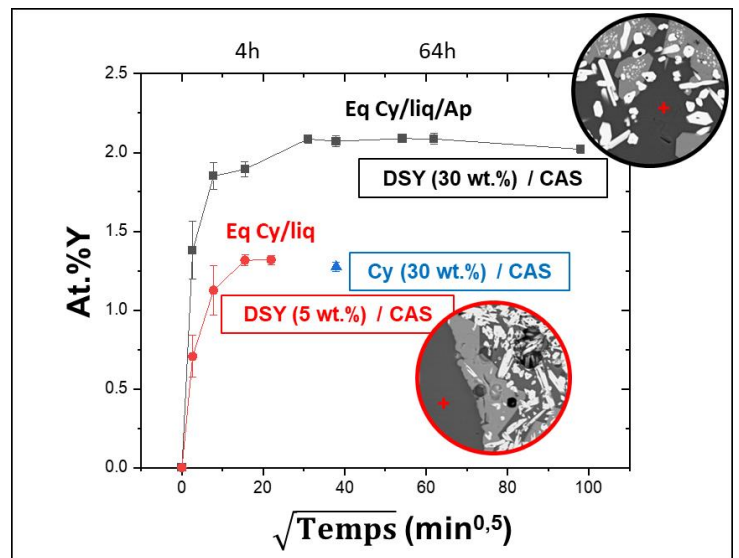


Fig.33. Evolution de la teneur en yttrium dans CAsE1 avec plusieurs états d'équilibre à 1300°C

L'évolution de la teneur en Y avec le temps pour les différents points de départ (teneurs initiales en DSY différentes) est reportée sur la Fig.33. Il est intéressant de noter que la limite de solubilité de Y dépend avant tout de l'état d'équilibre. Une valeur plus élevée est en effet relevée dans le cas de l'équilibre ternaire liquide / apatite / cyclosilicate. La valeur plus faible relevée dans le cas de l'établissement d'un équilibre liquide cyclosilicate est confirmée en superposant la valeur obtenue en partant d'une bille chargée à 30 wt.% en DSY : un même équilibre mène donc à une même limite de solubilité quel que soit le point de départ.

L'évolution avec le temps de la teneur en Y dans les deux CAS est reportée sur la Fig.34(a). La teneur en Y à l'équilibre est supérieure dans le cas du CAsE2, ici le liquide le plus basique. Ce résultat est paradoxal d'après les conclusions du paragraphe précédent, la limite de

solubilité étant supposée être d'autant plus élevée que la différence de basicité entre l'oxyde (basique) et le milieu (plus acide) est grande. L'équilibre en jeu semble donc prépondérant, car dans le cas du CAsE2, c'est un équilibre liquide / apatite qui est établi, la présence d'apatite menant systématiquement à des valeurs de solubilité plus élevées.

Cependant, la Fig.34(b) qui traite du cas des deux CMAS, montre le cas d'un même équilibre liquide / apatite dans deux verres différents. Et c'est ici comme attendu dans le liquide le plus acide (CMAS1) que la limite de solubilité est la plus élevée.

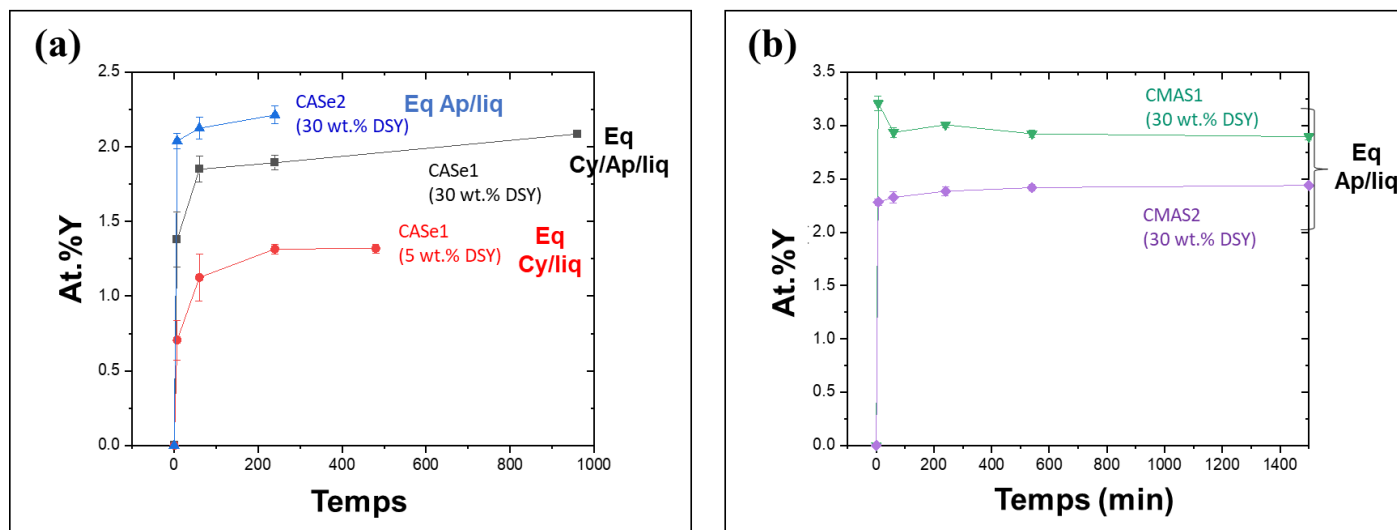


Fig.34. Evolution de la teneur en yttrium à 1300°C avec plusieurs états d'équilibre dans CAsE1 et CAsE2 (a), et dans CMAS1 et CMAS2 (b)

Ces résultats montrent bien que la solubilité est davantage liée à la nature de la phase précipitée en équilibre avec le liquide plutôt qu'à la différence de basicité entre le matériau et le milieu corrosif.

II.4.4- Etude du quaternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-YO}_{1.5}\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les résultats présentés dans cette partie traitant de la corrosion des céramiques par les CMAS sont systématiquement discutés sur la base des données thermodynamiques disponibles dans la littérature [POE16][POE17b][POE18]. Or les systèmes en jeu sont à ce jour loin d'être tous modélisés, du fait de la complexité à obtenir de telles données. De plus les diagrammes utilisés ici sont établis pour une température de 1400°C, et ne peuvent donc être utilisées que « qualitativement » à 1200°C et 1300°C. Une première limitation a été manifeste dès l'étude du système de référence $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CAsE1}$ au paragraphe II.4.1. En effet, le système est quaternaire, et des hypothèses ont dû être faites sur l'étendue du domaine liquide en présence d'alumine afin d'expliquer les équilibres observés.

Afin de décrire au mieux les équilibres observés dans les essais avec l'yttrium (cadre de la thèse de Justine Bonnal [D8]), l'influence de la teneur en alumine sur les équilibres thermodynamiques dans un système $\text{CaO-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ a été étudiée à 1300°C dans le contexte d'un stage de Master 2 [M4].

De l'alumine a été ajoutée dans un mélange 22%CaO – 70%SiO₂ – 8%YO_{1.5} (mol.%) à 1300°C. Les équilibres observés sont reportés sur la Fig.35. En l'absence d'alumine à 1300°C, contrairement à ce qui est observé à 1400°C, il n'y a pas de liquide, les phases à l'équilibre étant CaSiO₃, SiO₂ et le cyclosilicate. De 2 à 8% d'alumine (Fig.35(a)), le mélange est triphasé avec un équilibre entre silice, cyclosilicate et un liquide, dont la composition évolue avec la

teneur en alumine. A partir de 9% d'alumine (Fig.35(b)) la silice n'est plus détectée, l'équilibre ternaire étant cette fois entre le cyclosilicate, l'apatite et un liquide dont la composition n'est pas modifiée pour une teneur plus forte en alumine (10%).

L'étude de ce cas précis montre bien comment les équilibres peuvent être modifiés selon la composition du liquide. Comme vu à plusieurs reprises dans les paragraphes précédents, la réactivité du liquide avec les céramiques entraîne nécessairement une modification de sa composition, et donc des équilibres et des limites de solubilités des espèces. Ces données sont importantes, car en conditions réelles, les quantités de CMAS sont le plus souvent limitées : la composition peut donc évoluer rapidement de manière significative lors de leur mise en contact avec les céramiques.

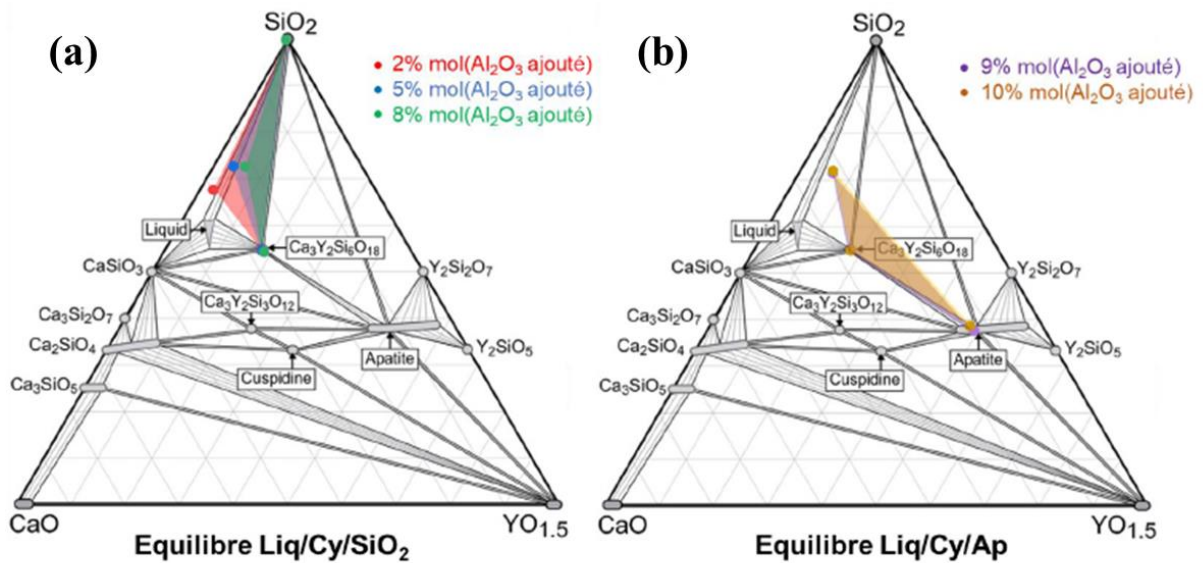


Fig.35. Modification des équilibres en fonction de la teneur en alumine reportés sur le diagramme ternaire CaO-SiO₂-YO_{1.5} [POE16]. Ajouts d'Al₂O₃ de 2, 5 et 8 mol.% (a), et de 9 et 10 mol.% (b)

II.4.5- Influence de la source de terre rare

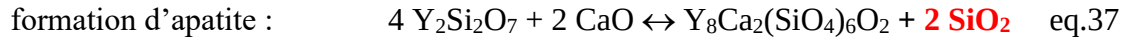
Dans les cas réels de TBC ou d'EBC, la source de terre rare peut être un oxyde RE₂O₃, un monosilicate RE₂SiO₅ ou un disilicate RE₂Si₂O₇. Comme vu dans les cas précédents, les réactions pour former les phases d'intérêt peuvent avoir des conséquences diverses sur l'évolution de la composition du liquide silicaté, notamment sur les quantités de calcium et de silice consommées ou rejetées dans le mélange.

Des essais ont donc été réalisés à partir de 3 mélanges de CAsel avec chacune des trois sources possibles d'yttrium (respectivement Y₂O₃, Y₂SiO₅ et Y₂Si₂O₇), apportées à raison de 5% en masse. En plaçant précisément les trois points de départ dans un diagramme d'équilibre établi au paragraphe précédent à 1300°C pour 9% d'Al₂O₃, ils se retrouvent tous très proches, dans le domaine liquide. D'un point de vue expérimental, le même cas de figure est observé dans les trois situations : la phase apatite précipite très rapidement, et au cours du temps la phase cyclosilicate croît au détriment de l'apatite pour finir par être la seule phase en équilibre avec le liquide.

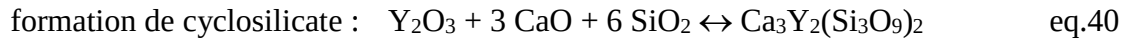
Dans le cas où l'yttrium est apporté par le disilicate, une morphologie particulière de l'apatite entourée de cyclosilicate est observée (Fig.36(a)) : les aiguilles d'apatite de section

hexagonale présentent systématiquement un contraste plus sombre à cœur. Des analyses au MET (Fig.36(b)) montrent que cette zone est en fait très riche en silice : un équilibre local triphasé (entre liquide, apatite et cyclosilicate) est donc établi. Ceci peut s'expliquer en observant les réactions menant à la formation des phases d'intérêt à partir de chaque réactif :

- à partir du disilicate (rappel pour comparaison des eq.35 et eq.36)



- à partir de l'oxyde



- à partir du monosilicate

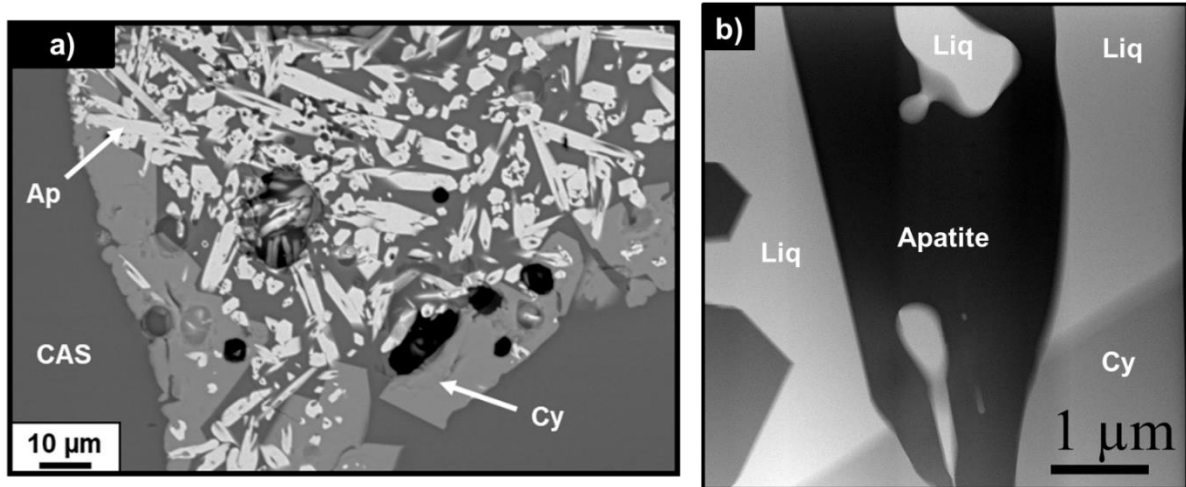
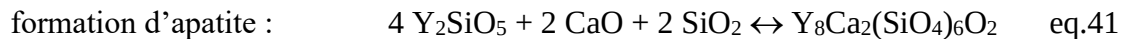


Fig.36. Micrographies MEB (a) et MET (b) de l'interaction CAsel / $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ à 1300°C pendant 1 h

Seul le cas de l'eq.37, i.e. la formation d'apatite à partir du disilicate (source d'yttrium la plus riche en silice) mène à un rejet de silice. Ainsi, en partant d'un même point dans un diagramme de phases, il est possible d'arriver à un état d'équilibre similaire correspondant à la prédiction thermodynamique, mais les différentes étapes réactionnelles peuvent avoir une influence directe sur la morphologie des phases précipitées.

II.4.6- Conclusions

Les phénomènes de corrosion des céramiques à base de terres rares utilisées comme barrières thermiques et environnementales par les CMAS sont par définition complexes. Les travaux présentés ici se limitent à la considération des dégradations thermochimiques, et montrent la grande complexité de la problématique sur ce seul aspect.

L'approche via des systèmes modèles simplifiés au maximum a permis de considérer la réactivité des systèmes sur la base des équilibres thermodynamiques et de la limite de solubilité des terres rares dans les liquides silicatés. Deux phases d'intérêt ont été identifiées : apatite et cyclosilicate de terre rare. L'importance de plusieurs paramètres a été mise en avant : la basicité, la cristallogénie des phases en présence, leur cinétique de croissance, la prise en compte de la composition du liquide. Ces données sont précieuses car elles sont la base des futures études visant à comprendre les cas réels complexes dans le but de proposer des solutions matériaux contre la corrosion par les CMAS.

III. Autres thématiques scientifiques

Les compétences développées au cours des travaux liés à la corrosion par les liquides silicatés à haute température m'ont amené à participer à d'autres travaux, dans lesquels j'ai pu transposer et élargir mon socle de connaissances.

III.1- Corrosion en milieux sulfates fondus

Depuis 2021, mon approche de la corrosion dans les milieux liquides à haute température s'est élargie aux milieux sels fondus, en l'occurrence les sulfates liquides ($650^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$) : j'ai ainsi été codirecteur de la thèse de Djénéba Diomande [D9] (contrat doctoral).

Le terme « corrosion chaude » apparu dans les années 50 désigne la dégradation des matériaux métalliques par des dépôts de sels fondus [SEQ03]. Dans le cas particulier des aubes de turbines aéronautiques, la corrosion est provoquée par des sels provenant de l'interaction entre les sous-produits soufrés émanant de la combustion du carburant (e.g. SO_2 et SO_3) avec des éléments issus des poussières provenant des zones survolées (e.g. Na, K, Mg) [BOR08]. Le principal sel formé est le sulfate de sodium (Na_2SO_4), responsable de la corrosion dite de type I lorsqu'il est liquide à des températures supérieures à 880°C . La corrosion dite de type II se produit quant à elle à des températures plus faibles (de 650 à 750°C) lorsque la formation de la phase liquide passe nécessairement par la dissolution et la sulfatation des oxydes métalliques. L'étude initiée ici comprend trois volets.

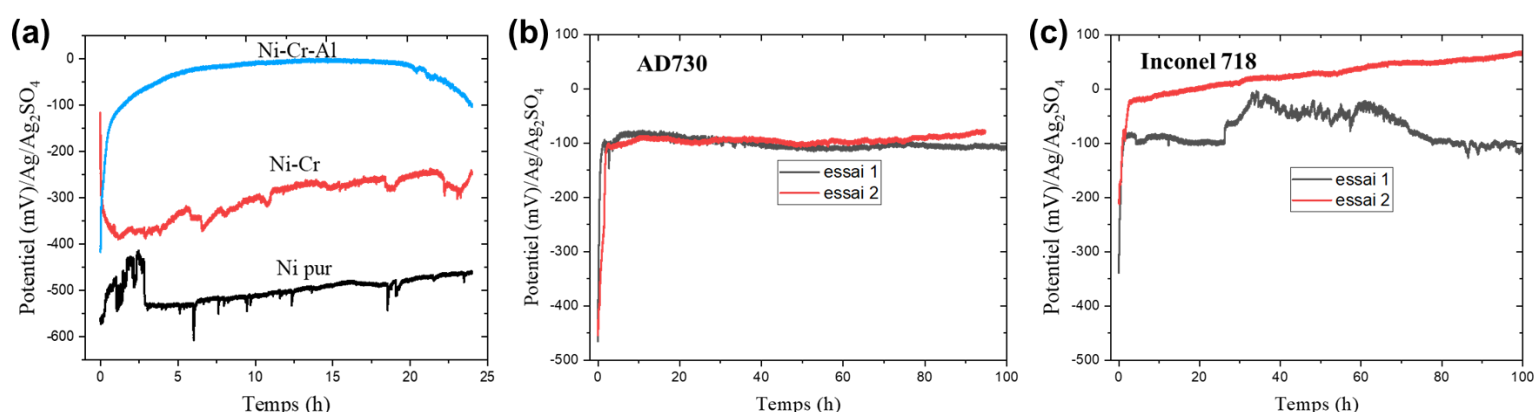


Fig.37. Suivis de potentiel à 750°C dans un mélange eutectique $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$ d'alliages préoxydés 2 heures : alliages modèles (a), AD 730 (b) Inconel 718 (c)

Tout d'abord, la caractérisation par électrochimie de la corrosion en milieux sulfates a nécessité la mise en service d'un dispositif complet, très similaire dans son principe à celui développé dans le cas des silicates. Du fait de la plus grande fluidité des sulfates, les dimensions ont pu être réduites. La principale différence se situe au niveau de l'électrode de référence, constituée d'un fil d'argent immergé dans un mélange contenant du sulfate d'argent, le système de référence étant ici le couple $\text{Ag}^0/\text{Ag}_2\text{SO}_4$. La dégradation du fil d'argent a été notamment observée. Les mécanismes, liés à des phénomènes d'aération différentielle, ont été discutés et établis, montrant que des mesures fiables restaient possibles en limitant le temps d'acquisition à 50 heures à la température de 900°C . Les domaines électroactifs de deux sels ont été ainsi déterminés à 900°C et à 750°C : le sulfate de sodium Na_2SO_4 et le mélange eutectique $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$. Le domaine électroactif de ce dernier, plus acide que le sulfate de sodium seul, est le plus étendu. De plus des réactions sont observées dans le domaine électroactif du mélange : des

hypothèses liées aux divers degrés d'oxydation du soufre ont été émises, à défaut d'une identification claire des différents pics anodiques et cathodiques. Ainsi, à ce stade, les mesures électrochimiques ont été principalement utilisées pour des suivis de potentiel validant l'état actif ou passif des alliages en situation d'immersion dans les sels. C'est par exemple ce qui est montré sur la Fig 37. Des mesures reproductibles et stables sur plusieurs dizaines d'heures sont obtenues, montrant le caractère passivant des couches d'oxydes formées dans le cas d'alliages modèles chromine formeurs ou alumine formeurs, ainsi que dans le cas d'alliages industriels

Un deuxième aspect est la caractérisation fine des facies de corrosion *post-mortem* de systèmes simplifiés. Un alliage chromine-formeur (Ni-17Cr) et un alliage alumine-formeur (Ni-17Cr-5Al) préoxydés sous air sont ainsi mis en contact avec les deux sels (Na_2SO_4 et le mélange eutectique $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$) à 650°C et 750°C sous air et sous air additionné de SO_2 . Le sel peut être déposé (1 mg.cm^{-2}) ou l'alliage totalement immergé dans le sel lorsqu'il est liquide. Les couches de chromine et d'alumine formées lors de la préoxydation se révèlent particulièrement protectrices en présence des sels à l'état solide, des accélérations de la dégradation étant observées lorsque le dépôt est liquide. Il est à noter une dégradation accrue dans le cas où un film mince de sel est déposé, la diffusion des espèces oxydantes dans le dépôt jouant un rôle important. La rupture locale des couches d'oxydes entraîne une mise en contact avec le milieu oxydant, menant systématiquement à la formation d'oxydes peu protecteurs. L'impact de la présence de sulfate de magnésium tient surtout à la diminution de température de fusion du mélange qu'il induit, accélérant *de facto* les phénomènes de transport.

L'approche a ensuite été étendue à des superalliages base nickel dédiés à la fabrication de disques de turbines basse pression aéronautiques : l'AD730 (matrice austénitique γ + précipités de $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti}) \gamma'$) et l'Inconel 718 (matrice austénitique γ + précipités de $\text{Ni}_3\text{Nb} \gamma''$). La formation de la couche passivante semble ici être nettement plus favorable à l'Inconel 718 qu'à l'AD 730. La meilleure tenue de l'Inconel 718 (Fig.38) semble due à une meilleure qualité de la couche de chromine (activité en Cr légèrement plus élevée), alors que la moins bonne tenue de l'AD730 pourrait être attribuée à une sulfatation plus abondante des oxydes de nickel et de cobalt, due à une plus forte activité de ces deux éléments dans cet alliage.

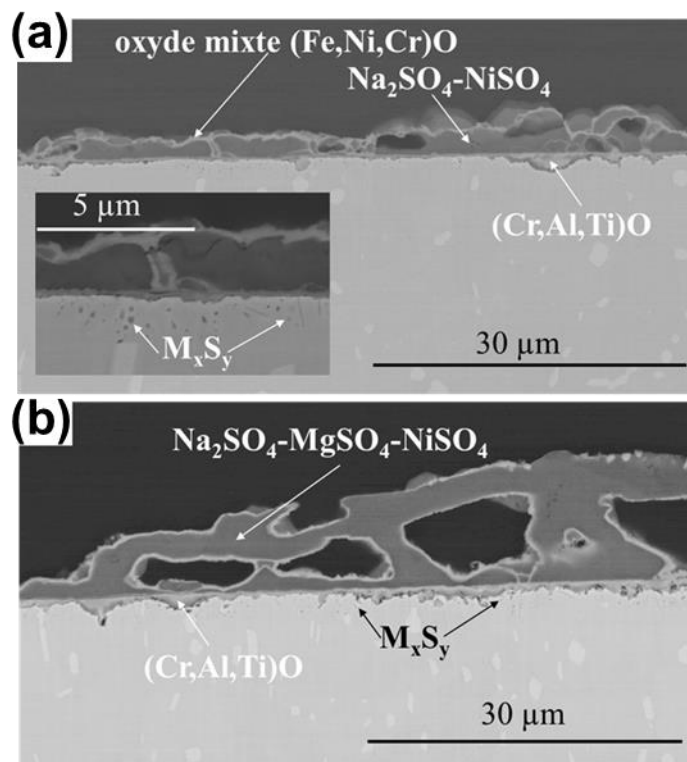


Fig.38. Section transverse de l'Inconel 718 exposé à 650°C pendant 100 h sous (air + 400 ppm SO_2) en présence de 1 mg.cm^{-2} de a) Na_2SO_4 et b) $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$

III.2- Opalisation d'un verre industriel dans le respect d'une politique de développement durable

Mes connaissances en physico-chimie des oxydes en milieu silicaté ont pu être transposées en-dehors du domaine de la corrosion. Ainsi, j'ai été impliqué dans la thèse de Pauline Gateau [D1] (CIFRE avec Ferro France) visant à adapter l'opalisation des verres sodocalciques destinés au flaconnage à la technologie existante de coloration en feeder. L'opalisation peut être définie comme étant la diminution de la transmission partielle (verre opale) ou totale (verre opaque) d'un verre. Elle est obtenue en dispersant une phase dont l'indice de réfraction est différent de celui du verre. Selon la nature de la phase opacifiante, la taille et la dispersion des précipités, il en faut une proportion allant de 3% à 10% en volume [FLAN86].

L'objectif était de proposer des alternatives aux particules opacifiantes usuelles résultant de l'introduction de cristaux de fluorures, dangereux pour l'environnement et lors de la fabrication des verres. Le verre étudié ici est un verre industriel de formulation complexe, qui sera noté NCAS, acronyme des principaux oxydes le composant (Na_2O , CaO , Al_2O_3 et SiO_2). Deux voies d'opalisation de ce verre ont été envisagées et sont décrites ci-après.

III.2.1- Opalisation par précipitation de phosphates

Une première voie envisagée a été la stabilisation dans le verre de phosphates d'alcalins et/ou d'alcalinoterreux. Des ajouts de 2 mol.% de P_2O_5 en présence de CaO , MgO ou BaO ont été effectués. Des traitements à haute température suivis d'une trempe ont systématiquement mené à des verres homogènes. Des recuits ont ensuite été menés pour générer la précipitation homogène des phosphates. Les meilleurs résultats ont été obtenus en précipitant un phosphate mixte NaCaPO_4 , la taille des nodules (entre 100 nm et 500 nm) étant contrôlée par la température de recuit.

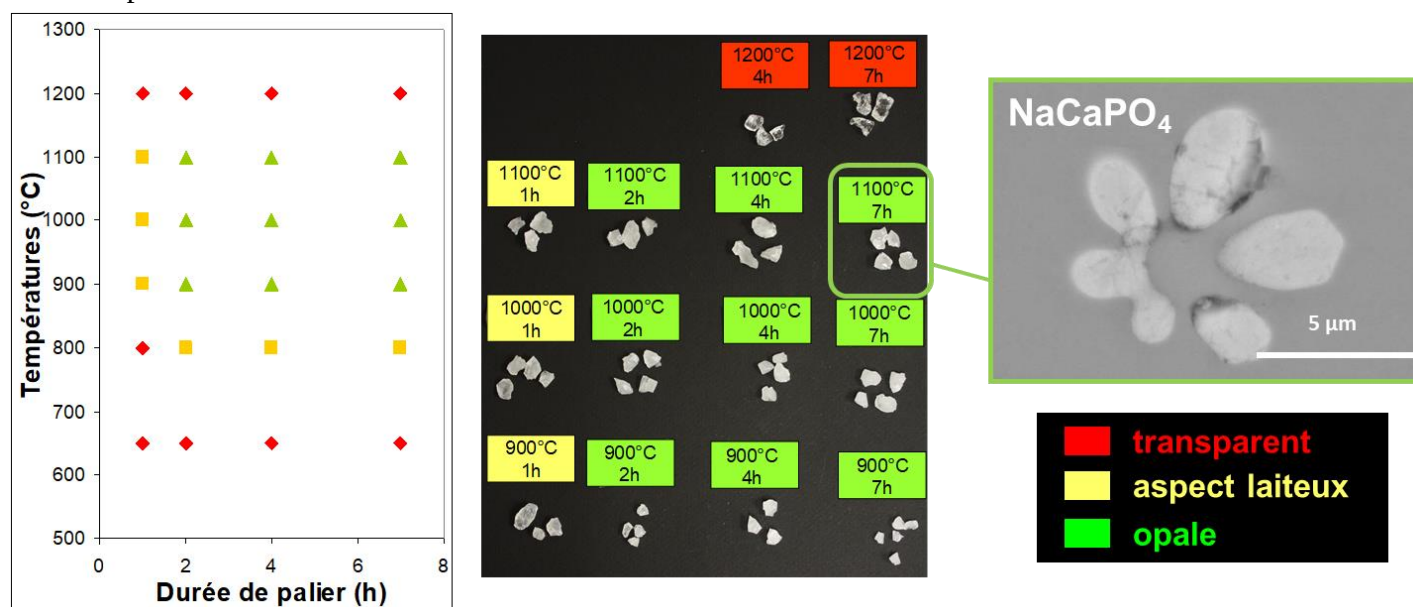


Fig.39. Influence du traitement thermique d'opalisation sur un verre commercial dopé à 5 wt.% d'une fritte opalisante favorisant la précipitation de NaCaPO_4

Au final une formulation de fritte riche en phosphore a été optimisée : en effet, les frites vitreuses ont l'avantage de présenter un point de fusion bas et leur addition au verre permet un

mélange de qualité sans action mécanique supplémentaire. La Fig.39 résume les résultats obtenus après recuit à différentes températures et plusieurs temps de traitement du verre commercial NCAS dopé à 5 wt.% avec cette fritte riche en phosphore. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des recuits entre 900°C et 1100°C, mais de telles températures ne sont pas concevables sur le plan industriel, dans la mesure où elles sont supérieures à la température de ramollissement du verre : une déformation des objets serait observée à l'issue du recuit d'opalisation.

III.2.2- Opalisation par stabilisation d'oxydes peu solubles.

Une deuxième voie a consisté à stabiliser des oxydes de couleur blanche et présentant une faible solubilité dans les liquides silicatés, ici $ZrSiO_4$, ZrO_2 et SnO_2 . Leurs limites de solubilité ont été mesurées via la « méthode de la bille » entre 1200°C et 1400°C dans le verre NCAS. Les essais confirment bien que SnO_2 est l'oxyde le moins soluble [MAN84].

Une étude plus spécifique a été menée sur l'influence que peut avoir la composition du verre sur la dissolution de SnO_2 : le verre NCAS a donc subi l'addition d'oxydes modificateurs (Na_2O et CaO), formateur (B_2O_3) ou intermédiaire (Al_2O_3). La Fig.40 reporte l'évolution de la solubilité de SnO_2 en fonction de la basicité optique recalculée selon la composition du verre additionné d'oxydes divers. Le cas « pertes Na_2O » correspond à des mesures où les traitements thermiques ont été suffisamment longs pour permettre la volatilisation du sodium, la composition du verre appauvri ayant été déterminée par microsonde au moment des mesures de solubilité.

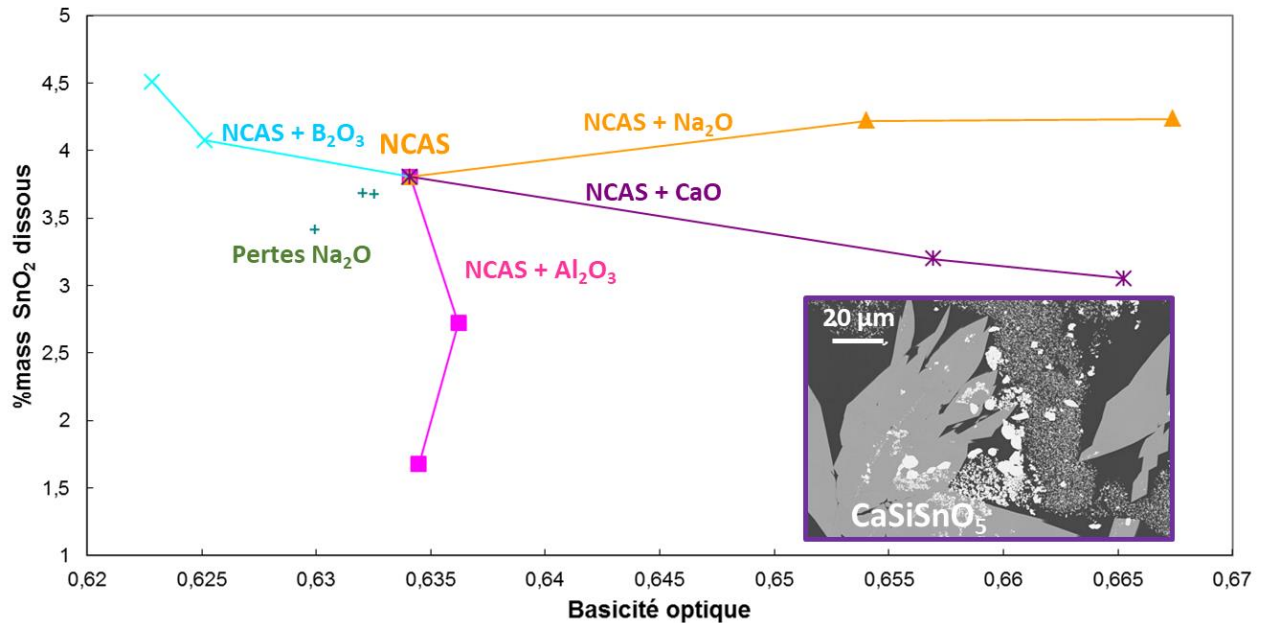
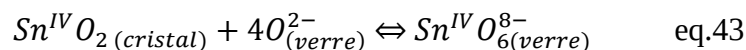


Fig.40. Solubilité de SnO_2 dans un verre industriel en fonction de la basicité modulée par ajouts de divers oxydes

En augmentant la basicité du milieu, l'augmentation de la teneur en Na_2O augmente la solubilité de SnO_2 , validant l'hypothèse d'une dissolution basique :



L'enrichissement en calcium amène à la précipitation de la phase $CaSiSnO_5$, ce qui explique la diminution de Sn présent dans le verre malgré l'augmentation de basicité. Par contre

la solubilité diminue fortement avec la teneur en Al_2O_3 alors que son addition ne modifie quasiment pas la basicité du milieu. De plus, l'acidification par ajout du formateur B_2O_3 entraîne une augmentation de la solubilité. De la même manière que pour le chrome, la stabilisation possible de l'état réduit Sn^{II} en milieu acide a été envisagée [TAK80]. Ces résultats montrent à nouveau la nécessité de déterminer expérimentalement l'activité en O^{2-} dans les milieux silicatés, le modèle de basicité optique montrant ici encore ses limites pour expliquer le rôle réel joué par chaque oxyde selon la composition du verre.

Une étude électrochimique a donc été mise en œuvre. Le potentiel du couple $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$ a été déterminé autour de -246 mV dans NCAS à 1200°C (procédure détaillée au paragraphe II.2.1.2 présentant la méthodologie). En tenant compte du potentiel libre du verre à 57 mV, il est possible d'accéder à la proportion de Sn^{II} via la loi de Nernst :

$$E_{\text{verre}} = E_{\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{[\text{Sn}^{\text{IV}}]}{[\text{Sn}^{\text{II}}]} \quad \text{eq.44}$$

Un rapport $[\text{Sn}^{\text{IV}}]/[\text{Sn}^{\text{II}}]$ autour de 120 est déterminé : l'espèce Sn^{IV} est donc fortement majoritaire.

III.3- Elaboration de fer électrolytique par électrolyse à très haute température d'un liquide silicaté

Pour cette autre thématique hors corrosion, ce sont plus spécifiquement mes connaissances en électrochimie en milieu silicaté qui ont été mises à contribution. Il s'agit des travaux de thèse de Jan Wiencke [D5], dans le cadre d'un financement CIFRE avec ArcelorMittal.

L'électrolyse en milieu oxydes fondus (Molten Oxide Electrolysis MOE) peut être envisagée comme une nouvelle technologie de l'industrie sidérurgique pour la production de fer liquide sans émission de CO_2 . L'électrolyse est ici utilisée pour produire du fer liquide (par réduction des oxydes de fer à la cathode) à des températures supérieures à 1550°C, avec oxydation des ions O^{2-} en O_2 à l'anode, ce qui est sans équivalent dans le domaine de l'électrolyse industrielle.

L'électrolyte utilisé est un laitier simplifié aux oxydes MgO , Al_2O_3 et SiO_2 , censé stabiliser le fer au degré II [TUR83] afin d'éviter toute diminution de rendement à cause de la réduction de Fe^{III} . Le montage utilisé est présenté Fig.41. La configuration est verticale avec deux électrodes, la cathode étant en partie basse du creuset : le fer réduit y est plus facilement localisé par gravité. Le montage est ainsi minimisé pour permettre un contrôle localisé de la température (ici très élevée : 1550°C). Le rendement anodique est évalué à partir de la mesure de l'oxygène dégagé à l'anode.

Une étude de faisabilité a été mise en œuvre et a démontré la possibilité d'obtenir une bille de fer à la cathode (pur à 77%, les autres éléments étant du platine et du rhodium apportés par la cathode) sans réduire la silice du laitier après 6 h d'électrolyse à 1500°C avec une différence de potentiel de 3 V (Fig.42).

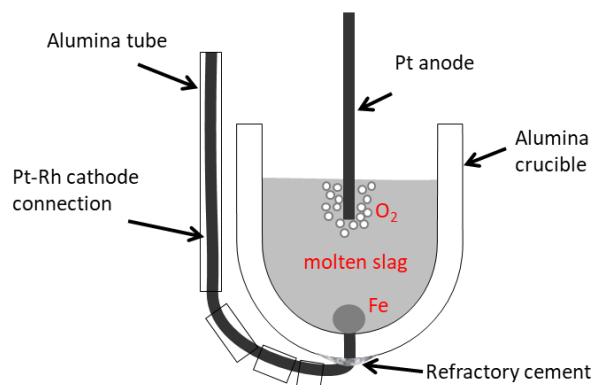


Fig.41. Cellule expérimentale développée pour étudier la réduction du fer par électrolyse d'un laitier

L'influence de la teneur en oxyde de fer FeO_x a été étudiée par voltammétrie linéaire avec des teneurs allant de 0 wt.% à 10 wt.%. L'existence d'un palier diffusionnel pour des teneurs allant jusqu'à 7,5 wt.% a été mise en évidence. L'utilisation de différences de potentiel trop importantes amène à une réduction de la silice en Si^0 , le laitier ainsi appauvri permettant la précipitation d'un spinelle MgAl_2O_4 susceptible de passiver la cathode.

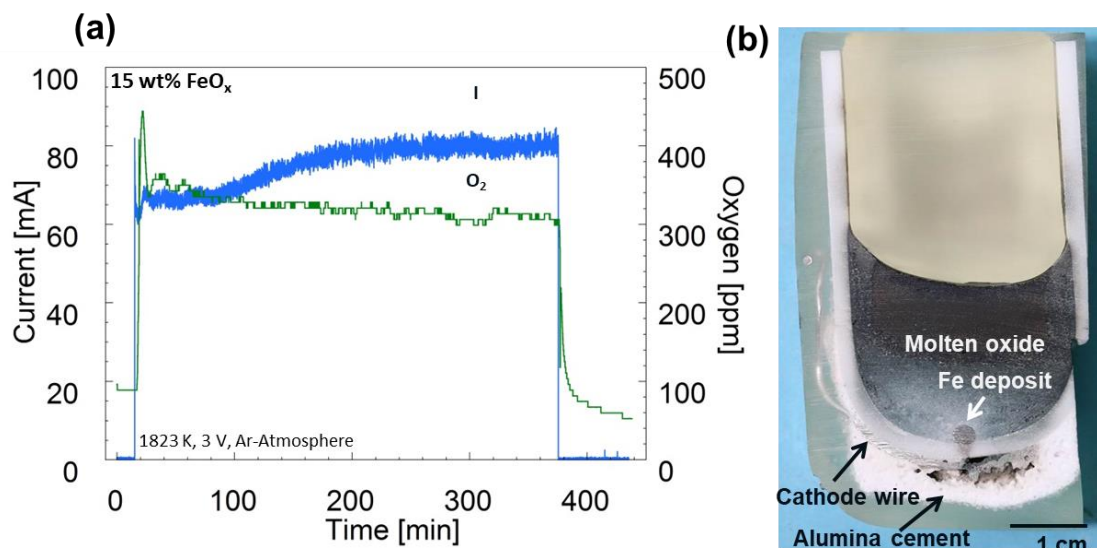


Fig.42. Evolution de la densité de courant et de la quantité d'oxygène produit lors d'une électrolyse à 1550°C en présence de 15wt.% de FeO_x , $\Delta E = 3$ V (a) et coupe de la cellule après électrolyse (b)

Le montage développé ici est un montage à deux électrodes, i.e. sans électrode de référence. Afin d'étudier plus spécifiquement la réaction cathodique, une anode de grande surface en platine a donc été utilisée. Des essais ont été menés à 1550°C avec des électrolytes ayant des teneurs en FeO_x de 5 à 15 wt.%. Aucune limitation de vitesse par un processus diffusionnel n'a été détectée à la cathode, où la réduction du fer ferreux (Fe^{+II}) en fer métallique a été identifiée comme étant la demi-réaction cathodique. L'approche de Tafel ($\log(i) = f(\Delta V)$) a permis de déterminer un coefficients de transfert allant de 0,54 à 0,66 selon la concentration en fer initiale. L'évolution de la densité de courant d'échange en fonction de la concentration en FeO_x conduit à un ordre de réaction proche de 1 (Fig.43).

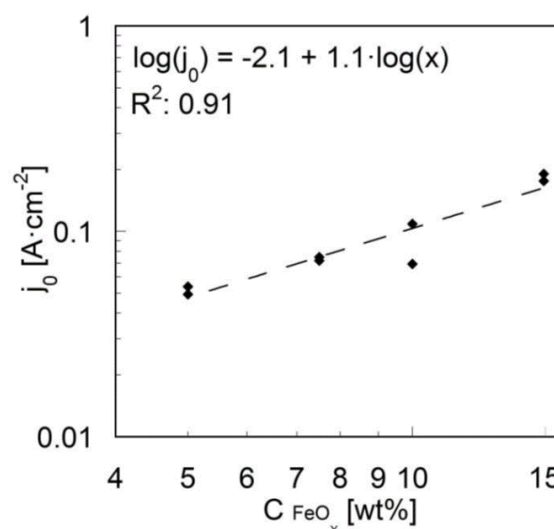


Fig.43. Détermination de l'ordre de réaction de la réduction du fer ferreux en fer métal liquide à 1550°C

Réciproquement, c'est une cathode de large surface (bloc de fer) qui a été utilisée pour étudier la réaction anodique sur les mêmes électrolytes diversement chargés en FeO_x . Les principaux résultats sont synthétisés Fig.44. Dans les compositions avec une teneur en FeO_x inférieure ou égale à 10 wt.%, en supposant une réaction anodique d'oxydation des ions O^{2-} en O_2 , une limitation par transfert de masse est observée. Le transfert de charge à l'anode n'est donc réalisé que par les anions O^{2-} libres de la masse fondue. Une augmentation de la tension

de la cellule amène à une oxydation du fer ferreux (Fe^{+II}) en fer ferrique (Fe^{+III}). Dans les cas où la concentration en FeO_x est de 5 et 7,5 wt.%, l'augmentation de la tension conduit à l'oxydation des anions O^{2-} du réseau silicaté. Enfin, dans les électrolytes les plus chargés (concentration en FeO_x supérieure à 10 wt.%), le transfert de charges est vérifié sur toute la gamme de tensions appliquées par l'oxydation du fer ferreux. Pour les potentiels les plus élevés, des anions O^{2-} libres participent également à la demi-réaction d'anode, ce qui entraîne une augmentation monotone du courant avec la tension de cellule.

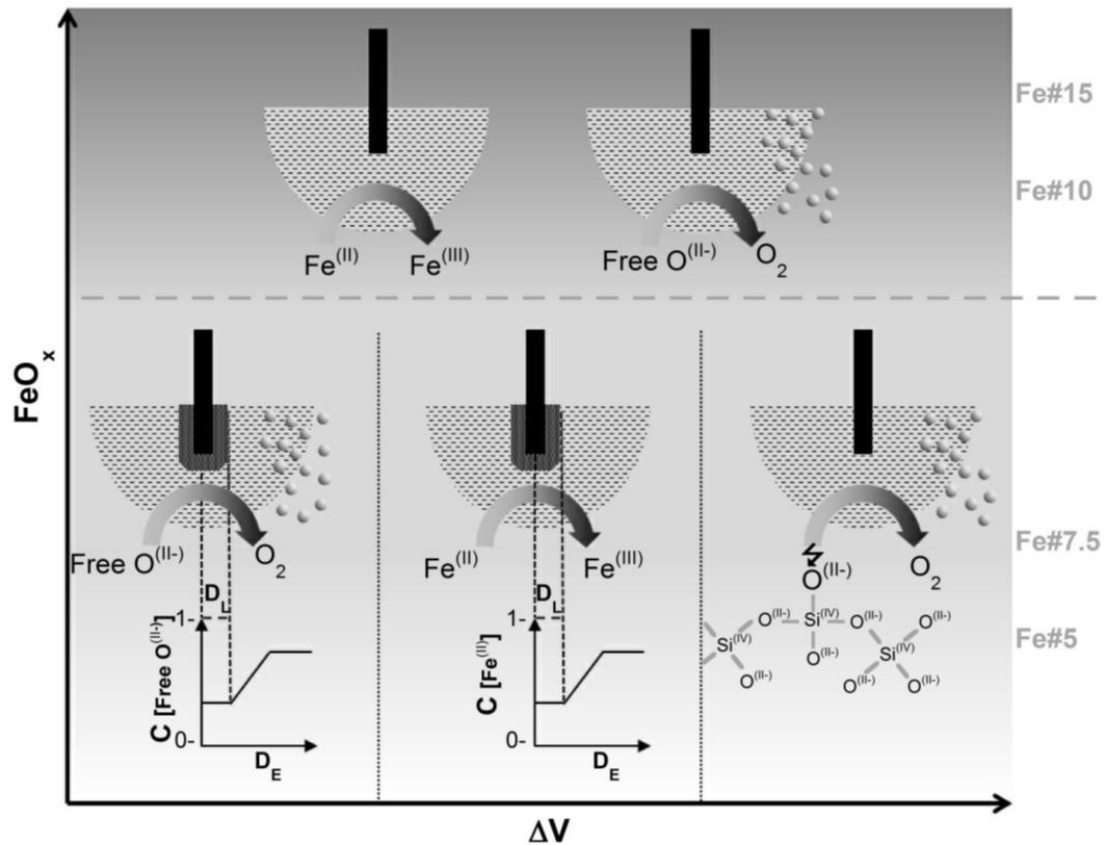


Fig.44. Synthèse des demi-réactions anodiques en fonction de la tension de cellule selon la teneur en FeO_x

PROJET

Mon projet scientifique visera à poursuivre et étendre mes activités actuelles tout en ayant à cœur de les inscrire dans le projet de l'équipe « Surfaces et Interfaces : Réactivité Chimique des Matériaux » : « proposer des solutions matériaux (massifs ou revêtements) adaptées aux sollicitations environnementales souvent sévères rencontrées par ces derniers, qu'ils soient métalliques ou céramiques. L'amélioration de leur durabilité est capitale afin de fiabiliser les installations industrielles, minimiser le recours aux ressources naturelles, tout en contribuant à réduire à la fois les émissions de gaz à effet de serre et la dépendance française envers les matières premières. » L'approche consistant dans un premier temps à simplifier les systèmes, tant du côté des matériaux que du côté des milieux corrosifs, restera une philosophie afin d'appréhender de manière progressive et efficace les mécanismes et paramètres par définition complexes régissant la réactivité responsable de la dégradation.

I. Corrosion des céramiques par les liquides silicatés

I.1. Corrosion des E/TBCs par les CMAS

La compréhension des phénomènes de corrosion des E/TBCs par les CMAS et la recherche de moyens de protection restera une priorité du fait du verrou technologique et écologique que cela représente dans l'industrie aéronautique. Avant d'être capable de modéliser des phénomènes de corrosion complexes et liés à de multiples phénomènes physiques, mécaniques et chimiques, la compréhension des interactions entre céramiques et CMAS doit être encore approfondie afin de proposer des solutions pertinentes. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont cherché à comprendre les conditions de formation de phases potentiellement protectrices, le cahier des charges étant : une précipitation rapide, une croissance lente et une morphologie dense et compacte à la surface des E/TBCs. Ces études ont montré l'importance de maîtriser la thermodynamique des espèces en présence (connaissance fondamentale des phases à l'équilibre), ainsi que la réactivité (cinétiques et mécanismes réactionnels). A ce titre, je souhaite porter mes efforts sur plusieurs aspects :

✓ Les phases passivantes

Les phases oxyapatite et cyclosilicate ont été identifiées comme ayant un fort potentiel protecteur. L'influence de la différence de basicité entre le matériau et le milieu corrosif sur la stabilité des phases formées a été démontrée dans ce manuscrit. Dans l'objectif de proposer une solution anti-corrosion universelle, une première piste sera d'étudier ces phases avec plusieurs terres rares (i.e. des éléments de basicités différentes) en solution solide. La littérature de ces dernières années porte de plus en plus sur les matériaux d'E/TBCs à haute entropie (oxydes, monosilicates et disilicates), pouvant contenir simultanément un grand nombre de terres rares (5, voire plus). L'objectif ici sera de s'intéresser directement aux phases d'intérêt (oxyapatite et cyclosilicate) en commençant par établir le domaine d'existence des solutions solides (taux de substitutions, nature des terres rares en présence) ainsi que les paramètres cristallins avec deux terres rares. Dans un deuxième temps la mise en contact avec des CMAS de formulations choisies (modèles, puis complexes) sera source de données thermodynamiques (e.g. stabilité des phases, limites de solubilités). Ces dernières seront précieuses pour avancer dans la réflexion quant à la pertinence d'un « matériau à basicités multiples » comme solution face à des compositions de CMAS fortement variables. Ces aspects sont déjà au cœur de la thèse de Louis Saint-Jean [D10], débutée à l'automne 2023.

✓ Le liquide silicaté

L'étude de liquides simplifiés est une étape essentielle pour comprendre les mécanismes fondamentaux, mais il est toujours nécessaire de tendre progressivement vers les systèmes réels. La thèse de Justine Bonnal [D8] a permis d'aborder l'influence de la présence de MgO dans le système CaO-Al₂O₃-SiO₂ de référence. Un élément essentiel devra également être considéré : le fer. Celui-ci est connu pour induire la formation de phases complexes comme les grenats. Mais il s'agit surtout d'une espèce multivalente, dont il conviendra de vérifier le potentiel électrochimique, et la stabilité des phases selon les conditions oxydoréductrices (nécessairement variables selon l'épaisseur du dépôt de CMAS sur l'aube de turbine). La mesure *in situ* de son coefficient de diffusion et l'influence de la composition du milieu viendront alimenter les bases de données.

✓ Les diagrammes thermodynamiques

Les diagrammes d'équilibres sont des outils nécessaires à la compréhension des équilibres thermodynamiques entre les phases d'intérêt et le liquide. Peu sont accessibles, les ternaires de quelques systèmes RE₂O₃-SiO₂-CaO publiés par Poerschke *et al.* étant particulièrement cités dans ce travail, à des températures souvent différentes de celles étudiées ici. Parmi les travaux développés dans ce manuscrit, l'influence de l'addition d'alumine dans le système a déjà montré son intérêt pour comprendre l'étendue du domaine liquide et expliquer plus finement la réactivité à 1300°C dans le quaternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂-Y₂O₃ (Fig.43).

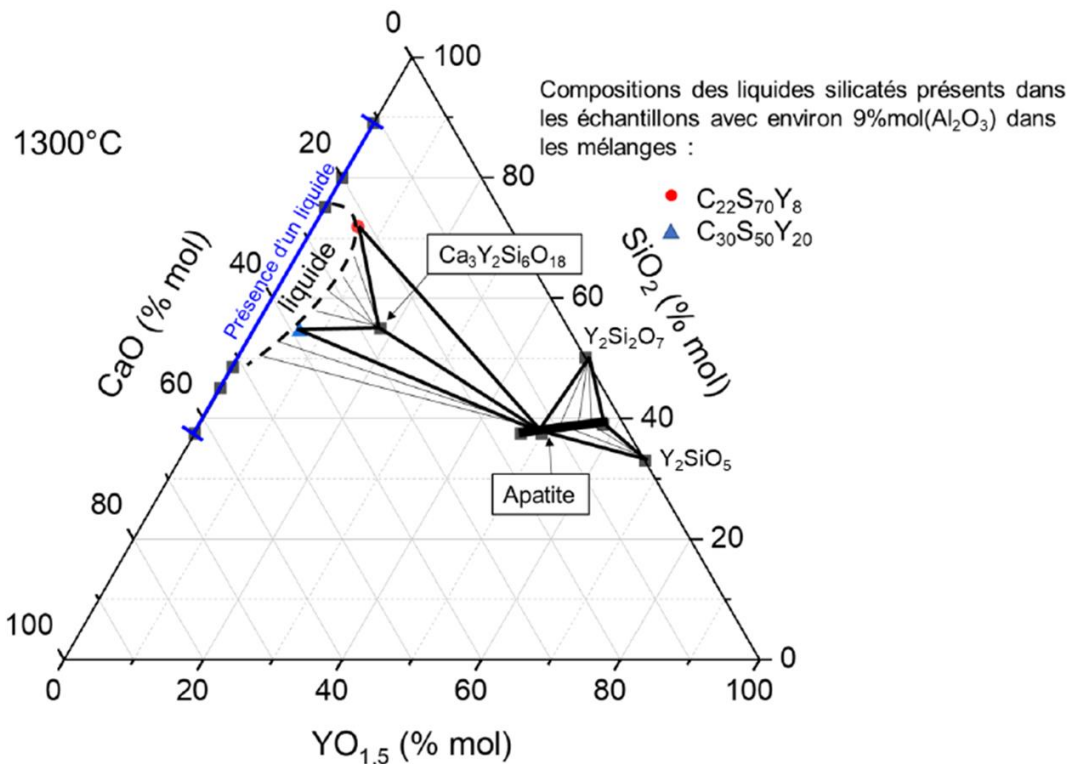


Fig.43. Diagramme ternaire CaO-SiO₂-YO_{1,5} modifié à partir des résultats de l'étude de l'influence de la présence de 9 mol.% d'Al₂O₃ dans les mélanges C₂₂S₇₀Y₈ et C₃₀S₅₀Y₂₀

En conséquence, le fait de tendre vers des systèmes plus complexes, tant du côté des céramiques que du côté du liquide, nécessitera de conserver cette approche diagrammatique en ciblant les systèmes les plus pertinents. L'acquisition de données expérimentales sera la source des données permettant la construction des diagrammes d'équilibres.

✓ Vers une modélisation de la corrosion des E/TBCs

Considérant la globalité des phénomènes, l'acquisition expérimentale des limites de solubilité et coefficients de diffusion des espèces (cations multivalents, mais également oxygène O_2 dissout) seront nécessaires pour poser les premières briques de modèles de durées de vie des barrières environnementales. L'expérience acquise avec les alliages chromine-formeurs a montré que d'autres paramètres liés au milieu devaient être pris en compte, et la complexité de la dégradation des E/TBCs ne devrait pas échapper à la règle. Des aspects thermomécaniques devront notamment être pris en compte: des collaborations avec des chercheurs compétents en la matière s'imposeront.

I.2. Corrosion des céramiques réfractaires par les verres industriels

Les connaissances acquises dans la physico-chimie des oxydes en milieu silicaté peuvent toujours être mises à contribution dans des applications industrielles, notamment dans le secteur verrier. Cela sera probablement le cas dès la fin 2025 avec le démarrage d'un projet FEDER porté par la cristallerie Baccarat (en collaboration avec le Centre Européen de Formation aux Arts Verriers – CERFAV). De nouvelles compositions de verre sont développées par la cristallerie, dont les fours fonctionnent en continu, les briques réfractaires et électrodes céramiques (SnO_2) étant en contact avec le verre maintenu liquide. Au laboratoire, l'objectif sera d'étudier les équilibres entre oxydes et verre, ainsi que les limites de solubilité. L'acquisition de ces données pourra permettre une transposition du modèle déjà établi pour la chromine afin d'évaluer la durée de vie des éléments réfractaires des fours.

II. La dépassivation des alliages chromine-formeurs

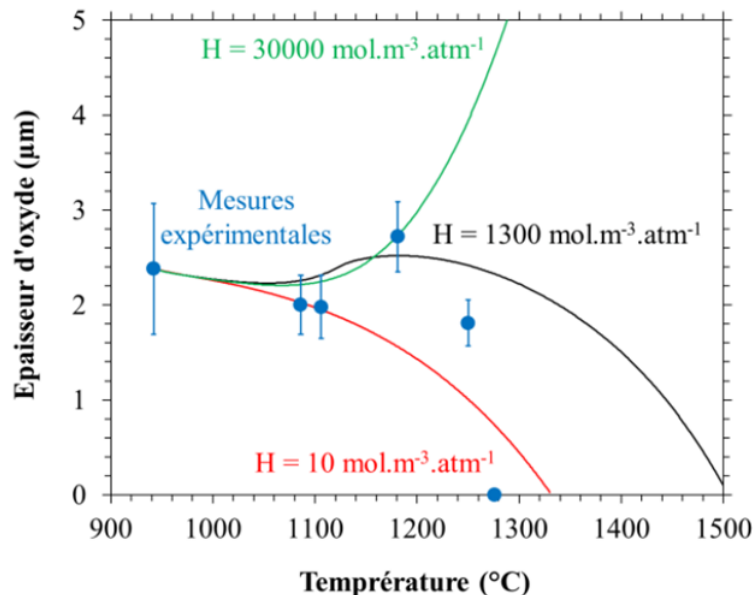


Fig.44. Simulations et mesures expérimentales de l'épaisseur de Cr_2O_3 ($e_i = 2,4 \mu m$) lors d'un essai de dépassivation au cours d'une montée en température ($50^\circ C/h$)

La modélisation de la corrosion d'alliages chromine formeurs passifs par les liquides silicatés a montré des résultats cohérents avec les observations expérimentales. L'hypothèse de

la compétition entre croissance de la couche de chromine par oxydation du métal et récession par dissolution et diffusion dans le milieu a ainsi été validée par la thèse d'Éric Schmucker [D4]. Néanmoins plusieurs points restent à approfondir, comme par exemple la cinétique de diminution d'épaisseur de la couche de chromine. Cette diminution est prévue par le modèle développé dans la thèse de Victor Szczepan [D7] : elle est directement liée à un manque d'oxygène disponible à proximité de la surface de l'alliage pour assurer une oxydation suffisante. La perte d'épaisseur est par contre bien plus rapide que ce qui est prédit par diverses simulations (Fig.44). L'étude du système de l'oxygène doit donc être effectuée de manière plus spécifique, notamment par l'utilisation des méthodes électrochimiques, afin d'en mesurer par exemple la diffusion ou la consommation.

Concernant la diffusion, dans le cas des espèces du chrome, des écarts importants ont pu être mesurés entre les résultats obtenus par électrochimie et ceux obtenus *post-mortem* sur des échantillons analysés par microsonde de Castaing (profils de diffusion). C'est par exemple particulièrement le cas pour Cr^{VI} : dans l'équation permettant de remonter au coefficient de diffusion, le nombre d'électrons échangés (n) est au carré. En passant de Cr^{VI} à Cr^{III} , les trois électrons échangés induisent donc un facteur 9, augmentant la valeur du coefficient de diffusion de presque un ordre de grandeur. L'erreur peut donc être importante si par exemple le processus de réduction passe par des étapes intermédiaires. Un approfondissement devra être mené, notamment en confrontant les résultats de diverses méthodes électrochimiques (voltammétries cyclique et à ondes carrées) avec d'autres modes de mesure, comme par exemple des couples de diffusion. Cette approche pourra par ailleurs être étendue à d'autres espèces multivalentes.

III. Méthodes de caractérisation dans les liquides silicatés

✓ Mesure de l'oxo-basicité

Les résultats exposés dans ce manuscrit ont mis en évidence l'influence de divers paramètres sur la corrosion par les liquides silicatés, et plus particulièrement la basicité du milieu. C'est elle qui régit notamment les équilibres de dissolution acidobasique, et elle intervient également dans les équilibres d'oxydo-réduction. Les différents modèles employés pour la quantifier (comme ici la basicité optique de Duffy et Ingram) sont fort utiles dans de nombreux cas, mais trouvent rapidement leurs limites, lorsqu'il s'agit par exemple de comparer des limites de solubilité dans des verres des familles différentes (avec des oxydes basiques différents), comme cela a été vu ici dans le cas du chrome dans des verres sodiques et sodo-calciques. La mesure directe de la basicité « vraie », à savoir la détermination expérimentale *in situ* de l'activité des ions O^{2-} est le seul moyen de trancher afin de comprendre parfaitement la dissolution des oxydes dans des verres contenant des cations modificateurs de réseau de natures diverses (alcalins et alcalino-terreux pour ne citer qu'eux). L'approche électrochimique présentée dans ces pages a montré les premières investigations menées selon la méthode des piles de concentration : le principal verrou reste le choix d'un matériaux de membrane induisant un potentiel nul, connu, ou mesurable. Le design de toute la cellule peut également être à repenser afin de s'affranchir de cette limite technique.

✓ Structure des liquides silicatés

Les propriétés du verre (dont la basicité traitée ci-dessus) sont interdépendantes et liées à leur structure. En terme de réactivité, les travaux présentés ici ont montré par exemple que la phase cyclosilicate $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$, dont le potentiel protecteur contre la corrosion est à considérer, ne précipite que dans les verres ternaires $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, et jamais dès que l'oxyde MgO est ajouté au système. La structure en cycles de « $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ » de cette phase pourrait être favorisée par la présence de tels cycles dans les verres de type CAS : encore faut-il le vérifier.

Ainsi, la caractérisation des verres par des méthodes spectroscopiques (Raman), et de diffraction (Pair Diffraction Function) sera très probablement précieuse afin de comprendre l'agencement des silicates dans le CMAS amorphe (existence de cycles, répartition des Q^n).

✓ Propriétés physiques des liquides silicatés

Des données physiques devront également être acquises expérimentalement. La viscosité, par définition corrélée à l'ouverture du réseau (et donc à sa basicité) est un paramètre essentiel régissant notamment (comme démontré dans la construction des modèles de corrosion) la diffusion des espèces, qu'elles soient ioniques ou gazeuses. La mise au point d'un appareillage expérimental dédié est une gageure aux températures considérées : un détournement du four utilisé en électrochimie pourrait être envisagé en mettant à profit les orifices de la voûte supérieure pour le passage d'un dispositif de Couette constitué de matériaux adaptés (platine rhodié).

La mouillabilité des liquides silicatés vis-à-vis des surfaces céramiques et métalliques est une donnée qui pourra également être prise en compte. Dans beaucoup de cas de corrosion, comme par exemples sur la surface d'une aube de turbine, la quantité de verre reste faible. L'étalement d'une goutte de liquide a donc nécessairement des conséquences sur son agressivité vis-à-vis du substrat considéré. Le développement d'un dispositif d'acquisition d'angles de mouillages dans un four à haute température pourrait fournir des informations pertinentes.

IV. Ouverture à d'autres milieux corrosifs

Mon ouverture plus récente à l'étude de la corrosion par les sels fondus (sulfates) est une thématique que je souhaite approfondir. Elle constitue une excellente opportunité de mettre en pratique l'approche physico-chimique développée dans le cas des silicates liquides (e.g. prise en compte de la notion de basicité, conditions oxydoréductrices, diffusion des espèces dans le milieu), et donc de l'élargir vers un autre type de milieu avec ses spécificités (e.g. chimie du soufre, équilibres dans la phase gazeuse). De plus, cette thématique s'inscrit pleinement dans le projet de mon équipe, les sels fondus étant au cœur de plusieurs enjeux d'actualité, comme leur utilisation en tant que fluides caloporteurs dans les réacteurs nucléaires à sels fondus, les centrales solaires à concentration, et pour le stockage de l'énergie. A travers la thèse de Djénéba Diomandé j'ai pu directement mettre en pratique la stratégie visant à confronter l'utilisation de systèmes modèles avec des alliages utilisés dans le monde industriel, et me familiariser aux méthodes électrochimiques dans ces milieux. La continuité consistera naturellement à approfondir l'étude de l'influence décorrélée de paramètres liés au matériau (composition, microstructure, nature et morphologie des oxydes protecteurs) comme au milieu (influence des constituants, élargissement à CaSO_4 , K_2SO_4 , etc).

En parallèle, le projet ReveHT (Revêtements Haute Température) est en cours de montage avec l'IRT M2P et Safran. L'objectif est une étude expérimentale de la corrosion de type I et/ou de type II de revêtements (alumine, chromine) obtenus par diverses techniques (CVD, PVD, slurry). L'étude en laboratoire sera menée en parallèle d'essais effectués sur un banc de corrosion industriel, afin de cibler les paramètres influant sur la corrosion des revêtements et de modéliser leur durée de vie.

Le développement du dispositif électrochimique doit être poursuivi. La technique a été ici récemment remise en service, et le recul est moindre que dans les silicates. A ce stade, des inconnues restent à lever. Par exemple, le domaine électroactif de sels contenant MgSO_4 n'est

pas encore parfaitement compris : des réactions d'oxydoréduction intrinsèques au milieu doivent être associées aux pics observés sur les voltammogrammes expérimentaux. Des polarisations à des potentiels choisis et des caractérisations *post-mortem* des surfaces des électrodes doivent être menées et approfondies. L'objectif sera d'aller plus loin que la simple mesure de potentiels, et ainsi accéder à des mesures fiables en voltammétrie, permettant de remonter à des coefficients de diffusion ou des vitesses de corrosion.

Le design du montage en lui-même devra probablement être repensé. En effet, les essais incluant l'introduction d'un gaz oxydant (air + SO₂) se sont révélés étonnamment peu agressifs, du fait du très faible transport des espèces O₂, SO₂ et SO₃ dans le bain de sulfate liquide. Un dispositif inspiré par exemple de celui de Shores *et al.* (Fig.45), en limitant la quantité de sel, permettrait de se rapprocher des conditions réelles où la faible épaisseur de sel déposé permet la diffusion des espèces gazeuses, exacerbant par conséquent l'agressivité des conditions.

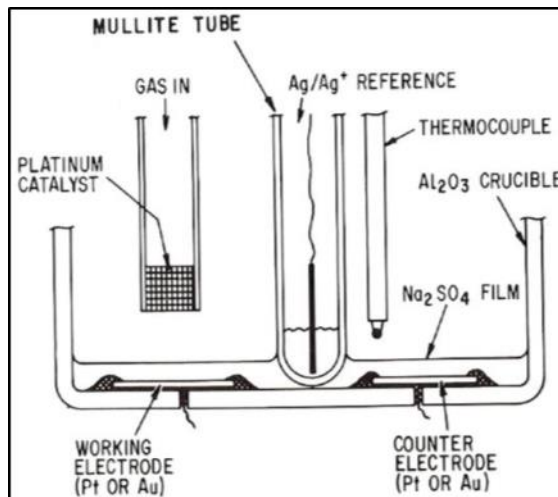


Fig.45. Dispositif électrochimique en milieu sulfates développé par Shores *et al.* [SHO81]

Je compte également porter mon attention sur d'autres sels liquides à haute température. En effet, les chlorures rentrent également dans le champ de la production d'énergie, comme par exemple dans les réacteurs nucléaires de 4^e génération (NaCl, MgCl₂, CaCl₂, CeCl₃). La corrosion des métaux, comme des céramiques, par ces milieux devra être étudiée en gardant la même approche physico-chimique. Une collaboration autour de ces thématiques est en cours de montage avec le CEA Valduc. Un fort challenge technique sera de pouvoir s'adapter à des milieux fortement hygroscopiques (particulièrement CaCl₂), par exemple en travaillant systématiquement en enceinte fermée (boîte à gants, ampoules scellées).

V. Au-delà de la corrosion

Comme cela a déjà été le cas avec les thèses de Pauline Gateau [D1] (coloration du verre) et de Jan Wiencke [D5] (électrolyse des laitiers), il me semblera toujours pertinent de m'impliquer dans des études hors du domaine de la corrosion où je peux mettre en pratique mes compétences autour de la physico-chimie des silicates liquides.

Par exemple, des contacts sont actuellement en cours avec le CEA Marcoule afin d'étudier la chimie de l'antimoine dans des verres photovoltaïques, dans l'objectif de permettre leur recyclage. Celui-ci se ferait notamment par le procédé « float » où ces verres seraient en contact avec un bain d'étain, que la présence d'antimoine pourrait dégrader. Mon implication serait autour de la détermination des potentiels oxydoréducteurs et des coefficients de diffusion des espèces de l'antimoine par méthodes électrochimiques, ainsi que de la mesure des limites de solubilité. Ces résultats permettraient de mieux appréhender les processus d'extraction de l'antimoine (métal à forte criticité), par fusion réductrice par exemple, afin *in fine* de mieux valoriser le verre photovoltaïque. Cette étude serait en plus un moyen d'acquérir de nouvelles données thermodynamiques, potentiellement profitables à des études en corrosion.

Conclusion

Dans les différentes perspectives listées ci-dessus, des aspects collaboratifs sont régulièrement évoqués. L'étude de la corrosion est par définition pluridisciplinaire. Mon ouverture vers l'extérieur devra donc s'accroître afin de maintenir la pertinence de mon projet de recherche. Elle pourra se faire de manière transversale au sein de l'Institut Jean Lamour qui offre déjà un grand nombre de compétences scientifiques et techniques (notamment grâce à ses « centre de compétences » - i.e. plateformes techniques – pour tout ce qui concerne la caractérisation), mais également aux niveaux national et international. Je souhaite ainsi mettre à profit mon réseau déjà établi en ce sens. Cela peut être du côté académique en développant des relations (ou en entretenant celles existant déjà) avec des équipes de recherche spécialistes : de l'oxydation (CIRIMAT, Toulouse), des revêtements (LaSIE, la Rochelle), des céramiques (IRCer, Limoges), des matériaux en conditions extrêmes (CEMHTI, Orléans), à ultra-haute température (LCTS, Bordeaux), de caractérisations spécifiques comme la photo-électrochimie (SIMaP, Grenoble). Des EPIC tels que le CEA et l'ONERA font également partie du tissu de relations pertinentes à entretenir. Des échanges ont déjà régulièrement lieu avec plusieurs groupes industriels intéressés par les aspects applicatifs des recherches en corrosion : des motoristes de l'aéronautique (groupe Safran), l'industrie verrière locale (Baccarat, Daum, Lalique), nationale (Saint-Gobain) voire internationale (Rockwool).

Je compte ainsi maintenir mon effort sur la communication : activités de publications dans des revues de qualité, mais également participations régulières à des conférences, GDR et sociétés savantes, lieux d'échanges privilégiés par excellence. Les réponses aux appels à projet, les dépôts d'ANR constituent également une excellente politique d'ouverture auprès d'autres équipes de recherche, tout en amenant les ressourcements nécessaires pour mener à bien des recherches à fort caractère expérimental.

Enfin, je souhaite terminer ce manuscrit en évoquant quelque chose qui peut (doit !) paraître évident : la recherche est avant tout un travail en équipe. Les travaux présentés ici se sont structurés quasi-systématiquement autour de thèses de doctorats. Formations par la recherche par excellence, elles offrent le contexte idéal pour approfondir des thématiques aussi complexes que la corrosion à haute température. En effet, les trois années qu'un doctorant consacre à ses travaux lui permettent généralement de s'approprier de manière approfondie une thématique à tous les niveaux (scientifique, technique). C'est souvent dans ces contextes que les réflexions autour des résultats produits sont les plus muries, menant ainsi aux avancées les plus significatives. Appréciant tout particulièrement cette manière de travailler, cette Habilitation à Diriger des Recherches me donnera toute liberté pour poursuivre mes activités en y associant aussi souvent que possible les doctorants dont je dirigerai les travaux.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [ABD08] S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M.J. Toplis, P. Berthod, M. Vilasi, Determination of Na₂O activity in silicate melts by EMF measurements, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3001-3011.
- [ABR01] E.J. Abram, D.C. Sinclair, A.R. West, A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite La_{9.33}(SiO₄)₆O₂, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 1978-1979.
- [BAL09] C.W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, et al., FactSage thermochemical software and databases - recent developments, *Calphad* 33 (2009) 295-311.
- [BAR58] G.C. Barker, Square wave polarography and some related techniques, *Analytica Chimica Acta* 18 (1958) 118-131.
- [BEN04] D. Benne, C. Rüssel, M. Menzel, D. Niemeier, K.D. Becker, Incorporation of tin in soda-lime and aluminosilicates, *Journal of Non-Crystalline Solids* 345-346 (2004) 203-207.
- [BOR08] B. Bordenet, F. Kluger, Thermodynamic modelling of the corrosive deposits in oxy-fuel fired boilers, *Materials Science Forum* 598-598 (2008) 261-269.
- [CHA97] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium, *Electrochimica Acta* 43 (1997) 607-616.
- [CHR97] A.N. Christensen, R.G. Hazell, A.W. Hewat, M. Fondo, Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites." *Acta Chemica Scandinavica* 51 (1997) 37-43.
- [CLA96] O. Claußen, C. Rüssel, Quantitative in-situ determination of iron in a soda-lime-silica glass melt with the aid of square-wave voltammetry, *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology* 69 (1996) 95-100.
- [DEL13] O. Delattre, E. Regnier, S. Schuller, M. Allix, G. Matzen, Image analysis study of crystallization in two glass compositions of nuclear interest, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379 (2013) 112-122.
- [DIE42] A. Dietzel, Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 48 (1942) 9-23.
- [DIM04a] J. Di-Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz, Corrosion of metals and alloys in molten glasses - Part 1: glass electrochemical properties and pure metals (Fe, Co, Ni, Cr) behaviours. *Corrosion Science* 46 (2004) 1849-1864.
- [DIM04b] J. Di-Martino, C. Rapin, P. Berthod, R. Podor, P. Steinmetz, Corrosion of metals and alloys in molten glasses - Part 2: nickel and cobalt high chromium superalloys behaviour and protection, *Corrosion Science* 46 (2004) 1865-1881.
- [DRO07] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, CASINO V2. 42 - A fast and easy-to-use modeling tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis users, *Scanning*, 29 (2007) 92-101

- [DUF93] J.A. Duffy, A review of optical basicity and its applications to oxidic systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (1993) 3961–3970.
- [ELL94] J.C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier (1994).
- [FLAN86] J.E. Flannery, D.R. Wexell, Opale glasses, *Advances in Ceramics* 18 (1986) 141-150.
- [FLU07] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach, *European Journal of Glass Science and Technology Part A* 48 (2007) 13-30.
- [GHE15] T. Gheno, G. Meier, B. Gleeson, High temperature reaction of MCrAlY coating compositions with CaO deposits, *Oxidation of Metals* 84 (2015) 185-209.
- [GRA07] A. Grandjean, M. Malki, C. Simonnet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Physical Review B* 75 (2007) 054112.
- [GRA10] K.M. Grant, S. Krämer, G.G.E. Seward, C.G. Levi, Calcium–Magnesium Alumino-Silicate Interaction with Yttrium Monosilicate Environmental Barrier Coatings, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 3504–3511.
- [GRO42] W.R. Grove, On a gaseous voltaic battery, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21 (1842) 417-420.
- [HIR03] T. Hirata, T. Morimoto, S. Ohta, N. Uchida, Improvement of the corrosion resistance of alumina–chromia ceramic materials in molten slag, *Journal of the European Ceramic Society* 23(2003) 2089-2096.
- [KAY64] M.Y. Kay, R. A. Young, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature* 204 (1964) 1050-1052.
- [KHE08] H. Khedim, R. Podor, C. Rapin, M. Vilasi, Redox-control solubility oxide in soda-silicate melts, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 3571-3579.
- [KHE10] H. Khedim, R. Podor, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Solubility of chromium in binary soda-silicate melts, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 2734-2741.
- [KIM01] C.W. Kim, K. Choi, J.K. Park, S.W. Shin, M.J. Song, Enthalpies of chromium oxide solution in soda lime borosilicate glass systems, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 2987-2990.
- [KOL95] U. Kolitsch, H.J. Seifert, F. Aldinger, The identity of monoclinic La_2O_3 and monoclinic Pr_2O_3 with $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, respectively, *Journal of Solid State Chemistry* 120 (1995) 38-42.
- [KON11] V.G. Konakov, From the pH scale to the pO scale. The problem of the determination of the oxygen ion O^{2-} activity in oxide melts, *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011) 77-86.
- [KRA08] S. Krämer, J. Yang, C.G. Levi, Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 576-583.
- [KUM05] B. Kumar, C. Chen, C. Varanasi, J.P. Fellner, Electrical properties of heterogeneously doped yttria stabilized zirconia, *Journal of Power Sources* 140 (2005) 12-20.
- [LAC98] D. LaChapelle, M. Noe, W. Edmondson, H. Stegemiller, J. Steibel and D. Chang, CMC materials applications to gas turbine hot section components, 34th

AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, American Institute of Aeronautics and Astronautics (1998).

[LEE05] K.N. Lee, D.S. Fox and N.P. Bansal, Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1705–1715.

[LEV12] C.G. Levi, J.W. Hutchinson, M.H. Vidal-Sétif, C.A. Johnson, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bulletin* 37 (2012) 932-941.

[LIZ97] D. Lizarazu, J.L. Bernard, P. Steinmetz, Corrosion of Nickel-Chrome Alloys by Molten Glass at 1100°C. *Materials Science Forum* 251-254 (1997) 709-720.

[LUX39] H. Lux, “Säuren” und “Basen” im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 45 (1939) 303-309.

[LV20] B. Lv, X. Jin, J. Cao, Y. Wang, D. Fang, Advances in numerical modeling of environmental barrier coating systems for gas turbines, *Journal of the European Ceramic Society* 40 (2020) 3363–3379.

[MAN84] L.J. Manfredo, R.N. McNally, Solubility of refractory oxide in soda-lime glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (1984) C155-C158.

[MAO06] H. Mao, M. Hillert, M. Selleby, B. Sundman, Thermodynamic assessment of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 298-308.

[MAT08] R. Mathieu, H. Khedim, G. Libourel, R. Podor, L. Tissandier, E. Deloule, F. Faure, C. Rapin, M. Vilasi, Control of alkali-metal oxide activity in molten silicates, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 5079-5083.

[MIR07] V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, *Square-wave voltammetry: theory and application*, Springer (2007).

[MON88] C. Montel, C. Rüssel, E. Freude, Square-wave voltammetry as a method for the quantitative in-situ determination of polyvalent elements in molten glass, *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology* 61 (1988) 59-63.

[MYS05] B.O. Mysen, P. Richet, *Silicate glasses and melts: properties and structure*, Elsevier, Vol. 10 (2005).

[NAK99] S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki, K. Itoh, Oxide ionic conductivity of apatite type Nd_{9.33}(SiO₄)₆O₂ single crystal." *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 507-510.

[NEU80] D.A Neudorf, J.F Elliott, Thermodynamic properties of Na₂O-SiO₂-CaO melts at 1000 to 1100°C, *Metallurgical Transactions B* 11B (1980) 607-614.

[OIS65] Y. Oishi, A. R. Cooper, W. D. Kingery, Dissolution in ceramic systems: boundary layer concentration gradients, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 (1965) 89-95.

[OST86] J. Osteryoung, J.J. O’Dea, *Square wave voltammetry*, A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, 14, Dekker, (1986).

[PAU90] A. Paul, *Chemistry of glasses*, Springer (1990)

[PET01] M. Peters, C. Leyens, U. Schulz, W.A. Kaysser, EB-PVD Thermal Barrier Coatings for aeroengines and gas turbines, *Advanced Engineering Materials* 3 (2001) 193.

- [POE16] D.L. Poerschke, T.L. Barth, O. Fabrichnaya, C.G. Levi, Phase equilibria and crystal chemistry in the calcia–silica–yttria system, *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016) 1743–1754.
- [POE17a] D.L. Poerschke, R. Wesley-Jackson, C.G. Levi, Silicate deposit degradation of engineering coatings in gas turbines: progress toward models and materials solution, *Annual Review of Materials Research* 47 (2017) 297–330.
- [POE17b] D.L. Poerschke, Carlos G. Levi, Phase equilibria in the calcia-gadolinia-silica system, *Journal of Alloys and Compounds* 695 (2017) 1397–1404.
- [POE18] D.L. Poerschke, J.H. Shaw, N. Verma, F.W. Zok, C.G. Levi, Interaction of yttrium disilicate environmental barrier coating with calcium-magnesium-iron aluminosilicate melts, *Acta Materialia* 145 (2018) 451–461.
- [RAM69] L. Ramaley, M.S. Krause, Theory of square wave voltammetry, *Analytical Chemistry* 41 (1969) 1362–1365.
- [RHI40] F.N. Rhines, A metallographic study of internal oxidation in the alpha solid solutions of copper, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 137 (1940) 246–286.
- [RIS01] A. Risbud, K. Helean, M. Wilding, P. Lu, A. Navrotsky, Enthalpies of formation of lanthanide oxyapatite phases, *Journal of Materials Research* 16 (2001) 2780–2783.
- [ROI99] A. Roine, HSC chemistry for Windows, version 5.1 (1999) Outokumpu Research Oy, Pori, Finland.
- [RUS89] C. Rüssel, E. Freude, Voltammetric studies of the redox behaviour of various multivalent ions in soda-lime-silica glass melts, *Physics and Chemistry of Glasses* 30 (1989) 62–68.
- [SAN52] R.T. Sanderson, Electronegativities in inorganic chemistry, *Journal of Chemical Education* 29 (1952) 539.
- [SAN88] K. H. Sandhage, G. J. Yurek, Indirect dissolution of sapphire into silicate melts, *Journal of the American Ceramic Society*, 71 (1988) 478–89.
- [SAN01] J.E.H. Sansom, D. Richings, P.R. Slater, A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phase, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$, *Solid State Ionics* 139 (2001) 205–210.
- [SAT72] S. Sato, T. Yokokawa, H. Kita, K. Niwa, Thermodynamic activity of Na_2O - B_2O_3 melt use of stabilized zirconia as an electrode constituent, *Journal of the Electrochemical Society* 119 (1972) 1524–1526.
- [SEN11] P. Sengupta, Interaction study between nuclear waste-glass melt and ceramic melter bellow liner materials, *Journal of Nuclear Materials* 411 (2011) 181–184.
- [SEQ03] C.A.C. Sequeira, High Temperature Corrosion in Molten Salts, Trans Tech Publications, 2003.
- [SHA76] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A* 32 (1976) 751–767.
- [SHE09] P. Shen, H. Fujii, K. Nogi, Wettability of some refractory materials by molten SiO_2 - MnO - TiO_2 - FeO_x slag, *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 681–686.
- [SHO81] D.A. Shores, W.C. Fang, Transport of oxidant in molten Na_2SO_4 in O_2 - SO_2 - SO_3 environments, *Journal of the Electrochemical Society* 128 (1981) 346–348.

- [SUG11] T. Sugawara, K. Shinoya, S. Yoshida, J. Matsuoka, Thermodynamic mixing properties of liquids in the system $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 1390-1398.
- [TAK80] K. Takahashi, Y. Miura, Electrochemical studies on diffusion and redox behavior of various metal ions in some molten glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 28&39 (1980) 527-535.
- [TAN06] K. Taneichi, T. Narushima, Y. Iguchi, C. Ouchi,, Oxidation or nitridation behavior of pure chromium and chromium alloys containing 10 mass% Ni or Fe in atmospheric heating, *Materials Transactions* 47 (2006) 2540.
- [TRE93] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, 1, Masson (1993)
- [TUR83] K. Turkdogan, *The physicochemical properties of molten slags and glasses*, Metals Society, 1983.
- [XUA19] C. Xuan, W. Mu, A phase - field model for the study of isothermal dissolution behavior of alumina particles into molten silicates, *Journal of the American Ceramic Society*, 102 (2019) 6480-6497.
- [YAM97] H. Yamane, T. Nagasawa, M. Shimada, T. Endo, $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$, *Acta Crystallographica C* 53 (1997) 1533-1536.
- [ZAR82] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson (1982).
- [ZHA18] Q. Zhao, C. Liu, L. Cao, X. Zheng, M. Jiang, Effect of lime on stability of chromium in stainless steel slag, *Minerals* 8 (2018) 424.