



Apport de la tomographie X à l'évaluation quantitative du Metal Dusting

S. Mathieu

Contributeurs : L. Le Pivaingt, O. Ferry, C. Morlot, M. Vilasi, C. Friant, A. Stuppfler, J-L. Guichard



10 et 11 mai 2023 : Les matériaux utilisés en conditions extrêmes

Historiquement = équipe Corrosion du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral

EQUIPE 206 : Surfaces et Interfaces : Réactivité Chimique des Matériaux

Matériaux

- Céramiques
- Métaux

Réactivité chimique



Environnements agressifs

- Haute température / cyclage thermique
- Milieux à propriétés acido-basiques
- Milieux à propriétés oxydoréductrices
- Milieux à propriétés de transport
- etc.

Objectifs scientifiques

Compréhension du comportement en **corrosion**

Augmentation de la **durabilité** des matériaux

Modification de la **composition** du matériau

Modification de la **surface** du matériau

Modification de l'agressivité de **l'environnement**

« *Metal Dusting* »

(carburation pulvérulente)



- Forme catastrophique de carburation \Rightarrow désintégration
 - i) poussière de graphite
 - ii) particules métalliques
- Dégradation localisée : piqûres et crevasses \Rightarrow perforations
- Atmosphères très carburantes

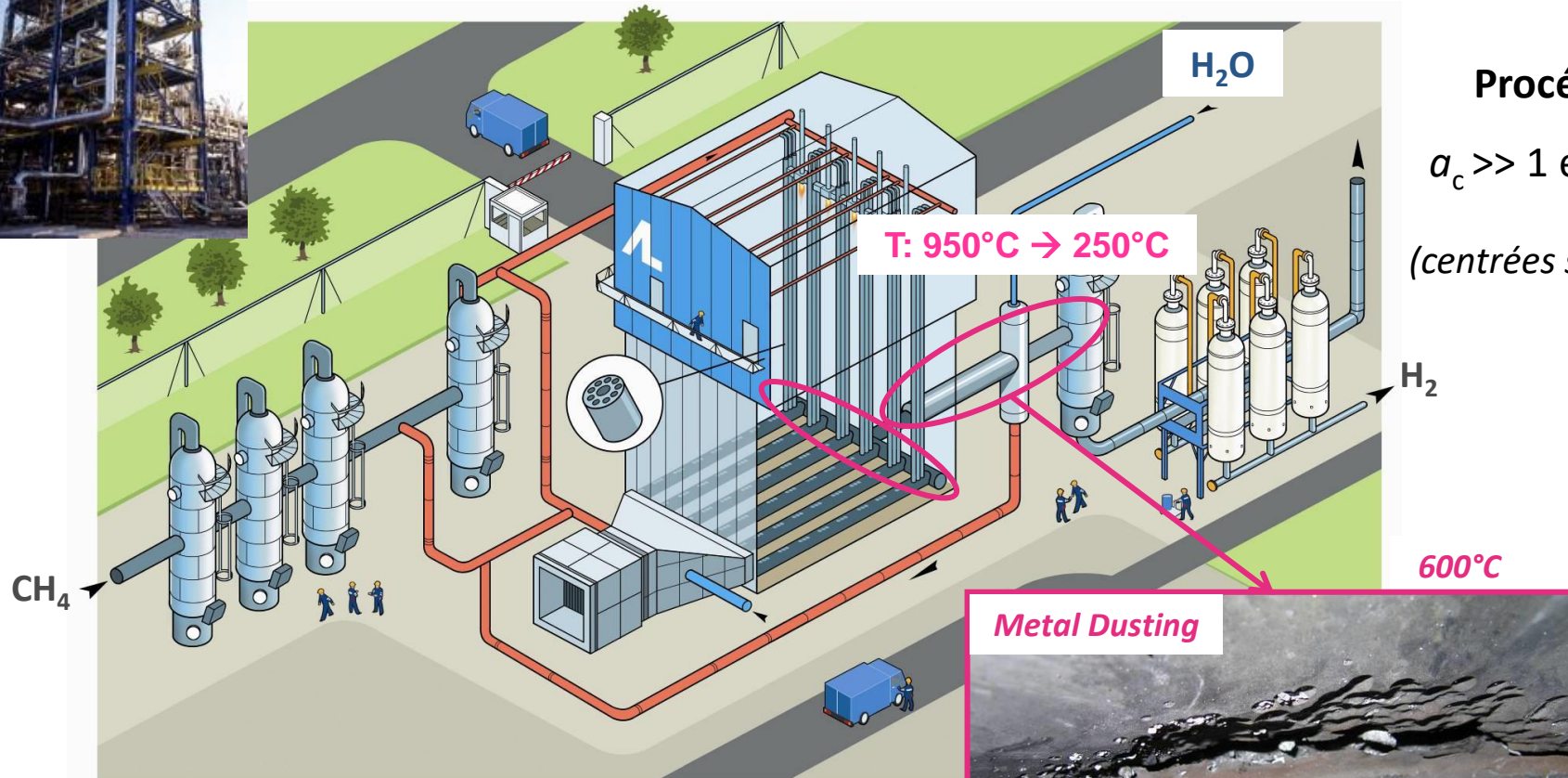
- Atmosphères de nombreux procédés de gazéification
 - ❖ Production de gaz de synthèse - réformage du gaz naturel
 - ❖ Gazéification de la biomasse (charbon)
 - ❖ Production et valorisation de gaz dans les UVED
 - ❖

- Points communs : intervention du mélange gazeux suivant :
$$\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_4$$
 - ❖ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$: plutôt oxydants \Rightarrow déterminent P_{O_2}
 - ❖ $\text{CO-H}_2\text{-CH}_4$: plutôt réducteurs \Rightarrow déterminent a_{C}
 - ❖ Atmosphère globalement réductrice / Air mais P_{O_2} telles que :
 - ✓ FeO_x , CoO_y , NiO_z : instables
 - ✓ Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 : stables

Industrial process : production plant of syngas*

■ Steam Methane Reforming (SMR) : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$

■ Water Gas Shift (WGS) : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$



Procédés anisothermes

$a_c \gg 1$ et $450^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$

(centrées sur $550\text{--}730^\circ\text{C}$ suivant les matériaux).

* Syngas = mixture of H_2 and CO

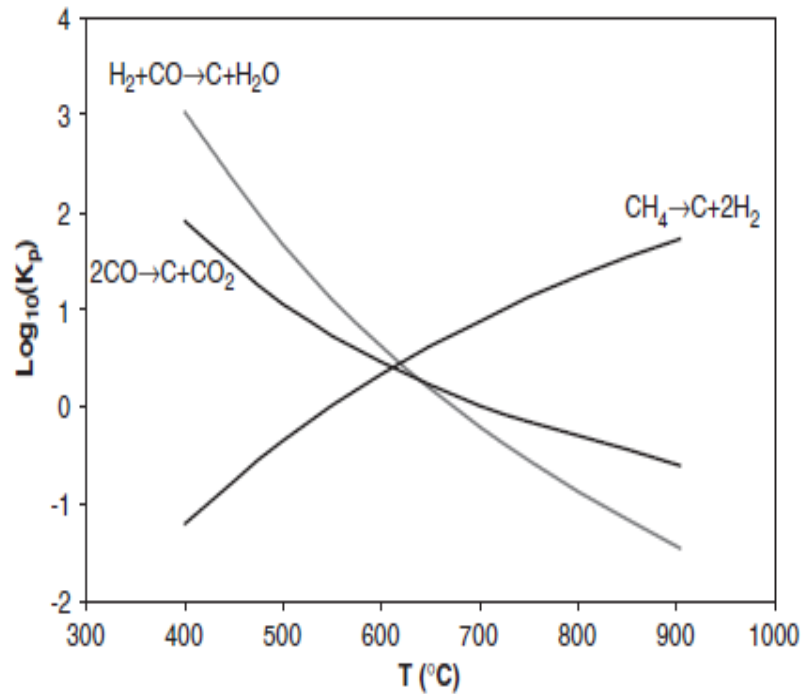
➤ Activité réelle du carbone

❖ En général $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ est la plus rapide et est utilisée pour évaluer par calcul a_{C} suivant :

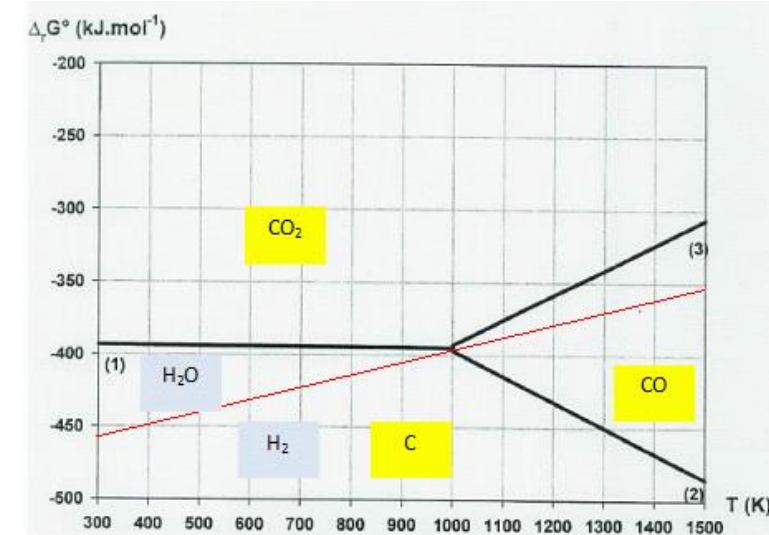
$$a_{\text{C}} = \exp \left[\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_{(1)}}{RT} \right) \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right]$$

=> équilibres des gaz difficiles à atteindre d'où leur sursaturation possible : $a_{\text{C}} \gg 1$

❖ Problème surtout lors du refroidissement : dépôt d'une grande quantité de C

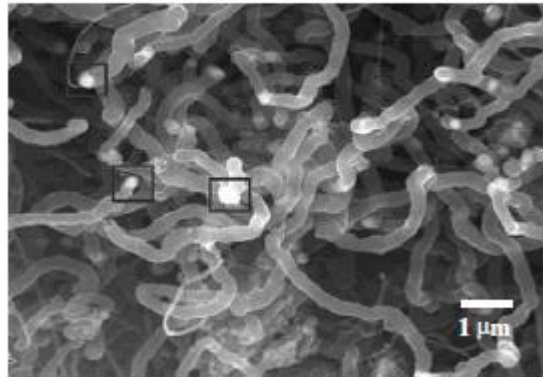


Les réactions sont lentes
⇒ besoin de catalyseurs tels Fe, Ni, Co

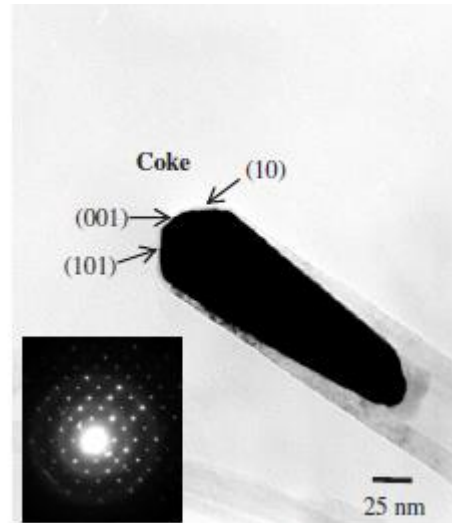


➤ Morphologie

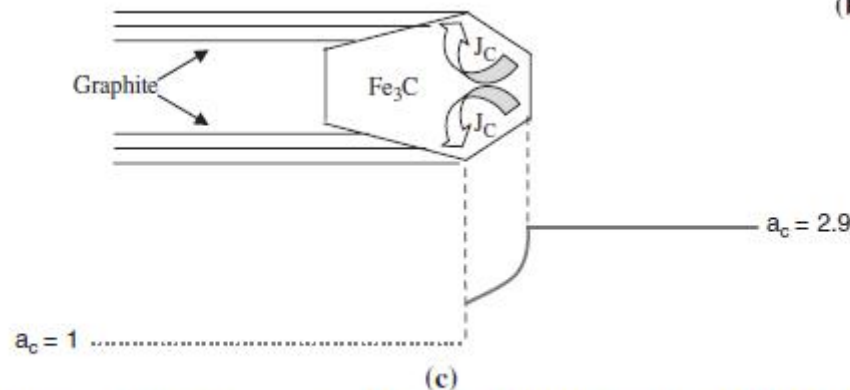
Particules de Fe



(a)



(b)

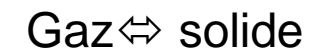


(c)

Coke filaments with Fe₃C particles at their tips (a) SEM view (b) TEM bright field image and SAD pattern and (c) mass transfer model.

Rôles de Fe₃C

✓ Action catalytique sur la réaction hétérogène :



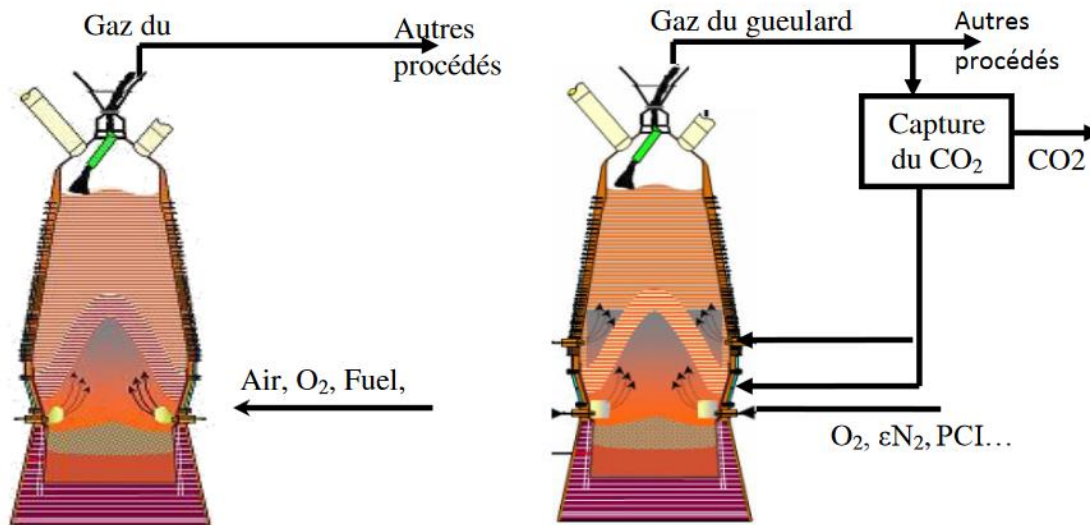
✓ Dissolution et transport de C dans l'alliage

✓ Favorise la germination hétérogène et croissance de C_{gr}

✓ Favorise la croissance des nanotubes de C

TGR – BF

« Top Gas Recycling Blast Furnace »
Projet démonstrateur



Haut Fourneau

Haut Fourneau à recyclage des gaz avec système de capture de CO₂ et de réinjection des gaz



- 1) Oxygène plutôt que Air,
- 2) Séparation des gaz CO₂, CO, H₂

⇒ Stockage géologique du CO₂

⇒ Réinjection de **CO** et **H₂** pour améliorer le rendement et réduire la quantité de CO₂ produite

-> Travail sur le Cowper : Système de réchauffage des gaz

Soutenu par l'ADEME



Construction d'un dispositif d'essai

Objectifs : Evaluer l'influence de la température

Caractériser différents matériaux de substrat et de revêtement

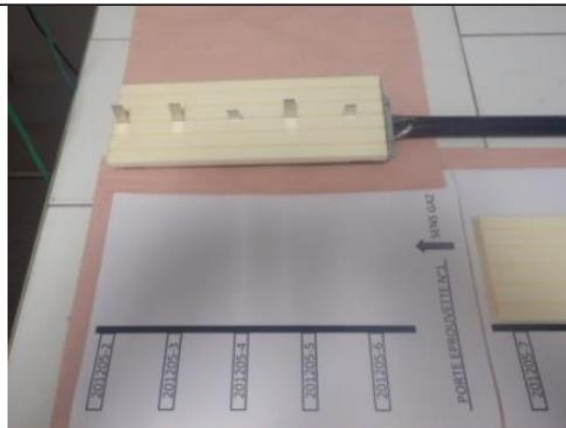


⇒ Essai sous gradient thermique

Gaz : 10% H_2 – 17% N_2 – 70% CO – 3% CO_2

Four 5 zones, tube en silice, porte-échantillons en alumine

Echantillons = plaquettes 20 x 10 x 2 mm³



Mise sur la pelle d'enfournement

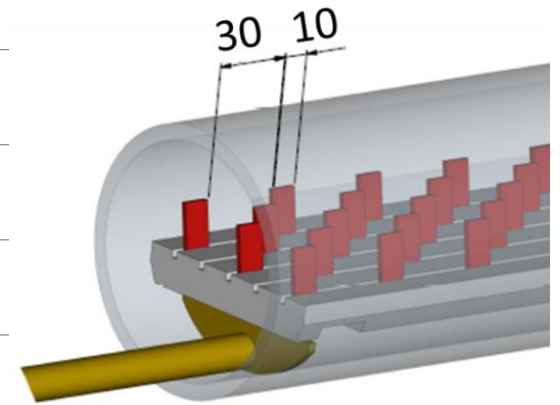
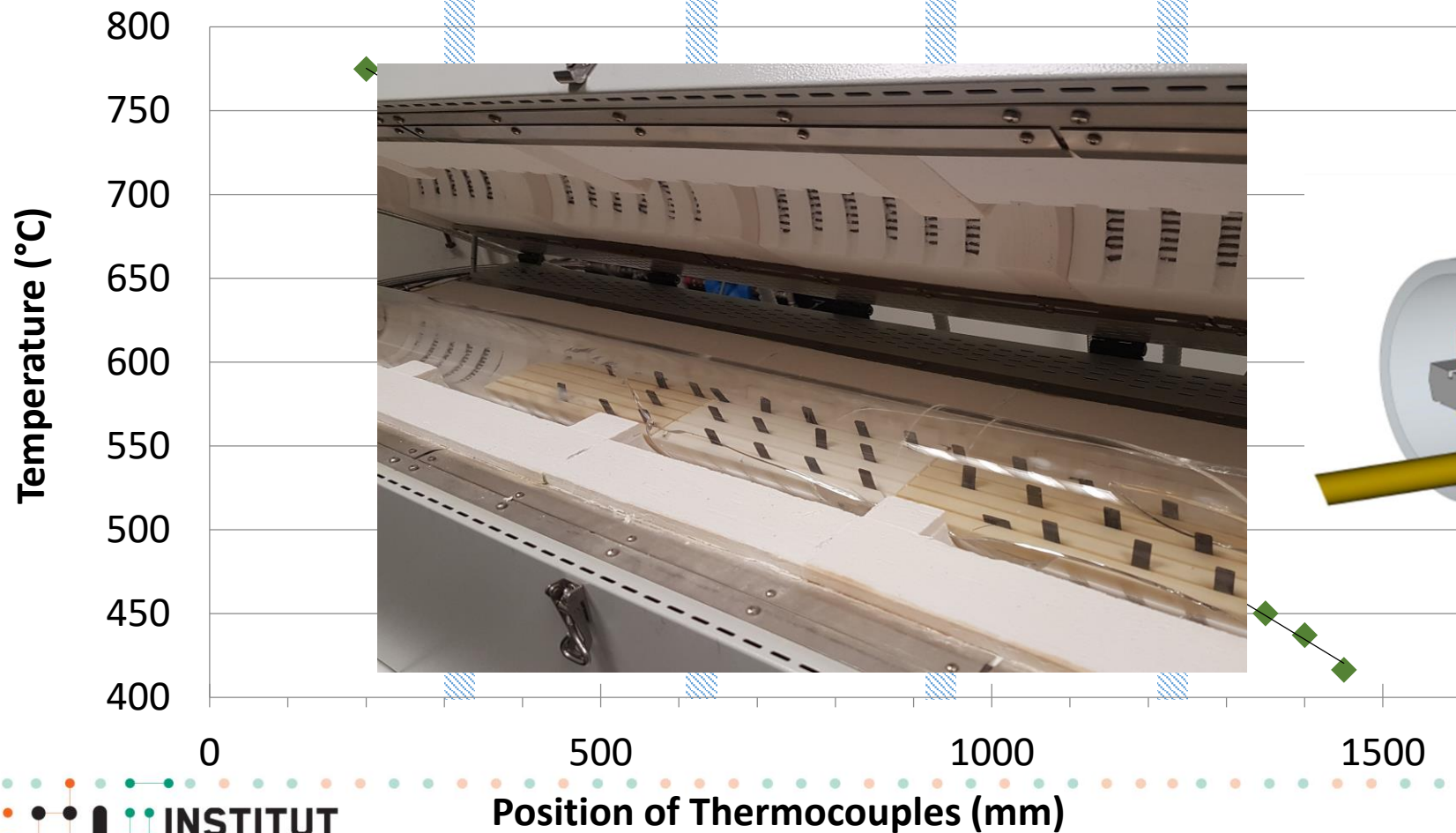
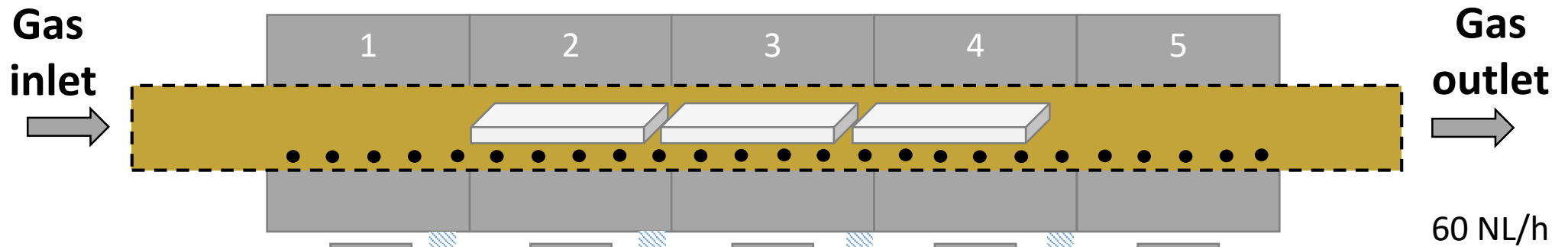


Enfournement via un guide



Position quasi-finalisée

Four à gradient

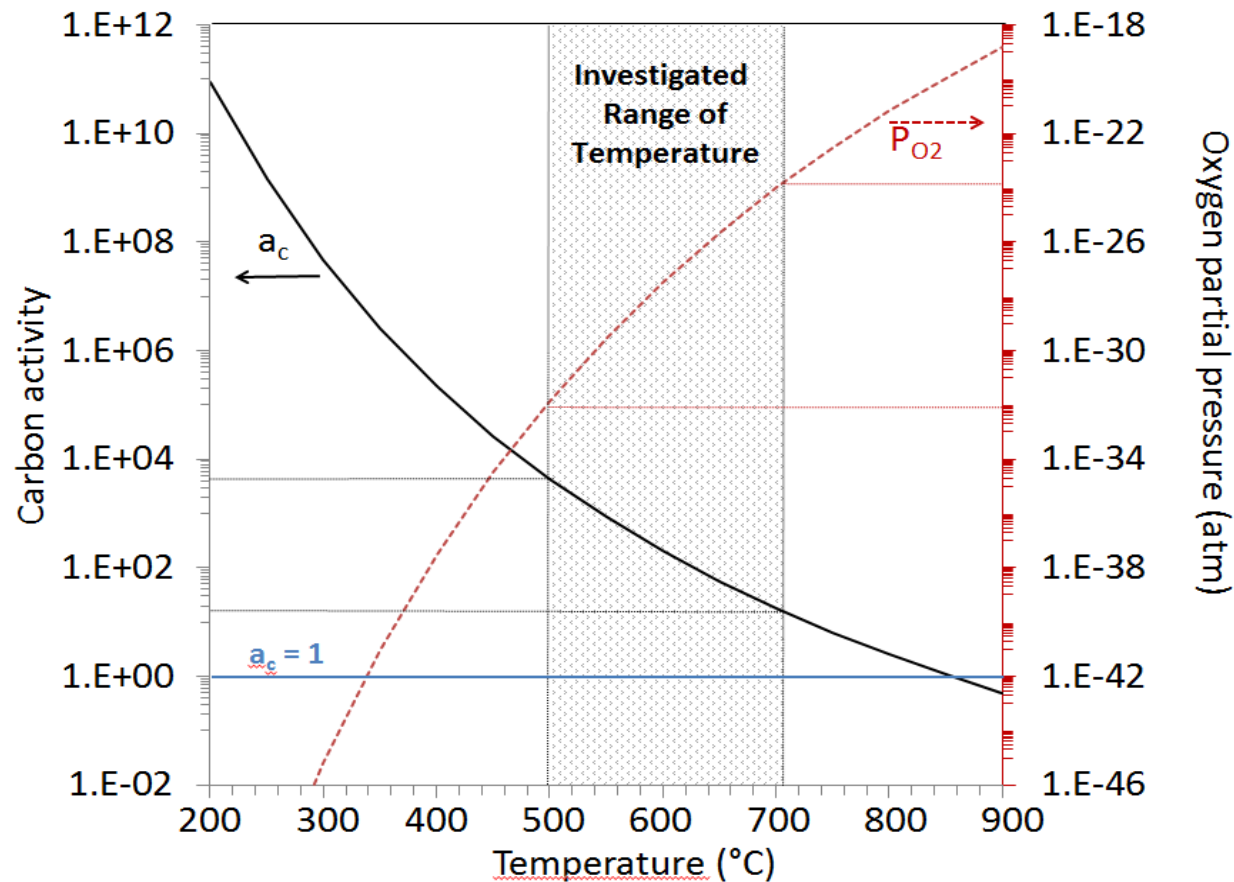


Possibilité de tester
jusqu'à 80 échantillons

Caractéristiques des essais

Essai sous gradient thermique 3 K/cm sous 1.1 bars de pression , 60 NL/h

Gaz : 10% H_2 – 17% N_2 – 70% CO – 3% CO_2



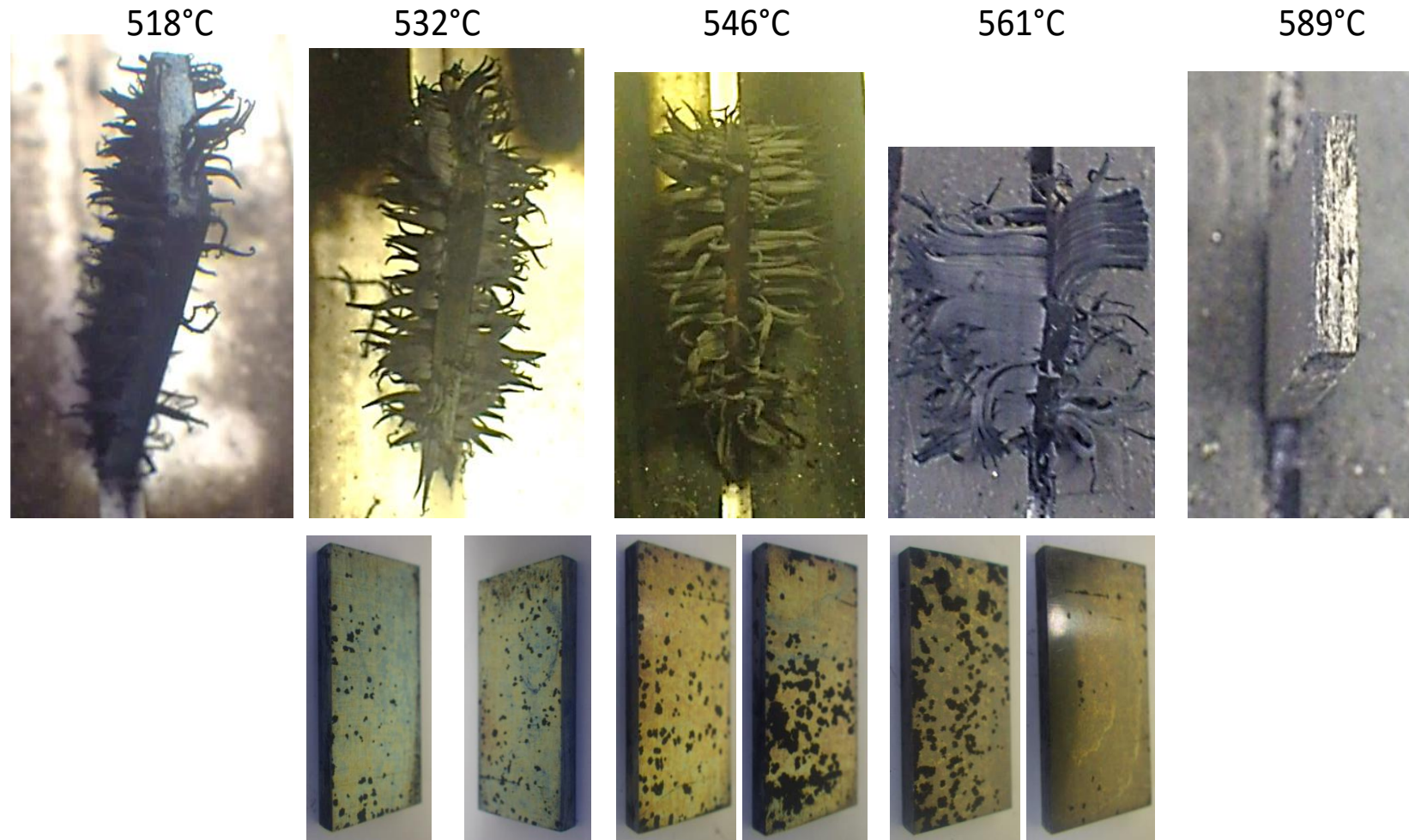
Stops à 250 h - 500 h - 1000 h -
1250 h - 1500 h (fin de l'essai)

Activité carbone de 4.10^3 à 18

PO_2 de 10^{-32} à 10^{-24} atm



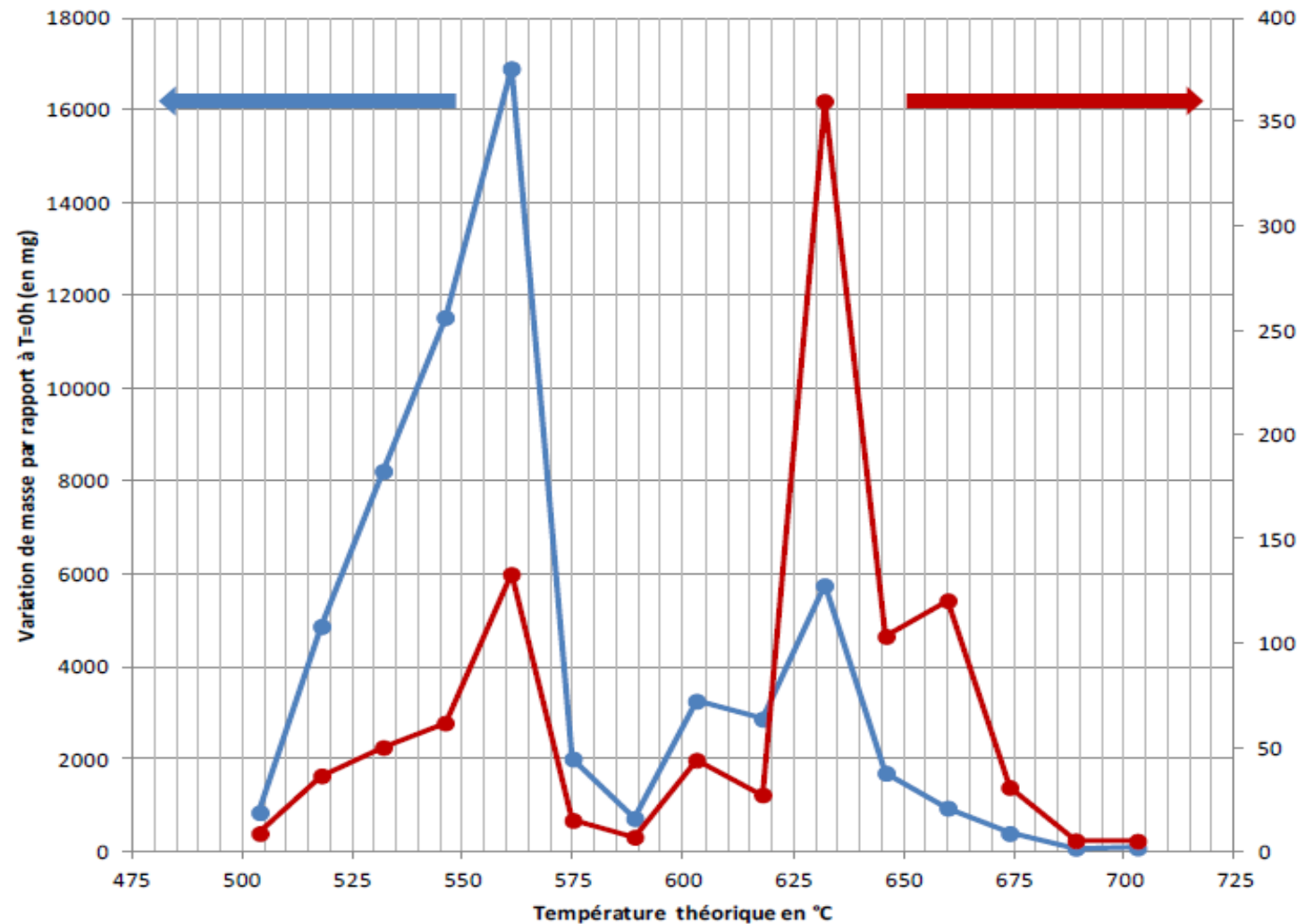
Stop à 500 heures (avant et après dépoudrage).



La morphologie du carbone change à partir de 589°C => poudre fine

Suivi prise de carbone et perte de masse

Après 1500 h



⇒ 2 domaines de températures critiques

Prise de masse avec dépôt de carbone

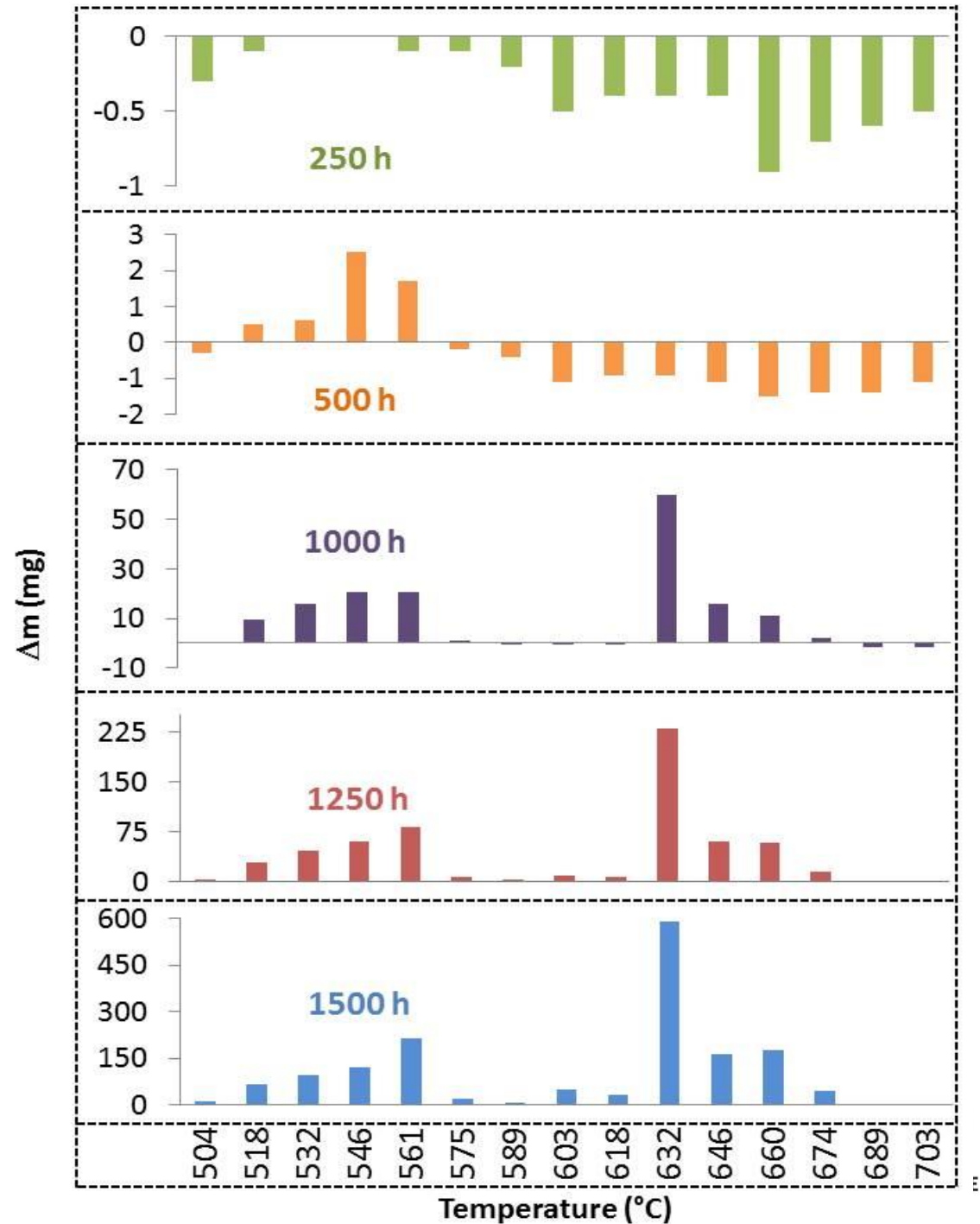
Perte de masse après nettoyage

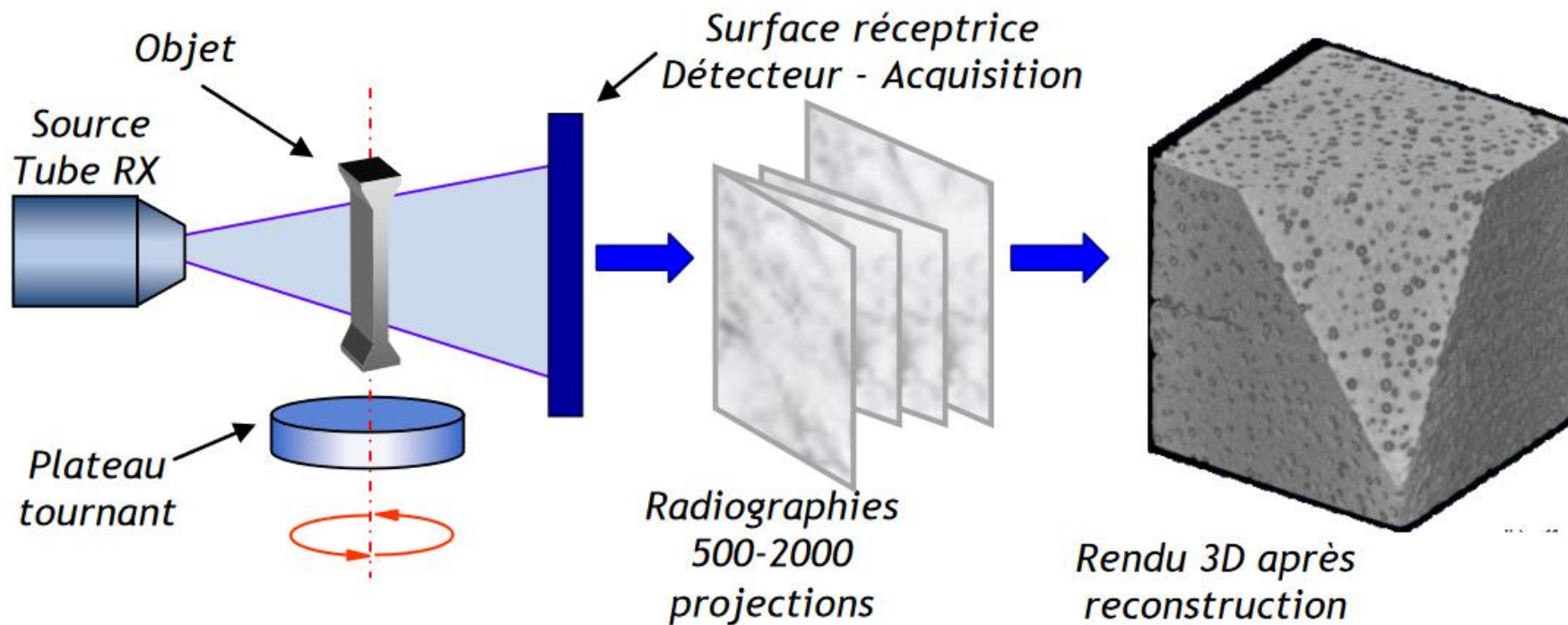
Perte de masse en fonction du temps d'exposition

Essentiellement des gains de masse à 250 heures

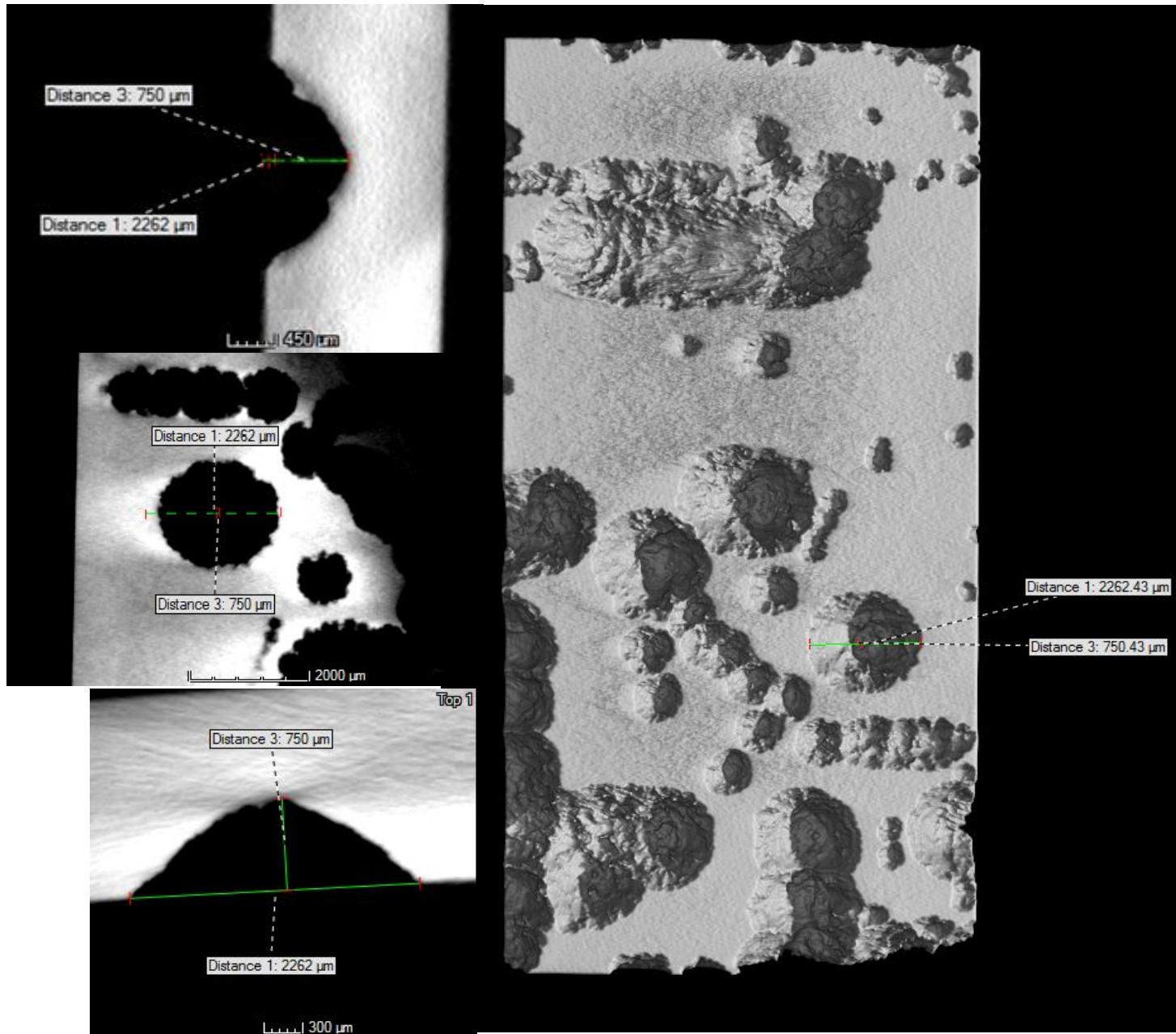
Perte de masse observée dès 500 heures

2 domaines de températures critiques à partir de 1000 heures d'essai





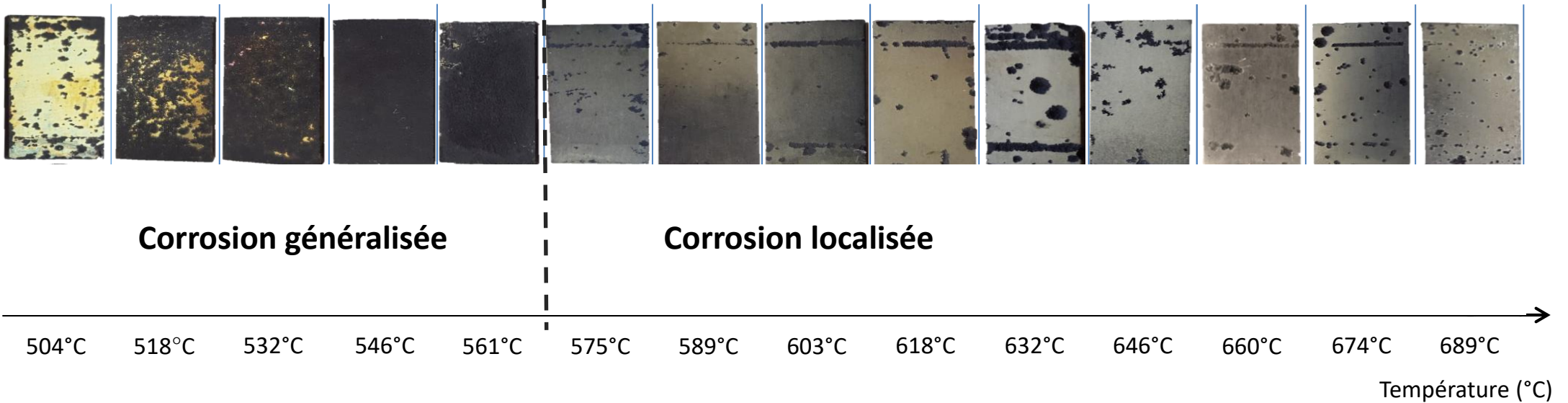
Résolution de 7 à 11 μm dans les conditions de travail utilisées



Profondeur et diamètre
des piqûres individuelles

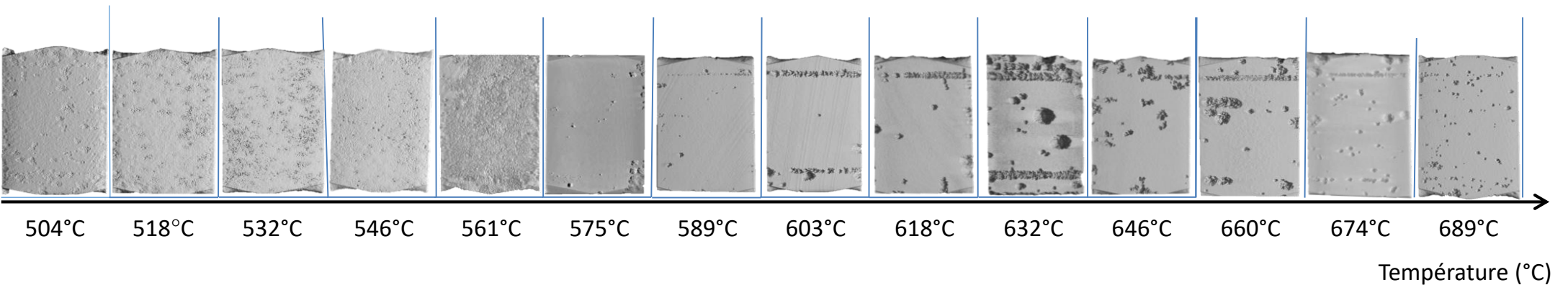
Accès au volume
de matière corrodée

Caractérisation post-exposition



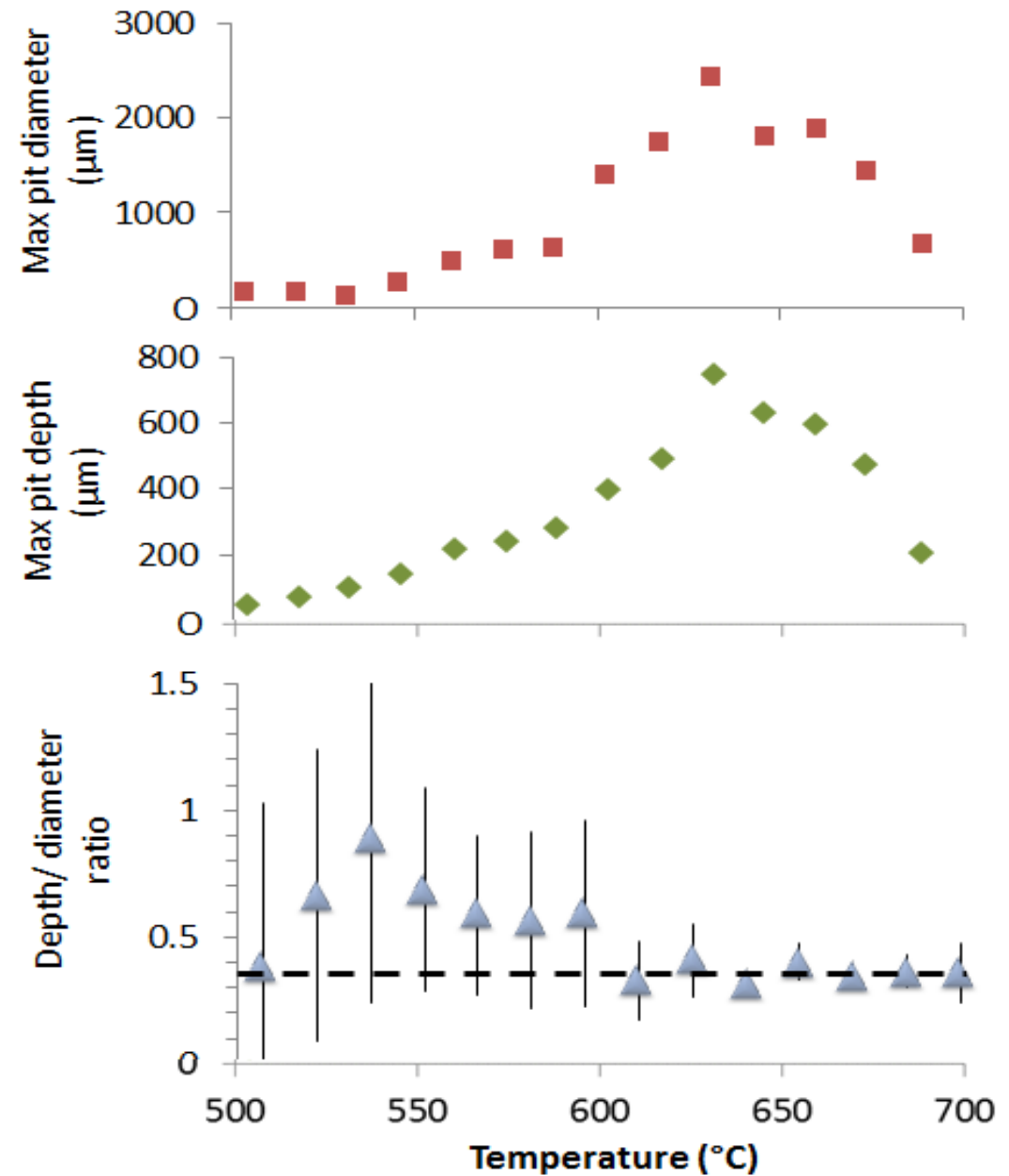
Analyse des échantillons par tomographie X

Résolution de 8 à 9 μm



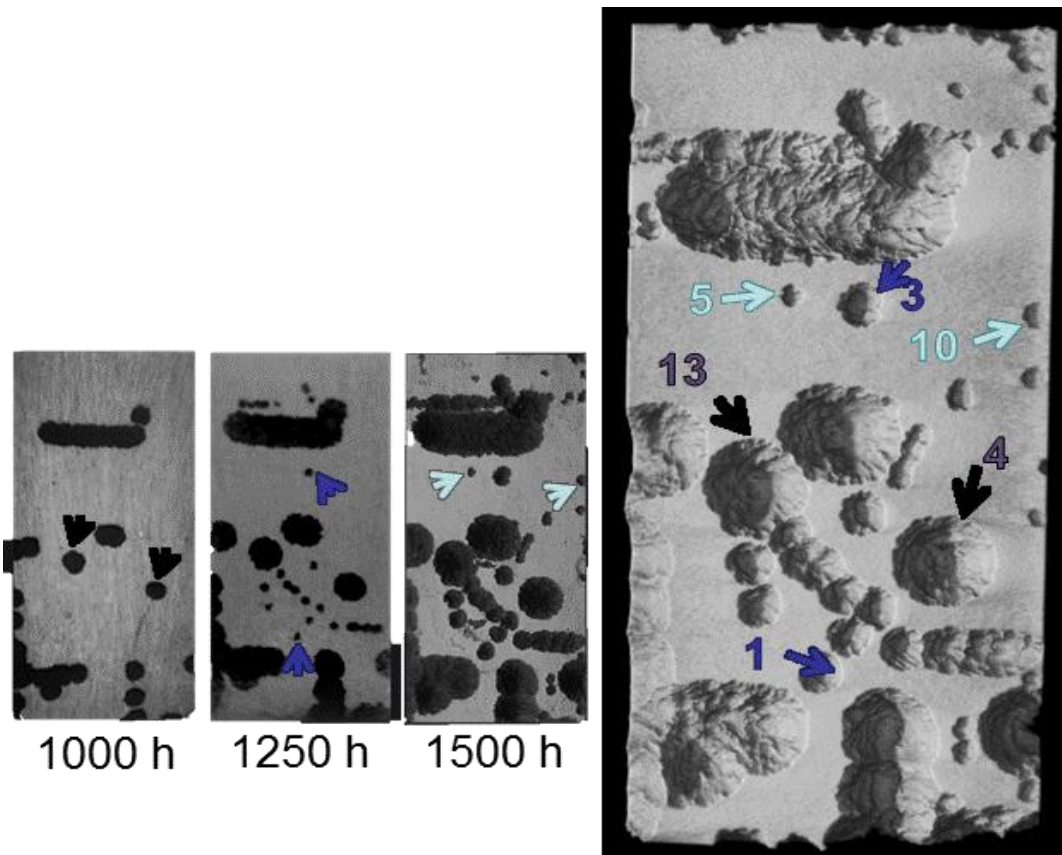
Croissance des piqûres de manière continue

Rapport profondeur sur diamètre de la calotte sphérique tend à être constant = 0.34



Traitement des résultats de tomographie X

$T = 632^{\circ}\text{C}; t = 1500 \text{ h}$

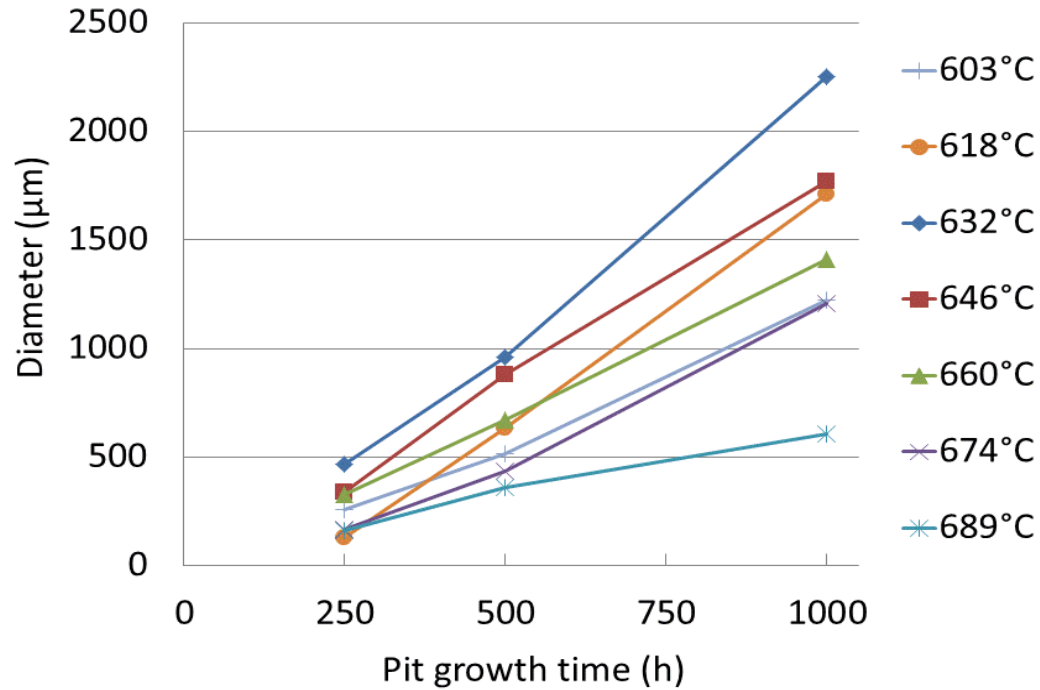


Photos = $f(t)$ + Tomographie X à l'issue

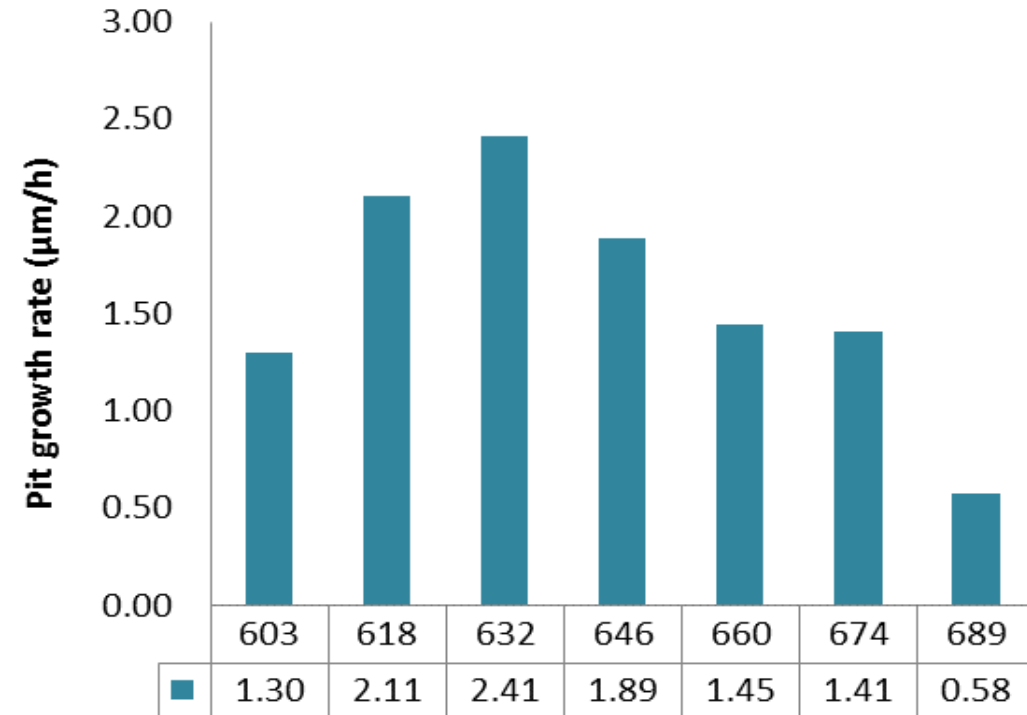
→ Accès à la vitesse de croissance

Pit Initiation	Pit number	Diameter (μm)	Depth (μm)	d/ ϕ ratio
250 h < t < 1000 h	13	2405	747	0.31
	4	2262	750	0.33
1000 h < t < 1250 h	8	1117	301	0.27
	6	1005	291	0.29
	3	964	314	0.33
	1	937	262	0.28
	7	905	257	0.28
	9	870	316	0.36
1250 h < t < 1500 h	14	528	180	0.34
	2	527	172	0.33
	11	523	159	0.30
	10	496	167	0.34
	5	489	156	0.32
	12	477	126	0.26

Traitement des résultats de tomographie X



Croissance linéaire



Histogramme des vitesses

Un seul maximum : à 632°C

Vitesse de progression de la piqure en profondeur jusqu'à 2,5 $\mu\text{m/h}$

- La seule mesure de la perte de masse des échantillons ne permet pas de rendre compte de la vitesse de dégradation.
- L'attaque passe de généralisée à localisée autour de 560°C pour l'alliage testé.
- L'analyse par tomographie X montre que l'attaque par MD augmente de manière continue jusqu'à 630°C puis décroît, du fait de l'évolution opposée de l'activité en carbone et des vitesses de diffusion des espèces/de réactions
- La vitesse de croissance de la piqure en profondeur est constante et maximale à la température de 630°C pour l'alliage testé (2,5 μm /heure).
- La vitesse de progression est donc dépendante de la température et de l'activité carbone

Conclusions

- Essai en four à gradient particulièrement concluant : La température à laquelle le phénomène est le plus marqué pour l'alliage testé est déterminée.
 - Dans le domaine de piquûration, le rapport profondeur de piquûre sur diamètre est constant ($R = 0.34$) pour l'alliage testé
- ⇒ Résultat déjà observé par Fabas *et al.* sur 800HT => Paramètre important qui peut être utilisé pour qualifier un alliage donné vis à vis de son comportement en MD ou pour le contrôle des infrastructures.





Contents lists available at ScienceDirect

Corrosion Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/corsci



Investigation of the metal dusting attack on the temperature range 500–700 °C using X-ray tomography

S. Mathieu^{a,*}, L. Le Pivaingt^a, O. Ferry^a, M. Vilasi^a, A. Stuppfler^b, J-L. Guichard^b,
A. Vande Put^c, D. Monceau^c

^a Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

^b ICAR, 4 Rue Lavoisier, 54300 Moncel-lès-Lunéville, France

^c CIRIMAT, ENSIACET-INPT, 4, allée Emile Monso, BP 44362, F-31030 Toulouse Cedex4, France

Merci pour votre attention

C. Oxidation
C. Carburization

the high density of pits led to uniform corrosion whereas localized pits developed at higher temperatures. In depth pit growth rate raised to a maximum at 632 °C, then decreased showing that it depends both on temperature and on the carbon activity gradient.