



10 – 11 mai 2023 – Lunéville



Les matériaux utilisés en conditions extrêmes

*La corrosion des matériaux réfractaires à haute température par les liquides
et
les besoins de caractérisations*



Prof. Emmanuel de Bilbao

CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans, Orléans, France

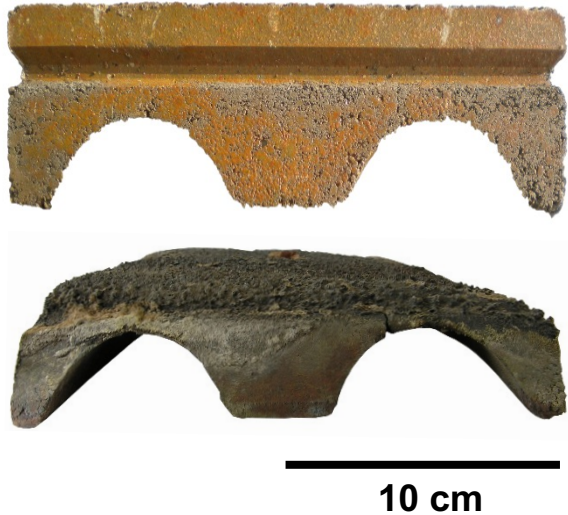
EdB : *What are the most important properties of refractory material to resist slag corrosion?*

Chatounet : To resist slag corrosion, refractory materials should possess the following properties:

1. **Chemical stability:** *blablabla.*
2. **High melting point:** *blablabla.*
3. **High density:** *blablabla.*
4. **Low porosity:** *blablabla.*
5. **Resistance to thermal shock:** *blablabla.*
6. **Resistance to erosion:** *blablabla.*
7. **Appropriate chemical composition:** *blablabla.*

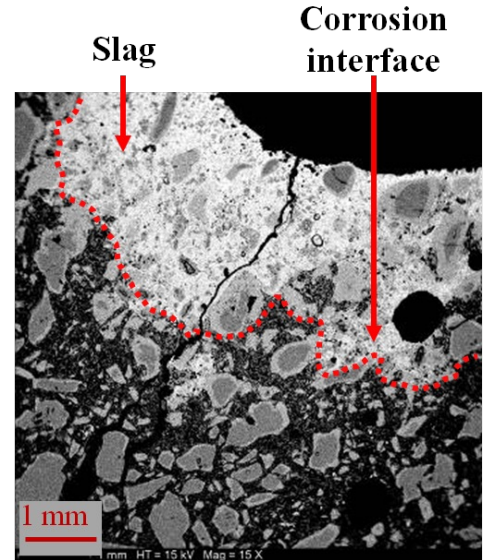
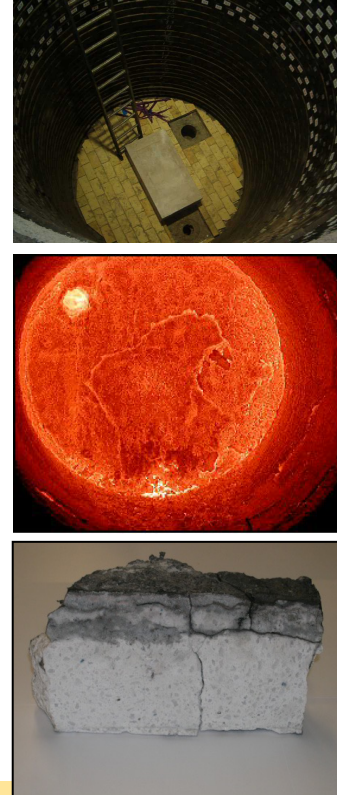
Overall, selecting a refractory material with the appropriate properties to resist slag corrosion is critical to ensure long-term performance and prevent costly maintenance and replacement.

Exemple de corrosion d'une tuile d'UVEOM*



* Audrey Tixier, GFC 2023, prix de la meilleure thèse

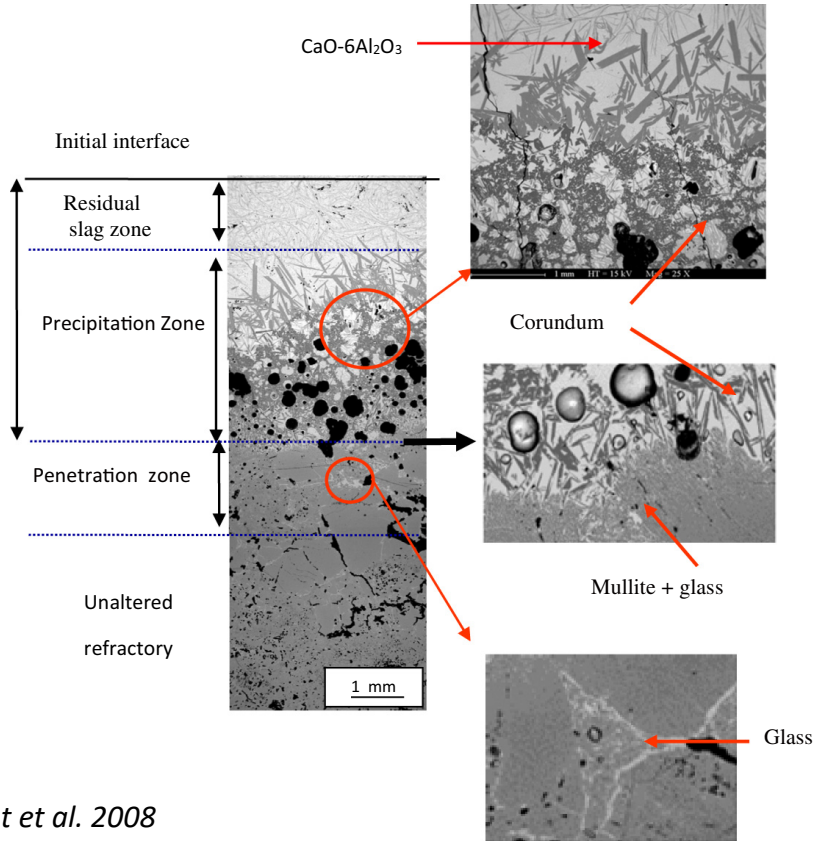
Exemple de corrosion d'une dalle d'impact‡



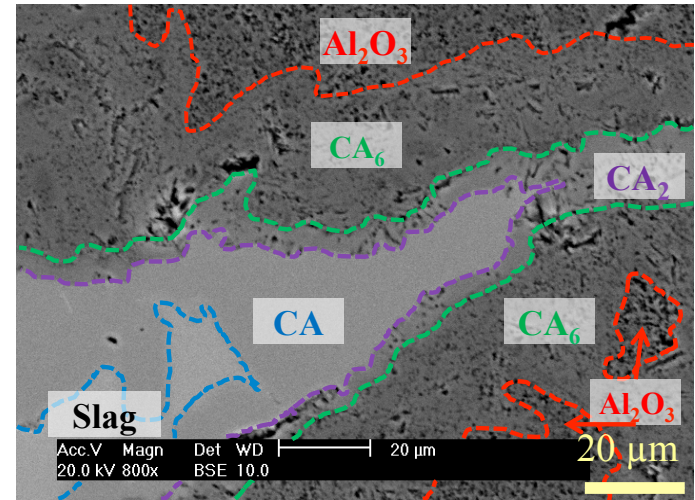
‡ de Bilbao et al., MRT 2015

Problématique de la corrosion

Imprégnation réactive



Corrosion d'une alumine poreuse par un laitier Al₂O₃ - CaO



Problématique de la corrosion

Pourquoi et quand faire toutes ces mesures ?

- Quel est l'objectif de l'étude ?
- Si OJECTIF = COMPRENDRE le mécanisme de corrosion :
 - ❖ Analyses post-mortem
 - ❖ Essais éventuels en laboratoires
 - ❖ Calculs thermodynamiques pour les équilibres locaux
 - ❖ Analyse de la composition des produits de corrosion par fluorescence X
 - ❖ Analyse de la minéralogie par diffraction des rayons X
 - ❖ Analyse de la microstructure par microscopie électronique à balayage

- Si OBJECTIF = MODÉLISER pour PRÉDIRE

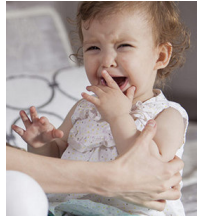
$$\phi \frac{\partial(S)}{\partial t} = \text{div} \left(\frac{K_r \cdot K_{int}}{\mu} \left(-\frac{\partial P_{cap}}{\partial S} \underline{\text{grad}}(S) + \rho_{slag} g \underline{\vec{z}} \right) \right) + \frac{\rho}{k_2} \cdot q_0$$

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2P_o L} = \frac{\mu}{K_\infty \left(1 + \frac{b}{P_m}\right)} \cdot q_0$$

$$S_w = \frac{s - s_r}{s_s - s}$$

$$P_{cap} = P_E + P_0 \left(S_w^{-1/m} - 1 \right)^{1-m}$$

$$\dot{R}_{CA_2} = \dot{R}_{CA_{21}} + \dot{R}_{CA_{22}} = -\frac{z_{CA_2}}{R_{CA_2}^2} \left[\sum_{i=0}^2 R_i^2 \dot{R}_i \left(\frac{1}{z_i} - \frac{1}{z_{i-1}} \right) \right] - DS \left[\frac{1}{R(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right]$$



Première approche – La réactivité et la solubilité

Al_2O_3 versus CA_6 – Une contradiction ?

Si on considère :

- 1 g de Al_2O_3 ou CA_6
- Laitier :
 - 50 %m CaO
 - 50 %m Al_2O_3
- $T = 1500\text{ °C}$

Quelle quantité de laitier pour dissoudre complètement ?

$$m_L = (X_{Al_2O_3/R} - S_L) / (S_L - 0.50)$$

Réfractaire (R) :

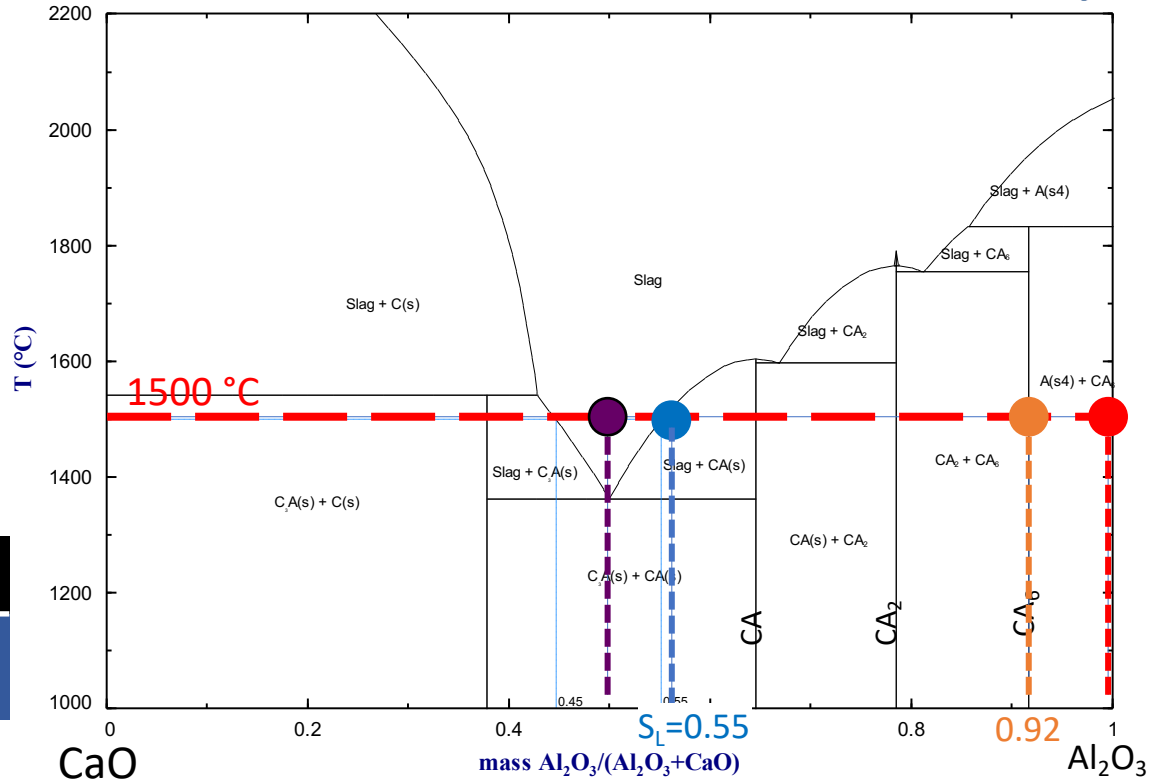
Al_2O_3

CA_6

Quantité de laitier X_S pour une dissolution complète

9 g

7.4 g



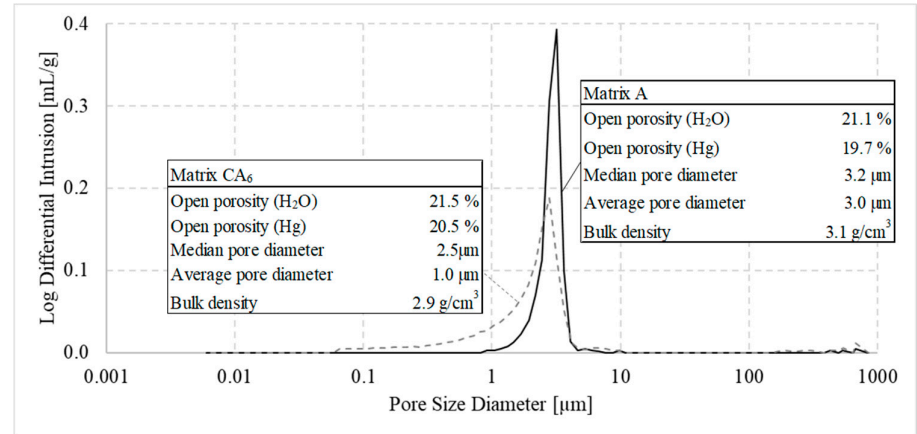
Première approche – La réactivité et la solubilité

Al_2O_3 versus CA_6 – Une contradiction ?

Composition pour les 2 réfractaires

		Matrix A	[wt.%]
a)	Tabular alumina	0-0.045 mm	30.0
	Reactive alumina	PFR	27.5
	Tabular alumina	0-0.5 mm	41.0
	Boehmite gel		14.0
		Matrix CA_6	[wt.%]
b)	Reactive alumina	PFR	20.0
	Tabular alumina	0-0.045 mm	25.0
	Sintered calcium hexaaluminate	0-0.5 mm	40.0
	CA cement	Secar71	15.0
	Dispersant	FS65	0.15
	Water		11.0

Porosité des deux réfractaires :



Composition du laitier pour les essais de corrosion

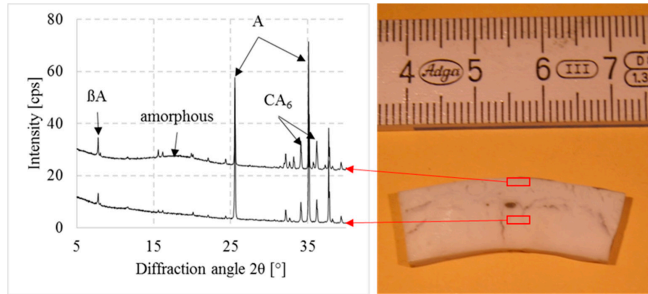
Oxides:	SiO ₂	CaO	K ₂ O
Weight ratio	2	2	1

- Composition différent du laitier Al_2O_3 -CaO
- Mais présence de :
 - CaO qui réagit avec le réfractaire Al_2O_3 ou CA_6
 - SiO₂ qui réagit et ralentit la réaction
 - K₂O qui réagit éventuellement avec le réfractaire

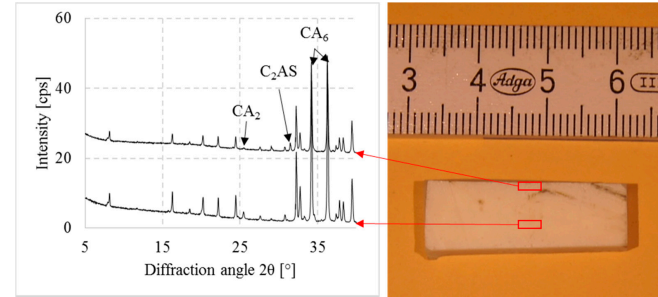
Première approche – La réactivité et la solubilité

Al_2O_3 versus CA_6 – Une contradiction ?

Résultat corrosion Réfractaire Al_2O_3

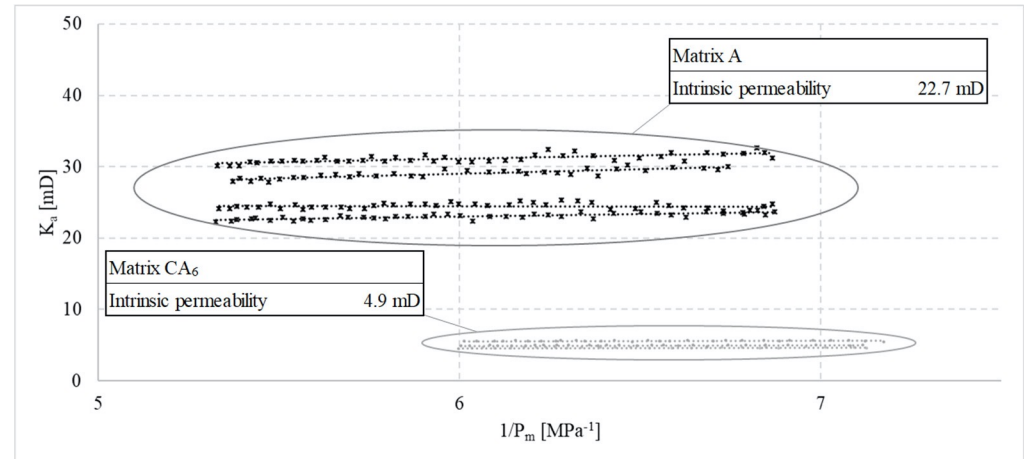


Résultat corrosion Réfractaire CA_6



- Des limites de solubilités très proches
- Des porosités assez proches
- **Une imprégnation dans $Al_2O_3 \gg CA_6$**
- Des perméabilités très différentes

	Al_2O_3	CA_6
K (milliDarcys)	22.7	4.9



- ❖ Dans la cas de la dissolution, la solubilité est importante mais elle n'explique pas toute seule la résistance à la corrosion
- ❖ Quelles sont les **autres** propriétés importantes ?

Les propriétés de transport qui gouvernent l'imprégnation

Laitier

- Diffusivité (réactivité)
- **Viscosité**

Réfractaire

- Porosité
- **Distribution des tailles de pore**
- **Perméabilité**

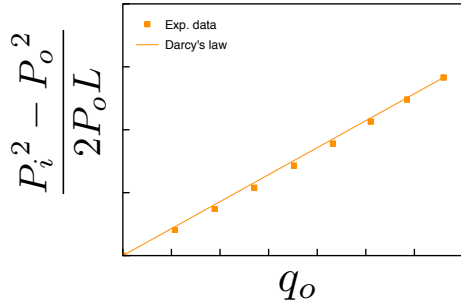
- Mouillabilité et la succion capillaire

Deuxième approche – Le transport réactif

Mesure de la perméabilité

Darcy Plot

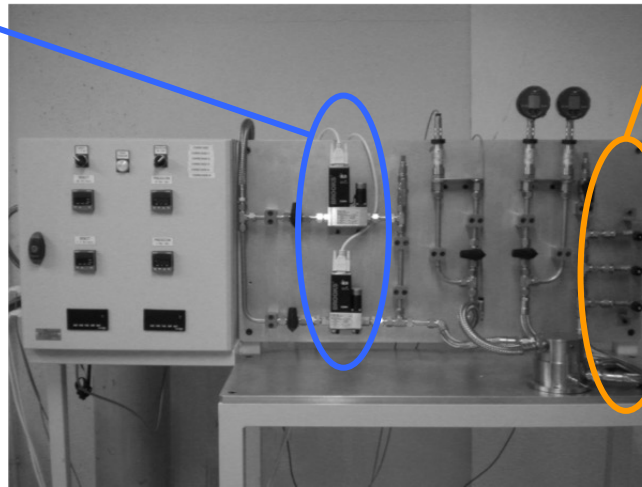
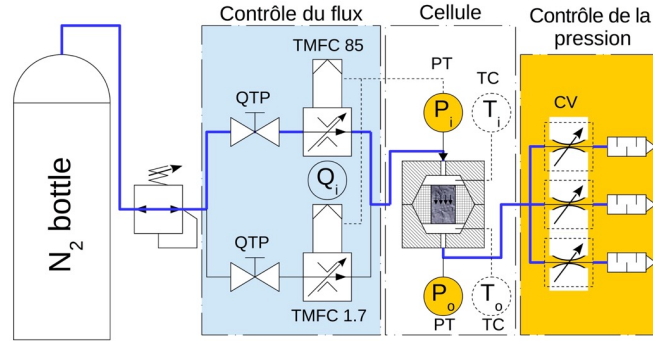
$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2 \cdot P_o \cdot L} = \frac{\mu}{K_g} \cdot q_o + \frac{\rho}{k_2} \cdot q_o^2$$



Mass Flow
Controllers

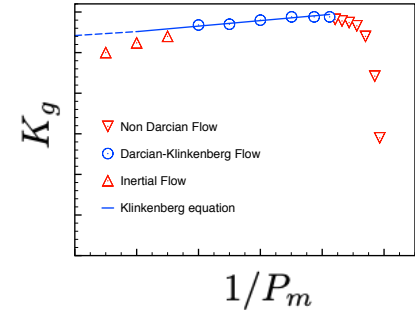
$$F_o = \frac{\rho_o}{\mu} \frac{k_1}{k_2} q_o$$

de Bilbao et al., *Ceramics International*, 2018

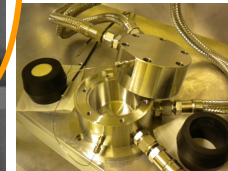


Klinkenberg Plot

$$K_g = K_\infty \left(1 + \frac{b}{P_m}\right)$$

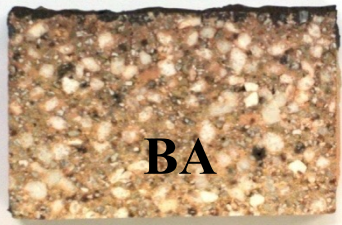


Backpressure
valves



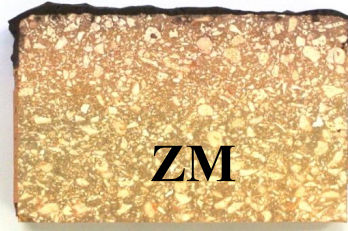
Deuxième approche – Le transport réactif

Porosité et perméabilité



BA

Infiltration
1.5 mm

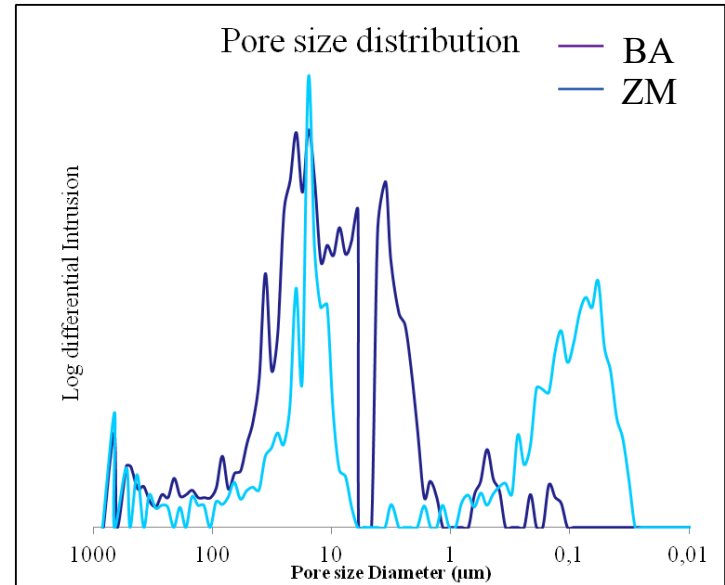


ZM

Limited infiltration
0.5 mm. No cracks

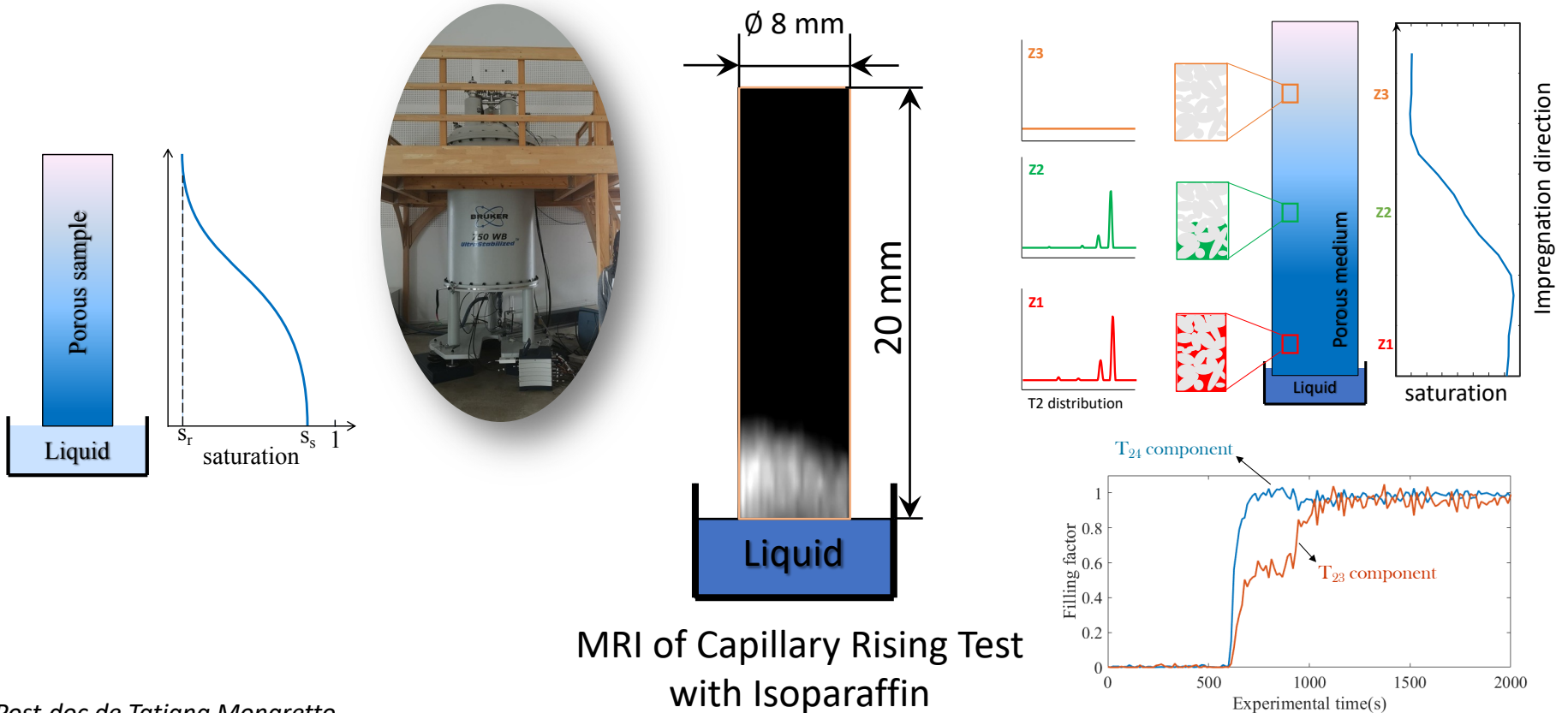
Sample	BA	ZM
Shape	Cylindrical D35×H50	
Open porosity	11.4 %	10.6 %

Sample	Permeability K_{∞} (mD)	Inertial factor k_2 (nm)	Slippage factor b (kPa)
BA	132	4.77	30.1
ZM	23	9.80×10^{-2}	11.2



Deuxième approche – Le transport réactif

Succion capillaire



EdB : *And what are the most important slag properties involved in corrosion of refractory materials?*

Chatounet : Slag is a byproduct of certain industrial processes, and it can be highly corrosive to refractory materials. The most important slag properties that can affect the corrosion of refractory materials include:

1. Basicity: *blablabla* The more basic the slag, the more corrosive it can be to acidic refractory materials.

2. Viscosity: *blablabla* Slag with high viscosity may be less corrosive than slag with low viscosity because it is less likely to penetrate the refractory material.

3. Melting point: *blablabla*.

4. Composition: *blablabla*

5. Thermal expansion: The thermal expansion coefficient of the slag can affect *blablabla*

6. Redox potential: *blablabla*

blablabla

Deuxième approche – Le transport réactif

La mesure de la viscosité

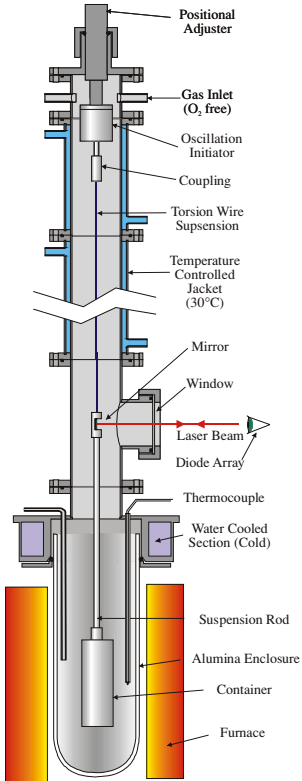


Figure 2. Diagram of the NPL oscillating viscometer.

h = viscosity
 D = diameter of sphere
 V = velocity of movement
 $Re = VD \rho / \eta$

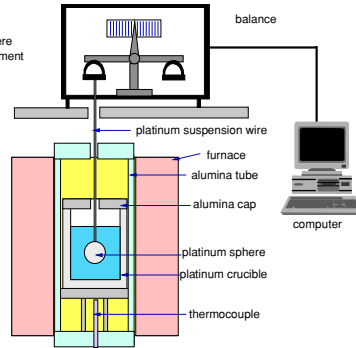


Figure 4. Diagram of a counterbalanced sphere viscometer.

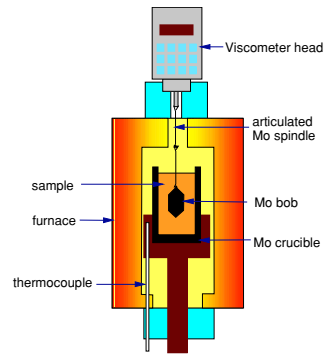
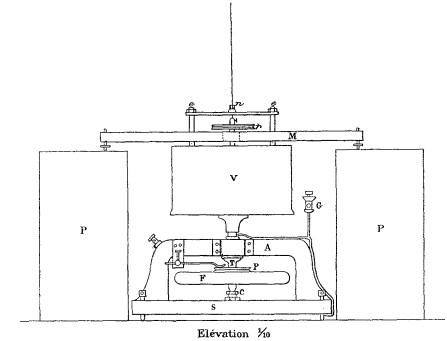
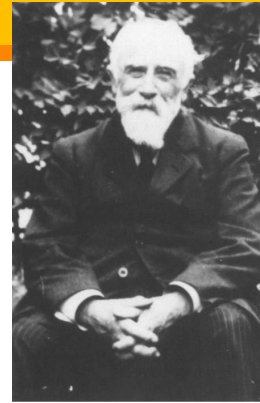


Figure 6. Diagram of a rotating bob viscometer.



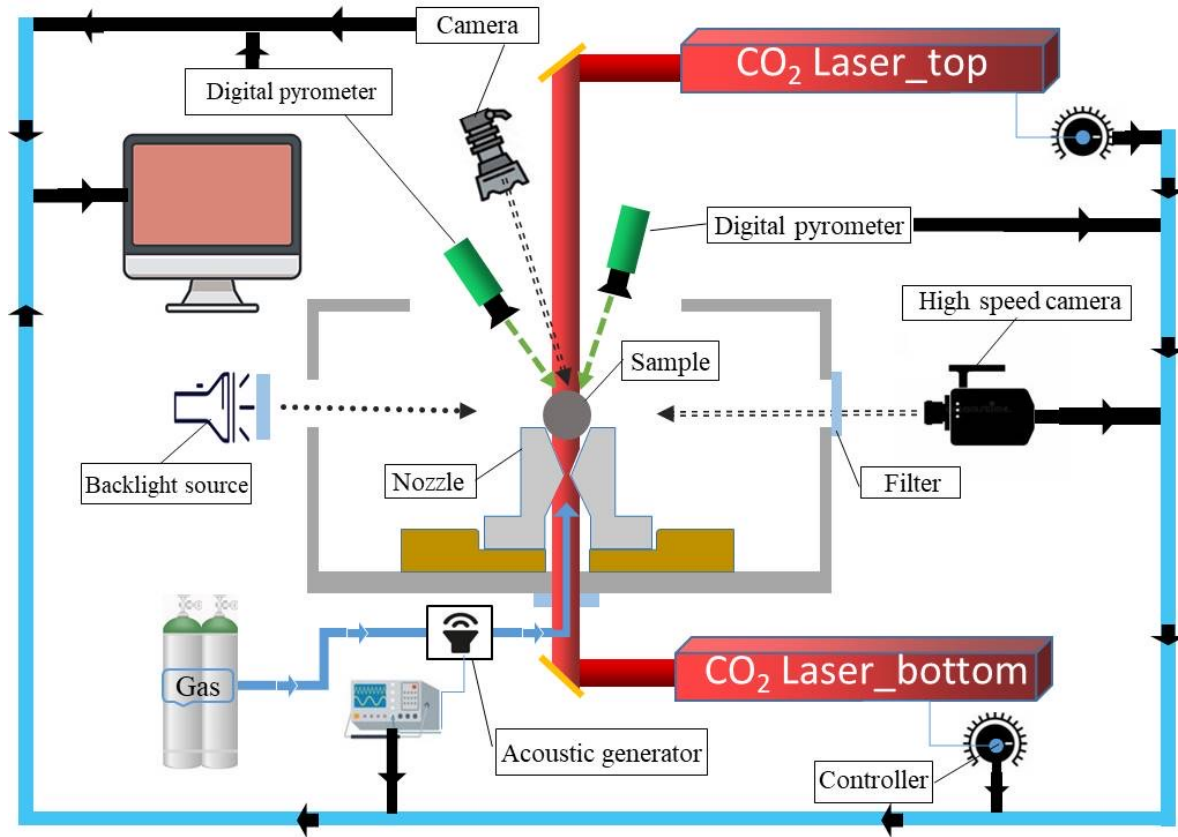
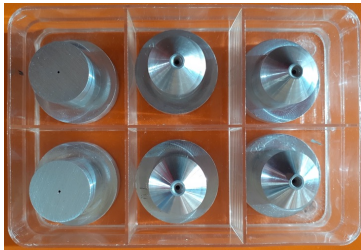
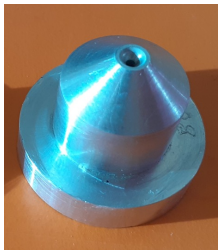
Maurice Couette et son appareil
 d'après J.M. Piau et al. Rheol. Acta, 1994

- Dispositif : Creuset, plongeur
 - ❖ Limitation en température
- Contact entre le laitier et le dispositif
 - ❖ Risque de réaction
 - ❖ Limitation en composition

Deuxième approche – Le transport réactif

Le banc de lévitation du CEMHTI

Lévitation aérodynamique

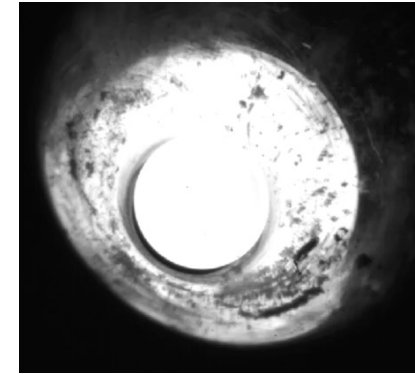
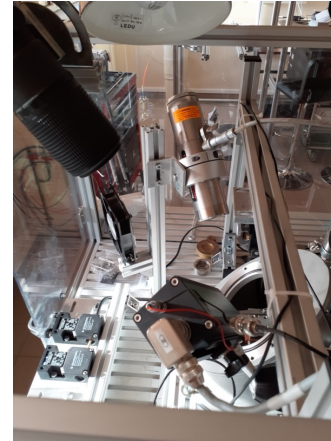
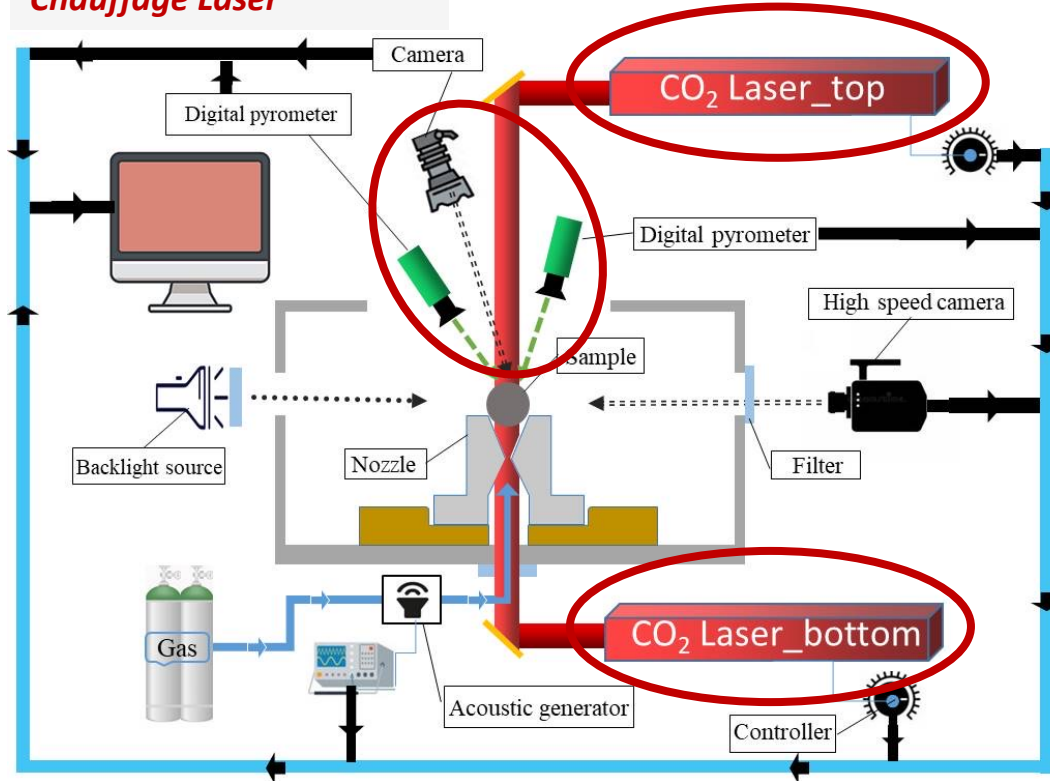


Deuxième approche – Le transport réactif

Le banc de lévitation du CEMHTI

Lévitation aérodynamique

Chauffage Laser

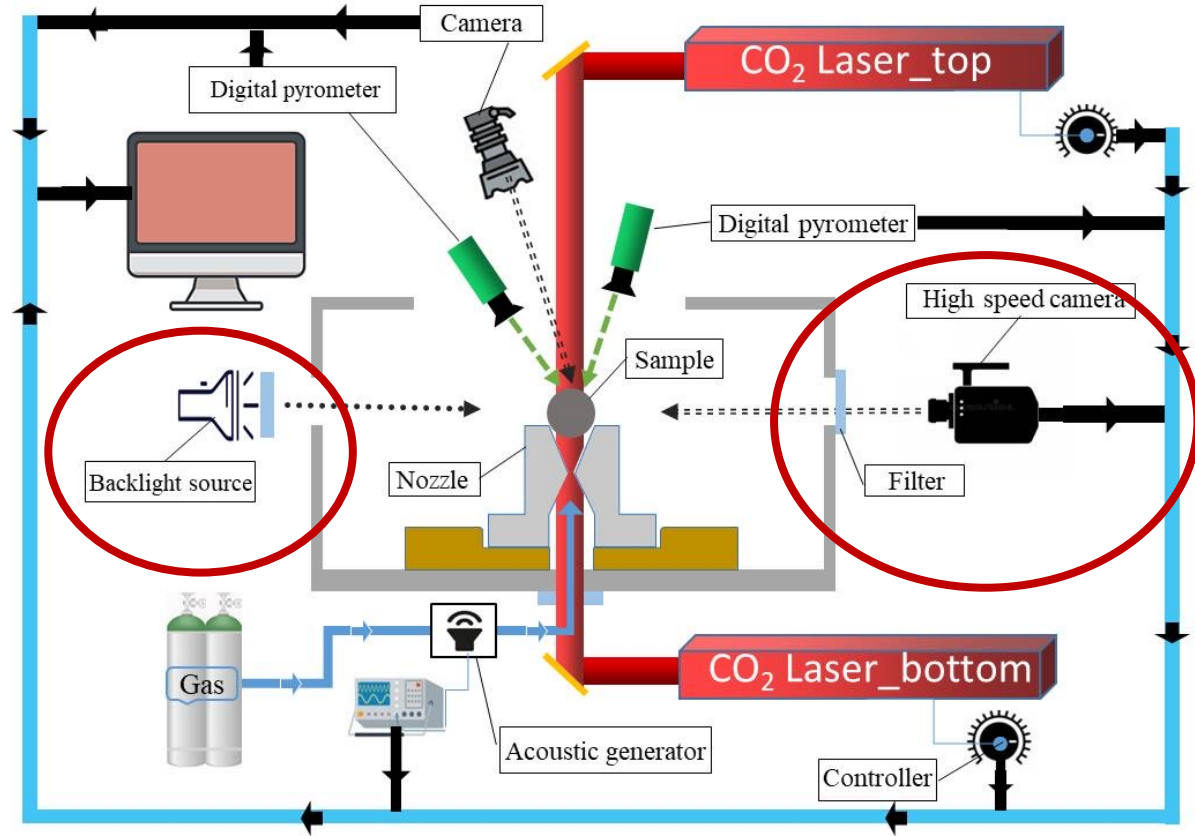
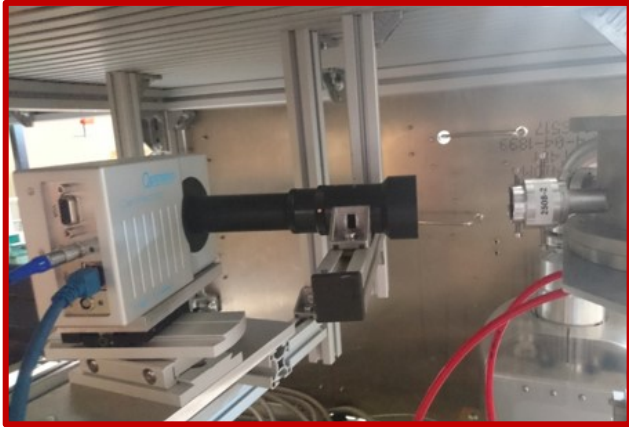


Thèse de M. Yembele,
Lab. com. CANOPEE
SGR – CEMHTI – LEMTA

Deuxième approche – Le transport réactif

Le banc de lévitation du CEMHTI

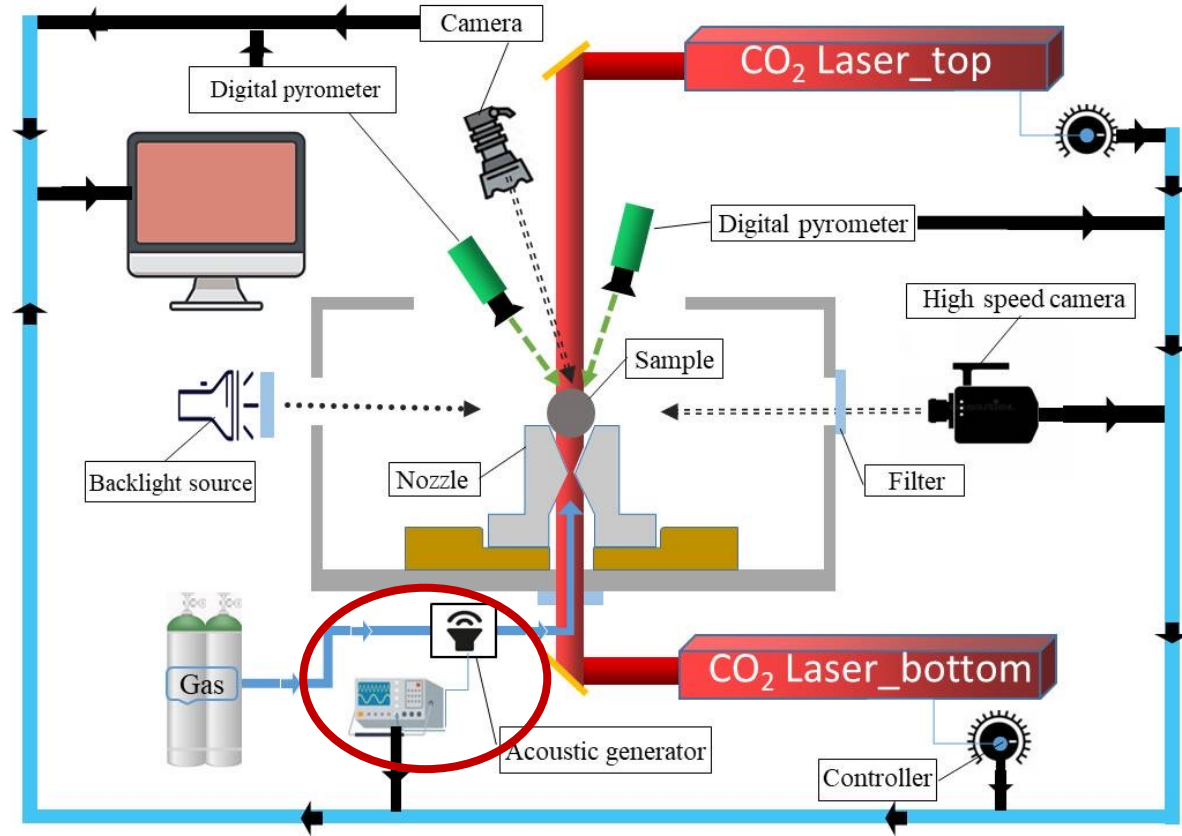
Lévitation aérodynamique
Chauffage Laser
Imagerie rapide



Deuxième approche – Le transport réactif

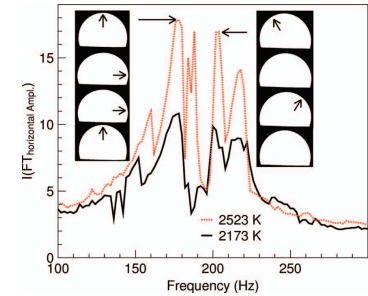
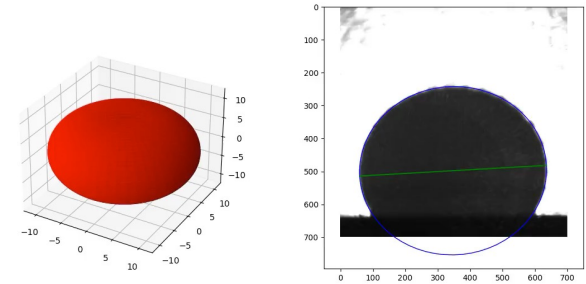
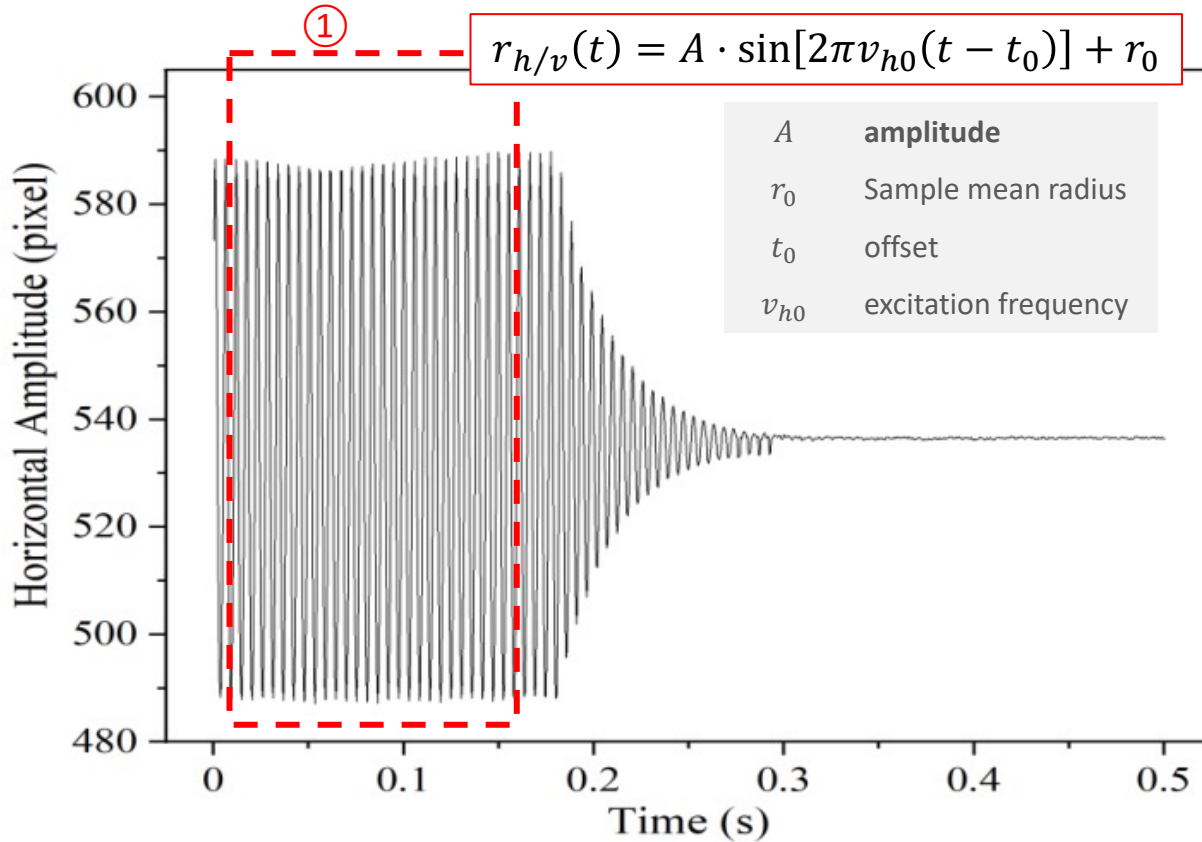
Le banc de lévitation du CEMHTI

Lévitation aérodynamique
Chauffage Laser
Imagerie rapide
Excitation acoustique



Deuxième approche – Le transport réactif

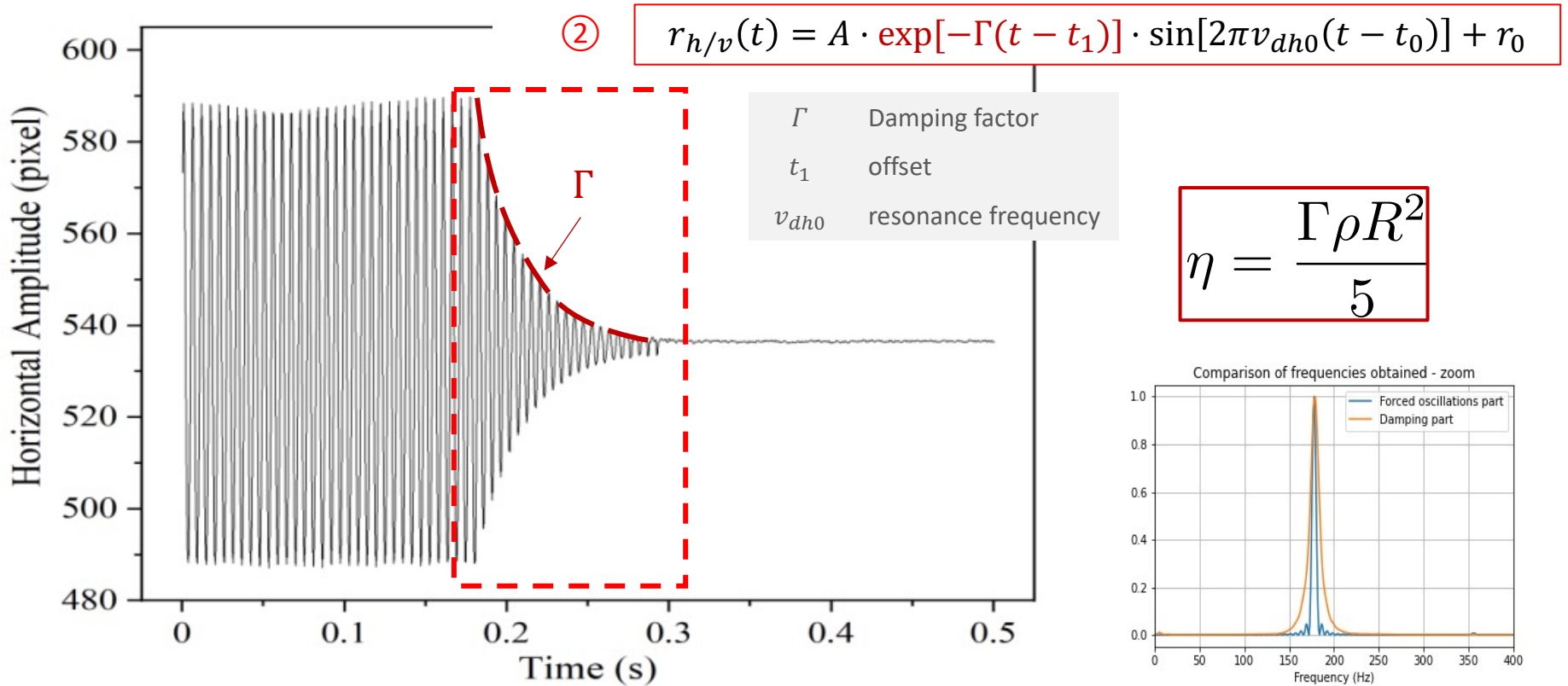
Détermination de la tension de surface



$$\gamma = \frac{3\pi\nu_R^2 M}{l(l-1)(l+2)} \quad l = 2$$

Deuxième approche – Le transport réactif

Détermination de la viscosité



Deuxième approche – Le transport réactif

Mesures sur un laitier $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Composition des échantillons

Slag group	Sample	EPMA Analysis of samples after the ADL, mass- %				Sample mass, mg	Liquidus temperature, °C
		CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	B2 (CaO/SiO ₂)		
1	CS44	51.89	48.11	0	1.08	14.5	1526
	CS44F5	50.18	44.53	5.29	~1	15.2	1497
	CS44F10	45.86	44.10	10.04	1.04	15.9	1490
2	CS63	39.82	60.18	0	0.66	17.2	1477
	CS63F5	37.12	58.43	4.45	~0.6	15.4	1467
	CS63F10	33.45	58.02	8.53	0.58	15.7	1427

Fe_2O_3 : 0, 5, ou 10%
 Base CaO – SiO₂ B2 = C/S = 1 ou 0.6

Density, viscosity and surface tension of high-silicate CaO-SiO₂ and CaO-SiO₂-Fe₂O₃ slags derived by aerodynamic levitation. The behavior of Fe³⁺ in high-silicate melts

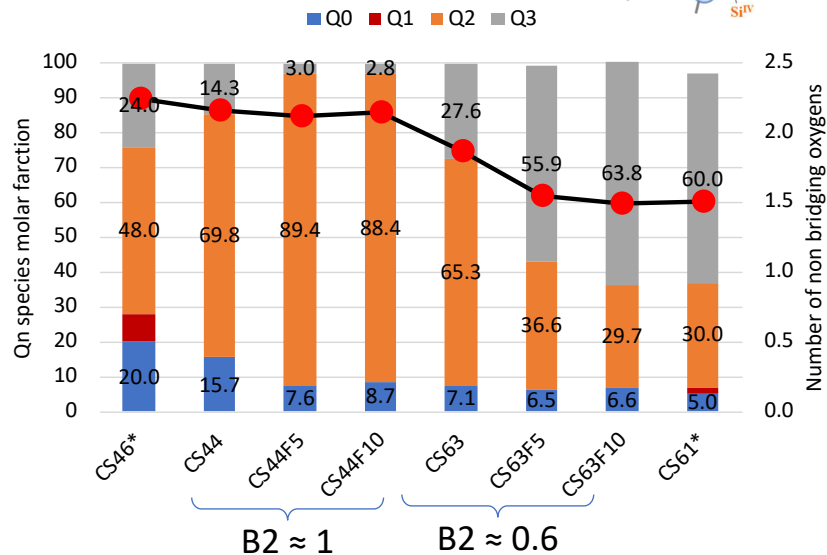
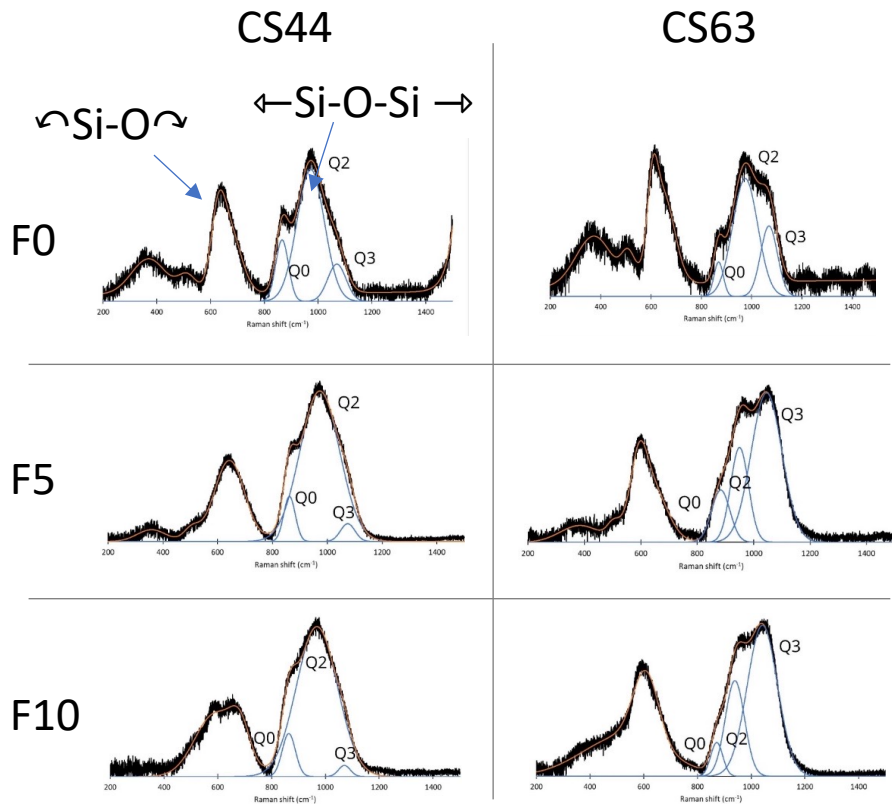
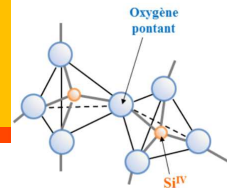
Elizaveta Cheremisina^{a,*}, Zheng Zhang^b, Emmanuel de Bilbao^b, Johannes Schenk^c

^a ICM-UMR 5086, Univ. Savoie, 73000, France
^b CNRS, CERMAE UPR2079, Univ. Orleans, F-45072, Orleans, France
^c Materials Research Institute, London, UK

- **Atmosphère oxydante :**
 - 20 %vol. O₂
 - 80 %vol. Ar
- Plages de temperature :
 - Densité: $T_{\max} = 1.25 T_{\text{liq}}$.
 - Tension de surface & Viscosité : $1.05 T_{\text{liq}} < T < 1.25 T_{\text{liq}}$.

Deuxième approche – Le transport réactif

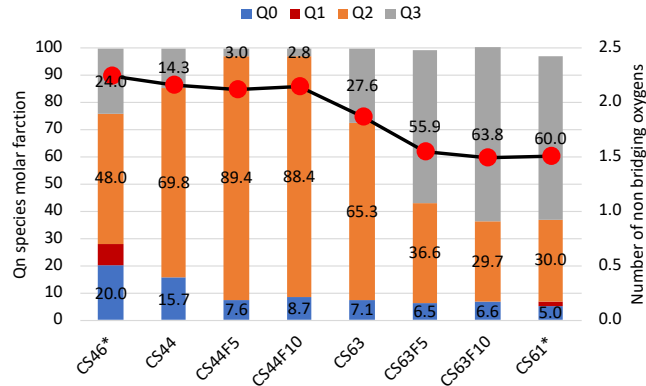
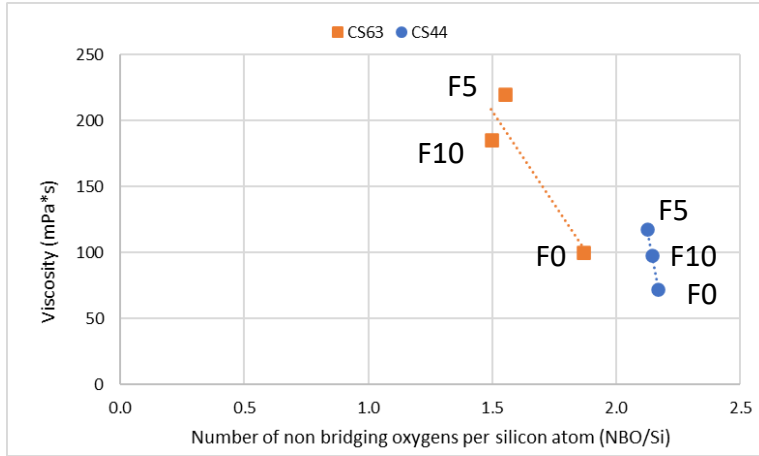
Caractérisation du fondu



- Billes transparentes – verre
- NBO diminue quand B2 diminue
Rôle formateur de réseau de SiO₂
- CS44 : Fe₂O₃ effet mixte car Q3 → Q2 vs Q0 → Q2
- CS63 : Q2 → Q3 – Polymérisation

Deuxième approche – Le transport réactif

Résultats : VISCOSITÉ

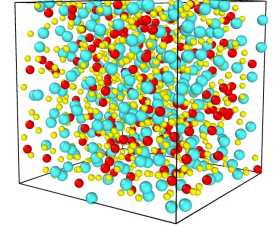


Viscosité

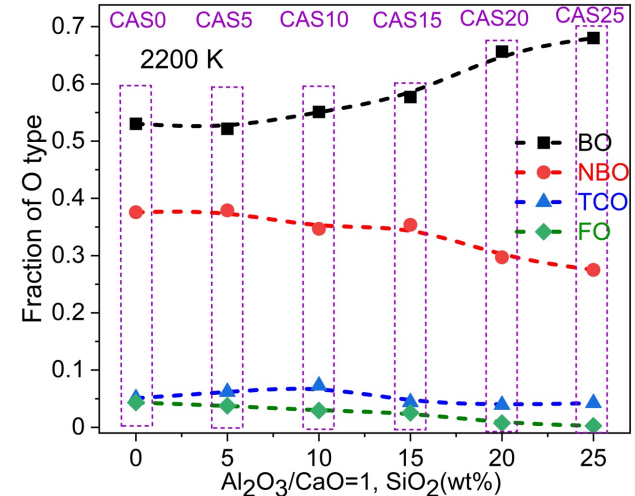
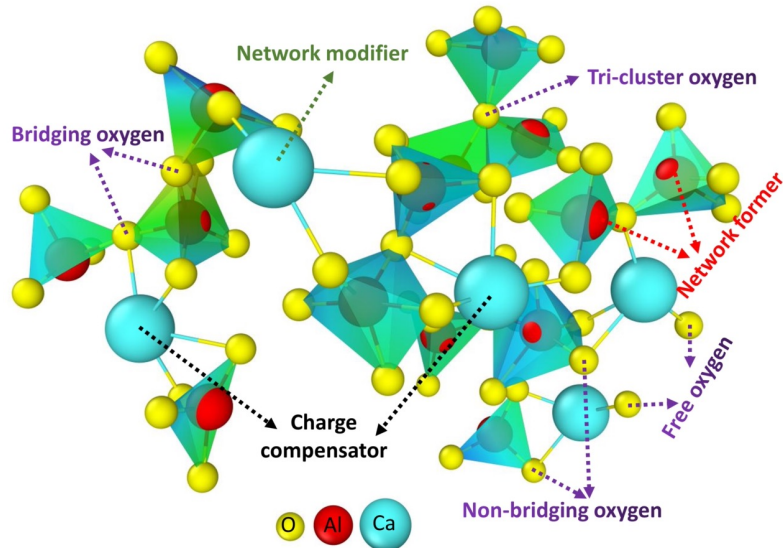
- Diminue quand la température ↗
- Augmente très légèrement quand B2 ↘
- CS44 :
 - Faible variation non monotone avec ajout de F
Fe₂O₃ effet mixte car Q3 → Q2 vs Q0 → Q2
NBO Stable
- CS63 :
 - Effet plus marqué de F sur la viscosité
 - Tétraèdres Fe³⁺ formateurs de réseau
Polymérisation (Q2 → Q3)
- *La viscosité augmente avec la polymérisation*
 - *Dépend clairement de NBO*
 - *Effet polymérisant de SiO₂ & Fe₂O₃*

Deuxième approche – Le transport réactif

La modélisation atomistique



- Dynamique moléculaire
 - ❖ Réglage des potentiels sur des analyses de structure
 - ❖ Simulation
 - ❖ Post-traitement pour extraire des indicateurs



Thèse de Z. Zhang (08.02.2023)

Conclusion

On résume...

- Dans le cas de la corrosion résultant d'un mécanisme d'imprégnation réactive
- La limite de solubilité n'est pas suffisante pour expliquer une résistance à la corrosion
- Les propriétés de transport du **laitier** dans la porosité du **réfractaire** sont importantes
 - ❖ **La perméabilité** est importante et peut (doit) être mesurée proprement
 - ❖ **La viscosité** est certainement le paramètre le plus important
 - Sa mesure par les méthodes à contact n'est pas aisée à haute température
- **La technique de lévitation aérodynamique s'est montrée pertinente**
 - ❖ Il reste des défis à relever dans cette technique
 - ❖ Le premier défi est la mesure de la température sans contact
- La dynamique moléculaire et l'intelligence artificielle vont permettre de grands progrès

MERCI !

- Zheng Zhang (CEMHTI), Maureen Yembele (CEMHTI-SGR) Caroline Denier (CEMHTI, CEA Cadarache)
- Elizaveta Cheremesina (K1-MET, Austria)
- Séverine Brassamin, Emmanuel Véron, Vincent Sarou-Kanian (CEMHTI)

