Résistance à la corrosion des aciers inoxydables dans l'acide sulfurique

Sandra Le Manchet
Centre de Recherche d'Industeel

Industeel ArcelorMittal

Industeel en quelques mots

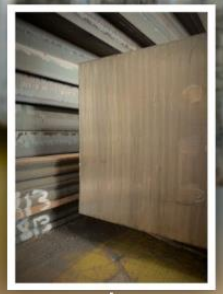
Notre activité

Nous produisons des aciers spéciaux...

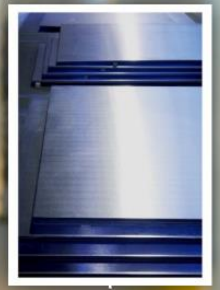
- Aciers inoxydables
- Aciers carbone

Tôles lourdes

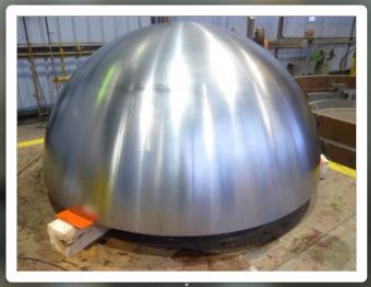
Lingots pour pièces forgées



Blocs



Tôles plaquées



Pièces formées

Industeel en quelques mots

Le centre de recherche d’Industeel

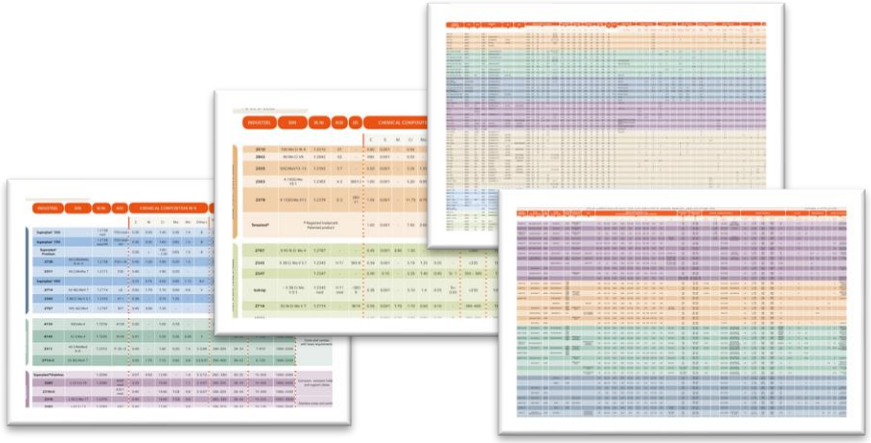
50 PhDs, ingénieurs et techniciens

15 / 20 articles techniques par an

45 nouveaux produits lancés en 7 an

17 brevets sur produits/procédés

500 assistances techniques à nos clients par an



Objectif de la présentation

Présenter des résultats d'essais de corrosion pour

***l'aide au choix matériau** en présence d'acide sulfurique*

Note : The disclosed information remains Industeel France s.a. property and cannot be disclosed to third parties without his prior written approval. Although every care has been taken to provide our best recommendations, based upon the indications sent to us, our experience and present knowledge, Industeel France s.a. cannot guarantee that these recommendations are appropriate or economical. Any recommendation is given for information purpose only without any acknowledgement of any responsibility from Industeel France s.a or any ArcelorMittal subsidiary. Industeel France s.a. or Le Creusot Research Center - ArcelorMittal Global R&D will not liable for any direct or indirect damages, incidental or consequential loss related to the applications of information and advices given above.

Beaucoup de paramètres à prendre en compte…

- Application
  - Type d'équipement (réacteur, échangeur, …)
  - Zones confinées ?
- Environnement
  - Composition chimique
  - Impuretés
  - pH
  - Potentiel redox
  - Process continu ou intermittent
- Facteurs physiques
  - Aération
  - Ligne d'eau
  - Température
  - Pression
  - Vitesse de la solution
  - Présence de particules solides
  - Présence de dépôt
  - Risque de formation de condensats
- ...

ArcelorMittal

Milieux abordés dans la présentation

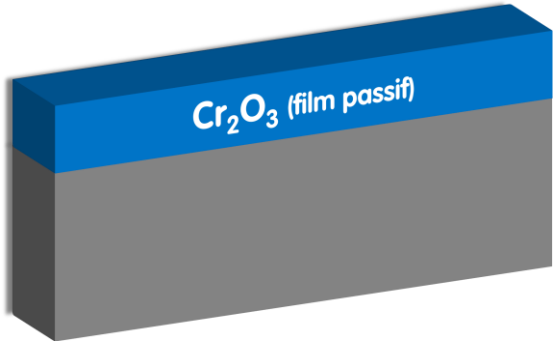
- Acide sulfurique pur
- Acide sulfurique contaminé par des chlorures

- *Pré-traitement de la biomasse*
- *Production d'engrais phosphatés*
- *Hydrométallurgie*
- *…*

ArcelorMittal

Qu’est-ce qu’un acier inoxydable ?

- Un acier contenant plus de 11% de chrome pour permettre la formation d’un film passif protecteur…



… + des éléments d’alliage qui renforcent la résistance à la corrosion et/ou les propriétés mécaniques

Molybdène

Azote

Cuivre

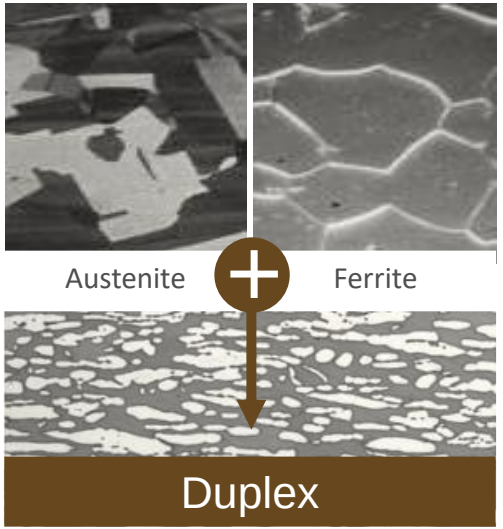
Tungstène

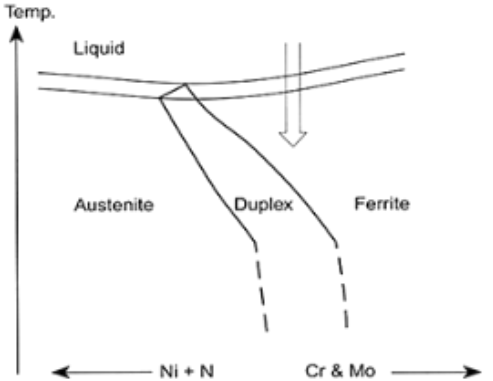
…

ArcelorMittal

Les aciers inoxydables duplex

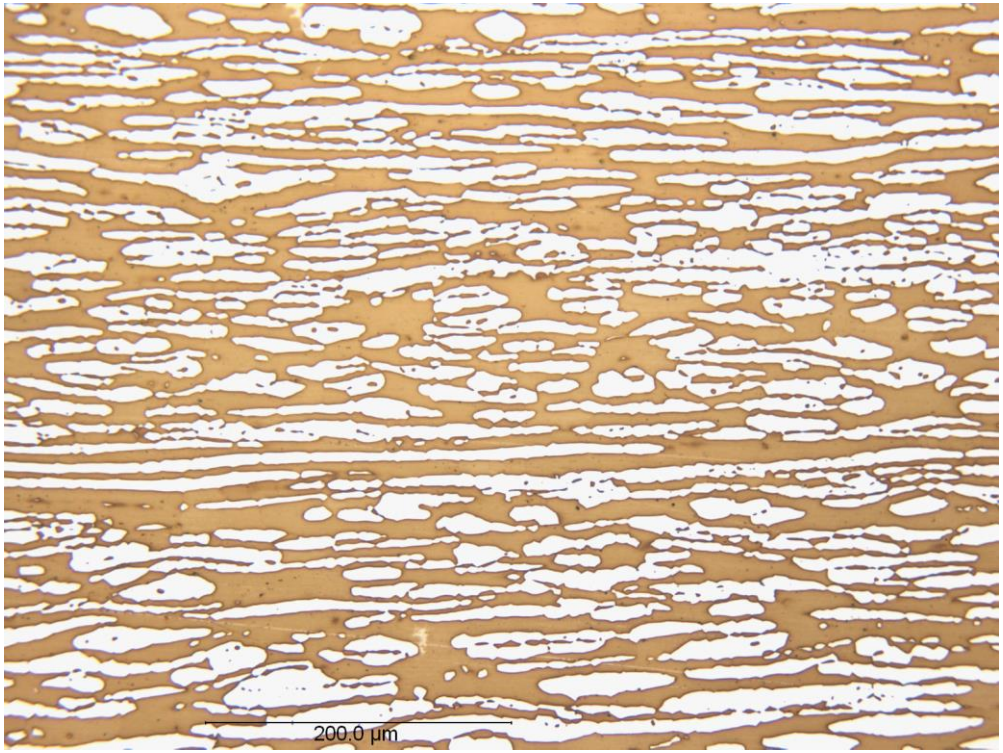
- *50% de ferrite et 50% d'austenite*
- Propriétés intéressantes:
  - Bonne résistance à la corrosion
  - Bonnes propriétés mécaniques
- A chaque austénitique classique (304-316-904L-254) correspond un acier duplex avec la même résistance à la corrosion, et des propriétés mécaniques doublées
- Température d'utilisation: *-50°C à 300°C*





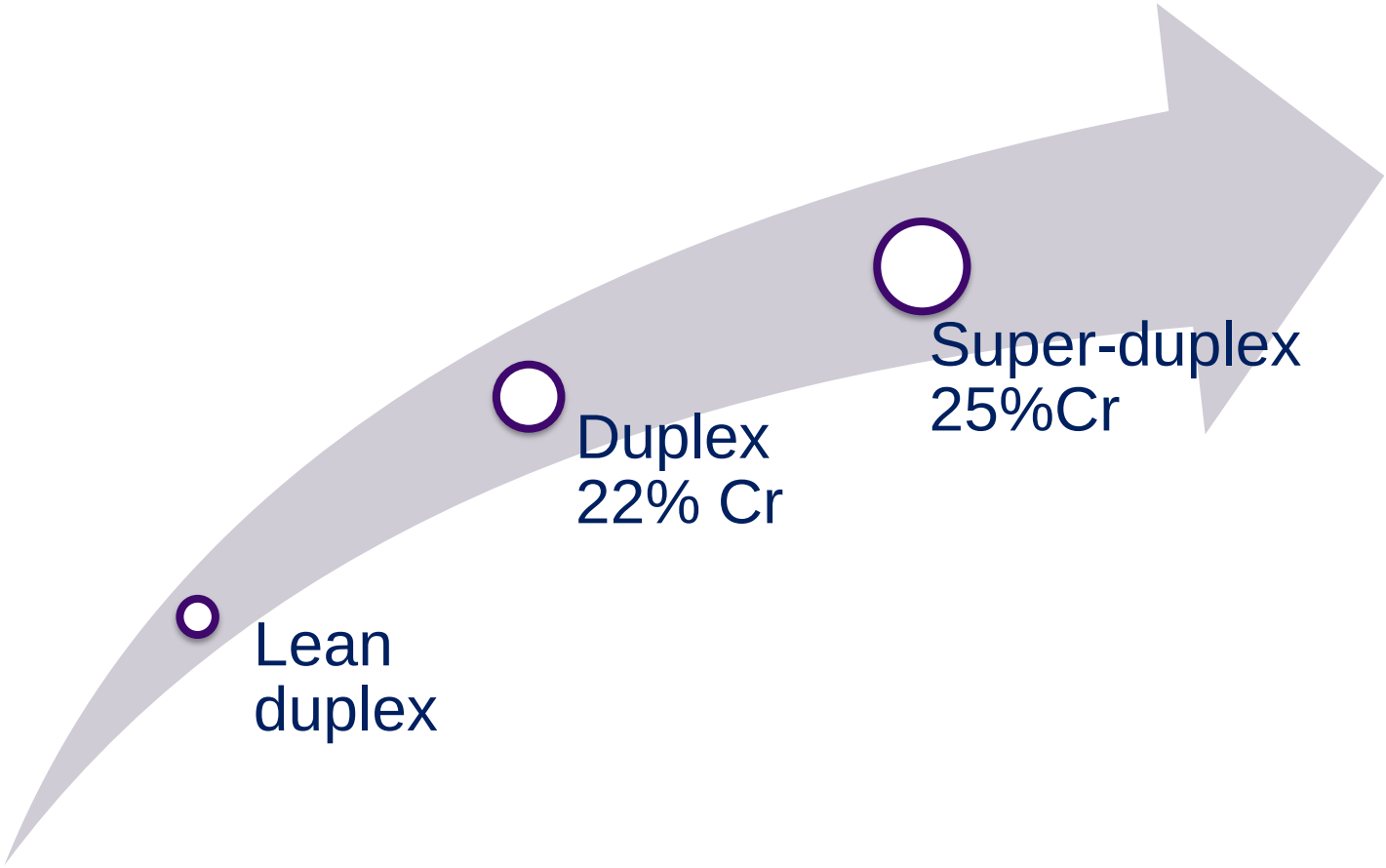
ArcelorMittal

Les aciers inoxydables duplex



ArcelorMittal

Les duplex, une grande famille



ArcelorMittal

Les “lean” duplex

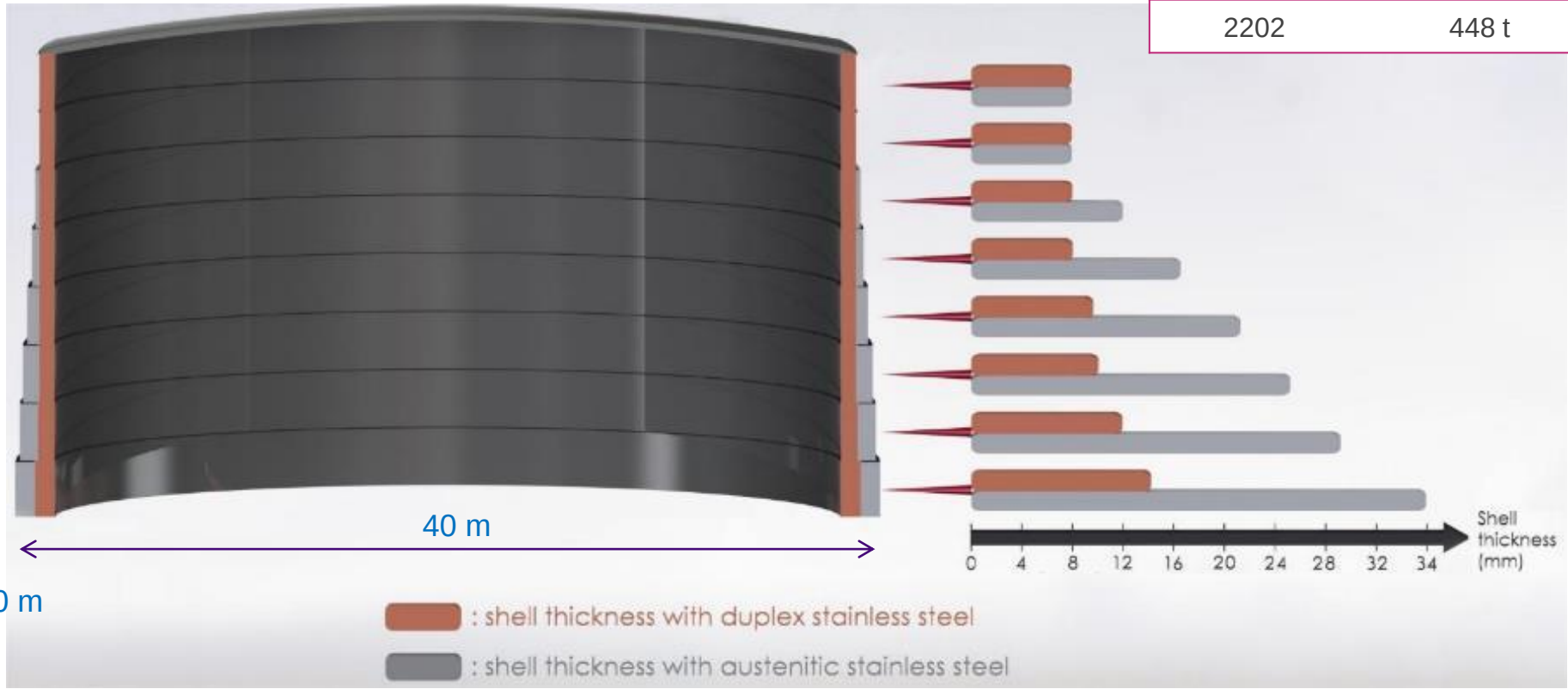
Nom	UNS	EN	Cr	Ni	Mo	N	PREN	Rp0,2% MPa
2202	S32202	1.4062	22.5	**2**	0.3	0.21	27	450
2304	S32304	1.4362	23	**4**	0.3	0.12	26	400
304L	*S30403*	*1.4307*	*18*	*10*	*-*	*-*	*19*	*200*
316L	*S31603*	*1.4404*	*17*	*10.5*	*2.1*	*-*	*24*	*220*

- **Développés en alternative aux 304L et 316L**
- **Beaucoup utilisés pour des applications moyennement corrosives**

ArcelorMittal

Les “lean” duplex

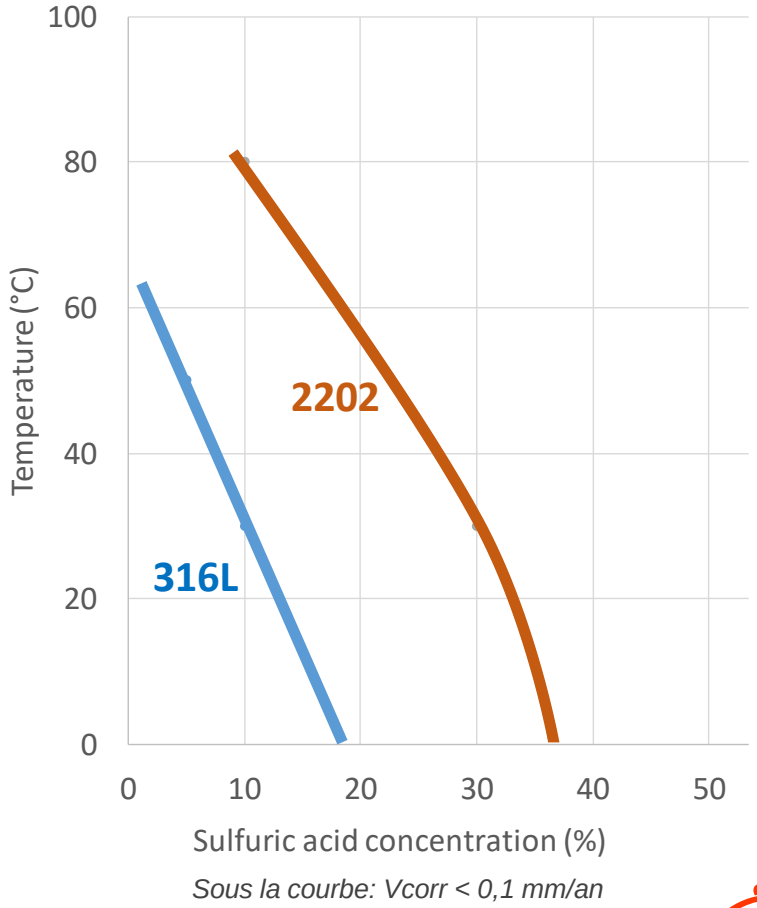
Acier	Poids total
304L	637 t
2202	448 t



ArcelorMittal

Acide sulfurique pur

Pour de faibles concentrations d'acide sulfurique, les « lean duplex » comme le 2202 sont de bons candidats



Sous la courbe: Vcorr < 0,1 mm/an

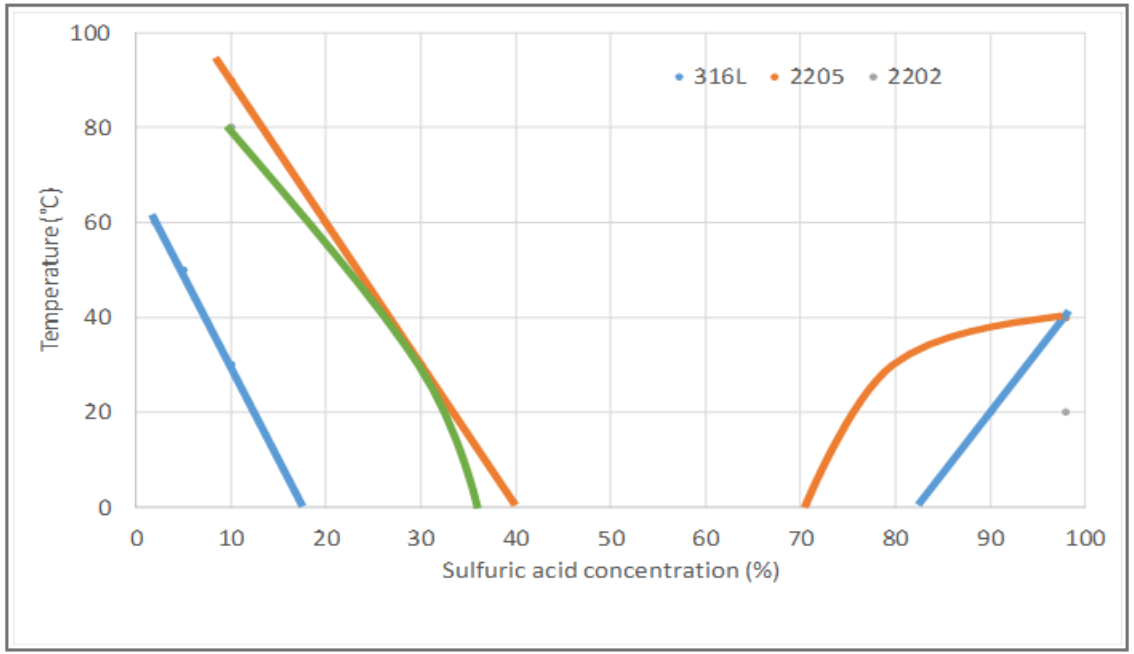
ArcelorMittal

Les duplex 2205

Nom	UNS	EN	Cr	Ni	Mo	N	PREN	Rp0,2% MPa
2205	S31803	1.4462	22	**5.3**	2.9	0.17	>33	450
2205Mo	S32205	1.4462	22.5	**5.5**	3.3	0.18	35/36	460
904L	*N08904*	*1.4539*	*20*	*24*	*4*	*0.1*	*35*	*220*

ArcelorMittal

Les duplex 2205



ArcelorMittal

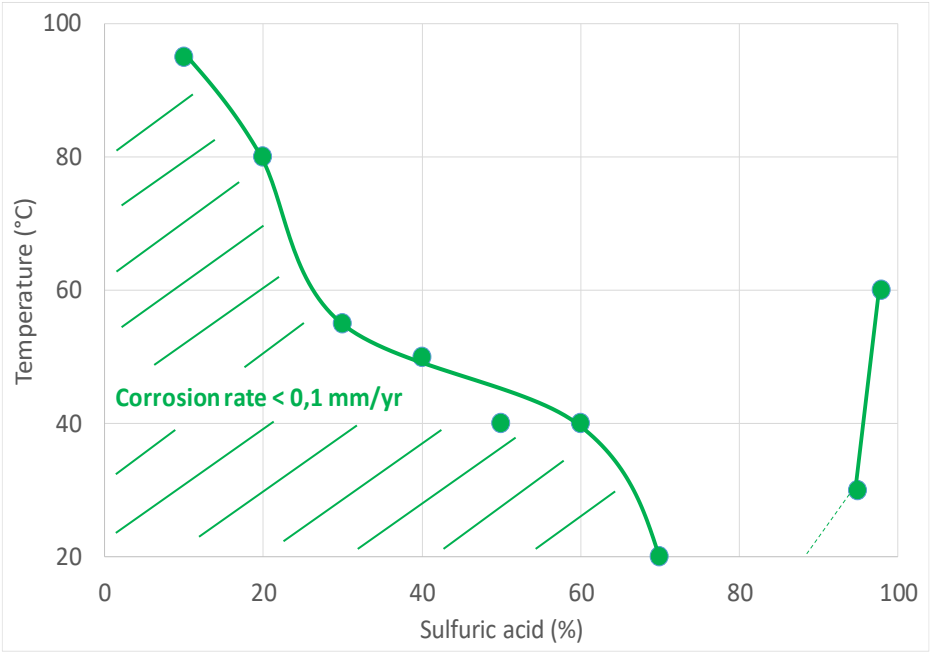
Les super-duplex 2507

Nom	UNS	EN	Cr	Ni	Mo	N	Other	PREN	Rp0,2% MPa
2507	S32750	1.4410	**25**	**7**	**3.5**	0.26	-	41	550
2507Cu	S32520 S32550	1.4507	**25**	**7**	**3.5**	0.24	**1.7 Cu**	41	550
254	*S31254*	*1.4547*	*20*	*18*	*6*	*0,1*	*0,7 Cu*	*42*	*300*

ArcelorMittal

Acide sulfurique pur

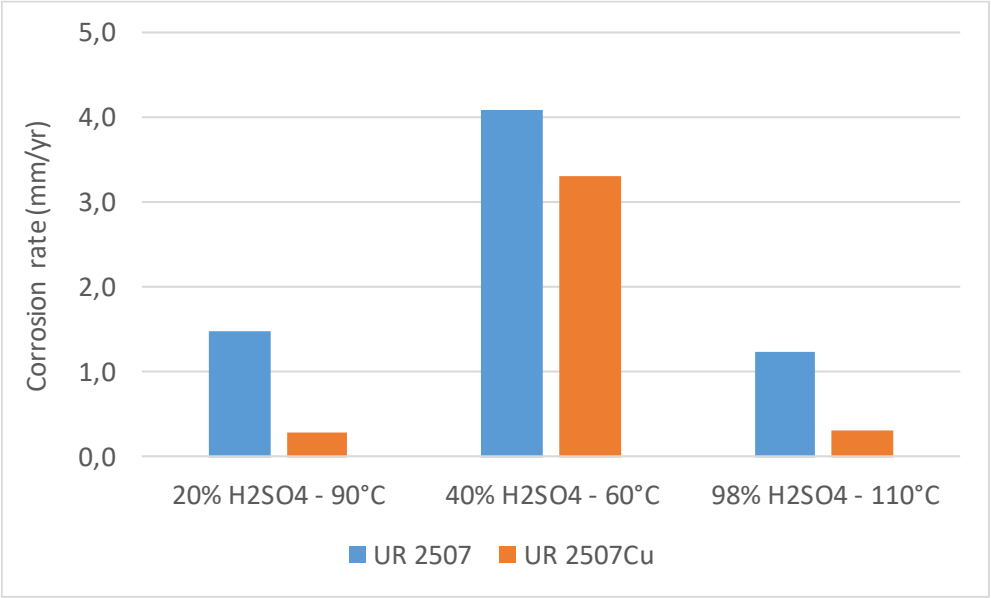
Pour des concentrations intermédiaires, le 2507 est un excellent candidat



ArcelorMittal

Effet du cuivre dans l’acide sulfurique ?

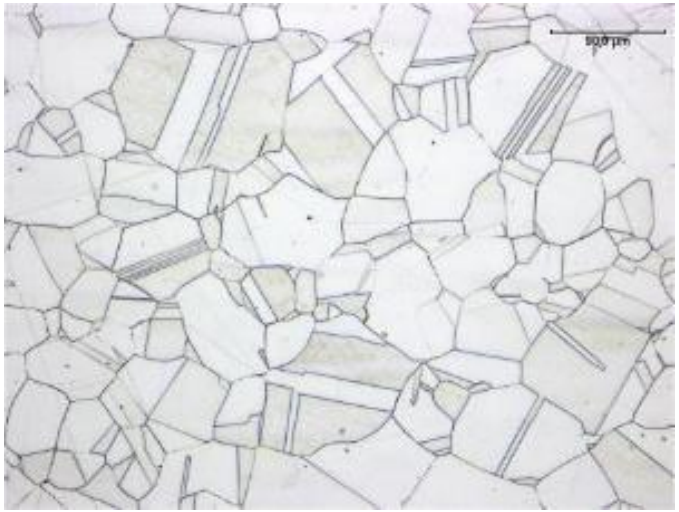
Le cuivre présent dans le super-duplex 2507Cu a un effet bénéfique dans l’acide sulfurique



ArcelorMittal

Les super-austénitiques

- Plus de chrome (20 à 27%), de molybdène (4 à 6%), d'azote (0.10 à 0.45%)
- Développés pour des environnements très corrosifs
- Certains sont aussi, voire plus résistants que des aciers base nickel dans des milieux données
- Température d'utilisation : -150°C to 600°C



ArcelorMittal

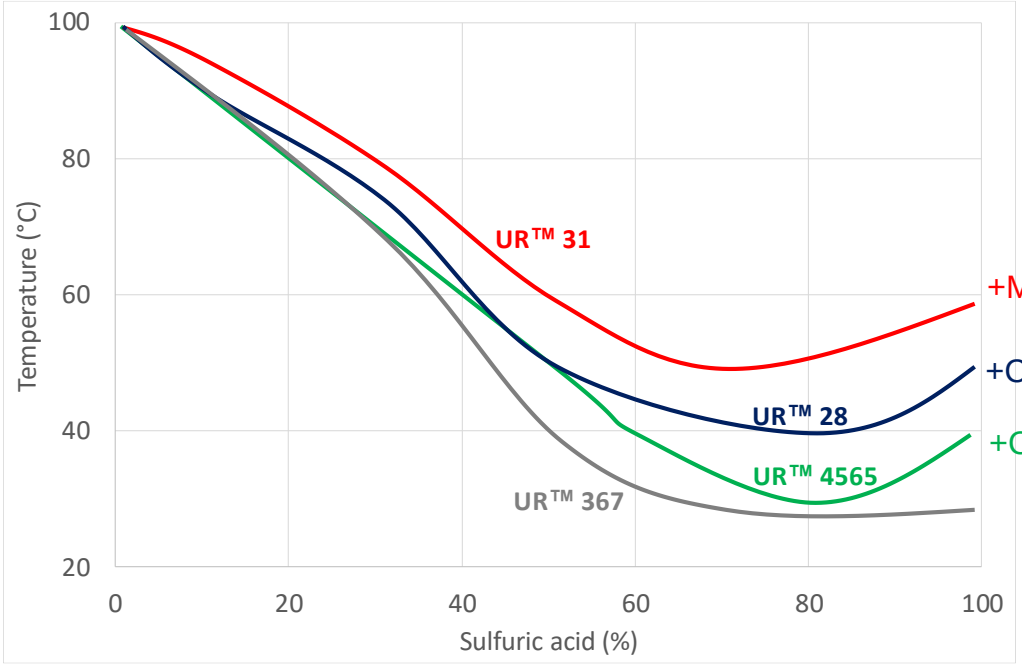
Les super-austénitiques

Nom	UNS	EN	Cr	Ni	Mo	N	Autres	PREN
66	S31266	1.4659	24	22	6	**0.45**	Mn 3 ; **W 2 ;** Cu 1.5	**55**
31	N08031	1.4562	**26.5**	31	6.3	0.2		48
4565	S34565	1.4565	24	17	4.5	**0.45**	Mn 4.5	46
367	N08367	-	20	24.5	**6**	0.2		43
254	S31254	1.4547	20	18	**6**	0.2	Cu 0.7	43
28	N08028	1.4563	27	**31**	3.5		Cu 1	39
904L	N08904	1.4539	20	24	4	0.1	Cu 1.5	35

ArcelorMittal

Acide sulfurique pur

Pour des concentrations plus élevées, les super-austénitiques peuvent être intéressants

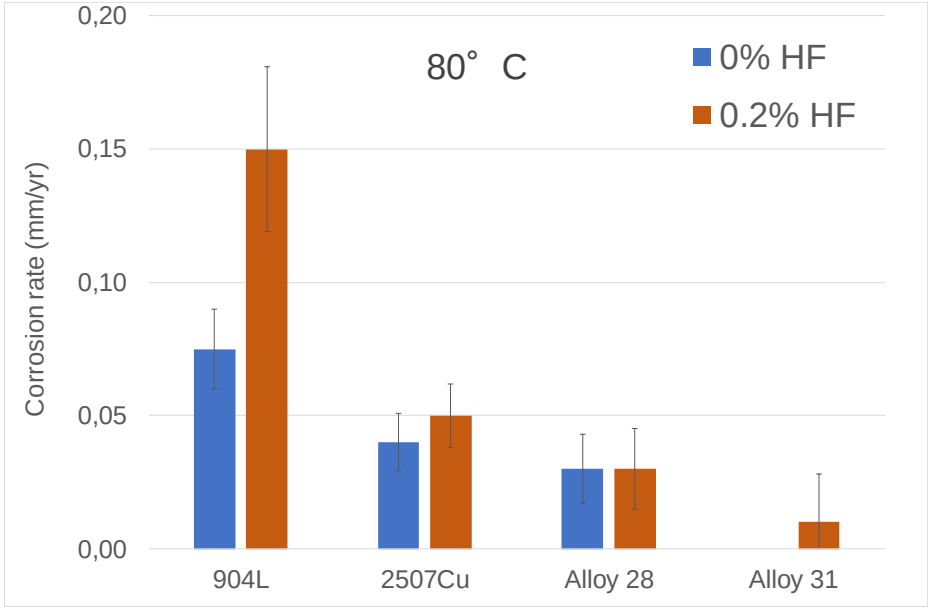


ArcelorMittal

Si contamination par des chlorures, fluorures…

- $30\%P_2O_5 + 2\%H_2SO_4 + 1.5\%H_2SiF_6 + 0.35\%Fe^{3+} + 0.26\%Al^{3+} + 1000\ ppm\ Cl^-$
- Avec addition de HF
- 80˚C et 110˚C

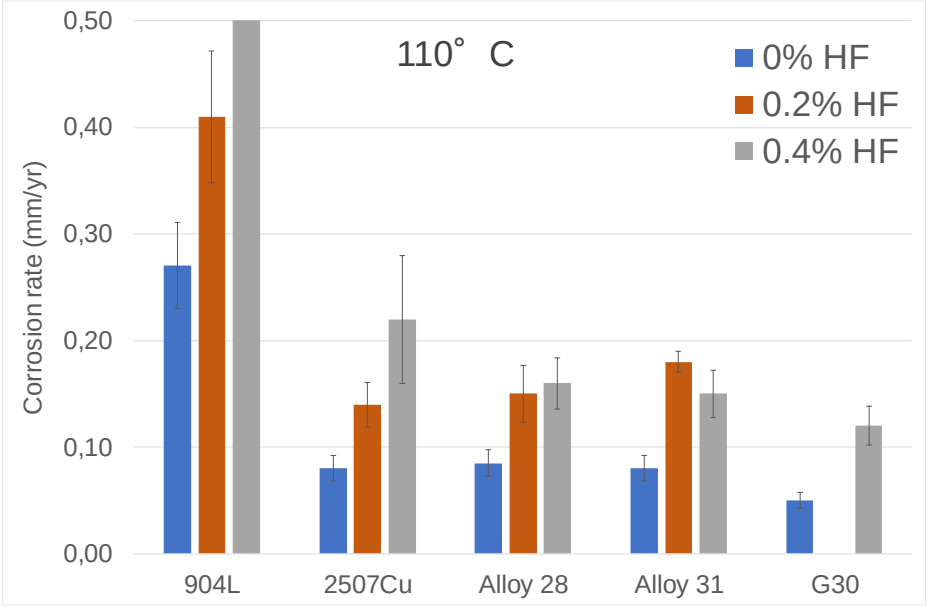
- A 80° C, tous les matériaux sont resistants en l'absence de HF
- En presence de 0,2%HF, le duplex 2507 est une alternative économique aux aciers plus alliés



ArcelorMittal

Si contamination par des chlorures, fluorures…

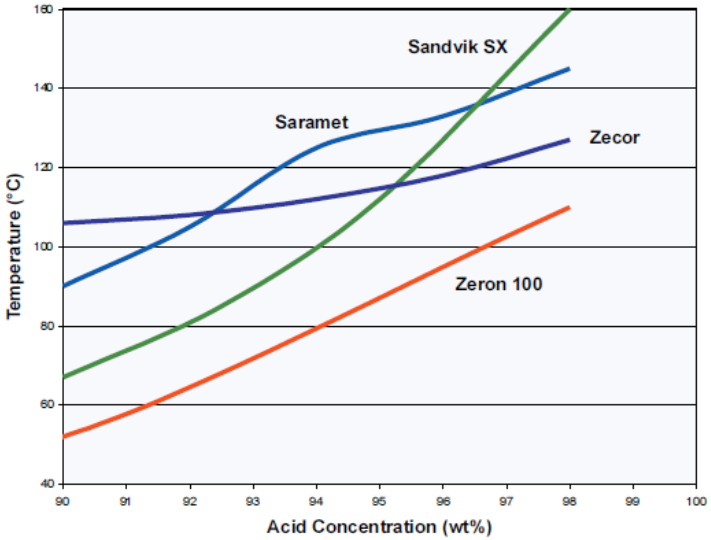
- $30\%P_2O_5 + 2\%H_2SO_4 + 1.5\%H_2SiF_6 + 0.35\%Fe^{3+} + 0.26\%Al^{3+} + 1000$ ppm Cl^-
- Avec addition de HF
- 80˚C et 110˚C



- A 110˚C, le 904L ne peut être recommandé
- En l'absence de HF, le 2507 est une alternative économique
- En presence de 0,4%HF, il faut considerer des matériaux plus alliés comme l'alliage 28 ou 31

ArcelorMittal

Acide sulfurique pur très concentré, austénitiques spéciaux



Source: Stainless Steel World

GRADE	UNS	Cr	Ni	Mo	Si
SX	S32615	17	19.5	0.4	**5**
ZeCor	S38815	13.5	15.5	1.0	**6**
Saramet	S32615	17	19.5	0.4	**5**

Dans les environnements contenant de l'acide sulfurique chaud et très concentré, les aciers austénitiques contenant 5 à 6% de silicium sont couramment utilisés

L'effet favorable du silicium sur la corrosion intergranulair
ne peut alors guère être expliqué que par son effet sur la dissolution
anodique. Il faut alors envisager une ségrégation de cet élément aux
joints de grains : il se crée alors un couple électro-chimique entre
le joint de grain plus riche en silicium, anodique et la surface du
grain plus pauvre en cet élément, cathodique. Nous avons observé
l'existence d'un tel couple, à l'échelle macroscopique, entre alliage
riche en silicium (4%) et alliage pauvre en silicium (≤ 1%) dans
les solutions acides très oxydantes : solutions d'acides nitriques
contenant $Cr\,O_3$, $V_2\,O_5$, Ce^{4+}, ou encore très concentrée (90%). Lorsque

Mécanismes décrits dans les articles de Mr André Desestret

ArcelorMittal

La suite… acide sulfurique très concentré et plus chaud

ArcelorMittal

Merci !

Sandra Le Manchet
Industeel Creusot CRMC | 56 Rue Clémenceau, BP 19
71201 Le Creusot cédex | France
sandra.le-manchet@arcelormittal.com