

CORNING

La durabilité chimique du verre: une propriété essentielle pour les réacteurs AFR (Corning® Advanced-Flow™ glass Reactors)

Paulo Marques, Khaled Layouni
Corning European Technology Center
Avon, France

GDR / USTV
CEA Marcoule, 01 avril 2014

Sommaire

- Introduction de Corning Incorporated
- Corning® Advanced-Flow Reactor (AFR™) Technologies
- Notre méthodologie pour étudier les mécanismes de corrosion sous contraintes
- Elaboration d'un modèle de durée de vie
- Conclusions

Corning Incorporated

Founded:
1851

Headquarters:
Corning, New York

Employees:
~30,000 worldwide

2013 Sales:
~\$8.0B

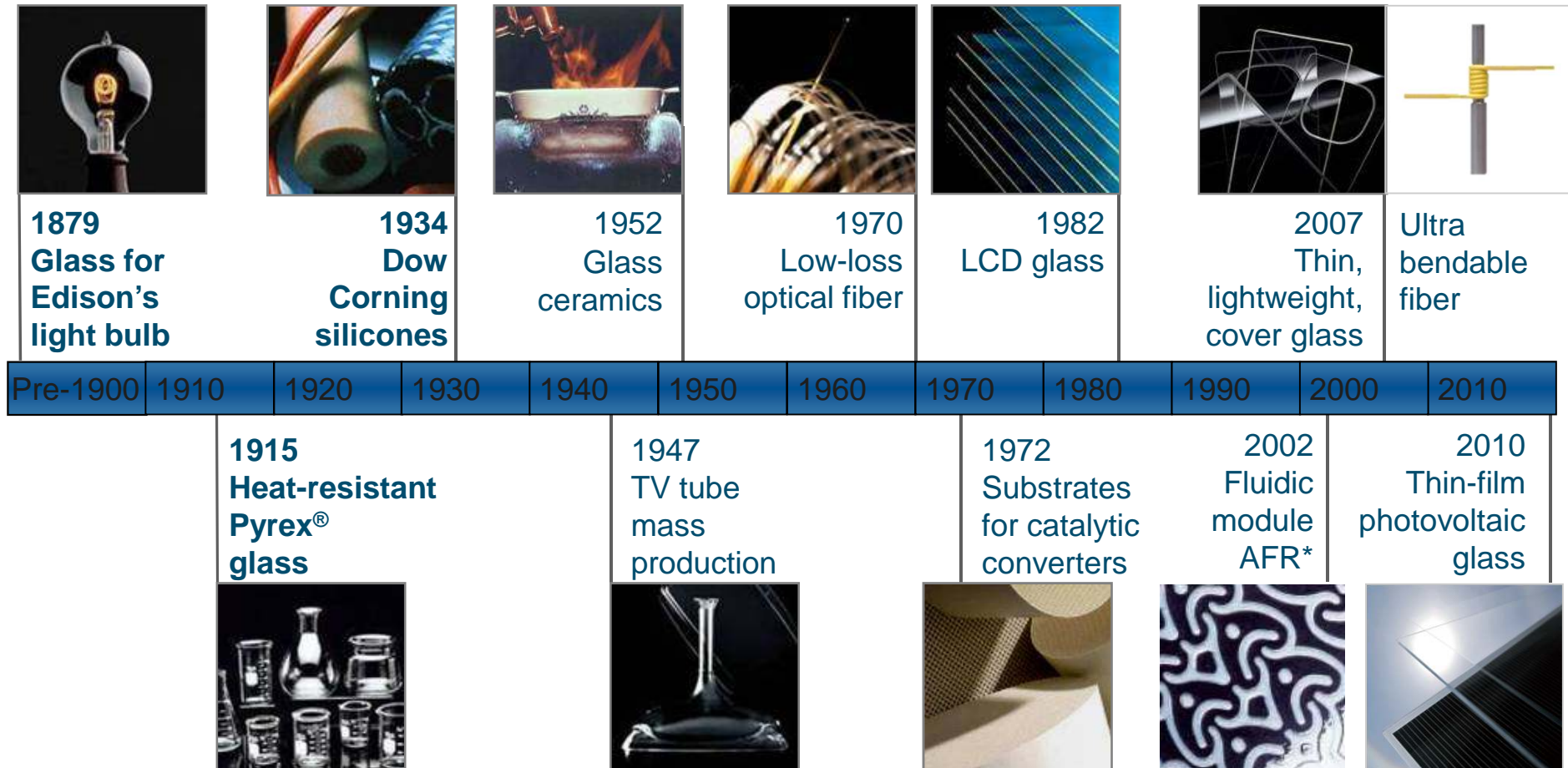
Fortune 500 Rank (2013):
326

- Corning is the world leader in specialty glass and ceramics.
- We create and make keystone components that enable high-technology systems for consumer electronics, mobile emissions control, optical communications, and life sciences.
- We succeed through sustained investment in R&D, more than 160 years of materials science and process engineering knowledge, and a distinctive collaborative culture.



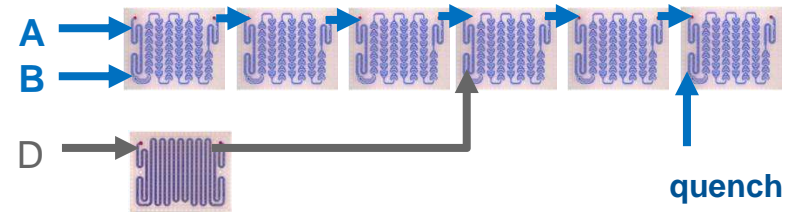
Corning AFR™ s'appuie sur 160 années d'innovation de la société

160 years of Corning innovation



* Advanced-Flow™ Reactors

Un réacteur Corning AFR™ Cà sert à quoi ?

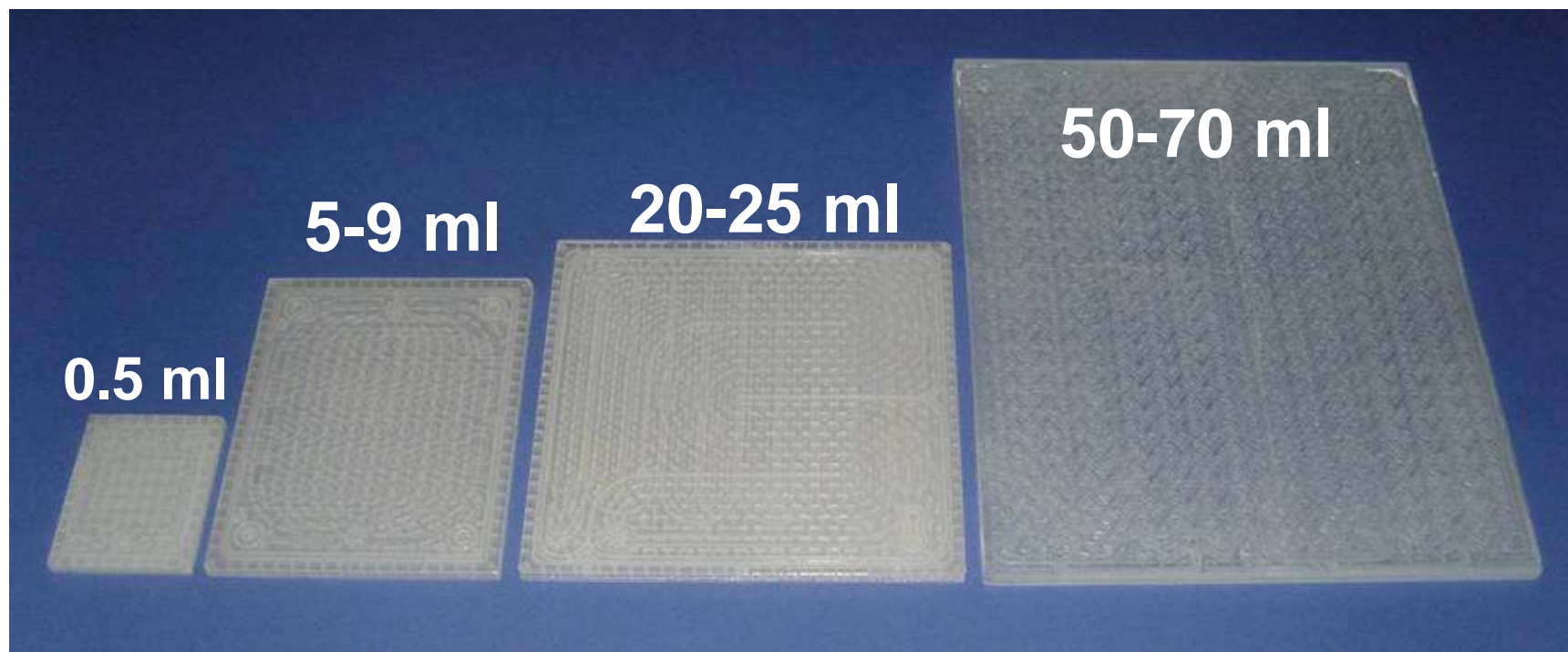


réacteur AFR™



- Ensemble de modules planaires (en verre) destiné à la synthèse de produits chimiques.
- De part son design unique, le produit offre des performances inégalées en terme de qualité de mélange, de transferts de masse et de chaleur.
- La sécurité des opérations en est accrue et les rendements améliorés (meilleur sélectivité, moins de solvant).

Module fluide élémentaire

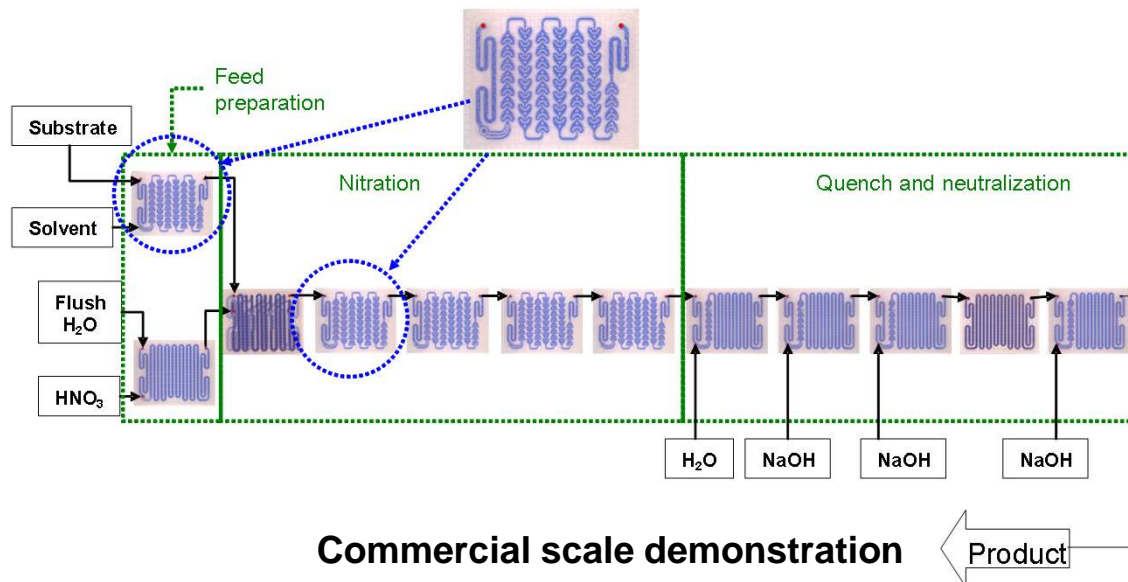
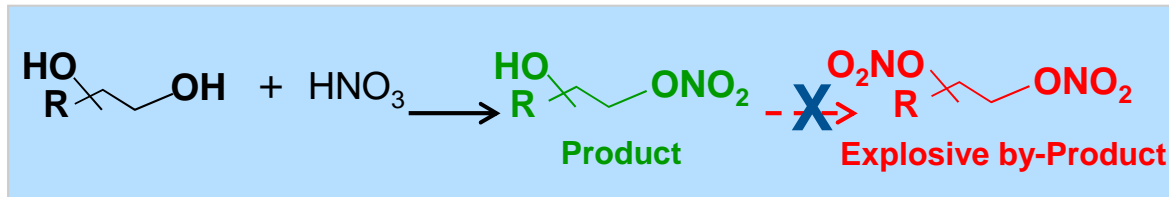


Les modules possèdent un circuit réactif au centre et deux circuits d'échange thermique situés de part et d'autre.

Video



Un exemple d'utilisation de la technologie Corning® AFR: La nitration sélective



Nitration d'un alcool par l'acide nitrique. Sous produit explosif (dinitro) !
Neutralisation de l'acide par la soude.

Contraintes de fabrication, réactifs corrosifs, gradient thermique et pression: un défi technique pour le matériau

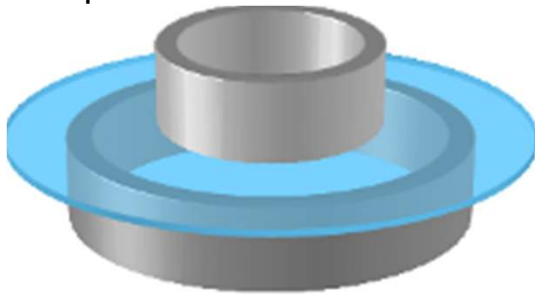
Plage d'opération AFR™	Chambre réactive	Couche d'échange
Température (°C)	-60; +200	-60; +200
Pression (bars)	Jusqu'à 18	Jusqu'à 6

- En application, le matériau est soumis à:
 - De fortes sollicitations thermomécaniques: $\Delta T > 200^{\circ}\text{C}$ + pression.
 - Corrosion sous contraintes (fatigue).
- Pourquoi nos clients aiment le verre ? inertie (FDA), résistance chimique, transparence.
- Pourquoi Corning aime le verre ? facilité de mise en forme.

Notre objectif: développer des produits fiables en s'appuyant sur des tests, modélisation 3D et un modèle de durée de vie

Contrainte/Pression de Rupture

Disque en verre



Module fluidique



(eau, Tamb, flexion/pression)

Corrosion

Corrosion dynamique

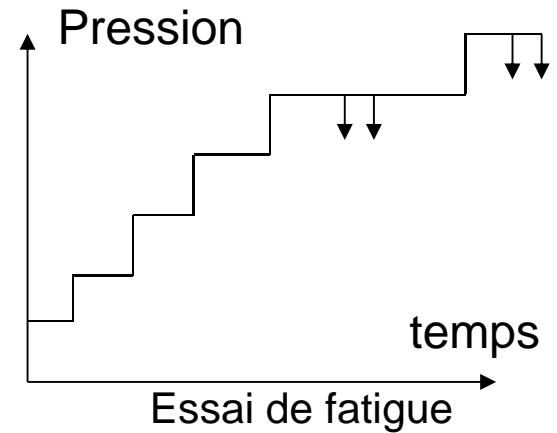


Corrosion statique



(Acide/base, T, concentration)

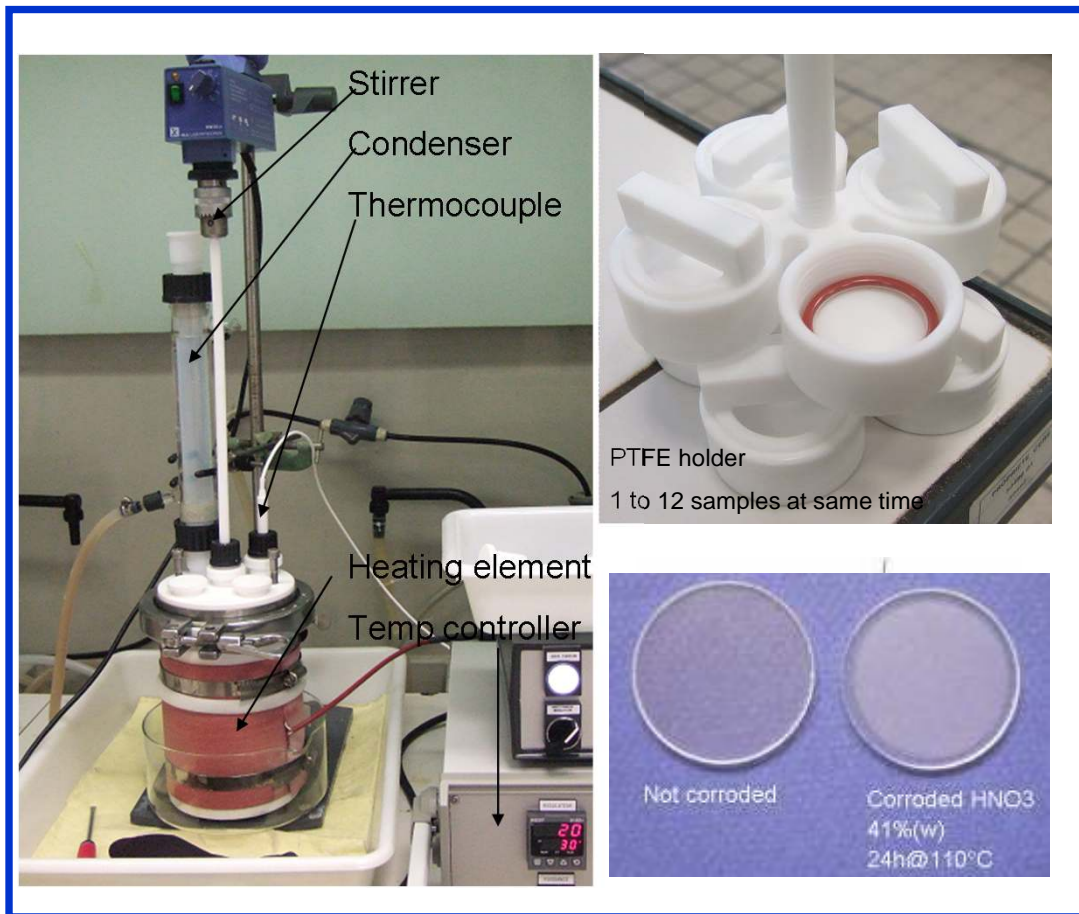
Fatigue statique



(Acide, T, pression, concentration)

Exemple de dispositifs de laboratoire utilisés pour étudier l'altération des verres

$T_{\text{amb}} - T_{\text{ébullition}}$



$S/V: 0,015 - 0,15 \text{ cm}^{-1}$

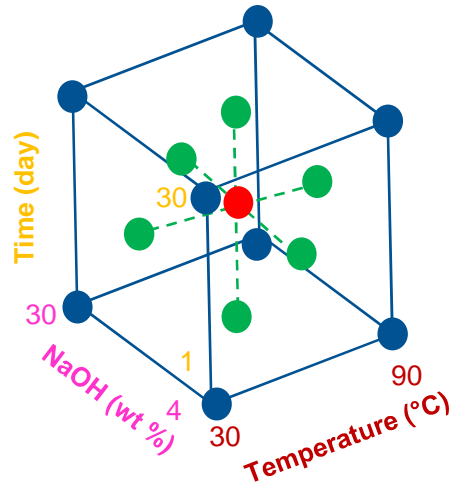
$T_{\text{amb}} - 220 \text{ C}$



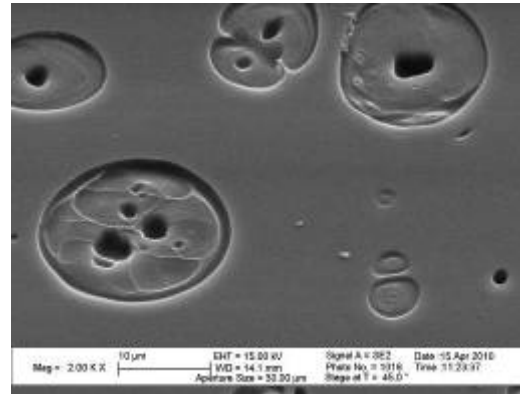
$0,15 - 1,1 \text{ cm}^{-1}$

Tests de corrosion: permet d'identifier les mécanismes d'altération de nos verres et mesurer les vitesses

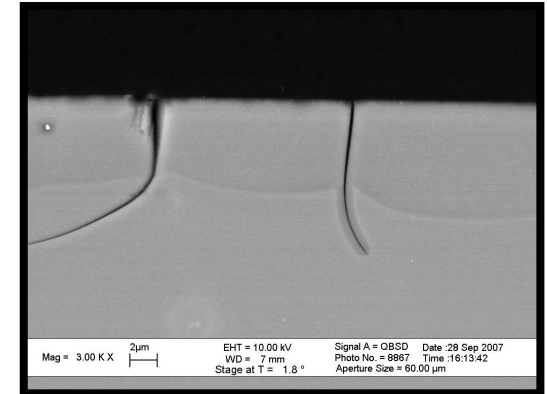
Plan d'expériences



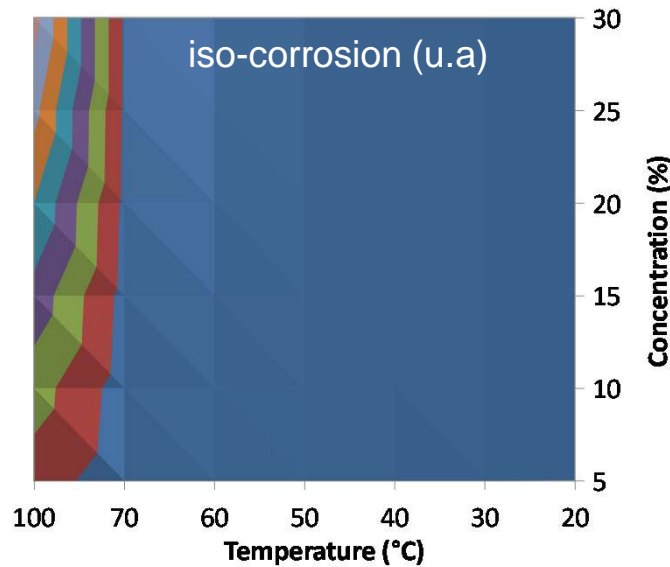
Observation de figures d'attaque



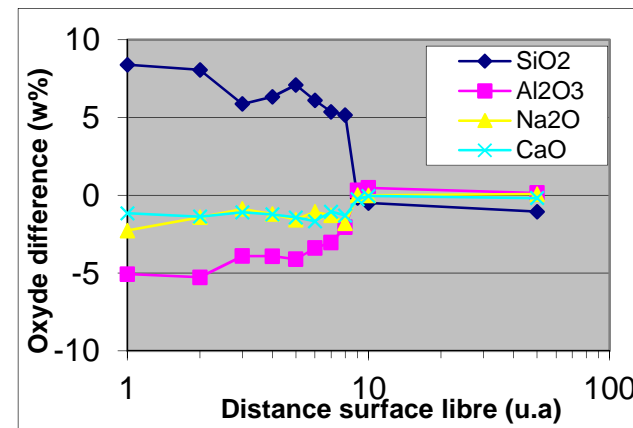
Ex: Contamination par le broyage



fissuration liée à la lixiviation



Analyses de surface



Physique de la rupture

Statistique Weibull et Fatigue

Weibull

Le traitement statistique Weibull est souvent utilisé pour définir la probabilité de rupture des matériaux dits fragiles (ex: verres, céramiques).

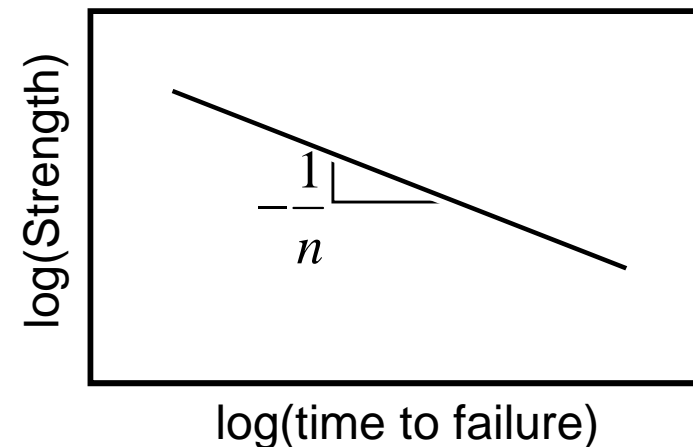
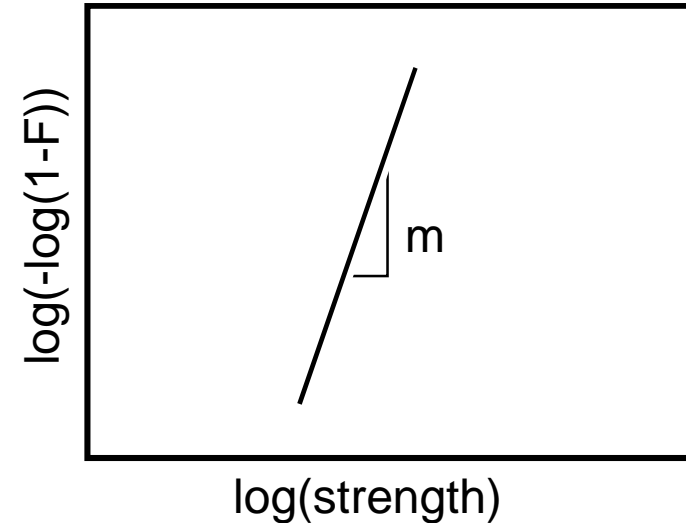
S_o est la moyenne de rupture Weibull
 m est la pente de la droite Weibull
 F est la probabilité de rupture

$$F = 1 - \exp\left(-\left(\frac{S}{S_o}\right)^m\right)$$

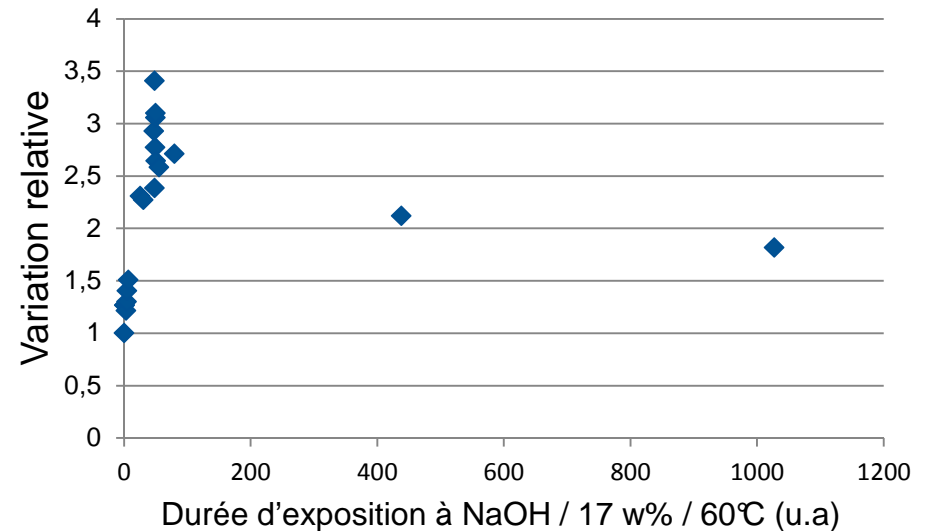
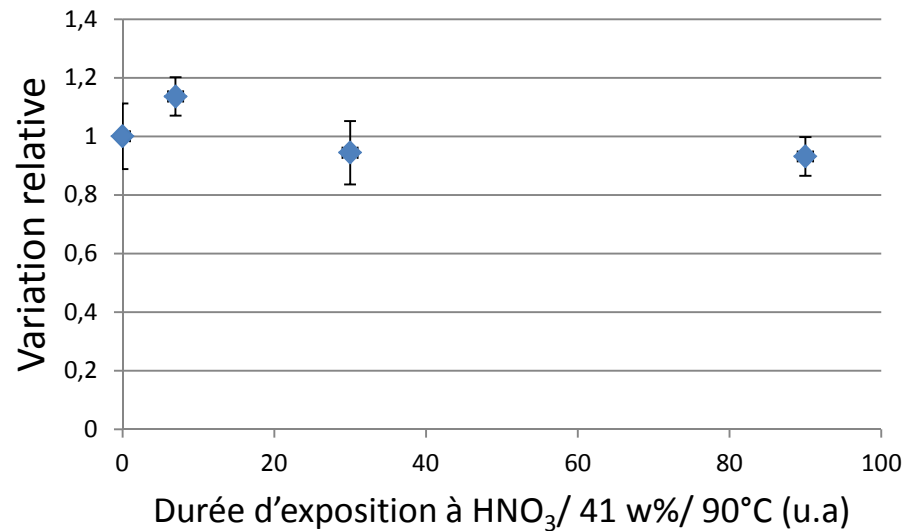
Fatigue

L'exposant n (coef fatigue), établit le lien entre la valeur moyenne de rupture et la durée de chargement.

$$S = S_o \cdot \left(\frac{t}{t_0}\right)^{\frac{1}{n}}$$



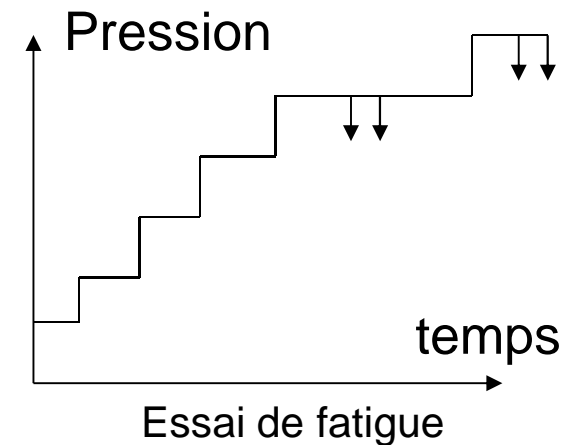
Evolution de la résistance mécanique dans le temps en milieu corrosif



- Le verre AFR est « résistant » à l'acide. La résistance mécanique ne se dégrade pas dans le temps.
- Dans la base, la résistance mécanique augmente au début (élimination des défauts) puis, la résistance mécanique n'évolue pas ou peu.

Détermination des coefficients de fatigue sur éprouvettes et produits manufacturés

- Essais de fatigue statique dans l'acide et dans l'eau.
- Méthodologie:
 - Les modules remplis de liquide corrosif sont soumis à une pression constante jusqu'à la rupture. [C] et T°C constants.
 - Le temps à rupture permet d'obtenir les coefficients de fatigue dans le liquide corrosif (plusieurs mois de test)



$$F = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta}$$

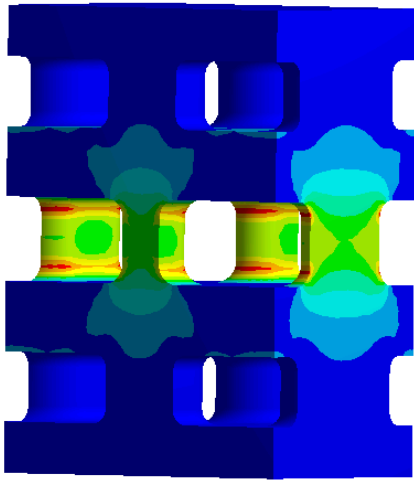
$$\alpha = e^{\alpha_0} e^{\alpha_1 \cdot [C]} e^{\frac{\alpha_2}{T}} (P)^{-n}$$

F est la probabilité de casse au temps t
 α est la durée de vie caractéristique
 β est la pente Weibull.

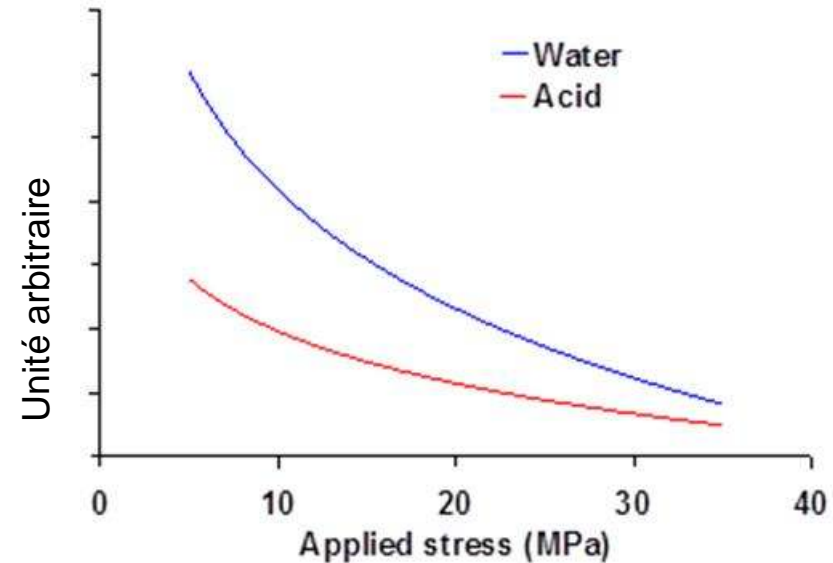
$\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$: paramètres du modèle

- Les analyses fractographiques confirment une fissuration en mode I
 → Contrainte Principale I
- Une approche locale a été considérée : elle permet de relier la pression (effort globale) à la contrainte locale à la paroi (contrainte principale en tension)

Modèle de durée de vie



Simulation 3D des contraintes sous pression



- Les essais en laboratoire et la simulation 3D nous permettent de construire un modèle de durée de vie. Le modèle est capable de prédire le nombre de casse et un niveau de fiabilité au cours du temps.
- C'est un outil indispensable pour définir la stratégie de maintenance en incluant les pompes, les tubes, les joints etc...

Conclusions

- AFR™ un outil modulaire depuis la synthèse chimique en laboratoire R&D jusqu'à la production industrielle.
- La fiabilité de notre produit s'appuie sur des tests permettant d'identifier les mécanismes d'altération de notre verre et mesurer les vitesses.
- La combinaison de corrosion et pression (fatigue) requière une méthodologie et des tests spécifiques pour garantir une fiabilité sur plusieurs années.
- L'élaboration d'un modèle de durée de vie est un gage de confiance à la fois pour Corning et pour nos clients.

MERCI POUR VOTRE ATTENTION