

Mots clés :

- Hydrogène
- Corrosion
- Capteurs de pression
- Membranes
- Cellule de mesure
- Pression statique
- Perméation d'hydrogène
- Matériaux

L'hydrogène

Bien que l'hydrogène ne soit pas agressif ou corrosif, il peut causer de graves problèmes pour les capteurs de pression si l'application n'est pas correctement examinée. Il peut être très difficile de prévoir si les capteurs auront des problèmes :

Dans deux usines utilisant le même procédé (ou considéré par l'utilisateur comme identique ou très similaire), les capteurs peuvent rencontrer un problème dans l'une et pas dans l'autre.

La raison tient à une petite différence dans les conditions du procédé, ou dans la combinaison des métaux utilisés dans la tuyauterie, ou dans la géométrie de la tuyauterie, qui peut entraîner ou non une perméation d'hydrogène à travers les membranes de la cellule de mesure.

Lorsque ce phénomène se produit, les capteurs présentent un comportement étrange en matière de pression statique, et des dérives du zéro très élevées et imprévisibles.



Questionnements

- Pourquoi l'hydrogène peut pénétrer à travers les membranes des capteurs ?
- Quelles contre-mesures peuvent être prises sur le capteur lui-même ?
- Quels sont les matériaux à privilégier pour la tuyauterie ?



La perméation de l'hydrogène

L'hydrogène est le plus petit élément atomique.

Il peut donc pénétrer les fines membranes métalliques des capteurs de pression.

L'eau, les acides, les bases et les nombreux composés organiques contiennent de l'hydrogène.

Action sur la membrane

L'hydrogène se trouve normalement dans son état moléculaire H_2 (également appelé diatomique), composé de deux atomes d'hydrogène. Les molécules d' H_2 sont suffisamment grosses pour ne pas pénétrer dans les membranes des capteurs de pression. Cependant, si la molécule H_2 se divise en ions hydrogène H^+ , elle peut pénétrer dans la membrane, car les ions H^+ sont plus petits que l'espace entre les molécules du métal de la membrane.

Exemples de génération d'ions H^+ dans le fluide du procédé :

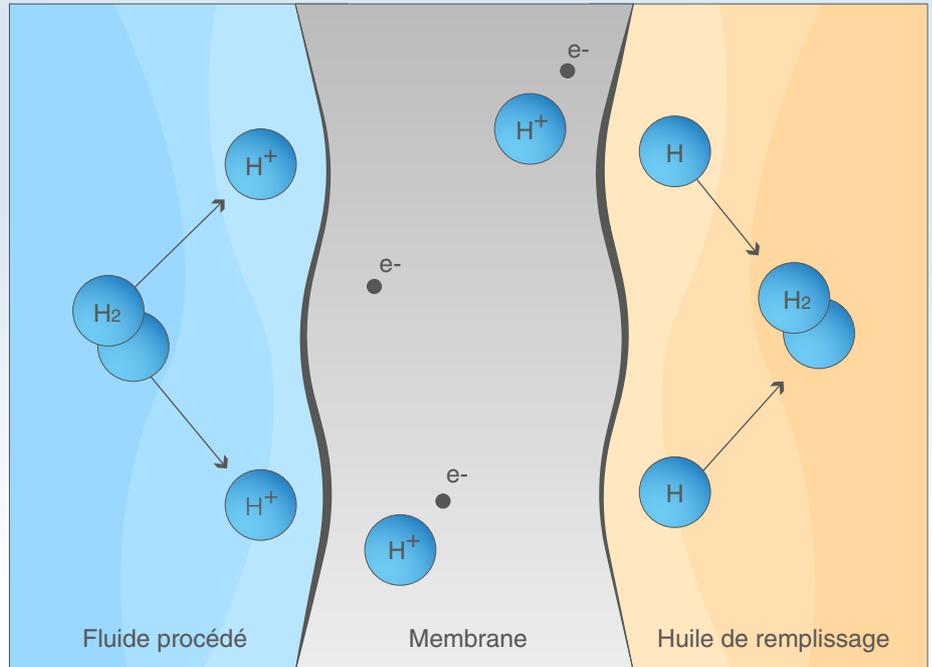
- $H_2 \rightarrow H^+ + H^+$
- $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
- $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$

Combinaison d'ions et d'électrons H^+ dans la membrane :

- $H^+ + e^- \rightarrow H$

Combinaison d'atomes H dans l'huile de remplissage de la cellule de mesure :

- $H + H \rightarrow H_2$



Mécanisme interstitiel

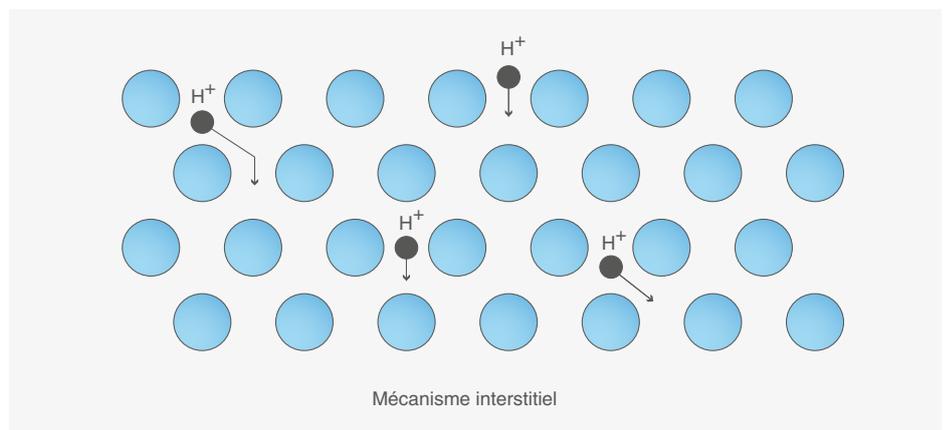
Après avoir traversé les membranes, les ions H^+ se combineront à nouveau en molécules de H_2 .

Comme le milieu interne de la cellule du capteur est électriquement neutre et très stable, les molécules de H_2 ne se diviseront pas à nouveau en ions H^+ , le H_2 sera définitivement piégé à l'intérieur de la cellule du capteur, et des bulles d'hydrogène apparaîtront.

C'est un phénomène bien connu que les atomes ou les molécules se déplacent d'un milieu à forte concentration (fluide du procédé) vers un milieu à faible concentration (fluide de remplissage de la cellule).

En général, les ions H^+ pénètrent les membranes métalliques par un mécanisme interstitiel.

Le mécanisme interstitiel signifie que les ions H^+ passent d'un site interstitiel (espace libre entre les atomes) du matériau de la membrane au site interstitiel le plus proche sans déplacer de façon permanente aucun atome du matériau de la membrane.



Les molécules de H₂ peuvent se dissocier de manière aléatoire en ions H⁺ de plusieurs façons comme expliqué ci-après.



Hydrogène Pur

Les applications dans lesquelles de l'hydrogène pur est utilisé, ou dans lesquelles le processus contient du gaz H₂, sont souvent soupçonnées par les utilisateurs d'entraîner une perméation de l'hydrogène. Cependant, si le H₂ n'est pas divisé en ions H⁺, il n'y a pas de perméation. Des tests effectués sur des capteurs de pression avec du gaz H₂ pur dans des conditions stables de pression de 100 bars et de température ambiante pendant un an n'ont montré aucun effet sur les performances du capteur. Cependant, à haute température ou en cas de changements importants de la pression de fonctionnement, les molécules d'hydrogène entrent en collision entre elles et avec le matériau environnant, les liaisons atomiques de l'H₂ sont rompues, ce qui entraîne la génération d'ions H⁺.

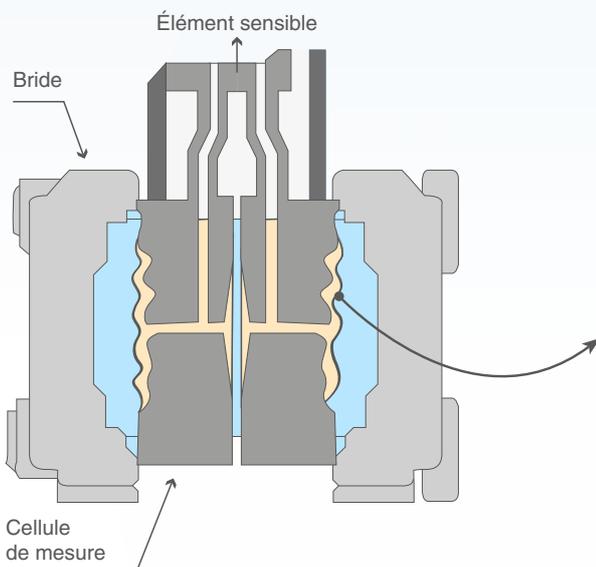
Vapeur à haute température

La vapeur à haute température peut provoquer la corrosion des métaux et générer des ions H⁺.

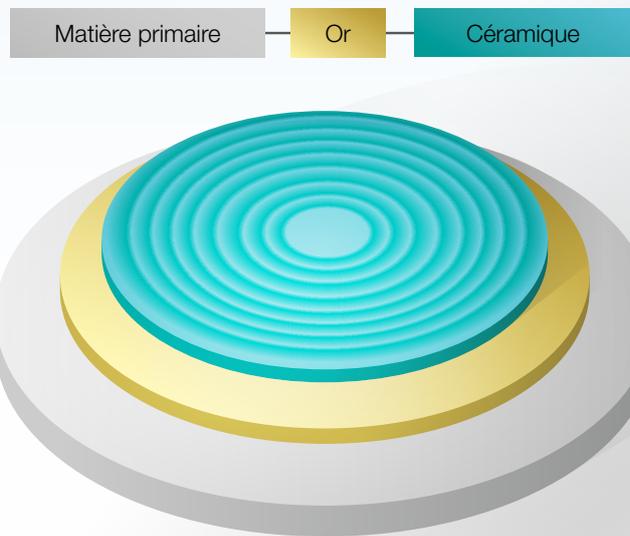
Réactions galvaniques

C'est la cause la plus courante de la dissociation de H₂. Des procédés tels que l'eau de mer, un électrolyte faible, des prises d'impulsion en acier au carbone ou zinguée peuvent provoquer de la corrosion et générer des ions H⁺. Il faut veiller à ne pas placer certains métaux différents à proximité, et notamment à proximité des capteurs de pression. Par exemple, les pièces en cadmium ou plaquées de cadmium placées près d'alliages à haute teneur en nickel, tels que le Hastelloy ou l'inox, en présence d'un électrolyte tel que l'eau, peut créer un générateur de tension électrochimique Ni-Cad.

Une électrolyse se produit, générant des ions H⁺. L'utilisation de brides procédées en acier au carbone sur les capteurs de pression n'est pas recommandée, car elle contribue à créer des réactions galvaniques dans la chambre de mesure du capteur (entre la bride procédée et la membrane).



Membrane à double revêtement

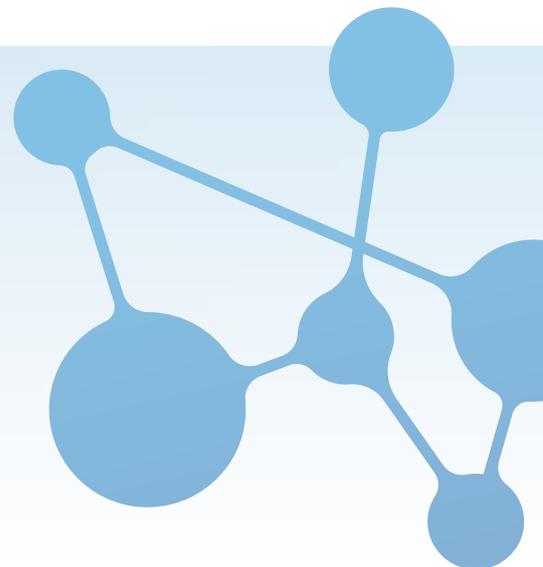


Sélection du matériau de la membrane

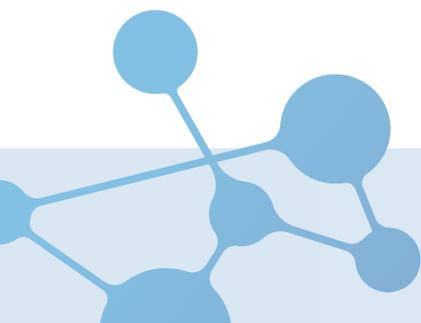
Dans les applications où des ions H⁺ sont présents, il faut veiller à sélectionner des matériaux de membrane qui ne sont pas sensibles à la perméation.

Par ordre d'importance décroissante, ce sont l'acier carbone, l'Hastelloy, l'inox, le platine, l'argent et l'or. En résumé, il faut éviter les métaux qui contiennent beaucoup de nickel, comme l'Hastelloy C et le Monel, et interdire le Tantale.

Les membranes en inox plaqué or, offrent la meilleure protection. Le matériau de tuyauterie utilisé doit également influencer sur le choix de la membrane. Les températures élevées augmentent également le taux de perméation.



Inox 316 ou 316L	L'acier inoxydable 316 a une teneur en nickel d'environ 10 à 14 %. Cette teneur en Ni, associée au chrome, permet une bonne résistance à la corrosion. L'acier inoxydable 316 se comporte bien contre la perméation de l'hydrogène, et est environ 10 fois meilleur que l'Hastelloy C.
Hastelloy C	L'Hastelloy C a une teneur en nickel d'environ 55 %. Cette teneur en Ni, associée au chrome et au molybdène, permet une très bonne résistance à la corrosion, notamment aux conditions oxydantes. L'Hastelloy C permet la perméation de l'hydrogène à un taux environ 10 fois supérieur à celui du 316SST, et doit être utilisé avec précaution comme matériau de membrane.
Hastelloy C passivé	Dans le passé, Fuji Electric fournissait en standard des membranes en Hast C passives. De sérieux problèmes de perméation d'hydrogène ont été rencontrés, et Fuji Electric a changé le matériau standard pour de l'inox 316L. Bien que la passivation améliore légèrement la protection contre la perméation, le HastC passivé ne doit pas être utilisé s'il existe une crainte de perméation d'hydrogène.
Monel	Le Monel a une teneur en nickel d'environ 67 %. Il présente une bonne résistance, à température ambiante, à la plupart des acides non-oxydants et phosphoriques, aux sels non-oxydants et aux alcalis. Le Monel permet la perméation de l'hydrogène et ne doit pas être utilisé dans des applications à forte concentration d'hydrogène ou lorsque le procédé est de l'hydrogène gazeux.
Tantale	Le tantale peut subir une grave fragilisation par l'hydrogène si le procédé contient de l'hydrogène libre à n'importe quelle température. Le matériau de la membrane devient fragile, cassant, ce qui entraîne une défaillance rapide du capteur.
Monel plaqué or	Il assure une protection contre la perméation de l'hydrogène tout en offrant la résistance à la corrosion du Monel. Il est recommandé pour les applications d'acide fluorhydrique.
Inox 316L plaqué or	Cela permet d'assurer une bonne protection contre la perméation de l'hydrogène tout en offrant également une bonne résistance à la corrosion. Il est suffisant pour la plupart des applications où il y a un risque de perméation d'hydrogène. Il est disponible auprès de Fuji Electric avec une couche d'or de 5 µm.



Les conditions générant des ions H⁺

Conception Hydro Seal :

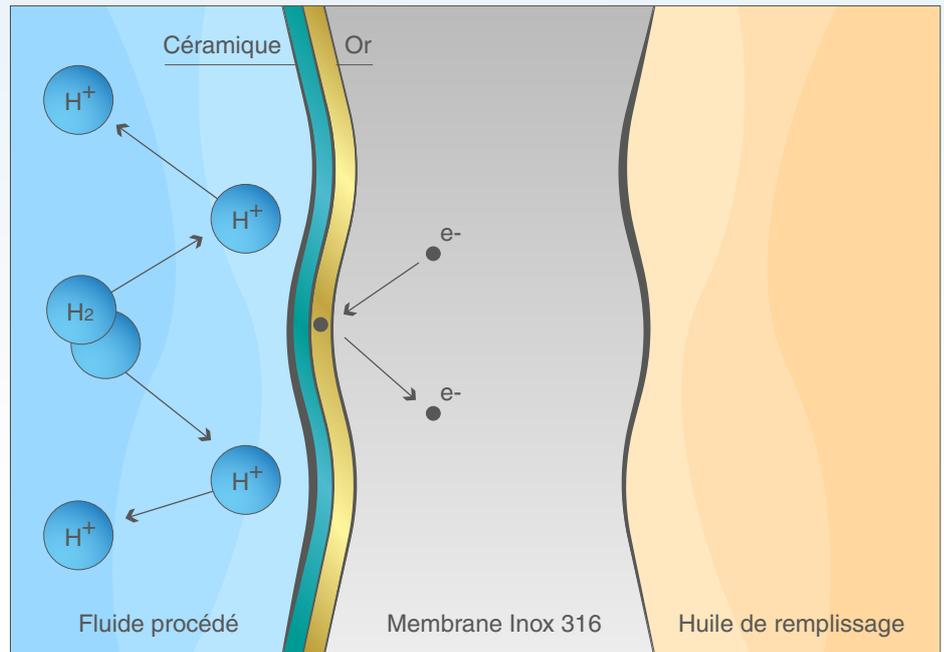
- Il s'agit d'une conception unique développée par Fuji Electric.
- Il offre une excellente protection contre la perméation de l'hydrogène.
- Il est recommandé pour les applications où la perméation de l'hydrogène est la plus grave.

Action sur la membrane

Une couche d'or de 3 µm est appliquée sur le diaphragme en acier inoxydable 316L, et une seconde couche de céramique est appliquée sur l'or. La couche de céramique assure une isolation électrique entre le fluide de traitement et le diaphragme, ce qui empêche les ions H⁺ de se combiner avec les électrons de la membrane. Cette isolation minimise la diffusion des atomes d'hydrogène à travers le diaphragme. Les figures suivantes montrent la comparaison des performances de cette conception par rapport à l'Hastelloy C, l'inox 316L et à l'inox 316L plaqué or.

Avantages

Minimise la génération d'ions H⁺ et d'électrons due à la réaction galvanique. Empêche les ions H⁺ de se combiner avec les électrons minimise la diffusion des atomes d'hydrogène à travers la membrane.



Comparaison de la perméabilité à l'hydrogène à travers différents matériaux de membrane :

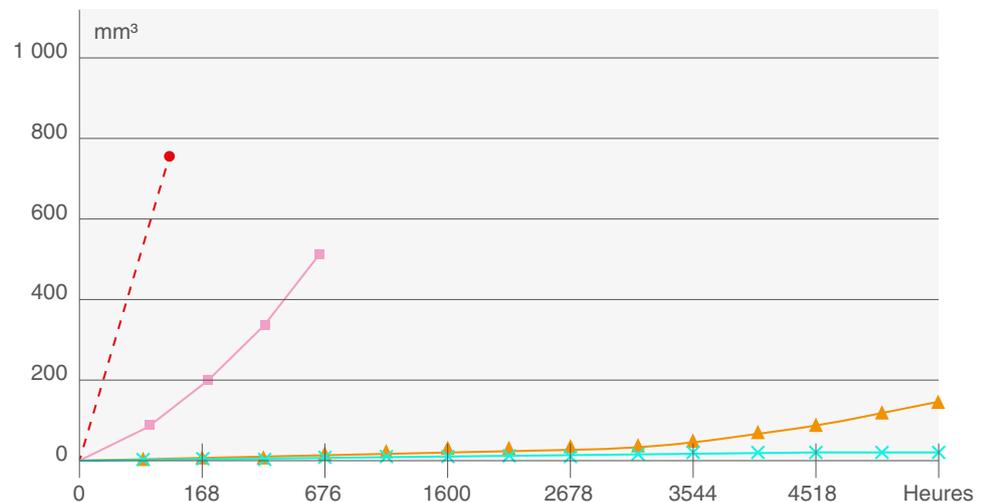
Matériaux testés:

- ● Hastelloy C
- ■ Acier inoxydable 316L
- ▲ Acier inoxydable 316L plaqué or
- ✕ Fuji Electric Hydro Seal plaquage or + céramique

Conditions de test :

Milieu : Solution aqueuse avec Hydrogène
Température : 80 °C
Pression : 100 bar

L'axe vertical indique le volume d'hydrogène passant à travers la membrane (mm³)



Agencement de la tuyauterie

La géométrie de la tuyauterie peut entraîner, ou non, la présence de H⁺ à proximité des membranes du capteur. L'H⁺ et le H₂ sont très légers, ils s'accumulent donc dans les parties supérieures de la tuyauterie. En cas de perméation d'hydrogène, il est conseillé d'installer les capteurs dans une partie inférieure de la tuyauterie, ou dans une position inférieure aux prises d'impulsion. Cela évitera que l'hydrogène ne s'accumule dans les chambres de mesure des capteurs.

Matériaux de la tuyauterie

Le type de tuyauterie peut influencer sur le taux de perméation de l'hydrogène et sur le choix du matériau de la membrane. Des matériaux similaires empêcheront dans la plupart des cas les réactions galvaniques, évitant ainsi la perméation de l'hydrogène.

Par exemple, le choix de l'acier inoxydable pour la tuyauterie, les brides procédés et les membranes du capteur est une configuration favorable pour éviter la perméation de l'hydrogène. A l'inverse, les matériaux différents, tels que l'utilisation d'acier zingué, d'acier cadmié ou d'acier au carbone pour les tuyauteries ou les brides proches du capteur peut générer des ions H⁺.

Dans de tels cas, il peut être nécessaire de choisir des membranes plaquées ou l'Hydro Seal. En général, la tendance à la corrosion et à la génération d'ions H⁺ est régie par l'ampleur de la différence de potentiel développée entre des matériaux différents jouant le rôle d'anode et de cathode dans une solution aqueuse.

Les métaux présentant les potentiels les plus élevés se trouvent à l'extrémité anodique de la série galvanique et les métaux présentant les potentiels les plus faibles se trouvent à l'extrémité cathodique. Cependant, le potentiel généré peut changer en fonction des différentes conditions du processus. En général, plus les métaux sont éloignés les uns des autres sur la série galvanique, plus ils sont susceptibles de se corroder et de générer des ions H⁺ lorsqu'ils sont placés à proximité les uns des autres dans une solution aqueuse.

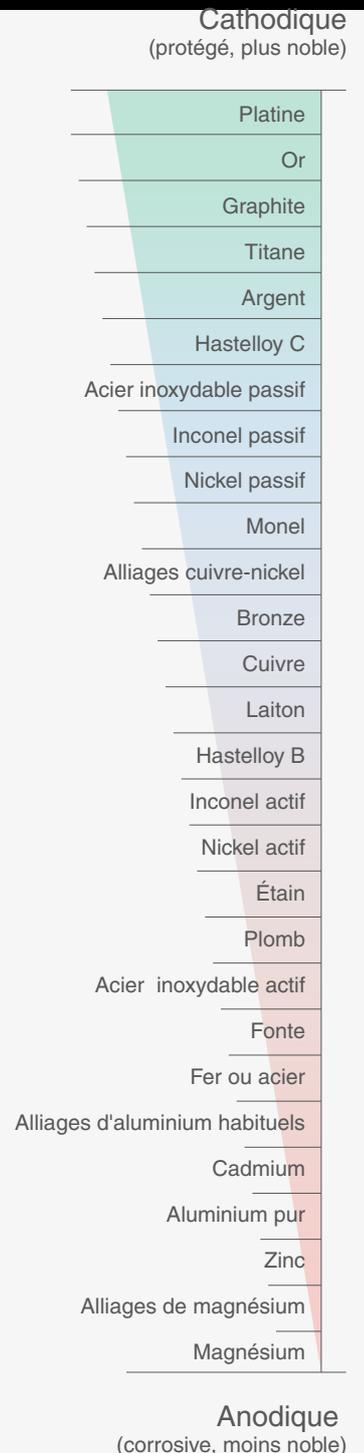
Reportez-vous à la liste de la « série galvanique des métaux » ci-contre pour information.

Politique de Fuji Electric

Pour les raisons expliquées précédemment, Fuji Electric a décidé il y a quelques années de la politique suivante :

1. Ne plus proposer de brides procédé en acier au carbone sur les capteurs de pression.
2. Choisir des membranes en Inox 316L au lieu de l'Hast C-.
3. Développer une protection Hydro Seal optionnelle pour les membranes.

Note : cette fiche technique a été réalisée à titre de référence uniquement. Les conditions de traitement et la configuration de l'installation étant uniques, le choix du matériau est de la responsabilité de l'utilisateur.



Comment vérifier s'il y a du gaz H₂ dans la cellule du capteur ?

En changeant la position du capteur :

1. Placez le capteur sur une surface plane et stable, puis en ajustant le zéro, réglez le signal de sortie à une valeur comprise entre 4 et 20mA, par exemple 12mA.

2. Déplacer le capteur dans toutes les positions, puis le placer dans la même position que l'étape 1.

Le signal de sortie doit être le même que celui enregistré à l'étape 1.

Répéter ce test plusieurs fois. Si le signal de sortie change de manière significative, cela signifie qu'il y a du H₂ à l'intérieur de la cellule.



En appliquant une pression statique sur le capteur DP :

Appliquer une pression statique dans les limites des spécifications du capteur. Si la dérive du zéro est très en dehors des spécifications, cela signifie très probablement qu'il y a du H₂ à l'intérieur de la cellule. La dérive du zéro est encore plus importante si une pression statique négative est appliquée (en dessous de la pression atmosphérique).

Par l'examen de la membrane de la cellule :

1. S'il y a beaucoup de H₂ à l'intérieur de la cellule, les membranes sont très gonflées, et cela se remarque au premier coup d'œil.

2. S'il n'y a que peu de gaz, placez la cellule de sorte que la membrane soit vers le haut. Puis tapoter la membrane avec votre doigt. Si le bruit est atténué/bruit sourd, la cellule doit être OK, car cela signifie qu'il y a de l'huile derrière la membrane. Si le bruit est sourd, comme lorsque vous tapoter du papier ou une fine feuille de métal, cela signifie qu'il y a du H₂ derrière la membrane. Si vous avez un doute, comparez avec une cellule neuve.



FUJI ELECTRIC FRANCE S.A.S.

46, rue Georges Besse - ZI du Brézet - 63 039 Clermont-Ferrand Cedex 2 - France

Tél. France : 04 73 98 26 98 - Fax. 04 73 98 26 99

Tél. International : +33 4 73 98 26 98 - Fax. +33 4 73 98 26 99

Email : sales.dpt@fujielectric.fr - Web : www.fujielectric.fr

Fuji Electric ne saurait être tenu pour responsable des éventuelles erreurs présentes dans nos catalogues, nos brochures ou tout autre support imprimé. Fuji Electric se réserve le droit de modifier ses produits sans préavis. Cela s'applique également aux produits commandés, sous réserve que les modifications n'altèrent pas les caractéristiques techniques de manière excessive. Les marques et les noms déposés évoqués dans le présent document sont la propriété de leurs dépositaires respectifs. Tous droits réservés.