the 20 000 552

N° d'ordre : 2637



LABORATOIRE DE MÉTALLURGIE PHYSIQUE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX UMR CNRS 8517

THESE

Présentée à l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement UFR de Physique

pour obtenir le titre de

DOCTEUR Discipline : Sciences des Matériaux

par

SS SS ANINIA

50376

Nathalie DOUKHAN - GIULIANA Ingénieur de l'Ecole Universitaire D'Ingénieurs de Lille

ETUDE EXPERIMENTALE ET ANALYSE THERMOCHIMIQUE DE LA DEGRADATION D'ALLIAGES POUR SURCHAUFFEURS D'INCINERATEURS D'ORDURES MENAGERES

Soutenance publique à l'USTL le 26 novembre 1999 devant la Commission d'Examen :

J. FOCT	Professeur à l'USTL	Président
G. BERANGER	Professeur à l'Université de Compiègne	Rapporteur
J. HERTZ	Professeur Emérite à l'Université de Nancy I	Rapporteur
P. PERROT	Professeur à l'USTL	Membre
J.C. VAN DUYSEN	Ingénieur EDF et PAST à l'USTL	Membre
L. LELAIT	Ingénieur EDF	Membre
G. PIEROTTI	Ingénieur T.I.R.U.	Membre
G. REUMONT	Maître de conférences à l'USTL	Directeur de thèse



1

Sommaire général

L	Introduction	3
II	L'incinération des déchets	9
-	II.1 Les ordures ménagères	11
	II.2 L'Usine d'Incinération des Ordures Ménagères étudiée	13
	II.3 Les différents mécanismes de dégradation	20
	II.4 Influence des éléments d'alliage sur la résistance à la dégradation	29
	II.5 Les particularités de la chambre de combustion	31
	II.6 Les particularités des surchauffeurs	32
II	I Techniques expérimentales et matériaux	41
	III.1 Les techniques d'analyse	43
	III.2 Les essais	48
	III.3Les matériaux étudiés	52
	III.4La synthèse d'alliage	60
IV	Résultats des essais	61
	IV.1 Expertises : essais menés in-situ	63
	IV.2 Essais de laboratoire	96
	IV.3 Conclusion	110
V	Contribution à l'interprétation thermochimique des	113
	phénomènes de dégradation en UIOM	
	V.1 Présentation du logiciel <i>Thermo_Calc</i>	115
	V.2 Alliages industriels base nickel	117
	V.3 Mécanismes induits par la présence de chlore	128
	V.4 Rôle du soufre	132
	V.5 Modélisation thermochimique des phénomènes de dégradation	137
V	Conclusion	141
Do	cuments cités en référence	149

Molière fit répéter 7 fois à Géronte dans "Les Fourberies de Scapin" sa célèbre plainte : "Mais que diable allait-il faire dans cette galère ?". Quel thésard ne l'a-t-il pas reprise, durant ses années de thèse, au cours de la rédaction de son manuscrit, lors de la préparation de sa soutenance ... ou après, à la recherche d'un emploi ?

A défaut de galère, ces 3 années furent pour moi une initiation, que je pourrais décrire comme une traversée sur un étrange navire, tantôt frêle barque, tantôt grand voilier. J'ai parcouru des flots qui furent parfois des mers calmes et parfois des océans houleux, frôlé des récifs et contourné des bancs de sable, abordé des îles inconnues et magnifiques avant d'atteindre non ma destination initialement prévue, mais un port où j'ai quitté le navire pour raconter mon voyage aux 8 personnes qui m'attendaient.

Nombreux furent les passagers, chacun ayant son statut et sa cabine, parfois pour toute la traversée, parfois pour de brèves visites. Ce sont eux en particulier que je tiens à remercier ici. J'espère sincèrement n'oublier personne : si je commets des omissions, je prie ceux qui méritent ma reconnaissance de m'excuser.

Au cours de ces remerciements, je suivrai plus souvent la géographie ou la thématique que l'ordonnancement du calendrier.

Au commencement fut la détermination du sujet de ma thèse (et donc de mes "sponsors"). Au centre de recherche des Renardières d'EDF, Jean-Claude Van Duysen me proposa un thème de recherche qui correspondait à mes désirs, à savoir trouver une solution pratique à un problème industriel dans un domaine porteur. Guy Pierotti, de la société TIRU, cherchait à protéger un acier de la corrosion par un revêtement métallique et réussit à conjuguer au mieux mes demandes de renseignements et de tests sur site avec tous les types de contraintes que cela engendrait pour l'exploitant.

Puis il y eut le suivi aux Renardières, où Laurent Lelait a encadré le sujet incinération : en particulier 2 thèses, celle d'Olivier Dupond et la mienne. Olivier Dupond, ayant commencé 8 mois avant moi, eut le privilège d' "essuyer les plâtres" pour que nos essais de laboratoire soient réalisables sur le site ; il m'a permis de partager son acquis. Joël Bouché s'occupa de la préparation et de la surveillance bi-quotidienne de mes essais. Daniel Vuillermoz m'a fait bénéficier de son expérience sur la synthèse d'alliages et l'analyse chimique. Stéphanie Jumel fut d'une remarquable efficacité dans les transferts informatiques entre systèmes incompatibles, prévenante et de bonne humeur même devant un ordinateur grognon. Karine Blary, au cours de son stage, réalisa des essais de laboratoire complémentaires dont j'ai intégré une partie des résultats dans ma thèse. Elle a ensuite continué dans cette thématique au Laboratoire de Métallurgie Physique et de Génie des Matériaux (LMPGM) au sein de l'Université de Lille I.

Je fus chaleureusement accueillie au LMPGM par son directeur, le Professeur Jacques Foct, qui aplanit bien des difficultés inhérentes à ma situation, et fut toujours disponible pour résoudre au mieux mes problèmes. Il me fit de plus l'honneur d'être président du jury lors de ma soutenance. Guy Reumont a accepté de diriger ma thèse, et m'a soutenue lorsque j'ai suggéré que la thermodynamique pourrait expliquer des résultats pour le moins inattendus ; la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'a beaucoup aidée. Il m'a aussi offert la possibilité de travailler confortablement, tant au niveau de mes horaires qu'en investissement bureautique. Pierre Perrot m'a donné de passionnantes leçons particulières de thermochimie ; j'admire son calme et sa relecture attentive de mon manuscrit.

Jean-Bernard Vogt m'a fait découvrir les plaisirs de l'enseignement en me proposant d'assurer durant ces 3 années, une partie des travaux pratiques de métallurgie sous sa direction; il me prêta toujours une oreille attentive et des conseils avisés lorsque j'étais déroutée par certaines facettes de ce travail.

Alejandro Legris, Réginaldo Souza de Figueiredo, José Léon Sosa et Charlotte Becquart m'ont permis d'apprivoiser logiciels et connexions internet, avec une patience remarquable. Annie Olivier fit preuve d'une grande ingéniosité pour débrouiller mes nombreux problèmes administratifs, et d'une écoute pertinente. Isabelle Samain et Delphine Leclerq m'ont prodigué une aide non négligeable au secrétariat. Nicole Moreels, bien que m'ayant fait vivre dans la terreur de sa serpillière, m'a assuré un bureau toujours impeccablement propre.

Le dernier jugement revint à Gérard Béranger, Professeur à l'Université de Compiègne et Jean Hertz, Professeur Emérite à l'Université de Nancy, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse. Je suis sensible à la pertinence de leurs remarques. C'est bien grâce à tous ceux dont la charge fut d'examiner mon travail, au mépris de l'injonction "Tu ne jugeras point", que je suis aujourd'hui diplômée.

Je me souviendrai de tous ceux qui m'ont soutenue, conseillée et aidée, par leur exemple, au travers de nos discussions ou de leurs gestes envers moi, en particulier les thésards et stagiaires qui ont croisé ma route, et parmi eux, principalement mes compagnons de bureau. Je ne pourrais omettre Christian Eckhaut qui m'a appris à regarder autrement, et que j'ai connu grâce à Paul Desprez.

Je se saurais oublier ceux de mes professeurs qui m'ont incitée à poursuivre mes études, et qui m'ont appris la rigueur et la méthode de travail qu'offre à tous ceux qui désirent l'apprendre *(mais ils sont malheureusement rares à se rendre compte de cette chance)*, l'école de Jules Ferry. Bien que n'ayant pas le statut de professeur, Nadine Bojko fut de celles qui m'encouragèrent, par son étonnante capacité à remonter le moral d'un étudiant suite à l'annonce de son échec à un examen.

Je suis également reconnaissante à ceux que je n'approcherai sans doute jamais et qui ne me connaissent pas, mais qui m'ont permis de partager quelque temps leurs mondes réels ou imaginaires, au cours de mes déplacements professionnels. Je pense en particulier à des écrivains qui m'ont appris des pans entiers de l'Histoire de la France comme Jeanne Bourrin, Robert Merle ou Marion Zimmer Bradley que j'ai connue à travers son décryptage de la mythologie avant d'être entraînée dans monde ténébran, ce qui m'a fait découvrir d'autres mondes, ceux de Mercedes Lackey, Anne McCaffrey, David Eddings, Tanith Lee, Katherine Kurtz, Margaret Weis et Tracy Hickmann. Fred et Joffrey Hoyle ainsi que Carl Sagan ont su avec bonheur mêler fiction et sciences exactes . Moins romancés mais tout aussi agréables à lire furent quelques ouvrages de Richard Feynmann, de Pierre-Gilles de Gennes et de Paul Watzlawick.

Par fierté, j'ai souvent refusé l'aide pourtant précieuse et éclairée de mes parents, à qui j'adresse aujourd'hui enfin ma gratitude pour avoir supporté stoïquement mes refus parfois bourrus.

J'ai maintenant une preuve supplémentaire que j'ai bien épousé l'homme de ma vie, car il a patiemment supporté mes changements d'humeur, mes horaires excentriques, mes réveils intempestifs lorsque surgissait une idée. Il m'a toujours soutenue et a surtout toléré que je file le parfait amour avec un traitement de texte plus de 9 heures par jour durant nos dernières "vacances" d'été ...

C'est pourquoi je dédie ce manuscrit à ceux qui sont partis, réellement ou symboliquement : Alain et Cléopâtre, et à ceux qui sont toujours restés, et qui se reconnaîtront sans peine.

Chapitre I

Introduction

-

De l'origine à nos jours [1]

Autrefois

Au Moyen-Age, les rues des villes sont de véritables dépotoirs ; aux déchets solides se mêlent les eaux usées et les excréments humains et animaux. Les rues sont nettoyées de temps en temps, lorsque le Voyer l'ordonne. Pour les excréments humains, la solution préconisée fut la construction de fosses d'aisance, qui se développa à Paris au XVII^{ème} siècle. Puis, au XIX^{ème} siècle, se développa le tout-à-l'égout.

En ce qui concerne les résidus urbains, un pari historique majeur a consisté à séparer les effluents liquides des fractions solides : les ordures ménagères.

L'emballage faisait surtout partie de l'équipement des industriels, des artisans, des commerçants ou des ménages. Ainsi, l'amphore fut très utilisée dans l'Antiquité, et Diogène vécut dit-on dans une jarre. Les Gaulois inventèrent le tonneau en bois. Certains paniers d'osier étaient tressés si serré qu'ils pouvaient contenir des liquides.

Pour les déchets, vers la fin du XIX^{ème} siècle, le préfet Eugène Poubelle imposa aux Parisiens des boites métalliques normalisées, avec couvercle. Désormais, "l'ordure s'emballe... "

La récupération est une activité vieille comme le monde, très pratiquée par le passé. Cette activité deviendra une profession organisée et officiellement reconnue. Elle se présente comme un édifice pyramidal, avec à sa base les ramasseurs et à son sommet des groupes de négoce des produits préparés et conditionnés. En anglais, ces ramasseurs sont les " scavengers " (du verbe " to scavenge " : fouiller). En France, ce sont les chiffonniers, et à Paris les " biffins " : ils opèrent un " butinage ", ici et là, ou un " écrémage " des ordures ménagères. Ils collectent des chiffons, très recherchés pour l'industrie papetière, mais aussi des déchets métalliques, des os ... qui alimentent des filières de transformations, artisanales ou industrielles.

A titre d'exemple, les boîtes en fer-blanc (c'est à dire en acier étamé) dont l'usage s'est fortement développé avec l'appertisation des conserves, faisait l'objet d'une récupération quasi intégrale. Les boîtes à sardines étaient d'abord brûlées, pour éliminer l'huile rancie et son odeur désagréable. Les "désoudeurs ", munis de petites cisailles, découpaient les soudures riches en étain. Le reste, mis à plat et remis en forme, servait notamment à fabriquer des joujoux à un sou, ou bien faisait l'objet d'un désétamage.

A Paris, vers 1900, le chiffonnage représente une activité à la fois relativement informelle mais assez organisée. D'autres récupérations sont opérées par les ouvriers du service municipal, à l'usine d'incinération (c'est le " ringardage ") ou de compostage et sur les sites de décharge.

En ce qui concerne la mise en œuvre d'un tri systématique en aval, le cas de l'usine de Nice est intéressant. Construite en 1923 par la Société industrielle des Gadoues, elle est destinée à traiter les 50 000 tonnes produites annuellement par la ville. L'installation comporte une fosse-silo de déversement à partir de laquelle les ordures sont reprises par benne presseuse. Elles sont soumises à un premier criblage pour récupération de " poudreau ". Les refus du tambour cribleur tombent sur de larges bandes transporteuses ; de part et d'autre, des ouvrières prélèvent chacune au passage une catégorie déterminée d'objets : papiers, cartons, chiffons, os, pain et autres reliefs de nourriture, ferrailles étamées, ferrailles diverses ... S'y ajoutent une porcherie et des poulaillers. Ce qui ne peut être trié, valorisé ou vendu est dirigé vers une batterie d'incinérateurs avec récupération de vapeur, pour partie transformée en électricité, qui fournit l'ensemble de l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine. Cependant, l'exploitation s'avèrera déficitaire, et l'ensemble sera converti en 1930 en une usine d'incinération totale.

Passé récent et futurs possibles

La poubelle des Français a grossi de 64% en 30 ans. En 1995, la production d'ordures ménagères au sens strict était d'un peu moins de 1 kg par habitant et par jour, avec une progression annuelle d'environ 2%. Cette progression peut être imputée à l'augmentation du niveau de vie général, aux habitudes de consommation (de plus en plus d'emballages et de produits prêts à l'emploi) mais aussi peut-être au "gaspillage" (jeter des vêtements réutilisables ou des objets réparables).

Cette augmentation est largement imputable aux emballages, dont le volume a augmenté de 233% pour représenter en 1990 environ un tiers de l'ensemble des ordures ménagères. Notamment, la part des emballages plastiques dans les ordures ménagères serait passée d'environ 1% en 1960 à 10% en 1990. Lors de la présentation à la collecte, l'accroissement des volumes est compensé par une diminution de la densité.

La loi du 13 juillet 1992 a engagé la France dans une nouvelle ère de gestion des déchets. L'objectif est de passer de 4% de recyclage à 15 ou 20%, de 50% de mise en décharge d'ordures brutes à 0%, et enfin de réserver les décharges aux seuls déchets ultimes, le tout en dix ans. Cela constituait un formidable engagement pour le futur, mais aussi une véritable révolution.

Conséquences techniques et financières [2]

A mi parcours, les voies de la contestation s'élèvent, rarement contre les objectifs, plus souvent contre le délai et la lourdeur du financement.

L'évolution de la gestion des ordures se fait dans le sens souhaité par la loi de 1992 avec un détournement des quantités mises en décharges vers d'autres modes de traitement.

Evolution des installations de traitement

De nombreuses décharges ferment, et peu sont créées, en raison de modifications radicales dues au décret signé en septembre 1997 : le centre de stockage de l'avenir devra répondre à des normes très strictes d'implantation, d'exploitation et de suivi. La conséquence directe et immédiate sera une augmentation des coûts d'investissement et de fonctionnement. En incluant les garanties financières et la taxe sur la mise en décharge, le coût de revient d'un centre de stockage aux normes devrait se situer autour de 300 à 350 francs français (FF) la tonne.

L'augmentation du tonnage incinéré se fait exclusivement au profit des incinérateurs avec récupération d'énergie. Pour les installations nouvelles, les seuils de rejets se durcissent (projet de directive européenne, anticipée par la circulaire du ministère de l'Environnement du 24 février 1997). Dans ce cadre, les normes de rejet sont alignées sur celles des incinérateurs de déchets industriels spéciaux : les dioxines et les furannes sont de nouveaux polluants à traiter. Ceci a pour conséquence directe et immédiate une augmentation du coût de traitement de l'ordre de 65 FF par tonne d'ordures ménagères incinérées.

Amélioration des conditions de sécurité

Les évolutions techniques concernent aussi l'amélioration des conditions de sécurité et de travail des éboueurs. En 1997, "l'indemnité des personnels communaux au titre des travaux présentant des risques d'accidents corporels pour l'enlèvement d'ordures" est identique à celle

que perçoivent les personnes manipulant des explosifs ou utilisant des appareils à radioisotopes. Le développement de véhicules compartimentés pour la collecte sélective, introduisant des mouvements supplémentaires autour de la benne, augmente le risque d'accidents et de nouvelles normes améliorent la sécurité des éboueurs.

Les ordures ménagères ne sont pas toujours aussi inoffensives qu'on l'imagine. Les poubelles des ménages contiennent aussi de véritables déchets dangereux : des résidus de produits phytosanitaires, de bricolages, des peintures et des colorants, des médicaments et des solvants de tout genre, des produits de nettoyage. Autant de produits, qui en raison de leurs propriétés chimiques, appartiennent à la catégorie des déchets industriels spéciaux, qui doivent être éliminés dans des centres de traitements spéciaux. D'où leur nom de déchets ménagers spéciaux [3].

La circulaire ministérielle du 18 mai 1977 relative au service d'élimination des déchets ménagers soulignait déjà qu' " en raison de leur inflammabilité, de leur toxicité, de leur caractère explosif, ils ne peuvent pas être éliminés par les mêmes voies que les ordures ménagères sans créer de risques pour les personnes et l'environnement ". Mais il faut bien reconnaître que pendant de longues années, la distinction entre ordures ménagères et déchets ménagers spéciaux n'a jamais été faite. Avec le développement de l'élimination-valorisation (incinération, compostage, recyclage) des ordures ménagères, les nuisances des déchets ménagers spéciaux prend une toute autre dimension.

La collecte sélective des déchets ménagers spéciaux a été tentée par certaines villes. En dépit des insistants moyens de communication déployés, peu de particuliers participent à la collecte, et ceci plutôt en apport de déstockage ponctuel (10 à 20 kg par visiteurs) qu'en utilisation régulière. De plus, ce système apparaît extrêmement onéreux pour les collectivités locales. Bien que le coût de traitement soit particulièrement élevé (entre 8 et 20 000 FF par tonne), la collecte reste de loin le poste le plus cher. La contamination chronique des ordures ménagères par les déchets ménagers spéciaux (0,75% des ordures ménagères) risque fort de durer longtemps.

Dans les fours d'incinérateurs d'ordures ménagères, les déchets ménagers spéciaux peuvent être responsables de pics de pollution atmosphérique. Les bombes aérosols notamment peuvent être à l'origine d'incidents techniques. Ils entraînent aussi des difficultés récurrentes : les acides et autres produits chimiquement agressifs comme les métaux lourds des piles, des batteries ou des peintures, accélèrent la dégradation des fours.

Objectif de l'étude

L'évolution de la réglementation, du contenu de nos poubelles et la volonté d'augmenter les rendements énergétiques ont pour conséquence d'accroître les contraintes auxquelles sont soumis les incinérateurs. Les conséquences directes sont l'accélération des dégradations des échangeurs de chaleurs, qui conduisent parfois à des arrêts accidentels des installations. Le coût de ces indisponibilités est très élevé pour l'exploitant, car il comporte le coût de mise en décharge des ordures non incinérées, la perte de recette et le coût des réparations.

Ceci démontre l'importance des problèmes de corrosion en incinérateur d'ordures ménagères et l'urgence de trouver des solutions appropriées. L'objectif de ce travail de thèse est de rechercher un nouveau matériau destiné à protéger la partie des échangeurs de chaleur la plus sévèrement atteinte par les dégradations, appelée " zone des surchauffeurs ". Afin que le coût de revient ne soit pas trop élevé, cet alliage serait déposé sur les tubes, en tant que revêtement protecteur, et devrait assurer une durée de vie de l'intégralité du surchauffeur supérieure à celle actuellement obtenue.

Le chapitre intitulé " L'incinération des déchets " décrit tout d'abord la composition du combustible (les ordures ménagères) et présente ensuite le fonctionnement de l'usine d'incinération des ordures ménagères étudiée. Enfin, une analyse bibliographique du retour d'expérience permet d'exposer les différents mécanismes de dégradations rencontrés, l'influence de quelques éléments d'alliages et les différences majeures entre deux zones essentielles dans une Usine d'Incinération des Ordures Ménagères : la chambre de combustion et les surchauffeurs.

Le chapitre "Techniques expérimentales et matériaux décrit les différentes techniques d'analyses utilisées au cours de ce travail, ainsi que les conditions dans lesquelles les essais ont été menés. Dans cette partie sont aussi regroupés les renseignements de base concernant les alliages industriels ou expérimentaux étudiés (composition chimique, analyse métallographique, dimension et position en test).

Le chapitre "Résultat des essais " est consacré au dépouillement des expertises, dans le but de valider l'essai de laboratoire et de comparer les différents matériaux et techniques de revêtement.

Dans l'avant dernier chapitre "Contribution à l'interprétation thermochimique des phénomènes de dégradation en UIOM ", nous tenterons d'expliquer les résultats précédemment trouvés, en particulier l'inversion des cinétiques de dégradation en fonction de la température de l'essai de laboratoire et de confirmer le rôle du chlore et du soufre dans les phénomènes de corrosion à chaud de nos alliages.

Le dernier chapitre conclut ce travail en proposant à l'exploitant de continuer à protéger les surchauffeurs d'une dégradation trop rapide par la pose systématique de coquilles.

Compte tenu des contraintes compréhensibles de confidentialité touchant à l'impact de cette étude sur la dégradation des matériaux destinés aux surchauffeurs d'UIOM,

- les noms commerciaux et les normes UNS des alliages testés,
- les noms des fournisseurs et
- le nom de l'incinérateur ayant servi aux tests

ne seront pas mentionnés.

Le terme N.C. présent dans certains tableaux signifie : Non Communicable dans le cadre des contraintes de confidentialité. Chapitre II

L'incinération des déchets

II.1 Les ordures ménagères	11
II.1.1 Composition et quantité	11
II.1.2 Traitement	12
II.2 L'Usine d'Incinération des Ordures Ménagères étudiée	13
II.2.1 Fonctionnement	14
II.2.2 Problèmes rencontrés en UIOM	16
II.2.3 Physico-chimie de l'environnement	17
II.2.3.1 La température	17
II.2.3.2 La composition chimique des gaz	18
II.2.3.3 La composition chimique des dépôts	19
II.2.3.4 Synthèse	19
	-
11.5 Les differents mecanismes de degradation	20
II.3.1 Corrosion par les gaz et les dépôts	20
II.3.1.1 Corrosion par le chlore	20
II.3.1.2 Corrosion par les sols fondus	
H 22 C	23
II.3.2 Corrosion – erosion	
II.3.2.1 Corrosion-érosion due à la vitesse des particules solides contenues dans les or	
II.3.2.2 Consisten-erosion due a la vitesse des particules sondes contendes dans les ga	225
H.3.4 Bhastastica minus bienes de degradation intervenant en UIOM	20
II.3.4 Inustration micrographique	
II.3.4.1 Corrosion intergranulaire	
II 3 4 3 Corrosion intragranulaire	28
II.3.4.4 Corrosion-érosion par les particules solides contenues dans les gaz	
r	
II.4 Influence des éléments d'alliage sur la résistance à la dégradation	129
11.5 Les particularités de la chambre de combustion	
II.5.1 Loi de comportement	31
II.5.2 Proposition d'un revêtement métallique de composition nouvelle	32
II (I as particularités des annahar ffamme	22
11.6 Les particularités des surchautieurs	
II.6.1 Problématique très différente	32
II.6.2 Retour d'expérience international	33
II.6.3 Solutions apportées avec succès	37
II.6.3.1 Modification de la conception de la chaudière	37
II.6.3.2 Protection des échangeurs	
II.6.4 Solutions examinées dans le cadre de cette étude	

II.1 Les ordures ménagères

Le terme " ordures ménagère " au sens strict du terme (identifié dans la suite par les initiales OM) désigne tous les déchets de faible dimension résultant spécifiquement de la vie des ménages. Ces déchets sont stockés dans des récipients prévus à cet effet, les poubelles, présentées régulièrement au service de ramassage de chaque commune.

Mais l'activité des ménages dégage aussi des objets de dimensions plus importantes, les déchets encombrants. Ceux-ci font partie des déchets municipaux (tableau II.1-1) qui regroupent :

- Les ordures ménagères (OM),

- les déchets encombrants résultant spécifiquement de la vie des ménages,

- Les déchets résultant de l'activité des communes. Ces dernières assurent le nettoyage des rues, des espaces verts, des marchés, ainsi que l'évacuation des boues provenant des stations d'épuration.

- Les déchets d'origines commerciale ou artisanales collectés en même temps que les déchets des ménages.

Les déchets municipaux sont souvent traités de la même façon que les OM et sont donc désignés ici sous le terme générique d'ordures ménagères.

Tableau II.1-1: Estimation de la production annuelle de déchets municipaux (en millions de tonnes) [4]

déchets des communes espaces verts, marchés, nettoiement, assainissement		déchets des ména 24,5	déchets des artisans,	
	déchets	ORDURES MENAGERES (sens strict) 20		commerçants, établissements divers, collectés avec les
	encombrants	fraction collectée sélectivement	fraction collectée en mélange	ordures ménagères
22,5	4,5	1,5	18,5	5
		DECHETS MUNIC	IPAUX :52	

Estimations disponibles fin 1997 (France)

source : ADEME

II.1.1 Composition et quantité

La composition et la quantité des déchets ménagers évolue dans le temps, progressivement (nos ordures ne sont plus les mêmes qu'après guerre), ou périodiquement en fonction des saisons. Un autre facteur important est la provenance des déchets : les habitants des milieux urbain et rural ne remplissent pas de la même façon leurs poubelles.

En 1995, la quantité de déchets ménagers produite en France s'élève en moyenne à 352 kg par habitant et par an, qui peuvent se décomposer comme suit (tableau II.1-2) :

Tableau II.1-2: Estimation de la production annuelle de déchets ménager

	kg/habitant/an	dont kg d'emballages
zone urbaine (ville de plus de 50 000 habitants)	450	170
zone semi-urbaine (ville de 10 000 à 50 000 habitants)	379	142
zone rurale (ville de moins de 10 000 habitants)	287	107

papiers et cartons25%Image: Constraint of the cons

La figure II.1-1 explicite la composition moyenne de la poubelle en France en 1993.

Figure II.1-1: composition moyenne nationale des déchets ménager

source ADEME février 1998

II.1.2 Traitement

Le traitement actuel des déchets peut se décomposer en quatre grands secteurs : mise en décharge, incinération, engrais et recyclage.

La fermeture programmée des décharges de classe 2 (déchets urbains) en 2002 et la faible rentabilité du recyclage (actuellement financé à perte par les régions) conduisent à un accroissement de la fraction incinérée des déchets. Or actuellement près du quart des déchets incinérés le sont sans récupération d'énergie.

En quantité de déchets traités, l'incinération constitue à présent le premier mode de traitement (tableau II.1-3). L'incinération se fait majoritairement dans des installations de grande capacité (en moyenne 90 000 tonnes par an) avec récupération d'énergie. Les ordures ménagères utilisées pour l'incinération sont caractérisées par leur PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) exprimé en J/kg. Le PCI représente la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'un kg de déchets ; il permet de savoir si la combustion s'effectuera avec ou sans combustible d'appoint et si l'énergie dégagée sera importante. Pour les ordures ménagères, le PCI est de l'ordre de 3 à 8 MJ/kg, ce qui signifie qu'une fois le régime continu atteint, l'incinérateur dégage beaucoup d'énergie sans apport de combustible d'appoint.

Tableau II.1-3: quantités d'ordures ménagères traitées par mode de traitement en 1995 (en milliers de tonnes) [4]

mode de traitement principal	nombre d'installations	quantités reçues
mise en décharge *	384	9 592,7
incinération avec récupération d'énergie	85	7 652,4
incinération sans récupération d'énergie	188	2 699,6
compostage ou méthanisation	79	1 788,1
tri	26	384,6
fabrication de combustible solide	1	17,4
total	763	22 134,8
* décharges autorisées de plus de 3 000 tonnes par an		source ADEME

* décharges autorisées de plus de 3 000 tonnes par an France métropolitaine Cependant, les décharges représentent encore le plus grand nombre d'installations de traitement des déchets. En 1995, 22 millions de tonnes d'ordures ménagères ont été traitées en France dans les 763 installations inventoriées par l'ADEME. Les seuls modes de traitement qui s'accompagnent d'une valorisation (figure II.1-2) sont l'incinération avec récupération d'énergie, le compostage, la méthanisation, le tri-recyclage et la fabrication de composés dérivés.



Figure II.1-2: modes de traitement des déchets ménagers (source ADEME) [4]

II.2 L'Usine d'Incinération des Ordures Ménagères étudiée

Il n'existe pas d'unité type d'incinération des ordures ménagères. L'enquête réalisée en France par un groupe de travail de l'Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux en 1994 sur 71 usines de plus de 3 t/h avec récupération d'énergie (sur les 85 recensées) repose sur l'étude de 144 lignes d'incinération. Elle révèle une très grande disparité entre les installations, quant à leur âge ou leur taille : la plus petite usine (Saint-Quentin) traite 18 000 tonnes de déchets par an et la plus grosse (Ivry-sur-Seine) plus de 700 000 t/an. De nombreuses caractéristiques de conception et de fonctionnement sont cependant communes à la plupart des installations recensées.

Tous les essais menés en chaudière dans le cadre de cette étude ont été réalisés dans une seule UIOM (Usine d'Incinération des Ordures ménagères); c'est donc cet incinérateur qui est décrit ci-après (figure II.2-1).

II.2.1 Fonctionnement

Les déchets non triés destinés à l'incinération arrivent au centre de traitement dans des bennes. Chaque camion est pesé à son entrée et à sa sortie du centre, de façon à mesurer précisément les quantités incinérées; les camions étant répertoriés, la facturation est facilement répercutée aux communes qui les envoient.

Les ordures stockées dans la fosse de réception sont prélevées par des grappins qui les déversent dans un entonnoir menant à une goulotte. Des vérins hydrauliques poussent alors les ordures sur une grille qui constitue le plancher de la chambre de combustion. L'inclinaison de cette grille, couplée à un système de brassage continu, permet le contrôle de la combustion des ordures. Au bout de la grille, les mâchefers (résidus non incinérés tels le verre, le métal, le béton ...) tombent dans un puit rempli d'eau puis sont acheminés sur un tapis vibrant jusqu'au parc à mâchefers, d'où ils seront mis en décharge ou revalorisés. Ces mâchefers constituent 25 à 30 % du poids des ordures, mais moins de 10 % de leur volume.

La combustion au niveau de la grille est entretenue par l'injection d'air " primaire " préchauffé, de façon à assurer le séchage, le chauffage puis l'ignition des ordures. L'air " secondaire " injecté dans les parties hautes de la chambre de combustion, permet une combustion complète et le brassage des gaz, ainsi que le centrage de la flamme.

La chaudière étant de type intégré, les parois de la chambre de combustion sont constituées de tubes-écran. L'énergie calorifique transmise par rayonnement et convection sert à vaporiser l'eau qui circule dans les tubes-écran. Le mélange eau-vapeur se dirige par circulation naturelle vers le ballon situé en partie haute de la chaudière. Dans le ballon, l'eau et la vapeur se séparent ; l'eau occupe la partie basse du ballon et retourne ensuite vers les tubes-écran tandis que la vapeur est envoyée dans les faisceaux de surchauffeurs.

En sortie de la chambre de combustion, les gaz de combustion traversent les faisceaux de tubes que constituent les surchauffeurs. Les surchauffeurs ont pour but d'augmenter la température de la vapeur d'eau issue du ballon, par échange d'énergie thermique avec les gaz de combustion. En sortie de surchauffeur, la vapeur d'eau est dirigée vers une turbine pour produire de l'électricité ou vers un circuit de chauffage urbain. Le niveau de l'interface eau-vapeur est maintenu dans le ballon par le retour de la vapeur condensée et/ou un apport d'eau alimentaire.

Après les surchauffeurs, les gaz traversent les économiseurs qui ont pour objet de refroidir le gaz en préchauffant l'eau alimentaire destinée à maintenir le niveau d'eau dans le ballon. Les gaz de combustion quittent alors la chaudière à une température de l'ordre de 250°C. L'ensemble du circuit est maintenu en dépression par un ventilateur de tirage, situé en aval, afin d'éviter toute dispersion d'odeurs ou de poussières. Avant d'être rejetées dans l'atmosphère, les fumées sont filtrées et soigneusement lavées. Les REFIOM (Résidus d'Epuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères) sont stabilisés par des liants hydrauliques avant d'être stockés en décharge. Les mâchefers sont revalorisés autant que possible.







Figure II.2-2: descriptif de la zone des surchauffeurs : vue de face



Figure II.2-3: descriptif de la zone du surchauffeur A : vue de profil Seul le premier tube de la première nappe du surchauffeur (appelé tube d'attaque) est recouvert sur toute sa hauteur de coquilles de protection¹.

Dans les incinérateurs d'ordures ménagères, les surfaces d'échange sont rapidement encrassées par les cendres volantes transportées par les gaz de combustion. La présence de dépôts d'une part diminue l'échange thermique entre les gaz chauds et le fluide caloporteur circulant dans les tubes, et d'autre part constitue l'une des principales causes de la corrosion. La zone des surchauffeurs est particulièrement touchée par cet encrassement, c'est pourquoi des nettoyages sont effectués par ramonage tous les 3 à 5 jours.

Les ramoneurs sont constitués de lances rétractiles rotatives qui injectent de la vapeur d'eau sous forte pression, afin de désagréger et d'entraîner les dépôts présents à la surface des tubes de surchauffeurs.

II.2.2 Problèmes rencontrés en UIOM

L'arrêt d'une installation d'incinération a un coût important déjà mal ressenti lorsqu'il s'agit d'entretien et a fortiori s'il est imprévu. Ce coût comprend

- la perte de recette (vapeur ou électricité non produite),
- d'éventuelles pénalités pour non-respect des contrats,
- la mise en décharge des déchets non-incinérés pendant l'arrêt,
- et le coût des réparations.

Les indisponibilités accidentelles (de plusieurs jours) sont très souvent le résultat de la dégradation des échangeurs de chaleur (percement des tubes), généralement provoqués par des problèmes de corrosion des matériaux. En effet, la récupération d'énergie impose la mise en place de différents échangeurs de chaleur métalliques au cœur même de l'incinérateur, au contact des gaz de combustion et des dépôts résultant de la présence de cendres volantes dans les fumées.

¹ Les coquilles sont décrites dans le § II.6.3 : solutions apportées avec succès , protection des échangeurs.

L'aggravation de ces problèmes résulte en partie de l'accroissement continuel des contraintes de fonctionnement auxquelles sont soumis les incinérateurs :

- Le combustible a sensiblement évolué : en région parisienne, le pourcentage de matières plastiques est passé de 4 % à plus de 12 % entre 1974 et 1994. Il en résulte un accroissement de la teneur en chlore dans les gaz de combustion (dont le rôle sera décrit au paragraphe II.3.1.1 de ce chapitre).

- En ce qui concerne la réglementation, la circulaire du 6 juin 1972 imposait un temps de séjour des gaz d'au moins 2 secondes à plus de 750°C afin d'assurer une combustion complète et éviter la formation de dioxine. L'arrêté ministériel du 25 janvier 1991 a augmenté à 850°C ce seuil de température [**5**].

- Enfin, sur le plan économique, la volonté d'accroître les rendements énergétiques conduit inexorablement à l'augmentation des pressions et des températures dans les incinérateurs.

Le coût des arrêts accidentels est très élevé et illustre l'importance des problèmes de dégradation des matériaux de l'incinérateur et l'urgence de trouver des solutions appropriées. Le compromis à respecter est un faible coût de mise en œuvre et la conservation d'un rendement thermique globalement élevé de l'installation. La solution la plus recherchée consiste à utiliser des alliages résistant à la corrosion qui permettraient de maintenir les échangeurs nus.

II.2.3 Physico-chimie de l'environnement

Avant de commencer toute expérimentation, il est souhaitable de connaître au mieux la physico-chimie de l'environnement. La complexité du milieu et son évolution dans le temps rendent difficile cette étude. En effet, cet environnement est caractérisé par des paramètres sujets à de fortes variations spatiales et temporelles, qu'il s'agisse de la nature des déchets, de la température, de la composition des dépôts et même de la ligne d'incinération considérée (actuellement une seule des chaudières de l'UIOM étudiée est équipé d'une '' désurchauffe '' supplémentaire en sortie de la 2^{ème} nappe du surchauffeur A, permettant ainsi de diminuer la température de la vapeur par apport d'eau dans la 1^{ère} nappe, tout en respectant la consigne de température vapeur en sortie de chaudière.).

II.2.3.1 La température

La température est le premier paramètre ayant une incidence directe sur les cinétiques de dégradation des matériaux en chaudières. Il faut cependant distinguer :

- la température des gaz de combustion,
- la température des matériaux métalliques constituant les tubes d'échangeurs,
- la température des dépôts présents à la surface de ces matériaux.

La conception de l'installation influe très significativement sur les températures des gaz de combustion. L'analyse de la littérature montre d'ailleurs une importante évolution dans la conception depuis les usines de première génération pour lesquelles les surchauffeurs étaient parfois directement soumis à la flamme [6]. De même, l'utilisation de réfractaire, en guise de protection des tubes-écran de la chambre de combustion, a limité les échanges thermiques et a donc conduit à une augmentation de la température des gaz à l'attaque des surchauffeurs.

Le profil de température des gaz peut être simulé à l'aide d'un logiciel de mécanique des fluides [7]. En raison du transfert d'énergie vers les surfaces d'échange (tubes-écran, surchauffeurs, économiseurs), la température des gaz décroît durant leur traversée de la chaudière. La température des gaz influe sur la température des tubes, mais aussi sur la composition des cendres qui s'y déposent ; or ces dépôts jouent un rôle dans les mécanismes de corrosion rencontrés en incinérateur. Si la température du métal des tubes-écran est assez bien connue (car imposée par la pression du mélange eau-vapeur qui y circule), en revanche la température du métal des surchauffeurs est moins bien estimée. Les seules températures connues avec précision sont les températures de la vapeur d'eau à l'entrée du surchauffeur, et la température de consigne de la vapeur en sortie de chaudière ; or la température de la vapeur d'eau dans les surchauffeurs intermédiaires est souvent supérieure à la température de consigne, puisque plusieurs installations sont équipées de désurchauffe. Aucune mesure de la température de peau externe des tubes n'a été effectuée : cette température, primordiale dans le cadre de cette étude, n'est donc pas connue avec précision.

Au cours de l'incinération, des dépôts se forment sur les échangeurs. Comme leur composition dépend à la fois du combustible (les déchets incinérés) et de la température à laquelle ils se sont formés, il est impossible de connaître avec précision leur conductivité thermique, et donc d'en déduire le gradient thermique s'instaurant entre les gaz et la peau interne du tube. Dans la zone des surchauffeurs, on supposera donc la température de peau externe du métal comprise entre 550 et 650 °C, et celle des gaz au maximum égale à 800°C.

II.2.3.2 La composition chimique des gaz

L'analyse de la littérature (tableau II.2-1) montre que de nombreuses usines fonctionnent avec une atmosphère oxydante et un taux d'humidité compris entre 10 et 20%. Une disparité importante au niveau des teneurs en gaz HCl et SO_2 est à noter. Celle-ci peut être attribuée à

- des différences dans la nature du combustible (c'est à dire la composition des déchets ménagers qui sont parfois triés),

- ou à des ajouts de chaux (ou d'autres composés ayant pour but de capter ou de neutraliser le chlore) pratiqués dans certains incinérateurs.

	nouc	O ₂	СО	CO ₂	SO ₂	HCl	H ₂ O	NO _x	HF
	pays	(%)	ppm	(%)	ppm	ppm	(%)	ppm	ppm
[7]	France	8-10	< 20	9-12	95-130	650-1250	15		20-40
	USA	9,9	< 20	9	116	284	14,2	-	-
[8]	USA	9,0	30	7,5	135	485	8,8	-	-
	USA	9,5	10	8,4	107	374	10,5	-	-
	Japon	9-11	15-88	9-11	13-65	610-1300	15-21	-	-
[9]	Japon	7-10	3-18	10-12	4-19	540-747	17-23	-	-
	Japon	7-9	32-56	11-12	2-52	850-1400	17-22	-	-
[10]	Allemagne	-	-	-	87	399	-	-	-
[11]	Suède	5,8	68	14	82	615	-	224	3,4
[12]	Hollande	8	500	13	100	1000	10	-	-
[13]	Autriche	9	20	13	500	690	-	-	-

Tableau II.2-1: composition des gaz de combustion dans la zone des surchauffeurs

II.2.3.3 La composition chimique des dépôts

Les dépôts (ou scories) sont les composés présents à la surface des échangeurs de chaleur, et qui ne résultent pas d'une réaction avec le métal. Ils se distinguent donc des produits de corrosion.

Les processus de formation des dépôts peuvent être distingués [14] comme suit :

- la condensation d'éléments en phase vapeur lors de l'incinération,
- l'accession de cendres volantes sur les tubes,
- la réaction des gaz de combustion avec les dépôts préalablement formés.

La température influant fortement sur la composition chimique des dépôts, les modes de dégradation observés sont donc différents en chambre de combustion et dans la zone des surchauffeurs. Par exemple, les scories provenant de la chambre de combustion sont majoritairement composées d'oxydes, alors que celles des surchauffeurs sont majoritairement composées de sulfates et de chlorures alcalins et alcalino-terreux. Sont ainsi classiquement identifiés dans la partie des surchauffeurs Al₂O₃, SiO₂, MgO et CaO (silicoaluminates), CaSO₄, NaCl et KCl dont la teneur est conditionnée par le pourcentage de PVC dans le combustible [6]. Les chlorures, plus volatils que les sulfates, se déposent sur les zones les plus "froides" du surchauffeur [15].

Dans les dépôts, les éléments associés à l'oxygène, au chlore ou au soufre sont des métaux alcalins (Na, K,...), des métaux alcalino-terreux (Ca, Mg,...) et des métaux lourds (Pb, Zn, Sn...), composés très corrosifs. Suivant leur zone de formation, ces éléments se présentent sous la forme d'oxydes, de chlorures et/ou de sulfates. De multiples observations montrent que les dépôts peuvent être localement liquides suite à la formation de mélanges eutectiques complexes dont le point de fusion est parfois inférieur à 200°C. Il faut également souligner qu'une fois formées, les scories ne sont pas toujours en équilibre thermodynamique avec le milieu et peuvent évoluer dans le temps **[15]** (oxydation des chlorures ou réduction des sulfates ...).

II.2.3.4 Synthèse

Les paramètres listés dans le tableau II.2-2 permettent d'identifier les principales causes de la dégradation rencontrée dans les UIOM.

Facteur de corrosion		caractéristiques			
	• tube	♣ tubes-écran : 200 à 300°C			
		♣ surchauffeur : 220 à 550°C			
▲ température		 ◆ 1100 à 200°C (entrée - sortie de chaudière) 			
	♦ gaz	♦ variations importantes de la température dues à l'hétérogénéité des ordures et aux conditions de combustion			
• composition des gaz de combustion		 composants principaux : N₂, O₂, H₂O, HCl, CO₂, SO₂ existence de gaz imbrûlés (CO) en partie basse de la chambre de combustion variation importante de la composition des gaz (due en particulier à la présence de zones à très haute température) 			
 conditions de dépôts sur les tubes 		 composition composition sulfates (CaSO₄, Na₂SO₄,) oxydes (SiO₂, Al₂O₃,) formation de composés à bas point de fusion 			

Tableau II.2-2: caractéristiques physico-chimiques de l'environnement corrosif rencontré dans les UIOM

L'incinérateur étudié est un de ceux où les conditions de service sont parmi les plus pénalisantes au monde, car il est ancien, et les caractéristiques de la vapeur pproduite sont très élevées pour ce type d'installation.

Date de mise en service	Nombre de fours	Capacité d'incinération	Conditions de f vapeur su Pression	onctionnement rchauffée Température	Rendement thermique de l'installation
N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	470 °C	75 %

Tableau II.2-3: Conditions nominales de fonctionnement de l'UIOM étudiée.

II.3 Les différents mécanismes de dégradation

Les principales causes de dégradation intervenant en incinérateur sont :

- la température des gaz
- la température des échangeurs métalliques de chaleur
- la composition chimique des gaz, en particulier la teneur en HCl et en SO₂,
- la composition des dépôts présents à la surface des tubes
- la corrosion-érosion

Les attaques dues à la corrosion à chaud dans les environnement de type incinérateur ont été étudiés de façon approfondie par Krause [16][17] et Grabke [18]. Spiegel et Grabke [19][20] ont montré que les gaz de combustion peuvent interagir avec les dépôts pour former des espèces très réactives vis-à-vis des alliages composant les tubes de surchauffeurs.

II.3.1 Corrosion par les gaz et les dépôts

II.3.1.1 Corrosion par le chlore

II.3.1.1.1 Origine du chlore

En France, la part des matières plastiques dans les ordures ménagères est d'environ 10 %, dont 1 à 2 % correspond au PVC. En effet, la combustion totale des matières plastiques ne produit, pour 80 % d'entres elles (PE, PS, PP, ...) que de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. Mais les polymères chlorés (PVC) produisent en plus du chlorure d'hydrogène. Il existe plusieurs techniques efficaces destinées à neutraliser le chlorure d'hydrogène gazeux. S'il n'est donc pas un problème pour l'environnement, sa présence a des conséquences dramatiques sur la vitesse de dégradation des composants de la chaudière. Certains incinérateurs (en particulier au Canada et en Allemagne) ont déplacé le problème en triant leurs ordures et en piégeant le chlore sous forme solide grâce à l'adjonction de chaux dans les ordures. En effet, si la source principale de chlore en incinérateur est le PVC, d'autres catégories de déchets en produisent, tels papiers, cartons, matières fermentescibles ou textiles.

Le chlore se retrouve dans l'incinérateur sous différentes formes :

- dans les fumées sous forme de chlorure d'hydrogène (HCl) gazeux

- dans les cendres volantes sous formes de chlorures (KCl, NaCl...)

- et pour une très faible part dans les mâchefers [21].

II.3.1.1.2 La corrosion active

Dès 1970, les scientifiques [22] ont identifié le chlore comme l'une des principales causes des problèmes de corrosion dans les incinérateurs de déchets ménagers. Ce résultat a été confirmé par la mise en évidence de chlorures à l'interface métal/produits de corrosion.

Pour les aciers faiblement alliés, des analyses par diffraction des rayons X menées par Krause) [23] montrent notamment que le chlorure formé est $FeCl_2$ (pour des températures de métal comprises entre 149 et 593°C). Krause a également identifié deux types principaux d'attaque des matériaux par le chlore :

- une attaque directe par le chlore provenant des gaz de combustion, décrite ci-après

- une attaque par l'intermédiaire des dépôts contenant du chlore, qui sera décrite dans le paragraphe II.3.1.3

Au contact des dépôts qui contiennent des oxydes métalliques agissant comme catalyseurs, l'acide chlorhydrique contenu dans les gaz de combustion réagit avec l'oxygène pour former du chlore [21]. Il s'établit alors au niveau des surchauffeurs où l'atmosphère est oxydante un équilibre entre les gaz HCl et Cl_2 , régi par l'équation de Deacon :

$$2 \operatorname{HCl}_{gaz} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_{2 gaz} \Leftrightarrow \operatorname{Cl}_{2 gaz} + \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}_{gaz}$$
(1)

Aux températures inférieures à 600°C, cet équilibre favorise la formation de Cl_2 alors qu'aux plus hautes températures l'équilibre se déplace en faveur de HCl.

Le mécanisme d'oxydation lié au Cl_2 en milieu oxydant a été qualifié d' " oxydation active " par Grabke [18]. Dans un tel milieu, bien que les oxydes soient les produits de corrosion les plus stables, la présence de Cl_2 peut conduire à la formation de chlorures sous la couche d'oxydes. Ce mécanisme se base sur l'existence d'un gradient de concentration du chlore et de l'oxygène à travers la couche d'oxyde, accompagné d'une inversion des pressions partielles entre le gaz et l'interface métal/oxyde (figure II.3-1).



Figure II.3-1: représentation schématique des gradients des pressions partielles d'oxygène et de chlore en incinérateur

La couche d'oxyde étant poreuse et fissurée, le Cl_2 gazeux provenant des gaz de combustion atteint la surface métallique et réagit avec l'alliage pour former des chlorures. Dans le cas des aciers faiblement alliés, la réaction de chloruration décrite par Grabke [18] est la suivante :

$$Fe_{sol} + Cl_{2 gaz} \Leftrightarrow FeCl_{2 sol}$$
(2)

Or la pression de vapeur des chlorures métalliques formés à la surface du métal est très importante aux températures rencontrées en incinérateurs : dans le cas du FeCl_{2 sol} à 500°C, elle est égale à 4.10^{-5} bar. Il s'en suit une évaporation immédiate :

$$\operatorname{FeCl}_{2 \operatorname{sol}} \Leftrightarrow \operatorname{FeCl}_{2 \operatorname{gaz}}$$
(3)

Ces chlorures volatils diffusent vers des régions plus riches en oxygène, vers les gaz de combustion, à travers les fissures de la couche d'oxyde. Lorsque la pression partielle d'oxygène est suffisante, les chlorures s'oxydent en libérant du Cl_2 gazeux.

et/ 3 FeCl_{2 gaz} + 2 O_{2 gaz}
$$\Leftrightarrow$$
 Fe₃O_{4 sol} + 3 Cl_{2 gaz} (4)

ou

$$2 \operatorname{FeCl}_{2 \operatorname{gaz}} + 3/2 \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}} \Leftrightarrow \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_{3 \operatorname{sol}} + 2 \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}}$$
(5)

Ces deux dernières réactions libèrent du Cl_2 gazeux disponible pour entretenir le cycle des réactions précédemment décrites (2), (3), (4) ou (5), qui correspondent au mécanisme d'oxydation active (figure II.3-2). Ce mécanisme auto entretenu conduit progressivement à la dissolution du composant.



Figure II.3-2: représentation schématique du mécanisme d' "oxydation active " ou " cycle du chlore " en incinérateur

Le mécanisme d'oxydation active est initié par la présence de Cl_2 gazeux qui peut provenir de l'équilibre de Deacon, mais aussi de réactions au sein des dépôts présents sur les tubes métalliques. L'évolution constante de la composition de ces dépôts rend complexe l'étude des phénomènes mis en jeu. Quelques réactions sont décrites ci-après.

Grabke a proposé que du Cl_2 puisse provenir de la réaction entre les chlorures contenus dans les dépôts et les oxydes présents à la surface des échangeurs de chaleur, par exemple :

$$2 (Na,K)Cl_{sol} + Fe_2O_{3 sol} + \frac{1}{2}O_{2 gaz} \Leftrightarrow (Na,K)_2Fe_2O_{4 sol} + Cl_{2 gaz}$$
(6)

ou

4

$$(Na,K)Cl_{sol} + Cr_2O_{3 sol} + 5/2 O_{2 gaz} \Leftrightarrow 2(Na,K)_2CrO_{4 sol} + 2 Cl_{2 gaz}$$
(7)

Les pressions de chlore correspondant aux réactions (6) et (7) sont de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-13} bar. Le chlore ainsi formé diffuse vers le métal et initie le mécanisme d'oxydation active précédemment décrit.

L'action du dioxyde de soufre sur les dépôts peut aussi produire du chlore :

$$2(Na,K)Cl_{sol} + SO_{2 gaz} + O_{2 gaz} \Leftrightarrow (Na,K)_2SO_{4 sol} + Cl_{2 gaz}$$
(8)

Néanmoins, comme le précise Grabke, l'initiation du mécanisme d'oxydation active par le dioxyde de soufre contenu dans les gaz de combustion est sans doute minime car le chlore formé lors de la réaction (8) est principalement libéré à la surface des dépôts. La majeure partie du chlore se dilue donc dans l'atmosphère, et seule une faible partie parvient à diffuser vers le métal.

II.3.1.2 Corrosion par le soufre

Les interactions du dioxyde de soufre avec les dépôts conduisent non seulement à la formation de chlore, mais aussi à la formation de pyrosulfates selon la réaction :

$$(Na,K)_2SO_4 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow (Na,K)_2S_2O_7$$
(9)

Ces pyrosulfates sont liquides à des températures inférieures à 500°C. Si le pyrosulfate liquide de sodium ou de potassium atteint la couche d'oxydes, il se transforme en sulfate complexe :

$$3(Na,K)_2S_2O_7_{lig} + Fe_2O_3 \iff Fe_2(SO_4)_3, 3(Na,K)_2SO_4$$
(10)

Une telle réaction accélère la cinétique de corrosion par destruction de l'oxyde passivant présent à la surface du tube.

II.3.1.3 Corrosion par les sels fondus

Les gaz de combustion entraînent des particules métalliques qui peuvent réagir avec le chlore. Les chlorures de métaux à bas point de fusion, (tels le plomb, l'étain, le zinc, ...) peuvent s'assembler pour former des eutectiques dont le point de fusion est inférieur à la température de fonctionnement de l'incinérateur. Dans les dépôts présents à la surface des échangeurs de chaleur, se retrouvent également du sodium et du potassium qui peuvent former des eutectiques semblables comme l'indique le tableau II.3-1. Des zones fondues peuvent ainsi se former localement dans les dépôts ou à la surface de l'alliage, augmentant très sensiblement la corrosivité de la scorie [21]. Ces phases fondues corrodent directement le métal.

Tableau II.3-1: liste non exhaustive de températures de fusion d'eutectiques pouvant se former à la surface des échangeurs de chaleurs d'UIOM

Mélanges eutectiques (% mole)	température de fusion
	(°C)
27 NaCl - 73 FeCl ₃	156
37 PbCl ₂ - 63 FeCl ₃	175
66 ZnCl ₂ - 34 FeCl ₃	200
68 ZnCl ₂ - 32 KCl	203
$15 \operatorname{ZnCl}_2$ - $85 \operatorname{SnCl}_2$	204
KCl - ZnCl ₂ - K ₂ SO ₄ - ZnSO ₄	226
56 ZnCl ₂ - 30 NaCl - 14 PbCl ₂	238
51 ZnCl ₂ - 43 KCl - 6 PbCl ₂	238
48 ZnCl ₂ - 52 KCl	250
KCl - ZnCl ₂ - Na ₂ SO ₄ - ZnSO ₄	252
73 ZnCl ₂ - 27 PbCl ₂	300
ZnCl ₂ - ZnSO ₄	300
47 KCl - 53 FeCl ₂	355
36 NaCl - 39 KCl - 25 FeCl ₂	380
36 NaCl - 47 PbCl ₂ - 17 CaCl ₂	391
16 NaCl - 40 KCl - 44 PbCl ₂	400
KCl - PbCl ₂ - K ₂ SO ₄ - PbSO ₄	403
31 NaCl - 69 PbCl ₂	410
21 KCl - 79 PbCl ₂	411
K ₂ SO ₄ - Na ₂ SO ₄ - ZnSO ₄	420
15 FeCl ₂ - 85 PbCl ₂	421
NaCl - CaCl ₂ - Na ₂ SO ₄ - CaSO ₄	435
Na_2SO_4 - $ZnSO_4$	472

Les phases fondues de la scorie produisent une accélération des cinétiques de dégradation des échangeurs de chaleur. Le mécanisme de corrosion mis en jeu [16], nommé fluxage, se caractérise par une dissolution très localisée des oxydes métalliques (FeO, Fe₂O₃, NiO, CoO et dans une moindre mesure Cr_2O_3 [21]), situés entre le métal et les phases fondues, suivie d'une reprécipitation des oxydes à l'interface phases fondues/gaz de combustion. L'action des phases fondues conduit donc à la destruction du film passivant et à l'exposition directe du métal aux divers agents corrosifs (figure II.3-3).



Figure II.3-3: mécanisme de dissolution/précipitation d'un oxyde par l'intermédiaire d'un sel fondu.

II.3.2 Corrosion – érosion

La corrosion-érosion est une corrosion assistée mécaniquement

- par les chocs des ordures contre les tubes-écran latéraux le long de la grille de combustion,

- par l'action des ramoneurs à vapeur au niveau des surchauffeurs,

- ou par l'impact de fines particules solides entraînées à grande vitesse par le flux des gaz de combustion.

Seules ces deux dernières causes, concernant la zone des surchauffeurs, sont développées ci-après [24,25].

II.3.2.1 Corrosion-érosion due aux ramoneurs à vapeur

Le nettoyage régulier des installations, encrassées par les dépôts, via l'injection de vapeur d'eau haute pression par les ramoneurs, met périodiquement le métal des tubes de surchauffeur pratiquement à nu. Les dépôts, mais aussi les couches non ou peu adhérentes d'oxydes sont arrachés ; l'écran qu'ils formaient pour protéger éventuellement le métal disparaît temporairement. En effet, la conductivité thermique des dépôts (et de la couche d'oxydes) est bien plus faible que celle du métal ; ainsi l'accumulation des scories sur les tubes induit une diminution de la température de peau externe du métal (pouvant atteindre 110°C en 1300 heures [26]), et donc vraisemblablement un ralentissement de la vitesse de corrosion. A l'inverse, comme les tubes ne sont pas uniformément nettoyés, des points chauds peuvent apparaître au droit des zones ramonées, provoquant localement l'augmentation de la vitesse de corrosion.

Si l'alliage subit en service une corrosion de type intergranulaire, l'impact des particules solides contenues dans les fumées de combustion peut aggraver la vitesse de dégradation du surchauffeur. En effet, juste après l'action des ramoneurs, le métal est mis à nu, ce qui permet aux particules solides d'arracher les grains ayant subi un début de décohésion.

II.3.2.2 Corrosion-érosion due à la vitesse des particules solides contenues dans les gaz

Même en dehors des périodes de ramonage, l'impact des particules solides contenues dans les fumées de combustion peut éroder la couche de dépôts friables située à la surface des tubes. Ce phénomène est particulièrement visible dans la zone des surchauffeurs où la réduction de la section de passage des gaz conduit à une augmentation importante de leur vitesse, qui peut atteindre 5 à 10 m/s. L'encrassement de la chaudière entraîne la réduction de la section de passage des gaz, donc leur accélération ; le phénomène d'érosion est alors plus prononcé. Ceci peut expliquer la géométrie des dépôts observée sur les tubes lors d'un arrêt de maintenance (figure II.3-4). Les dépôts forment deux becs d'accrétion, dans l'axe du flux des gaz, le plus important étant celui de la zone située face au flux des fumées.



Figure II.3-4: vue en coupe de la position et de la forme des dépôts sur les tubes de surchauffeur.

II.3.3 Synthèse des phénomènes de dégradation intervenant en UIOM

Les sites de corrosion identifiés dans les installations d'incinération d'ordures ménagères sont reportés sur la figure II.3-5. Les principaux modes de dégradation sont les suivants :

- La corrosion par les gaz de combustion et les dépôts, en particulier le chlore, le soufre, et les eutectiques de métaux lourds ou d'alcalins

- La corrosion-érosion ou corrosion assistée mécaniquement



Figure II.3-5: sites et formes de dégradation des matériaux dans un incinérateur de déchets ménagers

II.3.4 Illustration micrographique

Les micrographies optiques ou électroniques présentées illustrent les conséquences des divers phénomènes de dégradation décrits précédemment. Toutes ces images sont issues de cette étude, et proviennent des alliages base nickel testés en incinérateur pendant environ 3 mois dans la zone des surchauffeurs (pour plus de détails, voir dans le chapitre III : techniques expérimentales et matériaux, le paragraphe III.3.1.2 : les bases nickel testées en UIOM).

Sur ces micrographies, le code couleur suivant est respecté : métal en blanc; résine d'enrobage en noir, oxydes et dépôts en divers nuances de gris.

II.3.4.1 Corrosion généralisée

Quel que soit le matériau étudié, une observation à l'échelle macroscopique révèle une corrosion généralisée. Sous les dépôts, des couches d'oxydes nettement stratifiées sont visibles.







(b)

- Figure II.3-6: corrosion généralisée
- (a) micrographie optique de l'alliage 3 (b) micrographie électronique de l'alliage 3



(a)

Figure II.3-7: stratification des produits de corrosion



(b)

(a) micrographie électronique de l'alliage 3 (b) micrographie électronique de l'alliage 6

II.3.4.2 Corrosion intergranulaire

A l'échelle du grain, une corrosion intergranulaire est très nettement visible, sans aucune préparation ou attaque préalable de l'échantillon. L'oxygène, et probablement le chlore, s'infiltrent dans le métal via les chemins de diffusion que constituent les joints de grains. Cette corrosion intergranulaire peut être plus ou moins profonde, s'étendant en général sur une profondeur équivalente à quelques grains.

La corrosion intergranulaire conduit au déchaussement des grains, et à leur dissolution progressive au sein de la couche d'oxyde.



Figure II.3-8: corrosion intergranulaire conduisant au déchaussement des grains (a) micrographie optique de l'alliage 5 (b) micrographie électronique de l'alliage 6

II.3.4.3 Corrosion intragranulaire

Localement, une corrosion intragranulaire est observée. Elle est toujours associée à la présence de métaux lourds (Pb, Zn, Sn,...) ou d'alcalins (K,...).



Figure II.3-9: micrographie électronique sur l'alliage 4, révélant une corrosion intragranulaire dans une zone riche en potassium

II.3.4.4 Corrosion-érosion par les particules solides contenues dans les gaz

Dans la zone des surchauffeurs, les gaz de combustion entraînent à grande vitesse les particules solides. La couche de scories étant friable, l'impact de ces particules peut mener à une érosion des dépôts présents à la surface des échangeurs de chaleur.



Figure II.3-10: micrographie électronique de l'impact d'une particule solide sphérique déformant la couche de dépôts présents à la surface du tube en alliage 6 testé en position de tube d'attaque (non protégé par des coquilles²) sur le surchauffeur A de l'UIOM étudiée.

II.4Influence des éléments d'alliage sur la résistance à la dégradation

Lorsque les environnements corrosifs sont sévères et la température de peau du métal élevée, comme c'est le cas dans la zone des surchauffeurs, les alliages austénitiques contenant du nickel, du chrome, du molybdène, du niobium, et du silicium ou du cobalt tendent à être utilisés en remplacement des aciers faiblement alliés au chrome. Ce paragraphe a pour but de dégager succinctement les effets de ces éléments d'alliage sur la tenue à la corrosion des matériaux en incinérateurs de déchets ménagers, tels qu'ils sont décrits dans la littérature.

Effet du nickel

Il semble établi que le nickel a un rôle très favorable sur la résistance à la dégradation [27]. Cependant, cet effet du nickel n'est peut-être dû qu'à sa teneur nécessairement élevée lorsque d'autres éléments d'alliage sont présents. En effet, le nickel est gammagène : il faut augmenter sa concentration afin de conserver une structure austénitique lorsque des additions en éléments alphagènes tels que le chrome sont réalisées. De plus, au delà de 550°C, Nylöf et al. [26] supposent que l'augmentation de la concentration en nickel induirait une diminution de la résistance à la corrosion : NiO formant une couche moins protectrice que Cr_2O_3 au dessus de 400°C.

Effet du chrome

Les teneurs élevées en chrome permettent la formation très rapide d'une couche passivante dense, imperméable à l'oxygène, essentiellement formée d'oxyde Cr_2O_3 . Cette couche protège le

² voir une description des coquilles de protection dans le paragraphe II.6.3

métal en le séparant de son environnement [27] Cependant, les hautes teneurs en chrome rendent les alliages fragiles et difficilement soudables, d'où la nécessité de contrebalancer cet effet pénalisant du chrome par la présence du nickel. Le fabricant d'alliages Sandvik a mené des essais en Europe et aux USA sur des tubes de chaudière qui ont confirmé l'effet bénéfique du chrome [28] ; une teneur de l'ordre de 30% semble être un bon compromis entre résistance à la corrosion, ductilité et soudabilité.

Effet du molybdène

De nombreux essais sur site et en laboratoire [9], [11] et [28]ont confirmé l'influence bénéfique du molybdène sur la tenue à la corrosion. Cet effet est attribué à la capacité du molybdène de former des chlorures ou oxy-chlorures piégeant le chlore [29], et enrayant le cycle de l'oxydation active décrit par Grabke. Cependant, des teneurs élevées en molybdène (supérieures à 3%), associées aux températures élevées en milieu oxy-chlorurant, peuvent se révéler néfastes [30], l'alliage présentant pour des raisons encore inexpliquées, une nouvelle forme de corrosion sous contrainte. Les alliages contenant peu (1%) ou pas de molybdène présentent quant à eux la traditionnelle corrosion intergranulaire. Cependant, le plan d'expérience mené en surchauffeurs sur le site d'Högdalen à Stockholm par Nylöf et al. [26] montre qu'aux environs de 550°C, le molybdène, aux teneurs supérieures à 6% en masse, augmente fortement la résistance à la corrosion.

Effet du silicium

De nombreuses études [31],[32], montrent l'effet bénéfique du silicium dans les alliages à forte teneur en chrome et en nickel. Diffusant rapidement dans l'alliage vers l'interface métal/gaz, le silicium s'oxyde en silice SiO₂, composé très stable. L'idée d'utiliser un alliage à très forte teneur en silicium afin de former une couche de silice dense et imperméable qui isolerait le métal de l'atmosphère n'a pu être retenue en raison des cycles thermiques auxquels sont soumis les incinérateurs lors des arrêts. En effet, les coefficients de dilatation thermique de la silice et du métal sont très différents, ce qui induit un écaillage de la couche protectrice au cours du refroidissement ; lors de la remontée en température, l'alliage s'appauvrit en silicium pour reformer une couche protectrice. En quelques cycles, la totalité du silicium disponible serait épuisée.

Effet du niobium

Le très bon comportement en UIOM de l'alliage 4 par rapport aux autres alliages testés est parfois expliqué par la présence de niobium [9], [28]. Cependant, des études sur site et en laboratoire menées par Nylöf et al. [11] n'ont révélé aucun effet significatif du niobium. Le plan d'expérience mené en surchauffeurs sur le site d'Högdalen à Stockholm par Nylöf et al. [26] ne révèle aucune influence du niobium, alors que Wilson et al. [28] ont observé, lors de l'expertise d'un tube ayant séjourné en chaudière, une couche contenant du niobium à la surface du métal. De même, un liseré de chlorures de niobium près de la surface du métal a souvent observé ([29]) sur les alliages contenant du niobium. Il en a été déduit que le niobium piègerait le chlore, enrayant ainsi le cycle de l'oxydation active décrit par Grabke.

Effet du cobalt

Le chlore étant identifié comme l'une des principales causes des problèmes de corrosion dans les incinérateurs de déchets ménagers, l'une des solutions envisagée consiste à stabiliser le chlore pour éviter la formation du cycle de d'oxydation active. Dans cette optique, le cobalt est supposé améliorer la résistance à la dégradation en UIOM, par formation d'un chlorure de cobalt, CoCl₂, stable à hautes températures. Cependant, au delà de 740°C, l'effet du cobalt deviendrait néfaste en raison de la fusion du chlorure formé.

La diversité des matériaux testés à ce jour en UIOM (lorsque leur résistance à la corrosion due aux atmosphères d'incinérateurs est révélée dans la littérature) permet de supposer par recoupement l'effet bénéfique de certains éléments sans toutefois développer de modèles explicitant les phénomènes mis en jeu.

Lorsque le principal mécanisme de dégradation repose sur la dissolution des matériaux par la formation de chlorures volatils (oxydation active), une cinétique de corrosion peut être calculée ; c'est le cas dans la chambre de combustion.

II.5 Les particularités de la chambre de combustion

II.5.1 Loi de comportement

En chambre de combustion, l'atmosphère est presque partout oxydante ; elle ne peut être réductrice que juste au dessus de la flamme, entre les déchets ménagers en ignition et les buses d'injection d'air secondaire. Dans cette zone, en raison de l'importance de l'érosion causée par le mouvement des ordures, les échangeurs de chaleur sont protégés par un béton réfractaire.

Le principal mécanisme de corrosion est l'oxydation active décrite par Grabke, à savoir dissolution des alliages par formation de chlorures volatils. Localement, la dégradation est accélérée par le fluxage de la couche d'oxydes en présence de phases fondues. En négligeant le fluxage, il est possible de calculer une cinétique de corrosion.

La cinétique de croissance de la couche de chlorures doit prendre en compte :

- la formation des chlorures qui suit une loi parabolique (phénomène contrôlé par la diffusion)

- la volatilisation des chlorures formés à la surface de l'alliage (phénomène dépendant uniquement de la pression de vapeur du chlorure volatil).

Pour des temps longs, une épaisseur d'équilibre dynamique de la couche de chlorures est atteinte. Grabke suppose que le métal est consommé à la fois par la croissance de la couche et par l'évaporation des chlorures volatils. La perte de métal peut alors être calculée : pour des temps courts, la perte de masse suit une loi parabolique mais devient rapidement inversement proportionnelle au temps. Ainsi, pour des temps longs, la quantité de métal consommée est une fonction linéaire du temps (figure II.5-1)





Les paragraphes suivants synthétisent très rapidement le travail de [29]

Partant du principe que la cinétique de corrosion est linéaire, il propose une loi de prévision du comportement en service à partir de l'analyse de ses essais et du retour d'expérience international.

Pour tenir compte de l'influence de la température de peau du métal (variable d'une UIOM à l'autre), il suppose que le mécanisme de corrosion suit une loi de type Arrhenius, et donne une valeur de l'énergie d'activation du mécanisme.

Pour tenir compte de la composition chimique du matériau, il écrit la perte d'épaisseur du métal en fonction du temps à l'aide d'une équation qui fait intervenir des coefficients pondérateurs sur les concentrations en éléments d'alliage. Dans cette équation demeure une constante dont la valeur est fonction de l'environnement (température et composition des gaz de combustion) typique de chaque incinérateur et de chaque époque.

II.5.2 Proposition d'un revêtement métallique de composition nouvelle

Après avoir validé un essai de laboratoire se rapprochant des conditions corrosives de la chambre de combustion, il ([29]) a cherché à mettre au point un nouveau matériau résistant bien à la corrosion pour un coût modique. Grâce à l'utilisation de plans de mélange, il a amélioré la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable super-ferritique (dont la teneur en chrome dépasse 20%) en optimisant sa composition chimique par ajout d'éléments d'alliage.

En injectant la composition chimique de ce nouvel alliage super-ferritique dans l'équation décrivant la perte d'épaisseur en fonction du temps qu'il avait définie auparavant, il constate une nette amélioration de la résistance à la corrosion pour un coût en addition d'éléments d'alliage très modique.

Une fois l'étape de faisabilité industrielle d'élaboration atteinte, cet alliage optimisé serait utilisé sous la forme d'un revêtement des tubes-écran de la chambre de combustion. Le mode de dépôt du revêtement reste à déterminer.

II.6 Les particularités des surchauffeurs

Le but de ce paragraphe est d'expliquer les différences existant entre la chambre de combustion et la zone des surchauffeurs.

II.6.1 Problématique très différente

Les mécanismes de dégradation dans la zone des surchauffeurs sont plus complexes qu'en chambre de combustion. Température du métal, température mais surtout vitesse des gaz et composition des dépôts, diffèrent de ceux de la chambre de combustion, contribuant ainsi à créer un environnement beaucoup plus agressif au niveau des surchauffeurs. La vitesse de dégradation est ici très élévée. Dans l'UIOM étudiée, la perte d'épaisseur d'un tube d'attaque de surchauffeur est supérieure à 1 millimètre par mois, soit plus d'un ordre de grandeur de plus qu'en chambre de combustion (où les vitesse de perte d'épaisseur avoisinent le millimètre par an).

En plus des mécanismes de corrosion par le chlore (oxydation active), par le soufre et les sels fondus (fluxage), intervient un phénomène de corrosion-érosion très important dû à la fois aux ramoneurs à vapeur et à la vitesse des particules solides contenues dans les gaz. Or, tous ces mécanismes, et particulièrement la corrosion-érosion, varient en fonction de la composition du combustible, qui évolue dans le temps. L'origine éminemment imprévisible de ces phénomènes de dégradation rend impossible l'établissement d'une loi de prévision du comportement en service.

II.6.2 Retour d'expérience international

Le tableau II.6-1 regroupe les informations recueillies dans la littérature par [29] au sujet des dégradations de tubes de surchauffeurs d'UIOM. Les causes des dégradations et les solutions mises en œuvre pour remédier aux problèmes y sont indiquées. L'analyse de ce tableau permet de distinguer trois types de solutions complémentaires développées dans les paragraphes suivants :

- modification de la conception de la chaudière
- protection des échangeurs
- développement d'alliages résistant à la corrosion.

Le tableau II.6-2 regroupe les informations recueillies dans la littérature au sujet des alliages testés à ce jour en UIOM, liste non exhaustive réduite aux matériaux testés dans le cadre de cette étude. Dans le cas des surchauffeurs, l'alliage de remplacement doit présenter :

- une bonne résistance à la corrosion,
- une bonne résistance à la corrosion-érosion,
- une stabilité microstructurale dans le domaine 0-600°C,
- de bonnes propriétés mécaniques à haute température,

- d'excellentes propriétés de soudage et de déformation plastique pour la fabrication des panneaux.

C'est pourquoi les alliages austénitiques fortement alliés tendent à être utilisés en remplacement d'aciers faiblement alliés (résistant mal à la corrosion) ou de ferritiques fortement alliés (ne présentant pas la stabilité microstructurale indispensable³).

³ les ferritiques ou super-ferritiques traversent une zone de fragilisation par formation de phase σ lors des cycles thermiques consécutifs aux arrêts de la chaudière, c'est à dire lors des changements de températures de 600°C à la température ambiante.

	date de mise	T	P	durée avant	-	· ·	
Usines	en service	°C	bars	nercement	causes de la fragilisation	solution apportée	référence
Issy-les-Moulineaux (France)	1965	410	50		corrosion/érosion	mise en place de déflecteurs	[33]
Hambourg (Allemagne)	1970	410	41		corrosion/érosion au niveau des ramoneurs	réduction de la pression de la vapeur	[22]
Goppingem (Allemagne)	?	410	40	< 1 an	teneurs élevées en HCl et en CO + atmosphère réductrice	injonction d'air secondaire modifiée	[33]
Goppingem (Allemagne)	?	410	40	2 ans	corrosion/érosion au niveau des ramoneurs	réduction de la pression de la vapeur + installation de coquilles	[34]
Bielefeld- Herford (Allemagne)	1982	400	40	< 1 an	température élevée des gaz + corrosion induite par le chlore	surchauffeur endommagé transformé en évaporateur + injection d'air de refroidissement des gaz	[6], [33]
Würzburg (Allemagne)	1984	415	40	>20 000 h	température et vitesse élevée des gaz causées par l'encrassement de la chaudière	nettoyage périodique (2 000 h)	[33],[35]
La Haye (Hollande)	1968	427	41	< 1 an *	température élevée des gaz	déplacement des surchauffeurs	[33],[34]
Edmonton (Angleterre)	1972	454	43	< 1 an	corrosion/érosion au niveau des ramoneurs + vitesse élevée des gaz	réduction de la pression de la vapeur des ramoneurs + installation de déflecteurs et de coquilles+ remplacement du métal des tubes par un alliage plus résistant	[33],[36]
Oberhausen (Allemagne)	?	482	61	10 000 h	corrosion/érosion au niveau des ramoneurs	installation de coquilles + baisse de la fréquence de ramonage	[33]
Düsseldorf (Allemagne)	1965	500	112	*	impacts de la flamme	déplacement des surchauffeurs + remplacement du métal des tubes par un alliage plus résistant (durée de vie 4 ans)	[33],[34]
Mannheim- North (Allemagne)	1965	500	120	2 000 h	corrosion par les gaz	réduction du volume et de la vitesse des gaz + installation de déflecteurs et de coquilles + diminution de la température de la vapeur produite à 427°C	[33]

Tableau II.6-1 : dégradation des tubes de surchauffeurs UIOM ; retour d'expérience international publié dans la littérature (liste non exhaustive)

L'incinération des déchets
Usines	date	Т	Р	percement	causes de la fragilisation	solution apportée	référence
Munich-North (Allemagne)	1965	540	183	3 500 h		installation de coquilles (durée de vie 2 ans)	[33]
Bielefeld (Allemagne)	?	400	40	4 mois	corrosion par des dépôts contenant du chlore	remplacement du métal des tubes par un alliage plus résistant	[37]
Harrisburg (USA)	1972	238	?	3 000 h	corrosion/érosion au niveau des ramoneurs	diminution de la fréquence d'utilisation des ramoneurs	[33]
Niagara Falls (USA)	?	380	?	?		remplacement du métal des tubes par un alliage plus résistant	[33]
? (USA)	?	399	42 à 53	?	température et vitesse élevée des gaz	remplacement du métal des tubes par un alliage plus résistant	[33]
Lawrence (USA)	1985	399	?	<2 ans	corrosion/érosion au niveau des ramoneurs	installation de coquilles	[33]
Elk River (USA)	?	399	?	2 ans	température élevée des gaz	installation de coquilles + test avec des tubes en inox	[33]
Saugus (USA)	1975	454	45	1 000 h	corrosion par les gaz de combustion	ajout d'un faisceau de tubes vaporisateur avant les surchauffeurs + remplacement du métal des tubes par un alliage plus résistant	[38]
Högdalen (Suède)	1970	340	36	< 1 an	corrosion/érosion au niveau des ramoneurs	1992 : remplacement du métal des tubes par un alliage plus résistant1993 : installation de coquilles au droit des ramoneurs	[39]
Högdalen (Suède)	1970	340	36	< 1 an	corrosion/érosion au niveau des ramoneurs	1994 : remplacement du métal des tubes par un autre alliage plus résistant1995 : installation de coquilles au droit des ramoneurs	[39]
Osaka (Japon)	1965	350	?	?	température élevée des gaz	diminution de la température des gaz à l'attaque des surchauffeurs	[40]

Tableau II.6-1 (suite) : dégradation des tubes de surchauffeurs UIOM ; retour d'expérience international publié dans la littérature (liste non exhaustive)

* corrosion sévère observée avant rupture

Tableau II.6-2 : retour d'expérience international des autres zones de test en UIOM, concernant exclusivement les matériaux testés lors de cette étude en incinérateur, revue non exhaustive de la littérature

nuance	forme du	application en		composition chimique (% pondéral) valeurs spécifiques				référence					
(UNS)) produit	chaudière	C	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	Fe	Со	Nb	autres	
alliage 3 (N.C.)	tube	surchauffeur (Europe)			N.C.	N.C.	N.C.		bal.		N.C.	N.C.	
	tube	tubes écran (Europe, USA)											
alliage 4 (N.C.)	rechargement	surchauffeurs (Europe, Japon)	ffeurs Japon)							[11], [27],			
	par soudage	test sonde (USA)			N.C. bal.	bal.	N.C.	N.C.		N.C.	N.C.	[31], [36], [37]	
alliage 4 (N.C.)	coupons non refroidis	tubes écran, surchauffeurs (USA)											[41], [42], [43],
alliage 5 (N.C.)	tube composite	tubes écran, surchauffeur (Europe)				N.C.	bal.	N.C.	N.C.				[44], [45], [46], [47],
alliage 6	tube	surchauffeur (Europe)	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	bal.		N.C.			terres rares	[48], [49]
alliage 7 (N.C.)	tube	test sonde (USA)		N.C.		N.C.	bal.		N.C.	N.C.		N.C.	

N.C. signifie Non Communicable dans le cadre des contraintes de confidentialité

36

II.6.3 Solutions apportées avec succès

L'analyse du tableau II.6-1 permet de distinguer trois types de solutions complémentaires développées pour remédier aux problèmes de dégradations des tubes de surchauffeurs d'incinérateurs de déchets ménagers :

- modification de la conception de la chaudière
- protection des échangeurs
- développement d'alliages résistant à la corrosion.

Les deux premières solutions ont été couronnées de succès.

II.6.3.1 Modification de la conception de la chaudière

Les premières analyses des causes de rupture des tubes ont mis en évidence une conception de chaudière souvent inadaptée dans les installations de première génération : exposition directe des surchauffeurs à la flamme, température des gaz trop élevée, utilisation trop intensive des ramoneurs à vapeur. Les constructeurs ont alors progressivement modifié la conception des chaudières [22]. Les points essentiels de cette évolution sont les suivants :

- délocalisation des surchauffeurs afin de supprimer leur exposition directe à la flamme,

- augmentation du trajet des gaz afin de diminuer leur température à l'attaque des surchauffeurs,

- injection d'air tertiaire afin de refroidir et d'homogénéiser les gaz de combustion,

- transformation du premier surchauffeur en échangeur de chaleur fonctionnant à plus basse température (vaporisateur), afin de diminuer la température des gaz à l'attaque de l'échangeur suivant (surchauffeur).

Cependant, la modification d'une chaudière, non pas lors de sa conception, mais après sa mise en service, est très coûteuse.

II.6.3.2 Protection des échangeurs

Une approche complémentaire, et plus facilement réalisable une fois que l'incinérateur a commencé à fonctionner, consiste à protéger les surfaces des échangeurs de la corrosion et de la corrosion-érosion à l'aide de matériaux réfractaires.

Deux techniques sont alors possibles :

-l'utilisation de céramiques à base de carbure de silicium (SiC) dont la conductibilité thermique est excellente, de façon à ne pas trop diminuer le rendement de l'incinérateur. La céramique se présente sous forme de briques ou de panneaux à monter, ou est directement projetée sous forme de béton lorsque des pattes sont soudées sur les tubes afin d'améliorer l'accrochage mécanique.

- la pose de coquilles métalliques sur le tube d'attaque des surchauffeurs (figures II.6-1, II.6-2 et II.6-3), principalement pour réduire les problèmes de corrosion-érosion liés à l'usage des ramoneurs à vapeur.



Figure II.6-1: position des coquilles de protection sur la première nappe du surchauffeur A de l'UIOM étudiée et numérotation des segments du tube.



Figure II.6-2: coquilles de protection métalliques ; (a) position, forme et maintien et (b) méthode d'empilement des coquilles les unes au dessus des autres pour protéger l'intégralité du tube d'attaque.



Figure II.6-3: macrographies de coquilles métalliques (longueur ≈ 30 cm)

Les colliers de maintien ne sont pas visibles, car ils ne sont soudés à la coquille qu'au moment de la pose en incinérateur.

Ces méthodes présentent un inconvénient majeur : elles s'accompagnent d'une diminution sensible du transfert de chaleur entre les gaz de combustion et les échangeurs de chaleur. La température des gaz en sortie des différentes chambres augmente, ce qui accroît la corrosion des zones situées en aval. Le problème est alors déplacé.

Rapidement, les exploitants d'UIOM ont pris conscience de l'insuffisance de la solution consistant à protéger les échangeurs de chaleur par des pièces rapportées. En effet, il arrive que la corrosion s'amorce sous la brique céramique, de façon non visible et donc d'autant plus insidieuse. Les coquilles métalliques, quant à elles, protègent bien de l'érosion, mais doivent être fréquemment remplacées et risquent de se détacher lors du fonctionnement de l'incinérateur en raison de la corrosion de leurs colliers de maintien.

Un effort de recherche et développement a dès lors été engagé avec différents partenaires (aciéristes, universitaires,...) afin de développer de nouveaux alliages pouvant être utilisés sans protection.

II.6.4 Solutions examinées dans le cadre de cette étude

La troisième solution, à savoir le développement d'alliages résistant à la corrosion, est le thème de cette étude. En effet, les aciers faiblement alliés ont démontré leur comportement médiocre en incinérateur, en particulier au niveau des surchauffeurs. De nouveaux alliages, pouvant être utilisés sans protection, seraient un gain important pour les exploitants.

Cependant, les alliages à base de nickel ne sont pas encore tous homologués pour être utilisés sous forme de tubes massifs dans les chaudières, ceci principalement en raison de la corrosion en peau interne induite par l'eau. L'utilisation de ces matériaux sous la forme de revêtement présente un triple avantage :

- en utilisant moins de produit que pour un tube massif, les coûts matière sont fortement réduits,

 - l'alliage doit simplement présenter une très bonne résistance à la corrosion et à la corrosion-érosion, mais n'a pas besoin de présenter des caractéristiques mécaniques élevées à hautes températures,

- il n'est pas nécessaire que l'alliage soit homologué pour les appareils sous pression soumis à la flamme, puisque l'âme du tube (au contact de la vapeur d'eau), demeure dans le matériau de référence des surchauffeurs.

C'est pourquoi ce travail cherche à améliorer un revêtement métallique pour protéger efficacement les aciers faiblement alliés utilisés jusqu'à présent. Il s'agira de développer au meilleur coût à la fois un alliage résistant bien à la dégradation que subissent les surchauffeurs de l'UIOM étudiée, et une technique de dépôt assurant une efficacité optimale au revêtement.

Chapitre III

Techniques expérimentales et matériaux

III.1 Les to	echniques d'analyse	43
III.1.1 Exa	men macroscopique	43
III.1.2 Mes	sure de la perte d'épaisseur après décapage	43
III.1.3 Me	sure de la perte de masse après décapage	44
III.1.4 Exa	mens microscopiques	
Ш.1.4.1	Sur coupe transverse ou longitudinale	45
III.1.4.2	Microscope optique	46
III.1.4.3	Microscopie Electronique à Balayage	46
III.1.5 Diff	fraction des RX	47
III.2 Les e	ssais	48
III.2.1 Ess	ais <i>in situ</i>	48
III.2.1.1	Avantages	48
III.2.1.2	Inconvénients	48
III.2.2 Ess	ais en laboratoire	49
III.2.2.1	But, avantages et inconvénients	49
III.2.2.2	Description	49
		50
III.3 Les n	nateriaux étudiés	52
III.3.1 Ma	tériaux étudiés <i>in situ</i>	52
Ш.3.1.1	Le métal de référence du surchauffeur	53
Ш.3.1.2	Les bases nickel testées en position d'attaque sans protection	54
Ш.3.1.3	Les coquilles revêtues pour tester les différentes techniques de revêtement	
III.3.2 Ma	tériaux étudiés en laboratoire	59
		(0
111.4 Synth	nese d'alliage	00
III.4.1 Fou	r de fusion par induction	60
III.4.2 Pro	tocole expérimental	60

III.1 Les techniques d'analyse

Afin de comprendre les mécanismes de dégradation intervenant à la fois en incinérateur et lors de l'essai de la cendre (qui sera décrit dans le paragraphe III.2.2), différentes techniques d'analyse ont été utilisées. Elles sont décrites ci-après.

III.1.1 Examen macroscopique

L'étude commence par une observation macroscopique de l'objet, ceci afin de repérer les zones potentiellement intéressantes, qui seront ensuite prélevées. Une attention particulière est apportée à la couleur des produits de corrosion. Des macrographies sont également réalisées.

III.1.2 Mesure de la perte d'épaisseur après décapage

Le dommage subi par les matériaux testés en incinérateur est caractérisé par la perte d'épaisseur du tube après démontage pour expertise. Les tubes testés mesurant plusieurs mètres, deux à trois tronçons de 10 cm sont prélevés après repérage de la position de la génératrice des gaz.

Les produits présents à la surface des tubes étant plus ou moins adhérents, et les produits de corrosion formés étant plus ou moins protecteurs, l'épaisseur résiduelle de métal sain est apparue comme un bon indicateur de la vitesse de dégradation des tubes en service.

Afin de ne mesurer que l'épaisseur résiduelle de métal sain, chaque tronçon de tube est décapé grâce à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 50% contenant un inhibiteur de corrosion, l'hexaméthylène tétramine (3,5g par litre de solution). Les mesures sont effectuées grâce à un banc de métrologie, permettant la rotation du tube selon son axe. Un tronçon neuf, non corrodé, permet un réglage précis du zéro du pointeau instrumenté, et un comparateur électronique de marque MITUTOYO (digimatic mini-processor DP-1HS) enregistre les données. Ainsi, la perte d'épaisseur du tube est directement mesurée, en fonction de l'azimut (angle entre le point de la mesure et la génératrice des gaz, prise comme repère), et ceci tous les 22,5° (16 mesures par circonférence) selon dix circonférences pour chacun des tronçons (figure III.1-1).



Figure III.1-1: schéma de principe des mesures de perte d'épaisseur des tubes testés en UIOM

Trois zones ressortent nettement des résultats des mesures. Elles ont été surnommées " zone frontale ", " zones latérales " et " zone arrière ". Ces zones correspondent à des incidences différentes du flux des fumées (figure III.1-2) :

- la zone frontale est directement soumise au choc frontal des cendres,

- les deux zones latérales, situées symétriquement à environ 45° de la génératrice des gaz (ou flux des fumées), sont les régions de plus important frottement entre les gaz charriant les cendres et le tube,

- la zone arrière est la partie la plus protégée du flux des fumées.



Figure III.1-2: mesure de perte d'épaisseur des tubes testés en UIOM ; repérage en coupe transverse des différentes zones en fonction de l'azimut

Il faut noter que le repérage de la position de la génératrice des gaz, qui correspond à l'azimut zéro, n'est pas toujours très précis (l'incertitude pouvant atteindre dans certains cas $\pm 15^{\circ}$).

III.1.3 Mesure de la perte de masse après décapage

Le dommage subi par les matériaux testés en laboratoire est caractérisé par la perte de masse de l'échantillon après décapage. Pour les mêmes raisons que précédemment (produits de corrosion plus ou moins adhérents et protecteurs), la masse résiduelle de métal sain est considérée comme un indicateur de la vitesse de corrosion en laboratoire. Les éprouvettes sont débarrassées des produits de corrosion présents à leur surface par un décapage dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 50% contenant un inhibiteur de corrosion (3,5g d'héxaméthylène tétramine par litre). Puis les éprouvettes sont pesées. Afin de tenir compte de la quantité de métal sain qui pourrait disparaître au cours du décapage, en dépit de l'action de l'inhibiteur de corrosion, une éprouvette non corrodée de chacune des nuances testées est décapée en même temps que les éprouvettes dont on cherche à mesurer la perte de masse par corrosion. Le décapage des ces éprouvettes non corrodées représente un contrôle, appelé " perte de masse à blanc ", qui permet de corriger les valeurs obtenues sur les éprouvettes corrodées. Enfin, la perte de masse par unité de surface ($\Delta m/S$ exprimé en mg/cm²) est obtenue en rapportant la différence entre la masse de l'éprouvette avant essai et après corrosion suivie du décapage, à la surface initiale de l'éprouvette.

 $\Delta m/S$ exprimé en mg/cm² = $\frac{masse avant essai - masse corrigée après essai et décapage}{surface initiale de l'éprouvette}$

III.1.4 Examens microscopiques

Sur les zones particulièrement intéressantes, diverses observations à l'échelle microscopique sont réalisées.

III.1.4.1 Sur coupe transverse ou longitudinale

Les tubes testés en UIOM sont systématiquement observés en coupe transverse : il est ainsi possible d'observer l'influence du flux des fumées sur la forme du tube, la vitesse de dégradation et le type de dépôt et de corrosion en fonction de l'azimut.

Les éprouvettes testées en laboratoire, petits cylindres de 1 à 3 mm de diamètre, peuvent être observées en coupe transverse ou longitudinale.

- La coupe transverse présente les avantages et inconvénients suivants :

◆ La zone observée est bien perpendiculaire à l'axe du cylindre, et permet donc de mesurer avec une grande précision les profondeurs de corrosion, de pénétration intergranulaire...

▲ Les résultats peuvent varier selon l'altitude à laquelle la coupe transverse est effectuée, ce qui est peu maîtrisable car dépendant de l'efficacité du polissage.

- La coupe longitudinale présente les avantages et inconvénients suivants :

♥ La zone observée est importante, couvrant l'intégralité des différentes zones d'essai.

▲ Il est impossible d'affirmer observer l'éprouvette selon un de ses diamètres, et non selon une corde ; toute mesure risque donc d'être légèrement faussée.

▲ De plus, si l'une des extrémités de l'éprouvette est plus mince (corrosion plus importante) ou plus épaisse (dépôt adhérent épais), l'éprouvette n'est pas enrobée horizontalement, et toute mesure est alors faussée.

C'est pourquoi la coupe transverse a souvent été privilégiée dans ce travail.

La préparation métallographique des éprouvettes suit une procédure standard : enrobage suivi d'un polissage. En raison de la présence à la surface de l'éprouvette de dépôts friables, poreux et plus ou moins adhérents, la résine EPOFIX de la marque STRUERS a été utilisée : chauffée à environ 50°C pour augmenter sa fluidité, elle est coulée sous vide dans de petits moules tubulaires de pré-enrobage. Après un dégazage soigneux dans l'EPOVAC, la résine polymérise lentement (8 heures) à température ambiante, ce qui assure une très bonne adhérence et un maintien des produits poreux au contact du métal ; en effet, le retrait de cette résine est quasiment nul.

Les éprouvettes pré-enrobées sont ensuite coupées à la scie diamantée, sous fluide de coupe, à environ 10 mm des extrémités. Le pré-enrobage permet non seulement de vérifier l'orientation de l'éprouvette grâce à la transparence de la résine mais surtout d'éviter la décohésion entre la couche de produits présents à la surface de l'éprouvette et le métal lors de la découpe, ce qui aurait pour conséquence une importante perte d'informations. Afin de les manipuler facilement, les échantillons sont enrobés dans des moules de plus grand diamètre (30 mm) pour être polis automatiquement sous eau par passages successifs sur papiers SiC du grade 80 au grade 1200. Le polissage final (sur 4 draps tissés "durs" imprégnés successivement de solutions diamantées alcoolisées de 6 à $\frac{1}{4}$ µm) est manuel.

Une partie des dépôts et produits de corrosion étant hydro-soluble, cette méthode de préparation a l'inconvénient de faire disparaître une partie des informations. Néanmoins, elle a été choisie non en raison de sa facilité mais parce que les tubes testés en UIOM sont rincés à grande eau (sous une pression de 100 bars), ce qui a pour conséquence de "nettoyer" les

tubes et de faire disparaître une bonne partie des informations utiles ; il est apparu judicieux d'utiliser en laboratoire un mode de préparation métallographique des éprouvettes semblable à celui imposé aux tubes provenant d'UIOM, afin de pouvoir comparer les résultats observés.

III.1.4.2 Microscope optique

Deux types de microscopes ont été utilisés :

- Un microscope optique REICHERT MeF3 A équipé d'un rotoscope a servi à photographier les échantillons sur plan-films.

- Un microscope optique Axioplan de marque ZEISS, relié à un système de capture, a permis la mesure et l'archivage des images. La mesure de la profondeur de corrosion est plus rapide et plus précise lorsqu'elle est informatisée.

Bien qu'il n'existe pas de norme concernant la mesure de la perte de section, d'épaisseur d'oxyde ou de pénétration de corrosion interne, Nicholls [50] recommande de suivre le schéma suivant :



 r_0 : surface d'origine r_c : interface métal/revêtement r_m : métal résiduel à l'issue de l'essai de corrosion r_i : métal sain r_g : attaque intergranulaire

Figure III.1-3: méthode de mesure des pénétrations dues à la corrosion

La section des éprouvette étant circulaire, ont été mesurées :

- la diminution de section ($r_0 - r_m$)

-l'attaque intercristalline (r₀ - r_g) lorsqu'elle existe

III.1.4.3 Microscopie Electronique à Balayage

L'utilisation de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), impose que la surface de l'échantillon à observer soit électroniquement conductrice. Or, la résine utilisée pour l'enrobage, tout comme les divers dépôts ou oxydes, ne le sont pas. Les échantillons ont donc été métallisés après observation optique et avant observation électronique. Bien qu'un dépôt d'or-palladium soit plus facile à réaliser, la métallisation au carbone a été systématiquement utilisée, et ceci afin d'obtenir une meilleure analyse quantitative des éléments chimiques en présence. En effet, l'appareil de microanalyse couplé au MEB fourni un Spectre en Dispersion d'Energie (EDS), et contrairement au carbone, le mélange or-palladium présente de nombreuses raies caractéristiques, dont certaines se superposent presque exactement avec des éléments clefs, tels que le soufre ou le potassium. La tension d'accélération du faisceau électronique a été fixée à 30 kV, afin de travailler sur les raies K_{α} des éléments majeurs des aciers. Le canon du MEB étant équipé d'un filament de tungstène, la taille de sonde minimale représente un volume théorique analysé de $1 \,\mu\text{m}^3$. La diode utilisée est en silicium dopé au lithium. Un traitement informatique du spectre permet d'obtenir une analyse semi-quantitative (massique ou atomique) des éléments détectés. La correction utilisée est de type ZAF (de numéro atomique Z, d'Absorption et de Fluorescence).

Le problème majeur rencontré lors de l'analyse est dû à la quasi-superposition de la raie K_{α} de l'oxygène et de la raie L_{α} du chrome. Dès lors, la déconvolution des pics est très difficile, et la quantification de l'analyse est faussée dès que l'oxygène est pris en compte. C'est pourquoi, bien que la quantification ait été faite pour chacun des spectres, les concentrations en oxygène obtenues ne seront jamais indiquées, et les spectres dépouillés en omettant délibérément la présence d'oxygène.

Bien que n'étant pas aussi précise que l'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS), cette méthode EDS (analyse dispersive en énergie) est rapide et performante. Elle est dite semi-quantitative, car seuls les pics indexés sont pris en compte dans les calculs : si un pic est mal ou non indexé, le résultat de l'analyse sera faussé de façon indécelable. C'est pourquoi le seuil de détection est généralement de 1% en masse pour les éléments plus lourds que le sodium ; oxygène et carbone sont détectables, mais non quantifiables. La précision de la mesure est d'environ plus ou moins 1 sur la valeur affichée à l'écran.

La principale difficulté dans cette étude réside dans le fait qu'il faut repérer et doser des éléments "lourds " comme le molybdène ou le niobium (ce qui impose une tension d'accélération importante du faisceau électronique de 30keV) et des éléments " légers " comme le chlore ou le soufre (ce qui justifierait une tension d'accélération moyenne de 12 keV).

L'utilisation des électrons secondaires (SE) donnant un contraste topographique, permet de repérer les zones intéressantes, puis l'utilisation des électrons rétrodiffusés (BSE) révélant un contraste chimique, permet de choisir une zone sur laquelle seront effectuées des cartographies X en éléments d'alliage. La superposition de ces cartographies sur l'image topographique permet de visualiser les différentes strates en éléments chimiques, et l'ordre de formation ou les zones de stabilité des oxydes de l'alliage.

III.1.5 Diffraction des RX

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée dans le but de déterminer la nature des phases cristallisées dans les produits présents à la surface des tubes. L'état de réception des tubes testés en UIOM n'a permis d'analyser que les produits de corrosion formés à la surface du métal de référence du surchauffeur : c'est le seul alliage pour lequel il fut possible de récupérer suffisamment de produits de corrosion peu adhérents pour effectuer l'analyse. La poudre, obtenue par broyage des produits récupérés au fond du sachet de conditionnement, est maintenue sous le faisceau de rayons X par un support de plexiglas et une goutte d'huile. Le plexiglas et l'huile ne gênent en rien l'interprétation, puisqu'ils ne provoquent pas de pics caractéristiques aux angles considérés.

L'appareil utilisé est équipé d'une anticathode au cobalt, émettant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1,78901$ Å, sous une tension de 40 kV. Le logiciel DIFFRAC-AT permet d'acquérir et de traiter les spectres, et de consulter une base de données des fichiers de référence existant dans Power Diffraction Files [51]. L'appareil produit un spectre en θ -2 θ : la source de RX est fixe, l'échantillon pivote d'un angle θ tandis que le détecteur pivote d'un angle 2 θ . L'acquisition se fait en entre 20 et 120° (2 θ) avec un pas de 0,02° par seconde.

III.2 Les essais

III.2.1 Essais in situ

Le but de l'étude est de trouver un matériau peu onéreux et résistant bien à la dégradation en UIOM, en l'absence de coquilles de protection. En effet, si ces coquilles ont un effet positif marqué sur la résistance à la dégradation, leur durée de vie est faible, imposant leur remplacement fréquemment (ce qui est coûteux). De plus, leur présence amoindrit l'échange thermique entre les gaz de combustion et la vapeur d'eau, diminuant le rendement thermique de l'installation tout en déplaçant en aval les problèmes de corrosion par des gaz moins refroidis. Donc, lors des essais menés *in situ*, les matériaux à tester sont montés en lieu et place des matériaux existants, sans coquilles de protection, là où les conditions de fonctionnement sont les plus sévères ; ainsi, les tubes sont directement soumis au flux des fumées.

III.2.1.1 Avantages

Les essais menés sur site permettent de comprendre les mécanismes de dégradation auxquels sont soumis les matériaux exposés en surchauffeur d'incinérateur d'ordures ménagères.

Tous les matériaux testés durant la même période, dans des zones géographiquement proches de l'incinérateur, peuvent être classés en fonction de leur vitesse de dégradation. Malheureusement, la comparaison de matériaux testés sur des périodes différentes (dates et/ou durée) est biaisée en raison des variations de l'environnement gazeux. Il est à noter que l'atmosphère corrosive est réelle, et non synthétique et contrôlée comme lors des essais de laboratoire. En effet, le contenu de nos poubelles évolue avec les années, ainsi qu'en fonction des saisons.

Ces essais sont absolument indispensables pour valider la vitesse de dégradation de tous les matériaux.

III.2.1.2 Inconvénients

Ces essais *in situ* sont difficiles à mettre en œuvre :

- les zones de test ne sont pas toujours faciles d'accès,

- le soudage d'un alliage à tester sur le métal de référence du surchauffeur peut parfois être métallurgiquement difficile,

- les dates de montage et démontage, ainsi que la durée d'essai, sont naturellement imposées par les arrêts de maintenance de l'incinérateur,

- les conditions d'essai ne sont ni totalement maîtrisées, ni correctement reproductibles

- le risque accru de percement intempestif des tubes en essai rend délicate toute demande de test.

- le coût des tests est élevé, car il requiert une main d'œuvre qualifiée et un suivi précis de chaque nuance

- enfin, les dérogations auprès des autorités compétentes pour tester des matériaux non homologués pour appareils sous pression soumis à la flamme sont longues et difficiles à obtenir.

Ces facteurs techniques et économiques rendent ces essais fastidieux et montrent l'intérêt de développer un essai de laboratoire complémentaire.

III.2.2 Essais en laboratoire

C'est dans cette logique que l'essai de laboratoire, baptisé "essai de la cendre ", a été utilisé en parallèle avec les essais *in situ*.

III.2.2.1 But, avantages et inconvénients

Cet essai a pour but de se rapprocher le plus possible des conditions de service régnant dans la zone des surchauffeurs en UIOM, à savoir, observer le même type de dégradations et retrouver en laboratoire le même classement des matériaux (en fonction de leur résistance à la dégradation) qu'en incinérateur.

Les avantages évidents de cet essai sont :

- sa souplesse,

- la maîtrise totale des paramètres (temps, température, composition des gaz),

- l'absence de toute contrainte en ce qui concerne les homologations et les dérogations,

– la faible quantité d'alliage nécessaire à un test (environ 50 grammes)

Les inconvénients certains de l'essai de laboratoire résident dans le fait qu'il ne reproduit pas complètement les conditions de service de l'incinérateur, en particulier :

 – l'essai de laboratoire est statique : le flux de gaz ne peut être comparé au flux des fumées entraînant les cendres volantes à plus de 10 m/s

- les gaz ne sont pas exactement ceux rencontrés en UIOM (composition)

-l'immersion des éprouvettes dans les cendres diffère de l'accumulation progressive des scories chaudes sur les tubes relativement plus froids

- les cendres récupérées après lavage lors d'un arrêt technique sont légèrement différentes des cendres qui se condensent progressivement à la surface des tubes.

Cependant les avantages de l'essai de la cendre compensent nettement ses inconvénients lorsqu'il s'agit de classer les matériaux selon leur vitesse de dégradation, et donc de chercher à améliorer un alliage. Il faut également se souvenir qu'une amélioration éventuelle ne pourra être validée et quantifiée qu'en incinérateur, là où l'atmosphère corrosive est réelle et non synthétique.

III.2.2.2 Description

Cet essai, développé dans le cadre de la recherche de matériaux pour les turbines à combustion à EDF, est assez bien adapté au cas de cette étude. Le processus expérimental utilisé est décrit ci après.

Le banc d'essai utilisé pour les essais de corrosion est constitué :

- de deux fours horizontaux : un four PYROX VK140 spécial et un four CARBOLITE type 12/170/546,

- en amont de ces fours, d'un système de régulation du débit des gaz corrosifs

- en aval, d'un système de neutralisation des gaz avant rejet dans l'atmosphère via une hotte aspirante.



Figure III.2-1: photographie du banc d'essai de corrosion (four PYROX) surmonté d'une hotte aspirante ; les bouteilles de gaz corrosifs (rouges) sont situées en bas à droite de l'image.

Le choix des gaz corrosifs doit intégrer les problèmes liés à la sécurité du personnel manipulant dans la salle d'essai. C'est pourquoi certains gaz, comme le HF, présent en teneur très faible dans les atmosphères de combustion d'incinérateur d'ordures ménagères ont délibérément été omis. De même, afin de préserver le matériel expérimental (four et creuset), la vapeur d'eau, bien que jouant un rôle très important dans l'accélération des mécanismes de corrosion, n'a pas pu être utilisée. Hormis ces restrictions, l'atmosphère reproduite en laboratoire se rapproche au mieux des atmosphères oxydantes régnant dans la zone des surchauffeurs d'UIOM. Grâce à des régulateurs de débit massique situés en amont des fours, la composition du gaz entrant dans l'enceinte des fours est parfaitement maîtrisée, et les pressions partielles des gaz constantes.

gaz	Quantité				
O ₂	20%				
HC1	1000 ppm				
SO ₂	100 ppm				
N_2	Quantité restante				

Tableau III.2-1: composition chimique du gaz d'essai

La complexité des cendres présentes en incinérateur d'ordures ménagères rend difficile la fabrication d'une cendre artificielle représentative. Certains, comme Soutrel [52], ont préféré utiliser une cendre synthétique ne comprenant que la partie estimée la plus corrosive des éléments chimiques ; si ce choix simplifie grandement les interprétations, il néglige une grande partie des éléments chimiques présents à l'état de trace, mais ayant une influence sur la vitesse et le mode de dégradation, et il surestime la corrosivité de la cendre. La cendre utilisée pour les essais de laboratoire a été prélevée sur les tubes de surchauffeurs de l'UIOM étudiée dans le cadre de cette thèse, après une brève pulvérisation d'eau dans la zone concernée destinée à faire retomber les poussières en suspension, et permettre l'intervention du personnel. Ce rinçage a pour fâcheuse conséquence de dissoudre une fraction des composés hydrosolubles, comme les chlorures. Les prélèvements sont ensuite séchés en étuve, broyés puis analysés. L'analyse de la cendre (voir tableau III.2-2) révèle qu'elle est principalement composée d'oxydes métalliques, avec une majorité de silice, d'alumine et d'oxyde de calcium. Une étude approfondie montre que le sodium et le potassium sont sous la forme de chlorures, et que le calcium existe aussi sous forme de sulfate [52].

élément	% pondéral
P_2O_5	1,10
SiO ₂	12,50
Al_2O_3	6,00
Fe ₂ O ₃	2,20
CaO	26,30
MgO	1,60
Na ₂ O	3,45
K ₂ O	5,60
TiO ₂	0,93
MnO	0,08
S total	13,7
Cu	0,5
Zn	1,13
Perte au feu	5,85
	,

Tableau III.2-2: analyse chimique partielle d'une des cendres utilisée dans les essais de laboratoire.

Les échantillons métalliques testés sont de forme cylindrique et en fonction de la zone de prélèvement, leurs dimensions sont les suivantes : hauteur 35 mm et diamètre 1 ou 3 mm. L'électroérosion est le moyen de prélèvement choisi pour sa précision et l'état de surface qu'il procure.

Vingt-huit éprouvettes peuvent être positionnées simultanément dans un creuset porte échantillons composé d'un bloc et d'une plaque entretoise en céramique, ainsi que d'une grille supérieure en platine permettant d'assurer la catalyse de l'équilibre SO₃/SO₂. La cendre occupe la partie inférieure du creuset (figure III.2-2)



Figure III.2-2: vue générale du creuset :

(a) séparation du bloc, de la plaque entretoise et de la grille de platine et (b) montage complet

Le protocole expérimental est le suivant : le creuset contenant les échantillons à tester et la cendre est positionné au centre du four. Afin d'assurer une atmosphère neutre et sèche dans l'enceinte, le four est balayé pendant 30 minutes par de l'argon à température ambiante, puis le chauffage est programmé pour atteindre rapidement l'isotherme désirée et les gaz corrosifs introduits avec un débit contrôlé de 6 litres par heure. Après 100 heures, le chauffage est arrêté et le refroidissement s'effectue naturellement sous balayage d'argon. Le creuset est alors retiré du four ; certaines éprouvettes sont prélevées et remplacées ; les autres sont soumises à un bref souffle d'air comprimé destiné à détacher les dépôts non adhérents, simulant ainsi l'action de nettoyage des tubes effectué par les ramoneurs en UIOM. La cendre est renouvelée afin de conserver sa réactivité, et l'essai est relancé pour 100 heures.

Les essais ont été menés pendant une durée nominale de 5 cycles de 100 heures, soit une durée approximative de 5 semaines (l'essai devant être quotidiennement surveillé).

III.3 Les matériaux étudiés

Le travail a principalement été mené sur des alliages industriels. Cependant, la recherche d'un matériau résistant mieux à la dégradation subie par les surchauffeurs en incinérateur d'ordures ménagères a imposé l'élaboration d'alliage de laboratoire.

Afin de structurer logiquement l'ensemble de ce manuscrit, les essais menés en incinérateur et les essais de laboratoires sont systématiquement présentés dans des paragraphes séparés, tant les conditions de dégradations y sont différentes (voir paragraphe III.2.2.1 : essais de laboratoire : but, avantages et inconvénients).

III.3.1 Matériaux étudiés in situ

Les matériaux testés en incinérateurs se présentent sous deux formes principales : sous forme de tubes ou sous forme de revêtement de coquilles de protection du tube d'attaque (voir paragraphe II.6.3 : solutions apportées avec succès ; protection des échangeurs du chapitre II : l'incinération des déchets).

Les tubes présentent l'avantage de subir exactement les conditions de service régnant dans la zone des surchauffeurs, mais imposent d'obtenir les dérogations auprès des autorités compétentes pour tester des matériaux non homologués pour appareils sous pression soumis à la flamme. Une façon de s'affranchir de ce problème est de tester des tubes bimétalliques, composés d'un tube interne en acier au carbone (homologué), revêtu d'un alliage " noble ".

Les coquilles de protection sont soumises à des conditions *a priori* beaucoup plus pénalisantes que les tubes qu'elles protègent. En effet, n'étant pas directement refroidies par la vapeur d'eau circulant dans le tube, leur température de peau côté fumées est bien plus élevée que celle des tubes. De plus, les phénomènes de corrosion-érosion y sont beaucoup plus intenses ; la présence même des coquilles ayant pour but principal de limiter ce mode de dégradation sur les tubes. La justification de ce test est dans sa simplicité de mise en œuvre, dans sa souplesse et dans l'intensification des conditions d'essai.

Les matériaux testés en surchauffeur ont été mis en essai dans l'état de réception, sans avoir subi de traitement thermique spécifique. Un prélèvement a presque toujours pu être réalisé auparavant, ce qui a permis de comparer matériaux neuf et dégradé, ainsi que de prélever des éprouvettes pour les essais de laboratoire dans le même matériau que celui qui a été testé industriellement.

III.3.1.1 Le métal de référence du surchauffeur

Dans un premier temps, le métal de référence du surchauffeur a été étudié, afin de situer les zones les plus critiques et d'évaluer la vitesse de dégradation. Pour cela, une première nappe entière du surchauffeur A a été examiné après repérage et démontage. Le premier tube (tube d'attaque) de ce faisceau de 6 tubes, était protégé sur toute sa hauteur par les traditionnelles coquilles métalliques.

Les tubes ont été élaborés dans un acier faiblement allié au chrome dont la dénomination dans la suite de ce texte sera alliage 1. D'un diamètre extérieur de 57 mm, l'épaisseur de ces tubes est de 12,5 mm au moment de la mise en service. Les épaisseurs indiquées sont théoriques : la variation d'épaisseur tolérée par le fabricant est de \pm 10%.

Tableau III.3-1: composition chimique en % pondéral du métal de référence constituant le surchauffeur

Désigna	ation	fournisseur	Fo	Cr	Ni	C	Мо	Si	Mn	S	р	V
nuance	UNS	Tourmsseur	ге	CI	141	C	IVIU	91	TATH	3	1	•
alliage 1	N.C. ¹	N.C.	98	0,3		trace	N.C.	N.C.	N.C.	trace	trace	N.C.

L'attaque métallographique au nital (2% d'acide nitrique dans de l'éthanol) révèle une structure de l'alliage 1 ferrito-perlitique (figure III.3-1). La taille du grain ferritique est de 6 selon la norme française A04-102 de novembre 1980. Une dureté moyenne de $102HV_{30}$ a été mesurée avec un écart-type de 7 (tableau III.3-2).

Tableau III.3-2: caractérisation métallographique des matériaux de référence en surchauffeur.

Nuonce	tube		taille de	dureté	précip	itation
	massif	bimétal	grains	HV ₃₀	Intergranulaire	Intragranulaire
Alliage 1	extrudé		6	102	+	++ (ferrite)



Figure III.3-1: microstructure ferrito-perlitique de l'alliage 1 après attaque nital

Les tronçons du tube formant la première nappe ont été prélevés sur le surchauffeur A de l'UIOM étudiée après un an de fonctionnement (soit compte tenu des arrêts techniques, environ 10 mois d'incinération ou 7320 heures). Le schéma ci-après indique la zone de prélèvement des 6 tronçons étudiés.

¹ N.C. signifie Non Communicable dans le cadre de ce manuscrit en raison des contraintes de confidentialité



Figure III.3-2: première nappe du surchauffeur A de l'UIOM étudiée zone de prélèvement du métal de référence du surchauffeur.

Bien que n'ayant pas été prélevé à la même époque que les autres matériaux en essai, la comparaison entre matériaux nobles et métal de référence sera souvent effectuée dans la suite de cette thèse, dans le but d'évaluer l'amélioration de la tenue à la dégradation obtenue par l'utilisation d'alliages plus coûteux. Il ne faut pas oublier que les tubes en acier coûtent en moyenne 10 FF le kg, alors qu'une base nickel atteint ou dépasse 150 FF le kg.

III.3.1.2 Les bases nickel testées en position d'attaque sans protection

Des matériaux base nickel ont été testés en lieu et place du tube d'attaque en alliage 1, comme premiers tubes de la première nappe du surchauffeur A. Ces matériaux nobles ont toujours été testés sans coquille de protection, puisque le but de l'étude est d'abaisser les coûts de maintenance tout en améliorant le transfert thermique entre les fumées et la vapeur d'eau en supprimant les coquilles de protection. Ces tubes sont donc directement soumis au flux des fumées (figure III.3-3).



Figure III.3-3: zone de test des tubes base nickel testés en surchauffeur, UIOM étudiée

Le tableau III.3-3 propose une synthèse des nuances mises en essai en surchauffeur. Les cinq premières nuances austénitiques (alliages 3, 4, 5, 6 et 7) ont été testées du 18 août 1996 au 9 décembre 1996, soit durant 2296 heures de fonctionnement continu, dans la chaudière 1 de l'UIOM étudiée. L'alliage 8 a été testé du 18 septembre 1998 au 8 janvier 1999, soit durant près de 2500 heures de fonctionnement continu, dans la chaudière 2 de l'UIOM étudiée ; de plus, ce sont deux tronçons de tubes, de 3,5 mètres environ, qui ont été testés, le premier en position d'attaque et le second positionné juste derrière l'autre (tube n°2).

Pour des raisons de disponibilité, les dimensions des tubes varient en fonction de leur origine. Les épaisseurs indiquées sont théoriques : la variation d'épaisseur tolérée par le fabricant est de \pm 10%.

nuance	désignation	diamètre extérieur	épaisseur du tube	épaisseur du revêtement	fournisseur
Famille des 800	alliage 3	39 mm	5 mm	Massif extrudé	N.C.
	alliage 4	44 mm	5 mm	1,15 mm co-extrudé	N.C.
Base Nickel	alliage 5	44 mm	5 mm	1,35 mm co-extrudé	N.C.
	alliage 6	44 mm	5 mm	massif extrudé	N.C.
	alliage_7	_44 mm	<u>5 mm</u>	massif extrudé	<u>N.C.</u>
 	alliage 8	50,8 mm	8,585 mm	1,625 mm co-extrudé	N.C.

Tableau III.3-3: matériaux base nickel testés en surchauffeur dans l'UIOM étudiée

Le tableau III.3-4 regroupe les spécifications fournisseurs concernant les compositions chimiques des matériaux base nickel testés en incinérateur.

Nuance	Fe	Cr	Ni	Мо	Si	Mn	Nb	Co	autres
Alliage 3	base	N.C.	N.C.		_	N.C.	N.C.		N.C.
Alliage 4	N.C.	N.C.	base	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Alliage 5	N.C.	N.C.	base	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.		
Alliage 6	N.C.	N.C.	base		N.C.	N.C.			terres rares
Alliage 7	N.C.	N.C.	base	N.C.	N.C.		N.C.	N.C.	N.C.
Alliage 8		ba	ise					<u> </u>	N.C.

Tableau III.J-¬, Thiaryse enningue en 70 ponderar des materiaux testes en suteriaurieu	nalyse chimique en % pondéral des matériaux testés en surchauffeur.
--	---

Le tableau III.3-5 regroupe la taille de grains, la dureté et les types de précipitation des différents matériaux base nickel testés en surchauffeurs. Tous les austénitiques présentent des macles d'origine thermique au sein d'une structure plus (+++) ou moins (+) riche en précipitation intra et intergranulaire (figure III.3-4). L'alliage 3 contient des inclusions intra et intergranulaires riches en cérium et lanthane ; l'alliage 4 contient des inclusions intra et intergranulaires composées presque exclusivement de fer, chrome, niobium et titane².

Les mesures de dureté, dix par matériau, ont été réalisées sous une charge de 5 kg en raison des faibles épaisseurs de matériau noble rencontrées dans le cas des tubes bimétalliques.

Tableau III.3-5	: caractérisation	métallographique	e des matériaux	base nickel	testés en surchauffeur.

Nuonce	Nuance tube		taille de	dureté	précipitation			
Inualice	massif	bimétal	grains	HV ₅	Intergranulaire	Intragranulaire		
Alliage 3	extrudé		6	113	++	++		
Alliage 4		Co-extrudé	7	165	++	++		
Alliage 5		Co-extrudé	8 - 9	161	++	++		
Alliage 6	extrudé		6 - 7	137	+++	+++		
Alliage 7	extrudé		3 - 4	129	+	+		
Alliage 8		Co-extrudé	8 - 12			+		



Figure III.3-4: exemples de microstructures : micrographies optiques révélant la taille des grains austénitiques et la densité et la localisation des précipités.

² : la microanalyse en dispersion d'énergie ne permet pas de doser les éléments " légers " comme le C ou l' O

Bien que n'ayant pas été testés à la même époque et dans la même chaudière de l'incinérateur étudié, la tenue à la dégradation de ces 6 matériaux nobles sera comparée, afin d'essayer de dégager l'éventuelle influence des éléments d'alliage.

III.3.1.3 Les coquilles revêtues pour tester les différentes techniques de revêtement

Bien que soumises à des conditions de service différentes de celles des tubes qu'elles protègent, les coquilles³ ont été utilisées afin de tester l'efficacité des différentes techniques de revêtement d'un matériau noble sur une base fer.

- Les **avantages** de ce test sont les suivants :

- Les phénomènes de corrosion-érosion sont beaucoup plus intenses qu'au niveau des tubes

- les demandes d'homologations ou de dérogations sont inutiles,

- la forme et la dimension des coquilles facilite le revêtement

- le montage et le démontage des coquilles est rapide, aisé et peut se faire lors d'un arrêt court de maintenance.

- Les inconvénient sont développés ci dessous :

- la température de peau du métal, côté fumée, est bien plus élevée que celle des tubes refroidis par la vapeur d'eau qui y circule : les phénomènes de dégradation peuvent être altérés par cette hausse de température (non-condensation de certaines espèces, formation d'eutectiques différents, vaporisation, sublimation ou décomposition d'espèces liquides sur les tubes ou au contraire liquéfaction d'espèces solides à plus basse température, ce qui modifierait la vitesse de dégradation en l'accélérant ou en le ralentissant)

- la disparition de la coquille par corrosion complète du système d'attache

Les avantages de ce test dépassant ses inconvénients, 12 coquilles provenant de 9 fournisseurs, matériaux ou méthodes de revêtement différents ont été testées entre le 18 septembre 1998 et le 8 janvier 1999, soit durant près de 2500 heures de fonctionnement continu, dans la chaudière 2 de l'UIOM étudiée sur le surchauffeur A de l'incinérateur, en même temps que l'alliage 8.

Les données fournisseurs sont rassemblées dans les tableaux III.3-6 et III.3-7 . Neuf types de revêtement ont donc été préparés sur la base d'une coquille en acier, pour être testés en incinérateur. Chaque coquille, demi-cylindre dont l'une des extrémités est évasée pour permettre l'emboîtement successif des pièces de protection, mesure 30 cm de long (figure III.3-5).



Figure III.3-5: forme d'une coquille de protection (longueur ≈ 30 cm)

³ Un schéma de coquille est présenté dans le chapitre II : l'incinération des déchets dans le paragraphe II.6.3 : solutions apportées avec succès - protection des échangeurs

Tableau III.3-6: composition chimique du substrat des coquilles revêtues.

en % pondéral	Fe	C	S	Р	Si	Mn	Cu
Substrat	Base	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.

Tableau III.3-7: données fournisseurs concernant les coquilles revêtues testées sur site

Repère EMA (nombre)	Métal déposé	Type de dépôt	fournisseur	Epaisseur visée
S123 (4)	alliage 4	laser	entreprise A	2 mm
S132 (1)	alliage 8	Arc électrique	entreprise B	1.3 mm
S133 (1)	non communiqué	Arc électrique	entreprise B	1 mm
S134 (5)	alliage 4	soudage	entreprise C	2 mm
S135 (1)	alliage 8	Arc électrique	entreprise B	0.8 mm
S136 (1)	alliage 8	HVOF	entreprise B	0.560 mm
S137	alliage 8	HVOF HP	entreprise D	?
S138 (4)	alliage 8	Arc électrique	entreprise D	0.8 mm
S181 (4)	alliage 4	Arc électrique	entreprise D	?

Selon le processus de revêtement utilisé, l'aspect des coquilles varie. Le dépôt par arc électrique donne un aspect granuleux, le dépôt par laser de fines rayures tandis que le dépôt par soudage dégage tellement d'énergie que les passes successives sont nettement visibles.

Les coquilles protègent les tubes d'attaque en alliage 1 numérotés de 25 à 30. Les coquilles sont maintenues par des colliers métalliques soudés. La figure III.3-6 schématise la position relative des coquilles dans l'incinérateur au début du test.

Les coquilles repérées en position " haute " sont situées au niveau du ramoneur haut.

Tube 24	Tube 25	Tube 26	Tube 27	Tube 28	Tube 29	Tube 30	Tube 32
Coquille standard SiC	S123 alliage 4 Par laser	S138 alliage 8 arc électrique	S135 alliage 8 arc électrique	S137 alliage 8 HVOF HP	S136 alliage 8 Par HVOF	S132 alliage 8 <i>arc électrique</i>	Coquille standard SiC
Coquille standard SiC	S134 alliage 4 Par soudage	S181 alliage 4 arc électrique	S123 (2) alliage 4 Par laser	S134 (2) alliage 4 Par soudage	S134 (3) alliage 4 Par soudage	S133 non communiqué <i>arc électrique</i>	Coquille standard SiC
Tube 24	Tube 25	Tube 26	Tube 27	Tube 28	Tube 29	Tube 30	Tube 32

Figure III.3-6: position des coquilles testées du 18 septembre 1998 au 8 janvier 1999 sur le surchauffeur de l'UIOM étudiée

III.3.2 Matériaux étudiés en laboratoire

La validation de l'essai de laboratoire consiste à retrouver le classement des matériaux testés en incinérateur en fonction de leur tenue à la dégradation. Une fois validé, l'essai de la cendre permet de rechercher un alliage d'un coût modéré résistant bien à la corrosion.

Les matériaux testés en laboratoire sont donc dans un premier temps les matériaux testés en incinérateur, à savoir le métal de référence (l'alliage 1), les 6 bases nickel (alliages 3, 4, 5, 6, 7 et 8), plus un matériau testé en chambre de combustion, l'alliage 2, destiné à améliorer la compréhension des phénomènes de corrosion se produisant pendant l'essai de la cendre.

Comme un prélèvement a presque toujours pu être réalisé avant la mise en essai en incinérateur, il a été possible de prélever des éprouvettes pour les essais de laboratoire dans le même matériau que celui qui a été testé en UIOM. Les tableaux III.3-8 et III.3-9 résument les compositions chimiques et dimensions des éprouvettes testées en laboratoire.

Nuance	Fe	Cr	Ni	Мо	Si	Mn	Nb	Со	autres
Alliage 1	98	N.C.		N.C.	N.C.	N.C.			
Alliage 2	base	N.C.		N.C.	N.C.	N.C.	N.C.		N.C. ⁴
Alliage 3	base	N.C.	N.C.			N.C.	N.C.		N.C.
Alliage 4	N.C.	N.C.	base	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Alliage 5	N.C.	N.C.	base	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.		
Alliage 6	N.C.	N.C.	base		N.C.	N.C.			terres rares
Alliage 7	N.C.	N.C.	base	N.C.	N.C.		N.C.	N.C.	N.C.
Alliage 8		ba	se						N.C.

Tableau III.3-8: Analyse chimique en % pondéral des matériaux testés en laboratoire

Tableau III.3-9: désignation et din	nension des éprouvette	s testées en laboratoire

désig	nation	formulacorum	Dimension de l'éprou	l'éprouvette
nuance	UNS	Tourmsseur	hauteur	diamètre
Alliage 1	N.C.	N.C.	35 mm	3 mm
Alliage 2	N.C.	N.C.	35 mm	3 mm
Alliage 3	N.C.	N.C.	35 mm	3 mm
Alliage 4	N.C.	N.C.	35 mm	1 mm
Alliage 5	N.C.	N.C.	35 mm	1 mm
Alliage 6	-	N.C.	35 mm	3 mm
Alliage 7	N.C.	N.C.	35 mm	3 mm
Alliage 8		N.C.	35 mm	1 mm

Dans un second temps, les matériaux testés sont des alliages synthétiques visant à améliorer, par ajout d'éléments d'alliage, le comportement à la corrosion du plus résistant des métaux testés en incinérateur.

Ces alliages synthétiques ont été réalisés comme décrit dans le paragraphe suivant.

⁴ N.C. signifie Non Communicable dans le cadre de ce manuscrit en raison des contraintes de confidentialité

III.4 Synthèse d'alliage

III.4.1 Four de fusion par induction

Le four ERSCEM CC8920 (figure III.4-1) a été utilisé afin d'élaborer de nouveaux alliages à tester en laboratoire. En effet, ce four permet de réaliser la fusion de 40 grammes de matière, sous atmosphère contrôlée (argon).



Figure III.4-1: four de fusion inductive ERSCEM CC8920

Les alliages élaborés par fusion inductive ont une base nickel – chrome à laquelle sont ajoutés des éléments supposés bénéfiques, tels le molybdène, le niobium, le silicium et le palladium. La forme (poudre, billes, fragments, baguettes...) et la pureté de l'ensemble de ces éléments a été choisi de façon à faciliter la fusion, le dosage et la meilleure concordance entre compositions ciblées et compositions réelles.

III.4.2 Protocole expérimental

La composition chimique ciblée des alliages réalisés a été déterminée à partir de plan de mélange, ceci afin de limiter le nombre de coulées et d'augmenter la précision statistique des résultats. Le mélange des éléments purs est introduit dans un creuset en céramique (un aluminosilicate de fer) à usage unique; le creuset est placé à l'extrémité du bras de centrifugation (voir figure III.4-1). La fusion est réalisée grâce à une bobine à induction qui encercle le creuset ; la fusion complète du mélange est obtenue après environ 80 secondes. Une coupelle positionnée au dessus du creuset permet de balayer la surface du mélange par un gaz neutre (l'argon), afin d'éviter l'évaporation et l'oxydation des métaux en cours de fusion. Une fois le mélange fondu, l'homogénéisation et la mise en forme du matériau sont obtenues par centrifugation et projection du métal fondu dans un moule. Quelques instants plus tard, lorsque le bras articulé cesse sa rotation, le moule est extrait du four et trempé à l'eau, afin de figer la structure du métal par hypertrempe. Après démoulage, l'alliage se présente sous la forme d'un disque muni d'un téton (l'entonnoir de coulée). Ce disque a pour diamètre 33 mm et pour épaisseur 4 mm, ce qui est suffisant pour prélever les 2 ou 3 éprouvettes nécessaires aux essais de laboratoire, après vérification par spectrométrie de fluorescence X de la composition chimique réelle de l'alliage réalisé.

Chapitre IV

Résultats

IV.I Exper	uses . essais menes <i>in suu</i>	
IV.1.1 Etu	de du matériau de référence des surchauffeurs : l'alliage 1	63
IV.1.1.1	Observation sur site du bec d'accrétion	63
IV.1.1.2	Mesures des pertes d'épaisseur	65
IV.1.1.3	Etude des produits de corrosion	
IV.1.1.4	Influence des ramoneurs	
IV.1.1.5	Conclusions	
IV.1.2 Etu	de des 5 hases nickel	
IV 1 2 1	Mesure de la perte d'épaisseur en fonction de l'azimut	77
IV 1 2 2	Discussion : influence de l'azimut et des ramoneurs	80
IV 1.2.3	Etude des produits de corrosion	80
IV.1.2.4	Conclusion : classement des matériaux	
IV 13 Ftu	de des 2 tubes revêtus d'alliage 8	83
IV.1.3 Ltu	Mesure de la parte d'énaisseur en fonction de l'azimut	83
IV 132	Ftude des produits de corrosion	
IV.1.3.2 IV.1.3.3	Conclusion	
IV.1.5.5		
IV.1.4 Ltu	De des coquilles revetues	66
IV.1.4.1	Problemes rencontres	00
IV.1.4.2	Examen des coquilles	
10.1.4.5	Conclusion	
IV.1.5 Con	nparaison des résultats	
IV.1.5.1	Intérêt des matériaux massifs	
IV.1.5.2	Problématique liée aux revêtements	
IV.1.5.3	Comparaison des essais menés en UIOM sur les tubes d'attaque	
IV.1.5.4	Conclusion	
IV 2 Feeni	de laboratoire	96
IV.2 Essai	de laboratoire	96
IV.2 Essai IV.2.1 Vali	de laboratoire	96
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1	de laboratoire	96
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2	de laboratoire	96 96 97 98
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3	de laboratoire	96
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4	de laboratoire	96 97
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo	de laboratoire	96 97
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1	de laboratoire	96 96 97 98 99 101 103 103
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1 IV.2.2.2	de laboratoire	96 97 98 99 101 103 103 103
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2.4 IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3	de laboratoire	96
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 Com	de laboratoire	96
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.2.3 IV.2.3 Com IV.2.3.1	de laboratoire	96
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.2.3 IV.2.3 Com IV.2.3.1 IV.2.3.2	de laboratoire	96 97 97 98 99 101
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2.4 IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 IV.2.3.1 IV.2.3.2 IV.2.3.3	de laboratoire	96 97 98 99 101 103 103 105 105 105 107 109
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2.4 IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 IV.2.3.1 IV.2.3.2 IV.2.3.3	de laboratoire	96
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Am IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 IV.2.3 Con IV.2.3.1 IV.2.3.2 IV.2.3.3 IV.2.3 Conc	de laboratoire	96 97 98 99 101
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 IV.2.3 Conc IV.2.3.1 IV.2.3.2 IV.2.3.3 IV.3 Conc IV.3.1 Exp	de laboratoire	
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2.4 IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 IV.2.3 Con IV.2.3.2 IV.2.3.3 IV.3 Conc IV.3.1 Exp IV.3.1.1	de laboratoire	
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2.4 IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 IV.2.3 Conc IV.2.3.3 IV.3 Conc IV.3.1 Exp IV.3.1.1 IV.3.1.2	de laboratoire idation Comparaison des pertes d'épaisseur dans les cendres Comparaison des pertes de masse par unité de surface. Etude des produits de corrosion. Conclusion élioration Choix. Résultats. Conclusion nparaison des différentes techniques de revêtement Protocole expérimental et éprouvettes testées Résultats. Conclusion lusion Le matériau de référence du surchauffeur : l'alliage 1 Les bases nickel	96 97 98 99 101 103 103 103 105 105 105 109 110 110 110 110
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 IV.2.3 Conc IV.2.3.1 IV.2.3.2 IV.2.3.3 IV.3 Conc IV.3.1 Exp IV.3.1.1 IV.3.1.2 IV.3.1.3	de laboratoire	
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 Conc IV.2.3.2 IV.2.3.3 IV.3 Conc IV.3.1.1 IV.3.1.2 IV.3.1.3 IV.3.2 Les	de laboratoire idation Comparaison des pertes d'épaisseur dans les cendres Comparaison des pertes de masse par unité de surface Etude des produits de corrosion Conclusion édioration Choix Résultats Conclusion mparaison des différentes techniques de revêtement Protocole expérimental et éprouvettes testées Résultats Conclusion Iusion Le matériau de référence du surchauffeur : l'alliage 1 Les bases nickel La comparaison des techniques de revêtement	
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2.4 IV.2.2 Ama IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 Con IV.2.3.2 IV.2.3.3 IV.3 Conc IV.3.1.1 IV.3.1.2 IV.3.1.3 IV.3.2 Les IV.3.2.1	de laboratoire dation Comparaison des pertes d'épaisseur dans les cendres Comparaison des pertes de masse par unité de surface Etude des produits de corrosion Conclusion élioration Choix Résultats Conclusion nparaison des différentes techniques de revêtement Protocole expérimental et éprouvettes testées Résultats Conclusion usion Le matériau de référence du surchauffeur : l'alliage 1 Les bases nickel La comparaison des techniques de revêtement La comparaison des techniques de revêtement	
IV.2 Essai IV.2.1 Vali IV.2.1.1 IV.2.1.2 IV.2.1.3 IV.2.1.4 IV.2.2 Amo IV.2.2.1 IV.2.2.2 IV.2.2.3 IV.2.3 IV.2.3 Con IV.2.3.1 IV.2.3.2 IV.2.3.3 IV.3 Conc IV.3.1.1 IV.3.1.2 IV.3.1.3 IV.3.2 Les IV.3.2.1 IV.3.2.2	de laboratoire dation Comparaison des pertes d'épaisseur dans les cendres Comparaison des pertes de masse par unité de surface. Etude des produits de corrosion. Conclusion élioration Choix Résultats Conclusion aparaison des différentes techniques de revêtement Protocole expérimental et éprouvettes testées Résultats Conclusion usion Le matériau de référence du surchauffeur : l'alliage 1 Les bases nickel La comparaison des techniques de revêtement. essais de laboratoire La validation de l'essai de la cendre. La comparaison des techniques de revêtement.	96 97 98 99 101 103 103 103 105 105 105 105 109 110 110 110 111 111 111

Les essais suivants, bien que décrits dans des paragraphes séparés, se sont déroulés en parallèle. En effet, la validation de l'essai de laboratoire repose sur l'obtention du même classement des matériaux en fonction de leur résistance à la dégradation, lors des essais in situ (qui reproduisent exactement les conditions réelles, mais sont contraignants et coûteux) et lors des essais de laboratoire, en jouant sur la température de l'essai (tous les autres paramètres étant maintenus constants).

IV.1 Expertises : essais menés in situ

En raison des variations des conditions de fonctionnement, il n'est possible de comparer avec exactitude que les matériaux testés dans le même incinérateur, dans la même zone, et à la même période. Cependant, bien que mis en essai à des périodes différentes et pendant des durées différentes, tous les matériaux testés sous la forme de tubes seront comparés, afin d'évaluer l'amélioration de la tenue à la dégradation obtenue par l'utilisation d'alliages plus coûteux. Bien que les résultats soient systématiquement ramenés à des durées semblables, il ne faudra pas oublier que les comparaisons sont légèrement biaisées par l'évolution temporelle du combustible, et par conséquent des conditions agressives régnant dans l'incinérateur.

IV.1.1 Etude du matériau de référence des surchauffeurs : l'alliage 1

Le métal de référence du surchauffeur a été étudié afin de situer les zones les plus critiques et d'évaluer la vitesse de dégradation du panneau. Pour cela, la première grappe du surchauffeur A a été entièrement démontée et expertisée après un an de fonctionnement. Le tube était protégé sur toute sa hauteur par des coquilles. Auparavant, deux fragments de tubes d'attaque non ou partiellement protégés par des coquilles avaient été récupérés et expertisés après environ trois mois de service.

IV.1.1.1 Observation sur site du bec d'accrétion

Il a été possible d'observer le surchauffeur lors d'un arrêt de maintenance, aux trois moments les plus intéressants :

- au tout début de l'arrêt, dès que la température dans l'incinérateur autorise une visite, afin de visualiser le surchauffeur dans un état le plus proche possible de celui des conditions de service (la zone ayant simplement été arrosée d'eau pour faire retomber les poussières en suspension dans l'air). La forme et la dimension des dépôts (mouillés) sont alors nettement visibles.

- une semaine plus tard, à la moitié de l'arrêt, au moment où les tubes sont mis à nus et nettoyés (coquilles de protection enlevées et dépôts ôtés par un jet d'eau sous forte pression). L'état de surface des tubes est alors visible, et l'épaisseur résiduelle peut être mesurée par méthode ultrasonique.

- à la fin de l'arrêt, au moment où de nouvelles coquilles sont soudées sur les tubes d'attaque.

Un bec d'accrétion a été très nettement observé sur la presque totalité des tubes, l'épaisseur du dépôt pouvant dépasser par endroit 2 cm. Friable, très peu adhérent, le dépôt de cendres agglomérées repose sur une couche d'oxyde moyennement adhérente d'épaisseur variable en fonction de l'azimut et dont l'épaisseur maximum peut atteindre 3 mm. Le prélèvement a permis de révéler une autre couche d'oxyde, très peu épaisse (quelques dixièmes de mm), fortement adhérente. La figure IV.1-1 schématise ces observations en coupe, tandis qu'une photographie prise sur site au tout début d'un arrêt de maintenance montre la forme des dépôts et l'aspect du métal lorsque dépôts et oxydes sont localement enlevés (figure IV.1-2)



Figure IV.1-1 : aspect en coupe d'un tube de surchauffeur extrait de l'UIOM étudiée après environ 3 mois de fonctionnement. Dessin à l'échelle 1/1



Figure IV.1-2 : photographie de la première grappe du surchauffeur A prise dans l'UIOM étudiée au tout début d'un arrêt de maintenance après environ 3 mois de fonctionnement. Les becs d'accrétion sont visibles sur tous les tubes. Le tube d'attaque, qui n'était pas protégé par des coquilles, montre l'aspect du métal lorsque dépôts et oxydes sont localement enlevés.

Le nettoyage des tubes à l'eau sous pression révèle une surface externe en " peau d'orange " (figure IV.1-3(a)), rendant la mesure de l'épaisseur résiduelle par ultrason difficile¹. La perte d'épaisseur n'est pas homogène, mais semble varier en fonction de l'azimut (figure IV.1-3(b)). L'alliage 1 rouille très rapidement à l'air libre, et la photographie a été prise quelques semaines après démontage (la couleur uniformément rouille n'est pas d'origine, mais due aux conditions de manipulation et au temps de transport).



longueur du tronçon : 13 cm

(a)



Figure IV.1-3 : macrographie optique d'un fragment de tube de surchauffeur en alliage 1

(a) surface extérieure en " peau d'orange " en vue longitudinale

(b) vue en coupe : perte d'épaisseur non homogène, variant en fonction de l'azimut.

IV.1.1.2 Mesures des pertes d'épaisseur

Afin d'évaluer l'influence des coquilles de protection sur la vitesse de dégradation du tube d'attaque, un tronçon a été prélevé après environ 3 mois de fonctionnement, soit environ 2200 heures de fonctionnement. De plus, l'étude des pertes d'épaisseur sur un tube d'attaque protégé dont l'une des coquilles s'est décrochée entre deux arrêts de maintenance est présentée.

Dans le but de situer les zones les plus critiques et afin d'évaluer la vitesse de dégradation du panneau, la première grappe du surchauffeur A a été entièrement démontée et expertisée après un an de fonctionnement, soit 7320 heures de fonctionnement compte tenu des arrêts techniques. Le tube d'attaque (le plus à gauche sur la figure IV.1-4 ou n°1 sur la figure IV.1-5) était protégé sur toute sa hauteur par des coquilles. Une seule de ces coquilles demeure en bas du tube d'attaque (figure IV.1-4). Le montage photographique révèle que les extrémités haute et basse de la grappe sont protégées par un autre type de coquille. La longueur des tubes est de 6 mètres.

Il faut rappeler que la comparaison des résultats des pertes d'épaisseur (bien que rapportés en mm/1000 h) est légèrement biaisée en raison des différences dans les dates de mise en service et les durées d'exposition.

¹ la mesure ultrasonique nécessite une surface plane de la dimension du palpeur, soit environ 1cm²





détail de la coquille protégeant le premier tube

Figure IV.1-4 : photographie (après nettoyage et démontage) de la première grappe du surchauffeur A de la chaudière 2 de l'UIOM étudiée, après un an de fonctionnement.

Chapitre IV

IV.1.1.2.1 Zones de prélèvement

En ce qui concerne l'étude de la grappe entière, le repérage des tubes est précis, comme visualisé sur le montage photographique de la figure IV.1-4.

Trois zones de prélèvement ont été choisies pour cette étude, d'une longueur de 100 mm chacune (figure IV.1-5) :

- une zone centrée sur le repère indiquant la position du ramoneur haut (RH),

- une zone centrée entre les repères des ramoneurs haut et médian (M),

- une zone centrée sur la partie estimée globalement la plus endommagée (**D**), et située environ 250 mm en dessous du repère du ramoneur médian.

Dix-huit tronçons de 100 mm de long ont donc été découpés et expertisés pour cette partie de l'étude, comme indiqué sur la figure suivante.



Figure IV.1-5 : position des trois zones de prélèvement et numérotation des segments du tube. Première grappe du surchauffeur A de l'UIOM étudiée.

En ce qui concerne l'étude de l'influence des coquilles de protection, deux prélèvements ont été effectués :

- un tronçon de 100 mm a été prélevé sur un tube d'attaque non protégé par ces coquilles,

- un tronçon de 80 cm environ a été prélevé dans le tube initialement protégé, mais dont l'une des coquilles s'est décrochée entre deux arrêts de maintenance (figure IV.1-6).



Figure IV.1-6 : macrographie

– d'un tronçon de référence, tube neuf en alliage 1
– d'une coquille neuve

- d une coquine neuve

- du tronçon de tube initialement protégé dont l'une des coquilles de protection s'est détachée entre deux arrêts de maintenance (séparés par une

période de trois mois environ). La zone qui a cessé d'être protégée en service est visible par une réduction du diamètre du tube (située à gauche de la coquille présentée au dessus)

La position de ces tronçons n'a pas été repérée avant le prélèvement : aussi leur position par rapport aux ramoneurs à vapeur n'est pas connue, et l'incidence exacte du flux des fumées (la génératrice des gaz) est assez peu précise.

IV.1.1.2.2 Résultats des mesures

La perte d'épaisseur en fonction de l'azimut a été mesurée pour chacun des tronçons (*sauf dans un cas : §IV.1.1.2.2.a : tube d'attaque non protégé)* selon la méthode décrite dans le paragraphe III.1.2 : mesure de la perte d'épaisseur après décapage dans le chapitre III : techniques expérimentales et matériaux.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes ou d'histogrammes.

a) Tube d'attaque non protégé par des coquilles

(repère EMA S131, prélevé après 2208 heures de fonctionnement dans la chaudière 1 de l'UIOM étudiée (du 01/09/1997 au 01/12/1997) ; épaisseur initiale 15 mm)



azimut en degrés génératrice des gaz en zéro

Graphique IV.1-1 : perte d'épaisseur¹ rapportée en mm pour 1000 heures de fonctionnement en fonction de l'azimut, pour un tube d'attaque non protégé par des coquilles.

Lorsque le tube n'est pas protégé par des coquilles, les mesures de perte d'épaisseur révèlent que la dégradation est très importante (de 2 à près de 4 mm pour 1000 heures), et varient fortement selon l'azimut. Les zones latérales sont beaucoup plus dégradées que la zone frontale ; la zone arrière est la moins touchée (graphique IV.1-1).

¹ les mesures ont été exceptionnellement effectuées au pied à coulisse (précision 0,05 mm), sur un seul périmètre : il n'est donc pas possible d'ajouter des barres d'incertitudes sur ce graphique.

b) Tube d'attaque partiellement protégé par des coquilles (repère EMA S108, prélevé après 3 mois de fonctionnement dans l'UIOM étudiée)

La figure IV.1-6 montre la forme d'une coquille de protection. Ces demi-cylindres s'emboîtent les uns au dessus des autres grâce au rebord un peu plus évasé présent à l'une des extrémités. Chaque coquille est néanmoins fixée au tube d'attaque par deux colliers soudés. Il est donc très rare qu'une (ou plusieurs) coquilles se détachent du tube lors du fonctionnement de l'incinérateur. C'est cependant ce qui est arrivé au tube repéré S108.





La zone qui a cessé d'être protégée par une coquille (macrographie de droite de la figure IV.1-7) s'est alors dégradée rapidement. A partir du moment où la coquille s'est détachée, l'extrémité évasée de la coquille située immédiatement en dessous d'elle a servi de réservoir à toutes les espèces corrosives. De plus cette zone très particulière a recueilli les dépôts humides glissant le long du tube après chaque nettoyage par les ramoneurs à vapeur. Une dégradation extrêmement prononcée (perte d'épaisseur supérieure à 12 mm en moins de 3 mois pour une épaisseur initiale de 15 mm) s'est alors déclenchée (macrographie de droite de la figure IV.1-7). Le résultat est nettement visible sur la comparaison des trois coupes transversales sur la figure IV.1-7 : la zone constamment protégée par la coquille ne subit pas de perte d'épaisseur visible sous la coquille, et moins de 3 mm en 3 mois au niveau des zones les plus dégradées, c'est à dire juste au delà des extrémités latérales de la coquille.

c) Tube d'attaque protégé par des coquilles

(prélevé avec les 5 autres tubes de la nappe après 7320 heures de fonctionnement dans la chaudière 2 de l'UIOM étudiée)

Lorsque le tube d'attaque est protégé par des coquilles, les mesures de pertes d'épaisseur révèlent que la dégradation est beaucoup moins importante (de 0,1 à 0,4 mm pour 1000 heures), et varient selon l'azimut en formant globalement un W (graphique IV.1-2).



Graphique IV.1-2 : perte d'épaisseur rapportée en mm pour 1000 heures de fonctionnement en fonction de l'azimut, pour un tube d'attaque protégé par des coquilles
perte d'épaisseur en mm pour 7320 heures

d) Tubes de la première nappe

(6 tubes de la première nappe prélevés après 7320 heures de fonctionnement dans la chaudière 2 de l'UIOM étudiée, le premier tube étant protégé par des coquilles.)

La moyenne des mesures est représentée dans le graphique IV.1-3



azimut en degrés génératrice des gaz en zéro

Graphique IV.1-3 : perte d'épaisseur¹ rapportée en mm pour 7320 heures de fonctionnement en fonction de l'azimut, pour les six tubes de la première grappe du surchauffeur

Le graphique IV.1-3 met nettement en évidence les faits suivants :

 la perte d'épaisseur du tube d'attaque protégé par des coquilles est inférieure (d'un facteur 2 en moyenne) aux pertes d'épaisseur des autres tubes.

- la perte d'épaisseur est en moyenne maximale sur le tube numéro 2.

¹ pour des raisons de lisibilité des graphiques, les barres d'incertitudes ne sont pas représentées.



azimut en degrés génératrice des gaz en zéro

Graphique IV.1-4 : perte d'épaisseur rapportée en mm pour 1000 heures de fonctionnement en fonction de l'azimut, pour le tube d'attaque protégé par des coquilles et pour la valeur moyenne (associée aux minima) des cinq autres tubes de la première grappe du surchauffeur

Ainsi, lorsque le tube d'attaque est intégralement coquillé, la durée de vie du surchauffeur est conditionnée par la perte d'épaisseur des tubes suivants, en particulier du tube 2

IV.1.1.3 Etude des produits de corrosion

Même après nettoyage par jet d'eau à haute pression, une poudre de couleur brunrouge se détache des tubes lors de leur manipulation. Le spectre de diffraction des rayons X réalisé sur ces produits de corrosion peu adhérents est présenté sur la figure IV.1-8.



Figure IV.1-8 : spectre de diffraction des RX réalisé sur les produits de corrosion présents à la surface d'un tube en alliage 1.

Outre l'hématite, de l'akaganéïte-M a été identifiée sans ambiguïté. La présence d'akaganéïte-M révèle le rôle important du chlore dans les phénomènes de corrosion rencontrés en incinérateur.

– hématite : Fe₂O₃

– akaganéïte-M : Fe₈(O,OH)₁₆Cl_{1,3}

- akaganéïte-M synthétique : FeO(OH)

L'analyse en diffraction des rayons X du dépôt adhérent au tube révèle la présence des composés cristallins suivants :

– ferrite : Fe

- magnétite : Fe₃O₄
- rokuehnite : FeCl₂,2H₂O
- akaganéite : Fe₈(O,OH)₁₆Cl_{1,3}

La couche de corrosion, poreuse et fissurée, protège très mal le métal. L'observation optique, révèle la présence de petits grains métalliques dans la couche d'oxyde, très proches du métal sain, signe d'une corrosion intergranulaire par déchaussement puis dissolution progressive des grains (figure IV.1-9(a)). L'observation électronique après attaque métallographique révèle que la perlite résiste mieux à la corrosion que la ferrite (figure IV.1-9(b)). Une corrosion de type intragranulaire a été remarquée dans la ferrite, sans que la présence d'éléments lourds ou d'alcalins n'ait été détectée : la couche d'oxyde est principalement constituée de fer et d'oxygène ; un peu de chlore a été détecté.



Figure IV.1-9 : micrographies en coupe transverse d'un tube en alliage 1 (a) optique et (b) électronique après attaque nital

IV.1.1.4 Influence des ramoneurs

Afin d'évaluer l'influence des ramoneurs à vapeur sur la vitesse de dégradation du surchauffeur, les pertes d'épaisseur moyenne sont comparées selon l'altitude de la zone de prélèvement (graphique IV.1-5) :

- au niveau du repère du ramoneur haut (RH),
- entre le ramoneur haut et le ramoneur médian (M),

- à environ 25 cm en dessous de cette dernière zone, là où le tube semblait le plus dégradé. Cette zone se situe environ 20 cm en dessous du repère du ramoneur médian.



repère et position des échantillons

Graphique IV.1-5 : perte d'épaisseur moyenne rapportée en mm pour 1000 heures de fonctionnement en fonction de la zone de prélèvement du tronçon. La barre d'erreur exprime les extréma de pertes d'épaisseur mesurés sur chacun des tronçons de tubes de la première grappe du surchauffeur.

L'étude du graphique IV.1-5 révèle immédiatement que les prélèvements effectués dans la zone RH sont globalement moins corrodés, tandis que ceux prélevés dans la zone D

sont les plus corrodés. Cette constatation semble en désaccord avec les remarques des exploitants d'incinérateurs. A cela, trois hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer cette apparente influence bénéfique des ramoneurs sur la perte d'épaisseur des tubes :

- une légère imprécision dans le repérage de la position des ramoneurs (effectuée après la découpe de la grappe et son démontage)

-1'effet d'une flèche : sous son propre poids, la tige du ramoneur pourrait se courber, et sa position effective au niveau de la 24^{eme} grappe serait alors située à une altitude plus basse que sa position rentrée, repérée sur le mur latéral. Cependant, une flèche de plus de 20 cm pour une longueur sortie de la lance du ramoneur de 3 mètres peut paraître excessive.

- l'incidence du jet de vapeur d'eau surchauffée sous pression envoyé par le ramoneur. Sous l'effet de la gravité, les dépôts humides glissent le long du tube ; leur influence corrosive serait donc renforcée en dessous du repère du ramoneur.

Ces hypothèses sont étayées par le fait que sur chacun des six tubes de la grappe, deux zones, situées environ 20 à 25 cm en dessous des repères des ramoneurs haut et médian, semblaient plus dégradées que le restant des quatre mètres expertisés. Le phénomène n'a pas pu être vérifié pour le ramoneur bas, cette partie des tubes n'étant pas parvenue au laboratoire.

Ainsi, il semble logique de conclure, tout comme les exploitants d'incinérateur, à une influence néfaste des ramoneurs à vapeur sur la vitesse de dégradation du surchauffeur.

IV.1.1.5 Conclusions

IV.1.1.5.1 Influence des coquilles de protection

La comparaison des pertes d'épaisseur (rapportées en mm pour 1000 heures), pour deux tubes d'attaque, l'un protégé par des coquilles et l'autre non, révèle sans aucune ambiguïté l'influence fortement bénéfique des coquilles de protection. La présence des coquilles permet de diviser la vitesse de dégradation d'un ordre de grandeur environ.

Cet effet très bénéfique pour le tube d'attaque est cependant à nuancer : si la présence des coquilles ralentit très notablement la vitesse de dégradation, en revanche, la perte de l'une d'entre elles lors du fonctionnement de l'incinérateur entraîne une accélération locale fulgurante de la dégradation du tube. Cette zone critique se situe au niveau du rebord évasé de la coquille restante, immédiatement en dessous de la coquille manquante, en raison de l'accumulation des produits corrosifs qui auraient dû s'écouler le long du tube sous l'action des ramoneurs à vapeur d'eau.

IV.1.1.5.2 Durée de vie du surchauffeur

La protection du tube d'attaque par des coquilles a une influence déterminante sur la durée de vie du surchauffeur.

La vitesse de perte d'épaisseur du tube d'attaque est très élevée en l'absence de coquilles de protection, pouvant atteindre 4 mm en 1000 heures; le percement du tube intervient alors bien avant une année de fonctionnement.

Si le tube d'attaque est intégralement recouvert de coquilles, sa perte d'épaisseur est divisée d'un ordre de grandeur, et la durée de vie du surchauffeur est alors déterminée par l'épaisseur résiduelle des autres tubes, en particulier du tube 2. Il est alors possible d'espérer atteindre une durée de vie approchant 2 années.

Cependant, la perte accidentelle d'une coquille au cours du fonctionnement de l'incinérateur a localement un effet accélérateur désastreux de la vitesse de corrosion. Il est donc primordial de veiller à l'efficacité des colliers de maintien des coquilles.

IV.1.1.5.3 Hypothèse concernant la variation azimutale de perte d'épaisseur

Une observation attentive, tant optique qu'électronique, sur toute la circonférence du tube n'a révélé aucune différence notable du type de dégradation quelle que soit la zone (frontale, latérales et arrière ou autre). Le mécanisme de dégradation semble avoir des conséquences identiques sur tout le tube. Seule la vitesse de dégradation est fonction de l'azimut, tout comme l'épaisseur des dépôts à la surface du tube.

Les fumées de combustion entraînent des cendres volantes qui se condensent sur les parois plus froides des échangeurs de chaleur, formant des becs d'accrétion. L'épaisseur de ces agrégats de scories et d'oxydes varie en fonction de l'angle entre le flux de gaz et la zone considérée du tube. En conséquence, la conductivité thermique de l'agrégat varie, tout en demeurant systématiquement plus faible que celle du métal. Il en résulterait un gradient de température en peau externe du métal, fonction de l'azimut ; or la plupart des phénomènes de corrosion sont thermiquement activés. La figure IV.1-10 schématise cette hypothèse.



Figure IV.1-10 : hypothèse des conséquences thermiques du bec d'accrétion sur la variation de la vitesse de dégradation des tubes en fonction de l'azimut.

IV.1.2 Etude des 5 bases nickel

Au cours de cet essai, les tubes sont montés directement en lieu et place des tubes existants. Les conditions d'essais sont donc les conditions réelles de fonctionnement. Lors des arrêts périodiques de tranche, des mesures d'épaisseur de ces tubes sont effectuées par la méthode ultrasonore. Lorsque l'épaisseur d'un tube devient critique, celui-ci est démonté, puis expertisé.

Cinq nuances ont été testées en surchauffeur, du 18 août 1996 au 9 décembre 1996, soit durant 2296 heures de fonctionnement continu, dans la chaudière 1 de l'UIOM étudiée.

Les tubes d'essai étaient installés comme premiers tubes de la première nappe du surchauffeur A. Ces tubes n'étaient pas protégés par des coquilles ; ils étaient donc directement soumis au flux des fumées et à l'impact des scories.

Deux zones de prélèvement ont été choisies comme indiqué sur la figure IV.1-11 afin d'évaluer l'influence des ramoneurs sur la vitesse de corrosion.



Figure IV.1-11: position des prélèvements effectués sur les tubes base nickel testés en UIOM

IV.1.2.1 Mesure de la perte d'épaisseur en fonction de l'azimut

La figure IV.1-12 montre la préparation d'un tronçon de tube pour mesurer la perte d'épaisseur en fonction de l'azimut. Les lignes sombres dessinées sur le tube décapé symbolisent les rayons le long desquels les mesures sont effectuées, soit tous les 22,5°. L'irrégularité de la surface externe est nettement visible; même après décapage, l'aspect en " peau d'orange " des tubes demeure visible.

La partie supérieure de la macrographie IV.1-12 montre un tube encore revêtu d'alliage 5, alors que la partie inférieure révèle la disparition irrégulière du revêtement et l'attaque du substrat.

2 cm





Le graphique IV.1-6 compare la résistance à la dégradation des différentes bases nickel testées. Il est difficile de les comparer car deux sur cinq ont été testées sous la forme d'un revêtement qui a parfois localement totalement disparu, laissant le substrat se corroder. Il est donc malheureusement impossible de reporter les pertes d'épaisseur en mm pour 1000 heures car le substrat et le revêtement ne se corrodent pas à la même vitesse. Ainsi le revêtement en alliage 5 a disparu sur la majorité du tube.





génératrice des gaz aux environs du zéro

Graphique IV.1-6: perte d'épaisseur en mm des différentes bases nickel testées en position d'attaque sur le surchauffeur A de l'UIOM étudiée durant 2296 heures de fonctionnement continu.

En traits sombres¹, les mesures concernant la zone de prélèvement entre les deux ramoneurs. En traits clairs², les mesures concernant la zone de prélèvement situées au niveau du ramoneur haut. En gras, la moyenne des mesures. En traits fins, les minima et maxima.

² cercles vides

A l'étude de ces courbes, il est possible de dégager des tendances générales :

- d'abord, la forme en M des courbes, avec deux maxima au niveau des zones latérales (entre 45° et 112°, et entre 247° et 315°) et deux minima au niveau des zones frontales ($0^{\circ} \pm 23^{\circ}$) et arrière (entre 157° et 202°),

- ensuite, la dégradation semble plus importante au niveau des ramoneurs,

- enfin, s'il reste de l'alliage 4 pratiquement sur tout le tube, l'alliage 5 a beaucoup moins bien résisté à la dégradation : le substrat a été entamé de façon très nette au niveau des zones latérales.

IV.1.2.2 Discussion : influence de l'azimut et des ramoneurs

IV.1.2.2.1 Influence de l'azimut

Une hypothèse concernant la variation azimutale de perte d'épaisseur a été avancée dans la partie précédente concernant les expertises menées sur l'alliage 1, matériau de référence du surchauffeur, à la fin du paragraphe IV.1.1.6 intitulé conclusions. Cette hypothèse peut être proposée de nouveau dans le cas des "matériaux nobles " : les cendres volantes entraînées par les fumées de combustion se condensent sur les parois plus froides des tubes échangeur de chaleur, formant progressivement des becs d'accrétion, dont l'épaisseur est fonction de l'angle entre le flux de gaz et la zone du tube considérée. Comme la conductivité thermique de l'agrégat de scorie est inférieure à celle du métal, un gradient thermique s'instaure en fonction de l'azimut, influençant les vitesses de dégradation des tubes.

IV.1.2.2.2 Influence des ramoneurs

L'examen du graphique IV.1-6 semble révéler une influence néfaste (bien qu'assez peu marquée) du ramoneur à vapeur sur la résistance à la dégradation en service.

IV.1.2.3 Etude des produits de corrosion

Avant de pouvoir être expertisés, les tubes ont été nettoyés à l'eau sous forte pression (plus de 100 bars) ; cette opération a pour effet d'éliminer les scories et la plupart des oxydes présents à la surface du tube. Les produits observés sont donc uniquement les produits adhérents fortement au matériau.

IV.1.2.3.1 Remarques générales

Les cinq bases nickel testées présentent une corrosion généralisée non uniforme et une perte de masse plus ou moins importante. L'aspect des produits de corrosion des bases nickel est stratifié. Toutes présentent une corrosion de type intergranulaire peu profonde avec déchaussement des grains, sous une couche de corrosion lamellaire (lorsqu'elle est encore présente) (figure IV.1-13). Une corrosion intragranulaire a été détectée par endroits, généralement associée à la présence de métaux lourds ou d'alcalins. Aucune variation notable n'a été détectée en fonction de l'azimut : il semble bien que le mécanisme de dégradation soit le même sur toute la circonférence, près ou loin des ramoneurs à vapeur.

En ce qui concerne les tubes bimétalliques, lorsque le revêtement est entièrement corrodé, le substrat est à son tour dégradé. Cette dégradation n'a pas fait l'objet d'un travail très développé, puisque le but de cette thèse est d'étudier le comportement des "matériaux nobles " à l'état de revêtement.



micrographie en électrons secondaires

Exemple de l'alliage 6

de droite à gauche et de haut en bas : 1) le métal sain (Fe + Ni + Cr + Si) 2) la bande de corrosion intergranulaire accompagnée du déchaussement des grains et de l'augmentation de la concentration en Si 3) la stratification des oxydes adhérents (d'abord riche en Cr puis en Ni) lamellaires 4) le mélange oxydes-scories moins dense 5) la couche de dépôts poreux





Figure IV.1-13 : étude des produits de corrosion, exemple de l'alliage 6

IV.1.2.3.2 Influence de la composition chimique des matériaux

L'excellente tenue à la corrosion de l'alliage 4, ainsi que dans une moindre mesure celle de l'alliage 5, sont confirmées. Le très mauvais comportement de l'alliage 7 lors de cet essai en UIOM est surprenant. L'alliage 3 et l'alliage 6 ont globalement un comportement proche, ce que leur différence de composition chimique ne permettait pas de prévoir.

Diverses tentatives de corrélation entre la résistance à la dégradation (globalement ou par zone) et le pourcentage de chaque élément chimique pris séparément ou en synergie, ont été menées. Aucune n'a dégagé de tendance marquée.

IV.1.2.4 Conclusion : classement des matériaux

Le graphique IV.1-7 permet de comparer les différentes bases nickel testées, et de hiérarchiser leur résistance à la dégradation en incinérateur. La dégradation la plus importante se situe au niveau des zones latérales. En règle générale, la zone arrière résiste moins bien que la zone frontale.



Comparaison des cinq différentes bases nickel testées en UIOM

Graphique IV.1-7: comparaison des cinq bases nickel testées en position d'attaque sur le surchauffeur A de l'UIOM étudiée du 18 août 1996 au 9 décembre 1996, soit durant 2296 heures. La perte d'épaisseur est exprimée en mm pour 1000 heures de fonctionnement.

Il est ainsi possible de classer ces cinq bases nickel en fonction de leur résistance à la dégradation en incinérateur, lorsque le matériau est testé en tant qu'échangeur de chaleur en position de surchauffeur, tube d'attaque non coquillé (figure IV.1-14)

comportement	matériau	classement
bon	alliage 4	1
assez bon	alliage 5	2
moyens	alliage 3	3
	alliage 6	4
mauvais	alliage 7	5

Figure IV.1-14: classement des cinq bases nickel en fonction de leur résistance à la dégradation au cours du test en UIOM

IV.1.3 Etude des 2 tubes revêtus d'alliage 8

Un tube a été acheté à un fournisseur d'alliages pour test en UIOM. Ce tube bimétal est obtenu par coextrusion d'un revêtement en alliage 8 sur un substrat dans un alliage N.C.¹. Ce tube fut coupé en trois tronçons : un petit morceau destiné à l'étude du matériau neuf et aux essais de laboratoire, et deux morceaux d'environ 3,5 mètres destinés à être testés en incinérateur.

Ces deux tubes ont été positionnés, sans coquilles de protection, l'un derrière l'autre : le premier en position d'attaque (voir figure IV.1-15), près du centre du surchauffeur A (tubes 1 et 2 de la première nappe, élément n°31 du surchauffeur A, sur la chaudière 2). Les deux tubes ont été montés le 18 septembre 1998, et démontés le 8 janvier 1999. Ils totalisent donc un peu plus de 2500 heures de service.

Après nettoyage et démontage, l'examen visuel des tube révèle une corrosion importante ; la surface externe a un aspect semblable à une peau d'orange. Le produit adhérent de corrosion a une couleur rouille dominante. L'absence de revêtement est constatée sur certaines zones. Le tube qui était en position d'attaque (n°1) est plus corrodé que le tube suivant (n°2) : de plus grandes zones ne sont plus revêtues d'alliage 8.

IV.1.3.1 Mesure de la perte d'épaisseur en fonction de l'azimut

IV.1.3.1.1 Zone de prélèvement des échantillons

Deux zones de prélèvement d'une longueur de 100 mm chacune, ont été choisies pour cette étude :

- une zone centrée sur le repère indiquant la position du ramoneur haut,

- une zone centrée sur la partie estimée globalement la plus endommagée.

Quatre tronçons de 100 mm de long ont donc été découpés et expertisés pour cette partie de l'étude, comme indiqué sur la figure IV.1-15.



Figure IV.1-15: position des deux zones de prélèvement et numérotation des tubes de la nappe.

¹ N.C. signifie Non Communicable en raison des contraintes de confidentialité

IV.1.3.1.2 Examen micrographique

Prélèvement et préparation des échantillons

Un tronçon de 2 cm d'épaisseur a été découpé dans chacun des deux tubes, juste en dessous du prélèvement centré sur la position du ramoneur haut. Chaque tronçon a été préparé comme décrit précédemment (chapitre III - techniques expérimentales et matériaux, § III.1.4.2 : examens microscopique en optique). Comme le revêtement se distingue alors clairement du substrat à l'œil nu, les échantillons n'ont pas été attaqués.

Observations

Sur le tube d'attaque (tube 1), le revêtement en alliage 8 ne protège plus qu'une petite zone face au flux des fumées et il reste des traces de revêtement en zone arrière, à l'opposé de la génératrice. Sur le tube 2 situé derrière le tube d'attaque, le revêtement n'est présent que sur une grande zone située à l'opposé de la génératrice des gaz. L'épaisseur résiduelle du revêtement varie de zéro à plus de 1 mm suivant l'azimut, comme schématisé sur la figure IV.1-16.



Figure IV.1-16 : coupe transverse des tubes revêtus d'alliage 8 avant et après les 3 mois de test dans l'UIOM étudiée.



Epaisseur maximale résiduelle = $700 \ \mu m$

Epaisseur moyenne résiduelle = 1 mm.Epaisseur maximale résiduelle = 2 mm

Figure IV.1-17 : Micrographies optiques en coupe transverse des tubes revêtus d'alliage 8 après 3 mois de test dans l'UIOM étudiée.

IV.1.3.1.3 Résultats des mesures de la perte d'épaisseur des tubes

Comme le revêtement a été consommé sur la majorité de la circonférence du tube, il est impossible de rapporter les pertes d'épaisseur en mm pour 1000 heures. Il est en effet impératif de signaler clairement dans le graphique les zones où le substrat a été attaqué, et les zones où il reste une certaine épaisseur de revêtement. Comme les vitesses de dégradation du revêtement et de l'ensemble {revêtement puis substrat} n'obéissent certainement pas à des lois linéaires, toute tentative de modifier les résultats bruts (perte d'épaisseur en mm durant les 3 mois d'exposition) risque de mener à des interprétations fausses.

Les graphiques suivants montrent que la majorité du revêtement a été consommée durant les trois mois d'exposition : le substrat a alors été attaqué. Ils confirment les observations micrographiques.



Graphique IV.1-8 : perte d'épaisseur moyenne, minimale et maximale en fonction de l'azimut, pour les quatre zones de prélèvement, après 3 mois de fonctionnement en UIOM.

Il est visible que pour le tube d'attaque, il ne reste qu'une très faible épaisseur de revêtement au niveau des zones frontale et arrière, alors que pour le tube n°2 positionné juste derrière celui-ci, il reste en moyenne une épaisseur confortable de revêtement, mais uniquement au niveau de la zone arrière.

La zone D semble un peu plus abîmée que la zone RH : la profondeur de corrosion y est plus importante, que ce soit sur le tube d'attaque ou sur le tube 2. L'hypothèse proposée dans le paragraphe IV.1.1.5 sur l'influence des ramoneurs peut sans doute être reconduite dans le cas présent.

Quel que soit le tube ou quelle que soit la zone de prélèvement (et en l'absence de coquilles protectrice), le revêtement n'a pas résisté 3 mois aux conditions de fonctionnement du surchauffeur A de l'incinérateur étudié.

IV.1.3.2 Etude des produits de corrosion

Après le nettoyage à l'eau sous pression subi en UIOM lors de l'arrêt de maintenance, il demeure fort peu de dépôts (cendres ou scories) à la surface des tubes. Seuls les produits de corrosion adhérents sont donc expertisables. La figure IV.1-18 permet de constater que :

- la composition chimique du revêtement demeure hétérogène à l'échelle du mm, signe d'une taille de grains qui demeure de 25 μ m environ, associée à une structure biphasée. En effet, le diagramme Ni-Cr montre une mise en ordre pour une composition d'environ 50% en nickel ;

- une corrosion intergranulaire profonde, appauvrie en chrome, conduit rapidement le revêtement à la ruine ;

- le chlore intervient dans le mécanisme de dégradation, de même que le soufre dans une moindre mesure ;

- le fer, le calcium, le potassium et le plomb proviennent des dépôts et peuvent interagir avec le revêtement corrodé pour accélérer la dégradation.



image électronique en électrons secondaires



cartographie X en nickel

n °	composition chimique en % pondéral									
11	Si	S	K	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	Pb	
revêtement intact : la composition en Cr et										
Ni varie fortement à l'échelle du µm ³										
1	pl revêtement intact NC NC									
1	Г	rev	revêtement intact NC NC							
2	P			Р		32	Р	67		
corrosion intergranulaire profonde (0,05 mm)										
3	P			Р	Р	38	6	55		
4	P	3	8	Р	2	37	3	46		
	P		7	Р	2	33	3	38	17	
pre	ésenc	e ma	rqué	e de .	Pb de	étecte	ée loc	calem	ent	



cartographie X en chrome

Figure IV.1-18 : image électronique et cartographies X en nickel et en chrome du revêtement d'alliage 8 après 3 mois de service en UIOM

IV.1.3.3 Conclusion

En moins de trois mois d'exposition en UIOM, une grande partie de la section du tube n'est plus protégée par le revêtement en alliage 8. Le substrat est alors attaqué par les gaz de combustion. Le tube d'attaque, non revêtu par les coquilles protectrices, est particulièrement vulnérable. Cependant, le tube positionné immédiatement derrière le tube d'attaque est à peine protégé par celui-ci ; cette protection n'a un effet notable sur la tenue du revêtement à la dégradation qu'au niveau de la zone arrière, et en aucun cas au niveau des zones latérales et frontale.

Bien que réputé pour son excellente tenue à la corrosion en milieu chaud et très corrosif (industrie pétrolière, chaudière fonctionnant en conditions extrêmes, avec des charbons très pollués...), l'alliage 8 utilisé comme revêtement de tubes de surchauffeurs a donné des résultats tout à fait insuffisants dans le milieu rencontré dans l'incinérateur étudié.

¹ P signifie présent à l'état de traces

IV.1.4 Etude des coquilles revêtues

Les coquilles métalliques ont pour objectif de protéger le tube d'attaque du flux des fumées entraînant à grande vitesse des cendres volantes. Bien que leur forme et leur système de fixation¹ sur le premier tube tendent à améliorer le transfert thermique des fumées à la vapeur surchauffée, la température de peau externe des coquilles est plus bien plus élevée que celle du surchauffeur. L'aggravation des conditions de test et la simplicité de sa mise en œuvre ont nécessité l'utilisation de coquilles comme support pour l'évaluation de l'efficacité des différentes techniques de dépôt (soudage, laser, arc électrique, projection). Les matériaux choisis pour servir de revêtement sont ceux estimés à priori comme les plus prometteurs : les alliages 4 et 8.

IV.1.4.1 Problèmes rencontrés

Plus de la moitié des coquilles mises en test ont été perdues avant la fin de la période d'essai de trois mois. Sur les douze coquilles mises en test le 18 septembre 1998, cinq coquilles et demie seulement on été récupérées lors de l'arrêt de janvier 1999, après environ 2500 heures de service (elles sont indiquées par la trame du fond sur la figure IV.1-19).

Tube 25	Tube 26	Tube 27	Tube 28	Tube 29	Tube 30
S123	S138	S135	S137	S136	S132
alliage 4	alliage 8	alliage 8	alliage 8	alliage 8	alliage 8
laser	arc électrique	arc électrique	HVOF HP	Par HVOF	arc électrique
S134	S181	S123 (2)	S134 (2)	S134(3)	S133
alliage 4	alliage 4	alliage 4	alliage 4	alliage 4	N.C. ²
soudage	arc électrique	laser	soudage	soudage	arc électrique
Tube 25	Tube 26	Tube 27	Tube 28	Tube 29	Tube 30

Figure IV.1-19 : position des 5 coquilles et demie récupérées sur les 12 sur le surchauffeur A de la chambre 2 de l'UIOM étudiée. En grisé : les coquilles récupérées le 8 janvier 1999 ; en hachuré : la demi-coquille récupérée à cette date.

IV.1.4.2 Examen des coquilles

IV.1.4.2.1 Examen visuel des coquilles récupérées

Le résultat de l'examen visuel des coquilles est synthétisé dans le tableau IV.1-1. Les coquilles sont classées de 1 (celle qui a le mieux résisté à la dégradation) à 5 (la plus corrodée des coquilles récupérées dans leur intégralité) et 6, dont seulement une fraction de la coquille, côté collerette, a été récupérée. Dans tous les cas, l'épaisseur résiduelle est nettement inférieure à l'épaisseur d'origine de la coquille non revêtue. Les côtés latéraux, ou bords, sont moins épais que le reste de la coquille.

Globalement, les coquilles récupérées peuvent être classées en trois groupes :

- Deux coquilles ont assez bien résisté à la dégradation : l'une voit son revêtement percé localement, l'autre n'est pratiquement plus revêtue.

- Trois coquilles sont presque ou entièrement transpercées; elles n'assurent donc plus du tout leur rôle protecteur des tubes en moins de trois mois.

- La dernière coquille n'a été que partiellement récupérée ; elle n'a pas résisté à la dégradation.

¹ les coquilles sont décrites dans le chapitre II : l'incinération des déchets, § II.6.3 : solutions apportées avec succès - protection des échangeurs. Les raisons ayant motivé ce test et les caractéristiques métallographiques sont développées dans le chapitre III : techniques expérimentales et matériaux, § III.3.1.3 : les coquilles revêtues.

² Non Communiqué pour des raison de confidentialité

Repère	Revêtement données constructeur	Revêtement données constructeurEtat de la surface côté tubeEtat de la sur		Présence résiduelle du revêtement	classe -ment
Pour t	outes les coquilles	corrosion du substrat avec décollement par plaques des produits adhérents	Présence de produits adhérents de couleur rouille sur toute la surface	L'état de surface suggère à l'examen visuel	
S123 n°2	alliage 4 dépôt par laser entreprise A épaisseur visée 2 mm	Forte corrosion	Corrosion de la collerette plus prononcée	il demeure une certaine épaisseur de revêtement sur toute la surface. <i>zone 1 : 350 à 1150 μm zone 2 : 250 à 800 μm zone 3 : 0 à 850 μm</i>	1
S181	alliage 4 dépôt par arc électrique entreprise D épaisseur visée ≤ 500µm	Très forte corrosion	Surface relativement uniforme	l'intégralité du revêtement a été localement consommée.	2
S134 n°3	alliage 4 Dépôt par soudage entreprise C épaisseur visée 2 mm	Forte corrosion	Plusieurs zones profondément attaquées, sans que la coquille ne soit percée.	l'intégralité du revêtement a été consommée.	3
S133	N.C. Dépôt par arc électrique entreprise B épaisseur visée 1 mm	Forte corrosion	Nombreuses zones profondément attaquées, la coquille est parfois presque percée.	l'intégralité du revêtement a été consommée.	4
S134 n°1	alliage 4 dépôt par soudage entreprise C épaisseur visée 2 mm	Corrosion très importante Présence de zones très profondément attaquées formant des trous traversant la coquille	Corrosion très importante Nombreuses zones profondément attaquées, la coquille est parfois complètement transpercée.	l'intégralité du revêtement a été consommée.	5
S136	alliage 8 dépôt HVOF entreprise B épaisseur visée 0,560mm	Très importante corrosion en strate. plaques assez peu adhérentes	Très importante corrosion en strate. Plaques relativement adhérentes	l'intégralité du revêtement a été consommée.	6

Tableau IV.1-1 : examen des coquilles revêtues récupérées après trois mois de test en UIOM

68

IV.1.4.2.2 Macrographies

Les photographies suivantes montrent l'aspect des deux coquilles ayant le mieux résisté à la dégradation après 3 mois en UIOM.



S181 alliage 4 déposé par arc électrique



S123 alliage 4 déposé par laser

Figure IV.1-20: aspect macrographique de deux des coquilles ayant le mieux résisté au test

IV.1.4.2.3 Micrographies optiques

Les micrographies ont été prises à grossissement 16 sur des coupes transverses prélevées dans la coquille S123, revêtue d'alliage 4 par laser par l'entreprise A (figure IV.1-21, page suivante).

Ces micrographies révèlent la présence locale de produits de corrosion sous le revêtement : lorsque le métal protecteur est entièrement consommé localement, la corrosion s'étend très vite dans le substrat sous le revêtement. Par endroit, le revêtement a entièrement disparu, consommé par la corrosion ou par écaillage. Du côté des tubes, la corrosion du substrat est plus ou moins prononcée.

IV.1.4.3 Conclusion

La coquille ayant le mieux résisté à la dégradation est celle revêtue de 2 mm d'alliage 4 par laser par l'entreprise A.

Cependant, cette protection n'est pas suffisante puisqu'en moins de trois mois, l'intégralité du dépôt d'alliage 4 est localement perforée, provoquant la corrosion sous-jacente du substrat à l'interface. De plus, une corrosion a été observée côté interne, contre le tube à protéger.

Aucune des solutions testées n'est donc réellement acceptable.

Ce test a apporté peu de renseignements, en raison du faible nombre de coquilles récupérées : plus de la moitié des coquilles testées ont été perdues avant la fin de la période d'essai de trois mois. Sans doute en raison des températures très élevées que subissent les coquilles, en plus de l'importance du phénomène de corrosion-érosion, ce test fut trop sévère pour qu'un effet marquant de l'alliage ou du mode de dépôt puisse être dégagé.



Figure IV.1-21 : micrographies des coupes transverses prélevées dans la coquille S123, revêtue d'alliage 4 par laser par l'entreprise A.

IV.1.5 Comparaison des résultats

Afin de comparer les résultats, il est primordial de définir avec précision les critères de résistance à la dégradation. C'est particulièrement important dans le cas des alliages testés à l'état de revêtement, aspect développé dans le § IV.1.5.2.

IV.1.5.1 Intérêt des matériaux massifs

Aucun des tubes massifs n'ayant été percé durant la période de test, il est possible de comparer les pertes d'épaisseur des alliages 3, 6 et 7 rapportées à 1000 heures, en postulant que la perte d'épaisseur varie linéairement avec le temps (graphique IV.1-9). En effet, il semble que la tradition dans les publications soit d'exprimer les pertes d'épaisseur en mm pour 1000 heures (et les pertes de masse en mg par cm²). La comparaison ne sera pas biaisée car ces trois matériaux ont été testés côte à côte, durant la même période.



azimut en degrés génératrice des gaz aux environs du zéro

Graphique IV.1-9: comparaison des moyennes des pertes d'épaisseur en service des tubes d'attaque massifs (prélèvement au niveau de la zone la plus endommagée)

Le graphique IV.1-9 montre clairement que l'alliage 7, est de loin le moins résistant des matériaux nobles testés. L'alliage 6 et l'alliage 3 ont un comportement très proche, dont les petites différences peuvent sans doute être partiellement imputées au repérage peu précis de la génératrice des gaz (et donc de la position du zéro).

IV.1.5.2 Problématique liée aux revêtements

Il est important de noter qu'en raison de la sévérité du test effectué sur les coquilles revêtues, il est impossible de comparer les alliages utilisés comme revêtement (alliages 4 ou 8) ou l'efficacité des méthodes de dépôt : trop peu de coquilles ont été récupérées, en raison de conditions de température et de corrosion-érosion trop pénalisantes.

Seules peuvent être comparées les dégradations survenues sur les tubes revêtus, testés en UIOM sans coquilles de protection sur le tube d'attaque.

IV.1.5.2.1 Comparer les résultats sur quelle durée ?

En effet, la plupart des revêtements ont été (parfois uniquement très ponctuellement) intégralement dégradés durant leur période de test en UIOM. Il semble donc litigieux de comparer des résultats de pertes d'épaisseur ramenés en mm pour 1000 heures car il est bien peu probable que les vitesses de dégradation d'une base nickel et d'un substrat en acier soient semblables. En effet, de nombreuses expertises menées lors de ce travail ont révélé une importante corrosion du substrat s'étendant sous une faille du revêtement.

Les bases nickel ont toutes été testées en surchauffeur dans l'incinérateur étudié pendant des périodes d'une durée similaire. Aucun matériau noble n'est resté en test plus que le temps séparant deux arrêts de maintenance. Bien que les durées séparant deux arrêts puissent quelque peu varier, chaque alliage a subi les conditions corrosives qui règnent dans la zones des surchauffeurs pendant une durée légèrement supérieure à trois mois, soit environ 2300 heures, auxquelles il serait raisonnable d'ajouter une tolérance de \pm 200 heures

C'est la raison pour laquelle les pertes d'épaisseur concernant les tubes revêtus d'alliages 4, 5 ou 8 seront comparées telles qu'elles ont été mesurées, pour leur durée totale de test et non rapportées à 1000 heures (graphique IV.1-10). Ces comparaisons seront bien entendu quelque peu biaisées en raison de légères différences de durées, de position dans l'incinérateur (plus ou moins proche des parois) et de l'époque de l'essai.

IV.1.5.2.2 Comparer les résultats selon quel critère ?

Il suffit que sur une minuscule zone, le revêtement soit intégralement consommé pour que le substrat cesse d'être protégé. Ce dommage conduit à la rupture anticipée du tube et provoque l'arrêt accidentel de l'installation. Le graphique IV.1-10 permet de comparer les moyennes des pertes d'épaisseur et non les maxima. En effet, les mesures ont été effectuées sur des tronçons de 10 cm de longueur, au niveau de 16 rayons ; il n'est donc pas impossible qu'une zone plus abîmée n'ait pas été mesurée. La comparaison des moyennes semblait un bon moyen de lisser les données pour en tirer les principales conclusions.

Faut-il comparer les maxima de pertes d'épaisseur, même dans le cas d'un tube bimétallique pour lequel le substrat assure la tenue mécanique et non la résistance à la corrosion ?

Ou faut-il comparer les épaisseurs résiduelles de revêtement, et dans ce cas, le meilleur matériau est-il celui pour lequel il subsiste une importante épaisseur, mais seulement au niveau de zones très localisées, ou celui pour lequel il subsiste une très faible épaisseur de revêtement sur de très larges zones ?







Graphique IV.1-10: comparaison des moyennes des pertes d'épaisseur en service des tubes d'attaque revêtus (prélèvement au niveau de la zone la plus endommagée).

Sur le graphique IV.1-10, les courbes sont en traits pleins dans les zones où la perte de matière est inférieure à l'épaisseur du revêtement, et en pointillés lorsque le substrat est consommé. Il est alors évident que le comportement de l'alliage 4 est bien meilleur que celui de l'alliage 8. En effet, il demeure presque toujours une certaine couche protectrice du premier alors que le deuxième a été consommé pratiquement intégralement, (sauf au centre des zones frontale et arrière). De plus, l'épaisseur d'origine du revêtement en alliage 8 était bien plus importante que celle de l'alliage 4 (1,625 mm contre 1,15 mm). Cependant, les conditions de fonctionnement de l'incinérateur se sont probablement aggravées, et la durée du test fut un peu plus longue. Il semble pourtant correct de postuler que l'alliage 4 résiste mieux aux conditions de service des surchauffeurs. De même, l'alliage 5 a un comportement proche de celui de l'alliage 8. Il est cependant plus résistant que l'alliage 8 car son épaisseur initiale est plus faible (1,35 mm contre 1,625 mm).

IV.1.5.3 Comparaison des essais menés en UIOM sur les tubes d'attaque

L'intérêt de conserver les résultats bruts de pertes d'épaisseur pour la période d'environ trois mois de test est de pouvoir comparer les alliages 3, 6 et 7 aux alliages 4 et 5, testés dans les mêmes conditions (côte à côte durant la même période), voire même à l'alliage 8.

Il est aussi envisageable de comparer ces valeurs à celles concernant le métal de référence du surchauffeur, l'alliage 1, en admettant que sa perte d'épaisseur varie linéairement en fonction du temps. Les valeurs de pertes d'épaisseur de l'alliage 1 ont été rapportées à 2296 heures d'exposition, comme les 5 bases nickel; seul l'alliage 8 est resté un peu plus longtemps en service, environ 2500 heures.

La comparaison sera néanmoins biaisée toujours pour les mêmes raisons (position par rapport aux parois, chaudière 1 ou 2, durée d'exposition, époque du test). De plus, contrairement aux autres nuances, le tube en alliage 1 fut intégralement protégé par les demicylindres que constituent les coquilles de protection.



azimut en degrés génératrice des gaz aux environs du zéro

Graphique IV.1-11 : comparaison des moyennes des pertes d'épaisseur en service des tubes d'attaque (prélèvement au niveau de la zone la plus endommagée). Les matériaux nobles (bases nickel) n'étaient pas protégées par des coquilles, contrairement au métal de référence du surchauffeur (l'alliage 1).

Le graphique IV.1-11 montre nettement que le métal de référence du surchauffeur, l'alliage 1, a une très bonne résistance à la dégradation en UIOM dès lors que le tube d'attaque est toujours protégé par des coquilles.

Sans coquille de protectionseul l'alliage 4 a une résistance semblable à celle de la référence. Il serait néanmoins souhaitable d'augmenter l'épaisseur du revêtement. L'utilisation de l'alliage 5 ou de l'alliage 8 aurait peu d'intérêt car il faudrait fortement augmenter l'épaisseur du dépôt. L'alliage 3 et l'alliage 6 sont encore moins résistants, et l'utilisation de l'alliage 7 semble à bannir, car le tube, d'une épaisseur de 5 mm à l'origine, était localement dangereusement proche du percement après seulement 3 mois d'essai.

Il est important de rappeler que les tests sur les matériaux nobles n'ont eu qu'une durée de 3 mois environ : pour utiliser les bases nickel en tant que revêtement sur les tubes, avec une espérance de vie du surchauffeur dépassant un an, il serait nécessaire au minimum de quadrupler l'épaisseur de l'alliage 4 (soit plus de 5 mm), et de déposer au moins 15 mm d'alliage 3 ou d'alliage 6. Ces solutions ne sont pas financièrement et techniquement envisageables.

IV.1.5.4 Conclusion

Pour assurer une durée de vie optimale au surchauffeur dans son ensemble, il semble plus efficace de protéger par des coquilles " consommables " le tube d'attaque, de conserver l'alliage 1 actuellement utilisé pour l'ensemble de la nappe, que d'utiliser un revêtement coûteux et très épais qui risque d'être entièrement consommé localement, nécessitant des contrôles très rigoureux sur l'intégralité des tubes et un rechargement en cas d'accélération brutale de la vitesse de dégradation.

Un remplacement des coquilles manquantes ou trop abîmées lors des arrêts courts de maintenance, ainsi qu'une mesure régulière de l'épaisseur résiduelle des tubes 2 et 6 au droit des ramoneurs devrait permettre d'éviter les arrêts accidentels tout en apportant un bon compromis entre durée de vie du surchauffeur et coût en matière première et en main d'œuvre qualifiée.

IV.2 Essai de laboratoire

L'intérêt de développer un essai de laboratoire est démontré par l'analyse des facteurs techniques et économiques (chapitre III: techniques expérimentales et matériaux, paragraphe III.2.1.2 : les inconvénients des essais *in situ*).

IV.2.1 Validation

La validation de l'essai de laboratoire consiste à observer sur les éprouvettes le même type de dégradation qu'en surchauffeur, mais surtout de retrouver le même classement des matériaux en fonction de leur résistance à la dégradation, en incinérateur et en laboratoire.

L'essai de la cendre est considéré comme validé lorsque l'une des isothermes programmées permet d'obtenir un classement des matériaux très proche de celui obtenu en UIOM. La température de peau externe de l'échangeur de chaleur étant estimée à plus de 550°C au niveau du tube d'attaque du surchauffeur, il est apparu judicieux de tester dans un premier temps les isothermes suivantes : 650°C, 600°C, 550°C et dans un second temps, les isothermes 530°C et 500°C. Il semblait raisonnable de penser qu'augmenter légèrement la température permettrait de diminuer la durée de l'essai.

La figure IV.2-1 montre l'aspect des éprouvettes au sortir d'un essai de la cendre. Les diamètres initiaux des éprouvettes sont de 1 ou 3 mm selon les possibilités d'usinage dans l'épaisseur du " métal noble " du tube témoin. L'aspect caractéristique de l'éprouvette en alliage 1 après deux cycles de 100 heures a été indiqué pour mémoire : il reste très peu de métal non corrodé, l'éprouvette s'amenuisant d'autant plus qu'elle est au contact des cendres ; un fragment annulaire de produits de corrosion compacts a pu être récupéré et repositionné autour de l'éprouvette.



Figure IV.2-1: macrographie des éprouvettes de l'essai de la cendre à 600°C

IV.2.1.1 Comparaison des pertes d'épaisseur dans les cendres

La mesure de perte d'épaisseur est moins rapide que la mesure de perte de masse. Dans le cas de l'essai de la cendre, elle présente un avantage majeur : la mesure de la perte d'épaisseur de la partie supérieure, uniquement au contact du gaz corrosif, permet de vérifier si l'alliage résiste correctement aux gaz corrosifs (HCl, SO₂ et SO₃, et bien sûr O₂). Seule la perte d'épaisseur de la partie inférieure de l'éprouvette, où le contact avec les scories amplifie fortement l'influence corrosive des gaz, est prise en compte. Il est alors possible de séparer les contributions des deux parties (figure IV.2-2). L'inconvénient de cette méthode est que le résultat de la mesure varie avec l'altitude exacte de la coupe, car la corrosion n'est pas parfaitement uniforme sur la partie immergée dans les cendres de l'éprouvette.



500 heures à 600°C partie soumise au flux des gaz

500 heures à 600°C partie immergée dans les cendres

500 heures à 600°C partie immergée dans les cendres

Figure IV.2-2: exemple de macrographies permettant la mesure des pertes d'épaisseur La perte d'épaisseur concernant l'alliage 1 n'a pu être mesurée, car l'intégralité du métal a été corrodé avant la fin des 5 cycles de 100 heures.

Le graphique IV.2-1 permet de comparer les pertes d'épaisseur pour chacun des matériaux testés en fonction de la température de l'essai. La perte d'épaisseur ne varie pas de façon monotone avec la température : il ne s'agit donc pas d'un simple phénomène thermiquement activé suivant une loi du type Arrhenius.



matériaux testés lors des essais de la cendre durant 5 cycles de 100 h

Graphique IV.2-1: comparaison des pertes d'épaisseur des échantillons testés à différentes températures lors des essais de la cendre.

La flèche verte surmontant la barre de l'alliage 1 signifie que l'intégralité du métal a été consommé en moins de 500 heures. Il restait un peu de métal après 2 cycles de 100 heures.

IV.2.1.2 Comparaison des pertes de masse par unité de surface

La mesure de perte de masse est simple et relativement rapide. Dans le cas de l'essai de la cendre, elle présente un inconvénient majeur : seule la partie inférieure de l'éprouvette est immergée dans les scories, la partie supérieure étant uniquement au contact du gaz corrosif. Lors de la mesure de la perte de masse, il est impossible de séparer les contributions des deux parties. Pour la plupart des matériaux cependant, la corrosion en phase uniquement gazeuse est quasiment négligeable.

Le graphique IV.2-2 permet de comparer les pertes de masse en mg par cm² après 500 heures d'essai en fonction des nuances testées, à chaque température d'essai. Il est clairement visible que la perte de masse ne varie pas de façon monotone avec la température. Les résultats de perte de masse et de perte d'épaisseur sont assez semblables, sauf en ce qui concerne l'alliage 3.



matériaux testés lors des essais de la cendre durant 5 cycles de 100 h

Graphique IV.2-2 : comparaison des pertes de masse des échantillons testés à différentes températures lors des essais de la cendre.

IV.2.1.3 Etude des produits de corrosion

IV.2.1.3.1 caractérisation métallographique

Les caractéristiques métallographiques sont semblables pour les trois essais. La couche de produits de corrosion présente un aspect stratifié, poreux, fissuré et peu adhérent. On constate une importante variation de composition chimique dans l'épaisseur de la couche de corrosion, sur les mesures effectuées en coupe transverse. La corrosion est de type généralisée par dissolution, avec déchaussement des grains (corrosion intergranulaire) (figure IV.2-3).

Les produits de corrosion sont majoritairement des oxydes ou des oxychlorures du métal de base. L'oxygène est présent dans toute l'épaisseur de la couche de corrosion ; une pénétration dans les premiers joints de grains est parfois observée. Le chlore, et parfois le soufre, sont présents à l'interface métal sain - oxyde (figure IV.2-4).



Sur cette micrographie en électrons secondaires, de droite à gauche :

1) le métal sain est visible en blanc,

2) l'attaque intergranulaire forme un léger liseré zigzagant en gris,

3) puis une successions de strates alternées de nuances de gris révèlent l'alternance des oxydes stratifiés,

4) ensuite une couche mixte d'oxydes peu denses et de cendres,

5) enfin, une couche pulvérulente plus sombre
de cendres peu adhérentes.

Figure IV.2-3: micrographie électronique en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'éprouvette en alliage 5 après 5 cycles de 100 heures à 600°C



cartographie en Ca

cartographie en Si (amas)

Figure IV.2-4 : micrographies électroniques et cartographies X de l'éprouvette en alliage 5 après 5 cycles de 100 heures à 600°C



De droite à gauche, quatre couches principales peuvent être décrites:

1) sur quelques μ m de profondeur dans le métal, une pénétration intergranulaire d'oxygène, de chlore et de soufre

2) une couche adhérente de composés métalliques riches en oxygène, chlore et soufre

3) puis une couche non adhérente composée de strates alternées d'oxydes métalliques (fer, chrome, nickel)

4) enfin une couche pulvérulente composée d'oxydes peu denses et de produits issus des cendres.

Figure IV.2-5 : synthèse

Pour les alliages contenant du molybdène et du niobium, un liseré de chlorures (mixtes) de molybdène et de niobium a parfois été observé à la limite de la couche non-adhérente et de la couche pulvérulente.

IV.2.1.3.2 difficultés de compréhension

Afin de reproduire l'action des ramoneurs et renouveler les espèces corrosives en contact avec les éprouvettes, l'essai de la cendre est constitué de 5 cycles de 100 heures, chaque cycle débutant par le renouvellement de la cendre. Ce renouvellement complique la compréhension des mécanismes de corrosion, comme le montrent les deux micrographies suivantes (figure IV.2-6). L'image de gauche est la micrographie électronique de la couche de corrosion : le métal sain apparaît en blanc, les différentes strates de corrosion en tons de gris et la résine d'enrobage en noir. L'image de droite donne pour cette même zone la concentration en calcium : 5 liserés homothétiques sont nettement visibles dans la surface correspondant aux strates de corrosion. Le calcium ne peut naturellement provenir que des cendres.



Image en électrons rétrodiffusés

Cartographie en Calcium

Figure IV.2-6: micrographie électronique et cartographie X d'une zone oxydée de l'éprouvette en alliage 3.

A chaque cycle, il y a nettoyage partiel des parties non adhérentes et reprise de la croissance de la couche d'oxyde. Gaz et cendres corrosives doivent alors traverser une couche de produits de corrosion de plus en plus épaisse à chaque cycle. L'interprétation des phénomènes de croissance et de diffusion est alors plus complexe.

IV.2.1.4 Conclusion

Le graphique IV.2-3 montre clairement que l'essai de la cendre ne reproduit pas des conditions identiques à celles régnant dans l'incinérateur : la perte d'épaisseur par dégradation est presque un ordre de grandeur plus rapide dans la zone des surchauffeurs qu'en laboratoire.



nuances testées en UIOM et en laboratoire

Graphique IV.2-3 : Comparaison des pertes d'épaisseur sur les différents matériaux testés sur l'incinérateur étudié et en four de laboratoire.

Le tableau IV-2-1 montre que la hiérarchie des matériaux trouvée en incinérateur lors des expertises est très semblable à la hiérarchie trouvée lors de l'essai à 550°C. A 530°C et à 600°C, le classement est un peu perturbé, mais reste correct dans son ensemble. Les essais à 500°C et à 650°C ne sont pas conformes au retour d'expérience ; les matériaux peuvent être classés en deux groupes, et l'inversion de certains comportements pourrait être dû à une possible évolution de la cendre

ruorouu r v.2 r. olussoment compute des materiaux testes en erent et en laboratori	Tableau IV.2-1	: classement	comparé de	s matériaux	testés en	UIOM et	en laboratoire.
--	----------------	--------------	------------	-------------	-----------	---------	-----------------

	E HIOM	Essai de la cendre						
	En UIOM		à 530°C	à 550°C	à 600°C	à 650°C		
Très mauvais	alliage 1				alliage 1	-		
Mauvais	alliage 7		alliage 2	alliage 7	alliage 7	alliage 2 alliage 3		
Moyen	alliage 8 alliage 6 alliage 3		alliage 7 alliage 8	alliage 6 alliage 3	alliage 3			
Bon	alliage 5 alliage 4	alliage 2 alliage 7	alliage 3 alliage 4	alliage 4 alliage 5	alliage 5 alliage 8	alliage 7 alliage 4 alliage 5 alliage 6 alliage 8		
Excellent		alliage 5 alliage 3 alliage 6 alliage 4	alliage 6 alliage 5	alliage 2 alliage 8	alliage 6 alliage 4			

L'essai de la cendre à 550°C, bien que produisant une dégradation nettement moins sévère qu'en incinérateur, confirme le rôle important du chlore dans les processus de dégradation, ainsi que l'influence bénéfique du molybdène et du niobium, qui semblent migrer vers l'interface pour capter le chlore. Le silicium, quant à lui, migre sur de très longues distances pour capter l'oxygène.

IV.2.2 Amélioration

L'objectif de cette partie de l'étude est d'améliorer la tenue à la corrosion d'une base nickel de structure austénitique par ajout d'éléments d'alliage. Des coulées synthétiques ont donc été effectuées (chapitre III : méthodes expérimentales et matériaux, paragraphe III.4 : synthèse d'alliage). Afin de diminuer le nombre d'éprouvettes à tester et d'améliorer la précision des résultats, un plan de mélange est mis en œuvre.

IV.2.2.1 Choix

En raison des délais de mise en œuvre (fusion, vérification que la composition chimique obtenue correspond bien à la composition désirée, usinage des éprouvettes...), les choix ont été réalisés alors que seul le premier essai de la cendre avait été dépouillé.

IV.2.2.1.1 Choix du matériaux de base

Une base nickel à 45% en masse de chrome a été retenue pour garantir la tenue à corrosion. La composition en nickel ne devait pas être inférieure à la concentration en chrome, pour garantir une structure austénitique pas trop fragile.

IV.2.2.1.2 Choix des éléments d'alliages

Compte tenu du nombre de places disponibles dans le creuset, l'utilisation du plan de mélange a permis de choisir quatre éléments d'alliages, et cinq valeurs pour chacun d'eux (tableau IV.2-2). Le molybdène, le niobium et le silicium ont été choisi en raison de leur effet bénéfique observé dans la littérature.

				T		
valeur en % pondéral	Cr	Ni	Mo	Nb	Si	Pd
minimum			0	0	0	0
			1,5	2	0,6	0,3
moyenne	45	balance	3	2	1,2	0,6
			4,5	3	1,8	0,9
maximum			6	4	2,4	1,2

Tableau IV.2-2: base et éléments d'alliage choisis pour le plan de mélange

IV.2.2.1.3 Choix de la température de l'essai

En raison de difficultés techniques déjà évoquées, cet essai a dûêtre lancé avant que la température optimale de l'essai de la cendre (de 550°C) n'ait été validée. La température de l'essai a été fixée à 650°C, afin d'accentuer les conditions agressives du test.

IV.2.2.2 Résultats

IV.2.2.2.1 Compositions chimiques des coulées synthétiques

L'analyse des coulées synthétiques réalisées a révélé une différence importante entre les valeurs envisagées et les compositions obtenues. Si les compositions en molybdène et en niobium sont satisfaisantes, les compositions en palladium sont très moyennement respectées et le pourcentage de silicium est très différent de celui souhaité. La raison la plus vraisemblable en est l'interaction du métal fondu avec le creuset en aluminosilicate de fer.

IV.2.2.2.2 Dépouillement de l'essai

Un unique essai de la cendre a été mené durant 5 cycles de 100h, sur les 28 éprouvettes usinées dans les lingots issus des coulées synthétiques. A la fin de l'essai, les éprouvettes ont été décapées et pesées. Les résultats ont été introduis dans le logiciel *Statgraphics*, qui détecte les influences des éléments d'alliage sur la perte de masse.

IV.2.2.2.3 Résultats obtenus par le logiciel Statgraphics

Le logiciel *Statgraphics* n'a tiré aucune conclusion sur l'influence du silicium. De même, l'influence du palladium n'est pas significative compte tenu de l'incertitude mesurée par le logiciel. L'influence du molybdène semble étrangement être nulle. Le niobium a un effet bénéfique très prononcé, puisque la perte de masse est divisée par deux (variant de 271 mg/cm^2 à 127 mg/cm^2) lorsque le pourcentage pondéral de niobium passe de 1% à 3% (graphique IV.2-4).



Graphique IV.2-4 : évaluation par le logiciel *Statgraphics* de l'influence du niobium sur la perte de masse par corrosion lors d'un essai de la cendre à 650°C [53]

Au vu de l'interprétation de cet essai par le logiciel *Statgraphics*, le matériau le plus résistant à la corrosion en laboratoire aurait pour composition chimique :

– un alliage 45% de chrome, le nickel formant la balance)

- contenant au moins 3% de niobium.

L'ajout de molybdène semblerait inutile. L'influence du silicium et du palladium n'ont pu être dégagé du bruit de fond.

IV.2.2.2.4 Discussion

En raison de la durée de chaque essai de la cendre (environ 5 semaines), ce test a débuté pendant le dépouillement des essais à 550°C et 650°C. C'est pourquoi il a été réalisé à une température qui semble ne pas être représentative du classement des matériaux observés en surchauffeur. Les résultats sont donc à considérer avec prudence. De plus, les compositions chimiques obtenues étant assez éloignées des compositions visées, en particulier à cause de la pollution induite par le creuset de fusion, la plupart des résultats escomptés sont noyés dans le bruit de fond. Enfin, en raison de son prix et de potentielles difficultés concernant sa disponibilité, l'ajout de palladium n'est pas à recommander.

IV.2.2.3 Conclusion

Si l'on désire poursuivre dans la voie de l'amélioration de la résistance à la corrosion par modification chimique d'un alliage, il serait souhaitable de reproduire un essai de la cendre sur les bases suivantes :

- recommencer un plan de mélange basé cette fois sur l'alliage 4, beaucoup moins sujet à la ruine par corrosion intergranulaire profonde que l'alliage 8, en UIOM comme en laboratoire ;

- maîtriser les ajouts en éléments d'addition, en particulier le silicium ;

- vérifier l'absence d'influence du molybdène sur la tenue à la corrosion ;

- étudier éventuellement l'influence de l'aluminium (qui forme instantanément une couche très protectrice et peu réactive d'alumine) ;

– conserver la température pour la quelle l'essai de la cendre a été validé : à savoir 550°C

En raison de l'importance des résultats espérés, il serait souhaitable de valider la reproductibilité de l'essai.

IV.2.3 Comparaison des différentes techniques de revêtement

Le code des matériaux utilisables pour les appareils sous pression spécifie qu'il est interdit d'utiliser des bases nickel sous la forme de tubes massifs. Pour y satisfaire, TIRU SA prévoit d'utiliser un tube en alliage 1, revêtu d'un matériau fortement allié résistant bien à la corrosion. Cette solution, financièrement moins coûteuse, implique de tester l'efficacité des différentes techniques de revêtement.

Cet essai a pour but de retrouver en laboratoire un classement semblable à celui obtenu sur les coquilles de protection revêtues par différentes techniques (soudage, laser, projection...) et testées en incinérateur¹. En effet, le nouvel alliage serait utilisé comme revêtement, et non en tant que matériau massif ; il est donc impératif de tester (en incinérateur comme en laboratoire) l'efficacité des différentes techniques de revêtement.

IV.2.3.1 Protocole expérimental et éprouvettes testées

La durée de l'essai est toujours de 5 cycles de 100 heures, avec renouvellement de la cendre au début de chaque cycle. La température de l'essai est fixée à 550°C.

IV.2.3.1.1 Données fournisseur

Forme et dimensions

La forme des éprouvettes a dû être modifiée afin que nos partenaires puissent mettre en œuvre leurs différentes techniques de revêtement. Les éprouvettes gardent une géométrie cylindrique, mais dont l'extrémité supérieure est arrondie pour éviter les effets d'angle, et dont l'extrémité inférieure est taraudée afin de permettre la fixation de l'éprouvette lors de la pose du revêtement. Les éprouvettes en alliage 1 ont une hauteur de 8 cm, et un diamètre de 1 cm.

¹ pour la description de cet essai mené *in situ*, confère dans ce chapitre le § IV.1.4 : étude des coquilles revêtues

Techniques de revêtement

Le tableau IV.2-3 présente la technique de revêtement utilisée par les fournisseurs.

Repère EMA	Métal du revêtement	Technique de revêtement	fournisseur	Diamètre en cm	Nombre d'éprouvettes	Masse en g
S71	Non revêtue	_	-	1	3	44 à 45
S103	alliage 4	arc électrique	entreprise B	1.13	4	55 à 57
S104	alliage 4	soudage	entreprise C	± 1.3	6	70 à 75
S106	alliage 4	arc électrique	entreprise D	1.13	8	57 à 60

Tableau IV.2-3: description des éprouvettes revêtues pour l'essai de la cendre

IV.2.3.1.2 Examen macroscopique et microscopique avant essai

Aspect macrographique des éprouvettes revêtues La figure IV.2-7 permet d'évaluer la différence induite par les diverses techniques de revêtement.



S71 éprouvette en alliage 1 non revêtue



S103 éprouvette revêtue d'alliage 4 par arc électrique par l'entreprise B



S104 éprouvette revêtue d'alliage 4 par soudage par l'entreprise C

S106 éprouvette revêtue d'alliage 4 par arc électrique par l'entreprise D

Figure IV.2-7: aspect macrographique des éprouvettes revêtues

Aspect micrographique des éprouvettes revêtues

La structure ferrito-perlitique du substrat, est révélée par une attaque nital

La structure du revêtement projeté par arc électrique est nettement visible après un simple polissage, sous la forme de lignes sombres ondulant sur fond clair. A fort grossissement (x500), un grand nombre de porosités se révèle sous la forme de taches noires rondes ou plus ou moins étirées. L'accrochage du revêtement sur le substrat semble excellent.

Lorsque le revêtement est déposé par soudage, la Zone Affectée Thermiquement (ZAT) du substrat peut s'étendre sur près de 1 mm, et affecter la structure ferrito-perlitique du substrat. Cependant, la zone de mélange semble très peu épaisse (0.03 mm environ). L'épaisseur du revêtement varie de façon très importante selon le diamètre et l'altitude, de moins de 1 mm à plus de 3 mm. Sur ce type d'échantillons, la perte d'épaisseur sera impossible à mesurer ; seule la perte de masse pourra être un facteur indicatif.




Revêtement par arc électrique (entreprise B) Cavités en noir, limite des projections en grisé





Dépôt par soudage (entreprise C) après attaque nital du substrat

Figure IV.2-8 : micrographies optiques destinées à mesurer l'épaisseur initiale du revêtement d'alliage 4

Le tableau IV.2-4 synthétise les épaisseurs d'alliage 4 déposées.

Tableau IV.2-4 : épaisseur initiale du revêtement en alliage 4 suivant la technique de dépôt.

	Epaisseur du revêtement			
Technique de dépôt	minimum	maximum		
Dépôt par arc électrique (entreprise B)	± 800 µm	± 900 μm		
Dépôt par soudage (entreprise C)	< 1mm	> 3 mm		
Dépôt par arc électrique (entreprise D)	± 600 µm	± 650 μm		

IV.2.3.2 Résultats

En raison de leur grande taille, seule l'extrémité basse de l'éprouvette peut être immergée dans les cendres durant l'essai. Afin d'éviter une corrosion sous-jacente, le taraudage a été rempli d'un ciment devant résister aux hautes températures et aux atmosphères agressives. Une certaine corrosion sous-jacente n'a donc pu être évitée

L'examen macrographique des éprouvettes après essai, avant ou après décapage, ne révèle pas d'informations intéressantes.

IV.2.3.2.1 Perte de masse

Les résultats de pertes de masse sont inexploitables pour trois raisons :

- la partie de l'éprouvette au contact des cendres représente une proportion trop faible de la surface totale ;

- la corrosion sous-jacente de l'acier, due à la contraction du ciment, ne doit pas être prise en compte dans le calcul de l'efficacité de la technique de revêtement ;

- en dépit d'un récurage méticuleux, mécanique puis dans un bain à ultrasons, il est impossible d'affirmer avec certitude que l'intégralité du ciment a été ôtée avant la pesée.

IV.2.3.2.2 Perte d'épaisseur

Les résultats de perte d'épaisseur ne sont exploitables que sur les éprouvettes revêtues de façon uniforme, en postulant que toutes les éprouvettes ont reçu exactement la même quantité de matière (il est utile de rappeler qu'il s'agit d'une expérience menée de manière entièrement manuelle par nos partenaires, une technique instrumentée ne pouvant être développée pour une aussi petite série). C'est sans doute le cas des éprouvettes revêtue par arc électrique, mais certainement pas le cas de celles revêtues par soudage.

L'observation micrographique en coupe transverse de la partie des éprouvettes immergée dans la cendre montre une bonne homogénéité de la résistance à la corrosion de l'alliage 4, quelle que soit la technique de dépôt. Cependant, le soudage semble conférer une meilleure résistance à la corrosion que la projection par arc électrique, qui, en dépit de sa densité moins élevée, ne montre aucun signe de fissuration ou d'écaillage. (figure IV.2-9 et tableau IV.2-5)



Dépôt par arc électrique (entreprise D)



Dépôt par arc électrique (entreprise B)



Dépôt par arc électrique (entreprise D)





Figure IV.2-9: micrographies optiques permettant de mesurer l'épaisseur résiduelle du revêtement d'alliage 4.

	épaisseur minimum	épaisseur maximum	remarque
dépôt par arc électrique (entreprise B)	440 µm	550 µm	Ni fissure ni écaillage visibles du revêtement
dépôt par soudage (entreprise C)	700 µm	> 4 mm	Epaisseur résiduelle hétérogène, <i>en</i> <i>raison de l'état initial de l'éprouvette</i> Pas de corrosion intergranulaire visible
dépôt par arc électrique (entreprise D)	500 µm	600 µm	Ni fissure ni écaillage visibles du revêtement

Tableau IV.2-5: récapitulatif de l'observation micrographique des éprouvettes revêtues d'alliage 4 à la fin de l'essai de la cendre.

Il semblerait que la technique de revêtement par arc électrique de l'entreprise D soit plus protectrice que celle utilisée par l'entreprise B. En effet, l'étude de l'épaisseur résiduelle du revêtement d'alliage 4 révèle une perte d'épaisseur d'environ 50 μ m (*variant entre 50 et 150* μ m) pour l'échantillon fourni par l'entreprise D, contre une perte d'épaisseur d'environ 350 μ m (*variant entre 250 et 450* μ m) pour l'échantillon fourni par l'entreprise B.

IV.2.3.3 Conclusion

Dans le cadre de cette étude (protection d'un échangeur de chaleur grâce à l'utilisation d'un alliage sous forme de revêtement, et non sous forme massive), il semble que la technique de dépôt soit au moins aussi importante que la composition de l'alliage. Il est bien sûr primordial que l'alliage sélectionné résiste bien aux dégradations auxquelles sont soumis les tubes de surchauffeurs. Néanmoins, si la technique de dépôt n'est pas parfaitement maîtrisée, le substrat peut rapidement se retrouver localement sans protection et subir une corrosion souterraine désastreuse, qui conduirait très rapidement au percement du tube et à un arrêt accidentel de l'incinérateur.

Ainsi, l'accent doit être mis sur la technique de revêtement, en particulier sur une technique offrant la possibilité de réparations rapides lors des arrêts de maintenance¹. Ceci implique bien entendu un suivi très précis de l'épaisseur résiduelle du revêtement dans les zones où la dégradation est la plus rapide.

Bien que correspondant parfaitement à ces critères, la méthode utilisant le soudage risque de poser le problème d'une nouvelle homologation : en effet, la quantité d'énergie développée est telle que la Zone Affectée Thermiquement est importante ; la structure du substrat des tubes est partiellement modifiée (même sur moins de 10% de leur épaisseur). Il serait donc nécessaire d'obtenir pour ce substrat modifié l'homologation pour appareils à pression soumis à la flamme.

¹ Toutes les techniques n'ayant pas été testées à ce jour, il est impossible de sélectionner la meilleure ou la plus adaptée au problème.

IV.3 Conclusion

Le chapitre IV présente les résultats des essais menés *in situ* et en laboratoire dans le cadre de cette étude.

Le but de ce travail est de trouver un matériau :

- résistant bien à la dégradation en incinérateur,

- destiné à être utilisé sous la forme de revêtement des tubes de surchauffeurs,

- sans que le tube d'attaque soit recouvert de coquilles de protection de façon à réduire les coûts de main d'œuvre lors des arrêts de maintenance,

– permettant d'augmenter la durée de vie du surchauffeur dans son intégralité et de réduire la fréquence des arrêts de maintenance,

- pour un coût économiquement rentabilisable à moyen terme.

IV.3.1 Expertises des essais menés in situ

IV.3.1.1 Le matériau de référence du surchauffeur : l'alliage 1

L'expertise du matériau de référence du surchauffeur a constitué une partie importante de l'étude. Elle a permis de localiser les zones les plus dégradées de la première grappe du surchauffeur, aussi bien en fonction de l'altitude ou de la position du tube dans la grappe que de l'azimut.

L'influence des coquilles de protection a été observée, et les conséquences de leur absence, totale ou temporaire (chute en cours de fonctionnement), étudiées. L'analyse des produits de corrosion montre l'importance de l'action du chlore (phénomène décrit par Grabke sous le nom de corrosion active).

Il en résulte que la durée de vie du surchauffeur dépend de la vitesse de perte d'épaisseur de la zone la plus pénalisée : située au droit des ramoneurs à vapeur, au niveau de la zone arrière sur les tubes 2 et 6 lorsque le tube d'attaque est protégé par les coquilles.

Dans ces conditions, l'expertise menée sur la première nappe entière du surchauffeur A semble montrer qu'il est possible d'assurer une durée de vie d'une année, et sans doute même d'envisager approcher 2 année. Néanmoins, il serait prudent de reproduire cette expertise avant de conclure définitivement.

IV.3.1.2 Les bases nickel

Six bases nickel ont été testées pendant environ trois mois en tant que tubes d'attaque, sans aucune protection. L'expertise de ces matériaux a permis de les classer en fonction de leur résistance à la dégradation et de localiser les zones les plus affectées. Ces dernières se situent au niveau des zones latérales (à 45° de la direction du flux des fumées de combustion) et au droit des ramoneurs à vapeur.

Trois matériaux ont été testés à l'état de revêtement. L'épaisseur du dépôt d'alliage noble fut souvent trop faible pour qu'une évaluation de la vitesse de dégradation soit possible : dans deux cas sur trois (alliages 5 et 8), la majorité du revêtement a été consommée lors de l'essai, et le substrat (très) fortement attaqué. Seul l'alliage 4 (bien que l'épaisseur déposée soit plus faible que celle des deux précédents) a supporté le test en protégeant presque intégralement le substrat. Les trois autres matériaux (alliages 3, 6 et 7) ont été testés à l'état de tubes massifs. Les mesures de perte d'épaisseur font état d'un comportement médiocre, voire même mauvais en ce qui concerne l'alliage 7.

Une comparaison avec la vitesse de dégradation du métal de référence révèle que la perte d'épaisseur d'un tube d'attaque en alliage 1 protégé par des coquilles est équivalente à celle du meilleur alliage testé sans protection : l'alliage 4. Si les vitesses de dégradation sont comparables, les prix du mètre linéaire de tube sont très différents. De plus, pour que l'espérance de la durée de vie du tube d'attaque revêtu atteigne une année, il serait nécessaire de déposer une épaisseur d'alliage 4 supérieure à 5 mm.

De plus, cette solution ne permettrait pas de réduire la fréquence des arrêts techniques, car il serait nécessaire de vérifier très minutieusement l'épaisseur résiduelle du revêtement.

Cette solution ne paraît donc pas économiquement rentable.

IV.3.1.3 La comparaison des techniques de revêtement

Les coquilles de protection ont été utilisées pour évaluer l'efficacité des méthodes de revêtement. La sévérité de l'essai (tant en température qu'en corrosion-érosion) n'a pas permis d'obtenir beaucoup de renseignements, la majorité des 12 coquilles testées n'ayant pu être récupérée ; après trois mois d'essai, seules deux coquilles ont conservé une certaine épaisseur de revêtement, dont l'une à l'état de traces.

IV.3.2 Les essais de laboratoire

Le coût et les contraintes techniques et administratives des essais *in situ* montrent bien l'intérêt de développer un essai de laboratoire complémentaire, baptisé " essai de la cendre ".

IV.3.2.1 La validation de l'essai de la cendre

Sa validation fut la première priorité, à savoir retrouver en laboratoire : – le même classement des matériaux qu'en UIOM en fonction de leur résistance à la dégradation et – le même type de dégradation qu'en surchauffeur.

Bien que produisant une dégradation des éprouvettes nettement moins sévère qu'en incinérateur, l'essai de la cendre a été validé pour la température de 550°C, confirmant le rôle important du chlore dans les processus de corrosion.

IV.3.2.2 La comparaison des techniques de revêtement

L'essai de la cendre a été utilisé pour évaluer l'efficacité des différentes techniques de revêtement, en utilisant pour le dépôt le matériau ayant le meilleur comportement en UIOM : l'alliage 4. Les résultats révèlent l'importance de la maîtrise de la technique de revêtement.

La méthode de dépôt par arc électrique développée par l'entreprise D semble plus protectrice que celle développée par l'entreprise B.

Le soudage, qui conjugue capacité à déposer rapidement des épaisseurs importantes et maniabilité sur site s'il est besoin d'effectuer une réparation, risque de poser un problème d'homologation car l'énergie dégagée par ce processus modifie notablement la structure du substrat sur une profondeur d'environ 1 mm.

IV.3.2.3 Une tentative d'établissement de loi de prévision

Afin de valider l'essai de la cendre, il a été nécessaire d'étudier les pertes d'épaisseur (ou de masse) des matériaux testés en UIOM lors d'essais de laboratoire à différentes températures.

La comparaison de ces résultats révèle que les pertes d'épaisseur comme les pertes de masse ne varient pas de façon monotone avec la température, s'inversant même parfois, alors que la plupart des phénomènes de corrosion sont thermiquement activés... Cette inversion des cinétiques de corrosion rend impossible l'établissement d'une loi de comportement concernant l'essai de la cendre.

Or, les phénomènes de corrosion se développant lors de l'essai de laboratoire sont beaucoup plus simples que les phénomènes de dégradation existant en incinérateur dans la zone des surchauffeurs. Ceci rendrait utopique la prévision d'une durée de vie résiduelle du surchauffeur, en fonction de la température de fonctionnement de l'incinérateur et de la composition chimique de l'alliage utilisé comme revêtement des échangeurs de chaleur.

Ce phénomène d'inversion des cinétiques de corrosion a déjà été observé par Colot [54] sur les surchauffeurs d'usines à charbon contenant beaucoup d'impuretés. Colot a déterminé deux températures qu'il suppose correspondre à des transformations physiques dans les dépôts à la surface des échangeurs de chaleur. Ces températures varient en fonction de la qualité du charbon et de la composition chimique de l'alliage testé, sans qu'aucune corrélation n'ait pu être dégagée.

Il semble important d'interpréter thermodynamiquement les phénomènes de corrosion rencontrés lors de ces essais, afin de comprendre les variations de cinétique de dégradation.

Chapitre V

Contribution à l'interprétation thermochimique

des phénomènes de dégradation en UIOM

V.1 Présentation du logiciel Thermo_Calc	.115
V.2 Les alliages industriels base nickel	.117
V.2.1 Calcul des diagrammes de phases à l'équilibre thermochimique	
V.2.1.1 Le premier alliage calculé	117
V.2.1.2 Le deuxième alliage calculé	118
V.2.1.3 le troisième alliage calculé	118
V.2.1.4 Le quatrième alliage calculé	119
V.2.1.5 Le cinquième alliage calculé	120
V.2.1.6 Le sixième alliage calculé	121
V.2.1.7 Conclusion	121
V.2.2 Les alliages industriels dans les gaz de combustion	122
V.2.2.1 Les constituants formés	122
V.2.2.2 Stabilité des produits de corrosion du molybdène et du niobium	123
V.2.3 Les alliages industriels dans les scories : les constituants formés	127
V.3 Mécanismes induits par la présence de chlore	.128
V.4 Rôle des sulfates	.132
V.5 Modélisation thermochimique des phénomènes de dégradation incinérateur.	en .137

La sélection des matériaux pour les centrales thermiques passe par le développement d'outils expérimentaux (chapitre IV) et de modèles permettant d'apprécier les risques de corrosion des composants pour différentes conditions de fonctionnement. La modélisation thermochimique est un moyen : - d'analyser le retour d'expérience,

- de guider le choix des matériaux et

 de limiter le nombre des expériences, souvent lourdes à mettre en œuvre.

Les études sur la corrosion à chaud des divers matériaux dans les Usines d'Incinération des Ordures Ménagères (UIOM) laissent apparaître des lacunes dans l'interprétation thermodynamique des phénomènes mis en jeu. Ainsi, l'interaction matériaux / gaz corrosifs nécessiterait une meilleure connaissance en fonction de la température, de la pression et de la composition des gaz, mais aussi en fonction de la composition des matériaux concernés (éléments majoritaires et minoritaires, terres rares, ...). Une telle étude requiert l'utilisation d'un code de calcul performant, *Thermo_Calc*, permettant notamment d'imposer les pressions partielles de gaz et de se doter de bases de données relatives aux matériaux étudiés.

L'expertise métallurgique des différents composants dégradés en service a révélé, pour les alliages Fe-Cr-Ni, que la couche de corrosion se décompose schématiquement en 3 zones :

- une couche adhérente en contact direct avec le métal, contenant principalement des composés mixtes de chlore, soufre et oxygène avec le fer, le nickel et le chrome.

- une couche non adhérente composée de strates alternées d'oxydes (contenant du chlore et du soufre) de fer, chrome et nickel. Pour les alliages contenant du molybdène et du niobium, une strate de chlorures mixtes (Nb, Mo) a parfois été observée.

- une couche externe pulvérulente de cendres condensées.

L'étude de l'interaction matériaux / gaz corrosifs par *Thermo_Calc* constitue donc le premier stade de l'étude thermodynamique. Elle est principalement destinée à comparer la stabilité relative des chlorures et des oxydes. La modélisation devrait permettre d'identifier les composés formés, (ce qui n'a pas toujours été possible expérimentalement) et de proposer un mécanisme de corrosion cohérent avec l'expérience.

Il sera ensuite nécessaire de rapprocher le modèle de la réalité en étudiant dans un deuxième stade les interactions matériaux / oxydes / gaz corrosifs ; puis dans un troisième stade, ajouter les cendres pour tenter de modéliser le système complet : matériaux / oxydes / cendres / gaz corrosifs.

V.1 Présentation du logiciel Thermo Calc

Le logiciel *Thermo_Calc* a été développé en 1981 à l'Institut Royal de Technologies de Stockholm par B. Sundman et B. Jansson. Il a acquis la réputation internationale du meilleur programme permettant de calculer les diagrammes de phase de systèmes polyconstitués. En effet, c'est un des seuls logiciels capables de représenter des coupes de diagrammes de phase dans des systèmes à multiples constituants, en jouant sur 5 variables indépendantes.

Le logiciel *Thermo_Calc* s'accompagne donc de nombreuses bases de données décrivant les paramètres d'interaction entre atomes pour les phases considérées. Le Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) regroupe plusieurs centres spécialisés dans le développement des bases de données thermodynamiques : leur base propose plus de 4 000 substances. Dans le cadre de cette étude, les bases de données suivantes ont été utilisées :

- SSOL (SGTE solution database) qui répertorie environ 200 systèmes
- SSUB (SGTE substances database) qui enregistre approximativement 3 000 composés

Le logiciel *Thermo_Calc* a été utilisé pour calculer des équilibres de phases, pour tracer des diagrammes de stabilité thermochimique et pour représenter des coupes isoplèthes dans des diagrammes quaternaires ou quinaires. La plupart des calculs ont été réalisés en fixant la température à 800K (soit 527°C), ce qui correspond à la température estimée du métal en peau externe des tubes de surchauffeurs. Néanmoins, d'autres calculs ont été réalisés à des températures plus élevées (jusqu'à 1100K, température à l'interface gaz-scories), afin d'interpréter les différents phénomènes observés.

Le logiciel *Thermo_Calc* minimise l'énergie de Gibbs globale du système, par la méthode directe, méthode basée sur le fait que l'accroissement d'une variable à chaque itération peut être indépendante de sa valeur précédente. La particularité de cette méthode est que les variables sont examinées indépendamment les unes des autres. Il devient alors possible de calculer isolément la contribution à l'énergie de Gibbs de chaque variable.

D'un point de vue pratique, l'utilisateur du logiciel *Thermo_Calc* n'a théoriquement besoin d'aucune connaissance en thermochimie pour en tirer des résultats. L'utilisateur sélectionne dans la base de données les éléments purs constitutifs du système qu'il veut étudier et introduit la masse ou le nombre de moles de chaque élément, ainsi que la température et la pression. Le logiciel effectue la minimisation de l'énergie de Gibbs du système et donne le nom, la composition et la nature de chaque phase à l'équilibre thermodynamique (figure V-1-1).

entrée	sortie
	• identification des phases (solution, substance
 base de données de travail 	stæchiométrique, gaz)
• variables température et pression	• composition de chaque phase et proportion relative
• composition (espèces, constituants)	• activité, pression partielle
	\circ grandeurs thermodynamiques ΔG , ΔH , ΔS , ΔCp

Figure V.1-1 : utilisation schématique d'un code de calcul thermochimique

La difficulté majeure consiste à définir les conditions de calcul les plus représentatives de la situation réelle, à choisir la base de données et surtout à pouvoir interpréter les résultats, travail réservé à un thermodynamicien averti.

Les résultats qu'apporte la modélisation thermochimique doivent néanmoins être traités avec de grandes précautions. Des incertitudes existent encore sur les interactions entre les éléments et donc sur l'étendue des domaines de stabilité des phases considérées.

De plus, les conditions d'équilibre thermodynamique sont rarement observées lors des processus réels d'interaction. Cependant, un système tendant toujours à évoluer vers son état d'équilibre thermodynamique, la modélisation thermochimique apporte de précieuses indications pour déterminer l'état d'un système.

V.2 Les alliages industriels base nickel

Pour certains alliages industriels étudiés expérimentalement dans ce travail, le logiciel *Thermo_Calc* a été utilisé afin de calculer la nature des phases stables à 800K à l'équilibre thermochimique grâce à la base de données SSOL.

V.2.1 Calcul des diagrammes de phases à l'équilibre thermochimique

V.2.1.1 Le premier alliage calculé

Le système quinaire Fe-Cr-Ni-Mn-Nb a été calculé à 800K, et l'isoplèthe représentée ci-après correspond aux teneurs en manganèse et en niobium de l'alliage testé en UIOM.



Figure V.2-1: isoplèthe à 800K dans le système Fe-Cr-Ni-Mn-Nb à teneur en Mn et Nb non communicable

Le premier alliage, est triphasé (γ , λ et α) à l'équilibre thermochimique,

 $-\,\gamma\,d\acute{e}signe$ l'austénite, cubique à faces centrées

 $-\alpha Cr$ désigne le chrome cristallisant sous la forme cubique centré

 $-\lambda$ désigne la phase de Laves¹, contenant (en masse) 54,5% Fe et 45,5% Nb



Figure V.2-2: micrographie optique de l'alliage correspondant testé en UIOM

Les grains maclés (les macles sont d'origine thermique) sont des grains d'austénite. Les phases α Cr et λ n'ont pas été identifiées, mais il est possible qu'elles soient dans les précipités. Leur taille n'a pas permis une identification par la composition chimique.

¹ dans le diagramme binaire Fe-Nb, la phase de Laves est appelée μ

V.2.1.2 Le deuxième alliage calculé

Le système quinaire Ni-Fe-Cr-Mo-Nb a été calculé à 800K, et l'isoplèthe représentée ci-après correspond aux teneurs en molybdène et en niobium de l'alliage testé en UIOM.



Le deuxième alliage, à l'équilibre thermochimique, est triphasé : γ , ϕ et α

 $-\gamma$ désigne l'austénite, cubique à faces centrées

 $-\alpha(Mo,Nb)$ désigne une phase cristallisant sous la forme cubique centrée, dans laquelle le molybdène et le niobium sont miscibles en toute proportion

 $- \, \phi \, d\acute{e}signe$ la phase contenant environ (en masse) 38% Ni, 36% Mo et 24% Cr.

Figure V.2-3: isoplèthe à 800K dans le système Ni-Fe-Cr-Mo-Nb à teneur en Mo et Mb non communicable

V.2.1.3 le troisième alliage calculé

Le système quaternaire Ni-Fe-Cr-Mn a été calculé à 800K, et l'isoplèthe représentée ci-après correspond à la teneur en manganèse de l'alliage testé en UIOM.



Le troisième alliage, à l'équilibre thermochimique, est biphasé : γ et α

 $-\gamma$ désigne l'austénite, cubique à faces centrées

 $-\alpha Cr$ désigne le chrome cristallisant sous la forme cubique centrée

Figure V.2-4: isoplèthe à 800K dans le système Ni-Fe-Cr-Mn à teneur en Mn non communicable

V.2.1.4 Le quatrième alliage calculé

Le système quaternaire Ni-Fe-Cr-Mo a été calculé à 800K, et l'isoplèthe représentée ci-après correspond à la teneur en molybdène de l'alliage testé en UIOM.



Figure V.2-5: isoplèthe à 800K dans le système Ni-Fe-Cr-Mo à une teneur en Mo non communicable

Le quatrième alliage, est biphasé (γ et ϕ), à l'équilibre thermochimique,

 $-\gamma$ désigne l'austénite, cubique à faces centrées, phase riche en Ni, contenant du Cr, du Mo et du Fe

 $-\,\phi$ désigne la phase contenant environ 2% Fe, 38% Ni, 34% Mo et 26% Cr.



Figure V.2-6: micrographie optique de l'alliage correspondant testé en UIOM

Les grains sont austénitiques. La phase ϕ est peut-être présente dans les précipités. Leur taille n'a pas permis une identification par la composition chimique.

Remarque : μ est la phase composée à 50% fer et à 50% molybdène σ est la phase bien connue du système Fe-Cr composée à 55% fer et à 45% chrome

V.2.1.5 Le cinquième alliage calculé

Le système quaternaire Ni-Co-Cr-Fe a été calculé à 800K, et l'isoplèthe représentée ciaprès correspond à la teneur en fer de l'alliage testé en UIOM.



Figure V.2-7: isoplèthe à 800K dans le système Ni-Co-Cr-Fe à une teneur en Fe non communicable

Le cinquième alliage, est biphasé (γ et ϵ) à l'équilibre thermochimique,

 $-\gamma$ désigne l'austénite, cubique à faces centrées et a pour composition approximativement : 40% Cr, 33% Co, 24% Ni et 3% Fe

 $-\varepsilon$ Co désigne le cobalt cristallisant sous la forme d'un hexagonal compact



Figure V.2-8: micrographie optique de l'alliage correspondant testé en UIOM

Les grains maclés (les macles sont d'origine thermique) sont des grains d'austénite. La phase ɛCo n'a pas été identifiée, mais il est possible qu'elle apparaisse dans les précipités. Leur taille n'a pas permis une identification par la composition chimique.

V.2.1.6 Le sixième alliage calculé

Le logiciel *Thermo_Calc* ne donne pas le diagramme complet du mélange nickelchrome : il ne montre pas la mise en ordre à basse température, formant la phase γ ' aux environs de 30% de chrome. Ce diagramme binaire est abondamment décrit dans la littérature, par exemple par Massalski [55]. La figure ci-dessous compare le diagramme calculé par *Thermo_Calc* et le diagramme binaire classique de l'alliage nickel-chrome.



Figure V.2-9 : diagramme binaire Ni-Cr

La structure du sixième alliage est biphasée, α et γ ou γ ' selon la température.

A haute température, au dessus de 590°C, l'équilibre thermochimique conduit à la présence de : $-\alpha Cr$, cubique centré contenant 2% Ni et $-\gamma Ni$, cubique faces centrées, contenant 35% Cr

A basse température, au dessous de 590°C, l'équilibre thermochimique conduit à la présence de : $-\alpha Cr$, cubique centré contenant 2% Ni et $-\gamma' Ni_2Cr$, orthorhombique

V.2.1.7 Conclusion

Il existe une légère différence entre l'équilibre thermochimique calculé par le logiciel *Thermo_Calc* et la réalité expérimentale. Pour tous les alliages, la phase majoritaire (austénite γ) est retrouvée, mais les phases secondaires peuvent moins facilement être attribuées aux précipités, qui résultent du mode d'élaboration industriel.

L'étude des matériaux " nobles " confirme donc les limites du logiciel *Thermo_Calc* : 1) Si un composé n'est pas présent dans la base de données utilisée, il ne pourra évidemment pas apparaître dans le diagramme calculé.

2) Il n'y a pas toujours compatibilité entre les différentes bases de données.

3) La difficulté à interpréter les résultats provient de ce que les expériences sont souvent menées hors d'équilibre alors que le logiciel ne fournit que des renseignements à l'équilibre thermochimique.

4) Tous les calculs reposent sur une hypothèse de base qui n'a jamais été infirmée : à l'interface entre deux phases, les compositions des phases sont à l'équilibre.

V.2.2 Les alliages industriels dans les gaz de combustion

V.2.2.1 Les constituants formés

Les gaz de combustion dégradent les alliages. Le logiciel *Thermo_Calc* permet de prévoir quels constituants seront produits à l'équilibre thermochimique, c'est à dire après un temps infini.

Les conditions initiales de calcul sont :n désigne le nombre de moles lors du calcultempérature : 800Kn (alliage métallique) \approx 100 selon la composition

		n (N) =	16 10'
atmosphère	$20\% O_2$	n (O) =	$4 \ 10^7$
corrosive	1000 ppm HCI 100 ppm SO ₂	n (H) =	$1 \ 10^{5}$
de synthèse	$\frac{100 \text{ ppin } 502}{\text{ quantité restante } N_2}$	n (Cl) =	$1 \ 10^5$
	1	n(S) =	$1 \ 10^4$

Les résultats des calculs effectués par le logiciel *Thermo_Calc* sont rassemblés dans les deux tableaux suivants.

Tableau V.2-1: les éléments purs dans l'atmosphère corrosive, résultats du calcul thermochimique.

	Cc	mpositi	on chin	les	résultat du calcul			
éléments purs	n(Fe)	n(Cr)	n(Ni)	n(Mo)	n(Nb)	n(Co)	n(Mn)	thermochimique
fer	100							$gaz + Fe_2O_3$
chrome		100						$gaz + Cr_2O_3$
nickel			100					$gaz + NiSO_4$
molybdène				100				gaz
niobium					100			$gaz + Nb_2O_5$
cobalt						100		$gaz + CoSO_4$
manganèse							100	$gaz + MnSO_4$

Le terme "gaz "désigne un ensemble complexe, majoritairement composé d'azote, d'oxygène, de chlorure d'hydrogène et de dioxyde de soufre, mais aussi parfois en très faibles quantités d'oxychlorures de molybdène ou de chrome (entre autres).

	Co	mpositi	on chin	nique en	nombre	e de mo	les	résultat du calcul thermochimique
Alliages calculés	n(Fe)	n(Cr)	n(Ni)	n(Mo)	n(Nb)	n(Co)	n(Mn)	
sixième alliage		ba	se					gaz Cr ₂ O ₃ NiSO ₄
quatrième alliage	N.C.	N.C.	base	N.C.				gaz Fe ₂ O ₃ NiSO ₄
troisième alliage	N.C.	N.C.	base				1	gaz Fe ₂ O ₃ MnSO ₄ NiSO ₄
cinquième alliage	N.C.	N.C.	base			N.C.		gaz Fe ₂ O ₃ NiSO ₄ CoSO ₄
premier alliage	base	N.C.	N.C.		N.C.		N.C.	$\begin{array}{c} gaz \\ Fe_2O_3 \\ MnSO_4 \\ Nb_2O_5 \\ NiSO_4 \end{array}$
deuxième alliage	N.C.	N.C.	base	N.C.	N.C.			$\begin{array}{c} gaz \\ Fe_2O_3 \\ Nb_2O_5 \\ NiSO_4 \end{array}$

Tableau V.2-2: les alliages industriels dans l'atmosphère corrosive, résultats du calcul thermochimique.

En conclusion, à 800K, dans l'atmosphère corrosive synthétique, le calcul thermochimique indique que :

– le fer s'oxyde en hématite Fe₂O₃

– le chrome se transforme principalement en s'oxydant en Cr_2O_3 , mais aussi en formant un oxy-chlorure gazeux, le CrO_2Cl_2

- le nickel se transforme en sulfate NiSO₄

– le cobalt se transforme en sulfate $CoSO_4$

– le niobium s'oxyde en Nb₂O₅

– le molybdène se transforme intégralement en formant un oxy-chlorure gazeux, le MoO_2Cl_2

V.2.2.2 Stabilité des produits de corrosion du molybdène et du niobium

La transformation intégrale du molybdène en un oxy-chlorure gazeux a incité à calculer les constantes d'équilibres des réactions faisant intervenir le MoO_2Cl_2 au contact du chlore et de l'oxygène. Il est important de vérifier si le MoO_2Cl_2 gazeux ne se transforme pas en oxyde ou en chlorure solide lors de sa traversée des couches solides, à des températures croissantes, jusqu'à rejoindre les gaz de combustion.

 $2 \operatorname{MoCl}_{3 \operatorname{sol}} + 2 \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}} \Leftrightarrow 2 \operatorname{MoO}_{2} \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{liq}} + \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}}$ (11)

$$2 \operatorname{MoCl}_{3 \operatorname{sol}} + 2 \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}} \Leftrightarrow 2 \operatorname{MoO}_{2} \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}} + \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}}$$
(12)

$$MoO_{2 sol} + Cl_{2 gaz} \Leftrightarrow MoO_{2}Cl_{2 liq}$$
 (13)

$$MoO_{2 \text{ sol}} + Cl_{2 \text{ gaz}} \Leftrightarrow MoO_{2}Cl_{2 \text{ gaz}}$$
 (14)

$$2 \operatorname{MoO}_{3 \operatorname{sol}} + 2 \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}} \Leftrightarrow 2 \operatorname{MoO}_{2} \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{liq}} + \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}}$$
(15)

$$2 \operatorname{MoO}_{3 \operatorname{sol}} + 2 \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}} \Leftrightarrow 2 \operatorname{MoO}_{2} \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}} + \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}}$$
(16)

$$MoO_2Cl_2 liquide \Leftrightarrow MoO_2Cl_2 gaz$$
 (17)

Tableau V.2-3: valeurs des constantes des réactions 11 à 17 en fonction de la température.

T / K	K 11	K 1 ₂	K ₁₃	K ₁₄	K 15	K 16	K 17
700	1,7 10 ⁺³⁴	3,7 10 ⁺³⁹	1,1 10 ⁺⁴	5,2 10 ⁺⁶	1,9 10 ⁻⁸	4,2 10 ⁻³	4,7 10 ⁺²
800	1,2 10 ⁺²⁹	3,1 10+35	1,1 10+3	1,8 10+6	1,5 10 ⁻⁷	3,9 10 ⁻¹	1,6 10 ⁺³
900	1,2 10 ⁺²⁵	1,9 10 ⁺³²	2,0 10 ⁺²	8,2 10+5	8,1 10 ⁻⁷	1,3 10 ⁺¹	3,9 10 ⁺³
1000	MoCl ₃	MoCl ₃	MoO ₂ Cl ₂	4,2 10+5	MoO ₂ Cl ₂	$1,9\ 10^{+2}$	MoO ₂ Cl ₂
1100	n'existe	n'existe	devient	$2 4 10^{+5}$	devient	1 4 10+3	devient
1100	plus	plus	gazeux	2,4 10	gazeux	1,4 10	gazeux

L'étude du tableau V.2-3 confirme que l'oxy-chlorure de molybdène ne se transforme pas en oxyde ou en chlorure de molybdène.

Le calcul de la constante d'équilibre de la réaction 15 montre que l'oxy-chlorure de molybdène à fort peu de chance d'exister sous forme liquide, ce que confirme le calcul de la constante d'équilibre de la réaction 17.

L'étude de la réaction 16 révèle qu'à "basse température ", l'oxy-chlorure de molybdène peut éventuellement (ordre de grandeur des exposants) se transformer en oxyde $MoO_{3 \text{ sol}}$, libérant alors deux molécules de chlore gazeux qui serviront à enrichir le cycle de l'oxydation active de Grabke.

$$MoCl_{3 sol} + 3 O_{2 gaz} \Leftrightarrow 2 MoO_{3 sol} + 3 Cl_{2 gaz}$$
 (18)

Tableau V.2-4 : valeurs des constantes de la réactions 18 en fonction de la température.

T / K	K 18
800	8,81 10 ⁺¹⁷
900	3,80 10 ⁺¹⁵
1000	MoCl ₃ n'existe
1100	plus

Le calcul de la constante d'équilibre de la réaction montre clairement que l'oxyde de molybdène est toujours plus stable que le chlorure. Cependant, le chlorure de molybdène solide peut expérimentalement exister dans les produits de corrosion, à "basse température " comme l'indique le chemin de diffusion dessiné sur la figure V.2-10. En effet, lors du dépouillement des essais et expertises, un liseré de chlorures mixtes de molybdène et de niobium a parfois été observé ([29] et [53]), près du métal, plus " froid ".



Figure V.2-10 : diagramme de stabilité thermochimique des oxydes et chlorures de molybdène en fonction de la pression partielle en oxygène et en chlore à 800K

L'addition du niobium a souvent été utilisée [29,53] pour lutter contre une dégradation importante des alliages industriels en atmosphère très corrosive d'UIOM ; [29] a notamment montré la formation de chlorures ou d'oxychlorures mixtes de molybdène et de niobium. Afin d'étudier une éventuelle synergie entre le molybdène et le niobium, le diagramme suivant a donc été calculé par le logiciel *Thermo_Calc*.



Figure V.2-11 : diagramme de stabilité des oxydes et chlorures de molybdène et niobium en fonction de la pression partielle en oxygène et en chlore à 800K

Le diagramme V.2-11 permet de mettre en évidence les interactions entre molybdène et niobium dans l'atmosphère corrosive synthétique. Il montre qu'aux pressions partielles considérées, seuls les oxydes sont stables (MoO_3 sol et Nb_2O_5 sol). Ce diagramme confirme bien que le niobium, au contact de l'atmosphère corrosive, se transforme en Nb_2O_5 sol et reste sous cette forme. Il faudrait que la pression partielle en chlore dépasse 1% pour que l'oxychlorure de niobium soit plus stable que l'oxyde.

Néanmoins, même s'ils ne sont pas thermochimiquement stables, les chlorures de molybdène et de niobium peuvent apparaître de façon transitoire dans les couches condensées, dans les zones " froides ", et donc se retrouver dans les produits de corrosion formés au contact des tubes métalliques.

V.2.3 Les alliages industriels dans les scories : les constituants formés

Les scories ont une action corrosive non négligeable sur les alliages. Leur composition est non seulement variable, mais surtout très complexe. Seuls les constituants les plus importants (en quantité et en corrosivité prévisible) ont été retenus pour le calcul, de façon à ne pas dépasser les capacités de calcul du logiciel.

Les conditions initiales de calcul sont : n désigne le nombre de moles lors du calcul température : 800K n (alliage métallique) \approx 100 selon la composition 7 10⁴ n(Ca) = $1 \ 10^4$ n(K) =principalement scorie $2 \ 10^4$ KCl ou NaCl n(Cl) =lavée et séchée et CaSO₄ $6 \ 10^4$ n(S) = $40 \ 10^4$ n(O) =

Compte tenu du nombre de variables déjà pris en compte dans la définition de la scorie, il n'a été possible que d'étudier l'interaction d'un seul élément avec celle ci. En raison des conclusions du chapitre précédent, le fer a naturellement été choisi sans tenir compte des autres éléments d'alliage.

L'interaction des cendres sur le fer transforme intégralement le métal, et lorsque l'équilibre thermochimique est atteint, les constituants suivants sont obtenus :

 $CaCl_2$ CaO $CaSO_4$ $Ca_2Fe_2O_5$ KCl ou NaCl

Néanmoins, dans ce calcul, l'influence des gaz corrosifs O_2 , Cl_2 , SO_2 et/ou SO_3 , n'a pas été prise en compte, ce qui interdit l'apparition de sulfates, trisulfates, chlorures ou oxychlorures. De plus, la cendre ayant été lavée et séchée pour analyse, la plupart des espèces les plus corrosives (essentiellement les chlorures) a disparu.

Afin de bien comprendre les différents phénomènes intervenant lors de la dégradation des alliages en incinérateur, il est nécessaire d'examiner l'influence toute particulière du chlore et du soufre.

V.3 Mécanismes induits par la présence de chlore

En présence de l'atmosphère corrosive de synthèse, les alliages forment des oxydes. Dans ce paragraphe, la stabilité de ces oxydes en atmosphère oxy-chlorée est étudiée. Pour simplifier, l'étude des oxydes et oxychlorures du fer débute cette partie pour compléter l'interprétation du mécanisme d'oxydation active de Grabke.





Le diagramme de la figure V.3-1 permet, entre autres, de connaître les pressions partielles à partir desquelles le fer cesse d'exister sous sa forme métallique pour s'oxyder en FeO : 10^{-29} atmosphère et se chlorurer en FeCl₂ : 10^{-16} atmosphère.

Sachant que les gaz de combustion qui ont servi aux essais de la cendre contiennent 20% d'oxygène et 1000 ppm de chlore (soit respectivement 0,2 et 10⁻³ atmosphère), il est possible de compléter la figure¹ II.3-1 en positionnant les valeurs des pressions partielles aux interfaces métal/oxyde (à 800K) et dépôts/gaz (à 1100K). Les résultats sont présentés figure V.3-2

A la manière de [29], l'hypothèse selon laquelle les pressions partielles d'oxygène et de chlore, dans un diagramme semi-logarithmique, varient linéairement au travers des scories et des oxydes sera retenue. De même, l'hypothèse simplificatrice selon laquelle la température varie linéairement dans la couche de dépôts sera formulée, faute de pouvoir apprécier les gradients de température au travers des couches solides.

¹ figure II.3-1 : représentation schématique des gradients des pressions partielles d'oxygène et de chlore en incinérateur dans le chapitre II : l'incinération des déchets



Figure V.3-2 : évolution schématique des pressions partielles en oxygène et en chlore à travers la couche de dépôts sur les tubes de surchauffeurs.

La figure V.3-2 permet d'estimer les pressions partielles d'oxygène et de soufre dans les dépôts en fonction de la température. Il est alors possible de se positionner dans les diagrammes de stabilité thermochimique des oxydes et des chlorures de fer en fonction de la température (figure V.3-3).



Figure V.3-3 : diagrammes de stabilité des oxydes et chlorures de fer en fonction de la pression partielle en oxygène et en chlore à 800K, 900K, 1000K et 1100K.



La figure V.3-4 synthétise les quatre diagrammes précédents de façon à tracer un chemin de stabilité à l'équilibre thermochimique des différents oxydes rencontrés dans les dépôts.

O2 partial pressure

Figure V.3-4 : schéma de synthèse : chemin de stabilité à l'équilibre thermochimique des différents oxydes rencontrés dans les dépôts.

Le domaine en bleu clair définit la zone de stabilité thermochimique du chlorure de fer FeCl₂ à l'état condensé, en équilibre avec sa vapeur à la pression $P_{FeCl_2}^*$, pression de vapeur saturante de FeCl₂. La ligne bleue en trait plein délimite donc la limite du domaine où FeCl₂ à l'état gazeux est à la pression de vapeur saturante $P_{FeCl_2}^*$. Néanmoins, FeCl₂ gazeux peut exister en dehors du domaine bleu, mais bien entendu à une pression inférieure à $P_{FeCl_2}^*$. Par exemple, la ligne bleue en pointillés, parallèle à la ligne en trait plein, symbolise la ligne sur laquelle FeCl₂ gazeux est à une pression partielle égale au dixième de la pression de vapeur saturante $P_{FeCl_2}^*$.

Le tableau V.3-1 précise la dépendance en température de la pression de vapeur saturante de FeCl2. Quelle que soit la température, ces valeurs ne sont pas négligeables.

Tableau V.3-1 : calcul de la pression de vapeur saturante de FeCl₂ en fonction de la température

T / K	P [*] _{FeCl2}
800	1,28 10 ⁻⁴
900	2,85 10-3
1000	2,49 10 ⁻²
1100	1,11 10 ⁻¹

 $FeCl_{2 \text{ condense}} \Leftrightarrow FeCl_{2 \text{ gazeux}}$

T fusion $FeCl_2 = 948K$

L'examen de la ligne bordeaux de la figure V.3-4 révèle que le chemin de stabilité à l'équilibre thermochimique des différents oxydes rencontrés dans les dépôts est situé en dessous de la zone d'existence de FeCl₂ condensé. Ce chemin se situant entre $P_{FeCl_2}^*$ (la pression de vapeur saturante de FeCl₂) et 0,1 $P_{FeCl_2}^*$, on peut donc supposer que FeCl₂ existe à l'équilibre thermochimique à l'état gazeux en quantité non négligeable.

Pour savoir comment réagit le chlorure de fer gazeux en présence d'un excès d'oxygène, les constantes d'équilibre K des trois réactions suivantes ont été calculées à différentes températures (tableau V.3-2).

$$3 \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}} + \operatorname{Fe}_{3} \operatorname{O}_{4 \operatorname{sol}} \Leftrightarrow 3 \operatorname{FeCl}_{2 \operatorname{gaz}} + 2 \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}}$$
(19)

$$2 \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}} + \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_{3 \operatorname{sol}} \Leftrightarrow 2 \operatorname{FeCl}_{2 \operatorname{gaz}} + 3/2 \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}}$$
(20)

$$Cl_{2 gaz} + FeO_{sol} \Leftrightarrow FeCl_{2 gaz} + 1/2 O_{2 gaz}$$
 (21)

Tableau V.3-2 : valeurs des constantes des réactions 19 à 21 en fonction de la température.

T / K	K 19	K ₂₀	K ₂₁
800	$1,52 \ 10^{-20}$	6,23 10 ⁻¹⁷	3,01 10 ⁻³
900	6,44 10 ⁻¹⁶	3,29 10 ⁻¹³	$2,25 \ 10^{-2}$
1000	$2,86 \ 10^{-12}$	$2,88 \ 10^{-10}$	1,10 10 ⁻¹
1100	2,57 10 ⁻⁹	7,00 10 ⁻⁸	$1,14\ 10^{0}$

L'étude du tableau V.3-1 montre que, en présence d'un excès d'oxygène, le chlorure de fer gazeux se transforme toujours en oxyde de fer, libérant une molécule de chlore. A réaction chimique fixée, la température la plus basse est celle pour laquelle la réaction se fait le plus spontanément. A température fixée, la réaction 19 est systématiquement privilégiée.

Il est donc possible de conclure de l'étude des constantes d'équilibres des réactions cidessus que le chlorure de fer gazeux, en présence d'un excès d'oxygène, se transforme préférentiellement en Fe_3O_4 .

Les résultats précédemment exposés attestent le mécanisme d'oxydation active décrit par Grabke. Le logiciel *Thermo_Calc* confirme que le chlorure de fer n'existe pas sous forme condensée, mais a de fortes probabilités d'existence sous forme gazeuse au travers de la succession des couches solides. En présence d'un excès d'oxygène, le chlorure de fer se transforme préférentiellement en oxyde Fe_3O_4 , libérant une molécule de chlore pour recommencer le cycle de l'oxydation active.

V.4 Rôle des sulfates

Il est évident que SO_2 et/ou SO_3 vont interagir avec les produits de corrosion et les scories pour favoriser la formation de sulfates ou trisulfates.

Il apparaît primordial de savoir sous quelle forme l'oxyde de soufre gazeux intervient dans les équilibres chimiques, en fonction de la température et d'identifier les différents sulfates formés, à la fois à partir des réactifs présents dans la cendre et des produits formés lors de la corrosion des métaux.

Pour simplifier l'écriture des réactions, le cas du sodium sera privilégié. Il est cependant important de noter que les équations et les calculs se référant au chlorure de sodium peuvent être transposées au chlorure de potassium.

$$SO_{2 gaz} + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow SO_{3 gaz}$$
 (22)

$$Na_2O_{sol} + SO_{3 gaz} \Leftrightarrow Na_2SO_{4 sol}$$
(23)

$$2 \operatorname{NaCl}_{\operatorname{sol}} + \operatorname{SO}_{3 \operatorname{gaz}} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}} \Leftrightarrow \operatorname{Na}_{2} \operatorname{SO}_{4 \operatorname{sol}} + \operatorname{Cl}_{2 \operatorname{gaz}}$$
(24)

Tableau	V.4-1: val	eurs des const	antes des réa	ctions 22 à 2	4 en fonctior	n de la tem	pérature.
---------	------------	----------------	---------------	---------------	---------------	-------------	-----------

T / K	K 22	K ₂₃	K ₂₄
800	3,45 10 ⁺¹	4,39 10 ⁺²⁸	5,90 10 ⁺⁴
900	$6,68\ 10^{0}$	4,30 10 ⁺²⁴	$4,65 \ 10^{+3}$
1000	$1,80\ 10^{0}$	2,78 10 ⁺²¹	6,24 10 ⁺²
1100	6,22 10 ⁻¹	7,02 10 ⁺¹⁸	$1,07 \ 10^{+2}$

A "basse température " (800K), l'équilibre SO_2 - SO_3 se déplace légèrement en faveur de SO_3 ; en revanche, à "haute température " (1100K), SO_2 est prépondérant.

Quelle que soit la température, Na_2SO_4 sol se formera par l'interaction de SO_3 sur les scories, très facilement à partir de Na_2O sol, et dans une moindre mesure à partir de NaCl sol (libérant alors une molécule de chlore gazeux). La transformation se fera plus facilement à "basse température ".

Comme montré dans les calculs précédents (au paragraphe V.2.2.1), l'interaction des alliages métalliques avec les gaz corrosifs conduit principalement à la formation d'oxydes (Fe₂O₃, Cr₂O₃) ou de sulfates (NiSO₄ ...). L'étude des réactions de ces produits avec SO₃ pour les températures considérées justifie les interprétations des phénomènes observés expérimentalement.

$$Fe_2O_{3 \text{ sol}} + 2 \text{ NaCl}_{\text{sol}} + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow 2 \text{ NaFeO}_{2 \text{ sol}} + Cl_{2 \text{ gaz}}$$
(25)

$$Fe_2O_{3 \text{ sol}} + 2 SO_{3 \text{ gaz}} \Leftrightarrow 2 FeSO_{4 \text{ sol}} + \frac{1}{2}O_2$$
(26)

$$\operatorname{Fe}_{2}\operatorname{O}_{3 \operatorname{sol}} + 3 \operatorname{SO}_{3 \operatorname{gaz}} \Leftrightarrow \operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3 \operatorname{sol}}$$
 (27)

$$2 \operatorname{FeSO}_{4 \operatorname{sol}} + \operatorname{SO}_{3 \operatorname{gaz}} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_{2 \operatorname{gaz}} \Leftrightarrow \operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3 \operatorname{sol}}$$
(28)

T / K	K 25	K 26	K ₂₇	K ₂₈
800	3,47 10 ⁻¹⁴	5,09 10 ⁺²	8,08 10+8	$1,58 \ 10^{+6}$
900	1,37 10 ⁻¹²	$1,01 \ 10^{+1}$	6,66 10 ⁺⁴	6,63 10 ⁺³
1000	2,32 10 ⁻¹¹	4,41 10 ⁻¹	3,67 10 ⁺¹	8,34 10 ⁺¹
1100	1,87 10 ⁻¹⁰	3,50 10 ⁻²	8,19 10 ⁻²	$2,34\ 10^{0}$

Tableau V.4-2: valeurs des constantes des réactions 25 à 28 en fonction de la température.

On vérifie bien que $K28 \approx K27 / K26$

En présence d'oxygène, la réaction 25 montre que l'hématite ne réagit pas avec le chlorure de sodium pour former NaFeO₂.

A " basse température ", le fer a tendance à former un sulfate à partir de son oxyde. A " haute température ", l'oxyde de fer prédomine sur le sulfate. Néanmoins, les valeurs de la constante d'équilibre K étant proches de l'unité, l'équilibre ne bascule pas franchement d'un côté ou d'un autre.

La réaction 27 se produira plus spontanément à "basse température " que la réaction 26 : l'oxyde de fer se transforme sous l'action du soufre en Fe₂(SO₄)_{3 sol}. Mais dès que la température augmente, l'équilibre tend à se rétablir en faveur de l'oxyde.

Néanmoins, le calcul de la constante d'équilibre de la réaction 28 prouve que le sulfate de fer Fe₂(SO₄)_{3 sol} est toujours présent, en plus ou moins grande quantité suivant la température, mais préférentiellement aux températures les plus basses (800K : côté tube).

Une interprétation similaire peut être faite avec le chrome et le nickel qui constituent les deux autres éléments majeurs des alliages industriels.

Les calculs précédents, concernant l'action des gaz sur les corps purs (paragraphe V.2.2.1), ont montré que le chrome se transforme principalement en s'oxydant en Cr₂O₃, tandis que le nickel forme un sulfate NiSO₄. La réaction 31 envisage la possibilité de réaction entre l'oxyde de nickel NiO et le gaz SO₃.

$$Cr_2O_{3 \text{ sol}} + 4 \text{ NaCl}_{\text{sol}} + 5/2 O_2 \Leftrightarrow 2 \text{ Na}_2CrO_{4 \text{ sol}} + 2 \text{ Cl}_{2 \text{ gaz}}$$
(29)

$$Cr_2O_{3 \text{ sol}} + 3 \text{ SO}_{3 \text{ gaz}} \iff Cr_2(SO_4)_{3 \text{ sol}}$$
 (30)

$$NiO_{sol} + SO_{3 gaz} \Leftrightarrow NiSO_{4 sol}$$
(31)

Τ/Κ	K 29	K 30	K 31
800	$2,18 \ 10^{-12}$	9,16 10 ⁺⁷	3,25 10+5
900	2,62 10 ⁻¹¹	8,89 10 ⁺³	6,73 10 ⁺³
1000	1,94 10 ⁻¹⁰	$6,00\ 10^{0}$	3,11 10+2
1100	8.60 10 ⁻¹⁰	$1.65 \ 10^{-2}$	$2.57 \ 10^{+1}$

Tableau V.4-3 : valeurs des constantes des réactions 29 à 31 en fonction de la température.

L'oxyde de chrome Cr₂O_{3 sol} reste stable au contact du chlorure de sodium des scories, quelle que soit la température. En revanche, au contact du SO₃ gazeux, l'oxyde de chrome se transforme en sulfate à "basse température", mais cet équilibre s'inverse à "haute température ".

L'oxyde de nickel se transforme au contact du SO₃ gazeux en sulfate de nickel NiSO₄ solide.

Dans les couches condensées à la surface des tubes de surchauffeurs peuvent donc se côtoyer $Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, $MnSO_4$ et Na_2SO_4 . En se combinant, ces composés peuvent former différents eutectiques, à l'état de fluides dans le domaine de températures considéré. Faute de données thermodynamiques pouvant être utilisées par *Thermo_Calc*, les diagrammes suivants sont issus de la littérature.



Figure V.4-1 : système Na₂SO₄ - Fe₂(SO₄)₃ [56]

L'eutectique du système Na_2SO_4 - $Fe_2(SO_4)_3$, bien que n'étant pas un composé défini, sera par la suite appelé $Na_3Fe(SO_4)_3$, afin de simplifier l'écriture des réactions chimiques.



Figure V.4-2 : système Na₂SO₄ - NiSO₄ [57]



Figure V.4-3 : système Na₂SO₄ - MnSO₄ [58]



Le schéma de la figure V.4-4 permet de comprendre comment ces eutectiques peuvent intervenir sur la variation de la vitesse de perte de masse en fonction de la température.

Figure V.4-4 : représentation de l'évolution d'un eutectique dans un diagramme binaire

A " basse température " (T_1) , l'eutectique est liquide. L'alliage est alors corrodé par un liquide, selon une réaction du type :

$$2 \text{ Na}_{3}\text{Fe}(\text{SO}_{4})_{3 \text{ lig}} + \text{Fe}_{\text{sol}} + \frac{1}{2} \text{ O}_{2} \Rightarrow \text{Fe}_{3}\text{O}_{4} + 3 \text{ Na}_{2}\text{SO}_{4 \text{ sol}} + 3 \text{ SO}_{3 \text{ gaz}}$$
(32)

Fe₃O₄ s'oxydant très rapidement en hématite Fe₂O₃, thermochimiquement plus stable.

Il est à noter que cette réaction 32 dégage trois molécules de $SO_{3 gaz}$, qui permettront de former des sulfates à partir des oxydes du métal, et trois molécules de Na_2SO_4 sol, qui pourront réagir à nouveau pour former un eutectique. Le mécanisme se régénère ainsi.

Lorsque la température augmente, à la composition de l'eutectique, le liquide atteint la courbe d'isotension de SO₃ et se décompose à la température T_2 , avec un dégagement de SO₃ d'autant plus important que la température est élevée. Il n'y a donc plus corrosion de l'alliage par un liquide, et la perte de masse s'en trouve très fortement ralentie.

Lorsque la température augmente encore (au dessus de T_3), la corrosion "classique " par les gaz reprend, thermiquement activée.

La figure V.4-5 schématise ces explications.





Il est à noter que T_2 et T_3 (souvent distants de moins de 50°C) dépendent de la composition chimique de l'alliage en intervenant sur la composition chimique de l'eutectique, et donc sur sa température de décomposition. Ainsi, dans le cas d'un alliage industriel contenant du fer, du nickel, du chrome, de manganèse, du molybdène, du niobium ..., les eutectiques sont à imaginer dans des systèmes polyconstitués et la température eutectique n'est donc pas nécessairement celle lue sur les diagrammes binaires.

Expérimentalement, lors des essais de la cendre réalisés sur les alliages industriels nous avons mis en évidence que les phénomènes de dégradation n'étaient pas uniquement thermiquement activés¹. En fonction de la température , les mesures de pertes de masse étaient quelquefois assez singulières, et cette observation n'avait jusqu'alors pas été expliquée. Si nous transposons maintenant les résultats expérimentaux à la figure V.4-5, les similitudes sont assez évidentes et montrent clairement que pour chaque alliage "noble", on peut estimer les différentes températures T₂ et T₃

Nous concluons donc que la dépendance en température est due à une corrosion par un liquide puis par un gaz. Le rôle des sulfates "mixtes ou complexes" est donc essentiel sans toutefois omettre l'action du gaz corrosif (essentiellement le chlore).

¹ chapitre IV : résultats des essais, paragraphe IV.3.2.3 : une tentative d'établissement d'une loi de prévision

V.5 Modélisation thermochimique des phénomènes de dégradation en incinérateur

Suite aux investigations thermochimiques, et au dépouillement de résultats d'échantillons issus d'UIOM et d'éprouvettes testées au cours des essais de la cendre, les phénomènes de dégradation de différents types d'alliages au niveau des surchauffeurs peuvent maintenant être décrits sous la forme d'une succession d'étapes de réactions chimiques.

D'abord, un métal M (Fe, Ni, Cr, Co, Mo, Nb, ...) réagit au contact d'une atmosphère corrosive constituée essentiellement de O_2 (20%), HCl (1000 ppm) et SO₂ (100 ppm). Cette réaction s'effectue entre 800 et 1100K. Aux " premiers " instants de la corrosion, il se forme une couche d'oxydes de fer, chrome et niobium, de chlorure de molybdène et de sulfate de nickel. L'oxychlorure de molybdène est gazeux. (figure V.5-1).

Métal	Fe ₂ O ₃	Atmosphère
Fe-Cr-Ni	NiSO ₄	corrosive
Ho-Nb	MoCl ₃ Nb ₂ O ₅	MoO ₂ Cl ₂

Figure V.5-1 : Etape 1 transitoire : " premiers " instants de corrosion

Les gaz de combustion entraînent des particules qui se condensent sur les tubes. L'analyse (après lavage et séchage) de ces cendres révèle qu'elles contiennent principalement des oxydes¹ (la plus part des chlorures et sulfates étant hydrosolubles) tels CaO, SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, MgO, Fe₂O₃, P₂O₅, MnO ... et quelques sulfates et chlorures. Dans un but de simplification, le modèle développé ci-dessous n'utilise que NaCl et Na₂SO₄.

Chlore, soufre et oxygène diffusent à travers les cendres pulvérulentes et les fissures des couches d'oxyde (figure V.5-2).

Métal	Fe ₂ O ₃	cendres	Atmosphère
	Cr ₂ O ₃		corrosive
Fe-Cr-Ni	NiSO ₄	NaCl	MoO ₂ Cl ₂
+	MoCl ₃	Na ₂ SO ₄	
Mo-Nb	Nb ₂ O ₅	(-SO ₂ et/ou SO ₃
			Cl ₂

Figure V.5-2 : Etape 2 transitoire : accumulation de cendres volantes

¹ chapitre III : techniques expérimentales et matériaux, paragraphe III.2.2.2 description des essais en laboratoire, tableau III.2-2 analyse chimique d'une des cendres utilisées dans les essais de laboratoire.

Oxydes et cendres ne sont plus distingués dans le modèle, mais forment en régime continu un ensemble de couches condensées, où se produisent la plupart des réactions, plus ou moins loin du métal M en fonction du gradient thermique régnant dans cette zone.

Une partie des oxydes métalliques se transforme en trisulfates en réagissant avec SO3.

Le chlore se combine au fer de l'alliage pour former un chlorure de fer solide, qui se sublime quasi instantanément en FeCl₂ gazeux. Très volatil, le chlorure de fer migre vers les gaz de combustion.

Métal cendres + oxydes gaz Fe-Cr-Ni $Fe_2O_3 + SO_3 \Rightarrow Fe_2(SO_4)_3$ $Cr_2O_3 + SO_3 \Rightarrow Cr_2(SO_4)_3$ Mo-Nb SO₂ et/ou SO₃ NiSO₄, Na₂SO₄ Fe ⇒FeCl₂ Cl₂ l2 sol ⇒FeCl2 gaz

Figure V.5-3 : Etape 3 : réaction cendre / produits de corrosion en présence de gaz

Au cours de sa migration, le chlorure de fer traverse des zones plus chaudes et plus riches en oxygène. Il réagit avec ce dernier pour former un oxyde de fer, l'hématite Fe_2O_3 , et libérer une molécule de chlore gazeux. Le chlore dégagé par cette réaction d'oxydation migre vers le métal M, refermant le cycle du chlore (figure V.5-4).

Les sulfates métalliques ($Fe_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$) se combinent avec un des composés des cendres, le sulfate de sodium Na_2SO_4 , pour former un eutectique liquide aux températures rencontrées dans les couches condensées (figure V.5-4).



Figure V.5-4 : Etape 4 : réaction cendre / produits de corrosion en présence de gaz

Cet eutectique liquide, en présence d'oxygène,

- attaque le métal M (la figure V.5-5 décrit l'équation pour le fer),

- libérant le sulfate de sodium Na_2SO_4 et l'oxyde de soufre SO_3 , agents de transports indispensables au fonctionnement du cycle du soufre en

– produisant un oxyde de fer, $\rm Fe_3O_4$, lequel s'oxyde rapidement en hématite plus stable, $\rm Fe_2O_3.$



Figure V.5-5 : Etape 5 : réaction cendre / produits de corrosion en présence de gaz

Synthèse

La figure V.5-6 tente de résumer les cycles du chlore et du soufre.

Le cycle du chlore correspond au mécanisme d'oxydation active décrit par Grabke : le cycle s'amorce par la diffusion du chlore provenant des gaz de combustion à travers les couches condensées jusqu'au métal. Là, Cl_2 se combine au fer pour former un chlorure qui se sublime et migre ainsi rapidement vers des régions plus chaudes et plus riches en oxygène. FeCl₂ s'oxyde alors en hématite Fe₂O₃, libérant le chlore ce qui clôt le cycle.

Le cycle du soufre est un peu plus complexe, car il nécessite l'intervention de SO₃ et d'un sulfate contenu dans les cendres, par exemple Na₂SO₄ (ou K₂SO₄ ...). Il s'amorce de la même façon que le cycle du chlore, par la diffusion du SO₃ à travers les couches condensées. SO₃ réagit sur les oxydes métalliques créés au cours des " premiers " instants de corrosion pour former des trisulfates métalliques, qui côtoient le sulfate de nickel apparu lors des " premiers " instants. Le sulfate de sodium Na₂SO₄ se combine alors au sulfate métallique pour former un eutectique du type Na₃Fe(SO₄)₃, liquide dans le domaine de température régnant dans les dépôts condensés proches du métal. Cet eutectique liquide, en présence d'oxygène, attaque le métal, qui se retrouve alors sous la forme d'oxyde Fe₂O₃ et libère le sulfate de sodium Na₂SO₄ et l'oxyde de soufre SO₃, nécessaires au cycle du soufre.



Figure V.5-6 : synthèse : cycle du soufre et cycle du chlore

Chapitre VI

Conclusion
Les Usines d'Incinération des Ordures Ménagères (UIOM) sont soumises à des contraintes croissantes en raison de l'évolution de la réglementation, du contenu de nos poubelles et la volonté d'augmenter les rendements énergétiques. Les conséquences directes de ce durcissement des conditions de fonctionnement sont l'accélération des dégradations des échangeurs de chaleur, conduisant à de coûteuses indisponibilités des installations pour l'exploitant.

L'importance grandissante des problèmes de corrosion en incinérateur démontre l'urgence de trouver des solutions appropriées. L'objectif de ce travail de thèse était de rechercher un nouveau matériau destiné à protéger la partie des échangeurs de chaleur la plus sévèrement atteinte par les dégradations, les " surchauffeurs ". Pour des raisons financières et légales, l'alliage serait déposé en tant que revêtement protecteur sur les tubes en acier, et devrait assurer à l'intégralité du surchauffeur une durée de vie nettement supérieure à celle actuellement observée.

L'environnement au niveau des surchauffeurs est extrêmement agressif : température du métal, température mais surtout vitesse des gaz de combustion. Les fumées entraînent des particules solides ou fondues qui, en se condensant sur les tubes, conduisent à la formation de dépôts solides dont la composition chimique se révèle corrosive. Les mécanismes de dégradation rencontrés au niveau des surchauffeurs sont de ce fait très complexes.et la vitesse de dégradation est très élévée. Dans l'UIOM étudiée, la perte d'épaisseur d'un tube d'attaque de surchauffeur (le plus exposé au flux des fumées) peut être supérieure à 1 millimètre par mois.

En plus des mécanismes de corrosion par le chlore et le soufre (provenant des gaz) et par les sels fondus (provenant des dépôts), intervient un phénomène d'érosion très important dû à la fois aux ramoneurs à vapeur qui nettoient périodiquement les surfaces d'échange et à la vitesse des particules solides contenues dans les fumées de combustion. Or, tous ces mécanismes varient en fonction de la composition du combustible, qui évolue dans le temps. L'origine éminemment imprévisible de ces phénomènes de dégradation rend difficile l'établissement d'un modèle de comportement en service.

L'analyse du retour d'expérience international permet de distinguer trois types de solutions complémentaires utilisées par les exploitants pour limiter les dégradations :

1) modifier la conception de la chaudière solution difficilement envisageable, surtout après la construction)

2) protéger les échangeurs à l'aide de matériaux réfractaires, en particulier la pose de coquilles métalliques sur le tube d'attaque des surchauffeurs afin de défléchir le flux des fumées. Malheureusement, ce procédé implique une diminution sensible du transfert de chaleur entre les gaz de combustion et les surchauffeurs. La diminution du rendement thermique s'accompagne d'un refroidissement insuffisant des gaz, transposant les problèmes de corrosion en aval

3) développer des alliages résistant mieux à la dégradation.

Dans le cas des surchauffeurs, l'alliage de remplacement doit présenter de multiples qualités, à savoir une bonne résistance à la corrosion, à l'érosion, une stabilité microstructurale dans le domaine 0-600°C, des propriétés mécaniques correctes à haute température, et surtout d'excellentes propriétés de soudage et de déformation plastique pour la fabrication des panneaux, sans oublier un coût de revient peu élevé.

C'est la raison pour laquelle les alliages austénitiques fortement alliés, pouvant être utilisés sans protection, tendent à être utilisés en remplacement d'aciers faiblement alliés (peu coûteux, homologués, mais résistant mal à la corrosion sauf s'ils sont protégés par des coquilles déflectrices).

Malheureusement, les alliages à base de nickel ne sont pas tous actuellement homologués pour être utilisés sous forme de tubes massifs dans les chaudières, ceci en particulier en raison de leur caractéristiques mécaniques et de la corrosion induite par la vapeur d'eau en peau interne. Ces alliages doivent donc être utilisés sous la forme de revêtement, ce qui présente un triple avantage. Du fait de l'utilisation d'une moindre quantité, les coûts matériaux sont fortement réduits ; l'alliage ne doit plus nécessairement présenter des caractéristiques mécaniques élevées à hautes températures et surtout aucune homologation n'est nécessaire.

Ce travail s'articule donc autour de trois axes : comprendre les mécanismes de dégradation que subissent les surchauffeurs d'UIOM, développer au meilleur coût un alliage plus résistant, et déterminer la technique de revêtement la plus efficace et la plus maniable.

Les dommages subis par les matériaux testés ont été caractérisés par une mesure de la perte d'épaisseur du tube testé en incinérateur, (après démontage à la fin de la période d'essai) et une mesure de la perte de masse (et/ou d'épaisseur) des éprouvettes testées en laboratoire. Afin de compléter l'expertise, microscopie optique, microscopie électronique à balayage couplée à une micro-analyse semi quantitative à dispersion d'énergie et diffraction des rayons X ont été utilisées.

Deux types d'essai ont été utilisés pour cette étude.

Les essais menés sur site ont servi à appréhender les conséquences des mécanismes de dégradation auxquels sont soumis les matériaux exposés en surchauffeur d'incinérateur d'ordures ménagères. Ils ont surtout permis de classer les matériaux en fonction de leur vitesse de dégradation réelle *in situ*. Cependant, des facteurs techniques et économiques rendent ces essais difficiles et montrent l'intérêt de développer un essai de laboratoire complémentaire, baptisé " essai de la cendre ".

Le but de l'essai de la cendre est d'obtenir le même type de dégradations et retrouver la même hiérarchie des matériaux (en fonction de leur résistance à la dégradation) en laboratoire qu'en incinérateur. Bien que l'essai de la cendre ne reproduise pas les conditions régnant en UIOM (en particulier les phénomènes d'érosion), sa souplesse d'utilisation, la maîtrise totale des paramètres et l'absence de toute contrainte en ce qui concerne les homologations et les dérogations le rendent très utile pour tenter d'améliorer un alliage. Cependant, une amélioration éventuelle ne pourra être validée et quantifiée qu'en incinérateur, en conditions réelles et non en atmosphère de synthèse.

Des comparaisons ont été envisagées entre le métal de référence du surchauffeur, un acier faiblement allié au chrome appelé alliage 1, et six bases nickel austénitiques : les alliages 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8.

L'influence des coquilles de protection a été mesurée. Ces coquilles sont des demicylindres d'acier ou de fonte, de 30 cm de long dont l'une des extrémités est évasée pour permettre l'emboîtement successif des pièces de protection. Grâce à des colliers de maintien soudés, elles protègent les tubes les plus exposés (aussi appelés tubes d'attaque) aux flux des fumées. Une partie importante de l'étude a consisté à expertiser le matériau de référence du surchauffeur, afin de localiser les zones les plus dégradées.

L'influence très bénéfique des coquilles de protection a été observée, et les conséquences de leur absence, totale ou temporaire (chute en cours de fonctionnement), étudié. L'analyse des produits de corrosion montre l'importance de l'action du chlore (phénomène décrit par Grabke sous le nom de corrosion active).

Il en résulte que la durée de vie du surchauffeur dépend de la vitesse de perte d'épaisseur de la zone la plus pénalisée : située au droit des ramoneurs à vapeur, au niveau de la zone arrière sur le $2^{\text{ème}}$ et le $6^{\text{ème}}$ tubes lorsque le tube d'attaque est protégé par les coquilles ; dans ces conditions, une durée de vie d'une année peut être assurée.

Les six bases nickel ont été testées pendant environ trois mois en tant que tubes d'attaque, sans aucune protection. L'expertise de ces matériaux a permis de les classer en fonction de leur résistance à la dégradation et de localiser les zones les plus affectées. Ces dernières se situent au niveau des zones latérales (à 45° de la direction du flux des fumées de combustion) et au droit des ramoneurs à vapeur.

Une comparaison avec la vitesse de dégradation du métal de référence révèle que la perte d'épaisseur d'un tube d'attaque en acier (alliage 1) protégé par des coquilles est équivalente à celle du meilleur alliage testé sans protection : l'alliage 4. Si les vitesses de dégradation sont comparables, les prix du mètre linéaire de tube sont très différents. De plus, pour que l'espérance de vie du tube d'attaque revêtu atteigne une année, il serait nécessaire de déposer une épaisseur d'alliage 4 supérieure à 5 mm.

De plus, cette solution ne permettrait pas de réduire la fréquence des arrêts techniques, car il serait nécessaire de vérifier très minutieusement l'épaisseur résiduelle du revêtement. Cette solution ne paraît donc pas économiquement rentable.

Il fut d'abord nécessaire de valider l'essai de la cendre, à savoir cibler la température permettant de retrouver en laboratoire la même hiérarchie des matériaux et le même type de dégradation qu'en surchauffeur.

Bien que produisant une dégradation des éprouvettes nettement moins sévère qu'en incinérateur, l'essai de la cendre a été validé pour la température de 550°C, confirmant le rôle important du chlore dans les processus de corrosion.

L'essai de la cendre fut ensuite utilisé pour évaluer l'efficacité des différentes techniques de revêtement, déposant le matériau ayant le meilleur comportement en UIOM : l'alliage 4. Les résultats révèlent l'importance de la maîtrise de la technique de revêtement.

La méthode de dépôt par arc électrique développée par une société semble plus protectrice que celle développée par l'autre société. Le soudage, qui conjugue capacité à déposer rapidement des épaisseurs importantes et maniabilité sur site s'il est besoin d'effectuer un rechargement, risque de poser un problème d'homologation car l'énergie dégagée par ce processus modifie notablement la structure du substrat.

Enfin, l'essai de la cendre a permis de s'apercevoir qu'il existait des variations inattendues dans les mécanismes de dégradation. En effet, pour valider l'essai, il fut nécessaire d'étudier les pertes de matière des matériaux à différentes températures. La comparaison des résultats a montré que les pertes d'épaisseur comme les pertes de masse ne variaient pas de façon monotone avec la température, s'inversant même parfois, alors que la plupart des phénomènes de corrosion sont thermiquement activés... Cette inversion des cinétiques de corrosion rend impossible l'établissement d'une loi de comportement concernant l'essai de la cendre aux températures rencontrées au niveau des surchauffeurs.

Or, les phénomènes de corrosion se développant lors de l'essai de laboratoire sont beaucoup plus simples que les phénomènes de dégradation existant en incinérateur dans la zone des surchauffeurs. Ceci rendrait utopique la prévision d'une durée de vie résiduelle du surchauffeur, en fonction de la température de fonctionnement de l'incinérateur et de la composition chimique de l'alliage utilisé comme revêtement des échangeurs de chaleurs.

L'utilisation du logiciel *Thermo_Calc* a permis de proposer une interprétation thermochimique des phénomènes de corrosion rencontrés lors de ces essais, afin de comprendre les variations de cinétique de dégradation.

L'étude de l'interaction matériaux / gaz corrosifs constitue donc le premier stade de l'étude thermochimique. Elle est principalement destinée à comparer la stabilité relative des chlorures et des oxydes. La modélisation devrait permettre d'identifier les composés formés, (ce qui n'a pas toujours été possible expérimentalement) et de proposer un mécanisme de corrosion cohérent avec l'expérience.

Il est ensuite nécessaire de rapprocher le modèle de la réalité en étudiant dans un deuxième stade les interactions matériaux / oxydes / gaz corrosifs ; puis dans un troisième stade, ajouter les cendres pour tenter de modéliser le système complet : matériaux / oxydes / cendres / gaz corrosifs.

La nature des phases stables à 800K à l'équilibre thermochimique a été calculée pour les alliages à forte teneur en nickel. Il existe une légère différence entre l'équilibre thermochimique calculé et la réalité expérimentale. Pour tous les alliages, la phase majoritaire (austénite γ) est retrouvée, mais les phases secondaires peuvent moins facilement être attribuées aux précipités, qui résultent du mode d'élaboration industriel.

Les gaz de combustion sont à l'origine de la dégradation des alliages. Le logiciel *Thermo_Calc* permet de prévoir les constituants obtenus à l'équilibre thermochimique, à 800K, dans l'atmosphère corrosive synthétique: un alliage contenant du fer, du chrome, du nickel, du cobalt, du molybdène et du niobium se transformerait en oxydes solides Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et Nb₂O₅, en sulfates solides NiSO₄ et CoSO₄ et en oxy-chlorure gazeux CrO_2Cl_2 et MoO₂Cl₂.

Nous avons également montré que, même s'ils ne sont pas thermochimiquement stables, les chlorures de molybdène et de niobium peuvent apparaître de façon transitoire dans les couches condensées, et donc se retrouver dans les produits de corrosion formés au contact des tubes métalliques.

Le chlore et le soufre ont été soupçonnés d'avoir une influence particulièrement importante dans les phénomènes de dégradation des alliages en incinérateur. Le mécanisme dit " d'oxydation active " proposé par Grabke a été effectivement confirmé.

Les variations souvent singulières de perte de matière en fonction de la température lors de l'essai de la cendre n'avaient pas été expliqué. Les calculs effectués sur le logiciel *Thermo_Calc* permettent de conclure que cette variation est due à une corrosion par un liquide puis par un gaz. Les sulfates " mixtes ou complexes " interviennent dans le mécanisme de corrosion par l'intermédiaire d'un eutectique liquide.

Dans le modèle proposé, les phénomènes de dégradation peuvent être décrits sous la forme de deux cycles.

Le cycle du chlore correspond au mécanisme d'oxydation active : le cycle s'amorce par la diffusion du chlore provenant des gaz de combustion à travers les couches condensées jusqu'au métal. Là, Cl_2 se combine au fer pour former un chlorure qui se sublime et migre ainsi rapidement vers des régions plus chaudes et plus riches en oxygène. Fe Cl_2 s'oxyde alors en hématite Fe₂O₃, libérant le chlore ce qui clôt le cycle.

Le cycle du soufre est un peu plus complexe, car il nécessite l'intervention de SO₃ et d'un sulfate contenu dans les cendres, par exemple Na₂SO₄ (ou K₂SO₄ ...). Il s'amorce de la même façon que le cycle du chlore, par la diffusion du SO₃ à travers les couches condensées. SO₃ réagit sur les oxydes métalliques créés au cours des " premiers " instants de corrosion pour former des trisulfates métalliques, qui côtoient le sulfate de nickel apparu lors des " premiers " instants. Le sulfate de sodium Na₂SO₄ se combine alors au sulfate métallique pour former un eutectique dont la composition est voisine de Na₃Fe(SO₄)₃, liquide dans le domaine de température régnant dans les dépôts condensés proches du métal. Cet eutectique liquide, en présence d'oxygène, attaque le métal, qui se retrouve alors sous la forme d'oxyde Fe₂O₃ et libère le sulfate de sodium Na₂SO₄ et l'oxyde de soufre SO₃, nécessaires au cycle du soufre.

La corrosion des alliages métalliques en UIOM est ainsi doublement activée par le cycle du chlore et le cycle du soufre ; l'érosion par les particules contenues dans les fumées accélère la dégradation des tubes les plus exposés au flux gazeux. L'ensemble de ces mécanismes réduit considérablement la durée de vie des surchauffeurs

Pour l'exploitant de centrale, il n'en reste pas moins qu'en ce qui concerne les surchauffeurs de l'UIOM étudiée, qui subissent sans doute les conditions de fonctionnement les plus pénalisantes en terme de température, de composition des gaz et des cendres, et de la vitesse des fumées, la solution économiquement la plus rentable demeure sans aucun doute la protection de l'acier actuellement utilisé par des coquilles métalliques " consommables ", et non la recherche d'un un alliage " économique " résistant bien à la dégradation sans coquilles de protection.

Toutefois, il serait intéressant de pousser plus avant les calculs thermochimiques, afin de mieux cerner l'interaction métal / oxydes / cendres / gaz en fonction de la température et de la composition des cendres.

Documents cités en référence

1 Bertolini G. *De l'origine à nos jours*, Techniques, Sciences et Méthodes n°12, décembre 1997, 92^{ème} année

Document issu du dossier portant sur l'option généraliste du concours externe d'ingénieur subdivisionnaire de la fonction publique territoriale d'octobre 1998

2 Bergey J.L. Les évolutions dans les déchets : conséquences techniques et financières, Techniques, Sciences et Méthodes n°12, décembre 1997, 92^{ème} année

Document issu du dossier portant sur l'option généraliste du concours externe d'ingénieur subdivisionnaire de la fonction publique territoriale d'octobre 1998

3 Delaunay F., *Déchets ménagers spéciaux. Quelle stratégies pour les collectivités locales*, la Gazette, 22 septembre 1997

Document issu du dossier portant sur l'option généraliste du concours externe d'ingénieur subdivisionnaire de la fonction publique territoriale d'octobre 1998

4 Site internet ADEME, http://www.ifen.fr/pages/3dechets.htm et http://www.ifen.fr/chifcle/chifdech.htm

5 document confidentiel EDF HT-41/96/005/A

6 Barniske L., *Waste incineration in the Federal Republic of Germany : state of the art technology and operating experience as to corrosion problems*, in Incinerating municipal and industrial waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. Bryers R.W., Pub. : Hemisphere publishing corp. New York, p3-24, 1991

7 P.-C. STOCK, étude de revêtements métalliques pour la protection des surchauffeurs d'usines d'incinération de déchets urbains, mémoire pour l'obtention du D.E.A de l'Université H. Poincarré, Nancy I, septembre 1997.

8 Krause H.H., Daniel P.L., Blue J.D., Corrosion of boiler tube alloys in refuse firing : Shredded vs bulk refuse, Materials selection and design, p57-62, august 1994

9 Kawahara Y., Nakamura M., Tsuboi H., Yukawa K., Evaluation of a new corrosion resistant superheater tubings in high efficiency waste-to-energy plants, CORROSION/97, paper 165, Houston, TX : NACE international, 1997

10 Plür R., Experiences and improvements to minimize fireside corrosion and flue gaz side deposits on heat transfer surfaces made in operating the Gemeinschafts-Müll-Verbrennungsanlage Niederrhein GmBH, in Incinerating municipal and industrial waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. Bryers R.W., Pub. : Hemisphere publishing corp. New York, p47-70, 1991

11 Nylöf L., Häggblom E., Corrosion of experimental superheater alloys in waste fuel combustion, CORROSION/97, paper 154, Houston TX : NACE international 1997

12 Rademakers P.L.F., Wetzel R.W.A., Kokmeijer E., *Increase of waste incinerator potential by advanced superheaters*, Materials for advanced power engineering, Pub.: Forschungszentrum Jülich GmbH, volume 5, part II, p751-760, 1998.

13 Mayrhuber J., Cerjak H., VGB-conference : Reseach in the power plant technology 1993, Fev 1993

14 Reid W.T., External corrosion and deposits - Boilers and gaz turbines, p144-159, 1971

15 Daniel P., Paul L. D., Barna J.L. *Fire-side-corrosion in refuse-fired boilers*, in :Materials performance in waste incineration systems, Ed. : Lay G.Y., Sorel G., NACE CORROSION 1987/89/91, p4.1-4.15

16 Krause H.H., *Chlorine corrosion in waste incinerator*, in :Materials performance in waste incineration systems, Ed. : Lay G.Y., Sorel G., NACE CORROSION 1987/89/91, p1.1-1.11

17 Krause H.H., *High temperature corrosion probles in waste incineration systems,* Journal of materials for energy systems, American society for metals, vol.7, n 4, march 1996, p322-332

18 Grabke H.J., Fundamental mechanisms of the attack of chlorine, HCl, and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400°C to 900°C, in Incinerating municipal and industrial waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. Bryers R.W., Pub. : Hemisphere publishing corp. New York, p161-176, 1991

19 Spiegel M, Grabke H.J., *High temperature corrosion of low and high alloy steels in simulated waste incineration environments*, Materials and corrosion 47 (1996), p179-189

20 Spiegel M, Grabke H.J., *High temperature corrosion of 2.25Cr- in simulated waste incineration environments*, Materials and corrosion 46 (1995), p121-131

21 Steinmetz P., Rapin C., *Corrosion of metallic materials in waste incinerators*, Materials Sciences Forum volumes 251-254, p505-518, 1997 Trans Tech Publications, Switzerland.

22 Krause H.H., *Fireside corrosion problems in refuse-fired boilers*, CORROSION/93, paper 200, Houston, TX : NACE International, 1993

23 Krause H.H., *Corrosion by chlorine in waste-fueled boilers*, in Incinerating municipal and industrial waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. Bryers R.W., Pub. : Hemisphere publishing corp. New York, p145-160, 1991

24 Licata A.J., Terracciano L.A., Herbert R.W., Kaiser U., Design features for superheater corrosion control in municipal waste combustors, Materials performance in waste incineration systems, Ed. Lay G.Y., Sorel G., NACE CORROSION 1987/89/91, p5.1-5.9

25 Moreau A., Corrosio-erosion and protection techniques in furnaces for incineration of household refuse, Holmes D.R. and Rahmel A. edition, applied science publications, 1978, p139-161

26 Rademakers P., Grossmann G., Karlsson A., Montgomery M., Eriksson T. and Nylöf L., *Materials for waste incinerators and biomass plant*, Materials for Advanced Power Engineering, Liège, 1998, p679-694

27 Sorel G., Alloy selection guidelines for incinerators, Stainless Steel World, p31-33, 1995

28 Wilson A., Forsberg U., Noble J., *Experience of composite tubes in municipal waste incinerators*, CORROSION/97, paper 153, Houston, TX : NACE International, 1997

29 document confidentiel EDF HT-43/99/016/A

30 Otsuka N., Natori A., Kudo T., Imoto T., CORROSION/94, paper 401, Houston, TX : NACE International, 1994.

31 Lai G.Y., A nex alloy for solving fireside corrosion problems in waste incinerators, in : Materials performance in waste incineration systems, Ed. : Lai G.Y., Sorrel G., Pub. : NACE, Houston, TX, p24.1-24.9, 1992

32 Brill U., Klöwer J., Maasen E., Richter H., Schwenk W., Venkaterwarlu J., *Effect of chromium and silicon on the behaviour of heat-resistant alloys in simulated waste incineration environments*, in : Materials for advanced power engineering, Ed. : Coutsouradis D., Pub. : Kluwer Academic Publishers, part II,p1585-1596, 1994

33 Krause H.H., Wright I.G., *Boiler tube failures in municipal waste-to-energy plants : case histories*, CORROSION/95, paper 561, Houston TX : NACE international 1995

34 Sommerlad R.E., Marks C.H., A new concept : separately fired superheaters for wasteto-energy plants - tube surface integrity aspects, in Incinerating municipal and industrial waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. Bryers R.W., Pub. : Hemisphere publishing corp. New York, p119-144, 1991

35 Plumley A.L., Kerber G., Herrmann W., *Gaz-side corrosion and fouling in refuse-fired steam generators demonstrated by the Würzburg CHP station*, in Incinerating municipal and industrial waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. Bryers R.W., Pub. : Hemisphere publishing corp. New York, p25-46, 1991

36 Wright I.G., Krause H.H., Dooley R.B., A review of materials problems and solutions in U.S. waste-fired steam boilers, CORROSION/95, paper 562, Houston TX: NACE international 1995

37 Agarwal D.C., Klöwer J., Grossmann G.K., alloy 45TM in waste incineration application, CORROSION/97, paper 155, Houston TX, NACE international 1997

38 Harris J.A., Lipscomb W.G., Smith G.D., *Field experience of high nickel containing alloys in waste incinerators,* in : Materials performance in waste incineration systems, Ed. : Lai G.Y., Sorrel G., Pub. : NACE, Houston, TX, p26.1-26.9, 1992

39 Oldestam T., Berglund G., Nylöf L., *Experience with composite tubes in waste incinerators*, in Incinerating municipal and industrial waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. Bryers R.W., Pub. : Hemisphere publishing corp. New York, p279-298, 1991

40 Nakazato K., Summary of experience with fireside problems while firing refuse in Japan, in Incinerating municipal and industrial waste: fireside problems and prospects for

improvement, Ed. Bryers R.W., Pub.: Hemisphere publishing corp. New York, p219-226, 1991

41 Sorel G., *The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants*, Materials at high temperatures, volume 14 n°2/3, p137-150, 1997

42 Kawahara Y., Developpement and application of high-temperature corrosion-resistant materials and coatings for advanced waste-to-energy plants, Materials at high temperatures, volume 14 n°2/3, p191-198, 1997

43 Meadowcroft D.B., *Materials in waste incineration plants*, in : Materials for advanced power engineering, Ed. : Coutsouradis D., Pub. : Kluwer academic Publishers, part II, p 1413-1430, 1994

44 Forsberg U., Lundberg M., Nylöf L., Wilson A., *Composite tubes reduce metal losses in municipal waste incineration boilers*, CORROSION/98, Houston TX, NACE international 1998

45 Smith G.D., Lipscomb W.G., *Field and laboratory performance of alloys 825 and 625 in waste incineration environments,* in : Materials performance in waste incineration systems, Ed. : Lai G.Y., Sorrel G., Pub. : NACE, Houston, TX, p29.1-29.15, 1992

46 Blough J. L., Stanko G. J., Krawchuk M.T., *In situ materials testing in a waste-toenergy power plant*, Materials at high temperatures, volume 14 n°2/3, p181-190, 1997

47 Whitlow G.A., Gallagher P.J., Lee S.Y., *Combustor and superheater materials performance in a municipal solid waste incinerator*, in : Materials performance in waste incineration systems, Ed. : Lai G.Y., Sorrel G., Pub. : NACE, Houston, TX, p6.1-6.15, 1992

48 Klöwer J., Rockel M., Brill U., White F.E., Alliages pour l'incinération des ordures ménagères – comportement de deux nouveaux matériaux, CroniferIII.1-TM et Nicrofer45TM, KRUPP VDM technical report, 1993

49 Jegede A., Vasantasree V., Hocking M.G., Corrosion behaviour oh HR160 and HA1188 in an simulated waste incineration environment at 750°C, Journal of materials sciences letters, 14, p858-860, 1995

50 Nicholls J.R., *Discontinuous measurements of high temperature corrosion*, Guidelines for methods of testing and research in high temperature corrosion, Ed. : H.J. Grabke and D.B. Meadowcroft, Pub. Th institute of matherials, 1995.

51 Power Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, volume : PDF2_45, 1995

52 Soutrel F., Comportement des métaux purs (Fe, Ni, Cr et Al) et de leurs alliages dans des conditions simulant celles rencontrés en incinérateur d'O.M., thèse de doctorat de l'Université Henry Poincaré, Nancy-I, 1998.

53 rapport interne EDF confidentiel, 24 juin 1999

54 Colot D., Corrosion à chaud d'aciers réfractaires - Application aux chaudières à charbon pulvérisé, thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiegne, 8 mars 1988

55 T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary alloy phase diagrams, second edition,* ASM international, the Materials information Society, volume 2, p1301

56 Bol'shakov K.A., Fedorov P.I., Il'ina N.I., Zh. Neorgan. Khim., 8 {11} 2577 (1963); Russ. J. Inorg. Chem. (English Transl.), 1351 (1963)

57 Bol'shakov K.A., Fedorov P.I., Zhur. Obshchei Khim., 26, 349 (1956)

58 Calcagni G., Marotta D., Gazz. chim. ital., 45 II, 373 (1915)

