

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR
en Sciences des Matériaux

par

Olivier DUPOND

Ingénieur de l'Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille



CARACTERISATION ET AMELIORATION DE LA TENUE A LA CORROSION DE MATERIAUX METALLIQUES DANS LES USINES D'INCINERATION DES DECHETS MENAGERS

CONFIDENTIEL

5 années à partir de la date de soutenance

Soutenue publiquement à Lille le 8 juillet 1999 devant la Commission d'Examen :

J. FOCT	Professeur, USTL	Président
A.M. HUNTZ	Professeur, Université de Paris XI	Rapporteur
G. MOULIN	Professeur, UTC	Rapporteur
J.C. VAN DUYSSEN	Professeur, E.D.F.	Directeur de Thèse
G. PIEROTTI	Ingénieur-chercheur, T.I.R.U.	Examineur
L. LELAIT	Ingénieur-chercheur, E.D.F.	Examineur

Je tiens en premier lieu à adresser à mon épouse, Delphine, l'immense bonheur qu'elle m'a apporté en me faisant Papa de deux magnifiques filles, Louise et Marie. Que ces trois personnes soit assurées de mon amour.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Département Etude des Matériaux de la Division Recherche et Développement d'E.D.F., en collaboration avec l'entreprise T.I.R.U. SA (Traitement Industriel des Résidus Urbains) et le Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (LMPGM) de l'Université de Lille I.

Je remercie Monsieur Jacques Foct, directeur du LMPGM, d'avoir examiné mon travail et d'avoir permis le bon déroulement de cette collaboration.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de Thèse, Monsieur Jean-Claude Van Duysen, chef du Département Etude des Matériaux, pour son aide efficace, ses conseils judicieux, ses remarques pertinentes sur la mise en forme du manuscrit.

Je tiens sincèrement à remercier Monsieur Guy Pierotti pour sa disponibilité permanente et pour m'avoir transmis ses connaissances sur l'incinération des déchets ménagers. Je lui exprime ma sincère gratitude pour m'avoir toujours accompagné et guidé au cours des nombreuses mesures effectuées en chaudière.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Laurent Lelait qui a initié puis participé très activement au bon déroulement de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance de m'avoir fait profité de ses compétences dans le domaine de la corrosion haute température et d'avoir apporté de nombreuses idées innovantes au cours de longues et fructueuses discussions.

Je tiens à remercier Madame Anne-Marie Huntz et Monsieur Gérard Moulin d'avoir accordé de leur temps pour juger ce travail et d'en être rapporteurs. Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance pour les remarques faites sur ce travail.

Que Monsieur Joel Bouché soit remercié pour sa disponibilité et sa présence au cours des différents déplacements en usines.

Je tiens enfin à remercier tous les membres du Département Etude des Matériaux d'E.D.F., qui ont contribué de près ou de loin, scientifiquement et techniquement au bon déroulement de ce travail de recherche.

SOMMAIRE GENERAL

1. INTRODUCTION.....	3
2. L'INCINERATEUR DES DECHETS.....	5
2.1. LES DECHETS MENAGERS	9
2.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN INCINERATEUR	11
2.3. CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT	15
2.4. LA CORROSION	22
2.5. CONCLUSION.....	44
3. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	51
3.1. MATERIAUX ETUDIES	55
3.2. SYNTHESE D'ALLIAGES	57
3.3. ESSAI DE LA CENDRE	60
3.4. TECHNIQUES D'ANALYSE	63
4. ESSAIS MENES EN CHAUDIERE.....	69
4.1. DESCRIPTION DES ZONES D'ESSAI.....	73
4.2. MATERIAUX ETUDIES	78
4.3. CARACTERISATION DU DOMMAGE.....	78
4.4. DISCUSSION.....	89
4.5. MECANISMES DE CORROSION	93
4.6. PROPOSITION D'UNE LOI DE PREVISION DU COMPORTEMENT EN SERVICE	95
4.7. CONCLUSION	101
5. VALIDATION DE L'ESSAI DE LABORATOIRE	103
5.1. MATERIAUX ETUDIES	107
5.2. CONDITIONS OPERATOIRES.....	107
5.3. COMPORTEMENT DE LA CENDRE.....	108
5.4. CLASSEMENT DES MATERIAUX	108
5.5. CARACTERISATION DU DOMMAGE.....	113
5.6. DISCUSSION.....	118
5.7. APPLICATION DE LA LOI DE PREVISION DE COMPORTEMENT EN SERVICE	127
5.8. CONCLUSION	131
6. MISE AU POINT D'UN NOUVEAU MATERIAU.....	133
6.1. FACTEURS TECHNIQUES ET ECONOMIQUES	137
6.2. PRESENTATION DE LA DEMARCHE	137
6.3. PLANS DE MELANGES	138
6.4. ELABORATION DES COULEES	140
6.5. RESULTATS DES ESSAIS DE CORROSION	141
6.6. DISCUSSION.....	150
6.7. CONCLUSION	154
7. CONCLUSION.....	157

Chapitre 1

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Longtemps les hommes ont confié à la nature le soin de digérer leurs reliefs. Ce qui ne pouvait être utilisé pour nourrir les animaux de basse-cour était enfoui, brûlé ou servait à faire de l'engrais. Le développement de l'urbanisation a progressivement réduit ce cycle naturel. Pendant près de 1000 ans, les hommes ont ainsi vécu dans des villes dont la propreté et l'hygiène étaient inexistantes. Les ordures de chacun étaient tout simplement jetées ou entassées sur la voie publique. Il faut attendre le siècle dernier pour que l'hygiène publique devienne une véritable préoccupation. Les réseaux d'eau potable et de tout à l'égout ont alors, peu à peu, fait leur apparition. Par contre, dans le même temps, la quantité de déchets difficilement biodégradables a augmenté. Elle est liée à la fabrication de produits de synthèse faisant appel à des matières chimiques.

Le 24 novembre 1883, le préfet de la ville de Paris, Eugène Poubelle, oblige les propriétaires parisiens à mettre à la disposition de leurs locataires des récipients, munis d'un couvercle, afin qu'ils puissent y déposer leurs déchets. Le nom de l'initiateur de ce projet est passé à la postérité. Ses "poubelles" font désormais partie de notre environnement quotidien. Les déchets ménagers ayant trouvé un contenant, encore fallait-il organiser leur collecte et leur trouver une destination.

Le cadre réglementaire actuel sur les déchets est fixé par une loi datant de 1975 qui a été modifiée en juillet 1992. Elle prévoit que les collectivités locales organisent l'évacuation de leurs déchets et qu'elles les traitent dans des installations ayant reçu un agrément préfectoral. Elles doivent également mettre en place des dispositifs afin de supprimer les dépôts sauvages. La loi définit un objectif à tenir : "à compter de 2002, les décharges ne pourront accueillir que les déchets ultimes, c'est à dire les résidus résultant d'un traitement préalable des déchets. Pour ce faire, les déchets devront être valorisés par le recyclage, le compostage ou l'incinération propre avec récupération d'énergie".

De nos jours, conséquence de notre mode de vie, les déchets produits dans le monde développé ne cessent de croître en quantité, en nocivité et en complexité. Plus précisément, cette augmentation résulte de deux évolutions fort différentes, mais dont les effets se conjuguent : celle, d'une part des processus de production, des méthodes de marketing et des modes de consommation ; celle, d'autre part, de la réglementation de plus en plus sévère en matière d'environnement.

La première évolution, outre une augmentation générale de la production liée à celle du niveau de vie, se manifeste par la multiplication des produits, leur durabilité moindre engendrée notamment par des phénomènes de mode (la 'jetabilité' promue au rang d'argument de vente), l'inflation des emballages et l'emploi de matières premières plus difficiles à éliminer. Elle se manifeste aussi par la trop grande indifférence des producteurs, des intermédiaires et des consommateurs pour la réutilisation, le réemploi ou le recyclage.

La seconde évolution, en elle-même positive, conduit à une augmentation du nombre des équipements de dépollution, donc à un accroissement du flux de déchets spéciaux, souvent toxiques : les déchets ultimes.

On touche ainsi au caractère complexe, ambigu et contradictoire des déchets. Sources de nuisances, ils peuvent aussi être un gisement d'énergie et de matières premières. Perçus comme une pollution, ils sont cependant le fruit d'une politique active de dépollution ou de prévention des pollutions. Quand on épure mieux et de plus grandes quantités d'eaux usées,

on produit davantage de boues ; quand on incinère davantage de déchets, on génère davantage de cendres et de fumées qu'il faut à leur tour épurer, stabiliser et éliminer.

L'incinération des ordures ménagères n'est pas un procédé récent. En France, il remonte au début du siècle avec l'installation par la ville de Paris dès 1905 de fours d'incinération. Les fours du début du siècle nécessitaient une conduite manuelle avec chargement discontinu des déchets par-dessus le feu, ringardage et décrassage, ce qui exposait constamment l'opérateur à la flamme, aux poussières et aux fumées. Des progrès importants ont progressivement été réalisés tant sur les plans technique, énergétique, écologique et humain. De nos jours, il existe des fours à marche continue de grande capacité (jusqu'à 50 t/h de déchets incinérés) disposant d'une conduite centralisée et d'automatismes de contrôle de plus en plus sophistiqués. La chaudière intégrée au four, avec des surfaces d'échange augmentées permet à présent d'obtenir un rendement thermique global du groupe four-chaudière compris entre 80 et 85 %.

Divers facteurs, tels que l'évolution de la réglementation, la volonté économique d'augmenter les rendements énergétiques ont pour conséquence de multiplier les contraintes auxquelles sont soumis les incinérateurs (températures élevées, atmosphère agressive ...). Il en résulte de nombreuses dégradations par corrosion qui conduisent à des indisponibilités accidentelles des installations. Le coût de ces arrêts fortuits est très élevé pour l'exploitant car il comprend la perte d'incinération (coût des mises en décharge du tonnage d'ordures non incinérées pendant l'arrêt de l'installation), les pertes de recettes (vapeur et électricité non produites) et les coûts de la réparation.

Ce dernier point illustre l'importance des problèmes de corrosion en incinération et l'urgence de trouver des solutions appropriées. Pour ce faire, il apparaît nécessaire de rechercher de nouveaux matériaux pour cette application en mettant l'accent sur un coût de revient faible. C'est l'objectif du travail de thèse présenté dans ce document. Notre effort a en effet porté sur le développement d'un matériau pour tube écran de chambre de combustion.

Le premier chapitre donne une description d'un groupe four-chaudière couramment rencontré dans l'industrie de l'incinération et présente une analyse bibliographique du retour d'expérience. Cette dernière précise les principaux sites de corrosion et les travaux menés pour développer de nouveaux alliages résistant à la corrosion dans les atmosphères considérées. Les différents mécanismes de corrosion rencontrés sont également exposés.

Le chapitre suivant est consacré à la présentation de résultats d'essais menés dans deux incinérateurs sur une gamme étendue d'alliages (aciers inoxydables austénitiques, aciers résistants à chaud (types super-austénitiques au molybdène) et alliages base nickel). Les expertises métallurgiques menées sur ces matériaux ont permis de déterminer des cinétiques de corrosion et d'établir l'influence des principaux paramètres expérimentaux (températures, composition des gaz...). Ces résultats ont été utilisés pour élaborer une loi de prédiction permettant d'évaluer la tenue en service des matériaux utilisés pour fabriquer des tubes écran de chambre de combustion. Cet outil devrait permettre à l'exploitant d'optimiser le choix de solutions de remplacement.

Les lourdeurs technique et financière des essais sur sites rendent nécessaire la mise au point d'un essai de laboratoire complémentaire. Le chapitre 5 est consacré au développement et à la validation d'un tel essai. Enfin, dans le dernier chapitre, nous exposons la démarche suivie pour développer un nouvel alliage pour cette application. Elle repose sur les résultats des essais menés sur sites et sur l'essai de laboratoire développé dans cette étude. Le dépôt de brevet de ce nouveau matériau est l'aboutissement de ce travail de thèse.

Chapitre 2

L'INCINERATEUR DES DECHETS

SOMMAIRE

2. L'INCINERATEUR DES DECHETS.....	9
2.1. LES DECHETS MENAGERS.....	9
2.1.1. Définition	9
2.1.2. Modes de traitement.....	10
2.1.3. Pouvoir calorifique inférieur.....	11
2.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN INCINERATEUR.....	11
2.3. CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT.....	15
2.3.1. Température	16
2.3.2. Composition des gaz de combustion	18
2.3.3. Composition des dépôts	19
2.4. LA CORROSION	22
2.4.1. Identification des problèmes et des causes	22
2.4.2. Solutions apportées aux problèmes de corrosion.....	24
2.4.3. Les nuances d'alliage testées à ce jour en incinérateurs	28
2.4.4. Conclusion sur les alliages en cours de développement	38
2.4.5. Mécanismes de corrosion.....	39
2.4.6. Cinétiques de corrosion.....	43
2.5. CONCLUSION	44
DOCUMENTS CITES EN REFERENCE.....	45

2. L'INCINERATEUR DES DECHETS

Cette première partie a pour objet la description du principe de fonctionnement d'un incinérateur de déchets avec récupération d'énergie. La composition des déchets ménagers et l'environnement corrosif sont également décrits. L'ensemble de ces informations permet de définir les différents sites et causes de la corrosion rencontrée dans ces installations. Une revue de la littérature nous informe des solutions apportées à ce jour, la solution la plus recherchée étant l'utilisation de matériaux métalliques non protégés pour les échangeurs de chaleur.

2.1. Les déchets ménagers

2.1.1. Définition

Sont compris sous la désignation "Ordures Ménagères" tous les déchets résultant de manière spécifique de la vie et de l'activité des ménages, de faible dimension, présentés au service de ramassage dans les récipients prévus à cet effet, leur enlèvement étant assuré par les entreprises chargées par les communes de la collecte des déchets.

A ces déchets on peut ajouter les déchets collectifs (rues, espaces verts, marchés, boues de stations d'épuration...) et les déchets d'origine commerciale ou artisanale, collectés en mélange avec les ordures ménagères (tableau 2-I). L'ensemble de tous ces déchets constitue "les déchets municipaux".

Tableau 2-I : estimation de la production annuelle de déchets municipaux (en millions de tonnes) [1].

Déchets des communes Espaces verts, marchés, nettoyage, assainissement...	Déchets des ménages 24,5			Déchets de artisans, commerçants,e ^{ls} divers, collectés avec les ordures ménagères 5
	Déchets encombrants	ORDURES MENAGERES (sens strict) 20		
		Fraction collectée sélectivement	Fraction collectée en mélange	
		4,5	1,5	
DECHETS MUNICIPAUX : 52				

Estimations disponibles fin 1997 (France)

source : ADEME

En 1995, la quantité de déchets ménagers produite en France s'élève à 352 kg/hab/an (figure 2-1). Il faut cependant noter que cette valeur n'est qu'une moyenne qui cache des disparités, notamment selon le type d'habitat. En effet, les compositions et surtout les quantités d'ordures ménagères peuvent fortement différer sur le territoire national :

- en zone urbaine (ville de + 50 000 hab.) : 450 kg/hab/an dont 170 kg d'emballages
- en zone semi-urbaine (ville de 10 à 50 000 hab.) : 379 kg/hab/an dont 142 kg d'emballages
- en zone rurale (ville de - 10 000 hab.) 287 kg/hab/an dont 107 kg d'emballages.

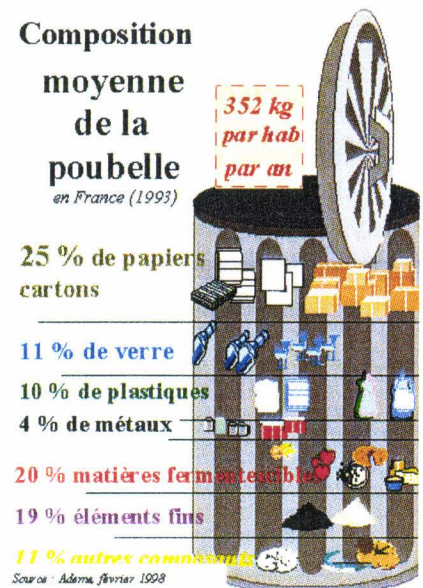


Figure 2-1 : composition moyenne nationale des déchets ménagers.

2.1.2. Modes de traitement

En 1995, 22 millions de tonnes d’ordures ménagères ont été traitées en France dans 763 installations inventoriées par l’ADEME. Les modes de traitement (figure 2-2) s’accompagnant d’une valorisation sont : l’incinération avec récupération d’énergie, le compostage, la méthanisation et la fabrication de combustibles dérivés. En quantité, l’incinération constitue à présent le premier mode de traitement (tableau 2-II). Elle se fait le plus souvent avec récupération d’énergie, dans des installations de grande capacité (90 000 tonnes par an en moyenne). Les décharges représentent néanmoins le plus grand nombre d’installations.

Tableau 2-II : quantités d’ordures ménagères traitées par mode de traitement en 1995 (en milliers de tonnes) [1].

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 combustibles solides	1	17,4
Total	763	22 134,8

* Décharges autorisées de plus de 3 000 tonnes par an (France métropolitaine)

Source : ADEME

La réglementation imposant la fermeture de décharges de classe 2 (déchets urbains) en 2002, la part de l’incinération avec récupération d’énergie devrait croître dans un avenir proche.

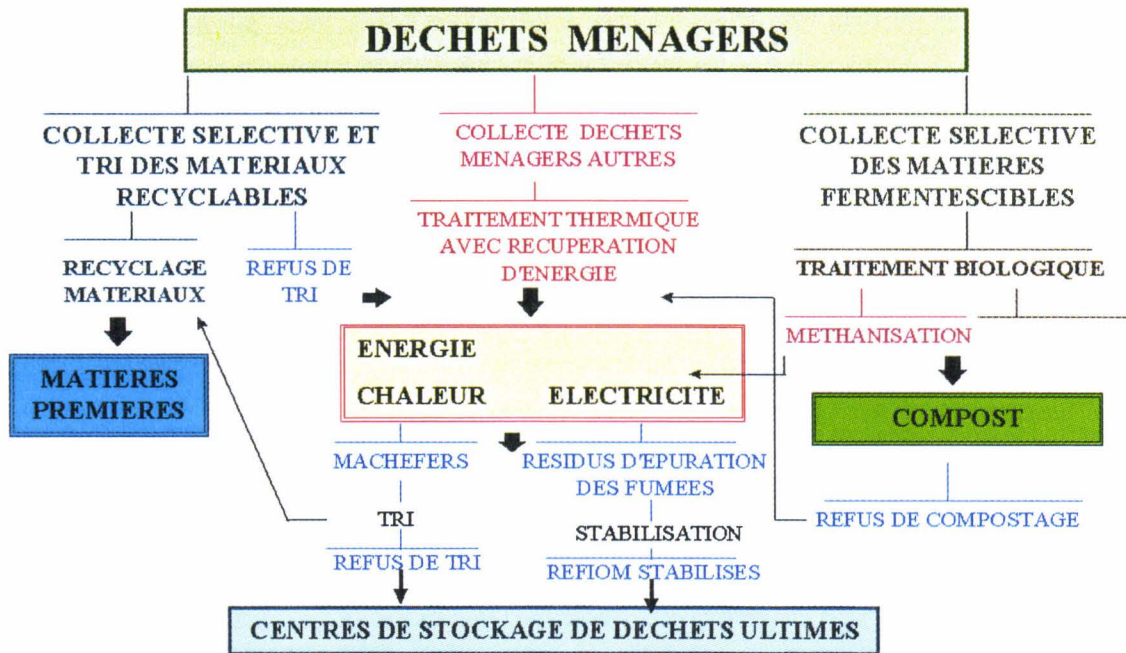


Figure 2-2 : modes de traitements des déchets ménagers.

2.1.3. Pouvoir calorifique inférieur

Les ordures ménagères utilisées pour l'incinération sont caractérisées par leur PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur). Celui-ci représente le nombre de calories dégagées par la combustion de l'unité de masse (1 kg) de déchets dans l'oxygène saturé de vapeur d'eau (les produits réagissant et les produits formés étant à la même température et l'eau formée étant à l'état vapeur).

2.2. Principe de fonctionnement d'un incinérateur

Il n'existe pas d'unité type d'incinération des ordures ménagères. Une enquête a été réalisée en France par un groupe de travail de l'AGHTM (Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux) en 1994 sur 71 usines de plus de 3 t/h avec récupération d'énergie (sur 85 recensées) représentant 144 lignes d'incinération. Elle montre une très grande disparité entre les installations quant à leur taille ou à leur âge : 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 tonnes. De nombreuses caractéristiques de conception et de fonctionnement sont cependant communes à beaucoup des installations recensées.

Comme support pour la présentation du principe de fonctionnement d'un incinérateur d'ordures ménagères, nous avons retenu l'usine moderne de Saint-Ouen (figure 2-3), mise en service en 1990. Une partie importante des essais en chaudière présentés dans ce manuscrit ont en effet été réalisés dans cette installation.

L'usine de Saint-Ouen comprend trois groupes four-chaudière ayant chacun une puissance thermique de 65 MW correspondant à une allure d'incinération de 28 t/h d'ordures ménagères et à la production de 72 t/h de vapeur d'eau surchauffée à 380°C et une pression de 40 bars.

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. L'origine des camions étant répertoriée, ces pesées permettent de mesurer précisément les volumes incinérés et d'en répercuter la facturation aux communes qui les envoient.

Les déchets sont alors déversés dans une fosse, appelée fosse de réception, d'où elles sont prélevées par à un grappin (sorte de grosse pince à sucre) qui les déverse dans une goulotte. Elles tombent ensuite sur une table d'alimentation d'où elles sont poussées sur une grille par des poussoirs hydrauliques. Cette grille constitue le plancher de la chambre de combustion où a lieu l'incinération. La chambre de combustion est aussi appelée "première chambre".

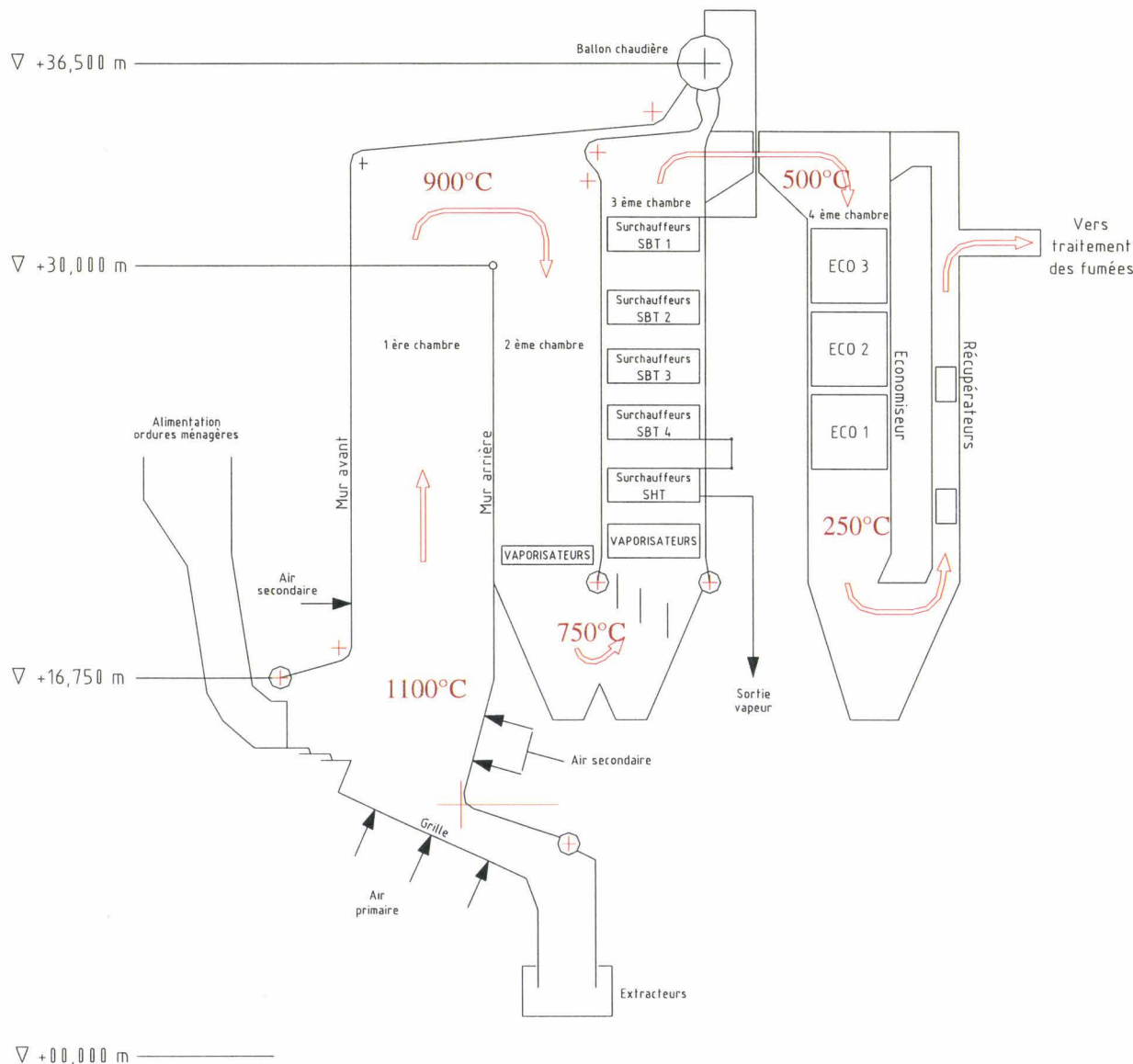


Figure 2-3 : schéma d'un groupe four-chaudière de l'incinérateur de Saint-Ouen.

a) La chambre de combustion

La **grille de combustion**, inclinée d'environ 25° par rapport à l'horizontale, est constituée alternativement de rangées de barreaux fixes et de rangées de barreaux mobiles qui se déplacent à reculons par rapport à l'avancement gravitaire des ordures. Ces mouvements,

réglables en cadence et en amplitude, assurent le brassage des ordures en ignition favorisant ainsi leur complète combustion.

De l'air, dit **air primaire**, après avoir été éventuellement préchauffé, est envoyé au travers de la grille dans la chambre de combustion. Le débit est modulé par zone :

- environ 85 % dans les zones haute et centrale de la grille qui sont le siège du séchage des ordures ménagères puis de leur combustion vive ;
- 15 % dans la zone basse de la grille où ont lieu la fin de la combustion et le refroidissement des mâchefers.

En fin de grille les **mâchefers**, qui représentent 25 à 30 % du poids des ordures ménagères (mais moins de 10 % de leur volume), tombent dans un puits rempli d'eau puis sont poussés sur un tapis vibrant pour être acheminés jusqu'au parc à mâchefers.

L'air primaire soufflé sous la grille ne représente que 70 % de l'air total introduit dans le four. Les 30 % restants sont injectés au-dessus des ordures en ignition à travers des buses disposées horizontalement en partie basse du **mur avant*** et du **mur arrière*** de la chambre de combustion.

Cet air complémentaire, appelé **air secondaire**, a plusieurs fonctions :

- grâce à sa vitesse d'injection, il contribue au brassage des gaz et favorise leur homogénéisation ;
- il assure la combustion complète des gaz ;
- il permet de mieux centrer la flamme dans le carneau, de limiter sa hauteur et de faire barrage aux envolées de cendres.

Par ailleurs, cet injection d'air induit un refroidissement local des gaz de combustion, ce qui réduit les problèmes de corrosion.

Certaines usines sont équipées d'injection d'air en sommet de chambre de combustion. Cet air, appelé **air tertiaire**, a pour but de limiter à 900°C la température des gaz en sommet de première chambre. Cet air est utilisé de façon discontinue en fonction de l'évolution des paramètres de fonctionnement de l'incinérateur.

Le débit d'air total injecté dans la chaudière est un compromis permettant d'obtenir une bonne combustion, de limiter la température des gaz en sommet de première chambre et d'assurer un rendement de chaudière le plus élevé possible (supérieur à 80 %).

La chaudière étant de type intégré, les parois de la chambre de combustion sont constituées de tubes écran reliés entre eux pour assurer l'étanchéité entre l'intérieur et l'extérieur de la chaudière. L'énergie calorifique transmise par rayonnement et par convection sert à vaporiser l'eau qui circule dans ces tubes écran à une température de l'ordre de 250°C et une pression de l'ordre de 40 bars. Exposés à des gaz à haute température (900 à 1000°C) et aux impacts de cendres volantes incandescentes, les tubes en acier au carbone doivent être protégés par des revêtements réfractaires. Il s'agit de briques ou de béton à haute teneur en carbure de silicium (70 à 90%) ayant une conductivité thermique élevée.

* Par convention, les murs sont repérés par rapport au sens de circulation des gaz dans chaque chambre : le premier mur rencontré par les gaz est le mur avant, le mur opposé est le mur arrière et les deux murs latéraux sont repérés par leur position droite et gauche par rapport à un observateur faisant face au mur arrière.

Dans le cas de l'incinérateur de Saint-Ouen, les dimensions de la première chambre sont les suivantes : largeur 11 m, profondeur 4,6 m et hauteur 19 m. Elle contient environ 5500 m de tubes. La protection de tous ces tubes nécessite plus de 670 m² de réfractaire.

La vapeur produite dans tous les écrans se dirige par circulation naturelle vers le ballon situé en partie haute de la chaudière et dans lequel est maintenu le niveau de l'interface eau-vapeur par un apport régulé d'eau alimentaire. L'eau saturée en vapeur dans la partie inférieure du ballon alimente les tubes écran et le faisceau vaporisateur. La vapeur qui occupe la partie supérieure du ballon est envoyée dans les faisceaux de surchauffeurs.

b) Les surchauffeurs et économiseurs

Au sommet de la première chambre, les gaz passent dans une deuxième chambre dont les parois sont constituées d'écrans vaporisateurs comme dans la première chambre. En partie basse de cette deuxième chambre, les gaz traversent un petit faisceau de tubes où de l'eau est vaporisée, puis ils pénètrent en troisième chambre où ils traversent les surchauffeurs "haute" et "basse température". Les surchauffeurs ont pour objet de surchauffer la vapeur issue du ballon, à l'aide des gaz de combustion qui sortent de la deuxième chambre. Les parois de la troisième chambre sont également tapissées de tubes écrans. En sortie de surchauffeurs, la vapeur est dirigée vers une turbine ou vers un circuit de chauffage urbain.

En sortie de troisième chambre, les gaz traversent la quatrième chambre dont les parois sont constituées par une gaine d'acier, raidie et calorifugée. Dans ce passage sont suspendus les faisceaux économiseurs composés de panneaux verticaux. Les économiseurs ont pour objet de préchauffer (à une température de l'ordre de 100°C) à l'aide de gaz de combustion l'eau alimentaire des tubes écrans.

Après avoir traversé l'économiseur, les gaz quittent la chaudière à une température de l'ordre de 250°C. L'ensemble du circuit est maintenu en dépression par le ventilateur de tirage, situé complètement en aval, pour éviter toute dispersion d'odeurs ou de poussières. Avant d'être rejetées dans l'atmosphère, les fumées sont filtrées et soigneusement lavées.

c) L'entretien

Dans les incinérateurs d'ordures ménagères, les surfaces d'échanges sont rapidement encrassées par les cendres volantes transportées par les gaz. La présence de ces dépôts d'une part diminue l'échange thermique entre les gaz de combustion chaud et le fluide circulant dans les tubes, d'autre part constitue l'une des principales causes de la corrosion. Pour réduire cet encrassement, des nettoyages sont effectués en fonctionnement par ramonage ou grenaillage.

Les ramoneurs sont constitués de lances rétractiles rotatives qui injectent de la vapeur haute pression. Elles sont utilisées en troisième chambre afin de combattre l'encrassement des surchauffeurs.

En quatrième chambre, une installation de grenaillage distribue en partie supérieure de l'économiseur une pluie de billes de fonte d'environ 5 mm de diamètre, dont les chocs successifs sur les tubes lors de leur chute désagrègent et entraînent les dépôts.

L'emploi de l'acier au carbone pour toutes les surfaces d'échange nécessite d'utiliser des protections dans les zones les plus exposées : revêtement de produits réfractaires (briques céramiques et béton) à forte teneur en SiC en chambre de combustion, pose de coquilles en acier allié ou en réfractaire enveloppant les premiers tubes des panneaux d'échangeur.

Malgré ces protections, peu de temps après le démarrage de l'installation de Saint-Ouen, des dégradations dues à des phénomènes de corrosion sont apparues. De nouvelles mesures ont donc été prises allant même jusqu'à des modifications de la conception de la chaudière :

- la protection par réfractaires, initialement prévue pour la première chambre jusqu'aux trois quarts de sa hauteur, a été étendue à l'ensemble de la première chambre et de la deuxième chambre. Cette modification a entraîné une augmentation de la température des gaz à l'entrée de la troisième chambre ;
- des déflecteurs ont été installés dans le passage entre la deuxième et la troisième chambre pour améliorer la répartition de la veine gazeuse à l'entrée de la troisième chambre ;
- le premier faisceau échangeur, rencontré par les gaz à la base de la troisième chambre, qui était initialement un faisceau surchauffeur haute température a été transformé en faisceau vaporisateur. Quant au faisceau surchauffeur haute température placé au-dessus, ses panneaux sont à présent recouverts par gunitage (projection) de béton réfractaire.

Ces remarques montrent que même une installation récente et performante rencontre des problèmes de corrosion, et qu'à l'heure actuelle, aucune solution entièrement satisfaisante n'a été trouvée. Une telle constatation semble malheureusement devoir être généralisée à l'ensemble des incinérateurs d'ordures ménagères comme le montre la consultation de la littérature sur le retour d'expérience de ces installations.

2.3. Caractérisation de l'environnement

Entre autres scientifiques, Krause [2] a étudié l'effet de certains paramètres environnementaux sur les vitesses de corrosion des matériaux dans les incinérateurs de déchets. Il a notamment montré que l'augmentation des températures des gaz et du métal (figure 2-4) ainsi que l'élévation de la teneur en HCl dans les gaz (figure 2-5) sont des facteurs aggravants. La connaissance précise de l'environnement est donc indispensable pour prévoir les dégradations par corrosion dans les incinérateurs. Il est à noter que la conception de la chaudière influe significativement sur cet environnement (température, composition des gaz et des dépôts). Par ailleurs, dans chaque installation, le milieu évolue dans le temps. L'étude de la bibliographie a toutefois permis de donner des tendances qui sont présentées ci-dessous.

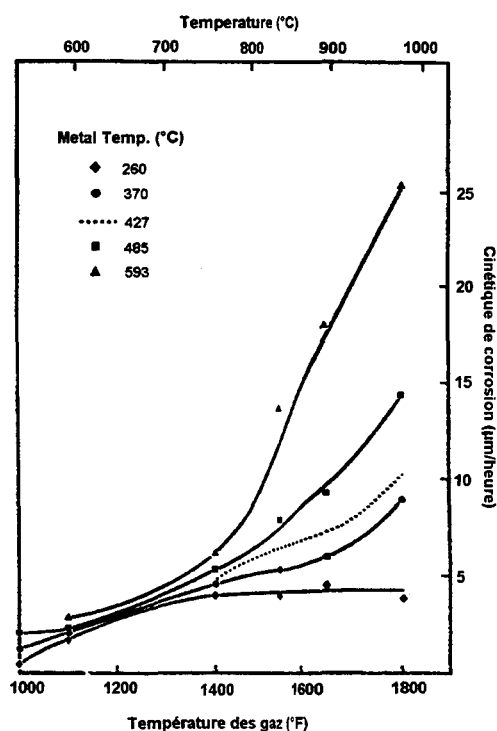


Figure 2-4 : effet de la température des gaz sur la vitesse de corrosion d'un acier au carbone [2].

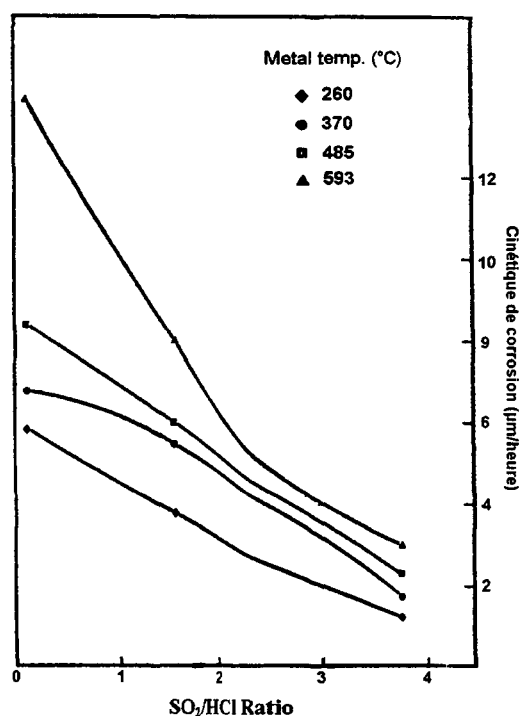


Figure 2-5 : effet de la composition des gaz sur la vitesse de corrosion d'un acier au carbone [2].

2.3.1. Température

La température est le premier paramètre ayant une incidence direct sur les cinétiques de corrosion des matériaux en chaudière. Il faut distinguer :

- la température des gaz de combustion ;
- la température des matériaux ;
- la température des dépôts présents à la surface des matériaux.

a) Température des gaz de combustion

La réglementation (cf arrêté ministériel du 25 janvier 1991) impose un temps de séjour d'au moins 2 secondes des gaz de combustion à une température supérieure à 850°C. Cet arrêté conduit les exploitants à utiliser des brûleurs d'appoint essentiellement lors des démarrages et des arrêts de chaudières.

La conception de l'installation influe très significativement sur les températures des gaz de combustion. L'analyse de la littérature montre d'ailleurs une évolution importante de la conception depuis les usines de premières générations pour lesquelles les surchauffeurs étaient parfois directement exposés à la flamme [3]. De même, comme nous le verrons par la suite, l'utilisation des réfractaires, en guise de protection des tubes écran de la chambre de combustion, a limité les échanges de chaleur et a conduit à une augmentation de la température des gaz à l'attaque des surchauffeurs.

A l'aide du logiciel de mécanique des fluides PHOENICS, le profil de température des gaz a été simulé, pour la chaudière de Saint-Ouen (figure 2-6) [4]. On constate que la température des gaz décroît continuellement au cours de leur parcours dans la

chaudière, en raison du transfert d'énergie vers les surfaces d'échange (tubes écran, surchauffeurs et économiseurs).

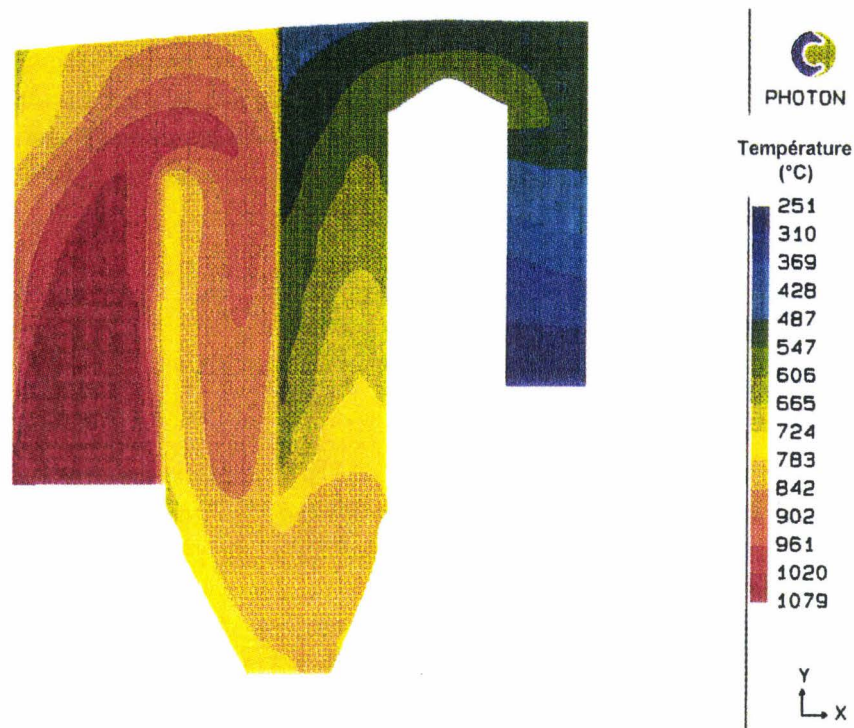


Figure 2-6 : température des gaz au centre de la chaudière de Saint-Ouen [4].

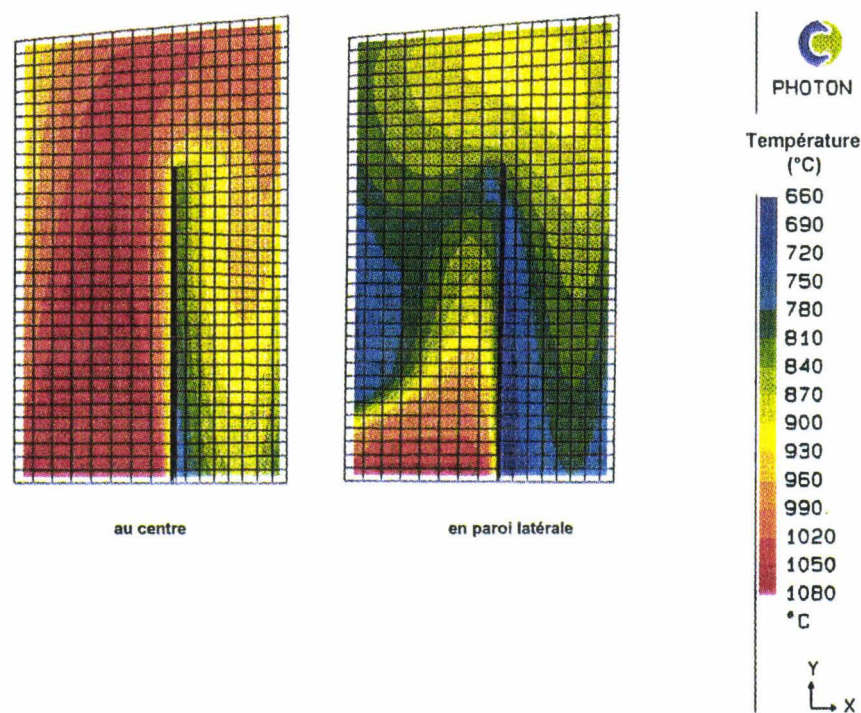


Figure 2-7 : Champs de température des gaz en 1^{ère} et 2^{ème} chambre de l'incinérateur de Saint-Ouen [4].

La figure 2-7 précise les champs de température des gaz en première et deuxième chambre. Cette figure montre l'effet important du refroidissement produit par les écrans ainsi que l'inhomogénéité de la température des gaz dans la chaudière. Les températures maximales sont observées en partie basse de première chambre et sont de l'ordre de 1100°C.

La connaissance de la température des gaz est importante car elle influe sur la température des tubes mais aussi sur la composition des cendres qui se déposent sur ces derniers. Or nous verrons par la suite que ces dépôts jouent un rôle dans les mécanismes de corrosion rencontrés dans les usines.

b) Température des matériaux

Les températures métal diffèrent notablement entre les tubes vaporisateurs et les tubes surchauffeurs.

Tubes vaporisateurs : à l'intérieur des tubes vaporisateurs, la température du mélange eau-vapeur est fixée par la pression de fonctionnement de l'installation. Dans le cas de l'usine de Saint-Ouen, la pression de 40 bars donne une température de saturation égale à 250°C. Lorsque les tubes sont nus, on estime que la température de leur peau externe n'excède pas de plus de 15°C la température du fluide.

Surchauffeurs : les tubes de surchauffeurs ont pour objet de surchauffer la vapeur produite dans les tubes évaporateurs. Les températures de vapeur connues avec précision sont les températures d'entrée et de sortie des surchauffeurs. La température d'entrée est égale à la température de vaporisation de l'eau dans les tubes vaporisateurs (de l'ordre de 250°C dans le cas de Saint-Ouen). La température de sortie correspond à la température de consigne de l'incinérateur (380°C dans le cas de Saint-Ouen). Dans le cas des surchauffeurs, aucune estimation de la température en peau externe des tubes n'a été effectuée. Elle n'est donc pas connue avec précision.

c) Température des dépôts

Au cours de l'incinération, des dépôts se forment sur les échangeurs. Comme nous le verrons par la suite, leur composition varie en fonction de la température à laquelle ils se forment. Il est donc impossible de connaître avec précision leur conductivité thermique et donc d'estimer avec précision le gradient thermique. Nous supposons donc que leur température est comprise entre la température en peau externe des matériaux (vaporisateurs : 265°C, surchauffeurs : inconnue, économiseurs : comprises entre 105 et 253°C) et la température des gaz de combustion (comprise entre 300 et 1100°C).

2.3.2. Composition des gaz de combustion

Une campagne de mesures, menée par TIRU S.A. en 1994 à Saint-Ouen, donne les compositions des gaz en différentes positions de la chambre de combustion (tableau 2-III). Ces résultats ont été obtenus lors du fonctionnement au régime nominal de l'incinérateur.

Ces résultats suggèrent quelques commentaires. Ainsi, en partie basse de la première chambre, la présence de CO en teneur importante révèle une atmosphère réductrice dans cette zone. D'autre part la teneur des gaz corrosifs (HCl et SO₂) est

négligeable au-dessus des buses d'injection de l'air secondaire. Cette observation met en évidence un effet de dilution lié à l'injection d'air. Enfin, au niveau du plafond, l'atmosphère est oxydante avec des teneurs en HCl et en SO₂ élevées.

Tableau 2-III : composition des gaz en chambre de combustion de l'incinérateur de Saint-Ouen.

	partie basse de la chambre	dans la zone d'injection de l'air secondaire	plafond de la chambre
O₂ (%)	6-7	20	8-10
CO (ppm)	> 1000	-	< 20
CO₂ (%)	-	-	9-12
SO₂ (ppm)	90-210	2-6	95-130
HCl (ppm)	40-1650	8-14	650-1250
H₂O (%)	10	0.4-0.8	15
HF (ppm)	10-40	-	20-40

L'analyse de la littérature (tableau 2-IV) 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 SO₂ est à noter. Celle-ci peut être attribuée à des différences dans la nature du combustible, c'est-à-dire à la composition des déchets ménagers incinérés.

Par ailleurs, on peut également indiquer que la présence de H₂S est parfois observée en partie basse des chambres de combustion, ce qui confirme le caractère réducteur de l'atmosphère dans cette zone.

Tableau 2-IV : compositions des gaz relevées dans la littérature.

Réf. Pays	[5] USA			[6] Japon			[7] Allemagne	[8] Suède	[9] Hollande	[10] Autriche
O ₂ (%)	9.9	9.0	9.5	9.2- 10.7	6.9- 9.6	6.6- 9.0	-	5.8	8	9
CO (ppm)	< 20	30	10	15-88	3.5- 18.5	32-56	-	68	500	20
CO ₂ (%)	9	7.5	8.4	8.6- 10.6	10.2- 12.2	10.9- 12.3	-	13.7	13	13
SO ₂ (ppm)	116	135	107	13-65	4.2- 19	2-52	87	82	100	500
HCl (ppm)	284	485	374	610- 1300	540- 747	850- 1400	399	615	1000	690
H ₂ O (%)	14.2	8.8	10.5	15.6- 21.4	16.9- 23.4	17.2- 22.4	-	-	10	-
NO _x (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	224	-	-
HF (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	3.4	-	-

2.3.3. Composition des dépôts

Dans ce document, nous distinguons les dépôts et les produits de corrosion. Nous appelons dépôts tous les composés présents sur les tubes et qui ne résultent pas d'une réaction avec le métal.

L'observation des surfaces des échangeurs lors d'un arrêt de chaudière permet de prendre conscience de l'importance de ces dépôts. La figure 2-8 présente par exemple l'état d'encrassement, avant et après nettoyage, du faisceau de tubes vaporisateurs localisé en partie basse de la chaudière 2 de l'usine de Saint-Ouen.

Les processus de formation des dépôts sont variés [11]. On distingue généralement :

- la condensation d'éléments en phase vapeur lors de l'incinération ;
- le dépôt de cendres volantes sur les tubes ;
- la réaction des gaz de combustion avec les dépôts préalablement

formés.

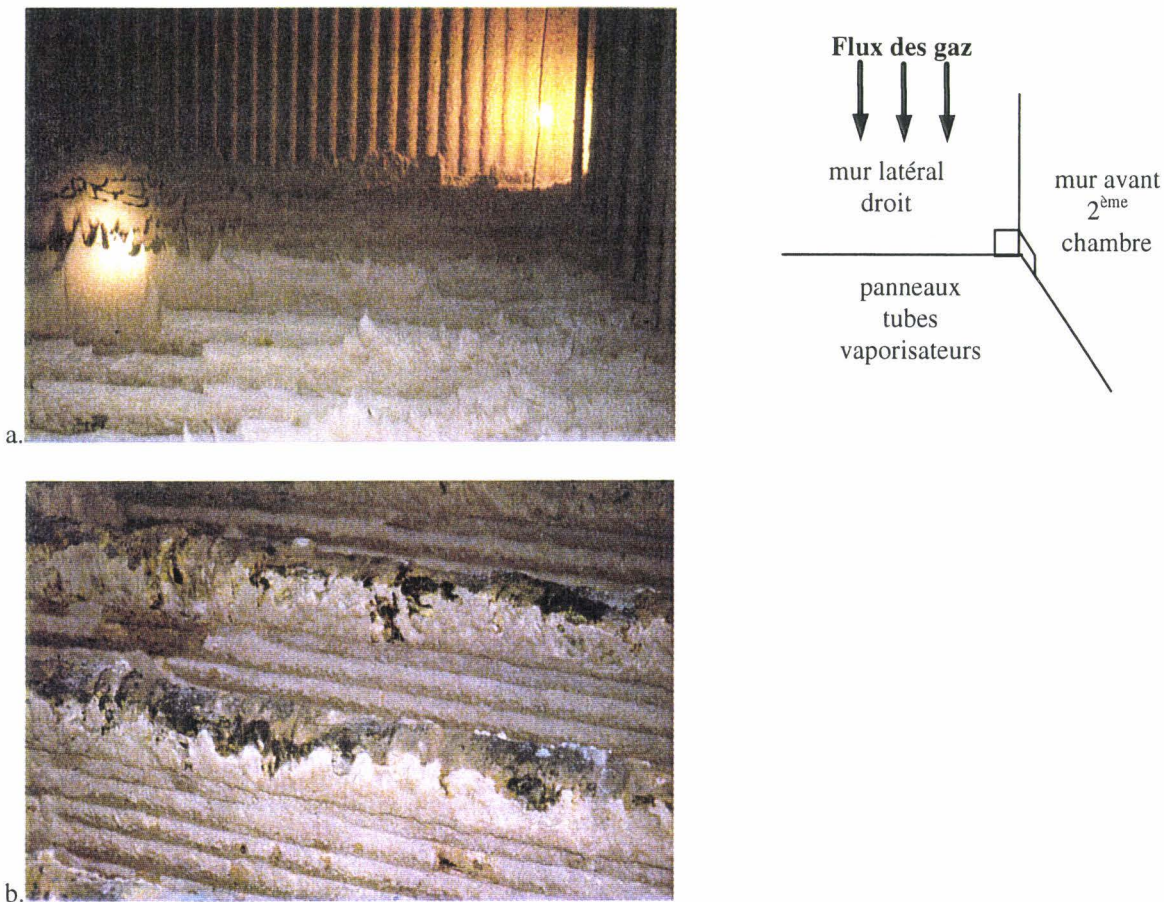


Figure 2-8 : état d'encrassement du faisceau de tubes vaporisateurs de la chaudière 2 de l'incinérateur de Saint-Ouen, localisé en partie basse de la 2^{ème} chambre : (a) avant nettoyage ; (b) après nettoyage.

A partir d'analyses sur des prélèvements effectués dans l'incinérateur de Charleston (USA), Blough et al. ont corrélié la composition des dépôts à la température des tubes sur lesquels ils se forment [12]. Ils ont montré que les dépôts formés aux plus basses températures sont les plus riches en composés les plus volatils tels que les chlorures ; tandis que ceux formés à plus hautes températures sont plus riches en composés à basse tension de vapeur, tels que les sulfates. Krause et al. ont confirmé que la quantité de chlore dans les

dépôts augmente lorsque la température du matériau diminue [5]. De même, une étude récente menée par Soutrel montre que les cendres provenant de chambre de combustion sont essentiellement composées d'oxydes et de chlorures, alors que la cendre plus chaude des surchauffeurs est composée à la fois de sulfates et de chlorures [13].

La composition des dépôts qui se forment à la surface des échangeurs dépend également fortement de l'environnement local. Ainsi Sorell a observé des dépôts particulièrement riches en chlorures en partie basse de la première chambre, où des conditions réductrices peuvent exister [14, 15]. A des niveaux supérieurs, après les injections d'air secondaire, les dépôts contiennent progressivement des quantités plus élevées de sulfates qui sont plus stables que les chlorures en présence d'une atmosphère oxydante.

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, ...). Suivant leur site 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 localement être liquides suite à la formation de mélanges eutectiques complexes à bas point de fusion (parfois inférieur à 200°C). Nous reviendrons plus en détail sur ce phénomène dans la suite du manuscrit.

En conclusion de cette partie, le tableau 2-V regroupe les caractéristiques principales de l'environnement rencontré en incinérateur d'ordures ménagères. Les différents paramètres listés permettent d'identifier les principales causes de la corrosion rencontrée dans les installations.

Tableau 2-V : caractéristiques de l'environnement corrosif rencontré en incinérateur de déchets ménagers.

Facteur de corrosion		caractéristiques
Température	Tube	1) Tubes écran : 200~300°C 2) Surchauffeur : 220~550°C
	Gaz	1) 1100~200°C (entrée de chaudière~sortie de chaudière) 2) Variation importante de la température due à l'hétérogénéité des ordures et aux conditions de combustion
Composition des gaz de combustion		1) Composants principaux : HCl, SO ₂ , O ₂ , CO ₂ , H ₂ O 2) Existence de gaz imbrûlés (CO ...) 3) Variation importante de la composition des gaz (due en particulier à la présence de zones à très haute température)
Conditions des dépôts sur les tubes		1) Composition : A. Chlorures (NaCl, KCl, ZnCl ₂ ...) B. Sulfates (CaSO ₄ , Na ₂ SO ₄ ...) C. Oxydes (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ...) 2) Formation de composés à bas point de fusion (due à une réaction eutectique de mélange de chlorures/sulfates)

2.4. La corrosion

Pour les incinérateurs d'ordures, le coût rédhibitoire des arrêts fortuits, liés à la corrosion des matériaux, impose à l'exploitant de trouver des solutions efficaces pour réduire ce type de dégradation. Le compromis à respecter est un faible coût de mise en oeuvre et la conservation d'un rendement thermique global élevé de l'installation. La revue de la littérature indique les solutions utilisées à ce jour pour résoudre ces problèmes. La solution la plus recherchée consiste à utiliser des alliages résistants à la corrosion qui permettent de maintenir les échangeurs nus. Cette partie fait le point sur les essais menés en chaudières pour identifier de tels alliages. A l'issue de cette synthèse, les mécanismes de corrosion rencontrés dans les atmosphères particulièrement agressives des incinérateurs sont développés.

2.4.1. Identification des problèmes et des causes

Les sites de corrosion identifiés dans les installations sont pour leur part reportés sur la figure 2-9. Les principaux modes de dégradation [16] sont les suivants :

- la corrosion par les gaz de combustion ;
- la corrosion induite par les dépôts ;
- la corrosion assistée mécaniquement (chocs des ordures contre les

écrans latéraux le long de la grille de combustion, action des ramoneurs vapeur au niveau des surchauffeurs...).

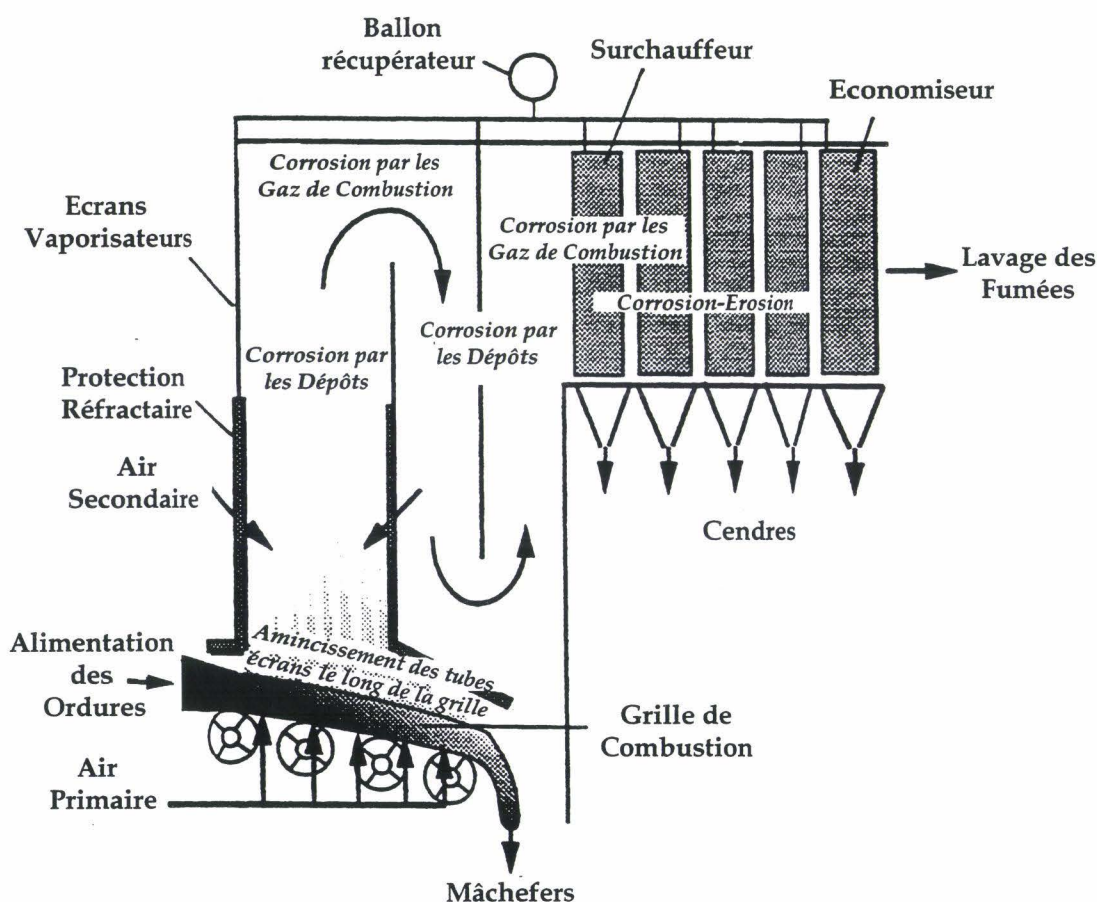


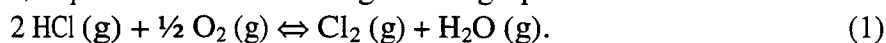
Figure 2-9 : sites et formes de dégradation des matériaux dans un incinérateur de déchets ménagers [16].

Au cours des années 1960, lorsque les installations de premières générations ont rencontré de sérieux problèmes de corrosion, ceux-ci furent attribués à du

fluxage (dissolution de la couche passivante) de la part de sulfates, pyrosulfates et trisulfates alcalino ferreux fondus [11]. Cette hypothèse a été largement discréditée par la suite. En effet, dès 1970, les scientifiques ont identifié le chlore comme source principale des problèmes de corrosion dans les incinérateurs de déchets ménagers [17].

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, montrent notamment que pour une température de métal comprise entre 149 et 593°C, il s'agit de FeCl_2 [18]. Cet auteur a également identifié deux types principaux d'attaques des matériaux par le chlore :

– une attaque directe en phase gaz par le HCl et/ou le Cl_2 . Il est cependant admis que la contribution la plus importante provient du Cl_2 . Par exemple, dans les atmosphères oxydantes, l'équilibre entre les deux gaz est régit par la réaction de Deacon :



La courbe d'évolution de la constante K de dissociation de cette réaction en fonction de la température (figure 2-10) permet de connaître le domaine d'existence du Cl_2 et du HCl . Aux températures inférieures à 600°C, cet équilibre favorise la formation de Cl_2 alors qu'à plus haute température l'équilibre se déplace en faveur du HCl .

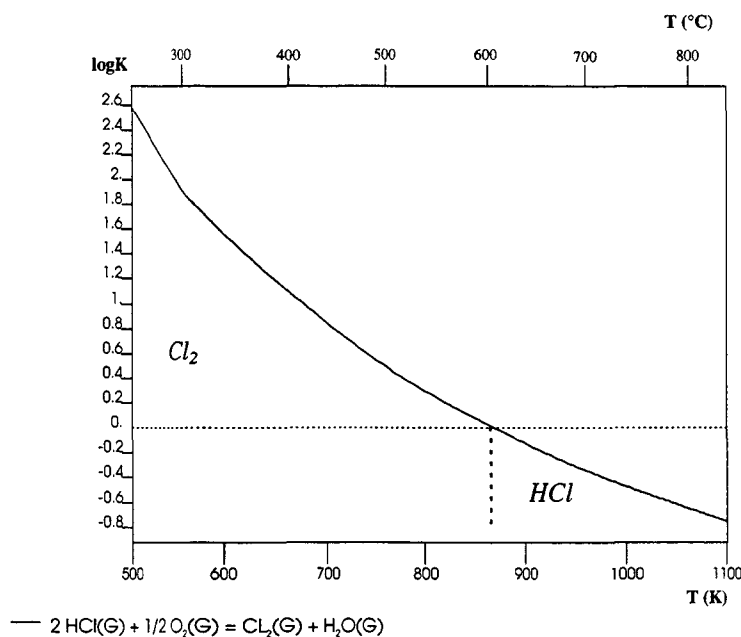


Figure 2-10 : intervalles d'existence de Cl_2 et HCl en milieu oxydant¹.

Dans la suite, nous négligerons donc les effets du HCl gazeux ;

– une attaque par l'intermédiaire des dépôts contenant du chlore.

Les mécanismes à la base de ces attaques sont détaillés dans le paragraphe 2.4.5.

¹ tracé à partir du logiciel COACH (Computer Aided Chemistry) développé par Thermodata.

2.4.2. Solutions apportées aux problèmes de corrosion

Le tableau 2-VI regroupe les informations recueillies dans la littérature au sujet des dégradations de tubes de chaudière rencontrées dans diverses installations. La localisation des ruptures, 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 :

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

a) Modification de la conception de la chaudière

Les premières analyses des causes de ruptures des tubes ont mis en évidence une conception de chaudière souvent inadaptée. Une exposition directe des surchauffeurs à la flamme, des températures de gaz trop élevées, l'utilisation trop intensive des ramoneurs vapeur sont des exemples de défauts présentés par les installations de première génération. Les constructeurs ont alors progressivement modifié le design des chaudières [17, 19, 20]. Les points essentiels de cette évolution sont les suivants :

- délocalisation des surchauffeurs afin de supprimer leur exposition directe à la flamme (solution mise en œuvre à Düsseldorf) ;
- augmentation du trajet des gaz afin de diminuer leur température à l'attaque des surchauffeurs ;
- introduction d'injections d'air secondaire et tertiaire afin de supprimer les atmosphères réductrices dans la chaudière...

b) Protection des surfaces d'échange

Une approche complémentaire consiste à protéger de la corrosion les surfaces des échangeurs à l'aide de matériaux réfractaires. L'utilisation de briques à base de SiC s'est ainsi progressivement généralisée au niveau de la chambre de combustion [7, 16, 21]. Une autre technique de protection consiste à projeter du béton (gunitage) sur les tubes écran, l'accrochage étant possible par pré-soudage de pattes(studs) sur les tubes. La figure 2-11 schématise la mise en œuvre [22] de ce procédé. Dans les surchauffeurs, les tubes d'attaque sont parfois protégés par des coquilles métalliques pour réduire les problèmes d'érosion corrosion liés au ramonage par la vapeur.

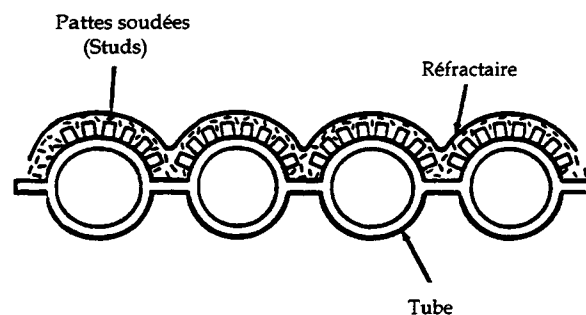


Figure 2-11 : technique de gunitage des parois de la chambre de combustion [22].

Tableau 2-VI : ruptures de tubes dans les usines d'incinération des ordures ménagères.

Usines	Date de mise en service	T (°C)	P (bar)	Durée avant percement	Zone sensible	Causes fragilisation	Solution	Ref
Issy-les-Moulineaux (France)	1965	410	50	5000 h	Ecrans latéraux		Réfractaires alumineux	[23]
				15000 h *	Ecrans au-dessus la zone protégée		Réfractaires SiC	
Hamburg (Allemagne)	1970	410	41		Surchauffeurs	Erosion/corrosion	Mise en place de déflecteurs	[23]
					Ecrans vaporisateurs		Réfractaires alumineux	
Goppingen (Allemagne)	?	410	40		Tubes écrans en sortie de première chambre		Installation de coquilles en Sicromal	
					Surchauffeurs	Erosion/corrosion des ramoneurs	Réduction de la pression de la vapeur	[17]
				< 1 an	Surchauffeurs	Teneurs élevées en CO et HCl ; atmosphère réductrice	Injection d'air secondaire modifiée	[23]
				2 ans	Surchauffeurs	Erosion/corrosion des ramoneurs	Réduction de la pression de la vapeur ; installation de coquilles	[24]
Bielefeld-Herford (Allemagne)	1982	400	40	<1 an	Surchauffeurs	Température élevée des gaz	Surchauffeur endommagé transformé en évaporateur ; injection d'air de refroidissement des gaz	[3]
Würzburg (Allemagne)	1984	415	40	> 20000 h	Surchauffeurs	Corrosion induite par le chlore		[23]
The Hague (Hollande)	1968	427	41				Nettoyage périodique (2000 heures)	[23]
								[25]
Edmonton (Angleterre)	1972	454	43,4	< 1 an	Surchauffeurs	Température et vitesse élevées des gaz causées par l'encrassement de la chaudière	Déplacement des surchauffeurs	[23]
Oberhausen (Allemagne)	?	482	61	< 1 an *	Surchauffeurs	Température élevée des gaz		[24]
							Réduction de la pression de la vapeur des ramoneurs ; installation de déflecteurs et de coquilles ; tubes en AISI 310	[16]
							Amélioration de la méthode d'accrochage du béton	[23]
				2000 h	Plafond de la chambre de combustion	Chute du réfractaire en SiC		[17]
				10000 h	Surchauffeurs	Erosion/corrosion des ramoneurs	Installation de coquille ; baisse de la fréquence de ramonage	[23]

* corrosion sévère observée avant rupture

Tableau 2-VI (suite) : ruptures de tubes dans les usines d'incinération des ordures ménagères.

Usines	Date de mise en service	T (°C)	P (bar)	Durée avant percement	Zone sensible	Causes fragilisation	Solution	Ref
Düsseldorf (Allemagne)	1965	500	112	*	Bas des écrans latéraux	Conditions alternativement oxydantes et réductrices	Réfractaires SiC ; Installation d'injection d'air secondaire	[23] [24]
					Surchauffeurs	Impacts de la flamme	Déplacement des surchauffeurs ; tubes en AISI 347 (durée de vie 4 ans)	
Mannheim-North (Allemagne)	1965	500	120	3000 h	Tubes écrans		Réfractaires SiC	[23]
				2000 h	Surchauffeurs	Corrosion par les gaz	Réduction du volume et de la vitesse des gaz ; installation de déflecteurs, de coquilles ; Diminution de la température de la vapeur produite à 427°C	[23]
Munich-North (Allemagne)	1965	540	183	3500 *	Tubes écrans proches de la grille		Réfractaire SiC	
					Surchauffeurs		Installation de coquilles en Sicromal (durée de vie 2 ans)	[23]
Oceanside NY (USA)	1974	240	33	18 mois	Tubes écrans au -dessus de la partie protégée par des réfractaires SiC	Impact de la flamme ; conditions localement réductrices	Ajustement de l'excès d'air ; augmentation de la surface protégée par réfractaires	[17]
Harrisburg (USA)	1972	238	?	3000 h	Surchauffeurs	Erosion/corrosion des ramoneurs	Diminution de la fréquence d'utilisation des ramoneurs	[23]
Akron (USA)	1979	249	?		Tubes écrans	Attaque par sels fondus	Remplacement par des tubes plus épais	
Niagara Falls (USA)	?	380	?		Tubes écrans		Revêtement par soudage de l'alliage 625	[23]
? (USA)	?	399	42 à 53		Surchauffeurs		Tubes en alliage 825	
					Tubes écrans au-dessus de la partie protégée par des réfractaires	Impact de la flamme ; excès d'air insuffisant ; teneurs élevées en CO	Revêtement par soudage de l'alliage 625	[23]
					Surchauffeurs	Température et vitesse élevées des gaz	Remplacement par des tubes en T22, AISI 304 ou 825	
Lawrence (USA)	1985	399	?	< 2 ans	Mur arrière	Chaudière trop petite	Revêtement par soudage de l'alliage 625	[23]
					Surchauffeurs	Erosion/corrosion des ramoneurs	Installation de coquilles en AISI 309	

* corrosion sévère observée avant rupture

Tableau 2-VI (suite) : ruptures de tubes dans les usines d'incinération des ordures ménagères.

Usines	Date de mise en service	T (°C)	P (bar)	Durée avant percement	Zone sensible	Causes fragilisation	Solution	Ref
Elk River (USA)	?	399	?	1 an	Partie basse de la chambre de combustion	Conditions alternativement oxydantes et réductrices	Revêtement par soudage de l'alliage 625	[23]
				2 ans	Second surchauffeur	Température élevée des gaz	Installation de coquilles en alliage RA85H sur les tubes d'attaque ; tests avec des tubes en AISI 304	
Saugus (USA)	1975	454	45	1600 h	Surchauffeurs en acier 2-1/4Cr-1Mo	Corrosion par les gaz de combustion	Tubes en alliage 825 ; ajout d'un faisceau de tubes vaporisateur avant les surchauffeurs	[26]
Hartford (USA)	?	440	62	7 mois	Partie haute de la première chambre	Flux de chaleur élevé en raison de l'orientation des brûleurs ; teneurs élevées en CO	Ajustement des brûleurs ; revêtement par soudage de l'alliage 625	[23]
Bielefeld (Allemagne)	?	400	40	4 mois	Surchauffeurs (section II)	Corrosion par dépôts contenant du chlore	Tubes en alliage 45TM	[27]
Högdalen (Suède)	1970	340	36	< 1 an	Surchauffeurs en Acier de type SA210-A1	Erosion/corrosion des ramoneurs	Tubes composites en alliage 28 (1992) ; Installation de coquilles en AISI 304L au droit des ramoneurs (1993)	[28]
Högdalen (Suède)	1970	340	36	< 1 an	Surchauffeurs en Acier de type SA210-A1	Erosion/corrosion des ramoneurs	Tubes composites en alliage 65 (1994) ; Installation de coquilles en AISI 304L au droit des ramoneurs (1995)	[28]
Osaka (Japon)	1965	350	325 psig		Surchauffeurs	Température élevée des gaz	Diminution de la température des gaz à l'attaque des surchauffeurs	[29]

* corrosion sévère observée avant rupture

L'utilisation de telles méthodes a permis de limiter, voire de résoudre les dégradations notamment en partie basse de chambre de combustion. Toutefois, ces méthodes présentent un inconvénient : elles s'accompagnent d'une diminution importante du transfert de chaleur entre les gaz de combustion et les échangeurs. La température des gaz en sortie des différentes chambres a alors augmenté, ce qui a accru la corrosion des zones en aval. Afin de limiter cet effet, on cherche à utiliser des réfractaires qui possèdent une forte conductivité thermique.

c) Développement d'alliages résistant à la corrosion

Les tubes constituant la chaudière sont le plus souvent en acier au carbone et parfois en acier faiblement allié (15Mo3) au niveau des surchauffeurs [27]. Ces matériaux ont démontré leur comportement médiocre dans les incinérateurs et rapidement, les exploitants ont pris conscience de l'insuffisance des solutions présentées dans les deux paragraphes précédents. Un effort de recherche et développement a alors été engagé avec différents partenaires (aciéristes, universitaires...) afin de développer de nouveaux alliages pouvant être utilisés sans protection. De tels matériaux doivent évidemment présenter une très bonne résistance à la corrosion dans les atmosphères considérées. Le paragraphe qui suit a pour objet de présenter une synthèse de ces travaux.

2.4.3. Les nuances d'alliage testées à ce jour en incinérateurs

Le tableau 2-VII présente une liste non exhaustive des nuances testées à ce jour en chaudière. Les essais effectués afin de déterminer la tenue à la corrosion de ces matériaux sont de plusieurs types. Dans certains cas, les tubes sont placés en lieu et place des tubes existants. Ils sont alors soumis aux conditions réelles de service. Dans d'autres cas, les matériaux sont testés dans des sondes de corrosion introduites soit en chambre de combustion, soit au niveau des surchauffeurs. Le refroidissement de la sonde est alors réalisé soit par circulation d'eau ou de vapeur, soit par circulation d'air. Ce type d'essai offre une souplesse de mise en œuvre avec la possibilité d'extraire à tout moment la sonde de la chaudière. La dernière méthode mise en œuvre consiste à placer des échantillons non refroidis dans la chaudière. La température des coupons est alors de l'ordre de celle des gaz, c'est à dire bien plus élevée que celle des échangeurs. Ce type d'essai permet d'estimer la tenue à la corrosion d'éléments non refroidis présents dans la chaudière tels que les supports des échangeurs, les gaines de thermocouples ...

Dans la suite de ce document, en raison de leur bonne représentativité du comportement des échangeurs de chaleur, seuls les essais menés sur des échantillons refroidis sont rapportés.

Tableau 2-VII : liste des alliages testés en usines d'incinération des ordures ménagères.

Nuance	UNS	Forme du produit (fabricant)	Composition chimique (% poids) (valeurs spécifiques)										Application en chaudière	Ref.
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	Co	Nb	autres		
T12		Tube	1,15 -1,24	≤0,35	≤0,4	≤0,25	≤0,2	–	bal.	–	–	Cu ≤0,3	Test sonde (Europe)	[8]
T22	K21590	Tube	≤0,15	≤0,5	0,3 -0,6	2,0 -2,5	–	0,9 -1,1	bal.	–	–	–	Test sonde (USA)	[12, 30]
													Surchauffeur (Europe)	[16]
T91	K12143	Tube	0,08 -0,12	0,20 -0,50	0,30 -0,60	8,00 -9,50	–	≤0,4	bal.	–	–	–	Test sonde (USA)	[12, 30]
446	S44600	Coupons non refroidis	≤0,2	≤1,0	≤1,5	23,0 -27,0	–	–	bal.	–	–	N ≤0,25	Tubes écran (USA)	[30, 31]
304	S30400	Tube	≤0,08	≤1,0	≤2,0	18,0 -20,0	8,0 -10,5	–	bal.	–	–	–	Surchauffeur (Europe)	[14, 17]
													Test sonde (USA)	[12]
304L	S30403	Tube composite	≤0,03	≤1,0	≤2,0	18,0 -20,0	8,0 -12,0	–	bal.	–	–	–	Tubes écran (Europe, USA)	[15, 32]
		Coquilles											Surchauffeur (Europe)	
309	S30900	Coquilles, coupons non refroidis	≤0,2	≤1,0	≤2,0	22,0 -24,0	12,0 -15,0	–	bal.	–	–	–	Surchauffeur (USA)	[14]
310	S31000	Tube	≤0,25	≤1,5	≤2,0	24,0 -26,0	19,0 -22,0	–	bal.	–	–	–	Surchauffeur (Europe)	[14, 16]
													Test sonde (USA)	[8]
		Coupons non refroidis											Tubes écran (USA)	[30]
HR3C		Tube	≤0,10	–	≤2,0	24,0 -26,0	17,0 -23,0	–	bal.	–	0,2 -0,6	N 0,15-0,35	Surchauffeur (Europe)	[14]
316	S31600	Coupons non refroidis	≤0,08	≤1,0	≤2,0	16,0 -18,0	10,0 -14,0	2,0 -3,0	bal.	–	–	–	Tubes écran (USA)	[30]

Tableau 2-VII (suite) : liste des alliages testés en usines d'incinération des ordures ménagères.

Nuance	UNS	Forme du produit (fabricant)	Composition chimique (% poids) (valeurs spécifiques)										Application en chaudière	Ref.
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	Co	Nb	autres		
347	S34700	Tube	≤0,08	≤1,0	≤2,0	17,0 -19,0	9,0 -13,0	–	bal.	–	–	Nb/Ta ≥10xC	Surchauffeur (Europe) Test sonde (USA)	[12]
253 MA		Coquilles	≤0,1	1,4 -2,0	≤0,8	20,0 -22,0	10,0 -12,0	–	bal.	–	–	N 0,14-0,20 Ce 0,03-0,08	Surchauffeur (USA)	[14, 33]
RA85H	30615	Coquilles	0,16 -0,24	3,2 -4,0	≤2,0	17,0 -19,5	13,5 -16,0	–	bal.	–	–	Al ≤1,5	Surchauffeur (USA) Test sonde (USA)	[14, 33] [12]
Sanicro 28	N08028	Tube composite	≤0,03	≤1,0	≤2,0	26,0 -28,0	29,5 -32,5	3,0 -4,0	bal.	–	–	Cu 0,6-1,4	Tubes écran (Europe,USA) Surchauffeur (Europe) Test sonde (Europe, USA)	[8, 32] [34] [16, 15] [12]
AC66	S33228	Tube	0,08	<0,3	<1,0	26,0 -28,0	31,0 -33,0	–	bal.	–	1,0	Al <0,025 Ce 0,1	Surchauffeur (Europe)	[14, 16] [15, 34]
Alliage 800	N08800		0,04	≤1,0	≤2,0	19,0 -23,0	30,0 34,0	–	bal.	–	–	Al 0,15-0,6 Ti 0,15-0,6	Tubes écrans (USA)	[30]
Alliage 800H	N08810	Tube	0,08	≤1,0	≤2,0	19,0 -23,0	30,0 34,0	–	bal.	–	–	Al 0,15-0,6 Ti 0,15-0,6	Test sonde (USA) Surchauffeur (USA)	[12] [14, 17] [16, 26]
HR 11N		Coupons non refroidis Tube composite	≤0,03	≤0,6	≤2,0	27,0 -30,0	38,0 -42,0	0,5 -1,5	bal.	–	–	N 0,1-0,2	Test sonde (Japon)	[14]
HR 30M		Tube	≤0,02	≤0,5	≤1,0	27,0 -30,0	28,0 -32,0	0,8 -1,2	bal.	–	–	N 0,1-0,3	Test sonde (Japon)	[14, 15]
NF 707		Tube	≤0,15	≤1,0	≤1,5	22,0 -27,0	33,0 -37,0	1,0 -2,0	bal.	–	0,1 -0,40	N 0,05-0,35 Ti 0,02-0,20 B 0,002-0,008	Test sonde (Japon)	[15]

Tableau 2-VII (suite) : liste des alliages testés en usines d'incinération des ordures ménagères.

Nuance	UNS	Forme du produit (fabricant)	Composition chimique (% poids) (valeurs spécifiques)										Application en chaudière	Ref.
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	Co	Nb	autres		
Alliage 020	N08020	Coupons non refroidis	≤0,07	≤1,0	≤2,0	19,0 -21,0	32,0 -38,0	2,0 -3,0	bal.	–	≤1,0	Cu 3,0-4,0	Surchauffeur (USA)	[26, 39]
Alliage 825	N08825	Tube, coupons non refroidis	≤0,05	≤0,5	≤1,0	19,5 -23,5	38,0 -46,0	2,5 -3,5	bal.	–	–	Al ≤0,2 Cu 1,5-3,0 Ti 0,6-1,2 Co ≤1,0	Surchauffeur (USA) Test sonde (USA)	[14, 16] [31, 34] [12, 30] [15]
Sanicro 38		Tube composite	≤0,025	≤0,5	≤1,0	19,5 -23,5	38,0 -46,0	2,5 -3,5	bal.	–	–	Cu 1,5-3,0 Ti 0,6-1,2	Tubes écrans (USA)	[32]
Haynes 556	R30556	Tube	0,05 -0,15	0,2 -0,8	≤2,0	21,0 -23,0	19,0 -22,5	2,5 -4,0	bal.	16,0 -21,0	≤0,3	W 2,0-3,5 Al 0,1-0,5 Ta 0,30-1,25 La 0,005-0,10	Test sonde (USA) Tubes écrans	[12, 14] [30]
Alliage 600	N06600	Coupons non refroidis Tube	≤0,1	≤0,5	≤1,0	14,0 -17,0	bal.	–	6,0 -10,0	–	–	Cu ≤0,5 Al ≤0,3 Ti ≤0,3	Test sonde (USA) Surchauffeur (USA)	[12] [26, 34]
Alliage 601		Coupons non refroidis Tube, coupons non refroidis	≤0,1	≤0,5	≤1,0	21,0 -25,0	bal.	–	≤18,0	–	–	Cu ≤0,5 Al 1,0-1,7	Surchauffeur (USA)	[14, 16] [26, 34]
Alliage 617		Coupons non refroidis	≤0,08	≤1,0	≤1,0	22,0 -24,0	bal.	8,0 -10,0	≤1,0	10,0 -14,0	–	Ti ≤0,6 Al 0,8-1,5	Surchauffeur (USA)	[26]
Alliage 625	N06625	Rechargement par soudage, Tube, Tube composite	≤0,1	≤0,5	≤0,5	20,0 -23,0	bal.	8,0 -10,0	≤5	≤1	3,15 -4,15	Al ≤0,04 Ti ≤0,4	Tubes écrans (Europe, USA) Surchauffeur (Europe, Japon) Test sonde (USA)	[32, 39] [14, 16] [15, 34] [8, 12]
Sanicro 65		Coupons non refroidis Tube composite	<0,025	≤0,5	≤0,5	21,0	bal.	8,5	8,0	–	≤0,5	–	Tubes écrans Surchauffeur (USA)	[30, 31] [14, 15]
													Surchauffeur (Europe)	

Tableau 2-VII (suite) : liste des alliages testés en usines d'incinération des ordures ménagères.

Nuance	UNS	Forme du produit (fabricant)	Composition chimique (% poids) (valeurs spécifiques)										Application en chaudière	Ref.
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	Co	Nb	autres		
Alliage 690	N06690	Tube	≤0,05	≤0,5	≤0,5	27,0 -31,0	bal.	–	7,0 -11,0	–	–	Cu ≤0,5	Surchauffeur (USA)	[17, 26]
		Coupons non refroidis											Surchauffeur (USA)	
45 TM		Tube	0,05 -0,12	2,5 -3,0	≤1,0	26,0 -29,0	bal.	–	21,0 -25,0	–	–	Ce+La 0,05-0,15	Surchauffeur (Europe)	[14, 27] [15, 35]
Alliage 214	N07214	Tube	≤0,05	≤0,2	≤0,5	15,0 -17,0	bal.	≤0,5	2,0 -4,0	≤2,0	–	Al 4,0-5,0 W ≤0,5 Zr ≤0,05 Y 0,002-0,04	Test sonde (USA)	[12] [31]
		Coupons non refroidis												
HR160	N12160	Tube	0,05	2,75	0,5	28,0	bal.	≤1	≤3,5	30,00	≤1	Ti 0,5 W ≤1	Test sonde (USA)	[12, 14] [15, 33] [34, 36]
RA333	N06333	Tube	≤0,03	0,7 -1,5	≤2,0	24,0 -26,0	44,0 -47,0	2,50 -4,0	17,0 -3,5	2,50	–	W 2,5-4,0 Cu 0,1	Test sonde (USA)	[12]
Hastelloy X		Coupons non refroidis	0,05 -0,15	≤1,0	≤1,0	20,5 -23,0	bal.	8,0 -10,0	17,0 -20,0	0,5	–	W 0,2-1,0	Tubes écrans Surchauffeur (USA)	[30]
Hastelloy C-22		Tube	≤0,015	≤0,08	≤0,5	20,0 -22,5	bal.	12,5 -14,5	2,0 -6,0	≤2,5	–	W 2,5-3,5 V ≤0,35	Test sonde (Japon)	[33]
XDW 10A		Tube composite	0,11	1,5	–	25,1	bal.	3,1	8,2	10,4	–	–	Test sonde (Japon)	[15]
JHN 24		Tube	≤0,015	≤0,08	≤0,5	20,0 -22,5	bal.	18,0 -20,0	0,5 -6,0	–	0,5 1,2	V ≤0,35	Test sonde (Japon)	[14, 15]
HC-276		Tube composite	≤0,12	≤1,5	≤1,0	15,5 -21,0	bal.	12,0 -16,0	≤7,5	≤2,5	–	W ≤5,25	Test sonde (Japon)	[15, 33]
Alliage 188		Coupons non refroidis	0,05 -0,15	0,2 -0,5	≤1,25	20,0 -24,0	20,0 -24,0	–	≤3,0	bal.	–	W 13,0-16,0 La 0,03-0,15	Tubes écrans Surchauffeur (USA)	[30, 31] [36]

a) Critère de choix

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe 2.4.1, les problèmes rencontrés en chambre de combustion sont de deux types : une érosion des tubes écran par les ordures à proximité de la grille et/ou une corrosion de l'ensemble de l'installation par les gaz et les dépôts (solides ou liquides). Le premier point, à savoir l'érosion produite par les chocs des ordures solides en bas de première chambre, ne peut être résolu que par la protection des tubes. L'utilisation des briques réfractaires présente donc tous les avantages dans cette zone particulière et ne nécessite pas de remplacement. Par contre, les autres parties de la chambre de combustion étant uniquement sollicitées par les gaz et les dépôts, la suppression des réfractaires est envisageable. Nous avons déjà indiqué que la température métal des tubes vaporisateurs est relativement basse, de l'ordre de 230-330°C. A cette température, les transformations structurales et les altérations des propriétés mécaniques ne sont pas importantes. En conséquence, le choix d'un nouveau matériau est guidé par les critères suivants : résistance à la corrosion, soudabilité et prix. Dans ce contexte, nous pouvons citer par exemple l'utilisation de tubes composites de fourniture SANDVIK en AISI 304L et en Sanicro 65 testés en Europe [28], ou l'alliage 625 dont l'utilisation comme revêtement des écrans par soudage tend à se généraliser avec succès dans les installations américaines [14, 15, 21, 37].

Dans le cas des tubes de surchauffeurs, l'alliage de remplacement doit présenter une bonne résistance à la corrosion, une stabilité microstructurale et de bonnes propriétés mécaniques à haute température, en raison de la température importante des composants, pouvant atteindre 500°C dans certaines installations. De plus, d'excellentes propriétés de soudage et de déformation plastique sont nécessaires pour la fabrication des panneaux. Lorsque les environnements corrosifs sont sévères et la température du métal élevée, les alliages austénitiques contenant du Ni, Cr, Mo et Fe tendent à être utilisés en remplacement d'aciers faiblement alliés (acier CrMo) [15]. Par exemple, les alliages Sanicro 28 (sous la forme de tube composite) et AC66 sont actuellement testés en Europe [8, 16, 38], tandis que l'alliage 825 est utilisé aux USA [16, 39].

b) Mise en évidence de l'effet des éléments d'alliage

Dans le but de dégager les effets des différents éléments d'alliage sur la tenue à la corrosion des matériaux en incinérateurs de déchets ménagers, nous discutons des différents résultats trouvés dans la littérature. Les essais rapportés dans cette synthèse sont ceux réalisés en incinérateurs, soit en lieu et place des tubes existants, soit en sonde de corrosion refroidie par eau ou par air.

Nous précisons dès à présent que les travaux actuellement menés ont pour objet le développement de matériaux métalliques pour les incinérateurs de générations futures. La tendance actuelle étant la recherche permanente de l'amélioration des rendements des installations, il est nécessaire d'augmenter les températures de la vapeur produite en sortie de chaudière. Les recherches sont ainsi essentiellement orientées vers le développement de matériaux métalliques pour surchauffeurs, capables de fonctionner à des températures supérieures à 500°C. C'est pourquoi les températures métal rappelées dans cette partie sont parfois nettement plus élevées que celles rencontrées pour les tubes écran de chambre de combustion.

Cette revue concerne essentiellement des essais sur matériaux industriels. A partir de la comparaison de leur cinétique de corrosion, il est possible de dégager les influences des éléments d'alliage suivants.

Effet du Ni : le rôle bénéfique parfaitement établi du Ni sur la résistance à la corrosion dans les environnements chlorurant-réducteurs s'applique également aux milieux chlorurant-oxydants [14, 33].

Effet du Cr : les alliages utilisés à haute température présentent des teneurs élevées en Cr, dont l'intérêt est de permettre la formation d'une couche passivante dense, essentiellement constituée de Cr_2O_3 . Cette couche sépare le matériau de son environnement et limite ainsi sa corrosion [6, 14, 33, 40]. L'effet bénéfique du Cr dans les atmosphères d'incinérateurs de déchets a été quantifié dans des études japonaises récentes [6]. En particulier, lors d'essais menés en sonde de corrosion refroidie par air et positionnée en surchauffeur (températures métal de 450°C), Kawahara et al. ont mis en évidence un effet favorable du Cr pour des teneurs pondérales supérieures à 18 % dans des alliages base Fe ou base Ni [6]. Une teneur de 30 % semble représenter un optimum conférant à l'alliage une bonne résistance à la corrosion tout en lui conservant une bonne ductilité et une bonne soudabilité [14]. Des essais menés en Europe et aux USA sur des tubes de chaudière par Sandvik ont confirmé l'effet bénéfique du Cr [40].

Effet du Mo : l'amélioration du comportement en corrosion apportée par l'ajout du molybdène a été validée par de nombreux essais sur site et en laboratoire [6, 8, 40, 41]. Lors d'essais en chaudière, Häggblom et al. ont notamment montré un effet positif du Mo sur la résistance à la corrosion des surchauffeurs à une température de 480°C . Ils ont attribué cet effet à la propriété du Mo d'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûre [41]. Par ailleurs, à partir d'essais en sonde de corrosion réalisés à 450°C et 550°C dans trois incinérateurs (A, B et C), Kawahara et al. ont également mis en évidence l'effet du Mo, comme le montre la figure 2-12 [6].

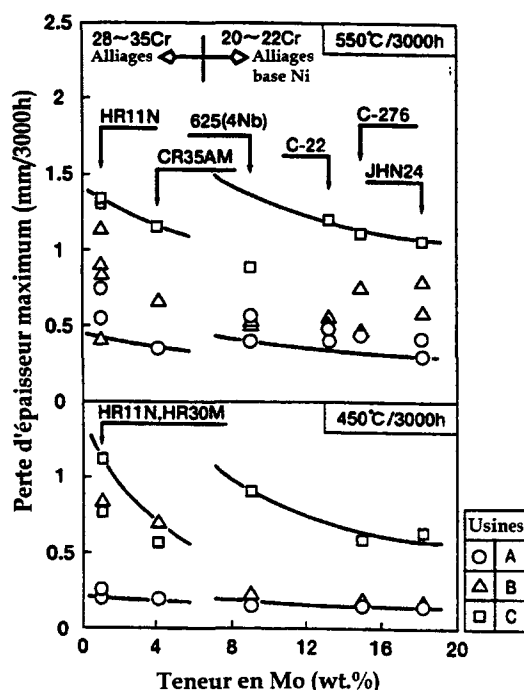


Figure 2-12 : mise en évidence de l'effet du Mo [6].

Un autre exemple provient de la performance de l'alliage 625, utilisé comme revêtement réalisé par soudage sur les tubes vaporisateurs. L'alliage 625 (9% Mo) a en effet montré une résistance supérieure à celle de l'alliage 55Ni-44Cr-1Mo lors d'essais sur site [42]. Cependant des teneurs très élevées en Mo (supérieure à 15%) peuvent devenir néfastes dans les environnements chlorurant-oxydants, tout particulièrement à haute température [43]. Ce phénomène s'explique par la formation de chlorures ou oxy-chlorures de Mo qui sont des produits à bas point de fusion.

Un effet encore inexpliqué du Mo a été découvert lors du développement de l'alliage HR11N [44]. Il a en effet été observé qu'à haute température les alliages contenant des teneurs en Mo supérieures à 3 % présentaient une nouvelle forme de corrosion sous contrainte, alors que les alliages avec peu ou pas de Mo présentaient une attaque intergranulaire. Ces résultats ont poussé Sumitomo à optimiser les teneurs en Mo à une valeur de l'ordre de 1 % pour les alliages HR11N et HR30M. L'ajout d'N dans ces alliages a de plus permis de résoudre les problèmes de corrosion intergranulaire.

Effet du Si : l'effet du silicium est variable. Ainsi, de nombreuses études montrent que l'addition de Si à des alliages à forte teneur en Cr et Ni semble être bénéfique : il améliore l'efficacité de la protection du matériau par la formation de SiO_2 et diminue la formation de chlorures métalliques volatils [38]. C'est sur la base de ces résultats que le Nicrofer 45TM [45] et l'alliage XDW 10A [46] ont été développés. De même, il est rapporté que l'alliage HR160 (base Ni avec Co et Si) présente d'excellents résultats à très haute températures [31]. Toutefois, Brill et al. ont rapporté un effet néfaste du Si dans les environnements chlorurant-réducteurs [38].

Effet du Nb : le très bon comportement de l'alliage 625 est parfois attribué à la présence de Nb [6, 40]. Ainsi, lors de l'expertise d'un tube en alliage 625 ayant séjourné en chaudière, Wilson et al. ont observé la présence d'une couche contenant du Nb à la surface du métal [40]. Afin de compléter leurs connaissances sur l'effet du Nb, Nylöf et al. ont testés des alliages industriels (l'acier faiblement allié ASME SA213 T12, l'alliage 28, l'alliage 625) et des alliages de laboratoire (dont les compositions chimiques étaient des évolutions de celle de l'alliage 625) en sonde de corrosion dans des surchauffeurs à des températures de 450 et 490°C [8]. A l'issue de ces essais, aucun effet significatif du Nb n'a été mis en évidence.

Effet du Co : Sorell indique que le Co est supposé améliorer la résistance à la chloruration, mais de façon bien plus faible que le Ni. De plus, le Co doit devenir néfaste à des températures supérieures à 740°C qui correspond à la température de fusion du CoCl_2 [14].

Effet Cr + Mo : A partir d'essais effectués en sonde de corrosion placée en surchauffeurs à des températures de 450 et 490°C, Nylöf et al. ont montré que la perte de métal, aux températures d'essai, semblent être inversement proportionnelle à la quantité (%Cr + 3x%Mo) (figure 2-12) [8]. Ces observations ont conduit Sandvik à développer l'alliage Sanicro 65 [47]. Cet alliage base Ni contenant 21% Cr et 8.5% Mo, dérivé de l'alliage 625, possède une très bonne résistance à la corrosion, proche de celle du 625, ainsi que des propriétés de mise en forme améliorées en raison de l'absence de Nb.

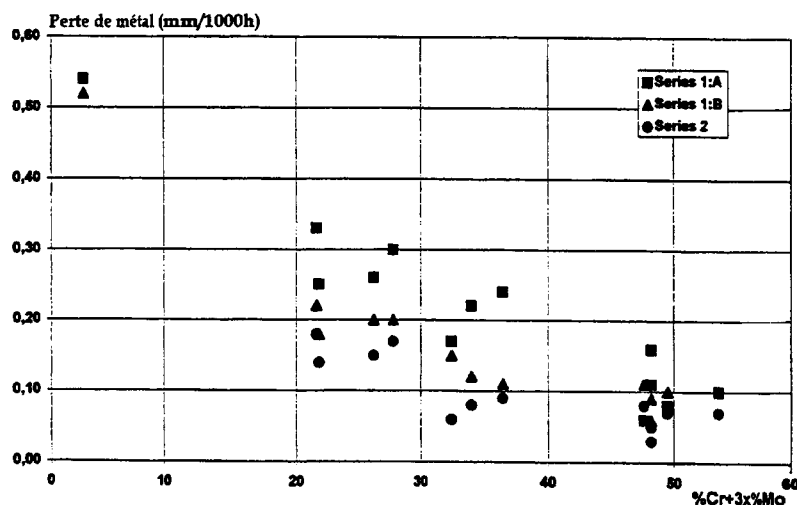


Figure 2-13 : perte de métal moyenne en fonction de la teneur %Cr+3x%Mo à 450 et 490°C [8].

Effet Cr + Ni + Mo : certains auteurs ont tenté de mettre en évidence l'effet du %Cr+%Ni+%Mo sur la tenue à la corrosion des matériaux métalliques en incinérateurs. Une première série de données provient des essais effectués par Kawahara et al. dans trois incinérateurs japonais à des températures de 450 et 550°C (figure 2-14) [6]. Il est apparu que l'effet des teneurs Cr+Ni+Mo n'est significatif qu'à 550°C.

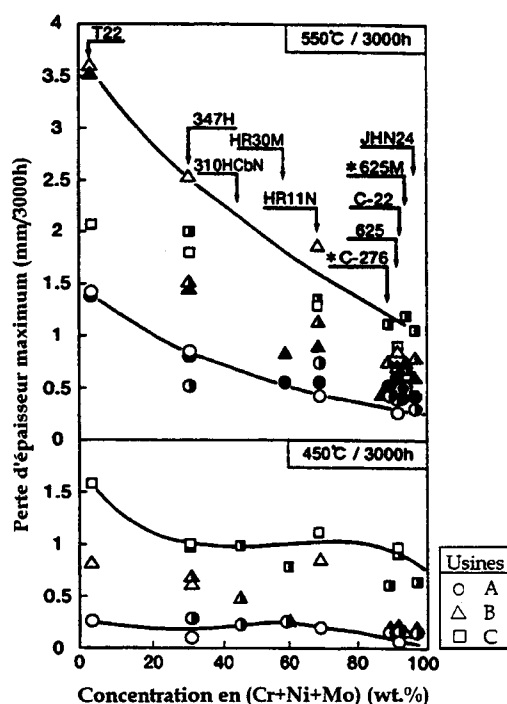


Figure 2-14 : influence de la teneur en (Cr+Ni+Mo) sur la perte d'épaisseur [6].

Blough et al. ont également testé une gamme importante de matériaux comprenant des aciers faiblement alliés (T22, T91), des aciers inoxydables austénitiques (304, 347, 310, RA85H), des alliages de la famille des 800 (800H, Sanicro 28, 825), des alliages base Ni (600, 625, 214) et des alliages au Co (556, RA333, HR160) [12]. Les essais ont été effectués en sonde de corrosion refroidie par air et positionnée soit en chambre de combustion, soit à l'attaque des surchauffeurs. De façon analogue aux auteurs précédemment cités, ils ont tenté de mettre en évidence l'effet des éléments Cr, Ni et Mo. Les mesures avec

la sonde positionnée en chambre de combustion ne mettent pas en évidence d'effet significatif de la composition en Cr+Ni+Mo sur les cinétiques de corrosion. (figure 2-15). Dans le cas de la sonde positionnée en surchauffeurs, les mesures semblent indiquer un effet bénéfique de Cr+Ni+Mo aux températures supérieures à 450°C (figure 2-16).

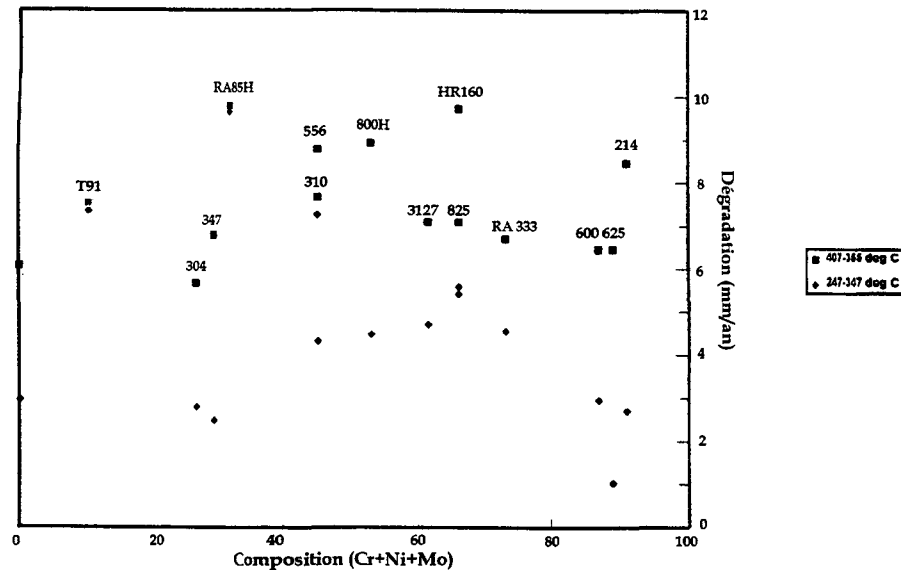


Figure 2-15 : dégradation des matériaux en fonction de la composition - chambre de combustion [12].

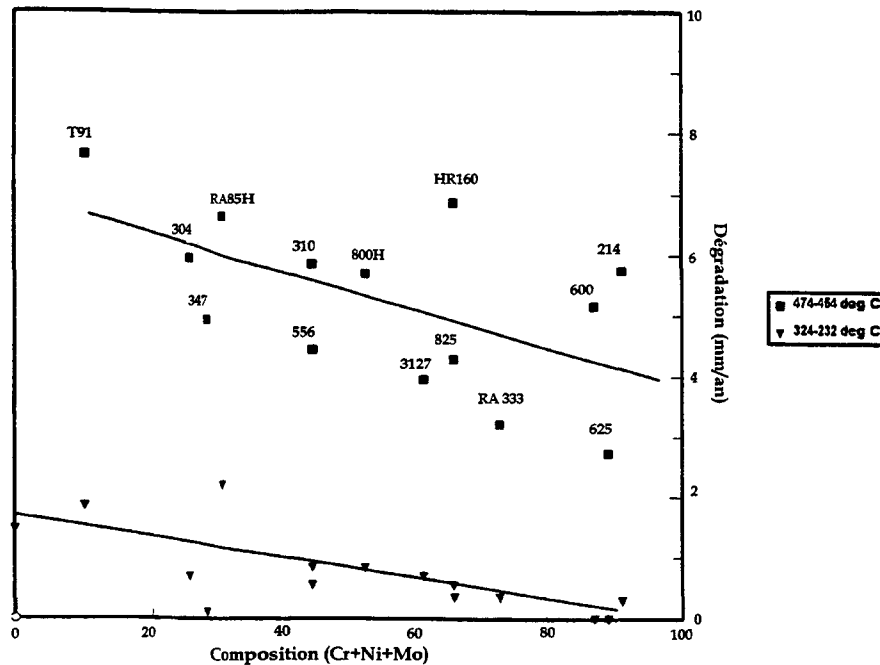


Figure 2-16 : dégradation des matériaux en fonction de la composition - niveau surchauffeurs [12].

Comparaison par famille d'alliage : lors d'essais à 450°C, Kawahara et al. ont trouvé des cinétiques proches pour les aciers inoxydables austénitiques et les alliages base Ni (figure 2-14) [6]. Par contre au cours d'essais effectués en chambre de combustion, Blough et al. ont observé que les alliages base Ni avaient un meilleur comportement que les aciers ferritiques ou austénitiques. Ils n'ont cependant pas observé de distinction évidente entre les performances de ces deux types d'aciers (figure 2-17) [12].

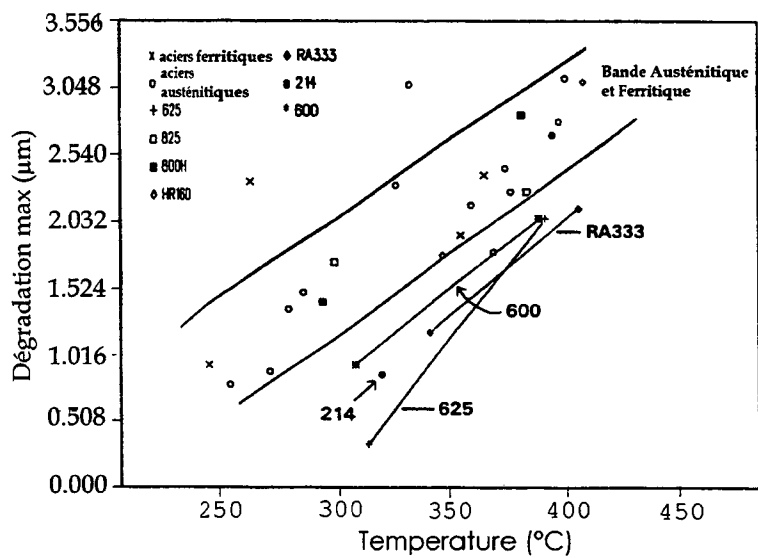


Figure 2-17 : variation de perte d'épaisseur en fonction de la température - 2636 heures d'essai, sonde niveau chambre de combustion [12].

Les résultats d'essais effectués par les mêmes auteurs dans des surchauffeurs sont présentés sur la figure 2-18. Dans ce cas, les aciers austénitiques ont un meilleur comportement que les ferritiques. Cependant, le matériau le plus résistant est une nouvelle fois l'alliage 625. Pour les températures inférieures à 316°C, les alliages 600, 214, 825, RA333 et 347 montrent également une faible dégradation. Quelle que soit la nuance considérée, la dégradation augmente rapidement lorsque la température métal dépasse 370°C.

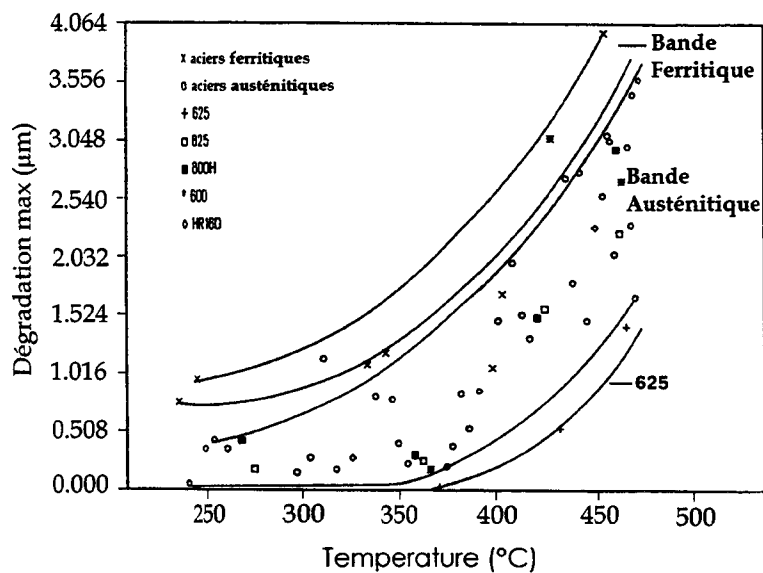


Figure 2-18 : variation de perte d'épaisseur en fonction de la température - 4492 heures d'essai, sonde niveau surchauffeurs [12].

2.4.4. Conclusion sur les alliages en cours de développement

Les résultats développés dans la littérature et rapportés dans cette partie montrent que les matériaux hautement alliés présentent la meilleure résistance aux atmosphères d'incinérateurs d'ordures ménagères. On note en particulier l'excellente tenue de l'alliage 625, notamment en chambre de combustion où il est utilisé avec succès aux USA sous la forme de revêtement déposé par soudage sur les écrans vaporisateurs en acier au

carbone. Le coût très élevé de ce matériau est cependant un obstacle à une utilisation généralisée dans les chaudières.

La diversité des matériaux testés à ce jour a permis de révéler l'effet bénéfique de certains éléments d'alliage tels que Cr, Ni, Mo, Nb, Si ... sans toutefois développer de modèle explicitant les phénomènes mis en jeu.

2.4.5. Mécanismes de corrosion

A partir d'observations effectuées sur des tubes dégradés en chaudière ou lors d'essais de laboratoire, différents mécanismes de corrosion ont été développés. Ces mécanismes reposent sur une attaque par les gaz, les dépôts ou les phases fondues. Ils font l'objet de ce paragraphe.

a) Corrosion par les gaz

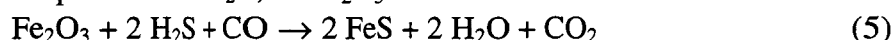
La corrosion par les gaz peut se produire en milieu réducteur ou en milieu oxydant. Ces deux cas sont à distinguer. En milieu réducteur, les gaz corrosifs identifiés sont le CO, le H₂S et le Cl₂; en milieu oxydant, il s'agit du SO₂ et du Cl₂.

Corrosion en milieu réducteur : nous rappelons que cette corrosion intervient dans les chambres de combustion. Celles-ci peuvent en effet présenter une atmosphère réductrice dans leur partie basse, sous les injections d'air secondaire [15, 48, 49].

French s'est attaché à étudier l'effet de conditions réductrices sur la dégradation des tubes écrans de chambre de combustion [48]. Il a montré que l'attaque par le CO se traduit par une réduction de certains oxydes formés sur les tubes métalliques. Dans le cas du fer, les réactions sont les suivantes :

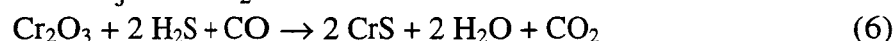


En présence de H₂S, le Fe₂O₃ est réduit suivant la réaction :



Ces réactions (2) à (5) possèdent des enthalpies libres très négatives aux températures des chambres de combustion. Dans les atmosphères réductrices, les aciers faiblement alliés forment donc difficilement une couche d'oxydes stable. Le chlore présent peut alors attaquer le matériau et forme du chlorure de fer en guise de produit de corrosion.

Dans le cas des matériaux contenant du Cr comme élément d'alliage, la réaction qui peut être mise en jeu avec H₂S et CO est la suivante :



La valeur positive à 600°K de l'enthalpie libre ($\Delta G_{600^\circ\text{K}} = 2\,200 \text{ cal}$) de cette réaction permet d'affirmer que les oxydes de chrome sont stables dans un tel environnement. Ceci a conduit French à indiquer que l'utilisation de matériaux possédant des teneurs en Cr suffisantes pour former un oxyde de chrome permettait de prévenir les dégradations éventuelles en présence de conditions réductrices.

Corrosion en milieu oxydant : dans ce cas, les gaz corrosifs principaux identifiés sont le SO₂ et le Cl₂. La prise en compte du SO₂ dans les mécanismes de corrosion

en phase gaz font appel à des interactions avec la cendre. Aussi l'influence de ce gaz sera développée ultérieurement (cf § corrosion sous les dépôts solides : 2.4.5.b).

Le mécanisme de corrosion liée au Cl_2 en milieu oxydant a été qualifié d'“oxydation active” par Grabke et al. [50, 51]. 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 suppose la présence d'un gradient d'activité du chlore et de l'oxygène à l'intérieur de la couche d'oxydes, avec des activités faibles à l'interface métal/oxyde. Le Cl_2 atteint alors la surface des tubes soit par diffusion à travers l'oxyde, soit par l'intermédiaire de pores présents dans cette couche. Une fois au contact du métal, il réagit avec ce dernier pour former des chlorures. Les diagrammes de stabilité thermochimique (figure 2-19), montrent qu'aux faibles activités d'oxygène, les chlorures sont plus stables que les oxydes.

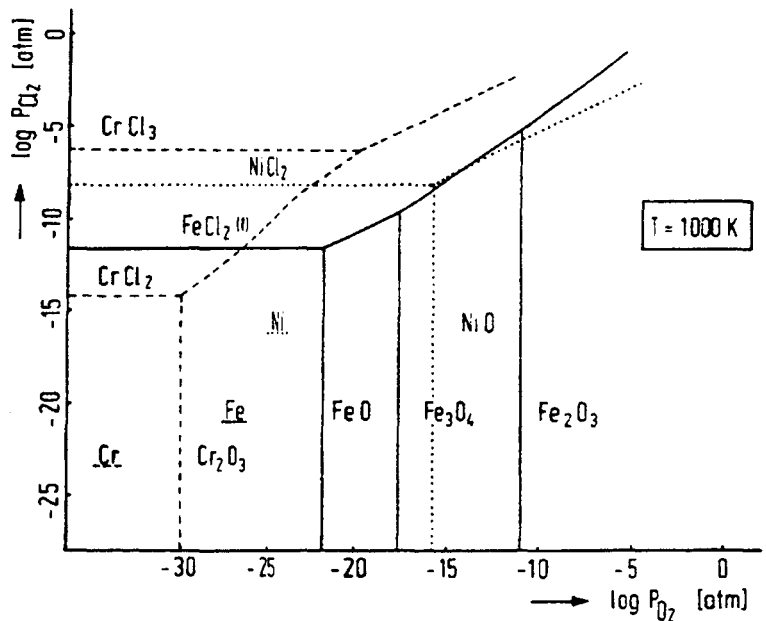


Figure 2-19 : diagramme de stabilité thermochimique (t.s.) du système M-O-Cl, M = Fe, Cr, Ni à 727°C [50].

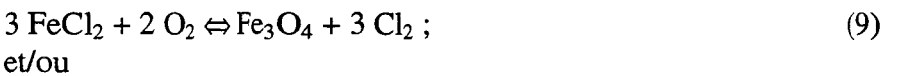
Dans le cas des aciers faiblement alliés [50], la réaction de chloruration est la suivante :



Les chlorures métalliques ainsi formés à la surface du métal ont une pression de vapeur considérable (pour le $\text{FeCl}_2(\text{s})$ à 500°C, elle est égale à 4.10^{-5} bar). Aussi, une évaporation continue apparaît :



Les chlorures volatils ainsi formés diffusent vers les gaz de combustion, à travers les fissures et les pores de la couche d'oxydes, entraînant avec eux des atomes de fer. Sur leur trajet, des régions à pression d'oxygène plus élevée sont atteintes. Les chlorures sont alors oxydés en Fe_3O_4 et/ou Fe_2O_3 :

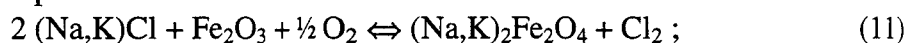


Ces dernières réactions produisent à nouveau du Cl_2 disponible pour entretenir le cycle des réactions (7), (8) et (10) qui correspond au mécanisme d'oxydation active. Ce mécanisme d'oxydation active conduit progressivement à une perte d'épaisseur du composant.

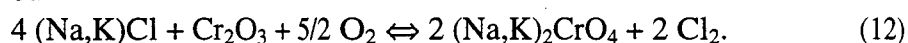
b) Corrosion sous les dépôts solides

Le mécanisme d'oxydation active est initié par la présence de Cl_2 au contact du matériau. Nous avons déjà signalé que le Cl_2 peut provenir de l'équilibre de Deacon (6). Toutefois, l'origine de cet élément corrosif peut être aussi liée à la présence des dépôts sur les échangeurs de chaleur. Il est à noter que l'évolution constante de ces dépôts rend complexe l'étude des réactions mises en jeu.

Il est avancé que du Cl_2 peut provenir de la réaction entre des chlorures condensés présents dans les dépôts (tels que NaCl ou KCl) et les oxydes présents à la surface du métal [51], par exemple :



ou



Le Cl_2 ainsi formé diffuse vers le métal et initie le mécanisme d'oxydation active précité. Le mécanisme d'oxydation active qui s'en suit est représenté schématiquement sur la figure 2-20.

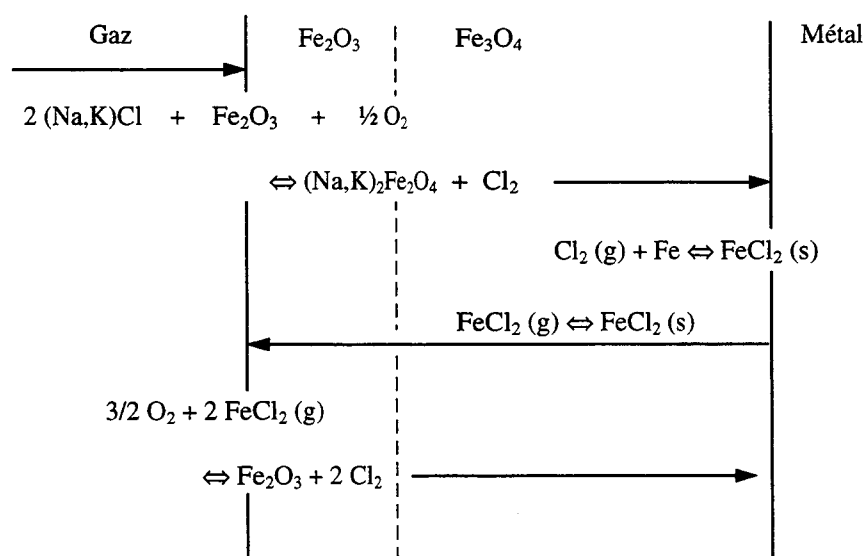
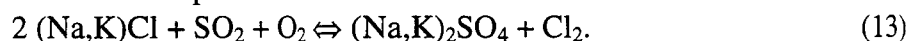


Figure 2-20 : séquence des réactions du mécanisme cyclique d'oxydation active.

Il est également proposé que l'interaction du SO_2 avec les dépôts peut conduire à la production de chlore. Ce cas, développé entre autres auteurs par Husemann [49] et Grabke et al. [51], est caractérisé par la transformation suivante :



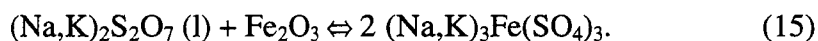
Cependant, comme le précise Grabke [51], l'initiation de la corrosion par action du SO_2 a probablement un effet mineur, car le chlore formé par la réaction (13) est

principalement libéré à la surface des dépôts. La majeure partie de ce chlore est alors perdue dans l'atmosphère et seule une partie résiduelle parvient à diffuser vers le métal.

Il est à noter que les interactions du SO_2 avec les dépôts conduisent également à la formation de pyrosulfates suivant la réaction :



Ceux-ci sont liquides à des températures inférieures à 500°C . Si le liquide de pyrosulfates de Na et/ou K atteint la couche d'oxydes, il se transforme en sulfate complexe :



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

c) Corrosion par les phases fondues

L'existence de phases fondues à la surface des échangeurs conduit à une accélération des cinétiques de dégradation des matériaux. Le mécanisme de corrosion mis en jeu, nommé "**fluxage**" [52, 53, 54], se caractérise par une dissolution de la couche passivante d'oxydes, située 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.

Le tableau 2-VIII dresse une liste non exhaustive des eutectiques à bas point de fusion pouvant se former à la surface des tubes.

Tableau 2-VIII : températures de fusion d'eutectiques présents dans les dépôts.

Mélanges eutectiques (% mole)	Température de fusion ($^\circ\text{C}$)
27 NaCl - 73 FeCl_3	156
37 PbCl_2 - 63 FeCl_3	175
66 ZnCl_2 - 34 FeCl_3	200
15 ZnCl_2 - 85 SnCl_2	204
68 ZnCl_2 - 32 KCl	230
56 ZnCl_2 - 30 NaCl - 14 PbCl_2	238
51 ZnCl_2 - 43 KCl - 6 PbCl_2	238
48 ZnCl_2 - 52 KCl	250
73 ZnCl_2 - 27 PbCl_2	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
31 NaCl - 69 PbCl_2	410
21 KCl - 79 PbCl_2	411
15 FeCl_2 - 85 PbCl_2	421
ZnCl_2 - ZnSO_4	300
KCl - ZnCl_2 - K_2SO_4 - ZnSO_4	226
KCl - ZnCl_2 - Na_2SO_4 - ZnSO_4	252
KCl - PbCl_2 - K_2SO_4 - PbSO_4	403
K_2SO_4 - Na_2SO_4 - ZnSO_4	420
NaCl - CaCl_2 - Na_2SO_4 - CaSO_4	435
Na_2SO_4 - ZnSO_4	472

Les eutectiques de chlorures métalliques sont identifiés comme source principale de la corrosion par phases fondues. Leur température de fusion extrêmement basse est très inférieure à la température de service des tubes écrans (de l'ordre de 260°C). La présence de phases fondues sur les composants en service est donc hautement probable.

Les réactions de dissolution ou **fluxage** sont déterminées par l'activité de l'ion O^{2-} . En effet, la solubilité de l'oxyde est une fonction décroissante de la concentration en cet ion, elle même fonction de la concentration en oxygène. L'interface oxyde / phase fondue est pauvre en oxygène, tandis que l'interface phase fondue / gaz est riche en oxygène. Il existe donc un gradient de concentration de O^{2-} dans le milieu. Ce gradient est ainsi à l'origine du mécanisme de dissolution / reprécipitation qui conduit à de fortes corrosions. Ce mécanisme est schématisé par la figure 2-21.

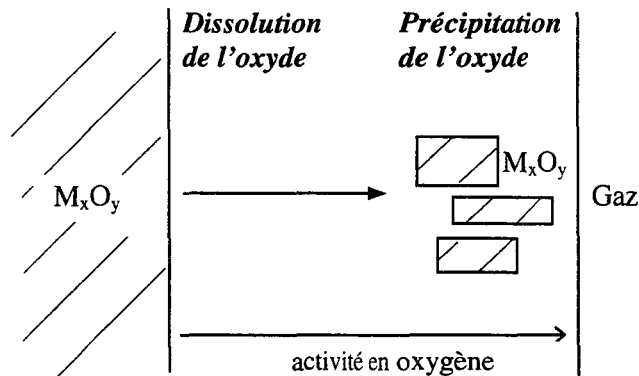


Figure 2-21 : mécanisme de fluxage d'un oxyde.

2.4.6. Cinétiques de corrosion

Il a été vu que le principal mécanisme de corrosion développé à ce jour pour les zones des chambres de combustion où l'atmosphère est oxydante repose sur une dissolution des matériaux par formation de chlorures volatils (oxydation active), cette dissolution étant aggravée par le fluxage de la couche d'oxydes en présence de phases fondues. Les produits de corrosion formés à la surface des matériaux sont alors constitués de couches multiples contenant plusieurs oxydes de structure non compacte, qui se développent soit en milieu fondu, soit par diffusion gazeuse.

La cinétique de croissance de la couche de chlorures doit prendre en compte à la fois la formation du chlorure qui suit une loi parabolique (phénomène contrôlé par la diffusion) et la volatilisation simultanée à la surface de la couche. Elle est alors donnée par l'équation de Tedmon [55]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} - k_v \quad (16)$$

avec x : épaisseur de la couche de chlorures ;

k_p : constante parabolique.

k_v : constante linéaire d'évaporation (dépend uniquement de la pression de vapeur du chlorure volatil).

Pour des temps longs, les deux termes de droite convergent et ainsi une épaisseur d'équilibre dynamique (x_{ss}) de la couche est atteinte :

$$x_{ss} = \frac{k_p}{k_v} \quad (17)$$

A partir de cette loi, 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 y peut alors être calculée à partir de :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V_{Me}}{V_{MeClx}} \left(\frac{dx}{dt} \right) + \left(\frac{V_{Me} k_v}{V_{MeClx}} \right) = \frac{V_{Me}}{V_{MeClx}} \left(\frac{k_p}{x} \right) \quad (21)$$

avec V_{Me} et V_{MeClx} : volumes molaires du métal et du chlorure métallique [50].

Pour les temps longs, la quantité de métal consommé est une fonction linéaire du temps.

Grabke montre alors que la perte de masse suit une loi parabolique pour les temps courts et devient rapidement inversement proportionnelle au temps (figure 2-22).

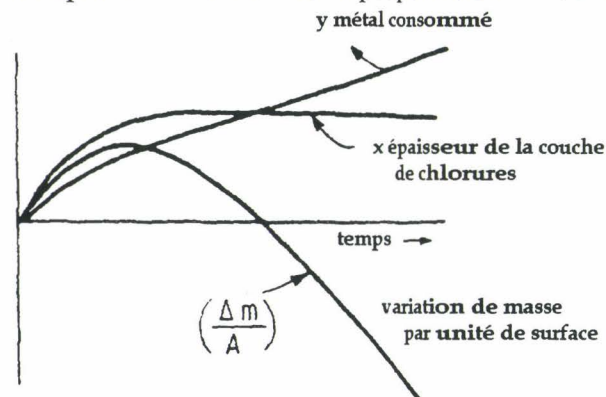


Figure 2-22 : croissance parabolique et évaporation linéaire d'une couche de chlorures [50].

2.5. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté le principe de fonctionnement ainsi que les dégradations et les évolutions des incinérateurs de déchets. Il a notamment été montré que les principales dégradations dans ces installations résultaient de phénomènes de corrosion liés à la présence d'atmosphères réductrice (bas des chambres de combustion) ou oxydante (le reste de l'installation). Les principaux mécanismes proposés pour expliquer ces phénomènes ont été exposés. Pour la plupart, ils font intervenir le chlore.

Nous avons également indiqué que pour réduire les dégradations, les exploitants protègent les matériaux métalliques (tubes évaporateurs ...) par des réfractaires. Cette solution a cependant le désavantage de réduire fortement les échanges de chaleur, donc le rendement des installations.

C'est la raison pour laquelle un effort international important est mené pour identifier des matériaux bon marché présentant un très bon comportement à la corrosion dans les atmosphères considérées. De tels matériaux pourraient en effet être utilisés dans les incinérateurs sans protection.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail présenté dans ce document. Son objectif est en effet d'identifier un matériau pour fabriquer des tubes écran de chambre de combustion pouvant être utilisés sans protection dans les zones où l'atmosphère est à caractère oxydant. Les zones où l'atmosphère est à caractère réducteur (bas de la chambre de combustion) ne sont pas prises en compte, car dans ces zones, les tubes doivent nécessairement être protégés par des réfractaires pour résister aux chocs des ordures.

DOCUMENTS CITES EN REFERENCE

- [1] site internet ADEME, <http://www.ifen.fr/CHIFCLE/menager.htm>.
- [2] **H.H. Krause**, *Effects of Flue-Gas Temperature and Composition on Corrosion from Refuse Firing*, in : *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, Ed. : G.Y. Lai and G.Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 3.1-3.6, 1992.
- [3] **L. Barniske**, *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. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 3-24, 1991.
- [4] **R. Allouche, F. Soutrel, P. Steinmetz, G. Pierotti, J.C. Gourlaouen, L. Sebillaud et D. Kuster**, *Corrosion des matériaux haute température dans les incinérateurs de déchets ménagers*, Rapport final rendu d'une recherche du ministère de la Recherche et de l'Espace, 1995.
- [5] **H.H. Krause, P.L. Daniel and J.D. Blue**, *Corrosion of Boiler Tube Alloys in Refuse Firing : Shredded vs Bulk Refuse*, *Materials Selection & Design*, pp 57-62, August 1994.
- [6] **Y. Kawahara, M. Nakamura, H. Tsuboi and K. Yukawa**, *Evaluation of new Corrosion Resistant Superheater Tubings in high Efficiency Waste-to-Energy Plants*, CORROSION/97, Paper No.165, Houston, TX : NACE International, 1997.
- [7] **R. Plür**, *Experiences and Improvements to Minimize Fireside Corrosion and Flue Gas 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. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 47-70, 1991.
- [8] **L. Nylöf and E. Häggblom**, *Corrosion of Experimental Superheater Alloys in Waste Fuel Combustion*, CORROSION/97, Paper No.154, Houston, TX : NACE International, 1997.
- [9] **P.L.F. Rademakers, R.W.A. Wetzel and E. Kokmeijer**, *Increase of Waste Incinerator Potential by Advanced Superheaters*, *Materials for Advanced Power Engineering*, Pub. : Forschungszentrum Jülich GmbH, volume 5, part II, pp. 751-760, 1998.
- [10] **J. Mayrhober and H. Cerjak**, VGB-Conference : Research in the power plant technology 1993, Fev 1993.
- [11] **W.T. Reid**, *External Corrosion and Deposits - Boilers and Gas Turbines*, pp. 144-159, 1971.
- [12] **J.L. Blough, G.J. Stanko and M.T. Krawchuk**, *In situ materials testing in a waste-to-energy power plant*, *Materials at High Temperatures*, Volume 14 Numbers 2/3, pp. 181-190, 1997.

- [13] **F. Soutrel**, *Comportement de métaux purs (Fe, Ni, Cr et Al) et de leurs alliages dans des conditions simulant celles rencontrées en incinérateur d'O.M.*, thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I, 1998.
- [14] **G. Sorell**, *The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants*, Materials at High Temperatures, Volume 14 Numbers 2/3, pp. 137-150, 1997.
- [15] **Y. Kawahara**, *Developpement and application of high-temperature corrosion-resistant materials and coatings for advanced waste-to-energy plants*, Materials at High Temperatures, Volume 14 Numbers 2/3, pp. 191-198, 1997.
- [16] **I.G. Wright, H.H.Krause and R.B.Dooley**, *A Review of Materials Problems and Solutions in U.S. Waste-Fired Steam Boilers*, CORROSION/95, Paper No.562, Houston, TX : NACE International, 1995.
- [17] **H.H. Krause**, *Fireside Corrosion Problems in Refuse-Fired Boilers*, CORROSION/93, Paper No.200, Houston, TX : NACE International, 1993.
- [18] **H.H. Krause**, *Corrosion by Chlorine in Waste-Fueled Boilers*, in : Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 145-160, 1991.
- [19] **M. Baltensperger**, *85 Years of Firing Refuse in Zurich*, in Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 71-82, 1991.
- [20] **G.J. Stanko, J.L.Blough, E.D.Montrone and P.Adkin**, *MSW Corrosion : Materials and design Solution*, in : Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 261-278, 1991.
- [21] **D.K. Johnson**, *The Use of Silicon Carbide Refractory in Incinerator Boilers*, in : Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 251-260, 1991.
- [22] **L. Strach**, *Operating Experience of Refractory Linings in Mass-Burn Fired Water Wall Boilers*, in : Materials Performance in Waste Incineration Systems, Ed. : G.Y. Lai and G. Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 8.1-8.10, 1992.
- [23] **H.H. Krause and I.G. Wright**, *Boiler Tube Failures in Municipal Waste-to-Energy Plants : Case Histories*, CORROSION/95, Paper No.561, Houston, TX : NACE International, 1995.
- [24] **R.E. Sommerlad and C.H. Marks**, *A New Concept : Separately Fired Superheaters for Waste-to-Energy Plants - Tube Surface Integrity Aspects*, in : Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 119-144, 1991.

- [25] **A.L. Plumley, G Kerber and W. Herrmann**, *Gas-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. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 25-46, 1991.
- [26] **J.A. Harris, W.G. Lipscomb and G.D. Smith**, *Field Experience of High Nickel Containing Alloys in Waste Incinerators*, in : *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, Ed. : G.Y. Lai and G. Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 26.1-26.9, 1992.
- [27] **D.C. Agarwal, J.Klöwer and G.K.Grossmann**, *Alloy 45TM in Waste Incineration Applications*, CORROSION/97, Paper No.155, Houston, TX, NACE International, 1997.
- [28] **T. Oldestam, G. Berglund and L. Nylöf**, *Experience with composite Tubes in Waste Incinerators*, in : *Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement*, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 279-298, 1991.
- [29] **K. Nakazato**, *Summary of Experience with Fireside Problems While Firing Refuse in Japan*, in : *Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement*, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 219-226, 1991.
- [30] **G.A. Whitlow, P.J. Gallagher and S.Y. Lee**, *Combustor and Superheater Materials Performance in a Municipal Solid Waste Incinerator*, in : *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, Ed. : G.Y. Lai and G. Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 6.1-6.15, 1992.
- [31] **G.Y. Lai**, *A New Alloy for Solving Fireside Corrosion Problems in Waste Incinerators*, in : *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, Ed. : G.Y. Lai and G. Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 24.1-24.9, 1992.
- [32] **U. Forsberg, M. Lundberg, L. Nylöf and A. Wilson**, *Composite tubes reduce metal losses in municipal waste incineration boilers*, CORROSION/98, Houston, TX, NACE International, 1998.
- [33] **G. Sorell**, *Alloy selection guidelines for incinerators*, *Stainless Steel World*, pp. 31-33, 1995.
- [34] **D.B. Meadowcroft**, *Materials in Waste Incineration Plants*, in : *Materials for Advanced Power Engineering*, Ed. : D. Coutsouradis, Pub. : Kluwer Academic Publishers, part II, pp. 1413-1430, 1994.
- [35] **J. Klöwer, M. Rockel, U. Brill and F.E. White**, *Alliages pour l'incinération des ordures ménagères - Comportement de deux nouveaux matériaux, Cronifer III-TM et Nicrofer 45-TM*, Krupp VDM Technical Report, 1993.
- [36] **A. Jegede, V. Vasantasree and M.G. Hocking**, *Corrosion behaviour of HR160 and HA188 in a simulated waste incineration environment at 750°C*, *Journal of Materials Science Letters*, 14, pp. 858-860, 1995.

[37] **P.N. Hulsizer**, *Problems and Solutions in Applying Weld Overlay to Waste Boiler Incinerators*, in : *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, Ed. : G.Y. Lai and G. Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 11.1-11.14, 1992.

[38] **U. Brill, J. Klöwer, E. Maasen, H. Richter, W. Schwenk and J. Venkateswarlu**, *Effects of chromium and silicon on the behaviour of heat-resistant alloys in simulated waste incineration environments*, in : *Materials for Advanced Power Engineering*, Ed. : D. Coutsouradis, Pub. : Kluwer Academic Publishers, part II, pp. 1585-1596, 1994.

[39] **G.D. Smith and W.G. Lipscomb**, *Field and Laboratory Performance of Alloys 825 and 625 in Waste Incineration Environments*, in : *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, Ed. : G.Y. Lai and G. Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 29.1-29.15, 1992.

[40] **A. Wilson, U. Forsberg and J. Noble**, *Experience of composite tubes in municipal waste incinerators*, CORROSION/97, Paper No.153, Houston, TX, NACE International, 1997.

[41] **E. Häggblom and L. Nylöf**, *Corrosion of Waste Incinerator Superheaters*, in : *Materials for Advanced Power Engineering*, Ed. : D. Coutsouradis, Pub. : Kluwer Academic Publishers, part II, pp. 1597-1606, 1994.

[42] **Y. Kawahara, H. Hagiwara, M. Nakamura, E. Shibuya and K. Yukawa**, CORROSION/95, Paper No.564, Houston, TX : NACE International, 1995.

[43] **J.M. Oh, M.J. McNallan, G.Y. Lai and M.F. Rothman**, *Metallurgical Transactions A*, **17A**, pp. 1087-1092, 1986.

[44] **N. Otsuka, A. Natori, T. Kudo and T. Imoto**, CORROSION/94, Paper No.401, Houston, TX : NACE International, 1994.

[45] **D.C. Agarwal, U. Brill and J. Klöwer**, *Alloy 45TM : a new alloy for Waste Incineration*, CORROSION/95, Paper No.566, Houston, TX : NACE International, 1995.

[46] Nippon Steel Corp. Technical Report.

[47] **U. Forsberg, A. Wilson, L. Nylöf and M. Yaman**, *Sandvik Sanicro 65 composite tube for municipal Waste Incinerators*, Sandvik Technical Report.

[48] **D.N. French**, *Water Wall Corrosion in RDF Fired Boilers*, in *Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement*, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 359-368, 1991.

[49] **R.U. Husemann**, *'Corrosion Phenomena and their Reduction at Evaporators and Superheater Components in Municipal Refuse Incineration Plants*, VGB Kraftwerkstchnik, **72**, Number 10, 1992.

[50] **H.J. Grabke**, *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. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing Corp., New York, pp. 161-176, 1991.

[51] **H.J. Grabke, E. Reese and M. Spiegel**, *The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits*, Corrosion Science, **37**, (3), pp. 1023-1043 (1995).

[52] **H.H. Krause**, *Chlorine corrosion in Waste Incineration*, in : Materials Performance in Waste Incineration Systems, Ed. : G.Y. Lai and G.Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 1.1-1.11, 1992.

[53] **M. Spiegel and E. Strauch**, *Corrosion mechanisms of steels and nickel-based alloys beneath heavy-metal-rich sulfate melts*, Eurocorr98.

[54] **E. Otero, A. Pardo, F.J. Perez, M.V. Utrilla and T. Levi**, *Corrosion behaviour of 12CrMoV Steel in Waste Incineration Environments : Hot Corrosion by Molten Chlorides*, Oxidation of Metals, Vol. 49, No. 5/6, 1998.

[55] **C.S.Tedmon**, J. Electrochem. Soc., **113**, pp. 766, 1966.

Chapitre 3

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

SOMMAIRE

3. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	55
3.1. MATERIAUX ETUDIES	55
3.1.1. Matériaux industriels testés en chaudière	55
3.1.2. Matériaux testés en laboratoire.....	56
3.2. SYNTHESE D'ALLIAGES.....	57
3.3. ESSAI DE LA CENDRE	60
3.4. TECHNIQUES D'ANALYSE	63
DOCUMENTS CITES EN REFERENCE.....	67

3. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous rappelons que ce travail de thèse avait pour objet d'identifier un alliage "bon marché" ayant un bon comportement dans les atmosphères des chambres de combustion d'incinérateurs d'ordures ménagères. L'objectif est d'utiliser cet alliage pour fabriquer des tubes écran pouvant être utilisés sans réfractaire de protection et avec des fréquences de remplacement faibles.

3.1. Matériaux étudiés

Cette étude a été menée essentiellement sur des alliages industriels (tubes vaporisateurs de chambre de combustion d'incinérateurs d'ordures ménagères). Toutefois, la recherche de l'amélioration à la tenue à la corrosion d'aciers inoxydables ferritiques a aussi nécessité l'élaboration d'alliages de laboratoire.

Afin de simplifier la compréhension de l'étude, nous décidons de séparer les essais menés in-situ et les essais de laboratoire. La composition chimique des alliages de laboratoire sera précisée dans la partie consacrée au développement d'un nouvel alliage.

3.1.1. Matériaux industriels testés en chaudière

Dans le cadre des essais effectués in-situ, les matériaux se présentent sous la forme de tubes qui peuvent être réalisés selon trois conceptions :

- tubes homogènes roulés-soudés. Ce sont principalement les nuances Haynes qui sont réalisées par ce procédé ;
- tubes homogènes extrudés ;
- tubes bimétalliques (tube interne en acier au carbone, tube externe en alliage noble). Cette solution permet de s'affranchir des problèmes de corrosion localisée côté interne et de tester le comportement en corrosion de matériaux nobles, non homologués sous la forme de tubes homogènes dans le cadre d'une application pour appareil à pression soumis à la flamme. Ces tubes sont proposés en différentes nuances par plusieurs industriels (Sandvik, Inco, Sumitomo, ...).

D'une manière générale, les matériaux étudiés ont été mis en essai dans l'état de réception, sans subir de traitement thermique spécifique. Nous précisons que ces essais ont été initiés par TIRU, bien avant le lancement de cette étude. Les matériaux testés ont été installés sans avoir subi de prélèvements permettant une analyse chimique de contrôle de leur conformité. C'est pourquoi nous ne possédons pas d'analyses chimiques précises pour chaque tube en essai, mais uniquement leurs compositions spécifiées par les fournisseurs. Celles-ci sont indiquées dans le tableau 3-I.

Les matériaux testés sont classés conventionnellement en 3 familles : la famille des aciers inoxydables austénitiques, la famille des alliages 800 et enfin celle des alliages base nickel.

La famille des aciers inoxydables austénitiques comprend deux aciers de type AISI 300 (304L et 321) et un acier inoxydable austénitique (Haynes 556) à 22 % de Cr, 20 % de Ni avec 18 % de Co et 2,5 % de W. L'AISI 304L est l'alliage de base des aciers inoxydables, l'acier 321 est un acier 304L modifié par ajout de titane qui permet de fixer le carbone sous la forme de TiC. L'acier Haynes 556 est plus spécifique ; il s'agit d'un matériau développé spécialement pour les fours de traitement thermique. Il contient notamment une

haute teneur en cobalt (sensée induire une meilleure tenue en corrosion à chaud que le fer et le nickel) et des ajouts de Zr et de La pour améliorer l'adhérence des couches d'oxydes, de W pour améliorer la tenue au fluage et de Ta pour stabiliser le carbone.

Tableau 3-I : analyses chimiques spécifiques des alliages testés en chambre de combustion.

matériau	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb	Co	Autres
304L	<0.03	0.2-1	0.5-2	9-12	17.5-19	-	>66	-	-	
321	<0.08	0.2-1	0.5-2	9-12	17-19	-	>65	-	-	Ti <0.7
Haynes 556	0.1	0.4	1	20	22	3	31	-	18	W 2.5 ; Ta 0.6 ; Zr 0.02 ; La 0.02
Incoloy800	<0.08	0.2-0.6	-	30-32	19-21.5		>45	-	-	Al 0.2-0.4 ; Ti 0.2-0.5
Sanicro 28	<0.015	0.5	-	30-32	26-28	3-4	>35.5	-	-	Cu 1-1.4
Sanicro 38	<0.025	0.2	-	38-46	19.5-23.5	2.5-3.5	>22.8	-	-	Ti 0.6-1.2 ; Cu 1.5-3
AC66	0.04-0.08	<0.3	<1	31-33	26-28	-	>36.4	0.6-1	-	Ce 0.05-0.1
HR120	<0.05	0.6	0.7	37	25	<2.5	33	0.7	<3	Al 0.1 ; W <2.5
Sanicro 63	<0.1	<0.5	<0.5	>58	20-23	8-10	<5	3-4	<1	Al <0.4 ; Ti <0.4
45TM	0.05-0.12	2.5-3	<1	>45	26-29	-	21-25	-	-	Ce + La 0.05-0.15
HR160	<0.05	2.75	<0.5	37	28	<1	<3.5	<1	30	Ti 0.5 ; W <1

La famille des alliages 800 comprend des alliages dont les teneurs pondérales en Ni sont comprises entre 30 et 38 % et dont les teneurs en chrome sont comprises entre 20 et 26 %. Par rapport à l'alliage 800, les autres matériaux de cette famille présentent des ajouts d'éléments tels que Cu, Mo, Al, Ce... Le Sanicro 38 correspond à un 825 (3% de Mo) modifié. Le Sanicro 28 est un alliage qui a été développé pour résister à la corrosion en milieu saturé en vapeur d'eau avec présence simultanée de chlore et de soufre (ajout de Cu et de Mo), mais cet alliage de part sa haute teneur en chrome (26%) est aussi réputé présenter une bonne tenue à la corrosion à chaud dans d'autres milieux très corrosifs (pâte à papier et gazéification de charbon). L'AC66 est un alliage résistant à la corrosion à chaud, il s'agit en fait d'un 800 à haute teneur en chrome avec ajout d'éléments actifs pour améliorer l'adhérence de la couche d'oxydes (Ce) et de Nb pour stabiliser les carbures sous forme de NbC. Le HR120 est un alliage de four (Cr 24%) avec des ajouts spécifiques de Si (corrosion à chaud) et de Nb (stabilisation des carbures).

La famille des alliages base nickel comprend des alliages dont la teneur en nickel est supérieure à 40 % et dont la teneur en chrome est comprise entre 21 et 28 %. L'HR160 est atypique avec sa teneur de 30% en Co. Le Sanicro 63 qui est l'alliage de référence, contient une haute teneur en Mo (9%) et en Nb (3,5). Le NiCroFer 45TM et l'HR160 sont des alliages résistants à la corrosion à chaud (teneur en chrome de 28 % et teneur en Si de 2,7 %). L'alliage 45TM a de plus du Ce (0,06 %) et une teneur en fer de 23 %. Ce dernier élément est remplacé par le Co dans le cas de l'HR160.

3.1.2. Matériaux testés en laboratoire

Dans un premier temps, nous avons testé en laboratoire des alliages identiques à ceux mis en essai en chaudière. La comparaison des classements au regard de leur tenue à la corrosion était destinée à permettre de valider la représentativité de l'essai de

laboratoire développé dans le cadre de cette étude. Cette première série de matériaux a ensuite été complétée par des alliages ayant pour objet d'augmenter notre compréhension des mécanismes de corrosion. Les matériaux retenus pour les essais de laboratoire peuvent être regroupés dans les familles suivantes :

- l'acier au carbone ASME SA 210 Gr A-1 (A42) choisi comme matériau de référence ;
- les aciers inoxydables ferritiques : F12T, F18T, F23T et F29T ;
- les aciers inoxydables austénitiques : AISI 304L et Haynes 556 ;
- les alliages de la famille des 800 : Incoloy 800, Sanicro28, Sanicro38, AC66, HR120 ;
- les alliages base fer aluminifères : FeAl₄₀ et FeCrAl (PM2000) ;
- les alliages base nickel : Sanicro 63, Sanicro 65, Nicrofer 45TM, Nicrofer 6025^{HT} et HR160.

Ces alliages, hormis le F12T, ont comme caractéristique commune une teneur élevée en chrome (17 à 29% en poids). La plupart d'entre eux ont déjà fait l'objet d'études pour d'autres industriels mais certains, comme les alliages FeAl₄₀ ou PM2000, sont rarement mentionnés dans la bibliographie. On notera également une nouvelle famille d'alliages pour cette application : les aciers inoxydables ferritiques. Par ailleurs, dans la famille des alliages base nickel, l'ajout des Sanicro 65 et Nicrofer 6025^{HT} permettra d'étudier l'effet des éléments Nb et Al. La composition chimique et l'origine de ces matériaux sont indiquées dans le tableau 3-II.

3.2. Synthèse d'alliages

La dernière partie de cette étude, consacrée à l'élaboration d'un nouvel alliage a nécessité l'élaboration d'alliages de laboratoire. Nous présentons ici le four de fusion, les métaux de base utilisés, ainsi que le protocole expérimental respecté pour chaque coulée.

a) Four de fusion

Le four ERSCEM CC8920 (figure 3-1), utilisé dans le cadre de notre étude, permet de réaliser des fusions de 40 grammes de matière, sous atmosphère contrôlée (argon).

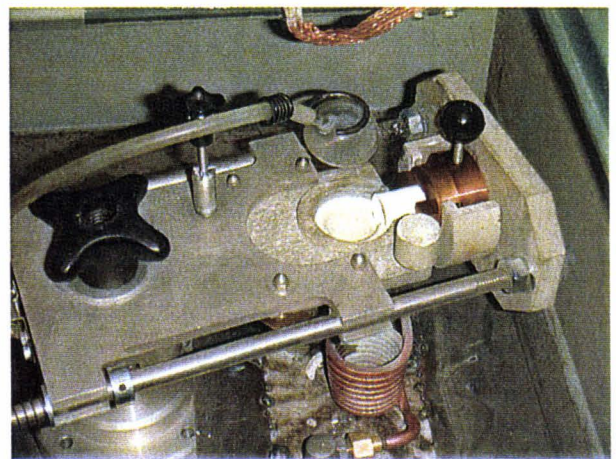


Figure 3-1 : four de fusion inductif ERSCEM CC8920.

Tableau 3-II : analyses chimiques EMA des alliages testés en laboratoire.

Désignation commerciale	Désignation UNS	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Co	Autres	Fournisseur
A42	SA 210 Gr A-1	0,176	0,015	0,017	0,34	0,72	-	-	bal.	-	-	-		
F12T	AISI 409	0,009	0,0023	0,016	0,38	0,43	0,02	11,9	bal.	-	-	-	Ti 0,24	Ugine
F18T	S44400	0,014	0,0024	0,014	0,4	0,45	0,02	17,9	bal.	-	-	-	Ti 0,21	Ugine
F23T	-	0,015	0,0029	0,014	0,3	0,47	0,015	22,5	bal.	-	-	-	Ti 0,18	Ugine
F29T	-	0,016	0,0023	0,014	0,44	0,47	0,01	27,8	bal.	-	-	-	Ti 0,21	Ugine
F29MCu	modified S44735	0,011	0,003	0,006	0,36	0,3	0,38	27,2	bal.	3,72	0,35		Cu 0,56 ; Ti 0,11	Ugine
AISI 304L	S30403	0,011	0,006	0,028	0,39	1,1	10,2	18,35	bal.	-	-	-	Cu 0,19	Ugine
Haynes 556	R30556	0,092	0,0013	0,009	0,34	1,09	20,8	21,8	bal.	2,97	-	19,3	W 2,39 ; Ta 0,8	Haynes
Incoloy 800	N08800	0,066	0,0019	0,012	0,44	0,7	30,4	20,5	bal.	0,39	-	-	Cu 0,3 ; Ti 0,33 ; Al 0,29	Giltra
Sanicro 28	N08028	0,018	<0,001	0,016	0,47	1,91	31,2	25,7	bal.	3,25	-	-	Cu 0,9	Sandvik
Sanicro 38	modified N08825	0,011	<0,001	0,014	0,14	0,55	38	19,95	bal.	2,54	-	-	Cu 1,63 ; Ti 0,73	Sandvik
AC66	S33228	0,075	<0,001		0,26	0,73	32,5	26,1	bal.	-	0,86	-	Ce 0,086	DMV
HR120	N08120	0,059	<0,005	0,017	0,72	0,85	37,6	23,8	bal.	0,34	0,64	0,06	Cu 0,10	Haynes
FeAl40	-	0,005	-	-	-	-	-	-	bal.	-	-	-	Al 23,7 ; Zr 0,09	EMA
PM2000	-	-	-	-	-	-	-	19	bal.	-	-	-	Al 5,5 ; Ti 0,5 ; Y ₂ O ₃ 0,5	Plansee
Sanicro 63	N06625	0,013	0,0017	0,007	0,05	< 0,01	bal.	21,95	2,74	9,14	3,54	-	Ti 0,22 ; Al 0,11	Sandvik
Sanicro 65	modified N06625	0,008	0,0019	-	0,4	0,3	bal.	20,45	8,3	8,37	< 0,01	-	Ti 0,15	Sandvik
Nicrofer 45TM	-	0,085	<0,001	-	2,68	0,35	bal.	28	23,5	-	-	-	Al 0,15 ; Ce 0,06	DMV
Nicrofer 6025^{HT}	-	0,173	<0,001	-	0,1	0,05	bal.	24,9	9,9	-	-	-	Al 1,82 ; Ti 0,15 ; Y 0,106 ; Zr 0,09	DMV
HR160	N12160	0,047	0,001	0,003	2,75	0,5	bal.	27,8	1,43	0,01	-	30,9	Ti 0,47	Haynes

b) Métaux de base

Les alliages élaborés sont composés de Fe + Cr + éléments d'alliages. Le fournisseur des métaux utilisés, en l'occurrence Alfa, garanti pour chacun d'eux un niveau de pureté dont les valeurs sont rappelées dans le tableau 3-III.

c) Protocole expérimental

Les compositions chimiques des coulées effectuées ont été déterminées à partir de plans de mélanges. Les masses de chaque élément constituant l'alliage ont été calculées de façon à atteindre la composition recherchée. Les pesées ont été effectuées avec une balance Sortorius de sensibilité 0,001 gramme. Le protocole est ensuite le suivant : le mélange de métaux purs est introduit dans un creuset en céramique placé à l'extrémité du bras de centrifugation (figure 3-1). La fusion des métaux est effectuée grâce à une bobine à induction qui encercle le creuset. Une coupelle positionnée au-dessus de ce dernier permet de balayer la surface du mélange par un gaz neutre (argon). Ce procédé permet d'éviter l'évaporation et l'oxydation des métaux en cours de fusion.

Tableau 3-III : niveau de pureté des métaux utilisés dans la fabrication des alliages synthétiques.

métal	pureté
Fe	99.98
Cr	99
Mo	99.97
Nb	99.8
Si	98.4
Cu	99.99
Ce	98
Mn	99.97

Une durée de l'ordre de 80 secondes est nécessaire à la fusion complète du mélange. Une fois le mélange fondu, l'homogénéisation et la mise en forme du matériau sont réalisées par centrifugation et projection du métal fondu dans un moule.

Lorsque le bras articulé cesse sa rotation, le moule est extrait du four et immédiatement plongé dans une eau à température ambiante. Cette hypertrempe a pour conséquence de figer la structure du matériau.

Une fois démoulé, le matériau se présente sous l'aspect d'un disque avec téton. Les dimensions du disque sont les suivantes :

épaisseur = 4 mm ;

diamètre = 33 mm.

Les éprouvettes nécessaires aux essais de la cendre ont été prélevées dans ces disques.

3.3. Essai de la cendre

Cet essai, développé dans le cadre de la recherche de matériaux pour les turbines à combustion [1], est bien adapté au cas de notre étude. Nous présentons ici le processus expérimental utilisé.

a) Banc d'essai de corrosion

Le banc d'essai utilisé pour effectuer les essais de corrosion est constitué : d'un four horizontal VK140 spécial de fourniture Pyrox ; en amont de ce four, d'un système de régulation du débit des gaz corrosifs et en aval d'un système de neutralisation des gaz avant rejet dans l'atmosphère (figure 3-2).



Figure 3-2 : banc de corrosion utilisé au cours de notre étude.

b) Composition de la cendre

L'essai développé ici est nommé "essai de la cendre". La corrosion simulée correspond à une dégradation à haute température de matériaux métalliques au contact d'une cendre et d'un gaz corrosif. La complexité des cendres présentes en chambre de combustion d'incinérateurs des ordures ménagères rend difficile la fabrication d'une cendre artificielle représentative. Afin d'être le plus représentatif possible des phénomènes observés en chaudière, nous avons donc décidé d'utiliser une cendre provenant d'une chaudière. La chaudière sélectionnée est la centrale d'Ivry-sur-Seine. L'analyse de la cendre nous révèle qu'elle est essentiellement composée d'oxydes métalliques, avec majoritairement de la silice, de l'oxyde de calcium et de l'alumine (tableau 3-IV). Une étude approfondie a démontré que le sodium et le potassium sont sous la forme de chlorures [2].

c) Gaz corrosifs

Le deuxième composant essentiel à la réalisation de nos essais de laboratoire est le gaz corrosif. Le choix de ce gaz intègre des problèmes liés à la sécurité des personnels manipulant dans la salle d'essai. En effet, certains gaz présents en teneur très faible dans les

atmosphères de combustion d'incinérateurs peuvent être excessivement dangereux (c'est le cas du HF). Aussi avons-nous décidé de ne pas les prendre en compte pour nos essais de laboratoire. Les atmosphères que nous cherchons alors à reproduire correspondent à des atmosphères oxydantes avec des teneurs variées en HCl et SO₂.

Tableau 3-IV : analyse chimique de la cendre utilisée dans les essais de laboratoire.

éléments	%
P ₂ O ₅	2.50
SiO ₂	37.40
Al ₂ O ₃	16.10
Fe ₂ O ₃	2.35
CaO	29.25
MgO	3.70
Na ₂ O	1.20
K ₂ O	0.41
TiO ₂	2.05
MnO	0.12
ZnO	0.63
CuO	0.07
S total	1.10
Perte au feu	0.42

Le gaz d'essai est un mélange des deux gaz suivants : $x \% \text{O}_2 + y \text{ ppm HCl} + \text{QS}^1 \text{N}_2$ et $x \% \text{O}_2 + z \text{ ppm SO}_2 + \text{QS N}_2$. Ces deux gaz ont été livrés dans des bouteilles de type B20. Le mélange nécessaire à l'obtention du gaz d'essai est effectué en amont de l'installation à l'aide de régulateurs de débit massique. La composition du gaz entrant dans l'enceinte du four est ainsi parfaitement contrôlée et les pressions partielles des gaz dans l'enceinte sont constantes.

d) Echantillons

Les échantillons métalliques testés sont de forme cylindrique et possèdent, dans la mesure du possible, les dimensions suivantes : hauteur 35 mm et diamètre 3 mm.

e) Creuset porte échantillons

Le creuset en céramique utilisé permet de mettre simultanément 28 échantillons en essai. Il est composé d'un bloc, d'une plaque entretoise et d'une grille supérieure en platine ; la cendre occupe la partie inférieure du creuset (figure 3-3). La plaque entretoise a pour objet de maintenir les échantillons en position verticale dans le creuset. Le platine permet d'assurer la catalyse de l'équilibre SO₃/SO₂.

f) Protocole expérimental

Le creuset contenant les échantillons à tester et la cendre est positionné au centre du four. Ce dernier est dans un premier temps balayé par de l'argon à température ambiante pendant 30 minutes afin d'obtenir une atmosphère neutre dans l'enceinte. Le chauffage est ensuite programmé et les gaz corrosifs sont introduits dans le four avec un débit contrôlé.

¹ QS : quantités restantes.

Les conditions opératoires types sont les suivantes :

- durée nominale des essais 200 heures ;
- essais isothermes à 400, 500 ou 600°C ;
- débit des gaz de 6 l/h.

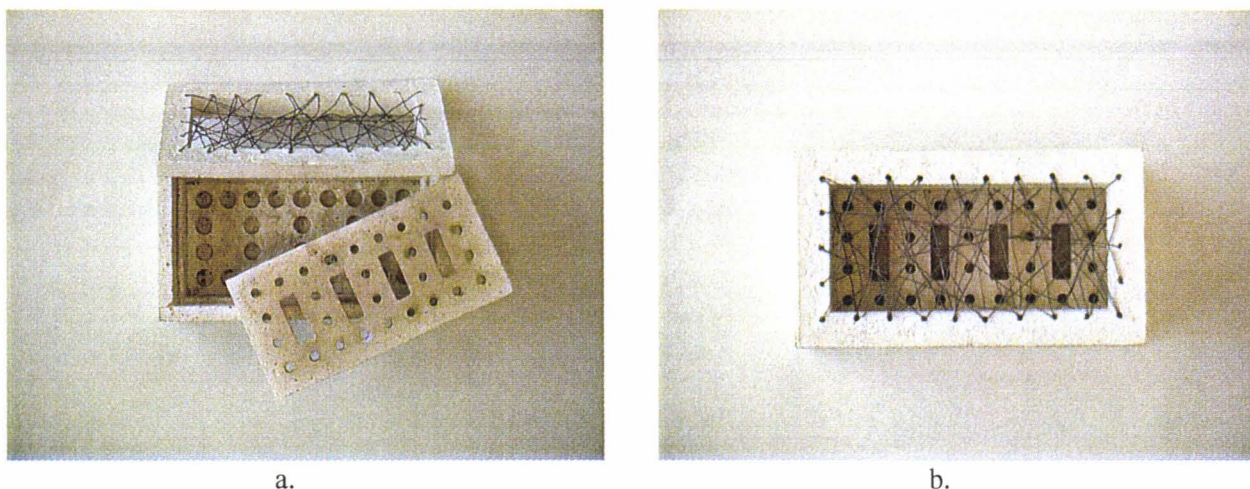


Figure 3-3 : vue générale du creuset ; (a) séparation du bloc, de la plaque entretoise et de la grille de platine ; (b) montage complet.

Quelque soit la durée effective de l'essai, la cendre est modifiée toutes les 100 heures afin de conserver sa réactivité. Pour cette opération, le chauffage est stoppé et le refroidissement est effectué sous balayage d'un gaz neutre (argon).

g) Préparation métallographique des échantillons

A l'issue du traitement de corrosion, les échantillons ont subi différents types d'expertises, à savoir l'identification des produits de corrosion formés à la surface des éprouvettes, la mesure de la profondeur d'attaque et la mesure de la quantité de métal affectée par la corrosion. La préparation des éprouvettes diffère suivant le cas étudié.

Identification des produits de corrosion : dans le cas de l'observation des produits de corrosion en surface, aucune préparation spécifique n'était à effectuer. Par contre, lorsque les observations ont été réalisées sur des coupes transverses, la préparation métallographique des éprouvettes a été la suivante : immédiatement après l'essai, les échantillons ont été pré-enrobés à froid sous vide dans une résine LamPlan autopolymérisante à base de résine polyester modifiée, dont les caractéristiques principales sont une très bonne adhérence sur le métal et un retrait exceptionnellement faible de 0,1 à 0,2%. Les éprouvettes pré-enrobées ont alors été tronçonnées à sec, dans le sens transversal, à l'aide d'une scie à fil diamanté.

Le pré-enrobage a permis d'éviter la décohésion entre la couche de produits de corrosion et l'alliage au cours de la découpe, qui aurait pour conséquence une perte importante d'informations. La découpe a été effectuée à 8 mm de l'extrémité des échantillons en contact avec le fond du creuset. La partie de l'échantillon observée était donc celle en contact avec la cendre au cours de l'essai.

Les échantillons enrobés ont ensuite été polis au papier SiC (4000) lubrifié au kerdane, puis à la pâte diamantée (1/4 μm) avec un lubrifiant à base d'alcool. Une partie des produits de corrosion étant hydro-solubles, cette méthode de préparation évite tout contact

avec de l'eau et conserve l'ensemble des informations nécessaire à la bonne compréhension des mécanismes de corrosion.

Mesure de la profondeur des pénétrations : les méthodes métallographiques incluent les mesures de perte de section, d'épaisseur d'oxydes et de pénétration de corrosion interne. Il n'existe pas de norme concernant la mesure de ces grandeurs. Toutefois, des recommandations sont données par Nicholls [3]. La figure 3-4 illustre les mesures de corrosion effectuées sur les sections utilisées. La section de nos éprouvettes étant circulaire, nous mesurons :

- la diminution de section ($r_0 - r_m$) ;
- l'attaque interne généralisée ($r_0 - r_i$) ;
- l'attaque intercrystalline ($r_0 - r_g$).

Pour chacune de ces grandeurs, 24 mesures doivent être effectuées sur chaque échantillon.

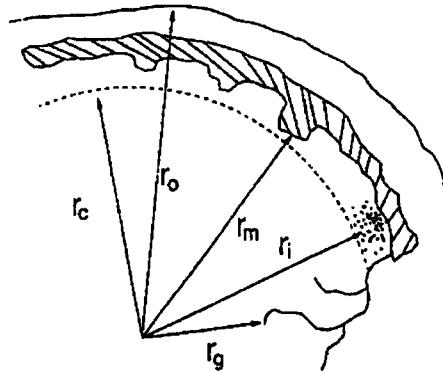


Figure 3-4 : méthode de mesure des pénétrations dues à la corrosion.

- 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 résiduel sain
- r_g : Attaque intergranulaire

Mesures de perte de masse par unité de surface : dans le cadre de nos essais, nous avons progressivement constaté que la grandeur la plus représentative de la dégradation des matériaux métalliques était la perte de masse par unité de surface totale du cylindre. Cette mesure a donc été effectuée systématiquement après 200 heures d'essai de corrosion.

Dans ce but, avant essai, chaque éprouvette a été mesurée et pesée. A l'issue des essais de corrosion, les éprouvettes ont été débarrassées des produits de corrosion présents à leur surface grâce à un décapage dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 50% contenant un inhibiteur de corrosion. Une fois décapées, les éprouvettes ont été pesées. Le coefficient 'perte de masse par unité de surface' ($\Delta m/S$ exprimé en mg.cm^{-2}) est alors obtenu par la différence des masses des éprouvettes avant essai et après décapage rapportée à la surface de l'échantillon avant essai.

3.4. Techniques d'analyse

Nous énumérons ci-dessous les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de ce travail. Elles nous ont permis à la fois de contrôler l'évolution des matériaux en

chaudière et d'identifier la structure et la composition des produits de corrosion formés lors des essais en chaudière ou en laboratoire.

a) Contrôles non destructifs (US)

Les essais en chaudières consistent à placer des tubes en lieu et place de tubes existants. Ils sont alors soumis aux conditions réelles de service tant sur le plan de la température des gaz et du métal et sur le plan de la composition des gaz et des cendres. La technique utilisée pour suivre ces essais a consisté à effectuer un suivi de l'épaisseur des tubes en service lors des arrêts de chaudière pour entretien. Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un appareil à ultrasons.

Avant le démarrage de l'étude, les mesures étaient réalisées par l'exploitant à l'aide d'un appareil étalonné sur de l'acier au carbone. La diversité des matériaux en essai ainsi que les différences éventuelles de vitesse de propagation du son dans ces matériaux n'étaient pas prises en compte. Cet étalonnage unique était donc source d'une incertitude importante.

A cette première erreur s'ajoute une incertitude liée à la méthode de préparation des surfaces avant mesure. En effet, l'exploitant procédait à un meulage des surfaces des tubes afin de les débarrasser des produits de corrosion adhérents aux tubes. Par ce procédé mécanique, une épaisseur de plusieurs centaines de microns pouvait être retirée et cette dégradation était attribuée à la corrosion.

Il est donc apparu indispensable de modifier à la fois l'appareillage de mesure ainsi que la méthode de préparation des surfaces. Les mesures d'épaisseur sont à présent effectuées avec un appareil de mesures ultrasons permettant de mémoriser l'étalonnage spécifique à chaque matériau. Il s'agit d'un DMS version D5:B1, commercialisé par Kautkramer, sur lequel on adapte une sonde adaptée à la dimension des tubes.

En ce qui concerne la préparation des surfaces, elle est effectuée par meulage à l'aide d'un disque synthétique qui ne risque pas de dégrader mécaniquement les tubes en essai.

Enfin nous tenons à préciser qu'aucune mesure d'épaisseur d'origine n'a été effectuée avant la mise en service des tubes. De même, la zone de mesure est repérée avec une incertitude de quelques centimètres. Aussi la mise en évidence des dégradations par corrosion n'est possible qu'à l'issue d'une période relativement importante qui permet de compenser les erreurs citées précédemment.

b) Examens microscopiques

Dans un but de comprendre les mécanismes de corrosion mis en jeu à la fois en chaudière et au cours de l'essai de laboratoire, nous avons eu largement recours aux examens microscopiques. Ces examens reposent notamment sur la microscopie optique classique, la microscopie électronique à balayage couplée à un système d'analyse E.D.S. qui permet l'identification des éléments constituant les produits de corrosion ...

Microscopie optique : les examens métallographiques ont été dans un premier temps effectués à l'aide d'un microscope optique Reichert MeF3 A. C'est par exemple à partir

de cet appareil équipé d'un rotoscope que nous avons mesuré les profondeurs de pénétration sur les éprouvettes testées en laboratoire.

Microscope électronique à balayage : la microscopie électronique à balayage (MEB), au travers l'analyse des signaux émis au cours de l'interaction électrons-solide, permet de décrire tous les aspects du solide tels que la topographie et la composition chimique.

Les observations et les analyses en surface ou en coupe des produits de corrosion ont été effectuées à l'aide d'un MEB Hitachi 2500, muni d'une pointe LaB_6 et d'un détecteur EDS KEVEX Δ (figure 3-5). Afin d'éviter les phénomènes de charge, les échantillons à observer ont été préalablement métallisés au carbone.

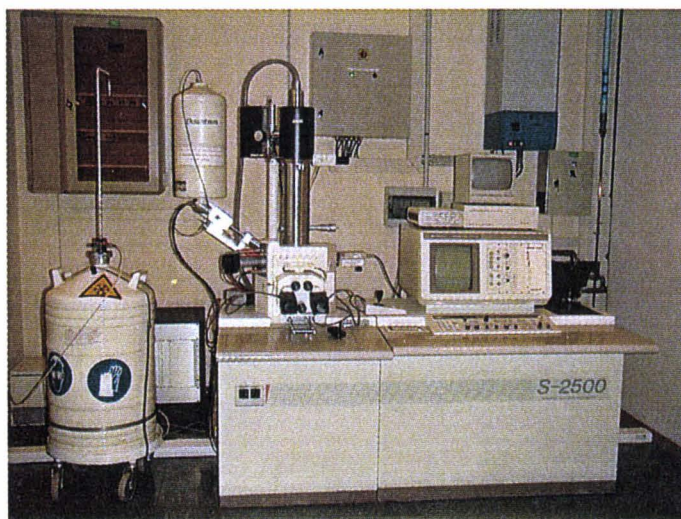


Figure 3-5 : MEB Hitachi 2500

Microsonde de Castaing : la diversité des éléments présents dans les produits de corrosion formés après essais in-situ a rendu nécessaire l'utilisation de cet outil. En effet, les analyses effectuées au MEB en EDS ne permettent pas de distinguer certains éléments dont les raies sont trop proches. Nous pouvons par exemple citer le cas des éléments S et Mo dont les raies caractéristiques observables K_{α} et $L_{\alpha 1}$ possèdent respectivement les énergies 2,307 et 2,293 keV. Le microanalyseur à sonde électronique est donc devenu l'outil de choix pour nos études de microanalyse élémentaire, grâce à son analyse dispersive en longueur d'onde (W.D.S.) et à son pouvoir de résolution spatiale. L'appareil utilisé est une microsonde CAMECA SX100.

c) Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée dans le but de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans les produits de corrosion. Elle est complémentaire aux analyses microscopiques. Les dépôts prélevés sur les tubes ayant séjourné en chaudière ont été préalablement broyés avant analyse.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- goniomètre horizontal Rigaku, monochromateur arrière et compteur à scintillation ;
- rayonnement $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cobalt ($U = 30 \text{ kV}$; $I = 37,5 \text{ mA}$) ;

- acquisition entre 15 et 110° (2 θ) avec un pas de 0.05°, 10 secondes par pas ;

Les spectres de diffraction ont été identifiés à l'aide du logiciel SIEMENS "DIFFRAC-AT" et de la base de données de diffraction "JCPDS" (mise à jour au volume 45 paru en 1995). Toutefois, la diversité des éléments présents a rendu difficile l'identification des spectres ainsi obtenus.

d) Analyses chimiques quantitatives

Les analyses chimiques quantitatives des produits de corrosion ont été menées par spectrométrie d'émission secondaire de rayons X. Cette technique a été également mise en oeuvre pour la détermination de la composition de la cendre utilisée dans nos essais de laboratoire.

DOCUMENTS CITES EN REFERENCE

-
- [1] **L. Lelait**, *Mise en service de fours pour essais de corrosion dans des conditions représentatives de celles des turbomachines*, Note Technique EDF, HT-41/95/024A, 1995
- [2] **F. Soutrel**, *Comportement de métaux purs (Fe, Ni, Cr et Al) et de leurs alliages dans des conditions simulant celles rencontrées en incinérateur d'O.M.*, thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I, 1998.
- [3] **J.R. Nicholls**, *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. The Institute of Materials, 1995.

Chapitre 4

ESSAIS MENES EN CHAUDIERE

SOMMAIRE

4. ESSAIS MENES EN CHAUDIERE.....	73
4.1. DESCRIPTION DES ZONES D'ESSAI.....	73
4.1.1. Description des sites d'essai	73
4.2. MATERIAUX ETUDIES	78
4.3. CARACTERISATION DU DOMMAGE.....	78
4.3.1. Mesures de perte d'épaisseurs en service	78
4.3.2. Caractérisation métallurgique de l'endommagement	84
4.4. DISCUSSION.....	89
4.4.1. Comparaison des résultats obtenus avec le retour d'expérience international	89
4.4.2. Influence du matériau	90
4.5. MECANISMES DE CORROSION	93
4.6. PROPOSITION D'UNE LOI DE PREVISION DU COMPORTEMENT EN SERVICE	95
4.6.1. Prise en compte de la température métal	95
4.6.2. Prise en compte de la composition chimique des matériaux	97
4.7. CONCLUSION.....	101
DOCUMENTS CITES EN REFERENCE.....	102

4. ESSAIS MENES EN CHAUDIERE

Cette partie présente la synthèse des essais menés en chambre de combustion et initiés par TIRU depuis une dizaine d'années. Deux sites sont concernés dans cette analyse, à savoir les usines de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux. La caractérisation de l'endommagement des tubes en service donnent une source très variée d'enseignements tels que l'estimation des cinétiques de corrosion pour une gamme très large de matériaux testés en conditions réelles, l'influence de l'atmosphère des incinérateurs ...

L'ensemble des résultats a été analysé afin de proposer des mécanismes de corrosion en chambre de combustion et d'établir une "loi de prévision" permettant d'estimer la durée de vie des matériaux dans cette zone.

4.1. Description des zones d'essai

Les conditions de température et de pression du mélange eau-vapeur circulant dans les tubes des chambres de combustion de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux sont rappelées dans le tableau 4-I.

Tableau 4-I : conditions nominales de fonctionnement des usines de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux.

Lieu d'implantation de l'UIOM	Date de mise en service	Nombre de fours	Capacité d'incinération par four (t/h)	Température du mélange eau-vapeur (°C)	Conditions de fonctionnement	
					Pression de saturation (bar)	Température de surchauffe (°C)
Saint-Ouen	1990	3	28	253	42	380
Issy-les- Moulineaux	1965	4	15	264	55	410

4.1.1. Description des sites d'essai

a) Usine de Saint-Ouen

Dans cette usine deux zones d'essai ont été utilisées (figure 4-1) :

– Zone 1 : il s'agit d'un circuit d'essai de 26 tubes ailetés et coudés en leur milieu, d'environ 2 mètres de long, placé sur le mur avant de la première chambre au niveau du nez de voûte de la chaudière 1. Dans ce circuit les tubes étudiés ont été montés en lieu et place des tubes existants (figure 4-2).

– Zone 2 : il s'agit d'un circuit d'essai de 20 tubes d'environ 3 mètres de long, placé au bas du mur arrière de la première chambre de la chaudière 2. Dans ce circuit les tubes étudiés ont été montés en dérivation des tubes existants, à quelques centimètres de la paroi (figure 4-3).

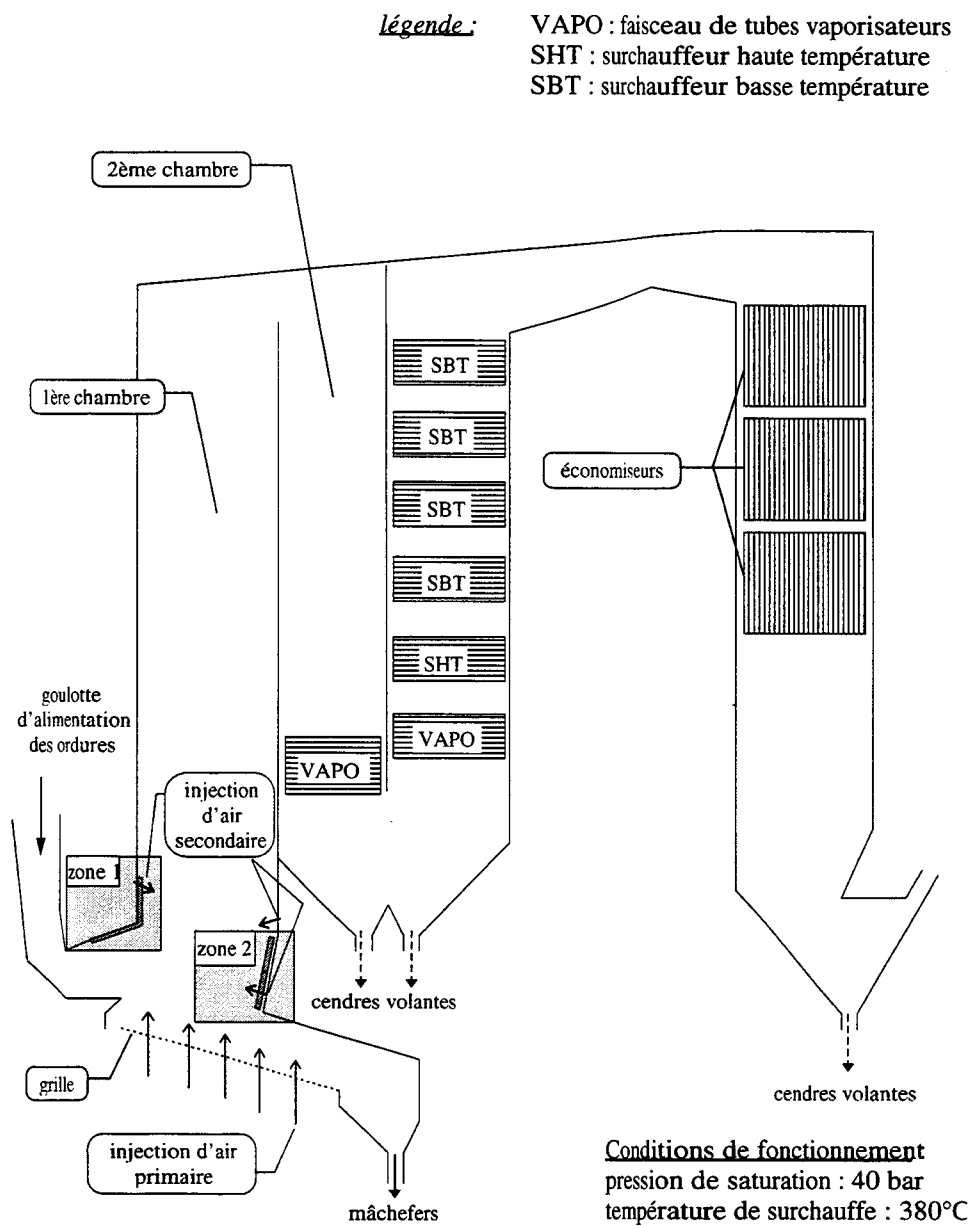
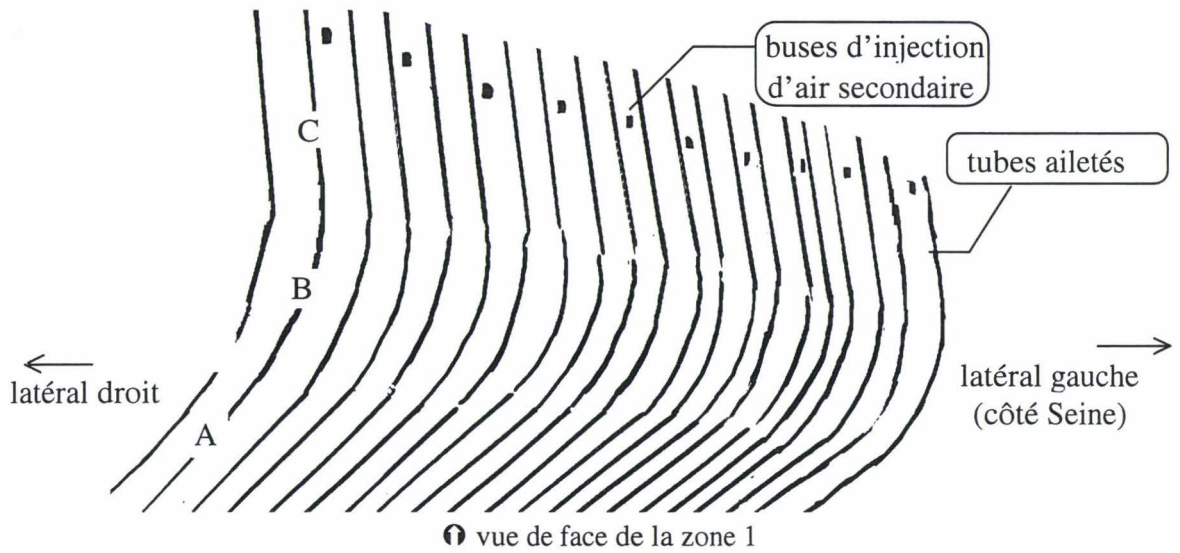
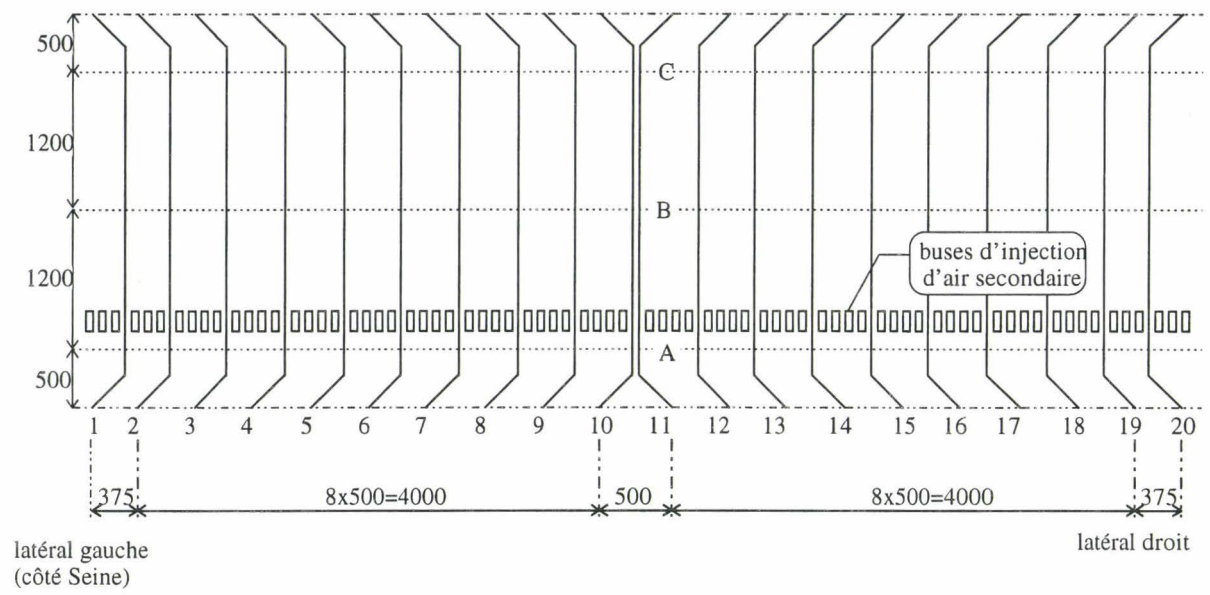


Figure 4-1 : localisation des zones d'essai de l'incinérateur de Saint-Ouen
 zone 1 : nez de voûte sur alimenteurs, chaudière 1;
 zone 2 : bas du mur arrière, chaudière 2.

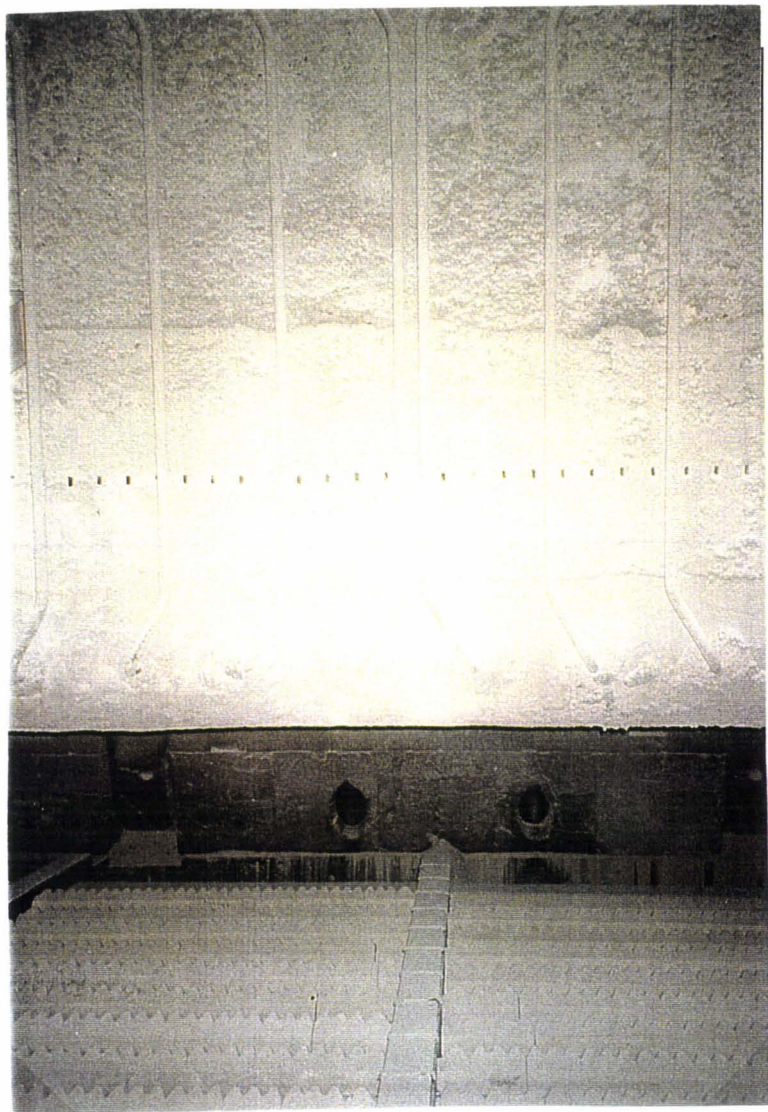


❷ vue d'une partie de la zone d'essai - 18.05.1998 (notez les accumulations de dépôts au niveau des buses d'injection d'air secondaire).

Figure 4-2 : descriptif de la zone 1 : tubes en essai au niveau du nez de voûte sur alimenteurs, au bas du mur avant de la chambre de combustion de la chaudière 1 de Saint-Ouen.



📍 vue de face de la zone 2 d'essai



📍 vue d'ensemble de la zone d'essai (notez la présence de la grille et les buses inférieures d'injection d'air du mur arrière).

Figure 4-3 : descriptif de la zone 2 : tubes en essai en partie basse du mur arrière de la chambre de combustion de la chaudière 2 de Saint-Ouen.

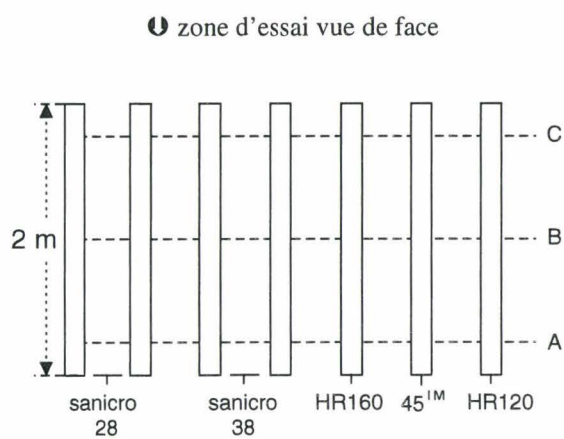
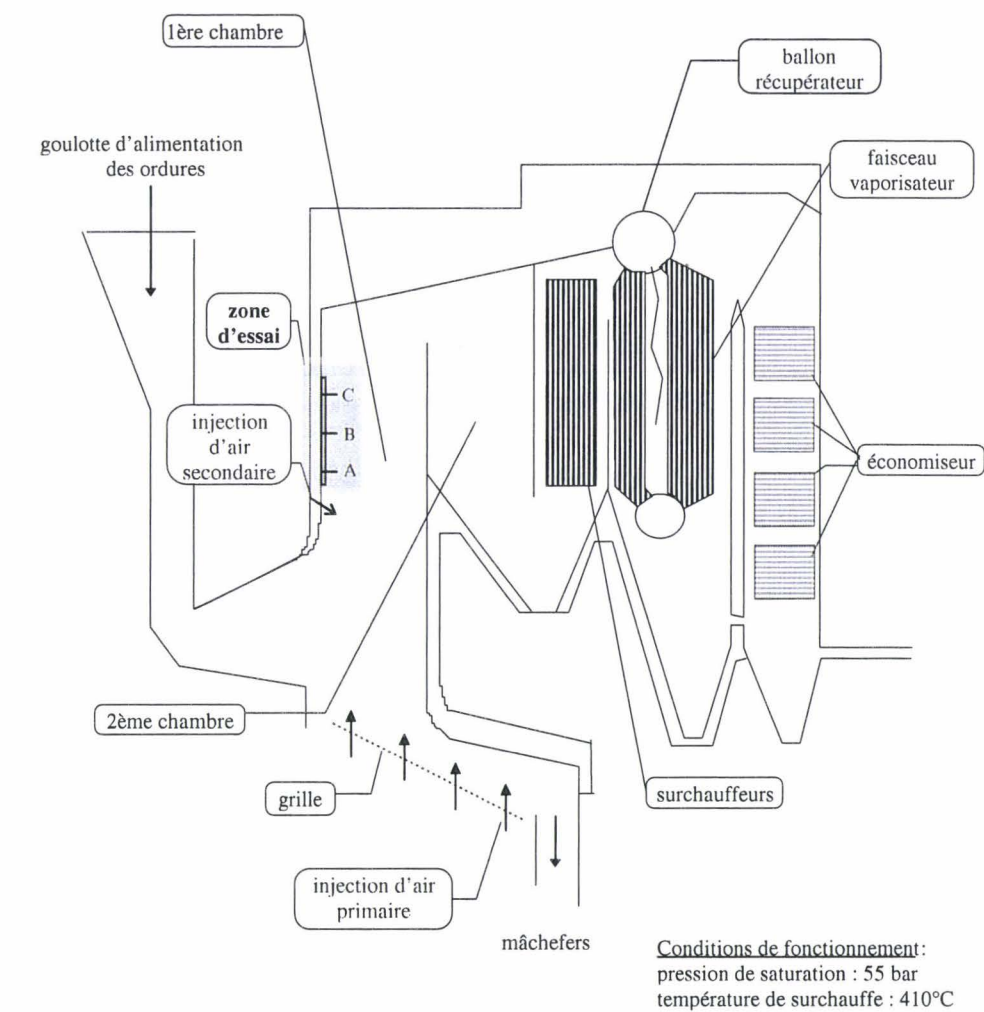


Figure 4-4 : groupe four-chaudière de l'usine d'Issy-les-Moulineaux avec localisation et description de la zone d'essai.

La mesure de la température en peau des tubes au contact des gaz de combustion est très délicate. Cette température a toutefois été estimée par TIRU à l'aide de simulations numériques. Pour un tube placé en première chambre, les simulations ont montré que la température maximale en peau externe reste inférieure à 270°C pour un mélange eau-vapeur à l'intérieur du tube de 253°C. Dans la suite de cette étude, la température de peau des tubes retenue pour l'interprétation des essais menés à Saint-Ouen sera donc égale à la température du fluide circulant dans les tubes + 15°C, soit une température égale à 268°C.

b) Usine d'Issy-les-Moulineaux

La zone d'essai consiste ici en un panneau de 7 tubes, de 2 mètres de long, installés au milieu du mur avant de la première chambre de la chaudière 2 (figure 4-4). Les tubes ont été montés en lieu et place des tubes existants.

Aucune estimation de la température de peau des tubes métalliques n'a été réalisée pour cette installation. Toutefois, en se basant sur les modélisations de Saint-Ouen pour lesquelles les calculs donnent un gradient de l'ordre de 15°C entre la peau interne et la peau externe des tubes, nous considérons qu'à Issy-les-Moulineaux la température maximale en peau externe des tubes est égale à 279°C (c'est à dire 264 + 15°C).

4.2. Matériaux étudiés

Nous pouvons rappeler ici l'objectif des essais menés en chaudière. Il s'agit d'identifier des nuances industrielles qui présentent une bonne tenue à la corrosion en conditions réelles de fonctionnement et qui pourront éventuellement se substituer à la solution mise en oeuvre actuellement (acier au carbone + protections réfractaires).

Le tableau 4-II rappelle les nuances testées. Comme précédemment, les matériaux étudiés sont classés conventionnellement en 3 familles : aciers inoxydables austénitiques, famille des 800 et alliages base nickel. Leurs compositions chimiques sont données dans le paragraphe 3.1.1.

4.3. Caractérisation du dommage

4.3.1. Mesures de perte d'épaisseurs en service

a) Procédure

Les mesures de l'épaisseur des tubes en service ont été effectuées par une méthode de contrôle non destructive. La technique utilisée est présentée dans le chapitre 3 consacré aux techniques expérimentales. Pour chaque tube, les mesures ont été menées sur trois positions A, B et C, repérées sur les figures présentant les zones d'essai (figures 4-2 à 4-4).

Compte tenue de la localisation des zones d'essai, on peut considérer que les positions A et B de la zone 1 de Saint-Ouen sont probablement au contact d'une atmosphère réductrice alors que toutes les autres positions de mesure (zone 2 de Saint-Ouen et zone d'Issy-les-Moulineaux) sont vraisemblablement en atmosphère oxydante car elles sont localisées au-dessus ou au voisinage des injecteurs d'air secondaire.

Nous rappelons que ces mesures posent principalement les trois problèmes suivants :

- il n'existe pas de mesure de l'épaisseur d'origine des tubes avant essai ;
- le repérage de la zone de mesure est relativement incertain ;
- la préparation des surfaces avant mesure peut altérer les résultats.

Tableau 4-II : liste des alliages testés en chambre de combustion (EX : extrudé, RS : roulé soudé).

Types de nuances	Désignation UNS	Désignation commerciale	Type de tube bimétal homogène	Fournisseurs	Zone d'essai
Aciers inoxydables austénitiques au Co	S30403	304L (3R12)	+	Sandvik	St-Ouen-C2
	S32100	321 (NS30)		EX Giltra	Issy-C2
	R30556	Haynes 556		RS Haynes	St-Ouen-C2
Famille des 800	N08800	Incoloy 800		EX Giltra	St-Ouen-C2
	N08028	Sanicro 28	+	Sandvik	St-Ouen C1 et 2 Issy-C2
	mod. N08825	Sanicro 38	+	Sandvik	St-Ouen C1 et 2 Issy-C2
	S 33228	AC66		EX DMV	St-Ouen-C2
	N08120	HR120		RS Haynes	Issy-C2
Bases Nickel au Co	N06625	SANICRO 63	+	Sandvik	St-Ouen C2
	N06045	Nicrofer 45 TM		EX KRUPP VDM	Issy-C2
	N12160	HR160		RS Haynes	St-Ouen-C2 Issy-C2

b) Dépouillement des essais

Les repères des tubes en essai sont indiqués en annexe a (zone 1 de Saint-Ouen) , b (zone 2 de Saint-Ouen) et c (Issy-les-Moulineaux).

Pour chaque tube, l'évolution de l'épaisseur sur les positions A, B et C en fonction de la durée de mise en service est reportée dans les annexes a, b et c. Quel que soit le matériau étudié, les courbes donnent des **cinétiques d'endommagement linéaires**. Nous remarquons ici que cette observation est en accord avec les cinétiques de corrosion développées par Grabke (§ 2.4.6). La détermination des pentes correspondantes permet d'accéder à un coefficient "perte d'épaisseur par unité de temps" ($\Delta e/t$), exprimé en mm/1000 h, pour chaque tube et chaque position de mesure.

Puisque les positions des tubes en essai et les conditions nominales de fonctionnement diffèrent suivant l'usine étudiée, le classement des matériaux doit être analysé usine par usine.

c) Résultats des essais de Saint-Ouen

• Zone 1

Dans le cas des essais en zone 1 de Saint-Ouen (figure 4-2), 2 nuances ont été testées (les Sanicro 38 et 28). Les cinétiques d'endommagement sont données en annexe a. Pour le Sanicro 28, 2 tubes ont été étudiés, mais la faible durée d'exposition (mis en essai en août 1996) n'a pas permis d'acquérir suffisamment de résultats pour effectuer des calculs de régression. Dans le cas du Sanicro 38, 20 tubes ont été étudiés (mis en essai en août 1993). Par soucis de simplification, nous n'indiquons dans le tableau 4-III que les pertes d'épaisseur maximales et moyennes calculées sur la population de ces 20 tubes pour chaque position A, B et C de mesure.

Tableau 4-III : cinétiques de corrosion (perte d'épaisseur / 1000 h) des 20 tubes en Sanicro 38 testés zone 1 de la chaudière 1 de Saint-Ouen (niveau nez de voûte sur alimenteurs).

	$\Delta e/t$ (mm/1000h) Point A	$\Delta e/t$ (mm/1000h) Point B	$\Delta e/t$ (mm/1000h) Point C
maximum	0.0521	0.0545	0.0374
moyenne	0.0271	0,0375	0,0211
écart type	0,0075	0,0062	0,0081

On constate que les cinétiques sont relativement faibles et que la dégradation est en moyenne plus importante dans la partie B des tubes :

$$(\Delta e/t)_B^{\max} \approx (\Delta e/t)_A^{\max} > (\Delta e/t)_C^{\max}. \tag{1}$$

Cette différence de comportement le long des tubes est imputable à des écarts de compositions et de températures locales des gaz de combustion. Ainsi, les cinétiques moyenne et maximale les plus faibles sont obtenues au niveau de mesure C, situé quelques centimètres au-dessous des buses d'injection d'air secondaire. Il a été signalé (tableau 2-III) que cette injection d'air a pour conséquence de diminuer localement la température des gaz de combustion et les teneurs en HCl et SO₂ et de supprimer le caractère réducteur de l'atmosphère (on rappelle que les positions A et B de la zone 1 de Saint-Ouen peuvent être dans une atmosphère réductrice).

• Zone 2

Les cinétiques de dégradation de la zone 2 de l'usine de Saint-Ouen sont données en annexe b. Le tableau 4-IV résume les valeurs des pentes de régression pour chaque tube.

Pour la plupart des tubes, c'est dans la partie basse (position A) que la dégradation est la plus rapide :

$$(\Delta e/t)_A > (\Delta e/t)_B \approx (\Delta e/t)_C. \tag{2}$$

Tableau 4-IV : cinétiques de corrosion (perte d'épaisseur / 1000 h) des tubes testés zone 2 de la chaudière 2 de Saint-Ouen (partie basse du mur arrière).

Nuances	Repérage des tubes dans la chaudière	$\Delta e/t$ (mm/1000h)	$\Delta e/t$ (mm/1000h)	$\Delta e/t$ (mm/1000h)
		Point A	Point B	Point C
321	4	0,112	0,065	0,088
321	8	0,082	0,099	0,086
321	12	0,102	0,115	0,088
321	16	0,068	0,091	0,107
321	20	0,065	0,080	0,079
Haynes 556	1	0,018	0,007	0,010
Haynes 556	5	0,036	0,013	0,026
Haynes 556	13	0,043	0,022	0,026
Haynes 556	17	0,035	0,015	0,015
Incoloy 800	3	0,032	0,019	0,018
Incoloy 800	9	0,039	0,026	0,023
Incoloy 800	10	0,043	0,031	0,030
Incoloy 800	15	0,035	0,020	0,020
Incoloy 800	19	0,030	0,024	0,023
Sanicro 28	11	0,019	0,014	0,009
Sanicro 38	4	0,023	0,006	0,012
Sanicro 38	8	0,023	0,019	0,024
AC66	13	0,010	0,011	0,011
Sanicro 63	12	0,017	0,012	0,002
Sanicro 63	16	0,005	0,000	0,009
HR160	2	0,027	0,004	0,002
HR160	6	0,028	0,010	0,016
HR160	7	0,032	0,010	0,018
HR160	11	0,030	0,011	0,005
HR160	14	0,030	0,015	0,015
HR160	18	0,027	0,012	0,010

La recherche d'une explication à ce résultat nous conduit à prendre à nouveau en compte la présence des buses d'injection d'air secondaire. Les positions B et C se situent au-dessus de ces buses ; il en résulte donc probablement une dilution des gaz de combustion et une diminution locale de la température plus importantes pour ces positions que pour la position A située sous les buses.

A partir des pentes de régression de chaque tube d'une même nuance, nous avons déterminé les cinétiques maximales de corrosion pour la nuance. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4-5.

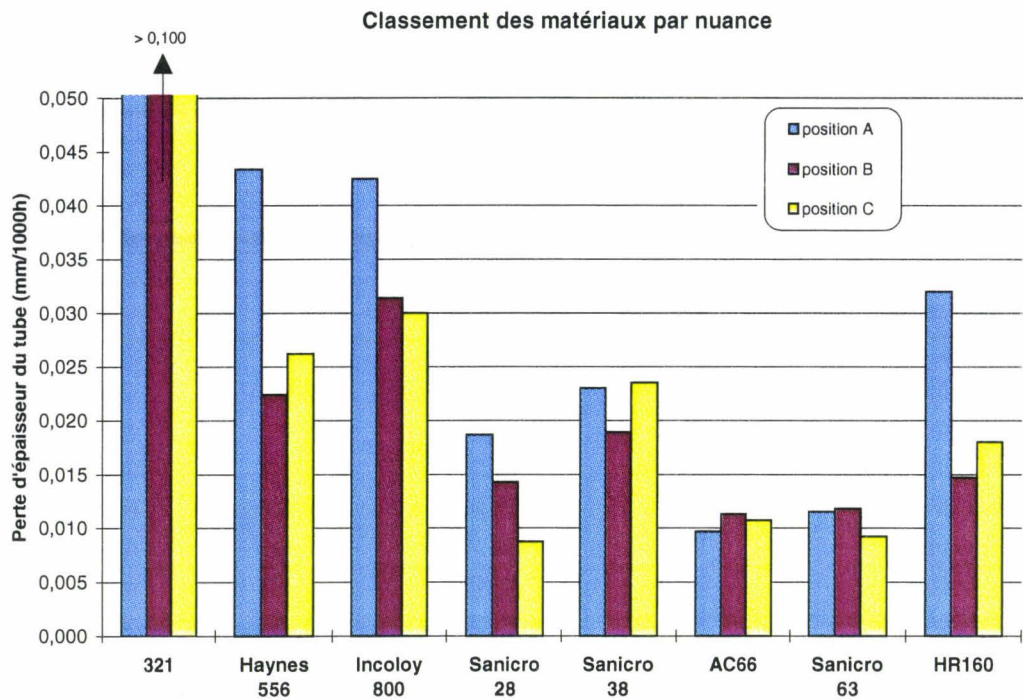


Figure 4-5 : cinétiques maximales de perte d'épaisseur des tubes écrans exposés dans l'incinérateur de Saint-Ouen, chaudière2, zone 2.

Pour une même position (A, B ou C), les cinétiques passent de 0,1 mm/1000h (pour un acier inoxydable austénitique de type AISI 321) à 0,01 mm/1000 h (pour les alliages AC66 et sanicro 63). Ces premiers résultats confirment que le choix du matériau est très important pour l'exploitant car le gain sur la durée de vie du tube peut être de l'ordre d'un facteur 10. Le tableau 4-V regroupe les données retenues et permet de classer qualitativement les alliages testés. Il faut toutefois noter que les durées de mise en service diffèrent pour chaque matériau (tableau 4-IV). Le classement final ne prend pas en compte ce paramètre.

Pour le Sanicro 38, testé dans les deux chaudières, on constate que le résultat de la position A de la zone 2 (0,023 mm/1000h) est proche de celui de la position C (0.021 mm/1000h) de la zone 1 pour lequel l'atmosphère est comparable (les deux zones sont en effet sous les injecteurs d'air secondaire).

Tableau 4-V : classement des matériaux en fonction de leur résistance à la corrosion (Saint-Ouen).

Matériau	Comportement	Cinétiques (mm/1000h)
Sanicro 63, AC66	très bon	0,01
Sanicro 28, Sanicro 38	bon	0.02
HR160, Haynes 556, Incoloy 800	moyen	0,03-0,04
AISI 321	mauvais	> 0.1

d) Résultats du circuit d'essai d'Issy-les-Moulineaux

Les cinétiques de dégradation des tubes en essai dans l'usine d'Issy-les-Moulineaux sont données en annexe c. Les pentes des droites de régression sont regroupées dans le tableaux 4-VI et sur la figure 4-6. Pour un même matériau, contrairement aux essais effectués à Saint-Ouen, les valeurs des coefficients $\Delta e/t$ aux positions A, B et C sont très proches. Néanmoins, nous pouvons proposer les classements suivants :

$(\Delta e/t)_C \geq (\Delta e/t)_B \geq (\Delta e/t)_A.$ (3)

Tableau 4-VI : cinétiques de perte d'épaisseur des tubes en essai à l'usine d'Issy-les-Moulineaux.

Nuances	Repérage des tubes	$\Delta e/t$ (mm/1000h) Point A	$\Delta e/t$ (mm/1000h) Point B	$\Delta e/t$ (mm/1000h) Point C
304L	1	0,120	0,161	0,177
304L	2	0,128	0,180	0,204
Sanicro28	1	0,029	0,044	0,038
Sanicro28	2	0,032	0,037	0,037
Sanicro38	3	0,037	0,043	0,044
Sanicro38	4	0,032	0,041	0,038
HR120	7	0,033	0,052	0,051
45 TM	6	0,013	0,023	0,022
HR160	5	0,038	0,043	0,033

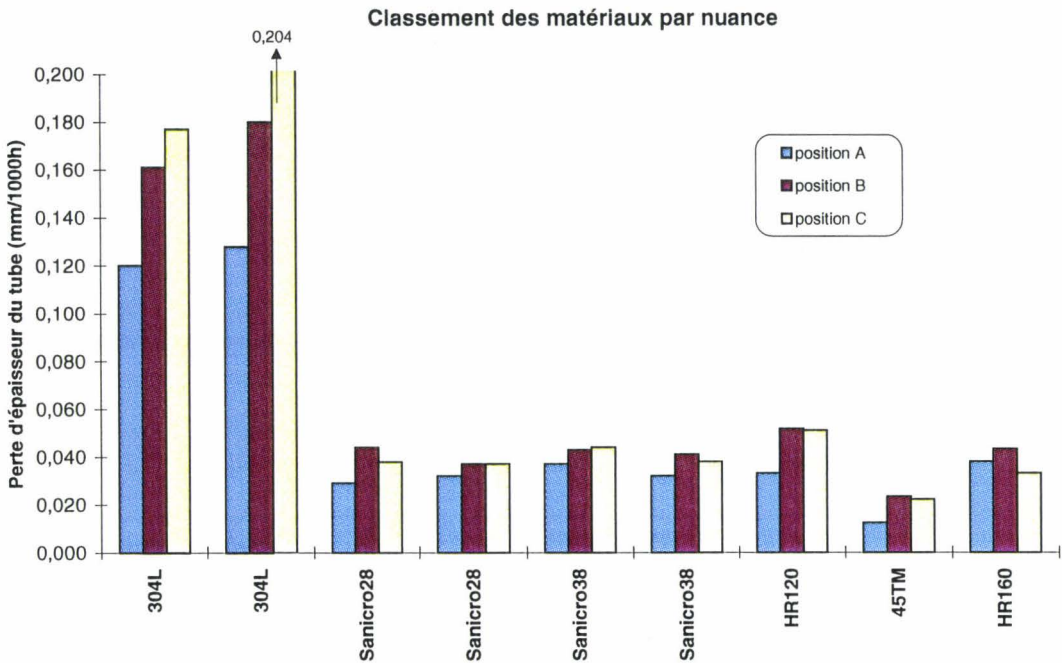


Figure 4-6 : cinétiques de perte d'épaisseur des tubes écrans exposés dans l'incinérateur d'Issy-les-Moulineaux, chaudière 1.

Le classement qualitatif des matériaux obtenu à l'issue de l'essai d'Issy-les-Moulineaux est présenté dans le tableau 4-VII.

Tableau 4-VII : classement des matériaux en fonction de leur résistance à la corrosion (Issy-les-Moulineaux).

Matériau	Comportement	Cinétiques (mm/1000h)
alliage 45 TM	bon	0.02
Sanicro 28, Sanicro 38 HR160, HR120	moyen	0,03-0,05
AISI 304L	mauvais	> 0.20

On rappelle que les alliages Sanicro 38 et HR160 ont été testés dans les deux installations. Pour comparer leur comportement, il est préférable de se placer dans des conditions d'essais aussi proches que possible. Si on examine les cinétiques de dégradation de ces alliages mesurées au-dessus des buses d'injection d'air secondaire (positions B et C de la zone 2 à Saint-Ouen et A, B, C à Issy-les-Moulineaux), on constate que les dégradations sont environ deux fois plus rapides à Saint-Ouen qu'à Issy-les-Moulineaux.

Les ordures ménagères incinérées dans les deux installations proviennent de l'agglomération parisienne ; elles sont donc identiques. Un paramètre permettant d'expliquer la différence de comportement est l'écart de température en peau externe des tubes : estimée à 268°C à Saint-Ouen et 279°C à Issy-les-Moulineaux (cf paragraphe 4.1.2).

4.3.2. Caractérisation métallurgique de l'endommagement

Depuis mai 1996, les tubes démontés après essai sont expédiés au département Etude des Matériaux d'E.D.F. afin d'être expertisés. L'objectif de ces expertises est de caractériser le type de corrosion rencontré en chambre de combustion à partir de l'analyse des produits formés à la surface des tubes.

a) Matériaux expertisés

Le tableau 4-VIII présente les caractéristiques générales des tubes expertisés au cours de ce travail de thèse.

Tableau 4-VIII : matériaux expertisés après essai en chambre de combustion.

Nuances	Durée d'exposition (h)	Température du mélange eau-vapeur (°C)	Usine	Chaudière	Zone d'essai
AISI 304L	11204	264	Issy-les- Moulineaux	2	milieu mur avant
Incoloy 800	40515	253	S ^t -Ouen	2	zone 2
Sanicro 38	19646	253	S ^t -Ouen	1	zone 1
Sanicro 38	36673	253	S ^t -Ouen	1	zone 1
Sanicro 38	38019	253	S ^t -Ouen	1	zone 1
Sanicro 63	26722	253	S ^t -Ouen	2	zone 2

b) Aspect général de l'endommagement du métal

Les tubes en essai dans les chaudières sont démontés au cours des arrêts programmés pour entretien. Avant toute intervention des chaudronniers, la chaudière est préalablement nettoyée afin de débarrasser les surfaces d'échanges d'accrochages pouvant à tout moment se détacher de la paroi et tomber sur la grille. C'est pourquoi, lorsque les tubes parviennent au département Etude des Matériaux, seuls les dépôts très adhérents subsistent sur les parois.

L'aspect des tubes après essai est présenté sur les figures 4-7 à 4-10 (les tubes en Sanicro 38 expertisés provenant tous de la même zone d'essai, une seule photo est présentée pour cette nuance). Les produits de corrosion observés à la surface des tubes présentent des couleurs variées et ils ne couvrent pas uniformément la surface des tubes.

Des observations en microscopie électronique à balayage en section transverse ont été menées sur chacun des tubes. Les zones observées sont indiquées dans le tableau 4-IX. A l'exception des positions A et B du tube en Sanicro 38 provenant de la zone 1 de Saint-Ouen, elles ont toutes été corrodées dans des atmosphères vraisemblablement oxydante.

Les résultats sont donnés en annexe d. Ces examens ont montré que l'acier inoxydable austénitique 304L présente une très forte corrosion intergranulaire sur une centaine de microns. Pour les autres alliages, toutes les corrosions sont de type corrosion généralisée avec plus ou moins de pénétration intra et intergranulaire allant de quelques μm à environ 10 μm . Le tableau 4-IX rassemble une synthèse de ces observations.

Tableau 4-IX : caractérisation de l'endommagement du métal en paroi externe.

Matériau	Usine	Prélèvement	Endommagement du métal
304L	Issy-les-Moulineaux		très forte corrosion intergranulaire sur environ 100 à 150 μm
Sanicro 38	St Ouen	Zone 1, pt A	présence de corrosion caverneuse
	St Ouen	Zone 1, pt B	présence de piqûres
	St Ouen	Zone 1, pt C	corrosion généralisée
Incoloy 800	St Ouen	Zone 2, pt A	pénétration intergranulaire (10 μm)
	St Ouen	Zone 2, pt B	multiples pénétrations inter et intragranulaires (quelques μm)
	St Ouen	Zone 2, pt C	pénétrations inter et intragranulaires (quelques μm)
Sanicro 63	St Ouen	Zone 2, pt A	pénétrations inter et intragranulaires (d'environ 20 μm)
	St Ouen	Zone 2, pt B	pénétrations inter et intragranulaires (d'environ 10 μm)
	St Ouen	Zone 2, pt C	pénétrations inter et intragranulaires (d'environ 10 μm)

c) Identification des produits de corrosion

Les tubes et les zones pour lesquels les produits de corrosion ont été caractérisés sont indiqués dans le tableau 4-X. Les zones prises en compte ont pu être corrodées dans des atmosphères réductrices (positions A et B de la zone 1 de Saint-Ouen) ou oxydantes (les autres positions).



Figure 4-7 : examen macroscopique du tube en AISI 304L (durée de service : 11204 heures) ;
Chaudière 2 de l'usine d'Issy-les-Moulineaux.



Figure 4-8 : examen macroscopique du tube en Incoloy 800 (durée de service : 40515 heures) ;
Chaudière 2 de l'usine de Saint-Ouen.



Figure 4-9 : examen macroscopique du tube en Sanicro 38 (durée de service : 36673 heures) ;
Chaudière 1 de l'usine de Saint-Ouen.

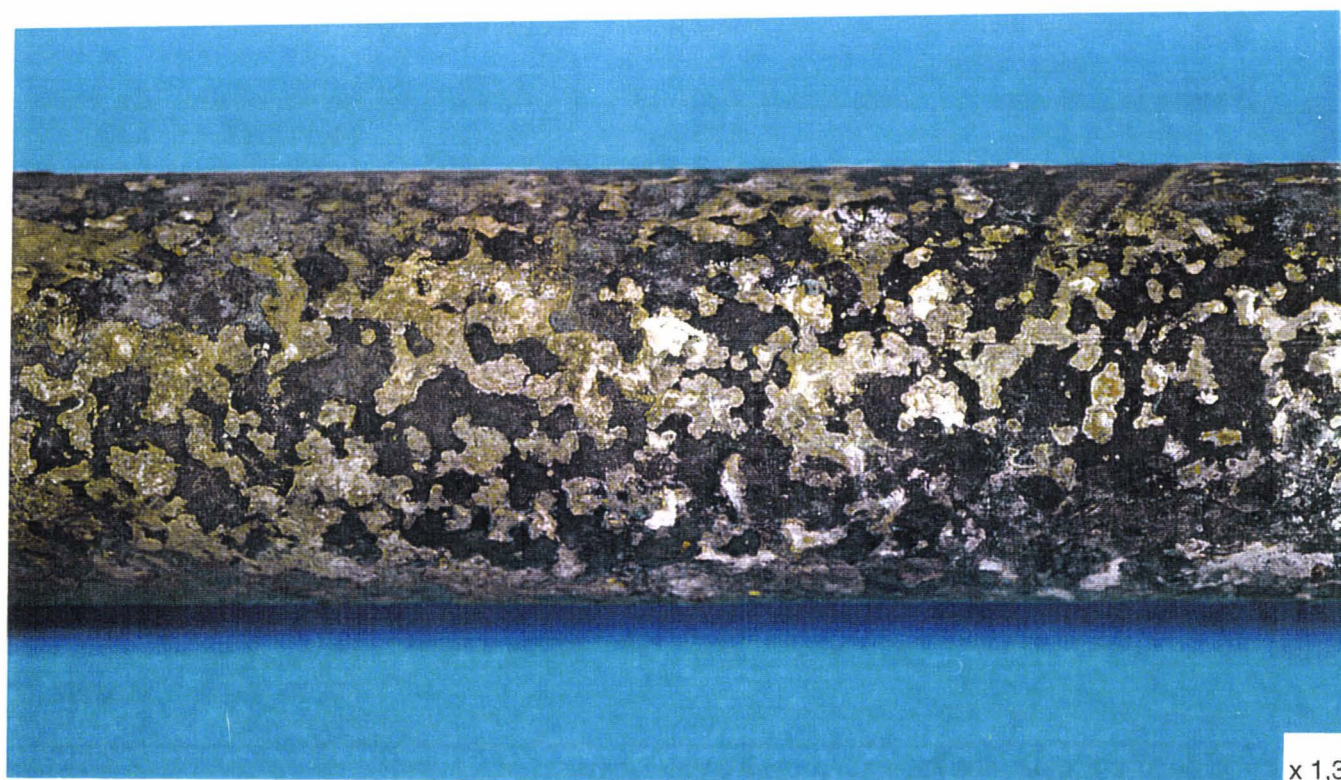


Figure 4-10 : examen macroscopique du tube en Sanicro 63 (durée de service : 26722 heures) ;
Chaudière 2 de l'usine de Saint-Ouen.

Les méthodes utilisées pour analyser la composition des produits de corrosion sont la diffraction des rayons X ainsi que l'analyse X à l'aide d'un microscope électronique à balayage (dispersion d'énergie) ou d'une microsonde électronique (dispersion de longueur d'onde).

Les cartographies EDS et WDS obtenues sont données en annexe d. Pour tous les cas, les examens sur coupes transverses révèlent la présence de trois zones dans les couches de corrosion :

1.une couche adhérente en contact direct avec le métal de quelques micromètres d'épaisseur ;

2.une couche non adhérente composée de strates alternées d'une épaisseur totale de quelques dizaines de micromètres ;

3.une couche externe plus ou moins pulvérulente correspondant à de la cendre, que l'on retrouve dans quelques cas.

La figure 4-11 schématise la structure de ces couches. Une synthèse des résultats obtenus par diffraction des rayons X et microanalyse X est présentée dans le tableau 4-X.

Tableau 4-X : phases identifiées par diffraction des rayons X à partir de poudre prélevée sur les tubes et par microanalyse des rayons X.

Matériau	Usine	Prélèvement	Phases identifiées par RX	Eléments identifiés par microsonde électronique		
				couche adhérente	couche de strates	couche de cendres
304L	Issy-les-Moulineaux		Fe ₂ O ₃	Fe, Cr, Ca, S, O, Cl	-	-
Sanicro 38	St Ouen	Zone 1, pt A	NaCl, KCl, CaSO ₄ ,	Cr, Fe, Ni, O, Cl	Fe, Cr, Ni, Ca, Pb, O S, Cl	Ca, Pb, O S, Cl
		Zone 1, pt B	K ₂ ZnCl ₄	Cr, Fe, Ni, O, Cl	Fe, Cr, Ni, Ca, Pb, O S, Cl	Ca, Pb, O S, Cl, K
		Zone 1, pt C		Cr, Fe, Ni, O, Cl	Fe, Cr, Ni, Ca, Pb, O S, Cl	Ca, Pb, O S, Cl, K
Incoloy800	St Ouen	Zone 2, pt A	NaCl, KCl,	Cr, O, Zn, Cl, S	-	-
		Zone 2, pt B	CaSO ₄ ,	Cr, Pb,Zn,O, Cl,	-	-
		Zone 2, pt C	Fe ₂ O ₃	S, Cr,Zn,S,Cl	Fe, Cl, S, Ca, Si	-
Sanicro 63	St Ouen	Zone 2, pt A	NaCl, KCl,	Cr, Pb, Zn, O, Cl, S	-	-
		Zone 2, pt B	CaSO ₄		Fe, Cr, Mo+Nb, Zn, Pb	Ca, Mo+Nb, Si, P
		Zone 2, pt C	MoCl ₅ *	Cr, Cl, O, S	Cr, Fe, Ni, Mo, Nb, Pb, Zn, S, O	non identifié

- la couche n'était plus présente sur notre prélèvement.

Les points à retenir de cette analyse sont énumérés ci-dessous :

- dans la couche adhérente on trouve principalement des composés mixtes Cl, S et O à base de Cr, de Fe et de Ni. Occasionnellement on trouve du Pb et du Zn.
- la couche en strates est composée par une alternance d'oxy-chlorures de chrome, de fer, de nickel. Des quantités significatives de soufre sont également observées. Pour les alliages contenant du Mo et du Nb on trouve une strate externe dense de chlorures mixtes (Nb, Mo).
- la couche externe composée de cendres, au contact des gaz de combustion, comprend une grande variété d'éléments, tels que : Ca, Na, K, Zn, Pb, Si, P ...

On remarque ici que les éléments identifiés dans les dépôts sont identiques pour les installations de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux. De même, on ne note pas de différence entre les produits de corrosion formés dans des atmosphères qui peuvent être différentes (oxydantes ou réductrices)

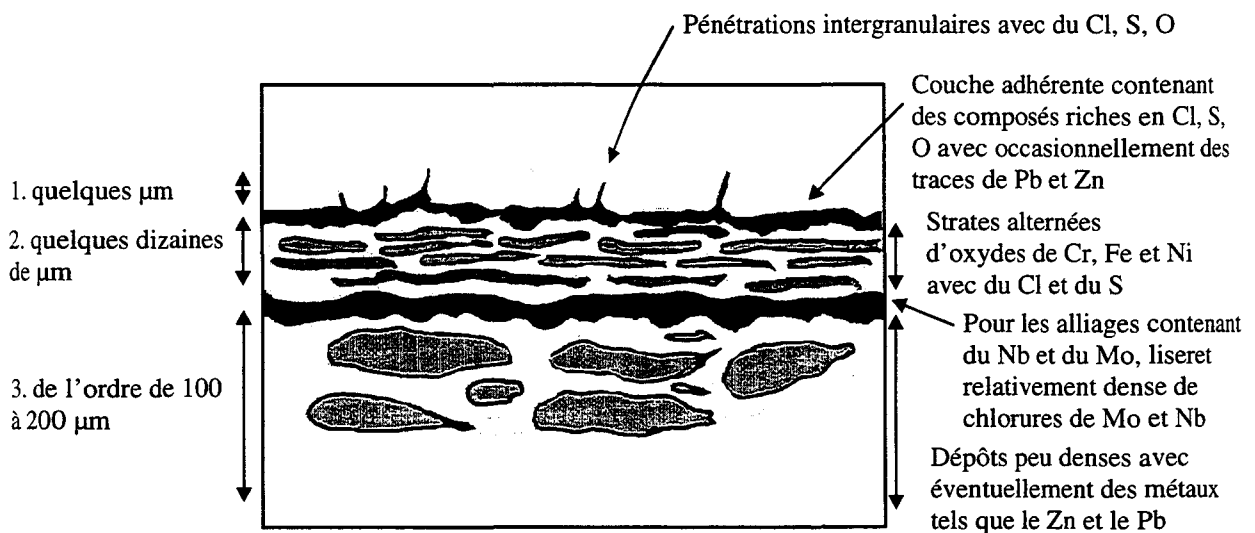


Figure 4-11 : aspect schématique des couches de corrosion sur les tubes exposés en chambre de combustion.

4.4. Discussion

4.4.1. Comparaison des résultats obtenus avec le retour d'expérience international

L'objectif de ce paragraphe est de comparer les cinétiques de corrosion déduites des essais réalisés à Saint-Ouen et Issy-les-Moulineaux avec celles données par la littérature. Il faut cependant veiller à ne retenir que des résultats obtenus dans des conditions comparables aux nôtres sur les points suivants :

- la conception de la chaudière ;
- les conditions nominales de production de vapeur ;
- les compositions des gaz et des scories ;
- les températures des gaz et des pièces métalliques.

La revue de la littérature présentée dans la première partie de ce document montre que la composition du combustible, c'est-à-dire les ordures ménagères, influe fortement sur le comportement en chaudière des matériaux métalliques. Or la

constitution des déchets ménagers est propre aux habitudes locales de consommation. Au sein d'un même pays, des disparités régionales importantes peuvent même exister. Si la comparaison est transposée à une échelle continentale (Europe, Asie, ...), les différences deviennent alors très importantes et toute comparaison de cinétiques de corrosion doit être effectuée avec une grande prudence.

Enfin, les essais à retenir pour comparaison doivent avoir été effectués avec des tubes refroidis par eau. Dans ces conditions, la température métal est représentative des conditions réelles de fonctionnement. Le tableau 4-XI regroupe les valeurs de cinétiques de corrosion que nous avons pu retenir du retour d'expérience internationale à partir de ces critères.

Tableau 4-XI : comparaison des cinétiques avec le retour d'expérience international..

Site	Température du mélange eau-vapeur (°C)	Matériau	Cinétique de corrosion (mm/1000 h)	Réf.
Göteborg (Suède)	212	304L	0.015	[1]
Londre (Angleterre)	255	304L	0.08	[1]
Högdalen (Suède)	244	304L	0.03	[2]
Quebec (Canada)	256	304L	0.04	[1]
Issy-les-Moulineaux	264	304L	0.2	EDF
Saint-Ouen	253	321	0.11	EDF
Londre (Angleterre)	255	Sanicro 28	0.06	[1]
Quebec (Canada)	256	Sanicro 28	0.01	[1]
Saint-Ouen	253	Sanicro 28	0.02	EDF
Issy-les-Moulineaux	264	Sanicro 28	0.04	EDF

Les cinétiques mesurées au cours de nos essais sont du même ordre de grandeur que celles présentées dans la littérature (tableau 4-XI). Cependant, nous pouvons noter des écarts entre les différentes installations. Par exemple, dans le cas de l'acier inoxydable 304L, les cinétiques entre le site de Högdalen et d'Issy-les-Moulineaux diffèrent d'un facteur 6,7. De tels écarts peuvent s'expliquer à l'aide de deux paramètres, à savoir la température du fluide caloporteur circulant dans les tubes écran (respectivement 244 et 264°C) et peut être la localisation de la zone d'essai (caractère oxydant ou réducteur de l'atmosphère).

4.4.2. Influence du matériau

Nous avons signalé l'importance du choix du matériau sur les cinétiques de corrosion. Outre l'effet de la température en peau du métal, les écarts importants de cinétiques obtenus sont en effet liés à la composition chimique des alliages et donc aux effets individuel et/ou synergique de certains éléments d'alliage. Nous tâchons ici d'analyser ces effets.

a) Influence de la teneur en chrome

Dans un premier temps, pour les essais de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux, nous pouvons reporter l'évolution des coefficients $\Delta e/t$ en fonction de la teneur en chrome des alliages. La courbe reportée sur la figure 4-12, montre un effet très favorable du chrome pour les teneurs supérieures à 20% en poids pour lesquelles les cinétiques de corrosion sont inférieures à 0.045 mm/1000h. Nous retrouvons ici des résultats développés par Kawahara [3]. A teneur en Cr proche, les écarts de vitesse de corrosion de matériaux différents peuvent s'expliquer par les effets des autres éléments d'alliage.

b) Influence des autres éléments d'alliage.

Le tableau 4-XII regroupe les compositions chimiques simplifiées et les cinétiques de corrosion de différents alliages. La comparaison des vitesses de corrosion, pour les alliages à teneurs proches en chrome, permet de dégager les tendances suivantes :

- *un effet favorable du molybdène et/ou du cuivre* : l'Incoloy 800 (0,4% Mo, 0 % Cu) présente un comportement moins bon que le Sanicro 38 (3,2 % Mo, 2 % Cu) ;
- *un effet favorable du niobium* : l'alliage Sanicro 63 (3,7 % Nb) présente un très bon comportement ;
- *un effet favorable des terre rares (cérium, lanthane,...)* : l'AC 66 (0,1% de Ce) présente une excellente résistance à la corrosion, bien supérieure au Sanicro 28 ;
- *le cobalt* ne semble pas avoir d'effet très favorable comme le montre la comparaison entre le HR160 et l'alliage 45TM ;
- *l'effet du silicium* est difficile à mettre en évidence à partir de ces essais ;
- *le nickel* est favorable : les alliages base-Ni, hormis le HR160, présentent une bonne résistance à la corrosion.

Tableau 4-XII : compositions chimiques simplifiées (données fournisseurs) et cinétiques de corrosion des différents alliages.

Matériaux	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	Si	Co	Terres rares	Saint-Ouen (mm/1000h)	Issy-les-Moulineaux (mm/1000h)
AISI 304L	18	10	0.3	-	0.2	0.35	-	-	0.112	-
AISI 321	18	10	0.3	-	-	0.35	-	-	-	0.204
Haynes 556	22	21	3	-	-	0.35	19.3	-	0.043	-
Incoloy 800	20.5	30	0.4	-	0.3	0.44	-	-	0.043	-
Sanicro 28	25.5	31	3.25	-	1	0.5	-	-	0.019	0.038
Sanicro 38	20	38	2.5	-	1.7	0.2	-	-	0.023	0.044
AC 66	26	32.5	0.12	0.9	-	0.26	-	0.1	0.010	-
HR120	24	37.6	0.34	0.6	-	0.7	-	-	-	0.051
Sanicro 63	22	62	9.1	3.7	-	0.6	-	-	0.012	-
45 TM	28	45	-	-	-	2.7	-	0.08	-	0.022
HR 160	27	37	-	-	-	2.8	30.4	-	0.032	0.043

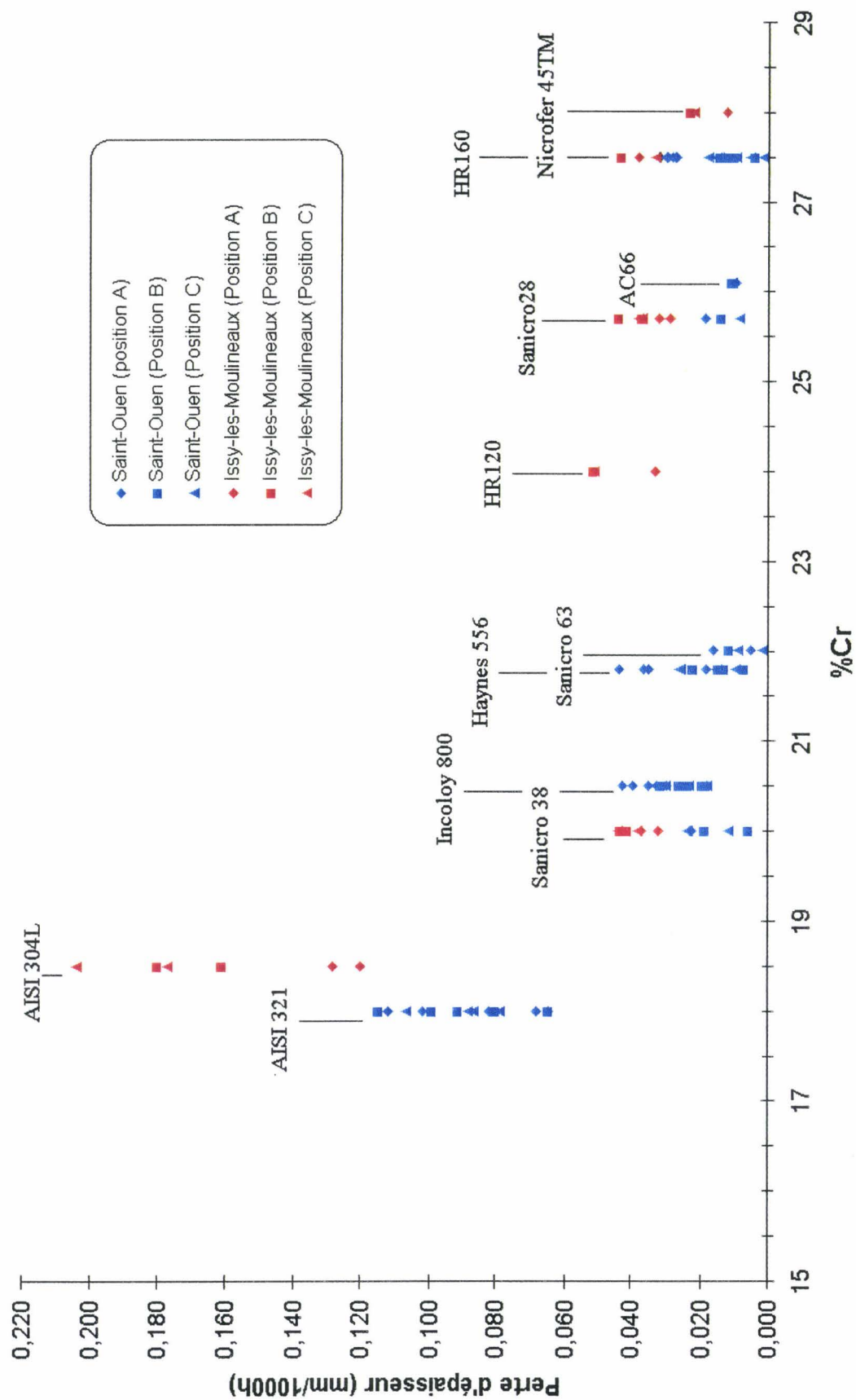


Figure 4-12 : influence de la teneur en Cr sur les cinétiques de corrosion des tubes écrans en essai à Saint-Ouen et à Issy-les-Moulineaux.

En résumé, l'effet du chrome est notable mais cet effet semble saturer à partir de 20 %. Quant aux éléments d'alliage, le Mo, Nb, Cu et les terres rares semblent avoir un effet favorable, tandis que le Co ne paraît pas avoir apporter d'amélioration significative.

4.5. Mécanismes de corrosion

a) Oxydation active

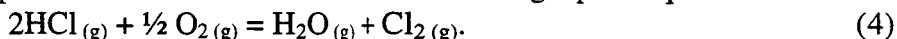
Il a été vu (cf § 2.4.5) que dans les zones oxydantes des chambres de combustion, la corrosion des tubes écran était souvent attribuée au mécanisme d'oxydation active proposée par Grabke. Nous nous proposons de vérifier dans ce paragraphe que les résultats de nos examens et les données dont nous disposons sur les incinérateurs de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux sont compatibles avec ce mécanisme. Cette analyse a été effectuée avec le logiciel de thermochimie GEMINI2 (Gibbs Energy MINImizer).

On rappelle que le mécanisme d'oxydation active suppose que l'activité de l'oxygène est plus faible à l'interface métal/oxyde qu'à l'interface oxyde/atmosphère. Il est également admis que le chlore (Cl_2) atteint l'interface métal/oxyde par diffusion au travers de la couche d'oxydes ou le long de pores et de fissures dans cette dernière.

La faible activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde conduit à la formation de chlorures métalliques dans cette zone. Ces chlorures, ayant une pression de vapeur élevée, passent à l'état gazeux, diffusent et traversent la couche d'oxydes vers l'atmosphère. Au cours de leur trajet, ils rencontrent des zones où l'activité de l'oxygène est suffisamment importante pour être oxydés en dégageant du Cl_2 qui entretient le mécanisme.

• Activité du chlore et de l'oxygène dans l'atmosphère des chambres de combustion

De manière simplifiée, on peut considérer que la pression partielle de chlore dans les atmosphères des chambres de combustion est régie par l'équilibre suivant :



Pour une température des gaz de 900°C , si l'on prend la composition de l'atmosphère de la chambre de combustion de Saint-Ouen (cf tableau 2-III), on trouve une pression partielle d'oxygène $P_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ atm, ce qui conduit à une pression partielle de chlore $P_{\text{Cl}_2} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ atm.

• Activité du chlore et de l'oxygène à l'interface métal/oxyde

Supposons que le chlore soit présent à l'interface métal/oxyde. Dans le cas d'un alliage contenant du Fe, du Ni et du Cr, les enthalpies libres de formation des chlorures étant négatives (figure 4-13), le Cl_2 peut réagir avec ces éléments et former les chlorures métalliques. Le chrome ayant l'affinité pour le chlore la plus élevée (figure 4-14), nous supposons que ce dernier réagit avec le chrome pour former du CrCl_3 . La pression partielle du chlore peut alors être estimée à partir de la réaction suivante :



A 265°C (température de peau du métal), l'énergie libre de formation de CrCl_3 est de $-303,5$ kJ/mole. Cette valeur conduit à une pression de Cl_2 égale à $2,27 \cdot 10^{-20}$ atm. Les autres éléments étant solides leur activité est égale à l'unité (dans le cas du Cr c'est une approximation car son activité est égale à sa concentration dans le métal).

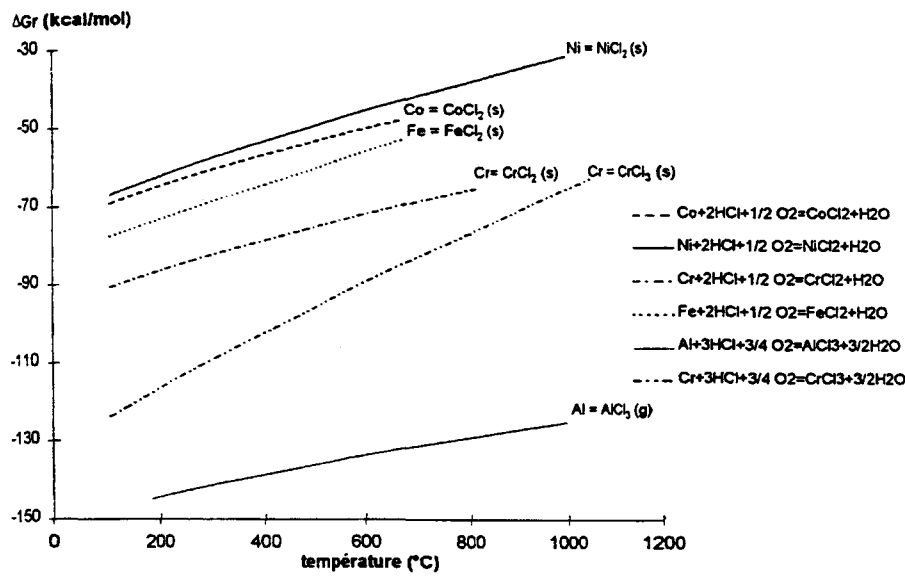
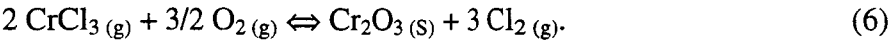


Figure 4-13 : formation de chlorures métalliques à partir des métaux purs.

À l'interface métal/oxyde, la pression partielle de l'oxygène est calculée à partir de la réaction :



Pour des activités de Cr₂O₃ et de CrCl₃ égales à 1, on trouve une pression partielle de l'oxygène égale à $2.83 \cdot 10^{-64}$ atm.

• Etude des gradients d'activité

La figure 4-14 présente l'évolution des pressions partielles de Cl₂ et O₂ à travers les produits de corrosion. Elles sont compatibles avec le mécanisme d'oxydation active. En particulier, il existe un gradient important du potentiel de chlore qui favorise la diffusion de cet élément à travers la couche en direction du métal.

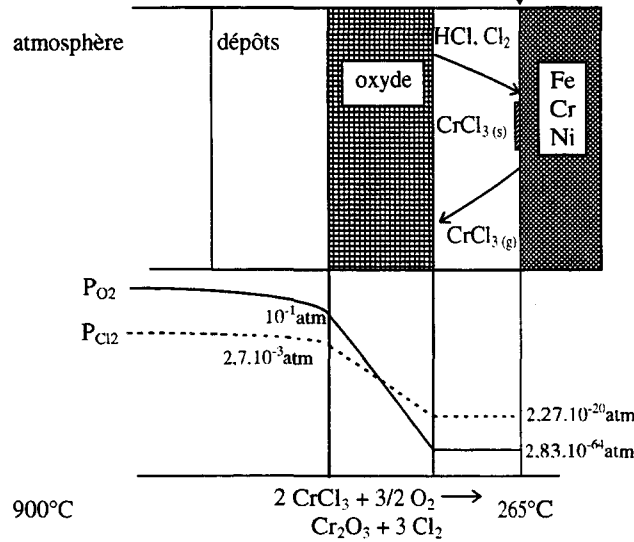


Figure 4-14 : Modélisation thermochimique du gradient d'activité du chlore et de l'oxygène.

En raison de sa volatilité élevée (figure 4-15), la probabilité de passage du CrCl₃ à l'état gazeux est importante à l'interface métal/oxyde. La diffusion du chlorure gazeux en direction des gaz, vers les pressions partielles d'oxygène plus importantes, s'accompagne de la formation d'un oxyde stable avec libération de Cl₂ suivant la réaction (6).

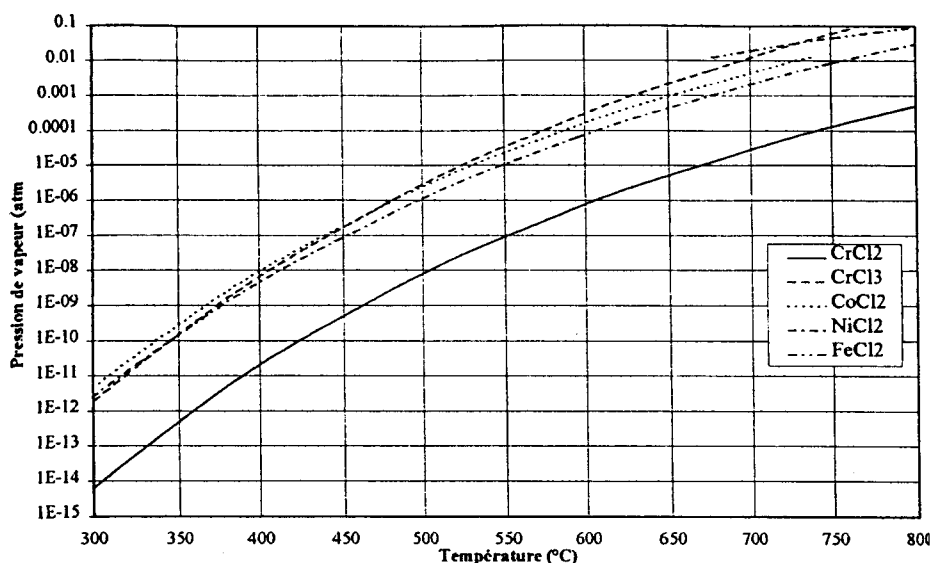


Figure 4-15 : pression de vapeur de différents chlorures en fonction de la température.

b) Corrosion par les phases fondues

Il a été vu que la présence d'eutectiques fondus au contact du métal peut conduire à une corrosion importante par un mécanisme de fluxage. Les éléments retrouvés en surface des tubes expertisés peuvent effectivement appartenir à des eutectiques à bas point de fusion ; en particulier les chlorures de métaux alcalins (Na et K) et/ou de métaux lourds (Pb et/ou Zn).

4.6. Proposition d'une loi de prévision du comportement en service

Nous avons mis en évidence l'influence des différents paramètres fondamentaux dont il faut tenir compte dans le cadre de l'élaboration d'une "loi de prévision du comportement" des tubes en chaudière (cf chapitre 2). Ces paramètres sont notamment : la température métal, la composition chimique du matériau et un facteur lié à l'environnement (température et composition des gaz de combustion).

4.6.1. Prise en compte de la température métal

La comparaison des essais menés à Saint-Ouen et Issy-les-Moulineaux avec le retour d'expérience international met en évidence l'effet de la température du métal sur les cinétiques de corrosion des matériaux testés en chaudière. Ainsi l'augmentation de cette température se traduit par une accélération de la dégradation des alliages. Le mécanisme de corrosion est donc un phénomène thermiquement activé que nous supposons répondre à une loi de type Arrhénius :

$$\frac{\Delta e}{t} = A \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7)$$

avec e : épaisseur du tube ;

t : durée de séjour dans la chaudière ;

A : coefficient fonction de l'environnement et de la composition chimique du matériau ;

Q : énergie d'activation du mécanisme ;

T : température en peau du métal (température du fluide circulant dans le tube + 15).

Nous pouvons alors reporter l'évolution de $\ln(\Delta e/t)$ en fonction de $1/T$ pour les matériaux 304L et Sanicro 28 pour lesquels nous possédons suffisamment de valeurs pour effectuer un calcul de régression linéaire (figure 4-16). Nous utilisons les valeurs obtenues dans le cadre de ce travail ainsi que celles provenant du retour d'expérience international. Les droites de régression obtenues ont des pentes très proches qui permettent d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation du mécanisme de corrosion :

$$Q = (207,5 \pm 20,0) \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

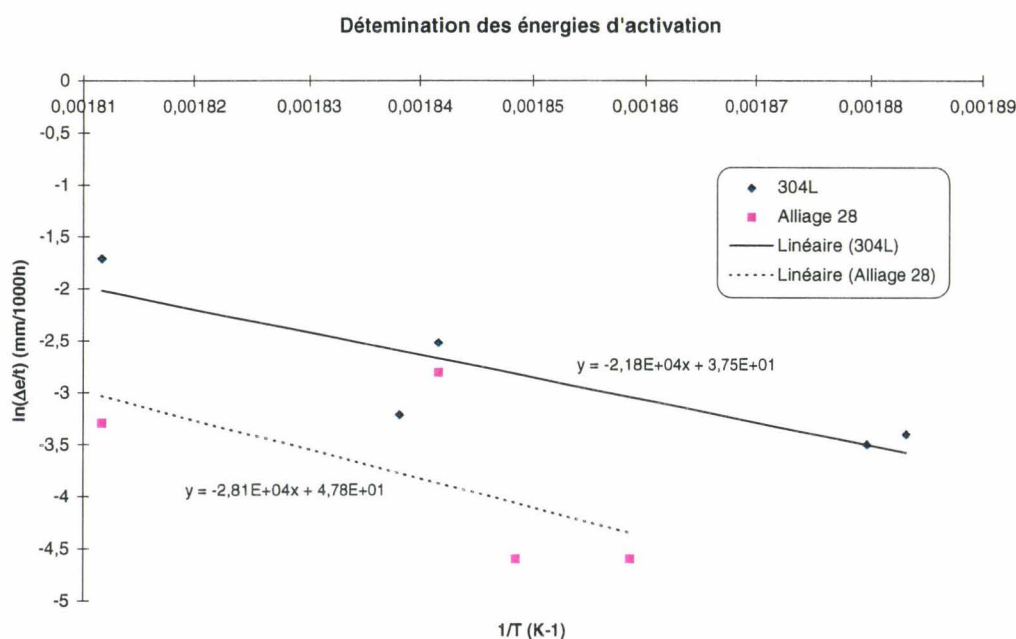


Figure 4-16 : évaluation de l'énergie d'activation du mécanisme de corrosion observé en chambre de combustion.

L'ordonnée à l'origine des droites, c'est à dire le coefficient A, varie en fonction du matériau analysé. Nous observons que pour le matériau le plus noble (Sanicro 28) la droite est déplacée vers les cinétiques les plus faibles. Nous considérons que le coefficient A ne dépend que de la composition chimique du matériau et de l'environnement.

4.6.2. Prise en compte de la composition chimique des matériaux

Le mécanisme de corrosion proposé dans le paragraphe 4.3.1 correspond à une dissolution du métal par formation de chlorures volatils. Dans ce cadre, la tenue à la corrosion du matériau dépend de sa capacité à empêcher la formation de chlorures à l'interface métal/oxyde et de sa capacité à former une couche d'oxydes dense et stable.

Les expertises et les mesures de l'évolution de l'épaisseur des tubes en essai dans les chaudières ont permis de mettre en évidence l'effet des certains éléments d'alliage. A partir des nuances testées à ce jour par TIRU et des résultats de la littérature, nous avons identifié les éléments d'alliage Cr, Mo, Nb, Si, Ce et Co comme pouvant avoir un effet direct sur la résistance à la corrosion.

Nous proposons d'écrire l'évolution de la perte d'épaisseur par unité de temps à l'aide de l'expression suivante :

$$\frac{\Delta e}{t} = A' \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \times (\alpha\text{Cr} + \beta\text{Ni} + \delta\text{Mo} + \varepsilon\text{Nb} + \lambda\text{Si} + \theta\text{Co} + \chi\text{Ce})^E \quad (8)$$

avec e : épaisseur du tube ;
 t : durée de séjour dans la chaudière ;
 A' : coefficient fonction de l'environnement ;
 Q : énergie d'activation du mécanisme ;
 T : température en peau du métal (température du fluide circulant dans le tube + 15).
 $\alpha, \beta, \delta, \varepsilon, \lambda, \theta, \chi$: coefficient de pondération de l'effet des éléments d'alliage ;
 $\text{Cr, Ni, Mo, Nb, Si, Co, Ce}$: teneur en éléments d'alliage ;
 E : constante.

Pour ne pas perturber les résultats par des problèmes de température de gaz et d'emplacement dans la chaudière, nous décidons de calculer les coefficients de la loi avec les résultats d'Issy-les-Moulineaux (où la zone d'essai est placée dans une atmosphère homogénéisée), puis de vérifier que la loi est pertinente pour la chaudière de Saint-Ouen. Nous rappelons que nous nous plaçons dans le cadre des zones à atmosphère oxydante ; les positions A et B de la zone 1 de Saint-Ouen sont donc exclues.

Les coefficients sont alors déterminés à partir de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Le calcul donne les résultats suivants :

$$\alpha = 1,03 ; \beta = 1,22 ; \delta = 6,82 ; \varepsilon = 0,27 ; \lambda = 2,6 ; \theta = 0,10 ; \chi = 428.$$

Compte tenu de ces valeurs et de l'expression :

$$\ln\left(\frac{\Delta e}{t}\right) = A'' - \frac{Q}{RT} + E \ln(\alpha\text{Cr} + \beta\text{Ni} + \delta\text{Mo} + \varepsilon\text{Nb} + \lambda\text{Si} + \theta\text{Co} + \chi\text{Ce}) \quad (9)$$

(avec $A'' = \ln A'$), nous pouvons représenter l'évolution de $\ln(\Delta e/t)$ en fonction de $\ln(1,03 \text{ Cr} + 1,22 \text{ Ni} + 6,82 \text{ Mo} + 0,27 \text{ Nb} + 2,6 \text{ Si} + 0,1 \text{ Co} + 428\text{Ce})$ pour l'ensemble des essais d'Issy-les-Moulineaux et de Saint-Ouen (figures 4-17 et 4-18).

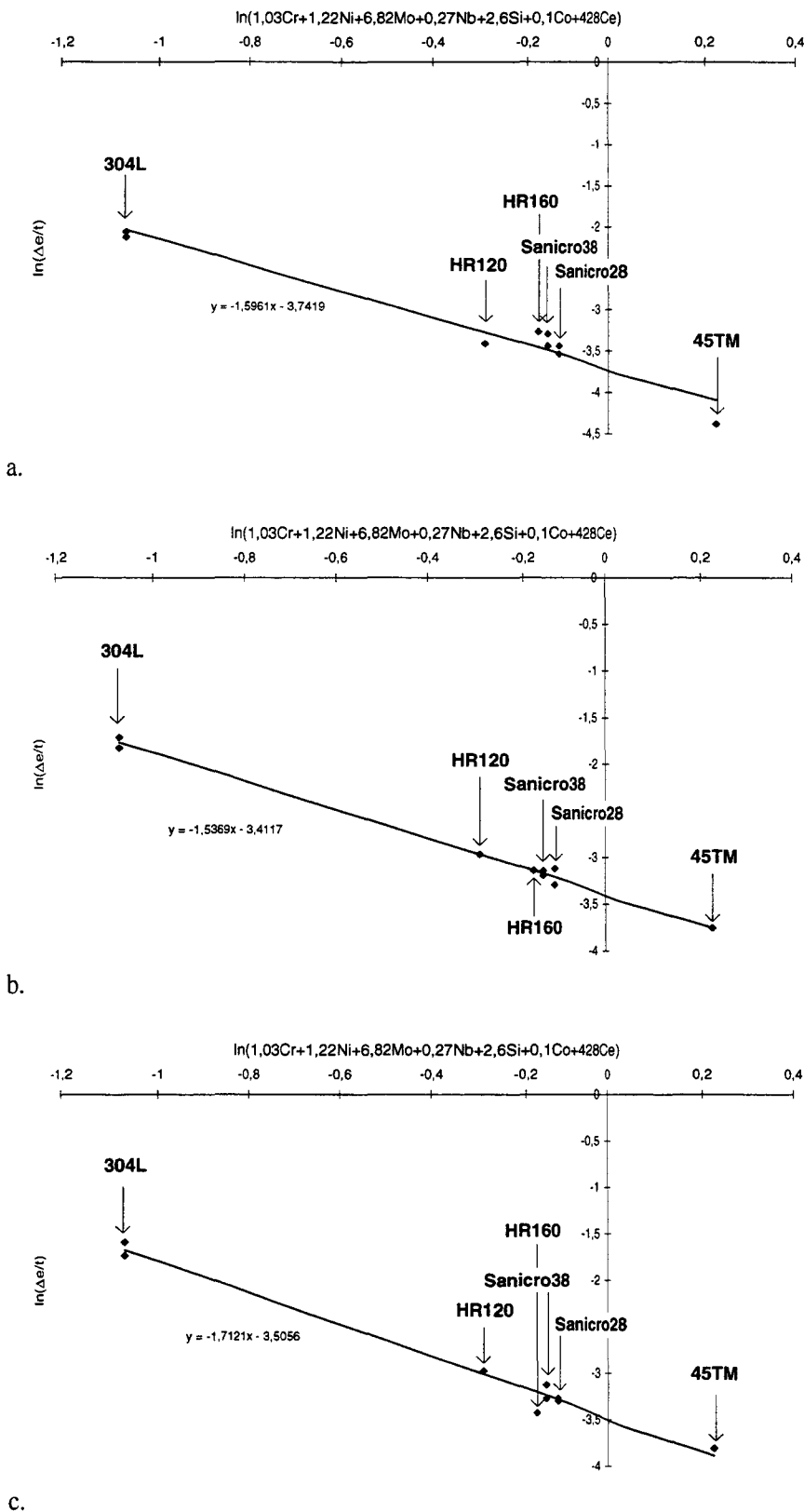
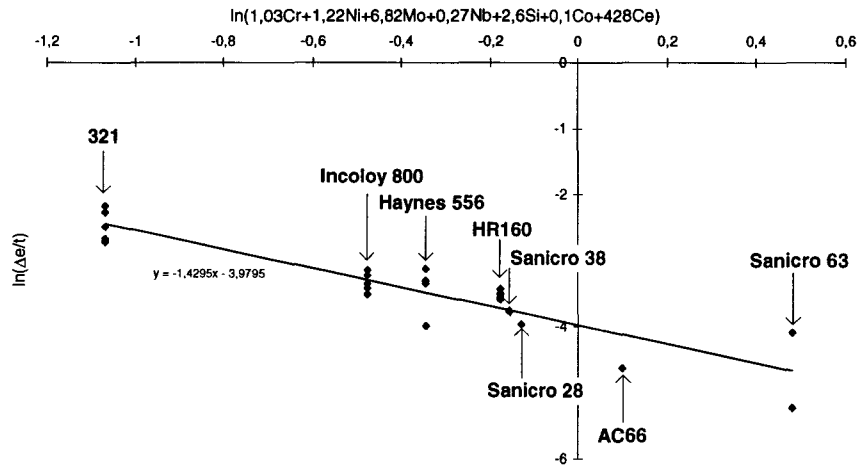
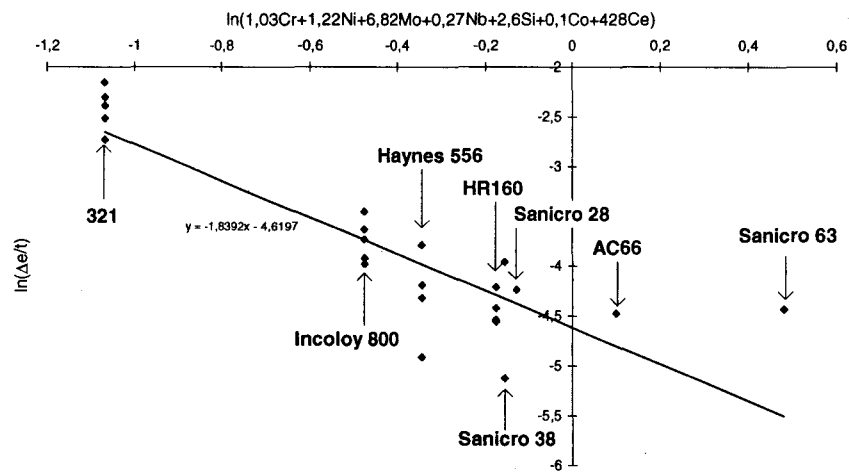


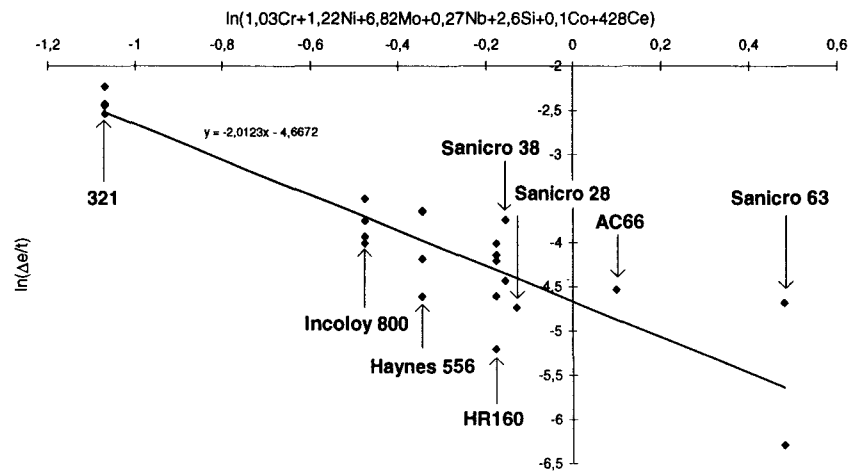
Figure 4-17 : évaluation de la loi de prévision pour la chaudière d’Issy-les-Moulineaux :
(a) position A, (b) position B, (c) position C.



a.



b.



c.

Figure 4-18 : évaluation de la loi de prévision pour la zone 2 de la chaudière de Saint-Ouen :
(a) position A, (b) position B, (c) position C.

A partir de ces droites, il est possible d'estimer la valeur du coefficient E et l'énergie d'activation Q du mécanisme de corrosion. Ainsi, les pentes de chaque droite correspondent à la valeur de E. En prenant en compte la dispersion des résultats, nous obtenons un coefficient E compris entre -2,01 et -1,43. D'autre part, l'ordonnée à l'origine des droites de régression correspond au paramètre $A'' - \frac{Q}{RT}$. En première approximation, pour une usine donnée, le coefficient précédemment cité est obtenu en moyennant les valeurs d'ordonnée à l'origine à partir des valeurs de chaque position de mesure A, B et C. Le système à résoudre devient alors :

$$\begin{cases} A'' - \frac{Q}{RT_{\text{Issy}}} = -3,5554 \\ A'' - \frac{Q}{RT_{\text{SO}}} = -4,4221 \end{cases}$$

On trouve alors :

$$\boxed{Q = 196 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Nous nous proposons de conserver cette valeur d'énergie d'activation. On note qu'elle correspond, aux incertitudes près, à la valeur calculée précédemment (paragraphe 4.4.1).

Les écarts entre les différentes positions de mesures A, B et C nous permettent de définir un intervalle de confiance tenant compte de la variation de l'atmosphère locale (température et composition des gaz de combustion). La figure 4-19 représente les intervalles de confiance de la loi de prévision pour les chambres de combustion des incinérateurs de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux.

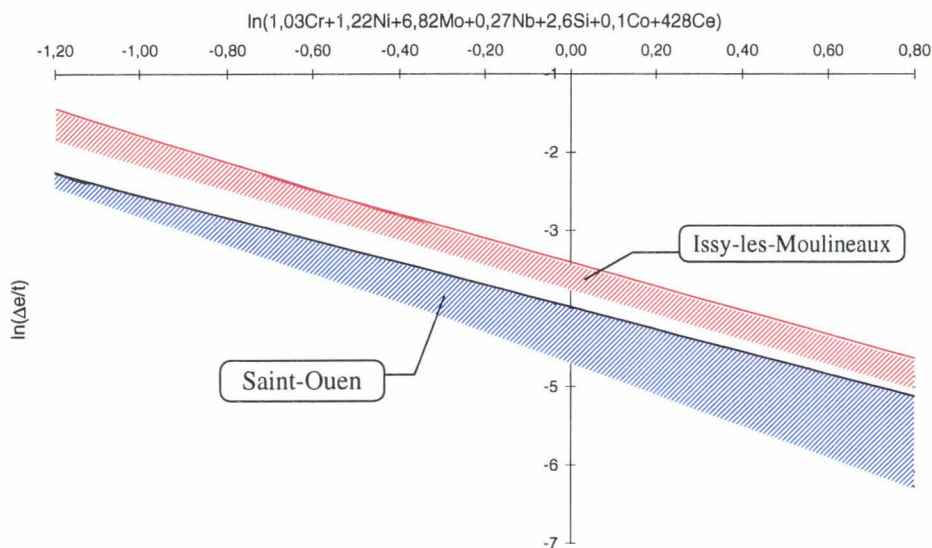


Figure 4-19 : intervalle de confiance de la loi de prévision pour les usines de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux.

4.7. Conclusion

Les essais menés en chaudière (Saint-Ouen et Issy-les-Moulineaux) ont permis de tester une gamme variée d'alliages dans les conditions réelles de service. Les mesures de perte d'épaisseur ont en particulier permis d'établir des cinétiques de corrosion pour chacun d'eux.

L'analyse des résultats montre que les alliages base nickel ont un meilleur comportement que les alliages de type alliage 800, eux même meilleurs que les aciers inoxydables austénitiques. Il apparaît aussi qu'un écart de 10°C de la température métal peut accroître d'un facteur 2 la cinétique de corrosion dans les atmosphères considérées.

Ces résultats montrent également que l'accroissement de la teneur en chrome jusqu'à 20% améliore significativement la tenue des matériaux. Pour les teneurs supérieures, l'effet bénéfique de cet élément se stabilise.

Par ailleurs, des examens structuraux ont été menés sur les produits testés. Ils ont révélé la présence de chlorures à l'interface entre le métal et la couche d'oxydes et ont montré que cette dernière était composée de trois sous-couches : une couche adhérente riche en chlore, une zone stratifiée d'oxy-chlorures de fer, chrome et nickel, une zone externe composée de cendres. L'analyse de l'ensemble des résultats montre que les dégradations observées sont compatibles avec un mécanisme d'oxydation active.

Enfin, à partir des mesures de perte d'épaisseur, une loi de prévision du comportement en service des matériaux en atmosphère oxydante a été développée :

$$\frac{\Delta e}{t} = A' \times \exp\left(-\frac{196.10^3}{RT}\right) \times (1.03\text{Cr} + 1.22\text{Ni} + 6.82\text{Mo} + 0.27\text{Nb} + 2.6\text{Si} + 0.1\text{Co} + 428\text{Ce})^E$$

avec $-2.01 < E < -1.43$ et A' coefficient fonction de l'environnement

Elle prend en compte la composition de ces derniers ainsi que la température de service. Nous donnons ainsi à l'exploitant un support lui permettant d'évaluer le comportement en service de matériaux métalliques. Cet outil devrait permettre d'optimiser le choix de la solution de remplacement par intégration du rapport durée de vie sur coût de l'alliage.

DOCUMENTS CITES EN REFERENCE

-
- [1] **U. Forsberg, M. Lundberg, L. Nylöf and A. Wilson**, *Composite tubes reduce metal losses in municipal waste incineration boilers*, CORROSION/98, Houston, TX : NACE International, 1998.
- [2] **T. Odelstam, G. Berglund and L. Nylöf**, *Experience with composite tubes in waste incinerators in incinerating*, in : *Incinerating Municipal and Industrial Waste : fireside problems and prospects for improvement*, Ed. : R.W. Bryers, Pub. : Hemisphere Publishing corp., New York, pp. 279-298, 1991.
- [3] **Y. Kawahara, N. Nakamura, H. Tsuboi and K. Yukawa**, *Evaluation of new Corrosion Resistant Superheater Tubings in High Efficiency Waste-to-Energy Plants*, CORROSION/97, Paper No.165, Houston, TX : NACE International, 1997.

Chapitre 5

VALIDATION DE L'ESSAI DE LABORATOIRE

SOMMAIRE

5. VALIDATION DE L'ESSAI DE LABORATOIRE	107
5.1. MATERIAUX ETUDIES	107
5.2. CONDITIONS OPERATOIRES	107
5.3. COMPORTEMENT DE LA CENDRE	108
5.4. CLASSEMENT DES MATERIAUX	108
5.4.1. Essai à 400°C	109
5.4.2. Essais à 500°C	110
5.4.3. Essai à 600°C	113
5.5. CARACTERISATION DU DOMMAGE	113
5.5.1. Aspect général	113
5.5.2. Identification des produits de corrosion	117
5.6. DISCUSSION	118
5.6.1. Influence de la température et de la composition des gaz	118
5.6.2. Influence du matériau	125
5.7. APPLICATION DE LA LOI DE PREVISION DE COMPORTEMENT EN SERVICE	127
5.7.1. Effet de la température	127
5.7.2. Prise en compte de la composition des matériaux	129
5.8. CONCLUSION	131
DOCUMENTS CITES EN REFERENCE	132

5. VALIDATION DE L'ESSAI DE LABORATOIRE

Les essais menés sur site, présentés dans le chapitre précédent, permettent à la fois de comprendre les mécanismes de corrosion auxquels sont soumis les matériaux exposés en chambre de combustion mais également de classer ces matériaux en fonction de leur tenue respective à la corrosion. Toutefois, des facteurs techniques et économiques (coût élevé, manque de souplesse, demande de dérogation auprès des autorités compétentes pour tester des matériaux non homologués pour appareils à pression soumis à la flamme ...) rendent fastidieux les essais in-situ et montrent l'intérêt de développer un essai de laboratoire complémentaire. Dans cette logique, en nous inspirant des études liées au développement de matériaux pour une application dans les turbines à combustion [1], nous avons développé un essai de laboratoire, appelé "essai de la cendre". Cet essai a été conçu de façon à être capable de reproduire des mécanismes de corrosion observés dans les zones des chambres de combustion où l'atmosphère est oxydante. Nous n'avons pas tenté de reproduire les dégradations liées aux atmosphères réductrices car elles se produisent dans des zones (bas des chambres) où l'utilisation de tubes non protégés n'est pas envisagée. Dans ces zones, il faut en effet protéger les tubes par des réfractaires pour limiter l'érosion-corrosion liée aux chocs des ordures. L'essai de la cendre est détaillé dans le chapitre 3 qui est consacré à la présentation des techniques expérimentales mises en oeuvre pour ce travail. L'objet du présent chapitre est de vérifier la représentativité de cet essai, dont les résultats seront utilisés pour la mise au point d'un nouvel alliage (cf chapitre 6) obtenus à partir de cet essai.

5.1. Matériaux étudiés

Les matériaux utilisés dans l'essai de laboratoire sont présentés dans la partie 3.1.2. de ce document. Nous rappelons qu'il s'agit des alliages testés en chaudière auxquels on a ajouté quelques alliages (aciers inoxydables ferritiques, des alliages aluminos-formeurs ...) dans un objectif de compréhension des mécanismes de corrosion.

5.2. Conditions opératoires

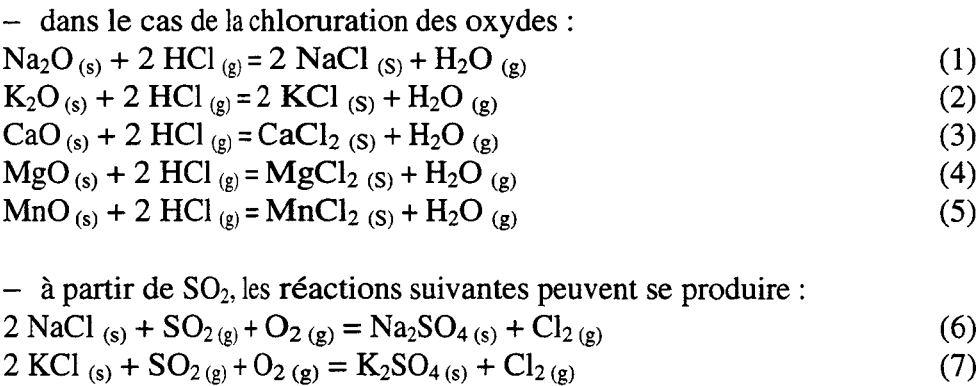
Les compositions des gaz injectés dans le four ainsi que la température de ce dernier sont indiquées dans le tableau 5-I. Les éprouvettes ont été soumises à ces conditions pendant 200 heures avec remplacement de la cendre à l'issue des 100 premières heures d'essai.

Tableau 5-I : températures et compositions des gaz utilisées lors des différents essais.

T (°C)	Composition des gaz corrosifs		
	O ₂ (%)	HCl ppm	SO ₂ ppm
400	20	1000	100
500	20	1000	100
500	8	1000	100
500	20	2000	200
600	20	1000	100

5.3. Comportement de la cendre

Nous avons signalé dans la première partie de ce document que la cendre réagit avec les gaz de combustion pour former des espèces corrosives (essentiellement le chlore, les eutectiques fondus ...) pouvant à leur tour réagir avec les tubes métalliques. Compte tenu des éléments présents dans la cendre, de nombreuses réactions sont possibles avec le gaz corrosif.



5.4.1. Essai à 400°C

Le gaz corrosif utilisé à 400°C est constitué de 20% O₂, 1000 ppm d'HCl et 100 ppm de SO₂. Le tableau 5-III donne les valeurs des pertes de masse par unité de surface mesurées après décapage au terme de 200 heures d'essai, ainsi que celles obtenues sur des éprouvettes neuves ayant subi le même décapage. A l'exception de l'A42, de l'intermétallique FeAl₄₀ et de l'alliage FeCrAl, les résultats sont pratiquement identiques pour les deux types de mesures ; dans certains cas la perte de masse sur les éprouvettes à blanc est même supérieure à celle des éprouvettes corrodées. Ceci montre que dans les conditions particulières de cet essai, la corrosion des éprouvettes après 200 heures d'essai est très faible, voire inexistante. Ce résultat est confirmé par les observations, effectuées au microscope optique sur les coupes transverses de ces échantillons, pour lesquels aucune diminution significative du rayon des éprouvettes n'a été observée (tableau 5-IV).

Tableau 5-III : mesures sur éprouvettes décapées après essai à 400°C, sur éprouvettes neuves et valeurs corrigées sur éprouvettes corrodées (prise en compte de l'effet du décapage sur le métal sain).

NUANCE	$\Delta m/S$ (mg.cm ⁻²)	$\Delta m/S$ (mg.cm ⁻²)
	décapage à t=200 heures	décapage sur "blancs"
A42	-3,262	-0,720
F12T	-0,090	-0,131
F18T	-0,050	-0,188
F23T	-0,079	-0,216
F29T	-0,368	-0,395
F29MCu	-0,239	-
304L	-0,045	-0,066
Haynes 556	-0,039	-0,036
Incoloy 800	-0,023	-0,047
Sanicro28	-0,003	-0,008
Sanicro38	-0,019	-0,053
AC66	-0,015	-0,161
HR120	-0,015	-0,073
FeAl40	-1,078	-3,116
FeCrAl	-0,455	-0,254
Sanicro63	0,000	-0,031
Sanicro65	-0,007	0,000
Alloy 45TM	-0,054	-0,100
6025HT	-0,046	-0,077
HR160	-0,035	-0,234

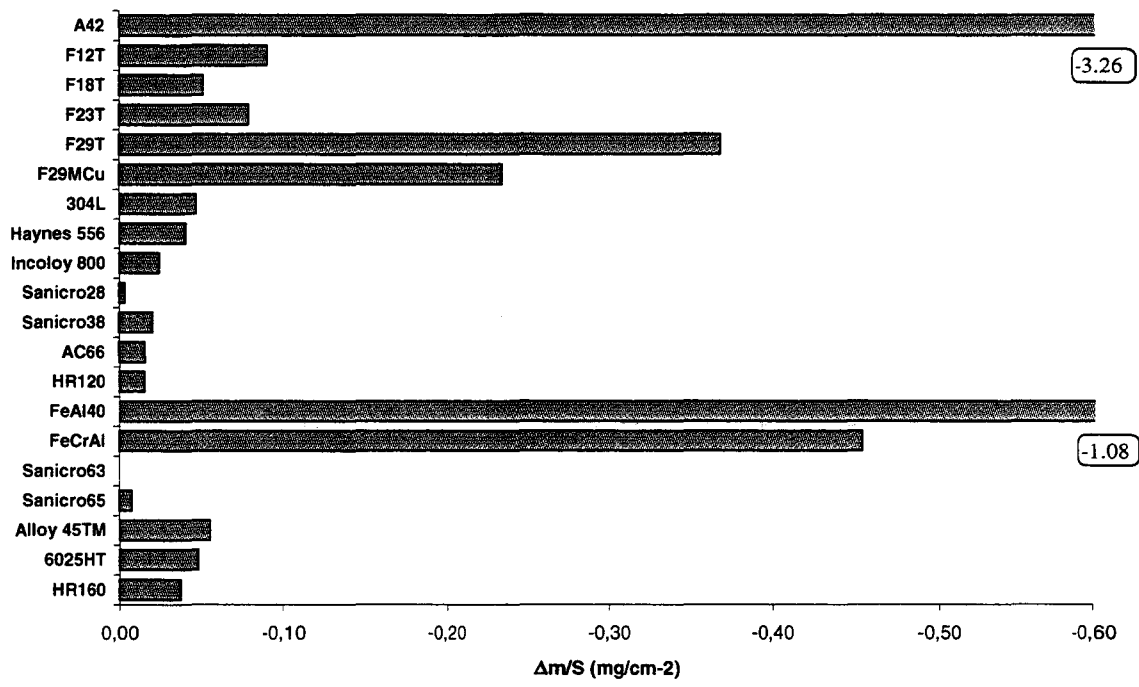


Figure 5-1 : essai à 400°C, 20% O₂, 1000ppm d’HCl et 100ppm de SO₂.

Les pertes de masse de la plupart des alliages n’étant pas significatives, il n’est pas possible de dégager un classement entre les matériaux à partir de ces résultats (figure 5-1). Toutefois il semble dès à présent que l’acier au carbone (A42) et les alliages aluminiformeurs (FeAl₄₀ et FeCrAl) possèdent un mauvais comportement dans l’environnement simulé dans notre essai.

5.4.2. Essais à 500°C

Trois gaz corrosifs sont utilisés à cette température :

- 20% O₂, 1000 ppm d’HCl et 100 ppm de SO₂
- 8% O₂, 1000 ppm d’HCl et 100 ppm de SO₂
- 20% O₂, 2000 ppm d’HCl et 200 ppm de SO₂

Les résultats correspondants à chaque essai sont donnés ci-après.

a) 500°C, 20% O₂, 1000 ppm d’HCl et 100 ppm de SO₂

L’histogramme de la figure 5-2 présente les valeurs du coefficient $\Delta m/S$ (mg.cm-2) mesurées pour chaque matériau à l’issue de 200 heures d’essai avec ce gaz.

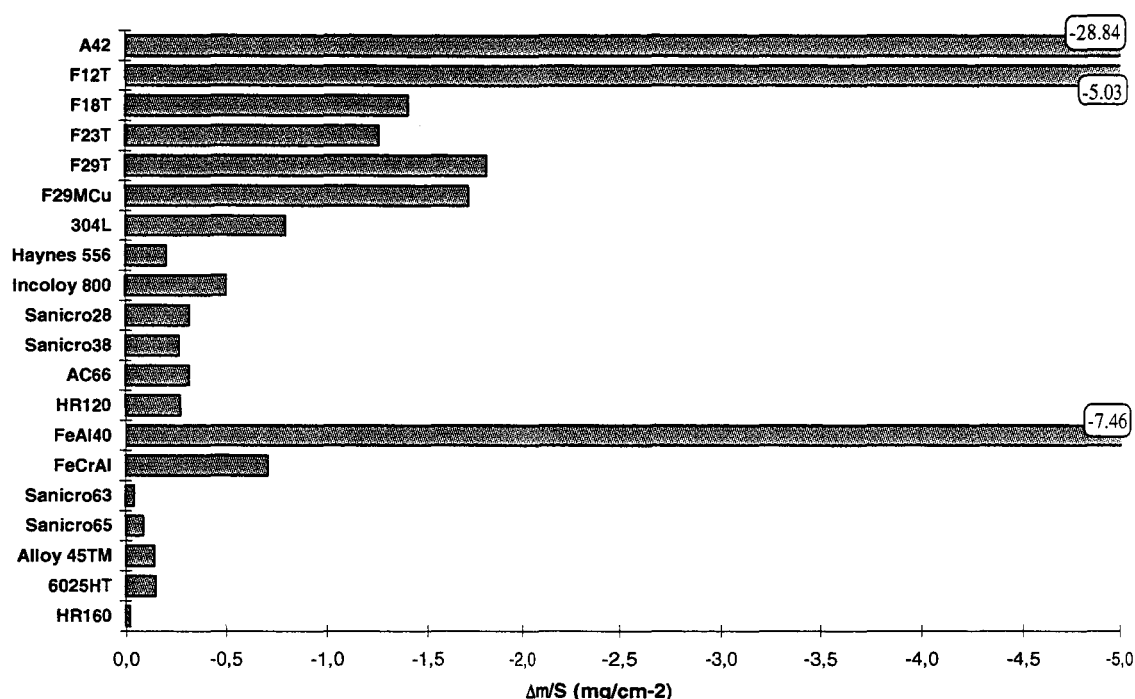


Figure 5-2 : essai à 500°C, 20% O₂, 1000ppm d'HCl et 100ppm de SO₂.

Les résultats obtenus ici permettent de classer les matériaux. Ainsi, l'acier au carbone (A42) subi dans cette atmosphère une corrosion très sévère. De même, l'intermétallique FeAl₄₀ ne convient pas à ce type de milieu. On constate par contre qu'un ajout de chrome dans ce type d'alliage alumino-formeur (FeCrAl) améliore très nettement la résistance à la corrosion.

Pour les aciers inoxydables ferritiques, on constate que le passage de la teneur en chrome de 12 (F12T) à 18 % (F18T) améliore de façon très importante la tenue à la corrosion. Pour des teneurs en chrome plus élevées, l'effet bénéfique de l'ajout de cet élément se stabilise. De même, l'acier F29MCu, contenant du molybdène et du cuivre ne semble pas présenter un gain significatif par rapport au F29T.

La tenue à la corrosion de l'acier inoxydable austénitique AISI 304L est du même ordre de grandeur que les aciers inoxydables ferritiques à haut chrome. Dans la même famille d'alliage, l'acier inoxydable Haynes 556 se comporte mieux que les aciers ferritiques. On note également que la corrosion du Haynes 556 est meilleure dans un rapport 4 par rapport au 304L.

Les matériaux de la famille des alliages de type 800 (Incoloy 800, Sanicro 28, Sanicro 38, AC66 et HR120) ont un comportement similaire au Haynes 556. Dans cette famille d'alliages, l'Incoloy 800 est cependant le moins performant.

Enfin les alliages base nickel (Sanicro 63, Sanicro 65, Nicrofer 45TM, Nicrofer 6025^{HT} et HR160) présentent tous une corrosion très faible.

b) 500°C, 8% O₂, 1000 ppm d'HCl et 100 ppm de SO₂

La figure 5-3 présente les coefficients $\Delta m/S$ (mg.cm⁻²) pour chaque matériau à l'issue de 200 heures d'essai avec ce gaz. Les comportements et le classement obtenu dans cet essai sont identiques à ceux du gaz précédent.

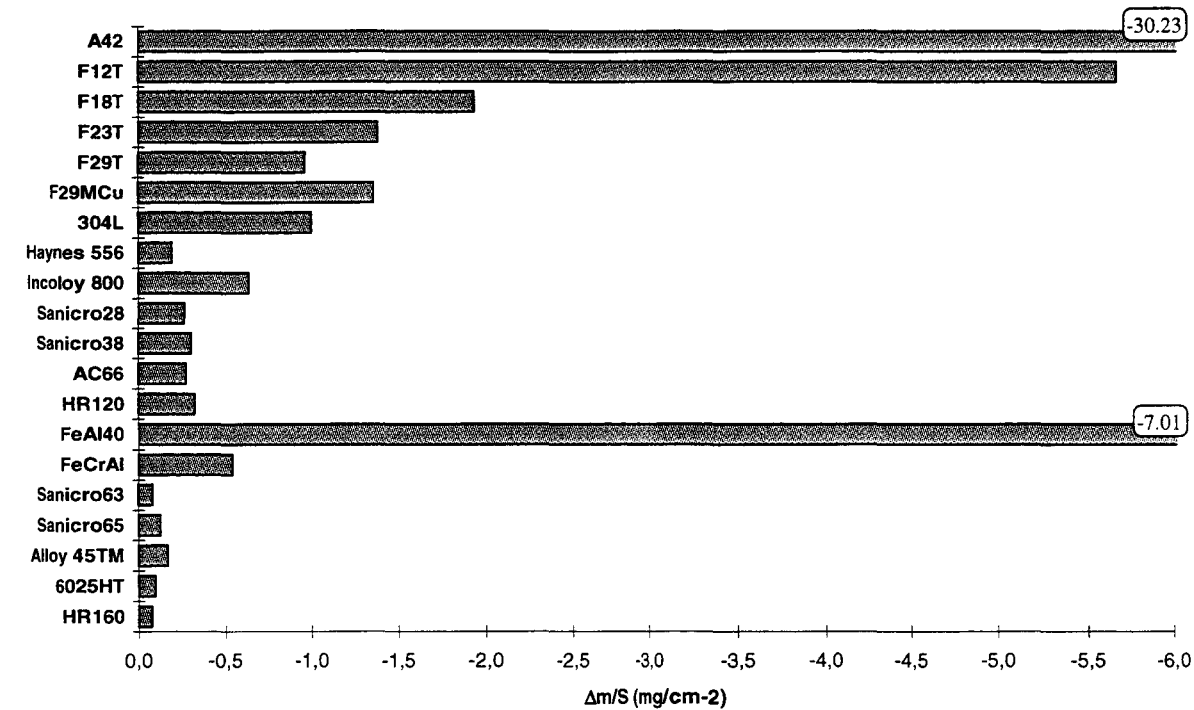


Figure 5-3 : essai à 500°C, 8% O₂, 1000ppm d’HCl et 100ppm de SO₂.

c) 500°C, 20% O₂, 2000 ppm d’HCl et 200 ppm de SO₂

La figure 5-4 présente les coefficients $\Delta m/S$ (mg.cm⁻²) pour chaque matériau à l’issue de 200 heures d’essai avec ce gaz. Les comportements et le classement obtenu dans cet essai sont identiques à ceux du gaz précédent.

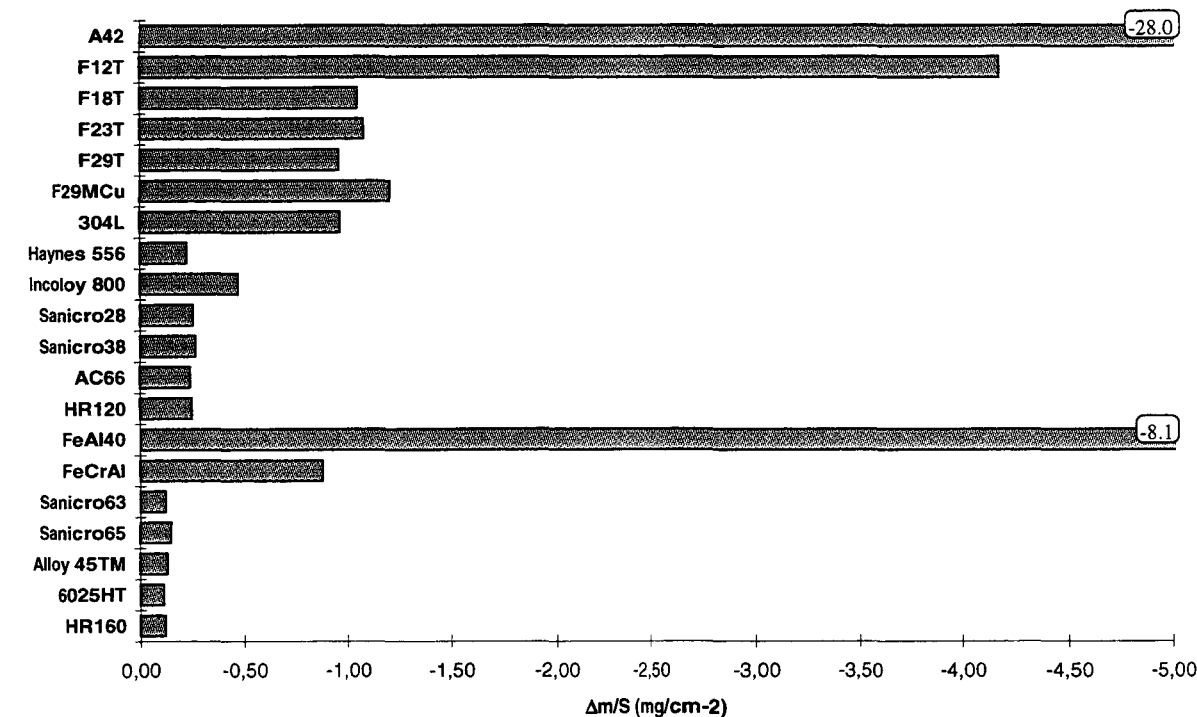


Figure 5-4 : essai à 500°C, 20% O₂, 2000ppm d’HCl et 200ppm de SO₂.

5.4.3. Essai à 600°C

Le gaz corrosif utilisé à 600°C est constitué de 20% O₂, 1000 ppm d'HCl et 100 ppm de SO₂. Les pertes de masse mesurées après décapage sont très élevées dans ce cas mais le classement des matériaux par famille diffère peu de celui obtenu à 500°C, avec par ordre croissant de résistance à la corrosion : les aciers inoxydables ferritiques et austénitiques, puis l'alliage alumino-formeur contenant du chrome, puis la famille des 800 et enfin les alliages base Nickel.

On constate cependant quelques différences par rapport aux résultats précédents. En effet, l'acier inoxydable AISI 304L présente une résistance à la corrosion légèrement inférieure à celle des aciers inoxydables ferritiques. Ensuite, les Sanicro 28 et Sanicro 38 ont un comportement moins bon que l'alliage Incoloy 800, bien que plus noble que ce dernier. Enfin, dans la famille des alliages base Nickel, le mauvais comportement du Sanicro 65 est surprenant. L'observation au microscope optique de l'éprouvette concernée a mis en évidence un usinage imparfait. En effet cette éprouvette a été prélevée dans un tube composite de fourniture Sandvik. Au cours de l'ébauche en électro-érosion, une partie de l'éprouvette a été prélevée dans la partie interne du tube, constituée d'acier au carbone. La perte de masse par unité de surface, anormalement élevée dans cet essai, est imputable à la présence de cet acier. Le résultat obtenu ici pour le Sanicro 65 ne doit pas être pris en compte.

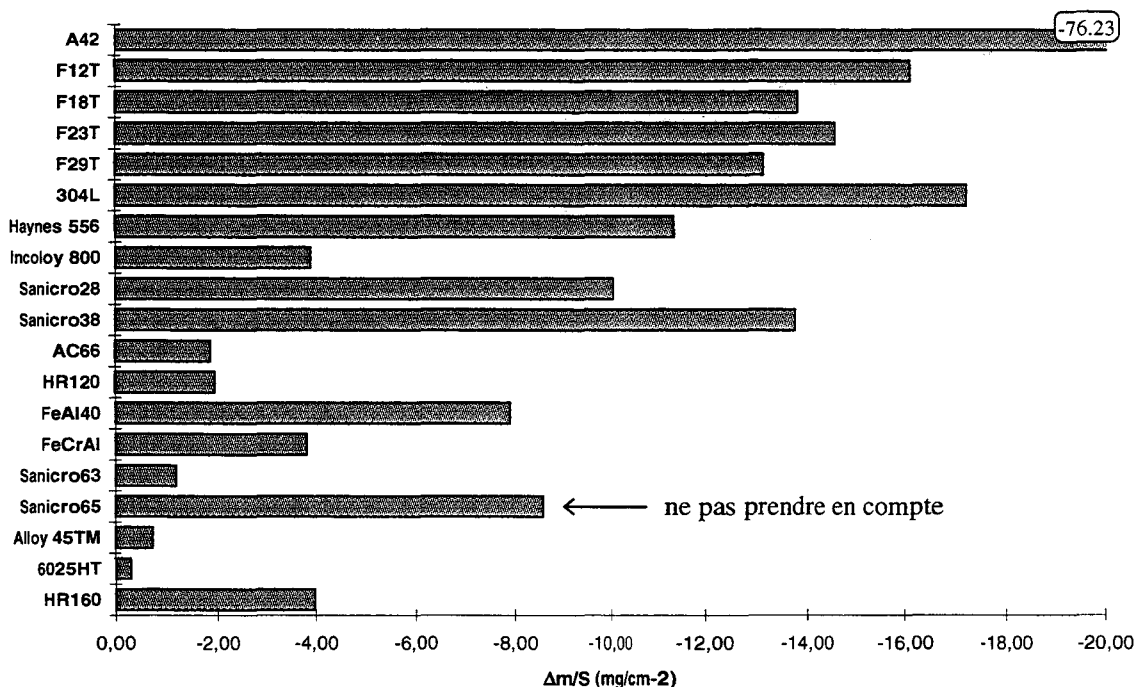


Figure 5-5 : essai à 600°C, 20% O₂, 1000ppm d'HCl et 100ppm de SO₂.

5.5. Caractérisation du dommage

5.5.1. Aspect général

Des mesures de profondeur de pénétration ont été effectuées au microscope optique sur des coupes transverses des échantillons décapés après 200 heures d'essai. Les grandeurs mesurées sont présentées dans la partie consacrée aux méthodes expérimentales (paragraphe 3.3.g) ; elles sont rappelées sur la figure 3-4. Pour chaque matériau et chaque température d'essai, seules les valeurs maximales sont présentées. Les

grandeurs mesurées à 400°C sont très faibles (tableau 5-V). L'incertitude due à la méthode de mesure étant de l'ordre de 30 µm, les résultats obtenus pour cet essai ne sont pas exploitables.

Dans le cas de l'essai réalisé à 500°C, seules les valeurs mesurées pour l'acier au carbone et l'intermétallique FeAl₄₀ sont significatives (tableau 5-V à 5-VII). Elles confirment pour ces deux matériaux la médiocre résistance à la corrosion dans le milieu reproduit dans notre essai de laboratoire.

Pour l'essai effectué à 600°C, les aciers inoxydables ferritiques et l'acier inoxydable austénitique Haynes 556 présentent également des diminutions de section notables (tableau 5-VIII).

Tableau 5-IV : profondeur de pénétration maximum après essai de la cendre à 400°C, 20% O₂, 1000 ppm HCl, 100 ppm SO₂.

	r ₀ (mm)	r _m (mm)	r _g (µm)	r _i (µm)	r ₀ - r _m (µm)
A42	1.485	1.464	-	6	21
F12T	1.495	1.495	-	-	0
F18T	1.500	1.476	-	-	24
F23T	1.500	1.480	-	-	20
F29T	1.495	1.476	-	-	19
F29MCu	1.485	1.470	-	-	15
AISI 304L	0.890	0.898	-	-	-
Haynes 556	1.250	1.224	-	-	26
Incoloy 800	1.505	1.500	-	-	5
Sanicro 28	1.400	1.380	-	-	20
Sanicro 38	0.910	0.910	-	-	0
AC66	1.450	1.440	-	-	10
HR120	0.905	0.917	-	-	-
FeAl ₄₀	1.495	1.480	-	8	15
FeCrAl	1.490	1.466	-	-	24
Sanicro 63	0.440	0.440	-	-	0
Sanicro 65	0.620	0.622	-	-	-
Nicrofer 45 TM	1.475	1.460	-	-	15
Nicrofer 6025 ^{HT}	1.450	1.452	-	-	-
HR160	1.480	1.464	-	-	16

Tableau 5-V : profondeur de pénétration maximum après essai de la cendre à 500°C, 20% O₂, 1000 ppm HCl, 100 ppm SO₂.

	r_0 (mm)	r_m (mm)	r_g (μm)	r_i (μm)	$r_0 - r_m$ (μm)
A42	1.480	1.390	9	-	80
F12T	1.505	1.484	10	-	21
F18T	1.505	1.484	-	-	21
F23T	1.500	1.462	6	-	38
F29T	1.505	1.448	4	-	57
F29MCu	1.495	1.474	24	-	21
AISI 304L	0.890	0.900	-	-	-
Haynes 556	1.250	1.236	4	-	14
Incoloy 800	1.500	1.484	-	-	16
Sanicro 28	1.390	1.380	18	-	10
Sanicro 38	0.890	0.890	-	-	0
AC66	1.490	1.480	-	-	10
HR120	0.905	0.902	-	-	3
FeAl ₄₀	1.500	1.420	-	-	80
FeCrAl	1.625	1.596	14	-	29
Sanicro 63	0.440	0.430	-	-	10
Sanicro 65	0.640	0.641	-	-	-
Nicrofer 45 TM	1.485	1.476	-	-	9
Nicrofer 6025 ^{HT}	1.455	1.420	-	6	35
HR160	1.500	1.466	-	-	34

Tableau 5-VI : profondeur de pénétration maximum après essai de la cendre à 500°C, 8% O₂, 1000 ppm HCl, 100 ppm SO₂.

	r_0 (mm)	r_m (mm)	r_g (μm)	r_i (μm)	$r_0 - r_m$ (μm)
A42	1.320	1.198	-	-	122
F12T	1.505	1.460	-	-	45
F18T	1.500	1.480	-	-	20
F23T	1.505	1.490	-	-	15
F29T	1.510	1.480	-	-	30
F29MCu	1.455	1.440	-	-	15
AISI 304L	0.885	0.830	-	-	55
Haynes 556	1.230	1.221	-	-	9
Incoloy 800	1.495	1.480	-	-	15
Sanicro 28	1.370	1.350	-	-	20
Sanicro 38	0.920	0.910	-	-	10
AC66	1.490	1.476	-	-	14
HR120	0.905	0.905	-	2	0
FeAl ₄₀	1.495	1.420	-	17	75
FeCrAl	1.625	1.610	-	-	15
Sanicro 63	0.450	1.440	5	5	10
Sanicro 65	0.640	0.630	-	-	10
Nicrofer 45 TM	1.450	1.430	20	-	20
Nicrofer 6025 ^{HT}	1.445	1.410	-	10	35
HR160	1.490	1.480	-	5	10

Tableau 5-VII : profondeur de pénétration maximum après essai de la cendre à 500°C, 20% O₂, 2000 ppm HCl, 200 ppm SO₂.

	r_0 (mm)	r_m (mm)	r_g (μm)	r_i (μm)	$r_0 - r_m$ (μm)
A42	1.180	1.063	10	-	117
F12T	1.500	1.484	10	-	16
F18T	1.510	1.490	-	-	20
F23T	1.510	1.490	-	6	20
F29T	1.500	1.484	-	-	16
F29MCu	1.485	1.460	8	-	25
AISI 304L	0.870	0.875	-	4	-
Haynes 556	1.255	1.238	-	-	17
Incoloy 800	1.500	1.490	-	-	10
Sanicro 28	1.400	1.384	-	2	16
Sanicro 38	0.935	0.930	-	-	5
AC66	1.475	1.464	-	6	11
HR120	0.900	0.910	-	-	-
FeAl ₄₀	1.505	1.432	-	30	73
FeCrAl	1.480	1.460	10	-	20
Sanicro 63	0.450	1.458	-	-	-
Sanicro 65	0.615	0.608	2	-	7
Nicrofer 45 TM	1.480	1.464	4	-	16
Nicrofer 6025 ^{HT}	1.460	1.446	-	4	14
HR160	1.500	1.470	-	-	30

Tableau 5-VIII : profondeur de pénétration maximum après essai de la cendre à 600°C, 20% O₂, 1000 ppm HCl, 100 ppm SO₂.

	r_0 (mm)	r_m (mm)	r_g (μm)	r_i (μm)	$r_0 - r_m$ (μm)
A42	1.460	1.286	24	-	174
F12T	1.375	1.364	-	-	11
F18T	1.495	1.444	-	-	51
F23T	1.470	1.429	-	-	41
F29T	1.465	1.429	-	-	36
AISI 304L	0.800	0.790	175	12	10
Haynes 556	1.235	1.175	254	35	60
Incoloy 800	1.475	1.470	27	30	5
Sanicro 28	1.315	1.310	175	32	5
Sanicro 38	0.910	0.890	-	56	20
AC66	1.460	1.460	-	21	0
HR120	0.875	0.900	13	18	-
FeAl ₄₀	1.480	1.476	-	180	4
FeCrAl	1.600	1.600	-	-	0
Sanicro 63	0.440	0.435	-	15	5
Sanicro 65	0.625	0.624	-	30	1
Nicrofer 45 TM	1.440	1.460	-	-	-
Nicrofer 6025 ^{HT}	1.410	1.413	-	17	-
HR160	1.475	1.476	-	16	-

A l'exception d'un nombre limité de matériaux, les diminutions de sections mesurées sur les éprouvettes au terme de 200 heures d'essai sont trop faibles pour

effectuer un classement des matériaux représentatif de leur tenue respective à la corrosion en atmosphère simulée en laboratoire.

Toutefois les observations en coupe transverse sont intéressantes, car elles permettent de visualiser l'endommagement des échantillons. Elles révèlent, par exemple, une sensibilité à la corrosion de type intercrystalline pour les aciers inoxydables austénitiques AISI 304L et Haynes 556 lors de l'essai à 600°C. Ce type de corrosion avait déjà été observée sur le 304L testé à Issy-les-Moulineaux (tableau 4-IX). Dans le cas des alliages base nickel, on retrouve une corrosion généralisée sur la section des éprouvettes (annexe g).

5.5.2. Identification des produits de corrosion

Dans un souci de simplification, seules les caractérisations des produits de corrosion d'un nombre limité de matériaux seront présentées ici. Afin de posséder une vue générale du comportement de chaque famille d'alliage, nous décidons de sélectionner un matériau par famille, à savoir : F23T, AISI 304L, Sanicro 28, FeCrAl et Nicrofer 45TM. Les moyens d'investigation utilisés pour caractériser les produits de corrosion formés sont la microscopie optique, la microscopie à balayage et l'analyse X par dispersion d'énergie. Les caractérisations ont été menées après des essais de 1000 heures dans le cas des températures de 400 et 500°C afin de disposer de quantités significatives de produits de corrosion. Pour l'essai à une température de 600°C, 100 heures d'essai ont été suffisantes.

a) Essai à 400°C

Dans le cas de l'essai à 400°C, les produits de corrosion ont été étudiés au terme d'un essai de 1000 heures avec modification de la cendre toutes les 100 heures, en présence du gaz 20% O₂, 1000 ppm HCl, 100 ppm SO₂. Les résultats des analyses et les micrographies associées sont présentés dans l'annexe e. Une caractéristique commune à chaque matériau a été observée : le chlore est retrouvé à l'interface métal/oxyde. Par contre, seuls les matériaux F23T, AISI 304L et FeCrAl présentent des produits de corrosion stratifiés, d'épaisseur significative. Dans le cas des alliages Sanicro 28 et Nicrofer 45TM, les produits de corrosion sont très minces.

b) Essai à 500°C

Les échantillons ont été étudiés à l'issue de 1000 heures d'essai, en présence d'un gaz de composition identique à celui de l'essai précédent. Les micrographies et les cartographies X des produits de corrosion sont reportées dans l'annexe f.

Quelque soit le matériau, les produits de corrosion sont d'épaisseur significative. De façon analogue aux observations effectuées sur les matériaux dégradés en chaudière, trois zones constituent les produits de corrosion :

1. une zone riche en chlore au contact immédiat du métal ;
2. une couche constituée de strates alternées d'oxy-chlorures de nickel, chrome et fer plus ou moins épaisse en fonction du matériau ;
3. une zone externe constituée de la cendre.

Dans tous les cas, les examens de surface (annexe f) confirment la formation de chlorures métalliques de fer et de chrome au contact de l'alliage. On observe par exemple l'association du chlore avec le Mo dans le cas des alliages Haynes 556 et Sanicro 28

et Sanicro 63, le Nb dans le cas de l'alliage Sanicro 63, le Si dans le cas des alliages Nicrofer 45TM et HR160, le Ce dans le cas de l'alliage Nicrofer 45TM.

c) Essai à 600°C

Les échantillons ont été étudiés à l'issue de 100 heures d'essai, en présence d'un gaz de composition identique à ceux des essais précédents. Une première série d'observations macrographiques montrent des quantités importantes de produits de corrosion et leur faible adhérence à la surface des éprouvettes (annexe g).

Les micrographies et les cartographies X des produits de corrosion observés en coupe transverse sont reportées dans l'annexe g. Les produits de corrosion sont à nouveau stratifiés avec une structure qui peut être décomposée en trois zones identiques à celles explicitées ci-dessus, à savoir : la présence de chlorures à la surface des matériaux, puis une couche stratifiée plus ou moins épaisse d'oxy-chlorures de nickel, chrome et fer, et enfin une zone périphérique constituée de la cendre.

5.6. Discussion

Nous nous attachons dans un premier temps à analyser l'influence de divers paramètres de l'essai.

5.6.1. Influence de la température et de la composition des gaz

Pour chaque matériau testé dans l'essai de laboratoire, les figures 5-6 à 5-24 mettent en évidence l'effet de la température et de la composition chimique des gaz sur les cinétiques de corrosion.

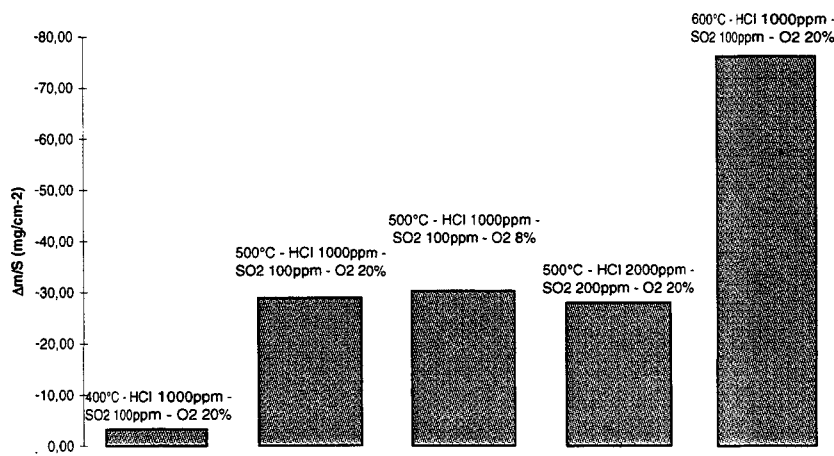


Figure 5-6 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'acier au carbone A42.

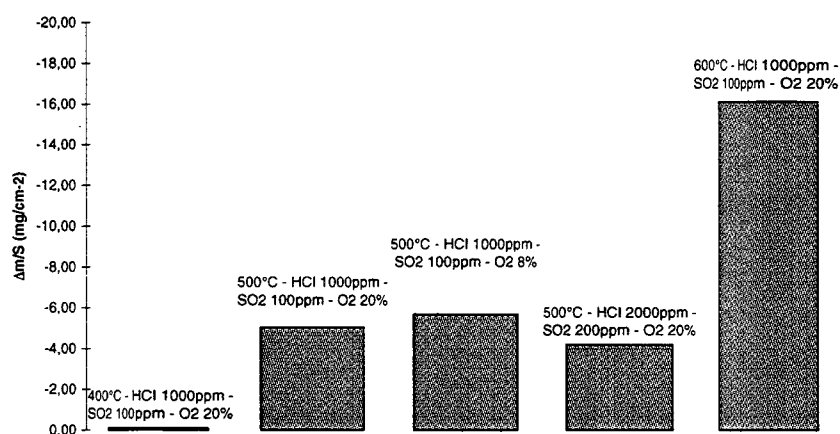


Figure 5-7 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage F12T.

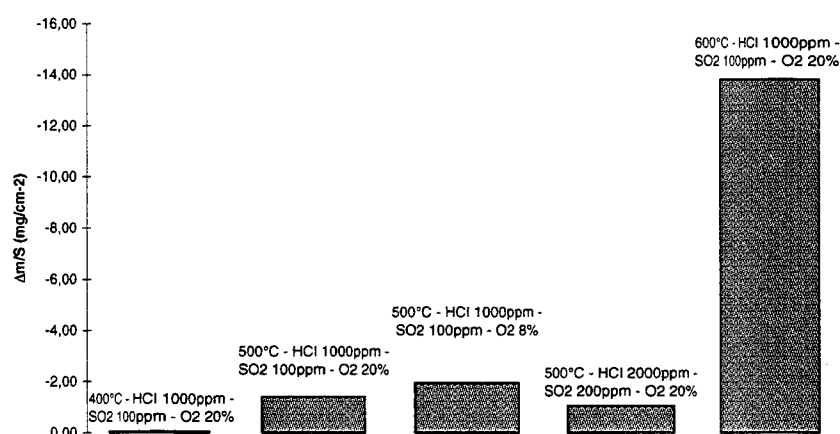


Figure 5-8 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage F18T.

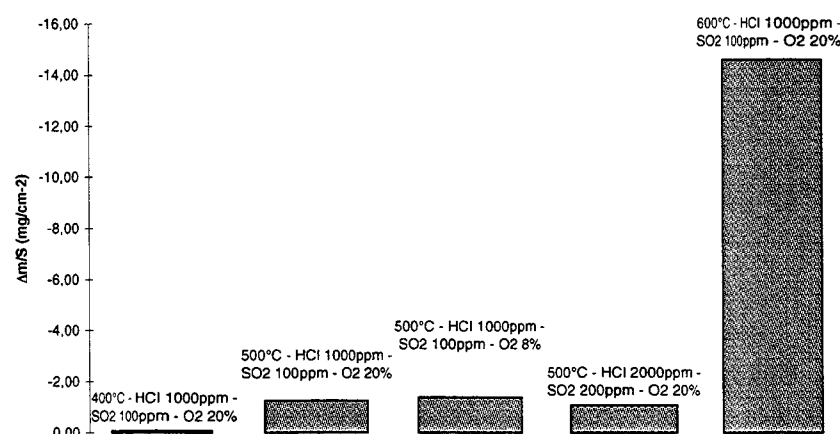


Figure 5-9 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage F23T.

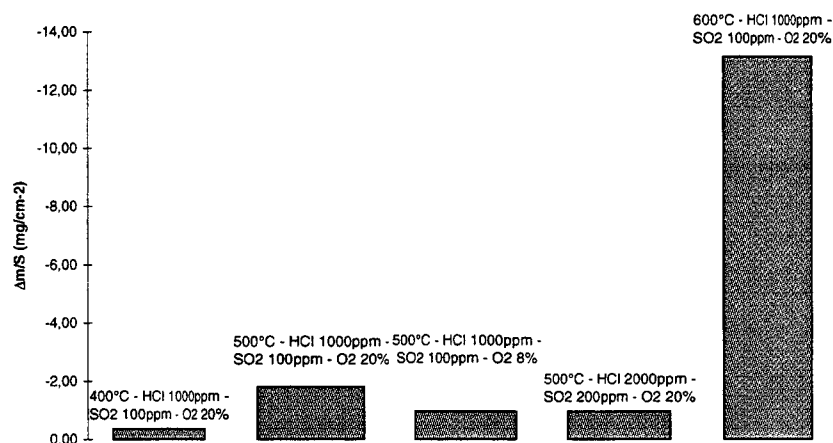


Figure 5-10 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage F29T.

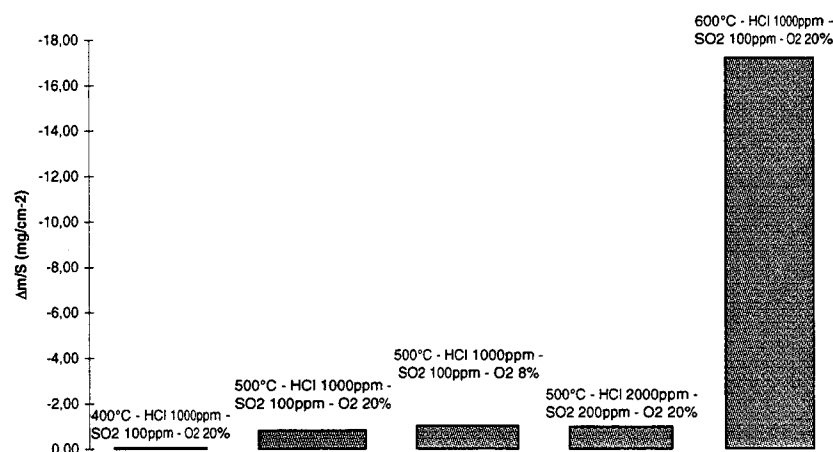


Figure 5-11 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage AISI 304L.

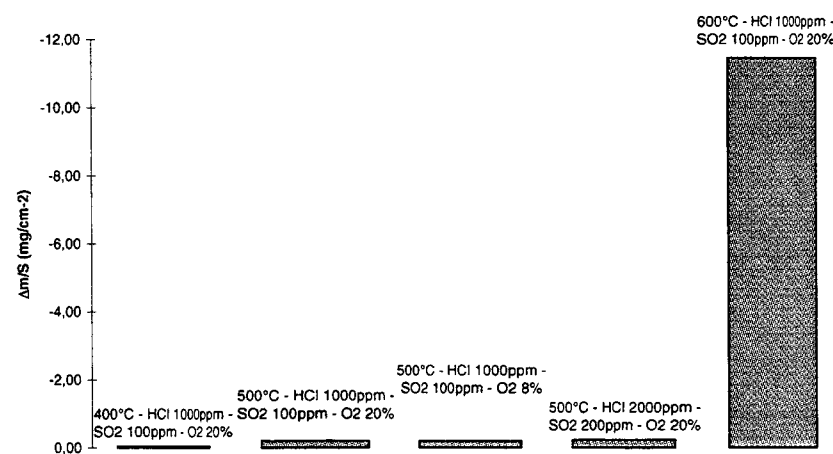


Figure 5-12 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage Haynes 556.

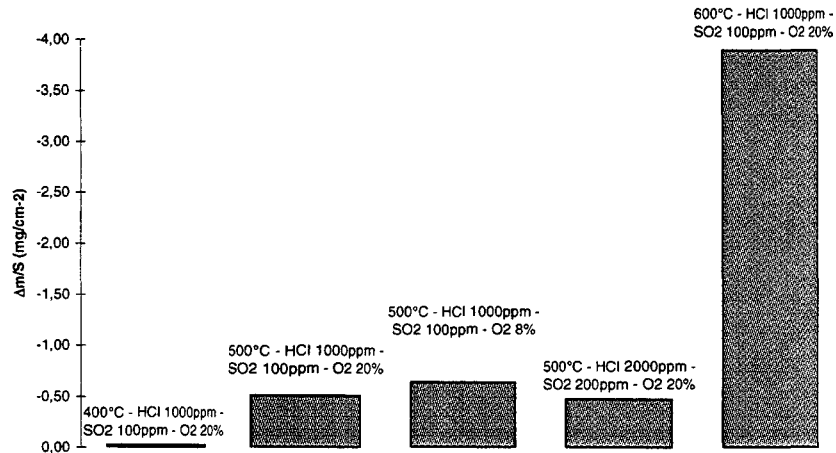


Figure 5-13 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage Incoloy 800.

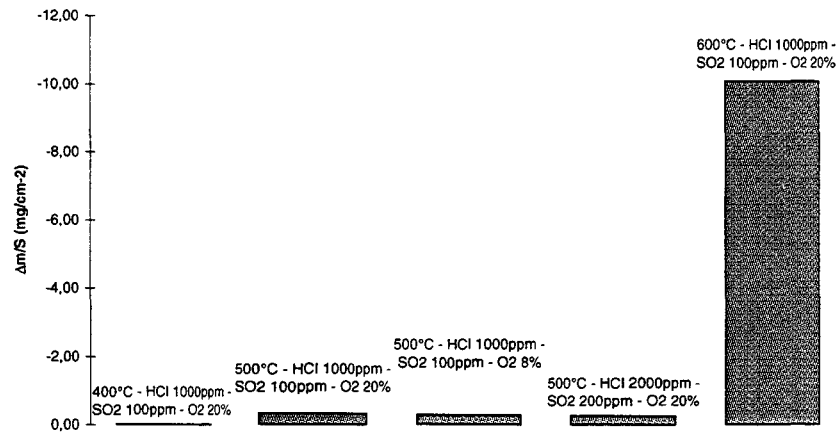


Figure 5-14 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage Sanicro 28.

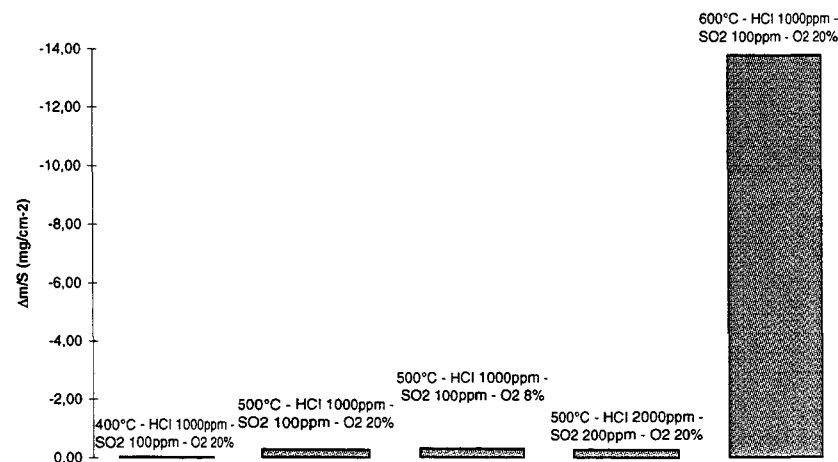


Figure 5-15 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage Sanicro 38.

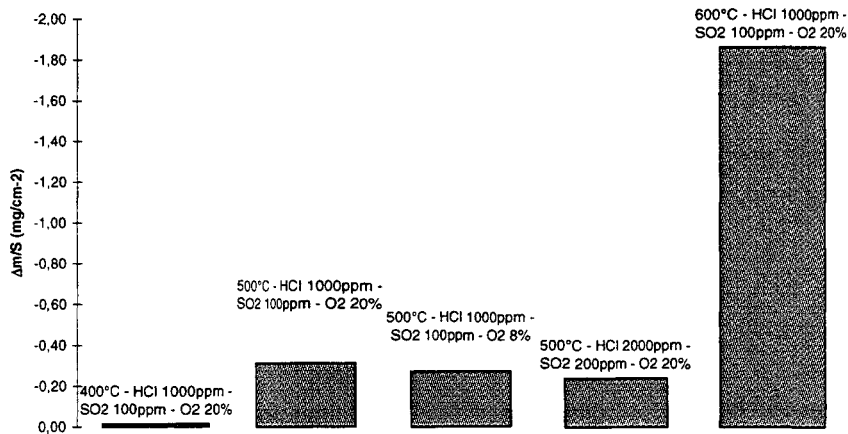


Figure 5-16 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage AC66.

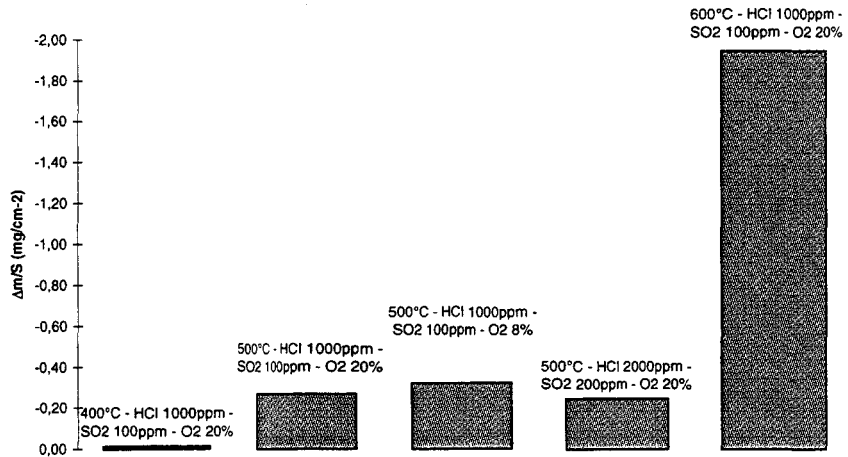


Figure 5-17 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage HR120.

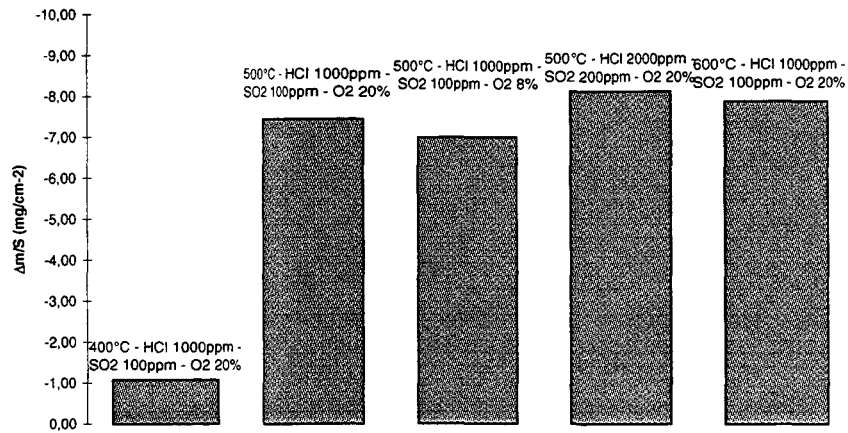


Figure 5-18 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage FeAl40.

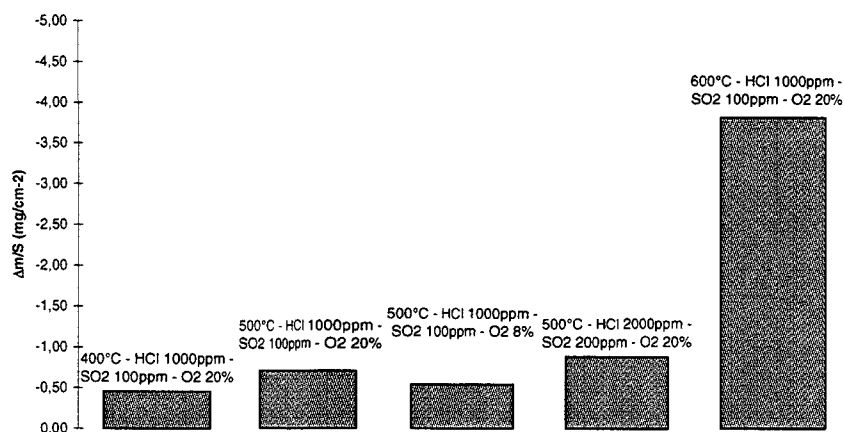


Figure 5-19 : influence de la température et de la composition du gaz corrosif sur l'alliage FeCrAl + Y_2O_3 .

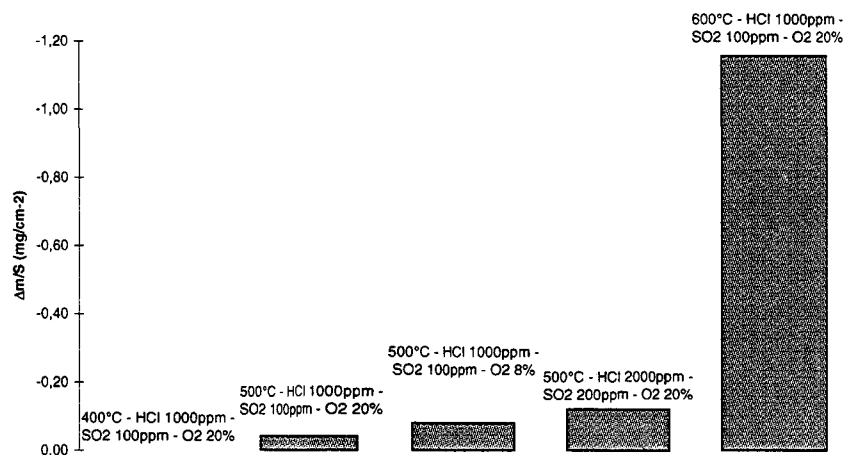


Figure 5-20 : influence de la température et de la composition des gaz sur l'alliage Sanicro 63.

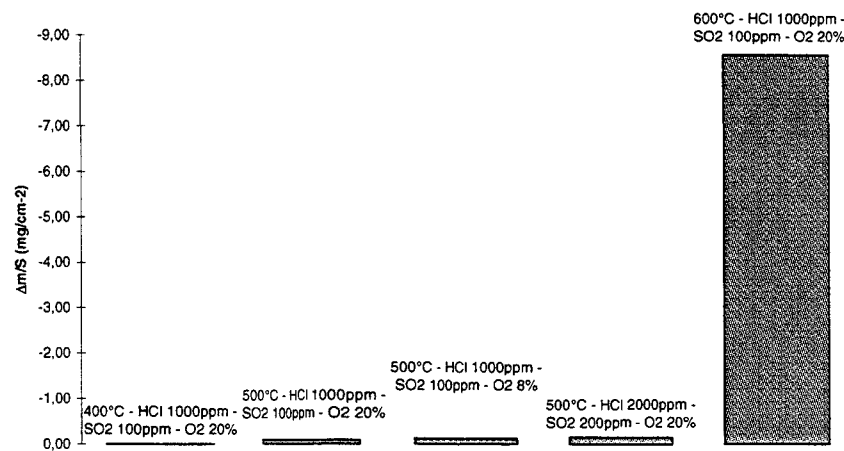


Figure 5-21 : influence de la température et de la composition des gaz sur l'alliage Sanicro 65.

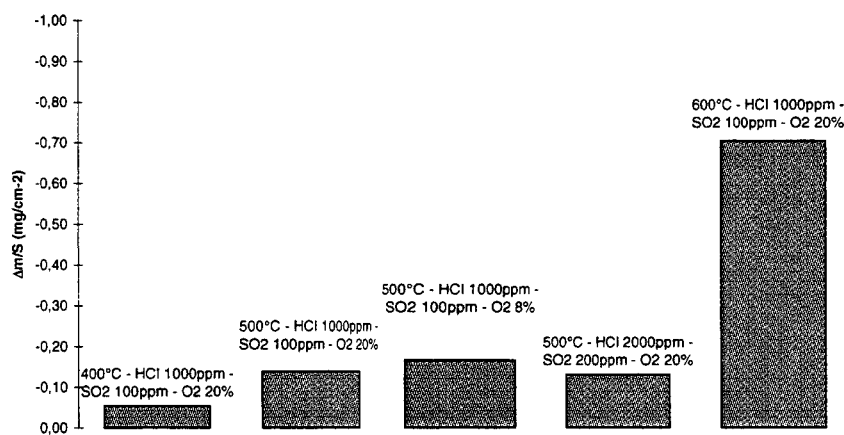


Figure 5-22 : influence de la température et de la composition des gaz sur l'alliage Nicrofer 45TM.

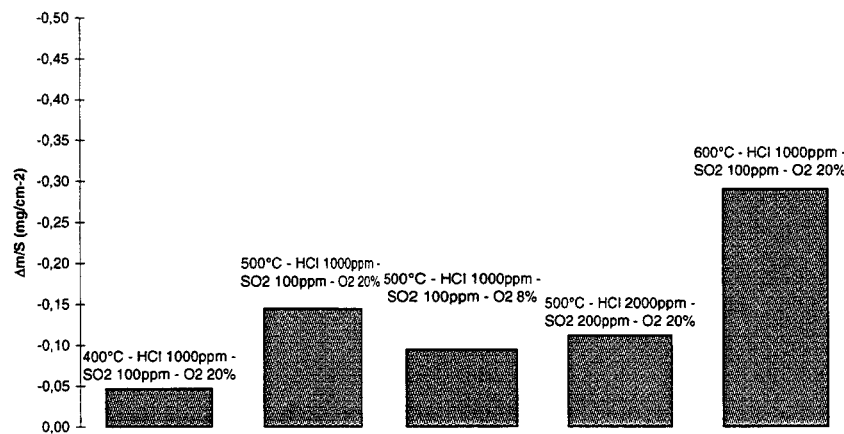


Figure 5-23 : influence de la température et de la composition des gaz sur l'alliage Nicrofer 6025^{HT}.

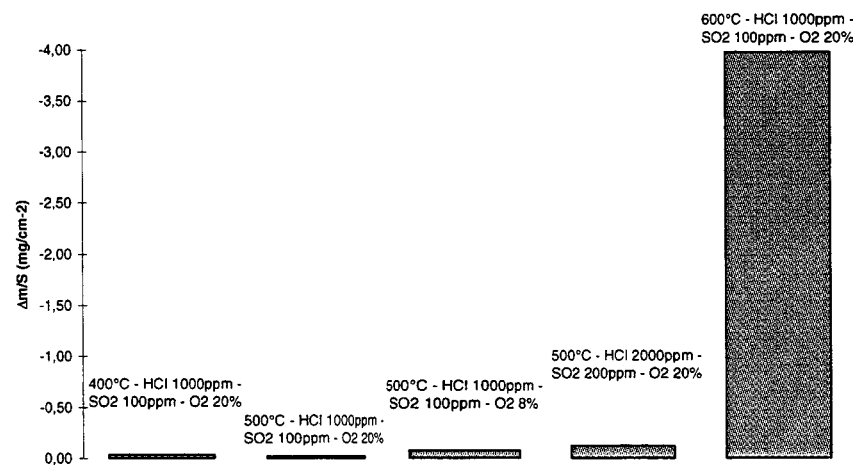


Figure 5-24 : influence de la température et de la composition des gaz sur l'alliage HR160.

Dans pratiquement tous les cas, une augmentation de la température de 400 à 500 puis à 600°C produit une accélération de la dégradation des matériaux. Cet effet est très marqué lors du passage à 600°C. Ce résultat est à mettre en rapport avec ceux obtenus lors des essais effectués en chaudière sur les sites de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux. Ces derniers ont en effet montré qu'un écart de quelques dizaines de degrés provoquait une accélération significative de la corrosion.

Les figures 5-6 à 5-24 montrent clairement qu'à 500°C les différents gaz corrosifs utilisés conduisent à des dégradations similaires.

5.6.2. Influence du matériau

a) Classement des matériaux

Nous comparons ici les essais effectués en laboratoire aux essais menés en chaudière dans l'objectif de valider l'essai de la cendre. Les tableaux 5-IX et 5-X permettent de comparer les classements des essais de laboratoire avec les classements obtenus à Saint-Ouen et à Issy-les-Moulineaux sur les mêmes matériaux.

Tableau 5-IX : comparaison des classements des matériaux à la suite des essais de laboratoire et des essais menés à Saint-Ouen.

essai in-situ Saint-Ouen	essais de laboratoire					
	400	500 *	500 **	500 ***	600	
AISI 321	AISI 304L	AISI 304L	AISI 304L	AISI 304L	AISI 304L	amélioration du comportement
Incoloy 800	Haynes 556	Incoloy 800	Incoloy 800	Incoloy 800	Sanicro 38	
Haynes 556	HR160	AC66	Sanicro 38	Sanicro 38	Haynes 556	
HR160	Incoloy 800	Sanicro 28	AC66	Sanicro 28	Sanicro 28	
Sanicro 38	Sanicro 38	Sanicro 38	Sanicro 28	AC66	HR160	
Sanicro 28	AC66	Haynes 556	Haynes 556	Haynes 556	Incoloy 800	
AC66	Sanicro 28	Sanicro 63	Sanicro 63	Sanicro 63	AC66	
Sanicro 63	Sanicro 63	HR160	HR160	HR160	Sanicro 63	

* : 20 % O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂ ;

** : 8% O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂ ;

*** : 20% O₂ + 2000 ppm HCl + 200 ppm SO₂.

Les classements des matériaux dans le cas des essais à 400°C sont très différents de ceux obtenus lors des essais sur site. Nous avons cependant déjà signalé que les pertes de masse par unité de surface mesurées lors de cet essai ne sont pas significatives. Les différences de classement observées pour cette température dans les tableaux 5-IX et 5-X ne sont donc pas à prendre en compte.

Lors des essais de laboratoire à 500°C, le classement par famille d'alliages est respecté : par ordre croissant de résistance à la corrosion, on retrouve les aciers inoxydables austénitiques, puis la famille des alliages 800 et enfin les alliages base nickel. A l'intérieur d'une même famille, il faut noter des inversions possibles entre certains matériaux. Toutefois, celles-ci sont à relativiser en raison des faibles écarts de la perte de masse des matériaux observés sur les échantillons d'une même famille.

Tableau 5-X : comparaison des classements des matériaux à la suite des essais de laboratoire et des essais menés à Issy-les-Moulineaux.

essai in-situ Issy-les- Moulineaux	essais de laboratoire					
	400	500 *	500 **	500 ***	600	
304L	45 TM	304L	304L	304L	304L	amélioration du comportement ↓
HR120	304L	Sanicro 28	HR120	Sanicro 38	Sanicro 38	
Sanicro 38	HR160	HR120	Sanicro 38	Sanicro 28	Sanicro 28	
Sanicro 28	Sanicro 38	Sanicro 38	Sanicro 28	HR120	HR160	
HR160	HR120	45 TM	45 TM	45 TM	HR120	
45 TM	Sanicro 28	HR160	HR160	HR160	45 TM	

* : 20 % O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂ ;

** : 8% O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂ ;

*** : 20% O₂ + 2000 ppm HCl + 200 ppm SO₂.

Dans le cas de l'essai de laboratoire effectué à 600°C, les écarts de la perte de masse des éprouvettes entre les différents alliages sont significatifs. Aussi les inversions entre les matériaux d'une même famille sont à prendre en compte. Ainsi l'essai à cette température est trop discriminant et ne permet pas de classer correctement les matériaux.

b) Influence des éléments d'alliage

A l'intérieur d'une même famille d'alliage, les différences de comportement au cours des essais de laboratoire permettent de dégager certains effets des éléments d'alliage.

Dans le cas de l'acier au carbone, aucun élément ne permet de faire obstacle à la dissolution du métal par formation de chlorures de fer volatils. Aussi la dégradation du matériau est catastrophique.

La famille des ferritiques permet de mettre en évidence l'influence du chrome. Ainsi des teneurs supérieures à 18 % semblent indispensables. L'essai sur le F29MCu ne permet pas de dégager un effet significatif du molybdène et du cuivre.

Dans la famille des aciers inoxydables austénitiques, l'alliage Haynes 556 est meilleur que l'alliage AISI 304L. Cette amélioration peut être attribuée à la présence de molybdène, de cobalt et/ou à l'augmentation de la teneur en chrome.

L'amélioration de la résistance à la corrosion des Sanicro 28 et Sanicro 38 par rapport à l'Incoloy 800 permet de dégager l'effet du chrome et du molybdène. Dans cette famille d'alliages, le bon comportement de l'AC66 est vraisemblablement lié à la présence de cérium et/ou de niobium.

Enfin tous les alliages base nickel possèdent un très bon comportement au cours des essais de laboratoire. La présence associée du molybdène et du niobium dans l'alliage Sanicro 63 semble favorable.

Ces observations nous conduisent à considérer que l'essai de la cendre à 500°C mis au point au cours de l'étude est représentatif du mode de dégradation des matériaux métalliques en chambre de combustion d'incinérateurs des ordures ménagères.

5.7. Application de la loi de prévision de comportement en service

Nous allons vérifier dans ce paragraphe que la loi de prévision proposée à la suite des essais sur site rend également compte des résultats des essais de laboratoire. Toutefois, nous signalons que cette dernière a été développée à partir de la perte d'épaisseur par unité de temps, grandeur représentative de la dégradation des tubes en chaudière. Dans le cas des essais de laboratoire, la grandeur représentative de la corrosion est la perte de masse par unité de surface. La loi de prévision du comportement a donc été appliquée à cette grandeur.

5.7.1. Effet de la température

Les deux types d'essais ont montré un effet de la température sur les cinétiques de corrosion. Comme pour les essais sur site, nous supposons que la perte de masse au cours des essais de laboratoire évolue avec la température suivant une loi de type Arrhénius :

$$\boxed{-\frac{\Delta m}{S} = A \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (8)$$

avec Q : énergie d'activation ;
 R : constante des gaz parfait ;
 T : température absolue

A partir de cette équation, la valeur de Q est obtenue par le tracé de $\ln(-\Delta m / S)$ en fonction de $1/T$, où la mesure de la pente donne la valeur du coefficient Q/R . La figure 5-25 présente les courbes pour l'ensemble des matériaux testés en laboratoire. Les valeurs d'énergie d'activation mesurées sont reportées dans le tableau 5-XI.

Chacune de ces valeurs n'est basée que sur trois mesures, dont une peu significative après essai à 400°C et une après l'essai à 600°C qui n'est pas représentatif des sollicitations de service. Ces valeurs ne sont donc données qu'à titre indicatif et ne peuvent pas être utilisées pour l'étude du comportement des tubes écran de chambre de combustion ($250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 300^{\circ}\text{C}$)

Tableau 5-XI : énergies d'activation mesurées après essais en laboratoire.

Matériau	Q (kJ.mol ⁻¹)	Matériau	Q (kJ.mol ⁻¹)	Matériau	Q (kJ.mol ⁻¹)
A42	77.8	Haynes 556	135.6	FeAl ₄₀	50.3
F12T	135.6	Incoloy 800	125.5	FeCrAl	42.0
F18T	137.8	Sanicro 28	197.4	Sanicro 63	187.9
F23T	127.2	Sanicro 38	158.0	Sanicro 65	169.5
F29T	86.4	AC66	118.2	HR160	106.5
AISI 304L	144.2	HR120	119.6	Nicrofer 45 TM	61.8

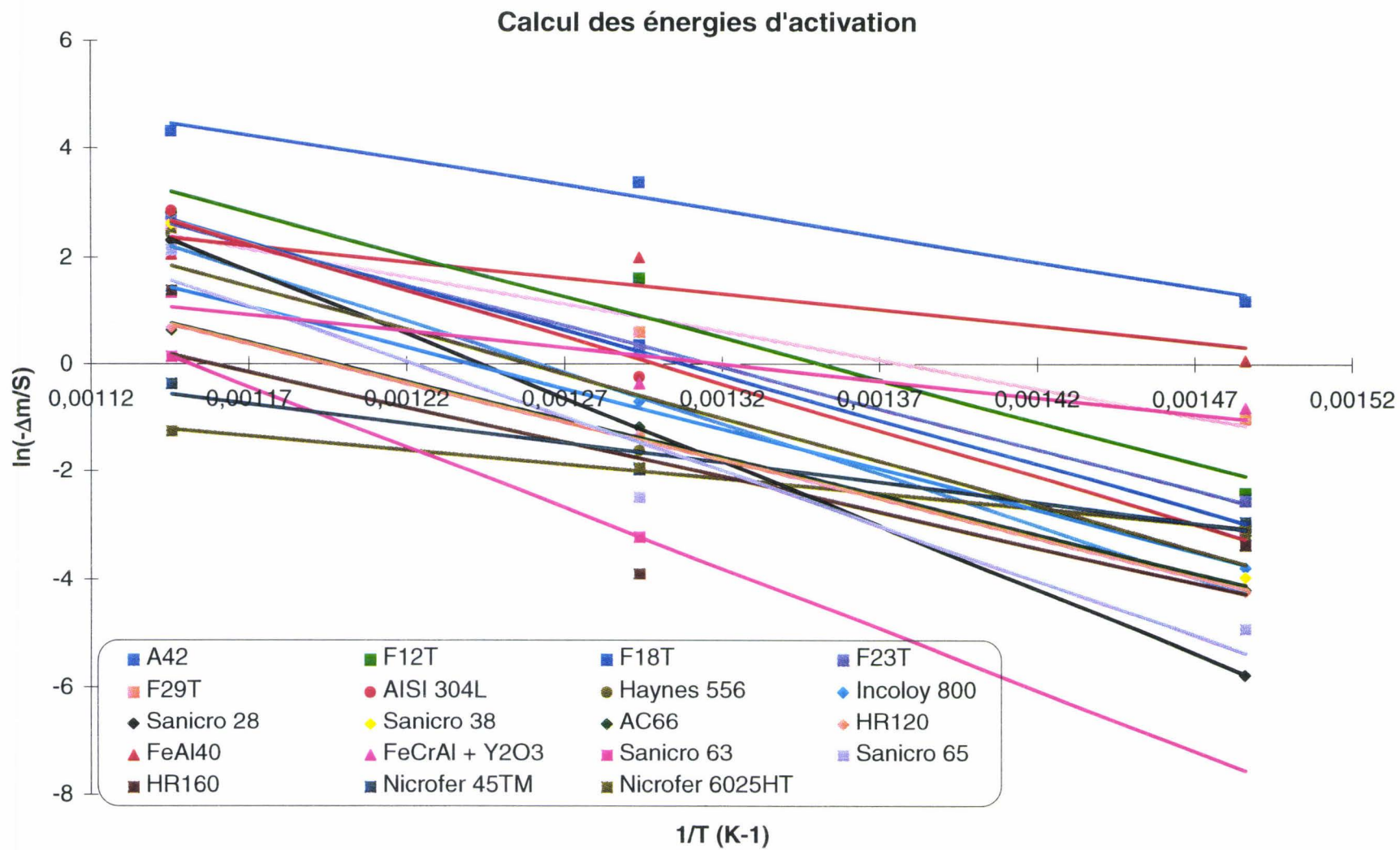


Figure 5-25 : évaluation des énergies d'activation du mécanisme de corrosion en laboratoire.

5.7.2. Prise en compte de la composition des matériaux

Les résultats des essais en chaudière nous ont permis d'élaborer une loi de prévision du comportement en service des matériaux en conditions réelles. Nous l'appliquons ici aux résultats des essais en laboratoire effectués à 500 et à 600°C. Pour cette dernière température, l'analyse n'est menée qu'à titre indicatif puisque nous savons que l'essai à cette température n'est pas représentatif des sollicitations de service. Les figures 5-26 à 5-29 montrent l'évolution de $\ln(-\Delta m/S)$ en fonction du $\ln(1,03 \text{ Cr} + 1,22 \text{ Ni} + 6,82 \text{ Mo} + 0,27 \text{ Nb} + 2,6 \text{ Si} + 0,1 \text{ Co} + 428 \text{ Ce})$.

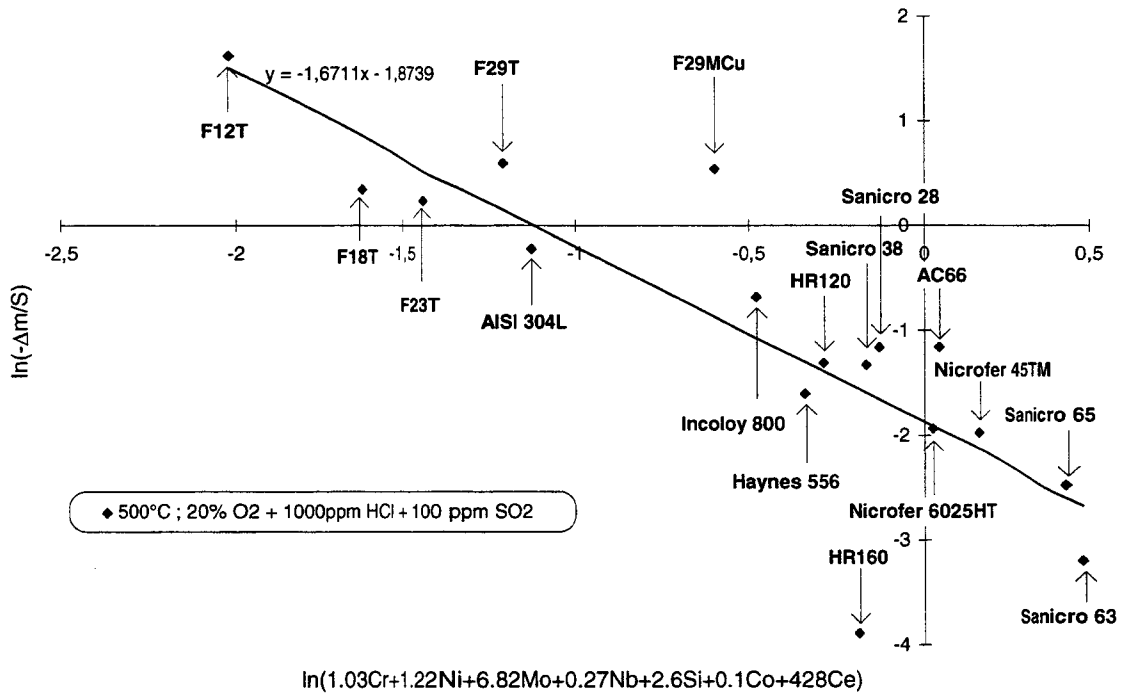


Figure 5-26 : essai de laboratoire à 500°C avec le gaz 20% O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂.

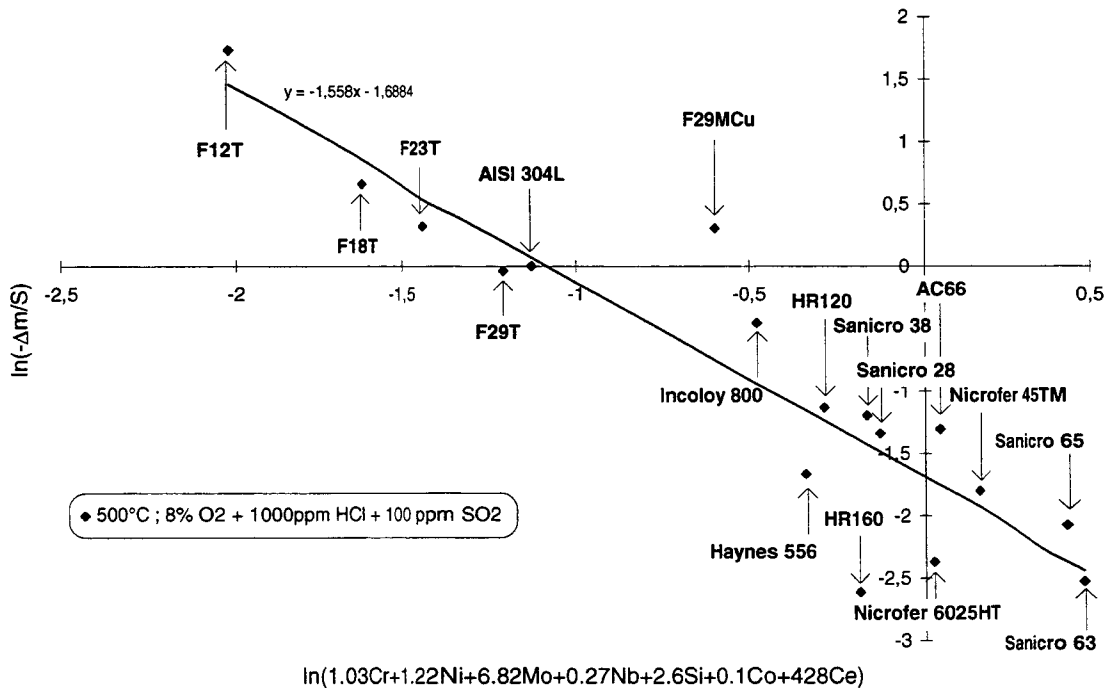


Figure 5-27 : essai de laboratoire à 500°C avec le gaz 8% O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂.

A l'exception de quelques alliages, les matériaux testés à 500°C en laboratoire respectent la loi de prévision élaborée à partir des essais in-situ. Conformément à ce qui était attendu, la dispersion observée dans le cas de l'essai à 600°C est plus importante.

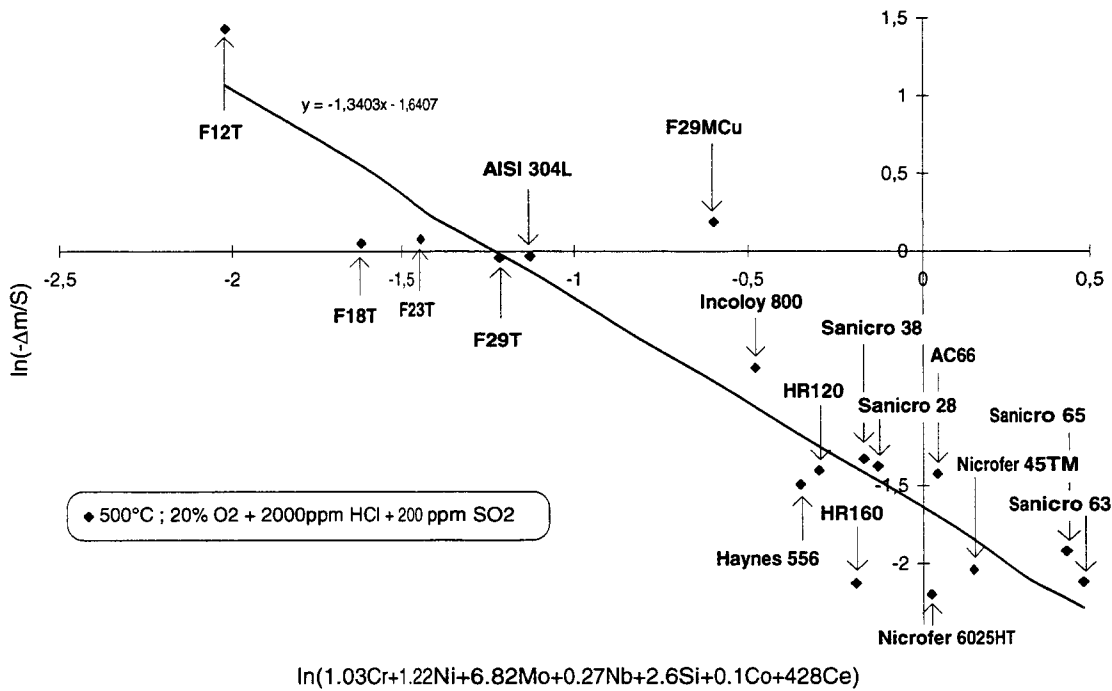


Figure 5-28 : essai de laboratoire à 500°C avec le gaz 20% O₂ + 2000 ppm HCl + 200 ppm SO₂.

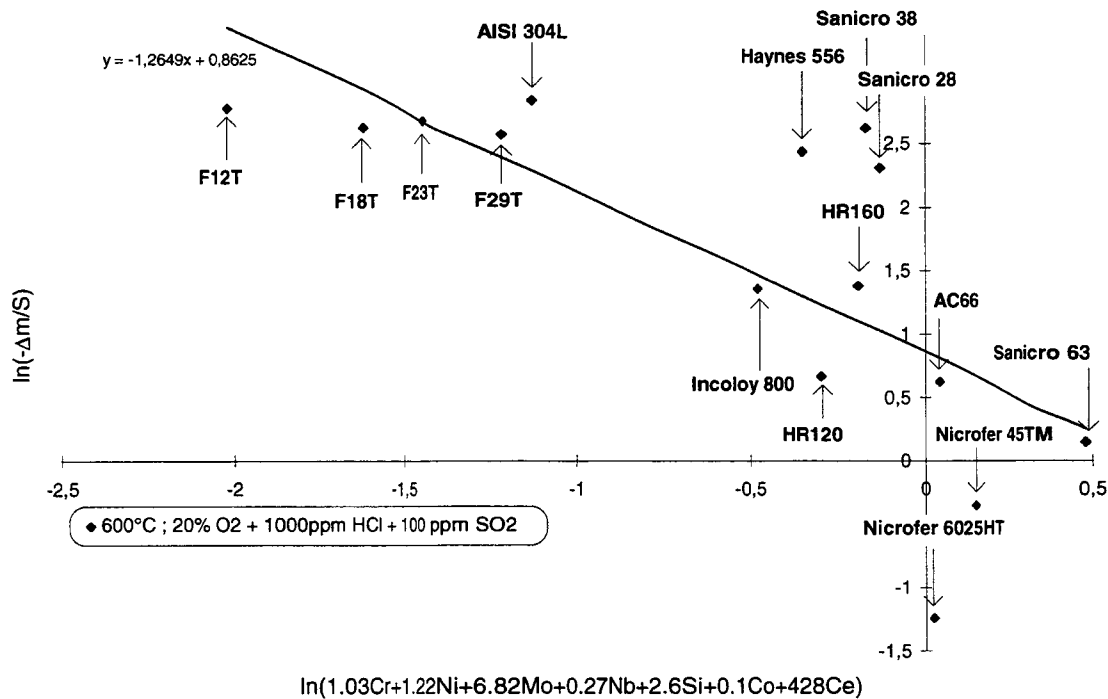


Figure 5-29 : essai de laboratoire à 600°C avec le gaz 20% O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂.

5.8. Conclusion

Pour mener cette étude, il était nécessaire de mettre en place un moyen d'essai souple permettant de s'affranchir des inconvénients liés à l'expérimentation sur un site de production. Nous avons donc mis au point un essai de laboratoire, nommé essai de la cendre. La première série de tests avait pour objectif de valider la représentativité de l'essai de la cendre, à partir du classement des familles de matériaux au regard de leur résistance à la corrosion. Il a été constaté que l'essai mené à 500°C donnait satisfaction sur ce point.

L'analyse des produits de corrosion formés à la surface des éprouvettes au cours des essais de laboratoire donnent des résultats semblables à ceux obtenus lors des expertises des tubes ayant séjourné en chambre de combustion d'incinérateurs. En effet la présence de chlore à l'interface métal/oxyde ainsi que l'existence de produits de corrosion stratifiés permettent d'affirmer que les mécanismes de corrosion reproduits en laboratoire sont proches de ceux observés en chaudière, lors des essais sur site. Enfin, il a également été constaté que la loi de prévision proposée à la suite des essais sur site rendait compte des comportements au cours de l'essai de laboratoire mené à 500°C.

En résumé, nous pouvons considérer que l'essai de la cendre mené à 500°C nous permet de prévoir correctement le comportement en service d'alliages destinés à fabriquer des tubes écran de chambre de combustion d'incinérateurs de déchets.

DOCUMENTS CITES EN REFERENCE

-
- [1] **L. Lelait**, *Mise en service de fours pour essais de corrosion dans des conditions représentatives de celles des turbomachines*, Note Technique EDF, HT-41/95/024A, 1995.
- [2] **P. Allouche, F. Soutrel, P. Steinmetz, G. Pierotti, J.C. Gourlaouen, L. Sebillaud et D. Kuster**, *Corrosion des matériaux haute température dans les incinérateurs de déchets ménagers*, Rapport final rendu d'une recherche du ministère de la Recherche et de l'Espace, 1995.
- [3] **H.J. Grabke, E. Reese and M. Spiegel**, *The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits*, Corrosion Science, **37**, (3), pp. 1023-1043 (1995).

Chapitre 6

MISE AU POINT D'UN NOUVEAU MATERIAU

SOMMAIRE

6. MISE AU POINT D'UN NOUVEAU MATERIAU.....	137
6.1. FACTEURS TECHNIQUES ET ECONOMIQUES	137
6.2. PRESENTATION DE LA DEMARCHE	137
6.3. PLANS DE MELANGES	138
6.3.1. Principes	138
6.3.2. Choix des mélanges.....	138
6.3.3. Analyse statistique des résultats	139
6.4. ELABORATION DES COULEES.	140
6.4.1. Analyses chimiques	140
6.4.2. Structure des coulées	141
6.5. RESULTATS DES ESSAIS DE CORROSION	141
6.5.1. Plan de mélanges n°1.....	141
6.5.2. Plan de mélanges n°2.....	146
6.6. DISCUSSION.....	150
6.6.1. Choix de la composition chimique du matériau nouveau	150
6.6.2. Aspects thermodynamiques	151
6.6.3. Application de la loi de prévision du comportement en service.....	154
6.7. CONCLUSION	154

6. MISE AU POINT D'UN NOUVEAU MATERIAU

Le chapitre précédent nous a permis de valider l'essai de la cendre. Nous avons donc pu utiliser cet essai pour développer un nouveau matériau, susceptible de présenter une bonne résistance à la corrosion dans les chambres de combustion d'incinérateurs d'ordures ménagères. Le présent chapitre a pour objet la présentation des différentes étapes de la mise au point de ce nouveau matériau.

6.1. Facteurs techniques et économiques

Actuellement, en raison des problèmes de corrosion, les chambres de combustion des incinérateurs d'ordures ménagères sont constituées de tubes en acier au carbone protégés par des briques réfractaires à base de SiC pour les murs écrans et par du béton pour les parties horizontales (telles que le plafond de la première chambre et le nez de voûte sur alimenteurs). Ces solutions induisent des coûts importants de maintenance et une réduction des rendements liée à la diminution des échanges thermiques.

Les essais effectués en chaudière montrent que des solutions reposant sur des matériaux métalliques non protégés peuvent être envisagées. Il faut cependant identifier un alliage présentant un bon rapport qualité (durée de vie en chaudière) / prix.

Les essais de laboratoire nous montrent les premières pistes à explorer. Il est apparu que les alliages base nickel ont une très bonne résistance à la corrosion sur site et en laboratoire. Leur coût est cependant très élevé. Par exemple, le coût au mètre¹ d'un tube bimétallique de nuance Sanicro 63/4L7 de fourniture Sandvik pour des dimensions 76,2 x 7,07 (avec 2,11 mm de Sanicro 63) est de 2500 francs ; celui d'un tube massif en HR160 de fourniture Haynes de dimensions 50,8 x 3,91 est de 2747 francs. Ces prix sont à comparer avec les 51 francs du mètre d'un TU37C (acier au carbone) de dimension 70 x 5. Parmi l'ensemble des matériaux testés, les aciers inoxydables ferritiques sont les moins chers. Toutefois, les essais de laboratoire ont montré que leur résistance à la corrosion est faible (tests avec les matériaux F12T, F18T, F23T, F29T et F29MCu ; paragraphe 5.3.2). Ces essais ont toutefois confirmé l'apport bénéfique d'une augmentation de la teneur en chrome, avec un effet de saturation pour les valeurs supérieures à 23%.

6.2. Présentation de la démarche

Nous nous sommes fixés pour objectif d'améliorer la résistance à la corrosion des aciers inoxydables super-ferritiques (avec une teneur en chrome supérieure à 20%). Pour cela, l'essai de la cendre a été appliqué sur des coulées de laboratoire présentant des variations relatives de certains éléments d'alliage. Dans le but de limiter le nombre d'expériences nécessaires à l'obtention d'un maximum d'informations, nous avons eu recours à la mise au point de plans de mélanges.

La démarche consiste d'abord à établir une relation entre la propriété étudiée et la composition chimique de la nuance d'alliage retenue. Pour cela, le plan de mélanges indique les compositions chimiques des coulées à tester puis traite les résultats pour en déduire la relation recherchée.

¹ données confidentielle TIRU, mises à jour le 09/04/99.

On utilise ensuite cette relation pour identifier la composition chimique qui confère la valeur souhaitée à la propriété étudiée (en général un maximum ou un minimum).

6.3. Plans de mélanges

6.3.1. Principes

Les plans de mélanges peuvent être classés suivant une typologie empruntée à Gilles & Marie-Christine Sado [1] :

– Type I : mélanges sans contrainte sur les proportions des composants. Chaque composant peut constituer à lui seul le mélange ou la partie variable du mélange.

– Type II : mélanges avec contrainte(s) minimale(s) sur un (des) composant(s). La proportion d'au moins un des composants doit être supérieure à une limite basse ; il doit donc être systématiquement présent.

– Type III : mélanges avec contrainte(s) maximale(s) sur un (des) composant(s). La proportion d'au moins un des composants ne peut dépasser une limite haute.

– Type IV : mélanges basés sur un composant majoritaire (base + additifs "marginaux"). Lorsque dans une formulation un des composants constitue à lui seul systématiquement la moitié au moins du mélange, on peut considérer en première approximation que les variations de la réponse ne sont fonction que des quantités relatives des autres éléments.

6.3.2. Choix des mélanges

Au cours des chapitres précédents, nous avons pu mettre en évidence l'effet bénéfique de certains éléments d'alliage (tels que Mo, Nb, Si, Ce) sur la tenue à la corrosion dans les zones oxydantes des chambres de combustion des incinérateurs. Nous avons donc décidé de réaliser des essais sur des matériaux possédant ces éléments en guise d'éléments d'alliage et d'étudier leur effets. Les effets du Cu et du Mn étant mal définis, nous avons également décidé de les prendre en compte ici.

La composition chimique des matériaux étudiés est ainsi du type : **base (Fe-zCr) + éléments d'alliage**, avec $z > 20\%$. Au regard du paragraphe 6.3.1, il faut appliquer à notre problème un plan de mélanges de Type IV. Afin de simplifier la démarche, nous décidons de limiter les additifs à 4 éléments d'alliage (de concentrations : x_1, x_2, x_3 et x_4 par coulée) et d'étudier leurs effets jusqu'à l'ordre 2 (équation 1).

Dans notre cas, la propriété étudiée est la perte de masse par unité de surface ($\Delta m/S$). Le plan considère ainsi l'expression :

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta m}{S} = & \alpha_g \longrightarrow \text{constante} \\
 & + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_4 x_4 \longrightarrow \text{termes d'ordre 1} \\
 & + \alpha_{11} x_1^2 + \alpha_{22} x_2^2 + \alpha_{33} x_3^2 + \alpha_{44} x_4^2 \longrightarrow \text{termes d'ordre 2} \\
 & + \alpha_{12} x_1 x_2 + \alpha_{13} x_1 x_3 + \alpha_{14} x_1 x_4 + \alpha_{23} x_2 x_3 + \alpha_{24} x_2 x_4 + \alpha_{34} x_3 x_4 \\
 & + \varepsilon \longrightarrow \text{terme d'imprécision sur les manipulations}
 \end{aligned} \tag{1}$$

Comme nous avons décidé d'étudier l'influence de 6 éléments d'alliage et que nous limitons à 4 le nombre d'additifs par plan de mélanges, nous devons effectuer 2 plans de mélanges. Nous avons donc décidé de profiter de ces deux plans pour vérifier la saturation de l'effet bénéfique du chrome ($\text{Cr} > 20 \%$), en faisant varier sa teneur entre le premier et le second plan, à savoir Fe-27Cr dans le premier cas (plan 1) et Fe-23Cr dans le second (plan 2).

Les variables x_i choisies pour chacun des deux plans sont les suivantes :

- plan 1 : $x_1 = \text{Mo } \%$, $x_2 = \text{Nb } \%$, $x_3 = \text{Cu } \%$ et $x_4 = \text{Ce } \%$;
- plan 2 : $x_1 = \text{Mo } \%$, $x_2 = \text{Nb } \%$, $x_3 = \text{Si } \%$ et $x_4 = \text{Mn } \%$.

Il faut encore définir les limites inférieures et supérieures de composition des éléments d'alliage. Les valeurs retenues sont présentées dans le tableau 6-I.

Tableau 6-I : valeurs limites minimum et maximum des éléments d'alliages.

	Additifs	mini (% poids)	maxi (%poids)
Plan de mélanges N°1	Mo	1.5	4.5
	Nb	0.65	1.95
	Cu	1.0	3.0
	Ce	0.0	0.2
Plan de mélanges N°2	Mo	1.5	4.5
	Nb	1.0	3.0
	Si	1.0	3.0
	Mn	1.0	3.0

Nous avons créé donc à l'aide du logiciel STATGRAPHICS deux plans de mélanges qui permettent chacun d'étudier l'effet de 4 facteurs (les éléments d'alliage) en 28 coulées. Pour chaque plan, ces dernières ont été testées simultanément dans le banc d'essai de corrosion. A l'issue de l'essai, le logiciel donne une représentation de la réponse ($\Delta m/S$) dans un espace à quatre dimensions qui nous permet de déterminer la composition chimique permettant d'atteindre un $\Delta m/S$ minimal, c'est-à-dire la tenue à la corrosion optimale.

6.3.3. Analyse statistique des résultats

Le logiciel Statgraphics modélise la perte de masse par unité de surface à partir des données expérimentales obtenues à l'issue de l'essai de la cendre. Il calcule ainsi les coefficients α_i et α_{ij} de l'équation mathématique (1).

Un test statistique (test de Student) [2] permet alors d'apprécier, pour un niveau de confiance donné (généralement 95%), les coefficients ayant un effet significatif sur la perte de masse par unité de surface, c'est-à-dire un effet sur la résistance à la corrosion. Les résultats de ce test sont observés sur un graphe, nommé 'graphe de Paréto standardisé'. Celui-ci possède une droite verticale dont l'abscisse est fonction du niveau de significativité choisi pour le test (95% dans notre cas). Seuls les effets dont la valeur est supérieure à cette verticale sont significatifs et doivent être conservés pour modéliser la tenue à la corrosion.

A ce stade de l'analyse, à partir de représentation en surface de réponse, nous visualisons l'évolution du coefficient $\Delta m/S$ en fonction des teneurs éléments d'alliage

qui présentent un intérêt pour l'amélioration de la tenue à la corrosion. Il est ainsi possible de définir une composition chimique optimisée pour notre application.

6.4. Elaboration des coulées.

6.4.1. Analyses chimiques

Les coulées de laboratoire ont été fabriquées à l'aide d'un four de fusion à induction (chapitre 3). La composition chimique de chacune d'elles a été déterminée avant essai. Les résultats sont reportés dans les tableaux 6-II et 6-III.

Le plan de mélanges n°1 présente une singularité importante pour l'élément Ce. En effet, cet élément possède une affinité pour l'oxygène très élevée. Pour éviter toute oxydation du métal au cours de la fusion, les coulées ont été préparées sous protection d'argon. Toutefois, même avec cette précaution, il n'a pas été possible de fixer le Ce dans la matrice. Ce plan ne prend donc en compte que trois éléments.

Tableau 6-II : composition des coulées théoriques et calculées du plan de mélanges n°1.

N°	Cr		Mo		Nb		Cu		Ce		$\Delta m/S$ mg.cm ⁻²
Coulée	mesuré	théor.	mesuré	théor.	mesuré	théor.	mesuré	théor.	mesuré		
1	27.80	3.0	2.97	1.3	1.33	2.0	1.91	0.1	0.00	-1,36163	
2	27.40	1.5	1.52	1.95	1.94	3.0	3.03	0.2	0.00	-1,81170	
3	27.40	6.0	5.80	1.3	1.28	2.0	1.92	0.1	0.00	-1,02231	
4	27.80	3.0	2.97	2.6	2.81	2.0	1.62	0.1	0.00	-1,42175	
5	27.85	1.5	1.50	0.65	0.57	1.0	0.96	0.0	0.00	-0,92473	
6	27.00	3.0	3.01	1.3	1.08	2.0	1.94	0.1	0.00	-1,31534	
7	26.75	1.5	1.53	1.95	1.73	1.0	1.43	0.0	0.00	-1,89629	
8	27.60	1.5	1.50	0.65	0.56	3.0	2.89	0.0	0.00	-1,01125	
9	26.95	4.5	4.43	0.65	0.54	3.0	2.98	0.2	0.00	-0,80085	
10	27.15	3.0	3.00	1.3	1.23	4.0	4.02	0.1	0.00	-1,00357	
11	26.75	3.0	3.03	1.3	1.16	0.0	0.04	0.1	0.00	-1,80058	
12	27.20	4.5	4.43	1.95	1.91	1.0	0.97	0.0	0.00	-1,31700	
13	27.70	4.5	4.35	1.95	2.11	1.0	0.95	0.2	0.00	-1,35058	
14	27.65	3.0	2.92	1.3	1.31	2.0	1.91	0.1	0.00	-1,43981	
15	27.15	4.5	4.45	0.65	0.56	1.0	0.96	0.2	0.00	-0,97752	
16	27.15	4.5	4.35	0.65	0.54	1.0	0.96	0.0	0.00	-0,97898	
17	27.60	1.5	1.51	1.95	1.97	3.0	2.91	0.0	0.00	-2,35819	
18	27.20	0.0	0.00	1.3	1.24	2.0	1.94	0.1	0.00	-2,25664	
19	27.75	3.0	2.98	1.3	1.27	2.0	1.92	0.1	0.00	-1,17524	
20	27.50	3.0	2.99	1.3	1.20	2.0	1.92	0.1	0.00	-1,48311	
21	27.50	1.5	1.51	0.65	0.51	3.0	2.89	0.2	0.00	-0,80685	
22	27.20	4.5	4.42	0.65	0.62	3.0	2.89	0.0	0.00	-1,12700	
23	28.00	3.0	2.98	1.3	1.35	2.0	1.91	0.3	0.00	-1,46977	
24	27.40	4.5	4.25	1.95	1.92	3.0	2.92	0.2	0.00	-1,48586	
25	27.10	3.0	2.96	0.0	0.01	2.0	2.22	0.1	0.00	-0,65870	
26	27.65	1.5	1.50	0.65	0.52	1.0	0.96	0.2	0.00	-0,82942	
27	27.50	1.5	1.52	1.95	2.03	1.0	0.97	0.2	0.00	-2,45689	
28	27.05	4.5	4.46	1.95	1.93	3.0	2.92	0.0	0.00	-1,32509	

Dans le cas du plan de mélanges n°2, les teneurs en Nb sont légèrement supérieures aux valeurs recherchées. De plus, la valeur nulle en Si n'a pu être atteinte. Ce plan permettra donc d'étudier l'effet des quatre éléments d'alliage ajoutés à une base Fe-23Cr.

6.4.2. Structure des coulées

L'analyse par diffraction des rayons X indique que l'ensemble des alliages préparés (à partir de Fe-23Cr ou Fe-27Cr) sont monophasés de structure ferritique α (cubique centré), en accord avec le diagramme Fe-Cr présenté figure 6-1. Les éléments d'alliage ajoutés à la base Fe-Cr sont α -gènes (Si, Mo, Nb) ou γ -gènes (Cu, Mn). Les faibles teneurs de ces éléments ne risquent cependant pas d'engendrer la formation d'alliages de structures complexes (austéno-ferritiques).

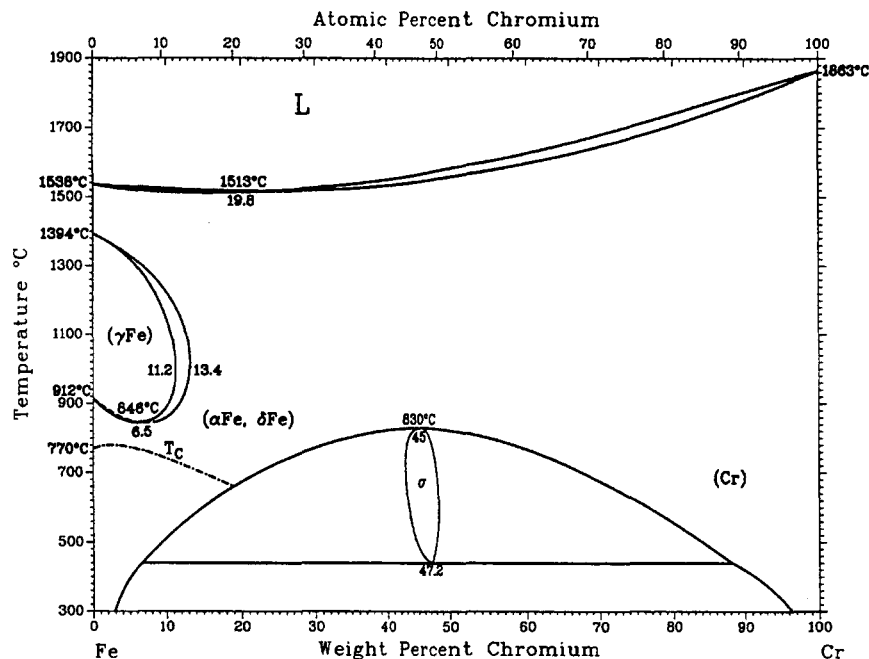


Figure 6-1 : diagramme de phase Fe-Cr.

6.5. Résultats des essais de corrosion

Les alliages étudiés ont subi l'essai de la cendre à une température de 500°C, avec un gaz corrosif 20% O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂. A l'issue de l'essai d'une durée totale de 200 heures (avec modification de la cendre au terme de 100 heures), nous avons mesuré la perte de masse par unité de surface ($\Delta m/S$) après décapage pour chaque éprouvette.

6.5.1. Plan de mélanges n°1

Les valeurs mesurées de $\Delta m/S$ sont indiquées dans le tableau 6-II. Pour une première approche, nous avons reporté l'évolution de $\Delta m/S$ en fonction des teneurs respectives des éléments pris en compte (Mo, Nb, Cu) (figures 6-2 à 6-4). Pris individuellement, il est difficile de mettre en évidence un effet de ces éléments sur la tenue à la corrosion. Toutefois, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- dans le cas du molybdène, la dispersion des valeurs mesurées diminue lorsque la teneur Mo augmente ;

- pour le niobium, la dispersion semble augmenter avec la teneur en Nb ;
- quelque soit la teneur en cuivre dans les coulées de laboratoire, la dirpersion de $\Delta m/S$ est grande.

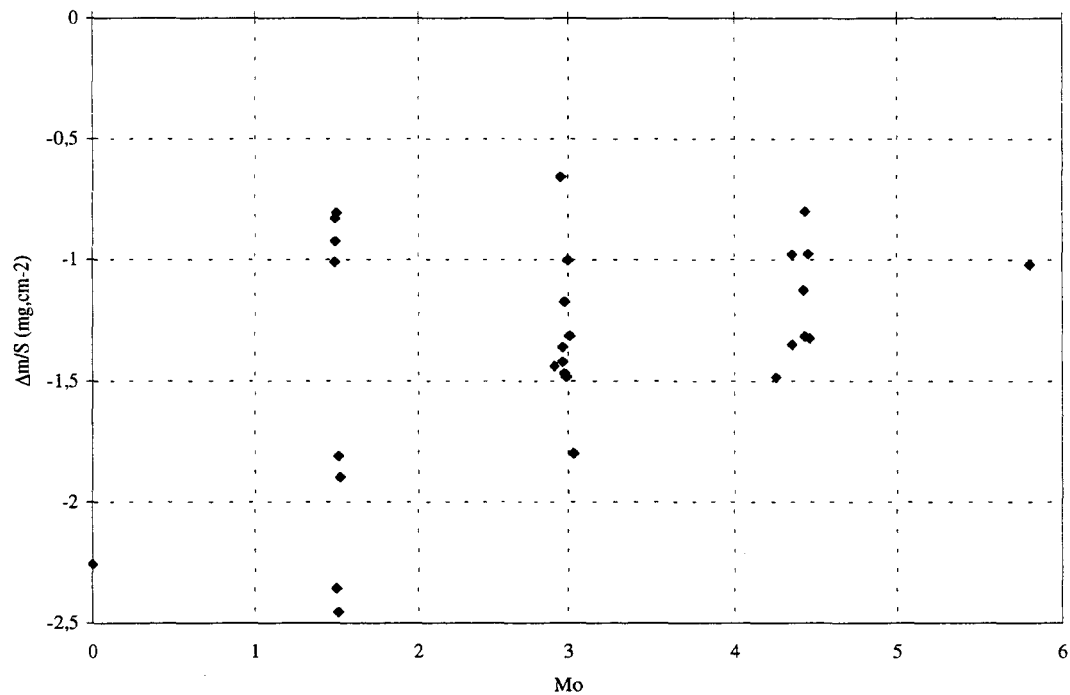


Figure 6-2 : Effet du Mo.

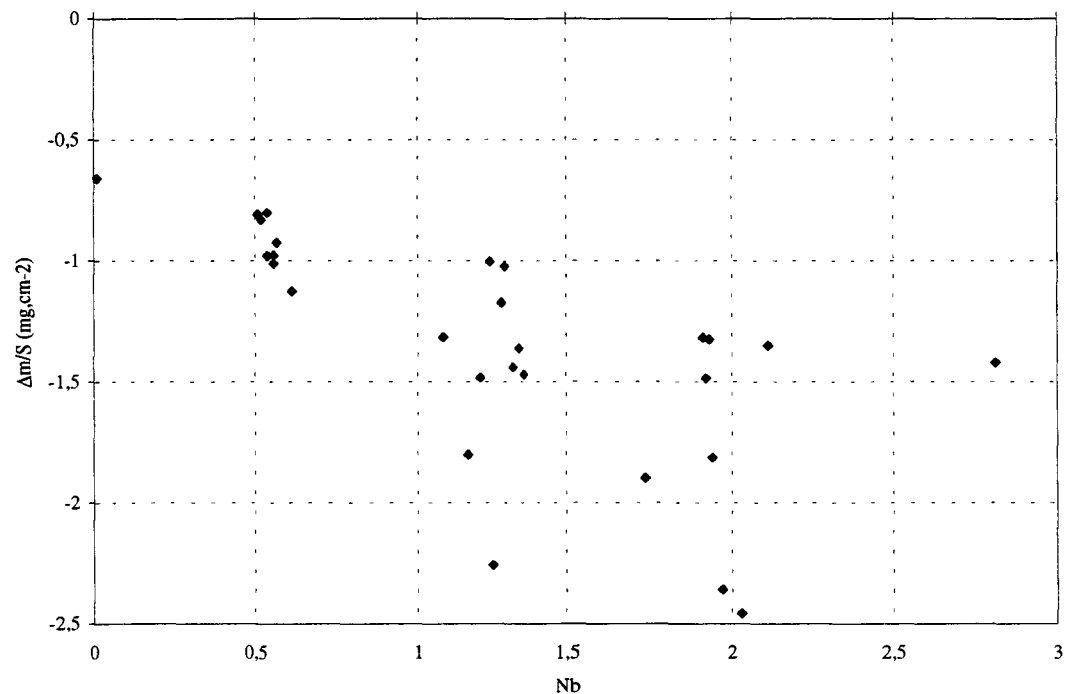


Figure 6-3 : effet du Nb.

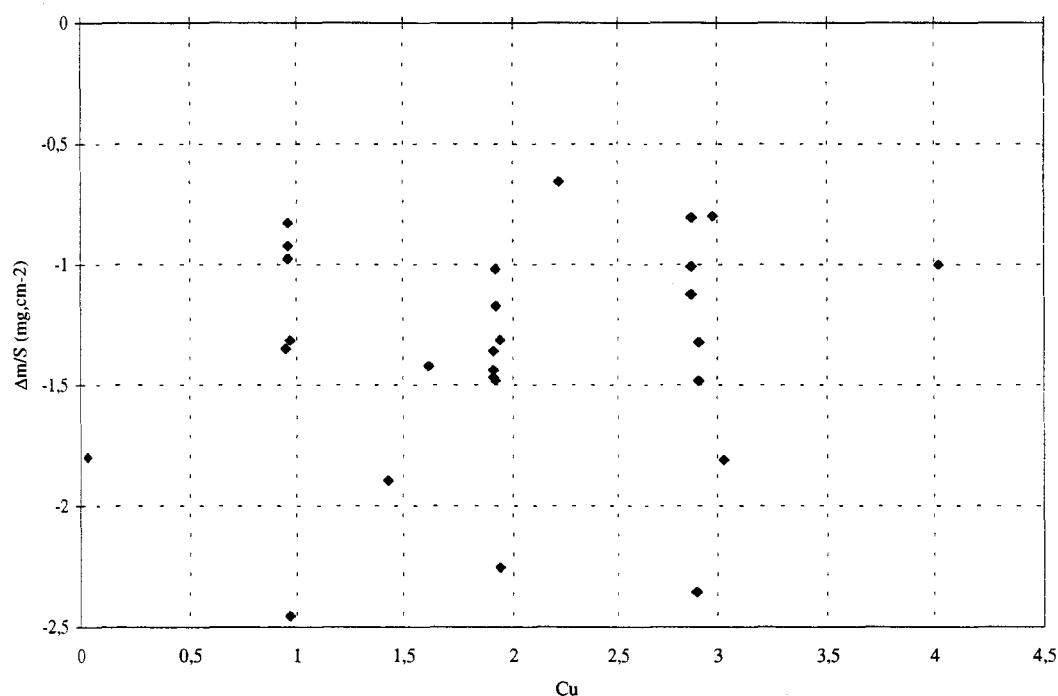


Figure 6-4 : effet du Cu.

Tableau 6-III : composition des coulées du plan de mélange n°2.

N°	Cr	Mo	Nb	Si	Mn	Δm/S
Coulée	mesuré	théor.	mesuré	théor.	mesuré	théor.
1	23.1	0.0	0.00	2.0	2.63	2.0
2	22.8	4.5	4.18	1.0	1.54	1.0
3	23.1	1.5	1.58	1.0	1.48	1.0
4	23.1	1.5	1.55	3.0	3.39	1.0
5	22.6	3.0	2.98	2.0	2.05	0.0
6	23.4	3.0	2.97	0.0	0.00	2.0
7	22.8	4.5	4.20	1.0	1.53	1.0
8	22.9	1.5	1.57	3.0	3.40	1.0
9	22.8	3.0	2.94	2.0	2.58	2.0
10	22.7	1.5	1.57	3.0	3.55	3.0
11	22.7	3.0	2.94	2.0	2.56	2.0
12	22.7	4.5	4.14	1.0	1.59	3.0
13	22.8	3.0	2.93	2.0	2.56	2.0
14	22.6	4.5	4.11	1.0	1.58	3.0
15	23.0	3.0	2.96	2.0	2.59	2.0
16	22.9	3.0	2.97	2.0	2.61	2.0
17	22.8	3.0	2.97	2.0	2.63	4.0
18	22.4	4.5	4.14	3.0	3.46	3.0
19	23.3	1.5	1.58	1.0	1.63	3.0
20	22.6	3.0	2.97	4.0	4.69	2.0
21	22.4	4.5	4.17	3.0	3.57	3.0
22	22.5	4.5	4.14	3.0	3.43	1.0
23	22.4	4.5	4.13	3.0	3.41	1.0
24	22.9	1.5	1.57	3.0	3.59	3.0
25	22.4	6.0	5.32	2.0	2.56	2.0
26	23.2	1.5	1.56	1.0	1.60	3.0
27	23.4	1.5	1.57	1.0	1.54	1.0
28	22.9	3.0	2.94	2.0	2.57	2.0

a) Graphe de Paréto standardisé

Ce graphe (figure 6-5) hiérarchise les effets en fonction du Test statistique de significativité des effets (test de Student) ; avec $x_1 = \text{Mo}$, $x_2 = \text{Nb}$, $x_3 = \text{Cu}$ et $x_4 = \text{Ce}$, on ne trouve des effets significatifs que pour les coefficients α_1 , α_2 et α_{12} .

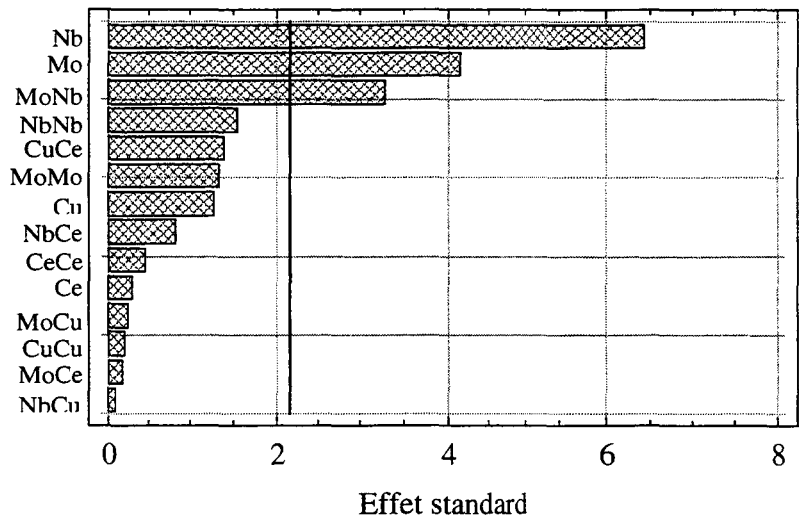


Figure 6-5 : graphe de Paréto standardisé.

Les coefficients correspondant à des effets non significatifs sont éliminés un par un, par ordre croissant de significativité. Chaque élimination de paramètre est suivie d'une nouvelle observation du graphe de Paréto. Le tracé final, donné sur la figure (figure 6-6), montre les coefficients retenus.

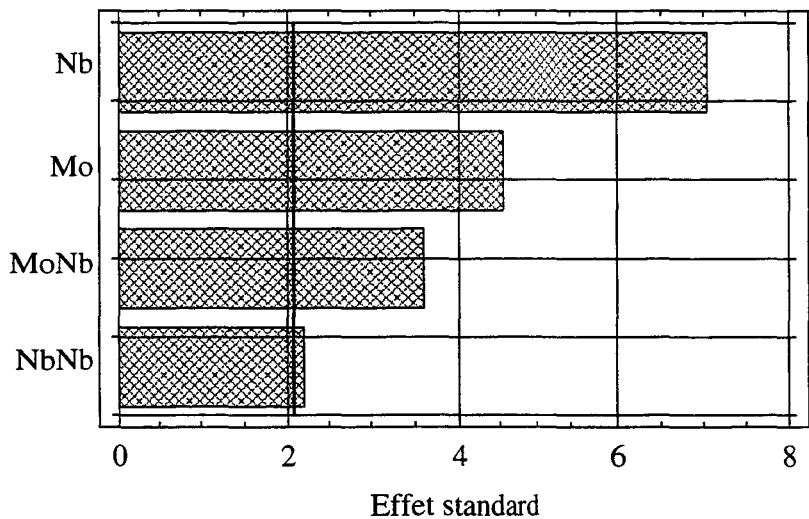


Figure 6-6 : graphe de Paréto standardisé après exclusion des effets non significatifs.

b) Représentation des effets significatifs

Des effets directs du Nb et du Mo sont mis à jour et représentés sur la figure 6-7 : $\Delta m/S = \alpha_1 \text{ Mo\%}$ et $\Delta m/S = \alpha_2 \text{ Nb\%} + \alpha_{22} (\text{Nb\%})^2$. Des teneurs élevées en Nb semblent pénalisantes, tandis que l'augmentation de la teneur en Mo améliore la résistance à

la corrosion de l'alliage. La figure 6-8 montre clairement les effets synergiques entre ces deux éléments.

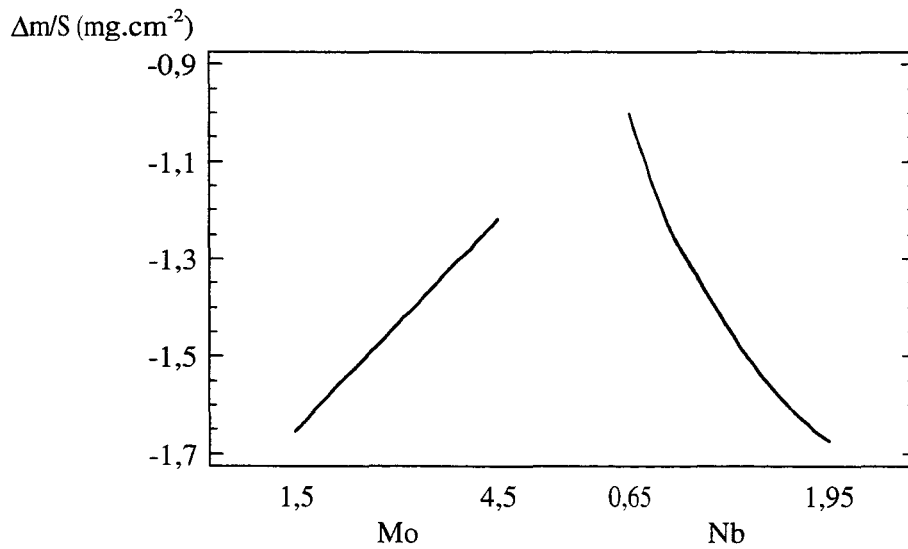


Figure 6-7 : représentation des effets direct du Nb et Mo.

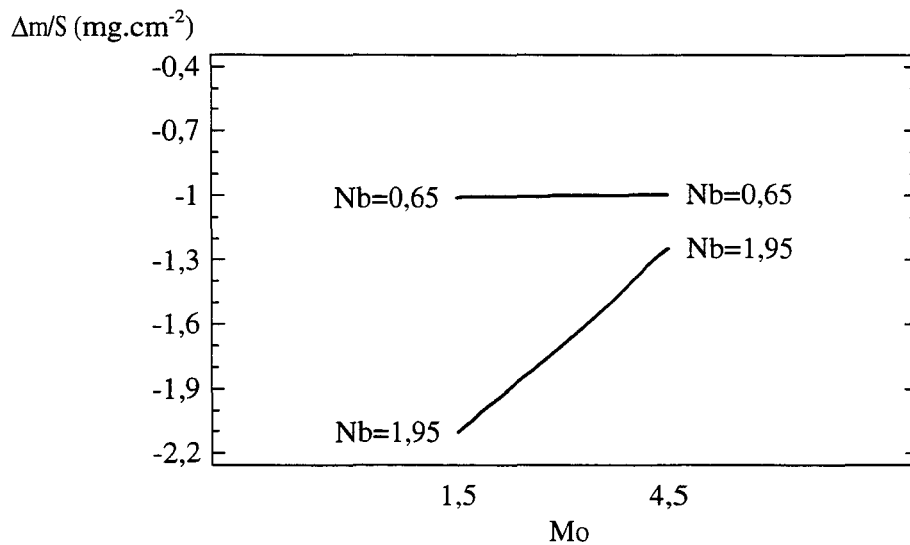


Figure 6-8 : mise en évidence de l'effet d'interaction Mo*Nb.

La représentation de $\Delta m/S = \alpha_g + \alpha_1 \text{ Mo}\% + \alpha_2 \text{ Nb}\% + \alpha_{12} \text{ MoNb}\% + \alpha_{22} (\text{Nb}\%)^2$ est donnée figure 6-9.

Ce premier plan de mélanges a permis de mettre en évidence l'influence des éléments Mo et Nb sur le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable ferritique dans l'environnement simulé de notre essai de laboratoire. Il est dès à présent possible d'estimer les intervalles de compositions bénéfiques ou pénalisantes pour ces deux éléments d'alliage. La difficulté de fixer le Ce n'a pas permis d'étudier son influence. Enfin, aucun effet significatif du cuivre n'a été décelé.

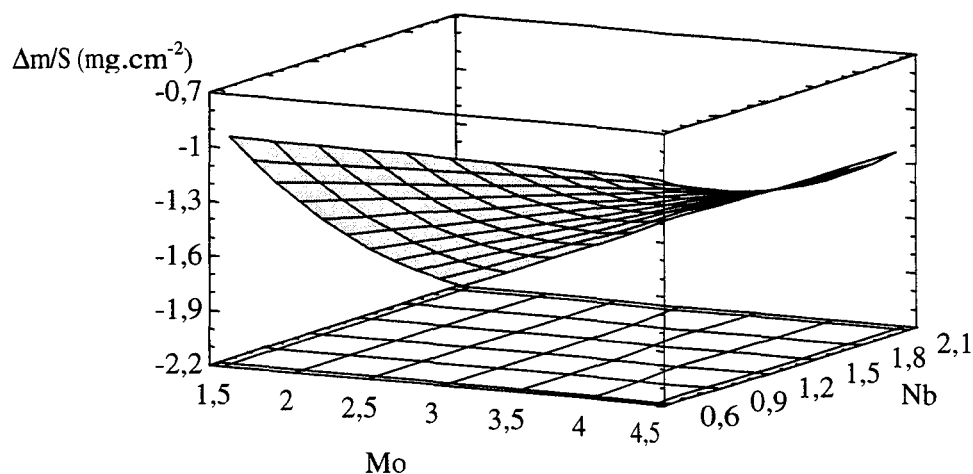


Figure 6-9 : représentation de la surface de réponse.

6.5.2. Plan de mélanges n°2

Les valeurs de $\Delta m/S$ mesurées après essai de corrosion sont reportées dans le tableau 6-III. Leur évolution avec les teneurs en élément d'addition (figures 6-10 à 6-13) semble montrer un effet positif du silicium ; par contre, aucune conclusion ne peut être tirée pour les autres éléments.

La démarche suivie pour traiter les résultats des essais de corrosion est identique à celle suivie pour le plan de mélanges n°1.

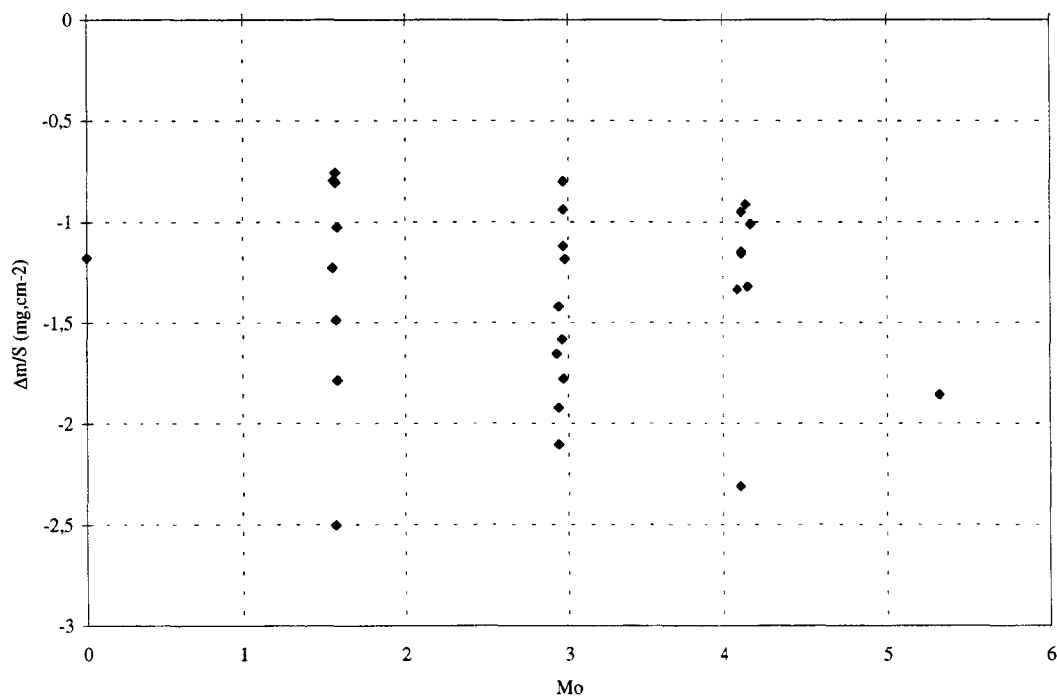


Figure 6-10 : Effet du Mo.

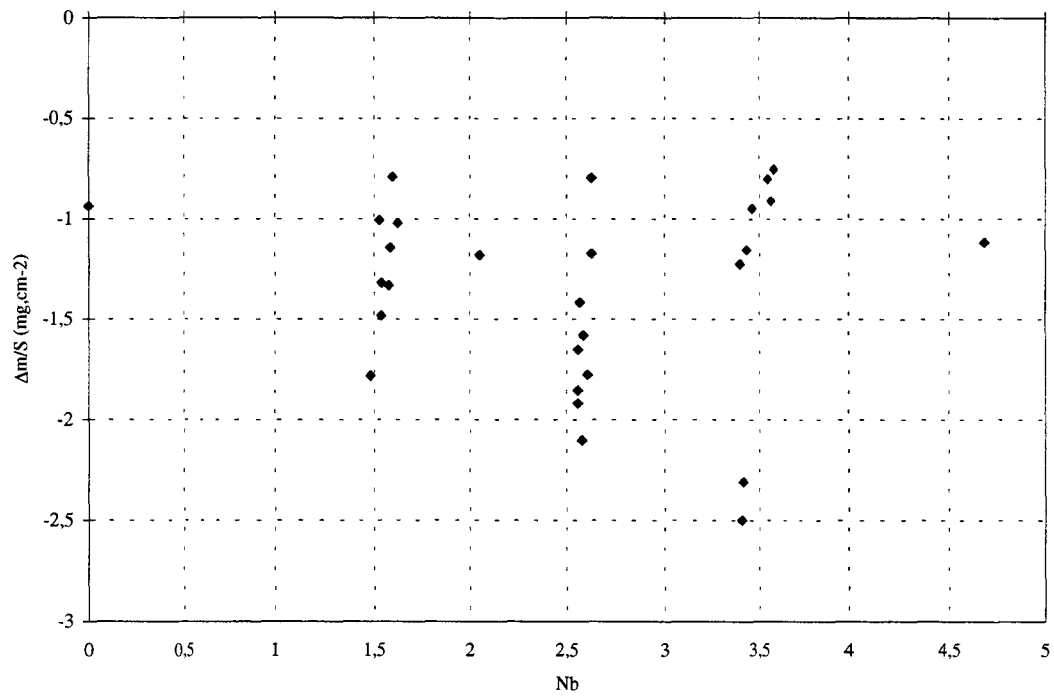


Figure 6-11 : effet du Nb.

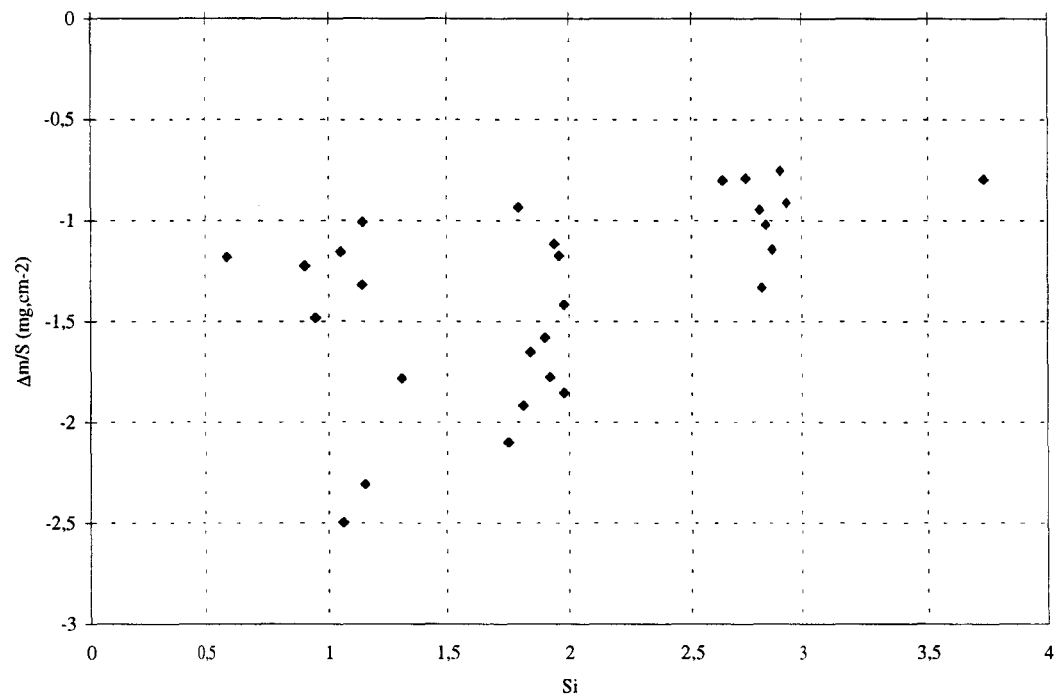


Figure 6-12 : effet du Si.

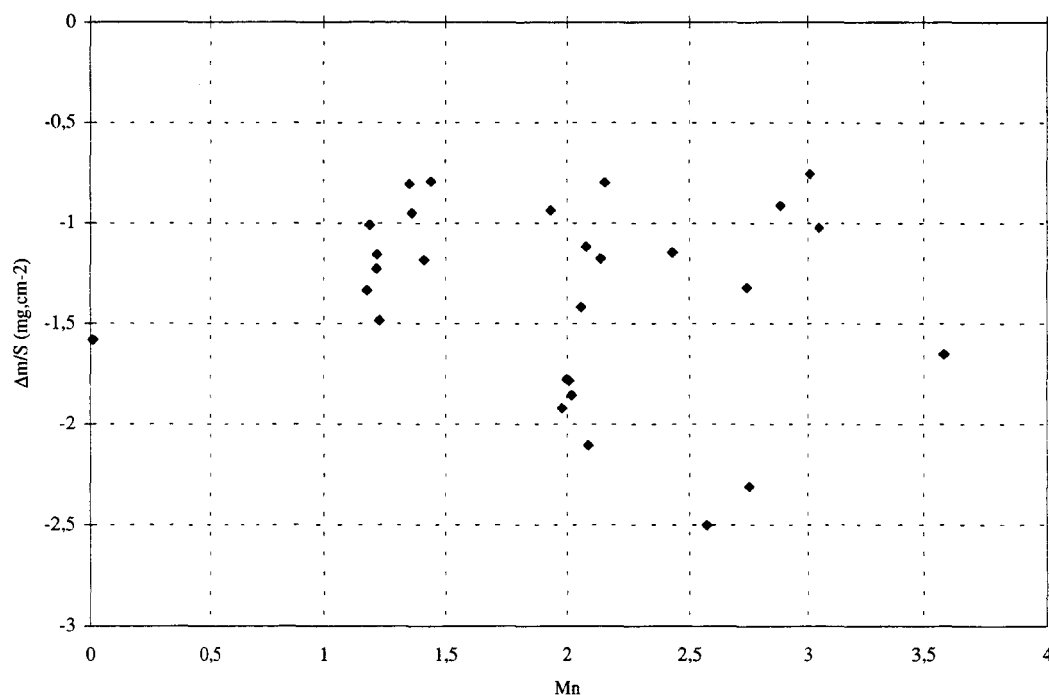


Figure 6-13 : effet du Mn.

a) Graphe de Paréto standardisé

Le graphe de Paréto standardisé obtenu après élimination des effets non significatifs est représenté par la figure 6-14. Les effets significatifs retenus sont :

- un effet direct du Si ;
- des effets d'ordre 2 : Si*Si, Nb*Nb et Si*Mn.

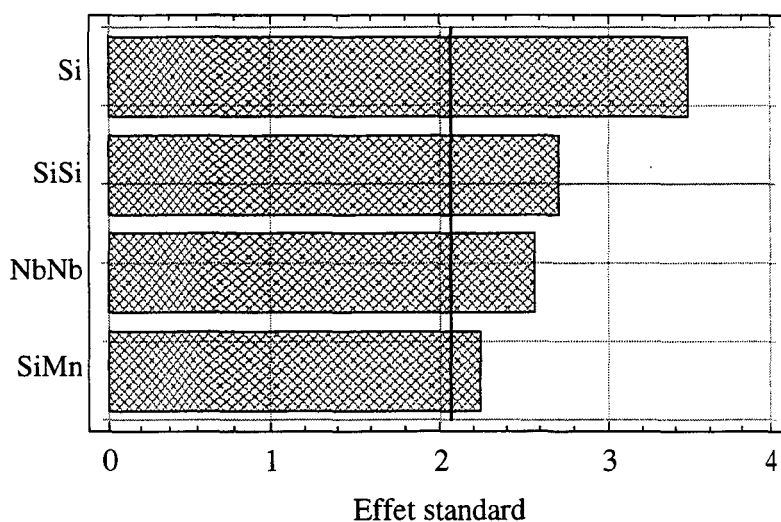


Figure 6-14 : graphe de Paréto standardisé après exclusion des effets non significatifs.

b) Représentation des effets significatifs

A ce niveau de l'analyse, le logiciel Statgraphics permet de visualiser les effets d'interaction entre les éléments d'alliage.

Les représentations des surfaces de réponse ($\Delta m/S$) en fonction des éléments sont présentées sur les figures 6-15 à 6-17). Nous pouvons ainsi déterminer les intervalles de composition chimique donnant la perte de masse la plus faible.

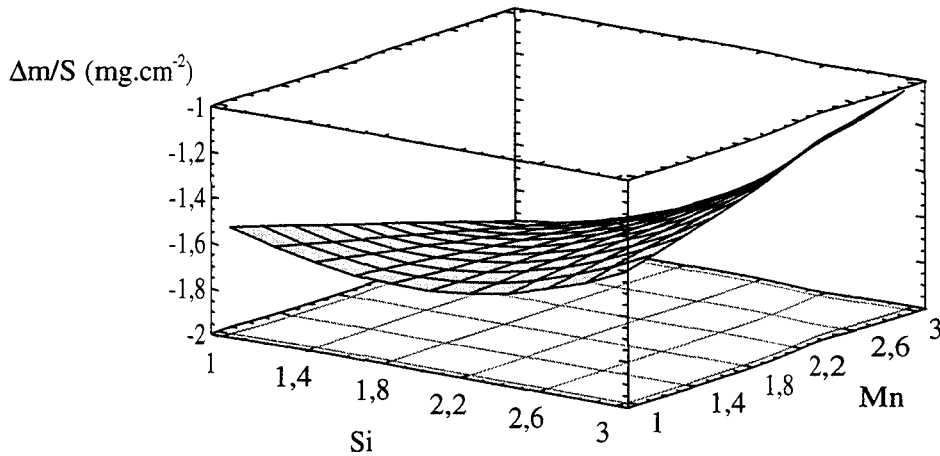


Figure 6-15 : représentation de la surface de réponse de l'effet des éléments Si et Mn.

La figure 6-15 nous apprend qu'à teneur basse en Si, l'effet du Mn est important. Ainsi dans ces conditions particulières, une teneur élevée en Mn devient pénalisante. Par contre, lorsque la teneur en Si est élevée, l'ajout de Mn devient favorable.

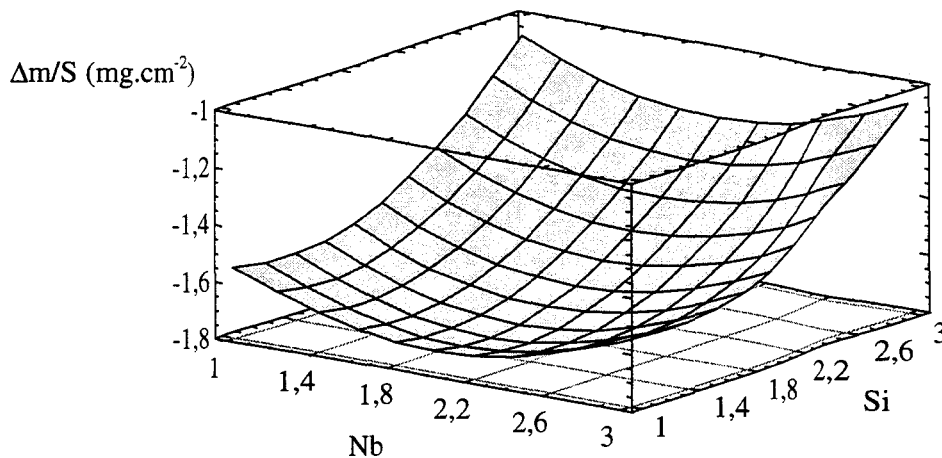


Figure 6-16 : représentation de la surface de réponse de l'effet des éléments Si et Nb.

La figure 6-16 montre qu'à teneur constante en silicium, l'effet du niobium est faible. Par contre, à Nb constant, L'augmentation de la teneur en Si est très favorable.

L'effet d'ordre 2 du niobium est bien mis en évidence sur le graphique 6-17. Cette figure montre qu'il faudra choisir avec précaution la teneur en Nb car certaines compositions peuvent être très pénalisantes.

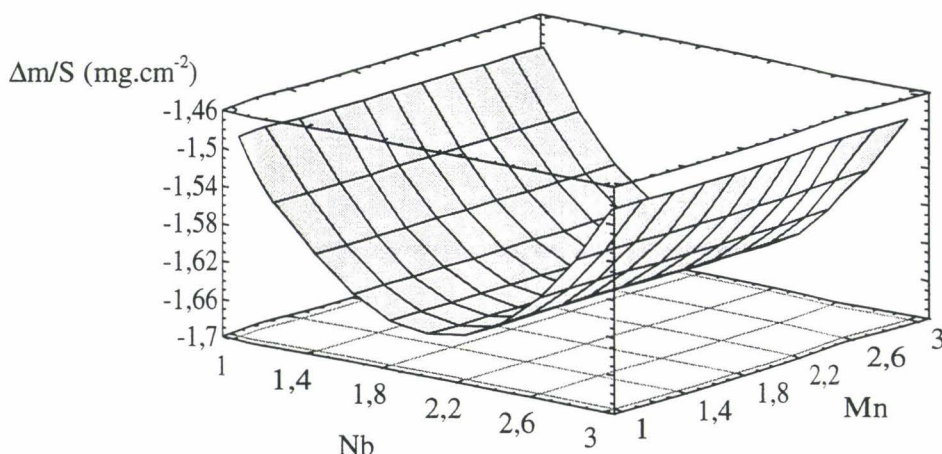


Figure 6-17 : représentation de la surface de réponse de l'effet des éléments Nb et Mn.

Ce second plan de mélanges met en valeur les effets suivants :

- un effet très important du silicium. Il tend à montrer que l'ajout de Si à des teneurs supérieures à 3% améliore fortement la résistance à la corrosion de l'alliage.
- un effet d'ordre 2 pour le niobium, déjà observé dans le plan de mélanges précédent, est retrouvé ici.
- un effet synergique Si*Mn est détecté. La prise en compte de cet effet est importante à teneur élevée en Si.

Enfin, ce plan ne donne pas d'informations sur l'effet du Mo. Ces résultats sont discutés dans la suite de ce manuscrit. Ils doivent nous permettre de définir une composition d'acier inoxydable super-ferritique possédant une bonne résistance à la corrosion dans les chambres de combustion des incinérateurs de déchets ménagers.

Nous rappelons que les plans de mélanges 1 et 2 se distinguent l'un de l'autre par la teneur en chrome contenue dans la base Fe-Cr. Nous pouvons alors comparer les valeurs de $\Delta m/S$ obtenues dans chaque cas :

- plan n°1 (Fe-27Cr) : $-2,46 < \Delta m/S < -0,66$;
- plan n°2 (Fe-23Cr) : $-2,50 < \Delta m/S < -0,75$.

Nous pouvons dès lors affirmer que l'augmentation du chrome à des teneurs supérieures à 23 % n'apporte pas d'amélioration supplémentaire de la tenue à la corrosion. On retrouve donc ici l'effet de seuil pour l'élément chrome mis en évidence lors des essais en chaudière (cf 4.4.2.a).

6.6. Discussion

Les différents effets directs et synergiques des éléments d'alliage sur la perte de masse des éprouvettes par unité de surface ont été mis en évidence à partir des plans de mélanges présentés ci-dessus. Nous tentons d'expliquer à l'aide de considérations thermodynamiques les résultats obtenus.

6.6.1. Choix de la composition chimique du matériau nouveau

Les résultats et observations récoltés au cours de ce travail nous permettent dès lors de choisir une composition chimique optimisée pour une application dans les atmosphères oxydantes de chambre de combustion d'incinérateurs de déchets ménagers. La composition choisie est donnée dans le tableau 6-V.

Tableau 6-IV : composition chimique du matériau optimisée.

éléments	% pondéral
Fe	bal.
Cr	26 à 29
Ni	6
Si	3
Mo	4
Nb	0.6
Ce	0.05 à 0.1

Il faut noter dans ce tableau la présence de l'élément Ce. En effet, bien qu'il n'ait pas été possible d'étudier les effets de cet élément à partir de nos coulées de laboratoire, les résultats des essais en chaudière nous ont montré son intérêt pour notre application. Nous avons donc décidé d'introduire cet élément d'alliage dans la composition du nouveau matériau, en fixant sa teneur à une valeur proche de celle des matériaux AC66 et Nicrofer 45TM qui ont été testés sur site.

La composition retenue ici correspond donc à une optimisation tenant compte uniquement de la résistance espérée à la corrosion de l'alliage. Aussi, cette composition devra vraisemblablement être ajustée lors d'une élaboration industrielle qui prendra en considération des paramètres métallurgiques de faisabilité.

6.6.2. Aspects thermodynamiques

De nombreux résultats de la littérature ainsi que ceux des chapitres 4 et 5 de ce manuscrit suggèrent que le mécanisme d'oxydation active engendré par le chlore est à l'origine des phénomènes de corrosion observés sur les tubes écran des chambres de combustion des incinérateurs de déchets. La résistance à la corrosion d'un alliage est alors contrôlée par son aptitude à se protéger de l'environnement et à limiter la formation de chlorures volatils de métaux qui constituent sa matrice (Fe ou Ni).

La première étape du mécanisme d'oxydation active correspond à la formation de chlorures métalliques à la surface du matériau, en raison de leur stabilité plus élevée que celle des oxydes à des pressions partielles d'oxygène excessivement faibles. La figure 6-18 représente les enthalpies libres de formation des chlorures, par réaction avec le chlore. Les valeurs très négatives de celles-ci montrent que tous ces chlorures sont susceptibles de se former à la surface du matériau.

En raison de leur faible pression de vapeur, ces chlorures se volatilisent ensuite. Nous avons déjà précisé que la température pour laquelle la pression de vapeur du chlorure atteint 10^{-4} atm est une température critique où l'évaporation du composé devient très importante. Les chlorures qui vont se vaporiser sont ceux dont la température critique est inférieure à la température de service, c'est-à-dire 265°C dans le cas de Sain-Ouen. Le tableau 6-IV, qui contient les valeurs de la température critique des chlorures des éléments d'alliage introduits dans nos plans de mélanges, montre que la volatilisation des chlorures de silicium, de molybdène et de niobium doit se produire.

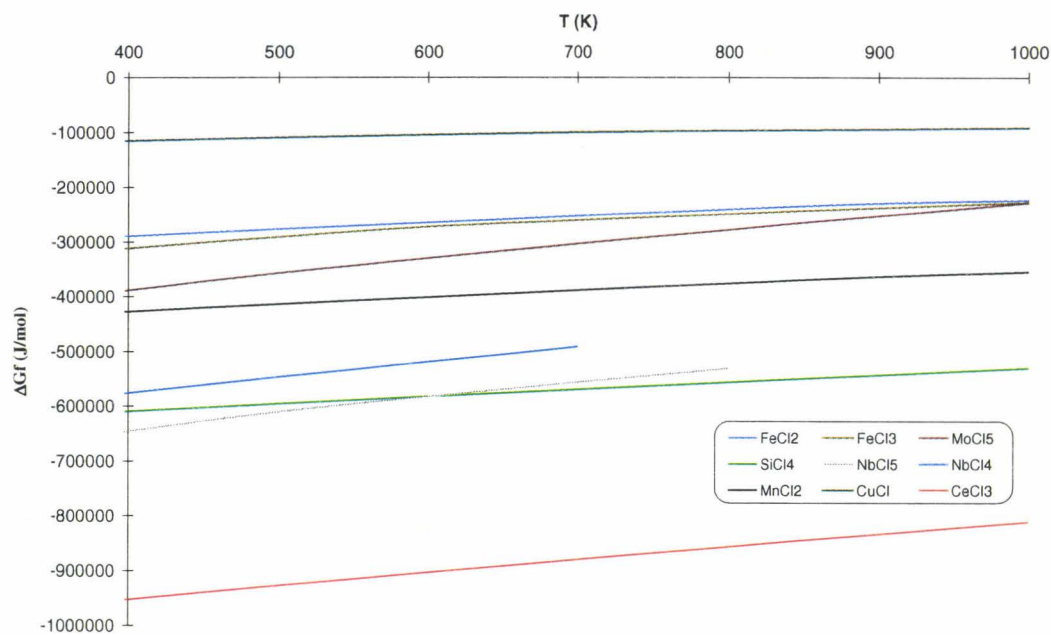


Figure 6-18 : enthalpies libre de formation des chlorures par réaction avec Cl₂.

Tableau 6-V : températures correspondant à une pression de vapeur de chlorures de 10⁻⁴ atmosphère [3].

Chlorures	Température à 10 ⁻⁴ atm (°C)
FeCl ₂	536
FeCl ₃	167
NiCl ₂	607
CrCl ₂	741
CrCl ₃	611
WCl ₅	72
WCl ₆	11
AlCl ₃	76
CuCl	387
CeCl ₃	911
MoCl ₅	58
SiCl ₄	-87
MnCl ₂	607
NbCl ₅	-
NbCl ₄	239

Lors de la diffusion de ces chlorures volatils en direction des gaz de combustion, les chlorures rencontrent des pressions partielles d'oxygène croissantes. Pour une certaine valeur plus ou moins élevée de pression partielle d'oxygène, les chlorures se transforment en oxydes de silicium, de molybdène ou de niobium. La figure 6-19 qui présente les énergies libres de formation des oxydes à partir de l'oxydation des chlorures volatils, montre que thermodynamiquement l'ensemble de ces chlorures sont susceptibles de se décomposer en oxydes.

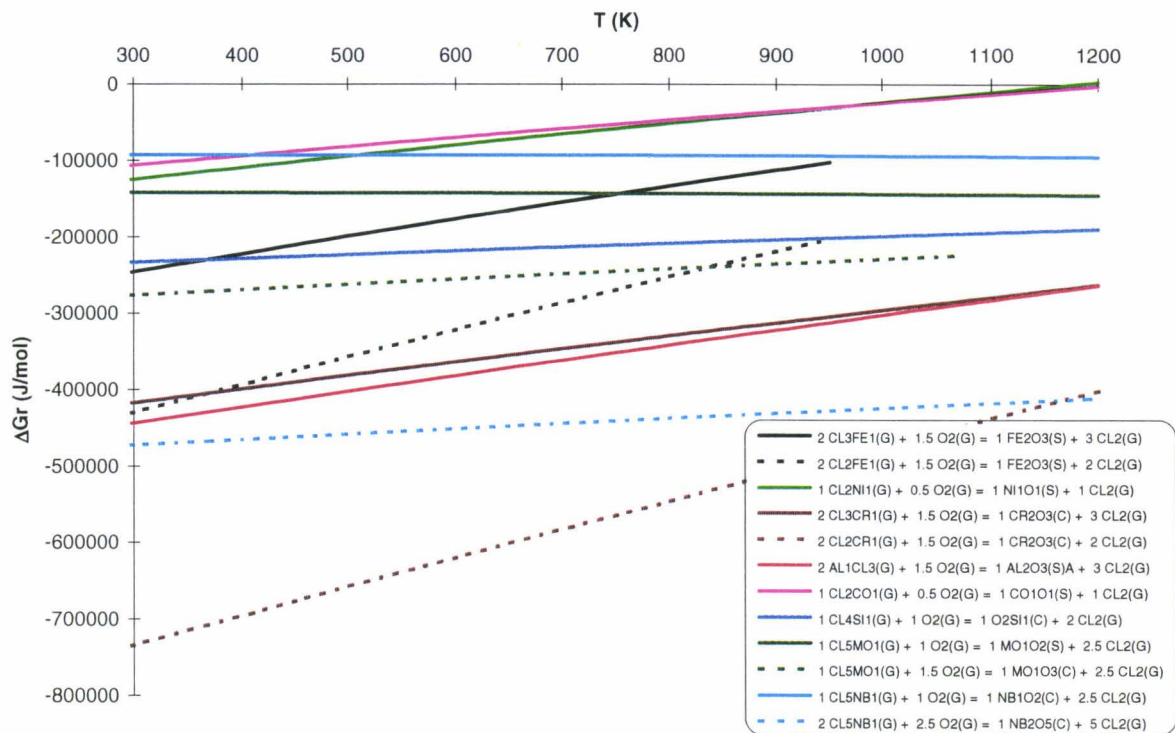


Figure 6-19 : énergie libre de formation d'oxydes à partir de chlorures sous forme gaz.

Dans le cas des alliages base fer, le trichlorure de fer (FeCl_3) possède une pression de vapeur particulièrement élevée (tableau 6-IV). Krause indique qu'aux températures inférieures à 427°C , le fer forme un chlorure stable, FeCl_2 , qui n'est pas très volatil, mais qu'il se transforme en FeCl_3 très volatil, au-dessus de 427°C [4]. Sous des conditions oxydantes, le FeCl_3 en tant que produit de corrosion se forme à partir de 400°C [5]. Ces résultats permettent d'expliquer la dégradation importante en service des aciers non alliés ou faiblement alliés.

Nous constatons que les éléments d'alliage identifiés dans les plans de mélanges comme possédant un effet bénéfique direct sur la tenue à la corrosion sont ceux qui présentent une température critique inférieure à celle du FeCl_3 , à savoir le Si et le Mo. De même, le Nb présente une température basse, légèrement supérieure à celle du FeCl_3 . Par contre le Cu et le Mn présentent une température critique importante (ces deux derniers éléments n'ont pas été identifiés comme étant bénéfiques). Ainsi, lorsque le Cl_2 initiateur de la réaction d'oxydation active atteint la surface de l'alliage, des chlorures SiCl_4 , puis MoCl_5 , puis NbCl_4 vont préférentiellement se volatiliser, ceci avant la volatilisation des chlorures de fer ou chrome.

Le chlorure de Si se transforme dès lors en oxyde stable (SiO_2) à des pressions partielles en oxygène plus basses que le Mo et le Nb, c'est à dire plus près de la surface de l'alliage que pour les autres éléments. Ainsi, le Si aura tendance à former rapidement une couche dense plus passivante que les autres éléments d'alliage. C'est pourquoi dans le second plan de mélanges, l'effet du Si masque l'effet du Mo et du Nb observé lors du premier plan.

Cette hypothèse est confirmée à la fois par les observations réalisées au cours de l'étude mais également par des travaux récents relatés dans la littérature. Ainsi au cours de l'expertise du tube en Sanicro 63 dégradé en chaudière, nous avons constaté la présence dans les produits de corrosion d'une couche dense d'oxy-chlorures mixtes de Mo et

Nb. De même, nous avons retrouvé du Si en surface de l'alliage Nicrofer 45TM testé en laboratoire. Enfin des travaux extérieurs récents confirment l'effet bénéfique du silicium dans des alliages super-ferritiques. Cet effet est expliqué par la formation d'une couche de silice [6].

L'hypothèse développée ci-dessus met à jour les éléments W et Al qui sont susceptibles de présenter un intérêt au regard de la tenue à la corrosion du matériau. Il serait judicieux de réaliser un plan de mélanges supplémentaire afin de tester l'effet de ces deux éléments.

6.6.3. Application de la loi de prévision du comportement en service

La composition de l'alliage étant définie, nous pouvons appliquer la loi de prévision afin d'estimer le comportement en service espérée de ce matériau dans les chaudières de Saint-Ouen et d'Issy-les-Moulineaux. Les résultats sont rapportés sur la figure 6-20.

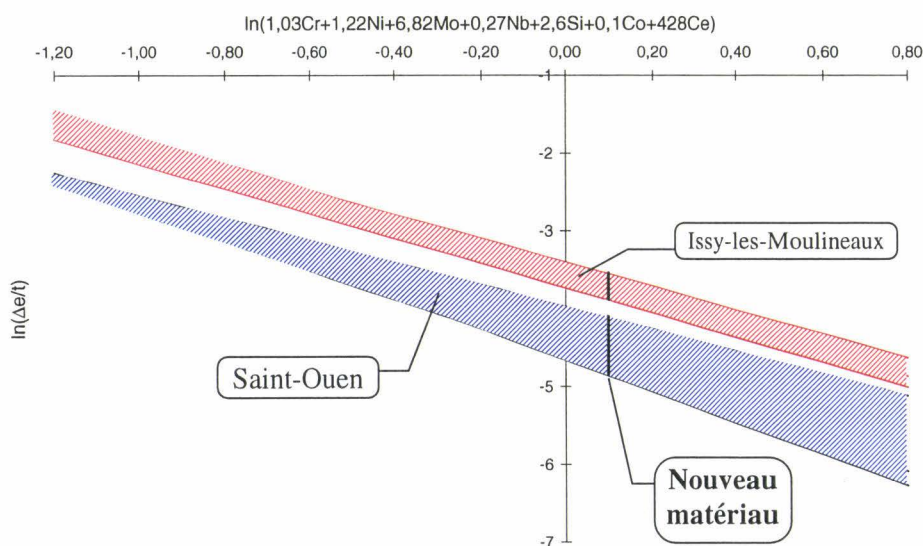


Figure 6-20 : application de la loi de prévision au nouveau matériau.

Le calcul donne alors les cinétiques de corrosion suivantes pour le nouveau matériau :

- à Saint-Ouen : $0,008 < \Delta e/t \text{ (mm/1000h)} < 0,016$;
- à Issy-les-Moulineaux : $0,027 < \Delta e/t \text{ (mm/1000h)} < 0,029$.

La comparaison de ces valeurs à celles des autres matériaux industriels (tableaux 4-VIII et 4-X) indique un classement très bon de cet alliage, avec des cinétiques comparables à celles obtenues pour les alliages base nickel.

Nous apportons donc ici à l'exploitant une solution métallique peu onéreuse dont les performances en corrosion sont optimisées.

6.7. Conclusion

Les résultats des essais en chaudières et des essais en laboratoire, nous ont indiqué la possibilité de développer un matériau nouveau qui permettra de fabriquer des tubes

de chambre de combustion résistants à la corrosion en atmosphère oxydante. Notre choix s'est alors orienté vers l'amélioration de tenue à la corrosion d'aciers inoxydables super-ferritiques.

La première étape vers la détermination d'une composition chimique optimisée a consisté à définir précisément les effets des éléments d'alliage identifiés dans les chapitres précédents. Afin de limiter le nombre de coulées de laboratoire à effectuer, nous avons eu recours à l'utilisation de plans de mélanges.

La modélisation de la grandeur représentative de la tenue à la corrosion, effectuée à l'aide d'un logiciel statistique, a permis de définir les intervalles de composition chimique permettant d'obtenir la résistance à la corrosion maximale. Nous sommes ainsi parvenu à mettre au point un nouveau matériau, innovant et résistant à la corrosion dans les atmosphères considérées au cours de notre étude.

DOCUMENTS CITES EN REFERENCE

- [1] **G. Sado et M.C. Sado**, *Les plans d'expériences - De l'expérimentation à l'assurance qualité*, AFNOR Technique.
- [2] **G. Saporta**, *Probabilités - Analyse des données et Statistique*, Editions Technip - Paris, p. 343, 1990.
- [3] **G.Y. Lai**, *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, ASM international.
- [4] **H.H. Krause**, *Chlorine corrosion in Waste Incineration*, in : *Materials Performance in Waste Incineration Systems*, Ed. : G.Y. Lai and G.Sorell, Pub. : NACE, Houston, TX, pp. 1.1-1.11, 1992.
- [5] **Y. Ihara, H Ohgame, K. Sakiyama and K. Hashimoto**, *The corrosion behaviour of iron in hydrogen chloride gas and gas mixtures of hydrogen chloride and oxygen at high temperatures*, *Corrosion Science*, **21**, No. 12, pp. 805-817, 1981.
- [6] **C. Schroer, M. Spiegel and H.J. Grabke**, *Corrosion protection in waste incineration plants by ferritic coating*, *Eurecorr* 98.

Chapitre 7

CONCLUSION

7. CONCLUSION

L'augmentation constante des contraintes auxquelles sont soumis les tubes de chaudières d'incinérateurs des ordures ménagères s'accompagne d'une corrosion sévère des matériaux qui les constituent. La solution mise en oeuvre actuellement pour résoudre ces problèmes consiste à protéger ces matériaux à l'aide de réfractaires. Cette solution conservatrice présente deux inconvénients majeurs :

- elle diminue les rendements thermiques des installations ;
- elle induit des coûts de maintenance élevés.

C'est la raison pour laquelle un effort international relativement important est mené pour identifier des matériaux qui puissent être utilisés sans protection dans ces installations. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail de thèse présenté dans ce document. Son objectif est en effet d'identifier un matériau "bon marché" pour fabriquer des tubes écran de chambre de combustion pouvant être utilisés sans protection dans des zones où l'atmosphère a un caractère oxydant.

Une analyse de la littérature nous a permis de présenter le principe de fonctionnement ainsi que les dégradations et les évolutions des incinérateurs de déchets. Il a notamment été montré que les principales dégradations dans ces installations résultaient de phénomènes de corrosion liés à la présence d'atmosphères réductrices (bas des chambres de combustion : présence de H_2S , CO , Cl_2) ou oxydante (le reste de l'installation : présence de Cl_2 , SO_2 , $O_2...$). Les principaux mécanismes proposés pour expliquer ces phénomènes ont été exposés. Pour la plupart, ils font intervenir le chlore. Le mécanisme le plus souvent cité est le mécanisme d'oxydation active. On rappelle que le mécanisme d'oxydation active suppose que l'activité de l'oxygène est plus faible à l'interface métal/oxyde qu'à l'interface oxyde/atmosphère. Il est également admis que le chlore (Cl_2) atteint l'interface métal/oxyde par diffusion au travers de la couche d'oxydes ou le long de pores et de fissures dans cette dernière. La faible activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde conduit à la formation de chlorures métalliques dans cette zone. Ces chlorures, ayant une pression de vapeur élevée, passent à l'état gazeux, diffusent et traversent la couche d'oxydes vers l'atmosphère. Au cours de leur trajet, ils rencontrent des zones où l'activité de l'oxygène est suffisamment importante pour être oxydés en dégageant du Cl_2 qui entretient le mécanisme.

La première étape de ce travail a été consacrée à l'analyse d'essais menés en chaudières. Depuis de nombreuses années, TIRU S.A. effectue des essais sur sites sur une large gamme d'alliages industriels. Les matériaux ainsi testés sont soumis aux conditions réelles de fonctionnement. La durée importante de ces essais, parfois supérieure à 40 000 heures, nous a permis d'effectuer des calculs de cinétiques de corrosion. L'analyse comparative des résultats obtenus dans deux installations (Saint-Ouen et Issy-les-Moulineaux) nous a conduit à identifier les paramètres fondamentaux ayant une influence sur ces cinétiques. Nous avons ainsi mis en évidence l'effet de la composition et de la température des gaz de combustion, ainsi que l'effet de la température métal en peau externe de tube. Les matériaux étudiés ont pu être classés au regard de leur tenue à la corrosion, ce qui a montré l'effet significatif de la composition chimique sur leur résistance à la corrosion.

Il est apparu que les dégradations observées sur les matériaux testés dans les deux chaudières étaient compatibles avec le mécanisme d'oxydation active. De plus, à partir des mesures de perte d'épaisseur, une loi de prévision du comportement en service des matériaux a été développée. Elle prend en compte la composition chimique de ces derniers ainsi que la

température de service. Nous sommes ainsi parvenus, au terme de cette première partie, à fournir à l'exploitant un outil lui permettant d'évaluer le comportement en service d'un matériau à partir de sa composition chimique.

Le manque de souplesse et le coût élevé des essais en chaudières ont montré l'importance de développer un essai de laboratoire complémentaire. La mise au point et la validation d'un tel essai ont été effectuées dans le cadre de ce travail de recherche. Dans le but de reproduire au mieux le milieu présent dans les installations, nous avons décidé de mettre au point un essai de type "essai de la cendre". Cet essai consiste à simuler une dégradation à haute température de matériaux métalliques au contact d'une cendre et d'un gaz corrosif. La complexité des cendres présentes en chambre de combustion d'incinérateurs des ordures ménagères rend difficile la fabrication d'une cendre artificielle représentative. Afin d'être le plus représentatif possible des phénomènes observés en chaudière, nous avons donc décidé d'utiliser une cendre provenant d'une chaudière.

La phase de validation de l'essai a consisté à vérifier qu'à l'issue de l'"essai de la cendre", le classement des matériaux par famille était similaire à celui obtenu lors des essais en chaudières. Les examens métallographiques effectués sur les éprouvettes ont de plus montré une structure des produits de corrosion proche de celle obtenue sur site. Nous considérons que l'essai développé permet de reproduire les mécanismes de corrosion à l'origine des dégradations des tubes écran dans les zones à caractère oxydant des chambres de combustion.

La prise en compte de l'ensemble des observations réalisées à ce stade de l'étude nous a confirmé la possibilité de trouver une solution métallique adaptée à notre problème, c'est-à-dire un alliage qui allie bonne résistance à la corrosion et faible coût. Nous avons orienté nos travaux vers les aciers inoxydables super-ferritiques. L'utilisation de l'essai de la cendre, de plans de mélanges et d'un outil statistique nous a alors permis d'étudier les effets de certains éléments d'alliage précédemment identifiés comme favorables. Nous sommes ainsi parvenus à optimiser une composition chimique qui confère une bonne résistance à la corrosion à la famille prise en compte. L'application de la loi de prévision du comportement à ce nouveau matériau est très prometteuse : ce dernier devrait en effet posséder une résistance à la corrosion de l'ordre de celle des alliages base Ni.

Au terme de ce travail, nous sommes donc parvenus à fournir à l'exploitant les deux produits suivants :

- une loi de prévision de comportement en service lui permettant d'effectuer de la durée de vie d'un matériau à partir de sa composition chimique ;
- un matériau nouveau qui allie bonne résistance à la corrosion et faible coût.

A l'issue de ce travail divers axes de recherche et de développement sont à explorer. Le premier d'entre eux concerne l'étape de faisabilité industrielle d'élaboration du nouvel alliage. Des considérations métallurgiques et mécaniques pourraient induire de légères modifications de sa composition.

Les matériaux constituant les chambres de combustion d'incinérateurs des déchets ménagers sont soumis à la réglementation en vigueur pour les appareils à pression soumis à la flamme. Dans ce cadre, les aciers inoxydables super-ferritiques ne sont pas homologués. Le matériau proposé ne pourra donc pas être utilisé sous la forme d'un matériau massif. Les solutions réglementaires consistent à le mettre en service soit sous la forme de tubes

bimétalliques, soit sous forme de revêtement dont le procédé de dépôt n'affecte pas les propriétés du substrat.

Une fois élaboré industriellement, le matériau devra être testé en chaudière afin de confirmer sa bonne tenue à la corrosion en conditions réelles de service. Dans ce but, une installation permettant de tester des matériaux en conditions réelles (sonde de corrosion) a été mise en place par TIRU, en parallèle à nos travaux. Cette sonde, localisée au niveau du plafond de la première chambre de la chaudière 1 de l'usine de Saint-Ouen, est refroidie par de l'eau chaudière et permet donc de reproduire parfaitement les conditions (environnement, température en peau du métal ...) auxquelles sont soumis les tubes écran de chambre de combustion.

Enfin nous signalons un point particulier de grande importance pour l'exploitant et pour lequel les solutions ne sont pas clairement établies à ce jour. Cette remarque concerne les problèmes d'étanchéité des fours. En effet, pour certaines installations (par exemple Saint-Ouen), l'étanchéité du four est assurée par la présence d'ailettes entre les tubes écran. Celles-ci leur sont soudées longitudinalement. Des simulations numériques effectuées par TIRU montrent un gradient de température très élevé entre ces ailettes et les tubes écran. Ce gradient est proportionnel à l'espacement entre les tubes, c'est à dire à la largeur des ailettes. Or nous avons démontré l'effet majeur de la température en peau du métal sur les cinétiques de corrosion des matériaux exposés en chaudière. Un accroissement d'une dizaine de degrés pouvant doubler la vitesse de consommation du métal, les cinétiques de corrosion des ailettes sont très pénalisantes. L'utilisation de matériaux métalliques nus en chambre de combustion de certaines chaudières doit dès lors s'accompagner d'une réflexion sur la corrosion des ailettes.

L'ensemble de ces remarques montre que ces travaux de recherche correspondent à une première étape dans un processus de réflexion sur un sujet particulièrement complexe : la corrosion de matériaux métalliques dans les atmosphères de chambre de combustion d'usines d'incinération des déchets ménagers. Toutefois, les solutions proposées dans ce document sont innovantes et devraient déjà permettre d'améliorer le comportement des installations.

