



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

Annexes

**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

Soutenu 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 |

ANNEXES

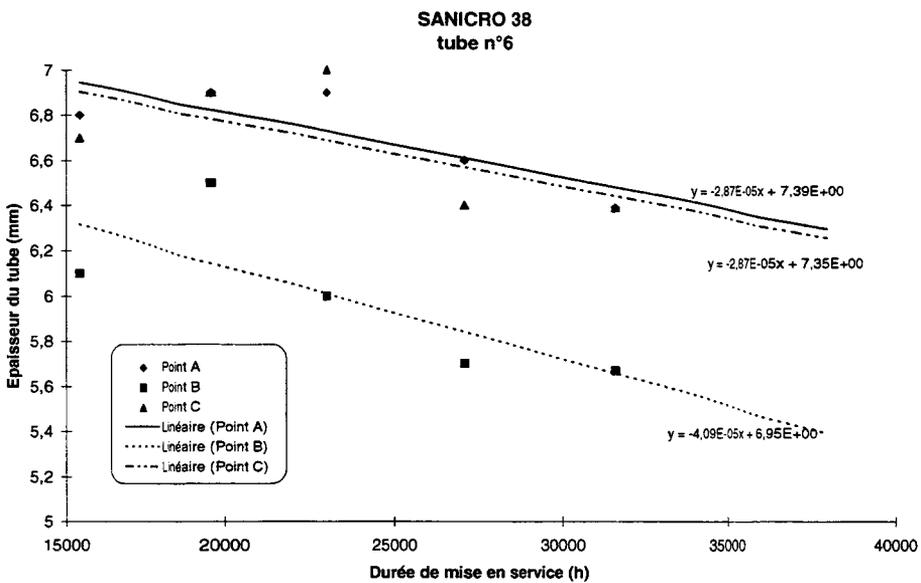
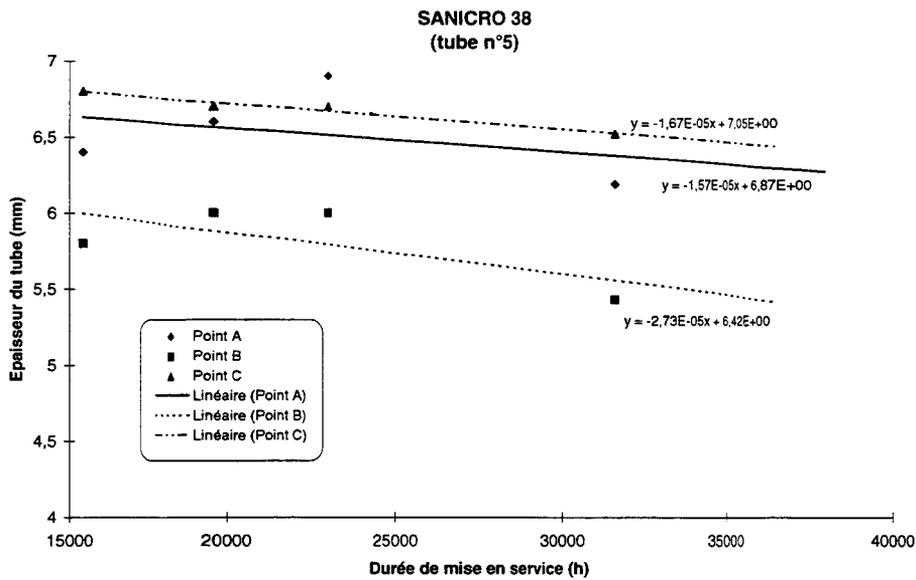
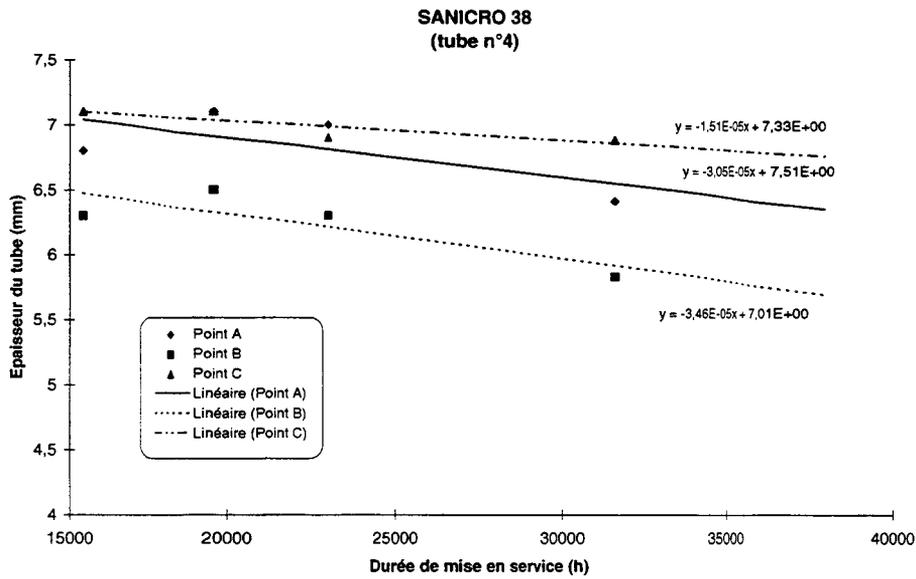
| | |
|---|-----------|
| ANNEXE A . CIRCUIT D’ESSAI ZONE 1 CHAUDIERE 1 DE SAINT-OUEN..... | 1 |
| ANNEXE B . CIRCUIT D’ESSAI ZONE 2 CHAUDIERE 2 DE SAINT-OUEN..... | 11 |
| ANNEXE C . CIRCUIT D’ESSAI CHAUDIERE 2 D’ISSY-LES-MOULINEAUX..... | 23 |
| ANNEXE D . EXPERTISE DES TUBES TESTES EN CHAUDIERE..... | 29 |
| ANNEXE E . EXAMENS MICROGRAPHIQUES APRES ESSAI DE LA CENDRE A 400°C | 45 |
| ANNEXE F . EXAMENS MICROGRAPHIQUES APRES ESSAI DE LA CENDRE A 500°C | 53 |
| ANNEXE G . EXAMENS MACROGRAPHIQUES ET MICROGRAPHIQUES APRES ESSAI DE LA CENDRE A 600°C | 75 |

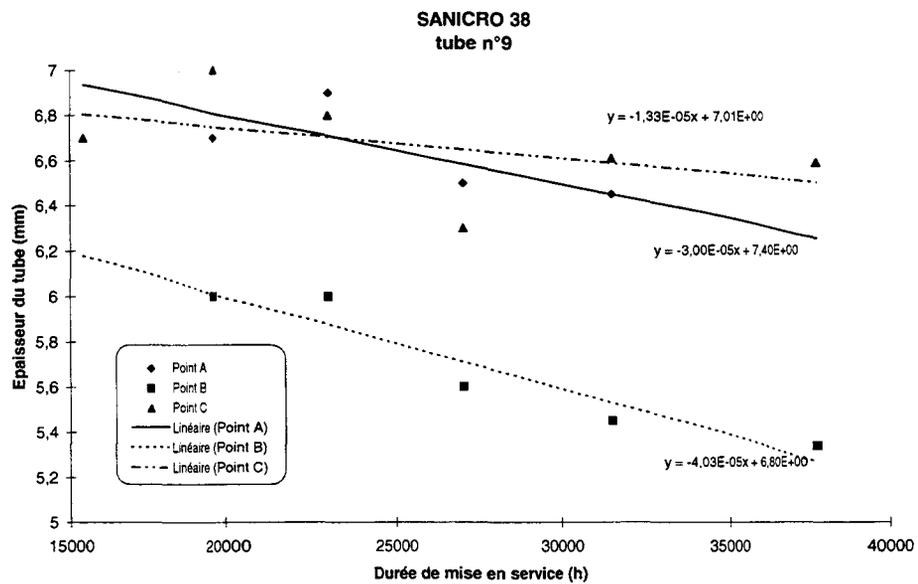
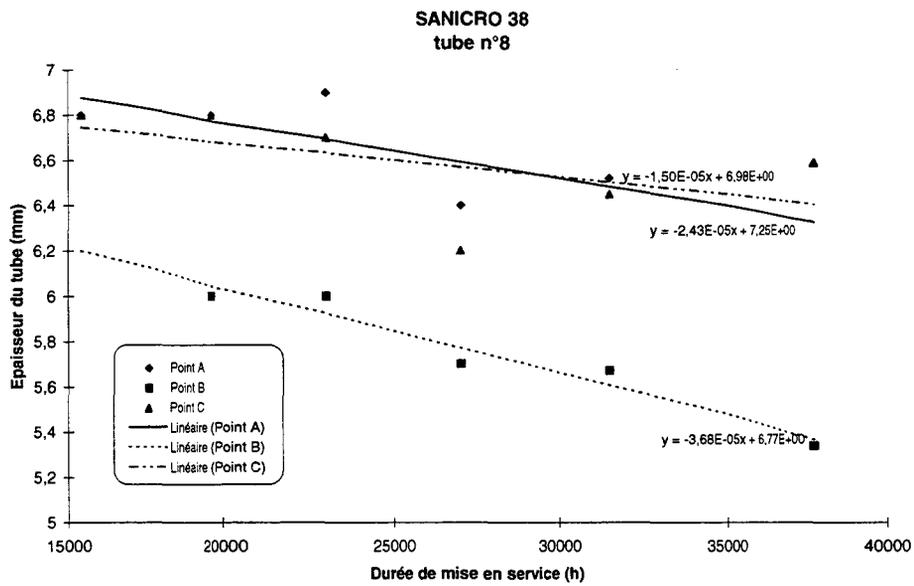
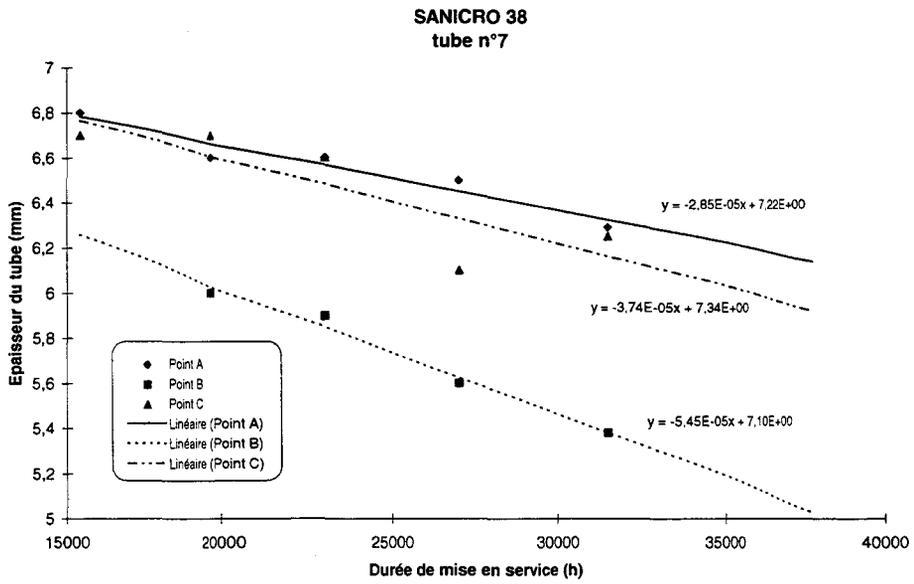
Annexe a

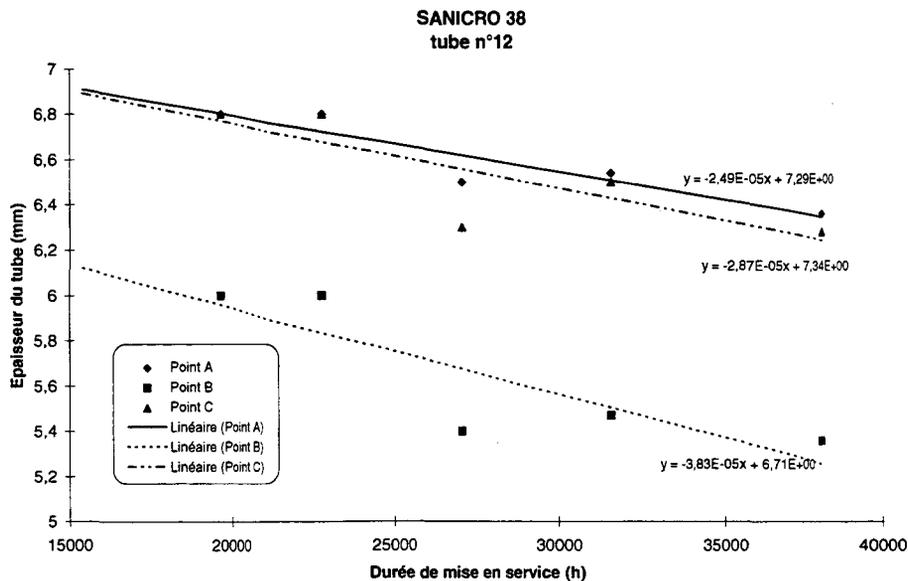
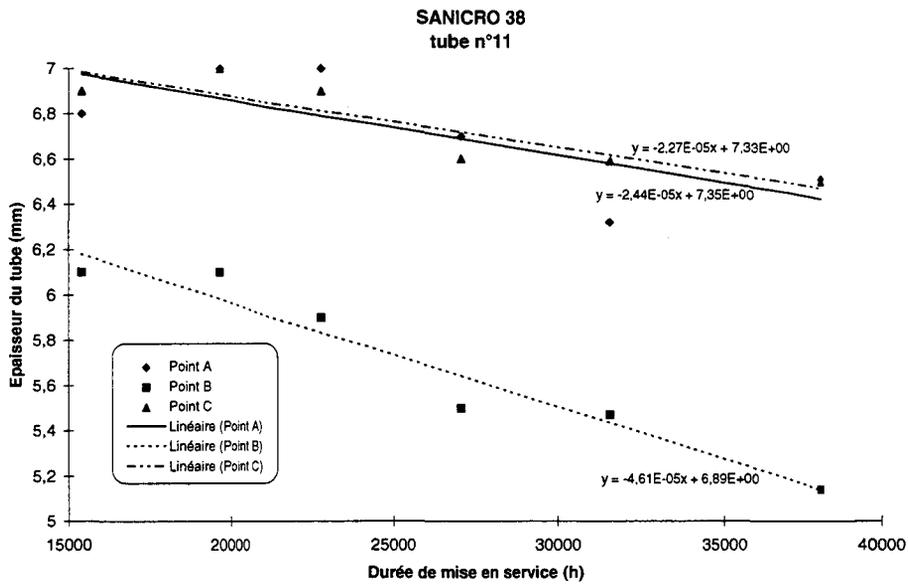
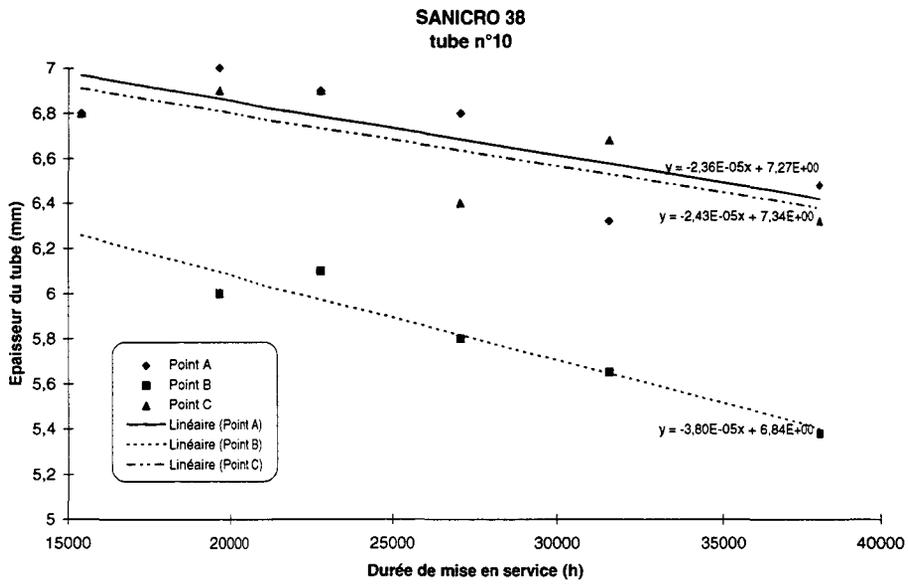
**CIRCUIT D'ESSAI ZONE 1
CHAUDIERE 1 DE SAINT-OUEN
(nez de voûte sur alimenteurs)**

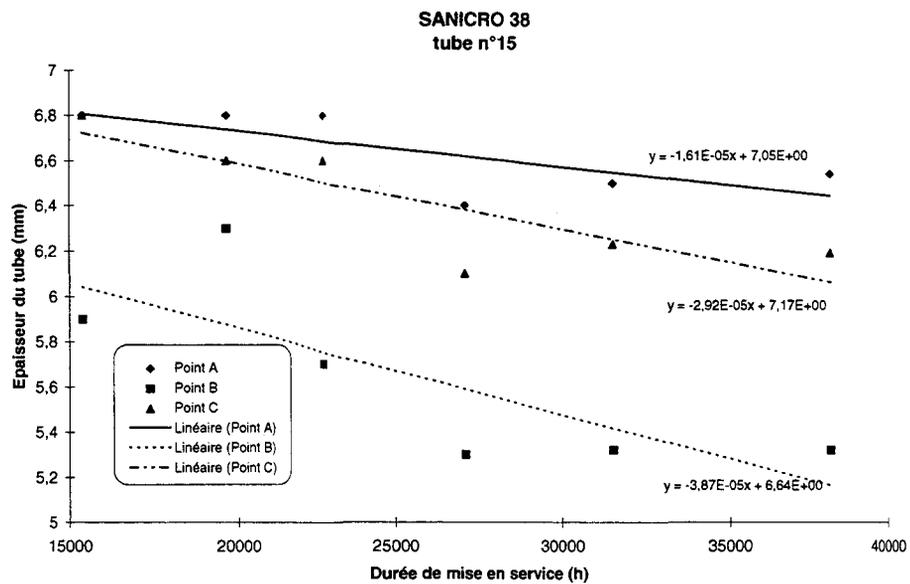
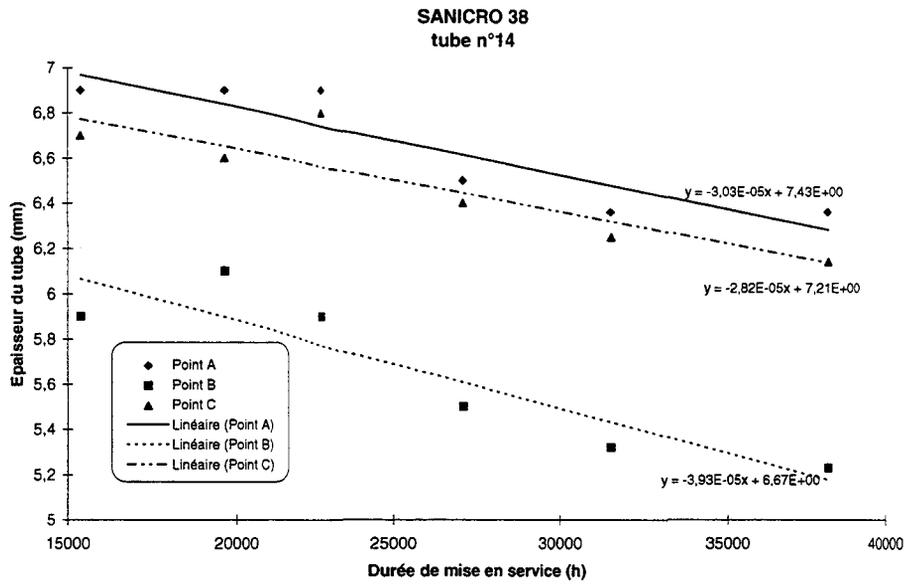
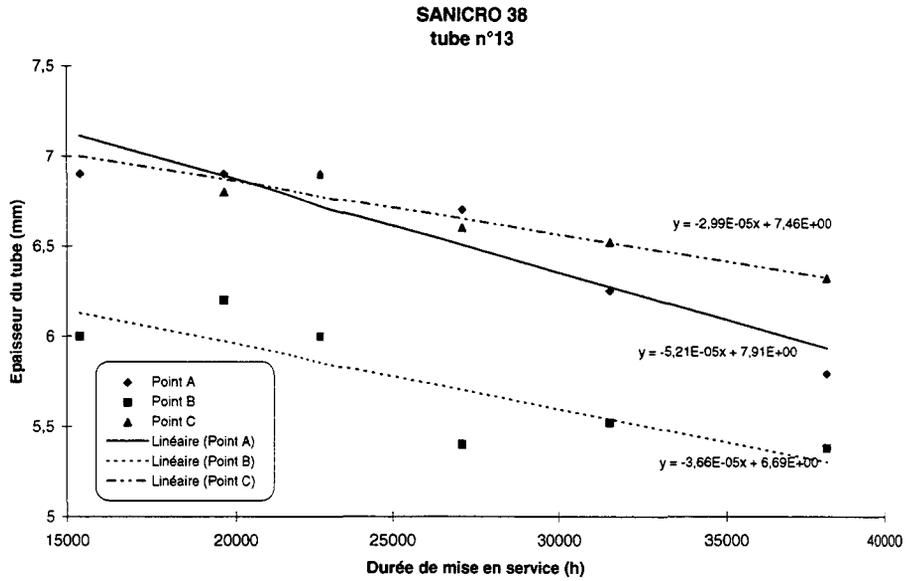
Le repérage et la localisation des tubes en essai au niveau de la zone 1 de la chaudière 1 de l'incinérateur de Saint-Ouen sont donnés dans le tableau ci-dessous. Les figures qui suivent représentent l'évolution de l'épaisseur des tubes en fonction de la durée de mise en service.

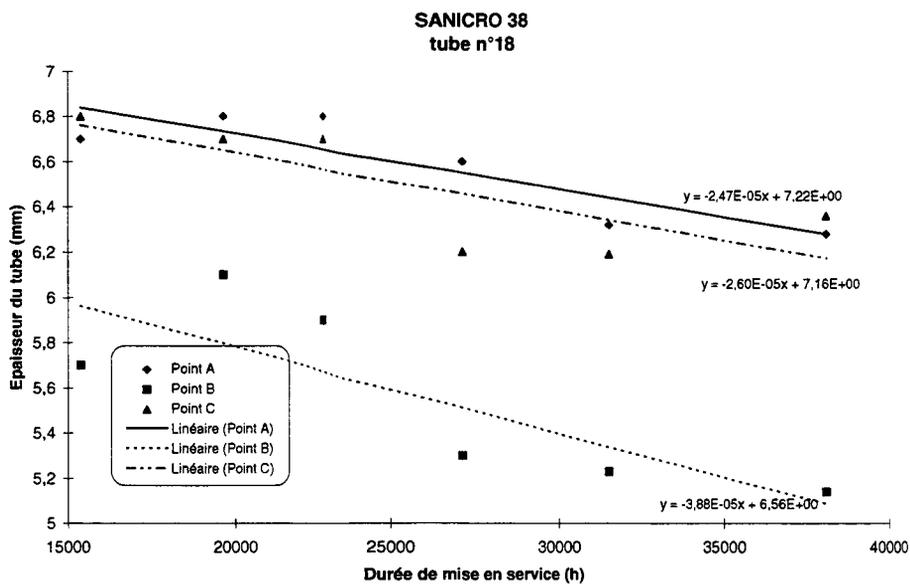
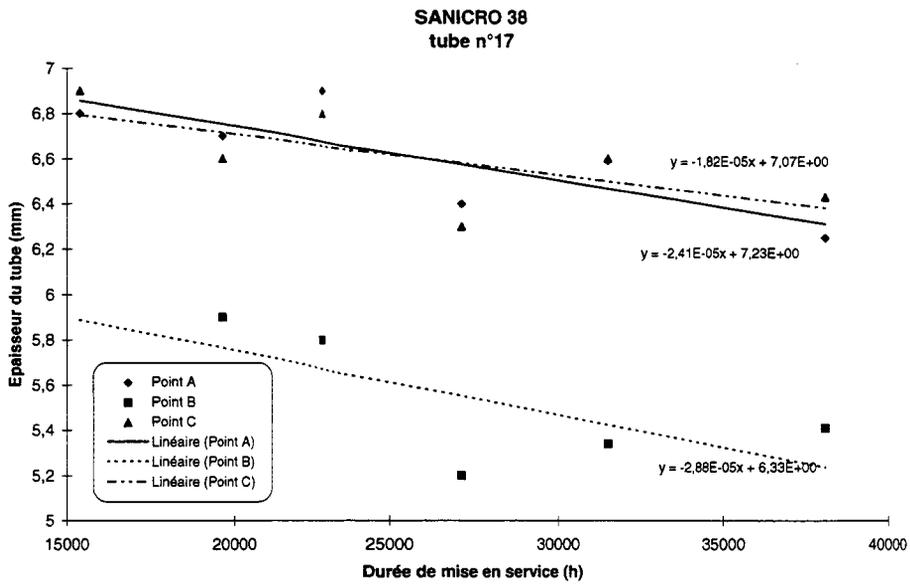
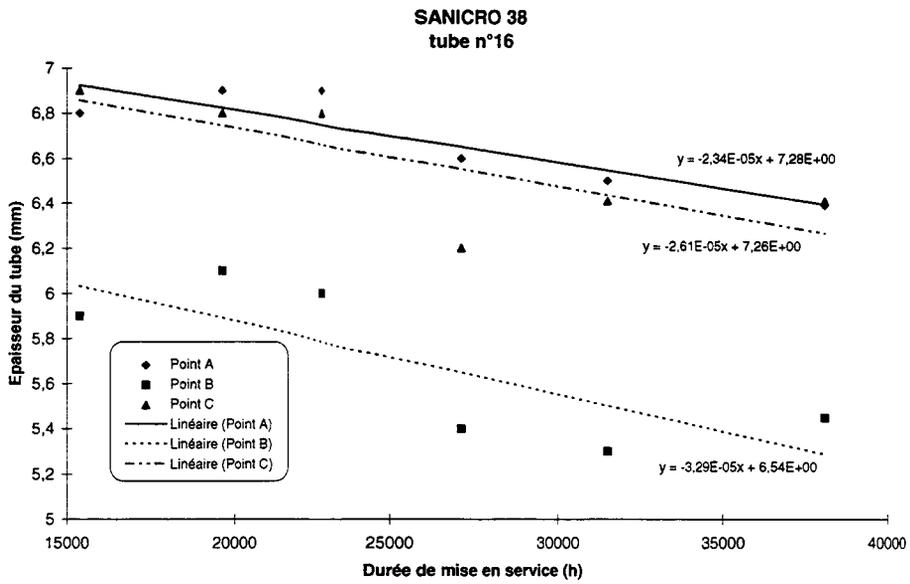
| Nuance | Désignation UNS | Position chaudière | Fournisseur | Date d'installation | Date de démontage | Tube bimétallique | øext (mm) | e / emat noble(mm) |
|------------|--------------------|-----------------------|-------------|------------------------|--------------------|----------------------|--------------|--------------------|
| SANICRO 28 | N08028 | 19 | Sandvik | aoû-96 | gunité en avril-99 | + | 76.2 | 6.58 / 2.81 |
| SANICRO 28 | N08028 | 20 | Sandvik | aoû-96 | gunité en avril-99 | + | 76.2 | 6.58 / 2.81 |
| SANICRO 38 | N08825 | 1 | Sandvik | oct-93 | juil-94 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 2 | Sandvik | oct-93 | gunité en oct-94 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 3 | Sandvik | oct-93 | gunité en oct-94 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 4 | Sandvik | oct-93 | gunité en oct-94 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 5 | Sandvik | oct-93 | gunité en mai-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 6 | Sandvik | oct-93 | mai-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 7 | Sandvik | oct-93 | mai-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 8 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 9 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 10 | Sandvik | oct-93 | juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 11 | Sandvik | oct-93 | juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 12 | Sandvik | oct-93 | juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 13 | Sandvik | oct-93 | juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 14 | Sandvik | oct-93 | juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 15 | Sandvik | oct-93 | juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 16 | Sandvik | oct-93 | juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 17 | Sandvik | oct-93 | juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 18 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 19 | Sandvik | oct-93 | aoû-96 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 20 | Sandvik | oct-93 | aoû-96 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 21 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 22 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 23 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 24 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 25 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 26 | Sandvik | oct-93 | gunité en juil-98 | + | 76.2 | 6.58 / 1.86 |

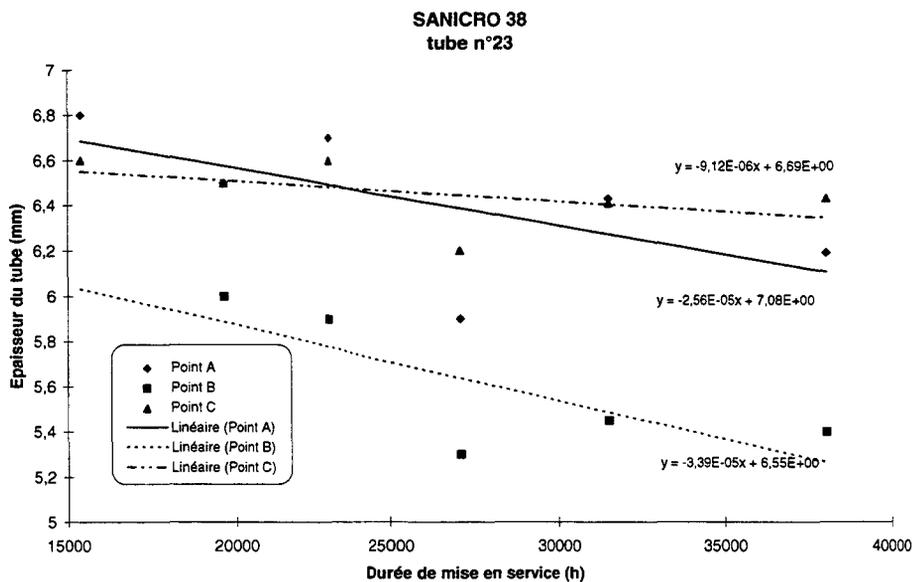
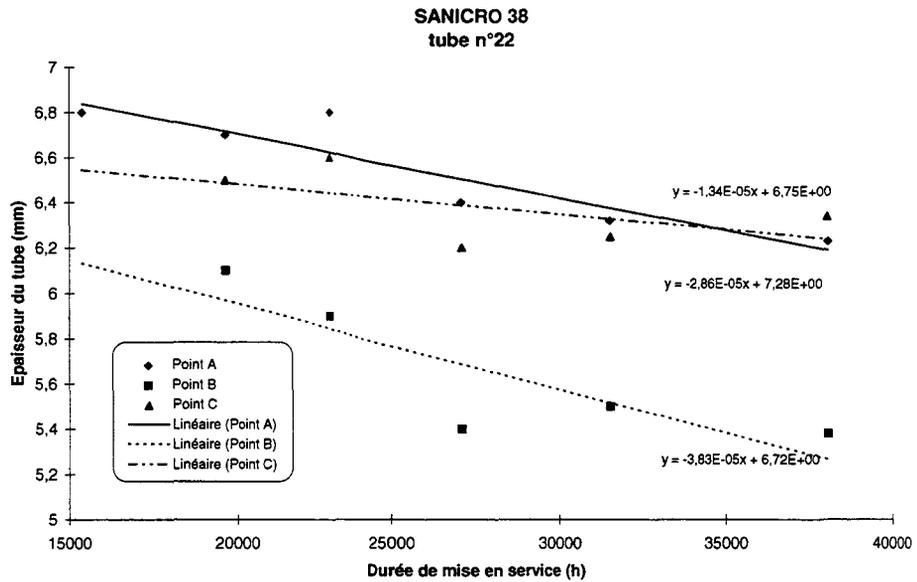
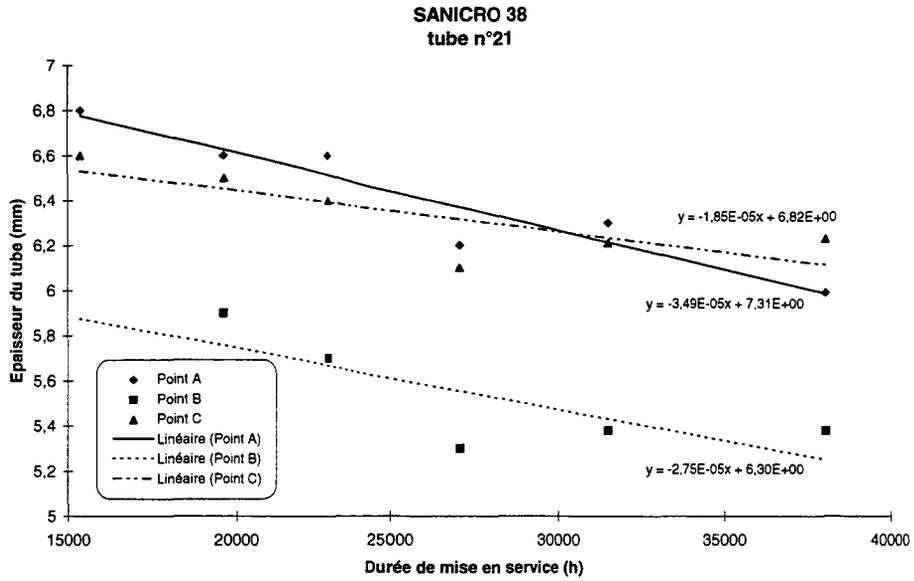




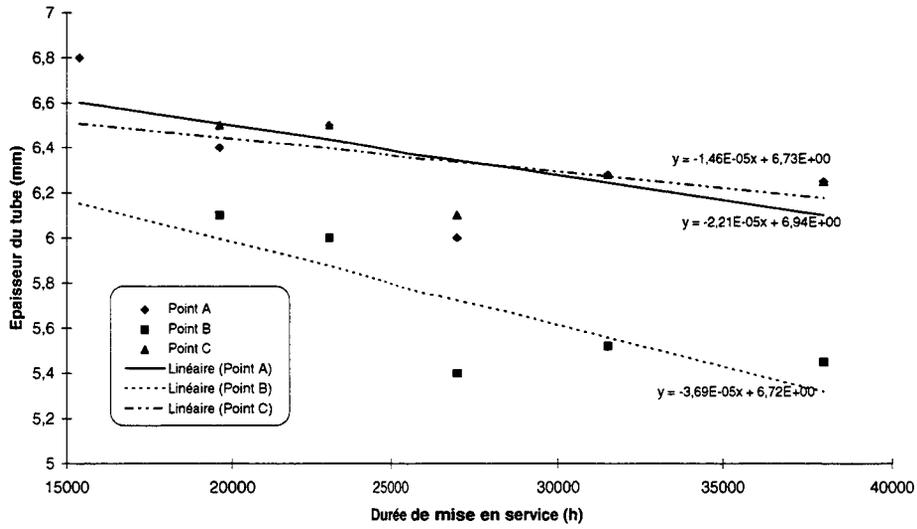




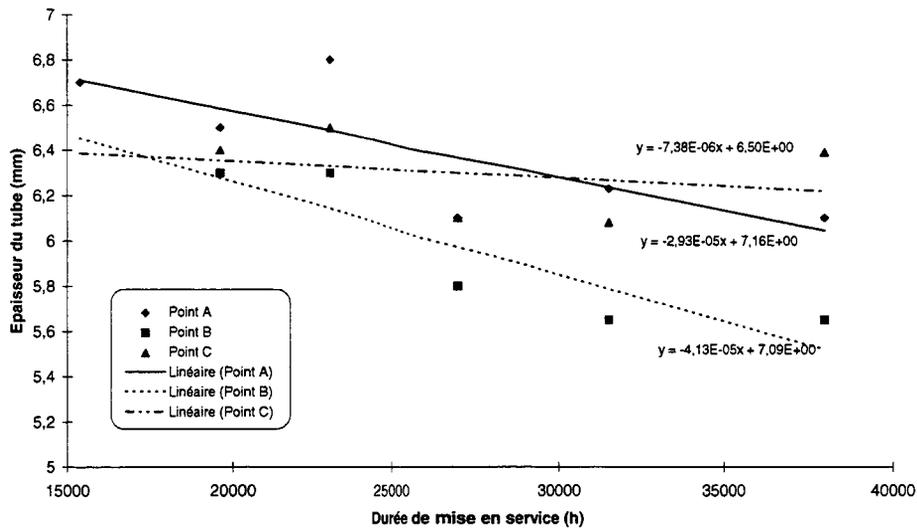




**SANICRO 38
tube n°24**



**SANICRO 38
tube n°25**

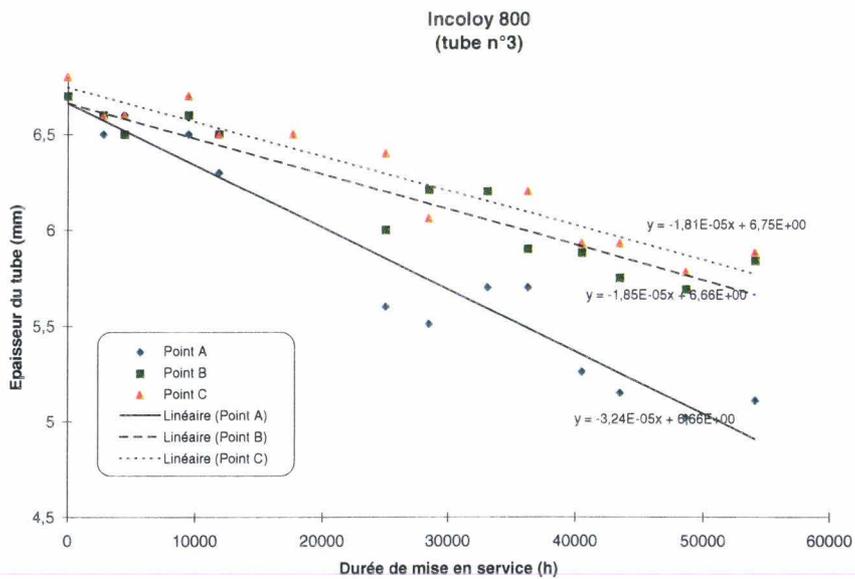
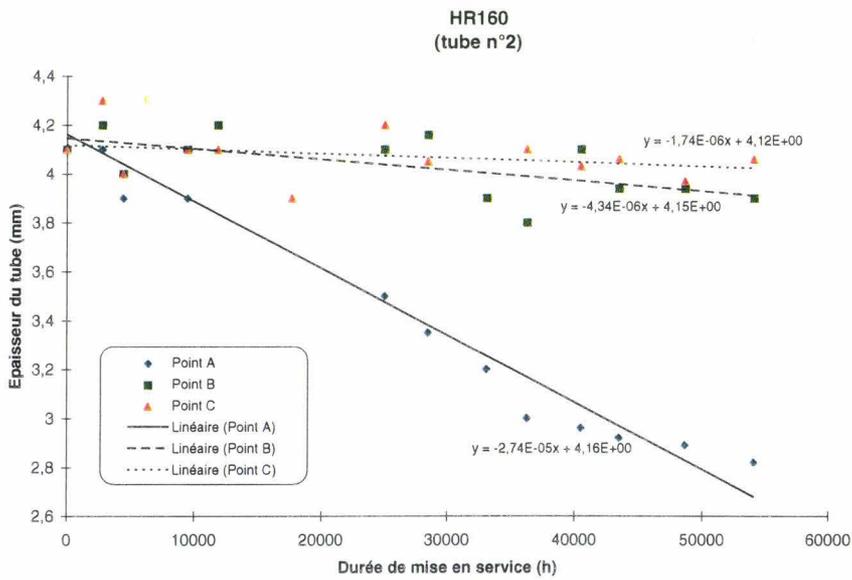
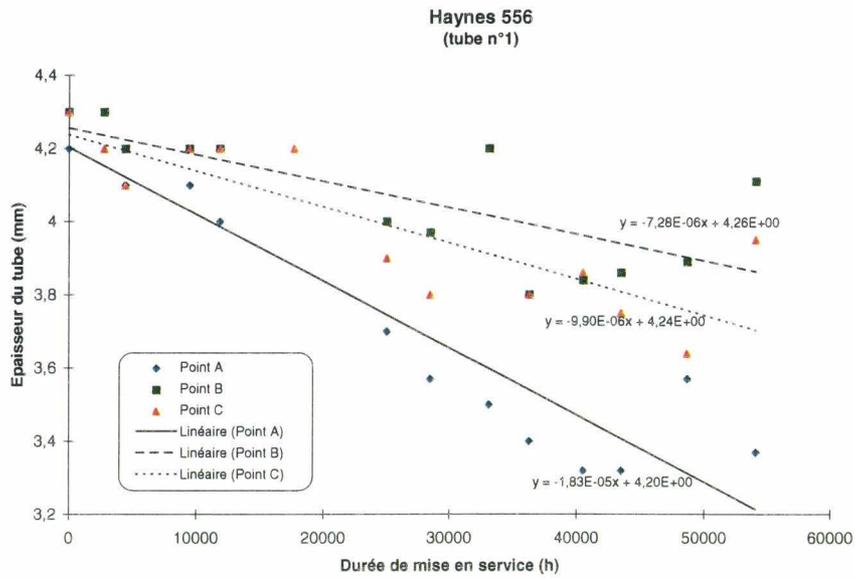


Annexe b

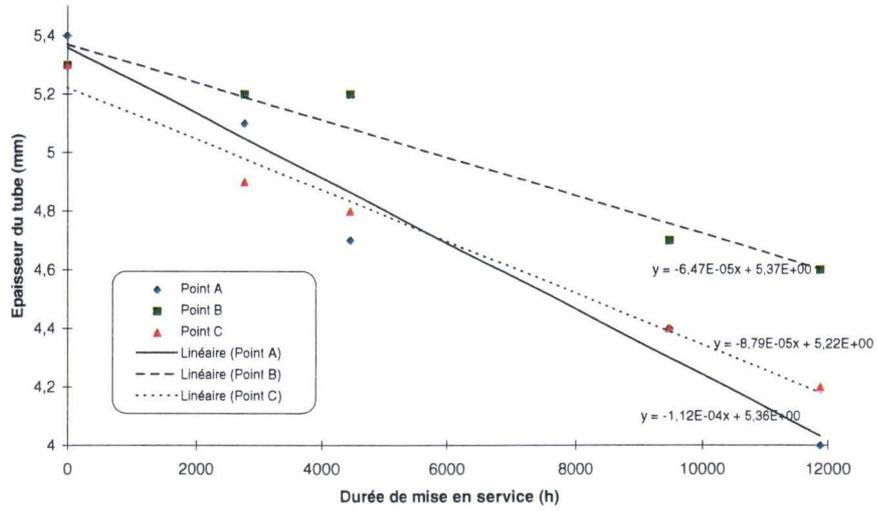
**CIRCUIT D'ESSAI ZONE 2
CHAUDIERE 2 DE SAINT-OUEN
(bas du mur arrière)**

Le repérage et la localisation des tubes en essai au niveau de la zone 1 de la chaudière 1 de l'incinérateur de Saint-Ouen sont donnés dans le tableau ci-dessous. Les figures qui suivent représentent l'évolution de l'épaisseur des tubes en fonction de la durée de mise en service.

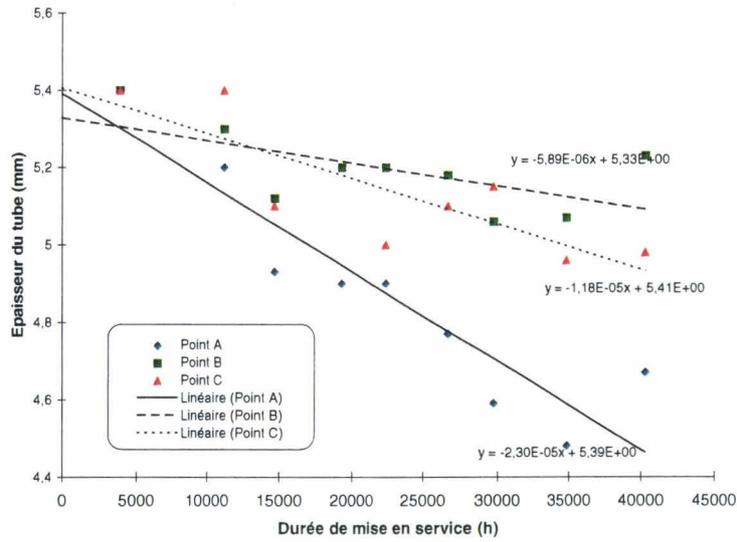
| Nuance | Désignation UNS | Position chaudière | Fournisseur | Date d'installation | Date de démontage | massif | Type de tube bimétal | roulé- soudé | øext (mm) | e / emat noble (mm) |
|-------------|--------------------|-----------------------|-------------|------------------------|----------------------|--------|-------------------------|-----------------|--------------|------------------------|
| TP 321 | S32100 | 4 | Giltra | sep-91 | aoû-93 | + | | | 40.0 | 5.15 |
| TP 321 | S32100 | 8 | Giltra | sep-91 | aoû-93 | + | | | 40.0 | 5.15 |
| TP 321 | S32100 | 12 | Giltra | sep-91 | aoû-93 | + | | | 40.0 | 5.15 |
| TP 321 | S32100 | 16 | Giltra | sep-91 | aoû-93 | + | | | 40.0 | 5.15 |
| TP 321 | S32100 | 20 | Giltra | sep-91 | aoû-93 | + | | | 40.0 | 5.15 |
| Haynes 556 | R30556 | 1 | Haynes | sep-91 | | | | + | 48.4 | 4.25 |
| Haynes 556 | R30556 | 5 | Haynes | sep-91 | | | | + | 48.4 | 4.25 |
| Haynes 556 | R30556 | 13 | Haynes | sep-91 | fév-95 | | | + | 48.4 | 4.25 |
| Haynes 556 | R30556 | 17 | Haynes | sep-91 | | | | + | 48.4 | 4.25 |
| Incoloy 800 | N08800 | 3 | Giltra | sep-91 | | + | | | 42.2 | 6.50 |
| Incoloy 800 | N08800 | 9 | Giltra | sep-91 | | + | | | 42.2 | 6.50 |
| Incoloy 800 | N08800 | 10 | Giltra | sep-91 | jan-97 | + | | | 42.2 | 6.50 |
| Incoloy 800 | N08800 | 19 | Giltra | sep-91 | | + | | | 42.2 | 6.50 |
| Incoloy 800 | N08800 | 15 | Giltra | sep-91 | | + | | | 42.2 | 6.50 |
| SANICRO 28 | N08028 | 11 | Sandvik | fév-95 | | | + | | 44.4 | 4.50 / 2.00 |
| SANICRO 38 | N08825 | 4 | Sandvik | aoû-93 | | | + | | 44.5 | 5.00 / 1.38 |
| SANICRO 38 | N08825 | 8 | Sandvik | aoû-93 | | | + | | 44.5 | 5.00 / 1.38 |
| AC66 | S33228 | 13 | VDM | fév-95 | | + | | | 44.5 | 4.40 |
| HR 160 | N12160 | 6 | Haynes | sep-91 | | | | + | 48.4 | 4.25 |
| HR 160 | N12160 | 7 | Haynes | sep-91 | | | | + | 48.4 | 4.25 |
| HR 160 | N12160 | 11 | Haynes | sep-91 | fév-95 | | | + | 48.4 | 4.25 |
| HR 160 | N12160 | 18 | Haynes | sep-91 | | | | + | 48.4 | 4.25 |
| HR160 | N12160 | 2 | Haynes | sep-91 | | | | + | 48.4 | 4.25 |
| HR160 | N12160 | 14 | Haynes | sep-91 | | | | + | 48.4 | 4.25 |
| SANICRO 63 | N06625 | 12 | Sandvik | aoû-93 | jan-97 | | + | | 44.4 | 5.00 / 1.18 |
| SANICRO 63 | N06625 | 16 | Sandvik | aoû-93 | | | + | | 44.4 | 5.00 / 1.18 |
| SANICRO 63 | N06625 | 10 | Sandvik | jan-97 | | | + | | 44.4 | 5.00 / 1.18 |
| SANICRO 63 | N06625 | 12 | Sandvik | jan-97 | | | + | | 44.4 | 5.00 / 1.18 |



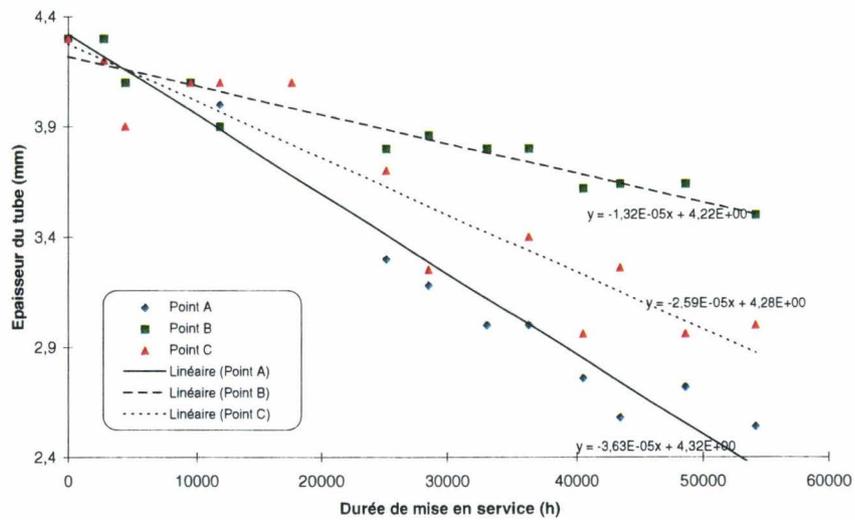
**AISI 321
(tube n°4)**

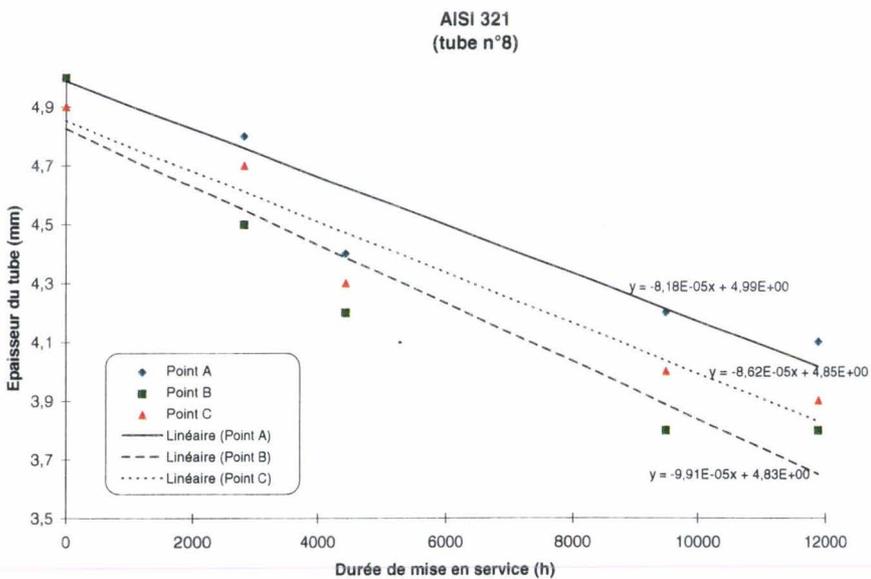
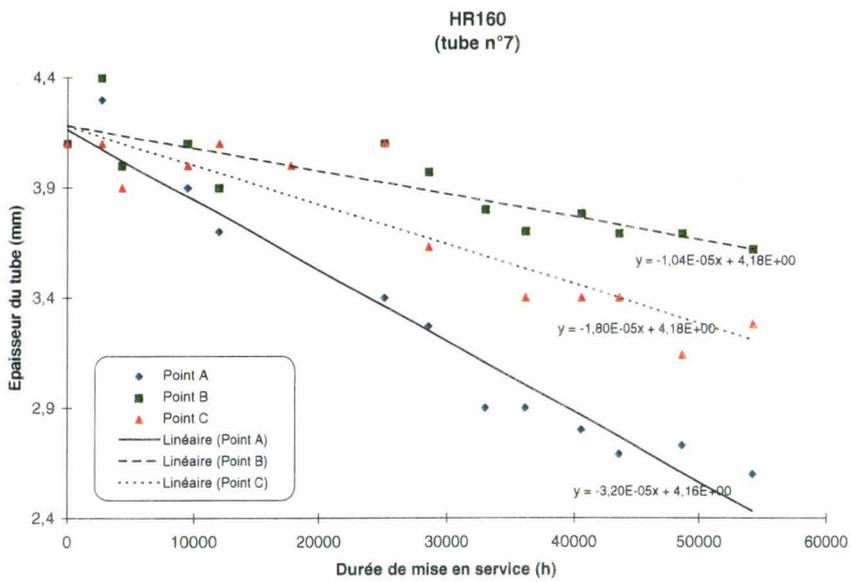
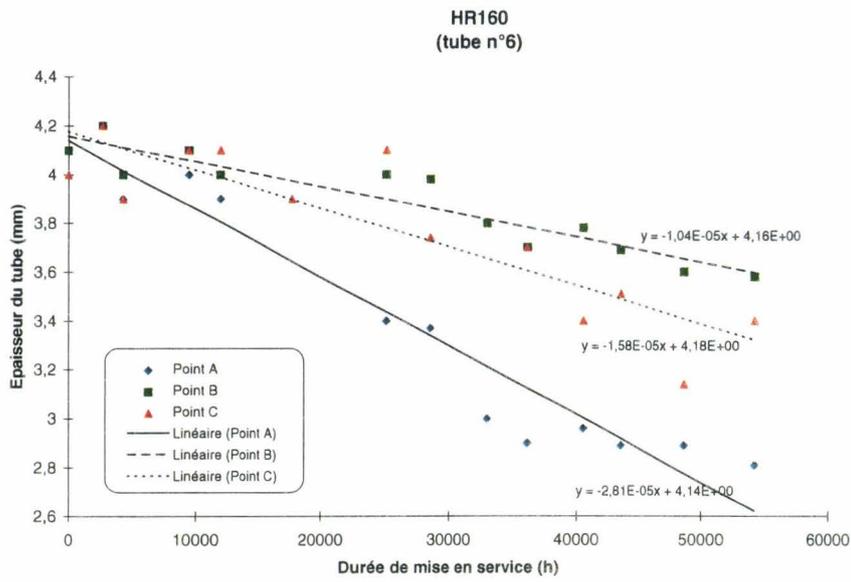


**SANICRO 38
(tube n°5)**

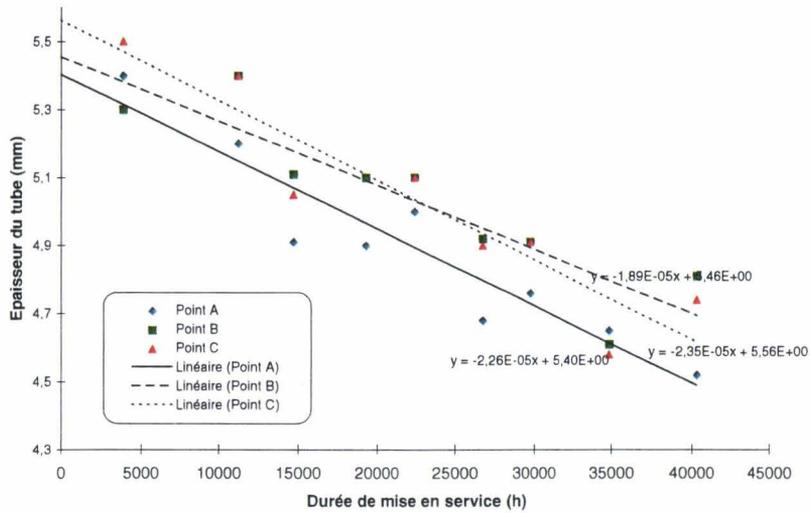


**Haynes 556
(tube n°5)**

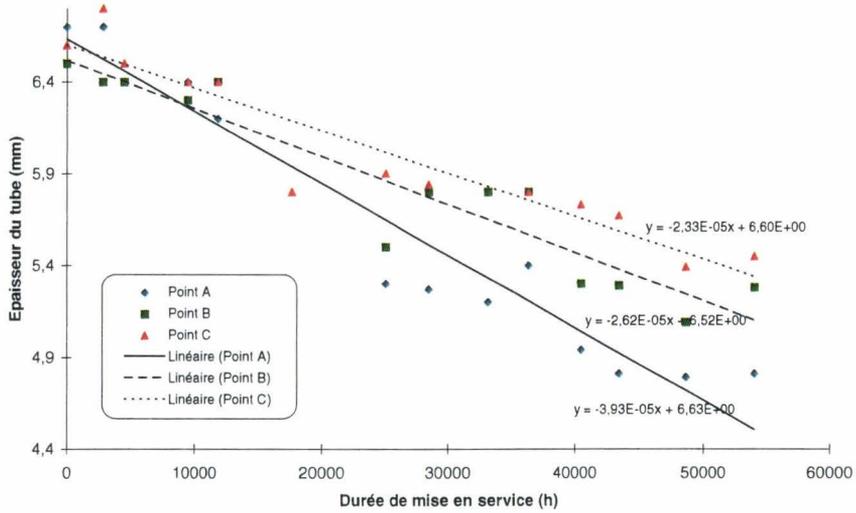




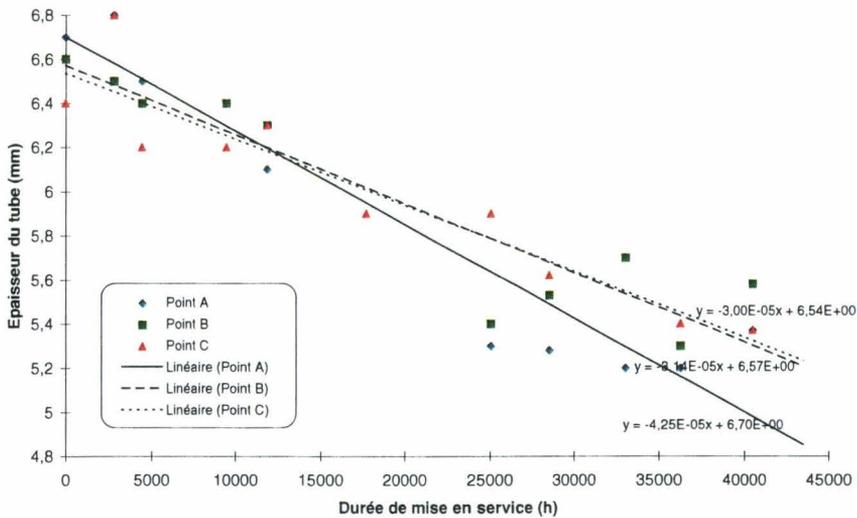
**SANICRO 38
(tube n°8)**

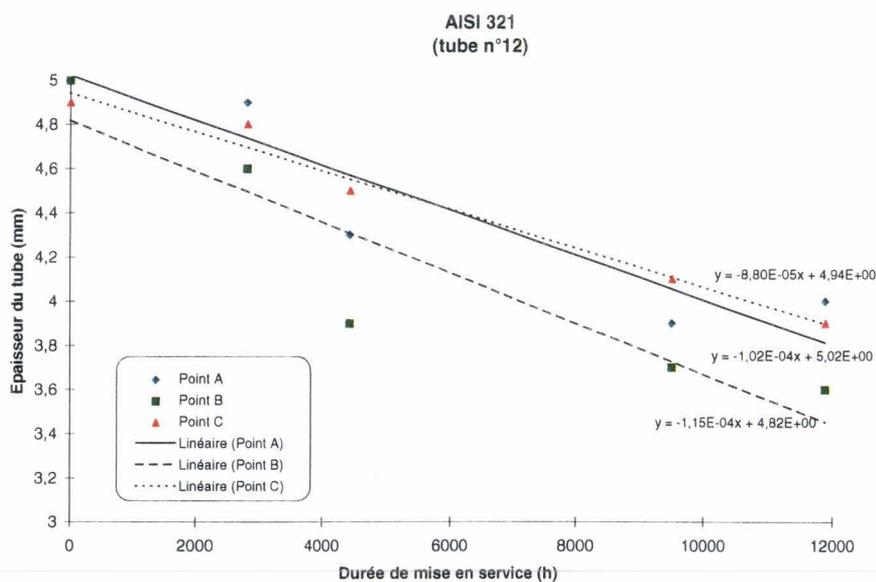
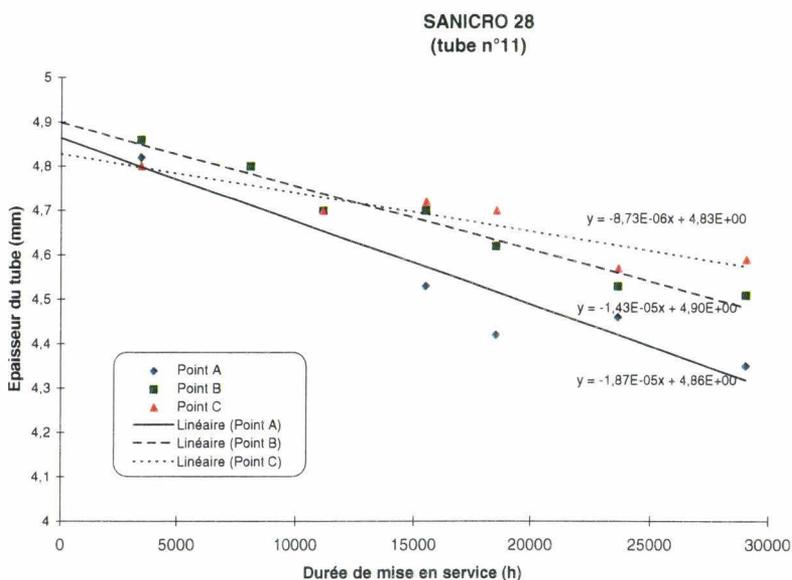
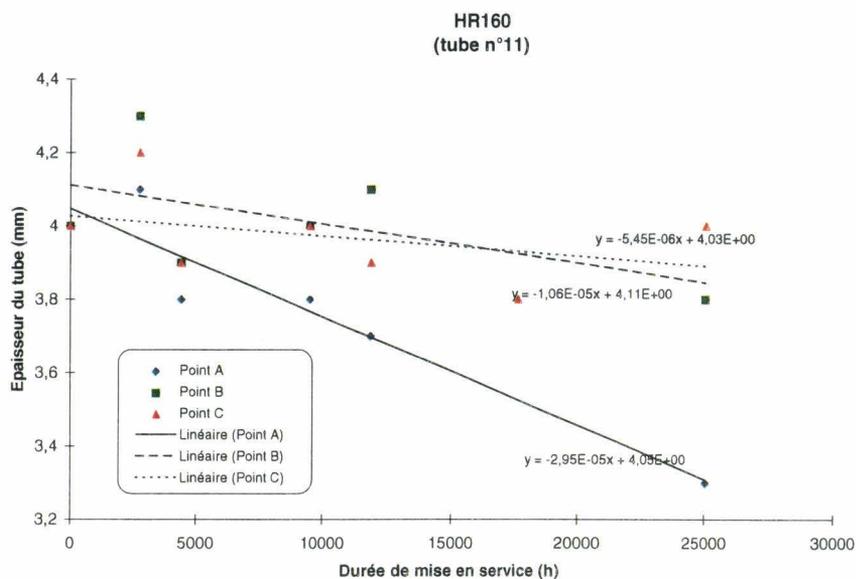


**Incoloy 800
(tube n°9)**

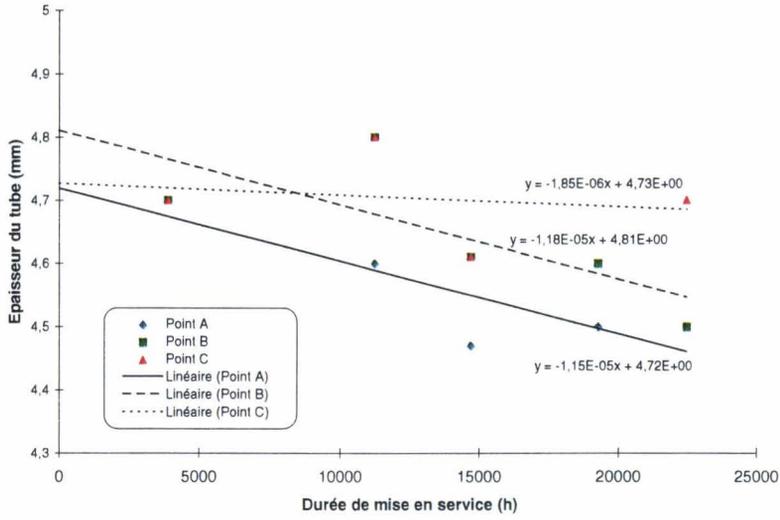


**Incoloy 800
(tube n°10)**

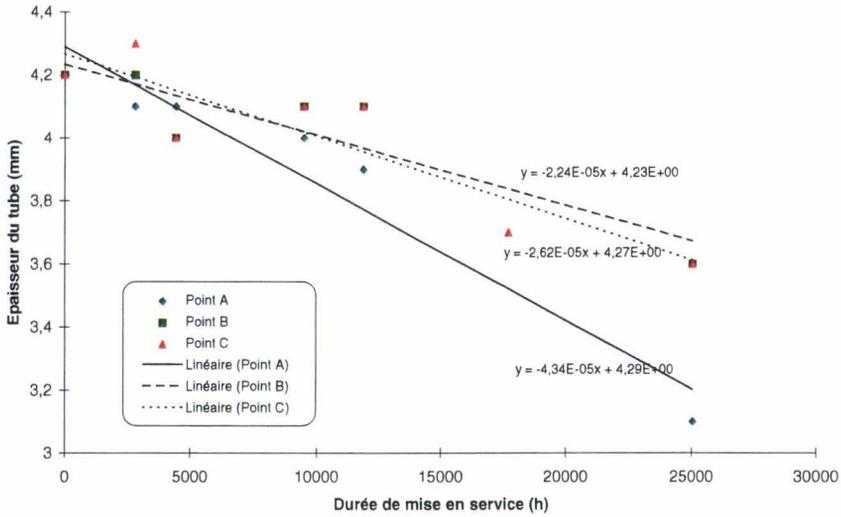




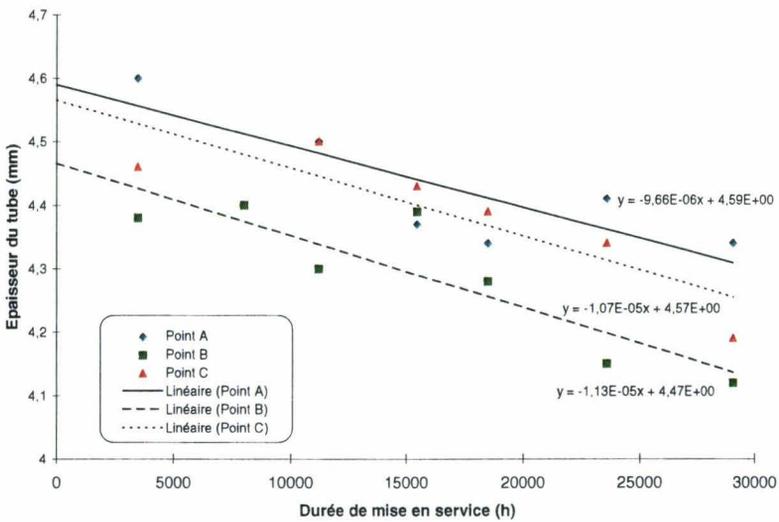
**SANICRO 63
(tube n°12)**

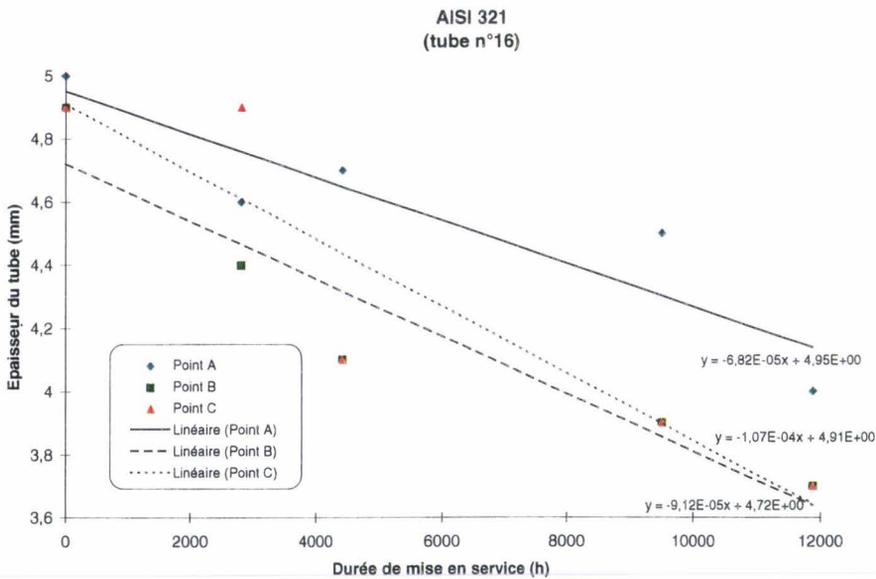
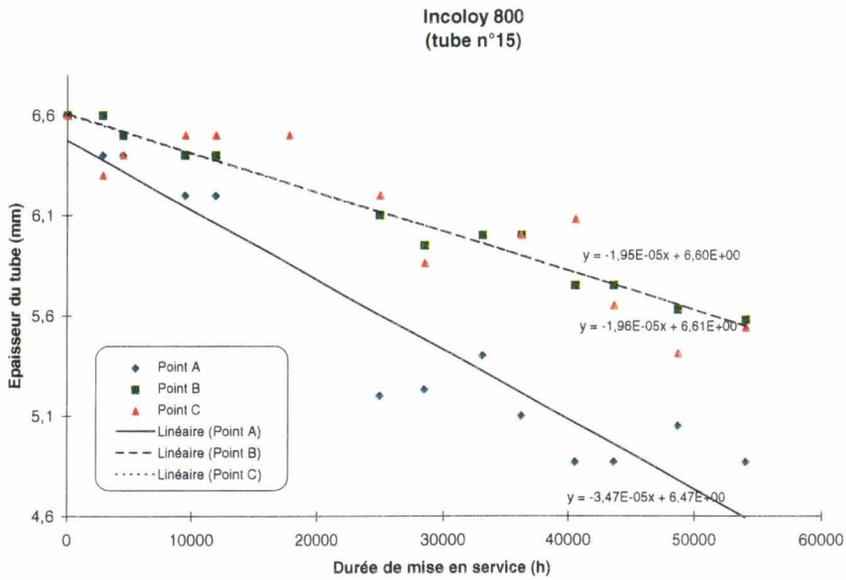
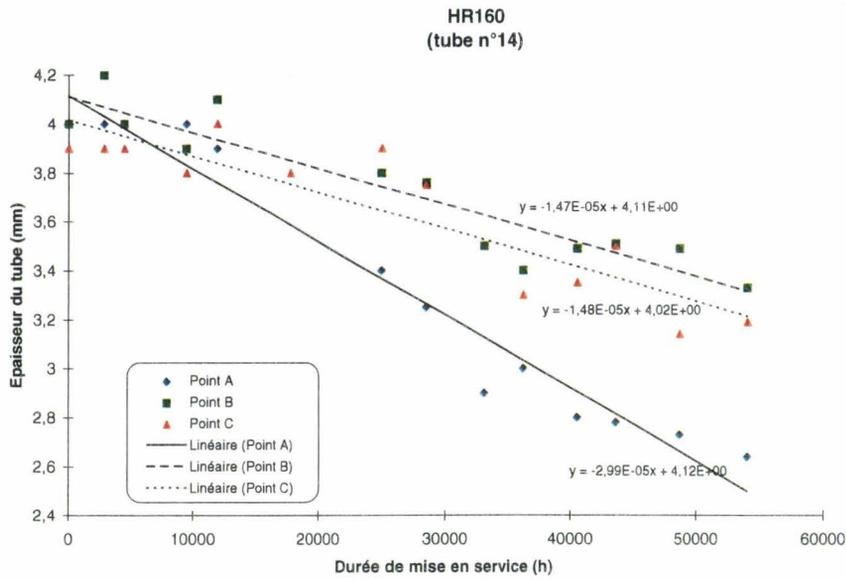


**Haynes 556
(tube n°13)**

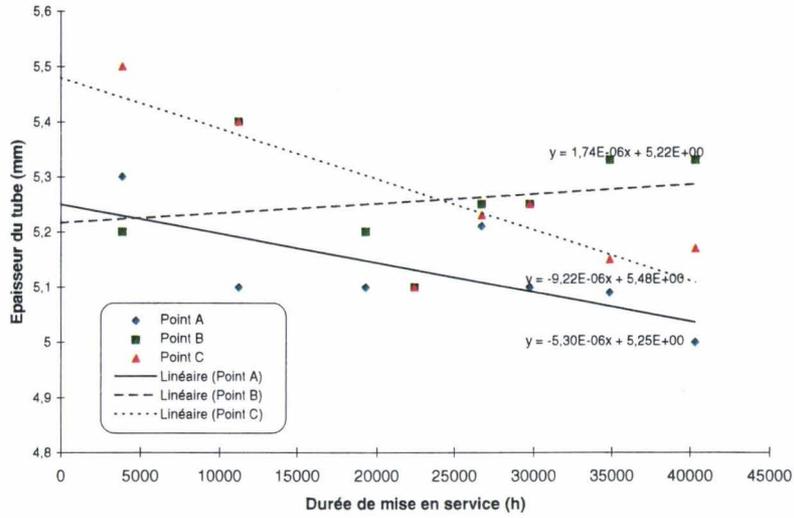


**AC66
(tube n°13)**

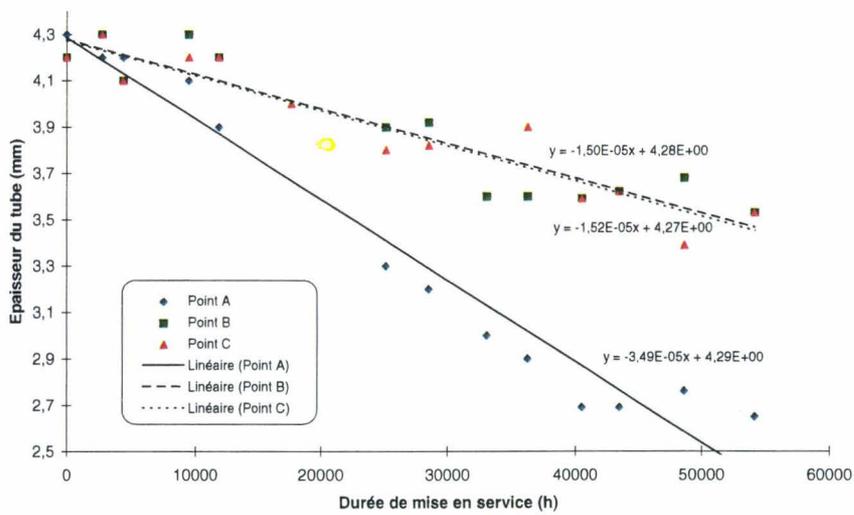




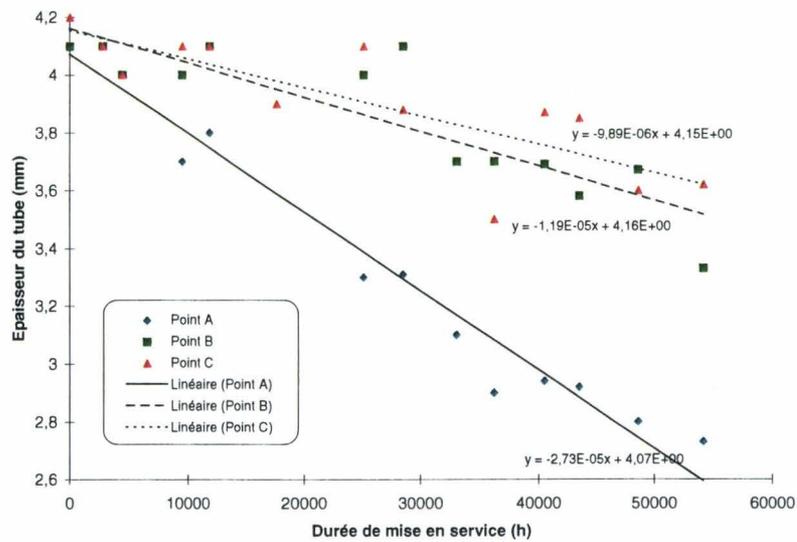
SANICRO 63
(tube n°16)

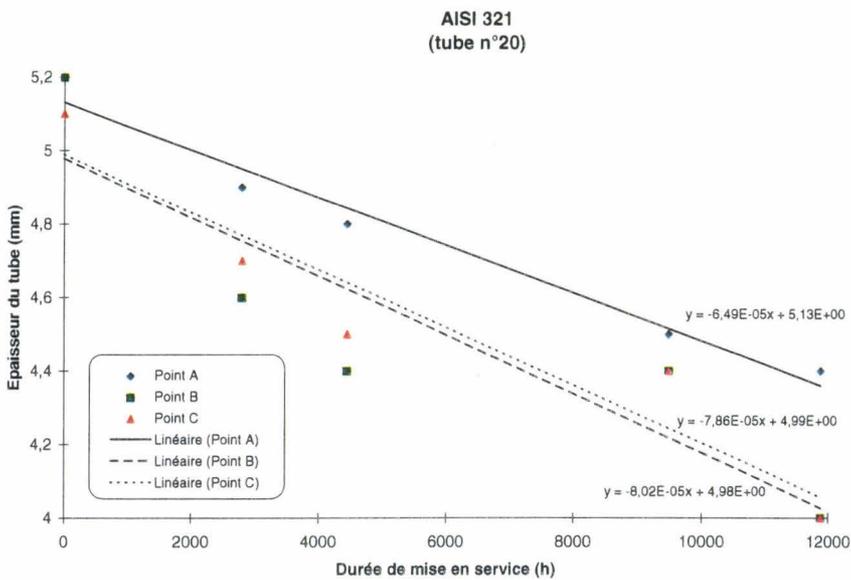
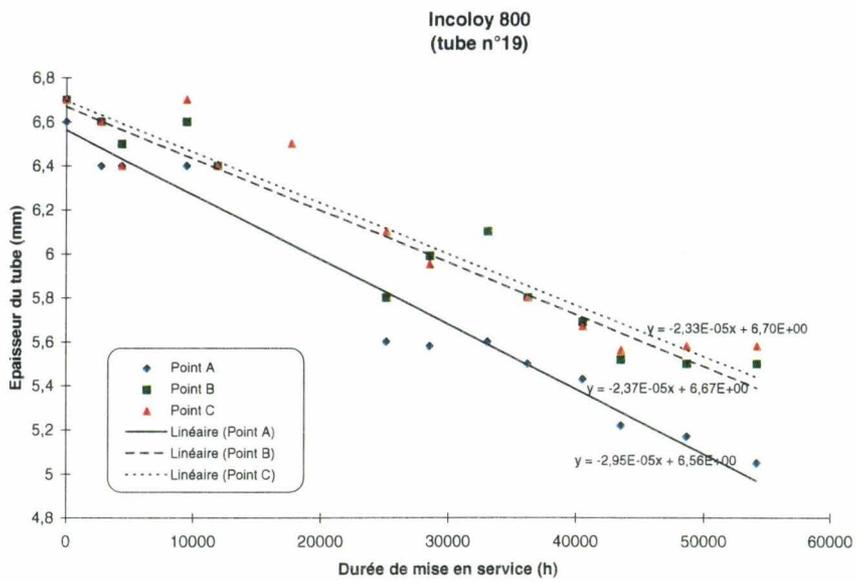


Haynes 556
(tube n°17)



HR160
(tube n°18)





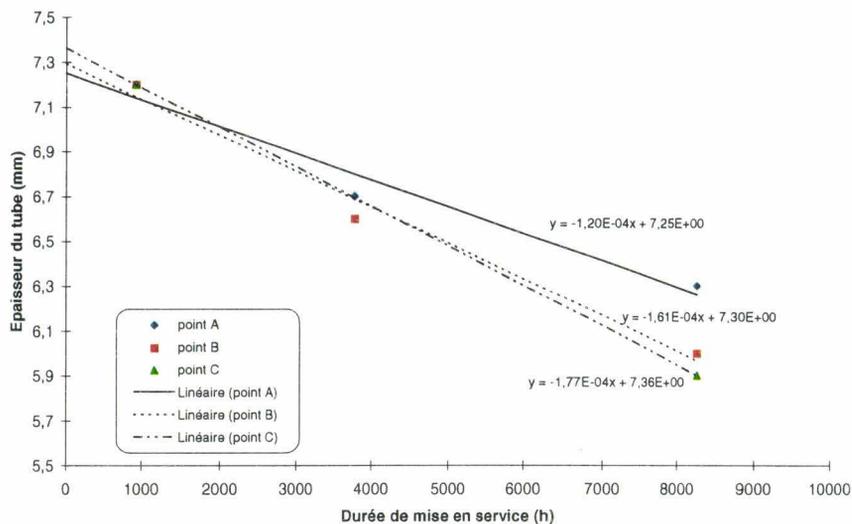
Annexe c

**CIRCUIT D'ESSAI CHAUDIERE 2
D'ISSY-LES-MOULINEAUX
(milieu du mur avant)**

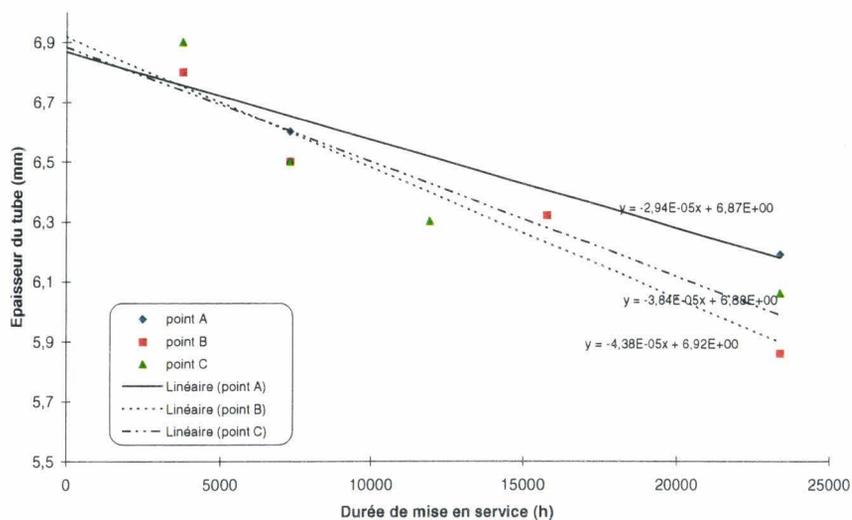
Le repérage et la localisation des tubes en essai au niveau du mur avant de la chaudière 2 de l'incinérateur d'Issy-les-Moulineaux sont donnés dans le tableau ci-dessous. Les figures qui suivent représentent l'évolution de l'épaisseur des tubes en fonction de la durée de mise en service.

| Nuance | Désignation UNS | Position chaudière | Fournisseur | Date d'installation | Date de démontage | massif | Type de tube <i>bimétal</i> | <i>roulé - soudé</i> | øext(mm) | e / e mat noble (mm) |
|------------|--------------------|-----------------------|-------------|------------------------|----------------------|--------|--------------------------------|--------------------------|----------|-------------------------|
| AISI 304L | S30403 | 1 | Sandvik | mai-94 | oct-95 | | + | | 76.2 | 6.58 / 1.65 |
| AISI 304L | S30403 | 2 | Sandvik | mai-94 | oct-95 | | + | | 76.2 | 6.58 / 1.65 |
| SANICRO 28 | N08028 | 1 | Sandvik | oct-95 | | | + | | 76.2 | 6.58 / 2.81 |
| SANICRO 28 | N08028 | 2 | Sandvik | oct-95 | | | + | | 76.2 | 6.58 / 2.81 |
| SANICRO 38 | N08825 | 3 | Sandvik | mai-94 | | | + | | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| SANICRO 38 | N08825 | 4 | Sandvik | mai-94 | | | + | | 76.2 | 6.58 / 1.86 |
| HR120 | N08120 | 7 | Haynes | mai-94 | boqué en avril-97 | | | + | 70 | 3 |
| Alloy 45TM | N06045 | 6 | DMV | mai-94 | | + | | | 67 | 4 |
| HR160 | N12160 | 5 | Haynes | mai-94 | boqué en avril-97 | | | + | 70 | 3.17 |

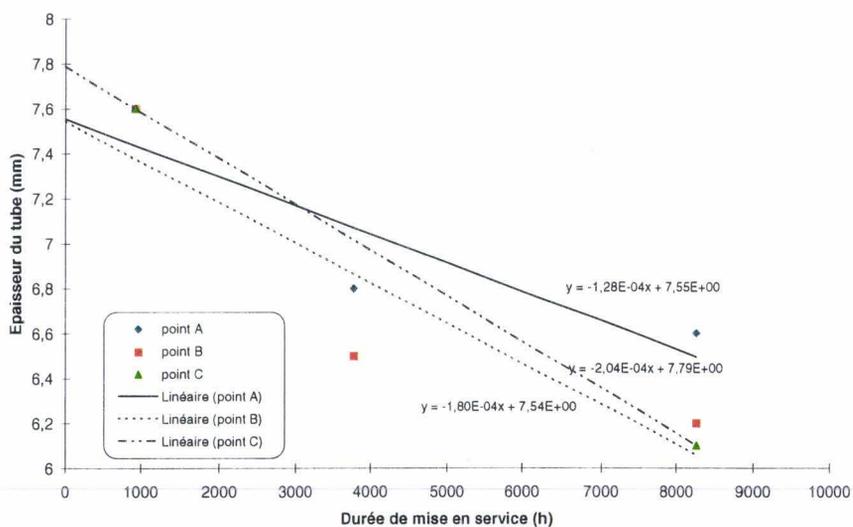
AISI 304L
(tube n°1)

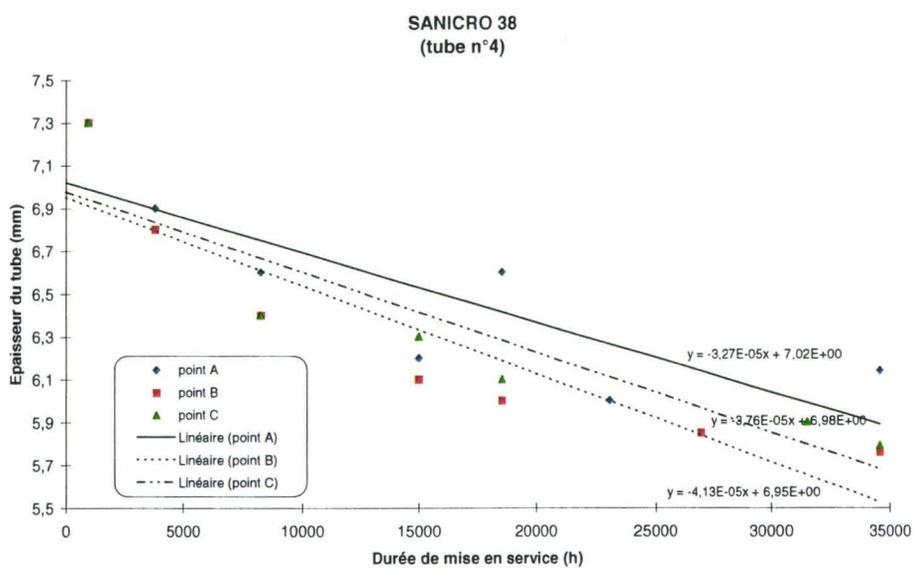
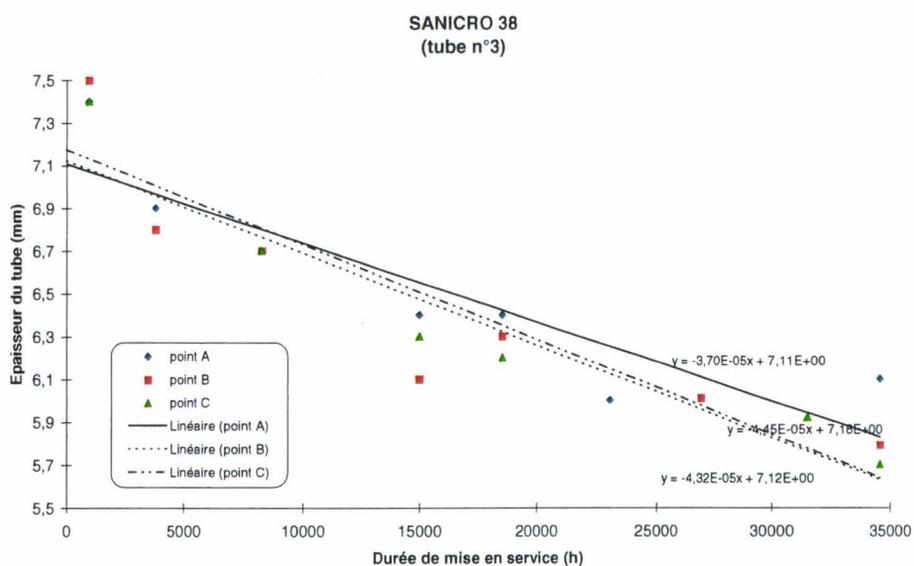
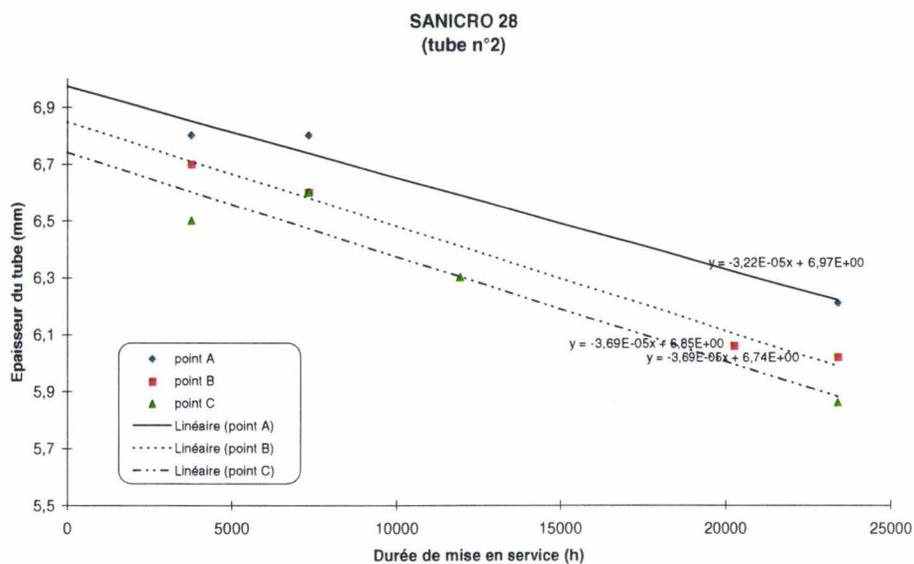


SANICRO 28
(tube n°1)

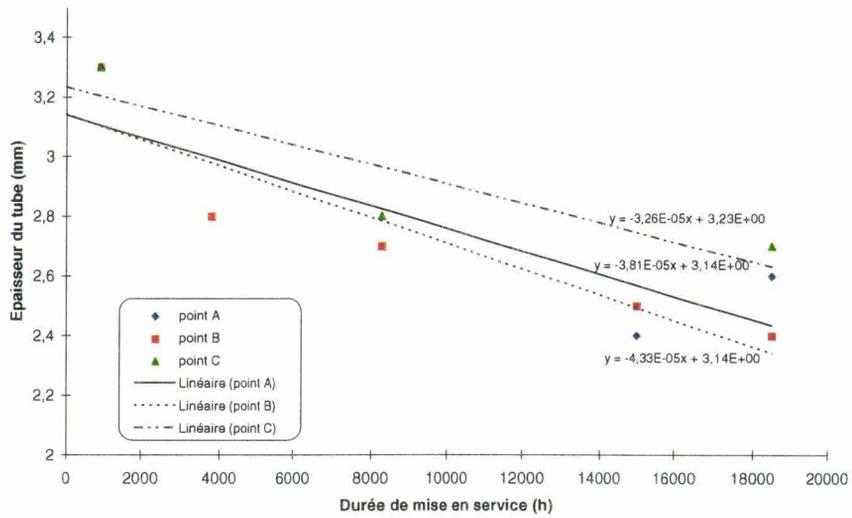


AISI 304L
(tube n°2)

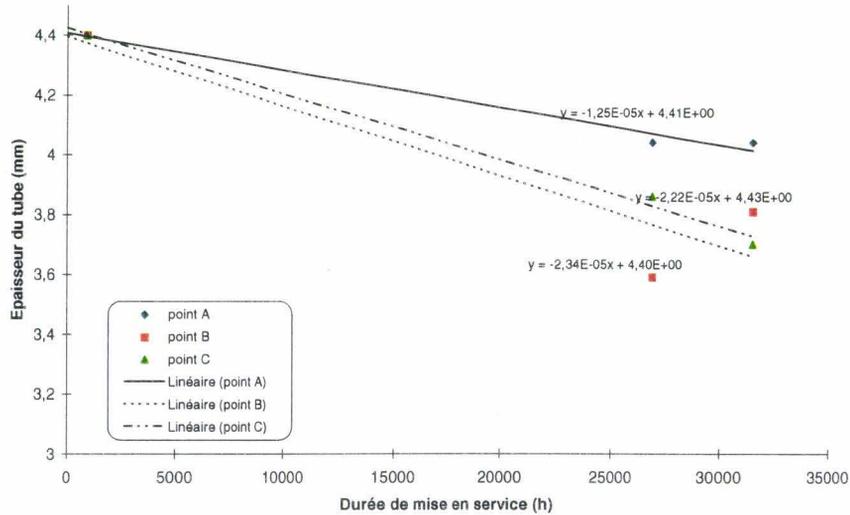




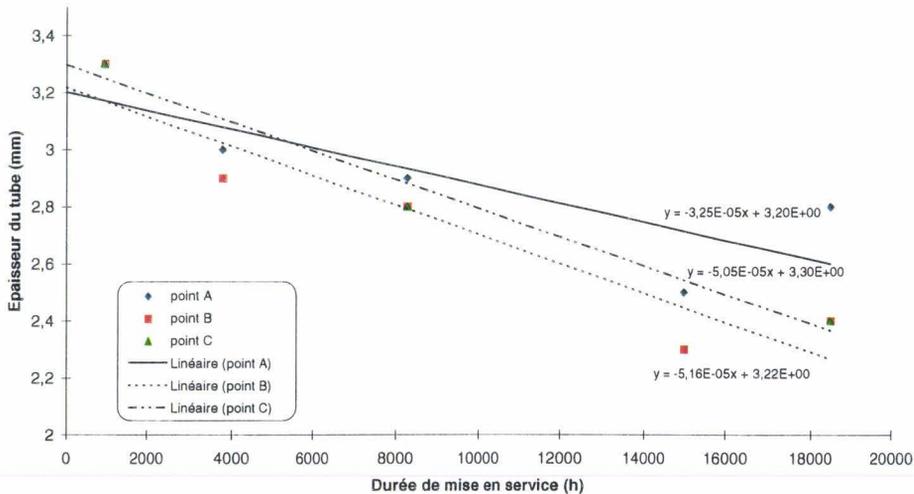
HR160
(tube n°5)



Alloy 45TM
(tube n°6)



HR120
(tube n°7)



Annexe d

EXPERTISE DES TUBES TESTES EN CHAUDIÈRE

Cette annexe présente les observations en coupe effectuées au microscope électronique à balayage sur les produits de corrosion présents à la surface des matériaux dégradés en chaudière. Les cartographies X par dispersion d'énergie ou de longueur d'onde sont également exposées.

1 - Tube bimétallique AISI 304L / A42 (figure D-1)

On observe une très forte corrosion intergranulaire de l'acier inoxydable austénitique. Certaines zones se caractérisent par une consommation complète du matériau noble. Les produits de corrosion sont constitués d'oxydes lamellaires d'une épaisseur d'environ 5 µm. Les observations effectuées à la microsonde montrent la présence d'un enrichissement en chlore et en soufre à l'interface métal/oxyde. Elles ont également mis en évidence la présence de calcium associé au chlore et au soufre.

2- Tube bimétallique Sanicro 38 / A42

Trois prélèvements ont été effectués pour des examens métallographiques. Ils ont été effectués dans les zones suivantes :

- A : en partie basse du nez de voûte sur alimenteurs, au-dessus de la table d'alimentation de la grille en ordures ;
- B : dans le coude ;
- C : en partie haute du tube, en partie basse du mur arrière, au-dessous des injections d'air secondaire.

Prélèvement A (figure D-2)

Trois zones sont observées sur cette nuance :

- la première est constituée d'un liseret très fin de chlorures en contact immédiat avec le métal ;
- une zone stratifiée d'oxychlorures de fer, chrome et nickel avec la présence de molybdène ;

une zone externe contenant des teneurs importantes en chlorure de plomb et des traces de KCl. Une quantité importante d'oxyde de fer est également présente dans cette partie.

Les observations faites ici sur le Sanicro 38 sont caractéristiques d'une attaque par sels fondus.

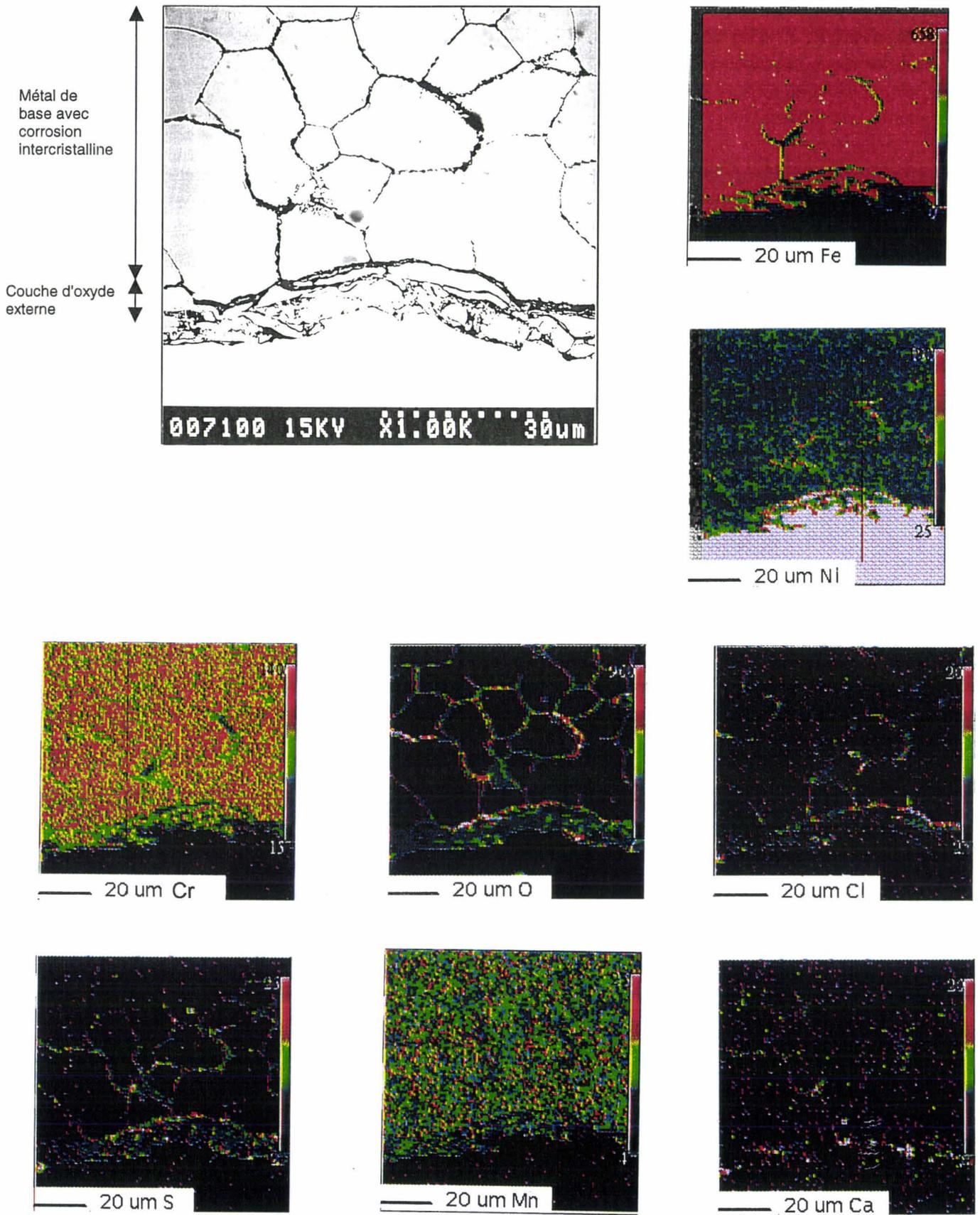


Figure D-1 : examen en coupe (MEB, e⁻ rétrodiffusés) et analyse X (WDS) des produits de corrosion sur un tube en acier inoxydable austénitique AISI 304L exposé pendant 11204 heures - UIOM d'Issy-les-Moulineaux.

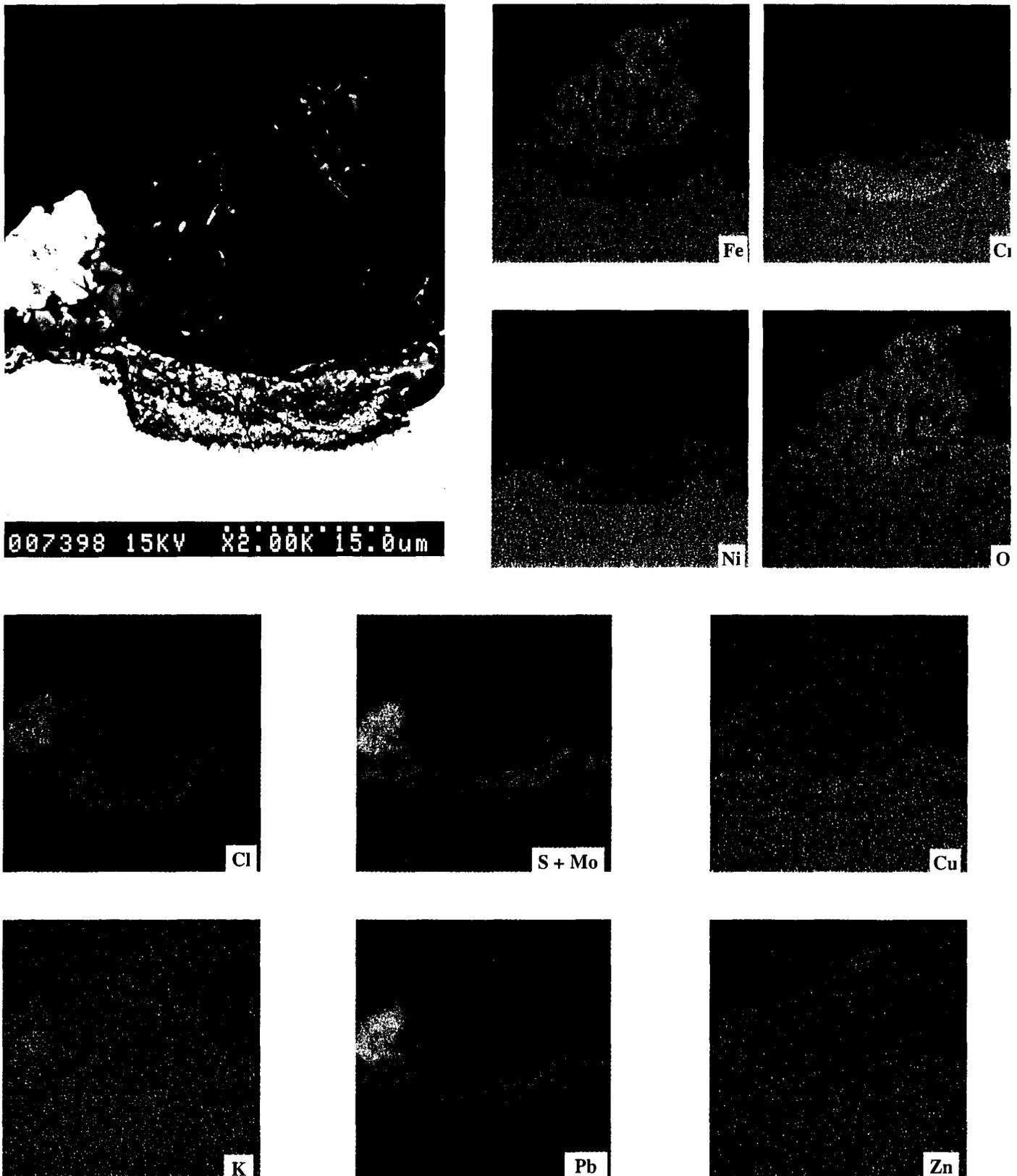


Figure D-2 : examen en coupe (MEB, e^- rétrodiffusés) et analyse X (EDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Sanicro 38 exposé pendant 36673 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°1 - position sur le tube A).

Prélèvement B (figure D-3)

La corrosion de l'alliage est homogène. Une fois de plus, les produits de corrosion présentent des zones précises :

- au contact du métal, une concentration élevée en chlore, chrome, cuivre et molybdène est observée ;
- une zone stratifiée d'oxy-chlorures de fer, chrome contenant des chlorures de plomb et potassium.

- Une zone externe riche en calcium probablement sous forme de CaSO_4 .

On retrouve des produits de corrosion caractéristiques d'une corrosion par sels fondus.

Prélèvement C (figure D-4)

Les observations effectuées en position C sont identiques aux précédentes.

3 - Tube en Incoloy 800

Trois prélèvements ont été effectués pour des examens métallographiques. Ils ont été effectués dans les zones suivantes :

- A : en partie basse de la chambre de combustion, près de la flamme avant les buses d'injection d'air secondaire ;
- B : à mi-hauteur du tube, après la première injection d'air secondaire ;
- C : en partie haute du tube, soit 2 m au-dessus du point A.

Prélèvement A (figure D-5)

Les observations révèlent une couche de produits de corrosion très fine (d'environ quelques microns). Une forte teneur en soufre est observée dans la couche ainsi que des pénétrations de cet élément. A l'interface métal/oxyde, on retrouve une concentration élevée en chlore. Les produits de corrosion sont constitués d'oxydes de fer, chrome et nickel. Des enrichissements en métaux lourds (plomb et zinc) sont observés dans les produits de corrosion, ces deux éléments étant associés au Cl.

Prélèvement B (figure D-6)

La couche de corrosion est toujours très fine (environ $5\mu\text{m}$). Les observations métallographiques révèlent de petites piqûres de $10\mu\text{m}$ surplombées d'une couche d'oxydes. On retrouve les mêmes éléments que sur le prélèvement A.

Prélèvement C (figure D-7)

L'examen au MEB révèle quelques oxydes à structure lamellaire, l'épaisseur de la couche est d'environ 10 à $20\mu\text{m}$. On retrouve les mêmes éléments que dans les prélèvements A et B, plus dans la zone externe du Ca et du Si.

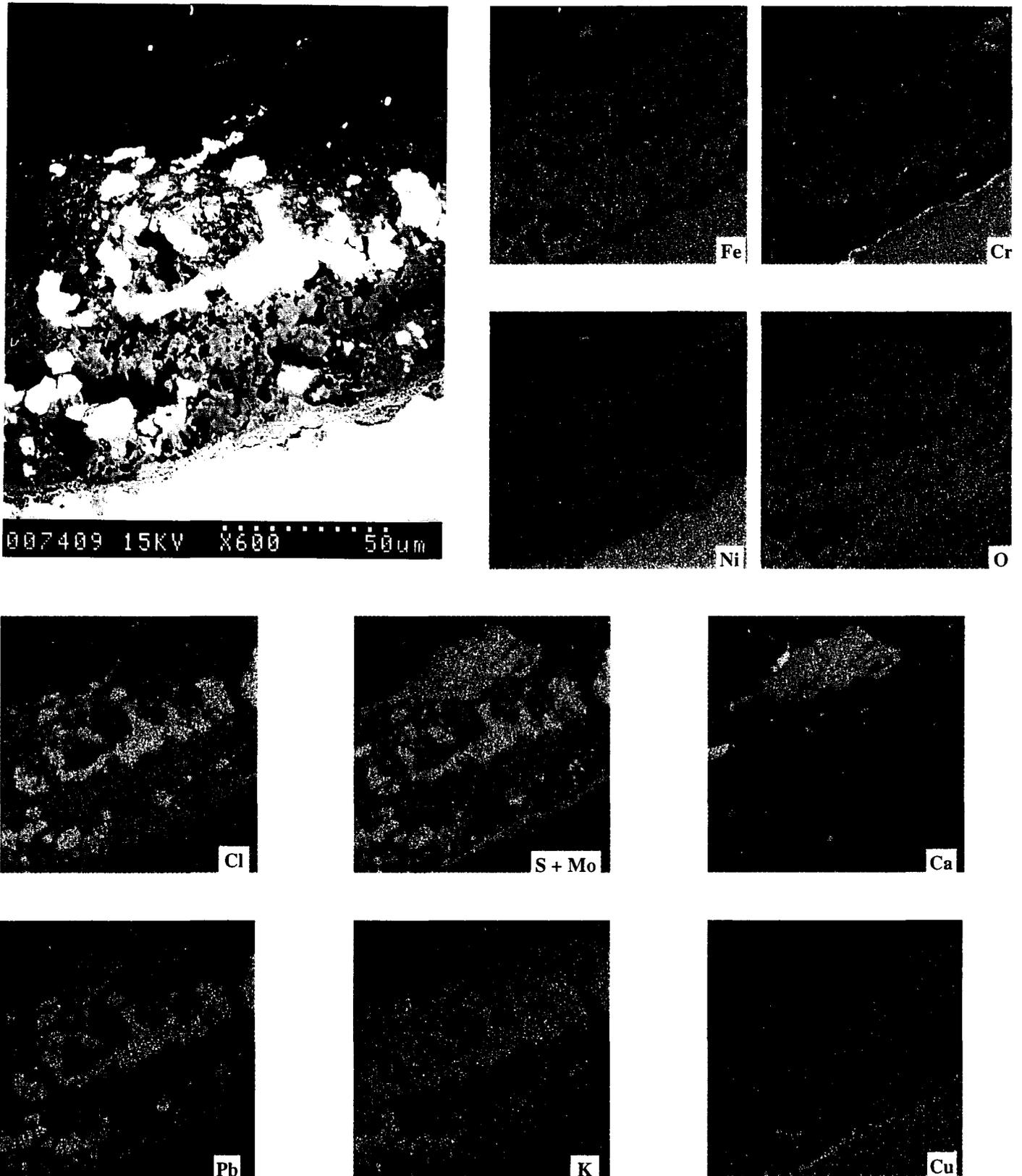


Figure D-3 : examen en coupe (MEB, e^- rétrodiffusés) et analyse X (EDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Sanicro 38 exposé pendant 36673 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°1 - position sur le tube B).

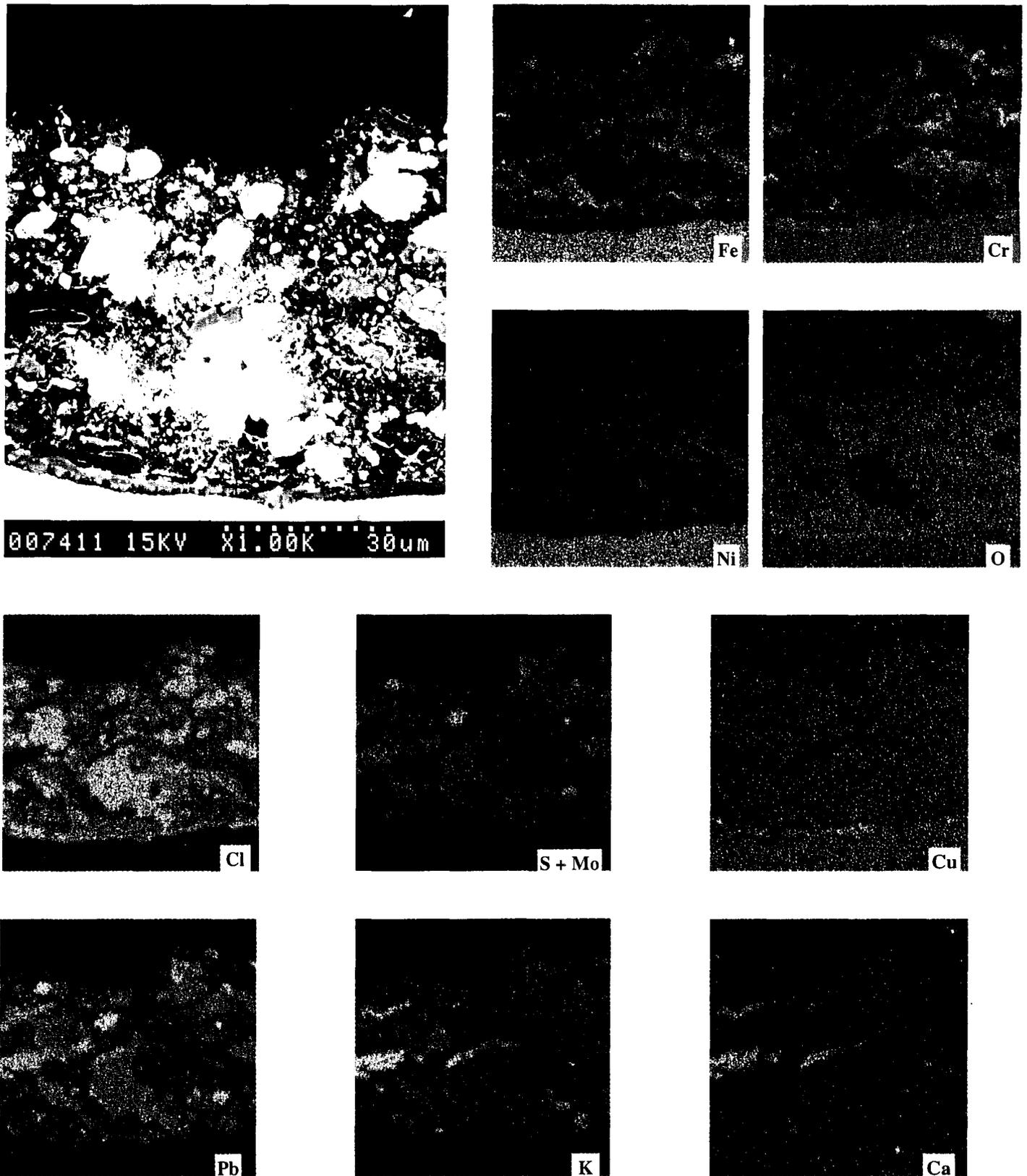
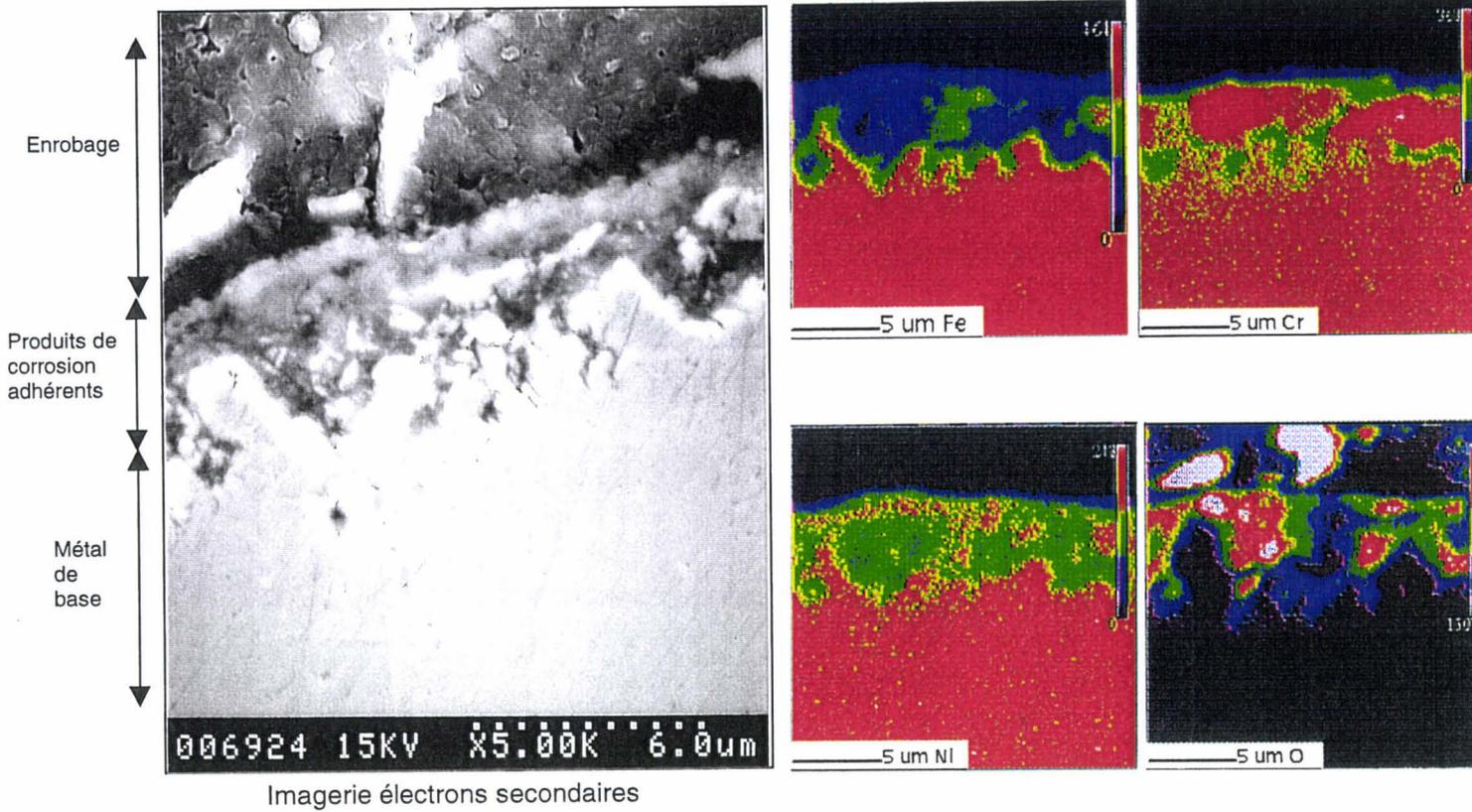


Figure D-4 : examen en coupe (MEB, e^- rétrodiffusés) et analyse X (EDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Sanicro 38 exposé pendant 36673 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°1 - position sur le tube C).



Imagerie électrons secondaires

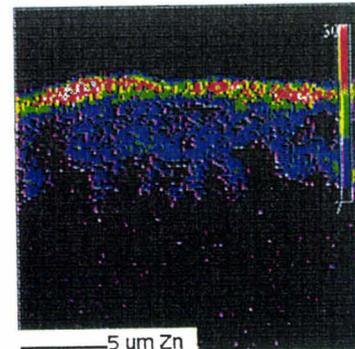
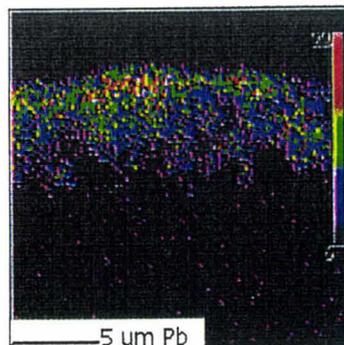
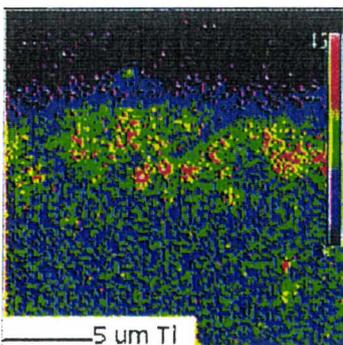
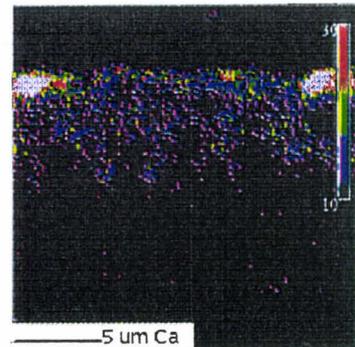
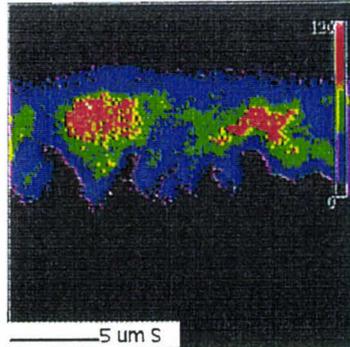
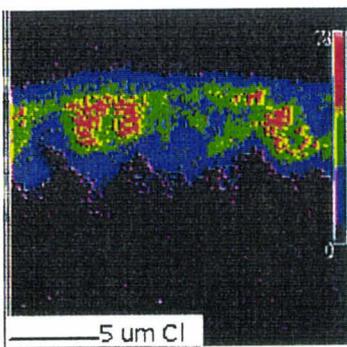


Figure D-5 : examen en coupe (MEB, e^- rétrodiffusés) et analyse X (WDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Incoloy 800 exposé pendant 43532 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°2 - position sur le tube A).

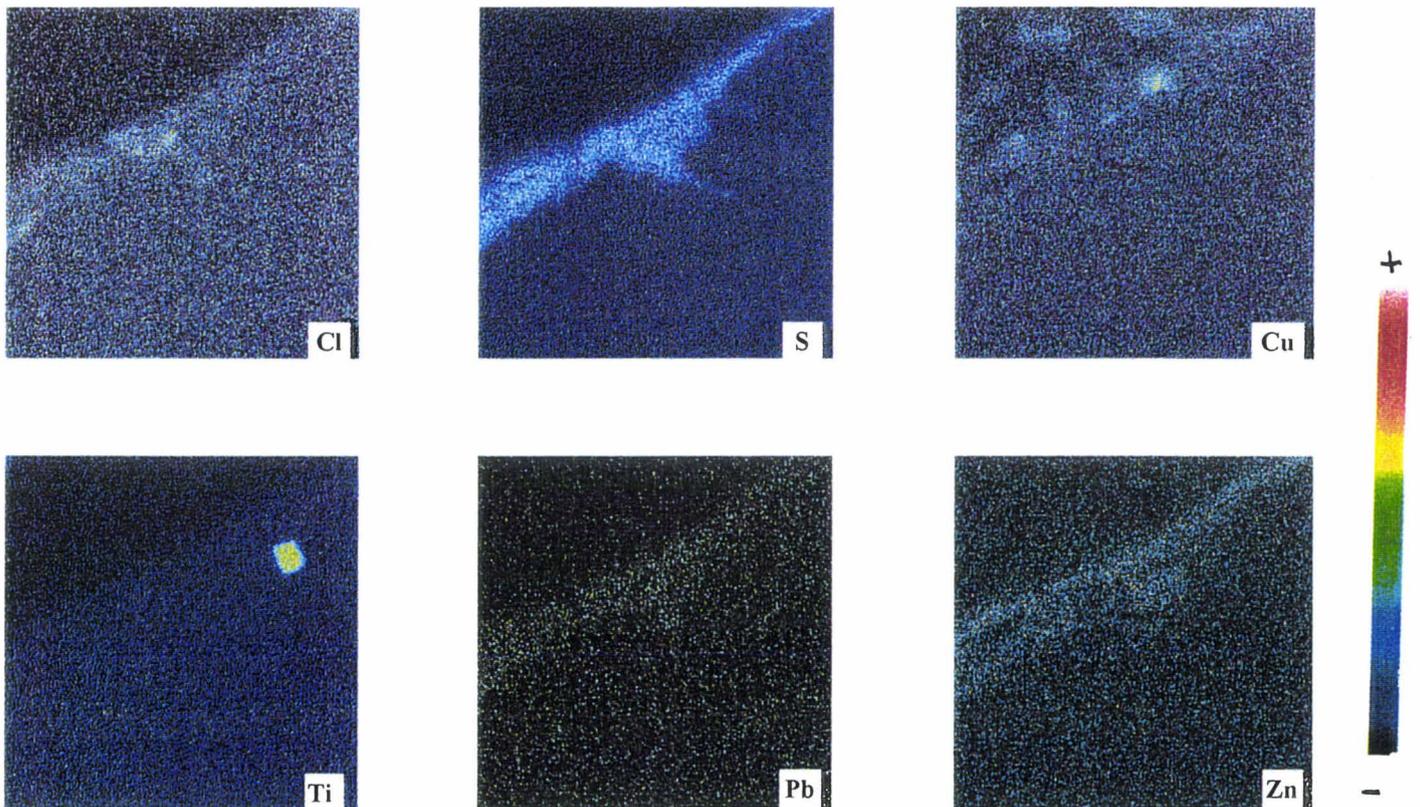
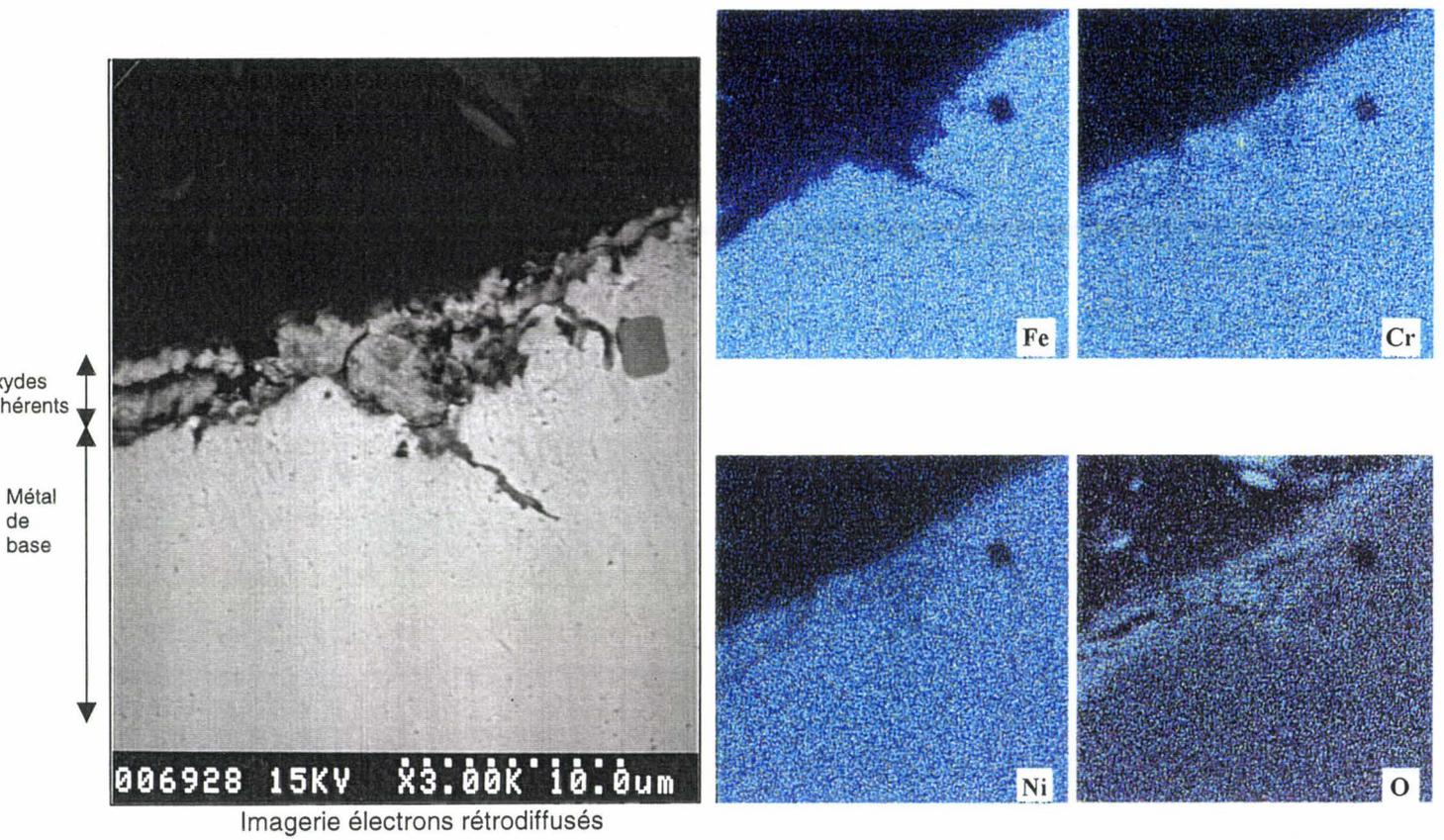


Figure D-6 : examen en coupe (MEB, e^- rétrodiffusés) et analyse X (EDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Incoloy 800 exposé pendant 43532 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°2 - position sur le tube B).

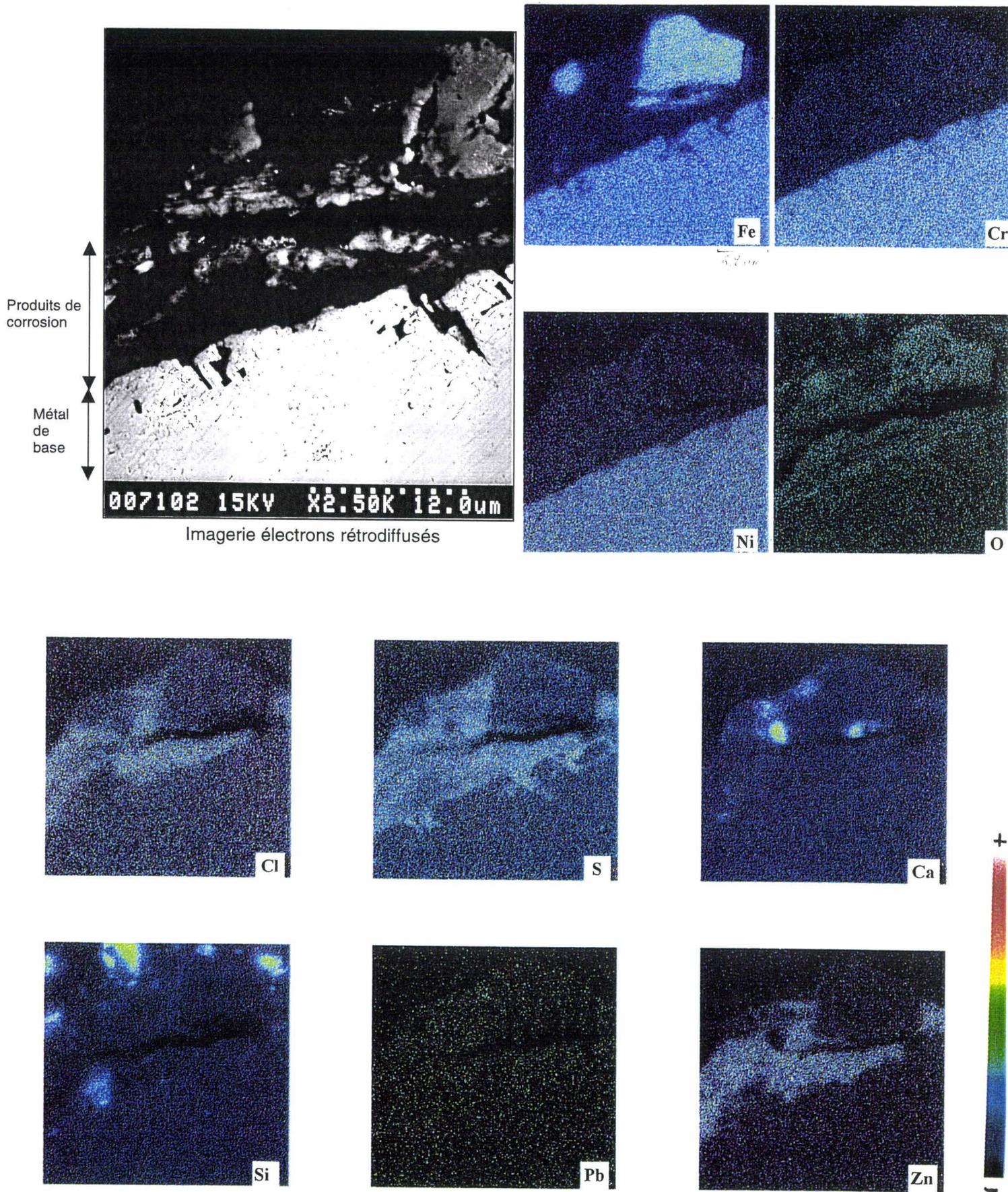


Figure D-7 : examen en coupe (MEB, e⁻ rétrodiffusés) et analyse X (EDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Incoloy 800 exposé pendant 43532 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°2 - position sur le tube C).

4 - Tube bimétallique Sanicro 63 / A42

Trois prélèvements ont été effectués pour des examens métallographiques. Ils ont été effectués dans les zones suivantes :

- A : en partie basse de la chambre de combustion, près de la flamme avant les buses d'injection d'air secondaire,
- B : à mi-hauteur du tube, après la première injection d'air secondaire,
- C : en partie haute du tube, soit 2 m au-dessus du point A.

Prélèvement A (figure D-8)

Les produits de corrosion sont d'une épaisseur limitée (de l'ordre de 10 μm). Des pénétrations inter et intragranulaires d'une profondeur de 20 μm ont été observées. Les analyses effectuées à la microsonde montrent la présence des éléments soufre, oxygène et chlore dans ces pénétrations. Le chlore se trouve en forte teneur à l'interface métal/oxyde. L'oxyde est essentiellement composé d'oxyde de chrome, de plomb et de zinc.

Prélèvement B (figure D-9)

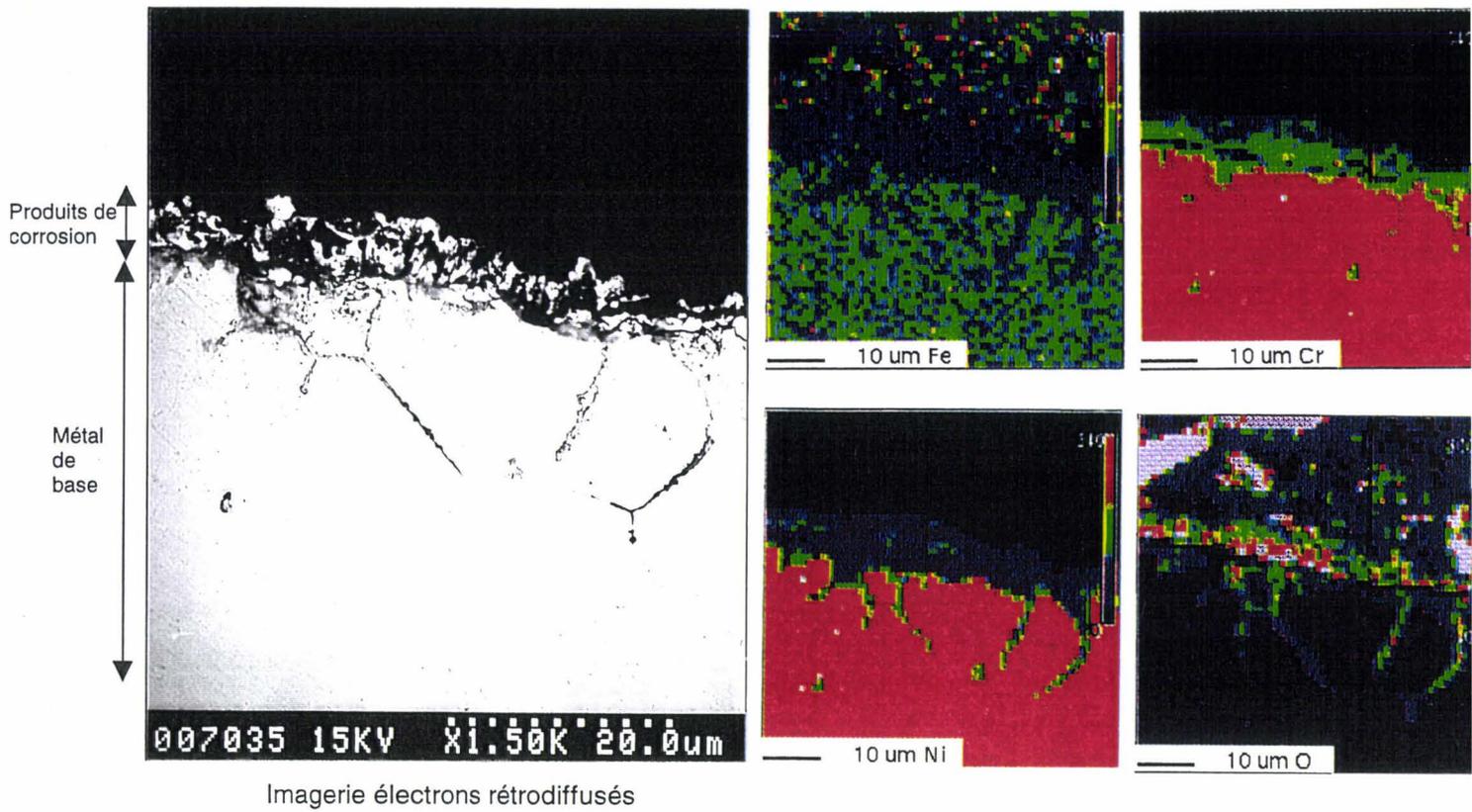
Des pénétrations intergranulaires sont de nouveau observées sur une profondeur de l'ordre de 10 μm . Les produits de corrosion sont constitués d'oxydes lamellaires d'une épaisseur de l'ordre de 50 μm . On observe trois zones :

- une zone adhérente au contact du métal, (de quelques μm d'épaisseur) où sont présentes les pénétrations intergranulaires ;
- une zone fortement stratifiée d'environ 10 μm . Ces couches contiennent du Mo, S, Nb, P, Cl, Pb ;
- une zone externe moins dense et correspondant vraisemblablement à des particules de cendres qui sont restées adhérentes (présence de Ca, P, Si, K).

Prélèvement C (figure D-10)

On retrouve l'existence de trois zones distinctes :

- une zone de pénétrations intergranulaires (10 μm de profondeur) contenant du soufre, de l'oxygène et du chlore.
- une zone de produits de corrosion stratifiés, constituée d'une alternance d'oxy-chlorures de chrome et nickel avec au-dessus de cette zone, une fine couche de chlorures de niobium et de molybdène. Cette couche présente une épaisseur d'environ 15 μm)
- une zone externe non identifiée d'environ 30 μm d'épaisseur.



Imagerie électrons rétrodiffusés

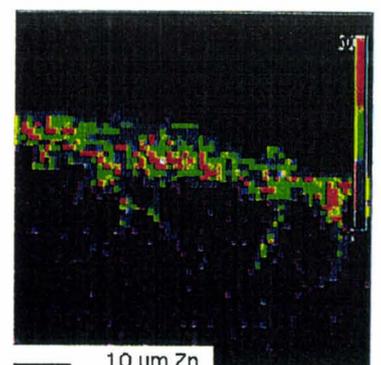
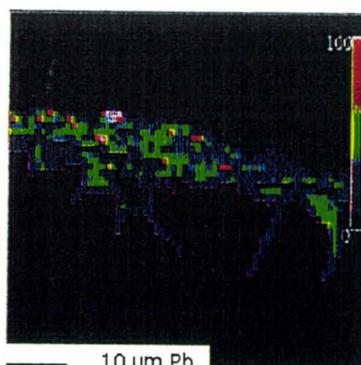
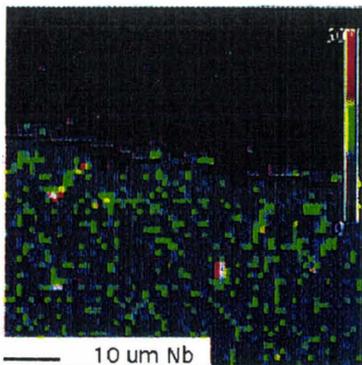
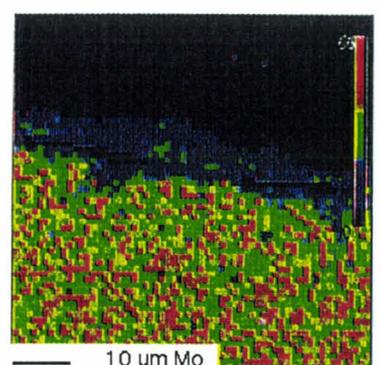
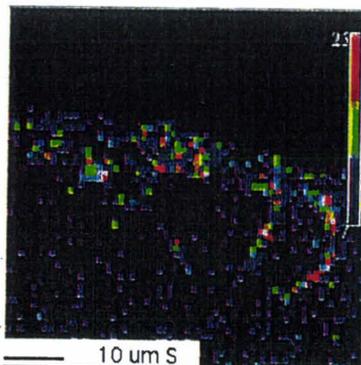
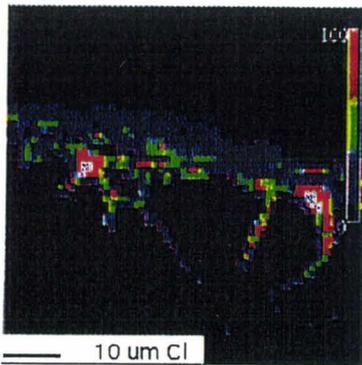


Figure D-8 : examen en coupe (MEB, e^- rétrodiffusés) et analyse X (WDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Sanicro 63 exposé pendant 43532 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°2 - position sur le tube A).

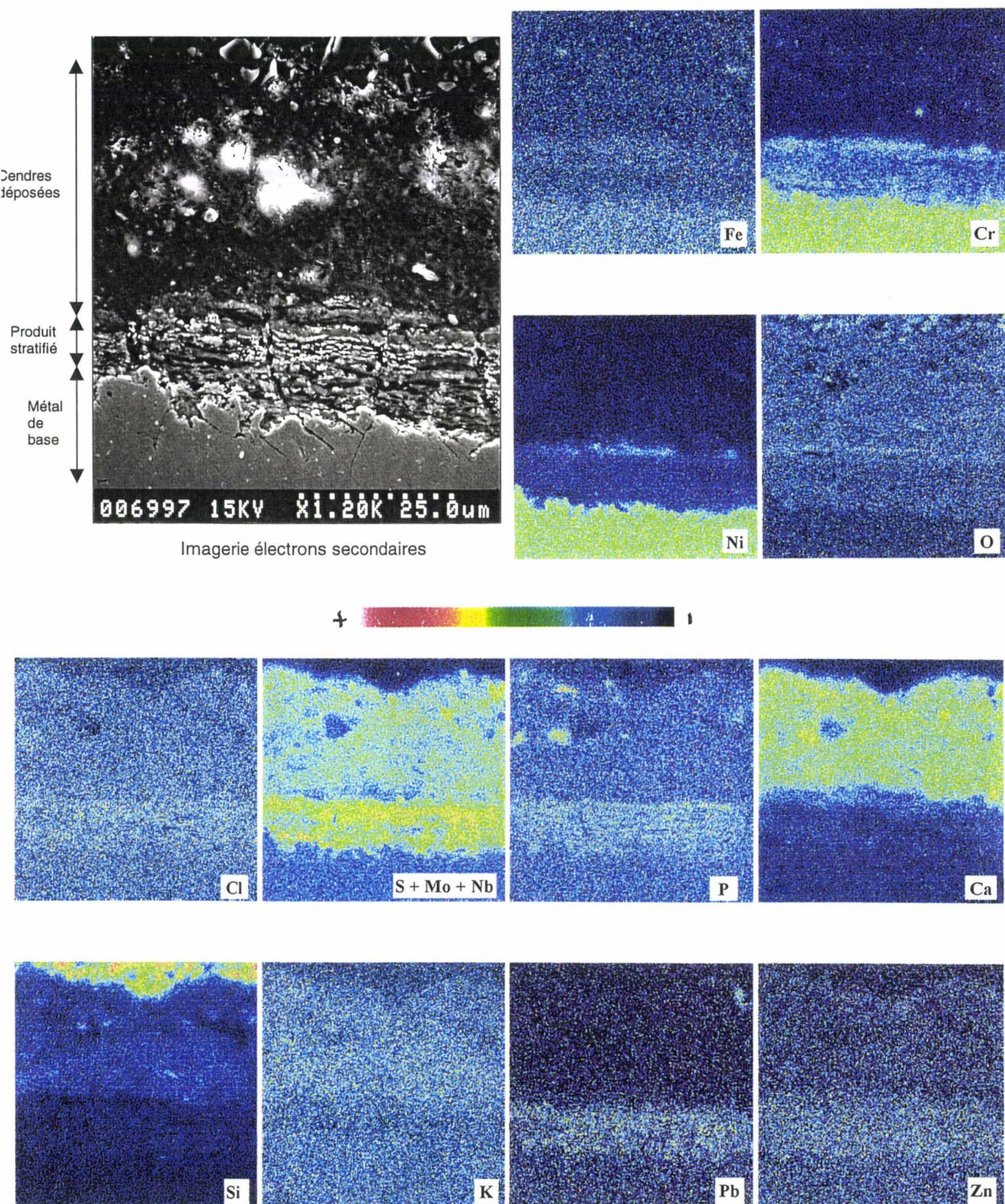
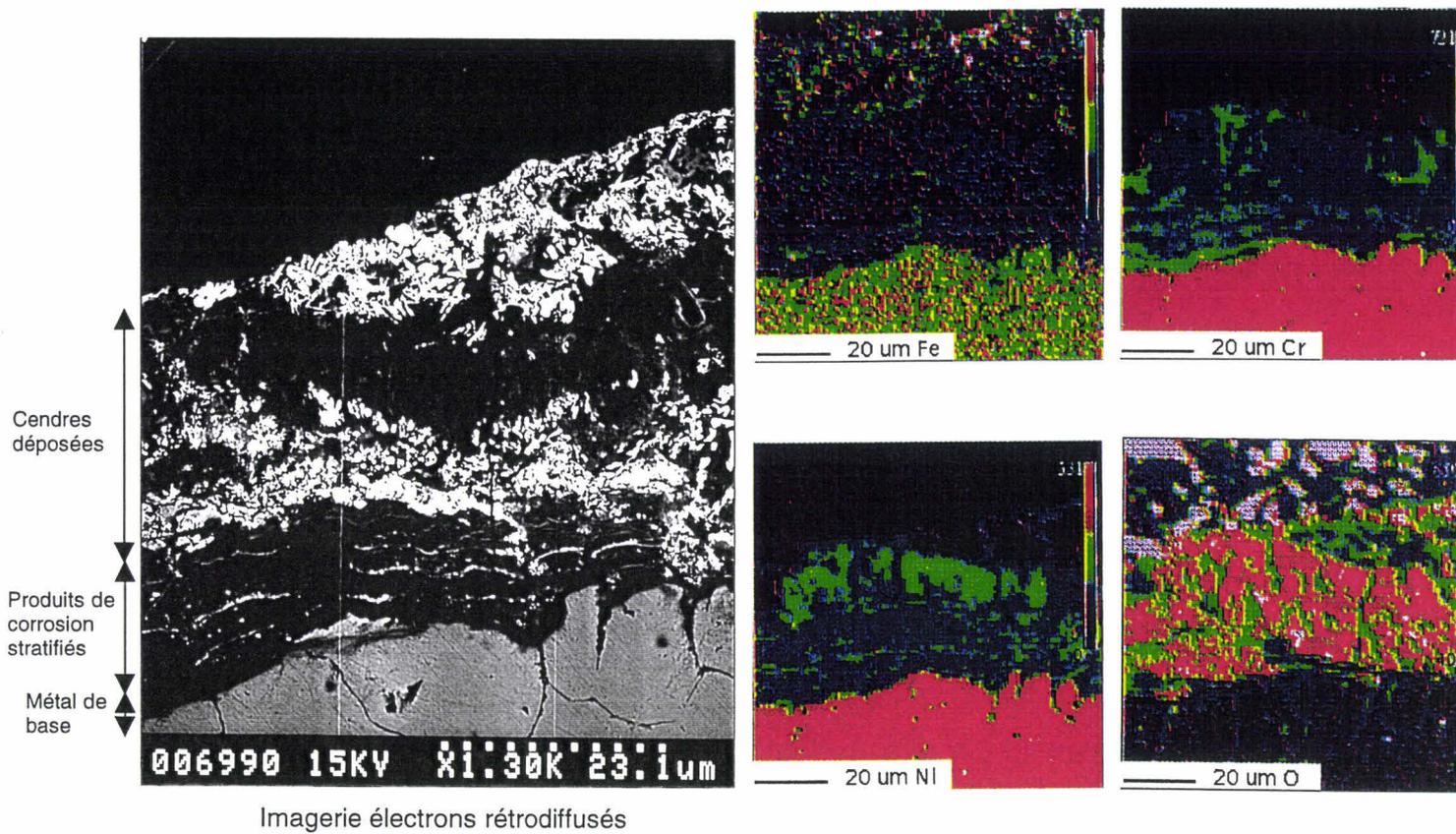


Figure D-9 : examen en coupe (MEB, e^- rétrodiffusés) et analyse X (EDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Sanicro 63 exposé pendant 43532 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°2 - position sur le tube B).



Imagerie électrons rétrodiffusés

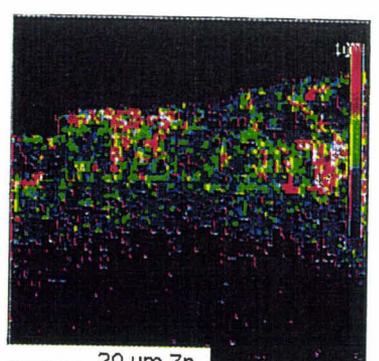
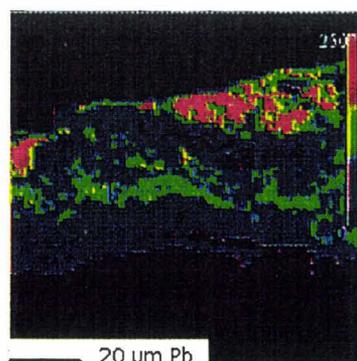
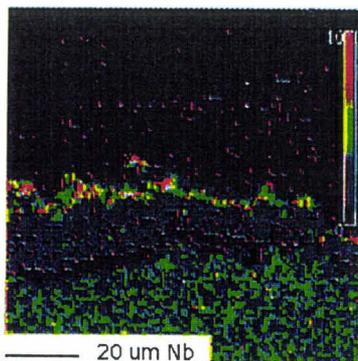
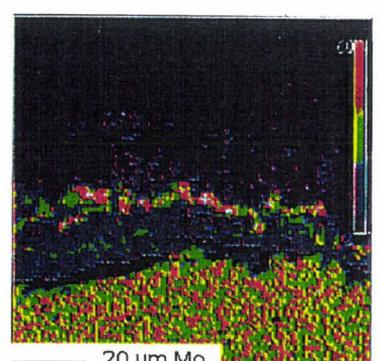
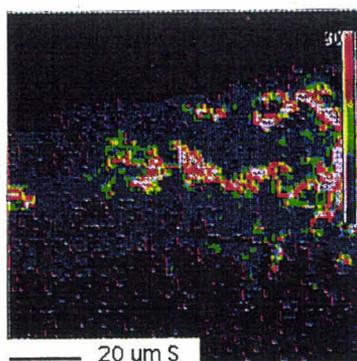
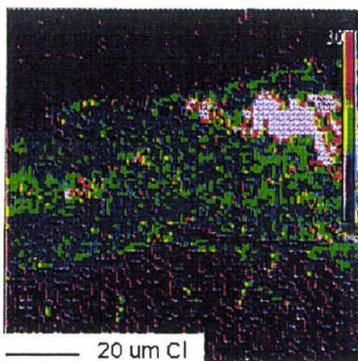


Figure D-10 : examen en coupe (MEB, e^- rétrodiffusés) et analyse X (WDS) des produits de corrosion sur un tube en alliage Sanicro 63 exposé pendant 43532 heures - UIOM de Saint-Ouen (zone d'essai n°2 - position sur le tube C).

Annexe e

EXAMENS MICROGRAPHIQUES APRES ESSAI DE LA CENDRE A 400°C

Nous présentons dans cette annexe l'analyse sur coupe des produits de corrosion présents à la surface de cinq matériaux à l'issue de l'essai de laboratoire à 400°C, avec un gaz composé de 20% O₂, 1000 ppm de HCl et de 100 ppm de SO₂. La durée de l'essai avant expertise des éprouvettes est de 1000 heures avec modification de la cendre toutes les 100 heures.

Les micrographies présentées ici ont été réalisées en microscopie électronique à balayage avec imagerie en électrons secondaires. L'analyse des produits de corrosion a été effectuée à partir du système d'analyse EDS adapté au MEB.

Les résultats de ces micrographies sont les suivantes :

1 - Acier inoxydable ferritique F23T (figure E-1)

La corrosion observée sur cet échantillon peut être qualifiée de corrosion uniforme. Des traces de chlore ont été détectées à la surface du matériau. Les produits de corrosion sont constitués d'oxy-chlorures de chrome et fer.

2 - Acier inoxydable austénitique AISI 304L (figure E-2)

Une quantité importante de chlore est détectée à la surface du matériau. Les produits de corrosion stratifiés sont constitués d'oxy-chlorures de Ni, Cr et Fe.

3 - Alliage Sanicro 28 (figure E-3)

Très peu de produits de corrosion sont présents à la surface de cet échantillon à l'issue de 1000 heures d'essai. Une couche fine d'oxy-chlorures de Ni, Cr et Fe est toutefois observée en surface.

4 - Alliage FeCrAl + Y₂O₃ (figure E-4)

Les produits de corrosion sont constitués d'oxy-chlorures de Fe, Cr. Des traces d'Al sont observées en surface.

5 - Alliage base Ni Nicrofer 45TM (figure E-5)

La quantité de produits de corrosion est très faible sur ce matériau. On détecte tout de même une concentration élevée en chlore au contact du matériau. De plus du cérium est associé au chlore en surface. Enfin, il faut noter la présence de Si provenant de l'alliage, à la surface du matériau.

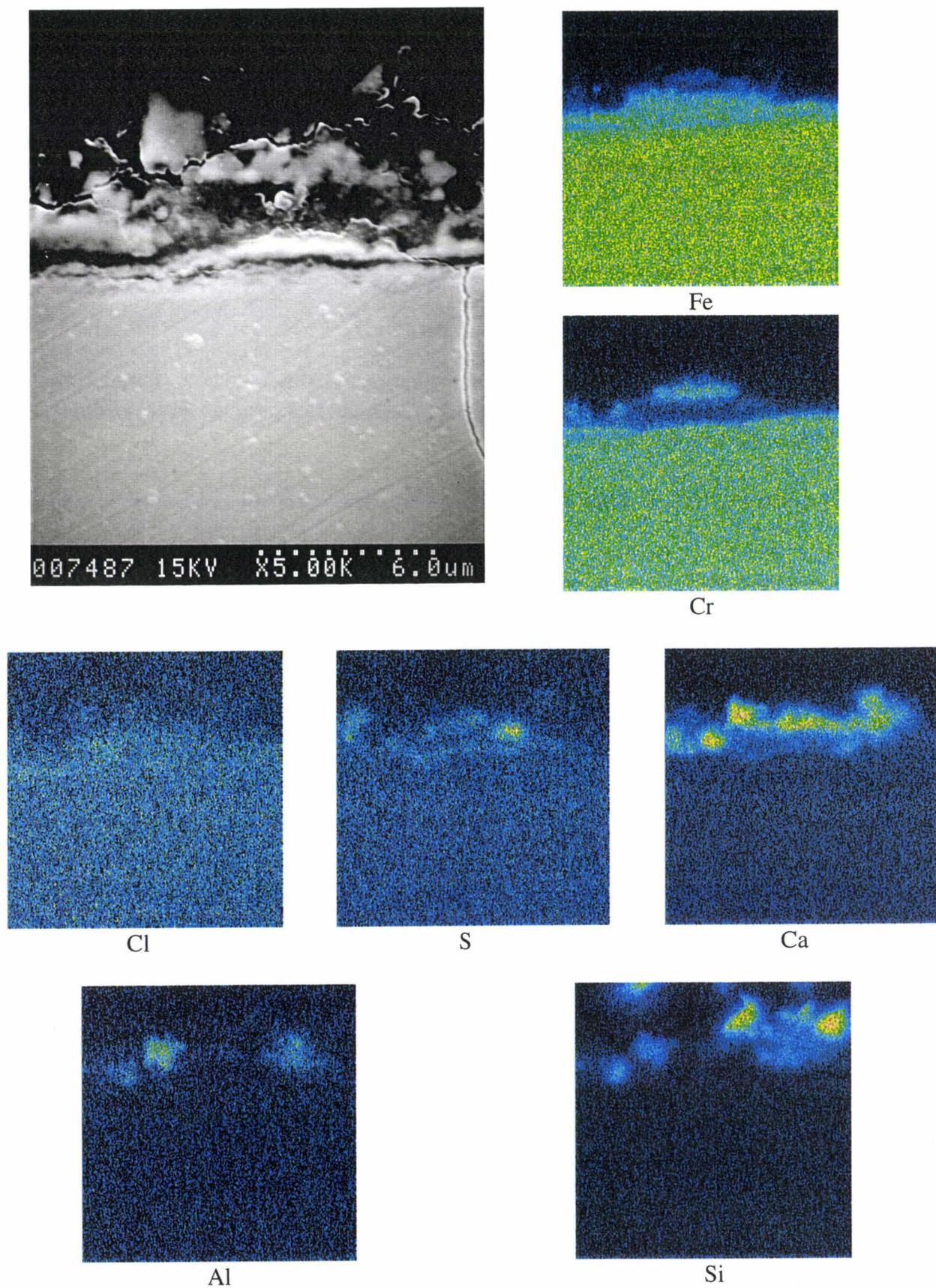


Figure E-1 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'acier inoxydable ferritique F23T.

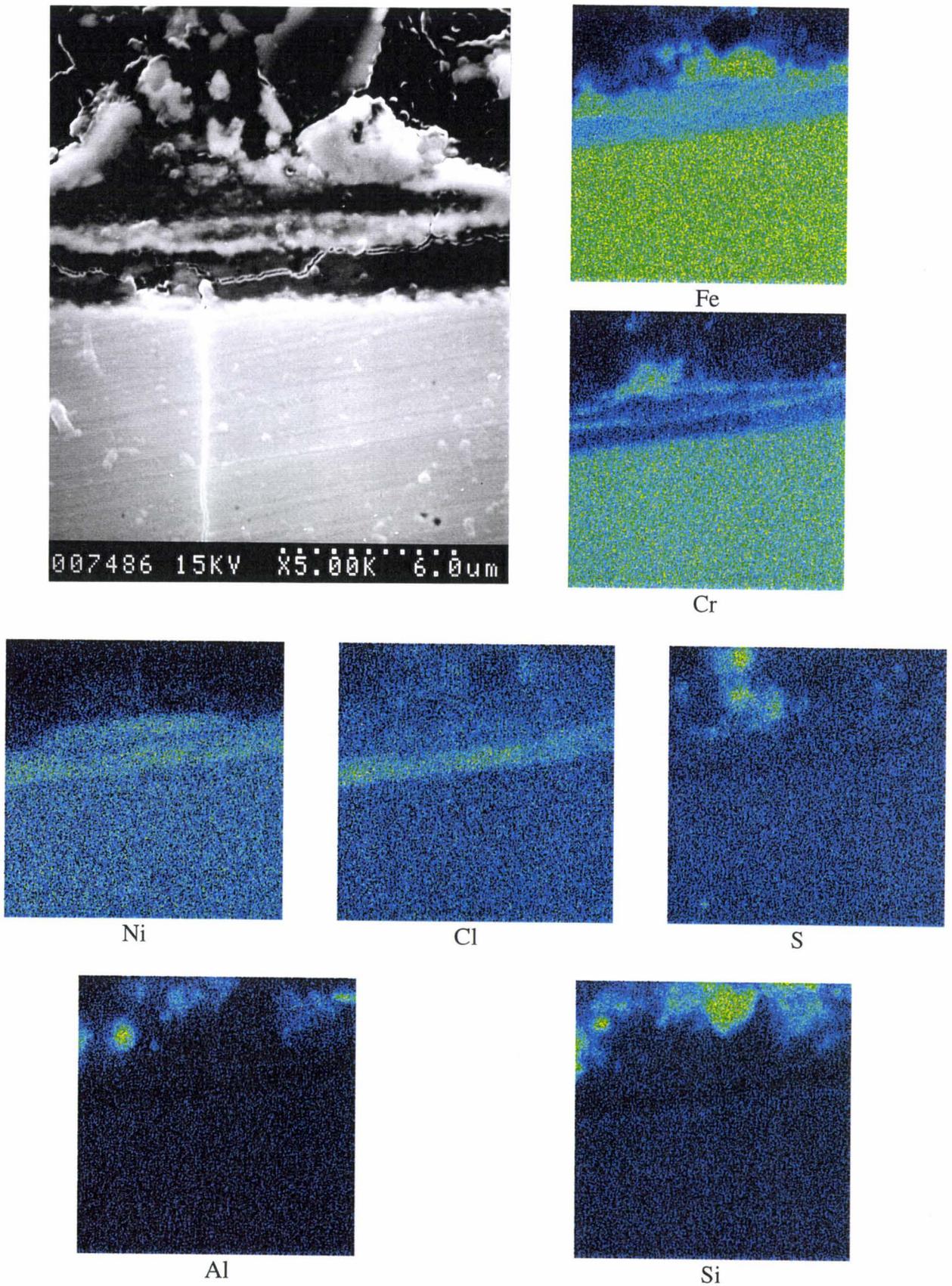


Figure E-2 : examen en coupe (MEB, e^- secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'acier inoxydable austénitique AISI 304L.

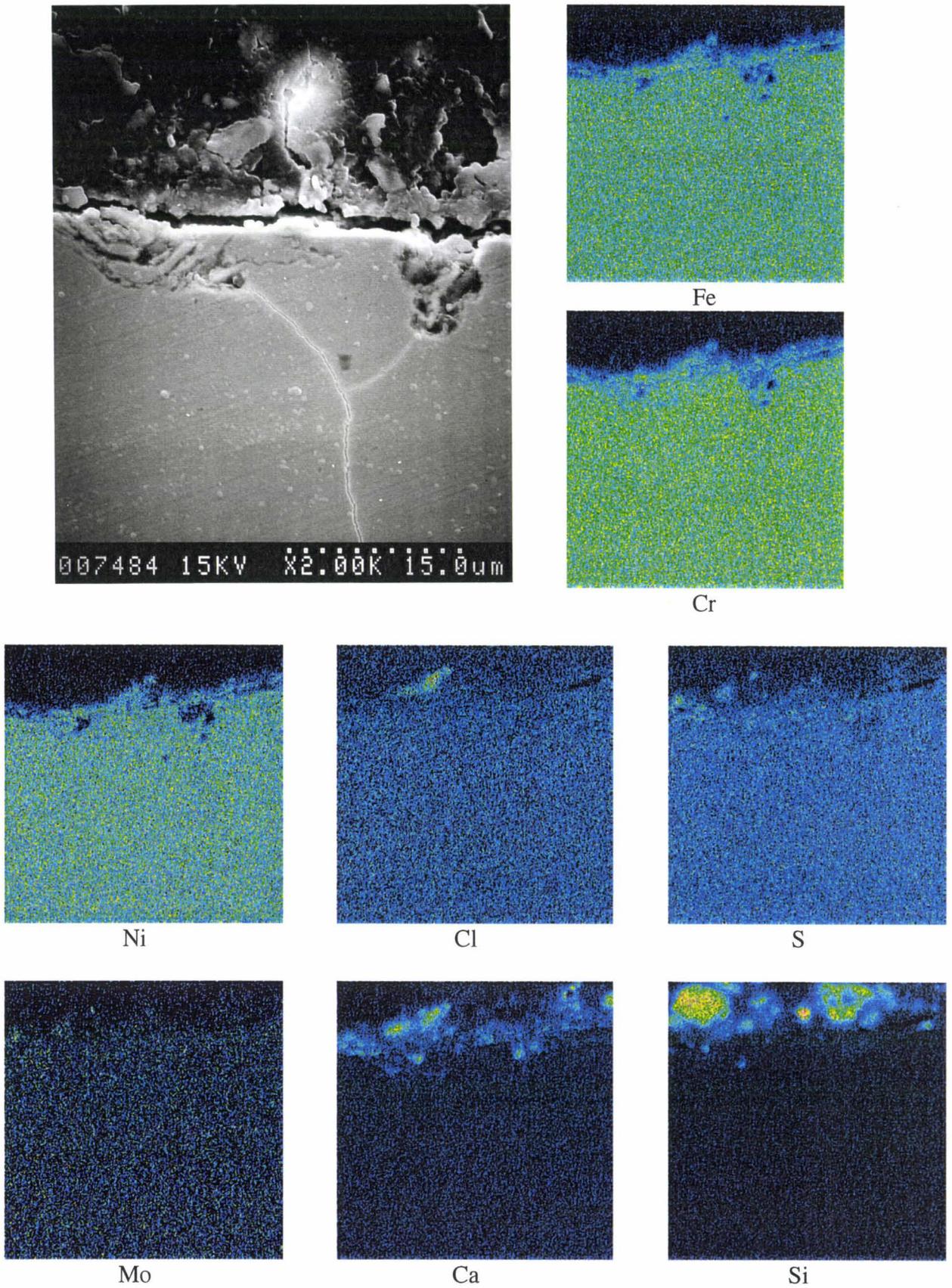


Figure E-3 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage Sanicro 28.

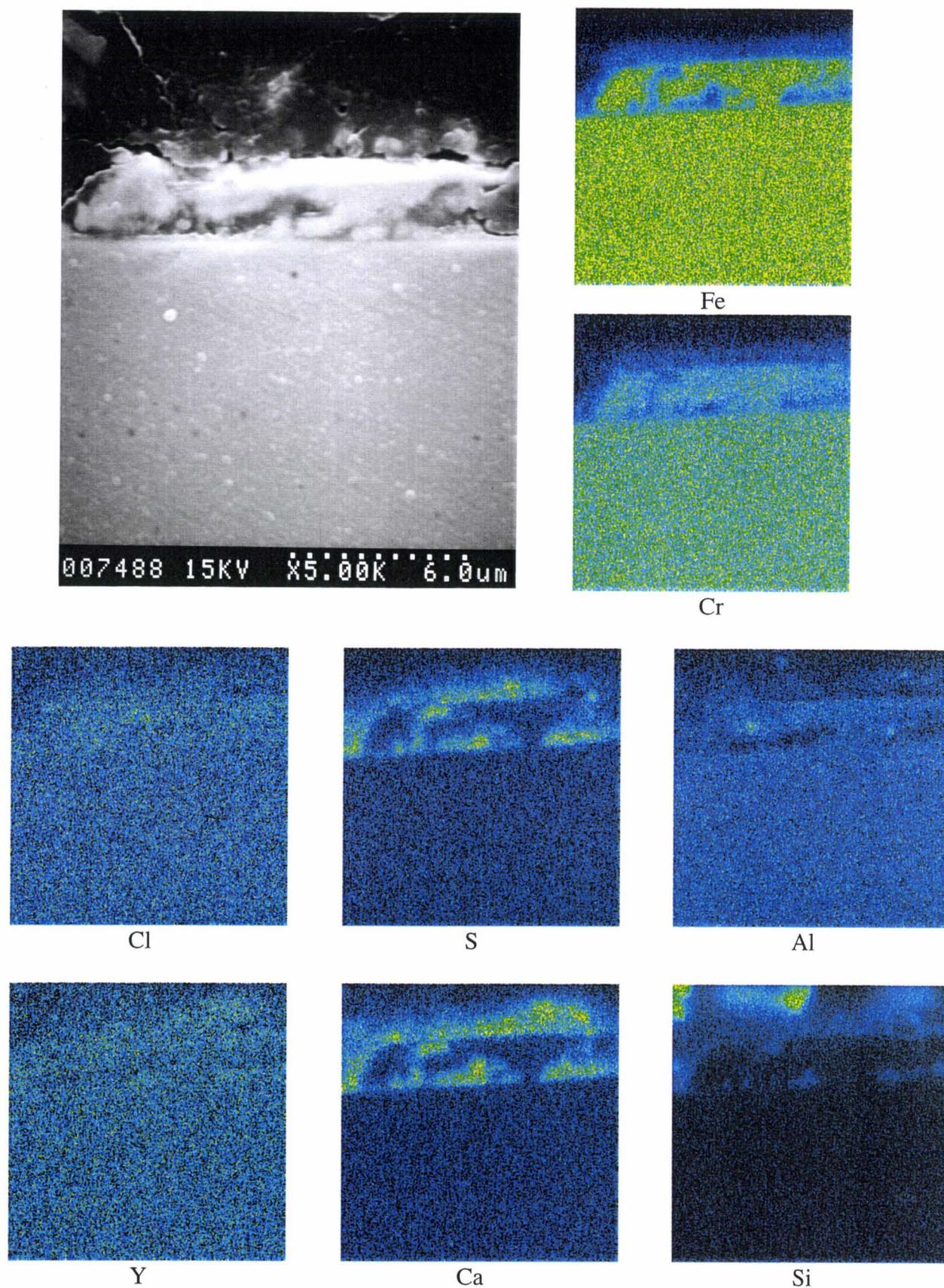


Figure E-4 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage FeCrAl + Y₂O₃.

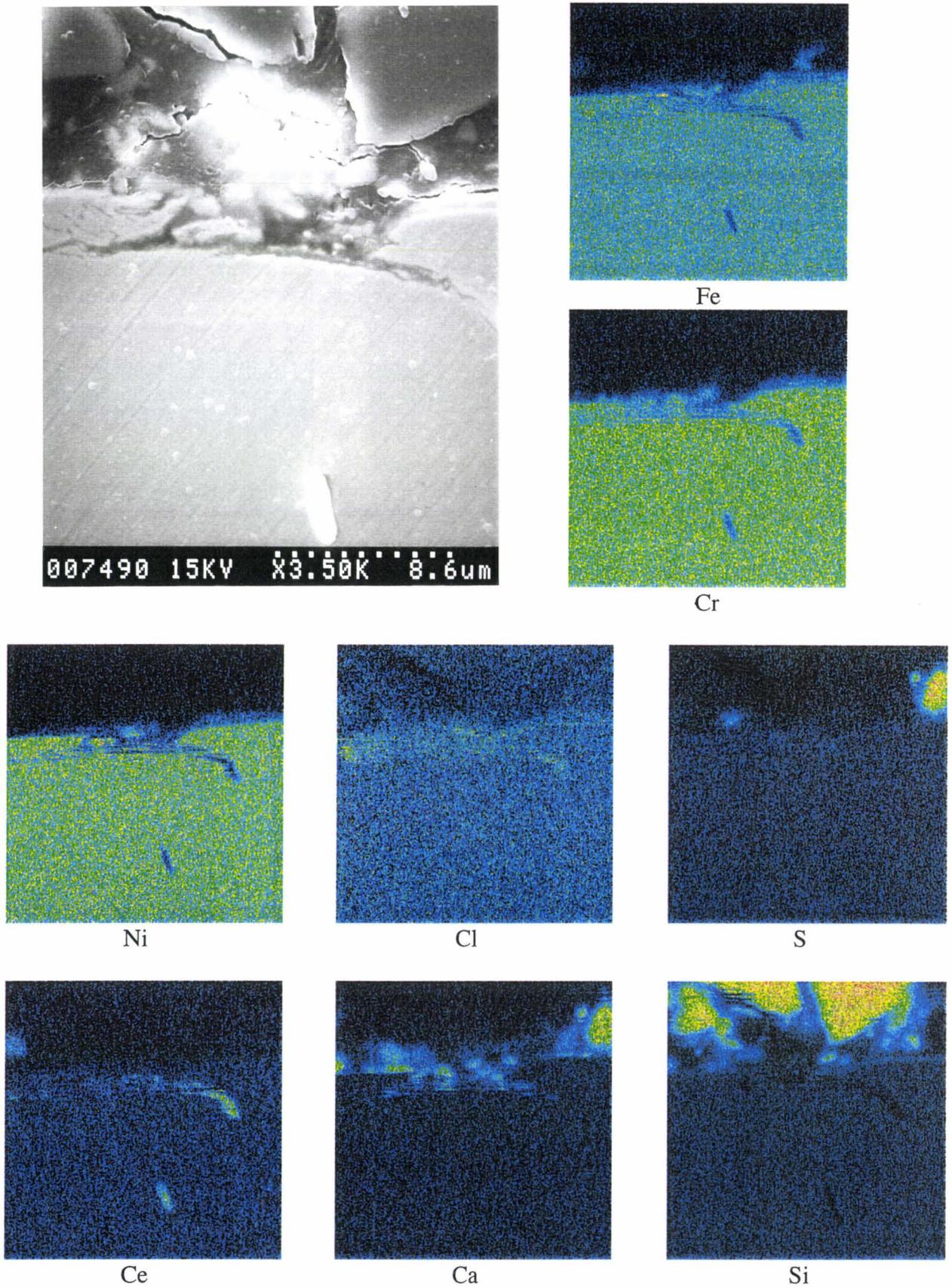


Figure E-5 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage Nicrofer 45TM.

Annexe f

EXAMENS MICROGRAPHIQUES APRES ESSAI DE LA CENDRE A 500°C

Nous présentons dans cette annexe les différentes observations effectuées sur les éprouvettes sélectionnées après essai de laboratoire à 500°C, avec un gaz composé de 20% O₂, 1000 ppm de HCl et de 100 ppm de SO₂. Les résultats sont ici de deux types. La première partie est consacrée à l'analyse des produits de corrosion sur coupe à l'issue d'un essai de 1000 heures. Dans la seconde partie, nous nous attachons à déterminer leur nature à partir d'examen de surface des éprouvettes brutes après essai de 200 heures.

F.1. Observation sur coupe transverse

Les cinq matériaux choisis pour décrire les dégradations reproduites en laboratoire sont l'acier inoxydable ferritique F23T, l'acier inoxydable austénitique AISI 304L, l'alliage Sanicro 28, l'alliage Al-formeur FeCrAl et l'alliage base nickel Nicrofer 45TM.

1 - Acier inoxydable ferritique F23T (figure F-1)

On retrouve la présence de couches stratifiées d'oxy-chlorures de chrome et de fer avec toutefois une teneur plus importante en chrome à proximité du métal.

2 - Acier inoxydable austénitique AISI 304L (figure F-2)

Les produits de corrosion présents à la surface de cet acier sont à nouveau stratifiés et composés d'oxy-chlorures de nickel, chrome et fer. Le nickel forme une couche continue au contact du métal. On retrouve ensuite des couches alternées d'oxy-chlorures de chrome et fer.

3 - Alliage Sanicro 28 (figure F-3)

Le matériau présente des produits de corrosion stratifiés. Les oxy-chlorures de nickel, chrome et fer sont répartis en couches successives. Le chlore est présent à l'interface oxydes/métal.

4 - Alliage FeCrAl + Y₂O₃ (figure F-4)

L'aluminium ne semble pas former une barrière efficace contre la dissolution du matériau par l'attaque du chlore. Les produits de corrosion formés sont essentiellement constitués d'oxy-chlorures de chrome et nickel.

5 - Alliage Nicrofer 45TM (figure F-5)

Une nouvelle fois, les produits de corrosion sont stratifiés et le chlore est essentiellement présent à l'interface oxyde/métal. Les chlorures de nickel sont en contact direct avec le métal.

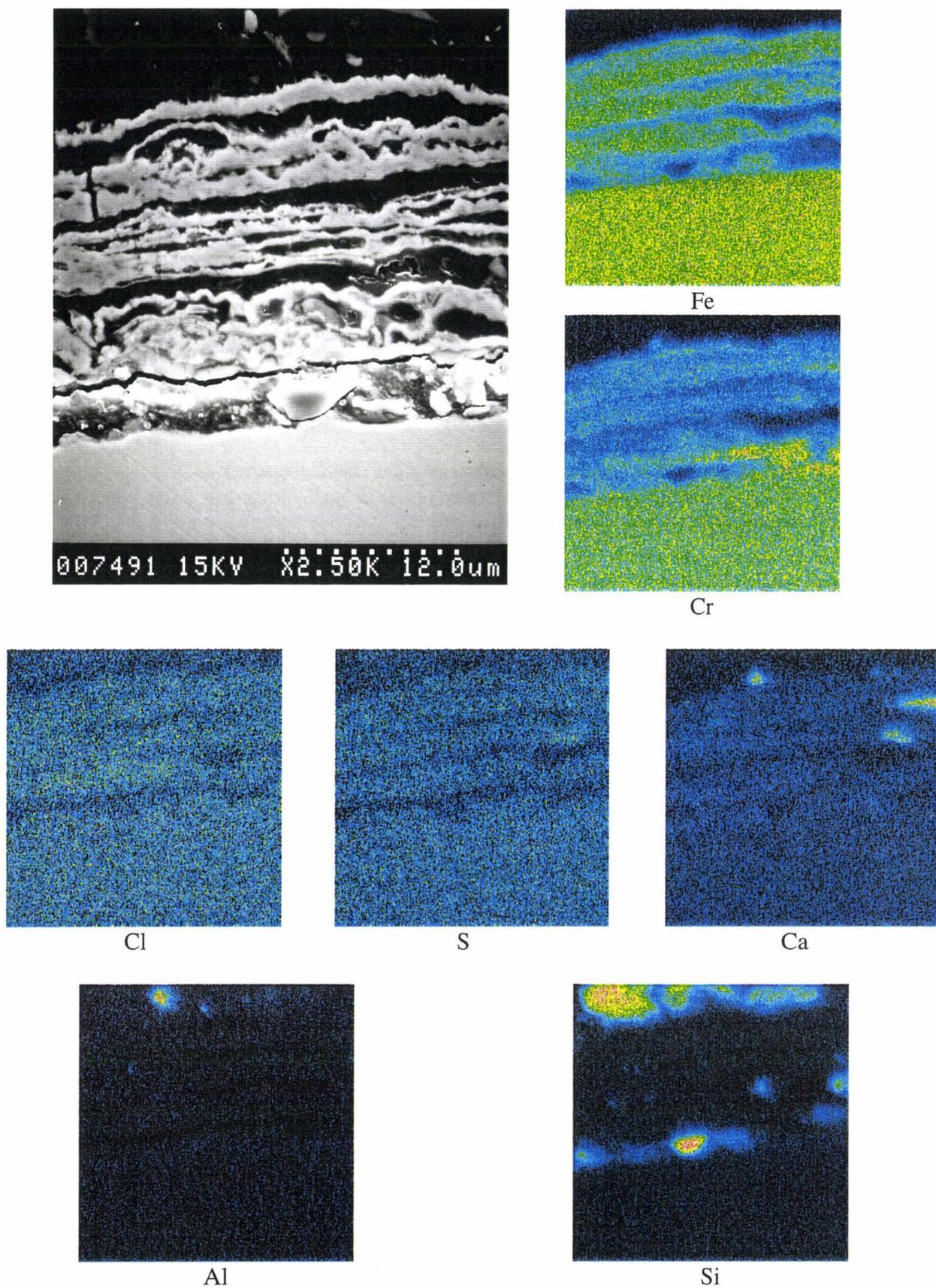


Figure F-1 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'acier inoxydable ferritique F23T.

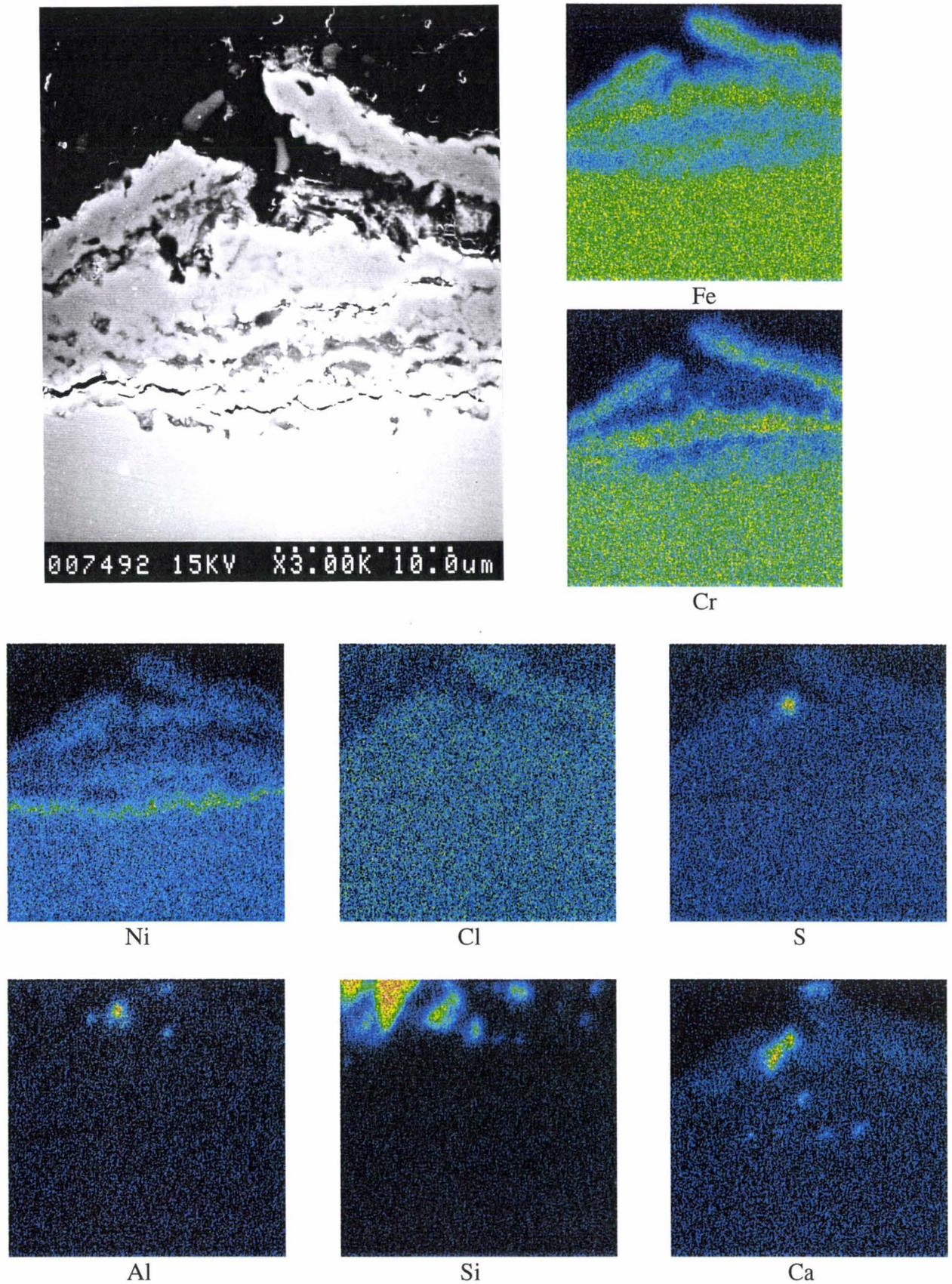


Figure F-2 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'acier inoxydable austénitique AISI 304L.

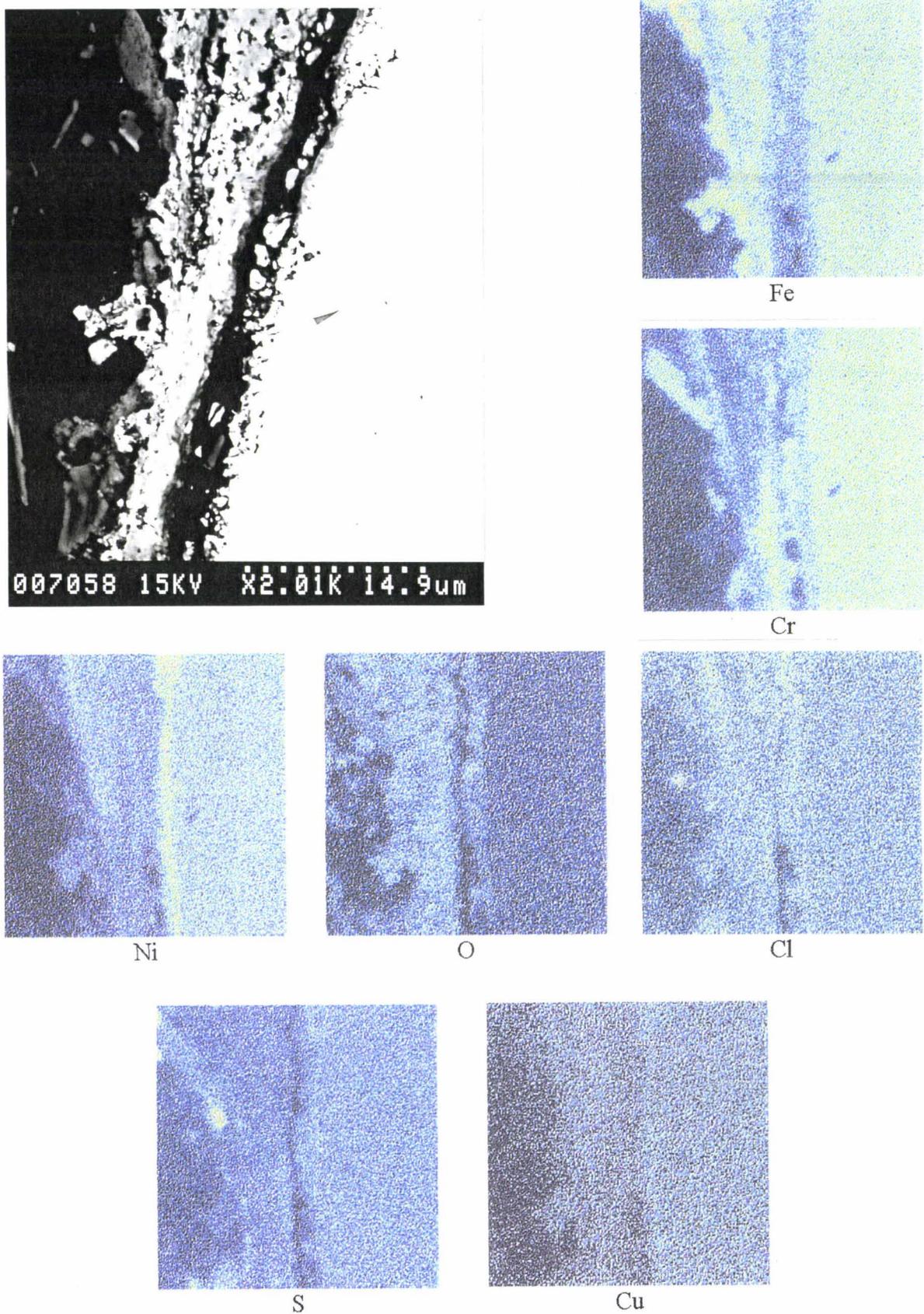


Figure F-3 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage Sanicro 28.

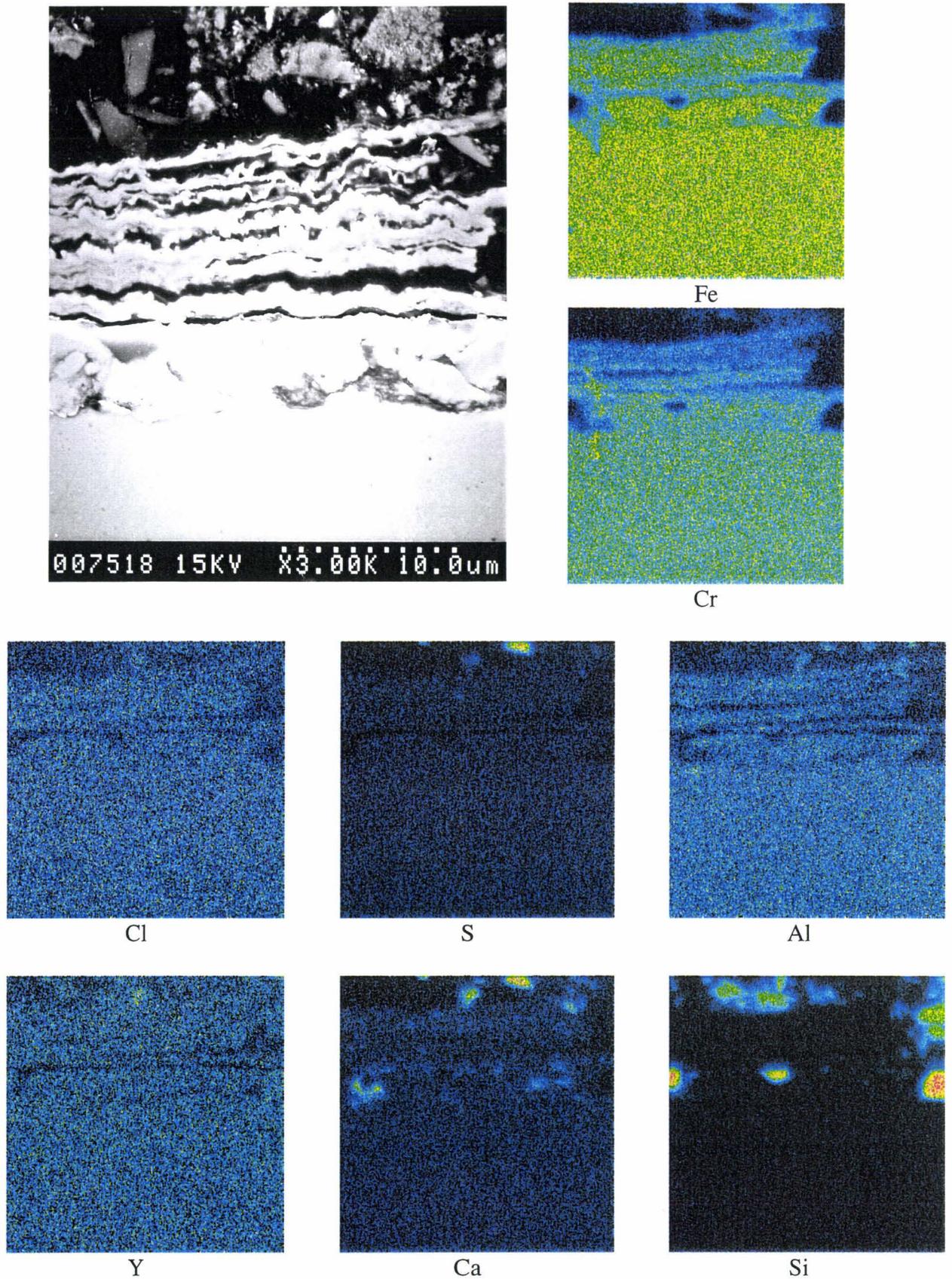


Figure F-4 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage FeCrAl + Y₂O₃.

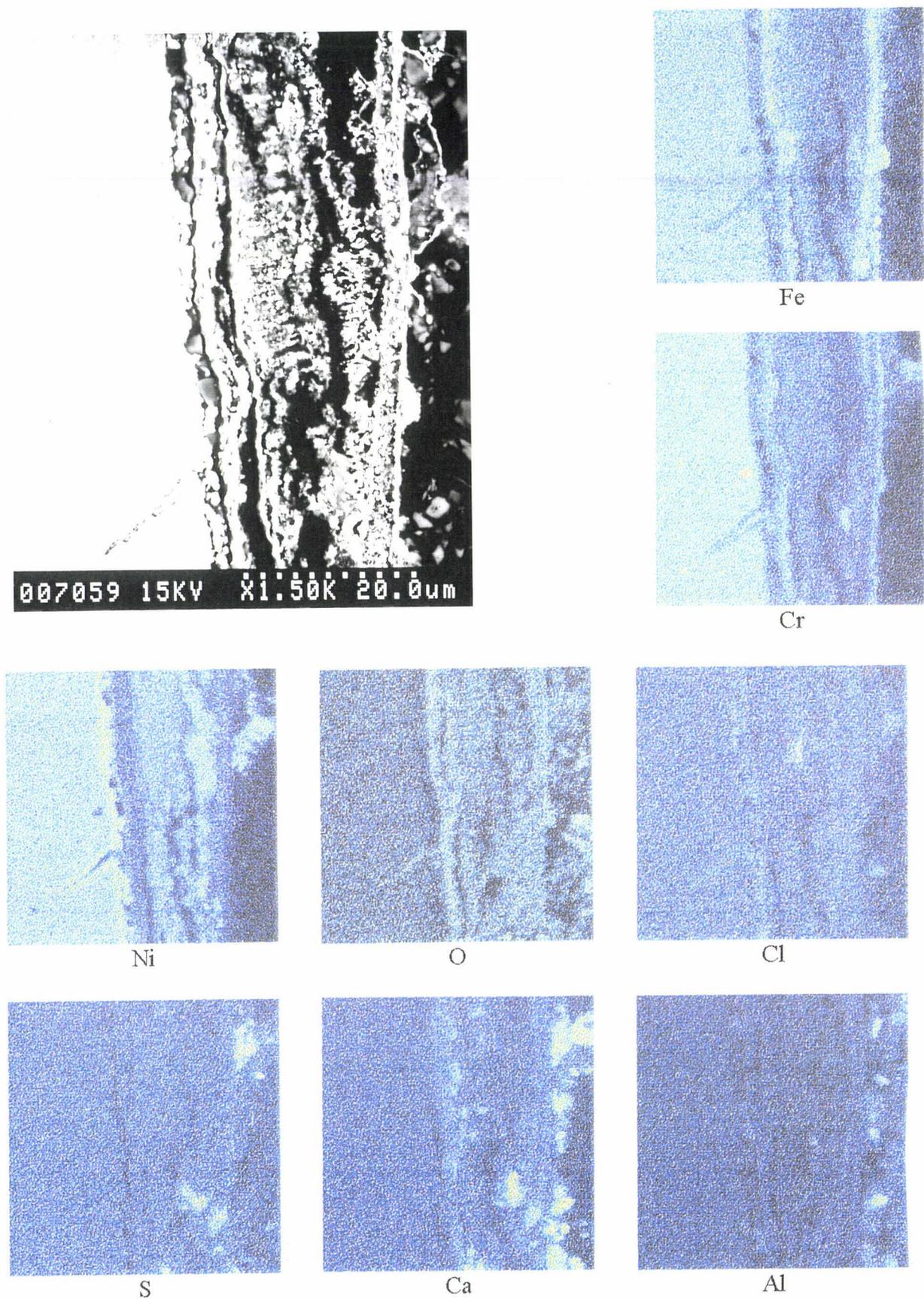


Figure F-5 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage Nicrofer 45TM.

F.2. Micrographies de l'état de surface des éprouvettes après essai

1 - Aciers inoxydables ferritiques F29T (figure F-6)

De nombreux chlorures sont présents à la surface des éprouvettes. Ceux-ci produisent une fissuration de la couche passivante et détériorent sa fonction protectrice.

2 - Acier inoxydable ferritique F29MCu (micrographie F-7)

La formation de chlorures s'accompagne d'un écaillage de la couche d'oxydes. Ces chlorures de fer-chrome-molybdène se forment à la surface du métal. Au-dessus de cette zone enrichie en chlore, on trouve une croûte enrichie en chrome, fer et molybdène. Enfin la zone externe présente des teneurs élevées en silicium, calcium, aluminium sous forme de sulfates avec également la présence de chlorure de potassium. Cette couche est donc essentiellement constituée de produits formés par une réaction entre la scorie et le gaz.

3 - Acier inoxydable austénitique AISI 304L (micrographie F-8)

La formation de chlorures métalliques (fer, chrome, nickel) au contact du métal produit à nouveau un écaillage de la couche d'oxydes superficielle, ayant pour conséquence l'annihilation de l'effet passivant de cette couche. L'éprouvette présente ainsi une couche riche en chlore au contact du métal de base. Il faut noter la présence de chlorure de potassium comme agent de corrosion. La couche superficielle est constituée de spinelles de fer, chrome et nickel. Au-dessus de cette dernière, se trouve de l'hématite et des teneurs élevées en éléments provenant de la scorie (calcium, silicium et aluminium).

4 - Alliage haynes 556 (micrographie F-9)

Les chlorures qui se développent au contact du métal produisent un écaillage de la couche d'oxydes. On note la présence de chlorure de cobalt ainsi que de chlorures mixtes, d'aspect fondu. Si l'on se réfère aux diagrammes de phase des systèmes $MCl-CoCl_2$ (avec $M=K, Na \dots$), on remarque en effet qu'il peut se former des eutectiques à bas point de fusion. Ainsi dans le cas d'un mélange $KCl-CoCl_2$, on peut former un eutectique à 351°C.

5 - Alliage Sanicro 28 (micrographie F-10)

Les analyses de la couche superficielle révèlent la présence d'oxydes et de chlorures mixtes de fer, chrome, nickel et molybdène, la proportion de chlorures étant plus élevée au contact du métal. Une fois de plus, la formation des chlorures mixtes s'accompagne d'un écaillage de la couche superficielle.

6 - Alliage Sanicro 38 (micrographie F-11)

L'écaillage de la couche superficielle est induit par la formation de chlorures mixtes.

7 - Alliage AC66 (micrographie F-12)

Les chlorures mixtes formés à la surface du métal sont constitués de fer, chrome et nickel. La croissance de ces chlorures s'accompagne de l'écaillage de la couche d'oxydes superficielle. La présence de niobium dans les différentes couches est à signaler. Le cérium, élément d'alliage pouvant atteindre des teneurs proches de 0.1 %, est retrouvé dans les produits de corrosion.

8 - Alliage HR120 (micrographie F-13)

Des chlorures mixtes de fer, nickel et chrome se développent au contact du métal, entraînant une dégradation de la couche homogène d'oxydes à la surface du matériau. Celle-ci est essentiellement constituée de spinelles avec par endroit des chlorures de

niobium. La présence de chlorure de sodium, élément très agressif provenant de la cendre, est observée à la surface de l'éprouvette.

9 - Alliage Sanicro 63 (micrographie F-14)

Une fine couche superficielle constituée d'oxydes et de chlorures mixtes s'est formée sur l'éprouvette au cours de l'essai. Elle comprend des teneurs élevées en chrome, nickel, molybdène, niobium et fer. Des chlorures mixtes riches en nickel se développent au contact du métal et fissurent la couche passivante.

10 - Alliage Sanicro 65 (micrographie F-15)

Des chlorures se développent à nouveau à la surface du matériau. De même du chlorure de sodium est détecté comme agent de corrosion.

11 - Alliage Nicrofer 45TM (micrographie F-16)

La croissance de chlorures mixtes fissure localement la couche protectrice d'oxydes. Il faut toutefois noter que cette 'croûte' superficielle est enrichie en chrome et que des traces de cérium y sont détectées.

12 - Alliage Nicrofer 6025^{HT} (micrographie F-17)

La croissance de chlorures est une fois de plus responsable de la dégradation du matériau. L'aluminium présent en quantité non négligeable comme élément d'alliage se retrouve à la surface de l'éprouvette sous forme de particules d'alumine, ne formant pas une couche continue. La couche 'passivante' est constituée d'oxydes mixtes de chrome, fer et nickel.

13 - Alliage HR160 (micrographie F-18)

On remarque la présence de chlorures de cobalt ainsi que de chlorures mixtes, d'aspect fondu. La surface de l'éprouvette est recouverte de cristallites d'oxydes mixtes de cobalt, chrome et nickel.



Figure F-6 : acier inoxydable ferritique F29T.

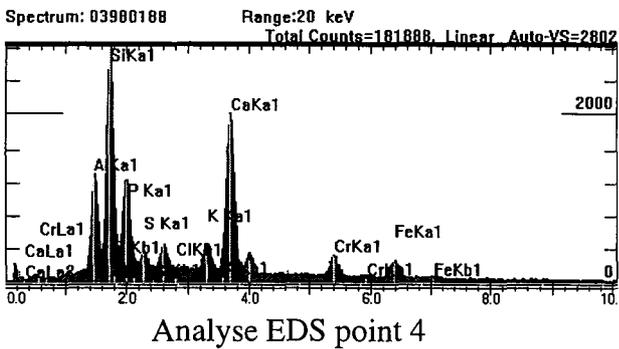
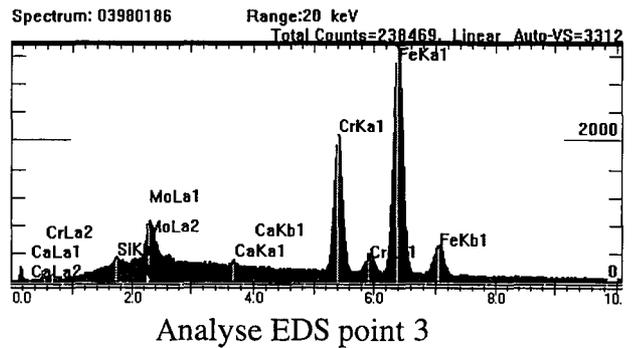
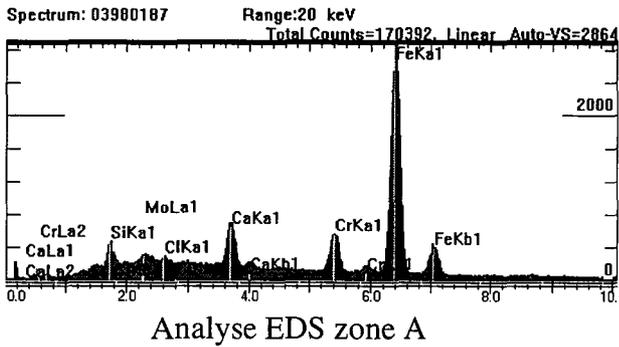
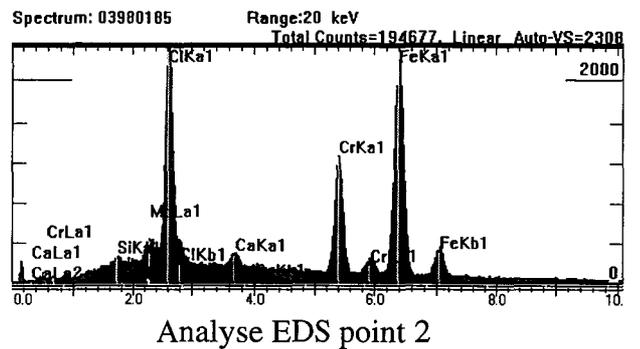
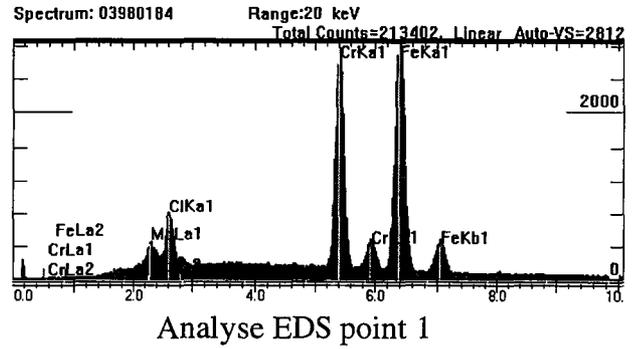


Figure F-7 : acier inoxydable ferritique F29MCu.

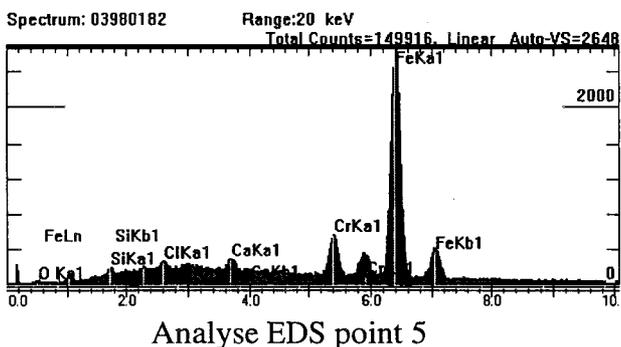
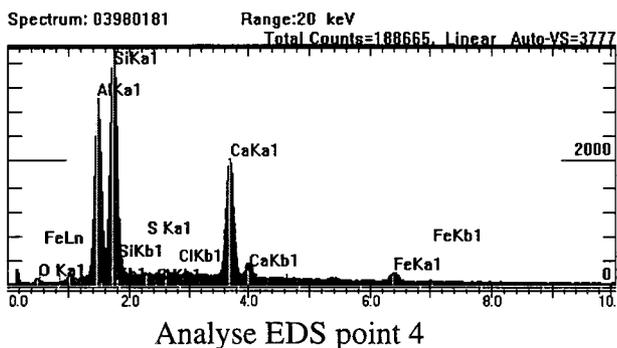
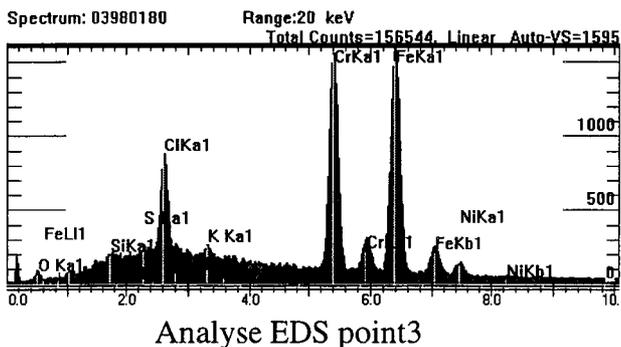
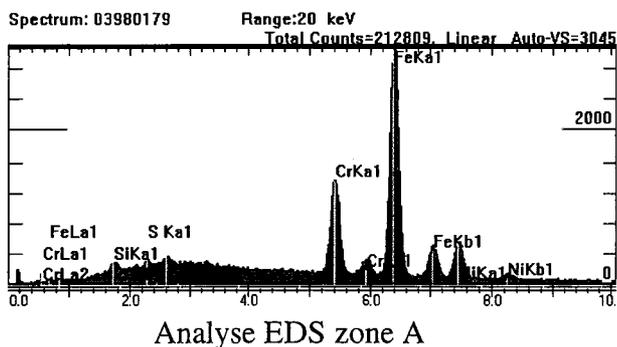
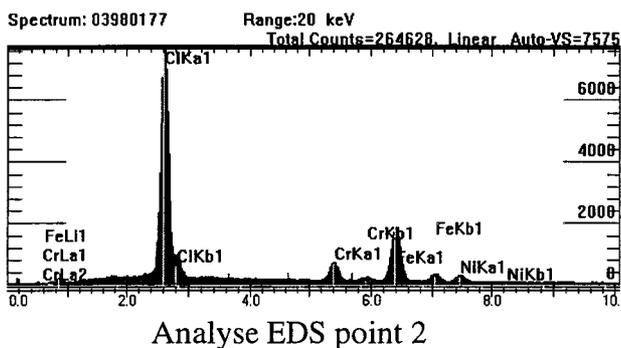
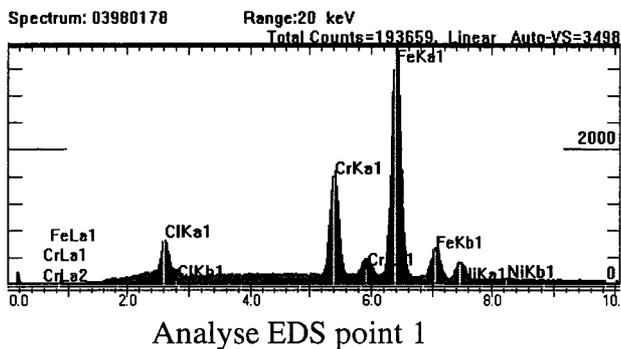


Figure F-8 : acier inoxydable austénitique AISI 304L.

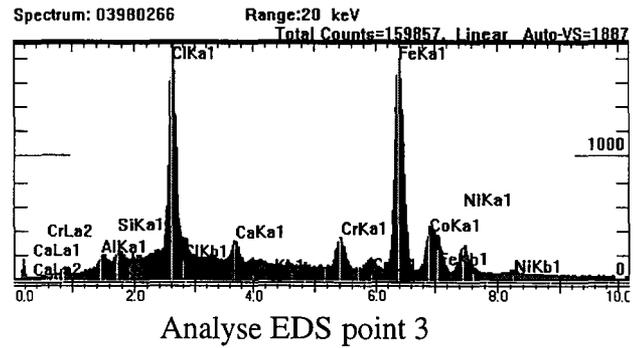
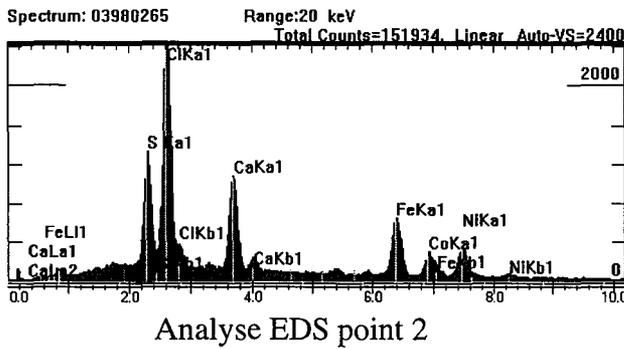
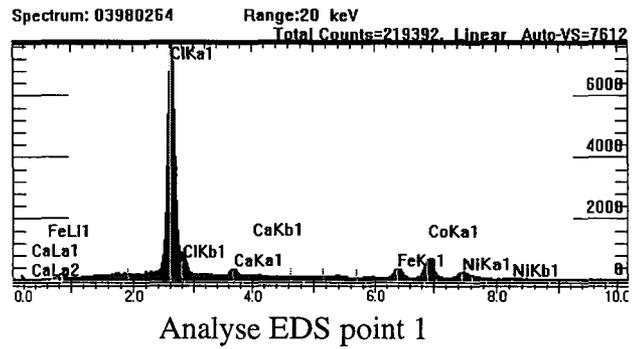
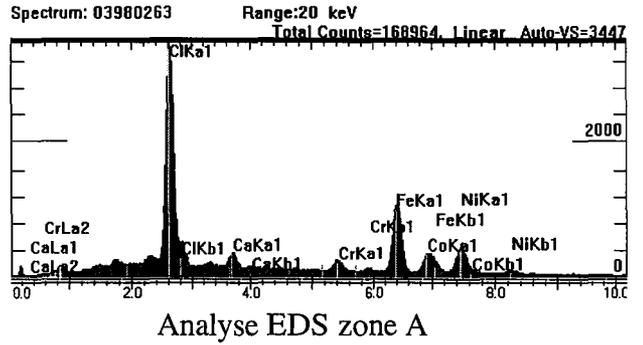


Figure F-9 : alliage Haynes 556.

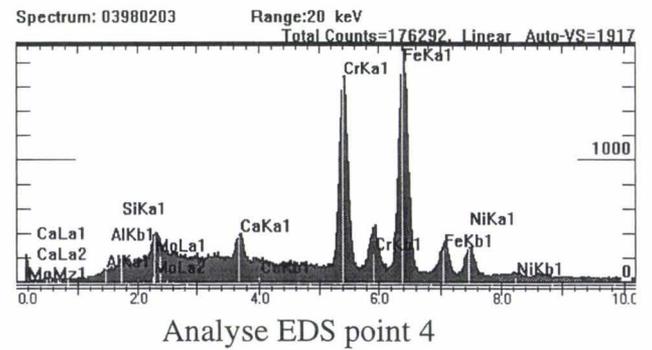
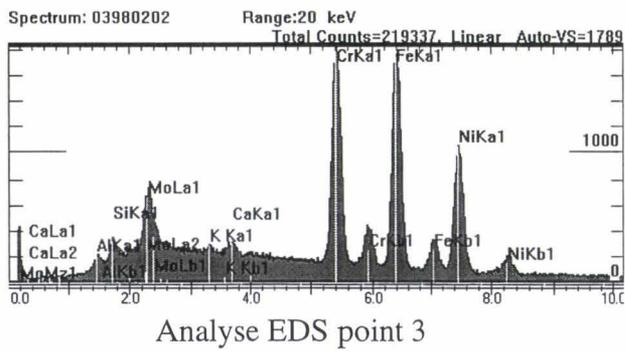
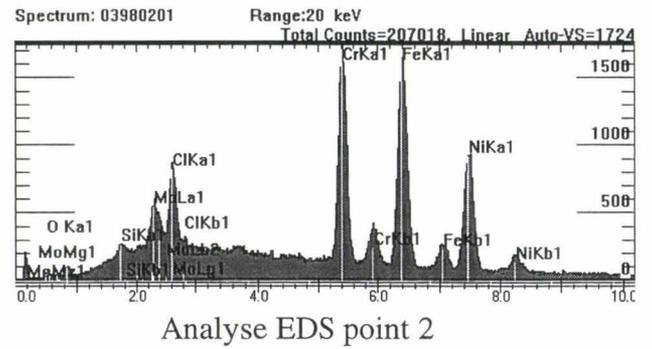
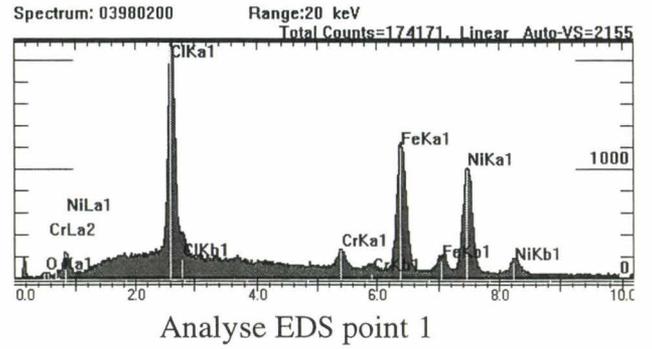
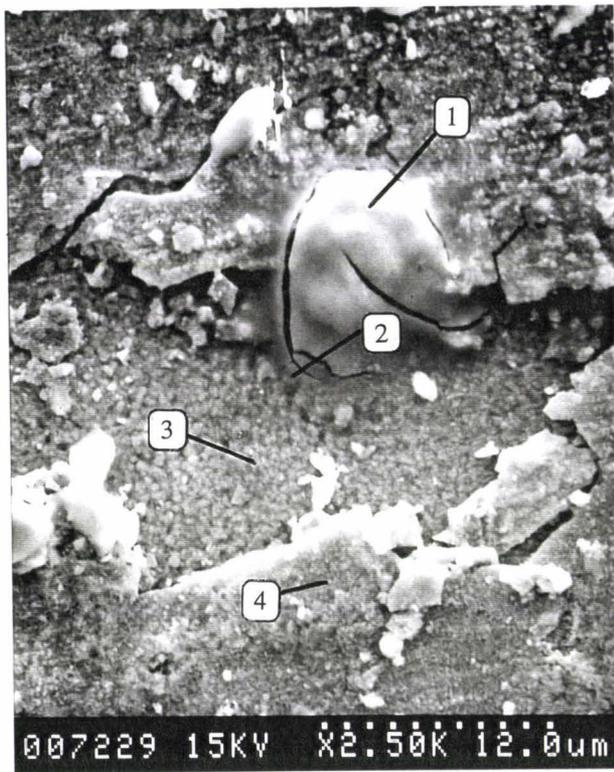


Figure F-10 : alliage Sanicro28.

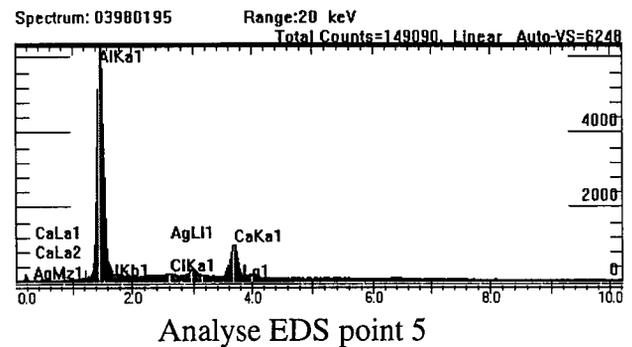
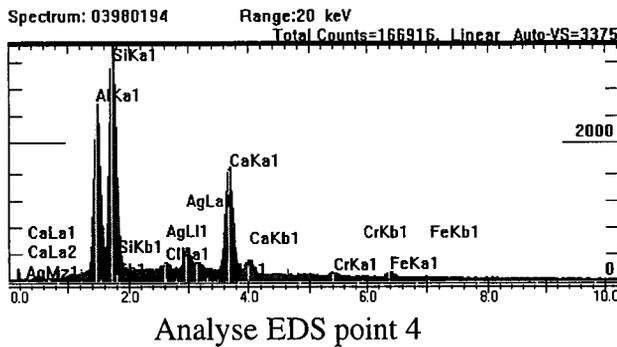
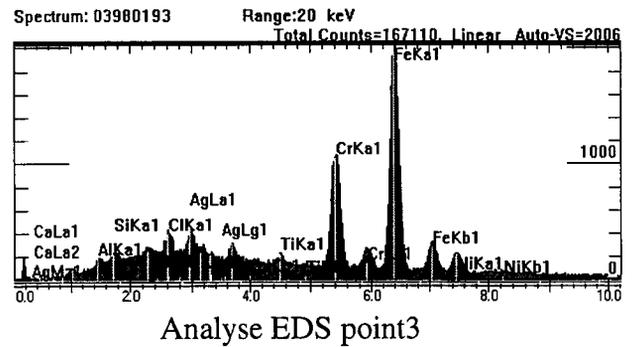
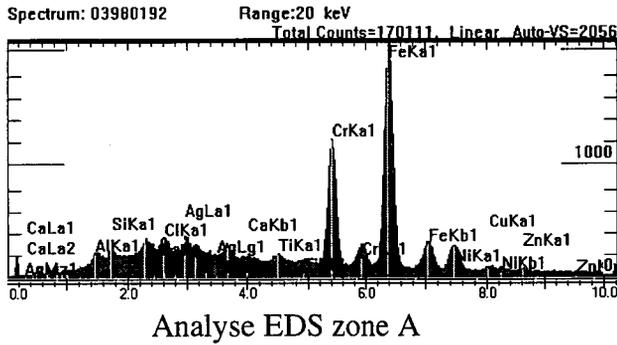
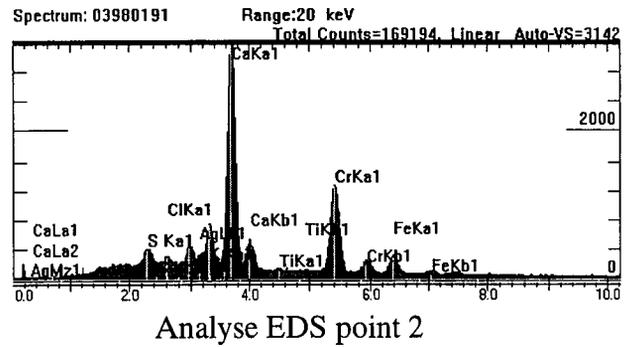
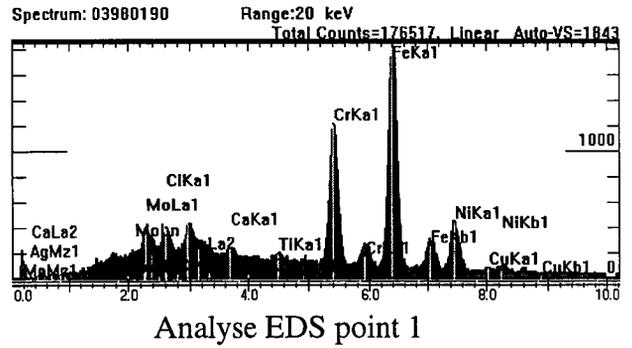


Figure F-11 : alliage Sanico 28.

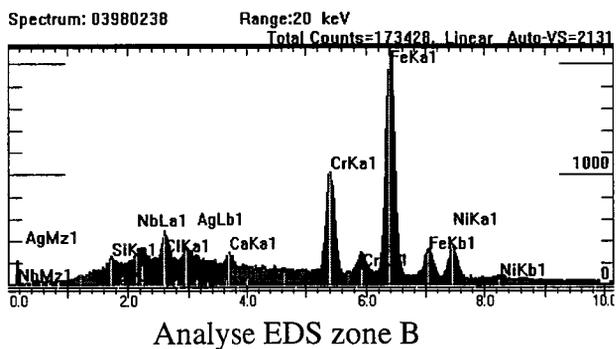
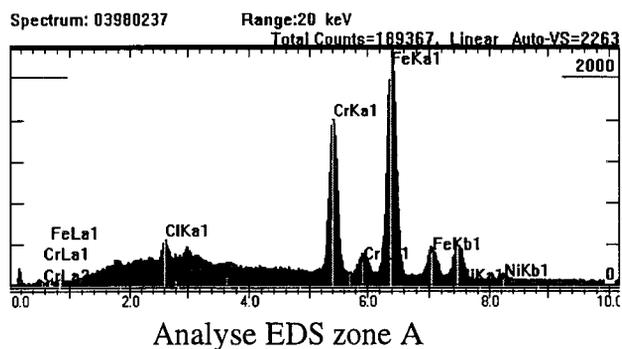
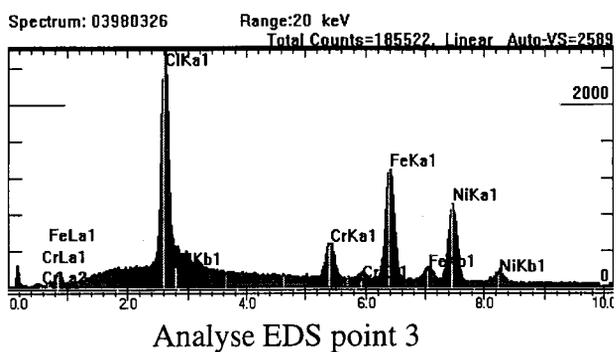
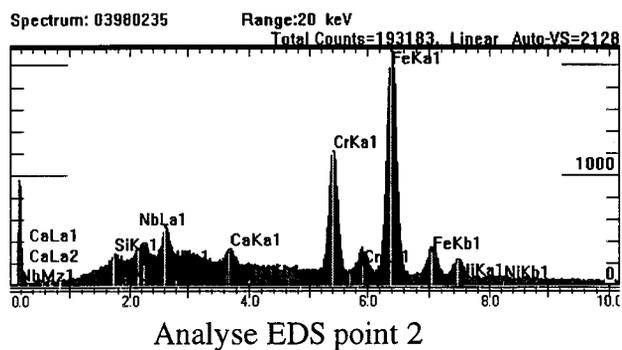
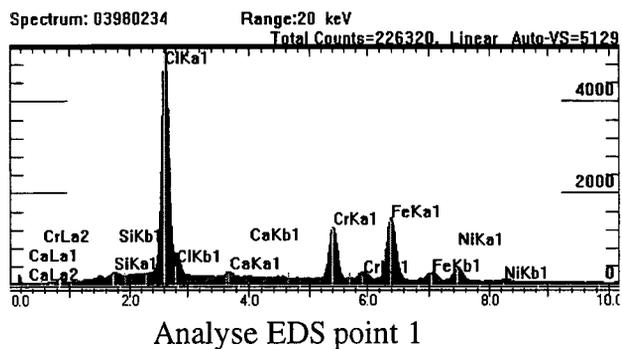
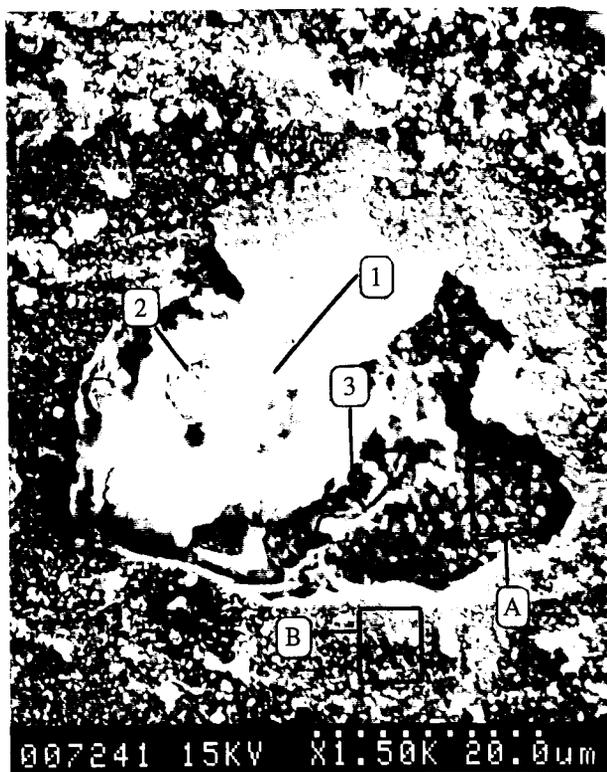
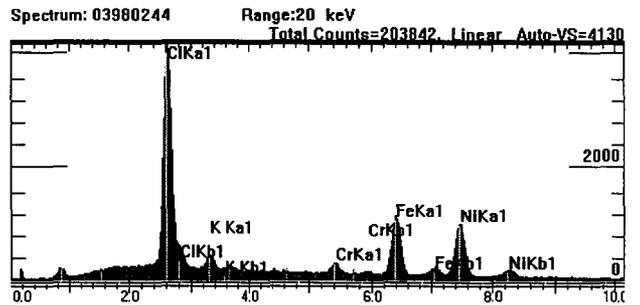
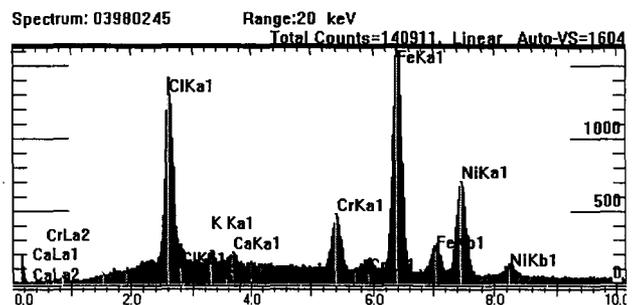


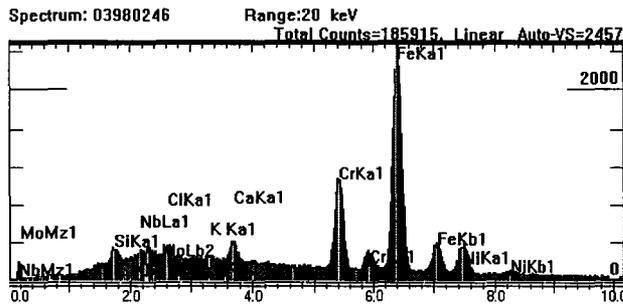
Figure F-12 : alliage AC66.



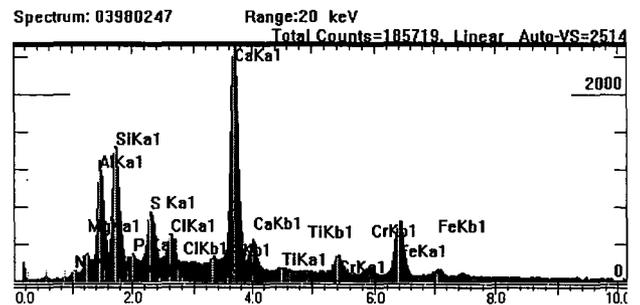
Analyse EDS point 1



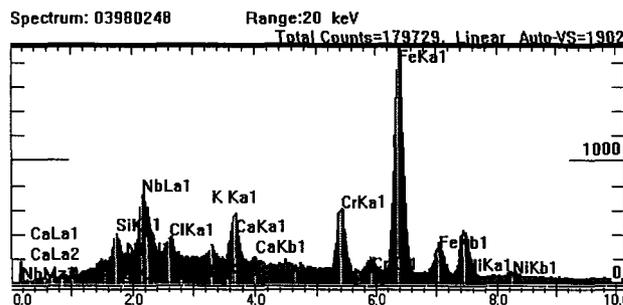
Analyse EDS point 2



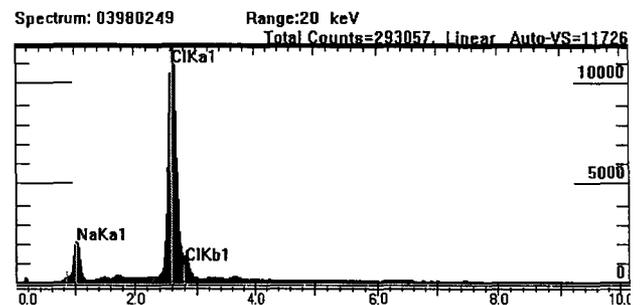
Analyse EDS zone A



Analyse EDS point 3



Analyse EDS zone B



Analyse EDS point 4

Figure F-13 : alliage HR120.

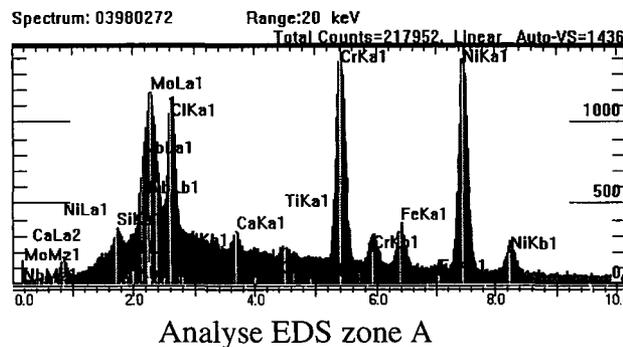
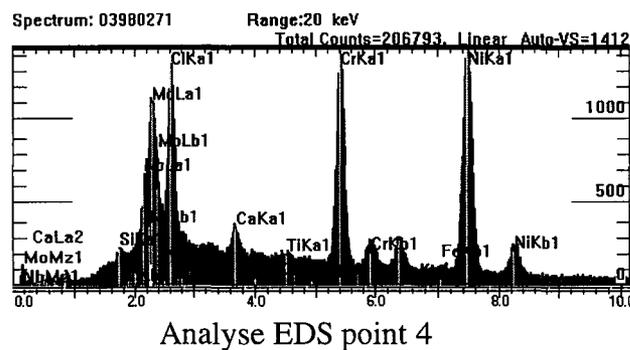
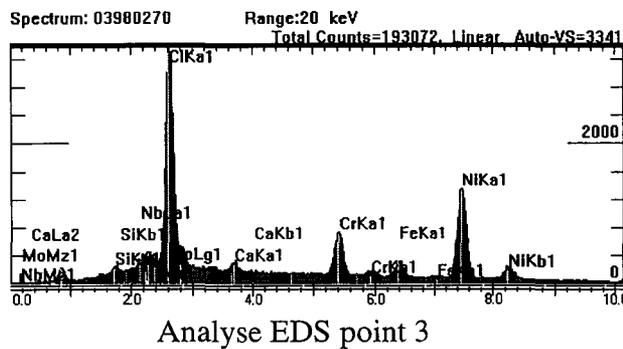
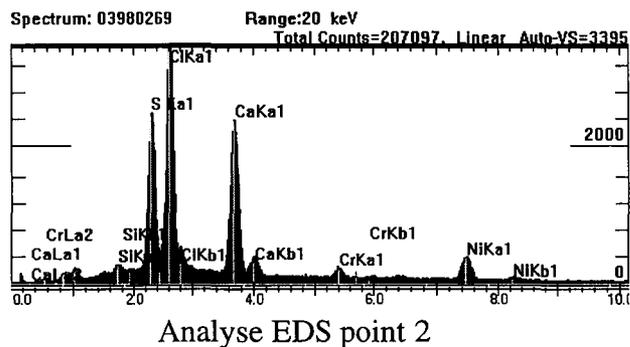
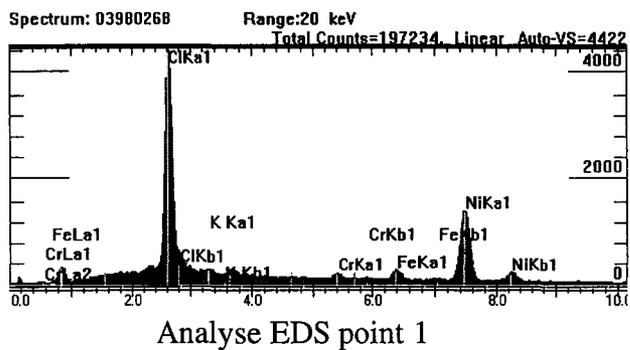
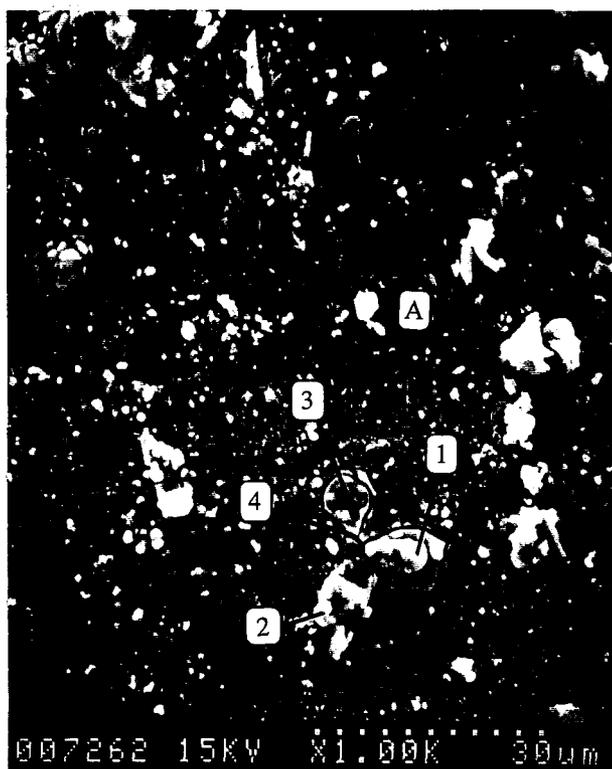


Figure F-14 : alliageSanicro 63.

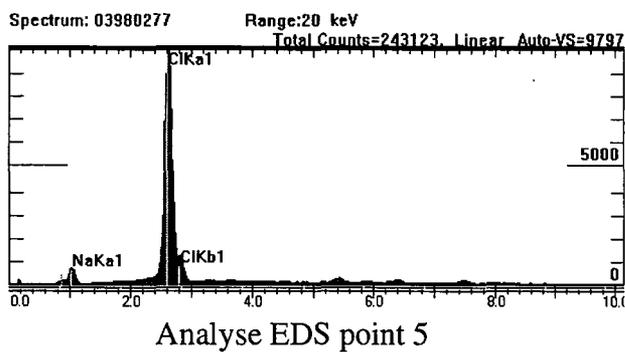
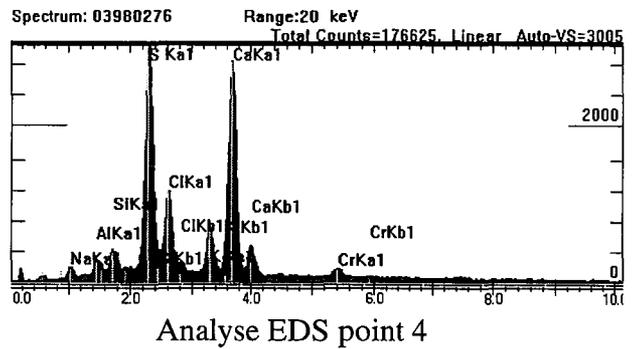
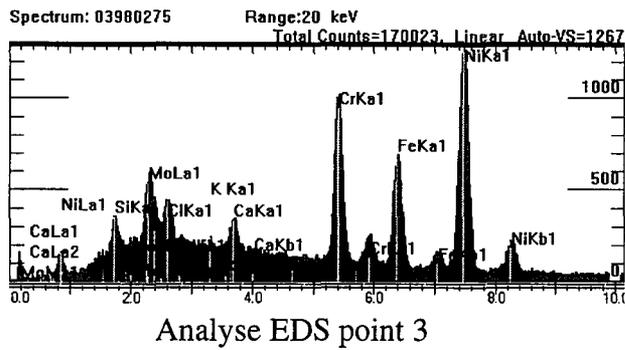
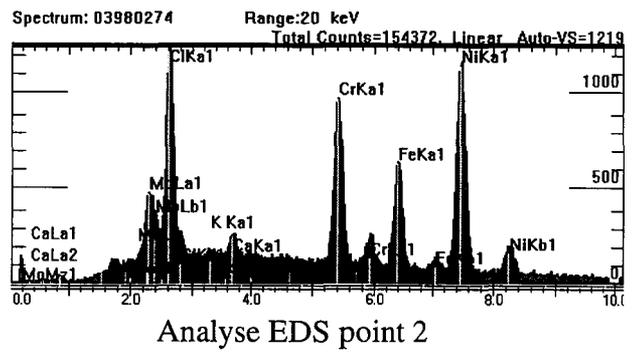
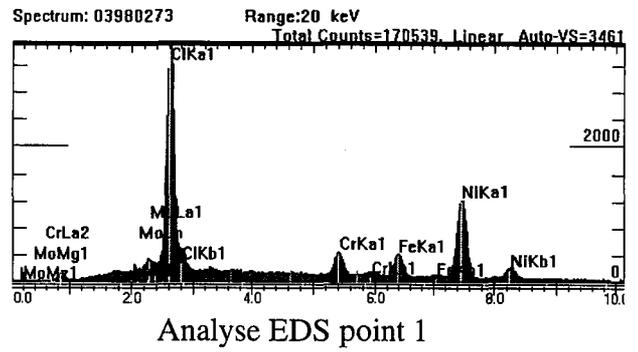


Figure F-15 : alliage Sanicro 65.

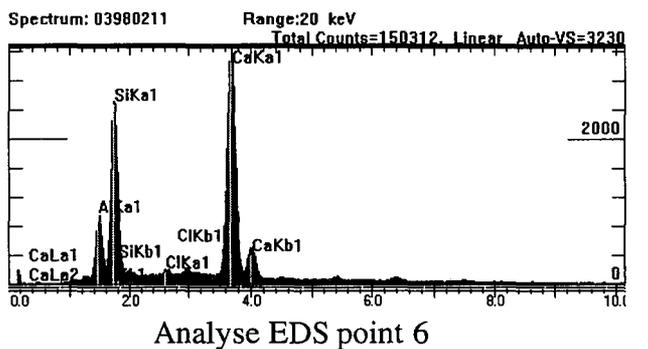
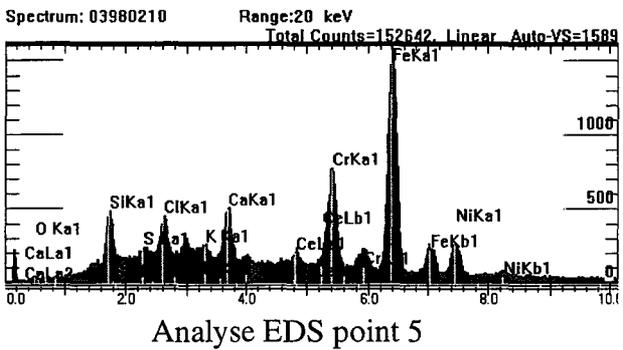
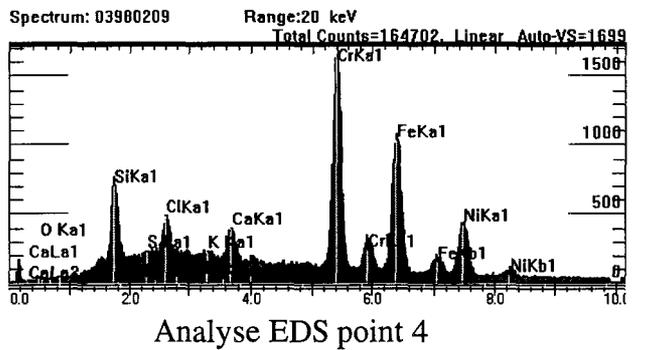
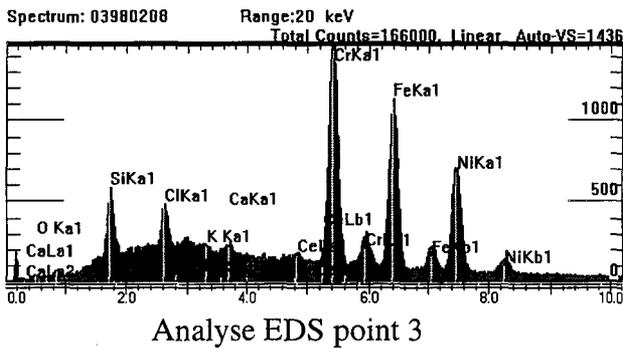
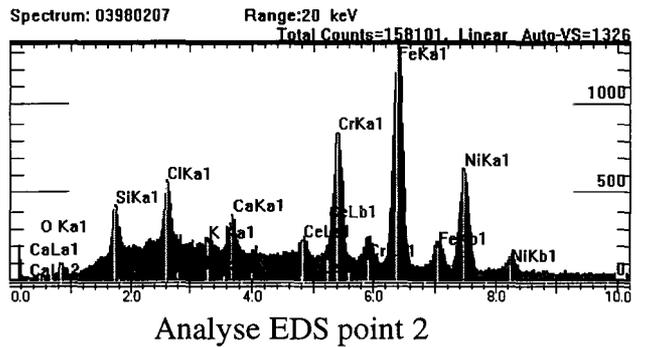
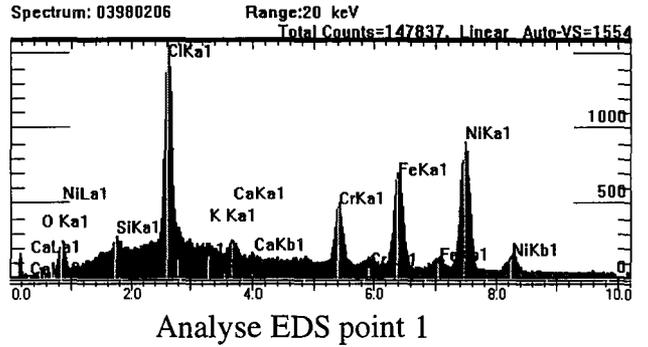
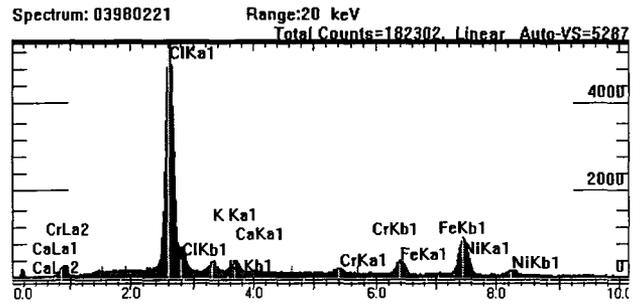
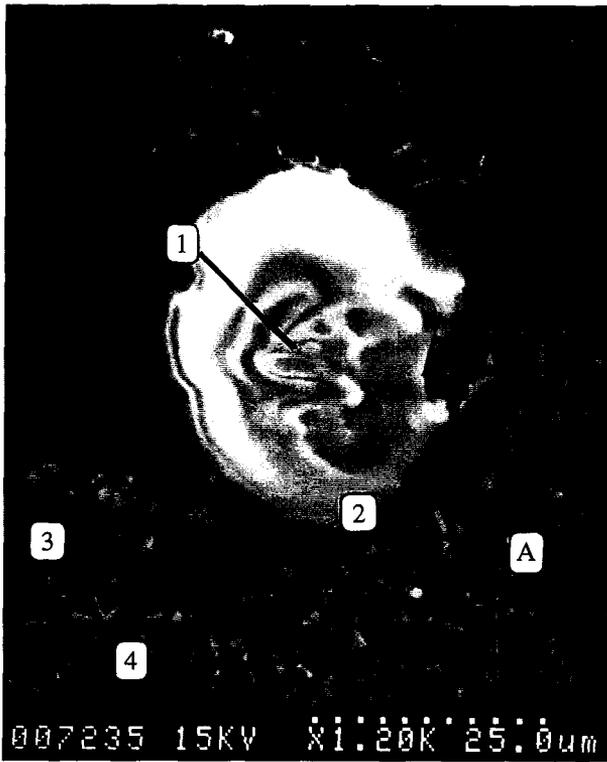
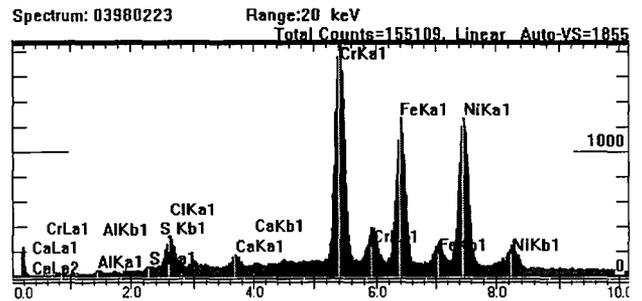


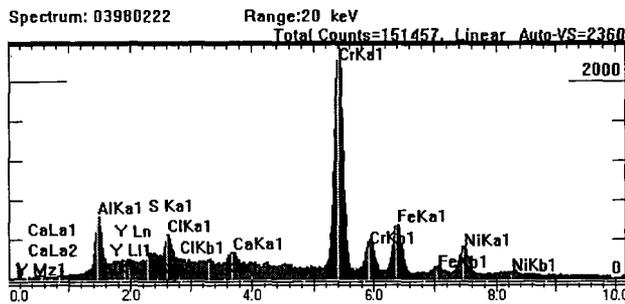
Figure F-16 : alliage Nicrofer 45™.



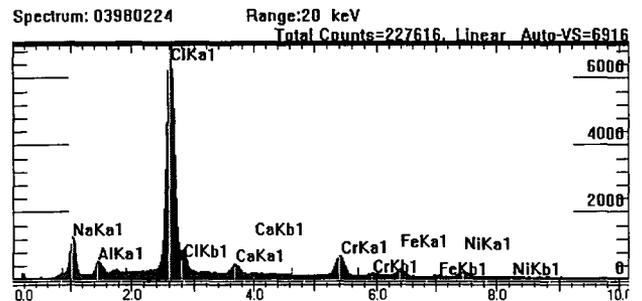
Analyse EDS point 1



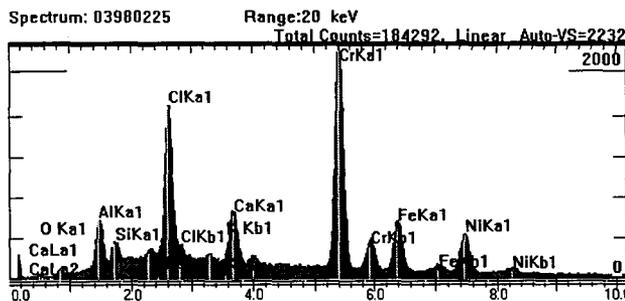
Analyse EDS point 2



Analyse EDS point 3



Analyse EDS point 4



Analyse EDS zone A

Figure F-17 : alliage Nicrofer 6025^{HT}.

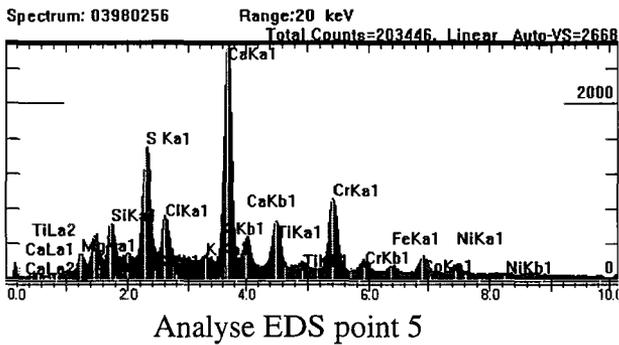
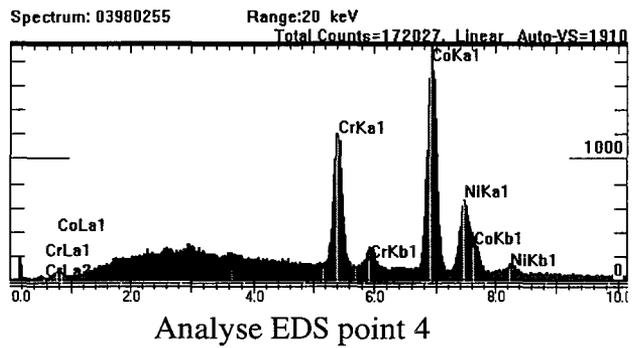
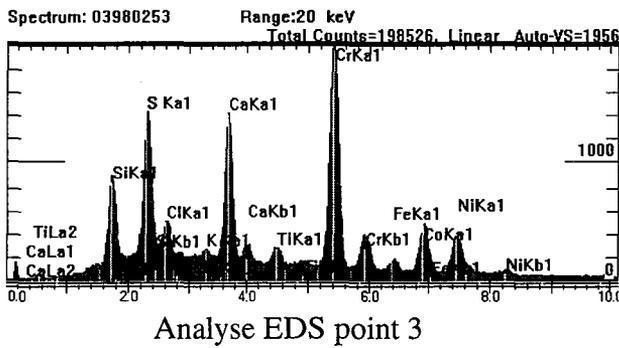
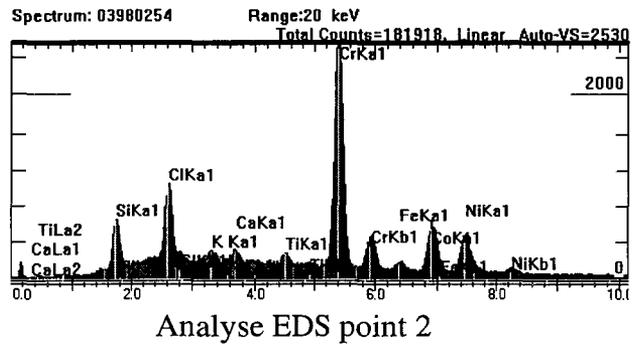
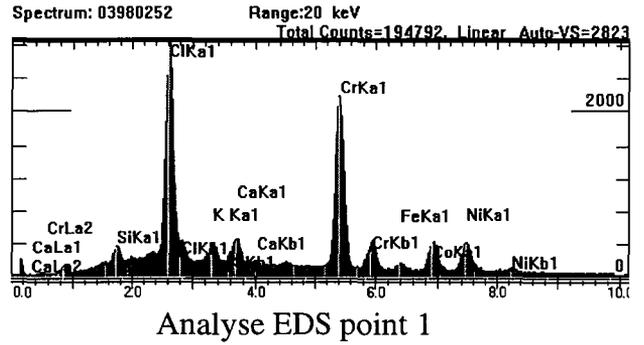
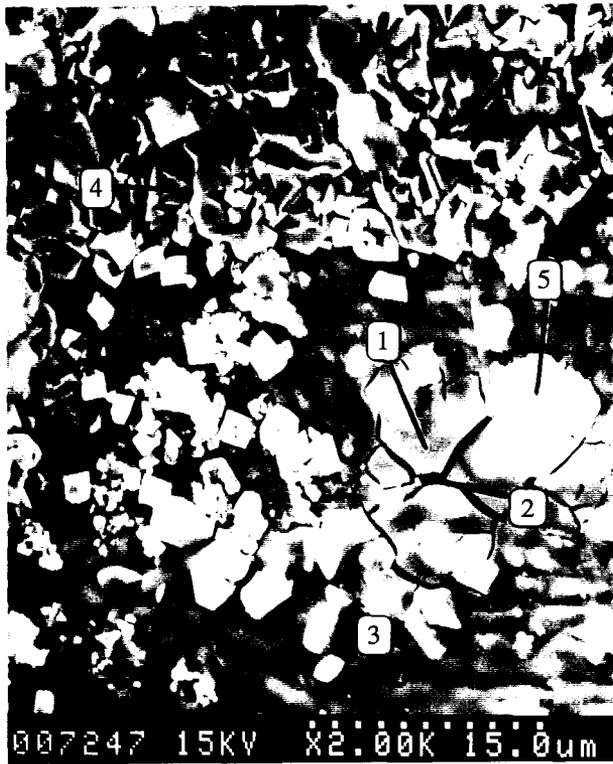


Figure F-18 : alliage HR160.

Annexe g

EXAMENS MACROGRAPHIQUES ET MICROGRAPHIQUES APRES ESSAI DE LA CENDRE A 600°C

L'objet de cette annexe est de traiter les observations effectuées sur les éprouvettes après l'essai de laboratoire à 600°C. Deux types de micrographies sont présentées ici. La première série donne une représentation de l'état de surface de la partie de l'éprouvette placée dans la cendre (images G-1 à G-19). La seconde série correspond à l'analyse sur coupes des produits de corrosion présents à la surface des éprouvettes au terme d'un essai de 100 heures.

G.1. Etat de surface des éprouvettes après 200 heures d'essai

L'ensemble des alliages base fer présentent une couche épaisse de produits de corrosion. Les produits formés à la surface des aciers inoxydables ferritiques sont fissurés et recouvrent de façon continue la surface du métal (image G-2 à G-5).

Les produits présents à la surface de l'acier AISI 304L ne sont pas adhérents (image G-6). L'écaillage de la couche formée au cours de l'essai est important. Dans la même famille d'aciers, l'alliage haynes 556 semble être plus résistant. En effet les produits de corrosion semblent adhérents et aucun écaillage n'est observé. Toutefois ces produits ne recouvrent pas la surface de façon homogène (image G-7).

L'alliage Incoloy 800 présente un écaillage des produits de corrosion (image G-8). De façon plus spectaculaire, les produits formés à la surface des alliages Sanicro 28 et 38 sont épais mais adhèrent peu ou pas au matériau (images G-9 et G-10).

Les produits observés à la surface de l'alliage AC66 recouvrent de façon homogène la surface du matériau. Ils semblent adhérents et s'écaillent très localement (image G-11).

L'alliage HR120 présente des zones non protégées où le métal de base est directement en contact avec le milieu (image G-12).

Les alliages Al-formeurs présentent une couche épaisse de produits de corrosion qui n'adhère pas aux matériaux (images G-13 et G-14).

Dans la famille des alliages base nickel, les alliages Sanicro 63 et Sanicro 65 ont un état de surface identique formé de scorie uniformément répartie à la surface des éprouvettes (images G-15 et G-16). Cette scorie constitue la partie externe apparente d'une couche adhérente et uniforme.

L'alliage Nicrofer 45TM est recouvert d'une couche uniforme très fine (image G-17). L'alliage Nicrofer 6025^{HT} présente localement une 'piqûre' dont le diamètre est de l'ordre de 500 µm (image G-18). En dehors de cette zone particulière, l'éprouvette ne semble pas affectée par la corrosion.

Enfin les produits de corrosion qui se forment à la surface de l'alliage HR160 s'écaillent et ne protègent pas de façon homogène le matériau (image G-19).

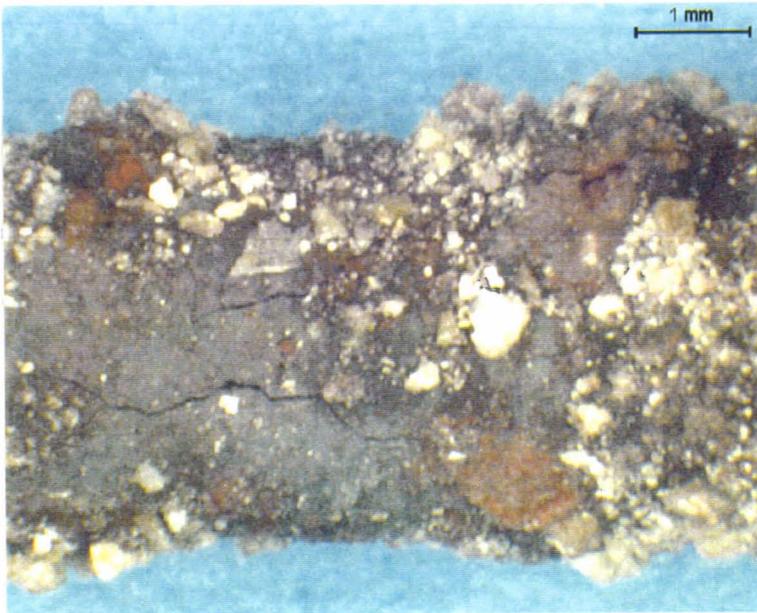


Figure G-1 : acier au carbone A42.



Figure G-2 acier ferritique F12T.



Figure G-3 : acier ferritique F18T.

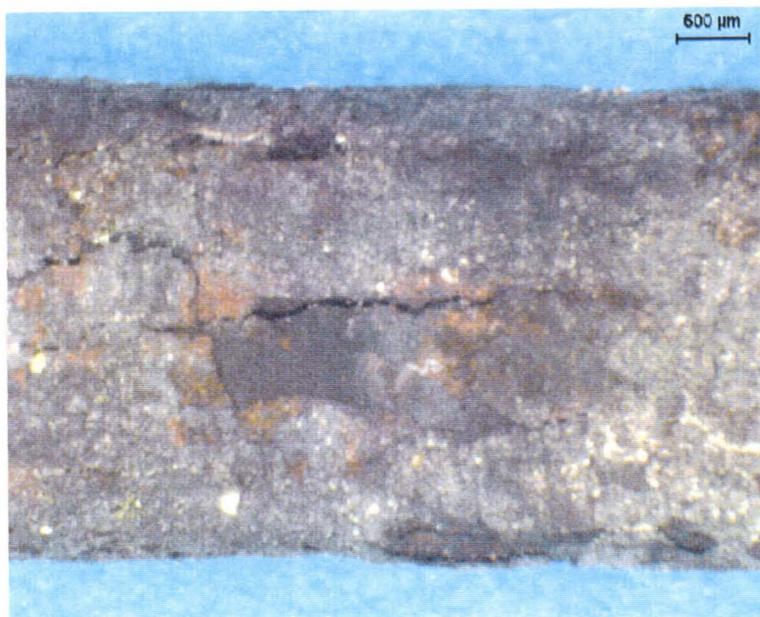


Figure G-4 : acier ferritique F23T.

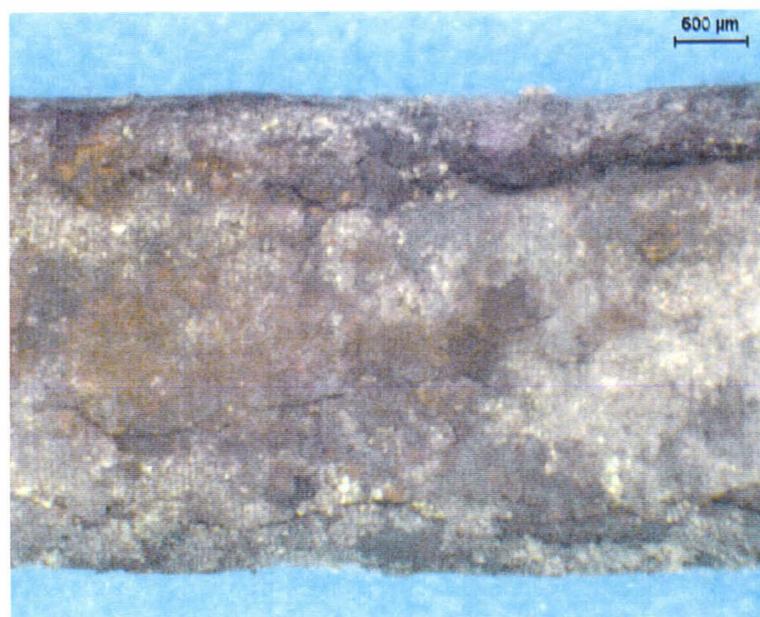


Figure G-5 : acier ferritique F29T.



Figure G-6 : acier AISI 304L.

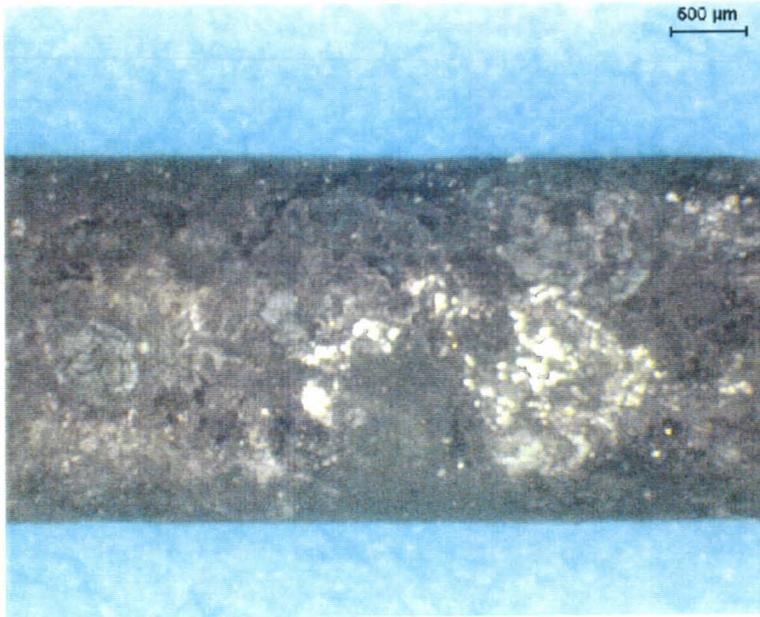


Figure G-7 : alliage Haynes 556.



Figure G-8 : alliage Incoloy 800.

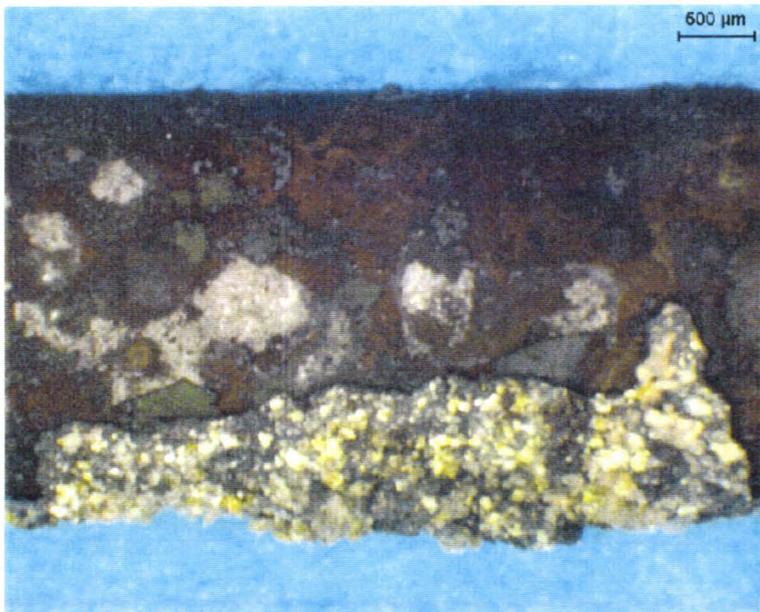


Figure G-9 : alliage Sanicro 28.

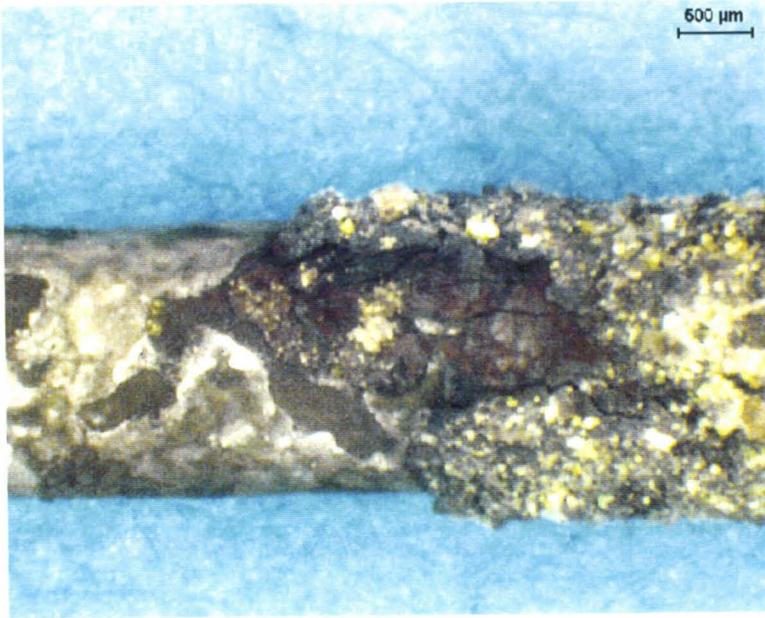


Figure G-10 : Alliage Sanicro 38.

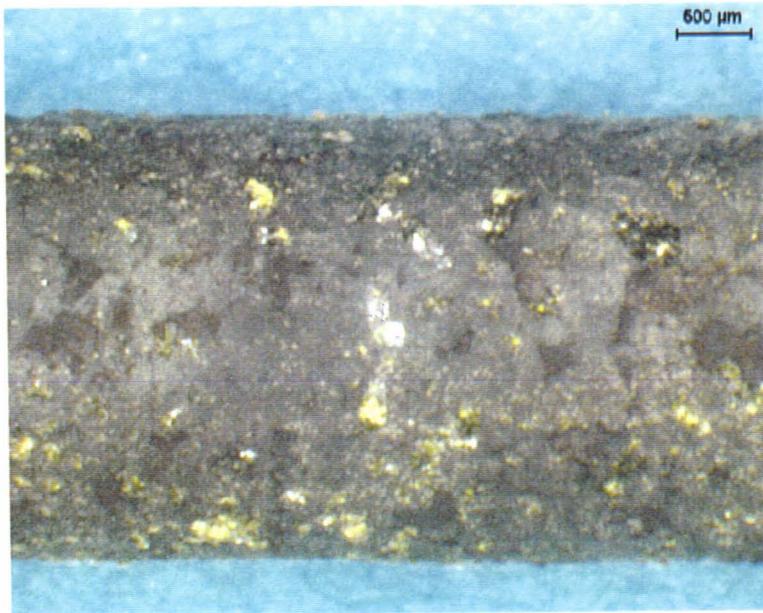


Figure G-11 : alliage AC66.

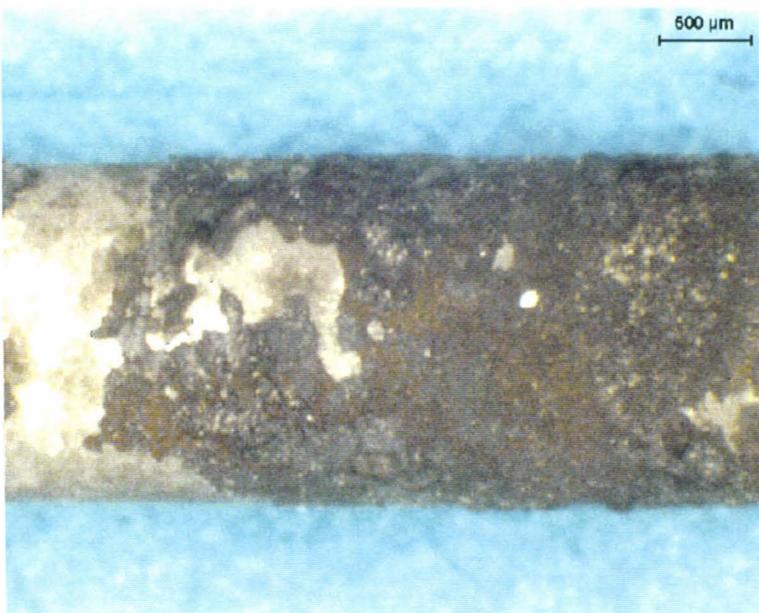


Figure G-12 : alliage HR120.

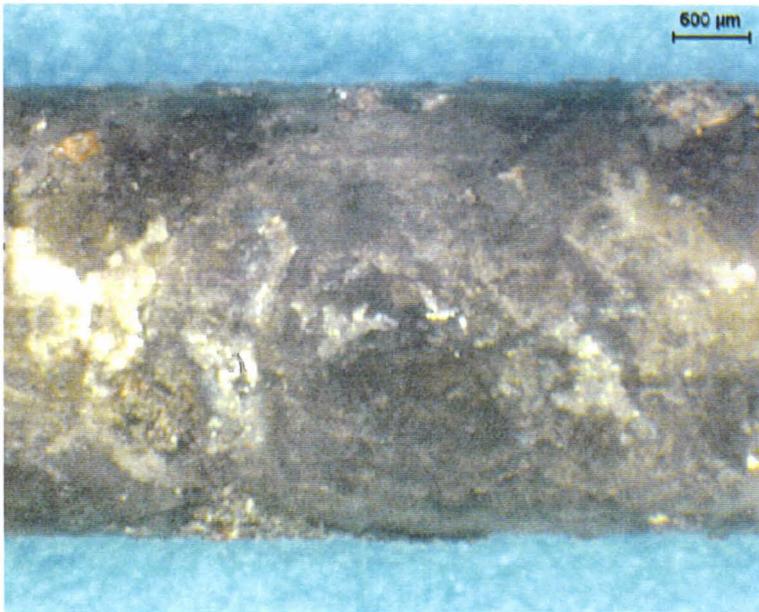


Figure G-13 : intermétallique FeAl₄₀.

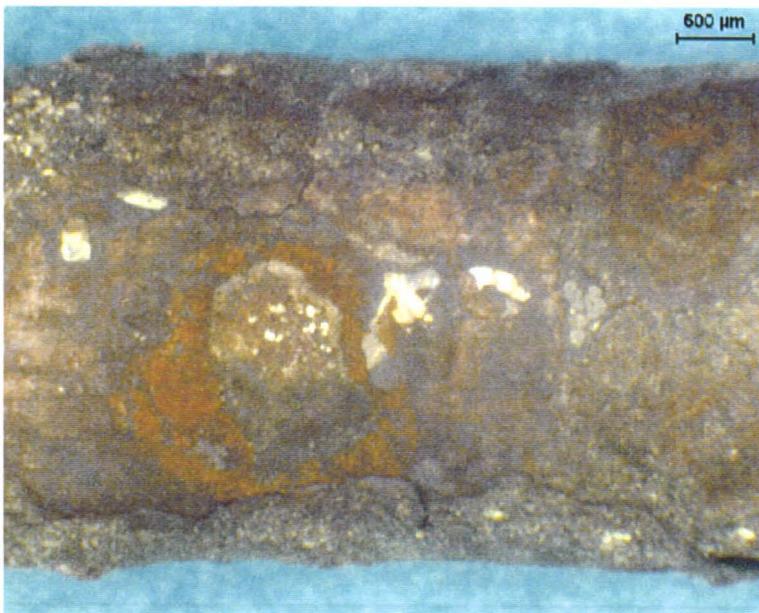


Figure G-14 : alliage FeCrAl.

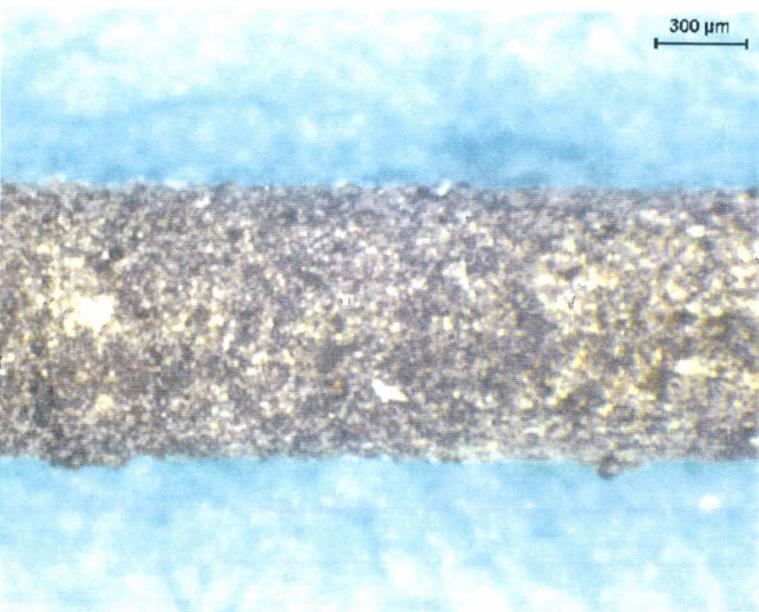


Figure G-15 : alliage Sanicro 63.

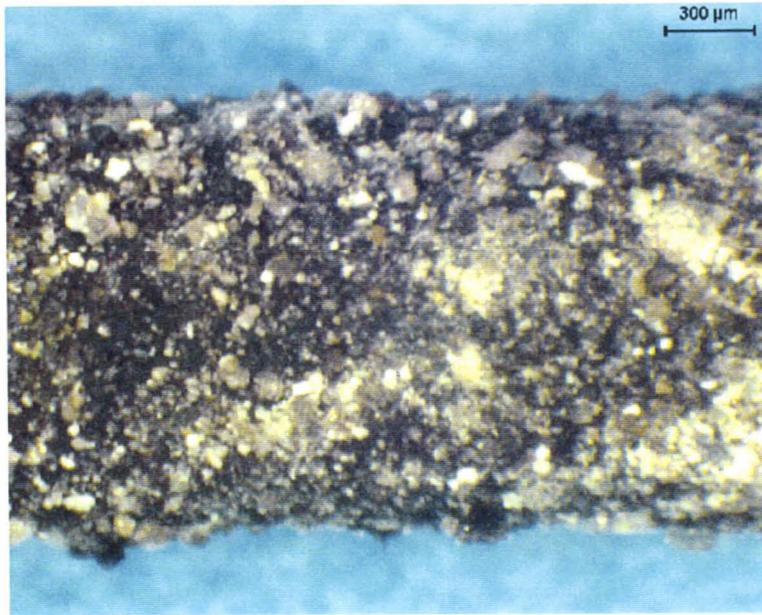


Figure G-16 : alliage Sanicro 65.

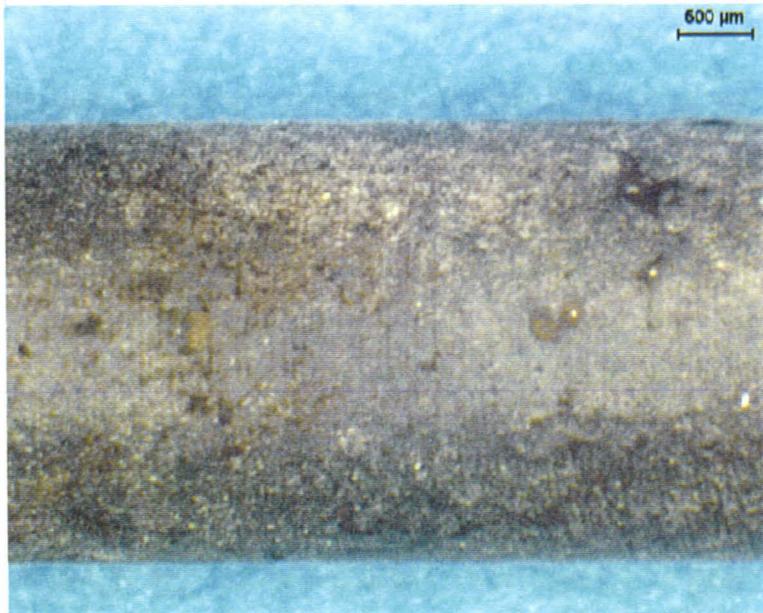


Figure G-17 : alliage Nicrofer 45TM.

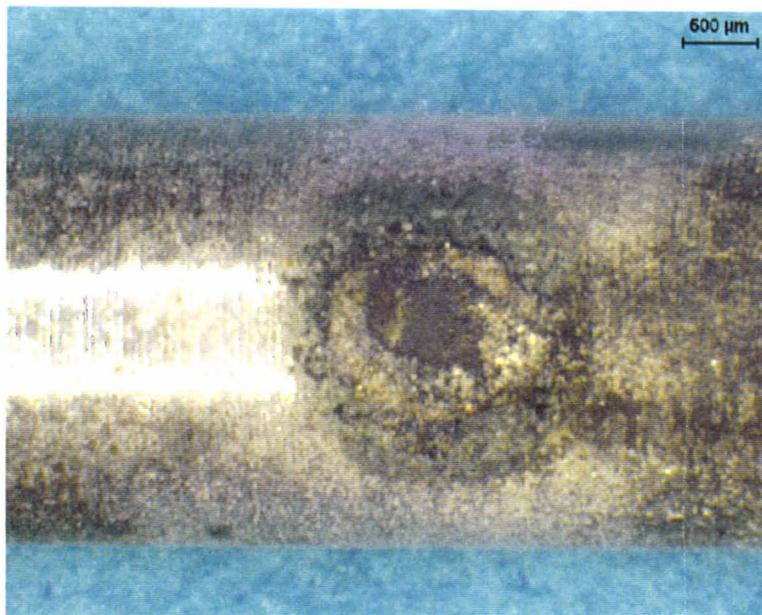


Figure G-18 : alliage Nicrofer 6025^{HT}.

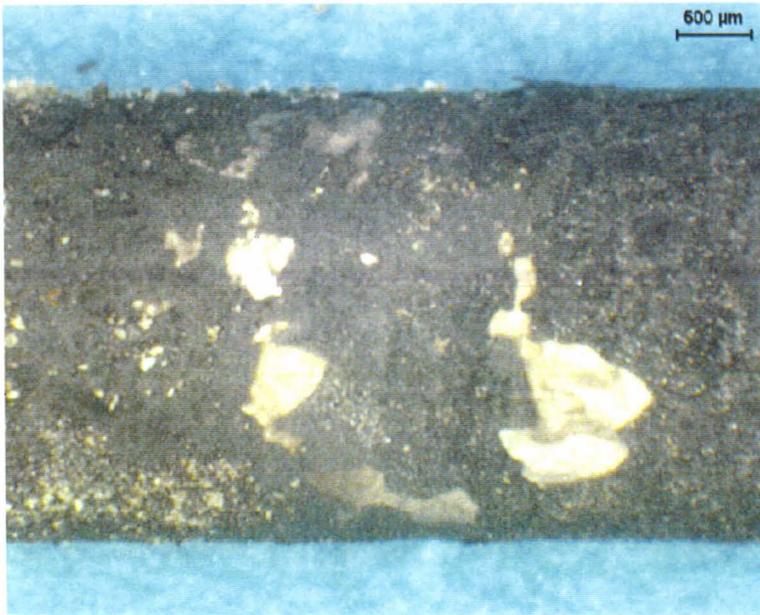


Figure G-19 : alliage HR160.

G.2. Observation sur coupes transverses

Les examens des produits de corrosion formés sur les cinq matériaux sélectionnés ont été effectués au terme de 100 heures d'essai en présence d'un gaz de composition 20 % O₂ + 1000 ppm HCl + 100 ppm SO₂. L'analyse des cartographies est détaillée ci-dessous.

1 - Acier inoxydable ferritique F23T (figure G-20)

On retrouve la présence de couches stratifiées d'oxy-chlorures de chrome et de fer avec toutefois une teneur plus importante en chrome à proximité du métal. Une concentration en chlore importante est observée à l'interface métal/oxydes.

2 - Acier inoxydable austénitique AISI 304L (figure G-21)

Les produits de corrosion présents à la surface de l'éprouvette sont stratifiés. De façon analogue à l'essai effectué à 500°C, des chlorures de nickel sont détectés au contact immédiat du métal. On retrouve ensuite des oxy-chlorures mixtes de chrome et de fer.

3 - Alliage Sanicro 28 (G-22)

Le matériau présente des produits de corrosion stratifiés. Les oxy-chlorures de nickel, chrome et fer, sont réparties en couche successives. Le soufre est présent à l'interface oxydes/métal.

4 - Alliage FeCrAl + Y₂O₃ (figure G-23)

Les produits de corrosion observés pour cet alliage sont essentiellement des oxydes de Fe, Cr et Al. Le chlore n'est pas retrouvé en quantité significative à la surface du matériau.

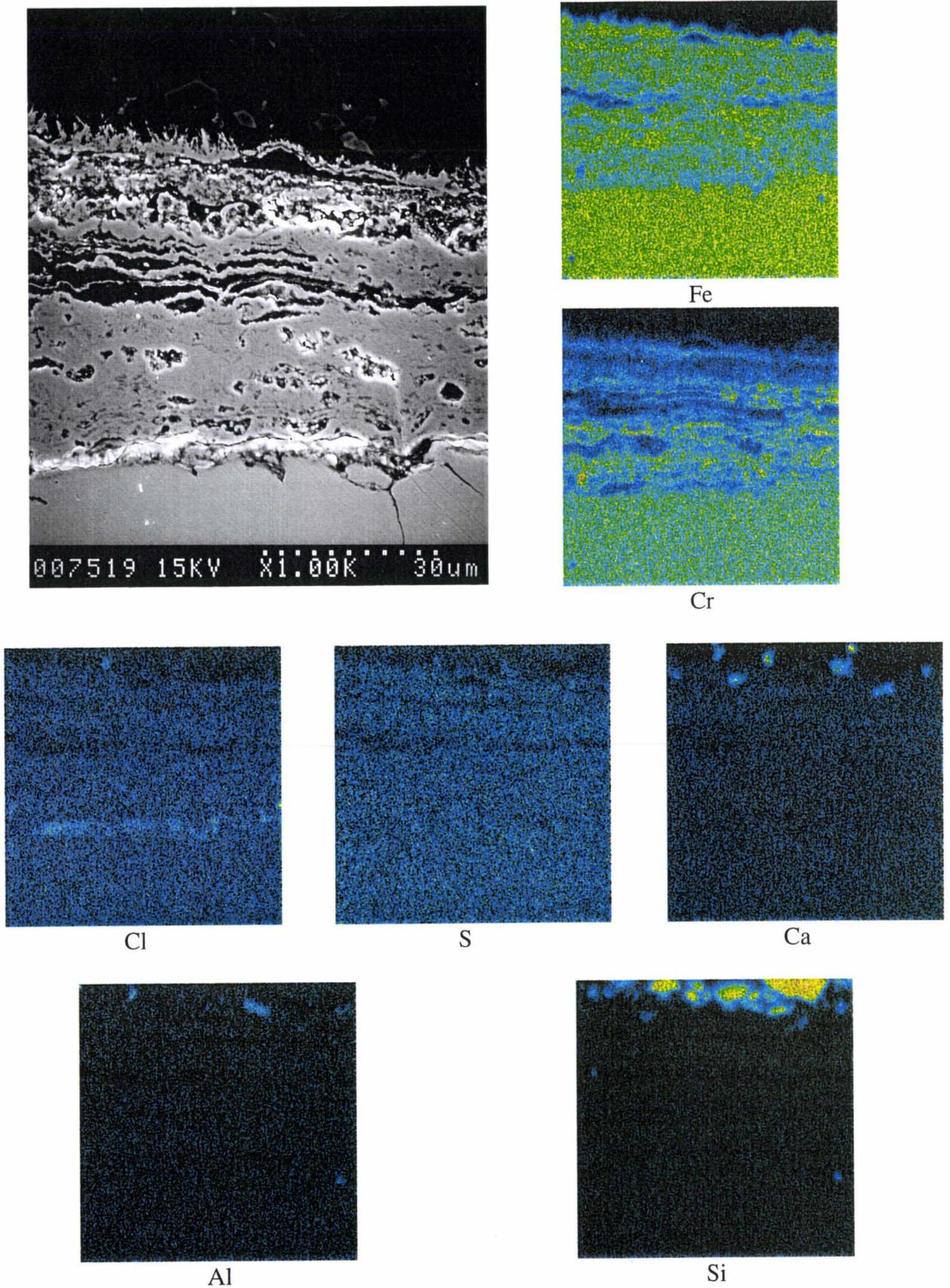


Figure G-20 : examen en coupe (MEB, e^- secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'acier inoxydable ferritique F23T.

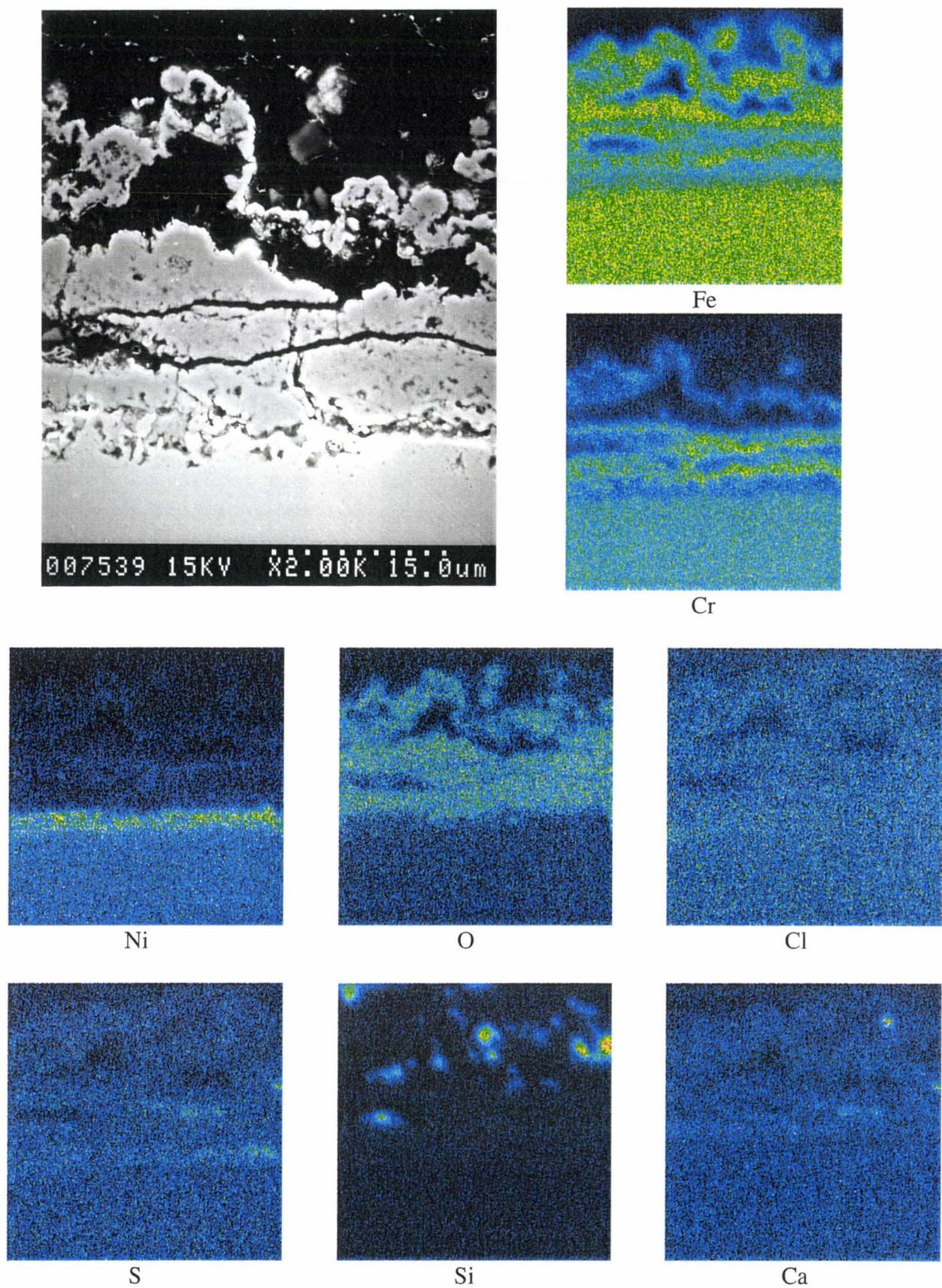


Figure G-21 : examen en coupe (MEB, e^- secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'acier inoxydable austénitique AISI 304L.

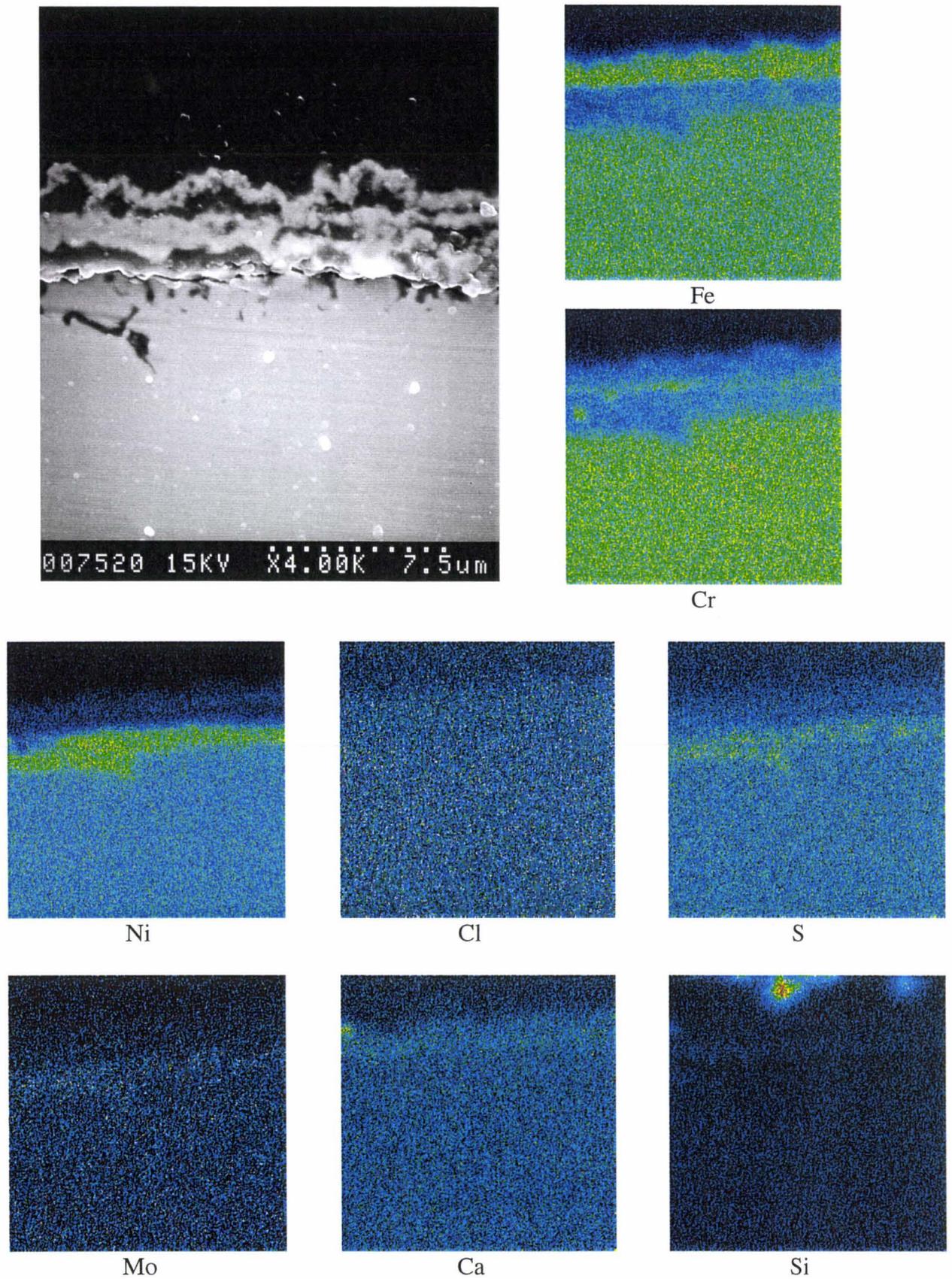


Figure G-22 : examen en coupe (MEB, e^- secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage Sanicro 28.

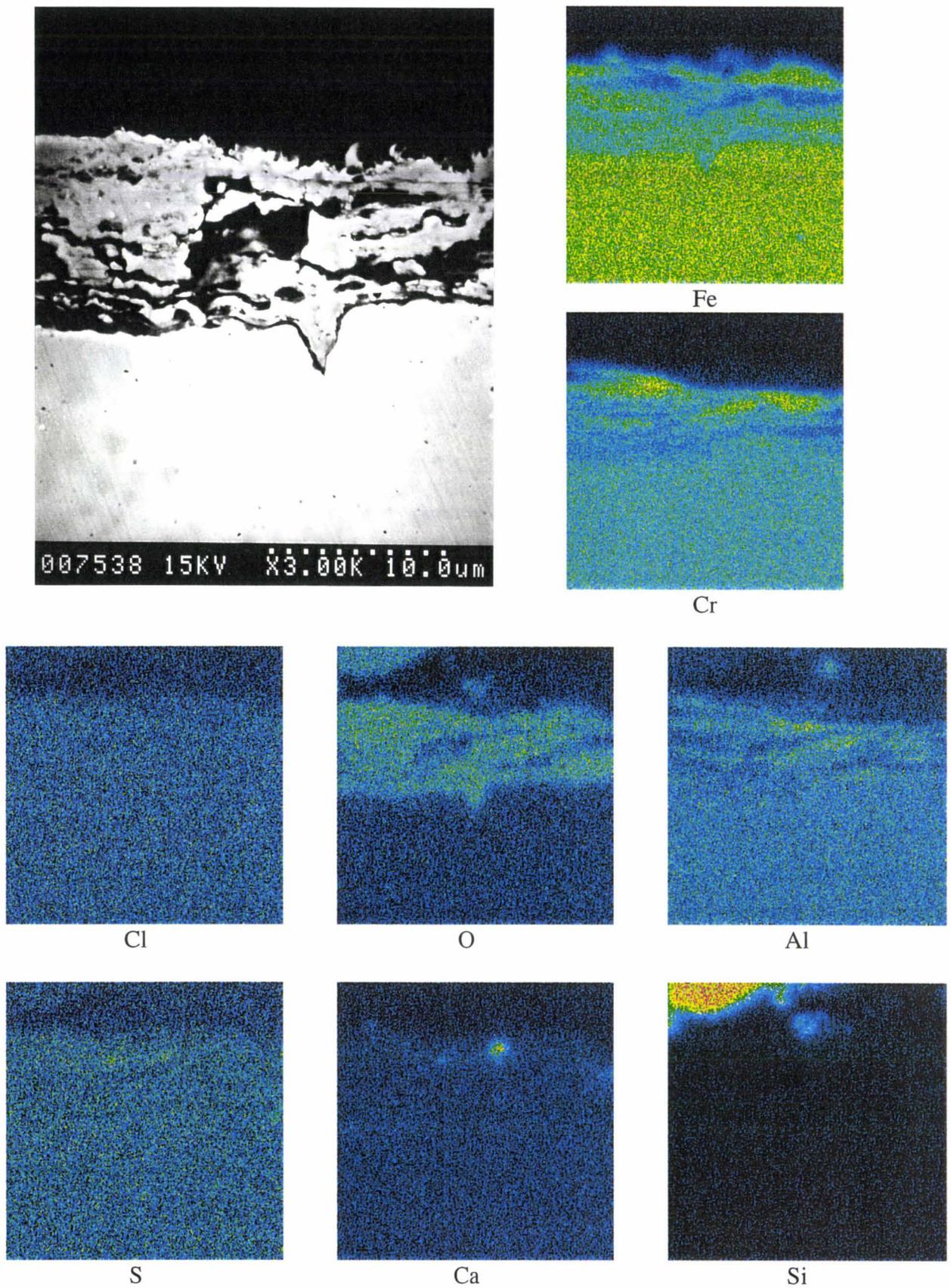


Figure G-23 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage FeCrAl + Y₂O₃.

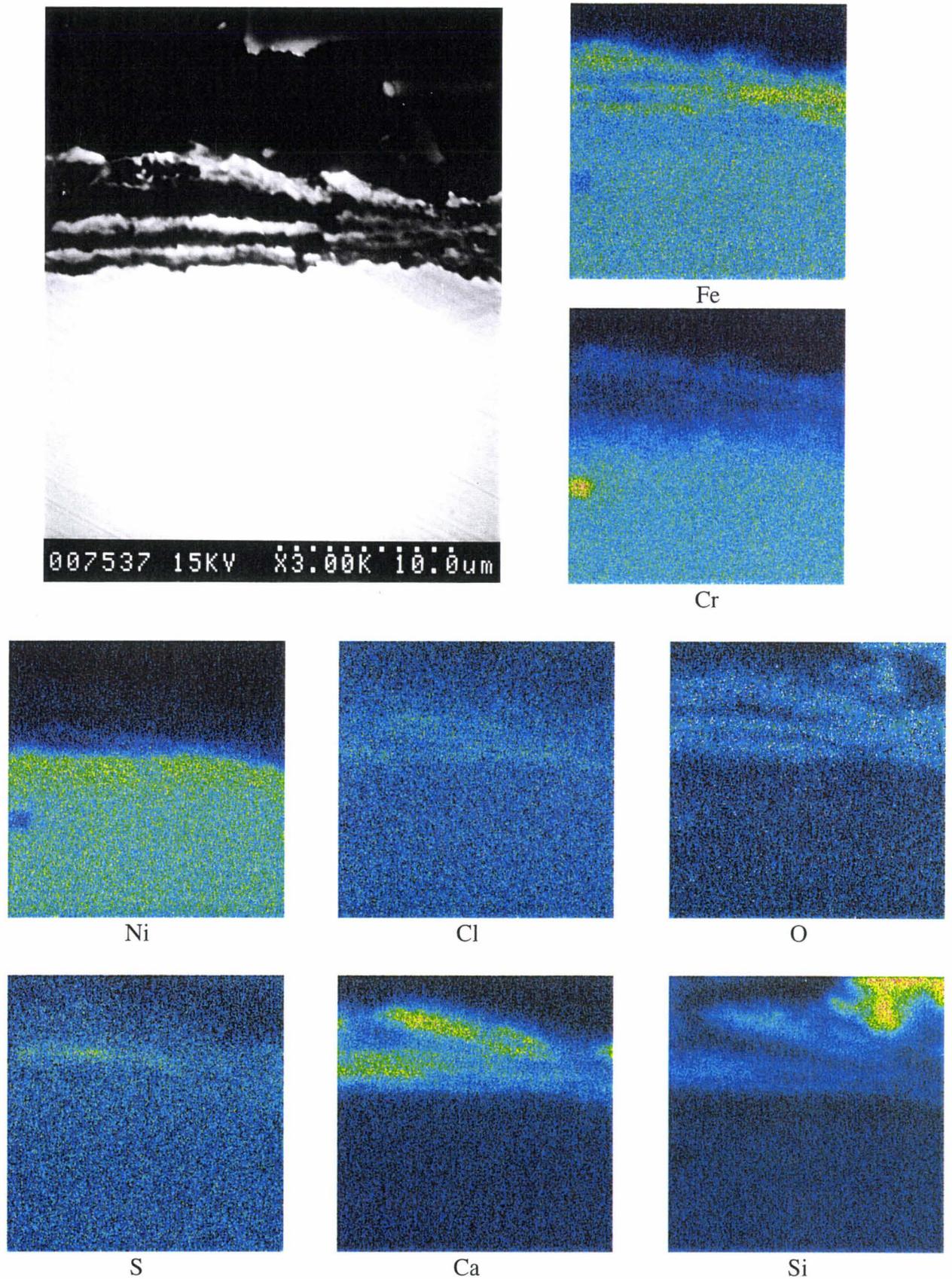


Figure G-24 : examen en coupe (MEB, e⁻ secondaires) et cartographie X (EDS) des produits de corrosion présents à la surface de l'alliage Nicrofer 45TM.