



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Lorraine
en Chimie

**Comportement en corrosion de matériaux
métalliques commerciaux et modèles dans
des conditions types UVEOM**

par

Emmanuel SCHAAL

Soutenue le 23 octobre 2015 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs

Jérôme FAVERGEON	Professeur, Université de Technologie de Compiègne
Fernando PEDRAZA DIAZ	Professeur, Université de La Rochelle

Examineurs

Jacques POIRIER	Professeur, Université d'Orléans
Laurent CASSAYRE	Chargé de recherche CNRS (HDR), Université de Toulouse
Jean Michel BROSSARD	Docteur, Veolia
Sébastien DOUBLET	Docteur Ingénieur, AIR LIQUIDE
Christophe RAPIN	Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse
Nicolas DAVID	MCF (HDR), Université de Lorraine, Co-encadrant de thèse

Institut Jean Lamour (IJL) – UMR 7198 – Equipe 206

Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

« Je n'ai pas échoué, j'ai trouvé dix mille
moyens qui ne fonctionnent pas. »

Albert EINSTEIN (1879 – 1955)

« Des chercheurs qui cherchent, on en trouve.
Des chercheurs qui trouvent, on en cherche. »

Charles DE GAULLE (1890 - 1970)

A mes parents,
A ma famille,
A mes amis

Remerciements

Voilà trois années d'une belle aventure qui s'achèvent. Je ne saurai finir cette étape de ma vie sans remercier les personnes qui y ont contribué de près ou de loin.

Je tiens à remercier en premier lieu mes encadrants de thèse, Christophe RAPIN et Nicolas DAVID, pour leur soutien, leur aide, et la bonne humeur qu'ils ont su instaurer tout au long de ces trois années.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse : Jacques POIRIER pour avoir présidé le jury, Fernando PEDRAZA DIAZ et Jérôme FAVERGEON pour avoir rapporté mon travail ainsi qu'à Jean-Michel BROSSARD et Sébastien DOUBLET pour leur participation en tant qu'examinateurs. Je les remercie tous pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux ainsi que pour leur contribution à la discussion intéressante, riche et animée qui a suivi la soutenance de thèse.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à Sandrine MATHIEU, du Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X, pour le temps passé sur mes échantillons et son aide précieuse pour leur analyse mais également pour les discussions annexes qui animaient nos journées MEB (et vive la tarte flambée !;-)). Un grand merci également à Thierry SCHWEITZER pour son ingéniosité pour le bon fonctionnement de nombreuses manips et à Lionel ARANDA pour son aide sur les analyses thermiques et l'utilisation du MEB de l'équipe.

Je tiens également à remercier les membres de l'équipe 206 pour la bonne ambiance à laquelle ils ont tous participé. Que ce soit les non-permanents, Aude, Elodie, Eric, Fayssal, Florian, Léo, Mélissa, Mustapha, Nabil, Najat, Richard, Quentin, Younès, Zouhir, avec qui j'ai partagé de nombreux moments conviviaux ou les permanents, Anne (équipe 103), Carine, Christian, Delphine, Lionel, Manu, Patrice, Pierre-Jean, Thierry, j'ai pu partager de très bon moments avec vous au cours de ces trois années. Ma profonde gratitude s'exprime aussi à Stéphane MATHIEU, chef d'équipe, pour ses qualités humaines et scientifiques ainsi que pour le temps, l'aide et la sympathie qu'il m'a apporté. Une pensée est également adressée aux personnes avec qui j'ai dispensé des enseignements à la faculté des sciences et technologies de Vandœuvre-lès-Nancy. Je souhaite aussi remercier Farès MAAD, ingénieur chez Veolia, pour son aide et son soutien dans ces travaux.

Je vais également remercier Anne, Cécile(s), Cédric, Christophe, Diane, Etienne, Félicia, Franck, Gilles, Guillaume, Hanna, Jonathan, Laurianne, Lionel, Lysianne, Marion, Mattias, Mohammed, Nadia, Noël, Patrice, Sabrina, Séverine, Yannick, Zina et tous les membres du groupe « amis facultatifs » pour leur amitié et leurs encouragements.

Je ne saurais finir ces remerciements sans adresser un énorme MERCI à ma famille (mon père, Jean Louis, mon frère, Jérémy et mes grands mères Madeleine et Marie-Joséphine) pour leur soutien et leurs encouragements permanents. Je tiens plus particulièrement à remercier ma mère, Clarisse, qui nous a malheureusement quitté dans les premiers mois de ma thèse, pour le courage et la joie qu'elle nous a toujours transmis. Je vais finir par remercier ma compagne Amina, pour son soutien au quotidien. Je ne serais pas arrivé là sans l'aide, l'encouragement et l'affection de ces personnes. Je vous dédie ce travail et cette réussite.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	3
Chapitre II : Méthodes expérimentales.....	61
Chapitre III : Chimie des cendres.....	81
Chapitre IV : Influence de l'environnement sur la corrosion des alliages 16Mo3 et Inconel 625.....	111
Chapitre V : Influence des éléments d'alliage de l'Inconel 625 sur la tenue à la corrosion	165
Conclusions générales et perspectives.....	193
Annexes.....	197

Introduction générale

L'incinération des ordures ménagères est une voie de traitement des déchets utilisée depuis la fin du XIX^e siècle. Elle s'est fortement développée au cours du XX^{ème} siècle avec l'accumulation des déchets due à l'avènement de la société de consommation. L'intérêt premier de cette méthode était la réduction du volume des déchets ; la valorisation énergétique est cependant apparue assez rapidement (1898, valorisation à Monaco ; 1928, création de la Compagnie Parisienne de Chauffage Urbain) et est devenue obligatoire en 1994. Face à la raréfaction des énergies fossiles et leur renchérissement, l'intérêt économique de l'incinération avec valorisation énergétique n'a cessé de croître.

Cependant, les Unités de Valorisation Énergétique de Ordures Ménagères (UVEOM), équipées d'échangeurs de chaleur, subissent une corrosion importante à chaud par l'action combinée des (i) gaz de combustion contenant notamment HCl et SO₂ et (ii) des cendres riches en chlorures et sulfates alcalins. Cette corrosion affecte plus particulièrement les surchauffeurs à l'intérieur desquels circule de la vapeur d'eau sous haute pression. Elle dépend notamment du design et des paramètres d'exploitation de l'incinérateur qui influent sur la température des fumées, la température vapeur et les conditions de combustion (P_{O2} et P_{H2O}). La nature même des combustibles a un fort impact sur la corrosion puisqu'elle définit la composition des gaz de combustion et des dépôts qui se forment à la surface des tubes. L'attaque par les gaz, la corrosion sous dépôt et par les phases fondues sont les trois principaux mécanismes rencontrés auxquels s'ajoutent les phénomènes d'abrasion liés à la vitesse des cendres qui peut atteindre plusieurs m.s⁻¹. L'ensemble de ces phénomènes génère des cinétiques importantes et entraîne des opérations de maintenance coûteuses qui nécessitent des arrêts techniques et impacte directement la rentabilité de l'installation.

De plus, l'augmentation des rendements énergétiques des UVEOM, qui passe par une augmentation des conditions de vapeur et donc des températures des parois métalliques dans les installations, entraîne une accélération de la corrosion.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du programme de recherche SCAPAC (soutenu par l'ANR 11-RMNP-0016) consacré à l'étude de revêtements protecteurs contre la corrosion pour des utilisations sous atmosphères sévères et complexes retrouvées par exemple en milieu UVEOM et en unité de reformage à la vapeur du méthane. Concernant la partie incinération, ce programme a pour objectif principal de développer une formulation de revêtement protecteur pour les échangeurs de chaleurs utilisés. Mené sur la période 2011-2015, il réunit en partenariat un laboratoire de recherche (Institut Jean LAMOUR, Nancy), un industriel, fournisseur de pièces

métalliques revêtues à l'échelle de l'incinérateur (SEDIS, Troyes) ainsi que l'industriel exploitant des UVEOM (Véolia, Limay).

La présente contribution au programme est focalisée sur l'influence des paramètres expérimentaux sur la tenue à la corrosion de deux alliages commerciaux utilisés en milieu incinérateur : l'acier 16Mo3 et l'alliage base nickel Inconel 625.

Une synthèse bibliographique est tout d'abord présentée et décrit, dans un premier chapitre, le principe de l'incinération et le fonctionnement d'une UVEOM. Les mécanismes de corrosion rencontrés et connus dans ces milieux sont ensuite détaillés. Un état de l'art relatif aux matériaux et revêtements utilisés est également établi. Enfin, les différentes méthodes de tests de corrosion simulant les conditions type UVEOM sont présentées.

Le chapitre II est consacré à la présentation des matériaux métalliques puis sont décrites les cendres synthétisées et les techniques de caractérisation associées. Le protocole expérimental des essais de corrosion est ensuite détaillé ainsi que les caractérisations réalisées. Enfin, les différents outils numériques utilisés sont présentés.

La connaissance de l'état du milieu est primordiale à la compréhension des mécanismes de corrosion. C'est pourquoi le chapitre III est focalisé sur la détermination des températures de solidus de mélanges de cendre représentatifs. Une revue bibliographique des diagrammes de phases est présentée dans un premier temps, puis l'étude thermique expérimentale conduisant à la mesure des températures de solidus. Enfin, une étude détaillée des cendres utilisées pour les essais de corrosion est relatée.

La chapitre IV présente l'étude de l'influence de l'environnement sur la corrosion des alliages 16Mo3 et Inconel 625. Les cinétiques et mécanismes de corrosion détaillés des deux alliages sont présentés en fonction de la cendre utilisée et de la température puis comparées. L'influence de l'environnement gazeux et de la présence de chlorures de métaux lourds sont ensuite discutées.

Le dernier chapitre est consacré à l'influence des éléments constituant l'alliage Inconel 625 au travers d'essais de corrosion réalisés sous air, puis sous atmosphère type UVEOM.

Enfin, une conclusion générale clôt ce mémoire, résumant les principaux résultats obtenus et développant quelques perspectives à l'ensemble de ce travail

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I) Principe de la valorisation énergétique des ordures ménagères.....	4
1) Les ordures ménagères	4
2) Principe de la valorisation énergétique par la combustion des OM	6
3) Aspects technico-économiques.....	9
4) Description de l'environnement	10
II) Mécanismes de corrosion.....	13
1) Nature des agents agressifs.....	13
2) Attaque par la phase gazeuse	18
3) Corrosion sous dépôt	24
4) Corrosion par les phases fondues	25
5) Influence de l'environnement.....	33
III) Matériaux utilisés en milieux incinérateur	41
1) Matériaux métalliques	41
2) Revêtements.....	48
IV) Différentes techniques d'essais pour l'étude de la corrosion.....	49
1) Essais sur site.....	50
2) En laboratoire	50
Conclusion.....	52
Références bibliographiques	53

La première partie de ce chapitre décrit le principe de la valorisation énergétique des ordures ménagères et l'environnement chimique associé à la corrosion. Les mécanismes de corrosion rencontrés dans ces milieux sont ensuite décrits ainsi que l'influence de l'environnement. La dernière partie présente les différentes méthodes de d'évaluation de la tenue à la corrosion dans ces milieux.

I) Principe de la valorisation énergétique des ordures ménagères

L'augmentation de la consommation dans les pays développés ainsi que l'explosion démographique récente des pays émergents ont amené à prendre en considération le problème de l'élimination des ordures ménagères générées. Il existe pour cela plusieurs voies de traitement telles que le recyclage, le stockage et l'incinération. Notre travail s'intéresse plus particulièrement à cette dernière voie de retraitement. Il existe deux types d'Unités d'Incinération des Ordures Ménagères (UIOM) : celles avec valorisation énergétique (notées UVEOM pour Unité de Valorisation Energétique des Ordures Ménagères, 112 unités en France) et celles sans valorisation (17 unités, ancienne usines qui tendent à disparaître) [1]. Notre travail s'intéresse uniquement aux unités avec valorisation et aux problèmes de corrosion qu'on y rencontre.

1) Les ordures ménagères

a. Provenance

D'après l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie), 355 millions de tonnes de déchets ont été produites en France en 2010 avec pour provenance [1] :

- les collectivités : 3,8 millions de tonnes (1,1%),
- les ménages : 29,5 millions de tonnes (8,3%),
- les activités économiques (industries, commerces) : 61,7 millions de tonnes (17,4%),
- la construction et le BTP : 260 millions de tonnes (73,2%).

Les ordures ménagères traitées dans les UVEOM correspondent aux déchets produits par les ménages (hors déchets recyclés) ainsi que ceux provenant des activités économiques (déchets industriels banaux) collectées pour le même circuit de traitement. Cette tranche de déchets atteint 38,5 millions de tonnes en 2011 [1]. On constate cependant une diminution de la production d'ordures ménagères depuis 2004, probablement due à l'amélioration du tri sélectif via la sensibilisation des ménages et à la diminution des emballages dans le commerce.

L'augmentation du tri sélectif permet également d'améliorer la combustion dans les incinérateurs et de diminuer les émissions de polluants.

b. Composition

La composition des ordures ménagères (OM) est en constante évolution et fluctue en fonction des saisons, du milieu (rural ou urbain) et du pays. Elles sont constituées de matières organiques putrescibles et de nombreux matériaux issus des emballages : verre, métal, matière plastique, carton, papier... Malgré la diminution des emballages et l'augmentation du tri sélectif, plus d'un tiers des OM (en volume) proviennent de ces emballages (bouteilles, cartons, boîtes de conserves...). Les Tableaux 1 et 2 présentent respectivement la composition moyenne des ordures ménagères en France pour l'année 2007 [1] une composition élémentaire moyenne de déchets [2].

Tableau 1 : Composition moyenne des ordures ménagères en France pour l'année 2007 [1]

	% massique des OM
Papier et carton	21,0
Verre	12,5
Putrescibles	32,5
Plastiques	11,5
Métaux	3,0
Textiles	10,5
<i>Autres (poussières et cendres,...)</i>	9,0

Tableau 2 : Composition élémentaire moyenne de déchets – données européennes CEWEP [2]

Elément	kg/tonne de déchets humides	Elément	kg/tonne de déchets humides	Elément	kg/tonne de déchets humides
Ag	0,00016	Fe	24	S	1,3
Al	10	H	40	Sb	0,0071
As	0,010	Hg	0,00020	Se	0,000094
Ba	0,0000072	J	0,00001	SiO ₂	99
Be	0,00047	K	3,3	Sn	0,012
Br	0,00011	Mg	2,9	Sr	0,000024
C	250	Mo	0,00047	Te	0,00047
Cd	0,014	Mn	0,33	Ti	0,39
Ca	20	N	8,4	Tl	0,000046
Cl	3,6	Na	4,4	V	0,012
Co	0,0020	Ni	0,11	Zn	0,72
Cr	0,19	O	180	H ₂ O	340
Cu	1,1	P	0,76		
F	0,064	Pb	0,20	Total	1000

2) Principe de la valorisation énergétique par la combustion des OM

a. Intérêt

Parmi les méthodes de traitement des ordures ménagères, la combustion présente un double intérêt. En effet, elle permet d'une part une réduction de 90% du volume (70% en masse) des ordures et d'autre part la valorisation énergétique de ces dernières, de manière contrôlée vis à vis de l'environnement [1].

La valorisation énergétique consiste à récupérer la chaleur dégagée par la combustion des éléments combustibles contenus dans les déchets. Cette chaleur, contenues dans les fumées de combustion est récupérée pour produire de l'eau chaude sous pression et/ou de la vapeur, pour être ensuite :

- soit utilisée pour alimenter un réseau de chaleur urbain ou des procédés industriels avoisinants,
- soit introduite dans un turboalternateur produisant de l'électricité.

Une valorisation mixte chaleur/électricité peut également être mise en œuvre : c'est la cogénération. L'énergie produite par la combustion d'une tonne d'OM avoisine 32 kWh, ce qui constitue une ressource énergétique non négligeable qu'il est intéressant de valoriser. En France en 2010, les 129 unités d'incinération d'ordures ménagères ont traité 14,1 Mt de déchets dont 98,5% des tonnages incinérés ont fait l'objet d'une valorisation énergétique produisant ainsi 3657 GWh électrique et 7589 GWh thermique [1].

b. Fonctionnement d'une unité de valorisation énergétique des ordures ménagères (UVEOM)

Le fonctionnement d'une UVEOM a été détaillé dans plusieurs articles [3,4,5,6,7,8]. Il varie légèrement selon les installations et des modifications peuvent avoir été apportées au fil du temps afin d'améliorer le rendement, la récupération d'énergie et afin de limiter les phénomènes de corrosion sans pour autant changer le principe de base du fonctionnement de ces installations.

La fonction première d'une UVEOM est de transformer, par la combustion auto-entretenu, des déchets de nature hétérogène en un résidu inerte, de manière contrôlée vis-à-vis de l'environnement. Le principe de base de la combustion consiste à combiner, au sein d'un four, des matières combustibles avec l'oxygène de l'air et à accroître la température jusqu'à leur point

d'inflammation. La combustion des OM se fait sur une grille et suit trois étapes : le séchage, la gazéification et une réaction d'oxydation fortement exothermique [5,9].

Schématiquement, une usine d'incinération peut se décomposer en plusieurs blocs principaux :

- le chambre de combustion,
- le circuit de refroidissement des gaz de combustion,
- la centrale de production d'énergie pour les unités avec récupération,
- les installations de traitement des fumées,
- le dispositif d'évacuation des mâchefers.

La Figure 1 présente un schéma de fonctionnement d'un incinérateur [3]. Les déchets, après avoir été déchargés dans une fosse de stockage, sont amenés par bras mécanique (grappin) jusqu'à la trémie de chargement (1). Cette dernière permet d'alimenter la grille de combustion sur laquelle les déchets subissent des étapes de séchage, gazéification et combustion (2). La température au niveau du lit de déchets avoisine 1100°C en haut de la grille (séchage, gazéification) et atteint les 950°C en bas de la grille. Les grilles du four sont constituées de barreaux fixes et mobiles qui régulent le transit des déchets. En effet, le brassage et la progression des ordures sur la grille sont contrôlés par un réglage de la vitesse de la grille. Celui-ci doit également maintenir l'épaisseur de la couche d'ordures constante. Ce qui permet :

- d'éviter les imbrûlés en fin de parcours (combustion complète),
- de protéger la grille des surchauffes locales.

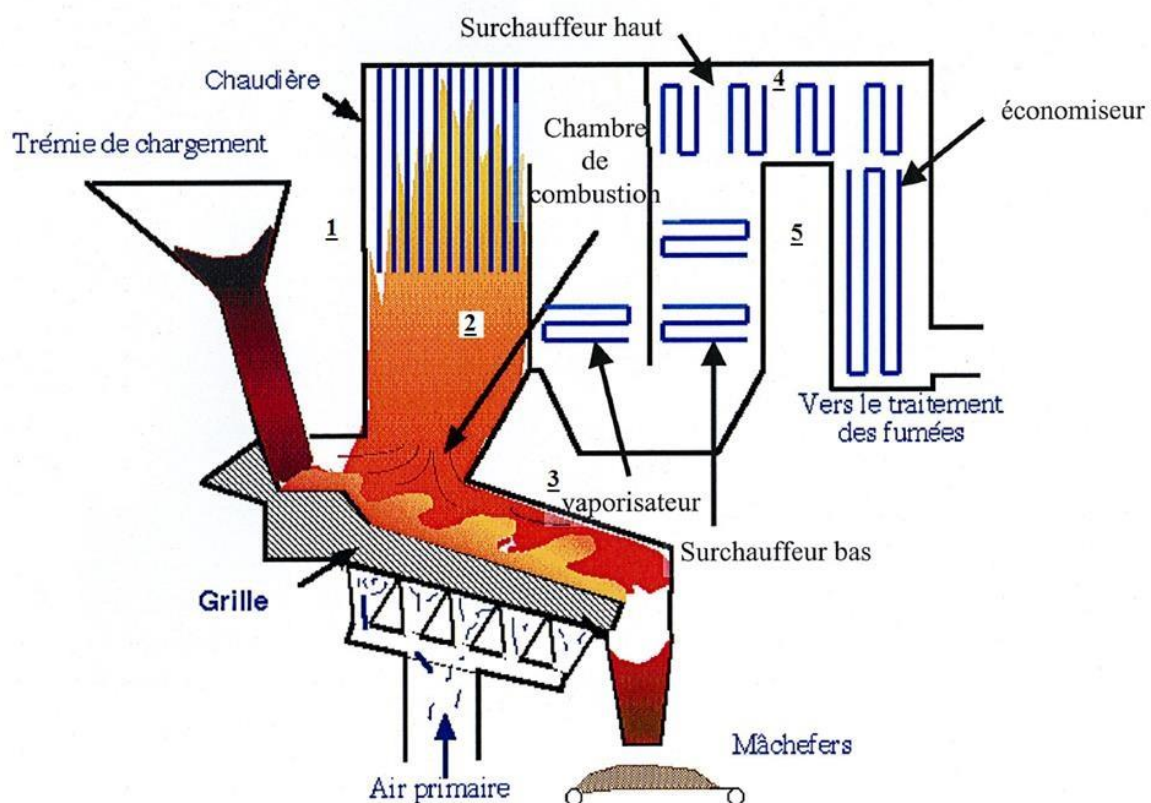


Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'une UVEOM [3]

Ces processus permettent la combustion de la totalité des déchets ménagers et de n'obtenir en fin de parcours que des cendres ou des mâchefers. Pour entretenir la réaction, de l'air "primaire" préchauffé ($T_{\text{air}} \sim 130^{\circ}\text{C}$) est injecté au niveau de la grille. Il permet de :

- sécher les ordures ménagères,
- réduire la température des mâchefers avant leur évacuation,
- refroidir les barreaux de grilles.

De l'air à température ambiante est aussi injecté dans les parties hautes de la chambre de combustion (au-dessus de la grille). Cet air appelé "air secondaire" permet :

- de réduire la teneur en monoxyde de carbone (CO) des fumées et d'assurer la combustion complète des ordures,
- de contrôler la position de la flamme par rapport aux parois du four évitant ainsi d'endommager les parois des murs de l'enceinte,
- de réguler la température des fumées à l'entrée de la chaudière par dilution,
- d'assurer un mélange efficace des différents gaz et leur bonne homogénéisation. Le phénomène de post-combustion (réinflammation des gaz) dans la chaudière est ainsi évité.

En fin de combustion, les mâchefers ou matériaux incombustibles sont collectés et refroidis par aspersion d'eau (3) et sont valorisés par la suite après séparation des éléments ferreux et non ferreux (une partie est utilisée par exemple comme substitut de sous couche routière).

En 2010, l'incinération des ordures ménagères a produit 2,87 Mt de mâchefers (soit environ 20% en masse des OM incinérées), dont 85% ont été orientés vers la valorisation matière et moins de 15% sont stockés en décharge de classe 2 (ADEME). 244 000 tonnes de déchets métalliques ont également été récupérées et réutilisées comme matière première secondaire (matière issue du recyclage utilisée en substitution totale ou partielle de matière première vierge). Parmi les résidus de l'incinération, il faut aussi considérer les cendres sous chaudière récupérées le long des parois du four, et les REFOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères). Ces derniers sont des résidus solides constitués de cendres volantes et de sels, produits par les réactions acide-base, collectés via un système de filtrage des fumées en fin de parcours afin de réduire la pollution atmosphérique. Les échangeurs de chaleur (4) permettent la production de vapeur qui peut être utilisée pour alimenter un réseau de chauffage urbain, un réseau électrique (via des turbines et turboalternateurs) ou pour être valorisée en tant que telle. Un traitement des fumées, qui contiennent des poussières, des métaux lourds, des gaz acides, des composés organiques est réalisé en fin de parcours. Ces fumées sont traitées, selon leur nature, par centrifugation, électrofiltres, filtres à manches, réactifs (chaux, bicarbonate, soude...) et/ou par absorption sur charbon actif (5).

c. Les échangeurs de chaleur

Trois types d'échangeurs de chaleurs différents sont présents dans une UVEOM :

- des économiseurs,
- des évaporateurs,
- des surchauffeurs.

Les évaporateurs sont en communication avec le ballon supérieur, lieu d'arrivée et de départ de la vapeur vers les surchauffeurs. Tous ses éléments constituent un ensemble qui permet le bon fonctionnement de l'installation et la récupération d'énergie via le procédé suivant : dans un premier temps, l'eau de la bache alimentaire (de l'ordre de 140°C) est montée en température (environ 160 - 180°C) par les économiseurs. La vapeur saturée est ensuite obtenue par évaporation dans les murs membranes et les évaporateurs, puis collectée au niveau du ballon. La vapeur surchauffée est ensuite valorisée via un turboalternateur. La température finale de la vapeur sèche varie entre 350°C et 500°C en fonction de la pression vapeur.

3) Aspects technico-économiques

Le coût de la maintenance des échangeurs de chaleur représente le premier poste de dépense d'une UVEOM. La corrosion et l'érosion sont responsables de la dégradation des échangeurs. Les vitesses de dégradation des échangeurs sont très variables d'un échangeur à l'autre ou d'une chaudière à l'autre en fonction des designs, des conditions de vapeur et des conditions locales (ramoneurs). Les problèmes de corrosion sont aussi les principales limites à l'augmentation des rendements énergétiques. Chaque année des arrêts techniques planifiés (1 à 2 par an), permettent le remplacement et la réparation des panneaux proches de la rupture (maintenance préventive) mais parfois des tubes percent en service et occasionnent des arrêts non programmés. La validation d'un matériau employé dans une chaudière UVEOM, doit répondre à trois exigences : sa résistance à la corrosion, ses propriétés mécaniques et enfin son coût.

a. Perte de production

Les arrêts techniques programmés durent en moyenne de 1 à 3 semaines selon les travaux de maintenance à réaliser, les arrêts non programmés durent eux en moyenne 3 jours. La durée des arrêts conduit à des pertes de production dans les installations de valorisation énergétique. L'arrêt de l'installation occasionne des pertes de vente d'énergie électrique et/ou thermique, des coûts de stockage et de conditionnement des déchets, des coûts de combustibles (gaz, fuel) lors des opérations d'arrêt/démarrage d'usine, et d'installation et démontage d'échafaudages.

b. Durée de vie

La durée de vie d'un échangeur dépend d'une multiplicité de paramètres liés :

- au matériau : l'épaisseur, la composition, les propriétés mécaniques et la microstructure,
- aux paramètres process : design de la chaudière, localisation de l'échangeur dans la chaudière, la charge, les conditions de T° et P ,
- à l'environnement : la nature des déchets et la combustion.

Les durées de vie les plus courtes concernent les surchauffeurs situés dans les conditions les plus critiques ($T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$ et $T_{\text{vapeur}} = 400^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, la vitesse de corrosion d'un acier au carbone peut atteindre 3 mm/an. Dans les mêmes conditions l'alliage Inconel 625 se dégradent à une vitesse de 1 à 1,5 mm/an.

a. Enjeu en termes de valorisation

A l'heure actuelle, les UVEOM peuvent atteindre un rendement énergétique compris entre 50 et 65% [10]. L'augmentation du rendement énergétique est un des enjeux importants souligné par la directive européenne qui a défini un critère d'efficacité R1 [11], dont l'intérêt économique s'accroît du fait de la raréfaction et du coût des énergies fossiles, tout en minimisant l'impact environnemental des émissions de polluants. Cette augmentation a été possible grâce à trois objectifs mis en œuvre par les exploitants de ces installations :

- d'une part, augmenter les conditions de vapeur (T_{vap} et P_{vap}),
- d'autre part, privilégier la cogénération.

Des équipements de nettoyage des échangeurs en service (ramoneurs vapeur, frappeage...) permettent de limiter les phénomènes d'encrassement par les gaz et les scories qui altèrent le rendement énergétique.

Par ailleurs, l'augmentation des conditions vapeurs passées en moyenne de $T_{\text{vapeur}} = 350^\circ\text{C}$, $P_{\text{vapeur}} = 30$ bar en 1980 à $T_{\text{vapeur}} = 400^\circ\text{C}$, $P_{\text{vapeur}} = 60$ bar en 2010 conduisent à des phénomènes de corrosion plus importants (comme le fluxage) qui sont à l'étude actuellement.

4) Description de l'environnement

a. Température des fumées

La température des fumées est un des paramètres clés à prendre en compte puisqu'elle influe fortement sur les phénomènes de corrosion rencontrés dans les incinérateurs. La température

des fumées dans le circuit gaz évolue dans l'incinérateur [12] comme l'illustre la Figure 2 par une représentation schématique d'un type de design de chaudière.

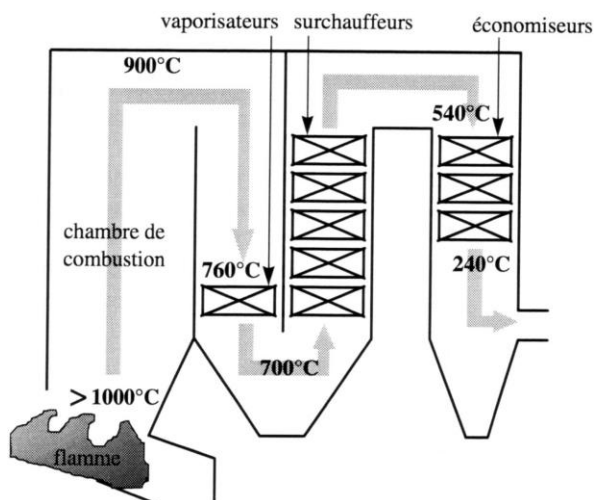


Figure 2 : Exemple de températures des gaz dans le circuit [4]

La température des gaz de combustion a une influence (i) sur leur composition (ii) sur la température au sein des dépôts et (iii) sur la composition des cendres qui se déposent sur les tubes. Ces dépôts jouent un rôle important dans les mécanismes de corrosion [13]. A noter que la température fumée ne correspond pas à la température des différents tubes échangeurs de chaleurs puisque leur température est également régie par la température de la vapeur qui circule à l'intérieur de ces tubes.

b. Composition des gaz

Comme précisé dans le paragraphe sur la composition des OM, la composition des gaz issus de leur combustion est complexe et variable [14] selon les installations et également au sein d'une même installation. En effet, cette composition est modifiée durant le parcours des gaz, puisque la température du circuit évolue mais aussi par l'injection locale d'air "primaire" [15]. Le Tableau 3 présente la composition des gaz dans les différentes parties d'un incinérateur.

Tableau 3 : Composition des gaz dans les différentes parties d'un incinérateur (* valeurs actualisées d'après des données récentes de l'industriel Veolia) [14,16]

	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	CO ₂ (%)	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	HF (ppm)	CO (ppm)
Bas de la chambre de combustion (T _{fumées} > 1000 °C)	6	-	-	40-1650	90-200	10-40	>1000
Haut de la chambre de combustion-surchauffeurs (700 °C < T _{fumées} < 900 °C)	6-8*	15-20*	9-12	600-1200	90-130	<20	20-40

Les teneurs moyennes en HCl et SO₂, considérées comme des agents corrosifs, sont de l'ordre de 1000 ppm et 100 ppm respectivement. Des quantités significatives des éléments Cl, Na, K, Pb et S sont présentes sous forme gazeuse (90% pour Cl, 50% pour Pb et Zn, 33% pour K et 10% pour Na) dans les gaz de combustion [14]. D'autres éléments tels que Ca, Al, Fe et Si sont moins volatils (88% de ces éléments restent à l'état solides dans les cendres) et ils sont, par conséquent, les principaux composants des cendres [17].

c. Composition des scories

On appelle "slagging" ou "fouling" l'encrassement qui se forme au niveau des échangeurs de chaleurs dans les incinérateurs. Outre le fait de diminuer le rendement énergétique de l'installation, ces dépôts induisent des phénomènes de corrosion importants. Leur formation, qui se fait en trois étapes, a été décrite de manière détaillée par BRYERS [18] :

- 1) formation d'une première couche pulvérulente due aux forces de Van der Waals et aux forces électrostatiques,
- 2) croissance du dépôt par des mécanismes de condensation et d'adhérence des particules fines,
- 3) vieillissement du dépôt qui se traduit par une consolidation.

La composition chimique des scories dépend de la nature des OM brûlées, de la température des fumées et donc de leur emplacement dans l'incinérateur et de la température du tube sur lequel elles se condensent [19]. Ainsi, les compositions sont variables compte tenu du gradient de température que l'on observe durant le parcours des fumées décrit sur la Figure 2 [20,21,22] (Tableau 4).

Tableau 4 : Composition chimique type des scories (% massique) pour une T_{fumées} de 850 °C. Analyse effectuée par fluorescence X d'après [23]

PbO	SO ₃	Cl	ZnO	Al ₂ O ₃	CuO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
2-20	7-23	0,4-27	1,5-5	1,5-13	0,4-1,5	9-35	6-10	0,5-6,5	0,1-1,5	3-6,5	4-30

La formation de scories à température fumée élevée (900 à 1000 °C) conduit à une composition contenant majoritairement des silicoaluminates, Al₂O₃, SiO₂, MgO, CaO, (slagging) dont le potentiel corrosif reste limité, sauf en présence d'oxyde de zinc ou de plomb.

A plus faible température fumée (au niveau des surchauffeurs), les dépôts formés sont plus riches en composés volatils tels que les chlorures. On note également la présence de CaSO₄, de silicoaluminates, NaCl, KCl et de produits issus de la recombinaison des oxydes de soufre avec les oxydes et chlorures alcalins et alcalinoterreux (Tableau 5).

Tableau 5 : Composition d'une scorie surchauffeur (% massique) à une $T_{\text{fumées}}$ de 850 °C [14]. Analyses effectuées par fluorescence X, diffraction des rayons X et analyse chimique

CaSO ₄	KCl	NaCl	CaCl ₂	CaTiO ₃	Ca ₃ Si _{3,41} Al _{2,64} Mg _{0,93} O _{14,71}	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	ZnO	PbO
58	6	6	3	2	24	1	1	<0,1	0,5	<0,1

De plus, selon la nature des OM, des métaux lourds peuvent être retrouvés sous formes d'oxydes, de chlorures et de sulfates, ce qui constitue des composés très corrosifs [24,25,26]. Ces dépôts formés ne sont pas toujours à l'équilibre thermodynamique avec le milieu et leur composition peut évoluer avec le temps [27].

II) Mécanismes de corrosion

En milieu incinérateur, la présence de différentes espèces chimiques conduit à trois mécanismes de corrosion distincts :

- l'attaque par la phase gazeuse [9,28,29,30,31,32,33,34,35,36],
- la corrosion sous dépôt [31,38,37,38],
- la corrosion par les phases fondues [20,32,62,63,64,65].

A ces phénomènes de corrosion s'ajoutent les phénomènes d'abrasion liés à la vitesse des cendres [19]. Il est donc nécessaire dans un premier temps de répertorier les espèces chimiques agressives présentes afin de mieux appréhender les mécanismes de corrosion.

1) Nature des agents agressifs

La composition des agents corrosifs est dépendante de la nature des OM incinérées et de la température des gaz qui varie fortement entre la chambre de combustion et les surchauffeurs.

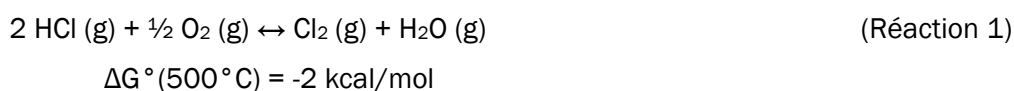
a. Les gaz de combustion

En plus de O₂, H₂O et CO, les principaux agents corrosifs présents dans les gaz de combustion sont les composés chlorés et chlorurés (Cl₂, HCl, chlorures alcalins et métalliques...), et soufrés (SO₂, SO₃).

Les espèces chlorées et chlorurées :

Elles sont en partie responsables des problèmes de corrosion rencontrés en milieu UVEOM, notamment au niveau des surchauffeurs [4,29]. L'élément chlore est présent sous forme de chlorure d'hydrogène (HCl), de dichlore (Cl₂) ainsi que sous forme de chlorures alcalins (NaCl, KCl) et de chlorures de métaux lourds (ZnCl₂, PbCl₂...) [9,33]. Ces gaz peuvent également être à l'origine, par interaction avec des éléments des scories, de la formation d'eutectiques à bas point de fusion, qui entraînent une corrosion accélérée par l'intermédiaire d'une phase fondue.

Le dichlore est une espèce chimique importante dans les mécanismes de corrosion [28,29,30,37,32] et notamment dans le mécanisme d'oxydation active décrit ultérieurement. Il est obtenu notamment via l'équilibre de DEACON :

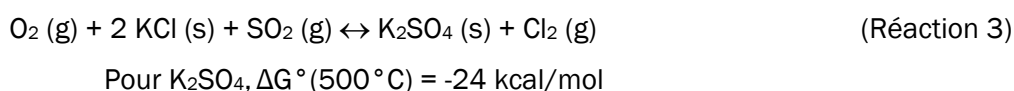
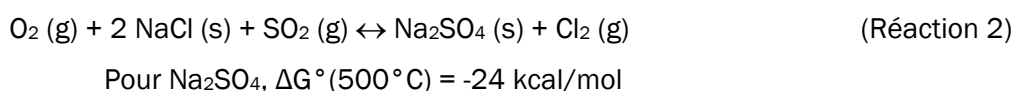


(L'évolution des courbes $\Delta G (T)$ de chaque réaction est portée en annexe sur les Figures 1 à 4) Cet équilibre s'établit très lentement dans la phase gazeuse mais est catalysé par les oxydes métalliques tels que Fe₂O₃ présents dans les scories. Des calculs thermodynamiques ont été effectués par SOUTREL [4] et LEBEL [3] pour déterminer les pressions partielles d'HCl et de Cl₂ à l'équilibre dans deux milieux différents en fonction de la température et des pressions partielles initiales :

- milieu anhydre : $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Cl}_2}$ et $P_{\text{HCl}} = 500 \text{ ppm}$,
- milieu proche de celui rencontré en incinérateur : $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ atm}$ et $P_{\text{HCl}} + 2P_{\text{Cl}_2} = 500 \cdot 10^{-6} \text{ atm} = 500 \text{ ppm}$.

Dans un milieu anhydre, Cl₂(g) est majoritaire à basse température jusqu'à 515°C tandis que dans les conditions proches de celles rencontrées en milieu incinérateur, HCl sera majoritaire dès 175°C avec une pression partielle augmentant fortement avec la température.

Outre l'équilibre de DEACON, le dichlore peut également être formé dans la flamme par la combustion de matières organiques [14] et par sulfatation d'espèces chlorurées contenues dans les scories selon des réactions du type [39] :



La corrosion induite par les espèces chlorées (HCl ou Cl₂) est un phénomène qui a été étudié par GRABKE et al. [28,29,37]. Ils ont montré la responsabilité de ce gaz à l'interface métal/oxyde dans une grande partie des phénomènes de corrosion via la formation de chlorures métalliques. Le mécanisme d'oxydation active selon GRABKE est décrit dans la partie II.2) a. RUH et SPIEGEL [34] ont également étudié l'influence de O₂ et H₂O sur la corrosion induite par le chlore. Une teneur élevée en oxygène favorise la formation de dichlore par l'équilibre de DEACON et est par conséquent mauvaise pour la tenue à la corrosion. Cependant, de trop faibles teneurs en O₂ sont également défavorables car limitent la formation d'oxyde protecteur. A l'inverse la présence d'eau déplace l'équilibre de DEACON vers HCl qui est moins corrosif, et permet ainsi de limiter l'attaque par Cl₂.

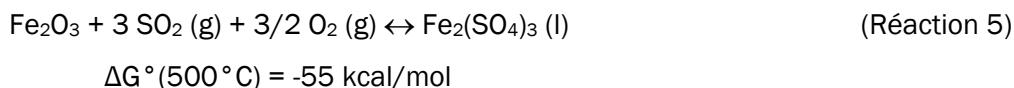
Les espèces soufrées :

Dans les atmosphères type UVEOM, l'élément soufre est présent sous ses deux états oxydés, SO₂ et SO₃, dont les pressions partielles sont régies par l'équilibre suivant :



Comme dans le cas précédent, l'équilibre de cette réaction est catalysé en présence d'oxydes métalliques tels que Fe₂O₃. Les données thermodynamiques indiquent que SO₂ est stable à haute température et à l'inverse, SO₃ est stable à des températures plus faibles. Le taux de conversion de SO₂ en SO₃ est déterminé par la pression d'oxygène particulièrement au sein des dépôts et aux interfaces métal/oxydes [14]. Il est intéressant de noter que le soufre peut être, en fonction du milieu, source de corrosion car :

- Des réactions de sulfatation des dépôts chlorés par SO₂ augmentent localement les concentrations en dichlore selon les Réactions 2 et 3.
- Le dioxyde de soufre, à forte teneur, conduit à la formation de composés fondus (sulfates, pyrosulfates..) qui accélèrent la corrosion [4,15,35] (Réaction 5).



ou au contraire inhibiteur de corrosion car :

- Le dioxyde de soufre peut limiter l'évaporation des chlorures métalliques à l'interface métal/oxydes en formant des sulfures ou des sulfates non volatils contrairement aux

chlorures [35,40,41], ou en favorisant la sulfatation des chlorures à la surface de la couche d'oxyde libérant ainsi le chlore loin de la couche [15,35,40].

b. Les dépôts

La composition chimique des scories dépend de la température à laquelle elles se forment. Elle sera donc différente suivant leur emplacement dans l'UVEOM. Les oxydes sont les espèces essentiellement retrouvées au niveau de la chambre de combustion (hautes températures). La formation de sulfates et chlorures alcalins, alcalino-terreux et métalliques a lieu au niveau des surchauffeurs, là où la température des gaz est plus faible ($T_{\text{fumées}} < 850^{\circ}\text{C}$). Ces "scories surchauffeurs" contiennent des sulfate de calcium, des chlorures de calcium, de potassium et de sodium [4,21,22,9]. Une composition moyenne est donnée dans le Tableau 6 [36] :

Tableau 6 : Composition chimique type de la scorie (% massique) - Analyse effectuée par fluorescence X d'après [36]

PbO	SO ₃ /SO ₄ ²⁻	Cl	ZnO	Al ₂ O ₃	CuO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
7,5	36,0	6,2	8,9	3,5	0,4	4,4	18,9	4,0	1,2	4,8	6,9

La formation dans ces mélanges de sels (chlorures et sulfates) alcalins et métalliques (métaux lourds : zinc, plomb, étain) peut conduire à des eutectiques à bas point de fusion (généralement inférieur à 500°C). Ces sels fondus sont ensuite à l'origine d'un mécanisme de dissolution des oxydes protecteurs (appelé **fluxage**) et du métal sous-jacent. Ce phénomène entraîne une accélération de la corrosion dont la cinétique devient supérieure à celle rencontrée dans le cas de la corrosion par voie gazeuse [5,9,42,43,44,45,46,47,48].

Ainsi, trois types de réaction de dégradation des matériaux à haute température dans les UVEOM sont rencontrés :

- des phénomènes oxydo-réduction entre les composants métalliques et la phase gazeuse,
- des échanges acido-basiques entre les oxydes formés à la surface des alliages ou présents dans les réfractaires et les composants des scories,
- l'attaque du métal par les phases fondues.

c. Le couple température $T_{\text{fumées}}$ / T_{vapeur}

KRAUSE et al. ont mis en évidence l'effet du couple de température entre la $T_{\text{fumées}}$ et T_{vapeur} en introduisant une sonde refroidie à l'air dans plusieurs UVEOM (Figure 3). Il a ainsi constaté que la vitesse de corrosion augmente avec la température du métal [49], notamment pour une

température de fumée élevée [50] mais également avec la température fumées pour une température métal donnée.

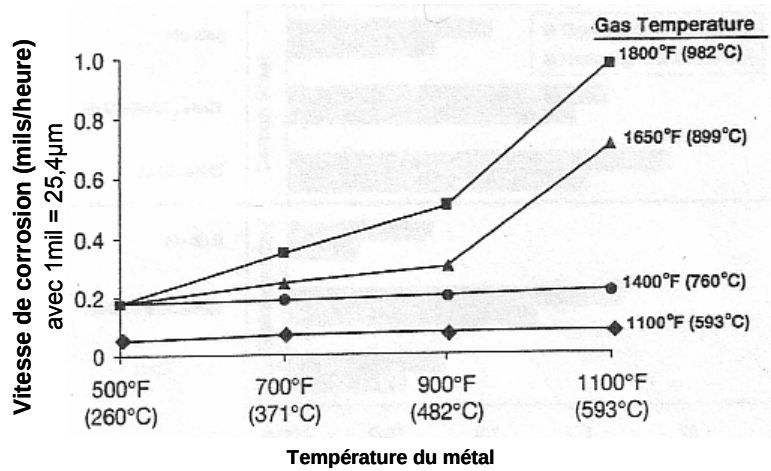


Figure 3 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température du métal (acier) pour plusieurs $T_{\text{fumée}}$ fixées [50]

Un diagramme permettant de situer les domaines de corrosion en fonction des températures des gaz et du métal a été établi par WARNECKE (Figure 4) [51].

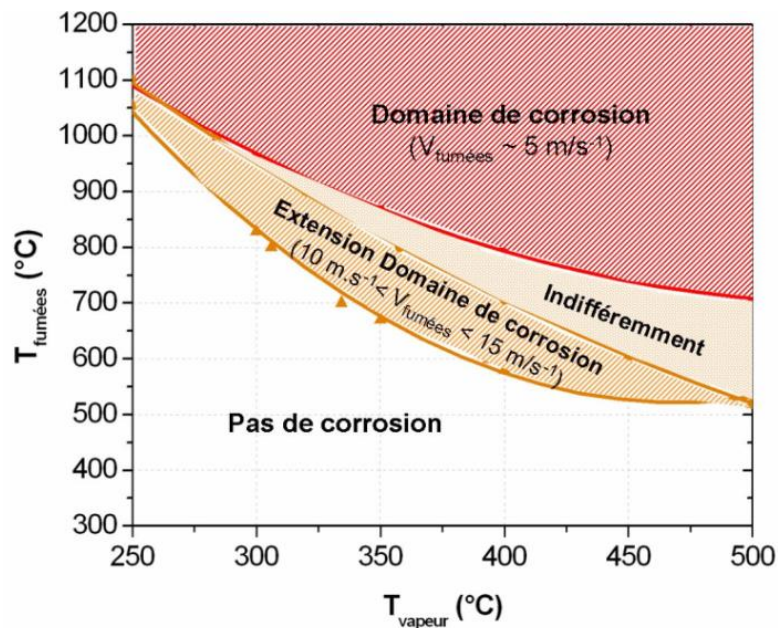


Figure 4 : Domaines de corrosion en fonction des températures des gaz et du métal d'après [51]

L'augmentation de la température vapeur, et donc celle du métal favorise une corrosion avec des températures fumées moins élevées. Ces phénomènes sont en accord avec les résultats obtenus lors des tests réalisés par LEBEL [3].

2) Attaque par la phase gazeuse

a. Influence de l'atmosphère gazeuse

La corrosivité de l'environnement, fixée par la composition chimique des gaz et des dépôts de cendres, joue un rôle prépondérant dans les cinétiques et les mécanismes de corrosion. Par ailleurs, très peu d'études ont été menées pour évaluer l'impact de la composition de la phase gazeuse, en présence de cendres, et en particulier l'effet de la teneur en O_2 et H_2O dans les fumées sur les vitesses de corrosion.

Rôle de O_2 :

La pression partielle d'oxygène P_{O_2} joue un rôle clé dans le mécanisme de corrosion rencontré et influe notamment sur :

- la formation des couches d'oxydes : la quantité d'oxygène disponible (P_{O_2}) gouverne la capacité d'un matériau à former une couche d'oxyde « protectrice » en atmosphère oxydante (Diagramme d'Ellingham),
- la basicité du milieu : la basicité des mélanges fondus augmente avec la quantité d'oxygène dissous (O^{2-}) (disponible à partir de l'atmosphère gazeuse et/ou de la composition du sel),
- l'équilibre de DEACON : la diminution de la P_{O_2} induit une pression partielle de Cl_2 plus faible comme le montre la Figure 5.

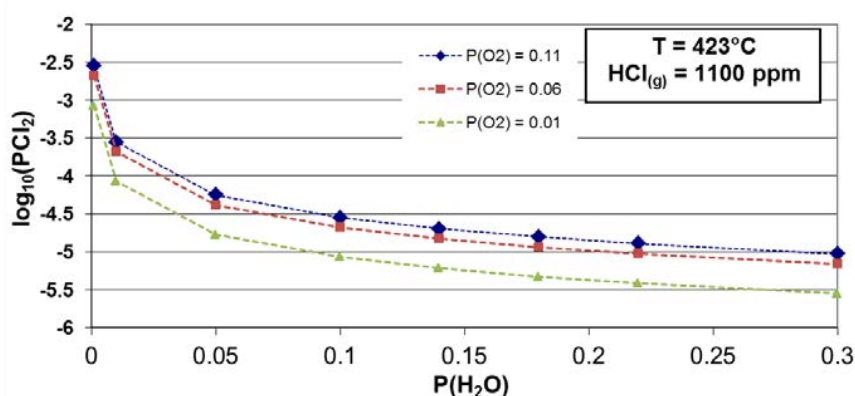


Figure 5 : Effet de la P_{O_2} et de la P_{H_2O} sur la pression partielle de P_{Cl_2} dans l'équilibre de DEACON [52]

SORELL [53] et al. ont également montré que les vitesses de corrosion de trois matériaux couramment rencontrés dans les environnements UVEOM diminuaient avec l'augmentation de la teneur en O_2 dans l'atmosphère gaz (Figure 6).

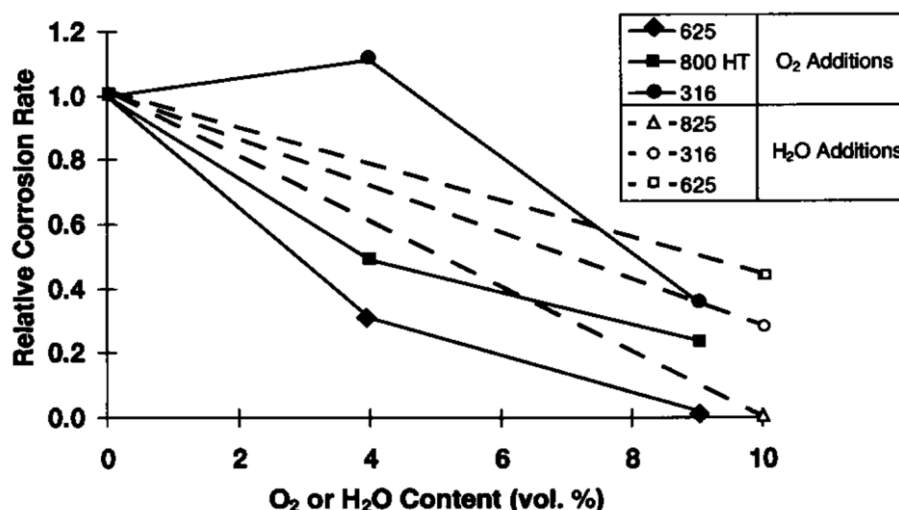


Figure 6 : Effet de la teneur en O₂ ou H₂O dans les gaz de combustion sur les vitesses de corrosion en milieu UVEOM [53]

Rôle de H₂O

LAI [54] a reporté que la présence de vapeur dans une atmosphère oxydante contenant du chlorure d'hydrogène gazeux réduit la vitesse de corrosion d'alliages austénitiques et d'alliages bases Ni. RUH et al. [34] ont également identifié qu'une teneur en vapeur d'eau élevée dans l'atmosphère pouvait limiter l'oxydation active sous dépôt en condition isotherme en modifiant l'équilibre de Deacon (Figure 7).

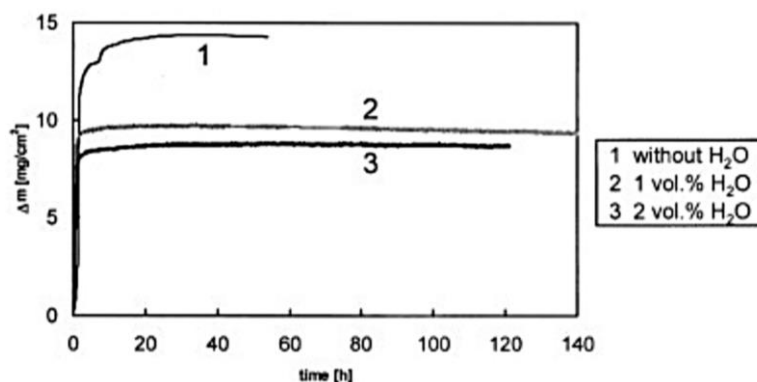


Figure 7 : Variations de masse mesurées sur du fer pur recouvert d'un dépôt équimolaire KCl-ZnCl₂ dans une atmosphère Ar-8% O₂ - H₂O (0-2 % vol.) à 320 °C [34]

Les résultats des essais de corrosion sous dépôts (NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄-CaSO₄-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃) pour différent couple $T_{\text{fumées}}/T_{\text{métal}}$ obtenus par BROSSARD [52] ont montré le rôle bénéfique de l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau sur la vitesse de corrosion (Figure 8).

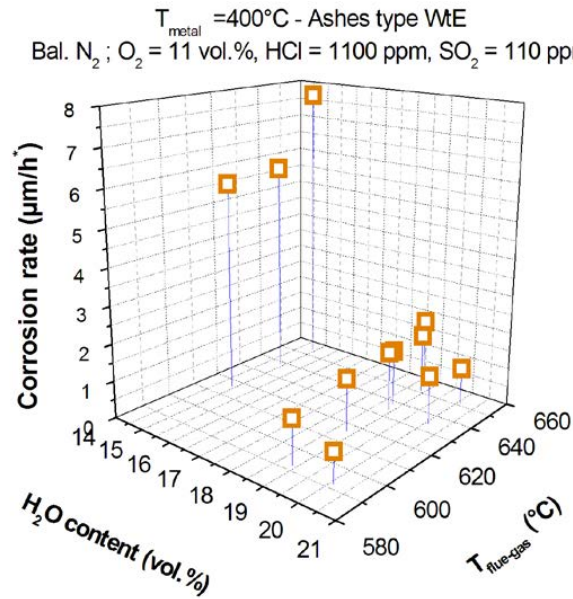


Figure 8 : Effets de la $T_{\text{fumées}}$ and la teneur volumique en H_2O sur la corrosion (perte d'épaisseur) de l'acier P265GH après 48 h [52]

b. Oxydation active

Le chlore a été identifié comme l'un des principaux acteurs des problèmes de corrosion sous dépôt dans les UVEOM, dès 1970 par KRAUSE [55], grâce à la mise en évidence de chlorures à l'interface métal/oxyde. L'action du chlore sur les métaux ou sur leur couche d'oxydes protecteurs dans une atmosphère oxydante est appelée **oxydation active**. Ces mécanismes ont été décrits par GRABKE [28,37].

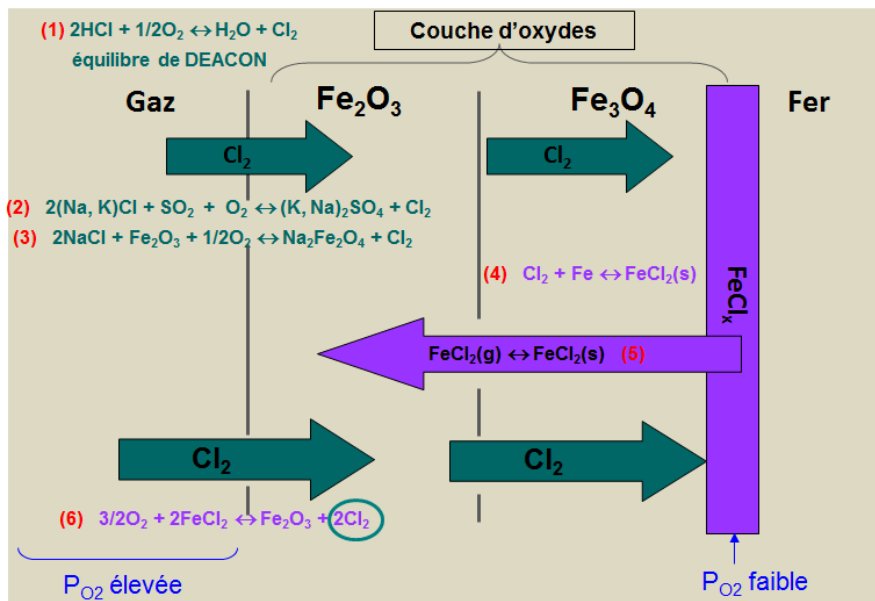


Figure 9 : Schéma des mécanismes réactionnels d'oxydation active [28]

La Figure 9 présente le mécanisme d'oxydation active selon GRABKE [28]. Le dichlore est le moteur de cette oxydation ; il provient soit de la réaction de DEACON (1), soit de la réaction entre des chlorures alcalins et des gaz (ici SO_2) (2) ou des oxydes (Fe_2O_3) (3) ou encore de la réaction d'oxydation des chlorures métalliques (6). Il pénètre la couche d'oxydes via les fissures, les pores, les défauts... jusqu'à l'interface métal/oxyde. Dans cette région, la pression en oxygène est suffisamment faible pour qu'une couche de chlorures métalliques (issus de la réaction entre le métal et le dichlore) soit stable (4). Ces composés étant volatils, une partie va s'évaporer et diffuser jusqu'à l'interface oxyde/gaz, entraînant une perte d'adhérence et une dégradation (craquements, porosité...) de la couche d'oxydes (5).

Après diffusion (5), les chlorures métalliques vont s'oxyder (6) dans les régions où la pression partielle en oxygène est plus élevée. Cette réaction entraîne également une augmentation volumique qui va disloquer la couche d'oxyde jusqu'à son décollement, évitant ainsi toute cicatrisation [33,56]. L'oxydation des chlorures métalliques libère du chlore, ce qui permet d'entretenir la corrosion en assurant un apport renouvelé de chlore au contact du métal [37]. Le mécanisme d'oxydation active s'applique également aux éléments métalliques tels que Ni ou Cr. Le Tableau 7 résume les réactions d'oxydation active pour les éléments Fe, Ni et Cr.

Tableau 7 : Réactions d'oxydation active des éléments Fe, Ni et Cr et ΔG° de réaction à 500°C calculés avec HSC Chemistry [57]

		$\Delta G^\circ (500^\circ\text{C})$ kcal/mol
$\text{Fe (s)} + \text{Cl}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{FeCl}_2 (\text{s,g})$	(Réaction 6)	-43
$\text{Fe (s)} + 3/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{FeCl}_3 (\text{s,g})$	(Réaction 7)	-57
$\text{Cr (s)} + 3/2 \text{Cl}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{CrCl}_3 (\text{s,g})$	(Réaction 8)	-78
$\text{Ni (s)} + \text{Cl}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{NiCl}_2 (\text{s,g})$	(Réaction 9)	-25
$2 \text{FeCl}_2 (\text{g}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g})$	(Réaction 10)	-61
$3 \text{FeCl}_2 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s}) + 3 \text{Cl}_2 (\text{g})$	(Réaction 11)	-77
$2 \text{FeCl}_3 (\text{g}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{Cl}_2 (\text{g})$	(Réaction 12)	-34
$2 \text{CrCl}_2 (\text{g}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{Cl}_2 (\text{g})$	(Réaction 13)	-142
$2 \text{CrCl}_3 (\text{g}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{Cl}_2 (\text{g})$	(Réaction 14)	-67
$\text{NiCl}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{NiO} (\text{s}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$	(Réaction 15)	-15

REUMONT et MOULIN [13] ont estimé les pressions partielles d'oxygène et de chlore en fonction de la température en se basant sur deux hypothèses (Figure 10) :

- les pressions partielles varient linéairement au travers des scories et des oxydes,
- la température varie linéairement au travers dans la couche de dépôt.

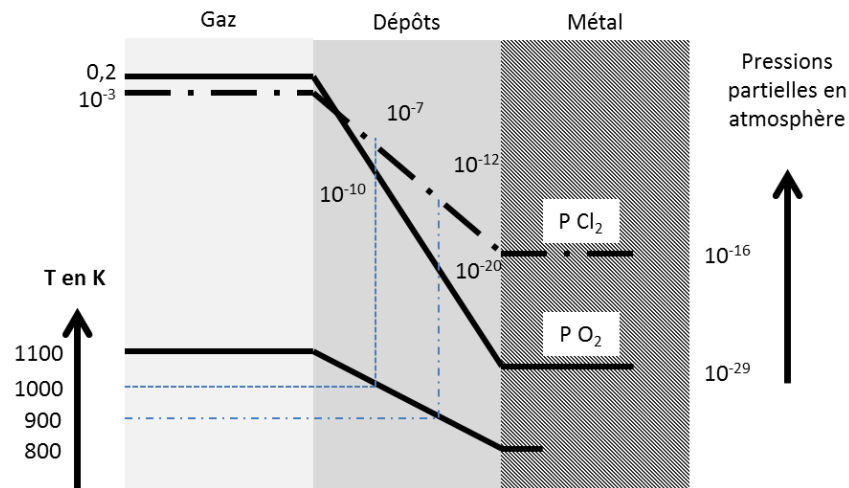


Figure 10 : Evolution schématique des pressions partielles en oxygène et en chlore à travers la couche de dépôts sur les tubes de surchauffeurs (20% de O_2 et 1000 ppm de chlore dans les gaz de combustion) [13]

Le tracé des diagrammes de KELLOG (Figure 11) indique les domaines de stabilités des oxydes et des espèces chlorées des éléments Fe, Cr, Ni et Mo en fonction de P_{O_2} et P_{Cl_2} calculés à 550 °C.

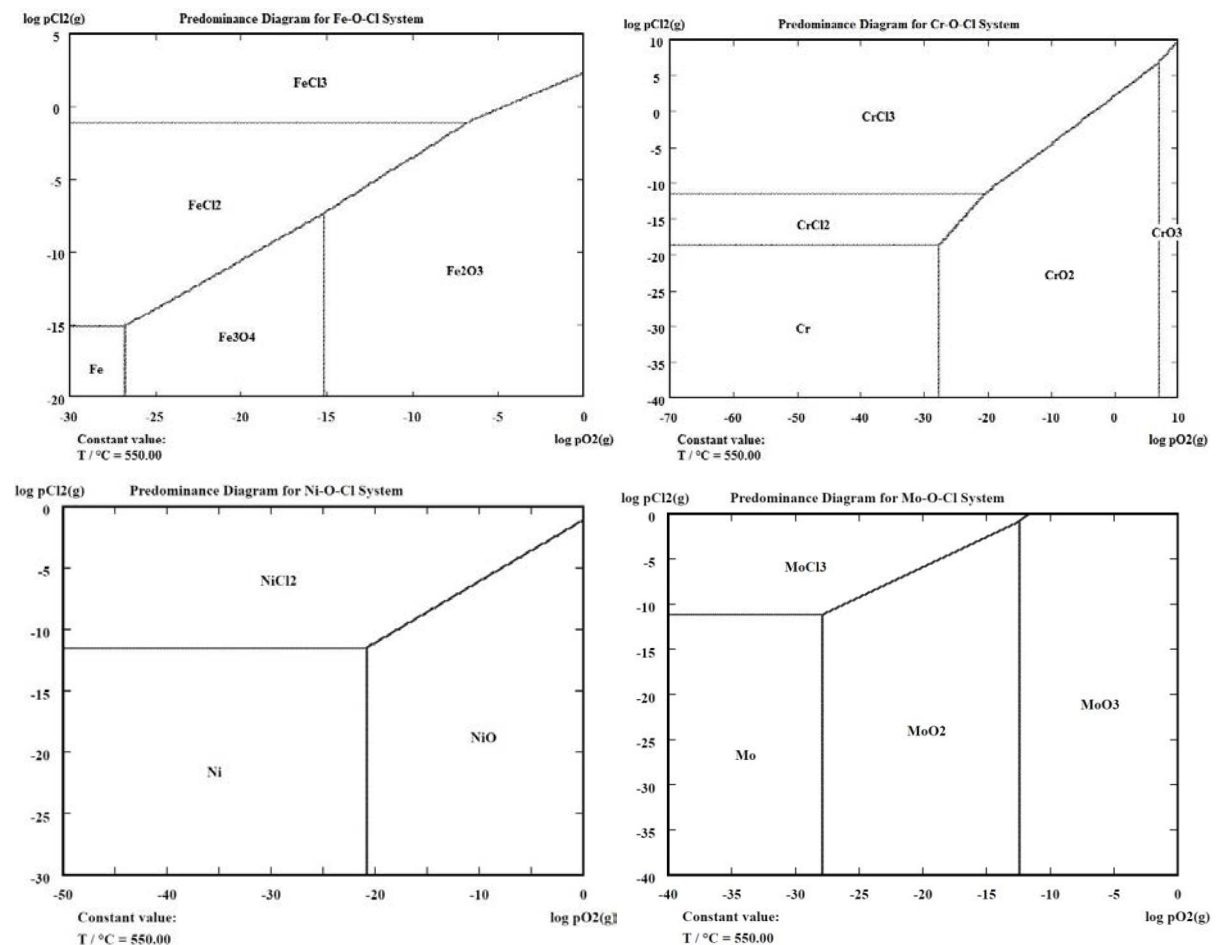


Figure 11 : Diagrammes de stabilité des différents chlorures et oxydes de fer, nickel, chrome et molybdène en fonction de la pression partielle en oxygène et en chlore à 550 °C [57]

Quel que soit le métal considéré, les chlorures sont les espèces stables aux faibles P_{O_2} et à l'inverse, les oxydes sont stables aux plus fortes P_{O_2} [57]. ZAHS et al. [56] ont effectués des calculs thermodynamiques pour estimer les pressions de vapeur des chlorures métalliques en fonction de la température pour le fer, le chrome et le nickel (Figure 12). La pression de vapeur de $FeCl_2$ à l'interface métal/oxyde, même à basse température, est relativement élevée (de l'ordre de 10^{-6} atm). Cette pression de 10^{-6} atm correspond à la pression minimale nécessaire pour assurer un transport en phase gaz.

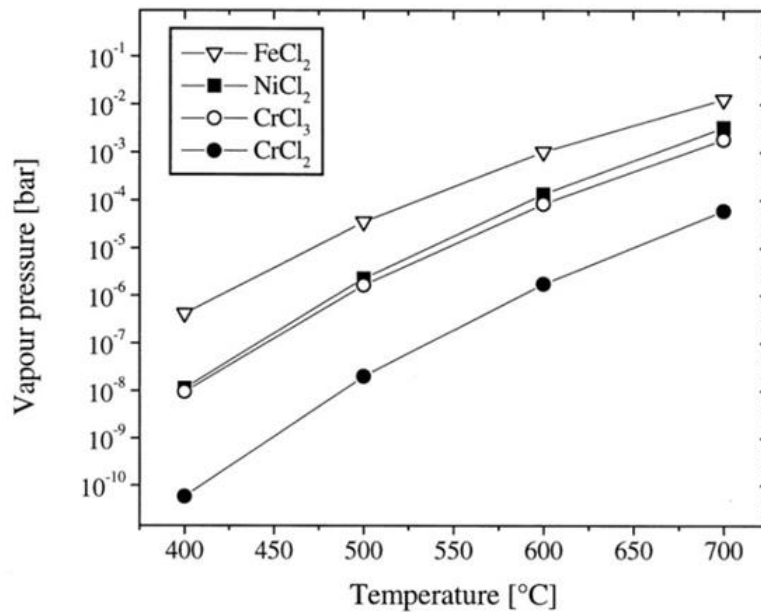
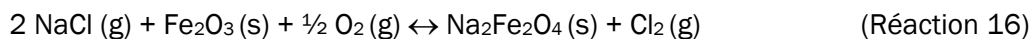
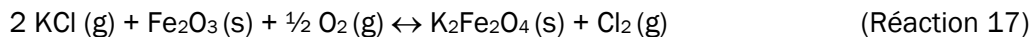


Figure 12 : Pressions de vapeur des chlorures métalliques Ni, Fe, Cr en fonction de la température [56]

De plus, du dichlore est libéré lors de la réaction entre les oxydes métalliques et les chlorures condensés :



Pour NaCl, $\Delta G^\circ(500^\circ\text{C}) = -6 \text{ kcal/mol}$

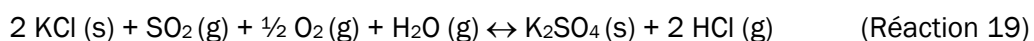


(Les données thermodynamiques ne sont pas disponibles pour cette réaction)

D'autres réactions entre les chlorures alcalins et SO_2 (sulfatation de la scorie) sont également à l'origine de la libération d'espèces chlorées (Réactions 2 et 3) :



Pour NaCl, $\Delta G^\circ(500^\circ\text{C}) = -23 \text{ kcal/mol}$



Pour KCl, $\Delta G^\circ(500^\circ\text{C}) = -22 \text{ kcal/mol}$

c. Attaque par SO_2/SO_3

La formation de sulfure de fer avait déjà été mise en évidence par les résultats expérimentaux de ROSS [43] qui montrait qu'une pression partielle de S_2 de 10^{-13} atm était suffisante pour former FeS lorsque les pressions partielles en SO_2 et O_2 sont inférieures à 10^{-14} atm. Cette réaction est possible localement, notamment à l'interface métal/couche d'oxyde de fer où, la pression partielle en oxygène est faible et l'activité en soufre est suffisante :



$$\Delta G^\circ (500^\circ \text{C}) = 73 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (500^\circ \text{C}) = -27 \text{ kcal/mol}$$

d. Influence du rapport SO_2/HCl sur les phénomènes de sulfatation des chlorures alcalins

Des tests de co-combustion réalisés par KRAUSE et al. [58] ont permis de constater que la corrosion par le chlore peut être fortement diminuée si le rapport massique S/Cl est supérieur à 4 dans le combustible. Dans ce cas, la sulfatation des chlorures alcalins gazeux a lieu et limite le dépôt de ces espèces corrosives. Cependant, de tels ratios n'existent pas en incinération. Néanmoins, des additions de soufre dans les ordures ménagères ont été testées [59] dans les UVEOM, ce qui a diminué les vitesses de corrosion en limitant les teneurs en chlore dans les dépôts formés sur les tubes.

Par ailleurs, SPIEGEL et al. [31] ont démontré que l'introduction de SO_2 , dans le cas de la corrosion du fer, limite l'oxydation active. La présence de SO_2 et la faible pression partielle en oxygène à l'interface métal/oxyde stabilisent le sulfure de fer à l'interface FeCl_2 /oxyde qui limite l'évaporation du chlorure de fer.

3) Corrosion sous dépôt

Corrosion par la sulfatation des chlorures alcalins

L'interaction entre les chlorures alcalins contenus dans les dépôts et SO_2 provenant des gaz de combustion en milieu oxydant (Réactions 2, 3, 18 et 19) forme du dichlore qui diffuse ensuite à

travers les couches d'oxydes, ce qui conduit à une attaque du métal par le mécanisme d'oxydation active [28]. La cinétique de ces réactions de sulfatation des chlorures alcalins est accélérée lorsque la température des fumées augmente [60] comme l'indique la Figure 13.

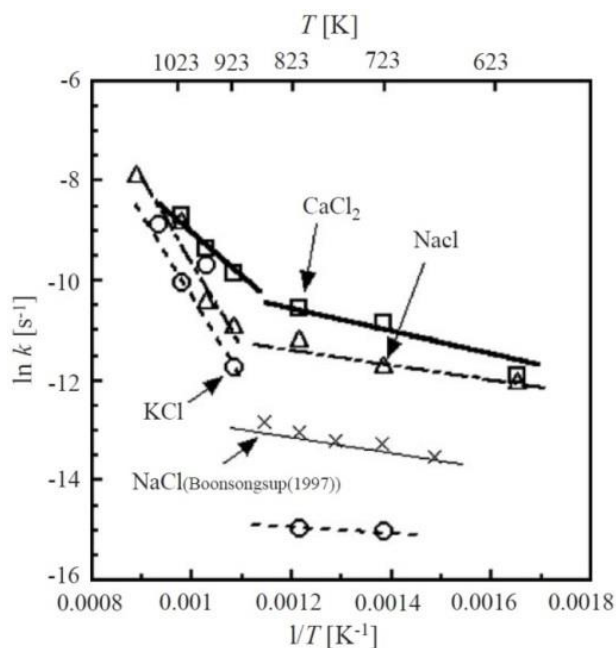


Figure 13 : Variation de la constante de sulfatation de KCl, CaCl₂ et NaCl en fonction de la température dans le mélange de gaz : SO₂ (0,9% vol.) + O₂ (5% vol.) + H₂O (10% vol.) + N₂ (bal.) [60]

Des travaux réalisés par PYKONEN et JOKINIEMI [61] sur les dépôts des chlorures alcalins ont montré que l'augmentation de la concentration en SO₂ (g) dans les fumées entraînait une augmentation importante de la teneur en Cl₂ (g) à l'interface métal/oxyde ainsi qu'une diminution en NaCl dans le dépôt. Leur étude a également permis de démontrer que le facteur limitant dans les réactions de sulfatation des chlorures alcalins est la concentration en SO₂ (g) à proximité du dépôts et n'est pas d'ordre cinétique.

4) Corrosion par les phases fondues

L'apparition de phases fondues dans les dépôts peut entraîner des phénomènes de corrosion accélérée en milieu incinérateur. En effet, lorsque la température est suffisamment élevée, le point de fusion de certains constituants des scories peut être atteint, notamment par interaction avec des chlorures métalliques formés à partir des éléments d'alliages. Ces interactions peuvent conduire à la formation d'un nombre considérable d'eutectiques à plus ou moins bas point de fusion dont une liste non exhaustive est présentée dans le Tableau 8 (les compositions molaires sont indiquées lorsqu'elles sont connues).

Tableau 8 : Température de fusion eutectique de quelques systèmes [3]

Systèmes (% molaire)	Point de fusion (°C)	Systèmes (% molaire)	Point de fusion (°C)
39 NaCl – 61 AlCl ₃	115	45 Na ₂ SO ₄ – 55 ZnSO ₄	472
33 KCl – 67 AlCl ₃	150	97 PbCl ₂ – 3 PbSO ₄	474
25 NaCl – 75 FeCl ₃	156	80 PbCl ₂ – 20 CaCl ₂	475
37 PbCl ₂ – 63 FeCl ₃	175	49 NaCl – 51 CaCl ₂	500
70 ZnCl ₂ – 30FeCl ₃	200	AlCl ₃ – MoCl ₂ – FeCl ₃	88
55 ZnCl ₂ – 45KCl	230	28 KCl – 24 NaCl – 48 AlCl ₃	93
70 ZnCl ₂ – 30 NaCl	262	KCl – PbCl ₂ – ZnCl ₂	241
ZnCl ₂ – CaCl ₂	269	NaCl – KCl – FeCl ₂	309
82 ZnCl ₂ – 18 PbCl ₂	300	AgCl – NaCl – KCl	318
ZnCl ₂ – FeCl ₂	300	KCl – NaCl – CaCl ₂	486
89 ZnCl ₂ – 11 ZnSO ₄	300	KCl – CaCl ₂ – PbCl ₂	411
60 KCl – 40 FeCl ₂	355	K ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄ – ZnSO ₄	420
58 NaCl – 42 FeCl ₂	370	20 Na ₂ SO ₄ – 30 K ₂ SO ₄ – 50 CaSO ₄	853
70 PbCl ₂ – 30 NaCl	410	KCl – NaCl – AlCl ₃ – NbCl ₅	150
52 PbCl ₂ – 48 KCl	411	KCl – ZnCl ₂ – K ₂ SO ₄ – ZnSO ₄	226
53 NaCl – 47 CrCl ₂	437	KCl – ZnCl ₂ – Na ₂ SO ₄ – ZnSO ₄	252
90 PbCl ₂ – 10 MgCl ₂	460	KCl – PbCl ₂ – K ₂ SO ₄ – PbSO ₄	403
59 KCl – 41 CrCl ₂	462	NaCl – CaCl ₂ – Na ₂ SO ₄ – CaSO ₄	485

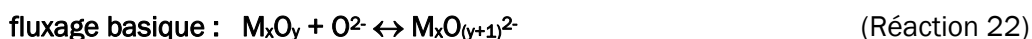
Lorsque des zones fondues se forment localement à la surface de l'alliage, les réactions chimiques sont alors plus rapides et le phénomène de dissolution/précipitation des oxydes métalliques par un mécanisme acido-basique appelé "**fluxage**" se produit [62].

Mécanisme général :

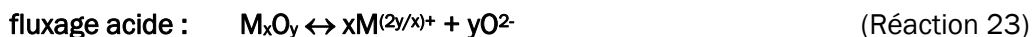
La sévérité de la corrosion en présence de phases fondues a mené à la détermination des solubilités des oxydes en présence de liquide anionique à haute température. RAPP et GOTO [62,63] ont développé un modèle d'acido-basicité et de solubilité à haute température. Ainsi, dans les phases fondues à haute température, les réactions acide/base sont définies par l'équilibre d'échange de l'espèce O²⁻ (O²⁻ = base forte du milieu à oxoanions). Comme pour les milieux aqueux une échelle d'acido-basicité exprimée par la relation $pO^{2-} = -\text{Log}(a_{O^{2-}})$ a été définie.



Un milieu est considéré comme acide pour une pO^{2-} élevée et basique lorsque celle-ci est faible. Les oxydes peuvent, par conséquent, être dissous soit en milieu basique, soit en milieu acide. On distingue alors deux types de dissolution :



La dissolution de l'oxyde en milieu basique se fait par un gain de O^{2-} .



La dissolution de l'oxyde en milieu acide se fait par une perte de O^{2-} .

Dans les deux cas, les oxydes dissous reprécipitent (Figure 14) au niveau des cendres mais ne constituent plus une couche protectrice de par la présence de pores. Ces phénomènes de fluxage (Figure 15) sont particulièrement néfastes pour l'alliage car ils conduisent à la dissolution de la couche d'oxyde protectrice, laissant ainsi le métal nu exposé à l'environnement corrosif, ce qui aggrave la corrosion.

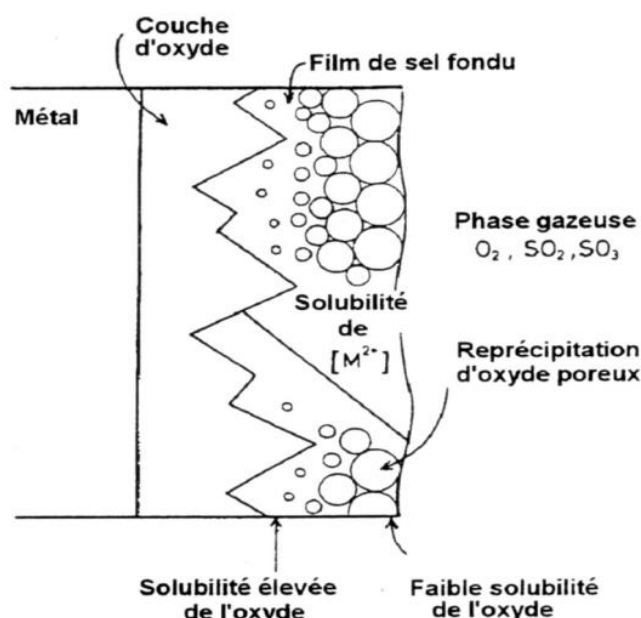


Figure 14 : Mécanisme de dissolution/reprécipitation d'un oxyde [64]

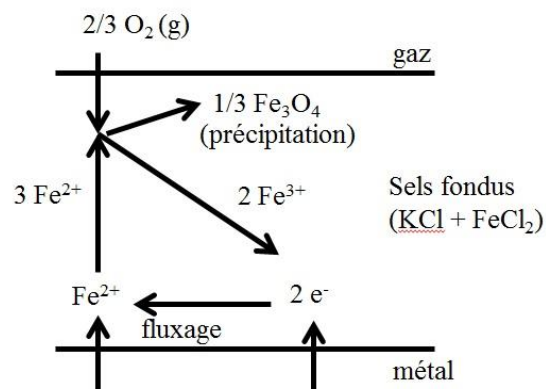
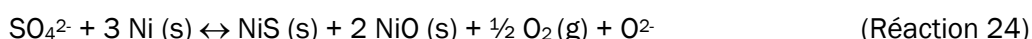


Figure 15 : Mécanisme de fluxage dans le cas d'un alliage de fer [65]

Cas de la corrosion par les sulfates fondus

Les sulfates fondus réagissent avec les agents réducteurs du milieu pour former du soufre. Ce dernier attaque le métal, forme des sulfures (qui peuvent former des eutectiques avec le métal) et libère des ions O^{2-} . Dans le cas du nickel par exemple, on obtient :



Ces réactions contribuent notamment à l'augmentation de la quantité de O^{2-} et favorise le fluxage basique de la couche d'oxyde protectrice qui va être dissoute :



Ou si le milieu est suffisamment oxydant :



(Les données thermodynamiques ne sont pas disponibles pour ces réactions)

RAPP et GOTO ont suggéré qu'un métal pur, passivé par un oxyde, en contact avec Na_2SO_4 subit une corrosion à chaud s'il existe dans le film fondu un gradient de solubilité de l'oxyde [66,67], c'est-à-dire si le critère suivant est vérifié :

$$\left[\frac{d(\text{solubilité de l'oxyde})}{dx} \right]_{x=0} < 0 \quad (\text{Équation 1})$$

x étant la distance dans le sel à partir de l'interface oxyde/film de sel ($x = 0$).

Dans cette hypothèse, le substrat est oxydé à l'interface métal/oxyde et il y a fluxage de la couche d'oxyde compacte à l'interface oxyde/film de sel. L'ion métallique dissous diffuse suivant le gradient de solubilité et reprécipite près de l'interface film de sel/phase gazeuse sous forme d'un oxyde poreux (Figure 16). La solubilité de différents oxydes tels que NiO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CeO_2 , et Al_2O_3 a été mesurée dans Na_2SO_4 fondu à 1200 K (Figure 17) [66].

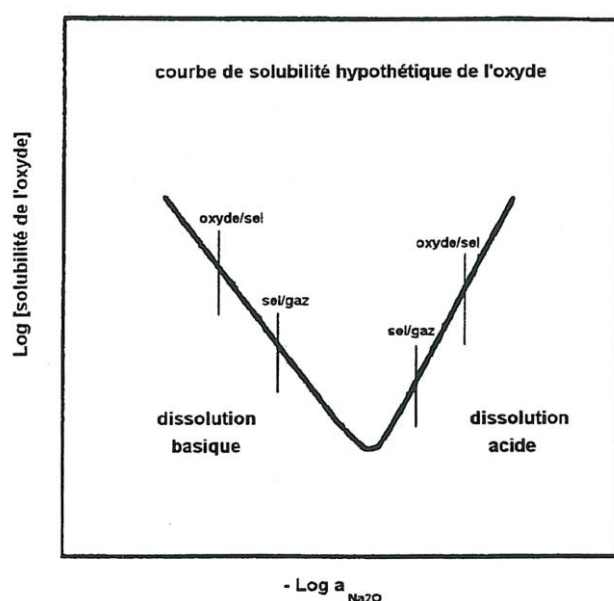


Figure 16 : Circonstances qui imposent un gradient de solubilité dans le film de sel fondu [68]

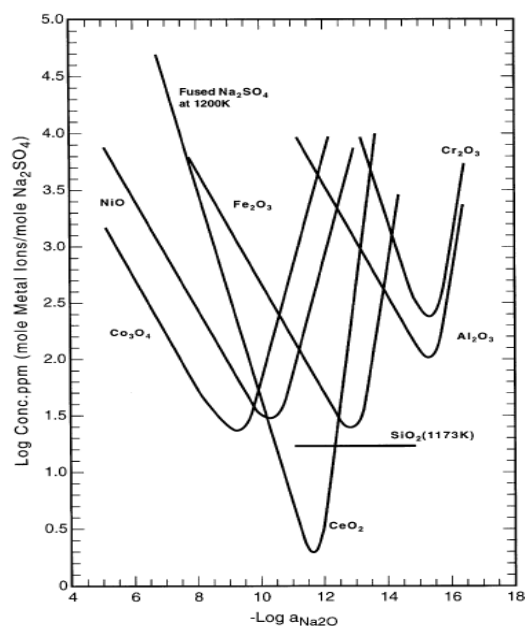
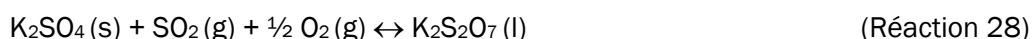
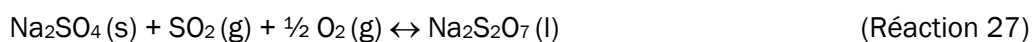


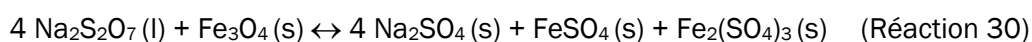
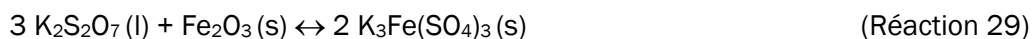
Figure 17 : Solubilités mesurées de différents oxydes dans le Na_2SO_4 fondu à 1200 K [69,70]

Les espèces soufrées autres que les sulfates interviennent de manière significative dans les mécanismes de corrosion. C'est le cas des pyrosulfates $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [71] :



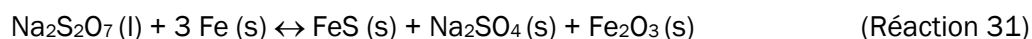
(Les données thermodynamiques ne sont pas disponibles pour ces réactions)

En effet, étant donné leur température de fusion respective (355 et 400 °C), ces deux composés sont présents à l'état fondu dans les conditions de températures rencontrées en milieu UVEOM. Ainsi, ces sels fondus dissolvent les oxydes métalliques tels que Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO,... à la surface du métal [48,71]. Cette dissolution se fait selon un mécanisme de fluxage, selon les réactions :



(Les données thermodynamiques ne sont pas disponibles pour ces réactions)

En milieu réducteur, les pyrosulfates contribuent à la formation de sulfures par réaction directe avec le métal [72] :



(Les données thermodynamiques ne sont pas disponibles pour cette réaction)

Cas de la corrosion par les chlorures fondus :

La corrosion par les chlorures fondus existe dès les basses températures, puisqu'il existe des eutectiques à bas point de fusion formés à partir des chlorures alcalins et des chlorures métalliques contenus dans les scories (Tableau 8). Alors que dans les milieux sulfates fondus, la basicité peut être définie par l'activité en O²⁻, elle n'est pas applicable aux chlorures parce qu'ils ne sont pas des oxoanions. Cependant, en considérant la présence de HCl et H₂O dans l'atmosphère de l'incinérateur, il est possible de considérer une chimie acido-basique pour le chlorure de sodium [72] :

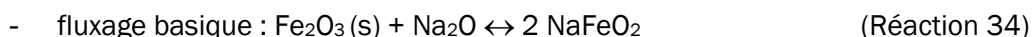


$$\Delta G^\circ (500^\circ \text{C}) = 89 \text{ kcal/mol}$$

L'acidité du milieu augmente avec la présence d'HCl, et à l'inverse, la basicité augmente avec la présence de vapeur d'eau. Si l'on considère des réactions similaires à celles rencontrées pour le fluxage avec les sulfates (Réactions 27 et 28), à 350 °C, la dissolution de l'oxyde de fer (III) peut s'écrire selon :



$$\Delta G^\circ (500^\circ \text{C}) = 287 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ(500^\circ\text{C}) = -38 \text{ kcal/mol}$$

Ainsi, à cette température, les oxydes de fer sont dissous par la phase contenant les espèces fondues (Na^+ , Cl^-), ce qui conduit à la formation de chlorures métalliques fortement volatils. De plus, leur formation à l'interface métal/oxyde contribue fortement à l'accélération de la corrosion. Des études menées par ISHITSUKA ont permis de décrire la solubilité de certains oxydes en milieu chlorures fondus [73]. La Figure 18 regroupe les solubilités mesurées de différents oxydes en présence des mélanges eutectiques NaCl-KCl et $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ et indique le domaine correspondant au milieu UVEOM. La $p\text{O}^{2-}$ est déterminée grâce aux pressions partielles d' HCl et de H_2O à partir de la formule suivante [73] :

$$p\text{O}^{2-} = -\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 2\mu_{\text{Cl}^-}^0 - 2\mu_{\text{HCl}}^0 - \mu_{\text{O}^{2-}}^0}{2.3 RT} + \log \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Equation 2})$$

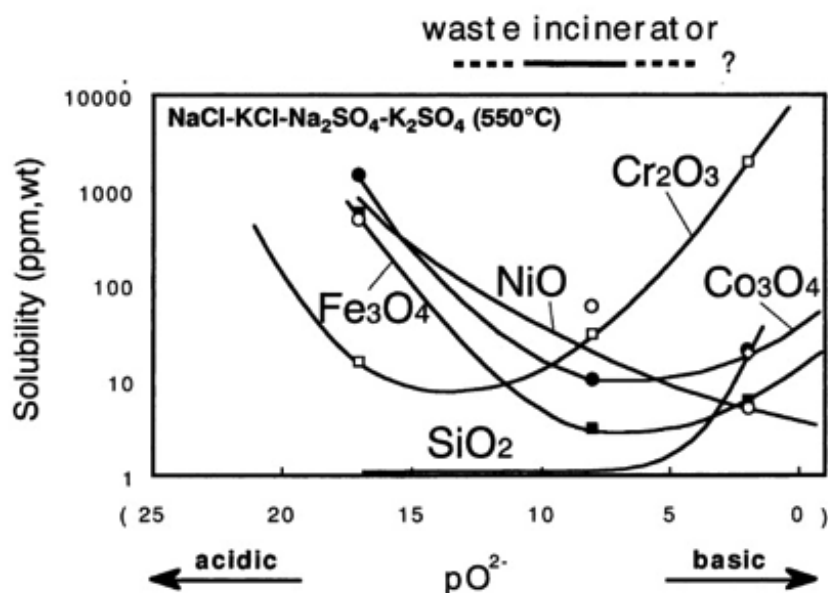


Figure 18 : Solubilités mesurées de différents oxydes en présence du liquide formé à partir d'un mélange eutectique $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ à 550°C [73]

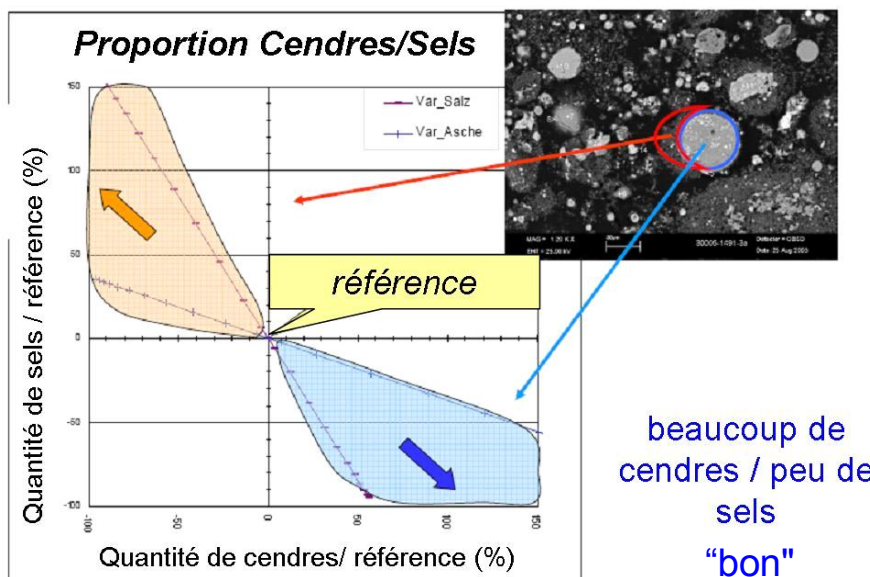
Aucun oxyde ne résiste au milieu fondu associé aux UVEOM. Notons toutefois que SiO_2 paraît se dissoudre assez peu en condition acide. La dissolution des couches d'oxydes laissant le métal à nu, la corrosion qui en découle est aggravée. Une corrosion par fluxage et sulfuration induite par les sulfates a lieu tandis que les chlorures induisent une corrosion par fluxage, chloruration et oxydation (active). Leur combinaison conduit à associer ces différents types de corrosion.

Ces phénomènes peuvent encore être aggravés par la présence de métaux lourds comme le plomb, le zinc, l'étain... généralement présents sous la forme de chlorures métalliques et qui

abaissent de manière importante le point de fusion des mélanges sulfates/chlorure alcalins et alcalino-terreux (paragraphe 5) d).

Ainsi, la quantité de sels fondus dans les scories peut être considérée comme un indicateur de sévérité de l'environnement corrosif dans une UVEOM. SPIEGEL [74] a établi un diagramme qui indique le pouvoir corrosif des dépôts en fonction du rapport sels fondus/cendres (Figure 19). La présence de sels fondus induisant des phénomènes de fluxage, les dépôts riches en sels entraînent par conséquent une corrosion plus importante que les dépôts riches en cendres.

peu de cendres /
beaucoup de sels
"mauvais"

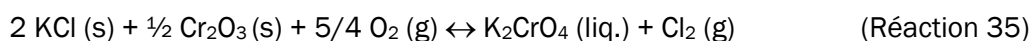


beaucoup de
cendres / peu de
sels
"bon"

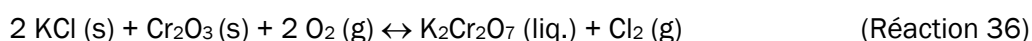
Figure 19 : Diagramme présentant l'effet du rapport massique sels/cendres sur la corrosion [74]

Cas des couches de chromine en milieu sels fondus :

L'attaque du chrome par les éléments de la scorie conduit à la formation de chromate (Réaction 37) et de bichromate [75, 76] (Réaction 38) entraînant des phénomènes de corrosion particulièrement sévères [35,76,77,78,79] :



$$\Delta G^\circ(500^\circ\text{C}) = 21 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ(500^\circ\text{C}) = 12 \text{ kcal/mol}$$

Le mécanisme de corrosion du chrome par les sels fondus à 500°C est décrit sur la Figure 20. L'oxydation du chrome forme une couche de chromine Cr_2O_3 à la surface du métal (1). L'oxyde

formé réagit avec un grain de KCl provenant des scories en présence d'oxygène, ce qui conduit à la formation du bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ ou de l'eutectique $K_2Cr_2O_7 - KCl$, tous deux liquides à cette température. Cette phase fondue dissout Cr_2O_3 par fluxage (2). Parallèlement, le dichlore libéré au cours de cette réaction diffuse à travers la chromine poreuse. Au contact du métal, il attaque à son tour le chrome pour former $CrCl_2$ ou $CrCl_3$ selon un processus d'oxydation active et ainsi accélérer le phénomène de corrosion (3).

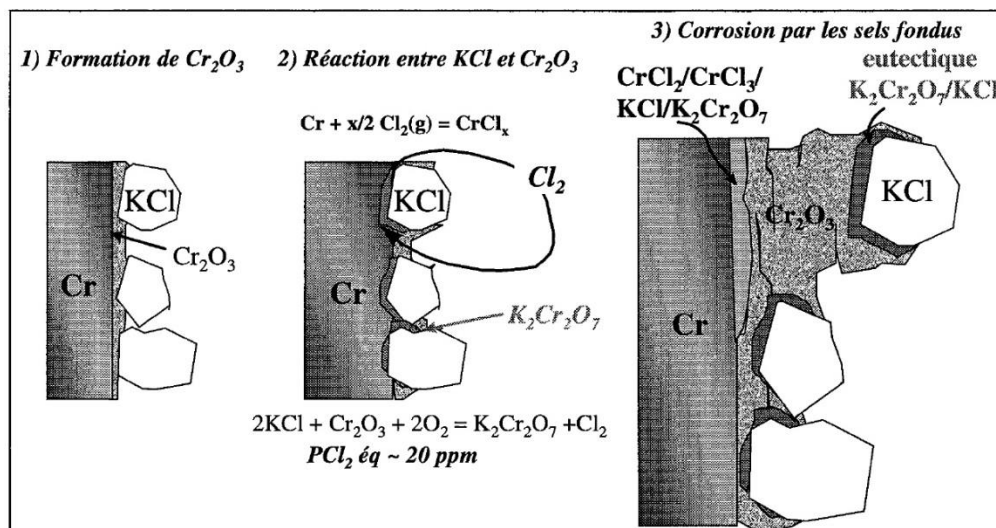


Figure 20 : Mécanisme de corrosion du chrome avec KCl en présence d'air à 500 °C [2]

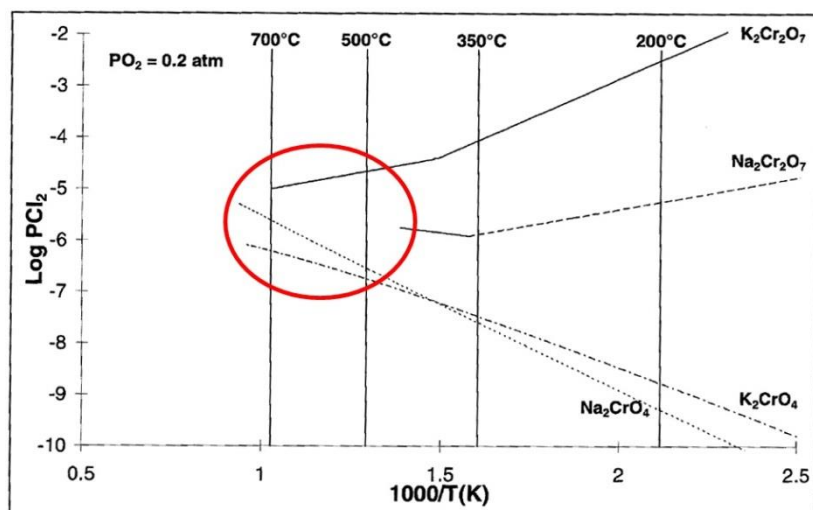


Figure 21 : Pressions de dichlore générées par la formation de chromates et bichromates à partir des mélanges chromines-chlorures alcalins [4]

La Figure 21 représente les pressions de dichlore à l'équilibre lors de la formation des chromates et bichromates de potassium et de sodium à partir des Réactions 35 et 36. Des valeurs supérieures à 10^{-6} atm sont observées pour la formation des bichromates entre 500 et 700 °C. Ces pressions sont loin d'être négligeables puisqu'elles sont du même ordre de grandeur que

celle obtenue par l'équilibre de DEACON, et correspondent au seuil à partir duquel les réactions de transport ne sont plus négligeables.

Par ailleurs, des tests ont montré que la présence de 500 ppm d'HCl gazeux limite les phénomènes de corrosion par les bichromates formés à partir de KCl [2]. Le mécanisme réactionnel est décrit sur la Figure 22. Les premières étapes sont identiques à celles observées en absence de HCl (Figure 20). A partir de l'étape 4, l'ajout de HCl renverse l'équilibre de formation du bichromate $K_2Cr_2O_7$ puisque la pression de chlore libéré par la réaction de DEACON devient supérieure à la valeur correspondante à la décomposition du bichromate de potassium en Cr_2O_3 et KCl.

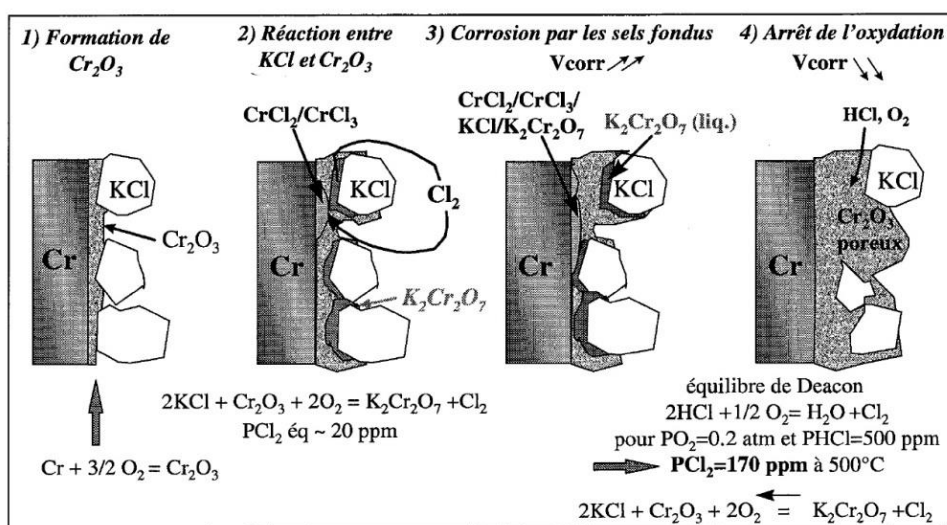


Figure 22 : Mécanisme de corrosion du chrome avec KCl sous air et en présence de 500 ppm de HCl à 500°C [4]

SOUTREL [4] a également étudié l'influence de la préoxydation du chrome sur la corrosion. Elle n'apporte aucune amélioration significative contre la corrosion puisque les cinétiques de corrosion sont semblables avec ou sans préoxydation.

5) Influence de l'environnement

a. Basicité

Il a été montré dans la partie II.4) que le fluxage dépend de la basicité du milieu. Par ailleurs, une étude menée par ISHITSUKA et al. [73] révèle que la chromine est plus soluble dans un milieu basique que dans un milieu acide. Une différence de couleur des sels a été observée après dissolution de la chromine. Une coloration jaune liée à la présence de chrome VI est apparue pour tous les sels, à l'exception des sels $NaCl - KCl - Na_2SO_4 - K_2SO_4$ en condition acide, où une coloration verte est apparue, ce qui traduit la présence d'ions chrome III. Des mesures de potentiels avec une électrode d'oxygène O^{2-}/O_2 ont été réalisées afin d'estimer la basicité du

milieu et ont permis à ISHITSUKA et al. de proposer un diagramme de prédominance comparable à un diagramme de Pourbaix (Figure 23) présentant le potentiel des espèces du chrome dans le sel NaCl – KCl à 727 °C en fonction de la pO^{2-} [73].

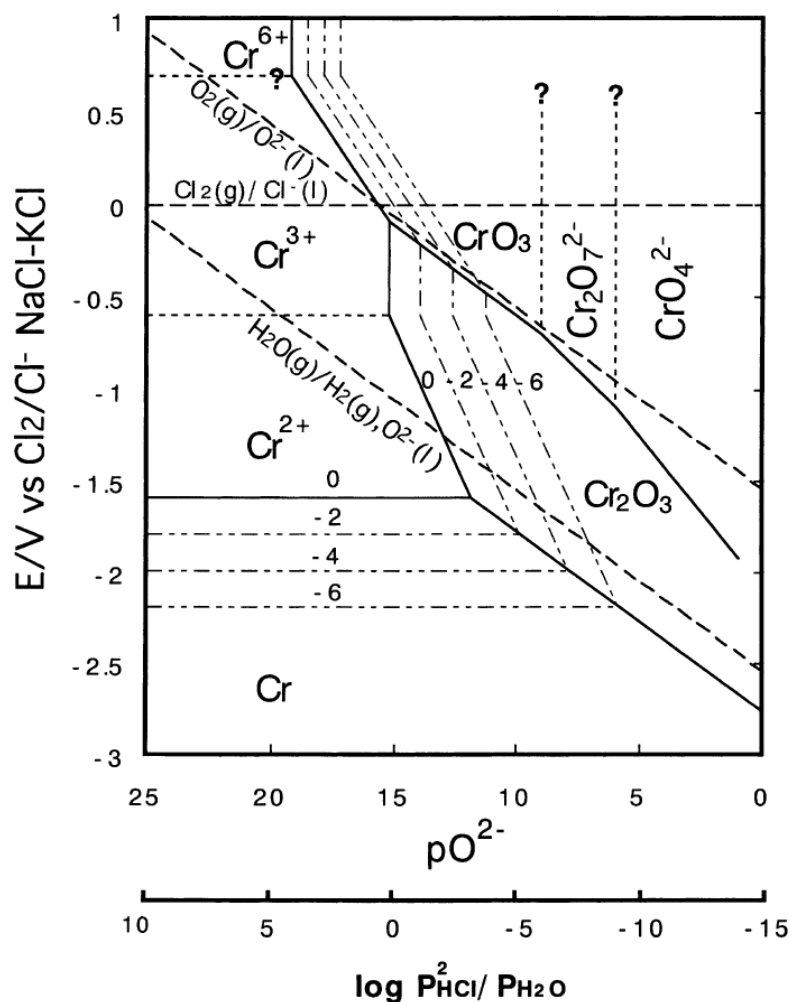


Figure 23 : Diagramme de potentiel pO^{2-} du Cr dans un mélange fondu NaCl-KCl à 1000 K [73]

Selon ce diagramme, la chromine est oxydée par l'oxygène dissous en ions CrO_4^{2-} ou $Cr_2O_7^{2-}$ dans les sels fondus NaCl – KCl quand la pO^{2-} est faible dans les sels :



En augmentant P_{HCl} , on diminue la pO^{2-} , ce qui acidifie donc le milieu. Ceci favorise la formation de bichromate par rapport au chromate et déplace l'équilibre vers Cr_2O_3 et CrO_3 , ce qui limite la corrosion. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par SOUTREL [4] concernant l'ajout d'HCl qui limite la corrosion par KCl.

b. Présence d'eau dans l'atmosphère gaz

Une étude réalisée par LEHMUSTO [80] a mis en évidence l'influence de la présence d'eau dans l'atmosphère air à laquelle étaient exposés deux alliages (Figure 24) à trois températures (500, 550 et 650 °C) :

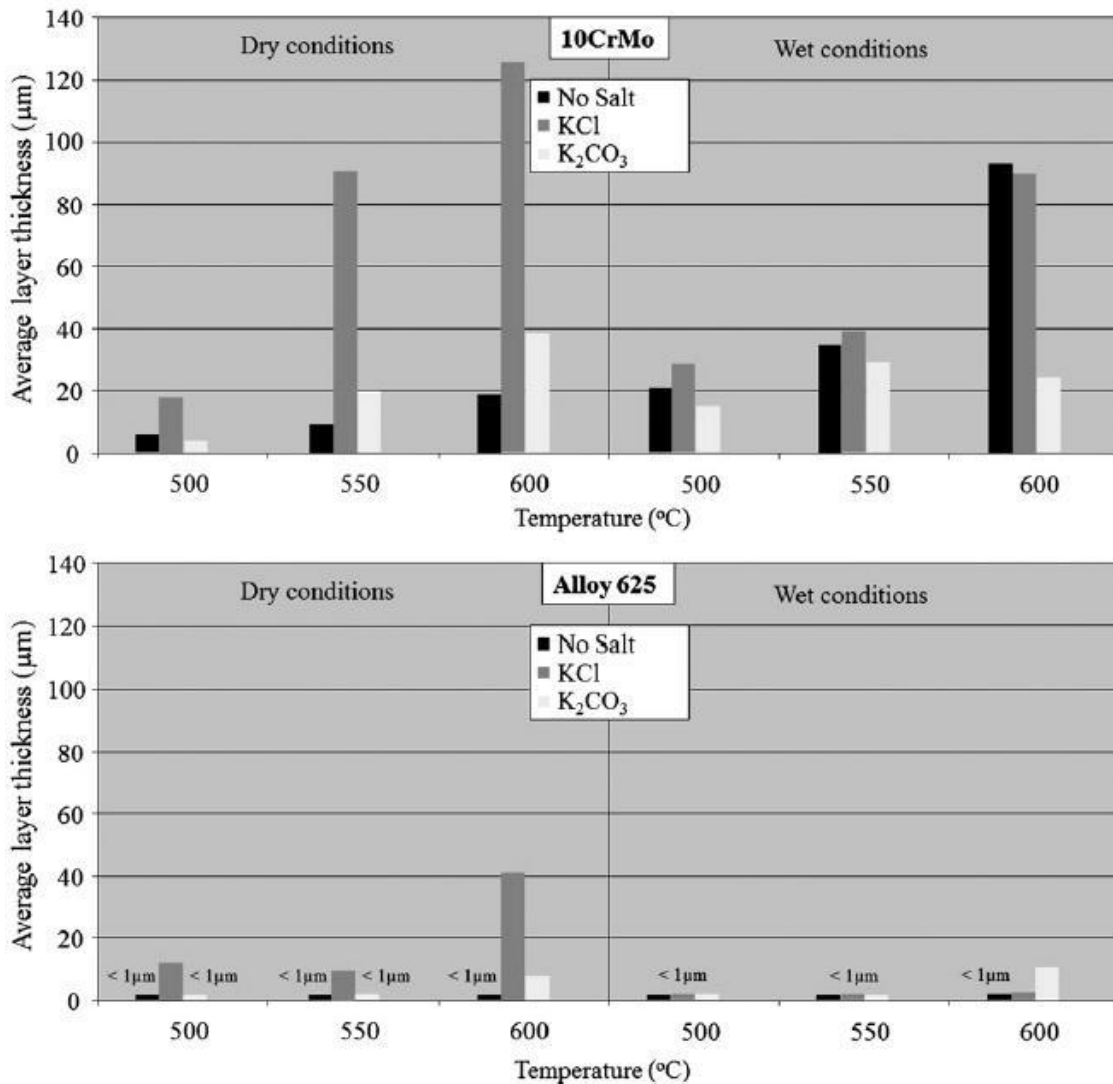


Figure 24 : Epaisseur de la couche d'oxyde du 10CrMo et de l'Inconel 625 en fonction de la température sous deux atmosphères différentes : présence ou absence d'eau [80]

Ces tests ont été réalisés sur un alliage 10CrMo (base fer) et sur Inconel 625 (base nickel) dans trois conditions différentes : dans KCl ou K₂CO₃ et sans sel. Les résultats montrent qu'en l'absence de sels, la résistance de l'Inconel 625 est très bonne et n'est pas affectée par la présence de vapeur d'eau alors que 10CrMo voit sa corrosion augmenter fortement en présence d'eau. Lorsque les alliages sont immergés dans KCl, la présence d'eau permet de limiter la

corrosion pour les deux alliages, en déplaçant l'équilibre de DEACON en faveur de HCl qui est moins corrosif que Cl₂. Les résultats pour les tests avec K₂CO₃ sont moins significatifs et montrent tantôt une légère amélioration tantôt une dégradation.

c. Influence de la présence de chlorures de métaux lourds

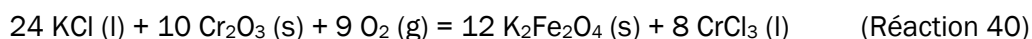
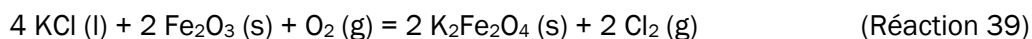
Comme évoqué précédemment, la présence de métaux lourds entraîne des phénomènes de corrosion accélérée à basse température. Le zinc et le plomb sont les principaux métaux lourds retrouvés dans les milieux UVEOM, généralement sous forme d'oxydes, de chlorures et de sulfures [81]. Selon BACKMAN et al. [81], la formation de chlorures de zinc et de plomb au cours de la combustion est favorisée par la présence de chlore dans les déchets. Les chlorures de Pb et de Zn sont notamment connus pour abaisser les températures de fusion des mélanges de cendres en dessous de 400 °C, ce qui a une influence importante sur les vitesses de corrosion. La corrosion par le Zn et le Pb a souvent été reliée à la formation de phases fondues à basse température, qui, en combinaison avec d'autres éléments des dépôts entraînent des phénomènes de fluxage. Ces phénomènes impliquent la dissolution des couches d'oxydes protecteurs qui entraîne des corrosions sévères [82,83]. Jusqu'à récemment, peu d'études avaient été menées sur l'effet du zinc et du plomb sur la corrosion en milieu incinérateur et les mécanismes associés n'étaient jusqu'alors que peu décrits. Cependant, plusieurs études récentes commencent à apporter des réponses à ses lacunes concernant les mécanismes en présence de ces métaux lourds [84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96].

SPIEGEL [84] a observé des corrosions importantes sur des aciers 10CrMo9-10 et AC66 par ZnCl₂ et PbCl₂ purs à 500 et 600 °C (He-5%O₂, H₂O<10⁻⁴ bar) alors que les dégradations étaient très faibles à 400 °C. L'exposition de l'acier faiblement allié au ZnCl₂ entraîne la formation d'une couche d'oxydes principalement constituée de Fe₃O₄ et du spinelle ZnFe₂O₄. Aucun fluxage n'a cependant été observé. De manière similaire, un spinelle riche en Zn, (Fe,Zn)Cr₂O₃, a été identifié comme produit de corrosion sur l'AC66. L'auteur a suggéré que le mécanisme de formation de ces composés passait par l'oxydation directe de ZnCl₂ en ZnO puis la réaction de ce dernier avec l'oxyde Fe₂O₃ (dans le cas du 10CrMo9-10) ou Cr₂O₃ (AC66). Dans le cas de PbCl₂, les corrosions sévères observées ont été attribuées à la présence de chlorures fondus (PbCl₂) et à un mécanisme de fluxage étant donné la présence de précipités de Fe₂O₃ dans les produits de corrosion. Pour l'acier AC66, les produits de corrosion détectés étaient composés de Fe₂O₃ et PbCrO₄ dont la formation est décrite par la réaction :



(Les données thermodynamiques ne sont pas disponibles pour cette réaction)

LI et al. ont testé la tenue du Fe, Ni et Cr purs ainsi que celles d'alliage base Fe avec différente teneur en Cr dans un mélange 55ZnCl₂-45KCl (mol%) à 400 et 450 °C dans une atmosphère O₂ pur et ont observé une forte corrosion et la formation de couche d'oxyde épaisse et poreuse. Le mécanisme proposé est similaire à celui de SPIEGEL [84] à la différence que l'oxydation de ZnCl₂ conduit à la formation d'un mélange fondu enrichi en KCl qui réagit avec les oxydes de Fe et Cr selon les réactions :



(Les données thermodynamiques ne sont pas disponibles pour cette réaction)

Le dichlore produit lors des Réactions 38 et 39 est dissous dans le sel et agit comme oxydant pour le fer. A de faibles P_{O2} (à l'interface métal/oxyde), le fer forme des chlorures liquides [84,86,87,90] :



$$\Delta G^\circ(500^\circ\text{C}) = -145 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ(500^\circ\text{C}) = -67 \text{ kcal/mol}$$

La diffusion de ces chlorures vers des P_{O2} plus élevés (interface oxyde/air) entraîne l'oxydation du fer et la libération de dichlore gazeux qui pourra à son tour continuer l'attaque du métal [83,90]. Cependant, RUH et SPIEGEL ont décrit la diffusion de CrCl₃ et NiCl₂ comme étant plus limitée que celle des chlorures de Fe du fait de leur solubilité limitée dans le mélange fondu ZnCl₂-KCl.

D'autres études menées par PAN et al. [88] et LU et al. [89] avec un mélange massique 48ZnCl₂-52KCl à 400 et 450 °C et sous atmosphère réductrice (HCl et H₂S) ont montré une attaque plus importante en présence de gaz, mais avec une composition de couches d'oxydes similaires. Les mêmes mécanismes que ceux avancés par SPIEGEL [84] et LI [86,90] ont été proposés dans ces études sans pour autant décrire plus amplement l'influence des gaz.

OTERO et al. [92,93] ont décrit la corrosion causée par un mélange molaire 52PbCl₂-48KCl. Ils ont montré que la corrosion de l'acier 12CrMoV était si rapide que l'échantillon est totalement dissous en 120 h à 450 °C et en seulement 24 h à 550 °C tandis que celle du superalliage IN-800 était beaucoup plus faible aux deux températures.

SPIEGEL [94,95] a également reporté que les sulfates de Zn et de Pb étaient moins corrosifs que leurs chlorures respectifs, car leur influence sur les cinétiques de corrosion était moindre. Il a été montré que ces sulfates abaissaient également les températures de fusion des dépôts en milieu incinérateur. SPIEGEL a montré que la corrosion était plus importante lorsque ces sulfates de

métaux lourds étaient présents dans un mélange contenant des sulfates de Ca, Na et K qu'avec un mélange ne contenant que des sulfates alcalins. Le fluxage basique causant la dissolution des oxydes dans les sulfates fondus est le mécanisme proposé dans cette étude. Les analyses ont montré que l'oxyde mixte ZnCr_2O_4 était formé pour un acier à forte teneur en Cr et que ce dernier pouvait être protecteur. A l'inverse, des oxydes de fer solubles étaient formés pour des aciers faiblement alliés.

Une étude réalisée par BANKIEWICZ et al. a montré l'influence néfaste de la présence de Pb dans les cendres sur la corrosion [96]. Les deux alliages testés (10CrMo9-10 et AISI 347) ont été tous deux fortement attaqués en présence de chlorures de métaux et de manière croissante avec la température. Ces résultats sont dus à la présence de PbCl_2 qui détruit la couche de chromine protectrice en formant du PbCrO_4 . Dans leur étude, ils ont également corrélé la fraction de liquide du mélange de cendre avec leurs résultats de corrosion, les deux augmentant ensemble.

Cependant, très peu d'études ont été menées sur l'influence de la présence de chlorures de métaux lourds dans des mélanges de cendres représentatifs des dépôts retrouvés en milieu incinérateur. Les essais ont en général été menés sur des mélanges binaires ou ternaires. La présence d'oxydes de Zn et de Pb a été brièvement discutée par NAKAGAWA et al. [97]. Ils ont montré que l'ajout de ces oxydes dans des mélanges KCl-NaCl et $\text{KCl-NaCl-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ à 550°C accélérerait les cinétiques de corrosion sur tous les alliages testés et ont suggéré que les oxydes de métaux lourds étaient convertis en chlorure à l'interface métal/oxyde, ce qui augmentait la fraction de phases fondues augmentant ainsi la corrosion.

Conclusion sur les mécanismes de corrosion :

La corrosion des surchauffeurs en milieu UVEOM reste un problème majeur et limitant. Bien que les principaux mécanismes mis en jeu soient connus depuis une quarantaine d'années [98], ils restent complexes et multiformes car ils dépendent de nombreux paramètres (compositions des ordures ménagères incinérées, température...).

La Figure 25 présente une synthèse des différents mécanismes de corrosion rencontrés au sein d'une UVEOM en fonction de la température des matériaux [51].

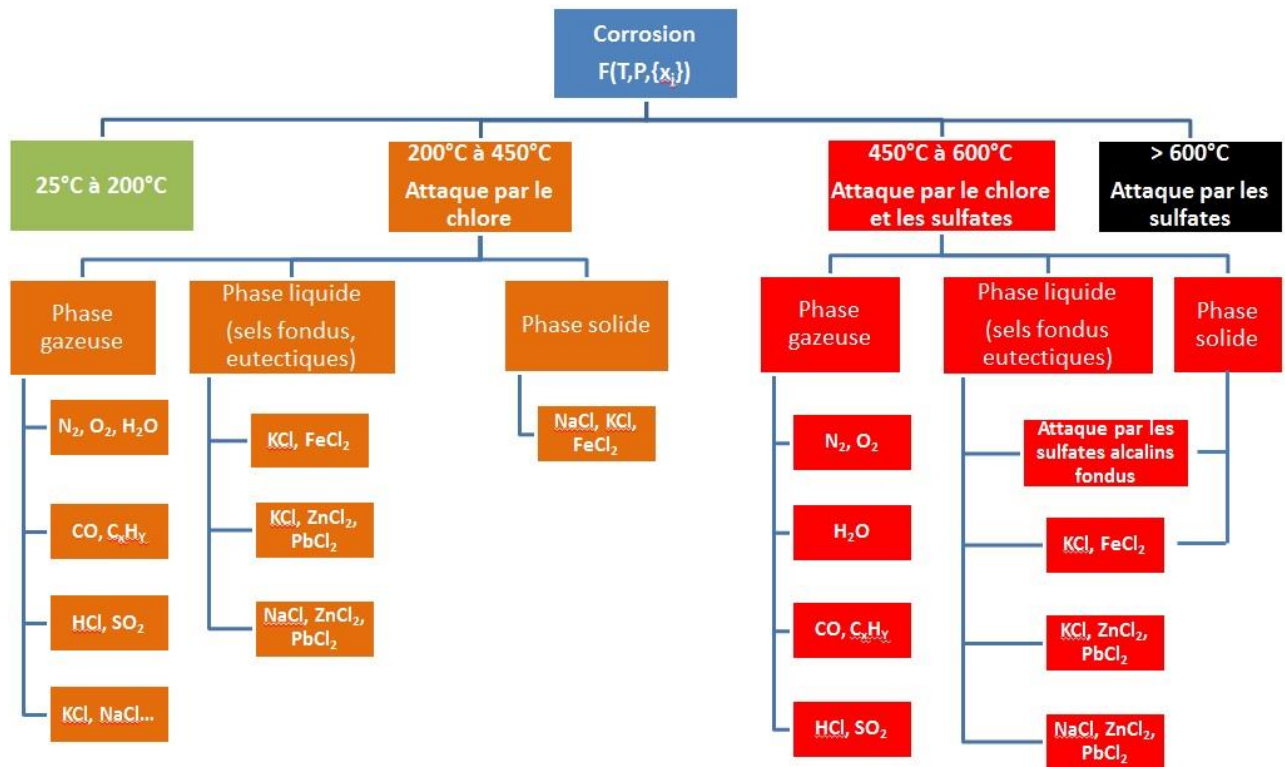


Figure 25: Représentation schématique des différents mécanismes de corrosion rencontrés en fonction de la température du métal [51]

KAWAHARA et al. [99] ont proposé une représentation schématique des principaux agents agressifs responsables de la corrosion des matériaux métalliques utilisés en milieu UVEOM au niveau des surchauffeurs (Figure 26) :

- Le **chlore**, présent sous différentes formes (HCl, Cl₂, NaCl, KCl, ZnCl₂, PbCl₂..) dans la phase gazeuse, est la principale source de corrosion des métaux notamment via le mécanisme d'oxydation active et la condensation de sels formant des dépôts corrosifs.
- Le **soufre**, présent dans les gaz sous forme de SO₂ et de SO₃, peut être, soit source de corrosion, soit au contraire apporter une inhibition.
- Les **dépôts**, formés sur les tubes à partir des cendres volantes, contiennent des mélanges de sels (chlorures, sulfates) alcalins et métalliques à l'origine de phénomènes de corrosion sous dépôt et pouvant former des eutectiques à bas point de fusion responsables des mécanismes de fluxage accélérant la corrosion.

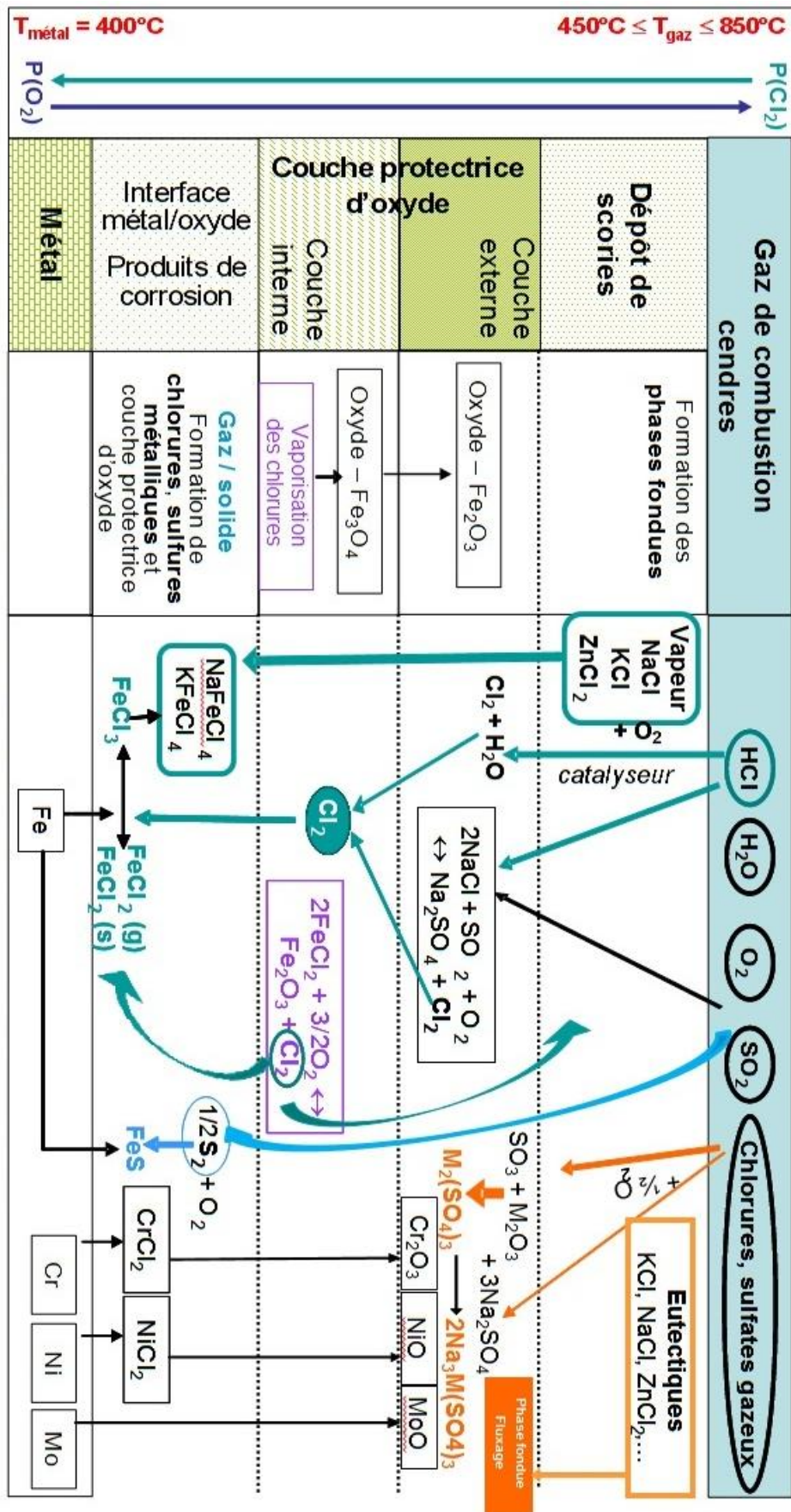


Figure 26 : Mécanismes de corrosion rencontrés au niveau des surchauffeurs d'après KAWAHARA [99]

III) Matériaux utilisés en milieux incinérateur

Une des grandes problématiques de la corrosion en milieu incinérateur est le choix des matériaux utilisés parce qu'il est déterminant quant à la longévité opérationnelle de l'installation. La partie des incinérateurs la plus concernée par cette problématique est celle des surchauffeurs qui sont exposés à la corrosion la plus sévère.

1) Matériaux métalliques

L'étude des alliages industriels (comportant souvent une dizaine d'éléments) dans des milieux aussi complexes que ceux rencontrés dans une UVEOM est très compliquée et il est nécessaire dans un premier temps d'étudier la corrosion de chacun d'entre eux pris séparément. SOUTREL [4] a ainsi étudié chaque métal pur en faisant varier les atmosphères (HCl, SO₂...) et les scories (chlorures, sulfates...) ; les conclusions de ces travaux sont résumés ci-dessous.

Le fer :

Les sulfates alcalins et de calcium [4] n'ont aucune influence sur la corrosion du fer dans l'air. Par ailleurs, la présence de NaCl et de KCl dans les scories, ainsi que HCl dans l'atmosphère, contribuent à accélérer la corrosion du fer par un mécanisme d'oxydation active avec formation de couches d'oxydes de fer feuilletés donc non couvrantes. Enfin, la présence de SO₂ dans l'atmosphère joue un rôle déterminant dans le cas du fer, et notamment s'il y a formation de sulfates mixtes du type K₃Fe(SO₄)₃ probablement par l'intermédiaire d'un milieu réactionnel liquide.

Le chrome :

Il a été observé que les gaz (HCl, SO₂) seuls n'entraînaient pas de corrosion significative par rapport à la simple oxydation du chrome. La couche de chromine formée à la température des essais (500 °C) est donc suffisamment couvrante pour empêcher la diffusion des gaz corrosifs vers le métal, du moins dans la limite de la durée des essais (100 h). Par ailleurs, c'est en présence d'air et de KCl, que la corrosion du chrome est la plus importante suite à la formation d'une phase fondue contenant des bichromates (tel que K₂Cr₂O₇) connus pour aggraver la corrosion. Cette réaction génère également du dichlore qui entretient le mécanisme de corrosion. Paradoxalement, la présence de HCl et/ou SO₂ va ralentir la corrosion, en jouant sur la pression partielle de chlore et en limitant ainsi la formation des bichromates. Enfin, les tests de SOUTREL [4] ont montré que la préoxydation du chrome n'avait pas d'effet bénéfique lors de corrosion par KCl, du fait de l'instabilité de la chromine dans ces conditions particulières.

Le nickel :

La présence de chlorures alcalins n'a que très peu d'effet sur le nickel en l'absence de gaz corrosif. A l'inverse, l'action combinée de HCl, en présence de KCl dans la scorie entraîne une corrosion importante du nickel par formation de couches d'oxydes lamellaires suite à l'apparition d'un eutectique NiCl_2/KCl . Cependant, une préoxydation du nickel permettant d'obtenir une couche dense de NiO empêche toute attaque par HCl et KCl. Enfin, SO_2 joue un rôle important pour le nickel en présence de KCl puisqu'il permet la sulfatation de NiO en $\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$, formant une couche poreuse non protectrice. Le mécanisme de cette réaction est présenté sur la Figure 27. La sulfatation des chlorures alcalins permet également une libération de dichlore qui entraîne, même en absence de HCl, la formation de NiCl_2 et donc d'une phase liquide aggravant la corrosion.

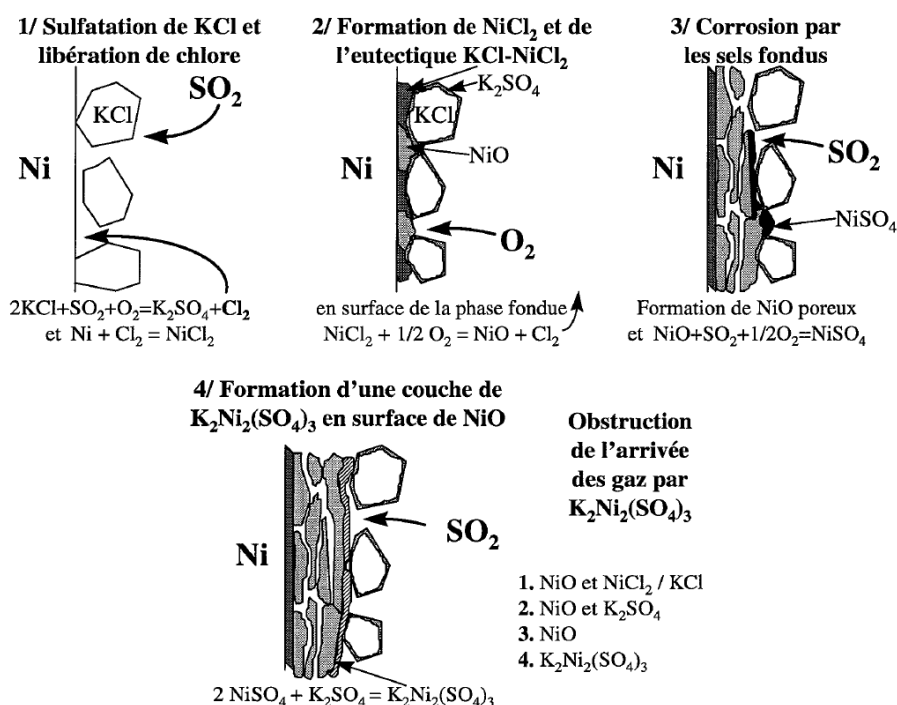


Figure 27 : Mécanisme de corrosion du nickel dans KCl en présence de 50 ppm de SO_2 [4]

KAWAHARA et al. [99] ont également étudié l'influence des éléments d'alliages sur la tenue à la corrosion d'alliages base nickel :

- Le chrome, en teneur massique supérieure à 16%, apporte une résistance à l'oxydation et la sulfuration en formant des spinelles stables contenant majoritairement Cr_2O_3 . Cependant, une teneur trop importante en chrome peut être néfaste en présence d'une forte quantité de chlore, favorisant la formation de CrCl_2 .
- Le nickel est un élément peu réactif en présence de chlore mais la résistance du nickel pur à la corrosion est faible et la combinaison avec le chrome est requise pour obtenir la meilleure tenue à la corrosion.

- Le molybdène, en teneur massique supérieure à 5%, contribue à la résistance à la corrosion du fait de sa faible réactivité avec le chlore et la formation d'oxydes de molybdène.

a. Alliages base fer

Les alliages bases fer ont été largement étudiés car ils représentent les matériaux les moins coûteux. Ils doivent répondre à une norme matériau pour équipement sous pression pour être utilisés en milieu UVEOM [100]. Le Tableau 1 porté en annexe regroupe une liste des matériaux bases fer évoqués dans ce chapitre, classés par teneur en élément Cr.

Des études ont permis de déterminer l'influence des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion [101]. Ils ont réalisés des tests thermogravimétriques sous différentes atmosphères sur des alliages modèles (dont les compositions figurent dans le Tableau 1 en annexes) afin d'apprécier l'influence de la teneur en chrome, ainsi que celle de l'addition de carbone, molybdène, titane, aluminium, silicium et manganèse (Figure 28).

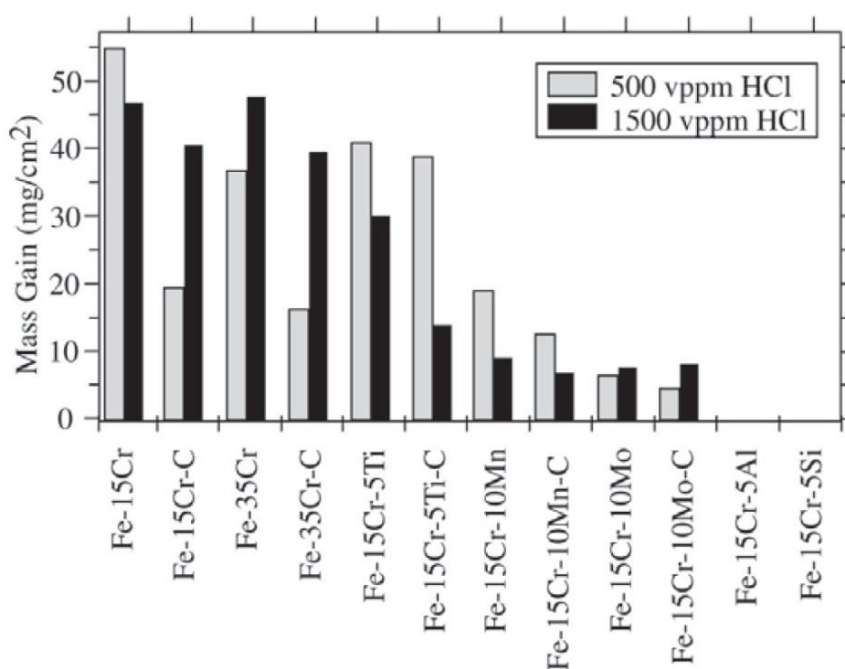


Figure 28 : Prise de masse d'alliages modèles testés à 600 °C durant 168 h en atmosphère N2-5% O2-500 ou 1500 vppm HCl [101]

Le principal mécanisme mis en jeu est l'oxydation active [28]. Ces tests ont permis de constater que, pour les deux concentrations en HCl, l'ajout de carbone, de chrome, de titane et de molybdène ont une influence positive sur la résistance à la corrosion. De plus, des ajouts de 5% en masse d'Al ou de Si ont permis de stopper complètement la corrosion. De nombreuses études ont été réalisées de manière générale sur la corrosion du fer et ont montré que la résistance à la corrosion était meilleure lorsque l'alliage contenait du chrome et du nickel [96,102,103].

D'autres essais réalisés par LUO et al. [104] ont été menés sur trois alliages différents dans une cendre synthétique 80% KCl – 20% K₂SO₄. Les résultats confirment que l'ajout de chrome et de nickel à un alliage base fer améliore sa résistance à la corrosion (Figure 29).

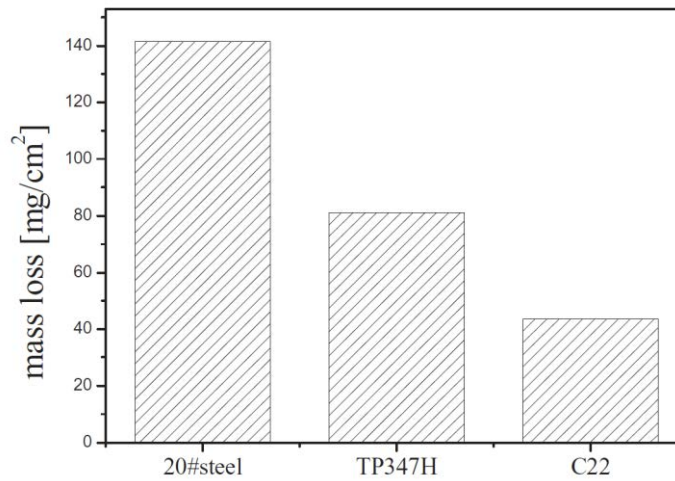


Figure 29: Perte de masse des différents matériaux après 218 h de tests à 650 °C dans un mélange 80% KCl – 20% K₂SO₄ [104]

Ces résultats confirment ceux obtenus lors d'une étude précédente au cours de laquelle les essais avaient été menés dans un incinérateur durant 10 jours sous deux conditions (Figure 30) : (i) en incinérant les ordures ménagères habituelles (MSW) et (ii) en ajoutant 13% de chlore en plus (MSW+PVC) [105]. Les pertes d'épaisseur moyennes sont plus faibles pour les nuances contenant du nickel et du chrome par rapport au métal faiblement allié pour les deux types d'environnement (riche en chlore ou non).

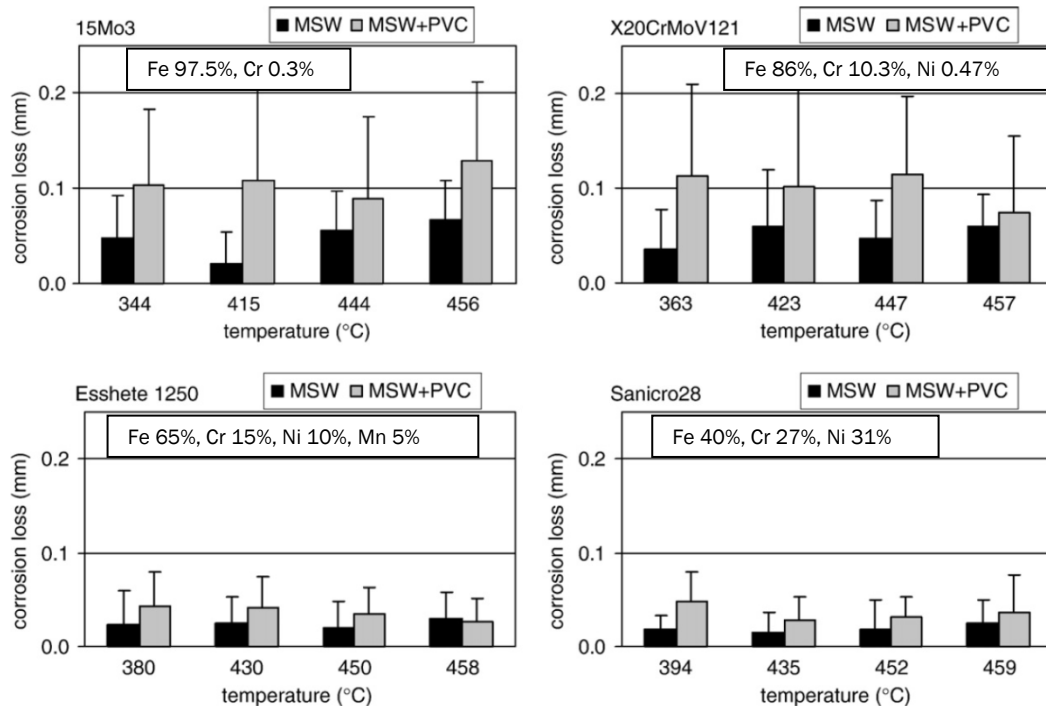


Figure 30 : Perte d'épaisseur moyenne en fonction de la température et de l'environnement [105]

PETTERSSON et al. [106] ont étudié l'effet de différents sels sur un acier type 304. La Figure 31 montre les prises de masse mesurées en fonction de la durée d'exposition à différents sels.

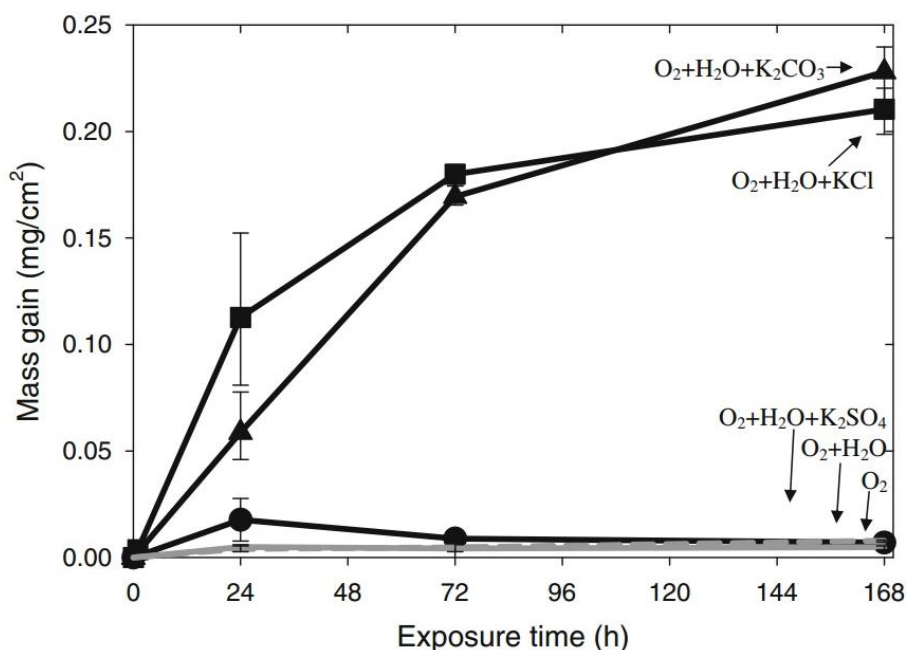


Figure 31 : Prise de masse en fonction du temps d'un acier 304 à 500°C dans différents sels en présence d'O₂ et d'H₂O [106]

L'anion est l'élément déterminant dans l'accélération de la corrosion. KCl et K₂CO₃ réagissent tous deux avec la chromine à la surface de l'acier pour former K₂CrO₄. À l'inverse, K₂SO₄ n'a que très peu d'influence sur la corrosion dans ces conditions, parce qu'il ne forme pas de chromate.

b. Alliages base Ni

Les alliages base nickel sont les matériaux les plus résistants en environnement UVEOM et ont été largement étudiés dans la littérature. Le Tableau 2 porté en annexe regroupe une liste des matériaux base nickel évoqués dans ce chapitre triés par teneur croissante en Cr. De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer l'influence de la composition de l'alliage et des éventuels revêtements sur la tenue à la corrosion. L'étude réalisée par VIKLUND et al. [102] compare les performances des alliages base nickel par rapport à des base fer. Ils ont pour cela effectué des tests dans une UVEOM en conditions réelles sur différents alliages. Les résultats de ces travaux sont présentés sur la Figure 32 et montrent que les alliages base Ni présentent de manière générale une meilleure résistance que les alliages bases fer.

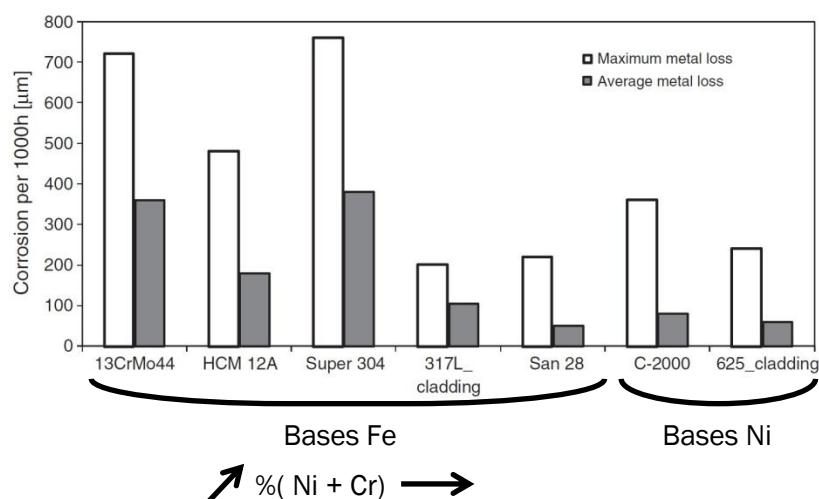


Figure 32 : Perte d'épaisseur moyenne et maximum pour des tests de 1550 h sur des alliages base fer et base nickel à une température métal de 440°C et une température fumée de 635°C [102]

Par ailleurs, BAKER et al. [107] ont testé des alliages commerciaux dans des conditions simulant celles rencontrées en milieu UVEOM. Ils ont ainsi été exposés 336 h dans une atmosphère de type $N_2 + 10\% O_2 + 10\% CO_2 + 20\% H_2O + 1500ppm HCl + 300ppm SO_2$ à 650°C. Les résultats de ces tests sont présentés sur la Figure 33.

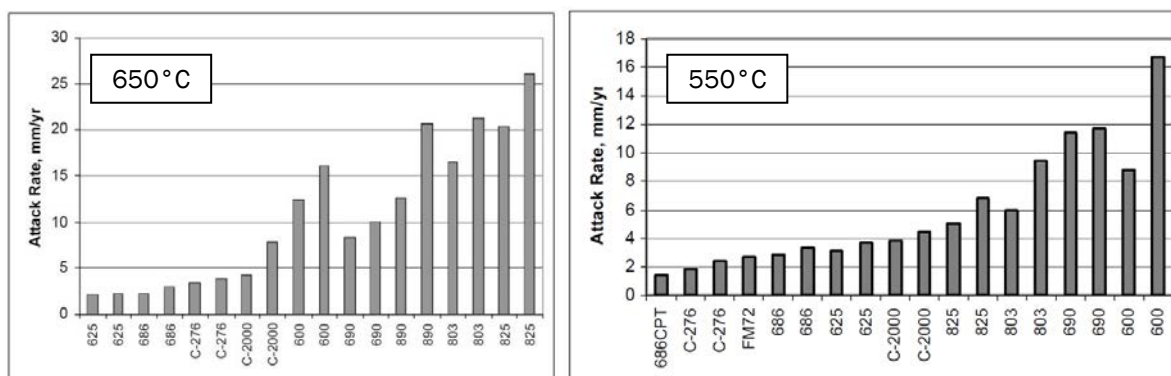


Figure 33 : Vitesse de corrosion des alliages après des tests de 336 h en atmosphère $N_2 + 10\% O_2 + 10\% CO_2 + 20\% H_2O + 1500ppm HCl + 300ppm SO_2$ à 650°C et 550°C [107]

Les auteurs ont conclu que l'augmentation de la température accroît la corrosion des alliages, d'autant plus sévèrement en présence d'un fort pourcentage de fer.

Une approche intéressante réalisée par ces auteurs a été de représenter les vitesses de corrosion en fonction du pourcentage massique des éléments d'alliages nickel, chrome, molybdène et tungstène (Figure 34).

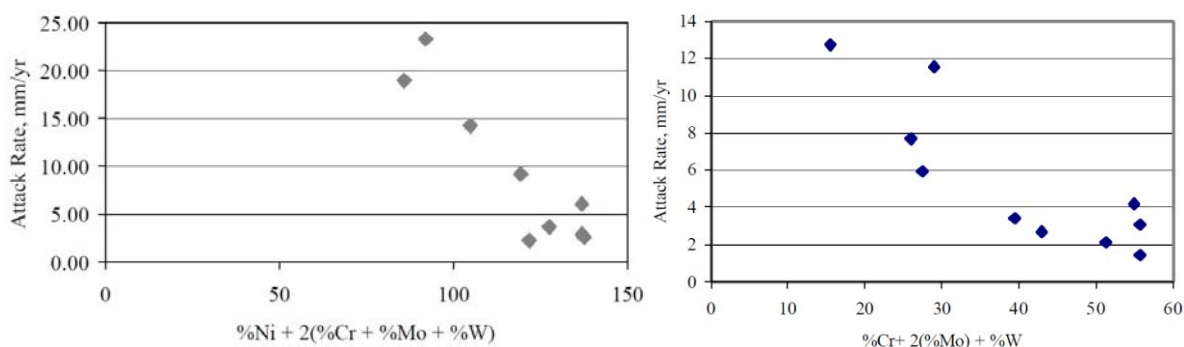


Figure 34 : Vitesse de corrosion des alliages en fonction de la composition après des tests de 336 h en atmosphère $N_2 - 10\% O_2 - 10\% CO_2 - 20\% H_2O - 1500ppm HCl - 300ppm SO_2$ à 650°C (à gauche) et 550°C (à droite) [107]

On constate que les alliages qui résistent le mieux à la corrosion sont ceux dont la somme pondérée des 4 éléments est élevée.

Ces résultats sont en accord avec une étude menée par KAWAHARA [108] portant sur des tests en creuset à 600°C pendant 200 h dans des cendres simulant celles rencontrées en milieu UVEOM. La Figure 35 montre les résultats de perte d'épaisseur et de profondeur de pénétration des dépôts fondus en fonction de la somme de la teneur massique en Cr et Ni sans pondération.

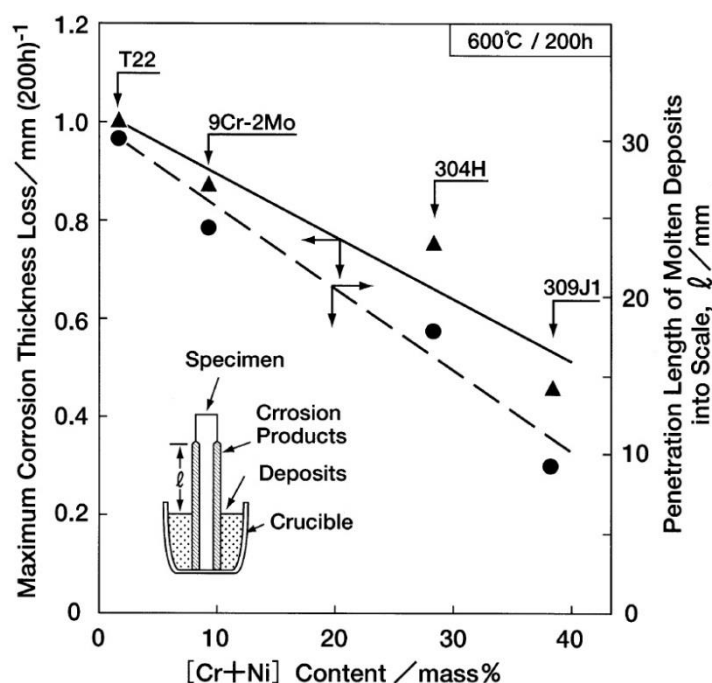


Figure 35 : Perte d'épaisseur et profondeur de pénétration des dépôts fondus en fonction de la somme des teneurs massique en Cr et Ni [108]

Une autre étude du même auteur présente des pertes d'épaisseur de matériaux en fonction de la teneur massique en Cr, Ni et Mo après 6000 h de tests à 450 et 650°C dans différentes UVEOM. Ces résultats montrent également que les matériaux présentant les plus faibles pertes d'épaisseur sont ceux dont la somme des trois éléments Cr, Ni et Mo est élevée (Figure 36).

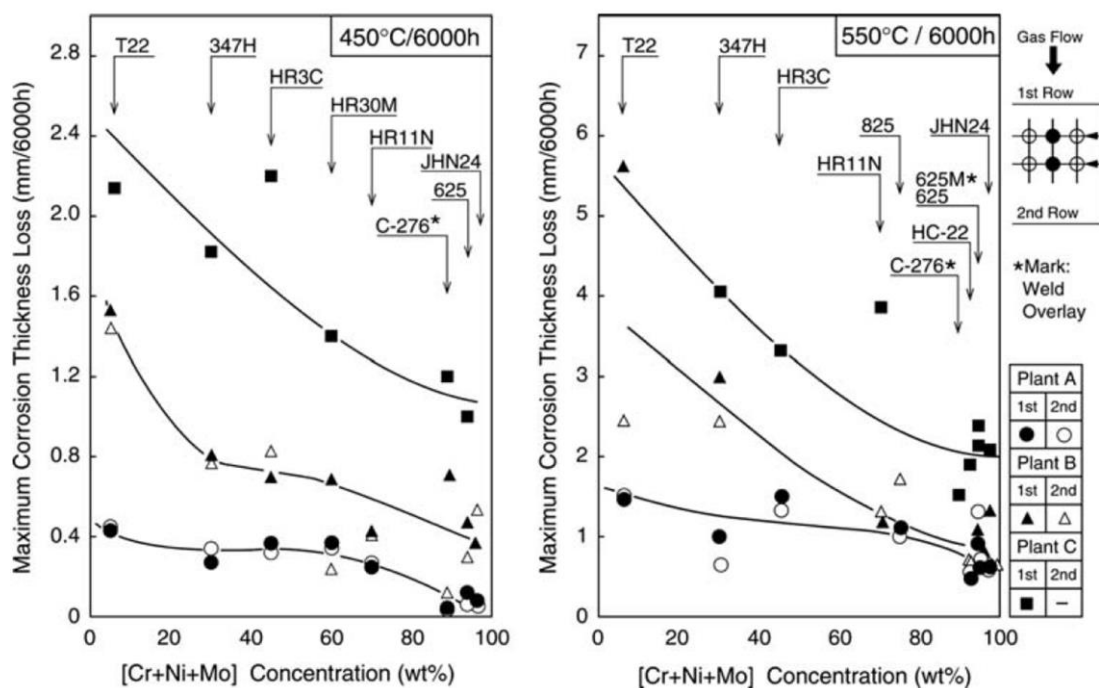


Figure 36 : Perte d'épaisseur maximum en fonction de la somme des teneurs massique en Cr, Ni et Mo après 6000 h à 450 et 550 °C [109]

Conclusion sur la corrosion des matériaux métalliques massifs

De manière générale, il a été montré que les matériaux métalliques présentant la meilleure résistance à la corrosion sont les alliages base nickel et particulièrement ceux dont la somme pondérée des pourcentages massiques en Ni, Cr, Mo et W étaient les plus élevée [107,108]. L'Inconel 625 a souvent été reporté comme le meilleur compromis vis-à-vis de la corrosion en milieu UVEOM [109,110,111,112,113]. Cependant, les résultats observés restent difficiles à corréliser d'une étude à l'autre en raison du nombre important de paramètres différents lors des tests.

2) Revêtements

Compte-tenu des coûts de production des matériaux les plus résistants (alliage à forte teneur en nickel et chrome) en milieu UVEOM, la solution du revêtement sur un matériau moins coûteux est fréquemment privilégiée. Plusieurs études ont été menées sur le dépôt et la résistance de revêtements métalliques et céramiques [114,115,116,117,118,119,120,121,122,123,124]. Les phases qui constituent le revêtement doivent être stables dans les conditions industrielles. L'interdiffusion entre le revêtement et le substrat joue un rôle primordial dans les propriétés protectrices du revêtement. De plus, les coefficients d'expansion thermique du substrat et du revêtement doivent être proches afin de prévenir toute déformation thermique durant les phases

de chauffe et de refroidissement. Parallèlement à ces aspects, le processus de dépôt du revêtement est lui aussi très important pour la performance de la couche protectrice. Le film déposé doit être à la fois dense et uniforme, afin d'éviter la diffusion des espèces corrosives dans d'éventuels pores [115]. Le Tableau 9 présente les principales technologies de revêtement utilisées en milieu UVEOM.

Tableau 9 : Principales technologies de revêtement utilisées en milieu UVEOM

Technologies	Soudure			Projection thermique				
	MIG/TIG	MIG Pulsé	Laser cladding	Flamme spray	Arc spray	Plasma	HVOF	HVCC
Source de chaleur	Arc électrique		Laser	Oxyacetylene / oxyhydrogen	Arc électrique	Arc plasma	Oxyacetylene-Hydrogen-Propane	
Matériaux sources	Fil		Poudre/fil	Poudre	Fil	Poudre	Poudre/fil	Poudre
Composition	NiCrMo, NiCrW, CoCr			NiCr (Si,B), NiCrMo (Si,B), NiCrW(Si,B)				
Microstructure (taux de porosité %)	Dense	Dense	Dense	10-20	5-15	2-5	0,1-2	0,1-2
Epaisseur (mm)	2-4	2-4	0,5-1	0,5-1,5	0,5-1,5	0,2-2	0,2-1	0,1-2
Echangeurs	Murs membranes/Surchauffeurs			Murs membranes/Evaporateurs				
Commentaires	Dilution non négligeable	Faible dilution	Faible dilution grains fins	Bonne aptitude vis-à-vis de l'érosion et corrosion dans des conditions peu sévères. Un traitement de refusion réduit significativement la porosité de ces revêtements				

HEARLEY et al. [116] ont étudié les performances contre la corrosion d'un revêtement Ni - Al à 600 °C pendant 1000 h dans un environnement de type biomasse. Le revêtement a été obtenu par projection thermique HVOF à partir d'une poudre Ni-Al commerciale. Depuis, plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode [117,118,119]. D'après HERMAN et al., les revêtements formés sont de meilleure qualité que ceux obtenus par projection plasma [120]. Des revêtements à base d'aluminures obtenus par pack-cémentation conduisant à une couche d'oxyde protectrice ont été développés [120,125]. La corrosion des alliages testés (acier 17Cr/13Ni, Alloy 800 et IN617) est diminuée en présence de revêtements. Une étude plus récente menée par BRADSHAW et al. ont également montré une amélioration de la résistance à la corrosion de revêtements à base d'aluminure de silicium déposés par CVD [122]. Le dépôt de film compact et dense par PVD a également été étudié mais a mis en évidence la formation de défauts [123].

IV) Différentes techniques d'essais pour l'étude de la corrosion

Il existe dans la littérature différents types d'essais de corrosion effectués sur site ou en laboratoire. Cette dernière partie traite de ces différentes méthodes.

1) Essais sur site

Les essais sur site présentent l'avantage d'être effectués en conditions réelles, mais sont tributaires de l'installation choisie et du moment du test. En effet, les conditions d'essais ($T_{\text{métal}}$, composition des OM brûlées...) sont très variables et rarement connues avec précision.

Des sondes constituées d'un tube supportant des anneaux d'alliages différents dans lequel circule un fluide caloporteur sont introduites dans le parcours de l'UVEOM. Elles permettent ainsi le test de différents matériaux en simultané et de reproduire le gradient de température.

De plus, selon les montages, des mesures de potentiel en temps réel sont possibles [32, 105, 113, 126]. Une autre méthode de test consiste à placer des coupons de différents alliages sur un support directement à l'intérieur l'incinérateur afin d'en étudier la corrosion. Ces tests permettent de tester plusieurs matériaux en même temps. Par contre, le gradient de température n'est pas reproduit [124]. Par conséquent, les phénomènes de condensation des gaz (alcalins et métaux lourds) ne sont pas reproduits. La nature de l'environnement corrosif (dépôt) est alors modifiée et non représentative.

2) En laboratoire

Les essais en laboratoire, contrairement à ceux effectués sur site, présentent l'avantage d'une bonne maîtrise des paramètres expérimentaux comme :

- la température des gaz [41],
- la composition des gaz seuls [28, 29, 41],
- la nature de la scorie [47, 48],
- la composition des gaz et la nature de la scorie [37],
- les matériaux à tester [127, 128].

A l'inverse, l'inconvénient des tests en laboratoire est de ne pas reproduire l'ensemble de conditions rencontrées sur site.

c. Tests en creuset

Ces tests consistent à soumettre les matériaux à tester sous forme de plaques métalliques à l'action combinée de mélanges de cendres et de gaz corrosifs, en conditions isothermes et statiques [37, 31, 40]. Dans ces essais, une plaquette métallique est immergée dans un creuset ou une nacelle contenant de la scorie. L'ensemble est ensuite placé dans un four balayé par un mélange de gaz corrosifs (HCl, SO₂,...) [4, 5]. Cependant, ces conditions dans lesquelles $T_{\text{fumées}} = T_{\text{matériau}}$ présentent l'inconvénient de ne pas reproduire fidèlement celles que l'on retrouve en milieu UVEOM, à savoir :

- le gradient de température entre les fumées et les tubes (de l'ordre de 300 à 400°C),
- l'abrasion par les particules véhiculées par les gaz (cendres volantes).

Ces tests sont néanmoins les plus simples à mettre en place et permettent de tester plusieurs matériaux en même temps et d'évaluer d'autres paramètres tels que la perte de masse de l'échantillon sur des durées relativement longues [4,32,101,107]. Une norme ISO (ISO DIS 17 248) a été établie pour normaliser les essais en creuset et validée en 2014 [129].

d. Tests sur pilote

Les lacunes des tests en creuset en terme de gradient de température et d'abrasion par les gaz ont conduit à la mise au point des pilotes de corrosion capables de reproduire ces paramètres [130,131]. La Figure 37 présente le montage développé par LEBEL et al. [3,131].

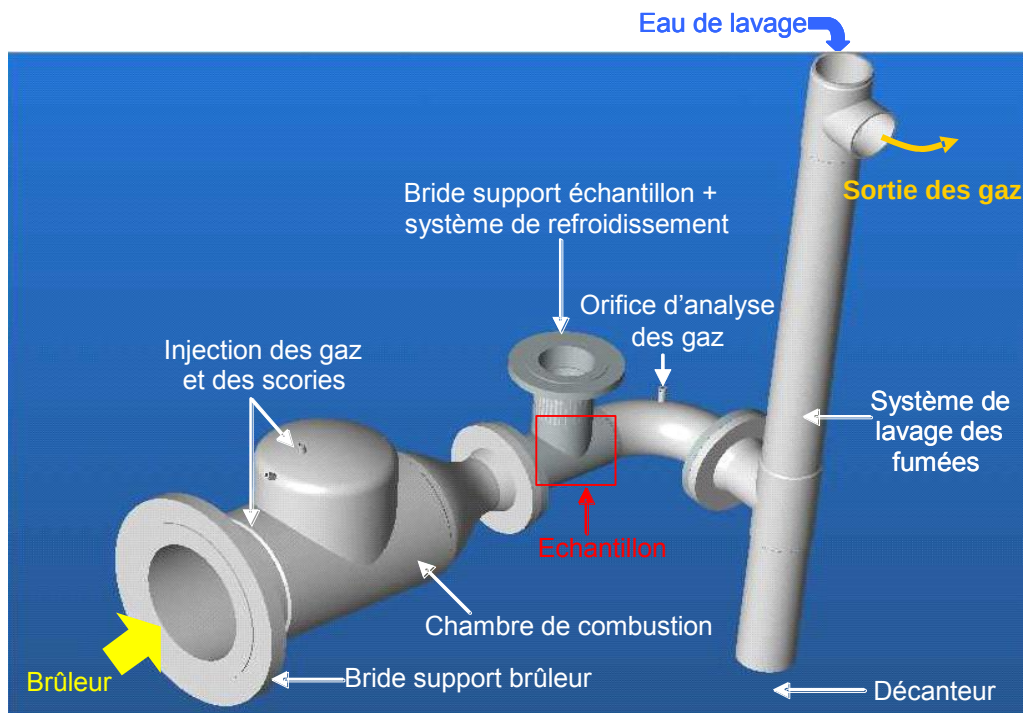


Figure 37 : Schéma du pilote en acier inoxydable 316 L élaboré par LEBEL et al. [3]

Il permet à la fois (i) de recréer des conditions dynamiques par l'injection de gaz et des scories dans une chambre de combustion, et (ii) de recréer le gradient de température par la circulation d'un fluide caloporteur permettant de contrôler la température métal. L'inconvénient de ce dispositif est qu'il ne permet pas de tester plusieurs matériaux simultanément. De plus, ces tests sont complexes à mettre en œuvre et limités dans la durée de fonctionnement.

Conclusion sur les techniques de tests

Les différentes méthodes de tests vues dans ce chapitre présentent toutes des avantages et des inconvénients. Le plus souvent, les tests les plus représentatifs de conditions réelles d'opération

d'une UVEOM sont ceux qui sont limités en termes de durée et de nombre d'échantillons. A l'inverse, les essais simplifiés en laboratoire permettent souvent une meilleure connaissance des paramètres expérimentaux, et autorise des tests plus longs et avec plus d'échantillons. Ces tests simplifiés permettent en outre d'étudier l'influence de chaque paramètre expérimental séparément. Les essais en laboratoire constituent donc une étape primordiale pour la compréhension des mécanismes et le choix de nouveaux matériaux par exemple avant des tests en conditions réelles.

Conclusion

La corrosion en milieu UVEOM est une problématique importante, particulièrement au niveau des couples de températures $T_{\text{métal}}/T_{\text{fumées}}$ critiques comme dans le cas des surchauffeurs, qui sont les plus touchés. Il a été montré dans ce chapitre que les mécanismes de corrosion sont assez bien connus depuis plusieurs années, tout comme les conditions opératoires en milieu incinérateur. La présence de dépôts riches en chlore est le moteur principal de cette corrosion (notamment par le mécanisme d'oxydation active) et il a été montré que la présence de phase fondue entraînait une corrosion aggravée. Les études récentes sur le sujet apportent de nouveaux éléments de compréhension et notamment au niveau de la physico-chimie de l'environnement. De plus, de nouveaux matériaux métalliques ont été mis au point avec de meilleures résistances à la corrosion et sont à l'étude. Cependant, de nombreuses lacunes restent présentes dans la compréhension globale de la corrosion en milieu incinérateur. Peu d'études se sont intéressées à l'influence de la teneur en chlore dans des cendres représentatives des dépôts rencontrés dans les UVEOM. Bien que des études portent sur la corrosion par les métaux lourds, peu d'entre elles ont été menées avec des cendres représentatives.

Le but du travail de thèse présenté ici est d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement à la corrosion de deux matériaux commerciaux, l'acier ferritique 16Mo3 et le superalliage base nickel Inconel 625 en milieu UVEOM par le biais de tests en creuset sous air dans différentes cendres avec des teneurs en chlorures différentes et en présence de métaux lourds. Des essais en présence de gaz doivent permettre de comprendre l'influence de ces derniers en présence de dépôts types. Enfin, même si l'Inconel 625 est un des matériaux présentant la meilleure tenue dans ces milieux, peu d'explications ont été fournies sur cette résistance. Une partie des travaux présentés traite de l'influence des éléments d'alliage Cr, Fe et Mo de l'Inconel 625 dans ces milieux corrosifs.

Références bibliographiques

- [1] Ademe, *Déchets 2014*, (2014). <http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/chiffres-cles-dechets-edition-2014-8147.pdf>
- [2] Manders, J., *Life Cycle Assessment of the treatment of MSW in "the average" European Waste-to-Energy plant*, ISWA 6th BEACON Conference, Malmö (SE), (2009).
- [3] Lebel, F., *Etude des phénomènes de corrosion à haute température en environnement type UVED – Développement d'un pilote laboratoire et quantification des paramètres clés gouvernant les mécanismes*. (Thèse Université Nancy I), (2008).
- [4] Soutrel, F., *Comportement de métaux purs (Fe, Ni, Cr et Al) et de leurs alliages dans des conditions simulant celles rencontrées en milieu incinérateur d'O.M*, (Thèse Université Nancy I), (1998).
- [5] Stock, P. C., *Etude de revêtements métalliques pour la protection des surchauffeurs d'usines d'incinération de déchets urbains*, (Thèse Université Nancy I), (2000).
- [6] Legoux, J. Y., Ledouce, C. *L'incinération des déchets ménagers*, Ed. Paris Economica, (1995).
- [7] Evans, R. T., *Incinerating municipal and industrial waste*, Ed. Richard W. Bruyers, (1991).
- [8] Brossard, J. M., *Corrosion des échangeurs de chaleur dans les unités de valorisation énergétique de déchets ménagers*, Ecole d'été CNRS Corrosion haute température, (2010).
- [9] Bøjer, M., Jensen, P. A., Frandsen, F., Dam-Johansen, K., Madsen, O. H., Lundtorp, K., *Release of Potentially Corrosive Constituents from the Grate of a Waste-to-Energy boiler*, IT3'07, 1-17, (2007).
- [10] Conseil général du Bas-Rhin, *Gestion des déchets ménagers et assimilés, Bilan départemental 2011*, (2012).
- [11] European Commission, *Guidelines on the Interpretation of the R1 Energy Efficiency Formula for Incineration Facilities Dedicated to the Processing of Municipal Solid Waste According to Annex II of Directive 2008/98/EC on Waste*, OJ L 312, 1-33, (2008).
- [12] Plur, R., *Experiences and Improvements to Minimise Fireside Corrosion and Flue Gas Side-Deposits on Heat Transfer Surfaces Made in Operating the G e meinschafts-MLill-Verbrennungsanlage Niederrhein GmbH. Incinerating Municipal and Industrial Waste: Fireside Problems and Prospects for Improvement*. Ed. Richard W. Bruyers, Hemisphere Publishing Corp, 47-70, (1991).
- [13] Reumont, G., Moulin, G., *Les phénomènes de corrosion dans les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM)*, Conférence présentée à l'École d'Anglet, (2002).
- [14] Steinmetz, P., Rapin, C., *Corrosion of Metallic Materials in Waste Incinerators*, Materials Science Forum, **251**, 505-518, (1997)
- [15] Weulersse-Mouturat, K., *Etude de la corrosion à chaud de tubes de surchauffeurs en incinérateurs d'ordures ménagères et en centrales à charbon, contribution à la prévision de la durée de vie*, (thèse Université de Compiègne), (2003).
- [16] Niessen, W. R., Chansley, S. H., *Proceedings of the National Incinerator Conference*, American Society of Mechanical Engineers, 1-4, (1970).
- [17] Belevi, H., Langmeier, M., *Factors Determining the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 2. Laboratory Experiments*, Environmental Science & Technology, **34**, 2507-2512, (2000).
- [18] Bryers, R. W., *Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels*, Progress in energy and combustion science, **22**, 29-120, (1996).

- [19] Norling, R., Olefjord, I., *Erosion-corrosion of Fe-and Ni-based alloys at 550 °C*, Wear, **254**, 173-184, (2003).
- [20] Otsuka, O., Tsukaue, Y., Nakagawa, K., Kawahara, Y., Yukawa, K., *A Corrosion Mechanism for the Fireside Wastage of Superheater Materials in Waste Incinerators*, CORROSION 97, Paper 157, (1997).
- [21] Arvelakis, S., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., *Determining the Melting Behaviour of Ashes from Incineration Plants via Thermal Analysis*, Journal of thermal analysis and calorimetry, **72**, 1005-1017, (2003).
- [22] Arvelakis, S., Frandsen, F. J., *Study on Analysis and Characterization Methods for Ash Material from Incineration Plants*, Fuel, **84**, 1725-1738, (2005).
- [23] Plumley, A. L., Rocznik, W. R., Lewis, E. C., *Incinerating Municipal and Industrial Waste*, Ed. Richard W. Bruyars, Hemisphere Publ. Corp., 373-404, (1991).
- [24] Sørum, L., Frandsen, F. J., Hustad, J. E., *On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion Part I: devolatilisation of heavy metals on the grate*, Fuel, **82**, 2273-2283, (2003).
- [25] Kawahara, Y., Kira, M., *Corrosion factors of waterwall tube and protection by field metal spraying in municipal refuse incineration plant*, NACE International, CORROSION 95, paper 563, (1995).
- [26] Nakagawa, K., Isozaki, T., *Fireside corrosion in reducing waste incineration environments*, NACE International, CORROSION 94, paper 177, (1994).
- [27] Daniel, P. L., Paul, L. D., Barna, J., *Fire-side corrosion in refuse-fired boilers*, Materials Performance in Waste Incineration Systems, **27**, (1988).
- [28] Grabke, H. J., *Fundamental mechanisms of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400 to 900 °C*, *Incinerating Municipal and Industrial Waste*, Ed. Richard W. Bruyars, Hemisphere Publishing Corporation, 161-177, (1991).
- [29] Grabke, H. J., *Fundamental aspects of oxidation, sulfidation, chloridation and carburization in the gasifier environment*, Materials at high temperatures, **11**, 23-29, (1993).
- [30] Bramhoff, D., Grabke, H. J., Schmidt, H. P., *Effects of Hydrogen Chloride and of Nitrogen in the Oxidation of Fe-20Cr*. In *The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys*, Springer Netherlands, 335-349 (1989).
- [31] Spiegel, M., Grabke, H. J., *High Temperature Corrosion of Low and High Steels in Simulated Waste*, Materials and Corrosion, **47**, 179-189, (1996).
- [32] Viklund, P., *High Temperature Corrosion During Waste Incineration*, (KTH Royal Institute of Technology, 2011).
- [33] Otsuka, N., *Effects of Fuel Impurities on the Fireside Corrosion of Boiler Tubes in Advanced Power Generating systems – a Thermodynamic Calculation of Deposit Chemistry*, Corrosion Science, **44**, 265-283, (2002).
- [34] Ruh, A., Spiegel, M., *Influence of Gas Phase Composition on the Kinetics of Chloride Melt Corrosion of Pure Iron*, Materials and Corrosion, **57**, 237-243, (2006).
- [35] Weulersse-Mouturat, K., Moulin, G., Billard, P., Pierotti, G., *High Temperature Corrosion of Superheater Tubes in Waste Incinerators and Coal-fired Plants*, Materials Science Forum, **461**, 973-980, (2004).
- [36] Otsuka, N., *Chemistry and Melting Characteristics of Fireside Deposits Taken from Boiler Tubes in Waste Incinerators*, Corrosion Science, **53**, 2269–2276, (2011).
- [37] Grabke, H. J., Reese, E., Spiegel, M., *The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits*, Corrosion Science, **37**, 1023-1043. (1995).

- [38] Reichelt, J., Pfrang-Stotz, G., Bergfeldt, B., Seifert, H., Knappc, P., *Formation of Deposits on the Surfaces of Superheaters and Economisers of MSW Incinerator Plant*, Waste Management, **33**, 43-51, (2013).
- [39] Kassman, H., Bäfver, L., Åmand, L. E., *The importance of SO₂ and SO₃ for sulphation of gaseous KCl—an experimental investigation in a biomass fired CFB boiler*, Combustion and Flame, **157**, 1649-1657, (2010).
- [40] Soutrel, F., Rapin, C., Steinmetz, P., *Corrosion of Fe, Ni, Cr and their Alloys in Simulated Municipal Waste Incineration Conditions*, CORROSION 98, Paper 428, (1998).
- [41] Środa, S., Tuurna, S., Penttilä, K., Heikinheimo, L., *High temperature oxidation behaviour of boiler steels under simulated combustion gases*, Materials Science Forum, **461**, 981-988, (2004).
- [42] Albina, D. O., *Theory and experience on corrosion of waterwall and superheater tubes of Waste-To-Energy facilities* (Columbia University Thesis, 2005).
- [43] Wright, I. G., Krause, H. H., *Assessment of factors affecting boiler tube lifetime in waste-fired steam generators: new opportunities for research and technology development*, Amer Society of Mechanical, **38**, (1996).
- [44] Klöwer, J., *High Temperature Corrosion by Deposits of Alkali Salts*, CORROSION 96, paper 173, (1996).
- [45] Nielsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., Baxter, L. L., *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers*, Progress in energy and combustion science, **26**, 283-298, (2000).
- [46] Montgomery, M., Larsen, O. H., *Characterization of Deposits and their Influence on Corrosion in Waste Incineration Plants in Denmark*, CORROSION 2001, paper 01184, (2001).
- [47] Spiegel, M., *The Role of Molten Salts in the Corrosion of Metals in Waste Incineration Plants*, Molten Salt Forum, **7**, 253-268, (2003).
- [48] Srivastava, S. C., Godiwalla, K. M., Banerjee, M. K., *Review : Fuel Ash Corrosion of Boiler and Superheater Tubes*, Journal of Materials Science, **32**, 835-849, (1997).
- [49] Krause, H. H., Daniel, P. L., Blue, J. D., *Corrosion of Boiler Tube Alloys in Refuse Firing : Shredded vs Bulk Refuse*, CORROSION 93, Paper 202, (1993).
- [50] Krause, H. H., *Effects of flue-gas temperature and composition on corrosion from refuse firing*, CORROSION 91, Paper 242, (1991).
- [51] Warnecke, R., VDI-Seminar 430504, Göttingen, (2004).
- [52] Brossard, J. M., *French Activity on high temperature corrosion in Water vapor, Influence of Water Vapor on High-Temperature Oxidation of Steels and Cast Iron* (Chapter 3), Materials Science Foundations ISSN, **76**, 1422-3597, (2014).
- [53] Sorell, G., *The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants*, Materials at High temperature, **14**, 207-220, (1997).
- [54] Lai, G. Y., *Waste-to-Energy Boilers and Waste Incinerators* (Chapter 12), High-temperature corrosion and materials Applications, 335-358, (2007).
- [55] Krause, H. H., *Fireside Corrosion Problems in Refuse-fired Boilers*, CORROSION 93, Paper 200, (1993).
- [56] Zahs, A., Spiegel, M., Grabke, J. H., *Chloridation and Oxidation of Iron, Chromium, Nickel and their Alloys in Chloridizing and Oxydizing Atmospheres at 400-700 °C.*, Corrosion Science, **42**, 1093-1122, (2000).

- [57] Roine, A., Outokumpu HSC chemistry for windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. User's guide, version 5, (2002).
- [58] Krause, H. H., Stropki, J. T., *Corrosion of Boilers Tube Alloys in Cofiring of Refuse Derived Fuel and Pulverized Coal*, Materials Performance in Waste Incinerator Systems, Ed. Lay G. Y. and Sorell G., NACE CORROSION, 2.1-2.18, (1992).
- [59] Krause, H. H., *Effect of Flue-gas Temperature and Composition on Corrosion from Refuse Firing*, Materials Performance in Waste Incinerator Systems, NACE CORROSION, 3.1-3.6, (1992).
- [60] Matsuda, H., Ozawa, S., Naruse, K., Ito, K., Kojima, Y., Yanase, T., *Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions*, Chemical engineering science, **60**, 545-552, (2005).
- [61] Pyykonen, J., Jokiniemi, J., *Modelling Alkali Chloride Superheater Deposition and its Implications*, Fuel Processing Technology, **80**, 225-262, (2003).
- [62] Rapp, R. A., *Hot Corrosion of Materials : a Fluxing Mechanism?*, Corrosion Science, **44**, 209-221, (2002).
- [63] Rapp, R. A., Goto, K. S., *Hot Corrosion of Metals by Molten Salts, Molten Salts 1*, in J. Braunstein, J. R. Selman (Eds), Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 159, (1981).
- [64] Otsuka, N., Rapp, R. A., *Hot Corrosion of Preoxidised Ni by Thin Fused Na₂SO₄*, Journal of the electrochemical Society, **137**, 355-367, (1990).
- [65] Mc Nallan, M. J., Takemura, M., *Environmental Effects on Molten Chloride Accelerated Corrosion in Waste Incinerator Systems*, CORROSION 95, Paper 568, (1995).
- [66] Rapp, R. A., *Hot Corrosion of Materials*, Elliot Symposium Proceedings, 227-236, (1990).
- [67] Rapp, R. A., *Hot Corrosion of Materials*, High temperature Science, **27**, 355-367, (1990).
- [68] Rapp, R. A., Zhang, Y. S., *Hot Corrosion of Materials : Fundamental Studies*, JOM, **46**, 47-55, (1994).
- [69] Luthra, K. L., Mechanism of oxidation-sulfation reactions of coo in the presence of Na₂So₄, Metallurgical Transactions A, **13**, 1647, (1982).
- [70] Luthra, K. L., *Low temperature hot corrosion of cobalt-base alloys: Part II. Reaction mechanism*, Metallurgical Transactions A, **13**, 1853, (1982).
- [71] Reid, W. T., *External Corrosion and Deposits-Boilers and Gaz Turbines*, American Elsevier, (1971).
- [72] Osuka, N., Kudo, T., *Hot Corrosion of Commercial Tube Steel Materials in a Japanese Waste Incinerator Environment*, High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coating, Proceedings of the Workshop on High Temperature Corrosion, Ed : Y. Saito, B. Onay et T. Maruyama, 250-211, (1990).
- [73] Ishitsuka, T., Nose, K., *Stability of Protective Oxide Films in Waste Incineration Environment – Solubility Measurement of Oxides in Molten Chlorides*, Corrosion Science, **44**, 247-263, (2002).
- [74] Spiegel, W., *Analyse des Rohgases und der Kesselablagerung zur Beurteilung der Ersatzbrennstoffqualität*, K.J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann (Hrsg) : Energie aus Abfall. Band 1. Neuruppin : TK Verlag, 441-458, (2006).
- [75] Lehmusto, J., Skrifvars, B. J., Yrjas, P., Hupa, M., *High temperature oxidation of metallic chromium exposed to eight different metal chlorides*, Corrosion Science, **53**, 3315-3323, (2011).

- [76] Lehmusto, J., Lindberg, D., Yrjas, P., Skrifvars, B. J., Hupa, M., *Thermogravimetric Studies of High Temperature Reactions Between Potassium Salts and Chromium*, Corrosion Science, **59**, 55-62, (2012).
- [77] Segerdahl, K., Pettersson, J., Svensson, J. E., Johansson, L. G., *Is KCl (g) Corrosive at Temperatures Above its Dew Point? Influence of KCl (g) on Initial Stages of the High Temperature Corrosion of 11% Cr Steel at 600 °C*, Materials Science Forum, **461**, 109-116, (2004).
- [78] Li, Y. S., Sanchez-Pasten, M., Spiegel, M., *High temperature interaction of pure Cr with KCl*, Materials Science Forum, **461**, 1047-1054, (2004).
- [79] Andersson, P., Norell, M., Gautheron, R. *Influence of KCl deposit morphology on corrosion of austenitic alloys at 500 °C*, Materials Science Forum, **461**, 1015-1022, (2004).
- [80] Lehmusto, J., Yrjas, P., Skrifvars, B. J., Hupa, M., *High temperature corrosion of superheater steels by KCl and K₂CO₃ under dry and wet conditions*, Fuel Processing Technology, **104**, 253-264, (2012).
- [81] Backman, R., Hupa, M., Hiltunen, M., Peltola, K., *Interaction of the Behavior of Lead and Zinc With Alkalis in Fluidized Bed Combustion or Gasification of Waste Derived Fuels*, 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion, Conference Proceedings, (2005).
- [82] Spiegel, M., *The Role of Molten Salts in the Corrosion of Metals in Waste Incineration Plants*, Molten Salt Forum, **7**, 253-268, (2003).
- [83] Ruh, A., Spiegel, M., *Thermodynamic and kinetic consideration on corrosion of Fe, Ni and Cr beneath a molten KCl-ZnCl₂ mixture*, Corrosion Science, **48**, 679-695, (2006).
- [84] Spiegel, M., *Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants*, Materials and Corrosion, **50**, 1-13, (1999).
- [85] Sánchez Pastén, M., Spiegel, M., *High temperature corrosion of metallic materials in simulated waste incineration environments at 300–600 °C*, Materials and Corrosion, **57**, 192-195, (2006).
- [86] Li, Y. S., Niu, Y., Wu, W. T., *Accelerated corrosion of pure Fe, Ni, Cr and several Fe-based alloys induced by ZnCl₂–KCl at 450 C in oxidizing environment*, Materials Science and Engineering: A, **345**, 64-71, (2003).
- [87] Li, Y. S., Spiegel, M., *Models describing the degradation of FeAl and NiAl alloys induced by ZnCl₂–KCl melt at 400–450 °C*, Corrosion Science, **46**, 2009-2023, (2004).
- [88] Pan, T. J., Zeng, C. L., Niu, Y., *Corrosion of three commercial steels under ZnCl₂–KCl deposits in a reducing atmosphere containing HCl and H₂S at 400–500 °C*, Oxidation of metals, **67**, 107-127, (2007).
- [89] Lu, W. M., Pan, T. J., Zhang, K., Niu, Y., *Accelerated corrosion of five commercial steels under a ZnCl₂–KCl deposit in a reducing environment typical of waste gasification at 673–773K*, Corrosion Science, **50**, 1900-1906, (2008).
- [90] Li, Y. S., Al-Omary, M., Niu, Y., Zhang, K. *The corrosion of various materials under chloride deposits at 623-723K in pure oxygen*, High Temperature Materials and Processes, **21**, 11-24, (2002).
- [91] Perez, F. J., Nieto, J., Trilleros, J. A., Hierro, M. P., *Hot corrosion monitoring of waste incineration corrosion processes using electrochemical techniques*, Materials Science Forum, **522**, 531-538, (2006).
- [92] Otero, E., Pardo, A., Perez, F. J., Utrilla, M. V., Levi, T., *Corrosion behavior of 12CrMoV steel in waste incineration environments: hot corrosion by molten chlorides*, Oxidation of metals, **49**, 467-484, (1998).
- [93] Otero, E., Pardo, A., Merino, M. C., Utrilla, M. V., López, M. D., Del Peso, J. L., *Corrosion behavior of IN-800 superalloy in waste-incineration environments: hot corrosion by molten chlorides*, Oxidation of metals, **51**, 507-525, (1999).

- [94] Spiegel, M., *Influence of gas phase composition on the Hot Corrosion of steels and nickel-based alloys beneath a (Ca-Na-K)-sulfate mixture containing PbSO₄ and ZnSO₄*, Materials and Corrosion, **51**, 303-312, (2000).
- [95] Spiegel, M., *Corrosion mechanisms and failure cases in waste incineration plants*, Materials Science Forum, **369**, 971-978, (2001).
- [96] Bankiewicz, D., Yrjas, P., Lindberg, D., Hupa, M., *Determination of the corrosivity of Pb-containing salt mixtures*, Corrosion Science, **66**, 225-232, (2013).
- [97] Nakagawa, K., Matsunaga, Y., *The effect of chemical composition of ash deposit on the corrosion of boiler tubes in waste incinerators*, Materials Science Forum, **251**, 535-542, (1997)
- [98] Miller, P. D., *Corrosion studies in municipal incinerators*, US Environmental Protection Agency, (1972).
- [99] Kawahara, Y., Kaihara, Y., *Recent Trends in Corrosion-resistant Tube Materials and Improvements of Corrosion Environment in the WTE Plants*, CORROSION 2001, Paper 1173, (2001).
- [100] NF EN 10216-2, *Tubes sans soudure en acier pour service sous pression - Conditions techniques de livraison*, AFNOR, (2014).
- [101] Grabke, H. J., Spiegel, M., Zahs, A., *Role of Alloying Elements and Carbides in the Chlorine-Induced Corrosion of Steels and Alloys*, Materials Research, **7**, 89-95, (2004).
- [102] Viklund, P., Hjörnhede, A., Henderson, P., Stålenheim, A., Pettersson, R., *Corrosion of superheater materials in a waste-to-energy plant*, Fuel processing technology, **105**, 106-112, (2013).
- [103] Lehmusto, J., Yrjas, P., Skrifvars, B. J., Hupa, M., *Corrosion Behavior of Superheater Steels in the Presence of Potassium Salts under Conditions Relevant to Biomass Combustion*, Proceedings, Les Embiez, (2012).
- [104] Luo, W. W., Liu, Z. D., Wang, Y. T., Yang, R. J., *High Temperature Corrosion Behaviors of the Superheater Materials*, Procedia Engineering, **36**, 212-216, (2012).
- [105] Persson, K., Broström, M., Carlsson, J., Nordin, A., Backman, R., *High temperature corrosion in a 65 MW waste to energy plant*, Fuel processing technology, **88**, 1178-1182, (2007).
- [106] Pettersson, J., Folkesson, N., Johansson, L. G., Svensson, J. E., *The effects of KCl, K₂SO₄ and K₂CO₃ on the high temperature corrosion of a 304-type austenitic stainless steel*, Oxidation of metals, **76**, 93-109, (2011).
- [107] Baker, B. A., Smith, G. D., Shoemaker, L. E., *Performance of Commercial Alloys in Simulated Waste Incineration Environments*, CORROSION 2001, Paper 183, (2001).
- [108] Kawahara, Y., *High Temperature Corrosion Mechanisms and Effect of alloying Elements for Materials Used in Waste Incineration Environment*, Corrosion Science, **44**, 223-245, (2002).
- [109] Kawahara, Y., *Application of High Temperature Corrosion-Resistant Materials and Coatings Under Severe Corrosive Environment in Waste-to-Energy Boilers*, Journal of Thermal Spray Technology, **16**, 202-213, (2007).
- [110] Antunes, R. A., De Oliveira, M. C. L., *Corrosion in biomass combustion : A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies*, Corrosion Science, **76**, 6-26, (2013).
- [111] Cuevas-Arteaga, C., Verhelst, D., Alfantazi, A., *Performance of alloy 625 under combustion gas environments: a review*, ECS Transactions, **28**, 61-76, (2010).

- [112] Lee, S. H., Themelis, N. J., Castaldi, M. J., *High-temperature corrosion in waste-to-energy boilers*, Journal of Thermal Spray Technology, **16**, 104-110, (2007).
- [113] Phongphiphat, A., Ryu, C., Yang, Y. B., Finney, K. N., Leyland, A., Sharifi, V. N., Swithenbank, J., *Investigation into high-temperature corrosion in a large-scale municipal waste-to-energy plant*, Corrosion Science, **52**, 3861-3874, (2010).
- [114] Schütze, M., Malessa, M., Rohr, V., Weber, T., *Development of coatings for protection in specific high temperature environments*, Surface and Coatings Technology, **201**, 3872-3879, (2006).
- [115] Sidhu, T. S., Prakash, S., Agrawal, R. D., *Hot corrosion studies of HVOF NiCrBSi and Stellite-6 coatings on a Ni-based superalloy in an actual industrial environment of a coal fired boiler*, Surface and Coatings Technology, **201**, 1602-1612, (2006).
- [116] Hearley, J. A., Liu, C., Little, J. A., Sturgeon, A. J., *Corrosion of Ni-Al high velocity oxyfuel (HVOF) thermal spray coating by fly ash and synthetic biomass ash deposits*, British corrosion journal, **36**, 111-120, (2001).
- [117] Al-Fadhli, H. Y., Stokes, J., Hashmi, M. S. J., Yilbas, B. S., *The erosion-corrosion behaviour of high velocity oxy-fuel (HVOF) thermally sprayed inconel-625 coatings on different metallic surfaces*, Surface and Coatings Technology, **200**, 5782-5788, (2006).
- [118] Mohammadi, M., Javadpour, S., Jahromi, S. A. J., Shirvani, K., Kobayashi, A., *Characterization and hot corrosion performance of LVPS and HVOF-CoNiCrAlYSi coatings*, Vacuum, **86**, 1458-1464, (2012).
- [119] Verdian, M. M., Raeissi, K., Salehi, M., *Characterization and electrochemical properties of Ni(Si)/Ni₅Si₂ multiphase coatings prepared by HVOF Spraying*, Applied Surface Science, **261**, 493-498, (2012).
- [120] Herman, H., Sampath, S., McCune, R., *Thermal spray: current status and future trends*. Material Research Society Bulletin, **25**, 17-25, (2000).
- [121] Kalivodova, J., Baxter, D., Schütze, M., Rohr, V., *Gaseous corrosion of alloys and novel coatings in simulated environments for coal, waste and biomass boilers*, Materials and Corrosion, **56**, 882-889. (2005).
- [122] Bradshaw, A., Simms, N. J., Nicholls, J. R., *Development of hot corrosion resistant coatings for gas turbines burning biomass and waste derived fuel gases*, Surface and Coatings Technology, **216**, 8-22. (2013).
- [123] Panjan, P., Čekada, M., Panjan, M., Kek-Merl, D., *Growth defects in PVD hard coatings*, Vacuum, **84**, 209-214, (2009).
- [124] Goutier, F., Valette, S., Vardelle, A., Lefort, P., *Behaviour of alumina-coated 304L steel in a Waste-to-Energy plant*, Surface and Coatings Technology, **205**, 4425-4432, (2011).
- [125] Sudiro, T., Sano, T., Kyo, S., Ishibashi, O., Nakamori, M., Kurokawa, K., *A Comparative Study of High Temperature Corrosion of Al₂O₃, SiO₂ and Al₂O₃-SiO₂ Forming Alloys in a Na₂SO₄-NaCl Atmosphere*, Oxidation of metals, **80**, 589-597, (2013).
- [126] Haider, F., Horn, S., Maisch, S., Waldmann, B., Warnecke, R., Muller, V., *Online Corrosion Monitoring in Waste and Biomass Incineration Plants*, EFC Workshop, (2009).
- [127] Smith, G. D., Tillack, D. J., Patel, S. J., *Alloy 625: impressive past, significant presence, awesome future*, Superalloys, **718**, 625-706, (1991).
- [128] Montgomery, M., Hansson, A. N., Jensen, S. A., Vilhelmsen, T., Nielsen, N. H., *In situ corrosion testing of various nickel alloys at Måbjerg waste incineration plant*, Materials and Corrosion, **64**, 14-25, (2013).
- [129] ISO/DIS 17248, AFNOR, (2014).

[130] Kawahara, Y., Kira, M., Ike, M., *Effect of Gas Temperature and its Fluctuation on the High Temperature Corrosion of the WTE Boiler Materials*, CORROSION 2001, Paper 1159, (2001).

[131] Lebel, F., Rapin, C., Mareche, J. F., Podor, R., Chaucherie, X., Guernion, P. Y., Brossard, J. M., *Development of a laboratory-scale pilot for studying corrosion on MSWI heat exchangers*, Materials Science Forum, **595**, 271-280, (2008).

Chapitre II : Méthodes expérimentales

I) Matériaux métalliques	62
1) Alliages commerciaux	62
2) Elaboration d'alliages modèles	63
3) Préparation des échantillons pour les tests de corrosion	65
II) Cendres synthétiques	65
1) Choix et composition	65
2) Caractérisation par analyse thermique	66
III) Essais de corrosion	69
1) Essais en creuset sous air	69
2) Essais en creuset sous atmosphère complexe type UVEOM	70
IV) Caractérisation post-essai	71
1) Préparation des échantillons.....	71
2) Observations et microanalyses en microscopie électronique à balayage	73
3) Paramètres de suivi de dégradation des matériaux.....	75
V) Outils numériques.....	77
1) Représentation statistique de résultats (Boîtes à moustache)	77
2) Calcul de fraction de phase liquide.....	77
3) Calcul de ΔG de réaction	78
Références bibliographiques	79

La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des matériaux métalliques, à la voie de synthèse des alliages non commerciaux ainsi qu'aux cendres mélanges de cendres synthétiques utilisés dans le cadre de ces travaux. Le protocole expérimental des essais de corrosion est ensuite décrit. La dernière partie présente les techniques de caractérisation et les outils numériques utilisés.

Il est utile de préciser que l'ensemble des dispositifs de traitements thermiques présentés au cours de ce chapitre et qui ont servi lors de cette étude ont été calibrés à l'aide de thermocouples adéquats fabriqués au laboratoire dans l'optique d'assurer la fiabilité et la précision des mesures.

I) Matériaux métalliques

1) Alliages commerciaux

Deux matériaux commerciaux couramment utilisés pour les échangeurs en milieu UVEOM (tube de base (16Mo3) et revêtement (Inconel 625)) ont été choisis pour les essais de corrosion par immersion dans des mélanges de cendres synthétiques. La composition massique (exprimée en %) de ces deux alliages est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Compositions des alliages commerciaux (% massique) testés en immersion dans des cendres synthétiques

	Ni	Fe	Cr	Al	Mn	Co	Mo	Nb	C	Si	Ti	Cu
16Mo3	<0,3	Bal.	<0,3	-	0,4 -	-	0,25 -	-	0,12 -	<0,35	-	<0,3
					0,9		0,35		0,30			
Inconel 625	Bal.	<5,0	22,0	<0,4	<0,5	<1,0	9,0	3,15 - 4,15	<0,1	<0,5	<0,4	-

L'acier 16Mo3 (Masteel, EN10028-2 16Mo3) est un acier ferritique à bas coût présentant de bonnes propriétés mécaniques à haute température mais une faible résistance à la corrosion dans les milieux UVEOM [1,2,3]. Il est largement employé pour former les échangeurs de chaleur. L'alliage Inconel 625 (Goodfellow, NIO47910), couramment utilisé sous forme de revêtement par soudure, est un alliage base nickel qui présente une très bonne tenue à la corrosion en milieu UVEOM [4,5,6,7,8,9,10,11,12]. Cependant, son coût est très élevé et sa durée de vie reste limitée dans des conditions sévères ($T_{\text{fumées}} > 750^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{métal}} \geq 380^{\circ}\text{C}$).

2) Elaboration d'alliages modèles

Dans le but d'étudier l'influence sur la tenue à la corrosion des trois principaux éléments d'alliages Fe, Cr et Mo présents dans l'alliage Inconel 625, il a été décidé de faire varier la teneur de ces éléments autour de la valeur de l'alliage commercial (Tableau 2). Pour des raisons de simplification, les éléments d'addition ayant une teneur massique inférieure à 1% n'ont pas été incorporés lors de l'élaboration de ces alliages modèles. Une nuance conservant les pourcentages massiques de l'alliage commercial sans ces éléments (< 1% massique) a également été synthétisée afin de pouvoir la comparer avec l'alliage commercial.

Tableau 2 : Composition massique (%) des alliages modèles synthétisés

	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb
Inconel modèle	Bal.	4	22	9	3,5
Inconel Fe -	Bal.	0	22	9	3,5
Inconel Fe +	Bal.	8	22	9	3,5
Inconel Cr -	Bal.	4	16	9	3,5
Inconel Cr +	Bal.	4	25	9	3,5
Inconel Mo -	Bal.	4	22	4	3,5
Inconel Mo +	Bal.	4	22	16	3,5

Ces alliages modèles ont été élaborés à l'aide d'un four à induction à haute fréquence à partir des éléments purs (Tableau 3).

Tableau 3 : Provenance et pureté des éléments composant les alliages modèles

	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb
Provenance	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar
Pureté (%)	99,95	99,97	99,99	99,95	99,8

Le dispositif expérimental de fusion est présenté sur les Figures 1 et 2. Le four est alimenté par un générateur dont la fréquence est comprise entre 80 et 300 kHz. La puissance atteinte oscille alors entre 40 et 60 kW. Les éléments constitutifs de l'échantillon à élaborer sont découpés en morceaux puis pesés dans les proportions voulues. Ils sont ensuite placés dans un creuset segmenté en cuivre (creuset froid ou sole), refroidi par un courant d'eau continu et isolé de l'air ambiant par un tube en silice. Une pompe primaire associée à une source d'argon (impuretés < 6 ppm) permet d'obtenir une atmosphère inerte à l'intérieure du tube en silice. Lors de la fusion, la pression d'argon à l'intérieur de l'enceinte est d'environ 0,6 à 0,7 bar (dépression) pour éviter la volatilisation, l'oxydation de certains éléments (Fe, Cr...) et/ou la condensation de ces éléments sur les parois froides du tube de silice. Le courant, qui parcourt une spire en cuivre refroidie à l'eau, assure la création de courants induits à travers le creuset froid, permettant leur fusion

rapide. Le temps de maintien à l'état liquide dépend du type de phase intermétallique élaborée. L'arrêt brutal du générateur assure un refroidissement rapide (trempe) des échantillons. Généralement, plusieurs fusions sont nécessaires pour éviter la formation de zones non fondues appelées infondus.

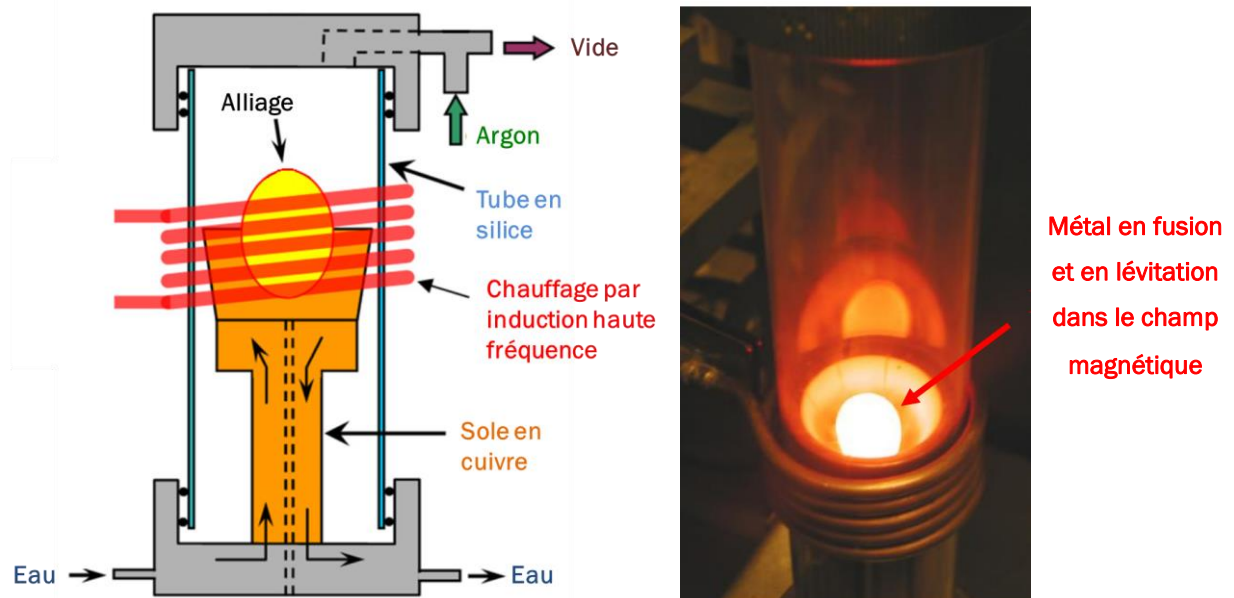


Figure 1 : Schéma du montage du creuset froid situé à l'intérieur du four à induction haute fréquence (à gauche) et alliage en cours d'élaboration (à droite)

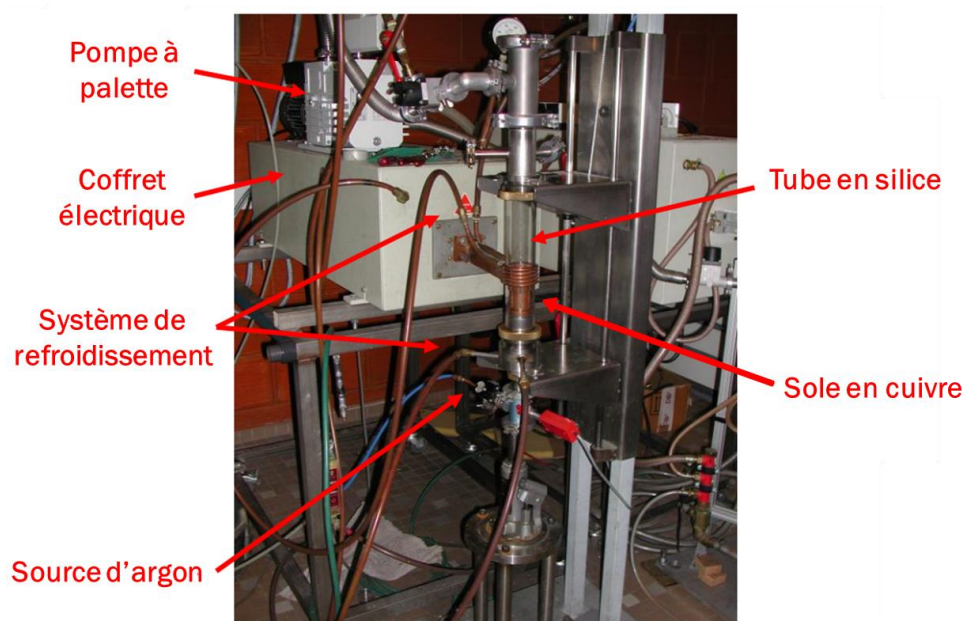


Figure 2 : Vue d'ensemble du four à induction

Des lingots ovoïdaux d'une masse unitaire de 40 g ont été formés à l'aide de ce dispositif. Les lingots préalablement élaborés sont ensuite fondus deux à deux dans le même dispositif, ce qui conduit à l'obtention d'un lingot unique de 80 g. Il est ensuite coulé sous la forme d'une barre

cylindrique ($\varnothing = 10$ mm, $L = 10$ cm) de même géométrie que les alliages commerciaux utilisés. Cette mise en forme est réalisée dans un second four HF présentant un dispositif légèrement différent : la sole est équipée d'une trappe permettant au métal liquide de s'écouler et d'être mis en forme dans un moule en cuivre refroidit par eau situé en dessous.

3) Préparation des échantillons pour les tests de corrosion

Avant d'être testés sur les différents bancs d'essai de corrosion, les échantillons subissent la même préparation métallographique. Ces derniers, issus de barreaux, sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse de précision (Secotom-15/-50, précision de 20 μm) en rondelles de 2,2 mm d'épaisseur. Les arêtes des rondelles sont arrondies afin d'éviter les effets de bord. Les bases ainsi que la surface latérale sont polies au papier SiC jusqu'au grade 600 afin d'obtenir des états de surface identiques. Les échantillons sont ensuite séchés puis leurs dimensions sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse de précision 10 μm . Une moyenne de 20 mesures est effectuée pour définir la valeur de l'épaisseur initiale qui servira de référence. Le parallélisme des faces de l'échantillon étant important pour ces mesures, un écart d'épaisseur de plus de 20 μm sur l'échantillon entraîne son rejet pour le banc d'essai.

II) Cendres synthétiques

1) Choix et composition

Il a été évoqué au chapitre précédent que la nature des scories dépendait de celle des déchets brûlés (et de la température des gaz) induisant une composition de cendre variable en milieu UVEOM. Peu d'études ont été réalisées dans le but de déterminer l'influence de la teneur en chlorures dans des cendres représentatives simplifiées (sans les oxydes types SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) du milieu UVEOM. Ces études étudient en général l'influence d'un composé ou d'un mélange de deux ou trois composés sur la corrosion [9,13,14,15,16,17,18,19,20]. C'est pourquoi, nos tests de corrosion ont été menés avec des cendres synthétiques ayant différentes teneurs en chlorures afin d'étudier l'influence de ces derniers sur la corrosion des matériaux métalliques choisis. Le choix de ces cendres a été réalisé à partir des résultats d'analyses réalisées sur des cendres prélevées sur site industriel et des travaux précédents menés au sein de notre laboratoire [21]. Trois types de cendres avec des teneurs massiques en chlorures différentes ont été sélectionnées : une cendre contenant 10% de chlorures (notée # 10% Cl), une cendre contenant 40% de chlorures (notée # 40% Cl) et une cendre contenant 20% de chlorures dont 10% de chlorures de zinc (# ZnCl_2). Deux autres cendres contenant 10% de chlorures de métaux lourds (# PbCl_2 et un mélange 50/50 # $\text{ZnCl}_2/\text{PbCl}_2$) ont également été utilisées lors de

tests préliminaires (Chapitre IV). Les compositions massiques de ces cendres synthétiques sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Compositions des cendres synthétiques (% massique)

Cendre	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	ZnCl ₂	PbCl ₂
# 10% Cl	5	5	5	5	80	-	-
# 40% Cl	20	20	5	5	50	-	-
# ZnCl ₂	5	5	5	5	70	10	-
# PbCl ₂	5	5	5	5	70	-	10
# ZnCl ₂ /PbCl ₂	5	5	5	5	70	5	5

Les différents mélanges de cendres synthétiques ont été préparés à partir des composés suivants : NaCl (fournisseur : SDS, pureté : 99%), KCl (Roth, 99,5%), Na₂SO₄ (VWR, 98%), K₂SO₄ (Acros Organics, 99%), CaSO₄ (Sigma Aldrich, 97%), ZnCl₂ (Aldrich, 98%) et PbCl₂ (Aldrich, 98%). Ces composés ont été broyés séparément dans un mortier en agate afin d'obtenir une granulométrie maximale de 250 µm puis introduits selon les proportions désirées dans un mélangeur tridimensionnel (Turbula T2FN) pendant 24 h afin d'homogénéiser le mélange.

2) Caractérisation par analyse thermique

Pour une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors des essais de corrosion, il est nécessaire de connaître le milieu agressif auquel sont exposés les matériaux. Il est notamment important de pouvoir prédire la présence de phases fondues (cf Chapitre I). Des analyses thermiques ont ainsi été menées dans ce sens.

a. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques

Les analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance Setaram TGA 92-1618 (Figure 3) équipée d'une canne ATD plateau. Cet appareil fonctionne sur le principe de la mesure des effets thermiques lors d'un cycle en température ainsi qu'un suivi des variations de masse. L'acquisition des valeurs est enregistrée en temps réel à l'aide du logiciel Setsoft 2000 (Setaram). Les thermocouples nécessaires à la mesure sont situés sous les deux creusets en platine d'un volume 100 µl : l'un reste vide et sert de référence alors que l'autre contient l'échantillon (des mélanges de cendres dans notre cas).

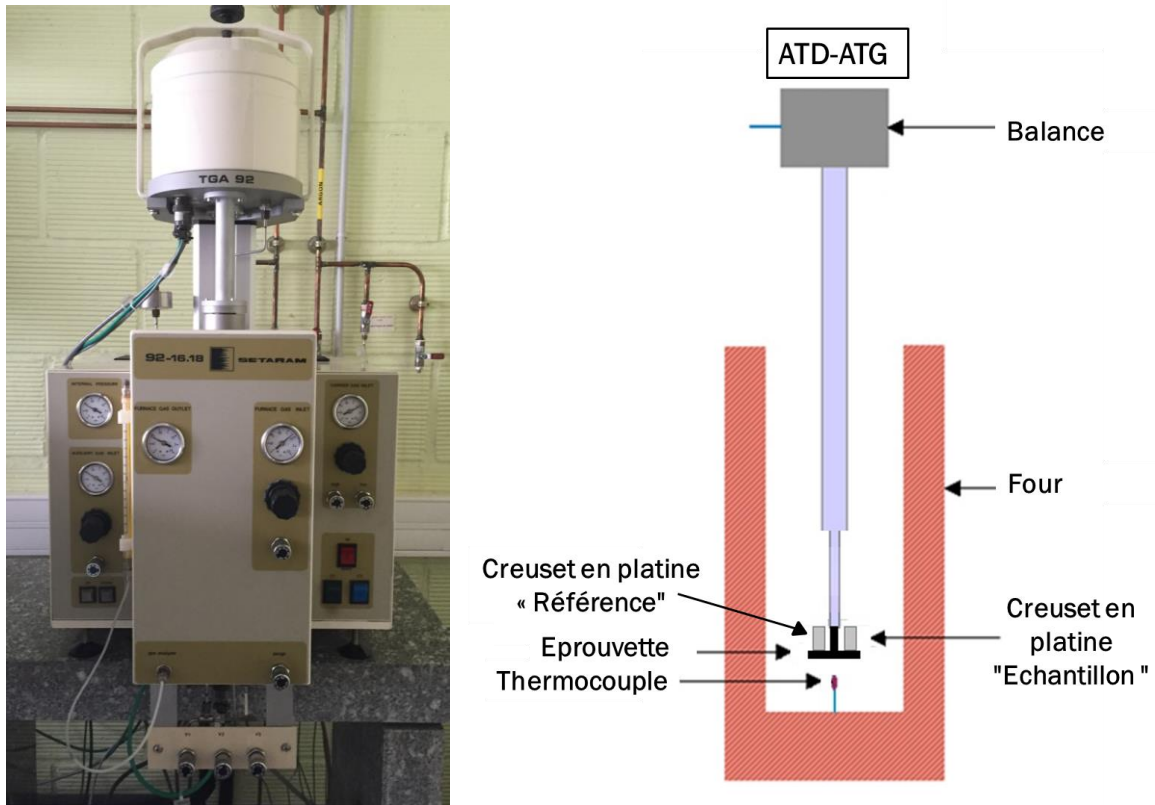


Figure 3 : Thermobalance TGA 92 (Setaram) et ses composants

Les cycles thermiques de chauffage/refroidissement ont été conduits sous un flux d'air reconstitué (Air Liquide) à 1 bar, avec un débit de 2 L/h et suivant une loi de chauffe de 5K/min.

b. Analyses thermomécaniques

Les analyses thermomécaniques (ATM ou dilatométriques) ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre Setaram TMA 92-1750. Cet appareil mesure la déformation d'un échantillon en fonction de température et du temps à l'aide d'un palpeur. L'enregistrement et le traitement des signaux en temps réel sont assurés par le logiciel Setsoft 2000 (setaram). L'enceinte calorimétrique est placée sous atmosphère d'air. La Figure 4 présente le montage général tandis que la Figure 5 illustre le montage utilisé dans notre étude. Des pastilles de cendres d'une épaisseur de 2 mm sont compactées à froid à l'aide d'une pastilleuse de diamètre 5 mm en appliquant une pression de 3 bars. Elles sont placées dans un creuset en alumine et recouvert par un disque de même nature. Le palpeur en silice est positionné au contact du couvercle puis une charge de 10 g est appliquée (Figure 5).

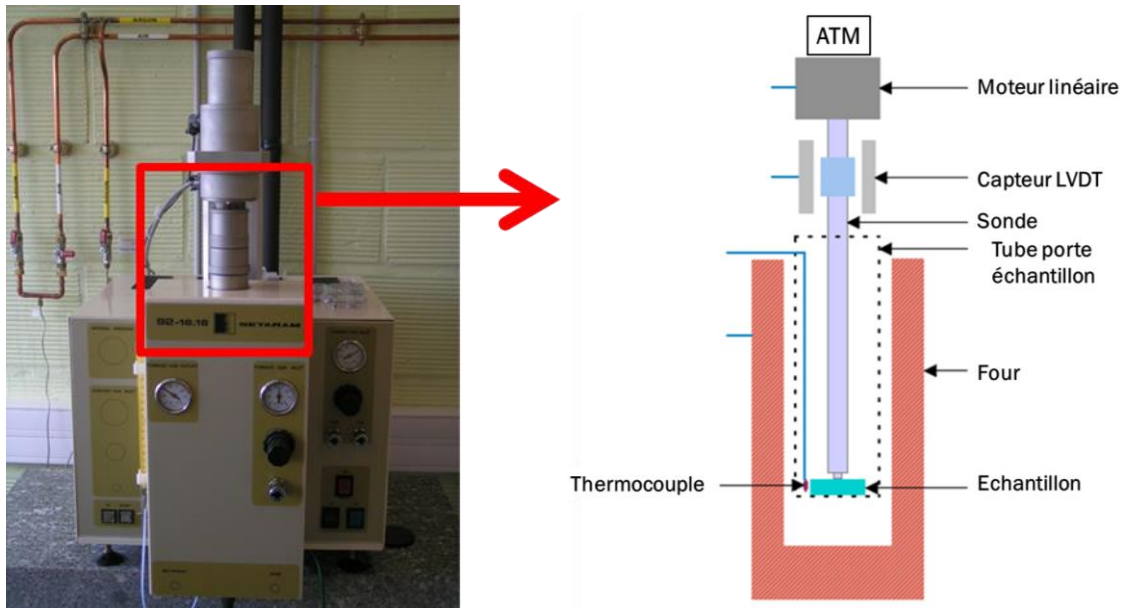


Figure 4 : Dilatomètre TMA 92 (Setaram) et ses composants

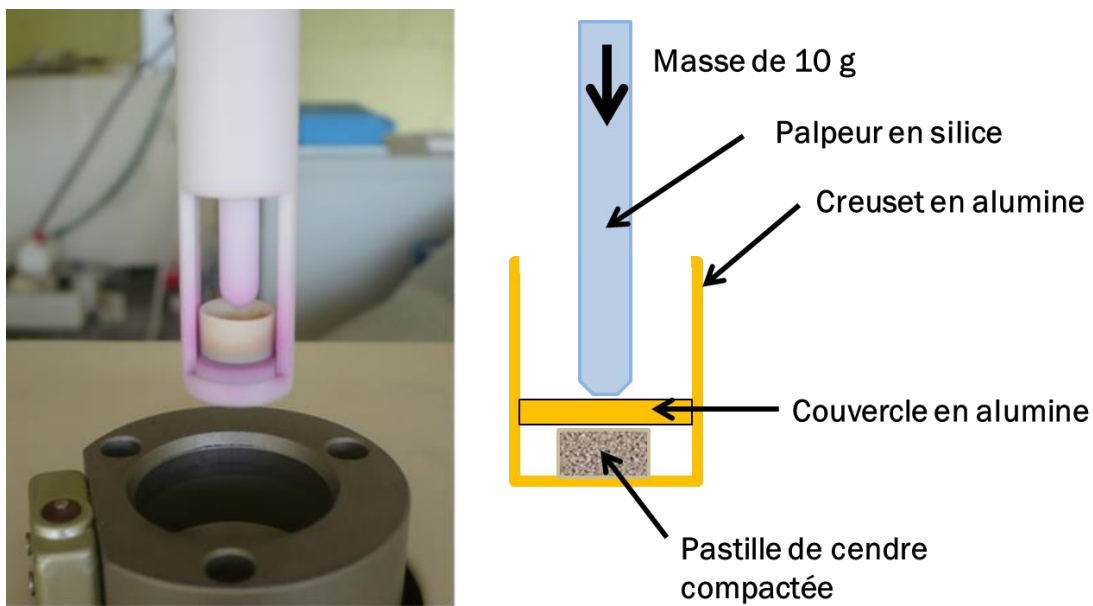


Figure 5 : Montage expérimental adapté aux mesures effectuées sur les cendres

Les composés purs ont été caractérisés par ATM, la mesure de leurs températures de fusion ou de transformation polymorphique à l'état solide respectives a permis d'étalonner le dispositif en température. Un exemple de courbe dilatométrique obtenue est présenté sur la Figure 6. Il s'agit de KCl pur dont la température de fusion théorique est de 770°C . La température mesurée est dans ce cas déterminée par le point d'onset (ici 774°C) puis corrigée. La correction en température du signal est décrite au chapitre III.

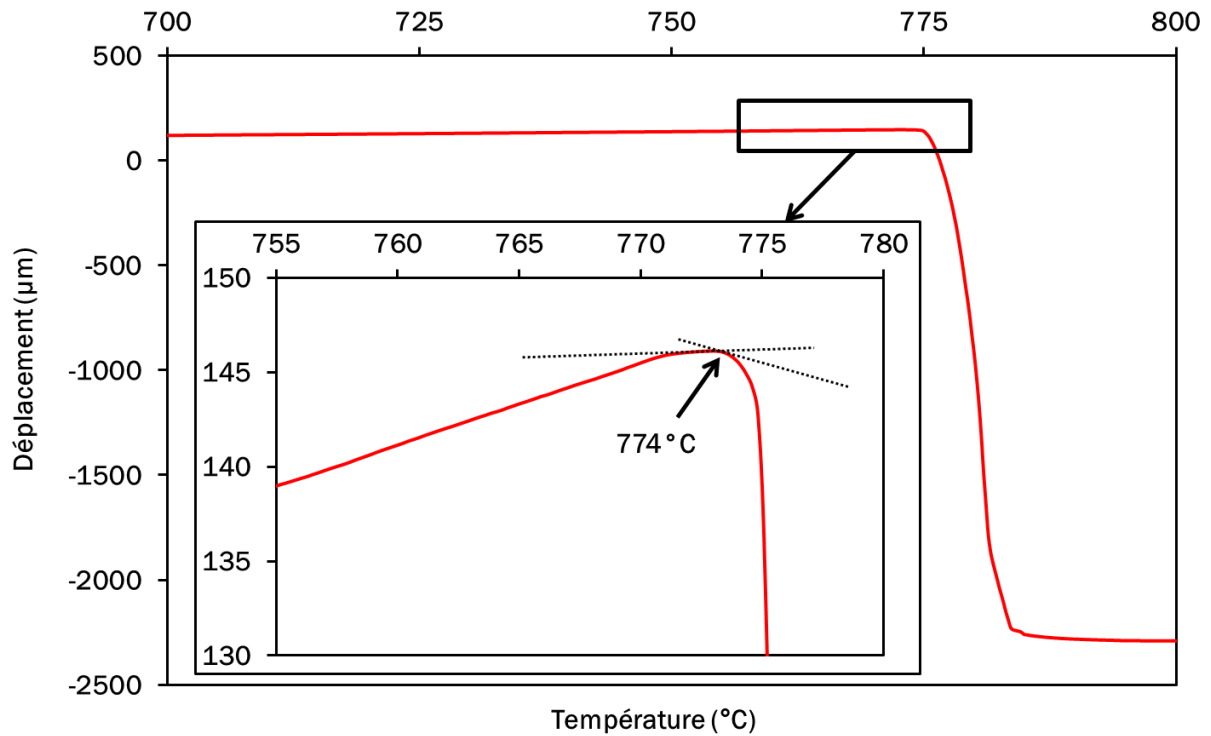


Figure 6 : Exemple de courbe dilatométrique obtenue pour KCl pur

III) Essais de corrosion

1) Essais en creuset sous air

Les échantillons métalliques ont été immergés dans les cendres synthétiques contenues dans des creusets d'alumine dans le respect de la norme ISO/DIS 17248 [22] comme représenté sur la Figure 7. Le tassement des cendres ne devant pas être un paramètre variable de l'essai, il doit être reproductible. Par conséquent, une masse de 40 g/cm² est appliquée sur les cendres lors de la mise en creuset en dessous et au-dessus de l'échantillon métallique. Les essais de corrosion sous air ont été réalisés dans des fours à moufle (Naberther LT15/12/P330, N11/H) à des températures comprises entre 450 et 650°C selon la composition de la cendre utilisée. Les échantillons sont enfournés à chaud dans le four et maintenus à température constante pour la durée d'essai de 100, 500 et 1000 h.

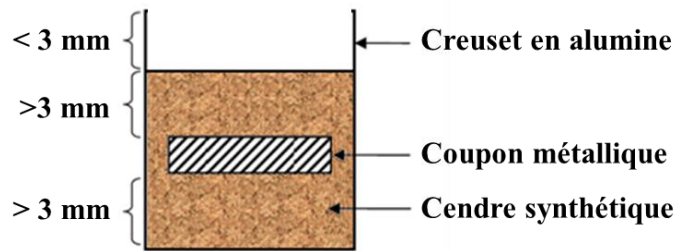


Figure 7 : Schéma des tests de corrosion sous air en creuset d'alumine

2) Essais en creuset sous atmosphère complexe type UVEOM

Les essais de corrosion sous atmosphère gazeuse complexe ont été réalisés dans un pilote corrosion mis au point et construit lors de précédents travaux au laboratoire [21]. Ce pilote était destiné au départ à reproduire le gradient de température des échangeurs de chaleur. Pour notre étude, le montage de ce pilote a été modifié pour accueillir des essais en creuset :

- suppression du montage à boucle ;
- suppression de l'injection de cendre ;
- mise en place d'un porte creuset.

Les essais en présence de gaz ont été réalisés par notre partenaire de projet Veolia. Les conditions de préparation des échantillons et des cendres, ainsi que la mise en creuset ont été effectuées selon le protocole décrit précédemment. La Figure 8 représente le montage du pilote adapté aux essais en creuset.

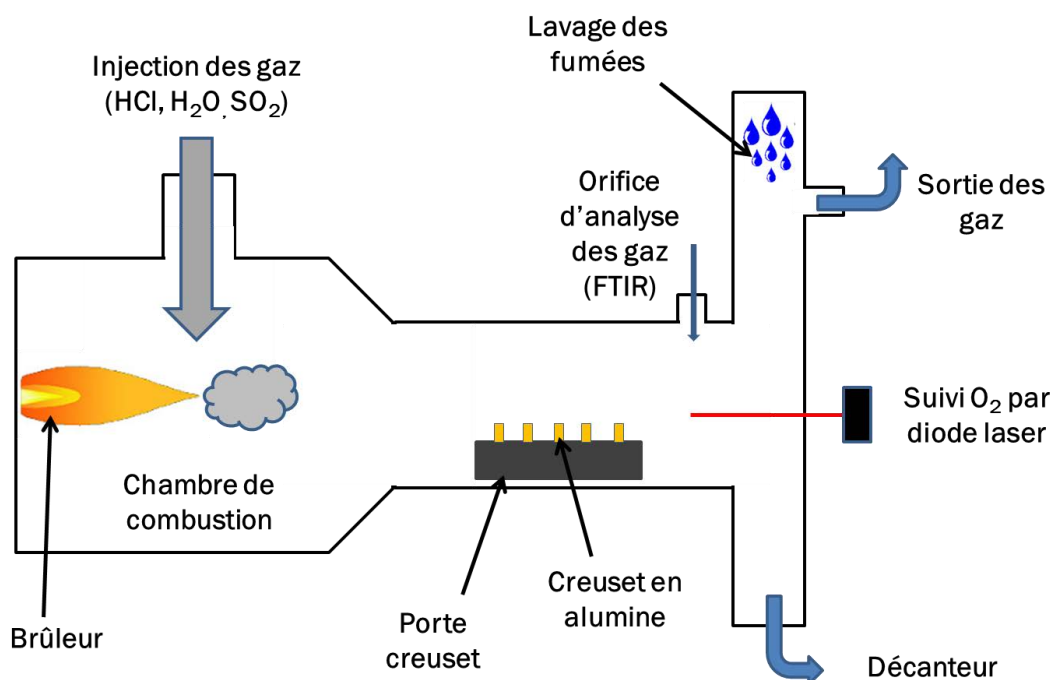


Figure 8 : Schéma du pilote de corrosion

Tous les essais menés dans le pilote ont été effectués dans la cendre # 40% Cl à 600°C pour une durée de 500 h. La composition volumique des gaz utilisée lors de ces tests est la suivante :

- Teneur en O_2 = 8%
- Teneur en H_2O = 18 ± 2 %
- P_{HCl} = 1100 ppm
- P_{SO_2} = 100 ppm

HCl est introduit par le biais de l'injection d'une solution d'acide chlorhydrique et SO_2 par du gaz en bouteille. Le fonctionnement du pilote ne permet cependant pas d'introduire les échantillons à chaud. Ces derniers ont donc été mis en place à température ambiante avant la mise en chauffe du pilote. La montée en température de ce dernier s'effectue à une vitesse de 8°C/min.

IV) Caractérisation post-essai

1) Préparation des échantillons

a. Préparation métallographique pour analyses optiques

A l'issue de l'essai de corrosion, les échantillons subissent une trempe à l'air. Puis ils sont pré-enrobés et imprégnés sous vide dans une résine polymérique très fluide type époxy (résine araldite DBF, durcisseur ESCIL) permettant une bonne imprégnation et possédant un très faible coefficient de rétractation lors de la prise. Une découpe à sec est effectuée générant deux demi-disques qui sont ensuite ré-enrobés dans une résine similaire à celle utilisée précédemment, dans le but d'observer sur un même profil le métal sain et ses produits de corrosion (Figure 9).

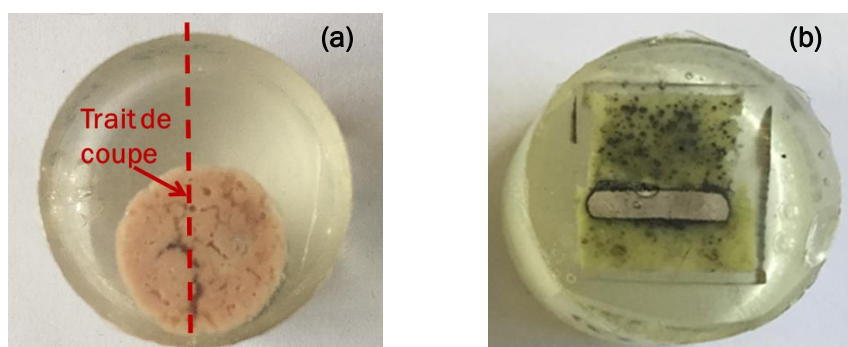


Figure 9 : Exemple d'échantillon enrobé avant découpe (a) et après découpe et réenrobage (b)

Les demi-échantillons ainsi découpés sont polis au papier SiC de granulométrie décroissante : 80, 120, 240, 400, 800, 1200 et 2400. Afin d'éviter la dissolution des produits de corrosion (chlorures et sulfates) qui sont en partie hydrosolubles, les échantillons sont polis à sec et conservés dans un dessiccateur sous vide.

b. Lavage des produits de corrosion afin d'évaluer la perte de masse

Les échantillons sur lesquels est effectuée la mesure de la perte de masse sont trempés à l'air après test. Puis ils sont plongés dans une solution chimique thermostatée, aux ultrasons qui élimine les produits de corrosion formés en surface par les sels fondus et laisse apparaître le métal sain.

Deux traitements chimiques différents sont ensuite effectués selon le type d'alliage selon la norme ISO/DIS 17248 [22] :

- Les échantillons base nickel sont plongés dans une solution contenant 18% molaire d'hydroxyde de potassium et 3% molaire de permanganate de potassium (qui agit ici comme un inhibiteur de corrosion) durant 20 minutes dans un bain sonore chauffé, puis 20 minutes dans une solution de citrate d'ammonium à 10% molaire (toujours chauffé au bain sonore). L'opération peut être répétée plusieurs fois si les échantillons ne ressortent pas propres au premier traitement.

- Les échantillons base fer sont plongés dans une solution d'acide chlorhydrique à 20% molaire contenant de l'hexaméthylène tétramine (qui joue le rôle d'inhibiteur de corrosion) dans un bain sonore chauffé pendant 20 minutes.

Les échantillons découpés sont ensuite lavés à l'eau puis à l'éthanol avant d'être séchés et pesés. La Figure 10 présente des photographies d'un échantillon de 16Mo3 avant et après lavage chimique.

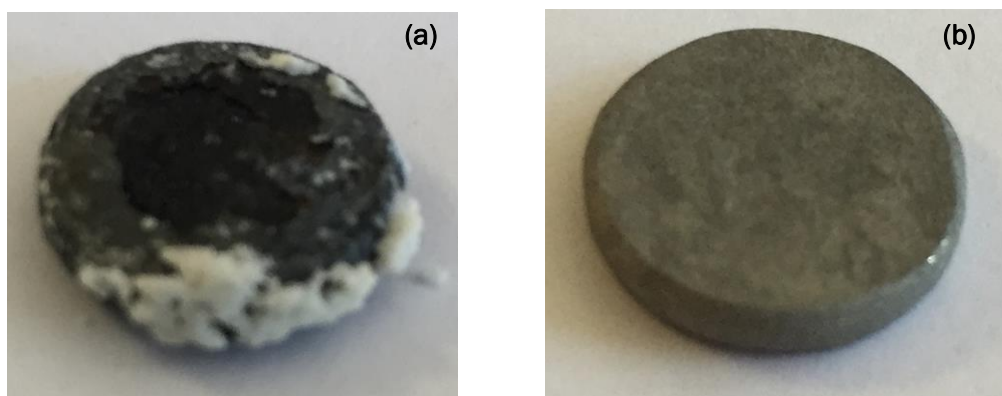


Figure 10 : Echantillon de 16Mo3 avant (a) et après (b) lavage chimique

Il est utile de préciser que des tests préliminaires ont été effectués pour s'assurer que ce traitement chimique n'entraînait pas de perte de masse d'alliage sain.

2) Observations et microanalyses en microscopie électronique à balayage

a. Appareillages

Une partie de l'imagerie (en électrons secondaire SE ou rétrodiffusés BSE) et des analyses quantitatives est réalisée par un MEB Jeol JSM-6010/LA. Il est équipé d'un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) de type SDD (Silicon Drift Detector). Les tensions d'accélération utilisées pour l'imagerie varient entre 15 et 20 kV en fonction de l'échelle des phases à observer. La distance de travail est maintenue à 10 mm. C'est notamment ce MEB qui est utilisé pour caractériser les profils servant à la mesure des pertes d'épaisseur des échantillons décrite plus loin.

L'autre partie de l'imagerie (en électrons secondaire SE ou rétrodiffusés BSE) et des analyses quantitatives est conduite au Service Commun de Microscopie Electronique et de Microanalyses (SCMEM) de l'Université de Lorraine, site de Nancy. Le microscope électronique à balayage utilisé est un modèle Jeol JSM7600F, équipé d'un spectromètre EDS de type SDD couplé à un spectromètre WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) Oxford Wave. L'extraction des électrons étant assurée par un canon à effet de champ de type Schottky, ce microscope bénéficie en outre d'une brillance particulièrement élevée associée à une intensité de courant stable et importante (de l'ordre de 100 nA) nécessaire pour l'analyse et la réalisation rapide de cartographie de photons X. Les tensions d'accélération utilisées pour l'imagerie varient entre 7 et 15 kV en fonction de l'échelle des phases à observer, et la distance de travail est maintenue à 15 mm (distance analytique).

b. Différenciation d'éléments présentant des interférences spectrales

Le MEB du SCMEM permet des analyses plus fines de par sa meilleure résolution mais aussi de différencier deux éléments possédant des interférences spectrales. Dans notre cas, il s'agit l'interférence entre la raie K_{α} du soufre (présent dans les cendres en forte quantité) et la raie L_{α} du molybdène (présent dans l'alliage Inconel 625 à hauteur de 9% massique). Pour illustrer ces propos, la Figure 11 présente les spectres d'émission X mesurés sur un standard de MoS_2 autour de la raie K_{α} du soufre à la fois en EDS et en WDS.

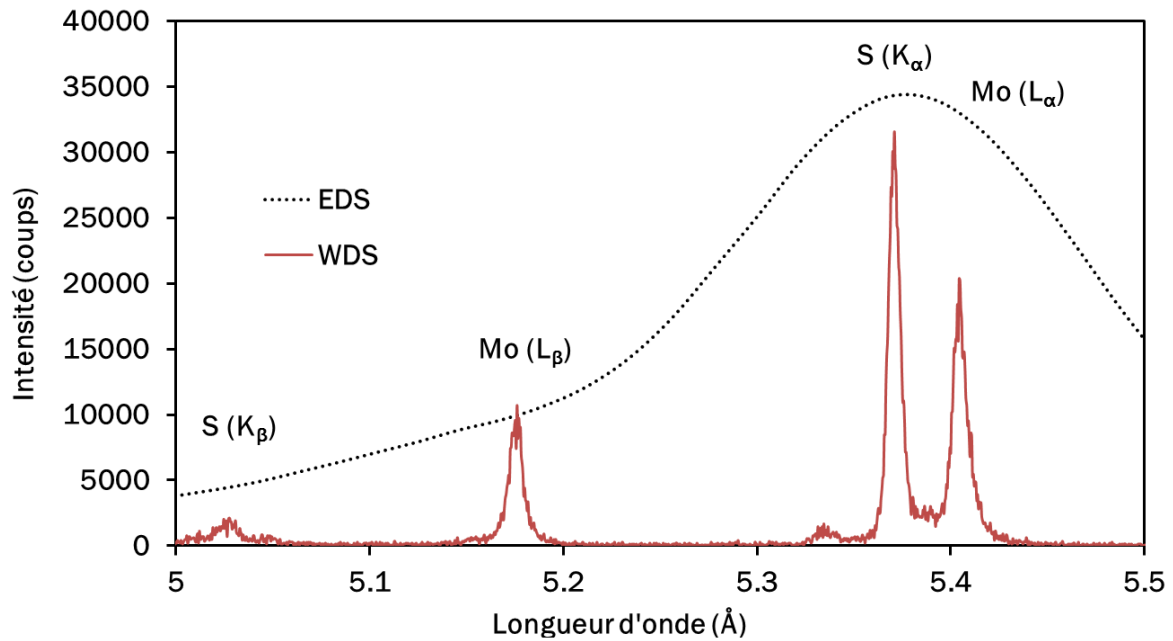


Figure 11 : Spectres d'émission X mesurés sur un standard de MoS₂ autour de la raie K_α du soufre à la fois en EDS et en WDS

La Figure 12 présente un exemple d'interférence rencontrée entre soufre et molybdène et l'intérêt du WDS sur un échantillon d'alliage Inconel 625 ayant été exposé à des cendres synthétiques contenant du soufre.

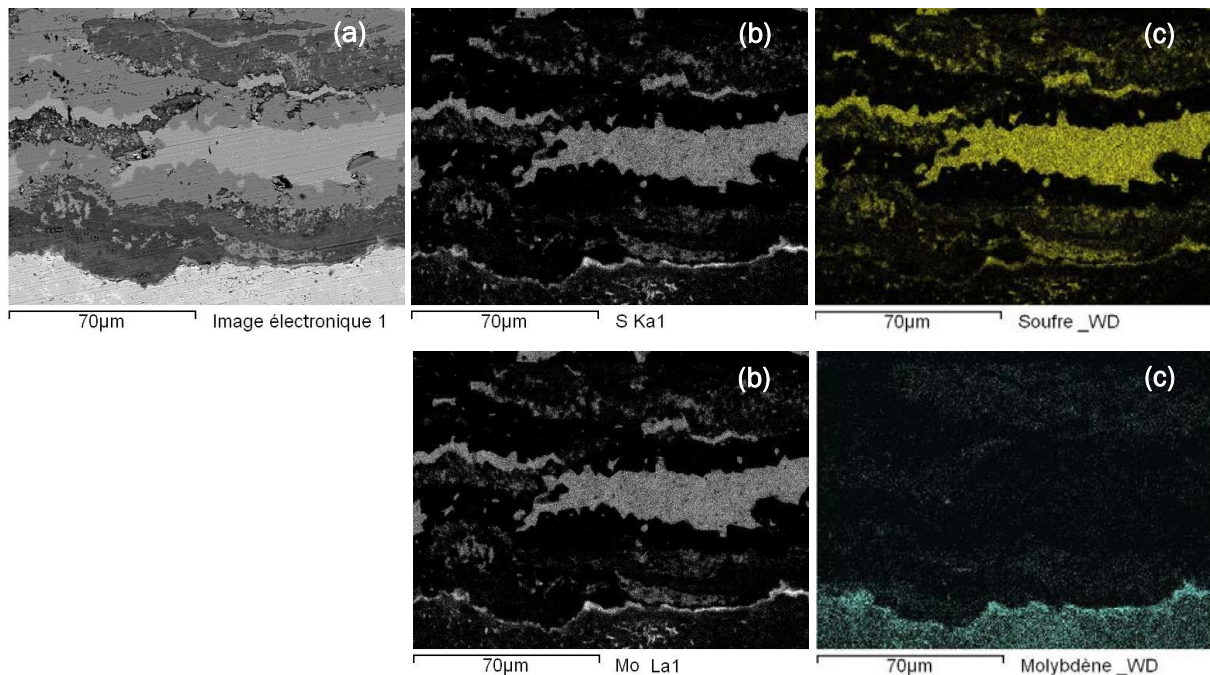


Figure 12 : Micrographie MEB d'un alliage Inconel 625 après 1000 h à 650°C dans la cendre # 40% Cl (a) présentant des interférences entre soufre et molybdène ; cartographie élémentaire X en EDS (b) et en WDS (c)

3) Paramètres de suivi de dégradation des matériaux

a. Estimation de la perte d'épaisseur

La perte d'épaisseur de l'échantillon due aux phénomènes de corrosion est évaluée à partir de clichés BSE à faible grossissement réalisés au MEB (Jeol JSM-6010/LA) et assemblés afin d'obtenir un profil global de l'échantillon. L'assemblage obtenu est ensuite traité avec un logiciel approprié afin de mesurer les épaisseurs résiduelles (AxioVision SE64). La Figure 13 présente un exemple de profil obtenu par assemblage d'images BSE ainsi que les mesures d'épaisseur résiduelle de l'échantillon (16Mo3 après 500 h à 650 °C dans la cendre # 10% Cl).

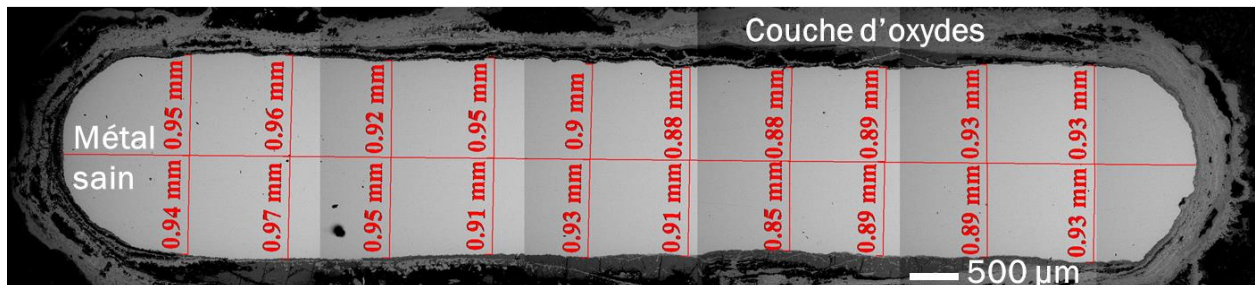


Figure 13 : Assemblage d'images BSE avec mesure d'épaisseur résiduelle d'un échantillon 16Mo3 après 500 h à 650 °C dans la cendre # 10% Cl

Le recours aux images BSE permet de bien différencier le métal sain des couches d'oxydes mais également de distinguer les attaques internes (type déchromisation et piqûration interne). Le centre de l'échantillon (représenté par le trait rouge horizontal sur la Figure 13) est déterminé lorsque l'attaque globale est importante, en prenant le milieu des deux zones présentant les épaisseurs résiduelles les plus importantes à chaque extrémité de l'échantillon. Cette méthode (la mesure de la perte d'épaisseur sur les deux faces principales de l'échantillon à partir du milieu) permet de différencier la face supérieure, potentiellement plus exposée à l'atmosphère gazeuse, de la face inférieure. Par ailleurs, le fait de séparer les deux faces nous permet également de doubler le nombre de mesures de perte d'épaisseur.

La perte d'épaisseur est calculée par soustraction de l'épaisseur résiduelle de chaque face à la moitié de l'épaisseur initiale mesurée au pied à coulisse. Cette méthode conduit à l'obtention d'une perte d'épaisseur minimum et maximum. La perte d'épaisseur maximum est un des critères importants pour déterminer la durée de vie du matériau car elle traduit des attaques localisées plus importantes qui ne sont pas visibles sur des suivis de perte de masse par exemple. Les vitesses de corrosion, exprimées en mm/8000 h ou mm/an sont couramment utilisées pour les études en milieu UVEOM et représentent l'équivalent d'une année d'exploitation.

b. Estimation de la perte de masse

La perte de masse est évaluée en soustrayant de la masse initiale de l'échantillon, celle résiduelle obtenue par pesée après essai et après lavage chimique. Cette valeur renseigne sur la perte de masse globale de l'échantillon. Néanmoins, elle ne tient pas compte des attaques localisées. Elle est cependant très précise (précision de la balance 10^{-4} g) et permet ainsi de détecter de faibles pertes de masse là où l'incertitude de mesure de la perte d'épaisseur est plus importante.

c. Analyse compositionnelle des produits de corrosion

Les analyses physico-chimiques des échantillons sont effectuées au MEB. Des analyses complémentaires ont également été réalisées à la microsonde électronique de Castaing (Cameca SX100, filament de Tungstène). Cependant, devant la complexité des profils de corrosions observés et la durée importante des mesures (par microsonde) par rapport aux analyses MEB, ces dernières ont été privilégiées. Les pointés EDS ainsi que les cartographies X des éléments permettent d'identifier les éléments présents dans les couches de corrosion et d'établir des profils de corrosion. Les épaisseurs des différentes couches de corrosion sont mesurées sur les photographies MEB. Un exemple de de profil obtenu (a) et de cartographie (b) est donné (Figure 14). Sur les cartographies présentées aux chapitres IV et V, la cartographie du sodium n'est pas représentée car il est toujours en solution avec le potassium et donc localisé au même endroit sur les échantillons observés comme l'illustre la Figure 14 b.

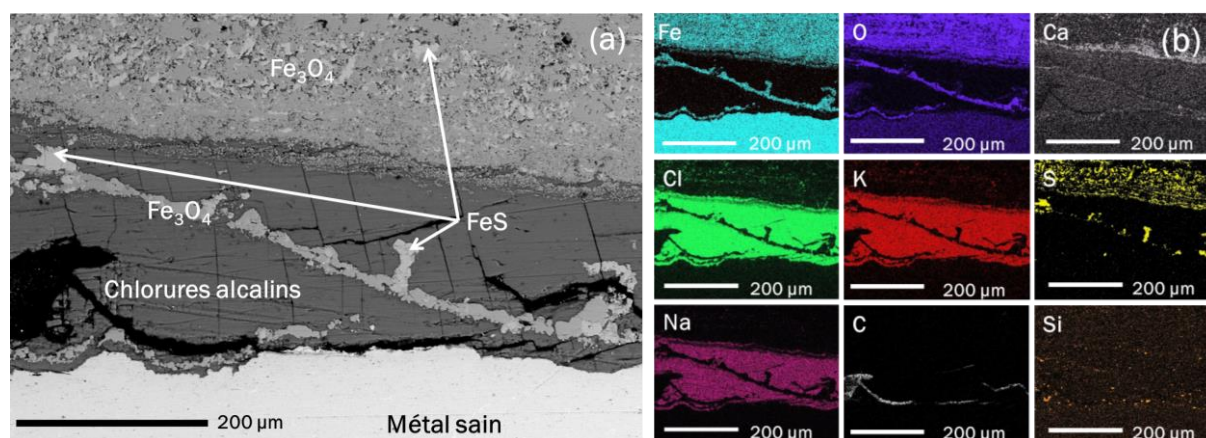


Figure 14 : Image BSE (a) et cartographie élémentaire (b) d'un échantillon 16Mo3 après 500 h à 650 °C dans la cendre # 40% Cl

V) Outils numériques

1) Représentation statistique de résultats (Boîtes à moustache)

Les boîtes à moustache (box plots en anglais) sont une représentation schématique de la distribution d'une variable (dans notre cas, la perte d'épaisseur). Elles rendent compte d'un échantillonnage de plusieurs valeurs dont. Un exemple est donné sur la Figure 15.

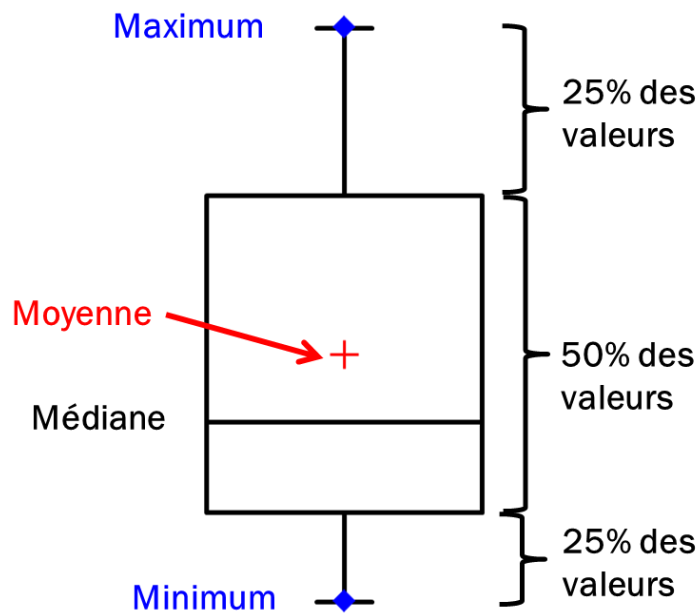


Figure 15 : Schéma représentatif d'une boîte à moustache et répartition des valeurs de l'échantillonnage

2) Calcul de fraction de phase liquide

En complément des analyses thermiques par ATD-ATG et ATM menées sur les cendres, des calculs thermodynamiques ont également été effectués dans le but de déterminer les fractions de phases fondues des mélanges de cendres lorsque les bases de données sont disponibles. Il est ainsi possible de comparer les températures mesurées en ATG-ATD et ATM avec soit (i) les données pour les systèmes connus et modélisés soit (ii) les estimations pour les systèmes non modélisés. Ces calculs thermodynamiques prédictifs ou non sont effectués avec le logiciel Factsage 6.4 [23].

3) Calcul de ΔG de réaction

Des calculs d'enthalpie libre des réactions envisagées lors des essais de corrosion ont été réalisés à l'aide du logiciel HSC Chemistry (5.1) [24] dans le but de connaître leur faisabilité thermodynamique. Ces enthalpies libres sont indiquées pour les réactions entre les alliages et les cendres lorsque les données sont disponibles.

Références bibliographiques

- [1] Andersson, S., Blomqvist, E. W., Bäfver, L., Jones, F., Davidsson, K., Froitzheim, J., Karlsson, M., Larsson, E., Liske, J., *Sulfur recirculation for increased electricity production in Waste-to-Energy plants*, Waste management, **34**, 67-78, (2014).
- [2] Persson, K., Broström, M., Carlsson, J., Nordin, A., Backman, R., *High temperature corrosion in a 65 MW waste to energy plant*, Fuel processing technology, **88**, 1178-1182, (2007).
- [3] Luo, W. W., Liu, Z. D., Wang, Y. T., Yang, R. J., *High temperature corrosion behaviors of the superheater materials*, Procedia Engineering, **36**, 212-216, (2012).
- [4] Phongphiphat, A., Ryu, C., Yang, Y. B., Finney, K. N., Leyland, A., Sharifi, V. N., Swithenbank, J., *Investigation into high-temperature corrosion in a large-scale municipal waste-to-energy plant*, Corrosion Science, **52**, 3861-3874, (2010).
- [5] Viklund, P., Hjörnhede, A., Henderson, P., Stålenheim, A., Pettersson, R., *Corrosion of superheater materials in a waste-to-energy plant*, Fuel processing technology, **105**, 106-112, (2013).
- [6] Baker, B. A., Smith, G. D., Shoemaker, L. E., *Performance of Commercial Alloys in Simulated Waste Incineration Environments*, CORROSION/2001, Paper, (183), (2001).
- [7] Li, Y. S., Spiegel, M., Shimada, S., *Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl-KCl coating*, Materials Chemistry and Physics, **93**, 217-223, (2005).
- [8] Grabke, H. J., Spiegel, M., Zahs, A., *Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys*, Materials Research, **7**, 89-95, (2004).
- [9] Lehmusto, J., Yrjas, P., Skrifvars, B. J., Hupa, M., *High temperature corrosion of superheater steels by KCl and K₂CO₃ under dry and wet conditions*, Fuel Processing Technology, **104**, 253-264, (2012).
- [10] Kawahara, Y., *Evaluation of high - temperature corrosion life using temperature gradient corrosion test with thermal cycle component in waste combustion environments*, Materials and Corrosion, **57**, 60-72, (2006).
- [11] Smith, G. D., Tillack, D. J., Patel, S. J., Loria, E. A., *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, The Minerals Metals & Materials Society, Warrendale, PA, 35-46, (2001).
- [12] Andersson, S., Blomqvist, E. W., Bäfver, L., Jones, F., Davidsson, K., Froitzheim, J., Karlsson, M., Larsson, E., Liske, J., *Sulfur recirculation for increased electricity production in Waste-to-Energy plants*, Waste management, **34**, 67-78, (2014).
- [13] Pettersson, J., Folkesson, N., Johansson, L. G., Svensson, J. E., *The effects of KCl, K₂SO₄ and K₂CO₃ on the high temperature corrosion of a 304-type austenitic stainless steel*, Oxidation of metals, **76**, 93-109, (2011).
- [14] Bankiewicz, D., Yrjas, P., Lindberg, D., Hupa, M., *Determination of the corrosivity of Pb-containing salt mixtures*, Corrosion Science, **66**, 225-232, (2013).
- [15] Jonsson, T., Folkesson, N., Svensson, J. E., Johansson, L. G., Halvarsson, M., *An ESEM in situ investigation of initial stages of the KCl induced high temperature corrosion of a Fe-2.25 Cr-1Mo steel at 400 °C*, Corrosion Science, **53**, 2233-2246, (2011).
- [16] Varis, T., Bankiewicz, D., Yrjas, P., Oksa, M., Suhonen, T., Tuurna, S., Ruusuvuori, K., Holmström, S., *High temperature corrosion of thermally sprayed NiCr and FeCr coatings covered with a KCl-K₂SO₄ salt mixture*, Surface & Coatings Technology, **265**, 235-243, (2015).
- [17] Ruh, A., Spiegel, M., *Thermodynamic and kinetic consideration on the corrosion of Fe, Ni and Cr beneath a molten KCl-ZnCl₂ mixture*, Corrosion science, **48**, 679-695, (2006).

- [18] Li, Y. S., Spiegel, M., Shimada, S., *Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl–KCl coating*, Materials Chemistry and Physics, **93**, 217-223, (2005).
- [19] Lehmusto, J., Skrifvars, B. J., Yrjas, P., Hupa, M., *High temperature oxidation of metallic chromium exposed to eight different metal chlorides*, Corrosion Science, **53**, 3315-3323, (2011).
- [20] Enestam, S., Bankiewicz, D., Tuiremo, J., Mäkelä, K., Hupa, M., *Are NaCl and KCl equally corrosive on superheater materials of steam boilers?*, Fuel, **104**, 294-306, (2013).
- [21] Lebel, F., *Étude des phénomènes de corrosion à haute température en environnement type UVED : développement d'un pilote laboratoire et quantification des paramètres clés gouvernant les mécanismes* (Thèse Université Nancy I), (2008).
- [22] ISO/DIS 17248, AFNOR, (2014).
- [23] Bale, C. W., Chartrand, P., Degterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R. B., Melançon, J., Pelton, A.D., Petersen, S., *FactSage thermochemical software and databases*, Calphad, **26**, 189-228, (2002).
- [24] Roine, A., *Outokumpu HSC chemistry for windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database*, User's guide, version 5, (2002).

Chapitre III : Chimie des cendres

I) Revue bibliographique	82
1) Bilan des espèces et choix du système	82
2) Diagrammes d'équilibres de phases binaires.....	82
3) Diagrammes d'ordre supérieur	85
4) Modélisation thermodynamique	92
5) Bilan	98
II) Etude thermique expérimentale.....	99
1) Calibration du dilatomètre	99
2) Résultats expérimentaux	100
III) Etude détaillée des cendres synthétiques	105
1) Résultats expérimentaux	105
2) Discussion sur les cendres # 10% Cl et # 40% Cl	107
3) Extrapolation à la cendre # ZnCl_2	109
Conclusion.....	107
Références bibliographiques.....	108

Il a été montré au chapitre I que la corrosion était fortement dépendante du milieu et notamment des dépôts au contact desquels se trouve le matériau. La présence de phases fondues est connue pour générer des phénomènes de corrosion aggravés de type fluxage. La connaissance des diagrammes d'équilibre de phases est donc primordiale à la compréhension des mécanismes de corrosion puisqu'ils permettent d'apporter des informations sur les températures de solidus, la présence de phases fondues dans les mélanges de cendres et les domaines de stabilités d'éventuels composés intermédiaires solides. Le but de ce chapitre est de déterminer les températures de solidus des mélanges de cendres utilisés ainsi que d'estimer les fractions de phases fondues afin de les corréliser avec les résultats de corrosion. Il est à noter que le terme cendre utilisé dans le reste de ce travail ne correspond pas aux cendres volantes décrites dans le chapitre I (principalement constituées d'aluminosilicates) mais désigne les mélanges de sels représentatifs des dépôts retrouvés à la surface des échangeurs de chaleur.

I) Revue bibliographique

1) Bilan des espèces et choix du système

Les analyses par DRX au cours de différentes études [1,2,3,4] ont permis d'identifier les principales espèces rencontrées dans les dépôts présent à la surface des échangeurs en milieu UVEOM (Tableau 1).

Tableau 1 : Espèces identifiées par DRX et présentes dans les dépôts d'UVEOM

Composés	Référence
NaCl, KCl, CaSO ₄	[1]
NaCl, KCl, CaSO ₄ , SiO ₂	[2]
(K,Na)Cl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , (K,Na) ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ , Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	[3]
NaCl, KCl, CaCl ₂ , Ca ₃ Si _{3,41} Al _{2,64} Mg _{0,93} O _{14,71} , CaSO ₄	[4]

La présente étude se focalise sur des cendres synthétiques représentatives d'un dépôt (de sels condensés) contenant les cinq sels suivants NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, CaSO₄, présents en forte quantité dans les dépôts analysés, ainsi que ZnCl₂ pour la partie traitant de l'influence des chlorures de métaux lourds.

2) Diagrammes d'équilibres de phases binaires

Les Figures 1 et 2 regroupent les dix diagrammes d'équilibres de phases binaires formés par les composés NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ et CaSO₄.

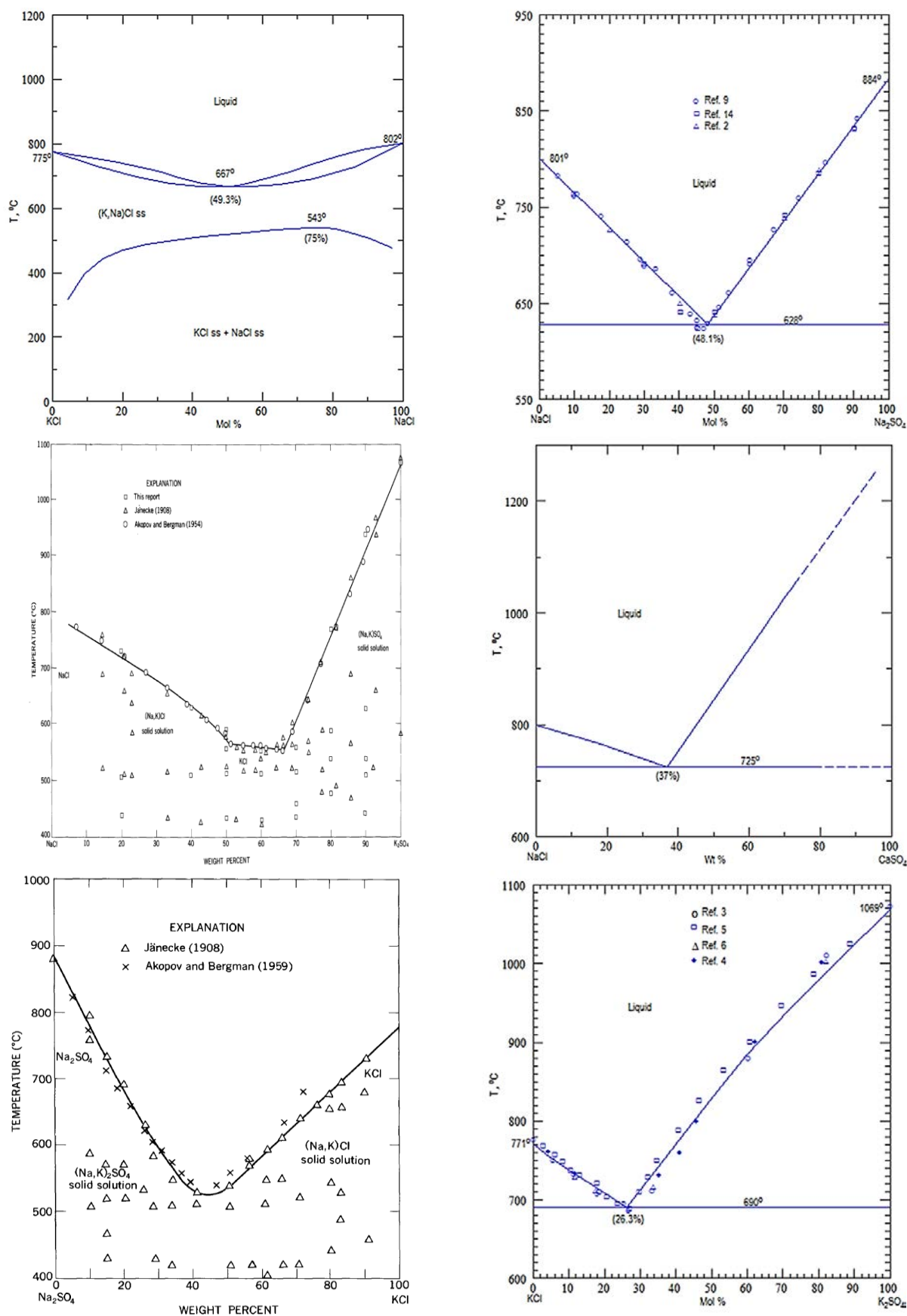


Figure 1 : Diagrammes d'équilibres de phases KCl-NaCl [5], NaCl-Na₂SO₄ [6,7,8,9], NaCl-K₂SO₄ [10,11,12], NaCl-CaSO₄ [10], Na₂SO₄-KCl [10,11], KCl-K₂SO₄ [6,9,11,12,13]

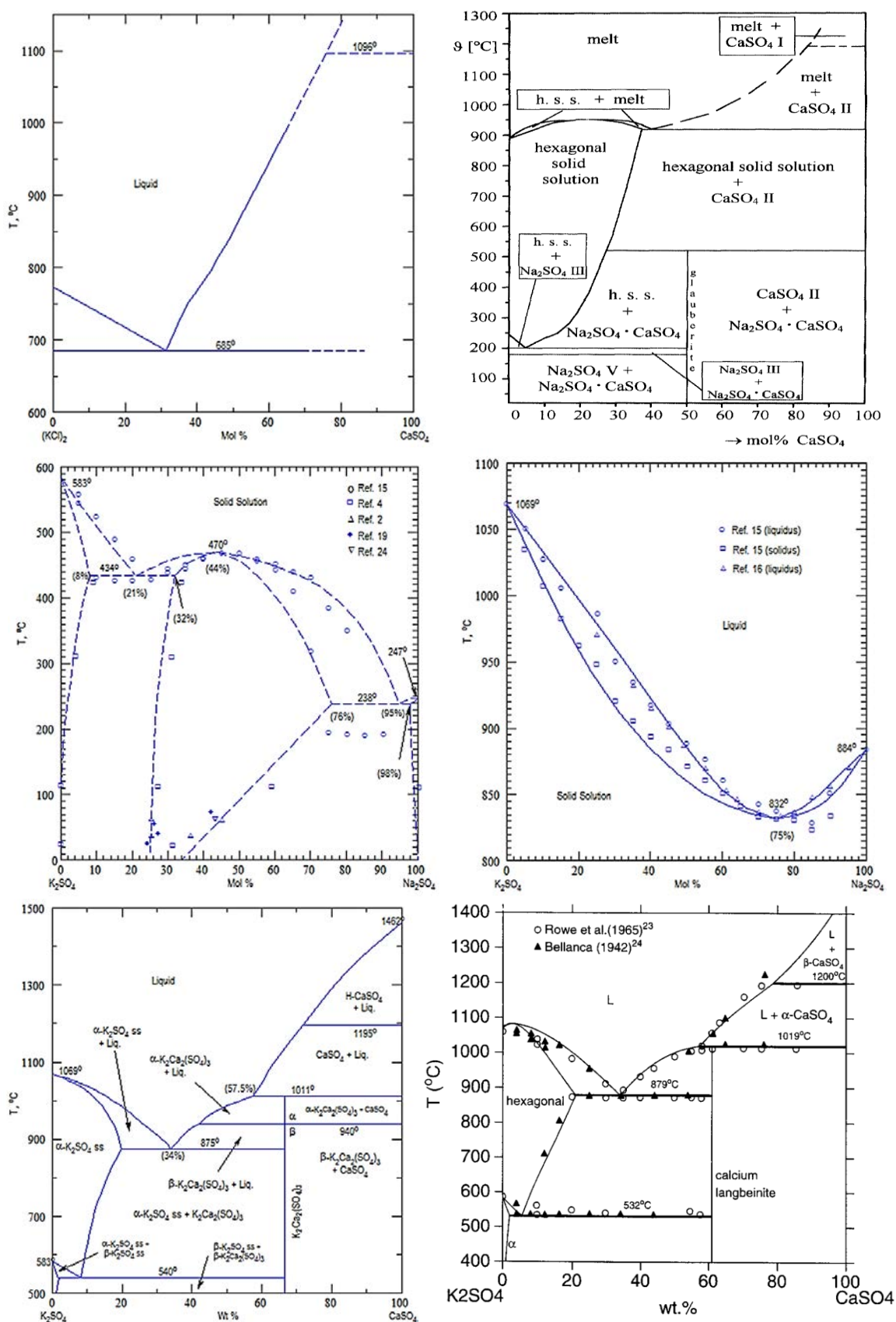


Figure 2 : Diagrammes binaires d'équilibres de phases $\text{KCl}-\text{CaSO}_4$ [10], $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CaSO}_4$ [14], $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ [6,15,16,17,20], $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{CaSO}_4$ [18]

Deux diagrammes distincts sont présentés pour les mélanges binaires K_2SO_4 - Na_2SO_4 et K_2SO_4 - $CaSO_4$. Dans le premier cas (K_2SO_4 - Na_2SO_4), un diagramme décrit le domaine de basse température (en dessous de $600^\circ C$) et l'autre décrit les équilibres avec la phase liquide (au-dessus de $800^\circ C$). Pour les diagrammes du système binaire K_2SO_4 - $CaSO_4$, les deux diagrammes sont complémentaires. En effet, le premier prend en compte une transition polymorphique de la langbeinite contrairement au second, sur lequel sont positionnés des points expérimentaux [19,20].

En plus de la phase liquide et des 5 solutions solides primaires ($NaCl$, KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $CaSO_4$), 3 composés solides intermédiaires (K_3ClSO_4 , $Na_2Ca(SO_4)_2$, $K_2Ca_2(SO_4)_3$) et une solution solide intermédiaire (entre K_2SO_4 et Na_2SO_4) sont présents.

Le Tableau 2 regroupe les températures de solidus issus des diagrammes d'équilibre de phases binaires ainsi que la présence de composés eutectiques/peritectiques et intermédiaires.

Tableau 2 : Températures de solidus minimales tirées des diagrammes d'équilibre de phases binaires*

Système	$T_{sol} (^\circ C)$ minimale	Type de réaction	Référence
$NaCl-KCl$	667	Fusion congruente	[5]
$NaCl-Na_2SO_4$	628	eutectique	[6]
$NaCl-K_2SO_4$	554	-	[10]
$NaCl-CaSO_4$	725	eutectique	[10]
Na_2SO_4-KCl	-	-	[10]
$KCl-K_2SO_4$	690	eutectique	[6]
$KCl-CaSO_4$	685	eutectique	[10]
$Na_2SO_4-CaSO_4$	916	eutectique	[14]
$K_2SO_4-Na_2SO_4$	832	congruence	[6]
$K_2SO_4-CaSO_4$	875	eutectique	[19,20,18]

De manière générale, la substitution d'un sulfate alcalin par $CaSO_4$ entraîne une augmentation des températures minimales de solidus entre systèmes comparables. Ainsi par exemple, $NaCl-Na_2SO_4$ et $NaCl-K_2SO_4$ présentent des températures de solidus respectivement de 630 et $550^\circ C$ alors que celle de $NaCl-CaSO_4$ est d'environ $730^\circ C$. La même tendance est observée pour les systèmes avec KCl et pour les systèmes constitués de sulfates.

3) Diagrammes d'ordre supérieur

a. Système quinaire $NaCl - KCl - Na_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4$

* Les "-" indiquent un manque de donnée dans la littérature

La Figure 3 regroupe les rares diagrammes d'équilibres de phases expérimentaux ternaires existants entre les composés NaCl , KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 et CaSO_4 .

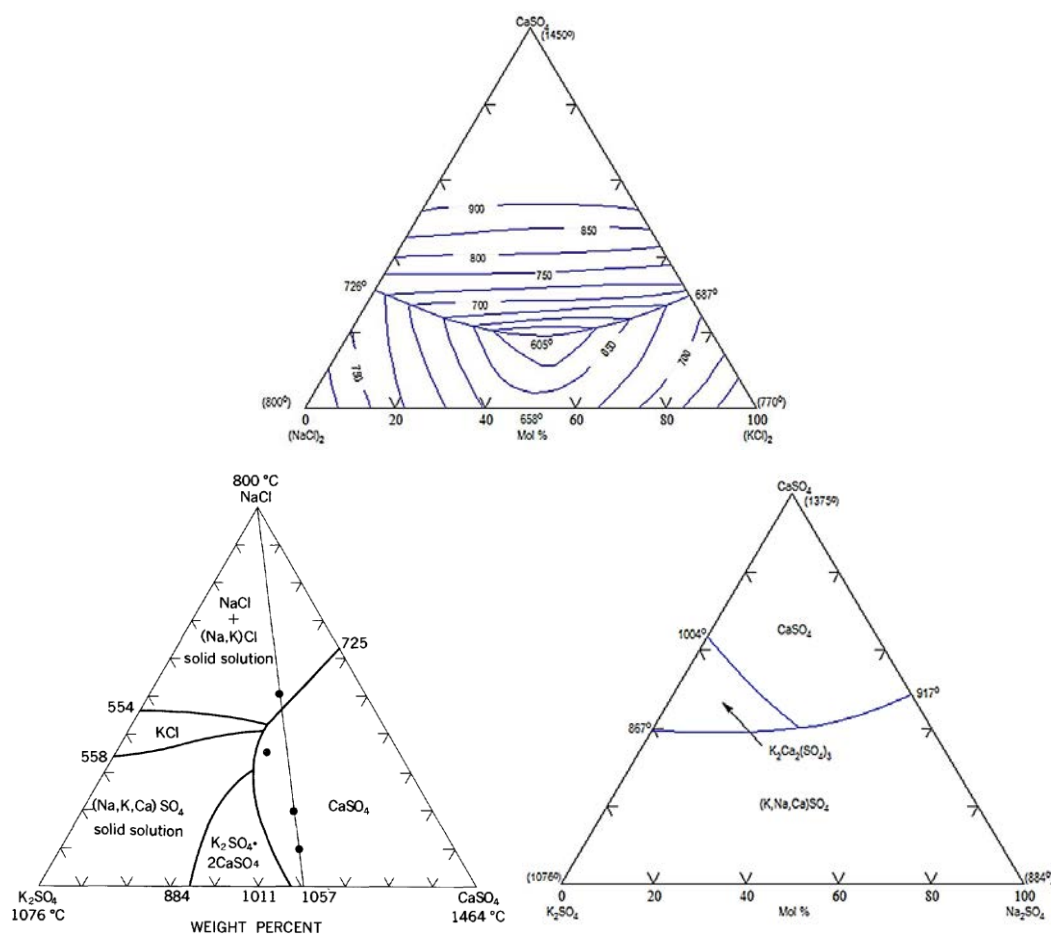


Figure 3 : Nappes liquidus du système NaCl - KCl - CaSO_4 , NaCl - K_2SO_4 - CaSO_4 et Na_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4 [10]

Le diagramme NaCl - KCl - CaSO_4 présente deux domaines de solidification primaire et une température de liquidus minimum de 605°C pour une forte teneur en chlorure (≈ 20 mol.% CaSO_4 et $n_{\text{NaCl}}/n_{\text{KCl}} = 1$). De plus, l'augmentation de la teneur molaire de CaSO_4 entraîne une forte augmentation de cette température.

Le système NaCl - K_2SO_4 - CaSO_4 présente cinq domaines de solidification primaire : 3 issus des solutions solides primaires et deux de composés intermédiaires. La température de liquidus la plus faible semble être sur la bordure NaCl - K_2SO_4 , soit 554°C.

Le diagramme Na_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4 montre trois domaines de solidification primaire. Ils sont séparés par des vallées eutectiques dont le point de concours est un invariant eutectique ternaire de température inférieure à 867°C. Il est situé à environ 40 mol.% CaSO_4 et $n_{\text{NaCl}}/n_{\text{KCl}} = 1$.

Il est à noter que le système K_2SO_4 - CaSO_4 est commun à deux diagrammes illustrés à la Figure 3, mais que les températures indiquées entre les deux composés primaires présentent un écart d'une dizaine de degrés.

La Figure 4 présente le diagramme réciproque regroupant les composés Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaCl et KCl que l'on retrouve dans dépôts formés sur les échangeurs UVEOM. Il représente l'évolution de la nappe liquidus en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) et de la teneur molaire des espèces $\text{SO}_4^{2-}/2\text{Cl}^-$ sur l'axe des ordonnées et $2\text{Na}^+/2\text{K}^+$ sur l'axe des abscisses. Pour des raisons de clarté, il a été choisi de différencier les systèmes ternaires et ternaires réciproques en dénommant ces derniers systèmes quaternaires du fait de la présence de 4 composés dans leur représentation graphique.

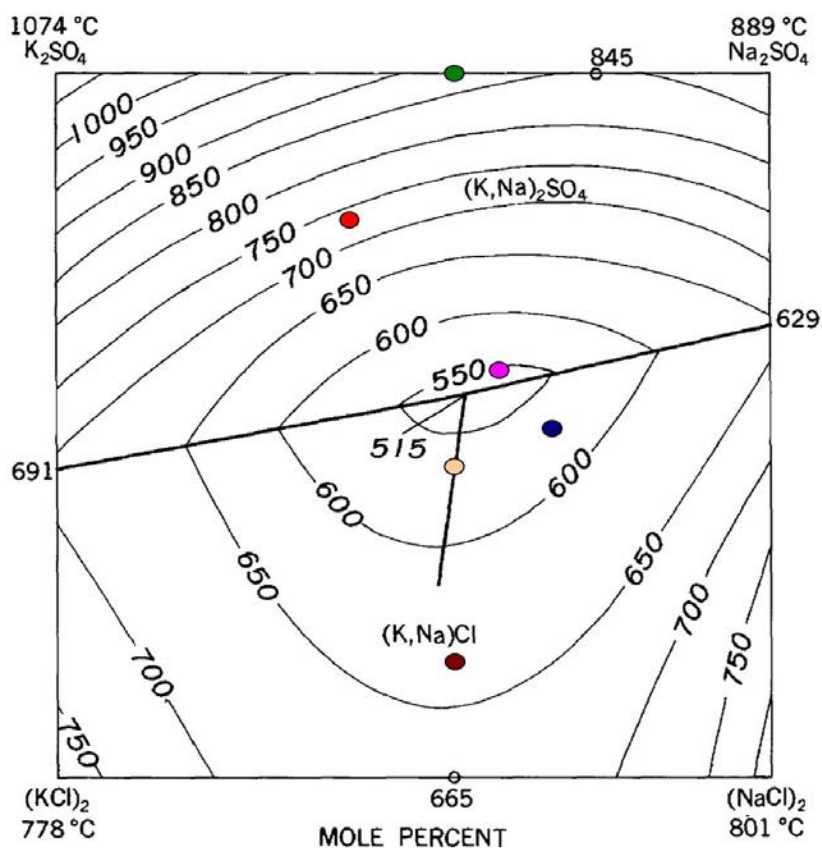
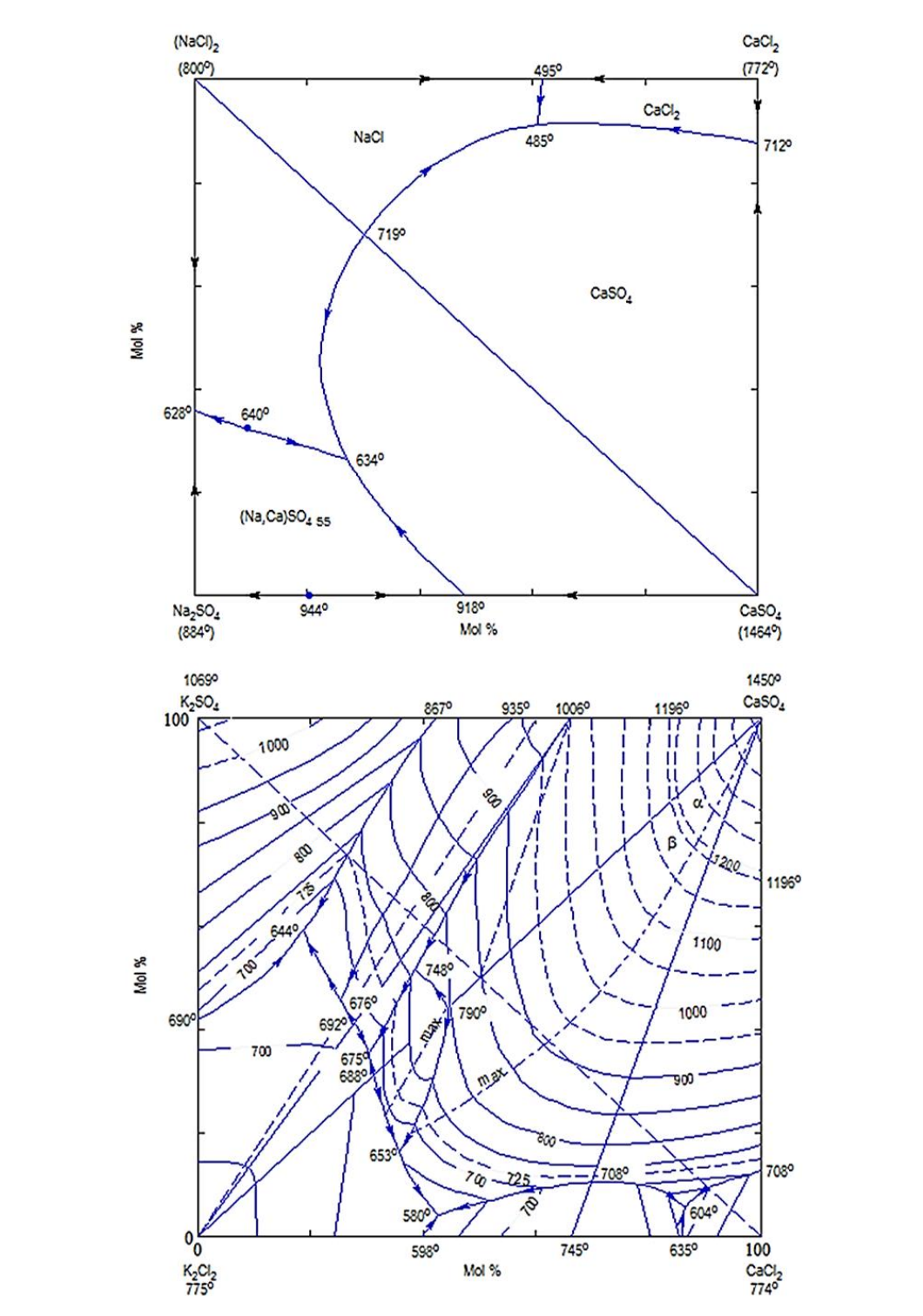


Figure 4 : Nappe liquidus du système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--}(\text{NaCl})_2\text{--}(\text{KCl})_2$ [21] avec les compositions de mélanges synthétisées par DIOP [22]

Le mélange de composition molaire NaCl 27,0%, KCl 17,2%, Na_2SO_4 34,0%, K_2SO_4 21,8% présente une température de liquidus minimum à 515°C . A température constante, la zone liquide est beaucoup plus large côté riche en chlorures que côté riche en sulfates. La pente de la ligne liquidus est donc plus faible côté chlorures. Une étude menée par DIOP [22] a permis de vérifier la validité des températures de liquidus par la synthèse de mélanges de différentes compositions (reportés sur la Figure 4).

Concernant les systèmes quaternaires incluant CaSO_4 , il est nécessaire de faire intervenir le chlorure correspondant, à savoir CaCl_2 .



Ces diagrammes sont intéressants car ce sont les seuls systèmes quaternaires pour lesquels des indications expérimentales existent avec le sulfate de calcium. Pour les deux systèmes, l'augmentation de la quantité de sulfate de calcium entraîne globalement une augmentation des températures de liquidus. Ces températures sont relativement élevées, généralement au-delà de 1000 °C pour des ratios $n_{\text{CaSO}_4} / (n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + n_{\text{CaSO}_4}) > 0,50$ et $n_{\text{CaSO}_4} / (n_{\text{CaCl}_2} + n_{\text{CaSO}_4}) > 0,50$. Ces systèmes présentent des points de liquidus minimums à 485 °C ((NaCl)₂-CaCl₂-Na₂SO₄-CaSO₄) et 580 °C ((KCl)₂-CaCl₂-K₂SO₄-CaSO₄) lorsque la quantité de chlorure est importante, c'est-à-dire respectivement proche de la bordure (NaCl)₂-CaCl₂ et proche de la bordure (KCl)₂-CaCl₂. La forme de la nappe liquidus du diagramme (KCl)₂-CaCl₂-K₂SO₄-CaSO₄ est complexe. Elle présente de nombreux cols et 4 eutectiques ternaires (580, 604, 644 et 675 °C).

Un assemblage de différentes nappes liquidus associant les six constituants NaCl, KCl, CaCl₂ et Na₂SO₄, K₂SO₄, CaSO₄ (Figure 6) représente l'évolution des vallées monovariantes en fonction de la température et des compositions.

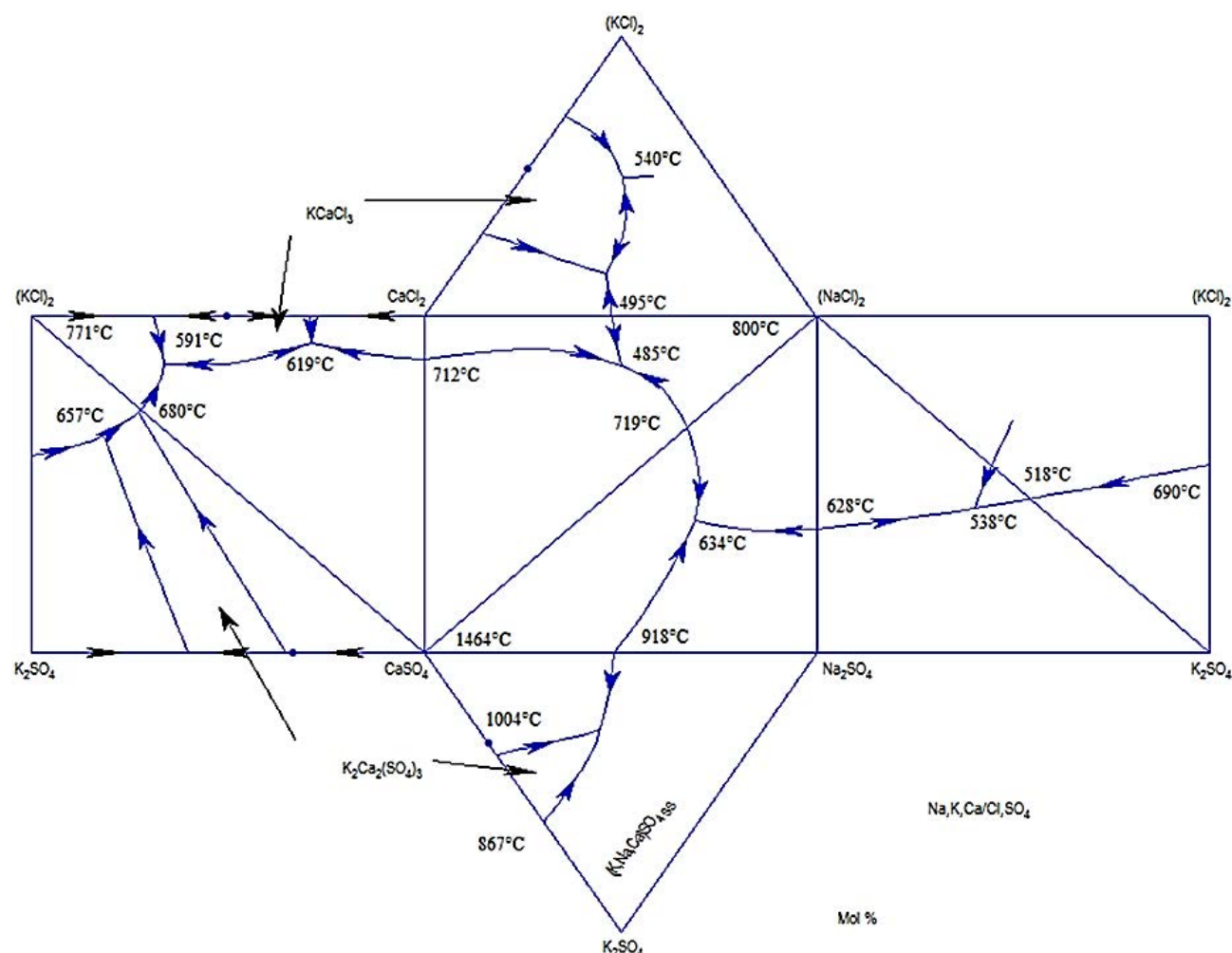


Figure 6 : Assemblage de diagrammes quaternaires et ternaires avec les principaux composés présents dans les dépôts de cendres types UVEOM [10]

La tendance énoncée précédemment est retrouvée sur cet assemblage, l'augmentation des quantités de sulfate entraîne une augmentation des températures de liquidus et à l'inverse, l'augmentation des quantités de chlorures abaisse ces températures de liquidus. La Figure 7 reprend les mêmes diagrammes que la Figure 6 et présente la projection du diagramme ternaire $\text{NaCl-K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ qui correspond à celui présenté sur la Figure 3.

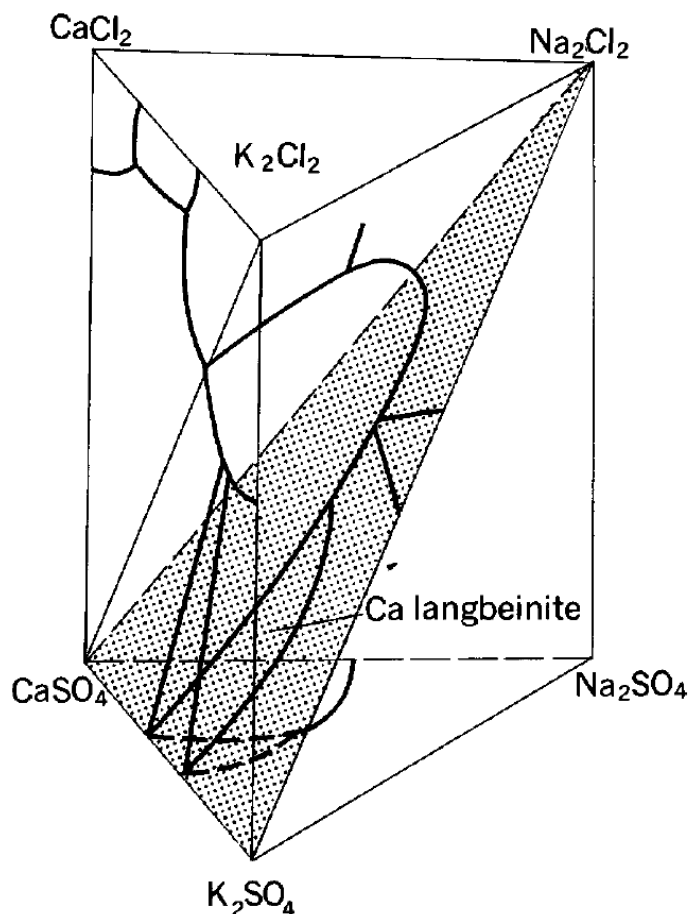


Figure 7 : Assemblage de diagrammes quaternaires et ternaires avec projection du diagramme ternaire $\text{NaCl-K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ [10]

b. Effet des sels de zinc

La présence de sels de métaux lourds est connue pour abaisser les températures de fusion des cendres (cf. chapitre I). Le paragraphe suivant s'intéresse aux données diagrammatiques existantes dans la littérature sur les interactions entre les sels de zinc et les autres éléments constituant les cendres utilisées dans cette étude. La Figure 8 regroupe les diagrammes d'équilibres de phases binaires existants ainsi que les nappes liquidus quaternaires.

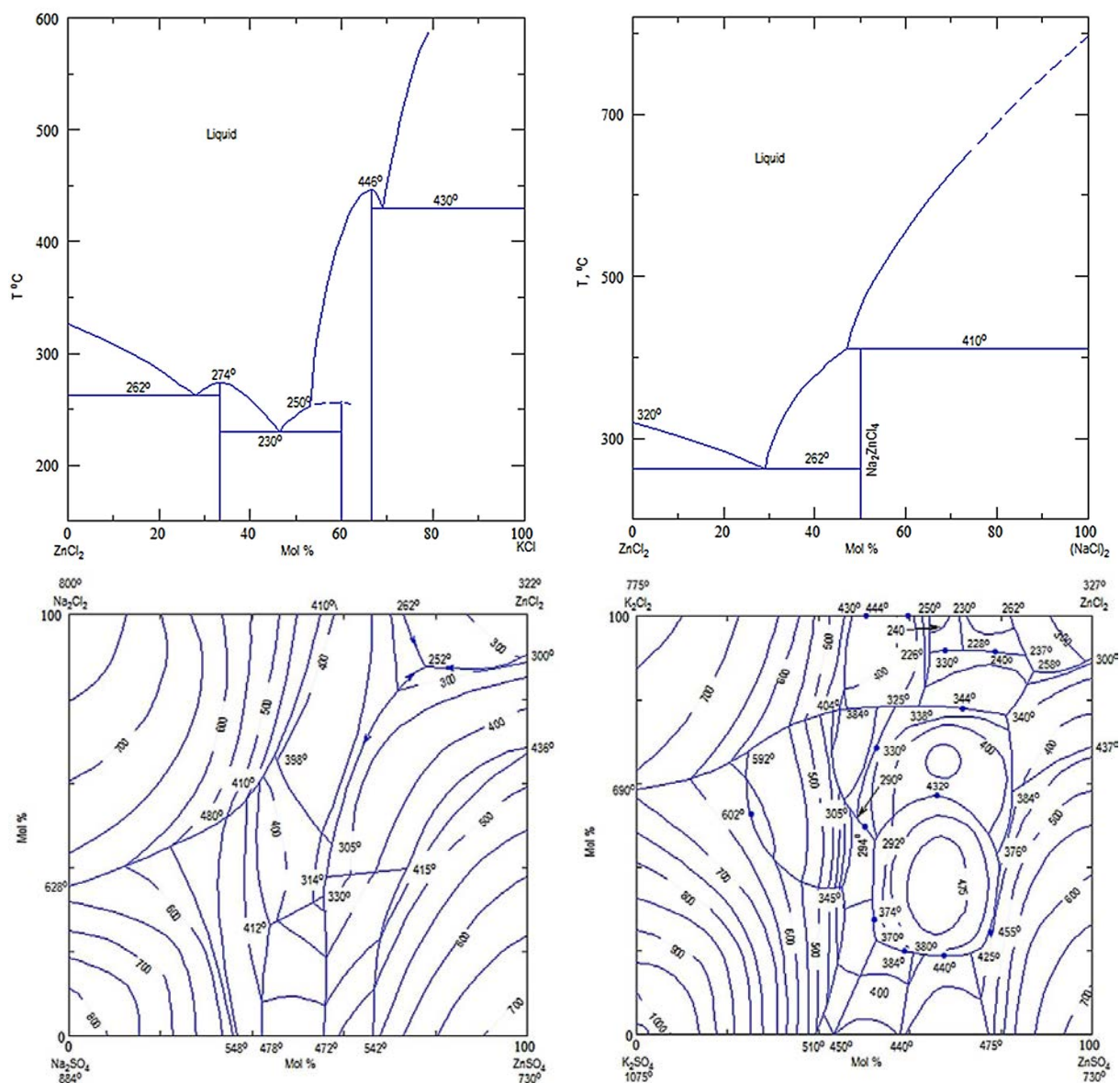


Figure 8 : Diagrammes d'équilibres de phases NaCl - ZnCl_2 [24], KCl - ZnCl_2 [25] et nappes liquidus des systèmes NaCl - Na_2SO_4 - ZnCl_2 - ZnSO_4 [24] et KCl - K_2SO_4 - ZnCl_2 - ZnSO_4 [26]

Le mélange KCl - ZnCl_2 présente trois points eutectiques à 230°C , 262°C et 430°C et trois composés à fusion péritectique à 250°C ($\text{K}_5\text{Zn}_4\text{Cl}_{13}$) et congruente à 274°C (KZn_2Cl_5) et 445°C (K_2ZnCl_4). Le mélange NaCl - ZnCl_2 présente quant à lui un point eutectique à 262°C et un composé à fusion incongruente à 410°C (Na_2ZnCl_4). La présence de ZnCl_2 abaisse fortement les températures de solidus dans des mélanges binaires. Il est utile de rappeler que le mélange NaCl - KCl conduit à un diagramme à double fuseau présentant une congruence minimale à 657°C .

Les températures de liquidus minimales relevées sont respectivement de 252°C et 226°C pour les systèmes quaternaires NaCl - Na_2SO_4 - ZnCl_2 - ZnSO_4 et KCl - K_2SO_4 - ZnCl_2 - ZnSO_4 . Il est cependant utile de noter que les très bas points de fusions observés le sont pour des teneurs en chlorures de métaux lourds élevées ($> 50\%$ molaires) qui ne reflètent pas les proportions

rencontrées en milieu UVEOM. Il peut néanmoins y avoir localement des dépôts riches en chlorures de métaux lourds dont les points de fusions sont fortement diminués. De manière générale, les quantités massiques de ces chlorures présents dans les cendres des UVEOM sont en moyenne de 13%.

Un assemblage de différents diagrammes d'équilibres associant six constituants (Figure 9) représente l'évolution des vallées monovariantes en fonction de la température et des compositions.

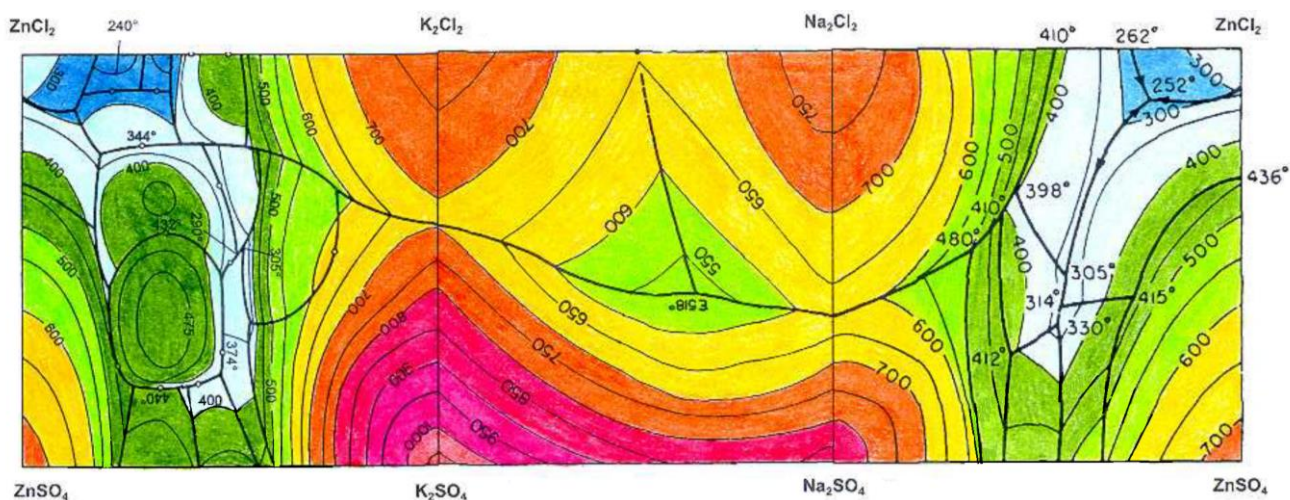


Figure 9 : Assemblage de diagrammes quaternaires avec les principaux composés présents dans les cendres types UVEOM prenant en compte les chlorures et sulfates de métaux lourds [27]

L'augmentation de la teneur en sulfates de métaux lourds entraîne, de la même manière que pour les sulfates alcalins, une augmentation des températures de liquidus. Et inversement, l'augmentation de la quantité de chlorures de métaux lourds abaisse ces températures.

4) Modélisation thermodynamique

En considérant le système à six espèces NaCl , KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , CaSO_4 et ZnCl_2 , les paragraphes précédents ont montré que la plupart des sous-systèmes binaires sont connus. Cependant, les systèmes d'ordre supérieur le sont beaucoup moins. La connaissance des équilibres entre phases d'un tel système (6 espèces) s'avère quasi irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales. C'est pourquoi le recours à la modélisation rendu possible par les développements de l'informatique est pertinent et même obligatoire. La caractérisation thermodynamique d'un système se ramène à l'étude de l'enthalpie libre G des différentes phases du système puisqu'elle joue le rôle de potentiel lorsque la pression (P), la température (T) et la composition (nombre de moles n_i de chaque constituant i) sont les variables

contrôlant l'évolution du système. La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé. Selon la méthode CALPHAD [28,29], la modélisation d'un système est réalisée grâce à des formalismes mathématiques à coefficients ajustables. Ils sont déterminés par minimisation de l'écart quadratique (entre valeurs expérimentales et modélisées) de sorte à obtenir la meilleure restitution possible de l'ensemble des informations expérimentales (diagramme de phases et données thermodynamiques) prises en compte dans le calcul. Dans le cadre de ce travail, aucun système n'a été modélisé. Néanmoins, l'existence de systèmes modélisés permet l'accès à des données indisponibles dans la littérature, importantes pour notre étude comme la fraction de phase fondue ou une température de solidus. C'est pourquoi sont rassemblés ci-dessous aux Figures 10 à 15, les différents systèmes ayant fait l'objet d'une modélisation.

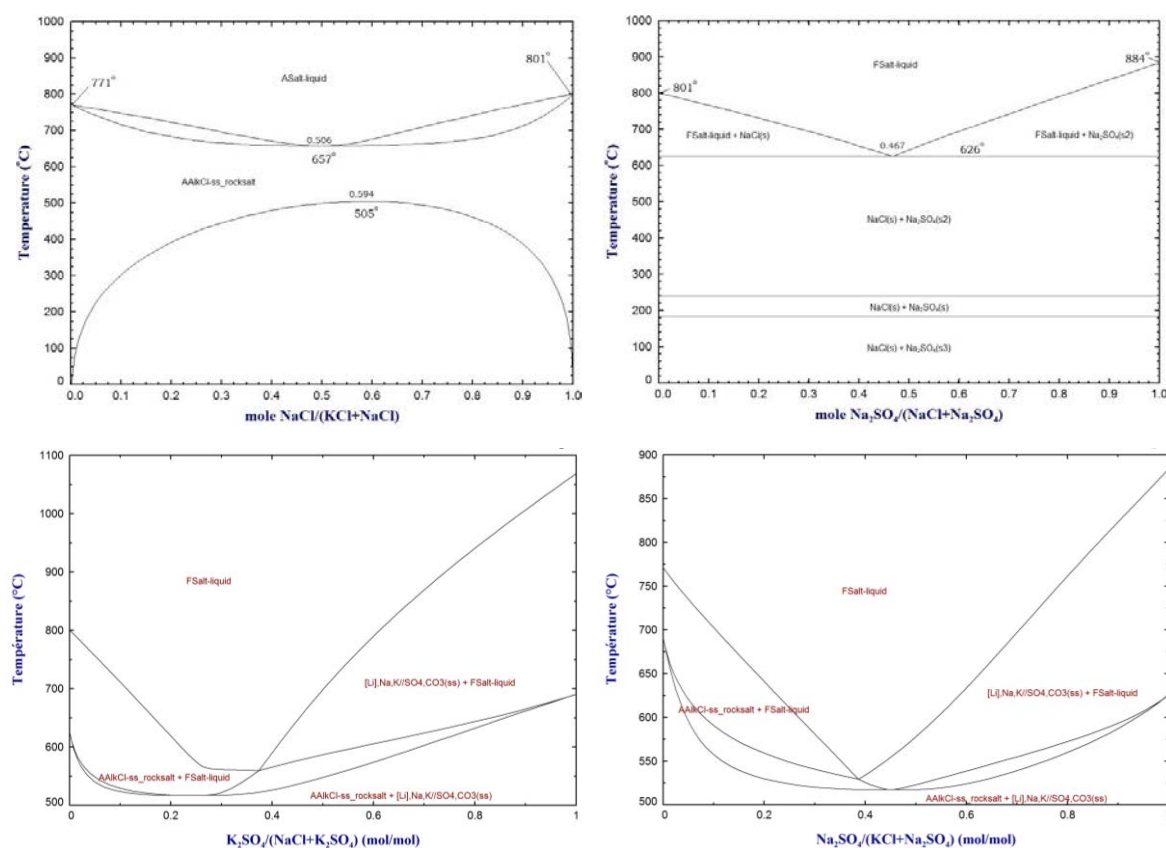


Figure 10 : Diagrammes binaires d'équilibres de phases modélisés KCl–NaCl [30,31,32,33], NaCl–Na₂SO₄ [30,37], NaCl–K₂SO₄ [30,33], KCl–Na₂SO₄ [30,33]

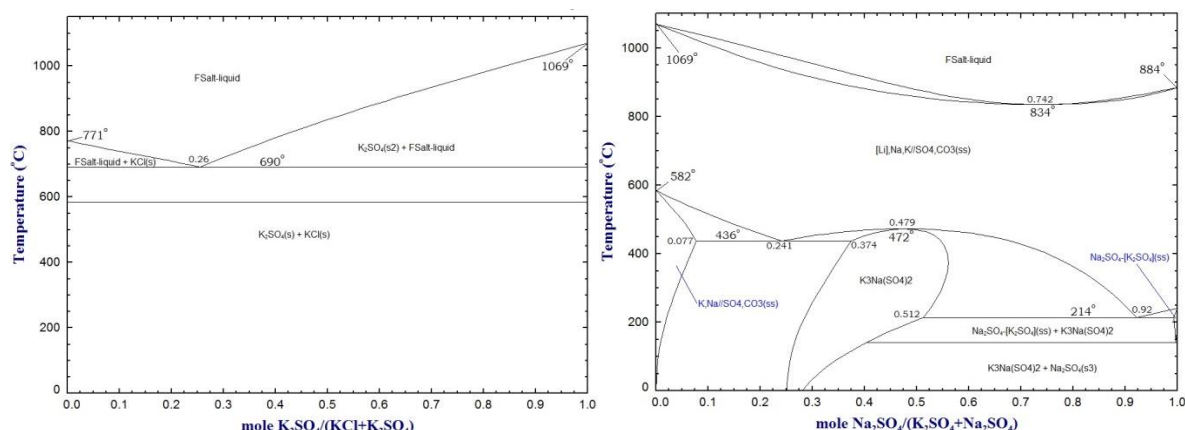


Figure 11 : Diagrammes binaires d'équilibres de phases modélisés KCl-K₂SO₄ [30,33], K₂SO₄-Na₂SO₄ [30,34]

Il est à noter que les diagrammes d'équilibre NaCl-K₂SO₄ et KCl-Na₂SO₄ (Figure 10) ne présentent que les équilibres avec la phase liquide car seule la phase liquide a fait l'objet d'une optimisation (Figure 10). La modélisation de ces deux systèmes apporte la connaissance des lignes solidus comparativement aux diagrammes expérimentaux identiques présentés à la Figure 1. Pour les autres systèmes, mise à part les transitions polymorphiques non représentées sur les diagrammes d'équilibres expérimentaux, la concordance est très satisfaisante avec les diagrammes modélisés.

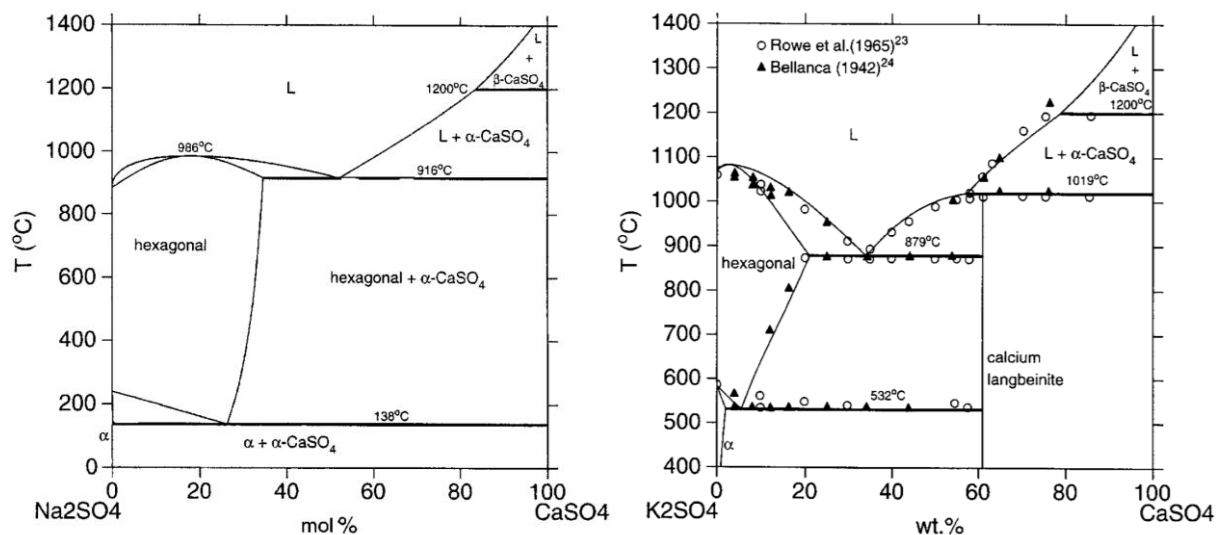


Figure 12 : Diagrammes binaires d'équilibres de phases modélisés Na₂SO₄-CaSO₄ [14,18,30], K₂SO₄-CaSO₄ [19,20,18]

Les deux diagrammes d'équilibres modélisés incluant CaSO₄ sont simplifiés (Figure 12) ; le composé solide Na₂Ca(SO₄)₂ dans le système Na₂SO₄-CaSO₄ et la transition polymorphique du composé K₂Ca₂(SO₄)₃ dans le système K₂SO₄-CaSO₄ n'ont pas été pris en compte dans la modélisation du système (Figure 12).

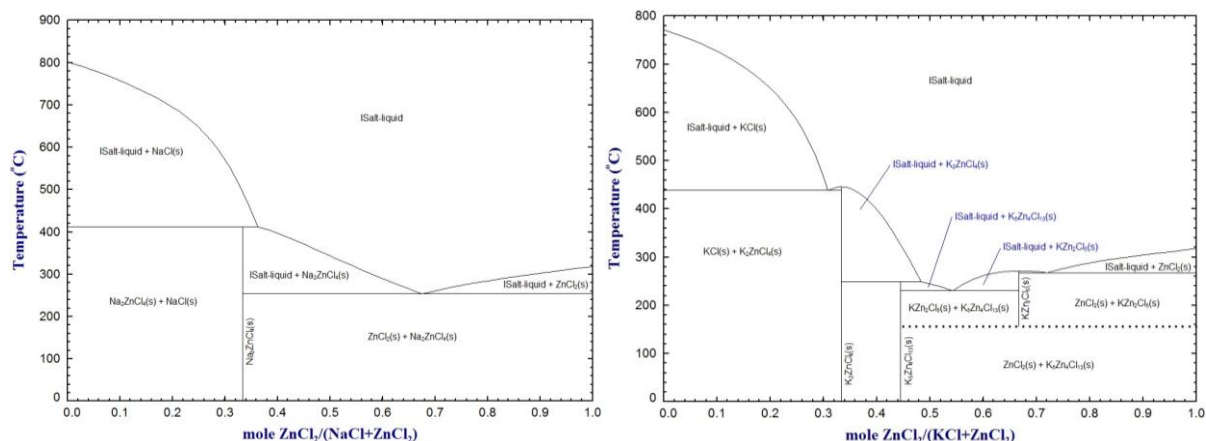


Figure 13 : Diagrammes binaires d'équilibres de phases modélisés NaCl-ZnCl₂ [30,35], KCl-ZnCl₂ [30,35]

Concernant les systèmes avec ZnCl₂ (Figure 13), la modélisation est en bon accord avec les diagrammes expérimentaux, à l'exception de l'existence ou non de la transformation eutectoïde du composé KZn₂Cl₅ (Figure 13).

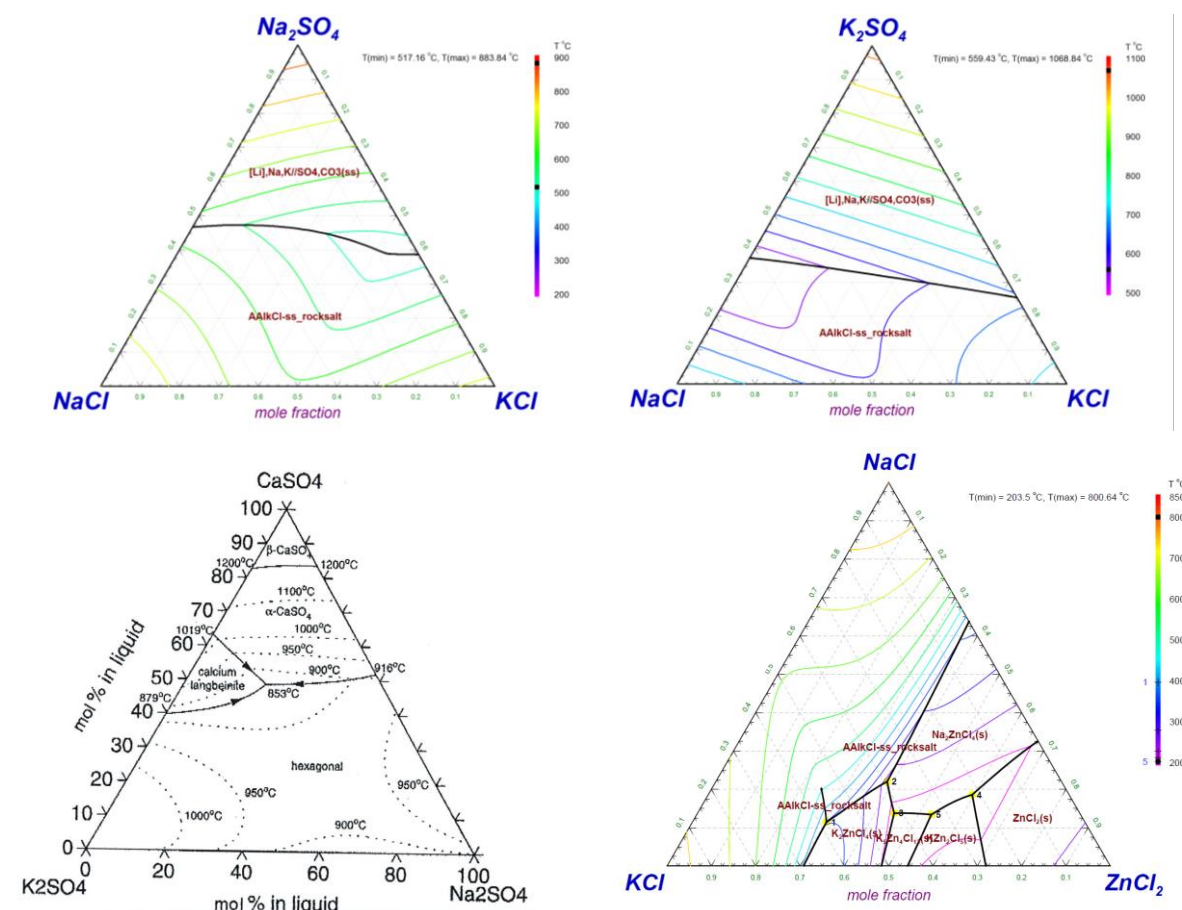


Figure 14 : Nappes liquidus modélisées des systèmes NaCl-KCl-Na₂SO₄ [31], NaCl-KCl-K₂SO₄ [30,31]
Na₂SO₄-K₂SO₄-CaSO₄ [18] et NaCl-KCl-ZnCl₂ [31,35]

Les trois diagrammes ternaires sans ZnCl_2 sont en très bon accord avec la littérature (Figure 14). La nappe liquidus modélisée du système NaCl-KCl-ZnCl_2 n'a pas son équivalent expérimental pour comparaison. Dans ces quatre diagrammes ternaires (Figure 14), les températures de liquidus minimales sont égales à :

- 517 °C pour le système $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4$;
- 559 °C pour le système $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{SO}_4$;
- 853 °C pour le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$
- 203 °C pour le système NaCl-KCl-ZnCl_2 .

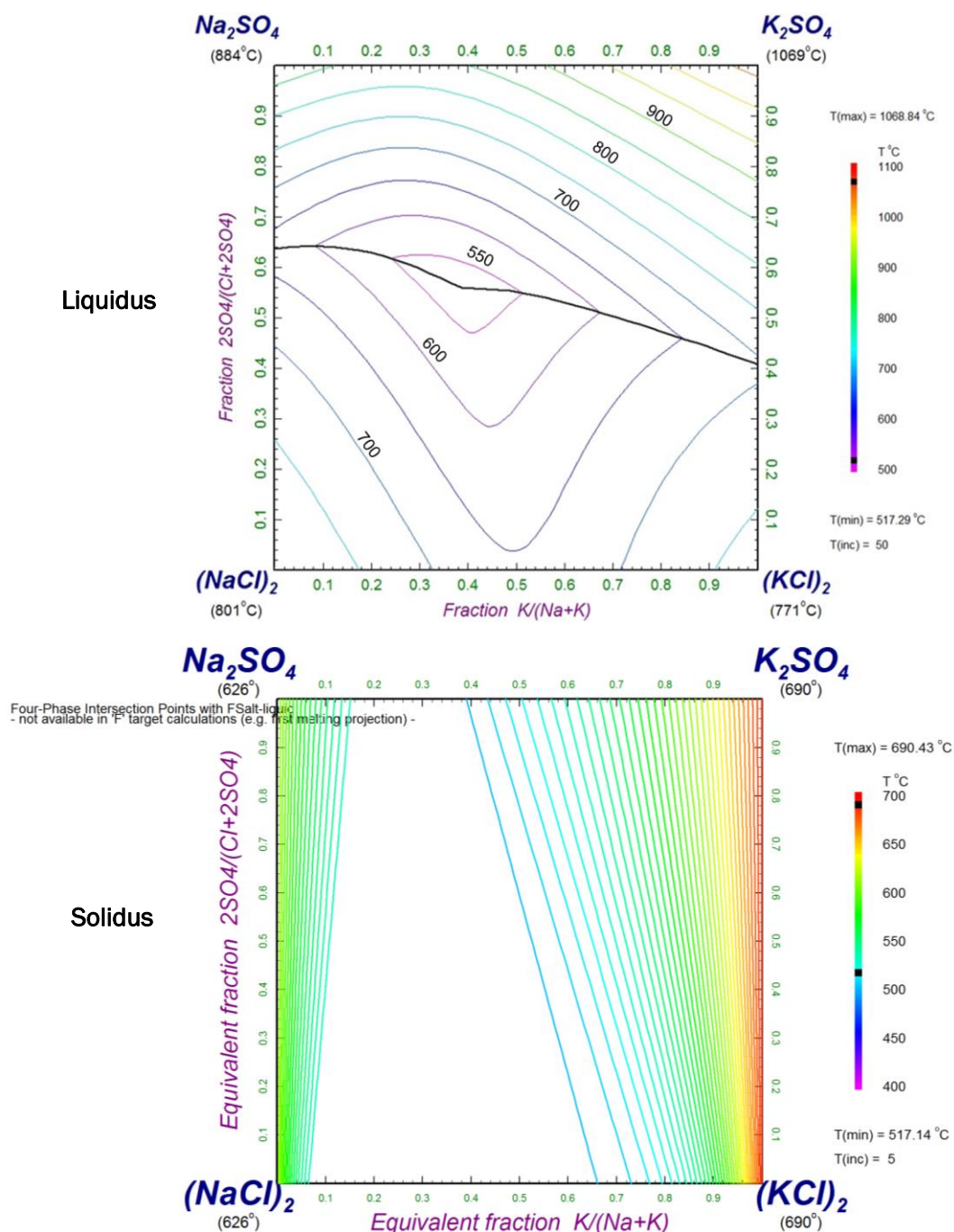


Figure 15 : Liquidus et solidus du système $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ calculées d'après [30,33]

Dans leurs travaux, LINDBERG et al. [33] ont décrit la phase liquide du système multiconstitué composé des chlorures et sulfates ainsi que des carbonates de Na et K, à partir notamment du diagramme quaternaire présenté à la Figure 4. Ainsi, il est possible de calculer à l'aide de leur base de données la projection de la phase liquide du système $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ et les lignes solidus du même système (Figure 15).

De même, il est possible de calculer les sections binaires $\text{NaCl-K}_2\text{SO}_4$ et $\text{KCl-Na}_2\text{SO}_4$. Ces coupes issues de la base de LINDBERG et al. ont déjà été reproduits à la Figure 10. La Figure 16 correspond à la section isoplète joignant les points de ratio $n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / (n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + n_{\text{K}_2\text{SO}_4}) = n_{\text{NaCl}} / (n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KCl}}) = 0,5$.

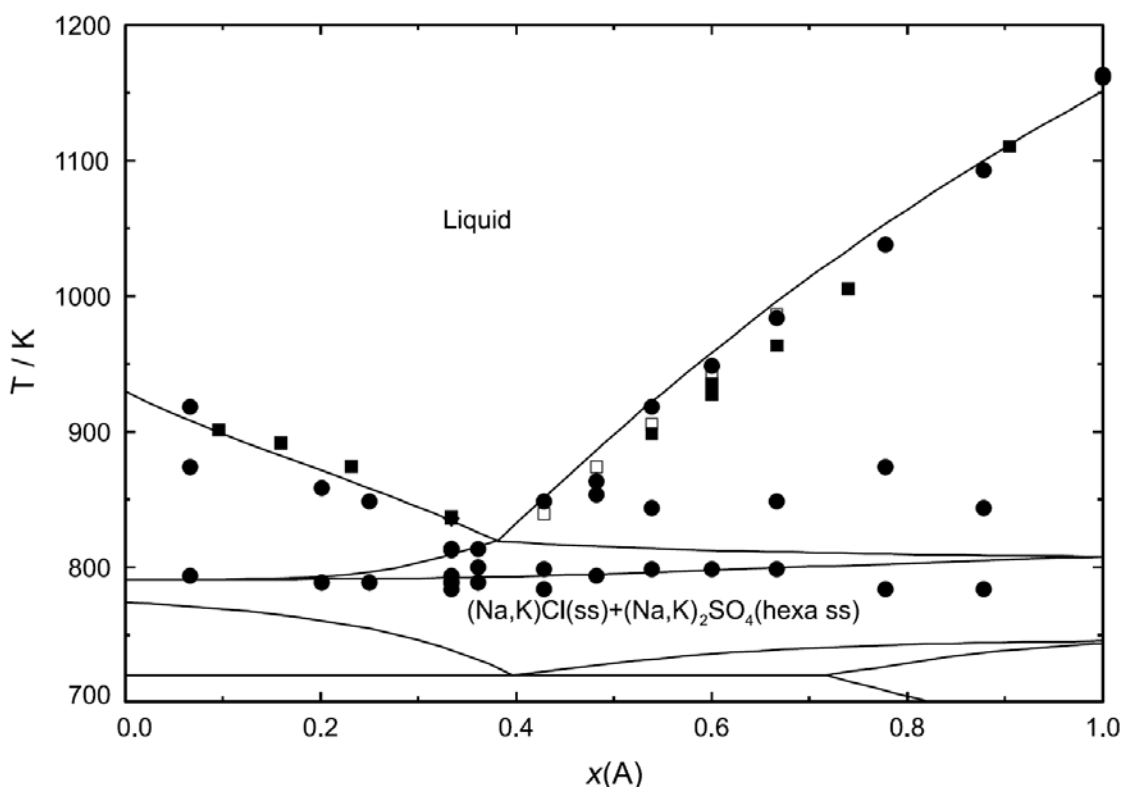


Figure 16 : Section isoplète A-B avec A = $(0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{K}_2\text{SO}_4)$ et B = $(0,5\text{NaCl} + 0,5\text{KCl})$ calculée d'après [33]. Données expérimentales issues de [11,12,36,39]. [11] : □ ; [12] : ■ ; [36] : ● ; [39] : ○

Dans les travaux de LINDBERG et al. [37], NaCl et Na_2SO_4 sont remplacés par CaCl_2 et CaSO_4 respectivement. Le diagramme d'équilibre $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-(KCl)}_2\text{-CaCl}_2$ (Figure 17) montre l'évolution de la nappe liquidus en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) et du pourcentage molaire des espèces $\text{SO}_4^{2-}/2\text{Cl}^-$ sur l'axe des ordonnées et $2\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ sur l'axe des abscisses.

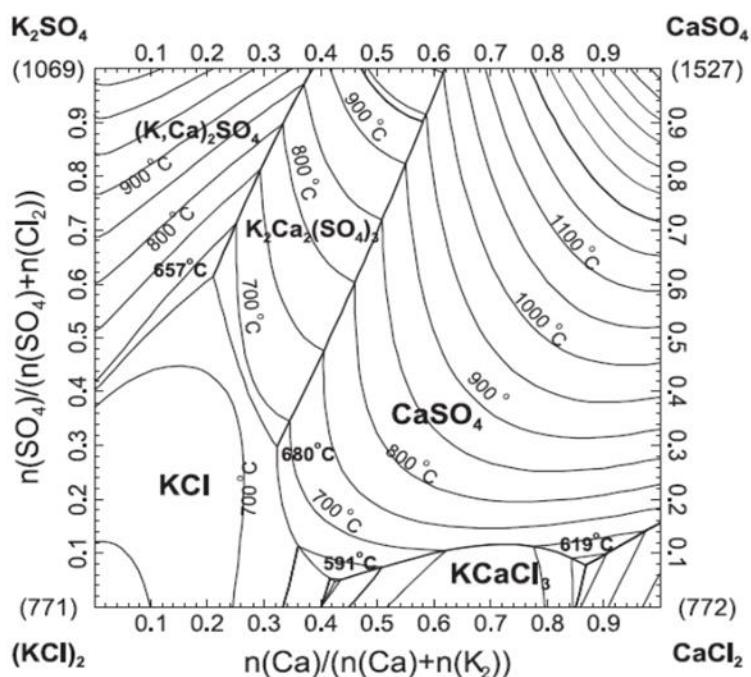


Figure 17: Nappe liquidus modélisée du système K_2SO_4 - $CaSO_4$ -(KCl)₂- $CaCl_2$ d'après [37]

Le système présente un point de liquidus minimum à 591°C (eutectique) lorsque la quantité de chlorures est importante et montre que l'augmentation de la teneur en sulfates et plus particulièrement du sulfate de calcium ($CaSO_4$) augmente les températures de liquidus.

5) Bilan

Les données existantes dans la littérature restent limitées pour notre système. Bien que la plupart des diagrammes binaires (exception faite des sulfates alcalins avec $ZnCl_2$) ont été déterminés expérimentalement et modélisés (sauf exceptions avec $CaSO_4$), les diagrammes d'ordres supérieurs sont rarement connus. Seuls les diagrammes binaires renseignent les températures de solidus de mélanges puisque pour les diagrammes ternaires et quaternaires, les seules données disponibles sont les nappes de liquidus. Or, la donnée importante pour la corrosion étant l'apparition de phases fondues, la température de solidus est la valeur à prendre en compte et n'est pas connue. De plus, peu de données existent sur les systèmes envisagés dans cette étude en présence de $CaSO_4$ qui semble, d'après les diagrammes disponibles, augmenter les températures de liquidus. Il est donc nécessaire d'effectuer des mesures expérimentales pour déterminer les températures de solidus pour l'interprétation des résultats des essais de corrosion. Deux méthodes de mesures complémentaires ont été utilisées : les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques décrites dans le chapitre II. Des calculs thermodynamiques prédictifs ont également été réalisés à l'aide du logiciel Factsage 6.4 [30] afin de les comparer avec les résultats expérimentaux.

II) Etude thermique expérimentale

Les mesures thermiques différentielles et thermogravimétriques permettent de suivre à la fois le flux thermique et la variation de masse de nos mélanges de cendres en température mais les pics du flux thermique observables sont délicats à interpréter du fait de la présence de transformations à l'état solide dans nos cendres, par exemple entre composés purs et intermédiaires. Les mesures de dilatométrie permettent de s'affranchir de ces éventuels problèmes car elles permettent de suivre la déformation de l'échantillon à l'état solide et l'apparition d'une phase liquide est plus facilement détectable.

1) Calibration du dilatomètre

Le montage utilisé pour effectuer les mesures dilatométriques est présenté dans le chapitre II. Afin de s'assurer de la fiabilité de ces mesures, une calibration de l'appareil a été effectuée. Elle a été réalisée à l'aide de composés purs dont les températures de fusion sont bien connues. De plus, afin d'élargir la gamme de température sur laquelle la calibration de l'appareil est assurée, il a été décidé d'adjoindre des mesures de température de solidus et liquidus pour trois compositions du système NaCl–KCl. Les trois compositions choisies sont représentées à la Figure 18.

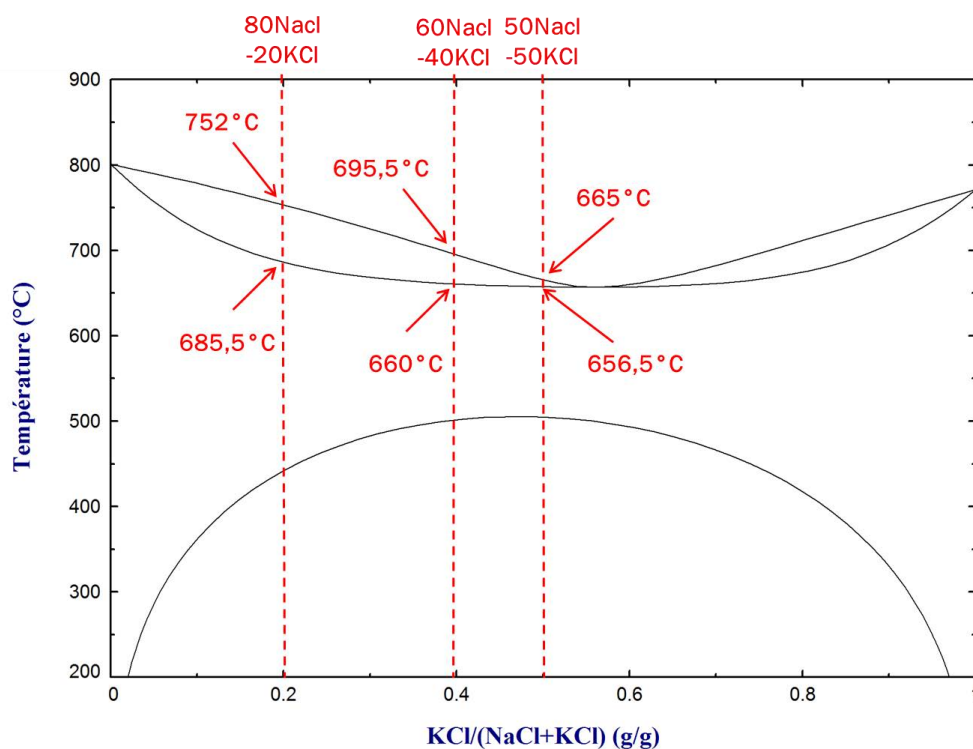


Figure 18 : Diagrammes binaire modélisé NaCl–KCl [30] et températures de solidus et liquidus des trois compositions utilisées pour la calibration du dilatomètre

Le Tableau 3 regroupe les températures issues de la littérature et celles obtenues par dilatométrie. Les températures corrigées sont obtenues après étalonnage.

Tableau 3 : Températures de solidus issues de la littérature et mesurées par dilatométrie

	T littérature (°C)	T mesurées (°C)	T _{transformation} corrigées (°C)
50NaCl–50KCl solidus	656,5	647	664
60NaCl–40KCl solidus	659,5	648	665
50NaCl–50KCl liquidus	665	655	672
80NaCl–20KCl solidus	685,5	670	688
60NaCl–40KCl liquidus	694	660	677
80NaCl–20KCl liquidus	752	720	740
KCl fusion	775	753	774
NaCl fusion	802	777	799
Na ₂ SO ₄ fusion	884	858	883
K ₂ SO ₄ fusion	1069	1041	1073

Ces températures ainsi que l'équation d'étalonnage résultante sont représentées sur la Figure 19. Toutes les températures issues des mesures dilatométriques présentées par la suite ont été corrigées à partir de la loi d'étalonnage.

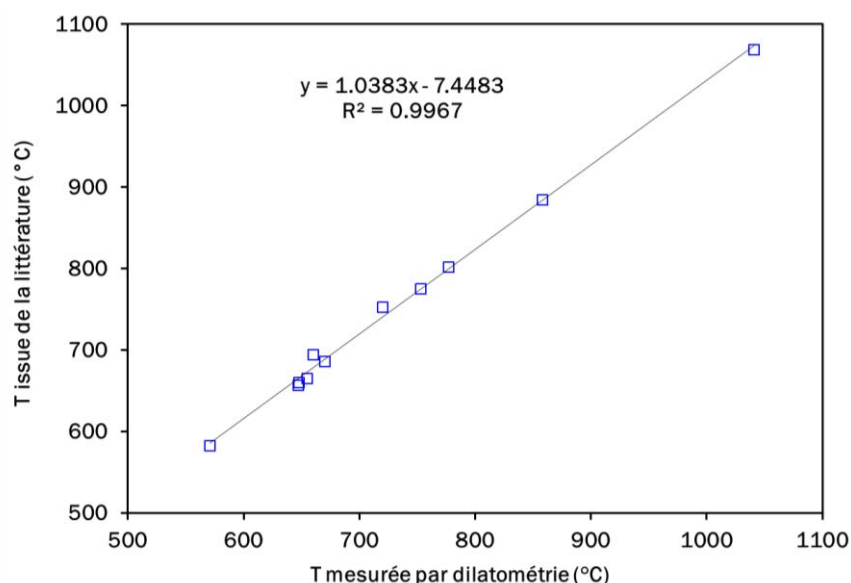


Figure 19 : Courbe d'étalonnage du dilatomètre à l'aide de corps purs et de mélanges binaires NaCl–KCl

2) Résultats expérimentaux

Le système de base étant constitué par les espèces NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄, des mesures ont été réalisées en balayant les systèmes ternaires et le système quaternaire sans CaSO₄. Le

Tableau 4 présente les résultats des deux méthodes complémentaires utilisées pour déterminer les températures de solidus des mélanges (dilatométrie et ATG-ATD). Ils sont comparés à ceux obtenus par calcul à l'aide du logiciel Factsage [30].

Tableau 4 : Températures de solidus des mélanges ternaires déterminés par ATM, ATG-ATD, et calculées avec le logiciel Factsage [30]

Système	Composition (% massique)				Température de solidus (°C)		
	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Calcul (Factsage)	ATM	ATG-ATD
NaCl–KCl–Na ₂ SO ₄	20	20	60	0	531	550	-
	20	40	40	0	517	523	515
	20	60	20	0	518	514	515
	40	40	20	0	517	516	515
	40	20	40	0	527	534	515
	60	20	20	0	524	522	515
	33,33	33,33	33,33	0	517	529	515
	44,5	44,5	11	0	517	517	515
NaCl–KCl–K ₂ SO ₄	20	20	0	60	556	549	-
	20	40	0	40	546	540	-
	20	60	0	20	536	540	-
	40	40	0	20	517	556	515
	40	20	0	40	517	530	515
	60	20	0	20	517	532	515
	33,33	33,33	0	33,33	520	530	518
	44,5	44,5	0	11	517	567	-
NaCl–Na ₂ SO ₄ –K ₂ SO ₄	20	0	20	60	526	527	521
	20	0	40	40	517	515	516
	20	0	60	20	541	535	-
	40	0	40	20	536	536	-
	40	0	20	40	517	523	-
	60	0	20	20	532	535	-
	33,33	0	33,33	33,33	519	525	-
	66,67	0	16,67	16,67	537	530	-
KCl–Na ₂ SO ₄ –K ₂ SO ₄	0	20	20	60	583	563	565
	0	20	40	40	534	524	520
	0	20	60	20	517	528	515
	0	40	40	20	528	525	520
	0	40	20	40	573	558	≈ 560
	0	60	20	20	562	528	-
	0	33,33	33,33	33,33	542	555	≈ 540
	0	66,67	16,67	16,67	571	532	-

Les températures de ces systèmes n'ont jamais été publiées dans la littérature. Il est donc difficile de comparer ces résultats expérimentaux avec d'autres données expérimentales.

Néanmoins, il est possible de calculer ces températures à partir de la base de données thermodynamique FTsalt implémentée dans le logiciel Factsage [30]. Il faut toutefois rappeler qu'elle ne tient pas compte des interactions liquide-solide, hors composés primaires. Il ne s'agit donc que d'estimations. Les températures ainsi calculées sont assez proches de celles obtenues par ATG-ATD. Les mesures par analyse dilatométrique sont presque systématiquement supérieures à celles mesurées par ATG-ATD. Le flux thermique est probablement plus facilement détectable que la formation des premières gouttes de liquide dans certains mélanges. L'ensemble des températures de solidus ternaires obtenues est représenté sur la Figure 20.

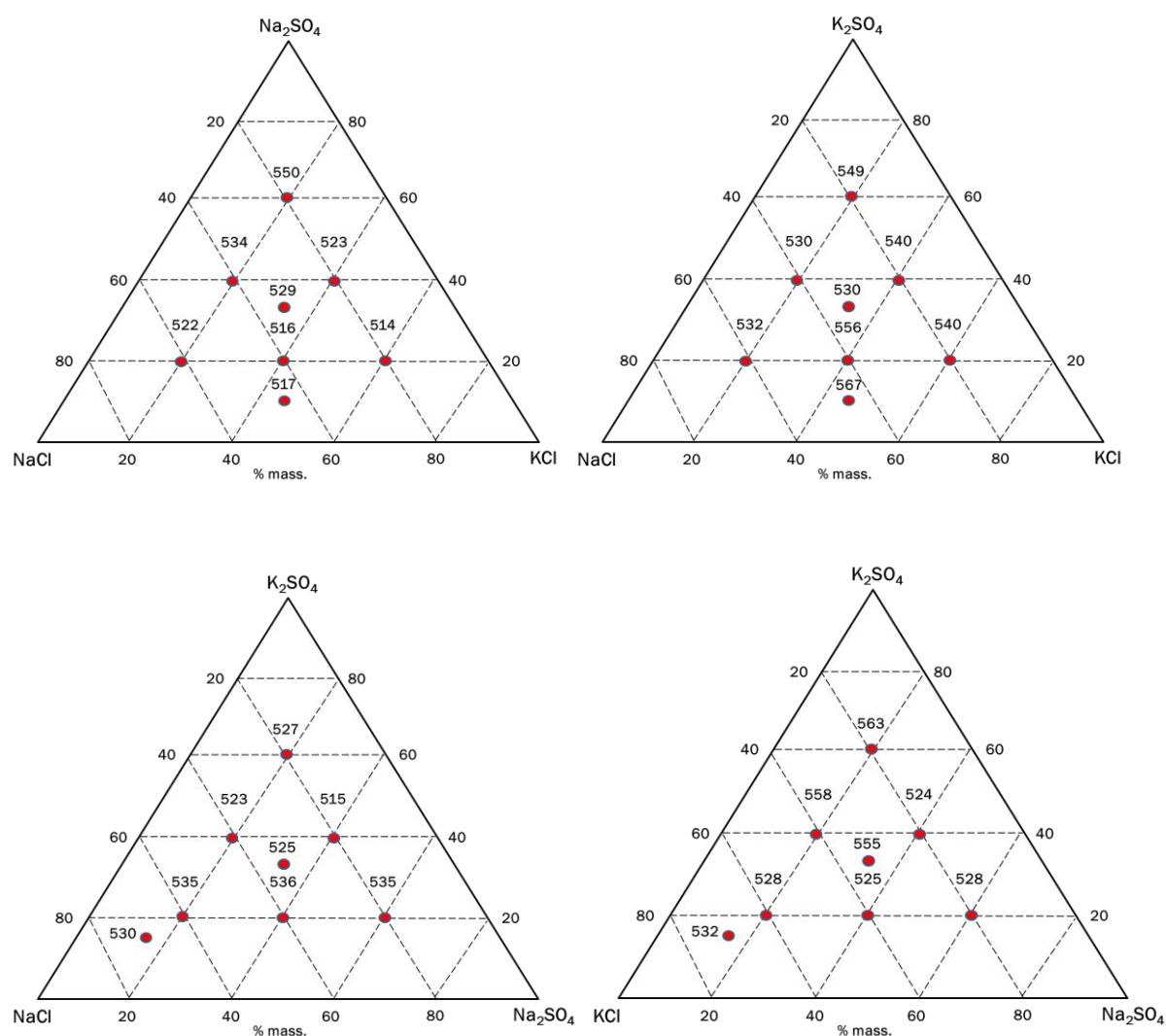


Figure 20 : Températures des mélanges ternaires déterminées par dilatométrie

Le Tableau 5 présente les résultats de mesure de températures de solidus des mélanges de quatre composés par analyse dilatométrique. Ils sont comparés à ceux obtenus par modélisation thermodynamique [30,33] et à ceux issus de la littérature [11,12,36,38,39]. Les températures de solidus quaternaires obtenues sont représentées sur la Figure 21.

Tableau 5 : Températures de solidus des mélanges quaternaires déterminés par ATM, calculées avec le logiciel Factsage [30] et par LINDBERG [33] et issues de la littérature [11,12,36,38,39]

Système	Échantillon	Composition (% massique)				Température de solidus (°C)			
		NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	[33]	Calcul Factsage	ATM	[11,12,36,38,39]
NaCl– KCl– Na ₂ SO ₄ – K ₂ SO ₄	Q1	4	16	16	64	568	579	536	-
	Q2	8	12	32	48	-	531	524	-
	Q3	12	8	48	32	-	517	526	-
	Q4	16	4	64	16	535	517	535	517
	Q5	8	32	12	48	-	566	535	-
	Q6	16	24	24	36	516	523	528	516
	Q7	24	16	36	24	519	517	522	517
	Q8	32	8	48	12	-	534	532	-
	Q9	12	48	8	32	-	552	550	-
	Q10	24	36	16	24	524	519	525	515
	Q11	36	24	24	16	520	517	524	520
	Q12	48	12	32	8	-	529	532	-
	Q13	16	64	4	16	554	538	525	548
	Q14	32	48	8	12	-	517	520	-
	Q15	48	32	12	8	-	517	555	-
	Q16	64	16	16	4	530	525	534	515

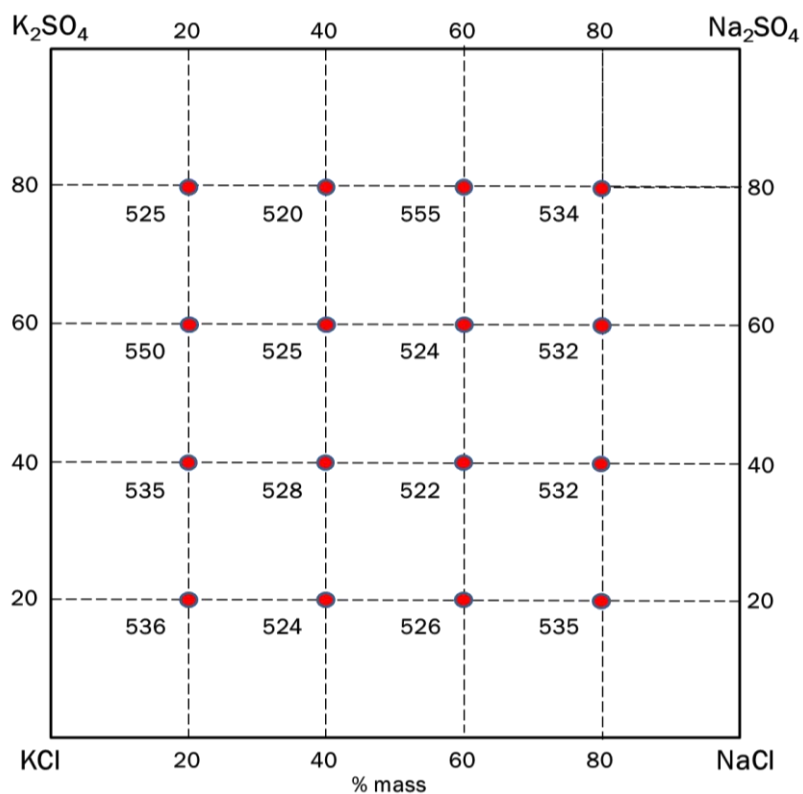


Figure 21 : Températures de solidus des mélanges quaternaires déterminées par dilatométrie

Les températures de solidus déterminées pour les mélanges quaternaires varient entre 520 et 555 °C et sont en bon accord avec les valeurs disponibles dans la littérature, comme le montre la Figure 22. Les mélanges synthétisés et caractérisés dont les compositions sont situées sur les deux diagonales du système quaternaire sont indiqués sur chacune des deux coupes de la Figure 22. Les deux sections étant tracées en pourcentage molaire, les compositions des mélanges précités ont été recalculées par rapport aux valeurs massiques données dans le Tableau 5.

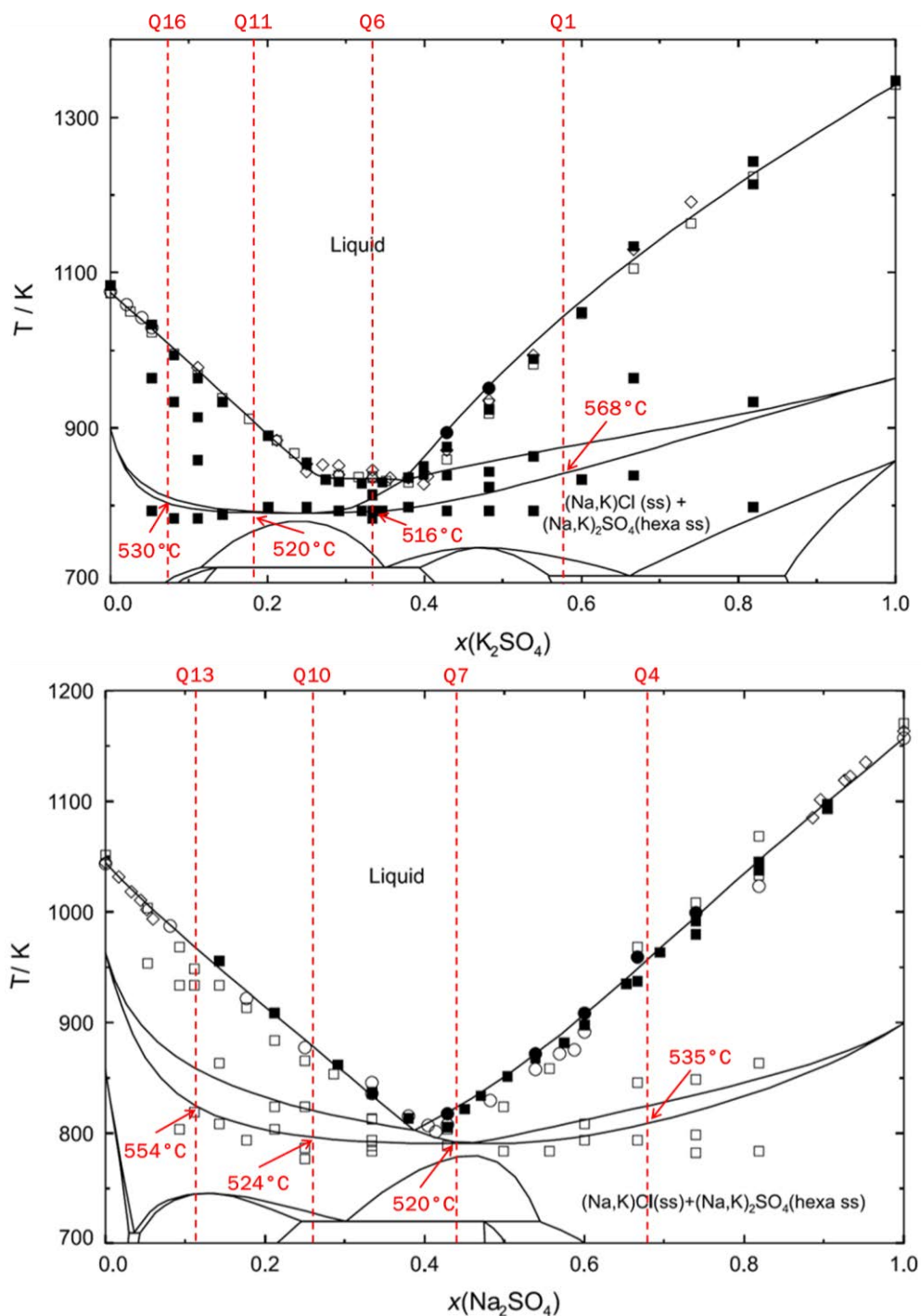


Figure 22 : Coupes NaCl–K₂SO₄ et KCl– Na₂SO₄ calculées d'après [33]. Données expérimentales issues de [11,12,36,38,39]. [11] : □ ; [12] : ■ ; [36] : ● ; [38] : ◇ ; [39] : ○. Les différents mélanges quaternaires de cette étude sont reportés sur les coupes.

III) Etude détaillée des cendres synthétiques

1) Résultats expérimentaux

Les deux cendres utilisées dans la partie corrosion de l'étude ont également été analysées par ATM et ATG-ATD afin de déterminer les températures de solidus de ces mélanges. Leur composition sont rappelées dans le Tableau 6. La Figure 23 présente les thermogrammes superposés des cendres # 10% Cl et # 40% Cl dont les compositions sont rappelées dans le Tableau 6. Pour les deux cendres, le premier pic thermique se situe autour de 510°C et constituent l'apparition probable du premier liquide au chauffage.

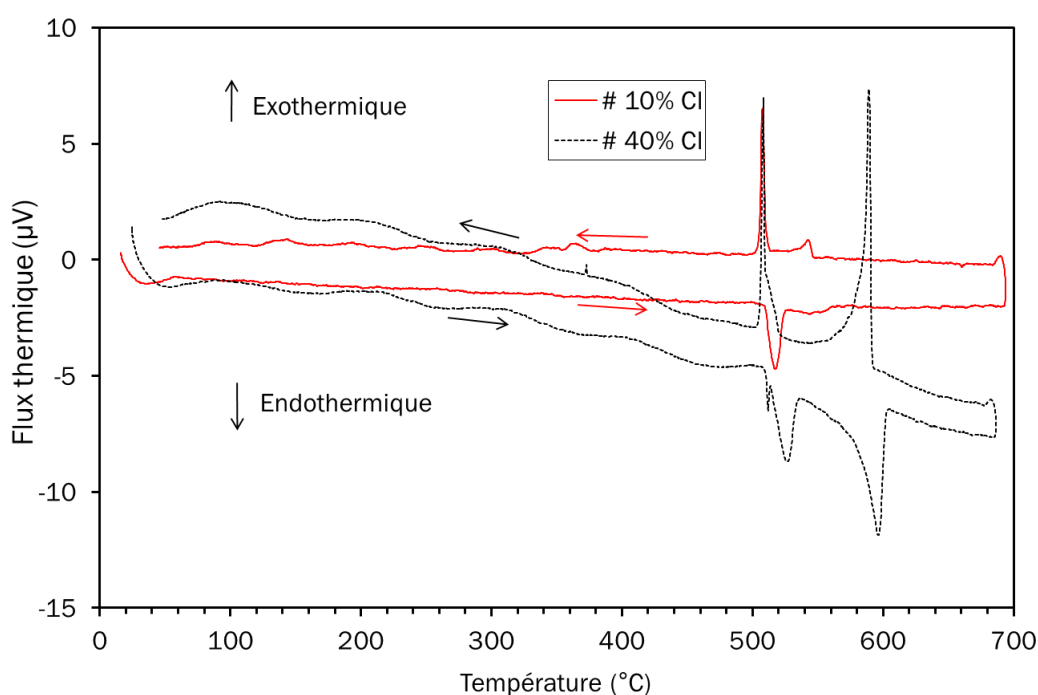


Figure 23 : Thermogrammes des cendres # 10% Cl et # 40% Cl

La Figure 24 présente la courbe dilatométrique obtenue pour la cendre # 40% Cl. Elle présente un point d'onset à 520°C qui correspond à l'apparition de la phase liquide entraînant un affaissement de l'échantillon. Cette valeur confirme la transformation observée à 510°C en ATG-ATD.

Pour comparaison, deux mélanges de sels supplémentaires notés # 10% Cl sans CaSO_4 et # 40% Cl sans CaSO_4 ont été synthétisés puis caractérisés. Ils correspondent aux cendres utilisées lors des essais de corrosion (# 10% Cl et # 40% Cl) sans CaSO_4 mais en conservant les mêmes proportions entre chlorures et sulfates.

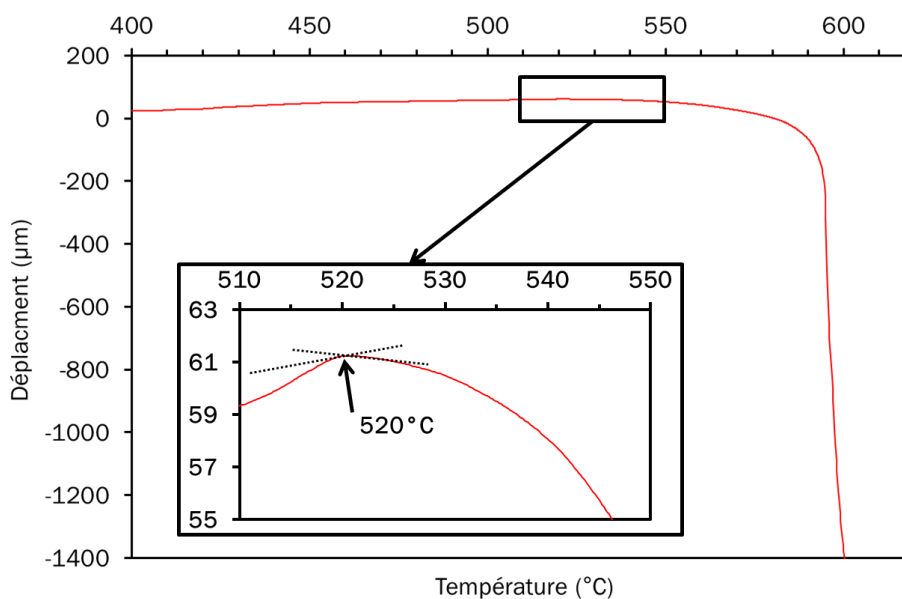


Figure 24 : Courbe dilatométrique de la cendre # 40% Cl

L'utilisation de ces deux cendres est due au fait que CaSO_4 ne peut être introduit dans les calculs thermodynamiques puisque les interactions en phases solides avec les autres composés de la cendre ne sont pas définies dans la base de données. Les résultats des mesures ATM, ATG-ATD et des calculs thermodynamiques par le logiciel Factsage [30] sont regroupés dans le Tableau 6. Les températures T_{sol} présentées dans le tableau correspondent à l'apparition du premier liquide. Les températures de liquidus correspondent dans le cas présent à la température du pourcentage maximum de liquide qu'il est possible d'obtenir dans le mélange pour cet intervalle de travail (température maximum de 650 °C lors des tests de corrosion).

Tableau 6 : Températures de solidus et de liquidus des cendres mesurées par ATM, ATG-ATD et estimées avec le logiciel Factsage [30] et calculées par LINDBERG [33]

Composition (% massique)						ATM (°C)	ATG-ATD (°C)		"Estimation" (°C)		[33] (°C)
Cendre	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	T _{sol}	T _{sol}	T _{% max liq}	T _{sol}	T _{% max liq}	T _{sol}
# 10% Cl sans CaSO ₄	25	25	25	25	-	525	512	560	517	560	515
# 10% Cl	5	5	5	5	80	-	510	550	-	-	-
# 40% Cl sans CaSO ₄	40	40	10	10	-	548	511	615	517	626	517
# 40% Cl	20	20	5	5	50	520	508	595	-	-	-

Les températures de solidus mesurées par ATG-ATD et dilatométrie pour ces mélanges de cendres synthétiques sont en bon accord avec les valeurs disponibles dans la littérature, comme le montre la Figure 25 et avec les valeurs calculées à partir de la base de données FTsalt [30].

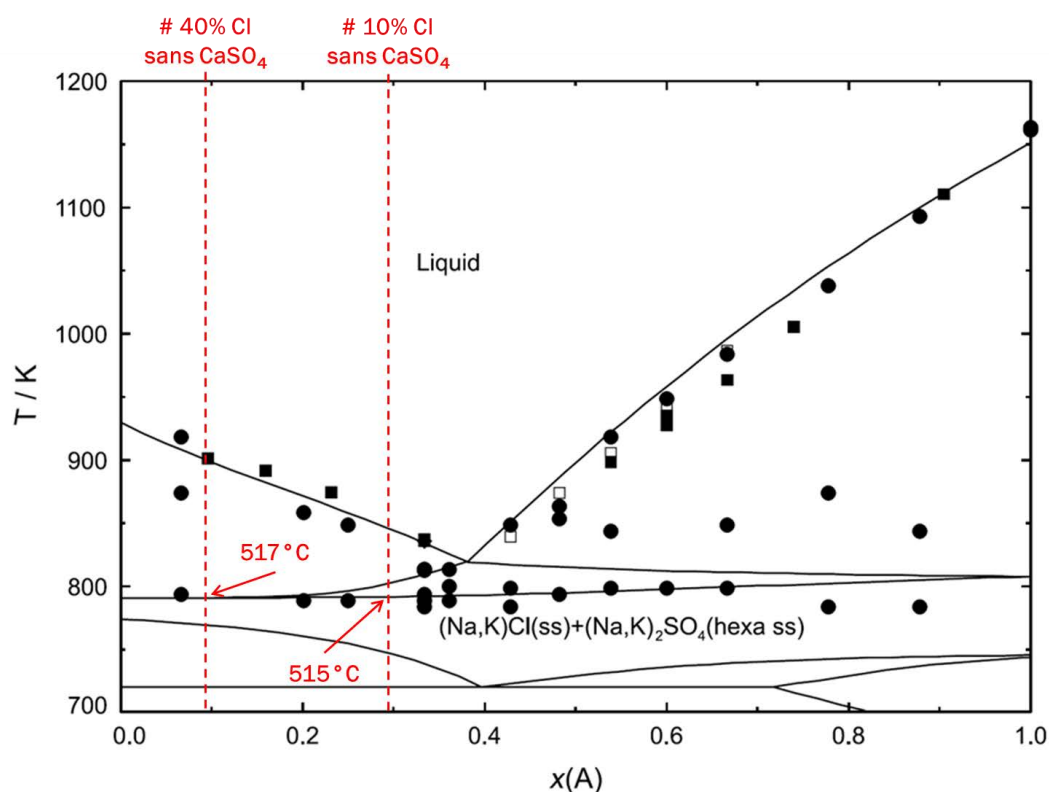


Figure 25 : Section isoplète A-B avec A = (0,5Na₂SO₄ + 0,5K₂SO₄) et B = (0,5NaCl + 0,5KCl) calculée d'après [33]. Données expérimentales issues de [11,12,36,39]. [11] : □ ; [12] : ■ ; [36] : ● ; [39] : ◇. Les deux compositions de cendres sans CaSO₄ de cette étude sont reportées sur la section.

2) Discussion sur les cendres # 10% Cl et # 40% Cl

Les températures de solidus déterminées par ATG-ATD sont proches de 510°C pour les 4 mélanges de cendres tandis que les valeurs obtenues par ATM sont légèrement supérieures. Les températures de liquidus mesurées sont proches pour les cendres # 10% Cl et # 10% Cl sans CaSO₄ ainsi que pour les cendres # 40% Cl et # 40% Cl sans CaSO₄. Les valeurs estimées par calcul avec le logiciel Factsage sont en accord avec les mesures. Il est utile de rappeler que dans le dernier cas du calcul d'estimation (modélisation thermodynamique), aucun paramètre d'interaction entre CaSO₄ solide et les autres espèces n'est défini, ce qui correspond à considérer une inertie chimique entre CaSO₄ et le reste de la cendre. Par conséquent, CaSO₄ peut être considéré comme n'ayant pas d'influence sur la formation de la phase liquide des cendres dans cet intervalle de température et comme étant spectateur dans les mélanges considérés. Ainsi, bien que la modélisation du système n'inclut pas CaSO₄, les résultats des calculs donnent une indication sur la fraction de liquide de la cendre en fonction de la température. L'évolution des fractions liquides dans les deux cendres avec CaSO₄ (# 10% Cl et # 40% Cl) estimée par calcul est représentée sur la Figure 26. Entre 500 et 517°C, température du solidus, le comportement

des cendres # 10% Cl et # 40% Cl est identique (même solution solide). Au-delà, la fraction de phase liquide augmente jusqu'à la température de fusion du mélange des espèces présentes, autres que CaSO_4 : 560 °C pour le mélange # 10% Cl et 626 °C pour le mélange # 40% Cl. Le ratio % autres espèces / % total est différent entre les deux cendres (0,2 pour # 10% Cl et 0,5 pour # 40% Cl) (Tableau 6). Ainsi, la fraction de liquide évolue différemment entre 560 et 626 °C puisque la quantité de liquide est plus importante dans le mélange # 40% Cl.

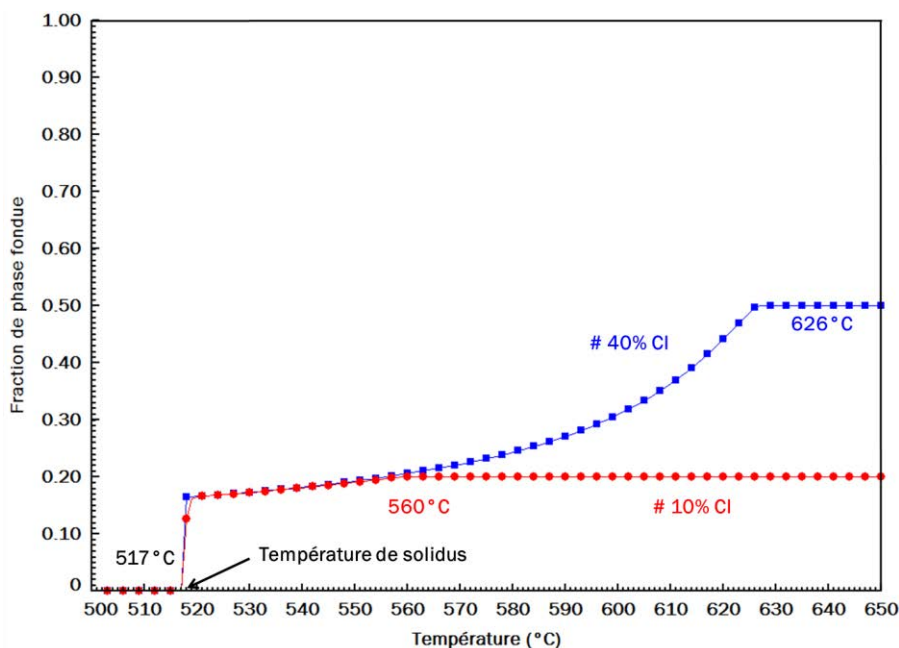


Figure 26 : Fractions de phases fondues des cendres # 10% Cl et # 40% Cl calculées avec la base de données FTsalt [30]

Ces résultats sont en accord avec les observations visuelles des deux cendres présentées sur la Figure 27.

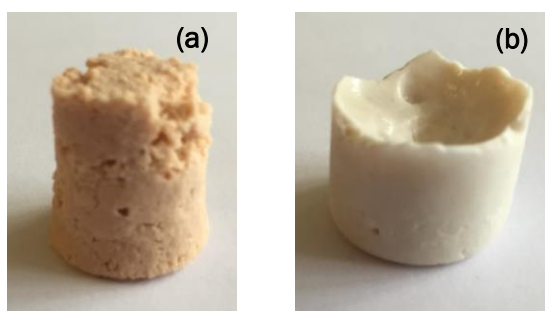


Figure 27 : Aspect des cendres # 10% Cl (a) et # 40% Cl (b) après recuit à 650 °C pendant 1 h suivi d'une trempe à l'air

La fraction de liquide dans la cendre riche en chlorures (# 40% Cl) est assez importante pour entourer les grains de CaSO_4 et former un mélange liquide-solide visqueux tandis que dans la cendre pauvre en chlorures (# 10% Cl), le sulfate de calcium est simplement « maintenu » par les

chlorures pour former une pastille rigide. Les cinétiques de corrosion dans la cendre # 40% Cl devraient donc être plus importantes. Compte tenu des résultats expérimentaux, un intervalle compris entre 508 et 520 °C encadrant les températures déterminées par ATM et ATG-ATD a été considéré pour le reste de l'étude pour la valeur de température de solidus de ces deux cendres sans chlorures métaux lourds (# 10% Cl et # 40 % Cl).

3) Extrapolation à la cendre # ZnCl_2

La Figure 28 présente le thermogramme de la cendre # ZnCl_2 comprenant les cinq espèces précédentes auxquelles a été ajouté ZnCl_2 . La teneur massique est identique pour les quatre espèces NaCl , KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 (5%). La quantité de ZnCl_2 est deux fois plus importante, le complément étant assuré par CaSO_4 . Un seul pic de flux thermique nettement marqué a été enregistré à 355 °C sur l'intervalle de température considéré (jusqu'à 680 °C).

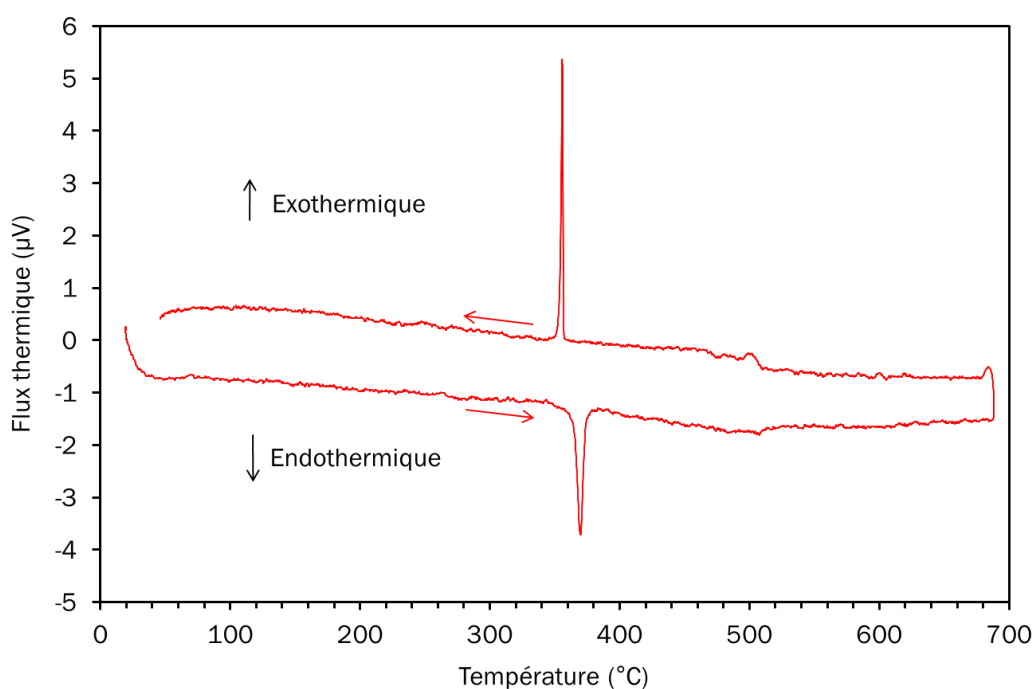


Figure 28 : Thermogramme de la cendre # ZnCl_2

La courbe dilatométrique (Figure 29) confirme une température de solidus basse (329 °C) dans cette même cendre # ZnCl_2 . Le Tableau 7 présente les températures de solidus et de liquidus des cendre # ZnCl_2 mesurées par ATM, ATG-ATD et estimées avec le logiciel Factsage. Les valeurs de la cendre # 10% Cl y sont également rappelées pour comparaison puisque dans cette cendre, les quatre espèces NaCl , KCl , Na_2SO_4 , K_2SO_4 sont en présents en proportions identiques.

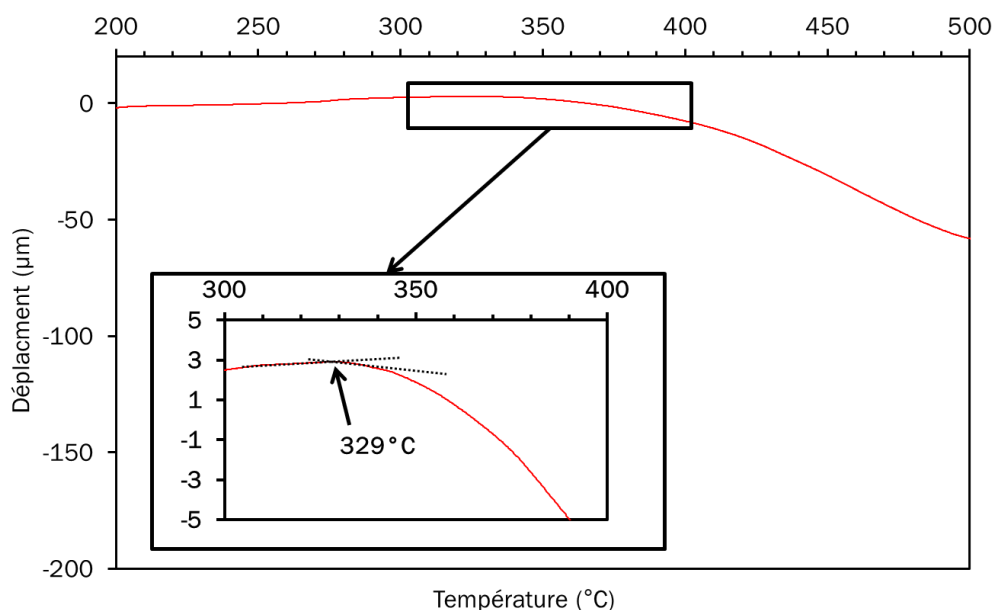
Figure 29 : Courbe dilatométrique de la cendre # ZnCl_2

Tableau 7 : Températures de solidus et de liquidus des cendres mesurées par ATM, ATG-ATD et estimées avec le logiciel Factsage [30]

Cendre	Composition (% massique)						ATM (°C)	ATG-ATD (°C)		"Estimation" (°C)	
	NaCl	KCl	Na_2SO_4	K_2SO_4	CaSO_4	ZnCl_2	T_{sol}	T_{sol}	$T_{\% \text{ max liq}}$	T_{sol}	$T_{\% \text{ max liq}}$
# 10% Cl sans CaSO_4	25	25	25	25	-	-	525	512	560	517	560
# 10% Cl	5	5	5	5	80	-	-	510	550	-	-
# ZnCl_2 sans CaSO_4	16,7	16,7	16,7	16,7	-	33,3	315	348	-	280	-
# ZnCl_2	5	5	5	5	70	10	329	355	-	280	-

En extrapolant de la même manière que précédemment pour les cendres sans chlorures de métaux lourds, et considérant que la cendre # ZnCl_2 a une composition similaire à la cendre pauvre en chlorures (# 10% Cl) avec 10% de ZnCl_2 en plus, la fraction de liquide maximale jusqu'à 650 °C peut être considérée comme égale à 30% en masse. CaSO_4 serait ici également "spectateur" et ne jouerait un rôle que sur la fraction de liquide. Cette hypothèse est validée par les observations visuelles des cendres (Figure 30). En effet, la cendre # ZnCl_2 présente un aspect similaire (non liquide) à la cendre # 10% Cl.

Figure 30 : Aspect des cendres # ZnCl_2 après recuit à 450 °C pendant 1 h suivi d'une trempe à l'air

Conclusion

Le manque de données dans la littérature à propos des températures de solidus de systèmes multiconstitués est un frein à la compréhension des mécanismes de corrosion rencontrés qui sont dépendant de la présence de phases fondues. Trois méthodes complémentaires (ATM, ATG-ATD, estimation par calcul) ont été utilisées pour déterminer les températures de solidus des mélanges de cendres considérés dans cette étude. Une comparaison des résultats obtenus pour les mélanges de sels ternaires et quaternaires avec les données existantes dans la littérature ont montré une bonne concordance. Les mesures effectuées sur les trois mélanges de cendre utilisés lors des tests de corrosion (# 10% Cl, # 40% Cl et # ZnCl₂) ont permis de mettre en évidence :

- un intervalle de température (508 à 520 °C) pour la température de solidus des cendres # 10% Cl et # 40% Cl,
- l'évolution de la fraction de liquide des mélanges # 10% Cl et # 40% Cl, résumée dans le Tableau 8,
- la non interaction de CaSO₄ avec les autres sels,
- la température de solidus de la cendre # ZnCl₂ inférieure à 360 °C et la fraction de phase fondue du mélange au-delà de T_{sol} (Tableau 8).

Ces nouvelles données conduisent à une meilleure anticipation de la présence de phases fondues en fonction de la température d'essai, ce qui constitue une donnée supplémentaire pour l'interprétation des mécanismes de corrosion discutés dans les chapitres VI et V.

Tableau 8 : Fractions de phases fondues dans les cendres # 10% Cl, # 40% Cl et # ZnCl₂ aux différentes températures de test

Cendre	Température de test (°C)				
	450	500	550	600	650
# 10% Cl	0	0	0,19	0,20*	0,20
# 40% Cl	0	0*	0,19	0,31	0,5
# ZnCl ₂	0,3	0,3*	0,3*	0,3*	0,3

* Pas de test de corrosion effectué dans cette cendre à cette température

Références bibliographiques

- [1] Pettersson, J., Pettersson, C., Folkesson, N., Johansson, L. G., Skog, E., Svensson, J. E., *The Influence of Sulfur Additions on the Corrosive Environments in a Waste-Fired CFB Boiler*, Materials Science Forum, **522**, 563-570, (2006).
- [2] Kawahara, Y., *High Temperature Corrosion Mechanisms and Effect of alloying Elements for Materials Used in Waste Incineration Environment*, Corrosion Science, **44**, 223-245, (2002).
- [3] Grabke, H. J., Reese, E., Spiegel, M., *The Effects of Chloride, Hydrogen Chloride, and Sulfur Dioxide in the Oxidation of Steels below Deposits*, Corrosion Science, **37**, **1995**, 1023-1043
- [4] Steinmetz, P., Rapin, C., *Corrosion of Metallic Materials in Waste Incinerators*, Materials Science Forum, **251**, 505-518, (1997).
- [5] Mochinaga, J., Ohtani, H., Igarashi, K., *Phase diagram of ternary dysprosium trichloride-potassium chloride-sodium chloride systems*, Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, **49**, 19-21, (1981).
- [6] Sangster, J. M., Pelton, A. D., *Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems, Special Report to the Phase Equilibria Program, Part B: Evaluations for 54 common-ion binary systems involving (Li, Na, K) and (F, Cl, OH, NO₃, CO₃, SO₄)*, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 4-231, (1987).
- [7] Wolters, A., *The ternary system : Na₂SO₄, NaF, NaCl*, Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Beilageband, **30**, 55-96, (1910).
- [8] Nagornyi, G. I., Zimina, T. D., *Non reversible reciprocal system of sodium and barium chlorides and Sulfates*, Izv. Fiz.-Khim. Nauchno-Issled. Inst. Irkutsk. Gos. Univ., **2**, 31-40, (1953).
- [9] Mukimov, S. M., *Double decomposition in the absence of a solvent. XLVII. Property (fusion) diagrams of the ternary systems of sodium and potassium fluorides, chlorides and sulfates*, Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad. Nauk SSSR, **12**, 19-38, (1940).
- [10] Rowe, J. J., Morey, G. W., Zen, C. S., *The quinary reciprocal salt system Na, K, Mg, Ca/Cl, SO₄; a review of the literature with new data*, U.S. Geological Survey Professional Paper, **741**, 1-37, (1972).
- [11] Jänecke, E., *The Reciprocal Salt Couples NaCl-K₂SO₄, KCl-Na₂SO₄*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, **64**, 343-356, (1909).
- [12] Akopov, E. K., Bergman, A. G., *Reversible-adiagonal system of sodium and potassium chlorides and sulfates*, Russian Journal of Organic Chemistry, **24**, 1524-1532, (1954).
- [13] Jänecke, E., Muehlhaeusser, *The reciprocal salt pairs (K₂-Ca)(Cl₂-SO₄)*, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **228**, 241-248, (1936).
- [14] Freyer, D., Voigt, W., Köhnke, K., *The phase diagram of the system Na₂SO₄-CaSO₄*, European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, **35**, 595-606, (1998).
- [15] Nacken, R., *On the Formation and Inversion of Mix-crystals and Double Salts in the Binary Systems of the Dimorphous Sulphates of Lithium, Sodium, Potassium and Silver*, Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Beilageband, **24**, 1-68, (1907).
- [16] Eysel, W., *Crystal-chemistry of System Na₂SO₄-K₂SO₄-K₂CrO₄-Na₂CrO₄ and of Glaserite Phase*, American Mineralogist, **58**, 736-747, (1973).
- [17] Nacken, R., *Transformation Phenomena in Mixed Crystals of Sodium Sulfate and Calcium Sulfate*, Zentralbl. Mineral., Geol. Palaeontol., 262-271, (1910).
- [18] Du, H., *Thermodynamic assessment of the K₂SO₄-Na₂SO₄-MgSO₄-CaSO₄ system*, Journal of phase equilibria, **21**, 6-18, (2000).

- [19] Rowe, J. J., Morey, G. W., Hansen, I. D., *The binary system $K_2SO_4 \cdot CaSO_4$* , Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, **27**, 53-58, (1965).
- [20] Bellanca, A., *L'afitalite nel sistema ternario $K_2SO_4-Na_2SO_4-CaSO_4$* , Periodico di Mineralogia, **13**, 21-86, (1942).
- [21] Jänecke, E., *Über das Schmelz-und Erstarrungsbild des doppelt-ternären Systemes $(K_2 \cdot Na_2 \cdot Mg)(Cl_2 \cdot SO_4)$* , Zeitschrift für anorganische Chemie, **261**, 213-225, (1950).
- [22] Diop, I., *Rapport interne*, Veolia, (2008).
- [23] Golubeva, M. S., Bergman, A. G., *Ternary mutual system consisting of chlorides and sulfates of potassium and calcium*, Zh. Obshch. Khim., **26**, 328-338, (1956).
- [24] Evseeva, N. N., Bergman, A. G., *Reciprocal system of sodium and zinc chlorides and sulfates*, Izv. Sek. Fiz.-Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim., Akad. Nauk SSSR, **21**, 208-227, (1952).
- [25] Duke, F. R., Fleming, R. A., *Density and Electrical Conductance in the System $KCl - ZnCl_2$* , Journal of The Electrochemical Society, **104**, 251-254, (1957).
- [26] Lushnaya, N. P., Evseeva, N. N., Vereshchetina, I. P., *Physical properties of salt melts and the nature of their structural parts*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, **1**, 35-45. (1956).
- [27] Spiegel, M., *Der Einfluss Partikelförmiger Schadstoffe auf die Kesselkorrosionen*, presentation orale Solothum, (2003)
- [28] Saunders, N., Miodownik, A.P., *Calphad*, Pergamon, Oxford, (1998).
- [29] Lukas, H. L., Fries, S. G., Sundman, B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, Cambridge University Press, UK (2007).
- [30] Pelton, A. D., Gabriel, A., Sangster, J., *Liquidus Measurements and Coupled Thermodynamic-Phase Diagram Analysis of the $NaCl-KCl$ System*, J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, **81**, 1167-1172, (1985).
- [31] Bale, C. W., Chartrand, P., Degterov, S. A., Eriksson, G., Hack, K., Mahfoud, R. B., Melançon, J., Pelton, A.D., Petersen, S., *FactSage thermochemical software and databases*, Calphad, **26**, 189-228, (2002).
- [32] Sangster, J., *Thermodynamics and Phase Diagrams of 32 Binary Common-Ion Systems of the Group $Li, Na, K, Rb, Cs / F, Cl, Br, I, OH, NO_3$* , J. Phase Equilibria, **21**, 241-68, (2000).
- [33] Lindberg, D., Backman, R., Chartrand, P., *Thermodynamic evaluation and optimization of the $(NaCl + Na_2SO_4 + Na_2CO_3 + KCl + K_2SO_4 + K_2CO_3)$ system*, The Journal of Chemical Thermodynamics, **39**, 1001-1021, (2007).
- [34] Lindberg, D., Backman, R., Chartrand, P., *Thermodynamic evaluation and optimization of the $(Na_2SO_4 + K_2SO_4 + Na_2S_2O_7 + K_2S_2O_7)$ system*, The Journal of Chemical Thermodynamics, **38**, 1568-1583, (2006).
- [35] Robelin, C., Chartrand, P., *Thermodynamic evaluation and optimization of the $(NaCl + KCl + MgCl_2 + CaCl_2 + ZnCl_2)$ system*, The Journal of Chemical Thermodynamics, **43**, 377-391, (2011).
- [36] Akopov, E. K., Bergman, A. G., *Decomposition of the solid solutions in the reciprocal system of the chlorides and sulfates of sodium and potassium*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, **4**, 745-747, (1959).
- [37] Lindberg, D., Backman, R., Chartrand, P., Hupa, M., *Towards a Comprehensive Thermodynamic Database for Ash-forming Elements in Biomass and Waste Combustion – Current Situation and Future Developments*, Fuel Processing Technology, **105**, 129-141, (2013).

[38] Sackur, O., *Fused Salts as Solvents I, Cryoscopic Investigations*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, **78**, 550-563, (1912).

[39] Bergman, A. G., & Sementsova, A. K., *Troinye Sistemy K_2Cl_2 - Na_2SO_4 - Na_2CO_3 / Na_2Cl_2 - K_2SO_4 - K_2CO_3* , Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, **3**, 393-402, (1958).

Chapitre IV : Influence de l'environnement sur la corrosion des alliages 16Mo3 et Inconel 625

I) Corrosion de l'acier 16Mo3	113
1) Etude de la corrosion à basse température (450 °C)	113
2) Etude de la corrosion à haute température (650 °C)	117
3) Mécanismes de corrosions.....	121
4) Bilan sur la corrosion de l'acier 16Mo3 dans les cendres synthétiques	128
II) Corrosion de l'alliage Inconel 625.....	129
1) Etude de la corrosion à basse température (450 °C)	129
2) Etude de la corrosion à haute température (650 °C)	130
3) Mécanismes de corrosion.....	133
4) Bilan sur la corrosion de l'alliage Inconel 625 dans les cendres synthétiques....	136
III) Comparaison des cinétiques de corrosion des deux alliages	137
1) Perte de masse.....	137
2) Pertes d'épaisseur	140
3) Conclusion	142
IV) Etude de l'influence de l'atmosphère	142
1) Comparaison des pertes d'épaisseur sous air et atmosphère type UVEOM.....	143
2) Comparaison des profils de corrosion	143
3) Discussion/mécanismes	146
V) Etude de l'influence de la présence de chlorures de métaux lourds	148
1) Tests préliminaires - Choix de la cendre	148
2) Etude de la corrosion en présence de ZnCl ₂	149
3) Bilan sur la corrosion dans des cendres enrichies en chlorures de zinc	161

Conclusion.....	161
Références bibliographiques	163

Ce chapitre se concentre sur le comportement de deux matériaux commerciaux, l'acier 16Mo3 et le superalliage Inconel 625, au cours de tests de corrosion sous différentes conditions. Les deux premières parties du chapitre sont focalisées sur l'interaction de chaque alliage dans deux types de cendres pour lesquelles la teneur en chlorures varie. La troisième partie traite de la comparaison des résultats obtenus pour les deux alliages. Est ensuite étudiée l'influence de la présence de gaz dans l'atmosphère (partie IV) et celle de la présence de chlorures de métaux lourds (partie V) dans les cendres sur la corrosion. Il a été choisi de présenter les profils de corrosion détaillés uniquement après 500h d'exposition. Après une telle durée d'exposition, les échantillons sont suffisamment attaqués pour permettre une comparaison précise et leur profil reste assez simple pour être interprété. Des micrographies des échantillons après chaque durée d'exposition sont cependant présentées avec les courbes de cinétique de perte de masse.

I) Corrosion de l'acier 16Mo3

La corrosion de l'alliage 16Mo3 est ici présentée à deux températures (450 et 650 °C) dans les cendres # 10% Cl et 40% Cl afin de comparer l'influence de l'état et de la composition de la cendre sur la corrosion. Pour rappel, un intervalle de température de solidus a été défini dans le chapitre III. Ainsi, les cendres # 10% Cl et # 40% Cl ont une température de solidus comprise entre 510 et 520 °C. Il a également été montré dans le chapitre III que la fraction de phases fondues n'est pas la même dans les deux cendres en fonction de la température. Le Tableau 1 rappelle les fractions de phases fondues des mélanges de cendres aux différentes températures de test.

Tableau 1 : Fractions de phases fondues dans les cendres # 10% Cl et # 40% Cl aux différentes températures de test

Cendre	Température de test (°C)				
	450	500	550	600	650
# 10% Cl	0	0	0,19	0,20*	0,20
# 40% Cl	0	0*	0,19	0,31	0,5

1) Etude de la corrosion à basse température (450 °C)

a. Corrosion dans la cendre pauvre en chlorures alcalins

* Pas de test de corrosion effectué dans cette cendre à cette température

La Figure 1 présente la cinétique de perte de masse de l'alliage 16Mo3 à 450°C dans la cendre # 10% Cl. Des micrographies MEB sont également portées sur le graphe afin de visualiser l'interface métal/cendre-oxydes. La mesure moyenne de l'épaisseur des couches de corrosion est indiquée pour chaque durée d'exposition. La perte de masse observée augmente lentement avec la durée d'exposition. L'épaisseur des produits de corrosion augmente également et la couche d'oxyde se stratifie et desquame au fil du temps.

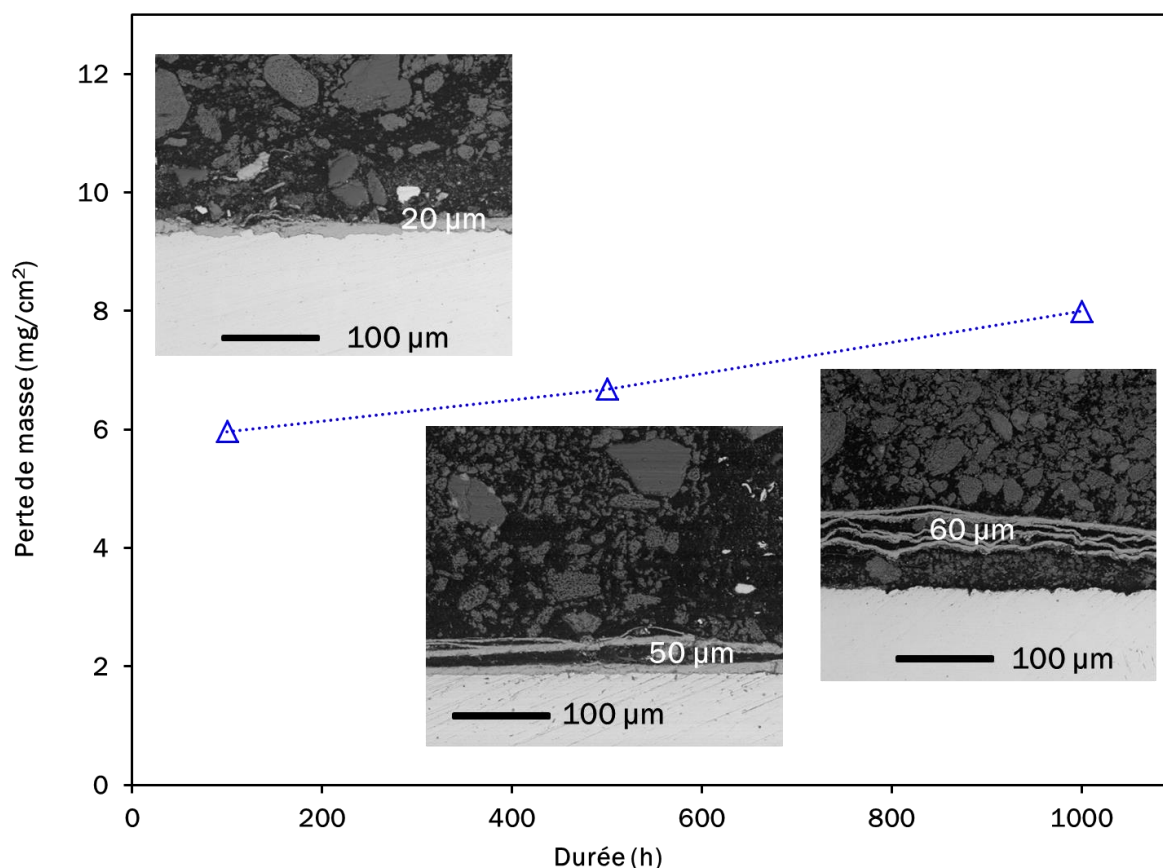


Figure 1 : Perte de masse de l'alliage 16Mo3 à 450°C dans la cendre # 10% Cl en fonction du temps*

La Figure 2 présente une vue en coupe d'un échantillon d'alliage 16Mo3 après une durée d'exposition de 500 h à 450°C dans la cendre # 10% Cl (a) ainsi qu'une vue à plus fort grossissement (b) et la cartographie élémentaire correspondante (c).

A cette température (inférieure à la température de solidus de la cendre), l'alliage 16Mo3 est déjà attaqué. Il présente une couche d'oxyde en feuillet dense de 40 μm (deux feuillets d'approximativement 20 μm) principalement composée d'oxyde de fer. Aucune attaque interne n'est détectée sur les échantillons à cette température et l'élément chlore n'est pas détecté à l'interface métal/oxyde. On note également que la cendre est toujours solide puisque l'on

* D'une façon générale, il est à considérer dans ce chapitre que les lignes reliant les différents points sur les graphes de perte de masse et de perte d'épaisseur sont uniquement présentes dans le but d'aider le lecteur.

retrouve ses constituants de bases NaCl, KCl... Ce dernier point est en accord avec les mesures ATG-ATD et ATM décrites au chapitre III.

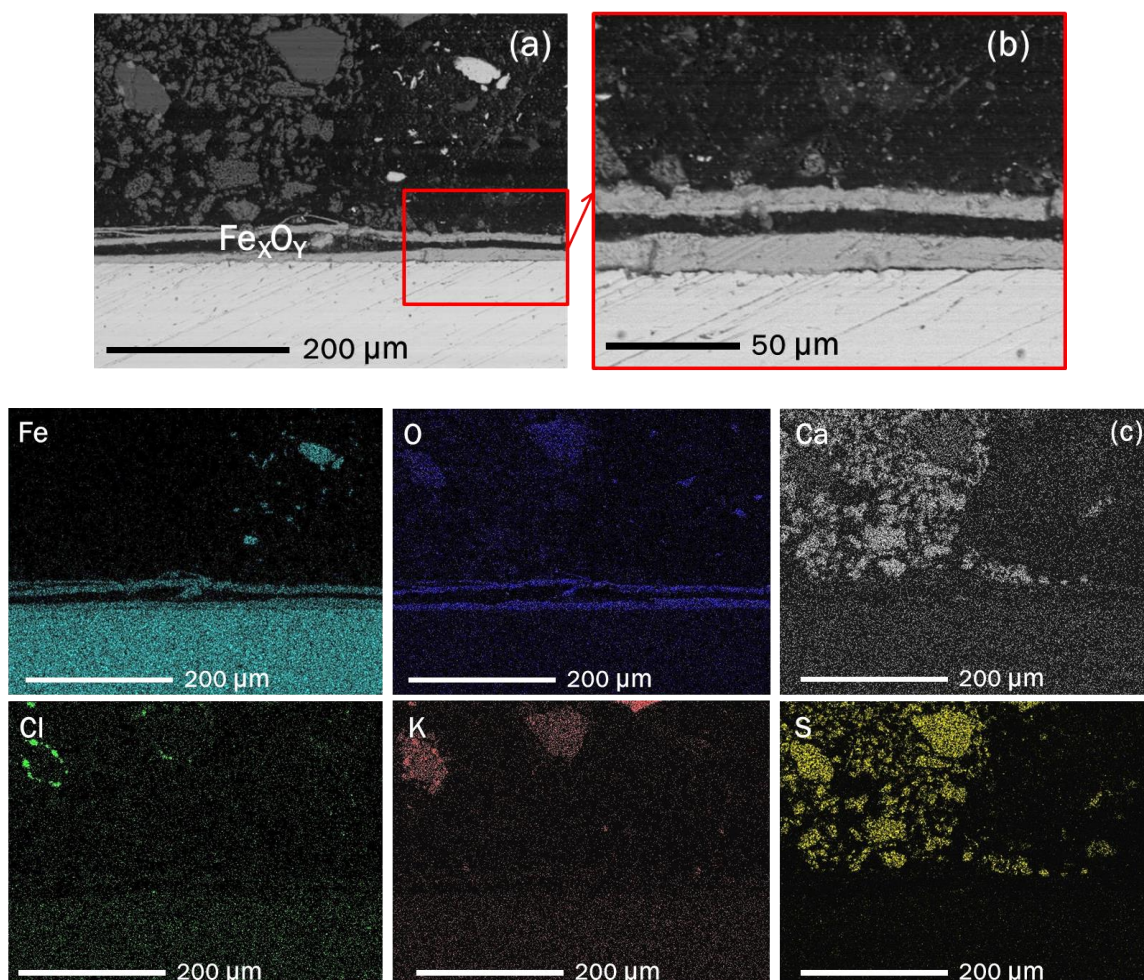


Figure 2 : Echantillon d'alliage 16Mo3 après 500 h à 450°C dans la cendre # 10% Cl, vue en coupe (micrographie MEB) (a), zoom à plus fort grossissement (b) et cartographie élémentaire (c)

b. Corrosion dans la cendre riche en chlorures alcalins

La Figure 3 présente la cinétique de perte de masse de l'alliage 16Mo3 à 450°C dans la cendre # 40% Cl ainsi que les micrographies MEB correspondantes aux différentes durées d'exposition. De même que dans le cas de la cendre à # 10% Cl, la perte de masse augmente avec le temps tout comme l'épaisseur des produits de corrosion. La cinétique de corrosion est linéaire.

La Figure 4 présente une vue en coupe d'un échantillon de l'alliage 16Mo3 après 500 h dans la cendre # 40% Cl (a) et la cartographie élémentaire correspondante (b).

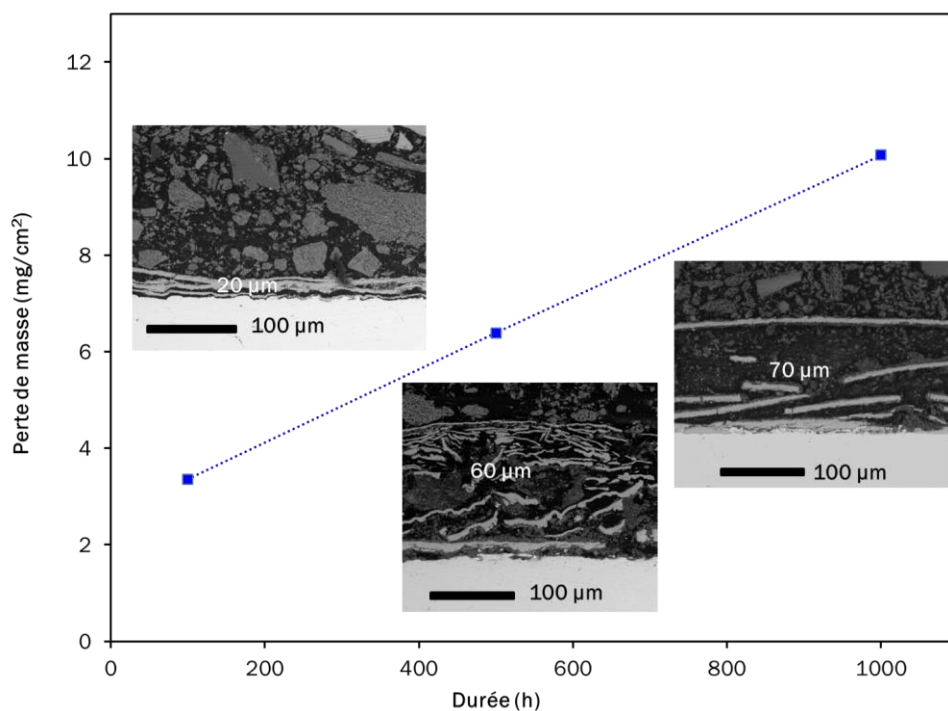


Figure 3 : Perte de masse de l'alliage 16Mo3 à 450°C dans la cendre # 40% Cl en fonction du temps*

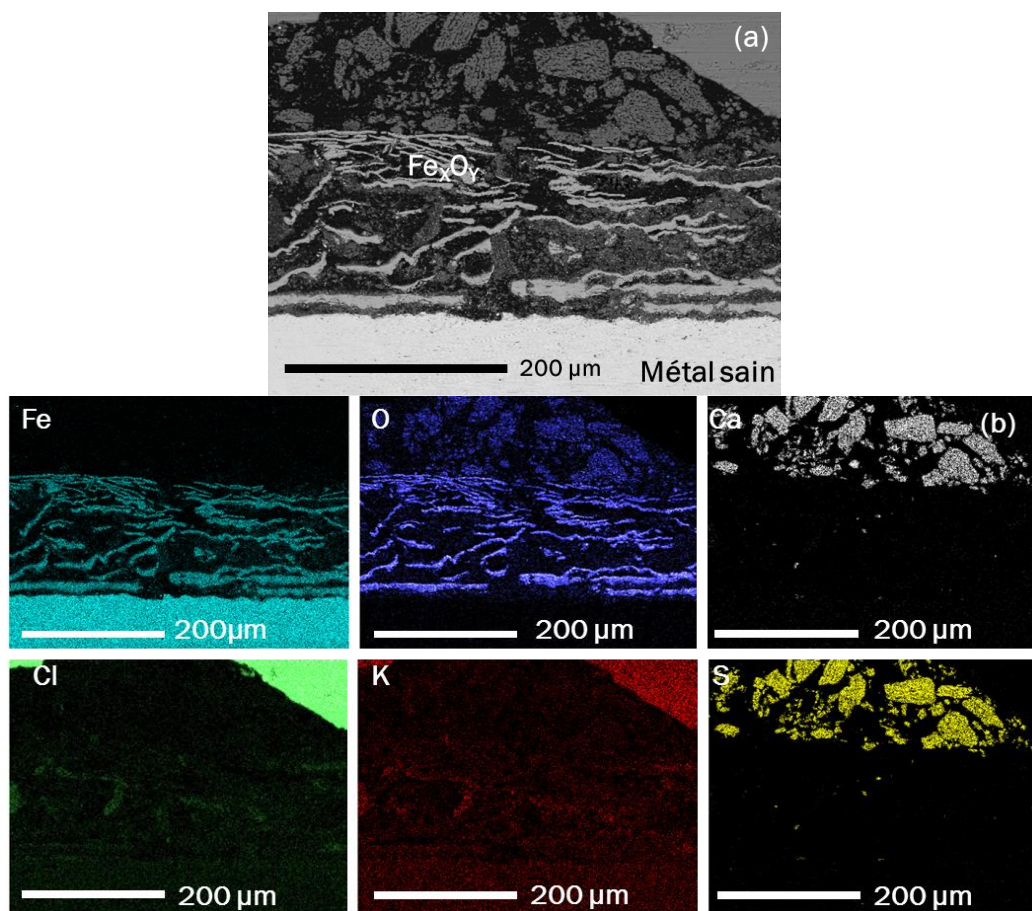


Figure 4 : Echantillon d'alliage 16Mo3 après 500 h à 450°C dans la cendre # 40% Cl, vue en coupe (micrographie MEB) (a) et cartographie élémentaire (b)

* voir page 114

En présence d'une cendre plus riche en chlorures, l'alliage 16Mo3 présente, après 500 h d'exposition, une couche d'oxyde très feuilletée de 60 μm . Elle est principalement composée de feuillets denses d'oxyde de fer qui semblent non continus. L'épaisseur est mesurée en ne considérant que l'épaisseur des oxydes et en ne tenant pas compte des interstices entre les feuillets. Le phénomène de feuilletage semble exacerbé avec l'augmentation de la teneur en chlorures. Ici encore, aucune attaque interne n'est détectée.

2) Etude de la corrosion à haute température (650°C)

a. Corrosion dans la cendre pauvre en chlorures alcalins

La cinétique de perte de masse de l'acier 16Mo3 à 650°C dans la cendre # 10% Cl ainsi que des micrographies MEB sont portées à la Figure 5

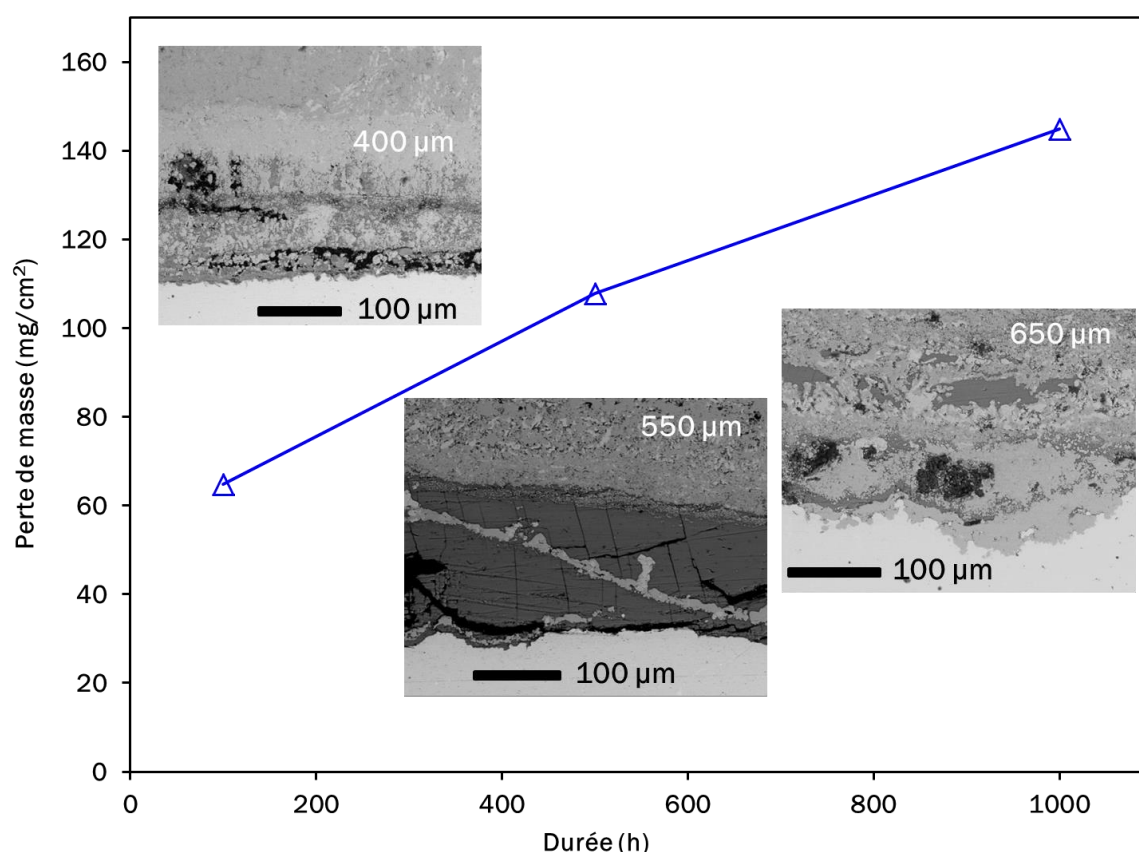


Figure 5 : Perte de masse de l'alliage 16Mo3 à 650°C dans la cendre # 10% Cl en fonction du temps*

* Voir page 114

A plus haute température, les pertes de masse observées sur l'alliage 16Mo3 sont dix fois plus importantes qu'à 450°C et augmentent avec la durée d'exposition. L'épaisseur des couches d'oxydes croît également avec la durée d'exposition de manière ni linéaire ni parabolique. En effet, cette épaisseur est déjà de 400 µm après 100 h et atteint « seulement » 650 µm au bout de 1000 h. Les micrographies montrent également un aspect de cendre fondue, en accord avec la température de solidus déterminée au chapitre III.

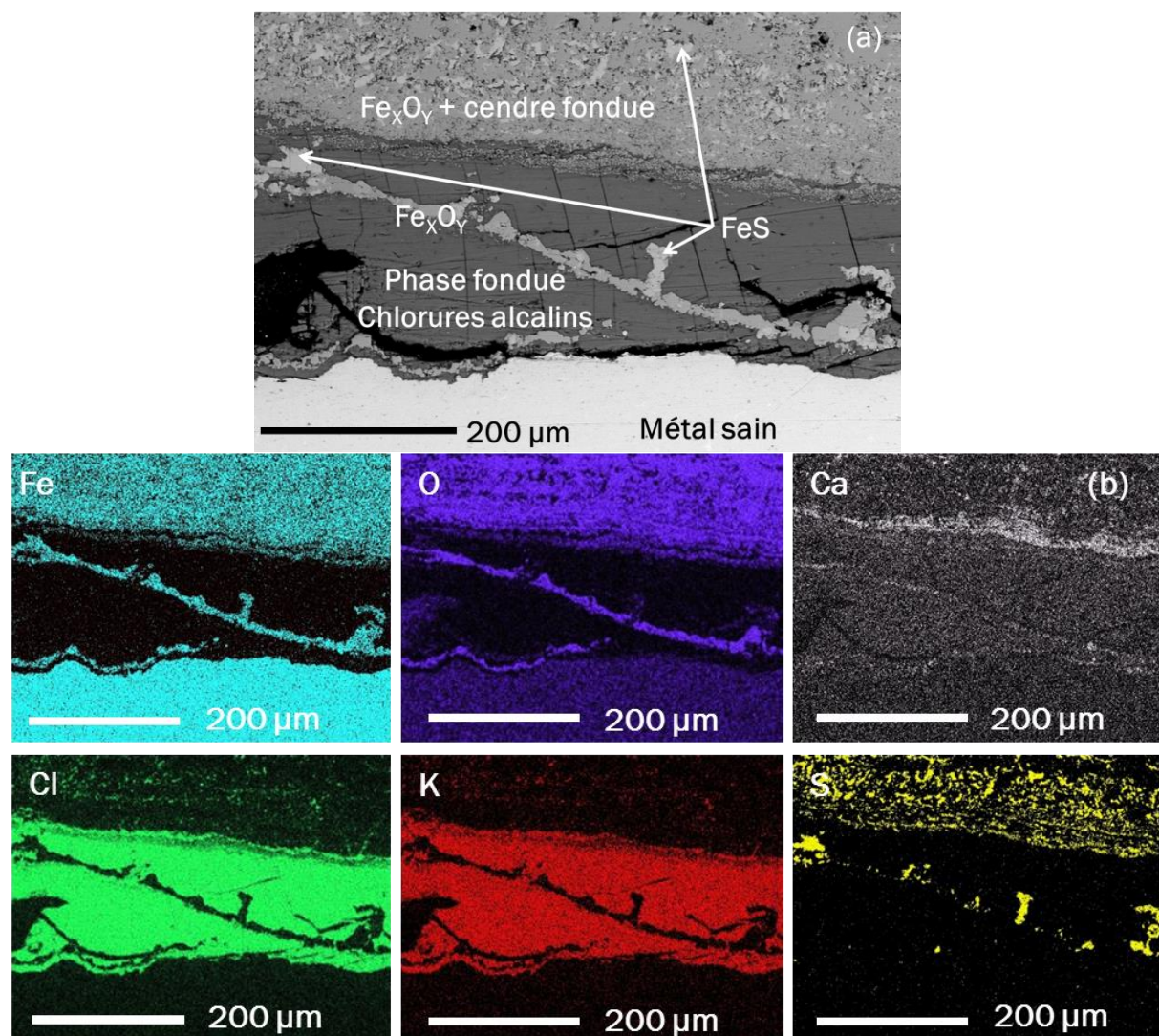


Figure 6 : Echantillon d'alliage 16Mo3 après 500 h à 650°C dans la cendre # 10% Cl, vue en coupe (micrographie MEB) (a) et cartographie élémentaire (b)

L'attaque observée à 650°C (Figure 6), en présence de phases fondue est sévère. Les oxydes de fer sont denses et du sulfure de fer (zones plus claires) est également détecté, en mélange intime avec les oxydes. Une forte présence de chlorures alcalins est également observée à l'interface métal/oxydes alors que le sulfate de calcium n'est pas retrouvé à l'interface. Ces chlorures, qui sont liquides, peuvent atteindre l'interface via des fissures dans la couche de corrosion, là où le sulfate de calcium, solide, ne peut passer. Une attaque interne du matériau est également observée sous forme de piqûration.

b. Corrosion dans la cendre riche en chlorures alcalins

La Figure 7 présente la cinétique de perte de masse de l'alliage 16Mo3 à 650 °C dans la cendre # 40% Cl.

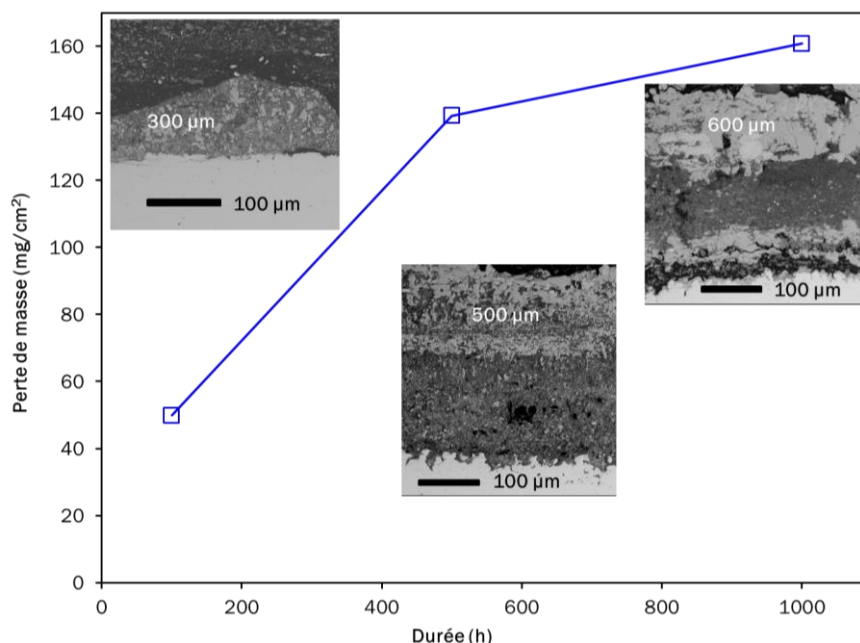


Figure 7 : Perte de masse de l'alliage 16Mo3 à 650 °C dans la cendre # 40% Cl en fonction du temps*

Les pertes de masses relevées sont nettement plus importantes dans la cendre # 40% Cl par rapport à la cendre # 10% Cl (excepté pour 100h où les pertes de masse sont comparables) et augmentent avec la durée d'exposition. L'épaisseur des couches d'oxydes croît également de manière non linéaire et est légèrement inférieure à celle relevée dans la cendre # 10% Cl. Cependant, du fait de l'adhésion au creuset de la cendre riche en chlorures à la trempe, une partie de la couche d'oxyde a été arrachée lors de l'extraction de l'échantillon du creuset. La corrosion plus importante est liée à la présence d'une plus grande fraction de phases fondues dans la cendre # 40% Cl (0,5 contre 0,2 pour la cendre # 10% Cl) à 650 °C. La Figure 8 présente une vue d'ensemble comparée d'échantillons de 16Mo3 immergés pendant 1000 h à 650 °C dans la cendre # 10% Cl (a) et # 40% Cl (b).

L'échantillon exposé à la cendre pauvre en chlorures présente une couche d'oxyde plus dense et adhérente contrairement à l'échantillon exposé à la cendre riche en chlorures (# 40% Cl). Sur ce dernier, la couche d'oxyde est peu adhérente et pulvérulente. La Figure 9 présente le faciès de corrosion de l'échantillon 16Mo3 exposé à la cendre # 40% Cl.

* Voir page 114

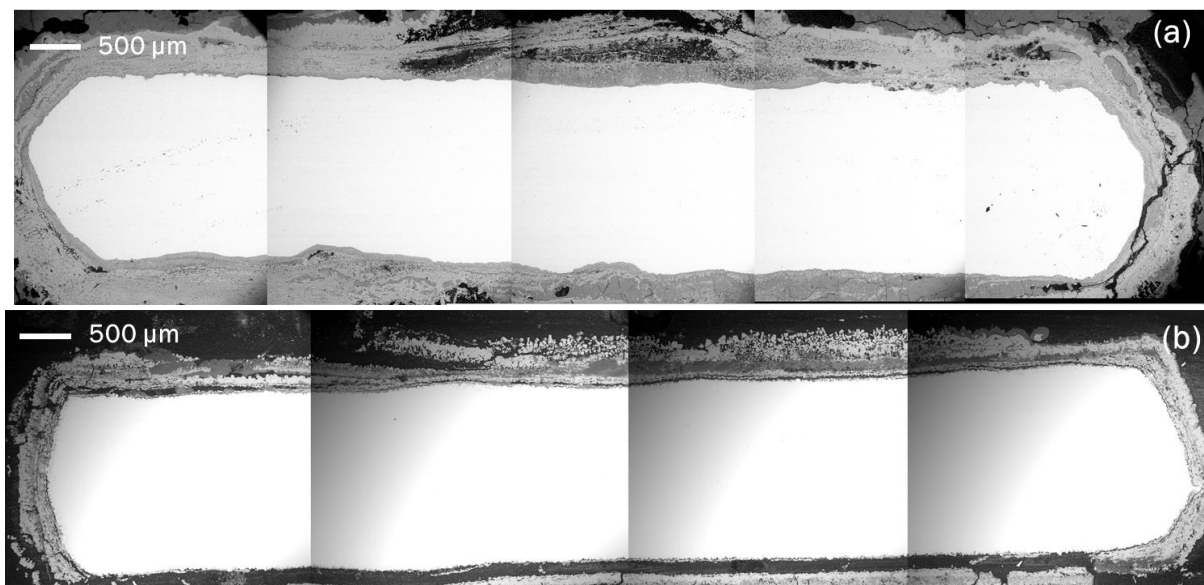


Figure 8 : Vue d'ensemble des échantillons 16Mo3 après 1000 h à 650°C dans la cendre # 10% Cl (a) et # 40% Cl (b)

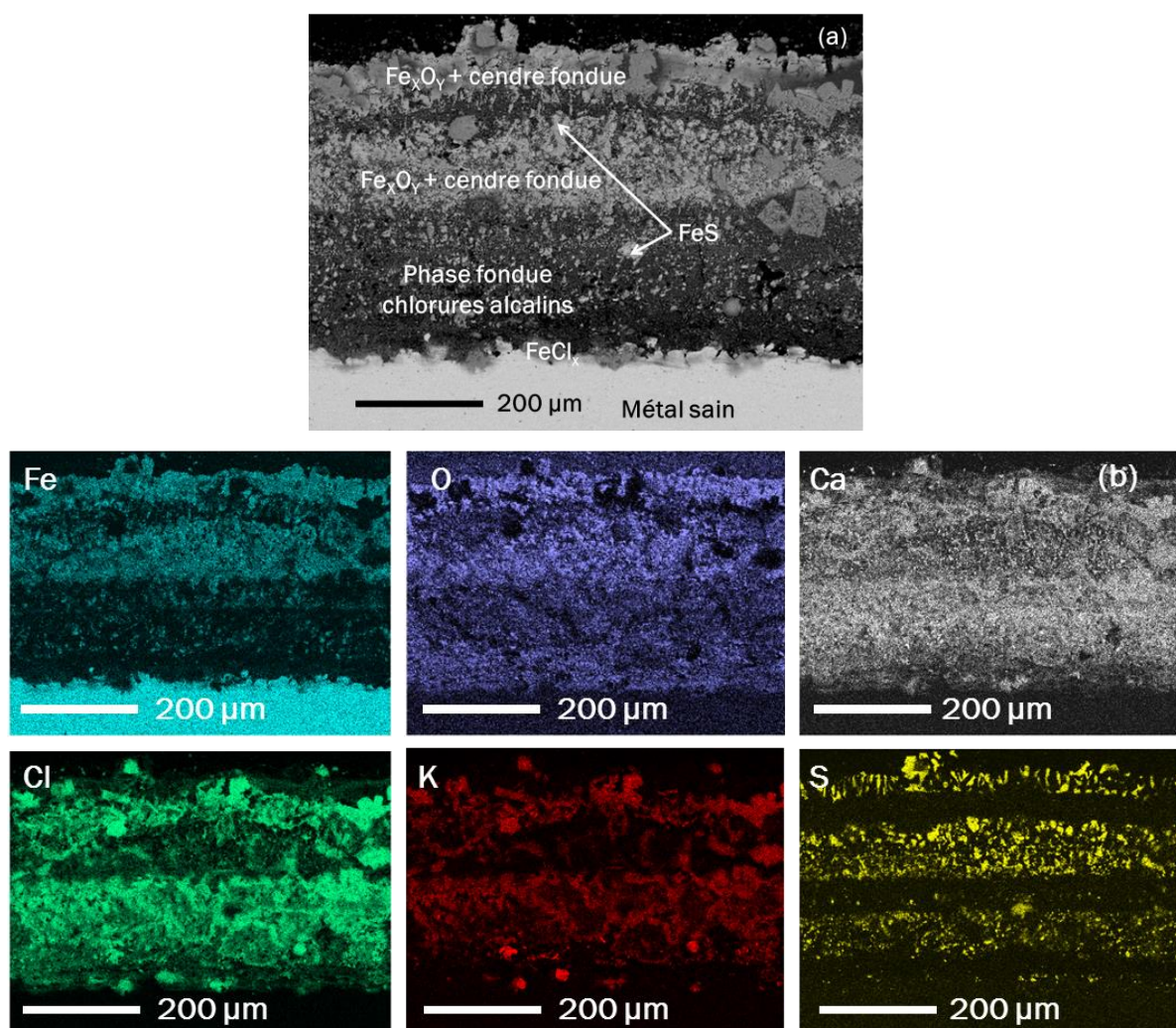
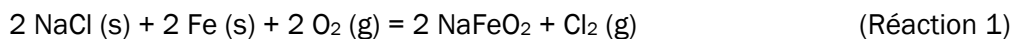


Figure 9 : Echantillon d'alliage 16Mo3 après 500 h à 650°C dans la cendre # 40% Cl, vue en coupe (micrographie MEB) (a) et cartographie élémentaire (b)

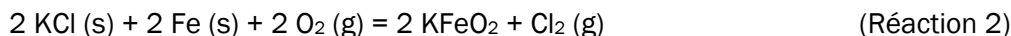
La couche d'oxyde sur l'alliage 16Mo3 exposé à la cendre # 40% Cl à 650°C est composée d'oxydes de fer qui ont reprécipité dans la cendre fondue par un mécanisme de fluxage. La couche est moins dense que dans le cas de l'échantillon exposé à la cendre pauvre en chlorures et est pulvérulente. Cette plus faible densité s'explique par la présence d'une plus grande fraction de liquide dans la cendre qui favorise le phénomène de dissolution/reprécitation des oxydes. Des sulfures de fer sont également présents. Une forte concentration de chlorures est relevée dans l'ensemble de la couche d'oxyde. Des chlorures de fer sont également détectables à l'interface métal/oxydes et une attaque interne sous forme de piquûration (d'une profondeur de 15 µm) est également observée à cette interface.

3) Mécanismes de corrosions

Les observations réalisées sur les échantillons d'alliage 16Mo3 (Figures 2 et 4) à basse température (450°C) montrent une corrosion principalement due aux chlorures alcalins en l'absence de phases fondues. Les couches d'oxydes non adhérentes obtenues après exposition aux deux cendres sont lamellaires avec une épaisseur cumulée plus importante pour les échantillons exposés à la cendre # 40% Cl. Ceci est dû à une plus forte concentration de chlorures alcalins dans la cendre. Les oxydes en feuillet observés à basse température sont typiques de la corrosion sous dépôt induite par le chlore gazeux [1]. Ces constatations sont semblables à celles observées par ENESTAM et al. [2] dans des conditions similaires sous dépôt de KCl et NaCl à 500°C après 168 h d'exposition et à celles observées par LEHMUSTO et al. [3] sous dépôt de KCl à 500°C après 168 h. Les auteurs ont obtenus des épaisseurs de produits de corrosion entre 100 et 200 µm. La desquamation de ces couches d'oxydes est probablement due à des contraintes mécaniques et la formation de chlorures métalliques volatiles à l'interface métal/oxydes. Bien que FeCl_2 n'ai pas été clairement identifié par analyse, sa présence est fortement suspectée puisqu'une forte concentration d'élément chlore est détectée à l'interface métal/oxydes, notamment à haute température, sans être associée avec des métaux alcalins. Cette forte concentration en chlorures explique également l'absence d'oxyde de fer au contact avec le métal sain. Dans la cendre # 40% Cl, la présence d'un plus fort pourcentage de l'élément chlore favorise la formation de FeCl_2 (g), ce qui exacerbe le phénomène de desquamation d'où l'aspect plus feuilleté observé. En l'absence d'HCl dans l'atmosphère comme c'est le cas dans notre étude (sous air ambiant), la source de Cl_2 (g) servant à l'oxydation active ne peut provenir que de réactions entre le fer et les chlorures alcalins conduisant à la formation de ferrites (Réaction 1). JONSSON et al. [4] a également montré grâce à l'utilisation d'un MEB environnemental qu'une petite quantité de KCl solide induisait de la corrosion sur du fer dès 400°C avec formation de FeCl_2 (Réaction 2) :



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -100 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -85 \text{ kcal/mol}$$

L'évolution des enthalpies libres de ces réactions en fonction de la température sont regroupées sur la Figure 10.

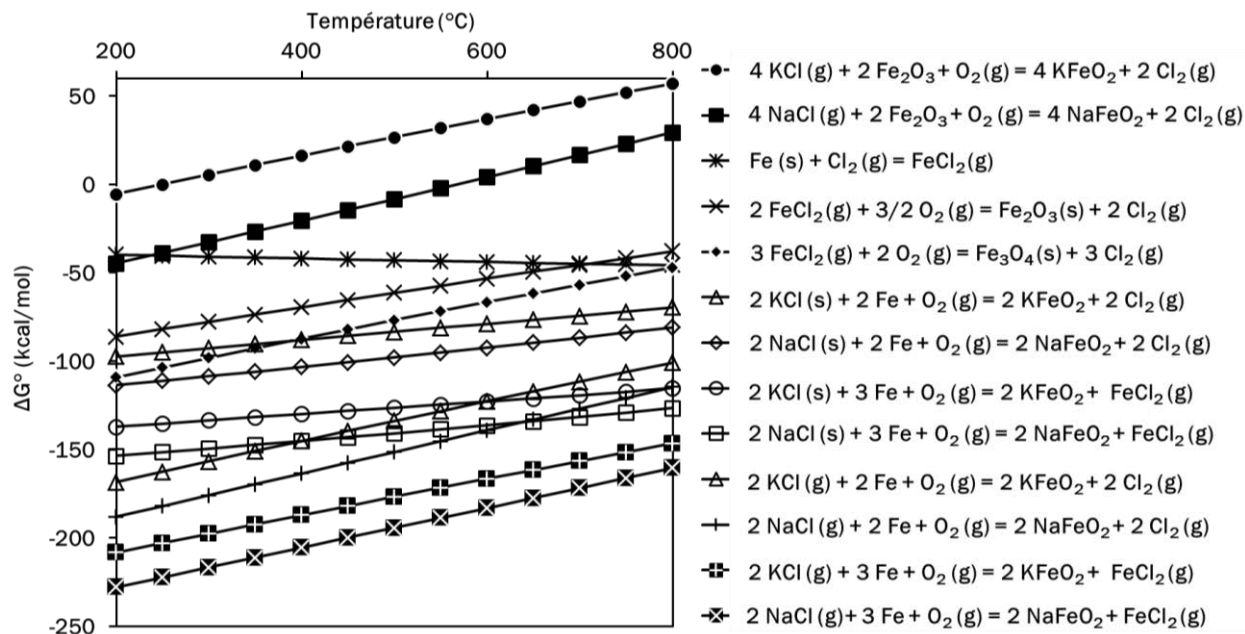


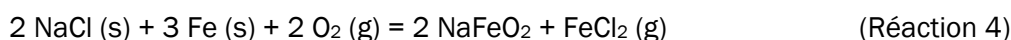
Figure 10 : Enthalpies libres de réaction entre chlorures solides ou gazeux et fer ou oxydes de fer en fonction de la température (°C) calculées avec HSC Chemistry [8]

Les ferrites sont difficiles à identifier à l'analyse parce que les produits de corrosion sont mélangés avec des composés issus des cendres. SOUTREL a suggéré un mécanisme de corrosion produisant des ferrites suite à la réaction entre le fer et les chlorures alcalins à des températures similaires [5]. GRABKE a également proposé un mécanisme avec formation de ferrites par réaction des chlorures alcalins avec de l'oxyde de fer (Réaction 10) [6]. Le dichlore formé par ces réactions attaque le fer (à l'interface métal/oxydes où la P_{O_2} est faible) pour former FeCl₂ en accord avec GRABKE [1] suivant la réaction suivante :

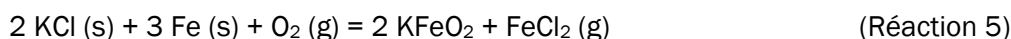


$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -42 \text{ kcal/mol}$$

L'étape initiale (Réaction 1) peut aussi être considérée avec formation directe de FeCl₂ :



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -143 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -128 \text{ kcal/mol}$$

Il n'est pas à exclure que les chlorures métalliques formés réagissent avec KCl et NaCl de la cendre pour conduire à la formation d'un liquide à basse température qui accélère la corrosion (Figure 11).

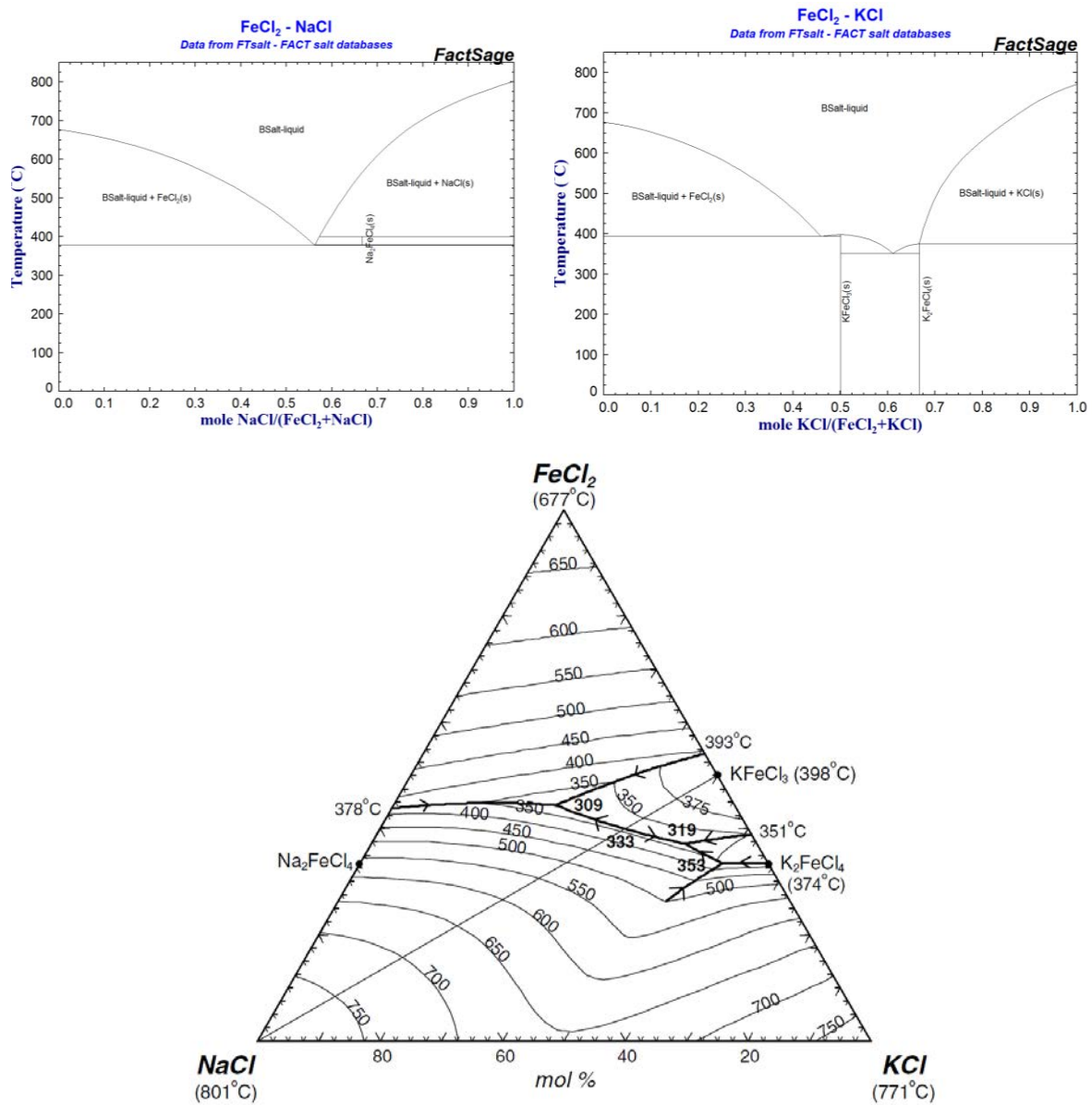
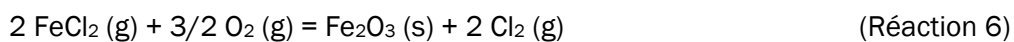
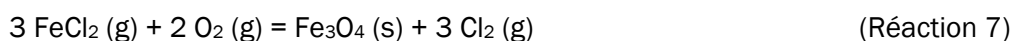


Figure 11 : Diagrammes d'équilibres de phases FeCl₂-NaCl, FeCl₂-KCl et FeCl₂-NaCl-KCl [7]

Ces réactions (3,4,5) se produisent à l'interface métal/oxydes où la pression partielle d'oxygène est faible. FeCl₂ (s) se volatilise en FeCl₂ (g) et diffuse au travers de la couche d'oxyde, atteint des régions à plus haute pression partielle d'oxygène et réagit ensuite avec l'oxygène pour former des oxydes de fer :

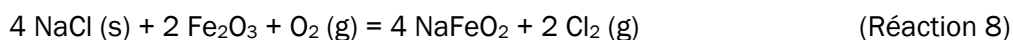


$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -65 \text{ kcal/mol}$$

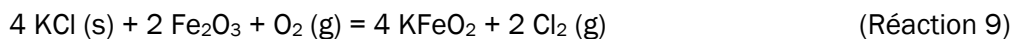


$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -82 \text{ kcal/mol}$$

A ce stade, les réactions entre les oxydes de fer et les chlorures solides (Réactions 8 et 9) ou le dichlore gazeux (Réactions 6 et 7) semblent être thermodynamiquement défavorables (d'après les calculs HSC [8]) :



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = 99 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = 129 \text{ kcal/mol}$$

Cependant, des réactions entre les oxydes de fer et les chlorures alcalins gazeux peuvent être envisagées. La Figure 12 présente les pressions de vapeur des chlorures alcalins gazeux en fonction de la température calculées à l'aide du logiciel HSC [8].

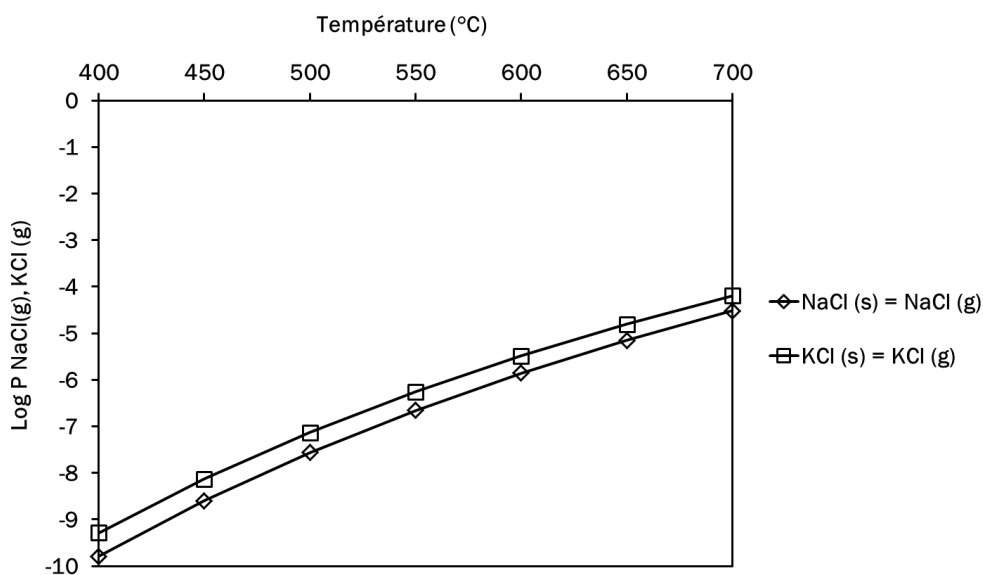
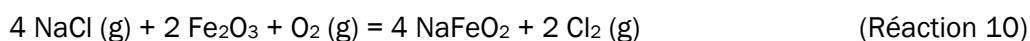
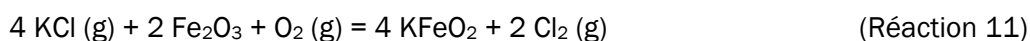


Figure 12 : Pression de vapeur des chlorures alcalins en fonction de la température (°C) [8]

Ces valeurs (de 10^{-8} atm à 450°C à 10^{-5} atm à 650°C) sont non négligeables et permettent les réactions suivantes :



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -14 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = 21 \text{ kcal/mol}$$

Comme le montre la Figure 10, les réactions avec des chlorures alcalins gazeux présentent des enthalpies libres plus faibles que les réactions similaires avec des chlorures solides. L'augmentation du pourcentage de chlorures dans les cendres favorise ces réactions, ce qui explique une corrosion plus importante dans la cendre # 40% Cl. Le schéma suivant (Figure 13) propose un mécanisme de corrosion du fer à basse température en absence de phases fondues.

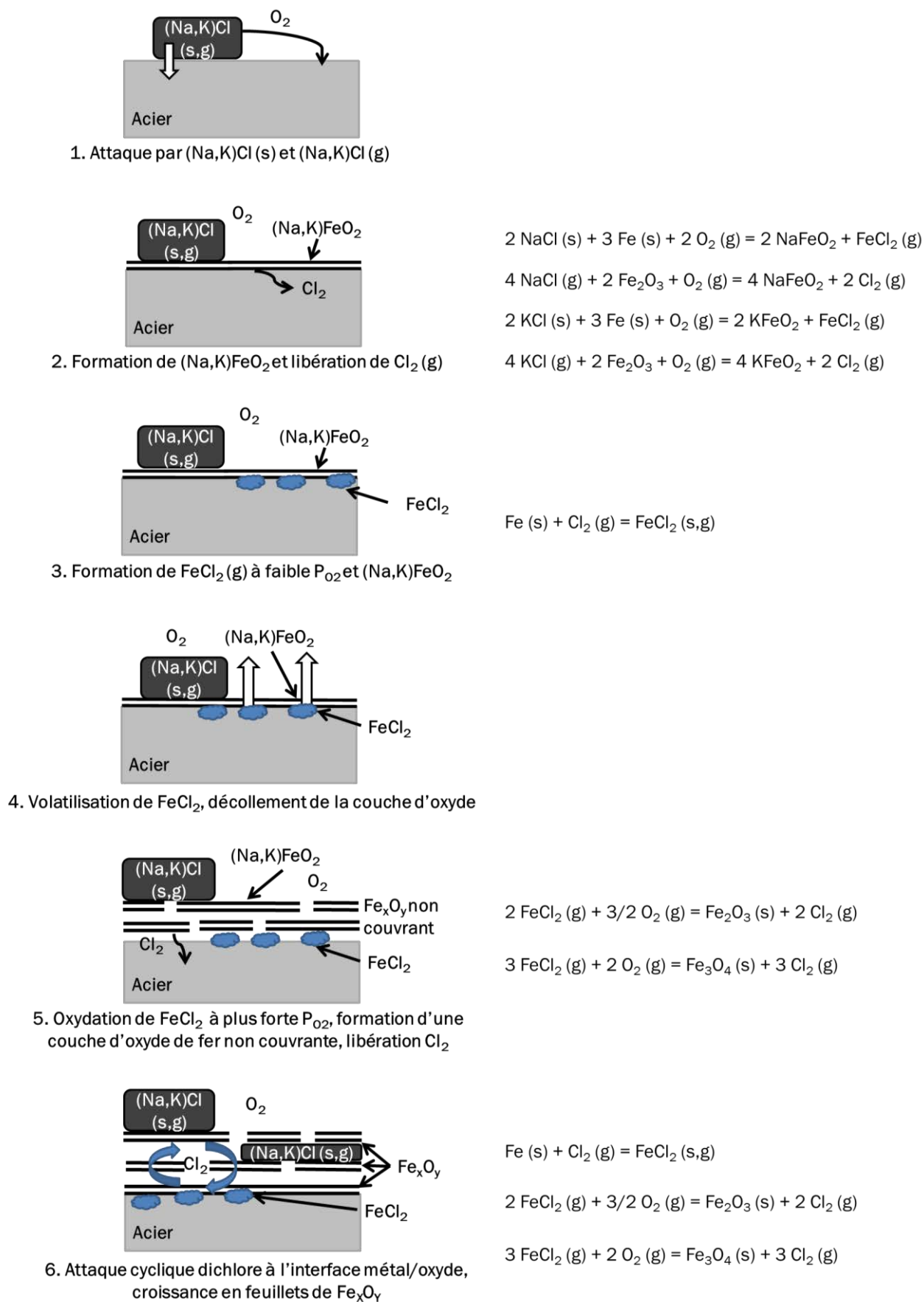
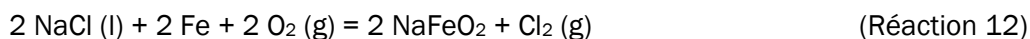
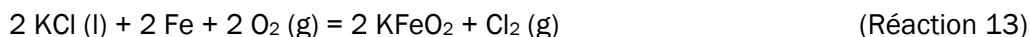


Figure 13 : Schéma récapitulatif du mécanisme de corrosion du fer à basse température (absence de phases fondues)

A plus haute température, l'apparition de phases fondues induit la dissolution de la couche d'oxyde protecteur et une corrosion plus sévère comme le montre les Figures 6 et 9. La Figure 14 propose un schéma récapitulatif du mécanisme de corrosion du fer à plus haute température en accord avec RAPP [9]. Ce dernier a décrit le mécanisme de fluxage qui conduit à la dissolution de la couche d'oxyde en fonction de la basicité du milieu (cf. Chapitre I). L'estimation du pourcentage de phases fondues calculé à l'aide du logiciel Factsage (Chapitre III) montre que la cendre # 40% Cl contient un pourcentage plus élevé de phases fondues (50%) que la cendre # 10% Cl (20%) du fait de sa plus forte teneur en chlorures (au détriment de CaSO_4). Ceci explique la corrosion plus importante et la plus forte dissolution des oxydes observée sur les échantillons exposés au mélange de cendre riche en chlorures sur lesquels une plus forte concentration de chlorures est détectée à l'interface métal/oxydes comme le montre les cartographies élémentaires (Figures 2, 4, 6 et 9). Comme à plus basse température, l'étape initiale de la corrosion passe par l'attaque du métal par les chlorures alcalins, liquides cette fois :

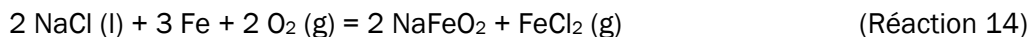


$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -74 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -47 \text{ kcal/mol}$$

Cette étape peut également être considérée avec formation directe de FeCl_2 :



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -119 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -91 \text{ kcal/mol}$$

Les sulfures de fer observés dans les couches d'oxydes à haute température (650°C) proviennent de la réaction suivante :



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -28 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -17 \text{ kcal/mol}$$

L'évolution des enthalpies libres de ces réactions en fonction de la température sont regroupées sur la Figure 15.

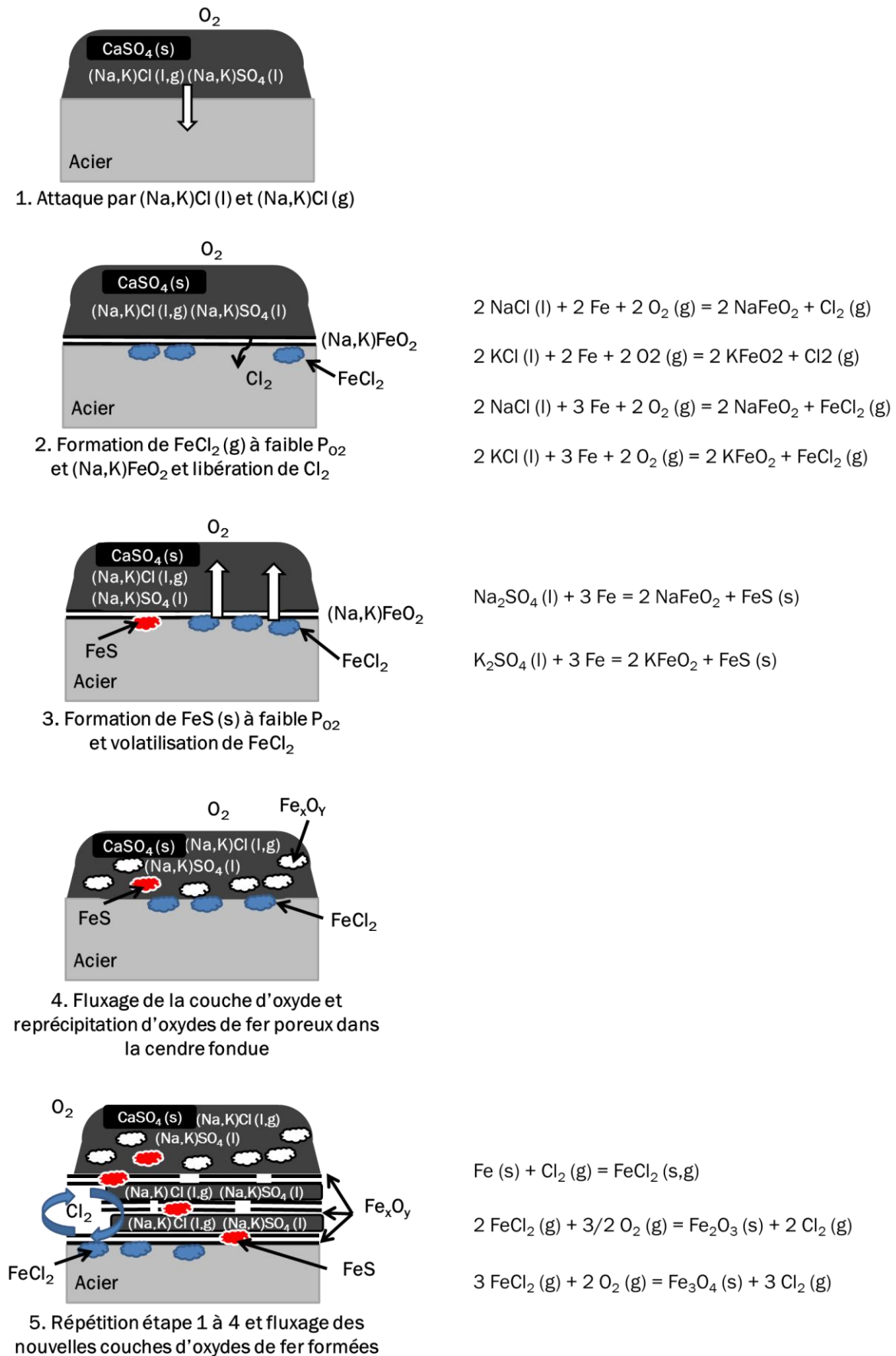


Figure 14 : Schéma récapitulatif du mécanisme de corrosion du fer à haute température (présence de phases fondues)

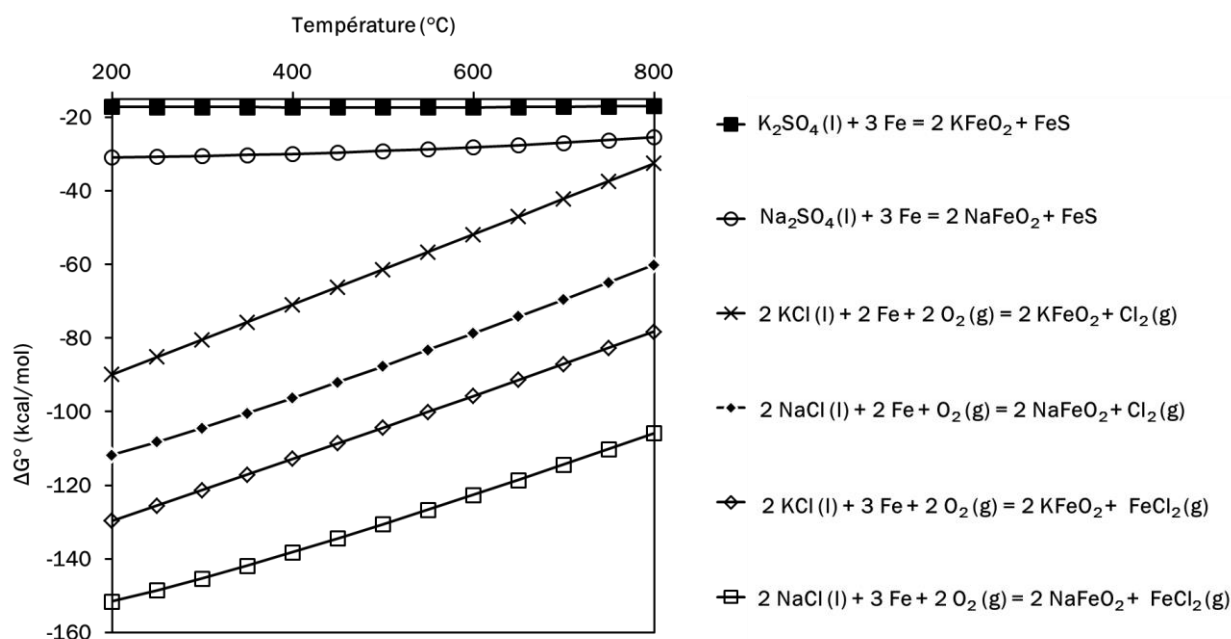


Figure 15 : Enthalpies libres de réaction entre chlorures et sulfates liquides et fer ou oxydes de fer en fonction de la température (°C) calculées avec HSC Chemistry [8]

4) Bilan sur la corrosion de l'acier 16Mo3 dans les cendres synthétiques

Le Tableau 2 propose un récapitulatif de la corrosion observée sur l'alliage 16Mo3 immergé selon la norme ISO/DIS 17248 dans les deux cendres synthétiques représentatives d'un milieu UVEOM sous air. Les observations sont classées en fonction des cendres et de la température, en dessous de la température de solidus (450 °C) et au-dessus (650 °C).

Tableau 2 : Récapitulatif de la corrosion de l'alliage 16Mo3 en fonction de la cendre et de la température

$T < T_{\text{sol}} \text{ cendre}$		$T > T_{\text{sol}} \text{ cendre}$	
# 10% Cl	• Absence de phases fondues • Oxyde en feuillet • Mécanisme retenu : corrosion induite sous dépôt	• Présence de phases fondues (cendre) • Oxydes denses • Piqûration interne par les chlorures • Mécanisme retenu : corrosion par les sels fondus	
# 40% Cl	• Peu de différence avec # 10% Cl, attaque légèrement supérieure	• Piqûration interne plus importante que dans # 10% Cl • Oxydes peu denses et pulvérulents • Dissolution/reprécipitation des oxydes par les sels fondus	

II) Corrosion de l'alliage Inconel 625

La corrosion de l'alliage Inconel 625 est abordée selon un plan identique à celui choisi pour décrire la corrosion de l'alliage 16Mo3. Ainsi, elle est présentée aux deux mêmes températures (450 et 650 °C) dans les cendres # 10% Cl et 40% Cl afin de comparer la corrosion en présence et absence de phases fondues. Le Tableau 3 présente la composition théorique et mesurée par analyse EDS de l'Inconel 625 commercial. Il est utile de noter que la teneur massique en fer est très faible dans les échantillons commerciaux utilisés. De ce fait, le fer n'est pas ou très peu détecté dans les produits de corrosion et les cartographies élémentaires du fer ne sont pas présentées dans ce chapitre.

Tableau 3 : Composition massique théorique et mesurée par analyse EDS de l'Inconel 625

	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb
Composition théorique	>57,5	<5,0	22,0	9,0	3,2-4,2
Composition mesurée	64,5	0,7	22,5	9,3	3,2

1) Etude de la corrosion à basse température (450 °C)

Aucune perte de masse n'est détectée à cette température pour l'alliage Inconel 625 dans les deux cendres même après 1000 h d'exposition. A titre illustratif, la Figure 16 présente une vue en coupe d'un échantillon immergé 500 h à 450 °C dans la cendre # 40% Cl.

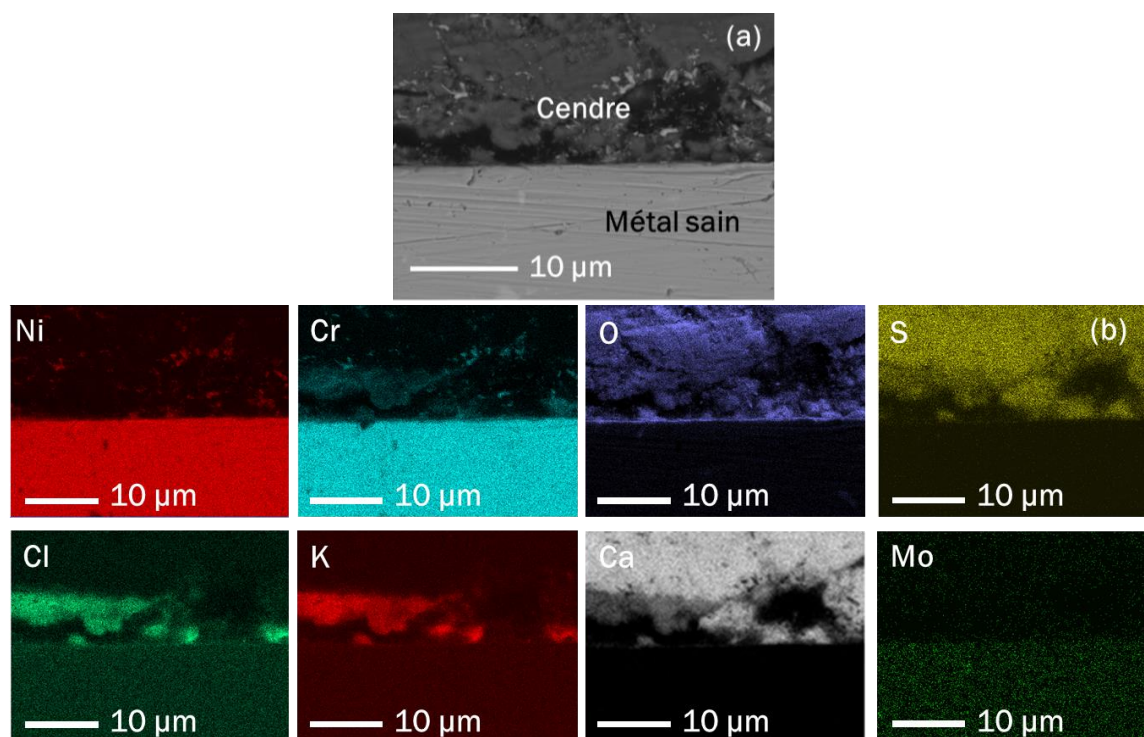


Figure 16 : Echantillon d'alliage Inconel 625 après 500 h à 450 °C dans la cendre # 40% Cl, vue en coupe (micrographie MEB) (a) et cartographie élémentaire (b)

Aucune corrosion significative n'est constatée à cette température. Seul un fin liseré d'oxyde de chrome de très faible épaisseur inférieure à 1 μm est décelé sur la cartographie élémentaire. Il semble cependant continu et adhérent.

2) Etude de la corrosion à haute température (650°C)

a. Corrosion dans la cendre pauvre en chlorures alcalins

La cinétique de perte de masse de l'alliage Inconel 625 à 650°C est présentée sur la Figure 17 agrémentée de micrographies MEB.

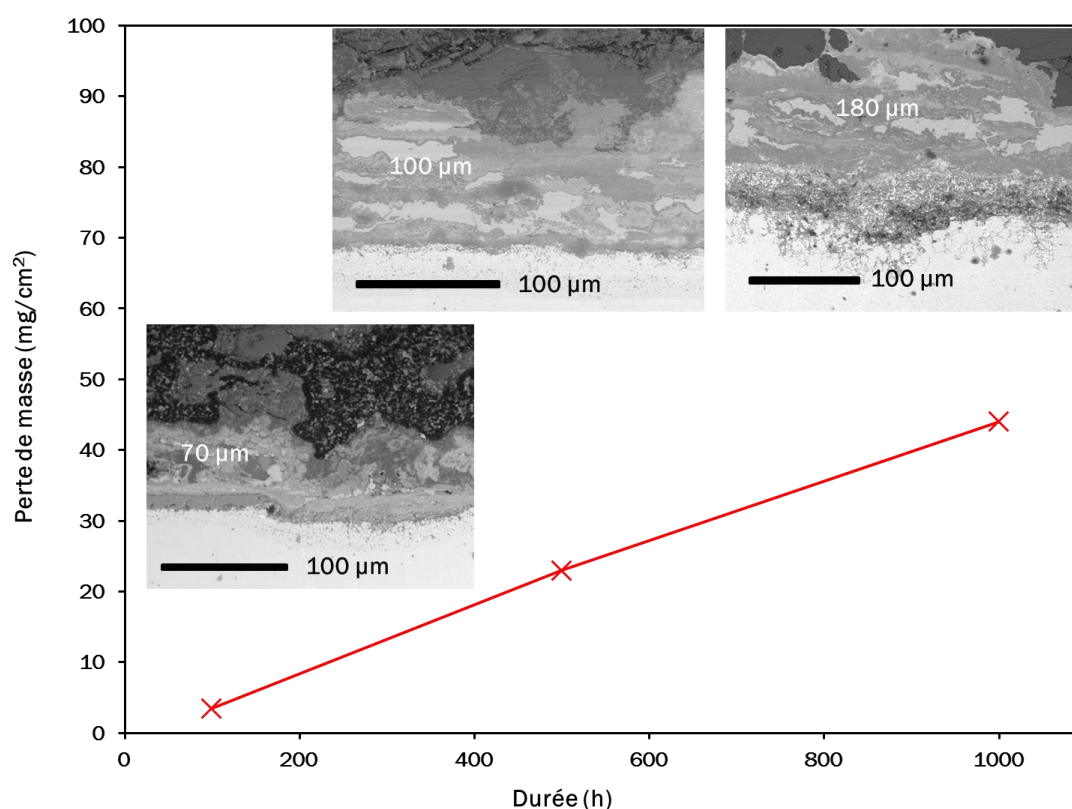


Figure 17 : Perte de masse de l'alliage Inconel 625 à 650°C dans la cendre # 10% Cl en fonction du temps*

Contrairement aux tests de corrosion à basse température, l'alliage Inconel 625 est attaqué à 650°C et les pertes de masses augmentent avec la durée d'exposition. L'épaisseur des couches d'oxydes croît également avec la durée d'exposition. La Figure 18 présente une vue en coupe d'un échantillon d'alliage Inconel 625 après 500 h à 650°C dans la cendre # 10% Cl.

* Voir note page 114

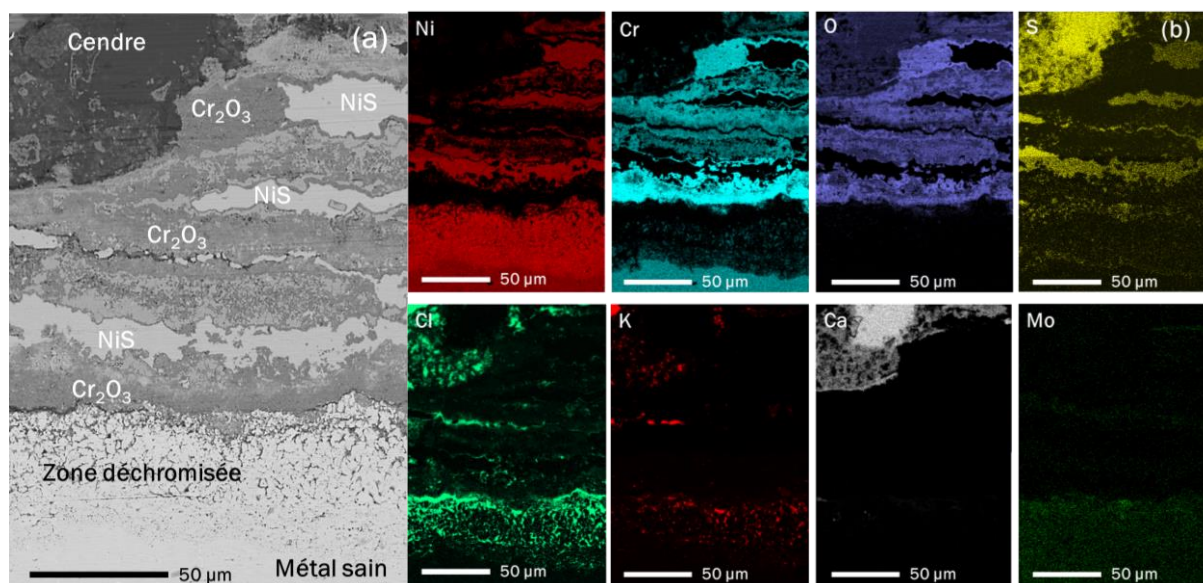


Figure 18 : Echantillon d'alliage Inconel 625 après 500 h à 650 °C dans la cendre # 10% Cl, vue en coupe (micrographie MEB) (a) et cartographie élémentaire (b)

L'attaque observée à 650 °C, en présence de phases fondues est non négligeable. Une stratification de trois produits de corrosion est observée sur l'échantillon : Cr_2O_3 , NiS et NiO . Une couche d'oxyde de chrome est observée à l'interface métal/oxydes mais aussi au milieu et dans la zone externe de la couche de produits de corrosion. La présence des éléments Na et K est détectée dans les couches d'oxyde de chrome. NiS est également retrouvé à différents endroits de la couche de corrosion mais il est toujours entouré d'une couche de NiO , sauf pour la couche de NiS proche de l'interface métal/oxyde. Une zone déchromisée d'environ 50 μm en moyenne est également observée dans l'alliage. Elle correspond à une attaque interne subie par l'alliage. De plus, une quantité importante de chlore non associée aux alcalins est détectée à l'interface métal/oxydes ainsi que dans les pores de la zone déchromisée.

b. Corrosion dans la cendre riche en chlorures alcalins

La Figure 19 présente la cinétique de perte de masse de l'alliage Inconel 625 à 650 °C dans la cendre # 40% Cl. L'augmentation de la teneur en chlorures dans la cendre sur la corrosion de l'alliage Inconel 625 est plus discutable à 650 °C. En effet, la perte de masse après 100 h est quasi nulle. Ce qui est du même ordre de grandeur que dans la cendre # 10% Cl. Après 500 h, les pertes de masses sont toujours similaires et c'est seulement pour des durées d'exposition supérieures que la perte est plus importante dans la cendre enrichie en chlorures. Les pertes de masse relevées dans la cendre # 40% Cl sont proches de celle dans la cendre # 10% Cl (sauf après 1000 h d'exposition).

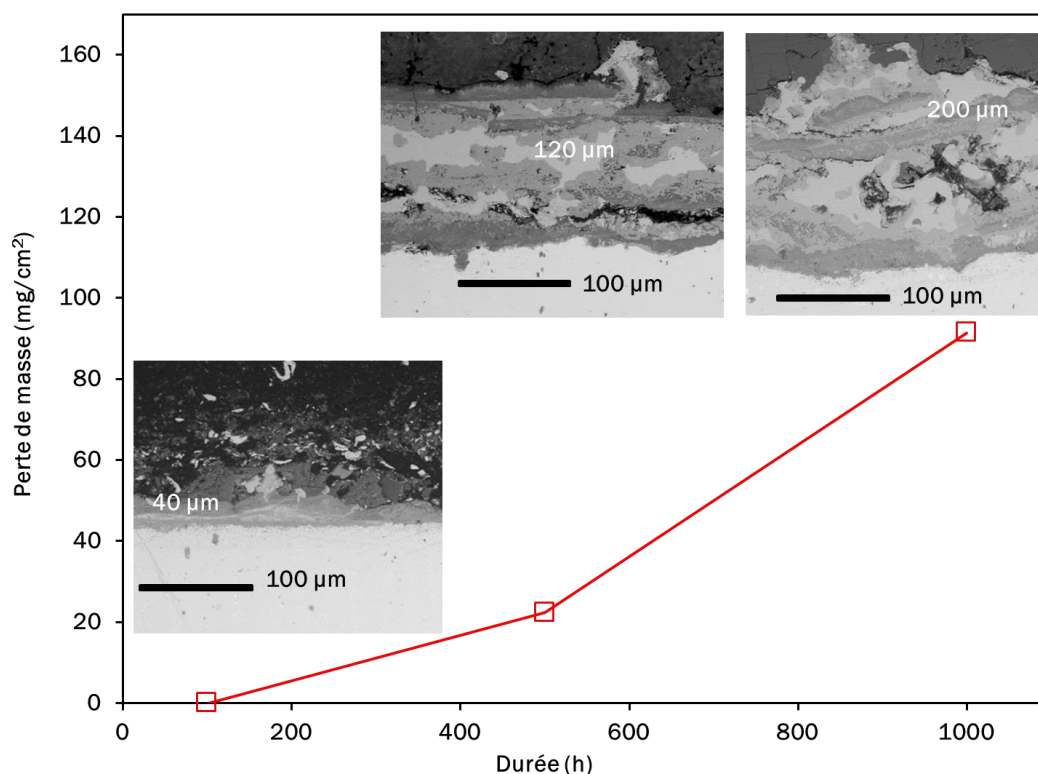


Figure 19 : Perte de masse de l'alliage Inconel 625 à 650°C dans la cendre # 40% Cl en fonction du temps*

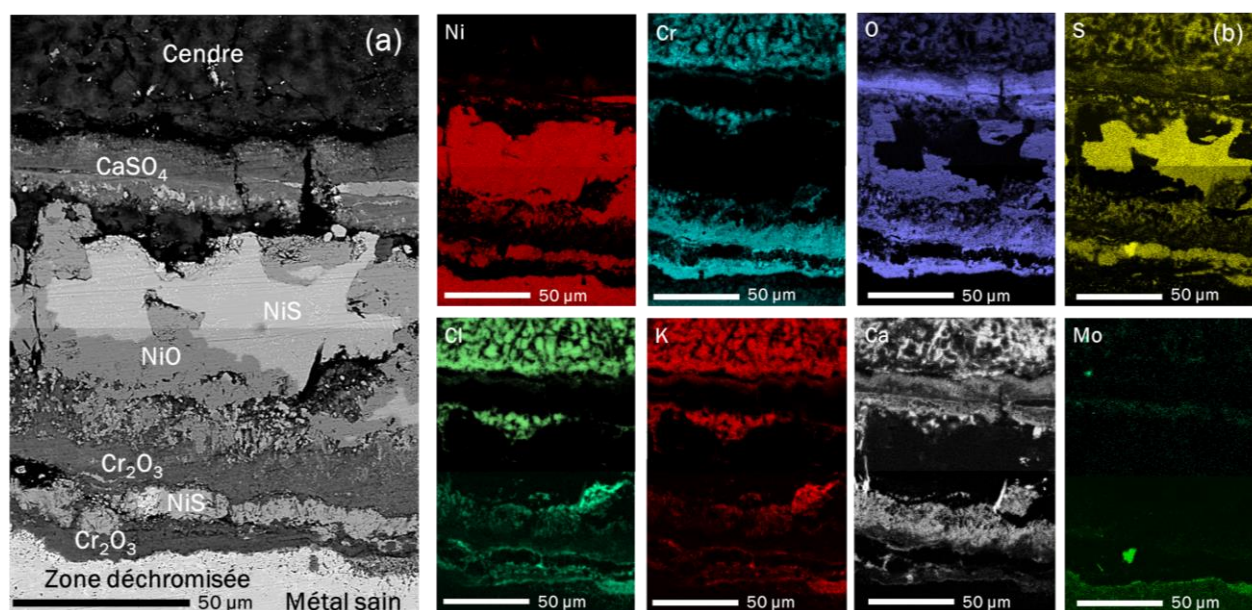


Figure 20 : Vue en coupe (micrographie MEB) d'un échantillon d'alliage Inconel 625 après une exposition de 500 h à 650°C dans la cendre # 40% Cl (a) et cartographie élémentaire (b)

Le profil de corrosion (Figure 20) observée après exposition dans la cendre # 40% Cl est similaire à celui observé dans la cendre pauvre en chlorures. La même séquence de strates est visible avec les trois principaux produits de corrosion : Cr_2O_3 , NiS et NiO. La présence des éléments Na et

* voir note page 114

K est détectée dans les couches d'oxyde de chrome. L'élément chrome est également retrouvé dans les dépôts au contact des couches d'oxydes et y est associé avec Na, K, Cl et O. Une zone déchromisée d'une quinzaine de micromètres en moyenne est également mesurée sous la surface de l'alliage. L'épaisseur de cette zone déchromisée est plus faible qu'en présence de la cendre # 10% Cl. Une quantité importante d'élément chlore est toujours détectée à l'interface métal/oxydes ainsi que dans les pores de la zone déchromisée. Contrairement à l'alliage 16Mo3 où les profils varient entre les cendres, les profils des échantillons Inconel 625 sont toujours de même type.

3) Mécanismes de corrosion

L'alliage inconel 625 présente une très bonne résistance à la corrosion en absence de phases fondues. Celle-ci peut être expliquée par la formation d'une fine couche continue et dense d'oxyde de chrome. Cette couche d'oxyde est protectrice tant qu'il n'y a pas de phases fondues dans le milieu. Cependant, au-delà de la température de solidus de la cendre, lorsque des phases fondues apparaissent, les faciès observés montrent que Cr_2O_3 n'est plus protecteur. ISHITSUKA et al. ont montré que l'oxyde de chrome est très soluble dans un mélange chlorures/sulfates fondu [10] (cf. Chapitre I). Les couches d'oxydes observables sur les Figures 16 et 18 sont composées de la même stratification dont le mécanisme de formation est proposé sur la Figure 22. Comme dans le cas de l'acier 16Mo3, en absence d'HCl dans l'atmosphère, le dichlore ne peut provenir que de réactions du chrome avec les chlorures alcalins contenus dans la cendre pour former des chromates et des chromites en accord avec les données thermodynamiques [8] (Figure 21) :

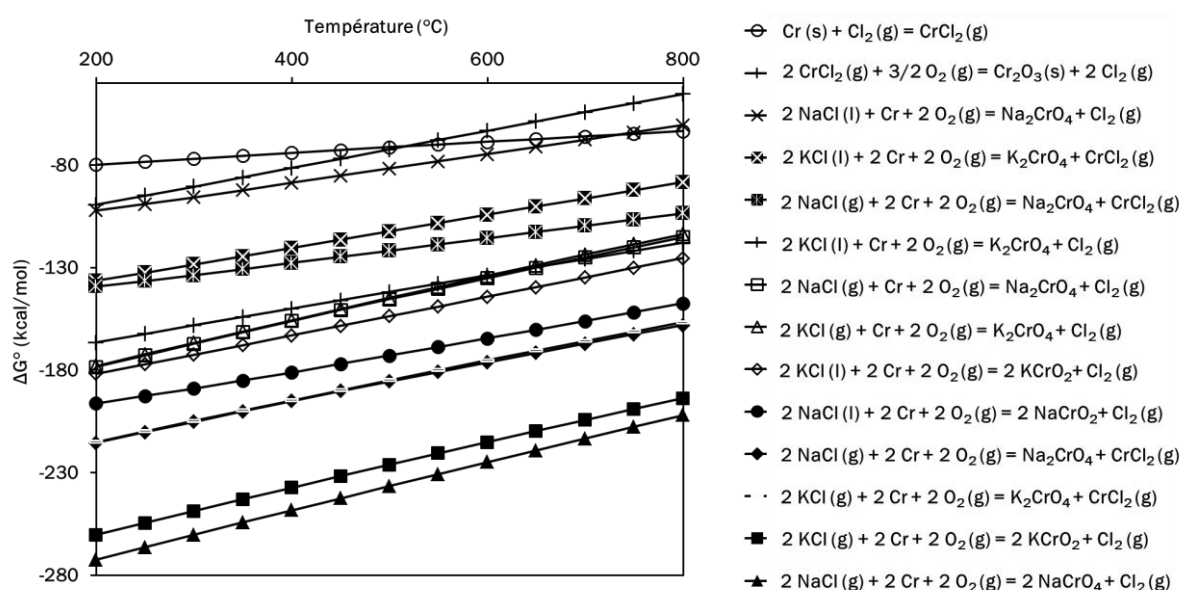


Figure 21 : Enthalpies libres de réaction entre chlorures et chrome en fonction de la température (°C) calculées avec HSC Chemistry [8]

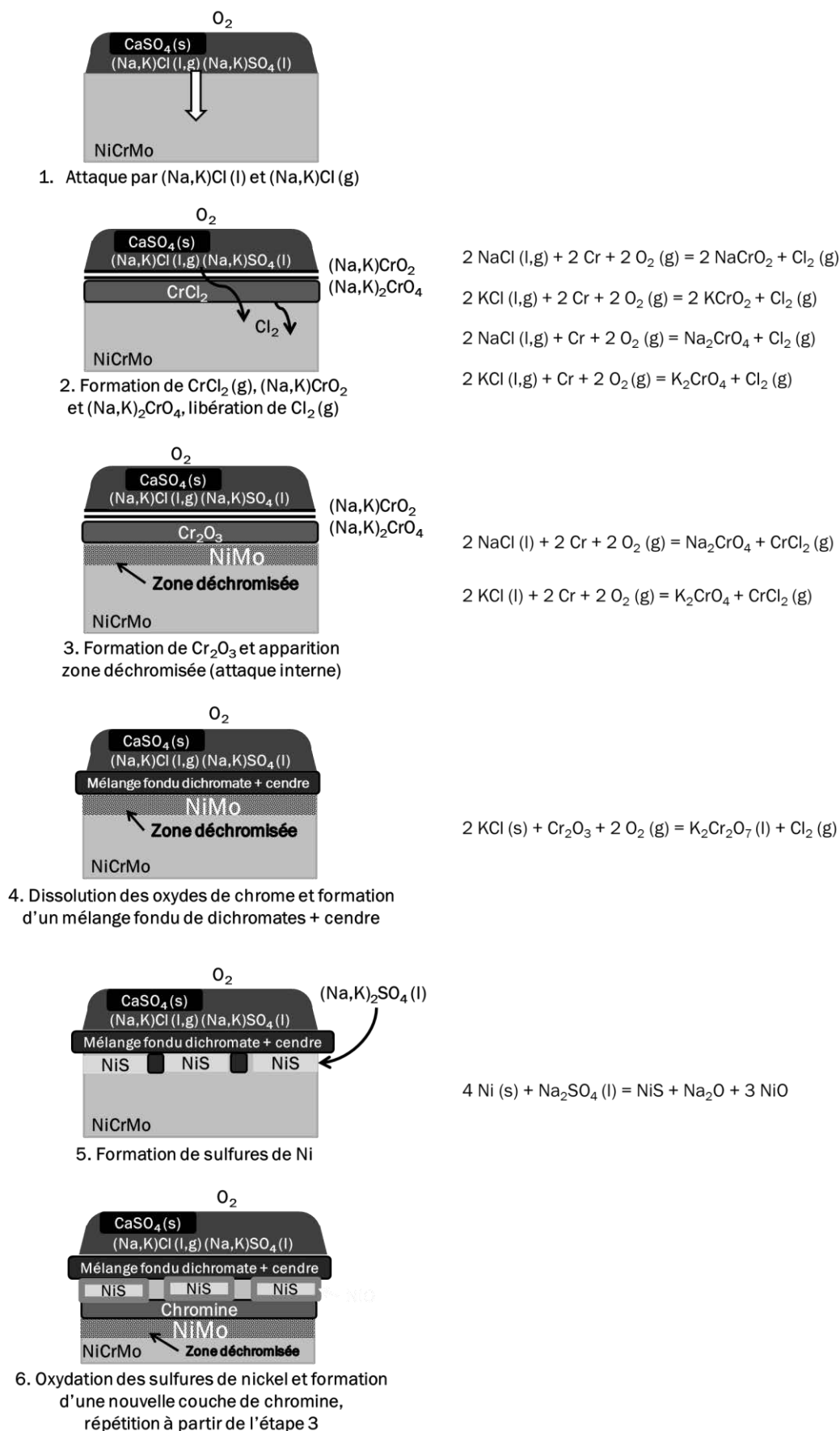
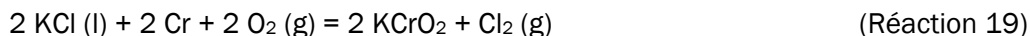


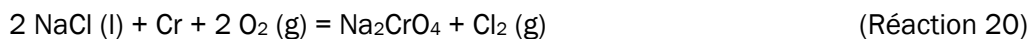
Figure 22 : Représentation schématique du mécanisme de corrosion de l'alliage Inconel 625 en présence de phases fondues



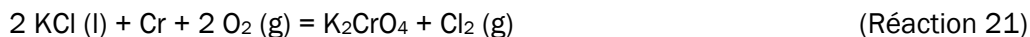
$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -176 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -169 \text{ kcal/mol}$$

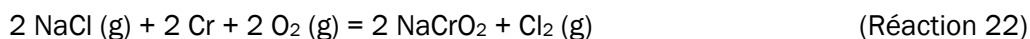


$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -87 \text{ kcal/mol}$$

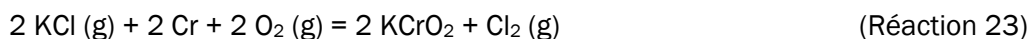


$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -88 \text{ kcal/mol}$$

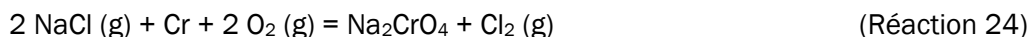
Des réactions similaires avec les chlorures alcalins sont également envisageables :



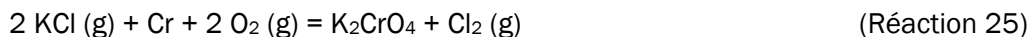
$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -219 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -210 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -130 \text{ kcal/mol}$$

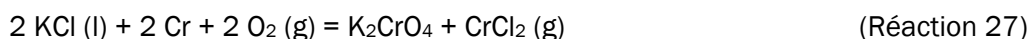


$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -129 \text{ kcal/mol}$$

Ainsi que des réactions avec formation directe de $\text{CrCl}_2 \text{ (g)}$:



$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -130 \text{ kcal/mol}$$

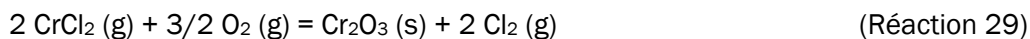


$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -129 \text{ kcal/mol}$$

Les chlorures et oxydes de Cr peuvent être formés par les réactions suivantes :

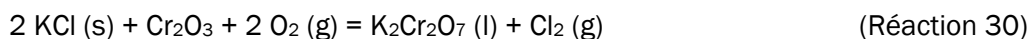


$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -67 \text{ kcal/mol}$$



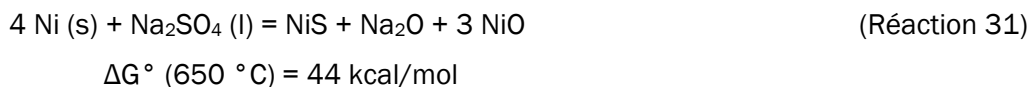
$$\Delta G^\circ (650^\circ \text{C}) = -130 \text{ kcal/mol}$$

L'oxyde de chrome réagit ensuite avec des chlorures alcalins pour former une couche de dichromate non continue et non protectrice laissant l'alliage pauvre en chrome à l'interface métal/oxydes (étape 4 sur le schéma réactionnel) [5]:



$$\Delta G^\circ (500^\circ \text{C}) = 12 \text{ kcal/mol [5]}$$

La valeur d'enthalpie libre de la réaction 30 est issue de la bibliographie [5] car la réaction n'est pas calculable via le logiciel HSC [8]. L'alliage appauvri en chrome (zone déchromisée) est ensuite attaqué pour former une couche de sulfure de nickel en milieu réducteur (lors de l'étape 5) [11] :



L'alliage résiduel trop pauvre en chrome pour former à nouveau Cr_2O_3 , la même séquence d'oxyde se répète à nouveau (étape 6). Dans le processus de croissance des couches d'oxydes, la partie extérieure de la couche NiS est oxydée pour former NiO (étapes 5 et 6), plus stable en milieu oxydant. Expérimentalement, les couches de NiS observées sont systématiquement entourées de NiO sauf lorsque la couche se trouve à l'interface métal/oxydes (où la pression partielle d'oxygène est faible) lors de sa formation.

4) Bilan sur la corrosion de l'alliage Inconel 625 dans les cendres synthétiques

Le Tableau 4 rassemble les principaux résultats observés sur les échantillons d'alliage Inconel 625 dans les deux cendres en fonction de la température, en dessous (450°C) de la température de solidus des mélanges de cendre et au-dessus (650°C).

Tableau 4 : Récapitulatif de la corrosion de l'alliage Inconel 625 en fonction de la cendre et de la température

	$T < T_{\text{sol}} \text{ cendre}$	$T > T_{\text{sol}} \text{ cendre}$
# 10% Cl	• Pas d'attaque détectée en dessous de 600°C • Présence d'un liseré de Cr_2O_3 à l'interface métal/oxyde	• Oxydes et sulfures de Ni denses • oxydes de chrome et dichromates • Déchromisation en surface de l'alliage • Mécanisme retenu : corrosion par les sels fondus
# 40% Cl	• Pas d'attaque détectée en dessous de 600°C • Présence d'un liseré de Cr_2O_3 à l'interface métal/oxyde	• Même stratification des couches que dans # 10% Cl • Différence de corrosion dans les deux cendres plus faible que pour l'acier 16Mo3

III) Comparaison des cinétiques de corrosion des deux alliages

1) Perte de masse

La Figure 23 présente les cinétiques de perte de masse des deux matériaux commerciaux dans les deux cendres à cinq températures comprises entre 450 et 650 °C. Les fractions de phases fondues des deux cendres sont indiquées entre parenthèses sur les graphes à proximité des températures.

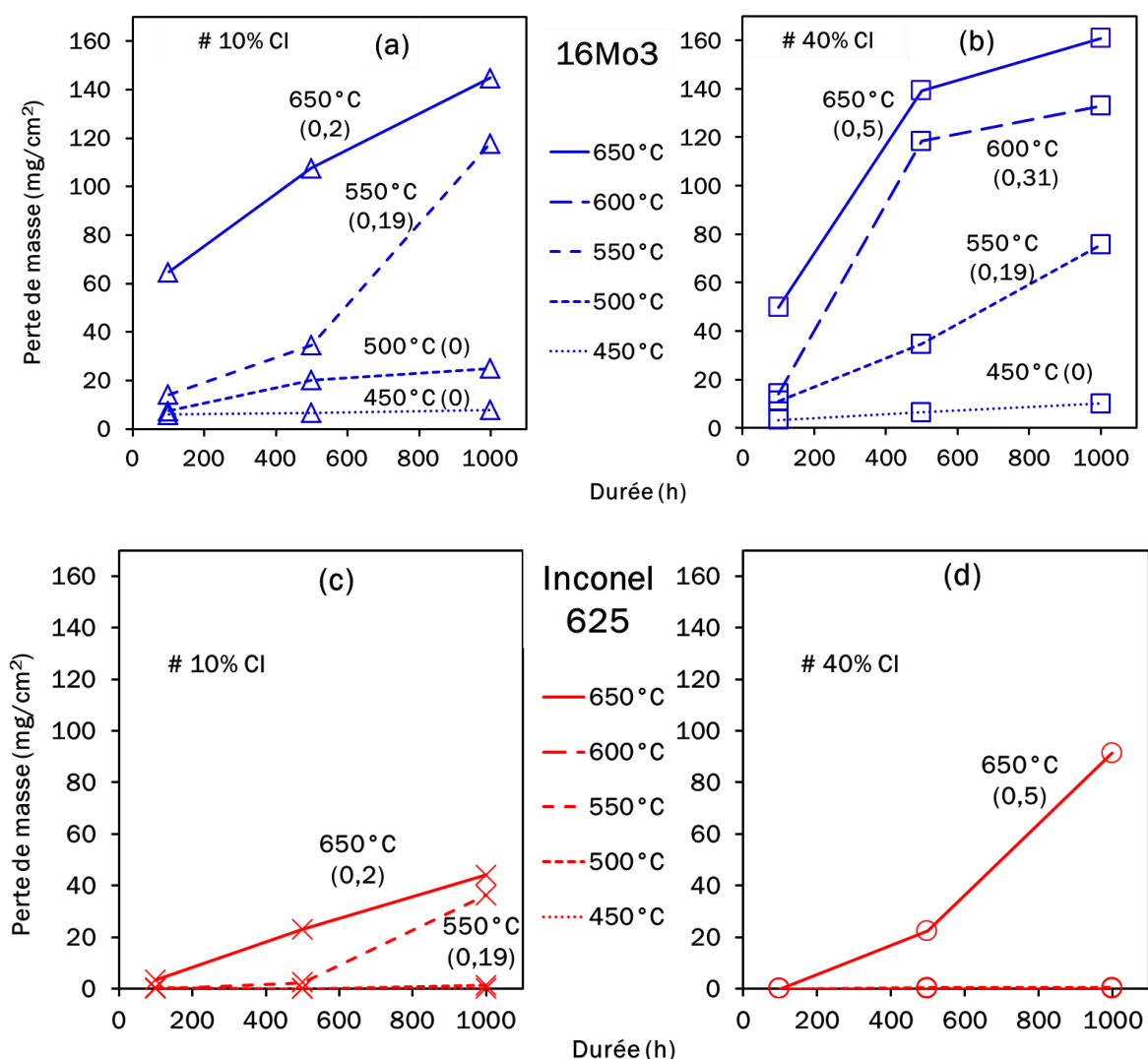


Figure 23 : Perte de masse des alliages 16Mo3 (a,b) et Inconel 625 (c,d) dans les cendres # 10% Cl et # 40% Cl à cinq températures différentes en fonction du temps (h)*

* voir note page 114

Quelles que soient les conditions testées, les échantillons d'alliage Inconel 625 (c, d) sont moins attaqués que les échantillons d'acier 16Mo3 (a,b) et présentent une attaque très faible en dessous de 600°C. A l'inverse, l'acier 16Mo3 est attaqué dès 450°C dans les deux cendres et les pertes de masses relevées sont beaucoup plus importantes pour des températures supérieures à 550°C dans les deux cendres. Pour les deux matériaux, les plus fortes pertes sont enregistrées dans la cendre # 40% Cl à 650°C après 1000 h. Ces pertes de masse sont de 160 mg/cm² pour l'alliage base fer et de 90 mg/cm² pour le base nickel. La suite de la discussion se concentre sur les résultats après 500h d'exposition en fonction de la température d'essai. La Figure 24 présente les résultats de perte de masses des deux matériaux dans les deux cendres en fonction de la température. L'intervalle de température de solidus déterminé au chapitre III est également porté sur le graphique.

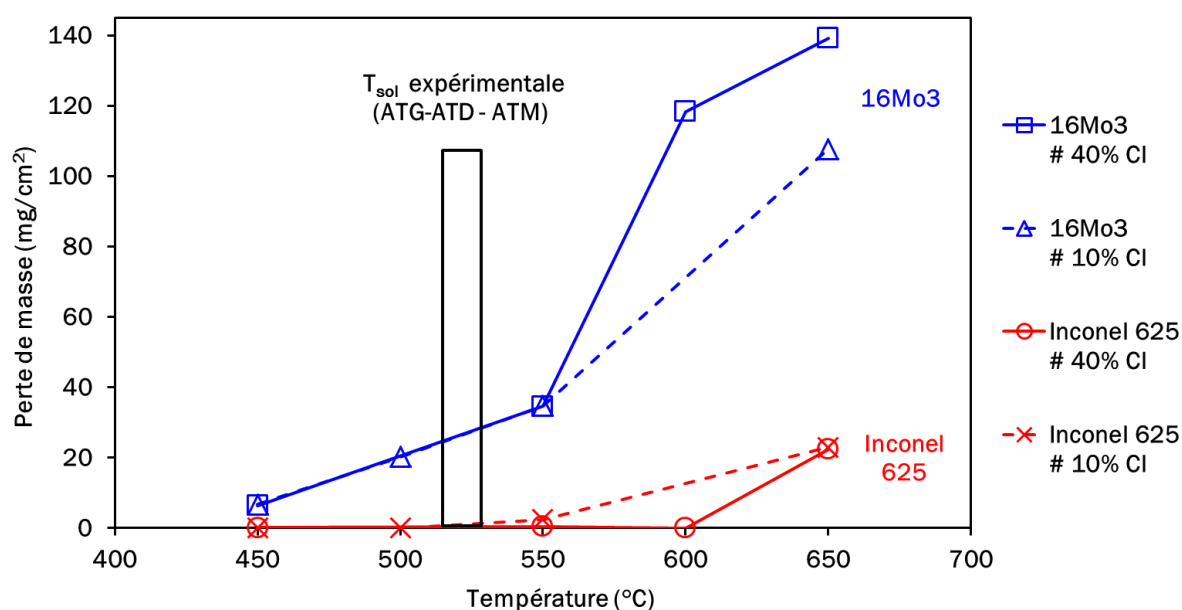


Figure 24 : Perte de masse comparée des alliages 16Mo3 et Inconel 625 après 500 h dans les cendres # 10% Cl (trait pointillé) et # 40% Cl (trait plein) en fonction de la température*

Les pertes de masse mesurées sur l'alliage Inconel 625 sont négligeables en dessous de T_{sol} contrairement à celles de l'acier 16Mo3 qui sont substantielles dès 450°C dans les deux cendres considérées. Globalement, les pertes de masse des échantillons de l'acier 16Mo3 sont cinq fois inférieures à celles mesurées sur l'alliage Inconel 625 après 500 h à 650°C. La cendre # 40% Cl entraîne des pertes de masses plus importantes que la cendre # 10% Cl. Cette augmentation du taux de chlorures dans la cendre est plus visible sur ce graphe pour l'acier 16Mo3 puisque les pertes de masse sont plus importantes dans la cendre enrichie en chlorures (principalement au-dessus de T_{sol}). Ce graphe permet également de mettre en avant le changement de régime de corrosion en dessous et au-dessus de la température de solidus. Deux

* Voir note page 114

vitesse de corrosion différentes sont observées en dessous et au-dessus de cet intervalle. Il est à rappeler que ce changement est dû à l'apparition de phases fondues accélérant les cinétiques de corrosion des matériaux. Très peu d'études bibliographiques présentent des résultats de perte de masses des échantillons et aucune dans des conditions similaires. Cependant, les valeurs de cette étude sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par SPIEGEL et al. [12] pour l'alliage Inconel 625 immergé 360 h à 600 °C dans un mélange de cendre (% massique) 36CaSO₄/21PbSO₄/21K₂SO₄/15Na₂SO₄/7ZnSO₄.

Des essais complémentaires ont été menés afin d'établir le régime de ces cinétiques de corrosion pour l'acier 16Mo3. La Figure 25 présente les cinétiques de perte de masse dans la cendre # 10% Cl à deux températures (500 et 650 °C). (a) ainsi que les régressions linéaires correspondantes (b,c).

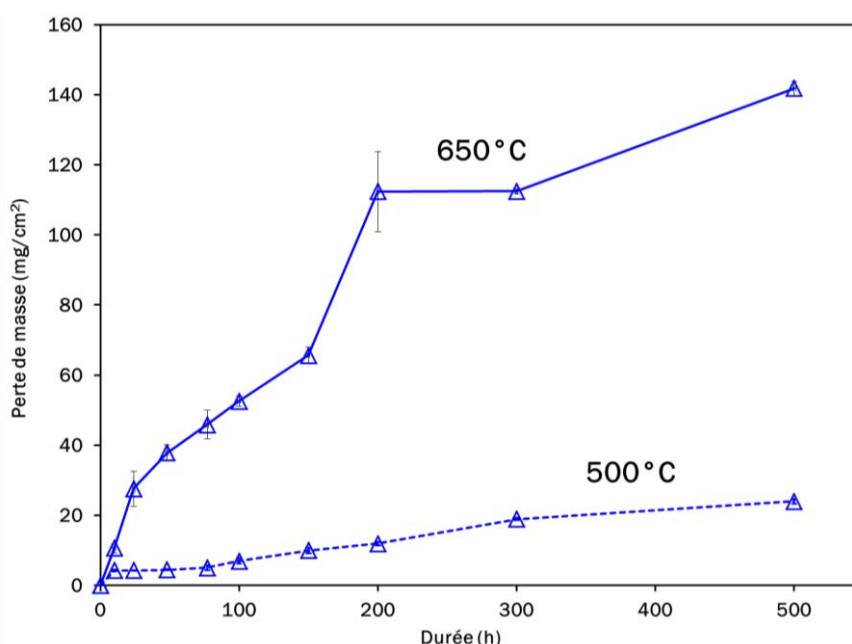


Figure 25 : Cinétiques de perte de masse des échantillons d'acier 16Mo3 à 500 °C et 650 °C dans la cendre # 10% Cl

Pour chaque essai, deux échantillons ont été testés. La moyenne des deux pertes de masse obtenues est représentée et la barre d'erreur correspond à l'écart type entre les deux mesures. Au vu des régressions obtenues (Figure 26), le régime cinétique semble linéaire à basse température traduisant une attaque par les gaz et parabolique à haute température, révélant une probable limitation par diffusion (O₂, Cl₂ ou les chlorures métalliques dans la phase liquide par exemple).

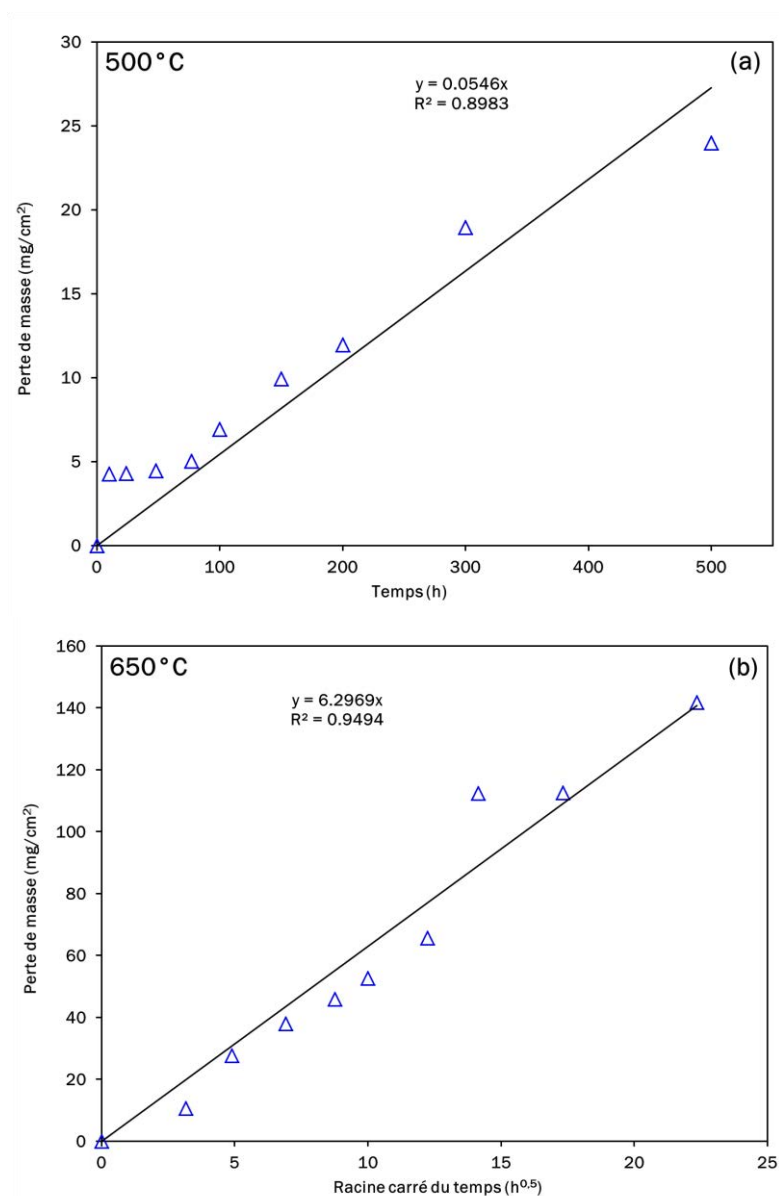


Figure 26 : Régressions linéaires correspondant aux cinétiques de perte de masse des échantillons d'acier 16Mo3 à 500 °C (a) et 650 °C (b) dans la cendre # 10% Cl

2) Pertes d'épaisseur

La Figure 27 présente les pertes d'épaisseur des deux matériaux mesurées après 500 h d'exposition dans les deux cendres aux différentes températures. L'intervalle de température de solidus déterminé au chapitre III est également porté sur le graphe. Pour rappel, la perte d'épaisseur correspond à la moyenne de vingt mesures effectuées sur chaque échantillon. Les barres d'erreur représentent l'écart type entre ces vingt mesures. Il est utile de préciser que l'échelle des deux graphes est différente afin de faciliter la lecture de ces derniers.

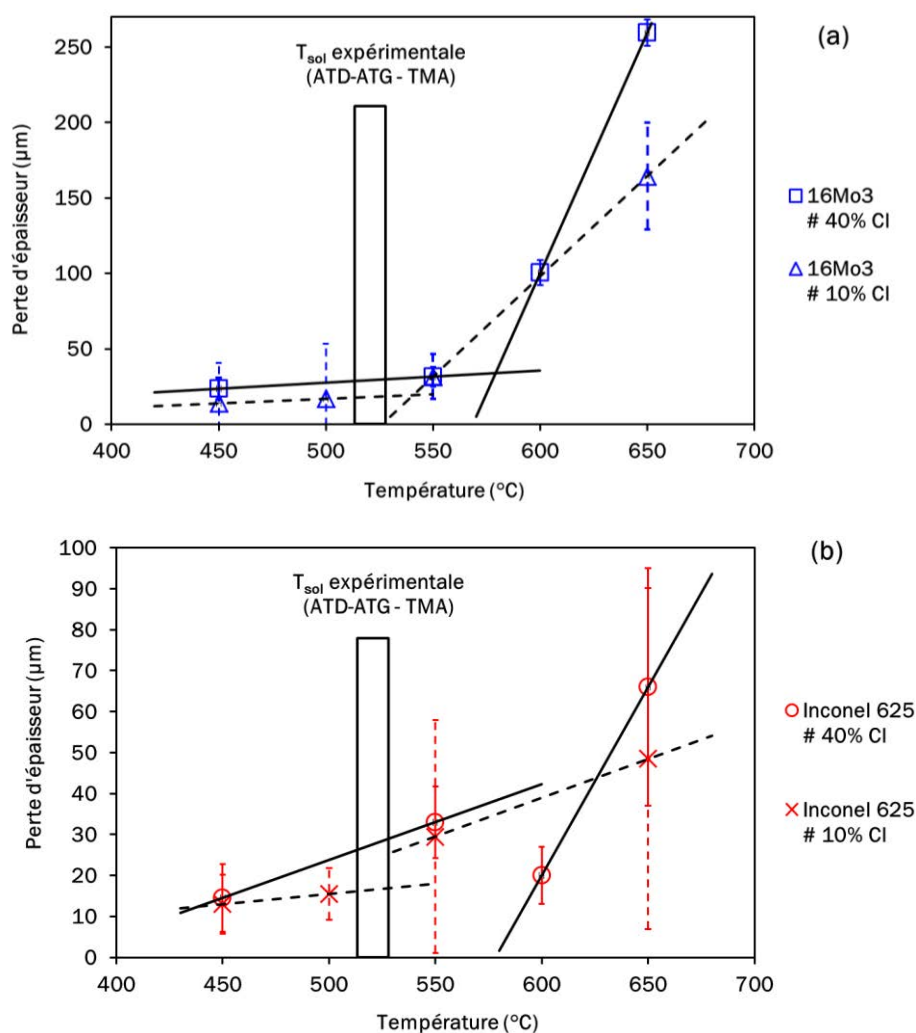


Figure 27 : Perte d'épaisseur des alliages 16Mo3 et Inconel 625 après 500 h dans les cendres # 10% Cl (trait pointillé) et # 40% Cl (trait plein) en fonction de la température

Il apparaît sur ce graphe que des valeurs de pertes d'épaisseur fiables sont difficiles à établir pour les échantillons faiblement attaqués parce que l'incertitude de mesure totale est du même ordre de grandeur que la perte d'épaisseur observée. Les pertes d'épaisseur relevées sur les deux matériaux sont en bon accord avec les pertes de masse discutées précédemment. Les attaques observées à basse température (en dessous de T_{sol}) sont faibles et plutôt uniformes (écart type faible), les pertes d'épaisseur des deux alliages sont cependant proches de l'incertitude de mesure. Malgré cela, ces pertes d'épaisseurs sont légèrement plus importantes dans la cendre # 40% Cl par rapport à celles mesurées dans la cendre # 10% Cl. Dans les deux cendres, les pertes d'épaisseur augmentent de manière significative, surtout pour l'alliage 16Mo3, au-dessus de T_{sol} suite à l'apparition de phases fondues. Il est à noter que la mesure des pertes d'épaisseur permet de mettre en évidence, lorsque l'attaque est suffisante, le caractère hétérogène et localisé de la corrosion qui n'est pas visible sur les mesures de perte de masse. La perte d'épaisseur maximum observée pour le base fer est proche de 260 μm dans la cendre riche en chlorures à 650°C. Pour le base nickel, le maximum est de 70 μm dans les mêmes

conditions. Ces maxima correspondent également aux maxima de pertes de masses mesurées. Ces données montrent, tout comme la Figure 24, le changement de régime de corrosion au-delà de T_{sol} dû à l'apparition de phases fondues. De plus, l'augmentation de la teneur en chlorures dans la cendre induit une corrosion plus importante sur les deux matériaux, toujours en accord avec les pertes de masses. Même s'il est difficile de comparer ces résultats avec la littérature (conditions différentes), ces pertes d'épaisseur sont toutefois du même ordre de grandeur que celles obtenues en laboratoires [13,14,15,16].

3) Conclusion

L'étude de la corrosion des deux matériaux commerciaux dans deux cendres ayant des teneurs en chlorures différentes a permis de mettre en lumière différents points clés :

- Le passage de la température de solidus des cendres induit la présence de phases fondues, ce qui a été corrélé à un changement de cinétique de corrosion sur les deux matériaux.
- Les vitesses de corrosion des deux alliages augmentent avec la température et accélèrent au-dessus de T_{sol} , du fait de l'apparition de phases fondues.
- Le superalliage base nickel montre une très bonne résistance à basse température (en dessous de T_{sol}) dans les deux cendres contrairement à l'acier 16Mo3 qui est attaqué dès 450°C.
- A 450°C, la corrosion sous dépôt est le mécanisme responsable de l'attaque de l'acier 16Mo3 et la vitesse de corrosion augmente avec la teneur en chlorure.
- Lors de l'apparition de phases fondues, la couche d'oxyde de chrome de l'alliage Inconel 625 est dissoute et n'assure plus son caractère protecteur
- Les deux méthodes d'évaluation de la corrosion utilisées, la perte de masse et la perte d'épaisseur, sont en bon accord et ont montré que l'augmentation de la teneur en chlorures dans les cendres, conduisant à un plus fort ratio de phases fondues, entraînait une corrosion plus importante, en particulier dans le cas de l'acier 16Mo3.
- Les mesures de pertes d'épaisseur mettent en évidence des phénomènes d'attaque localisée

IV) Etude de l'influence de l'atmosphère

Des essais ont été réalisés afin d'étudier l'influence de l'atmosphère sur les cinétiques et mécanismes de corrosion. Pour rappel, les essais sous atmosphère complexe type UVEOM ont

été réalisés sur un pilote de corrosion décrit dans le chapitre II en présence notamment des gaz O_2 (8%), H_2O ($18 \pm 2\%$), HCl (1100 ppm) et SO_2 (100 ppm) dans la cendre # 40% Cl.

1) Comparaison des pertes d'épaisseur sous air et atmosphère type UVEOM

La Figure 28 présente la distribution des pertes d'épaisseur des deux matériaux sous air et sous atmosphère gaz après 500 h à 600 °C. A noter que la perte d'épaisseur des échantillons d'alliage Inconel 625 sous air est très faible et proche de l'incertitude totale de mesure.

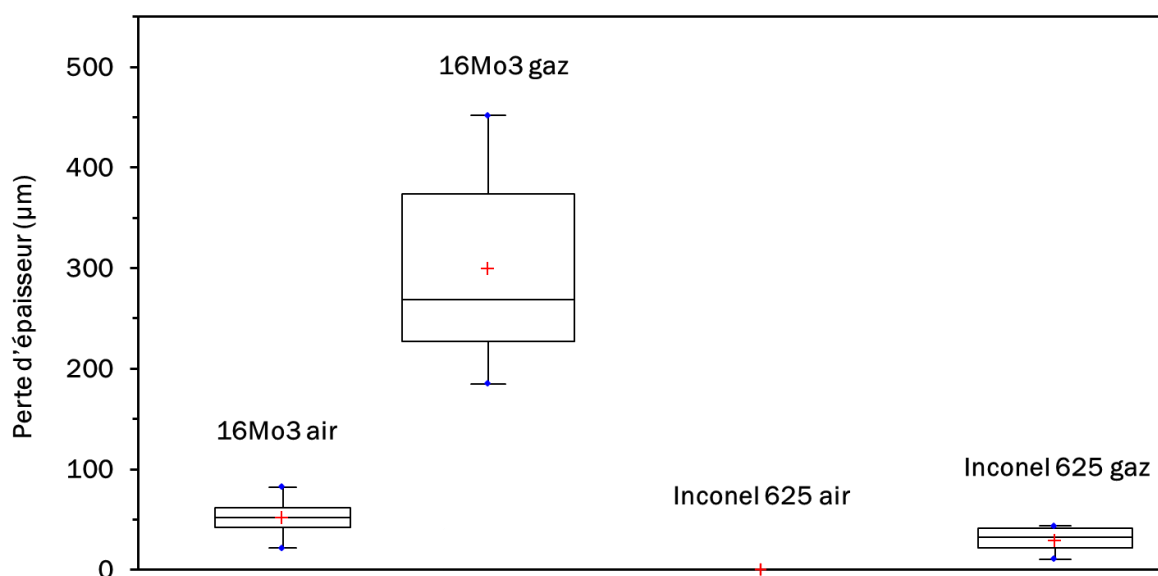


Figure 28 : Perte d'épaisseur des deux matériaux 16Mo3 et Inconel 625 après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl sous air et sous atmosphère complexe type UVEOM

Les résultats montrent une augmentation significative de la corrosion en présence des gaz corrosifs. L'acier 16Mo3 subit une corrosion presque six fois plus importante en présence du mélange $O_2/H_2O/HCl/SO_2$. Une corrosion plus localisée est constatée en présence de gaz puisque les valeurs présentent une plus grande dispersion avec un écart entre les valeurs minimales et maximales de plus de 270 μm. L'alliage base nickel présente également des pertes d'épaisseur supérieures en présence de l'atmosphère complexe mais l'évolution reste moins importante et les valeurs sont du même ordre de grandeur que l'acier sous air.

2) Comparaison des profils de corrosion

Les Figures 29 et 30 présentent les faciès de corrosion de l'acier 16Mo3 (Figure 29) et de l'alliage Inconel 625 (Figure 30) après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl sous air (a) et sous atmosphère complexe (c) ainsi que les cartographies élémentaires correspondantes (b,d).

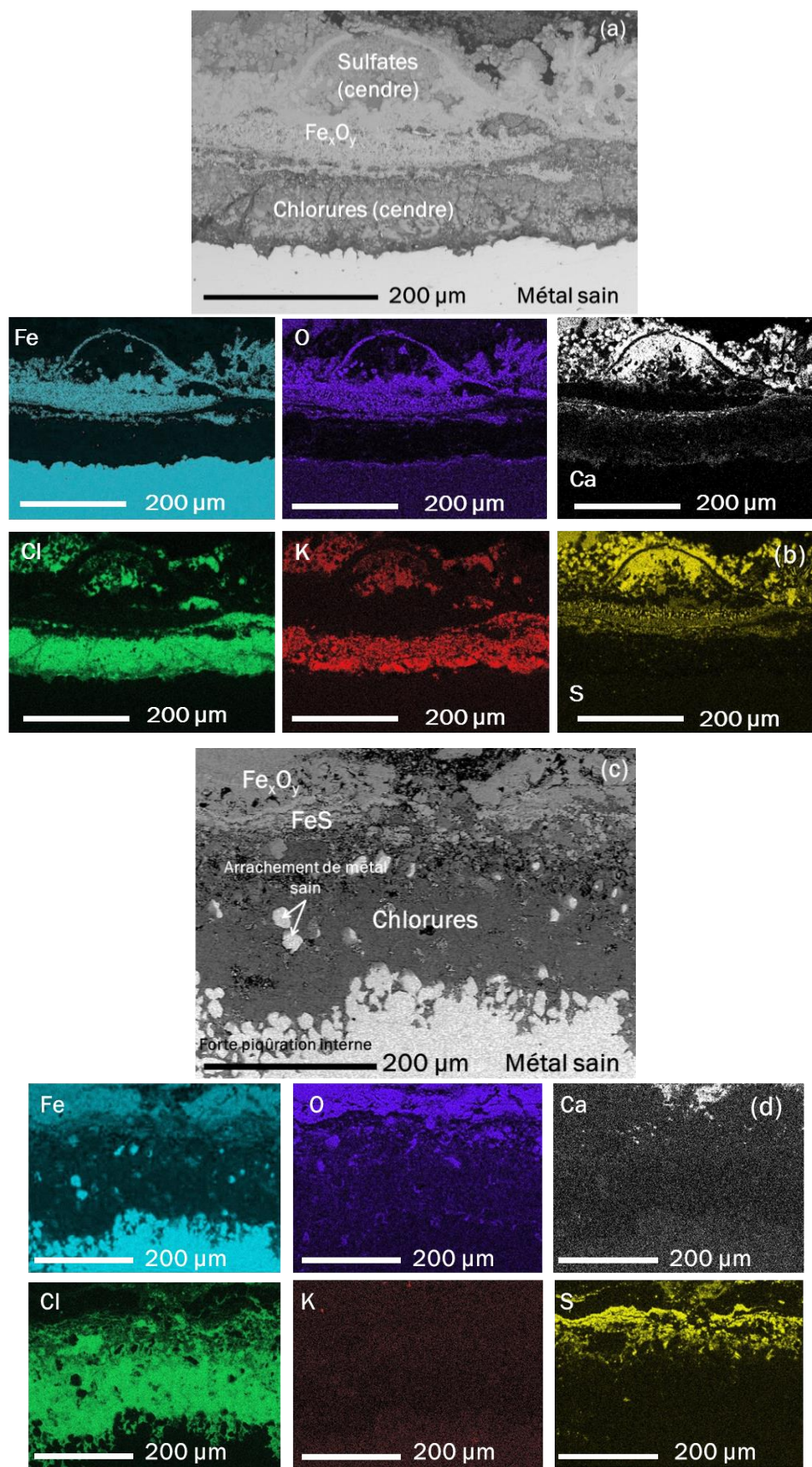


Figure 29 : Echantillon d'acier 16Mo3 après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl, vue en coupe (micrographie MEB) sous air (a) et sous atmosphère type UVEOM (c) et cartographie élémentaire sous air (b) et sous atmosphère type UVEOM (d)

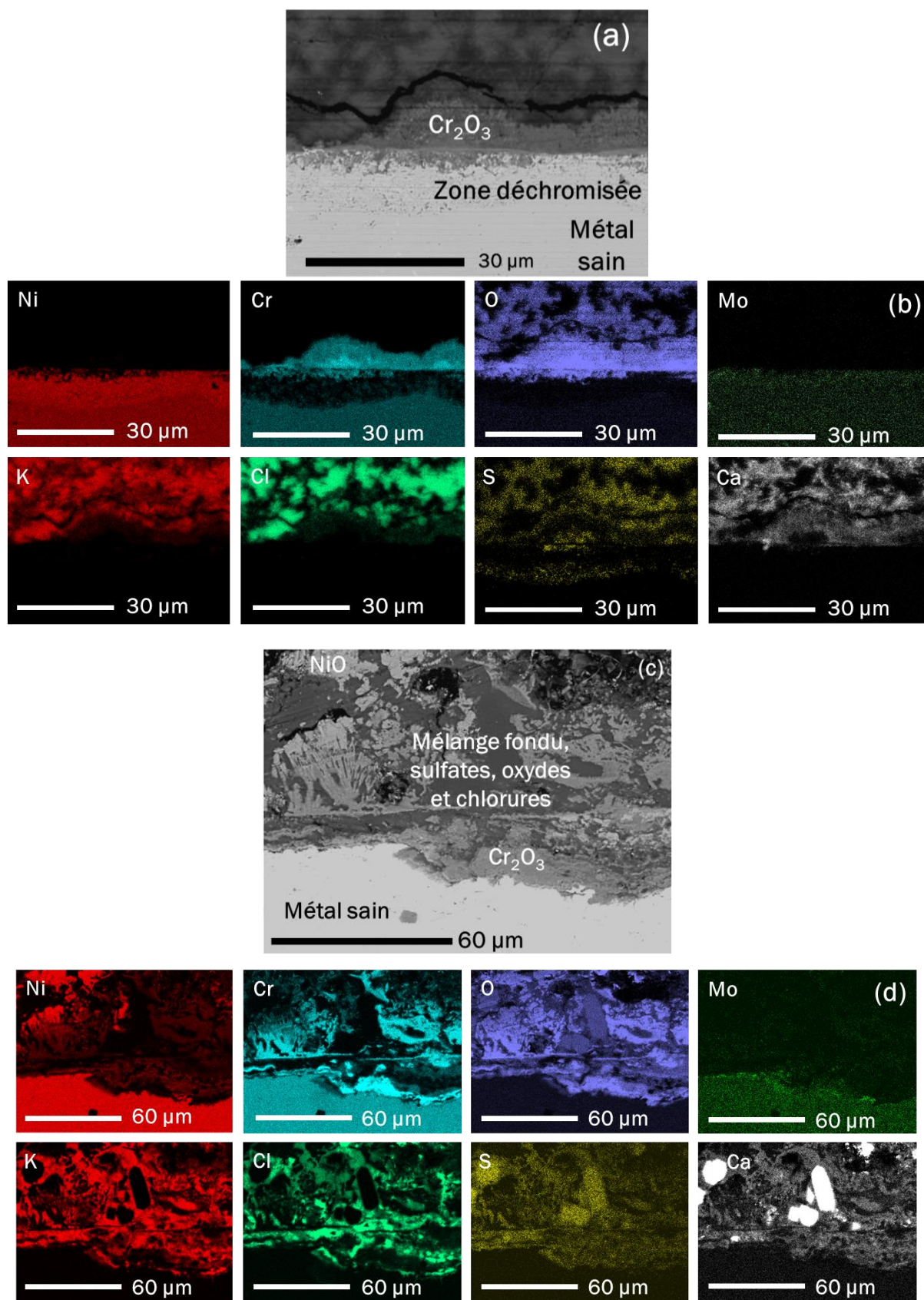


Figure 30 : Echantillon d'alliage Inconel 625 après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl, vues en coupe (micrographie MEB) sous air (a) et sous atmosphère type UVEOM (c) et cartographie élémentaire sous air (b) et sous atmosphère type UVEOM (d)

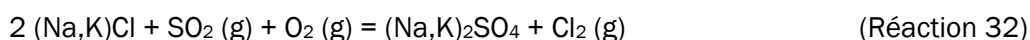
A 600 °C sous air (Figure 29 a et b), l'acier 16Mo3 présente un profil de corrosion semblable à celui décrit à 650 °C (Figure 9). La couche d'oxyde est composée d'oxyde de fer et de sulfures de fer (en faible quantité) en mélange intime avec l'oxyde. Des éléments de la cendre fondus sont également retrouvés dans la couche d'oxyde et une forte concentration de chlorures est relevée à l'interface métal/oxyde. En présence de gaz (c et d), le profil reste similaire mais l'attaque interne par les chlorures sous forme de piqûres (environ 80 µm) est beaucoup plus prononcée et semble suivre les joints de grains. Des arrachements de métal sain sont également observés à proximité de la zone piqûrée.

En absence de gaz corrosif à 600 °C (Figure 30 a et b), la corrosion de l'alliage base nickel se résume à la formation d'une couche d'oxyde de chrome dense et continue de 15 µm en moyenne qui constitue une bonne protection pour l'alliage. Cette couche d'oxyde de chrome est formée par diffusion du chrome à la surface de l'alliage laissant une zone déchromisée d'une quinzaine de micromètres sous la surface de l'alliage. Les strates décrites sur le profil observé à 650 °C (Figure 20) ne sont pas encore formées à 600 °C du fait d'une cinétique plus lente ; seule la couche d'oxyde de chrome est formée. En présence de gaz (c et d), cette couche d'oxyde de chrome protectrice n'est pas présente. Toute la couche d'oxyde est mélangée avec la présence de sulfates fondus, de chlorures et d'oxyde de nickel. La stratification observée à 650 °C sous air n'est pas retrouvée. De plus, une forte attaque préférentielle est détectée et aucune zone déchromisée n'est observée. La phase liquide est plus corrosive en présence de cette atmosphère gazeuse et l'ensemble des éléments d'alliages est attaqué simultanément.

3) Discussion/mécanismes

Les deux matériaux commerciaux testés en présence de gaz corrosifs ont montré une attaque plus importante que sous air. Dans le cas de l'acier 16Mo3, une très forte attaque interne par piqûration est observable mais les produits de corrosion formés sont ceux détectés sous air. La forte teneur en élément chlore détectée à l'interface ainsi que l'attaque interne plus prononcée sont donc dues à l'atmosphère complexe type UVEOM.

La présence des gaz HCl et SO₂ peut contribuer à augmenter l'apport en chlorures à l'interface métal/oxydes, ce qui a pour effet d'accélérer la corrosion, via notamment la sulfatation des chlorures alcalins présents dans les cendres [5,17] :



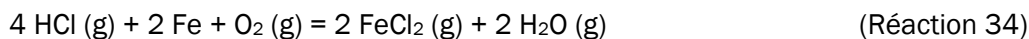
$$\Delta G^\circ \text{Na}_2\text{SO}_4 (600^\circ \text{C}) = -20 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ \text{K}_2\text{SO}_4 (600^\circ \text{C}) = -19 \text{ kcal/mol}$$

Ou encore via une attaque directe de HCl (g) sur le fer :



$$\Delta G^\circ (600^\circ \text{C}) = -8 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (600^\circ \text{C}) = -110 \text{ kcal/mol}$$

Les enthalpies libres de ces réactions sont reportées sur la Figure 31.

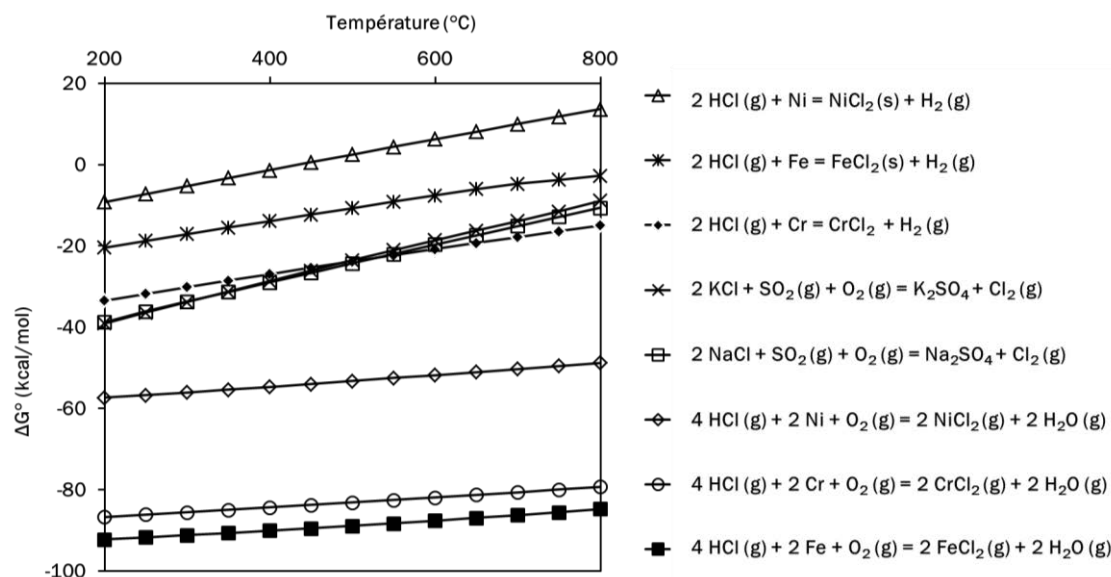
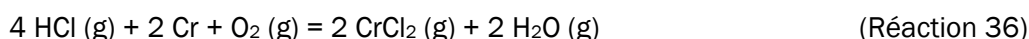


Figure 31 : Enthalpies libres de réaction entre Ni, Cr, Fe métalliques et NaCl, KCl en présence de HCl (g) et SO₂ (g) en fonction de la température (°C) [8]

Des réactions similaires peuvent être à l'origine de l'attaque sur l'alliage Inconel 625. En effet, ce dernier subit également une corrosion plus importante en présence de gaz corrosifs. Contrairement au test similaire sous air (Figure 30 a et b), l'alliage ne forme pas de couche d'oxyde de chrome continue et protectrice. Celle-ci semble fondue et en mélange intime avec des éléments de la cendre. Les réactions entre HCl (g) et le nickel et le chrome sont également thermodynamiquement favorables, ce qui peut expliquer la forte attaque constatée :



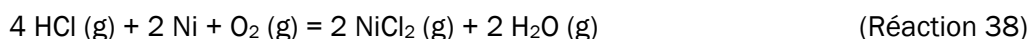
$$\Delta G^\circ (600^\circ \text{C}) = -21 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (600^\circ \text{C}) = -82 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (600^\circ \text{C}) = 6 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (600^\circ \text{C}) = -52 \text{ kcal/mol}$$

Cependant, ces réactions supposent que la phase gaz soit en contact avec le métal et elles sont donc en partie limitées par la présence de phases fondues. Les P_{O_2} et P_{H_2O} sont également différentes dans cette atmosphère type UVEOM par rapport aux tests réalisés sous air. Ces derniers ont une influence sur la basicité du milieu qui joue sur les phénomènes de fluxage des couches d'oxydes. Enfin, l'absence d'une couche d'oxyde de chrome continue sur l'alliage Inconel 625 sous atmosphère type UVEOM peut s'expliquer par la plus faible P_{O_2} comparée aux essais sous air.

V) Etude de l'influence de la présence de chlorures de métaux lourds

Les chlorures de métaux lourds sont connus pour entraîner des corrosions accélérées à basse température via l'apparition d'eutectique à bas point de fusion (cf. Chapitre I). Cependant, peu d'études ont montré l'influence des métaux lourds dans des cendres représentatives. Les résultats se bornent généralement à tester des mélanges binaires ou ternaires. Le travail suivant présente l'influence de la présence de chlorures de métaux lourds dans une cendre représentative sur la corrosion des deux matériaux commerciaux étudiés au début de ce chapitre.

1) Tests préliminaires - Choix de la cendre

Afin d'étudier l'influence de la présence de chlorures de métaux lourds sur les cinétiques de corrosion, plusieurs compositions de cendres ont été envisagées avec $ZnCl_2$ et $PbCl_2$ sur la base de la cendre # 10% Cl avec un ajout de 10% en masse de chlorures de métaux lourds (la balance étant faite avec $CaSO_4$). Cette teneur en chlorures de métaux lourds est représentative des teneurs mesurées sur les échangeurs placés dans un flux de fumées à haute température ($T_{fumées} = 850^\circ C$ et $T_{vapeur} = 400^\circ C$). Leur composition est présentée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Compositions des cendres synthétiques avec et sans des chlorures de métaux lourds (% massique)

Cendre	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	ZnCl ₂	PbCl ₂
# 40% Cl	20	20	5	5	50	-	-
# 10% Cl	5	5	5	5	80	-	-
# ZnCl ₂	5	5	5	5	70	10	-
# PbCl ₂	5	5	5	5	70	-	10
# ZnCl ₂ /PbCl ₂	5	5	5	5	70	5	5

Des tests préliminaires ayant pour but de donner une première estimation de la corrosivité des cendres synthétisées par mesure de perte de masse ont été menés à $650^\circ C$ sous air pour une

durée de 100 h sur les deux matériaux commerciaux (Figure 32). Les résultats obtenus dans les mêmes conditions (température et durée) dans les cendres # 10% Cl et # 40% Cl sont également reportés sur le graphe.

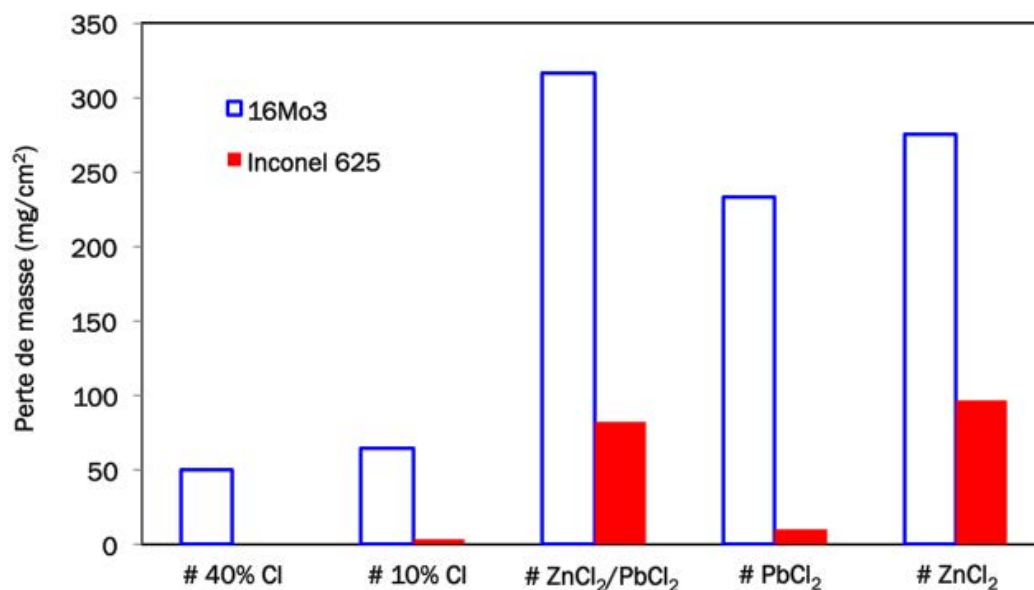


Figure 32 : Comparaison de la perte de masse des alliages commerciaux après 100 h à 650°C sous air dans les différentes cendres

Les trois cendres avec chlorures de métaux lourds ont entraîné des pertes de masses importantes (jusqu'à 6 fois supérieures à celles mesurées dans les cendres sans chlorures de métaux lourds) atteignant 315 mg/cm² pour l'acier dans la cendre # ZnCl₂/PbCl₂ et 100 mg/cm² pour le base nickel dans la cendre # ZnCl₂. Les pertes de masses enregistrées dans la cendre # PbCl₂ sont les plus faibles des trois cendres enrichies en chlorures de métaux lourds. Les deux autres cendres (# ZnCl₂/PbCl₂ et # ZnCl₂) ont engendré des pertes de masses assez proches. La cendre # ZnCl₂ a été retenue pour la suite de l'étude afin de limiter l'ajout à une seule espèce. C'est également le composé qui présente la température de fusion la plus basse soit 320°C [18].

2) Etude de la corrosion en présence de ZnCl₂

Au vu des résultats obtenus précédemment et de la température de solidus de la cendre # ZnCl₂ déterminée dans le chapitre III ($T_{\text{sol}} = 329^\circ\text{C}$), les tests ont été réalisés uniquement à une température de 450°C afin de pouvoir comparer avec les essais dans les cendres sans chlorures de métaux lourds à la même température (donc en absence de phases fondues).

a. Essais de corrosions à 450°C

La Figure 33 présente les cinétiques de perte de masse des alliages 16Mo3 et Inconel 625 dans la cendre # ZnCl₂ à 450 °C.

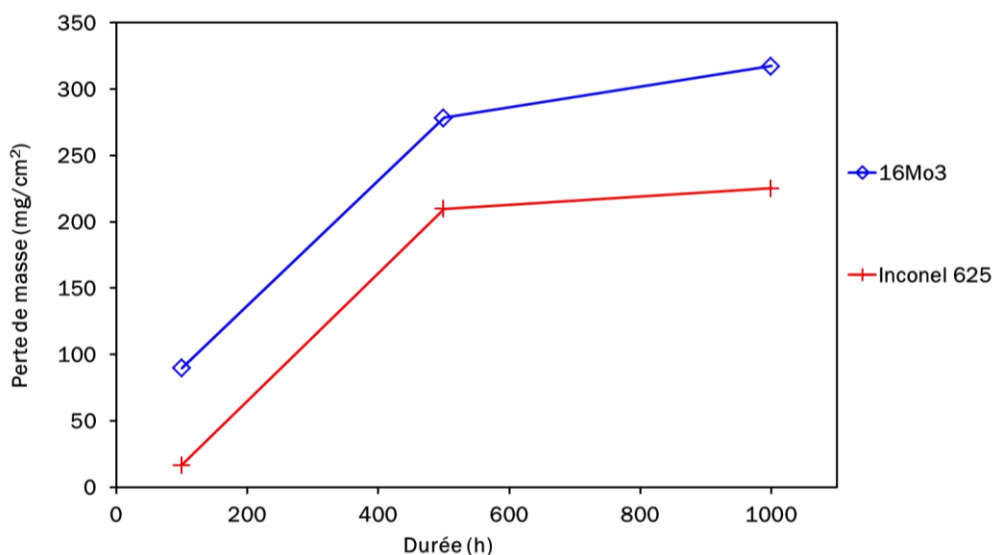


Figure 33 : Perte de masse des deux alliages 16Mo3 et Inconel 625 dans la cendre # ZnCl₂ à 450 °C sous air en fonction du temps (h)*

Les pertes de masse enregistrées sont importantes et augmentent avec la durée d'exposition. La perte maximale est de 315 mg/cm² pour l'acier 16Mo3 et de 225 mg/cm² pour l'alliage Inconel 625. La Figure 34 présente des micrographies MEB des mêmes échantillons aux différentes durées.

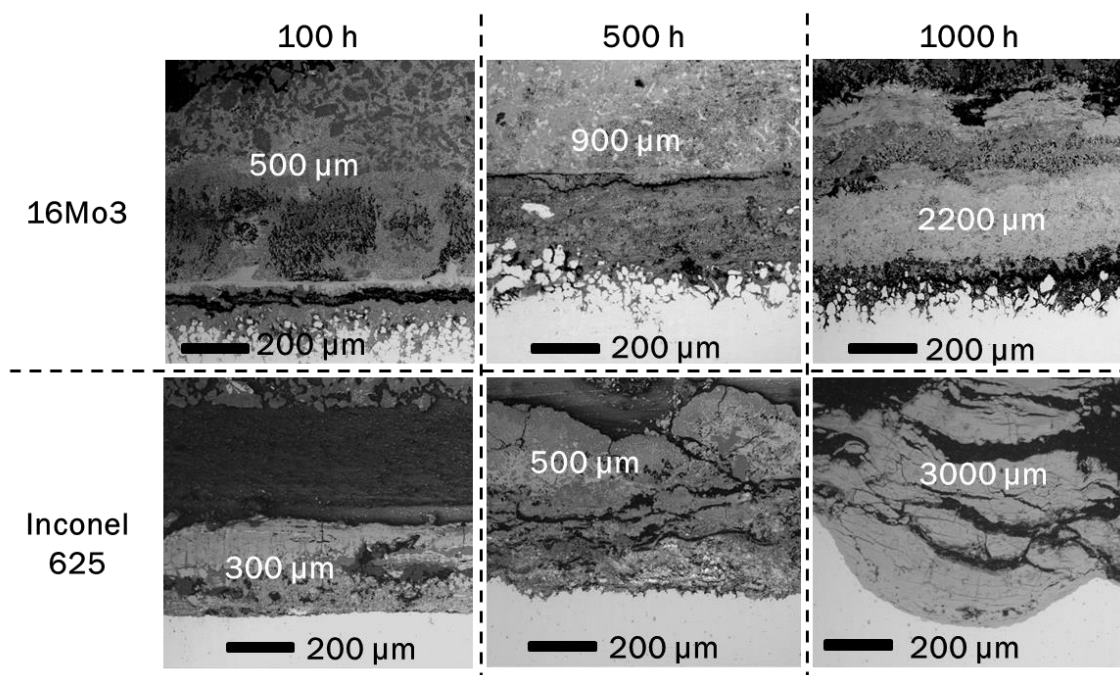


Figure 34 : Micrographies MEB des alliages 16Mo3 et Inconel 625 aux différentes durées d'exposition dans la cendre # ZnCl₂ à 450 °C sous air

* Voir note page 114

L'épaisseur des produits de corrosion est beaucoup plus importante en présence de métaux lourds par rapport aux tests dans les cendres # 10% Cl et # 40% Cl (Figures 1, 3 et 14). De plus, une forte attaque interne par piqûration (entre 100 et 150 μm de profondeur) est détectée sur l'acier 16Mo3. La Figure 35 présente les pertes d'épaisseur des deux matériaux commerciaux dans la cendre # ZnCl_2 à 450 °C.

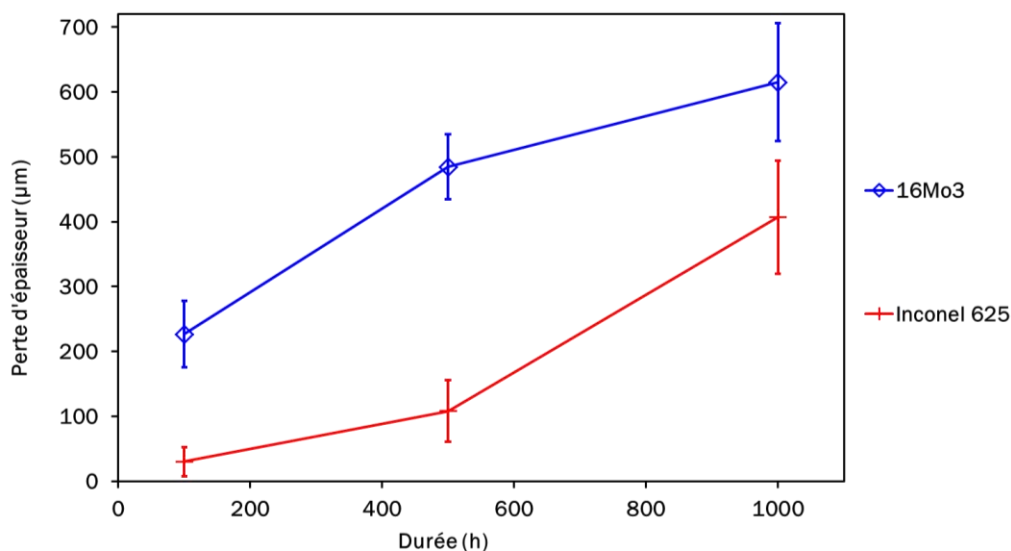


Figure 35 : Perte d'épaisseur des alliages 16Mo3 et Inconel 625 dans la cendre # ZnCl_2 à 450 °C sous air en fonction du temps (h)*

Les pertes d'épaisseur relevées sont en bon accord avec les pertes de masse présentées sur la Figure 33 et montrent une corrosion importante des deux matériaux à 450 °C. La perte maximale est de 600 μm pour l'acier 16Mo3 et de 400 μm pour l'alliage Inconel 625 après 1000 h. La dispersion des valeurs de perte d'épaisseur est importante et traduit la présence d'attaque localisée.

b. Comparaison avec la cendre # 10% Cl

La Figure 36 présente les pertes de masse des deux matériaux commerciaux dans la cendre # ZnCl_2 à 450 °C ainsi que celle de ces mêmes matériaux dans la cendre # 10% Cl mais à 650 °C. Pour les deux mélanges de cendres, les températures d'essai respectives sont au-dessus des températures de solidus des cendres utilisées. Sont également portés pour comparaison sur le graphe les résultats des tests préliminaires (100 h à 650 °C dans la cendre # ZnCl_2). Les fractions de phases fondues des deux cendres sont indiquées entre parenthèses sur les graphes à proximité des températures.

* Voir note page 114

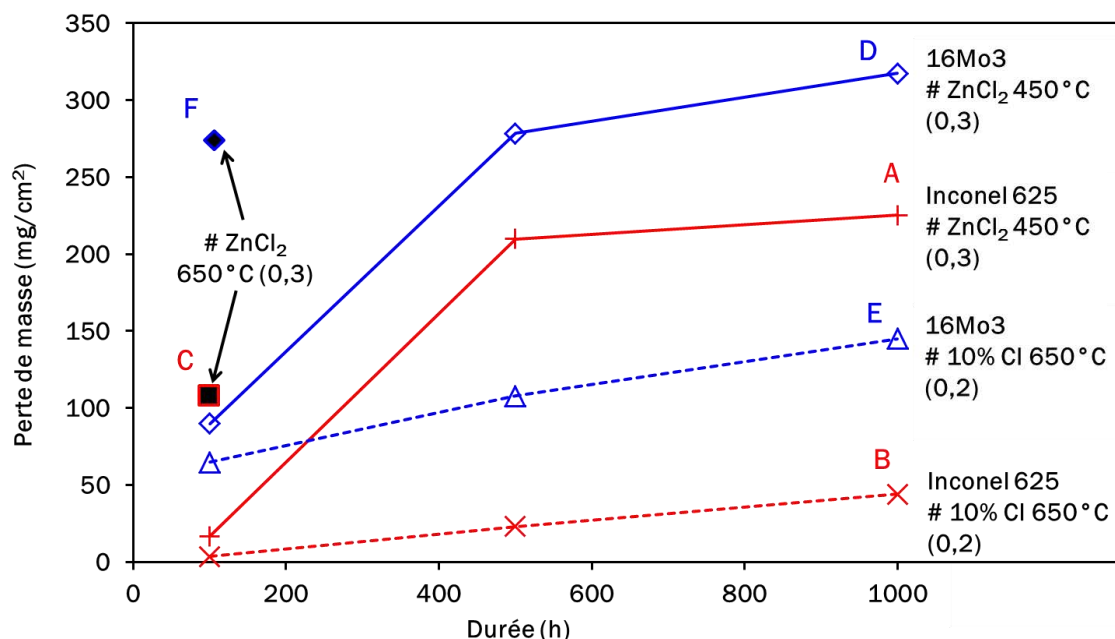


Figure 36 : Comparaison de la perte de masse des alliages 16Mo3 et Inconel 625 dans la cendre # ZnCl₂ à 450°C et dans la cendre # 10% Cl à 650°C sous air en fonction du temps (h)*

Ce graphe montre l'effet néfaste de la présence de chlorures de métaux lourds dans les cendres sur les cinétiques de corrosion. En effet, l'ajout de seulement 10% de ZnCl₂ à la cendre entraîne des cinétiques de corrosion jusqu'à cinq fois supérieures après 1000 h pour le base nickel (points A et B) et doublées pour l'acier 16Mo3 (points D et E), et ceci, pour une température (450°C) inférieure de 200°C par rapport aux tests dans la cendre # 10% Cl (650°C). Une autre comparaison intéressante à effectuer est celle à la même température, à savoir 650°C : les pertes de masse après 100 h (650°C) dans la cendre # ZnCl₂ sont trois fois supérieures pour l'alliage base nickel (points C et B) et deux fois supérieures pour l'acier 16Mo3 (points F et E) que celles après 1000 h dans la cendre # 10% Cl. Pour les alliages Inconel 625 et 16Mo3, ceci équivaut à une perte de masse, respectivement trois fois, et deux fois plus importante pour une durée d'exposition divisée par dix. Enfin, l'écart de résistance à la corrosion entre les deux matériaux semble se réduire en présence de ZnCl₂. Il est utile de préciser que la fraction de liquide n'est pas la même dans les deux cendres comme montré au chapitre III. En effet, la cendre # ZnCl₂ possède 30% de fraction de liquide contre 20% pour la cendre # 10% Cl. Ce qui explique en partie la plus forte corrosivité de la cendre # ZnCl₂.

La Figure 37 présente les pertes d'épaisseur des deux matériaux commerciaux dans la cendre # ZnCl₂ à 450°C ainsi que celle de ces mêmes matériaux dans la cendre # 10% Cl mais à 650°C.

* Voir note page 114

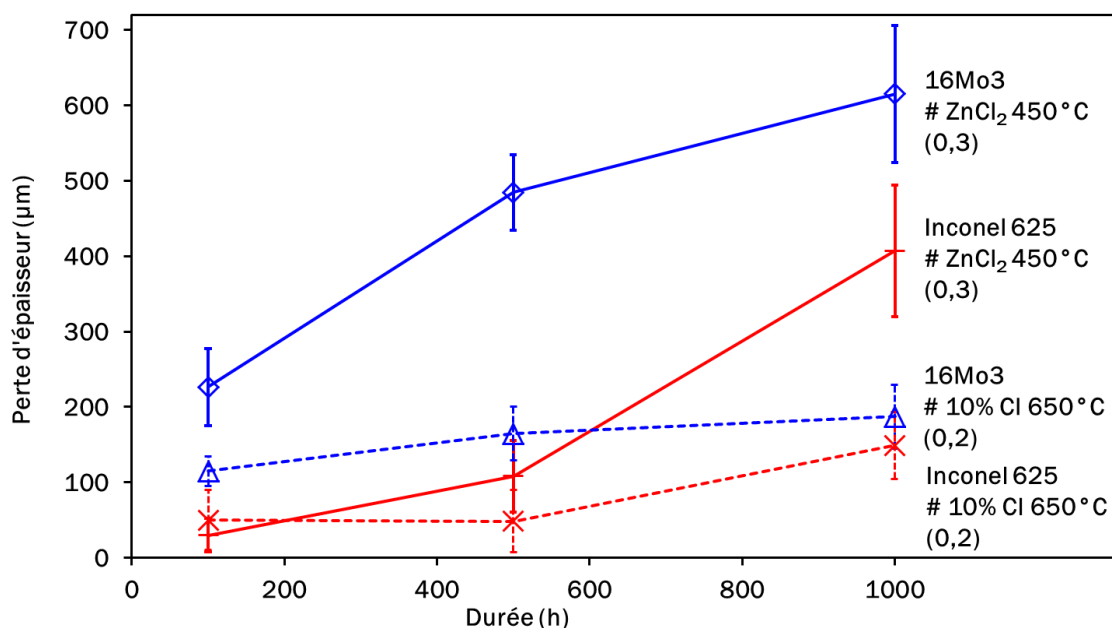


Figure 37 : Comparaison de la perte d'épaisseur des alliages 16Mo3 et Inconel 625 dans la cendre # ZnCl₂ à 450 °C et dans la cendre # 10% CI à 650 °C sous air en fonction du temps (h)*

La comparaison de ces pertes d'épaisseur confirme les observations réalisées par la mesure des pertes de masse sur l'influence néfaste de ZnCl₂. La corrosion relevée est en moyenne quatre fois supérieure en présence de métaux lourds après 1000 h et ce, avec une température de 200 °C inférieure.

c. Comparaison avec la cendre # 40% CI

La Figure 38 présente les pertes de masse des deux matériaux commerciaux dans la cendre # ZnCl₂ à 450 °C ainsi que celle de ces mêmes matériaux dans la cendre # 40% CI mais à 650 °C. Comme précédemment, cette comparaison permet d'apporter une donnée complémentaire sur la corrosivité des chlorures de métaux lourds par rapport aux chlorures alcalins. En effet, la cendre # 40% CI est composée de 40% de chlorures alcalins alors que la cendre # ZnCl₂ est composé de 10% de chlorures alcalins et 10% de ZnCl₂. Comme exposé dans le chapitre III, la cendre # 40% CI possède 50% de fraction de liquide à 650 °C tandis que la cendre # ZnCl₂ en possède au maximum 30% à 450 °C.

* Voir note page 114

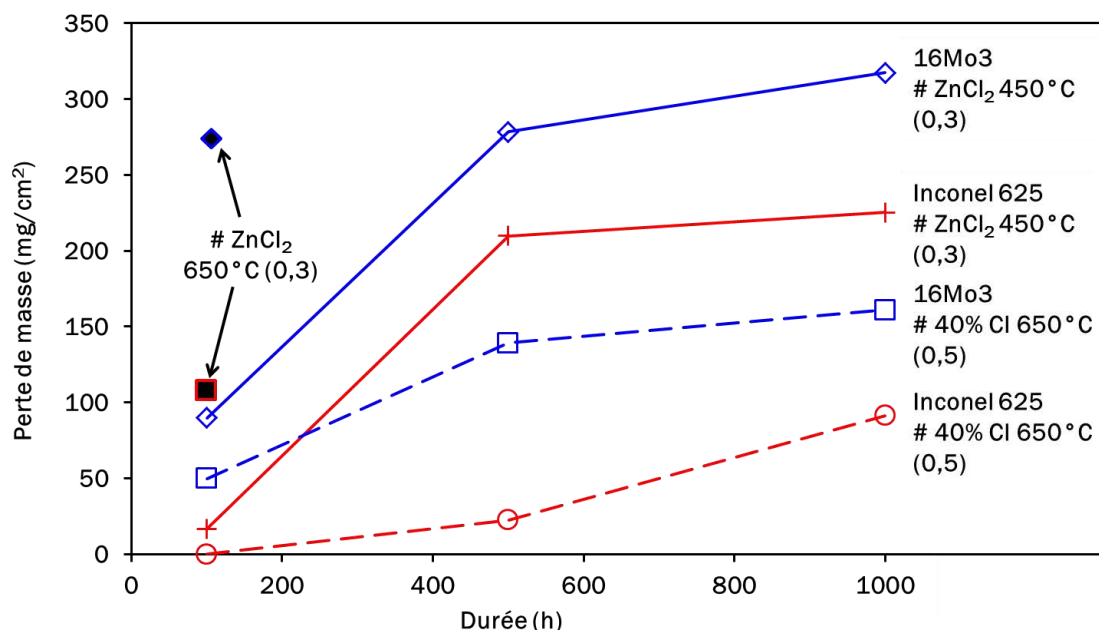


Figure 38 : Comparaison de la perte de masse des alliages 16Mo3 et Inconel 625 dans la cendre # ZnCl₂ à 450 °C et dans la cendre # 40% Cl à 650 °C sous air en fonction du temps (h)*

En conclusion, le chlorure de zinc possède une corrosivité beaucoup plus importante que les chlorures alcalins puisque la présence de seulement 10% en masse de ZnCl₂ dans la cendre la rend beaucoup plus corrosive qu'un ajout de 30% de chlorures alcalins, et ce, toujours à plus basse température. Les pertes de masse mesurées dans la cendre enrichie en chlorures de métaux lourds sont au minimum deux fois supérieures à celle relevées dans la cendre # 40% Cl. A température identique, la corrosion mesurée après 100 h dans la cendre # ZnCl₂ deux fois supérieure à celle mesurée après 1000 h dans la cendre # 40% Cl. La Figure 39 présente les pertes d'épaisseur des deux matériaux commerciaux après exposition dans la cendre # ZnCl₂ à 450 °C ainsi que celle de ces mêmes matériaux dans la cendre # 40% Cl mais à 650 °C.

La comparaison de ces pertes d'épaisseur est en accord avec les observations réalisées à partir des pertes de masse sur le caractère corrosif de ZnCl₂. La corrosion relevée est trois fois supérieure pour l'acier 16Mo3 en présence de métaux lourds au bout de 1000 h et jusqu'à dix fois supérieure pour l'alliage Inconel 625 et ce, toujours à 200 °C de moins par rapport à la valeur comparée sans ZnCl₂ (# 40% Cl). La Figure 40 présente une vue d'ensemble des échantillons d'acier après 500 h à 450 °C dans la cendre # ZnCl₂ (a) et à 650 °C dans la cendre # 10% Cl (b). Elle permet d'observer la forte attaque interne par piqûration présente sur la totalité de l'échantillon exposé à la cendre # ZnCl₂.

* Voir note page 114

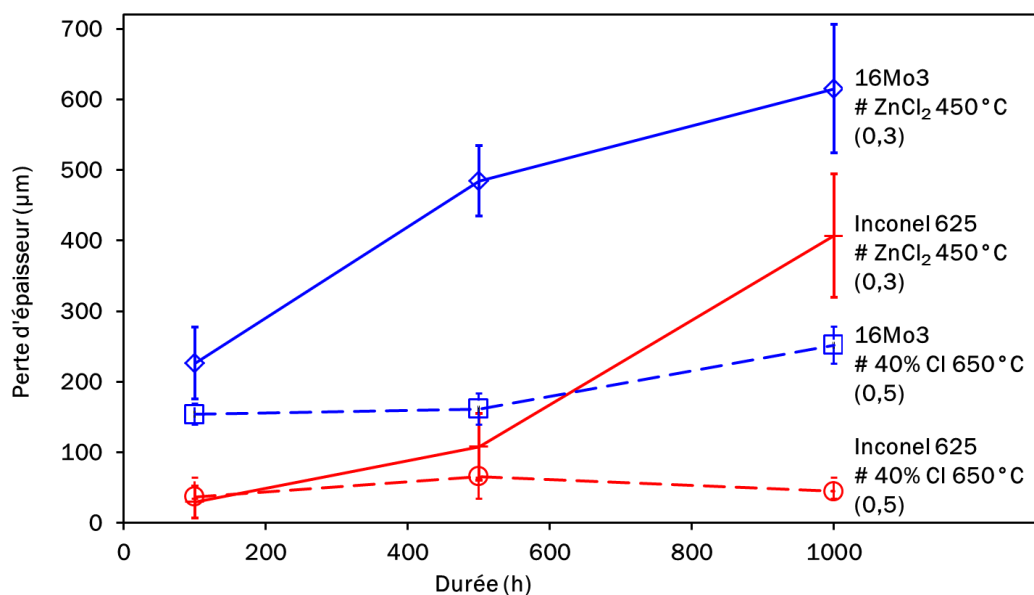


Figure 39 : Comparaison de la perte d'épaisseur des alliages 16Mo3 et Inconel 625 dans la cendre # ZnCl₂ à 450°C et dans la cendre # 40% Cl à 650°C sous air en fonction du temps (h)*

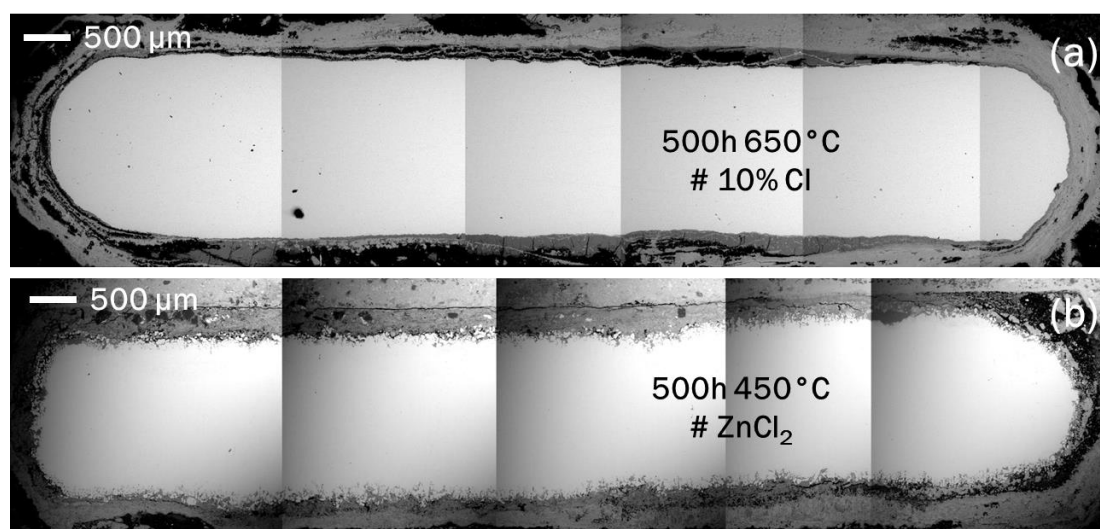


Figure 40 : Vue d'ensemble d'échantillons d'acier 16Mo3 après 500 h à 650°C dans la cendre # 10% Cl (a) et à 450°C # ZnCl₂ (b) sous air

Les mêmes vues d'ensemble sont présentées pour des échantillons d'alliage Inconel 625 sur la Figure 41 et permettent de mettre en évidence l'attaque sévère subie par l'alliage dans la cendre # ZnCl₂ et la présence d'une corrosion non uniforme.

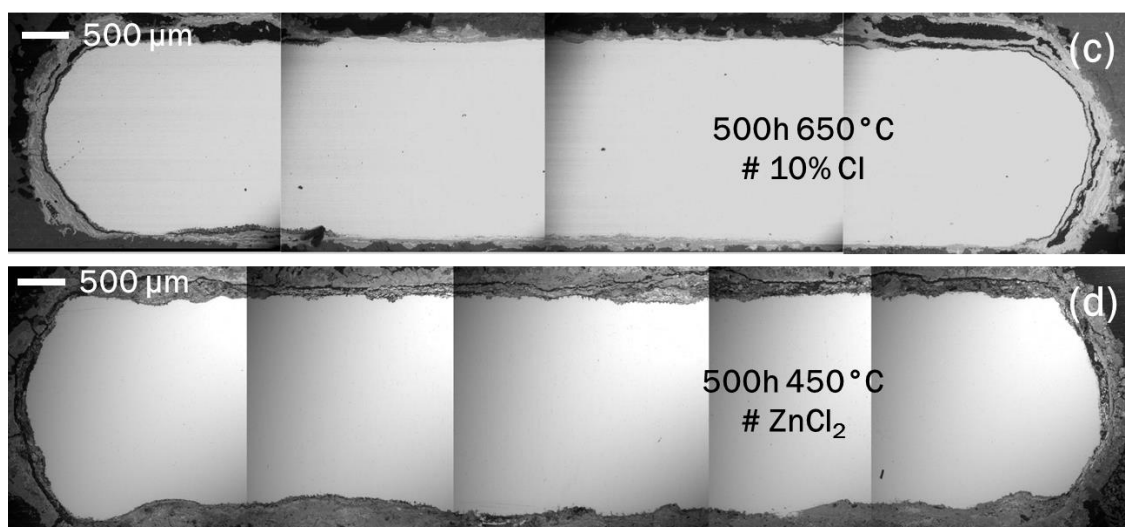


Figure 41 : Vue d'ensemble d'échantillons d'alliage Inconel 625 après 500 h à 650 °C dans la cendre # 10% Cl (a) et à 450 °C # ZnCl₂ (b) sous air

d. Profils de corrosion

La Figure 42 présente une vue en coupe d'un échantillon d'acier 16Mo3 après 500 h à 450 °C dans la cendre # ZnCl₂ (a) et la cartographie élémentaire correspondante (b).

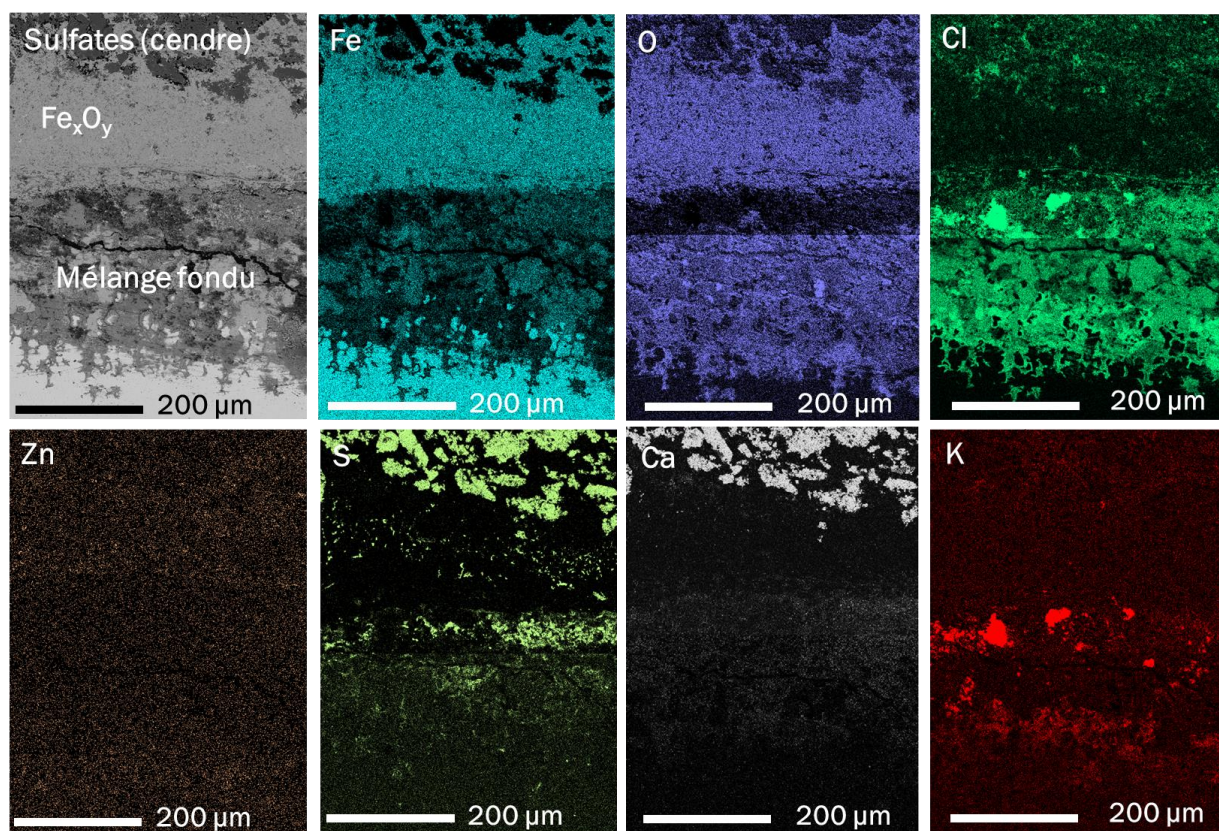


Figure 42 : Echantillon d'acier 16Mo3 après 500 h à 600 °C dans la cendre # ZnCl₂, vue en coupe (micrographie MEB) et cartographie élémentaire

La couche d'oxyde observable sur l'acier 16Mo3 exposé à la cendre # ZnCl_2 à 450°C est très différente de celle observée à la même température en absence de ZnCl_2 (Figure 2). Même si la température est plus faible, la corrosion observée est plus proche d'un profil observé à 650°C dans les cendres sans chlorures de métaux lourds (Figure 6). Ceci confirme la présence de phases fondues à 450°C dans cette cendre entraînant une corrosion sévère. Les couches d'oxydes sont en mélange intime avec les éléments de la cendre (tout comme à plus haute température dans les cendres # 10% Cl et # 40% Cl) et une importante attaque interne (piqûration) par le chlore est observable. Les piqûres atteignent $80\text{ }\mu\text{m}$ et semblent se propager le long des joints de grains de l'alliage. Le zinc est très légèrement détecté dans l'ensemble de la couche sans être forcément associé au chlore. L'épaisseur de la couche d'oxyde est supérieure à $2000\text{ }\mu\text{m}$ et est principalement composée d'oxyde de fer, d'oxyde mixte de zinc et de fer ainsi que de sulfure de fer localement. La Figure 43 présente une vue en coupe d'un échantillon d'alliage Inconel 625 après 500 h à 450°C dans la cendre # ZnCl_2 .

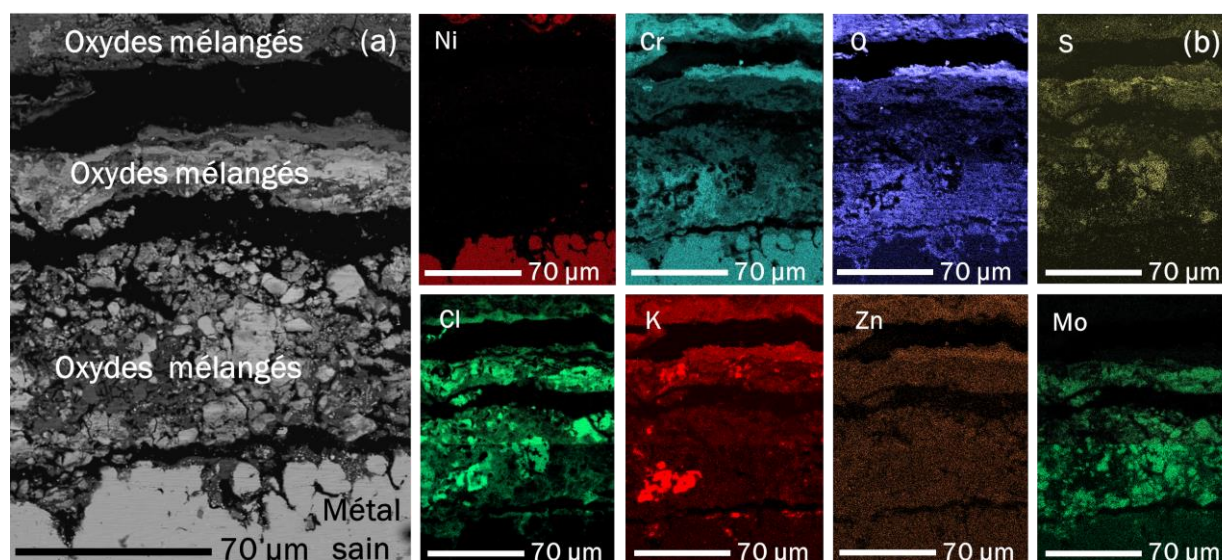


Figure 43 : Echantillon d'alliage Inconel 625 après 500 h à 600°C dans la cendre # ZnCl_2 , vue en coupe (micrographie MEB) (a) et cartographie élémentaire (b)

Il est fortement attaqué même à basse température. La couche d'oxyde, d'une épaisseur de $500\text{ }\mu\text{m}$, est peu dense et ne présente pas de strates séparées comme observées en absence de ZnCl_2 à 650°C (Figure 20). Le principal produit de corrosion détecté à l'interface métal/oxydes est l'oxyde de chrome qui est poreux et en mélange intime avec les éléments de la cendre. Des chlorures sont également présents en mélange intime avec de l'oxyde de chrome. La partie supérieure de la couche d'oxyde est composée d'oxydes mélangés (Ni, Cr, Zn, Mo), de chlorures et de sulfates. L'élément zinc est détecté dans l'ensemble de la couche sans être forcément associé au chlore. Contrairement aux profils observés dans les cendres sans ZnCl_2 , aucune zone déchromisée n'a été observée sur les échantillons exposés à la cendre # ZnCl_2 . L'attaque interne

du matériau se manifeste ici sous forme de piqûres d'une vingtaine de micromètres dans lesquelles du chlore est détecté.

e. Mécanismes de corrosion

En présence de ZnCl_2 dans la cendre, le profil de corrosion observé sur l'acier 16Mo3 à 450°C semble proche de celui observé dans les cendres sans ZnCl_2 à plus haute température (650°C) excepté le fait que la cendre # ZnCl_2 est beaucoup plus corrosive, et ce à seulement 450°C . Cette attaque sévère qui comprend une forte attaque interne ne peut provenir que du chlorure de zinc. Cette dégradation du matériau est associée à la présence de chlorures fondus, via un mécanisme de fluxage de l'oxyde protecteur selon les réactions suivantes illustrées par la Figure 44 proposées par BANKIEWICZ et al. [19] :

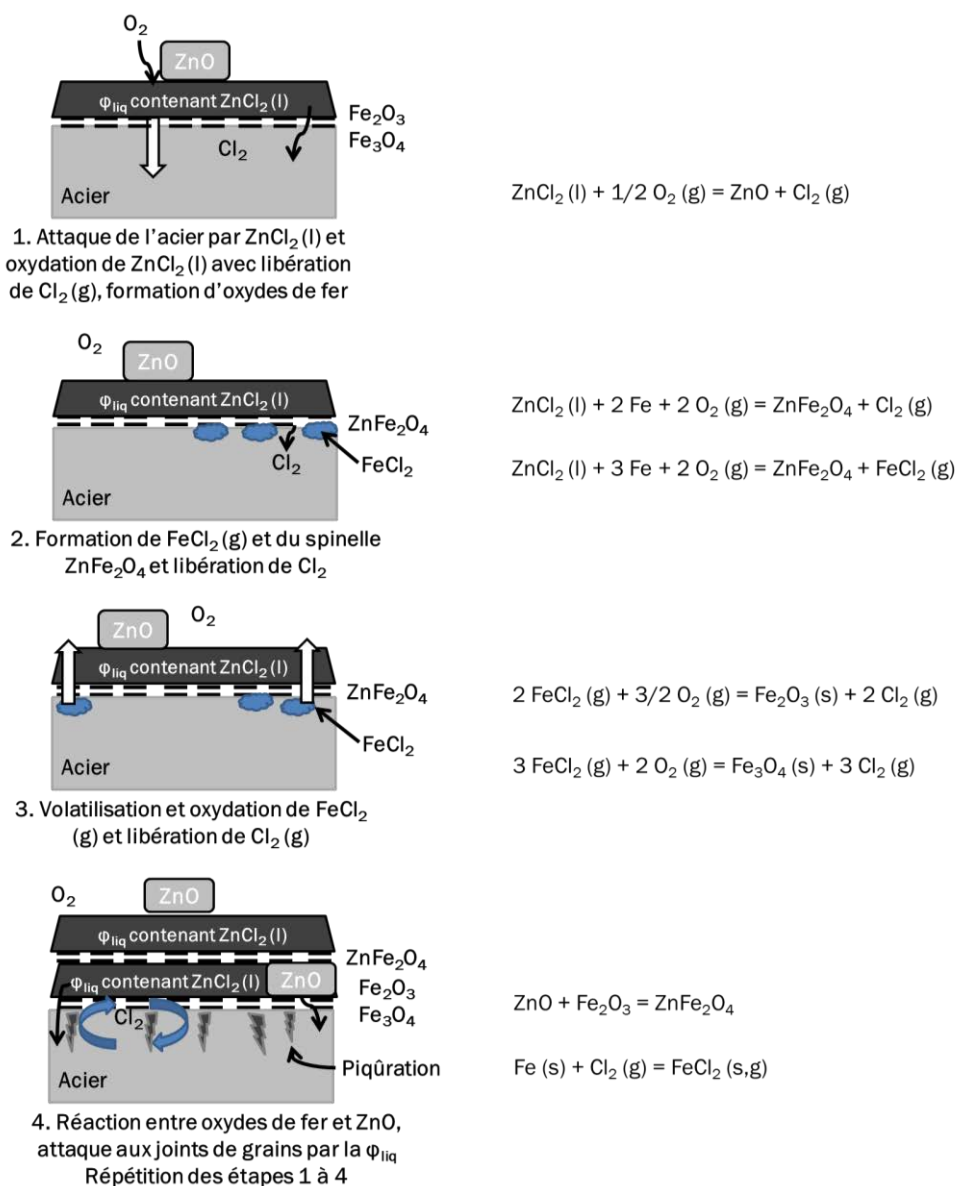
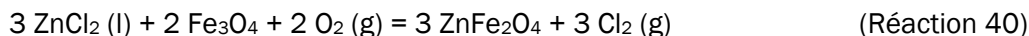


Figure 44 : Mécanismes de corrosion de l'acier par ZnCl_2 d'après [19]



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = 19 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -12 \text{ kcal/mol}$$

L'ensemble des enthalpies libres de ces réactions sont reportées sur la Figure 45.

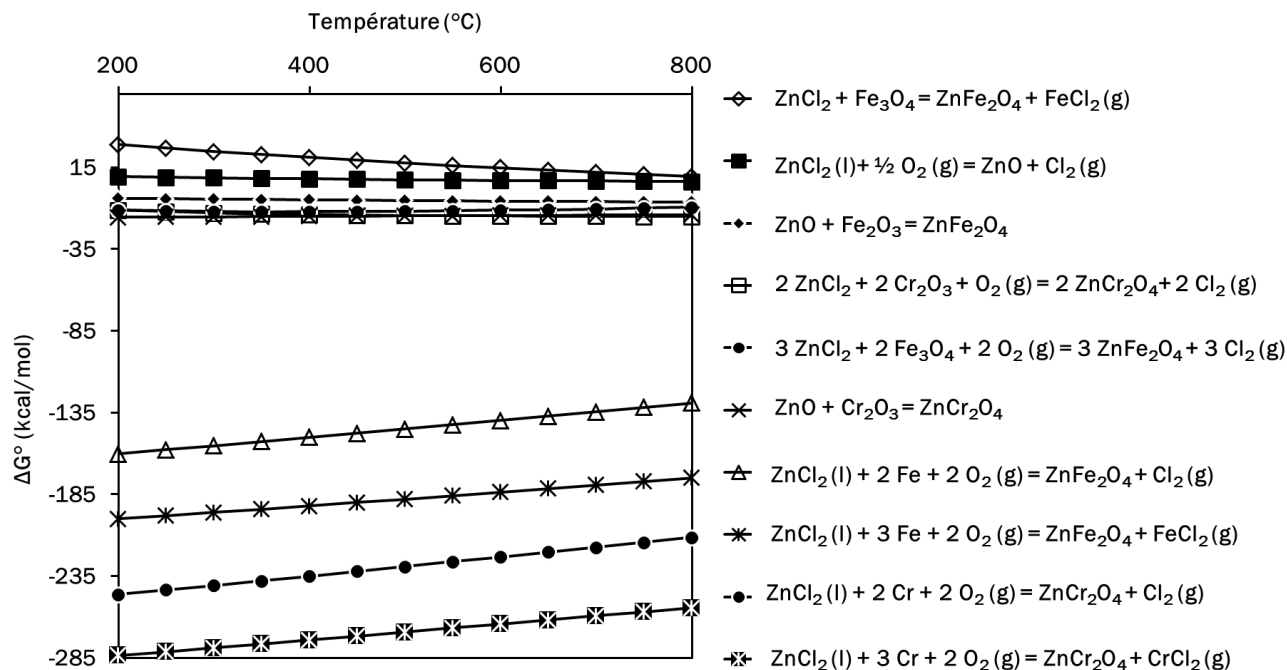
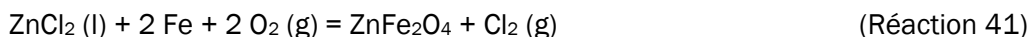


Figure 45 : Enthalpies libres de réaction entre le fer ou le chrome de l'alliage en présence de ZnCl_2 en fonction de la température ($^\circ\text{C}$)

L'attaque peut également avoir lieu directement sur le fer avec libération de dichlore gazeux ou formation de chlorures métalliques :



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -148 \text{ kcal/mol}$$



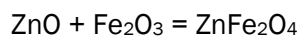
$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -190 \text{ kcal/mol}$$

ZnCl_2 peut également contribuer à la formation de $\text{Cl}_2 (\text{g})$ par oxydation directe :



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = 8 \text{ kcal/mol}$$

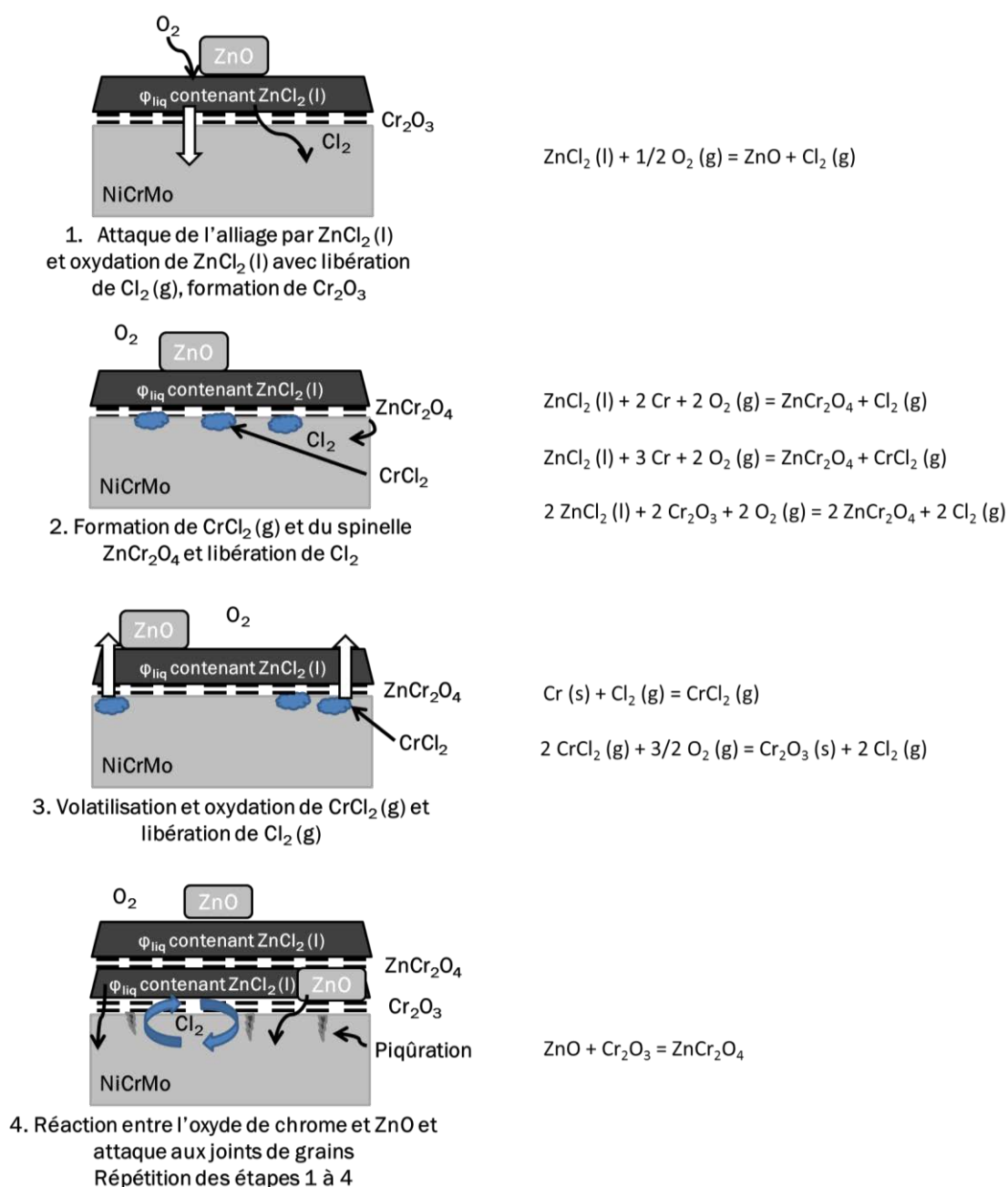
Le dichlore formé par ces réactions attaque ensuite le fer à l'interface selon la Réaction 3 et l'oxyde de zinc formé peut attaquer l'oxyde de fer selon :

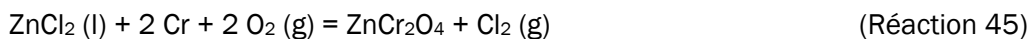


(Réaction 44)

$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -5 \text{ kcal/mol}$$

Contrairement à l'acier 16Mo3, le profil de corrosion observé sur l'alliage Inconel 625 en présence de ZnCl_2 est très différent de ceux observés à plus haute température (650°C) en absence de chlorures de métaux lourds dans les cendres. L'attaque est également sévère (comme pour l'acier 16Mo3) mais aucune stratification n'est observée contrairement au profil présenté sur la Figure 18. Tous les produits de corrosion sont mélangés ensemble, signe évident d'un mécanisme de fluxage. L'attaque par ZnCl_2 peut être décrite via les réactions suivantes décrites schématiquement sur la Figure 46 :

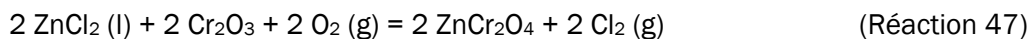

 Figure 46 : Mécanismes de corrosion de l'alliage base nickel par ZnCl_2



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -232 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -272 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -14 \text{ kcal/mol}$$

L'oxyde de zinc issu de la Réaction 30 peut également dissoudre l'oxyde de chrome :



$$\Delta G^\circ (450^\circ \text{C}) = -15 \text{ kcal/mol}$$

3) Bilan sur la corrosion dans des cendres enrichies en chlorures de zinc

Il a été montré dans cette partie que l'ajout de 10% en masse de chlorures de métaux lourds dans les cendres synthétiques entraîne des corrosions accélérées sur les deux matériaux commerciaux, et ce, dès 450°C. Dans le cas de l'acier 16Mo3, les profils observés sont similaires à ceux obtenus à 650°C en absence de ZnCl₂ dans la cendre. Cependant, la cinétique corrosion en présence de ZnCl₂ est beaucoup plus rapide avec une forte attaque interne par piqûration de l'acier. La corrosion importante subie par l'alliage base nickel, qui présente pourtant une bonne tenue dans les cendres exempt de chlorures de métaux lourds, témoigne de la corrosivité du chlorure de zinc même à 450°C.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier l'influence de l'environnement sur la corrosion de deux matériaux commerciaux. Plusieurs paramètres ont été testés : la température, la teneur en chlorures des cendres, la présence de gaz corrosifs ainsi que la présence de chlorures de métaux lourds dans les cendres. Sous air, l'influence de l'apparition des phases fondues a été mise en évidence au travers des cinétiques qui changent en dessous et au-dessus des températures de solidus des mélanges. L'augmentation de la teneur en chlorures des cendres a entraîné des corrosions plus importantes sur les matériaux, et de manière plus prononcée sur l'alliage base fer. L'effet néfaste des gaz corrosifs a également été démontré au travers d'essai dans un pilote de corrosion. Enfin, la présence de ZnCl₂ dans les cendres entraînent des dégradations extrêmes sur les deux matériaux, et ce, même à basse température (450°C). Le Tableau 6 résume de manière synthétique les observations réalisées sur les deux alliages en fonction des conditions.

Tableau 6 : Récapitulatif de la corrosion des alliages 16Mo3 et Inconel 625 en fonction des conditions d'essai

	$T < T_{sol}$ cendre	$T > T_{sol}$ cendre	Effet des gaz	Effet $ZnCl_2$
16Mo3	- Corrosion sous dépôt - Oxyde en feuillet	- Corrosion par les sels fondus - Mélange d'oxydes et de cendre	- Attaque interne sévère par le Cl - Fluxage des oxydes	- Attaque interne sévère par le Cl - Dissolution des produits de corrosion
Inconel 625	Pas ou très peu de corrosion	- Corrosion par les sels fondus - Déchromisation - Couche d'oxyde dense et stratigraphiée	- Attaque localisée - Absence d'oxyde dense - Fluxage des oxydes	Absence de stratigraphie, produits de corrosion fondus et mélangés

L'acier 16Mo3 ne présente pas une bonne tenue à la corrosion par les sels fondus. Attaqué dès 450 °C, l'apparition de phases fondues à plus haute température entraîne une corrosion très importante du matériau même dans une cendre pauvre en chlorures sous air. De manière globale, l'alliage Inconel 625 a montré une bonne tenue dans les conditions testées (excepté en présence de $ZnCl_2$). Cet alliage est d'ailleurs utilisé en milieu UVEOM du fait de sa bonne tenue à la corrosion et est souvent rapporté comme un matériau présentant une des meilleures résistances dans différentes conditions extrêmes. Cependant, peu d'explications sont données dans la littérature sur la bonne tenue de cet alliage. Le chapitre suivant est focalisé sur sa composition et l'influence de ses éléments d'alliages sur la tenue à la corrosion du matériau.

Références bibliographiques

- [1] Grabke, H. J., *Fundamental aspects of oxidation, sulfidation, chloridation and carburization in the gasifier environment*, Materials at high temperatures, **11**, 23-29, (1993).
- [2] Enestam, S., Bankiewicz, D., Tuiremo, J., Mäkelä, K., Hupa, M. *Are NaCl and KCl equally corrosive on superheater materials of steam boilers?*, Fuel, **104**, 294-306, (2013).
- [3] Lehmusto, J., Yrjas, P., Skrifvars, B. J., Hupa, M., *High temperature corrosion of superheater steels by KCl and K₂CO₃ under dry and wet conditions*, Fuel Processing Technology, **104**, 253-264, (2012).
- [4] Jonsson, T., Folkesson, N., Svensson, J. E., Johansson, L. G., Halvarsson, M., *An ESEM in situ investigation of initial stages of the KCl induced high temperature corrosion of a Fe-2.25 Cr-1Mo steel at 400 °C*, Corrosion Science, **53**, 2233-2246, (2011).
- [5] Soutrel, F., *Comportement de métaux purs (Fe, Ni, Cr et Al) et de leurs alliages dans des conditions simulant celles rencontrées en milieu incinérateur d'O.M.*, (Thèse Université Nancy I), (1998).
- [6] Grabke, H. J., Reese, E., Spiegel, M., *The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits*, Corrosion Science, **37**, 1023-1043, (1995).
- [7] Robelin, C., Chartrand, P., Pelton, A. D., *Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl+KCl+MgCl₂+CaCl₂+MnCl₂+FeCl₂+CoCl₂+NiCl₂) system*, The Journal of Chemical Thermodynamics, **36**, 809-828, (2004).
- [8] Roine, A., Outokumpu HSC chemistry for windows: chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. User's guide, version 5, (2002).
- [9] Rapp, R. A., *Hot Corrosion of Materials : a Fluxing Mechanism?*, Corrosion Science, **44**, 209-221, (2002).
- [10] Ishitsuka, T., Nose, K., *Stability of Protective Oxide Films in Waste Incineration Environment - Solubility Measurement of Oxides in Molten Chlorides*, Corrosion Science, **44**, 247-263, (2002).
- [11] Rapp, R. A., Otsuka, N., *The role of chromium in the hot corrosion of metals*, ECS Transactions, **16**, 271-282, (2009).
- [12] Spiegel, M., *Influence of gas phase composition on the Hot Corrosion of steels and nickel - based alloys beneath a (Ca - Na - K) - sulfate mixture containing PbSO₄ and ZnSO₄*, Materials and Corrosion, **51**, 303-312, (2000).
- [13] Baker, B. A., Smith, G. D., Shoemaker, L. E., *Performance of Commercial Alloys in Simulated Waste Incineration Environments*, CORROSION/2001, Paper, (183), (2001).
- [14] Grabke, H. J., Spiegel, M., Zahs, A., *Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys*, Materials Research, **7**, 89-95, (2004).
- [15] Andersson, S., Blomqvist, E. W., Bäfver, L., Jones, F., Davidsson, K., Froitzheim, J., Karlsson, M., Larsson, E., Liske, J., *Sulfur recirculation for increased electricity production in Waste-to-Energy plants*, Waste management, **34**, 67-78, (2014).
- [16] Luo, W. W., Liu, Z. D., Wang, Y. T., Yang, R. J., *High temperature corrosion behaviors of the superheater materials*, Procedia Engineering, **36**, 212-216, (2012).
- [17] Nielsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., Baxter, L. L., *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers*, Progress in energy and combustion science, **26**, 283-298, (2000).
- [18] Lushnaya, N. P., Evseeva, N. N., Vereshchetina, I. P., *Physical properties of salt melts and the nature of their structural parts*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, **1**, 35-45, (1956).

[19] Bankiewicz, D., Enestam, S., Yrjas, P., Hupa, M., *Experimental studies of Zn and Pb induced high temperature corrosion of two commercial boiler steels*, Fuel Processing Technology, **105**, 89-97, (2013).

Chapitre V : Influence des éléments d'alliage de l'Inconel 625 sur la tenue à la corrosion

I) Synthèse/Microstructures des alliages modèles.....	166
1) Microstructures	166
2) Validation des compositions chimiques obtenues	168
II) Corrosion des alliages modèles dans la cendre # 40% Cl sous air ...	169
1) Comparaison des vitesses de corrosion des différents alliages avec l'alliage commercial.....	169
2) Effet des éléments d'alliages sur la résistance à la corrosion	170
3) Bilan des essais de corrosion sous air	179
III) Influence de l'atmosphère gazeuse sur le comportement en corrosion des alliages modèles	180
1) Etude de la corrosion sous gaz	180
2) Rôle des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion sous atmosphère gaz	181
3) Bilan sous atmosphère gaz	189
Conclusion.....	190
Références bibliographiques	192

L'influence des éléments d'alliages de l'Inconel 625 sur la résistance à la corrosion en milieu UVEOM est étudiée dans ce chapitre. La première partie du chapitre fait état des microstructures obtenues lors de la synthèse d'alliages modèles, de compositions oscillant autour de la composition de l'alliage Inconel 625 commercial. La deuxième partie présente l'étude de la tenue à la corrosion de ces alliages en fonction de la teneur en élément Fe, Cr et Mo à différentes températures. Enfin, une étude particulière sur l'effet de la présence de gaz est présentée dans une dernière partie. L'ensemble des essais de corrosion discutés dans cette partie a été réalisé dans la cendre # 40% Cl pour une durée de 500 h. Les tests de corrosion sous atmosphère gazeuse complexe type UVEOM ayant été réalisés uniquement à 600°C, la comparaison des profils de corrosion détaillés n'est présentée qu'à cette température.

I) Synthèse/Microstructures des alliages modèles

Afin d'étudier l'influence des éléments d'alliage Fe, Cr et Mo de l'alliage Inconel 625, des alliages modèles ont été synthétisés. Leurs compositions oscillent autour de celle de l'alliage commercial [1]. Pour rappel, ils ont été élaborés à l'aide d'un four à induction à haute fréquence à partir des éléments purs (cf chapitre II). Les éléments d'addition ayant une teneur massique inférieure à 1% ont été omis. Le Tableau 1 regroupe les différentes compositions d'alliages réalisées.

Tableau 1 : Composition massique (%) des alliages modèles synthétisés au four HF

Dénomination	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Al,Mn,C,Si,Ti
Inconel 625 commercial	Bal.	5,0	22,0	9,0	3,2-4,2	<1,0
Inconel modèle	Bal.	4,0	22,0	9,0	3,5	0,0
Inconel Fe -	Bal.	0,0	22,0	9,0	3,5	0,0
Inconel Fe +	Bal.	8,0	22,0	9,0	3,5	0,0
Inconel Cr -	Bal.	4,0	16,0	9,0	3,5	0,0
Inconel Cr +	Bal.	4,0	25,0	9,0	3,5	0,0
Inconel Mo -	Bal.	4,0	22,0	4,0	3,5	0,0
Inconel Mo +	Bal.	4,0	22,0	16,0	3,5	0,0

1) Microstructures

La Figure 1 présente les micrographies MEB des différents alliages modèles synthétisés ainsi que celle de l'alliage Inconel commercial pour comparaison.

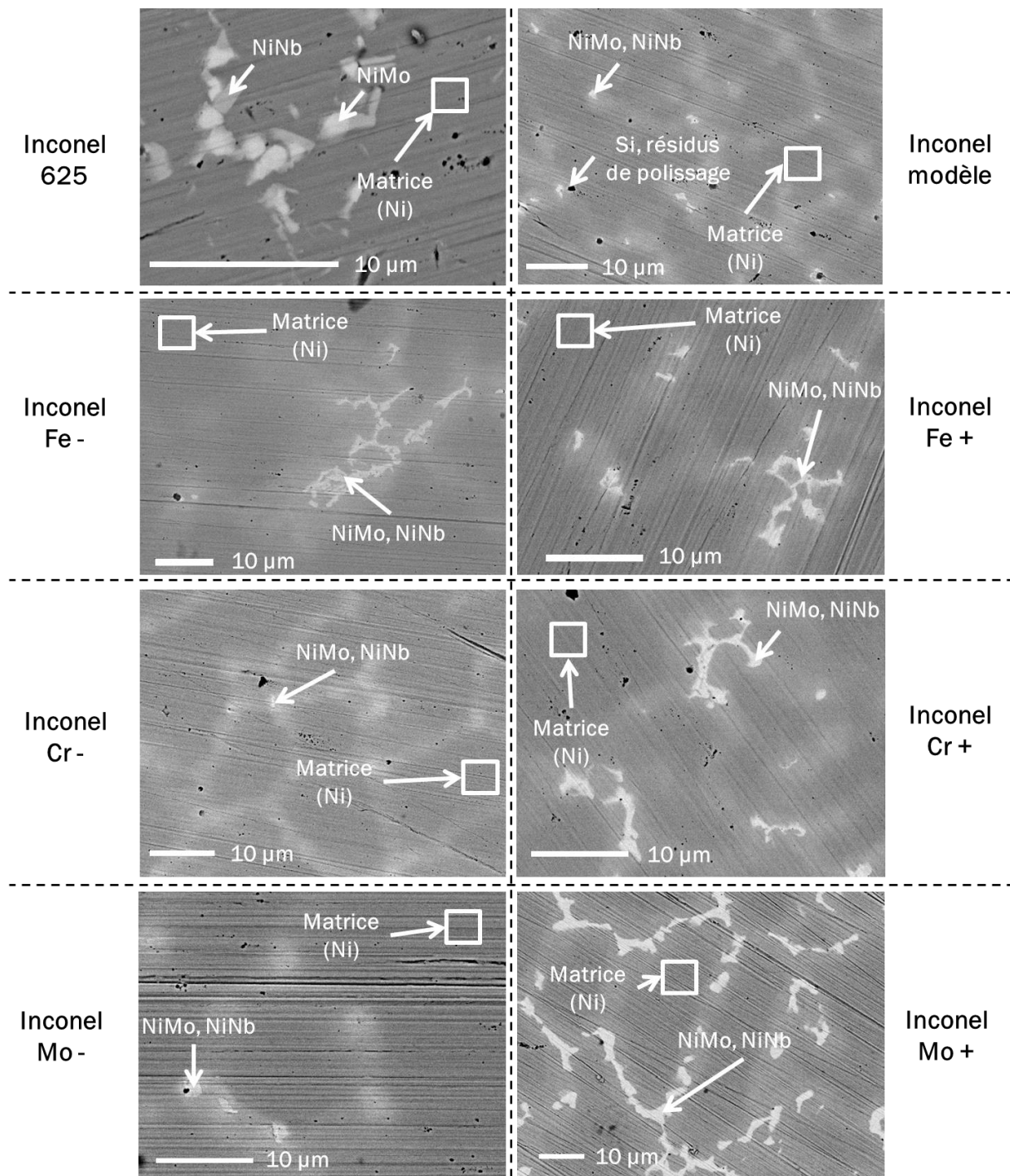


Figure 1 : Micrographies MEB présentant les microstructures des différentes nuances d'alliages modèles synthétisés au four HF ainsi que celle de l'alliage Inconel 625 commercial

Les alliages modèles synthétisés présentent tous une microstructure voisine, proche de l'alliage commercial. La taille de grain est supérieure, comprise entre 15 et 20 µm tandis qu'elle est d'environ 10 µm pour le matériau commercial. Ces alliages synthétisés ne présentent pas de porosité ni de fissure. De même que dans l'alliage commercial, des précipités NiNb et NiMo sont retrouvés dans la matrice de nickel. Ces derniers se forment au niveau des joints de grain de la matrice. Les zones plus claires, visibles sur les micrographies, qui dessinent les joints de grains

de la matrice nickel correspondent à des zones plus riches en élément Mo et Nb. Les concentrations de ces éléments ne sont cependant pas assez importantes dans ces zones pour qu'il y ait formation de précipités. Ces observations métallographiques sont en accord avec les diagrammes d'équilibres de phases sur lesquels sont retrouvés la solution solide de nickel et les phases intermédiaire NiMo et NiNb (Figures 2 et 3).

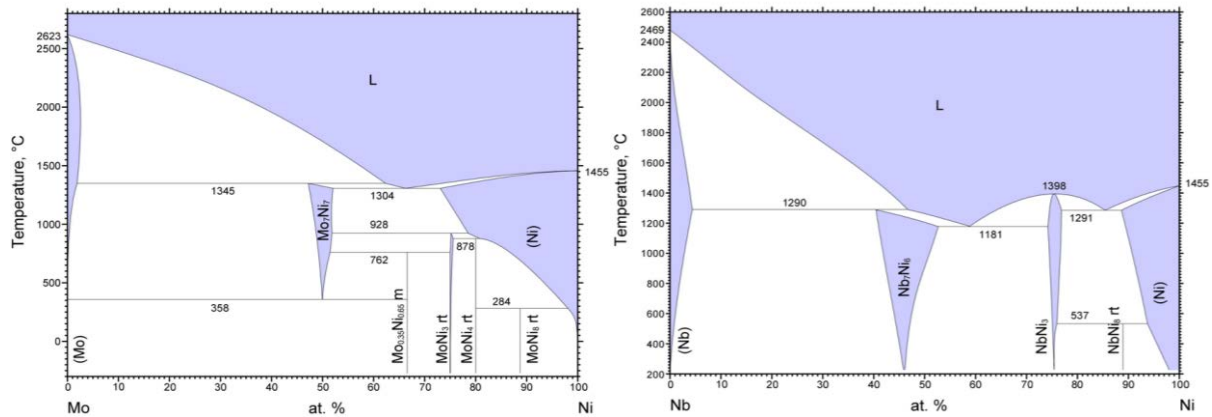


Figure 2 : Diagrammes d'équilibres de phases Ni-Mo [2] et Ni-Nb [3]

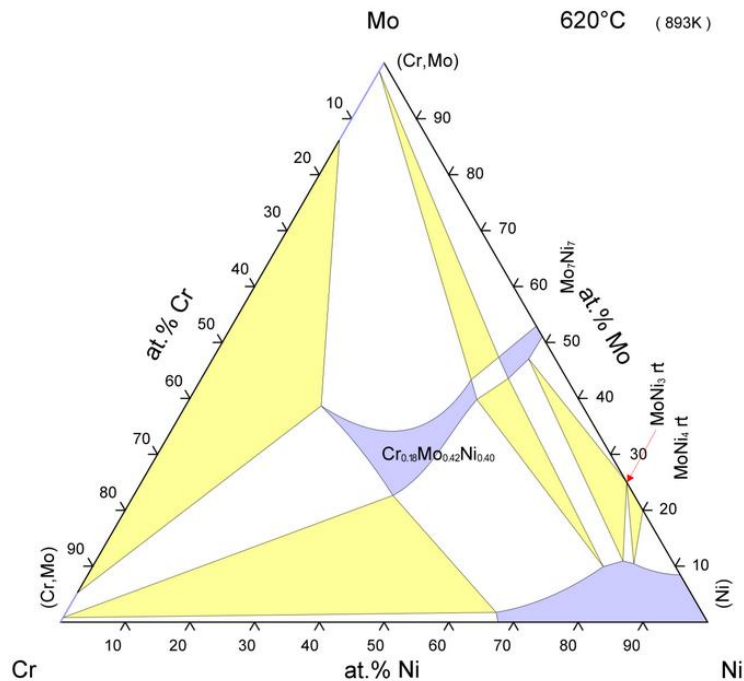


Figure 3 : Diagrammes d'équilibres de phases Ni-Cr-Mo [2]

2) Validation des compositions chimiques obtenues

Les analyses compositionnelles par EDS quantitatif sur standard ont été réalisées dans le but de vérifier l'obtention des compositions visées (Tableau 2).

Tableau 2 : Compositions massiques théoriques (Théo.) et mesurées (Mes.) par analyse EDS dans la matrice de nickel

	Ni		Fe		Cr		Mo		Nb	
	Théo.	Mes.	Théo.	Mes.	Théo.	Mes.	Théo.	Mes.	Théo.	Mes.
Inconel 625 commercial	>57,5	64,5	<5,0	0,7	22,0	22,5	9,0	9,3	3,2-4,2	3,2
Inconel modèle	61,5	62,0	4,0	4,1	22,0	22,2	9,0	9,3	3,5	2,4
Inconel Fe -	65,5	67,7	0,0	0,0	22,0	22,1	9,0	8,4	3,5	1,8
Inconel Fe +	57,5	57,5	8,0	9,4	22,0	22,4	9,0	8,4	3,5	2,3
Inconel Cr -	67,5	70,0	4,0	4,5	16,0	16,0	9,0	7,8	3,5	1,7
Inconel Cr +	58,5	61,9	4,0	4,8	25,0	24,6	9,0	7,4	3,5	1,3
Inconel Mo -	66,5	67,7	4,0	4,3	22,0	21,8	4,0	3,8	3,5	2,4
Inconel Mo +	54,5	57,8	4,0	4,3	22,0	21,9	16,0	13,7	3,5	2,3

Les analyses compositionnelles effectuées montrent des valeurs massiques obtenues proches de la composition initiale. Les plus gros écarts relatifs se situent entre les valeurs théoriques de l'élément Nb et les valeurs mesurées. Cet écart est dû au fait que la mesure est effectuée dans la matrice de nickel et qu'une partie du niobium est piégée dans des précipités au niveau des joints de grain.

II) Corrosion des alliages modèles dans la cendre # 40% Cl sous air

Dans cette partie, la résistance à la corrosion des alliages modèles est évaluée à partir des pertes de masse relevées après 500 h d'essai à trois températures : 450, 600 et 650 °C. Les pertes de masses permettent d'obtenir des résultats plus précis notamment lors d'attaques faibles là où les pertes d'épaisseur sont proches de l'incertitude de mesure.

1) Comparaison des vitesses de corrosion des différents alliages avec l'alliage commercial

La Figure 4 présente les pertes de masses de l'alliage Inconel 625 commercial et des alliages modèles relevées après 500 h dans la cendre # 40% Cl à trois températures.

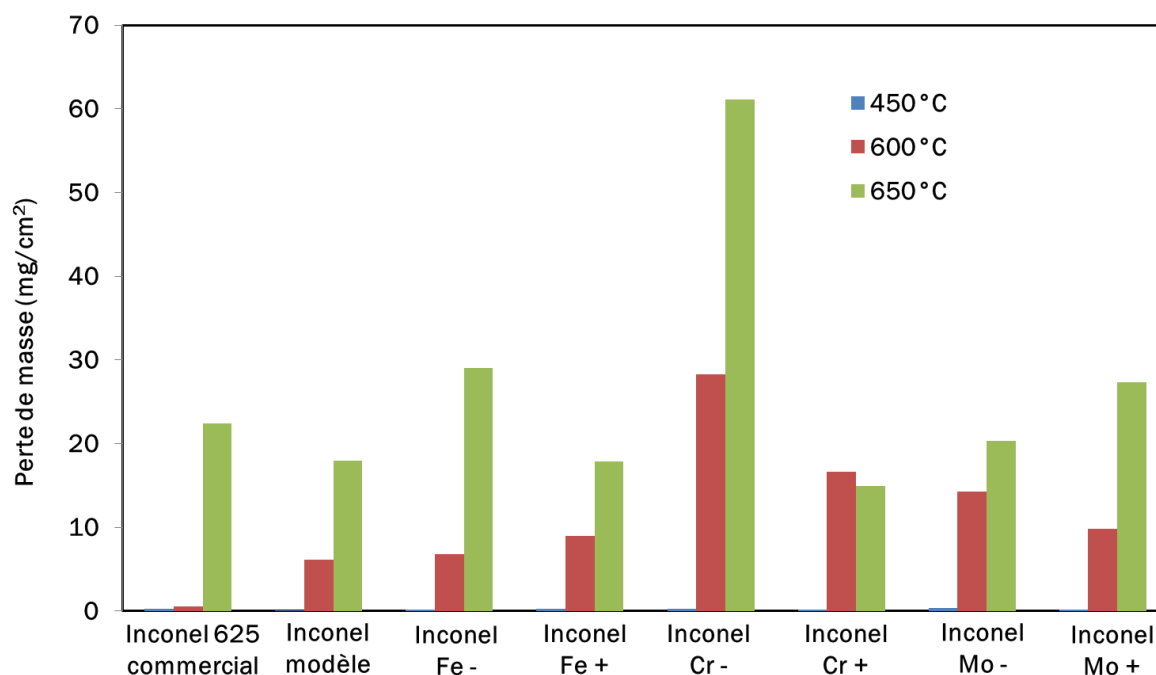


Figure 4 : Pertes de masse des différents alliages Inconel mesurées après 500 h dans la cendre # 40% Cl en fonction de la température

A 450 °C, aucune corrosion significative n'est enregistrée pour tous les alliages. Les pertes de masses à plus haute température montrent une moins bonne tenue à la corrosion des alliages modèles à 600 °C par rapport à l'alliage Inconel commercial. A 650 °C, certaines nuances présentent des pertes légèrement inférieures à celle de l'alliage commercial tout en étant du même ordre de grandeur que celle de l'alliage Inconel modèle. L'alliage Inconel Cr - est le moins résistant et aucune nuance ne montre de réelle amélioration par rapport à l'alliage Inconel modèle.

2) Effet des éléments d'alliages sur la résistance à la corrosion

a. Influence du fer

La Figure 5 présente les pertes de masse relevées pour les alliages Inconel modèle, Inconel Fe - et Inconel Fe + en fonction de la teneur en fer, après test de 500 h dans la cendre # 40% Cl à différentes températures.

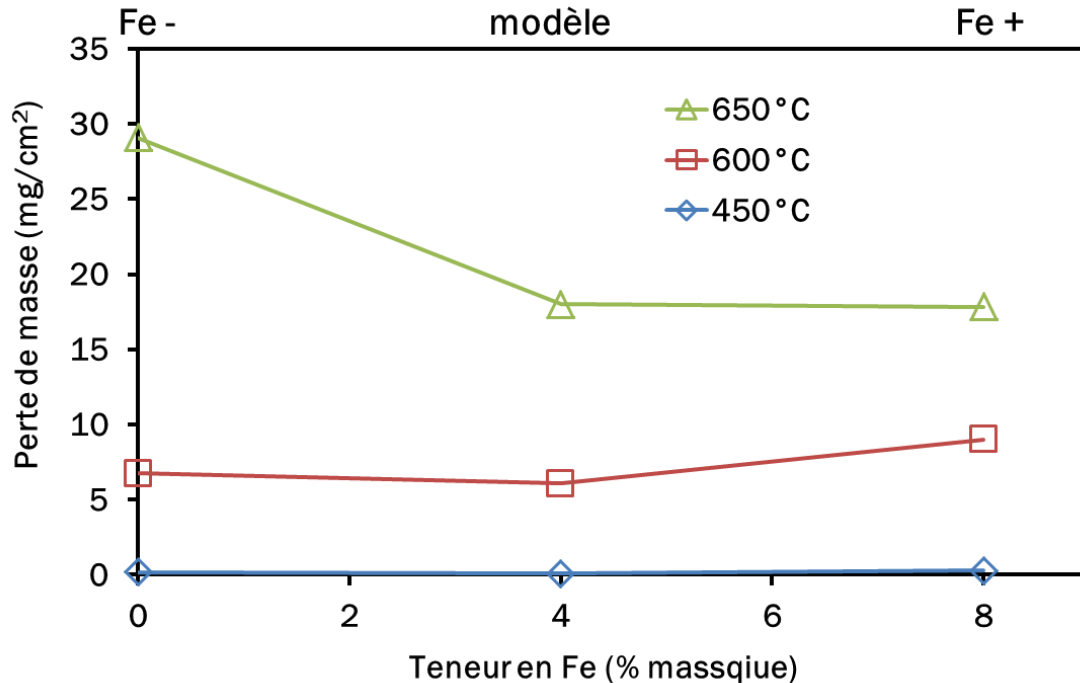


Figure 5 : Pertes de masse mesurées après 500 h dans la cendre # 40% Cl en fonction de la teneur massique en fer à différentes températures*

Mise à part à 450°C où aucune corrosion significative n'est mesurée, les pertes de masses minimales sont observées pour une teneur en fer de 4% à 600°C et de 8% à 650°C. Cependant, les valeurs obtenues à 650°C pour 4 et 8% restent très proches, soit environ 18 mg/cm². La variation de la teneur massique de fer n'a pas une influence importante à 600°C puisque les trois nuances présentent des pertes de masse relativement proches comprises entre 6 et 9 mg/cm². Néanmoins, à 650°C, l'absence de fer dans l'alliage devient néfaste sur sa tenue à la corrosion. Globalement, le minimum de corrosion observé toutes températures confondues correspond à la valeur de l'alliage commercial (4% massique). Cette valeur est donc optimisée pour la tenue à la corrosion. Il est cependant intéressant de noter que l'augmentation de la teneur en élément fer ne semble pas nuire à la résistance de l'alliage. Cette donnée a son importance notamment pour le revêtement de tubes en acier par soudure avec de l'Inconel sur lesquels on observe une dilution du fer dans le revêtement [4].

Les Figures 6 et 7 présentent les vues en coupe et cartographies élémentaires d'alliages Inconel Fe - (a,b), Inconel modèle (c,d) et Inconel Fe + (e,f) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl.

* Il est à considérer dans ce chapitre que les lignes reliant les différents points sur les graphiques de perte de masse et de perte d'épaisseur sont uniquement présentes dans le but d'aider le lecteur.

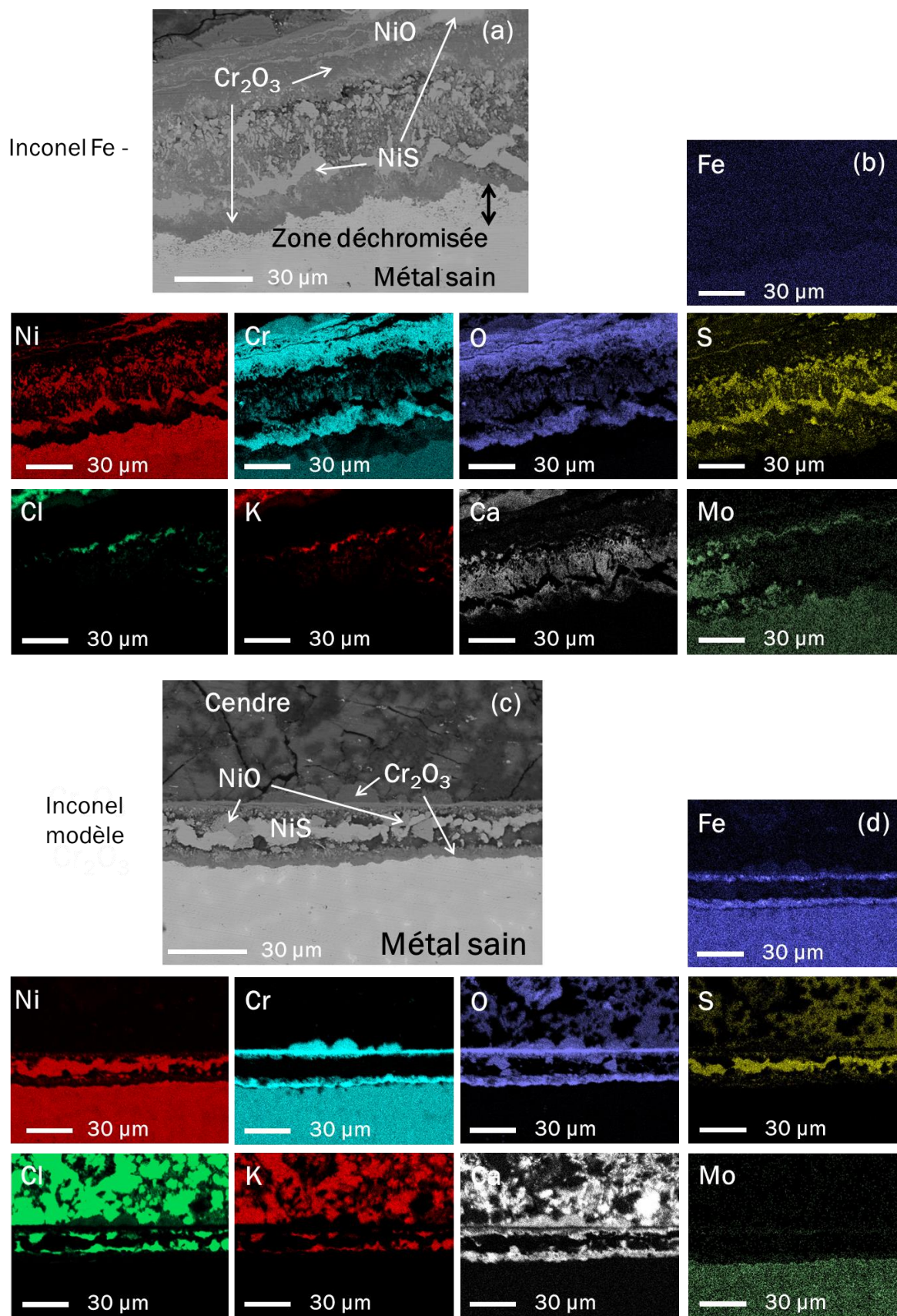


Figure 6 : Vues en coupe et cartographies élémentaires d'alliages Inconel Fe - (a,b) et Inconel modèle (c,d) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl

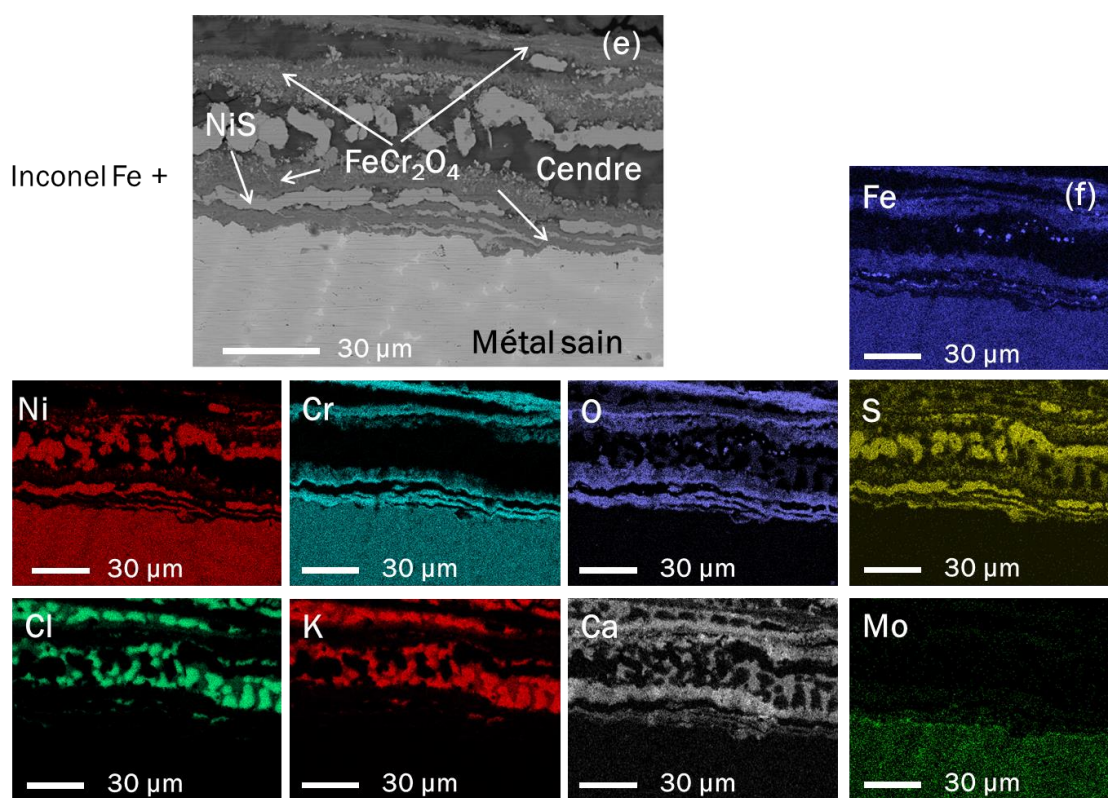


Figure 7 : Vues en coupe et cartographies élémentaires de l'alliage Inconel Fe + (e,f) après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl

Les trois principaux produits de corrosion présents sur ces échantillons (Figures 6 et 7) sont Cr_2O_3 , NiS et NiO, déjà observés sur l'alliage Inconel commercial (chapitre IV). La stratification suit un schéma similaire : oxyde de chrome à l'interface oxyde/cendre et métal/oxyde, NiS entouré de NiO au cœur de la couche d'oxyde Cr_2O_3 . En absence de fer dans l'alliage, une importante zone déchromisée d'une vingtaine de micromètres en moyenne est visible (a,b) contrairement aux nuances contenant du fer. Dans l'alliage Inconel modèle, une faible quantité d'oxydes de fer est présente dans les produits de corrosions et est associée avec l'oxyde de chrome

Les produits de corrosion (Cr_2O_3 et NiS/NiO) sont plus mélangés dans l'échantillon Inconel Fe - et les strates moins denses. La couche d'oxyde de chrome visible sur l'échantillon Inconel modèle (c,d) est dense et continue et explique la moindre attaque de l'alliage. Sur l'échantillon Inconel Fe + (e,f), la présence d'une plus grande quantité de fer entraîne la formation d'un oxyde mixte FeCr_2O_4 moins protecteur. Cet oxyde se desquame, ce qui explique l'attaque observée. La formation de l'oxyde mixte FeCr_2O_4 est en accord avec le diagramme d'équilibre de phases Fe-Cr-O (Figure 8). En présence de fer, l'oxyde de chrome est en équilibre avec une hématite saturée en chrome de composition FeCr_2O_4 .

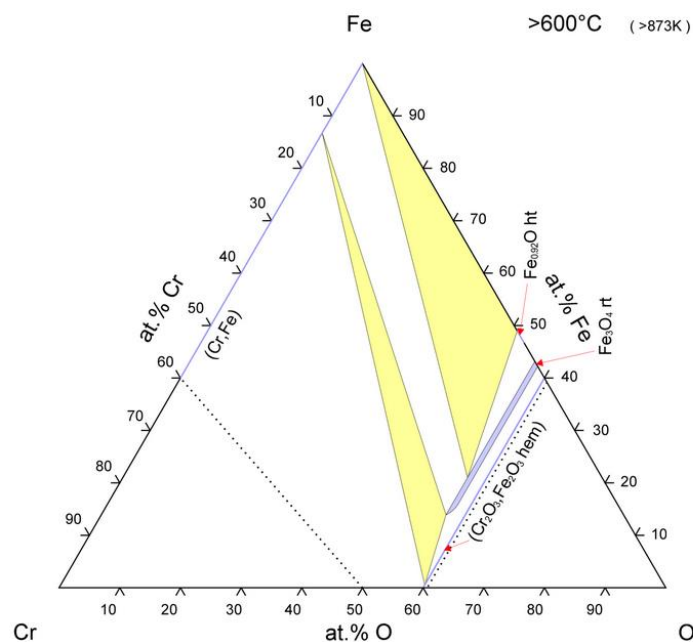


Figure 8 : Section isotherme expérimentale Fe-Cr-O à 600 °C [5]

b. Influence du chrome

La Figure 9 illustre les pertes de masse mesurées pour les alliages Inconel modèle, Inconel Cr - et Inconel Cr +, après test de 500 h dans la cendre # 40% Cl.

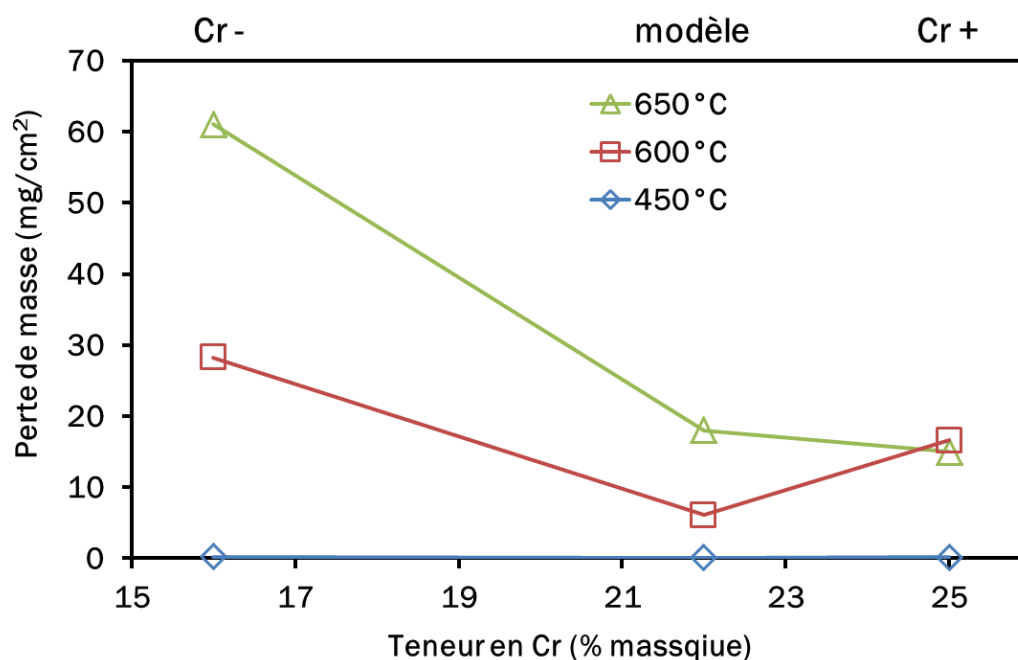


Figure 9 : Pertes de masse mesurées après 500 h dans la cendre # 40% Cl en fonction de la teneur massique en chrome à différentes températures*

* Voir page 171

Deux minima sont observés en fonction de la température. A 600 °C, la perte de masse minimale est mesurée pour la nuance contenant 22% de chrome (échantillon d'Inconel modèle). A 650 °C, le minimum est obtenu pour la nuance à 25% de chrome, bien que les valeurs obtenues pour 22 et 25% de chrome soient très proches. En effet, quelle que soit la température, la diminution de la teneur massique de chrome par rapport à l'alliage modèle réduit la résistance à la corrosion. C'est d'ailleurs l'alliage Inconel Cr - qui présente la moins bonne tenue à la corrosion par rapport à toutes les autres nuances (Figure 4). Par conséquent, la présence de chrome en grande quantité est primordiale pour la tenue à la corrosion des alliages et la valeur de 22% massique conduit à une résistance optimale pour la gamme de température testée.

Les Figures 10 et 11 permettent d'examiner les profils de corrosion obtenus pour les trois nuances en chrome après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl.

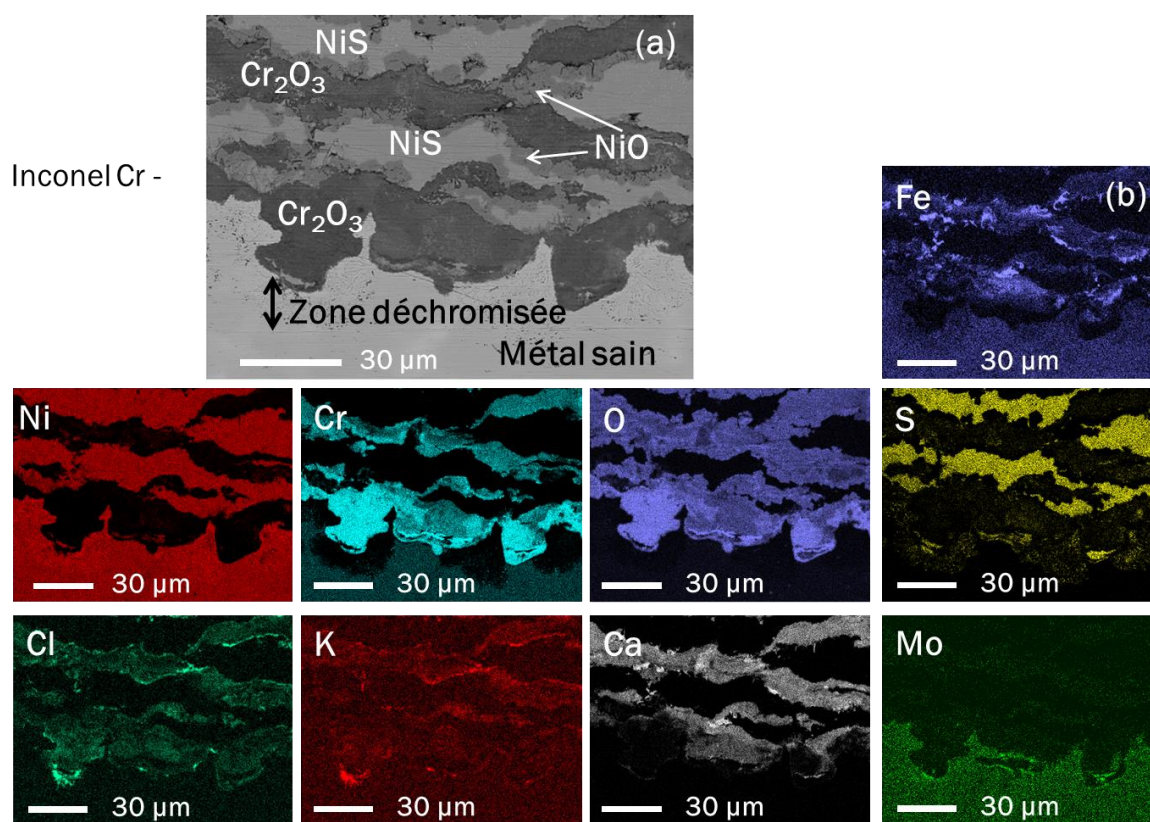


Figure 10 : Vues en coupe et cartographies élémentaires de l'alliage Inconel Cr - (a,b) après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl

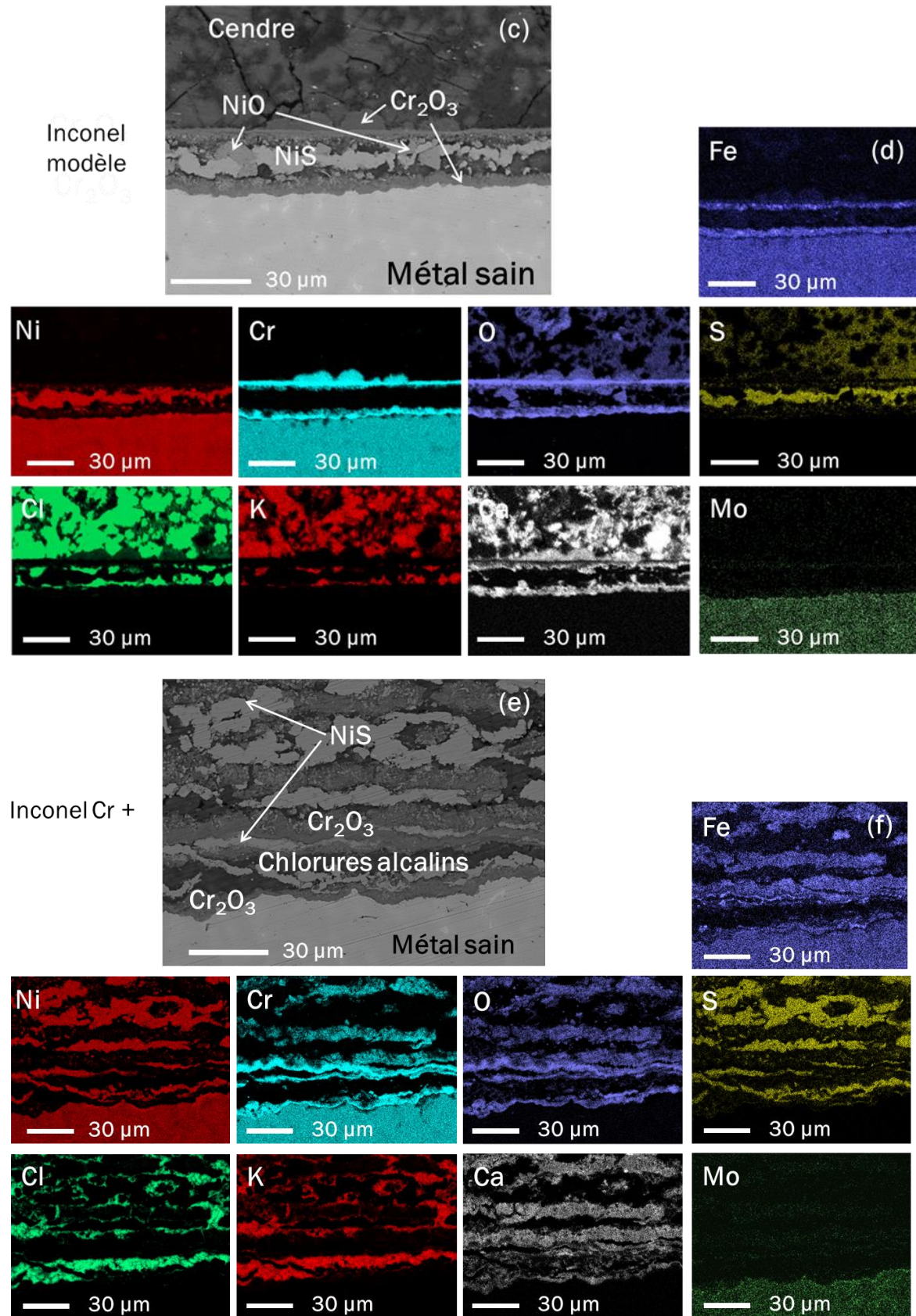


Figure 11 : Vues en coupe et cartographies élémentaires d'alliages Inconel modèle (c,d) et Inconel Cr + (e,f) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl

La variation de la teneur massique de Cr dans l'alliage a donc une forte influence sur la résistance à la corrosion de l'alliage. En effet, les faciès observés pour 16 et 25% de chrome (a,b et e,f) montrent une plus forte attaque en accord avec les pertes de masses relevées (Figure 9). Sur ces échantillons, la même stratification (Cr_2O_3 -NiS/NiO- Cr_2O_3) est répétée plus de cinq fois alors qu'une seule séquence est visible sur l'échantillon à 22% de chrome (Inconel modèle c,d). Une zone déchromisée d'une vingtaine de micromètres est mesurée sous la surface de l'alliage Inconel Cr -. Très peu de NiO est détecté sur l'échantillon Inconel Cr + (e,f) contrairement aux deux autres nuances.

c. Influence du molybdène

La Figure 12 montre la perte de masse des matériaux modèles en fonction de la teneur massique en molybdène.

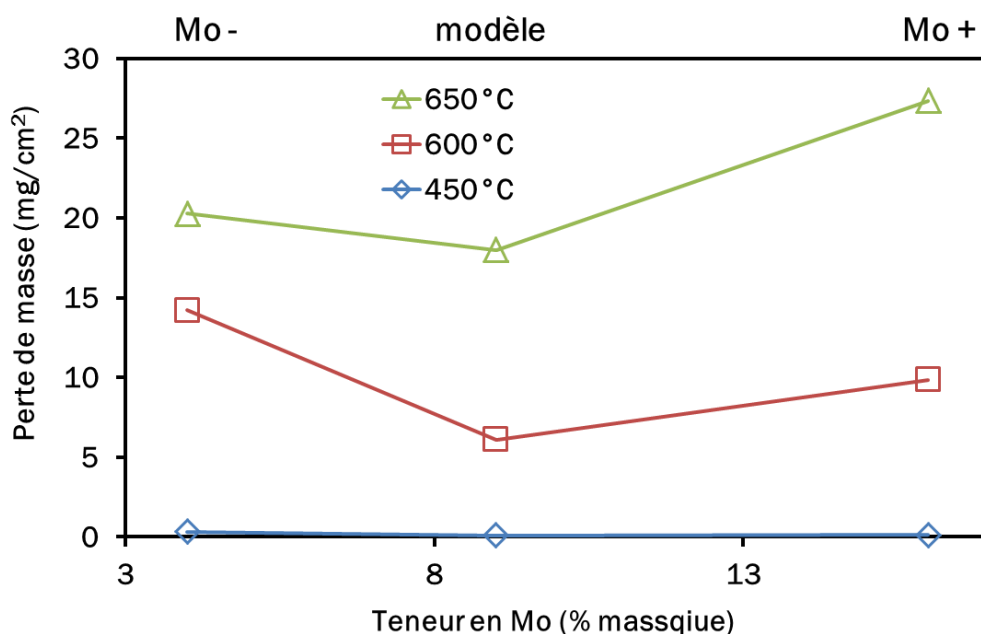


Figure 12 : Pertes de masse mesurées après 500 h dans la cendre # 40% Cl en fonction de la teneur massique en molybdène à différentes températures*

Quelle que soit la température, les pertes de masses minimales sont obtenues pour la nuance avec 9% massique de molybdène (Inconel modèle). La teneur de 9% est donc optimale en molybdène puisque les nuances Mo - et Mo + présentent toutes deux de moins bonnes tenues à la corrosion. Cette valeur correspond à celle présente dans l'alliage commercial.

Les Figures 13 et 14 regroupent les micrographies MEB et cartographies élémentaires des différentes nuances en molybdène après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl.

* Voir page 171

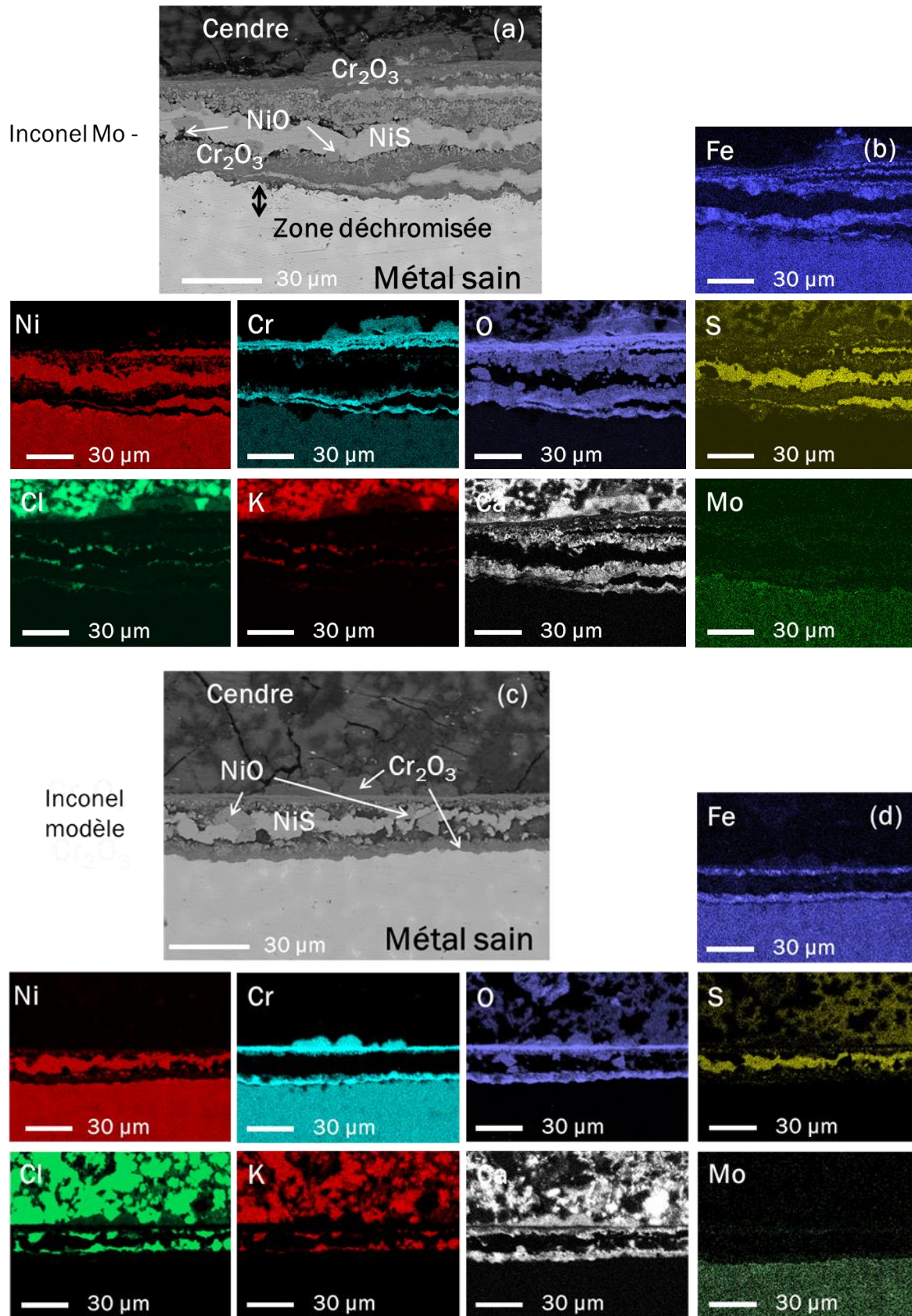


Figure 13 : Vues en coupe et cartographies élémentaires de l'alliage Inconel Mo - (a,b) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl

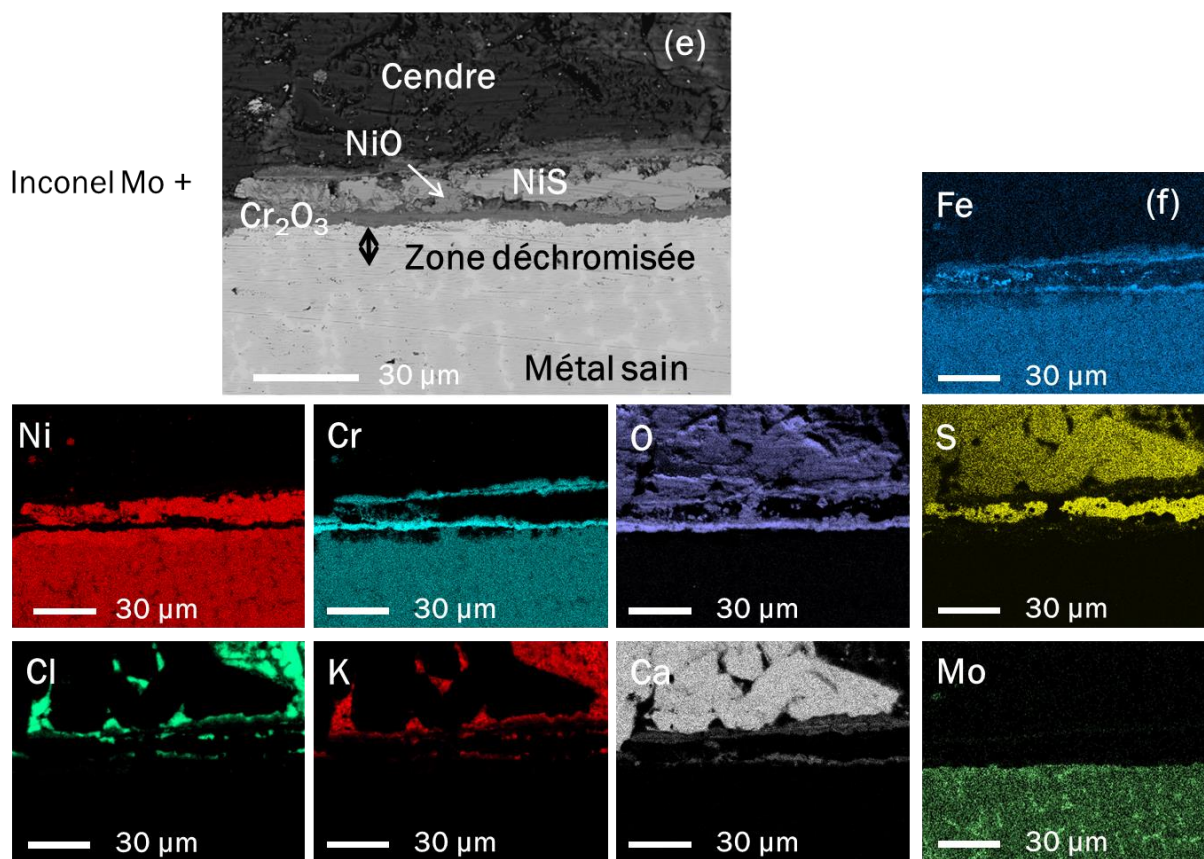


Figure 14 : Vues en coupe et cartographies élémentaires d'alliages Inconel modèle (c,d) et Inconel Mo + (e,f) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl

L'échantillon de la nuance Inconel Mo - (a,b) est celui qui présente la plus forte attaque en accord avec les pertes de masses mesurées (Figure 12). Les profils des trois nuances (Inconel modèle, Mo - et Mo +) sont semblables et seule l'épaisseur de la couche de corrosion change. Une légère différence est à noter pour l'échantillon à forte teneur en Mo (e,f) : les couches d'oxyde de chrome (aux interfaces oxydes/cendre et métal/oxydes) sont plus fines et non continues. L'élément Mo est très peu localisé dans les produits de corrosion sur tous les échantillons testés. Cet élément semble peu réactif dans ces milieux. Cependant, de l'oxyde de molybdène (<1,5% massique) est présent et localisé dans les couche d'oxyde de chrome

3) Bilan des essais de corrosion sous air

Sous air, la composition massique de l'Inconel commercial en élément Fe, Cr et Mo semble bien optimisée puisque l'Inconel modèle synthétisé au four HF présente la meilleure tenue à la corrosion quelle que soit la température. Cependant, les différentes nuances ont permis de mettre en évidence l'effet de la variation des éléments d'alliages :

- L'absence de fer dans l'alliage entraîne la formation d'une couche d'oxyde avec des strates moins distinctes et l'apparition d'une zone déchromisée sous la surface de l'alliage. Cependant, l'augmentation de la teneur massique de fer conduit à la formation d'un oxyde mixte FeCr_2O_4 moins protecteur que l'oxyde de chrome. L'oxyde Cr_2O_3 est en effet dense et continue et des oxydes de fer γ sont localisés avec 4% massique de fer dans l'alliage.
- Une diminution de la teneur en chrome dans l'alliage aboutit à la formation d'une zone déchromisée importante dans l'alliage, ce qui conduit à une forte attaque de ce dernier. A l'inverse, son augmentation dans l'alliage a un effet légèrement négatif sur sa tenue à la corrosion. Les couches d'oxyde de chrome supérieures sont peu denses et non continues, et sont donc moins protectrices par rapport à la couche d'oxyde de chrome observée sur l'échantillon Inconel modèle avec 22% de chrome. La nuance Inconel Cr - est celle qui montre la moins bonne résistance dans ce milieu aux températures les plus élevées (600 et 650 °C). Ce dernier point souligne le rôle important du chrome sur les propriétés de résistance à la corrosion de l'alliage.
- L'effet du molybdène est plus délicat à interpréter puisqu'il est relativement peu détecté dans les produits de corrosion. Néanmoins, les épaisseurs des couches d'oxyde de chrome diminuent avec l'augmentation de la teneur en molybdène.

III) Influence de l'atmosphère gazeuse sur le comportement en corrosion des alliages modèles

Les tests de corrosion sous atmosphère gaz ($\text{O}_2 = 6\%$ vol., $\text{H}_2\text{O} = 18 \pm 2\%$ vol., $\text{HCl} = 1100$ ppm, $\text{SO}_2 = 100$ ppm) ayant été réalisés à 600 °C dans la cendre # 40% Cl, ils sont comparés aux essais réalisés sous air dans la même cendre et à la même température.

1) Etude de la corrosion sous atmosphère type UVEOM

La Figure 15 présente une comparaison des pertes d'épaisseur mesurées sur les alliages modèles après 500 h à 600 °C sous atmosphères air et gaz. Pour rappel, les barres d'erreur représentent l'écart type entre les mesures.

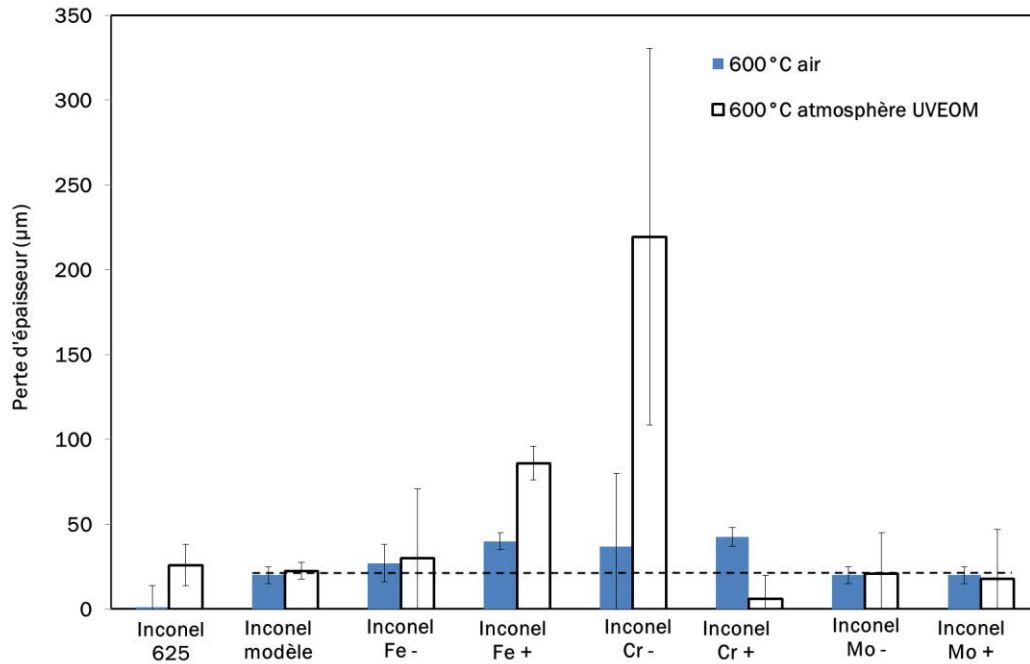


Figure 15 : Pertes d'épaisseur des différents alliages mesurées après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% CI sous atmosphère air et sous atmosphère type UVEOM

Les pertes d'épaisseur en présence de gaz sont de manière générale légèrement plus importantes que celle mesurées sous air à l'exception des nuances Inconel Cr + et Inconel Mo +. Cependant, dans le cas de l'Inconel Mo +, l'écart type est systématiquement plus important en présence de gaz. En effet, les écarts types des échantillons testés sous atmosphère gaz reflètent des attaques localisées préférentielles (voir Figure 27, chapitre IV). Les écarts types sont plus faibles sous air car ils traduisent des attaques relativement uniformes.

2) Rôle des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion sous atmosphère type UVEOM

a. Influence du fer

La Figure 16 compare les pertes d'épaisseur mesurées sur les alliages Inconel modèle, Inconel Fe - et Inconel Fe + après 500 h à 600 °C sous air et sous atmosphères type UVEOM. Les pertes d'épaisseur mesurées sont du même ordre de grandeur quelle que soit l'atmosphère pour la nuance Fe - et l'alliage modèle. En revanche, la nuance Fe + présente une attaque deux fois supérieure sous atmosphère complexe.

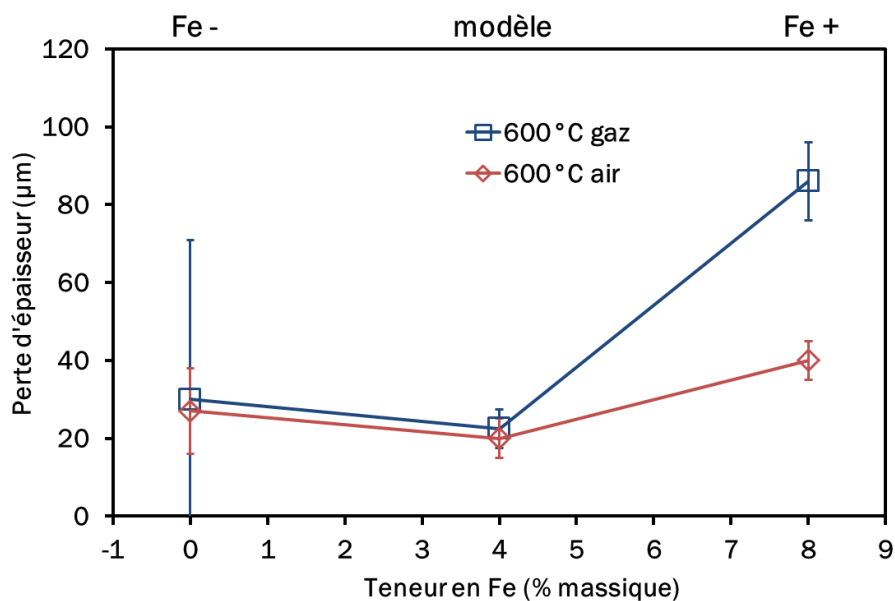


Figure 16 : Pertes d'épaisseur mesurées après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère air et sous atmosphère type UVEOM en fonction de la teneur massique en fer*

Les Figures 17 et 18 présentent les vues en coupe et cartographies élémentaires d'alliages Inconel Fe - (a,b), Inconel modèle (c,d) et Inconel Fe + (e,f) après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère type UVEOM.

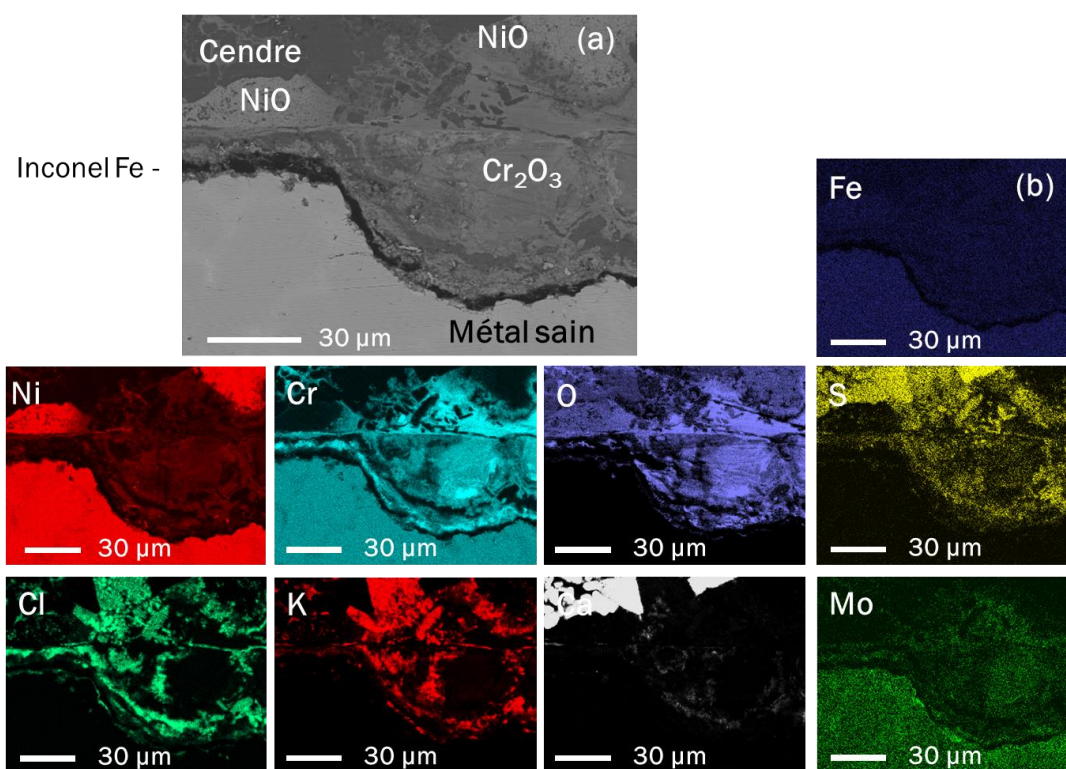


Figure 17 : Vues en coupe et cartographies élémentaires de l'alliage Inconel Fe - (a,b) après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère type UVEOM

* Voir page 171

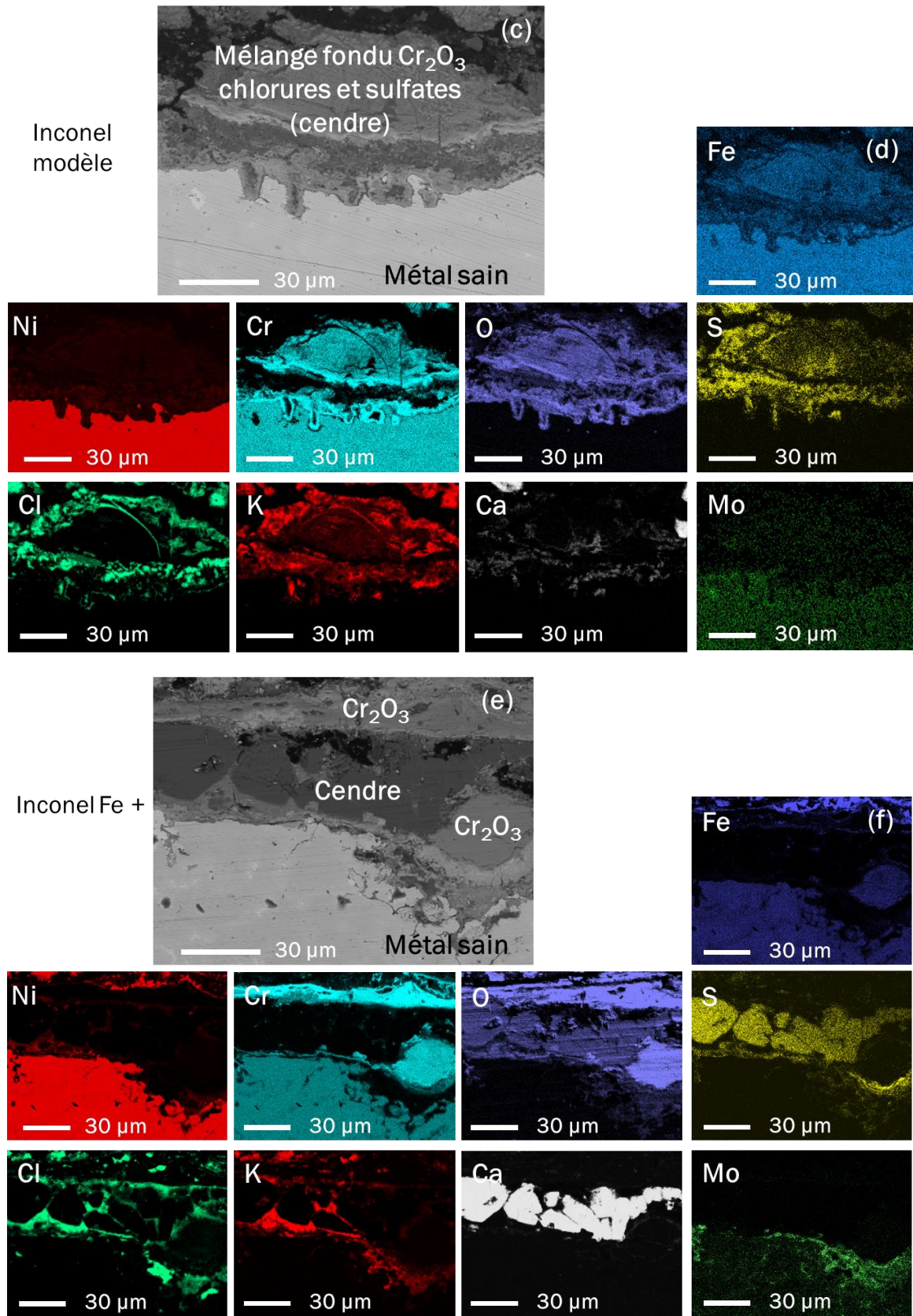


Figure 18 : Vues en coupe et cartographies élémentaires d'alliages Inconel modèle (c,d) et Inconel Fe + (e,f) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère type UVEOM

De manière générale, la présence de gaz corrosifs dans l'atmosphère a le même effet sur tous les échantillons synthétisés testés que sur l'alliage Inconel 625 commercial. En effet, les couches d'oxydes observées sont fondues et mélangées (oxyde de chrome avec chlorures et sulfates alcalins de la cendre) et les séquences de stratification (Cr_2O_3 -NiS/NiO- Cr_2O_3) observées sous air ne sont pas présentes. Une forte concentration de chlorures est relevée à l'interface métal/oxydes. Ces différences sont notamment dues au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ qui modifie l'acidobasicité du milieu et favorise les phénomènes de fluxage. Des attaques préférentielles à la surface de l'alliage sont également observées avec des pénétrations de plusieurs dizaines de micromètres en 500 h. Il est cependant plus difficile de statuer sur l'effet du fer dans l'alliage au vu des profils observés. L'alliage Inconel modèle présente à nouveau une bonne tenue à la corrosion (c,d).

b. Influence du chrome

La Figure 19 présente les pertes d'épaisseur mesurées sur les alliages Inconel modèle, Inconel Cr - et Inconel Cr + après 500 h à 600 °C sous air et sous atmosphère type UVEOM.

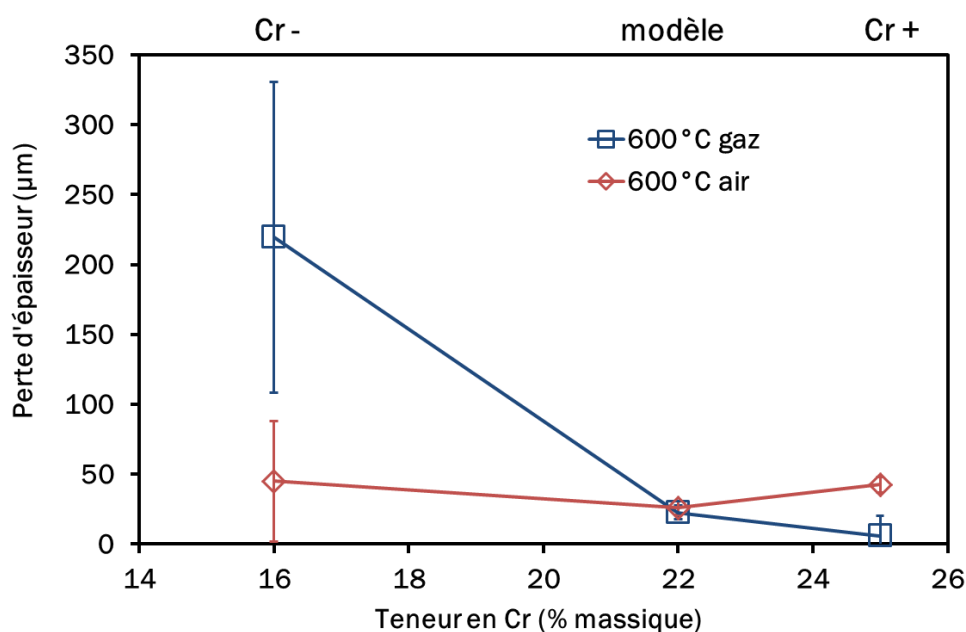


Figure 19 : Pertes d'épaisseur mesurées après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère air et sous atmosphère type UVEOM en fonction de la teneur massique en chrome*

En présence de gaz corrosif (atmosphère type UVEOM) et sous air, la nuance Cr - est celle qui présente la moins bonne tenue à la corrosion avec un écart type très important en présence de

* Voir page 171

gaz. A l'inverse, la nuance Cr + est celle qui présente la meilleure tenue à la corrosion en présence de gaz (toutes nuances confondues).

Les Figures 20 et 21 rassemblent les profils de corrosion observés pour les nuances de chrome après 500 h à 600°C sous atmosphère gaz corrosifs. L'alliage Inconel Cr- (a,b) est l'alliage le plus attaqué dans les deux atmosphères. Il s'agit de la seule nuance qui présente des strates sous atmosphère gaz, similaires à celles observées sous air. Cependant, les strates de NiS ne sont pas entourées de NiO comme observé sous air mais entourées par l'oxyde de chrome. L'épaisseur des strates de NiS et de Cr_2O_3 est moins importante que sous air et aucune zone déchromisée dans l'alliage est visible. A l'inverse, l'alliage Inconel Cr + présente l'attaque la plus faible sous atmosphère gaz. C'est également la seule nuance qui forme une couche d'oxyde de chrome dense et continue qui explique sa bonne résistance. Une importante zone déchromisée d'une trentaine de micromètres en moyenne est observée sous la surface de l'alliage sur cette nuance.

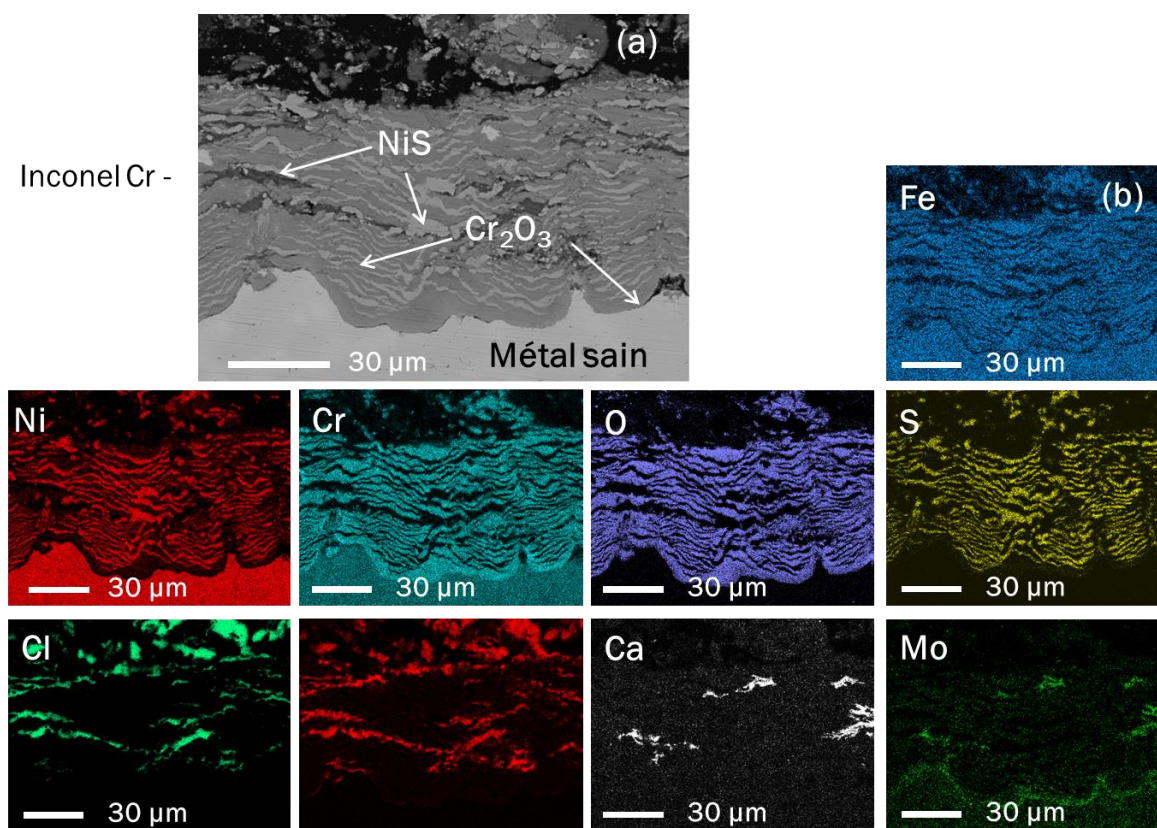


Figure 20 : Vues en coupe et cartographies élémentaires de l'alliage Inconel Cr - (a,b) et Inconel modèle (c,d) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère type UVEOM

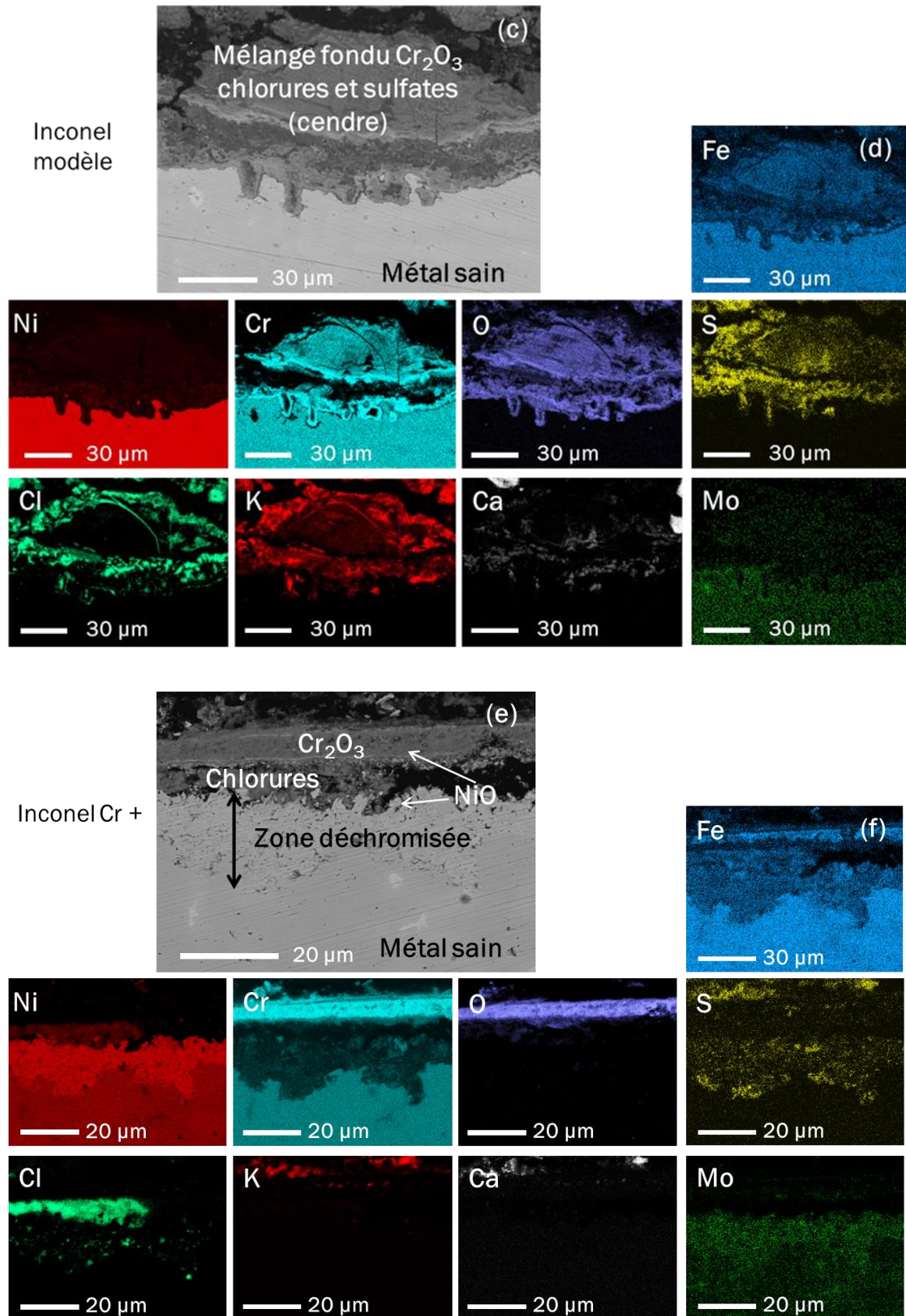


Figure 21 : Vues en coupe et cartographies élémentaires d'alliages Inconel modèle (c,d) et Inconel Cr + (e,f) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère type UVEOM

c. Influence du molybdène

La Figure 22 compare les pertes d'épaisseur mesurées sur les alliages Inconel modèle, Inconel Mo - et Inconel Mo + après 500 h à 600 °C sous atmosphère air et sous atmosphère gaz.

Il est difficile de tirer une tendance de ces résultats dans la mesure où les différences entre les nuances sont faibles aussi bien sous air qu'en présence de gaz corrosifs, d'autant plus que les écarts types sont très importants sous atmosphère gaz.

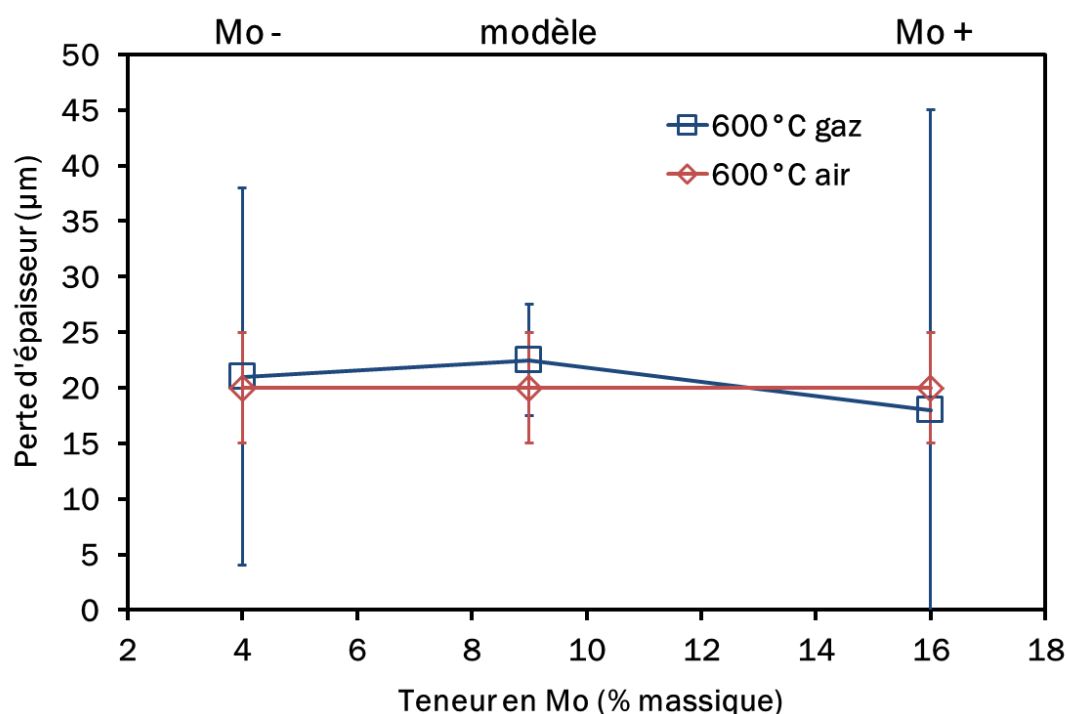


Figure 22 : Pertes d'épaisseur mesurées après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère air et sous atmosphère type UVEOM en fonction de la teneur massique en molybdène*

Les Figures 23 et 24 présentent les vues en coupe des échantillons et cartographies élémentaires d'alliages Inconel Mo - (a,b), Inconel modèle (c,d) et Inconel Mo + (e,f) après 500 h à 600 °C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère type UVEOM. Les trois nuances présentent des profils de corrosion assez proches. Le molybdène n'a visiblement pas d'influence sur la formation des couches d'oxydes sous atmosphère gaz. Ceci est en accord avec observations issues de la Figure 22.

* Voir page 171

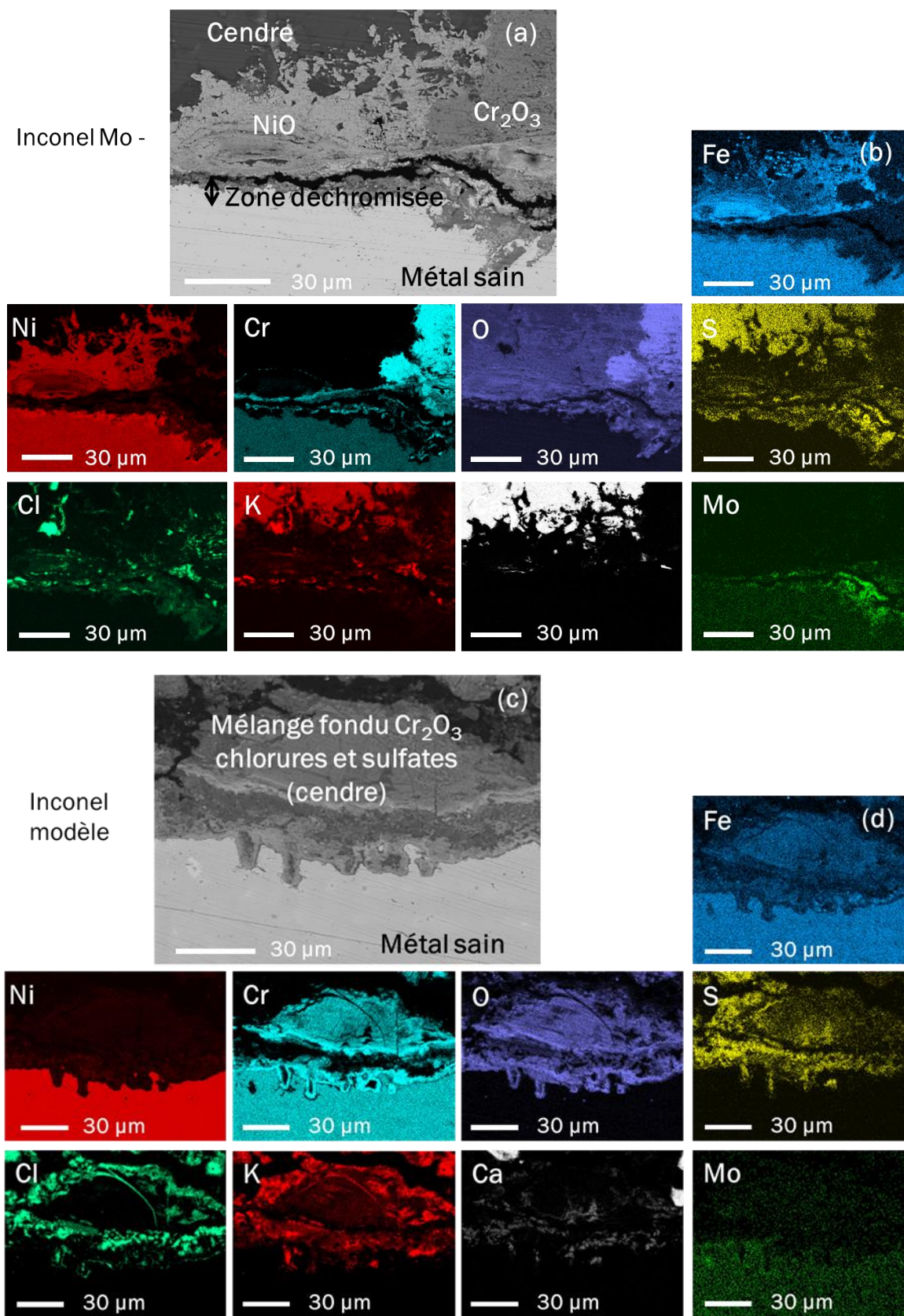


Figure 23 : Vues en coupe et cartographies élémentaires d'alliages Inconel Mo - (a,b) et Inconel modèle (c,d) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère type UVEOM

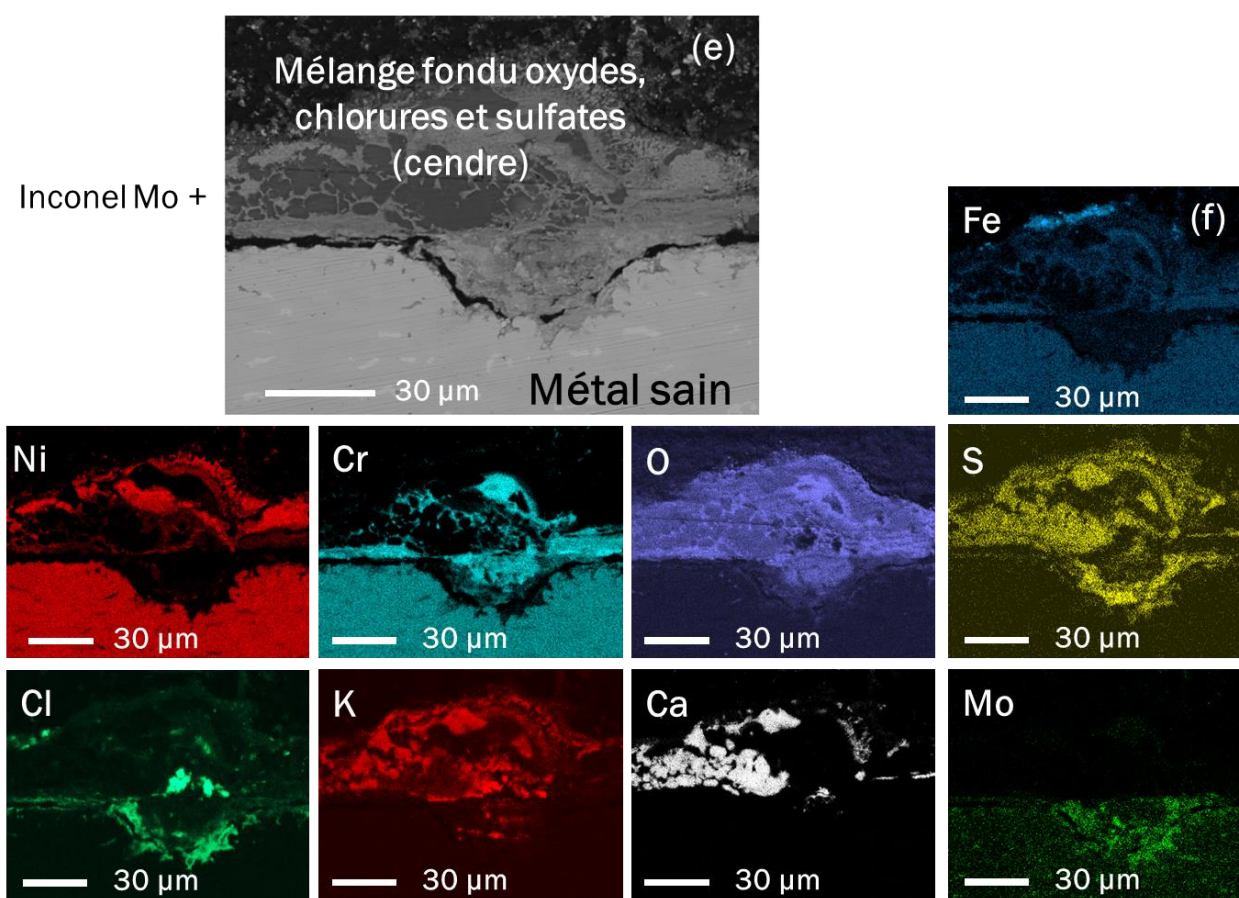


Figure 24 : Vues en coupe et cartographies élémentaires de l'alliage Inconel Mo + (e,f) après 500 h à 600°C dans la cendre # 40% Cl sous atmosphère type UVEOM

3) Bilan sous atmosphère gaz

La composition massique de l'Inconel 625 semble bien optimisée puisque la nuance Inconel commercial présente une des pertes d'épaisseur les plus faibles. Les profils observés sous atmosphère complexe type UVEOM comportaient tous des couches de produits de corrosion fondus dans lesquelles les différents oxydes étaient en mélange intime. De plus, des éléments de la cendre (chlorures et sulfates) ont été observés dans les couches d'oxydes liés dans les produits de corrosions. Ces observations sont caractéristiques de phénomènes de fluxages des couches d'oxydes qui sont induits par l'atmosphère complexe type UVEOM utilisée pour ces essais.

Cependant, même si des tendances claires n'ont pu être tirées sur les éléments fer et molybdène, la variation massique de la teneur en chrome a permis de constater son importance

en présence de gaz corrosifs. En effet, si la nuance Inconel Cr - montre, la moins bonne tenue à la corrosion, la nuance riche en chrome (25% massique) est celle qui présente la meilleure tenue en présence de gaz corrosifs, meilleure que celle de l'alliage Inconel modèle. Cette bonne tenue est attribuée à la formation d'une couche d'oxyde de chrome dense, continue et donc protectrice.

Conclusion

L'influence des éléments d'alliages (Fe, Cr et Mo) sur la résistance à la corrosion de l'alliage Inconel 625 a été étudiée. Sept nuances ont été synthétisées puis testées sous atmosphère air et sous atmosphère type UVEOM ($O_2 = 6\%$ vol., $H_2O = 18 \pm 2\%$ vol., $HCl = 1100$ ppm, $SO_2 = 100$ ppm) et leurs profils de corrosion ont été observés et comparés.

Sous air, la bonne optimisation de l'alliage commercial a été démontrée. Les variations compositionnelles autour de sa composition ont toutes montré de moins bons résultats. Plusieurs tendances ont été mises en évidence :

- L'absence de fer entraîne la formation d'une couche d'oxyde mélangée (absence de strates distinctes Cr_2O_3 et NiS/NiO) et l'augmentation de la teneur massique de fer à 8% aboutit à la formation d'un oxyde mixte $FeCr_2O_4$ moins protecteur que l'oxyde de chrome.
- Pour le chrome, les nuances Inconel Cr - et Cr + ont conduit à la formation d'importantes couches d'oxyde comparées à la nuance à 22% de chrome (échantillon Inconel modèle). Cette teneur en chrome est donc optimale pour la résistance à la corrosion de l'alliage. L'effet du molybdène est plus difficile à établir puisqu'il est très peu détecté dans les produits de corrosion. Cependant l'augmentation de sa teneur massique a diminué l'épaisseur des couches d'oxyde de chrome observées.

Sous atmosphère gaz corrosifs, seule une tendance pour l'élément chrome a pu être établie au vu des couches d'oxydes fondues et mélangées obtenues avec les autres nuances. En effet, le chrome a montré une réelle importance en présence de gaz corrosifs. La diminution de sa teneur massique a entraîné une forte corrosion (la plus importante des sept nuances) et à l'inverse, son augmentation a abouti à la formation d'une couche d'oxyde de chrome continue et dense sur l'échantillon Inconel Cr + qui a montré une excellente résistance dans ce milieu en présence de

gaz. Le chrome est donc l'élément d'alliage le plus important dans la composition de l'alliage Inconel et en particulier en présence d'une atmosphère type UVEOM.

Références bibliographiques

-
- [1] Eiselstein, H. L., Tillack, D. J., *The invention and definition of alloy 625, Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1-14, (1991).
- [2] Turchi, P. E. A., Kaufman, L., Liu, Z. K., *Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I—phase stability*, Calphad, **30**, 70-87, (2006).
- [3] Joubert, J. M., Sundman, B., Dupin, N., *Assessment of the niobium–nickel system*, Calphad, **28**, 299-306, (2004).
- [4] Silva, C. C., De Miranda, H. C., Motta, M. F., *New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay*, Journal of Materials Research and Technology, **2**, 228-237, (2013).
- [5] Perrow, J. M., Smeltzer, W. W., *The Oxidation of an Iron - 5 Per Cent Chromium Alloy in the Temperature Range 600 -850 ° C*, Journal of the Electrochemical Society, **109**, 1023-1026, (1962).

Conclusions générales et perspectives

Les travaux de thèse réalisés dans le cadre du programme SCAPAC ont permis de mettre en lumière plusieurs éléments clefs dans la compréhension des mécanismes de corrosion en milieu UVEOM par le biais d'essais simplifiés en creuset en laboratoire. Bien que ces essais ne soient pas totalement identiques aux conditions réelles rencontrées en UVEOM, ils permettent de tester simultanément plusieurs paramètres expérimentaux (température, atmosphère, cendre, matériaux, durée...) séparément.

L'étude bibliographique a révélé que, bien que les mécanismes de corrosion en milieu incinérateur soient assez bien connus depuis des années, peu de données existent sur l'influence de la teneur en chlorures ou sur la présence de chlorures de métaux lourds. Elle a également révélé que la corrosion est fortement dépendante du milieu dans lequel se trouve le matériau, et plus particulièrement de la présence de phases fondues. Il est donc primordial de connaître les températures de solidus des cendres qui ont été déterminées dans le chapitre III. Un intervalle de température a été défini pour les mélanges de cendres # 10% Cl et # 40% Cl. La non interaction du sulfate de calcium avec les autres constituants des cendres a été établie dans l'intervalle de travail considéré (entre 450 et 650 °C), ce qui a conduit au calcul de la fraction de liquide dans le même intervalle pour ces deux cendres. Enfin, il a été montré que la cendre # ZnCl_2 avait une température de solidus inférieure à 360 °C.

Le chapitre IV est focalisé sur l'influence de l'environnement sur la corrosion de deux matériaux commerciaux, l'acier 16Mo3 et le superalliage base nickel Inconel 625. Plusieurs paramètres testés (la température, la teneur en chlorures dans les cendres, la présence de gaz corrosifs ainsi que la présence de chlorures de métaux lourds dans les cendres) ont permis de mettre en avant plusieurs points clefs :

- L'influence de l'apparition des phases fondues a été mise en évidence au travers des changements de cinétique observés sur les deux matériaux en dessous et au-dessus des températures de solidus des mélanges. Elle a entraîné une dégradation importante de l'alliage base fer, même dans la cendre pauvre en chlorures sous air.
- L'augmentation de la teneur en chlorures dans les mélanges de cendres a généré une corrosion plus importante sur les matériaux, de manière plus prononcée sur l'alliage base fer.

- La présence de gaz corrosifs (HCl, SO₂) dans l'atmosphère, évaluée dans un pilote de corrosion, a entraîné une corrosion accélérée des deux matériaux.
- La présence de 10% en masse de ZnCl₂ dans les cendres a entraîné des dégradations extrêmes des deux alliages, et ce, même à 450 °C.
- L'Inconel a montré une meilleure résistance à la corrosion dans les conditions testées (excepté en présence de ZnCl₂) par rapport à l'acier 16Mo3. En effet, le superalliage base nickel n'a pas présenté de corrosion significative en dessous de 600 °C, alors que l'acier est déjà attaqué à 450 °C.
- Les mécanismes de corrosion dans chaque cas ont été décrits et corroborent les faciès expérimentaux et les données thermodynamiques.

La dernière partie de cette étude dédiée uniquement au matériau base nickel, a permis, via la synthèse par fusion au four HF d'alliages dont les compositions varient autour de celle de l'alliage commercial, de donner des éléments de réponse sur l'influence des éléments d'alliages dans la bonne résistance à la corrosion. Sous air, l'optimisation de l'alliage commercial a été démontrée. L'absence de fer dans l'alliage a conduit à la formation d'une couche d'oxyde mélangée (absence de strates distinctes de Cr₂O₃ et NiS/NiO) et l'augmentation de la teneur de fer à 8% massique a entraîné la formation d'un oxyde mixte FeCr₂O₄ moins protecteur que l'oxyde de chrome. Dans le cas du chrome, la teneur massique de 22% est optimale puisque les variations de cette teneur ont induit des corrosions plus importantes sur le matériau. L'effet de l'élément molybdène a été plus difficile à établir puisqu'il est très peu détecté dans les produits de corrosion mais l'augmentation de sa teneur massique a contribué à réduire l'épaisseur des couches de d'oxyde de chrome observées. Sous atmosphère gaz (HCl et SO₂), seule une tendance pour l'élément chrome a été observée. La diminution de sa teneur massique a entraîné une forte corrosion (la plus importante des sept nuances) et à l'inverse, son augmentation a abouti à la formation d'une couche d'oxyde de chrome continue et dense sur l'échantillon Inconel Cr + qui a montré une excellente résistance dans ce milieu en présence de HCl et SO₂. Le chrome a donc été mis en évidence comme étant l'élément d'alliage le plus important et particulièrement en présence de gaz corrosifs dans l'atmosphère.

Plusieurs perspectives s'ouvrent en conclusion de ces travaux notamment celles sur la compréhension de l'influence de l'environnement sur les mécanismes de corrosion en milieu UVEOM qui pourraient être complétées par la réalisation d'autres tests de corrosion. Des essais en atmosphère contrôlée viseraient notamment à étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les cinétiques de corrosion. Il serait également pertinent d'étudier la corrosion des deux alliages commerciaux en présence de sels fondus en absence d'oxygène dans l'atmosphère gazeuse. Concernant les travaux consacrés à l'influence de la présence de chlorures de métaux lourds dans les cendres, des essais pourraient être mis en œuvre avec le chlorure de plomb afin de comparer la corrosivité des deux sels (ZnCl_2 et PbCl_2). Pour approfondir la partie dévolue à l'influence de la fraction de liquide, des mesures de viscosité des mélanges de cendres pour être réalisées afin de corrélérer l'influence de la viscosité sur les cinétiques de corrosion.

D'autre part, même si l'optimisation de l'alliage Inconel a été démontrée, des points restent à éclaircir sur le rôle de certains éléments d'alliages comme le niobium ainsi que les autres éléments d'alliage mineurs.

Malgré sa bonne optimisation compositionnelle, l'alliage Inconel 625 présente toutefois des limites dans des conditions sévères. Il serait intéressant de se tourner vers d'autres solutions matériaux innovantes tels que les revêtements. Ainsi, des revêtements chrominoformeurs pourrait être réalisés sur le substrat 16Mo_3 et leur résistance comparée à celles obtenues pour nos deux matériaux commerciaux. Une seconde approche serait de tester d'autres oxydes autres que l'oxyde de chrome dans ces milieux qui pourraient servir de base à des revêtements protecteurs tels que la silice et l'alumine. Ces revêtements pourraient être déposés par pack cémentation à l'aide de précurseurs adaptés.

Concernant l'analyse post mortem des échantillons, des méthodes complémentaires à celles utilisées lors de cette étude pourraient être mise en œuvre afin d'améliorer la caractérisation de ces derniers. Pour les mélanges de cendres, des mesures optiques sur microscope chauffant pourraient permettre d'estimer la fraction de phase fondue. La diffraction des rayons X en température serait également un moyen de déterminer la composition des mélanges de cendres à la température des essais de corrosion (entre 450 et 650 °C). Pour finir, la spectroscopie Raman pourrait être utilisée pour une caractérisation plus fine des produits de corrosion formés.

Enfin, une étude diagrammatique complète des systèmes complexes pourrait également être envisagée. Cette dernière devrait permettre à terme de pouvoir prédire les températures des solidus et de liquidus quel que soit le mélange considéré. Il conviendrait ainsi de balayer

l'ensemble des compositions possibles afin d'obtenir une base de données complète qui pourrait ensuite servir de base à des modélisations de nos systèmes.

Annexes

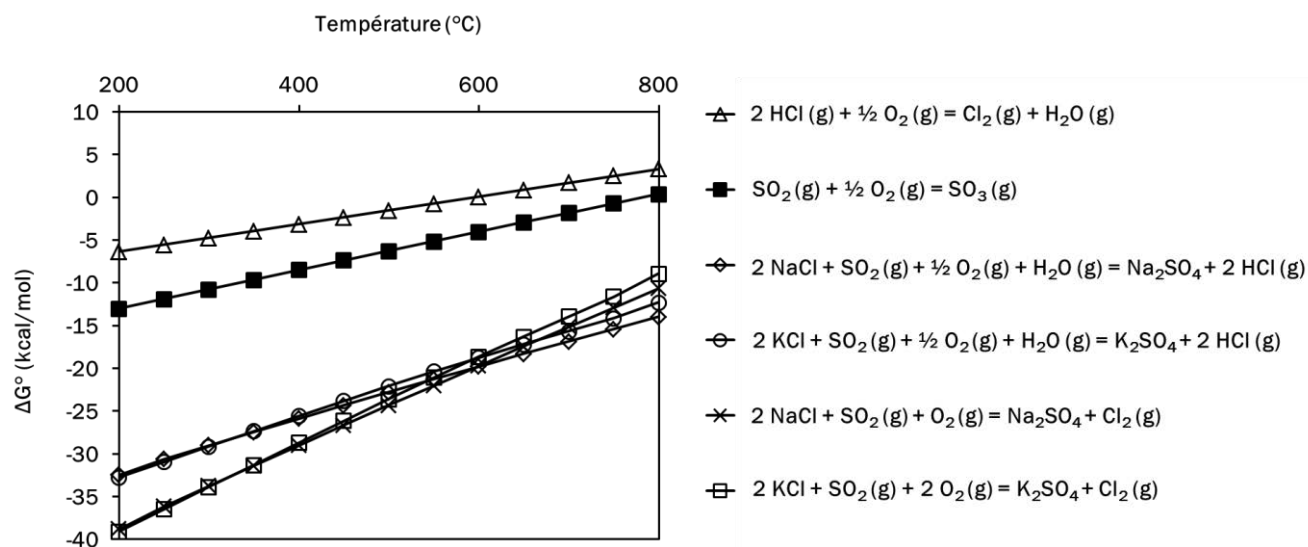


Figure 1 : Enthalpies libres des réactions 1, 2, 3, 4, 18, 19

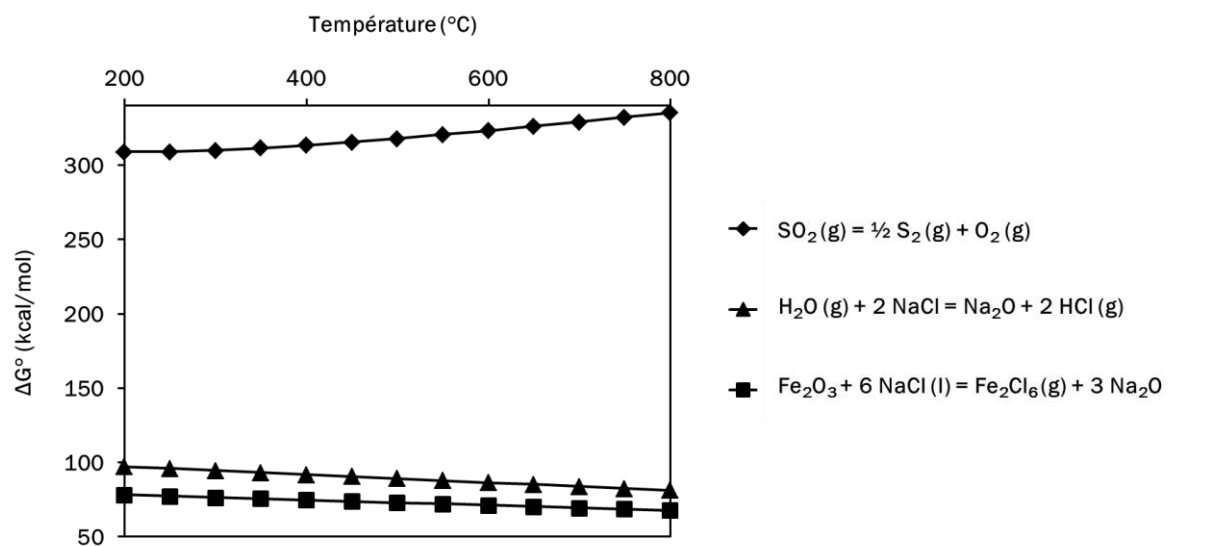


Figure 2 : Enthalpies libres des réactions 20, 32, 33

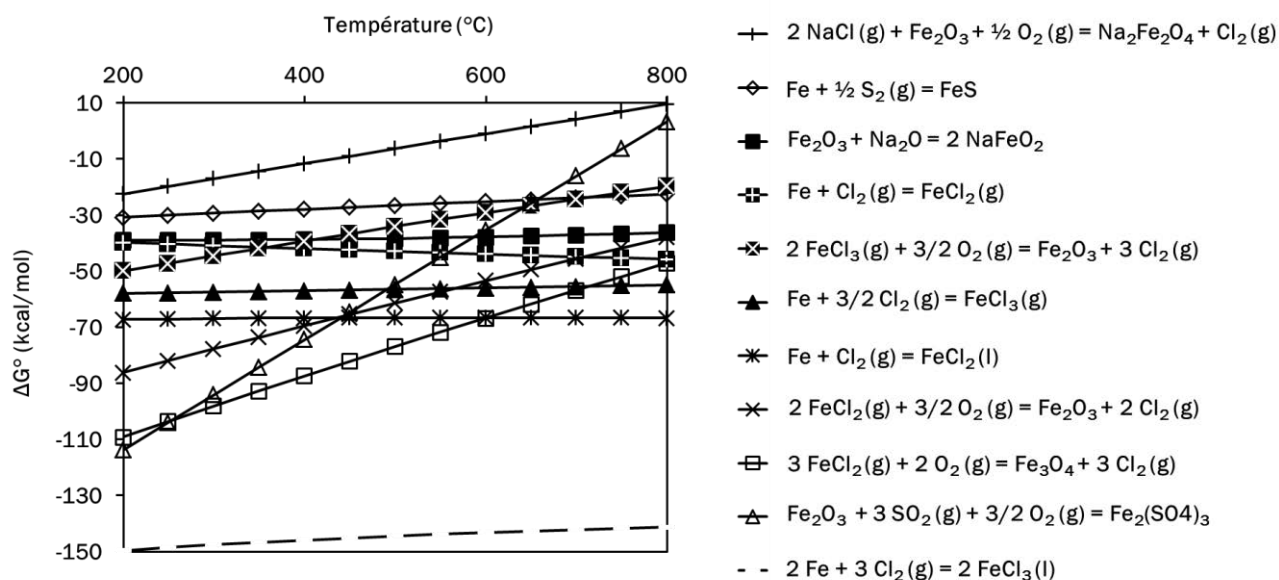


Figure 3 : Enthalpies libres des réactions 5, 6, 7, 10, 11, 12, 16, 21, 34, 41 et 42

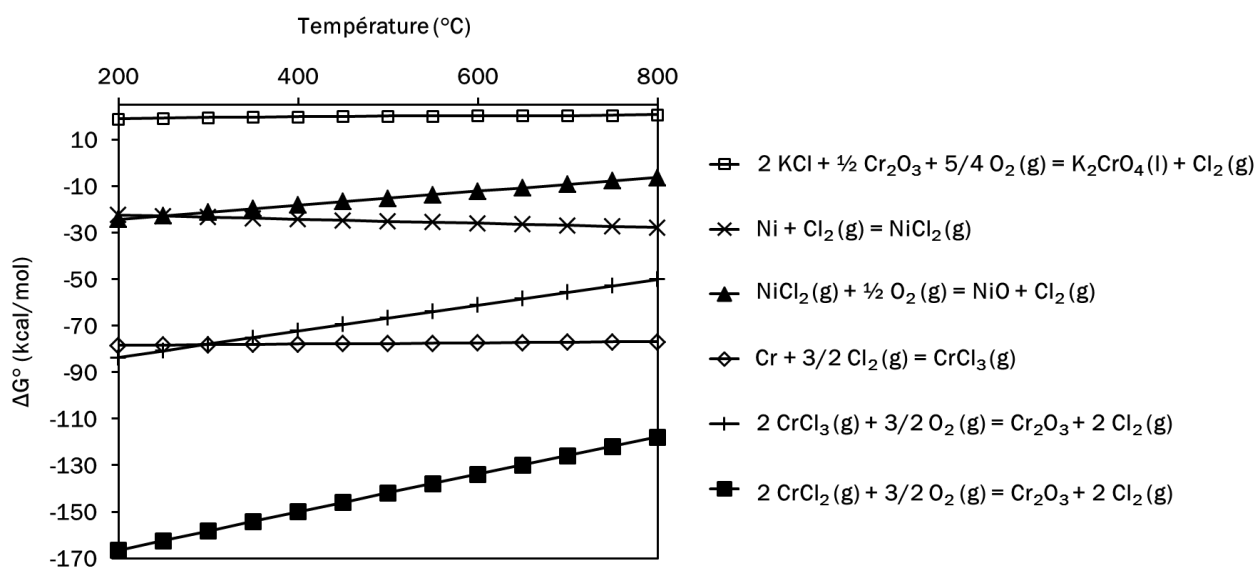


Figure 4 : Enthalpies libres des réactions 8, 9, 13, 14, 15, 35,

Matériau	Fe	Cr	Ni	Al	Mn	Co	Mo	Nb	C	Si	autres
16Mn3	Bal.	0,3	-	-	0,4-0,9	-	0,25-0,35	0,0	0,12-0,2	0,35	Cu 0,3
13CrMo4-4	Bal.	0,70-1,10	-	-	0,40-0,10	-	0,40-0,60	-	0,08-0,18	0,10-0,35	-
10CrMo9-10	Bal.	2,0-2,5	-	-	0,3-0,6	-	0,9-1,1	-	0,0-0,15	0,0-0,5	-
T22	Bal.	2,29	0,44	-	0,59	-	0,96	-	0,09	0,23	-
T91	Bal.	8,0-9,5	0,4	0,03	0,3-0,6	-	0,5	0,06-0,1	0,08-0,12	0,5	-
T92	Bal.	9,5	-	-	0,6 max.	-	0,6	0,09	0,13	0,5 max.	W 2,0
X20 (X20CrMoV121)	Bal.	10,3	0,47	-	0,8	-	0,8	-	0,18	0,3	V 0,3; Cu 0,2
HCM12	Bal.	11,37	0,15	-	0,44	-	0,78	-	-	0,18	W 1,72; V 0,28
Essite 1250	Bal.	14,0-16,0	9,0-11,0	-	5,5-7,0	-	0,8-1,25	0,75-1,25	0,06-0,15	0,2-1,2	-
Fe - 15Cr	Bal.	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe - 15Cr - C	Bal.	15,0	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-
Fe - 15Cr - C	Bal.	15,0	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-
Fe - 15Cr - 5Ti - C	Bal.	15,0	-	-	-	-	-	-	0,3	-	Ti 5,0
Fe - 15Cr - 10Mo	Bal.	15,0	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-
Fe - 15Cr - 10Mo - C	Bal.	15,0	-	-	-	-	10,0	-	0,3	-	-
Fe - 15Cr - 5Al	Bal.	15,0	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-
Fe - 15Cr - 5Al - C	Bal.	15,0	-	5,0	-	-	-	-	0,3	-	-
X8CrNiNb 16 13	Bal.	15,0-17,0	12,0-14,0	-	1,5	-	-	1,2	0,04	0,3-0,6	-
X8CrNiMoNb 16 16	Bal.	15,5-17,5	15,5-17,5	-	1,5	-	1,6-2,0	1,2	0,04-0,1	0,75	-
Steel - 316	Bal.	16,0-18,0	10,0-14,0	-	2,0 max.	-	2,0-3,0	-	-	0,75 max.	-
AISI 304	Bal.	17,0-19,0	8,5-10,5	-	2,0 max.	-	-	-	0,07 max.	1,0 max.	-
AISI 347	Bal.	17,0-19,0	9,0-13,0	-	2,0 max.	-	-	1,0 max.	0,08 max.	0,75 max.	-
X3CrNiMoN17-13	Bal.	17,01	12,5	-	1,91	-	1,9	-	-	0,45	-
TP 347H	Bal.	17,6	10,7	-	1,84	-	-	-	-	0,42	-
304	Bal.	17,8	8,16	-	1,03	-	-	-	0,023	0,28	-
Super 304	Bal.	18,0	9,0	-	0,8	-	-	0,4	0,03	0,2	Cu 3,0
317L	Bal.	18,5	14,5	-	0,4	-	3,1	-	0,03	0,4	-
304L	Bal.	19,19	7,72	-	2,02	-	0,32	-	-	0,47	-
Alloy 800	Bal.	21,0	32,5	0,2	1,5	-	-	-	0,05	1,0 max.	-
Alloy 556	Bal.	22,0	20,0	0,2	1,0	18,0	3,0	-	0,1	0,4	W 2,5
Steel - 310	Bal.	24,0-26,0	19,0-22,0	-	2,0 max.	-	-	-	-	1,75 max.	-
HR3C	Bal.	25,0	20,0	-	2,0 max.	-	-	0,4	0,1	0,75	-
Alloy 803	Bal.	26,0	35,0	0,4	0,8	-	-	-	0,08	0,8	-
Sanicro 28	Bal.	26,0-28,0	30,0-32,0	-	2,0 max.	-	3,0-4,0	-	0,02 max.	0,60 max.	Cu 1,0
HR30M	Bal.	28,1	30,4	-	0,53	-	1,0	-	-	0,51	-
Fe - 35Cr	Bal.	35,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 1 : Compositions des alliages base fer mentionnés dans le chapitre synthèse bibliographique

Matériau	Ni	Cr	Fe	Al	Mn	Co	Mo	Nb	C	Si	W
C-276	Bal.	15,5	5,5	0,1	-	-	16,0	-	-	-	3,8
Alloy 600	Bal.	15,5	8,0	-	0,2	-	-	-	0,04	0,2	-
Alloy 50	Bal.	18,0 - 21,0	12,0 - 16,0	-	0,5 max.	-	9,5 - 12,5	0,5 max.	0,03 max.	0,5 max.	1,5
Alloy 686(CPT)	Bal.	19,0 - 23,0	2,0 max.	-	-	-	15,0 - 17,0	-	0,01 max.	0,08 max.	3,0 - 4,4
Alloy 622	Bal.	20,0	2,5	0,2	0,2	-	14,0	-	0,01	-	3,0
Inconel 625	Bal.	20,0 - 23,0	5,0 max.	0,4 max.	0,5 max.	1,0 max.	8,0 - 10,0	3,15 - 4,15	0,1 max.	0,5 max.	-
Super 625	Bal.	20,0 - 23,0	15,0 - 20,0	-	0,5 max.	-	8,0 - 10,0	0,5 - 1,0	0,03 max.	0,5 max.	-
JHN24	Bal.	20,2	2,6	-	0,01	0,01 max.	18,2	-	-	0,01 max.	-
Sanicro 63	Bal.	21,0	3,0	-	0,5 max.	-	8,5	3,5	0,03 max.	0,5 max.	-
Alloy 825	Bal.	21,5	27,0	0,1	0,5	-	3,0	-	0,03	0,2	-
Ni-59	Bal.	22,0 - 24,0	1,5 max.	0,1 - 0,4	0,5 max.	0,3 max.	15,0 - 16,5	-	-	0,1 max.	-
C-22	Bal.	22,0	3,0	-	-	-	13,0	-	0,02	0,2	3,0
Alloy 617	Bal.	22,0	15,0 max.	1,2	-	-	-	-	0,08	0,5	-
C-2000	Bal.	23,0	-	-	-	-	16,0	-	0,01	0,08	-
Alloy 890	Bal.	25,0	29,0	0,3	0,8	-	1,5	-	0,08	1,5	-
HR11N	Bal.	27,0 - 30,0	31,8 max.	-	2,0 max.	-	-	-	0,03 max.	0,6 max.	-
Alloy 690	Bal.	29,0	9,0	0,1	-	-	-	-	0,03	-	-
FM72	Bal.	43,0	0,3	0,1	-	-	-	-	0,01	-	-

Tableau 2 : Compositions des alliages base nickel mentionnés dans le chapitre synthèse bibliographique

La corrosion des échangeurs de chaleur est un problème économique et technique majeur des Unités de Valorisation Energétique de Ordures Ménagères (UVEOM). Elle est causée par l'action combinée (i) des gaz de combustion contenant notamment HCl et SO₂ et (ii) des cendres riches en chlorures et sulfates alcalins, et sels de métaux lourds. Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le projet ANR SCAPAC (n° 11-RMNP-0016) et portent sur l'influence des paramètres expérimentaux (température, teneur en chlorures dans les cendres, présence de gaz corrosifs et présence de chlorures de métaux lourds dans les cendres) sur la tenue à la corrosion de deux alliages utilisés en milieu UVEOM : l'acier 16Mo3 et l'alliage base nickel Inconel 625. Ces travaux ont permis de mettre en évidence que la présence de phases fondues, l'augmentation de la teneur en chlorures, la présence de 10% en masse de ZnCl₂ dans les mélanges de cendres et la présence de gaz corrosifs (HCl, SO₂) dans l'atmosphère sont trois facteurs qui ont induit une corrosion plus importante sur les matériaux, de manière plus prononcée sur l'alliage base fer. Une autre partie du travail s'est focalisée sur l'influence des éléments d'alliage Fe, Cr et Mo. Des alliages « modèles » dont les compositions oscillent autour de la composition de l'alliage Inconel 625 commercial ont été synthétisés par fusion haute fréquence et leur tenue à la corrosion a été évaluée sous air et sous atmosphère corrosive. La bonne optimisation de l'alliage commercial a ainsi été démontrée sous air. Sous atmosphère gaz corrosifs, une teneur en chrome supérieure à 22% massique s'est montrée indispensable à la bonne tenue de l'alliage.

Mots clés : Corrosion par les sels fondus ; Chlorures alcalins ; Chlorure de zinc ; Température de solidus ; Inconel 625 ; 16Mo3 ; Alliages modèles.

Corrosion of heat exchangers is an economic and technical issue in Waste-to-energy plants. It is caused by the combined action of (i) flue gas containing HCl and SO₂ and (ii) chlorides and alkali sulfates rich ash. This work is part of the ANR project SCAPAC (supported by the ANR-11-RMNP 0016) and focused on the influence of experimental parameters on the corrosion behavior of two commercial alloys used in Waste-to-Energy plants: the 16Mo3 steel and the nickel-based alloy Inconel 625. This study allowed to highlight that the presence of molten phase, the increase in the chloride content, the presence of 10% by weight of ZnCl₂ in the ash mixtures and the presence of corrosive gases (HCl, SO₂) in the atmosphere are three factors that have induced an higher corrosion of materials, more pronounced on the iron alloy base. Another part of the work has been focused on the influence of alloying elements Fe, Cr and Mo. Thus, model alloys with compositions oscillating around the composition of Inconel 625 commercial alloy were synthesized by high frequency induction and their corrosion resistance was evaluated in air and in corrosive atmosphere. Good optimization of the commercial alloy has been demonstrated in air. In corrosive atmosphere, a minimum chromium content was required to obtain a good corrosion resistance.

Keywords : Corrosion by molten salts ; Alkali Chlorides ; Zinc chloride ; Solidus temperature ; Inconel 625 ; 16Mo3 ; Model alloys.