



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>

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
U.F.R. : S.T.M.P.
Ecole Doctorale : EMMA
Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'université Henri Poincaré, Nancy I
en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Florimonde LEBEL**

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

Soutenue le 4 mars 2008

Membres du Jury :

Président : *Ghislaine BERTRAND*, Maître de conférences HDR, LERMPS UTBM

Rapporteurs : *Sébastien CHEVALIER*, Professeur, Université de Bourgogne
Yves WOUTERS, Professeur, SiMaP UMR CNRS 5266, Grenoble

Examineurs : *Henri BUSCAIL*, Professeur LVEEM, Puy en Velay
Michel VILASI, Professeur, LCSM UHP Nancy
Christophe RAPIN, Maître de conférences HDR, LCSM UHP Nancy

Invités : *Renaud PODOR*, Ingénieur de recherche CNRS, LCSM UHP Nancy
Jean Michel BROSSARD, Docteur, Veolia environnement

*A mes parents,
A ma famille,
A mes amis*

Remerciements

Toutes les personnes m'ayant permis de mener à bien ce travail sont assurées de ma gratitude.

Je remercie Monsieur Pierre Steinmetz pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral) et avoir rendu possible ce travail.

Je tiens à remercier mes encadrants Messieurs Christophe Rapin et Jean-Michel Brossard, pour la confiance qu'ils m'ont accordée, leur soutien constant, leurs précieux conseils et leur disponibilité tout au long de cette recherche.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à la soutenance. Je remercie sincèrement Messieurs Sébastien Chevalier et Yves Wouters pour avoir accepté d'évaluer mes travaux en qualité de rapporteurs. Mes remerciements s'adressent également à Madame Ghislaine Bertrand et Messieurs Henri Buscail et Michel Vilasi pour leur participation au jury en tant qu'examinateurs.

Je tiens tout particulièrement remercier les personnes qui ont largement participé à la bonne réalisation de cette étude :

- Monsieur Jean-François Maréché pour son ingéniosité, Madame Angele Peterhansel et Monsieur André Clerc qui ont contribué à l'élaboration et au développement du pilote de corrosion,

- et les membres du Service Commun de Microanalyses, Messieurs Alain Kohler et Johann Ravaux, sans qui les analyses des échantillons n'auraient pu donner les résultats intéressants et encourageants obtenus.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à Madame Géraldine Leroy et Messieurs Pierre-Yves Guernion et François Nicole ainsi qu'à l'ensemble des membres de la société VEOLIA Environnement, Centre de Recherche sur la Propreté pour avoir participé au financement et à la mise en place de cette étude. Ces remerciements s'adressent naturellement à toutes les personnes constituant l'équipe "Thermodynamique - Corrosion" que j'ai rencontrées depuis ma Maîtrise, qui savent associer rigueur et bonne humeur, ce qui permet de créer une dynamique d'échanges et de convivialité exceptionnelle.

Je ne saurais terminer sans une pensée pour ma famille et pour mes proches sans qui je n'aurais jamais pu arriver jusque-là. Un grand merci à mes parents pour leur soutien et leur compréhension. Merci également à l'ensemble de mes amis, tout particulièrement à Steffi, Alexandre, Ludovic, Adel, Edwige (pour les fameuses nuits blanches et la conversion de ce mémoire en PDF), Lionel de m'avoir toujours aidée, encouragée, réconfortée, et... supportée !

Sommaire

Introduction générale.....	2
Chapitre I : Contexte de l'étude	4
Chapitre II : Méthodes expérimentales.....	50
Chapitre III : Etude de la corrosion avec les cendres UVEOM.....	79
Chapitre IV : Etude de la corrosion avec les cendres UVEOM Cl.....	125
Chapitre V : Synthèse	165
Conclusion générale et perspectives	183
Annexes.....	186

Introduction générale

L'incinération est un moyen prometteur pour résoudre le problème de l'accumulation des ordures ménagères. En effet, l'incinération permet à la fois de réduire les volumes des déchets ménagers et de valoriser énergétiquement la combustion efficace, et ce de manière contrôlée vis-à-vis de l'environnement. Source d'énergie alternative utilisée pour alimenter les réseaux électriques ou de chauffage urbain, le traitement thermique économise les ressources fossiles. Face à la raréfaction et au renchérissement du pétrole, son intérêt économique s'accroît.

Les unités de valorisation énergétique des déchets (UVED), équipées d'échangeurs de chaleur subissent une importante corrosion à chaud par action combinée des gaz de combustion et de cendres volantes. Ces phénomènes de corrosion sont essentiellement localisés au niveau des tubes de surchauffeurs à l'intérieur desquels circule de la vapeur d'eau sous haute pression et plus précisément à l'interface fumées/tube/vapeur. Les origines de cette corrosion sont complexes et dépendent de la géométrie des installations ($T_{\text{fumées}}$ à l'attaque des échangeurs de chaleur, T_{vapeur} , P_{vapeur}), des conditions de combustion (P_{O_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$) et de la nature du combustible (présence de Cl, S et de métaux lourds). L'érosion par les cendres volantes, compte tenu de la grande vitesse des gaz de combustion est également un phénomène de dégradation important pouvant aggraver la corrosion chimique des matériaux. De plus, les UVED font l'objet, en plus de la corrosion à chaud et de l'érosion, d'autres types de corrosion tout aussi importants : la corrosion dite aux "arrêts" qui correspond à une attaque en phase aqueuse suite à la condensation de la vapeur d'eau et des gaz sur les scories déposées à la surface des tubes et les phénomènes d'encrassement qui diminuent les transferts de chaleur gaz/eau. Ces processus de corrosion induisent également des dégradations importantes.

En dépit d'arrêts réguliers qui permettent un entretien et une surveillance des installations en continu, cette corrosion/érosion peut entraîner des défaillances telles que le percement des tubes. La rupture de tubes échangeurs de chaleur nécessite des interruptions d'exploitation inopinées. Ces arrêts de maintenance sont coûteux et génèrent des pertes d'exploitation (production énergétique) importantes.

L'un des principaux enjeux européens est d'augmenter le rendement énergétique de ces installations, dont l'intérêt économique s'accroît du fait de la raréfaction et du coût des énergies fossiles. Pour répondre à cette exigence, l'objectif à atteindre pour les exploitants est d'augmenter les conditions de vapeur (T_{vapeur} et P_{vapeur}). Cependant, la tendance qui vise des conditions de vapeur toujours plus élevées risque d'amplifier les risques de corrosion et par conséquent de limiter les bénéfices associés à l'augmentation du rendement des installations.

Pour remédier à ces problèmes, de nombreuses propositions de matériaux existent, mais leur efficacité est incertaine. Par ailleurs, les mécanismes de corrosion sont complexes et multiformes car ils mettent en jeu de nombreux paramètres (multiplicités de matières corrosives (gaz et cendres) compte tenu de la diversité des déchets brûlés, évolution des températures, vitesses des gaz,...). De ce fait, l'intérêt de mieux comprendre l'impact des différents paramètres sur les mécanismes et les vitesses de corrosion est majeur. Ces éléments devront permettre de travailler sur le choix des matériaux en fonction des conditions environnementales et des mécanismes de corrosion rencontrés. L'objectif étant de donner aux exploitants la possibilité d'identifier les conditions de corrosion rencontrées dans leur installation et d'être en mesure de proposer des matériaux adaptés.

Le sujet de cette étude consiste à étudier la corrosivité des milieux rencontrés au niveau des échangeurs de chaleur. Dans cette optique, il semblait indispensable de mettre au point un pilote de corrosion capable de reproduire l'environnement corrosif type UVED en laboratoire, afin de simuler, le plus fidèlement possible les dégradations subies par les matériaux. L'originalité de ce dispositif expérimental porte sur la reproduction du gradient de température rencontré à l'interface fumées/tube/vapeur d'eau et de la vélocité des gaz et des particules. Ce pilote a, par conséquent, été développé dans le but de mieux appréhender les différents paramètres responsables de la corrosion afin de prévoir la tenue à moyen et à long terme des matériaux.

Préalablement à cette étude, une synthèse bibliographique a été réalisée. Elle présente au chapitre I, quelques généralités concernant les combustibles que sont les déchets ménagers et décrit le fonctionnement d'une UVED. Ensuite sont caractérisés les environnements corrosifs avec les

problèmes de corrosion rencontrés dans les installations notamment au niveau des échangeurs de chaleur, ainsi que les mécanismes de corrosion qui en découlent.

Le chapitre II est consacré à la conception du pilote de corrosion et des essais réalisés avec les différents paramètres suivis pour évaluer la corrosion. A ce titre, étant donné la complexité du système avec la diversité des paramètres susceptibles d'intervenir sur les dégradations subies par le matériau (températures et composition des gaz de combustion, compositions des cendres, températures de l'échantillon, matériau de l'échantillon, temps de réaction, vitesses des gaz,...), l'établissement d'un plan d'expériences ne faisant intervenir que les principaux paramètres influents sur la corrosion (températures des fumées, teneur en HCl et en SO₂ dans les gaz de combustion) était indispensable. La méthode des plans d'expériences permet de minimiser le nombre d'essais et de réaliser une exploitation optimale des résultats obtenus. Le matériau à tester est un acier au carbone TU37C couramment utilisé pour les surchauffeurs d'usines d'incinération, la température du matériau (400°C) et la durée des essais (48 heures) étant fixées.

Deux compositions de cendres ont été étudiées séparément, à savoir des cendres de composition dite "classique" (notée UVEOM) et des cendres enrichies en chlorures alcalins (notées UVEOM Cl). Ces études ont été effectuées selon la méthode des plans d'expériences, en fonction de la température et de la composition des gaz de combustion (P_{HCl} et P_{SO_2}). Les résultats obtenus avec chacune de ces séries de cendres ont été traités et présentés indépendamment dans deux chapitres : chapitre III consacré à la série de cendres UVEOM et chapitre IV dédié à la série de cendres UVEOM Cl.

Le dernier chapitre constitue une discussion générale de l'ensemble des résultats afin de mettre en évidence l'influence de chaque facteur étudié (température des fumées, P_{HCl} et P_{SO_2} dans les gaz de combustion, gradient de température établi à l'interface tube/fumées et composition de la cendre) sur la corrosion.

Chapitre I : Contexte de l'étude

I - Généralités sur le traitement des déchets.....	5
I.A Les déchets	5
I.A.1 Définition et production	5
I.A.2 Composition des ordures ménagères.....	6
I.A.3 Le devenir des ordures ménagères – Traitements des OM collectées en 2004.....	6
I.B L'incinération	8
I.B.1 Intérêts de ce mode de traitement.....	8
I.B.2 Fonctionnement d'une unité de valorisation énergétique des déchets (UVED).....	8
I.B.3 Les différents types de chaudières industrielles à tubes d'eau	10
I.B.4 Enjeu en terme de valorisation énergétique des déchets	12
II - L'environnement physico-chimique rencontré dans les UVED et mécanisme de corrosion	12
II.A Description de l'environnement.....	12
II.A.1 La température des fumées.....	15
II.A.2 Composition des gaz	16
II.A.3 Composition des scories.....	17
II.B Problèmes de corrosion rencontrés dans les UVED	19
II.B.1 Corrosion des parois du four	21
II.B.2 Corrosion des surchauffeurs.....	22
II.C Mécanismes de corrosion	25
II.C.1 Nature des agents agressifs	25
II.C.2 Attaque par la phase gazeuse	30
II.C.3 Corrosion sous dépôt.....	34
II.C.4 Corrosion par les phases fondues	35
III - Discussion - Conclusion	41

L'apparition de la société de consommation dans les pays occidentaux et l'explosion démographique récente ont amené à prendre en considération dès le début du XX^{ième} siècle le problème de l'élimination des déchets.

I - Généralités sur le traitement des déchets

I.A Les déchets

I.A.1 Définition et production

D'après l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)*, 849 millions de tonnes de déchets ont été produites en France en 2004. Usuellement, plusieurs types de déchets sont produits par :

- les collectivités : 14 millions de tonnes,
- les ménages : 28 millions de tonnes,
- les entreprises : 90 millions de tonnes,
- l'agriculture et sylviculture : 374 millions de tonnes,
- l'activité de soins : 0,2 millions de tonnes,
- les mines, carrières et BTP : 343 millions de tonnes.

Les ordures ménagères (notées OM), ou déchets ménagers sont les déchets issus de l'activité quotidienne des ménages, pris en compte par les collectes usuelles ou sélectives. Elles incluent également les déchets des commerçants et artisans qui suivent les mêmes circuits de traitement.

NB : les collectes sélectives concernent les déchets triés par les « producteurs », en vue d'une valorisation ou d'un traitement spécifique.

Quelques chiffres permettent de prendre conscience de l'importance du traitement des déchets. Pour les pays à haut revenu (USA, EU15, Hong-Kong), la production d'ordures ménagères s'élève à 350 kg/hab/an [1].

La production annuelle d'ordures ménagères de chaque français a doublé sur les 40 dernières années (Figure 1). Ce phénomène est dû à l'évolution démographique et à l'amélioration du niveau de vie. Il est cependant contrebalancé par l'augmentation du tri sélectif qui conduit une amélioration de la combustion dans les incinérateurs et, en corollaire, à une diminution des émissions des polluants ainsi qu'une légère diminution du taux de cendres [2]. Alors que la population française croît toujours, depuis 2002, la quantité annuelle de déchets produits tend à se stabiliser (Figure 1).

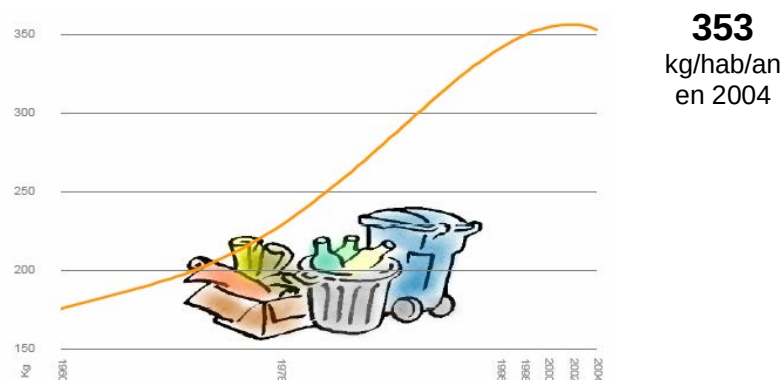


Figure 1 : Evolution de la production annuelle d'ordures ménagères en France par habitant et par an, de 1960 à 2004 (ADEME*).

* [www.ademe.fr/Domains d'intervention/Déchets/Chiffres clés](http://www.ademe.fr/Domains%20d'intervention/D%C3%A9chets/Chiffres%20cl%C3%A9s)

I.A.2 Composition des ordures ménagères

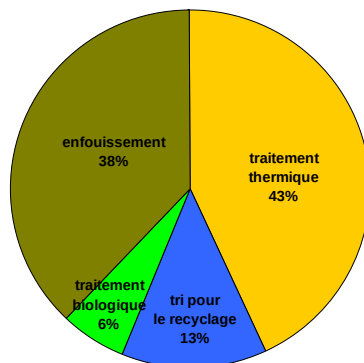
La composition des déchets évolue dans le temps et en fonction des saisons, du milieu (urbain ou rural) et du pays. La composition des ordures ménagères est donc très variée. On y trouve notamment des matières organiques putrescibles et de nombreux matériaux issus des emballages : verre, métal, matière plastique, carton, papier... Les emballages (bouteilles, cartons, boîtes de conserve, sacs...) représentent aujourd'hui près du tiers de son contenu (volume). En 2003, les matières plastiques représentaient plus d'un emballage ménager sur deux. Le Tableau 1 présente la composition moyenne nationale des ordures ménagères pour l'année 2003 [3,4].

Tableau 1 : Composition physique des ordures ménagères (USA, 2003) [5].

	% OM
Papier et carton	35,7
Verre et métaux	13,4
Déchets verts	12,2
Putrescibles	11,4
Plastiques	11,1
Bois	5,7
Caoutchouc et cuir	4,6
Textiles	4,3
Autres (poussières et cendres,...)	1,6

I.A.3 Le devenir des ordures ménagères – Traitements des OM collectées en 2004

Le traitement actuel des déchets se décompose en 4 secteurs (Figure 2) :



38 % de mis en décharge,
 43 % d'incinérés,
 13 % recyclés,
 6 % valorisés comme engrais.

Figure 2 : Répartition des ordures ménagères par mode de traitement (ADEME 2004).

La part des déchets mis en décharge baisse très légèrement (-1%) par rapport à 2003 et la part des déchets incinérés et triés augmente dans les mêmes proportions, atteignant 43% pour l'incinération. Le compostage et la méthanisation restent stables à 6% (Figure 3).

Plus de 50 % des ordures ménagères sont recyclées ou valorisées (en incluant la récupération d'énergie).

* [www.ademe.fr/Domains d'intervention/Déchets/Chiffres clés](http://www.ademe.fr/Domains%20d'intervention/D%C3%A9chets/Chiffres%20cl%C3%A9s)

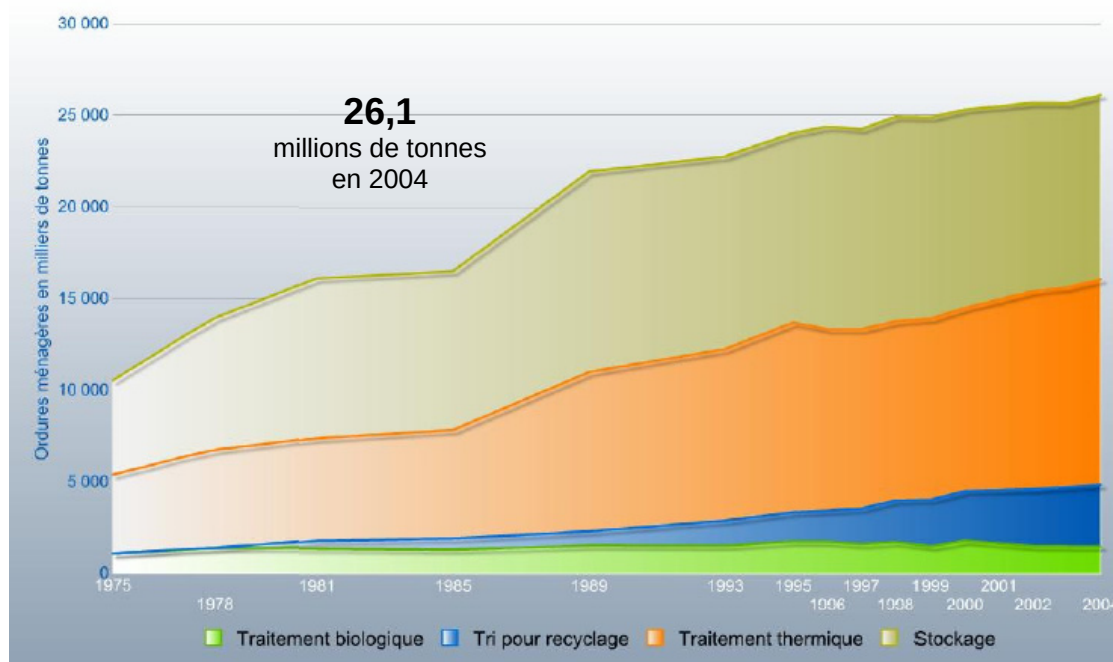


Figure 3 : Evolution des différents modes de traitement des ordures ménagères de 1975 à 2004 (ADEME).

Depuis 1993, le nombre d'installations de traitement des déchets diminue, les contraintes environnementales et technico-économiques ont eu pour effet d'augmenter la capacité unitaire des équipements. Le parc des installations de stockage réservé aux déchets "ultimes" (déchets ne pouvant plus être ni valorisés ni recyclés dans les conditions techniques et économiques du moment) diminue tout en améliorant les conditions environnementales de fonctionnement. En 2004, 312 installations de stockage étaient recensées. De même, alors que début 1997 le parc des incinérateurs comprenait encore 300 installations dont beaucoup de très faible capacité, seules 134 sont actuellement en fonctionnement. La plupart sont des installations récentes et de capacité unitaire plus importante que par le passé.

La Figure 4 présente la localisation de ces installations en France.

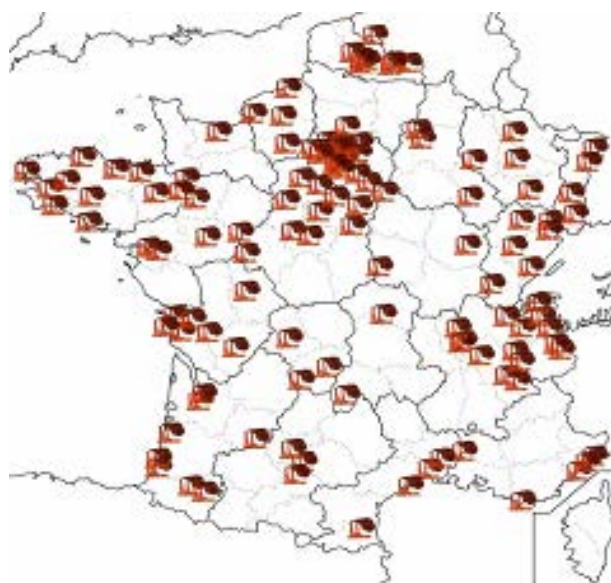


Figure 4 : Localisation des incinérateurs d'ordures ménagères en France.

* [www.ademe.fr/Domains d'intervention/Déchets/Chiffres clés](http://www.ademe.fr/Domains%20d'intervention/D%C3%A9chets/Chiffres%20cl%C3%A9s)

I.B L'incinération

I.B.1 Intérêts de ce mode de traitement

L'incinération des ordures ménagères est à la fois un moyen de traitement pour réduire les volumes des déchets et un mode de valorisation énergétique très efficace, et ce de manière contrôlée vis-à-vis de l'environnement.

La combustion des déchets génère de l'énergie ; l'énergie contenue dans les ordures ménagères avoisine 2300 kWh par tonne. Ainsi, le déchet devient une ressource énergétique qu'il est intéressant de valoriser : actuellement 94 % des tonnages incinérés font l'objet d'une valorisation énergétique. Les calories contenues dans les fumées de combustion des déchets ménagers sont récupérées au niveau de la chaudière sous forme de vapeur. La vapeur ainsi produite peut être valorisée pour alimenter un réseau de chauffage urbain, fournir de la vapeur ou être transformée en électricité à l'aide d'un turboalternateur. Une valorisation mixte chaleur/électricité peut également être mise en œuvre : c'est la cogénération. Ainsi, en 2004, l'incinération de 12 millions de tonnes de déchets a permis de produire 3800 GWh Electrique et 10085 GWh Thermique (ADEME*).

Une tonne d'ordures ménagères incinérées conduit, en moyenne, à la production de :

- 230 à 250 kg de mâchefers,
- 25 à 40 kg de résidus d'épuration des fumées d'OM (REFIOM),
- 20 à 22 kg de métaux ferreux,
- 0,5 à 1,5 kg de métaux non ferreux.

Les mâchefers peuvent être valorisés en technique routière comme substitut de granulats naturels. Lorsqu'ils ne sont pas valorisés, les mâchefers sont stockés dans des centres de stockage (CSD) prévus à cet effet (CSD de classe 2). L'essentiel des ferrailles et autres métaux issus des déchets sont récupérés et recyclés.

L'incinération des ordures ménagères permet ainsi de réduire sensiblement le recours aux matières premières, et notamment aux combustibles fossiles. Face à la raréfaction et au renchérissement du pétrole, son intérêt économique s'accroît.

I.B.2 Fonctionnement d'une unité de valorisation énergétique des déchets (UVED)

La première fonction d'un incinérateur consiste à transformer, par la combustion auto-entretenue, des déchets de nature hétérogène en un résidu inerte, et ce de manière contrôlée vis-à-vis de l'environnement. Le principe de base de la combustion consiste donc 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 comprend 3 étapes : le séchage, la gazéification et une réaction d'oxydation fortement exothermique [6].

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

- le four d'incinération,
- 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 5 montre un schéma de fonctionnement d'un incinérateur. Tous les incinérateurs de déchets urbains fonctionnent selon le même principe [3,7-9], même si ces installations ont évolué en fonction du temps. En effet des améliorations ont été apportées pour augmenter le rendement, la récupération d'énergie et pour limiter la corrosion.

* [www.ademe.fr/Domains d'intervention/Déchets/Chiffres clés](http://www.ademe.fr/Domains%20d'intervention/D%C3%A9chets/Chiffres%20cl%C3%A9s)

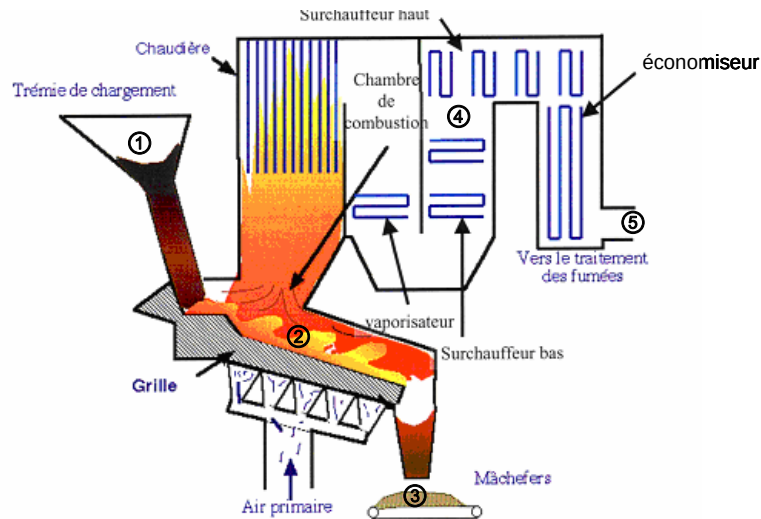


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'une UVED.

Les déchets sont, dans un premier temps déchargés dans la fosse de stockage. La mise en dépression de cette dernière permet d'éviter la dispersion des poussières, papiers et odeurs à l'extérieur du bâtiment lors des manœuvres de déchargement et reprise des ordures.

Les ordures ménagères sont, ensuite amenées par bras mécanique jusqu'à la trémie d'alimentation du four (1). Les déchets sont alors déversés dans l'enceinte du four ou chambre de combustion. Ils sont alors poussés sur la grille où ils subissent des étapes de séchages, gazéification, combustion pyrolyse (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 la couche d'ordures à une épaisseur constante. Ce qui permet :

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

En fin de parcours les déchets ménagers doivent être entièrement brûlés et ne se présenter que sous forme de cendres ou de mâchefers.

Pour entretenir la combustion, de l'air primaire préchauffé ($T \approx 130^\circ\text{C}$) est injecté au niveau de la grille. Son rôle est multiple, il permet de :

- sécher les ordures ménagères au niveau de la grille de séchage,
- 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. Cet air dit "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,
- par dilution, de réguler la température des fumées à l'entrée de la chaudière,
- 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.

Les mâchefers ou matériaux incombustibles collectés en fin de combustion sont refroidis par aspersion d'eau (3) et peuvent être valorisés directement ou dirigés vers un centre de maturation (centre dans lequel sont stockés les mâchefers durant quelques semaines, temps nécessaire à l'accomplissement d'un phénomène de carbonatation, afin que ces derniers soient considérés comme valorisables). Les éléments ferreux et non ferreux sont extraits de ces mâchefers et sont réutilisés comme matière première secondaire.

L'incinération des ordures ménagères produit près de 3 millions de tonnes par an de mâchefers (soit 25 à 30% des OM incinérées), dont 70% sont valorisés sur des plates-formes de traitement et de maturation, et moins de 30% sont stockés en décharge de classe 2 (ADEME^{*}).

Les autres résidus de l'incinération comprennent les cendres qui sont récupérées le long des parois du four, et les REFIOM (Résidus d'Epuración des Fumées des Ordures Ménagères). Les REFIOM sont des résidus solides constitués de cendres volantes et de sels, produits par les réactions acide-base, collectés afin de réduire la pollution atmosphérique. Ils sont stabilisés et stockés dans des centres de stockage de classe 1, au titre de la législation sur les installations classées. Ils représentent 3 à 5% des déchets entrant d'incinération (ADEME^{*}).

Les échangeurs de chaleur (4) permettent la production de vapeur qui est utilisée pour alimenter un réseau de chauffage urbain, un réseau électrique (turbines, turbo-alternateurs) ou pour être valorisée en tant que telle.

Le traitement des fumées : les gaz de combustion contiennent des poussières, des métaux lourds, des gaz acides, des composés organiques (comme les dioxines), ... Ils sont traités, selon leur nature, par centrifugation, électrofiltres, filtres à manches, réactifs (chaux, bicarbonate, soude...) ou par absorption sur charbon actif (5).

I.B.3 Les différents types de chaudières industrielles à tubes d'eau

I.B.3.1 Chaudières horizontale / verticale

La combustion des déchets dégage de la chaleur et les gaz de combustion atteignent une température de l'ordre de 1000°C. La réglementation environnementale ne permet pas de rejeter directement à l'atmosphère des gaz à haute température et elle exige qu'ils soient au préalable refroidis. Le moyen le plus utilisé dans les UVED consiste à refroidir les gaz en leur permettant de transférer leur chaleur à de l'eau. Pour cela, un équipement échangeur de chaleur appelé chaudière est utilisé. La chaleur ainsi transférée augmente la température de l'eau et peut même la transformer en vapeur. Cette eau chaude ou vapeur est par la suite utilisée pour des applications de chauffage ou pour entraîner des turbines. Ainsi, la chaudière est un type d'échangeur de chaleur. Dans une chaudière, la surface d'échange est constituée par l'enveloppe extérieure d'une multitude de tubes en métal et le transfert s'effectue toujours du fluide chaud (gaz de combustion) vers le fluide froid (eau de chaudière).

Les chaudières à tubes d'eau sont les plus utilisées pour la production de vapeur en incinération. Les tubes dans lesquels circule l'eau sont installés sur le parcours des gaz de combustion et en périphérie de la zone de combustion.

La Figure 6 présente des schémas de configurations possibles de chaudière. Les principales différences sont les suivantes [3] :

- la position verticale ou horizontale des tubes échangeurs de chaleur,
- la position de l'injection de l'air secondaire,
- les températures des gaz à l'entrée des tubes échangeurs de chaleur.

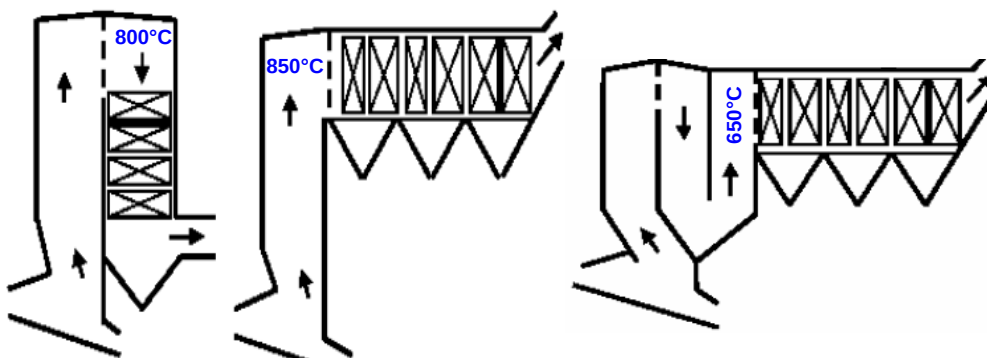


Figure 6 : Schémas des différents designs des chaudières utilisés dans les UVED [3].

* [www.ademe.fr/Domains d'intervention/Déchets/Chiffres clés](http://www.ademe.fr/Domains%20d'intervention/D%C3%A9chets/Chiffres%20cl%C3%A9s)

Ces technologies diffèrent de part l'emplacement et l'assemblage des échangeurs de chaleur avec notamment la température d'attaque des fumées au niveau de ces échangeurs de chaleurs, ce qui engendre des conséquences sur les conditions de vapeur (T_{vapeur} , P_{vapeur}).

La circulation d'eau dans les tubes de la chaudière est dite naturelle (convection naturelle) parce qu'elle s'établit d'elle-même par le jeu des différences de densité entre l'eau qui descend du ballon et l'émulsion (mélange eau-vapeur) qui monte au ballon.

I.B.3.2 Les échangeurs de chaleur

La chaudière se compose de plusieurs éléments de échangeurs de chaleurs : économiseur, évaporateur et surchauffeur. Ces éléments sont réunis dans un même ensemble car ils communiquent avec le ballon supérieur lieu d'arrivée de l'eau à vaporiser et lieu de départ de la vapeur vers le surchauffeur. L'eau est montée en température (environ 100°C) par des réchauffeurs d'eau (les économiseurs). La vapeur saturée est obtenue par évaporation dans les murs membranes et les évaporateurs, puis collectée au niveau du ballon. La vapeur surchauffée est valorisée via le turboalternateur (Figure 7). La température finale de la vapeur sèche peut atteindre 350 à 500°C en fonction de la pression vapeur.

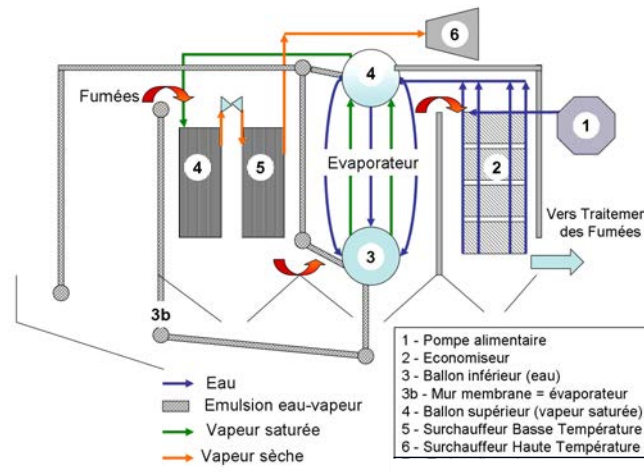


Figure 7 : Circuit de la vapeur d'eau au sein d'une UVED.

Les murs membranes sont constitués de panneaux de tubes. Ils se trouvent tout autour du feu formant ainsi les parois du foyer. Ils récupèrent l'énergie calorifique directement produite par le rayonnement du feu. En vaporisant l'eau, ils permettent un refroidissement complet de toute l'enceinte du foyer donc de maintenir la température du four au voisinage de 1000°C. Cette température est importante pour éviter la surchauffe des gaz de combustion qui passeront dans les surchauffeurs.

La circulation d'eau dans tous ces échangeurs de chaleur (vaporisateurs, surchauffeurs et économiseurs) se fait à contre-courant (Figure 8) et à co-courant (Figure 9) du circuit des gaz.

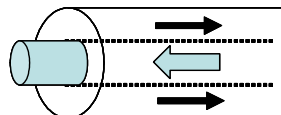


Figure 8 : Schéma d'un échangeur dit à contre-courant.

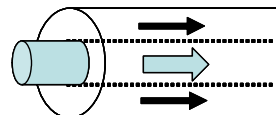


Figure 9 : Schéma d'un échangeur dit à co-courant.

Un échangeur se réduit rarement à un tube unique. Néanmoins, l'étude de ces cas élémentaires, dans le cadre d'une première approche, est nécessaire : l'échangeur industriel étant, en général, constitué par un grand nombre de tubes.

I.B.4 Enjeu en terme de valorisation énergétique des déchets

A l'heure actuelle, le rendement énergétique d'une UVED est d'environ 25% ($T_{\text{vapeur d'eau}} = 420^{\circ}\text{C}$) [10], alors que celui d'une centrale à charbon est d'environ 47% ($T_{\text{vapeur d'eau}} = 580^{\circ}\text{C}$) [11,12]. L'un des principaux enjeux européens est donc d'augmenter le rendement énergétique de ces installations, 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.

Pour répondre à ces exigences en termes de valorisation énergétique, les objectifs à atteindre pour les exploitants sont :

- augmenter les rendements des installations en augmentant les conditions de vapeur (T_{vapeur} et P_{vapeur}),
- augmenter la disponibilité des installations en évitant les arrêts grâce à une maintenance préventive adaptée.

En effet, dans une UVED, les phénomènes d'encrassement par les gaz et les scories altèrent le rendement énergétique et nécessitent des interventions régulières pour nettoyer les parties encrassées. La rupture de tubes échangeurs de chaleur et particulièrement des surchauffeurs suite à une corrosion excessive est à l'origine d'arrêt de maintenance coûteux et de perte d'exploitation (production énergétique) importante. Par ailleurs, la tendance qui vise des conditions de vapeur (T_{vapeur} , P_{vapeur}) toujours plus élevées (Tableau 2) risque d'accroître ces risques de corrosion et, par conséquent, de limiter les bénéfices associés à l'augmentation du rendement des installations.

Tableau 2 : Evolution des conditions de vapeur.

	1980	2000-2007	2010
Température vapeur ($^{\circ}\text{C}$)	350	400	500
Pression de vapeur (bar)	30	40-60	110

II - L'environnement physico-chimique rencontré dans les UVED et mécanisme de corrosion

II.A Description de l'environnement

La combustion des déchets génère des fumées composées de gaz et de particules condensées (aérosols et particules solides). La composition des fumées dépend de la composition des ordures ménagères et des conditions de combustion ($\text{O}_2\%$, température). La composition des ordures ménagères est évolutive dans le temps et en fonction du pays,.... Le Tableau 3 donne un exemple de leurs compositions physique et chimique [3,4,13,14].

Les valeurs figurant dans ce tableau sont exprimées en pourcentage massique sur la matière sèche, or la part d'humidité de ces déchets, pour les pays à haut revenu (USA, EU15, Hong-Kong) est de 20 à 30% [1].

Tableau 3 : Composition physique et chimique des ordures ménagères [5].

		% massique sur matière sèche						
	% OM	carbone	hydrogène	oxygène	azote	soufre	taux de cendre	chlore*
Papier et carton	35,7	43,5	6	44	0,3	0,2	6	0,071
Plastiques	11,1	60	7,2	22,8	-	-	10	0,278
Textiles	4,3	55	6,6	31,2	4,6	0,2	2,5	0,054
Caoutchouc et cuir	4,6	69	9	5,8	6	0,2	10	0,058
Bois	5,7	49,5	6	42,7	0,2	0,1	1,5	0,224
Déchets verts	12,2	47,8	6	38	3,4	0,3	4,5	
Verre et métaux	13,4	2,5	0,35	2,9	<0,1	-	94	0,008
putrescibles	11,4	48	6,4	37,6	2,6	0,4	5	0,034
Autres (poussières, cendres,...)	1,6	26,3	3	2	0,5	0,2	68	-
Sur l'ensemble des OM		42,3	5,5	31	1,3	0,18	18,6	0,72

* P. Redmakers, W. Hesseling and J. Van de Wetering (2003). Review on corrosion in waste incinerators, TNO report.

Cette composition d'OM ne tient pas compte des sels alcalins et des métaux lourds tels que le zinc, le plomb,...[12,15]. Sous forme d'oxydes, de chlorures ou encore de sulfates, ces éléments volatils sont présents dans les dépôts et les gaz, et peuvent occasionner une forte corrosion notamment au niveau des surchauffeurs [12]. La quantité moyenne de ces éléments contenus dans les déchets est donnée dans Tableau 4.

Tableau 4 : Quantité de Cl, K, Na, S, Pb et Zn contenue dans les déchets [16].

	Cl	K	Na	S	Pb	Zn
% mass.OM	0,73 ± 0,12	0,25 ± 0,05	0,48 ± 0,12	0,14 ± 0,02	0,053 ± 0,011	0,13 ± 0,03

II.A.1.1 Caractéristiques des gaz

La combustion des OM génère des gaz et des cendres contenant les éléments Cl, Na, K, Zn et S qui sont reconnus pour occasionner une forte corrosion [12]. La volatilisation des éléments Pb, Zn, Na, et K est fortement influencée par la teneur en chlore. En effet, le chlore favorise de manière significative la volatilisation de ces éléments (Tableau 5) [17,19].

Tableau 5 : Influence de l'addition de CaCl₂ et Cl₂ dans les cendres volantes sur la volatilisation à 1000°C pendant 3 heures.

Element	Volatilisation sans addition de chlore (CaCl ₂ et Cl ₂ dans les cendres volantes) (% mass.) [18]	Volatilisation avec addition de chlore (CaCl ₂ et Cl ₂ dans les cendres volantes) (% mass.) [17]
Pb	90	94,8 – 96,1
Zn	40	96,5 – 100
Na	62	75,3 – 75,5
K	76	90,1 – 93,0

La volatilisation des espèces devient notable à partir d'une pression de vapeur de 10⁻⁶atm. La Figure 10 présente les pressions de vapeur de certains composés notamment des chlorures alcalins et métalliques en fonction de la température des gaz [20].

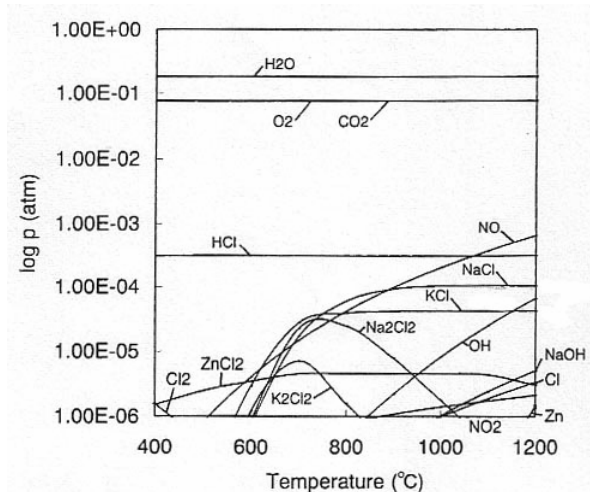


Figure 10 : Composition des gaz calculée pour une composition de OM donnée (Cl : 0,4%mass., S : 0,02%mass., Na : 600ppm, K : 400ppm, Ca : 0,9%mass.) [20].

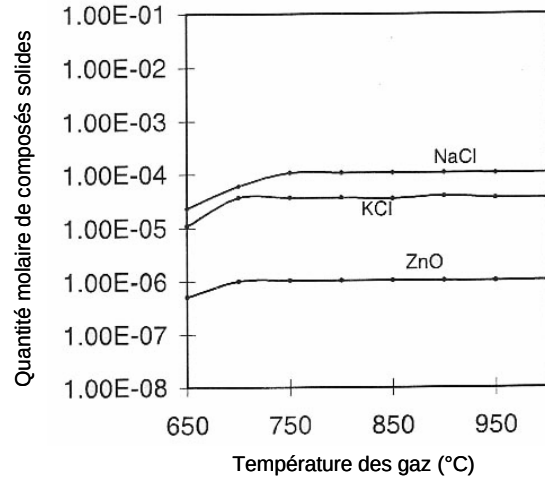


Figure 11 : Quantité molaire calculée des espèces condensées en phase vapeur à la surface du tube (600°C) en fonction de la température des gaz [20].

La pression de vapeur de NaCl et KCl semble relativement constante entre 800°C et 1200°C et dans cette gamme de températures, leur présence à l'état gazeux (NaCl (g), KCl (g)) est significative.

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés afin de mettre en évidence la condensation des espèces telles que NaCl et KCl en phase vapeur [20]. Ces calculs sont effectués en considérant la condensation sur un tube dont la température de surface est fixée à 600°C ("partie froide"). La Figure 11 montre le type et la quantité de chaque composé solide présent à la surface du tube en fonction de la température.

La quantité de chlorures alcalins ne varie pratiquement pas pour des températures comprises entre 700°C et 1000°C. La condensation des chlorures alcalins à la surface du métal (600°C) est moins importante à $T_{\text{gaz}} = 650^\circ\text{C}$ qu'à $T_{\text{gaz}} = 700^\circ\text{C}$ -750°C. Le dépôt des espèces condensées sur le tube pour une température de gaz à 750°C conduit donc à une teneur en chlore dans les sels plus importante que pour $T_{\text{gaz}} = 650^\circ\text{C}$, phénomène qui peut être à l'origine d'une corrosion aggravée. Or, au niveau des surchauffeurs, la corrosion des tubes augmente généralement avec la température des gaz [21]. La condensation des chlorures alcalins et des métaux lourds sur une partie froide, à savoir la surface des tubes, peut conduire à la formation de sels fondus à bas point de fusion. Une corrosion forte apparaît particulièrement lorsque le dépôt est fondu. En ce sens, les chlorures alcalins (Na, Cl) et de métaux lourds (Zn, Pb) sont les espèces chimiques les plus agressives [22,23].

II.A.1.2 Caractéristiques des particules condensées

Le mécanisme de formation de ces particules, dans le cas de la combustion de biomasse dans une installation de combustion sur grille, est décrit à la Figure 12.

Deux modes de formation correspondant à deux distributions de tailles de particules sont identifiés :

- Le premier mode concerne des particules d'une taille inférieure au micromètre. Ces particules sont formées par condensation homogène des espèces en phase gazeuse (formation d'aérosol). Ce mode se caractérise principalement par la condensation d'alcalins chlorés et sulfatés gazeux, mais aussi par la condensation d'oxydes métalliques.
- Le deuxième mode est constitué de particules de quelques micromètres à une dizaine de micromètres. Elles trouvent leurs origines dans les mécanismes d'agglomération des particules décrits dans le premier mode, dans les mécanismes d'entraînement des cendres au niveau du foyer et dans la condensation hétérogène sur les particules existantes. Les mécanismes font que les particules sont enrichies en éléments peu volatils, tels que le silicium ou le calcium, qui sont entraînés hors du lit sous forme de particules d'oxydes. Ces particules servent ensuite de

surface de condensation privilégiée pour la condensation des espèces volatiles alcalines, lors du refroidissement des fumées à la sortie de la chambre de combustion.

Les particules formées sont ensuite convoyées dans les fumées, et peuvent participer à la formation de dépôt pulvérulent, ou de dépôt par fouling (encrassement).

Les particules solides, en fusion ou imbrûlées s'envolent. En fonction de la composition de ces cendres volantes, les phénomènes de condensation à la surface des particules solides peuvent s'établir et mener à la formation de composés eutectiques à bas point de fusion. Ces phases collantes participent à la formation des dépôts.

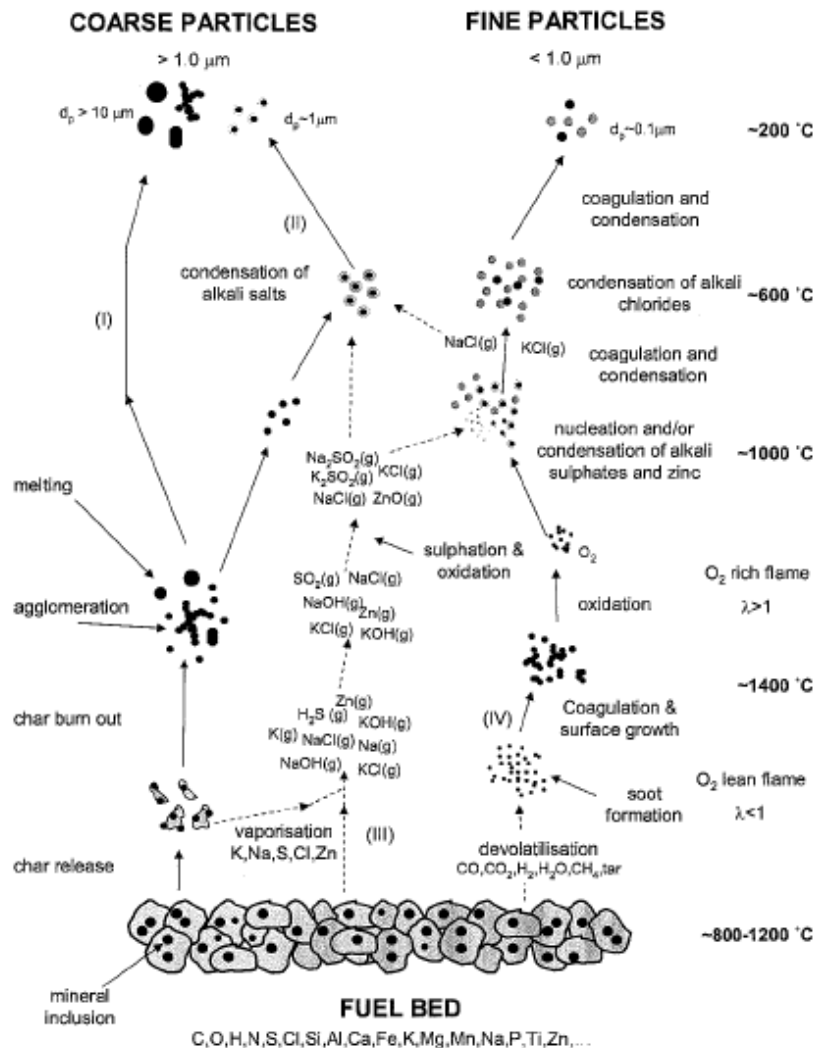


Figure 12 : Schéma décrivant la formation des particules volantes [24].

II.A.2 La température des fumées

La température est un paramètre important influençant les phénomènes de corrosion des matériaux utilisés pour les surchauffeurs. Cependant, il est important de faire la différence entre la température des gaz de combustion, la température des tubes d'échangeurs et la température des dépôts présents à la surface des tubes.

D'après R. PLUR [25], ainsi que par différents relevés de température effectués dans un incinérateur, une échelle de température des gaz de combustion a pu être établie (Figure 13 et Figure 14).

Dans l'enceinte du four, les déchets sont brûlés à plus de 1000°C. Dans la partie haute de la chambre de combustion, avec l'injection de l'air secondaire, la température des fumées avoisine les 900°C. Au niveau des premiers surchauffeurs, la température des gaz de combustion est encore importante (650-850°C), mais elle décroît tout au long de son parcours grâce au transfert de chaleur entre les fumées et l'eau via les échangeurs de chaleur. En fin de parcours, elle atteint 200°C-250°C.

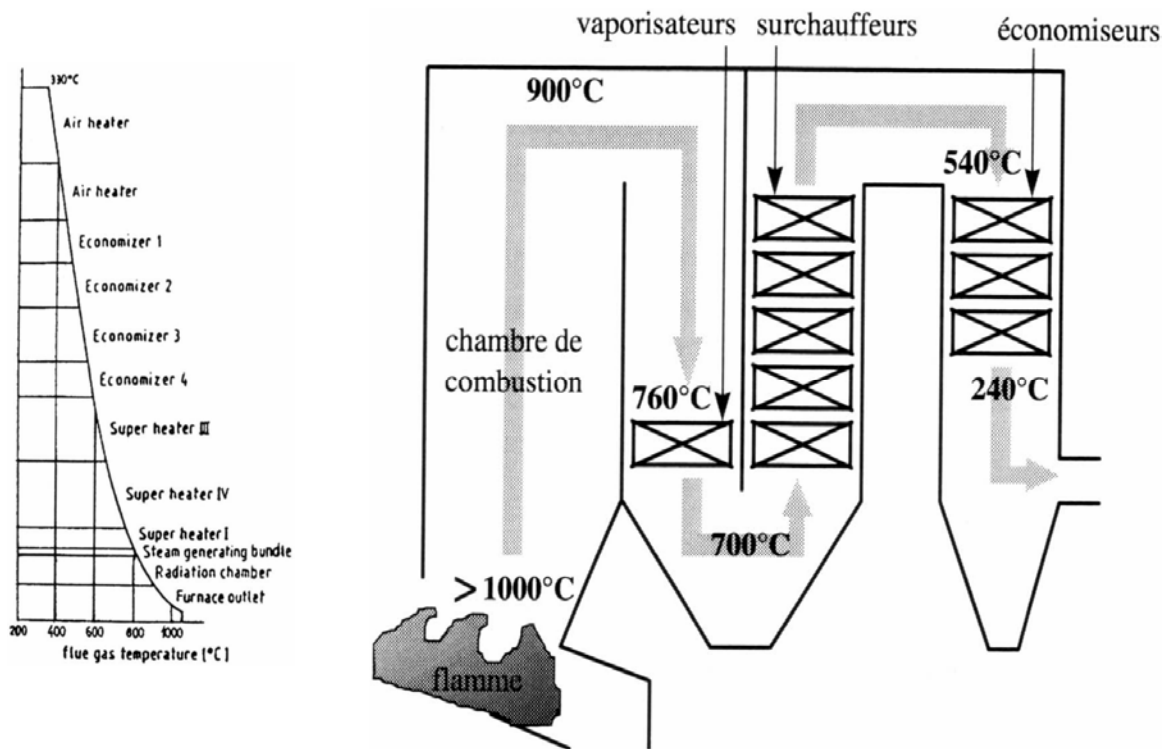


Figure 13 : Gradient thermique dans un incinérateur [25].

Figure 14 : Ordre de grandeur des températures du circuit des gaz [26].

La température des gaz a une influence sur la température des tubes, mais aussi sur la composition des gaz et des cendres qui s'y déposent. Ces dépôts jouent un rôle important dans les mécanismes de corrosion [27].

II.A.3 Composition des gaz

Compte tenu de la diversité des déchets brûlés, la composition des gaz de combustion est complexe [7]. De plus, elle n'est pas constante dans toute l'installation, elle est modifiée au niveau des injections locales d'air et dépend également de la température des gaz qui varie en fonction de l'emplacement [28]. Le Tableau 6 présente la composition des gaz dans les différentes parties d'un incinérateur.

Tableau 6 : Composition des gaz dans les différentes parties d'un incinérateur [7].

	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)	8-10	15	9-12	600-1200	90-130	<20	20-40

La composition des gaz diffère d'une installation à l'autre, comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau 7 : Composition des gaz en sortie de chaudière dans différentes installations [7].

	Oberhausen	Japon				Baltimore Greenpoint	Autriche		Högdalen	Akren	Harrisburg	Miami
Ref.	[25]	[29]				[30]	[31]		[32]		[33]	
O ₂ %	-	10,4-10,7	7,8-8	7,9-9	10-11,6	1-10	13	9	5,7-9,9	9,9	9,0	9,5
CO ₂ %	-	8,6-10,4	11-12,2	10,9-12,3	8,9-9,5	1-10	-	13	9,5-13,9	9,0	7,5	8,4
CO ppm	-	15-56	1-2	-	100-123	100-1000	25	20	22-68	<20	30	10
SO ₂ ppm	87	26-65	13	19	<0,01	100-1000	150	500	38-71	116	135	107
HCl ppm	399	798 - 1300	600 - 690	1060 - 1250	422 - 641	100 - 1000	260	690	455 - 680	284	485	374
H ₂ O %	-	17,4-18	17,9-21	19,5-21	16,6-17,7	-	-	-	-	14,2	8,8	10,5
NO _x ppm	-	-	-	-	-	100-1000	-	-	189-225	-	-	-
HF ppm	-	-	-	-	-	1-100	-	-	3-9,3	-	-	-

Le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau présents dans les gaz de combustion proviennent de la combustion des matières organiques et de l'humidité des déchets. Ces fumées contiennent également du chlorure d'hydrogène (HCl) issu des matières plastiques telles que le PVC [34] et du papier [30], des oxydes de soufre et d'azote [7]. Sont considérés comme des agents corrosifs HCl et SO₂, dont les teneurs moyennes sont de l'ordre de 500 ppm et 50 ppm, respectivement.

S'ajoutent aux compositions présentées dans ces deux tableaux (Tableau 6, Tableau 7), les éléments Cl, Na, K, Pb, Zn et S contenus dans les gaz de combustion en quantité significative. Environ 90% du chlore et environ la moitié de la quantité de Pb et Zn se présentent à l'état gazeux. De même, approximativement 10% de Na et 33% de K sont en phase vapeur. Plus de 75% de S se présente sous forme gazeuse. Les autres éléments tels que Ca, Al, Fe et Si sont moins volatils (> 88% de ces éléments restent à l'état solide dans les cendres), ils sont, par conséquent, les principaux composants des cendres [35].

II.A.4 Composition des scories

La composition du milieu gazeux ne suffit pas, à elle seule, à décrire la corrosivité de l'environnement. Il faut, en effet, tenir compte de la présence de quantités importantes de cendres volantes qui sont responsables de l'érosion et de la corrosion.

II.A.4.1 Mécanisme de formation des dépôts

Le "fouling" est l'encrassement le plus problématique dans les installations de valorisation thermique, car il se forme au niveau des échangeurs de chaleur et diminue ainsi le rendement énergétique de l'installation. La formation des dépôts engendre également des phénomènes de corrosion des échangeurs.

La description suivante porte sur le mécanisme de formation du "fouling" en trois étapes décrit dans la littérature dans le cas de chaudière à charbon [23].

- Etape 1. Pour un échangeur de chaleur dont la surface est initialement non encrassée, la première couche se forme principalement par :
 - o condensation des espèces en phase vapeur,
 - o condensation des fines particules qui ont pu diffuser jusqu'à la surface et,
 - o par des particules (cendres) ayant impacté la surface par inertie.

La formation du dépôt est initialement pulvérulente. L'adhérence des particules volantes est permise grâce aux forces de Van der Waals et aux forces électrostatiques. Les particules de taille plus importante peuvent impacter, mais n'adhèrent pas à la surface où sont ré-entraînées par le flux gazeux. Cette couche d'initialisation (Figure 15) est de couleur blanche, car majoritairement composée de sels alcalins et de sels métalliques qui se sont condensés sur la surface froide.

- Etape 2. Une fois la couche d'initialisation stabilisée, le dépôt continue de croître grâce aux mécanismes de condensation et d'adhérence des fines particules. A cela, s'ajoute l'adhésion de particules plus importantes qui est permise par la tension de surface entre la particule et la fraction liquide du dépôt (Figure 16).
- Etape 3. Le vieillissement du dépôt se traduit par sa consolidation. La résistance thermique du dépôt et la température à la surface augmentent avec l'épaisseur de la couche de transition. Cette augmentation de température superficielle modifie les mécanismes de formation et la structure du dépôt. L'apport de matière par condensation diminue. L'adhérence des particules "rigides" est permise par les forces de Van der Waals et électrostatiques. Pour les autres particules, la couche de condensats liquides présente sur leur surface, permet l'accroche de celle-ci sur le dépôt, conduisant ainsi à la création d'une couche externe sur le dépôt (Figure 17).

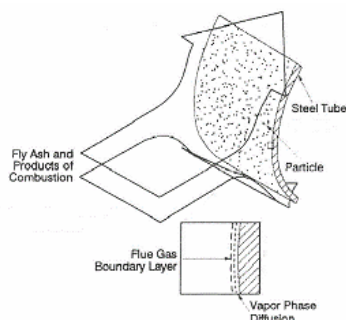


Figure 15 : Formation de la couche d'initiation (Etape 1).

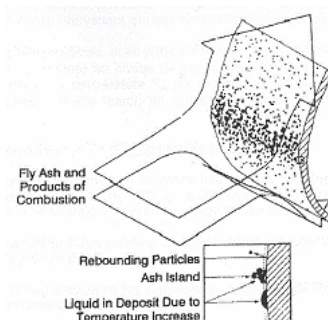


Figure 16 : Formation de la couche de transition (Etape 2).

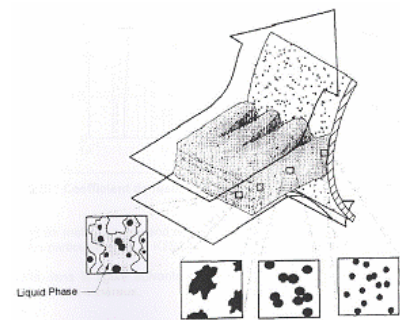


Figure 17 : Structuration du dépôt (Etape 3).

II.A.4.2 Composition des scories

La présence des cendres volantes modifie localement la composition des gaz. La nature de la scorie est fonction de celle des déchets brûlés, mais aussi de la température des gaz. Compte tenu du gradient thermique observé dans les installations (schématisé à la Figure 13), une large palette de composition de scories est observée [15,36,37] (Tableau 8) :

Tableau 8 : Composition chimique type de la scorie (% mass.) - Analyse effectuée par fluorescence X d'après [38].

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 composition chimique des cendres déposées évolue donc suivant leur emplacement dans l'incinérateur. En effet, la nature et la composition des dépôts dépendent de la température à laquelle ils se forment [7] :

- dans la chambre de combustion où la température est élevée (900°C-1000°C), on observe la présence de silicoaluminates, Al₂O₃, SiO₂, MgO, CaO. Le rôle de ces produits sur les processus de corrosion reste cependant très limité, sauf dans le cas où les scories contiennent des oxydes de plomb ou de zinc.
- dans la partie des surchauffeurs, la température des gaz étant plus faible, les dépôts formés sont plus riches en composés très volatils tels que les chlorures. Une recombinaison des oxydes de soufre avec les oxydes et chlorures alcalins et alcalino-terreux est également observée. La présence de CaSO₄, silicoaluminates, NaCl et KCl est ainsi identifiée (Tableau 9).

Tableau 9 : Composition d'une scorie surchauffeur (% mass) [7]. 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

Les sulfates tels que K₂SO₄ et Na₂SO₄ sont généralement observés dans les parties les plus chaudes, les chlorures, plus volatils, se déposent dans les parties plus "froides" [8].

Selon la nature des ordures ménagères, les scories peuvent contenir, des quantités plus ou moins importantes de métaux lourds. Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments des déchets : les papiers, les plastiques, les putrescibles (les poissons), et surtout dans les piles (au mercure et au cadmium), les capsules de surbouchage (au plomb), les débris de lampes et de thermomètres (mercure). Ces métaux lourds se présentent sous forme d'oxydes, de chlorures, sulfates, composés très corrosifs [39-41]. Il est nécessaire de préciser qu'une fois formés, les dépôts ne sont pas toujours en équilibre thermodynamique avec le milieu et peuvent évoluer avec le temps [8] (oxydation des chlorures ou réduction des sulfates).

II.B Problèmes de corrosion rencontrés dans les UVED

La corrosion est définie comme étant la dégradation d'un matériau résultant de son interaction physico-chimique avec le milieu environnant.

Les échangeurs de chaleur d'Unité de Valorisation Énergétique des Déchets sont sujets à la corrosion. La récupération d'énergie nécessite la mise en place de différents échangeurs de chaleur métalliques au cœur de l'installation et au contact des gaz et des dépôts. Ces échangeurs sont constitués de tubes métalliques généralement en acier soudés les uns aux autres et fréquemment recouverts de bétons réfractaires.

En dépit d'arrêts réguliers permettant un entretien et une surveillance des installations en continu, cette corrosion/érosion peut entraîner des dommages tels que le percement des tubes et des interruptions d'exploitation inopinées dont le coût est significatif et qui présente une mise en danger du personnel.

Les dégradations subies par les matériaux (Tableau 10) ont plusieurs origines ; les phénomènes de corrosion/érosion dus aux gaz et aux dépôts provenant de la combustion des déchets, la corrosion due à la circulation du fluide caloporteur (eau liquide et/ou vapeur) à l'intérieur de ces tubes et également les contraintes mécaniques (fatigue, fluage) [42].

Tableau 10 : Les problèmes types rencontrés dans les principales zones où les dommages sont observés [42].

	Tubes des murs d'eau	Tubes des surchauffeurs
Fluage	-	X
Fatigue	X	X
Erosion	X	X
"Fireside corrosion" (partie externe du tube, exposée aux réactifs (gaz, cendres,...))	X	X
"Waterside corrosion" (partie interne du tube, exposée au fluide caloporteur (eau))	X	X
Dommages dus à l'hydrogène	X	-

La dégradation des tubes de surchauffeur peut s'opérer par corrosion en phase gazeuse, par attaque par des sels fondus ou par combinaison des deux. Ces différents types de corrosion seront détaillés ultérieurement dans ce chapitre. La corrosion haute température inclue plusieurs mécanismes qui sont présentés à la Figure 18.

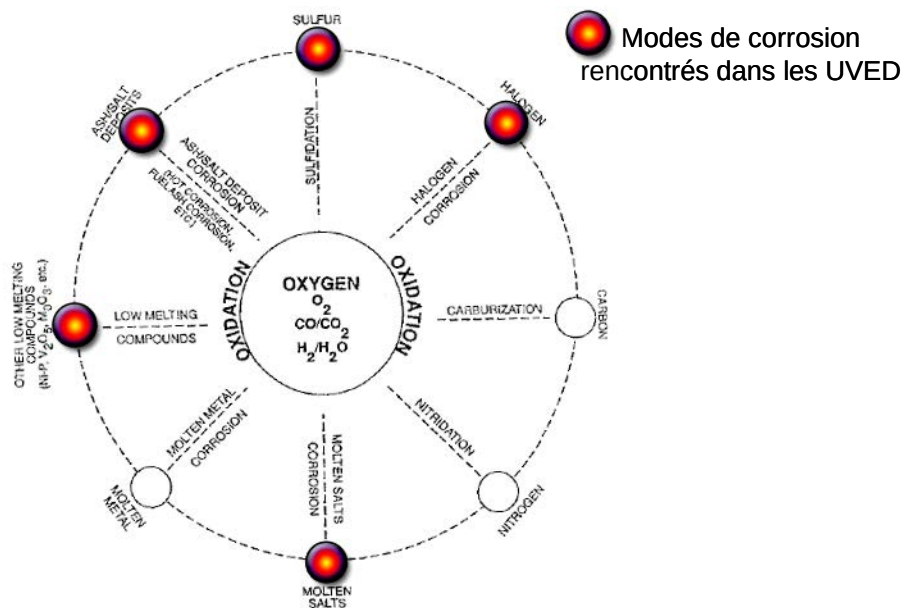


Figure 18 : Schéma des principaux modes de dégradation à haute température [42].

De plus, les phénomènes de scorification/ encrassement (slagging/fouling) qui diminuent les transferts de chaleur gaz/eau, peuvent également accélérer la corrosion [42].

La complexité de l'environnement et des conditions de fonctionnement des UVED font que la corrosion est multiforme, et dépend de la localisation au sein de l'installation (Figure 19, Tableau 11).

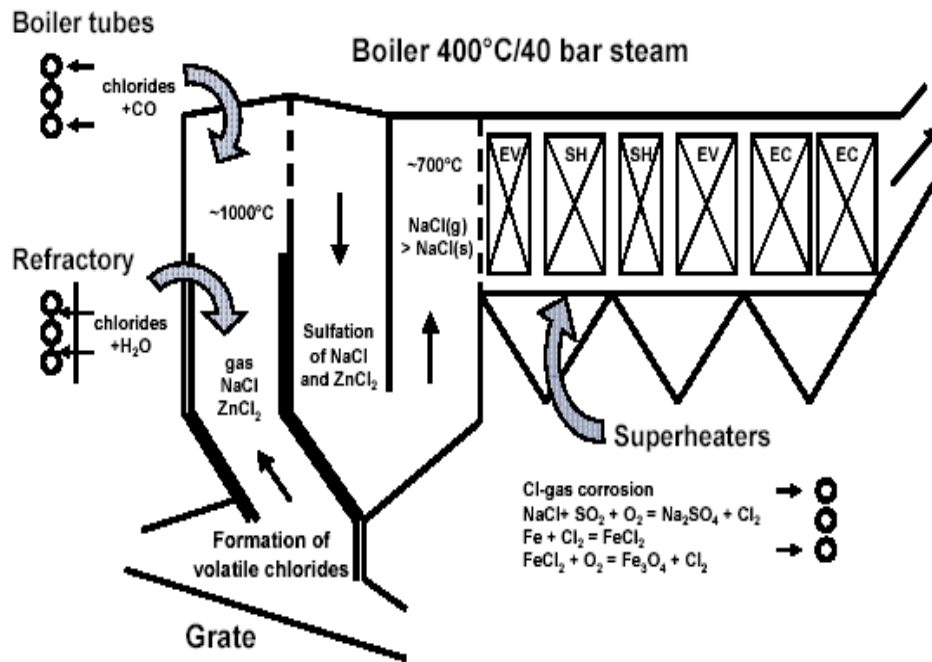


Figure 19 : Zones sensibles à la corrosion d'une UVED [3].

Ce schéma (Figure 19) présente les zones sensibles à la corrosion rencontrée au sein d'une installation.

Tableau 11 : Températures des gaz, de la vapeur d'eau et des tubes pour les différentes parties de la chaudière d'une UVED [92].

	$T_{\text{vapeur d'eau}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{métal}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{gaz}} (^{\circ}\text{C})$
Murs d'eau "waterwall"	Evaporateur - $\sim 265^{\circ}\text{C}$	$\sim 200\text{-}300^{\circ}\text{C}$	$\sim 1000\text{-}800^{\circ}\text{C}$
Tubes écran	Evaporateur - $\sim 265^{\circ}\text{C}$	$\sim 200\text{-}300^{\circ}\text{C}$	$\sim 800\text{-}700^{\circ}\text{C}$
Surchauffeurs	$\sim 400^{\circ}\text{C}$	$\sim 400\text{-}530^{\circ}\text{C}$	$\sim 700\text{-}600^{\circ}\text{C}$

Les murs d'eau, "murs" dans lesquels circule une émulsion eau/vapeur tapissent les parois de la chambre de combustion dans le but de réduire la température des gaz de combustion et de produire de la vapeur.

Des tubes écran (ou évaporateurs) peuvent être installés devant les tubes des surchauffeurs pour réduire la température et la vitesse du flux gazeux arrivant au niveau des surchauffeurs.

II.B.1 Corrosion des parois du four

La corrosion des parois du four se produit quel que soit le type d'installation. Les principales sources de corrosion ont été recensées avant de pouvoir proposer des solutions.

Les principales causes de corrosion sont les suivantes [2,40,43-45] :

- présence dans les gaz de combustion, de gaz corrosifs (HCl , SO_2 ,...), de gaz imbrûlés (CO ,...) et manque d'oxygène,
- dépôt de scories contenant des métaux lourds, des sels alcalins ainsi que des chlorures à bas point de fusion,
- corrosion par piqûres due à la reprise d'humidité par les scories lors des arrêts des installations.

A ces causes s'ajoutent deux autres facteurs [2,12,46,47] :

- tout d'abord, un phénomène d'érosion/corrosion, au-dessus de la grille d'entraînement des déchets, provoqué par l'abrasion des résidus sur les parois et amplifié par l'atmosphère très réductrice dans le foyer,
- enfin, la température de peau du tube (imposée par la température de la vapeur d'eau) dont l'augmentation est un facteur aggravant.

L'ajout d'air secondaire pour limiter le caractère réducteur des gaz [45] et l'utilisation de produits réfractaires sous forme de revêtements SiC [45] et de ciments alumineux [48] ou de briques céramiques [25] ont limité les problèmes de corrosion. Toutefois, l'emploi de ces produits réfractaires a aggravé la situation des surchauffeurs et des économiseurs car l'application de produits de moins bonne conductivité thermique a entraîné une élévation de la température des gaz [49] et par conséquent des taux de corrosion.

D'autre part, pour les tubes non revêtus, la condensation de sels alcalins juste au-dessus de la limite des réfractaires nécessite l'utilisation de superalliages base nickel à forte teneur en chrome. Par exemple, l'inconel 625 présente une bonne tenue à la corrosion et une bonne conductivité thermique mais le coût d'un rechargement par soudure reste onéreux [2,3,45,50,51].

Cependant, et malgré ces précautions, de nombreux arrêts doivent être effectués afin de contrôler et de changer les réfractaires. Ces arrêts permettent également de vérifier la deuxième partie sensible des UVED que sont les surchauffeurs.

II.B.2 Corrosion des surchauffeurs

La corrosion des murs de chaudière a été en partie résolue par la pose des réfractaires comme éléments de protection sur les tubes en acier au carbone. Cependant, la dégradation des surchauffeurs demeure.

Les principaux facteurs intervenant dans la corrosion des surchauffeurs sont les suivants [2,8,12,45,52-54] :

- conception des surchauffeurs,
- températures des fumées,
- fluctuations de la température des gaz,
- "soot-blowing" (ramonage) provoquant la destruction de la couche protectrice d'oxyde à la surface du tube.
- vitesse des gaz provoquant de l'érosion par entraînement des solides,
- composition de la phase gazeuse (CO, HCl, SO₂, chlorures alcalins et métalliques),
- composition des cendres,
- gradient de température à l'interface fumées/tube/vapeur d'eau favorisant la condensation des gaz contenant des chlorures alcalins, métalliques....
- enfin, corrosion aux arrêts.

Les échangeurs de chaleur font l'objet, en plus de la corrosion en phase gazeuse et/ou par attaque des sels fondus, d'un autre type de corrosion tout aussi important : la corrosion dite aux "arrêts". Ce type de corrosion se déroule lors de l'arrêt des installations et correspond à une attaque en phase aqueuse suite à la réhydratation des dépôts de scorie très hygroscopiques. Cette attaque se caractérise par l'apparition de piqûres due à la présence de chlorures dans la saumure.

La cinétique de corrosion est gouvernée par le couple $T_{\text{fumées}}/T_{\text{vapeur d'eau}}$. Les surchauffeurs sont principalement affectés par la corrosion de part la haute température des fumées et de la haute température de la vapeur d'eau. Ainsi les températures d'exploitation jouent un rôle déterminant dans la corrosion à haute température à raison de :

- la température du métal, facteur fondamental puisqu'il favorise la formation de phases fondues accélérant ainsi la corrosion [55],
- la température des fumées qui gouverne la formation et la composition des dépôts [23],

- le gradient de température rencontré à l'interface fumée/métal qui est une force motrice à la condensation des espèces volatiles telles que chlorures alcalins et métalliques [20,53,55],
- la combustion des déchets non homogènes [4,14] et le "soot-blowing" causent de brusques fluctuations de la température ce qui aggrave la corrosion [53].

La diversité et la variation de la composition des déchets brûlés avec notamment la présence d'impuretés telles que l'humidité, le chlore, le soufre, les alcalins (Na, K), les métaux lourds (Zn, Sn, Pb) qui sont considérés comme des agents agressifs amplifient la corrosion [12,20].

La Figure 20 synthétise les principaux facteurs responsables de la corrosion à haute température ainsi que leurs rôles :

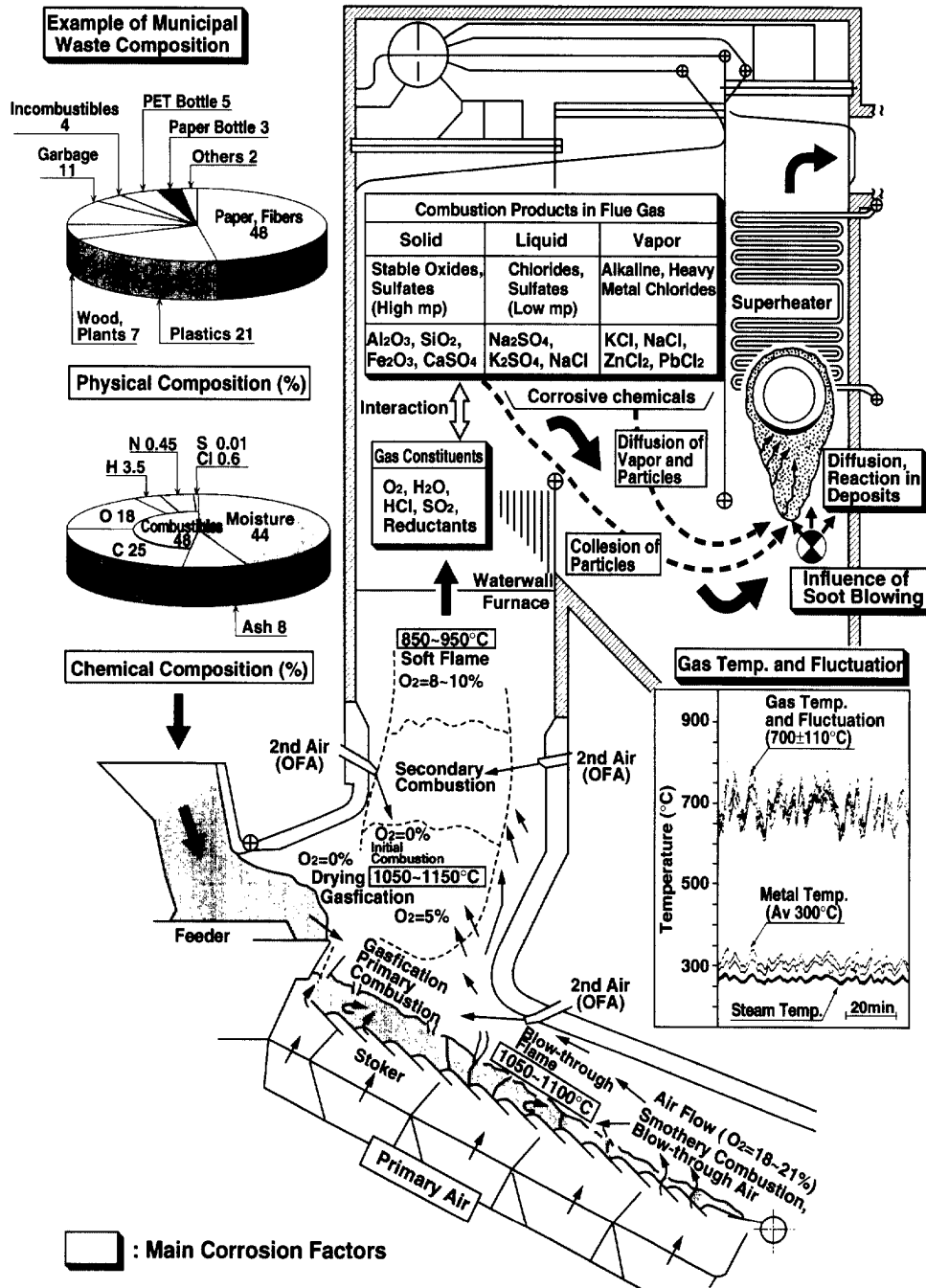


Figure 20 : Schéma présentant les principaux facteurs responsables de la corrosion dans une UVED [50].

Des études ont été menées [3,50,54,56-58] pour mettre en place des méthodes de protection des surchauffeurs en fonction de leur emplacement et des environnements corrosifs rencontrés :

- superalliages,
- revêtements métalliques par projection supersonique (procédé HVOF),...(Tableau 12),
- revêtements par soudure (Tableau 12).

Tableau 12 : Applications et durée de vie des revêtements utilisés dans les UVED au Japon, USA et en Europe [50].

Procédé de revêtement		Composition chimique des matériaux	Conditions d'application		Durée de vie (année)	Réf.
			T _{métal} (°C)	T _{gaz} (°C)		
Revêtement par soudure	MIG	21Cr-9Mo-3,5Nb-Al, Ti, Ni base (alloy 625)	270-330	700-1000	>10	[59] [62]
	PPW	18Cr-14Mo-4W-Ni base (C-276M, 625M)	470-510	510-650	(≅ alloy 625)	[60]
	MIG	23Cr-16Mo-1,6Cu-Ni base (HC-2000)	260-480	870-1370	(V _{corr} = 0,52mm/an) (>alloy 625)	[61]
Revêtement au pistolet à flamme	Gas/fused	10Cr-Si, B-Ni base	370-540	-	>1	[63]
Revêtement par procédé HVOF (high velocity oxygen-fuel)	Hybride cap	18Cr-5Fe-5Nb-6Mo-Ni base	370-540	-	>0,4	[63]
	DJ-1000	17Cr-4Fe-3,5B-4Si-Ni base	230-330	700-900	>3	[64]
	D-gun DJ-1000	50TiO ₂ -50 alloy 625 (Cermet)	430-460	500	>2	[65]

Dans le Tableau 13 sont présentées des suggestions d'alliages utilisés en fonction de la corrosivité de l'environnement (Figure 21).

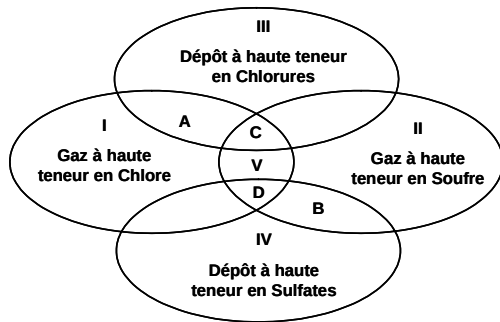


Figure 21 : Types d'environnement corrosif rencontré [3].

Régions	Combinaisons d'alliages suggérées
I (gaz à haute teneur en Chlore)	Alliages base nickel
A (gaz à haute teneur en Chlore – dépôt à haute teneur en Chlorures)	Alliages base nickel
II (gaz à haute teneur en Soufre)	Alliages base chrome
B (gaz à haute teneur en Soufre – dépôt à haute teneur en Sulfates)	Alliages base chrome
III (dépôt à haute teneur en Chlorures)	Alliages base nickel
IV (dépôt à haute teneur en Sulfates)	Alliages base chrome
V (gaz à hautes teneurs en Chlore et en Soufre)	Alliages à hautes teneurs en chrome et en nickel
C (gaz à hautes teneurs en Chlore et en Soufre – dépôt à haute teneur en Chlorures)	Alliage à haute teneur [Ni + Cr + Mo]
D (gaz à hautes teneurs en Chlore et en Soufre – dépôt à haute teneur en Sulfates)	Alliage à haute teneur [Ni + Cr + Mo]

Tableau 13 : Alliages conseillés pour les surchauffeurs [3].

Dans le but d'optimiser les conditions de service et de développer des matériaux plus résistants, il est indispensable de connaître les cinétiques et les mécanismes de corrosion des matériaux. Ces connaissances seront nécessaires pour appréhender les problèmes à venir associés à l'évolution des conditions de vapeur produite (T_{vapeur} , P_{vapeur}) qui répondent à un besoin de valorisation énergétique grandissant.

II.C Mécanismes de corrosion

II.C.1 Nature des agents agressifs

La composition des agents corrosifs dépend, bien évidemment, des déchets brûlés mais aussi de la température des gaz et varie fortement entre la chambre de combustion et les surchauffeurs.

II.C.1.1 Les gaz de combustion

Les principaux agents corrosifs présents dans les gaz de combustion sont les composés du chlore (Cl_2 , HCl), et du soufre (SO_2 , SO_3).

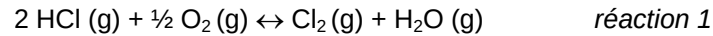
Les espèces chlorées :

L'élément chlore présent dans les déchets est significativement élevé dans les UVED (~0,7 wt. % [66], 0,45-0,72 wt. % [67] comparé aux centrales à charbon (teneur maximale ~0,25 wt. % [68]). Les espèces chlorées sont en partie responsables des problèmes de corrosion [70] notamment au niveau des surchauffeurs [34,69].

Dans la phase gazeuse, le chlore se présente sous forme de chlorure d'hydrogène (HCl), de dichlore (Cl_2) et également sous forme de chlorures alcalins (NaCl , KCl) et de chlorures de métaux lourds (ZnCl_2 , PbCl_2 ,...) [12,20]. La quantité et la nature de ces gaz condensables vont être largement dépendantes de la quantité de chlore dans les déchets et de la température puisque le chlore s'associe de façon privilégiée avec les alcalins et les métaux lourds. La volatilisation de ces composés qui est favorisée par la température (Figure 10) s'effectue lorsque les déchets sont brûlés sur la partie haute de la grille dans la chambre de combustion [12]. Par conséquent, les gaz HCl et Cl_2 ne sont pas les seules espèces chlorées à prendre en compte dans les gaz de combustion. Ces gaz condensables peuvent subir une condensation homogène et générer ainsi des aérosols ou alors se condenser sur les cendres volantes et les parois froides telles que les tubes des échangeurs de

chaleur (Figure 11). Dans ces conditions, ces cendres sont à l'origine de la formation de composés eutectiques à bas point de fusion (NaCl-KCl , KCl-ZnCl_2) [20] et la corrosion s'établit par l'intermédiaire d'une phase fondue. Les cinétiques de dégradation du matériau y sont alors accélérées.

Le dichlore intervient dans certains mécanismes de corrosion tel que l'oxydation active décrit ultérieurement. Cette pression, P_{Cl_2} , dans les atmosphères oxydantes (comme celles rencontrées en UVED), est régie par l'équilibre de DEACON :



Cet équilibre, dans la phase gazeuse, s'établit très lentement. En revanche, les oxydes métalliques tels que Fe_2O_3 ,... présents dans les scories agissent comme catalyseurs de la réaction. D'après les données thermodynamiques (Figure 22), l'équilibre de DEACON (réaction 1) est déplacé en faveur de Cl_2 à basse température, tandis qu'à haute température, la réaction favorise HCl .

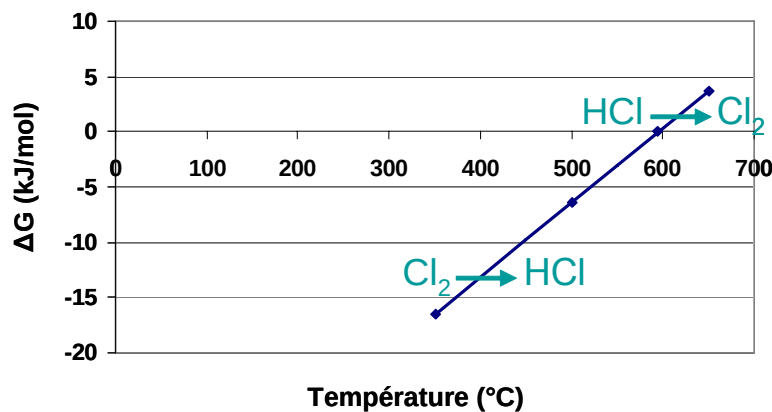


Figure 22 : Evolution de l'enthalpie libre de la réaction de DEACON (réaction 1) en fonction de la température.

Il est possible thermodynamiquement de calculer les pressions partielles de HCl et Cl_2 à l'équilibre en fonction de la température et des pressions partielles initiales. Ces pressions partielles ont été calculées dans deux types de milieu différents :

- milieu anhydre (Figure 23) : $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{Cl}_2}$ et $P_{\text{HCl}} = 500 \text{ ppm}$,
- milieu proche de celui rencontré en incinérateur (Figure 24) : $P_{\text{O}_2} = 0,1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ atm}$ et $P_{\text{HCl}} + 2P_{\text{Cl}_2} = 500 \times 10^{-6} \text{ atm} = 500 \text{ ppm}$.

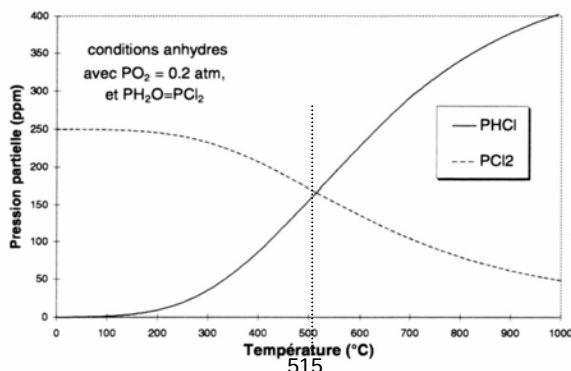


Figure 23 : Evolution des pressions partielles de HCl et Cl_2 en fonction de la température et des conditions initiales (20% O_2 / 0% H_2O).

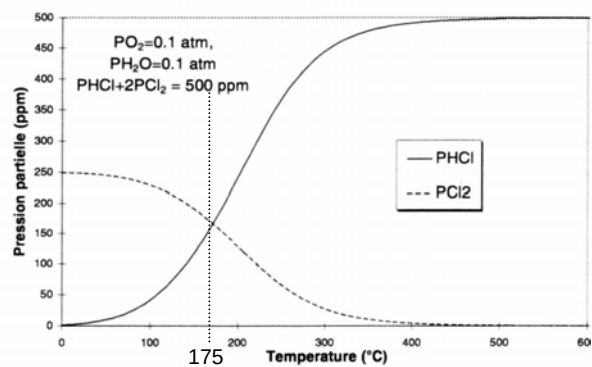


Figure 24 : Evolution des pressions partielles de HCl et Cl_2 en fonction de la température et des conditions initiales (10% O_2 / 10% H_2O).

D'après ces figures, on remarque que dans un milieu anhydre, $\text{Cl}_2(\text{g})$ sera majoritaire jusqu'à 515°C . Par contre, dans des conditions proches de celles rencontrées dans un incinérateur, c'est-à-dire avec $\text{H}_2\text{O} = 10\%$, le gaz HCl sera majoritaire à partir de 175°C et sa pression partielle sera d'autant plus élevée que la température augmentera.

Le dichlore (Cl_2) peut également être formé dans la flamme par la combustion des matières organiques [7,71].

La corrosion par les espèces chlorées (HCl ou Cl_2) a été largement étudiée [72-75]. Les résultats obtenus montrent que ce gaz est responsable d'une grande partie des problèmes de corrosion et ce par l'intermédiaire de la formation des chlorures métalliques. Aux températures rencontrées, ces composés se formant à l'interface métal/oxyde sont très volatils, ils diffusent à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/gaz, ce qui occasionne une forte corrosion (craquement, fissuration, porosité de la couche, diminution de l'épaisseur des tubes,...). De plus, à des températures plus élevées ($\approx 900^\circ\text{C}$), des composés tels que les oxychlorures peuvent se former et ainsi largement augmenter la corrosion du fait de leur très grande volatilité [2,76,77]. Cependant, les études menées en conditions isothermes, ne prennent pas en considération la condensation des chlorures alcalins et métalliques (NaCl , KCl , ZnCl_2 , PbCl_2 ,...) qui interviennent dans de nombreux mécanismes de corrosion. Ces essais n'ont pris en compte qu'une partie des paramètres expérimentaux caractéristiques de la corrosion rencontrée au niveau des surchauffeurs. Il est intéressant et important de réaliser des essais en condition de gradient de température ($T_{\text{métal}} < T_{\text{fumée}}$) afin de reproduire au mieux la condensation de ces chlorures alcalins et métalliques sur une "partie froide".

Les espèces soufrées :

Dans une atmosphère oxydante comme celle rencontrée en milieu incinérateur, le soufre se présente sous ses états oxydés : SO_2 et SO_3 .

Les pressions partielles de ses deux composés sont régies par l'équilibre suivant :



Comme pour le chlore, l'équilibre de cette réaction ne peut être atteint qu'au contact des dépôts qui contiennent des oxydes métalliques tels que Fe_2O_3 agissant alors comme catalyseurs. D'après les données thermodynamiques (Figure 25), l'équilibre (réaction 2) est d'autant plus déplacé en faveur de SO_3 que la température est faible.

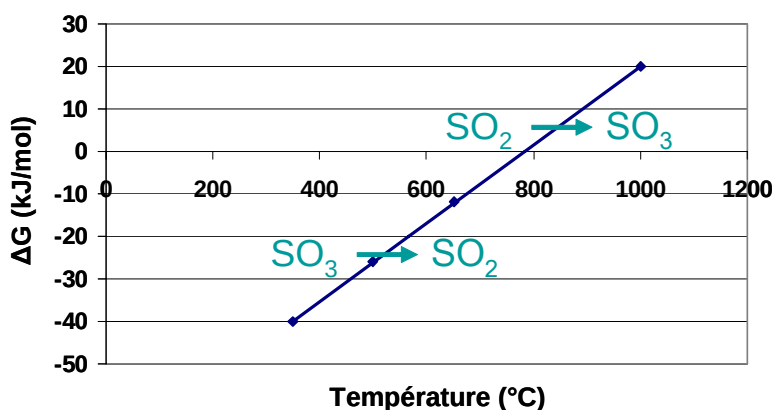


Figure 25 : Evolution de l'enthalpie libre de la réaction 2 en fonction de la température.

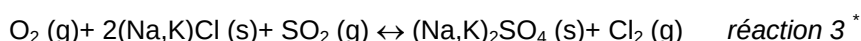
Il est important de préciser que, bien que la thermodynamique soit favorable, le taux de conversion de SO_2 en SO_3 est déterminé par la pression d'oxygène particulièrement au sein des dépôts et aux interfaces alliages/oxydes [7]. Dans le tableau ci-dessous est présenté le pourcentage volumique de SO_3 obtenu à partir des résultats de LADNER [78] en fonction de la température.

Tableau 14 : Taux de conversion de SO₂ en SO₃ à l'équilibre en fonction de la température.

Température (°C)	Taux de conversion de SO ₂ en SO ₃ (% volumique)
350	100
500	92
650	60

En fonction du milieu, le soufre peut être source de corrosion ou au contraire apporter une inhibition :

- Le dioxyde de soufre peut intervenir en limitant l'évaporation des chlorures métalliques à l'interface métal/oxyde par formation de sulfures ou sulfates qui sont, contrairement aux chlorures métalliques, non volatils [79-81], ou en favorisant, à la surface de la couche d'oxyde, la sulfatation des chlorures libérant ainsi le chlore loin de la couche [28,79,80]. Dans ces deux cas, SO₂ présente un rôle bénéfique puisqu'il limite la corrosion due au chlore.
- En teneur importante, cet élément gazeux peut aussi permettre l'intervention de composés fondus (sulfates, pyrosulfates à plus basse température) [28,80] qui peut contrebalancer les effets bénéfiques précédemment évoqués.
- De plus, les réactions entre les dépôts et SO₂ permettent d'obtenir localement de fortes concentrations de chlore selon des réactions du type :



Additionnées au chlore et aux chlorures d'hydrogène déjà présents en UVED, ces réactions peuvent amplifier considérablement les vitesses d'attaque des parties métalliques par formation de chlorures métalliques volatils [2,28]. Dans ces conditions, SO₂ joue un rôle indirect.

- Contrairement à HCl, SO₂ ou SO₃ peuvent attaquer directement les oxydes métalliques pour former des sulfates même lorsque ces gaz sont présents à faibles teneurs [26].

II.C.1.2 Les dépôts

Comme il a été énoncé précédemment, la composition chimique des scories évolue suivant leur emplacement dans l'UVED. En effet, la nature et la composition des dépôts dépendent de la température à laquelle ils se forment : les scories provenant de la chambre de combustion contiennent essentiellement des oxydes. Au niveau des surchauffeurs, comme la température des gaz est plus faible, on observe la formation des sulfates et des chlorures alcalins, alcalino-terreux et métalliques. Ainsi, toutes les "scories surchauffeurs" contiennent du sulfate de calcium, des chlorures de calcium, de potassium, de sodium [12,26,36,37].

Par conséquent, les dépôts formés sur les tubes à partir des cendres volantes contiennent des mélanges de sels (chlorures, sulfates) alcalins et métalliques (métaux lourds : zinc, plomb, étain présents sous forme d'oxydes ou de chlorures) [39,19] qui peuvent former des eutectiques à bas points de fusion (généralement inférieur à 500°C). Ces sels fondus initient un mécanisme de dissolution (appelé **fluxage**) des oxydes protecteurs et du métal sous-jacent, d'où une accélération de la corrosion. Ce type d'attaque est très important car les cinétiques de corrosion sont supérieures à celles rencontrées dans le cas de la corrosion par voie gazeuse [2,3,12,45,84-88].

* Les données thermodynamiques de ces réactions calculées avec le logiciel HSC Chemistry [91] sont présentées en annexe I.

Dans les unités de valorisation énergétique des déchets, la dégradation des matériaux à haute température résulte de deux types de réactions :

- oxydo-réduction entre les composants métalliques et la phase gazeuse
- échanges acido-basiques entre les oxydes formés à la surface des alliages ou présents dans les réfractaires et les composants des scories.

II.C.1.3 Le gradient de température $T_{\text{fumées}}/T_{\text{vapeur}}$

Peu d'études ont été réalisées en tenant compte du gradient de température $T_{\text{fumées}}/T_{\text{vapeur}}$. KRAUSE, en introduisant une sonde refroidie à l'air dans plusieurs UVED, a pu mettre en évidence l'effet de gradient de température sur la corrosion (Figure 26, Figure 27). Avec une température des fumées fixée, la vitesse de corrosion augmente avec la température du métal [55], notamment à haute température des fumées [89].

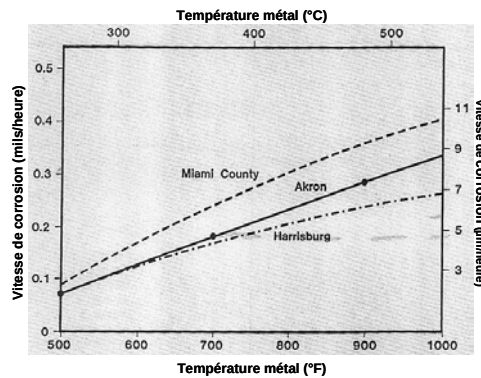


Figure 26 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température du métal (acier au carbone) pour une $T_{\text{fumée}}$ fixée à 760°C [55].

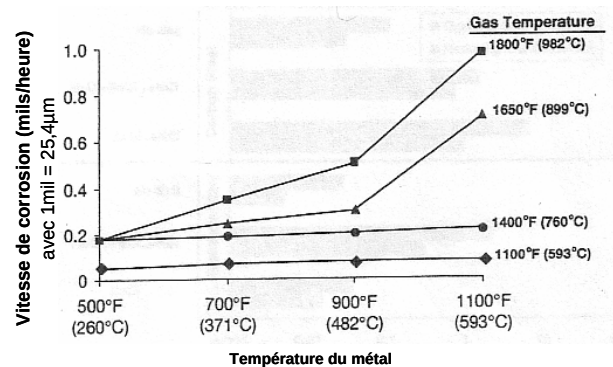


Figure 27 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température du métal (acier au carbone) pour plusieurs $T_{\text{fumée}}$ fixées [89].

Plus récemment WARNECKE a établi un diagramme permettant de situer les domaines de corrosion en fonction des températures des gaz et du métal (Figure 28).

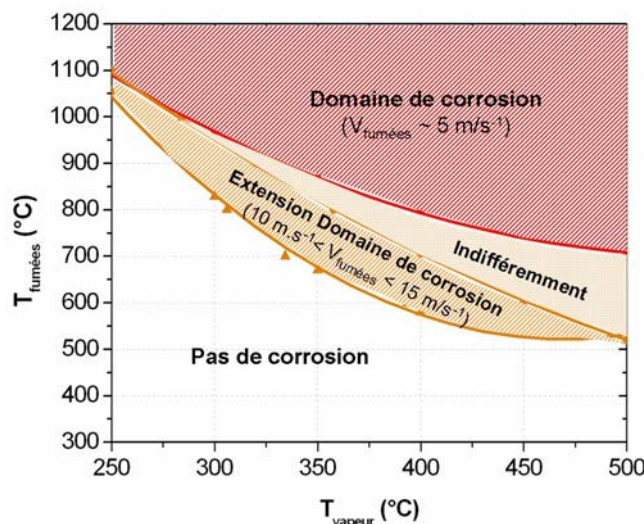


Figure 28 : Domaines de corrosion en fonction des températures des gaz et du métal [118].

De même, KAWAHARA a mis au point un pilote de corrosion capable de reproduire, en laboratoire, ce gradient de température [53]. Le principe est complexe, il repose sur un refroidissement de l'échantillon à l'air. Les essais de corrosion ont été réalisés en présence de cendres (NaCl , KCl , CaSO_4 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnCl_2) et de gaz (O_2 , CO_2 , HCl , SO_2 , H_2O). La Figure 29 met en évidence l'influence du gradient de température ($T_{\text{gaz}} - T_{\text{métal}}$) sur la perte d'épaisseur du tube.

La présence d'un gradient de température à l'interface fumées/tube favorise la condensation des espèces volatiles comme les chlorures alcalins et métalliques sur la "partie froide", ce qui peut conduire à la formation de phases fondues. Dans ces conditions, la corrosion est aggravée et les vitesses de corrosion sont plus importantes (Figure 29).

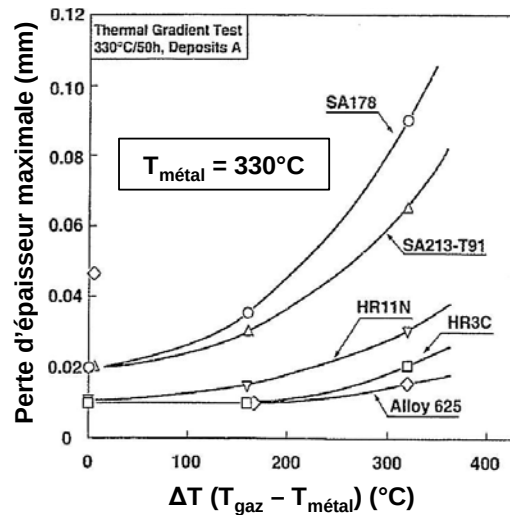


Figure 29 : Perte d'épaisseur maximale en fonction du gradient de température pour différents alliages [53].

II.C.2 Attaque par la phase gazeuse

II.C.2.1 Oxydation active

Dès 1970, KRAUSE [90] a identifié le chlore comme l'une des principales causes des problèmes de corrosion dans les UVED. Ce résultat a été confirmé par la mise en évidence de chlorures à l'interface métal/oxyde. Pour les aciers faiblement alliés, les analyses par diffraction des rayons X menées par KRAUSE [34] montrent notamment que le chlorure de fer formé est FeCl_2 (pour des températures de métal comprises entre 149°C et 593°C).

L'action du chlore sur le métal ou sur la couche d'oxyde le protégeant dans une atmosphère oxydante comme celle rencontrée en milieu incinérateur, est appelée **oxydation active**.

La pression du chlore générée par, entre autre, la réaction de DEACON peut-être suffisamment élevée pour jouer un rôle décisif dans les phénomènes de corrosion. GRABKE [72] a mis en évidence les mécanismes d'attaque des métaux par les gaz chlorurant.

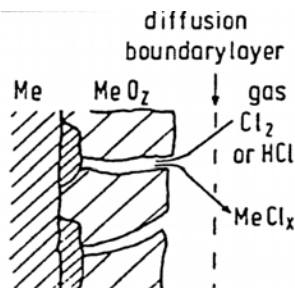
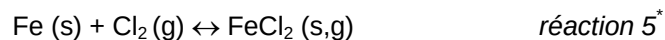
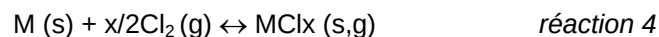


Figure 30 : Schéma de mécanisme de réaction d'oxydation active rencontré dans les UVED.

Ce schéma (Figure 30) présente les mécanismes rencontrés en atmosphère oxydante avec de faibles teneurs en HCl ou Cl_2 .

Les gaz pénètrent la couche d'oxyde via, les fissurations, les pores, les défauts,... jusqu'à l'interface métal/oxyde. Dans cette région, l'activité en oxygène est suffisamment faible pour qu'une couche de chlorures métalliques (produits de l'attaque du métal par le chlore) soit stable.

Ces chlorures métalliques se forment selon la réaction suivante :

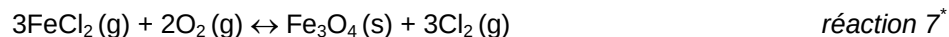
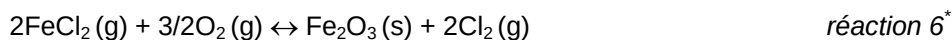


Ces composés étant volatils, une partie va s'évaporer et diffuser jusqu'à

* Les données thermodynamiques de ces réactions calculées avec le logiciel HSC Chemistry [91] sont présentées en annexe I.

l'interface oxyde/gaz, ce qui va induire une perte d'adhérence et une dégradation certaine (craquements, porosité,...) de la couche d'oxyde.

En atteignant des régions où la pression en oxygène est beaucoup plus élevée, les chlorures vont s'oxyder (réactions ci-dessous) dans les fissures de la couche. L'augmentation volumique va disloquer la couche d'oxyde jusqu'à son décollement, évitant ainsi toute cicatrisation [85,92].



L'évaporation créant des fissures dans la couche d'oxyde et l'oxydation des chlorures métalliques libérant du chlore, vont permettre d'entretenir la corrosion en assurant un apport renouvelé de chlore au contact du métal [75]. C'est pourquoi ce mécanisme de corrosion est appelé "oxydation active".

En admettant l'hypothèse selon laquelle les pressions partielles d'oxygène et de chlore, dans un diagramme semi-logarithmique, varient linéairement au travers des scories et des oxydes, et l'hypothèse simplificatrice selon laquelle la température varie linéairement dans la couche de dépôts, faute de pouvoir apprécier les gradients de température au travers des couches solides, il est possible d'estimer les pressions partielles d'oxygène et de chlore dans les dépôts en fonction de la température (Figure 31) [27].

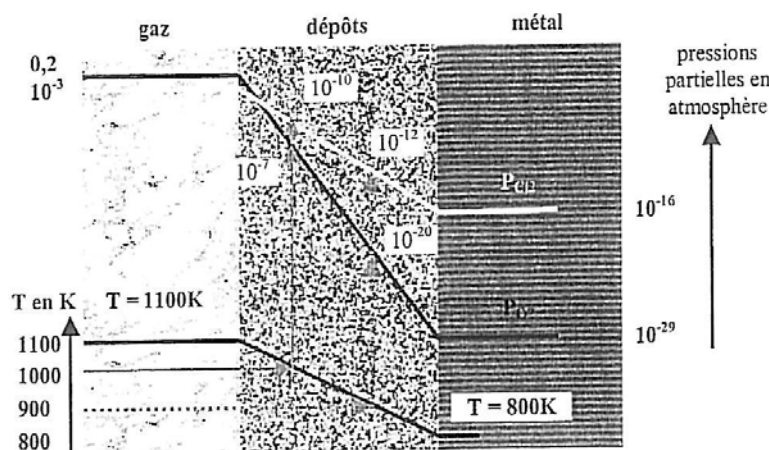


Figure 31 : Evolution schématique des pressions partielles en oxygène et en chlore à travers la couche de dépôts sur les tubes de surchauffeurs (20% de O_2 et 1000 ppm de chlore dans les gaz de combustion) [27].

Ainsi, grâce aux diagrammes de stabilité thermodynamique des oxydes et chlorures (Figure 32), les espèces présentes dans les dépôts peuvent être identifiées (Figure 33).

* Les données thermodynamiques de ces réactions calculées avec le logiciel HSC Chemistry [91] sont présentées en annexe I.

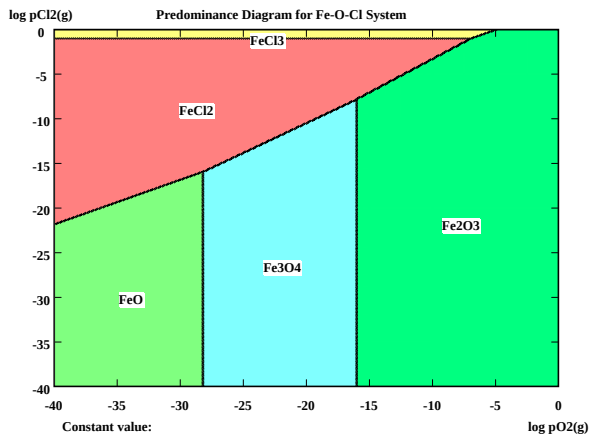


Figure 32 : Diagramme de stabilité à l'équilibre thermochimique des différents chlorures et oxydes de fer en fonction de la pression partielle en oxygène et en chlore à 800°K [91].

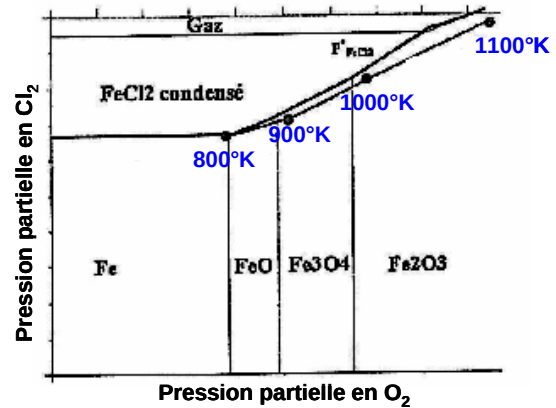


Figure 33 : Schéma de synthèse : chemin de stabilité à l'équilibre thermochimique des différents oxydes et chlorures rencontrés dans les dépôts [27].

La pression de vapeur de FeCl_2 à l'interface métal/oxyde, même à basse température, est relativement élevée (Figure 34). Les pressions de vapeur des chlorures métalliques en fonction de la température pour le fer, le chrome et le nickel sont présentées à la Figure 34.

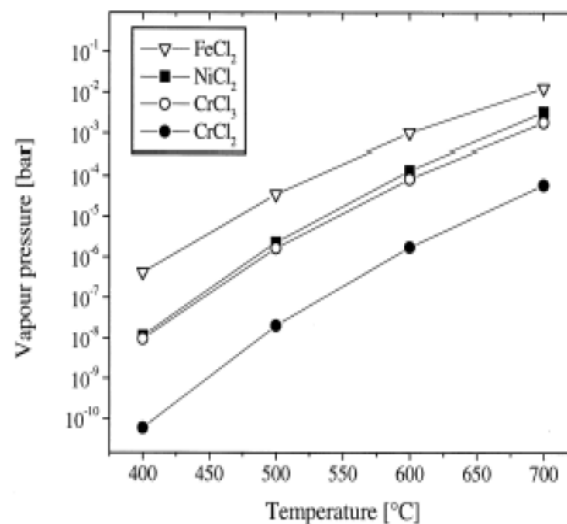
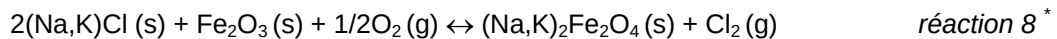


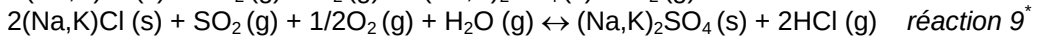
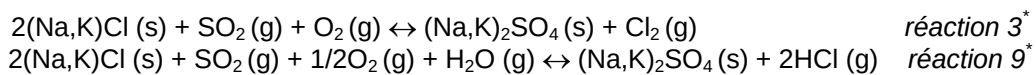
Figure 34 : Pressions de vapeur des chlorures métalliques en fonction de la température [92].

Ainsi les chlorures métalliques, notamment FeCl_2 , existent à l'état gazeux en quantité non négligeable.

Le chlore est formé par la réaction de DEACON (réaction 1), mais également par l'interaction entre les oxydes métalliques et les chlorures condensés :

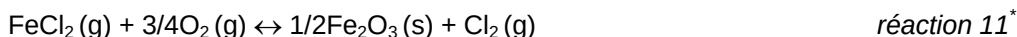
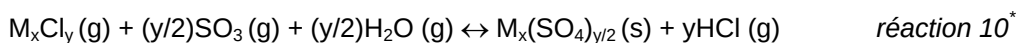


La réaction de SO_2 avec les chlorures alcalins, appelée communément sulfatation de la scorie, est aussi à l'origine de la formation du chlore :



* Les données thermodynamiques de ces réactions calculées avec le logiciel HSC Chemistry [91] sont présentées en annexe I.

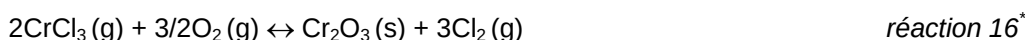
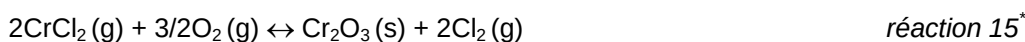
Enfin, la sulfatation, ainsi que l'oxydation des chlorures métalliques, donnent également lieu à la libération d'espèces chlorées :



Les réactions d'oxydation active des éléments d'alliages tels que le chrome et le nickel sont les suivantes :



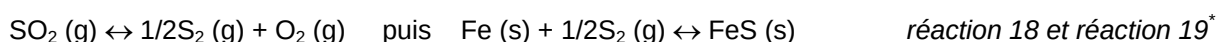
Ces chlorures métalliques interagissent avec l'oxygène (réaction d'oxydation) selon :



Dans le cas de la corrosion du fer, l'introduction de SO_2 va freiner [94] ce mécanisme. En effet, à l'interface métal/oxyde la faible pression partielle d'oxygène permet de stabiliser le sulfure de fer FeS à l'interface $FeCl_2$ /oxyde. La présence de sulfure va ainsi limiter l'évaporation du chlorure de fer.

II.C.2.2 Attaque par SO_2/SO_3

Des résultats expérimentaux (ROSS, 1965) ont démontré 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 [45]. 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, la formation de sulfure de fer est possible selon les réactions suivantes :



II.C.2.3 Influence du rapport SO_2/HCl sur les phénomènes de corrosion [28]

Des essais de co-combustion de combustibles dérivés d'ordures ménagères et de charbon pulvérisé [82], effectués dans l'optique de traiter une partie des ordures ménagères dans les centrales à charbon, ont permis d'apprécier l'influence du rapport SO_2/HCl sur les phénomènes de corrosion. A l'issue de ces tests, il a été constaté que la corrosion par le chlore peut être éliminée avec un rapport massique S/Cl supérieur à 4 dans le combustible. En effet, lorsque le rapport S/Cl est important, les chlorures des cendres volantes sont neutralisés par des sulfates dans la zone de combustion. Ces types de ratios n'existent pas en incinération.

Des additions de soufre dans les déchets ménagers brûlés en UVED [83] ont été testées et elles ont permis une importante diminution des vitesses de corrosion de tous les aciers des tubes de la chaudière. De telles additions augmentent effectivement le rapport SO_2/HCl dans le flux gazeux par sulfatation des chlorures et limitent ainsi les teneurs en chlore dans les dépôts formés sur les tubes.

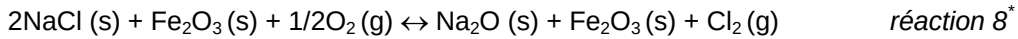
* Les données thermodynamiques de ces réactions calculées avec le logiciel HSC Chemistry [91] sont présentées en annexe I.

II.C.3 Corrosion sous dépôt

II.C.3.1 Corrosion active induite

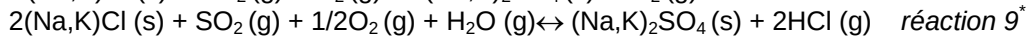
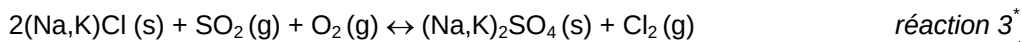
KRAUSE [90] a identifié deux types principaux d'attaque des matériaux par le chlore :

- une attaque directe par le chlore provenant des gaz de combustion décrite précédemment
- une attaque par l'intermédiaire des dépôts contenant du chlore (réaction 8)



II.C.3.2 Corrosion par la sulfatation des chlorures alcalins

Au sein du dépôt, les réactions (3 et 9) résultant de l'interaction entre les chlorures alcalins et SO_2 en milieu oxydant se produisent et génèrent du chlore [75].



Le soufre contenu dans les fumées de combustion peut interagir avec les chlorures alcalins des dépôts et aussi des particules volantes [3]. Cette réaction appelée **sulfatation des chlorures alcalins** conduit à la libération de chlore, dont une proportion va diffuser à travers la couche d'oxyde via les fissures jusqu'à la surface du métal et conduira alors à la formation de chlorures métalliques (oxydation active). Cette réaction de sulfatation de chlorures alcalins se déroule entre une phase solide ou liquide et une phase gazeuse, au sein des dépôts. Les conditions environnementales sont donc différentes, ainsi que les mécanismes de cinétiques.

La cinétique de sulfatation des chlorures alcalins est accélérée lorsque la température des fumées augmente (Figure 35) :

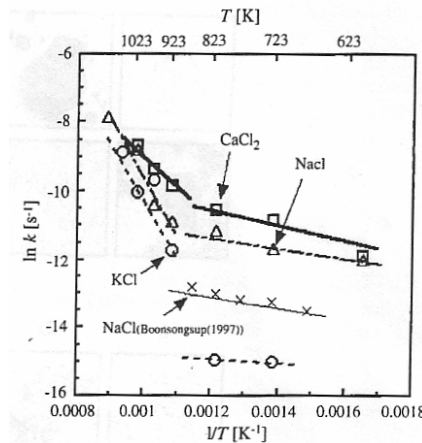


Figure 35 : Variation de la constante de sulfatation de KCl, CaCl_2 et NaCl en fonction de la température en présence des gaz : SO_2 (0,9% vol.), O_2 (5% vol.), H_2O (10% vol.) et N_2 (bal.) [95].

Selon la modélisation de PYYKONEN et JOKINIEMI [96] sur les dépôts des chlorures alcalins, l'augmentation de la concentration en SO_2 (g) dans les fumées entraîne une augmentation importante de la teneur en Cl_2 (g) au niveau de l'interface métal/dépôt ainsi qu'une diminution de la teneur en NaCl du dépôt (Figure 36). Dans le cas d'une injection pulsée, la modélisation montre que le temps de formation de HCl (g) et de consommation de NaCl est de courte durée.

* Les données thermodynamiques de ces réactions calculées avec le logiciel HSC Chemistry [91] sont présentées en annexe I.

Ces éléments permettent de conclure que le facteur limitant dans la formation des sulfates alcalins à partir des chlorures alcalins n'est pas d'ordre cinétique, mais réside dans la concentration de SO₂ (g) à proximité du dépôt.

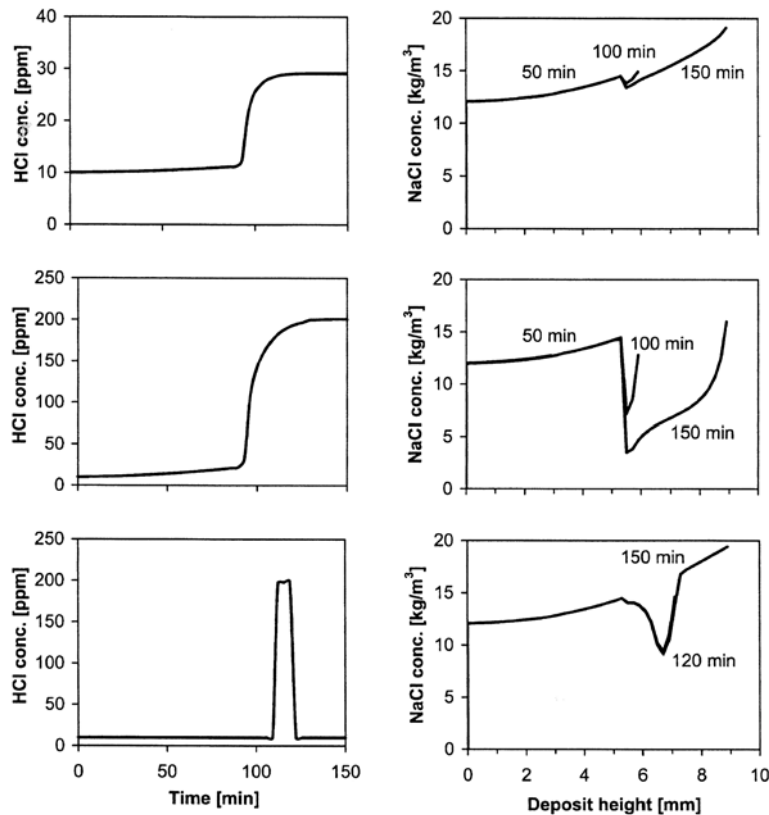
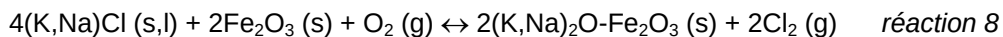


Figure 36 : Concentration en HCl (g) à l'interface métal/dépôt et en NaCl (s) dans le dépôt pour l'injection de 10 ppm de SO₂ (g) (haut), 100 ppm de SO₂ (g) (milieu) et 100 ppm pulsé de SO₂ (g) (bas) [96].

II.C.3.3 Corrosion par les chlorures à l'interface métal/oxyde

Dans ces conditions, le chlore gazeux est formé à partir de la réaction entre les chlorures alcalins condensés, en particulier KCl, et l'oxyde de fer Fe₂O₃ (réaction 8) [97].



Ces réactions conduisent à une pression partielle en Cl₂ élevée, et le mécanisme de corrosion par oxydation active peut ainsi avoir lieu.

II.C.4 Corrosion par les phases fondues

En milieu incinérateur, lorsque la température est suffisamment élevée, le point de fusion de certains constituants de la scorie peut être atteint. Dans ces conditions, les différentes espèces présentes dans la scorie peuvent occasionner une corrosion sévère par formation de phases fondues. En effet, l'interaction des constituants de la scorie avec les chlorures métalliques formés à partir des éléments des alliages, 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 15. Des zones fondues peuvent ainsi se former 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 de type "**fluxage**" peut intervenir [98].

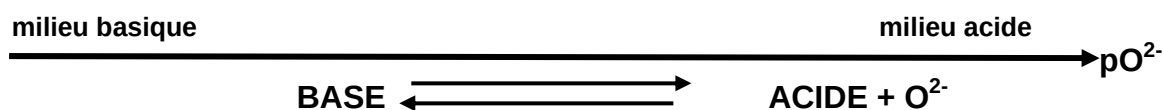
Tableau 15 : Température de fusion de quelques eutectiques.

Composés (% molaire)	Point de fusion (°C)	Composés	Point de fusion (°C)
25 NaCl – 75 FeCl ₃	156	NaCl – CrCl ₂	437
37 PbCl ₂ – 63 FeCl ₃	175	KCl – MnCl ₂	420
70 ZnCl ₂ – 30FeCl ₃	200	KCl – CrCl ₂	462
55 ZnCl ₂ – 45KCl	230	Na ₂ SO ₄ – ZnSO ₄	472
70 ZnCl ₂ – 30 NaCl	262	PbCl ₂ – PbSO ₄	474
KCl – AlCl ₃	150	AlCl ₃ – MoCl ₂ – FeCl ₃	88
NaCl – AlCl ₃	115	KCl – NaCl – AlCl ₃	93
ZnCl ₂ – CaCl ₂	269	KCl – PbCl ₂ – ZnCl ₂	241
ZnCl ₂ – PbCl ₂	300	AgCl – NaCl – KCl	318
ZnCl ₂ – FeCl ₂	300	KCl – NaCl – AlCl ₃ – NbCl ₅	150
ZnCl ₂ – ZnSO ₄	300	KCl – ZnCl ₂ – Na ₂ SO ₄ – ZnSO ₄	252
60 KCl – 40 FeCl ₂	355	KCl – ZnCl ₂ – K ₂ SO ₄ – ZnSO ₄	226
58 NaCl – 42 FeCl ₂	370	KCl – NaCl – CaCl ₂	486
70 PbCl ₂ – 30 NaCl	410	NaCl – KCl – FeCl ₂	380
52 PbCl ₂ – 48 KCl	411	KCl – NaCl – PbCl ₂	400
72 PbCl ₂ – 28 FeCl ₂	421	KCl – CaCl ₂ – PbCl ₂	411
90 PbCl ₂ – 10 MgCl ₂	460	K ₂ SO ₄ – Na ₂ SO ₄ – ZnSO ₄	420
80 PbCl ₂ – 20 CaCl ₂	475	KCl – PbCl ₂ – K ₂ SO ₄ – PbSO ₄	403
49 NaCl – 51 CaCl ₂	500	NaCl – CaCl ₂ – Na ₂ SO ₄ – CaSO ₄	435
		20Na ₂ SO ₄ – 30K ₂ SO ₄ – 50CaSO ₄	853

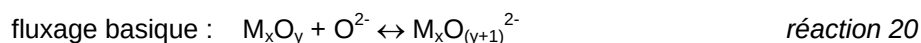
Ces points de fusion sont extraits de diagrammes de phases portés en annexe I.

II.C.4.1 Mécanisme général

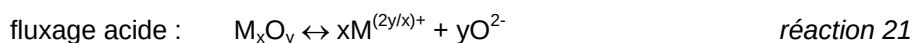
Beaucoup d'études ont été menées afin d'expliquer les différents mécanismes impliquant les zones fondues. Ces mécanismes ont été résumés par RAPP et GOTO [98,99]. Dans les sels fondus à haute température, les réactions acide/base sont définies par l'équilibre d'échange de la particule O^{2-} (O^{2-} = 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 pu être définie.



Le milieu sera donc acide lorsque le pO^{2-} sera élevé, et basique lorsqu'il sera faible. Les anions comme les sulfates peuvent participer à des réactions acide-base. Les oxydes peuvent, par conséquent, être dissous soit en milieu basique, soit en milieu acide. On distingue alors deux types de fluxage :



dissolution de l'oxyde en milieu basique



dissolution de l'oxyde en milieu acide

Ces réactions de fluxage conduisent à la dissolution, donc à la destruction, de la couche protectrice d'oxyde, d'où une exposition du métal nu à l'environnement corrosif.

A l'interface oxyde/sel fondu :

- pour le fluxage basique (pO^{2-} faible), il y aura formation d'un anion soluble qui va diffuser dans la phase liquide jusqu'à l'interface liquide/gaz où il y aura reprécipitation d'un oxyde poreux.
- pour le fluxage acide (pO^{2-} élevé), il y aura apparition d'un ion métallique qui va également se recombiner avec O^{2-} à l'interface liquide/gaz pour former un oxyde poreux.

Dans les deux cas, les oxydes dissous reprécipitent au niveau des cendres avec beaucoup de pores : ils ne constituent, par conséquent, plus une couche protectrice de l'alliage. Ce mécanisme de dissolution/reprécipitation, schématisé aux Figure 37 et Figure 38, entretient la dégradation du matériau.

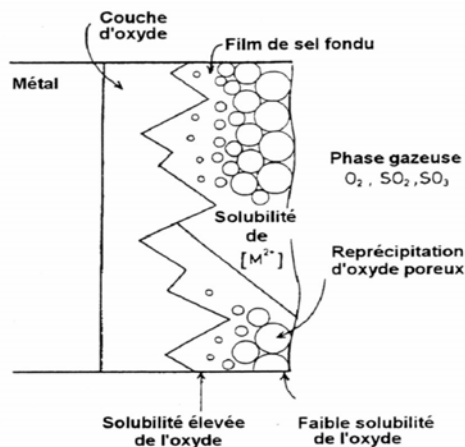


Figure 37 : Mécanisme de dissolution/reprécipitation d'un oxyde [100].

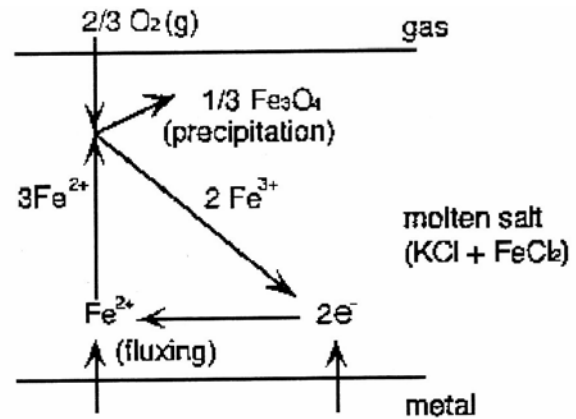
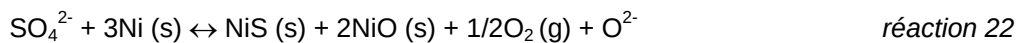


Figure 38 : Mécanisme de fluxage du fer [101].

II.C.4.2 Corrosion par les sulfates fondus

La formation de sulfures n'a pas un rôle négligeable dans les mécanismes de corrosion en phases fondues. Effectivement, les sulfates réagissent avec les agents réducteurs du milieu pour former du soufre qui va lui-même réagir avec l'alliage pour former des sulfures. En contact avec le métal, le sulfure peut former un eutectique liquide. Parallèlement à la formation de sulfures, des ions O^{2-} sont formés. Par exemple avec le nickel, on obtient :



L'augmentation de la concentration en O^{2-} va entraîner un fluxage basique de la couche d'oxyde et ainsi dissoudre la couche protectrice :



L'attaque par les sulfates permet donc une accélération de la corrosion par formation de sulfures et de phases fondues.

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 [102,103], 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 le long du gradient de solubilité et reprécipite près de l'interface film de sel/phase gazeuse sous forme d'un oxyde non poreux (Figure 37). Pour expliquer l'existence d'un gradient de solubilité au sein du film de sel, les auteurs envisagent différentes circonstances. SHORES les a examinées et conclut que seule la dissolution basique de l'oxyde satisfait le critère (équation 1) pour un métal pur [104]. Ce cas est illustré par la Figure 39 qui schématise la courbe de solubilité d'un oxyde dans le sulfate fondu. Dans cette configuration, la réduction des oxydants du sel, qui crée des conditions fortement basiques, se produit à l'interface oxyde/film de sel. Le sulfate fondu est alors localement enrichi en ions oxydes. Il peut en résulter un gradient positif en O^{2-} . D'après la Figure 39, pour la dissolution basique, un gradient de basicité dans le film de sel engendre un gradient de solubilité de l'oxyde. Le critère RAPP et GOTO est alors vérifié [102,103]. Cependant, les produits de corrosion du métal enrichissant le dépôt de sel initial, l'environnement chimique du métal se modifie graduellement et les conditions décrites ici sont souvent transitoires.

La solubilité de différents oxydes tels que NiO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , CeO_2 , et Al_2O_3 a été mesurée dans le Na_2SO_4 fondu à 1200°K et résumée à la Figure 40 [98].

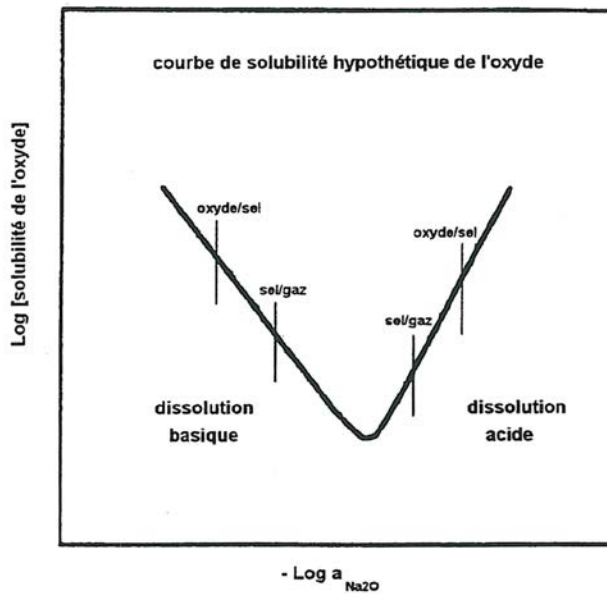


Figure 39 : Circonstances qui imposent un gradient de solubilité dans le film de sel fondu [105].

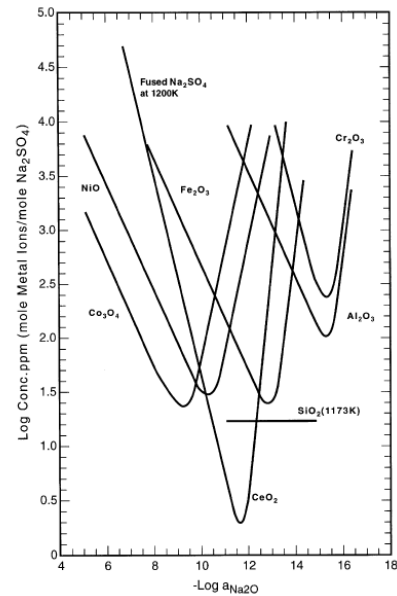
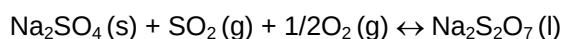
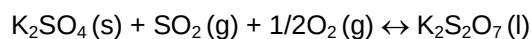


Figure 40 : Compilation des solubilités mesurées de différents oxydes dans le Na_2SO_4 fondu à 1200°K [106-109].

Autres que les sulfates, les pyrosulfates interviennent également de manière significative dans les processus de corrosion mais à des températures moins élevées puisque les composés $Na_2S_2O_7$ et $K_2S_2O_7$ ne peuvent exister qu'à des températures inférieures à 400°C pour $Na_2S_2O_7$ et 510°C pour $K_2S_2O_7$ [110].



réaction 24

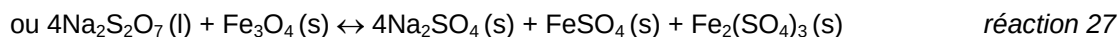
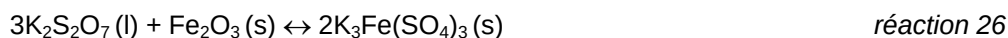


réaction 25

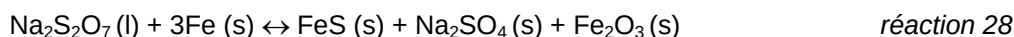
Les températures de fusion de ces pyrosulfates $K_2S_2O_7$ et $Na_2S_2O_7$ étant de 335°C et 400°C respectivement, ces deux composés se présentent à l'état fondu.

En présence de ces sels fondus, la dissolution d'oxydes métalliques tels que Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO ,.... à la surface du métal va se produire [110,111]. Cette dissolution de la couche d'oxyde s'effectue par un mécanisme acido-basique de type "fluxage".

Par exemple, pour les oxydes de fer, on peut obtenir :



En réagissant directement avec le métal, les pyrosulfates peuvent contribuer à la formation de sulfures [44] :



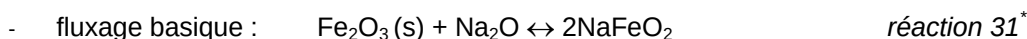
II.C.4.3 Corrosion par les chlorures fondus

Enfin, le dernier exemple correspond à la corrosion par les chlorures fondus. Ce cas peut se produire à très basse température, puisque le mélange des chlorures alcalins contenus dans la scorie avec les chlorures métalliques peut conduire à la formation de sel eutectique à bas point de fusion.

Alors que dans les milieux sulfates fondus, la basicité peut être définie par l'activité en O^{2-} , dans les milieux chlorures, cette définition ne peut être appliquée au sens strict car les chlorures ne sont pas des oxoanions. Cependant, en considérant la présence de HCl et H_2O dans l'atmosphère de l'incinérateur, il est possible de considérer une chimie acido-basique pour le chlorure de sodium [112] :



Ainsi, lorsque HCl augmente, le milieu devient acide alors qu'en augmentant la pression de vapeur d'eau, le milieu devient plus basique. En considérant des réactions similaires à celles rencontrées pour le fluxage en milieu sulfate, à 350°C , en fonction de l'acidité de la phase liquide, il y a formation, pour la dissolution de Fe_2O_3 , des composés $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 (\text{g})$ ou NaFeO_2 selon :



Ainsi, pour cette température, les oxydes de fer ne fournissent pas de protection puisqu'ils sont dissous par la phase fondue pour donner des produits fortement volatils qui vont augmenter les réactions de corrosion.

Cependant, simultanément, la formation de chlorures à l'interface métal/oxyde va largement contribuer à l'augmentation de la corrosion en détruisant la couche d'oxyde laissant le liquide au contact du métal nu, lui permettant ainsi une oxydation rapide.

Des études menées par ISHITSUKA ont permis de décrire la solubilité de certains oxydes en milieu chlorures fondus [113]. La Figure 41 regroupe les solubilités mesurées de différents oxydes en présence des composés eutectiques NaCl-KCl et $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, en précisant le milieu rencontré en UVED.

* Les données thermodynamiques de ces réactions calculées avec le logiciel HSC Chemistry [91] sont présentées en annexe I.

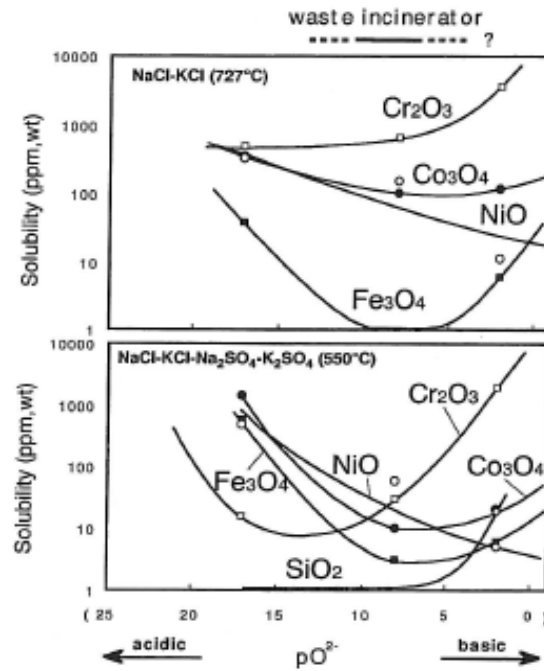


Figure 41 : Solubilités mesurées de différents oxydes en présence des composés eutectiques NaCl-KCl et NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄ [113].

En présence d'une phase liquide composée de NaCl et de sulfates, la corrosion observée va être catastrophique pour deux raisons [2]. La première est qu'aucun oxyde ne peut résister aux deux milieux sulfate et chlorure. Ceci conduit donc à la dissolution de la couche d'oxyde, soit par NaCl, soit par Na₂SO₄. Deuxièmement, tandis que Na₂SO₄ induit la corrosion par fluxage et sulfuration, NaCl induit la corrosion par fluxage, chloruration et oxydation. La combinaison de ces deux composés va donc associer ces différents moyens de corrosion avec une ampleur plus ou moins importante en fonction des taux présents dans la phase liquide.

Précisons que la présence des métaux lourds comme le plomb, le zinc, l'étain,... contribue par ailleurs à augmenter sensiblement l'agressivité de la scorie. En effet, les chlorures de ces éléments abaissent de manière drastique le point de fusion des mélanges sulfate/chlorure alcalins et alcalino-terreux.

La quantité de sels fondus dans le dépôt peut être considérée comme un indicateur de sévérité de l'environnement corrosif dans une UVED. De manière générale, la corrosion augmente avec la quantité de sels fondus présente dans les dépôts [15]. W. SPIEGEL a établi un diagramme permettant d'évaluer le pouvoir corrosif au sein des dépôts [114].

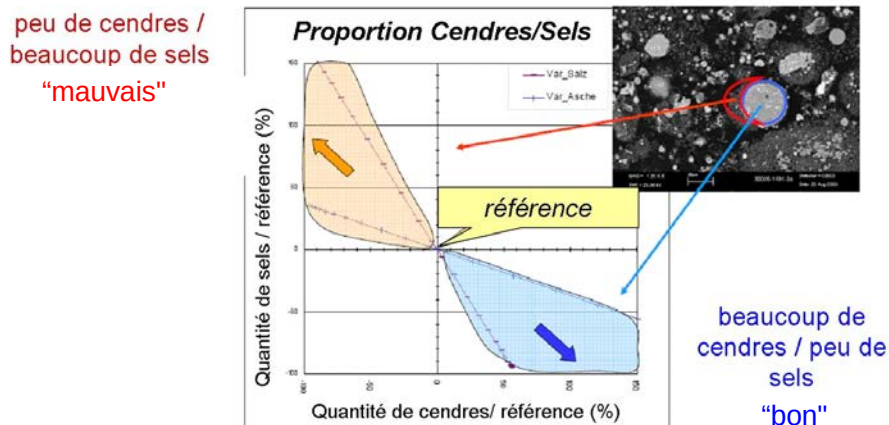


Figure 42 : Diagramme mettant en évidence les rapports sels/cendres (% mass.) sur la corrosion [114].

La condensation des chlorures alcalins et métalliques sur la surface des tubes des échangeurs de chaleur ("partie froide") augmente la part de sels par rapport à celle des cendres. Ces sels, par formation de composés eutectiques à bas point de fusion, initient un mécanisme de fluxage, responsable d'une aggravation de la corrosion. Ainsi, les dépôts riches en sels entraînent une corrosion plus importante que les dépôts riches en cendres.

III - Discussion - Conclusion

La combustion des déchets ménagers permet de réduire sensiblement leur volume tout en assurant une production d'énergie. Mais ce mode de traitement rencontre des problèmes de corrosion au sein des installations puisqu'il génère des scories (SiO_2 , Al_2O_3 , chlorures métalliques et alcalins, sulfates,...) et des gaz corrosifs (HCl , SO_2 , NaCl(g) , KCl(g) , $\text{ZnCl}_2\text{(g)}$, $\text{PbCl}_2\text{(g)}$,....) qui endommagent les chaudières. Ceci implique pour les exploitants :

- des interruptions d'exploitation inopinées,
- une mise en danger du personnel (quand les tubes percent),
- un coût de maintenance élevé et un surcoût dû aux arrêts.

Pour remédier à ces problèmes, il existe de nombreuses propositions de matériaux de la part des fournisseurs, mais leur efficacité est incertaine. Par ailleurs, les mécanismes de corrosion sont complexes et multiformes car ils mettent en jeu de nombreux paramètres (multiplicité des polluants compte tenu de la diversité des déchets brûlés, évolution de la température,...).

Les différents mécanismes de la corrosion rencontrés au sein d'une UVED en fonction de la température des matériaux sont synthétisés dans la Figure 43.

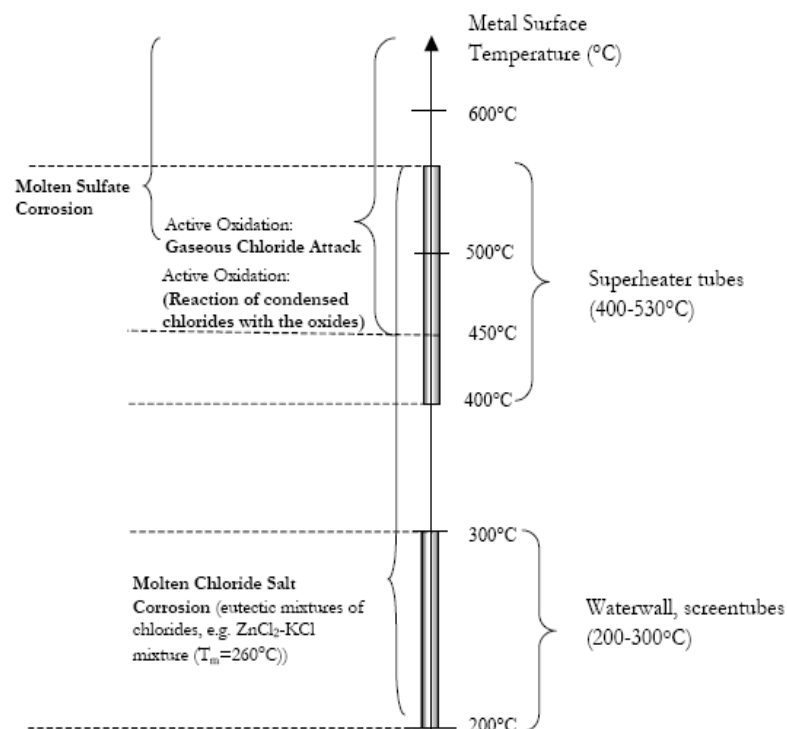
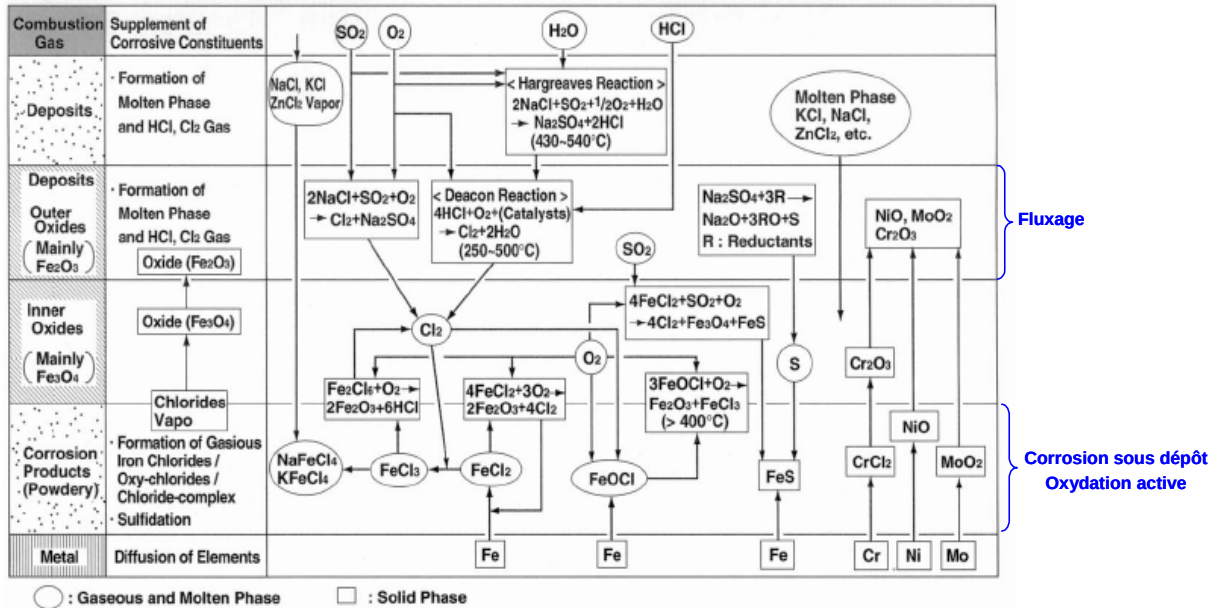


Figure 43 : Schéma présentant les différents mécanismes de corrosion rencontrés en fonction de la température du métal [3].

Les réactions chimiques responsables de la dégradation du matériau au niveau des surchauffeurs sont présentées à la Figure 44.



Les principaux agents agressifs responsables de la dégradation des matériaux sont les suivants :

- Le **chlore**, présent sous forme de chlorure d'hydrogène (HCl), de dichlore (Cl_2) et/ou de chlorures alcalins (NaCl, KCl) et métalliques (ZnCl_2 , PbCl_2 ,...) dans la phase gazeuse, est la principale source de corrosion des métaux. Les espèces chlorées en contact avec le métal conduisent à la formation de chlorures métalliques volatils qui, par évaporation, occasionnent une forte corrosion (craquement, fissuration de la couche d'oxyde protectrice du métal, diminution de l'épaisseur des tubes,...). Ce mécanisme est appelé **oxydation active**. La condensation des chlorures alcalins et métalliques à la surface des tubes des échangeurs de chaleur peut conduire à la formation de composés eutectiques à bas point de fusion, responsables d'une corrosion accélérée en phases fondues.
- Le **soufre**, dans les gaz de combustion, est présent sous ses états oxydés : SO_2 et SO_3 . En fonction du milieu, cet élément peut être source de corrosion ou au contraire apporter une inhibition. En effet, le dioxyde de soufre (SO_2) limite l'évaporation de chlorures métalliques par formation de sulfures ou sulfates non volatils. Ainsi, il freine la corrosion due au chlore. En revanche, il peut former des composés fondus (les sulfates, pyrosulfates) qui accélèrent les phénomènes de corrosion.
- Les **dépôts** formés sur les tubes à partir des cendres volantes contiennent des mélanges de sels (chlorures, sulfates) alcalins et métalliques qui peuvent former des eutectiques. Ces sels fondus initient un mécanisme de dissolution/précipitation appelé **fluxage** des oxydes métalliques protecteurs et du métal sous-jacent qui accélère la corrosion.

Compte tenu de la grande vitesse des gaz, l'**érosion** par les cendres volantes est également un mécanisme de dégradation important des alliages.

Le choix d'un matériau résistant correctement à ces phénomènes de corrosion/érosion simultanés et interdépendants nécessite, par conséquent, la connaissance parfaite des mécanismes de corrosion.

La corrosion des matériaux utilisés dans les Unités de Valorisation Energétique des Déchets (fours et chaudières) a fait l'objet de nombreuses études dont les essais ont été réalisés soit sur site [2], soit en laboratoire [2,26,28,115]...

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 [81],
- la composition des gaz seuls [72,73,81,115] avec GRABKE qui a mis en évidence les phénomènes d'oxydation active [72],
- la nature de la scorie [84,87,88],
- la composition des gaz et la nature de la scorie [75],
- les matériaux à tester [116,117],.....

Cependant, en laboratoire, les méthodes d'études de l'évaluation de la tenue des matériaux consistent à soumettre des plaques métalliques à l'action combinée de mélanges de cendres et de gaz corrosifs, en conditions isothermes et statiques [75,79,94]. En effet, une plaquette métallique (matériau à tester) est immergée dans un creuset ou une nacelle contenant de la scorie. Le tout est ensuite placé au cœur d'un four balayé par un mélange de gaz corrosifs (HCl, SO₂,...) [2,26].

Ces conditions où $T_{\text{fumées}} = T_{\text{matériau}}$ présentent l'inconvénient de ne pas reproduire fidèlement celles qui prévalent dans les chaudières, en particulier pour ce qui porte :

- sur le gradient de température entre les fumées et les tubes (plusieurs centaines de degrés),
- et l'abrasion par les particules véhiculées par les gaz.

Toutefois, KAWAHARA, a mis au point un pilote de corrosion capable de reproduire le gradient de température rencontré à l'interface fumée/tube/vapeur d'eau [53]. Le principe est complexe, et repose sur un refroidissement à l'air du matériau à tester (Figure 45). Ces essais sont réalisés en conditions de température où $T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{métal}}$, mais également, en condition statique des gaz et des cendres.

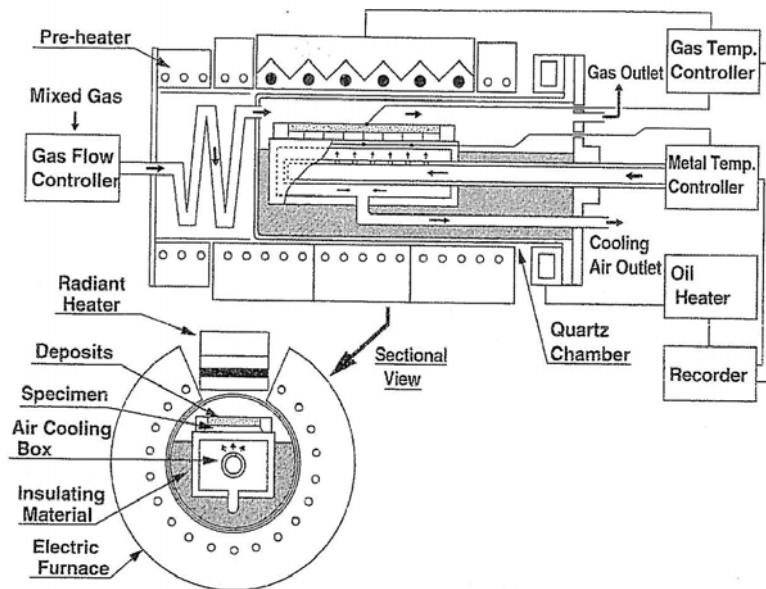


Figure 45 : Schéma du principe du refroidissement de l'échantillon [53].

Suite à ce constat, il a été décidé de concevoir et de réaliser un pilote de corrosion capable de réaliser des essais en **conditions de gradient de température ($T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{métal}}$) et de vélocité des gaz et des particules** afin de reproduire, de façon aussi réaliste que possible, les dégradations subies par les matériaux en milieu incinérateur.

Références bibliographiques

- [1] **E. LACOSTE, P. CHALMIN**, "Du rare à l'infini", Panorama mondial des déchets 2006, 2^{ème} édition, Ed. Economica.
- [2] **P. C. STOCK**, "Etude de revêtements métalliques pour la protection des surchauffeurs d'usines d'incinération de déchets urbains.", Thèse Univ. Nancy, Septembre 2000.
- [3] **D. O. ALBINA**, "Theory and Experience on Corrosion of Waterwall and Superheater Tubes of Waste-to-Energy Facilities", Waste-To-Energy Research and Technology Council, 2005.
- [4] **D. O. ALBINA, K. MILLRATH and N. J. THEMELIS**, "Effects of Feed Composition on Boiler Corrosion in waste-to-energy plants", 12th North American Waste-to-Energy Conference (NAWTEC 12), Georgia, USA, 2004.
- [5] **US EPA**, "Municipal Solid Waste in the United States : Facts and Figures", Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA530-R-03011, Washington, D.C., 2003.
- [6] **J. Y. LEGOUX et C. LE DOUCE**, "L'incinération des déchets ménagers", Ed. Economica, 1995.
- [7] **P. STEINMETZ and C. RAPIN**, "Corrosion of metallic materials in waste incinerators", Materials Science Forum, vol. 251-254, 1997, 505-518.
- [8] **P. L. DANIEL, L. D. PAUL, J. L. BARNAL**, "Fire-side corrosion in refuse-fired boilers", Materials performance in waste incineration systems. Ed Lay G. Y., SORELL G., NACE CORROSION 1992, 4-1 to 4-15.
- [9] **R. T. EVANS**, Incinerating municipal and industrial waste, Ed. Richard W. Bruyere, Hemisphere Publishing Corp., 1991, 227-240.
- [10] **BABCOCK & WILCOX VØLUND GROUP**, Glostrup, Denmark, Director, Ole Hedegaard Madsen, Technology & Basic Engineering.
URL <http://www.volund.dk>
- [11] **ELSAM KRAFT A/S**, Nordjyllandsvaerket, Denmark, Unit 3 has a capacity of 380 MW electricity and 420 MJ/s heat using a steam temperature of 582°C and a steam pressure of 289 bar in 2004.
URL <http://www.elsam.dk>
- [12] **M. BØJER, P. A. JENSEN, F. FRANDSEN and K. DAM-JOHANSEN**, "Release of potentially corrosive constituents from the grate of a Waste-to-Energy boiler.", IT3'07, Phoenix, May 2007.
- [13] **N. J. THEMELIS, Y. H. KIM, M. H. BRADY**, "Energy Recovery from NYC municipal solid waste", Waste Management Research 20, 2002, 223-233.
- [14] **P. REDMAKERS, W. HESSELING, J. VAN DE WETERING**, "Review on corrosion in waste incinerators", TNO report, 2003.
- [15] **O. OTSUKA, Y. TSUKAUE, K. NAKAGAWA, Y. KAWAHARA, K. YUKAWA**, "A corrosion mechanism for the fireside wastage of superheater materials in waste incinerators", CORROSION 97, Paper 157, 1997.
- [16] **H. BELEVI, H. MOENCH**, "Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. field studies", Environmental Science and Technology 34 (12), 2000, 2501-2506.
- [17] **C. CHAN**, "Behaviour of metals under the conditions of roasting msw incinerator fly ash with chlorinating agents", Journal of Hazardous Materials 64 (1), 1999, 75-89.
- [18] **C. CHAN, C. Q. JIA, J. W. KIRK**, "The behaviour of selected heavy metals in msw incineration electrostatic precipitator ash during roasting with chlorination agents", Journal of Hazardous Materials 50 (1), 1996, 1-13.
- [19] **L. SØRUM, F. J. FRANDSEN, J. E. HUSTAD**, "On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion. Part II : from furnace to filter", Fuel 83, 2004, 1703-1710.
- [20] **N. OTSUKA**, "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, 2002, 265-283.

- [21] Annual Project Report Development of corrosion resistant superheater tube, Development of high efficiency waste-to-energy plant, Japan Research and Development Center for Metals, For the new Energy and Industrial Technology Development organization, March 1998 & 1999 (in Japanese).
- [22] **G. SORELL**, "The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants", *Materials at high temperature* 14 (3), 1997, 207-220.
- [23] **R. W. BRYERS**, "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 (1), 1996, 29-120.
- [24] **H. WIINIKKA**, "High temperature aerosol formation and emission minimisation during combustion of wood pellets.", Lulea University of technology, 2005.
- [25] **R. PLUR**, "Experiences and improvements to minimize fireside corrosion and flue gas side deposits on heat transfer surfaces made in operating the gemeinschafts-müllverbrennungsanlage niederrhein GMBH", *Incinerating municipal and industrial waste*, Ed. Richard W. Bruyerys, Hemisphere Publ. Corp., 1991, 47-70.
- [26] **F. SOUTREL**, "Comportement de métaux purs (Fe, Ni, Cr et Al) et de leurs alliages dans des conditions simulant celles rencontrées en incinérateur d'ordures ménagères.", Thèse Univ. Nancy I, Novembre 1998.
- [27] **G. REUMONT, G. MOULIN**, "Les phénomènes de corrosion dans les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) ", Conférence présentée à l'École d'Anglet, 2002.
- [28] **K. WEULERSSE-MOUTURAT**, "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 Univ. Compiègne, Mai 2003.
- [29] **Y. KAWAHARA, H. HAGIWARA, M. NATAMURA, E. SHIBUYA, K. YUKAWA**, The NACE International Annual Conference and corrosion show, CORROSION 95, Paper 564, 1995;
- [30] **W. R. NIESSEN, S. H. CHANSLEY**, *Proceeding of the National Incinerator Conference, CINCINNATI*, May 1970, American Society of Mechanical Engineers, New-York, 1970, 1-4.
- [31] **J. MAYRHUBER, H. LERJAK**, VGB-Conference "Research in the power plant technology 1993", 24/25 Feb 1993.
- [32] **E. HAGGBLOM, L. NYLOF**, *Materials for advanced Power Engineering* P. Coutoudaris et al (eds), Kluwer Academie Publishers, Part II, pp 1597-1606, Liège 3-6 OCT 1994.
- [33] **H. H. KRAUSE, P. L. DANIEL, J. D. BLUE**, *Materials Selection & design*, pp 57-62, MP/August 1994.
- [34] **H. H. KRAUSE**, "Corrosion by chlorine in waste-fueled boilers", *Incinerating municipal and industrial waste*, Ed Richard W. Bruyerys, Pub. : Hemisphere Publishing Corp. (1991), 145-159.
- [35] **H. BELEVI, M. LANGMEIER**, "Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 2. laboratory experiments", *Environmental Science & Technology* 34 (12), 2000, 2507-2512.
- [36] **S. ARVELAKIS, F. J. FRANDSEN, K. DAM-JOHANSEN**, "Determining the melting behaviour of ashes from incineration plants via thermal analysis", *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 72, 2003, 1005-1017.
- [37] **S. ARVELAKIS, F. J. FRANDSEN**, "Study on analysis and characterization methods for ash material from incineration plants", *Fuel*, 2005.
- [38] **A. L. PLUMLEY, W. R. ROCZNIK, E. C. LEWIS**, *Incinerating municipal and industrial waste*, Ed. Richard W. Bruyerys, Hemisphere Publ. Corp. 1991, 373-404.
- [39] **L. SØRUM, F. J. FRANDSEN, J. E. HUSTAD**, "On the fate of heavy metals in municipal solid waste combustion. Part I : devolatilisation of heavy metals on the grate", *Fuel* 82, 2003, 2273-2283.
- [40] **Y. KAWAHARA, M. KIRA**, "Corrosion factors of waterwall tube and protection by field metal spraying in municipal refuse incineration plant", The Nace International Annual Conference and corrosion show, CORROSION 95, Paper 563, 1995.

- [41] **K. NAKAGAWA, T. ISOZAKI**, The Annual Conference and corrosion Sponsored by NACE International, Paper 177, 177/1–177/11.
- [42] **G.Y.LAI**, "High temperature corrosion of engineering alloys", High temperature alloys, Haynes International, Inc. Kokomo, Indiana, USA.
- [43] **P. L. DANIEL, J. L. BARN, J. D. BLUE**, "Furnace-wall corrosion in refuse-fired boilers", Proceeding of 1986 national waste proceeding conference (ASME, Denver, C.O., June 1986), 221–226.
- [44] **H. H. KRAUSE**, "High temperature corrosion problems in waste incineration systems.", Journal of materials for energy systems, American society for metals, vol. 7, N°4, mars 1986, 322–332.
- [45] **I. WRIGHT, H. H. KRAUSE**, "Assessment of factors affecting boiler tube lifetime in waste-fired steam generators : new opportunities for research and technology development", Report, ASME, 1996.
- [46] **I. G. WRIGHT, H. H. KRAUSE, R. B. DOOLEY**, "A review of materials problems and solutions in U. S. waste-fired steam boilers.", CORROSION 95, The NACE international annual conference and exposition, Paper 562, 1995.
- [47] **F. NOWAK**, "Corrosion problems in incinerators." Combustion, novembre 1968, 32–40.
- [48] **P. J. MOREAU**, Interceram Aachen Proceedings, 1987, 8-12.
- [49] **H. H. KRAUSE**, Materials Performance, March 1994, 63-69.
- [50] **Y. KAWAHARA, Y. KAIHARA**, "Recent trends in corrosion-resistant tube materials and improvements of corrosion environment in the WTE plants", CORROSION 2001, Paper 1173, 2001.
- [51] **A. SHIYO, T. ISOMOTO, M. YOSHIBA, N. HIRAYAMA, T. URABE, K. NAGASHIMA**, proceedings of the 10th annual conference of the Japan Society of Waste Management Experts, Vol.II, C5-3, 1999.
- [52] **A. J. LICATA, L. A. TERRACIANO, R. W. HERBERT, U. KRAISER**, "Design features for superheater corrosion control in municipal waste combustors.", Materials Performance in Waste Incineration System., Ed. Lay G. Y., Sorell G., NACE CORROSION 1987/89/91, 5-1 to 5-9.
- [53] **Y. KAWAHARA, M. KIRA, M. IKE**, "Effect of gas temperature and its fluctuation on the high temperature corrosion of the WTE boiler materials", CORROSION 2001, Paper 1159, 2001.
- [54] **B. A. BAKER, G. D. SMITH, L. E. SHOEMAKER**, "Performance of commercial alloys in simulated waste incineration environments", CORROSION 2001, Paper 1183, 2001.
- [55] **H. H. KRAUSE, P. L. DANIEL, J. D. BLUE**, "Corrosion of Boiler Tube Alloys in Refuse Firing : Shredded vs Bulk Refuse", CORROSION 1993, Paper 202, 1993.
- [56] **M. MONTGOMERY, F. J. FRANDSEN, A. KARLSSON, O. H. LARSEN**, "Effects of coal quality on power plant management: ash problems, management and solutions", United Engineering Foundation Inc., New York, NY and EPRI, Palo Alto, CA: 2001, 3.37-3.40.
- [57] **P. A. JENSEN, F. J. FRANDSEN, J. HANSEN et al**, "Effects of coal quality on power plant management: ash problems, management and solutions", United Engineering Foundation Inc., New York, NY and EPRI, Palo Alto, CA: 2001, 2.81-2.93.
- [58] **M. MÄKIPÄÄ, Th. MALKOW, D. J. BAXTER**, "The effect of salt composition on the chlorine corrosion of low alloy steels", CORROSION 2001, Paper 1186, 2001.
- [59] **G. LAI, P. HULSIZER**, Proceedings of Stainless Steel World/99, Hague Netherlands, 1999, 681.
- [60] **Y. TAKEUCHI, Y. KAWAHARA, T. HOSODA**, CORROSION 2000, paper 261, Orlando FL, NACE, 2000.
- [61] Technical Report of Haynes Alloys International, Inc..
- [62] **N. ORITA, Y. KAWAHARA, K. TAKAHASHI, T. HOSODA**, International Joint Power Generation Conference and exposition, Baltimore, ASME, 1998.
- [63] **P. L. F. RADEMARKERS, R. W. A. WETZEL, E. KOKMEIJER**, "Materials for Advanced Power Engineering", Proceedings of the 6th Liège Conference Part II, Vol. 5, Part II, 1998, 751.

- [64] **Y. KAWAHARA, K. SASAKI, Y. NAKAGAWA**, Proceedings of 43th Conference, B-114, JSCE, 1996, 195.
- [65] **Y. FUKUDA, Y. KAWAHARA, T. HOSODA**, CORROSION 200, Paper 264, Orlando FL, NACE, 2000.
- [66] **H. BELVI, H. MOENCH**, "Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 1. field studies", Environmental Science and Technology 34 (12), 2000, 2501-2506.
- [67] **D. ALBINA, K. MILLRATH, N. THEMELIS**, "Effects of feed composition on boiler corrosion in waste-to-energy plants, 12th North America Waste To Energy Conference (NAWTEC 12), 2004.
- [68] **E. LATHAM, D. B. MEADOWCROFT, L. PINDER**, "The effect of coal chloride on fireside corrosion", Incinerating Municipal and Industrial Waste: Fireside Problems and Prospects for Improvement, 1991, 97-117.
- [69] **K. NAKAGAWA, Y. MATUNGA**, "Effect of HCl on the corrosion of waterwall tubes in waste incineration plant", Science and Technology letters, 1997, 245-250.
- [70] **J. M. OH, J. McNALLAN, G. Y. LAY, M. F. ROTHMAN**, "High temperature corrosion of superalloys in an environment containing both oxygen and chlorine", Metall Trans. A, Vol. 17A, 1986, 1087-1094.
- [71] **A. S. MAL'TSEVA, Yu. E. FROLOV, A. I. ROZLOVSKI**, Fizika Goreniya i Vzryva, Vol. 9, 5, 1983, 80-83.
- [72] **H. J. GRABKE**, "Fundamental mechanisms of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400 to 900°C.", Published in Incinerating Municipal and Industrial Waste, Ed. Bryers R. W., Hemisphere Publ. Corp., 1991, 161-177.
- [73] **H. J. GRABKE**, "Fundamental aspects of oxydation, sulfidation, chloridation and carburization in the gasifier environment.", Materials at high temperatures, Vol. 11, N°1-4, 1993, 23-29.
- [74] **D. BRAMHOFF, H. J. GRABKE, H. P. SCHMIDT**, "Effects of hydrogen chloride and of nitrogen in the oxydation of Fe-20Cr.", Werkstoffe und Korrosion 40, 1989, 642-650.
- [75] **H. J. GRABKE, E. REESE, M. SPIEGEL**, "The effects of chloride, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits.", Corrosion Science, Vol. 37, N°7, 1995, 1023-1043.
- [76] **I. GABALLAH, S. IVANAJ, N. KANARI**, "Kinetic of chlorination and oxychlorination of chromium (III) oxide.", Metallurgical and materials transactions, Vol. 29A, 1998, 1299-1308.
- [77] **N. S. JACOBSON**, "Use a free-jet expansion, molecular beam mass spectrometer to understand processes involving volatile corrosion products.", Materials Science forum, Vol. 251-254, 1997, 235-242.
- [78] **W. R. LADNER, K. S. PANKHURST**, "The formation of sulfur trioxide : the application of infra-red spectrometry to fundamental studies.", Congrès "The mechanism of corrosion by fuel impurities", Johnson H. R., Ed. Butterworth, London, 1963, 195-203.
- [79] **F. SOUTREL, C. RAPIN, P. STEINMETZ**, "Corrosion of Fe, Ni, Cr and their alloys in simulated municipal waste incineration conditions.", CORROSION 98, Paper 428, 1998.
- [80] **K. WEULERSSE-MOUTURAT, G. MOULIN, P. BILLARD, G. PIEROTTI**, "High temperature corrosion of superheater tubes in waste incinerators and coal-fired plants.", Materials Science Forum, Vols. 461-464, 2004, 973-980.
- [81] **SZYMON ŚRODA, SATU TUURNA, KARRI PENTTILÄ and LIISA HEIKINHEIMO**, "High temperature oxidation behaviour of boiler steels under simulated combustion gases.", Materials Science Forum, Vols. 461-464, 2004, 981-988.
- [82] **H. H. KRAUSE, J. T. STROPKI**, "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 1992, pp. 2.1-2.18.
- [83] **H. H. KRAUSE**, "Effect of flue-gas temperature and composition on corrosion from refuse firing.", Materials Performance in waste Incinerator Systems, Ed. Lay G. Y. and Sorell G., NACE 1992, 3.1-3.6.

- [84] J. KLÖWER, "High temperature corrosion by deposits of alkali salts", CORROSION96, paper 173, 1996.
- [85] H. P. NIELSEN, F. J. FRANDSEN, K. DAM-JOHANSEN, L. L. BAXTER, "The implication of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers", Progress in Energy and Combustion Science 26, 2000, 283-298.
- [86] M. MONTGOMERY, O. H. LARSEN, "Characterization of deposits and their influence on corrosion in waste incineration plants in Denmark", CORROSION 2001, paper 01184, 2001.
- [87] M. SPIEGEL, "The role of molten salts in the corrosion of metals in waste incineration plants", Molten Salt Forum, 7 (High Temperature Corrosion in Molten Salts), 2003, 253-268.
- [88] S. C. SRIVASTAVA, K. M. GODIWALLA, M. K. BANERJEE, "Review : Fuel ash corrosion of boiler and superheater tubes", Journal of Materials Science, Vol.32, 1997, 835-849.
- [89] H. H. KRAUSE, CORROSION91, NACE International, Houston, TX, 1991, Paper 242.
- [90] H. H. KRAUSE, "Fireside corrosion problems in refuse-fired boilers", CORROSION 93, NACE International, Houston, TX, 1993, Paper 200.
- [91] HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, version 5.1, 2005.
- [92] A. ZAHs, M. SPIEGEL, J. H. GRABKE, "Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxydizing atmospheres at 400-700°C.", Corrosion Science (42), 2000, 1093-1122.
- [93] P. RADEMAKERS, W. HESSELING, J. VAN DE WETERING, "Review on corrosion in waste incinerators and possible effects of bromine.", TNO Report, 2002.
- [94] M. SPIEGEL, H. J. GRABKE, "High temperature corrosion of low and high steels in simulated waste." Materials and corrosion 47, 1996, 179-189.
- [95] H. MATSUDA, S. OZAWA, K. NARUSE, K. ITO, Y. KOJIMA, T. YANASE, "Kinetics of HCl emission from inorganic chlorides in simulated municipal wastes incineration conditions", Chemical Engineering Science 60, 2005, 545-552.
- [96] J. PYYKONEN, J. JOKINIEMI, "Modelling alkali chloride superheater deposition and its implications", Fuel Processing Technology 80, 2003, 225-262.
- [97] Y. S. LI, Y. NIU, W. T. WU, "Accelerated corrosion of pure Fe, Ni, Cr and several Fe-based alloys induced ZnCl₂-KCl at 450°C in oxidizing environment", Material Science and Engineering A345, 2003, 64-71.
- [98] R. A. RAPP, "Hot corrosion of materials : a fluxing mechanism ?", Corrosion Science 44, 2002, 209-221.
- [99] R. A. RAPP, K. S. GOTO, "Hot Corrosion of Metals by Molten Salts, Molten Salts 1", in J. Braunstein, J. R. Selman (Eds), Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 1981, 159.
- [100] N. OTSUKA, R. A. RAPP, "Hot Corrosion of Preoxidised Ni by Thin Fused Na₂SO₄", Journal of the electrochemical Society, 137, 1, 1990, 355-367.
- [101] M. J. Mc NALLAN, M. TAKEMURA, "Environmental effects on molten chloride accelerated corrosion in waste incinerator systems", CORROSION 95, Paper 568, 1995, 568/1-568/10.
- [102] R. A. RAPP, Hot Corrosion of Materials, Elliot Symposium Proceedings, 1990, 227-236.
- [103] R. A. RAPP, Hot Corrosion of Materials, High temperature Science, 27, 1990, 355-367.
- [104] D. A. SHORES, "New perspectives on hot corrosion mechanisms", High Temperature Corrosion, NACE-6, R. A. RAPP ed., Houston, 1983, 493-501.
- [105] R.A. RAPP, Y. S. ZHANG, Hot Corrosion of Materials : Fundamental Studies, JOM, 46, 1994, 12 47-55.
- [106] X. ZHENG, R. A. RAPP, J. Electrochem. Soc. 140, 1993, 2857.
- [107] K. L LUTHRA, Metall ; Trans. 13A, 1982, 1647.
- [108] K. L LUTHRA, Metall ; Trans. 13A, 1982, 1843.

[109] **K. L. LUTHRA**, Metall ; Trans. 13A, 1982, 1853.

[110] **S. C. SRIVASTAVA, K. M. GODIWALLA, M. K. BANERJEE**, "Review : Fuel ash corrosion of boiler and superheater tubes", Journal of Materials Science, Vol.32, 1997, 835-849.

[111] **W. T. REID**, "External Corrosion and Deposits-Boilers and Gaz Turbines", 1971, American Elsevier.

[112] **N. OTSUKA, T. KUDO**, "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, décembre 1990, 250-211.

[113] **T. ISHITSUKA, K. NOSE**, "Stability of protective oxide films in waste incineration environment – solubility measurement of oxides in molten chlorides", Corrosion Science 44, 2002, 247-263.

[114] **W. SPIEGEL**, "Analyse des Rohgases und der Kesselablagerung zur Beurteilung der Ersatzbrennstoffqualität", In : K.J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann (Hrsg) : Energie aus Abfall. Band 1. Neuruppin : TK Verlag, 2006, 441-458.

[115] **D. GAMBIER**, "Comportement des aciers réfractaires ferritiques dans les gaz de combustion, notamment d'incinérateurs des déchets" Thèse Univ. Compiègne, Décembre 1997.

[116] **G. D. SMITH, P. GANESAN**, "Heat Resistant Materials", Edited K. NATESAN, P. GANESAN, G. LAI, 1995, 631-636.

[117] **G. Y. LAI**, "Materials Performance in waste incineration systems.", Edited G. Y. LAI, G. SORELL, pp 31-1 - 31-9, NACE 1992.

[118] **R. WARNECKE**, VDI-Seminar 430504, Göttingen, 2004.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

I - Objectif du pilote de corrosion.....	51
II - Description du pilote de corrosion et validation de son fonctionnement.....	51
II.A Le brûleur	52
II.B Les dispositifs d'injection des réactifs	52
II.C La chambre de combustion.....	52
II.D Le porte-échantillon.....	53
II.E Le lavage des fumées et récupération des scories.....	55
II.F L'ensemble du pilote de corrosion	56
II.G Sécurité et évaluation des risques	57
II.G.1 Atmosphère et température de la salle d'expérimentation	57
II.G.2 Températures de peau des parois du pilote de corrosion	58
II.G.3 Stockage des produits chimiques.....	58
II.G.4 Equipped de Protection Individuel	59
II.H Validation du fonctionnement du pilote de corrosion	59
II.H.1 Températures des fumées (essais A).....	60
II.H.2 Circulation des cendres (essai B)	61
II.H.3 Validation du gradient de température : $T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{métal}}$ (essais C)	61
III - Les essais de corrosion.....	61
III.A Mise en place d'un plan d'expériences	61
III.A.1 Choix des paramètres d'étude.....	62
III.A.2 Construction d'un plan d'expériences.....	64
III.B Méthodes d'analyses	66
III.B.1 Préparation métallographique des échantillons.....	66
III.B.2 Les techniques d'analyses.....	67
III.B.3 Les paramètres suivis de dégradation du matériau.....	68
III.C Interprétation des données	74
III.C.1 Mise en place de fiches essais	74
III.C.2 Validité des réponses utilisées dans le plan d'expériences	75
III.C.3 Choix du modèle pour exprimer une réponse	76
III.C.4 Validité du modèle	77

I - Objectif du pilote de corrosion

Les UVED sont équipées de dispositifs de récupération d'énergie constitués de tubes métalliques placés sur le parcours des fumées et à l'intérieur desquels circulent de la vapeur d'eau. Cette circulation se fait à contre-courant et/ou à co-courant du circuit des gaz. Ce dispositif engendre ainsi un gradient de température à l'interface fumées/tube/vapeur d'eau, siège des phénomènes de corrosion. De plus, compte tenu de la grande vitesse des gaz de combustion, des phénomènes d'érosion par les cendres volantes s'ajoutent aux problèmes de corrosion.

L'objectif de cette étude porte, sur la mise au point d'un dispositif expérimental original permettant de réaliser des essais de corrosion en conditions type incinérateur, de façon aussi réaliste que possible, à savoir (Figure 1) :

- la présence de gaz corrosifs (HCl, SO₂),
- la présence de vapeur d'eau dans les fumées,
- la présence de cendres,
- la vitesse des gaz et des particules,
- la reproduction du gradient de température à l'interface fumées/tube/vapeur d'eau ($T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{matériau}}$).

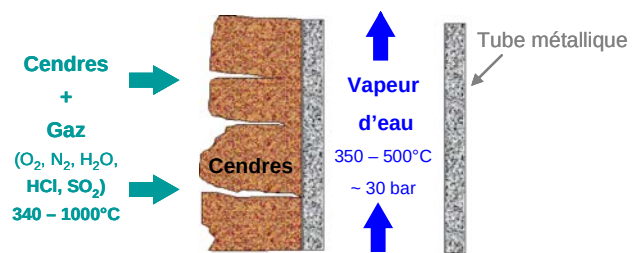


Figure 1 : Schéma des conditions rencontrées en UVED.

Un pilote de corrosion a donc été construit dans le but :

- de mieux simuler la dégradation des matériaux,
- d'améliorer les connaissances des phénomènes de corrosion,
- d'évaluer la tenue en corrosion et en érosion des matériaux,
- et, par la suite, d'être en mesure d'effectuer les choix les plus pertinents de matériaux adaptés pour les chaudières des UVED.

II - Description du pilote de corrosion et validation de son fonctionnement

C'est ainsi qu'il a été décidé de construire un pilote de corrosion permettant de simuler les conditions incinérateur. La chauffe est effectuée par un brûleur à gaz qui permet :

- de fournir la chaleur nécessaire pour atteindre les températures désirées,
- de véhiculer les scories dans le flux des gaz de combustion produits,
- et de fournir les gaz nécessaires pour reproduire l'atmosphère désirée avec notamment H₂O et CO₂.

Le pilote de corrosion est composé de deux parties mises en place séparément :

- le corps du pilote comprenant le brûleur, la chambre de combustion, les dispositifs d'injection des réactifs (gaz + scories), le système de lavage des fumées et de récupération des scories
- le porte-échantillon comportant un système de refroidissement de l'échantillon à tester.

II.A Le brûleur

Le brûleur (BIO 50, Krom Schroder) est équipé d'un dispositif de programmation et régulation des températures par le biais d'un thermocouple de type K placé dans l'enceinte à proximité de l'échantillon. Sa puissance est de 40 kW. Il est alimenté en gaz de ville (CH_4) et en air *via* un ventilateur. Il est réglé pour obtenir un excès de O_2 supérieur à 6% dans les fumées, valeur minimale nécessaire en condition incinération pour assurer une combustion complète des déchets. Un compteur à gaz installé sur l'arrivée du méthane permet d'évaluer le débit de CH_4 (0,8 à 3 m^3/h) entrant dans le brûleur.

II.B Les dispositifs d'injection des réactifs

Les cendres sont introduites au niveau de la chambre de combustion à l'aide d'un doseur-à-vis d'une capacité de 20 L. Se présentant sous la forme d'une vis sans fin en mouvement continu, il permet une distribution régulière des cendres (évite l'injection des scories par "paquets"). La trémie asymétrique, dans laquelle sont déversées les scories synthétiques étant en dépression, les cendres sont emportées jusque dans la flamme. Le débit des scories parvenant jusqu'à l'échantillon est de l'ordre de 2 kg/jour ce qui correspond à l'échelle du pilote à la quantité de cendres circulant dans les UVED. Le débit minimum du doseur-à-vis étant de 30 rpm, la quantité nécessaire de cendres pour un essai de 48h est d'environ 15 kg.

Le dioxyde de soufre, en bouteille de SO_2 liquide, est injecté dans la chambre de combustion par un tube en inox situé sur la partie haute de la chambre de combustion. Le débit est contrôlé par un rotamètre. En ce qui concerne le chlorure d'hydrogène, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (concentration maximale : 2 mol/L) est injectée par un tube en inox sur la partie haute de la chambre de combustion. La régulation et la mesure du débit sont assurées par une pompe doseuse.

II.C La chambre de combustion

La difficulté dans la réalisation de ce type de montage réside dans la reproduction des conditions rencontrées en UVED. Cet environnement très corrosif engendre, outre la corrosion des matériaux à tester, celle de tous les matériaux utilisés dans le montage, notamment les thermocouples, la chambre de combustion,... par conséquent, il est indispensable de prévoir des matériaux plus résistants pour la chambre de combustion que ceux à tester ou bien d'envisager de les changer régulièrement. L'acier inoxydable 316 L semble répondre à ces exigences. En effet, il s'agit d'un matériau relativement résistant à la corrosion et présentant l'avantage d'être un matériau standard, donc facile à remplacer.

Afin de limiter le percement du corps du pilote, une plaque escamotable en acier inox 316 L est placée au fond de la chambre de combustion, en surépaisseur.

Le porte-échantillon ainsi que le système de lavage des fumées sont également en acier inoxydable 316 L (Figure 2).

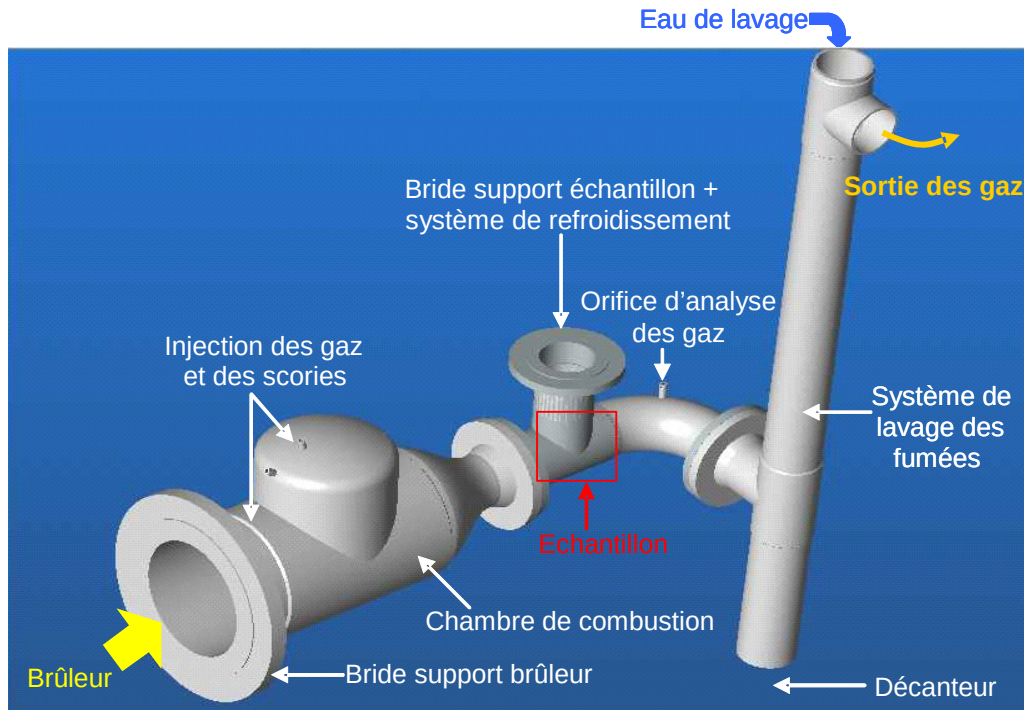


Figure 2 : Schéma du corps du pilote en acier inoxydable 316 L.

II.D Le porte-échantillon

L'un des objectifs de ce pilote est d'introduire un gradient de température dans le matériau à tester afin de reproduire le plus fidèlement possible l'interface fumées/tube/vapeur d'eau rencontrée en UVED au niveau des échangeurs de chaleur. Pour cela, un système de refroidissement de l'échantillon dont le plan de fonctionnement est présenté ci-dessous (Figure 4) a été réalisé.

Les pâles animées par le moteur créent, par leur rotation, une dépression au fond du réservoir du fluide caloporteur, ce qui permet d'assurer sa circulation au sein de l'échantillon.

Le refroidissement de l'échantillon est assuré avec un fluide caloporteur ayant un bas point de fusion, présentant une forte capacité calorifique et une faible tension de vapeur.

Le matériau à tester se présente sous la forme d'un tube cylindrique creux en épingle de 2 mm d'épaisseur, dans lequel circule le fluide caloporteur (Figure 3).

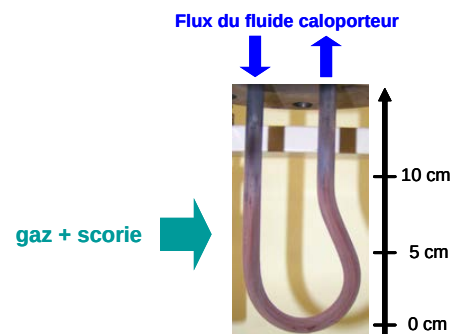


Figure 3 : Photographie d'un échantillon.

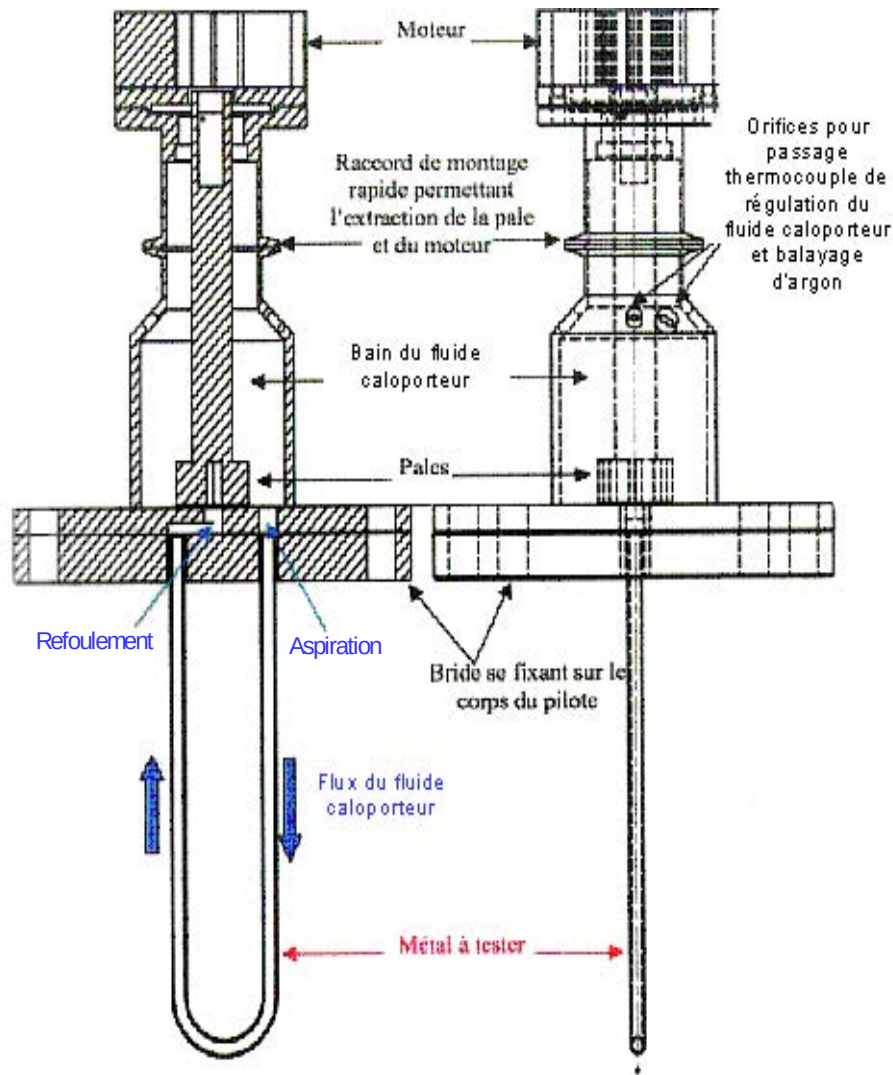


Figure 4 : Plan de fonctionnement du système de refroidissement de l'échantillon.

Le système de régulation de température de l'échantillon est réalisé avec les caractéristiques suivantes :

- chauffage externe par bobinage d'une résistance (environ 1000 W),
- régulation de la température par un thermocouple de type K plongé dans le bain du fluide caloporteur et relié à un régulateur,
- balayage d'argon sur le fluide caloporteur pour limiter son oxydation,
- volume du bain du fluide caloporteur : 250-300 mL,
- ajout d'une résistance chauffante au niveau de la bride du porte-échantillon (300 W) pour le maintien du fluide caloporteur à l'état liquide. Cette résistance chauffante a été recouverte de ciment alumineux afin d'assurer la conduction entre la résistance chauffante et la bride.

Par la suite, une sonde de niveau sera immergée dans le bain du fluide caloporteur. En cas de fuite (perçement de l'échantillon), un contact électrique avec une tige en molybdène ou en tungstène sera assurée, ce qui permettra l'arrêt automatique du brûleur et des dispositifs d'injection des réactifs (pompe doseuse et doseur-à-vis).

Un réfractaire escamotable a été placé autour du réservoir du fluide caloporteur (Figure 5).

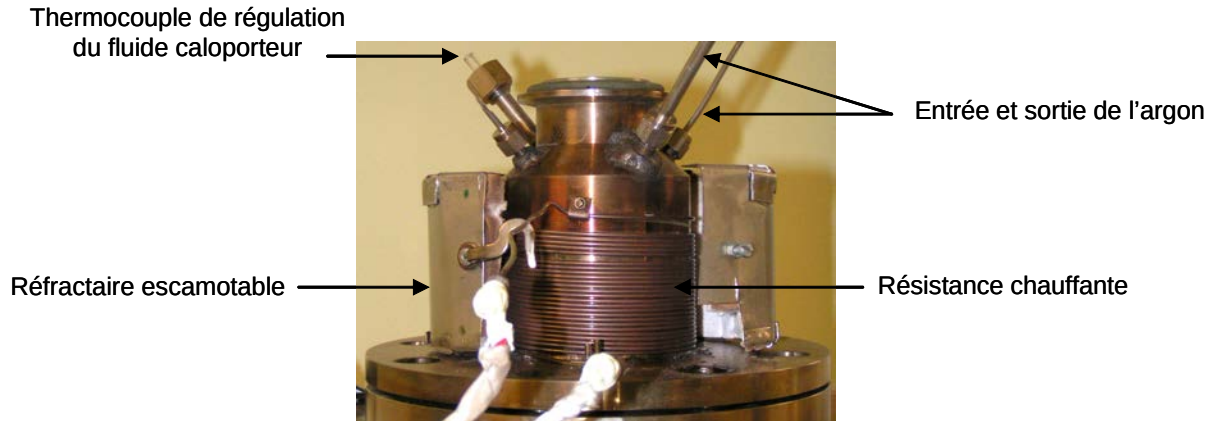


Figure 5 : Photographie du réservoir du fluide caloporteur avec la coque escamotable.

II.E Le lavage des fumées et récupération des scories

Le lavage des fumées est effectué dans un tube en inox 316 L (diamètre $\cong$ 20 cm) arrosé abondamment (débit eau $\cong$ 20 L/min) par une pomme de douche située à son extrémité supérieure. Il s'agit d'un lavage à l'eau afin de diminuer la température des fumées et de piéger les gaz corrosifs HCl et SO₂. De plus, l'ensemble du pilote est placé sous une hotte avec un débit suffisant pour aspirer les gaz sortant du pilote.

Les scories, quant à elles, sont récupérées dans un décanteur placé juste en dessous du système de lavage des fumées.

II.F L'ensemble du pilote de corrosion

Les figures suivantes (Figure 6 et Figure 7) présentent l'ensemble du pilote de corrosion :

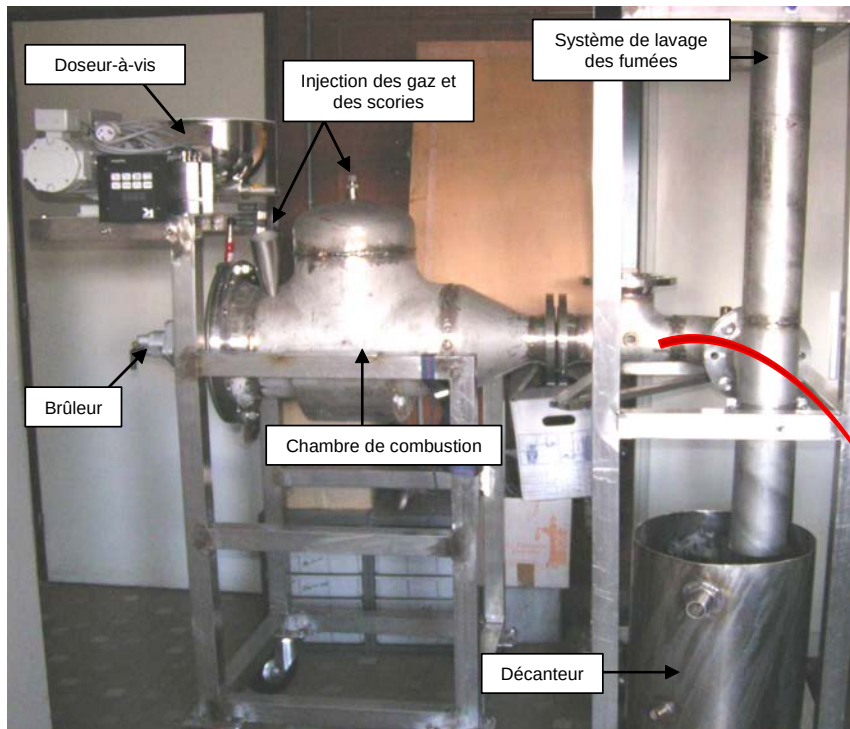


Figure 6 : Photographie du pilote de corrosion.

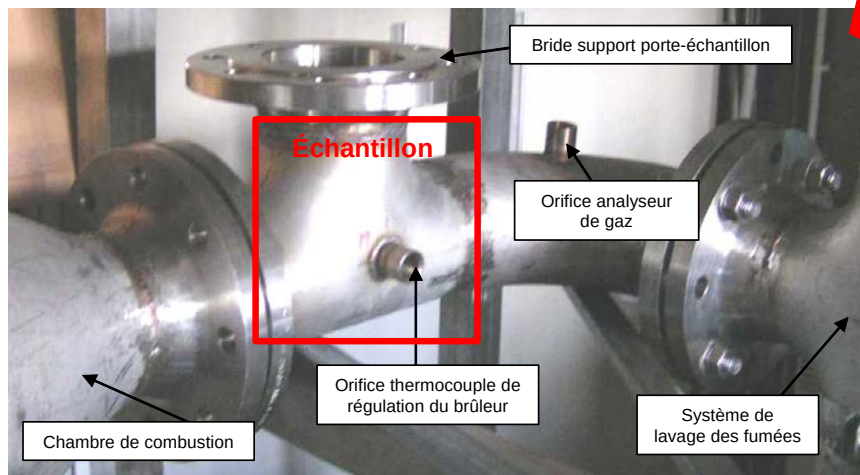


Figure 7 : Photographie du porte-échantillon.

Le corps du pilote a été ensuite isolé avec deux couches de fibreuse alumineuse et recouvert de papier aluminium autocollant (Figure 8).



Figure 8 : Photographie du pilote calorifugé, vue d'ensemble sous la hotte.

Un analyseur de gaz de combustion (TELEGAN TEMPEST 100, Gruter & Marchand) permettant de déterminer la composition exacte des fumées : CO, CO₂, NO, NO_x, SO₂ et la teneur en O₂ résiduelle est ajouté au montage.

II.G Sécurité et évaluation des risques

Dans un souci d'effectuer les essais de corrosion dans les meilleures conditions de sécurité possibles, une évaluation des risques de l'installation expérimentale a été réalisée.

II.G.1 Atmosphère et température de la salle d'expérimentation

Au laboratoire de Chimie du Solide Minérale, une salle est réservée exclusivement au pilote de corrosion où seules les personnes habilitées peuvent y entrer. Sur la porte d'entrée de cette salle d'expérimentation figure une signalétique renseignant sur les risques encourus (Figure 9).

	Matières corrosives
	Gaz nocifs / Matières nocives ou irritantes
	Danger général du pilote
	Interdit aux personnes étrangères au pilote
	Ne pas toucher au pilote

Figure 9 : Signalétique renseignant sur les risques encourus.

Lors des premiers essais, la température de la salle a été relevée. Elle n'excède pas les 35°C, quelle que soient les conditions expérimentales (T_{gaz}).

Bien que l'ensemble du pilote soit placé sous une hotte avec un débit suffisant pour aspirer tous les gaz sortant du pilote, une centrale de détection des gaz CH₄, O₂, CO, SO₂, NO₂, HCl (MX 48, Oldham) a été installée dont le boîtier de contrôle se situe à l'extérieur de la salle d'expérimentation. Une alarme retentit lorsque les teneurs de ces gaz dépassent les valeurs seuils. Les valeurs seuils sont les suivantes (Tableau 1) :

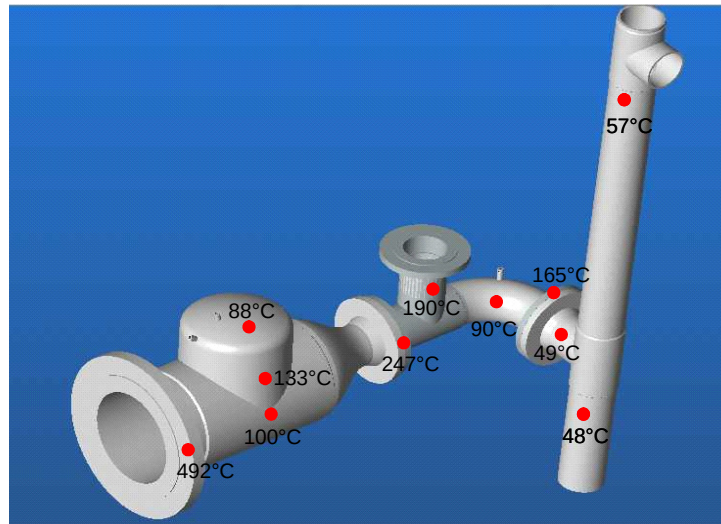
Tableau 1 : Valeurs seuils des différents gaz détectés.

Détection	Al 1	Al 2	Al 3
CH ₄ (%)	15	30	30
O ₂ (%)	19	18	18
CO (ppm)	25	50	50
SO ₂ (ppm)	2	5	5
NO ₂ (ppm)	3	5	5
HCl (ppm)	2,5	5	5

Sifflement sur Al 1 et Al 2
Sirène et feux à éclats sur Al 3

II.G.2 Températures de peau des parois du pilote de corrosion

Les températures de peau des différentes parois du pilote ont été relevées avec un thermomètre infrarouge pour les températures de consigne suivantes : 500, 600, 700 et 850°C. Un exemple pour des conditions de température de gaz à 850°C (conditions les plus sévères) est illustré ci-dessous (Figure 10) :

Figure 10 : Température de peau des parois du pilote à T_{cons} = 850°C.

Pour toutes les températures de gaz testées, outre pour les brides peu ou non isolées où les températures sont élevées (> 150°C), la température de peau du pilote de corrosion reste raisonnable, notamment au niveau du système de lavage des fumées où la température de peau est inférieure à 60°C. Toutefois, il est impératif, pour toute intervention, que l'expérimentateur utilise des équipements de protection individuels (gants hautes températures,...)

II.G.3 Stockage des produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour préparer les cendres ainsi que les solutions d'acide chlorhydrique (HCl) concentrées (12N) sont stockés dans une armoire spécifique acide. Il est impératif, pour tout manipulateur, de lire les fiches de Données de Sécurité de chaque produit utilisé.

La solution de HCl aqueuse préparée pour le test de corrosion est stockée dans un bidon de 250 L placé sur un bac de rétention pour éviter les inondations en cas de percement du bidon. La concentration de cette solution n'excède jamais plus de 2 mol/L.

II.G.4 Equipement de Protection Individuel

Tout manipulateur se doit de porter son équipement de protection, à savoir :

- gants hautes températures (pilote de corrosion),
- chaussures de sécurité (objets lourds),
- gants, masques, lunettes, blouse (cendres + HCl, graisse Belleville),
- masque respiratoire muni de filtres respiratoires (CO, SO₂, HCl,...).

De plus des procédures d'arrêt d'urgence ont été mises en place en cas :

- d'inondation,
- d'incendie,
- ou lorsque le seuil d'un gaz détecté par la centrale est dépassé.

II.H Validation du fonctionnement du pilote de corrosion

Les premiers essais réalisés avec le pilote, sans l'introduction de gaz corrosifs, ont été consacrés à la validation de certains paramètres expérimentaux et à s'assurer du bon fonctionnement du pilote de corrosion avec le système de refroidissement de l'échantillon.

Les premiers essais de validation et de calibration du pilote étaient les suivants (Tableau 2) :

Tableau 2 : Essais préliminaires permettant la validation du pilote.

Essais	Eléments du pilote concernés	Objectifs	Paramètres suivis	Observations
		• contrôler le fonctionnement : - du brûleur - refroidissement des fumées	• températures des gaz (450°C-850°C)	• atteinte et maintien à quelques degrés près des températures désirées des fumées
Essai A	corps du pilote + brûleur	• prise de températures de peau des différentes parois du pilote	• températures de peau du pilote à différentes températures de consigne	• températures de peau des parois du pilote restent raisonnables (< 150°C), notamment au niveau du système de lavage des fumées « douche » efficace
Essai B	corps du pilote + brûleur + dispositif d'introduction des cendres	• s'assurer que les cendres sont bien véhiculées dans le pilote et récupérées dans le décanteur.	• présence de cendres au niveau de l'échantillon et dans le décanteur	• dépôts de cendres au niveau de l'échantillon et au fond du décanteur • bonne circulation des cendres au sein du pilote

Essais C	corps du pilote + brûleur + porte-échantillon : - échantillon en inox - système de refroidissement de l'échantillon	• contrôler le fonctionnement de chauffage/refroidissement de l'échantillon • s'assurer de la reproduction du gradient de température	• température des gaz • températures du fluide caloporteur et de l'échantillon	Dispositif de refroidissement de l'échantillon efficace réalisation des essais dans les conditions $T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{échantillon}}$ possible
-----------------	---	--	---	--

II.H.1 Températures des fumées (essais A)

La phase de validation des températures a été réalisée en plaçant le thermocouple de régulation du brûleur au niveau du "porte-échantillon" dans l'orifice prévu à cet effet (Figure 7). Les températures réelles des fumées au niveau de l'échantillon ont été mesurées par l'introduction d'un thermocouple identique à celui du brûleur. Un point de mesure a été effectué tous les cm (10 cm) en considérant 0 cm comme le fond du pilote (Figure 11). Les températures du flux gazeux mesurées entre 5 et 7 cm sont relativement homogènes (Figure 12) pour différentes températures de consigne et les analyses physico-chimiques réalisées sur ces sections de l'épingle ont permis d'observer le même faciès de corrosion.

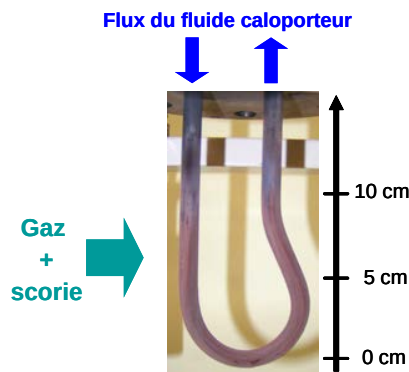


Figure 11 : Photographie de l'épingle constituant le matériau à tester.

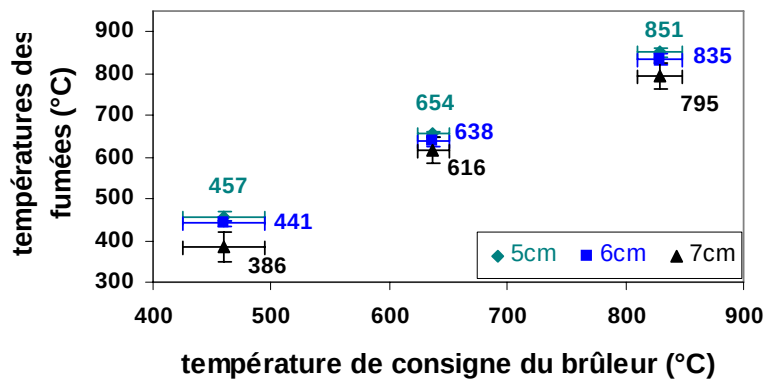


Figure 12 : Températures réelles des gaz au niveau des sections 5, 6 et 7 cm de l'échantillon pour différentes températures de consigne du brûleur.

Les températures des fumées désirées, c'est-à-dire entre 450°C et 850°C sont atteintes et maintenues.

Etant donné l'environnement corrosif (gaz + scorie) recréé au sein du pilote, le thermocouple de régulation du brûleur, tout comme le matériau à tester (échantillon), subit des dégradations. Tous les 3 ou 4 essais, il doit donc être remplacé. A chaque remplacement, il est impératif de réévaluer la température des fumées au niveau de l'échantillon en suivant la démarche décrite ci-dessus.

Les températures de peau du système de lavage des fumées relevées grâce à un thermomètre infrarouge pour différentes températures de consigne n'excèdent pas les 60°C. Par conséquent, ce système de "douche" est efficace puisqu'il permet de diminuer de manière significative la température des gaz.

II.H.2 Circulation des cendres (essai B)

Un essai avec introduction des cendres dans le pilote de corrosion a été effectué. Un dépôt de cendres au niveau de l'échantillon (Figure 13) a été observé, ainsi qu'au fond du décanteur. Les scories sont donc bien véhiculées au sein du pilote puisqu'elles parviennent jusqu'à l'échantillon.



Figure 13 : Photographie de l'épingle avec dépôt de cendres.

II.H.3 Validation du gradient de température : $T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{métal}}$ (essais C)

La phase de validation du système de refroidissement de l'échantillon a été réalisée dans les conditions $T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{échantillon}}$ (avec $T_{\text{tube consigne}} = T_{\text{échantillon}}$) pour différentes températures des gaz ($500 \leq T_{\text{gaz}} \leq 875^\circ\text{C}$). La température au niveau de l'échantillon a été mesurée par l'introduction d'un fin thermocouple de type K à l'intérieur de l'échantillon. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3 :

Tableau 3 : Température dans l'échantillon pour différentes températures des fumées.

$T_{\text{gaz}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{tube consigne}} (^\circ\text{C})$	$T_{\text{intérieur échantillon}} = T_{\text{peau échantillon}} (^\circ\text{C})$
500	400	392 ± 2
600	400	394 ± 2
700	450	450 ± 2
875	300	295 ± 5

Ces résultats témoignent de la réalisation sans difficulté des essais en condition $T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{échantillon}}$ puisque l'échantillon peut atteindre les températures désirées à 10 degrés près. Le dispositif de refroidissement de l'échantillon est donc performant.

Suite à ces essais préliminaires, des essais dans les conditions $T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{échantillon}}$ avec introduction des réactifs (cendres + gaz corrosifs) ont été effectués afin de s'assurer de la bonne circulation des cendres avec les gaz et de vérifier les températures des gaz et de l'échantillon.

Tous ces essais ont donc permis de valider le bon fonctionnement du pilote de corrosion. En effet, la vélocité des gaz et des particules est assurée par le brûleur, le gradient de température à l'interface fumées/tube/vapeur d'eau ($T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{échantillon}}$) rencontré dans les UVED est assuré avec le système de refroidissement de l'échantillon. Par conséquent, le milieu UVED est reproduit !

III - Les essais de corrosion

III.A Mise en place d'un plan d'expériences

L'environnement physico-chimique des incinérateurs d'ordures ménagères est complexe et évolue au sein de l'installation.

Compte tenu de la diversité des déchets brûlés, la composition des gaz est complexe. Ces fumées contiennent du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau, du chlorure d'hydrogène (HCl), des oxydes de soufre (SO_2 et SO_3) et d'azote, ainsi que des chlorures alcalins (NaCl, KCl) et de métaux lourds (ZnCl_2 , PbCl_2 ,...) [1-3]. De plus, cette composition dépend de la température des gaz qui varie en

fonction de l'emplacement ($T_{\text{fumées}} \cong 1000^{\circ}\text{C}$ dans la chambre de combustion, $T_{\text{fumées}} = 700^{\circ}\text{C}$ à 350°C au niveau des échangeurs de chaleur et $T_{\text{fumées}} = 250^{\circ}\text{C}$ en fin de parcours) [4].

Pour décrire la corrosivité de l'environnement, il faut également tenir compte de la présence de quantités importantes de cendres volantes qui sont responsables de l'érosion et de la corrosion, en ce sens que leur présence modifie localement la composition des gaz. La nature de la scorie est, bien évidemment, fonction de celle des déchets brûlés, mais aussi de la température des gaz. Ainsi la composition chimique des cendres déposées évolue suivant leur emplacement dans l'incinérateur [1] :

- dans la chambre de combustion, où la température est élevée, la présence de silicoaluminates, Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO est observée,
- au niveau des échangeurs de chaleur, la température des fumées étant plus faible, les dépôts formés sont plus riches en composés très volatils tels que les chlorures alcalins et de métaux lourds.

Les scories peuvent contenir des métaux lourds (plomb, zinc,...) présents sous forme de chlorures, sulfates ou d'oxydes, composés très corrosifs [2,5-7].

Etant donnée la complexité de l'environnement physico-chimique à reproduire au sein du pilote, et suite aux caractéristiques de l'installation pilote, l'instruction du projet a été réalisée selon la démarche des plans d'expériences. Ainsi, dans un premier temps, une énumération des facteurs susceptibles d'intervenir sur les dégradations subies par le matériau a été réalisée :

- teneur en HCl ,
- teneur en SO_2 ,
- composition des cendres,
- température des gaz,
- température du fluide caloporteur (c'est-à-dire de l'échantillon),
- matériau de l'échantillon,
- temps de réaction,
- vitesse de gaz,
- granulométrie des cendres (dans le cas de l'observation d'abrasion mécanique du matériau),
- teneur en H_2O dans le milieu,
- teneur en O_2 en sortie de brûleur,
- état de surface de l'échantillon avant essai,
- hétérogénéité chimique ou structurale de l'échantillon, ...

Cette énumération montre clairement que le système est complexe avec la présence de facteurs maîtrisés, maîtrisables, subis et non maîtrisables.

Une simplification du système avec réalisation d'un plan d'expériences ne faisant intervenir que les principaux paramètres influant sur la corrosion était donc indispensable :

- 2 teneurs en HCl (200 – 2000 ppm),
- 2 teneurs en SO_2 (20 – 200 ppm),
- 2 températures des gaz ($450 - 850^{\circ}\text{C}$),
- 2 compositions des cendres : cendres de composition dite classique (notées UVEOM) et des cendres enrichies en chlorures alcalins (notées UVEOM Cl).

La température de l'échantillon est fixée à 400°C et la durée des essais à 48 heures.

III.A.1 Choix des paramètres d'étude

III.A.1.1 Choix de l'atmosphère gazeuse

La composition des atmosphères avec laquelle seront réalisés les tests de corrosion est la suivante :

- gaz corrosifs : HCl (200 – 2000 ppm) et SO_2 (20 – 200 ppm),

- O_2 = 6 à 16 % selon la température des fumées,
- H_2O = 19 ± 2 %,
- CO = quelques ppm,
- et CO_2 = 3 à 10% selon la température des fumées.

III.A.1.2 Choix des cendres

Comme la nature de la scorie dépend de celle des déchets brûlés et de la température des gaz, la composition des cendres est variable. C'est pourquoi, les tests de corrosion seront réalisés avec des cendres synthétiques afin d'étudier l'influence de sa composition sur la corrosion. Le choix de ces compositions a été effectué en fonction des résultats d'analyses réalisées sur des cendres prélevées sur site. Deux types de cendres ont été ainsi étudiés : des cendres de composition dite "classique" notées **UVEOM** et des cendres enrichies en élément chlore notées **UVEOM CI**. Pour mettre en évidence l'influence de la composition de la scorie sur la corrosion, certains essais ont été réalisés avec des cendres sans chlorure notées **UVEOM sans CI** (Tableau 4).

Tableau 4 : Composition des cendres (% massique).

	K_2SO_4	Na_2SO_4	KCl	NaCl	$SiO_2-Al_2O_3$ (2 :1)	Fe_2O_3	$CaSO_4, 2H_2O$
UVEOM	5	5	5	5	25	5	50
UVEOM CI	5	5	20	20	25	5	20
UVEOM sans CI	7	7	0	0	27	7	52

La pureté de ces produits (Fluka, Riedel-de-Haën) est de 99,5%.

La présence de métaux lourds dans la scorie n'a pas été prise en compte afin de ne pas trop compliquer le système. Il faudra, cependant, tenir compte du fait que ces éléments contribuent à diminuer la température de fusion des cendres.

La quantité de cendres volantes pour une UVED de 120 $t_{OM}/jour$ est de 25 kg/ t_{OM} soit 3000 kg/jour. A l'échelle du pilote, pour reproduire au mieux les conditions rencontrées sur site, la quantité et le débit de cendres introduites dans la chambre de combustion sera de l'ordre de 2,6 kg/j (calcul réalisé en faisant le rapport des sections d'un four d'incinérateur (9 m^2) et du pilote (7,9.10⁻³ m^2)).

De plus, la granulométrie des cendres a été contrôlée par microscopie optique. Elle n'excède pas 500 μm , ce qui permet d'éviter la formation d'agglomérats.

III.A.1.3 Choix des températures des fumées et du métal

Dans le souci de reproduire le plus fidèlement possible le gradient de température rencontré à l'interface fumée/tube/vapeur d'eau, le choix des températures est le suivant :

- gamme de $T_{fumée}$: 450°C – 650°C – 850°C,
- gamme de $T_{peau\ de\ métal} = T_{fluide\ caloporteur}$ = 400°C,

III.A.1.4 Choix du matériau

Les essais de corrosion porteront sur un acier au carbone : TU37C dont la composition est présentée dans le Tableau 5. Il s'agit du matériau le plus couramment utilisé à l'heure actuelle pour les chaudières dans les UVED.

Tableau 5 : Composition du TU37C (% massique).

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn
TU37C	< 0,18	0,05 – 0,27	0,3 – 0,8	< 0,045	< 0,045	< 0,25	< 0,03

III.A.1.5 Protocole d'essais de corrosion

L'échantillon à tester est placé au niveau du porte-échantillon du pilote dans l'atmosphère corrosive désirée. Rappelons que $T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{échantillon}}$.

Les conditions opératoires d'un test de corrosion sont les suivantes :

<u>Paramètres maîtrisés</u>	<u>Paramètres fixes</u>	<u>Paramètres subis</u>
$T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C} - 850^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{matériau}} = 400^{\circ}\text{C}$	Teneur en $\text{O}_2 = 6 \text{ à } 16\%$
$P_{\text{HCl}} = 200 - 2000 \text{ ppm}$	Teneur en $\text{H}_2\text{O} = 19 \pm 2\% \text{ Vol.}$	Teneur en $\text{CO}_2 = 3 \text{ à } 10\%$
$P_{\text{SO}_2} = 20 - 200 \text{ ppm}$	Matériau à tester = TU37C	Vitesse des gaz = $2 \text{ à } 10 \text{ m/s}$
Cendres = UVEOM – UVEOM Cl	Durée de l'essai = 48 heures	

La vitesse des gaz au niveau de l'échantillon est facteur dit *subi*. En effet, elle est fonction des débits des gaz entrant dans le brûleur, des volumes de SO_2 et HCl injectés et du rétrécissement de la conduite au niveau de l'échantillon (réduction de la section).

L'analyseur de gaz de combustion permet de déterminer la composition exacte des fumées : CO , CO_2 , NO , NO_x , SO_2 et la teneur en O_2 résiduelle. En se basant sur un bilan de matière des flux de gaz entrant dans le brûleur, les valeurs des débits des gaz entrés et la teneur en O_2 résiduelle permettent de déterminer par calcul les débits de HCl et SO_2 à injecter, ainsi que les vitesses des gaz dans le pilote (annexe II). La concentration de la solution d'acide chlorhydrique est systématiquement ajustée afin d'avoir environ $19 \pm 2\%$ de vapeur d'eau dans les gaz de combustion lors de tous les essais.

Au cours du test de corrosion, le débit de CH_4 entrant dans le brûleur (compteur à gaz) et la teneur en O_2 résiduelle dans les gaz de combustion (analyseur de gaz) sont relevés afin de corriger les débits de HCl et de SO_2 si nécessaire.

III.A.2 Construction d'un plan d'expériences

On se propose d'étudier la dégradation du matériau TU37C dans les conditions type incinérateur. Les paramètres de dégradation suivis (réponses) sont les suivants :

- la vitesse de corrosion à partir de l'estimation de la perte d'épaisseur du tube,
- les épaisseurs des différentes couches de corrosion (interface métal/oxyde, couche d'oxyde de fer et la zone fondue),
- les teneurs en chlore et en soufre dans la zone fondue et dans le dépôt de scorie.

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur les paramètres de corrosion : les teneurs en HCl, SO_2 , la température des gaz, la nature de la cendre... Une méthode d'étude classique consiste à faire varier la valeur d'un seul paramètre à la fois, les autres restants fixes. Ceci permet de connaître l'évolution d'un phénomène en fonction de ce facteur après un certain nombre d'expériences. Mais pour connaître l'effet de toutes les variables, la quantité d'expériences demandée devient très vite trop importante. C'est pourquoi la méthode dite *des plans d'expériences* a été utilisée.

A la différence de la méthode classique, tous les facteurs varient en même temps, à chaque expérience. Mais le nombre de valeurs que peut prendre un facteur est limité (rarement plus de 3). Cette méthode ne cherche pas à expliquer le rôle exact d'un des paramètres sur le phénomène, mais détermine les facteurs influents ainsi que les interactions qu'ils exercent les uns sur les autres.

Ainsi, le plan d'expériences permet de hiérarchiser l'influence relative des différents facteurs et de leurs interactions entre eux sur une réponse étudiée.

III.A.2.1 Méthode des plan d'expériences [8,9]

La construction d'un plan d'expériences consiste à établir la matrice d'expériences, c'est-à-dire la liste des configurations qui seront testées. Une matrice d'expériences est une matrice de n lignes (correspondant à n expériences) et à k colonnes (correspondant à k facteurs et interactions des facteurs entre eux).

Dans notre étude, on s'intéresse à 3 facteurs qui ne pourront prendre que 2 valeurs, les autres facteurs (la composition de la cendre, la teneur en H_2O , la durée de l'essai, teneur en O_2 ,...) restant fixes ou sont dits subis. C'est pourquoi, un plan factoriel complet 2^3 soit à 8 expériences a été envisagé. On appelle plan factoriel complet, le plan d'expériences regroupant toutes les combinaisons possibles entre les niveaux des facteurs.

Deux essais supplémentaires ont été réalisés sur les points centraux. Ces points centraux ont été répétés à deux reprises dans le plan afin de s'assurer, dans un premier temps que les résultats obtenus étaient reproductibles et dans un second temps qu'il n'y avait pas de dérive dans les résultats.

Le Tableau 6 présente les valeurs affectées aux 3 facteurs définissant le plan d'expériences :

Tableau 6 : Valeurs affectées aux trois facteurs définissant le plan d'expériences.			
Facteurs	Valeur minimale	Valeur maximale	Point central
HCl (ppm)	200	2000	1100
SO ₂ (ppm)	20	200	110
Températures des gaz (°C)	450	850	650

Pour représenter les essais, il convient de symboliser par -1 le niveau bas de chaque facteur et par +1 le niveau haut. Il est alors possible de rassembler tous les éléments de l'expérimentation dans un tableau que l'on nomme matrice d'expériences ou matrice d'essais. Le domaine expérimental est donc un cube et les huit points expérimentaux choisis sont aux sommets de ce cube (Figure 14) et les variables sont dites centrées réduites.

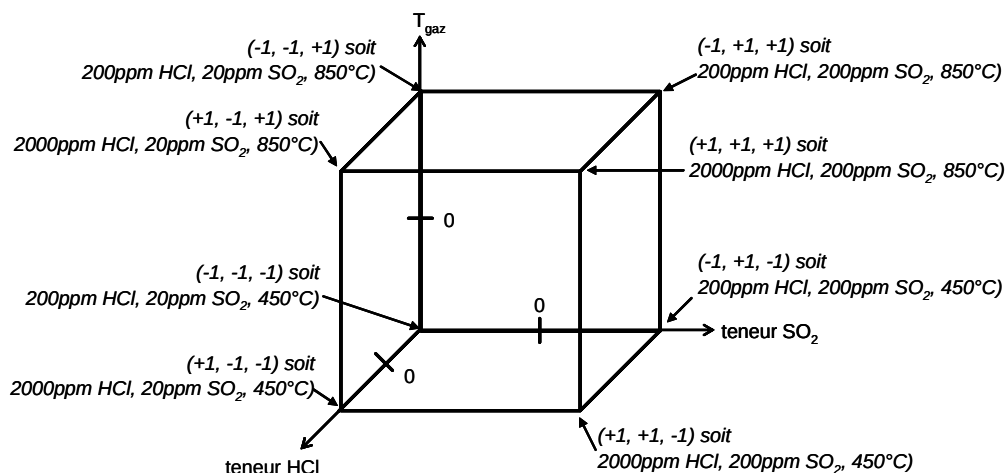


Figure 14 : Cube définissant le domaine expérimental.

III.A.2.2 Les plans d'expériences – définition des essais

Deux plans d'expériences comprenant chacun 8 essais ont été établis (Tableau 7), le premier avec des cendres de composition dite classique notées UVEOM et le second avec des cendres enrichies en chlore notées UVEOM Cl. Les trois premiers essais ont été réalisés sur les points centraux afin de

pré-qualifier l'effet de la nature des cendres injectées sur les résultats. Ces derniers ont été doublés afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats et qu'il n'y ait pas de dérive (stabilité) entre les séries d'essais.

Tableau 7 : Le plan d'expériences.

essais	facteurs			
	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	T _{gaz} (°C)	cendres
1	1 100	110	650	sans
2	1 100	110	650	UVEOM
3	1 100	110	650	UVEOM CI
5	2 000	200	850	UVEOM
6	2 000	200	450	UVEOM
7	2 000	20	850	UVEOM
8	2 000	20	450	UVEOM
9	1 100	110	650	UVEOM
10	200	200	850	UVEOM
11	200	200	450	UVEOM
12	200	20	850	UVEOM
13	200	20	450	UVEOM
14	2 000	200	850	UVEOM CI
15	2 000	200	450	UVEOM CI
16	2 000	20	850	UVEOM CI
17	2 000	20	450	UVEOM CI
18	1 100	110	650	UVEOM CI
19	1 100	110	650	sans
20	200	200	850	UVEOM CI
21	200	200	450	UVEOM CI
22	200	20	850	UVEOM CI
23	200	20	450	UVEOM CI

points centraux
 série UVEOM
 série UVEOM CI

III.B Méthodes d'analyses

III.B.1 Préparation métallographique des échantillons

Le test de corrosion terminé, dès que la température de l'échantillon le permet ($T \cong 50^{\circ}\text{C}$), celui-ci est pré-enrobé dans une résine très fluide type époxy (résine araldite, ESCIL) permettant une bonne imprégnation et possédant un très faible coefficient de rétraction lors de la prise. Puis, la partie exposée aux réactifs (gaz + cendres) est découpée à la scie à métaux (coupes transversales), en conditions anhydres, tous les cm (Figure 15).

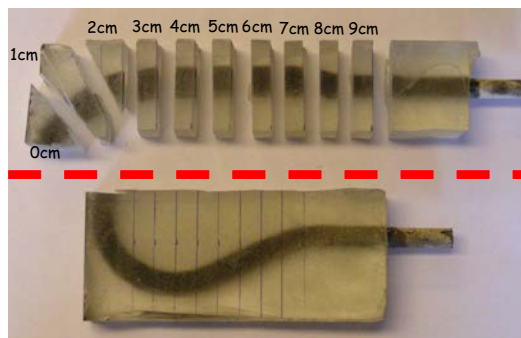


Figure 15 : Photographie de l'échantillon découpé.

Les premières analyses réalisées sur les échantillons des essais de calibration ont démontré que le même faciès de corrosion était observé sur toutes les coupes transversales. De ce fait, les analyses physico-chimiques ne sont effectuées que sur les trois coupes transversales 5, 6 et 7 cm (Figure 15). Ces trois coupes sont enrobées dans la même résine que celle utilisée précédemment puis imprégnées sous vide. Ensuite, elles sont polies au papier SiC de granulométrie décroissante : 80, 120, 240, 400, 800, 1200 et 2400. Afin d'éviter la solubilisation des produits de corrosion (chlorures et sulfates) qui sont hydrosolubles, les échantillons sont polis à sec et conservés dans un dessiccateur sous vide.

Pour les analyses à suivre, tous les échantillons subiront un dépôt de carbone effectué sous vide.

III.B.2 Les techniques d'analyses

Après la préparation métallographique décrite ci-dessus, les échantillons sont analysés afin d'évaluer la dégradation subie par le matériau lors du test de corrosion. Les techniques d'étude sont les suivantes :

III.B.2.1 Microscope optique

Les premiers examens métallographiques sont toujours réalisés à l'aide d'un microscope optique (Olympus BX51). Ils permettent de contrôler la qualité du polissage et donnent une indication de l'intensité de la corrosion.

III.B.2.2 Microscope électronique à balayage

Dans cette étude, l'imagerie en mode électrons rétrodiffusés (BSE) est utilisée pour avoir des informations principalement sur la composition de l'échantillon à analyser. L'imagerie en BSE a une résolution latérale au mieux de l'ordre de 0,1 μm et permet de faire ressortir un contraste en fonction du numéro atomique moyen des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire ; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre, en quelque sorte une cartographie de numéro atomique. Ce mode de fonctionnement nécessite une surface plane pour minimiser le contraste dû au relief. Il est utilisé, en particulier comme base pour une analyse d'image d'un échantillon de composition chimique hétérogène. En revanche, l'identification des éléments présents nécessite l'utilisation d'une autre méthode, typiquement la microanalyse X. Le microscope électronique à balayage (MEB Hitachi 2500) utilisé pour l'analyse des échantillons est muni d'une pointe LaB_6 et équipé d'un spectromètre EDS ou Energy Dispersive Spectroscopy (système de microanalyse de rayons X) : sous l'effet du faisceau d'électrons, les atomes sont ionisés et le retour à l'état fondamental peut s'effectuer par l'émission de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'atome excité. L'exploitation des rayons X émis fournit ainsi des informations sur la composition chimique de l'échantillon. Il est possible de faire des analyses X ponctuelles ou globales et en déduire un dosage des éléments, ou faire de l'imagerie X (cartographie de répartition élémentaire ou "mapping") pour identifier les éléments présents dans les produits de corrosion. Cette technique apporte ainsi des informations nécessaires à l'étude de la dégradation des matériaux.

III.B.2.3 Microsonde électronique de Castaing

La microsonde électronique de Castaing (SX 50 ou SX 100, Cameca) est un appareil destiné à la microanalyse X. Son principe de fonctionnement est semblable à celui d'un MEB couplé à un système de microanalyse de rayons X (WDS). Les mesures effectuées à la microsonde sont relativement longues mais très précises. L'image est de même qualité que celle obtenue avec un MEB de base. Cet instrument permet de réaliser des analyses quantitatives des éléments présents dans l'échantillon avec une limite de détection de l'ordre de 100 ppm. Ce volume analysé est de l'ordre du μm^3 .

III.B.3 Les paramètres suivis de dégradation du matériau

Pour évaluer les dégradations subies par le matériau lors du test de corrosion, les paramètres considérés sont les suivants :

- la vitesse de corrosion estimée à partir de la perte épaisseur du tube,
- la profondeur des piqûres,
- l'identification et la localisation des produits de corrosion,
- les épaisseurs des différentes couches de corrosion,
- et les teneurs en soufre et en chlore dans la zone fondue et le dépôt de scorie.

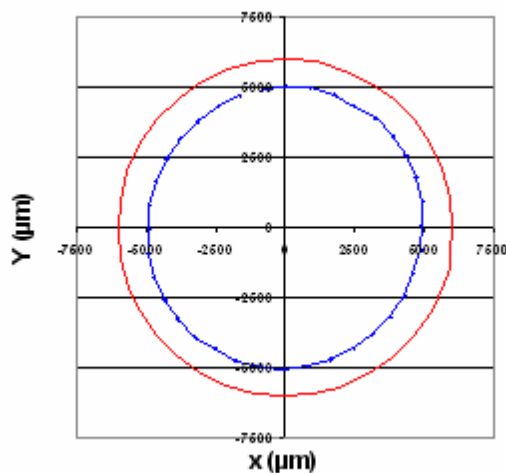
III.B.3.1 Estimation de la vitesse de corrosion

La perte d'épaisseur du tube due aux phénomènes de corrosion/érosion est évaluée en utilisant la microsonde (SX50, Cameca) équipée d'une platine à déplacement micrométrique. A partir de relevés de coordonnées de points situés à l'interface métal/couche de corrosion, le périmètre du tube est modélisé ainsi que son centre (Figure 16). La différence entre le rayon initial et celui mesuré permet d'estimer la perte d'épaisseur du tube, donc la vitesse de corrosion, et de mettre en évidence l'évolution du rayon des différentes faces du tube (Figure 17).

Le rayon initial du tube a été évalué sur les 3 coupes (5, 6 et 7cm) de l'épingle dans les conditions identiques à celles de la préparation des échantillons avant analyses (enrobage, polissage à sec,...) Le rayon initial du tube est le suivant :

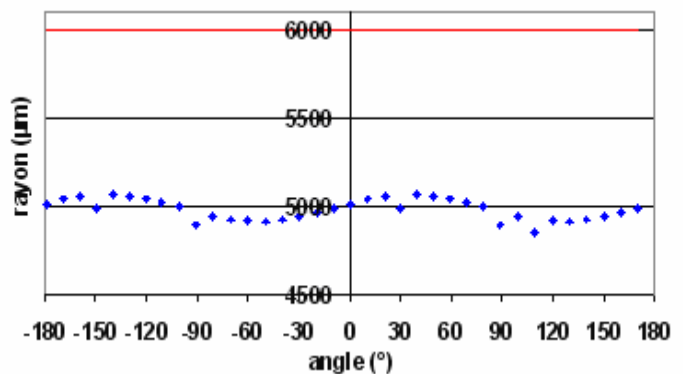
- à 5 cm : 5993 μm
 - à 6 cm : 5998 μm
 - à 7 cm : 6007 μm
- } 6000 $\mu\text{m} \pm 7 \mu\text{m}$

Comme l'épingle est découpée à la scie à métaux avec un certain angle de coupe, les différentes sections du tube sont déformées (ellipse). Un programme permettant de corriger cet angle de coupe a été élaboré sur Excel.



- périmètre initial du tube
- périmètre du tube après essai de corrosion

Figure 16 : Modélisation des périmètres du tube initial et du tube après essai de corrosion.



- rayon initial du tube
- rayon du tube après essai de corrosion

Figure 17 : Evolution du rayon des différentes faces du tube.

Remarques : - rayon initial = 6000 μm (rouge),

- l'angle 0° correspond à la face du tube exposée aux fumées et l'angle 180° à celle opposée à l'arrivée des fumées.

Dans certaines conditions expérimentales, des piqûres apparaissent à la surface du métal (Figure 18). La vitesse de corrosion est alors évaluée à partir du «métal sain» (Figure 19).

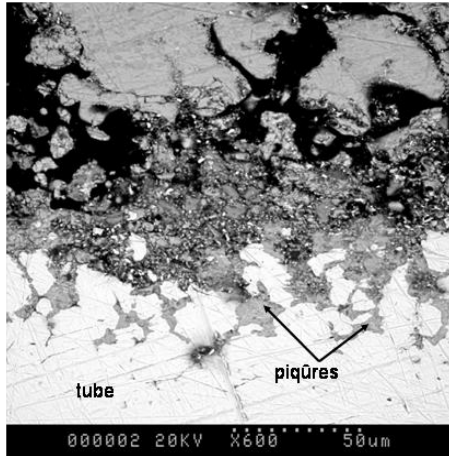


Figure 18 : Photographie des piqûres à la surface du métal (MEB).

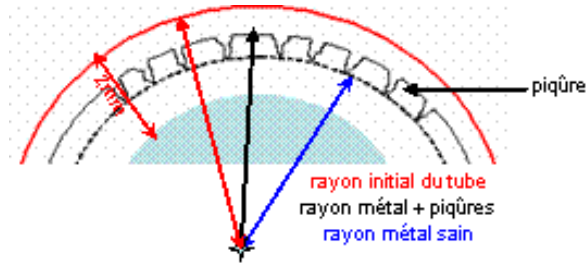
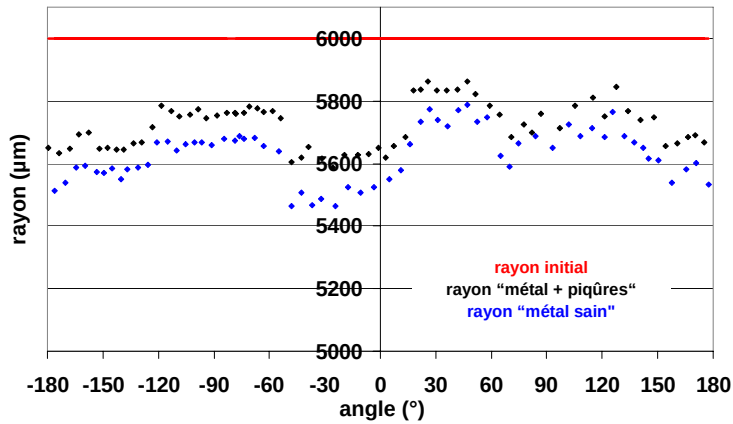


Figure 19 : Schéma des pertes d'épaisseur du tube : "métal + piqûres" et "métal sain".

La Figure 20 donne un exemple de profil du tube corrodé dans le cas d'un essai réalisé dans les conditions $T_{\text{gaz}} = 650^{\circ}\text{C}$ avec $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$ et des cendres enrichies en chlorures alcalins (essai 3).



rayon initial du tube = 6 mm

vitesse de corrosion
« métal + piqûres » :
49 mm/an

vitesse de corrosion
« métal sain » :
64 mm/an

profondeur des piqûres :
15 mm/an

Figure 20 : évolution du rayon de "métal + piqûres" et de "métal sain" par rapport au rayon initial.

La vitesse de corrosion est calculée pour une durée de 8000 heures (correspondant à une année de service) par extrapolation linéaire à partir des mesures de perte d'épaisseur du tube et de la durée de l'essai. Les barres d'erreur expérimentales sont estimées à partir de l'incertitude sur la mesure de la perte d'épaisseur et l'incertitude sur la durée de l'essai. La durée des essais étant fixée à 48 heures, l'incertitude sur cette variable est nulle.

$$\frac{\Delta V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} = \left(\frac{\Delta \text{perte d'épaisseur}}{\text{perte d'épaisseur}} \right) + \left(\frac{\Delta \text{durée de l'essai}}{\text{durée de l'essai}} \right) \quad \text{avec} \quad \left(\frac{\Delta \text{durée de l'essai}}{\text{durée de l'essai}} \right) = 0$$

L'incertitude sur la perte d'épaisseur est principalement liée à la préparation de l'échantillon (découpe, polissage,...), celle provenant de la précision de la mesure évaluée avec la platine à déplacement micrométrique de l'appareil étant négligeable. Cette incertitude est donc estimée à partir de l'écart type calculé sur l'ensemble des mesures de rayon effectuées.

La quantité (rayons mesurés) est définie de manière très précise, et l'éventail des valeurs mesurées provient essentiellement du processus de mesure (préparation métallographique des échantillons, relevé des coordonnées de points et du programme de correction), qui ne permet pas de cerner cette valeur avec précision.

Les photographies suivantes (Figure 21 et Figure 22) présentent la surface du tube observée à la microsonde à différents agrandissements ($\times 100$ et $\times 450$). Le relevé des coordonnées de points situés à l'interface métal/couche de corrosion s'effectue au grossissement $\times 450$ pour tous les échantillons.

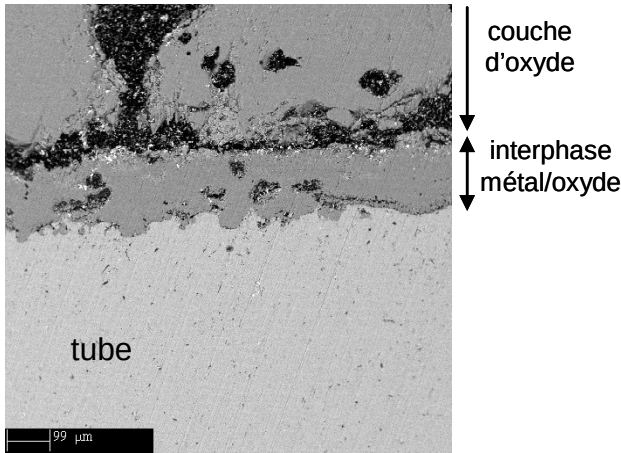


Figure 21 : Photographie de la surface du tube observée à la microsonde au grossissement $\times 100$.

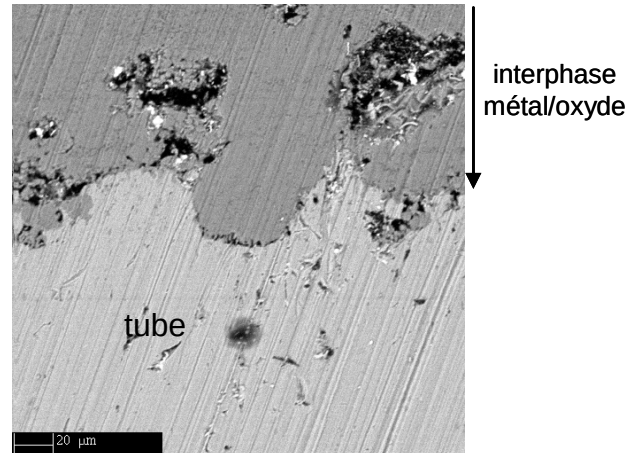


Figure 22 : Photographie de la surface du tube observée à la microsonde au grossissement $\times 450$.

La moyenne des valeurs mesurées donne alors une très bonne idée de la "vraie" valeur (supposée précise) de la quantité, et plus le nombre de mesures sera élevée, plus la moyenne se rapprochera de la "vraie" valeur. Pour un intervalle de confiance à 95%, l'incertitude sur la valeur est alors deux fois l'écart type sur la moyenne, soit l'écart type de l'ensemble des valeurs divisé par la racine carrée du nombre de mesures.

Le résultat s'exprime comme suit :

$$\text{moyenne de la perte d'épaisseur} \pm \frac{2 \times \text{écart type}}{\sqrt{\text{nombre de mesures}}} \quad (\text{intervalle de confiance à 95\%})$$

Rappelons que pour un intervalle de confiance à 68%, le facteur est 1 et pour un intervalle de confiance à 99%, il est de 3.

Ainsi, l'incertitude de la vitesse de corrosion est la suivante :

$$\Delta V_{\text{corr}} = \frac{\Delta \text{perte d'épaisseur}}{\text{moyenne perte d'épaisseur}} \times V_{\text{corr moyenne}}$$

$$\text{avec } \Delta \text{perte d'épaisseur} = \frac{2 \times \text{écart type}}{\sqrt{\text{nombre de mesures}}}$$

Au vu des évolutions du rayon des différentes faces du tube (Figure 17 et Figure 20), les phénomènes de corrosion/érosion ne semblent pas généralisés mais localisés. En effet, les pertes d'épaisseur mesurées varient entre la face exposée (avant) et celles à 90° de l'arrivée des fumées. Généralement, la perte d'épaisseur mesurée sur la face avant est la perte d'épaisseur minimale alors que celle des

faces à 90° est maximale. Ces mesures font ainsi apparaître des variations dans les phénomènes de corrosion/érosion. L'érosion serait plus importante sur les faces à 90° du flux gazeux. C'est pourquoi, il paraît important d'adopter une approche plus locale. L'interprétation des résultats devra être réalisée en distinguant les pertes d'épaisseur, et donc les vitesses de corrosion, de ces différentes faces du tube (Figure 23 et Figure 24). Seront prises en considération les différentes vitesses de corrosion : V_{corr} avant, V_{corr} 90° et V_{corr} moyenne.

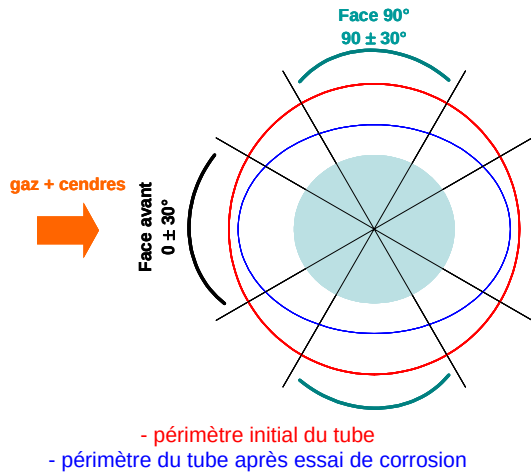


Figure 23 : Vitesse de corrosion selon la face du tube considérée.

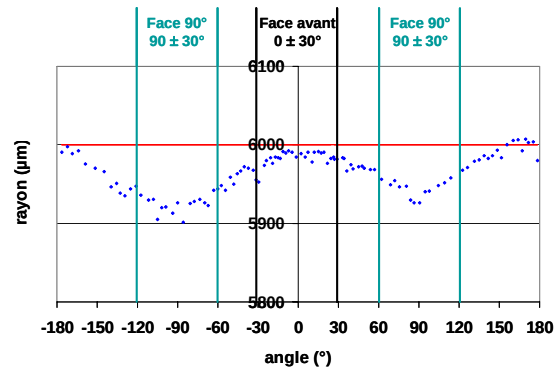


Figure 24 : Evolution du rayon selon l'angle par rapport au flux gazeux.

Puisque les phénomènes de corrosion/érosion ne sont pas homogènes sur tout le périmètre du tube, la vitesse de corrosion moyenne n'a pas de réel sens physique !

A titre d'exemple, le Tableau 8 récapitule les calculs d'incertitude pour les 3 vitesses de corrosion considérées dans le cas d'un essai réalisé dans les conditions $T_{gaz} = 450^{\circ}C$ avec $HCl = 2000$ ppm, $SO_2 = 200$ ppm et des cendres classiques (essai 6).

Tableau 8 : Exemple de valeurs d'incertitude pour les différentes vitesses de corrosion.

	Face avant	Face à 90°	Moyenne
V_{corr}	2,7	11,1	5,8
Incertitude	$\pm 0,5$	$\pm 0,9$	$\pm 0,8$

III.B.3.2 Détermination de la composition chimique et des épaisseurs des différentes couches de corrosion

Les analyses physico-chimiques sont effectuées au MEB ou à la microsonde de Castaing. Elles sont réalisées sur les 3 faces du tube à savoir exposée, à 90° et à l'opposé de l'arrivée des réactifs (gaz corrosifs et scories). Les cartographies élémentaires permettent de mettre en évidence la distribution des éléments présents dans une zone. Elles ont été réalisées sur les échantillons afin d'identifier et de bien localiser les éléments présents dans les couches de corrosion. Un exemple est donné ci-dessous (Figure 25 et Figure 26) :

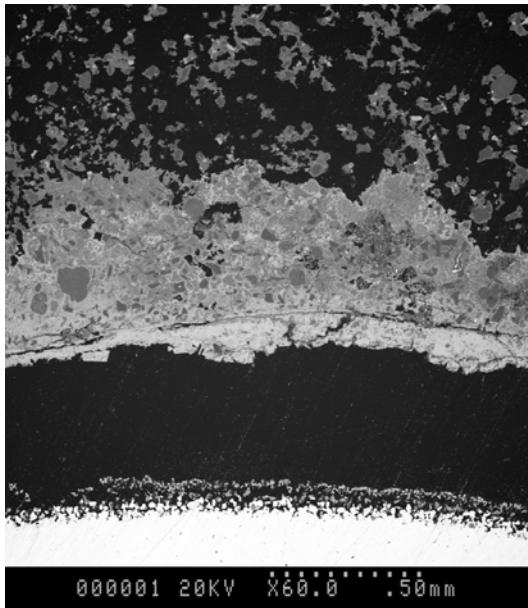


Figure 25 : Photographie MEB de la face exposée aux réactifs pour un essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$, cendres UVEOM CI (l'essai 3).

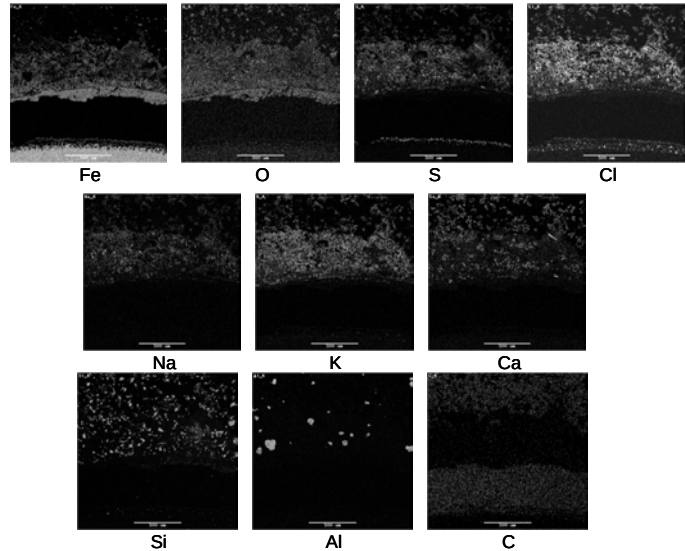


Figure 26 : Cartographie élémentaire de la face exposée aux réactifs de l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$, cendres UVEOM CI (essai 3).

De même, les épaisseurs des différentes couches de corrosion sont évaluées sur les photographies MEB.

Ainsi pour l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$ (essai 3), on obtient (Figure 27) :

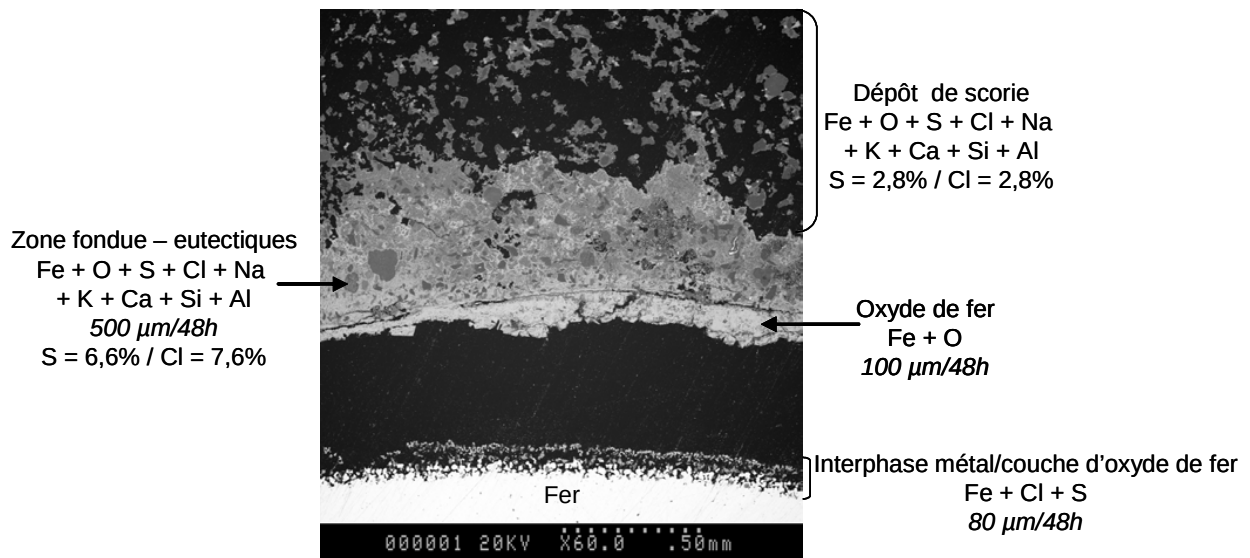
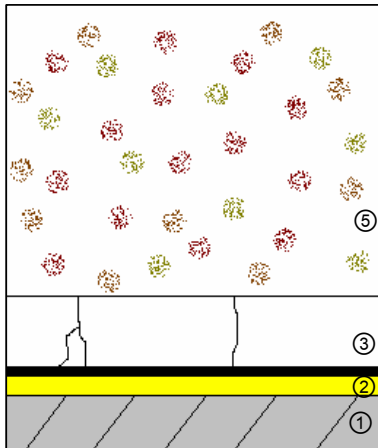


Figure 27 : Identification des produits de corrosion et épaisseurs des différentes couches de corrosion de l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$, cendres UVEOM CI (essai 3).

Les analyses effectuées au MEB sur les épingles après essais de corrosion ont montré des faciès de corrosion semblables sur les trois faces du tube à savoir :

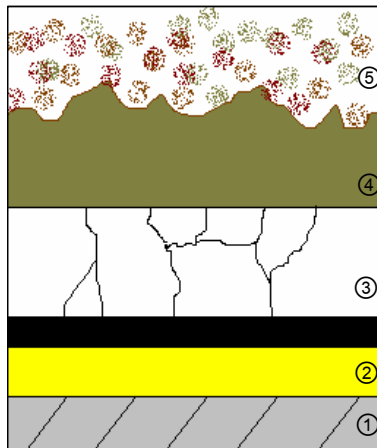
- corrosion non uniforme,
- plusieurs strates de corrosion, peu adhérentes, présentant de nombreux décollements et quelques fissures.

Trois schémas types ont été établis pour décrire ces faciès de corrosion (Figure 28) :



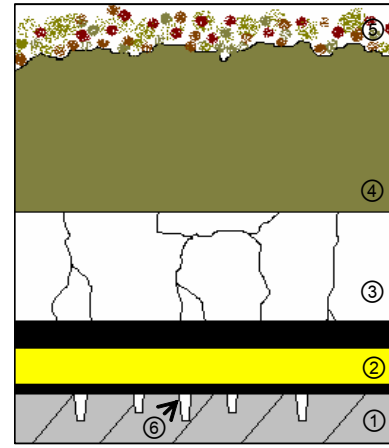
Faciès observé généralement à basses températures
($T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$)

- dépôt de scorie ⑤
- couche d'oxyde de fer ③ avec fissures (blanc)
10 à 20 $\mu\text{m}/48\text{h}$
- résine (noir)
- interphase métal/oxyde ② :
sulfure de fer (jaune)
0 à 10 $\mu\text{m}/48\text{h}$
- métal sain ① : fer (gris)
2 mm



Faciès observé généralement à hautes températures
($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C)

- dépôt de scorie ⑤
- zone fondue ④ (brun)
40 à 140 $\mu\text{m}/48\text{h}$
- couche d'oxyde de fer ③ avec fissures (blanc)
130 à 1100 $\mu\text{m}/48\text{h}$
- résine (noir)
- interphase métal/oxyde ② :
sulfure / chlorures de fer (jaune)
5 à 150 $\mu\text{m}/48\text{h}$
- métal sain ① : fer (gris)
2 mm



- dépôt de scorie ⑤
- zone fondue ④ (brun)
30 à 3500 $\mu\text{m}/48\text{h}$
- couche d'oxyde de fer ③ avec fissures (blanc)
100 à 1200 $\mu\text{m}/48\text{h}$
- résine (noir)
- interphase métal/oxyde ② :
sulfure / chlorures de fer (jaune)
5 à 140 $\mu\text{m}/48\text{h}$
- résine (noir)
- piqûres ⑥ (blanc) :
chlorures / sulfures de fer
- métal sain ① : fer (gris)
2 mm

Figure 28 : Schémas présentant les différents faciès de corrosion.

Remarque : la résine utilisée pour enrober les échantillons (préparation métallographique) comble les décollements des strates de corrosion.

L'épaisseur des dépôts de scorie n'a pu être évaluée avec exactitude car lors de l'extraction de l'épingle hors du pilote de corrosion, le dépôt se "décolle". Toutefois, une représentation schématique permet de l'estimer de manière qualitative (Figure 29) :

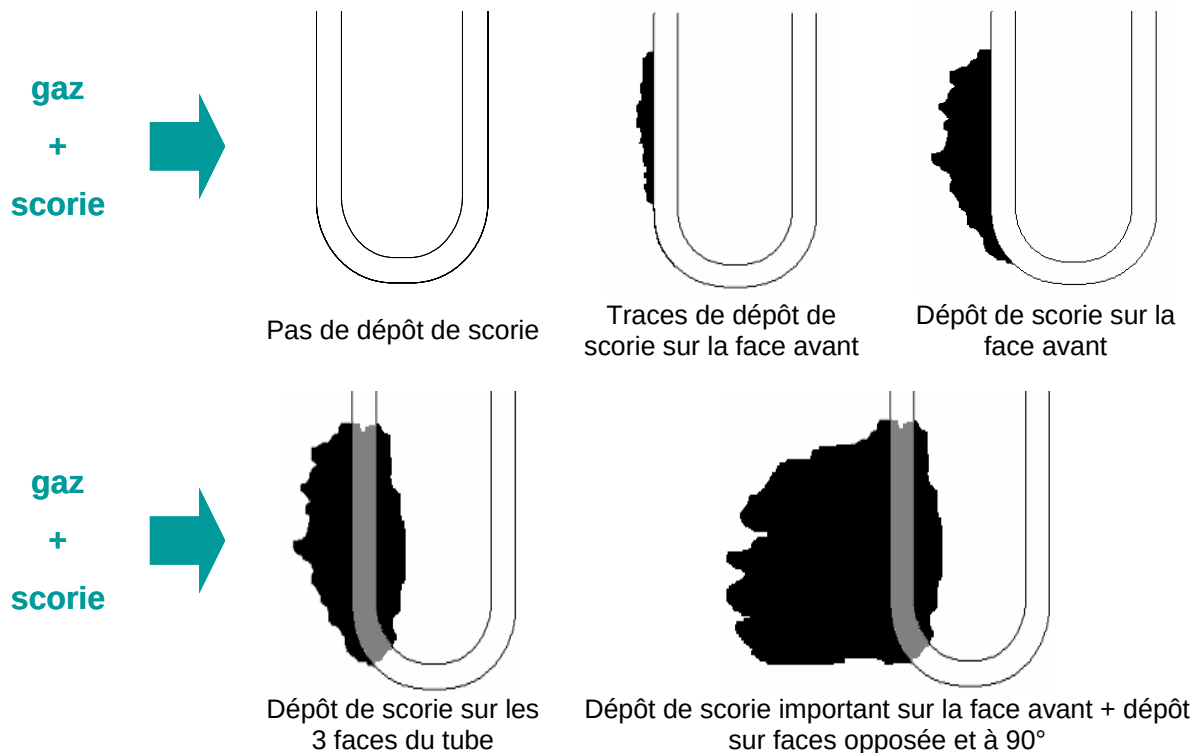
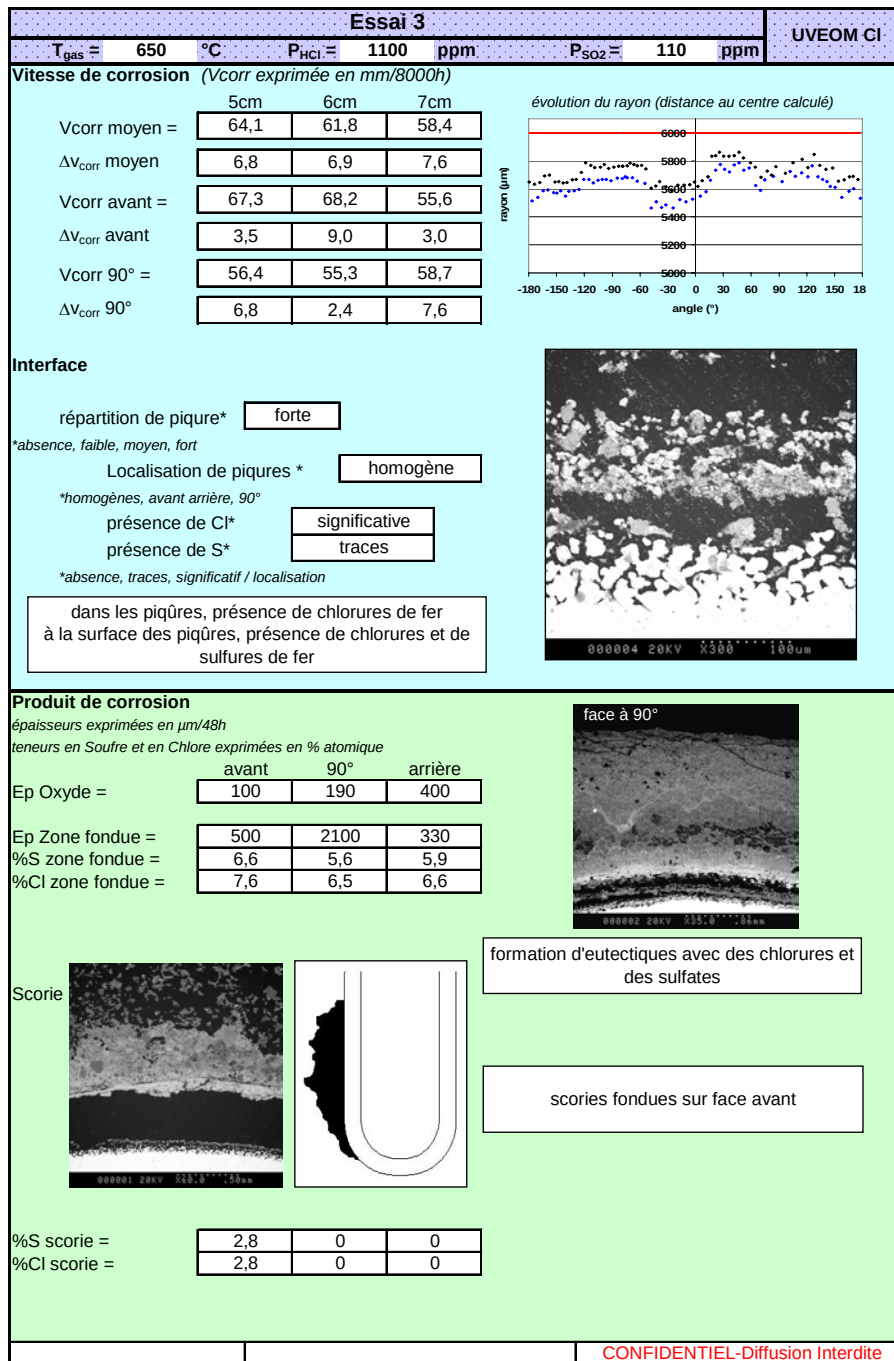


Figure 29 : Schémas représentant le dépôt de scorie sur l'épingle.

III.C Interprétation des données

III.C.1 Mise en place de fiches essais

Des "fiches essais" regroupant toutes les observations et analyses (vitesses de corrosion, produits de corrosion,...) des échantillons de chaque essai ont été établies. Rassemblées en annexe, elles forment ainsi une "carte d'identité" synthétique de chaque essai. La Figure 30 présente la "fiche essai" de l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$ avec les cendres enrichies en chlorures alcalins (UVEOM CI).

Figure 30 : "Fiche essai" de l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$, cendres UVEOM CI (essai 3).

III.C.2 Validité des réponses utilisées dans le plan d'expériences

L'exploitation d'un plan d'expériences nécessite d'avoir réalisé tous les essais du plan avant de pouvoir traiter les réponses du point de vue statistique. Le traitement statistique des réponses a été réalisé à l'aide du logiciel MODDE 7.0 [10]. Une fois tous les essais réalisés, il convient de vérifier leur validité en s'assurant qu'aucun résultat aberrant n'est présent dans le lot de réponses utilisé pour établir une loi de comportement en fonction des paramètres étudiés (modèle).

Le premier point à étudier concerne la reproductibilité des résultats d'essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales (essais doublés).

L'utilisation d'un outil appelé "worksheet" donne une analyse descriptive sur la distribution des réponses en comparant la valeur moyenne à la valeur médiane. Un déséquilibre de ces deux valeurs (moyenne et médiane) est caractéristique de l'influence prépondérante d'un ou de plusieurs paramètres sur la réponse. La matrice de corrélation permet de déterminer le poids pris par chacun des facteurs et des interactions des facteurs entre eux sur la variation de la réponse.

L'analyse de la distribution des résidus permet d'identifier les éventuels résultats aberrants. Un résidu est la différence entre le résultat observé et le résultat prédit. Si un résidu est situé en dehors du domaine délimité (choisi par défaut par le logiciel), le résultat est considéré comme aberrant. Dans ces conditions, il est conseillé de refaire l'essai ou de l'exclure du traitement statistique du plan d'expériences.

III.C.3 Choix du modèle pour exprimer une réponse

Lorsque toutes les variables d'entrée (T_{gaz} , teneurs en HCl et en SO_2 , composition des cendres) sont correctement identifiées et en restreignant leur plage de variation, le phénomène physique peut être approché par une fonction sur ces variables. Le modèle mathématique adopté sera un polynôme prenant en compte la moyenne a_0 , les effets de chaque facteur a_1 , a_2 , a_3 , et toutes les interactions entre les facteurs pris 2 à 2 (a_{12} , a_{13} , a_{23}) et 3 à 3 (a_{123}). La réponse théorique Y est définie par :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3 \quad \text{Équation 1}$$

La méthode statistique utilisée pour établir ce modèle est la régression linéaire multiple qui est une généralisation de la régression linéaire simple. Cette méthode nécessite donc que le phénomène que l'on souhaite "modéliser" varie linéairement dans le domaine défini avec les facteurs considérés.

Le modèle mathématique contient donc 8 coefficients a_i , 10 réponses Y sont obtenues lors des 10 essais, ce qui conduit à un système de 10 équations à 8 inconnues a_i qui peut se mettre sous la forme matricielle $Y = X.A$ avec :

Y : vecteur ayant pour composantes les réponses de chaque essai

A : vecteur ayant pour composantes la moyenne, les effets des facteurs et les interactions

X : la matrice d'expériences

Les valeurs particulières des facteurs permettent de résoudre simplement le système par le calcul matriciel :

$$A = [X^t X]^{-1} \times X^t Y \quad \text{où } X^t \text{ est la transposée de la matrice } X$$

Un exemple de matrice des effets et réponses Y est présenté avec la réponse "vitesse de corrosion moyenne avec les cendres UVEOM" :

Tableau 9 : Matrice des effets et réponse "vitesse de corrosion moyenne avec les cendres UVEOM".

Essai	Moyenne	T_{gaz}	Teneur HCl	Teneur SO_2	Interaction $T_{\text{gaz}} * \text{HCl}$	Interaction $T_{\text{gaz}} * \text{SO}_2$	Interaction $\text{HCl} * \text{SO}_2$	Interaction $T_{\text{gaz}} * \text{HCl} * \text{SO}_2$	Réponse Y (vitesse de corrosion en mm/8000h)
2	+1	0	0	0	0	0	0	0	14,7
5	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	35,0
6	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	5,8
7	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	106,5
8	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	7,0
9	+1	0	0	0	0	0	0	0	11,6
10	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	65,9
11	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	3,1
12	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	72,7
13	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	4,2

Les coefficients de chaque facteur sont calculés à partir de cette matrice, en excluant l'interaction $T_{\text{gaz}} * \text{HCl} * \text{SO}_2$ considérée comme négligeable et les résultats obtenus sur les points centraux. Le calcul permettant d'obtenir le coefficient de chaque facteur et des interactions [8] est présenté en annexe II.

Un intervalle de confiance attribué à chaque coefficient est calculé à partir de l'ensemble des résultats et de "l'éloignement" du résultat du point central par rapport à la droite "résultat observé = f(résultat prédit)" avec une probabilité de 0,95, c'est-à-dire 95% de chance de trouver un résultat contenu dans cet intervalle de confiance. Il s'agit d'intervalle de confiance sur la prédiction du modèle.

Lorsque l'intervalle de confiance du coefficient est plus important que la valeur même du coefficient, le facteur n'est pas réellement influent sur la réponse. Par conséquent, il est considéré comme non significatif et peut être exclu de l'expression de la réponse. Les intervalles de confiance peuvent être diminués en multipliant les essais permettant de valider le modèle.

Les relations mathématiques données par le logiciel pour exprimer la loi de comportement de la réponse en fonction des facteurs pris en considération sont exprimées en variables centrées réduites (U).

$$U = \frac{(X - \text{moyenne})}{\text{pas}} \quad \text{avec} \quad \text{pas} = \frac{(X_{\text{max}} - X_{\text{min}})}{2} \quad \text{pour} \quad X = \text{valeur du facteur}$$

III.C.4 Validité du modèle

Dans notre étude, deux modèles ont été testés :

- modèle linéaire où la réponse varie linéairement en fonction des facteurs considérés,
- modèle logarithmique où la réponse varie de manière exponentielle en fonction des facteurs considérés.

Une fois la pertinence des résultats validée et le modèle identifié, il est nécessaire de vérifier la validité de cette loi. Plusieurs paramètres sont à prendre en considération :

- R^2 : la robustesse explicative, il s'agit de la variation de la réponse,
- Q^2 : la robustesse prédictive, il s'agit de la variation de la réponse prédite.

Pour que le modèle soit pertinent, il faut que R^2 soit supérieur à 0,8 et Q^2 supérieur à 0,2. Des essais complémentaires peuvent être réalisés afin de s'assurer de la validité du modèle choisi.

Il est impératif de préciser que le modèle choisi est valide uniquement dans le domaine d'étude.

Références bibliographiques

- [1] **P. STEINMETZ and C. RAPIN**, "Corrosion of metallic materials in waste incinerators", Materials Science Forum, vol. 251-254, 1997, 505-518.
- [2] **M. BØJER, P. A. JENSEN, F. FRANDSEN and K. DAM-JOHANSEN**, "Release of potentially corrosive constituents from the grate of a Waste-to-Energy boiler.", IT3'07, Phoenix, May 2007.
- [3] **H. BELEVI, M. LANGMEIER**, "Factors determining the element behavior in municipal solid waste incinerators. 2. laboratory experiments", Environmental Science & Technology 34 (12), 2000, 2507-2512.
- [4] **R. PLUR**, "Experiences and improvements to minimize fireside corrosion and flue gas side deposits on heat transfer surfaces made in operating the gemeinschafts-müllverbrennungsanlage niederrhein GMBH", Incinerating municipal and industrial waste, Ed Richard W. Bruyere, Hemisphere Publ. Corp., 1991, 47-70.
- [5] **S. ARVELAKIS, F. J. FRANDSEN**, "Study on analysis and characterization methods for ash material from incineration plants", Fuel, 2005.
- [6] **Y. KAWAHARA, M. KIRA**, "Corrosion factors of waterwall tube and protection by field metal spraying in municipal refuse incineration plant", The Nace International Annual Conference and corrosion show, CORROSION 95, Paper N° 563, 1995.
- [7] **K. NAKAGAWA, T. ISOZAKI**, The Annual Conference and corrosion Sponsored by NACE International, Paper N° 177, 177/1–177/11.
- [8] **J. GOUPY**, "Introduction aux plans d'expériences", Collection Industrie et Technique, Edition Dunod, 2001.
- [9] **D. BENOIST, Y. TOURBIER, S. GERMAIN-TOURBIER**, "Plan d'expériences : construction et analyses", Edition Technique & Documentation –LAVOISIER, 1994.
- [10] **MODDE 7.0 – UMETRICS** : software for design of experiments and optimization, Sept. 2003.

Chapitre III : Etude de la corrosion avec les cendres UVEOM

I - Détermination des vitesses de corrosion	80
I.A Vitesse de corrosion moyenne	80
I.A.1 Analyses statistiques des résultats.....	81
I.A.2 Evolution du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée.....	83
I.B Vitesses de corrosion localisées	84
I.B.1 Vitesse de corrosion face avant.....	86
I.B.2 Vitesse de corrosion face 90°	88
I.B.3 Bilan	90
I.C Evolution des vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}}$ constant (450°C et 850°C).....	91
I.C.1 Influence des P_{HCl} et P_{SO_2} à basse température $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$	91
I.C.2 Influence des P_{HCl} et P_{SO_2} à haute température $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$	94
I.D Conclusion sur les vitesses de corrosion	96
II - Etude des produits de corrosion : Morphologie et composition	96
II.A Reproductibilité des résultats.....	97
II.B Comparaison des essais aux différentes températures.....	99
II.C Nature des couches de corrosion à basse température ($T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$)	100
II.C.1 Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde	100
II.C.2 Couche d'oxyde de fer	103
II.C.3 Dépôt de scorie.....	104
II.D Nature des couches de corrosion à hautes températures ($T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$ et 850°C)	106
II.D.1 Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde	106
II.D.2 Couche d'oxyde de fer	109
II.D.3 Phases fondues – dépôt de scorie	110
II.E Discussion	116
II.E.1 Nature de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde	116
II.E.2 Nature de la couche d'oxyde de fer	118
II.E.3 Nature de la phase fondue et du dépôt de scorie.....	118
II.F Conclusion sur la composition chimique des produits de corrosion	120
III - Conclusion sur la série d'essais réalisés avec les cendres UVEOM.....	123

L'environnement rencontré dans les UVED étant reproduit en laboratoire à l'aide du pilote de corrosion, la corrosion de l'alliage TU37C (acier au carbone) sera étudiée en fonction de :

- la température des gaz,
- la composition des gaz (teneurs en HCl et SO₂),
- la composition des cendres.

Dans ce chapitre, l'influence de la température des gaz et de leur composition sera étudiée pour une composition de cendres correspondant à une composition moyenne au niveau des surchauffeurs. Celle-ci sera appelée cendres UVEOM (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition des cendres UVEOM (% massique).

	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	KCl	NaCl	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (2 :1)	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄ , 2H ₂ O
UVEOM	5	5	5	5	25	5	50

Les paramètres considérés pour évaluer la dégradation subie par l'alliage sont :

- la vitesse de corrosion,
- la nature des produits de corrosion,
- les épaisseurs des différentes couches de corrosion.

I - Détermination des vitesses de corrosion

Le paramètre pertinent permettant d'évaluer la dégradation du matériau est la vitesse de corrosion. Elle est déterminée à partir des mesures de la perte d'épaisseur du tube (cf chapitre II). Toutes les vitesses de corrosion sont extrapolées à 8000h correspondant à 1an de service d'une UVED, ce qui rend compte de la durée de vie de la pièce en fonctionnement dans certaines conditions environnementales (température et composition des gaz). Cette extrapolation est basée sur une relation linéaire entre la perte d'épaisseur et le temps.

I.A Vitesse de corrosion moyenne

Le tableau ci-dessous (Tableau 2) présente les conditions expérimentales de tous les essais réalisés avec la série de cendres classiques ainsi que les vitesses de corrosion moyennes des trois sections (5, 6 et 7 cm) de l'épingle. L'ensemble des conditions expérimentales de ces essais appartient au domaine d'étude défini dans le plan d'expériences. Les résultats de ces essais sont synthétisés dans les "fiches essai" rassemblées en annexe. La vitesse de corrosion moyenne est calculée à partir des mesures des pertes d'épaisseur sur toute la circonférence du tube.

L'ordre de réalisation des essais du plan d'expériences été défini par le logiciel MODDE 7 [1] permettant le traitement statistique des résultats.

Tableau 2 : Conditions expérimentales et vitesses de corrosion moyennes des différents essais de la série de cendres UVEOM avec $T_{\text{tube}} = 400^{\circ}\text{C}$.

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^{\circ}\text{C})$	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	V_{gaz} (m/s)	V_{moyen} (mm/8000h)		
							5cm	6cm	7cm
6	450	2000	200	12,5	20,4	1,9	7,2	5,8	4,7
8	450	2000	20	14,7	18,6	2,2	7,5	7,0	4,8
11	450	200	200	15,7	18,1	4,4	3,9	3,1	2,3
13	450	200	20	15,2	17,1	3,9	5,3	4,3	3,3
28	450	1100	110	16,7	19,1	4,7	5,5	4,5	3,8
9	650	1100	110	11,5	18,8	4,4	15,5	11,6	10,9
2	650	1100	110	11,5	18,7	3,3	17,3	14,7	10,4
5	850	2000	200	3,9	21,6	3,8	39,6	35,0	31,7
7	850	2000	20	6,3	19,7	3,2	113,2	106,5	89,5
10	850	200	200	9,3	19,1	6	81,5	65,9	49,8
12	850	200	20	9,3	18,5	5,5	82,0	72,7	61,0
24	850	1100	110	11,3	17,5	6,8	46,4	41,5	38,7
25	850	1100	110	12	17,5	7	53,1	48,2	42,5

Remarque : la teneur en H₂O est fixée à $19 \pm 2\%$ et la teneur en O₂ est un paramètre dit "subi" qui dépend de la puissance demandée au brûleur.

Deux essais ont été doublés (encadrés en rouge dans le tableau ci-dessus) ; sur les points centraux (essais 2 et 9) et à haute température (essais 24 et 25) afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

I.A.1 Analyses statistiques des résultats

Le traitement statistique des résultats permet, dans un premier temps d'identifier les facteurs influents sur la réponse, de hiérarchiser l'influence relative de ces différents facteurs et de leurs interactions entre eux, et enfin d'établir une loi mathématique exprimant la réponse en fonction des facteurs étudiés. Ce traitement statistique a été réalisé à partir des résultats obtenus avec la section 6 cm de l'épingle correspondant à la température nominale de l'échantillon.

Pour établir une loi de vitesse de corrosion, plusieurs modèles (linéaire et logarithmique) ont été testés selon la démarche décrite dans le chapitre II. L'analyse statistique des réponses montre la bonne reproductibilité des résultats (Annexe III – Figure 1) et un certain déséquilibre des valeurs de la médiane et de la moyenne (Tableau 3) pour les trois sections de l'épingle. Ce déséquilibre signifie qu'il y a un ou plusieurs facteurs qui influencent de façon prépondérante la réponse. Cette observation est confirmée par la matrice de corrélation qui indique que la température des gaz est responsable à au moins 96% de la corrosion : la vitesse de corrosion augmente avec la température des gaz.

Tableau 3 : Valeurs de la moyenne et de la médiane des vitesses de corrosion moyennes (mm/8000h) des trois sections de l'épingle.

5 cm		6 cm		7 cm	
	Vmoyen		Vmoyen		Vmoyen
Min	3,9	Min	3,1	Min	2,3
Max	113,2	Max	106,5	Max	89,5
Moyenne	36,8	Moyenne	32,4	Moyenne	27,2
Médiane	17,3	Médiane	14,7	Médiane	10,9
N	13	N	13	N	13

Remarque : N correspond au nombre d'essais pris en compte.

Le modèle obtenu à partir de la relation linéaire entre la vitesse de corrosion moyenne et les facteurs étudiés met en évidence, d'après la distribution des résidus, un résultat aberrant (essai 7) car celui-ci

se situe hors du domaine délimité par défaut par le logiciel (annexe III – Figure 2). De plus, il n'est pas suffisamment robuste du point de vue explicatif et prédictif. Il a donc été envisagé d'étudier la relation entre le logarithmique des vitesses de corrosion moyennes et des différents facteurs étudiés. Avec ce modèle, la distribution des résidus ne révèle aucun résultat aberrant, tous les essais sont donc pris en compte dans le traitement statistique des résultats.

Les coefficients attribués à chaque paramètre ainsi qu'à chaque interaction entre les facteurs pris deux à deux (interaction $T_{\text{gaz}} \cdot \text{HCl} \cdot \text{SO}_2$ considéré comme négligeable est exclue) sont présentés en annexe III – Tableau 1. Les valeurs de R2 et Q2 obtenues à partir de ce traitement montrent que le modèle choisi est explicatif à 98% et prédictif à 64%. Les valeurs des coefficients du modèle :

- confirment l'influence prépondérante de la température des gaz sur la corrosion,
- montrent que les teneurs en HCl et SO_2 ainsi que les interactions des différents facteurs pris deux à deux ne sont pas des paramètres significatifs sur la réponse puisque les intervalles de confiance calculés par le logiciel sont plus importants que la valeur même des coefficients.

En prenant en compte le seul paramètre qui influence majoritairement la vitesse de corrosion à savoir la température des gaz, la robustesse prédictive du modèle y est améliorée (Figure 1).

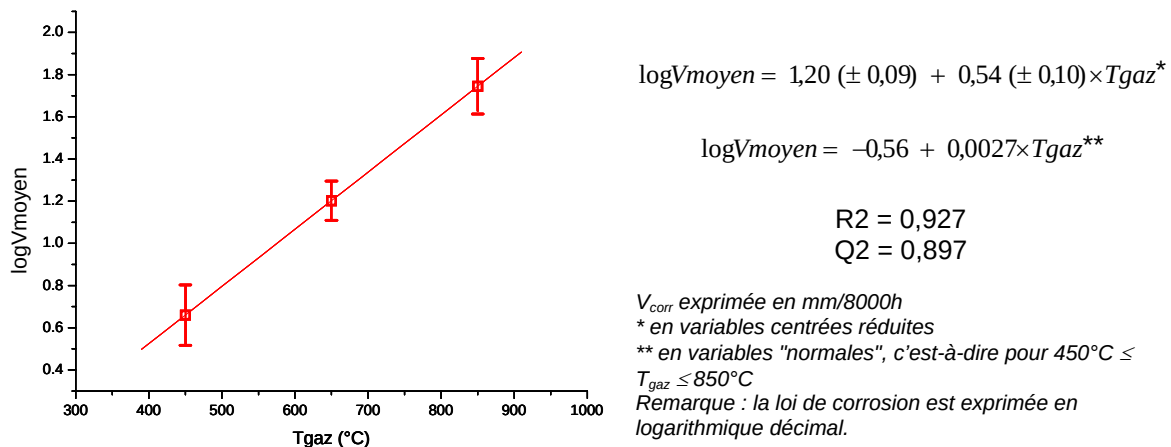


Figure 1 : Graphe présentant " $\log V_{\text{moyen}}$ " calculé par le logiciel en fonction de T_{gaz} ainsi que la loi de corrosion.

Lors de la phase de validation de la température réelle des fumées au niveau de l'échantillon en fonction de la température de consigne du brûleur (chapitre II), il a été constaté que celle-ci n'était pas tout à fait homogène sur toute l'épingle (Figure 2) comme le montre le graphe suivant (Figure 3) :

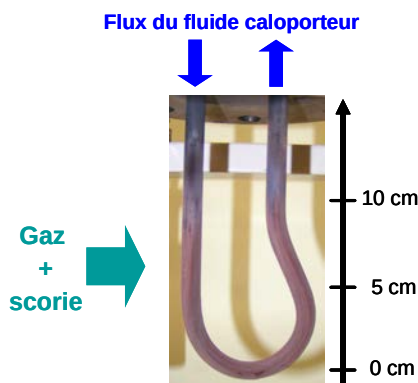


Figure 2 : Photographie de l'épingle constituant le matériau à tester.

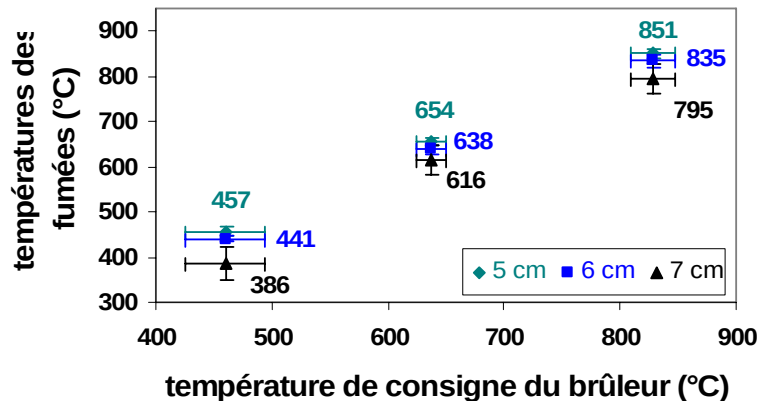


Figure 3 : Températures réelles des fumées au niveau des sections 5, 6 et 7 cm de l'échantillon pour différentes températures de consigne du brûleur.

La section 5 cm de l'épingle est l'endroit où la température des fumées est la plus élevée et la section 7 cm, celle où la température des fumées est la plus faible.

La Figure 4 présente les vitesses de corrosion expérimentales moyennes en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées par le logiciel à partir des données expérimentales pour $T_{\text{gaz}} = 450^{\circ}\text{C}$, 650°C et 850°C .

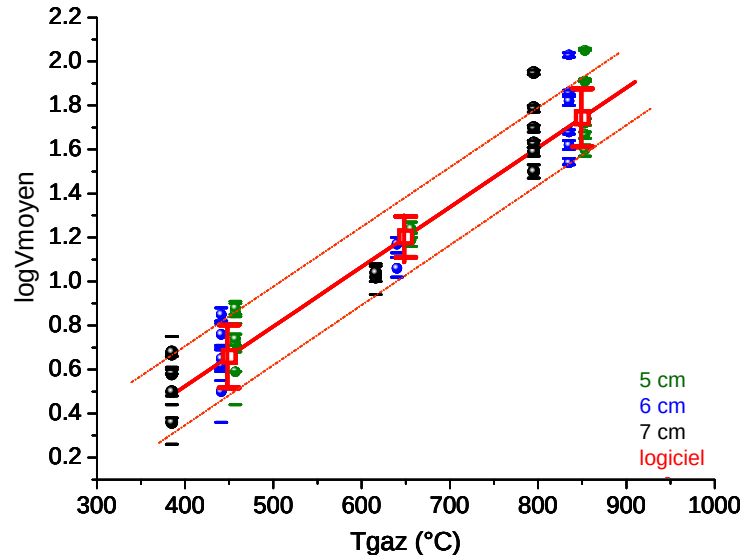


Figure 4 : Vitesses de corrosion moyennes (exprimées en log à partir de V_{corr} en mm/8000h) en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées par le logiciel à $T_{\text{gaz}} = 450^{\circ}\text{C}$, 650°C et 850°C .

L'effet de la température des fumées sur la vitesse de corrosion est tellement important qu'il est visible au sein même de l'échantillon. En effet, bien que la différence de température des fumées entre les sections 5 et 7 cm de l'épingle soit inférieure à 100°C , la vitesse de corrosion augmente avec $T_{\text{fumées}}$.

Les vitesses expérimentales moyennes des sections 5 et 7 cm sont, dans l'ensemble, comprises dans l'intervalle d'incertitude de la loi obtenue avec la section 6 cm. Il est quasiment possible d'étendre le domaine de validité du modèle dans la gamme de température $385^{\circ}\text{C} < T_{\text{fumées}} < 853^{\circ}\text{C}$. Néanmoins, cette représentation met en évidence quelques résultats situés en dehors de cet intervalle d'incertitude.

Les analyses statistiques des données de vitesse de corrosion moyenne démontrent que celle-ci varie de manière exponentielle avec la température des gaz et que la composition des gaz de combustion (P_{HCl} et P_{SO_2}) a une influence peu significative sur cette réponse. Toutefois, la comparaison des essais deux à deux pour une même température des fumées met en évidence des différences de vitesse de corrosion.

I.A.2 Evolution du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée

La vitesse de corrosion moyenne étant estimée à partir de la perte d'épaisseur moyenne du tube, il s'agit donc d'une étude sur la globalité de la périphérie du tube. Aux regards des profils des rayons mesurés du tube (Figure 6 et Figure 7), il apparaît que les phénomènes de corrosion/érosion ne sont pas généralisés. La face du tube où l'attaque est maximale est à 90° par rapport au flux gazeux c'est-à-dire là où les gaz arrivent de façon tangentielle (Figure 5).

Ce phénomène est observé sur tous les essais et ce quelles que soient la température, la composition des fumées et la section de l'épingle considérée. Cette constatation met en évidence des variations dans les phénomènes de corrosion/érosion : l'érosion serait plus importante sur les faces à 90° par rapport au flux gazeux.

Un traitement plus localisé des vitesses de corrosion est donc envisagé pour différencier les vitesses de corrosion face avant (V_{avant}) et celles à 90° par rapport au flux gazeux (V_{90°). La vitesse de corrosion face opposée n'est pas prise en considération car elle est semblable à celle de la face avant.

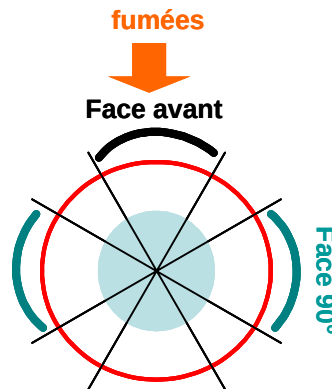


Figure 5 : Schéma des différentes faces du tube par rapport au flux des fumées.

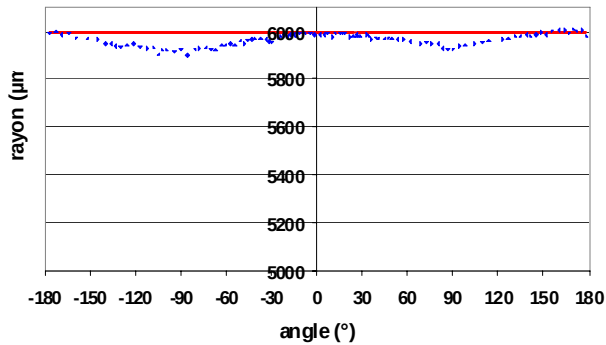


Figure 6 : Profil du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée à basse température des gaz (450°C).

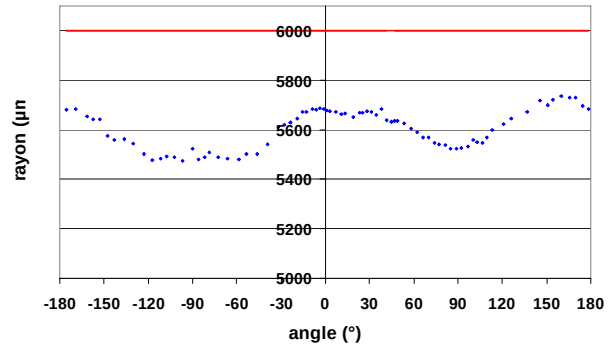


Figure 7 : Profil du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée à haute température des gaz (850°C).

I.B Vitesses de corrosion localisées

Le Tableau 4 rassemble les vitesses de corrosion moyennes, avant et à 90° des trois sections (5, 6 et 7 cm) de l'épingle de tous les essais réalisés de la série de cendres UVEOM.

En règle générale, quels que soient l'essai ou la section de l'épingle pris en compte,

$$V_{\text{avant}} < V_{\text{moyen}} < V_{90^\circ}$$

Tableau 4 : Vitesses de corrosion moyennes, avant et à 90° des différents essais de la série de cendres UVEOM pour les trois sections (5, 6 et 7cm) de l'épingle.

Exp Name	T _{gaz} (°C)	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	V _{avant} (mm/8000h)			V _{moyen} (mm/8000h)			V _{90°} (mm/8000h)		
				5 cm	6 cm	7 cm	5 cm	6 cm	7 cm	5 cm	6 cm	7 cm
13	450	200	20	3,6	1,6	0,1	5,3	4,3	3,3	6,8	7,8	6,9
8	450	2000	20	3,6	5,1	1,7	7,5	7,0	4,8	10,9	9,9	8,3
11	450	200	200	-*	1,6	0,3	3,9	3,1	2,3	9,6	5,0	4,6
6	450	2000	200	3,6	2,7	0,5	7,2	5,8	4,7	10,0	11,1	9,1
28	450	1100	110	0,1*	3,3	2,3	5,5	4,5	3,8	11,5	6,7	6,6
2	650	1100	110	9,4	11,3	2,1	17,3	14,7	10,4	21,2	18,5	18,2
9	650	1100	110	9,8	5,5	6,7	15,5	11,6	10,9	20,1	18,0	16,2
24	850	1100	110	45,9	38,1	36,2	46,4	41,5	38,7	47,1	39,5	42,8
25	850	1100	110	54,7	48,1	38,2	53,1	48,2	42,5	56,7	48,9	41,5
12	850	200	20	80,8	65,7	56,5	82	72,7	61	83,2	80,9	72,1
7	850	2000	20	116,1	110,8	87,5	113,2	106,5	89,5	111,8	104,0	82,5
10	850	200	200	78,7	55,7	45,9	81,5	65,9	49,8	84,7	79,1	56,2
5	850	2000	200	32,1	34,9	25,0	39,6	35,0	31,7	51,6	38,5	40,5

*exclusion du résultat car il est très proche de zéro voire négatif donc considéré comme aberrant.

Le cintrage de l'épingle peut entraîner des déformations du tube, notamment au niveau de la section 5 cm de l'épingle qui est proche du "coude". La surépaisseur engendrée par ce cintrage n'est pas compensée par la vitesse de corrosion relativement faible dans ce cas.

I.B.1 Vitesse de corrosion face avant

L'analyse statistique des réponses montre une reproductibilité des résultats satisfaisante (encadré en rouge dans le Tableau 4) et, comme la vitesse de corrosion moyenne, un certain déséquilibre des valeurs de la médiane et de la moyenne (Tableau 5). Par conséquent, un ou plusieurs facteurs influent de manière prépondérante sur la vitesse de corrosion face avant. Cette observation est confirmée par la matrice de corrélation qui indique que la température des gaz est responsable à au moins 93% de la corrosion : la vitesse de corrosion augmente avec la température des gaz.

Tableau 5 : Valeurs moyennes et médianes des vitesses de corrosion (mm/8000h) face avant des trois sections de l'épingle.

5 cm		6 cm		7 cm	
	Vavant		Vavant		Vavant
Min	3,6	Min	1,6	Min	0,1
Max	116,1	Max	110,8	Max	87,5
Moyenne	39,8	Moyenne	29,6	Moyenne	23,3
Médiane	32,1	Médiane	11,3	Médiane	6,7
N	11	N	13	N	13

Remarque : N correspond au nombre d'essais pris en compte.

La même démarche que pour la vitesse de corrosion moyenne est suivie pour exprimer la vitesse de corrosion face avant. Le modèle obtenu à partir de la relation linéaire n'est pas suffisamment robuste et indique, d'après la distribution des résidus, l'existence d'un résultat aberrant (essai 7) (annexe III – Figure 3).

Le modèle logarithmique s'avère être le mieux approprié pour exprimer V_{avant} en fonction des facteurs étudiés car les robustesses y sont satisfaisantes et la distribution des résidus ne révèle aucun point aberrant. Toutefois, pour la section 5 cm, la vitesse de corrosion avant de l'essai 28 est particulièrement faible et peut, par conséquent être considérée comme un point aberrant. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'une faible vitesse de corrosion à basse température ne compense pas la surépaisseur du tube sur la face avant due au cintrage de l'épingle (comme pour $V_{\text{avant}} - 5$ cm de l'essai 11).

Les valeurs des coefficients de chaque paramètre et de chaque interaction des différents facteurs pris deux à deux ainsi que leur intervalle de confiance calculés par le logiciel (annexe III –Tableau 2) indiquent que :

- la température des gaz a un effet prépondérant sur la réponse. Cette constatation est confirmée par la matrice de corrélation,
- les pressions partielles en HCl et SO₂ et les interactions des facteurs entre eux n'ont pas d'influence significative sur la réponse.

Comme pour la vitesse de corrosion moyenne, seule la température des fumées influence réellement la vitesse de corrosion face avant. En ne prenant en considération que ce paramètre, le modèle devient plus robuste aussi bien du point de vue explicatif que prédictif et la loi de corrosion obtenue est la suivante (Figure 8).

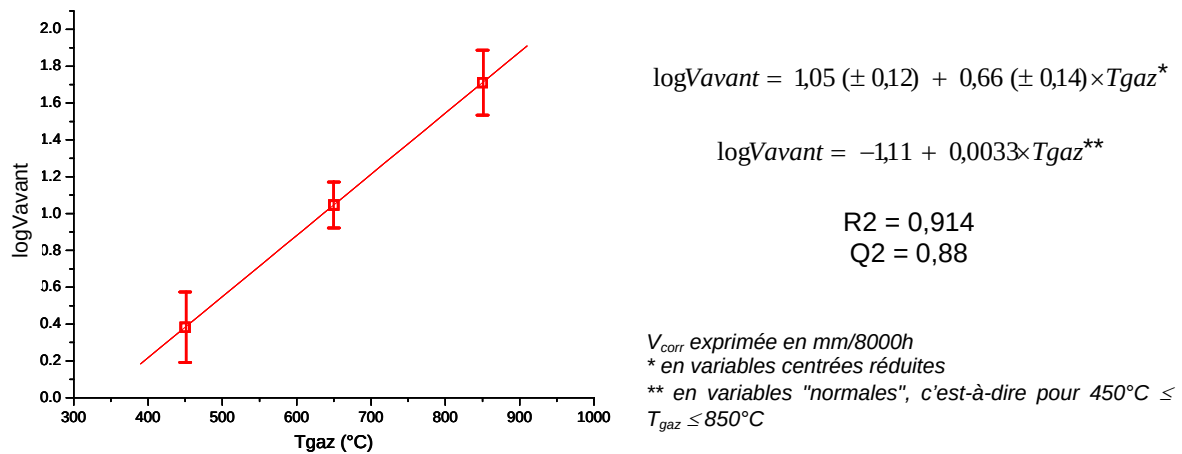


Figure 8 : Graphe présentant "logVavant" calculé par le logiciel en fonction de T_{gaz} ainsi que la loi de corrosion.

La Figure 9 présente les vitesses de corrosion expérimentales moyennes en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées par le logiciel à partir des données expérimentales pour $T_{\text{gaz}} = 450^\circ\text{C}$, 650°C et 850°C .

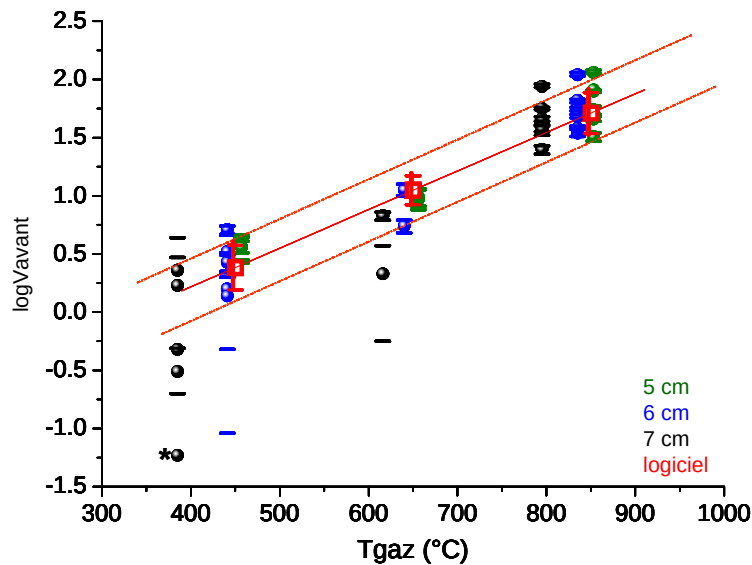


Figure 9 : Les vitesses de corrosion face avant (exprimées en log) en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées par les logiciel à $T_{\text{gaz}} = 450, 650$ et 850°C .

Remarque : * cette valeur de V_{avant} étant très faible, la borne inférieure de la barre d'erreur conduit à une valeur négative qui ne peut être représentée en log.

La température réelle des fumées au niveau de ces trois sections de l'épingle n'est pas homogène. La section 5 cm est la section où T_{gaz} est la plus élevée et 7 cm celle où elle est la plus faible. Même au niveau de l'échantillon, les vitesses de corrosion face avant ont tendance à augmenter avec la température des fumées.

Les vitesses expérimentales moyennes des sections 5 et 7 cm sont, dans l'ensemble, comprises dans l'intervalle d'incertitude de la loi obtenue avec la section 6 cm, notamment à haute température. Néanmoins, cette représentation met en évidence quelques résultats situés en dehors de cet intervalle d'incertitude, en particulier à basse température ($T_{\text{fumées}} = 385^\circ\text{C}$).

Les analyses statistiques des données de vitesse de corrosion face avant montrent que celle-ci varie de manière exponentielle avec la température des gaz. Toutefois, la comparaison des essais deux à deux pour une même température des fumées met en évidence des différences de vitesse de corrosion.

I.B.2 Vitesse de corrosion face 90°

I.B.2.1 Analyses statistiques des résultats

La reproductibilité des résultats (Tableau 4) est vérifiée et l'analyse statistique des vitesses de corrosion face 90° montre un certain déséquilibre des valeurs de la moyenne et de la médiane (Tableau 6), ce qui traduit l'influence prépondérante d'un facteur ou de plusieurs facteurs sur la réponse. Cette observation est confirmée par la matrice de corrélation qui indique que la température des gaz est responsable à au moins 95% de la corrosion : la vitesse de corrosion augmente avec la température des gaz.

Tableau 6 : Valeurs moyennes et médianes des vitesses de corrosion (mm/8000h) avant des 3 sections de l'épingle.

5 cm		6 cm		7 cm	
	V90		V90		V90
Min	6,8	Min	5,0	Min	4,6
Max	111,8	Max	104,0	Max	82,5
Moyenne	40,4	Moyenne	36,0	Moyenne	31,2
Médiane	21,2	Médiane	18,5	Médiane	18,2
N	13	N	13	N	13

Remarque : N correspond au nombre d'essais pris en compte.

Semblable aux vitesses de corrosion moyennes et face avant, le modèle logarithmique, en ne prenant en compte que le seul facteur qui influence réellement la réponse ($T_{\text{fumées}}$), semble le plus adapté pour exprimer V_{90° car les robustesses y sont satisfaisantes et la distribution des résidus ne révèle aucun point aberrant.

La loi de corrosion obtenue à partir des vitesses de corrosion face 90° par rapport au flux gazeux est la suivante (Figure 10) :

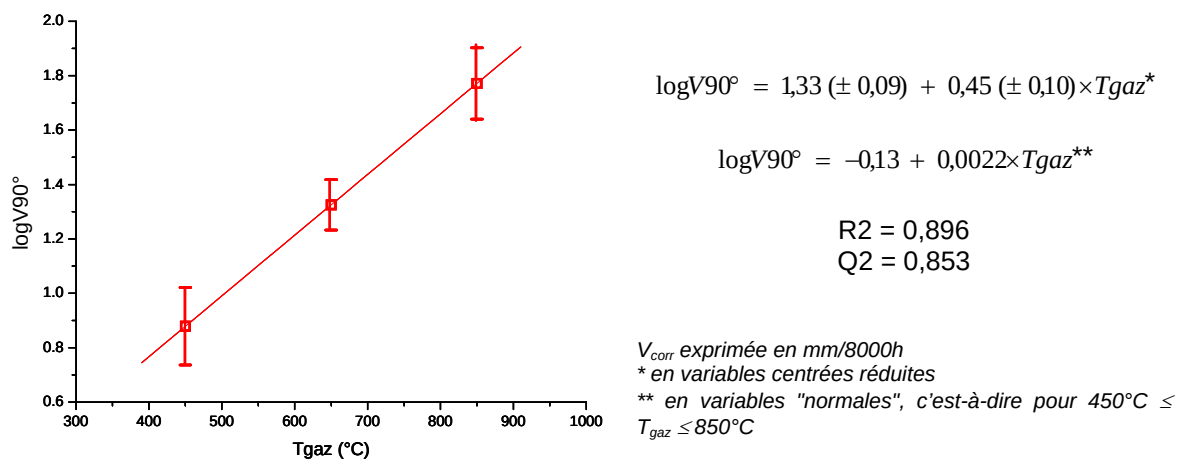


Figure 10 : Graphe présentant "logV90°" calculé par le logiciel en fonction de T_{gaz} ainsi que la loi de corrosion.

La Figure 11 présente les vitesses de corrosion expérimentales moyennes en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées par le logiciel à partir des données expérimentales pour $T_{\text{gaz}} = 450^\circ\text{C}$, 650°C et 850°C .

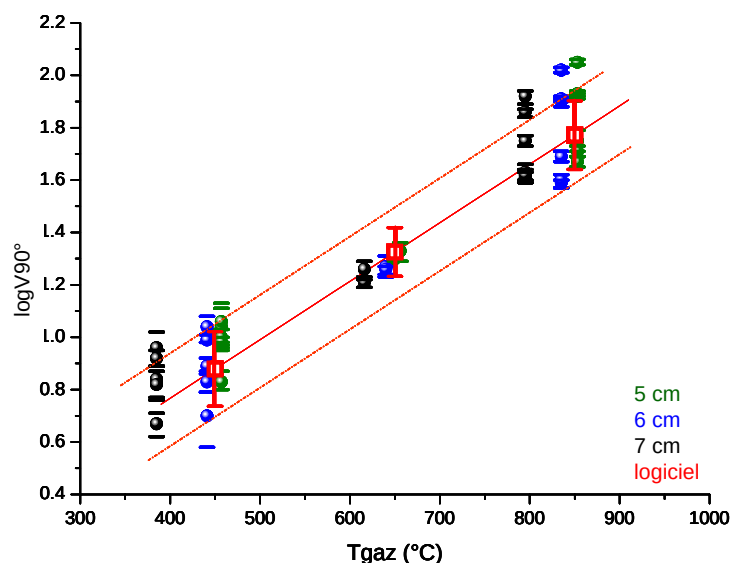


Figure 11 : Les vitesses de corrosion face 90° (exprimées en log) en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées par les logiciel à $T_{\text{gaz}} = 450^{\circ}\text{C}$, 650°C et 850°C .

Sur les trois sections analysées, la section 5 cm est la section où la température des gaz est la plus élevée et la section 7 cm celle où la température des gaz est la plus faible. Sur un même échantillon, les vitesses de corrosion face à 90° ont tendance à augmenter avec la température.

Les vitesses expérimentales moyennes des trois sections (5, 6 et 7 cm) sont, dans l'ensemble, comprises dans l'intervalle d'incertitude de la loi obtenue avec la section 6 cm. Il est quasiment possible d'étendre le domaine de validité du modèle dans la gamme de température $385^{\circ}\text{C} < T_{\text{fumées}} < 853^{\circ}\text{C}$. Néanmoins, cette représentation fait apparaître quelques résultats situés en dehors de cet intervalle d'incertitude.

Ces analyses statistiques montrent que les vitesses de corrosion faces avant et à 90° augmentent également de manière exponentielle avec la température des fumées. Néanmoins, la comparaison des essais deux à deux pour une même température des fumées met en évidence des différences de vitesse de corrosion pour les deux faces considérées. L'influence prépondérante de la température des gaz sur cette réponse peut masquer les effets des autres facteurs, ce qui expliquerait le fait que certains résultats sont en dehors des intervalles de confiance calculés par le logiciel. Par conséquent, les éventuelles influences des pressions partielles en HCl et SO₂ sur ces vitesses de corrosion seront vérifiées par traitement statistique des données sur des plans isothermes.

I.B.2.2 Effet de la vitesse des gaz sur $V_{90^{\circ}}$

D'après le profil du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée (Figure 6 et Figure 7), l'attaque maximale est à 90° du flux gazeux c'est-à-dire là où les gaz arrivent de façon tangentielle (Figure 12). Sur la face à 90°, l'érosion du dépôt permet d'assurer un renouvellement de matières corrosives. Par ailleurs, ce dépôt étant très fin voire absent, le flux de chaleur à sur les faces à 90° par rapport au flux gazeux est plus important que sur les autres faces. Parmi les facteurs qui interviennent dans les phénomènes de corrosion/érosion, la vitesse des gaz contenant des cendres solides influence particulièrement les mécanismes d'érosion [3].

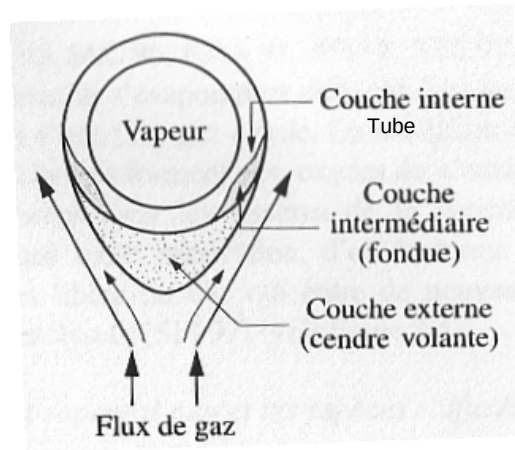


Figure 12 : Représentation schématisée des phénomènes de corrosion/érosion des surchauffeurs (d'après [2]).

Le facteur vitesse des gaz a donc été pris en compte dans le traitement statistique des résultats. Mais aucun résultat probant n'apparaît. En effet, le facteur vitesse des gaz introduit dans le traitement des résultats est une moyenne calculée à partir d'un débit moyen sur une section, il s'agit donc d'une grandeur différente des vitesses locales. Par conséquent, cette hypothèse n'a pu être vérifiée. Pour mettre en évidence ce phénomène, la vitesse des gaz doit être mesurée et quantifiée de manière précise et/ou des améliorations "techniques" au pilote doivent être apportées afin que ce facteur ne soit plus un facteur *subi* mais devienne un facteur *maîtrisé*.

I.B.3 Bilan

Les lois de corrosion obtenues à partir des résultats de la section 6 cm ont été validées avec les résultats expérimentaux des trois sections, puisque dans l'ensemble, les différentes vitesses de corrosion expérimentales étaient comprises dans l'intervalle de confiance calculée par le logiciel, et ceci pour les trois types de vitesses étudiées (moyenne, faces avant et à 90° par rapport au flux gazeux)

La Figure 13 présente ces trois lois de corrosion pour les vitesses de corrosion avant, moyenne et face à 90° par rapport au flux gazeux.

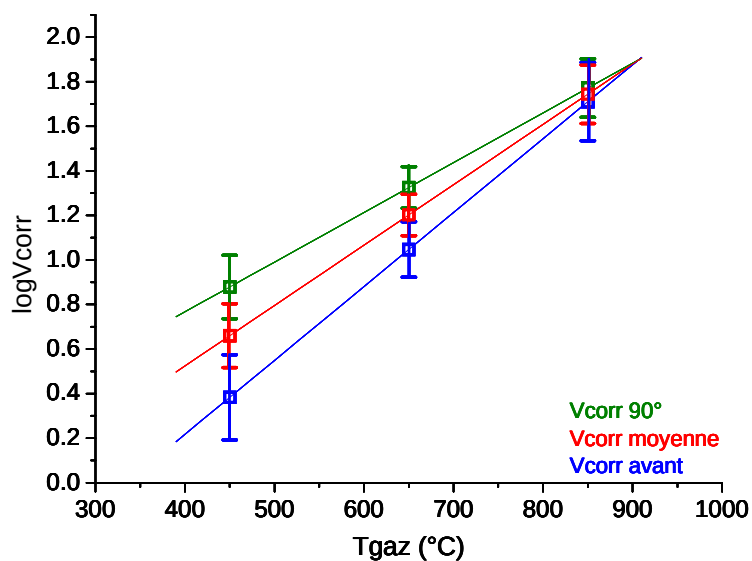


Figure 13 : Graphe présentant les lois de corrosion (vitesses de corrosion face avant, moyenne, face 90°, exprimées en log à partir de V_{corr} en mm/8000h) en fonction de T_{gaz} .

Cette représentation graphique confirme les constations faites avec les valeurs expérimentales de ces vitesses de corrosion (Tableau 4), notamment à basse température, à savoir :

$$V_{\text{corr avant}} < V_{\text{corr moyenne}} < V_{\text{corr face } 90^\circ}$$

A l'issue du traitement des données de ce plan d'expériences dans son intégralité, les analyses statistiques ont démontré :

- la bonne reproductibilité des résultats sur les essais doublés,
- l'influence prépondérante de la température des fumées sur les différentes vitesses de corrosion et la variation exponentielle des vitesses de corrosion en fonction de la température des fumées,
- l'influence peu significative des pressions partielles en HCl et SO₂ et des interactions des différents facteurs pris deux à deux sur les vitesses de corrosion dans le domaine d'étude exploré.

Ainsi, une loi de corrosion a pu être établie dans la gamme de température $450^\circ\text{C} \leq T_{\text{fumées}} \leq 850^\circ\text{C}$. La vitesse de corrosion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\log V_{\text{corr}} = \text{cste} + k \times T_{\text{gaz}} \quad \text{Équation 1}$$

La comparaison des essais entre eux pour une même température des gaz met en évidence des différences de vitesses de corrosion en fonction des pressions partielles en HCl et SO₂. De même les observations métallographiques révèlent des faciès de corrosion différents entre les hautes et basses températures des fumées. En effet, les phases fondues n'apparaissent qu'à partir de $T_{\text{gaz}} \geq 650^\circ\text{C}$. Il est donc probable que des mécanismes de corrosion différents soient mis en jeu à basse et à hautes températures des gaz et que la variation exponentielle de la vitesse de corrosion en fonction de $T_{\text{fumées}}$ masque les éventuels effets des autres facteurs étudiés. Ainsi, il est intéressant de traiter les résultats du plan d'expériences à une température des fumées constante afin de vérifier cette hypothèse. C'est pourquoi, des essais complémentaires (essais 24, 25 et 28) ont été réalisés.

I.C Evolution des vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}}$ constant (450°C et 850°C)

Le but de ce paragraphe est d'identifier l'influence des pressions partielles en HCl et SO₂ sur les vitesses de corrosion à une température des fumées donnée.

I.C.1 Influence des P_{HCl} et P_{SO_2} à basse température $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$.

Dans le tableau suivant (Tableau 7) sont rassemblés tous les résultats de vitesse de corrosion sur le plan isotherme à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$.

Tableau 7 : Conditions expérimentales et vitesses de corrosion (mm/8000h) des essais réalisés à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$.

essais	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	5 cm			6 cm			7 cm		
			V_{moyen}	V_{avant}	V_{90°	V_{moyen}	V_{avant}	V_{90°	V_{moyen}	V_{avant}	V_{90°
13	200	20	5,3	3,6	6,8	4,3	1,6	7,8	3,3	0,1	6,9
8	2000	20	7,5	3,6	10,9	7,0	5,1	9,9	4,8	1,7	8,3
11	200	200	3,9	-	9,6	3,1	1,6	5,0	2,3	0,3	4,6
6	2000	200	7,2	3,6	10,0	5,8	2,7	11,1	4,7	0,5	9,1
28	1100	110	5,5	0,1	11,5	4,5	3,3	6,7	3,8	2,3	6,6

Aucun essai n'a été doublé à $T_{\text{gaz}} = 450^{\circ}\text{C}$, par conséquent la reproductibilité des résultats n'a pu être vérifiée à cette température. Toutefois, elle a été démontrée à $T_{\text{gaz}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C .

Dans ce plan d'expériences, deux paramètres sont étudiés à savoir les teneurs en HCl et SO_2 dans les gaz. Il s'agit donc d'un plan d'expériences à deux facteurs à deux niveaux soit 2^2 essais plus un essai réalisé sur les points centraux.

Pour toutes les sections (5, 6 et 7 cm), et toutes les vitesses de corrosion prises en considération (V_{moyen} , V_{avant} et $V_{90^{\circ}}$), les valeurs des moyennes et des médianes sont très proches (annexe III – Tableau 3), par conséquent aucun facteur n'a d'influence prépondérante sur la réponse.

I.C.1.1 Vitesse de corrosion moyenne

Les résultats de ces vitesses de corrosion moyenne ont été analysés afin de mettre en évidence l'influence des pressions partielles en HCl et SO_2 . Des modèles où la vitesse de corrosion varie de manière linéaire ou logarithmique ont été testés avec le logiciel MODDE 7 à partir des données de la section 6 cm. Les deux modèles (linéaire et logarithmique) pour exprimer cette réponse sont valides. Toutefois, celui qui considère que la vitesse de corrosion moyenne varie linéairement en fonction de ces facteurs semble être le plus adapté car les robustesses explicative et prédictive y sont meilleures ($R^2 = 1$ et $Q^2 = 1$).

La vitesse de corrosion moyenne peut alors s'exprimer selon la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = 5,05 (\pm 5 \cdot 10^{-6}) + 1,35 (\pm 5 \cdot 10^{-6}) \times P_{\text{HCl}} - 0,6 (\pm 5 \cdot 10^{-6}) \times P_{\text{SO}_2} \quad \text{Équation 2}$$

$$V_{\text{corr}} = 4,13 + 0,0015 \times P_{\text{HCl}} - 0,0067 \times P_{\text{SO}_2} \quad **$$

V_{corr} en mm/8000h

* en variables centrées réduites

** en variables "normales", c'est-à-dire pour $200 \text{ ppm} \leq \text{HCl} \leq 2000 \text{ ppm}$, $20 \text{ ppm} \leq \text{SO}_2 \leq 200 \text{ ppm}$

Remarque : le résultat de l'essai 28 – section 6 cm a été exclu du traitement statistique du plan d'expériences car d'après la distribution des résidus, il était considéré comme point aberrant.

Les Figures 14 à 16 mettent en évidence l'influence des pressions partielles en HCl et SO_2 sur la vitesse de corrosion moyenne expérimentale à $T_{\text{fumées}} = 441^{\circ}\text{C}$, 457°C et 385°C .

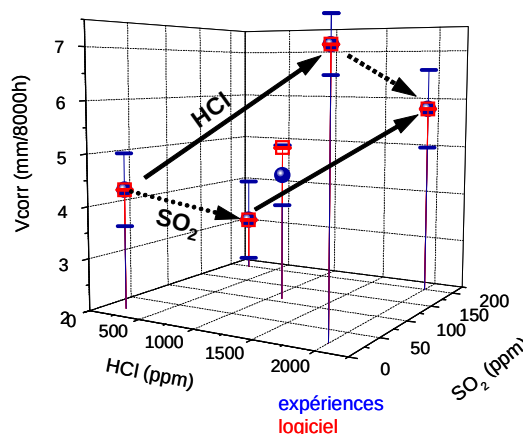


Figure 14 : Vitesses de corrosion moyennes en fonction de HCl et SO_2 à $T_{\text{fumées}} = 441^{\circ}\text{C}$ et les vitesses de corrosion calculées à partir de la loi de corrosion (section 6 cm).

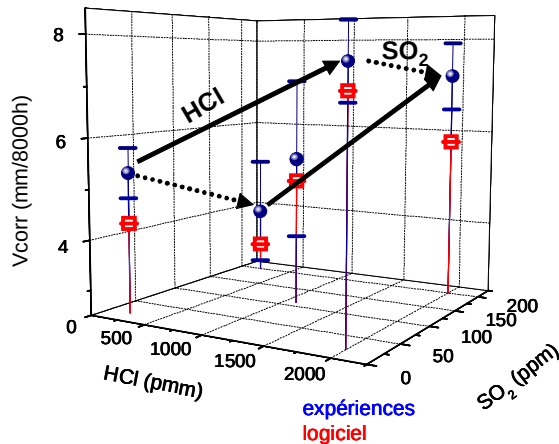


Figure 15 : Vitesses de corrosion moyennes en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 457°C (section 5 cm).

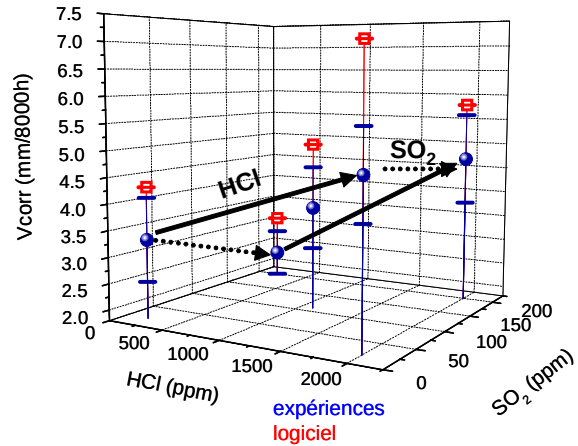


Figure 16 : Vitesses de corrosion moyennes en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 385°C (section 7 cm).

A T_{fumées} = 385°C et à T_{fumées} = 457°C, la validité du modèle n'est pas démontrée puisque la plupart des vitesses de corrosion moyennes calculées par le logiciel ne sont pas comprises dans les barres d'erreur des vitesses expérimentales, en particulier à T_{fumées} = 385°C. Par conséquent, il n'est pas possible d'étendre la validité du modèle sur un domaine plus large 385°C ≤ T_{fumées} ≤ 457°C. La loi de corrosion obtenue n'est valable que pour T_{fumées} = 441°C.

Néanmoins, ces graphes 3D illustrent bien les effets des teneurs en HCl et SO₂ dans les fumées sur la vitesse de corrosion moyenne :

- V_{moyen} augmente avec la teneur en HCl dans les gaz,
- l'augmentation de P_{SO2} dans les gaz a tendance à limiter la corrosion.

Ces observations sont en accord avec celles de GRABKE et al. [4].

Comme le modèle linéaire est très robuste (R² = 1 et Q² = 1), les barres d'erreurs calculées par le logiciel sur V_{moyen} sont infimes. En revanche, les barres d'erreur expérimentales sont relativement importantes. Toutefois, il faut noter que toutes les valeurs expérimentales (bleues) sont en parfait accord avec celles calculées par le logiciel (rouges) sauf le résultat de l'essai 28-6 cm réalisé sur les points centraux. Cette vitesse de corrosion reste comprise, malgré tout, dans l'intervalle d'incertitude expérimental.

Les barres d'erreurs expérimentales sont relativement élevées, cependant elles peuvent être expliquées par le mode de calcul de ces dernières. En effet, il s'agit d'une incertitude moyenne alors que la vitesse de corrosion (comme il a été souligné précédemment) n'est pas uniforme sur toute la circonférence du tube (Figure 17). Il paraît donc intéressant d'adopter une approche plus localisée en considérant la vitesse de corrosion face avant et de celle de la face à 90° du flux gazeux.

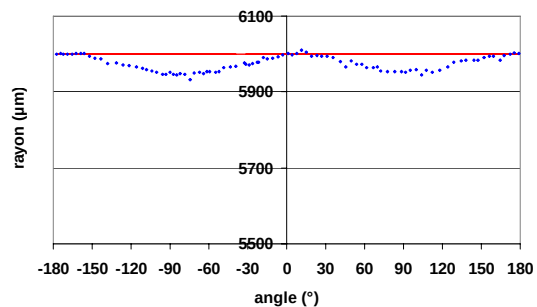


Figure 17 : Profil du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée.

A T_{fumées} = 457°C (section 5 cm), les vitesses de corrosion calculées avec la loi de corrosion qui ne sont pas comprises dans les barres d'erreur des vitesses expérimentales concernent deux essais dont les conditions opératoires sont HCl = 2000 ppm/SO₂ = 200 ppm et HCl = 200 ppm et SO₂ = 20 ppm. Les résultats de ces deux essais sont, par ailleurs, considérés comme aberrants par la distribution des résidus. Le cintrage de l'épingle peut entraîner des déformations physiques du tube, notamment au niveau de la section 5 cm qui est très proche du "coude" que forme l'épingle. La surépaisseur

engendrée par ce cintrage n'est pas compensée par la vitesse de corrosion relativement faible dans ce cas. Cet artefact peut donc expliquer ces résultats.

I.C.1.2 Vitesses de corrosion faces avant et à 90°

La même approche a été appliquée localement en traitant séparément les vitesses de corrosion face avant et les vitesses de corrosion à 90°. Aucun modèle (logarithmique ou linéaire) suffisamment robuste du point de vue explicatif et prédictif n'a pu être validé. Par conséquent, aucune loi de corrosion n'a pu être établie pour exprimer les vitesses de corrosion localisées (faces avant et à 90° par rapport au flux gazeux) en fonction des teneurs en HCl et en SO₂ dans les fumées à T_{gaz} = 450°C. L'effet aggravant de HCl peut toutefois être vérifié graphiquement (Figure 18 et Figure 19). L'effet inhibiteur de SO₂ est discutable dans ce cas présent puisqu'il n'est pas démontré pour la face à 90° de l'arrivée des fumées (Figure 19).

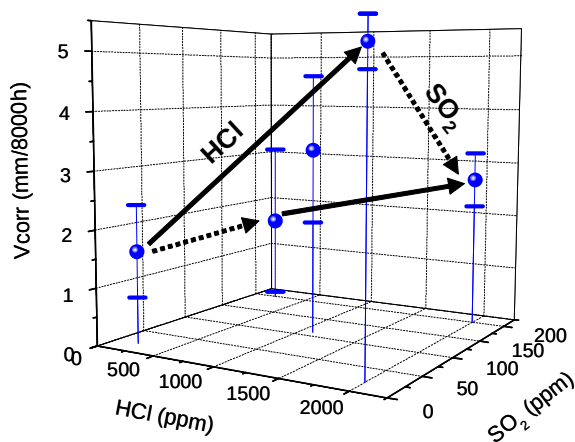


Figure 18 : Vitesse de corrosion face avant en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 441°C (section 6 cm).

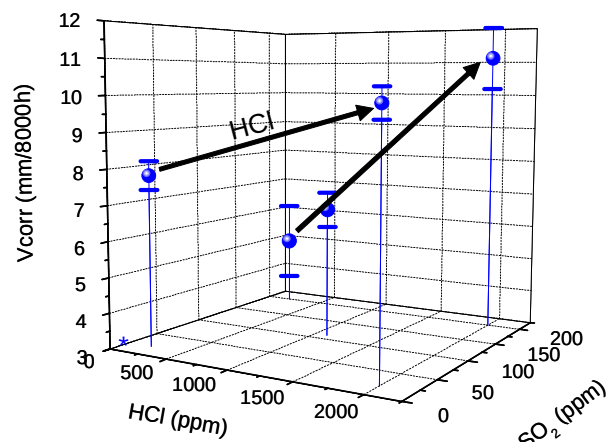


Figure 19 : Vitesse de corrosion face à 90° en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 441°C (section 6 cm).

Ces résultats prouvent que les phénomènes intervenant localement ne dépendent pas uniquement de la température des fumées et des pressions partielles en HCl et/ou SO₂. Outre les phénomènes de corrosion, dont la pression partielle en HCl est la principale responsable à basse température des fumées, l'érosion donc la vitesse des gaz pourrait être un facteur aggravant cette corrosion. Le facteur vitesse des gaz a été pris en compte dans l'exploitation des données mais aucun résultat probant n'est apparu dans le traitement mathématique des résultats.

I.C.2 Influence des P_{HCl} et P_{SO2} à haute température T_{fumées} = 850°C

Les conditions expérimentales des essais ainsi que les vitesses de corrosion mesurées sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions expérimentales et vitesses de corrosion (mm/8000h) des essais réalisés à T_{fumées} = 850°C.

essais	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	5 cm			6 cm			7 cm		
			V _{moyen}	V _{avant}	V _{90°}	V _{moyen}	V _{avant}	V _{90°}	V _{moyen}	V _{avant}	V _{90°}
12	200	20	82	80,8	83,2	72,7	65,7	80,9	61	56,5	72,1
7	2000	20	113,2	116,1	111,8	106,5	110,8	104	89,5	87,5	82,5
10	200	200	81,5	78,7	84,7	65,9	55,7	79,1	49,8	45,9	56,2
5	2000	200	39,6	32,1	51,6	35	34,9	38,5	31,7	25	40,5
24	1100	110	46,4	45,9	47,1	41,5	38,1	39,5	38,7	36,2	42,8
25	1100	110	53,1	54,7	56,7	48,2	48,1	48,9	42,5	38,2	41,5

Les essais doublés (points centraux (encadrés en rouge)) montrent une reproductibilité des résultats satisfaisante. Pour les trois sections (5, 6 et 7 cm), d'après les résultats obtenus sur les différentes vitesses de corrosion (V_{moyen} , V_{avant} , V_{90°), les moyennes et les médianes sont du même ordre de grandeur (annexe III –Tableau 4). Par conséquent, aucun facteur n'a d'influence prépondérante sur les réponses. Tous les paramètres doivent donc être pris en compte. Pour chaque vitesse de corrosion et chaque section étudiées, les deux modèles (linéaire et logarithmique) ont été testés. Aucun de ces modèles n'est assez robuste : les robustesses explicatives étant inférieures à 0,8 (valeur minimale pour valider un modèle) et les robustesses prédictives négatives. De plus, les barres d'erreur des coefficients sont très importantes. L'influence de ces deux facteurs sur les réponses ne peut, par conséquent, être mise en évidence statistiquement.

Les Figures 20 à 22 présentent les vitesses de corrosion en fonction des pressions partielles en HCl et SO_2 pour la section 6 cm.

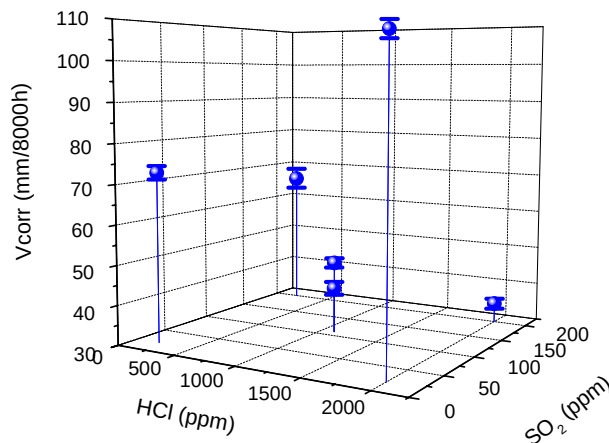


Figure 20 : Influence de P_{HCl} et P_{SO_2} sur la vitesse de corrosion moyenne pour la section 6 cm.

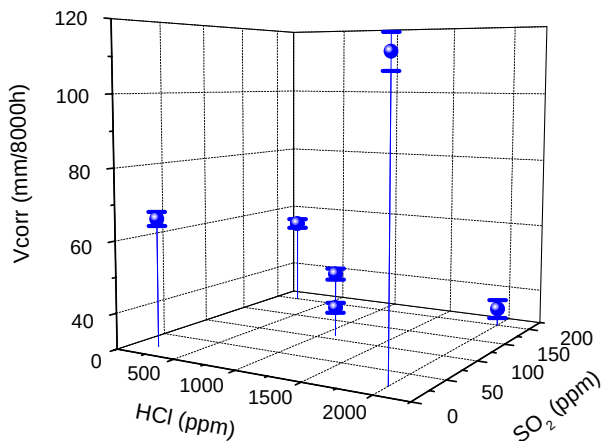


Figure 21 : Influence de P_{HCl} et P_{SO_2} sur la vitesse de corrosion face avant pour la section 6 cm.

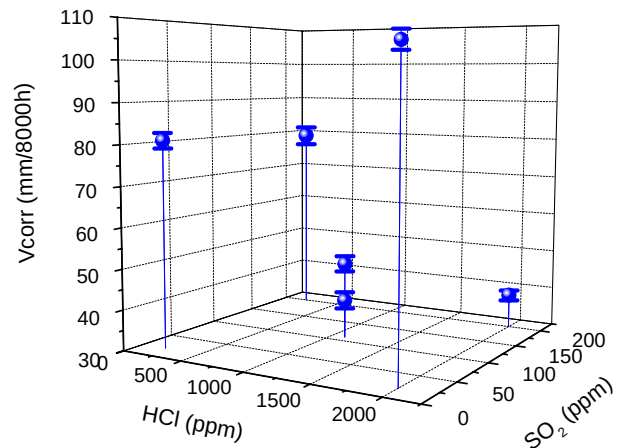


Figure 22 : Influence de P_{HCl} et P_{SO_2} sur la vitesse de corrosion face à 90° pour la section 6 cm.

Aucune influence de ces deux facteurs sur les vitesses de corrosion n'est visible de manière probante. Toutefois, la pression partielle en SO_2 limiterait la corrosion à haute teneur en HCl. Il est en de même pour les deux autres sections.

Ces observations semblent montrer la différence de mécanisme de corrosion entre les basses températures où les gaz influent sur le mécanisme de dégradation du matériau et les hautes températures où aucune relation entre les pressions partielles de gaz et les vitesses de corrosion n'a pu être établie.

I.D Conclusion sur les vitesses de corrosion

L'exploitation statistique des vitesses de corrosion a permis d'identifier certaines tendances importantes de l'influence des facteurs étudiés :

- La température des gaz joue un rôle prépondérant sur la corrosion. La vitesse de corrosion augmente de manière exponentielle avec la température des gaz. Elle peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\log V_{corr} = cste + k \times T_{gaz}$$

L'effet prépondérant de la température des gaz a par ailleurs tendance à masquer les effets des autres facteurs sur la réponse.

- A basse température des fumées (450°C), un effet des pressions partielles en HCl et SO₂ a été identifié. P_{HCl} favorise la corrosion alors que P_{SO₂} a un effet bénéfique puisqu'elle la limite.
- A haute température des fumées (850°C), aucun effet des pressions partielles en HCl et SO₂ n'a été identifié.
- Les mécanismes de corrosion intervenant à basse et à haute températures des fumées seraient de nature différente.
- Bien que les phénomènes de corrosion ne soient pas homogènes sur toute la circonférence du tube, l'attaque maximale étant à 90° par rapport au flux gazeux, les tendances identifiées précédemment restent les mêmes. Il paraît donc important de prendre en compte que les phénomènes de corrosion étudiés ne sont pas des phénomènes généralisés mais localisés.

Les observations métallographiques des échantillons, notamment avec l'identification des produits de corrosion vont permettre de mieux appréhender les différents mécanismes de corrosion mis en jeu en fonction de la température des gaz et de la localisation.

II - Etude des produits de corrosion : Morphologie et composition

L'identification des produits de corrosion va permettre de mieux comprendre les mécanismes de corrosion qui interviennent. Ces analyses physico-chimiques sont effectuées à l'aide du MEB ou de la microsonde. Elles sont réalisées sur les trois faces du tube : exposée, à 90° et à l'opposée de l'arrivée des fumées. Seule la section 6 cm de l'épingle est analysée.

Les cartographies élémentaires permettent de mettre en évidence les éléments présents dans une zone. Elles ont été réalisées sur les échantillons afin d'identifier et de localiser les éléments présents dans les couches de produits de corrosion.

Dans un premier temps, la reproductibilité des résultats a été déterminée.

L'ensemble des résultats de ces essais est synthétisé dans les "fiches essais" et rassemblé en annexe.

II.A Reproductibilité des résultats

Deux essais ont été doublés sur les points centraux ($\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ / $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$) à $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$ (essais 2 et 9) et à $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$ (essais 24 et 25). La reproductibilité des conditions expérimentales (teneurs en O_2 et en H_2O , vitesses de gaz) a été vérifiée (Tableau 2).

D'après les analyses effectuées au MEB, les faciès de corrosion observés sur les trois faces du tube et pour ces deux types d'essais sont semblables à savoir :

- une corrosion non uniforme,
- plusieurs strates de corrosion, peu adhérentes, présentant de nombreux décollements et quelques fissures.

A $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$, les faciès de corrosion sont présentés ci-dessous (Figure 23 et Figure 24) :

Pour ces deux essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, les produits de corrosion sont semblables. La morphologie type de la couche de corrosion est la suivante (Tableau 9) :

Tableau 9 : Morphologie de la couche de corrosion des essais 2 et 9 à $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ / $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$.

Couches de corrosion	Epaisseurs des couches de corrosion ($\mu\text{m}/48\text{h}$)
dépôt de scorie : Ca + S + O + Si + Al + K + Na + Fe	
zone fondue : Ca + Na + K + S + O + Fe + Si + Al	0 à 60
couche d'oxyde de fer : Fe + O = Fe₃O₄ et/ou Fe₂O₃	90 à 120
interphase métal/oxyde : Fe + S + O = FeS + Fe₃O₄	5 à 20
métal sain : Fer	

Pour l'essai 2, les phases fondues sont observées sur les faces à 90° et opposée alors que pour l'essai 9 sur les faces exposée et à 90° de l'arrivée des réactifs.

A $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$, les produits de corrosion sont quasi identiques à ceux observés à 650°C . La morphologie type de la couche de corrosion est la suivante (Tableau 10) :

Tableau 10 : Morphologie de la couche de corrosion des essais 24 et 25 à $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ / $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$.

Couches de corrosion	Epaisseurs des couches de corrosion ($\mu\text{m}/48\text{h}$)
dépôt de scorie : Ca + S + O + Si + Al + K + Na + Fe	
zone fondue : Ca + Na + K + S + O + Fe + Si + Al	270 à 370
couche d'oxyde de fer : strates de FeS + Fe₂O₃ + traces de Ca + traces de Cl (essai 24)	190 à 540
interphase métal/oxyde : Fe + S = FeS	2 à 260
métal sain : Fer	

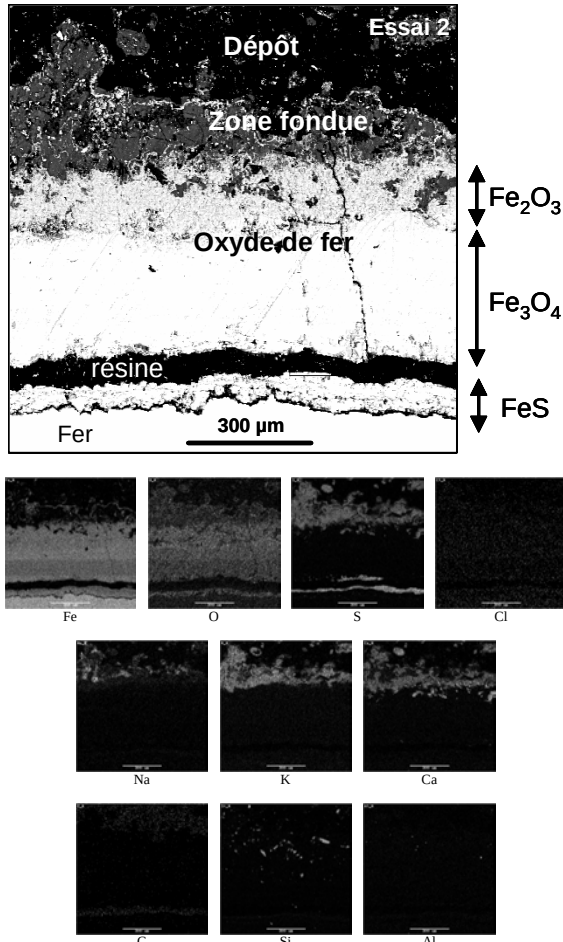


Figure 23 : Photographie MEB et cartographie élémentaire de l'essai 2 à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ (face à 90°).

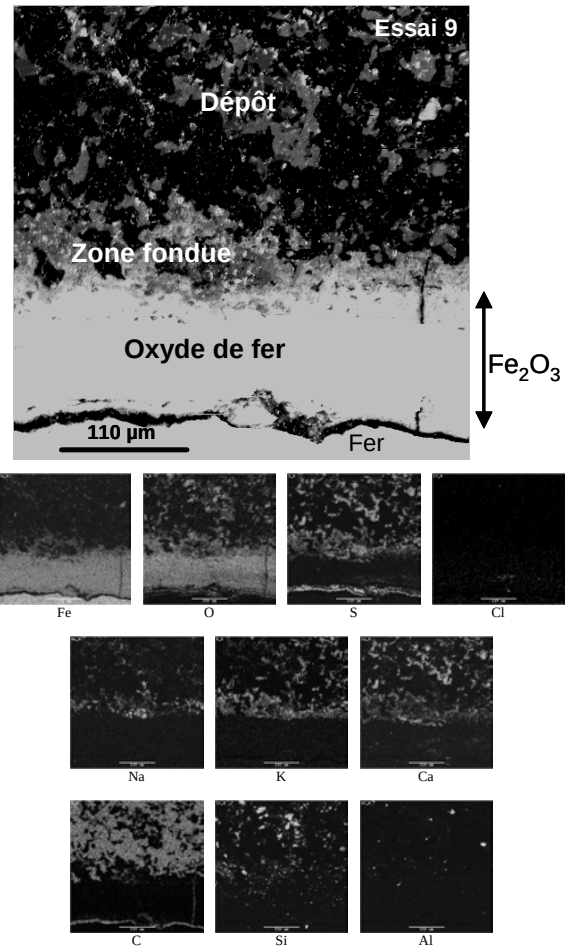


Figure 24 : Photographie MEB et cartographie élémentaire de l'essai 9 $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ (face à 90°).

Remarque : la résine comble les décollements des couches de corrosion.

A $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, les faciès de corrosion observés sont présentés ci-dessous (Figure 25) :

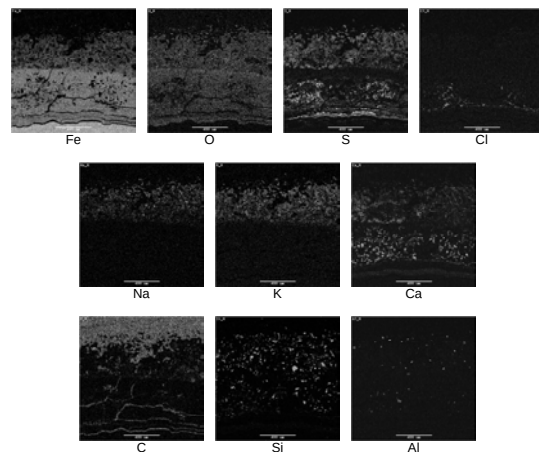
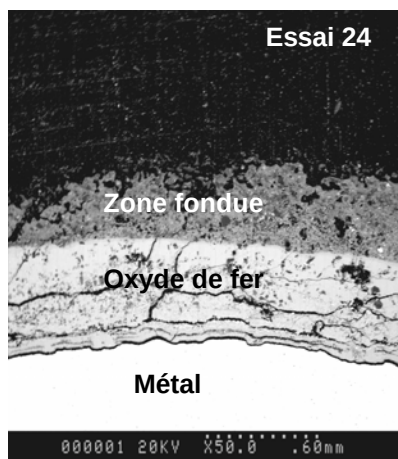


Figure 25 : Photographie MEB et cartographie élémentaire de l'essai 24 à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ (face avant).

Le dépôt de scories de l'essai 24 a été décollé lors de l'extraction de l'échantillon hors du pilote de corrosion.

Pour chaque couple d'essais, les produits de corrosion sont semblables et la plupart des épaisseurs des différentes couches de corrosion comparables. Par conséquent, la reproductibilité des résultats est garantie.

II.B Comparaison des essais aux différentes températures

D'après les analyses effectuées au MEB et à la microsonde de tous les essais réalisés avec les cendres de composition classique UVEOM, la corrosion est non uniforme et les faciès de corrosion observés diffèrent selon la température des fumées (Tableau 11).

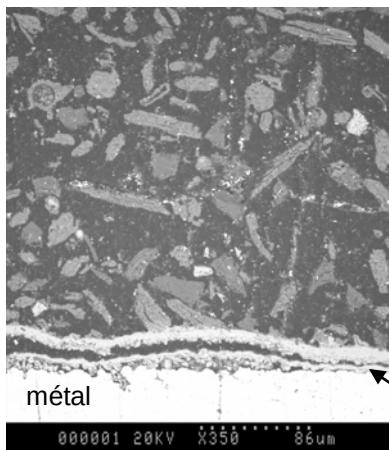
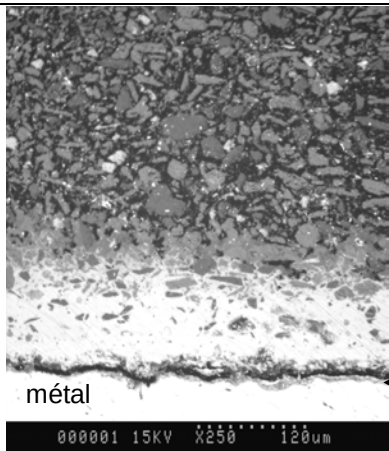
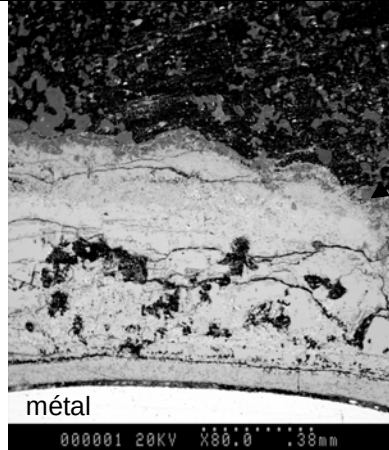
La présence de phases fondues constitue la principale différence entre les différents faciès. Ces phases fondues ne sont observées qu'à $T_{\text{fumées}} \geq 650^{\circ}\text{C}$. Ainsi, comme il a été constaté pour les vitesses de corrosion, il est probable que les mécanismes mis en jeu à basse et à haute température soient différents :

- à basse température ($T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$) : attaque par phase gazeuse, phénomène montrant une dépendance de la vitesse de corrosion avec P_{HCl} et P_{SO_2}
- à haute température ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C) : corrosion par les phases fondues traduisant ainsi une quasi indépendance de V_{corr} avec P_{HCl} et P_{SO_2} .

L'épaisseur des couches de corrosion augmente avec la température des fumées. Cette tendance est en accord avec celle démontrée précédemment avec les vitesses de corrosion.

Les résultats obtenus seront examinés plus en détails sur chaque isotherme afin de comprendre l'effet des différents paramètres (teneurs en HCl et SO_2 dans les fumées) et de distinguer les mécanismes impliqués. Les essais à 650°C et 850°C seront traités ensemble.

Tableau 11 : Les différents faciès de corrosion selon la $T_{\text{fumées}}$ considérée.

$T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$ (HCl = 2000ppm SO₂ = 200ppm Essai 6)		- dépôt de scorie - pas de phase fondue - couche d'oxyde relativement adhérente (de 10 à 30 μm) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde (interphase M/O) - métal
$T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ (HCl = 1100ppm SO₂ = 110ppm Essai 9)		- dépôt de scorie - présence occasionnelle de phases fondues (de 0 à 60 μm) - couche d'oxyde de fer peu adhérente ($\approx 100 \mu\text{m}$) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde - métal
$T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ (HCl = 200ppm SO₂ = 200ppm Essai 10)		- dépôt de scorie - présence occasionnelle de phases fondues (de 0 à 370 μm) - couche d'oxyde de fer non adhérente (de 130 à 1140 μm) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde - métal

II.C Nature des couches de corrosion à basse température ($T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$)

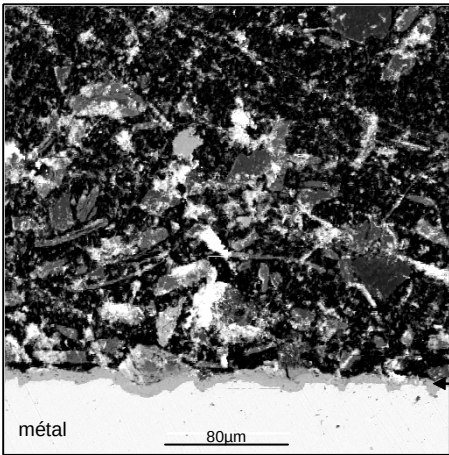
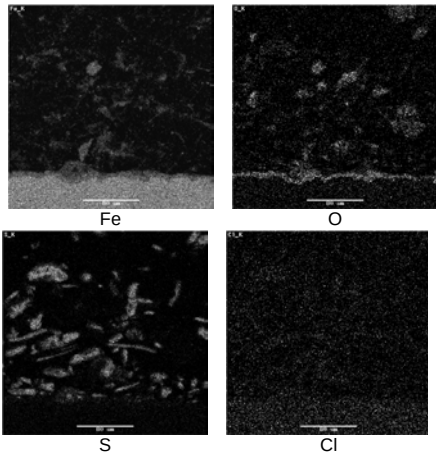
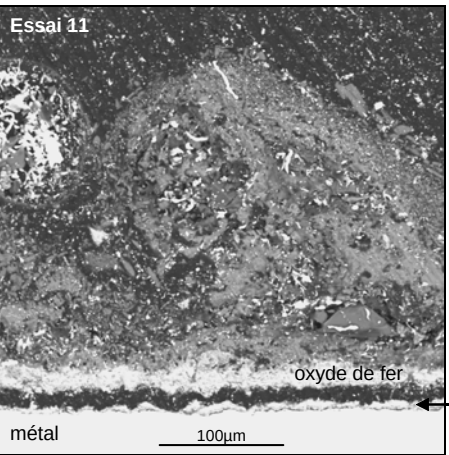
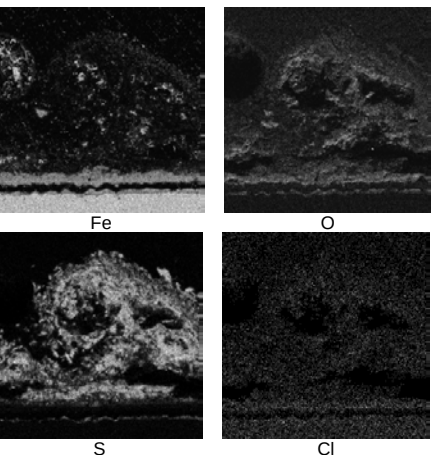
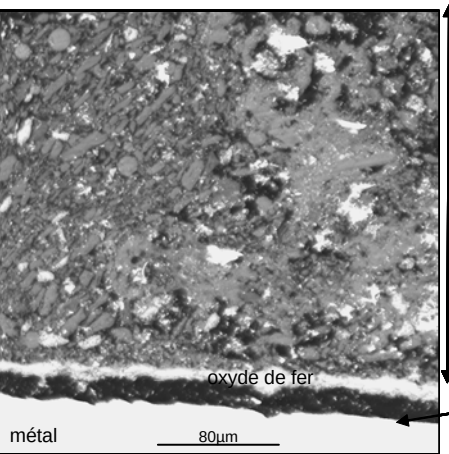
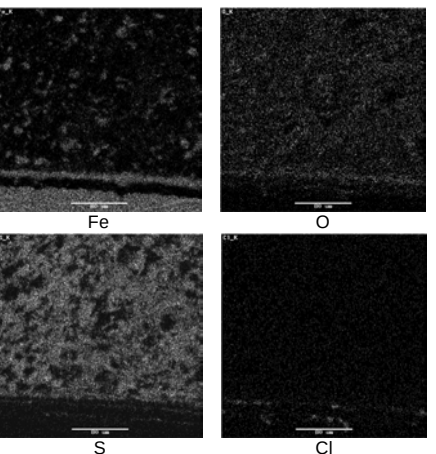
L'objectif de ce paragraphe est de mettre en évidence l'influence des pressions partielles en HCl et en SO₂ sur la composition chimique des produits de corrosion.

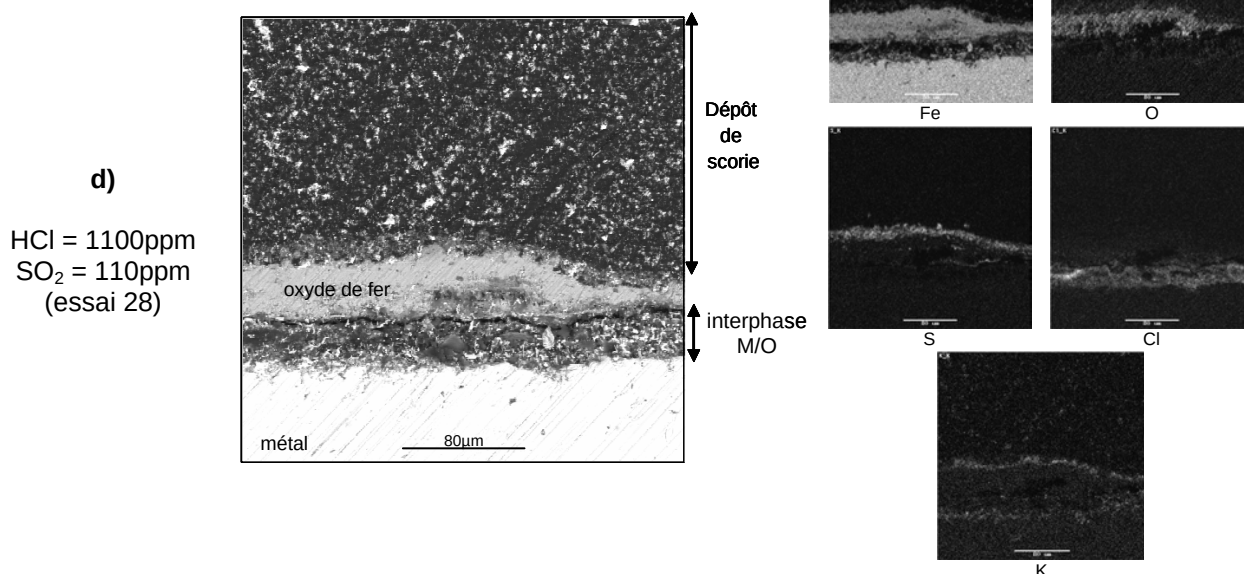
II.C.1 Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde

A basse température, les observations métallographiques des échantillons montrent une couche de corrosion relativement adhérente, continue et fine. Le Tableau 12 regroupe les différents faciès

observés à basse température sur la face à 90° par rapport au flux gazeux. Ces faciès sont semblables à ceux rencontrés sur les deux autres faces du tube.

Tableau 12 : Couche de corrosion (face à 90°C de l'arrivée des fumées) située à l'interface métal/oxyde (noté interphase M/O) à basse température (450°C).

Conditions expérimentales	Photographie MEB	Cartographie élémentaire
a) HCl = 2000 ppm SO ₂ = 20 ppm (essai 8)		
b) HCl = 2000 ppm SO ₂ = 200 ppm (essai 6) HCl = 200 ppm SO ₂ = 200 ppm (essai 11)		
c) HCl = 200 ppm SO ₂ = 20 ppm (essai 13)		



Cas a). La couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde est absente pour l'essai réalisé avec HCl = 2000 ppm et SO₂ = 20 ppm (essai 8). La couche d'oxyde de fer est alors adhérente au métal.

Cas b) et c). Les analyses EDS révèlent la présence de soufre et de fer en quantité significative et d'oxygène pour la plupart des essais avec cette série de cendres, à basse température. Localement, à l'interface métal/oxyde, la faible pression partielle en oxygène et l'activité en soufre suffisante conduisent à la formation de sulfure de fer. Cette couche de corrosion est donc constituée de sulfure et d'oxyde de fer. D'après le diagramme de stabilité des espèces Fe-S-O à 400°C, température du tube (Figure 47), il s'agit de FeS et Fe₃O₄.

Cas c). Les chlorures de fer ne sont détectés que rarement et à l'état de traces (essai 13 où HCl = 200 ppm et SO₂ = 20 ppm).

Cas d). A l'exception de l'essai réalisé sur les points centraux (HCl = 1100 ppm et SO₂ = 110 ppm – essai 28), où l'élément chlore est présent de manière significative sur la face à 90° par rapport au flux gazeux. Les éléments Fe, Cl et K sont identifiés. Cette couche à l'interface métal/oxyde est principalement constituée de chlorures de fer FeCl₂, d'après le diagramme de stabilité des espèces Fe-Cl-O à 400°C, température du tube (Figure 46) et de chlorure de potassium. Cette couche est, par ailleurs, plus épaisse que celle constituée de sulfure de fer. La présence de KCl à la surface du tube (400°C) peut s'expliquer par la condensation de celui-ci [5,6].

Les épaisseurs de cette couche de corrosion à l'interface métal/oxyde à T_{fumées} = 450°C, pour les différentes faces du tube sont reportées dans le Tableau 13. L'épaisseur de cette couche de corrosion est mesurée à partir des photographies MEB. Elles sont exprimées en µm/48h, durée des essais de corrosion.

Tableau 13 : Epaisseurs de la couche de corrosion à l'interface métal/oxyde (µm/48h) pour les trois faces du tube à T_{fumées} = 450°C.

Exp Name	T _{fumées} (°C)	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	Ep avant	Ep 90°	Ep opposée
13	450	200	20	1	5	2
8	450	2000	20	0	0	0
11	450	200	200	5	10	5
6	450	2000	200	2	2	1
28	450	1100	110	4	40	20

A basse température, l'épaisseur de cette couche de corrosion semble plus importante sur la face à 90° par rapport au flux gazeux. Une certaine corrélation peut être établie avec la vitesse de corrosion où celle-ci est plus importante sur cette face du tube du fait des phénomènes d'érosion qui s'ajoutent à la corrosion.

La couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde, dans la majeure partie des cas, est constituée principalement de sulfure de fer, et est de très faible épaisseur (quelques micromètres en 48h). Lorsque que cette couche de corrosion est constituée essentiellement de chlorures de fer (HCl = 1100 ppm, SO₂ = 110 ppm, essai 28), l'épaisseur est plus importante, notamment sur la face à 90° par rapport au flux gazeux.

A basse température, les pressions partielles en HCl et en SO₂ ne semblent pas avoir de réelle influence sur la nature et l'épaisseur de cette couche de corrosion.

II.C.2 Couche d'oxyde de fer

A basse température, en surface du métal (Figure 26) ou de la couche de sulfure ou de chlorure de fer, les observations métallographiques des échantillons révèlent une couche d'oxyde de fer adhérente, quasi continue et uniforme sur toute la circonférence du tube, ce qui lui confère un caractère protecteur (Figure 27 et Figure 28).

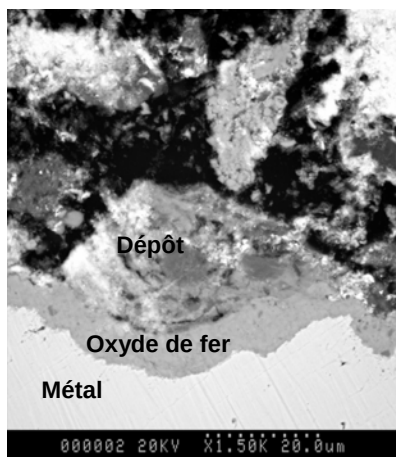


Figure 26 : Photographie MEB de la couche d'oxyde de fer juxtaposée au métal, où HCl = 2000 ppm, SO₂ = 20 ppm, T_{fumées} = 450°C (essai 8).

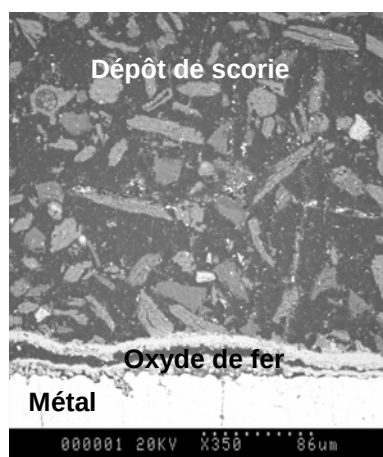


Figure 27 : Photographie MEB de la couche d'oxyde de fer où HCl = 2000 ppm, SO₂ = 200 ppm, T_{fumées} = 450°C (essai 6).

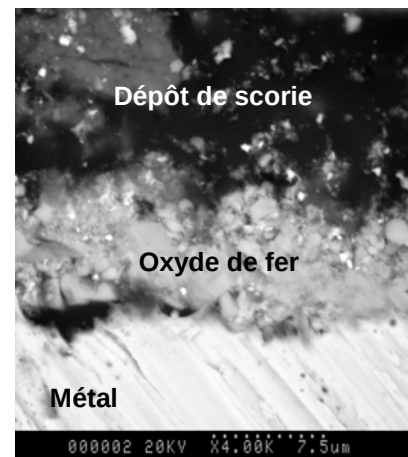


Figure 28 : Photographie MEB de la couche d'oxyde de fer où HCl = 200 ppm, SO₂ = 20 ppm, T_{fumées} = 450°C (essai 13).

D'après les diagrammes de stabilité des espèces Fe-S-O et Fe-Cl-O (Figure 47 et Figure 46), l'oxyde de fer formant cette couche est Fe₂O₃.

A T_{fumées} = 450°C, l'absence de couche de corrosion à l'interface métal/oxyde permet d'obtenir une couche d'oxyde de fer homogène, continue et même adhérente au métal (HCl = 2000 ppm, SO₂ = 20 ppm).

Les épaisseurs de cette couche d'oxyde de fer à T_{fumées} = 450°C, pour les différentes faces du tube sont reportés dans le Tableau 14. Comme précédemment, l'épaisseur de cette couche de corrosion (exprimée en µm/48h) est mesurée à partir des photographies MEB.

Tableau 14 : Epaisseurs de la couche de corrosion d'oxyde de fer (µm/48h) pour les trois faces du tube à T_{fumées} = 450°C.

Exp Name	T _{fumées} (°C)	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	Ep avant	Ep 90°	Ep opposée
13	450	200	20	10	10	10
8	450	2000	20	10	10	10
11	450	200	200	10	20	10
6	450	2000	200	20	10	20
28	450	1100	110	20	30	10

L'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction des pressions partielles en HCl et en SO₂, pour les trois faces du tube est représentée graphiquement (Figure 29).

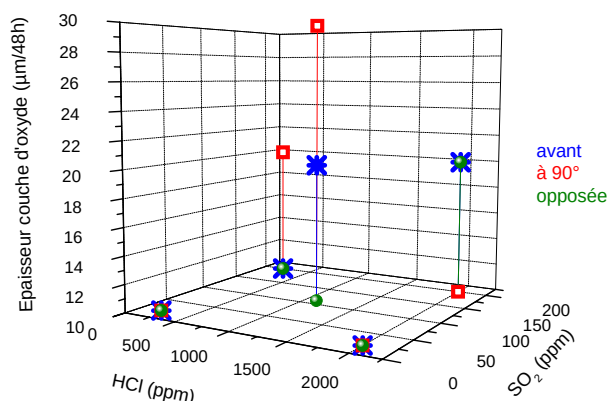


Figure 29 : Epaisseur de la couche d'oxyde de fer à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$ pour les trois faces du tube.

Ces deux facteurs ne semblent jouer aucun rôle influent sur la croissance de cette couche d'oxyde de fer.

II.C.3 Dépôt de scorie

A basse température, avec cette composition de cendres (UVEOM), la température de fusion de la scorie n'est pas atteinte. Par conséquent, les phases fondues à l'interface oxyde/dépôt sont absentes. Le dépôt est donc constitué de particules de cendres sur les trois faces du tube. Les photographies MEB suivantes sont représentatives de ce qui est observé à basse température (Figures 30 à 32).

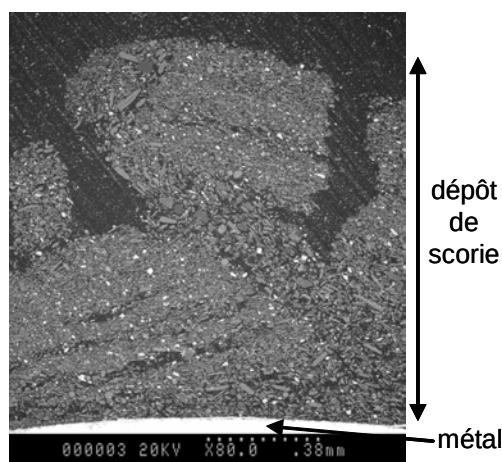


Figure 30 : Photographie MEB du dépôt de scorie, où HCl = 200 ppm, SO₂ = 20 ppm et $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$ (essai 13).

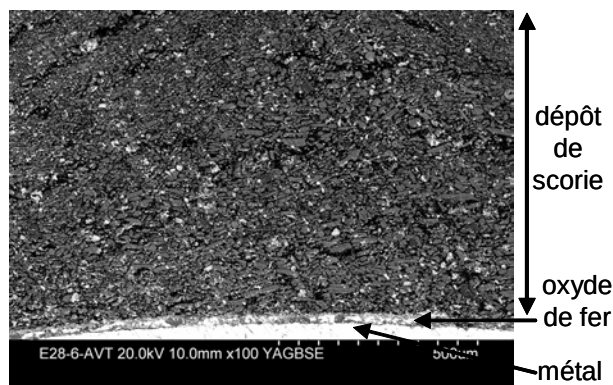


Figure 31 : Photographie MEB du dépôt de scorie, où HCl = 1100 ppm, SO₂ = 110 ppm et $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$ (essai 28).

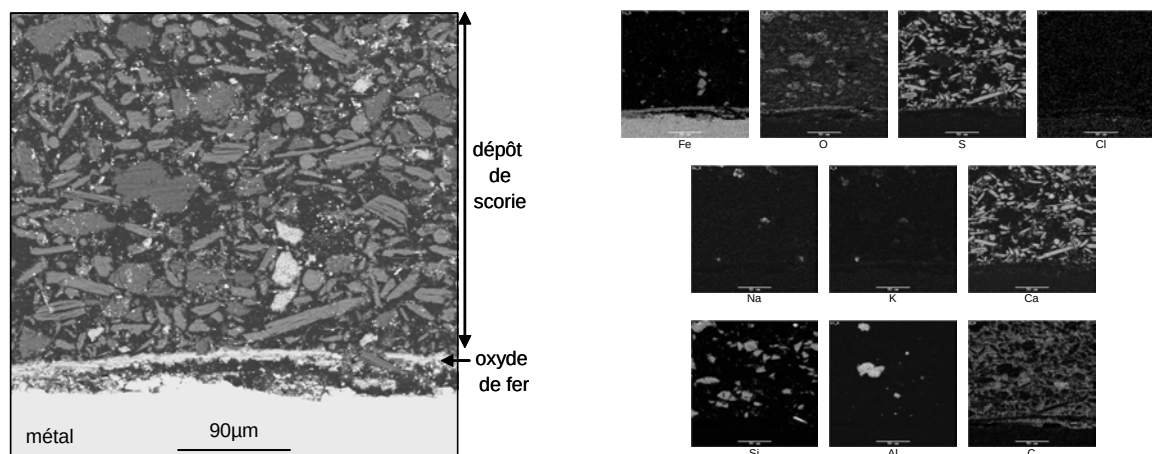


Figure 32 : Photographie MEB et cartographie élémentaire du dépôt de scorie, où $HCl = 200 \text{ ppm}$, $SO_2 = 200 \text{ ppm}$ et $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$ (essai 11).

Les analyses EDS révèlent dans le dépôt de scorie les éléments suivants : O, S, Na, K, Ca, Si, Al. Bien que les essais de corrosion soient réalisés avec les cendres UVEOM contenant 10% massique de chlorures alcalins (NaCl et KCl), l'élément chlore n'est pas détecté.

Pour la plupart des essais réalisés à basse température, l'élément soufre est observé à la surface de la couche d'oxyde de fer (Figure 33). Ainsi une couche de sulfate de fer se forme à l'interface oxyde/dépôt.

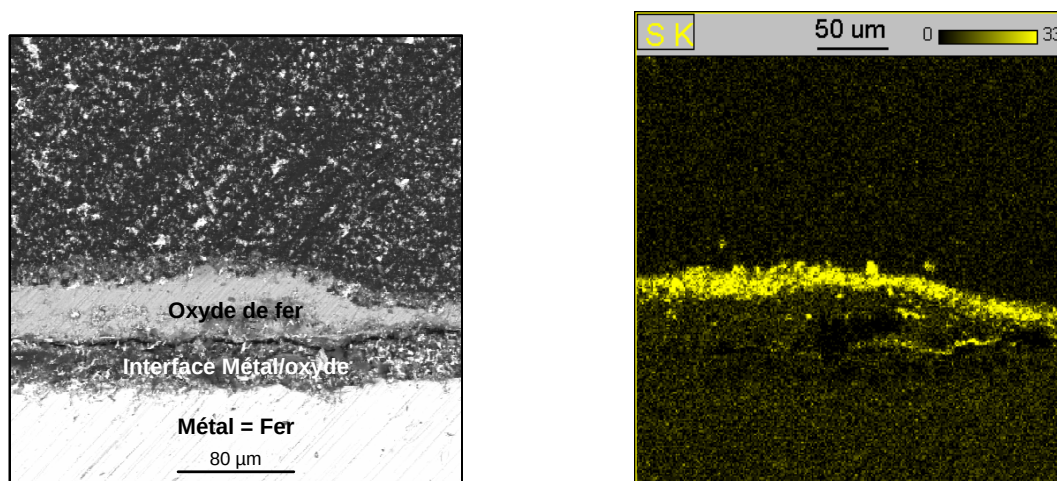


Figure 33 : Photographie MEB et cartographie de l'élément soufre de l'essai réalisé avec $HCl = 1100 \text{ ppm}$, $SO_2 = 110 \text{ ppm}$ et $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$ (essai 28).

A basse température (450°C), un effet des pressions partielles en HCl et en SO_2 a été identifié avec les vitesses de corrosion. P_{HCl} favorise la corrosion alors que P_{SO_2} a un effet bénéfique puisqu'elle la limite. Toutefois, les variations de P_{HCl} et P_{SO_2} ne semblent ne pas avoir d'influence sur la composition des produits de corrosion.

Dans l'ensemble, les épaisseurs des différentes couches de corrosion sont plus importantes sur la face à 90° par rapport au flux gazeux. Cette constatation est en accord avec les profils de rayons mesurés du tube qui montrent une attaque préférentielle sur cette face du tube : $V_{\text{corr } 90} \geq V_{\text{corr avant}}$.

II.D Nature des couches de corrosion à hautes températures ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C)

L'objectif de ce paragraphe est de montrer l'évolution et le rôle de la zone fondue.

II.D.1 Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde

A haute température ($T_{\text{fumées}} \geq 650^{\circ}\text{C}$), les observations métallographiques des échantillons montrent une couche épaisse et généralement desquamée, c'est-à-dire peu adhérente et présentant de nombreuses fissures. Plus la température des fumées augmente, plus cette couche est épaisse et présente des décollements et fissures. Le Tableau 15 rassemble les différents faciès observés à hautes températures à 650°C et 850°C .

Tableau 15 : Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde (noté interphase M/O) à haute température (650°C et 850°C).

Conditions expérimentales	Photographie MEB	Cartographie élémentaire
a) $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ HCl = 1100 ppm SO ₂ = 110 ppm (essais 2 et 9)		
b) $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ Face avant de tous les essais HCl = 2000 ppm SO ₂ = 200 ppm (Essai 5)		

c)

$T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$

Face avant

HCl = 1100 ppm
SO₂ = 110 ppm
(Essai 25)

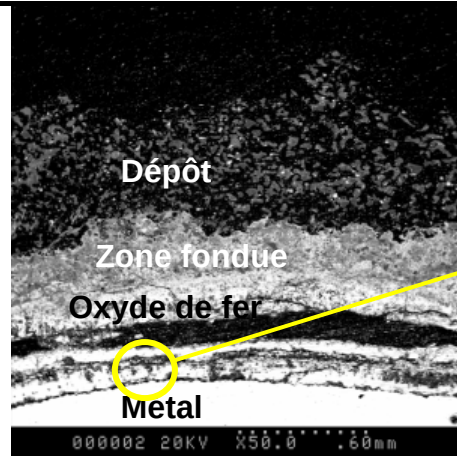
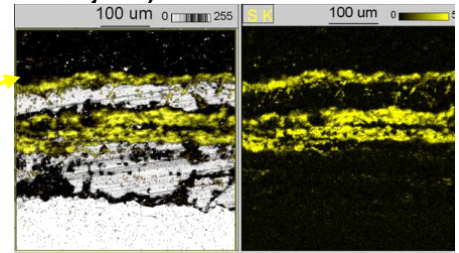


Image BSE avec mise en évidence du soufre (en jaune)

Image X de l'élément soufre

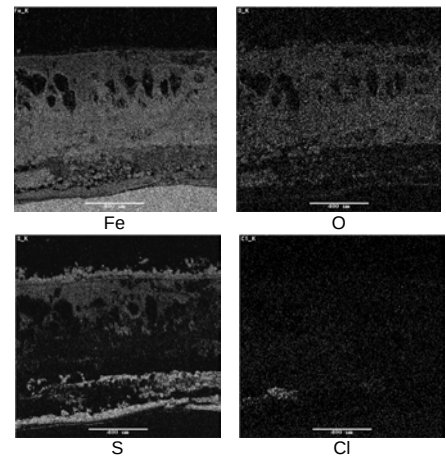
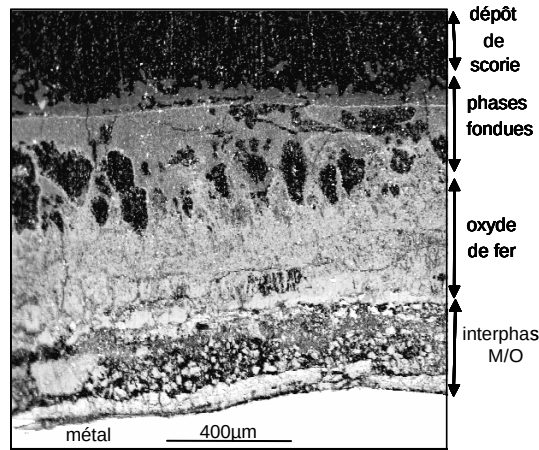


d)

$T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$

Faces 90° et/ou opposée de la plupart des essais

HCl = 1100 ppm
SO₂ = 110 ppm
(Essai 25)

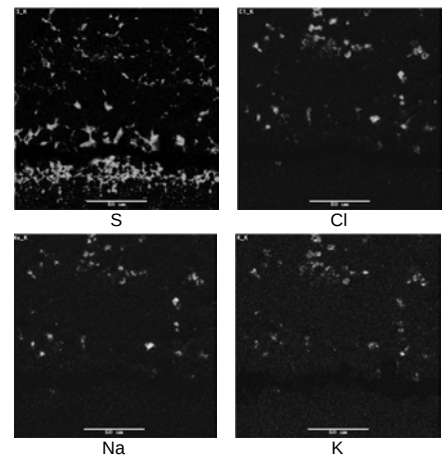
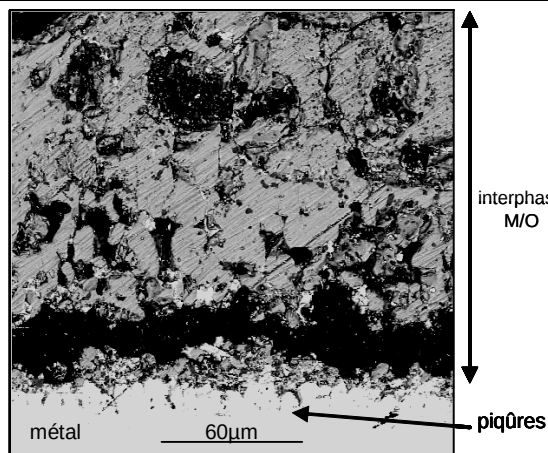


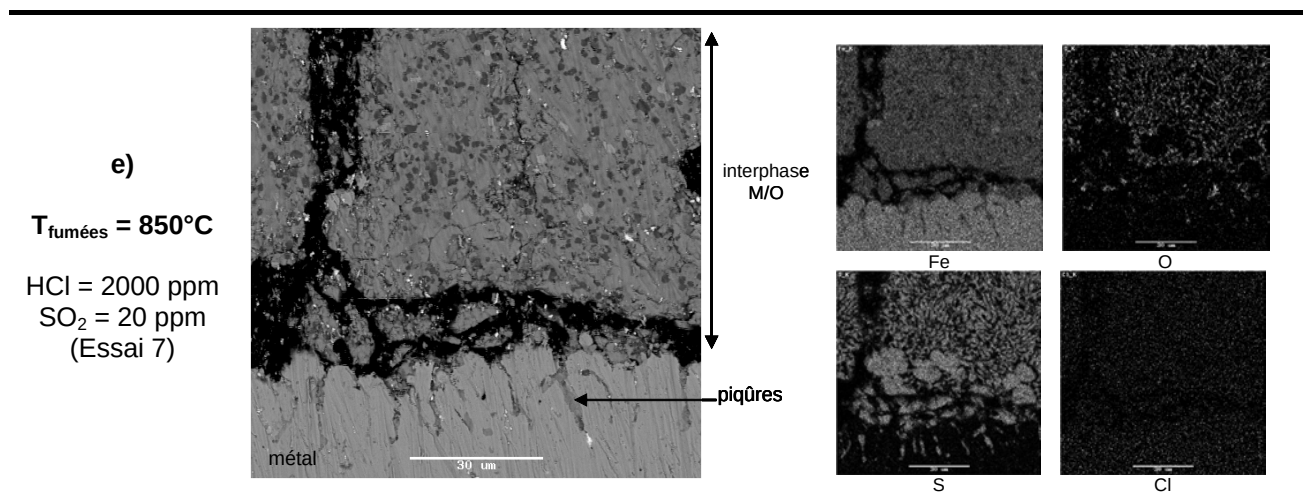
d)

$T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$

Faces 90°

HCl = 2000 ppm
SO₂ = 20 ppm
(Essai 7)





Cas a) à e). Les analyses EDS révèlent la présence de soufre et de fer en quantité significative et d'oxygène. Comme à basse température, cette couche est constituée de sulfure et d'oxyde de fer. D'après le diagramme de stabilité Fe-S-O à 400°C (Figure 47), température du tube, il s'agit de FeS et Fe₃O₄.

Cas c). Pour certains essais, les analyses MEB montrent, à proximité de la surface du métal où l'activité en oxygène est très faible, des strates de sulfure et d'oxyde de fer.

Cas d). L'élément chlore n'est détecté que rarement et à l'état de traces sur les faces à 90° et/ou opposés au flux gazeux sur certains essais. Il s'agit de chlorures métalliques FeCl₂. La présence des éléments Na et K n'a été révélée à l'interphase métal/oxyde que sur la face opposée de l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, HCl = 2000 ppm et SO₂ = 20 ppm (essai 7). La présence de ces chlorures alcalins à la surface du tube (400°C) résulte de leur condensation sur une partie plus froide [5,6].

Cas e). A $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, HCl = 2000 ppm et SO₂ = 20 ppm (essai 7), des piqûres peu profondes ($\approx 25 \mu\text{m}/48\text{h}$) sont observées à la surface du métal. Dans ces piqûres et à l'interphase métal/oxyde, les analyses EDS révèlent la présence de soufre, de fer et d'oxygène. Il s'agit d'un mélange FeS / Fe₃O₄.

Les épaisseurs (exprimées en $\mu\text{m}/48\text{h}$) de cette couche de corrosion à l'interface métal/oxyde ($\mu\text{m}/48\text{h}$) à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C , pour les différentes faces du tube sont reportées dans Tableau 16.

Tableau 16 : Epaisseurs de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde pour les trois faces du tube à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C .

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^{\circ}\text{C})$	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	Ep avant	Ep 90°	Ep opposée
2	650	1100	110	10	20	5
9	650	1100	110	10	10	5
12	850	200	20	20	5	10
7	850	2000	20	120	140	20
10	850	200	200	5	30	50
5	850	2000	200	30	20	20
24	850	1100	110	2	30	120
25	850	1100	110	6	260	10

A $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, les résultats des essais doublés (sur les points centraux) sont du même ordre de grandeur (Tableau 16 – encadrés en rouge). Par conséquent, à cette température, la reproductibilité des résultats est démontrée. En revanche, à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, la reproductibilité des résultats n'est pas vérifiée, notamment sur les faces à 90° et opposée au flux gazeux (Tableau 16 – encadrés en rouge).

La température des fumées favorise donc la croissance de cette couche de corrosion, ce qui est en accord avec les constatations faites pour les vitesses de corrosion : la vitesse de corrosion augmente avec $T_{\text{fumées}}$.

En isotherme ($T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$), à une pression partielle en SO_2 constante, la teneur en HCl dans les fumées a tendance à favoriser la croissance de cette couche de corrosion. Alors qu'à une pression partielle en HCl constante, celle de SO_2 la limiterait.

En règle générale, l'épaisseur de cette couche de corrosion semble plus importante sur la face à 90° par rapport au flux gazeux. Une certaine corrélation peut être établie avec la vitesse de corrosion où celle-ci est plus importante sur cette face du tube du fait des phénomènes de corrosion/érosion.

II.D.2 Couche d'oxyde de fer

A haute température, en surface de la couche de sulfure de fer, les micrographies dévoilent une couche d'oxyde de fer poreuse et non adhérente. Plus la température des fumées augmente, plus cette couche d'oxyde de fer présente des décollements et fissures (Figure 34 et Figure 35).

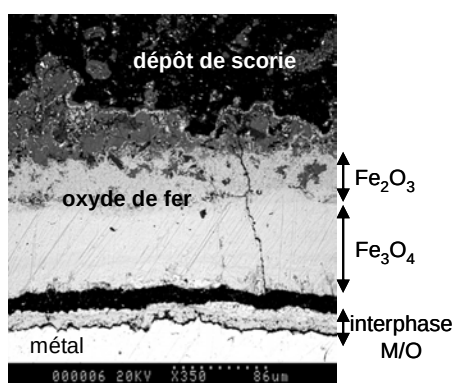


Figure 34 : Photographie MEB de la couche d'oxyde de fer, où HCl = 1100 ppm, $\text{SO}_2 = 110$ ppm, $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ (essai 2).

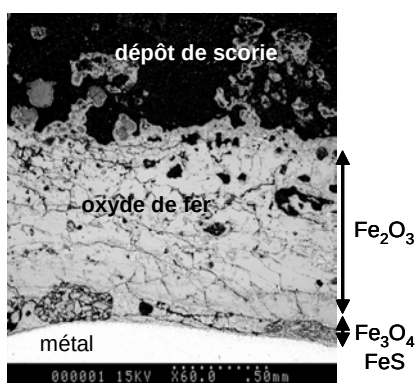


Figure 35 : Photographie MEB de la couche d'oxyde de fer où HCl = 2000 ppm, $\text{SO}_2 = 20$ ppm, $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ (essai 7).

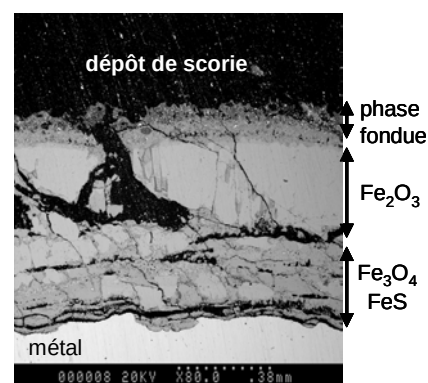


Figure 36 : Photographie MEB de la couche d'oxyde de fer où HCl = 200 ppm, $\text{SO}_2 = 20$ ppm, $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ (essai 12).

A $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, les analyses EDS mettent en évidence deux couches d'oxydes de fer. Les diagrammes de stabilité des composés du fer en fonction de la pression partielle en O_2 permettent d'identifier les oxydes de fer en présence. A proximité de la surface du métal, où l'activité en O_2 est faible, l'oxyde de fer est présent sous sa forme Fe_3O_4 et lorsque la pression partielle en O_2 est suffisamment élevée, l'oxyde Fe_2O_3 est stabilisé (Figure 34).

De même, à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, à la surface du métal, lorsque l'activité en soufre est suffisamment élevée et P_{O_2} faible, des strates de sulfure (FeS) et d'oxyde de fer (Fe_3O_4) sont observées (Figure 35 et Figure 36).

Les épaisseurs de cette couche d'oxyde de fer (en $\mu\text{m}/48\text{h}$), à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C , pour les différentes faces du tube sont reportées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Epaisseurs de la couche de corrosion d'oxyde de fer ($\mu\text{m}/48\text{h}$) pour les trois faces du tube à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C .

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^{\circ}\text{C})$	HCl (ppm)	SO_2 (ppm)	Ep avant	Ep 90°	Ep opposée
2	650	1100	110	100	120	100
9	650	1100	110	100	100	90
12	850	200	20	920	660	760
7	850	2000	20	1070	870	1140
10	850	200	200	740	660	450
5	850	2000	200	340	250	130
24	850	1100	110	540	190	380
25	850	1100	110	540	330	330

A $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C , les résultats obtenus avec les essais doublés sur les points centraux ($\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$) sont reproductibles (Tableau 17 - encadrés en rouge).

La température des fumées favorise la croissance de cette couche d'oxyde de fer. Pour la plupart des essais, l'épaisseur de la couche d'oxyde est plus importante sur la face avant.

A $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction des pressions partielles en HCl et en SO_2 , pour les trois faces du tube est représentée graphiquement (Figure 37).

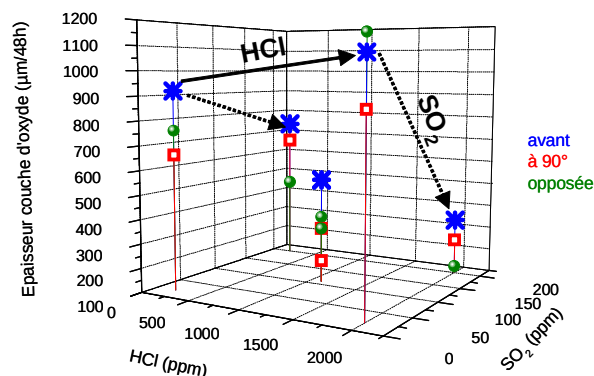


Figure 37 : Epaisseur de la couche d'oxyde de fer à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ pour les trois faces du tube.

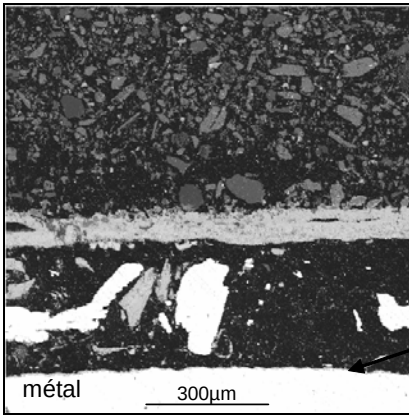
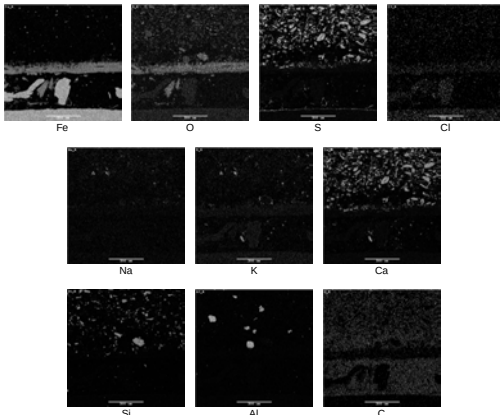
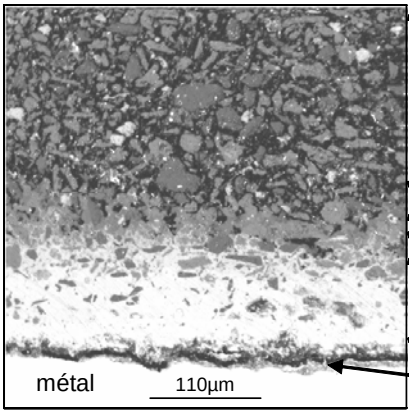
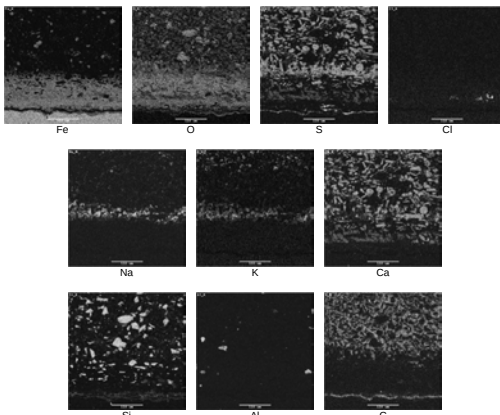
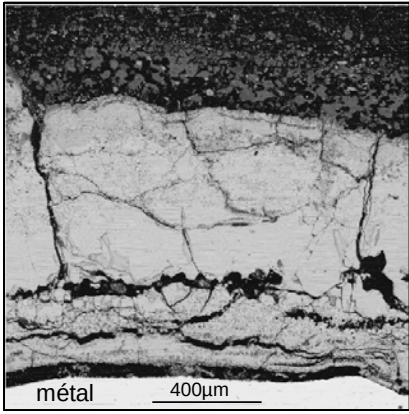
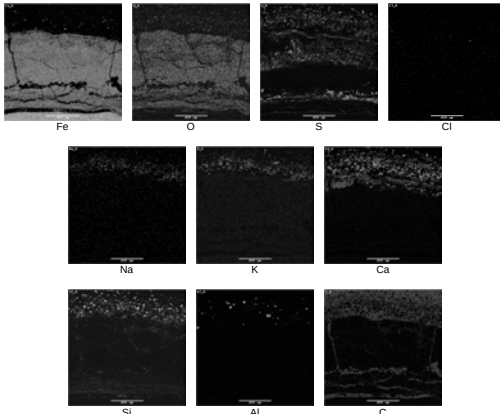
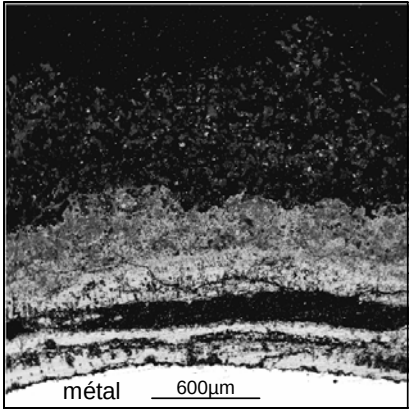
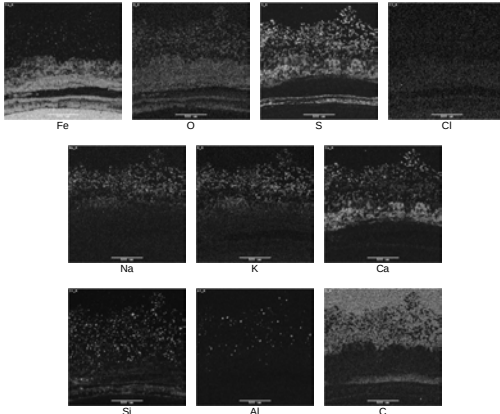
La pression partielle en SO_2 limiterait la croissance de cette couche de corrosion. Alors qu'à basse teneur en SO_2 dans les fumées, l'épaisseur de cette couche d'oxyde augmenterait avec la pression partielle en HCl .

II.D.3 Phases fondues – dépôt de scorie

Lorsque la température est suffisamment élevée, le point de fusion de la scorie peut être atteint. Dans ces conditions, les différentes espèces présentes dans la scorie peuvent, en interaction avec les produits de corrosion formés à partir des alliages et/ou entre elles, former un nombre considérable d'eutectiques à plus ou moins bas point de fusion. La température de fusion de ces composés sera fonction de la proportion de chacun de ces constituants dans le mélange. Des zones fondues peuvent ainsi apparaître localement à l'interface oxyde/dépôt, les réactions chimiques sont alors plus rapides et les phénomènes de dissolution/précipitation des oxydes métalliques appelés "fluxage" peuvent intervenir.

Les analyses de la zone fondue sont très intéressantes d'un point de vue qualitatif car elles n'apparaissent que lorsque le point de fusion de la scorie est atteint. Avec cette série d'essais, c'est-à-dire avec les cendres de composition classique (UVEOM), elles n'apparaissent qu'à partir de $T_{\text{fumées}} \geq 650^{\circ}\text{C}$. Les photographies suivantes sont représentatives des observations effectuées à haute température (Tableau 18).

Tableau 18 : Phase fondue et dépôt de scorie à haute température (650°C et 850°C).

Conditions expérimentales	Photographie MEB	Cartographie élémentaire
a) $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ HCl = 1100 ppm SO₂ = 110 ppm (essai 2)	 dépôt de scorie oxyde de fer interphase M/O métal 300µm	 Fe O S Cl Na K Ca Si Al C
b) $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ HCl = 1100 ppm SO₂ = 110 ppm (essai 9)	 dépôt de scorie phase fondue oxyde de fer interphase M/O métal 110µm	 Fe O S Cl Na K Ca Si Al C
c) $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ HCl = 200 ppm SO₂ = 20 ppm (essai 12)	 dépôt de scorie oxyde de fer interphase M/O métal 400µm	 Fe O S Cl Na K Ca Si Al C
d) $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ HCl = 1100 ppm SO₂ = 110 ppm (essai 25)	 dépôt de scorie phase fondue oxyde de fer interphase M/O métal 600µm	 Fe O S Cl Na K Ca Si Al C

A haute température ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C), avec cette série de cendres (UVEOM), les zones fondues ne sont pas présentes de manière systématique. Ces phases fondues peuvent se former dans les fumées ou après formation du dépôt sur le tube.

L'aspect du dépôt de scorie est différent selon la température des fumées :

- à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, le dépôt est essentiellement constitué de particules de cendres, même lorsque des zones fondues sont présentes à la surface de la couche d'oxyde de fer (cas a) et b) du Tableau 18),
- à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, des agrégats de scories fondues sont observés dans le dépôt de scorie même en l'absence de phase fondue à l'interface oxyde/dépôt (cas c) et d) du Tableau 18).

Les agrégats de scories fondues initient la formation de composés eutectiques à l'interface oxyde/dépôt et sont ainsi à l'origine de l'apparition de phases fondues à la surface de la couche d'oxyde de fer (Figure 38 et Figure 39).

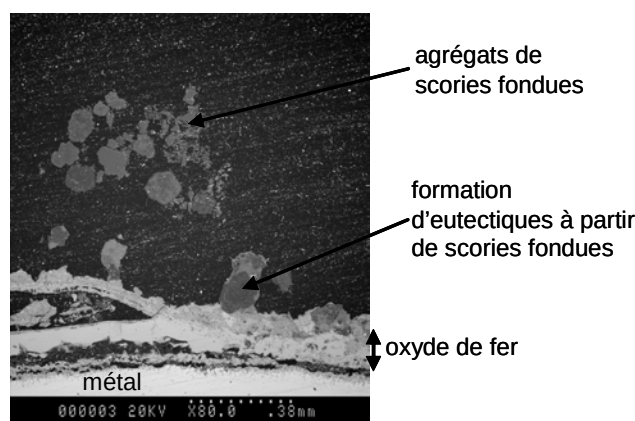


Figure 38 : Photographie MEB illustrant la formation de composés eutectiques à partir de scories fondues à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, où $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 200 \text{ ppm}$ (essai 5).

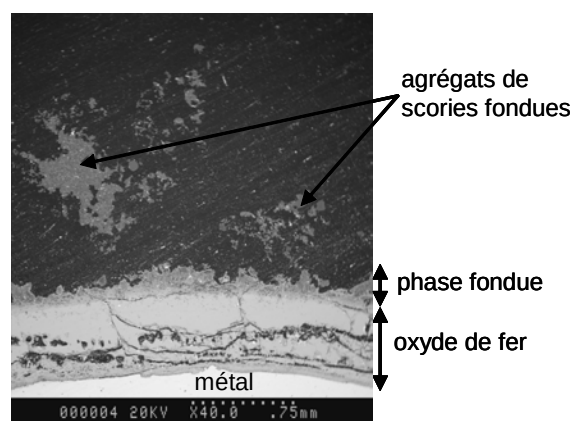


Figure 39 : Photographie MEB illustrant les agrégats de scories fondues et la présence de phases fondues à l'interface oxyde/dépôt à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, où $\text{HCl} = 200 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 200 \text{ ppm}$ (essai 10).

Pour tous les essais réalisés avec cette composition de cendres (UVEOM), les cartographies de répartition élémentaire identifient, dans les phases fondues et dans les dépôts de scorie, les éléments suivants : O, S, Na, K, Ca, Si, Al. Bien que ces essais soient réalisés avec des cendres contenant 10% massique de chlorures alcalins (NaCl et KCl), l'élément chlore n'est pas détecté ou seulement à l'état de traces.

Les mélanges eutectiques qui peuvent être rencontrés dans ces zones fondues sont les suivants (liste non exhaustive) (Tableau 19) :

Tableau 19 : points de fusion de différents mélanges eutectiques.

Mélanges eutectiques (en pourcentages molaires)	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$	620
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$	627
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$	550
$\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$	823

L'épaisseur du dépôt, pour chaque essai, n'a pu être estimée car celui-ci peut se détacher (tout du moins en partie) lors de l'extraction de l'échantillon hors du pilote de corrosion. Les épaisseurs de la phase fondue (en $\mu\text{m}/48\text{h}$) des différents essais sont rassemblées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Epaisseurs de la zone fondue ($\mu\text{m}/48\text{h}$) pour les trois faces du tube.

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^{\circ}\text{C})$	HCl (ppm)	SO_2 (ppm)	Ep avt	Ep 90	Ep opp
2	650	1100	110	0	30	20
9		1100	110	40	60	0
12		200	20	0	140	120
7	850	2000	20	0	120	90
10		200	200	60	20	120
5		2000	200	40	50	40
24		1100	110	370	340	280
25		1100	110	270	310	270

Les résultats obtenus avec les essais doublés à 650°C montrent que les zones fondues apparaissent de manière irrégulière sur les différentes faces du tube d'un essai à l'autre. Pour la face à 90° de l'arrivée des réactifs, une zone fondue est observée sur les deux échantillons et leurs épaisseurs sont du même ordre de grandeur (Tableau 20 – encadrés en rouge). A cette température, la présence de phase fondue n'est pas systématique alors que les paramètres expérimentaux (O_2 , H_2O , V_{gaz} - Tableau 2) sont quasiment identiques. Par contre, les résultats obtenus avec les essais doublés à 850°C montrent une certaine reproductibilité des résultats puisque les épaisseurs de cette zone fondue sont du même ordre de grandeur sur les trois faces du tube.

En comparant les résultats obtenus sur les deux couples d'essais réalisés sur les points centraux (HCl = 1100 ppm, SO_2 = 110 ppm) à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C , l'influence de la température des fumées sur la réponse est mise en évidence. En effet, la température des fumées favorise la croissance de la zone fondue puisque plus la température des fumées est élevée, plus la possibilité de rencontrer des mélanges eutectiques est importante notamment des mélanges eutectiques avec des sulfates où leur température de fusion est plus importante que ceux formés avec des chlorures (chapitre I – Tableau 15).

Les pressions partielles en HCl et SO_2 ne semblent pas avoir de réelle influence sur la croissance de cette couche de corrosion et ceci quelle que soit la face du tube considérée. En revanche une forte relation entre l'épaisseur de la zone fondue mesurée sur la face opposée au flux gazeux et la teneur en O_2 mesurée à l'arrière de l'échantillon a été constatée (Figure 40).

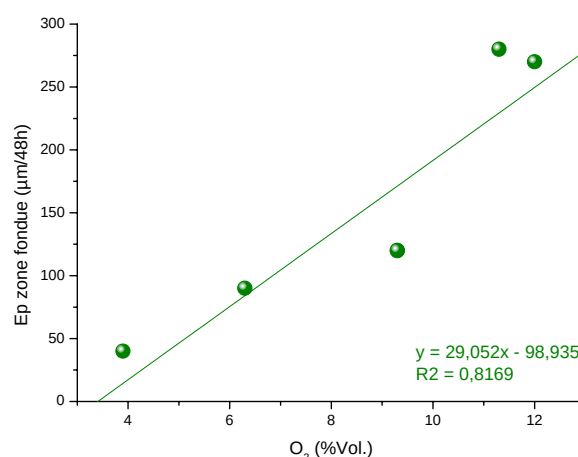


Figure 40 : Relation entre l'épaisseur de la zone fondue (face arrière) et la teneur en $\text{O}_2\%$ relevée à l'arrière de l'échantillon.

Il semble que dans le cas de la réponse "épaisseur de la zone fondue", des paramètres subis comme la teneur en O_2 puissent intervenir.

Lorsque la température de fusion de la scorie est atteinte, des zones fondues se forment à l'interface fumées/oxyde. Ce phénomène reste cependant incertain. Les effets des différents facteurs (P_{HCl} et P_{SO_2}) sur le développement de cette zone fondue n'ont pas été démontrés de manière probante. Par conséquent, le facteur qui influencerait essentiellement cette réponse serait la température des

fumées. Cette constatation est vérifiée avec les résultats des essais réalisés sur les points centraux à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C . L'apparition de phases fondues est observée systématiquement sur la face à 90° par rapport au flux gazeux mais pas sur les autres faces. Ces dernières apparaissent donc de manière irrégulière sur les différentes faces du tube. Ces appréciations renforcent l'idée qu'il s'agit d'un phénomène complexe et stochastique.

Ces phases fondues dans les dépôts produisent une accélération des cinétiques de dégradation du matériau. Le mécanisme de corrosion mis en jeu [7-9], nommé fluxage, se caractérise par une dissolution très localisée des oxydes métalliques tels que Fe_2O_3 , situés entre le métal et les phases fondues, suivie d'une reprécipitation en oxydes poreux, non protecteurs à l'interface zones fondues/gaz de combustion. L'action des phases fondues conduit donc à la destruction du film protecteur et à l'exposition directe du métal aux divers agents corrosifs (Figure 41) et entretient ainsi la dégradation du matériau.

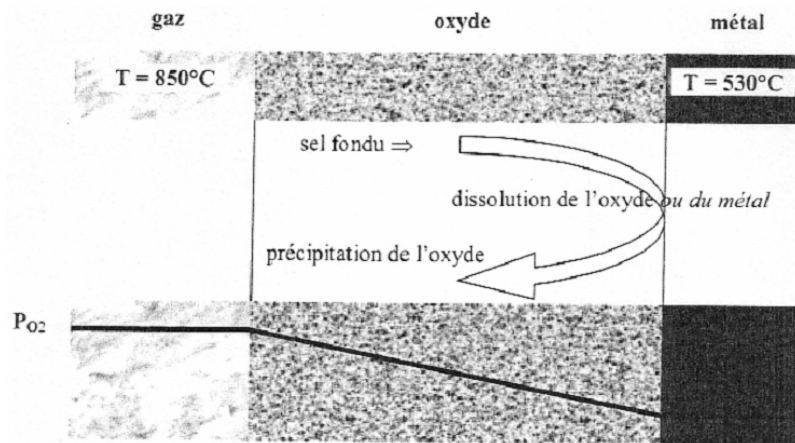


Figure 41 : Mécanisme de dissolution/précipitation d'un oxyde par l'intermédiaire d'un sel fondu [10].

De ce fait, il serait logique de penser que, localement, la vitesse de corrosion augmenterait avec le développement de cette zone fondue. Mais la Figure 42 présentant les vitesses de corrosion locales (faces exposée et à 90° de l'arrivée des réactifs) en fonction de l'épaisseur de la phase fondue montre que ce phénomène n'est pas réellement vérifié.

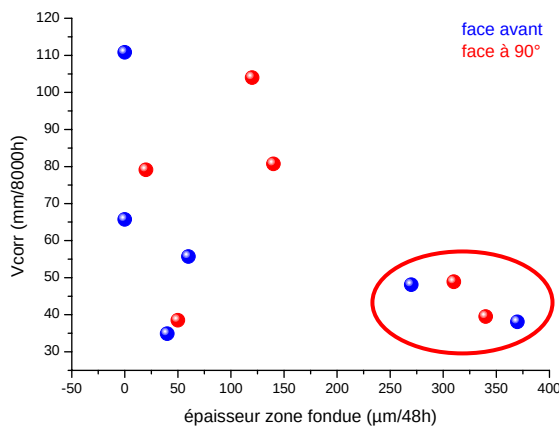


Figure 42 : Vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur de la zone fondue pour les faces exposée et à 90° de l'arrivée des réactifs des essais réalisés à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$.

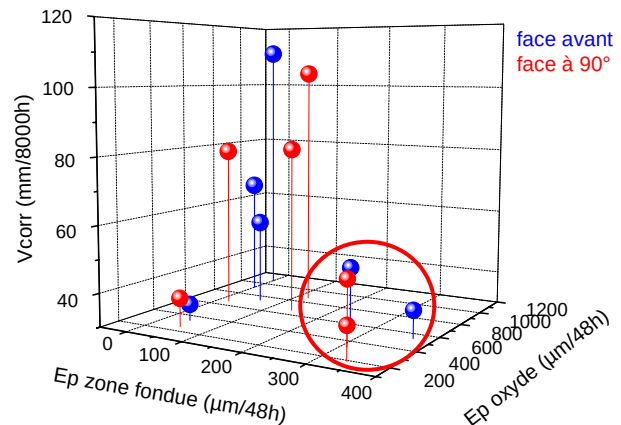


Figure 43 : Vitesse de corrosion en fonction des épaisseurs de la zone fondue et de la couche d'oxyde pour les faces avant et à 90° des essais réalisés à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$.

En effet, pour les essais (24 et 25 réalisés sur les points centraux) où les épaisseurs de la zone fondue sont les plus importantes, les vitesses de corrosion correspondantes sont relativement faibles. La Figure 43 montre que la vitesse de corrosion est relativement faible lorsque l'épaisseur de la phase fondue est élevée et celle de la couche d'oxyde faible. En s'appuyant sur l'hypothèse simplificatrice de

REUMONT et MOULIN [10], selon laquelle la température varie linéairement dans la couche de dépôts (Figure 44), ce phénomène peut être hypothétiquement expliqué (Figure 45).

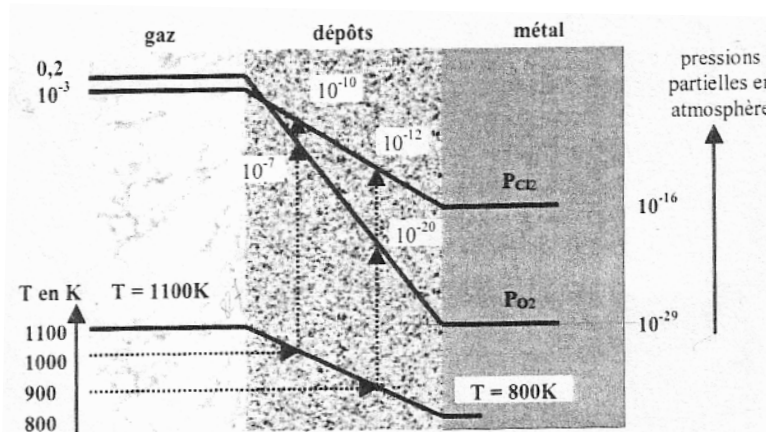


Figure 44 : Evolution schématique des pressions partielles en oxygène et en chlore et du gradient de température à travers la couche de dépôt sur les tubes de surchauffeurs [10].

Cette hypothèse où la température décroît au travers des couches de corrosion est renforcée, dans notre étude, par le gradient de température reproduit à l'interface fumées/tube où, rappelons-le, $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{tube}} = 400^{\circ}\text{C}$.

La composition des eutectiques dépend non seulement des interactions entre particules de la scorie mais également de la température à laquelle ils se forment. Le gradient de température, par conséquent, influence probablement la composition des mélanges eutectiques.

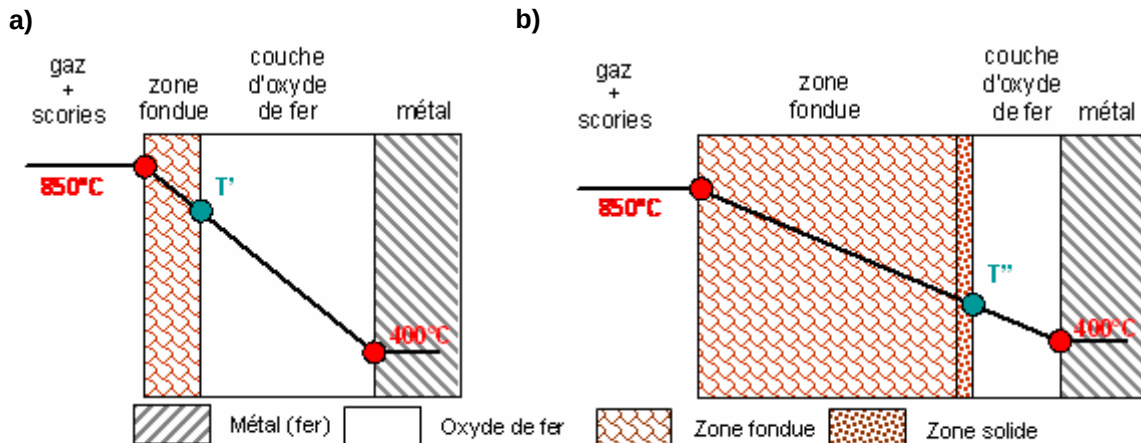


Figure 45 : Représentations du gradient de température établi dans la phase fondue.

Dans le cas a), la couche d'oxyde de fer est "épaisse" et celle de la zone fondue "mince". Le gradient de température dans la phase fondue est faible. Ainsi, à l'interface zone fondue/oxyde, la température T' est suffisante pour maintenir cette zone à l'état liquide. Dans un système où la phase fondue et/ou les produits de corrosion sont stables dans la gamme de température, la vitesse d'attaque augmente rapidement et est entretenue par le gradient de température [11]. Les mécanismes de fluxage responsables de la destruction de la couche d'oxyde et donc de la dégradation du métal sont ainsi entretenus, d'où une vitesse de corrosion importante.

Dans le cas b), la couche d'oxyde de fer est "mince" et celle de la zone fondue est "épaisse". Le gradient de température établi dans cette couche est, par conséquent, important. La température T'' se situant en dessous du point de fusion des mélanges eutectiques formés de sulfates ne permet plus de maintenir ces composés à l'état liquide. Ainsi, il est possible qu'à proximité de cette interface zone fondue/oxyde, une phase solide soit présente formant ainsi une "barrière" qui freinerait les réactions de dissolution/précipitation de la couche d'oxyde puisque les réactions chimiques sont beaucoup plus

lentes à l'état solide qu'à l'état liquide. Par conséquent, la vitesse de corrosion serait limitée. Ce qui expliquerait pourquoi, la vitesse de corrosion des essais 24 et 25 est relativement faible.

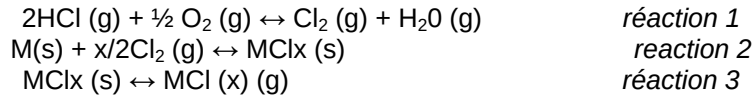
II.E Discussion

II.E.1 Nature de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde

En présence de Cl_2 (g), SO_2 (g) et O_2 (g), des couches de chlorures, sulfures et oxydes de fer se forment initialement simultanément.

A la surface du métal, la pression en oxygène est suffisamment faible pour que les chlorures et les sulfures de fer soient stabilisés (Figure 46 et Figure 47). En surface de ces couches de corrosion, la pression en oxygène étant plus importante, les oxydes de fer (Fe_3O_4 et Fe_2O_3) sont stables.

En atmosphère oxydante, les gaz corrosifs HCl et Cl_2 dont les pressions partielles sont régies par l'équilibre de DEACON (réaction 1), en interaction avec le fer, peuvent former des chlorures métalliques (réactions 2 et 3).



A la surface de ces chlorures métalliques, la pression en oxygène étant plus élevée, des oxydes de fer se forment. Les gaz HCl et Cl_2 diffusent à travers cette couche d'oxyde jusqu'au métal où la pression en oxygène est suffisamment faible pour que des chlorures métalliques se forment (réactions 2 et 3).

D'après le diagramme de stabilité des espèces Fe-Cl-O (Figure 46) et selon les conditions rencontrées à l'interface métal/oxyde, la formation de FeCl_2 est favorisée. De plus, des analyses par diffraction des rayons X menées par KRAUSE [12] ont démontré que, pour des aciers faiblement alliés, le chlorure formé est FeCl_2 pour des températures de métal comprises entre 149°C et 593°C.

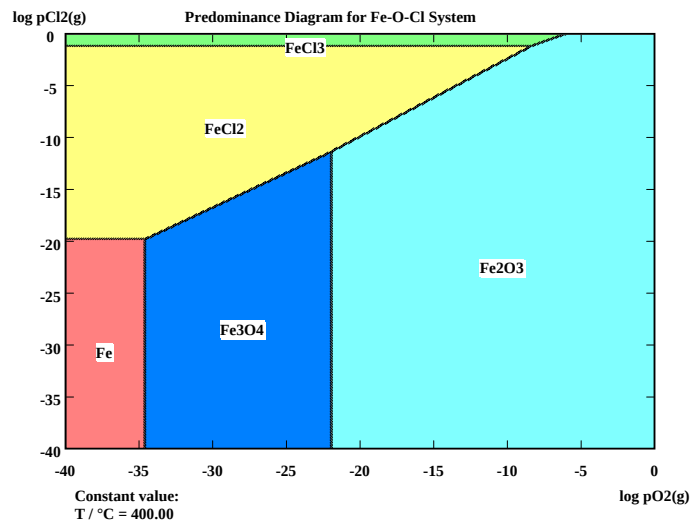
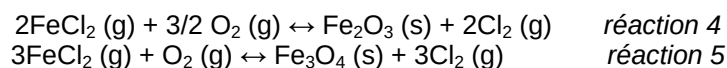


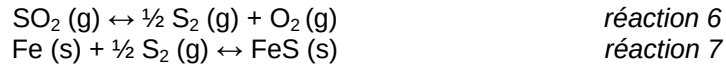
Figure 46 : Diagramme de P_{Cl_2} - P_{O_2} du fer à 400°C (température du tube).

Le composé FeCl_2 étant volatil, il s'évapore et diffuse jusqu'à l'interface oxyde/gaz, ce qui induit une perte d'adhérence et des dégradations de la couche d'oxyde (fissures et pores). Lorsque la pression en oxygène est suffisante, FeCl_2 s'oxyde et précipite dans les fissures de la couche d'oxydes (réactions 4 et 5).



Ce mécanisme peut expliquer pourquoi l'élément chlore est généralement absent dans cette couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde.

SO₂ (g) peut réagir avec le fer pour former des sulfures de fer lorsque la pression en oxygène est faible et l'activité en soufre suffisante selon les réactions suivantes (réactions 6 et 7).



À la surface de cette couche de sulfure de fer, la pression en oxygène étant plus importante, les oxydes de fer sont stabilisés. SO₂ (g) peut pénétrer la couche d'oxyde de fer *via* les fissures créées par l'évaporation des chlorures métalliques jusqu'à l'interface métal/oxyde. La faible pression en oxygène qui y règne et l'activité en soufre suffisante permettent de stabiliser le sulfure de fer. Ainsi, cette couche de corrosion est essentiellement formée de FeS (Figure 47).

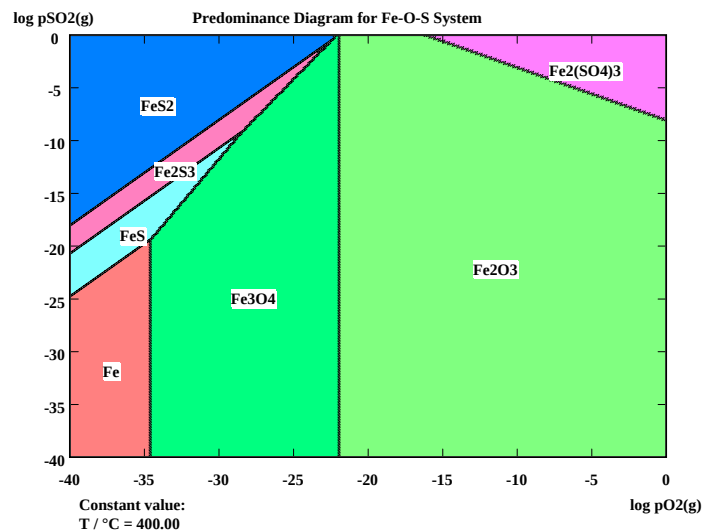


Figure 47 : Diagramme de P_{SO₂} - P_{O₂} du fer à 400°C (température du tube).

A basse température, la couche de sulfure de fer formée à la surface du métal est relativement adhérente et continue. Celle-ci constitue une barrière qui limite l'accès du chlore (Cl₂) au métal donc les mécanismes d'oxydation active. En revanche, à haute température, cette couche de sulfure de fer est généralement peu adhérente et desquamée. Ainsi, l'accès du Cl₂ au métal et la formation de chlorures métalliques sont facilités. L'essai réalisé à 850°C avec HCl = 2000 ppm et SO₂ = 20 ppm (essai 7) est l'essai où le gradient de température (ΔT = 450°C) et le ratio HCl/SO₂ sont les plus élevés dans notre domaine d'étude. La condensation des chlorures alcalins favorisée par le gradient de température [13] et l'accès de Cl₂ facilitée par la desquamation de la couche de sulfure de fer accélèrent les réactions de corrosion à l'interface métal/oxyde. Ces phénomènes peuvent expliquer l'apparition de piqûres à la surface du métal et la présence de chlorures alcalins (Figure 48).

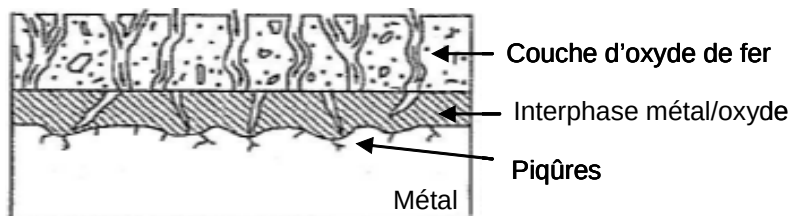


Figure 48 : Schéma décrivant les dégradations des couches de corrosion et la formation de piqûres à la surface du métal.

Même si l'oxygène gazeux peut pénétrer *via* les fissures et les pores de la couche d'oxydes jusqu'au métal, la pression partielle en O₂ qui règne à l'interface métal/oxyde reste suffisamment faible pour que les chlorures et les sulfures de fer soient stables.

II.E.2 Nature de la couche d'oxyde de fer

A basse température, la couche d'oxyde de fer est relativement adhérente, quasi continue et homogène, ce qui lui confère un caractère protecteur. La température favorise la croissance de cette couche. A haute température, les couches d'oxydes de fer sont non adhérentes, très fissurées et peuvent, notamment à 850°C, former des strates entre lesquelles des sulfures de fer peuvent se former.

Les différentes étapes intervenant dans l'élaboration de ces couches d'oxydes peuvent être décrites ainsi et sont résumés à la Figure 49 :

- initialement les couches de chlorures, sulfures et oxyde de fer se forment simultanément. A la surface du métal, la pression en oxygène est suffisamment faible pour que les chlorures et sulfures de fer soient stabilisés. En surface de ces couches de corrosion, la pression en oxygène étant plus importante, les oxydes de fer sont stables (Figure 46 et Figure 47).
- les espèces gazeuses (chlore, soufre) diffusent à travers la couche d'oxyde de fer via les pores et/ou les fissures jusqu'à l'interface métal/oxyde où la pression partielle en oxygène est très faible. La formation de chlorures et de sulfures de fer est alors possible,
- atteignant des pressions de vapeur supérieures à 10^{-6} , et de l'ordre de 10^{-4} atm, qui est la limite communément admise à partir de laquelle la volatilisation des chlorures métalliques devient notable, les chlorures de fer s'évaporent. Les sulfures de fer, quant à eux, restent stables, par conséquent une couche de sulfure de fer généralement non continue se forme à la surface du métal,
- pour $T_{\text{gaz}} \geq 500^\circ\text{C}$, la volatilisation des chlorures ferreux devient significative. L'évaporation de ces composés entraîne une diminution de l'adhérence entre la couche d'oxyde de fer et le métal. L'effet cumulé des contraintes de compression dans l'oxyde et de la décohésion entre la couche d'oxyde et son substrat entraîne le soulèvement de cette couche [14],
- la diffusion de ces chlorures de fer à travers la couche d'oxyde va induire une dégradation de cette couche (craquements, fissures, porosité de cette couche d'oxyde),
- sous cette couche, l'oxygène, le chlore et le soufre gazeux pénètrent via les fissures. Les parties du métal mises à nu se retrouvent alors dans les conditions propices à la formation de nouvelles couches d'oxydes et de sulfures de fer,
- la répétition de ces différentes étapes conduit au développement d'une couche d'oxydes d'aspect feuilleté avec des strates de sulfures de fer.

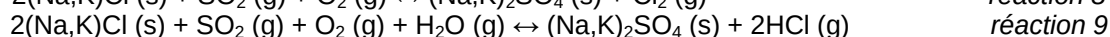
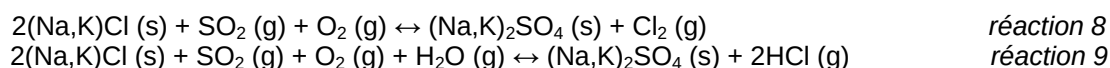
II.E.3 Nature de la phase fondue et du dépôt de scorie

Lorsque la température est suffisamment élevée, le point de fusion de la scorie peut être atteint. Dans ces conditions, les différentes espèces présentes dans la scorie peuvent, en interaction avec les produits de corrosion formés à partir des alliages et/ou entre elles, former un nombre considérable de mélanges eutectiques à plus ou moins bas points de fusion. Des zones fondues peuvent ainsi apparaître localement à l'interface dépôt/oxyde, les réactions chimiques sont alors plus rapides et les phénomènes de dissolution/précipitation des oxydes métalliques appelés "fluxage" peuvent intervenir [7,8].

Avec cette série d'essais réalisés avec des cendres de composition dite classique (UVEOM), ces phases fondues sont absentes aux plus faibles températures des fumées ($T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$). Le dépôt est alors constitué de particules de cendres.

Bien que les essais de corrosion soient réalisés avec les cendres UVEOM contenant 10% massique de chlorures alcalins (NaCl et KCl), l'élément chlore n'est pas détecté, et ce, quelle que soit la température des fumées.

En atmosphère oxydante, différentes réactions (8 et 9) résultant de l'interaction entre les chlorures alcalins et SO_2 se produisent. Ce phénomène est appelé **sulfatation des chlorures alcalins** [4,15,16].



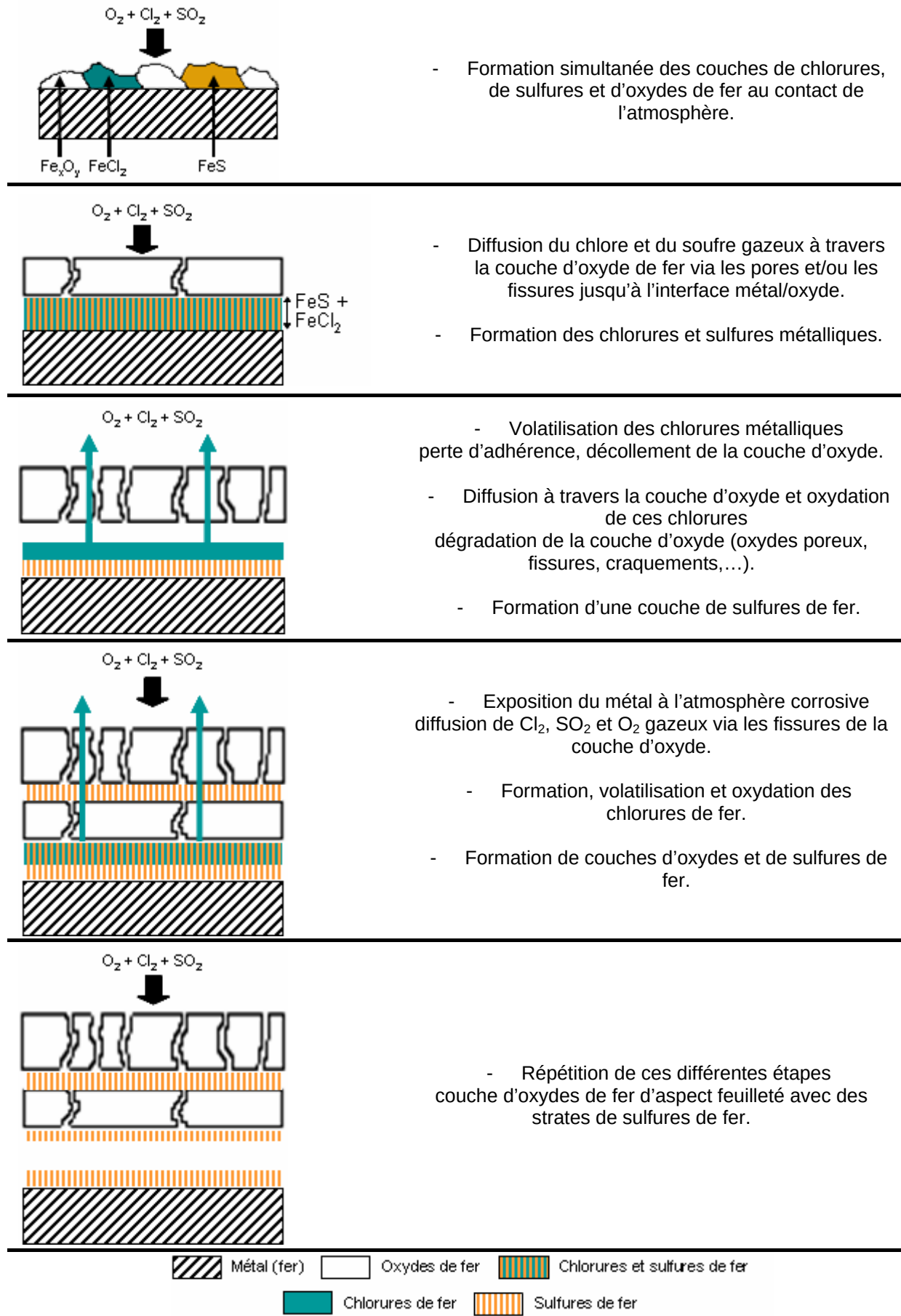
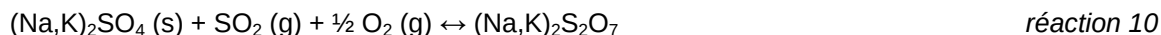


Figure 49 : Processus de croissance de la couche d'oxyde de fer avec des strates de sulfures de fer.

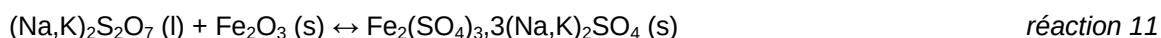
Le facteur limitant dans les réactions de sulfatation est la quantité de SO₂ disponible dans les fumées. Si la quantité de SO₂ est supérieure à celle des chlorures alcalins, tous les NaCl sont sulfatés et ceci très rapidement et une augmentation de chlore est constatée à l'interface métal/dépôt [17].

Les analyses quantitatives (en % atomique) des éléments soufre et chlore réalisées sur les zones fondues et les dépôts de scories (cf fiches essais en annexe) confirment ces réactions de sulfatation des chlorures alcalins. L'élément chlore est généralement absent, à l'exception de quelques essais où il est présent à l'état de traces ($\leq 0,8\%$) contrairement au soufre qui est présent de manière significative. Par conséquent, les phases fondues sont constituées de mélanges eutectiques à base de sulfates.

Les interactions du dioxyde de soufre avec les dépôts conduisent également à la formation de pyrosulfates selon la réaction :



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

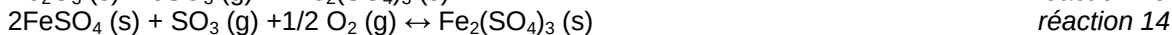


Une telle réaction accélère la cinétique de corrosion par destruction de la couche de l'oxyde protectrice [18].

L'excès de O₂ favorise la formation de pyrosulfates et, par conséquent, peut favoriser la croissance de la phase fondue (Figure 40).

A basse température, l'équilibre SO₂-SO₃ se déplace en faveur de SO₃, en revanche à haute température, SO₂ est prépondérant (Chapitre I, figure 25).

L'interaction des oxydes métalliques avec SO₃ conduit à la formation de sulfates selon les réactions suivantes :



D'après les données thermodynamiques (annexe III –Figure 4), ces réactions sont favorisées à basses températures. Ainsi, à la surface de la couche d'oxyde de fer, une couche de sulfate de fer se forme [10].

II.F Conclusion sur la composition chimique des produits de corrosion

Les observations métallographiques des échantillons ont révélé des faciès de corrosion différents selon la température des fumées. La présence de phases fondues constitue la majeure différence puisqu'elles n'apparaissent qu'à hautes températures.

Ainsi, à l'issu de ces analyses, les influences des différents facteurs étudiés ont pu être dégagées :

- La température des fumées joue un rôle prépondérant sur la corrosion. En règle générale, les différentes épaisseurs des couches de corrosion augmentent avec la température. De plus les épaisseurs de la plupart des couches de corrosion sont plus importantes sur les faces à 90° par rapport au flux gazeux, ce qui est en accord avec le profil des rayons mesurés du tube qui montre une attaque préférentielle sur cette face du fait des phénomènes d'érosion qui s'ajoute à la corrosion.
La température des fumées favorise l'apparition de zone fondue puisqu'elle augmente les possibilités de rencontrer des mélanges eutectiques à "haut" point de fusion avec des sulfates contrairement à ceux formés avec des chlorures et/ou des métaux lourds à "bas

points de fusion". Ainsi les réactions de dissolution/précipitation de la couche d'oxyde de fer appelées fluxage interviennent.

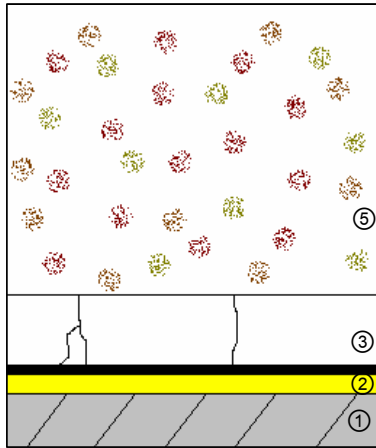
De plus, la température des fumées favorise l'évaporation et l'oxydation des chlorures métalliques volatils formés à l'interface métal/oxyde par oxydation active. Ces phénomènes entraînent des dégradations certaines de la couche d'oxyde de fer en créant des décollements, fissures,....

En considérant la formation de la zone fondue et les réactions d'évaporation/oxydation des chlorures métalliques, la température des fumées conduit à la destruction de la couche d'oxyde de fer protectrice, et permet ainsi l'exposition directe du métal aux agents corrosifs. En ce sens, ce facteur favorise donc la corrosion.

- L'influence de la pression partielle en HCl n'a pas été mise en évidence de manière significative. Toutefois, elle interviendrait en favorisant les réactions d'oxydation active qui contribuent non seulement à la consommation du métal puisque les chlorures métalliques sont des produits de corrosion du métal mais également à la destruction de la couche d'oxyde protectrice. Par conséquent ce facteur favoriserait également la corrosion.
- De même, l'effet de la pression partielle en SO_2 n'a pas été mis en évidence de manière éloquente à basse température. Néanmoins, par formation de sulfures de fer à l'interface métal/oxyde, P_{SO_2} limite l'évaporation des chlorures métalliques volatils et forme ainsi une couche protectrice qui limite l'accès jusqu'au métal à HCl/ Cl_2 , espèces responsables des réactions d'oxydation active. De plus, la sulfatation des chlorures alcalins présents dans la scorie augmente le point de fusion des composés eutectiques. Ainsi, SO_2 aurait un effet inhibiteur sur la corrosion.

Par conséquent, les mécanismes de corrosion intervenant à basses et hautes températures des fumées seraient différents puisque la présence de phases fondues n'est observée qu'à partir de $T_{\text{fumées}} \geq 650^\circ\text{C}$.

Les observations métallographiques des échantillons ont révélé des faciès de corrosion très différents entre les basses et les hautes températures des fumées qui ont été schématisé aux Figure 50 et Figure 51.



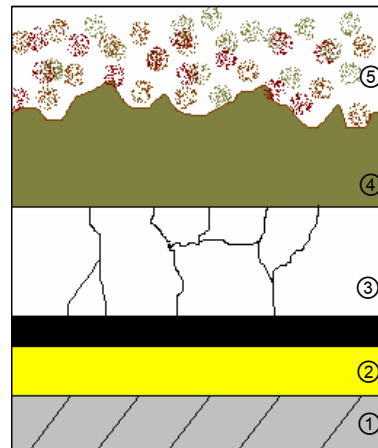
- dépôt de scorie

- couche d'oxyde de fer avec fissures (blanc)

- résine (noir)

- interphase métal/oxyde :
sulfure de fer (jaune)

- métal sain : fer (gris)
2 mm



- dépôt de scorie

- zone fondue (brun)

- couche d'oxyde de fer avec fissures (blanc)

- résine (noir)

- interphase métal/oxyde :
sulfure de fer (jaune)

- métal sain : fer (gris)
2 mm

Figure 50 : Faciès de corrosion observé généralement à basses températures.

Figure 51 : Faciès de corrosion observé généralement à hautes températures.

Avec cette composition de cendres (UVEOM) contenant 10% massique de chlorures alcalins, la présence de chlorures de fer et/ou d'alcalins n'a été qu'occasionnellement détectée à l'état de traces. En effet, tous les chlorures alcalins présents dans la scorie ont été sulfatés. La condensation de ces derniers n'a, par conséquent, été observée uniquement que sur deux essais (essai 28 à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$ et essai 7 à $T_{\text{fumées}} = 850^\circ$, $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 20 \text{ ppm}$), contrairement aux essais réalisés avec des cendres enrichies en chlorures alcalins UVEOM CI (40% massique de chlorures alcalins) dont les résultats sont traités dans le chapitre suivant.

III - Conclusion sur la série d'essais réalisés avec les cendres UVEOM

L'ensemble de ces tests de corrosion a permis de s'assurer de la validité des essais réalisés en condition de gradient de température et de vélocité des gaz et des particules. Les essais doublés sur les points centraux ($\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$) à $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$ et 850°C ont démontré une bonne reproductibilité des résultats aussi bien sur les vitesses de corrosion que sur les faciès et la composition des produits de corrosion. De plus, les vitesses de corrosion obtenues avec le pilote de corrosion dans les conditions expérimentales similaires à celles des essais réalisés par KAWAHARA [13] en gradient de température sont comparables. De même, elles sont en accord avec les essais effectués sur site par KRAUSE avec une sonde refroidie à l'air [19].

Par conséquent, le bon fonctionnement du pilote est validé.

La température des fumées est le facteur le plus influent sur les mécanismes de corrosion. En effet, elle joue un rôle prépondérant sur les vitesses et les faciès de corrosion avec notamment l'apparition de phases fondues à haute température.

A basse température ($T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$), en l'absence de phases fondues, l'influence des pressions partielles en HCl et SO_2 a été clairement identifiée sur les vitesses de corrosion : P_{HCl} favorise la corrosion par oxydation active alors que P_{SO_2} a un effet bénéfique puisqu'il l'inhibe. Les faciès de corrosion, en règle générale, confirment ces constations.

Par conséquent, à basse température, la cinétique de dégradation du matériau est principalement régie par une attaque en phase gazeuse de type "oxydation active".

A haute température, lorsque le point de fusion de la scorie est atteint, les éléments présents dans la scorie, en interaction avec les produits de corrosion du métal, peuvent former un nombre considérable de mélanges eutectiques. Des zones fondues peuvent ainsi apparaître à l'interface oxyde/dépôt. Ces phases fondues conduisent à une accélération des cinétiques de dégradation du matériau en détruisant la couche protectrice d'oxyde par un mécanisme de dissolution/précipitation nommé "fluxage". De plus, à haute température, la pression partielle en HCl responsable des réactions d'oxydation active a manifestement une influence négligeable sur la corrosion. Contrairement à celle de SO_2 , qui par sulfatation de la scorie, conduit à l'augmentation du point de fusion des eutectiques. En ce sens SO_2 a un effet bénéfique sur la corrosion.

Par conséquent, à haute température, les dégradations subies par le matériau sont essentiellement dues à la formation de phases fondues.

Ainsi, les mécanismes de corrosion intervenant à basse et à haute température sont de nature différente. Dès qu'il y a apparition de phases fondues, les réactions chimiques sont beaucoup plus rapides et les phénomènes de corrosion sont donc amplifiés. Comme la présence de chlorures contribue à diminuer le point de fusion des mélanges eutectiques, la présence de chlorures alcalins dans les cendres doit, en ce sens, également augmenter l'agressivité de la scorie et par conséquent la corrosion. Cette hypothèse pourra être vérifiée avec la série d'essais réalisés avec des cendres enrichies en chlorures alcalins (UVEOM CI), traitée dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] **MODDE 7 – UMETRICS** : software for design of experiments and optimization, Sept. 2003.
- [2] **B. DOOLEY, W. MCNAUGHTON**, "Boiler tube failures theory and practice", SH/RH Fireside Corrosion/Coal-Fired Units, Vol.3, Chapitre 33, SH/RH Fires, 1997.
- [3] **W. SPIEGEL**, "Analyse des Rohgases und der Kesselablagerung zur Beurteilung der Ersatzbrennstoffqualität", In: Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg) : Energie aus Abfall. Band 1. Neuruppin: TK Verlag, 2006, S. 441-458.
- [4] **H. J. GRABKE, E. REESE, M. SPIEGEL**, "The effect of chlorides, hydrogen chloride and sulphur dioxide in the oxidation of steels below deposits", Corrosion Science, Vol. 37, N°7, 1995, pp 1023-1043.
- [5] **M. MONTGOMERY**, "Characterization of deposits and their influence on corrosion in waste incineration plants in Denmark", CORROSION 2001, Paper 1184.
- [6] **N. OTSUKA, Y. NISHIYAMA**, "Thermodynamic equilibrium calculations of deposits on superheater tubes in waste incinerators", CORROSION 2000, Paper 229.
- [7] **R. A. RAPP**, "Hot corrosion of materials : a fluxing mechanism ?", Corrosion Science 44, 2002, 209-221.
- [8] **R. A. RAPP, K. S. GOTO**, "Hot Corrosion of Metals by Molten Salts, Molten Salts 1", in J. Braunstein, J. R. Selman (Eds), Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 1981, 159.
- [9] **H. H. KRAUSE**, "Chlorine corrosion in waste incinerator", Materials performance in waste incineration systems, Ed : Lay G. Y., Sorel G., NACE CORROSION 1987/89/91, pp 1.1-1.11.
- [10] **G. REUMONT, G. MOULIN**, "Les phénomènes de corrosion dans les usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM)", Conférence présentée à l'école d'Anglet, 2002.
- [11] **P. J. JAMES, L. W. PINDER**, "The impact of coal chlorine on the fireside corrosion behaviour of boiler tubing: a UK perspective", CORROSION 97, Paper 133.
- [12] **H. H. KRAUSE**, "Corrosion by chlorine in waste-fueled boilers", in Incinerating municipal and industrial waste : fireside problems and prospects for improvement, Ed. R. W. Bryers, Pub. : Hemisphere publishing corp. New York, 1991, pp 145-160.
- [13] **Y. KAWAHARA**, "Effect of gas temperature and its fluctuation on the high temperature corrosion of WTE Boiler Materials", CORROSION 2001, Paper 1159.
- [14] **H. E. EVANS**, Materials Science Engineering, A 120, 1989, pp 139-146.
- [15] **P. GLARBORG, P. MARSHALL**, "Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates", Combustion and Flame 141, 2005, pp 22-39.
- [16] **N. OTSUKA**, "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, 2002, pp 265-283.
- [17] **J. PYYKÖNEN, J. JOKINIEMI**, "Modeling alkali chloride superheater deposition and its implications", Fuel Processing Technology 80, 2003, pp 225-262.
- [18] **P. C. STOCK**, "Etude des revêtements métalliques pour la protection des surchauffeurs d'usines d'incinération de déchets urbains", Thèse univ. Nancy I, Septembre 2000.
- [19] **H. H. KRAUSE, P. L. DANIEL, J. D. BLUE**, "Corrosion of Boiler Tube Alloys in Refuse Firing : Shredded vs Bulk Refuse", CORROSION 93, Paper 202, 1993.

Chapitre IV : Etude de la corrosion avec les cendres UVEOM CI

I - Détermination des vitesses de corrosion	126
I.A Vitesse de corrosion moyenne	126
I.A.1 Analyses statistiques des résultats.....	127
I.A.2 Evolution du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée.....	129
I.B Estimation des vitesses de corrosion localisées	131
I.C Bilan.....	135
I.D Evolution des vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}}$ constant (450 et 850°C).....	136
I.D.1 Influence des P_{HCl} et P_{SO_2} à basse température $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$	136
I.D.2 Influence de P_{HCl} et P_{SO_2} à haute température $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$	140
I.E Conclusion sur les vitesses de corrosion	141
II - Etude des produits de corrosion : morphologie et composition	142
II.A Reproductibilité des résultats.....	142
II.B Comparaison des essais aux différentes températures.....	144
II.C Nature des couches de corrosion à basse température ($T_{\text{fumées}} \approx 450^\circ\text{C}$).....	145
II.C.1 Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde	145
II.C.2 Phases fondues – dépôt de scorie	147
II.D Nature des couches de corrosion à haute température ($T_{\text{fumées}} \approx 650^\circ\text{C}$ et 850°C)	149
II.D.1 Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde	149
II.D.2 Couche d'oxyde de fer	153
II.D.3 Phase fondue – dépôt de scories	154
II.E Discussion	156
II.E.1 Nature de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde	156
II.E.2 Nature de la couche d'oxyde de fer	158
II.E.3 Phases fondues – dépôt de scories	159
III - Conclusion.....	162

A l'aide du pilote de corrosion, la résistance à la corrosion de l'alliage TU37C (acier au carbone) a été étudiée en fonction de la température et de la composition des gaz (teneurs en HCl et SO₂) avec une composition de cendres définie dite "classique" UVEOM (Chapitre III). Dans ce chapitre, l'influence de ces mêmes facteurs sera quantifiée pour une composition de cendres enrichies en chlorures alcalins notée UVEOM CI (Tableau 1) :

Tableau 1 : Composition des cendres UVEOM CI (% massique).

	K_2SO_4	Na_2SO_4	KCl	NaCl	$SiO_2-Al_2O_3$ (2 :1)	Fe_2O_3	$CaSO_4, 2H_2O$
UVEOM CI	5	5	20	20	25	5	20

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence l'éventuelle influence de la composition des cendres, notamment le rôle des chlorures alcalins, sur la corrosion.

I - Détermination des vitesses de corrosion

Rappelons que la vitesse de corrosion est un paramètre pertinent pour évaluer la dégradation subie par le matériau lors de l'essai de corrosion (Chapitre II). Toutes les vitesses de corrosion sont exprimées en mm/8000h. Cette extrapolation est basée sur une relation linéaire entre la perte d'épaisseur du tube et le temps. Le même raisonnement que celui appliqué pour les essais avec la cendre "classique" a été suivi pour déterminer un modèle permettant d'expliquer et de prédire les vitesses de corrosion avec la cendre enrichie en chlorures alcalins.

I.A Vitesse de corrosion moyenne

Le Tableau 2 présente les conditions expérimentales de tous les essais réalisés avec la série de cendres UVEOM CI ainsi que les vitesses de corrosion moyennes des 3 sections (5, 6 et 7 cm) de l'épingle. La vitesse de corrosion moyenne est calculée à partir des mesures de pertes d'épaisseur sur toute la circonférence du tube. Les résultats de ces essais sont synthétisés dans les "fiches essai" rassemblées en annexe.

Tableau 2 : Vitesses de corrosion moyennes des différents essais de la série de cendres UVEOM CI avec $T_{\text{tube}} = 400^{\circ}\text{C}$.

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^{\circ}\text{C})$	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	V _{gaz} (m/s)	V _{moyen} (mm/8000h)		
							5cm	6cm	7cm
15	450	2000	200	15,3	18,7	4,4	7,9	6,4	6,2
17	450	2000	20	14,9	20,6	4,9	18,0	14,9	12,3
29	450	2000	20	16,3	18,5	4,5	15,0	13,6	10,2
21	450	200	200	14,5	19,6	4,7	6,6	5,0	4,0
23	450	200	20	14,7	18,5	4,6	8,7	6,9	5,3
18	650	1100	110	11,7	18,4	3,4	*	62,8	60,0
3	650	1100	110	10,2	19,6	2,6	64,1	61,8	58,4
14	850	2000	200	9,1	18,8	6,1	121,2	111,2	90,7
16	850	2000	20	10,4	17,1	6,7	123,6	113,4	99,0
20	850	200	200	9,7	18,8	6,2	174,3	157,1	128,6
22	850	200	20	9,2	19,2	7,3	18,6	16,7	

* cette section n'a pas été analysée.

Les vitesses de corrosion moyennes de l'essai 22 semblent sous-estimées en comparaison avec les autres résultats des essais réalisés à 850°C . Cet essai ne sera donc pas pris en compte dans l'exploitation statistique du plan d'expériences.

Deux essais ont été doublés (encadré en rouge dans le tableau ci-dessus) ; sur les points centraux (essais 3 et 18) et à basse température (essais 17 et 29) afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

I.A.1 Analyses statistiques des résultats

Le traitement statistique des résultats permet, d'identifier les facteurs influents sur la réponse et d'établir une loi mathématique exprimant la réponse en fonction des facteurs étudiés. Ce traitement statistique est réalisé à partir des résultats obtenus avec la section 6 cm.

La même démarche qu'avec la série de cendres UVEOM (Chapitre III) est suivie pour établir une loi de vitesse de corrosion avec la cendre UVEOM CI. L'analyse statistique des réponses montre la bonne reproductibilité des résultats (Tableau 2) et un certain déséquilibre des valeurs de la médiane et de la moyenne (Tableau 3) pour les trois sections de l'épingle, caractéristique de l'influence prépondérante d'un ou de plusieurs facteurs sur la réponse. Cette observation est confirmée par la matrice de corrélation qui indique que la température des fumées est responsable à 95-96% des variations de vitesses de corrosion de chaque section. La vitesse de corrosion augmente avec la température des fumées.

Tableau 3 : Valeurs des moyennes et des médianes des vitesses de corrosion moyennes (mm/8000h) des 3 sections de l'épingle.

	5 cm		6 cm		7 cm
	Vmoyen		Vmoyen		Vmoyen
Min	6,6	Min	5,0	Min	4,0
Max	174,3	Max	157,1	Max	128,6
Moyenne	59,9	Moyenne	55,3	Moyenne	47,5
Médiane	18,0	Médiane	38,4	Médiane	35,4
N	9	N	10	N	10

Remarque : N correspond au nombre d'essais pris en compte.

Semblable aux vitesses de corrosion moyennes traitées dans le chapitre précédent avec les cendres UVEOM, le modèle logarithmique, en ne prenant en compte que le seul facteur qui influence réellement la réponse ($T_{\text{fumées}}$) semble le plus adapté pour exprimer $V_{\text{corr moyenne}}$ car les robustesses y

sont meilleures par rapport au modèle linéaire et la distribution des résidus ne révèle aucun point aberrant. La loi de corrosion obtenue à partir des vitesses de corrosion moyennes de la section 6 cm est la suivante (Figure 1) :

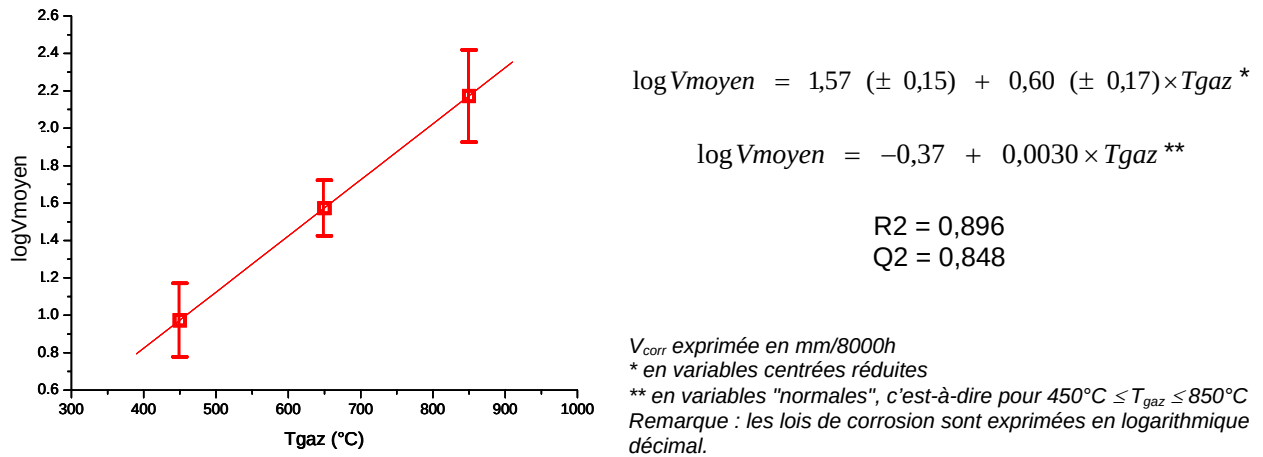


Figure 1 : Graphe présentant "logVmoyen" calculé par le logiciel [1] en fonction de T_{gaz} ainsi que la loi de corrosion correspondante.

La température réelle des fumées au niveau de l'échantillon n'est pas homogène pour une température de consigne donnée (Figure 2). La Figure 3 rappelle les températures réelles des fumées au niveau des différentes sections (5, 6 et 7 cm) de l'échantillon en fonction de la température de consigne du brûleur.

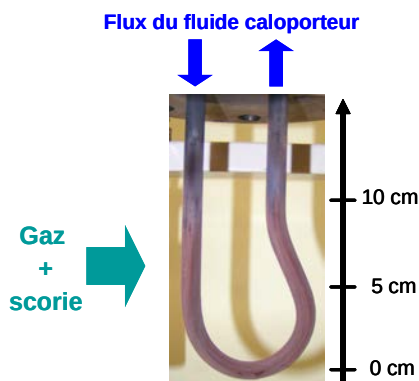


Figure 2 : Photographie de l'épingle constituant le matériau à tester.

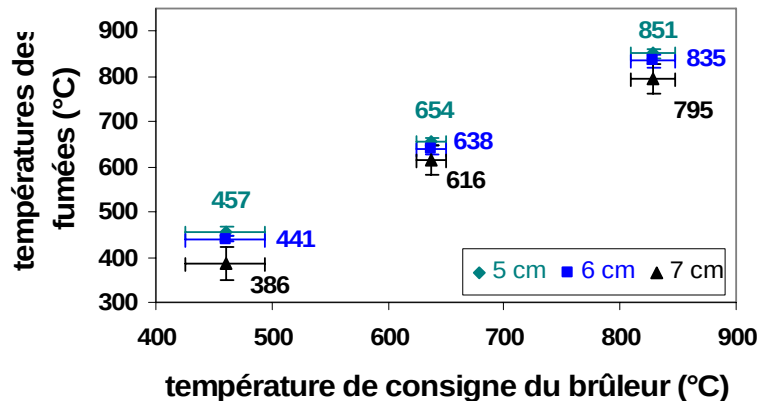


Figure 3 : Températures réelles des fumées au niveau des sections 5, 6 et 7 cm de l'échantillon pour différentes températures de consigne du brûleur.

La Figure 4 présente les vitesses de corrosion expérimentales moyennes en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées par le logiciel à partir des données expérimentales pour $T_{gaz} = 450^\circ\text{C}$, 650°C et 850°C .

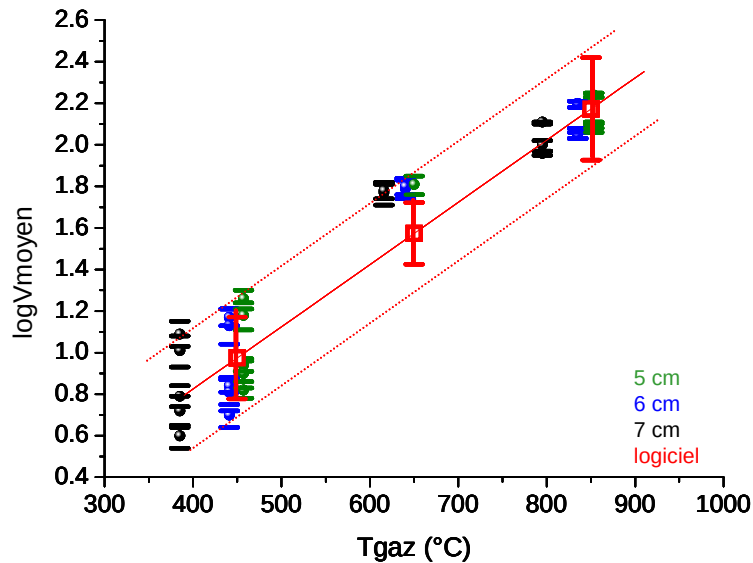


Figure 4 : Vitesses de corrosion moyennes (en log décimal à partir de V_{corr} en mm/8000h) en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées par le logiciel à $T_{gaz} = 450^{\circ}\text{C}$, 650°C et 850°C .

L'effet de la température des fumées est tellement important qu'il est visible au niveau de l'échantillon :

$$T_{réelle\ fumées-5cm} > T_{réelle\ fumées-6cm} > T_{réelle\ fumées-7cm} \leftrightarrow V_{corr\ moyenne-5cm} > V_{corr\ moyenne-6cm} > V_{corr\ moyenne-7cm}$$

Les vitesses de corrosion expérimentales des trois sections sont, dans l'ensemble, comprises dans l'intervalle d'incertitude de la loi de corrosion obtenue à partir des données expérimentales de la section 6 cm. Cependant, cette représentation met en évidence certains résultats situés en dehors de cet intervalle d'incertitude.

Les premières analyses statistiques des données de vitesse de corrosion démontrent que celle-ci varie de manière exponentielle avec la température des fumées. Néanmoins, la comparaison des essais deux à deux pour une même température de fumées met en évidence des différences de vitesse de corrosion, notamment à basse température ($T_{fumées} \leq 650^{\circ}\text{C}$). Il est donc probable, qu'à basse température, d'autres facteurs (P_{HCl} et/ou P_{SO_2}) qui sont masqués par l'effet exponentiel de la température des fumées interviennent sur la corrosion.

I.A.2 Evolution du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée

Avec cette série de cendres enrichies en chlorures alcalins, quelles que soient la température des fumées et la section de l'épingle considérée, le profil du rayon mesuré du tube en fonction de la face du tube présente la même évolution (Figure 6 et Figure 7) :

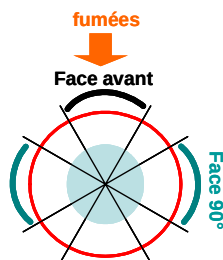


Figure 5 : Schéma des différentes faces du tube par rapport au flux des fumées.

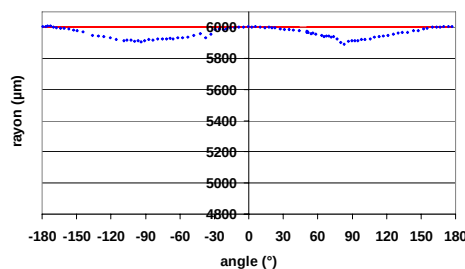


Figure 6 : Profil du rayon mesuré en fonction de la face du tube considérée à basse température (450°C).

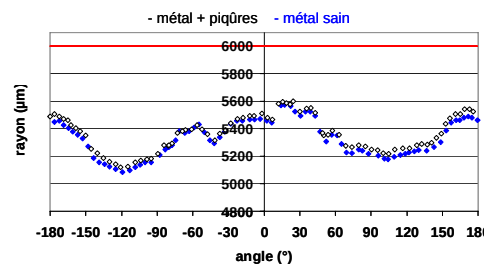


Figure 7 : Profils des rayons mesurés en fonction de la face du tube considérée à hautes températures (650°C et 850°C).

A partir de 650°C, des piqûres peuvent apparaître à la surface du tube (Figure 8). Dans ces conditions, le rayon "métal + piqûres" à la surface des piqûres et le rayon "métal sain" en profondeur des piqûres sont pris en considération (Figure 9). Précisons que les vitesses de corrosion moyennes rassemblées dans le Tableau 2, à celles à venir sont évaluées à partir de la limite du "métal sain".

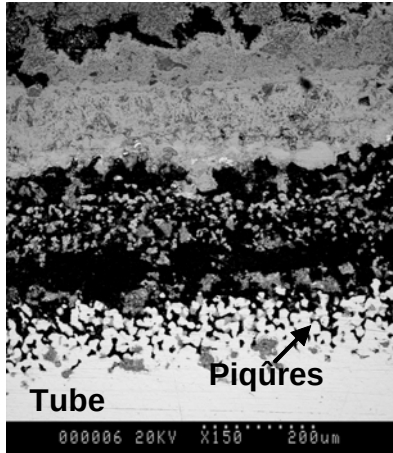


Figure 8 : Photographie MEB des piqûres à la surface du métal, $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, HCl = 1100 ppm, $\text{SO}_2 = 110$ ppm (essai 3).

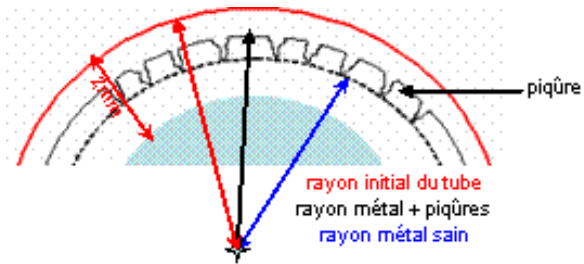


Figure 9 : Schéma des pertes d'épaisseur du tube : "métal + piqûres" et "métal sain".

Aux regards des profils des rayons mesurés du tube (Figure 6 et Figure 7), il apparaît que les phénomènes de corrosion/érosion ne sont pas généralisés. La face du tube où l'attaque est maximale est à 90° par rapport au flux gazeux c'est-à-dire où les fumées arrivent de façon tangentielle (Figure 5). Cette constatation met, par conséquent, en évidence des variations dans les phénomènes de corrosion/érosion selon la face du tube considérée.

Toutefois, pour certains essais, notamment l'essai 3 réalisé sur les points centraux à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et l'essai 20 à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, HCl = 200 ppm et $\text{SO}_2 = 200$ ppm, le profil du rayon mesuré est différent. En effet pour ces deux essais, les faces du tube où l'attaque est maximale sont celles exposée et opposée aux réactifs et ce pour les trois sections de l'épingle considérées (Figure 10 et Figure 11).

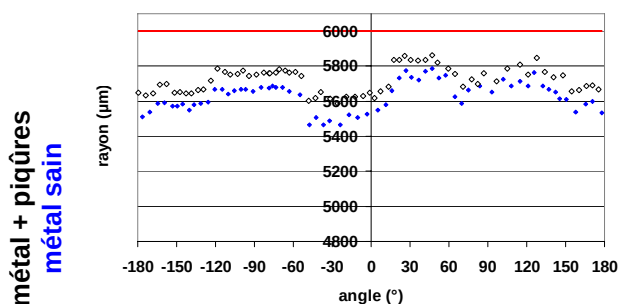


Figure 10 : Profils des rayons mesurés en fonction de la face du tube considérée de l'essai 3 ($T_{\text{gaz}} = 650^{\circ}\text{C}$, HCl = 1100 ppm, $\text{SO}_2 = 110$ ppm).

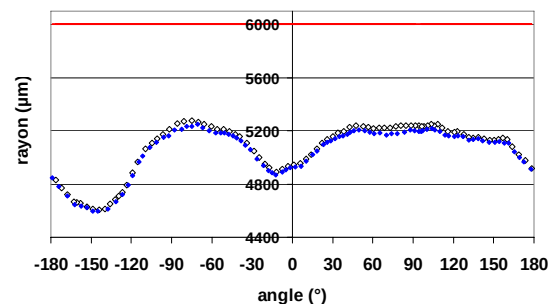


Figure 11 : Profils des rayons mesurés en fonction de la face du tube considérée de l'essai 20 ($T_{\text{gaz}} = 850^{\circ}\text{C}$, HCl = 200 ppm, $\text{SO}_2 = 200$ ppm).

L'essai réalisé sur les points centraux a été doublé (essais 3 et 18) afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats avec ce type de cendres. Bien que les vitesses de corrosion moyennes de ces essais soient semblables (Tableau 2), les profils des rayons mesurés sont différents. En effet, celui de l'essai 3 s'apparente à la Figure 10 (attaque préférentielle sur la face avant), alors que celui de l'essai 18 plutôt à la Figure 7 (attaque préférentielle sur la face à 90°). La reproductibilité des résultats, dans ces conditions, n'est donc pas tout à fait démontrée.

C'est pourquoi, il a été envisagé d'adopter une approche plus localisée, semblable à celle effectuée avec les cendres UVEOM (Chapitre III). Ainsi, ont été différenciées les vitesses de corrosion face avant (V_{avant}) et celles à 90° du flux gazeux (V_{90°). La vitesse de corrosion face opposée à l'arrivée des réactifs n'a pas été traitée car elle est comparable à celle de la face exposée.

I.B Estimation des vitesses de corrosion localisées

Le Tableau 4 reporte les conditions expérimentales de tous les essais réalisés avec les cendres UVEOM CI ainsi que les vitesses de corrosion moyennes, avant et à 90° des trois sections de l'épingle.

En règle générale, quels que soient l'essai ou la section de l'épingle pris en compte,

$$V_{\text{avant}} < V_{\text{moyen}} < V_{90^\circ}$$

Pour les faces avant et à 90° par rapport au flux gazeux, les analyses statistiques des réponses montrent une certaine reproductibilité des résultats à basse température des fumées (essais 17 et 29), notamment sur la face à 90°, qui en revanche n'est pas validée à 650°C. En effet, comme il a été souligné précédemment, ces deux essais (essais 3 et 18) réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, bien que leurs vitesses de corrosion moyennes soient semblables, présentent des profils de rayons mesurés différents, par conséquent des vitesses de corrosion localisées différentes (Tableau 4).

Tableau 4 : Vitesses de corrosion moyennes, avant et à 90° des différents essais de la série de cendres UVEOM CI pour les trois sections (5, 6 et 7cm) de l'épingle.

Exp Name	T _{fumées} (°C)	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	V _{avant} (mm/8000h)			V _{moyen} (mm/8000h)			V _{90°} (mm/8000h)		
				5 cm	6 cm	7 cm	5 cm	6 cm	7 cm	5 cm	6 cm	7 cm
15	450	2000	200	-*	0,5	1,8	7,9	6,4	6,2	15,4	12,6	10,3
17	450	2000	20	11,4	8,5	5,6	18,0	14,9	12,3	24,8	20,8	21,4
29	450	2000	20	3,7	1,4	0,3	15,0	13,6	10,2	26,6	28,2	19,7
21	450	200	200	4,5	2,6	2,9	6,6	5,0	4,0	8,7	8,0	6,0
23	450	200	20	7,0	4,4	0,6	8,7	6,9	5,3	10,6	8,8	10,0
18	650	1100	110	**	41,8	84,6	**	62,8	60,0	**	84,6	80,5
3	650	1100	110	67,3	68,2	55,6	64,1	61,8	58,4	56,4	55,3	58,7
14	850	2000	200	88,7	84,7	83,9	121,2	111,2	90,7	144,7	127,8	96,3
16	850	2000	20	96,2	94,6	83,8	123,6	113,4	99,0	138,5	132,8	118,5
20	850	200	200	175,5	171,4	124,0	174,3	157,1	128,6	169,3	139,1	135,3
22	850	200	20	***	***	***	18,6***	16,7***	***	***	***	***

* exclusion du traitement statistique du résultat car celui-ci est très proche du zéro voire négatif donc considéré comme aberrant.

Le cintrage de l'épingle peut, en effet, entraîner des déformations du tube, notamment au niveau de la section 5 cm de l'épingle qui est proche du "coude". La surépaisseur engendrée par ce cintrage n'est pas compensée par la vitesse de corrosion relativement faible dans ce cas.

** cette section n'a été analysée.

*** les vitesses de corrosion de cet essai semblent sous-estimées comparées aux autres essais, par conséquent ces résultats sont exclus du traitement statistique.

L'analyse statistique des résultats indique également, pour les deux faces du tube considérées, un certain déséquilibre des valeurs de la moyenne et de la médiane (Tableau 5), ce qui traduit l'influence prépondérante d'au moins un facteur sur la réponse.

Tableau 5 : Valeurs des moyennes et médianes des vitesses de corrosion face avant et 90° (mm/8000h) des trois sections de l'épingle, pour les deux types de face du tube considérée.

	Face avant		Face à 90°	
		Vavant		V90
5 cm	Min	3,7	Min	8,7
	Max	175,5	Max	169,3
	Moyenne	56,8	Moyenne	66,1
	Médiane	39,4	Médiane	26,6
	N	8	N	9
6 cm		Vavant		V90
	Min	0,5	Min	8,0
	Max	171,4	Max	139,1
	Moyenne	47,8	Moyenne	61,8
	Médiane	25,2	Médiane	41,8
	N	10	N	10
7 cm		Vavant		V90
	Min	0,3	Min	6,0
	Max	124	Max	135,3
	Moyenne	39,6	Moyenne	55,7
	Médiane	21,5	Médiane	40,1
	N	10	N	10

Remarque : N correspond au nombre d'essais pris en compte.

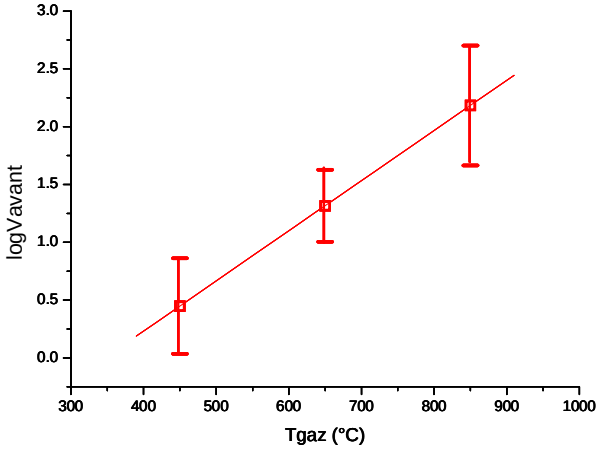
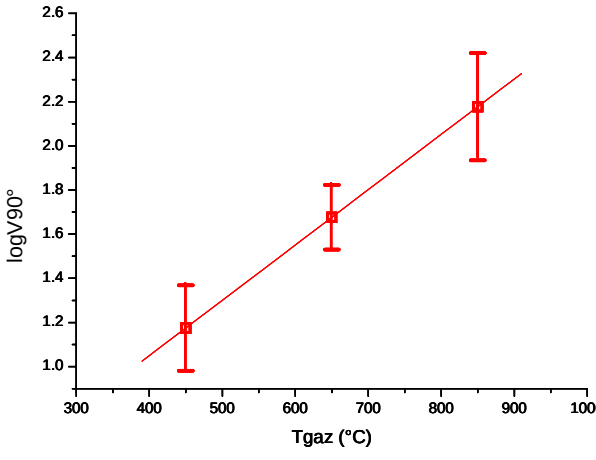
L'influence prépondérante de la température des fumées sur les vitesses de corrosion localisées est confirmée par la matrice de corrélation : ce paramètre est responsable à au moins 90% de la corrosion sur la face avant et entre 92% et 95% sur la face 90° selon la section de l'épingle considérée. Par conséquent, P_{HCl} , P_{SO_2} et les interactions des facteurs pris deux à deux sont considérés comme des paramètres peu significatifs sur ces réponses.

Le modèle le plus approprié pour exprimer V_{avant} s'avère être un modèle logarithmique. La loi de corrosion obtenue à partir des résultats expérimentaux de la section 6 cm est présentée dans le Tableau 6.

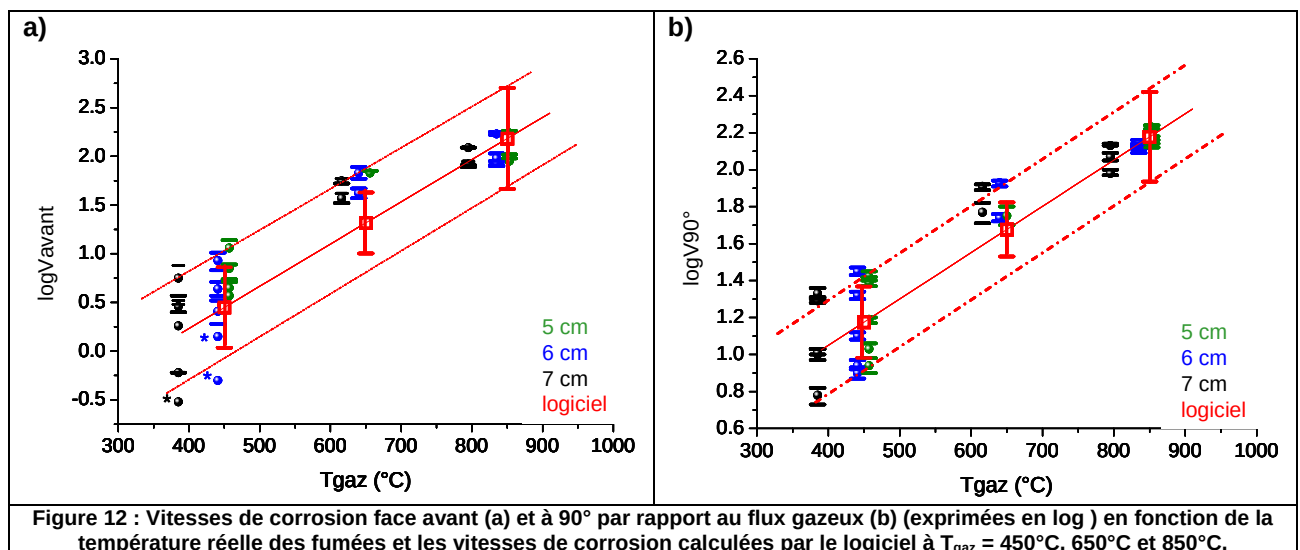
Concernant la face à 90° par rapport au flux gazeux, les deux modèles (linéaire et logarithmique) ont été testés, et répondant à toutes les exigences requises (robustesses, distribution des résidus,...), ces deux modèles sont valides pour exprimer V_{90° en fonction de T_{gaz} .

Les phénomènes d'érosion qui s'ajoutent à la corrosion sont semblables, quelle que soit la composition des cendres avec lesquelles sont réalisés les essais. Afin de mettre en évidence l'influence de la composition de la cendre, notamment de la teneur en chlorures alcalins dans les cendres sur la corrosion (chapitre suivant), il serait intéressant de pouvoir comparer les lois de corrosion obtenues avec les cendres de composition classique (UVEOM) avec celles obtenues avec les cendres enrichies en chlorures alcalins (UVEOM CI). Dans cette optique, bien que le modèle linéaire soit plus robuste, le modèle logarithmique a été choisi car avec les cendres UVEOM, les vitesses de corrosion moyennes et localisées varient de manière exponentielle avec T_{gaz} . La loi de corrosion obtenue pour exprimer la V_{90° en fonction de T_{gaz} est donc la suivante (Tableau 6).

Tableau 6 : Graphe présentant " $\log V_{\text{avant}}$ " et " $\log V_{90^\circ}$ " calculés par le logiciel en fonction de T_{gaz} ainsi que les lois de corrosion correspondantes.

Face avant		$\log V_{\text{avant}} = 1,32 (\pm 0,31) + 0,87 (\pm 0,35) \times T_{\text{gaz}}^*$ $\log V_{\text{avant}} = -1,50 + 0,0043 \times T_{\text{gaz}}^{**}$ R2 = 0,806 Q2 = 0,713 avec V_{avant} en mm/8000h * en variables centrée réduite ** en variables normales, c'est-à-dire pour $450^\circ\text{C} \leq T_{\text{gaz}} \leq 850^\circ\text{C}$
Face à 90°		$\log V_{90^\circ} = 1,68 (\pm 0,15) + 0,50 (\pm 0,16) \times T_{\text{gaz}}^*$ $\log V_{90^\circ} = 0,0475 + 0,0025 \times T_{\text{gaz}}^{**}$ R2 = 0,862 Q2 = 0,798 avec V_{90° en mm/8000h * en variables centrée réduite ** en variables normales, c'est-à-dire pour $450^\circ\text{C} \leq T_{\text{gaz}} \leq 850^\circ\text{C}$

Les vitesses de corrosion expérimentales face avant et à 90° des trois sections en fonction de la température réelle des fumées et les vitesses de corrosion calculées à partir des lois de corrosion sont présentées à la Figure 12 :



Remarque : * cette valeur de V_{avant} étant très faible, la borne inférieure de la barre d'erreur conduit à une valeur négative qui ne peut être représentée en log.

Au niveau d'un même l'échantillon, où la température réelle des fumées n'est pas homogène (moins de 100°C de différence entre la section 5 cm et la section 7 cm), les vitesses de corrosion localisées ont tendance à augmenter avec $T_{\text{fumées}}$.

Les vitesses de corrosion localisées expérimentales des trois sections analysées sont, dans l'ensemble, comprises dans l'intervalle d'incertitude de la loi de corrosion obtenue à partir des résultats expérimentaux de la section 6 cm. Il est donc quasiment possible d'étendre le domaine de validité des modèles dans la gamme de température $385^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{fumées}} \leq 853^{\circ}\text{C}$. Cette représentation fait apparaître, toutefois, quelques résultats situés en dehors de cet intervalle d'incertitude.

Les vitesses de corrosion faces avant et à 90°, comme les vitesses de corrosion moyennes, augmentent de manière exponentielle avec la température des fumées. Néanmoins, la comparaison des essais deux à deux met en évidence des différences de vitesse de corrosion, notamment pour $385^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{fumées}} \leq 457^{\circ}\text{C}$, et ceci pour les deux faces du tube considérées. Aussi, il est probable qu'à basse température, d'autres facteurs tels que P_{HCl} et/ou P_{SO_2} dont l'influence serait masquée par la variation exponentielle de T_{gaz} , interviennent sur la corrosion. C'est pourquoi, il a été envisagé d'étudier, par traitement statistique des données, l'influence éventuelle de ces deux facteurs sur les vitesses de corrosion sur des plans isothermes.

I.C Bilan

Les lois de corrosion obtenues à partir des résultats de la section 6 cm ont été validées avec les résultats expérimentaux des trois sections analysées puisque, en règle générale, les vitesses de corrosion expérimentales sont comprises dans l'intervalle d'incertitude calculé par le logiciel, et ceci pour les trois types de vitesses étudiées (moyenne, faces avant et à 90° par rapport au flux gazeux). La Figure 13 présente ces trois lois de corrosion pour les différentes vitesses de corrosion considérées.

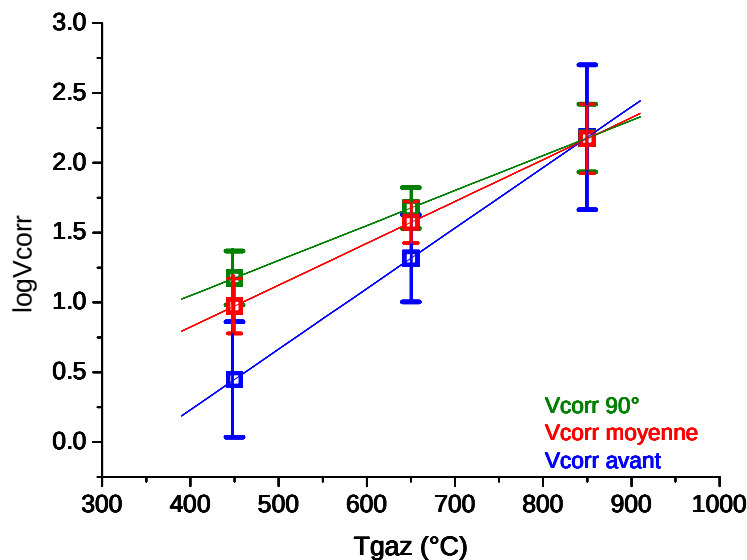


Figure 13 : Graphe présentant les lois de corrosion (vitesses de corrosion face avant, moyenne, face 90°, exprimées en mm/8000h) en fonction de T_{gaz} .

Cette représentation graphique montre, notamment à basse température, que :

$$V_{\text{corr avant}} < V_{\text{corr moyen}} < V_{\text{corr } 90^{\circ}}$$

A l'issue du traitement statistique des résultats de ce plan d'expériences dans son intégralité, les analyses statistiques ont démontré :

- la bonne reproductibilité des vitesses de corrosion moyennes sur les essais doublés,
- une certaine reproductibilité des vitesses de corrosion localisées, notamment à basse température,

- la possibilité de rencontrer des profils de rayons mesurés du tube différents pour des essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. C'est pourquoi la reproductibilité des vitesses de corrosion localisée n'est pas toujours vérifiée alors que les vitesses de corrosion moyennes sont semblables,
- l'influence prépondérante de la température des fumées aussi bien sur les vitesses de corrosion moyennes que sur les vitesses de corrosion localisées
- la variation exponentielle des vitesses de corrosion en fonction de la température des fumées,
- l'influence peu significative des teneurs en HCl et en SO₂ et des interactions des différents facteurs pris deux à deux sur les vitesses de corrosion.

Une loi de corrosion a donc pu être établie dans la gamme de température $450^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{fumées}} \leq 850^{\circ}\text{C}$. La vitesse de corrosion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\log V_{\text{corr}} = \text{cste} + k \times T_{\text{gaz}}$$

A haute température, quelles que soient les pressions partielles en HCl et SO₂, les vitesses de corrosion sont similaires. Contrairement à basse température, où des différences de vitesse de corrosion sont observées. Par conséquent, il est probable que les teneurs en HCl et/ou SO₂ ont une certaine influence sur ces réponses qui ont été masquées par la variation exponentielle de la vitesse de corrosion en fonction de la température des fumées. C'est pourquoi, il a été envisagé de traiter ces résultats à une température des fumées constante afin de vérifier cette hypothèse.

I.D Evolution des vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}}$ constant (450 et 850°C).

L'objectif de ce paragraphe est de caractériser l'influence des pressions partielles en HCl et SO₂ sur les vitesses de corrosion à basse température autour de 450°C.

I.D.1 Influence des P_{HCl} et P_{SO_2} à basse température $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$.

Dans le Tableau 7 sont regroupés tous les résultats de vitesses de corrosion sur le plan isotherme à $T_{\text{fumées}} \approx 450^{\circ}\text{C}$.

Tableau 7 : Vitesses de corrosion des essais réalisés à $T_{\text{fumées}} \approx 450^{\circ}\text{C}$.

Essais	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	5 cm			6 cm			7 cm		
			V_{moyen}	V_{avant}	$V_{90^{\circ}}$	V_{moyen}	V_{avant}	$V_{90^{\circ}}$	V_{moyen}	V_{avant}	$V_{90^{\circ}}$
15	2000	200	7,9	-*	15,4	6,4	0,5	12,6	6,2	1,8	10,3
17	2000	20	18,0	11,4	24,8	14,9	8,5	20,8	12,3	5,6	21,4
29	2000	20	15,0	3,7	26,6	13,6	1,4	28,2	10,2	0,3	19,7
21	200	200	6,6	4,5	8,7	5,0	2,6	8,0	4,0	2,9	6,0
23	200	20	8,7	7,0	10,6	6,9	4,4	8,8	5,3	0,6	10,0

Les essais réalisés avec 2000 ppm de HCl et 20 ppm de SO₂ (Tableau 7, encadrés en rouge) montrent une reproductibilité des résultats satisfaisante.

Dans ce plan d'expériences, deux paramètres sont étudiés, à savoir les teneurs en HCl et en SO₂ dans les fumées. Il s'agit d'un plan d'expériences à deux facteurs à deux niveaux soit 2² essais. Un essai complémentaire (essai 29, HCl = 2000 ppm, SO₂ = 20 ppm) a été réalisé afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$ avec une composition de gaz définie. Comme aucun essai sur les points centraux n'a été réalisé, les robustesses explicatives et prédictives ne sont pas calculées par le logiciel lorsque l'interaction HCl*SO₂ est prise en compte dans le traitement statistique des résultats. Par conséquent, cette interaction sera négligée.

Pour toutes les sections (5, 6 et 7 cm) et toutes les vitesses de corrosion prises en considération (V_{moyen} , V_{avant} et V_{90°), les valeurs des moyennes et médianes sont du même ordre de grandeur (annexe IV – Tableau 1), par conséquent aucun facteur n'a d'influence prépondérante sur la réponse.

I.D.1.1 Vitesse de corrosion moyenne

Les vitesses de corrosion moyennes ont été analysées statistiquement afin de mettre en évidence l'éventuelle influence des pressions partielles en HCl et/ou SO_2 sur cette réponse, à basse température et avec cette composition de cendres enrichies en chlorures alcalins. Les modèles où la vitesse de corrosion varie de manière linéaire ou logarithmique ont été testés avec le logiciel MODDE 7 à partir des données de la section 6 cm. Le modèle logarithmique, où les robustesses explicative ($R^2 = 0,926$) et prédictive ($Q^2 = 0,230$) sont satisfaisantes, contrairement au modèle linéaire, est le modèle le plus adapté pour exprimer cette réponse en fonction des pressions partielles en HCl et en SO_2 . Ce modèle logarithmique n'est pas très robuste du point de vue prédictif, c'est pourquoi les barres d'erreur sur les vitesses de corrosion calculées par le logiciel sont relativement importantes (Figures 14 à 16).

La loi de corrosion obtenue pour la vitesse de corrosion moyenne à cette température est la suivante :

$$\log V_{\text{corr}} = 0,88 (\pm 0,16) + 0,11 (\pm 0,16) \times P_{\text{HCl}} - 0,13 (\pm 0,16) \times P_{\text{SO}_2}^*$$

$$\log V_{\text{corr}} = 0,902 + 0,00013 \times P_{\text{HCl}} - 0,0014 \times P_{\text{SO}_2}^{**}$$

avec V_{corr} en mm/8000h

* en variables centrées réduites

** en variables "normales", c'est-à-dire pour $200 \text{ ppm} \leq \text{HCl} \leq 2000 \text{ ppm}$ et $20 \text{ ppm} \leq \text{SO}_2 \leq 200 \text{ ppm}$

Les Figures 14 à 16 mettent en évidence l'influence des pressions partielles en HCl et en SO_2 sur les vitesses de corrosion moyennes expérimentales à $T_{\text{fumées}} = 441^\circ\text{C}$, à 457°C et à 385°C .

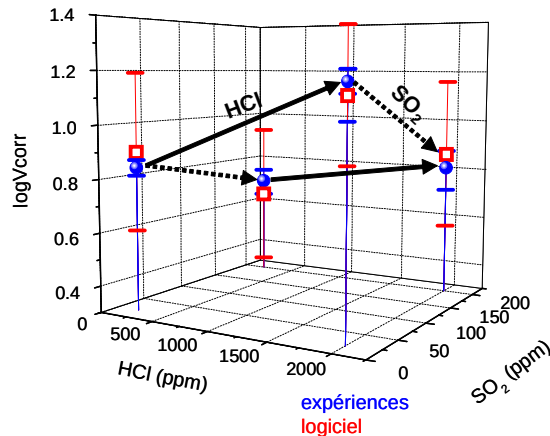


Figure 14 : Vitesses de corrosion moyennes en fonction de HCl et SO_2 à $T_{\text{fumées}} = 441^\circ\text{C}$ (section 6 cm) et les vitesses de corrosion calculées à partir de la loi de corrosion.

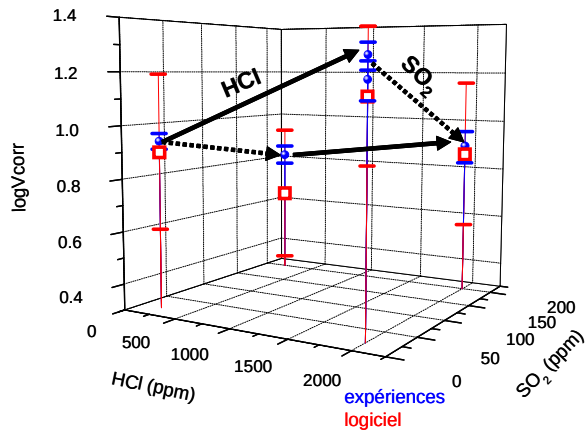


Figure 15 : Vitesses de corrosion moyennes en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 457°C (section 5 cm) et les vitesses de corrosion calculées à partir de la loi de corrosion.

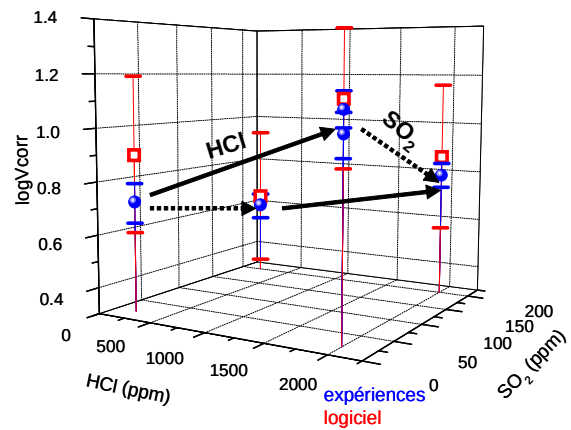


Figure 16 : Vitesses de corrosion moyennes en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 385°C (section 7 cm) et les vitesses de corrosion calculées à partir de la loi de corrosion..

Les données expérimentales des trois sections sont comprises dans l'intervalle d'incertitude calculé par le logiciel. Il est donc possible d'étendre la validité de la loi de corrosion dans la gamme de température $385^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{fumées}} \leq 457^{\circ}\text{C}$.

Ces graphes 3D illustrent bien les effets des teneurs en HCl et SO₂ dans les fumées sur la vitesse de corrosion moyenne :

- V_{moyen} augmente avec P_{HCl} ,
- P_{SO_2} a tendance à limiter la corrosion.

I.D.1.2 Vitesses de corrosion localisées (faces avant et à 90° par rapport au flux gazeux)

D'après le Tableau 7, la reproductibilité des résultats à cette température n'est vérifiée que pour les faces à 90° par rapport au flux gazeux.

Vitesse de corrosion face avant

Comme aucun essai n'a été réalisé sur les points centraux et comme la reproductibilité des résultats n'a pas été démontrée sur cette face du tube, aucun modèle (linéaire ou logarithmique) n'est, par conséquent, valide pour exprimer cette réponse en fonction des pressions partielles en HCl et SO₂. L'effet bénéfique de SO₂ peut toutefois être observé graphiquement sur la section 6 cm face avant (Figure 17).

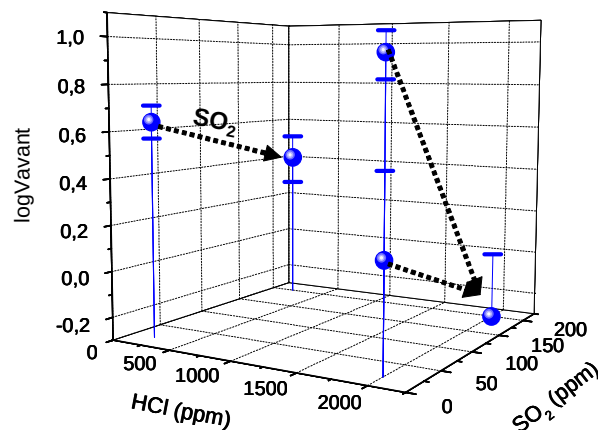


Figure 17 : Vitesse de corrosion face avant en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 441°C (section 6 cm).

Vitesses de corrosion face à 90° par rapport au flux gazeux

Comme la reproductibilité des résultats sur les essais doublés (HCl = 2000 ppm et SO₂ = 20 ppm, essais 17 et 29) sur cette face du tube a été vérifiée (Tableau 7), il est possible de mettre en évidence statistiquement les effets des pressions partielles en HCl et SO₂ sur cette réponse. Le modèle logarithmique semble le plus adapté pour exprimer V_{90°} en fonction des facteurs étudiés car les robustesses explicative et prédictive y sont satisfaisantes (R² = 0,881 et Q² = 0,036). Ce modèle logarithmique est peu prédictif, ce qui induit des barres d'erreur sur les vitesses de corrosion importantes (Figures 18 à 20).

A T_{fumées} = 441°C, sur cette face du tube, la loi de corrosion obtenue à partir des résultats expérimentaux de la section 6 cm est la suivante :

$$\log V_{90^\circ} = 1,09 (\pm 0,16) + 0,17 (\pm 0,23) \times P_{HCl} - 0,09 (\pm 0,23) \times P_{SO_2}^*$$

$$\log V_{90^\circ} = 0,998 + 0,00019 \times P_{HCl} - 0,0010 \times P_{SO_2}^{**}$$

avec V_{90°} en mm/8000h

* en variables centrées réduites

** en variables "normales", c'est-à-dire pour 200 ppm ≤ HCl ≤ 2000 ppm et 20 ppm ≤ SO₂ ≤ 200 ppm

Les Figures 18 à 20 mettent en évidence l'influence des pressions partielles en HCl et SO₂ sur les vitesses de corrosion expérimentales face avant à T_{fumées} = 441°C, 385°C et 457°C.

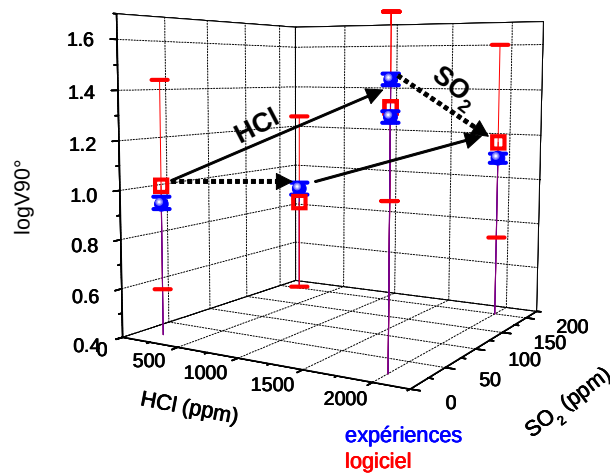


Figure 18 : Vitesses de corrosion face 90° en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 441°C (section 6 cm) et vitesses de corrosion calculées à partir de la loi de corrosion.

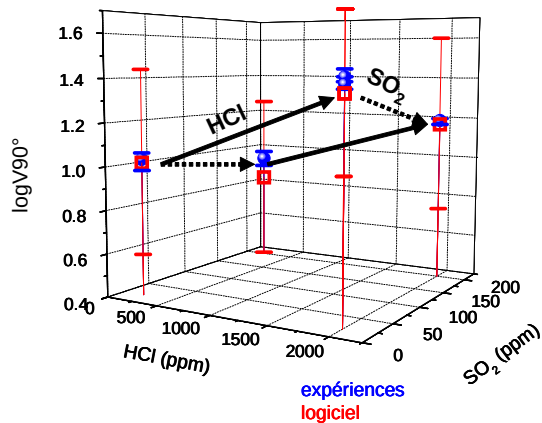


Figure 19 : Vitesses de corrosion face 90° en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 457°C (section 5 cm) et vitesses de corrosion calculées à partir de la loi de corrosion.

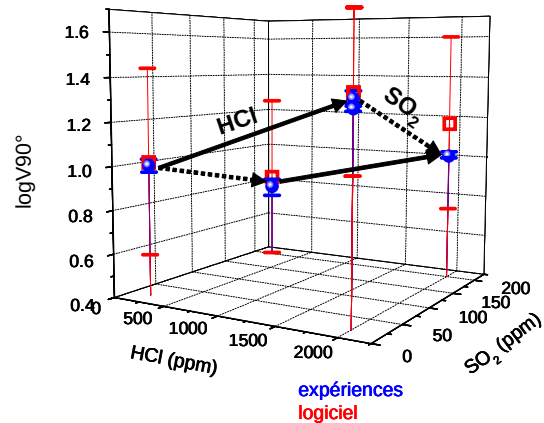


Figure 20 : Vitesses de corrosion face 90° en fonction de HCl et SO₂ à T_{fumées} = 385°C (section 7 cm) et vitesses de corrosion calculées à partir de la loi de corrosion.

Les vitesses de corrosion expérimentales face à 90° par rapport au flux gazeux des trois sections sont comprises dans les intervalles d'incertitude calculés par le logiciel. La validité de la loi de corrosion obtenue à partir des résultats de la section 6 cm peut, par conséquent, être étendue sur la gamme de température 385°C ≤ T_{fumées} ≤ 457°C.

Ces représentations graphiques en 3D mettent en évidence les effets des teneurs en HCl et en SO₂ dans les fumées sur cette vitesse de corrosion :

- V_{90°} augmentent avec la teneur en HCl,
- la teneur en SO₂ a tendance à limiter la corrosion.

La pression partielle en HCl a un effet aggravant sur la corrosion puisque les vitesses de corrosion moyenne et sur la face à 90° par rapport au flux gazeux augmentent de manière exponentielle avec la teneur en HCl, alors que la pression partielle en SO₂ aurait un effet inhibiteur sur la corrosion.

A basse température, la reproductibilité des résultats est vérifiée sur les vitesses de corrosion moyennes et face à 90°. En revanche, sur la face avant, elle n'a pas été démontrée. Il peut en être déduit que les phénomènes intervenant dans la dégradation du matériau, à cette température, ne dépendent pas uniquement des pressions partielles en HCl et/ou SO₂. En effet, l'érosion donc la vitesse des gaz pourrait être un facteur aggravant cette corrosion. Le facteur vitesse des gaz a été pris en compte dans le traitement des données mais aucun résultat probant n'apparaît. Par ailleurs, et comme nous le verrons par la suite, les analyses métallographiques révèlent la présence de phases fondues pour certains essais.

I.D.2 Influence de P_{HCl} et P_{SO2} à haute température T_{fumées} = 850°C

Les conditions expérimentales des essais ainsi que les vitesses de corrosion expérimentales sont reportées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Vitesses de corrosion des essais réalisés à T_{fumées} = 850°C.

Essais	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	5 cm			6 cm			7 cm		
			V _{moyen}	V _{avant}	V _{90°}	V _{moyen}	V _{avant}	V _{90°}	V _{moyen}	V _{avant}	V _{90°}
14	2000	200	121,2	88,7	144,7	111,2	84,7	127,8	90,7	83,9	96,3
16	2000	20	123,6	96,2	138,5	113,4	94,6	132,8	99,0	83,8	118,5
20	200	200	174,3	175,5	169,3	157,1	171,4	139,1	128,6	124,0	135,3
22	200	20	18,6*	*	*	16,7*	*	*	*	*	*

* les vitesses de corrosion obtenues avec l'essai 22 semblent sous-estimées comparées aux autres essais.

Ces essais n'ont pu être traités statistiquement car un minimum de quatre essais était nécessaire (2 facteurs, 2 niveaux) et l'essai 22 a été exclu car les vitesses de corrosion obtenues semblent sous-estimées en comparaison avec les résultats des autres essais. Par ailleurs, la reproductibilité des résultats à haute température avec cette composition de cendres enrichies en chlorures alcalins n'a pu être vérifiée.

La Figure 21 présente les vitesses de corrosion en fonction des pressions partielles en HCl et SO₂ à T_{fumées} = 835°C (section 6 cm).

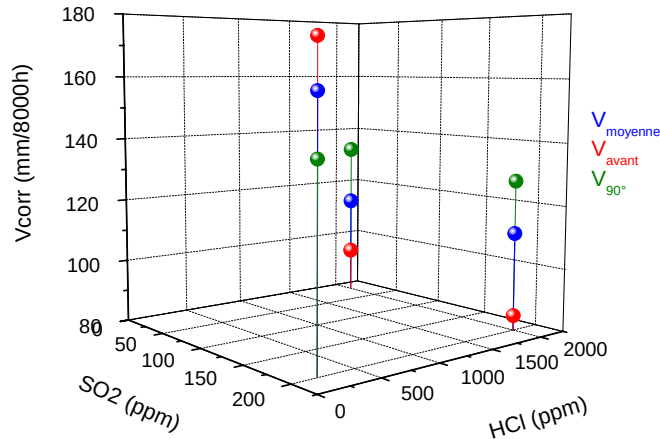


Figure 21 : Influence de P_{HCl} et P_{SO₂} sur les différentes vitesses de corrosion à T_{fumées} = 835°C (section 6 cm).

Aucune influence des pressions partielles en HCl et en SO₂ sur les vitesses de corrosion n'a pu être mise en évidence de manière éloquente.

I.E Conclusion sur les vitesses de corrosion

Les analyses du traitement statistique des vitesses de corrosion ont permis de mettre en évidence l'influence prépondérante de la température des fumées sur la corrosion. En effet, les vitesses de corrosion moyennes et localisées augmentent de manière exponentielle avec la température des fumées et peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$\log V_{corr} = cste + k \times T_{gaz}$$

L'effet prépondérant de la température des fumées a tendance, par ailleurs, à masquer les effets des autres facteurs sur ces réponses.

A basse température (T_{gaz} ≈ 450°C), des relations entre les vitesses de corrosion moyennes et face à 90° par rapport au flux gazeux et les pressions partielles en HCl et SO₂ ont été identifiées. L'augmentation de la teneur en HCl accélère la corrosion, contrairement à SO₂ qui a un effet inhibiteur.

A haute température (T_{gaz} ≈ 850°C), aucune relation entre les différentes vitesses de corrosion étudiées et les pressions partielles en HCl et SO₂ n'a pu être démontrée statistiquement. C'est donc un autre phénomène, non gazeux, qui gouverne la cinétique de corrosion.

Les analyses métallographiques des faciès de corrosion vont permettre d'affiner la compréhension des mécanismes mis en jeu avec les cendres enrichies en chlorures alcalins.

Quelle que soit la température des fumées, les phénomènes de corrosion ne sont pas homogènes sur toute la circonférence du tube. C'est pourquoi, il paraît important de prendre en compte le fait que les phénomènes de corrosion étudiés ne sont pas des phénomènes généralisés mais localisés.

II - Etude des produits de corrosion : morphologie et composition

Les analyses métallographiques des faciès de corrosion vont permettre d'identifier la nature des produits de corrosion et d'accéder aux mécanismes de corrosion. Elles sont réalisées sur les trois faces du tube de la section 6 cm.

Dans un premier temps, la reproductibilité des résultats a été déterminée.

L'ensemble des résultats de cette série de cendres UVEOM CI est synthétisé dans les "fiches essais" rassemblées en annexe.

II.A Reproductibilité des résultats

Deux essais ont été doublés, l'un à $T_{\text{fumées}} \approx 450^\circ\text{C}$ où $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 20 \text{ ppm}$ (essais 17 et 29) et le deuxième à $T_{\text{fumées}} \approx 650^\circ\text{C}$ sur les points centraux (essais 3 et 18) dont les conditions expérimentales sont rappelées dans le Tableau 2.

D'après les analyses effectuées au MEB ou à la microsonde de Castaing, les faciès de corrosion observés sur les trois faces du tube (exposée, à 90° et opposée à l'arrivée des réactifs) sont semblables :

- corrosion non uniforme,
- plusieurs strates de corrosion, peu adhérentes, présentant de nombreux décollements et fissures.

A $T_{\text{fumées}} \approx 450^\circ\text{C}$ et 650°C , les faciès de corrosion rencontrés sont présentés dans le Tableau 10.

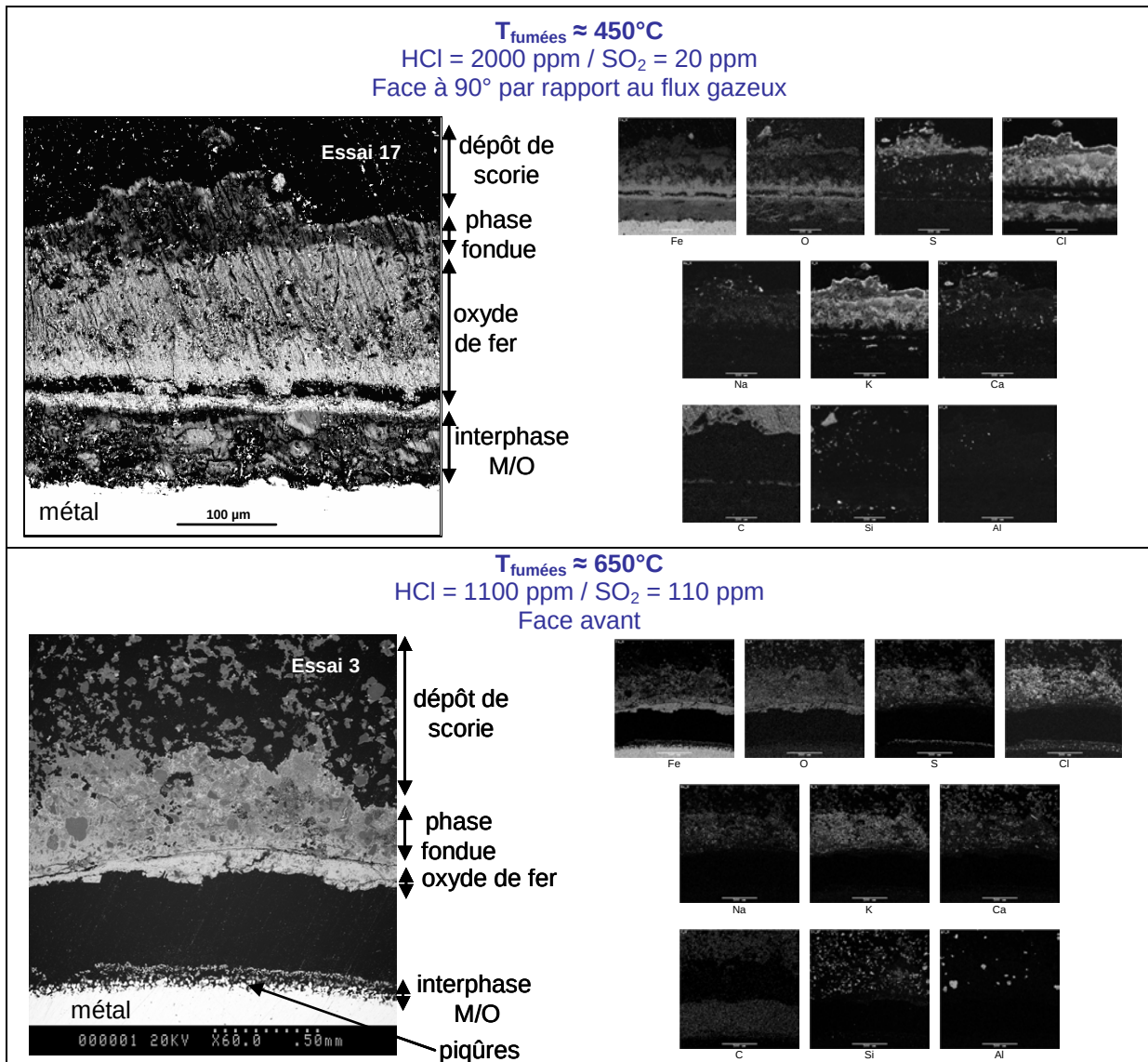
Pour ces deux couples d'essais réalisés, certaines similitudes dans les produits de corrosion sont observées (Tableau 9)

Tableau 9 : Morphologies de la couche de corrosion des essais doublés à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$ et 650°C .

	$T_{\text{fumées}} \approx 450^{\circ}\text{C}$ HCl = 2000 ppm / $\text{SO}_2 = 20$ ppm		$T_{\text{fumées}} \approx 650^{\circ}\text{C}$ HCl = 1100 ppm / $\text{SO}_2 = 110$ ppm
	Essai 17	Essai 29	Essais 3 et 18
Métal sain	Fer	Fer	Fer
Piqûres	-	-	$\text{Fe} + \text{Cl} = \text{FeCl}_2$
Interphase métal/oxyde	$\text{Fe} + \text{Cl} + \text{traces de O, Na et K} = \text{FeCl}_2 + \text{NaCl} + \text{KCl} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe} + \text{Cl} + \text{traces de O} = \text{FeCl}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe} + \text{Cl} + \text{S} = \text{FeCl}_2 + \text{FeS}$
Couche d'oxyde de fer	$\text{Fe} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ $50 \text{ à } 120 \mu\text{m}/48h$	$\text{Fe} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ $20 \text{ à } 50 \mu\text{m}/48h$	$\text{Fe} + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ $100 \text{ à } 400 \mu\text{m}/48h$
Phase fondue	$\text{Fe} + \text{O} + \text{S} + \text{Cl} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Na} + \text{Si} + \text{traces Al}$ $140 \text{ à } 1800 \mu\text{m}/48h$	absence	$\text{Fe} + \text{O} + \text{S} + \text{Cl} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Na} + \text{Si} + \text{Al}$ $40 \text{ à } 2100 \mu\text{m}/48h$
Dépôt de scorie	$\text{Fe} + \text{O} + \text{S} + \text{Cl} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Na} + \text{Si} + \text{Al}$		$\text{Fe} + \text{O} + \text{S} + \text{Cl} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Na} + \text{Si} + \text{Al}$

Remarque : le dépôt de scorie de l'essai 17 a été décollé lors de l'extraction de l'épingle hors du pilote de corrosion, par conséquent, seul le dépôt de scorie sur la face opposée aux réactifs a été analysé.

Tableau 10 : Photographies MEB et cartographies élémentaires des essais doublés à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$ et 650°C .



A $T_{\text{fumées}} \approx 450^{\circ}\text{C}$, la différence majeure décelée dans ces faciès de corrosion est la présence ou non de zone fondue à l'interface oxyde/dépôt qui se forme à partir de scories fondues et/ou en interaction avec les produits de corrosion du métal. Pour l'essai 17, cette phase fondue est présente. En revanche, pour l'essai 29, on assiste à un début de formation de mélanges eutectiques avec des chlorures à partir de scories fondues à l'interface oxyde/dépôt. De plus, pour l'essai 17, les analyses EDS révèlent la présence, à l'état de traces, des éléments Na et K à l'interphase métal/oxyde contrairement à l'essai 29.

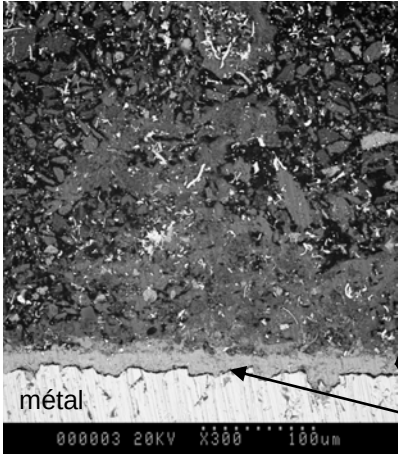
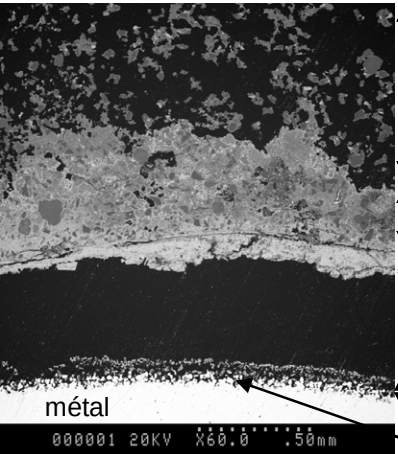
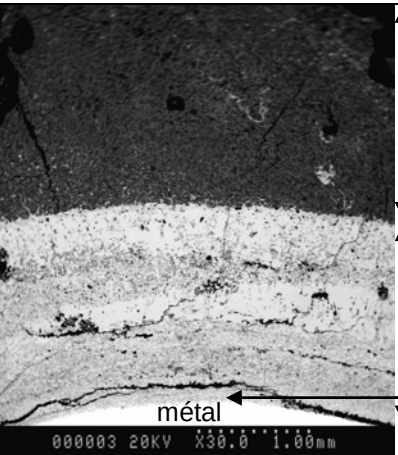
A $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, en revanche, les faciès de corrosion obtenus pour ce couple d'essais (essais 3 et 18) sont semblables, et ceci pour les trois faces du tube considérées.

Pour chaque couple d'essais, dans l'ensemble, les produits de corrosion et les épaisseurs des différentes couches de corrosion sont comparables. Par conséquent, une reproductibilité partielle des résultats est démontrée.

II.B Comparaison des essais aux différentes températures

Les analyses effectuées au MEB ou à la microsonde sur les échantillons en contact avec les cendres enrichies en chlorures alcalins (UVEOM CI) ont montré que la corrosion est non uniforme et les faciès de corrosion observés diffèrent selon la température des fumées (Tableau 11).

Tableau 11 : Les différents faciès de corrosion observés selon $T_{\text{fumées}}$ considérée.

$T_{\text{fumées}} \approx 450^{\circ}\text{C}$ HCl = 200 ppm SO₂ = 200 ppm (Essai 21)	 dépôt de scorie oxyde de fer interphase M/O métal	- dépôt de scorie avec début de formation de composés eutectiques à partir de scories fondues - présence occasionnelle de phase fondue (de 0 à 1800 μm) - couche d'oxyde de fer homogène et continue (de 10 à 120 μm) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde (interphase M/O) - pas de piqûre - métal
$T_{\text{fumées}} \approx 650^{\circ}\text{C}$ HCl = 1100ppm SO₂ = 110 ppm (Essai 3)	 dépôt de scorie phase fondue oxyde de fer interphase M/O piqûres métal	- dépôt de scorie - phase fondue (de 40 à 2100 μm) - couche d'oxyde de fer non adhérente (de 100 à 400 μm) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde (interphase M/O) - piqûres - métal
$T_{\text{fumées}} \approx 850^{\circ}\text{C}$ HCl = 200 ppm SO₂ = 200 ppm (Essai 20)	 phase fondue oxyde de fer interphase M/O métal	- dépôt de scorie - phase fondue (de 230 à 3500 μm) - couche d'oxyde de fer avec décollements et fissures (de 850 à 1880 μm) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde (interphase M/O) - piqûres - métal

Remarque : toutes les épaisseurs des différentes couches de corrosion sont exprimées en $\mu\text{m}/48\text{h}$.

La présence de piqûres et de phases fondues à l'interface oxyde/dépôt constitue les principales différences entre les différents faciès de corrosion. Les piqûres à la surface du métal n'apparaissent qu'à partir de $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$. La présence de zone fondue à l'interface oxyde/dépôt est systématique à $T_{\text{fumées}} \geq 650^{\circ}\text{C}$ et occasionnelle à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$. Ainsi comme il a été constaté avec les vitesses de corrosion, il est probable que les mécanismes mis en jeu à basse et à haute températures soient de natures différentes :

- à basse température ($T_{\text{fumées}} \approx 450^{\circ}\text{C}$), la vitesse de corrosion est dépendante des pressions partielles en HCl et SO_2 : attaque principalement par phase gazeuse,
- à haute température ($T_{\text{fumées}} \approx 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C), aucune dépendance des teneurs en HCl et SO_2 dans les fumées sur la vitesse de corrosion : corrosion essentiellement due à la présence de phases fondues.

L'épaisseur des couches de corrosion augmente avec la température des fumées. Cette tendance est en accord avec celle démontrée précédemment avec les vitesses de corrosion.

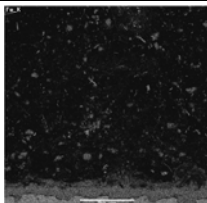
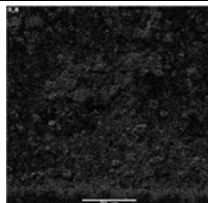
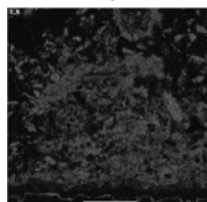
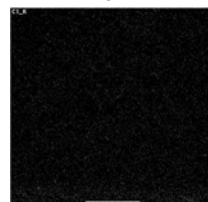
II.C Nature des couches de corrosion à basse température ($T_{\text{fumées}} \approx 450^{\circ}\text{C}$)

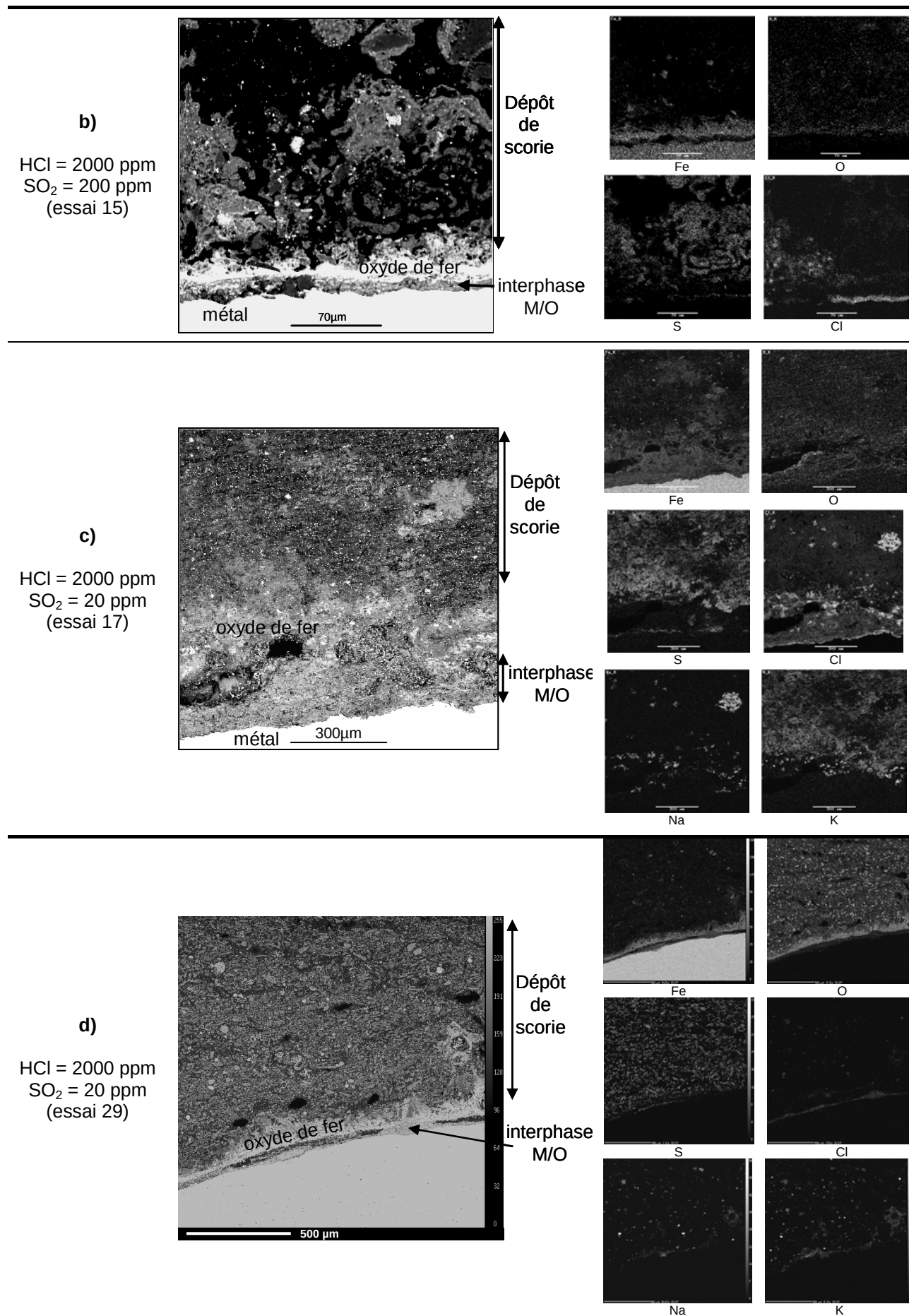
L'objectif de ce paragraphe est de mettre en évidence l'influence des pressions partielles en HCl et en SO_2 sur la nature des produits de corrosion.

II.C.1 Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde

A basse température, les micrographies des échantillons révèlent différents faciès de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde selon la composition des fumées (Tableau 12). Dans ce tableau sont présentés les faciès observés sur la face exposée à l'arrivée des réactifs, qui sont semblables à ceux rencontrés sur les deux autres faces du tube.

Tableau 12 : Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde (notée interphase M/O) à basse température (450°C).

Conditions expérimentales	Photographie MEB	Cartographie élémentaire	
a) HCl = 200 ppm SO_2 = 200 ppm (essai 21)		 Fe  O  S  Cl	



Cas a). A basse température, avec une teneur en HCl faible (200 ppm), cette couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde est continue et d'épaisseur relativement faible ($\leq 7 \mu\text{m}/48\text{h}$). Les analyses EDS révèlent la présence des éléments fer et soufre en quantité significative, et des éléments chlore et oxygène à l'état de traces. Cette couche de corrosion est constituée essentiellement de sulfure de fer (FeS), d'oxyde de fer (Fe_3O_4) et parfois quelques chlorures de fer (FeCl_2) peuvent s'y incorporer.

Cas b) à d). Lorsque la teneur en HCl est importante (2000 ppm), cette couche de corrosion est non continue, plus épaisse (pouvant atteindre jusqu'à $180 \mu\text{m}/48\text{h}$) et peu adhérente. Les analyses EDS indiquent la présence en quantité importante de fer et de chlore, ainsi qu'à l'état de traces les éléments soufre, oxygène et même sodium et potassium sur certaines faces du tube, notamment celle exposée aux fumées, de certains essais (essais 15 et 17). La présence des éléments Na et K peut résulter de leur condensation à la surface du tube ($T_{\text{tube}} = 400^\circ\text{C}$) [2,3]. Ainsi, cette couche de corrosion est constituée essentiellement de chlorures de fer (FeCl_2) et en moindre quantité de sulfure (FeS) et d'oxyde de fer (Fe_3O_4).

Cas c) et d). Pour l'essai 17 ($T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 20 \text{ ppm}$), la présence de chlorures alcalins à la surface du métal, en interaction avec les chlorures de fer a conduit à la formation de mélanges eutectiques, d'où l'apparition de phases fondues responsables d'une aggravation de la corrosion (cas c). Par contre, pour l'essai 29 réalisé dans les mêmes conditions expérimentales, les analyses EDS n'ont pas permis de détecter de chlorures alcalins, ni de zones fondues à l'interface métal/oxyde. Par conséquent, la cinétique de dégradation du matériau était régie essentiellement par une attaque en phase gazeuse (cas d) [4]. Par ailleurs, en présence de phase fondue à l'interface métal/oxyde, l'épaisseur de cette couche de corrosion est plus importante.

Les épaisseurs exprimées en $\mu\text{m}/48\text{h}$ de cette couche de corrosion à l'interface métal/oxyde à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, pour les différentes faces du tube sont reportées dans le Tableau 13.

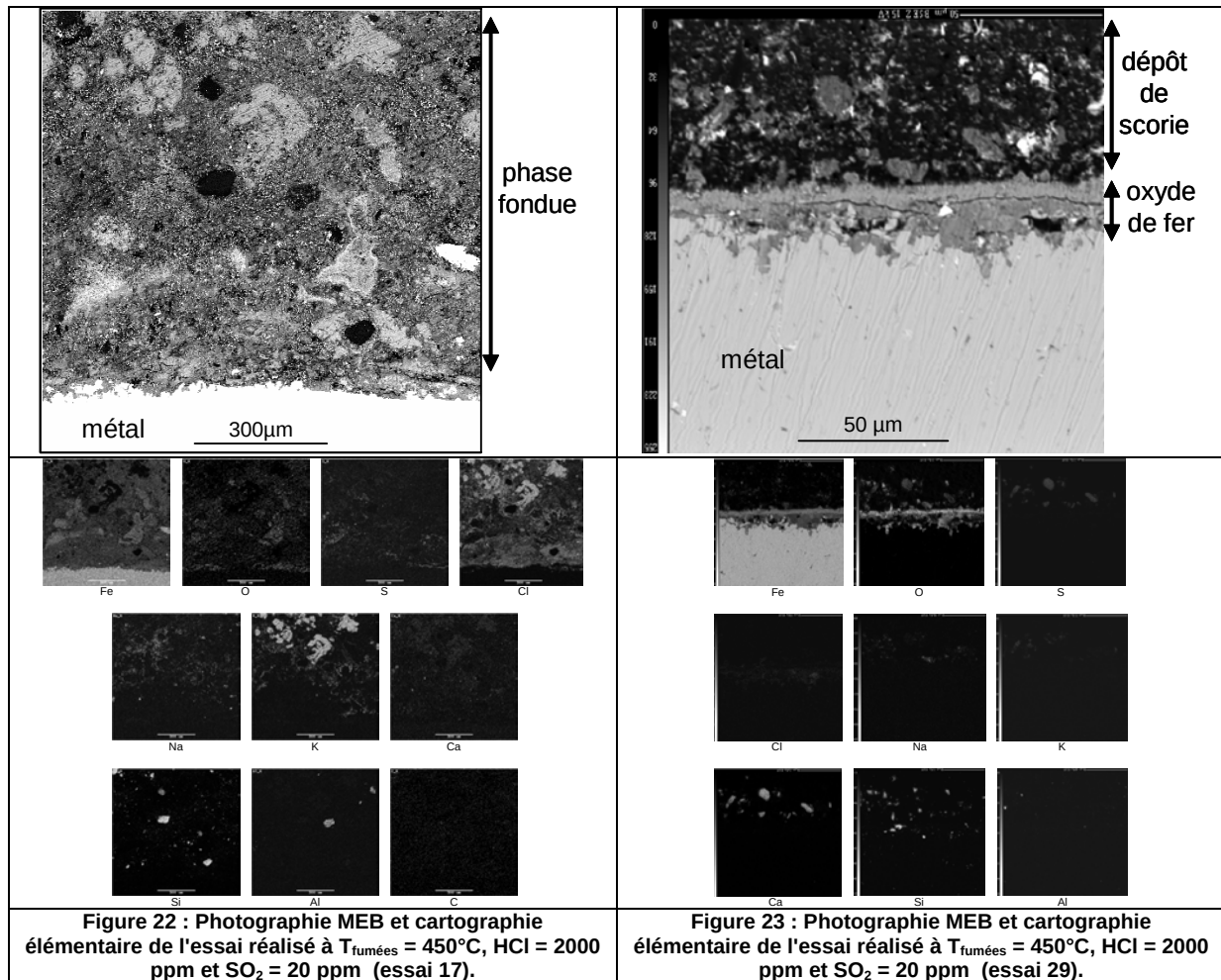
Tableau 13 : Epaisseur de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde ($\mu\text{m}/48\text{h}$) pour les trois face du tube à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$.

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^\circ\text{C})$	HCl (ppm)	SO_2 (ppm)	Ep avant	Ep 90°	Ep opposée
15	450	2000	200	10	2	2
17	450	2000	20	60	70	180
29	450	2000	20	20	40	0
21	450	200	200	2	5	2
23	450	200	20	1	7	7

A basse température, à P_{HCl} constante, la teneur en SO_2 dans les fumées aurait tendance à limiter la croissance de cette couche de corrosion. Inversement, à P_{SO_2} constante, la teneur en HCl dans les fumées favoriserait la croissance de cette couche de corrosion.

II.C.2 Phases fondues – dépôt de scorie

A basse température ($T_{\text{fumées}} \approx 450^\circ\text{C}$), avec la série de cendres enrichies en chlorures alcalins, des phases fondues peuvent être observées à l'interface oxyde/dépôt. Ce cas de figure ne s'est manifesté que dans certaines conditions expérimentales à savoir lorsque $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 20 \text{ ppm}$. Toutefois, il faut souligner que l'apparition de cette zone fondue, dans ces conditions expérimentales, n'est pas systématique. En effet, cet essai a été doublé et la présence de phases fondues à l'interface oxyde/dépôt n'a été détectée que sur un seul essai (Figure 22 et Figure 23). Ces photographies MEB présentent les faciès de corrosion rencontrés sur la face opposée à l'arrivée des réactifs. Ces faciès sont semblables à ceux rencontrés sur les deux autres faces du tube.



Les cartographies de répartition élémentaire mettent en évidence la présence de l'élément chlore dans la phase fondue, ainsi que les éléments Fe, S, O, K, Na, Ca, Si, Al. Cette série d'essais réalisés avec des cendres enrichies en chlorures alcalins a donc permis la formation de mélanges eutectiques avec des chlorures tels que NaCl, KCl à bas point de fusion (Tableau 14).

Tableau 14 : Points de fusion de différents mélanges eutectiques avec des chlorures.

Mélanges eutectiques (% molaire)	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
NaCl – KCl	660
NaCl – Na_2SO_4	623
KCl – K_2SO_4	694

A basse température, la zone fondue à l'interface oxyde/dépôt n'est pas toujours détectée. Toutefois, le début de formation des composés eutectiques à partir de scories fondues est observé, notamment sur les faces exposée et à 90° par rapport au flux gazeux (Figure 24).

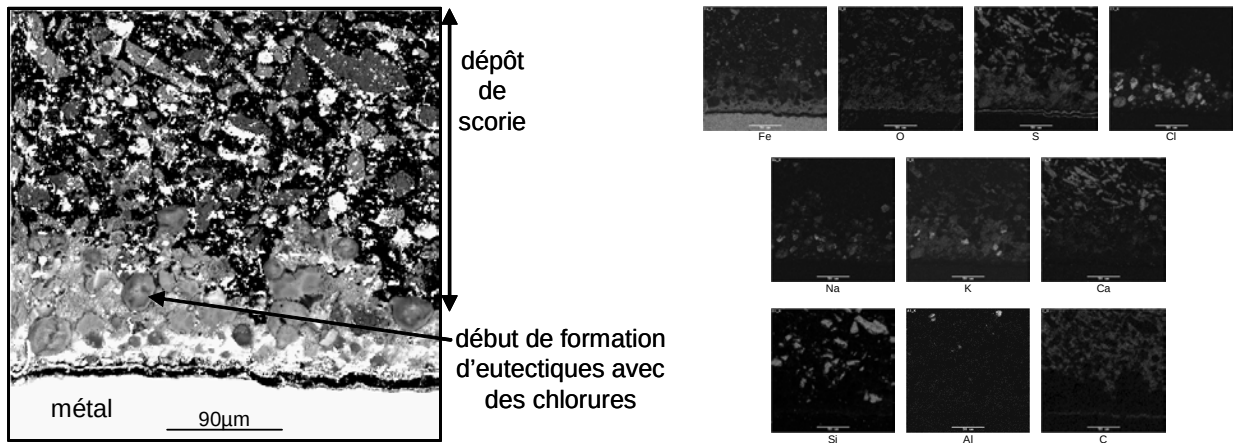


Figure 24 : Photographie MEB et cartographie élémentaire de l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 200 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 20 \text{ ppm}$ (essai 23-face 90°).

Les analyses EDS révèlent, dans le dépôt de scorie, les éléments suivants : O, S, Cl, Fe, Na, K, Ca, Si, Al. Sur certains essais, il a été constaté, d'après la quantification des éléments soufre et chlore réalisé sur les dépôts de scorie, que ce dernier s'enrichissait en soufre lorsque l'on s'éloignait du métal. Inversement, celui-ci est plus riche en chlore à proximité de l'interface oxyde/dépôt. De plus, les agrégats de scories fondues sont plus riches en chlore que les particules de cendres.

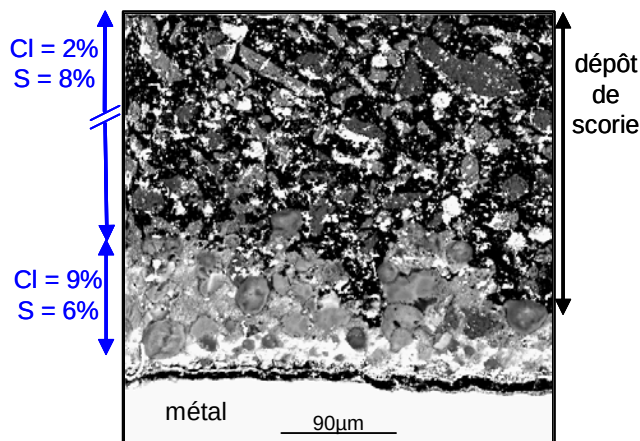


Figure 25 : Evolution de la quantité des éléments soufre et chlore (% atomique) dans le dépôt de scorie à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 200 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 20 \text{ ppm}$ (essai 23).

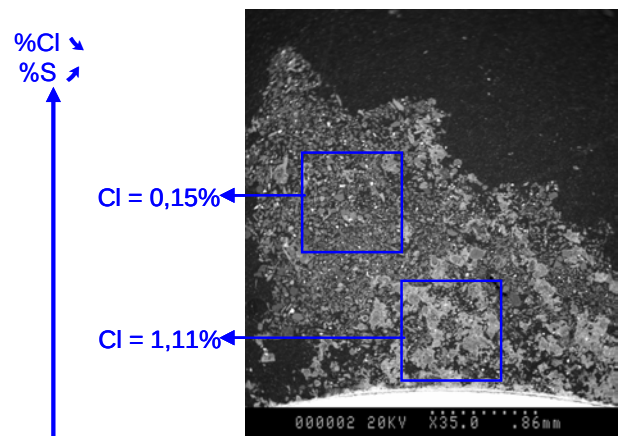


Figure 26 : Quantification de l'élément chlore (% atomique) dans les scories fondues et particules de cendres à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 200 \text{ ppm}$ (essai 15).

II.D Nature des couches de corrosion à haute température ($T_{\text{fumées}} \approx 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C)

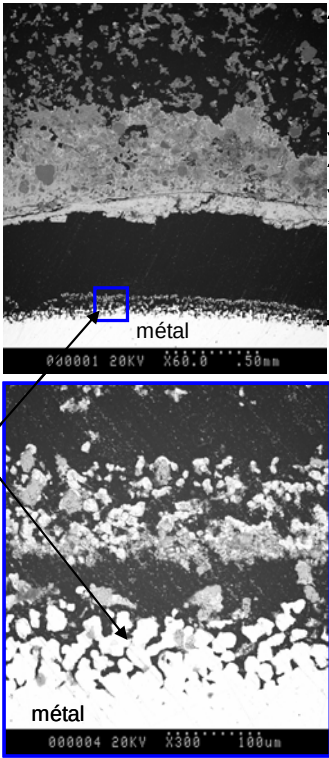
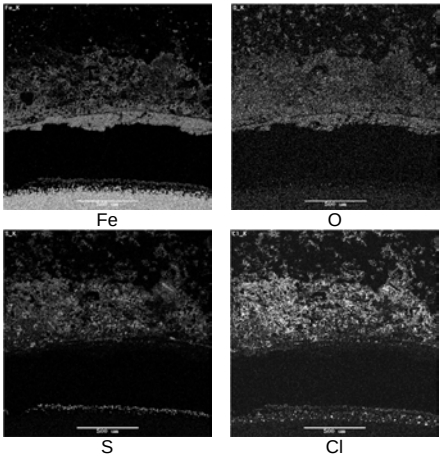
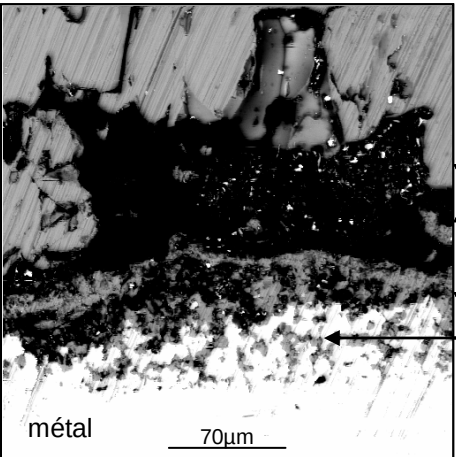
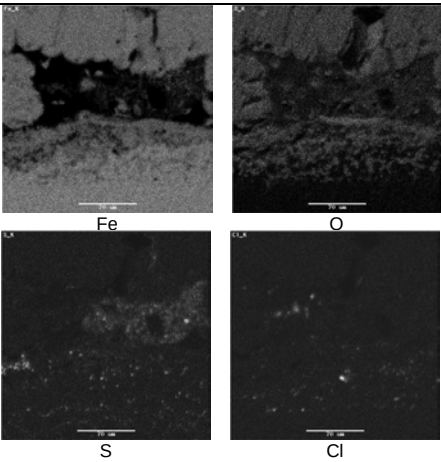
L'objectif de ce paragraphe est de montrer l'évolution et le rôle de la zone fondue.

II.D.1 Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde

A haute température ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C), les micrographies des échantillons montrent une couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde poreuse, épaisse, non adhérente et présentant généralement des fissures. A la surface du métal, l'apparition de piqûres est possible mais elle n'est pas systématique.

Différents faciès de cette couche de corrosion sont observés selon la composition des fumées (Tableau 15). Les photographies MEB a), c) et d) présentent les faciès rencontrés sur la face avant du tube, elles sont représentatives de ce qui est observé sur les deux autres faces du tube. Les photographies MEB b) et e) concernent l'essai 14 réalisé à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 200 \text{ ppm}$: la photographie b) montre la face avant qui est semblable à la face opposée, et la photographie e) présente la face à 90° par rapport au flux gazeux.

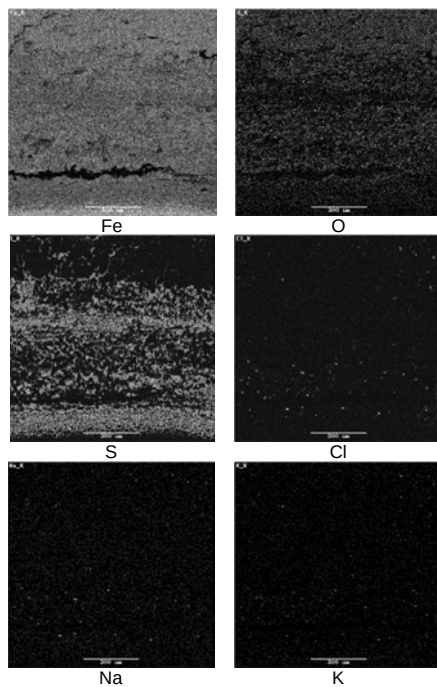
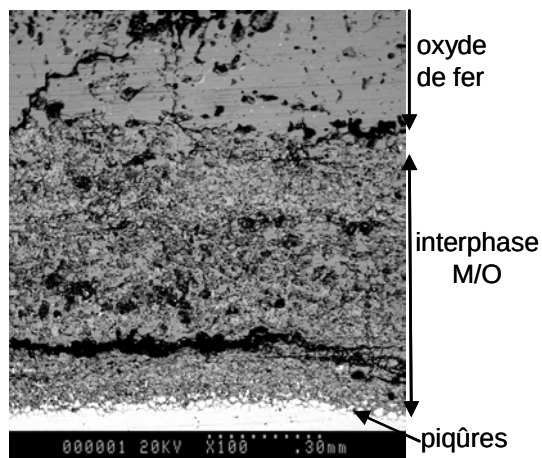
Tableau 15 : Couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde (notée interphase M/O) à haute température (650°C et 850°C).

Conditions expérimentales	Photographie MEB	Cartographie élémentaire
a) $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$ (essais 3 et 18)		
b) $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$ $\text{SO}_2 = 200 \text{ ppm}$ (essai 14) face avant		

c)

$T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$

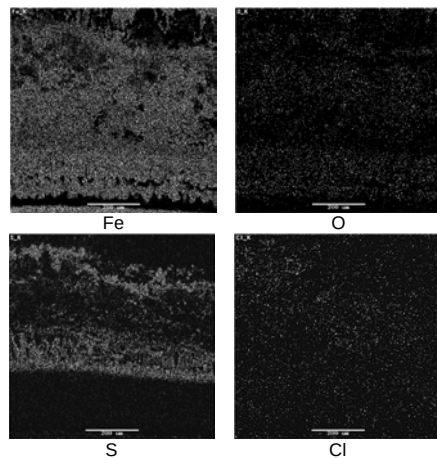
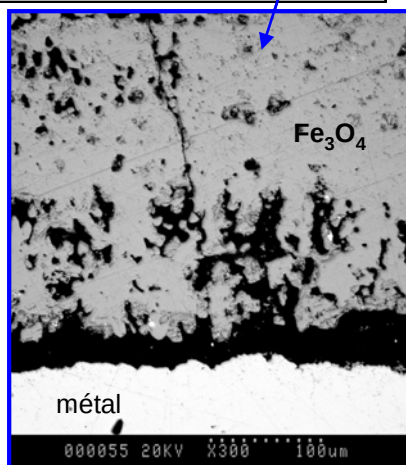
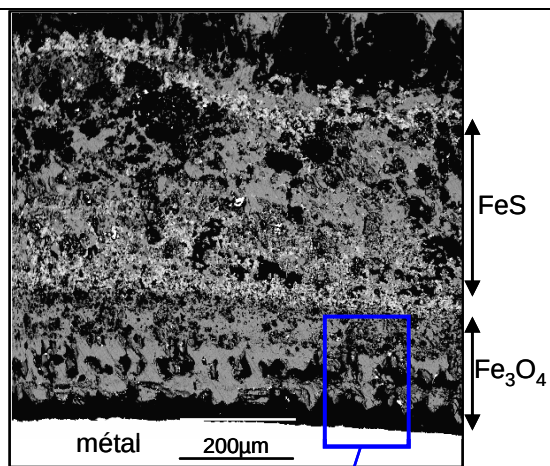
HCl = 200 ppm
SO₂ = 200 ppm
(essai 20)

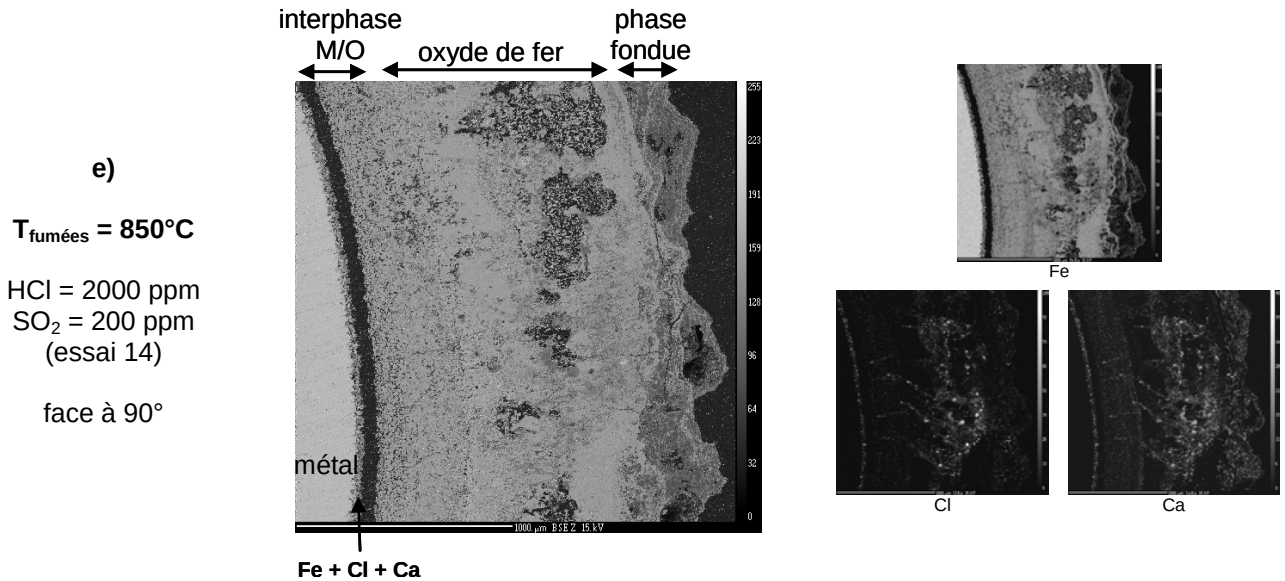


d)

$T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$

HCl = 2000 ppm
SO₂ = 20 ppm
(essai 16)





Cas a), b), e). A $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ avec HCl = 2000 ppm et SO₂ = 200 ppm, des piqûres sont observées à la surface du métal. Les analyses EDS révèlent la présence de chlorure de fer dans les piqûres et à la surface de ces piqûres, traduisant ainsi un mécanisme de corrosion par oxydation active. En surface de ces chlorures métalliques, les cartographies de répartition élémentaire montrent la présence de sulfure de fer.

Cas c). A $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, avec des teneurs en HCl et en SO₂ de 200 ppm soit un ratio HCl/SO₂ = 1, la micrographie révèle la présence de sulfure de fer en fond de piqûres peu profondes ($\approx 8,4 \mu\text{m}/48\text{h}$) et une couche de sulfure de fer épaisse (pouvant atteindre $730 \mu\text{m}/48\text{h}$ sur la face avant du tube), poreuse et présentant des fissures. Des traces de chlorures de fer et alcalins notamment de sodium sont détectées dans cette couche de sulfure de fer.

Cas d). L'apparition de piqûres à la surface du métal, à haute température, n'est pas systématique. En effet, pour l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, HCl = 2000 ppm et SO₂ = 20 ppm, la formation de piqûres n'a pas été détectée.

Cas e). Sur la face à 90° par rapport au flux gazeux, pour l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, HCl = 2000 ppm et SO₂ = 200 ppm, les analyses EDS montrent la présence des éléments Fe, Cl et Ca.

Dans le Tableau 16 sont rassemblés les épaisseurs ($\mu\text{m}/48\text{h}$) de cette couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde pour les trois faces du tube considérées, pour $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C .

Tableau 16 : Epaisseur de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde ($\mu\text{m}/48\text{h}$) pour les trois face du tube.

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^{\circ}\text{C})$	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	Ep avant	Ep 90°	Ep opposée
18	650	1100	110	100	110	130
3	650	1100	110	80	190	130
14	850	2000	200	40	50	30
16	850	2000	20	10	50	10
20	850	200	200	730	380	270
22	850	200	20			

Remarque : comme les vitesses de corrosion de l'essai 22 semblaient sous-estimées comparées aux autres essais, la suite des analyses n'a pas été réalisée.

A $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, les épaisseurs de cette couche de corrosion, pour les essais doublés (encadrés en rouge), sont du même ordre de grandeur, par conséquent la reproductibilité des résultats est démontrée. A haute température ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C), les pressions partielles en HCl et en SO₂ ne semblent pas avoir de réelle influence sur l'épaisseur de cette couche de corrosion.

II.D.2 Couche d'oxyde de fer

Les micrographies des échantillons montrent une couche d'oxyde de fer poreuse et non adhérente. A haute température, elle présente de nombreux décollements et fissures.

A $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, les analyses EDS révèlent dans la couche d'oxyde de fer, des strates de sulfures, sulfates de fer et parfois de sulfates de calcium (Figure 27 et Figure 28).

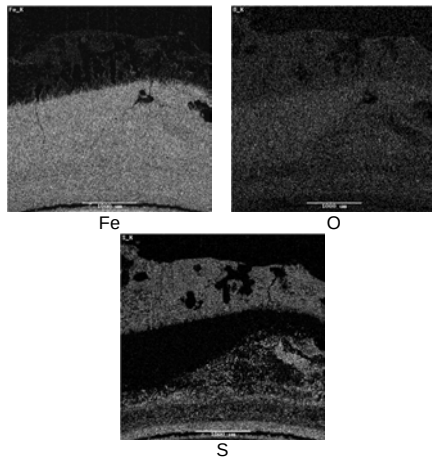
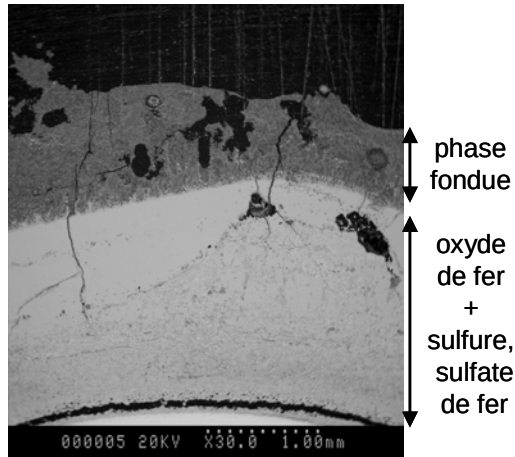


Figure 27 : Photographie MEB de la couche d'oxyde de fer avec des strates de sulfure/sulfate de fer et "images X" des éléments Fe, S et O de l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, HCl = 200 ppm et $\text{SO}_2 = 200$ ppm (essai 20-face opposée).

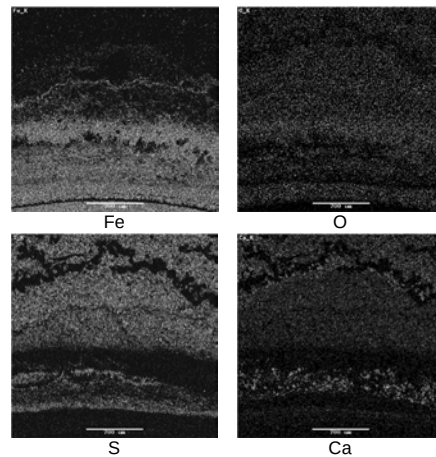
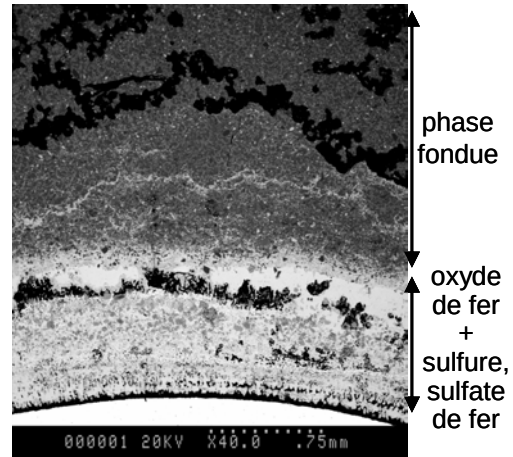


Figure 28 : Photographie MEB de la couche d'oxyde de fer avec des strates de sulfates de fer et de calcium et "images X" des éléments Fe, S, O et Ca de l'essai réalisé à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, HCl = 2000 ppm, $\text{SO}_2 = 200$ ppm (essai 16-face avant).

Les épaisseurs de la couche d'oxyde de fer pour les différentes faces du tube, à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C sont regroupées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Epaisseurs de la couche d'oxyde de fer ($\mu\text{m}/48\text{h}$) pour les trois faces du tube considérées à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C .

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^{\circ}\text{C})$	HCl (ppm)	SO_2 (ppm)	Ep avant	Ep 90°	Ep opposée
18	650	1100	110	140	330	150
3	650	1100	110	100	190	400
14	850	2000	200	1240	1290	1090
16	850	2000	20	940	850	980
20	850	200	200	1030	1880	1730
22	850	200	20			

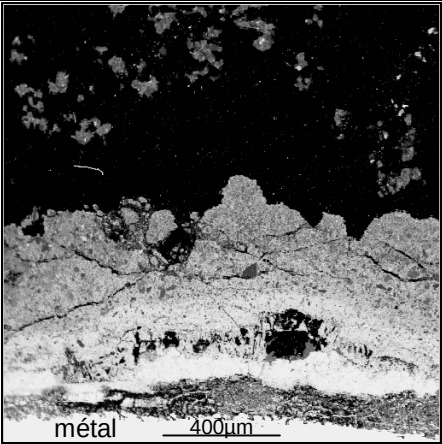
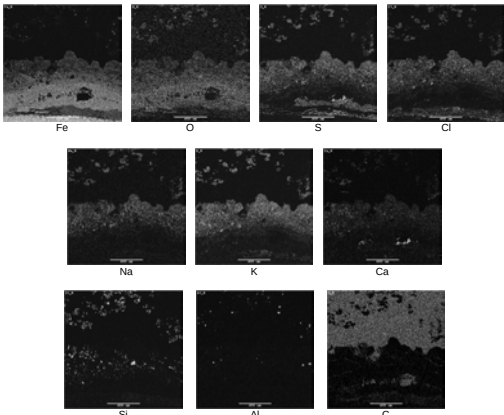
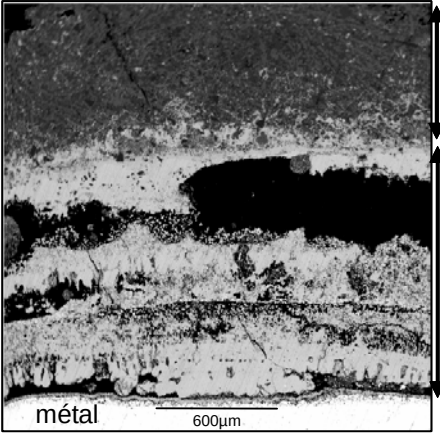
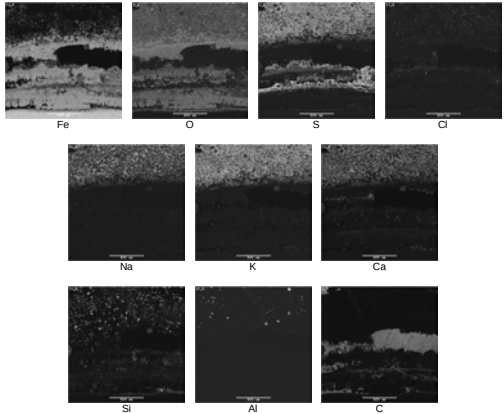
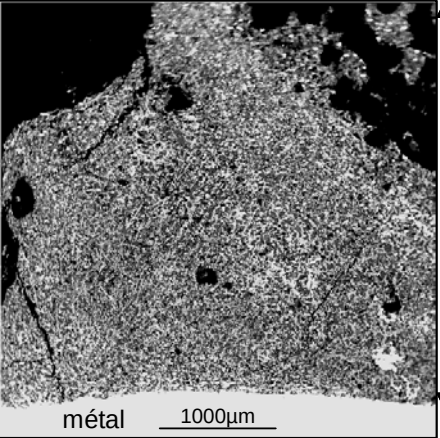
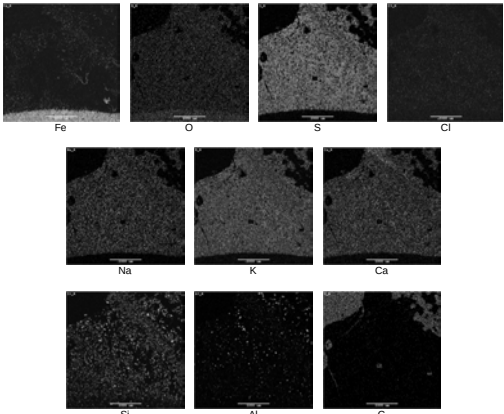
Remarque : comme les vitesses de corrosion de l'essai 22 semblaient sous-estimées comparées aux autres essais, la suite des analyses n'a pas été réalisée.

Les épaisseurs de la couche d'oxyde de fer ne sont pas tout à fait reproductibles (encadrés en rouge), toutefois elles sont du même ordre de grandeur. Les pressions en HCl et en SO₂ semblent n'avoir aucune influence sur l'épaisseur de cette couche d'oxyde de fer. En revanche la température des fumées favorise sa croissance.

II.D.3 Phase fondue – dépôt de scories

A haute température, avec cette composition de cendres enrichies en chlore, les phases fondues sont systématiquement présentes sur les trois faces du tube. Les photographies présentées dans le Tableau 18 sont caractéristiques des observations effectuées à haute température.

Tableau 18 : Phase fondue à haute température ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C).

Conditions expérimentales	Photographie MEB	Cartographie élémentaire
$T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ HCl = 1100 ppm SO ₂ = 110 ppm (essai 18) face à 90°	 Dépôt de scorie phase fondue oxyde de fer interphase M/O métal 400µm	 Fe O S Cl Na K Ca Si Al C
$T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ HCl = 2000 ppm SO ₂ = 200 ppm (essai 14) face avant	 phase fondue oxyde de fer métal 600µm	 Fe O S Cl Na K Ca Si Al C
$T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ HCl = 200 ppm SO ₂ = 200 ppm (essai 20) face avant	 phase fondue métal 1000µm	 Fe O S Cl Na K Ca Si Al C

A haute température ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C), avec cette série de cendres, le dépôt de scorie est formé d'agrégats de scories fondues (Figure 29 et Figure 30). Ce dépôt n'est, par ailleurs, présent, dans la grande majorité des cas, uniquement sur la face avant.

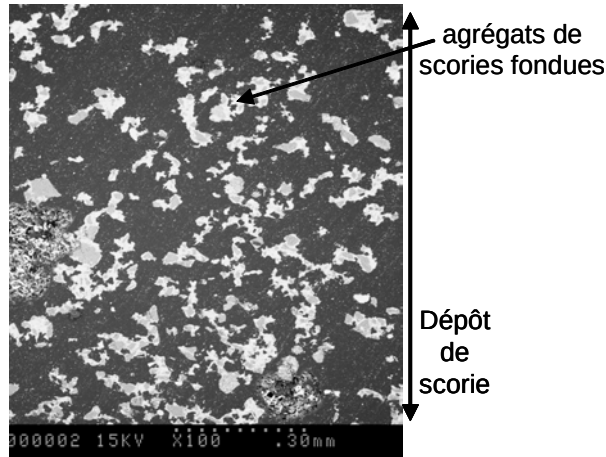


Figure 29: Photographie MEB illustrant les agrégats de scories fondues à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$ (essai 3).

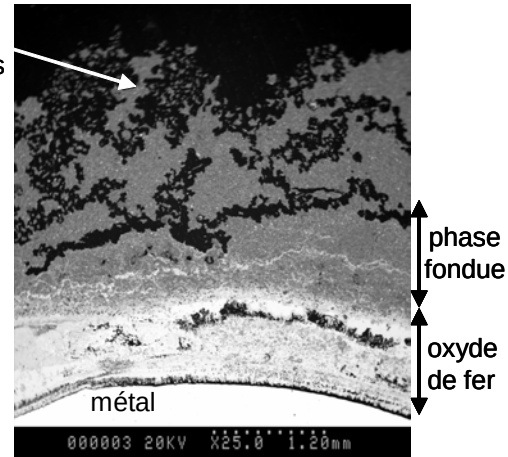


Figure 30: Photographie MEB illustrant les agrégats de scories fondues à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 2000 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 20 \text{ ppm}$ (essai 16).

Pour tous les essais réalisés avec cette composition de cendres (UVEOM CI), les cartographies de répartition élémentaire identifient dans les phases fondues et dans les dépôts de scories, les éléments suivants : O, S, Na, K, Ca, Si, Al. A $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, l'élément chlore est détecté dans la zone fondue et dans le dépôt de scorie. D'après la quantification des éléments soufre et chlore réalisée dans le dépôt de scorie, il a été constaté que ce dernier s'enrichissait en soufre lorsque l'on s'éloignait du métal. Inversement, le dépôt est plus riche en chlore à proximité de l'interface oxyde/dépôt (Figure 31).

Par contre, à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, l'élément chlore n'est présent qu'à l'état de traces, voire absent. Les quantifications des éléments soufre et chlore effectuées dans la phase fondue révèlent que celle-ci s'enrichissait en soufre lorsque l'on s'éloignait du métal. En revanche aucune gradation de l'élément chlore n'a été constatée dans les zones fondues (Figure 32).

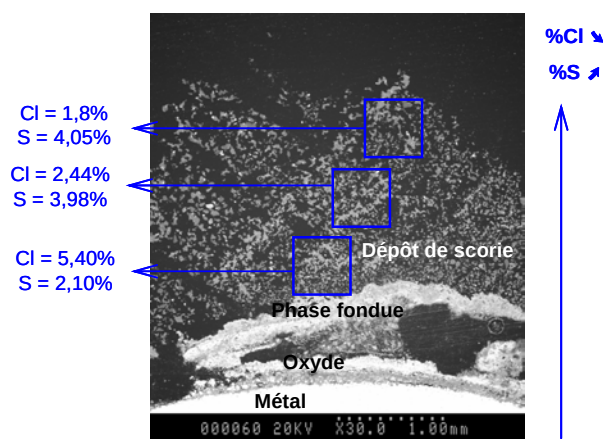


Figure 31: Evolution de la quantité des éléments soufre et chlore (% atomique) dans le dépôt de scorie à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$ (essai 18).

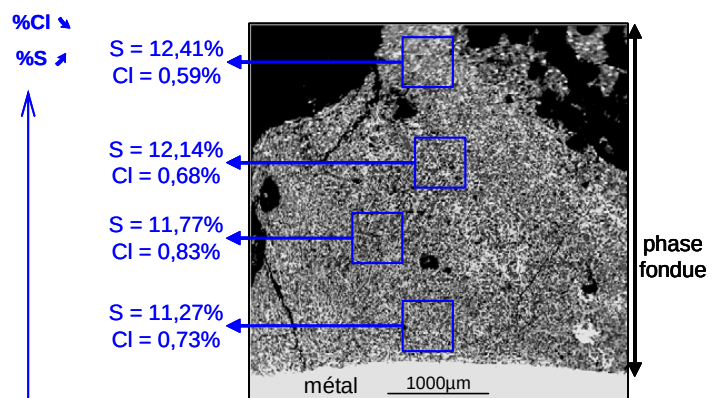


Figure 32: Evolution de la quantité des éléments soufre et chlore (% atomique) dans la phase fondue à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 200 \text{ ppm}$, $\text{SO}_2 = 200 \text{ ppm}$ (essai 20).

Les épaisseurs ($\mu\text{m}/48\text{h}$) de cette phase fondue pour les différentes faces du tube sont reportées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Epaisseurs de la phase fondue pour les trois faces du tube à $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$ et 850°C .

Exp Name	$T_{\text{fumées}} (^\circ\text{C})$	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	Ep avt	Ep 90	Ep opp
18	650	1100	110	240	380	40
3	650	1100	110	500	2100	330
14	850	2000	200	3500	240	430
16	850	2000	20	2500	230	240
20	850	200	200	2970	280	880

A $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$, les zones fondues sont présentes sur les trois faces du tube pour les deux essais réalisés sur les points centraux (essais 3 et 18), en revanche leurs épaisseurs ne sont pas comparables. Ces observations révèlent que la formation des zones fondues ainsi que leur croissance sont des phénomènes complexes.

En comparant les essais deux à deux, une certaine influence de la température sur la croissance de la phase fondue est mise en évidence sur la face du tube exposée à l'arrivée des réactifs. L'augmentation de la température des fumées favorise la croissance de la zone fondue (Figure 33) puisque plus la température des fumées est élevée, plus la possibilité de rencontrer des eutectiques est élevée. Par contre, les pressions partielles en HCl et en SO₂ ne semblent n'avoir aucune influence significative sur le développement de cette phase fondue (Figure 34).

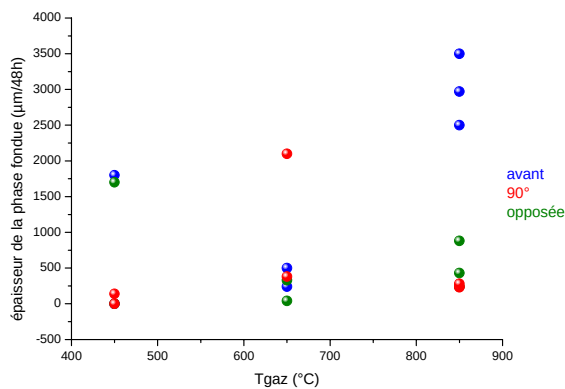


Figure 33 : Epaisseurs de la phase fondue en fonction de la température des fumées pour les trois faces du tube considérée.

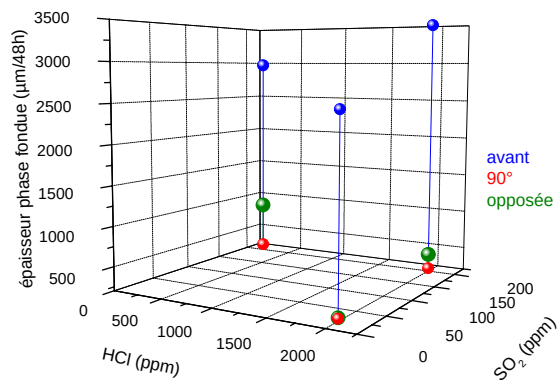


Figure 34 : Epaisseurs de la zone fondue en fonction de P_{HCl} et P_{SO_2} à $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$ pour les trois faces du tube.

II.E Discussion

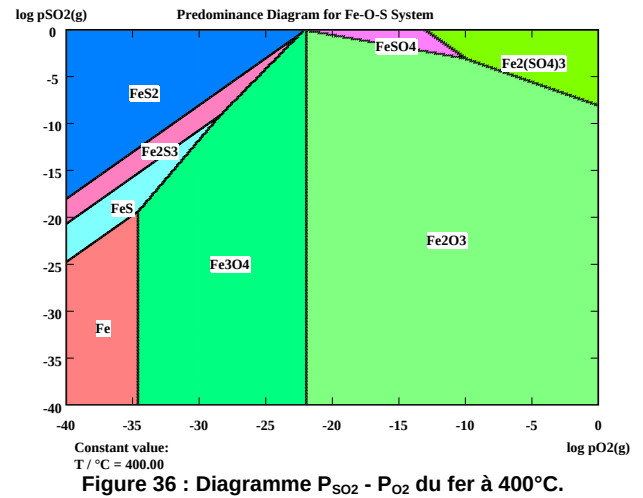
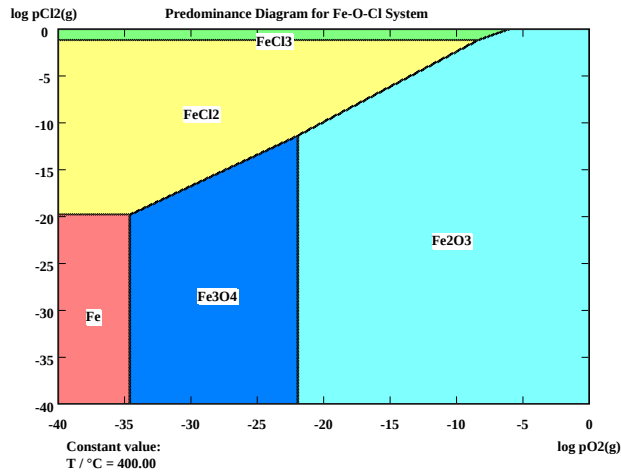
A l'issu des analyses effectuées au MEB et à la microsonde, la température des fumées joue un rôle prépondérant dans la corrosion. Ces analyses confirment les résultats obtenus en termes de vitesses de corrosion. Dans l'ensemble, les faciès de corrosion observés à basse température sont différents de ceux à haute température.

II.E.1 Nature de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde

A basse température, $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, les pressions partielles en HCl et en SO₂ ont une influence sur la composition des produits de corrosion notamment aux interfaces métal/oxyde.

En effet, lorsque la teneur en HCl dans les fumées est faible, la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde est relativement mince et continue. Localement à l'interface métal/oxyde, la pression partielle en oxygène est faible et lorsque l'activité en chlore et en soufre est suffisante, la

formation de chlorures et de sulfures métalliques est possible. D'après les diagrammes de stabilité des espèces Fe-Cl-O (Figure 35) et des espèces Fe-S-O (Figure 36) à 400°C, température du tube, cette couche de corrosion est, par conséquent, constituée essentiellement de sulfure de fer (FeS), d'oxyde de fer (Fe_3O_4) et parfois quelques chlorures de fer (FeCl_2) peuvent s'y incorporer.



Pour de fortes teneurs en HCl dans les fumées, cette couche est plus épaisse, et principalement constituée de chlorure de fer. Les chlorures métalliques étant volatils, ils s'évaporent, ce qui conduit à la formation d'une couche de chlorure de fer non continue et non adhérente. Pour un ratio HCl/SO₂ suffisamment élevé, des chlorures alcalins (NaCl et KCl) sont observés dans la couche de chlorure de fer à l'interface métal/oxyde. L'augmentation de la pression partielle de HCl permet la formation, par oxydation active, et la stabilisation des chlorures de fer. La présence de chlorures alcalins à la surface du métal, résultant de leur condensation [2,3], et leur interaction avec les chlorures de fer peut conduire à la formation de mélanges eutectiques à très bas point de fusion (Tableau 20).

Tableau 20 : Points de fusion de différents eutectiques avec des chlorures.

Mélanges eutectiques (% molaire)	Point de fusion (°C)
25 NaCl – 75 FeCl_3	156
60 KCl – 40 FeCl_2	355
58 NaCl – 42 FeCl_2	370
NaCl – KCl – FeCl_2	380

La corrosion, dans ces conditions, se produit par l'intermédiaire d'une phase liquide qui engendre une augmentation des cinétiques de dégradation du matériau.

Les deux essais réalisés à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, HCl = 2000 ppm et SO₂ = 20 ppm (essais 17 et 29) présentent des faciès de corrosion différents. En effet, la condensation des chlorures alcalins conduisant à la formation de mélanges eutectiques et donc à l'apparition de zone fondue n'a été observée que sur un seul essai (essai 17). Par contre, pour l'essai 29 où la présence de chlorures alcalins et de phase fondue à l'interface métal/oxyde n'a pas été détectée, la cinétique de dégradation du matériau était régie essentiellement par une attaque en phase gazeuse [4].

Ces différences expliquent, de ce fait, la non reproductibilité des résultats de vitesse de corrosion localisée, notamment sur la face avant du tube pour ces deux essais (Tableau 21– encadrés en rouge) puisque la vitesse de corrosion augmente en présence de phases fondues, alors que les vitesses moyennes et sur la face à 90° par rapport au flux gazeux sont semblables.

Tableau 21 : Vitesses de corrosion (en mm/8000h) des essais réalisés à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, HCl = 2000 ppm et SO₂ = 200 ppm (essais 17 et 29).

Essais	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	5 cm			6 cm			7 cm		
			V_{moyen}	V_{avant}	V_{90}	V_{moyen}	V_{avant}	V_{90}	V_{moyen}	V_{avant}	V_{90}
17	2000	20	18,0	11,4	24,8	14,9	8,5	20,8	12,3	5,6	21,4
29			15,0	3,7	26,6	13,6	1,4	28,2	10,2	0,3	19,7

A basse température, il est possible d'établir une corrélation entre la nature de la couche de corrosion située à l'interface métal oxyde et la vitesse de corrosion Figure 37 :

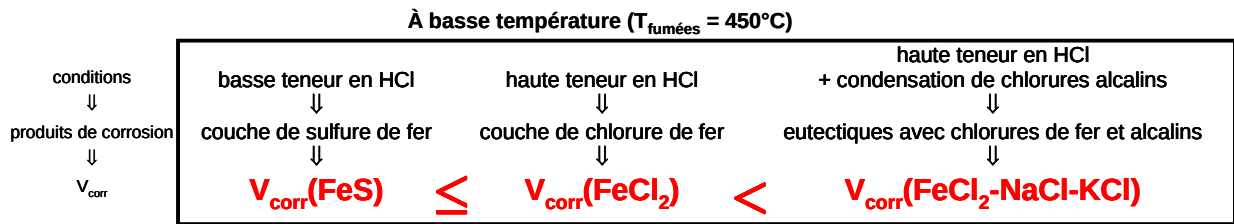


Figure 37 : Corrélation entre la nature de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde et la vitesse de corrosion.

A haute température, $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C , les pressions partielles en HCl et SO_2 ont également une influence sur la composition des produits de corrosion notamment à l'interphase métal/oxyde. A ces températures, l'apparition de piqûres à la surface du métal peut être détectée. Lorsque le ratio $\text{HCl}/\text{SO}_2 > 1$, des chlorures de fer (FeCl_2) sont identifiés en fond de piqûres et à l'interphase métal/oxyde. En surface de cette couche de chlorures de fer, une couche de sulfure de fer (FeS) est présente. Les piqûres traduisent un mécanisme de corrosion par oxydation active où se forment des chlorures métalliques. La température des fumées favorise l'évaporation des chlorures métalliques, c'est pourquoi à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ et à basse teneur en HCl avec un ratio $\text{HCl}/\text{SO}_2 = 1$, les chlorures de fer sont absents laissant place aux sulfures de fer. De même, la température favorise l'évaporation des chlorures alcalins (Figure 38), ainsi à haute température, ces derniers sont rarement détectés à la surface du métal.

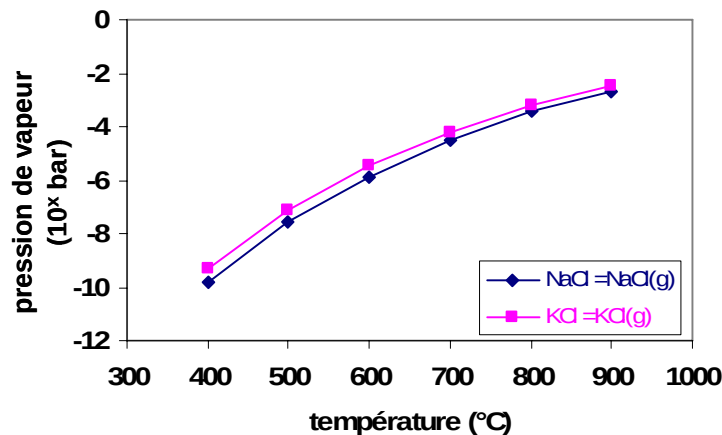


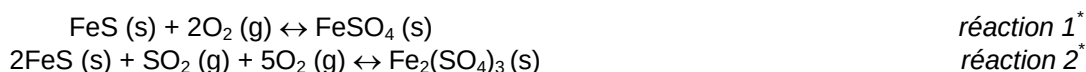
Figure 38 : Pression de vapeur des chlorures alcalins en fonction de la température calculée avec HSC [5].

II.E.2 Nature de la couche d'oxyde de fer

A basse température, la couche d'oxyde de fer (Fe_2O_3) est relativement homogène et continue sur toute la circonférence du tube, ce qui lui confère un caractère assez protecteur. En revanche, **à haute température**, elle présente de nombreux décollements et fissures et ce d'autant plus que la température des fumées est élevée. Favorisées par la température, l'évaporation et la diffusion des chlorures métalliques à travers la couche d'oxyde de fer, engendrent des dégradations de cette couche protectrice telles que des craquements, fissures, porosité,... Ces défauts permettent l'accès jusqu'au métal des gaz et même des espèces présentes dans les cendres entretenant ainsi la corrosion. Ce phénomène explique la présence de strates de sulfures, sulfates de fer et même de sulfates de calcium dans cette couche d'oxyde de fer. Les différentes étapes intervenant dans

l'élaboration de ces couches peuvent s'apparenter à celles décrites dans le chapitre précédent avec les cendres UVEOM (Chapitre III – figure 49).

- Les couches de chlorure, sulfure et oxyde de fer se forment simultanément à la surface du métal.
- Les espèces gazeuses (chlore, soufre) diffusent à travers la couche d'oxyde de fer *via* les fissures et les pores jusqu'à l'interface métal/oxyde où la pression en oxygène est suffisamment faible pour que la formation des sulfures et chlorures de fer soit possible.
- Les chlorures étant volatils, ils s'évaporent. Les sulfures restent stables et une couche de sulfure de fer peut alors se former.
- La volatilisation des chlorures de fer entraîne une perte d'adhérence de la couche d'oxyde de fer.
- La diffusion de ces chlorures de fer à travers la couche d'oxyde va induire une dégradation de cette couche d'oxyde : craquements, fissures, porosité,...
- Sous cette couche, l'oxygène, le chlore et le soufre gazeux pénètrent *via* les fissures. Les parties du métal mises à nu se retrouvent alors dans les conditions propices à la formation de nouvelles couches d'oxydes et de sulfures de fer.
- La répétition de ces différentes étapes conduit au développement d'une couche d'oxydes et d'aspect feuilleté avec des strates de sulfures de fer.
- Lorsque ces sulfures de fer atteignent des régions où l'activité en oxygène est suffisante, ils forment des sulfates de fer selon les réactions suivantes :



- Ainsi, à proximité de la surface du métal, où la pression partielle en oxygène est faible, des strates de sulfures de fer (FeS) sont présentes dans la couche d'oxyde fer (Fe₃O₄). Alors qu'à proximité de l'interface oxyde/zone fondue, lorsque l'activité en oxygène est suffisante, il s'agit de strates de sulfates de fer (Fe₂(SO₄)₃) dans une couche d'oxyde de fer constituée par Fe₂O₃.

La présence des strates de sulfates de calcium peut s'expliquer par ce même mécanisme. Il en est de même pour la présence des éléments chlore et calcium détectés dans les fissures.

II.E.3 Phases fondues – dépôt de scories

Lorsque la température des fumées est suffisamment élevée, le point de fusion de la scorie peut être atteint. Dans ces conditions, les différentes espèces présentes dans la scorie peuvent, en interaction avec les produits de corrosion formés à partir du métal et/ou entre elles, former un nombre considérable de mélanges eutectiques à plus ou moins bas point de fusion. Les cendres enrichies en chlorures alcalins (40% massique de chlorures alcalins) vont permettre de rencontrer des eutectiques avec des chlorures dont le point de fusion est plus faible que ceux avec des sulfates. La température de fusion de ces composés sera fonction de la proportion des différents constituants dans le mélange. Des zones fondues peuvent ainsi apparaître localement à l'interface oxyde/dépôt, les réactions sont alors rapides et les phénomènes de dissolution/précipitation des oxydes métalliques appelés "fluxage" peuvent intervenir [6,7].

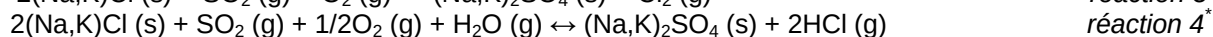
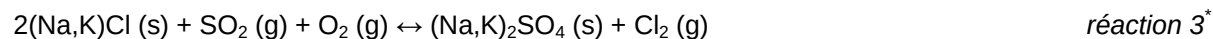
Avec la série de cendres enrichies en chlorures alcalins (UVEOM CI), les phases fondues sont systématiquement présentes à haute température ($T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$ et 850°C) et parfois même à basse température ($T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$).

Avec cette composition de cendres enrichies en chlorures alcalins, quelle que soit la température des fumées, le dépôt de scorie est constitué d'agrégats de scories fondues. Les chlorures présents dans les cendres permettent de diminuer le point de fusion des scories. C'est pourquoi le dépôt est constitué d'agrégats de scories fondues. Ceux-ci initient la formation de mélanges eutectiques à

* Les données thermodynamiques de ces réactions sont présentées en annexe IV.

l'interface oxyde/dépôt et sont ainsi à l'origine de l'apparition de phases fondues à la surface de la couche d'oxyde de fer.

Toutefois, en présence d'O₂ et de SO₂ dans les gaz de combustion, les chlorures alcalins se convertissent en sulfates (réactions 3 et 4) : sulfatation des chlorures alcalins [8,10].



Le facteur limitant dans les réactions de sulfatation est la quantité de SO₂ disponible dans les fumées. Si la quantité de SO₂ est supérieure à celle des chlorures alcalins, tous les NaCl sont sulfatés et ceci très rapidement [11].

A basse température, en surface de la couche d'oxyde de fer, des agrégats de scories fondues apparaissent. Ils constituent les précurseurs de mélanges eutectiques avec des chlorures puisque ces agrégats sont plus riches en élément chlore que les particules de cendres. Pour un ratio HCl/SO₂ suffisamment élevé, la totalité des chlorures alcalins de la cendre UVEOM CI n'est pas convertie en sulfates. Ces espèces, en interaction avec les produits de corrosion du fer peuvent former des mélanges eutectiques, responsables de l'apparition de phases fondues à l'interface oxyde/dépôt. La présence de ces chlorures alcalins dans les phases fondues et dans le dépôt de scories met en évidence l'importance des réactions de sulfatation de la scorie sur la corrosion. Par ailleurs, le dépôt de scorie s'enrichit en soufre lorsque l'on s'éloigne du métal et, inversement, celui-ci est plus riche en chlore à proximité de l'interface oxyde/dépôt.

A haute température, avec la série de cendres enrichies en chlorures alcalins, les phases fondues à l'interface oxyde dépôt sont systématiquement présentes.

L'élévation de la température favorise l'évaporation des chlorures alcalins (Figure 38). C'est pourquoi à T_{fumées} = 650°C, ces phases fondues sont plus riches en chlorures alcalins qu'à T_{fumées} = 850°C pour un ratio HCl/SO₂ équivalent. L'évaporation et la sulfatation de ces chlorures alcalins présents dans la scorie expliquent leur présence dans ces zones fondues et dans le dépôt de scorie qu'à l'état de traces, voire même leur absence lorsque le ratio HCl/SO₂ = 1.

Dans la phase fondue et dans le dépôt de scories, la quantification des éléments soufre et chlore révèle que ces dépôts s'enrichissent en soufre lorsque l'on s'éloigne du métal. Ce phénomène est dû au fait que l'augmentation de la température (lorsque l'on s'éloigne du métal (T_{métal} = 400°C)) favorise l'évaporation des chlorures et augmente ainsi les cinétiques des réactions de sulfatation.

Lorsque la température de fusion de la scorie est atteinte, des phases fondent à l'interface oxyde/dépôt. Ce phénomène reste cependant complexe et incertain au vu des résultats obtenus avec les essais doublés à basse (T_{fumées} = 450°C - essais 17 et 29) et à haute (T_{fumées} = 650°C - essais 3 et 18) température. Les effets des différents facteurs étudiés comme T_{fumées}, P_{HCl} et P_{SO2} sur cette réponse n'ont pas été démontrés de manière probante. Toutefois, il semblerait que la température des fumées, sur la face exposée aux réactifs, favorise la croissance de cette couche de corrosion.

Ces phases fondues, par mécanisme de dissolution/reprécipitation de la couche d'oxyde appelé "fluxage", détruisent le film protecteur que formait la couche d'oxyde. Elles augmentent ainsi les cinétiques de dégradation du métal. De ce fait, il est logique de penser que, localement, la vitesse de corrosion augmente avec la croissance de ces phases fondues. Sur la face exposée aux réactifs, la Figure 39 présentant la vitesse de corrosion face avant en fonction de l'épaisseur de la zone fondue et de la température des fumées confirme cette hypothèse.

* Les données thermodynamiques de ces réactions sont présentées en annexe.

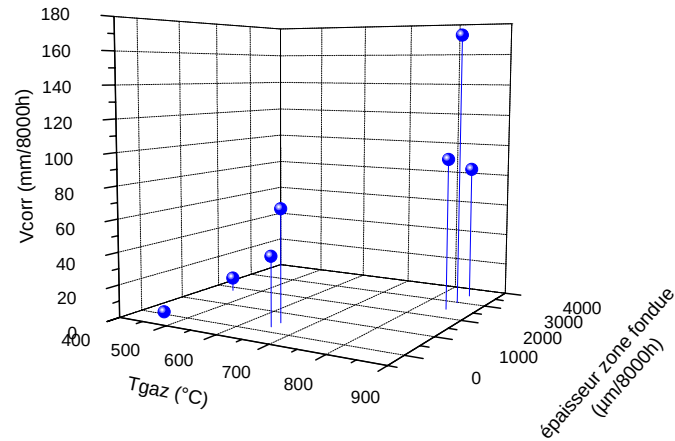


Figure 39 : Vitesse de corrosion face avant en fonction des épaisseurs de la phase fondue et de la température des fumées.

Les figures suivantes (Figures 40 à 45) montrent des représentations schématiques de ces différents faciès de corrosion obtenus à basse et à haute températures. Ces morphologies sont à rapprocher des vitesses de corrosion représentées en unités arbitraires.

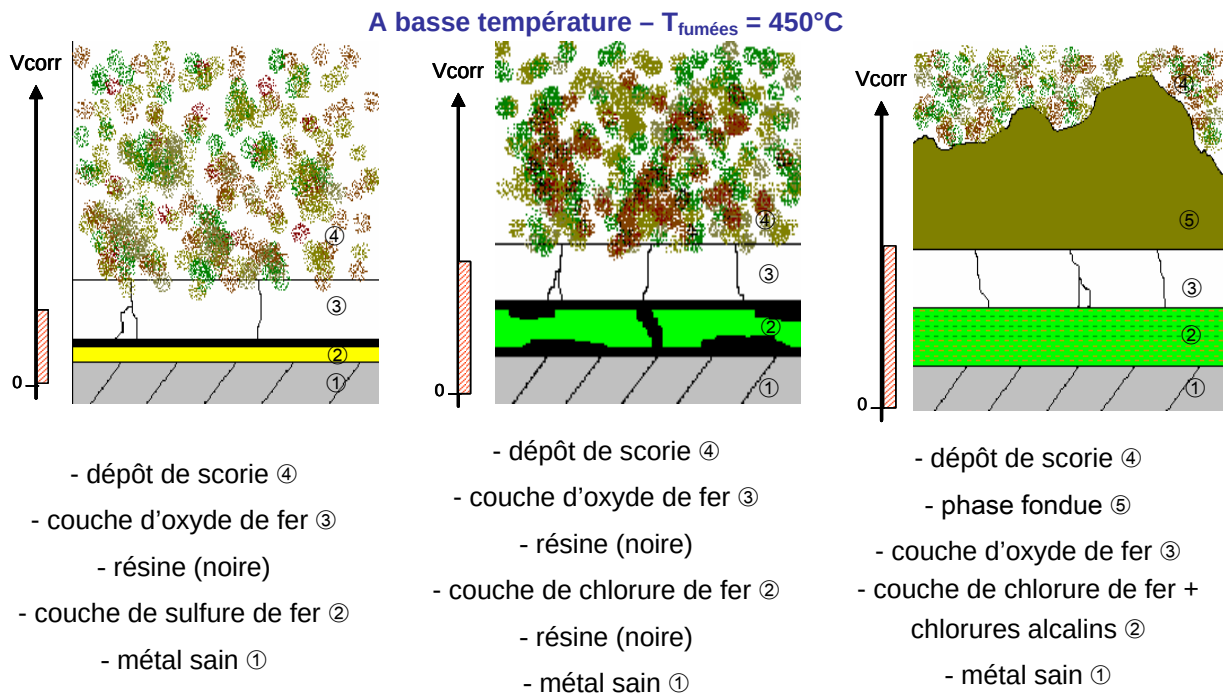
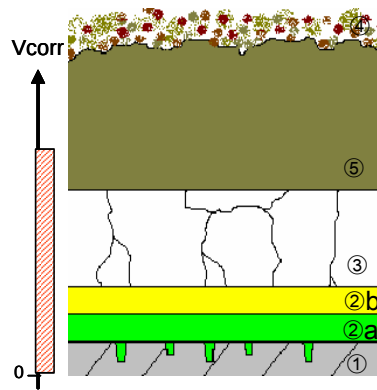


Figure 40 : Faciès de corrosion observé à $T_{fumées} = 450^{\circ}C$ et à basse teneur en HCl.

Figure 41 : Faciès de corrosion observé à $T_{fumées} = 450^{\circ}C$ et à haute teneur en HCl.

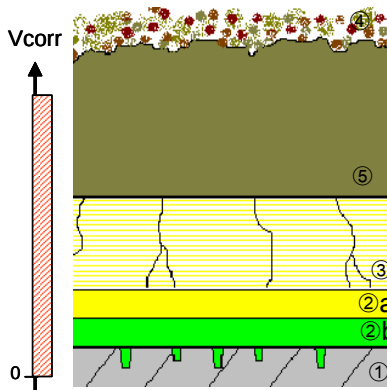
Figure 42 : Faciès de corrosion observé à $T_{fumées} = 450^{\circ}C$ et avec un ratio HCl/SO₂ élevé.

A haute température – $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C



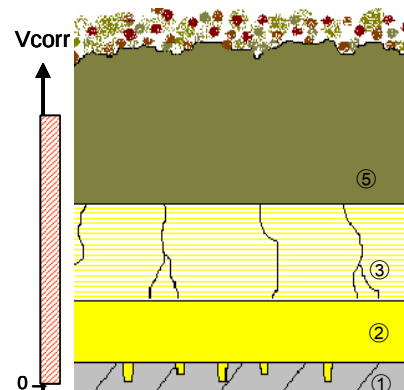
- dépôt de scorie ④
- phase fondue ⑤
- couche d'oxyde de fer ③
- couche de sulfure de fer ②b
- couche de chlorure de fer ②a
- piqûres – chlorure de fer
- métal sain ①

Figure 43 : Faciès de corrosion observé à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$.



- dépôt de scorie ④
- phase fondue ⑤
- couche d'oxyde de fer en présence de S et/ou Ca ③
- couche de sulfure de fer ②b
- couche de chlorure de fer ②a
- piqûres – chlorure de fer
- métal sain ①

Figure 44 : Faciès de corrosion observé à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ avec un ratio $\text{HCl}/\text{SO}_2 > 1$.



- dépôt de scorie ④
- phase fondue ⑤
- couche d'oxyde de fer en présence de S et/ou Ca ③
- couche de sulfure de fer ②
- piqûres – sulfure de fer
- métal sain ①

Figure 45 : Faciès de corrosion observé à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ avec un ratio $\text{HCl}/\text{SO}_2 = 1$.

Au vu de tous les résultats obtenus avec les essais réalisés avec des cendres enrichies en chlore, la condensation de NaCl et KCl n'a pu être mise en évidence qu'à basse température où le gradient de température entre les fumées (450°C) et le métal (400°C) est de 50°C . La température favorisant l'évaporation des chlorures alcalins et la sulfatation de ces derniers en milieu oxydant et en présence de SO_2 [8,11] peuvent expliquer leur absence à la surface du tube.

III - Conclusion

Avec cette série de cendres, la température des fumées joue un rôle prépondérant sur la corrosion. En effet, les vitesses de corrosion ainsi que l'épaisseur de couche d'oxyde de fer augmentent de manière exponentielle avec $T_{\text{fumées}}$.

A basse température, $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$, les influences des pressions partielles en HCl et SO_2 ont été identifiées sur les vitesses de corrosion. P_{HCl} favorise la corrosion par oxydation active. La présence de chlorure de fer, notamment à haute teneur en HCl, à l'interface métal/oxyde met en évidence ce mécanisme. Alors que la P_{SO_2} a un effet bénéfique puisqu'il limite la corrosion. Les faciès de corrosion confirment ces observations.

Le ratio HCl/SO_2 semble également avoir une influence sur la corrosion. A haute teneur en HCl, les chlorures métalliques formés à l'interface métal/oxyde par oxydation active sont stabilisés. Lorsque la teneur en SO_2 dans les fumées est faible, les chlorures alcalins présents dans cette composition de cendres enrichies en chlorures alcalins ne sont pas tous convertis en sulfates. Les micrographies de l'essai réalisé dans les conditions $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$ avec le ratio HCl/SO_2 le plus élevé de notre étude (essai 17) en témoignent, puisque la présence de ces chlorures alcalins dans la couche de chlorure

de fer, dans les zones fondues et dans le dépôt de scorie a été détectée. Aux interfaces métal/oxyde et oxyde/dépôt, les chlorures alcalins, en interaction avec les produits de corrosion du métal, peuvent ainsi former des mélanges eutectiques à bas point de fusion. La corrosion, dans ces conditions, se produit par l'intermédiaire d'une phase liquide où les dégradations du matériau sont accélérées. Cet essai réalisé dans ces conditions expérimentales a été doublé. Il s'avère que, sur la face exposée aux réactifs, les faciès de corrosion obtenus sont différents puisque la présence de phases fondues n'a pas été observée pour ces deux essais. La non reproductibilité de ces résultats met en évidence que le développement d'une zone fondue est un phénomène local, complexe et aléatoire. Toutefois, elle a permis de confirmer le fait que la vitesse de corrosion augmente en présence de zone fondue.

Par conséquent, à basse température, la cinétique de dégradation du matériau est principalement régie par une attaque en phase gazeuse type oxydation active. Toutefois, occasionnellement, lorsque le ratio HCl/SO_2 le permet, l'apparition de phases fondues peut être le principal responsable de la corrosion du métal.

A haute température, $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$ et 850°C , le point de fusion de la scorie est atteint. Par conséquent, les éléments présents dans les scories, en interaction avec les produits de corrosion du métal peuvent former des mélanges eutectiques responsables de l'apparition de phases fondues à l'interface oxyde/dépôt. A $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$, les micrographies ont révélé la formation de composés eutectiques avec des chlorures et des sulfates. En revanche, à $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$, bien que cette série d'essais ait été réalisée avec des cendres enrichies en chlorures alcalins, la plupart des mélanges eutectiques rencontrés ont été formés avec des sulfates. En effet, les réactions de sulfatation de la scorie ainsi que l'évaporation des chlorures alcalins notable à cette température sont responsables de la présence à l'état de traces voire l'absence de ces éléments dans ces zones fondues et même dans le dépôt de scorie.

Ainsi, à haute température, les dégradations subies par le matériau sont essentiellement dues à la formation de phases fondues.

Références bibliographiques

- [1] **MODDE 7 – UMETRICS** : software for design of experiments and optimization, Sept. 2003.
- [2] **M. MONTGOMERY**, "Characterization of deposits and their influence on corrosion in waste incineration plants in Denmark", CORROSION 2001, Paper 1184.
- [3] **N. OTSUKA, Y. NISHIYAMA**, "Thermodynamic equilibrium calculations of deposits on superheater tubes in waste incinerators", CORROSION 2000, Paper 229.
- [4] **H. J. GRABKE**, "Fundamental mechanism of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature range 400 to 900°C", Published in Incinerating Municipal and industrial Waste, Ed. Bryers R. W., Hemisphere Publ. Corp., 1991.
- [5] **HSC Chemistry for Windows**, Chemical reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, version 5.1, 2005.
- [6] **R. A. RAPP**, "Hot corrosion of materials : a fluxing mechanism ?", Corrosion Science 44, 2002, 209-221.
- [7] **R. A. RAPP, K. S. GOTO**, "Hot Corrosion of Metals by Molten Salts, Molten Salts 1", in J. Braunstein, J. R. Selman (Eds), Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 1981, 159.
- [8] **H. J. GRABKE, E. REESE, M. SPIEGEL**, "The effect of chlorides, hydrogen chloride and sulphur dioxide in the oxidation of steels below deposits", Corrosion Science, Vol. 37, N°7, 1995, pp 1023-1043.
- [9] **P. GLARBORG, P. MARSHALL**, "Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates", Combustion and Flame 141, 2005, pp 22-39.
- [10] **N. OTSUKA**, "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, 2002, pp 265-283.
- [11] **J. PYYKÖNEN, J. JOKINIEMI**, "Modeling alkali chloride superheater deposition and its implications", Fuel Processing Technology 80, 2003, pp 225-262.

Chapitre V : Synthèse

I - Mise en évidence de l'effet des cendres	166
I.A Vitesse de corrosion.....	166
I.B Etude des produits de corrosion : morphologie et composition	167
II - Comparaison cendres UVEOM / UVEOM Cl	169
II.A Influence de la nature de la cendre sur les vitesses de corrosion.....	170
II.A.1 Effet de la température et des cendres	170
II.A.2 Effet des pressions partielles en HCl et en SO ₂	174
II.A.3 Conclusions sur les vitesses de corrosion	175
II.B Analyse des produits de corrosion	176
II.C Discussion	178
III - Conclusion.....	179

L'utilisation du pilote de corrosion développé au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) a permis d'étudier la résistance à la corrosion de l'alliage TU37C en fonction de la température et de la composition des gaz (teneurs en HCl et SO₂) en présence de cendres de composition différente, l'une dite classique (notée UVEOM), l'autre enrichie en chlorures alcalins (notée UVEOM Cl) (Tableau 1). L'objectif de ce chapitre est de comparer les résultats obtenus avec ces deux compositions de cendres afin de mettre en évidence l'influence de la teneur en chlorures alcalins dans les cendres sur la corrosion.

Tableau 1 : Composition des cendres (% massique).

	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	KCl	NaCl	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (2 :1)	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O
UVEOM	5	5	5	5	25	5	50
UVEOM Cl	5	5	20	20	25	5	20

I - Mise en évidence de l'effet des cendres

Les premiers essais de corrosion ont été réalisés sur les points centraux ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, HCl = 1100 ppm et SO₂ = 110 ppm) afin de montrer l'effet de la nature des cendres sur la corrosion. Ces derniers ont été doublés afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les conditions expérimentales de ces essais ainsi que les vitesses de corrosion moyennes des trois sections de l'échantillon sont présentées dans le Tableau 2. Rappelons que la température des fumées au niveau de l'épingle n'est pas homogène. Pour une température de consigne de 650°C, les températures réelles des fumées selon les sections de l'échantillon sont les suivantes :

- 5cm : $T_{\text{fumées}} = 654^{\circ}\text{C}$
- 6cm : $T_{\text{fumées}} = 638^{\circ}\text{C}$
- 7cm : $T_{\text{fumées}} = 616^{\circ}\text{C}$

Tableau 2 : Conditions expérimentales et vitesses de corrosion moyennes des différents essais réalisés sur les points centraux.

Essai	Cendres	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	V _{gaz} (mm/s)	V _{moyen} (mm/8000h)		
					T _{fumées} = 654°C	T _{fumées} = 638°C	T _{fumées} = 616°C
1	Sans cendre	12,4	17,8	3,7	6,5	6,0	5,1
19		12,8	17,5	5,7	6,9	6,0	5,2
27	UVEOM sans Cl	13,4	18,0	4,1	7,6	6,9	5,2
2	UVEOM	11,5	18,7	3,3	17,3	14,7	10,4
9		11,5	18,8	4,4	15,5	11,6	10,9
3	UVEOM Cl	10,2	19,6	2,6	64,1	61,8	58,4
18		11,7	18,4	3,4	*	62,8	60,0

* cette section n'a pas été analysée.

I.A Vitesse de corrosion

La Figure 1 présente les vitesses de corrosion moyennes en fonction de la température réelle des fumées et de la nature de la cendre.

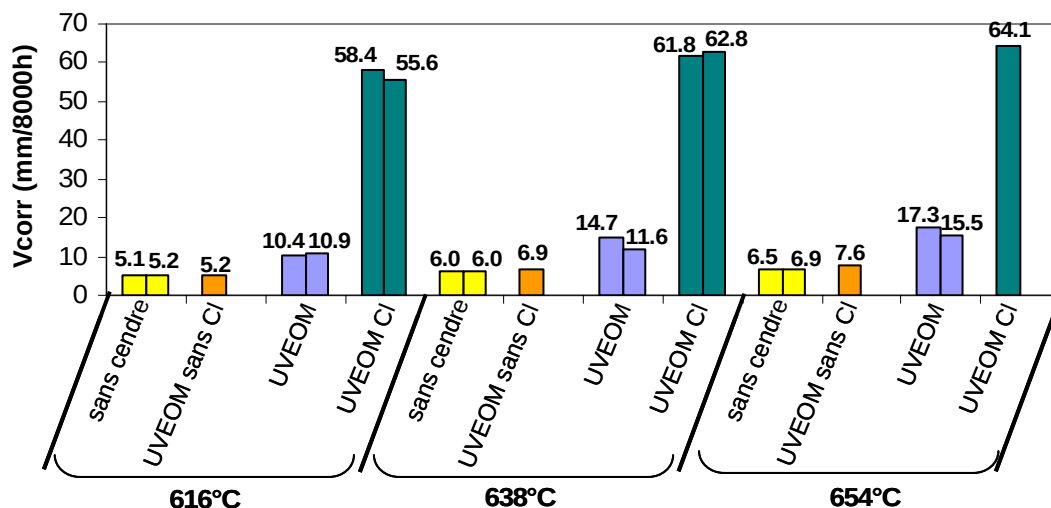


Figure 1 : Vitesses de corrosion en fonction de la température des fumées et de la nature de la cendres.

Les vitesses de corrosion déterminées sur les essais doublés étant proches, la reproductibilité des résultats est démontrée. L'ajout de cendres augmente la vitesse de corrosion. La vitesse de corrosion est beaucoup plus importante en présence de cendres enrichies en chlorures alcalins (UVEOM Cl) que celles obtenues avec les cendres dites classiques (UVEOM). Outre nature des cendres, la température des fumées joue également un rôle sur la corrosion : la Figure 1 montre ainsi que la vitesse de corrosion augmente avec la température des fumées.

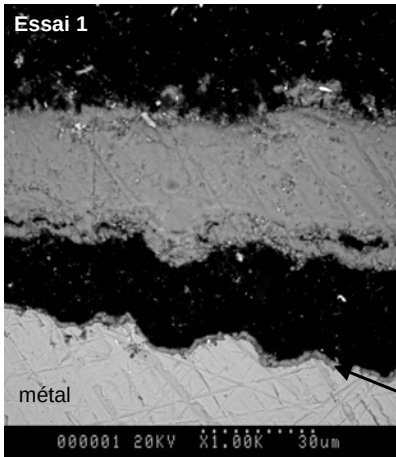
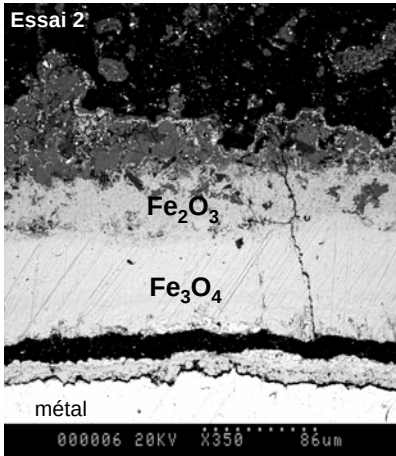
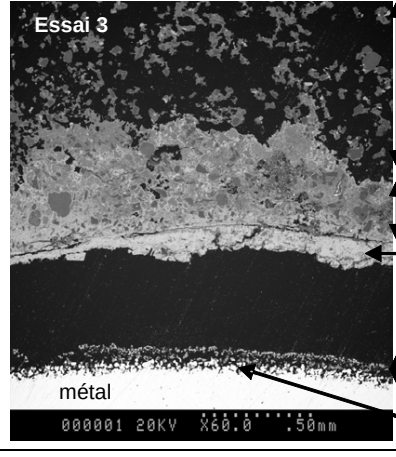
I.B Etude des produits de corrosion : morphologie et composition

Les résultats des analyses effectuées au MEB montrent que les faciès de corrosion observés sur les trois faces du tube (exposée, à 90° et opposée à l'arrivée des réactifs) sont semblables :

- corrosion non uniforme,
- plusieurs strates de corrosion, peu adhérentes, présentant des décollements et fissures.

Les faciès de corrosion obtenus en fonction du type de cendres sont présentés dans le Tableau 3. Pour chaque couple d'essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, la composition chimique des produits de corrosion ainsi que les épaisseurs des couches de corrosion sont similaires.

Tableau 3 : Faciès de corrosion observés en fonction du type de cendres à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$.

$T_{\text{fumées}} \approx 650^{\circ}\text{C}$ sans cendre essais 1 et 19	Essai 1  oxyde de fer interphase M/O métal	- sulfate de fer en surface de la couche d'oxyde de fer : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - couche d'oxyde de fer : Fe_2O_3 (de 30 à 50 $\mu\text{m}/48\text{h}$) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : $\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (de 1 à 10 $\mu\text{m}/48\text{h}$) - métal : Fe
$T_{\text{fumées}} \approx 650^{\circ}\text{C}$ cendres = UVEOM essais 2 et 9	Essai 2  dépôt de scorie phase fondue Fe_2O_3 Fe_3O_4 oxyde de fer interphase M/O métal	- dépôt de scorie - présence occasionnelle de phase fondue (de 0 à 60 $\mu\text{m}/48\text{h}$) - couche d'oxyde de fer : Fe_3O_4 et/ou Fe_2O_3 (de 90 à 120 $\mu\text{m}/48\text{h}$) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : $\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ (de 5 à 20 $\mu\text{m}/48\text{h}$) - métal : Fe
$T_{\text{fumées}} \approx 650^{\circ}\text{C}$ cendres = UVEOM Cl essais 3 et 18	Essai 3  dépôt de scorie phase fondue oxyde de fer interphase M/O piqûres métal	- dépôt de scorie - phase fondue (de 40 à 2100 $\mu\text{m}/48\text{h}$) - couche d'oxyde de fer : Fe_2O_3 (de 90 à 120 $\mu\text{m}/48\text{h}$) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : $\text{FeCl}_2 + \text{FeS}$ (de 80 à 190 $\mu\text{m}/48\text{h}$) - piqûres : FeCl_2 - métal : Fe

En présence de cendres, les épaisseurs des différentes couches de corrosion augmentent, et des phases fondues à la surface de la couche d'oxyde de fer peuvent apparaître.

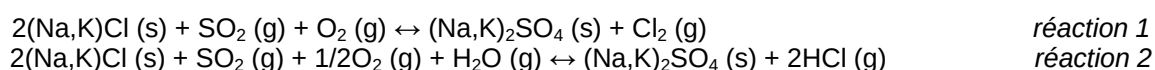
Les différences majeures décelées sur ces faciès de corrosion sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Principaux résultats obtenus à partir des essais réalisés sur les points centraux ($T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{HCl} = 1100\text{ppm}$, $\text{SO}_2 = 110\text{ppm}$).

Essai	Cendres	V_{moyenne} (mm/8000h)	Interface métal/oxyde	Phase fondue	Dépôt de scorie
1 et 19	sans	6,0	$\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	non	non
27	UVEOM sans Cl	6,9	FeS	non	sans chlorure
2 et 9	UVEOM	13,0	$\text{FeS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	occasionnelle sans chlorure	sans chlorure
3 et 18	UVEOM Cl	62,3	Piqûres $\text{FeCl}_2 + \text{FeS}$	systématique avec chlorures	avec chlorures

Pour les essais réalisés sans cendres ou UVEOM sans Cl ou avec les cendres UVEOM, la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde est essentiellement formée de sulfure de fer, FeS.

L'absence de chlorures alcalins dans la phase fondue et dans le dépôt de scorie témoigne d'un mécanisme de sulfatation de la scorie en présence de SO_2 et de O_2 selon :



Pour les essais réalisés avec les cendres UVEOM Cl, la présence de chlorures de fer à l'interface métal/oxyde peut conduire à la formation de piqûres par oxydation active à la surface du métal. En surface de la couche de chlorures de fer (FeCl_2), une couche de sulfure de fer est présente.

L'évaporation, la diffusion à travers la couche d'oxyde de fer et l'oxydation des chlorures de fer entraînent la perte d'adhérence et des dégradations (craquements, fissures, porosité) de cette couche de corrosion.

La présence de chlore dans la phase fondue permet de rencontrer des mélanges eutectiques à plus bas point de fusion que lorsque la scorie est majoritairement composée de sulfates. L'apparition de phase fondue à l'interface oxyde/dépôt augmente les cinétiques de dégradation du matériau.

II - Comparaison cendres UVEOM / UVEOM Cl

Suite aux résultats obtenus sur les points centraux, la nature de la cendre a une influence manifeste sur la corrosion. En effet, l'ajout de cendres lors des essais, notamment avec celles enrichies en chlorures alcalins, augmente les vitesses de corrosion. En présence de cendres enrichies en chlore (UVEOM Cl), la vitesse de corrosion moyenne est 2,5 fois plus importante qu'en présence de cendres dites classiques (UVEOM). De plus, la nature de la cendre influe sur la nature des produits de corrosion, en particulier aux interfaces métal/oxyde et oxyde/dépôt avec l'apparition de phase fondue. C'est pourquoi, l'influence de ces deux compositions de cendres (UVEOM et UVEOM Cl) sur la corrosion a été étudiée séparément plus en détails, c'est-à-dire en fonction de la température et de la composition des gaz de combustion dans les chapitres précédents (chapitres III et IV).

II.A Influence de la nature de la cendre sur les vitesses de corrosion

II.A.1 Effet de la température et des cendres

La comparaison des résultats obtenus pour les cendres UVEOM et UVEOM CI (Tableau 6) montre que, dans les mêmes conditions de températures et de pressions partielles en HCl et SO₂, les vitesses de corrosion mesurées avec les cendres enrichies en chlorures alcalins sont toujours plus importantes que celles mesurées avec les cendres dites classiques.

Chacune de ces compositions de cendres (UVEOM et UVEOM CI) a donné lieu à l'établissement d'un plan d'expériences faisant intervenir les paramètres suivants :

- températures des fumées,
- teneurs en HCl et SO₂ dans les fumées.

Les résultats obtenus avec chacun de ces plans d'expériences ont fait l'objet d'un traitement statistique. Ce traitement statistique réalisé à partir des résultats obtenus avec la section 6 cm de l'échantillon a permis dans un premier temps d'identifier les facteurs influents sur la réponse et ensuite d'établir une loi mathématique exprimant la réponse en fonction des facteurs étudiés.

L'analyse statistique de la réponse "vitesse de corrosion moyenne" réalisée indépendamment pour chaque plan d'expériences UVEOM et UVEOM CI, a conduit à l'identification des deux lois qui dépendent dans les deux cas de l'exponentielle de la température des fumées (Tableau 5). D'après les résultats obtenus sur deux autres sections (5 et 7 cm), il a été démontré que ces deux lois sont valides dans la gamme de température $385^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{fumées}} \leq 853^{\circ}\text{C}$.

Tableau 5 : Expression de la vitesse de corrosion selon le type de cendres considérées.

Cendres	Loi de corrosion
	$\log V_{\text{moyen}} = 1,20 (\pm 0,09) + 0,54 (\pm 0,10) \times T_{\text{gaz}}^*$
UVEOM	$\log V_{\text{moyen}} = -0,56 + 0,0027 \times T_{\text{gaz}}^{**}$
	R ² = 0,927 Q ² = 0,897
	$\log V_{\text{moyen}} = 1,57 (\pm 0,15) + 0,60 (\pm 0,17) \times T_{\text{gaz}}^*$
UVEOM CI	$\log V_{\text{moyen}} = -0,37 + 0,0030 \times T_{\text{gaz}}^{**}$
	R ² = 0,896 Q ² = 0,848

V_{moyen} exprimée en mm/8000h

* en variables centrées réduites

** en variables "normales", c'est-à-dire pour $385^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{gaz}} \leq 853^{\circ}\text{C}$

Remarque : la loi de corrosion est exprimée en logarithmique décimal.

Tableau 6 : Vitesses de corrosion des essais du plan d'expériences avec les cendres UVEOM et UVEOM CI et vitesses de corrosion des essais avec les cendres UVEOM sans CI.

T _{gaz} (°C)	HCl (ppm)	SO ₂ (ppm)	UVEOM sans chlore				Cendres UVEOM				Cendres UVEOM CI			
			Essai	V _{avant}	V _{moy}	V _{90°}	Essai	V _{avant}	V _{moy}	V _{90°}	Essai	V _{avant}	V _{moy}	V _{90°}
450	200	20					13	1,6	4,3	7,8	23	4,4	6,9	8,8
	2000	20					8	5,1	7,0	9,9	17	8,5	14,9	20,8
	2000	20									29	1,4	13,6	28,2
	200	200					11	1,6	3,1	5,0	21	2,6	5,0	8,0
	2000	200					6	2,7	5,8	11,1	15	0,5	6,4	12,6
	1100	110					28	3,3	4,5	6,7				
650	1100	110	27	2,3	6,9	10,2	2	11,3	14,7	18,5	3	68,2	61,8	55,3
	1100	110					9	5,5	11,6	18,0	18	41,8	62,8	84,6
850	1100	110	26	1,7	11,1	20,4	24	38,1	41,5	39,5				
	1100	110					25	48,1	48,2	48,9				
	200	20					12	65,7	72,7	80,9	22		16,7	
	2000	20					7	110,8	106,5	104,0	16	94,6	113,4	132,8
	200	200					10	55,7	65,9	79,1	20	171,4	157,1	139,1
	2000	200					5	34,9	35,0	38,5	14	84,7	111,2	127,8

Remarque : exclusion de l'essai 22 car les vitesses de corrosion de cet essai semblent sous-estimées comparées aux autres essais.

Les vitesses de corrosion (V_{corr moyenne}, V_{avant}, V_{90°}) sont exprimées en mm/8000h. Rappelons que cette extrapolation est basée sur une relation linéaire entre la perte d'épaisseur du tube et le temps.

Le graphique présente en Figure 2 le logarithme des vitesses de corrosion expérimentales et celles calculées à partir des lois de corrosion en fonction de la température des fumées pour les deux séries de cendres (Tableau 5).

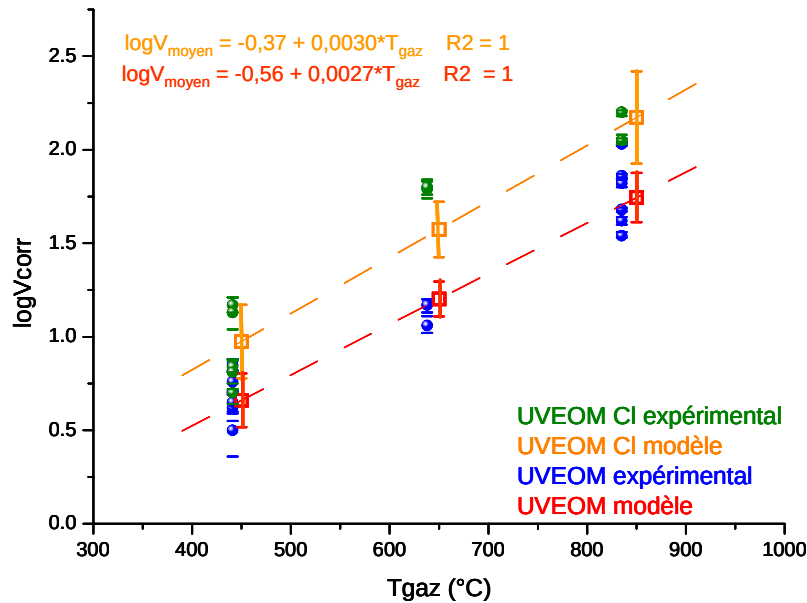


Figure 2 : Vitesses de corrosion expérimentales et calculées en fonction de T_{gaz} pour chaque série de cendres.

Les régressions linéaires présentées en Figure 2, indiquent que les cendres enrichies en chlorures alcalins sont plus corrosives que celles de composition classique. Cependant, à basse température ($T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$), les barres d'erreur expérimentales et calculées à partir du modèle également représentées sur ce graphique montrent que les incertitudes sur les vitesses de corrosion avec les cendres classiques recouvrent les vitesses de corrosion obtenues avec les cendres enrichies en chlorures alcalins et réciproquement. A basse température, il est donc difficile de conclure sur l'effet des cendres sur la corrosion. Ce fait renforce l'idée qu'à basse température, la dégradation du matériau est essentiellement due à une attaque par phase gazeuse où les teneurs en HCl et en SO_2 dans les fumées sont des paramètres influents. Dans ces conditions, la composition de la cendre serait un facteur peu significatif sur la corrosion. Par contre, à haute température ($T_{\text{fumées}} \geq 650^{\circ}\text{C}$), les vitesses de corrosion avec les cendres UVEOM CI sont toujours supérieures à celles déterminées avec les cendres UVEOM. Quand $T_{\text{fumées}} \geq 650^{\circ}\text{C}$, l'apparition d'une phase fondue est possible. Rappelons qu'avec la cendre UVEOM, l'apparition de zones fondues est un phénomène incertain voire aléatoire, alors qu'avec les cendres UVEOM CI, à partir de 650°C , la présence de phases fondues à l'interface métal/oxyde est systématique.

▪ Traitement statistique commun aux deux séries de cendres

Les résultats des deux séries de cendres ont été rassemblés dans un même plan d'expériences afin d'analyser statistiquement l'effet des cendres sur la vitesse de corrosion moyenne. De plus, deux essais complémentaires sur les points centraux ($\text{HCl} = 1100 \text{ ppm}$ et $\text{SO}_2 = 110 \text{ ppm}$) ont été réalisés à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$ et 850°C avec des cendres sans chlorures alcalins (notées UVEOM sans CI), dont la composition est présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition de la cendre UVEOM sans CI (% massique).

	K_2SO_4	Na_2SO_4	KCl	NaCl	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 : 1)	Fe_2O_3	$\text{CaSO}_{4, 2\text{H}_2\text{O}}$
UVEOM sans CI	7	7	0	0	27	7	52

Ces deux essais ont été réalisés dans le but de mettre en évidence l'effet de la composition de la cendre notamment la teneur en chlorures alcalins sur la corrosion.

Un des intérêts de traiter statistiquement les résultats d'un plan d'expériences est d'établir une loi mathématique exprimant la vitesse de corrosion en fonction des facteurs étudiés. Dans l'exploitation

statistique des résultats de ce plan d'expériences, le paramètre "composition de la cendre" pouvait être considéré sous deux types :

- facteur qualitatif : UVEOM sans Cl – UVEOM – UVEOM Cl
- facteur quantitatif où la teneur en chlorures alcalins dans la cendre serait exprimée en % massique : UVEOM sans Cl : 0% mass., UVEOM : 10% mass. et UVEOM Cl : 40% mass.

La présence de chlorures alcalins dans la cendre peut permettre de rencontrer des mélanges eutectiques à bas point de fusion qui sont à l'origine de l'apparition de phase fondue. En présence de ces zones fondues, les cinétiques de dégradation du matériau sont fortement accélérées. En ce sens, la teneur en chlorures alcalins joue un rôle capital sur la corrosion. C'est pourquoi, afin de mieux quantifier l'influence de la nature de la cendre sur la corrosion, il semblait plus judicieux de prendre en considération le facteur quantitatif "teneur en chlorures alcalins dans la cendre" exprimé en % massique pour établir une loi de corrosion. Par ailleurs, les autres paramètres étudiés (T_{gaz} , teneurs en HCl et SO_2 dans les fumées) sont des facteurs quantitatifs.

L'essai 22 n'a pas été pris en compte dans cette analyse. Le modèle logarithmique semble être le plus adapté pour exprimer la vitesse de corrosion en fonction des paramètres étudiés. En ne prenant en compte que les facteurs influençant de manière significative cette réponse, à savoir la température des gaz et la teneur en chlorures alcalins dans les cendres, la loi de corrosion obtenue est la suivante :

$$\log V_{\text{moyen}} = 1,30 (\pm 0,09) + 0,53 (\pm 0,10) \times T_{\text{gaz}} + 0,31 (\pm 0,12) \times \%Cl$$

en variables centrées réduites

$$\log V_{\text{moyen}} = -0,73 + 0,0026 \times T_{\text{gaz}} + 0,0156 \times \%Cl^{**}$$

en variables "normales", c'est-à-dire pour $450^\circ\text{C} \leq T_{\text{gaz}} \leq 850^\circ\text{C}$ et $10\% \text{ mass.} \leq \%Cl \leq 40\% \text{ mass.}$

$$R^2 = 0,849$$

$$Q^2 = 0,803$$

La vitesse de corrosion augmente de manière exponentielle avec la température des fumées et la teneur de chlorures alcalins dans les cendres. Sur le graphe suivant sont présentées les vitesses de corrosion calculées à partir de la loi de corrosion en fonction de la température des fumées et de la teneur en chlorures alcalins dans les cendres, ainsi que les vitesses expérimentales de la section 6 cm de l'échantillon (Figure 3).

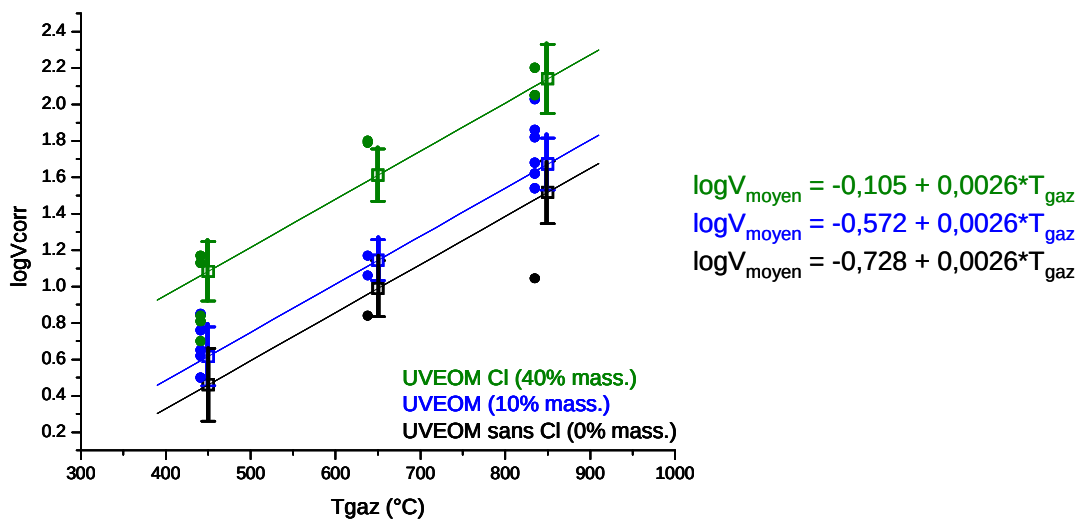


Figure 3 : Vitesses de corrosion expérimentales et calculées en fonction de la température des gaz et de la teneur en chlorures alcalins dans les cendres.

L'effet de la température des gaz est le même avec les trois types de cendres, seule l'ordonnée à l'origine est modifiée par le facteur "cendres". Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par des traitements indépendants (Figure 2).

Dans l'ensemble, les valeurs expérimentales sont comprises dans l'intervalle d'incertitude de la loi de corrosion. Néanmoins, cette représentation graphique met en évidence certains résultats situés en dehors de cet intervalle d'incertitude notamment à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$ avec les cendres sans chlorures alcalins. Les barres d'erreur calculées avec les cendres UVEOM et avec les cendres UVEOM sans Cl se chevauchent. Il est donc difficile de conclure sur l'effet des cendres avec de faibles teneurs en chlorures alcalins.

L'influence de la composition des cendres sur la vitesse de corrosion peut également être révélée en représentant les vitesses de corrosion avec la série UVEOM Cl en fonction de celle avec la série UVEOM (Figure 4).

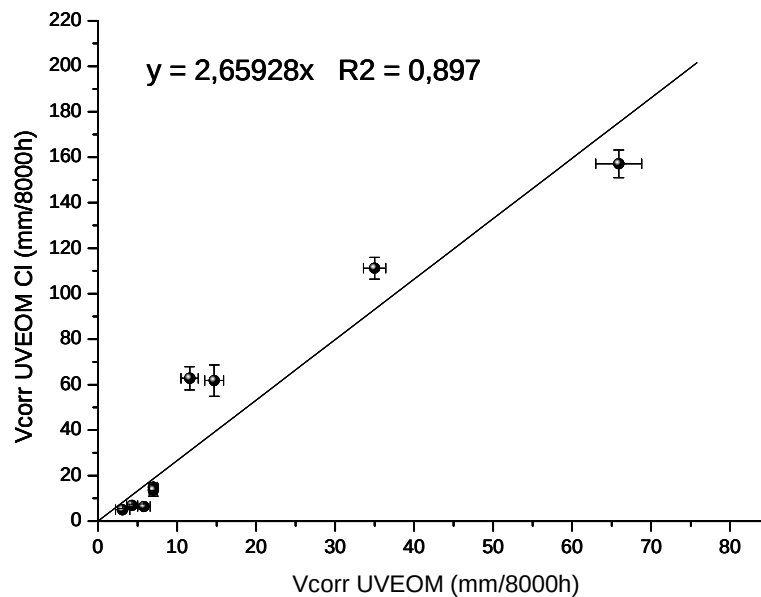


Figure 4 : Vitesses de corrosion expérimentales UVEOM Cl en fonction des vitesses de corrosion UVEOM.

Les valeurs de vitesses de corrosion des deux séries de cendres liées par une relation linéaire qui permet de quantifier l'effet des cendres "classiques" par rapport aux cendres enrichies en chlore :

$$V_{\text{corr}} (\text{UVEOM Cl}) = 2,66 \times V_{\text{corr}} (\text{UVEOM}) \quad \text{Équation 1}$$

II.A.2 Effet des pressions partielles en HCl et en SO₂

L'ensemble des essais réalisés à 450°C (Tableau 6) avec les cendres de composition classique et les cendres enrichies en chlore a été rassemblé pour un traitement statistique global afin d'évaluer l'éventuelle influence de la composition de la scorie sur les mécanismes de corrosion à basse température. Les facteurs qui ont été considérés dans ce modèle sont les pressions partielles en HCl et en SO₂ et le type de cendres, les interactions des facteurs entre eux étant considérées comme négligeables. Un traitement logarithmique semblable à celui appliqué pour chaque série de cendres est appliqué et le modèle obtenu est le suivant :

$$\log V_{\text{moyen}} = 0,78 (\pm 0,05) + 0,12 (\pm 0,05) \times HCl - 0,10 (\pm 0,05) \times SO_2 + 0,10 (\pm 0,05) \times \%Cl$$

en variables centrées réduites

$$\log V_{\text{moyen}} = 0,58 + 0,0001 \times HCl - 0,0010 \times SO_2 + 0,0070 \times \%Cl^{**}$$

en variables "normales", c'est-à-dire pour $200 \text{ ppm} \leq HCl \leq 2000 \text{ ppm}$, $20 \text{ ppm} \leq SO_2 \leq 200 \text{ ppm}$ et $10\% \text{ mass.} \leq \%Cl \leq 40\% \text{ mass.}$

$$R^2 = 0,936$$

$$Q^2 = 0,806$$

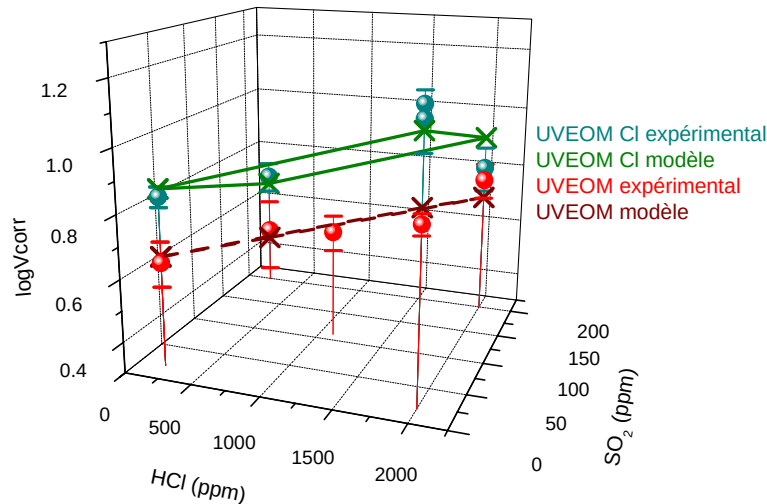


Figure 5 : Effet des pressions partielles en HCl et SO₂ à T_{fumées} = 450°C pour les deux séries de cendres.

La Figure 5 donne une représentation graphique des effets des pressions partielles en HCl et en SO₂ à basse température pour les deux types de cendres. Ce modèle indique que le type de cendres n'influence pas l'effet des pressions partielles des gaz sur les vitesses de corrosion. Seule l'ordonnée à l'origine est modifiée par un facteur "cendres". Le modèle attribue un effet corrosif à HCl et inhibiteur à SO₂.

II.A.3 Conclusions sur les vitesses de corrosion

Le traitement statistique des vitesses de corrosion pour les deux séries de cendres a permis de mettre en évidence l'influence prépondérante de la température des fumées et celle de la teneur en chlorures alcalins dans les cendres sur la corrosion. En effet, les vitesses de corrosion augmentent de manière exponentielle avec la température des fumées et la teneur en chlorures alcalins dans les cendres. Une loi de corrosion a pu être établie pour exprimer cette réponse en fonction de ces deux facteurs :

$$\log V_{\text{corr}} = cste + k_1 \times T_{\text{gaz}} + k_2 \times \%Cl \quad \text{Équation 2}$$

L'influence de la composition de la cendre sur les vitesses de corrosion a, par ailleurs, été quantifiée :

$$V_{\text{corr}} (\text{UVEOM Cl}) = 2,66 \times V_{\text{corr}} (\text{UVEOM}) \quad \text{Équation 3}$$

Ainsi, il a été démontré que les cendres enrichies en chlore étaient beaucoup plus corrosives que celles de composition classique.

Toutefois, à basse température où la cinétique de dégradation du matériau est aussi régie par une attaque en phase gazeuse, l'influence de la composition des cendres semble faible sur la corrosion. Alors qu'à $T_{\text{fumées}} = 650^\circ$ et 850°C , la comparaison des résultats pour les cendres UVEOM et UVEOM Cl montre que dans les mêmes conditions expérimentales, les vitesses de corrosion UVEOM Cl sont beaucoup plus importantes que les vitesses de corrosion UVEOM. Par conséquent, l'influence de la composition de la cendre sur la corrosion est plus éloquente à haute température.

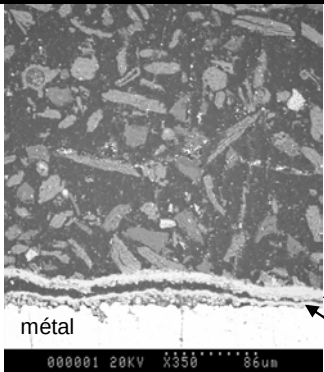
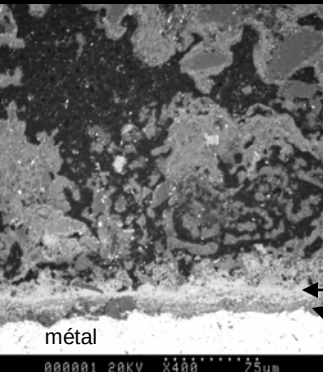
Les observations métallographiques des faciès de corrosion pour ces types de cendres vont permettre de mieux comprendre l'influence de la teneur en chlorures alcalins dans la scorie sur la corrosion.

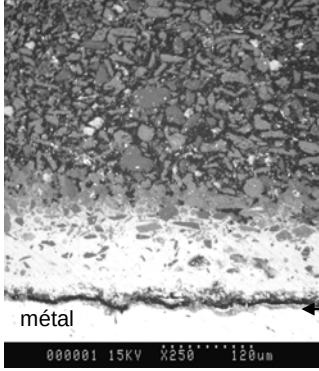
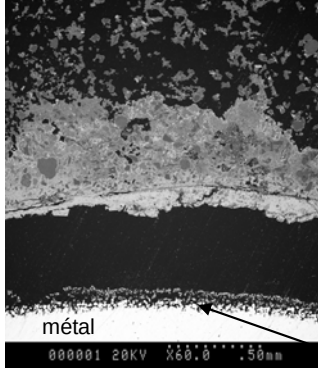
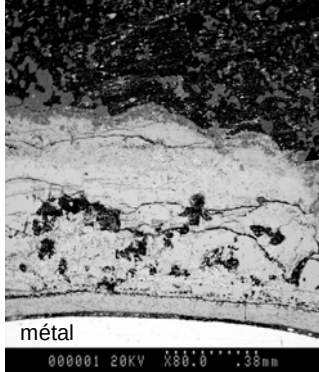
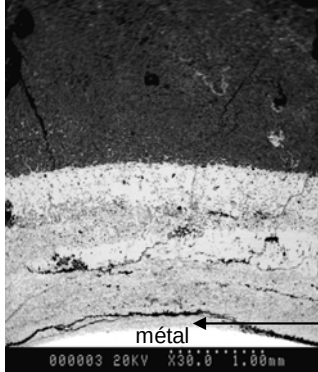
II.B Analyse des produits de corrosion

Les différents faciès de corrosion observés sont reportés au Tableau 8 pour les différents types de cendres et en fonction de la température des fumées.

La composition du dépôt de scorie, la nature des produits de corrosion situés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/dépôt constituent les principales différences relevées sur les faciès de corrosion obtenus avec ces deux types de cendres.

Tableau 8 : Les différents faciès de corrosion observés selon le type de cendres et la température des fumées.

Conditions expérimentales	Cendres UVEOM	Cendres UVEOM Cl
$T_{\text{fumées}} \approx 450^\circ\text{C}$ HCl = 2000 ppm SO ₂ = 200 ppm (essais 6 et 15)	 dépôt de scorie oxyde de fer métal interphase M/O	 dépôt de scorie oxyde de fer métal interphase M/O
	- dépôt de scorie (pas de chlore) - pas de phase fondue - couche d'oxyde de fer relativement adhérente (de 10 à 30 µm/48h) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : FeS - métal	- dépôt de scorie avec début de formation de composés eutectiques à partir de scories fondues (présence de chlore) - présence occasionnelle de phase fondue (de 0 à 1800 µm/48h) - couche d'oxyde de fer homogène et continue (de 10 à 120 µm/48h) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : FeS et/ou FeCl₂ et occasionnellement NaCl-KCl - métal

T_{fumées} ≈ 650°C HCl = 1100 ppm SO₂ = 110 ppm (essais 2 et 9, essais 3 et 18)	 - dépôt de scorie (pas de chlore) - présence occasionnelle de phase fondue (pas de chlore) (de 0 à 60 μm/48h) - couche d'oxyde de fer relativement adhérente (≈ 100 μm/48h) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : FeS - pas de piqûres - métal	 - dépôt de scorie constitué d'agrégats de scories fondues (présence de chlore) - phase fondue (présence de chlore) (de 40 à 2100 μm/48h) - couche d'oxyde de fer non adhérente (de 100 à 400 μm/48h) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : FeCl₂ et FeS - piqûres : FeCl₂ - métal
T_{fumées} ≈ 850°C HCl = 200 ppm SO₂ = 200 ppm (essais 10 et 20)	 - dépôt de scorie (pas de chlore) - présence occasionnelle de phases fondues (pas de chlore) (de 0 à 370 μm/48h) - couche d'oxyde de fer avec décollements et fissures (de 130 à 370 μm/48h) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : FeS - présence occasionnelle de piqûres : FeS - métal	 - dépôt de scorie (présence ou non de chlore) - phase fondue (présence ou non de chlore) (de 230 à 3500 μm/48h) - couche d'oxyde de fer avec décollements et fissures (de 850 à 1880 μm/48h) - couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde : FeCl₂ et/ou FeS - piqûres : FeCl₂ ou FeS - métal

A basse température (T_{fumées} = 450°C), avec les cendres UVEOM, la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde est constituée essentiellement de sulfure de fer. Avec les cendres enrichies en chlorures alcalins (UVEOM Cl), selon la teneur en HCl dans les fumées, les composés qui constituent principalement cette couche de corrosion diffèrent :

- à haute teneur en HCl : FeCl₂
- à faible teneur en HCl : FeS

Avec les cendres UVEOM Cl, la présence de chlorures alcalins à la surface du tube, résultant de leur condensation est possible. Ces derniers, en interaction avec les chlorures de fer, peuvent conduire à la formation de composés eutectiques à bas point de fusion. Dans ces conditions, la corrosion se

produit par l'intermédiaire d'une phase liquide qui engendre une accélération des cinétiques de corrosion.

Les chlorures présents dans le dépôt de scorie permettent de diminuer la température de fusion de la scorie. Ainsi, avec les cendres enrichies en chlorures alcalins, le dépôt est constitué d'agrégats de scories fondues, caractéristiques de la formation de composés eutectiques qui sont à l'origine de l'apparition de phase fondue. La présence de zone fondue à l'interface oxyde/dépôt est, par ailleurs, occasionnellement observée avec les cendres UVEOM Cl.

En revanche, avec les cendres de composition classique, en présence de O_2 et de SO_2 , la totalité des chlorures alcalins est convertie en sulfates. De ce fait, à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, le point de fusion de la scorie n'est pas atteint, par conséquent le dépôt de scories est constitué de particules de cendres.

A haute température ($T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$ et 850°C), avec les cendres classiques, la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde est essentiellement constituée de sulfure de fer, et l'apparition de piqûres n'est observée qu'occasionnellement à $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$. Avec les cendres UVEOM Cl, l'apparition de piqûres à la surface du métal est observée dès 650°C . Selon le ratio HCl/SO_2 dans les fumées, la nature de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde diffère :

- $HCl/SO_2 > 1$: $FeCl_2$ en fond et à la surface des piqûres + FeS
- $HCl/SO_2 = 1$: FeS

Avec les cendres UVEOM Cl, tous les chlorures alcalins présents dans la scorie ne sont pas sulfatés. Cependant, la température favorisant l'évaporation des chlorures alcalins, ces derniers à $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$ ne sont présents qu'à l'état de traces voire même absents dans les dépôts de scories et dans les phases fondues. A cette température, quelle que soit la composition de la cendre, la température de fusion de la scorie est atteinte. Néanmoins, en présence de cendres UVEOM, la phase fondue à l'interface oxyde/dépôt apparaît de manière irrégulière, contrairement à la série UVEOM Cl où elle est observée systématiquement à partir de 650°C . Par conséquent, pour la série UVEOM et la série UVEOM Cl à $T_{\text{fumées}} = 850^\circ\text{C}$, en l'absence de chlorures alcalins dans les dépôts de scories et les phases fondues, les mélanges eutectiques concernés sont à base de sulfates. Alors qu'à $T_{\text{fumées}} = 650^\circ\text{C}$ avec les cendres UVEOM Cl, la présence de chlorures alcalins dans les dépôts de scories et dans les phases fondues donne la possibilité de rencontrer des mélanges eutectiques avec des chlorures.

II.C Discussion

Avec les cendres enrichies en chlorures alcalins, la pression partielle en HCl permet de stabiliser les chlorures de fer formés par oxydation active à l'interface métal/oxyde. A basse température, la présence de chlorures alcalins à la surface du tube, en interaction avec les chlorures métalliques, permet la formation de mélanges eutectiques à bas point de fusion entraînant la formation de phases fondues. A haute température, avec la série UVEOM Cl, des piqûres à la surface du métal sont systématiquement observées. La stabilisation des chlorures de fer à l'interface métal/oxyde, notamment lorsque le ratio $HCl/SO_2 > 1$ explique la présence de $FeCl_2$ en fond de piqûres. En revanche, lorsque le ratio $HCl/SO_2 = 1$, l'évaporation des chlorures métalliques favorisée par la température est responsable de l'absence de ces derniers en fond de piqûres et à l'interface métal/oxyde, laissant place aux sulfures de fer.

En présence de SO_2 et de O_2 dans les gaz de combustion, les chlorures alcalins se convertissent en sulfates : sulfatation de la scorie. Avec la cendre de composition classique, le facteur limitant de ces réactions est la quantité de chlorures alcalins présents dans les cendres. Ainsi tous les chlorures alcalins sont "sulfatés". Par contre, avec les cendres enrichies en chlorures alcalins, le facteur limitant serait la quantité de SO_2 disponible dans les gaz de combustion. Avec 40% massique de chlorures alcalins dans les cendres, la quantité de SO_2 n'est pas suffisante pour "sulfater" tous les chlorures alcalins présents. La présence de chlorures alcalins dans la scorie, même en faible quantité, en interaction avec les produits de corrosion de l'alliage et/ou avec les autres constituants de la scories tels que les sulfates de sodium et de potassium, peut générer la formation de mélanges eutectiques avec des chlorures à plus bas point de fusion que lorsque la scorie est essentiellement composée de sulfates. Ainsi, à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, avec les cendres enrichies en chlorures, l'apparition de phases fondues à l'interface métal/oxyde avec la condensation des chlorures alcalins à la surface du métal et à l'interface oxyde/dépôt est possible. En revanche, à haute température, la sulfatation de la scorie et l'évaporation des chlorures alcalins favorisée par la température explique la présence à l'état de

traces voire l'absence de ces derniers dans les phases fondues et dans les dépôts de scories à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$. Les mélanges eutectiques concernés sont donc formés à partir de sulfates. Alors qu'à $T_{\text{fumées}} = 650^{\circ}\text{C}$, NaCl et KCl sont présents en très faible quantité dans les zones fondues et les dépôts de scories, ainsi la formation de mélanges eutectiques avec des chlorures est possible.

Par conséquent, la composition de la scorie, avec notamment la teneur en chlorures alcalins, joue un rôle décisif sur la corrosion. En effet, la présence de chlorures alcalins favorise la formation de mélanges eutectiques à bas point de fusion qui sont responsables, par l'apparition de zone fondue, d'une accélération des cinétiques de dégradation du matériau. C'est pourquoi, pour des essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, les vitesses de corrosion augmentent avec la teneur en chlorures alcalins présents dans les cendres.

$$\text{Ainsi } V_{\text{corr}} \text{ UVEOM sans Cl} < V_{\text{corr}} \text{ UVEOM} < V_{\text{corr}} \text{ UVEOM Cl.}$$

III - Conclusion

Les estimations de vitesses de corrosion et les analyses métallographiques des essais réalisés avec ces deux types de cendres (UVEOM et UVEOM Cl) ont permis d'identifier l'influence des paramètres suivants sur les dégradations subies par le matériau :

- la température des fumées ($450^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{fumées}} \leq 850^{\circ}\text{C}$),
- le gradient de température rencontré à l'interface tube/fumées ($50^{\circ}\text{C} \leq \Delta T \leq 450^{\circ}\text{C}$),
- la teneur en HCl dans les gaz de combustion ($200 \text{ ppm} \leq \text{HCl} \leq 2000 \text{ ppm}$),
- la teneur en SO_2 dans les gaz de combustion ($20 \text{ ppm} \leq \text{SO}_2 \leq 200 \text{ ppm}$),
- la teneur en chlorures alcalins dans la cendre ($10 \% \text{ mass.} \leq \% \text{Cl} \leq 40 \% \text{ mass.}$).

La comparaison des résultats obtenus avec ces deux séries de cendres a permis de mieux cerner l'influence de la composition de la scorie sur la corrosion.

Les effets de chacun de ces paramètres sur la corrosion sont les suivants :

- La **température des fumées** est le facteur le plus influent sur les mécanismes de corrosion. En effet, la température des fumées augmente les cinétiques des réactions chimiques et favorise la fusion de la scorie, dont les différentes espèces la constituant, en interaction avec les produits de corrosion formés à partir de l'alliage et/ou entre elles, peuvent former un nombre considérable de mélanges eutectiques. Des phases fondues peuvent ainsi apparaître localement à l'interface dépôt/oxyde, les réactions chimiques sont alors plus rapides et les phénomènes de dissolution/précipitation de la couche d'oxyde appelés "fluxage" peuvent intervenir [1,2]. Ce mécanisme de corrosion se caractérise par une dissolution très localisée des oxydes métalliques situés entre le métal et les phases fondues, suivie d'une reprécipitation en oxydes poreux, non protecteurs à l'interface phases fondues/dépôt de scories. De plus, la température des fumées favorise l'évaporation et l'oxydation des chlorures volatils formés à l'interface métal/oxyde par oxydation active. Ces phénomènes entraînent des dégradations certaines de la couche d'oxyde protectrice en créant des décollements, fissures, craquements,..... L'action des phases fondues et les réactions d'évaporation/oxydation des chlorures métalliques conduisent à la destruction du film protecteur et à l'exposition directe du métal aux divers agents corrosifs et entretiennent ainsi la dégradation du matériau.
- Le **gradient de température rencontré à l'interface tube/fumées** joue également un rôle prépondérant sur la corrosion [3,4]. En effet, ce gradient de température peut favoriser la condensation des chlorures alcalins à la surface du tube [5,6]. Ces chlorures alcalins, en interaction avec les chlorures métalliques produits par oxydation active peuvent conduire à la formation de composés eutectiques à bas point de fusion. La corrosion, dans ces conditions, se produit par l'intermédiaire d'une phase liquide qui engendre une accélération des cinétiques de dégradation du matériau.

Les principaux agents présents dans les gaz de combustion sont les composés du chlore (Cl_2 , HCl), et du soufre (SO_2 , SO_3).

- La **pression partielle en HCl** intervient sur la corrosion essentiellement à basse température, notamment en l'absence de phase fondue, en favorisant les réactions d'oxydation active [7]. Ces réactions contribuent non seulement à la consommation du métal puisque les chlorures métalliques formés sont des produits de corrosion mais également à la destruction de la couche d'oxyde protectrice lorsque ces composés s'évaporent et s'oxydent. De ce fait, ce facteur favorise la corrosion.
- La **pression partielle en SO_2** , par formation de sulfure de fer à l'interface métal/oxyde limite l'évaporation des chlorures métalliques volatils et forme une couche protectrice qui limite l'accès jusqu'au métal à HCl/Cl_2 responsables des réactions d'oxydation active. De plus, les réactions de sulfatation des chlorures alcalins [8-11] présents dans les cendres diminuent les possibilités de former des mélanges eutectiques avec des chlorures à bas points de fusion et augmentent ainsi la température de fusion de la scorie. Par conséquent, SO_2 a un effet inhibiteur sur la corrosion.
- La **composition de la scorie, avec notamment la teneur en chlorures alcalins**, joue un rôle décisif sur la corrosion. En effet, la présence de chlorures alcalins dans la cendre permet de diminuer les points de fusion de la scorie, favorisant ainsi la formation de composés eutectiques avec des chlorures à bas point de fusion. En ce sens, la teneur en chlorures alcalins dans les cendres augmente l'agressivité de la scorie et donc la corrosion.

Les différents facteurs étudiés ainsi que leur influence sur la corrosion sont résumés en Figure 6 :

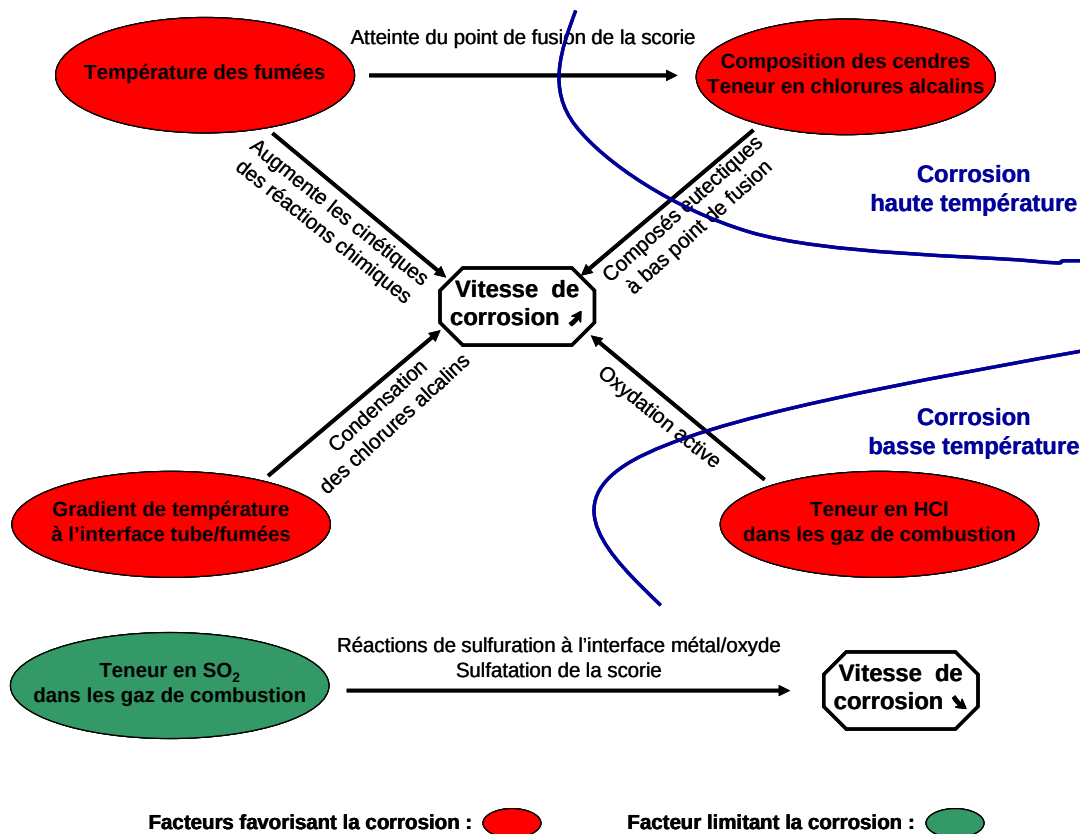


Figure 6 : Influence des différents facteurs étudiés sur la corrosion.

La température des fumées est le facteur le plus influent sur la corrosion : elle joue un rôle prépondérant sur les faciès de corrosion, en particulier avec l'apparition de phase fondue à haute température. A basse température, la cinétique de dégradation du matériau est principalement régie

par une attaque en phase gazeuse type oxydation active. Alors qu'à haute température, les dégradations subies par le matériau sont essentiellement dues à la formation de phases fondues. Ainsi, les mécanismes de corrosion intervenant à base et à haute température sont donc de natures différentes. Dès qu'il y a apparition de phases fondues, les réactions chimiques sont beaucoup plus rapides et les phénomènes de corrosion y sont donc amplifiés. La présence de chlorures alcalins dans la cendre contribue à diminuer le point de fusion des mélanges eutectiques. Plus la teneur en chlorures alcalins dans la cendre sera élevée, plus la température de fusion de la scorie sera faible, et, par conséquent, les mécanismes de corrosion en phase fondue débiteront à plus faible température. Ainsi, la composition des cendres avec notamment la teneur en chlorures alcalins détermine le point de fusion de la scorie et par conséquent la température où les mécanismes de corrosion à haute température avec l'apparition d'une zone fondue interviennent.

Références bibliographiques

- [1] **R. A. RAPP**, "Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism ?", Corrosion Science 44, 2002, 209-221.
- [2] **R. A. RAPP, K. S. GOTO**, "Hot Corrosion of Metals by Molten Salts, Molten Salts 1", in J. Braunstein, J. R. Selman (Eds), Electrochem. Soc. Pennington, NJ, 1981, 159.
- [3] **Y. KAWAHARA**, "Effect of gas temperature and its fluctuation on the high temperature corrosion of WTE Boiler Materials", CORROSION 2001, Paper 1159.
- [4] **H. H. KRAUSE, P. L. DANIEL, J. D. BLUE**, "Corrosion of Boiler Tube Alloys in Refuse Firing : Shredded vs Bulk Refuse", CORROSION 1993, Paper 202.
- [5] **M. MONTGOMERY**, "Characterization of deposits and their influence on corrosion in waste incineration plants in Denmark", CORROSION 2001, Paper 1184.
- [6] **N. OTSUKA, Y. NISHIYAMA**, "Thermodynamic equilibrium calculations of deposits on superheater tubes in waste incinerators", CORROSION 2000, Paper 229.
- [7] **H. J. GRABKE**, "Fundamental mechanisms of the attack of chlorine, HCl and chlorides on steels and high temperature alloys in the temperature range 400 to 900°C.", Published in Incinerating Municipal and Industrial Waste, Ed. Bryers R. W., Hemisphere Publ. Corp., 1991, 161-177.
- [8] **H. J. GRABKE, E. REESE, M. SPIEGEL**, "The effect of chlorides, hydrogen chloride and sulphur dioxide in the oxidation of steels below deposits", Corrosion Science, Vol. 37, N°7, 1995, pp 1023-1043.
- [9] **P. GLARBORG, P. MARSHALL**, "Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates", Combustion and Flame 141, 2005, pp 22-39.
- [10] **N. OTSUKA**, "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, 2002, pp 265-283.
- [11] **J. PYYKÖNEN, J. JOKINIEMI**, "Modeling alkali chloride superheater deposition and its implications", Fuel Processing Technology 80, 2003, pp 225-262.

Conclusion générale et perspectives

L'environnement corrosif rencontré dans les UVED est reproduit en laboratoire de façon aussi réaliste que possible grâce à l'élaboration d'un pilote de corrosion permettant de réaliser des essais dans les conditions suivantes :

- présence de gaz corrosifs (HCl, SO₂),
- présence de vapeur d'eau dans les fumées,
- présence de cendres,
- **vélocité des gaz et des particules,**
- **reproduction du gradient de température à l'interface tube/fumées ($T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{tube}}$).**

Les dégradations subies par les matériaux en milieu UVED sont, de ce fait, simulées. La reproductibilité des résultats incluant les vitesses de corrosion, les faciès et la nature des produits de corrosion a été vérifiée avec les essais doublés. Les vitesses de corrosion obtenues avec le pilote de corrosion sont similaires à celles des essais réalisés par KAWAHARA avec un pilote ne reproduisant que le gradient de température [1]. De même, elles sont en bon accord avec les essais effectués sur site par KRAUSE avec une sonde refroidit à l'air [2]. Les faciès de corrosion obtenus après essai sont globalement proches des observations effectuées sur sites. **Par conséquent, le bon fonctionnement du pilote de corrosion est validé.**

Les UVED subissent une importante corrosion à chaud par action combinée des gaz de combustion et de cendres volantes. Ces phénomènes de corrosion essentiellement localisés au niveau des tubes d'échangeurs de chaleur sont complexes et multifformes car ils mettent en jeu de nombreux paramètres : multiplicité des matières corrosives (gaz et cendres) compte tenu de la diversité des déchets brûlés, évolution des températures, vitesse des gaz,.....

Dans le but de mieux comprendre l'impact des différents paramètres intervenant dans les mécanismes de corrosion, une simplification du système avec la réalisation de deux plans d'expériences ne faisant intervenir que les principaux paramètres influant (température des fumées et teneurs en HCl et SO₂ dans les gaz de combustion) sur la corrosion était nécessaire. Le matériau testé est un acier au carbone TU37C, la température de l'échantillon (400°C) et la durée des essais (48 heures) étant fixées.

Deux compositions de cendres ont été étudiées séparément : des cendres de composition dite classique (UVED) et des cendres enrichies en chlorures alcalins (UVED Cl). Chaque type de cendres a fait l'objet d'une étude selon la méthode des plans d'expériences qui consiste à hiérarchiser l'influence relative des différents facteurs sur une réponse étudiée. Les paramètres de dégradations du matériau considérés étant la vitesse de corrosion (estimée à partir de la perte d'épaisseur du tube) et la caractérisation des produits de corrosion (réalisée au MEB équipé spectromètre EDS ou à la microsonde).

L'étude des différents facteurs sur la dégradation subie par le matériau a permis de mettre en évidence une corrélation entre les vitesses et les faciès corrosion obtenus. Par ailleurs, l'influence de ces facteurs sur la corrosion (vitesse de corrosion et nature des produits de corrosion) est semblable pour les deux types de cendres étudiés.

La vitesse de corrosion a fait l'objet d'un traitement statistique qui a permis d'établir une relation mathématique exprimant cette réponse en fonction de la température des fumées du type :

$$\log V_{\text{corr}} = \text{cste} + k \times T_{\text{gaz}}$$

Cette loi de corrosion est valide dans la gamme de température $450^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{fumées}} \leq 850^{\circ}\text{C}$ avec $T_{\text{tube}} = 400^{\circ}\text{C}$.

Le profil du tube révèle une attaque préférentielle sur la face du tube à 90° par rapport au flux gazeux c'est-à-dire où les gaz arrivent de façon tangentielle. L'érosion serait donc plus importante sur cette face tube. Ainsi, les phénomènes de corrosion/érosion ne sont pas des phénomènes généralisés mais localisés.

L'ensemble des résultats obtenus avec les deux types de cendres a permis de dégager les conclusions suivantes :

- La **température des gaz** est le facteur le plus influent sur la corrosion : la corrosion augmente de façon exponentielle avec T_{gaz} .

- Les mécanismes de corrosion intervenant à basse et à haute température sont de nature différente.
- **A basse température**, la cinétique de dégradation du matériau est principalement régie par une attaque en phase gazeuse : P_{HCl} favorise la corrosion par oxydation active alors que P_{SO_2} a un effet inhibiteur.
- **A haute température**, les dégradations subies par le matériau sont essentiellement dues à la formation de phases fondues.
- **Le gradient de température rencontré à l'interface tube/fumées** contribue à la formation de mélanges eutectiques en favorisant la condensation de chlorures alcalins à la surface du tube et donc à l'apparition de phases fondues. Dans ces conditions, les dégradations subies par le matériau sont dues à la présence de phases fondues.

La mise en commun des deux séries de cendres dans un même plan d'expériences a permis de mettre en évidence l'influence de la composition des cendres avec notamment la teneur en chlorures alcalins sur la corrosion. L'analyse statistique a permis d'établir une loi de corrosion exprimant la vitesse de corrosion en fonction de la température des gaz et de la teneur en chlorures alcalins dans les cendres (%Cl massique) du type :

$$\log V_{corr} = cste + k_1 \times T_{gaz} + k_2 \times \%Cl_{cendres}$$

Cette loi de corrosion est valide dans la gamme de température $450^\circ C \leq T_{fumées} \leq 850^\circ C$, à $T_{tube} = 400^\circ C$ et $10\% \text{ mass.} \leq \%Cl \leq 40\% \text{ mass.}$ dans les cendres.

La comparaison des faciès de corrosion obtenus avec les types de cendres montre que la teneur en chlorures alcalins dans la scorie joue un rôle décisif sur la corrosion. En effet, la présence de chlorures alcalins favorise la formation de mélanges eutectiques à bas points de fusion entraînant des dégradations importantes.

La teneur en chlorures alcalins dans la cendre détermine, par conséquent, la température de fusion de la scorie et donc la température à laquelle les mécanismes de corrosion haute température interviennent.

Les résultats de cette étude ont donc permis de mieux cerner l'impact de certains facteurs comme la température et la composition des gaz de combustion, le gradient de température à l'interface tube/fumées ou encore la teneur en chlorures alcalins dans les cendres sur la corrosion.

Afin de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'être en mesure d'effectuer les choix les plus pertinents de matériaux adaptés pour les chaudières des UVED, il convient de poursuivre les essais en pilote de corrosion. Les points suivants feront l'objet de perspectives :

- travailler avec différentes températures de l'échantillon en réponse à l'augmentation du rendement énergétique (augmentation des conditions de vapeur (T_{vapeur} , P_{vapeur}),
- réaliser des essais de plus longue durée afin de mieux appréhender les cinétiques de corrosion et ainsi affiner les extrapolations,
- intégrer la présence de métaux lourds qui contribuent à abaisser le point de fusion des cendres afin de reproduire plus fidèlement la composition réelle de la scorie,
- tester différents matériaux, déterminer le rôle de la composition des alliages afin de choisir les matériaux les mieux adaptés pour les chaudières,
- effectuer des cyclages pour reproduire la corrosion dite "aux arrêts" avec la condensation des gaz de combustion et la réhydratation des scories, et les phénomènes d'encrassement.

Références bibliographiques

[1] Y. KAWAHARA, "Effect of gas temperature an its fluctuation on the high temperature corrosion of WTE Boiler Materials", CORROSION 2001, Paper 1159.

[2] H. H. KRAUSE, P. L. DANIEL, J. D. BLUE, "Corrosion of Boiler Tube Alloys in Refuse Firing : Shredded vs Bulk Refuse", CORROSION 1993, Paper 202.

Annexe – "Fiche essai"

Essai 1						sans cendre		
T _{gas} =	650	°C	P _{HCl} =	1100	ppm	P _{SO2} =	110	ppm
Vitesse de corrosion (Vcorr exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
Vcorr moyen =	6,5	6,0	5,1					
ΔV _{corr} moyen	0,6	0,3	0,4					
Vcorr avant =	7,4	4,9	6,3					
ΔV _{corr} avant	0,4	1,0	0,6					
Vcorr 90° =	4,8	6,0	4,4					
ΔV _{corr} 90°	0,7	0,4	0,6					
				évolution du rayon (distance au centre calculé)				
Interface								
répartition de pique*			absence					
*absence, faible, moyen, fort								
Localisation de piqures *			-					
*homogènes, avant arrière, 90°								
présence de Cl*			absence					
présence de S*			significative					
*absence, traces, significatif / localisation								
épaisseur couche de sulfure de fer très faible (≤ 2μm/48h)								
Produit de corrosion								
épaisseurs exprimées en μm/48h								
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	30	40	50					
Ep Zone fondue =	0	0	0					
%S zone fondue =	0	0	0					
%Cl zone fondue =	0	0	0					
Scorie								
				pas de dépôt de scories				
%S scorie =	0	0	0					
%Cl scorie =	0	0	0					

Essai 3						UVEOM CI			
T _{gas} =	650	°C	P _{HCl} =	1100	ppm	P _{SO2} =	110	ppm	
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)									
	5cm	6cm	7cm						
V _{corr} moyen =	64,1	61,8	58,4						
ΔV _{corr} moyen	6,8	6,9	7,6						
V _{corr} avant =	67,3	68,2	55,6						
ΔV _{corr} avant	3,5	9,0	3,0						
V _{corr} 90° =	56,4	55,3	58,7						
ΔV _{corr} 90°	6,8	2,4	7,6						
				évolution du rayon (distance au centre calculé)					
Interface									
répartition de pique*			fort						
*absence, faible, moyen, fort									
Localisation de piqures *			homogène						
*homogènes, avant arrière, 90°									
présence de Cl*			significatif						
présence de S*			significatif						
*absence, traces, significatif / localisation									
dans les piqûres, présence de chlorures de fer à la surface des piqûres, présence de chlorures et de sulfures de fer									
Produit de corrosion									
épaisseurs exprimées en µm/48h									
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique									
	avant	90°	arrière						
Ep Oxyde =	100	190	400						
Ep Zone fondue =	500	2100	330						
%S zone fondue =	6,6	5,6	5,9						
%Cl zone fondue =	7,6	6,5	6,6						
Scorie 									
				formation d'eutectiques avec des chlorures et des sulfates					
				dépôt formé d'agrégats de scories fondues sur face avant					
%S scorie =	2,8	0	0						
%Cl scorie =	2,8	0	0						

Essai 5						UVEOM			
T _{gas} =	850	°C	P _{HCl} =	2000	ppm	P _{SO2} =	200	ppm	
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)									
	5cm	6cm	7cm						
V _{corr} moyen =	39,6	35,0	31,8						
ΔV _{corr} moyen	2,4	1,4	1,9						
V _{corr} avant =	32,1	34,9	25,0						
ΔV _{corr} avant	2,7	2,8	2,1						
V _{corr} 90° =	51,6	38,5	40,5						
ΔV _{corr} 90°	2,5	1,3	1,8						
				évolution du rayon (distance au centre calculé)					
Interface									
répartition de pique*			absence						
*absence, faible, moyen, fort									
Localisation de piqures *			-						
*homogènes, avant arrière, 90°									
présence de Cl*			traces à 90° et à l'opposée						
présence de S*			significative						
*absence, traces, significatif / localisation									
couche située à l'interface métal/oxyde très décollée									
Produit de corrosion									
épaisseurs exprimées en μm/48h									
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique									
	avant	90°	arrière						
Ep Oxyde =	340	250	130						
Ep Zone fondue =	40	50	40						
%S zone fondue =	3,5	0,6	1,5						
%Cl zone fondue =	0,5	0,2	2,2						
Scorie									
				couche d'oxydes de fer + formation de mélanges eutectiques à partir des scories fondues					
				agrégats de scories fondues sur les 3 faces du tube					
				pratiquement tous les chlorures alcalins présents dans la scorie ont été sulfatés					
%S scorie =	0,8	1,5	2,8						
%Cl scorie =	0,2	0,1	0,3						

Essai 6						UVEOM		
T _{gas} =	450	°C	P _{HCl} =	2000	ppm	P _{SO2} =	200	ppm

Vitesse de corrosion (V_{corr} exprimée en mm/8000h)

	5cm	6cm	7cm
V _{corr} moyen =	7,2	5,8	4,7
ΔV _{corr} moyen	0,7	0,8	0,9
V _{corr} avant =	3,6	2,7	0,5
ΔV _{corr} avant	1,0	0,5	0,9
V _{corr} 90° =	10,0	11,1	9,1
ΔV _{corr} 90°	0,7	0,9	1,4

évolution du rayon (distance au centre calculé)

Interface

répartition de piqure* absence

*absence, faible, moyen, fort

Localisation de piqures * -

*homogènes, avant arrière, 90°

présence de Cl* traces sur face exposée

présence de S* traces

*absence, traces, significatif / localisation

épaisseur de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde très faible (≤2μm/48h)

Produit de corrosion

épaisseurs exprimées en μm/48h

teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique

	avant	90°	arrière
Ep Oxyde =	20	10	20
Ep Zone fondue =	0	0	0
%S zone fondue =	0	0	0
%Cl zone fondue =	0	0	0

Scorie

particules de scories sur les 3 faces du tube

	3,2	1,1	2,3
%S scorie =			
%Cl scorie =	0,3	0	0

pratiquement tous les chlorures alcalins présents dans la scorie ont été sulfatés

CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite

Essai 8						UVEOM		
T _{gas} =	450	°C	P _{HCl} =	2000	ppm	P _{SO2} =	20	ppm

Vitesse de corrosion (Vcorr exprimée en mm/8000h)

	5cm	6cm	7cm
Vcorr moyen =	7,5	7,0	4,8
Δv _{corr} moyen	0,7	0,5	0,8
Vcorr avant =	3,6	5,1	1,7
Δv _{corr} avant	0,4	0,4	1,2
Vcorr 90° =	10,9	9,9	8,3
Δv _{corr} 90°	2,1	0,4	0,6

évolution du rayon (distance au centre calculé)

Interface

répartition de piqure* absence

*absence, faible, moyen, fort

Localisation de piqures * -

*homogènes, avant arrière, 90°

présence de Cl* absence

présence de S* absence

*absence, traces, significatif / localisation

pas de couche de corrosion à l'interface
métal/oxyde

Produit de corrosion

épaisseurs exprimées en μm/48h

teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique

	avant	90°	arrière
Ep Oxyde =	10	10	10
Ep Zone fondue =	0	0	0
%S zone fondue =	0	0	0
%Cl zone fondue =	0	0	0

Scorie

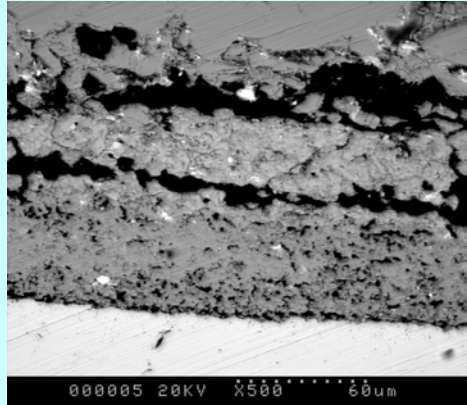
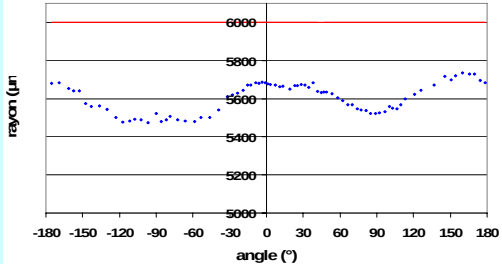
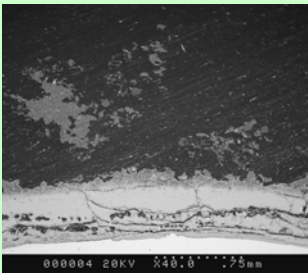
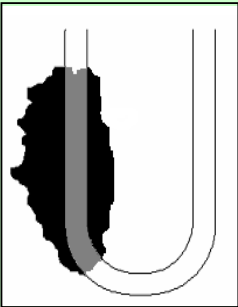
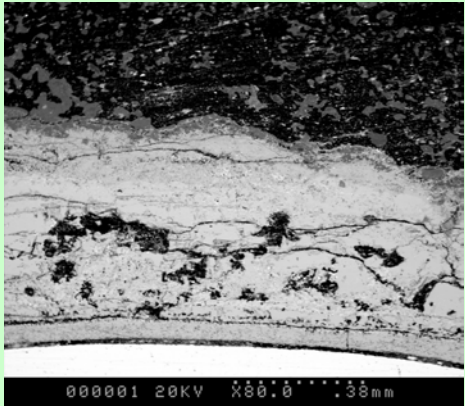
%S scorie = 4,3

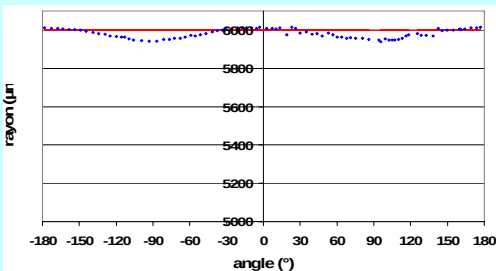
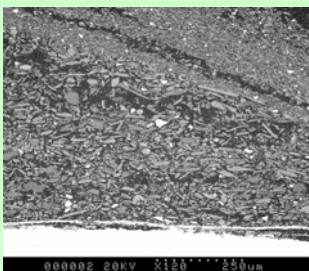
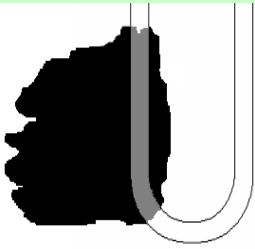
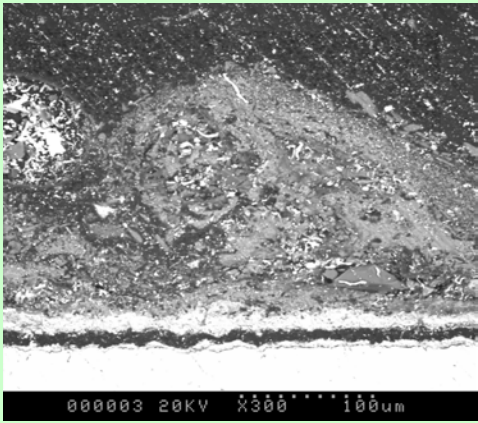
%Cl scorie = 0

couche d'oxydes de fer adhérente

particules de scories sur les 3 faces du tube

tous les chlorures alcalins présents dans les scories ont été sulfatés

Essai 10						UVEOM		
T _{gas} =	850	°C	P _{HCl} =	200	ppm	P _{SO2} =	200	ppm
Vitesse de corrosion (Vcorr exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
Vcorr moyen =	81,5	65,9	49,8					
ΔV _{corr} moyen	1,1	2,9	2,0					
Vcorr avant =	78,7	55,7	45,9					
ΔV _{corr} avant	1,4	1,5	2,0					
Vcorr 90° =	84,7	79,1	56,2					
ΔV _{corr} 90°	1,9	2,4	2,3					
Interface								
répartition de pique*			absence					
*absence, faible, moyen, fort								
Localisation de piques *			-					
*homogènes, avant arrière, 90°								
présence de Cl*			absence					
présence de S*			significatif à 90°					
*absence, traces, significatif / localisation								
épaisseur couche de sulfure de fer faible sur la face exposée (≤5μm/48h)								
 000005 20KV X500 60um évolution du rayon (distance au centre calculé) 								
Produit de corrosion								
épaisseurs exprimées en μm/48h teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	740	660	450					
Ep Zone fondue =	60	20	120					
%S zone fondue =	7,4	7,6	3,2					
%Cl zone fondue =	0	0	0					
Scorie  000004 20KV X400 75um   000001 20KV X500 30um								
				agrégat de scories fondues sur les 3 faces du tube				
				tous les chlorures alcalins présents dans les scories ont été sulfatés				
			CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite					

Essai 11							UVEOM	
T _{gas} =	450	°C	P _{HCl} =	200	ppm	P _{SO2} =	200	ppm
Vitesse de corrosion (Vcorr exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
Vcorr moyen =	3,9	3,1	2,3					
ΔV _{corr} moyen	1,2	0,9	0,5					
Vcorr avant =	-	1,6	0,3					
ΔV _{corr} avant	0,7	1,5	0,3					
Vcorr 90° =	9,6	5,0	4,6					
ΔV _{corr} 90°	0,5	1,2	0,5					
Interface répartition de piqure* absence <i>*absence, faible, moyen, fort</i> Localisation de piqures * - <i>*homogènes, avant arrière, 90°</i> présence de Cl* traces sur face exposée présence de S* traces <i>*absence, traces, significatif / localisation</i> évolution du rayon (distance au centre calculé) 								
Produit de corrosion <i>épaisseurs exprimées en µm/48h</i> <i>teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique</i>								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	10	20	10					
Ep Zone fondue =	0	0	0					
%S zone fondue =	0	0	0					
%Cl zone fondue =	0	0	0					
Scorie  								
				particules de scories sur les 3 faces du tube				
%S scorie = 7,4 %Cl scorie = 0 tous les chlorures alcalins présents dans les scories ont été sulfatés								

Essai 12							UVEOM	
T _{gas} =	850	°C	P _{HCl} =	200	ppm	P _{SO2} =	20	ppm
Vitesse de corrosion (Vcorr exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
Vcorr moyen =	82,0	72,7	61,0					
ΔV _{corr} moyen	1,2	1,7	2,0					
Vcorr avant =	80,8	65,7	56,6					
ΔV _{corr} avant	1,2	2,0	1,5					
Vcorr 90° =	83,2	80,9	72,1					
ΔV _{corr} 90°	1,8	1,8	2,4					
				évolution du rayon (distance au centre calculé)				
Interface								
répartition de pique*			absence					
*absence, faible, moyen, fort								
Localisation de piqures *			-					
*homogènes, avant arrière, 90°								
présence de Cl*			traces sur face opposée					
présence de S*			traces à 90°					
*absence, traces, significatif / localisation								
Produit de corrosion								
épaisseurs exprimées en µm/48h								
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	920	660	760					
Ep Zone fondue =	0	140	120					
%S zone fondue =	0	3,5	4,9					
%Cl zone fondue =	0	0,8	0					
				présence de soufre dans la couche d'oxyde de fer				
				agrégats de scories fondues sur les faces avant et opposée				
Scorie								
				tous les chlorures alcalins présents dans les scories ont été sulfatés				
%S scorie =		4,3		0		3,9		
%Cl scorie =		0		0		0		
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite								

Essai 13						UVEOM	
T _{gas} =	450	°C	P _{HCl} =	200	ppm	P _{SO2} =	20 ppm
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)							
	5cm	6cm	7cm				
V _{corr} moyen =	5,3	4,3	3,3				
ΔV _{corr} moyen	0,5	0,7	0,8				
V _{corr} avant =	3,6	1,6	0,1				
ΔV _{corr} avant	0,8	0,8	1,1				
V _{corr} 90° =	6,8	183291185	6,9				
ΔV _{corr} 90°	0,5	0,4	0,9				
				évolution du rayon (distance au centre calculé)			
Interface							
répartition de pique*			absence				
*absence, faible, moyen, fort							
Localisation de piques *			-				
*homogènes, avant arrière, 90°							
présence de Cl*			traces à 90°				
présence de S*			traces				
*absence, traces, significatif / localisation							
épaisseur de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde très faible (≤5µm/48h)							
Produit de corrosion							
épaisseurs exprimées en µm/48h							
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique							
	avant	90°	arrière				
Ep Oxyde =	10	10	10				
Ep Zone fondue =	0	0	0				
%S zone fondue =	0	0	0				
%Cl zone fondue =	0	0	0				
Scorie							
				particules de scorie sur les 3 facs du tube			
%S scorie =	6,0	5,0	4,5	tous les chlorures alcalins présents dans les scories ont été sulfatés			
%Cl scorie =	0	0	0				
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite							

Essai 14						UVEOM CI		
T _{gas} =	850	°C	P _{HCl} =	2000	ppm	P _{SO2} =	200	ppm
Vitesse de corrosion (Vcorr exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
Vcorr moyen =	121,2	111,2	90,7					
ΔV _{corr} moyen	5,2	4,8	1,9					
Vcorr avant =	88,7	84,7	83,9					
ΔV _{corr} avant	5,9	4,9	2,4					
Vcorr 90° =	144,7	127,8	96,3					
ΔV _{corr} 90°	5,1	4,9	3,0					
				évolution du rayon (distance au centre calculé)				
Interface								
répartition de pique*			moyen					
*absence, faible, moyen, fort								
Localisation de piqures *			homogène					
*homogènes, avant arrière, 90°								
présence de Cl*			significatif					
présence de S*			traces					
*absence, traces, significatif / localisation								
présence de chlorures de fer dans les piqures								
Produit de corrosion								
épaisseurs exprimées en µm/48h								
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	1240	1290	1090					
Ep Zone fondue =	3500	240	430					
%S zone fondue =	9,0	-	-					
%Cl zone fondue =	0,5	-	-					
				Photo BSE Cl 				
				Ca S 				
Scorie								
				présence de Ca, Cl et de S (chlorures de fer, sulfates de fer et de calcium) dans la couche d'oxyde de fer				
				dépôt de scories face avant décollée lors de l'extraction de l'épingle hors du pilote donc pas de quantification des éléments soufre et chlore				
%S scorie =		significatif	0	0				
%Cl scorie =		traces	0	0				
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite								

$T_{\text{gas}} =$	450
--------------------	-----

°C

$$P_{HCl} =$$

2000

ppm

$$P_{SO_2} =$$

200

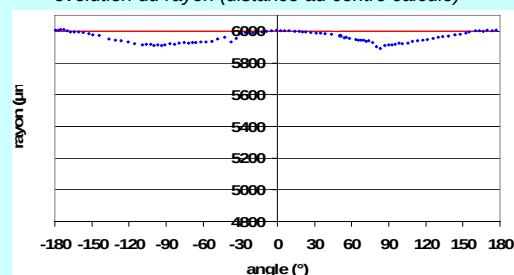
ppm

UVEOM CI

gas	fluor	fluor
Vitesse de corrosion (V_{corr} exprimée en mm/8000h)		

	5cm	6cm	7cm
Vcorr moyen =	7,9	6,4	6,2
Δv_{corr} moyen	1,2	1,1	0,7
Vcorr avant =	-	0,5	1,8
Δv_{corr} avant	1,2	0,5	1,2
Vcorr 90° =	15,4	12,6	10,3
Δv_{corr} 90°	0,5	0,7	0,3

évolution du rayon (distance au centre calculé)



Interface

répartition de pique*	absence
-----------------------	---------

*absence, faible, moyen, fort

Localisation de figures *

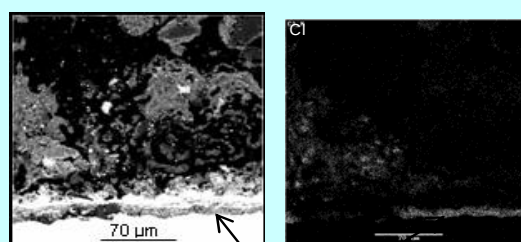
*homogènes, avant arrière, 90°

- présence de Cl^*

- présence de S^*

*absence, traces, significatif / localisation

épaisseur de la couche de corrosion située à l'interface
métal/oxyde très faible ($\leq 10\mu\text{m}/48\text{h}$)

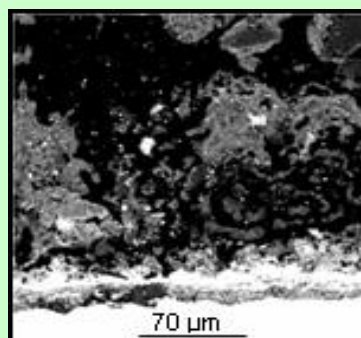

$$\text{FeCl}_2$$

Produit de corrosion

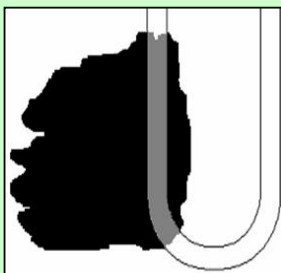
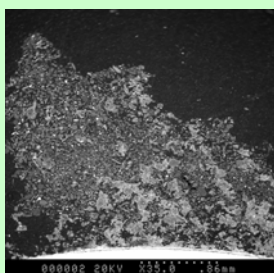
épaisseurs exprimées en $\mu\text{m}/48\text{h}$

teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique

	avant	90°	arrière
Ep Oxyde =	10	10	10
Ep Zone fondue =	0	0	0
%S zone fondue =	0	0	0
%Cl zone fondue =	0	0	0



Scorie

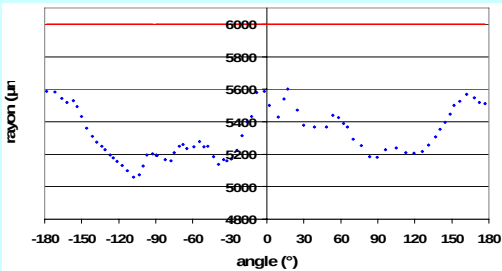
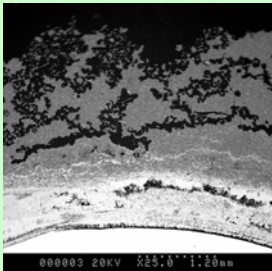
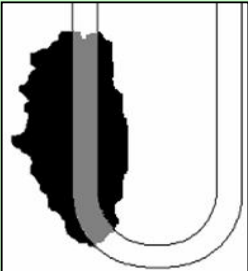


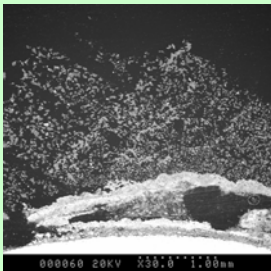
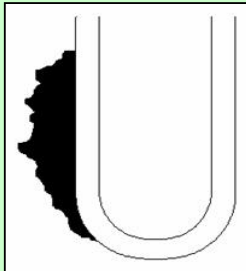
début de formation de zone fondue sur face exposée à partir des scories fondues

- dépôt formé d'agrégats de scories fondues et de particules de scorie sur face avant
- dépôt formé de particules de scorie sur faces à 90° et opposée

%S scorie =	5,4	1,4	1,8
%C scorie =	0,4	0,2	0

agrégats de scories fondues plus riches en chlore que les particules de scories

Essai 16						UVEOM CI								
T _{gas} =	850	°C	P _{HCl} =	2000	ppm	P _{SO2} =	20	ppm						
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)														
	5cm	6cm	7cm											
V _{corr} moyen =	123,6	113,4	99,0											
ΔV _{corr} moyen	4,7	5,7	5,4											
V _{corr} avant =	96,2	94,6	83,8											
ΔV _{corr} avant	7,4	12,6	5,9											
V _{corr} 90° =	138,5	132,8	118,5											
ΔV _{corr} 90°	5,2	5,0	5,9											
Interface répartition de piqure* absence *absence, faible, moyen, fort Localisation de piqures * - *homogènes, avant arrière, 90° présence de Cl* absence à 90° présence de S* significatif *absence, traces, significatif / localisation épaisseur de la couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde faible évolution du rayon (distance au centre calculé) 														
Produit de corrosion														
épaisseurs exprimées en µm/48h teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique														
	avant	90°	arrière											
Ep Oxyde =	940	850	980											
Ep Zone fondue =	2500	230	240											
%S zone fondue =	7,2	6,1	5,4											
%Cl zone fondue =	0,8	0,9	0,7											
Scorie   - couche d'oxyde de fer très poreuse - présence de soufre dans cette couche d'oxyde : sulfate de fer et de calcium dépôt constitué d'agréats de scories fondues														
%S scorie = %Cl scorie = <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>4,0</td> <td>4,1</td> <td>2,8</td> </tr> <tr> <td>0,6</td> <td>0,6</td> <td>0,5</td> </tr> </table> peu de chlorures alcalins dans les scories									4,0	4,1	2,8	0,6	0,6	0,5
4,0	4,1	2,8												
0,6	0,6	0,5												
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite														

Essai 18						UVEOM CI					
$T_{\text{gas}} =$	650	$^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{HCl}} =$	1100	ppm	$P_{\text{SO}_2} =$	110	ppm			
Vitesse de corrosion (<i>V_{corr} exprimée en mm/8000h</i>)											
	5cm	6cm	7cm								
V _{corr} moyen =		62,8	60,0								
ΔV_{corr} moyen		5,1	4,5								
V _{corr} avant =		41,8	37,4								
ΔV_{corr} avant		4,5	4,1								
V _{corr} 90° =		84,6	80,5								
ΔV_{corr} 90°		2,8	2,6								
Interface											
répartition de piqure*			moyen								
<i>*absence, faible, moyen, fort</i>											
Localisation de piqures *			avant et 90°								
<i>*homogènes, avant arrière, 90°</i>											
présence de Cl*			significatif								
présence de S*			significatif								
<i>*absence, traces, significatif / localisation</i>											
dans les piqûres, présence de chlorures de fer à la surface des piqûres, présence de chlorures et de sulfures de fer											
Produit de corrosion											
<i>épaisseurs exprimées en $\mu\text{m}/48\text{h}$</i>											
<i>teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique</i>											
	avant	90°	arrière								
Ep Oxyde =	140	330	150								
Ep Zone fondue =	240	380	40								
%S zone fondue =	1,0	4,7	3,6								
%Cl zone fondue =	15,4	5,1	6,4								
Scorie											
						formation de mélanges eutectiques avec des chlorures et des sulfates à la surface de la couche d'oxyde de fer					
dépôt formé d'agrégats de scories fondues											
%S scorie =			<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">3,1</td> <td style="text-align: center;">2,3</td> <td style="text-align: center;">1,9</td> </tr> </table>			3,1	2,3	1,9	dans le dépôt de scorie, plus on s'éloigne de la surface du métal, plus la teneur en Cl ↘ et la teneur en S ↗		
3,1	2,3	1,9									
%Cl scorie =			<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">3,3</td> <td style="text-align: center;">2,5</td> <td style="text-align: center;">5,0</td> </tr> </table>			3,3	2,5	5,0			
3,3	2,5	5,0									

CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite

Essai 19						sans cendre		
$T_{\text{gas}} =$	650	$^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{HCl}} =$	1100	ppm	$P_{\text{SO}_2} =$	110	ppm

Vitesse de corrosion (*Vcorr exprimée en mm/8000h*)

	5cm	6cm	7cm
Vcorr moyen =	6,9	6,0	5,2
Δv_{corr} moyen	1,0	0,5	0,7
Vcorr avant =	2,7	7,7	1,4
Δv_{corr} avant	1,3	1,2	0,7
Vcorr 90° =	10,2	5,5	8,3
Δv_{corr} 90°	1,3	0,6	0,4

évolution du rayon (distance au centre calculé)

Interface

répartition de piqure* absence

*absence, faible, moyen, fort

Localisation de piqures * -

*homogènes, avant arrière, 90°

présence de Cl* absence

présence de S* significative

*absence, traces, significatif / localisation

épaisseur couche de sulfure de fer très faible ($\leq 4\mu\text{m}/48\text{h}$)

Produit de corrosion

épaisseurs exprimées en $\mu\text{m}/48\text{h}$

teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique

	avant	90°	arrière
Ep Oxyde =	50	70	50
Ep Zone fondue =	0	0	0
%S zone fondue =	0	0	0
%Cl zone fondue =	0	0	0

Scorie

%S scorie =	0	0	0
%Cl scorie =	0	0	0

Essai 20							UVEOM CI	
$T_{\text{gas}} =$	850	°C	$P_{\text{HCl}} =$	200	ppm	$P_{\text{SO}_2} =$	200	ppm
Vitesse de corrosion (<i>Vcorr exprimée en mm/8000h</i>)								
	5cm	6cm	7cm					
Vcorr moyen =	174,3	157,1	128,6					
Δv_{corr} moyen	3,1	6,1	1,3					
Vcorr avant =	175,5	171,4	124,0					
Δv_{corr} avant	4,4	7,1	2,3					
Vcorr 90° =	169,3	139,1	135,3					
Δv_{corr} 90°	4,5	5,0	1,2					
				évolution du rayon (distance au centre calculé)				
Interface								
répartition de pique*			faible					
*absence, faible, moyen, fort								
Localisation de piqures *			90°					
*homogènes, avant arrière, 90°								
présence de Cl*			absence					
présence de S*			significatif					
*absence, traces, significatif / localisation								
épaisseur de la couche (sulfure de fer) située à l'interface métal/oxyde très importante ($\geq 300\mu\text{m}/48\text{h}$)								
Produit de corrosion								
épaisseurs exprimées en $\mu\text{m}/48\text{h}$								
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	1030	1880	1730					
Ep Zone fondue =	2970	280	880					
%S zone fondue =	12,0	10,1	13,0					
%Cl zone fondue =	0	0	0					
				présence de soufre dans la couche d'oxyde de fer (sulfate de fer)				
Scorie								
- épaisseur zone fondue importante ($\geq 2950\mu\text{m}/48\text{h}$) sur face exposée - dépôt formé d'agrégats de scories fondues sur face avant								
%S scorie =	5,3	0	0					
%Cl scorie =	0	0	0					
tous les chlorures alcalins présents dans la scorie ont été sulfatés								
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite								

Essai 21						UVEOM CI		
T _{gas} =	450	°C	P _{HCl} =	200	ppm	P _{SO2} =	200	ppm
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
V _{corr} moyen =	6,6	5,0	4,0					
ΔV _{corr} moyen	0,6	0,6	0,5					
V _{corr} avant =	4,5	2,6	2,9					
ΔV _{corr} avant	1,0	0,7	0,4					
V _{corr} 90° =	8,7	8,0	6,0					
ΔV _{corr} 90°	0,8	0,6	0,6					

évolution du rayon (distance au centre calculé)

rayon (μm)

angle (°)

Interface

répartition de piqueur* absence

*absence, faible, moyen, fort

Localisation de piqures * -

*homogènes, avant arrière, 90°

présence de Cl* traces

présence de S* significatif

*absence, traces, significatif / localisation

épaisseur de la couche située à l'interface métal/oxyde
(sulfures et chlorures de fer) très faible (≤5μm/48h)

Produit de corrosion

épaisseurs exprimées en μm/48h

teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique

	avant	90°	arrière
Ep Oxyde =	20	60	10
Ep Zone fondue =	0	0	0
%S zone fondue =	0	0	0
%Cl zone fondue =	0	0	0

Scorie

début de formation de zone fondue sur face exposée à partir des scories fondues

dépôt formé de particules de scories sur faces à 90° et opposée

	8,8	7,4	2,2
%S scorie =			
%Cl scorie =	0,1	0,1	0,2

pratiquement tous les chlorures alcalins présents dans la scorie ont été sulfatés

CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite

Essai 22						UVEOM CI		
$T_{\text{gas}} =$	850	$^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{HCl}} =$	200	ppm	$P_{\text{SO}_2} =$	20	ppm
Vitesse de corrosion (<i>Vcorr exprimée en mm/8000h</i>)								
	5cm	6cm	7cm					
Vcorr moyen =	18,6	16,7						
Δv_{corr} moyen								
Vcorr avant =								
Δv_{corr} avant								
Vcorr 90° =								
Δv_{corr} 90°								

Interface

répartition de pique*

*absence, faible, moyen, fort

Localisation de piqures *

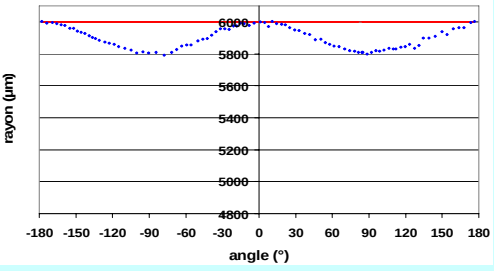
*homogènes, avant arrière, 90°

présence de Cl*

présence de S*

*absence, traces, significatif / localisation

évolution du rayon (distance au centre calculé)



Les vitesses de corrosion de cet essai semblent sous-estimées comparées aux autres essais. Les suite des analyses n'a, par conséquent, pas été réalisée.

Produit de corrosion			
épaisseurs exprimées en $\mu\text{m}/48\text{h}$			
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique			
	avant	90°	arrière
Ep Oxyde =			
Ep Zone fondue =			
%S zone fondue =			
%Cl zone fondue =			

Scorie

%S scorie =		
%Cl scorie =		

CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite

Essai 23						UVEOM CI		
T _{gas} =	450	°C	P _{HCl} =	200	ppm	P _{SO2} =	20	ppm

Vitesse de corrosion (V_{corr} exprimée en mm/8000h)

	5cm	6cm	7cm
V _{corr} moyen =	8,7	6,9	5,3
ΔV _{corr} moyen	0,6	0,5	0,9
V _{corr} avant =	7,0	4,4	0,6
ΔV _{corr} avant	0,7	0,7	0,7
V _{corr} 90° =	10,6	8,8	10,0
ΔV _{corr} 90°	1,0	0,5	0,6

évolution du rayon (distance au centre calculé)

Interface

répartition de piqueur* absence

*absence, faible, moyen, fort

Localisation de piqures * -

*homogènes, avant arrière, 90°

présence de Cl* traces

présence de S* significatif à 90°

*absence, traces, significatif / localisation

épaisseur de la couche située à l'interface métal/oxyde (sulfures et chlorures de fer) très faible (≤7µm/48h)

Produit de corrosion

épaisseurs exprimées en µm/48h

teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique

	avant	90°	arrière
Ep Oxyde =	10	30	30
Ep Zone fondue =	0	0	0
%S zone fondue =	0	0	0
%Cl zone fondue =	0	0	0

Scorie

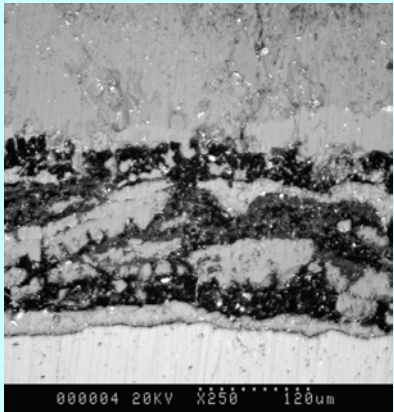
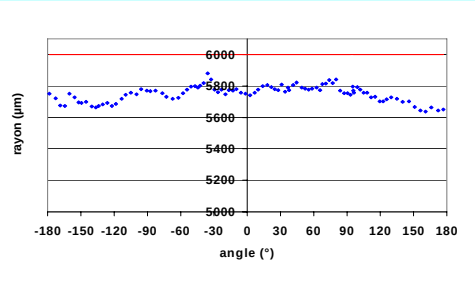
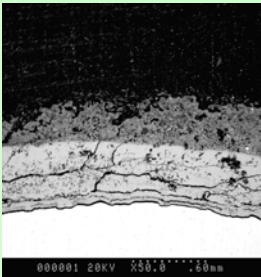
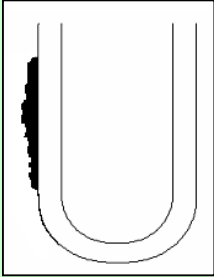
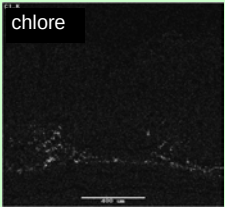
début de formation de zone fondue à partir des scories fondues

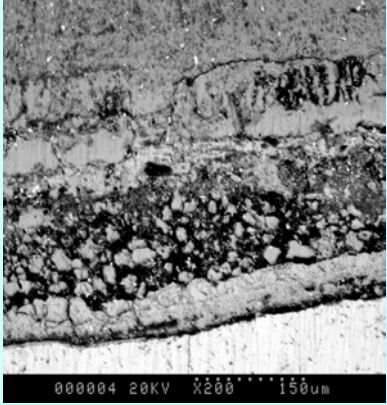
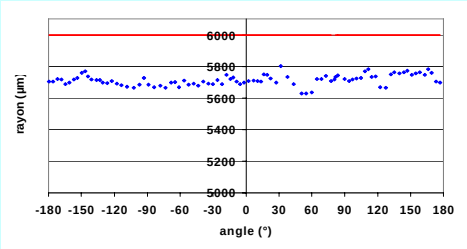
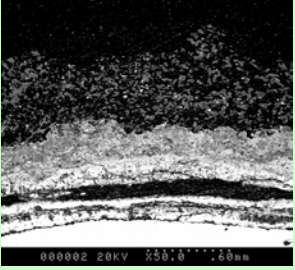
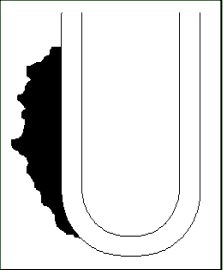
dépôt formé d'agrégats de scories fondues et de particules de scorie

tous les chlorures alcalins n'ont pas été sulfatés

	6,9	7,5	5,1
%S scorie =			
%Cl scorie =	2,4	5,8	3,6

CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite

Essai 24						UVEOM								
T _{gas} =	850	°C	P _{HCl} =	1100	ppm	P _{SO2} =	110	ppm						
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)														
	5cm	6cm	7cm											
V _{corr} moyen =	46,4	41,5	38,7											
ΔV _{corr} moyen	1,5	1,7	1,8											
V _{corr} avant =	45,9	38,1	36,2											
ΔV _{corr} avant	2,4	1,4	3,3											
V _{corr} 90° =	47,1	39,5	42,8											
ΔV _{corr} 90°	2,2	2,1	2,5											
Interface														
répartition de pique*			absence											
*absence, faible, moyen, fort														
Localisation de piques *			-											
*homogènes, avant arrière, 90°														
présence de Cl*			absence											
présence de S*			significatif à 90°											
*absence, traces, significatif / localisation														
sur face arrière, couche de sulfure de fer desquamée														
 000004 20KV X250 120um évolution du rayon (distance au centre calculé) 														
Produit de corrosion														
épaisseurs exprimées en µm/48h														
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique														
	avant	90°	arrière											
Ep Oxyde =	540	190	380											
Ep Zone fondue =	370	340	280											
%S zone fondue =	7,5	5,1	8,0											
%Cl zone fondue =	0	0	0											
Scorie  000001 20KV X500 50um 														
présence de sulfate de calcium + traces de chlore dans la couche d'oxyde de fer chlore 														
agrégats de scories fondues														
%S scorie = %Cl scorie = <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">7,8</td> <td style="text-align: center;">-</td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">-</td> <td style="text-align: center;">-</td> </tr> </table>									7,8	-	-	0	-	-
7,8	-	-												
0	-	-												
tous les chlorures alcalins présents dans les scories ont été sulfatés														
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite														

Essai 25						UVEOM		
T _{gas} =	850	°C	P _{HCl} =	1100	ppm	P _{SO2} =	110	ppm
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
V _{corr} moyen =	53,1	48,2	42,5					
ΔV _{corr} moyen	2,4	1,2	1,4					
V _{corr} avant =	54,7	48,1	38,2					
ΔV _{corr} avant	4,5	1,6	3,0					
V _{corr} 90° =	56,7	48,9	41,5					
ΔV _{corr} 90°	4,9	1,9	2,2					
Interface								
répartition de pique*	absence							
<i>*absence, faible, moyen, fort</i>								
Localisation de piques *	-							
<i>*homogènes, avant arrière, 90°</i>								
présence de Cl*	traces à 90°							
présence de S*	significatif à 90°							
<i>*absence, traces, significatif / localisation</i>								
couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde très importante sur face à 90° (260μm/48h)								
 évolution du rayon (distance au centre calculé) 								
Produit de corrosion								
<i>épaisseurs exprimées en μm/48h</i>								
<i>teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique</i>								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	540	330	330					
Ep Zone fondue =	270	310	270					
%S zone fondue =	9,3	11,4	4,3					
%Cl zone fondue =	0	0,3	0,8					
Scorie  								
présence de soufre dans la couche d'oxyde de fer (jaune)								
agrégats de scories fondues								
%S scorie =	8,6	-	-	tous les chlorures alcalins présents dans les scories ont été sulfatés				
%Cl scorie =	0	-	-					
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite								

Essai 26						UVEOM sans Cl		
T _{gas} =	850	°C	P _{HCl} =	1100	ppm	P _{SO2} =	110	ppm
Vitesse de corrosion (Vcorr exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
Vcorr moyen =	12,0	11,1	9,1					
ΔV _{corr} moyen	1,9	1,9	1,5					
Vcorr avant =	0,1	1,7	1,9					
ΔV _{corr} avant	0,1	1,6	1,2					
Vcorr 90° =	22,5	20,4	18,3					
ΔV _{corr} 90°	0,7	1,1	0,8					
				évolution du rayon (distance au centre calculé)				
Interface								
répartition de pique*			absence					
<i>*absence, faible, moyen, fort</i>								
Localisation de piqures *			-					
<i>*homogènes, avant arrière, 90°</i>								
présence de Cl*			absence					
présence de S*			significatif					
<i>*absence, traces, significatif / localisation</i>								
pas de couche de corrosion à l'interface métal/oxyde sur la face opposée								
Produit de corrosion								
<i>épaisseurs exprimées en µm/48h</i>								
<i>teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique</i>								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	30	30	10					
Ep Zone fondue =	150	100	0					
%S zone fondue =	significatif		0					
%Cl zone fondue =	0	0	0					
				- mélanges eutectiques avec des sulfates - pas de phase fondue sur face arrière				
Scorie								
				agrégats de scories fondues sur les faces avant et à 90° particules de scories sur la face opposée				
%S scorie =	significatif							
%Cl scorie =	0	0	0					
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite								

Essai 27						UVEOM sans Cl		
T _{gas} =	650	°C	P _{HCl} =	1100	ppm	P _{SO2} =	110	ppm
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
V _{corr} moyen =	7,6	6,9	5,2					
ΔV _{corr} moyen	1,2	0,7	0,6					
V _{corr} avant =	1,1	2,3	1,4					
ΔV _{corr} avant	0,9	0,5	0,7					
V _{corr} 90° =	12,7	10,2	7,0					
ΔV _{corr} 90°	0,9	0,6	0,7					
				évolution du rayon (distance au centre calculé)				
Interface								
répartition de pique*			absence					
<i>*absence, faible, moyen, fort</i>								
Localisation de piqures *			-					
<i>*homogènes, avant arrière, 90°</i>								
présence de Cl*			absence					
présence de S*			traces sur face exposée					
<i>*absence, traces, significatif / localisation</i>								
pas de couche de corrosion à l'interface métal/oxyde sur la face opposée								
Produit de corrosion								
<i>épaisseurs exprimées en µm/48h</i>								
<i>teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique</i>								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	60	40	50					
Ep Zone fondue =	0	0	0					
%S zone fondue =	0	0	0					
%Cl zone fondue =	0	0	0					
				E27-6-90 20.0kV 11.2mm x500 YAGBSE				
Scorie								
				particules de scories sur les faces exposée et à 90°				
				E27-6-avl 20.0kV 9.3mm x250 YAGBSE				
				200µm				
%S scorie =	8,2	3,9	0					
%Cl scorie =	0	0	0					
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite								

Essai 28						UVEOM		
T _{gas} =	450	°C	P _{HCl} =	1100	ppm	P _{SO2} =	110	ppm
Vitesse de corrosion (V _{corr} exprimée en mm/8000h)								
	5cm	6cm	7cm					
V _{corr} moyen =	5,5	4,5	3,8					
ΔV _{corr} moyen	1,6	0,6	0,8					
V _{corr} avant =	0,1	3,3	2,3					
ΔV _{corr} avant	3,2	1,3	2,1					
V _{corr} 90° =	11,5	6,7	6,6					
ΔV _{corr} 90°	2,0	0,5	0,8					
				évolution du rayon (distance au centre calculé)				
Interface								
répartition de pique*			absence					
*absence, faible, moyen, fort								
Localisation de piques *			-					
*homogènes, avant arrière, 90°								
présence de Cl*			significatif					
présence de S*			traces					
*absence, traces, significatif / localisation								
couche de corrosion située à l'interface métal/oxyde constituée essentiellement de chlorures de fer (FeCl ₂)								
Produit de corrosion								
épaisseurs exprimées en µm/48h								
teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique								
	avant	90°	arrière					
Ep Oxyde =	20	30	10					
Ep Zone fondue =	0	0	0					
%S zone fondue =	0	0	0					
%Cl zone fondue =	0	0	0					
				en surface de la couche d'oxyde de fer, présence de sulfates de Fe, Ca, K et Na				
Scorie								
						dépôt formé de particules de cendres		
%S scorie =	10,9	7,6	6,2					
%Cl scorie =	0	0	0					
			tous les chlorures alcalins présents dans les scories ont été sulfatés					
CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite								

Essai 29						UVEOM CI		
T _{gas} =	450	°C	P _{HCl} =	2000	ppm	P _{SO2} =	20	ppm

Vitesse de corrosion (V_{corr} exprimée en mm/8000h)

	5cm	6cm	7cm
V _{corr} moyen =	15,0	13,6	10,2
ΔV _{corr} moyen	2,2	2,6	1,7
V _{corr} avant =	3,7	1,4	0,3
ΔV _{corr} avant	1,4	1,7	1,2
V _{corr} 90° =	26,6	28,2	19,7
ΔV _{corr} 90°	1,3	1,2	0,7

évolution du rayon (distance au centre calculé)

Interface

répartition de pique* absence

*absence, faible, moyen, fort

Localisation de piques * -

*homogènes, avant arrière, 90°

présence de Cl* significatif

présence de S* absence

*absence, traces, significatif / localisation

face opposée, absence de couche de corrosion à l'interface métal/oxyde

FeCl₂

Produit de corrosion

épaisseurs exprimées en µm/48h

teneurs en Soufre et en Chlore exprimées en % atomique

	avant	90°	arrière
Ep Oxyde =	50	40	20
Ep Zone fondue =	0	0	0
%S zone fondue =	0	0	0
%Cl zone fondue =	0	0	0

Scorie

%S scorie = significatif

%Cl scorie = traces significatif absence

sur faces avant et à 90°, début de formation de mélanges eutectiques avec des chlorures à partir des scories fondues

dépôt formé à partir d'agrégats de scories fondues (en surface de la couche d'oxyde) et de particules de scories

les éléments chlore et soufre, dans le dépôt de scories, n'ont pas été quantifiés

CONFIDENTIEL-Diffusion Interdite

Annexe I – Contexte de l'étude

Données thermodynamiques

Données thermodynamiques calculées avec le logiciel HSC (*HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, version 5.1, 2005*)

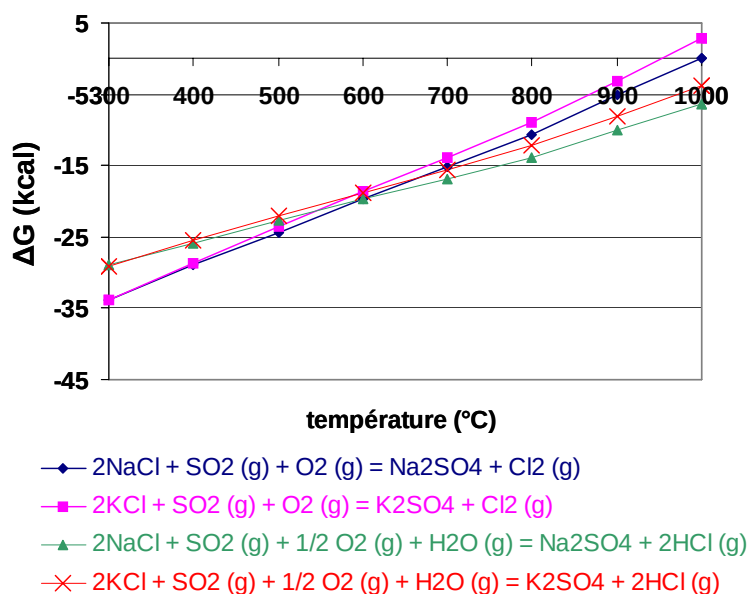


Figure 1 : Evolution de l'enthalpie libre des réactions entre les chlorures alcalins et SO_2 en fonction de la température.

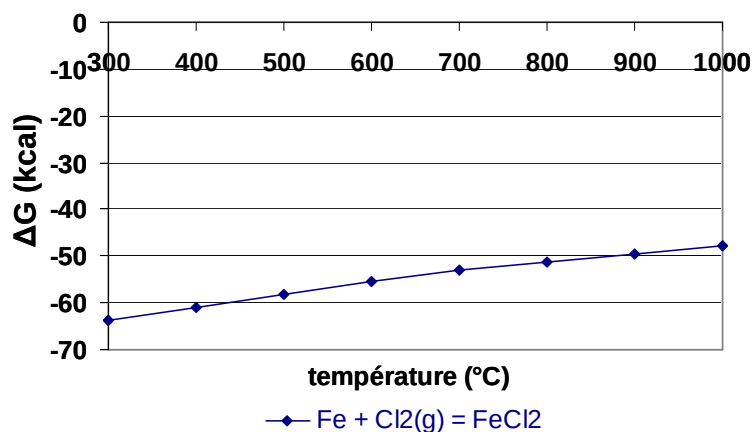


Figure 2 : Evolution de l'enthalpie libre entre le fer et Cl_2 en fonction de la température.

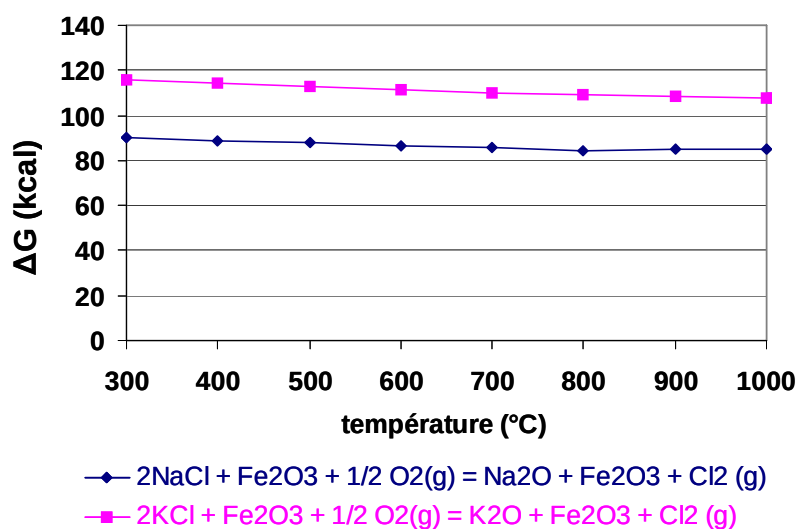


Figure 3 : Enthalpie libre des réactions entre les oxydes de fer et les chlorures alcalins condensés en fonction de la température.

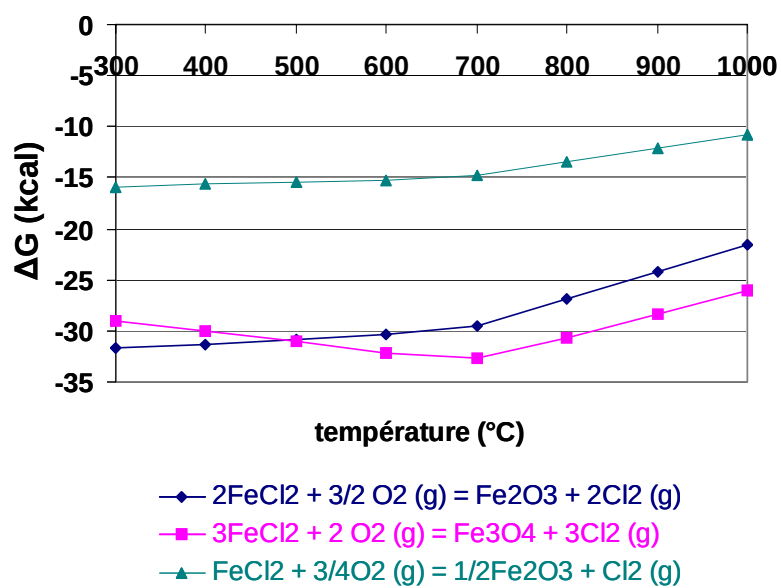


Figure 4 : Evolution de l'enthalpie libre des réactions entre les chlorures de fer et O_2 en fonction de la température.

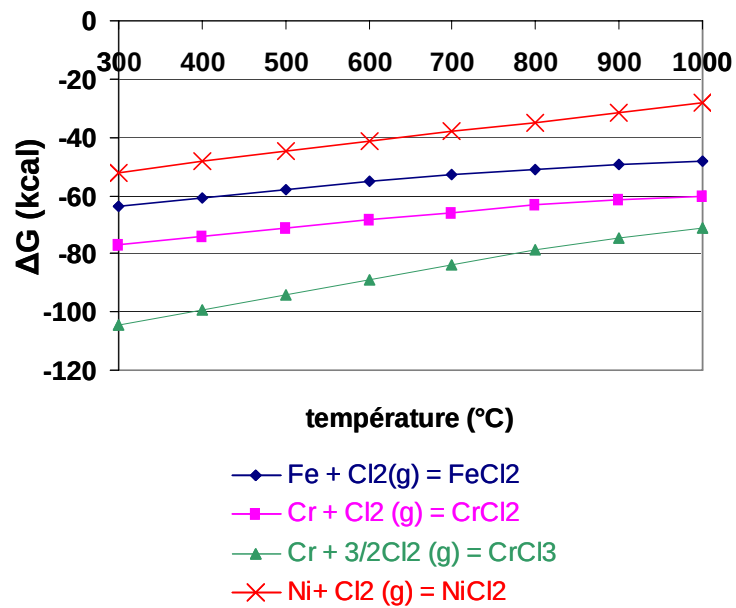


Figure 5 : Evolution de l'enthalpie libre des réactions d'oxydation active avec le fer, chrome et nickel en fonction de la température.

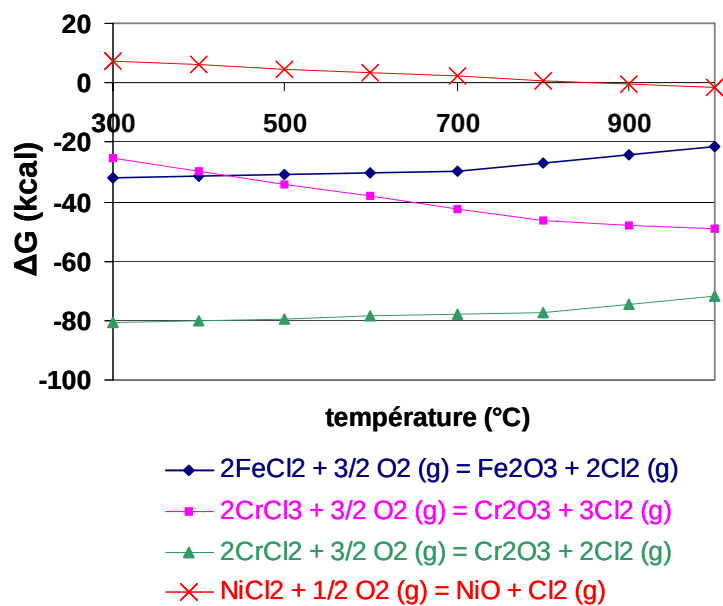


Figure 6 : Evolution de l'enthalpie libre des réactions d'oxydation des chlorures métalliques en fonction de la température.

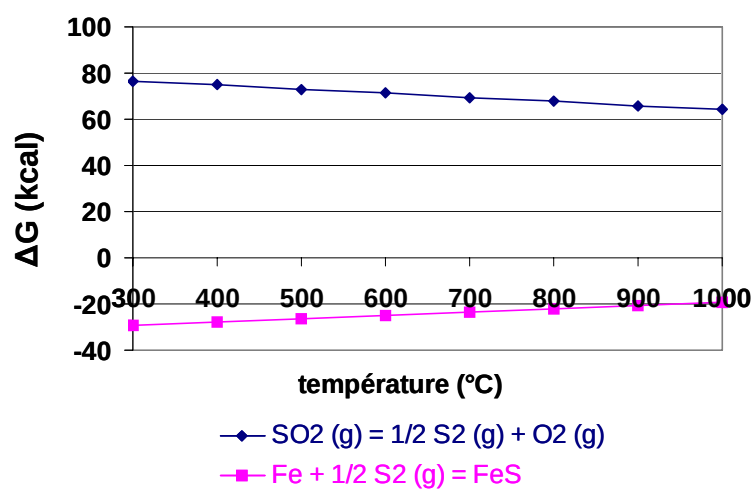


Figure 7 : Evolution de l'enthalpie libre de la réaction de sulfuration du fer en fonction de la température.

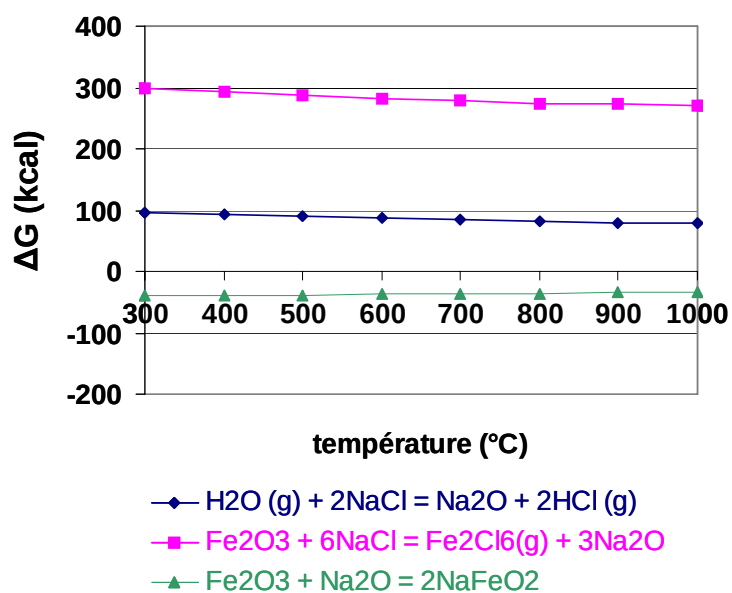


Figure 8 : Evolution de l'enthalpie libre des réactions de fluxage en milieu chlorures fondus en fonction de la température.

Diagrammes de phases

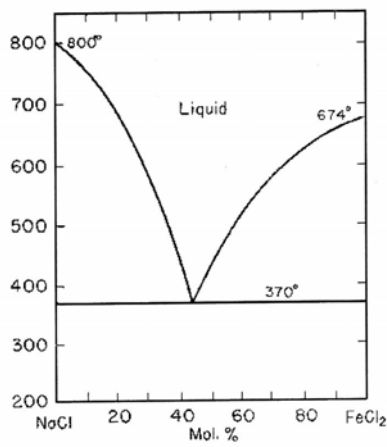


Figure 9 : Diagramme de phases NaCl - FeCl₂.

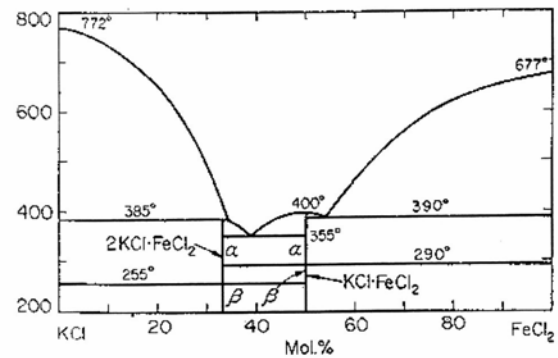


Figure 10 : Diagramme de phases KCl - FeCl₂.

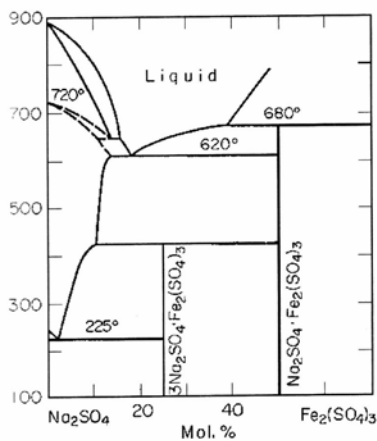


Figure 11 : Diagramme de phases Na₂SO₄ - Fe₂(SO₄)₃.

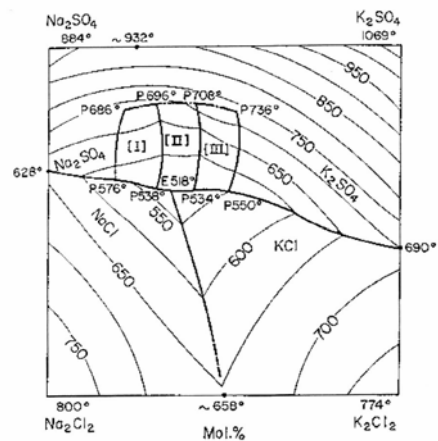


Figure 12 : Diagramme de phases KCl - NaCl - K₂SO₄ - Na₂SO₄.

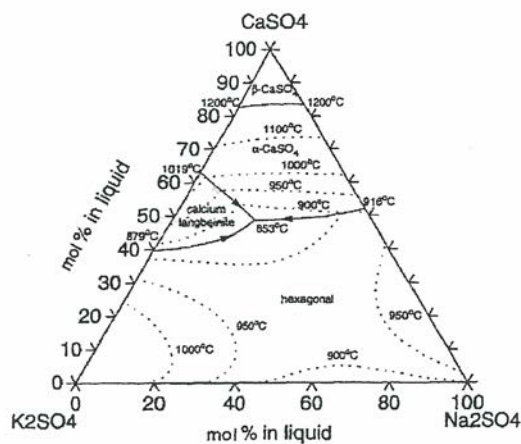


Figure 13 : Diagramme de phases K₂SO₄ - Na₂SO₄ - CaSO₄.

* H. DU, "Thermodynamic Assessment of the K₂SO₄ - Na₂SO₄ - MgSO₄ - CaSO₄ System", Journal of Phase Equilibria, Vol. 21, 1999.

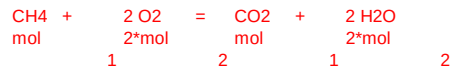
Annexe II – Méthodes expérimentales

Débits de HCl et SO₂

Vitesse des gaz

Calculs en fonction du débit du gaz de ville entrant dans le brûleur et de l'excès de O₂ dans les fumées (valeur déterminé par un analyseur de gaz) :

- de la composition de l'atmosphère,
- du débit de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) à injecter,
- du débit de SO₂,
- de la vitesse des gaz.



loi des gaz parfaits : $PV=nRT$

$$\begin{array}{l} V(\text{CH}_4) \text{ (m}^3/\text{h)} \\ \boxed{1,07} \end{array} \quad \begin{array}{l} V(\text{O}_2)=2 \cdot V(\text{CH}_4) \text{ (m}^3/\text{h)} \\ 2,14 \end{array}$$

air : 21% de O_2 donc pour $V(\text{CH}_4)$ il faut $V(\text{O}_2)/0,21 = 2 \cdot V(\text{CH}_4)/0,21 = V(\text{air})$

$$\begin{array}{cc} V(\text{CH}_4) & V(\text{air}) \\ 1,07 & 10,1904762 \end{array}$$

or on ne consomme qu'une certaine quantité de l' O_2 de l'air, il faut par conséquent pour $V(\text{CH}_4)$, $V(\text{air nécessaire}) = V(\text{air}) \cdot [0,21/(0,21-X)]$

$$\begin{array}{cc} V(\text{CH}_4) & V(\text{air nécessaire}) \\ 1,07 & 19,4545455 \end{array} \quad \begin{array}{l} V(\text{O}_2) \text{ restant donné par analyseur} = \\ \boxed{1,9} \% \text{ soit } 0,1 \end{array}$$

donc si on brûle x m³ de CH_4 , il faut y m³ d'air

$$\begin{array}{cc} V(\text{CH}_4) & V(\text{air nécessaire}) \\ 1,07 & 19,4545455 \end{array} \quad \begin{array}{l} V(\text{total}) \\ 20,5245455 \end{array} \quad \text{il faut 2 fois plus d'air si il reste 10\% de } \text{O}_2 \text{ dans les gaz de combustion}$$

à l'entrée

débit de CH_4 en m ³ /h =	1,07	5,21 %	débit d'air en m ³ /h =	19,4545455	94,79 %	débit total en m ³ /h =	$\boxed{20,5245455}$
			79% de N_2	21% de O_2			100
			15,3690909	4,08545455	19,91		

à la sortie

débit de CO_2 (m ³ /h) =	1,07	5,19 %	débit de H_2O (m ³ /h) =	2,14	10,37 %	débit total en m ³ /h =	$\boxed{20,6315455}$
débit de N_2 (m ³ /h) =	15,3690909	74,49 %	débit de O_2 (m ³ /h) =	2,05245455	9,95 %		100

Débit HCl

on veut X ppm de HCl soit Y% de HCl dans les gaz

X ppm de HCl = $\boxed{500}$ soit en % = 0,05

débit de HCl en m³/h = 0,01031577 soit en L/h = 10,3157727 de HCl gaz

sachant que 1 mole de gaz correspond à 22,4L, pour 10,3157727 L de gaz, on a 0,46052557 mol de HCl

on dispose d'une solution HCl de concentration = $\boxed{1}$ mol/L

donc pour 0,46052557 mol de HCl, il faut 0,46052557 L de solution de HCl

soit un débit de la solution de HCl de $\boxed{0,46052557}$ L/h pour un débit d'entrée de = $\boxed{1,07}$ m³/h de CH_4

1L d'eau = 1kg = $1/(18 \cdot 10^{-3}) = 55,55$ mol d'eau liquide

$\boxed{0,46052557}$ L d'eau = 25,5847538 mol d'eau liquide soit

$PV=nRT$ 1mol (TPN) correspond à 22,4L donc 55,55*22,4 = 1244,32L soit 1,24m³ vapeur d'eau

573,098485 L = $\boxed{0,57309848}$ m³ de vapeur d'eau

donc à la sortie (après injection de la solution), nous avons :

débit de CO_2 (m ³ /h) =	1,07	5,04 %	débit de H_2O (m ³ /h) =	2,71309848	12,79 %	débit total en m ³ /h =	$\boxed{21,2149597}$
débit de N_2 (m ³ /h) =	15,3690909	72,44 %	débit de O_2 (m ³ /h) =	2,05245455	9,67 %		100,00
			débit de HCl (m ³ /h) =	0,01031577	0,04862499 %		

Débit SO₂

on veut X ppm de SO₂ soit Y% de SO₂ dans les gaz

X ppm de SO₂ = 100 soit en % = 0,01

débit de SO₂ en m³/h : $Q(\text{SO}_2) = V(\text{total}) * [Y(\%)/100] =$ 0,00206315 soit en L/h = 2,06315455 de SO₂ gaz

on dispose d'une bouteille de SO₂ dilué à = 100 % donc il faut : $Q(\text{SO}_2) = V(\text{tot}) * [Y(\%)/100] / [(conc)^\circ/100]$

soit un débit de SO₂ de 0,00206315 m³/h soit 2,06315455 L/h pour un débit d'entrée de = 1,07 m³/h de CH₄

après injection de HCl et SO₂, on a :

débit de CO ₂ (m ³ /h) =	1,07	5,04312036 %	débit de O ₂ (m ³ /h) =	2,05245455	9,67362178 %	débit total en m ³ /h =	21,2170229
débit de N ₂ (m ³ /h) =	15,3690909	72,437547 %	débit de HCl (m ³ /h) =	0,01031577	0,04862026 %		100,00
débit de H ₂ O (m ³ /h) =	2,71309848	12,7873665 %	débit de SO ₂ (m ³ /h) =	0,00206315	0,00972405 %		

VITESSE DES GAZ

débit total des gaz en m³/h V₁ = 21,2170229

loi des gaz parfaits : $P_1 V_1 = n R T_1$
 $P_2 V_2 = n R T_2$ } $V_1/V_2 = T_1/T_2 \rightarrow V_2 = V_1 * T_2/T_1$

avec T₁ (T°C ambiante) = 20 °C = 293 °K
et T₂ (T°C de consigne) = 600 °C = 873 °K

donc V₂ = 63,2165903 m³ ↔ 63,2165903 m³/h Q

vitesse des gaz (m/h) v
débit des gaz (m³/h) Q
surface de la section (échantillon) (m²) S } $v = Q/S =$ 8048,99307 m/h
2,24 m/s

diamètre de la section (m) : 0,1
surface de la section (m²) : 0,00785398

Calcul des coefficients de chaque facteur et des interactions pour une réponse donnée*

Pour calculer les effets de chaque facteur et la valeur des interactions, on construit la matrice des effets, en reprenant les signes de la matrice d'expériences pour les facteurs principaux et en utilisant la règle des signes pour les interactions. Les effets (ou les interactions) s'obtiennent par un calcul en 3 étapes :

- on multiplie chaque réponse par le signe correspondant de la colonne de l'effet (ou de l'interaction),
- on additionne les produits obtenus,
- on divise la somme ainsi calculée par un coefficient égal au nombre d'expériences.

Matrice des effets									
Essai	Moyenne	T _{gaz}	Teneur HCl	Teneur SO ₂	Interaction T _{gaz} * HCl	Interaction T _{gaz} * SO ₂	Interaction HCl * SO ₂	Interaction T _{gaz} * HCl * SO ₂	Réponse Y (vitesse de corrosion en mm/8000h)
5	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	35
6	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	5,8
7	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	106,5
8	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	7
10	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	65,9
11	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	3,1
12	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	72,7
13	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	4,2

diviseur

8	8	8	8	8	8	8	8
---	---	---	---	---	---	---	---

effet

37,5	32,5	1,1	-10,1	-0,3	-9,5	-8,1
------	------	-----	-------	------	------	------

Par exemple, l'effet du facteur T_{gaz} s'obtient par la formule :

$$E_{T_{\text{gaz}}} = 1/8 (35 - 5,8 + 106,5 - 7 + 65,9 - 3,1 + 72,7 - 4,2) = 32,5$$

Ainsi,

$$V_{\text{corr}} = 37,5 + 32,5 \cdot T_{\text{gaz}} + 1,1 \cdot \text{HCl} - 10,1 \cdot \text{SO}_2 - 0,3 \cdot T_{\text{gaz}} \cdot \text{HCl} - 9,5 \cdot T_{\text{gaz}} \cdot \text{SO}_2 - 8,1 \cdot \text{HCl} \cdot \text{SO}_2$$

Remarque : l'interaction à 3 facteurs (T_{gaz} * HCl * SO₂) est considérée comme négligeable.

* J. GOUPY, "Introduction aux plans d'expériences", Collection Industrie et Technique, Edition Dunod, 2001.

Annexe III – Etude de la corrosion avec les cendres UVEOM

Vitesses de corrosion moyennes

■ Validité des réponses

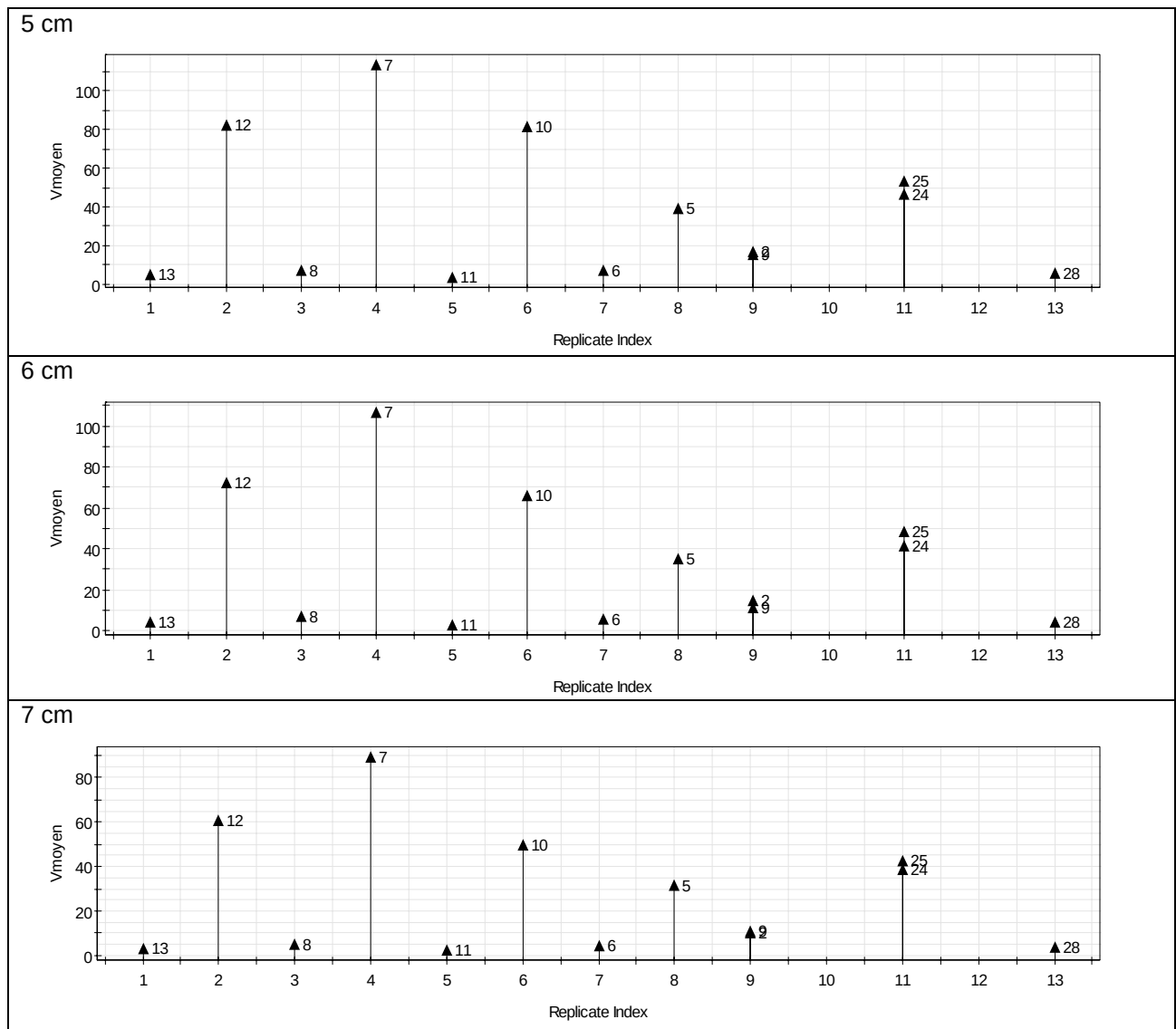


Figure 1 : Vitesses de corrosion moyennes des différents essais réalisés avec les cendres UVEOM pour les sections 5, 6 et 7 cm de l'épingle.

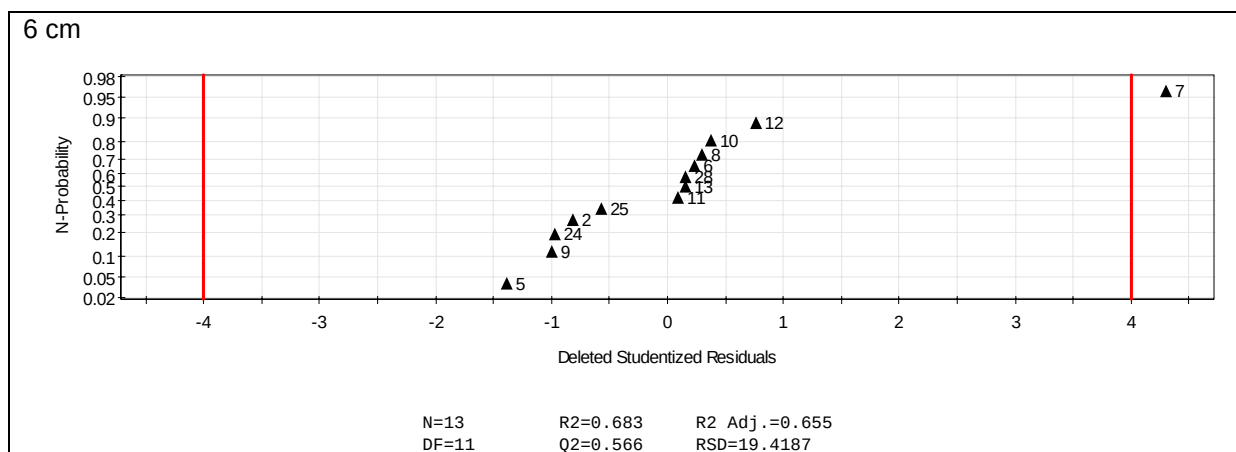


Figure 2 : Distribution des résidus de la vitesse de corrosion moyenne (UVEOM) avec le modèle linéaire, pour la section 6 cm de l'épingle.

■ Choix du modèle

Tableau 1 : Coefficients des différents facteurs selon un modèle logarithmique.

Sections	Facteurs pris en compte	Modèle Log	Vmoyen~	Coeff. SC	Conf. int(±)
6 cm	T _{gaz} , HCl, SO ₂ , T _{gaz} *HCl, T _{gaz} *SO ₂ , HCl*SO ₂	Q ² = 0.640 R ² = 0.973	Constant	1.20224	0.0844825
			Tga	0.542193	0.0918422
			HCl	0.0468368	0.107317
			SO ₂	-0.0937133	0.107317
			Tga*HCl	-0.0740873	0.107317
			Tga*SO ₂	-0.0377693	0.107317
			HCl*SO ₂	-0.0475246	0.107317

Vitesses de corrosion face avant

■ Validité des réponses

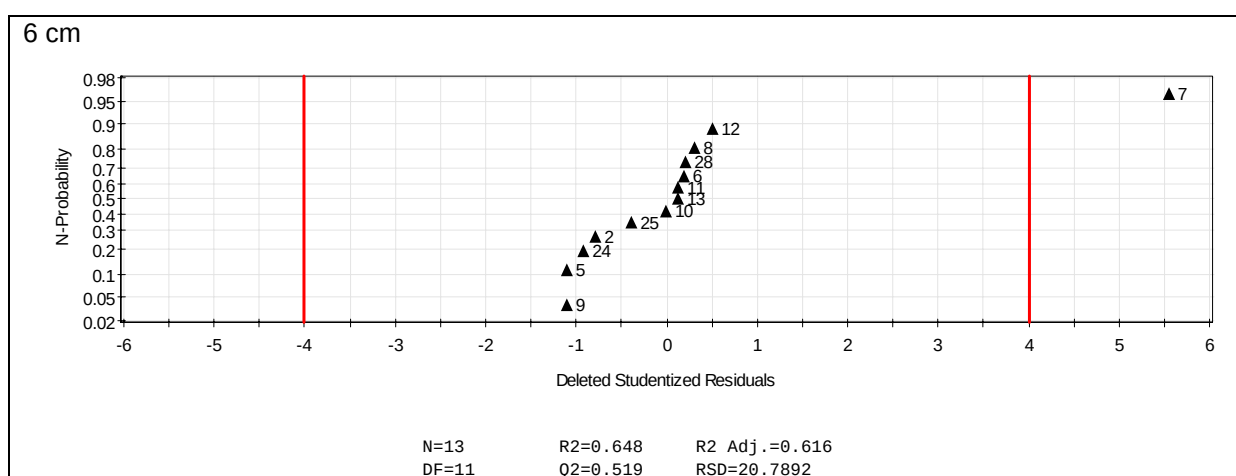


Figure 3 : Distribution des résidus de la vitesse de corrosion face avant (UVEOM) avec le modèle linéaire, pour la section 6 cm de l'épingle.

■ Choix du modèle

Tableau 2 : Coefficients des différents facteurs selon un modèle logarithmique.

Sections	Facteurs pris en compte	Modèle Log	Vmoyen~	Coeff. SC	Conf. int(±)
6 cm	T_{gaz} , HCl, SO ₂ , $T_{\text{gaz}} \cdot \text{HCl}$, $T_{\text{gaz}} \cdot \text{SO}_2$, HCl*SO ₂	Q2 = 0.862 R2 = 0.970	Constant	1.04686	0.110069
			Tga	0.663755	0.119657
			HCl	0.0943299	0.139819
			SO2	-0.106204	0.139819
			Tga*HCl	-0.0883437	0.139819
			Tga*SO2	-0.0371522	0.139819
			HCl*SO2	-0.0882764	0.139819

Vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$

■ Valeurs moyenne / médiane

Tableau 3 : Valeurs moyennes et médianes des différentes vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}} = 450^\circ\text{C}$, pour les 3 sections de l'épingle.

Vitesses de corrosion moyennes						
5 cm		6 cm		7 cm		
Min	3,9	Min	3,1	Min	2,3	
Max	7,5	Max	7	Max	4,8	
Moyenne	5,9	Moyenne	5,1	Moyenne	3,8	
Médiane	5,5	Médiane	5,1	Médiane	3,8	
N	5	N	4	N	5	
Vitesses de corrosion face avant						
5 cm		6 cm		7 cm		
Min	0,1	Min	1,6	Min	0,1	
Max	3,6	Max	5,1	Max	2,3	
Moyenne	2,7	Moyenne	2,9	Moyenne	1,0	
Médiane	3,6	Médiane	2,7	Médiane	0,5	
N	4	N	5	N	5	
Vitesses de corrosion face 90°						
5 cm		6 cm		7 cm		
Min	6,8	Min	5	Min	4,6	
Max	11,5	Max	11,1	Max	9,1	
Moyenne	9,8	Moyenne	8,1	Moyenne	7,1	
Médiane	10,0	Médiane	7,8	Médiane	6,9	
N	5	N	5	N	5	

Vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$

■ Valeurs moyenne / médiane

Tableau 4 : Valeurs moyennes et médianes des différentes vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}} = 850^{\circ}\text{C}$, pour les 3 sections de l'épingle.

Vitesses de corrosion moyennes						
5 cm		6 cm		7 cm		
Min	39,6	Min	35,0	Min	31,7	
Max	113,2	Max	106,5	Max	89,5	
Moyenne	69,3	Moyenne	61,6	Moyenne	52,2	
Médiane	67,3	Médiane	57,1	Médiane	46,2	
N	6	N	6	N	6	

Vitesses de corrosion face avant						
5 cm		6 cm		7 cm		
Min	32,1	Min	34,9	Min	25,0	
Max	116,1	Max	110,8	Max	87,5	
Moyenne	68,1	Moyenne	58,9	Moyenne	48,2	
Médiane	66,7	Médiane	51,9	Médiane	42,1	
N	6	N	6	N	6	

Vitesses de corrosion face 90°						
5 cm		6 cm		7 cm		
Min	47,1	Min	38,5	Min	40,5	
Max	111,8	Max	104,0	Max	82,5	
Moyenne	72,5	Moyenne	65,2	Moyenne	55,9	
Médiane	70,0	Médiane	64,0	Médiane	49,5	
N	6	N	6	N	6	

Composition chimique des produits de corrosion

■ Zone fondue – dépôt de scorie

Réactions entre les oxydes de fer et SO_3

Données thermodynamiques calculées avec le logiciel HSC (*HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, version 5.1, 2005*)

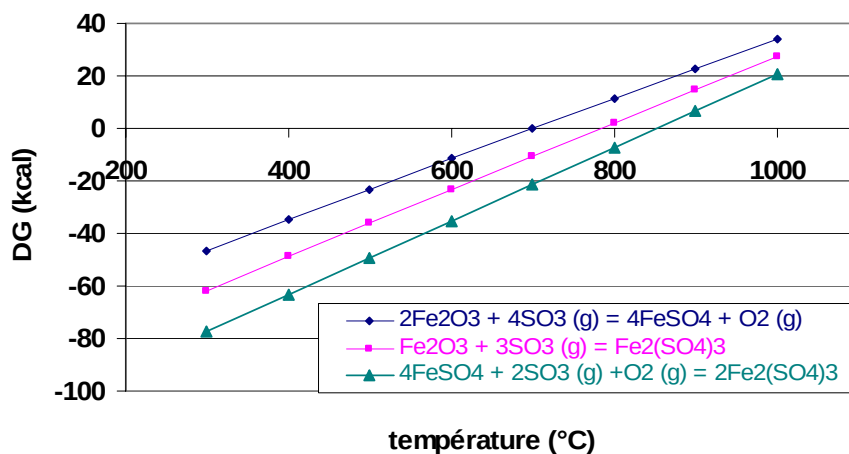


Figure 4 : Enthalpie libre de formation des sulfates de fer à partir des oxydes de fer en fonction de la température.

Annexe IV – Etude de la corrosion avec les cendres UVEOM CI

Vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$

■ Valeurs moyenne / médiane

Tableau 1 : Valeurs moyennes et médianes des différentes vitesses de corrosion à $T_{\text{fumées}} = 450^{\circ}\text{C}$, pour les 3 sections de l'épingle.

Vitesses de corrosion moyennes						
5 cm		6 cm		7 cm		
	Vmoyen		Vmoyen		Vmoyen	
Min	6,6	Min	5,0	Min	4,0	
Max	18,0	Max	14,9	Max	12,3	
Moyenne	11,2	Moyenne	9,4	Moyenne	7,6	
Médiane	8,7	Médiane	6,9	Médiane	6,2	
N	5	N	5	N	5	

Vitesses de corrosion face avant						
5 cm		6 cm		7 cm		
	Vavant		Vavant		Vavant	
Min	3,7	Min	0,5	Min	0,3	
Max	11,4	Max	8,5	Max	5,6	
Moyenne	6,7	Moyenne	3,5	Moyenne	2,2	
Médiane	5,8	Médiane	2,6	Médiane	1,8	
N	4	N	5	N	5	

Vitesses de corrosion face 90°						
5 cm		6 cm		7 cm		
	Vcorr90°		Vcorr90°		Vcorr90°	
Min	8,7	Min	8	Min	6	
Max	26,6	Max	28,8	Max	21,4	
Moyenne	17,2	Moyenne	15,8	Moyenne	13,5	
Médiane	15,4	Médiane	12,6	Médiane	10,3	
N	5	N	5	N	5	

Composition chimique des produits de corrosion

■ Nature de la couche d'oxyde de fer

Données thermodynamique calculées avec le logiciel HSC (HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, version 5.1, 2005)

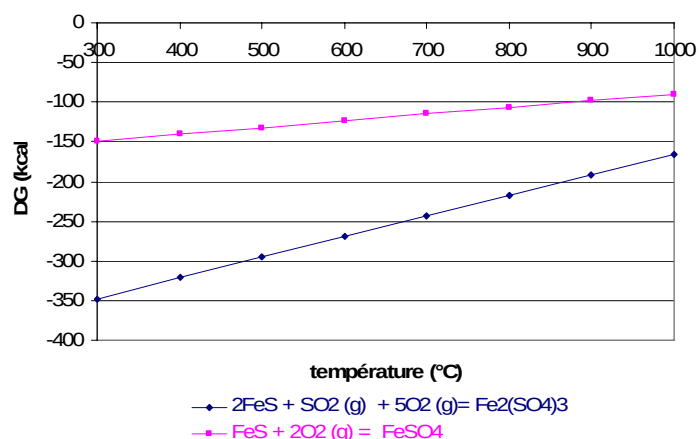


Figure 1 : Evolution de l'enthalpie libre des réactions entre le sulfure de fer et l'oxygène en fonction de la température.

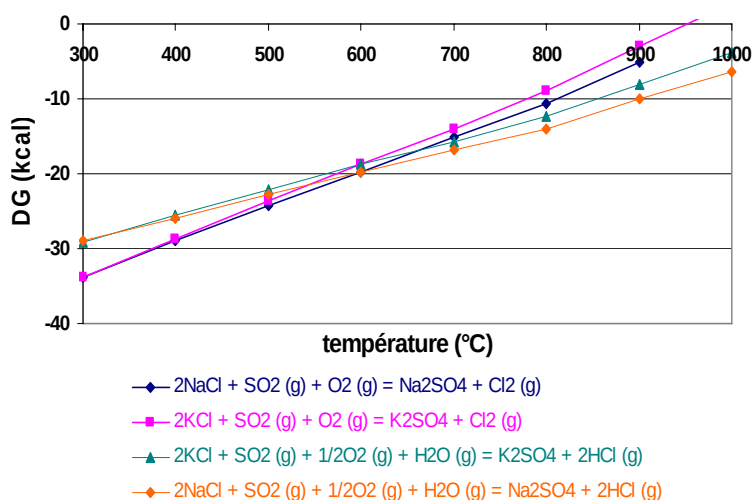


Figure 2 : Evolution de l'enthalpie libre des réactions de sulfatation des chlorures alcalins en fonction de la température.

Mademoiselle **LEBEL Florimonde**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1

en **PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX**

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le

Le Président de l'Université

J.P. FINANCE



Résumé

L'incinération des déchets ménagers permet de réduire leur volume tout en assurant une production d'énergie. Cependant cette technique se heurte à des obstacles liés à la durabilité des matériaux, notamment au niveau de la résistance à la corrosion des tubes des échangeurs de chaleur. Cette corrosion est due à l'association de cendres riches en éléments chlore et soufre et des gaz de combustion contenant des agents agressifs tels que HCl, SO₂ et les chlorures alcalins et de métaux lourds. Ils subissent également de l'érosion par les cendres volantes transportées par les gaz de combustion.

Un pilote permettant de réaliser, des essais de corrosion des matériaux utilisés dans les incinérateurs en présence de gaz et de cendres corrosifs a été construit. L'originalité de ce dispositif porte sur la reproduction du gradient de température rencontré à l'interface fumées/tube/vapeur d'eau ($T_{\text{fumées}} \neq T_{\text{métal}}$) et de la vélocité des gaz et des particules.

Un plan d'expériences faisant intervenir les principaux paramètres influant sur la corrosion : $T_{\text{fumées}}$, P_{HCl} , P_{SO_2} et la composition de la cendre a été établi. Les paramètres de dégradations considérés sont la vitesse de corrosion et la caractérisation des produits de corrosion.

Les résultats obtenus a conduit à l'identification de deux mécanismes de corrosion : à basse température, la cinétique de dégradation du matériau est principalement régie par une attaque gazeuse (P_{HCl} favorise la corrosion contrairement à P_{SO_2} qui a effet inhibiteur) alors qu'à haute température, ces dernières sont essentiellement dues à la formation de phases fondues. Enfin, la teneur en chlorures dans les cendres augmente la corrosion.

Mots clefs : gradient de température, vélocité des gaz et des scories, combustion, corrosion

Abstract

Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) allows reducing the disposal volume and creates energy from a waste source. Waste to Energy (WTE) plants are equipped with heat exchangers that recover the heat produced from burning solid waste through metallic tubes inside steam circulates.

The municipal solid waste combustion generates highly corrosive flue gas containing species like HCl, SO₂, alkali and metals chlorides and ashes containing alkali chlorides and sulphates. Moreover, velocity of flue-gas containing ashes can influence the tube degradation.

An innovative laboratory-scale corrosion pilot, which reproduces MSWI boilers conditions, was built. The temperature gradient at flue-gas/tube interface and the velocity of flue-gas throughout the tubes are reproduced. This way, the material degradations are simulated, as realistic as possible.

The main parameters responsible of the materials corrosion were studied and controlled: temperature difference between gases and metallic tube, partial pressure of HCl and SO₂ and ash composition. In order to evaluate the material degradation during the corrosion tests, some parameters were carefully observed: corrosion rate, identification of the corrosion products and the thickness of different corrosion layers.

The analysis of the results led to the identification of two corrosion mechanisms: at low temperature the corrosion is caused by the gas phase (high amounts of HCl increase corrosion rates, while SO₂ contents tend to reduce), at high temperature the corrosion is caused by the action of melted phases. Finally, results showed that the corrosion rate is enhanced by the presence of alkali chloride in the ashes.

