

50376
1986
67

50376
1986
67

N° d'ordre : 1344

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

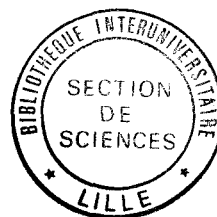
le grade de Docteur 3ème cycle

mention spectrochimie

par

Pascal BECQUERELLE

Maître es sciences



INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION PARTIELLE
DU CHROME PAR L'ALUMINIUM, LE SILICIUM ET
LES METAUX DE TERRES RARES SUR LES
PROPRIETES D'UN ACIER INOXYDABLE FERRITIQUE

Soutenu le 1er Juillet 1986 devant la commission d'examen

MM. J.M. LEROY

Président

J.C. BAVAY

Rapporteur

G. BERANGER

Examineurs

J. FOCT

Exemplaire corrigé à la suite des remarques du jury

Le travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre la Société USINOR CHATILLON et le laboratoire de physico-chimie du solide de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur J.M. LEROY, qui a dirigé ce travail, de me faire l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur J.P. THEVENIN, Directeur Technique de la Société USINOR CHATILLON, et Monsieur C. PORREYE, Directeur d'Usine, qui m'ont accueilli dans le laboratoire de recherche de l'Usine d'Isbergues.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur P. BOURGAIN, Ingénieur en Chef du Service Recherche, Contrôle et Développement, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur J.C. BAVAY, Ingénieur Principal du Service Contrôle et Recherche, pour l'expérience scientifique et l'aide constante qu'il m'a apportées au cours de cette étude.

Je remercie vivement Messieurs G. BERANGER et J. FOCT pour leur présence dans le jury.

J'exprime ma profonde sympathie à tout le personnel du laboratoire pour l'aide amicale qu'il m'a apportée, ainsi qu'à Madame V. VESTE pour la qualité de la dactylographie.

SOMMAIRE

	Pages
1 - <u>INTRODUCTION</u>	1
1.1) Optique de l'étude	1
1.2) Débouchés industriels	1
2 - <u>NUANCES EXPERIMENTALES</u>	3
2.1) Influence des autres éléments	3
2.2) Cycle de transformation	4
2.3) Autres nuances	4
3 - <u>DETERMINATION des PROPRIETES MECANIQUES</u>	5
3.1) Essais mécaniques	5
3.2) Résultats des essais mécaniques	7
3.3) Exploitation des résultats	7
3.4) Essais de flexion dynamique	8
4 - <u>RESISTANCE à la CORROSION HUMIDE</u>	10
4.1) Corrosion caverneuse	10
4.11) Mécanisme	10
4.12) Conditions expérimentales	11
4.13) Résultats	12
4.2) Corrosion par piqûres	12
4.21) Introduction	12
4.22) Montage expérimental	12
4.23) Résultats	13
4.3) Effet d'une diminution de la teneur en chrome	13
4.4) Analyse des films de passivation	13
4.5) Discussion	14

./...

	Pages
5 - <u>COMPORTEMENT des NUANCES à HAUTE TEMPERATURE</u>	15
5.1) Dilatation	15
5.2) Oxydation à chaud	15
5.21) Etude bibliographique	15
5.211) Aspect thermodynamique	15
5.212) Aspect diffusionnel	16
5.213) Aspect cinétique	17
5.214) Aspect mécanique	18
5.215) Aspect morphologique	19
5.22) Influence des éléments d'alliages (Bibliographie)	19
5.221) Influence du chrome	19
5.222) Influence du carbone	19
5.223) Influence du titane	20
5.224) Influence du zirconium	20
5.225) Influence de l'aluminium	21
5.226) Influence du silicium	22
5.227) Influence des métaux de terres rares	22
5.23) Résultats de nos essais d'oxydation	22
5.231) Essais isothermes	22
5.232) Cinétique d'oxydation	23
5.233) Essais cycliques	24
5.24) Analyse des couches oxydées	24
5.241) Structures à 1000°C	24
5.242) Structures à 800°C	26
5.25) Interprétation des phénomènes d'oxydation	26
5.26) Conclusion	29
5.3) Fluage à haute température	30
5.31) Considérations générales sur le fluage	30
5.32) Essai de fléchissement à chaud	31
5.33) Résultats	32
5.34) Interprétation	32
5.35) Conclusion	34

	Pages
6 - <u>DISCUSSION - CONCLUSION</u>	35
6.1) Synthèse des résultats	35
6.11) Propriétés mécaniques	35
6.12) Résistance à la corrosion électrochimique	36
6.13) Résistance à l'oxydation à chaud	37
6.14) Résistance à l'essai de fléchissement à chaud	38
6.2) Approche économique	38
6.3) Critères de choix d'une nuance pour pots d'échappement	39
<u>ANNEXE 1 :</u>	40
. Influence du niobium sur le fluage à haute température	
<u>ANNEXE 2 :</u>	41
. Tableau récapitulatif des différentes nuances	
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

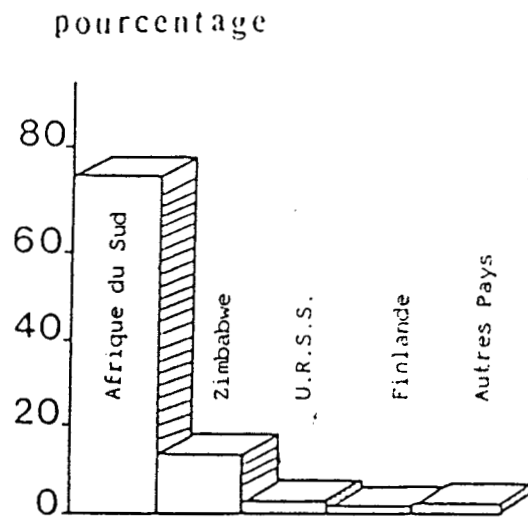


Figure 1 : Distribution des réserves mondiales de minerais de chrome (1)

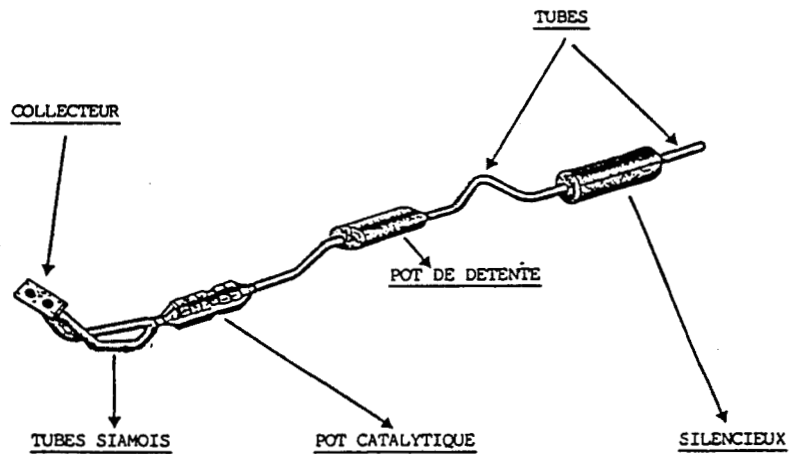


Figure 2 : Schéma d'un système d'échappement



1 - INTRODUCTION

1.1 - OPTIQUE de l'ETUDE

La production des aciers inoxydables est dépendante des sources d'approvisionnement et des coûts des matières premières. Les principaux éléments d'un acier inoxydable sont le fer, le chrome et le nickel. Ces trois métaux sont très répandus, mais non répartis uniformément sur la planète. En particulier, le chrome est considéré comme un élément stratégique en raison de sa localisation importante en AFRIQUE AUSTRALE (Fig. 1).

Le chrome est l'élément de base responsable de la passivité des aciers inoxydables. Un ajout minimum de 11 à 12 % est nécessaire. De ce fait, la moitié de la consommation totale de chrome entre dans l'élaboration des aciers inoxydables (2).

L'éventualité d'une pénurie en chrome, survenant à la suite d'une déstabilisation politique des pays exportateurs (3), incite les fabricants d'aciers inoxydables à rechercher des possibilités de substitution par des éléments qui devraient être peu onéreux et répartis géographiquement, de telle manière que leur disponibilité soit permanente.

Le chrome confère aux aciers inoxydables une résistance à l'oxydation à chaud et à la corrosion en milieu aqueux grâce à la formation de couches d'oxydes enrichies en chrome (4). Un acier ferritique à 17 % Cr (AISI 430) possède ainsi de très bonnes propriétés d'emploi pour un coût peu élevé. Toute augmentation de la teneur en chrome va favoriser l'établissement de la passivité (5) et renforcer la résistance à l'oxydation (6). Une baisse de cette teneur de 17 à 13 % peut être compensée par l'addition d'aluminium et de silicium. Ces deux éléments possèdent en effet la propriété d'avoir une forte affinité pour l'oxygène, donc de former des couches d'oxydes stables.

L'addition des métaux de terres rares, cérium et lanthane, est également envisageable en raison de l'amélioration de la résistance à l'oxydation et au fluage observée sur des aciers austénitiques réfractaires Fe - Cr - Ni (6).

L'effet d'additions d'éléments stabilisants tels que le titane, le zirconium et le niobium, qui fixent l'azote et le carbone, est également à étudier.

1.2 - DEBOUCHES INDUSTRIELS

De telles nuances peuvent parfaitement convenir au nouveau marché que représentent les pots d'échappement catalytiques.

En effet, la partie du pot contenant le catalyseur destiné à éliminer les oxydes d'azote des gaz d'échappement (8), sera constituée par un acier inoxydable (Fig. 2).

./...

La nuance retenue doit répondre à plusieurs critères indispensables à la bonne tenue du pot d'échappement :

- Bonnes propriétés mécaniques (permettant une mise en forme aisée).
- Résistance correcte à la corrosion humide.
- Très bonne tenue à haute température (température maximale : 1000°C).

A celà, il faut ajouter la nécessité d'obtenir une telle nuance à un coût non prohibitif.

Ce sont donc ces considérations qui vont nous guider dans le choix des différents essais à effectuer. Nous verrons successivement le comportement à froid des différentes nuances, puis leur résistance à la corrosion humide et finalement leur tenue à haute température.

./...



TABLEAU 1 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES Fe - 13 Cr - Ti - Si - Al

REPERE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu	Co	N
13 A1	0,028	0,01	0,017	0,008	0,52	13,19	0,05	0,01	0,28	0,91	0,02	0,01	0,006
13 S1 A1	0,033	0,27	0,011	0,015	0,51	13,19	0,10	0,02	0,29	0,94	0,08	0,01	0,010
13 S1 A2	0,020	0,28	0,009	0,014	0,51	12,91	0,10	0,02	0,30	1,82	0,08	0,01	0,012
13 S2	0,021	0,52	0,011	0,020	0,53	13,23	0,30	0,03	0,39	0,01	0,03	0,02	0,011
13 S2 A1	0,019	0,55	0,010	0,020	0,50	13,00	0,19	0,03	0,26	0,92	0,04	0,02	0,014
13 S3 A1	0,021	0,99	0,010	0,020	0,51	13,00	0,18	0,03	0,25	0,99	0,04	0,01	0,010
13 S3 A2	0,021	1,02	0,011	0,020	0,49	12,90	0,18	0,03	0,26	2,00	0,04	0,01	0,011
13 S4	0,015	1,98	0,006	0,015	0,49	12,91	0,20	0,03	0,22	0,01	0,03	0,01	0,010
13 S4 A1	0,022	2,00	0,011	0,019	0,51	13,00	0,19	0,03	0,28	0,97	0,03	0,01	0,010
13 S4 A2	0,022	1,99	0,011	0,020	0,51	12,90	0,17	0,03	0,30	2,01	0,04	0,01	0,007

2 - NUANCES EXPERIMENTALES

Vingt et une coulées de 25 kg d'acier inoxydable ferritique à 13 % Cr ont été élaborées au four à induction sous vide.

Elles se décomposent en 4 groupes :

- Nuances où seules varient les teneurs en Si et Al (Tableau 1).
- Nuances à 0,5 % Si avec différentes teneurs en Ce (Tableau 2).
- Nuances à 0,5 % Si avec différentes teneurs en La (Tableau 3).
- Nuances contenant du Zr ou du Nb (Tableau 4).

Les analyses ont été effectuées sur un appareillage de fluorescence X. La précision dépend de l'élément analysé (de +/- 0,001 à +/- 0,05 pour des éléments comme le chrome).

Le carbone et l'azote sont analysés grâce à l'étude des gaz de combustion issus de la limaille du métal à analyser. On obtient une précision de +/- 0,001.

2.1 - INFLUENCE des AUTRES ELEMENTS

Le carbone et l'azote sont deux éléments fortement gammagènes, qui favorisent la formation d'austénite à chaud et de martensite dans les soudures. Il en résulte une baisse de ductilité si l'on ne pratique pas un traitement post-soudage.

Une addition de 0,3 % de titane à un acier à 13 % Cr et à basse teneur en éléments interstitiels ($C + N < 0,05$) permet de préserver une structure ferritique à toute température, et donc d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes à l'état brut de soudage.

L'effet alphagène du titane résulte de l'appauvrissement en carbone de la matrice par suite de la formation de carbures de titane (9).

De plus, la fixation du carbone et de l'azote par le titane empêche la formation de carbonitrides de chrome responsables, par la déchromisation locale qui en résulte, de la susceptibilité à la corrosion intergranulaire.

Le titane a également la propriété de fixer le soufre, et d'éviter ainsi les inclusions de sulfures de manganèse qui constituent des sites privilégiés d'amorçage de la corrosion par piqûres (10).

Le manganèse est néanmoins nécessaire, car il facilite largement les transformations à chaud (forgeage et laminage) (11).

./...



TABLEAU 2 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES Fe - 13 Cr - Ti - Ce

REPERE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu	Co	Ce	N
13 C1	0,023	0,51	0,005	0,017	0,45	13,03	0,07	0,01	0,36	0,01	0,02	0,01	0,044	0,011
13 C2	0,022	0,51	0,004	0,019	0,49	12,94	0,10	0,01	0,23	0,01	0,02	0,02	0,110	0,016
13 C3	0,016	0,51	0,008	0,022	0,49	12,94	0,10	0,02	0,20	0,01	0,02	0,01	0,213	0,011

TABLEAU 3 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES Fe - 13 Cr - Ti - La

REPERE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu	Co	La	N
13 L1	0,049	0,54	0,007	0,014	0,50	13,34	0,13	0,02	0,24	0,01	0,07	0,02	0,021	0,009
13 L2	0,018	0,51	0,003	0,017	0,45	13,16	0,22	0,03	0,34	0,01	0,03	0,01	0,083	0,012
13 L3	0,017	0,50	0,004	0,018	0,49	13,11	0,12	0,01	0,27	0,01	0,02	0,01	0,099	0,014
13 L4	0,018	0,54	0,005	0,020	0,51	12,97	0,09	0,01	0,23	0,01	0,02	0,01	0,240	0,007

TABLEAU 4 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES CONTENANT DU Zr ou du Nb

REPERE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	Cu	Co	N	Zr
13 Z	0,015	0,57	0,004	0,011	0,52	12,83	0,23	0,02	0,002	-	0,035	0,001	0,004	0,011	0,47
13 N	0,023	0,59	0,005	0,011	0,54	12,98	0,21	0,008	0,002	0,49	0,011	0,000	0,005	0,015	-
13 SN	0,025	3,04	0,002	0,018	0,53	13,02	0,21	0,015	0,004	0,41	0,008	0,017	0,007	0,010	-
13 AN	0,029	0,021	0,002	0,005	0,54	13,15	0,21	0,06	0,004	0,41	2,7	0,000	0,000	0,011	-



Fig. 3 : CYCLE de TRANSFORMATION d'une COULEE EXPERIMENTALE

- ELABORATION et COULEE au FOUR à INDUCTION SOUS VIDE

Elimination de la peau par rabotage ----> Lingot de 25 kg - épaisseur 80 mm

- SLABBING

. Début = 1225°C

. Fin = 1000°C

----> Lopin de 40 mm d'épaisseur

Découpage + rabotage rives et peau ----> Bramette de 38 mm d'épaisseur

- LAMINAGE à CHAUD

. Début = 1225°C

. Fin = 950°C

----> Laminé à chaud de 3,5 mm d'épaisseur

- RECUIT

1 minute à 950°C + décapage

- LAMINAGE à FROID

----> Laminé à froid aux épaisseurs désirées
(0,8 et 1,5 mm)

- RECUIT FINAL en LIGNE

45 secondes à 900°C + décapage

----> **Produit fini**

2.2 - CYCLES de TRANSFORMATION

Les lingotins issus des coulées précédentes sont transformés selon le cycle représenté sur la figure 3.

Les opérations de slabbing (dégrossissage) et de laminage introduisent un écrouissage du métal dont on peut calculer les taux :

- Slabbing : taux d'écrouissage = 50 %
- Laminage à chaud = 90 %
- Laminage à froid = 57 % pour une épaisseur finale de 1,5 mm.
= 77 % pour une épaisseur finale de 0,8 mm.

Chaque laminage est suivi d'un recuit qui permet de restaurer, puis de recristalliser la structure du métal. Le but est d'obtenir un produit fini avec une grosseur de grain de taille 7 - 8, selon la norme AFNOR A 04-102.

Les temps de recuit sont imposés par les cycles industriels, mais les températures sont déterminées expérimentalement en suivant la dureté du métal et la grosseur de grain en fonction de la température de recuit. Les résultats sont représentés sous forme de courbes (Fig. 4). La taille de grains est évaluée à partir des micrographies (Fig. 5).

Les courbes de dureté permettent de prévoir la température en dessous de laquelle la recristallisation ne sera pas parfaite et les micrographies précisent la température de recuit, qui permet une recristallisation correcte sans grossissement de grain excessif.

A partir de ces deux éléments, la température de recuit est fixée à 950°C pour les laminés à chaud et à 900°C pour les laminés à froid.

2.3 - AUTRES NUANCES

D'autres nuances, élaborées soit en atelier pilote (nuances à basses teneurs en chrome ou contenant du zirconium), soit en cycle industriel, seront utilisées dans la suite comme éléments de comparaison. La composition de ces nuances est indiquée dans les tableaux 5 et 6.

Un tableau récapitulatif de toutes les nuances, avec l'explication des repères, est placé à la fin du mémoire (Annexe 2).

./...

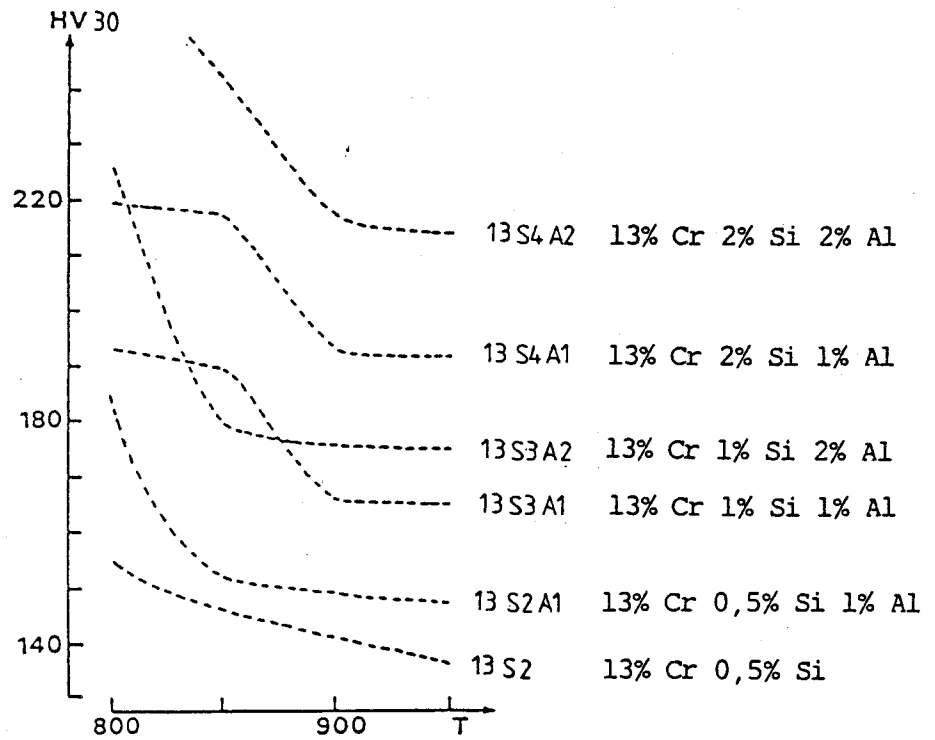
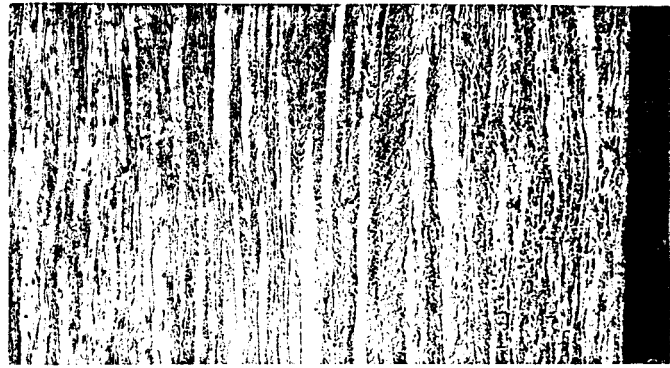


Figure 4 : Evolution de la dureté Vickers HV (30 kg) en fonction de la température de recuit sur différents laminés à chaud

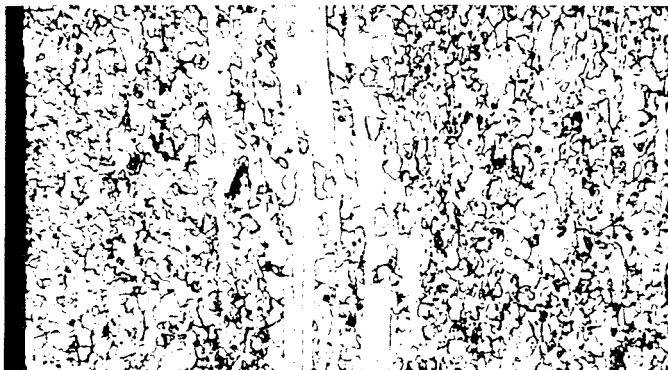




Brut LAF



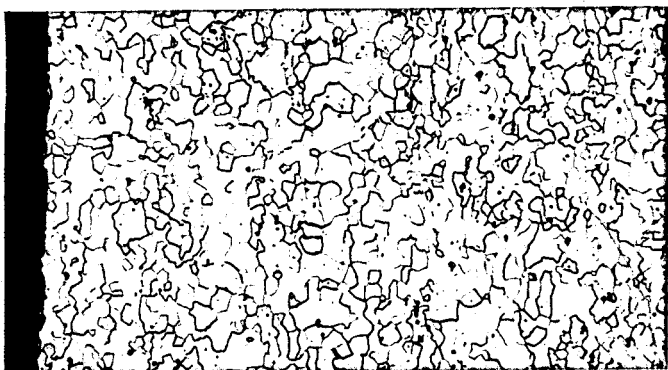
700°C



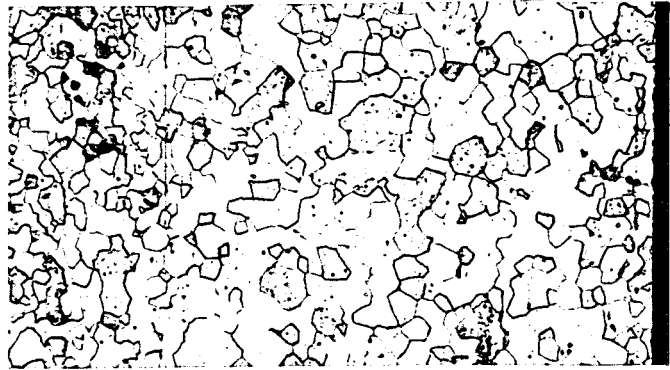
800°C



875°C



900°C



950°C



Figure 5 : Coupe micrographique (X.100) du laminé à froid 13 Cr-Ti-1 Si-2 Al en fonction de la température de recuit final (attaque à l'eau régale glycinée)



TABLEAU 5 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES INDUSTRIELS

REPÈRE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu	Co	N	
11	0,023	0,46	0,013	0,022	0,42	11,50	0,27	0,02	0,30	0,01	0,027	0,018	0,013	
17 T	0,015	0,66	0,000	0,020	0,51	16,31	0,19	0,05	0,49	0,04	0,030	0,019	0,014	
17 N	0,018	0,51	0,003	0,023	0,53	16,75	0,29	0,03	0,003	0,00	0,050	0,030	0,017	Nb =0,45
18 A	0,013	0,71	0,000	0,019	0,25	17,17	0,24	0,02	0,40	1,97	0,045	0,013	0,013	
18 M	0,015	0,45	0,001	0,018	0,43	18,30	0,25	1,84	0,26	0,03	0,047	0,021	0,022	Nb =0,17
17 Z2	0,040	0,57	0,007	0,020	0,39	16,91	0,17	0,03	0,004	0,00	0,028	0,020	0,014	Z1 =0,43
18 AT	0,010	0,44	0,001	0,021	0,28	17,49	0,16	0,01	0,17	2,95	0,058	0,006	0,011	
Ni S	0,055	0,59	0,005	0,019	1,28	22,17	12,75	0,09	0,002	0,003	0,164	0,129	0,038	
Ni S	0,020	1,95	0,002	0,018	1,47	19,43	11,39	0,09	0,003	0,010	0,088	0,168	0,039	
Ni T	0,029	0,58	0,005	0,021	1,64	17,72	8,93	0,06	0,22	0,01	0,014	0,212	0,018	

TABLEAU 6 : COMPOSITION CHIMIQUE DES ALLIAGES EXPERIMENTAUX A BASSES TENEURS EN CHROME OU CONTENANT DU ZIRCONIUM

REPÈRE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu	Co	N	
7 SA	0,020	1,53	0,010	0,014	0,34	6,61	0,08	0,02	0,36	0,97	0,016	-	0,007	
8 A1	0,016	0,75	0,008	0,015	0,33	8,15	0,09	0,02	0,38	1,08	0,010	-	0,007	
5 A	0,018	0,77	0,012	0,014	0,38	5,01	0,08	0,01	0,32	1,09	0,029	-	0,010	
7 A	0,021	0,77	0,011	0,014	0,29	6,60	0,09	0,02	0,36	2,54	0,018	-	0,007	
8 A2	0,016	0,77	0,011	0,015	0,30	8,19	0,14	0,02	0,42	2,80	0,080	-	0,006	
17 Z	0,015	0,55	0,005	0,019	0,51	16,25	0,11	0,01	0,42	0,00	0,04	-	0,019	Zr =0,06
17 Z'	0,016	0,51	0,005	0,022	0,50	16,18	0,11	0,02	0,33	0,00	0,05	-	0,013	Zr =0,42



3 - DETERMINATION DES PROPRIETES MECANIQUES

3.1 - ESSAIS MECANIQUES

Les essais de traction sont réalisés selon la recommandation ISO R86 sur une machine de traction automatisée ROELL-KORTHAUS RKM 100. Le calculateur intégré à la machine permet d'obtenir les caractéristiques conventionnelles de traction :

- Limite élastique à 0,2 % d'allongement $R_{0,2}$.
- Résistance à la traction R_m .
- Allongement réparti A_{rep} (%) et allongement à la rupture A (%).

Ces caractéristiques permettent de juger essentiellement des capacités de résistance et de la ductilité de l'acier, mais elles se révèlent, d'une manière générale, insuffisantes pour une prévision correcte de l'aptitude à la déformation à froid.

A cette fin, d'autres critères sont utilisés :

- le coefficient d'écrouissage n
- le coefficient d'anisotropie r .

Le coefficient d'écrouissage n provient de la notion de courbe rationnelle de traction. Cette dernière peut se mettre sous la forme :

$$\sigma = f(\epsilon) \text{ où :}$$

. σ est la contrainte rationnelle avec $\sigma = \frac{F}{S}$ F et S charge et section instantanées

. ϵ est la déformation rationnelle avec $\epsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l}$

l = longueur de l'éprouvette.
 l_0 = longueur initiale.

Pour les aciers ferritiques et dans le domaine de déformation plastique, la loi simplifiée de LUDWIK (12) décrit assez bien les phénomènes :

$$\sigma = k\epsilon^n \text{ avec } k = \text{constante.}$$

Dans un système de coordonnées bilogarithmiques, la courbe rationnelle devient une droite de pente n . Plus la pente est élevée, plus le métal s'écrouit sous la déformation (13).

Le coefficient d'écrouissage n est égal à la déformation rationnelle correspondant à la charge maximale. Il mesure donc la capacité d'allongement du métal avant striction, ce qui est un critère essentiel en emboutissage. Une valeur de $n > 0,2$ indique en général une bonne aptitude à l'expansion.

./...

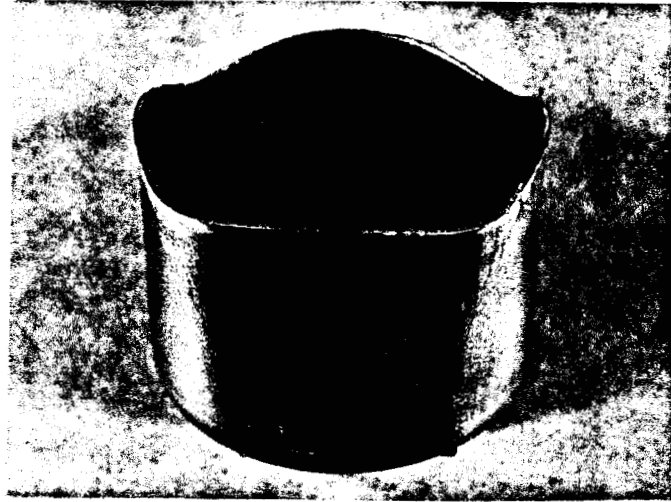


Figure 6 : Godet obtenu lors d'un emboutissage de type Swift



Le coefficient d'anisotropie r , quant à lui, caractérise la relation entre les déformations rationnelles dans les deux directions perpendiculaires à l'axe de traction :

$$r = \frac{\text{déformation rationnelle suivant la largeur}}{\text{déformation rationnelle suivant l'épaisseur}} = \frac{\epsilon_w}{\epsilon_t}$$

La mesure des variations d'épaisseur étant peu précise, le volume de l'éprouvette est supposé constant pendant l'allongement (10 % dans notre cas), d'où :

$$r = \frac{\text{Log } \frac{w_0}{w}}{\text{Log } \frac{L_0}{L}} \quad \begin{array}{l} \text{avec } - w_0 \text{ et } L_0 = \text{largeur et longueur initiales} \\ - w \text{ et } L = \text{largeur et longueur après un} \\ \text{allongement de 10 \%} \end{array}$$

Les valeurs de r , déterminées sur des éprouvettes prélevées sous différents angles par rapport au sens de laminage, peuvent considérablement différer entre elles. Il est donc judicieux de calculer l'anisotropie moyenne :

$$\bar{r} = \frac{1}{4} (r_0 + r_{90} + 2 r_{45})$$

tenant compte des valeurs de r dans le sens du laminage (r_0), à 90° (r_{90}) et à 45° (r_{45}) par rapport à ce sens.

Une valeur de $r > 1$ signifie que le métal a tendance à se rétrécir spontanément plutôt qu'à s'amincir, c'est-à-dire que l'aptitude au rétreint est élevée. Les matériaux convenant le mieux pour la déformation à froid sont ceux dont l'épaisseur reste, dans une large mesure, la même pendant la déformation, c'est-à-dire ceux dont la valeur de r est relativement grande.

L'écart observé entre les valeurs de r , obtenues dans différentes directions par rapport au sens du laminage, est directement relié à la présence de cornes dans un essai d'emboutissage de type SWIFT.

Dans cet essai, une tôle maintenue, mais non bloquée, entre une matrice et un serre-flans, est emboutie de manière à obtenir une coupelle à fond plat, appelée godet (Fig. 6).

La présence des cornes est reliée au coefficient d'anisotropie plane :

$$\Delta r = \frac{1}{2} (r_0 - 2 r_{45} + r_{90})$$

Si $-\Delta r > 0$, les cornes d'emboutissage se forment à 0 et 90° par rapport au sens de laminage.

- $\Delta r = 0$, il n'y a pas formation de cornes.

- $\Delta r < 0$, les cornes d'emboutissage se forment à 45° par rapport au sens de laminage.

Les coefficients \bar{r} et Δr sont uniquement fonction de la texture cristallographique de la tôle.

./...

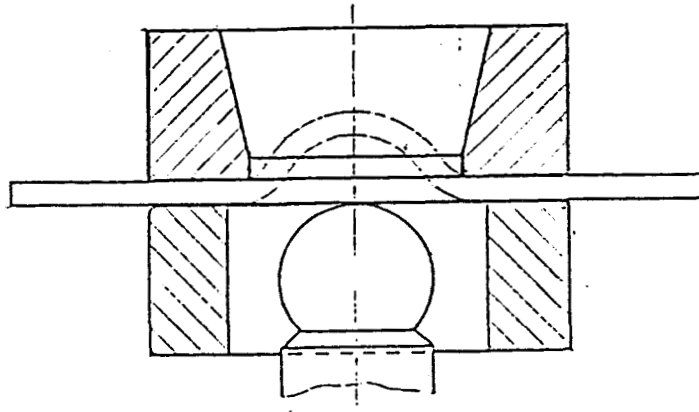


Figure 7 : Schéma de l'essai d'emboutissage de type Ericksen

Un essai d'emboutissage de type ERICKSEN a également été exécuté sur chaque nuance. Cet essai d'expansion consiste à emboutir une éprouvette bloquée entre un serre-flan et une matrice, au moyen d'un poinçon sphérique (Fig. 7). La profondeur d'emboutissage, à l'instant où apparaît l'amorce de la rupture, constitue l'indice d'emboutissabilité IE (mm).

Les mesures de dureté sont effectuées sous une charge de 30 kg (dureté Vickers HV) et de 100 kg (dureté Rockwell HRB).

3.2 - RESULTATS des ESSAIS MECANIQUES

Le tableau 6 regroupe les valeurs de dureté (HV, HRB) et les caractéristiques de traction (R_{0,2} - R_m - A_{rep} - A - n) des alliages 13 Cr - Ti - Al - Si.

Les valeurs du coefficient moyen d'anisotropie (\bar{r}) et de l'indice d'emboutissabilité (IE) sont portées dans le tableau 7.

Les mêmes résultats sont rassemblés dans les tableaux 8 et 9 pour les alliages 13 Cr - Ti - Ce et 13 Cr - Ti - La, et dans les tableaux 10 et 11 pour les alliages 13 Cr contenant du Zr ou du Nb.

3.3 - EXPLOITATION des RESULTATS

Une analyse par régression linéaire double des résultats expérimentaux a permis d'établir les relations entre les caractéristiques mécaniques et les teneurs en aluminium et en silicium des nuances 13 Cr - Ti - Al - Si.

- HRB	=	64,5 + 9,2 (% Si) + 4,6 (% Al)	Coeff. de corrélation =	0,99
- HV	=	114,5 + 31,5 (% Si) + 18,4 (% Al)	" "	= 0,98
- A rep (%) L	=	22 - 2,6 (% Si) - 1,2 (% Al)	" "	= 0,94
- A rep (%) T	=	20,5 - 2,2 (% Si) - 0,7 (% Al)	" "	= 0,96
- A (%) L	=	34,1 - 3,8 (% Si) - 1,3 (% Al)	" "	= 0,96
- A (%) T	=	32 - 3 (% Si) - 0,03 (% Al)	" "	= 0,84
- R _{0,2} (MPa) L	=	196 + 99 (% Si) + 50 (% Al)	" "	= 0,99
- R _{0,2} (MPa) T	=	201 + 103 (% Si) + 51 (% Al)	" "	= 0,99
- R _m (MPa) L	=	381 + 85 (% Si) + 38 (% Al)	" "	= 0,99
- R _m (MPa) T	=	382 + 89 (% Si) + 40 (% Al)	" "	= 0,99
- n L	=	0,198 - 0,022(% Si) - 0,008(% Al)	" "	= 0,95
- n T	=	0,187 - 0,019(% Si) - 0,006(% Al)	" "	= 0,97
- \bar{r}	=	1,21 - 0,03 (% Si) - 0,06 (% Al)	" "	= 0,37
- IE (mm)	=	10,4 - 0,6 (% Si) - 0,3 (% Al)	" "	= 0,93.

Les symboles L et T repèrent l'orientation de l'éprouvette de traction par rapport à la direction de laminage (D.L.).

* L : éprouvette parallèle à D.L.

* T : éprouvette perpendiculaire à D.L.

Le coefficient de corrélation traduit l'écart entre les valeurs des caractéristiques mécaniques mesurées et calculées à partir des relations de corrélation doubles. Une représentation graphique est réalisée sur la figure 8.

./...

TABLEAU 6 - DURETE ET CARACTERISTIQUES DE TRACTION DES ALLIAGES 13 Cr - Ti - Al - Si

ALLIAGE	HRB	HV	R 0,2(MPa)	Rm (MPa)	A rep. (%)	A %	n
13 A1 0 Si 0,91 Al	67	131	L 230	411	20,7	32	0,188
			T 235	412	19,8	32	0,181
13 S1 A1 0,27 Si 0,94 Al	72,5	146	L 273	443	19,4	31	0,177
			T 279	457	19,5	29	0,178
13 S1 A2 0,28 Si 1,82 Al	76	155	L 303	461	20,1	32	0,183
			T 310	465	19,2	34	0,176
13 S2 0,52 Si 0 Al	71,5	142,5	L 269	442	19,7	33	0,197
			T 279	441	18,3	30	0,173
13 S2 A1 0,55 Si 0,92 Al	74	145	L 303	468	19,1	31,7	0,174
			T 309	472	18,3	31,3	0,168
13 S3 A1 0,99 Si 0,99 Al	78,5	158	L 341	496	18,5	29,4	0,170
			T 348	503	17,3	27,2	0,160
13 S3 A2 1,02 Si 2,00 Al	83,5	178,5	L 400	541	16,1	26,5	0,155
			T 412	549	17,1	28,5	0,158
13 S4 1,98 Si 0 Al	82,7	172,2	L 377	535	16,0	26	0,148
			T 389	546	16,6	27	0,153
13 S4 A1 2,00 Si 0,97 Al	87,5	195	L 442	586	16,4	25,9	0,152
			T 455	594	15,8	27	0,147
13 S4 A2 1,99 Si 2,01 Al	92	233	L 506	643	14,9	24,3	0,139
			T 522	657	13,9	24,4	0,130



L. T. : Eprouvette ou perpendiculaire au sens de laminage.

TABLEAU 7 - COEFFICIENT MOYEN D'ANISOTROPIE r ET INDICE D'EMBOUTISSABILITE

DES ALLIAGES 13 Cr - Ti - Al - Si

ALLIAGE	r_0	r_{45}	r_{90}	\bar{r}	Δr	I.E. (mm)
13 Al 0 Si 0,91 Al	1,66	0,78	1,52	1,18	1,62	10,1
13 S1 Al 0,27 Si 0,91 Al	1,08	0,69	1,42	0,94	1,12	9,6
13 S1 A2 0,28 Si 1,82 Al	1,52	0,88	1,59	1,22	1,35	9,6
13 S2 0,52 Si 0 Al	0,95	0,71	1,35	0,93	0,88	9,6
13 S2 Al 0,55 Si 0,92 Al	1,34	0,88	1,76	1,25	1,34	9,9
13 S3 Al 0,99 Si 0,99 Al	0,98	0,68	1,60	0,98	1,22	9,8
13 S3 A2 1,02 Si 2,00 Al	1,10	0,84	1,66	1,11	1,08	9,5
13 S4 1,98 Si 0 Al	1,23	0,89	1,78	1,20	1,23	9,1
13 S4 Al 2,00 Si 0,97 Al	1,15	0,80	1,92	1,17	1,47	8,9
13 S4 A2 1,99 Si 2,01 Al	1,06	0,76	1,15	0,93	0,69	8,4

r_0 , r_{45} , r_{90} : Epreuve prélevée parallèlement au sens de laminage à 45° et 90° par rapport au sens de laminage.

$$\bar{r} = (r_0 + 2 r_{45} + r_{90})/4$$

$$\Delta r = (r_0 + r_{90} - 2 r_{45})/2$$



TABLEAU 8 : DURETE ET CARACTERISTIQUES DE TRACTION DES ALLIAGES**13 Cr - Ti - Ce et 13 Cr - Ti - La**

ALLIAGE	HRB	HV	RO,2(MPa)	Rm (MPa)	A rep (%)	A %	n
13 C1 0,04 Ce	69,2	132,5	L 232	415	21,3	33	0,193
			T 241	421	20,2	32	0,184
13 C2 0,11 Ce	68,3	129,5	L 233	422	21,2	30	0,193
			T 242	422	19,5	31	0,178
13 C3 0,21 La	64,8	125	L 227	416	18,7	34	0,171
			T 232	416	18,1	32	0,166
13 L1 0,02 La	67,2	129	L 240	430	19,8	34	0,180
			T 243	431	17,6	29	0,162
13 L2 0,08 La	69,7	136,5	L 239	419	21,4	35	0,194
			T 254	421	20,2	31	0,184
13 L3 0,10 La	69	133,5	L 232	419	20,9	33	0,190
			T 237	419	17,9	32	0,165
13 L4 0,24 La	73,1	142	L 273	480	17,3	30	0,159
			T 285	495	16,5	29	0,152

L.T. : Eprouvette parallèle ou perpendiculaire au sens de laminage.



**TABLEAU 9 : COEFFICIENT MOYEN D'ANISOTROPIE r ET INDICE D'EMBOUTISSABILITE
DES ALLIAGES 13 Cr - Ti - La et 13 Cr - Ti - Ce**

ALLIAGE	r_0	r_{45}	r_{90}	\bar{r}	Δr	I.E. (mm)
13 C1 0,04 Ce	1,37	0,83	1,61	1,16	1,32	10,1
13 C2 0,11 Ce	1,37	0,94	1,58	1,20	1,07	9,8
13 C3 0,21 Ce	1,31	0,85	1,86	1,22	1,47	9,3
13 L1 0,02 La	1,17	0,86	1,45	1,08	0,90	9,0
13 L2 0,08 La	1,30	0,91	1,79	1,23	1,27	10,3
13 L3 0,10 La	1,11	0,81	1,48	1,05	0,97	10,0
13 L4 0,24 La	0,92	0,68	1,28	0,89	0,84	9,9



TABLEAU 10 : DURETE ET CARACTERISTIQUES DE TRACTION DES ALLIAGES**13 Cr CONTENANT DU Zr OU DU Nb**

ALLIAGE	HV 10	HRb 100	Rp 0,2	Rm	A %	A % rep.	n
13 Z 0,5 Si - 0,5 Zr	146	69,8	L 250 T 259	431 402	27 Fissuré	22,3 Fissuré	0,201 Fissuré
13 N 0,5 Si - 0,5 Nb	151	72,8	L 258 T 268	445 456	28 28	22,5 19,3	0,203 0,176
13 SN 3 Si - 0,4 Nb	233	94,4	L 480 T 502	635 660	24 23	15,6 15,8	0,145 0,147
13 AN 3 Al - 0,4 Nb	174	79,4	L 310 T 322	468 473	30 26	18,9 17,1	0,173 0,158

TABLEAU 11 : COEFFICIENT MOYEN D'ANISOTROPIE r ET INDICE D'EMBOUTISSABILITE**DES ALLIAGES 13 Cr CONTENANT DU Zr OU DU Nb**

ALLIAGE	r_0	r_{45}	r_{90}	\bar{r}	Δr	I.E. (mm)
13 Z 0,5 Si - 0,5 Zr	1,093	0,772	1,189	0,956	0,738	Fissuré
13 N 0,5 Si - 0,5 Nb	1,052	0,995	1,242	1,071	0,304	10
13 SN 3 Si - 0,4 Nb	0,854	0,857	1,271	0,960	0,411	8,8
13 AN 3 Al - 0,4 Nb	0,992	0,979	1,683	1,158	0,717	9,5

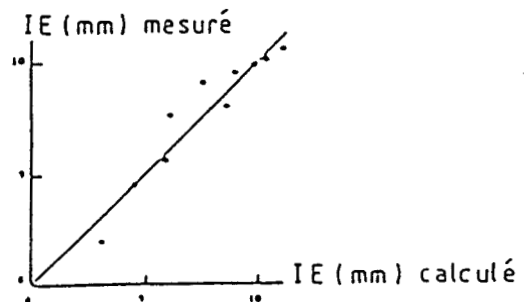
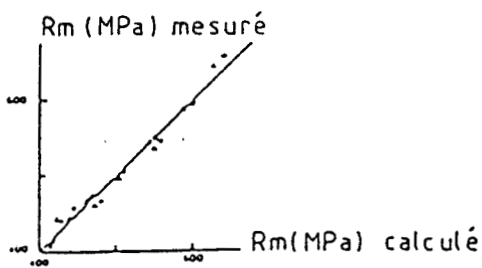
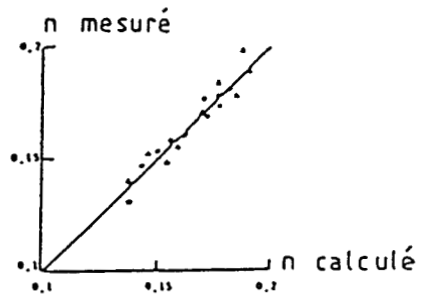
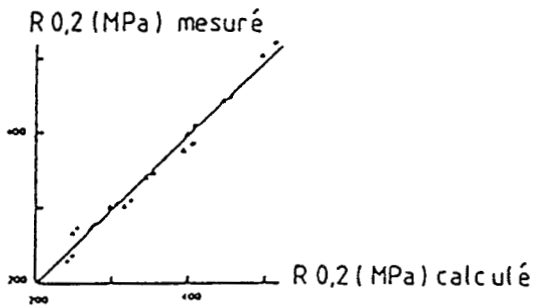
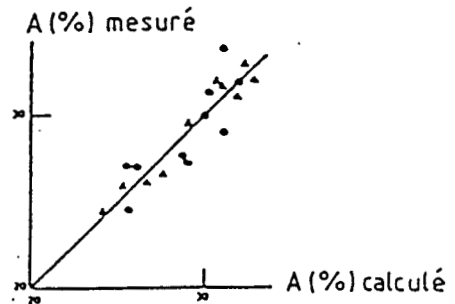
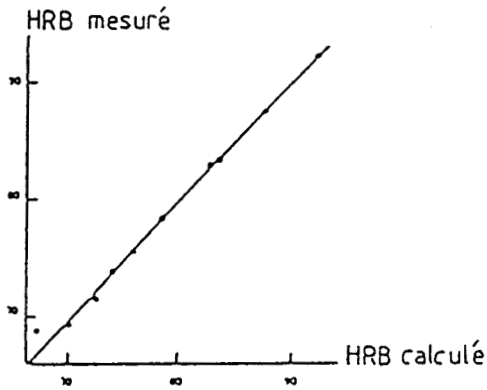
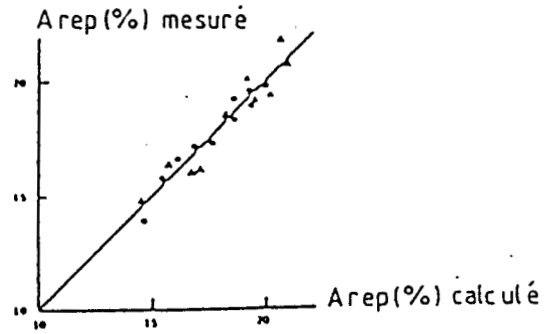
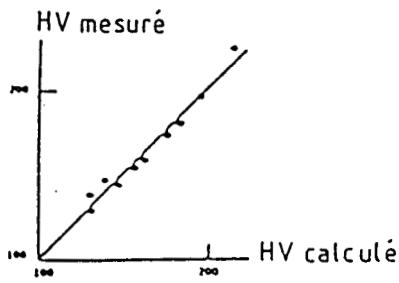


Figure 8 : Comparaison entre les valeurs mesurées et calculées des caractéristiques mécaniques (HV, HRB, A % rep, A %, R 0,2, Rm, n, IE)

Les expressions précédentes permettent de déduire aisément l'influence de l'aluminium et du silicium sur les aciers inoxydables ferritiques à 13 % Cr stabilisés au titane :

- Les caractéristiques de résistance à la déformation plastique (dureté, limite d'élasticité, résistance à la rupture) augmentent en fonction de l'addition d'aluminium et (ou) de silicium. Cet effet est particulièrement visible sur la figure 9.
- La ductilité (exprimée en termes d'allongement répartis et ultimes) et les paramètres significatifs de l'aptitude à la déformation à froid (n , \bar{r} , IE) diminuent en fonction de la teneur en aluminium et en silicium. La figure 10 a met en évidence l'effet néfaste des deux éléments sur l'emboutissabilité, effet déjà remarqué par KAWASAKI (14) sur des aciers à 11 ou 12 % Cr (Figure 10 b).

De manière générale, l'effet du silicium est environ deux fois plus prononcé que celui de l'aluminium. Les exceptions correspondent à des relations ayant une valeur faible pour leur coefficient de corrélation. La dispersion observée, en particulier pour les valeurs de \bar{r} mesurées sur des alliages à teneur en aluminium ≤ 1 % (Fig. 11), peut vraisemblablement être liée aux hétérogénéités de la microstructure qui varie selon la composition de la nuance et le rapport Ti/C + N.

Il est par contre difficile d'attribuer aux additions de cérium et de lanthane une influence particulière sur les propriétés mécaniques. Il en est de même pour les nuances où le zirconium et le niobium remplacent le titane.

Une détérioration importante des propriétés mécaniques est observée uniquement sur les alliages comportant 3 % d'aluminium et 3 % de silicium. L'effet est particulièrement prononcé sur la nuance au silicium.

3.4 - ESSAIS de FLEXION DYNAMIQUE

L'essai de résilience, qui permet de juger de la résistance au choc d'un acier, est normalisé : les dimensions de l'éprouvette (10 x 10 x 55 mm) et la forme de l'entaille (en V) sont parfaitement définies.

Ne disposant que de tôles d'épaisseur 1,5 mm, il était impossible de réaliser le test dans ces conditions. Nous avons retenu la suggestion de KUCERA (15) qui a proposé un essai similaire, dit de flexion dynamique, dans lequel l'éprouvette destinée à être rompue sur le mouton pendule est formée par un empilement de tôles minces vissées.

L'essai a été réalisé sur les 5 nuances suivantes :

- 13 S2 13 Cr 0,5 Si
- 13 S4 13 Cr 2 Si
- 13 S1 A2 13 Cr 0,25 Si 2 Al
- 13 S4 A2 13 Cr 2 Si 2 Al
- 13 Z 13 Cr 0,5 Si 0,5 Zr.

./...

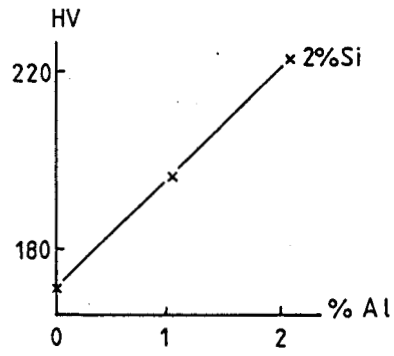
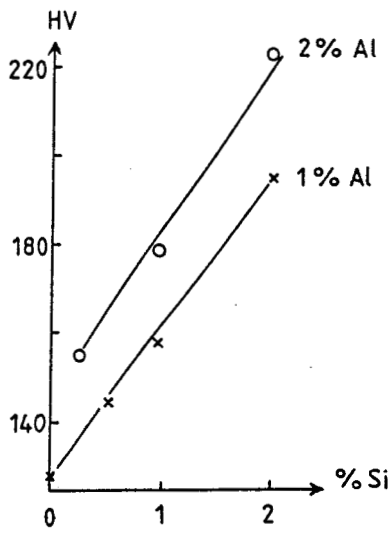
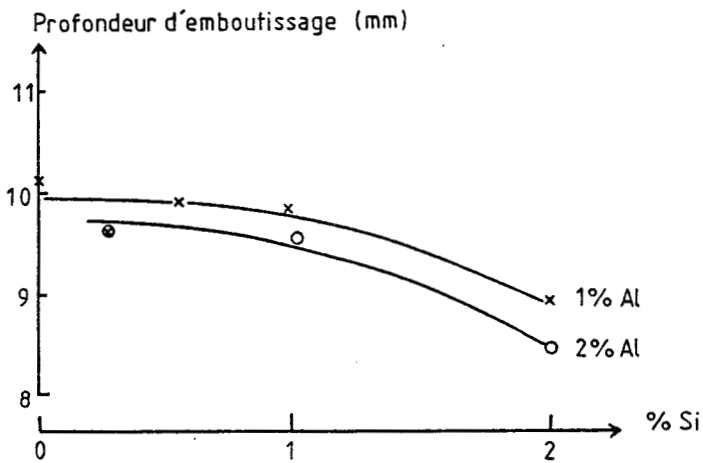
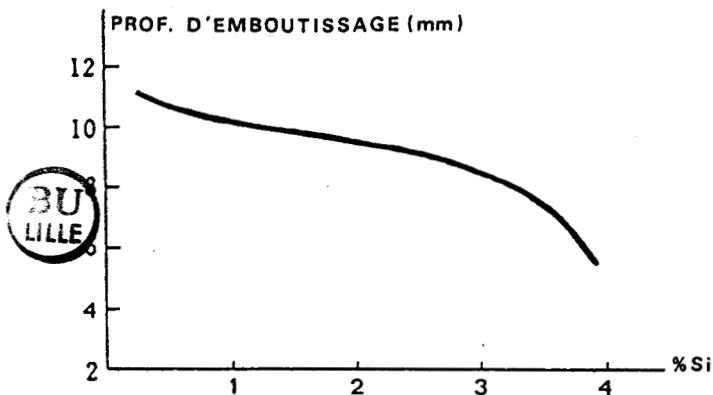


Figure 9 : Influence du silicium et de l'aluminium sur la dureté Vickers (charge : 30 kg) des alliages 13 Cr-Ti-Al-Si



a) Résultats expérimentaux



b) Résultats bibliographiques (14)

Figure 10 : Influence de l'aluminium et du silicium sur la profondeur d'emboutissage obtenue lors d'un essai Ericksen

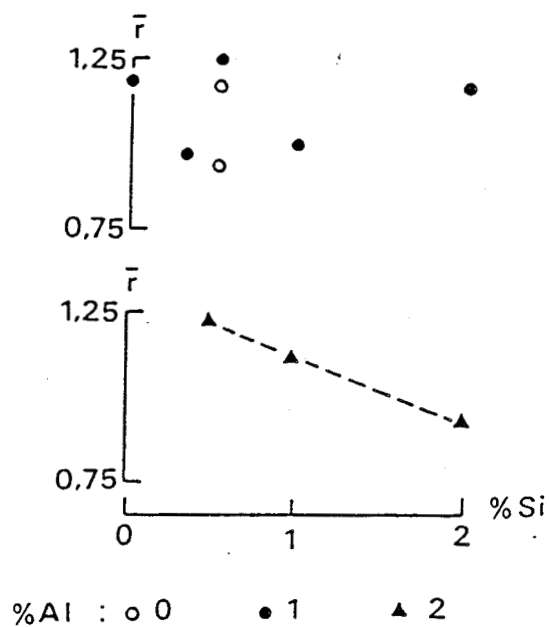


Figure 11 : Influence de la teneur en silicium sur le coefficient moyen d'anisotropie



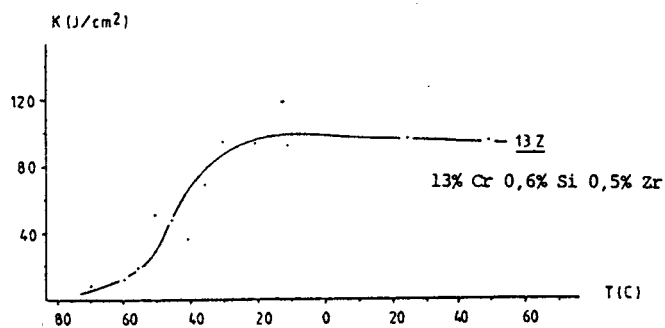
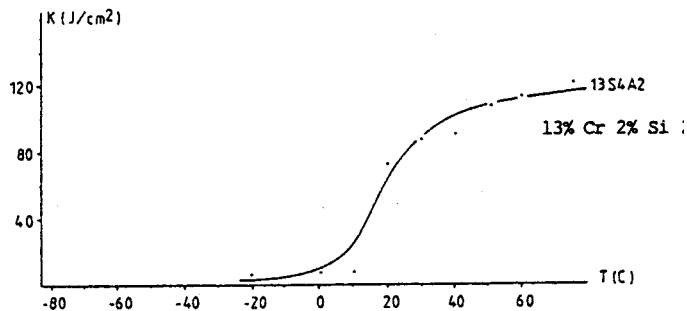
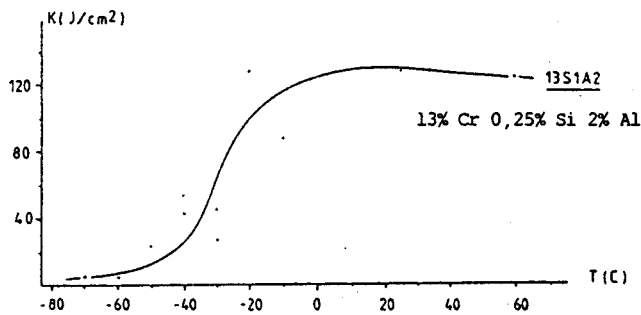
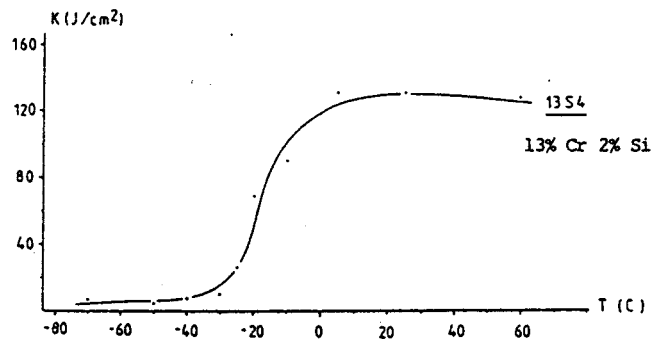
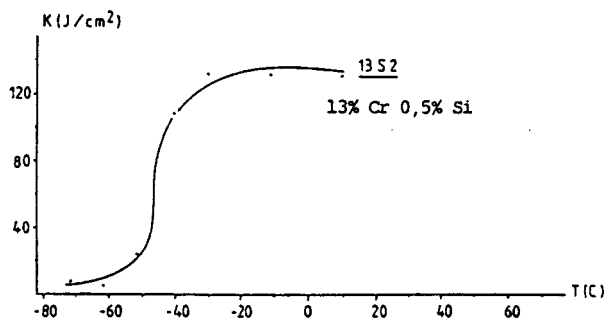


Figure 12 : Courbes de flexion dynamique sur éprouvettes empilées (6 épaisseurs)

Les éprouvettes, empilées par 6 (dimensions finales 10 x 9 x 55 mm), ont été rompues dans une zone de température allant de - 80 à + 60°C. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 12. Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

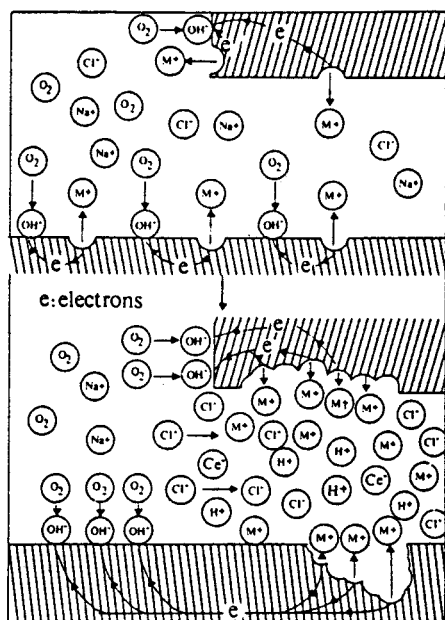
NUANCES	TTDF (°C)	K ductile (J/cm ²)
13 S2	- 45	130
13 S4	- 15	120
13 S1 A2	- 30	120
13 S4 A2	+ 20	100
13 Z	- 45	100

avec TTDF : Température de transition ductile - fragile

K ductile : Energie nécessaire pour rompre une éprouvette dans la zone ductile.

L'aluminium et le silicium ont pour effet de déplacer la TTDF vers les températures positives. L'action du silicium est plus importante que celle de l'aluminium, conformément aux observations déjà faites sur les autres propriétés mécaniques. L'effet synergique des deux éléments est particulièrement marqué, puisque la nuance à 13 % Cr - 2 % Si - 2 % Al est caractérisée par une TTDF voisine de la température ambiante.

Le zirconium, quant à lui, agit différemment puisqu'il abaisse le palier ductile, c'est-à-dire rend le métal plus fragile à température ambiante, sans toutefois modifier la TTDF.



Phase d'incubation

Phase de propagation

Figure 13 : Mécanisme de la corrosion caverneuse en milieu aqueux chloruré

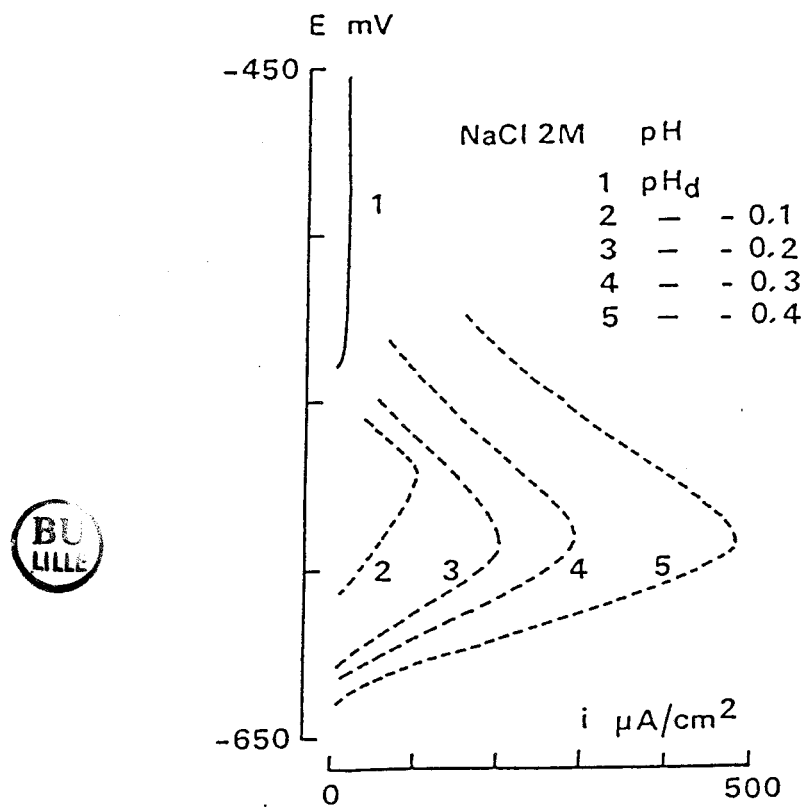


Figure 14 : Définition du pH de dépassivation d'après l'évolution de la courbe de polarisation anodique d'un alliage 13 Cr-Ti pour divers pH d'une solution NaCl 2M désaérée à 30°C

4 - RESISTANCE A LA CORROSION HUMIDE

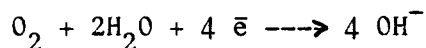
Le but de l'étude est d'examiner les propriétés de résistance à la corrosion aqueuse des diverses nuances d'aciers inoxydables ferritiques à 13 % Cr et de les comparer à celles de la nuance à 17 % Cr (AISI 430).

L'expérience industrielle montre que le principal "risque" pour un acier inoxydable est soit la corrosion par piqûres, soit la corrosion caverneuse dans les milieux neutres chlorurés. La tenue des différents alliages à ces deux types de corrosion localisée est étudiée par l'intermédiaire des critères électrochimiques pH de dépassivation et potentiel de piqûres.

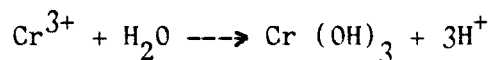
4.1 - CORROSION CAVERNEUSE

4.11) Mécanisme :

En milieu neutre chloruré, la corrosion caverneuse se développe dans tous les espaces confinés (interstices de construction, dépôts de matière solides) dans lesquels la solution corrosive n'est pratiquement pas renouvelée. La désoxygénation de la caverne constitue la première partie du processus :



Ensuite, le pH diminue progressivement par hydrolyse des cations métalliques Cr^{3+} (symbolisés par M^+ sur la figure 13) provenant de la dissolution lente de l'acier inoxydable à l'état passif :

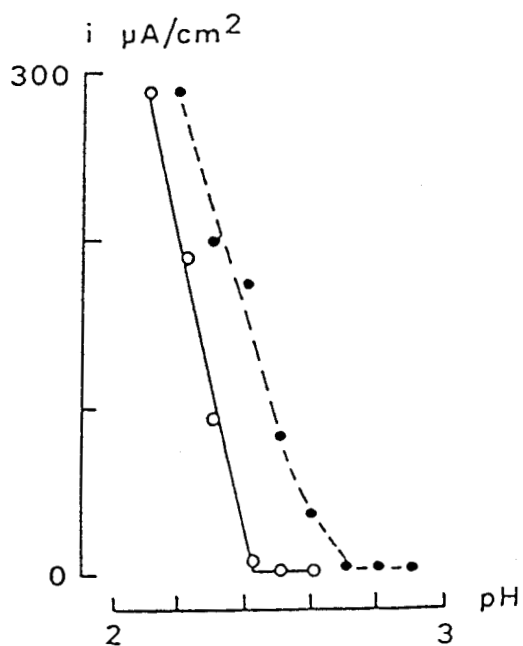


Une migration d'ions Cl^- vers l'intérieur de la caverne compense l'excès de charge positive (H^+). L'acidification progressive de la caverne, associée à la réduction de l'oxygène dissous à l'extérieur de la caverne, provoque l'accroissement de la vitesse de corrosion.

La corrosion caverneuse présente donc deux phases distinctes :

- Une phase d'incubation, plus ou moins longue selon les conditions géométriques locales.
- Une phase de propagation qui commence lorsque le pH de la solution dans la caverne, devient inférieur à une valeur appelée pH critique de dépassivation (pH_D). Ce pH, en dessous duquel le métal est actif, peut également être défini comme la valeur du pH séparant les deux familles de courbes de polarisation présentant ou non un pic anodique (Fig. 14).

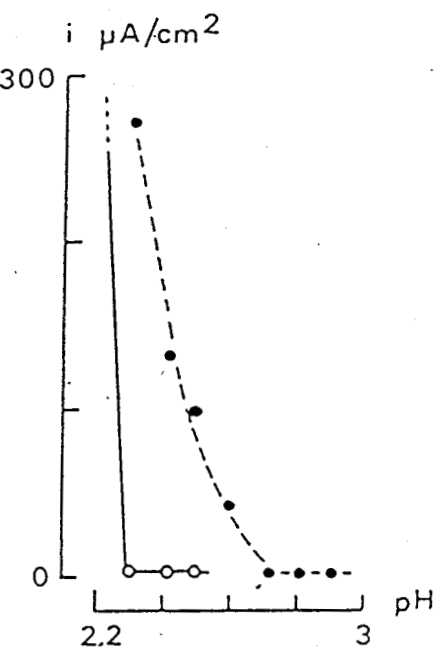
./...



13S1A2
13% Cr 0,25% Si 2% Al

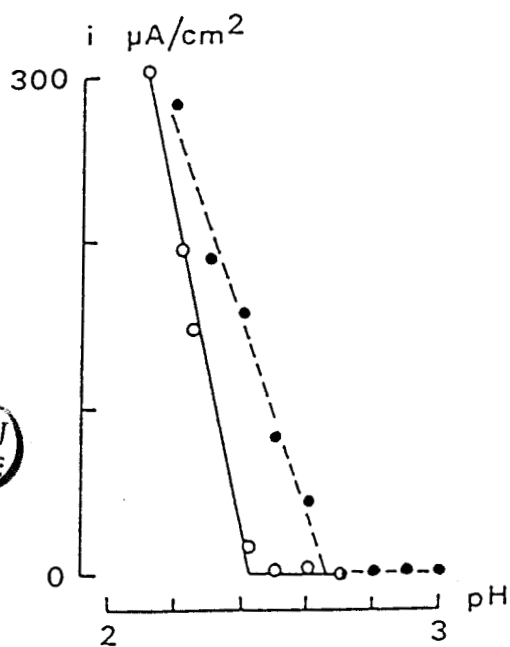
a

b



13S4
13% Cr 2% Si

c



13S2
13% Cr 0,5% Si

o passivé

• non passivé



Figure 15 : Courbes de variation du courant critique de passivation en fonction du pH de la solution NaCl 2M désaérée à 30°C pour 3 nuances caractéristiques

4.12) - Conditions expérimentales :

Les échantillons sont sous forme de disques de diamètre 15 mm dont le bord est masqué par un joint de téflon ; la surface exposée est de 1 cm². Ces échantillons sont polis jusqu'au grade 1000, puis rincés à l'eau distillée et séchés à l'air pulsé. Ils subissent, éventuellement, un traitement de décontamination : 20 mn en milieu nitrique (25 cm³ HNO₃ 52 % + 75 cm³ H₂O), suivi de 5 mn de lavage sous le jet d'un robinet d'eau de ville, avant rinçage final à l'eau distillée et séchage à l'air pulsé.

L'échantillon est polarisé cathodiquement pendant 5 mn au potentiel de - 1000 mV/ECS en milieu agité, afin d'éviter l'appauvrissement en protons au voisinage immédiat de l'électrode. Après 15 mn d'abandon en milieu stagnant, la courbe de polarisation est ensuite tracée à 30°C, depuis le potentiel libre vers les potentiels anodiques, avec une vitesse de balayage en potentiel de 450 mV/h.

Le pH de la solution corrosive NaCl 2M est ajusté par addition de HCl. La solution est initialement désaérée par barbotage d'azote de haute pureté. Une surpression d'azote est maintenue au-dessus de la solution pendant le tracé potentiocinétique de la courbe de polarisation.

4.13) Résultats :

La mesure du courant critique de passivation, valeur du courant anodique au sommet du pic d'activité, à différents pH de la solution Na Cl 2M, permet de déterminer le pH de dépassivation d'un alliage.

La figure 15 (a, b et c) représente l'évolution du courant critique de passivation en fonction du pH, pour trois nuances caractéristiques (13 % Cr - 0,5 % Si ; 13 % Cr - 0,25 % Al - 2 % Si ; 13 % Cr - 2 % Si) et deux types d'état initial (avec ou sans passivation nitrique).

Les points obtenus se répartissent généralement sur deux droites ; l'abscisse du point d'intersection peut être assimilée au pH de dépassivation. Cependant, pour tenir compte des exceptions, le pH de dépassivation a été défini conventionnellement comme le pH à partir duquel le courant anodique maximum devient supérieur à 10 µA/cm² (16).

Les valeurs du pH de dépassivation pour les différentes nuances sont rassemblées dans les tableaux 12, 13 et 14.

Une loi de corrélation double pour chaque état de surface initial a pu être établie :

$$- \text{pH} = 2,68 - 0,20 \% \text{ Si} - 0,05 \% \text{ Al} \quad R = 0,99 \text{ (avec passivation nitrique)} ;$$

$$- \text{pH} = 2,57 - 0,034 \% \text{ Si} - 0,003 \% \text{ Al} \quad R = 0,99 \text{ (sans passivation nitrique)}.$$

Une addition de silicium n'est bénéfique qu'après un traitement de passivation nitrique. L'aluminium, quant à lui, ne provoque aucun effet perceptible, la mesure du pH de dépassivation s'effectuant à 0,05 unité près.

./...

TABLEAU 12 : ALLIAGE 13 Cr - Ti - Al - Si : pH DE DEPASSIVATION

EN MILIEU DESAERE NaCl 2M A LA TEMPERATURE DE 30°C

REPERE	% Si	% Al	pH _d	pH _d *
13 A1	0	0,91	2,7	2,7
13 S1 A1	0,27	0,94	2,7	2,6
13 S1 A2	0,28	1,82	2,7	2,5
13 S2	0,52	0	2,7	2,5 (Ti=0,39)
13 S2 A1	0,55	0,92	2,8	2,4
13 S3 A1	0,99	0,99	2,8	2,4
13 S3 A2	1,02	2,00	2,7	2,4
13 S4	1,98	0	2,7	2,3
13 S4 A1	2,00	0,97	2,7	2,2
13 S4 A2	1,99	2,01	2,6	2,2

* Avec traitement préalable de passivation nitrique.



TABLEAU 13 : ALLIAGES 13 Cr - Ti - Ce : pH DE DEPASSIVATION

EN MILIEU DESAERE NaCl 2M A LA TEMPERATURE DE 30°C

REPERE	% Ce	pH _d	pH _d *
13 C1	0,044	3,3	2,8
13 C2	0,110	3,3	2,9
13 C3	0,213	3,4	3,0

* Avec traitement préalable de passivation nitrique.

TABLEAU 14 : ALLIAGES 13 Cr - Ti - La : pH DE DEPASSIVATION

EN MILIEU DESAERE NaCl 2M A LA TEMPERATURE DE 30°C

REPERE	% La	pH _d	pH _d *
13 L1	0,021	2,9	2,8
13 L2	0,083	3,4	2,7
13 L3	0,099	3,3	3,1
13 L4	0,240	3,5	2,7

* Avec traitement préalable de passivation nitrique.



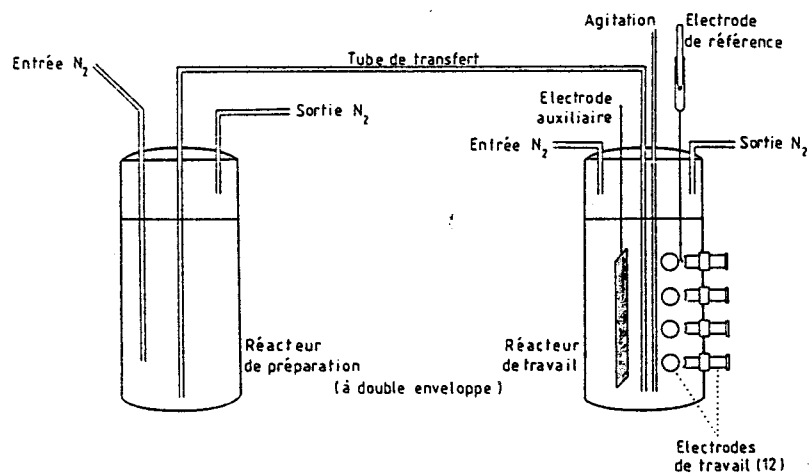


Figure 16 : Montage expérimental



4.2 - CORROSION par PIQURES

4.21) Introduction :

La corrosion par piqûres en milieu chloruré est un type de corrosion localisée qui affecte les alliages passifs sous certaines conditions de température, de concentration en chlorures et de potentiel électrochimique.

Le critère le plus souvent retenu pour juger de la susceptibilité d'un alliage à la corrosion par piqûres est le potentiel de piqûre. Il représente le potentiel électrochimique minimum à partir duquel peut apparaître une piqûre, pour un couple métal-solution donné.

La détermination pratique du potentiel de piqûre est cependant difficile. Certains paramètres, tels l'état de surface initial ou la vitesse de balayage en potentiel, ont une influence importante sur la valeur moyenne mesurée du potentiel de piqûre. Dans des conditions expérimentales similaires, la dispersion des valeurs observées peut être importante. T. SHIBATA et T. TAKEYAMA (17) suggèrent que cette dispersion est sans doute due à la nature intrinsèquement aléatoire du potentiel de piqûre. Pour ces auteurs, on ne peut parler d'un potentiel de piqûre bien défini, mais plutôt d'une probabilité de piqûration, fonction du potentiel métal-solution et du temps de maintien de l'échantillon à ce potentiel.

4.22) Montage expérimental :

Pour étudier cet aspect statistique de la piqûration, un montage a été mis au point dès les années 1977 (Fig. 16). Il est constitué par une cellule électrochimique multivoie connectée à une chaîne potentiostatique. Chaque voie reçoit un échantillon, et le potentiostat impose une différence de potentiel métal-solution identique pour tous les échantillons. Le courant anodique est mesuré séparément sur chaque voie par le détecteur de piqûration. Ce détecteur est un appareil électronique qui déclenche un signal lorsque le courant sur l'une des voies dépasse une valeur fixée à l'avance. Lorsque cette valeur, choisie comme critère de piqûration, est dépassée, la voie correspondante est mise hors circuit, tandis que la mesure continue sur les autres voies. L'appareillage peut fonctionner en mode potentiostatique ou potentiocinétique.

Les échantillons sont identiques à ceux utilisés en corrosion caverneuse. Ils sont polis jusqu'au grade 1000, puis immergés sept jours dans l'eau distillée afin de favoriser la formation du film passif.

La solution de NaCl 1 g/l est désoxygénée pendant un minimum de quatre heures sous un flux d'azote de haute pureté. L'expérience a en effet montré que la présence d'oxygène dissous et la durée du barbotage préalable d'azote jouent un rôle prépondérant dans la reproductibilité des résultats (18).

L'essai a lieu à une température de 30°C. La vitesse de balayage est de 42 mV/h.

./...

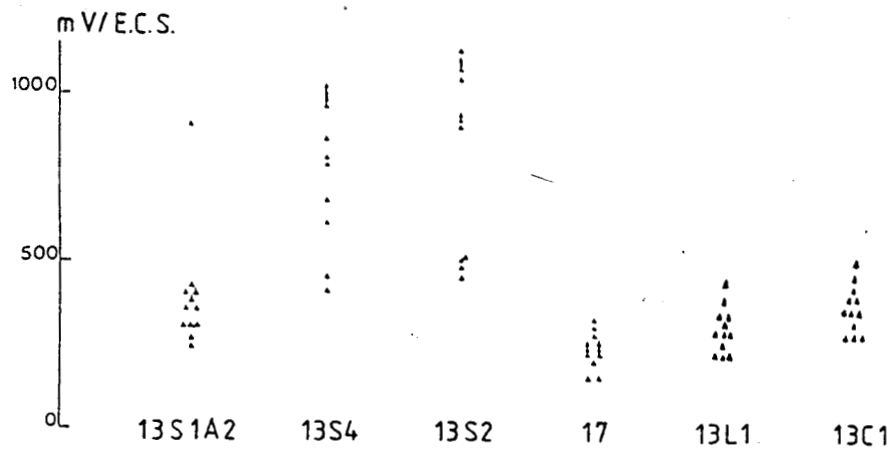


Figure 17 : Potentiels de piqûre en milieu désaéré
NaCl 1 g/l - T = 30°C

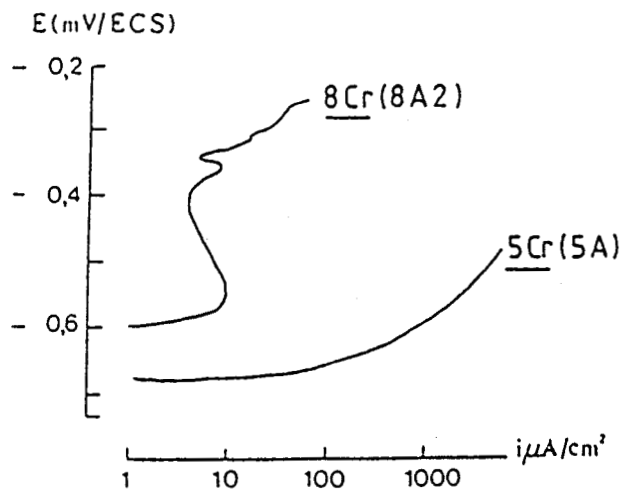


Figure 18 : Région anodique de la courbe de polarisation
en milieu NaCl 2M désaéré de pH = 4,02 à
la température de 30°C

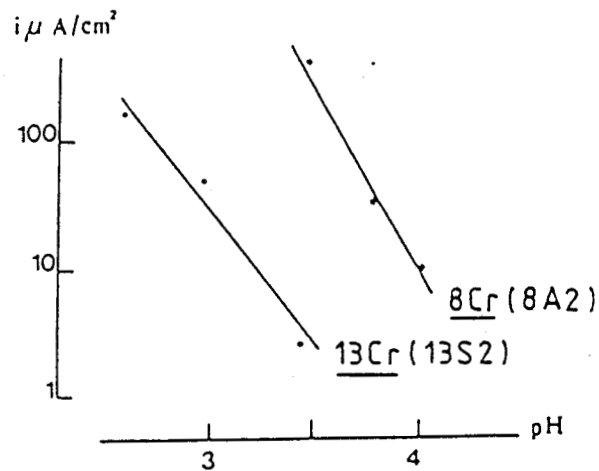


Figure 19 : Densité du courant critique de passivation
en fonction du pH en milieu NaCl 2M désaéré
à la température de 30°C

4.23) Résultats :

Cinq nuances ont été testées et comparées à la nuance de référence à 17 % Cr :

- 13 S2 - 13 Cr - 0,39 Ti - 0,5 Si
- 13 S4 - 13 Cr - 0,22 Ti - 2 Si
- 13 S1 A2 - 13 Cr - 0,30 Ti - 0,25 Si - 2 Al
- 13 C1 - 13 Cr - 0,3 Ti - 0,5 Si - 0,04 Ce
- 13 L1 - 13 Cr - 0,3 Ti - 0,5 Si - 0,03 La.

Les potentiels de piqûre des douze échantillons correspondant à chaque nuance sont rassemblés sur la figure 17.

L'influence bénéfique du titane est mise en évidence par la comparaison des nuances 13 S2 et 17.

Le silicium semble avoir un effet bénéfique qui compense la baisse de la teneur en titane de la nuance 13 S4 (0,22 % Ti) par rapport à la nuance 13 S2 (0,39 % Ti).

L'aluminium, le cérium et le lanthane exercent, apparemment, une action défavorable sur la résistance à la piqûration de l'alliage 13 Cr - Ti.

4.3 - EFFET d'une DIMINUTION de la TENEUR en CHROME

Nous avons tracé la courbe globale de polarisation pour des nuances à 5 % Cr (5 A), à 8 % Cr (8 A2) et à 13 % Cr (13 S2).

Les échantillons polis jusqu'au grade 1000, sont passivés dans l'acide nitrique, puis exposés à un milieu acidifié NaCl 2M à 30°C, désaéré par barbotage d'azote avant et pendant l'essai, dans lequel ils subissent une demi-heure de dissolution libre. La courbe de polarisation est ensuite enregistrée dans le sens des potentiels croissants à partir du potentiel cathodique de - 800 mV/ECS.

La figure 18 représente l'aspect général de la région anodique des courbes intensité-potentiel.

Nous constatons que la nuance à 5 % Cr ne présente plus de pic anodique (absence de transition active-passive). La résistance à l'initiation de la corrosion cavernueuse apparaît considérablement amoindrie par la diminution de la teneur en chrome. De plus, la figure 19 permet de remarquer que l'effet néfaste de la réduction de la teneur en chrome n'est pas compensé par des additions de titane et/ou d'aluminium.

4.4 - ANALYSE des FILMS de PASSIVATION

Une analyse par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) a été réalisée sur les films de passivation formés sur des échantillons bruts de polissage (grade 1000) et ayant subi une immersion de sept jours dans l'eau distillée.

La caractéristique principale de cette méthode est l'arrachement, couche par couche, des atomes du métal à analyser, par bombardement d'ions Ar^+ . Les électrons externes des atomes sont excités et, lors du retour à leur niveau fondamental, les raies spectrales caractéristiques de l'élément sont émises.

./...

Rapport des intensités lumineuses Elément/Fe

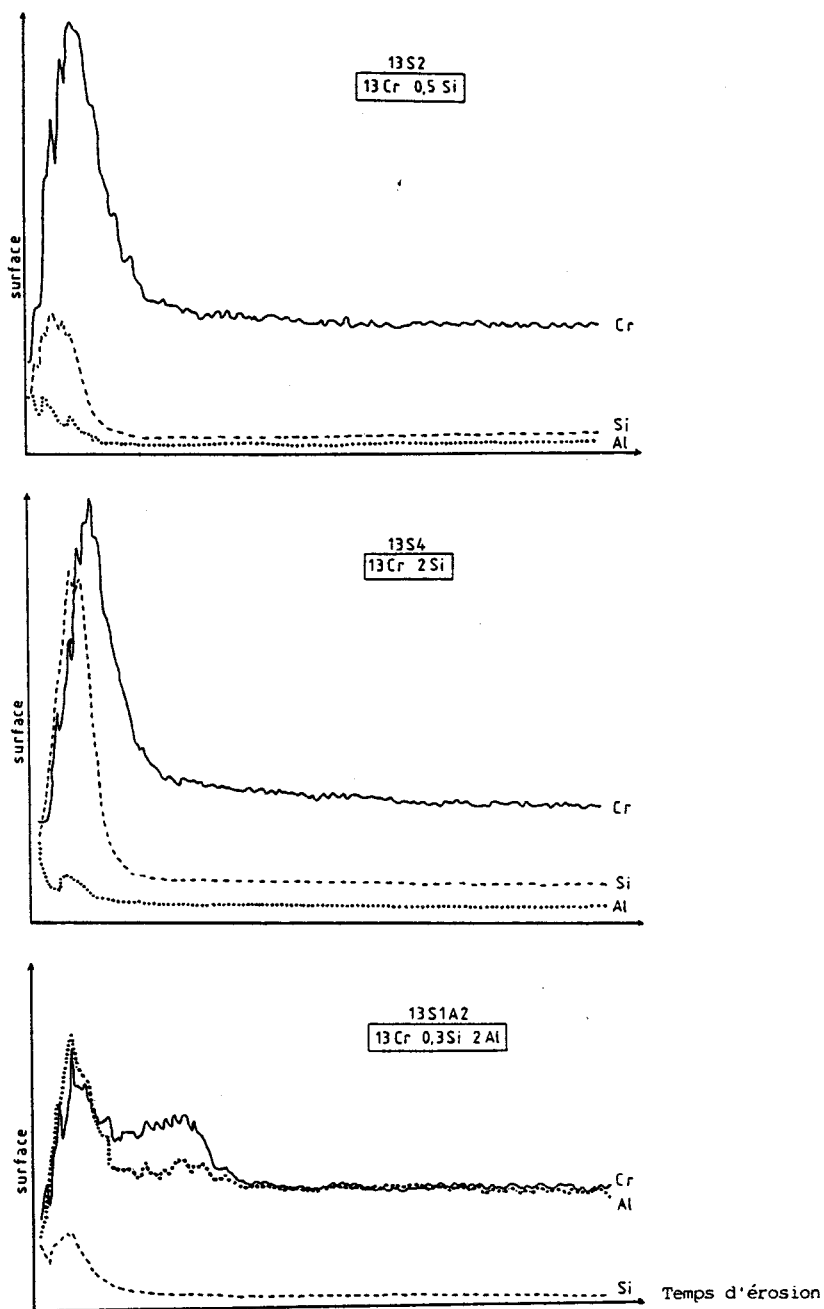


Figure 20 : Profils de concentration du chrome, du silicium et de l'aluminium (rapport élément/fer) pour différentes nuances immergées 7 jours dans l'eau distillée

Ces rayonnements sont analysés dans un spectromètre multicanal, amplifiés, puis restitués sur une table traçante sous forme de profils de concentration.

Les profils de concentration pour les nuances 13 S2 (13 % Cr - 0,5 % Si), 13 S4 (13 % Cr - 2 % Si) et 13 S1 A2 (13 % Cr - 0,25 % Si - 2 % Al) sont rassemblés sur la figure 20. Ils permettent de mettre en évidence :

- Pour les alliages 13 S2 et 13 S4 :

La présence d'un enrichissement en chrome dans les couches internes du film passif et d'un enrichissement en silicium dans les couches les plus externes, d'autant plus important que la teneur en silicium du substrat est plus élevée.

- Pour l'alliage 13 S1 A2 :

La présence d'un enrichissement en chrome et en aluminium à la fois dans les parties interne et externe du film superficiel. Dans ce cas, la concentration apparente en chrome est plus faible et l'épaisseur des couches superficielles est plus grande.

4.5 - DISCUSSION

La résistance à la corrosion localisée d'un acier inoxydable dépend de deux facteurs principaux :

- La présence d'inclusions ;
- La stabilité de la couche de passivation.

Le premier facteur est lié à la corrosion par piqûres. Les inclusions sont en effet des sites privilégiés d'amorçage de la corrosion par piqûre.

Les inclusions les plus néfastes sont les sulfures de manganèse (10). Leur hydrolyse entraîne en outre une diminution de la résistance à la corrosion cavernueuse (19), car la présence de H_2S en solution empêche la formation normale d'une couche passive (20).

Le piégeage du soufre par d'autres éléments possédant une affinité pour le soufre plus grande que celle du manganèse (21) (titane, cérium, lanthane), amène des modifications chimiques et morphologiques des sulfures (ou des oxysulfures) susceptibles d'influencer la résistance à la corrosion localisée (22).

La fixation du soufre par le titane se révèle favorable, contrairement à l'action du cérium et du lanthane sur le soufre. De la même façon, une addition d'aluminium provoque la formation néfaste d'inclusions Al_2O_3 .

L'influence bénéfique d'un traitement de décontamination en milieu nitrique peut provenir de la dissolution partielle ou totale des inclusions de sulfures à la surface du métal (23), ainsi que de l'établissement d'une couche de passivité susceptible de rester à l'état métastable dans des milieux moins oxydants (20).

La stabilité de la couche passive dépend essentiellement de sa composition. L'examen des profils de concentration superficielle a permis de mettre en évidence des enrichissements en chrome et en silicium vraisemblablement responsables de l'influence bénéfique de ces deux éléments. La modification de la composition de la couche passive, due à l'addition d'aluminium, ne se traduit pas par une amélioration de la résistance à la corrosion cavernueuse.

./...

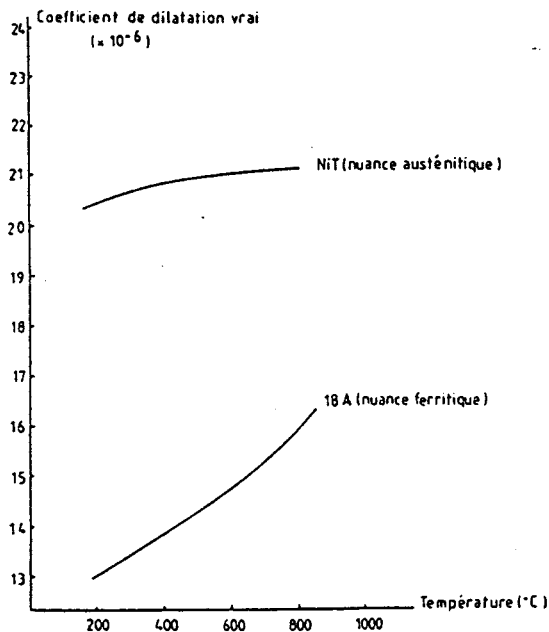
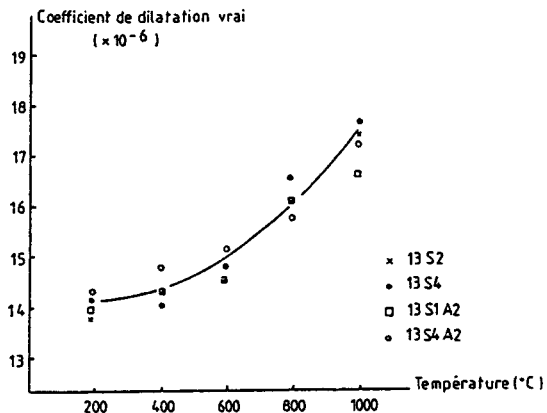


Figure 21 : Coefficients de dilatation vrais en fonction de la température pour différentes nuances ferritiques ou austénitiques

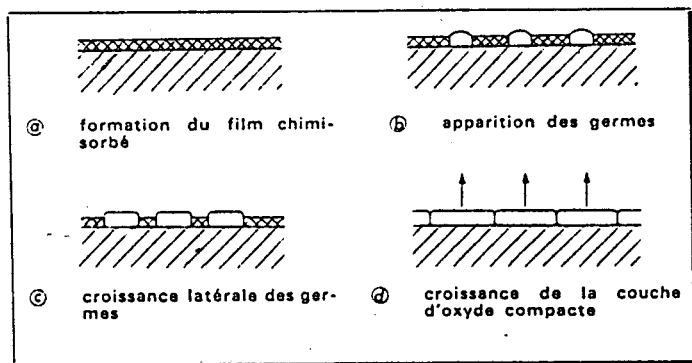


Figure 22 : Stades de formation de l'oxyde (19)

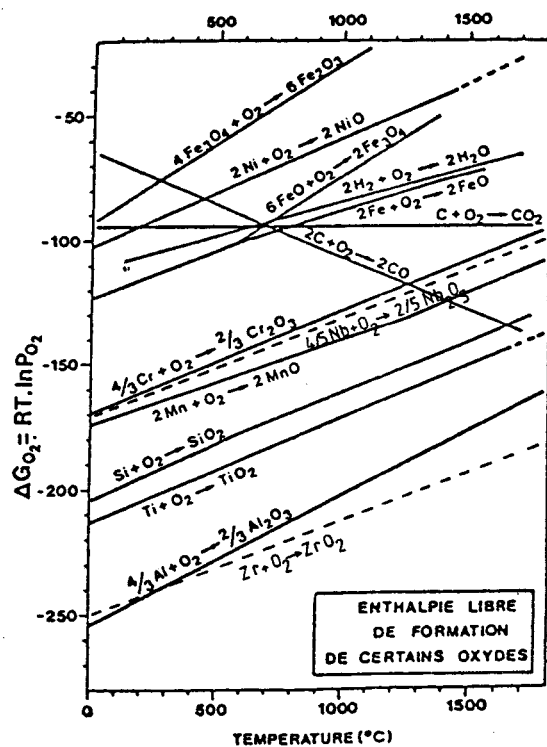


Figure 23 : Diagramme donnant l'enthalpie libre de formation de certains oxydes en fonction de la température (20,21)

5 - COMPORTEMENT DES NUANCES A HAUTE TEMPERATURE

Le développement des nuances étudiées dans ce mémoire repose principalement sur leur utilisation dans des pots d'échappement catalytiques. Ce débouché industriel impose que les alliages retenus possèdent certaines propriétés liées à leur utilisation à haute température :

- Faible dilatation ;
- Résistance élevée à l'oxydation ;
- Bonne tenue au fluage.

Ces différentes propriétés vont être successivement étudiées dans l'optique de mettre en évidence l'influence des éléments d'addition.

5.1 - DILATATION

Les aciers inoxydables ferritiques sont réputés pour leur faible dilatation par rapport aux aciers austénitiques (Figure 21a) et ceci gouverne le choix d'étudier essentiellement des nuances ferritiques.

Une analyse dilatométrique a été réalisée sur plusieurs nuances avec des teneurs différentes en silicium et aluminium. Pour une vitesse de montée en température de 0,1 C/s, les coefficients de dilatation vrais $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)_T$ sont déterminés à diverses températures (Figure 21b).

Le coefficient de dilatation vrai varie de $\alpha = 14 \cdot 10^{-6}$ (à 200°C) à $\alpha = 17 \cdot 10^{-6}$ (à 1000°C) et ceci, indépendamment des teneurs en silicium et en aluminium.

La courbe générale obtenue se situe au niveau de celle des aciers ferritiques présentant une faible dilatation, donc propices à l'utilisation à haute température.

5.2 - OXYDATION à CHAUD

Si, à température ambiante, l'oxydation des aciers inoxydables est quasi-inexistante, elle peut prendre des proportions catastrophiques à haute température.

L'étude du comportement à l'oxydation des différentes nuances précédemment citées, a pour but de déterminer l'effet de chaque élément d'addition.

5.21) Etude bibliographique :

5.211) Aspect thermodynamique :

Sur une surface métallique "propre", exposée à l'oxygène, la réaction métal-oxygène débute par une absorption du gaz à la surface (Figure 22a). Des germes d'oxydes apparaissent ensuite (Figure 22b). La formation des oxydes est fonction de l'affinité des éléments pour l'oxygène (19).

./...

En prenant comme critère l'enthalpie de formation de l'oxyde ΔH°_{298} , les métaux se classent de la façon suivante :

- Métaux nobles : $|\Delta H^{\circ}_{298}| < 50$ Kcal/mol O_2 - Ex. : Au
- Métaux à faible affinité : $50 < |\Delta H^{\circ}_{298}| < 130$ Kcal/mol O_2 - Ex. : Fe, Ni
- Métaux à forte affinité : $130 < |\Delta H^{\circ}_{298}| < 200$ Kcal/mol O_2 - Ex. : Cr, Mn
- Métaux à très forte affinité : $|\Delta H^{\circ}_{298}| > 200$ Kcal/mol O_2 - Ex. : Si, Al

Ce classement n'est pas modifié par l'élévation de la température.

La représentation est couramment effectuée suivant le diagramme de la figure 23, où les éléments à plus forte affinité se trouvent dans le bas du graphique.

Les germes d'oxydes, ainsi créés, croissent latéralement jusqu'à former une couche fine appelée pellicule de réaction superficielle (Figure 22c). Ce film sépare le métal de l'oxygène. L'oxydation ultérieure sera, de ce fait, contrôlée par la diffusion (Figure 22d).

5.212) Aspect diffusionnel :

Le courant de diffusion, qui s'établit entre le métal et l'atmosphère, est une conséquence de la différence de concentration entre les faces opposées de la couche d'oxydes. Ceci se traduit par la loi de FICK :

$$J = - D \frac{dC}{dx} \text{ avec } \begin{cases} J : \text{flux d'atomes dans la direction } x \\ D : \text{coefficient de diffusion} \\ C : \text{concentration en atomes} \end{cases}$$

Mais cette diffusion n'est rendue possible que par l'existence de défauts dans le réseau de l'oxyde (22) :

- Défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) ;
- Défauts étendus ou court-circuit de diffusion (dislocation, joint de grains).

Les défauts ponctuels sont chargés électriquement, mais peuvent s'associer pour donner des défauts neutres qui conduiront à des composés MG (M pour métal, G pour gaz) plus ou moins stoechiométriques.

Le régime diffusionnel, qui s'établit à travers la couche d'oxyde, dépend essentiellement de la présence de ces défauts, ainsi que de la porosité de la couche. Ce dernier paramètre peut être déterminé grâce au critère P de PILLING-BEDWORTH (22, 23) :

$$\text{avec } P = \frac{V_{MG}}{V_n} = \frac{\text{volume molaire du produit de corrosion}}{\text{volume molaire du métal}}$$

Pour $P > 1$, la couche est compacte

Pour $P < 1$, la couche est poreuse.

./...

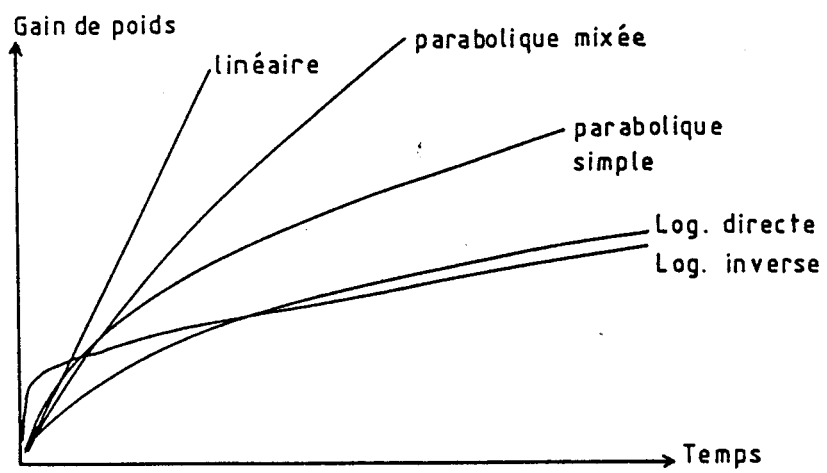


Figure 24 : Différents types de courbes d'oxydation (24)



La règle n'est pas toujours suivie, en particulier lorsqu'il y a présence de contraintes dans la couche.

5.213) Aspect cinétique :

Un des paramètres le plus facile à suivre lors d'une oxydation, est le gain de poids de l'échantillon. Les différents types de courbes caractéristiques du mécanisme d'oxydation mis en jeu sont représentés sur la figure 24.

A partir de l'équation générale représentant le passage de particules de diffusion à travers un film uniforme, il est aisé d'en déduire les différentes équations des courbes d'oxydation représentées sur la figure 24 (24) :

- Loi parabolique :

Elle est caractéristique d'un contrôle de l'oxydation par diffusion à travers le film à une température où les ions sont mobiles.

- Loi log. inverse :

Le processus est le même que pour la loi parabolique, mais à une température basse où les ions sont immobiles. Le mouvement n'est possible que si le gradient de concentration est important et si le film est mince.

- Loi parabolique mixée :

Elle représente un contrôle partiel par réactions interfaciales. La loi parabolique pure, c'est-à-dire contrôlée par le flux seul, est rarement suivie. La loi parabolique mixée fait intervenir en plus les réactions à l'une ou l'autre des interfaces.

- Loi linéaire :

Elle représente parfois un contrôle complet par les réactions interfaciales. Elle peut aussi traduire le non renouvellement du gaz à la surface du métal (cas d'une pression basse) ou une couche poreuse (la diffusion ayant lieu le long des pores).

- Loi log. directe :

Elle est caractéristique d'un contrôle par transport électronique (et non ionique).

Il existe d'autres types de loi, comme la loi cubique (représentant vraisemblablement un état de transition), mais elles sont rarement rencontrées en pratique.

De plus, ces lois simples sont souvent perturbées par des phénomènes secondaires tels que des ruptures de la couche oxydée. On observe alors des points anguleux sur la courbe. Si ces ruptures sont fréquentes, toute une série d'arcs de paraboles peut donner l'illusion d'une droite (22).

./...

Oxyde	P
K ₂ O	0,45
Mg O	0,81
Na ₂ O	0,97
Al ₂ O ₃	1,28
Th O ₂	1,3
Zr O ₂	1,56
Cu ₂ O	1,64
Ni O	1,65
Ti O ₂	1,76
Co O	1,86
Cr ₂ O ₃	2,07
Ta ₂ O ₅	2,5
Nb ₂ O ₅	2,68
V ₂ O ₅	3,19
W O ₃	3,3

Tableau 15 : Rapport de Pilling-Bedworth de quelques oxydes métalliques courants (25)

système	$\alpha_M \cdot 10^6$	domaine de température	$\alpha_{Ox} \cdot 10^6$	domaine de température	α_M/α_{Ox}
Fe/Fe O	15,3	0 - 900	12,2	100 - 1000	1,25
Fe/Fe ₂ O ₃	15,3	0 - 900	14,9	20 - 900	1,03
Ni/Ni O	17,6	0 - 1000	17,1	20 - 1000	1,03
Cr/Cr ₂ O ₃	9,5	0 - 1000	7,3	100 - 1000	1,30
Al/Al ₂ O ₃ ^a	25,3	20 - 300	8,0	20 - 1580	3,16
Si/Si O ₂	7,6	0 - 100	// Axe ³ 12,2 ⊥ Axe ³ 20,9	0 - 500	0,62 0,36
Ti/Ti O ₂	9,7	200 - 600	7 à 8	20 - 600	1,39 à 1,21
Zr/Zr O ₂	9,7	0 - 100	5,5	20 - 1200	0,91

Tableau 16 : Coefficient de dilatation linéaire des métaux (α_M) et oxydes (α_{Ox}) (25)

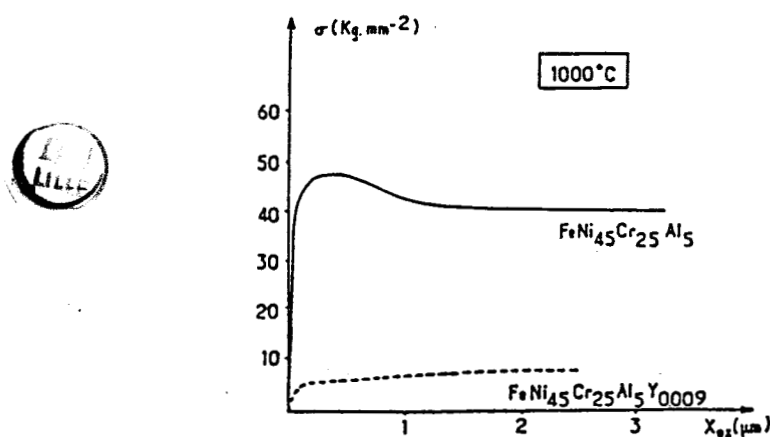


Figure 25 : Evolution de la contrainte σ dans les courbes d'Al₂O₃ dopées ou non par Y (25)

5.214) Aspect mécanique :

Un aspect important de l'oxydation à chaud est la stabilité des couches d'oxydes. En effet, une rupture dans une couche va permettre la reprise de l'oxydation, d'où une destruction plus importante du métal. Ces ruptures résultent de l'accumulation locale de contraintes qui ont plusieurs origines :

- Critère de Pilling-Bedworth :

Il a déjà été introduit pour juger de la compacité de la couche. Pour les métaux usuels, il est en général bien supérieur à l'unité (tableau 15), ce qui prévoit une couche très compacte avec présence probable de contraintes. Ce critère ne permet pas de "quantifier" les contraintes dans une couche de surface, mais plutôt lors d'une oxydation interne ou préférentielle (25).

- Relation d'épitaxie :

Si les réseaux cristallins du métal et de l'oxyde sont différents, l'accolement des 2 réseaux crée des contraintes.

- Variation de composition :

Une variation de composition du métal ou de l'oxyde peut créer des contraintes soit par la variation du volume qu'elle engendre, soit par dissolution de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde, soit par changement de phase.

- Contraintes thermiques :

Lorsque l'échantillon est soumis à des variations de température (cyclage thermique par exemple), le rapport entre la dilatation du métal et celle de l'oxyde devient important (Tableau 16).

Ce phénomène est responsable du fait que certains aciers, ayant une bonne tenue en oxydation isotherme, ne conviennent pas en cyclage thermique.

La relaxation de ces contraintes ne peut se réaliser que de deux façons :

- Déformation des couches d'oxydes ;
- Décollement, rupture ou fissuration de la couche.

Un autre aspect mécanique important est l'adhérence de la couche d'oxydes. Plusieurs théories ont été proposées (25, 26), mais elles sont toutes plus ou moins controversées :

- Accrochage mécanique de la couche par des protubérances d'oxydes ;
- Prévention de vides à l'interface métal-oxyde ;
- Formation d'un lien chimique ;
- Altération du taux de diffusion par la création d'une couche protectrice.

Ces effets peuvent être obtenus par l'addition d'un élément comme les métaux des terres rares (Ce, La, Y...). L'yttrium, par exemple, améliore l'adhérence du film tout en favorisant la formation d'alumine (27), ceci vraisemblablement par une modification du mécanisme de croissance (25) détectable par l'évolution différente des contraintes internes (Figure 25).

./...

	Conditions thermodynamiques	Conditions cinétiques	Conséquences	Schémas	Exemples
CLASSE I A ou B sont oxydés	GROUPE I A- $P_C > P_{BC}^*$ et $P_C < P_{AG}^*$	Cas I A1- $D_C \gg D_B$	précipitation interne de particules de BC dans le métal A.		Oxydation dans des alliages d'argent Ag-Si, Ag-Al Sulfuration de Ni-2Cr
		Cas I A2- $D_B \gg D_C$	couche externe de BC		Oxydation FeCr et NiCr à faible potentiel d'oxygène (H_2O/H_2) Alliages d'argent ou de cuivre contenant jusqu'à 10% de Ag, Si, Al ... Oxydation de Ni-32Al Sulfuration de Fe-25Cr $P_S < 10^{-9}$ atm
CLASSE II A et B sont oxydés	GROUPE I B- $P_C > P_{AC}^*$ et $P_C < P_{BC}^*$	Cas I B1- $D_C \gg D_A$	dispersion de B métallique dans AG.		Oxydation à l'air de Cu-Pt, Cu-Au, Cu-Au-Pt à 900°C Sulfuration de Cu-Au faiblement allié
		Cas I B2- $D_A \gg D_C$	couche externe de AC et enrichissement de l'alliage en B.		Oxydation de Ni-Pt Oxydation à l'air de Fe-Ni entre 700 et 1000°C
CLASSE II A et B sont oxydés	GROUPE II A- AG et BC sont non miscibles couche bi-phasée	Cas II A1- $P_{BC}^* \gg P_{AC}^*$ B s'oxyde le premier	couche externe biphasée + précipitations de BC dans A.		Oxydation d'alliages riches en cuivre Sulfuration de Ni 20Mo à faible activité de soufre
		Cas II A2- $P_{AC}^* \gg P_{BC}^*$ A s'oxyde le premier	couche externe AG enrobant des particules B qui réagiront si la P_C locale devient suffisante.		Sulfuration de Ni3Al à 700°C $10^{-8} < P_{S_2} < 10^{-2}$
	GROUPE II B- AG ET BC qui s'unissent pour former un composé ABC	Cas II B1- ABC n sol. sol (AB)C	couche externe monophasée de la solution solide (AB)C.		Oxydation d'alliages Ni-Co-Mn Oxydation Co-Mn Sulfuration de Fe-Co Sulfuration Fe-25Cr $10^{-9} < P_{S_2} < 10^{-7}$
		Cas II B2- ABC = spinelle AB C2	couche externe de AC contenant une dispersion du spinelle ABC2 + précipitation de BC dans A		Oxydation de Fe-Cr, NiCr, Ni-2 à 6Al Sulfuration de NiCr, Fe25Cr $P_{S_2} > 10^{-7}$

① P_{BC} défini par l'équilibre: $BC(s) \rightleftharpoons C(g) + B(s)$

- D_i représente la diffusivité de l'espèce i dans la pellicule de corrosion.



Figure 26 : Classification de Moreau-Benard (23)

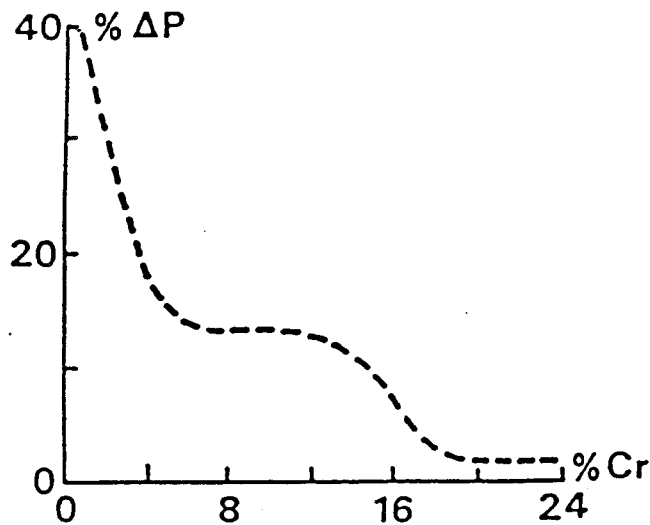


Figure 27 : Influence de la teneur en Cr sur la résistance à l'oxydation d'un alliage ferritique Fe-Cr à 980°C (29)

5.215) Aspect morphologique :

La morphologie d'une couche oxydée représente le terme final de plusieurs processus d'oxydation. Son étude peut permettre de retrouver le mécanisme exact de l'oxydation d'un métal. MOREAU et BENARD (28) ont établi, pour les alliages binaires, une classification qui permet, en connaissant les propriétés thermodynamiques et diffusionnelles des éléments en présence, de prévoir la morphologie de la couche finale (Figure 26).

Cette classification n'est valable que dans certaines conditions thermodynamiques (1 - quasi-équilibre du système ; 2 - mécanisme de croissance externe de la pellicule). Elle ne s'applique qu'aux alliages binaires faiblement alliés, ainsi qu'à la formation de couches épaisses. Bien que parfois prise en défaut, cette classification constitue néanmoins une référence. Les alliages ternaires (et supérieurs) deviennent par contre trop complexes pour que l'on puisse établir une telle classification générale. Chaque cas devient alors un cas particulier.

5.22) Influence des éléments d'alliage (Bibliographie) :

5.221) Influence du chrome :

Le chrome est l'élément de base des aciers inoxydables pour la résistance à la corrosion en milieu aqueux, mais son action est également prépondérante lors de l'oxydation à haute température. En fait, la protection est d'autant meilleure que la teneur en chrome augmente (Figure 27).

Cet effet protecteur s'explique par le fait que le chrome s'oxyde préférentiellement et provoque la formation d'une couche protectrice dont la structure évolue en fonction de la teneur en chrome (20) :

- Faible teneur en Cr :

L'oxydation interne du chrome est suivie par la formation de FeO et de spinelle $\text{FeO Cr}_2\text{O}_3$ (une taille quasi-identique du chrome et du fer, ainsi qu'une même structure pour leurs oxydes, rendent la solubilité de ces oxydes élevée).

- Teneur en Cr en augmentation :

Les oxydes Cr_2O_3 et $\text{FeO Cr}_2\text{O}_3$ augmentent au dépend des oxydes de Fe.

- 13 % Cr et plus :

Formation d'une couche continue de Cr_2O_3 .

Il semble néanmoins, d'après les courbes de la figure 28, qu'il soit nécessaire d'ajouter plus de 14 % de Cr pour une utilisation vers 900°C (30).

5.222) Influence du carbone :

Le carbone a visiblement un effet néfaste sur l'oxydation à haute température, comme le montre la courbe de la figure 29a. L'azote n'améliore en rien la résistance à l'oxydation (Figure 29b).

./...

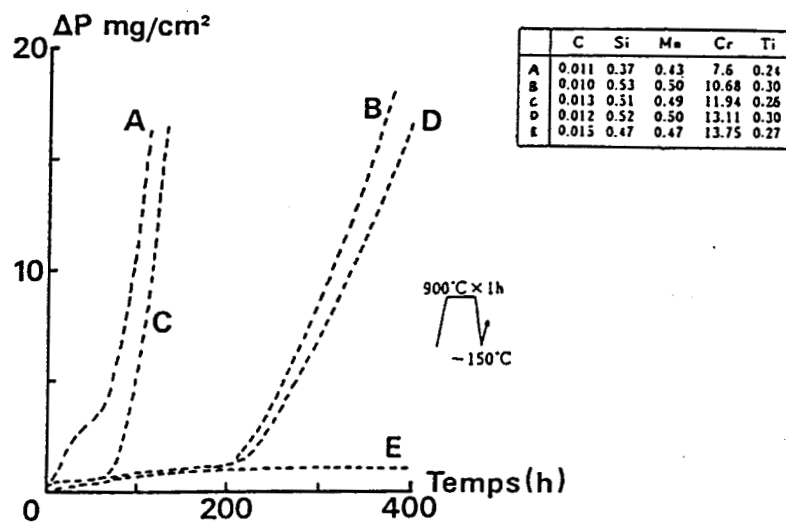
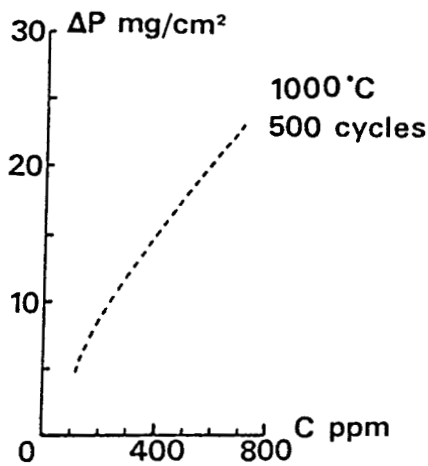
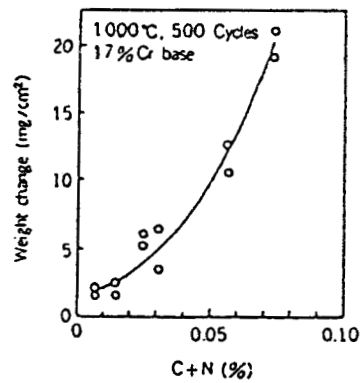


Figure 28 : Effet du chrome sur le gain de poids de plusieurs alliages soumis à un cyclage thermique (30)



a (31)



b (32)

Figure 29 : Effet de la teneur en C et des teneurs en C et N sur la résistance à l'oxydation d'un alliage à 17 % Cr

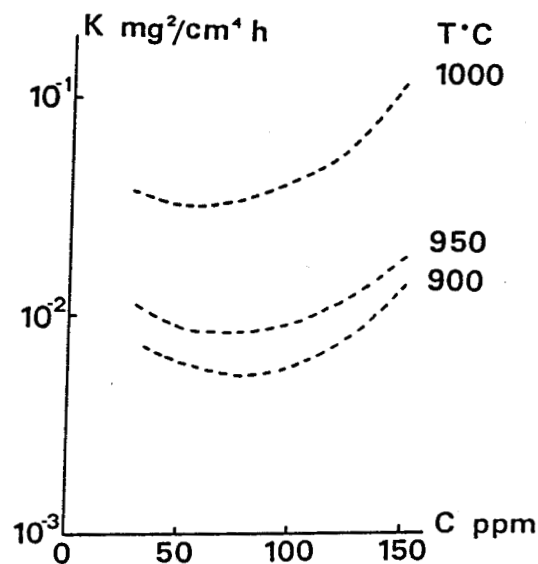


Figure 30 : Effet du carbone sur la constante K de la loi parabolique de croissance, sur un alliage 17 Cr-Ti (30)

Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ces effets néfastes :

- L'une suggère que le carbone se gazéifie sous forme de CO et crée des porosités dans la couche d'oxydes.
- L'autre hypothèse est basée sur le fait que la quantité d'austénite contenue dans un métal augmente avec la teneur en carbone. Comme dans une structure austénitique, la vitesse de diffusion des éléments est plus faible que dans une structure ferritique, la diffusion du chrome et des autres éléments devient insuffisante. La couche d'oxydes se casse sous l'effet des contraintes thermiques et la diffusion du fer est accélérée, d'où oxydation (31).

Cette accélération de l'oxydation du fer se remarque sur la figure 30 qui représente la constante K de la loi parabolique de croissance de la couche d'oxyde, en fonction de la teneur en carbone :

$$\Delta P^2 = K t \text{ avec } \begin{array}{l} \Delta P : \text{gain de poids (mg/cm}^2\text{)} \\ t : \text{temps d'oxydation (h)} \end{array}$$

5.223) Influence du titane :

L'addition de titane dans un acier améliore la mise en forme et la soudabilité du métal. Le titane a également un effet sur la résistance à l'oxydation en retardant l'apparition d'une oxydation anormale, mais il ne la fait pas disparaître complètement (Figure 31).

Le comportement en oxydation est très différents selon la teneur en titane ajoutée. De faibles additions semblent néfastes (Figure 32).

Il est constaté qu'une teneur en titane inférieure à 0,3 % conduit à une baisse de la résistance à l'oxydation et qu'il faut plus de 0,5 % de titane pour obtenir une bonne résistance (31). Ces valeurs ne sont toutefois qu'indicatives, car elles dépendent de la teneur en carbone et en azote de l'acier ; le titane a en effet tendance à former des carbonitrides de titane et seul le titane "libre" peut intervenir dans le processus de l'oxydation.

L'effet du titane est comparé, sur la figure 33, à celui de deux autres stabilisants : le niobium et le zirconium. Le titane possède une affinité pour le carbone et l'azote intermédiaire, et sa faible taille atomique lui permet d'intervenir dans la couche d'oxydes (32). Sur un acier à 17 % Cr - 0,64 % Ti, et pour une température de 1000°C, la couche d'oxydes se divise en 4 sous-couches :

- Couche externe..... riche en Fe, Ti, Mn
- Couche n°2..... riche en Cr
- Couche n°3..... riche en Cr, Si, Ti
- Couche n°4..... riche en Ti.

5.224) Influence du zirconium :

Le zirconium, au vu de la courbe 33, semble être l'élément stabilisant le plus efficace pour combattre l'oxydation. Plus la teneur en zirconium augmente, plus la protection est importante (Figure 34).

./...

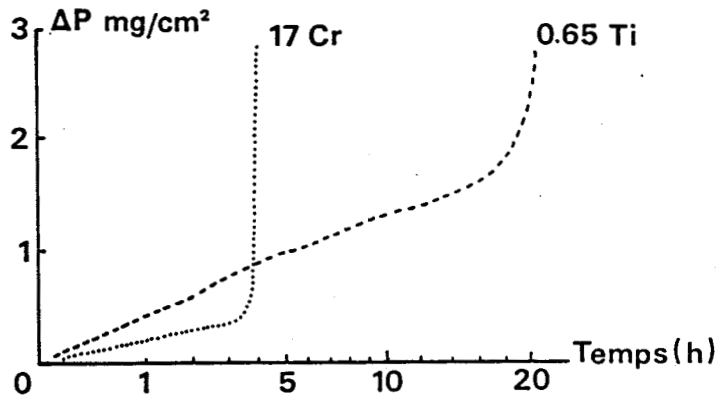


Figure 31 : Gain de poids en fonction du temps et à 1000°C d'un alliage à 17 % Cr - 0,03 % C avec et sans Ti (31)

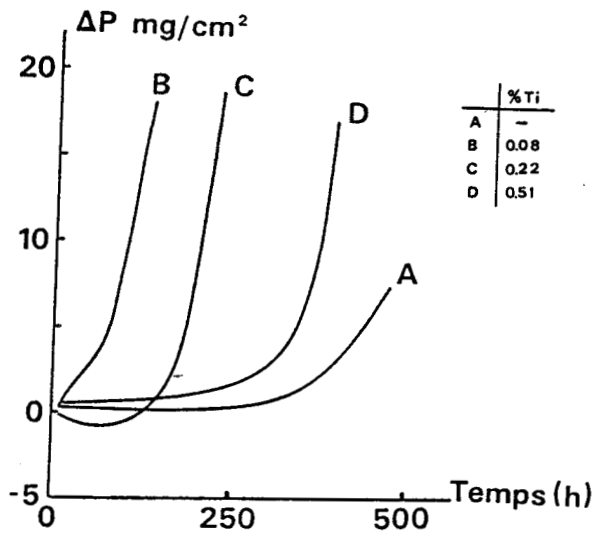


Figure 32 : Effet du Ti sur le gain de poids d'un acier à 11 % Cr soumis à un cyclage thermique à 900°C (30)



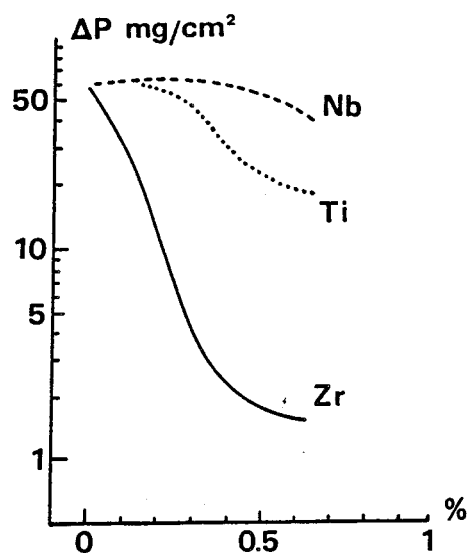


Figure 33 : Effet de la teneur en Zr, Ti et Nb sur le gain de poids d'un acier à 17 % Cr 0,03 % C maintenu - 100 h à 1000°C (31)

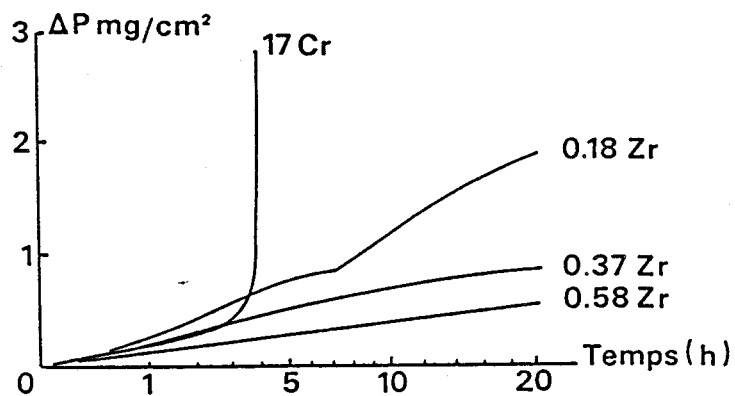


Figure 34 : Gain de poids en fonction du temps et à 1000°C d'un alliage à 17 % Cr 0,03 % C avec différentes teneurs en Zr (31)



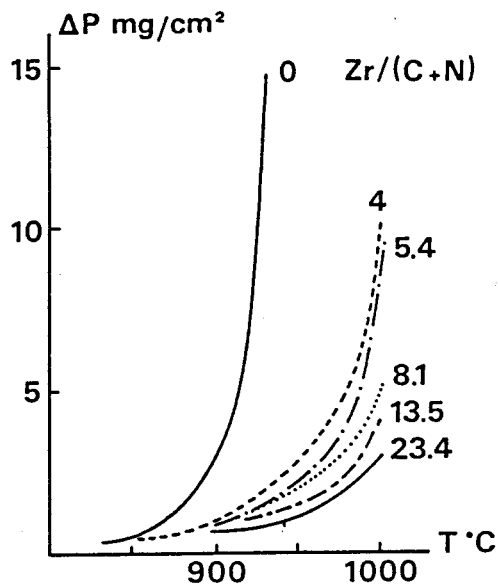


Figure 35 : Gain de poids en fonction de la température pour un alliage à 17 % Cr avec différents rapports $Zr/(C+N)$ (31)

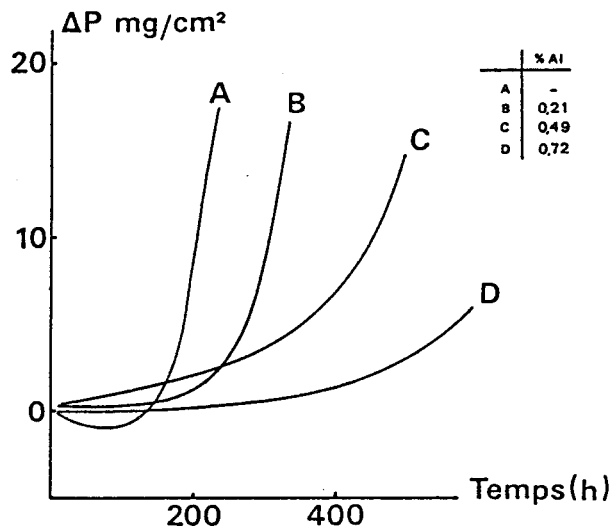


Figure 36 : Influence de l'aluminium sur le gain de poids d'un acier à 11 % Cr soumis à un cyclage thermique à 900°C (30)

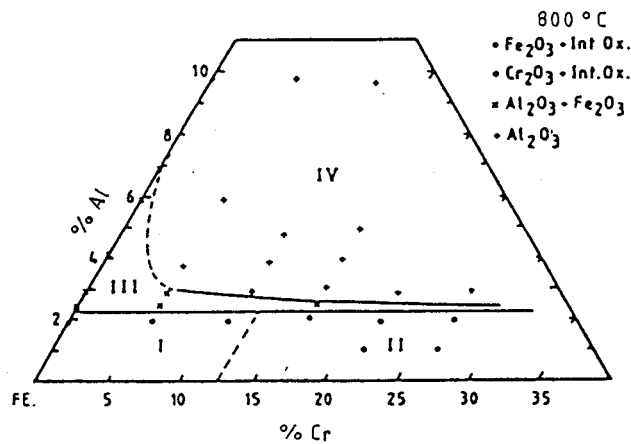


Figure 37 : Carte d'oxydation d'un acier ferritique Fe-Cr-Al à 800°C dans l'oxygène pur (33)

L'affinité du zirconium pour le carbone et l'azote nécessite cependant un rapport $Zr/(C + N) \geq 8$ pour observer une excellente résistance à l'oxydation au-dessus de 1000°C (Figure 35).

La protection des nuances au zirconium est assurée par une fine couche d'oxydes qui a la particularité de ne pas contenir de zirconium. Cette couche se divise en 3 sous-couches :

- Couche externe..... riche en Mn et Cr
- Couche n°2..... riche en Cr, contient du Si
- Couche n°3..... riche en Si, contient du Cr.

Le zirconium est détecté sous forme de précipités Zr (C,N) sous la surface du métal. Ces carbonitrures de zirconium sont stables à 1000°C. Ils favorisent donc le maintien de la phase α (Zr est alphagène), ce qui permet une diffusion rapide du chrome jusqu'à la surface (le chrome diffusant plus rapidement dans une structure ferritique qu'austénitique), créant ainsi une couche protectrice (31).

Néanmoins, de récents travaux (27) semblent indiquer une participation du zirconium au niveau d'un accrochage mécanique de la couche au métal.

Il a été également mis en évidence (26) une fine couche de 1 à 2 nm d'épaisseur contenant du zirconium sur un acier Ni - Cr - Al avec 0,5 % Zr.

Le rôle exact du zirconium reste donc à approfondir.

5.225) Influence de l'aluminium :

L'aluminium est un élément présentant une très forte affinité pour l'oxygène. Il va donc procurer une très bonne protection contre l'oxydation (Figure 36), et ce, grâce à la présence d'une couche protectrice d'alumine Al_2O_3 stable. La structure de cette couche est très différente selon les teneurs en aluminium et en chrome présentes dans l'acier (Figure 37).

Selon les concentrations en Fe, Cr, Al, 4 types d'aciers peuvent être distingués (34) :

- Les aciers de type I, les moins résistants à l'oxydation, où la couche d'oxydes se divise en 3 sous-couches :
 - . Une couche externe de Fe_2O_3
 - . Une couche intermédiaire de $Fe Cr_2O_4$ non continue.
 - . Une couche interne de $Fe Al_2O_4$ ou Al_2O_3
- Les aciers de type II, où se forme une couche de Cr_2O_3 avec quelques îlots de Fe_2O_3 . On observe une pénétration en forme d'aiguilles de l'alumine dans le métal.
- Les aciers de type III, où se forme une couche d'alumine, mais non protectrice, car elle est transpercée, par endroits, par des nodules d'oxydes de fer. La croissance de ces nodules peut être inhibée par l'addition de chrome ou d'alumine.

./...

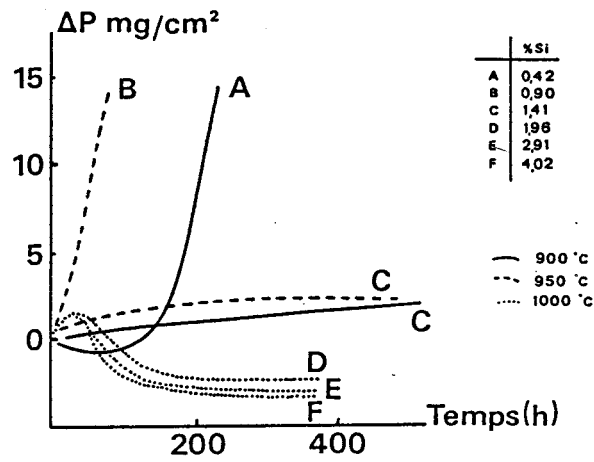


Figure 38 : Influence du silicium sur le gain de poids d'un acier à 11 % Cr soumis à un cyclage thermique à plusieurs températures (30)

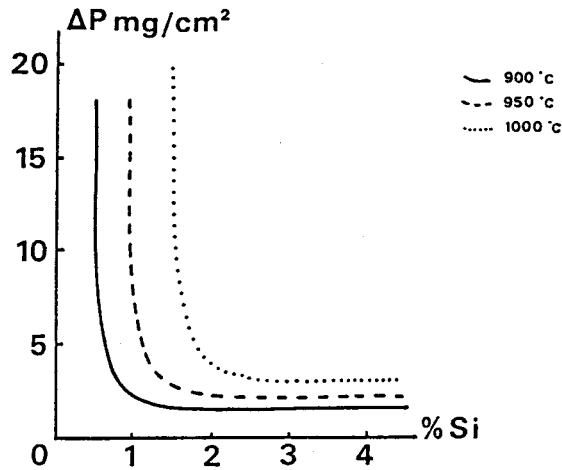


Figure 39 : Influence de la teneur en silicium sur le gain de poids d'un acier à 11 % Cr maintenu 300 h à différentes températures (30)

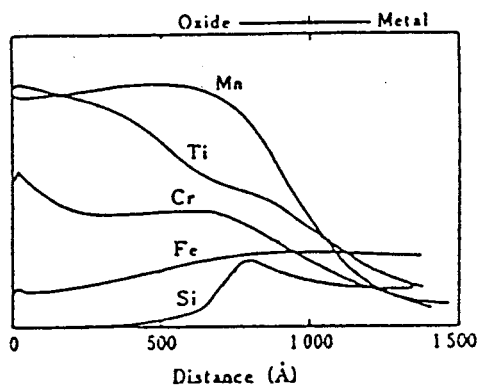


Figure 40 : Analyse à la sonde ionique de la couche d'oxyde d'un acier à 11 % Cr - 2 % Si - 0,2 % Ti - bas C maintenu 30 minutes à 900°C à l'air (30)



- Les aciers de type IV, où se forme une couche protectrice d'alumine. Cette couche est plus adhérente pour les faibles teneurs en alumine. Les nodules n'apparaissent que pour des teneurs telles que :

$$2,5 < \% \text{ Al} < 6,9 \text{ et } \% \text{ Cr} < 5.$$

5.226) Influence du silicium :

Le silicium, comme l'aluminium, présente une affinité pour l'oxygène importante, d'où une bonne protection de l'acier (Figure 38). Ce caractère protecteur est fonction de la concentration en silicium : une teneur minimale semble nécessaire pour une utilisation à une température donnée, et un dépassement de cette valeur ne provoque pas une amélioration notable de la résistance à l'oxydation (Figure 39).

Le mécanisme de protection de la couche de SiO_2 est quelque peu différent de celui de la couche d' Al_2O_3 . En effet, alors qu'en général, Al_2O_3 forme une couche unique principale, SiO_2 se retrouve en fine sous-couche à l'interface métal-oxyde, sous une couche de Cr_2O_3 (Figure 40).

5.227) Influence des métaux de terres rares (36) :

Le rôle bénéfique des métaux de terres rares (Ce, La, Y, V, Th...) sur l'oxydation est connu depuis de nombreuses années, mais la description des mécanismes mis en jeu ne fait que débiter.

Les principaux effets observés, lors d'oxydations à haute température sur des nuances contenant de faibles additions de métaux de terres rares, sont les suivants :

- Oxydation sélective du chrome ou de l'alumine accélérée pendant le début de la réaction, ce qui réduit la période de transition avant l'établissement de la couche (36).
- Réduction du taux de croissance de la couche de Cr_2O_3 . La courbe cinétique parabolique typique des aciers de type Fe - Cr devient asymptotique lors d'ajouts des terres rares (Figure 41) (37).
- Réduction des vides présents à l'interface métal-oxyde, d'où amélioration de l'adhérence de la couche, en particulier pour celle d' Al_2O_3 qui est connue comme peu adhérente initialement (38).

5.23) Résultats de nos essais d'oxydation :

5.231) Essais isothermes :

Les essais ont été réalisés en parallèle dans deux laboratoires différents. De ce fait, les conditions expérimentales subissent quelques variations.

Les nuances à 13 % Cr - Ti contenant différentes teneurs en aluminium et silicium sont polies jusqu'au grade 1000, puis dégraissées à l'alcool. La mesure du gain de poids s'effectue après 100 h de maintien à 800, 900 et 1000°C (Figure 42a, b, c).

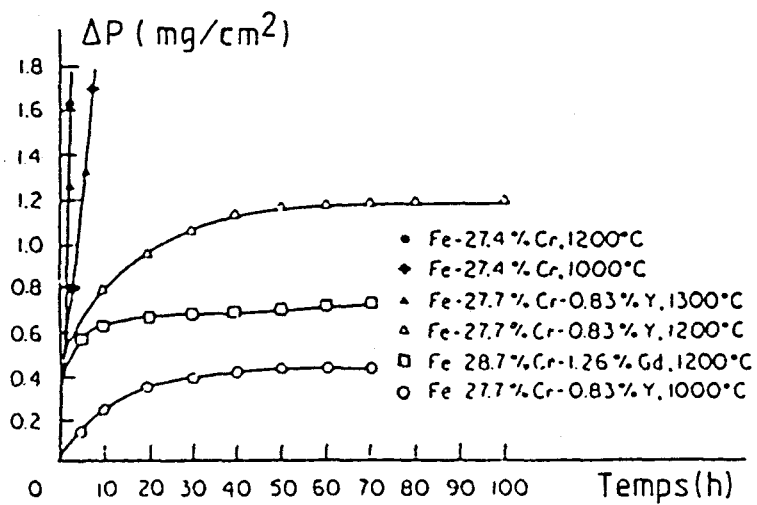
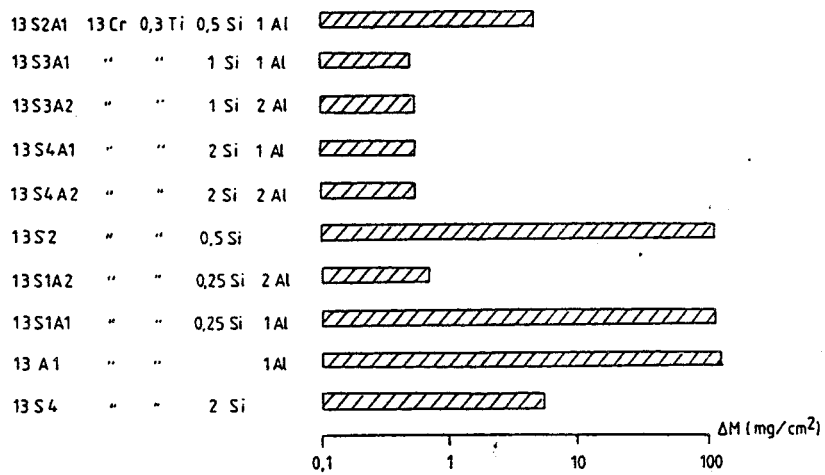
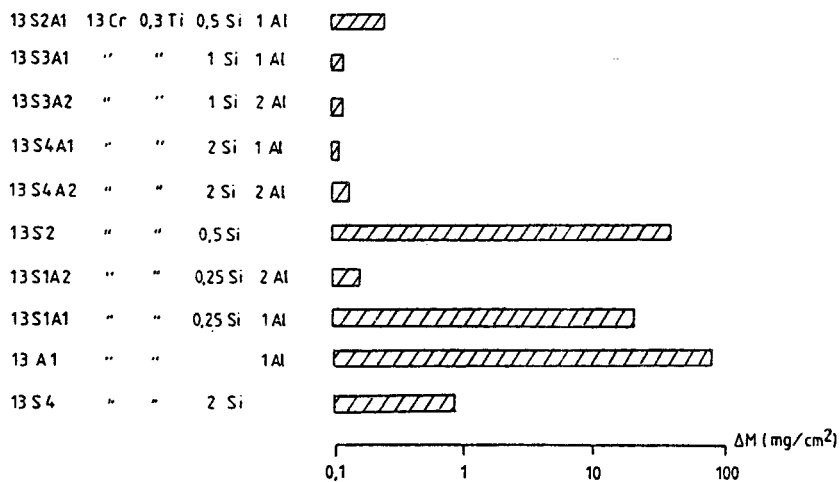


Figure 41 : Courbes de gain de poids en fonction du temps pour des alliages de base Fe-Cr, en oxydation isotherme

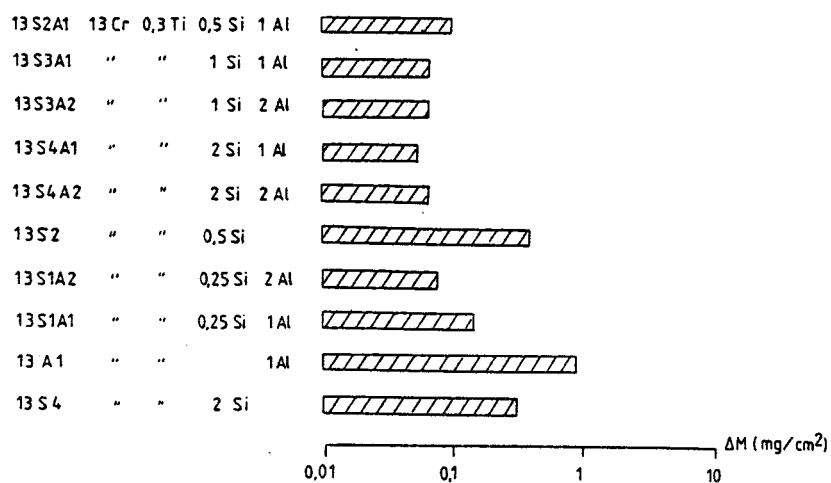




a. 1000°C



b. 900 °C



c. 800 °C



Figure 42 : Gains de poids des nuances 13 Cr-Ti-Al-Si ayant subi un traitement isotherme de 100 h à l'air

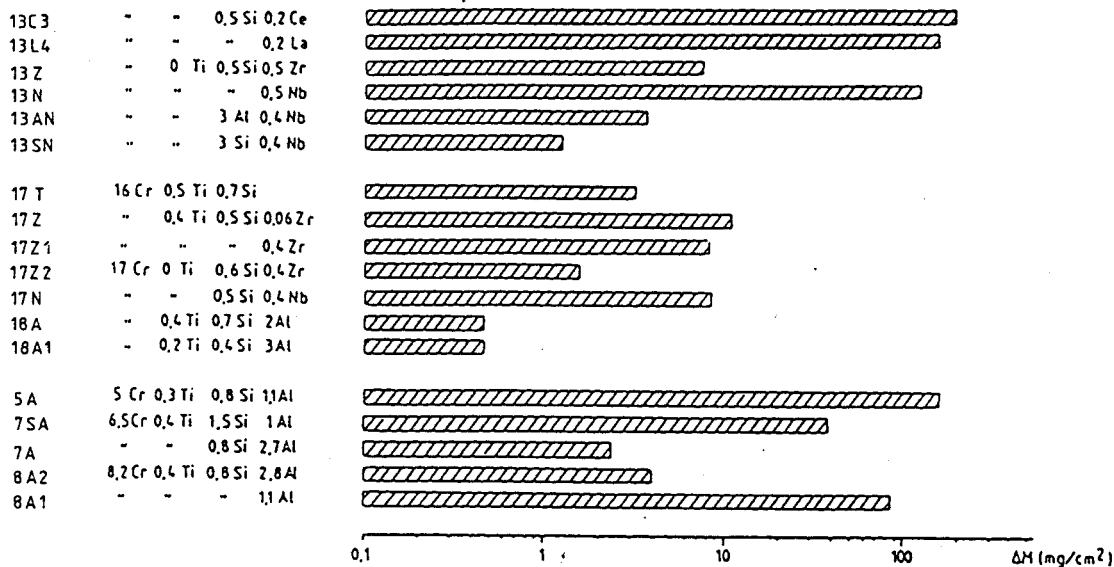


Figure 43 : Gains de poids des autres nuances expérimentales ou industrielles ayant subi un traitement isotherme de 100 h à l'air

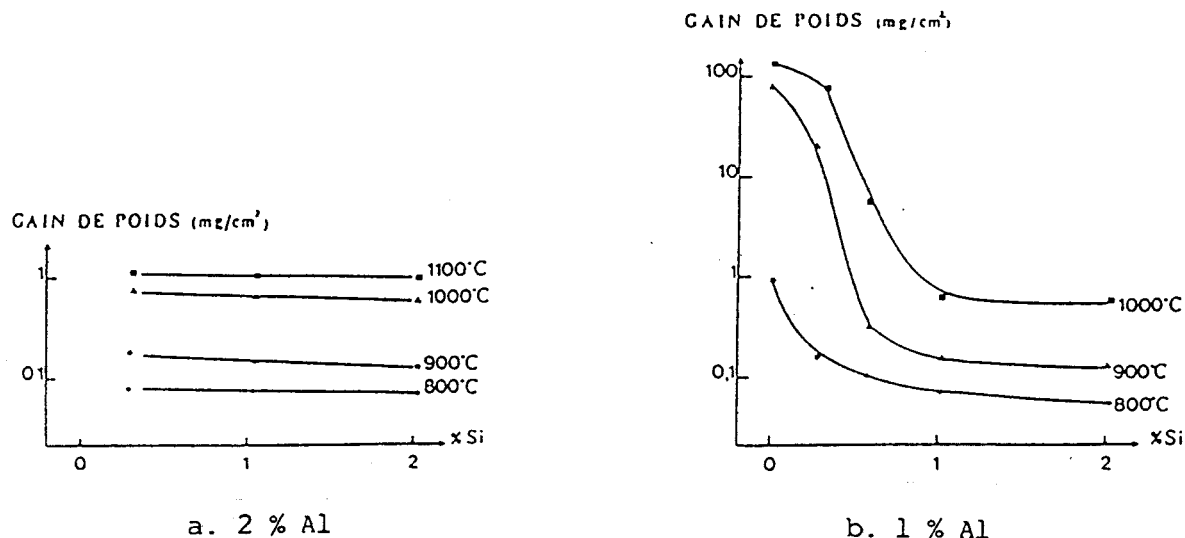


Figure 44 : Influence de la teneur en silicium sur la résistance à l'oxydation à l'air des alliages 13 Cr-Ti-2 Al (a) et 13 Cr-Ti-1 Al (b)

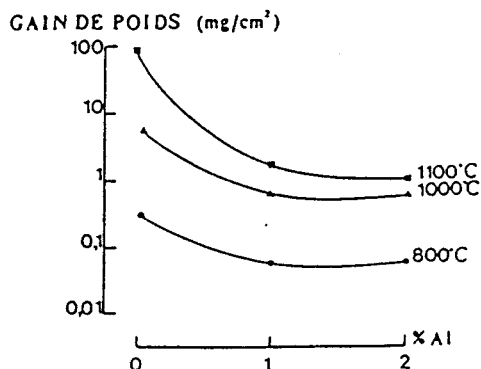


Figure 45 : Influence de la teneur en aluminium sur la résistance à l'oxydation à l'air de l'alliage 13 Cr-Ti-2 Si

Les autres nuances, polies jusqu'au grade 400 et nettoyées à l'acétone, ne sont testées qu'à 1000°C pendant 100 h (Figure 43).

L'étude des histogrammes de la figure 42 conduit aux constatations suivantes :

- Une addition d'environ 1 % d'aluminium est inefficace, en l'absence de silicium, pour réduire l'oxydation (Nuance à 13 % Cr - 1 % Al).

Par contre, une addition d'environ 2 % apporte une amélioration très sensible de la résistance à l'oxydation (Nuance à 13 % Cr - 0,25 Si - 2 % Al).

- Une addition de 2 % de silicium s'avère moins bénéfique qu'un ajout de 2 % d'aluminium, surtout à 900 et 1000°C. De plus, l'addition de silicium (0,25 → 2 %) à un alliage 13 % Cr - 2 % Al n'accroît pas la résistance à l'oxydation.

Les limites de l'action synergique de l'aluminium et du silicium pour l'amélioration de la résistance à l'oxydation sont déterminées par les figures 44 et 45.

L'histogramme de la figure 43 permet d'apprécier le rôle important du chrome sur la tenue à l'oxydation. Parmi les nuances à bas chrome (5 à 8 %), seules celles présentant une teneur en aluminium importante (2,7 %) résistent correctement.

L'aluminium et le silicium, ajoutés en quantité suffisante (1 à 2 %) à un 13 Cr - Ti, permettent d'obtenir une résistance à l'oxydation supérieure à celle obtenue sur un 16 - 18 Cr - Ti (17 T).

L'effet du zirconium semble être bénéfique, alors que celui du niobium se révèle nul.

Les gains de poids des nuances au cérium et au lanthane sont directement portés sur la figure 46. On constate l'absence d'effet de ces deux éléments sur la résistance à l'oxydation, excepté à 900°C, où une réduction considérable de l'oxydation est observée pour des additions faibles.

5.232) Cinétique d'oxydation :

Différentes courbes d'oxydation en fonction du temps sont observées selon la composition de l'alliage (Figure 47).

A 800°C, l'évolution du gain de poids est caractéristique de la formation d'une couche oxydée plus ou moins protectrice. A l'exception des alliages 13 A1 (13 % Cr - 1 % Al), 13 S2 (13 % Cr - 0,5 % Si) et 13 S4 (13 % Cr - 2 % Si), tous les autres alliages obéissent à une loi d'oxydation dont les constantes cinétiques ont des valeurs voisines. Les films d'oxydes formés sur les alliages 13 S2 (13 % Cr - 0,5 % Si) et 13 S4 (13 % Cr - 2 % Si) présentent un caractère nettement moins protecteur. Dans le cas de l'alliage 13 A1, l'augmentation de la vitesse d'oxydation, après 60 heures de maintien isotherme, matérialise une modification de la couche oxydée.

A 1000°C, l'oxydation en fonction du temps suit une loi de type parabolique représentative de la formation d'une couche protectrice, si l'alliage contient au moins 1 % d'aluminium et 1 % de silicium. Les alliages 13 S2 (13 % Cr - 0,5 % Si) et 13 A1 (13 % Cr - 1 % Al) ne sont pas caractérisés par la formation d'une couche protectrice dans nos conditions expérimentales.

./...

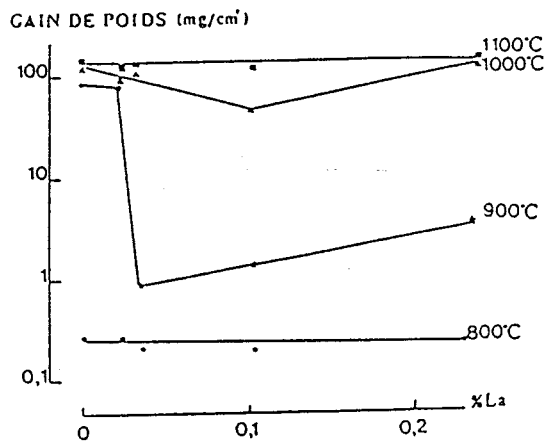
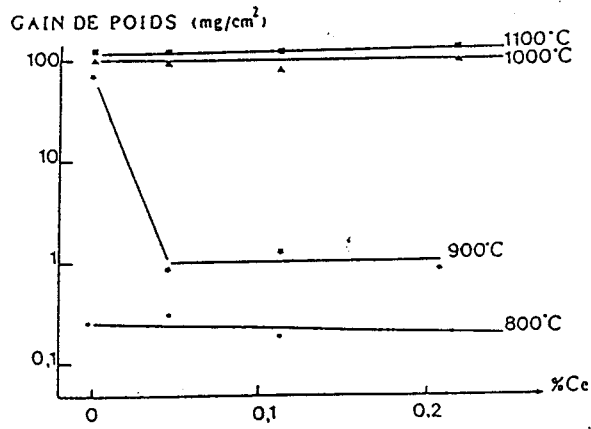


Figure 46 : Influence des teneurs en cérium et en lanthane sur la résistance à l'oxydation à l'air (100 h)



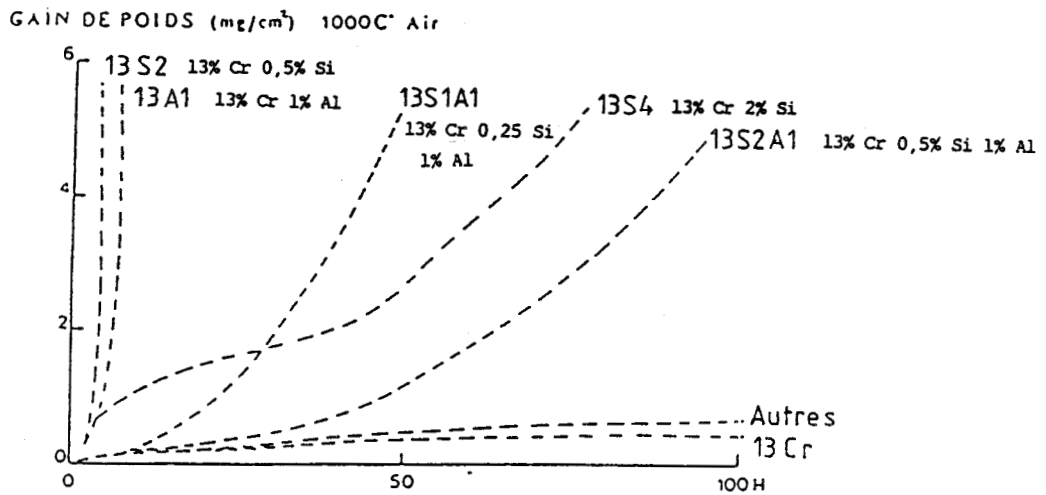
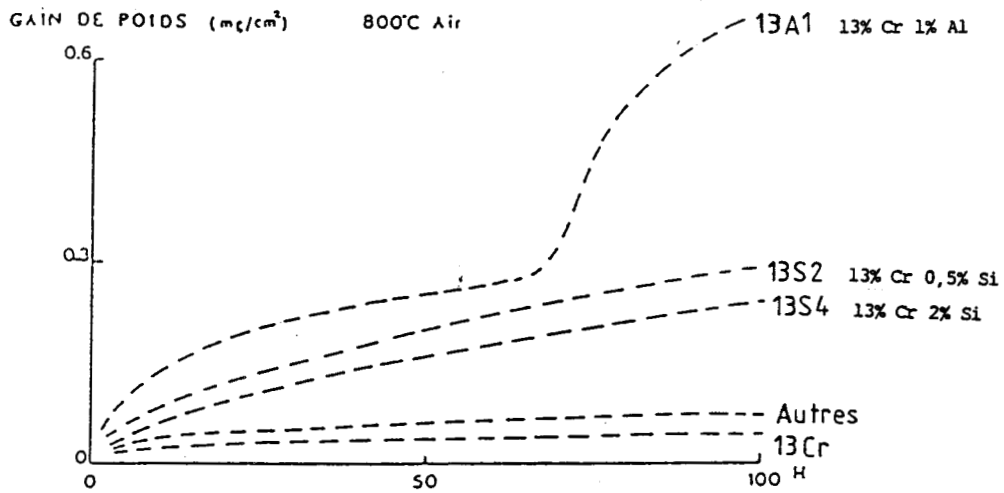


Figure 47 : Courbes d'oxydation en fonction du temps des alliages expérimentaux 13 Cr-Ti-Al-Si (Microbalance MTB 10-8 SETARAM, vitesse de montée en température : 500°C/h, échantillons polis grade 1000)

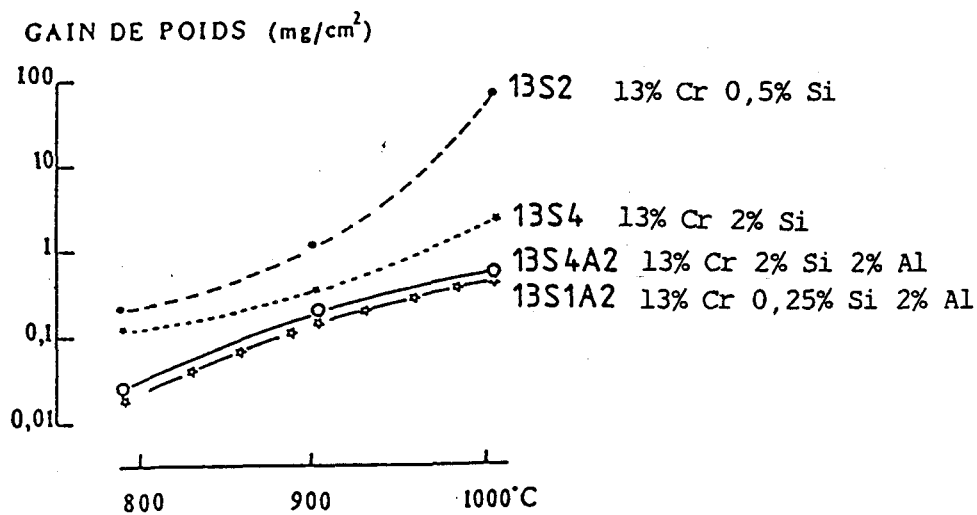


Figure 48 : Influence de la température maximale du cycle thermique sur la résistance à l'oxydation
 (370°C \rightleftharpoons 785°C, 410°C \rightleftharpoons 900°C,
 421°C \rightleftharpoons 1000°C, 100 h)



5.233) Essais cycliques :

L'amélioration de la tenue au cyclage thermique requiert l'absence de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ à chaud, afin d'éviter la fissuration du film d'oxydes par suite de l'anomalie de dilatation entraînée par cette transformation. Tous les alliages synthétisés, dans le cadre de cette étude, ne subissent pas d'austénisation partielle à haute température.

Les résultats, dans nos conditions de cyclage thermique (maintien d'un quart d'heure aux températures extrêmes), apparaissent cohérents avec ceux relatifs aux essais isothermes (Figure 48).

Par rapport à l'alliage 13 S2 (13 % Cr - 0,5 % Si), l'effet d'une addition de 2 % de silicium devient sensible au-dessus de 800°C et augmente avec la température. Par contre, l'inefficacité, vis-à-vis de la tenue à l'oxydation, d'une augmentation de la teneur en silicium est confirmée dans le cas des alliages 13 S4 A2 (13 % Cr - 2 % Si - 2 % Al) et 13 S1 A2 (13 % Cr - 0,25 % Si - 2 % Al), qui ont un comportement équivalent.

5.24) Analyse des couches oxydées :

5.241) Structures à 1000°C :

La mesure du gain de poids s'avère insuffisante pour juger efficacement de la résistance à l'oxydation d'un alliage. Il faut également tenir compte de la morphologie et de la composition chimique de la couche d'oxydes, ainsi que de son adhérence.

On a donc dressé des cartes de distribution des éléments au sein des couches d'oxydes obtenues après un maintien de 100 h à 1000°C, grâce à une microanalyse de coupes micrographiques, par sonde électronique CAMEBAX.

Sur chaque nuance testée, sont réalisées une image électronique de la couche d'oxydes (contraste topographique) et des images X de distribution des éléments dans la couche.

Ces images sont complétées par des profils qualitatifs de concentration qui permettent de mieux séparer les éventuelles sous-couches.

Des exemples d'analyse, sur les nuances 13 S4 (13 % Cr - 2 % Si), 13 S1 A2 (13 % Cr - 0,25 % Si - 2 % Al) et 13 S4 A2 (13 % Cr - 2 % Si - 2 % Al), sont présentés sur les figures 49, 50, 51 et 52. Un schéma de la couche d'oxydes peut être proposé à partir de ces microanalyses.

De plus, un examen visuel de la couche permettra de juger de son adhérence et de la répartition d'éventuels défauts (piqûres, pustules).

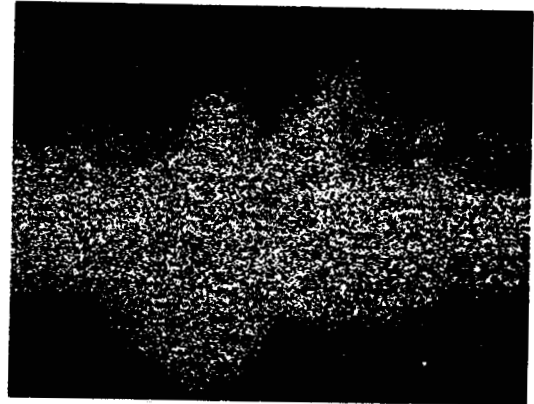
./...



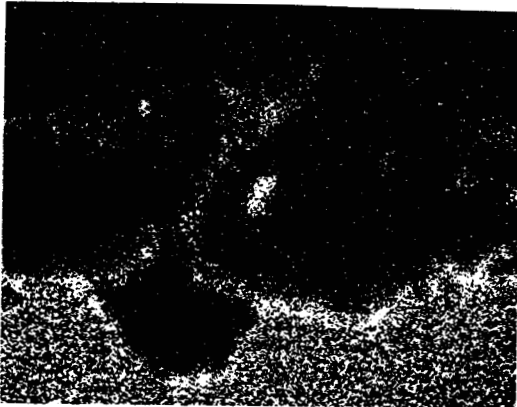
MEB



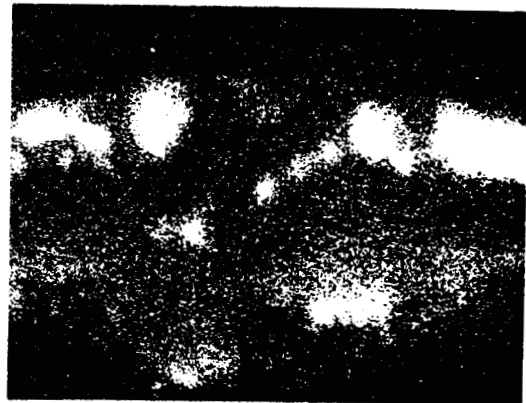
Fer



Oxygene



Silicium



Titane



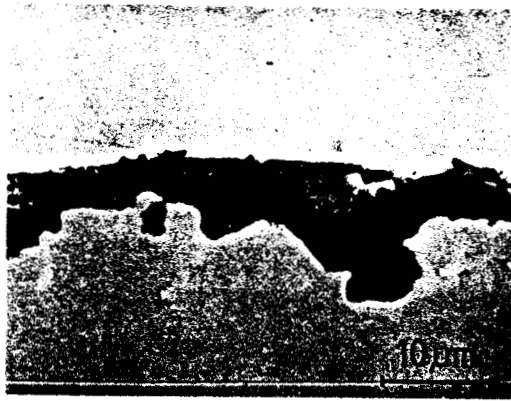
Chrome



Manganese



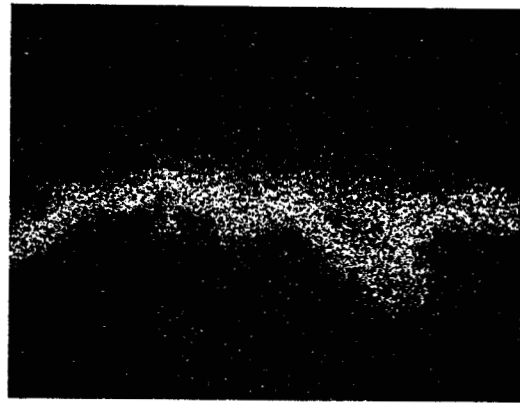
Figure 49 : Image électronique du film d'oxydes formé, après 100 h de maintien à 1000°C, sur l'alliage 13 S4 (13 % Cr - 2 % Si) et images X de distribution des éléments



MEB



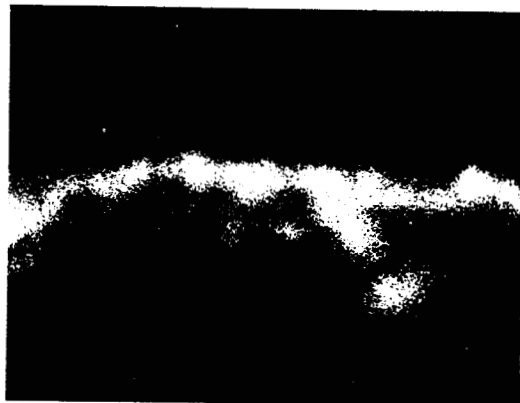
Fer



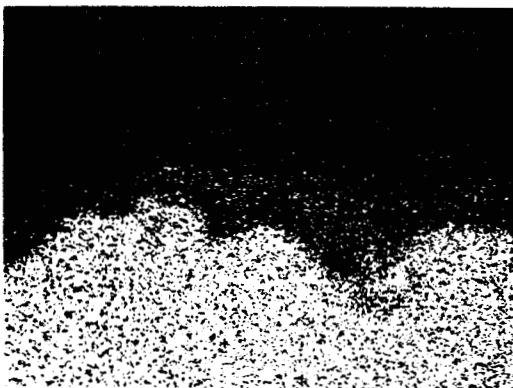
Oxygene



Aluminium



Titane



Chrome



Manganese



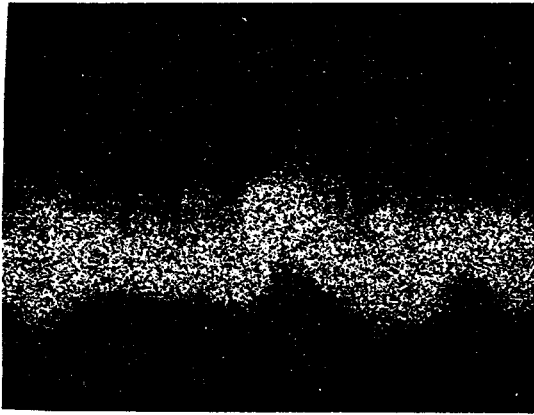
Figure 50 : Image électronique du film d'oxydes formé, après 100 h de maintien à 1000°C, sur l'alliage 13 S1 A2 (13 % Cr - 0,25 % Si - 2 % Al) et images X de distribution des éléments



MEB



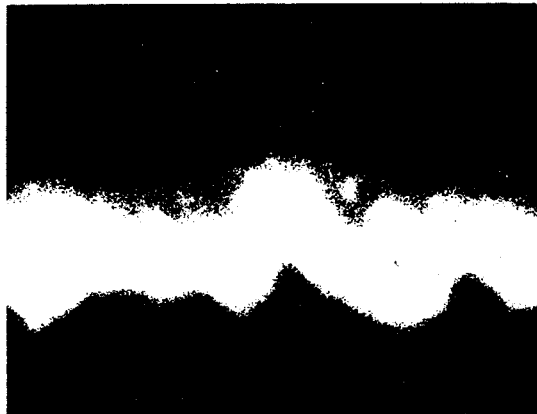
Fer



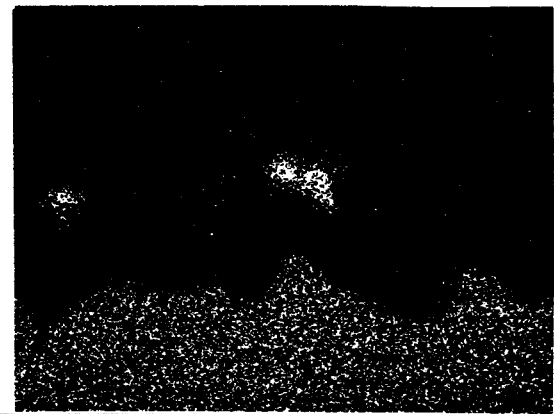
Oxygene



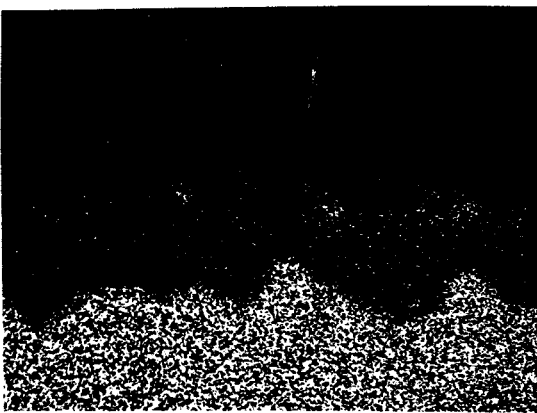
Titane



Aluminium



Silicium



Chrome



Manganese

Figure 51 : Image électronique du film d'oxydes formé,
après 100 h de maintien à 1000°C, sur l'alliage
13 S4 A2 (13 % Cr - 2 % Si - 2 % Al)
et images X de distribution des éléments

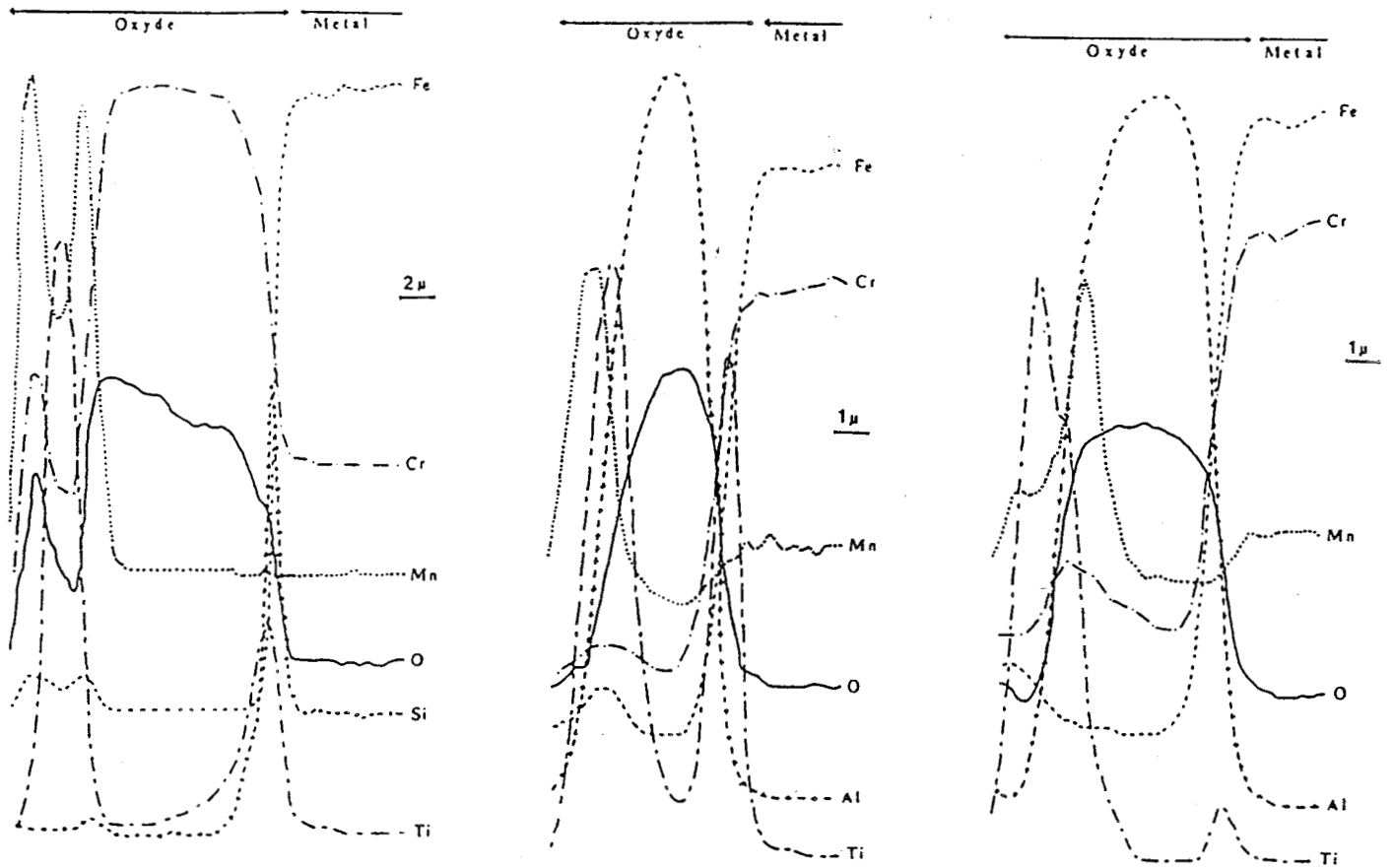

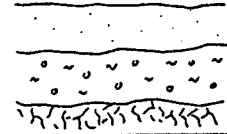
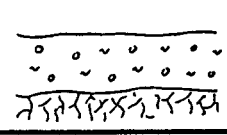
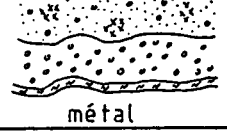
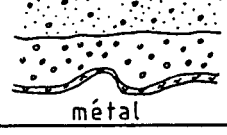
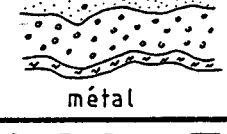
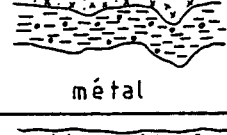
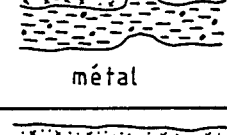
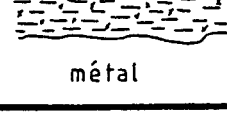
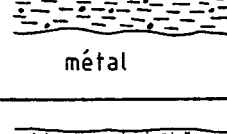
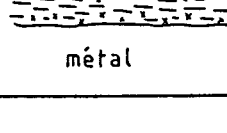
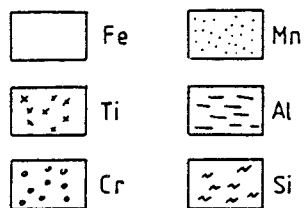


Figure 52 : Exemples de profils qualitatifs de concentration des éléments dans les films d'oxydes formés, après 100 h de maintien à 1000°C, sur les alliages
 13 S4 (13 % Cr - 2 % Si),
 13 S1 A2 (13 % Cr - 0,25 % Si - 2 % Al)
 et 13 S4 A2 (13 % Cr - 2 % Si - 2 % Al)

NUANCES	EP. (μ)	STRUCTURE DES COUCHES	REMARQUES
13 S2 13 Cr 0,5 Si 0,3 Ti	1000	 Fe <u>Fe, Cr, Si, Ti</u> ox. interne	Métal entièrement oxydé
13Z 13 Cr 0,5 Si 0,5 Zr	1000	 Fe, Mn <u>Fe, Cr, Si</u> ox. interne	Métal entièrement oxydé
13N 13 Cr 0,5 Si 0,5 Nb	1000	 Fe <u>Fe, Cr, Si</u> ox. interne	Métal entièrement oxydé
13 S4 13 Cr 2 Si 0,3 Ti	15	 <u>Mn, Cr, Ti, Fe</u> Cr Si métal	Oxyde gris peu adhérent
13 SN 13 Cr 3 Si 0,4 Nb	10	 <u>Mn, Cr</u> Cr Si métal	Couche grise régulière
17 Z2 17 Cr 0,6 Si 0,4 Zr	15	 <u>Mn, Cr, Fe</u> Cr Si métal	Couche grise peu adhérente
13 S1A2 13 Cr 0,3 Si 0,3 Ti 2 Al	10	 <u>Ti, Mn, Fe</u> <u>Al, Cr</u> métal	Couche brune et adhérente. Si rupture, croissance d'une couche grise et épaisse
13 S4 A2 13 Cr 2 Si 0,3 Ti 2 Al	12	 <u>Ti, Cr, Mn</u> <u>Al, Cr</u> métal	Couche brune avec quelques pustules grises
18 A 17 Cr 0,7 Si 0,4 Ti 2 Al	5	 <u>Ti, Mn</u> <u>Al, Ti</u> métal	Couche brune régulière. Quelques pustules grises ou verdâtres
13 AN 13 Cr 3 Al 0,4 Nb	3	 <u>Al, Cr</u> métal	Couche brune avec quelques pustules grises
18 A1 17 Cr 0,4 Si 0,2 Ti 3 Al	3	 <u>Al, Ti, Mn</u> métal	Couche grise régulière

BU
LILLE



100 H 1000°C

Les éléments soulignés sont prépondérants dans la couche. Les autres sont classés par ordre d'importance.

Tableau 17 : Tableau récapitulatif de la morphologie de différentes couches d'oxydes

Toutes ces informations sont regroupées dans le tableau 17 qui permet de mettre en évidence 3 types de couches d'oxydes selon la composition de l'alliage initial.

- TYPE I : Alliages "sans addition" :

Sous ce terme, on considère les alliages 13 Cr - 0,5 Si (Ti, Zr, Nb). Ils présentent une très faible résistance à l'oxydation. La couche d'oxydes est très épaisse (de l'ordre du mm, pour une épaisseur de tôle de 1,5 mm), et particulièrement poreuse.

La répartition des éléments est la suivante :

- Couche externe :

Oxydes de fer uniquement. Une analyse complémentaire par diffraction X a permis de mettre en évidence Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

- Couche intermédiaire :

Oxydes de fer (Fe_2O_3 - Fe_3O_4) avec présence de chrome, silicium et titane sous forme oxydée.

- Couche interne :

Oxydation interne, le long des joints de grains, très prononcée.

La couche extérieure correspond à une croissance externe du film d'oxydes, c'est-à-dire à une diffusion du fer vers la surface, alors que la couche intérieure correspond à une croissance interne, diffusion de l'oxygène dans l'oxyde poreux. De ce fait, le métal est, en général, oxydé très profondément.

- TYPE II : Alliages avec additions de silicium :

Ces nuances présentent des gains de poids très faibles pour une épaisseur de couche d'oxydes de l'ordre de 10 à 15 μm . La répartition des éléments est la suivante :

- Couche externe :

Essentiellement formée d'oxyde de manganèse (MnO). Présence de chrome et éventuellement de titane et de fer sous forme oxydée.

- Couche intermédiaire :

Uniquement composée d'oxyde de chrome (Cr_2O_3).

- Couche interne :

Enrichissement important en silicium à l'interface métal/oxyde.

Les couches d'oxydes obtenues ont une couleur grise et sont peu adhérentes. Seule la nuance 13 SN comportant 3 % Si semble présenter une adhérence correcte.

./...

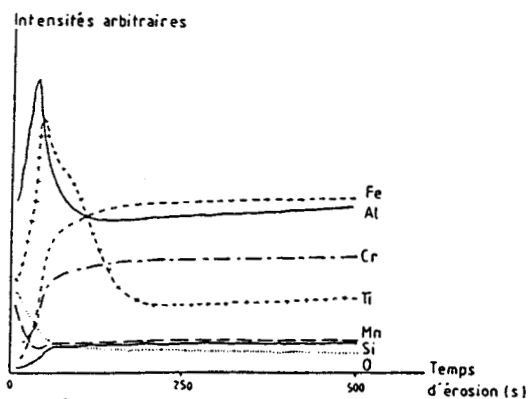
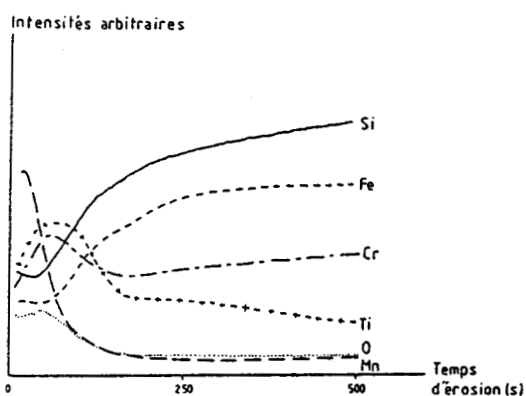
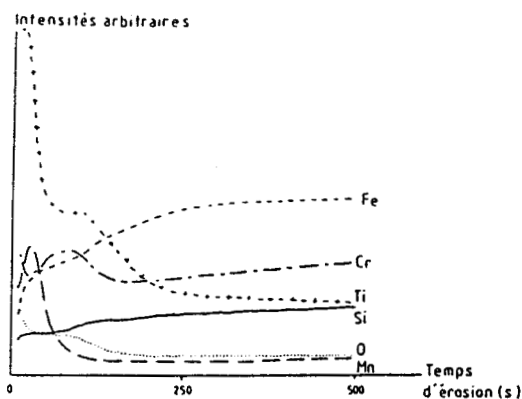


Figure 53 : Evolution en fonction du temps d'érosion de l'intensité lumineuse des raies caractéristiques des éléments présents dans les films d'oxydes formés après 100 h de maintien à 800°C
(E = 1000 V - I = 100 mA)

- TYPE III : Alliages avec additions d'aluminium :

Ces nuances présentent également des gains de poids très faibles (surtout pour les nuances à 18 % Cr) pour une épaisseur de couche d'oxydes de l'ordre de 3 à 12 μm . La répartition des éléments est la suivante :

- Couche externe :

Présence d'oxydes de titane et de manganèse, parfois de chrome et de fer.

- Couche interne :

Prépondérance de l'alumine (Al_2O_3), bien que d'autres éléments soient présents.

Pour des teneurs en aluminium de l'ordre de 3 %, la couche interne se développe seule, provoquant une excellente protection contre l'oxydation, grâce à un film de couleur brune adhérent correctement au métal. La rupture localisée d'un tel film se caractérise par la présence d'excroissances grises à la surface.

5.242) Structures à 800°C :

L'analyse morphologique de certaines couches d'oxydes a été réalisée par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) sur des échantillons maintenus 100 h à 800°C. Ce moyen d'analyse, décrit au chapitre 4.4, a été retenu en raison de la faible épaisseur des films oxydés à 800°C (2,5 à 3 μm).

Les résultats obtenus sur les nuances 13 S2 (13 % Cr - 0,5 % Si), 13 S4 (13 % Cr - 2 % Si) et 13 S1 A2 (13 % Cr - 0,25 % Si - 2 % Al) (Figure 53) conduisent aux remarques suivantes :

- Présence d'un enrichissement en manganèse et titane proche de la surface, et en chrome dans la partie interne de la couche oxydée (nuance 13 S2).
- Aucun enrichissement en silicium à l'interface métal-oxyde sur la nuance 13 S4.
- Enrichissement en aluminium et disparition de l'enrichissement en chrome lors de l'addition d'aluminium (13 S1 A2).

Les structures des couches d'oxydes formées à 800°C ne semblent donc pas présenter de modifications importantes par rapport à celles étudiées lors de l'oxydation à 1000°C.

5.25) Interprétation des phénomènes d'oxydation :

Les chapitres précédents nous permettent de mettre en évidence plusieurs paramètres importants conditionnant l'établissement des couches d'oxydes :

- L'enthalpie de formation des oxydes.
- Le coefficient de diffusion des éléments dans le fer et/ou dans les oxydes.

./...

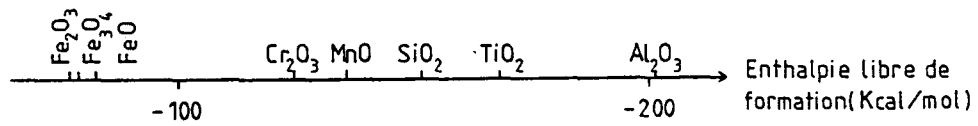


Figure 54 : Enthalpie de formation de certains oxydes à 1000°C (d'après figure 23)

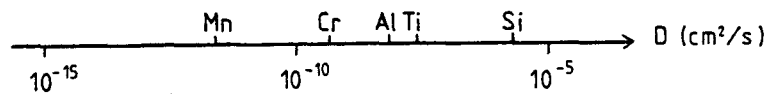


Figure 55 : Coefficients de diffusion dans le fer et à 1000°C de certains éléments (21,40)



Ces paramètres gouvernent la formation des couches oxydées, mais peuvent être perturbés par d'autres paramètres essentiellement mécaniques :

- Présence de contraintes dans la couche (critère de PILLING-BEDWORTH).
- Dilatation de l'oxyde par rapport au métal.
- Adhérence de la couche.

L'influence de la plupart de ces paramètres a été étudiée. Il est, par exemple, possible de classer les différents oxydes, en fonction de leur enthalpie de formation (Figure 54).

Il est également possible de relever les coefficients de diffusion de certains éléments dans le fer ou dans certains oxydes (Tableau 18) et de réaliser ainsi un classement des éléments d'un point de vue diffusionnel (Figure 55). Il faut noter les limites d'un tel classement, car la plupart des données bibliographiques concerne la diffusion dans le fer, alors que le phénomène d'oxydation fait non seulement appel à la diffusion dans le fer, mais aussi à la diffusion dans les oxydes déjà formés.

Néanmoins, l'ensemble des données nous permet d'expliquer la répartition et le mécanisme d'action de différents éléments dans les couches d'oxydes formées sur les nuances étudiées.

* TITANE :

Cet élément a une forte affinité pour l'oxygène, et sa faible taille atomique le place parmi les éléments diffusant le mieux. Le rapport titane/(carbone + azote), étant en moyenne proche de 8,5 pour la plupart des nuances étudiées, il existe une quantité non négligeable de titane libre pouvant diffuser facilement. Ce titane se retrouve sous forme oxydée essentiellement dans la couche extérieure, lorsque l'oxydation du fer est modérée.

* ALUMINIUM :

En raison de sa très forte affinité pour l'oxygène, l'aluminium va s'oxyder en premier et rapidement. La couche d'alumine (Al_2O_3) en formation va laisser diffuser, alors qu'elle est encore peu épaisse, d'autres éléments tels le titane, le manganèse ou le chrome.

Au fur et à mesure de sa croissance, la couche d'alumine va devenir plus épaisse et ralentir très fortement la diffusion à travers elle. Ce mécanisme explique les structures de couche de type III (ch 5.241). Plus la teneur en aluminium dans l'acier est élevée, plus la croissance de la couche est rapide, et donc moins les autres éléments ont le temps de diffuser. Ainsi, pour des teneurs en aluminium de l'ordre de 3 %, on n'obtient quasiment qu'une seule couche d'alumine.

L'adhérence de la couche étant bonne (Figure 56), peu de ruptures susceptibles de modifier la cinétique de croissance de la couche, sont observées.

./...



TABEAU 18 : COEFFICIENTS DE DIFFUSION A 1000°C DE CERTAINS ELEMENTS DANS DIFFERENTES MATRICES

(LES NOMBRES ENTRE PARENTHESES CORRESPONDENT AUX REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES)

		MATRICE							
		Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe	Fe O	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Mn O	Si O ₂
ELEMENTS DIFFUSANTS	D ₁₀₀₀ (cm ² /sec)								
	Al	3 10 ⁻¹⁷ (32)		8 10 ⁻⁹ (21)					
	Cr		10 ⁻¹⁴ (32) 3 10 ⁻¹⁴ (39)	10 ⁻¹² (40) 6 10 ⁻¹⁰ (21)					
	Fe				4-8 10 ⁻¹⁰ (34) 9 10 ⁻⁸ (32)	2-10 ⁻⁹ (32)	2-10 ⁻¹⁵ (32)		
	Mn			3-10 ⁻¹² (21)				10 ⁻¹⁰ (32)	
	O				1,1 10 ⁻¹⁰ (34)				2 10 ⁻¹⁴ (39) 1,3 10 ⁻¹⁸ (32)
	Si			2,4 10 ⁻⁶ (40)					10 ⁻¹⁸ (32)
Ti			3 10 ⁻⁸ (40)						



13 S1 A2
13% Cr 0,25% Si
2% Al

13 S4
13% Cr 2% Si

13 AN
13% Cr 3% Al
0,4% Nb

13 SN
13% Cr 3% Si
0,4% Nb

Figure 56 : Aspect de surface de plusieurs nuances
oxydées 100 h à 1000°C (échantillons 50 x 30 mm)



* SILICIUM :

L'affinité du silicium pour l'oxygène est plus faible que celle de l'aluminium, néanmoins, le silicium reste quand même parmi les premiers éléments à s'oxyder, en l'absence d'aluminium.

L'établissement de la couche de SiO_2 est plus lente que celle d' Al_2O_3 , ce qui permet aux autres éléments de diffuser à travers cette couche en formation, et de former eux-mêmes une ou plusieurs couches externes. Avec le temps, la couche de SiO_2 va devenir infranchissable, stabilisant ainsi la cinétique de l'oxydation.

Cependant, l'adhérence de la couche d'oxydes, apparaissant sur des aciers contenant une teneur en silicium suffisante pour former une couche protectrice de SiO_2 à l'interface métal-oxyde, est très faible (Figure 56), surtout pour de faibles teneurs en silicium. Des ruptures de couche successives vont donc relancer régulièrement l'oxydation, amenant finalement une protection moindre que dans le cas d'une couche d'alumine (Al_2O_3).

Remarque :

L'absence d'effet de synergie entre aluminium et silicium s'explique simplement en considérant l'enthalpie libre de formation de chaque oxyde. En présence d'aluminium, le silicium ne peut s'oxyder, et donc, seul le mécanisme de formation de la couche d'alumine a lieu.

* CHROME :

C'est un élément ayant une affinité pour l'oxygène tout à fait moyenne, mais sa présence en concentration importante dans le métal (13 % pour la plupart des nuances) lui permet de s'oxyder en Cr_2O_3 , et de former une couche protectrice à 800°C (en l'absence d'aluminium).

En fait, la couche est plus vraisemblablement formée par un spinelle $\text{FeO Cr}_2\text{O}_3$, en raison d'une solubilité élevée des oxydes de fer et de chrome.

Quand la température augmente, la couche perd ses propriétés protectrices et une oxydation catastrophique du fer (13 S2) est observée.

* MANGANESE :

C'est un élément qui possède à peu près les mêmes caractéristiques thermodynamiques et diffusionnelles que le chrome. Il forme facilement des oxydes mixtes $\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$ (41) ou $\text{Mn Cr}_2\text{O}_3$ (42) que l'on a trouvés particulièrement dans la couche externe (27). Il a donc un comportement identique au chrome, mais moins prononcé en raison de sa présence en faible concentration (0,5 %).

./...

* ZIRCONIUM - NIOBIUM :

Les moyens mis en oeuvre pour analyser les couches d'oxydes n'ont pas permis de mettre en évidence un quelconque enrichissement en zirconium ou en niobium, ni dans la couche, ni dans le métal.

Néanmoins, le zirconium a un effet bénéfique, peut être dû au fait qu'il favorise la diffusion de certains éléments (silicium), grâce à son caractère alphasène (Ch. 5.224).

* CERIUM - LANTHANE :

Ces deux éléments ne semblent avoir d'effet sur l'oxydation qu'à 900°C (Figure 46). La morphologie des couches d'oxydes apparaissant à cette température, sur des nuances à 0,1 % de cérium ou de lanthane, est la suivante :

- Couche externe..... riche en manganèse et titane
- Couche n°2..... présence de chrome et titane
- Couche interne..... riche en silicium
- Oxydation interne.... enrichissement en silicium aux joints des grains.

A 1000°C, la couche est du type de celle apparaissant sur la nuance 13 S2 (type I = oxydation catastrophique).

La présence de cérium ou de lanthane semble donc apporter une modification dans le régime de diffusion de certains éléments, favorisant ainsi l'établissement d'une couche protectrice de type II. Cet effet favorable peut être dû à la présence d'oxydes de cérium ou de lanthane dispersés qui s'accumulent à l'interface métal-oxyde, et qui jouent le rôle de sites de nucléation hétérogène pour les autres oxydes. Ceci conduit à une protection plus rapide, associée à une meilleure adhérence de la couche (36).

Mais, rappelons que cet effet n'a lieu qu'à 900°C, température suffisamment haute pour permettre la diffusion des éléments protecteurs, et en particulier du silicium, et température suffisamment basse pour ne pas permettre une diffusion anarchique de tous les éléments, en particulier du fer.

5.26) Conclusion :

Cette étude permet de préciser les effets du silicium et de l'aluminium sur la résistance à l'oxydation d'un acier inoxydable ferritique à 13 % Cr stabilisé au Ti. Une addition de silicium est moins favorable que celle d'aluminium en quantité équivalente, sur la résistance à l'oxydation à chaud, ceci en raison de la structure des couches d'oxydes qui en résulte.

L'addition de zirconium est favorable, tandis que celle des métaux de terres rares (cérium, lanthane) ne l'est qu'à 900°C. L'influence du niobium est par contre nulle.

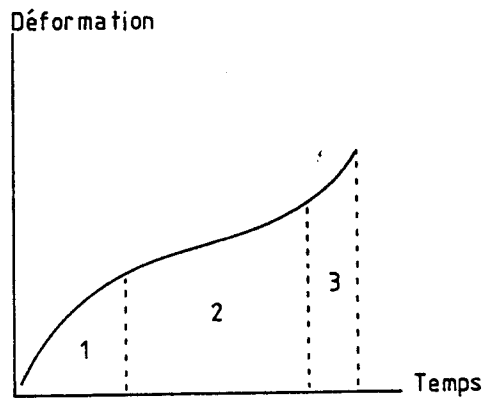


Figure 57 : Courbe de fluage en fonction du temps



5.3 - FLUAGE à HAUTE TEMPERATURE

L'oxydation n'est pas le seul phénomène provoquant la détérioration d'un acier inoxydable à haute température.

Le fluage, par la déformation qu'il entraîne, peut également rendre inutilisable une nuance d'acier résistant pourtant à l'oxydation.

5.31) Considérations générales sur le fluage (43, 44) :

Le fluage est un processus de déformation plastique se développant dans le temps, alors que la température et la charge engendrant des contraintes dans le métal restent constantes. Ce processus peut conduire à la rupture de l'élément auquel s'applique la charge.

La déformation qui se produit au cours du fluage peut être de deux types :

- Déformation intragranulaire : elle met en jeu le phénomène de glissement sur les plans denses du réseau métallique. Ces glissements nécessitent l'intervention de nombreuses dislocations, qui se succèdent dans chaque plan.
- Déformation intergranulaire : un joint de grains représente une discontinuité dans le réseau du métal, mais le rôle de cette discontinuité est variable selon la température. Si cette dernière est suffisamment élevée, les glissements sont possibles dans le joint, et les grains peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres.

Il n'existe pas de théorie générale du fluage permettant d'explicitier la relation :

$$\epsilon = f(T, \sigma_0, t), \text{ où}$$

ϵ = déformation
 T = température
 t = temps
 σ_0 = contrainte initiale

Seules des formules empiriques rendent partiellement compte de l'influence de certains paramètres :

- Influence de la température : elle s'exprime sous forme d'une relation type loi d'ARRHENIUS : $\epsilon \sim \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right)$
 Q_a est l'énergie apparente d'activation du fluage dont la valeur dépend des phénomènes mis en jeu au cours de la déformation par fluage et de leur interdépendance.
- Influence de la contrainte : aux températures élevées, et pour des valeurs modérées de la contrainte, la relation empirique $\epsilon = \sigma^P$, où P dépend de la température, est souvent utilisée.
- Influence du temps : la courbe de fluage en fonction du temps se décompose en trois parties (Figure 57) :
 - 1/ Fluage primaire : période transitoire
 - 2/ Fluage secondaire : période à vitesse constante
 - 3/ Fluage tertiaire : période comprise entre la fin du fluage secondaire et la rupture.

./...

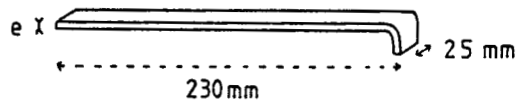
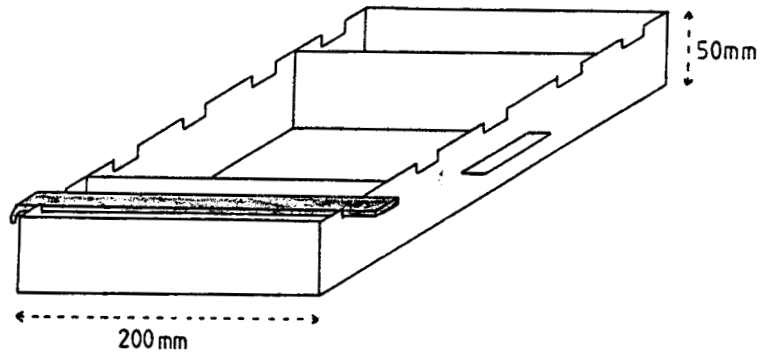


Figure 58 : Schéma du porte-échantillon et d'une éprouvette utilisée pour l'essai de fléchissement à chaud



La résistance au fluage dépend de plusieurs facteurs :

- Durcissement par effet de solution solide :

La distorsion du réseau par des atomes étrangers rend le déplacement des dislocations plus difficile.

- Durcissement par précipitation :

Le principe est le même, mais les précipités doivent être petits, nombreux, durs, stables et bien répartis dans la matrice.

- Grosueur du grain :

Il est difficile de mettre en évidence l'effet de la variation de la grosseur de grain, car cette dernière est souvent liée à d'autres évolutions telle la mise en solution des carbures. Il semble néanmoins que la résistance au fluage de longue durée à haute température, pour des aciers contenant des éléments carburigènes, croît avec la grosseur de grain (44).

5.32) Essai de fléchissement à chaud :

L'essai de fluage est un essai long, coûteux, nécessitant l'utilisation d'appareils spécifiques (machines de fluage). Nous avons donc opté pour un autre essai, le test de fléchissement à chaud (sag-test) (29), qui met en jeu les mêmes mécanismes physiques que le fluage, mais qui ne présente pas les inconvénients signalés.

L'essai consiste à mesurer, à différentes températures, la flèche d'une éprouvette rectiligne, dont les bords ont été rabotés pour supprimer tout défaut, posée sur deux appuis séparés par 200 mm (Figure 58).

L'éprouvette est courbée afin de ne pas glisser du porte-échantillon, pendant la déformation, sous son propre poids. Son épaisseur est un paramètre important dont dépend la valeur de la flèche. Nous avons réalisé les essais sur des éprouvettes de 1,5 mm d'épaisseur, néanmoins, sur quelques nuances, des échantillons d'épaisseur différente ont fait l'objet de tests.

. Avantages et inconvénients de l'essai de fléchissement à chaud :

C'est un essai simple, peu coûteux, assez bien reproductible si la température du four est homogène.

La différence d'épaisseur entre les éprouvettes testées est un obstacle gênant pour la comparaison des différentes nuances, d'autant qu'il semble impossible de s'affranchir de ce paramètre par une formule de correction simple.

La formation de couches d'oxydes épaisses sur certaines nuances peut permettre un accrochage mécanique de l'éprouvette sur les appuis, ce phénomène conduit à une légère diminution de la flèche. Cet effet n'est pourtant sensible que sur les nuances résistant mal à l'oxydation.

./...

TABLEAU 19 : SYNTHÈSE DES RESULTATS DE FLECHISSEMENT A CHAUD

(FLECHE et GROSSEUR DE GRAINS) POUR DES ESSAIS DE 100 H

NUANCES	EPAISSEUR (mm)	850		925		1000	
		Fl (mm)	G	Fl	G	Fl	G
5 A	1,5	-	-	13	-	23	-
7 SA	"	-	-	22	-	36	-
7 A	"	-	-	-	-	19	-
8 A1	"	-	-	12,5	-	28	-
8 A2	"	-	-	15,5	-	22,5	-
11	"	9,1	-1c - 7b	21,5	-	48	-
13 S2	"	7,4	-	17	-	29	- 1
13 S4	"	2,9	7c - 1b	15	-	13,5	- 1
13 S1 A2	"	-	-	10,5	-	25,5	- 1
13 S4 A2	"	2,5	7c - 1b	11	-	26,5	0
13 Z	"	-	-	-	-	15	-
13 N	"	2,1	6c - 9b	9,5	6	33,5	1-2
13 SN	"	-	-	-	-	36,5	2-3
13 AN	"	8,5	7	18	1	32	- 1
17 Z	"	0,8	-	-	-	23	-
17 Z1	"	4,5	7	14,5	5	23	-
17 N	"	0,6	7		6	19	2-3
	2,-	1,6		4,4		17	
17 T	1,2	7,5	- 1	13	- 1	30	- 1
18 M	"	4,-	8	18	4	42	2-3
18 A	2,6	1,1	5 - 6	5,8	0	7,5	- 1
Ni	1,5	0,95	8	2,7	7	18	4
Ni S	2,-	0,7	7	3,3	-	4	3
Ni T	1,5	0,8	8	1,7	6	3,5	4-5

b signifie bord - c signifie centre

5.33) Résultats :

Les essais de fléchissement à chaud sont effectués à 850, 925 et 1000°C, pendant une durée de 100 h. Les éprouvettes, posées sur le porte-échantillon, sont introduites dans le four porté à la température désirée. Après 100 h d'essai, le chauffage est arrêté et les éprouvettes refroidissent lentement dans le four, afin d'éviter tout choc thermique.

La flèche est mesurée avec un comparateur avant et après l'essai. La différence entre les deux mesures donne la valeur du fléchissement à chaud.

Les flèches et les grosseurs de grains, après essai, sont regroupées dans le tableau 19. Les flèches sont représentées pour chaque température sous forme d'histogrammes (Figure 59), et en fonction de la température pour les différentes épaisseurs (Figure 60).

5.34) Interprétation des résultats :

Les nuances austénitiques offrent une meilleure résistance au fléchissement à chaud que les nuances ferritiques. Parmi ces dernières, le classement est plus difficile en raison de l'influence particulière de chaque élément :

* SILICIUM - ALUMINIUM :

Ces deux éléments améliorent sensiblement la résistance au fléchissement à chaud. A 1000°C, le silicium semble meilleur que l'aluminium, mais cette tendance s'inverse pour des températures plus basses. Comme en oxydation, il n'existe aucune synergie lors d'ajouts de silicium et d'aluminium.

L'amélioration observée, lors de l'addition d'un de ces deux éléments, résulte vraisemblablement d'un durcissement par effet de solution solide, qui permet de "ralentir" le mouvement des dislocations.

Remarque :

Dans une nuance où le titane est remplacé par le niobium, des teneurs de 3 % en silicium ou aluminium ne provoquent aucune amélioration. Il est cependant possible que le traitement thermique final ne soit pas optimisé.

* TITANE - NIOBIUM :

L'addition de titane provoque une nette amélioration pour les nuances austénitiques, surtout à 1000°C. Pour les nuances ferritiques, la résistance au fléchissement apportée par le titane est moins marquée.

L'addition de niobium, ne présente aucune amélioration à 1000°C. On ne découvre son effet bénéfique qu'en dessous de 950°C, pour des teneurs de l'ordre de 0,4 à 0,5 %.

La dégradation observée au dessus de 950°C, visible sur toutes les nuances contenant du niobium, s'explique par la dissolution partielle des précipités Nb (C,N), qui empêchaient le mouvement des dislocations aux températures inférieures à 950°C (45). Les carbonitrures de titane, quant à eux, sont stables au-dessus de 1000°C, ce qui explique l'effet bénéfique du titane à toutes les températures étudiées.

./...

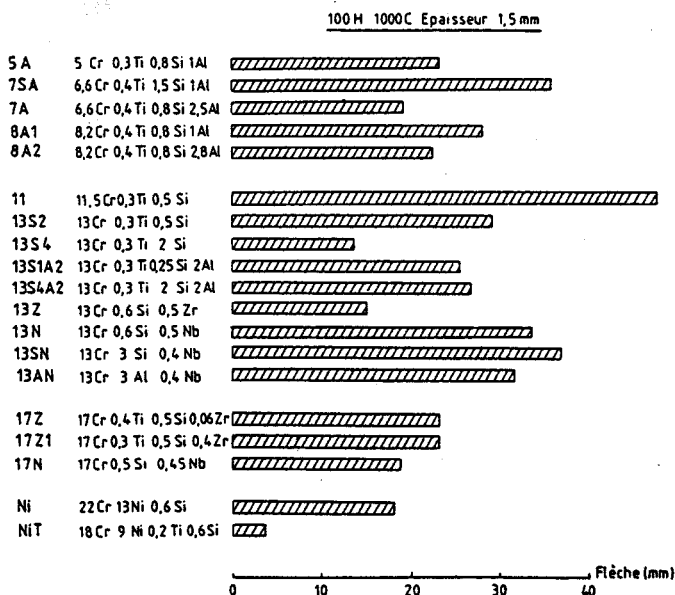
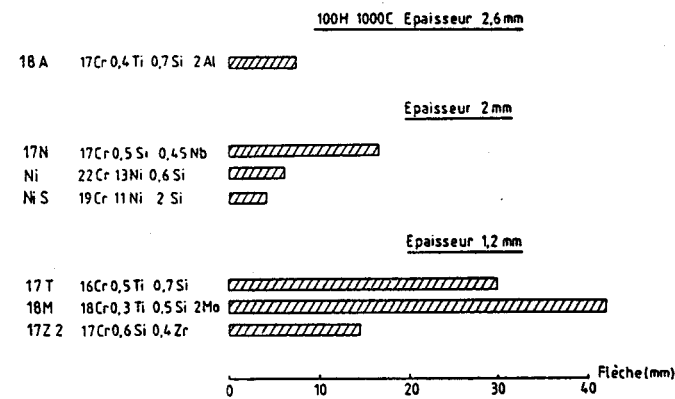
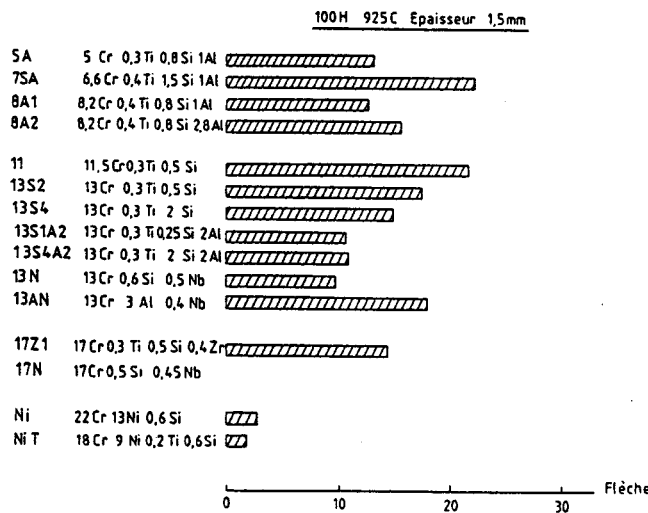
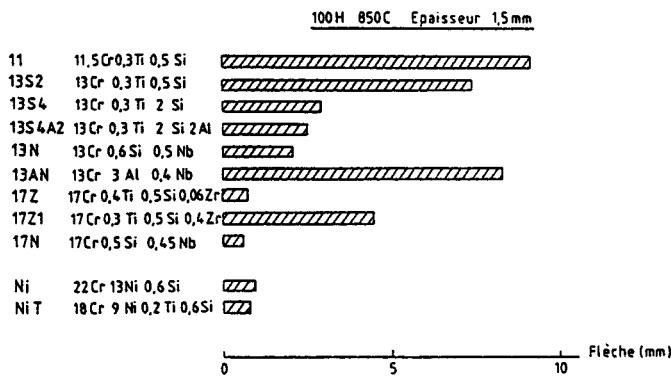
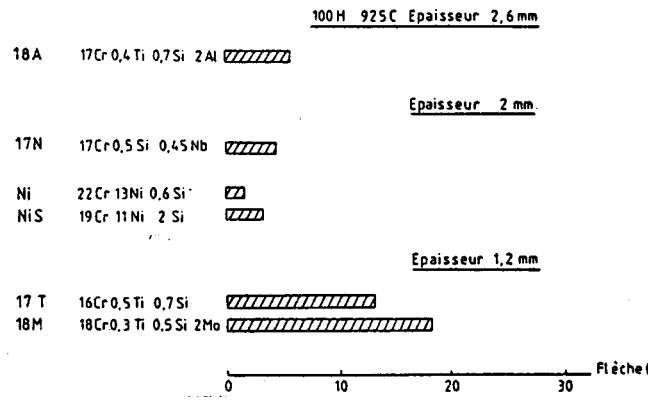
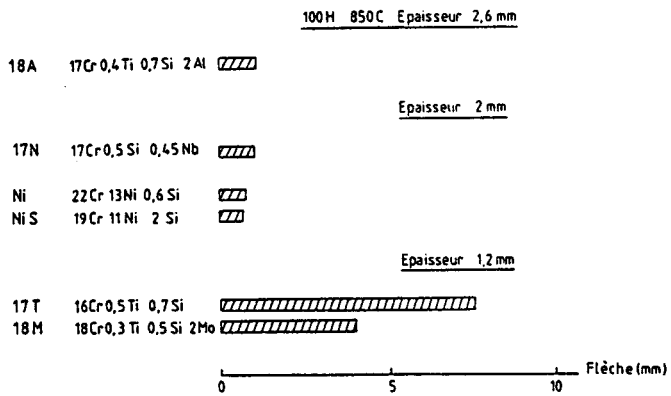


Figure 59 : Histogrammes des flèches mesurées après des essais de fléchissement de 100 h à différentes températures

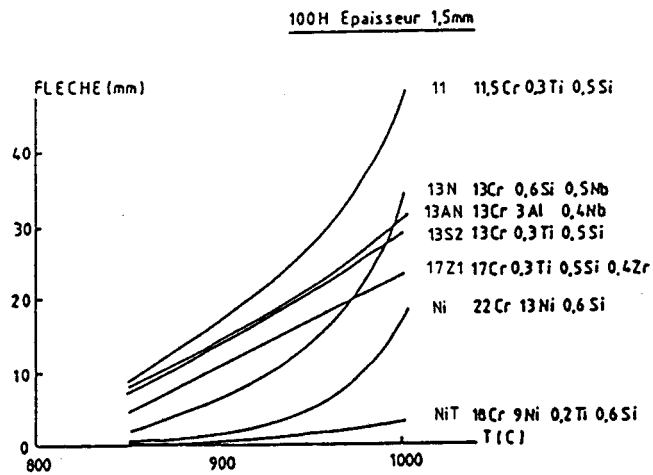
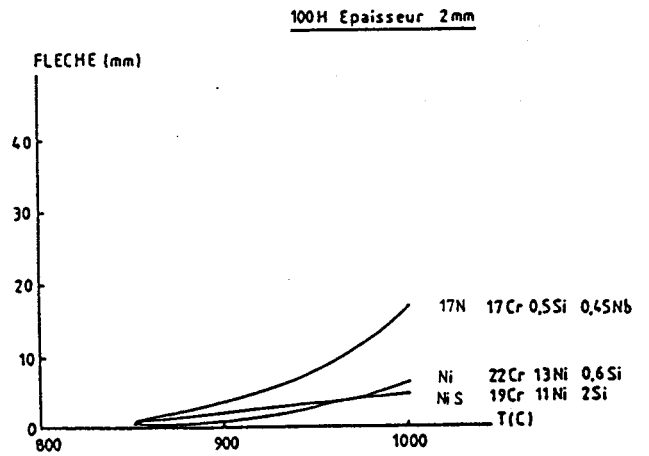
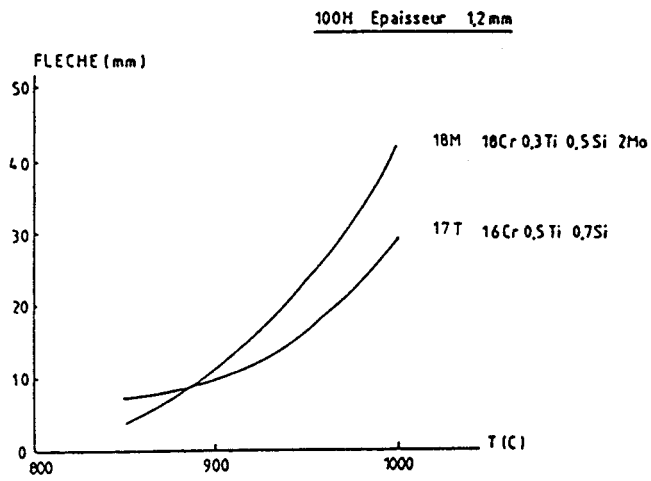


Figure 60 : Flèches en fonction de la température et pour différentes épaisseurs d'éprouvettes ayant subi un essai de fléchissement de 100 h



Du point de vue de la tenue au fluage, l'élément le plus actif est le niobium lorsqu'il précipite intergranulairement sous forme de phases intermétalliques (Fe, Nb) qui bloquent le fluage intergranulaire. L'addition de titane permet de bloquer le carbone et l'azote, ce qui laisse le niobium disponible pour améliorer la résistance au fluage (49).

Mais le niobium ne semble pas toujours utile, même pour des températures inférieures à 950°C. En particulier, il semble annuler l'effet de l'aluminium ou du silicium ajouté à haute concentration (3 %) sur les nuances sans titane.

* ZIRCONIUM - MOLYBDENE :

Les études réalisées sont insuffisantes pour dégager l'influence de ces éléments.

5.35) Conclusion :

Les éléments d'addition ont des effets variés sur la résistance au fléchissement à chaud d'aciers inoxydables, en fonction de leur possibilité de bloquer ou non le mouvement des dislocations. En particulier :

- Le silicium et l'aluminium améliorent la résistance au fléchissement à chaud d'aciers au titane, par effet de solution solide.
- Le niobium agit par formation de précipités pour des températures inférieures à 950°C, et une teneur de l'ordre de 0,4 %. Il n'a aucun effet sur une nuance avec aluminium ou silicium sans titane.

Il semble que le fléchissement à chaud ne soit pas directement en relation avec la grosseur de grains, mais que seules comptent la taille, la localisation et la stabilité des précipités.

./...

6 - DISCUSSION - CONCLUSION

L'importance stratégique du chrome est à l'origine des tentatives actuelles de sa substitution par d'autres éléments compensant cette réduction, ou même améliorant les propriétés initiales de l'acier inoxydable ferritique.

Les éléments retenus sont essentiellement le silicium et l'aluminium, tous deux bien connus pour leur caractère protecteur dans le domaine de l'oxydation à chaud. Néanmoins, peu de recherches ont été effectuées pour répondre aux interrogations suivantes :

- Quelle est l'influence exacte de l'aluminium et du silicium sur les propriétés mécaniques et la corrosion d'un acier inoxydable ferritique ?
- Quels sont les mécanismes d'action généraux de ces deux éléments dans les phénomènes d'oxydation et de fluage à chaud ?
- L'influence de l'aluminium est-elle identique à celle du silicium, à teneurs égales ?
- Existe-t-il un effet synergique entre les deux éléments ?

Cette étude a pour but de répondre à ces questions, ainsi que d'éclaircir l'influence d'autres éléments tels que les terres rares, les stabilisants... également connus dans la littérature, pour leurs propriétés de résistance à haute température.

6.1 - SYNTHESE des RESULTATS

L'étude de l'influence du silicium et de l'aluminium s'est effectuée sur des nuances expérimentales d'acier inoxydable ferritique à 13 % de chrome, stabilisées au titane. L'action des autres éléments est examinée sur des nuances expérimentales et industrielles à 13 ou 17 % de chrome.

6.11) Propriétés mécaniques :

L'aluminium et le silicium ont pour effet :

- d'augmenter les caractéristiques de résistance à la déformation plastique ;
- de diminuer la ductilité et les paramètres caractéristiques de l'aptitude à la déformation à froid.

Ces effets s'expliquent par le "durcissement" du métal consécutif à la mise en solution solide de l'aluminium et du silicium. Ils peuvent être quantifiés pour les différents paramètres mécaniques suivants :

$$\begin{aligned}
 - \text{HRB} &= 65 + 9 (\% \text{ Si}) + 5 (\% \text{ Al}) \\
 - \text{A rep } (\%) &= 22 - 3 (\% \text{ Si}) - 1 (\% \text{ Al}) \\
 - \text{A } (\%) &= 34 - 4 (\% \text{ Si}) - 1 (\% \text{ Al}) \\
 - \text{RO,2 (MPa)} &= 200 + 100 (\% \text{ Si}) + 50 (\% \text{ Al})
 \end{aligned}$$

./...

- Rm (MPa) = 381 + 85 (% Si) + 38 (% Al)
- n = 0,20 - 0,02 (% Si) - 0,01 (% Al)
- IE (mm) = 10,4 - 0,6 (% Si) - 0,3 (% Al)

où HRB, A rep, A, R0,2, Rm, n et IE désignent respectivement la dureté BRINELL (100 kg), l'allongement uniformément réparti, l'allongement à la rupture, la limite élastique à 0,2 % d'allongement, la résistance à la rupture, le coefficient d'écroutissage et l'indice d'emboutissabilité ERICKSEN.

Les caractéristiques de traction, mentionnées ci-dessus, sont relatives à une éprouvette parallèle à la direction de laminage. Elles varient peu avec l'orientation de l'éprouvette. De plus, nous avons constaté que l'effet du silicium est pratiquement double de celui de l'aluminium.

Afin d'obtenir une nuance d'acier offrant des caractéristiques de mise en forme convenables, il est nécessaire de limiter la teneur en silicium et en aluminium à certaines valeurs :

$$\begin{aligned} \% \text{ Si} &\leq 2 \% \\ \% \text{ Al} &\leq 3 \% \end{aligned}$$

Les terres rares (cérium, lanthane) et les stabilisants (zirconium, niobium) n'ont pas d'influence particulière sur les propriétés mécaniques.

6.12) Résistance à la corrosion électrochimique :

La résistance à la corrosion humide est étudiée à travers deux paramètres significatifs :

- la stabilité de la couche passive ;
- la présence d'inclusions.

Le premier paramètre dépend principalement des enrichissements dans les films de passivation. Le chrome et le silicium ont un effet bénéfique alors que l'aluminium, bien que modifiant la composition de la couche passive, ne semble exercer aucune influence.

La présence d'inclusions est en général néfaste, car elle constitue un site privilégié d'amorçage de la corrosion par piqûres. Les inclusions de sulfure de manganèse sont les plus gênantes, d'où l'intérêt d'ajouter du titane qui fixe préférentiellement le soufre et améliore ainsi la résistance à la corrosion localisée.

Par contre, des ajouts d'aluminium et de terres rares créent des inclusions d'alumine et des oxysulfures susceptibles de provoquer la piqûration. L'addition de silicium semble bénéfique, sans doute grâce aux modifications qu'il apporte dans la couche passive (48). Un traitement de décontamination en milieu nitrique provoque une amélioration de la résistance à la corrosion, en agissant vraisemblablement au niveau de la couche passive qu'il rend métastable dans certains milieux moins oxydants, et au niveau des inclusions qu'il dissout partiellement ou totalement.

./...

Le classement schématique des éléments, en fonction de leur effet sur la résistance à la corrosion, est le suivant :

- Favorable : chrome, titane, silicium.
- Défavorable : aluminium, terres rares.

6.13) Résistance à l'oxydation à chaud :

L'oxydation est un phénomène très complexe dans lequel interviennent tous les éléments présents dans une nuance d'acier. Ceci explique que l'approche théorique du problème est quasiment vaine, et que seuls les influences et les mécanismes d'action généraux des éléments peuvent être analysés.

Le paramètre "gain de poids" est retenu en premier pour suivre l'oxydation des différentes nuances expérimentales ou industrielles. Il a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Le caractère bénéfique de l'aluminium et du silicium, bien connu dans la littérature, est vérifié sur les nuances à 13 % Cr - Ti, à condition d'avoir une teneur en ces éléments de l'ordre de 2 %. De cette manière, la résistance à l'oxydation obtenue est supérieure à celle d'un acier à 17 % Cr - Ti (17 T).
- L'effet du silicium semble être plus faible que celui de l'aluminium.
- Une addition de 2 % Si à un acier à 2 % Al ne provoque aucune amélioration, d'où la constatation qu'il n'existe non seulement aucun effet synergique, mais également aucun effet additif.

L'interprétation de ces résultats a nécessité d'étudier la structure de la couche d'oxydes et sa stabilité. Trois types de couches oxydées sont mis en évidence, en fonction des éléments d'addition présents dans les différentes nuances :

. TYPE I :

Aciers "sans addition" ----> couche d'oxydes épaisse et poreuse, essentiellement formée d'oxydes de fer.

. TYPE II :

Aciers "au silicium" ----> couche d'oxydes caractérisée par un enrichissement en silicium à l'interface métal oxyde, et peu adhérente.

. TYPE III :

Aciers "à l'aluminium" ----> couche d'oxydes essentiellement formée d'alumine (Al_2O_3), protectrice et adhérente.

./...

L'influence particulière de chaque élément d'addition est étudiée en retenant, comme paramètres importants, l'enthalpie de formation des oxydes et la vitesse de diffusion des éléments. Les éléments se classent en trois grandes familles :

- 1 - Eléments dont l'oxyde forme une couche (ou une sous-couche) protégeant le métal ---> **chrome, aluminium, silicium.**
- 2 - Eléments favorisant l'établissement d'une couche protectrice ----> **cérium, lanthane, zirconium.**
- 3 - Eléments n'ayant pas d'action évidente dans l'oxydation ----> **titane, manganèse** (présents dans la couche), ----> **niobium** (non détecté dans la couche).

La meilleure protection semble donc apportée par une addition de 2 à 3 % d'aluminium.

6.14) Résistance à l'essai de fléchissement à chaud :

La tenue au fluage est un problème important pour les nuances soumises à des températures élevées.

Au niveau structural, la résistance au fluage est d'autant meilleure que le mouvement des dislocations est freiné. Ce résultat peut s'obtenir de deux façons différentes :

- Blocage des dislocations par effet de solution solide :

L'aluminium et le silicium agissent ainsi, et améliorent donc sensiblement la résistance au fluage.

- Blocage des dislocations par des précipités :

Seul le niobium parvient à former des précipités dont la taille et la répartition garantissent le blocage des dislocations. Pour des raisons de stabilité de ces précipités de carbonitrides de niobium, il est nécessaire de ne pas dépasser 950°C pour une teneur de l'ordre de 0,4 % Nb (Annexe 1).

Néanmoins, le niobium n'a aucun effet sur une nuance avec silicium et/ou aluminium sans titane.

La meilleure façon de s'opposer au fluage, pour une nuance ferritique, consiste donc en une addition mixte niobium-titane, dont les teneurs exactes restent à définir.

6.2 - APPROCHE ECONOMIQUE (46)

Le prix de revient est un paramètre important dans le choix d'une nuance d'acier inoxydable. Aussi, avons nous tenté d'esquisser une approche économique à partir des résultats de laboratoire.

./...

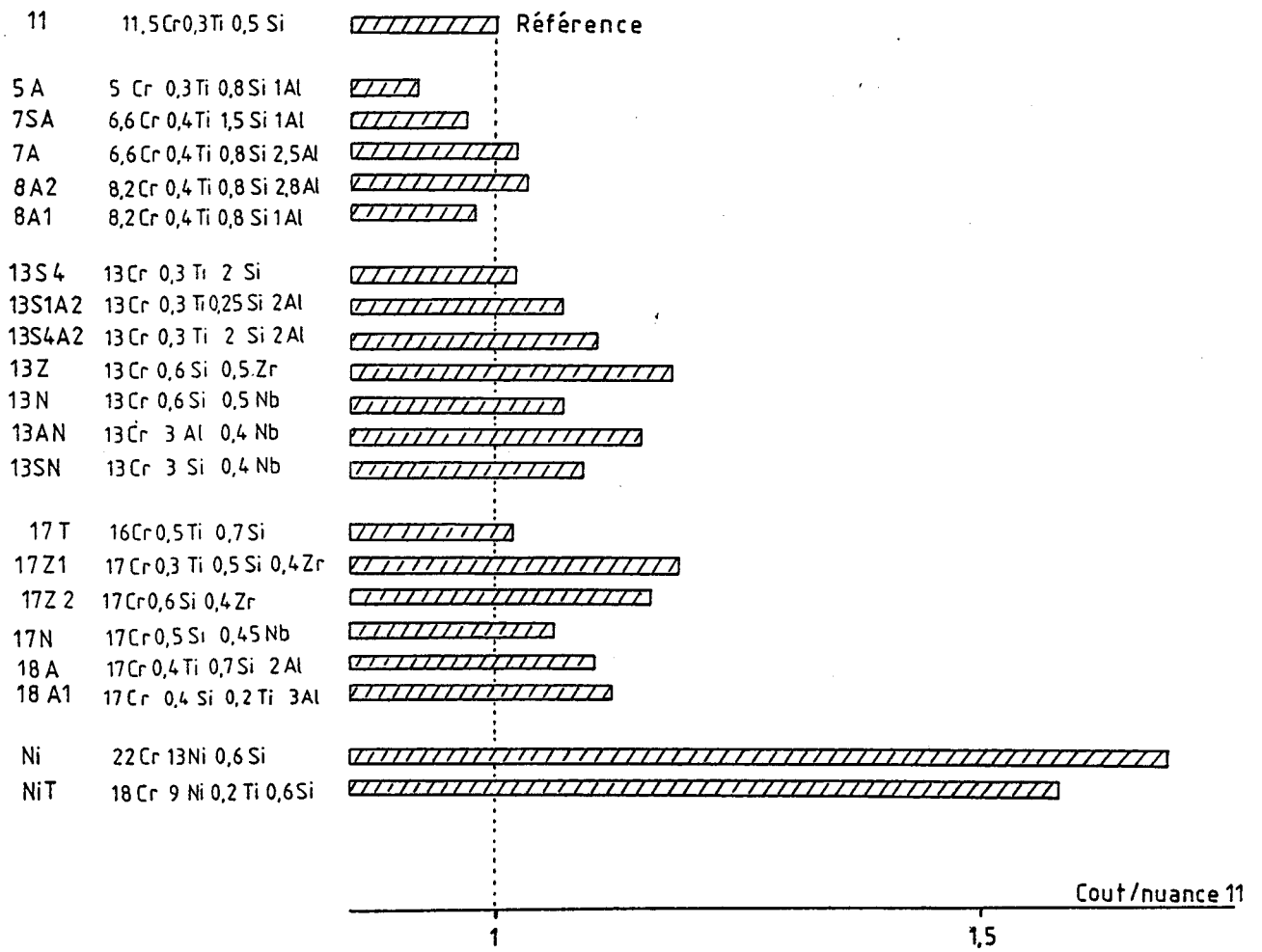


Figure 61 : Coûts relatifs des nuances

Pour cela, connaissant le prix des matières premières et le rendement des additions lors de l'élaboration à l'AOD (Argon Oxygen Decarburization), nous avons calculé, pour différents alliages expérimentaux ou industriels, le coût du produit par rapport à la nuance 11 prise comme référence. Les résultats sont portés sur la figure 61.

Cette première estimation fait apparaître la différence importante de coût de l'ensemble des alliages, même fortement dopés, par rapport aux nuances austénitiques.

Parmi les nuances ferritiques, celles contenant du zirconium se détachent assez nettement des autres. En effet, le prix du zirconium, en tant que matière première, est très élevé, et son rendement d'addition peut être considéré comme très faible (de l'ordre de 60 %).

Enfin, nous constatons que les alliages à très faible teneur en chrome ne présentent actuellement que peu d'intérêt économique. L'abaissement du chrome au niveau de 6 à 8 % nécessite en effet une compensation importante en silicium et aluminium, ce qui se traduit par des coûts atteignant ou dépassant même légèrement celui de la nuance 11.

6.3 - CRITERES de CHOIX d'une NUANCE pour POTS d'ECHAPPEMENT

Les prolongements industriels de cette étude vont consister à mettre au point une nuance d'acier inoxydable répondant au cahier des charges des pots d'échappement catalytiques.

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

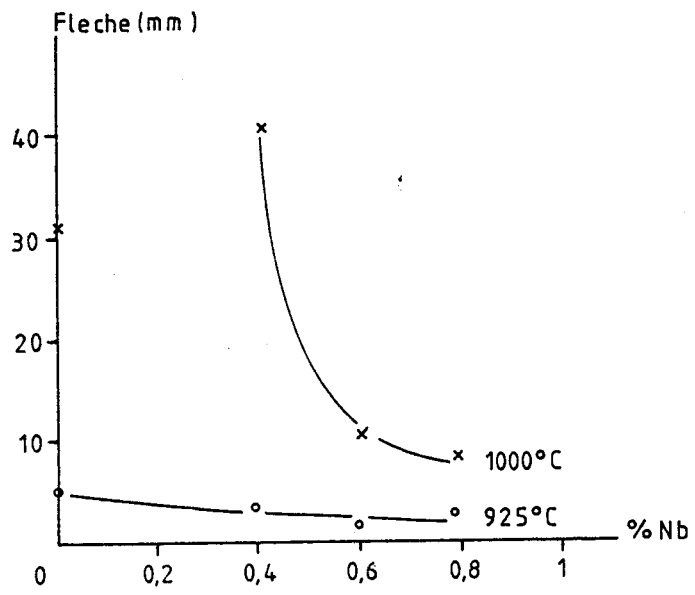
- Pour des raisons de faible dilatation et de prix, un acier ferritique à 13 % de chrome, allié à d'autres éléments compensant la diminution de la teneur en chrome, devra être choisi.
- Afin de ne pas trop détériorer les propriétés mécaniques, les teneurs seront limitées en silicium à 2 %, et en aluminium à 3 %. Les nuances obéissant à cette limitation seront ainsi embouties, et mises en forme sans trop de difficultés.
- Pour obtenir une résistance à la corrosion humide suffisante, une addition de titane s'imposera.
- La meilleure protection contre l'oxydation à haute température sera apportée par l'aluminium, sous forme d'une couche d'alumine protectrice et adhérente. Une teneur comprise entre 2 et 3 % permettra l'établissement d'une telle couche, donc la protection du métal jusqu'à 1000°C environ.

L'analyse des corrélations entre critères et teneurs en éléments d'addition conduit à une nuance de composition :

13 % Cr - 0,4 % Ti - 2,5 % Al - 0,6 % Nb
0,5 % Si - 0,5 % Mn - 0,02 % C - 0,015 % N

qui permet le meilleur compromis entre les différentes propriétés.

Une telle nuance aura une température limite d'utilisation de l'ordre de 1000°C. Elle présentera une aptitude à la mise en forme normale et une bonne résistance à la corrosion humide, pour un prix de revient non prohibitif. La suite de l'étude consistera donc à confirmer sur des nuances "pilotes" les propriétés attendues, et de développer la production industrielle de cette nuance.



ANNEXE 1

INFLUENCE du NIOBIUM sur le FLUAGE à HAUTE TEMPERATURE

Une étude complémentaire a été entreprise sur des nuances à 18 % Cr - Ti - Al - Nb, afin de préciser l'action du niobium.

Les résultats d'analyses des nuances étudiées sont rassemblés ci-dessous :

REPERE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb
18 AT N1	0,025	0,474	0,001	0,021	0,500	17,867	0,131	0,017	0,427	0,433
18 AT	0,020	0,461	0,001	0,021	0,499	17,932	0,126	0,017	0,436	0,000
18 AT N2	0,019	0,469	0,001	0,017	0,498	17,981	0,014	0,009	0,375	0,632
18 AT N3	0,019	0,491	0,001	0,019	0,499	18,020	0,014	0,009	0,357	0,852

REPERE	Al	Cu	Co	N
18 AT N1	1,90	0,024	0,016	0,014
18 AT	1,90	0,021	0,018	0,014
18 AT N2	1,90	0,000	0,000	0,015
18 AT N3	1,95	0,000	0,000	0,017

Les nuances sont laminées sans recuit intermédiaire. Le recuit final est effectué de manière à obtenir une structure de grains recristallisés de taille 8.

Les essais habituels de fléchissement à chaud pendant 100 h sont réalisés à 925 et 1000°C. La flèche finale est portée en fonction de la teneur en niobium sur la figure suivante.

Cette courbe montre que le niobium est aussi efficace à 1000°C à condition d'en ajouter au moins 0,6 %. Curieusement, et pour des raisons non expliquées, des teneurs de l'ordre de 0,2 à 0,4 % semblent provoquer une aggravation du fléchissement.

Cette étude complémentaire permet donc d'affirmer qu'une bonne résistance au fluage est obtenue :

- Jusqu'à 950°C pour 0,4 % Nb
- Jusqu'à 1000°C pour 0,6 % Nb.

ANNEXE 2

TABLEAU RECAPITULATIF des DIFFERENTES NUANCES

Légende :

Chaque nuance ferritique est codée par un nombre représentant la teneur en Cr, suivi d'une ou plusieurs lettres indiquant la présence d'un élément important. Les lettres peuvent être suivies de chiffres traduisant une variation de composition de l'élément concerné.

Les nuances austénitiques sont codées en commençant par le symbole Ni, suivi éventuellement d'une ou plusieurs lettres.

On utilisera :

- A pour Aluminium
- L pour Lanthane
- N pour Niobium
- Z pour Zirconium
- Ni pour Nickel
- C pour Cérium
- M pour Molybdène
- S pour Silicium
- T pour Titane.

REPERE	NUANCE -Industrielle -Atelier pilote	Cr	Si	Al	Ti	
7 SA	ap	6,6	1,5	1,-	0,4	
8 A1	"	8,2	0,8	1,-	0,4	
5 A	"	5,-	0,8	1,-	0,3	
7 A	"	6,6	0,8	2,5	0,4	
8 A2	"	8,2	0,8	2,8	0,4	
13 S2	"	13,-	0,5	0	0,3	
13 S2 A1	"	"	0,5	1,-	"	
13 S3 A1	"	"	1,-	1,-	"	
13 S3 A2	"	"	1,-	2,-	"	
13 S4 A1	"	"	2,-	1,-	"	
13 S4 A2	"	"	2,-	2,-	"	
13 A1	"	"	0	1,-	"	
13 S1 A2	"	"	0,25	2,-	"	
13 S1 A1	"	"	0,25	1,-	"	
13 S4	"	"	2,-	0,-	"	
13 L1	"	"	0,5		"	La = 0,021
13 L2	"	"	"		"	= 0,083
13 L3	"	"	"		"	= 0,099
13 L4	"	"	"		"	= 0,240
13 C1	"	"	"		"	Ce = 0,044
13 C2	"	"	"		"	= 0,110
13 C3	"	"	"		"	= 0,213
13 Z	"	"	0,6			Zr = 0,47
13 N	"	"	"			Nb = 0,49
13 SN	"	"	3			Nb = 0,41
13 AN	"	"	0	2,7		Nb = 0,45
11	ind	11,5	0,5		0,3	
17 T	"	16,3	0,7		0,5	
17 N	"	16,7	0,5		0	
18 A	"	17,2	0,7	2,-	0,4	
18 M	"	18,3	0,45		0,3	Mo = 1,84
17 Z	ap	16,2	0,5		0,4	Zr = 0,06
17 Z'	ap	16,2	0,5		0,3	Zr = 0,42
18 AT	ind	17,5	0,4	2,9	0,2	
17 Z2	"	16,9	0,6		0	Zr = 0,43
Ni	"	22,2	0,6			Ni = 12,7
NiS	"	19,4	1,9			Ni = 11,4
NiT	"	18,-	0,6		0,22	Ni = 8,9

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. O' SHAUGHNESSY - Journal of metals - April 1982 - p. 78-81
- 2 - H. PARISER - Metal bulletin stainless survey - 1982 - p. 23-27
- 3 - J. BODELLE - Annales des mines - n°7 - Juillet 1984 - p. 11-22
- 4 - C.J. Mc HARGUE - Journal of metals - July 1983 - p. 30-36
- 5 - B. ALEXANDRE, J.C. CHARBONNIER - Revue de métallurgie - CIT - Mai 1980 - p. 439-444
- 6 - J. HOCHMANN - Techniques de l'ingénieur - M. 325,1 - Paris - 1981
- 7 - B. BAROUX, B. SALA, J.M. HAUSER, P. PEDARRE - Stainless steels 84 - Sept. 84 - Göteborg
- 8 - N. WITKOWSKI - Industries et techniques - Mars 1985 - p. 52-57
- 9 - J. LEFEVRE, R. TRICOT, R. CASTRO - Revue de métallurgie - Avril 1973 - p. 259-268
- 10 - A.J. SEDRIKS - International metals reviews - n°5 - 1983 - p. 295-307
- 11 - J. HOCHMANN - Techniques de l'ingénieur - M. 320 - Paris - 1977
- 12 - K.J. BLOM - Stainless steel 77 - 26-27 Septembre 1977 - London - p. 213-216
- 13 - M. DRIPKE, H.P. WORNER - Revue de métallurgie - CIT - Mai 1981 - p. 435-444
- 14 - T. KAWASAKI, S. SATO, Y. ONO, N. OHASHI - Kawasaki Seitetsu Giho - Oct. 76 p. 437-448
- 15 - J. KUCERA, I. TALPA, V. SMID, T. PRNKA - Transactions ISIJ - Vol. 22 - 1982 p. 959-966
- 16 - P. EYGAZIER, G. CHATAINIER, J.A. PETIT, F. DABOSI - Mémoires et études scientifiques - Revue de métallurgie - Mai 1983 - p. 267-275
- 17 - B. BAROUX, B. SALA, T. JOSSIC, J. PINARD - Matériaux et techniques - Avril-Mai 1985 - p. 211-216
- 18 - T. SHIBATA, T. TAKEYAMA - Corrosion NACE - Vol. 33 - n°7 - July 79 - p. 243-251
- 19 - N. BARBOUTH - Techniques de l'ingénieur - M 170 - Paris - 1979
- 20 - M. ROUBY - Traitement thermique 139-79 - p. 27-36
- 21 - J. ELLIOT - Thermochemistry for steelmaking - Vol. 1 - 1960 - p. 214
- 22 - J. BESSON - Ecole d'hiver du CNRS - Piau-Engaly 1985 - ch. V
- 23 - G. BERTRAND, J.P. LARPIN, J. DESMAISON - Ecole d'hiver du CNRS - Piau-Engaly 1985 - ch. VII
- 24 - U. EVANS - The corrosion and oxidation of metals - Edward Arnold - publishers - London - 1960 - ch. XX

./...

- 25 - G. BERANGER, A. HUNTZ, B. PIERAGGI - Ecole d'hiver du CNRS - Piau-Engaly - 1985 - ch. IX
- 26 - E. GONATI, C. WALKER, D. PEACOCK, M. PRUTTON - Corrosion science - Vol. 25 n°5 - 1985 - p. 351-359
- 27 - M. LAGRANGE, A. HUNTZ, J. DAVIDSON - Corrosion science - Vol. 24 - n°7 - 1984 - p. 613-627
- 28 - J. BENARD - L'oxydation des métaux - T. 1 - Gauthier Villars - 1962 - ch. XIV
- 29 - J.A. DOUTHETT - International congress - Détroit - Feb. 23-27 - 1981
- 30 - T. KAWASAKI, S. SATO, Y. ONO, N. OHASHI - Seitetsu giho - 1976 - 8 (4) - p. 437-448
- 31 - T. MOROISHI, H. FUJIKAWA, H. MAKIURA - Journal of the electrochemical society - Dec. 79 - p. 2173-2182
- 32 - H. FUKIJAWA - Tetsu to Hagane - Sept. 84 - 70 - n°11 - p. 1541-1550
- 33 - P. TOMASZEWICZ, G.R. WALLWORK - Corrosion NACE - 1984
- 34 - P. MAZARS - Métaux - Corrosion - Industrie - Octobre 1982 - n°686 - p. 321-338
- 35 - K.N. STRAFFORD - High temperature technology - Vol. 1 - n°6 - Novembre 1983 p. 307-318
- 36 - Y. MAODE, S. CHENGYI - Stainless steels 84 - Sept. 84 - Göteborg
- 37 - G.C. WOOD, J. BOUSTEAD - Corrosion science - n°8 - 1968 - p. 719
- 38 - K.J. TIEN, F.S. PETTIT - Metal Trans - n°3 - 1972 - p. 1587
- 39 - P. KOFSTAD - Sciences et techniques - n°16 - Sept. 74 - p. 35-47
- 40 - CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS - 61e édition - F 63-71 - 1980-81
- 41 - N. MORITO, T. ICHIDA - Corrosion science - Vol. 17 - 1977 - p. 961-970
- 42 - MANGANESE LITERATURE REVIEW - n°13 - march 1980
- 43 - X. WASCHE - Cercle d'études des métaux - Tome XIII - n°3 - Septembre 1975
- 44 - G. MURRY - Techniques de l'ingénieur - M. 329 - Paris - 1985
- 45 - P. CHEMELLE, D. HENRIET - Rapport IRSID - Janvier 1984
- 46 - P. BOURGAIN, J. CASTEL - Journées sidérurgiques ATS - Paris - 5-6 Déc. 85
- 47 - I. BARIN, O. KNACKE - Thermochemical properties of inorganic substances - Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf - 1973
- 48 - S. FATY, F. BASILE, G. LORANG - 25e journée des aciers spéciaux - 21-23 Mai 86 - St Etienne.
- 49 - B. BAROUX, P. PEDARRE, Ph. MAITREPIERRE - 25ème journée des aciers spéciaux - 21-23 Mai 1986 - St Etienne.

RESUME

L'objectif de ce travail est d'examiner les possibilités de substitution, dans les aciers inoxydables, du chrome, élément considéré comme stratégique, par l'aluminium, le silicium, les terres rares..., tout en préservant "la qualité" des matériaux.

L'influence de ces éléments d'alliage sur les propriétés de l'acier, est étudiée principalement sur des nuances ferritiques à 13 % Cr.

- L'aptitude à la mise en forme diminue lors de l'ajout d'aluminium et de silicium.
- La résistance à la corrosion aqueuse est améliorée par le silicium, alors que l'aluminium et les terres rares ont un effet plutôt défavorable. Des modifications de la couche passive sont à l'origine de ces comportements différents.
- La résistance à l'oxydation à haute température est considérablement augmentée par addition d'aluminium et de silicium, qui favorisent l'établissement de couches d'oxydes protectrices. L'étude de la morphologie et des mécanismes de formation des couches oxydées, a permis d'expliquer le fort caractère protecteur de l'aluminium.
- La tenue au fluage est améliorée par ajout d'aluminium et de silicium, mais uniquement en présence de titane. Le niobium, qui forme de fins précipités, renforce la résistance au fluage.

Mots clefs : ACIER INOX FERRITIQUE, OXYDATION HAUTE TEMPERATURE, FLUAGE, CORROSION, ELEMENTS D'ADDITION