Newsletter N°54 : CONDITIONS EXTREMES / RISQUES INDUSTRIELS

Réactivité de surface à haute température & protection face à l'oxydation à chaud.

Le fait d'élever la température ouvre la possibilité d'activer des réactions chimiques entre l'alliage utilisé et l'atmosphère dans laquelle la pièce va évoluer. Dans le cas d'un environnement oxydant, il est important de se rappeler que :

- L'oxyde de molybdène au-dessus de 500°C est volatile, au même titre que l'oxyde de chrome ($Cr0_3$) pour des températures au-dessus de 1000°C ou à des températures plus basses avec un excès d'oxygène,

- La solubilité de l'oxygène dans les alliages de titane, induit la formation d'une phase fragile « alpha case » impropre à l'utilisation mécanique du produit,

- L'oxyde de niobium n'est pas considéré comme protecteur,

- Le nickel ne devra pas être utilisé en atmosphère sulfurante compte tenu du risque de formation de sulfure de nickel, composé à bas point de fusion. Un problème assez proche, peut avoir lieu lorsque des aciers au chrome sont utilisés dans une enceinte contenant du sodium, cela aura pour conséquence la formation de dichromate de sodium ($Na_2Cr_2O_7$), qui est loin d'être une protection en milieu carburant (Cf. Figure 1).

Spectre	O	Na	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Spectre 1	49.30	14.59	3.43	14.08	1.49	17.13		
Spectre 2	54.53	1.61	1.27	25.34	1.48	15.78		
Spectre 3			9.51	22.37		10.09	23.22	34.82
Spectre 4	18.76	4.63	7.49	3.58		30.76	34.77	
Spectre 5			6.96	47.77		21.37	22.88	1.01
Spectre 6			4.23	23.43		39.55	32.79	
Spectre 7	9.32		1.36	3.45		44.99	40.88	
Spectre 8	53.23			31.24	1.93	13.60		
Spectre 9	43.35	18.94	4.39	21.07	1.22	11.04		

Figure 1 : Mise en évidence du dichromate de sodium sur un acier réfractaire (330Cb) après 6 mois d'utilisation dans un four à tapis de cémentation. [FLEU 12]

Ces phénomènes doivent impérativement être pris en compte puisqu'ils vont avoir des conséquences sur la structure métallurgique des alliages (oxydation intergranulaire, formation d'alpha-case, précipitation de carbures / nitrures, formation de porosité…) et par conséquent sur les propriétés mécaniques. Ces évolutions pourraient être à l'origine de la ruine du produit. Il est donc nécessaire de mettre en place une « barrière de protection » face à l'absorption d'éléments interstitiels tels que l'oxygène, le carbone, l'azote, … Quel que soit l'alliage, cet écran devra être étanche, continu sur l'ensemble du produit, adhérent et stable dans le temps. Les principales phases protectrices sont des oxydes, on peut les classer en ordre décroissant : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) et la chromine (Cr_2O_3). C'est la raison pour laquelle les revêtements protecteurs sont

Contact : alexandre.fleurentin@metallocorner.fr - 07.81.47.10.07 - www.metallocorner.com

principalement composés de chrome, silicium et/ou d'aluminium. Bien entendu, les atmosphères réductrices posent des problèmes de longévité de la couche d'oxyde.

Pour illustrer les moyens dont dispose l'industrie pour protéger des produits face à des agressions chimiques à hautes températures, nous allons prendre 2 exemples que nous connaissons bien : la protection des aciers réfractaires à partir de 750°C et la lutte contre l'alpha-case pour les alliages de titane à partir de 500°C.

a) Cas de la protection des aciers réfractaires (exemple des fours industriels).

Dans les fours de traitements thermiques, le principal problème rencontré sur les aciers réfractaires est lié à un important enrichissement en carbone issu du craquage des hydrocarbures introduits dans l'enceinte du four. Le chrome, élément caractéristique des aciers inoxydables, est carburigène, il va s'associer avec le carbone absorbé pour former principalement des carbures mixtes du type $M_{23}C_6$. La précipitation de ces nouvelles phases au sein de la structure austénitique va avoir deux conséquences : l'appauvrissement en chrome de la matrice, d'où la perte progressive de son caractère inoxydable de l'acier réfractaire et une fragilisation de la structure. (Cf. figure é)

Figure 2 : Coupe transversale (x 5000) et cartographie X des éléments d'un élément de four utilisé pendant moins de 6 mois. Observation micrographique de la matrice précipitée. [FLEU 12]

Face à ce type d'endommagement, nous avons pu isoler les principaux paramètres pour lesquels il est indispensable de se poser des questions en vue d'une amélioration de la durée de vie des réfractaires. Il s'agit du chargement du four, de la propreté des pièces, de la fréquence, la durée et la température du brûlage de suies, des cycles de montée en température du four, la température de travail, de la nature du fluide de trempe, de la nature des gaz injectés et des conditions de leur craquage.

Cependant, en l'absence de réelle couche protectrice, stable et continue sur le produit réfractaire, l'amélioration de la durée de vie par rapport aux évolutions du four et de la façon de produire ne seront pas être à la hauteur des efforts fournis. Il est donc indispensable de former cette barrière et cela est possible à partir du silicium contenu dans la composition chimique des alliages de fonderie en préoxydant le produit avant de l'utiliser. Cette préoxydation sélective permettra de former de la silice (SiO_2) en surface d'un acier réfractaire austénitique. Cette barrière permet d'éviter l'oxydation et la carburation de l'alliage après 2 ans d'utilisation dans un four de cémentation (Cf. figure 3).

Contact : alexandre.fleurentin@metallocorner.fr - 07.81.47.10.07 - www.metallocorner.com

Observation MEB	Répartition Cr	Répartition O	Répartition Si

Figure 3 : Micrographie du fil de 330Cb oxydé à 900°C sous Ar-5%H_2 pendant 144h. Coupe (x 5000) et cartographie X des éléments. [FLEU 12]

Il est également possible de former cette couche protectrice sur des aciers inoxydables ferritiques comme le montre la figure 4.

Figure 4 : Formation de Cr_20_3 et de SiO_2 à 900°C sur un acier contenant 17%Cr et 0,5%Si. [BUCH 17]

b) Comment protéger les alliages de titane au-dessus de 550°C.

Le titane et ses alliages sont des matériaux intéressants en raison de leur rapport résistance / poids et de leur bonne tenue à la corrosion. L'application des alliages à base de titane se concentre principalement dans les industries aérospatiales, militaires et chimiques.

Cependant, la résistance à l'oxydation à haute température des alliages de titane est plutôt faible. Ceci limite la température de fonctionnement la plus élevée pour les composants structuraux de moteurs à réaction en alliages de titane (par exemple, aubes de compresseur) à environ 550°C. Le titane possède, une grande affinité chimique pour les éléments interstitiels (O, H, C, N) à des températures élevées (T°C > 550°C). Ces éléments réactifs avec le titane et ses alliages auront un effet plus ou moins nocif sur les propriétés mécaniques du produit (Cf. figure 5).

Contact : alexandre.fleurentin@metallocorner.fr - 07.81.47.10.07 - www.metallocorner.com

Figure 5 : Effet des éléments interstitiels sur la dureté et l'allongement d'un alliage de titane (CP-titanium). (**Carré** : « N » – **Rond** : « O » – **Triangle** : « C ») [FINL 50]

L'oxygène est identifié comme l'un des éléments le plus problématique : un chauffage sous air du titane et de ses alliages fait apparaitre une couche d'oxydation plus ou moins adhérente à partir de 600/650°C. La formation de cette couche est accompagnée d'une mise en solution solide sous-jacente de l'oxygène avec la formation de la phase α dure et fragile (alpha-case) dont l'impact mécanique est illustré par des attaques sélectives et des filiations de micro dureté (Cf. figure 6).

Figure 6 : Variation de la dureté de surface d'un alliage TA6V exposé à 700°C pendant 500h. [GADD 13]

La phase « alpha case », comme nous pouvons le constater, est très fragile et ne peut être utilisée dans la plupart des fonctions industrielles dès que le produit est sollicité mécaniquement. L'absence d'alpha case sur une pièce "de vol" est impérative. Par conséquent,

Contact : alexandre.fleurentin@metallocorner.fr - 07.81.47.10.07 - www.metallocorner.com

travailler sur la suppression de l'absorption des éléments interstitiels (O, C, N) permettrait une augmentation des températures de travail et permettrait de réduire la masse embarquée des moteurs compte tenu de la faible densité des alliages de titane. Le but ultime est, bien entendu, d'abaisser significativement la consommation en carburant des avions.

Dans ce cas précis, nous n'utiliserons ni le chrome, ni le silicium pour protéger l'alliage, mais plutôt l'aluminium afin de former de l'alumine (Al_2O_3) et des composés intermétalliques du type Al_3Ti ; Al_2Ti ; AlTi et $AlTi_3$. (Cf. figure 7). [BUSC 20]

Spectre	O	Al	Si	Ti	
Spectre 2	54.02	36.02	X	8.87	Al_2O_3
Spectre 3	58.45	34.58	X	5.90	Al_2O_3
Spectre 4		72.75	Y	25.76	Al_3Ti
Spectre 5		67.79		32.21	Al_2Ti
Spectre 6		51.77		48.23	AlTi
Spectre 7		27.27	X	71.90	$AlTi_3$
Spectre 8			Z	97.70	Ti-X%Si

Figure 7 : Micrographie du Ti-X%Si + Al chauffé à 850°C 24h dans l'air. Coupe (x500). Coupe et pointés EDS dans les différentes sous couches (% atomique). [BUSC 20]

BIBLIOGRAPHIE

[BUCH 07] L. Bucher, « Etude de l'endommagement en fatigue thermique des aciers inoxydables pour application automobile », Thèse Juillet 2007

[BUSC 20] H. Buscail, A. Fleurentin, « Résistance à la formation de l'α-case pour des alliages de titane utilisés à hautes températures », Traitements & Matériaux N°462, Fév. 2020.

[FINL 50] WL Finlay, JA. Snyder, "Effects of three interstitiel solutes (N, O, C) on the mechanical properties of high-purity alpha titanium", Journal of Metals 188, 1950, 227 – 286.

[FLEU 12] A. Fleurentin, H. Buscail, « optimisation de la durée de vie de l'acier réfractaire 330Cb sous atmosphère carburante », Traitements & Matériaux N°416, juin 2012.

[GADD 13] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M-L Antti, "Study of alpha-case in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo et Ti-6Al-4V.", 7th EEIGM International Conference on advanced Materials Research, Materials Science and Engineering 48 (2013).

Contact : alexandre.fleurentin@metallocorner.fr - 07.81.47.10.07 - www.metallocorner.com