

## CHAPITRE XXV : DURABILITE ET EFFETS D'ENVIRONNEMENT (TD)

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Les effets de corrosion sont abordés, d'une manière évidemment non exhaustive, par deux exercices. Le premier porte sur les mécanismes de ruine par oxydation des alliages FeCrAl pour pots catalytiques métalliques. Le second porte sur la sensibilisation des aciers inoxydables à la corrosion localisée.

### EXERCICE 1 : TENUE A L'OXYDATION DES ALLIAGES POUR CONVERTISSEURS CATALYTIQUES METALLIQUES

#### 1.1 INTRODUCTION

Le convertisseur catalytique est un organe de traitement des gaz de combustion venant du moteur, destiné à limiter le rejet d'espèces polluantes dans l'atmosphère. Il est placé sur la ligne d'échappement, entre le moteur et le silencieux.

Le convertisseur catalytique est donc un réacteur chimique, au travers duquel passent les gaz de combustion émis par le véhicule. Pour assurer une dépollution maximale de ces gaz, il faut donc disposer d'une grande surface d'échanges, ainsi que d'une cinétique de réaction très rapide. La grande surface d'échange est obtenue par des structures dites « alvéolaires », dont un exemple est donné sur la Figure 1. Ces surfaces sont ensuite recouvertes d'un apprêt (le « wash-coat », épaisseur 20 à 30  $\mu\text{m}$ ), sur lequel est déposé le catalyseur (un ensemble de métaux précieux).

La structure elle-même du convertisseur, appelée « monolithe », peut être réalisée soit dans un matériau céramique (cordiérite), soit dans un matériau métallique. La structure des convertisseurs métalliques est réalisée avec un alliage Fe-20Cr-5Al, appelé généralement FeCrAl, par empilement alterné de feuilles minces lisses et de feuilles minces ondulées. Après enroulement et fixation des feuilles les unes aux autres, la structure ressemble à celles représentées sur la Figure 2. L'épaisseur des parois est de 40 à 50  $\mu\text{m}$  ; elle conduit à une structure légère (malgré la densité élevée du fer) et à de faibles pertes de charge aérodynamiques lors du passage des gaz.

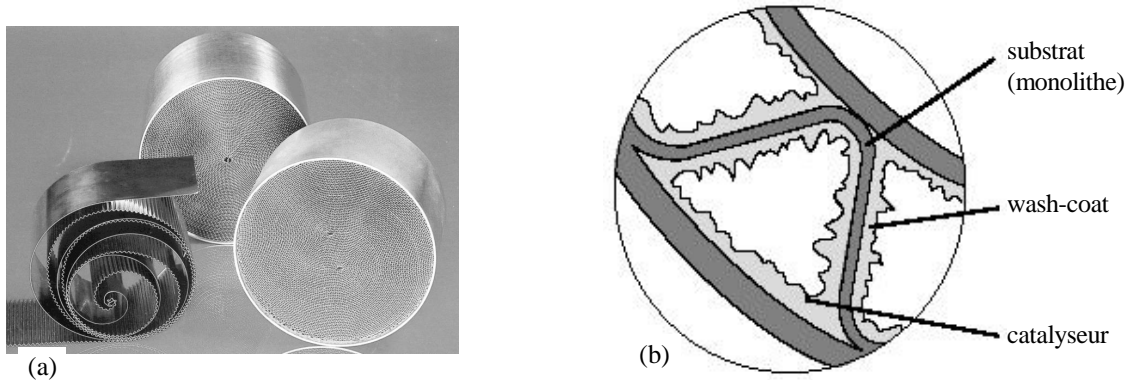


Figure 2 : Quelques exemples de convertisseurs catalytiques métalliques. (a) Vue d'ensemble. (b) Vue de la structure alvéolaire. (c) Schéma des différents matériaux présents sur les parois des alvéoles. D'après : (a) [www.bersy.it](http://www.bersy.it) ; (b) et (c) Arvin Meritor

L'exercice a pour but d'évaluer la résistance de l'alliage FeCrAl à l'oxydation. Pour simplifier les analyses, on ne s'intéressera ici qu'à l'oxydation sous air, et non en présence des gaz de combustion. Seules les feuilles minces planes (ou feuillard plan) sont considérées dans cet exercice.

#### 1.2 DETERMINATION DE LA NATURE DE L'OXYDE FORME

En s'appuyant sur le diagramme d'Ellingham (Figure 3), qui donne la stabilité thermique des oxydes, et en négligeant le couplage entre les atomes de fer, d'aluminium et de chrome, déterminer l'oxyde le plus stable thermodynamiquement et écrire la réaction correspondante. Quel est le deuxième oxyde le plus stable ? On constate que ce sont effectivement ces deux oxydes qui sont les plus stables, et dans cet ordre.

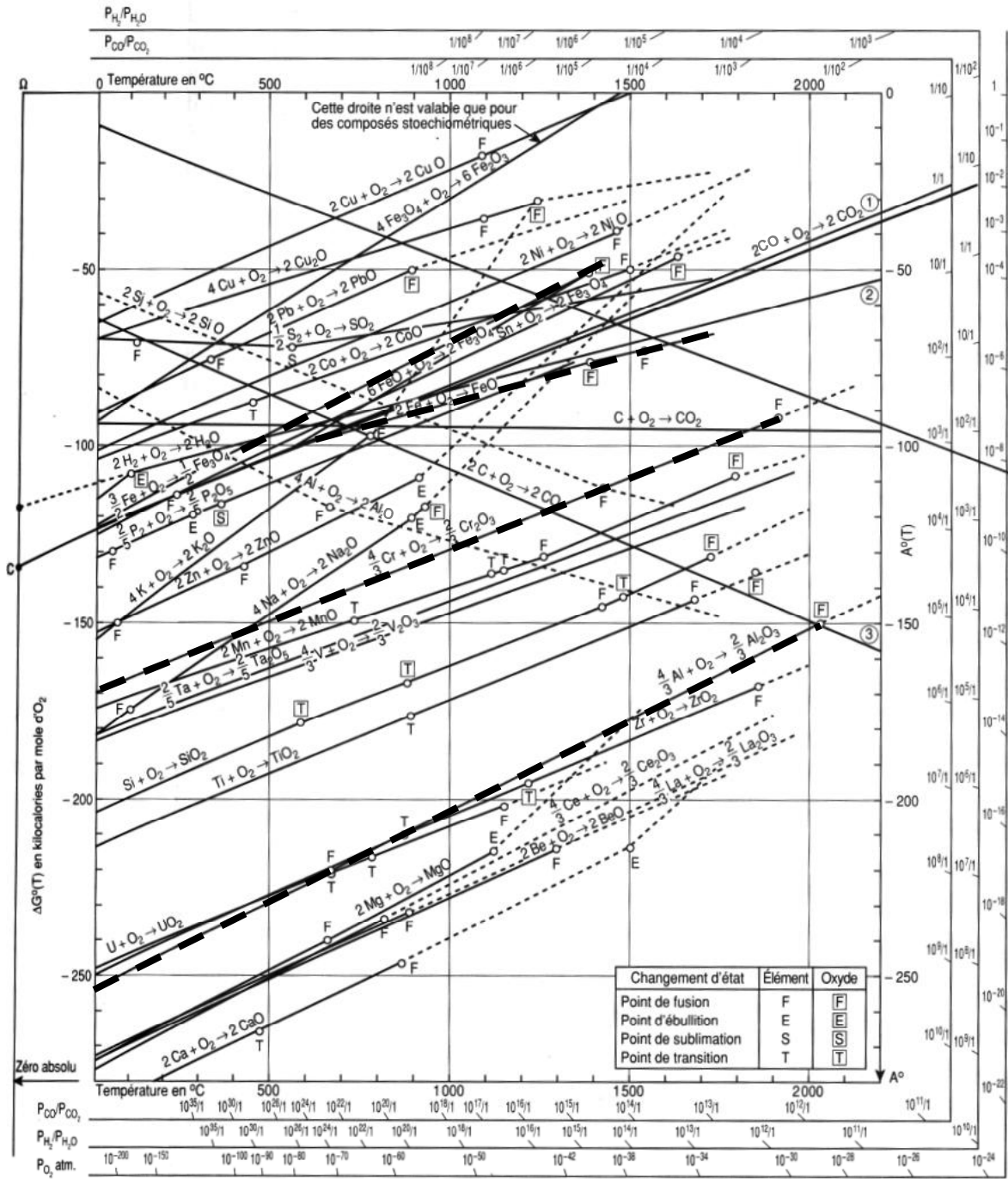


Figure 3 : Diagramme d'Ellingham pour l'oxydation. D'après Philibert et coll. (voir Références), p. 41

### 1.3 CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDE

Le rapport du volume molaire de l'oxyde à celui du métal dépensé est appelé rapport de Pilling-Bedworth, ou RPB. Sa valeur est donnée dans le Tableau 1. En prenant un argument mécanique, expliquer pourquoi la croissance de l'oxyde est anisotrope. Quelle est la direction de croissance privilégiée de l'oxyde ?

Donner alors la relation entre l'épaisseur d'oxyde formé et l'épaisseur du métal.

TABLEAU 1 : QUELQUES DONNEES SUR L'ALLIAGE FeCrAl ET SON OXYDE PRINCIPAL FORME A HAUTE TEMPERATURE.

Masses molaires atomiques (g.mol <sup>-1</sup> )				Densité (g.cm <sup>-3</sup> )		$k_p$ (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )	RPB
O	Fe	Cr	Al	$\rho_{oxyde}$	$\rho_{FeCrAl}$		
16	56	52	27	3,9	7,3	$4,0 \cdot 10^{-7}$	3,54

Source : thèse A. Germidis (voir Références)

#### 1.4 EPAISSEUR MAXIMALE D'ALUMINE FORMEE

La cinétique d'oxydation du FeCrAl est mesurée par des essais de thermogravimétrie. L'échantillon est suspendu à une balance, dans un four sous atmosphère contrôlée (air synthétique sec) et on mesure l'évolution de sa masse au cours du temps.

On néglige la récession du métal lors de la formation de l'oxyde, ainsi que la variation de la masse volumique lorsque l'aluminium est consommé. Cette hypothèse conduit à une erreur relative de 2% sur les cinétiques.

On note respectivement :

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{M_{molaire}(O)}{M_{molaire}(Al)} \text{ et } \frac{\Delta m}{m} \text{ la prise de masse relative de l'échantillon.}$$

L'échantillon est considéré comme une tôle de surface infinie (pas d'effet de bord).

- Justifier l'hypothèse de tôle infinie.
- En supposant que la réaction d'oxydation est stœchiométrique, calculer la masse  $m_{Al}(t)$  d'aluminium consommée et la masse  $m_O(t)$  d'oxygène capté au temps  $t$ , en fonction de  $\chi$ . En déduire la masse d'aluminium consommée en fonction de la prise de masse relative de l'échantillon.
- Calculer alors la teneur massique du métal en aluminium résiduel, en fonction de  $\chi$  et de la prise de masse relative de l'échantillon.
- Ce modèle rend-il compte des données expérimentales de la Figure 4 ?

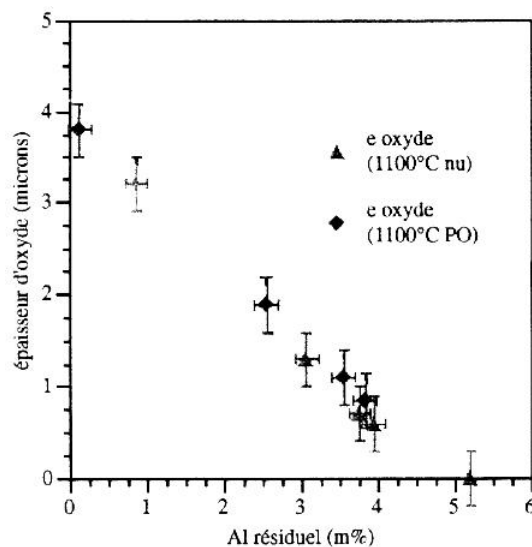


Figure 4 : Mesure de l'épaisseur de la couche d'alumine en fonction de la teneur résiduelle (massique) en aluminium dans le métal (d'après la thèse d'A. Germidis)

#### 1.5 DUREE DE VIE A 1100°C

Pour améliorer le rendement thermodynamique des moteurs, il est indispensable d'augmenter la température de la source chaude, donc des gaz de combustion. On se pose donc la question de savoir si la structure du convertisseur

catalytique pourrait tenir à des températures nettement plus élevées que les températures de fonctionnement actuelles (1100°C au lieu de 850 à 900°C).

Les analyses thermogravimétriques donnent la prise de masse par unité de surface et de temps, sous la forme :

$$\frac{\Delta m}{S} = (k_p \cdot t)^{1/2}, \text{ où } S \text{ est la surface de l'échantillon, } t \text{ est le temps et } k_p \text{ est la constante d'oxydation.}$$

- Au vu de la forme de la loi cinétique, quel est le phénomène qui contrôle probablement la cinétique d'oxydation ? Quelles peuvent être les espèces concernées ?
- Au vu de la Figure 5, la diffusion de l'aluminium dans le métal contrôle-t-elle la cinétique d'oxydation ?
- Exprimer la prise de masse relative, puis la teneur en aluminium résiduel en fonction du temps.
- On constate expérimentalement que l'oxydation devient catastrophique dès lors que la teneur en aluminium dans le métal devient inférieure à 2% en masse. Calculer la durée de vie (vis-à-vis de l'oxydation) du feuillard FeCrAl sous air sec à 1100°C.

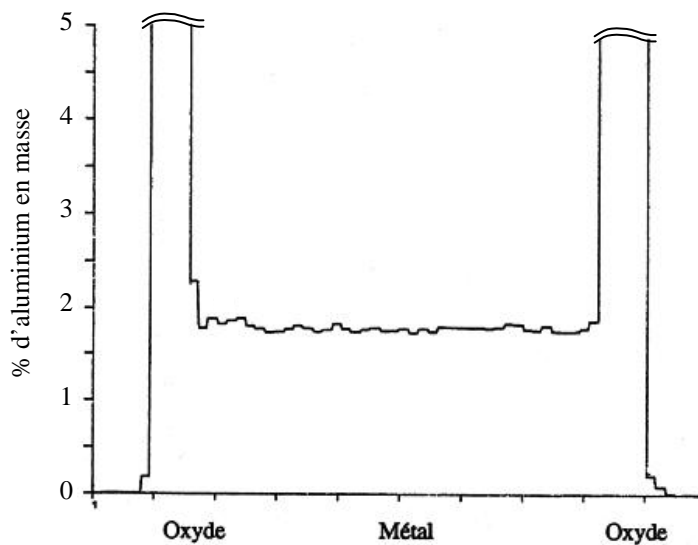


Figure 5 : Analyse, par spectrométrie des rayons X en sélection de longueur d'onde (microsonde électronique de Castaing), de la concentration massique en aluminium sur une coupe d'un feuillard FeCrAl oxydé. D'après la thèse d'A. Germidis

## EXERCICE 2 : SENSIBILISATION DES ACIERS INOXYDABLES A LA CORROSION LOCALISEE

Les aciers inoxydables austénitiques montrent une résistance élevée à la corrosion généralisée (dissolution uniforme) et à la corrosion localisée par piqûration (couplages galvaniques locaux près d'un précipité, par exemple). Ils sont largement utilisés dans l'industrie chimique et agroalimentaire. Ils peuvent néanmoins subir une forme de corrosion sévère que nous allons examiner dans cet exercice.

### 2.1 MISE EN EVIDENCE

La Figure 6 montre, en coupe, les dégâts occasionnés sur un acier inoxydable contenant environ 18% de chrome et 10% de nickel (« 18-10 ») par un milieu aqueux contenant des traces de fluorures.

Décrire la microstructure du matériau. Où la corrosion a-t-elle lieu préférentiellement ? Quelle est son étendue ? Quelle peut en être la conséquence sur la tenue de la pièce ?

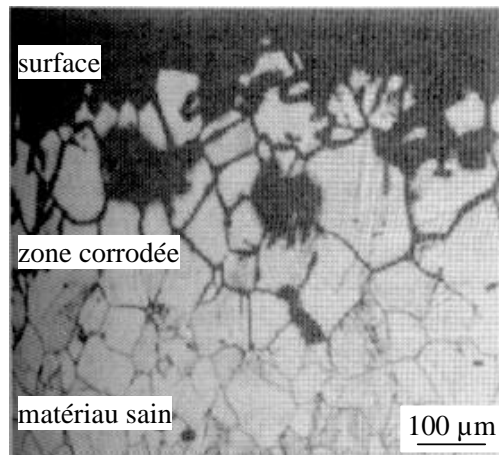


Figure 6 : Vue en coupe d'un acier inoxydable attaqué à 80°C par un milieu contenant une faible concentration d'ions fluorure (d'après ASM Handbook, voir Références) p. 779

## 2.2 MECANISME

La Figure 7 montre à fort grossissement la microstructure d'un acier inoxydable « sensible » à proximité des joints de grains. On constate la présence de carbures  $M_{23}C_6$ , ( $M > 85\%$  Cr) dans les joints de grains.

- Expliquer pourquoi ces phases se forment préférentiellement aux joints de grains.
- Donner le profil de concentration en chrome au cours de la formation de ces phases. Que peut-on redouter ?

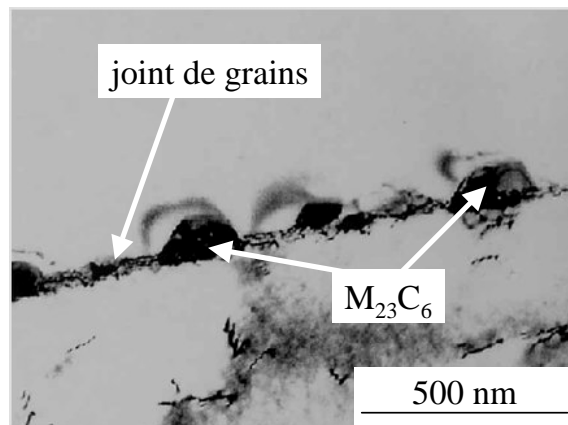


Figure 7 : Observation de précipités  $M_{23}C_6$  intergranulaires par microscopie électronique en transmission. D'après A.F. Padilha et P.R. Rios (voir Références)

## 2.3 QUANTIFICATION

Un acier est dit « sensibilisé » lorsque la teneur en chrome au voisinage des carbures tombe en-dessous de 10%. La Figure 8a montre une courbe obtenue par un test électrochimique, dite « courbe intensité-potentiel ». Pour établir cette courbe, on plonge un échantillon du matériau dans le milieu considéré et on fait lentement varier son potentiel tout en mesurant l'intensité du courant induit par les réactions électrochimiques. Une intensité positive signifie que l'acier est anodique (donc s'oxyde) tandis qu'une intensité négative signifie qu'il est cathodique.

Sur la courbe de la Figure 8a on distingue essentiellement quatre zones (potentiels croissants) :

- La zone cathodique ( $i < 0$ )
- La zone active : dissolution rapide du matériau
- La zone passive : le matériau se corrodé mais le film formé par les produits de réaction est suffisamment protecteur pour ralentir la diffusion des ions et la vitesse de corrosion devient faible
- La zone transpassive : le film perd son caractère protecteur et la corrosion devient catastrophique.

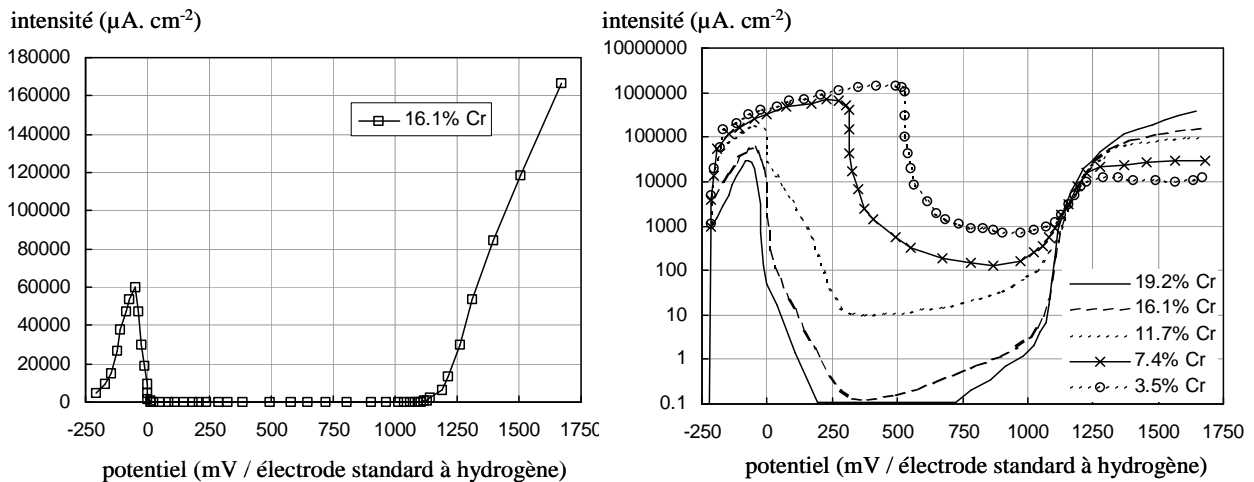


Figure 8 : Courbes intensité-potential des aciers inoxydables dans un certain milieu acide, en fonction de leur teneur en chrome. (a) acier à 16,1% de chrome ; (b) effet de la teneur en chrome. D'après Philibert et coll. (voir Références) p. 976

- Repérer chacune des zones sur la Figure 8a.
- On considère une pièce dont la durée de service en milieu acide est estimée à 4000 heures, pour un potentiel d'utilisation de 700 mV par rapport à l'électrode standard à hydrogène. On considère que la pièce n'est plus faiblante lorsque l'épaisseur de la couche attaquée est de l'ordre de 0,1mm. En utilisant les données de la Figure 8b, interpréter la valeur de 10% indiquée ci-dessus. On s'aidera des données du Tableau 2.

TABEAU 2 : QUELQUES DONNEES POUR LE CALCUL DE LA CORROSION D'UN ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE

Charge d'un électron (C)	Masse molaire du fer ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ )	Densité ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
$1,6 \cdot 10^{-19}$	56	$6,02 \cdot 10^{23}$	8,0

## 2.2 REMEDES

### 2.2.1 Eviter la précipitation des carbures $M_{23}C_6$

La Figure 9 montre un diagramme temps-température-précipitation sur un acier inoxydable 316. On fait subir au préalable un traitement thermique à 1250°C suivi d'une trempe à l'eau (refroidissement très énergique) afin de remettre les carbures en solution. Dans cet état métallurgique, le matériau ne contient donc initialement pas de carbures. On désire réaliser une pièce de tuyauterie pour réacteur chimique devant travailler à 550°C. Peut-on utiliser ce matériau dans l'état métallurgique décrit ci-dessus ?

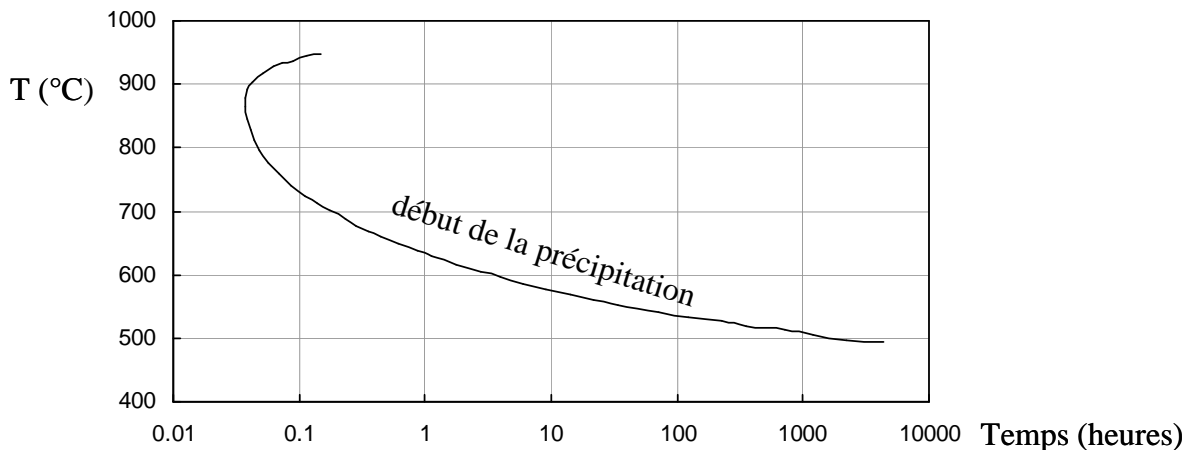


Figure 9 : Diagramme temps-température-précipitation des carbures de chrome  $M_{23}C_6$  dans un acier inoxydable austénitique 316 traité à 1250°C et refroidi par trempe à l'eau. D'après Padilha et Rios (voir Références)

### 2.2.2 Limiter les conséquences néfastes de la précipitation

On suppose qu'on doit utiliser l'acier inoxydable 316 dans les conditions de la question précédente et on cherche une solution métallurgique à la sensibilisation. Celle-ci peut apparaître dans certaines zones, notamment au voisinage des joints soudés, du fait des surchauffes locales provoquées par le soudage et du traitement thermique ultérieur de suppression des contraintes résiduelles (typiquement 650°C pendant 1 h).

Une solution possible est de maintenir la pièce suffisamment longtemps à haute température pour permettre la diffusion du chrome et ainsi uniformiser de nouveau sa concentration dans les joints de grains.

- L'acier 316 est-il a priori sensibilisé par le traitement thermique pratiqué après le soudage ?
- Les données sur la diffusion du chrome sont regroupées dans le Tableau 3. Le traitement thermique envisagé ne doit pas dépasser une vingtaine d'heures. Estimer la distance de diffusion à utiliser et proposer une température de traitement.

TABLEAU 2 : COEFFICIENTS DE LA LOI D'ARRHENIUS DE LA DIFFUSION DU CHROME DANS LES JOINTS DE GRAINS D'UN ACIER INOXYDABLE AUSTENITIQUE « 18-8 » ENTRE 600 ET 850°C

$D_0$ ( $m^2.s^{-1}$ )	Q (kJ/mol)	R ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$5,3. 10^{-6}$	227	8,31

### 2.2.3 Evaluation d'un nouveau procédé de traitement de surface

Les propriétés dégradées par la sensibilisation étant liées à la surface du matériau, on pense à modifier ses propriétés superficielles par un traitement dit de « laser surface melting » : on passe rapidement un faisceau laser sur l'ensemble de la surface, ce qui provoque un échauffement local et un refroidissement très rapide. On espère ainsi « désensibiliser » le matériau.

- Que se passe-t-il sous la surface du matériau lors de ce traitement ?
- Peut-on utiliser un matériau ainsi traité dans un milieu acide à basse température (typiquement < 200°C) ?
- Peut-on utiliser un matériau ainsi traité pour la pièce de tuyauterie évoquée précédemment ?

## REFERENCES ET LECTURES COMPLEMENTAIRES

**A. Germidis**, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (1996)

*ASM Handbook vol. 11, Failure Analysis and Prevention*, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 779

**A.F. Padilha, P.R. Rios**, *ISIJ International* 42 (2002) 325-337

**J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade**, *Métallurgie, du minerai au matériau*, seconde édition, Masson, Paris (1998), p. 41 et chapitres sur la corrosion



## CHAPITRE XXV : DURABILITE ET EFFETS D'ENVIRONNEMENT (CORRIGE)

A.-F. GOURGUES-LORENZON

### EXERCICE 1 : TENUE A L'OXYDATION DES ALLIAGES POUR CONVERTISSEURS CATALYTIQUES METALLIQUES

#### 1.2 DETERMINATION DE LA NATURE DE L'OXYDE FORME

L'oxyde le plus stable est l'alumine  $Al_2O_3$ , suivi de l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ , puis de l'oxyde de fer  $FeO$ .

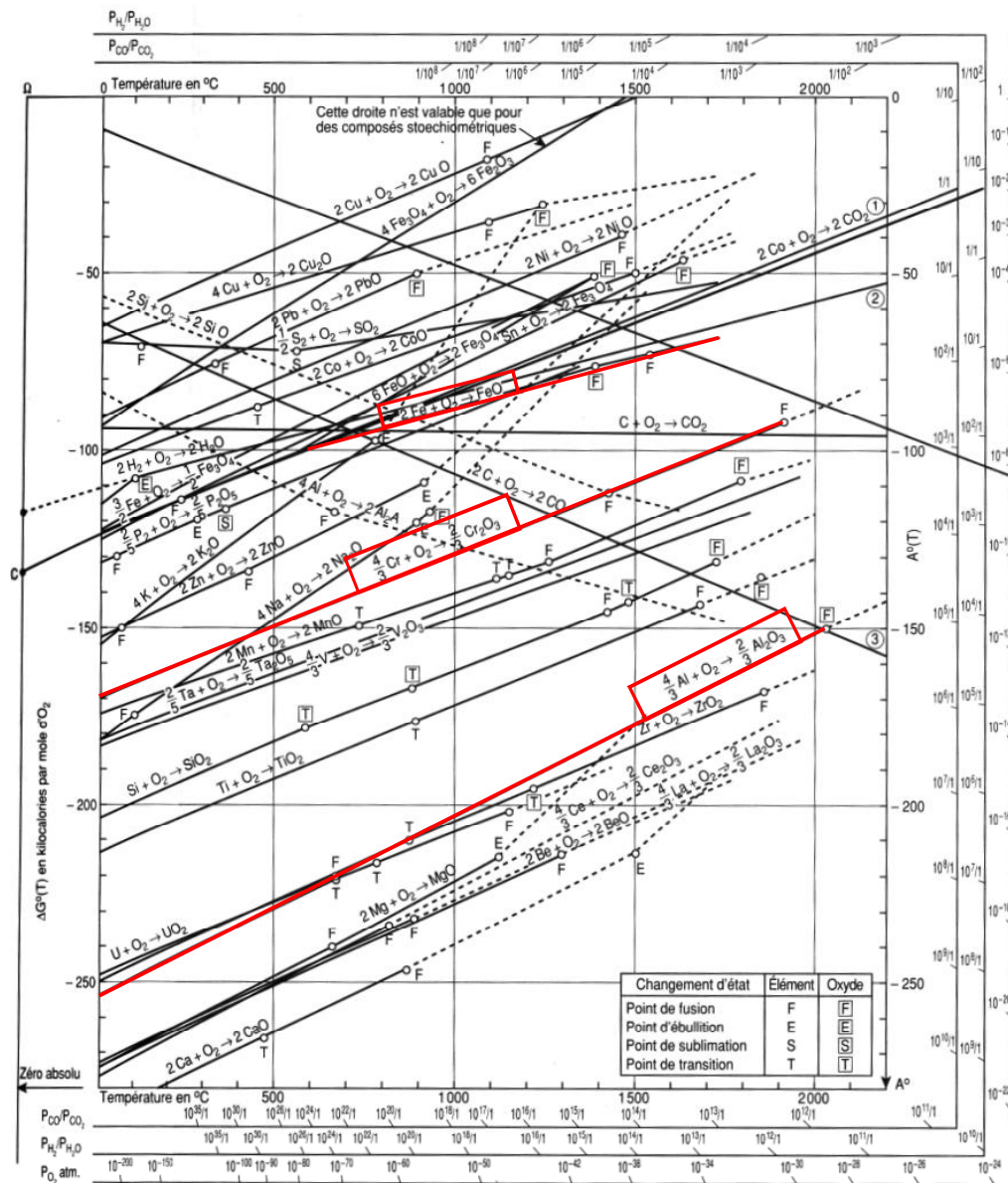


Figure 1 : Diagramme d'Ellingham

Écriture des réactions chimiques : reprendre simplement ce qui est écrit sur le diagramme d'Ellingham (Figure 1).

### 1.3 CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDE

- Avec un RPB aussi élevé, on ne peut pas demander au métal de se déformer de 50% en surface. La croissance de l'oxyde a donc lieu le long de la normale à la surface oxydée.
- Etant donnée la géométrie étudiée, ne pas oublier que l'échantillon a deux faces.
- Calcul de l'épaisseur d'oxyde :

$$e_{oxyde} = RPB \cdot (e_m^0 - e_m) \quad [1]$$

Ici,  $e_{oxyde}$  est l'épaisseur d'oxyde sur une face,  $e_m$  est la demi-épaisseur de métal, de valeur initiale  $e_m^0$ .

### 1.4 EPAISSEUR MAXIMALE D'ALUMINE FORMEE

- L'hypothèse de tôle infinie se justifie par le fait que les effets de bord sont très faibles, étant donnée la faible épaisseur du feuillard (45  $\mu\text{m}$  pour un échantillon de 1  $\text{cm}^2$ ).
- La stœchiométrie implique que la masse d'aluminium consommé est égale à la masse d'oxygène capté divisée par  $\chi$  : on capte 3 atomes d'oxygène pour 2 atomes d'aluminium consommés.
- On en déduit, en écrivant que le gain de masse  $\Delta m$  est une prise d'oxygène :

$$(\% \text{ Al résiduel}) = (\% \text{ Al initial}) - \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\Delta m}{m} \quad [2]$$

- Pour savoir si le modèle rend compte des données de la Figure 4, il faut calculer l'épaisseur d'oxyde (donnée par le modèle) en fonction de la teneur en aluminium résiduel. On écrit pour cela, sur l'ensemble de la surface libre :

$$e_{ox} = RPB \cdot e_{FeCrAl} \cdot \frac{(\% \text{ Al initial}) - (\% \text{ Al résiduel})}{100} \quad [3]$$

On trouve une droite, de pente négative et la valeur de  $e_{ox}$  s'annule pour un %Al égal à la teneur initiale. On trouve, d'après la Figure 4 :

- % Al initial = 5,2%
- Ordonnée à l'origine :  $e_{ox} = 3,54 \cdot 45 \cdot 5,2 = 8,28 \mu\text{m}$  sur l'ensemble de la surface, soit 4,14  $\mu\text{m}$  par face.

La droite passant par ces deux points est reportée sur la Figure 2. On constate que le modèle représente assez bien les données expérimentales mais les surestime légèrement.

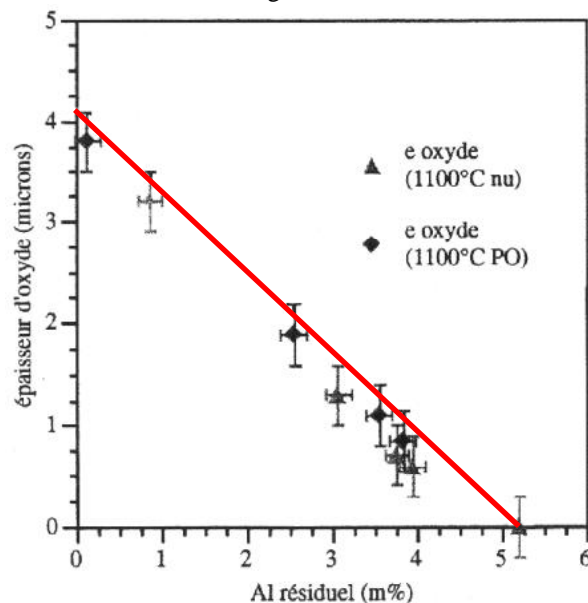


Figure 2 : Epaisseur d'oxyde en fonction de la teneur résiduelle en aluminium dans le métal

### 1.5 DUREE DE VIE A 1100°C

La loi cinétique est en racine carrée du temps, on soupçonne donc un contrôle par la diffusion d'une espèce chimique (au moins). Il peut s'agir soit de l'aluminium (dans le métal ou dans l'oxyde), soit de l'oxygène.

Au vu de la Figure 5, la teneur en aluminium est constante dans le métal. L'aluminium diffuse suffisamment vite dans le métal pour que sa concentration soit homogène partout. La diffusion de l'aluminium dans le métal n'est donc pas le phénomène limitant la cinétique d'oxydation.

Pour cette question, il est important de se rappeler que l'oxyde se forme sur les deux faces. On en déduit :

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\rho_{FeCrAl} \cdot e_{FeCrAl}}{2} \cdot \frac{\Delta m}{m} \quad [4]$$

soit, en remplaçant le terme de gauche par la loi cinétique expérimentale et la prise de masse relative en fonction de la teneur en aluminium résiduel :

$$(k_p \cdot t)^{1/2} = \frac{\rho_{FeCrAl} \cdot e_{FeCrAl}}{2} \cdot \chi \cdot \frac{(\% Al \text{ initial}) - (\% Al \text{ résiduel})}{100} \quad [5]$$

Application numérique : pour 5,2 % d'aluminium à  $t = 0$  et 2 % d'aluminium en fin de vie, on trouve d'abord  $\chi = 0,888889$ , puis  $(k_p \cdot t)^{1/2} = 0,004672$  (en exprimant tout en kg et en m !), puis enfin  $t = 545690$  secondes soit environ 151 heures de plein fonctionnement.

## COMMENTAIRES

La durée de vie correspond à peu d'heures de moteur à plein régime : c'est surtout au début (transitoires d'allumage, starter...) que la température est la plus élevée dans le convertisseur. Elle est plus basse en régime de croisière. La conduite sur trajets courts est donc plus pénalisante pour le convertisseur que les longs trajets. Par ailleurs, le monolithe est soumis à d'autres contraintes, notamment liées au cycle thermique, qui influencent sa durée de vie d'une manière encore plus importante que l'oxydation. Signalons enfin que le coût des convertisseurs métalliques est nettement plus élevé que celui des convertisseurs céramiques, ce qui les destine au marché haut de gamme.

## EXERCICE 2 : SENSIBILISATION DES ACIERS INOXYDABLES A LA CORROSION LOCALISEE

### 2.1 MISE EN EVIDENCE

La microstructure du matériau est composée de grains d'une taille de 100 à 200  $\mu\text{m}$  environ. Les joints de grains apparaissent « épais » et sombres : c'est là qu'est apparue la corrosion. Ils ont été attaqués par le milieu environnant. La zone endommagée s'étend sur environ 500  $\mu\text{m}$ .

On peut craindre un déchaussement des grains, ce qu'on voit à certains endroits, avec pour conséquences une perte de matière et une forte augmentation de la rugosité.

### 2.2 MECANISME

Les carbures se forment principalement dans les joints de grains pour deux raisons principales :

- L'énergie d'interface nette créée y est moins élevée que dans le reste du matériau, ce qui favorise la germination.
- La diffusion du chrome (étape limitante car c'est un soluté en substitution) y est sans doute plus rapide que dans les grains, ce qui favorise une croissance rapide.

On s'attend à un appauvrissement local en chrome près des carbures, le chrome étant « pompé » par ceux-ci sans avoir le temps de diffuser suffisamment vite vers l'interface matrice-précipité. On s'attend donc à un profil de concentration en chrome de la forme donnée par la Figure 3. La teneur en chrome risque de s'abaisser localement au point que l'acier ne sera plus « inoxydable » au voisinage des carbures.

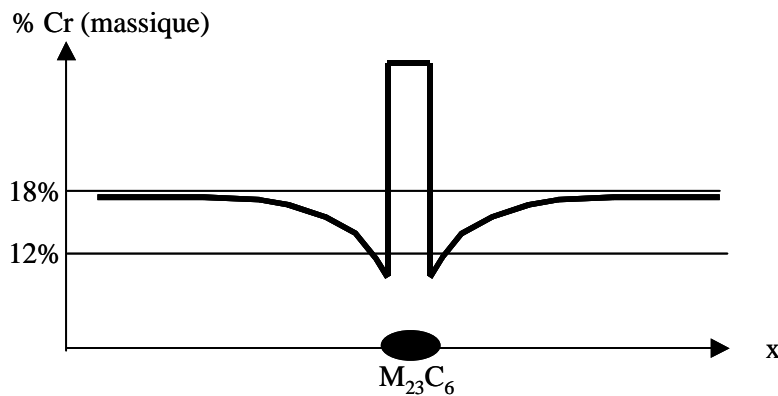


Figure 3 : Schéma du profil de concentration en chrome près des carbures  $M_{23}C_6$

### 2.3 QUANTIFICATION

Les différentes parties de la courbe intensité-potentiel sont repérées sur la Figure 4. La zone cathodique n'est pas indiquée car partout l'intensité est positive. Elle se situe aux potentiels encore plus faibles.

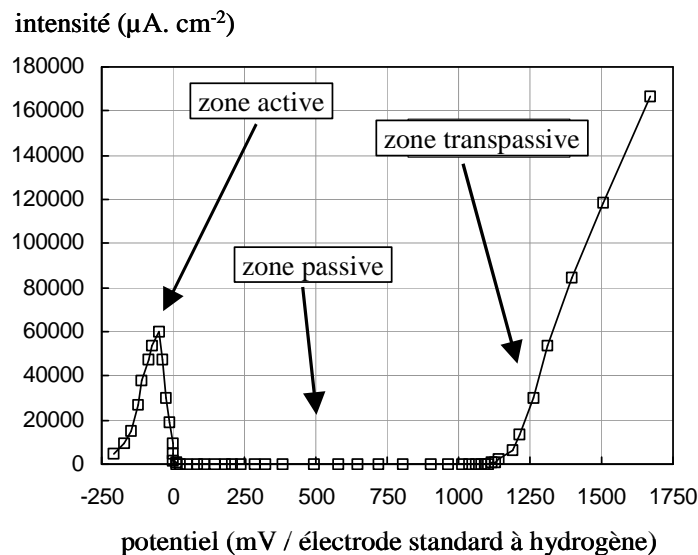


Figure 4 : Repérage des différentes parties d'une courbe intensité-potentiel

Teneur limite en chrome : on commence par calculer le taux de corrosion en fonction de l'intensité du courant anodique, afin de déterminer dans quel ordre d'intensité la pièce peut tenir 4000 heures. Pour cela, on calcule à combien un courant de  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  correspond, en cm dissous par seconde. On fait donc les calculs suivants :

$1 \mu\text{A} = 10^{-6} \text{ A} = 10^{-6} \text{ C}\cdot\text{s}^{-1}$  soit (en utilisant la charge de l'électron) :

$$1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ correspond à } \frac{10^{-6}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \text{ électrons par seconde et par centimètre carré} \quad [6]$$

soit encore, en comptant les moles d'électrons par seconde et en supposant que le fer se dissout sous la forme de  $\text{Fe}^{3+}$  (3 électrons perdus par atome de fer) :

$$1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ correspond à } \frac{10^{-6}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot \frac{56}{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \text{ grammes de métal par seconde et par centimètre carré} \quad [7]$$

Pour connaître l'épaisseur de métal dissous, il suffit de tenir compte de la densité du métal :

$$1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ correspond à } \frac{10^{-6}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot \frac{56}{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{8} \text{ cm de métal par seconde.} \quad [8]$$

Les épaisseurs dissoutes en 4000 heures sont reportées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1 : EPAISSEUR DE METAL DISSOUS EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT ANODIQUE

$i$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	1	10	100	1000
épaisseur dissoute en 4000 heures ( $\mu\text{m}$ )	3,49	34,9	349	3490

Pour une teneur en chrome de 11,7% l'intensité est de l'ordre de  $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , alors que pour 7,4% de chrome on dépasse  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ce qui donne une épaisseur dissoute supérieure au seuil de défaillance. On est donc dans le bon ordre de grandeur.

## 2.2 REMEDES

### 2.2.1 Eviter la précipitation des carbures $M_{23}C_6$

A  $550^\circ\text{C}$ , dans cet état métallurgique, la précipitation des carbures intervient dès une centaine d'heures soit environ 4 jours : c'est évidemment inacceptable pour une pièce devant tenir des dizaines de milliers d'heures. Cet acier est donc inutilisable dans cet état métallurgique pour l'application visée.

### 2.2.2 Limiter les conséquences néfastes de la précipitation

- L'acier 316 est sensibilisé par le traitement thermique pratiqué après le soudage puisque à  $650^\circ\text{C}$  la précipitation intervient au bout d'environ une heure.
- La distance de diffusion est estimée à environ  $0,5 \mu\text{m}$  soit la distance entre carbures.
- On calcule les valeurs du coefficient de diffusion en utilisant la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [9]$$

On prend garde d'exprimer l'énergie d'activation  $Q$  en  $\text{J/mol}$  pour utiliser la valeur de  $R$  donnée dans le Tableau 2 de l'énoncé.

Le temps nécessaire pour uniformiser la composition sur une distance  $x$  est de l'ordre de :

$$x = \sqrt{DT} \text{ soit : } t = \frac{x^2}{D} \quad [10]$$

Les valeurs du coefficient de diffusion et du temps caractéristique sont données dans le Tableau 2 pour quelques températures typiques. On choisit une température légèrement supérieure à  $700^\circ\text{C}$  pour assurer une bonne redistribution du chrome dans la microstructure.

TABLEAU 2 : QUELQUES VALEURS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION ET DU TEMPS CARACTERISTIQUE DE DIFFUSION POUR DIFFERENTES TEMPERATURES POSSIBLES DE TRAITEMENT THERMIQUE DE « DESENSIBILISATION »

T ( $^\circ\text{C}$ )	650	700	750	800	850
D ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	$7,54 \cdot 10^{-19}$	$3,45 \cdot 10^{-18}$	$1,36 \cdot 10^{-17}$	$4,71 \cdot 10^{-17}$	$1,46 \cdot 10^{-16}$
temps (h)	92	20	5,1	1,5	0,5

### **2.2.3 Evaluation d'un nouveau procédé de traitement de surface**

Lors du traitement, comme son nom l'indique, la surface elle-même fond et se solidifie trop rapidement pour permettre aux carbures de précipiter. Au-dessous de la surface, la température montre au-dessus de la température de stabilité des carbures, ce qui fait que sur une certaine épaisseur les carbures sont remis en solution. Le matériau est donc superficiellement dans un état métallurgique proche de celui correspondant au diagramme TTP de la Figure 9 de l'énoncé.

A basse température, on n'attend aucune précipitation d'après cette même Figure 9, le matériau peut donc être utilisé sans danger de sensibilisation à la corrosion intergranulaire.

A haute température le risque de précipitation est réel et comme pour la question le matériau ne peut pas être utilisé.

### **COMMENTAIRES**

En pratique, la désensibilisation peut être pratiquée dans certains cas. Pour des applications à haute température et lorsque aucun traitement thermique de désensibilisation n'est possible (grosse pièce de forte épaisseur soudée sur chantier, par exemple), il faut trouver un autre moyen de ne pas appauvrir les joints de grains en chrome. Deux solutions sont utilisées :

- baisser le taux de carbone (grande 316L :  $C < 0,03\%$  massique) quitte à augmenter le taux d'azote (pas de formation de nitrures de chrome)
- ajouter des éléments tels que le titane ou le niobium (alliages 321 et 347), qui piègent le carbone sous forme de petits carbures sans appauvrir localement le matériau en chrome. Ces aciers sont dits « stabilisés ».

La technologie évoluant, les taux très bas de carbone sont maintenant accessibles à bas coût sur les aciers inoxydables et la première des solutions est actuellement largement utilisée.