


# THÈSE

**En vue de l'obtention du**

# DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

**Discipline ou spécialité :**

Science et Génie des Matériaux

---

**Présentée et soutenue par :**

M. ANDRE EBEL

le jeudi 6 septembre 2018

**Titre :**

## Etude de l'endommagement des matériaux pour face échappement des moteurs automobiles en service

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux ( CIRIMAT)

**Directeur(s) de Thèse :**

M. JACQUES LACAZE

M. BENOIT MALARD

**Rapporteurs :**

M. ALAIN HAZOTTE, UNIVERSITE LORRAINE

M. FABIEN SZMYTKA, ENSTA PARISTECH

**Membre(s) du jury :**

M. DENIS DELAGNES, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Président

M. BENOIT MALARD, TOULOUSE INP, Membre

M. JACQUES LACAZE, CNRS TOULOUSE, Membre

MME VALERIE PARRY, INP GRENOBLE, Membre

# Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) entre Renault SA et le Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) de Toulouse. Dans ce cadre, j'ai été accueilli pendant la durée de la thèse à la fois au sein de la direction des matériaux sur le site du Technocentre Renault de Guyancourt et de l'équipe MEcanique, Microstructure, Oxydation, corrosion (MEMO) du CIRIMAT hébergée sur le site de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET) de Toulouse. Ainsi, en rédigeant ces quelques lignes avant d'envoyer la version définitive de la thèse à la bibliothèque de l'université de Toulouse, je clôture une aventure de recherche appliquée à l'automobile à Toulouse de presque 4 années.

Je tiens donc à remercier en premier lieu Mathieu Beranger de la direction des moteurs de Renault pour m'avoir donné ma chance à la fin de ma formation d'ingénieur et m'avoir permis de mettre un pied dans ce domaine ainsi que dans celui du calcul numérique multi-physique.

A l'époque, j'étais loin de penser que cette première expérience aller déboucher sur une thèse. C'était sans compter les nombreuses rencontres que j'allais faire aux travers des différentes directions de Renault pendant ces quelques mois de stage de fin d'études. Après avoir entendu parler d'un sujet de thèse sur la face échappement par Mathieu, j'ai vite rencontré le porteur du projet et, sans même me rendre compte que la discussion informelle pour demander des renseignements se transformait en entretien technique, j'étais retenu pour la thèse.

J'ai donc commencé cette aventure à Toulouse, puis entre Toulouse et Paris. Il a d'abord été question de définir le projet de thèse puis de le piloter. Je voudrais remercier mes directeurs de thèse du CIRIMAT Benoit Malard et Jacques Lacaze ainsi que Loic Vaissière, qui a assuré le suivi de la thèse au sein de Renault, de m'avoir laissé une grande liberté dans cet exercice.

Cette liberté m'a permis de découvrir et d'explorer les différentes thématiques impliquées dans la problématique de thèse. A ce titre, je souhaiterais remercier mes « consultants » au sein du CIRIMAT et de Renault. Daniel Monceau pour m'avoir intégré au sein de la « team » oxydation et d'avoir créé cet espace d'échange et de transmission privilégié au sein des doctorants et post-doctorants autour de cette thématique. Dominique Poquillon pour ton suivi et tes enseignements sur les aspects mécaniques de la thèse. Jacques Lacaze, pour m'avoir fait entrer dans le monde de la fonderie, de la métallurgie de façon plus générale et de la thermodynamique. Mathieu Beranger et Cedric Roffe pour votre aide régulière pour le maillage et les calculs thermomécaniques.

Ces travaux ne seraient également pas ce qu'ils sont sans l'excellent cadre de travail qu'offre le CIRIMAT et la bonne ambiance que j'y ai trouvé. C'est l'occasion pour moi de remercier tous les doctorants et post-doctorants avec qui j'ai pu échanger pendant la durée de cette thèse avec en premier lieu mes collègues de bureau successifs (Ugras, Aurélien, Matthieu, Alexandre) et les membres de la « team » oxydation (Charlotte, Aurélien, Tom et j'en passe...). Je souhaiterais également remercier les techniciens, Alexandre Freulon et Ronan Mainguy, ainsi que le secrétariat, Katia Reliquet et Caroline Job, qui font un travail remarquable pour maintenir ce cadre de travail.

Ce cadre ne fait cependant pas tout et je dois aussi remercier mes proches et surtout mes colocataires successifs (Maxime, Pierre, Marie) pour m'avoir supporté, dans tous les sens du terme, pendant ces 3 dernières années.

Enfin, je ne peux que remercier une nouvelle fois Jacques Lacaze pour sa lecture rapide, affutée et incisive lorsqu'il a fallu rédiger les différents livrables, de même que les résumés, les articles et finalement le manuscrit de thèse que vous tenez entre les mains.

Bien que le résultat soit loin de me satisfaire entièrement, il reflète le travail et la réflexion menés pendant la durée de la thèse. Je dois remercier les membres du jury et plus particulièrement les rapporteurs Fabien Szmytka et Alain Hazotte pour avoir accepté de lire et corriger ce travail peu digeste pendant vos congés d'été.

# Table des matières

Introduction ..... 1
Chapitre 1 : Bibliographie ..... 3
Introduction ..... 3
1. Matériaux moulés pour face échappement ..... 4
2. Fatigue thermomécanique ..... 16
3. Oxydation à chaud ..... 30
Conclusions ..... 50
Chapitre 2 : Méthodes et modélisation ..... 52
Introduction ..... 52
1. Matériaux de l'étude et expertise de pièce ..... 53
2. Etude de l'oxydation et de la stabilité microstructurale ..... 54
3. Comportement mécanique ..... 60
4. Fatigue thermomécanique ..... 62
5. Caractérisations ..... 75
Conclusions ..... 77
Chapitre 3 : Etude de la fonte GS SiMo+ ..... 78
Résumé ..... 78
1. Microstructure et domaine de stabilité ..... 80
2. Oxydation et décarburation ..... 87
3. Evolution de la microstructure ..... 130
4. Effet de l'oxydation et du vieillissement sur les propriétés mécaniques ..... 138
5. Fatigue thermomécanique ..... 152
6. Représentativité ..... 163
Conclusions ..... 169
Chapitre 4 : Etude de l'acier 1.4826Nb ..... 170
Résumé ..... 170
1. Microstructure et stabilité ..... 172
2. Oxydation continue sous air sec ..... 180
3. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation continue ..... 192
4. Oxydation cyclique ..... 212
5. Effet de l'oxydation et du vieillissement sur les propriétés mécaniques ..... 228
6. Fatigue thermomécanique ..... 240
7. Représentativité ..... 255
Conclusions ..... 267
Chapitre 5 : Perspectives ..... 268
1. Fonte GS SiMo+ ..... 268
2. Acier 1.4826Nb ..... 269
3. Amélioration de l'essai de fatigue thermomécanique par dilatation restreinte ..... 270
4. Etude de l'effet de la vapeur d'eau sur l'initiation de fissure ..... 270
5. Amélioration des lois de comportements ..... 270
Références ..... 271
Annexe A ..... 279
Annexe B ..... 280
Annexe C ..... 281
Annexe D ..... 282
Annexe E ..... 283

# Introduction

Dans un contexte général de réduction de la pollution atmosphérique, l'industrie automobile cherche à augmenter le rendement des moteurs thermiques pour en limiter la consommation et les émissions.

Pour satisfaire cet objectif, les températures de combustion sont en constante augmentation, ce qui entraîne une augmentation de la sollicitation thermique de la face échappement de ces moteurs.

Ces pièces étant bridées et non refroidies, elles sont exposées à des températures élevées qui provoquent des contraintes thermomécaniques cycliques et peuvent aboutir à la déformation et/ou à la fissuration de la pièce. L'augmentation de la température maximale de cette sollicitation accentue les phénomènes de fluage, d'oxydation et de vieillissement thermique pouvant avoir lieu à haute température. Si le fluage est généralement caractérisé à des fins de comparaison des matériaux et de dimensionnement, le comportement en oxydation et l'évolution de la microstructure en conditions de service restent souvent mal caractérisés.

Cette constante augmentation des températures nécessite d'évaluer la durabilité des matériaux à des températures supérieures à celles rencontrées en service ou d'évaluer l'utilisation de nouveaux matériaux. Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif d'évaluer l'augmentation de la température maximale d'utilisation en service de deux matériaux de référence utilisés sur face échappement de moteurs Diesel et à essence.

Les propriétés mécaniques des matériaux de l'étude, la fonte GS SiMo+ et l'acier inoxydable W.Nr. 1.4826Nb, étant déjà connues aux températures considérées, l'étude s'est focalisée sur l'effet de la température sur l'oxydation et l'évolution de la microstructure, leurs effets sur les propriétés mécaniques à température ambiante et l'initiation de fissure en fatigue thermomécanique. Les gaz de combustion présentant une forte part de vapeur d'eau, l'effet de la vapeur d'eau a également été considéré.

Dans un premier temps, les matériaux de l'étude ont été caractérisés ainsi que leur stabilité microstructurale. L'effet de la température et de l'environnement a été mis en avant par le biais d'essais d'oxydation continus sous air sec et humide à différentes températures. L'effet des cycles thermiques de courte durée rencontrés en service a été étudié par le biais d'essais d'oxydation cyclique sous air ambiant et humide.

Des essais de traction à température ambiante ont ensuite été réalisés sur des éprouvettes ayant subi des traitements thermiques continus et cycliques sous air ambiant.

Un montage de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle entre un support en carbure de silicium et une éprouvette métallique en V a été conçu pour être utilisé sur un banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlée afin d'étudier les mécanismes de fissuration et d'endommagement en fatigue thermomécanique ainsi que l'effet de l'environnement sur l'initiation de fissures dans ces conditions.

Enfin, les résultats obtenus ont été comparés aux résultats d'expertises de pièces après essai de validation sur banc moteur ou sollicitation en clientèle.

# Chapitre 1 : Bibliographie

## Introduction

Sur un moteur à explosion, les cylindres sont alimentés en air frais par la ligne d'admission et les gaz brûlés issus de la réaction de combustion sont évacués par la ligne d'échappement (cf. Figure 1)

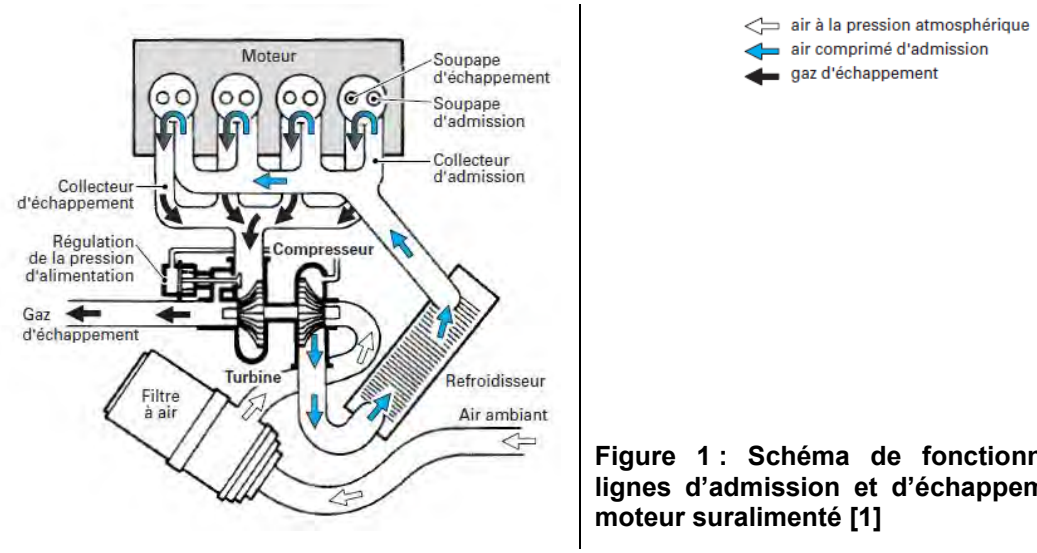



**Figure 1 : Schéma de fonctionnement des lignes d'admission et d'échappement sur un moteur suralimenté [1]**

Cette dernière est un sous ensemble du moteur qui a pour fonction d'évacuer et de dépolluer les gaz d'échappement. Elle est constituée de l'ensemble des pièces traitant les gaz d'échappement lors de leur trajet de la culasse jusqu'à l'environnement extérieur. Parmi ces pièces, la face échappement fait référence aux pièces recueillant les gaz en sortie de culasse et dont les températures sont les plus élevées : le collecteur d'échappement et le corps de turbine du turbocompresseur. Les gaz de combustion sont ensuite envoyés vers les pièces aval de la ligne d'échappement : pot catalyseur, filtre à particules, pot d'échappement….
Contrairement à la culasse qui est refroidie par circulation d'eau, la face échappement ne l'est pas. En fonctionnement, la chaleur des gaz de combustion provoque donc un échauffement des parois de ces pièces. A couple et régime maximaux, les gaz de combustion peuvent atteindre les températures de l'ordre de 800-850°C sur un moteur Diesel et 980-1050°C sur un moteur à essence suralimenté.

Cette forte sollicitation thermique provoque l'apparition de forts gradients thermiques aussi bien locaux, dans l'épaisseur de la paroi, que globaux, à l'échelle de la pièce. Ces gradients engendrent des contraintes thermomécaniques. La variation de ces contraintes dans le temps du fait des arrêts et démarrages successifs et des variations de couple-régime en fonctionnement du moteur entraînent la ruine de la pièce par fissuration ou par dérive dimensionnelle suite à l'accumulation de déformations irréversibles. De plus, l'oxydation par les gaz de combustion qui traversent les pièces engendre une dégradation du matériau en surface qui peut accélérer la fissuration ou encore entrainer la ruine des composants avals (roue de turbine, filtre à particule) si l'oxyde formé n'est pas adhérent.

Pour garantir la durée de vie des pièces, les matériaux doivent être choisis avec soin, mais la conception doit également être adaptée en fonction du matériau choisi. Le matériau doit résister à cet ensemble de sollicitations aussi bien thermiques, mécaniques qu'environnementales. Si les propriétés du matériau choisi sont bien connues, en particulier le comportement mécanique, la géométrie de la pièce peut être optimisée afin de réduire les efforts apparaissant en service et ainsi garantir la durabilité de la structure. Dans le même temps, les aspects techniques et économiques de la mise en œuvre de ces matériaux sont également à considérer afin d'obtenir une pièce réalisable de façon reproductible avec les propriétés voulues et le meilleur rapport performance/prix.

Les solutions techniques et les matériaux pour réaliser les pièces de face échappement varient selon les applications. Les collecteurs d'échappement peuvent être réalisés en tôles mécano-soudées ou en fonderie. Néanmoins, les solutions mécano-soudées ne sont actuellement utilisées que sur les moteurs atmosphériques à essence. Les solutions mises en œuvre sur les moteurs suralimentés sont toutes réalisées en fonderie avec des fontes pour les moteurs Diesel et des aciers pour les moteurs à essence.

# 1. Matériaux moulés pour face échappement

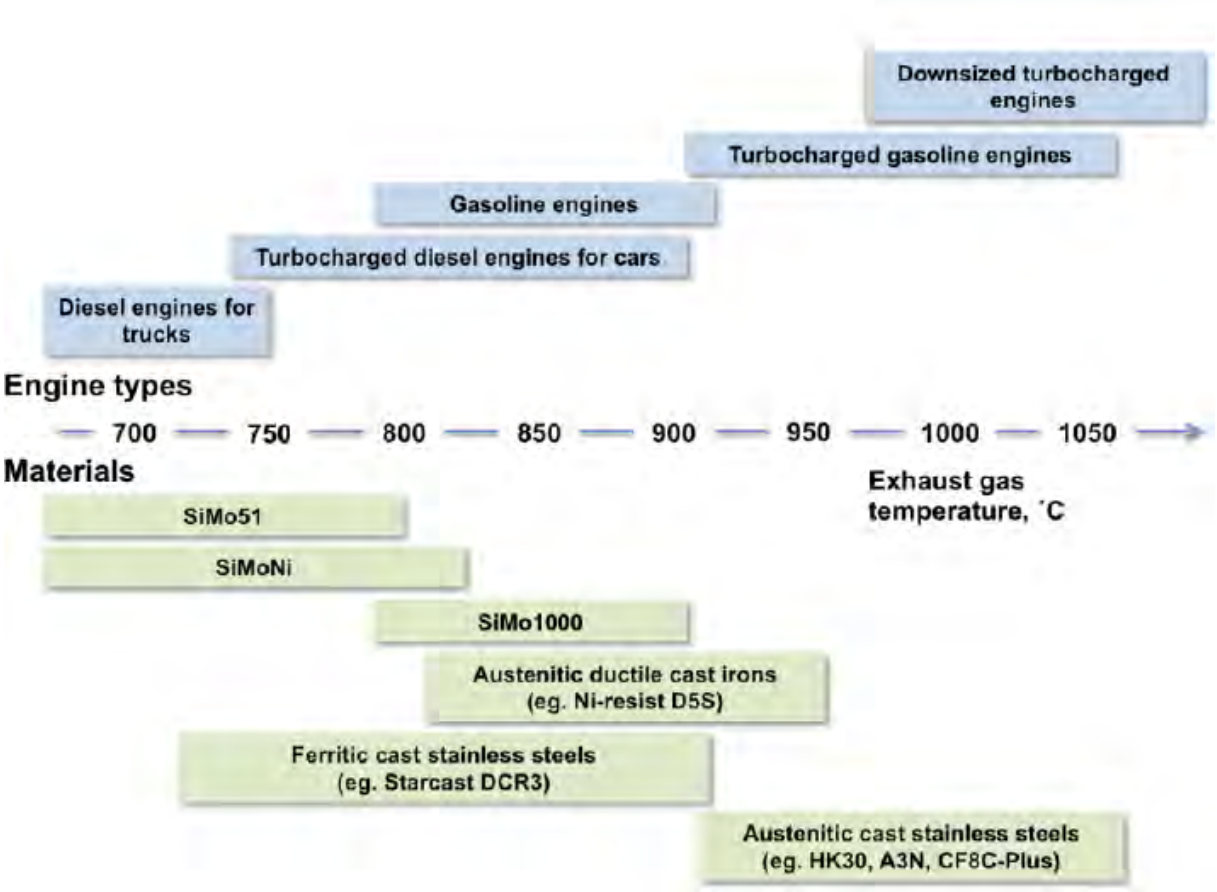



**Figure 2 : Illustration des relations entre types de moteur, températures des gaz d'échappement et choix des matériaux [1]**

Quatre grands groupes de matériaux sont généralement utilisés pour cette application en fonderie [2]:

- Les fontes ferritiques à forte teneur en silicium et en molybdène
- Les fontes austénitiques à forte teneur en nickel
- Les aciers inoxydables ferritiques moulés de type Fe-20Cr
- Les aciers inoxydables austénitiques moulés de type Fe-20Cr-10Ni

Ces différents matériaux sont utilisés pour différentes applications (véhicules légers ou poids lourds) et différentes gammes de températures maximales des gaz d'échappement pour lesquelles leur résistance est généralement validée par des essais d'endurance sur banc moteur (cf. Figure 2).

L'objet de cette partie est de présenter la microstructure de ces matériaux et leur solidification. L'influence de la composition sur la microstructure, la stabilité microstructurale, la coulabilité et les propriétés thermiques et mécaniques seront évoqués.

Le but est de comprendre comment la composition et la microstructure peuvent conditionner la mise en œuvre d'un alliage pour application sur face échappement et déterminer sa température limite d'utilisation en service.

## 1.1. Fontes

Les fontes sont des alliages ferreux avec plus de 2% massique de carbone. Cette forte teneur en carbone est associée à une température de fusion basse et une grande fluidité, ce qui leur confère une très bonne coulabilité.

De façon générale, la microstructure des fontes est constituée d'une matrice métallique, de carbures et de graphite. La structure de la matrice, la distribution et la morphologie des particules de graphite et des carbures varient selon la composition de la fonte, du traitement d'inoculation et de sphéroïdisation mis en œuvre, de la vitesse de refroidissement et des éventuels traitements thermiques subis.

Les fontes utilisées sur la face échappement ont une matrice ferritique (série SiMo), ferrito-perlitique ou austénitique (série Ni-Resist).

La morphologie du graphite est gouvernée par les mécanismes de croissance du graphite lors de la solidification. L'ajout de certains éléments permet de contrôler ces mécanismes et d'agir sur la morphologie du graphite. Le graphite peut alors prendre une forme sphéroïdale (fonte GS), lamellaire (fonte GL) ou encore vermiculaire (fonte GV).

Ces différentes caractéristiques de la microstructure des fontes dictent une grande partie de leurs propriétés mécaniques et thermiques.

### 1.1.1. Différentes nuances

Les différentes nuances utilisées sur face échappement sont résumées dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Désignation, structure de la matrice, composition et carbone équivalent des fontes utilisées sur face échappement (CE=%C+%Si/3)**

| Désignation | Matrice | C | Si | Mo | Cr | Ni | Al | CE |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| GL 03 | Perlite | 3,1-3,5 | 1,9-2,4 | | | | | |
| GS 50 | α | 3,3-3,8 | 2,4-3,3 | | | | | |
| GS SiMo | α | 3,2-3,6 | 3,8-4,2 | 0,4-0,6 | | | | 4,73 |
| GS SiMo+ | α | 3,0-3,4 | 4,4-4,9 | 0,4 – 0,6 | | | | 4,73 |
| GV SiMo | α | 3,0-3,6 | 4,0-4,6 | 0,4-0,7 | | | | 4,73 |
| GS SiMoCr | α | 3,2-3,6 | 4,4-4,9 | 0,5-0,7 | 0,8 | | | 4,74 |
| SiMo1000 | α | 2,5 | 5,5 | | 0,15 | | 2,9Al | 4,33 |
| D5S | γ | 1,8-2,4 | 3,0-5,0 | 0,01 | 1,8-2,2 | 34-36 | | 3,53 |

Pendant près d'un demi-siècle et ce jusqu'en 1965, les collecteurs d'échappement étaient réalisés en fonte GL perlitique (GL03 sur Tableau 1).

Les fontes GS ferritiques à 3% massique Si de type GS50 sont développées de la fin des années 60 à 1985. L'amélioration des procédés de fonderie et des techniques d'inoculation permettent alors une augmentation progressive de leur fraction de graphite sphéroïdal et une diminution progressive de leur teneur en perlite.

A partir des années 80, les fontes GS SiMo commencent à être introduites [3]. Les premières nuances présentaient 4% massique Si et 1% massique Mo et nécessitaient un traitement thermique. Ces premières nuances présentaient de nombreux problèmes de santé matière. La teneur en Mo a été progressivement diminuée à 0.5% massique afin d'améliorer les performances, réduire les problèmes de santé matière et supprimer le traitement thermique. Cette nuance a été utilisée en standard sur les collecteurs d'échappement pendant les années 1990.

Au début des années 2000, cette fonte arrive à ses limites de robustesse et est progressivement remplacée par des solutions en tôles mécano-soudées. Des études sont alors lancées pour optimiser la composition des fontes GS SiMo afin d'en augmenter la limite d'utilisation et la robustesse. Elles aboutissent au déploiement en série d'une fonte GS à 4,4-5% massique Si et 0,5% massique Mo (SiMo+) en 2008.

Dans le même temps, de nombreuses variantes des fontes SiMo ont été développées en vue d'en améliorer les propriétés et d'étendre leur gamme de température d'utilisation. Ces modifications portent

à la fois sur la morphologie du graphite [4] et les éléments d'additions employés (Cr, Al, Ni, V). Ainsi, on retrouve les fontes GS SiMoCr, SiMoNi, SiMoAl (SiMo 1000) ou encore les fontes GV SiMo.

Pour les corps de turbine plus spécifiquement, la fonte GS « Ni-Resist » D5S à forte teneur en nickel introduite dans les années 1980 [5] est souvent utilisée.

### 1.1.2. Solidification et Microstructure

La solidification de la fonte dépend de la valeur de son carbone équivalent (CE), et donc de sa teneur en carbone et en silicium (1).

$$CE = \%C + \frac{\%Si}{3} \ (\%\, mass.) \quad \textbf{(1)}$$

Selon la valeur de CE, la solidification de la fonte peut se dérouler de deux façons différentes : hypoeutectique (CE<4.3%) ou hypereutectique (CE>4.3%). Celle des fontes SiMo est en général de type hypereutectique alors que celle de la fonte D5S est de type hypoeutectique (cf. tableau 1).

Dans le cas hypoeutectique, la première phase qui se solidifie dans le métal liquide est l'austénite. A la température de liquidus, des dendrites d'austénite proeutectiques se forment dans la fonte à l'état liquide, qui s'enrichit alors en carbone, jusqu'à ce que la température eutectique soit atteinte. En dessous de cette température, la phase liquide se transforme en mélange de graphite et d'austénite. On obtient alors une microstructure qui se compose de dendrites d'austénites entourées d'un mélange de graphite et d'austénite. Lors de la solidification des dendrites d'austénite, le liquide s'enrichit en éléments carburigènes et alphagènes qui ségrégent à la périphérie des dendrites.

Dans le cas hypereutectique, le graphite se forme en premier sur les sites de germination créés par le traitement d'inoculation. Ces particules croissent librement dans le liquide jusqu'à ce que la température de transformation eutectique soit atteinte. L'austénite germe alors dans les zones appauvries en carbone du fait de la formation des particules de graphite. Celles-ci sont alors recouvertes par une couche d'austénite qui croît pour former des cellules eutectiques [6]. Lors de la solidification de l'austénite autour du graphite, les éléments graphitisants (Si, Ni, Cu, …) s'accumulent à proximité du graphite alors que les éléments carburigènes (Cr, Mo, Mn, …) se retrouvent à la périphérie de la cellule eutectique. De ce fait, les carbures de molybdène pour les fontes SiMo (cf. Figure 3) se forment donc aux frontières des cellules eutectiques [7].

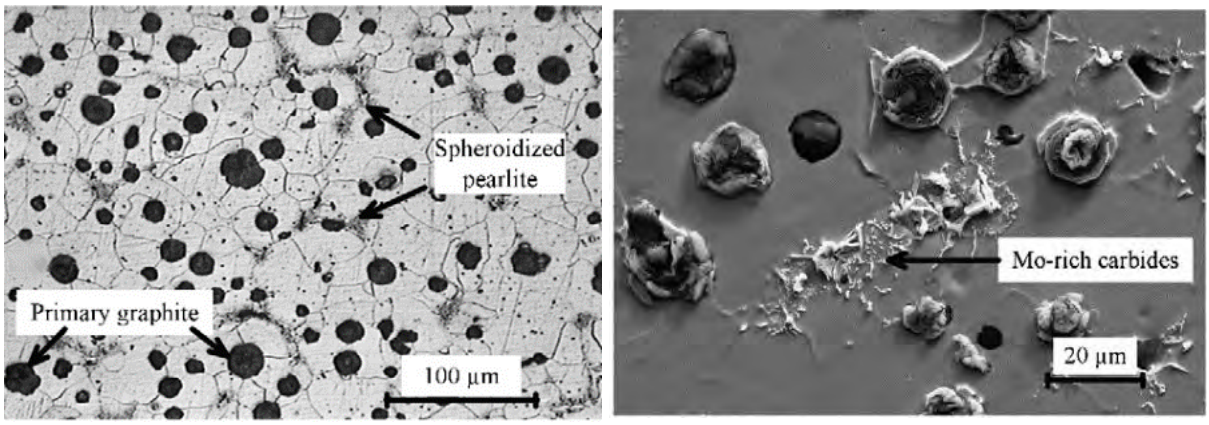



**Figure 3 : Micrographies optique (gauche) et en électrons secondaires (droite) d'une fonte GS SiMo [8]**

La morphologie des particules de graphite dépend de la composition de la fonte en certains éléments qui peuvent inhiber la croissance préférentielle du graphite dans certaines directions. Le graphite croît de façon anisotrope : le plan prismatique, perpendiculaire à la direction C $[0001]$, croît latéralement dans la direction A $[10\bar{1}0]$ (cf. Figure 4).

L'oxygène et le souffre favorisent la croissance du graphite dans la direction A, ce qui aboutit à la formation de graphite lamellaire (cas a de la Figure 4). L'ajout d'éléments sphéroïdisants tels que le magnésium, le cérium ou certaines terres rares qui réagissent avec l'oxygène et le souffre permet de

les éliminer et de favoriser la formation de graphite sphéroïdal (cas c de la Figure 4). L'ajout de ces élément en trop faible quantité [4] ou en combinaison avec des éléments dits « poison » (Pb, Bi, Ti, Al, Sb, Sn) [2] aboutit à la formation de graphite vermiculaire (cas b de la Figure 4).

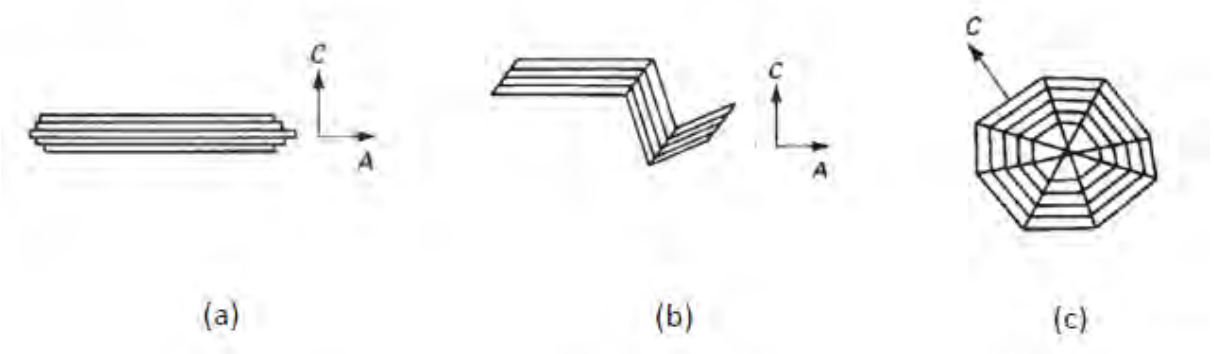



**Figure 4 : Illustration schématique des différents types de graphites rencontrés dans la fonte : a) graphite lamellaire, b) graphite vermiculaire et c) graphite sphéroïdal [9].**

A l'issue de la solidification, des porosités de différentes tailles peuvent apparaître : des micro-retassures entre les cellules eutectiques ou des retassures plus importantes apparaissant dans les zones de la pièce qui se solidifient en dernier. Ces porosités sont dues à la différence de densité entre le métal à l'état liquide et solide qui entraine un phénomène de retrait lors de la solidification. Pour les fontes SiMo, ces défauts sont associés à un carbone équivalent trop élevé [7].

Les particules de graphite formées lors de la solidification continuent de croître à l'état solide pendant le refroidissement. Cette croissance a d'abord lieu lors du refroidissement dans le domaine austénitique du fait de la diminution de la solubilité du carbone avec la température. Pour les fontes ferritiques, cette croissance présente une seconde étape lors de la transformation eutectoïde.

Pour les fontes ferrito-perlitique, il y a germination de la ferrite à l'interface graphite/austénite lorsque la température devient inférieure à la température de réaction eutectoïde supérieure. La solubilité du carbone étant beaucoup plus faible dans la ferrite que dans l'austénite, il faut que le carbone diffuse de l'austénite vers les particules de graphite à travers la couche de ferrite formée pour que cette dernière puisse croître dans l'austénite. Ainsi, si la vitesse de refroidissement est suffisamment lente pour que la diffusion du carbone ait lieu, la ferrite croît au sein de l'austénite lorsque la température de réaction eutectoïde inférieure est atteinte, et le carbone de l'austénite vient faire croître les particules de graphite autour desquels la ferrite s'est formée. En revanche, si la vitesse de refroidissement est trop rapide pour que le carbone diffuse à travers la ferrite formée autour des particules de graphite, le carbone de l'austénite précipite sous forme de cémentite et l'austénite se transforme en perlite. Dans ce cas, la transformation eutectoïde ne s'accompagne pas de croissance du graphite.

### 1.1.3. Propriétés

La stabilité microstructurale des fontes pour face échappement ainsi que leur propriétés thermophysiques et mécaniques dépendent de leur composition, et de la microstructure qui en découle, mais également de la morphologie du graphite, et donc des traitements d'inoculation et de sphéroïdisation réalisés. La Figure 5 résume les propriétés thermophysiques et mécaniques des différentes fontes utilisées sur face échappement.

Dans le cas des fontes ferritiques, la température maximale d'utilisation est déterminée par la transformation allotropique de la ferrite en austénite qui limite leur stabilité microstructurale. Pour les fontes ferritiques à haut silicium (%Si>4 % massique) utilisées pour cette application, cette transformation peut commencer dès 830°C [2]. Cette température de transition augmente avec la teneur en élément ferritisants tels que le silicium et l'aluminium. Cette limite n'existe pas pour les fontes austénitiques telles que la fonte D5S, ce qui leur procure une stabilité microstructurale étendue et permet de les utiliser à des températures supérieures.

La matrice austénitique de la fonte D5S lui confère également des propriétés différentes de celles des fontes ferritiques, aussi bien sur le plan thermophysique que mécanique.

Du point de vue mécanique, la fonte D5S se caractérise par de meilleures propriétés aux plus hautes températures avec une meilleure résistance mécanique et une meilleure tenue au fluage. Aux plus faibles températures, sa résistance est plus faible mais sa ductilité est meilleure. D'un point de vue thermophysique, sa conductivité thermique est plus faible et son coefficient de dilatation est plus élevé.

Les nuances ferritiques se caractérisent en revanche par une résistance mécanique très élevée conjuguée à un faible allongement aux basses températures, mais de faibles propriétés mécaniques à haute température. Par rapport à la D5S, leur conductivité thermique est cependant meilleure et leur coefficient de dilatation plus faible.

Les propriétés mécaniques des fontes ferritiques sont fortement affectées par la teneur en silicium et en éléments carburigènes tels que le molybdène. Le silicium améliore les propriétés mécaniques par durcissement structural et le molybdène par la précipitation de carbures. Cette amélioration de la résistance mécanique se fait cependant au détriment de la ductilité.

Les propriétés thermophysiques sont également affectées par la composition de la matrice mais aussi par la forme du graphite. Au sein des fontes ferritiques, les données montrent que le silicium réduit la conductivité thermique alors que le graphite vermiculaire l'améliore.

Ces différentes fontes se distinguent également par leur coût. Celui-ci dépend de la composition, notamment en nickel, des éventuels traitements thermiques et de l'usinabilité. Les fontes ferritiques SiMo ont pour avantage d'avoir un coût très faible en comparaison avec les fontes de la série Ni-Resist fortement alliées en Nickel.

Enfin, ces fontes n'ont pas toutes la même aptitude pour la coulée de pièces complexes exemptes de défauts (graphite dégénéré, retassures, voiles d'oxydes, criques, etc…). Cette aptitude est notamment conditionnée par les traitements d'inoculation et de sphéroïdisation, la coulabilité et la réactivité du bain de fusion. Par exemple, la coulabilité des fontes GV est meilleure que celle des fontes GS [10] mais leur traitement de sphéroïdisation est plus complexe à maitriser. Du point de vue de la réactivité du bain de fusion, l'ajout d'aluminium (SiMo1000) nécessite d'adapter le procédé de coulée afin de limiter la présence de voiles d'oxyde dans les pièces [11].

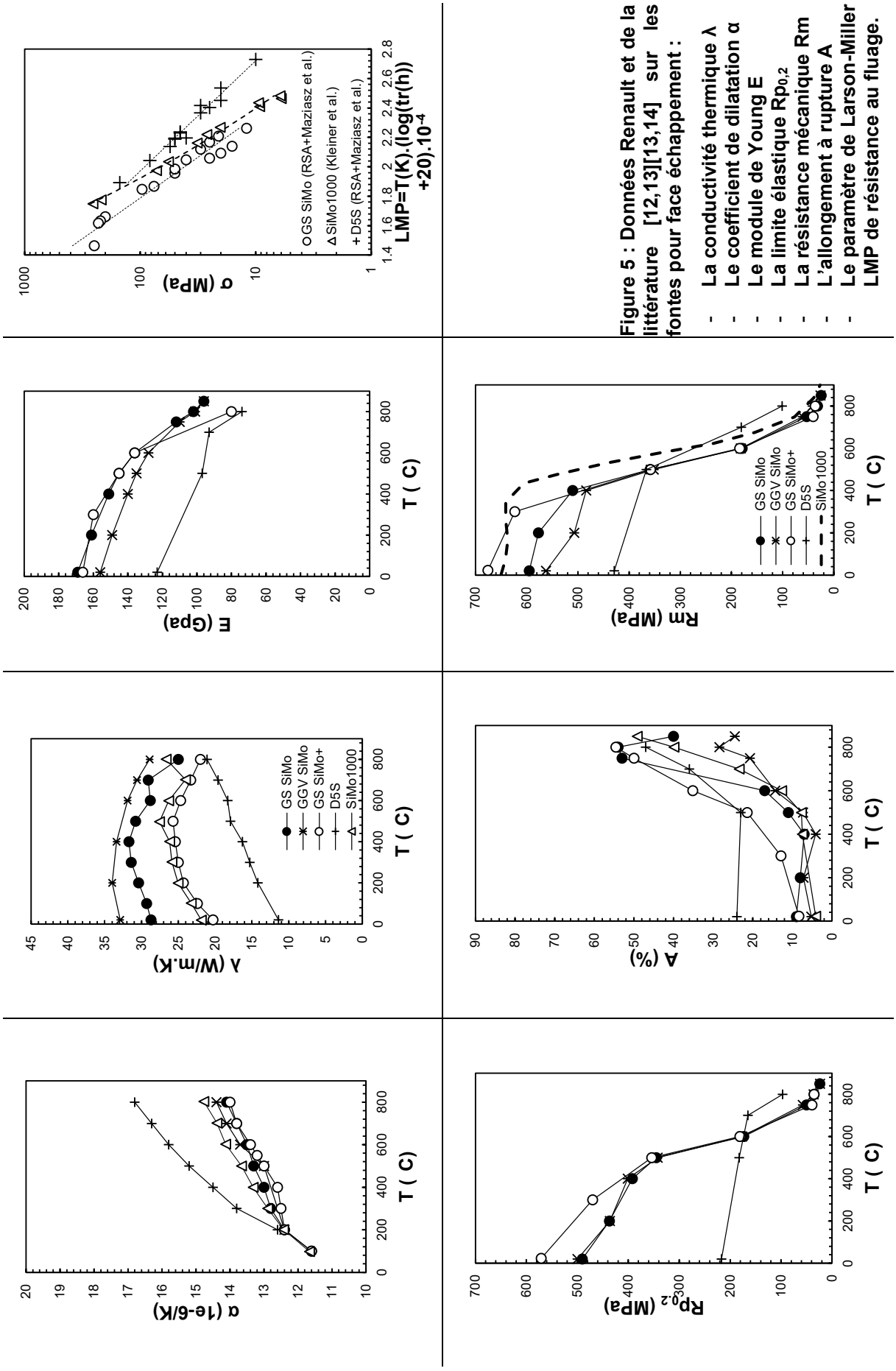



**Figure 5 : Données Renault et de la littérature [12,13][13,14] sur les fontes pour face échappement :**

- **La conductivité thermique λ**
- **Le coefficient de dilatation α**
- **Le module de Young E**
- **La limite élastique $Rp_{0,2}$**
- **La résistance mécanique Rm**
- **L'allongement à rupture A**
- **Le paramètre de Larson-Miller LMP de résistance au fluage.**

### 1.1.4. Elements d'alliages

Les effets des différents éléments d'alliages sur les propriétés énoncées au paragraphe précédent sont résumés dans le Tableau 2 :

**Tableau 2 : Effet des éléments d'alliage sur la microstructure et les propriétés des fontes**

| | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|
| **Si** | **Alphagène.** L'ajout de silicium permet d'augmenter la température de transition eutectoïde (50 à 60°C par % massique)[15].<br>**Graphitisant.** A la solidification, il promeut la formation de graphite au détriment des carbures de fer (cémentite) dont il réduit la stabilité.<br>**Durcissement structural**. Augmente la résistance mais diminue la ductilité [3].<br>**Résistance à l'oxydation**. Formation d'une couche de silice dense et adhérente [16]. | **Fragilisant.** Au-delà de 5% massique, l'ajout de silicium diminue fortement la ductilité de la fonte et la rend trop fragile à température ambiante [1,3,17]<br>**Isolant.** Réduit la conductivité thermique [3] |
| **Mo** | **Durcissement par précipitation.** Formation de carbures stables à haute température qui améliorent nettement les propriétés mécaniques de la fonte et stabilisent la taille des grains à haute température [18].<br>**Alphagène** [6]. | **Fragilisant.** Au-delà de 1% massique, la fonte devient trop fragile et des défauts de retrait apparaissent à la coulée [2]. |
| **Al** | **Alphagène** [2,11,19]<br>**Résistance à l'oxydation.** Formation d'une couche d'alumine protectrice. | **Défauts de coulée**. Problèmes d'oxydation lors de la coulée [12,22] |
| **Cr** | **Durcissement par précipitation.** Formation de carbures qui augmentent la limite élastique et la résistance à la traction à température ambiante même en faible quantité [1].<br>**Alphagène.** Les avis divergent sur son effet sur la température de début de transition eutectoïde : si dans certains brevets, on évoque une augmentation de 30 à 40°C par % massique [15], d'autres références évoquent une diminution [20]. | **Fragilisant.** Les carbures formés diminuent fortement la ductilité de la fonte [1].<br>**Carburigène**. Réduction de la stabilité du graphite et formation de perlite autour des carbures de chrome dans les parois des cellules eutectiques [2].<br>**Traitement thermique nécessaire**. La perlite peut être éliminée par un traitement thermique de revenu [2], mais cela augmente considérablement le coût de la pièce. |
| **Ni** | **Gammagène.** Au-delà de 14% massique, la matrice est austénitique à température ambiante<br>**Durcissement structural** [1]. | **Gammagène.** Il a donc un effet délétère sur les fontes ferritiques dans la mesure où il réduit le domaine de stabilité de la ferrite [6].<br>**Coût** |
| **V** | **Durcissement par précipitation** [21]. | **Fragilisant.** Perte de ductilité à température ambiante [21]<br>**Oxydation catastrophique** [22]. |
| **Cu, Mn** | **Perlitisant et Gammagène** | |

## 1.2. Aciers inoxydables moulés

Si les fontes ont été utilisées depuis plus d'un siècle pour les collecteurs d'échappement, l'histoire des aciers moulés pour face échappement automobile est plus récente. Leur utilisation est liée à l'introduction de la suralimentation sur les moteurs à essence.

### 1.2.1. Différentes nuances

Différents aciers inoxydables moulés sont utilisés pour les corps de turbine et turbocollecteurs des moteurs à essence. Ces aciers peuvent être séparés en deux grandes familles : les alliages Fe-Cr ferritiques et les alliages Fe-Cr-Ni austénitiques.

Les principales nuances d'aciers inoxydables utilisées pour la face échappement par Renault et dans la littérature sont listées dans le Tableau 3. Les désignations des alliages utilisés pour la face échappement varient selon les fournisseurs et les normes utilisées.

**Tableau 3 : Composition des aciers inoxydables moulés utilisés sur face échappement**

| Désignation | Matrice | C | Cr | Ni | Nb | Si | Mn | Autres |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hitachi F5N | α | 0,3-0,5 | 17,5-20 | 0,5-0,9 | 1,75-2,25 | 1 – 1,2 | 2 | |
| ACI HF | γ | 0,2-0,4 | 18-23 | 8-12 | | <2 | <2 | <0,5Mo |
| Hitachi A3N | γ | 0,42-0,48 | 19-21 | 9-11 | 1,8-2,2 | <1 | | 2,75-3,25W |
| W.Nr. 1.4826Nb | γ | 0,3-0,5 | 19-23 | 9-11 | 1,3-1,7 | 0,8-2,5 | | 0,3Mo |
| ACI CF8CP | γ | 0,07 | 19 | 12 | 0,8 | 0,5 | 3,4 | 0,3Mo 2,4N |
| ACI HK | γ | 0,25-0,35 | 23-27 | 19-22 | | 1,75 | 1,5 | |
| W.Nr. 1.4848 | γ | 0,3-0,5 | 24-27 | 19-22 | | 1,0-2,5 | | |

Différentes nuances ferritiques sont utilisées telles que l'alliage HB20 [23] et les nuances commerciales F5N [12] de Hitachi Metals et Starcast DCR3 [24] de Daido Steel Co.

Les différentes nuances austénitiques se distinguent par leur teneur en chrome et en nickel. Parmi les nuances de type Fe-20Cr-10Ni, on retrouves les alliages HF [25], les nuances commerciales NHSR-A3N [12] de Hitachi Metals, DCN2/KN2 de Daido Steel Co., W.Nr. 1.4826Nb et la nuance ACI CFC8P [13] développée par l'ONRL et Caterpillar. D'autres nuances sont plus alliées en chrome et en nickel telles que les alliages ACI HK [26] et W.Nr. 1.4848 [27].

### 1.2.2. Solidification et microstructure

Les aciers moulés présentent une microstructure dendritique constituée d'une matrice austénitique ou ferritique au niveau des dendrites et de carbures dans les zones interdendritiques (cf. Figure 6).

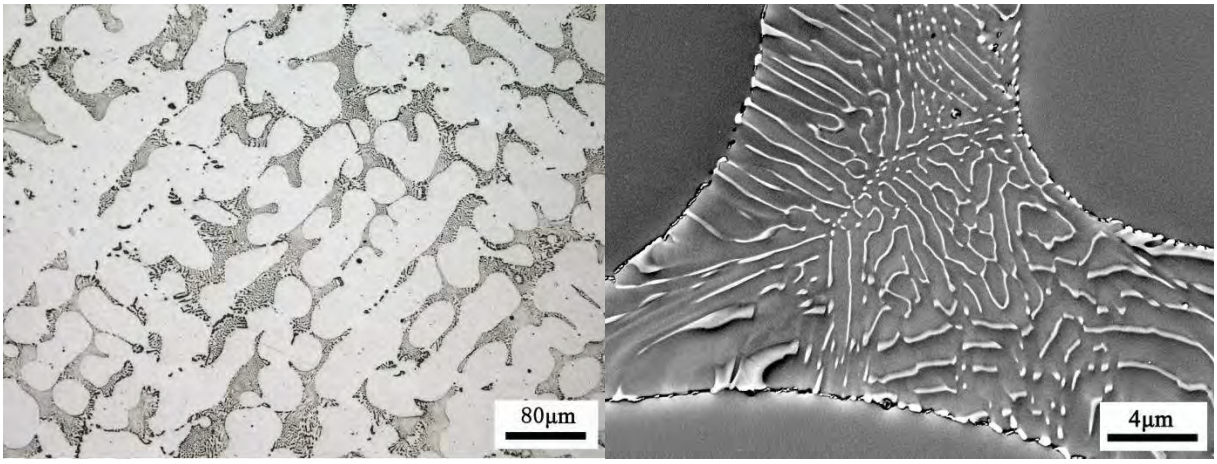



**Figure 6 : Structure dendritique observée au microscope optique (gauche) et carbures interdendritiques de niobium en « script chinois » observés au MEB sur la nuance WNR 1.4826Nb [28]**

Lors du refroidissement depuis l'état liquide, les dendrites apparaissent et croissent dans le métal liquide jusqu'à ce que la température de réaction eutectique soit atteinte. Le liquide restant dans les zones interdendritiques se transforme alors en un mélange de matrice et de carbures.

En l'absence d'éléments carburigènes autres que le chrome, des carbures de chrome $M_7C_3$ ou $M_{23}C_6$ se forment selon la teneur en carbone du liquide. La présence d'éléments carburigènes tels que le niobium, le tungstène ou encore le molybdène provoque la formation de carbures de type MC à la place des carbures de chrome car plus stables que ces derniers.

Dans le cas des aciers austénitiques, la croissance des dendrites d'austénite s'accompagne d'un enrichissement du métal-liquide en éléments ferritisants, aboutissant à leur ségrégation dans les zones interdendritiques de la structure finale.

### 1.2.1. Propriétés

La stabilité microstructurale et les propriétés, aussi bien thermophysiques que mécaniques, dépendent de la composition des aciers et de la microstructure qui en résulte. La Figure 7 présente les propriétés thermophysiques, mécaniques et la résistance au fluage des différentes nuances d'aciers inoxydables utilisées sur face échappement.

De même que pour les fontes, la stabilité microstructurale des nuances ferritiques est limitée par la transition allotropique de la ferrite en austénite. Pour un alliage de type Fe-20Cr, cette transition est attendue vers les 860°C [18].

Les nuances ferritiques ont également de moins bonnes caractéristiques mécaniques à chaud que les nuances d'aciers et de fontes austénitiques, aussi bien en fluage qu'en traction. Leurs propriétés à faible températures sont meilleures que celles des aciers austénitiques mais s'accompagnent d'une faible ductilité. Ces nuances ont en revanche une plus faible dilatation thermique que les nuances austénitiques. Enfin, bien que plus économiques du fait de leur faible teneur en nickel, leur utilisation est néanmoins limitée par des problèmes de coulabilité [29].

Parmi les nuances austénitiques, la comparaison des nuances Fe-20Cr-10Ni et Fe25Cr-20Ni révèle de meilleures propriétés mécaniques, une meilleure ductilité et une meilleure résistance au fluage pour les nuances Fe20Cr10Ni. Leur conductivité est également plus élevée mais leur dilatation aussi.

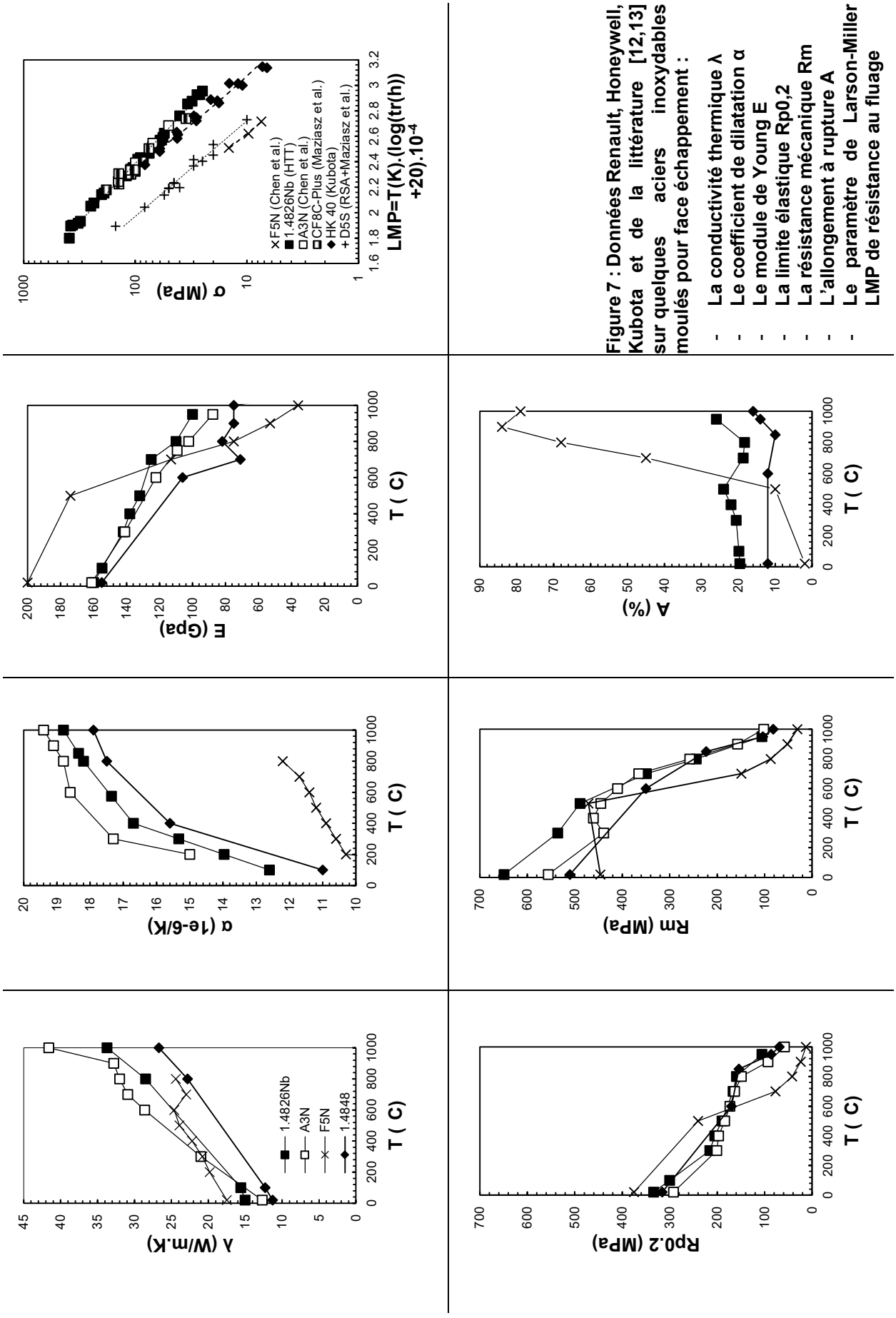



**Figure 7 : Données Renault, Honeywell, Kubota et de la littérature [12,13] sur quelques aciers inoxydables moulés pour face échappement :**

- **La conductivité thermique λ**
- **Le coefficient de dilatation α**
- **Le module de Young E**
- **La limite élastique Rp0,2**
- **La résistance mécanique Rm**
- **L'allongement à rupture A**
- **Le paramètre de Larson-Miller LMP de résistance au fluage**

### 1.2.1.Éléments d'alliages

Les effets des différents éléments d'alliages sur les propriétés énoncées au paragraphe précédent sont résumés dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : Effet des éléments d'alliage sur la microstructure et les propriétés des aciers inoxydables moulés**

| | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|
| **Cr** | **Résistance à l'oxydation.** Formation d'une couche de chromine ($Cr_2O_3$) continue constituant une barrière de diffusion efficace à l'oxygène. Le chrome doit cependant être ajouté en quantité suffisante pour que la chromine se forme et se maintienne dans le temps.<br>**Durcissement par précipitation.** Le chrome forme aussi différents carbures qui améliorent la résistance à haute température de l'alliage. | **Formation de phase σ.** Au-dessus de 25% massique la formation de phase σ fragile est favorisée.<br>**Durcissement par précipitation.** La précipitation des carbures peut entrainer l'appauvrissement de la matrice environnante en chrome et en réduire la résistance à l'oxydation.<br>**Alphagène.** Ségrégation à la périphérie des dendrites dans les aciers austénitiques. |
| **Ni** | **Gammagène.** Un minimum de 8% massique est nécessaire pour obtenir une matrice austénitique à température ambiante.<br>**Durcissement structural.** | **Coût** |
| **Nb** | **Durcissement par précipitation.** Le niobium forme des carbures eutectiques NbC qui augmentent la limite élastique à haute température, la résistance à la fatigue thermique et au fluage [2]<br>**Coulabilité.** | **Fragilisant.** ajouté en trop grande quantité, de nombreux carbures précipitent dans les régions interdendritiques, ce qui dégrade la ténacité et la ductilité de l'alliage. |
| **W Mo** | **Durcissement structural.** Augmentation de la limite élastique à haute température en renforçant la matrice sans réduire la ductilité à température ambiante en faible quantité [18]. | **Alphagènes.** Tendance à ségréger à la périphérie des dendrites d'austénite comme le chrome [18]. |
| **Si** | **Résistance à l'oxydation.** Une teneur <1 % massique permet de former une couche de silice amorphe ($SiO_2$) dont la perméabilité à l'oxygène est très faible, et donc, de réduire la cinétique d'oxydation [30]. | **Alphagène**. Tendance à ségréger à la périphérie des dendrites comme le chrome [18].<br>**Ecaillage des couches d'oxyde.** Du fait de sa très faible dilatation thermique, la présence de silice entraine l'écaillage des couches d'oxyde lors des variations de températures [31]. |
| **Mn** | **Gammagène. Durcissement structural.**<br>**Coulabilité et usinabilité.** En présence de soufre, des particules de sulfure de manganèse sphéroïdales sont formées et améliorent la coulabilité ainsi que l'usinabilité [2]. | |
| **C** | **Gammagène.**<br>**Coulabilité.** Amélioration de la fluidité et de la coulabilité de l'alliage à l'état liquide en diminuant le point de fusion de l'alliage. | |
| **N** | **Gammagène.** | |

## 1.3. Conclusions

Les matériaux de fonderie, aussi bien les fontes que les aciers, se distinguent par leur coût, leur stabilité microstructurale et leurs propriétés d'emploi (thermophysiques et mécaniques) mais aussi parfois par leur facilité de mise en œuvre (coulabilité, absence de défauts de fonderie).

Du point de vue du coût, les deux extrêmes sont les fontes ferritiques, dont les coûts sont bas du fait de leur composition, leur coulabilité et leur faible coût d'usinage, et les aciers inoxydables austénitiques à forte teneur en nickel, dont les coûts sont très élevés du fait de leur forte teneur en nickel, et leur coût d'usinage importants. Entre ces deux extrêmes, les coûts des fontes austénitiques de type D5S se rapprochent de ceux des aciers inoxydables ferritiques.

Du point de vue des propriétés d'emploi, les nuances ferritiques ont de façon générale une plus faible dilatation thermique que les nuances austénitiques, ce qui limite l'apparition de contraintes thermiques, mais elles ont de moins bonnes propriétés mécaniques à haute température ce qui rend leur déformation plastique à chaud plus aisée. Les aciers ont généralement de meilleures propriétés à haute température que les fontes, à part pour la nuance ferritique F5N dont la résistance mécanique à haute température et la résistance au fluage sont inférieures à celles de la fonte austénitique Ni-Resist D5S.

Les questions de stabilité microstructurale ne concernent que les nuances ferritiques dont la température d'emploi est limitée par la température de transition allotropique de la ferrite en austénite.

Enfin l'emploi de certaines nuances est limité par des problèmes de mise en œuvre. Ainsi, l'emploi des fontes à l'aluminium est limité par des problèmes de voiles d'oxydes lors de la coulée et celui des aciers ferritiques est limité par leur faible coulabilité.

Si la température maximale d'usage de ces différents matériaux est intrinsèquement liée à leur stabilité microstructurale ainsi qu'à leurs propriétés thermophysiques et mécaniques, elle est définie dans la pratique par la résistance au mode de défaillance principale du composant : la fissuration par fatigue thermique.

Par conséquent, bien que ces propriétés nous donnent une première indication du comportement mécanique de la pièce en service, il est difficile de les relier à la résistance du matériau à la fatigue thermique.

Ces données ne sont donc pas suffisantes pour choisir un matériau pour face échappement et des essais de fatigue thermique ou thermomécanique sont nécessaires pour comparer la résistance des matériaux à la température maximale d'usage envisagée.

# 2. Fatigue thermomécanique

En fonctionnement, les gaz de combustion peuvent atteindre 850°C pour les moteurs Diesel et 980°C voire 1050°C pour les moteurs à essence suralimentés. Le flux de chaleur provoqué par le passage de ces gaz chauds provoque un échauffement des parois de la ligne d'échappement.

Lors de ce chargement thermique, des gradients locaux et globaux apparaissent au sein des pièces. Ces gradients provoquent l'apparition de contraintes par dilatation différentielle et peuvent entraîner des déformations irréversibles. La répétition de ce chargement thermique au cours de la vie du véhicule entraine un endommagement en fatigue oligocyclique qui aboutit à l'initiation de fissures. La déformation irréversible des brides de la pièce et la propagation des fissures à travers les parois peuvent à terme entrainer la perte d'étanchéité de la pièce et donc sa ruine fonctionnelle.

Afin de dimensionner au mieux les pièces par rapport à ces deux modes de ruine, il faut être capable de prédire de comportement thermomécanique du matériau, le nombre de cycles à initiation de fissures et la vitesse de propagation des fissures. Cependant, l'application de cette démarche complète à l'échelle d'une pièce requiert de nombreuses données matériaux, des lois de comportement mécanique, un critère d'initiation de fissure, une loi de propagation de fissure ainsi que des moyens de calcul importants. Par conséquent, le dimensionnement se limite au calcul de la déformée de la pièce et à l'identification des zones d'initiation de fissures. La géométrie des pièces peut alors être optimisée vis-à-vis de ces deux critères par calculs de structure successifs.

Ce dimensionnement de la structure est réalisé par rapport à un chargement simplifié et sévérisé, ce qui assure la durabilité de la pièce face aux chargements les plus extrêmes, et donc de couvrir la plupart des usages.

Ce chargement sévérisé peut être reproduit par des essais de fatigue thermique ou thermomécanique sur éprouvette uniaxiale ou sur des structures représentatives d'une face échappement dans le but d'évaluer la résistance d'un matériau et de comparer les matériaux pour cette application.

## 2.1. Comportement mécanique et mécanismes d'endommagement

Les composants de la face échappement sont des pièces bridées qui reçoivent des gaz de combustion à haute température en l'absence de refroidissement. Le flux de chaleur issu des gaz de combustion provoque donc l'échauffement des parois de la ligne d'échappement et fait apparaître de forts gradients thermiques au sein des pièces. Ces gradients peuvent faire apparaître de fortes contraintes par dilatation différentielle et entrainer des déformations irréversibles. Ces déformations peuvent être d'origine plastique mais aussi visqueuse du fait des températures élevées.

La température des gaz de combustion étant directement liée au couple et au régime moteur, elle varie fortement en service. Il en va donc de même pour le chargement thermomécanique vécu par les pièces de la face échappement. Les variations des chargements mécaniques et thermiques entraînent un ensemble de phénomènes qui doivent être pris en compte dans les lois de comportement et les critères de fatigue afin d'être capable de calculer au mieux la déformation et la durée de vie de la pièce en service.

### 2.1.1. Evolution du comportement et endommagement associé

#### 2.1.1.1. Comportement cyclique

Pendant une sollicitation thermomécanique, la diffusion des atomes et la montée des dislocations sont thermiquement activées au fur et à mesure que la température augmente, ce qui permet aux phénomènes de vieillissement dynamique, de viscoplasticité et de restauration de prendre place en plus du seul écrouissage lié à la plasticité (cf. Figure 8).

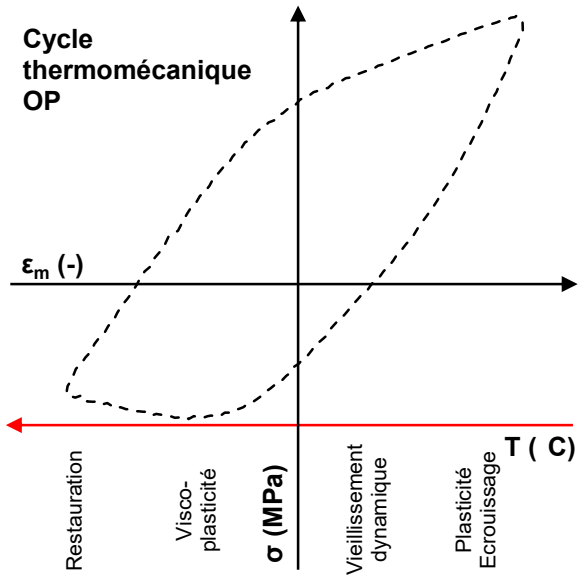



**Figure 8 : Différents phénomènes rencontrés sur un cycle thermomécanique de type compression à chaud – traction à froid (OP)**

A faible température et à faible vitesse de déformation mécanique, la déformation plastique est indépendante du temps et implique le mouvement des dislocations par glissement. Les éléments en solution dans la matrice et les hétérogénéités de la microstructure réduisent ou bloquent ce mouvement, ce qui augmente l'énergie nécessaire à leur mobilité et provoque la génération de nouvelles dislocations pour accommoder la déformation imposée [32]. Lors de l'augmentation de la densité de dislocations, celles-ci s'organisent sous forme de cellules, réduisant encore leur mobilité (cf. Figure 9). Ces mécanismes entraînent l'écrouissage du matériau et se traduit par une augmentation de la limite d'élasticité (durcissement).

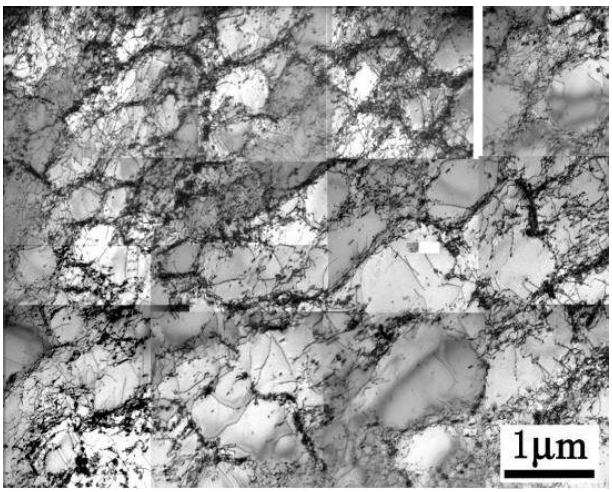



**Figure 9 : Cellules de dislocations au cœur des bras dendritiques observées au MET sur un acier inoxydable moulé de type Fe-20Cr-10Ni après un essai de fatigue oligocyclique à 600°C pour une amplitude de déformation de 0,5% [28]**

Lorsque la température augmente, la diffusion de certains éléments en solution est activée et peut interagir avec les dislocations en mouvement lors de la déformation plastique. Ce phénomène, appelé vieillissement dynamique (« *Dynamic Strain Ageing* » ou DSA), n'apparaît cependant que dans une certaine gamme de température et de vitesse de déformation. Cette interaction soluté-dislocation pendant la déformation plastique entraine un épinglage des dislocations avec pour conséquence un durcissement accru.

Ce phénomène est rencontré autour de 400°C pour les fontes GS SiMo [33,34] et sur une large gamme de température allant de 300 à 600°C pour les aciers inoxydables AISI 304 [35] et AISI 316L [36,37] ainsi que de 400 à 600°C pour l'acier inoxydable moulé WNR 1.4848 [27].

A plus haute température, le durcissement lié à l'écrouissage pendant la déformation plastique est contrebalancé par des mécanismes de restauration. L'augmentation de la température accélère la diffusion et active la montée des dislocations, ce qui permet d'augmenter le taux de recombinaison et

d'annihilation des dislocations de signes opposés [38] et de diminuer la densité de dislocations. Ces mécanismes mettant en jeu la diffusion, ils dépendent du temps et induisent un comportement visqueux du matériau avec une forte dépendance à la vitesse de déformation. Ce comportement visqueux est constaté à partir de 600°C pour les fontes GS SiMo [34,39,40] et au-delà de 800°C pour l'acier inoxydable moulé 1.4848 [27].

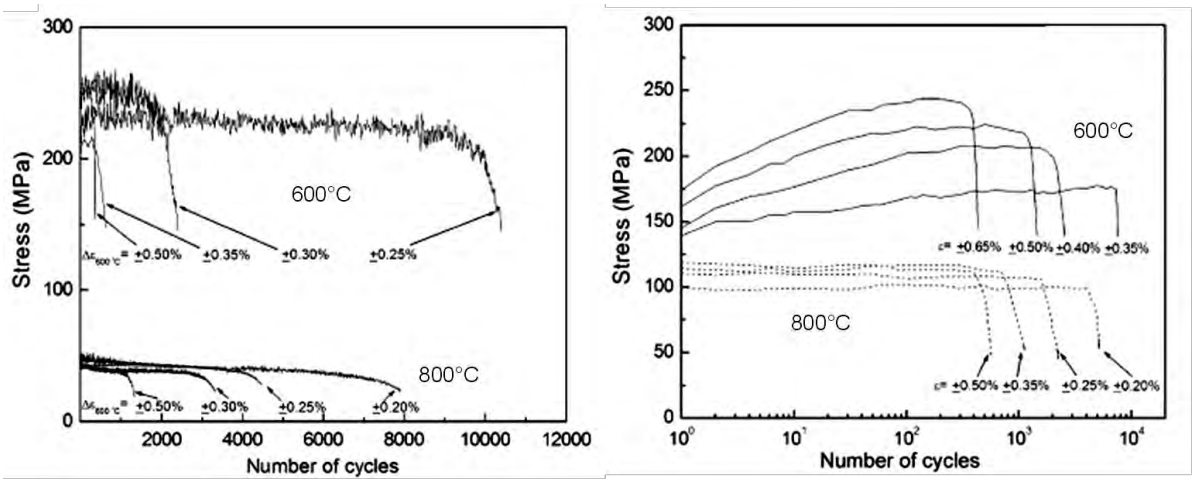



**Figure 10 : Comportement cyclique de la fonte GS SiMo (gauche) et de l'acier inoxydable moulé ACI HF30 (droite) à 600 et 800°C pour différentes amplitudes de déformation mécanique imposée [25,41]**

L'alternance de sollicitations dans le domaine plastique en traction puis en compression rencontré en fatigue oligocyclique peut modifier la taille du domaine élastique, ce qui est appelé écrouissage isotrope, et/ou le déplacer dans l'espace des contraintes, ce qui est appelé écrouissage cinématique.

L'augmentation de la taille du domaine élastique au fil des cycles, c'est à dire le durcissement cyclique, témoigne de l'augmentation de la densité de dislocations et de la réduction de leur mobilité au fil des cycles. Ceci peut être expliqué par l'agrégation des dislocations sous forme de cellules qui limitent leur mouvement [32] ou par des phénomènes de vieillissement dynamique [36]. Le durcissement est généralement rencontré en fatigue oligocyclique pour les températures inférieures à 500-600°C et peut être fortement accentué par le vieillissement dynamique dans le cas des aciers inoxydables [36]. En revanche, en fatigue thermomécanique sur de larges plages de température, l'écrouissage survenu à faible température peut être entièrement compensé par la restauration à haute température [42,43], ce qui aboutit à un écrouissage cyclique nul.

La réduction de la taille du domaine élastique, appelé adoucissement cyclique, ne peut apparaître que pour des matériaux possédant déjà une forte densité de dislocations et des agrégats de dislocations bien structurés. Le mouvement des dislocations pendant la déformation plastique modifie la structure initiale des agrégats pour aboutir à une structure moins contraignante pour le mouvement des dislocations, entrainant l'adoucissement du matériau [32]. Cette réduction des propriétés n'est généralement rencontrée qu'aux plus hautes températures en fatigue oligocyclique. Le déplacement du domaine élastique se traduit par l'effet Bauschinger. L'augmentation de la limite élastique par écrouissage en traction se traduit alors par sa diminution en compression. Cet effet est généralement observé sur les alliages contenant des particules et notamment sur la fonte GS [44].

L'écrouissage cyclique peut être suivi d'une phase de comportement stabilisé pendant laquelle la contrainte n'évolue plus en fonction du nombre de cycles. Pendant cette phase, la contrainte maximale n'évolue pas ou peu jusqu'à ce qu'une fissure macroscopique soit initiée et que la contrainte chute du fait de la réduction de la section. Ce comportement stabilisé est retrouvé sur les fontes GS SiMo [34,41,45] mais pas sur les aciers inoxydables dans la gamme de température du vieillissement dynamique [25,46] (cf. Figure 10).

#### 2.1.1.1. Endommagement

La durée de vie d'une structure sollicitée en fatigue est composée de trois périodes principales : l'initiation de fissures microscopiques, leur propagation jusqu'à atteindre une taille macroscopique critique, la propagation de la fissure macroscopique résultante jusqu'à rupture de l'échantillon. Ces phases d'endommagement sont couplées à l'évolution du comportement mécanique (cf. Figure 11).

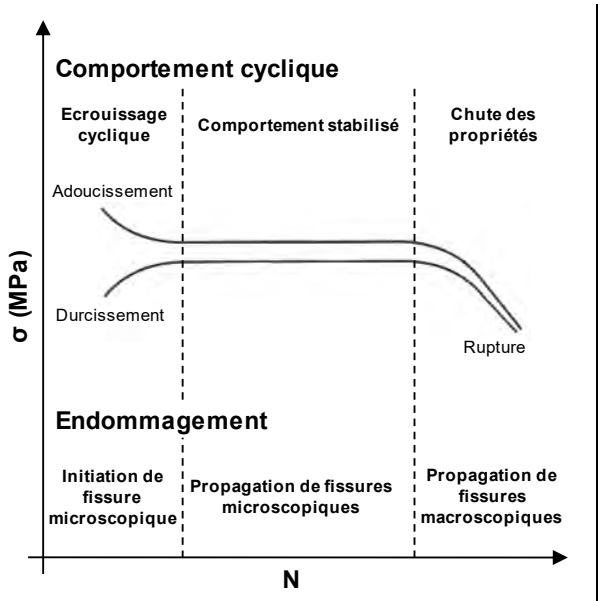



**Figure 11 : Evolution de la contrainte maximale en fonction du nombres de cycles sur un essai de fatigue oligocyclique [47–49]**

L'initiation de fissures microscopiques en fatigue oligocyclique est liée à la plasticité et à la présence de défauts à la surface de la structure [32]. Cette initiation a lieu dans la phase d'écrouissage cyclique [50].

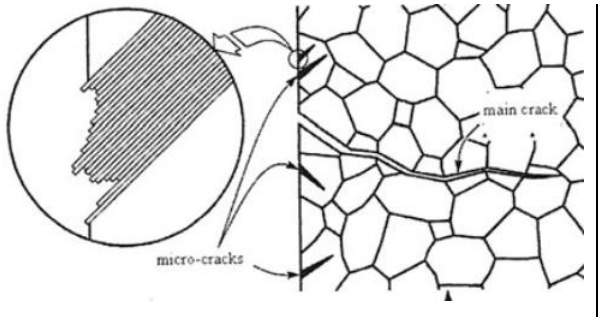



**Figure 12 : Initiation d'une microfissure en fatigue oligocyclique suite à la formation d'intrusions et d'extrusions en surface [32]**

A la surface, la déformation des grains est moins restreinte qu'en volume, ce qui facilite l'apparition de bandes de glissement persistantes (BGP) lors des déformations plastiques. Les sollicitations successives en traction et compression dans le domaine plastique entraînent la formation d'une alternance d'extrusions et d'intrusions au sein des BGP. La multiplication de ces alternances peut engendrer l'apparition d'une fissure microscopique dans le grain qui se propage d'abord à 45° de l'axe de sollicitation, puis perpendiculairement (cf. Figure 12) [32]. La présence d'hétérogénéités de la microstructure telles que des inclusions ou des carbures à proximité de la surface entraine des concentrations de contraintes qui peuvent faciliter l'apparition de bandes de cisaillement. L'émergence en surface de ces bandes de cisaillement engendre l'initiation d'une fissure [32].

A haute température, l'oxydation favorise également l'initiation de fissures par la formation d'une couche d'oxyde fragile dont les fissures peuvent se propager dans l'alliage sous-jacent [51].

Pendant la phase de comportement stabilisé suivant l'écrouissage cyclique, les fissures microscopiques initiées se propagent [50] et le matériau s'endommage à l'échelle microscopique sans effet notable sur le comportement macroscopique [45].

L'initiation de fissures au niveau des carbures présents en surface est ainsi constatée sur les aciers de fonderie (cf. Figure 13). L'effet de l'oxydation sur l'initiation et la propagation de fissures microscopiques a été reporté sur les fontes GS SiMo à haute température (cf. Figure 14), ce qui montre l'influence de

l'environnement sur la durée de vie à initiation de fissures macroscopiques en fatigue oligocyclique à haute température [52] et l'influence de la résistance à l'oxydation sur la résistance à la fatigue thermomécanique pour ce type de matériau [53].

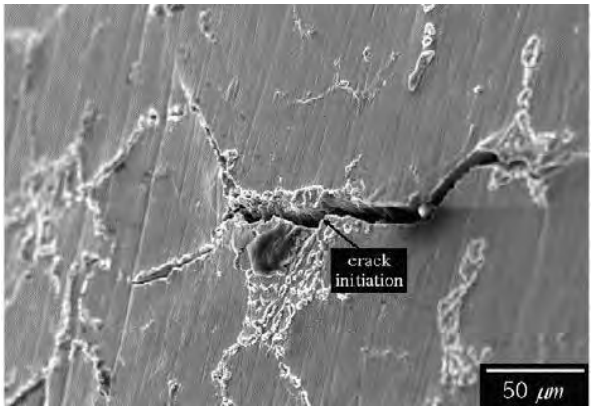



**Figure 13 : Micrographie MEB d'une éprouvette en ACI HF30 sollicitée en LCF à 600°C : Vue d'une fissure en surface [25]**

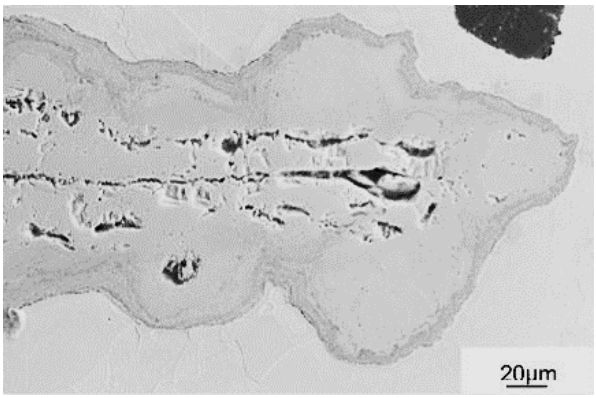



**Figure 14 : Fissure secondaire observée sur la fonte GS SiMo51 lors d'un essai de fatigue oligocyclique à 700°C sous gaz d'échappement synthétiques de type Diesel [52]**

Dès lors qu'une des fissures microscopiques atteint une taille critique, elle se propage de façon stable de cycle en cycle et la contrainte macroscopique diminue jusqu'à rupture si le matériau est ductile. En revanche, si le matériau est fragile, l'éprouvette rompt brutalement dès que la taille de fissure microscopique critique est atteinte.

Dans le cas ductile, l'avancée de cette fissure macroscopique est contrôlée par la plasticité en pointe de fissure. La fissure s'ouvre et s'émousse en traction puis se referme partiellement en compression tout en avançant. La fermeture laisse une marque visible sur le faciès de rupture communément appelée « strie » de fatigue. Il en résulte un faciès de rupture transgranulaire marqué de stries parallèles. L'espace entre chaque strie correspond à l'avancée du front de fissure durant un cycle.

Lorsque la température augmente, d'autres mécanismes tels que le fluage et l'oxydation peuvent entrer en jeu dans la propagation de fissure. Les effets visqueux engendrent la formation de cavités aux joints de grains qui participent à la propagation de fissure et entraînent un faciès de rupture intergranulaire.

La définition de la durée de vie à initiation de fissures macroscopiques relevée dans les essais de fatigue oligocyclique (« Low Cycle Fatigue » ou LCF) et thermomécanique (« ThermoMechanical Fatigue » ou TMF) dépend du critère de ruine utilisé. Dans le cas d'un matériau fragile pour lequel la rupture est brutale, la durée de vie est égale au nombre de cycles à rupture. Pour les matériaux ductiles en revanche, la durée de vie est définie par une diminution de la contrainte maximale d'un certain pourcentage par rapport à la contrainte en régime stabilisé.

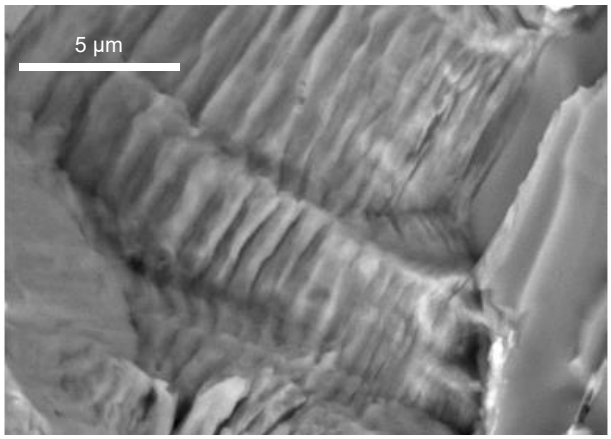



**Figure 15 : Stries de fatigue observées au MEB sur l'acier inoxydable moulé 1.4848 après un essai de fatigue oligocyclique à température ambiante pour une amplitude de déformation de 0,35% (nombre de cycle non communiqué) [27]**

Par exemple, les fontes GS ferritiques présentent une rupture fragile en fatigue oligocyclique aux températures inférieures à 400°C et en fatigue thermomécanique pour une température minimum inférieure à 400°C. Les faciès témoignent alors d'une fissuration principalement intragranulaire avec une rupture par clivage [54]. Les aciers inoxydables moulés ont en revanche une rupture ductile en fatigue oligocyclique et leurs faciès présentent des stries de fatigue (cf. Figure 15) caractéristiques de ce mode de rupture [25,27,46,55].

## 2.2. Modélisation

### 2.2.1. Comportement cyclique

Plusieurs approches sont possibles pour modéliser le comportement mécanique des métaux dans le domaine des petites déformations : une approche macroscopique basée sur des modèles phénoménologiques, une approche microscopique basée sur la plasticité cristalline, et une approche combinant modèles phénoménologiques et mécanismes de plasticité cristalline.

Industriellement, les modèles phénoménologiques élasto-visco-plastiques sont les plus couramment utilisés. Ces modèles sont basés sur la partition de la déformation totale $\varepsilon_t$ en un terme de déformation élastique $\varepsilon_e$, un terme de déformation thermique $\varepsilon_{th}$ et un terme de déformation inélastique. Ce dernier terme peut être exprimé de façon différente selon les modèles.

Dans les modèles unifiés hérités de *Chaboche* [56], la déformation inélastique $\varepsilon_{vp}$ regroupe à la fois les déformations plastiques et visqueuse (2) alors que dans les modèles non-unifiés (*Wu et al.* [57]), ces deux types de déformations sont quantifiés par deux termes distincts $\varepsilon_p$ et $\varepsilon_v$.

$$\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_{vp} + \varepsilon_{th} \quad \textbf{(2)}$$

Dans le cas des modèles unifiés, la vitesse de déformation viscoplastique est définie par une loi puissance de type Norton (3) et une loi d'écoulement f (4). Dans cette formulation de la loi d'écoulement, f est fonction de la contrainte et de l'écrouissage et les parenthèses de *McCauley* ‖ ‖ assurent que la déformation viscoplastique est nulle dans le domaine élastique (f<0).

L'écrouissage est décomposé en une part isotrope et une part cinématique. La part isotrope est représentée par un scalaire noté R et la part cinématique est représentée par X, qui est un scalaire dans le cas uniaxial et un vecteur dans le cas multiaxial [56].

L'écrouissage isotrope est généralement décrit par une fonction de la plasticité cumulée p qui tend plus ou moins rapidement vers une valeur stabilisée $R_0 + Q$ selon la valeur de b (5). Les lois d'écrouissage cinématique utilisées présentent en général un terme de durcissement linéaire C, un terme de restauration dynamique D ainsi qu'un terme fonction de la vitesse de variation de la température (6).

$$\dot{\varepsilon_{vp}} = \left\langle \frac{f}{K} \right\rangle^n \quad \textbf{(3)}$$

$$f = \|\sigma - X\| - R \quad \textbf{(4)}$$

$$R = R_0 + Q(1 - e^{-bp}) \quad \textbf{(5)}$$

$$\dot{X} = C\dot{\varepsilon_{vp}} - \dot{p}DX + \frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial T}\dot{T}X \quad \textbf{(6)}$$

Ces modèles décrivent de façon satisfaisante le comportement cyclique isotherme en petites déformations sur une large gamme de température mais sont moins à même de décrire le comportement des matériaux lors de chargements anisothermes [43] et ne sont pas adaptés aux sollicitations monotones en larges déformations [58].

Afin d'améliorer les modèles macroscopiques, ceux-ci peuvent être complétés par des équations décrivant les mécanismes physiques de déformation à l'échelle des cristaux [40]. La modélisation de la restauration nécessite d'introduire des mécanismes liés aux densités de dislocations. Des équations issues de la littérature [59,60] permettent de décrire correctement la restauration et peuvent être introduites dans les lois de comportement pour en rendre compte. Ces équations introduisent des constantes physiques dans les lois de comportement qui ont l'avantage de dépendre seulement de la

microstructure et ne viennent pas alourdir la démarche d'identification. Les modèles résultants décrivent correctement le comportement des matériaux considérés [43] mais les valeurs relatives aux densités de dislocations identifiées sont difficilement vérifiables expérimentalement à l'échelle microscopique. Seule leur cohérence avec les valeurs de la littérature peut être vérifiée.

Par ailleurs, les techniques utilisées pour identifier les paramètres de ces lois visent à minimiser l'erreur entre le calcul et les courbes expérimentales, appelée fonction coût. Ces techniques peuvent conduire à des vallées de minima de la fonction coût (cf. Figure 16) dans l'espace des paramètres de la loi identifiée. Les jeux de paramètres identifiés ne sont donc pas uniques, ce qui pose la question de leur sens physique.

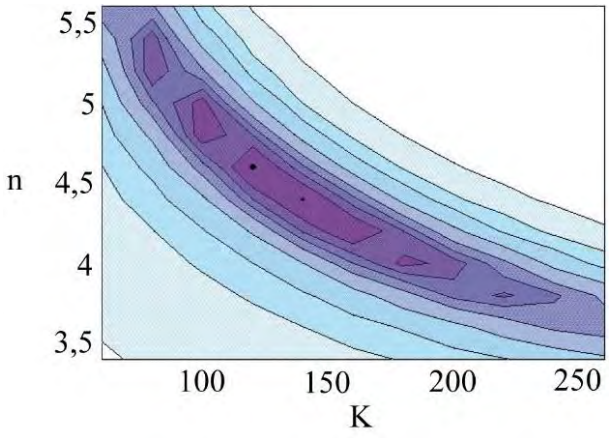



**Figure 16 : Vallée de minima de la fonction coût montrant le couplage entre les paramètres K et n d'un modèle viscoplastique à écrouissage cinématique linéaire identifié pour l'alliage d'aluminium A356 [61]**

### 2.2.2. Critères d'initiation de fissures

En fatigue oligocyclique, l'apparition de fissures macroscopiques résulte de l'initiation et de la propagation de fissures microscopiques. Pour rendre compte de ce mécanisme d'initiation de fissures, de nombreux modèles ont été élaborés. Dans le cas présent, le contexte industriel impose l'utilisation de modèles de comportement et d'endommagement séparés, ce qui implique l'utilisation d'un critère de fatigue.

Un critère de fatigue permet de relier la durée de vie à amorçage de fissure macroscopique à une grandeur caractéristique du comportement stabilisé du matériau (cf. Figure 17).

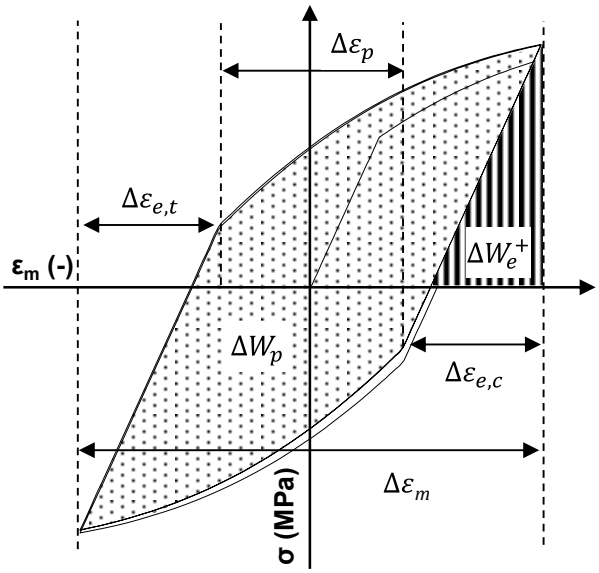



**Figure 17 : Différentes grandeurs utilisées pour les critères d'initiation de fissures macroscopiques sur une boucle isotherme :**

- **Amplitude de déformation $\Delta\boldsymbol{\varepsilon_m}$**
- **Amplitude de déformation élastique $\Delta\boldsymbol{\varepsilon_e}$**
- **Amplitude de déformation plastique $\Delta\boldsymbol{\varepsilon_p}$**
- **Energie plastique dissipée $\Delta\boldsymbol{W_p}$**
- **Energie élastique positive $\Delta\boldsymbol{W_e^+}$**

Parmi ces critères, on peut distinguer les critères paramétriques de type Manson-Coffin [32] qui relient la durée de vie $N_f$ aux amplitudes de déformation plastique $\Delta\varepsilon_p$ (7) et les critères énergétiques basés

sur la densité d'énergie de déformation plastique $\Delta W_p$ dissipée par cycle accommodé [45,50] (8). Ces derniers peuvent être complétés dans certains cas par un terme d'énergie élastique stockée [62].

$$\frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \varepsilon_f' {N_f}^c \quad \textbf{(7)}$$

$$\Delta W_p = \int \sigma . \varepsilon_m \, dt = C {N_f}^d \quad \textbf{(8)}$$

Cette première approche ne prend en compte que l'endommagement lié à la plasticité seule en fatigue oligocyclique. Or, à haute température, l'oxydation et le fluage participent également à l'endommagement aboutissant à l'initiation de fissures macroscopiques. C'est pourquoi des modèles de cumul des dommages linéaire [63,64] ou non-linéaire [57,65] ont été développés pour intégrer ces mécanismes au calcul de la durée de vie.

L'utilisation de ces critères requiert cependant quelques précautions. De même que pour les lois de comportement, ces critères sont généralement élaborés à partir de résultats d'essais de fatigue oligocyclique isotherme et doivent être validés sur des essais anisothermes de type TMF avant d'être utilisés sur structure. De plus, l'utilisation de ces critères suppose l'existence d'un comportement stabilisé pour le chargement considéré. Or, dans certaines conditions, ce cycle n'existe pas et le comportement du matériau évolue jusqu'à l'initiation de fissures macroscopiques. Ainsi, si les fontes présentent un comportement stabilisé après une très courte phase d'écrouissage [45], ce n'est pas le cas des aciers inoxydables dans la gamme de température du vieillissement dynamique [46]. Se pose alors la question du choix du cycle sur lequel pourrait être calibré le critère.

## 2.3. Dimensionnement

Lors de la conception d'une pièce de la face échappement, le choix d'un matériau est conditionné par plusieurs facteurs : le type de moteur, la température maximale des gaz de combustion, l'architecture de la pièce.

Une fois le matériau choisi, un premier dimensionnement est effectué en suivant les règles métier, suivi d'un dimensionnement en fatigue thermomécanique et d'un essai de validation sur banc moteur de type "Choc Thermique Face Echappement" ou CTFE (cf. Figure 18).

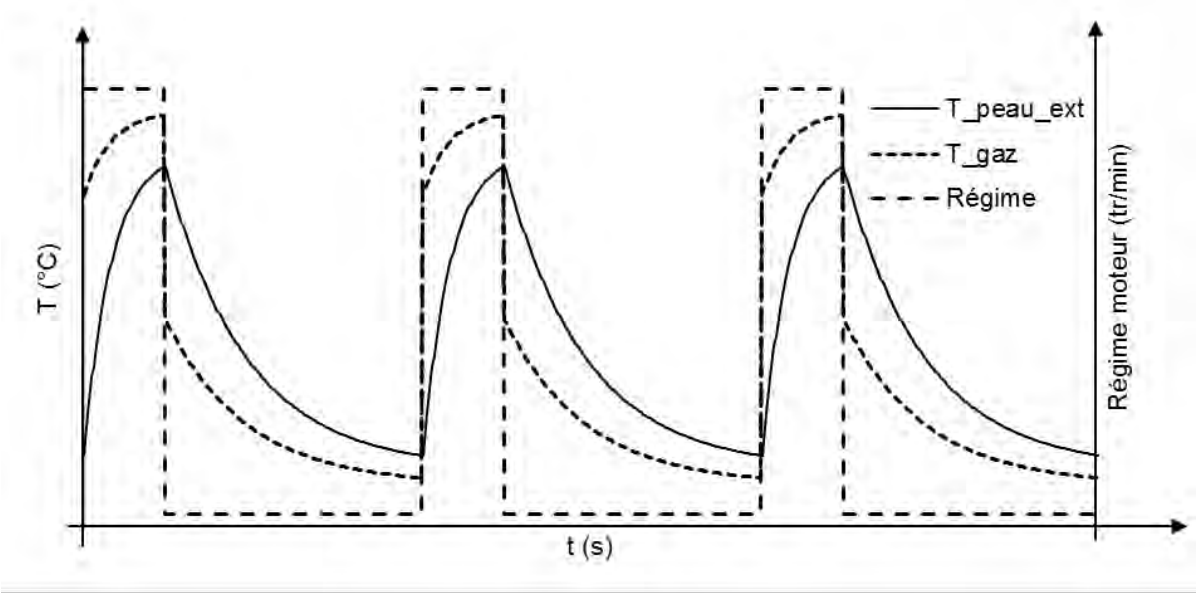



**Figure 18 : Température des gaz de combustion et température maximale de la face échappement en peau extérieure en fonction du régime moteur lors d'un essai de validation sur banc moteur de type CTFE**

### 2.3.1. Validation des modèles

Le dimensionnement en fatigue thermomécanique de la structure requiert des lois de comportement et un critère de fatigue valide pour les cycles thermiques et les chargements multiaxiaux retrouvés sur structure en service.

La première étape de cette validation concerne la validité des lois de comportement et du critère de fatigue sur des chargements anisothermes. Les lois de comportement et le critère de fatigue étant identifiés sur des essais de fatigue oligocyclique isotherme, leurs résultats en anisotherme doivent être comparés avec les boucles contrainte-déformation et les durées de vies mesurées lors d'essais de fatigue thermomécanique afin de s'assurer que l'extrapolation de leurs paramètres entre températures donne des résultats cohérents.

La seconde étape concerne le changement d'échelle et de triaxialité entre l'éprouvette uniaxiale sur laquelle les modèles ont été élaborés et la structure. Bien que le chargement dans les zones critiques identifiées sur structure réelle ait souvent lieu selon une seule direction principale et que la triaxialité y soit généralement faible, ce changement d'échelle est complexe. C'est pourquoi il reste important de réaliser des essais intermédiaires entre l'éprouvette uniaxiale et la structure réelle sur des éprouvettes « technologiques » présentant un chargement simplifié mais représentatif des conditions en service afin de valider les modèles.

### 2.3.2. Dimensionnement en fatigue thermomécanique

Le dimensionnement en fatigue de la face échappement utilise généralement une démarche déterministe basée sur un chargement dimensionnant sévérisé et des hypothèses sur le comportement du matériau ainsi que sur ces mécanismes d'endommagement [66–69] :

- Le comportement du matériau peut être simplifié en négligeant de nombreux phénomènes (viscosité, restauration, vieillissement…) et en supposant une accommodation en quelques cycles.
- Un endommagement en fatigue thermomécanique seul [70] est modélisé par un critère de fatigue élaboré à partir du comportement stabilisé du matériau.
- Le découplage entre comportement et endommagement [71] permet de calculer les durées de vie en fatigue par post-traitement des calculs mécaniques.

Au sein de Renault par exemple, le cas de chargement utilisé pour le dimensionnement des pièces est l'alternance rapide entre un chauffage par les gaz de combustion à température maximale et un refroidissement rapide par des gaz froids. Ce chargement est supposé représenter la sollicitation la plus sévère vis-à-vis de la fatigue thermomécanique rencontrée en service.

Après un premier dimensionnement suivant les règles « métiers », la géométrie de la pièce est optimisée pour ce cas de chargement. Un premier calcul thermique permet d'obtenir le champ des températures sur la pièce sur un cycle. A partir de ces résultats, un calcul mécanique est réalisé sur plusieurs cycles afin d'obtenir le comportement mécanique stabilisé du matériau. Les durées de vie à initiation de fissures sont enfin obtenues par post-traitement des champs de contraintes et de déformation. Les zones à faibles nombre de cycles à initiation de fissures repérées lors du post traitement représentent les zones à risque de la structure.

### 2.3.3. Validation des pièces

Les résultats de calculs sont ensuite confrontés avec les résultats d'essais reproduisant ce type de chargement sur structure réelle afin de valider le dimensionnement. Au sein de Renault, cette validation est effectuée par un ou plusieurs essais CTFE réalisé sur banc moteur avec une pièce produite en condition représentative de la future production en série.

Le critère de validation est l'absence de fuite au-delà de 3000 cycles au minimum. Cela signifie qu'il n'y a pas de fissure débouchante ni de déformation de la pièce pouvant entrainer une fuite à l'issue de ce nombre de cycles.

Si l'étanchéité de la pièce est conservée à l'issue de cet essai, le choix du matériau et la géométrie sont validés et la pièce est prête à être industrialisée. Dans le cas contraire, le dimensionnement ou le choix matériau doivent être revus, auquel cas toute la démarche de dimensionnement est à refaire.

## 2.4. Comparaison des matériaux en fatigue thermique

### 2.4.1. Choc thermique et fatigue thermique

Il existe plusieurs moyens de comparaison des matériaux en fatigue thermique et thermomécanique. Parmi les essais sur éprouvette, deux types d'essais s'opposent : les essais de choc thermique sur disque et les essais de fatigue thermique ou thermomécanique sur éprouvette bridée (cf. Figure 19).

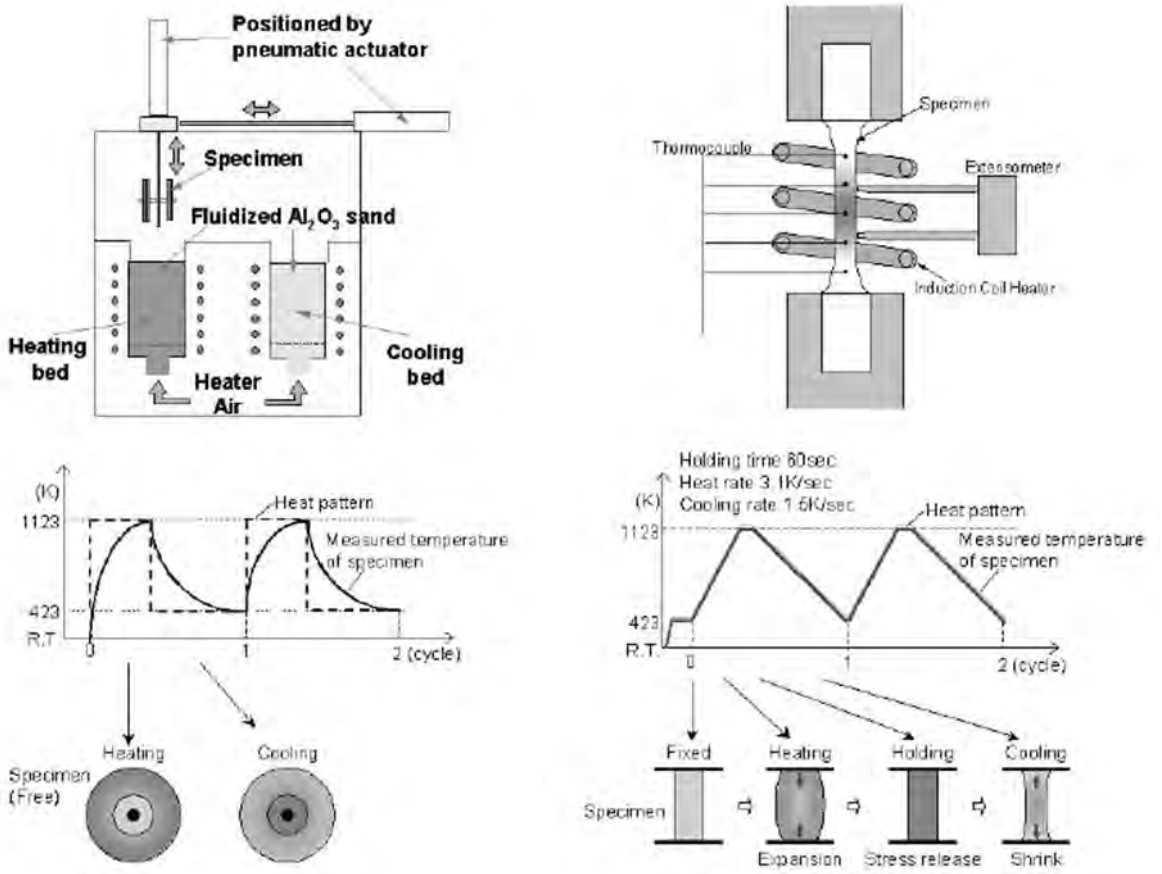



**Figure 19 : Description des essais de choc thermique (gauche) et de fatigue thermique (droite) [24].**

L'essai de choc thermique consiste à faire passer des éprouvettes en forme de disque dont l'épaisseur varie en fonction du rayon entre un lit fluidisé d'alumine chaud permettant un chauffage rapide et un autre froid permettant d'évacuer la chaleur. Les différences de vitesse de chauffage et de refroidissement entre les sections de différentes épaisseurs engendrent des gradients de température qui s'accompagnent de contraintes thermiques.

L'essai de fatigue thermique ou thermomécanique consiste à faire varier la température d'une éprouvette bridée. Lorsque l'éprouvette est chauffée, sa dilatation est restreinte et des contraintes de compression apparaissent dans l'éprouvette. Si ces contraintes sont suffisamment importantes, elles engendrent une déformation plastique irréversible. Lors du refroidissement, des contraintes en traction apparaissent du fait de la réduction de la longueur de l'éprouvette issue de la déformation irréversible en compression.

Sur ce dernier type d'essai, il est possible de faire varier la restriction de la dilatation de l'éprouvette en pilotant la déformation totale de l'éprouvette en fonction de la température. Dans le cas le plus extrême de la fatigue thermique (CTF pour « *Constrained Thermal Fatigue* »), l'éprouvette est soumise à une déformation totale nulle imposée pendant le cycle thermique et toute la déformation thermique se transforme en déformation mécanique. Dans le cas de la fatigue thermomécanique (TMF pour « *Thermomechanical fatigue*), il est également possible de faire varier l'amplitude de déformation

mécanique imposée à l'éprouvette en fonction de la température pour obtenir des chargements thermomécaniques indépendants de la dilatation du matériau. Les deux cas de chargement pouvant être imposés de cette manière sont qualifiés d'en phase (IP pour « *In Phase* ») pour la traction à chaud - compression à froid et d'hors phase (OP pour « *Out of Phase* ») pour la traction à froid – compression à chaud.

Une variante de l'essai CTF consiste à appliquer un cycle thermique sur éprouvette en V bridée à ses extrémités. Cette géométrie d'éprouvette permet de localiser la déformation ainsi que d'obtenir simultanément un cas de chargement OP à l'intérieur du V et IP à l'extérieur du V.

### 2.4.2. Difficultés et limites

Ces essais, bien que généralement utilisés pour évaluer la résistance des matériaux en vue d'une application pour face échappement [5,24,72], peuvent donner des résultats contradictoires [3,73].

Pendant l'essai de choc thermique, l'amplitude des contraintes générées est fonction du gradient de température, du coefficient de dilatation thermique et du module de Young. Une résistance optimale à ce type de fatigue nécessite donc une forte conductivité thermique et une faible dilatation thermique conjuguées à un module de Young faible afin de réduire les contraintes thermiques ainsi qu'une résistance mécanique et une ductilité importantes à haute température afin de réduire les déformations plastiques liées à ces contraintes.

Pendant l'essai de fatigue thermique, les contraintes thermiques proviennent des conditions aux limites mécaniques et non des gradients thermiques, la durée de vie n'est alors plus fonction de la conductivité thermique mais plutôt des propriétés mécaniques à haute température.

Il est possible de conclure que la résistance au choc thermique est dominée par la conductivité thermique alors que les propriétés mécaniques à haute températures prennent plus d'importance pour la fatigue thermique [3].

La prise en compte des propriétés thermophysiques des matériaux est cependant de première importance dans la comparaison des matériaux pour face échappement. L'échauffement de ces pièces étant le résultat d'un flux de chaleur provenant des gaz de combustion, l'évolution des champs de température et des champs de contraintes résultants dépend en premier lieu de la capacité thermique, de la conductivité et de la dilatation thermique du matériau. Ainsi, pour un même flux thermique, deux matériaux peuvent subir des chargements thermomécaniques différents du fait de leurs différences de propriétés thermophysiques [74]. La comparaison de la résistance des matériaux ayant des propriétés thermophysiques très différentes sur un même chargement thermomécanique peut donc amener à de fausses conclusions.

Afin d'éviter ce biais et de se mettre en conditions réelles, il est possible de comparer la durabilité de composants sur banc moteur. Les pièces sont alors soumises au même flux thermique et aux mêmes conditions aux limites mécaniques. Dans ce dernier cas, si la durabilité dépend en grande partie des propriétés du matériau, elle n'est pas indépendante de la qualité du dimensionnement de la structure. Le coût et la durée de ces essais rend toutefois une telle démarche peu réaliste.

### 2.4.3. Durées de vie en fatigue thermique des fontes et aciers moulés.

Plusieurs comparaisons de la résistance en fatigue thermique ou thermomécanique des fontes et des aciers moulés pour face échappement sont disponibles dans la littérature. Ces essais ont été réalisés en faisant varier la température minimale sur éprouvette bridée [75] ou en faisant varier l'amplitude de déformation mécanique pour un même cycle thermique [12,53]. Ces comparaisons montrent de façon générale que les aciers ont une meilleure résistance à la fatigue thermique que les fontes [12,73,75].

Parmi les fontes, malgré la dispersion des résultats, la D5S a une meilleure résistance à la fatigue thermique que les SiMo et les nuances SiMo et SiMo+ ont des résistances similaires (cf. Figure 20) [75]. D'autres résultats d'essais viennent compléter cette comparaison et montrent que la fonte SiMo1000 alliée à l'aluminium a également une meilleure durée de vie en fatigue thermique que la SiMo classique (cf. Figure 21), ce qui semble être dû à sa meilleure résistance à l'oxydation [53]. Malheureusement, il n'existe pas de résultats permettant de comparer SiMo1000 et D5S en TMF pour l'instant.

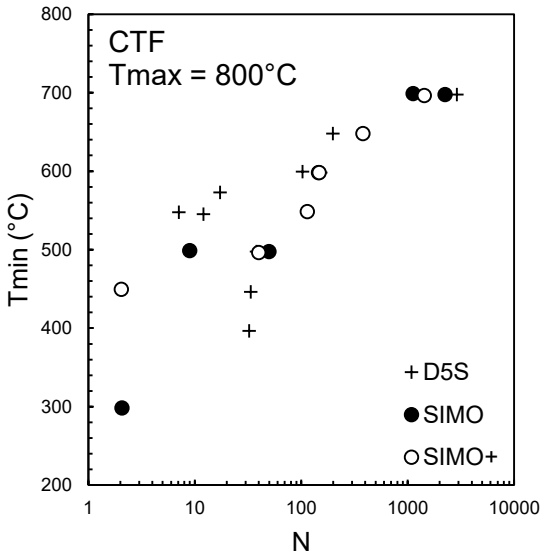



**Figure 20 : Comparaison de la durée de vie des fontes en fatigue thermique (CTF) pour une température maximale de 800°C et différentes températures minimales [75].**

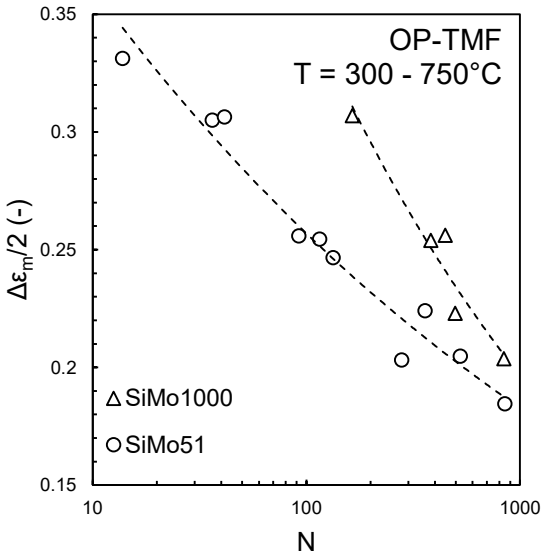



**Figure 21 : Comparaison de la durée de vie en fatigue thermomécanique des fontes GS SiMo51 et SiMo1000 sur un cycle 300-750°C et différentes amplitudes de déformation mécanique [53]**

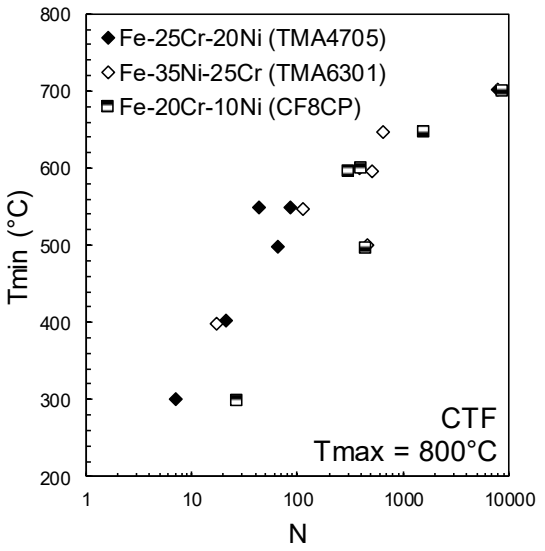



**Figure 22 : Comparaison de la durée de vie en fatigue thermique (CTF) des aciers moulés austénitiques pour une température maximale de 800°C et différentes températures minimales [75].**

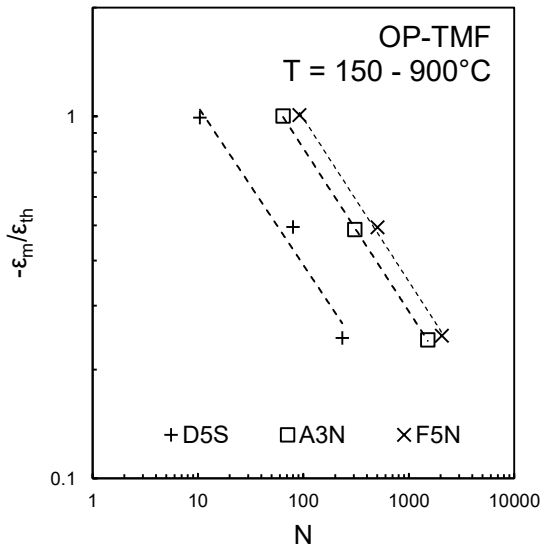



**Figure 23 : Comparaison de la durée de vie en fatigue thermique (CTF) de la fonte D5S, de l'acier inoxydable moulé ferritique F5N et austénitique A3N [12]**

Parmi les aciers austénitiques, la nuance ACI CF8CP qui est la moins alliée en nickel a la meilleure résistance en fatigue thermique (cf. Figure 22) [75]. D'autres résultats montrent cependant que la nuance d'acier inoxydable moulé ferritique F5N a une durée de vie légèrement meilleure que l'A3N [12] (cf. Figure 23), nuance similaire à ACI CF8CP. La supériorité des nuances de fonderie ferritiques sur les nuances de fonderie austénitiques en fatigue thermique est également constatée pour les nuances corroyées utilisées pour les collecteurs mécano-soudés qui ont été comparées par essais de fatigue thermique sur éprouvette en V [76].

Néanmoins, ces essais ne prennent pas en compte les propriétés thermophysiques autres que la dilatation. Or Szmytka et al. [74] ont montré par calcul que, à flux thermique et conditions aux limites mécaniques égales, la fonte D5S a une durée de vie plus faible que la fonte SiMo du fait d'un chargement thermomécanique plus sévère. Cette conclusion rejoint les résultats expérimentaux de fatigue thermique sur structure effectuée par Akiyama et al. [73].

## 2.5. Conclusions

La sollicitation thermomécanique rencontrée en service entraine une évolution complexe du comportement mécanique couplée à un endommagement progressif du matériau aboutissant à l'apparition de fissures macroscopiques dont la propagation à travers la section de la pièce entraine la ruine fonctionnelle de la structure.

Du fait du caractère anisotherme de la sollicitation et de la large gamme de températures rencontrées, le comportement cyclique n'est pas seulement régi par la plasticité mais également par le vieillissement dynamique, la viscosité et la restauration. Ces phénomènes entrainent en parallèle l'initiation et la propagation de fissures microscopiques qui aboutissent à l'apparition d'une fissure macroscopique. Si cet endommagement résulte principalement de l'accumulation de déformations plastiques, il peut être accéléré par l'oxydation à haute température de la surface et l'endommagement volumique engendré par les effets visqueux et le vieillissement dynamique aux joints de grains et le long des phases secondaires.

La modélisation du comportement et de l'initiation de fissures nécessaire au dimensionnement de la structure ne prend cependant pas en compte ces différents mécanismes et reste purement phénoménologique. Ce dimensionnement est réalisé pour un cas de chargement extrême et la structure résultante est validée sur un essai banc moteur reproduisant ce chargement sévérisé.

Différents essais sont utilisés pour reproduire sur éprouvette un tel chargement. Les deux types d'essais principaux sont les essais de choc thermique et de fatigue thermique. La sollicitation en fatigue thermique semble être plus proche de celle rencontrée sur structure mais elle ne prend cependant pas en compte les propriétés mécaniques autres que la dilatation. La résistance au choc thermique repose principalement sur les propriétés thermophysiques du matériau alors que la résistance à la fatigue thermique dépend plus largement des propriétés mécaniques à haute température.

Les aciers inoxydables ont une meilleure résistance à la fatigue thermique que les fontes. Au sein des fontes, la résistance des fontes ferritiques SiMo et de la fonte austénitique D5S est similaire, celle de la fonte SiMo1000 est en revanche supérieure. Du côté des aciers, parmi les nuances austénitiques la nuance la moins alliée en nickel présente la meilleure résistance, d'autres résultats montrent cependant que ce type de nuance austénitique a une résistance inférieure à la nuance ferritique F5N.

De récents résultats sur les fontes à haut silicium et alliées à l'aluminium semblent également corréler la résistance à la fatigue thermique à la résistance à l'oxydation et montrent l'influence de l'environnement d'essai sur la durée de vie. Il parait donc important de comprendre ce qui conditionne la résistance à l'oxydation des matériaux pour face échappement en service.

# 3. Oxydation à chaud

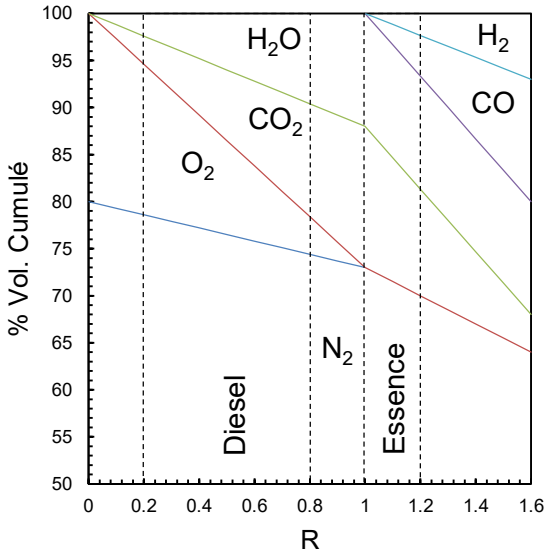



**Figure 24 : Fractions volumiques des différents produits de combustion en fonction de la richesse Φ définie par l'équation (9) [77,78]**

En fonctionnement, les pièces de la face échappement sont exposées à deux atmosphères de natures différentes :

- L'extérieur des tubulures est exposé à l'air ambiant sous le capot, qui reste en général à des températures proches de la température ambiante sinon légèrement supérieures.
- L'intérieur des tubulures est exposé aux gaz issus de la combustion lorsque le moteur fournit de la puissance et de l'air lors du fonctionnement en frein moteur.

Le facteur déterminant la composition chimique des gaz de combustion est la richesse R à laquelle la combustion a lieu (cf. Figure 24). La richesse est définie par l'expression (9) en fonction des quantités de carburant $m_c$ et d'air $m_a$ présentes dans le cylindre lors de la combustion.

$$\boldsymbol{\Phi} = \frac{(\boldsymbol{m_c}/\boldsymbol{m_a})_{re}}{(\boldsymbol{m_c}/\boldsymbol{m_a})_{st}} \quad \textbf{(9)}$$

Elle est définie comme le rapport entre le ratio des quantités de carburant et d'air du mélange réel $(m_c/m_a)_{re}$ et celui pour un mélange en proportions stœchiométriques $(m_c/m_a)_{st}$ [78]. Dans le cas du moteur Diesel, la richesse est inférieure à l'unité, le mélange est pauvre et l'air est introduit en excès lors de la combustion. Dans le cas des moteurs à essence, la richesse est supérieure à l'unité, le mélange est riche et le combustible est introduit en excès lors de la combustion.

Pour un mélange stœchiométrique, et donc une richesse égale à l'unité, les principaux composés présents dans les gaz d'échappement en sortie de culasse sont le diazote de l'air, qui n'intervient pas ou peu dans la combustion, et les produits de la réaction entre le dioxygène ($O_2$) et les hydrocarbures : l'eau ($H_2O$) et le dioxyde de carbone ($CO_2$). Pour les moteurs Diesel, à richesse inférieure à l'unité, l'air admis contient plus de $O_2$ qu'il n'en faut pour réaliser une réaction de combustion stœchiométrique, les gaz issus de combustion présentent donc une part résiduelle de $O_2$. Pour les moteurs à essence, à richesse supérieur à l'unité, le carburant est introduit en proportion supérieure à celle nécessaire pour obtenir une combustion complète. Tout l'oxygène de l'air admis est alors utilisé et il y a production de monoxyde de carbone et de dihydrogène issus de la combustion incomplète.

Ces compositions sont cependant théoriques et considèrent la combustion parfaite d'un hydrocarbure pur. En réalité, il faut rajouter à ces compositions les oxydes d'azote $NO_x$ ($NO_2$ et $NO_3$), le dioxyde de soufre $SO_2$ et les potentiels hydrocarbures imbrûlés ($C_xH_y$) provenant des impuretés de l'essence et des hétérogénéités de mélange dans la chambre de combustion. De plus, sur les moteurs à essence

modernes, le balayage de la chambre de combustion par de l'air d'admission en fin de cycle moteur afin de mieux évacuer les gaz brûlés rajoute une certaine teneur en oxygène qui est difficile à quantifier.

A haute température, toutes ces espèces peuvent s'adsorber sur les parois de la pièce pour ensuite être dissociées. Les atomes résultants peuvent alors être réduits et participer aux réactions d'oxydoréduction ayant lieu à la surface de l'alliage, ce qui aboutit à la formation d'oxydes solides ou volatils. Ils peuvent également diffuser à travers l'oxyde puis dans métal pour réagir avec certains éléments de la matrice et former des oxydes ou des nitrures.

Dans le même temps, les atomes mis en jeu dans les processus d'oxydation diffusent vers la surface pour alimenter la réaction. Ce mouvement d'atomes crée un gradient de concentration sous la surface et donc modifie la composition de l'alliage sous la surface.

Dans cette partie, il s'agira dans un premier temps de comprendre la thermodynamique et les mécanismes régissant les réactions d'oxydation à haute température pour ensuite étudier le comportement des différents matériaux moulés pour face échappement sous air et le comparer au comportement sous environnement échappement moteur.

## 3.1. Thermodynamique de l'oxydation

La réaction d'un métal *M* solide avec le dioxygène de l'air $O_2$ mène à la formation d'un oxyde $M_aO_b$ (10) qui est à la fois le résultat de l'oxydation du métal et de la réduction du dioxygène.

$$a\ M(s) + \frac{b}{2} O_2(g) \rightarrow\ M_aO_b(s) \quad \textbf{(10)}$$

La constante d'équilibre K de cette réaction relie les activités du métal $a_M$ et de l'oxyde formé $a_{MaOb}$ à la pression partielle d'oxygène $p_{O_2}$. Cette constante est définie à partir de l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G^0$, de la constante des gaz parfait $R$ et la température par l'équation (11).

$$\frac{\mathrm{a}_{M_aO_b}}{a_M^a p_{O_2}^{b/2}} = K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad \textbf{(11)}$$

Lorsque l'on considère la formation d'une mole de produit à partir de réactifs dans leur état standard de référence, l'enthalpie libre de la réaction est appelée enthalpie libre standard de formation et notée $\Delta_r G^0$. L'enthalpie libre de la réaction est la somme de l'enthalpie et de l'entropie de la réaction (12).

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta S^0 \quad \textbf{(12)}$$

Si l'hypothèse est faite que l'enthalpie et l'entropie sont indépendantes de la température, il est possible de tracer la variation de l'enthalpie libre de la réaction d'oxydation des métaux purs en fonction de la température dans un diagramme d'Ellingham (cf. Figure 25). Plus l'enthalpie libre de formation est négative, plus l'oxyde est stable. Le diagramme d'Ellingham permet donc de connaître l'évolution de la stabilité relative des différents oxydes en fonction de la température.

De plus, si l'on considère l'oxydation d'un métal pur menant à la formation d'un seul oxyde, les activités de ces deux espèces (le métal et l'oxyde) peuvent être considérées comme égales à l'unité. On obtient alors la quantité $p_{O_{2,\mathrm{eq}}}$, appelée pression de dissociation de l'oxyde (13)

$$\frac{1}{p_{O_{2,\mathrm{eq}}}^{b/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \leftrightarrow p_{O_{2,\mathrm{eq}}} = \exp\left(\frac{2}{b}\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad \textbf{(13)}$$

C'est la pression partielle d'oxygène minimale requise pour oxyder le métal *M* et former $M_aO_b$. Il est possible de prédire la stabilité de l'oxyde en comparant la pression partielle d'oxygène à $p_{O_{2,\mathrm{eq}}}$ : si $p_{O_2} < p_{O_{2,\mathrm{eq}}}$ , le métal est stable et ne s'oxyde pas. En revanche si $p_{O_2} > p_{O_{2,\mathrm{eq}}}$ , l'oxyde est stable et le métal s'oxyde. Parmi les oxydes les plus stables, on retrouve l'alumine $Al_2O_3$, la silice $SiO_2$ et la chromine $Cr_2O_3$. Du fait de leur grande stabilité, ces oxydes se forment à très faible pression partielle d'oxygène (cf. Figure 25).

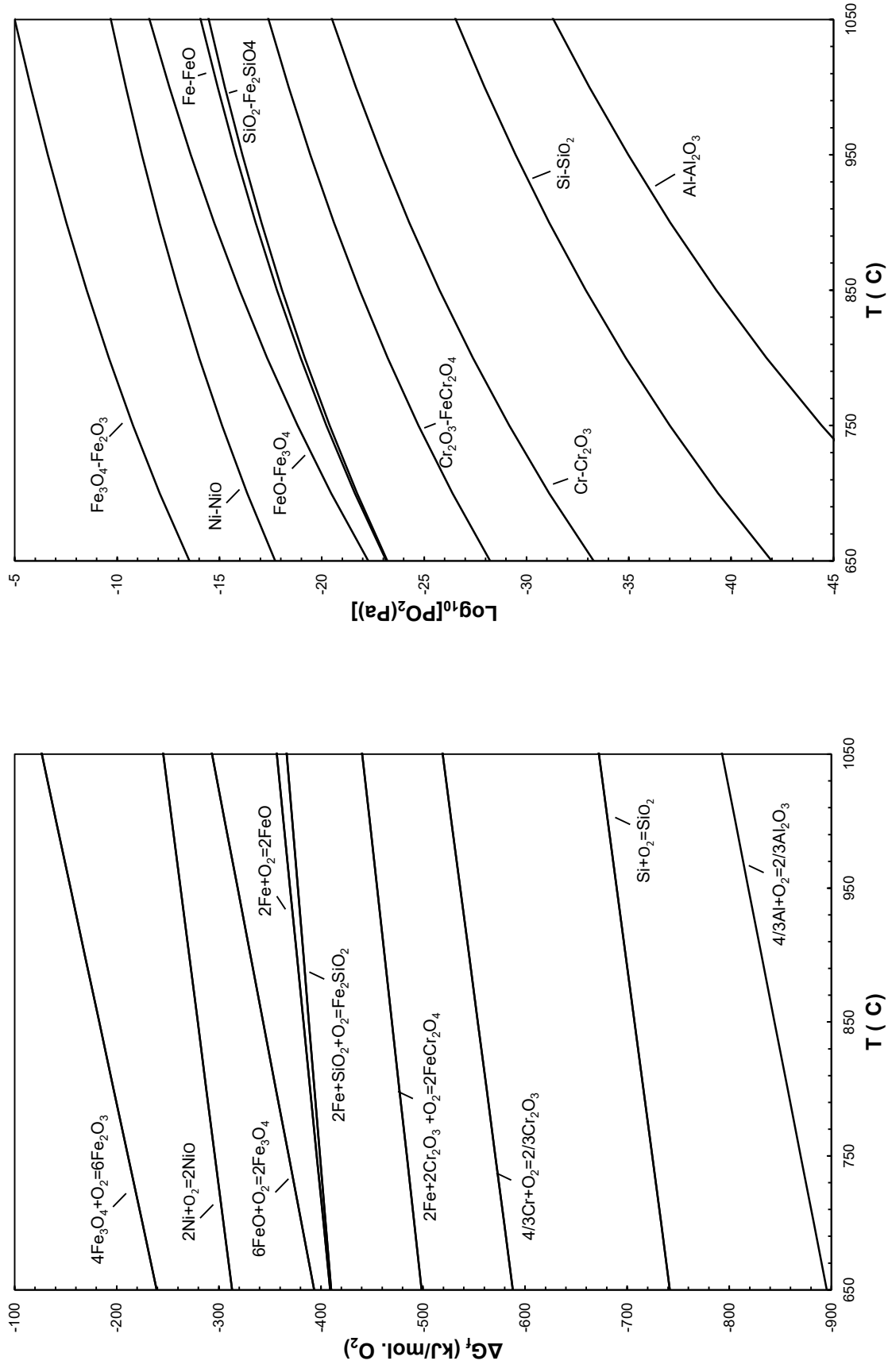



**Figure 25 : Energies de Gibbs (gauche) et pressions partielles de dioxygène à l'équilibre (droite) pour différentes réactions d'oxydation en fonction de la température [79]**

## 3.2. Différentes formes d'oxydation

Considérons un alliage binaire AB dans lequel le métal de base est A et l'élément d'alliage B. On suppose également que l'élément d'alliage B forme un oxyde plus stable que l'élément A. Pour que cela soit possible, il faut que l'enthalpie libre de formation de l'oxyde issu de B soit plus faible que celle de l'oxyde issu du métal de base. L'oxyde BO étant plus stable qu'AO, sa pression de dissociation est plus faible et il peut se former à plus faible pression partielle d'oxygène que l'oxyde AO (14).

$$\Delta_r G^0_{BO} < \Delta_r G^0_{AO} \leftrightarrow p^{BO}_{O_{2,eq}} < p^{AO}_{O_{2,eq}} \quad \textbf{(14)}$$

Si la pression partielle d'oxygène est suffisamment élevée pour que les deux oxydes soient thermodynamiquement stables, l'oxydation à chaud de cet alliage peut mener à plusieurs cas de figure :

- L'*oxydation externe* avec formation d'une seule couche d'oxyde BO par *oxydation sélective* de B
- L'*oxydation externe* avec formation de deux couches d'oxyde AO et BO superposées
- L'oxydation interne de B conjuguée à l'oxydation externe.

Dans le cas où il n'y a pas oxydation sélective de B, les deux autres cas de figure peuvent avoir lieu selon la teneur en B de l'alliage et sa diffusion vers la surface.

Les oxydes les plus stables ayant généralement une cinétique de formation plus lente, il peut y avoir formation d'une couche d'oxyde AO peu stable dans un premier temps. Cet oxyde étant moins stable que BO, sa perméabilité à l'oxygène est généralement importante et la pression partielle d'oxygène à l'interface métal-oxyde est suffisamment élevée pour que l'oxyde BO y soit stable. Si le flux de B dans l'alliage vers la surface est supérieur au flux d'oxygène à travers AO, une couche continue de BO se forme à l'interface métal/oxyde.

En revanche, si le flux de B vers la surface n'est pas suffisant pour alimenter la réaction de formation de BO à l'interface métal-oxyde, l'oxygène diffuse dans l'alliage AB et forme des précipités d'oxyde BO dans la matrice. Il y a alors *oxydation interne* de B dans l'alliage.

### 3.2.1. Oxydation externe

#### 3.2.1.1. Mécanismes de croissance

La croissance d'une couche d'oxyde peut se décomposer en deux étapes successives mettant en jeu des mécanismes de croissance différents.

Lors des premiers instants de l'oxydation, il y a formation d'un fin film d'oxyde à la surface du métal au sein duquel la vitesse de diffusion des espèces est très grande devant la cinétique des réactions aux interfaces du film.

A partir d'une certaine épaisseur, la couche d'oxyde formée est compacte, adhérente et suffisamment épaisse pour qu'un gradient de potentiel électrique et chimique y apparaisse.

Selon le modèle de Wagner, les mécanismes de transport résultent de la présence d'une différence de potentiel chimique et électrique au sein de la couche d'oxyde [80]. Il y a d'une part des espèces chargées (électrons et trous) qui migrent dans un champ électrique et d'autre part des espèces chimiques chargées (anions et cations) qui diffusent le long d'un gradient de potentiel chimique.

A l'interface avec l'atmosphère, l'oxygène est adsorbé puis réduit pour former des anions $O^{2-}$ alors qu'à l'interface avec le substrat, le métal de base est oxydé pour former des cations métalliques.

La diffusion des ions dans l'oxyde repose sur la présence de défauts au sein de l'oxyde formé. Ces défauts peuvent être de plusieurs types : ponctuels (lacunes et interstitiels), 2D (dislocations) ou 3D (joints de grains). Les structures de défauts 2D et 3D constituent des court-circuits de diffusion. En l'absence de dislocations, la diffusion à l'intérieur des grains est assurée par les défauts ponctuels tels que les lacunes ou les atomes interstitiels présents dans la maille. Parmi ces derniers, un type de défaut domine généralement les autres, il est alors question de défauts prédominants et de défauts minoritaires.

Selon le type de défauts permettant la diffusion dans la couche d'oxyde et l'interface à laquelle se forme l'oxyde, quatre types de croissance peuvent être rencontrés (cf. Figure 26) :

- Croissance cationique de type n : il y a transport des cations métalliques et des électrons issus de l'oxydation des atomes métalliques du substrat vers l'interface oxyde/gaz où ils permettent de réduire l'oxygène et de former l'oxyde.
- Croissance cationique de type p : la réduction de l'oxygène et de la formation de l'oxyde à l'interface oxyde-gaz engendrent la formation de lacunes métalliques et de trous d'électrons qui diffusent vers l'interface métal-oxyde. Les trous d'électrons permettent d'oxyder un atome de métal du substrat pour qu'il prenne la place d'une lacune et les lacunes s'accumulent à l'interface métal-oxyde ou sont injectée dans le substrat.
- Croissance anionique de type p : il y a transport des anions oxygène et de trous d'électrons issus de la réduction de l'oxygène à l'interface oxyde-gaz vers l'interface oxyde-métal où ils permettent d'oxyder un atome métallique et de former la couche d'oxyde.
- Croissance anionique de type n : l'oxydation des atomes métalliques du substrat et la formation de l'oxyde à l'interface métal-oxyde engendre la formation de lacunes d'oxygène dans l'oxyde et y injectent des électrons. Les électrons permettent de réduire les atomes d'oxygène adsorbés à l'interface oxyde-gaz pour qu'ils comblent les lacunes d'oxygène dans la maille de l'oxyde.

Dans la pratique, les différents mécanismes peuvent intervenir simultanément, la croissance est alors mixte.

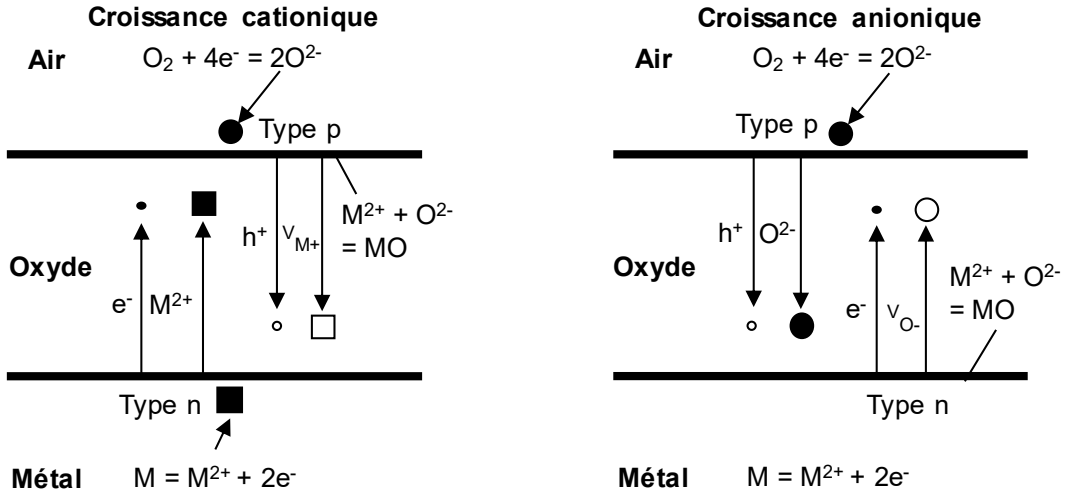



**Figure 26 : Mécanismes de croissance d'une couche d'oxyde externe cationique (gauche) et anionique (droite).**

#### 3.2.1.2. Cinétiques d'oxydation

Lors des premiers instants de l'oxydation, la vitesse de diffusion des espèces est très grande devant la cinétique des réactions aux interfaces du film d'oxyde formé. Ce sont alors les réactions aux interfaces qui limitent la croissance de l'oxyde. Ces réactions sont supposées s'effectuer à vitesse constante, aboutissant à une cinétique linéaire.

Dès que la couche devient suffisamment épaisse, la diffusion des éléments à travers la couche devient l'étape la plus lente de la croissance de l'oxyde. Au fur et à mesure que l'oxyde croît, la distance que les ions ont à parcourir à travers l'oxyde augmente et la vitesse de formation de l'oxyde diminue. La cinétique est alors parabolique. Dans ce cas, le carré de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée $X_{ox}$ est directement proportionnel au temps et la constante cinétique de la réaction d'oxydation est le coefficient de proportionnalité $k_p$ (15).

A partir des volumes molaires de l'oxyde $V_{ox}$ et du métal $V_M$, de la masse molaire de l'oxygène $M_O$ ainsi que des coefficients $a$ et $b$ de la réaction d'oxydation (10), la constante cinétique $kp$ décrivant l'évolution

de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps peut être convertie en une constante cinétique $k_c$ décrivant l'épaisseur de métal consommé $X_m$ par l'oxydation (16). Elle peut également être convertie en constante cinétique $k_m$ décrivant le gain de masse par unité de surface Δm/S issu de l'oxydation (17).

$$X_{ox}{}^2 = 2.k_P.t \; avec \; k_P \; (cm^2.s^{-1}) \quad \textbf{(15)}$$

$$k_c = \left(\frac{a.V_M}{V_{Ox}}\right)^2 .k_P \; (cm^2.s^{-1}) \quad \textbf{(16)}$$

$$k_m = \left(\frac{b.M_O}{V_{Ox}}\right)^2 .k_p \; (g^2.cm^{-4}.s^{-1}) \quad \textbf{(17)}$$

Ces différentes grandeurs et leur évolution sont représentées sur la Figure 27. Les oxydes ayant une telle cinétique de croissance sont qualifiés de protecteurs dans la mesure où la vitesse de formation de la couche d'oxyde diminue avec le temps.

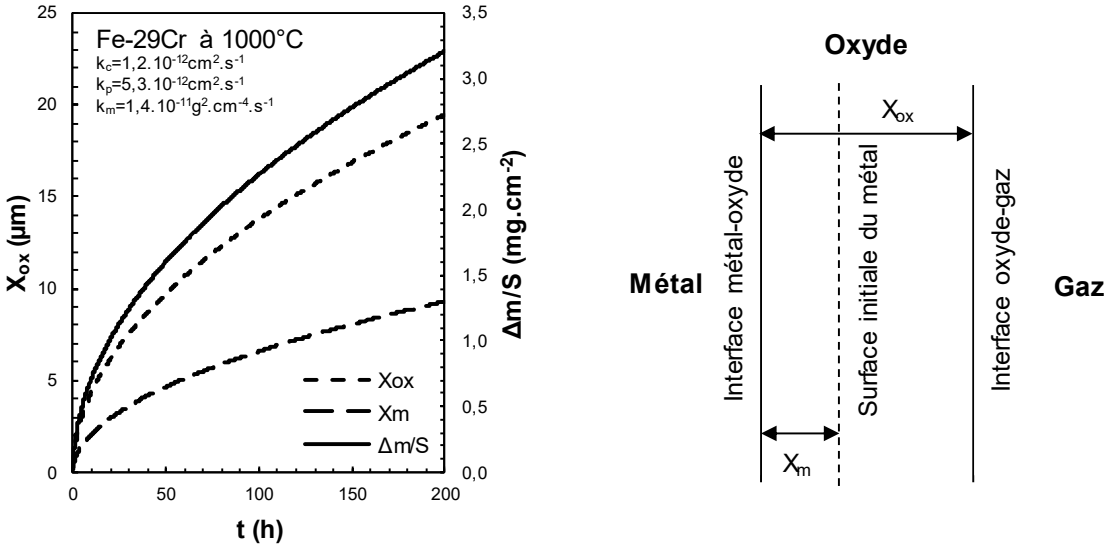



**Figure 27 : Cinétique d'oxydation en épaisseur d'oxyde $X_{ox}$, en épaisseur de métal consommé $X_m$ et en masse Δm/S (gauche) et leur représentation schématique dans la couche d'oxyde (droite).**

La diffusion des espèces peut avoir lieu dans les grains et aux joints de grains, et la vitesse de diffusion dans les joints de grains peut être 3 à 4 ordres de grandeurs supérieure à la diffusion en volume. De ce fait, le coefficient de diffusion effectif $D_{eff}$ d'une espèce dépend des coefficients de diffusion en volume $D_V$ et aux joints de grains $D_{jg}$ ainsi que de la taille des grains $g$ et de la largeur des joints de grains $\delta$ (18).

$$D_{eff} = D_V + \frac{2\delta D_{jg}}{g} \quad \textbf{(18)}$$

Les grains d'oxyde peuvent grossir pendant la croissance de la couche, les coefficients de diffusion effective des espèces dans la couche peuvent donc diminuer avec le temps et contribuer à faire également diminuer la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

La cinétique de croissance $k_P$ de la couche d'oxyde étant proportionnelle à la vitesse de diffusion, elle augmente avec la température de la même façon en suivant une loi d'Arrhenius (19).

$$k_p = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \textbf{(19)}$$

Lors de l'oxydation à haute température d'un acier inoxydable ou d'une fonte, il peut y avoir des différences de plusieurs ordres de grandeurs entre les constantes cinétiques de formation des différents oxydes pouvant être formés à leur surface.

#### 3.2.1.3. Mécanismes de ruine

Pour un alliage AB formant une couche protective BO par oxydation sélective de B, la formation et le maintien dans le temps de cette couche requièrent deux conditions [81]:

- La teneur en B à l'interface métal-oxyde $N_{B,i}$ doit rester supérieure à la valeur seuil $N_B^*$ en dessous de laquelle l'oxyde BO n'est plus thermodynamiquement stable (20)

$$N_{B,i} > N_B^* \quad \textbf{(20)}$$

- La teneur en B $N_{B,V}$ dans l'alliage doit rester supérieure à la valeur seuil $N_B^{**}$ pour que le flux de B vers la surface compense sa consommation dans le processus d'oxydation (21)

$$N_{B,V} > N_B^{**} \quad \textbf{(21)}$$

L'oxydation sélective de B s'accompagne de l'appauvrissement de la matrice en B à proximité de la surface. La concentration en B à l'interface métal-oxyde $\mathrm{N_{B,i}}$ et le profil de concentration dans l'alliage de base dépendent alors de la cinétique de consommation de métal $k_c$ lors de la formation de BO, du coefficient de diffusion de B $D_B$ dans la matrice et de la teneur initiale en B $N_{B,0}$. Si la diffusion de B dans l'alliage est plus élevée que sa consommation par oxydation en surface, cet appauvrissement est compensé et une concentration en B constante $\mathrm{N_B^{**}}$ est maintenue à l'interface métal oxyde [82]. En régime permanent, ce qui correspond à une cinétique d'oxydation constante, cette concentration peut être calculée grâce à la fonction d'erreur *erf* en utilisant l'équation (22) :

$$N_{B,i} = \frac{N_{B,V} - \varphi}{1 - \varphi} avec\ \varphi = \pi^{\frac{1}{2}} u(1 - erf(u))\, exp(u^2)\ \ et\ u = \sqrt{\frac{k_c}{2D_B}} \quad \textbf{(22)}$$

Le profil de concentration en B dans un échantillon de métal AB d'épaisseur 2L peut alors être calculé en fonction du temps en utilisant la fonction d'erreur complémentaire *erfc* (*erfc(x) = 1 - erf(x)*) et l'équation (23). Un exemple d'application de cette fonction est présenté sur la Figure 28.

$$N_B(x,t) = N_{B,0} - \varphi \sum_{i=0}^{\infty} \left[ erfc\left(\frac{2iL + x}{2\sqrt{D_B t}}\right) + erfc\left(\frac{2(i+1)L - x}{2\sqrt{D_B t}}\right)\right] \quad \textbf{(23)}$$

Pour les spécimens de dimensions finies, les réserves en B sont finies et le gradient de concentration en B peut atteindre le cœur de l'alliage et la concentration en B à cœur $N_{B,V}$ et à l'interface métal-oxyde $\mathrm{N_{B,i}}$ commencent alors à diminuer (cf. Figure 28).

Dès lors, deux scenarii sont possibles :

- La concentration en B à l'interface métal-oxyde $\mathrm{N_{B,i}}$ devient inférieure à la valeur nécessaire $N_B^*$ pour que l'oxyde BO soit stable. La couche de BO initialement formée réagit alors avec le substrat pour former une couche moins protectrice. Ce phénomène est appelé *ruine chimique* [81] de la couche d'oxyde protectrice.
- La concentration en B à cœur $N_{B,V}$ devient insuffisante pour que le flux de B vers la surface compense la consommation de B en surface par oxydation. La couche BO est toujours stable mais ne peut plus se reformer en cas d'écaillage. Il est alors question *de ruine mécanique* [81] de la couche d'oxyde protectrice. En supposant la concentration à l'interface nulle, la concentration minimale en B $N_B^{**}$ nécessaire à cœur pour garantir l'équilibre des flux de chrome à l'interface métal-oxyde peut être calculé à partir de (22) devient égal à $\varphi$ (24),

$$N_{B,i} = 0 \leftrightarrow N_{B,i} = \frac{\varphi - N_B^{**}}{\varphi - 1} = 0 \leftrightarrow N_B^{**} = \varphi \quad \textbf{(24)}$$

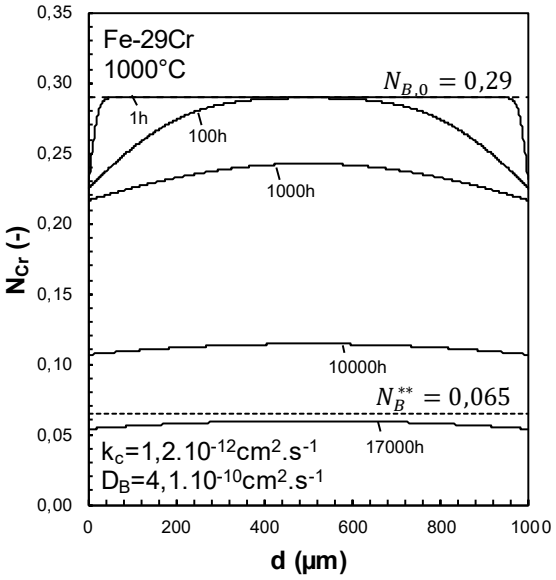



**Figure 28 : Profil de concentration en chrome à travers une paroi de 1mm avec formation de chromine aux deux interfaces en fonction du temps pour un alliage Fe-29Cr oxydé à 1000°C**

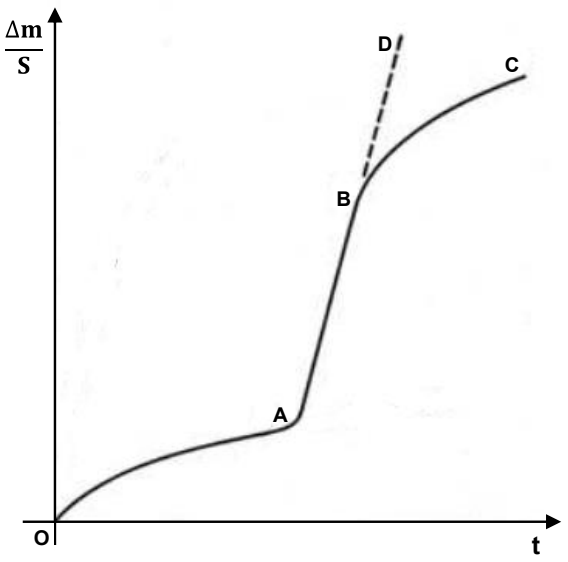



**Figure 29 : Evolution de la cinétique pendant les différentes phases de l'oxydation :**
- **Formation d'un oxyde protecteur de cinétique parabolique (OA)**
- **Ruine de cette couche (B) suivie par la formation rapide d'oxydes moins protecteurs (AB)**
- **Formation d'une nouvelle couche dont la croissance est limitée par la diffusion (BC) ou la formation d'oxydes peu protecteurs de cinétique linéaire (BD**

Dans le cas des alliages Fe-Cr, la quantité $N_{Cr}^*$ en dessous de laquelle la chromine n'est plus stable est régie par la réaction de la chromine avec le fer pour former le spinelle $FeCr_2O_4$ (25). Cette quantité peut être calculée grâce à l'enthalpie libre de la réaction $\Delta G_{(23)}^0$ et le coefficient d'activité du chrome $\gamma_{Cr}$ dans la matrice Fe-Cr (26).

$$\frac{4}{3}Cr_2O_3(s) + Fe(s) \rightarrow FeCr_2O_3(s) + \frac{2}{3}Cr(s) \quad \textbf{(25)}$$

$$\frac{a_{Cr}^{\frac{2}{3}}}{a_{Fe}} = exp\left(-\frac{\Delta G_{(23)}^0}{RT}\right) \leftrightarrow a_{Cr} = \left[a_{Fe}\, exp\left(-\frac{\Delta G_{(23)}^0}{RT}\right)\right]^{3/2} = \gamma_{Cr} N_{Cr}^* \quad \textbf{(26)}$$

Si la diffusion de B dans l'alliage et la cinétique de formation de BO sont du même ordre de grandeur, il est possible de calculer des valeurs de $N_B^i$ très faibles voire négatives (ce qui correspond à une concentration nulle) pour lesquelles l'activité en B est trop faible pour que BO soit stable. Dans ce cas de figure, bien que l'oxydation sélective de B ait initialement lieu, l'activité de B à l'interface devient inférieure au seuil garantissant sa stabilité.

Dès lors que l'oxyde BO n'est plus stable, celui-ci réagit avec A pour former des oxydes moins protecteurs. Dans le cas des alliages Fe-Cr, lorsque la chromine n'est plus stable, elle réagit avec le fer pour former le spinelle $FeCr_2O_4$, moins protecteur, et des oxydes de fer se forment à sa surface.

D'un point de vue cinétique, cette transition vers un oxyde moins protecteur se traduit par le passage d'une croissance parabolique (cf. segment OA sur Figure 29) à une croissance linéaire témoignant des premiers instants de l'oxydation de A. Ce changement brusque de cinétique correspond à la ruine (ou "Breakaway") de la couche protectrice BO. La cinétique d'oxydation peut ensuite redevenir parabolique (segment BC) si la formation du second oxyde est limitée par la diffusion, ou rester linéaire si ce n'est pas le cas (segment BD).

### 3.2.2. Oxydation interne

Toujours dans le cas d'un alliage AB pour lequel BO est plus stable que AO, pour qu'une couche d'oxyde externe BO soit formée, la concentration $N_B$ en B doit être suffisante pour que sa diffusion vers la surface soit supérieure à la diffusion de l'oxygène dans l'alliage [80].

Si cela n'est pas le cas, l'oxyde AO est formé et l'oxygène diffuse dans l'alliage du fait de la forte perméabilité à l'oxygène de AO ou de sa dissociation à l'interface métal-oxyde. Lorsque la concentration en oxygène dissous dans l'alliage dépasse son seuil de solubilité, il réagit avec B en solution dans la matrice pour former une dispersion de précipités d'oxyde. Il y a alors *oxydation interne* de l'alliage. La valeur seuil $N_B^{***}$ en dessous de laquelle l'oxydation interne a lieu est décrite par l'équation (27) :

$$N_B^{***} = \left[\frac{\pi g}{2}\frac{V_{AB}}{V_{BO_{b/a}}}\frac{N_O^S D_O}{\frac{b}{a}D_B}\right]^{1/2} \quad \textbf{(27)}$$

| | |
|---|---|
| $V_{AB}$ | Volume molaire de l'alliage |
| $V_{BO_{b/a}}$ | Volume molaire de l'oxyde |
| $D_O$ | Coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage |
| $D_B$ | Coefficient de diffusion de B dans l'alliage |
| $N_O^S$ | Concentration en oxygène à la surface de l'alliage |
| $g$ | Ratio des volumes molaires critique pour former une couche continue à la surface de l'alliage (=0,3 en général) |
| $a$ | Nombre d'atomes de métal dans l'oxyde |
| $b$ | Nombre d'atomes d'oxygène dans l'oxyde |

L'oxydation interne étant un phénomène contrôlé par la diffusion, sa cinétique est parabolique. Si l'on considère que la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'alliage est bien plus grande que celle de B vers la surface, la vitesse d'avancement du front de la réaction d'oxydation interne dans l'alliage $k_i$ peut alors être décrite par l'équation (28). La constante cinétique est alors fonction de la perméabilité de l'alliage à l'oxygène (produit de la solubilité et de la diffusivité $N_O^S D_O$) et de la teneur initiale B $\mathrm{N_B^0}$ dans l'alliage (29).

$$X^2 = 2\,k_i.t \quad \textbf{(28)}$$

$$k_i = \frac{N_O^S D_O}{\frac{b}{a}N_B^0} \quad \textbf{(29)}$$

## 3.3. Facteurs influençant l'oxydation

### 3.3.1. Effet des cycles thermiques

Les composants exposés à de hautes températures en service ont en général des durées d'exposition limitées et sont en réalité exposés à des cycles thermiques entre leur température de fonctionnement en service et la température ambiante à l'arrêt.

Lors des arrêts, le refroidissement du matériau entraîne des contraintes dites thermiques dans la couche d'oxyde formée à haute température. Ces contraintes peuvent entrainer l'écaillage de la couche d'oxyde et la répétition de cet écaillage au cours des cycles peut entrainer la ruine de la couche d'oxyde protectrice initialement formée, aboutissant à la formation d'oxydes moins protecteurs et à plus fortes cinétiques de croissance.

L'écaillage répété des couches d'oxyde et la ruine de la couche d'oxyde protectrice qui s'en suit se traduisent par une diminution de la masse et, *in fine*, de section de la pièce en service.

#### 3.3.1.1. Contraintes thermiques

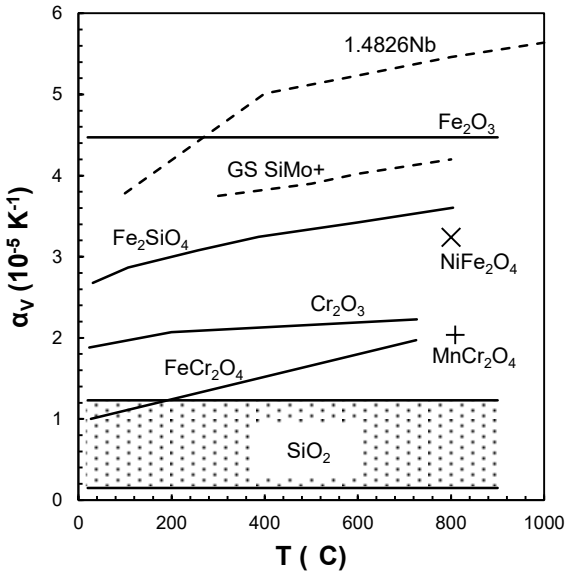



**Figure 30 : valeurs de coefficients de dilatation volumique de la fonte GS SiMo+ et de l'acier W.Nr. 1.4826Nb (Données Renault) et des oxydes qui peuvent s'y former [83–89]**

Lorsque la température varie, des contraintes dites « thermiques » sont générées du fait des différences de coefficient de dilatation entre le métal de base et l'oxyde. La Figure 30 compare les coefficients de dilatation des matériaux moulés pour face échappement et des différents oxydes pouvant s'y former à haute température. Les expressions de la contrainte ainsi que de l'énergie stockée au sein de la couche présentées dans les équations (30) et (31) sont en effet directement proportionnelles à l'écart de température $\Delta T$ imposé et à la différence de dilatation entre le substrat métallique et l'oxyde (expressions pour un substrat d'épaisseur très grande devant celle de l'oxyde).

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}\Delta T(\alpha_M - \alpha_{ox})}{(1-\nu_{ox})} \quad \textbf{(30)}$$

$$W_{ox} = X_{ox}E_{ox}(1-\nu_{ox})[\Delta T(\alpha_M - \alpha_{ox})]^2 \quad \textbf{(31)}$$

Lorsque la couche d'oxyde croît, l'énergie élastique stockée dans l'oxyde augmente. Au-delà d'une certaine épaisseur, cette énergie devient supérieure à l'énergie nécessaire à la rupture de l'interface métal-oxyde. Il y alors écaillage de tout ou partie de la couche d'oxyde.

#### 3.3.1.2. Effet sur les couches formées

Les mécanismes de ruine des couches d'oxyde externes décrits précédemment peuvent être accélérés par l'écaillage répété des couches d'oxyde lors du refroidissement pendant une sollicitation thermique cyclique.

Dans l'hypothèse d'un l'alliage AB avec oxydation sélective de B, la teneur en B à l'interface métal-oxyde $N_{B,i}$ est maintenue constante à une valeur $N_{B,iI}$ inférieure à la valeur à cœur. La rupture de la couche d'oxyde de B formée à la surface de l'alliage expose donc un alliage AB appauvri en B. Si pour cette concentration$N_{B,i}$, l'activité de B à la surface et le flux de B vers la surface sont suffisants pour que l'oxyde BO soit stable et se forme, une nouvelle couche est formée.

Le flux de B nécessaire à la formation de cette nouvelle couche BO entraine alors une diminution de la teneur en B à l'interface métal-oxyde $N_{B,i}$ égale à φ. La concentration à l'interface tend cependant à retrouver sa valeur initiale $N_{B,iI}$ avec le temps pendant la formation de cette nouvelle couche d'oxyde [90].

Les deux cas de figures alors envisageables sont représentés sur la Figure 31 :

- Si le temps entre chaque écaillage est suffisant pour que la concentration à l'interface $N_{B,i}$ retrouve sa valeur initiale, la concentration à l'interface retombe à $(N_{B,iI} - \varphi)$ à chaque écaillage avant d'atteindre à nouveau $N_{B,iI}$ (cas A de la Figure 31).
- Si ce processus se répète avant que la concentration interfaciale en B ne soit revenue à sa valeur initiale $N_{B,iI}$, celle-ci diminue à une valeur plus faible encore à chaque écaillage. La répétition de ce processus peut alors aboutir à une valeur interfaciale en B nulle ou pour laquelle la formation de l'oxyde BO n'est plus thermodynamiquement possible (cas B de la Figure 31). Il y alors formation d'oxydes de A.

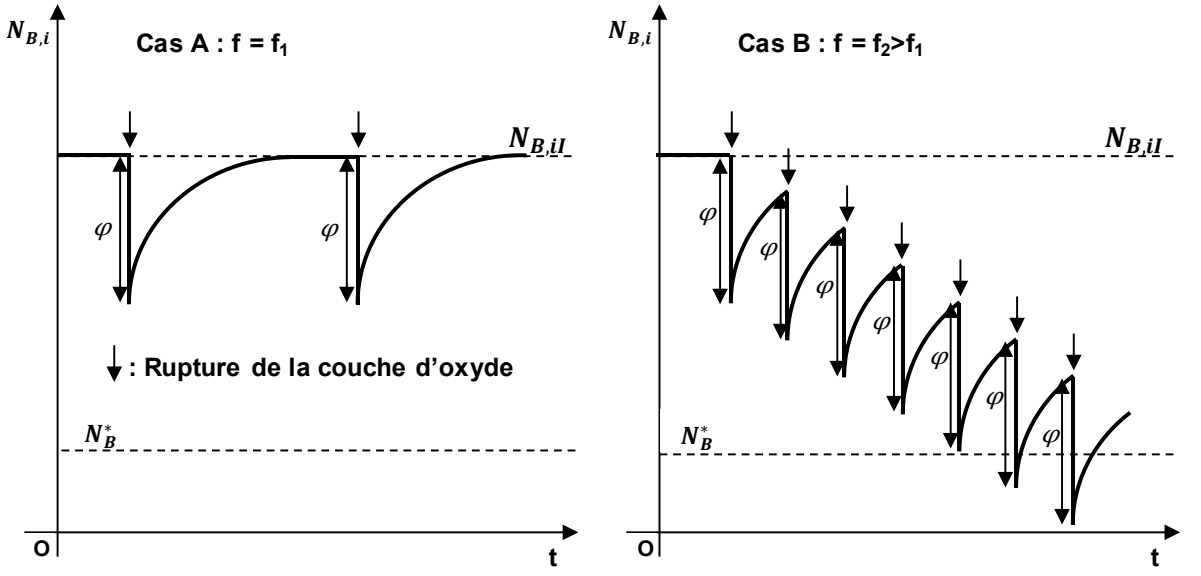



**Figure 31 : Effet de la fréquence d'écaillage de la couche BO (symbolisé par une flèche noire) sur la concentration en B à l'interface métal-oxyde $N_{B,i}$**

Pour un écaillage à t=t*, la composition à l'interface peut être calculée pour t>t* grâce à l'équation (32) [90]. Cette équation montre que la teneur interfaciale revient à peu près à la moitié de sa valeur initiale entre t=t* et t=2t*. Le recouvrement de la teneur initiale en B à l'interface est donc très lent après l'écaillage de la couche BO.

$$\mathrm{N_{B,i}} = \frac{\omega}{1-\omega}\left[\mathrm{N_{B,V}} - \omega - \frac{\omega}{1-\omega}\left(1-\mathrm{N_{B,V}}\right)\frac{2}{\pi}\sin^{-1}\left(\sqrt{\frac{\mathrm{t}^*}{\mathrm{t}}}\right)\right] \text{ avec } \omega = \sqrt{\frac{\pi k_c}{2D_B}} \qquad \textbf{(32)}$$

#### 3.3.1.3. Effet sur la cinétique et modélisation

Lorsque des cycles thermiques répétés sont imposés à un alliage AB, il y a initialement une prise de masse liée à la formation d'une couche d'oxyde adhérente et protectrice BO (portion o-a sur la Figure 32). La cinétique d'oxydation est alors parabolique, de constante $k_{p1}$, et la probabilité d'écaillage de la couche d'oxyde, noté p, est nulle.

Au fil des cycles, l'oxyde formé s'épaissit et l'énergie stockée dans la couche augmente. A partir d'une certaine épaisseur, cette énergie stockée devient suffisante pour amorcer l'écaillage de l'oxyde avec une probabilité p1 (point a sur la Figure 32). Dès lors, à chaque cycle une nouvelle couche est formée sur la portion de surface écaillée au cycle précédent et la couche encore intacte continue à croître jusqu'à ce qu'elle s'écaille à son tour. La variation de la masse de l'échantillon à chaque cycle est alors la somme du gain de masse par oxydation et de la perte de masse par écaillage. Si l'écaillage est suffisamment important, cela aboutit à une variation de masse par cycle négative (portion a-b sur la Figure 32).

A partir d'un certain nombre de cycles la teneur en B à l'interface métal-oxyde devient insuffisante pour former l'oxyde BO. Les oxydes de A se forment alors progressivement à sa place (portion b-c sur la Figure 32). Ces oxydes ayant une cinétique d'oxydation supérieure à celle de BO ($k_{p2}>k_{p1}$), les oxydes formés sont également plus épais et leur probabilité d'écaillage augmente ($p_2 > p_1$), ce qui aboutit à une perte de masse par cycle plus importante (portion c-∞ sur la Figure 32).

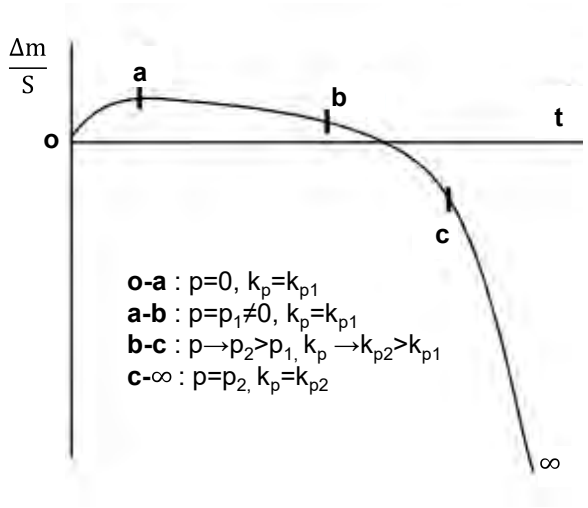



**Figure 32 : Evolution de la masse effective en oxydation cyclique [91]**

Afin de modéliser ce mécanisme, différentes méthodes numériques [92] et algébriques [93–96] ont été développées. Par exemple, si la nature de l'oxyde formé, sa cinétique d'oxydation $kp$ et d'écaillage $p$ sont connues, le modèle $pk_p$ [96] permet de calculer l'évolution de la masse nette et brute d'un échantillon en fonction du nombre de cycles.

Le gain de masse d'oxygène lors du premier cycle $A$ (35) et la cinétique d'écaillage $p$ lors du refroidissement permettent de calculer le gain de masse d'oxygène après écaillage $\Delta M_n$ (35) au cycle $N$ en utilisant les suites (34) et (35).

$$A = \sqrt{k_p \Delta t} \quad \textbf{(33)}$$

$$S_N(x) = \sum_{k=0}^{k=N} \left[x^k \left(\sqrt{k+1} - \sqrt{k}\right)\right] \quad \textbf{(34)}$$

$$B_N(x) = x^N \left(\sqrt{N+1} - \sqrt{N}\right) \quad \textbf{(35)}$$

$$\Delta M_N = A[pS_{N-2}(1-p) + B_{N-1}(1-p)] \quad \textbf{(36)}$$

Cette grandeur permet ensuite de calculer la masse d'oxyde adhérent $Ox_n^{ad}$ (37) et la masse consommée par oxydation $Met_n$ (38) au cycle n à partir des ratios oxyde-oxygène $F_{Ox}$ et métal-oxygène $F_{Me}$.

$$Ox_N^{ad} = (1-p)(Ox_{N-1}^{ad} + F_{Ox}\Delta M_N) \; avec \, F_{Ox} = \frac{xM_M + yM_O}{yM_O} \quad \textbf{(37)}$$

$$Met_N = Met_{N-1} - F_{Me}\Delta M_N \; avec F_{Me} = \frac{xM_M}{yM_O} \quad \textbf{(38)}$$

Enfin, ces masses permettent d'obtenir les masses nette $NMG$ (39) et brute $GMG$ (40).

$$NMG_N = Met_N + Ox_N^{ad} \quad \textbf{(39)}$$

$$GMG_N = GMG_{N-1} + \Delta M_N \quad \textbf{(40)}$$

Ce modèle permet également d'estimer la perte de section $TL$ liée à l'oxydation cyclique à partir de la masse de métal consommé et de la masse volumique de l'alliage (41).

$$TL_N = \frac{Met_N}{\rho_{alliage}} \quad \textbf{(41)}$$

### 3.3.2. Effet de la vapeur d'eau

Comme cela a été montré sur la Figure 24, les gaz de combustion présentent une part importante de vapeur d'eau. La présence de cette eau à haute température peut avoir de nombreuses conséquences sur la formation des couches d'oxyde, aussi bien au niveau des processus d'adsorption et de dissociation à sa surface que de la diffusion à travers l'oxyde [97].

#### 3.3.2.1. Formation d'hydroxydes volatils et ses conséquences

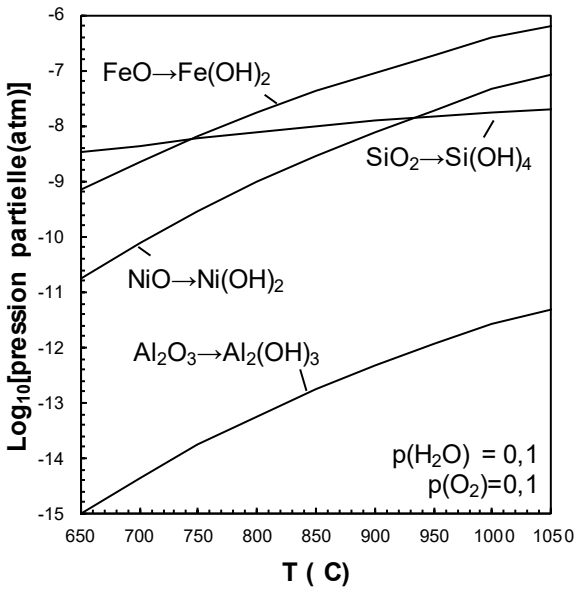



**Figure 33 : Pressions partielles des différents hydroxydes calculée en fonction de la température pour $p(O_2)$ et $p(H_2O)$ égales 0,1 à partir des données de [98]**

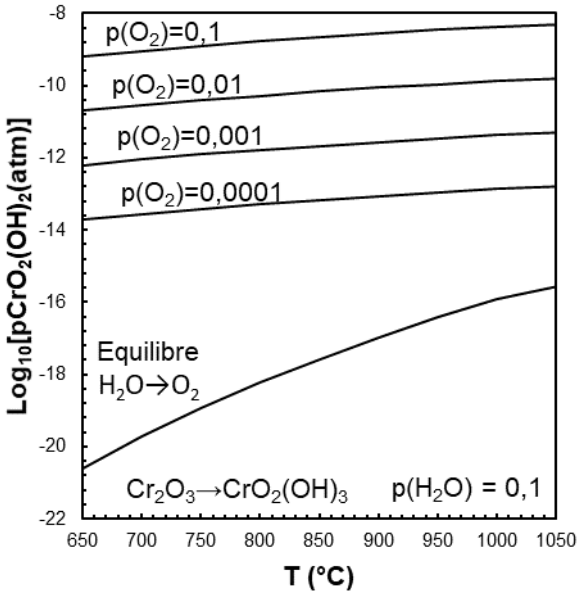



**Figure 34 : Evolution de la pression partielle de $CrO_2(OH)_2$ calculées pour $p(H_2O)$=0,1 en fonction de la température et de $p(O_2)$ à partir des données de [98]**

La vapeur d'eau peut engendrer la volatilisation de la plupart des oxydes [98]. La formation d'hydroxydes volatiles impliquant uniquement la vapeur d'eau pour la plupart des oxydes, leur formation dépend principalement de la température et de la pression partielle en oxygène et vapeur d'eau des gaz. Pour un gaz d'échappement pour lequel $p(H_2O)$=0,1 et $p(O_2)$=0,1, cette volatilisation est particulièrement forte pour les oxydes de fer (FeO), de nickel (NiO) et la silice (cf. Figure 33) car la formation d'hydroxydes à partir de ces oxydes ne requière que de la vapeur d'eau.

Cependant, comme le montre l'équation (42) la formation d'hydroxydes à partir de la chromine nécessite également de l'oxygène, elle dépend donc également fortement de la pression partielle en oxygène des gaz (cf. Figure 34).

$$\frac{1}{2}Cr_2O_3(s) + H_2O(g) + \frac{3}{4}O_2(g) \rightarrow CrO_2(OH)_2(g) \quad \textbf{(42)}$$

Pour la composition de gaz d'échappement décrite précédemment, sa volatilisation est plus faible que celle de la silice et elle diminue avec la teneur en oxygène des gaz.

Pour les alliages chrominoformeurs, la formation d'hydroxydes volatiles en présence de vapeur d'eau à partir de 600°C engendre l'appauvrissement en chrome de la chromine et aboutit à sa ruine. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la teneur en vapeur d'eau et que le débit sont importants [99]. Lors de cet appauvrissement en chrome de la chromine, celle-ci s'enrichit en fer et ses propriétés se rapprochent de celles de l'hématite [99,100], l'oxyde résultant n'est alors plus protecteur et il y a formation d'épais nodules d'oxydes de fer par-dessus la chromine initiale [101].

#### 3.3.2.2. Effet sur les mécanismes de croissance des couches externes

La présence de vapeur d'eau modifie les phénomènes de transport au sein de la chromine, et donc ses mécanismes de croissance et sa microstructure.

Sous air sec et à pression atmosphérique, la croissance est essentiellement cationique avec transport d'ions $Cr^{3+}$ à travers la couche d'oxyde et formation de la chromine à l'interface oxyde-gaz. Cette croissance cationique entraine la formation de lacunes métallique à l'interface oxyde-gaz qui coalescent à l'interface métal-oxyde pour former des cavités.

En présence de vapeur d'eau, il y a formation de chromine à l'interface métal-oxyde, ce qui correspond à une croissance anionique [102–104]. Cette croissance anionique peut être expliquée par la présence d'ions OH- issus de l'adsorption de la vapeur d'eau qui diffusent beaucoup plus vite dans la chromine que les ions $O^{2-}$ du fait de leur rayon plus faible [103].

Cet effet sur les mécanismes se traduit par une augmentation de la cinétique de formation de la chromine en présence de vapeur d'eau [103,104] avec une diminution de l'énergie d'activation par rapport à l'oxydation sous air sec [102].

La formation de silice est fortement affectée par la présence de vapeur d'eau. La cinétique d'oxydation est plus élevée et l'énergie d'activation plus faible sous air humide que sous air sec [105]. A la différence des autres oxydes, la silice est amorphe et sa formation fait intervenir la diffusion des oxydants sous forme moléculaire ($O_2$ et $H_2O$). Bien que la diffusivité de l'eau soit plus faible que celle de l'oxygène dans la silice, sa solubilité y est supérieure de plusieurs ordres de grandeurs, le flux de molécules d'eau à travers la couche de silice est donc bien plus important que celui de molécules de dioxygène.

#### 3.3.2.3. Effet sur la perméabilité dans le métal de base

Il a été montré expérimentalement que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère d'oxydation favorise l'oxydation interne du chrome dans des alliages Fe-Cr [106,107]. La principale hypothèse permettant d'expliquer cet effet repose sur la dissolution de l'hydrogène issu de la dissociation de la vapeur d'eau dans le métal de base. La présence d'hydrogène dans la matrice permettrait alors d'augmenter la perméabilité de l'oxygène, c'est-à-dire la diffusivité de l'oxygène et/ou sa solubilité dans la matrice, et ainsi favoriser l'oxydation interne du chrome. Cependant, de récents travaux sur des alliages modèles Fe-Cr et Fe-Cr-Ni [108,109] n'ont pas confirmé cet effet de la vapeur d'eau sur la perméabilité de l'oxygène.

## 3.4. Comparaison des matériaux en oxydation

En service, la température et la composition des gaz d'échappement évoluent de façon dynamique en fonction de l'usage du moteur. Ce chargement complexe peut être simplifié en considérant uniquement le cycle thermique le plus sévère et une atmosphère représentative des gaz de combustion.

Afin d'étudier le comportement en oxydation des matériaux pour face échappement et comparer leur résistance face aux conditions rencontrées en service, il est possible de jouer sur les traitements thermiques appliqués et l'atmosphère d'oxydation.

Dans la mesure où les couches d'oxyde formées sur un matériau sont adhérentes, le comportement en oxydation n'est pas influencé par les cycles thermiques et l'étude de l'oxydation continue est suffisante. Dans le cas contraire, l'écaillage successif des couches d'oxyde au fil des cycles thermiques peut induire un comportement en oxydation différent de celui observé en oxydation continue, il est alors primordial d'étudier la résistance des matériaux en oxydation cyclique.

Il en va de même pour l'atmosphère d'étude. Si les gaz de combustion rencontrés en service induisent un comportement en oxydation différent de celui observé sous air, il est nécessaire de se placer dans une atmosphère représentative de ces gaz pour la comparaison de la résistance à l'oxydation des différents matériaux.

Les résultats de la littérature portent principalement sur l'oxydation continue sous air et sous gaz d'échappement ainsi que sur l'oxydation cyclique sous air humide.

### 3.4.1. Fontes

Lorsque les fontes sont portées à haute température, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu : l'oxydation, la décarburation et la transition allotropique de la ferrite vers l'austénite pour les nuances ferritiques. Cette dernière constitue la limite extrême d'utilisation des fontes ferritiques pour face échappement. Pour les fontes ferritiques à haut silicium (%Si>4 % massique), cette transformation peut commencer dès 830°C [2].

La solubilité du carbone étant bien plus élevée dans l'austénite que dans la ferrite, cette transformation de la ferrite en austénite entraine la dissolution des couches externes des nodules de graphite. Lors du refroidissement, la transformation de l'austénite en ferrite entraîne une chute de la solubilité du graphite et la formation de nouveaux nodules de graphite au sein de la matrice. De ce fait, une sollicitation thermique répétée au-delà de la température de transition allotropique entraîne un gonflement de la fonte [110].

En parallèle, le carbone peut réagir avec l'environnement extérieur pour former du monoxyde. Les particules de graphite en contact avec la surface sont directement oxydées en monoxyde de carbone et celles dans la matrice à proximité de la surface sont dissoutes dans la matrice. Ce processus, appelé décarburation, a généralement lieu au-dessus de 800°C pour les fontes ferritiques [110] aussi bien sous air que sous gaz d'échappement de moteur à essence ou Diesel [111]. Le phénomène est cependant fortement accéléré à plus haute température lors de la transformation de la ferrite en austénite [111]. La décarburation a également lieu au-dessus de 800°C pour la fonte austénitique D5S mais dans une moindre mesure [111].

Enfin, la matrice elle-même réagit avec l'environnement pour former des couches d'oxyde. La cinétique d'oxydation des fontes est régie par leur capacité à former des couches d'oxyde denses et continues qui puissent constituer une barrière de diffusion effective. Ce rôle est rempli par la silice dans le cas des fontes ferritiques à haut silicium [16], mais aussi par la chromine dans le cas de la fonte austénitique D5S [111]. Néanmoins, ces oxydes ayant une cinétique de croissance lente, des nodules d'oxydes riches en fer sont formés à proximité du graphite [112,113] dans un premier temps et croissent latéralement jusqu'à former une couche épaisse et homogène. La silice et la chromine se forment en parallèle à l'interface métal-oxyde. La couche d'oxyde résultante est duplex et est constituée d'une partie à croissance interne et d'une à croissance externe [112].

Dans le cas des fontes GL, le réseau de lamelles de graphite interconnecté permet aux oxydes de se former aux interfaces graphite-métal en dessous de la couche d'oxyde externe. La profondeur affectée par l'oxydation et la cinétique d'oxydation sont alors plusieurs fois supérieures à celles des fontes GS [114].

Dans le cas des fontes GS SiMo, en dessous de la température de transition allotropique, les couches formées sous air sec [112], humide [115] et sous gaz d'échappement [111] sont adhérentes. En revanche, au-delà de cette température, les couches d'oxyde formées s'écaillent au refroidissement [112].

La fonte GS D5S, malgré sa stabilité microstructurale, présente un fort écaillage des couches formées aux températures supérieures à 700°C sous air sec [112] et humide [115] ainsi que sous gaz d'échappement [111] lors du refroidissement du fait du coefficient de dilatation de sa matrice austénitique. L'impact de la vapeur d'eau sur la nature et la cinétique des oxydes formés sur les fontes reste peu clair dans la littérature mais il ne semble pas important par rapport à l'effet de l'écaillage des couches d'oxyde [115].

En définitive, bien que la fonte austénitique D5S ait une cinétique d'oxydation bien plus faible que la fonte ferritique SiMo en oxydation continue sous air sec [14,19] (cf. Figure 36), la résistance à l'oxydation des deux fontes est du même ordre de grandeur en oxydation cyclique sous air humide [115] (cf. Figure 35).

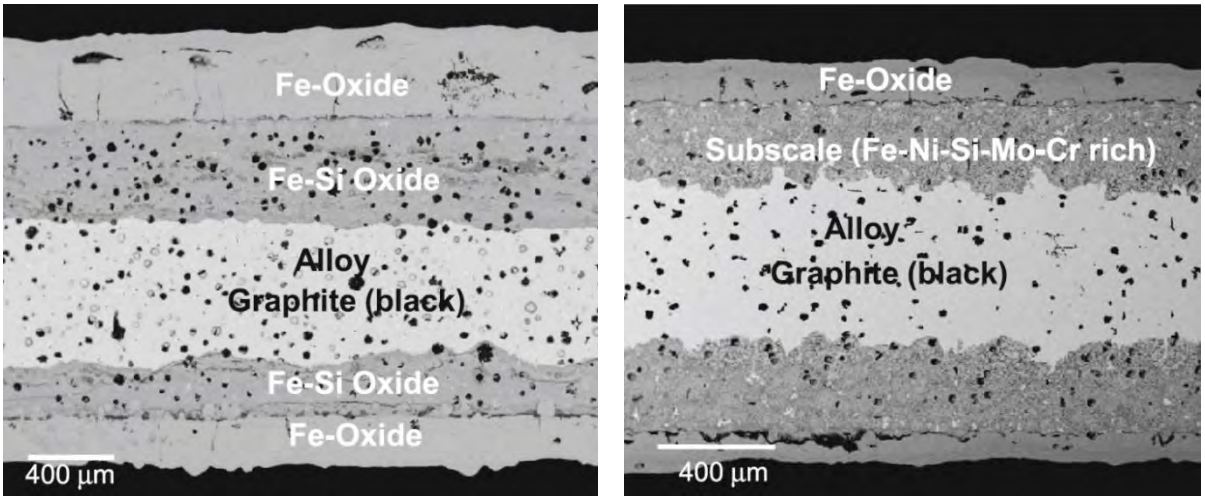



**Figure 35 : Oxydation des fontes GS SiMo (gauche) et D5S (droite) à 700°C après 5000 h sous air + 10%Vol. $H_2O$ [115]**

De nombreuses tentatives d'amélioration de la fonte GS SiMo par ajout d'autres éléments tels que le chrome, le nickel ou l'aluminium sont reportées dans la littérature. Ces éléments d'additions sont censés augmenter la température de transition allotropique et/ou améliorer la résistance à l'oxydation.

Dans le but d'augmenter la température de transition allotropique, différentes études concordent sur l'effet de l'aluminium [2,11,14,19] mais pas sur celui du chrome [2,20]. Afin d'améliorer la résistance à l'oxydation, l'ajout d'aluminium [14,19] (cf. Figure 36) et de chrome [113] (cf. Figure 37) semblent effectifs. En revanche, les résultats quant à l'effet de l'ajout de nickel montrent que son effet est délétère vis-à-vis de la résistance à l'oxydation [14,113].

Néanmoins, il faut noter que ces études ne concernent que l'oxydation continue sous air sec et qu'il n'y a pas de résultats concernant l'oxydation cyclique et l'effet de la vapeur d'eau pour ces fontes.

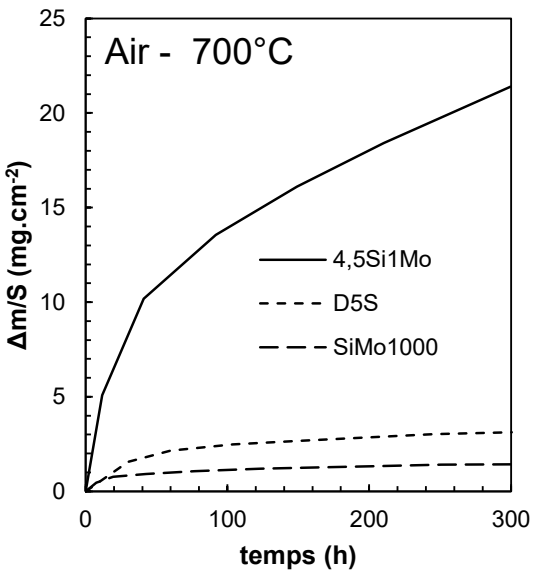



**Figure 36 : Cinétiques d'oxydation sous air à 700°C des fontes GS 4,5Si1Mo, D5S et SiMo1000 (état de surface inconnu) [14,19]**

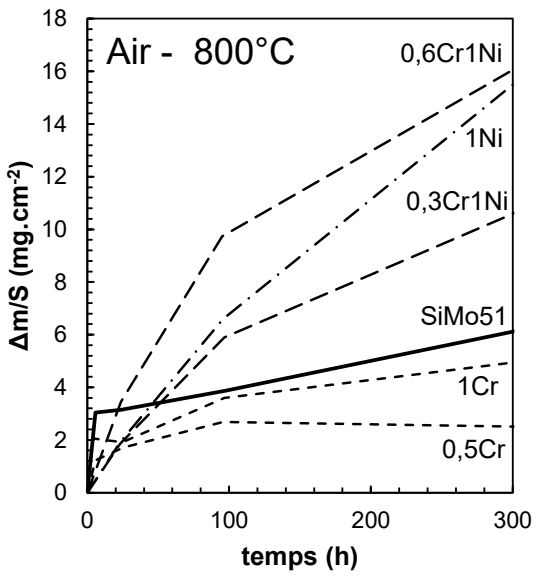



**Figure 37 : Cinétiques d'oxydation continue sous air à 800°C de fonte 4,2Si0,8Mo alliées au chrome et au nickel à l'état poli P1200 [113]**

### 3.4.2. Aciers inoxydables moulés

De même que pour les fontes, il existe à la fois des nuance d'aciers inoxydables moulés de structures ferritique et austénitique pour l'application face échappement (cf. tableau 3).

Toutes les nuances d'aciers inoxydables utilisées jusqu'à maintenant pour cette application basent leur résistance à l'oxydation sur la formation d'une couche de chromine adhérente et compacte. Cependant, selon la structure de la nuance et sa composition, la durabilité mécanique et chimique de cette couche varie fortement.

Les nuances ferritiques sont peu étudiées dans la littérature, les seuls résultats portent sur la résistance à l'oxydation cyclique sous air humide d'alliages modèles base fer ayant de 10 à 20 % massique de chrome [116] et sur la résistance à l'oxydation continue de la nuance F5N sous air [112] et sous gaz d'échappement [117].

L'étude des alliages modèles ferritiques montre que les couches formées sont adhérentes pour toutes les compositions et que l'augmentation de la teneur en chrome augmente le temps d'incubation de l'oxydation catastrophique liée à la présence de vapeur d'eau. Si les nuances faiblement alliées en chrome montrent une oxydation catastrophique à 650 et 800°C, les nuances à forte teneur en chrome ont une meilleure résistance à 800°C qu'à 650°C du fait de la meilleure diffusivité du chrome dans la ferrite à haute température (cf. Figure 38).

Ces résultats expliquent en partie pourquoi la nuance F5N, de type Fe-18Cr, a une excellente résistance à l'oxydation, à la fois sous air sec et sous gaz d'échappement. Néanmoins, l'oxydation catastrophique à faible température n'a pas été observée pour cette nuance, ce qui peut dénoter un effet des éléments d'alliages sur la résistance à l'oxydation des nuances ferritiques.

Cette résistance à l'oxydation peut s'expliquer par le faible coefficient de dilatation de la matrice ferritique ainsi que par la formation de silice et de manganochromite en plus de la chromine. La manganochromite se forme au-dessus de la chromine à l'interface oxyde-gaz et protège la chromine de la vaporisation en présence de vapeur d'eau. La silice en revanche se forme à l'interface métal-oxyde et forme une barrière de diffusion qui permet de réduire la cinétique de croissance de la chromine.

Malgré son excellente tenue à l'oxydation, l'utilisation de cette nuance ferritique est limitée à 850°C du fait de la transition allotropique ferrite-austénite au-dessus de laquelle la structure devient duplex, entrainant l'apparition de contraintes internes et un gonflement du matériau [117].

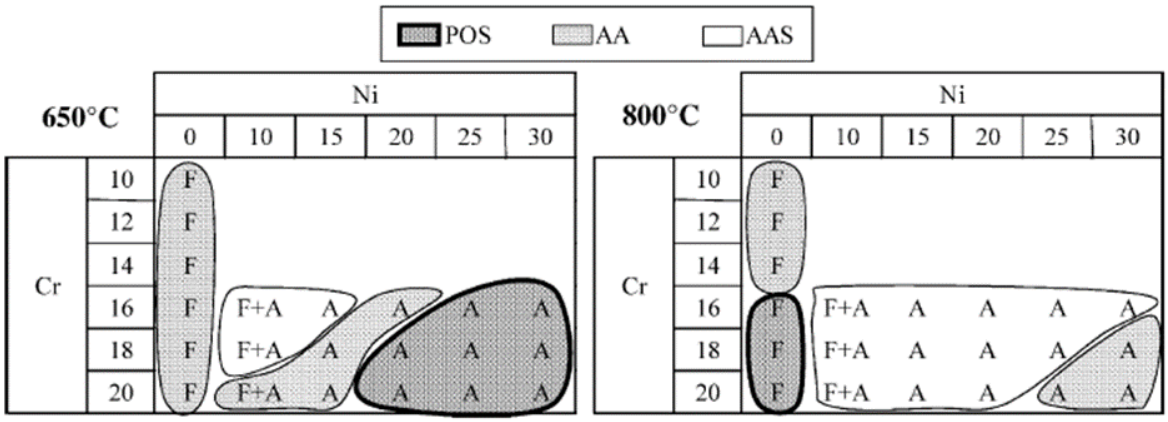



**Figure 38 : Cartographie des comportements en oxydation cyclique après 100 cycles d'une heure sous air + 10% Vol. H2O à 650 et 800°C selon la teneur en chrome et en nickel des alliages et la nature de leur matrice (A : Austénitique et F : ferritique) [116] :**

- **POS (« Protective Oxide Scale ») : Création d'une couche d'oxyde protectrice**
- **AA (« Accelerated Attack ») : Croissance rapide d'un oxyde non-protecteur**
- **AAS (« Accelerated Attack with Spallation ») : Croissance rapide d'un oxyde non protecteur et non adhèrent**

Les nuances austénitiques d'aciers inoxydables moulés présentent en revanche un fort écaillage au refroidissement et une forte sensibilité à la vapeur d'eau. De nombreuses données sont disponibles sur le comportement en oxydation continue sous air [112] et gaz d'échappement [117] ainsi qu'en oxydation cyclique sous air humide [115,116].

L'étude d'alliages modèles montre que la résistance à l'oxydation cyclique sous air humide des nuances austénitiques augmente avec la teneur en chrome et en nickel bien qu'aucune nuance n'arrive à maintenir une couche de chromine fine et protectrice dans ces conditions [116] (cf. Figure 38).

Les nuances les moins alliées en chrome et en nickel présentent une oxydation catastrophique et un fort écaillage dès 650°C [116], ce qui est également retrouvé sur les nuances commerciales tels que l'A3N en présence de gaz de combustion [117] et la nuance ACI CF8CP dans les même conditions [115].

Les nuances plus fortement alliées en chrome et en nickel ont un comportement protecteur à 650°C mais présentent une oxydation catastrophique à 800°C. Leur variation de masse est beaucoup plus faible et leur écaillage est faible ou nul [115,116].

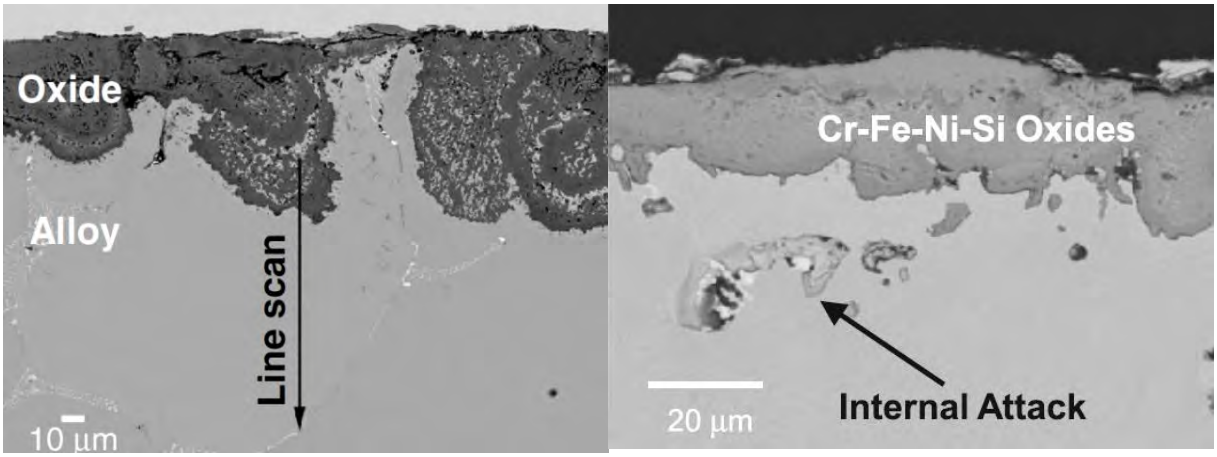



**Figure 39 : Oxydation des aciers ACI CF8CP (gauche) et ACI HK (droite) après 5000 h à 800°C sous air + 10%Vol. H2O [115]**

L'oxydation catastrophique des nuances austénitiques en oxydation continue et cyclique en présence de vapeur d'eau se traduit par la formation d'une épaisse couche duplex constituée d'une couche externe composée d'hématite et d'une couche interne composée de spinelle fer-chrome qui croît de façon privilégiée au centre des bras dendritiques. Cette couche s'accompagne d'oxydation le long des phases secondaires dans les zones interdendritiques et aux joints de grains [115–117] (cf. Figure 39).

Si l'effet de l'augmentation de la teneur en chrome sur la durabilité de la couche de chromine en présence de vapeur d'eau semble aller de soi, celui du nickel reste mal compris. Une des hypothèses les plus plausibles est que le nickel aurait une influence sur l'activité du fer et du chrome dans la matrice [116].

Seules les nuances d'aciers austénitiques formant une couche d'alumine ne présentent ni écaillage ni oxydation catastrophique dans ces conditions d'oxydation [115].

## 3.5. Conclusions

La résistance à l'oxydation d'un matériau pour face échappement repose sur sa capacité à former et à maintenir une couche d'oxyde protectrice dense et adhérente à sa surface en conditions de service.

La capacité à former une couche d'oxyde externe protectrice dépend de la cinétique de formation de cette couche, de la vitesse de diffusion de l'élément oxydé pour la former et de sa teneur initiale dans l'alliage. Si la composition initiale du matériau permet de former une telle couche, cette capacité est limitée dans le temps et peut être réduite par l'écaillage des couches d'oxyde lors des variations de température et par la modification des mécanismes d'oxydation en présence de vapeur d'eau.

Or, en conditions de service, la face échappement est soumise à de fortes variations de température et à des débits très importants de gaz de combustion contenant de la vapeur d'eau et du dioxygène.

Ces deux facteurs peuvent donc provoquer la ruine rapide des couches protectrices initialement formées et modifier considérablement le comportement en oxydation d'un matériau.

Parmi les matériaux pour face échappement, les matériaux les plus sensibles à ces deux facteurs sont les nuances austénitiques chrominoformeuses. Leur structure austénitique leur procure un coefficient de dilatation élevé qui engendre de fortes contraintes dans les couches d'oxyde lors des variations de température, ce qui augmente leur risque d'écaillage. Les nuances dont la résistance à l'oxydation repose sur la formation de chromine sont fortement affectées par la présence de vapeur d'eau qui accélère la ruine de la couche d'oxyde et en modifie les mécanismes de formation.

De ce fait la comparaison des matériaux en oxydation cyclique sous air humide peut donner des résultats très différents de ceux observés en oxydation continue sous air sec. Ainsi, les fontes austénitiques D5S et les fontes ferritiques SiMo ont des sections portantes non oxydées du même ordre de grandeur à l'issue d'essais d'oxydation cyclique sous air humide alors que l'oxydation de la D5S est bien plus faible en oxydation continue sous air sec. De même, alors que la plupart des aciers inoxydables austénitiques montrent une oxydation protectrice sous air sec en oxydation continue à haute température, aucune nuance ne conserve ce comportement protecteur en oxydation cyclique au-dessus de 800°C sous air humide, même si dans le cas des nuances les plus alliées en nickel l'oxydation résultante reste limitée.

Bien que ces essais permettent de mettre en avant l'effet conjoint de la vapeur d'eau et des cycles thermiques sur le comportement en oxydation des matériaux pour face échappement, les conditions d'essais mises en œuvre sont éloignées de celles rencontrées sur un moteur d'automobile pour lequel les durées à haute température sont très courtes (<1 min sur essai CTFE).

# Conclusions

Dans un contexte d'amélioration du rendement des moteurs et de leur dépollution, l'augmentation des températures des gaz d'échappement entraine une augmentation des températures maximales sur pièce. Cela pose le problème de la définition de la température maximale d'utilisation des matériaux pour face échappement et de leur comparaison. Or cette température maximale dépend d'un nombre important de facteurs.

En considérant que la fatigue thermique est le mode de ruine principal de la face échappement en service, on peut imaginer une poutre encastrée soumise de façon cyclique à un flux de chaleur Q dans un environnement gaz de combustion afin de comprendre l'influence des différents paramètres.

Le cycle thermique résultant, et notamment la température maximale atteinte sur la poutre, dépendent de sa masse volumique et de sa capacité thermique. Du fait de l'élévation de température, la poutre subit une déformation thermique d'autant plus grande que son coefficient de dilatation est important. La poutre étant complètement encastrée, cette déformation thermique se transforme intégralement en déformation mécanique en compression dont la part plastique dépend de la limite élastique à la température atteinte. Enfin, sa surface réagit avec les gaz de combustion en formant une couche d'oxyde.

De ce fait, pour des conditions aux limites mécaniques et un flux de chaleur donnés, les températures atteintes et les déformations thermiques subies par la pièce dépendent entièrement des propriétés thermophysiques. La déformation plastique et l'oxydation résultantes dépendent en revanche des propriétés mécaniques et de la cinétique d'oxydation à haute température.

Lors du refroidissement de la poutre, celle-ci se retrouve en traction et les couches formées tendent à s'écailler ou se fissurer. La répétition de ce cycle sollicite donc la poutre en fatigue thermomécanique et sa surface en oxydation cyclique.

Au bout d'un certain nombre de cycles, l'accumulation de déformations plastiques irréversibles aboutit à l'initiation de fissures microscopiques. Les fissures initiées se propagent ensuite jusqu'à ce que l'une d'elle devienne de taille macroscopique. Suivant le comportement à froid de la poutre, il peut y avoir directement rupture brutale ou propagation de la fissure macroscopique jusqu'à rupture.

En parallèle, si la couche d'oxyde formée était initialement protectrice, elle peut être ruinée du fait de la présence de vapeur d'eau dans les gaz de combustion ou par écaillage répété au fil des cycles thermiques. Cette ruine se traduit par une augmentation de la cinétique d'oxydation et/ou de son écaillage, et donc par la consommation du substrat et la réduction accélérée de la section de la poutre.

Si le flux thermique augmente, la température maximale augmente ainsi que les déformations thermique et plastique résultantes. L'initiation de fissures sera alors plus rapide et l'oxydation plus importante. Si la température maximale est trop importante, des modifications microstructurales peuvent avoir lieu et altérer les propriétés du matériau.

En définitive, la température maximale d'utilisation peut être définie par la température au-dessus de laquelle la durée de vie de la poutre est inférieure à un certain nombre de cycles. Elle dépend donc des propriétés thermophysiques, qui conditionnent le cycle thermique et la déformation mécanique imposés, et des propriétés mécaniques, qui conditionnent les contraintes atteintes et sa durée de vie, et de la stabilité microstructurale.

L'effet de l'environnement et de la cinétique d'oxydation sur la durée de vie en fatigue oligocyclique et thermique ayant été démontré sur les fontes, il est également possible de faire l'hypothèse que la température maximale dépend aussi du comportement en oxydation sous gaz de combustion.

Dans une optique de comparaison des matériaux en fatigue thermique pour une application sur face échappement, il parait donc primordial de solliciter les différents matériaux au même flux de chaleur, avec des conditions aux limites mécaniques identiques et un environnement représentatif des gaz de combustion. En effet, si deux poutres encastrées ayant des propriétés complètement différentes sont soumises au même flux de chaleur, leurs sollicitations thermique et mécanique respectives seront très différentes, et donc elles auront des durées de vie différentes de celles obtenues sur le même cycle thermomécanique. De plus, selon l'hypothèse que l'environnement peut avoir un effet sur la durée de

vie en fatigue, ces durées de vie seront affectées par le comportement en oxydation sous gaz de combustion des deux matériaux.

Il est donc primordial de comprendre le comportement en oxydation en conditions de service pour ensuite comprendre comment celui-ci impacte la durée de vie en fatigue thermomécanique afin de mieux choisir les matériaux pour face échappement.

# Chapitre 2 : Méthodes et modélisation

## Introduction

L'objectif de cette thèse est d'évaluer le comportement en oxydation et l'évolution de la microstructure en conditions de service des matériaux moulés pour face échappement et la façon dont ces phénomènes influent sur les propriétés mécaniques et la résistance à la fatigue thermomécanique.

En service, le matériau est soumis à d'importants cycles thermiques et aux gaz de combustion. Ces deux facteurs peuvent avoir une forte influence sur l'oxydation. Par conséquent l'étude des mécanismes d'oxydation comprend deux axes : l'influence de l'environnement et l'influence des cycles thermique. Pour chaque axe, il s'agit de comprendre et de quantifier l'influence de chaque paramètre expérimental sur les cinétiques et les mécanismes d'oxydation. Ces données cinétiques sont obtenues de façon directe par mesure continue de la masse des échantillons pendant les traitements thermiques, ou de façon indirecte par mesure de la masse de l'échantillon après traitement thermique. Les mécanismes d'oxydation, ainsi que l'évolution de la microstructure ayant lieu en parallèle, sont évalués à partir des analyses post-mortem des échantillons.

D'un point de vue mécanique, l'oxydation entraîne une dégradation de l'état de surface et une perte de section. La modification de la microstructure pendant un traitement thermique peut également entraîner une modification du comportement mécanique du matériau. Afin de quantifier ces effets, le comportement en traction et le module de Young d'éprouvettes ayant subi différents traitements thermiques ont été comparés à celui d'éprouvettes de référence.

Dans la réalité, ces sollicitations thermiques cycliques s'accompagnent de contraintes mécaniques du fait du bridage des pièces, ce qui aboutit à des déformations plastiques importantes et une fissuration en fatigue thermomécanique. Afin de reproduire ce chargement complexe dans une atmosphère proche de celle des gaz de combustion, un montage en céramique permettant de contraindre une éprouvette métallique pendant un cycle thermique par dilatation différentielle a été conçu pour être utilisé sur un banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlée. Utilisé avec une éprouvette en V, ce montage permet d'évaluer l'influence de l'environnement sur les mécanismes de fissuration pour différents cycles thermomécaniques.

Les résultats de ces études sont à comparer avec les expertises de pièces réalisées après sollicitation en conditions de service ou essais de validation sur banc moteur.

L'ensemble des échantillons et des éprouvettes ont été observés et analysés post-mortem par divers moyens de caractérisation (MO, MEB, DRX, etc.…) selon l'information recherchée.

# 1. Matériaux de l'étude et expertise de pièce

Les matériaux de fonderie pour face échappement utilisés pour les moteur Diesel et pour les moteurs à essence sont très éloignés, par conséquent, un moteur de référence et le matériau de la face échappement correspondant ont été étudiés dans chaque famille :

- Le moteur Diesel K9K dCi110 et la fonte ferritique à graphite sphéroïdal (GS) SiMo+
- Le moteur à essence H4Bt TCe90 et la nuance d'acier inoxydable austénitique de fonderie W.Nr. 1.4826Nb.

L'intervalle de composition de la fonte GS SiMo+ est présenté sur le Tableau 5 et celui de l'acier inoxydable moulé austénitique W.Nr. 1.4826Nb est présenté sur le Tableau 6.

**Tableau 5 : Domaine de composition chimique attendu pour la fonte GS SiMo+ d'après la norme Renault 02.21.001**

| Eléments | | C | Si | Mo | Mn | S | P | Cr | Ni | Cu | Ti | Sn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % mass. | min. | 3 | 4,4 | 0,4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | max. | 3,4 | 4,9 | 0,6 | 0,5 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,03 | 0,05 |

**Tableau 6 : Domaine de composition chimique attendu pour l'alliage W.Nr. 1.4826Nb d'après la norme fournisseur**

| Eléments | | C | Cr | Ni | Si | Nb | Mn | W | Mo | V | Cu | S | P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % mass. | Min | 0,3 | 19 | 9 | 0,8 | 1,3 | - | - | - | - | - | - | - |
| | Max | 0,5 | 23 | 11 | 2,5 | 1,7 | 2 | 0,2 | 0,50 | 0,08 | 0,2 | 0,15 | 0,04 |

La face échappement étant constituée de pièces de fonderie à parois minces coulées dans des moules en sable, les différents coupons et éprouvettes utilisés pour les campagnes d'essais ne peuvent pas être prélevés sur pièce à parois minces. Ils ont donc été prélevés sur des barreaux de forte section ayant été coulés sur les mêmes lignes de production que ces pièces. En premier lieu, le lot de matière destiné aux essais a été caractérisé et des expertises ont été réalisées sur des pièces usagées du même matériau. La microstructure de ces barreaux ainsi que les états de surface utilisés pendant les différents essais sont à comparer avec la microstructure et l'état de surface de référence observés lors des expertises.

Les expertises de pièces usagées permettent d'évaluer les phénomènes rencontrés en conditions de service et de les comparer avec les résultats des différentes campagnes d'essais en laboratoire. Les pièces expertisées ont plusieurs origines : les essais de validation de la face échappement sur banc moteur (CTFE) et des véhicules instrumentés.

La sollicitation des pièces issues de véhicules instrumentés correspond à l'usage du véhicule et dépend du profil du conducteur. La température des gaz de combustion vue par les pièces de la face échappement pendant la vie du véhicule peut être évaluée à partir des paramètres de fonctionnement du moteur recueillis par l'instrumentation. En comparaison, les pièces provenant d'essais de validation sur banc moteur ont eu une sollicitation sévérisée consistant en une alternance de phase de chauffage par les gaz de combustion à température maximale et refroidissement par des gaz frais.

Le mode d'endommagement expertisé en premier lieu est la fissuration car il entraine la ruine fonctionnelle de la pièce lorsque la fissure traverse la paroi. Ces fissures ont été localisées par ressuage ou par magnétoscopie lors de la réception des pièces.

Des coupes ont ensuite été réalisées au niveau des fissures puis en différentes localisations en fonction des températures rencontrées en service. Ces coupes visent à évaluer les modes d'initiation et de propagation de fissure, l'oxydation des surfaces et l'évolution de la microstructure sur pièces.

Ces résultats serviront de point de référence à comparer aux résultats des différentes études réalisées sur chacun des matériaux dans le cadre de la thèse.

# 2. Etude de l'oxydation et de la stabilité microstructurale

## 2.1. Préparation des échantillons

Pour tous les essais d'oxydation, toutes les surfaces des coupons ont été polies à l'aide de papier SiC jusqu'à P1200 quand cela était possible afin de pouvoir comparer les résultats à ceux de la littérature.

Les coupons sont polis, rincés à l'acétone puis nettoyés aux ultrasons dans l'éthanol. Chaque coupon est ensuite pesé sur une microbalance de précision Sartorius Genius ME215-P et ses dimensions sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse.

## 2.2. Atmosphères de travail

Afin d'évaluer l'influence de la vapeur d'eau sur le comportement en oxydation, les essais ont été principalement réalisés sous air sec, ambiant et humide.

Pour les différents essais sous atmosphère humide, l'humidité a été fixée à 5% volumique. Afin d'obtenir cette teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère de travail, deux montages ont été utilisés : le générateur de vapeur d'eau Setaram Wetsys et un montage fait sur mesure par la société Serv'instrumentation.

Ces deux appareils présentent le même principe de fonctionnement, schématisé sur la Figure 40. L'air sec issu de la ligne d'air synthétique est réparti sur deux voies, une sèche et une humide, dont les débits sont régulés par des débitmètres massiques (D1 et D2). La voie humide envoie l'air synthétique dans un bulleur dont l'eau est thermostatée à température constante ($T_{eau}$). L'air humide issu de ce bullage est ensuite mélangé à l'air synthétique de la voie sèche. Le point de rosée du mélange (Td) des deux voies est ensuite mesuré par un capteur d'humidité (H).

Ce système permet d'asservir les débits de chaque voie (D1 et D2) afin d'obtenir une atmosphère d'humidité constante, soit en définissant le point de rosée visé ($T_d$), soit en fixant la température de l'eau ($T_{eau}$) et le pourcentage d'humidité (%RH) en sortie.

Le gaz en sortie étant humide, la ligne de sortie doit être thermostatée à l'aide de cordons chauffants à une température supérieure au point de rosée Td du gaz afin que la vapeur d'eau ne se condense pas dans la ligne.

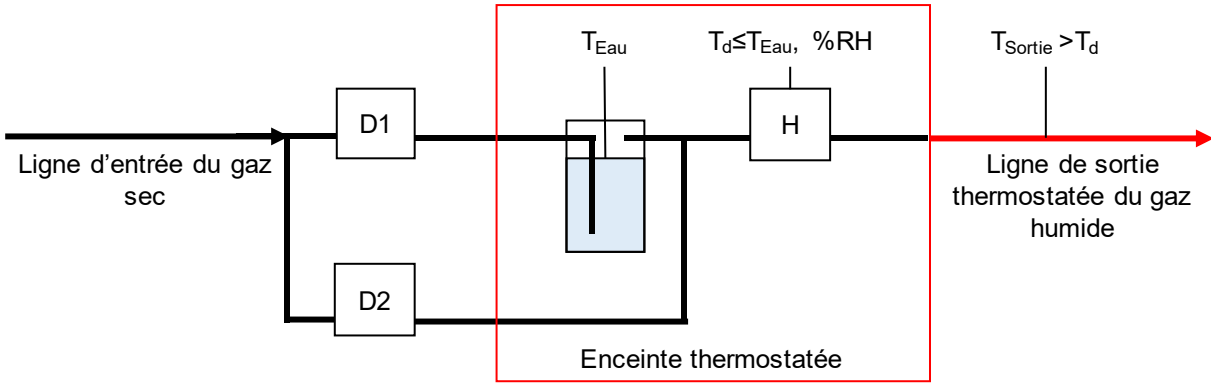



**Figure 40 : Schéma de fonctionnement d'un générateur de vapeur avec les débitmètres massiques pour la voie humide D1, la voie sèche D2 et le capteur d'humidité H.**

Le débit en sortie de ces montages doit être suffisant pour ne pas être le facteur limitant la cinétique d'oxydation ayant lieu à la surface des échantillons pendant les traitements thermiques appliqués. Ce débit dépend de la surface de l'échantillon et de la dimension de l'enceinte dans laquelle le traitement thermique est réalisé.

Le Wetsys a pour avantage de pouvoir adapter les paramètres des débitmètres en fonction du type de gaz en entrée (air synthétique, argon, etc…) mais son débit en sortie est limité à 50 mL/min. Ce faible débit ne permet d'utiliser cet appareil que pour des échantillons de faibles dimensions et des enceintes de faible diamètre afin de garder une vitesse de gaz suffisante par rapport à la surface de l'échantillon. Le montage livré par Serv'instrumentation est lui calibré pour être utilisé avec de l'air synthétique

seulement mais permet des débits jusqu'à 500 mL/min dans sa version initiale. Le montage a ensuite été modifié pour augmenter le débit à 2 L/min. Ces forts débits permettent d'obtenir des vitesses de gaz élevées pour des enceintes de fort diamètre et donc d'oxyder des échantillons de grandes dimensions.

## 2.3. Oxydation continue

L'oxydation continue fait référence à la réaction d'oxydation pendant un traitement thermique isotherme. Ces traitements thermiques ont été réalisés dans des thermobalances afin de pouvoir suivre l'évolution de la masse de l'échantillon pendant le traitement thermique, ce qui permet ensuite de remonter aux constantes cinétiques de la réaction d'oxydation.

### 2.3.1. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Deux modèles différents de thermobalances de la marque SETARAM ont été utilisés : les thermobalances TAG24s et SETSYS EVO du laboratoire CIRIMAT. Le fonctionnement de ces deux thermobalances est sensiblement identique (cf. Figure 41), seules leur sensibilité et leur dérive diffèrent.

Dans chaque cas, l'échantillon est suspendu à une ligne en platine dans un four tubulaire à résistance de graphite. Cette ligne est accrochée à un fléau triangulaire suspendu latéralement par un fil métallique tendu entre deux ressorts à lame. Le fléau est donc en rotation autour de l'axe de ce fil. L'équilibre du fléau autour de l'horizontale est maintenu par un contrepoids accroché à une ligne à l'autre extrémité du fléau.

Le fléau est équipé d'une tige verticale au bout de laquelle se trouve un drapeau ajouré et en dessous une tige horizontale se déplaçant dans deux solénoïdes. Au niveau du drapeau se trouvent d'un côté une diode et de l'autre deux photodiodes. Lorsqu'il y a un gain de masse de l'échantillon, le fléau a une légère rotation, une des photodiodes reçoit alors plus de lumière que l'autre, indiquant que le fléau est en rotation. Un courant est alors imposé dans les solénoïdes de façon à repousser la tige horizontale dans le sens opposé à la rotation afin que le fléau retrouve sa position d'équilibre et que les courants issus des deux photodiodes redeviennent égaux. Ainsi, pendant un traitement thermique le fléau reste immobile et c'est le courant imposé dans les solénoïdes pour le maintenir horizontal qui est proportionnel au gain de masse de l'échantillon.

Dans le cas de la thermobalance Setsys Evo, le contrepoids est constitué d'un panier dans lequel différents poids peuvent être disposés pour équilibrer le fléau. Cette disposition permet une précision de 2 µg. Dans le cas de la thermobalance TAG24s, un échantillon inerte est suspendu dans un second four à l'autre extrémité du fléau en plus du contrepoids. Cette disposition permet de compenser les variations de poussée d'Archimède pendant les variations de température, de limiter la dérive de la balance et d'améliorer la précision pour atteindre 0,1 µg.

Les coupons peuvent être percés ou placés dans un porte-échantillon en platine pour être suspendus à la ligne de la thermobalance. Avant d'être suspendus, le fil suspendant le fléau doit être détendu afin qu'il puisse être bloqué. Une fois suspendu, le fléau est débloqué et la balance est équilibrée à l'aide de contrepoids. La masse initiale mesurée par la thermobalance sans flux de gaz est notée. L'acquisition et le traitement thermique peuvent alors être lancés après s'être assuré de l'ouverture des vannes du gaz protecteur, du gaz porteur et de l'eau de refroidissement. A la fin de l'analyse et après avoir coupé les gaz, la masse finale mesurée par la thermobalance est notée. Enfin, l'échantillon est pesé sur une balance de précision après avoir été sorti de l'ATG.

Les ATG ont été réalisées pour au moins deux températures et pour des durées allant de 12 h 30 à 100 h.

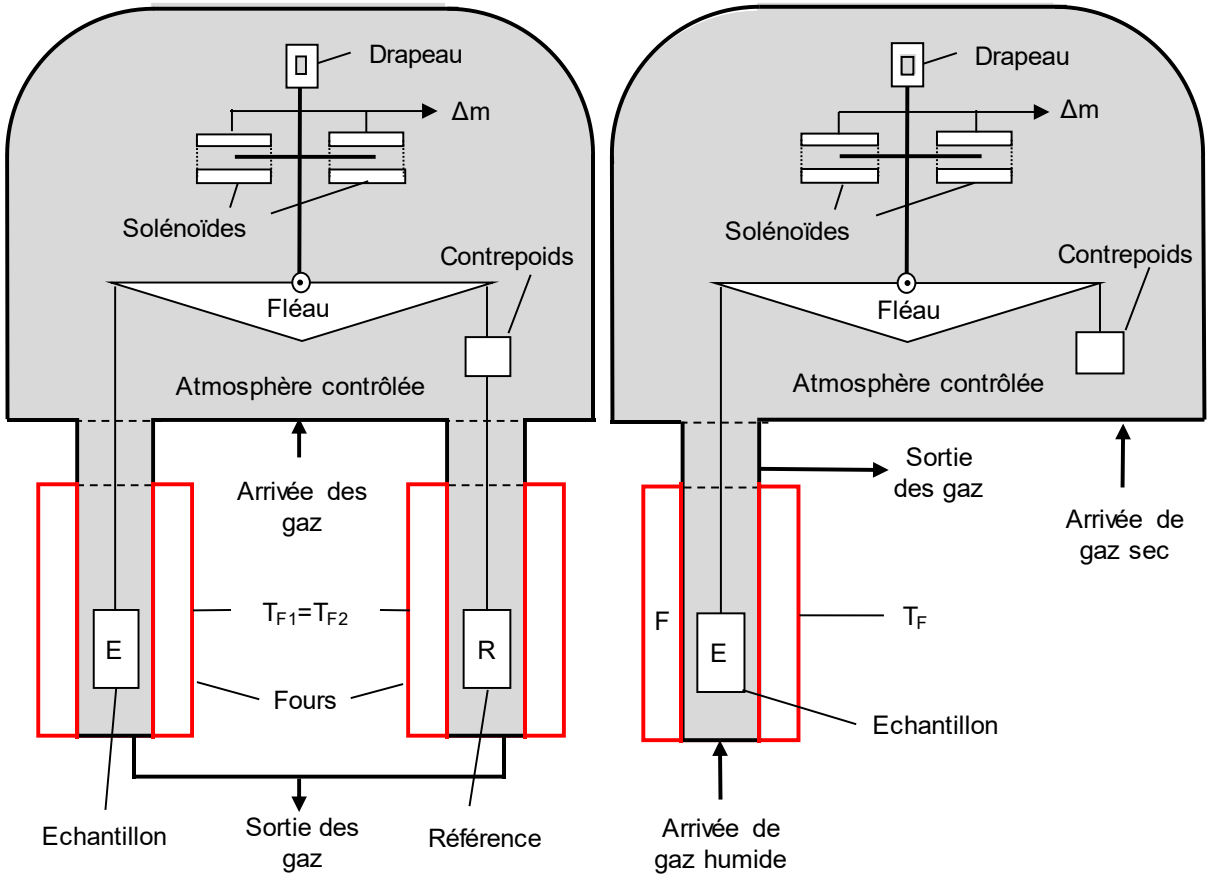



**Figure 41 : Schéma de fonctionnement des Thermobalances Setaram TAG24s (gauche) et Setsys Evo (droite)**

### 2.3.2. Constantes cinétiques

Les courbes d'évolution de la masse en fonction du temps obtenues en thermobalance sont normalisées par rapport à la surface des coupons avant traitement thermique. Les sauts qui peuvent apparaître sur les courbes de prise de masse dus à des problèmes d'acquisition ou des chocs sur la thermobalance sont corrigés à la main.

La constante cinétique d'oxydation en masse $k_m$ est calculées en utilisant une loi parabolique complète (43) selon la méthode de *Monceau & Pieraggi* [118]. Afin de s'affranchir des éventuels régimes transitoires, les constantes $A$, $B$ et $C$ de la loi parabolique complète sont calculées sur la plus longue période monotone à partir de la fin de l'acquisition s'il y a plusieurs régimes cinétiques successifs, ou sur les 40 dernières heures de chaque essai dans le cas contraire. La précision de la constante cinétique obtenue (44) dépend de l'erreur faite lors de l'identification des constantes de la loi parabolique complète.

$$t = A + B\frac{\Delta m}{S} + C(\frac{\Delta m}{S})^2 \quad \textbf{(43)} \qquad k_m = \frac{1}{C}\ (g^2.cm^{-4}.s^{-1}) \quad \textbf{(44)}$$

Après avoir identifié le ou les oxydes formés, cette constante cinétique en masse peut être convertie en constante cinétique en épaisseur de métal consommé $k_c$ et d'oxyde formé $k_p$ à partir des relations (16) et (17). Dans le cas où plusieurs oxydes seraient formés simultanément, les coefficients $a$ et $b$ ainsi que le volume molaire de la couche d'oxyde $V_{ox}$ utilisés dans ces équations doivent être calculés à partir des proportions de chaque oxyde dans la couche.

## 2.4. Oxydation cyclique

L'oxydation cyclique fait référence à l'oxydation pendant un traitement thermique cyclique. Ces traitements cycliques sont réalisés en déplaçant les échantillons entre une zone chaude à l'intérieur d'un four tubulaire, et une zone froide permettant un refroidissement par convection naturelle ou forcée.

Afin de quantifier l'oxydation, le traitement thermique cyclique est interrompu régulièrement et les échantillons sont pesés après refroidissement à température ambiante sur une balance de précision afin d'obtenir leur masse nette.

L'évolution de la masse nette en fonction du nombre de cycles peut ensuite être modélisée afin de remonter aux paramètres liés à la cinétique d'oxydation et à l'écaillage des couches formées lors du refroidissement. Cette modélisation permet alors de remonter à la perte de section des coupons au fil des cycles.

### 2.4.1. Bancs d'oxydation cyclique

Deux bancs d'oxydation cycliques du laboratoire CIRIMAT ont été utilisés dans le cadre de la thèse : le banc vertical d'oxydation cyclique (BVOC) sous air ambiant (cf. Figure 42) et le banc horizontal d'oxydation cyclique (BHOC) sous atmosphère contrôlée (cf. Figure 43). Sur ces deux bancs, une tige porte-échantillons en alumine montée sur un convoyeur permet de déplacer des échantillons entre la zone froide hors du four et la zone chaude du four.

Dans le cas du BVOC, ce convoyeur est monté sur vis sans fin verticale entrainée par un moteur. Le traitement thermique a lieu sous air ambiant et le refroidissement est accéléré par un ventilateur.

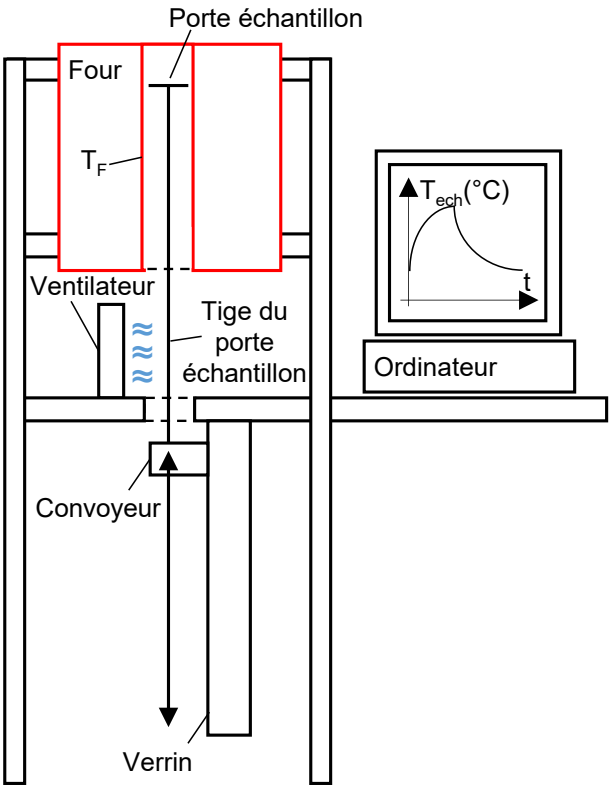



**Figure 42 : Schéma de fonctionnement du Banc Vertical d'Oxydation Cyclique (BVOC) sous air ambiant (gauche) et du Banc Horizontal d'Oxydation Cyclique (BHOC) sous atmosphère contrôlée (bas)**

Dans le cas du BHOC, le convoyeur est constitué d'un chariot se déplaçant horizontalement à l'aide d'une courroie entrainée par un moteur. Le BHOC étant un banc sous atmosphère contrôlée, son enceinte est constituée du tube du four tubulaire et d'un tube en verre permettant le déplacement de la tige porte-échantillon dans l'enceinte. La tige est montée sur un cylindre aimanté qui coulisse dans le tube et des aimants sont montés sur le convoyeur à l'extérieur du tube. Le déplacement du convoyeur le long du tube permet alors d'entrainer la tige porte-échantillon. Sous atmosphère humide, ce tube doit être maintenu au-dessus de la température du point de rosée de l'atmosphère de travail afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau dans cette zone de l'enceinte. L'ensemble du tube et de la zone de

déplacement du convoyeur est donc maintenu dans une enceinte en plexiglass chauffée. Du fait de l'atmosphère contrôlée, le refroidissement des échantillons se fait par convection naturelle dans l'atmosphère de travail.

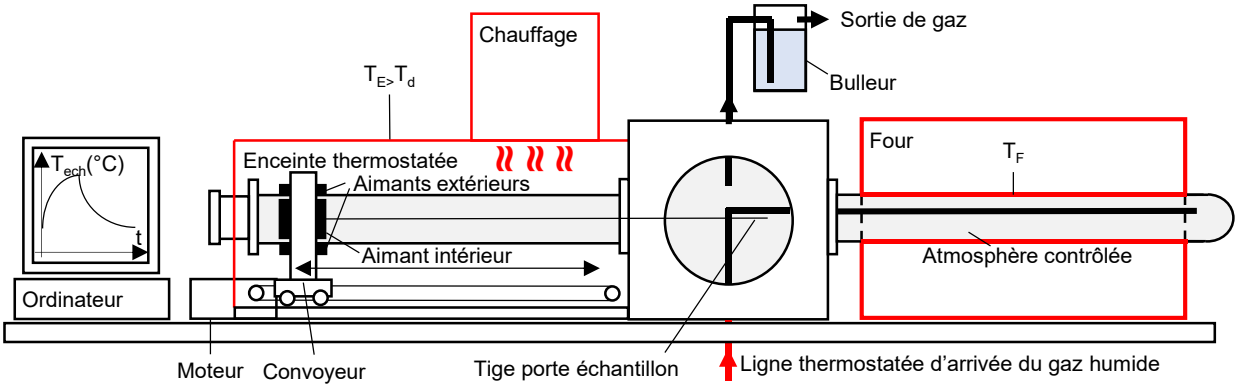



**Figure 43 : Schéma de fonctionnement du Banc Vertical d'Oxydation Cyclique (BVOC) sous air ambiant (gauche) et du Banc Horizontal d'Oxydation Cyclique (BHOC) sous atmosphère contrôlée (bas)**

Chacun de ces bancs permet de traiter plusieurs échantillons simultanément. Sur le BVOC, 10 coupons sont montés initialement sur le porte-échantillon, dont un équipé d'un thermocouple type K pour le suivi de la température. Sur le BHOC le nombre de coupons est réduit à 4 dont un équipé d'un thermocouple type K pour des raisons de débit limitant.

Les traitements thermiques réalisés sont régulièrement interrompus pour peser les échantillons sur une balance de précision. Des coupons sont également retirés de façon régulière afin d'être caractérisés et ainsi de suivre la nature des couches d'oxyde formées.

### 2.4.2. Modélisation de l'oxydation cyclique

#### 2.4.2.1. Gain de masse par oxydation lors du premier cycle thermique

Lorsque les cycles thermiques imposés sont courts, l'oxydation pendant le chauffage et le refroidissement ne sont plus négligeables et imposent de calculer le gain de masse par oxydation pendant l'intégralité du cycle thermique.

Dans ce but, la première étape consiste à modéliser le cycle thermique en utilisant la relation (45) afin de pouvoir exprimer la température en fonction du temps.

$$T(t_k) = \begin{cases} T_{ini} + (T_{max} - T_{min}) * \left(1 - exp\left(\frac{-t_k}{\tau_{ch}}\right)\right) si\ t_k < \Delta t_{ch} \\ T_f + (T_{min} - T_f) * \left(1 - exp\left(\frac{-(t_k - \Delta t_{ch})}{\tau_{ref}}\right)\right)\ si\ t_k > \Delta t_{ch} \end{cases} \quad \textbf{(45)}$$

| | |
|---|---|
| $T_{min}$ | Température asymptotique minimale |
| $T_{max}$ | Température asymptotique maximale |
| $T_{ini}$ | Température minimale du cycle |
| $T_f$ | Température maximale du cycle |
| $\tau_{ch}$ | Constante de temps du chauffage |
| $\tau_{ref}$ | Constante de temps du refroidissement |
| $\Delta t_{ch}$ | Durée de la phase de chauffage |

En faisant l'hypothèse que la cinétique d'oxydation suit une loi d'Arrhenius, il est possible de calculer l'évolution de la cinétique d'oxydation et du gain de masse par oxydation pendant le cycle thermique par la relation (46) et par la suite (47). Le gain de masse par oxydation à l'issue du premier cycle $A$ est alors égal à la valeur de la suite (47) lorsque le temps devient égal à la durée totale du cycle thermique $\Delta t_{cycle}$ (48).

$$k_m(t_k) = A_0 . exp\left(-\frac{E_a}{R . T(t_k)}\right) \quad \textbf{(46)}$$

$$\left[\frac{\Delta M}{S}\right]_{t_k} = \left[\frac{\Delta M}{S}\right]_{t_{k-1}} + \frac{k_m(t_k).dt}{2.\sqrt{k_m(t_k).t_k}} \; avec \; dt = t_k - t_{k-1} \quad \textbf{(47)}$$

$$A = \left[\frac{\Delta M}{S}\right]_{t=\Delta t_{cycle}} \quad \textbf{(48)}$$

#### 2.4.2.2. Evolution de la masse nette en l'absence d'écaillage

En l'absence d'écaillage, les gains de masse nette $NMG$ et brute $GMG$ sont égaux et représentent le gain de masse par oxydation. L'évolution de ce gain de masse en fonction du nombre de cycles thermiques appliqué $N$ peut être calculé à partir du gain de masse par oxydation pendant le premier cyclique $A$ en utilisant la relation (49).

$$NMG_N = GMG_N = \left[\frac{\Delta M}{S}\right]_N = \left[\frac{\Delta M}{S}\right]_{N-1} + A\left(\sqrt{N} - \sqrt{N-1}\right) \quad \textbf{(49)}$$

La couche d'oxyde formée étant adhérente et uniforme, son épaisseur et l'épaisseur de métal consommé peuvent être calculés à partir du gains de masse par oxydation grâce aux relations (16) et (17) après avoir identifié les oxydes formés et leurs proportions dans la couche.

#### 2.4.2.3. Evolution de la masse brute et nette en présence d'écaillage

Lorsque les couches d'oxyde formées s'écaillent lors du refroidissement, les gains de masse nette et brute ne sont plus égaux et le gain de masse nette tend à devenir négatif avec le temps. Le modèle $pK_p$ de *Poquillon & Monceau* [96] décrit par les équations (33) à (40) permet de calculer ces différentes grandeurs à partir de la proportion d'écaillage p à chaque cycle. Afin de pouvoir appliquer ce modèle à des cycles thermiques courts, le gain de masse d'oxygène A lors du premier cycle a été remplacé par celui de la relation (48).

#### 2.4.2.4. Identification des paramètres

Le cycle thermique appliqué étant connu, ces modèles permettent d'identifier les termes $A_0$ et $E_a$ de la loi d'Arrhenius décrivant la cinétique d'oxydation du matériau ainsi que le terme p décrivant la cinétique d'écaillage des couches d'oxyde pour le cycle thermique appliqué. Cette identification se fait par minimisation d'une fonction erreur $F$ définie comme la somme des différences entre les masses nettes calculées $NMG^{cal}$ et expérimentales $NMG^{num}$ au carré (50).

$$\mathrm{F} = \sum_{j=1}^{n} \left(NMG_j^{exp} - NMG_j^{cal}\right)^2 \quad \textbf{(50)}$$

## 2.5. Stabilité microstructurale

Les traitements thermiques appliqués dans le cadre de l'étude de l'oxydation continue et cyclique engendrent également une évolution de la microstructure du matériau. Cette évolution est caractérisée de façon post-mortem sur des coupes métallographiques des échantillons des différentes campagnes d'oxydation.

Pour les nuances ferritiques, cette évolution de la microstructure s'accompagne de la transition allotropique de la matrice vers l'austénite. Afin de caractériser la température de début de cette transition, des analyses thermiques différentielles (ATD) sont réalisées à différentes vitesses de chauffage et de refroidissement. Lors des rampes de température, l'appareil mesure la différence de température entre la référence et l'échantillon à caractériser. Cette différence de température permet de définir les températures de début et de fin de la transition allotropique. Ces mesures ont été réalisées sur l'ATD Setaram Setsys 16/18 du laboratoire CIRIMAT.

Ces mesures sont comparées avec les résultats de calculs thermodynamiques réalisés à l'aide de ThermoCalc avec la base de données TCFE8.

# 3. Comportement mécanique

Lors des traitements thermiques, le matériau évolue à la fois en surface, par oxydation, et à cœur, par vieillissement thermique. Afin d'étudier l'influence de ces évolutions sur le comportement mécanique, des mesures radiofréquences (RF) et des essais de traction ont été réalisés après différents traitements thermiques du matériau.

Les essais de traction ne permettant pas une mesure précise du comportement élastique du matériau, des mesures RF ont donc été réalisées sur des plaques usinées dans des barreaux après traitement thermique. Ces essais permettent d'évaluer avec précision l'influence de l'évolution de la microstructure pendant le vieillissement thermique sur le comportement élastique du matériau, c'est-à-dire sur le module de Young et le coefficient de Poisson.

L'évolution de la surface pouvant être différente selon la nature du traitement thermique, continu ou cyclique, ces deux types de traitement ont été appliqués sur des éprouvettes de traction. Comparés aux résultats sur éprouvettes de référence, ces essais permettent d'évaluer l'influence du traitement thermique sur la limite élastique, la résistance mécanique et l'allongement à rupture.

## 3.1. Module de Young et coefficient de Poisson

Le module de Young et le coefficient de Poisson ont été mesurés en fonction de la température après vieillissement isotherme de 50 h à haute température sous air ambiant dans un four à moufle. Les résultats ont ensuite été comparés avec les données de Renault sur les matériaux sans vieillissement afin d'évaluer l'influence de l'évolution de la microstructure sur ces deux grandeurs.

Ces deux paramètres peuvent être obtenus de façon simultanée par mesure des fréquences de résonance (mesure RF) d'une plaque sollicitée en torsion. Cette méthode est présentée sur la Figure 44 : lorsque la plaque est frappée par un marteau, elle vibre à sa fréquence de résonance. Le son émis permet de remonter au mode fondamental de vibration de la plaque et aux propriétés élastiques du matériau.

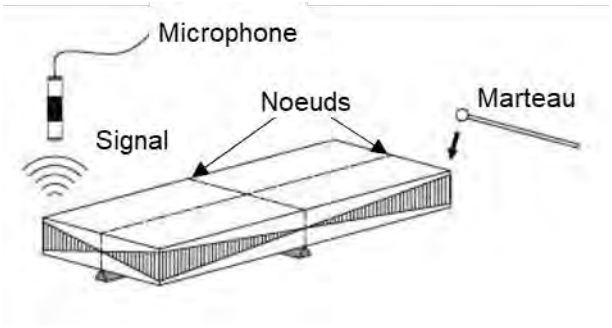



**Figure 44 : Principe de fonctionnement de la mesure RF en torsion**

Afin d'obtenir ces propriétés en fonction de la température, la plaque est placée dans un four en dessous de deux tubes verticaux : un premier servant de logement à une tige en céramique qui percute l'échantillon pour le faire vibrer et un second qui transmet le son émis jusqu'au microphone placé en dehors du four. La plaque est ainsi percutée de façon régulière pendant une rampe de température.

La précision des mesures effectuées repose sur la précision des cotes de la plaque. Les plaques utilisées pour ces mesures font 50*25*5mm avec une précision en accord avec la norme ASTM E 1876. Cette précision permet d'atteindre une incertitude de 1 GPa sur le module de Young et 0,005 sur le coefficient de Poisson.

## 3.2. Comportement monotone en traction

Les propriétés mécaniques en traction ont été mesurées à température ambiante avant et après traitements thermiques continus et cycliques sous air ambiant afin d'évaluer l'influence sur le comportement mécanique monotone de l'évolution de la microstructure et de l'oxydation de la surface lors de chacune de ces sollicitations thermiques

Les essais de traction ont été réalisés avec des éprouvettes TR60 de diamètre 6mm avec des têtes filetées M12 (cf. Figure 45) sur une machine de traction hydraulique MTS 810 équipée d'une cellule de force MTS 661.20F-03 de 100 kN. Les essais ont été pilotés en déplacement de traverse avec une vitesse de 0,0035 $mm.s^{-1}$ et la déformation de la zone utile de l'éprouvette a été mesurée par corrélation d'images à l'aide d'une caméra Keyence haute résolution CV-H500C et d'un système d'acquisition et de traitement de données Keyence CV-X 170FP. Pour que la corrélation d'images puisse fonctionner, un système d'éclairage à LED a été conçu et deux rubans adhésifs ont été disposés aux deux extrémités de la zone utile de chaque éprouvette (cf. Figure 46). Après calibration du système, la corrélation d'images permet de suivre la distance entre les deux rubans avec une précision +/-0,03 mm et de remonter à la déformation mécanique du fût de l'éprouvette avec une précision de +/-0,2%.

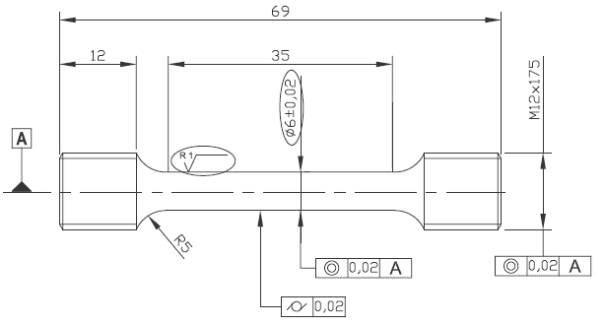



**Figure 45 : Plan des éprouvettes de traction TR60**

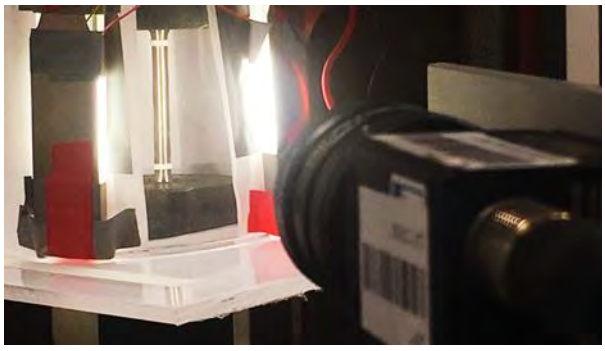


**Figure 46 : Montage de corrélation d'image avec camera et éprouvette**

Pour étudier l'effet de l'oxydation, des éprouvettes de traction ont été polies jusqu'à P1200 avant traitement thermique puis testées avec leur état de surface oxydé. Afin d'évaluer l'influence de l'évolution de la microstructure, des éprouvettes ont été ré-usinées au diamètre 5 mm après traitement thermique afin de s'affranchir de l'effet de l'oxydation de la surface.

Les traitements thermiques continus ont été réalisés dans un four à moufle pendant 50 h et les traitements cycliques ont été réalisés pendant 3000 cycles sur le GBOC, un banc d'oxydation cyclique du laboratoire CIRIMAT similaire au BVOC (cf. Figure 42) mais un avec un four trois zones ayant une zone homogène de plus grande dimension. Le tableau 1 ci-dessous résume les états de surface et les traitements thermiques appliqués aux éprouvettes de la campagne de traction.

**Tableau 7 : Détail du nombre d'éprouvettes par température de vieillissement pour une condition d'essai et un matériau**

| Traitement thermique (TTH) | Equipement de TTH | Etat de surface avant TTH | Usinage ϕ5mm après TTH | Etat de surface d'essai | Nombre d'éprouvettes testées |
|---|---|---|---|---|---|
| Aucun | - | Usiné | - | Usiné | 3 |
| 50 h | Four à moufle | P1200 | NON | P1200 oxydé | 3 |
| | | Usiné | OUI | Usiné | 3 |
| 3000 Cycles | GBOC | P1200 | NON | P1200 oxydé | 3 |
| | | Usiné | OUI | Usiné | 3 |

# 4. Fatigue thermomécanique

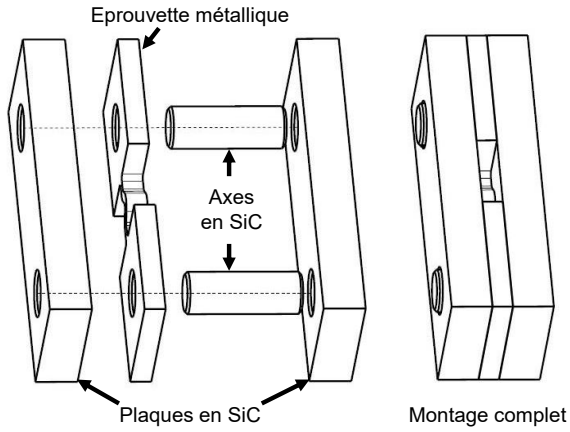



**Figure 47 : Vues du montage de fatigue thermomécanique par dilation différentielle conçu dans le cadre de la thèse, avant et après assemblage.**

En service, les cycles thermiques s'accompagnent de sollicitations mécaniques du fait des gradients de température et du bridage de la pièce. Afin de reproduire ce chargement thermomécanique dans une atmosphère représentative des gaz d'échappement, un montage en céramique a été conçu pour brider une éprouvette métallique pendant un cycle thermique appliqué en utilisant un banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlée. Ce montage, représenté sur la Figure 47, permet d'étudier à la fois l'endommagement en fatigue thermomécanique et l'effet que peut avoir l'environnement sur celui-ci.

L'idée est d'utiliser la différence de dilation entre la céramique et une éprouvette métallique lors d'un cycle thermique pour générer des contraintes dans l'éprouvette par dilatation différentielle. Si la différence de dilatation est suffisante, de fortes contraintes de compression apparaissent dans l'éprouvette lors du chauffage du montage et engendrent une déformation plastique de l'éprouvette. Lors du refroidissement, cette déformation plastique en compression à chaud engendre des contraintes de traction et une déformation plastique en traction à froid. La répétition des cycles thermiques entraine alors une sollicitation en fatigue thermomécanique.

Afin d'obtenir plus d'information sur un même essai, l'utilisation d'une éprouvette en V permet d'obtenir à la fois un chargement thermomécanique de type compression à chaud – traction à froid à l'intérieur du V et de type traction à chaud – compression à froid à l'extérieur du V. Enfin cette conception permet de localiser la déformation sur l'éprouvette.

Cependant, la céramique étant un matériau fragile, le montage doit être dimensionné avec soin afin qu'il ne casse pas à haute température quand il est sollicité en traction. De plus, le montage résultant doit être assez petit pour être utilisé sur un banc d'oxydation cyclique afin de pouvoir appliquer des cycles thermiques dans une atmosphère contrôlée.

La céramique choisie pour cette application est le carbure de silicium fritté (SiC) du fait de ses bonnes propriétés mécaniques et de sa très faible dilatation par rapport à celle des métaux pour face échappement. Afin de dimensionner le montage, les contraintes apparaissant dans le montage ont été calculées pour une éprouvette rectiligne à partir des cycles thermiques envisagés, des lois de comportement des matériaux de l'étude et de la géométrie des éléments du montage.

## 4.1. Dimensionnement du montage pour une éprouvette rectiligne

### 4.1.1. Comportement mécanique des éléments du montage

#### 4.1.1.1. Comportement mécanique du carbure de silicium (SiC)

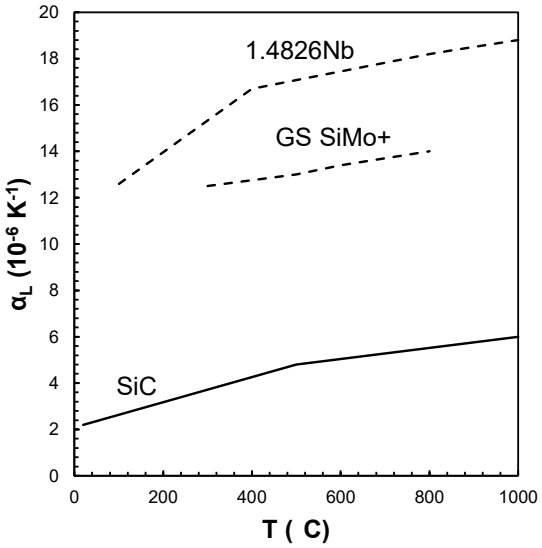



**Figure 48 : Coefficients d'expansion linéaire du SiC par rapport à l'acier inoxydable austénitique W.Nr. 1.4826Nb et la fonte GS ferritique SiMo+**

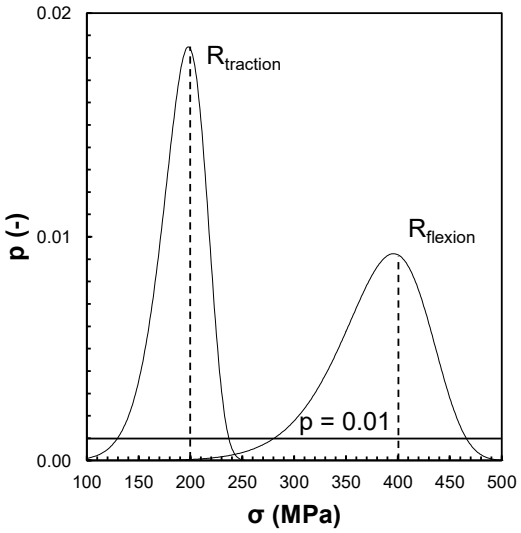



**Figure 49 : Densité de probabilité de contrainte à rupture en traction $R_{traction}$ et en flexion $R_{flexion}$ à 20°C du SiC pour un module de Weibull de 10**

Afin de restreindre la dilatation thermique d'une éprouvette métallique, le matériau utilisé doit avoir une faible dilatation thermique tout en ayant de bonnes propriétés mécaniques. Il doit également avoir d'excellentes propriétés en oxydation à chaud sous air sec et humide afin de pouvoir être réutilisé à plusieurs reprises.

Le carbure de silicium (SiC) semble remplir ce cahier des charges. Avec un coefficient de dilatation entre 2 et $6.10^{-6}.K^{-1}$ entre 20 et 1000°C (cf. Figure 48), un module de Young de 420 GPa, une résistance en compression de 3000 MPa, une résistance en flexion de 400 MPa et en traction de 200 MPa (cf. Figure 49), il permet de restreindre la dilatation des métaux et a des propriétés mécaniques suffisantes. Cependant, peu de données sont disponibles sur l'évolution des propriétés mécaniques avec la température. De plus, les propriétés mécaniques des céramiques sont connues pour présenter une certaine dispersion caractérisée par une loi de Weibull.

Par conséquent, plusieurs hypothèses sur les propriétés mécaniques de ce matériau ont été faites : la faible variation des propriétés mécaniques avec la température et une dispersion de ces propriétés avec un module de Weibull de 10.

Le SiC ayant un comportement élastique fragile, le dépassement de la résistance mécanique se traduit directement par la rupture. Afin de limiter ce risque, les contraintes de traction et de flexion sont limitées en-dessous des niveaux correspondant à une probabilité de rupture de 0,1%, soit 130 MPa en traction et 280 MPa en flexion.

#### 4.1.1.2. Comportement mécanique des éprouvettes métalliques

Lors des cycles thermiques imposés, c'est la dilatation de l'éprouvette métallique et son comportement mécanique en température qui vont dicter les contraintes imposées aux pièces en SiC dans le montage. Pour des cycles thermiques importants, l'éprouvette bridée par le montage en SiC est sollicitée au-delà de son domaine élastique et plastifie. Le dimensionnement requiert donc des lois de comportement (LDC) élastoplastiques qui permettent de prendre en compte la plasticité du matériau et son écrouissage cyclique au fil des cycles thermiques. Pour les matériaux moulés pour face échappement, des LDC élastoplastiques avec un écrouissage cinématique non-linéaire de type Armstrong-Frederick ont été identifiées lors de précédentes études commanditées par Renault sur une gamme de température allant de 20 à 800°C pour les fontes et de 20 à 950°C pour les aciers inoxydables.

Ces LDC reposent sur une partition de la déformation mécanique $\varepsilon^{mec}$ en une partie élastique $\varepsilon^{el}$ et une partie plastique $\varepsilon^{pl}$ (51), une fonction de charge $f$ délimitant les domaines élastique et plastique (52), une loi d'écrouissage cinématique non-linéaire $X_m$ (53) et un terme de plasticité cumulée $p_m$ (54).

$$\varepsilon^{mec} = \varepsilon^{el} + \varepsilon^{pl} \quad \textbf{(51)}$$

$$f = \|\sigma_m - X_m\| - R_m^0(T) \leq 0 \leftrightarrow f = \nu_{mec}(\sigma_m - X_m) - R_m^0(T) \leq 0 \quad \textbf{(52)}$$

$$\dot{X_m} = C_m(T)\dot{\varepsilon_m^{pl}} - \dot{p_m} D_m X_m + \frac{1}{C_m(T)} \frac{\partial C_m}{\partial T} \dot{T} X_m \quad \textbf{(53)}$$

$$\dot{p_m} = \left|\dot{\varepsilon_m^{pl}}\right| = \nu_{mec}\dot{\varepsilon_m^{pl}} \; avec \; \nu_{mec} = \begin{matrix} 1 \; en \; traction \\ -1 \; en \; compression \end{matrix} \quad \textbf{(54)}$$

Dans le domaine élastique, la fonction de charge est négative (55) et la contrainte est simplement exprimée à partir de la déformation totale $\varepsilon^{mec}$ et du module de Young $E_m$ grâce à la loi Hooke (56).

$$f < 0 \leftrightarrow \varepsilon_m^{pl} = 0 \leftrightarrow \varepsilon^{mec} = \varepsilon^{el} \quad \textbf{(55)}$$

$$\sigma_m = \varepsilon^{el} E_m(T) \leftrightarrow \dot{\sigma_m} = E_m(T)\dot{\varepsilon^{mec}} + \varepsilon^{mec} \frac{\partial E_m}{\partial T} \dot{T} \quad \textbf{(56)}$$

Dans le domaine plastique, la fonction de charge est nulle et la contrainte est exprimée en fonction de la limite élastique $R$ et de l'écrouissage cinématique $X$ (57).

$$f = 0 \leftrightarrow \sigma_m = X_m + \nu_{mec} R_m^0 \leftrightarrow \dot{\sigma_m} = \dot{X_m} + \nu_{mec} \frac{\partial R_m^0}{\partial T} \dot{T} \quad \textbf{(57)}$$

La déformation plastique peut alors être exprimée à partir de la déformation totale $\varepsilon^{mec}$, de la limite d'élasticité $R_m^0$, de l'écrouissage cinématiques $X_m$ et des paramètres d'écrouissage cinématiques $C_m$ et $D_m$ (58).

$$\dot{\varepsilon_m^{pl}} = \frac{\dot{\varepsilon^{mec}} + A}{B + 1} \quad \textbf{(58)}$$

$$A = \frac{\frac{1}{C_m(T)} \frac{\partial C_m}{\partial T} \dot{T} X_m + \nu_{mec} \frac{\partial R_m^0}{\partial T} \dot{T}}{E_m(T)} - \frac{(X_m + \nu_{mec} R_m^0) \frac{\partial E_m}{\partial T} \dot{T}}{E_m(T)^2} \; et \; B = \frac{C_m(T) - \nu_{mec} D_m X_m}{E_m(T)}$$

La déformation élastique est finalement calculée à partir de la contrainte $\sigma_m$ et du module de Young $E_m$ grâce à la loi de Hooke (59).

$$\varepsilon^{el} = \frac{\sigma_m}{E_m(T)} \leftrightarrow \dot{\varepsilon^{el}} = \frac{E_m(T)\dot{\sigma_m} - \sigma_m \frac{\partial E_m}{\partial T} \dot{T}}{E_m(T)^2} \quad \textbf{(59)}$$

### 4.1.2. Contraintes et déformations dans le montage

A partir des lois de comportement mécanique des différents matériaux du montage, les champs de contraintes et de déformation apparaissant dans les différents éléments du montage au cours des cycles thermiques peuvent être calculés.

Ces contraintes se répartissent sur trois niveaux :

- Les contraintes dans le corps de l'éprouvette et les plaques en SIC issues de la dilatation différentielle
- Les contraintes de flexion dans les axes qui transmettent les efforts entre l'éprouvette métallique et les plaques en SiC
- Les concentrations de contraintes au niveau des alésages qui peuvent amener la rupture des pièces en SiC et le fluage des têtes de l'éprouvette métallique

#### 4.1.2.1. Calcul 1D d'une poutre bridée dans un montage en SiC

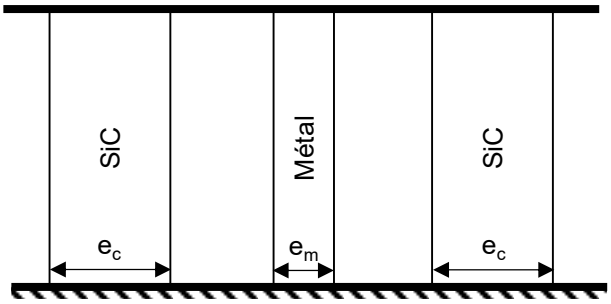



**Figure 50 : Schéma d'une poutre métallique bridée par deux poutres en céramique**

Afin d'évaluer les contraintes et les déformations dans le corps de l'éprouvette et dans les plaques en SIC qui la brident, un outil de calcul 1D a été développé sur MATLAB (cf. Annexe A). Cet outil suppose une poutre métallique d'épaisseur $e_m$ et section $S_m$ encastrée par deux poutres en SiC d'épaisseur $e_c$ et de sections $S_c$ comme sur la Figure 50.

Pour simplifier le calcul, la température des éléments du montage et leur déformation est supposée homogène et leur comportement thermomécanique est supposé isotrope.

Lors d'un cycle thermique, la somme des forces appliquées est nulle (60) et la déformation totale de la poutre métallique est maintenue égale à celle des poutres en céramique (61).

$$\sum \vec{F} = \vec{0} \leftrightarrow \sigma_m S_m = 2\sigma_c S_c \leftrightarrow \sigma_c = \sigma_m \frac{S_m}{2S_c} \quad \textbf{(60)}$$

$$\varepsilon_c^{tot} = \varepsilon_m^{tot} \leftrightarrow \alpha_c \Delta T + \frac{\sigma_c}{E_c} = \alpha_m \Delta T + \frac{\sigma_m}{E_m} + \varepsilon_m^{pl} \quad \textbf{(61)}$$

A partir de ces deux équations et de la loi de comportement élastoplastique de la poutre métallique, il est possible de remonter aux contraintes et déformations dans chacune des poutres en fonction de la température.

Dans le cas élastique, l'évolution de la contrainte dans la poutre métallique $\sigma_m$ est directement proportionnelle à la différence de coefficient de dilatation entre les deux matériaux (62).

$$f < 0 \leftrightarrow \varepsilon_m^{tot} = \alpha_m \Delta T + \frac{\sigma_m}{E_m} \leftrightarrow \dot{\sigma_m} = \dot{T} \frac{(\alpha_c - \alpha_m)}{\frac{S_m}{2S_c E_c} + \frac{1}{E_m}} \quad \textbf{(62)}$$

Dans le cas plastique, la contrainte $\sigma_m$ est fonction de l'écrouissage et donc de la déformation plastique (63).

$$f = 0 \leftrightarrow \dot{\sigma_m} = \dot{X_m} + \dot{R_m^0} \quad \textbf{(63)}$$

$$f = 0 \leftrightarrow \dot{\varepsilon}_m^{pl} = \dot{T} \frac{(\alpha_c - \alpha_m)}{\left(\frac{S_m}{2S_c E_c} + \frac{1}{E_m}\right) A_m + 1} \; avec \; A_m = C_m - \nu_{mec} D_m X_m \quad \textbf{(64)}$$

Les résultats de l'outil de calcul développé ont été comparés aux résultats de calculs issus d'ABAQUS sur une poutre encastrée de mêmes dimensions avec les mêmes lois de comportement et le même cycle thermique (cf. Figure 51).

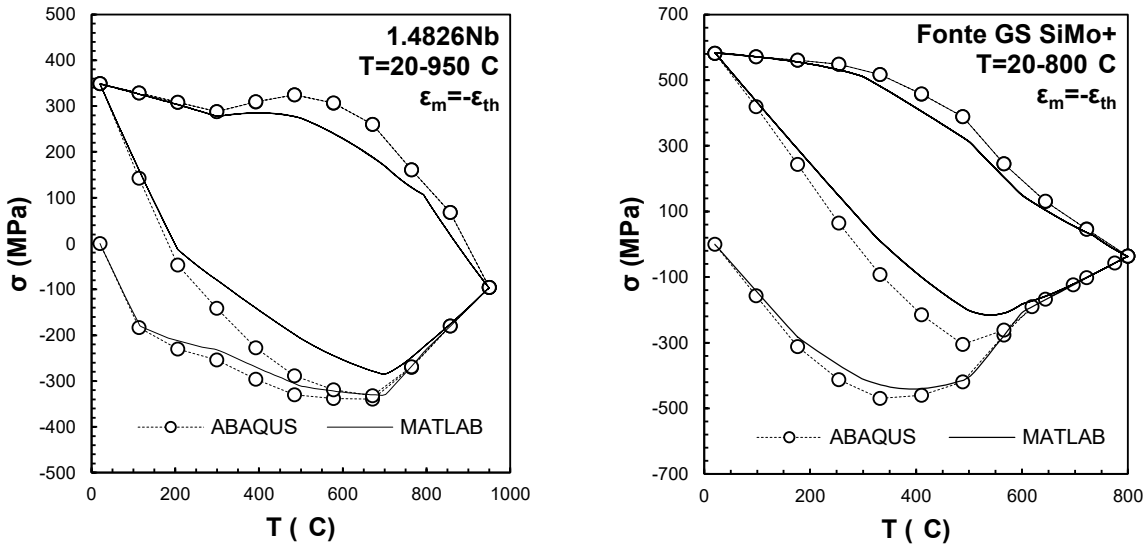



**Figure 51 : Comparaison des résultats de calcul ABAQUS et MATLAB sur une poutre encastrée de section 4X4mm en acier W.Nr. 1.4826Nb sur un cycle 20-950°C (gauche) et en fonte GS SiMo+ sur un cycle 20-800°C (droite).**

Bien que le nombre de pas de calcul soit bien inférieur sur ABAQUS que sur l'outil développé sur MATLAB, les résultats semblent en bon accord. Cela montre que l'implémentation des lois de comportement dans l'outil de calcul est satisfaisante.

#### 4.1.2.1. Effort de flexion dans les axes

Lors de la restriction de la dilatation du métal par la céramique, les efforts sont transmis par les axes et provoquent leur flexion. Cette sollicitation en flexion induit de fortes contraintes au milieu des axes et aux interfaces entre l'éprouvette et les plaques en céramique. Le système doit donc être dimensionné correctement pour maintenir ces contraintes à des niveaux assurant la durabilité des pièces, notamment en traction.

La sollicitation en flexion des axes peut être modélisée par la flexion d'une poutre encastrée à ses deux extrémités A et B et soumise à une charge q homogène (cf. Figure 52).

Les points A et B correspondent aux interfaces entre les plaques et l'éprouvette et la charge q correspond à celle appliquée par l'éprouvette sur l'axe lors de la dilatation différentielle. Les moments de flexion dans l'axe sont alors proportionnels à la longueur de chargement e qui correspond à l'épaisseur de l'éprouvette.

Les contraintes résultantes de ces moments dépendent également du moment quadratique de l'axe $\mathrm{I/v}$ (65) et donc de son diamètre $D$ (66). Par conséquent, les efforts dans l'axe dépendent de l'épaisseur de l'éprouvette et du diamètre de l'axe.

$$\sigma = \frac{M}{I/v} \quad \textbf{(65)}$$

$$I/v = \pi \frac{D^3}{32} \quad \textbf{(66)}$$

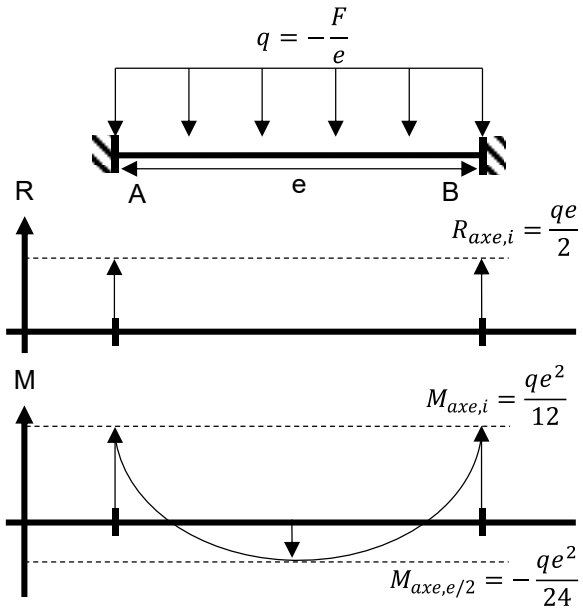



**Figure 52 : Diagramme des efforts tranchants R et du moment fléchissant M d'une poutre encastrée à chaque extrémité et soumise à une charge uniforme q**

#### 4.1.2.1. Concentrations de contraintes sur les alésages et fluage des têtes

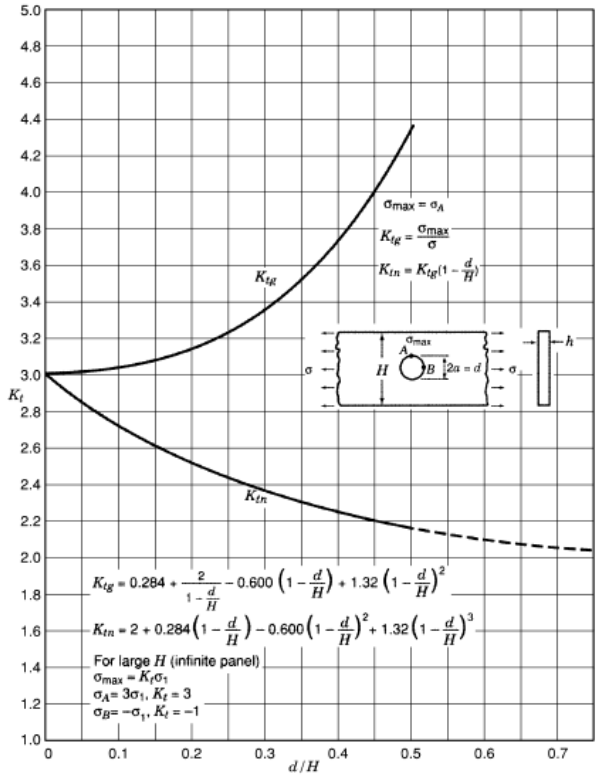



**Figure 53 : Facteurs de concentration de contraintes Ktg* et Ktn** dans le cas de la traction d'une plaque de hauteur finie H présentant un alésage de diamètre D [119].**

***Ktg : Facteur de concentration de contrainte pour une contrainte calculée avec la section de la plaque S=H*h**

****Ktn : Facteur de concentration de contrainte pour une contrainte calculée avec la section de la plaque au niveau de l'alésage S=(H-d)*h**

Des concentrations de contraintes apparaissent au niveau des alésages des mors du bâti et des têtes d'éprouvettes pendant la sollicitation mécanique. Ces concentrations de contraintes peuvent atteindre plusieurs fois le niveau de contraintes dans la section sur le reste de la pièce. Il est donc nécessaire de les prendre en compte dans le dimensionnement.

Le coefficient de concentration de contraintes peut être calculé en fonction de la géométrie du système à partir des formules analytiques de la Figure 53. Le coefficient de concentration de contraintes Kt dépend de la hauteur H de la plaque et du diamètre d de l'alésage. Lorsque le rapport d/H augmente, la concentration de contraintes augmente, il faut donc maximiser H et minimiser d afin d'obtenir la plus faible concentration de contraintes possible. L'épaisseur de la plaque h n'a pas d'influence sur ce

coefficient mais détermine la contrainte macroscopique dans la plaque. Augmenter l'épaisseur h de la plaque revient donc à diminuer la contrainte macroscopique ainsi que la concentration de contraintes au niveau de l'alésage.

A haute température, les concentrations de contraintes au niveau des alésages des têtes d'éprouvettes peuvent engendrer une déformation par fluage et aboutir à l'ovalisation des alésages. La précision des contraintes rencontrées dans l'éprouvette dépendant de la précision des cotes et des jeux des assemblages axe-alésage, il faut prévenir cette déformation afin que ces jeux n'augmentent pas au cours de l'essai. Pour cela, il faut s'assurer que les niveaux de contraintes rencontrés dans les têtes d'éprouvettes restent à minima dans le domaine élastique tout au long du cycle thermique et n'engendrent pas de vitesse de déformation par fluage trop importante.

A partir de la loi de Norton et des données de fluage disponibles pour chaque alliage, il est possible de définir une contrainte seuil à ne pas dépasser à température maximale (67).

$$\dot{\varepsilon_s} = \left(\frac{\sigma_{max}}{K}\right)^N \quad \textbf{(67)}$$

### 4.1.3. Démarche de dimensionnement

Le montage de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle est composé de 5 pièces : l'éprouvette métallique, deux plaques en céramique et deux axes en céramique.

Le montage se caractérise par sa hauteur H et sa longueur L. Les plaques en céramique ont pour longueur L, hauteur H et épaisseur $e_c$. L'éprouvette a également pour longueur L mais son épaisseur $e_m$ est inférieure à celle des plaques. Les têtes d'éprouvette ont pour hauteur H et le corps a une hauteur réduite $h_m$. Le diamètre D des alésages des têtes d'éprouvette et des plaques en céramique est égal au diamètre des axes en céramique. Lorsque le montage est soumis à un cycle thermique, les contraintes apparaissant dans les différents éléments du montage ne dépendent donc que de 5 paramètres : H, $e_m$, $e_c$, $h_m$ et D.

Afin de limiter le nombre de paramètres variables, des relations sont fixées entre paramètres : H est fixé à 3*D afin de fixer le facteur de concentrations de contraintes au niveau des alésages Ktg et $e_c$ est fixé à 2*$e_m$ afin que la contrainte dans les plaques $\sigma_c$ soit 4 fois inférieure à celle dans les têtes d'éprouvette $\sigma_{mt}$. Ainsi, les contraintes dans les têtes d'éprouvette $\sigma_{mt}$ (68) et $\sigma_{mt,max}$ (69), dans les plaques en céramique $\sigma_c$ (70) et $\sigma_{c,max}$ (71), ainsi que dans les axes $\sigma_{axe,i}$ (72) et $\sigma_{axe,e/2}$ (73), sont définies par les paramètres $e_m$, $h_m$, D et la contrainte $\sigma_{mc}$ dans le corps de l'éprouvette.

$$\sigma_{mt} = \sigma_{mc}\frac{h_m}{3D} \quad \textbf{(68)} \qquad \sigma_{mt,max} = Ktg.\sigma_{mc}\frac{h_m}{3D} \quad \textbf{(69)}$$

$$\sigma_c = \sigma_{mc}\frac{h_m}{12\,D} \quad \textbf{(70)} \qquad \sigma_{c,max} = Ktg.\sigma_{mc}\frac{h_m}{12\,D} \quad \textbf{(71)}$$

$$\sigma_{axe,i} = \frac{32}{12}\frac{{e_m}^2.h_m}{\pi D^3}\sigma_{mc} \quad \textbf{(72)} \qquad \sigma_{axe,e/2} = -\frac{32}{24}\frac{{e_m}^2.h_m}{\pi D^3}\sigma_{mc} \quad \textbf{(73)}$$

A partir du cycle thermique visé et de la loi de comportement du matériau à tester, l'outil de calcul Matlab peut être utilisé afin de trouver le jeu de paramètres ($e_m$, $h_m$, D) pour lequel les contraintes dans le montage respectent les critères suivants :

$$\left(\frac{\sigma_{mt,max}}{K(T)}\right)^{N(T)} < 10^{-7}s^{-1} \quad \textbf{(74)} \qquad \sigma_{c,max}(T) < 130\ MPa \quad \textbf{(75)}$$

$$\sigma_{axe,i}(T) < 130\ MPa \quad \textbf{(76)} \qquad \sigma_{axe,\frac{e}{2}}(T) < 130\ MPa \quad \textbf{(77)}$$

Enfin les paramètres de dimensionnement sont limités par les dimensions du four du banc d'oxydation cyclique dans lequel le montage doit être utilisé. De ce fait, le montage doit respecter les critères géométriques suivants :

$$5e_m < 25\ mm \quad \textbf{(78)} \qquad H < 25\ mm \quad \textbf{(79)}$$

### 4.1.4. Dimensionnement du montage pour l'acier W.Nr. 1.4826Nb et la fonte GS SiMo+

La démarche de dimensionnement décrite précédemment a été mise en œuvre pour que le montage conçu résiste à un cycle thermique 300-950°C imposé à une éprouvette en acier W.Nr. 1.4826Nb et à un cycle thermique 300-800°C imposé une éprouvette pour la fonte GS SiMo+.

Les valeurs des paramètres H, $e_m$, $e_c$, $h_m$ et D permettant de répondre au mieux aux critères de dimensionnement sont reportés dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : Valeurs finales des paramètres des paramètres de dimensionnement**

| Paramètre | H | $e_m$ | $e_c$ | $h_m$ | D |
|---|---|---|---|---|---|
| Valeur | 24 | 4 | 8 | 2 | 8 |

Les contraintes et les déformations mécaniques obtenues dans le corps de l'éprouvette pour ces valeurs sont reportées sur la Figure 54 pour l'acier W.Nr. 1.4826Nb et sur la Figure 55 pour la fonte GS SiMo+.

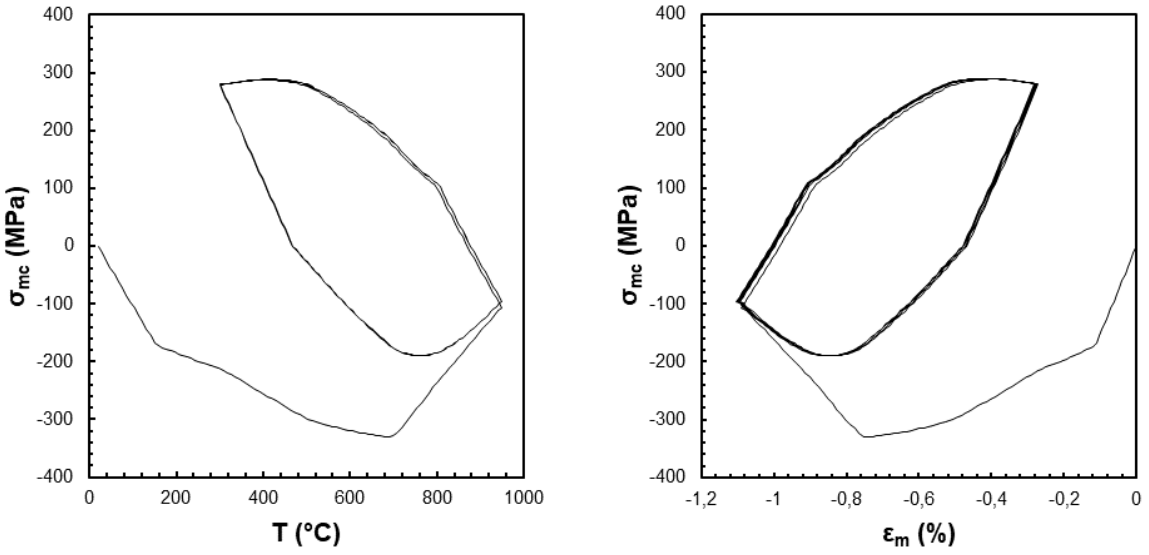



**Figure 54 : Cycle thermomécanique calculé pour une éprouvette droite en W.Nr. 1.4826Nb sur un cycle 300-950°C**

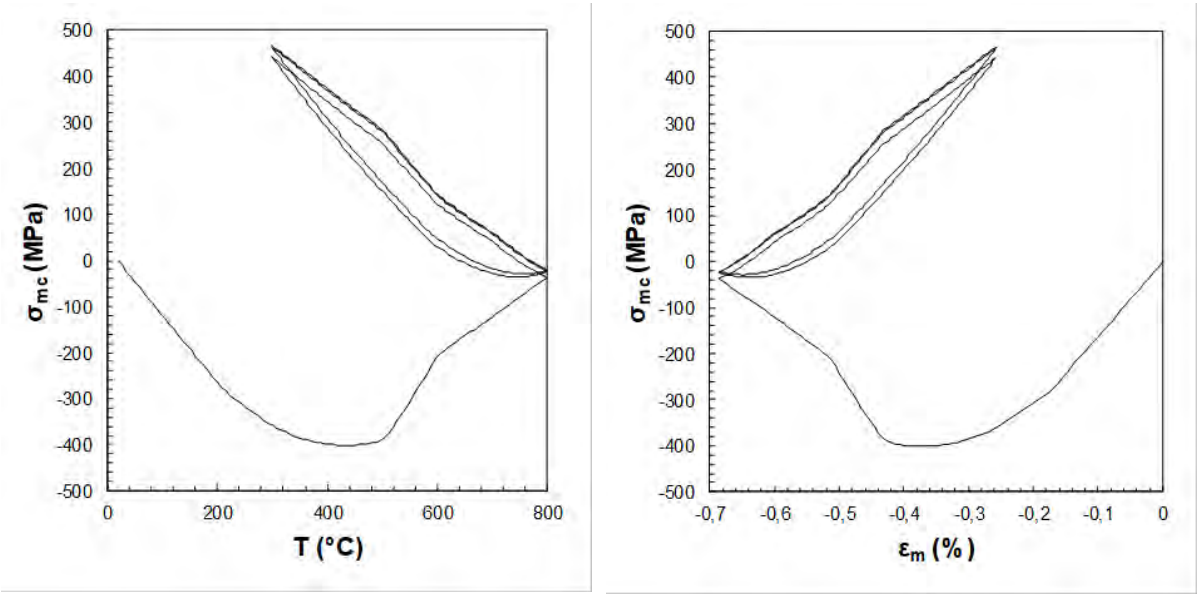



**Figure 55 : Cycle thermomécanique pour une éprouvette droite de section 4*2mm² en fonte GS SiMo+ sur un cycle 300-800°C**

Ces courbes montrent que le premier chauffage est le plus sévère est mène à une forte déformation en compression.

Pour ces niveaux de contraintes dans le corps de l'éprouvette, la contrainte dans la tête d'éprouvette et dans les plaques en céramiques qui restreignent la dilatation de l'éprouvette sont toutefois bien plus faibles. Les valeurs maximales de contraintes rencontrées dans ces parties du montage sont liées à la concentration de contraintes au niveau des alésages. L'évolution de la contrainte maximale rencontrée dans les têtes d'éprouvette et dans les plaques en céramiques sont reportées sur la Figure 56.

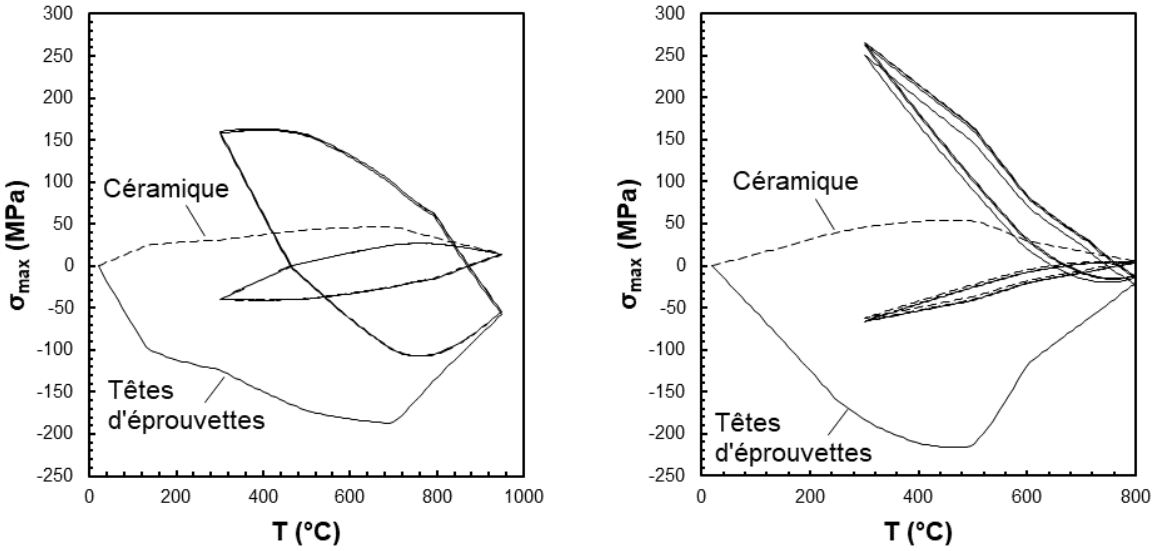



**Figure 56 : Contrainte maximale dans les plaques en céramiques et dans les têtes d'éprouvettes en acier W.Nr. 1.4826Nb au niveau des alésages pendant le cycle thermique 300-950°C (gauche) et en fonte GS SiMo+ au niveau des alésages pendant le cycle thermique 300-800°C (droite)**

Pour les éprouvettes métalliques, le point dimensionnant est le fluage des têtes. La vitesse de fluage maximale est rencontrée à température maximale au premier cycle. La vitesse de fluage peut être calculée à partir des niveaux de contraintes obtenus à la fin du premier chauffage et des coefficients des lois de Norton disponibles pour les fontes GS SiMo et l'acier W.Nr. 1.4826Nb (cf. Annexe B).

Sur les éprouvettes en fonte GS SiMo+, la vitesse de fluage calculée est de $9{,}7.10^{-5}s^{-1}$ au premier cycle puis diminue à $5{,}1.10^{-6}s^{-1}$ au second. Sur les éprouvettes en acier W.Nr. 1.4826Nb, la vitesse de $1{,}2.10^{-7}s^{-1}$ puis diminue en dessous de $10^{-7}s^{-1}$ au cycle suivant.

Pour la céramique, les deux points dimensionnant sont les contraintes dans les plaques et dans les axes. La céramique ayant une très grande résistance en compression mais faible en traction (cf. paragraphe 4.1.1.1), les contraintes en traction doivent être limitées.

Dans les plaques, les contraintes sont inférieures à 50 MPa. Les contraintes dans les axes, reportées sur la Figure 57, sont inférieures à 30 MPa pour une éprouvette en acier mais atteignent 50 MPa pour une éprouvette en fonte.

Les paramètres du Tableau 8 permettent de respecter les critères fixés sur les dimensions du montages et sur les contraintes rencontrées dans les pièces en céramique. En revanche, le respect des critères géométriques ne permet pas de remplir le critère sur la vitesse de fluage rencontrée dans les têtes, en particulier pour la fonte.

Toutefois, le montage a été utilisé sans endommagement pour les différents essais de la campagne d'essais de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle réalisée sur les éprouvettes en fonte GS SiMo+ et en acier W.Nr. 1.4826Nb.

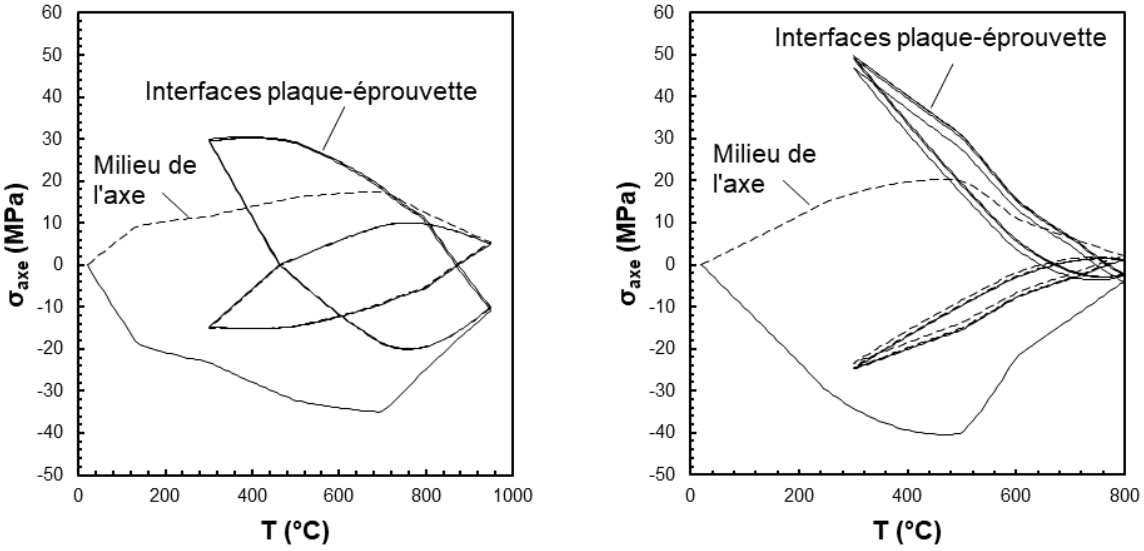



**Figure 57 : Contraintes au milieu et aux interfaces plaque-éprouvette dans l'axe en céramique pour une éprouvette en acier W.Nr. 1.4826Nb pendant le cycle thermique 300-950°C (gauche) et en fonte GS SiMo+ au niveau des alésages pendant le cycle thermique 300-800°C (droite)**

## 4.2. Dimensions finales de l'éprouvette et du montage

L'éprouvette finale a une épaisseur de 4 mm pour une hauteur de 2 mm dans la zone utile et de 24 mm au niveau des têtes. La zone utile présente un V dont les branches sont à 45° de l'axe de l'éprouvette. Les dimensions du V ont été fixées arbitrairement. La longueur du système est fixée à 62 mm (cf. Figure 58).

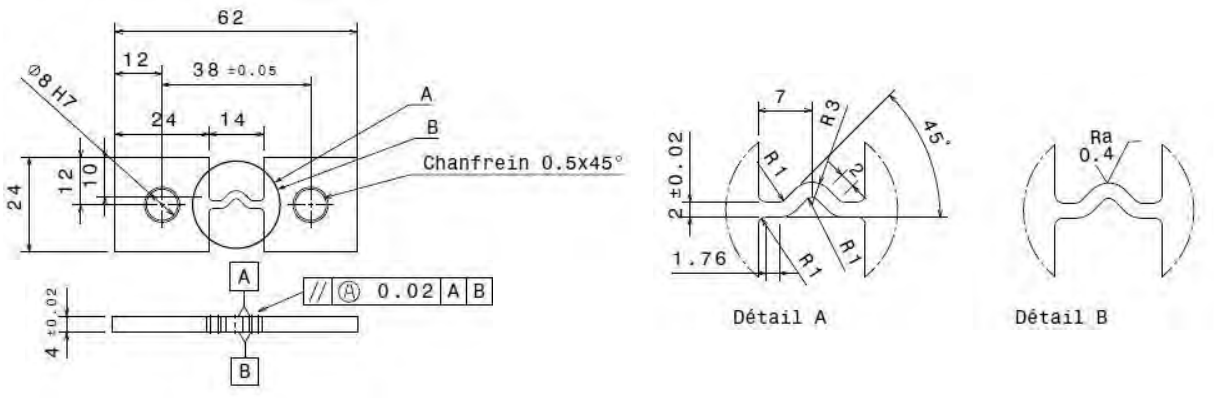



**Figure 58 : Plans de l'éprouvette en V**

Cette éprouvette est réalisée à partir de plaques de 24*4 mm rectifiées pour obtenir la précision nécessaire sur l'épaisseur et le parallélisme entre les faces. Le V et les alésages sont ensuite usinés par électroérosion en plusieurs passes. Les surfaces extérieures sont polies jusqu'à P1200. Les surfaces intérieures entre les têtes en intra et extrados sont laissées à l'état de surface issu de l'électroérosion avec un Ra de 0,4.

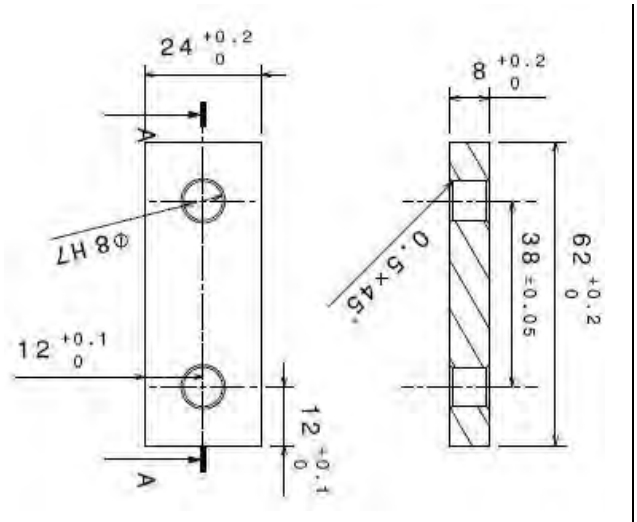



**Figure 59 : Plans des plaques en SiC**

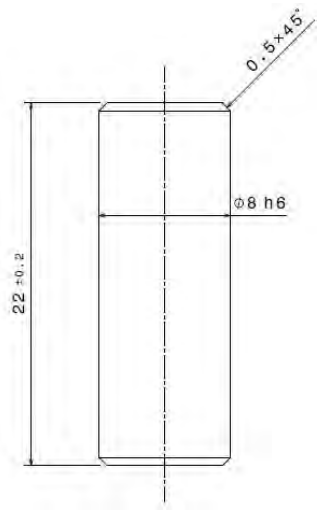



**Figure 60 : Plan des axes en SiC**

Afin de brider l'éprouvette, deux plaques de 8mm d'épaisseur et de 24mm de hauteur sont utilisées (cf. Figure 59). Les axes transmettant les efforts entre l'éprouvette et les plaques ont un diamètre de 8mm (cf. Figure 60). Ces pièces ont été usinées dans la masse puis rectifiées à partir de blocs en SiC fritté ESK EKasic F.

Afin de réduire les jeux possibles dans le montage, une précision de H7 est demandée pour les alésages et de h6 pour les axes. Les arêtes des alésages et des axes sont chanfreinées pour faciliter l'assemblage des pièces.

## 4.3. Calcul aux éléments finis sur éprouvettes en V

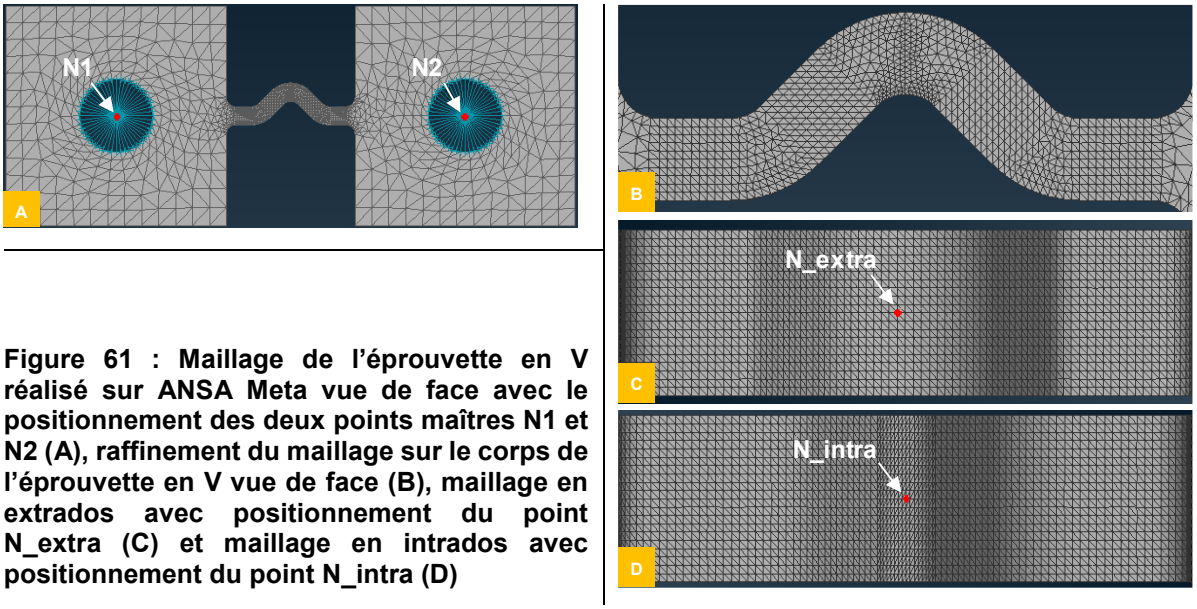



**Figure 61 : Maillage de l'éprouvette en V réalisé sur ANSA Meta vue de face avec le positionnement des deux points maîtres N1 et N2 (A), raffinement du maillage sur le corps de l'éprouvette en V vue de face (B), maillage en extrados avec positionnement du point N_extra (C) et maillage en intrados avec positionnement du point N_intra (D)**

Contrairement au dimensionnement du montage, les essais ont été réalisés sur éprouvette en V. Les champs de contraintes et de déformations ne sont alors plus homogènes sur la section utile de l'éprouvette et il faut réaliser un calcul en 3 dimensions pour les calculer.

Ce calcul a été réalisé par la méthode des éléments finis en utilisant Abaqus. Afin de réaliser le calcul facilement, la température est toujours supposée homogène et égale entre les différentes pièces du montage, et la rotation des têtes d'éprouvettes autour des axes en SIC est supposée libre.

Afin de ne réaliser ce calcul que sur l'éprouvette, l'outil 1D est utilisé pour calculer le déplacement entre les alésages pendant le cycle thermique. Ainsi, seule l'éprouvette est modélisée sous Catia puis maillée en utilisant Ansa avec des éléments tétraédriques de type C3D10. Le maillage réalisé est volontairement grossier au niveau des têtes et beaucoup plus fin au niveau du corps de l'éprouvette V afin d'optimiser le temps de calcul.

Le déplacement des alésages est asservi au déplacement des points maîtres N1 et N2 définis sur leurs axes de rotation (cf. Figure 61) grâce à la fonction « Kinematic Coupling » de Abaqus. Le point N1 reste fixe tandis que le point N2 peut se déplacer dans la direction longitudinale de l'éprouvette. Pour chacun des points maîtres, la rotation autour de l'axe des alésages est libre. Dans le script ABAQUS, la température des points du maillage de l'éprouvette et le déplacement du point maitre libre de translation sont asservis en fonction du temps. Le comportement mécanique du matériau pendant ce cycle thermique est régi par les mêmes lois de comportement que pour le dimensionnement (cf. paragraphe 4.1.1.2).

Après le calcul, un post-traitement est réalisé avec un script python afin de calculer les durées de vie en chaque point à partir du critère de durée de vie de chaque matériau. Ce post-traitement requiert de faire le calcul sur le cycle thermique présenté sur la Figure 62.

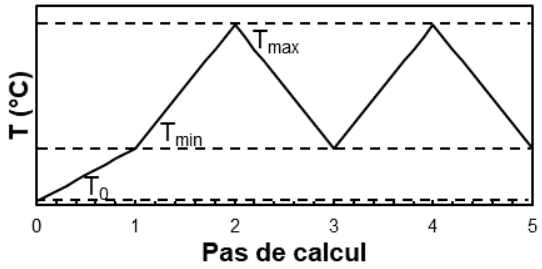



**Figure 62 : Cycles thermiques appliqué lors du calcul thermomécanique afin de pouvoir réaliser le post-traitement**

## 4.4. Déroulement des essais

Les essais de fatigue thermomécaniques réalisés avec le montage utilisent le BHOC pour obtenir un traitement thermique cyclique sous atmosphère contrôlée. Les essais ont été réalisés sous air ambiant et sous air synthétique humide avec 5%Vol.$H_2O$.

Les plaques en SiC, les axes en SiC et l'éprouvette métallique sont assemblées en ajoutant du nitrure de bore sur les axes afin de faciliter le démontage.

Le montage est ensuite suspendu à l'extrémité de la tige porte-échantillon du BHOC à l'aide de deux rubans de feuillard en Inconel 625 soudés par points de façon à obtenir des boucles (cf. Figure 63).

Les essais sous air ambiant sont réalisés avec l'enceinte ouverte sans flux de gaz. L'éprouvette est instrumentée avec un thermocouple de type K pour mesurer la température pendant le cycle thermique.

Les essais sous air humide sont réalisés avec les mêmes réglages de four que sous air ambiant et sans thermocouple. Du fait de la grande surface de l'éprouvette, un débit de 2L/min correspondant à un flux de vitesse 1,84 cm/s est utilisé afin de s'assurer d'être au-dessus du débit limitant.

Les essais sont interrompus au bout de 10 cycles pour prendre en photo les surfaces intra et extrados, puis l'opération est répétée tous les 20 cycles afin de suivre l'évolution de la fissuration de l'éprouvette au fil des cycles thermiques.

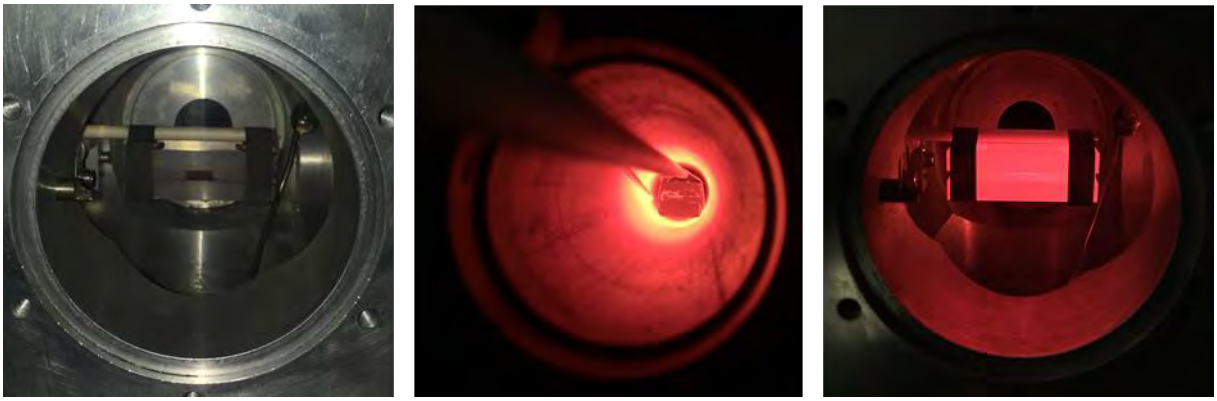


**Figure 63 : Images du montage suspendu à la tige porte-échantillon du BHOC par les rubans en Inconel à plusieurs moments du cycle thermique : à froid avant de rentrer dans le four (gauche), pendant le chauffage dans le four tubulaire (milieu) et après être sorti du four au début du refroidissement (droite).**

Contrairement à un essai de fatigue sur une machine de traction, cet essai ne permet pas de suivre l'évolution de la contrainte et donc de définir un critère de fin d'essai lié à une chute de contrainte. La seule indication de contrainte accessible est la capacité à démonter l'assemblage à température ambiante. Après un cycle thermique, l'éprouvette est en traction, les plaques en SIC en compression et de fortes contraintes de flexion sont exercées sur les axes. Afin de démonter l'assemblage, il faut que les contraintes dans le montage aient suffisamment baissé pour pouvoir retirer les plaques des axes. Ces contraintes étant provoquées par l'éprouvette, cela signifie que sa section portante est fortement réduite et que la fissuration macroscopique est très avancée.

Les essais s'effectuent donc jusqu'à ce que le démontage de l'éprouvette soit possible ou qu'il y ait rupture de l'éprouvette. Les essais interrompus avant la rupture de l'éprouvette nécessitent de découper l'éprouvette afin de décharger mécaniquement les parties en SiC ou de détruire les parties en SiC.

# 5. Caractérisations

De manière générale, les caractérisations ont été réalisées sur les matériaux de l'étude à l'état de réception, c'est-à-dire brut de coulée, puis après les différentes sollicitations thermiques, mécaniques et thermomécaniques mises en œuvre dans le cadre de l'étude.

La caractérisation des matériaux dans leur état initial et après l'une de ces sollicitations porte principalement sur la microstructure, les phases en présence et leur composition. L'observation et l'identification des couches d'oxyde peuvent nécessiter des préparations d'échantillons et des caractérisations particulières.

## 5.1. Observation de la microstructure et des couches d'oxyde

Selon les moyens d'observations utilisés, l'étude de la microstructure d'un alliage métallique nécessite de faire une découpe de l'échantillon, de l'enrober, de le polir et, le cas échéant, de l'attaquer pour en révéler la microstructure ou la rendre observable.

Les échantillons sont découpés à la microtronçonneuse à l'aide de disques en SiC puis enrobés à chaud dans de la résine. Les enrobages obtenus sont ensuite polis. Le pré-polissage se fait à l'aide de papier SiC de grades P80 à P4000 puis la finition se fait à l'aide de pâte diamantée 3 et 1µm sur des disques floqués. Selon le nombre d'échantillons, ces étapes de polissage peuvent être réalisées à la main ou sur une polisseuse automatique. Lors du pré-polissage, les échantillons sont rincés entre chaque papier SiC. Lors de la finition, ils sont rincés, nettoyés aux ultrasons puis rincés à nouveau entre chaque disque.

Pour les fontes, une attaque Nital (4% d'acide nitrique dans de l'éthanol) de quelques secondes permet de révéler les joints de grains. Pour les aciers inoxydables moulés, une attaque Marble permet de révéler l'orientation des grains. La microstructure des échantillons ainsi attaqués peut alors être observée au microscope optique. Les clichés optiques présentés dans cette thèse ont été réalisés à l'aide d'un microscope Nikon Eclipse MA200 avec une caméra Nikon DS-Fi2 et le logiciel d'imagerie NIS-Elements ® du laboratoire CIRIMAT.

La microstructure des échantillons peut également être observée à l'état poli sans attaque au microscope électronique à balayage (MEB) en exploitant le contraste chimique offert par les électrons rétrodiffusés. Plusieurs MEB ont été utilisés à cet effet : le LEO-435-VP et le FEI Quanta450 du laboratoire CIRIMAT.

Si l'objectif est d'observer des couches d'oxyde en coupe, des précautions sont nécessaires pour l'enrobage ou des techniques alternatives peuvent être employées. Les oxydes pouvant être fragiles et peu adhérents, il est recommandé de cuivrer les échantillons ou de les pré-enrober avec de la résine GATAN G1 avant de les enrober à froid avec de la résine époxy et de les polir.

Dans le cas où ces précautions seraient sans succès, il est possible d'obtenir une coupe transverse propre sur une petite zone en utilisant un polisseur ionique ou en utilisant un faisceau d'ions focalisés (FIB) issu d'une colonne ionique montée sur un MEB. Le polisseur ionique utilise un faisceau d'ions argon avec un très faible angle d'incidence pour polir une surface d'environ un $mm^2$ sur la tranche de l'échantillon. Cette technique requiert cependant un échantillon parfaitement plan et dense car les aspérités de la surface et les porosités entrainent la formation de « rideaux » et détériorent l'état de surface final. Dans le cas des échantillons oxydés, un wafer de silicium peut être collé à la surface avant la découpe afin de palier à ce problème.

Le MEB équipé d'un FIB permet d'usiner la matière grâce à un faisceau d'ions focalisés issus d'une colonne ionique et de l'observer grâce aux électrons issus de la colonne électronique. Il est alors possible de réaliser une coupe sur une zone déterminée de la surface de l'échantillon en quelques dizaines de minutes et de l'observer dans la foulée. Les coupes ainsi réalisées ne peuvent cependant pas dépasser quelques dizaines de microns de profondeur et de largeur. Ces préparations ont été réalisées à l'aide de la polisseuse ionique JEOL modèle IB-19510CP et du MEB/FIB FEI HELIOS 600i du centre de microcaractérisation Raimond Castaing.

## 5.2. Analyse de la composition chimique

La composition chimique des matériaux peut être caractérisée à plusieurs échelles : l'échelle macroscopique, qui correspond à la composition de la coulée dans le cas des matériaux de fonderie, et l'échelle microscopique à laquelle la composition chimique peut varier d'une phase à l'autre et au sein d'une même phase.

La composition macroscopique des matériaux de l'étude a été caractérisée par spectrométrie de fluorescence de rayons X par dispersion de longueur d'onde (WDXRF) avec un appareil Panalytical Axios Advanced et par analyse élémentaire par combustion dans le cas particulier du carbone au sein de la direction des matériaux de Renault.

Pour la composition chimique locale, les deux principales méthodes exploitent les rayons X émis lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière : la spectroscopie de rayons X par dispersion d'énergie (EDS) et par longueur d'onde (WDS ou microsonde de Castaing).

Les MEB étant généralement équipés d'un système EDS, plusieurs détecteurs ont été utilisés dans le cadre de la thèse au laboratoire CIRIMAT (PGT IMIX, Oxford instruments INCA, Bruker Quantax).

## 5.3. Analyse des structures et identification de phases.

De même que pour la composition chimique, l'analyse des phases et de leur structure peut se faire à l'échelle macroscopique par DRX et microscopique par EBSD.

La diffraction des rayons X (DRX) en θ-θ et son large faisceau permet d'identifier les différentes phases présentes dans le matériau sur une épaisseur de quelques microns sous une grande surface. Le diffractogramme obtenu est alors la somme des diffractogrammes de chaque phase. Les diffractogrammes présentés ont été obtenus sur le diffractomètre Brucker D8 équipé d'une anode en cuivre et d'un détecteur Lynx Eye du laboratoire CIRIMAT. Les phases ont été indexées à partir de la base de données JCPDS PDF-2.

La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) au sein d'un MEB permet d'obtenir une information locale sur la structure et l'orientation des phases. Afin de mesurer les lignes de Kikuchi issues de la diffraction des électrons rétrodiffusés, l'échantillon doit être tourné à 70°C par rapport à l'horizontale. Cette technique permet de cartographier les orientations cristallines sur une surface et, couplée à l'analyse chimique locale par EDS, permet d'établir la cartographie des phases en présence. Ces cartographies ont été réalisées à l'aide du système EBSD Aztec HKL Advanced Nordlys Nano équipé de 4 détecteurs FSD couplés au capteur EDS SDD X-Max de 80 $mm^2$ Oxford Instruments AZtecEnergy monté sur le MEB JEOL JSM 7100F TTLS LV du centre de microcaractérisation Raimond Castaing.

Les fiches JCPDS, systèmes, groupes d'espace, symboles de Pearson, types de structure, paramètres de maille, et positions des atomes des différentes phases identifiées avec ces techniques sont dans les annexes C et D.

Dans le cas particulier des oxydes, l'identification des phases peut être complétée par la spectroscopie Raman. Cette technique repose sur l'excitation des modes de vibration des liaisons covalentes entre atomes par les photons issus d'un laser et leur désexcitation par effet Raman, c'est-à-dire par diffusion inélastique. Lorsqu'elle est couplée à un microscope optique confocal et à une platine motorisée, un faisceau de taille micrométrique permet d'accéder à une information locale et de balayer l'échantillon pour établir une cartographie des phases.

Bien que cette méthode soit en principe non-destructive, une trop forte intensité du rayonnement incident peut entrainer une dégradation locale du matériau et une modification de sa nature. Il est donc nécessaire de faire des tests d'intensité et de répétabilité des mesures avant de lancer une série d'analyses.

De plus, il n'existe pas de bases de données de type JCPDS pour indexer les phases sur les spectrogrammes Raman, il faut donc chercher les références dans la littérature. Les raies principales des spectrogrammes Raman des espèces identifiées avec cette technique sont listées dans l'annexe E.

### 5.4. Analyses des surfaces

Les différents états de surface rencontrés pendant la thèse ont été caractérisés avec différents appareils.

Les états de surface brutes de fonderie, d'usinage et d'électroérosion ont été caractérisés avec des profileurs à stylet de type Zeiss-ACRETECH Surfcom 2000 SD3 au sein de la direction des matériaux de Renault ou Bruker DektakXT au CIRIMAT.

L'état de surface P1200 a été caractérisé à l'aide d'un microscope confocal et interférométrique Sensofar S-Neox équipé d'un objectif Nikon Dix10.

## Conclusions

Les différentes campagnes d'essais ont été réalisées à partir de barreaux coulés sur les lignes de production des pièces de la face échappement en fonte GS SiMo+ et en acier W.Nr. 1.4826Nb.

Parmi ces essais, l'ATG et les différents bancs d'oxydation cyclique permettent d'évaluer l'effet de l'humidité et des cycles thermiques sur l'oxydation pour un état de surface donné. Les traitements thermiques appliqués permettent également d'évaluer la stabilité de la microstructure et peuvent être complétés par de l'ATD pour déterminer les températures de transition allotropique.

La perte de section, la modification de la surface et l'évolution de la microstructure consécutives à l'oxydation ne sont pas sans conséquence sur les propriétés mécaniques. Les mesures de fréquence de résonance et les essais de traction réalisées sur des échantillons vieillis et oxydés permettent d'en mesurer les effets sur le comportement élastique et la résistance mécanique.

Enfin, le montage de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle dimensionné pour les deux matériaux de l'étude a été utilisé sur un banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlé pour étudier l'effet de l'humidité sur l'initiation et la propagation de fissure en fatigue thermomécanique.

Les résultats de ces différents essais sont à comparer aux résultats des expertises de pièces afin d'évaluer la représentativité des conditions d'essais par rapport à celles rencontrées en validation sur banc moteur ou en clientèle. Si la représentativité de ces conditions est avérée, ces essais permettent de comparer la résistance des matériaux pour face échappement vis-à-vis de l'oxydation à chaud et de la fatigue thermomécanique.

# Chapitre 3 : Etude de la fonte GS SiMo+

## Résumé

Les fontes à graphite sphéroïdal (GS) et les fontes GS SiMo ont été développées dans les années 1960 et 1980 pour faire face à l'augmentation continuelle des températures des gaz de combustion. Depuis, la tendance a été d'augmenter la teneur en silicium au-delà de 4,5 % massique et de réduire la teneur en molybdène en dessous de 0.5 % massique pour aboutir aux nuances de fontes GS SiMo à haut silicium à faible teneur en perlite utilisées aujourd'hui. Cependant, afin d'atteindre les derniers standards européens de réduction des émissions de polluants et d'augmenter le rendement des moteurs, la température des gaz de combustion continue à augmenter, menant à des sollicitations thermique et mécanique accrues sur les pièces de face échappement.
Pour éviter d'avoir recours à des matériaux couteux telles que les fontes austénitiques à forte teneur en nickel de type Ni-Resist, de nombreuses tentatives ont été menées dans le but d'améliorer le comportement à haute température des fontes GS ferritiques. Augmenter la teneur en silicium au-delà de 5 % massique est délétère car cela mène à une réduction de la ductilité à température ambiante [3]. L'ajout d'éléments d'alliages tels que le chrome, le nickel et le vanadium a également été considéré [1,19,21] mais sans atteindre le ratio performance/coût des fontes GS SiMo à haut silicium pour le moment. A défaut de solution plus satisfaisante, les constructeurs automobiles envisagent d'augmenter la température limite d'utilisation de ce matériau au-delà de 800°C jusqu'à 830-850°C.

Bien que la littérature offre déjà une compréhension assez fine du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des fontes GS SiMo, les travaux sur la durabilité des nuances à haut silicium et les effets de l'environnement manquent. Dans le but de combler ces lacunes, les travaux réalisés visent à évaluer dans un premier temps la stabilité microstructurale et le comportement en oxydation d'une fonte GS SiMo à haut silicium. Les effets des évolutions microstructurales et de l'oxydation sur le comportement mécanique sont ensuite évalués. Des essais de fatigue thermomécanique sous atmosphère contrôlée sont réalisés afin de quantifier l'effet de la vapeur d'eau sur l'initiation de fissures pour ce type de sollicitation. Enfin, les résultats obtenus sont comparés aux expertises de pièces sollicitées en condition de service afin d'évaluer la représentativité des essais réalisés.

Les fontes GS SiMo à haut silicium spécifiées pour les faces échappement automobile ont une microstructure très stable : la forte teneur en silicium permet à la ferrite d'être stable jusqu'à 870°C, les carbures eutectiques de molybdène sont stables au-delà de 1000°C et la perlite est remplacée par des carbures de molybdène (appelés pseudo-perlite) stables jusqu'à 700°C. Cependant cette microstructure n'est plus stable lors des cycles thermiques à 800°C : la pseudo-perlite est dissoute rapidement et les particules de graphite coalescent. La dissolution de la pseudo-perlite entraine le gonflement de la fonte et la diminution de la limite élastique et de la résistance mécanique. La coalescence du graphite entraine une augmentation de la taille des particules de graphite et une diminution de leur densité. La présence d'agrégats de particules de forte taille entraine une forte diminution de l'allongement à rupture.
La résistance à l'oxydation et à la décarburation de ces fontes dépend de leur teneur en silicium, de l'environnement et de l'état de surface. L'oxydation a lieu par compétition entre la formation d'oxyde de fer à très forte cinétique et la formation d'une couche de silice ayant le rôle de barrière de diffusion et permettant de réduire à la fois la cinétique d'oxydation et celle de décarburation. En présence de vapeur d'eau, la teneur en silicium de la fonte est insuffisante pour former et maintenir une couche de silice, il y a alors oxydation interne de la fonte, ce qui engendre une oxydation et une décarburation importante. Sur une pièce bridée, les cycles thermiques jusqu'à 800°C sont très sévères et entrainent l'initiation de fissures par fatigue thermomécanique. La sollicitation la plus endommageante est alors de type traction à froid – compression à chaud. Pendant cette sollicitation, l'initiation de fissures est assistée par la fissuration des couches d'oxyde en présence de vapeur d'eau. La propagation est ensuite assistée par la fragilisation intergranulaire.

Ces fontes sont utilisées à l'heure actuelle jusqu'à des températures de l'ordre de 700°C sur pièce. Pour une sollicitation cyclique dans cette gamme de température, la microstructure est stable et seule la surface est affectée par la formation d'une couche d'oxyde. Si la sollicitation augmente et atteint 800°C, l'oxydation de la surface augmente et s'accompagne d'une forte décarburation sous la surface et d'une

forte évolution de la microstructure affectant les propriétés mécaniques. L'impact de cette évolution sur l'initiation et la propagation de fissure de fatigue thermomécanique reste toutefois inconnu.

# 1. Microstructure et domaine de stabilité

## 1.1. Introduction

La microstructure des fontes résulte de plusieurs facteurs : la composition, les traitements d'inoculation et de sphéroïdisation, et la vitesse de refroidissement.

Les traitements d'inoculation et de sphéroïdisation sont nécessaires pour que les particules de graphite germent et croissent en formant des sphéroïdes. La distribution des particules de graphite dépend du traitement, de la composition et de la vitesse de refroidissement. En première approximation, la distribution des particules de graphite dépend du carbone équivalent (CE) par rapport au point eutectique du diagramme fer-graphite (CE=4,3). Pour une composition correspondant à cet eutectique, les particules de graphite sont toutes issues de la réaction eutectique et leur distribution de taille est homogène. Pour une composition hypereutectique, la distribution des particules de graphite est bimodale et présente des particules de graphite primaires de forte taille formées dans le liquide avant la réaction eutectique ainsi que des particules de graphite secondaires de petite taille formées pendant la réaction eutectique. Pour les pièces de section inférieure à 25mm, du fait des fortes vitesses de refroidissement et de la forte surfusion qui en découle, un carbone équivalent de 4,6-4,7 est recommandé pour obtenir une distribution homogène de nodules de graphite correspondant au cas eutectique et éviter la formation de dendrites d'austénite dans le liquide. Pour les valeurs de carbone équivalent plus élevées, des particules de graphite primaires sont formées et la distribution de particules résultante est bimodale [120].

La teneur en perlite dépend de la composition de la fonte en éléments perlitisants (Cu, Mn, Cr) [2,20] et de la vitesse de refroidissement [7,121]. Pour les fontes à haut silicium et SiMo, la teneur en perlite augmente avec la vitesse de refroidissement dans les pièces. Pour une vitesse de refroidissement suffisamment lente, la perlite formée après la réaction eutectoïde dans les fontes GS SiMo est dissoute et se transforme en carbures de molybdènes de type $Fe_2MoC$ et $M_6C$ [7]. Ces carbures sont observés à la place de la perlite dans les zones de fin de solidification et ont la même apparence que la perlite après attaque Nital lors de l'observation au microscope optique. Ces précipités seront donc désignés par le terme « pseudo-perlite » par la suite.

La stabilité de cette microstructure est limitée par la dissolution des carbures et la réaction eutectoïde. Les carbures de molybdène issus de la réaction eutectique sont stables à des températures supérieures à 1000°C [7], en revanche ce n'est pas le cas de la ferrite ni de la perlite ou de la pseudo-perlite. La perlite n'est plus stable au-dessus de 725°C [7] et sa dissolution entraine la remise en solution de carbone dans la matrice. Lors du refroidissement après dissolution de la perlite, la solubilité du carbone diminue et ce carbone engendre la croissance des particules de graphite existantes ou la formation de nouvelles particules, ce qui a pour conséquence d'augmenter le volume de la fonte et son gonflement [7]. Dans le cas des fontes GS SiMo, la pseudo-perlite formée à l'issue de la décomposition de la perlite lors du refroidissement [7] est plus stable à haute température et ne se dissout que lentement au-dessus de 785°C [120], ce qui réduit le gonflement de la fonte lors des traitements thermiques cycliques.

La stabilité de la ferrite dépend essentiellement de la composition en silicium mais aussi de la vitesse de chauffage. Lorsque la température dépasse la température de début de réaction eutectoïde, des grains d'austénite apparaissent et croissent dans la matrice jusqu'à ce qu'elle devienne complétement austénitique. La solubilité du carbone étant beaucoup plus élevée dans l'austénite que dans la ferrite, le carbone des couches externes des nodules de graphite est dissous dans la matrice austénitique, ce qui engendre la formation de cavité autour des particules de graphite et aboutit à leur séparation de la matrice. Lorsque le matériau refroidit et que la fonte redevient ferritique, le carbone remis en solution à l'état austénitique précipite sous forme de nouveaux nodules de graphite. Une sollicitation répétée au-dessus de la température de réaction eutectoïde aboutit alors également au gonflement de la fonte [110].

L'objectif de cette partie est de caractériser la microstructure de la fonte GS SiMo+ et d'évaluer la stabilité de sa microstructure à haute température.

## 1.2. Composition et microstructure

La fonte GS SiMo à haut silicium étudiée dans le cadre de cette thèse a été coulée par gravité à la Fonderie de Bretagne (FDB) sous la forme de Y-block ayant une section utile de 25*50*150 mm dans des moules en sable. Ces blocs ont été coulés sur la même ligne que les collecteurs du moteur K9K avec un traitement de sphéroïdisation et d'inoculation directement dans le moule. La composition chimique d'un de ces barreaux est indiquée dans le Tableau 9. Avec un taux de carbone équivalent de 4,7 % massique, cette nuance est fortement hypereutectique (CE>4,3).

**Tableau 9 : Composition d'un barreau de fonte GS SiMo+ coulé par FDB**

| | C | Si | Mo | Mn | Cr | Ni | Cu | Sb | Ti | V | Sn | S | P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %m. | 3,22 | 4,4 | 0,53 | 0,24 | 0,04 | 0,04 | 0,05 | 0,013 | 0,01 | 0,004 | 0,006 | 0,007 | 0,02 |
| %at. | 12,9 | 7,5 | 0,27 | 0,21 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,004 | 0,002 | 0,01 | 0,03 |

La microstructure de la fonte, présentée sur la Figure 64, est principalement composée de particules de graphite sphéroïdal et de grains de ferrite. A partir des mesures réalisées sur les micrographies optiques après attaque Nital par la méthode du segment intercepté, la taille moyenne de ces grains est estimée à 34,4 microns. Les zones de fin de solidification présentent des précipités semblables à de la perlite et des carbures eutectiques de molybdène.

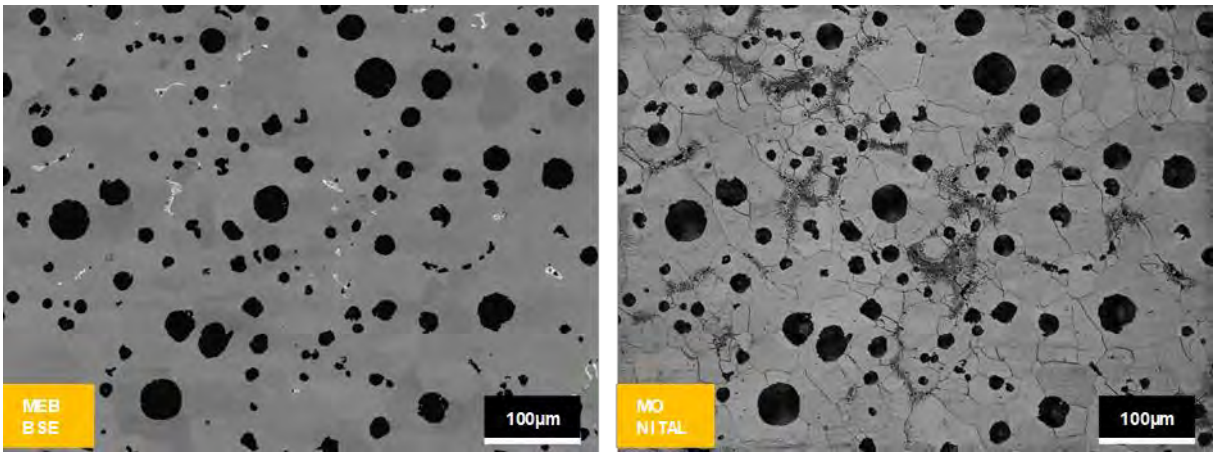



**Figure 64 : Comparaison des clichés de la microstructure obtenues au MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) et au microscope optique (MO) après attaque Nital**

## 1.3. Forme et distribution des particules de graphite

Les observations de la Figure 64 montrent que les particules de graphite sont sphériques mais leurs distributions de taille et dans l'espace sont hétérogènes :

- La distribution de taille des particules de graphite est bimodale et se répartit entre les nodules primaires et secondaires.
- La distribution dans l'espace des particules est inégale et présente des agrégats aussi bien de nodules primaires que secondaires.

La nodularité et la distribution en taille des particules de graphite ont été déterminées sur la fonte à l'état de référence par analyse d'image. Cette analyse a été réalisée à partir de 116 images obtenues sur trois échantillons distincts pour une surface totale étudiée de 136 $mm^2$ et une population totale de 74000 particules. Les statistiques obtenues présentées sur la Figure 65.

En considérant que la nodularité correspond à la proportion de particules de circularité supérieure à 0,5 parmi l'ensemble des particules de graphite, ces statistiques montrent une nodularité supérieure à 90%. La distribution de taille des particules de graphite reportée sur la Figure 66 montre que les nodules primaires, dont le diamètre équivalent est supérieur à 20 microns, ne représentent que 10% des particules de graphite et sont donc en très faible proportion par rapport aux particules secondaires de diamètre inférieur à 20 microns. La distribution en taille montre toutefois que des particules de taille supérieure à 70 microns peuvent être rencontrées. La très grande quantité de nodules secondaires

aboutit à une faible taille moyenne de nodule, 14+/-0,5 microns, et à une densité de nodules très élevée, 530+/-36 $mm^{-2}$. Ces particules représentent une fraction volumique moyenne de 8+/-0,2 %.

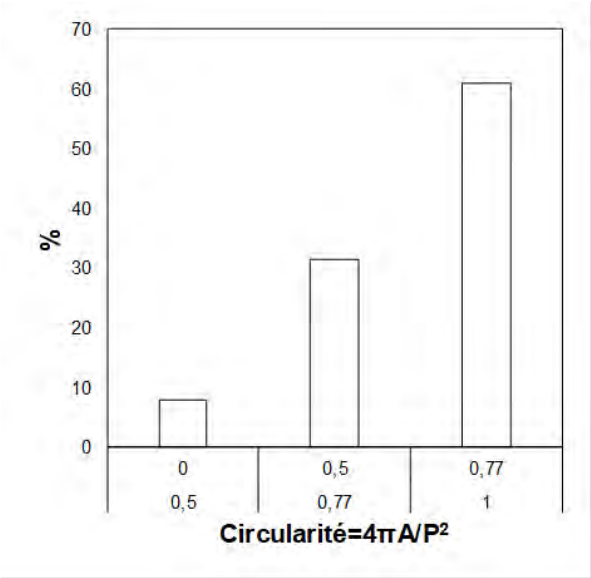



**Figure 65 : Histogramme du pourcentage de particules de graphite par circularité**

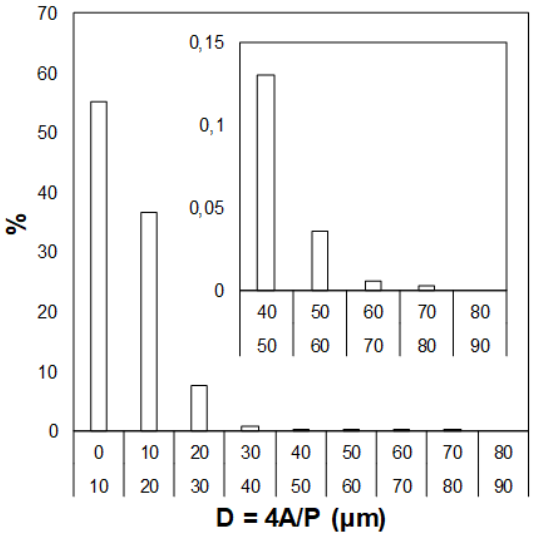



**Figure 66 : Histogramme du pourcentage de particules de graphite par diamètre**

Les particules les plus petites sont principalement observées dans les zones de fin de solidification, ce qui montre qu'elles sont apparues à la fin de la réaction eutectique. Les plus grosses particules, comme celle de la Figure 67, semblent en revanche avoir une croissance en deux étapes. Après avoir précipité dans le liquide, une première étape de croissance a lieu à l'état liquide pendant la solidification avant et pendant la réaction eutectique. Une seconde étape de croissance a ensuite lieu à l'état solide pendant la réaction eutectoïde du fait de la chute de la solubilité du carbone dans la matrice lors de la transformation de l'austénite en ferrite.

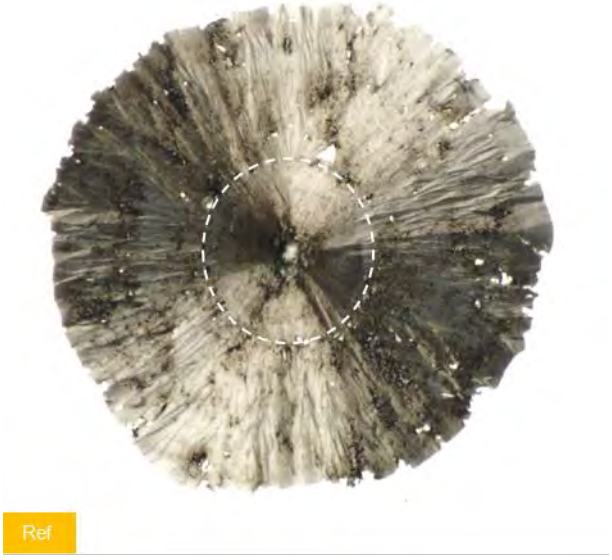



**Figure 67 : Nodule de graphite d'environ 77µm de diamètre observé au microscope optique**

## 1.4. Ségrégations

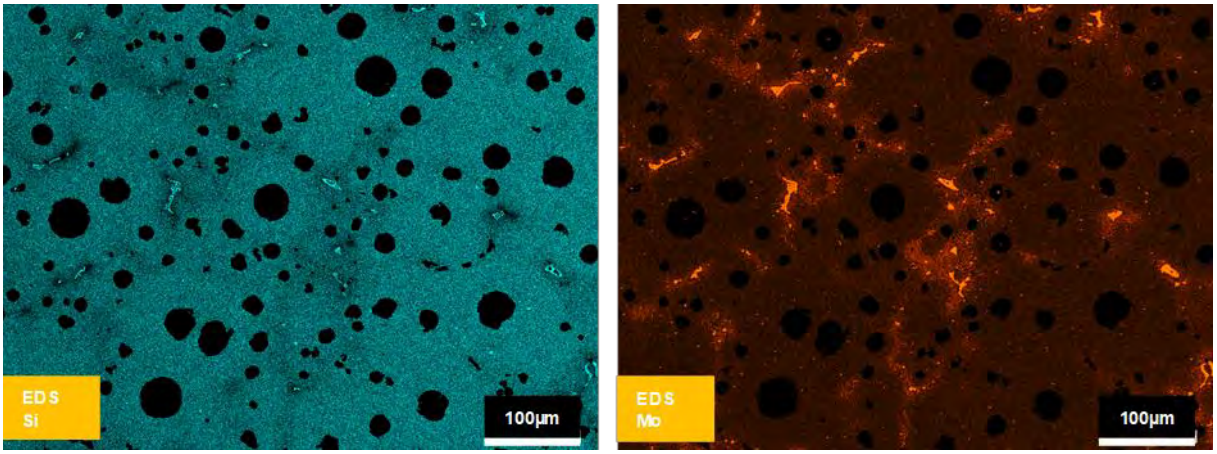



**Figure 68 : Comparaison des cartographies EDS du silicium et du molybdène**

Les cartographies EDS du silicium et du molybdène de la Figure 68 montrent que les zones de fin de solidification dans lesquelles sont observés les précipités et les carbures eutectiques de molybdène sont appauvries en silicium et enrichies en molybdène.

Ces ségrégations sont issues de la solidification du fait du partage des différents éléments entre l'austénite et le liquide au niveau du front de solidification. Ces ségrégations peuvent être simulées en utilisant le module Scheil de Thermocalc comme le montre la Figure 69. La fonte étant hypereutectique (CE=4,7), lors de la solidification le graphite croît en premier dans le liquide en formant des nodules primaires, puis l'austénite germe autour des nodules de graphite primaire. Lors de la croissance de l'austénite, celle-ci s'enrichit en carbone et en molybdène et s'appauvrit en silicium. Dans le même temps, il y formation des carbures $M_6C$ riches en molybdène dans le liquide. La solidification s'achève lorsque la température de la réaction eutectique du métal liquide vers l'austénite et le graphite est atteinte. De ce fait, l'austénite formée à proximité des nodules primaires est particulièrement riche en silicium avec une teneur supérieure à 4,6 % massique et pauvre en carbone et molybdène, alors que l'austénite présente dans les zones de fin de solidification avec les carbures de molybdène a une teneur inférieure à 3 % massique en silicium et des teneurs en carbone et molybdène supérieures à 0,5 et 1,5 % massiques.

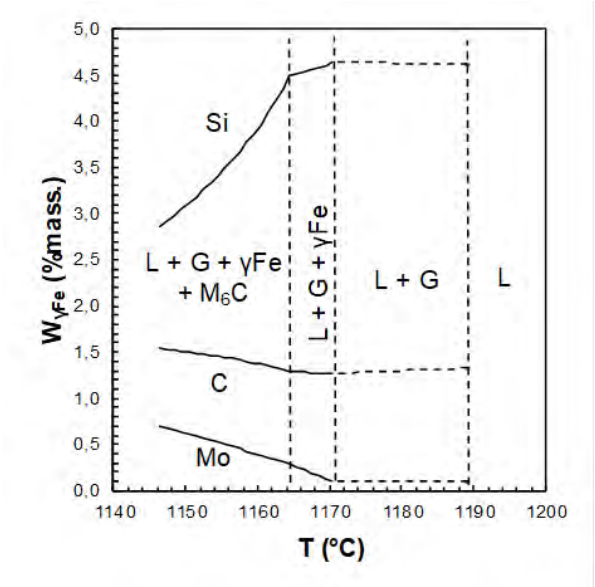



**Figure 69 : Evolution de la teneur en molybdène, carbone et silicium de l'austénite lors de la solidification d'une fonte Fe-4.4Si-3.2C-0.5Mo**

## 1.5. Stabilité microstructurale

Afin de déterminer les températures de début et de fin de la réaction eutectoïde au chauffage et au refroidissement, une analyse thermique différentielle (ATD) a été réalisée sous argon sur un échantillon de fonte. Plusieurs cycles thermiques entre 750 et 1000°C ont été appliqués en faisant varier les vitesses de chauffage et de refroidissement pour mesurer leur influence sur les températures de début et de fin de réaction allotropique. Les courbes d'ATD obtenues sont présentées sur la Figure 70.
Ces courbes ne montrent que les pics liés à la réaction eutectoïde et aucun pic lié à la dissolution de perlite n'est observé. La réaction eutectoïde est endothermique (pic vers les valeurs négatives) au chauffage et exothermique (pic vers les valeurs positives) au refroidissement. Le début de la réaction eutectoïde est supposé avoir lieu lorsque la courbe quitte la ligne de base et la fin est supposée avoir lieu au sommet du pic. Les températures de début et de fin de réaction eutectoïde ainsi mesurées lors du chauffage et du refroidissement sont reportées sur la Figure 71.

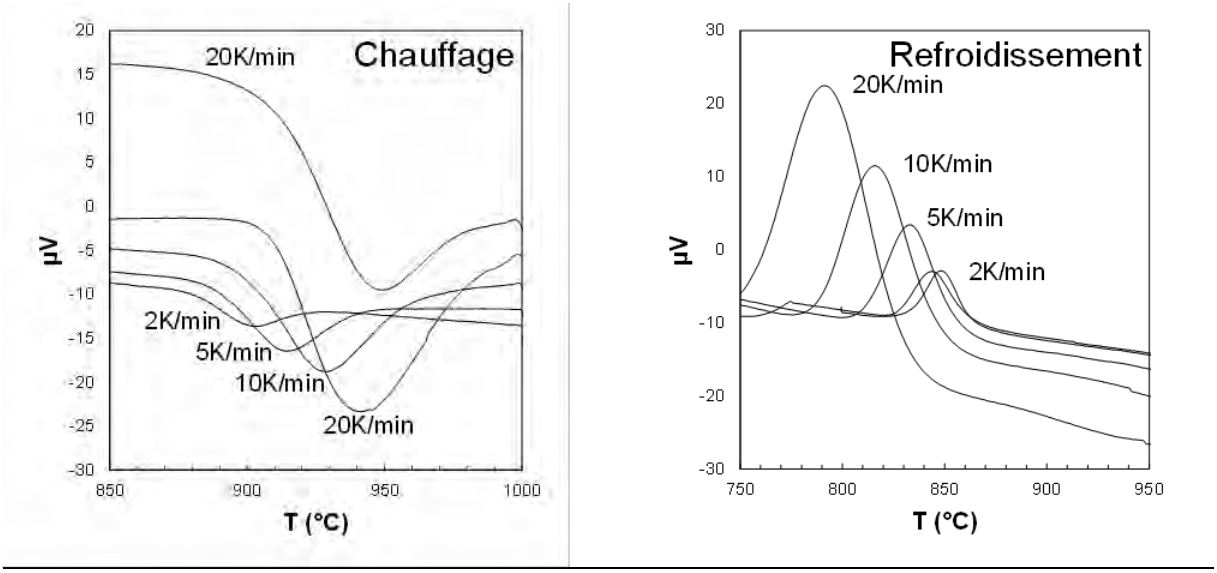



**Figure 70 : Courbes d'ATD obtenues lors du chauffage (gauche) et du refroidissement (droite) de l'échantillon pour différentes vitesses de variation de la température**

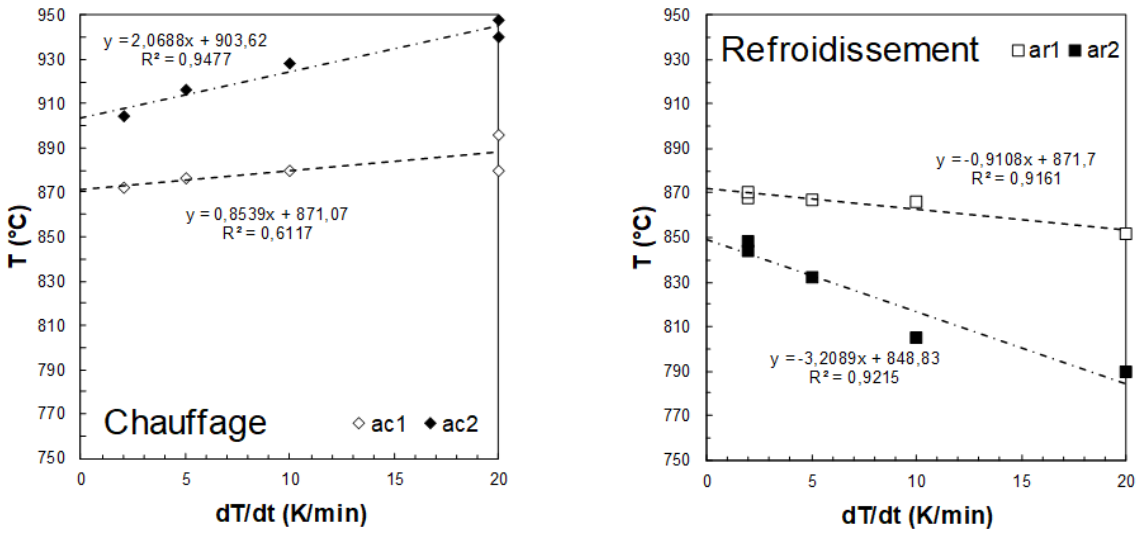



**Figure 71 : Evolution de la température de début et de fin de réaction eutectoïde lors du chauffage (gauche) et du refroidissement (droite) en fonction de la vitesse de variation de la température**

Lors du chauffage, plus la vitesse de chauffage est élevée, plus la température de début de réaction eutectoïde est élevée. Lors du refroidissement, plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus la température de début de réaction est basse. Dans les deux cas, plus la vitesse de variation de température est élevée, plus le domaine triphasé, entre le début et la fin de la réaction, est important.

A partir de ces données, il possible de calculer par extrapolation les températures de début et de fin de réaction eutectoïde à vitesse de chauffage et de refroidissement nul. Ces températures de début et de fin de réaction sont de 871 et 904°C au chauffage et de 872 et 849°C au refroidissement

La Figure 72 présente les températures de début et de fin de réaction eutectoïde calculées en fonction de la teneur en silicium sur Thermocalc. Les valeurs de début et de fin de réaction eutectoïde ainsi calculées pour une fonte à 4,4% massique de silicium sont en accord avec les valeurs obtenues en ATD lors du chauffage. La valeur de début correspond à celle extrapolée à 0 $K^{-1}$ et celle de fin correspond à la valeur obtenue à 10 $K^{-1}$.

L'écart entre la valeur mesurée et calculée pour la fin de la transformation est sans doute à mettre en relation avec les hétérogénéités de composition de la matrice.

Comme cela est montré sur la Figure 69, la teneur en silicium varie fortement entre le début et la fin de la solidification avec une teneur proche de 4,6 % au niveau des nodules primaires et une teneur inférieure à 3 % dans les zone de fin de solidification. Dans ces dernières zones, la réaction eutectoïde peut avoir lieu à une température bien plus faible que celle indiquée sur la Figure 72.

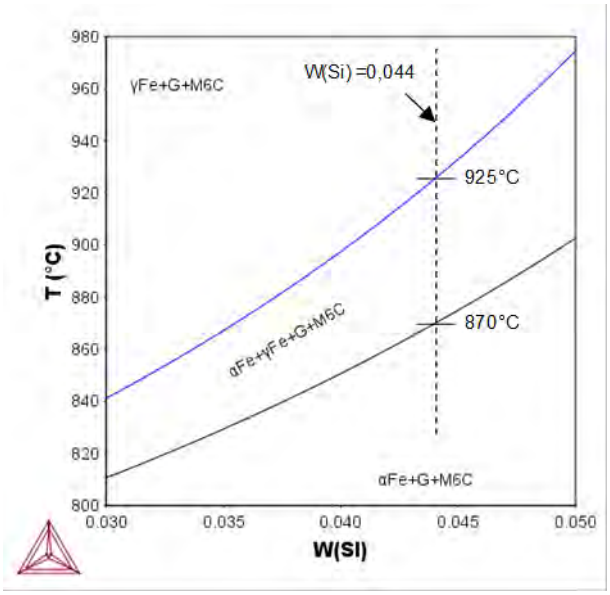



**Figure 72 : Calcul de la température de début et de fin de réaction eutectoïde en fonction de la fraction massique en silicium W(Si) pour une fonte avec 3,2 % massique C et 0,5 % Mo effectué sur Thermocalc avec la base TCFE8**

## 1.6. Précipités présents dans les zones intercellulaires

Comme le montre la Figure 73.A, de fins précipités semblables à de la perlite peuvent être observés dans les zones de fin de solidification après attaque Nital. Néanmoins, l'observation de ces précipités au MEB sur la Figure 73.B montre qu'ils ne se présentent pas sous forme de lamelles comme pour la perlite. Enfin, les courbes d'ATD obtenues sur cette fonte ne montrent aucun pic lié à la dissolution de la cémentite entre 650°C et la réaction eutectique. Les cartographies EDS de la Figure 64 et les spectres EDS réalisés sur la zone riche en précipités de la Figure 73.B montrent que les zones dans lesquels ces précipités sont observés sont particulièrement riches en molybdène, il est donc fort probable que ces précipités ne soient pas de la perlite mais les carbures de molybdènes de type $Fe_2MoC$ et $M_6C$ contenant également du silicium et du manganèse identifiés par Black et al. [7].

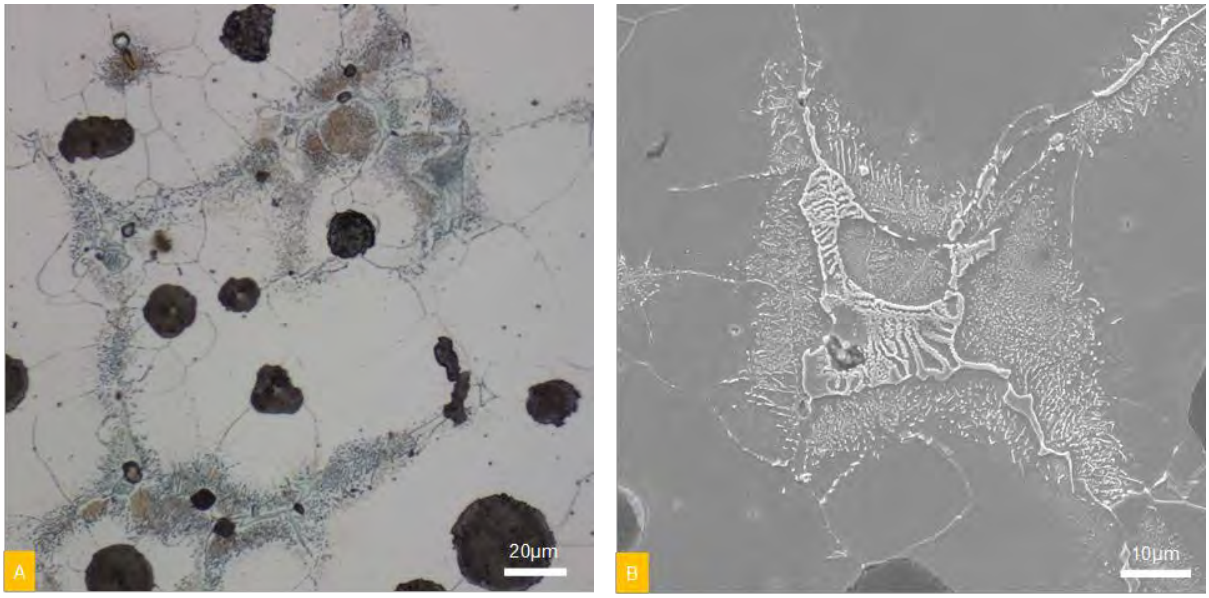



**Figure 73 : Observation au microscope optique (A) et au MEB en électrons secondaires (B) de la fonte GS SiMo+ après attaque Nital**

## 1.7. Conclusions

La fonte GS SiMo+ étudiée a nodularité satisfaisante mais la distribution des particules de graphite est très inégale, aussi bien en taille que dans l'espace, et la composition de la matrice est très hétérogène. La matrice autour des nodules de graphite primaire, de taille supérieure à 20 microns, est très riche en silicium. Dans les zones de fin de solidification, où se trouvent les nodules de graphite secondaires, les carbures eutectiques de molybdène et la pseudo-perlite, la matrice est riche en molybdène mais pauvre en silicium.

D'après la littérature, les carbures de molybdène observés à la place de la perlite dans les zones de fin de solidification, appelée ici pseudo-perlite ont une meilleure stabilité thermique que la perlite, ce qui permet d'éviter le phénomène de gonflement lié à sa dissolution et garantit une stabilité dimensionnelle accrue.

Enfin, du fait de la forte teneur en silicium de la fonte, la matrice ferritique est stable jusqu'à 870°C.

# 2. Oxydation et décarburation

## 2.1. Introduction

Les pièces de la face échappement sont exposées à la fois à l'air ambiant sous le capot et aux gaz de combustion. Pour un moteur Diesel, la combustion du combustible a lieu à faible richesse et les gaz sont principalement composés d'azote, de dioxyde de carbone, de 5-10 %Vol. de vapeur d'eau et de 5 à 15 %Vol. de dioxygène [77]. La température de ces gaz dans la face échappement varie fortement en service mais peut atteindre des températures de l'ordre de 800°C voire supérieures lorsque le moteur délivre sa puissance maximale. Dans ces conditions, bien que la microstructure de la fonte GS SiMo+ soit stable jusqu'à 870°C, la surface des pièces est significativement affectée par l'oxydation en surface au-dessus de 700°C et par la décarburation sous la surface au-delà de 800°C.

Pour les alliages Fe-Si et les fontes GS SiMo, l'oxydation présente généralement deux étapes. Une couche d'oxyde riche en silicium fine et protective est initialement formée, puis des nodules d'oxydes de fer à la croissance très rapide apparaissent [113,122]. Par la suite, ces nodules croissent latéralement jusqu'à couvrir tout l'échantillon. Pour les fonte GS SiMo à haut silicium, l'oxyde résultant présente plusieurs couches : une couche à croissance externe composée de magnétite ($Fe_3O_4$) et d'hématite ($Fe_2O_3$) et une couche à croissance interne composée de magnétite, de fayalite ($Fe_2SiO_4$) et de silice ($SiO_2$) à l'interface métal-oxyde [112,113]. Bien que la formation de ces nodules d'oxydes de fer à la surface de la couche d'oxyde de silicium sur les alliages Fe-Si ne soit pas élucidée [122], elle est souvent liée à la présence de particules de graphite à la surface de la fonte [112,113]. Augmenter la teneur en silicium de la fonte favorise la formation de couches d'oxyde riches en silicium telles que la fayalite et la silice à l'interface métal-oxyde. Ces couches jouent le rôle de barrière de diffusion et permettent de réduire la cinétique d'oxydation même si elles sont discontinues [3,16,123,124] en limitant la diffusion du fer vers la couche d'oxyde. La cinétique d'oxydation des fontes dépend toutefois fortement de l'état de surface [124].

La décarburation de la fonte résulte de la consommation du carbone en surface pendant la réaction d'oxydation. Un gradient de concentration en carbone se met alors en place dans la matrice. Lorsque la teneur en carbone de la matrice est suffisamment faible pour que le graphite ne soit plus stable, les particules commencent à se dissoudre. Cette dissolution engendre la formation de cavités à l'interface matrice-graphite qui coalescent jusqu'à englober le nodule. Le carbone de la particule de graphite ne peut alors plus diffuser vers la matrice et sa dissolution s'arrête [110]. Sous air ambiant, ce phénomène est observé au-dessus de 700°C pour les fonte GS à 2.73% massique Si [125] et au-dessus de 800°C pour les fontes SiMo de teneur en silicium supérieure à 4% massique [110]. La cinétique de décarburation augmente avec la température [110,125] et dépend de la structure de la matrice [125]. Pour les fontes à faible teneur en silicium, l'évolution de la cinétique de décarburation avec la température au-dessus de 800°C, dans le domaine austénitique, suit une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation est très proche de celle de la diffusion du carbone dans l'austénite [125]. Peu de données sont disponibles sur les cinétiques de décarburation dans le domaine ferritique, autant pour les fontes à faible teneur en Si que pour les fontes GS SiMo à teneur en silicium supérieure à 4 % massique
Pour ces dernières, les cinétiques de décarburation à 800°C sous air ambiant varient fortement avec la teneur en silicium [124]. A état de surface équivalent, l'épaisseur des couches d'oxyde et de fonte décarburée diminuent lorsque la teneur en Si augmente. Ces résultats montrent que, dans le domaine ferritique, la cinétique de décarburation est contrôlée par la diffusion dans la couche d'oxyde. Les oxydes riches en silicium, notamment la silice, jouent alors le même rôle que pour l'oxydation en limitant la diffusion du carbone vers la surface extérieure. La formation de ces couches permet donc de diminuer notablement la cinétique de décarburation en même temps que celle de l'oxydation.

L'oxydation et la décarburation peuvent également dépendre de l'atmosphère. *Tholence et al.* [111] ainsi que *Ekström et al.* [113] ont étudié l'oxydation des fontes GS SiMo dans les gaz de combustion de moteurs Diesel et ont montré le rôle clé de la vapeur d'eau sur les mécanismes d'oxydation par rapport au dioxyde de carbone. Les travaux de *Fukumoto et al.* [126] sur l'oxydation de l'alliage Fe-1.5Si dans différentes atmosphères contenant de la vapeur d'eau montrent que celle-ci accélère la germination des nodules d'oxyde de fer, augmente la cinétique d'oxydation et engendre la formation de couches d'oxyde poreuses. Les travaux de *Parent-Simonin et al.* [127] suggèrent également que la vapeur d'eau puisse avoir un effet important sur la décarburation des fontes. Cependant, l'effet de la vapeur d'eau sur les

mécanismes d'oxydation des alliages Fe-Si et sur la décarburation des fontes à haut silicium reste mal compris.

En revanche, l'oxydation des fontes GS SiMo ne semble pas affectée par les variations de température dans le domaine ferritique. Les couches d'oxyde formées sur les fontes dans cette gamme de température restent adhérentes lors des variations de température, que ce soit sous air sec [124] ou humide [115]. Cependant, les couches formées lors des cycles thermiques à des températures supérieures à celle de début de réaction eutectoïde s'écaillent lors du refroidissement du fait des contraintes apparaissant dans l'épaisseur décarburée sous la couche d'oxyde et du gonflement de la fonte [110]. Il n'existe pas ou peu de données sur l'effet des cycles thermiques sur la décarburation.

Le but de cette partie est de définir l'influence de la température et de la vapeur d'eau sur les mécanismes et les cinétiques d'oxydation et de décarburation de la fonte GS SiMo+.

## 2.2. Etats de surface

### 2.2.1. Etat initial

Les coupons utilisés pour les essais d'oxydation et de décarburation ont été polis à l'état P1200. Cet état de surface correspond à une rugosité Ra globale de 106+/-3 nm et de 34+/-4 nm sur la matrice. La rugosité sur les nodules de graphite polis n'a pas été évaluée.

La fraction de surface occupée par les particules de graphite à la surface des coupons correspond au ratio de la surface occupée par les particules de graphite $S_G$ sur la surface totale mesurée $S$. Cette fraction surfacique correspond au produit de la densité de particules de graphite $d$ avec la section moyenne des particules calculée à partir du diamètre moyen des particules $\overline{D}$, ce qui est également égal à la fraction volumique de graphite $f_C$.

$$\frac{S_G}{S} = d.\pi\left(\frac{\overline{D}}{2}\right)^2 = f_C \quad \textbf{(80)}$$

### 2.2.2. Fonte entièrement décarburée puis polie

Sur les échantillons décarburés, du fait de la présence de porosités ouvertes à la surface de l'échantillon, la surface effective d'échange avec l'atmosphère est supérieure à la surface calculée à partir des dimensions des échantillons après polissage.

La surface réelle peut être approximée à partir de la densité surfacique de nodule et de leur diamètre moyen en faisant les hypothèses suivantes :

- La densité de pores laissés à la place du graphite à l'issue de la décarburation est égale à la densité de particules de graphite initiale
- Le diamètre moyen des pores est égal à celui des particules de graphite avant décarburation.
- Les pores ouverts présents à la surface ont la forme d'une demi-sphère.

Il est alors possible de calculer la surface réelle de l'échantillon à partir de la surface mesurée S et de la fraction volumique de graphite $f_C$.

$$S_{porosité}^{projetée} = S_G = f_C.S \quad \textbf{(81)}$$

$$S_{porosité}^{réelle} = d.S.2\pi\left(\frac{\overline{D}}{2}\right)^2 = 2.f_C.S \quad \textbf{(82)}$$

$$S_{totale}^{réelle} = S - S_{porosité}^{projetée} + S_{porosité}^{réelle} = S.(1 + f_C) \quad \textbf{(83)}$$

La surface réelle est proportionnelle à la surface projetée de l'échantillon et le facteur de proportionnalité entre la surface réelle et projetée est fonction de la taille et de la densité des nodules de graphite de la fonte. Ce facteur sera utilisé pour calculer la surface réelle des coupons à partir des surfaces projetées mesurées.

$$k_{porosité} = 1 + f_C = 1 + d.\pi\left(\frac{\overline{D}}{2}\right)^2 = 1.08 \quad \textbf{(84)}$$

## 2.1. Décarburation

Dans le but de déterminer la cinétique de ce phénomène en fonction de la température, plusieurs traitements thermiques ont été réalisés sous air ambiant à 800, 850 et 950°C dans des fours à moufle. Afin d'évaluer l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique de décarburation, un traitement thermique a été réalisé à 800°C sous air humide (5%Vol. $H_2O$) sur le BHOC avec en entrée le générateur de vapeur d'eau Serv'instrumentation réglé à un débit de 500mL/min et une température d'eau de 33,3°C. Les coupons utilisés pour ces traitements thermiques font 24*10*4 mm. Les traitements thermiques sont interrompus à intervalles réguliers pour mesurer la profondeur de décarburation. Pour ce faire, les coupons sont refroidis à l'air, l'extrémité d'un coupon est coupée à 4mm du bord pour ensuite être enrobée et polie, l'épaisseur décarburée est alors mesurée au microscope optique.

### 2.1.1. Microstructure de la zone décarburée

#### 2.1.1.1. Décarburation partielle

La microstructure de la zone décarburée varie selon la température de traitement thermique. A 800 et 850°C, la décarburation sous la couche d'oxyde est seulement partielle (cf. Figure 74). L'épaisseur de la zone décarburée est alors définie comme la profondeur de la dernière particule de graphite partiellement dissoute dans la matrice en partant de la surface initiale du coupon.

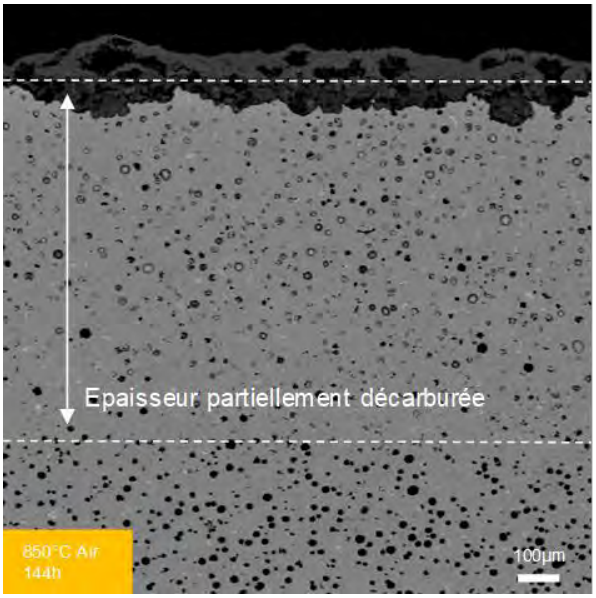



**Figure 74 : Coupe transverse d'un échantillon décarburé 144h à 850°C sous air ambiant observée au MEB avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés**

A 950°C en revanche, la décarburation entraine la disparition totale des particules de graphite et sur une épaisseur plus faible la disparition des carbures de molybdène. L'attaque au Nital révèle que la zone décarburée est également le siège d'un changement de phase. La Figure 75 montre en effet que dans la zone décarburée la matrice est ferritique sur une certaine épaisseur directement sous la couche d'oxyde et devient ensuite martensitique. Au-delà de l'épaisseur décarburée, la matrice est complètement martensitique.

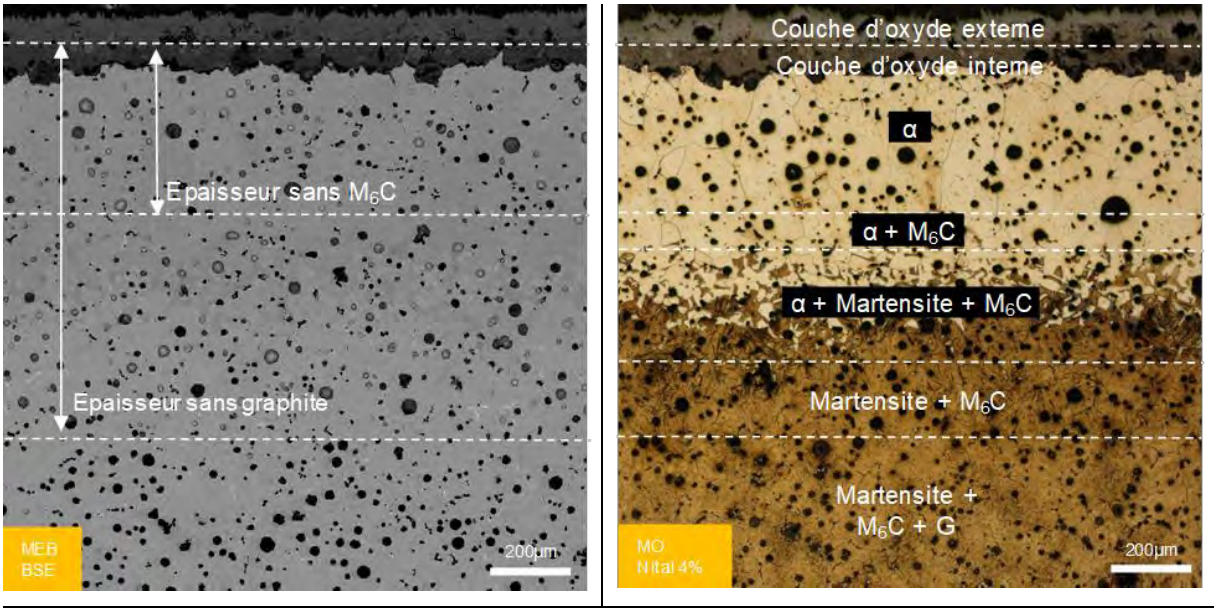



**Figure 75 : Comparaison de l'observation au MEB en électrons rétrodiffusés (gauche) et en MO après attaque Nital (droite) de la section d'un échantillon décarburé 40h à 950 C sous air ambiant**

#### 2.1.1.2. Décarburation totale

Les coupons de fonte décarburée ont été obtenus par traitements thermiques de coupons de 24*10*4 $mm^3$ à 950°C sous air ambiant pendant 170 h. Après décarburation, ces coupons ont été polis sur chaque face de façon à retirer 500 microns d'épaisseur sous la couche d'oxyde formée lors du traitement thermique, puis ils ont été polis et nettoyés avant traitement thermique de la même façon que les autres coupons. La microstructure des coupons décarburés préparés est comparée à la microstructure initiale sur la Figure 76.

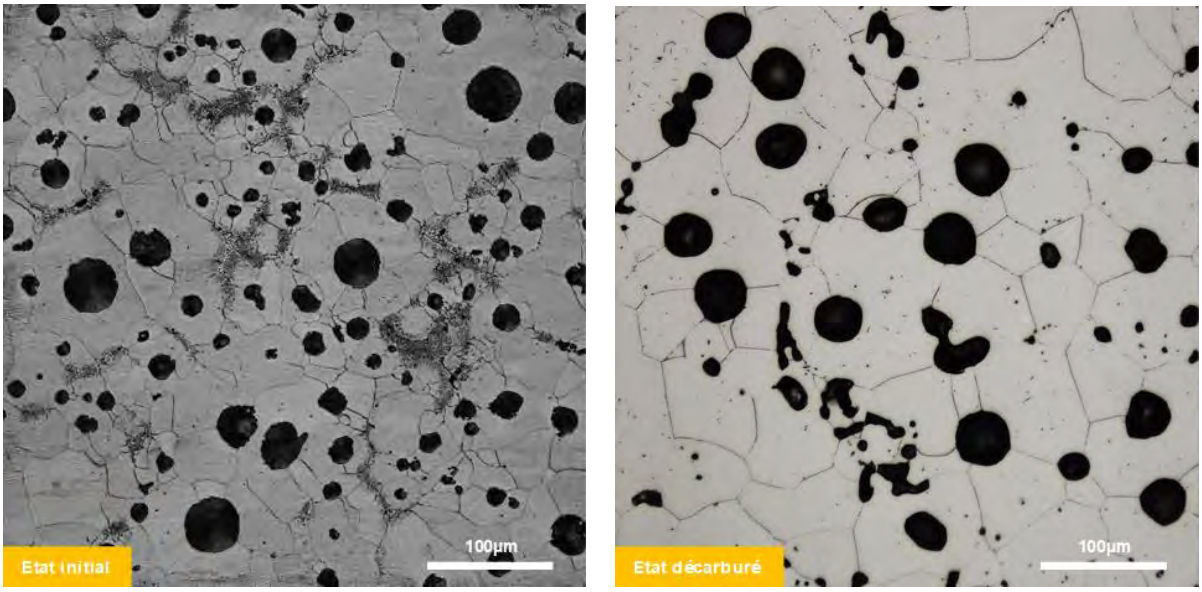



**Figure 76 : Comparaison des micrographies optiques après attaque Nital entre l'état standard (gauche) et l'état décarburé (droite) après 170h à 950°C sous air**

Sur la fonte décarburée, les nodules de graphite ont laissé place à des pores. Du fait de la croissance des grains pendant le traitement thermique à 950°C, la taille moyenne des grains de la fonte décarburée est de l'ordre de 60 µm pour une valeur initiale de 34 µm. La pseudo-perlite et les carbures de molybdène initialement présents aux frontières des cellules eutectiques dans les zones appauvries en silicium ont été dissouts dans la matrice ferritique.

La cartographie EDS de la Figure 77 montre que le silicium a été redistribué de façon homogène dans la matrice pendant le traitement thermique. La fonte décarburée peut donc être considérée comme un matériau poreux à matrice ferritique de composition Fe-4,4Si-0,5Mo (% massique).

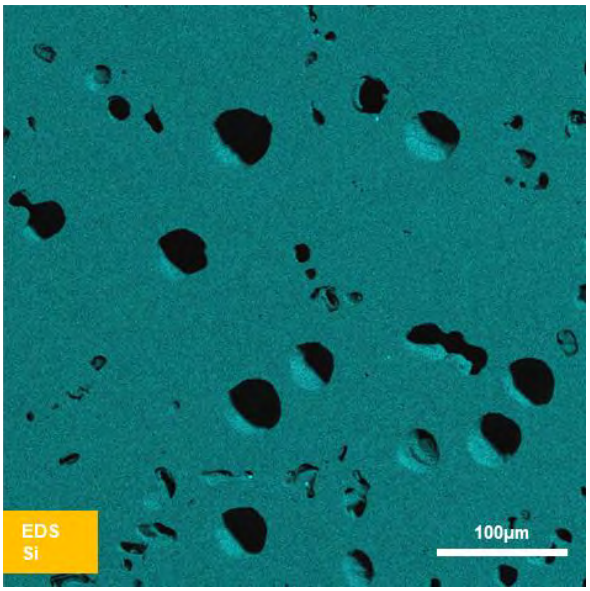



**Figure 77 : Cartographie EDS du silicium réalisée sur la fonte décarburée 170h à 950°C sous air**

### 2.1.2. Cinétique de décarburation

L'évolution de l'épaisseur décarburée en fonction de la racine carrée du temps à différentes températures et dans différentes atmosphères est comparée aux valeurs de la littérature dans la Figure 78.

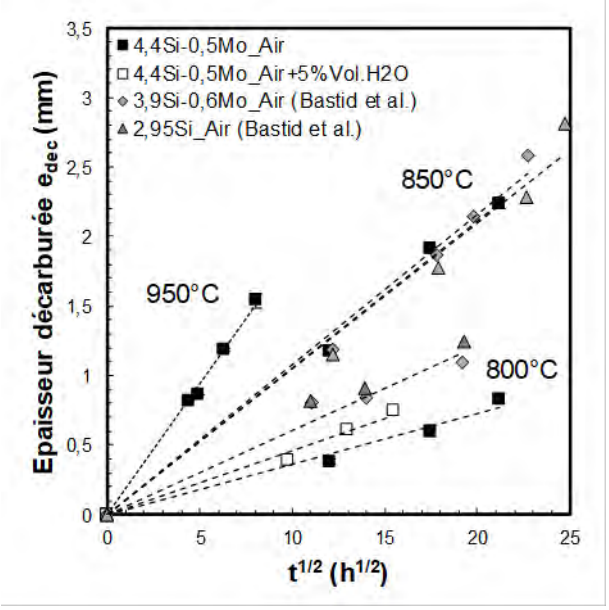



**Figure 78 : Evolution de l'épaisseur décarburée en fonction de la racine carrée du temps à différentes températures de la fonte GS SiMo+ (4,4 Si-0,5 Mo) sous air sec et humide et des fontes GS SiMo (3.9 Si - 0,6 Mo) et GS50 (2,95 Si) sous air étudiées par *Bastid* [128]**

L'épaisseur de décarburation étant directement proportionnelle à la racine carrée du temps, ce phénomène est contrôlé par la diffusion du carbone. La vapeur d'eau ne provoque qu'une faible augmentation de la cinétique de décarburation de la fonte GS SiMo+ à 800°C.

Dans le domaine ferritique, une loi d'Arrhenius décrivant l'évolution de l'épaisseur décarburée en fonction de la température peut être extrapolée à partir des cinétiques mesurées à 800 et 850°C afin de calculer les épaisseurs décarburées « théoriques » aux températures inférieures. Afin de convertir les épaisseurs décarburées en perte de masse dans le domaine ferritique, la masse de graphite dans l'épaisseur décarburée peut être calculée à partir de la fraction volumique de graphite $f_C$ et de la densité du graphite $\rho_C$ (2.15 g.cm$^{-3}$). En considérant que l'intégralité des nodules présents dans l'épaisseur décarburée sont dissous, il est alors possible de calculer la perte de masse $\Delta m$ par unité de surface mesurée $S$ par décarburation avec la relation (85).

$$\left[\frac{\Delta m}{S}\right]_{dec} = -f_C.\rho_C.e_{dec} \quad \textbf{(85)}$$

Les paramètres de la loi d'Arrhenius en épaisseur et en masse sont présentés dans le Tableau 10.

**Tableau 10 : Terme pré-exponentiel $A_0$ et énergie d'activation Ea de la loi d'Arrhénius décrivant la cinétique de décarburation en épaisseur et en masse**

| Atmosphère | $A_0$ (cm$^2$.s$^{-1}$) | $A_0$ (mg.cm$^{-2}$.s$^{-1}$) | $E_a$ (kJ.mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| Air ambiant | 2,4.10$^{11}$ | 7,1.10$^{15}$ | 406 |
| Air humide | 3,74.10$^{11}$ | 1,11.10$^{16}$ | 406 |

## 2.2. Oxydation continue

Dans le but de comprendre l'effet de la vapeur d'eau et de la décarburation sur les mécanismes et la cinétique d'oxydation des fontes, des essais d'oxydation continue ont été réalisés dans des thermobalances sous air sec et sous air humide sur la fonte à l'état initial et à l'état décarburé.

Les gains de masse mesurés par thermogravimétrie ou par pesée lors des essais d'oxydation peuvent être la somme de différentes contributions. Sur la fonte à l'état de référence, ce gain de masse est en l'occurrence la somme du gain de masse par oxydation et de la perte de masse par décarburation. Sur la fonte décarburée, la décarburation n'a plus lieu et le gain de masse est uniquement dû à l'oxydation. Les cinétiques mesurées sur la fonte à l'état initial seront donc qualifiées d' «apparentes».

Les cinétiques d'oxydation peuvent être obtenues à partir de la cinétique apparente en retranchant la perte de masse par décarburation comme le montre la relation (86)

$$\frac{\Delta m}{S}_{app} = \frac{\Delta m}{S}_{ox} + \frac{\Delta m}{S}_{dec} \leftrightarrow \frac{\Delta m}{S}_{ox} = \frac{\Delta m}{S}_{app} - \frac{\Delta m}{S}_{dec} \quad \textbf{(86)}$$

Cela est possible en utilisant les cinétiques de décarburation en épaisseur précédemment établies sous air ambiant et humide. Ces épaisseurs peuvent être convertie en masse suivant la relation (85).

### 2.2.1. Oxydation continue sous air sec

L'oxydation continue est étudiée par le biais d'essais de thermogravimétrie en thermobalance. Les essais ont été réalisés sur la fonte à l'état initial et sur la fonte à l'état décarburé afin d'étudier l'éventuel couplage entre oxydation et décarburation. Le Tableau 11 référence les différents essais d'oxydation continue réalisés sur la fonte à l'état initial et à l'état décarburé. La préparation des coupons et la conduite des essais d'oxydation continue sont décrits dans les paragraphes 2.1 et 2.3 du Chapitre 2.

**Tableau 11 : Conditions d'essai d'oxydation continue sur la fonte GS SiMo sous air sec**

| Nom de l'essai | Etat de la fonte | Durée / atmosphère | T (°C) | Vitesse du gaz ($m.s^{-1}$) | Thermobalance |
|---|---|---|---|---|---|
| AS_700C_25h | Initial | 25h / Air sec | 700 | | |
| AS_700C_50h | Initial | 50h / Air sec | 700 | | |
| AS_800C_25h | Initial | 25h / Air sec | 800 | | |
| AS_800C_50h | Initial | 50h / Air sec | 800 | $1{,}33.10^{-03}$ | TAG24s |
| AS_800C_100h | Initial | 100h / Air sec | 800 | | |
| DAS_700C_50h | Décarburé | 50h / Air sec | 700 | | |
| DAS_800C_50h | Décarburé | 50h / Air sec | 800 | | |

### 2.2.1.1. Fonte à l'état initial

Les courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues à 700°C sur la fonte à l'état initial sous air sec sont présentées sur la Figure 79.

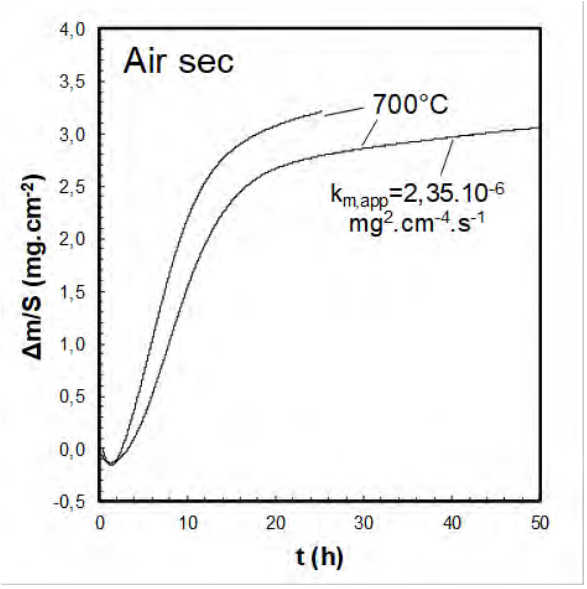



**Figure 79 : Comparaison des courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sur les coupons de fonte GS SiMo à l'état initial à 700 C sous air sec**

Ces courbes présentent trois stades : une première courte phase de perte de masse, un régime transitoire avec un gain de masse très rapide puis un régime permanent pendant lequel la cinétique de gain de masse ($k_{m,app}$) devient parabolique.

Ces courbes de thermogravimétrie sont à mettre en relation avec la surface des coupons présentée sur la Figure 80. La surface des coupons oxydés sous air à 700°C présente des nodules d'oxydes entre lesquels se trouve une très fine couche d'oxyde. Les nodules couvrent toutefois presque toute la surface du coupon dès 25 heures. Les points noirs observés à la surface correspondent aux particules de graphite initialement présentes à la surface du coupon qui n'ont pas été recouvertes par la couche d'oxyde.

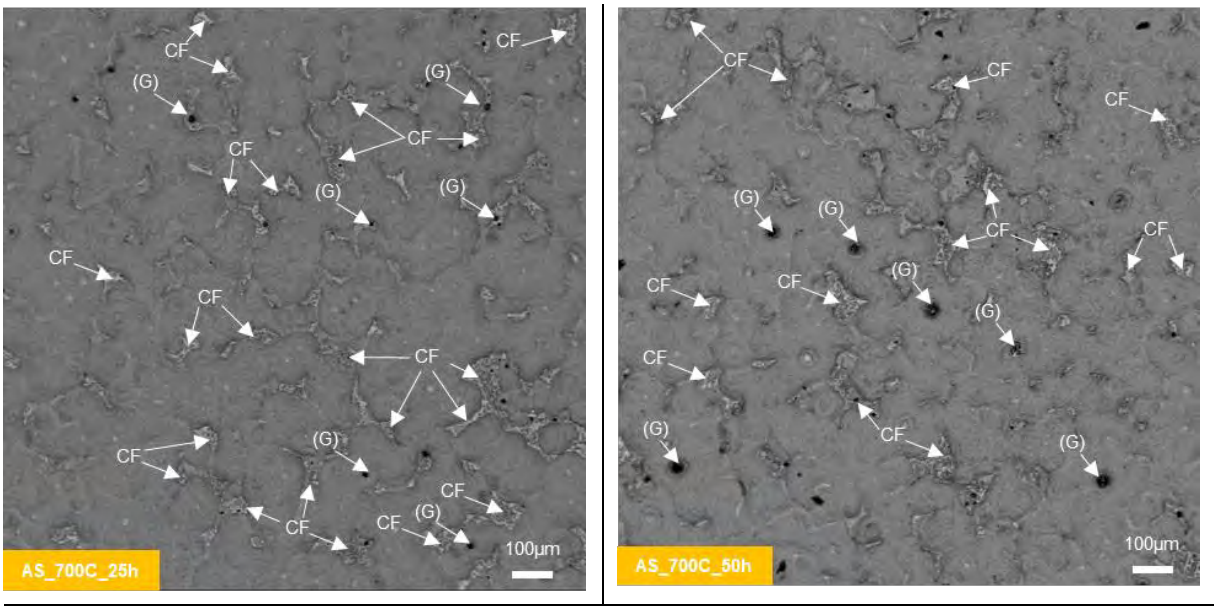



**Figure 80 : Micrographies MEB en électrons secondaires de la surface des coupons après 25h (gauche) et 50h (droite) à 700°C sous air sec. La surface est couverte de nodules d'oxydes entre lesquels est observée une fine couche d'oxyde notée CF. Les particules de graphite non recouvertes par la couche d'oxyde sont notées (G)**

Les courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues à 800°C sur la fonte à l'état initial sous air sec sont présentées sur la Figure 81. A cette température, la première phase de perte de masse et le régime transitoire sont beaucoup plus courts qu'à 700°C. En revanche, le gain de masse apparent en régime permanent présente une cinétique exponentielle à 800°C alors qu'elle est parabolique à 700°C. Les différentes courbes de thermogravimétrie ne se superposant pas parfaitement, il existe une certaine dispersion de la cinétique pendant les régimes transitoire et permanent. Toutefois, la Figure 82 montre que si la perte de masse par décarburation est retranchée au gain de masse apparent, le gain de masse par oxydation estimée est parabolique et présente une cinétique plus élevée qu'à 700°C.

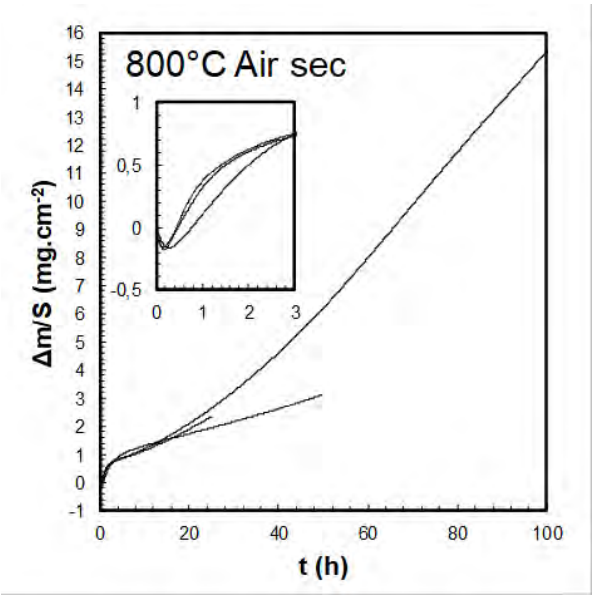



**Figure 81 : Courbes de thermogravimétrie des échantillons oxydés 25h, 50h et 100h à 800°C sous air sec**

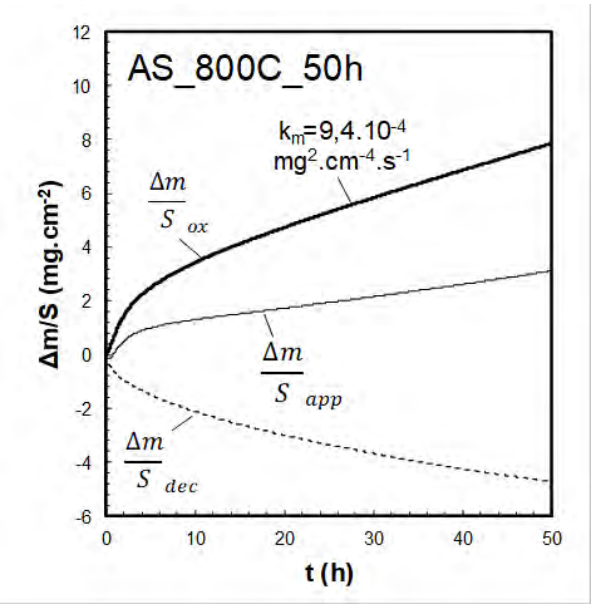



**Figure 82 : Décomposition du gain de masse apparent de l'échantillon oxydé 50h à 800 C sous air sec en gain de masse par oxydation et perte de masse par décarburation**

La Figure 83 présente la surface des coupons oxydés à 800°C. Celle-ci présente la même morphologie qu'à 700°C après 25 et 50 heures : des nodules d'oxydes couvrent presque toute la surface et une très fine couche d'oxyde est observée entre les nodules. En revanche, à 100h, la surface présente des « super-nodules » de taille millimétrique entre lesquels la morphologie observée après 25 et 50 heures est toujours visible.

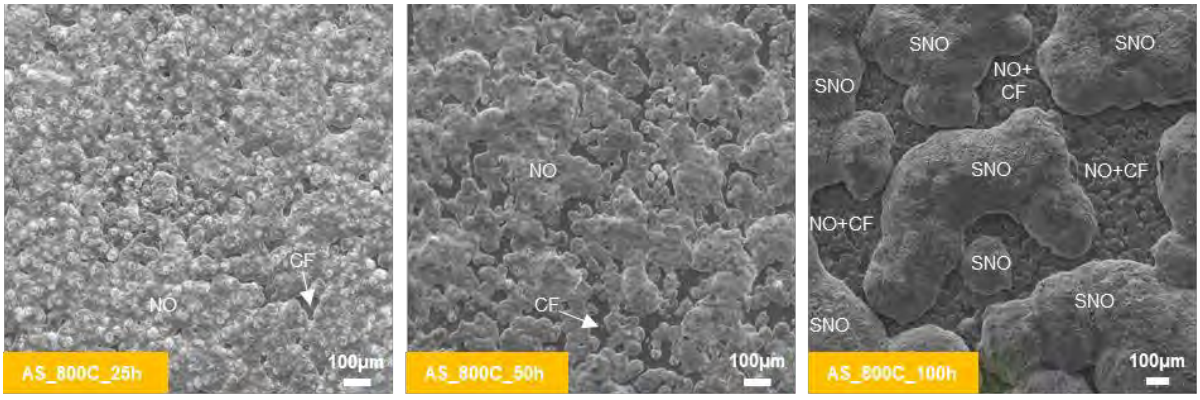



**Figure 83 : Comparaison des micrographies MEB en électrons secondaires de la surface des coupons après 25h (gauche), 50h (milieu) et 100h (droite) à 800°C sous air sec. La couche formée par les nodules d'oxyde est notée NO, la fine couche d'oxyde présente entre les nodules est notée CF et les «super-nodules» d'oxyde sont notés SNO**

La Figure 84 présente les sections transverses des nodules d'oxyde observés à 700°C après 50h. Ces nodules ont une structure duplex et présentent une couche externe et une interne. Ils présentent en leur centre des restes de graphite complétement oxydés et semblent s'être développés autour de ces particules. Une fine couche d'oxyde apparaît en noir au MEB en électrons rétrodiffusés entre les nodules et à l'interface métal-oxyde des nodules d'oxyde. Les particules de graphite dans la matrice ne sont pas décarburées.

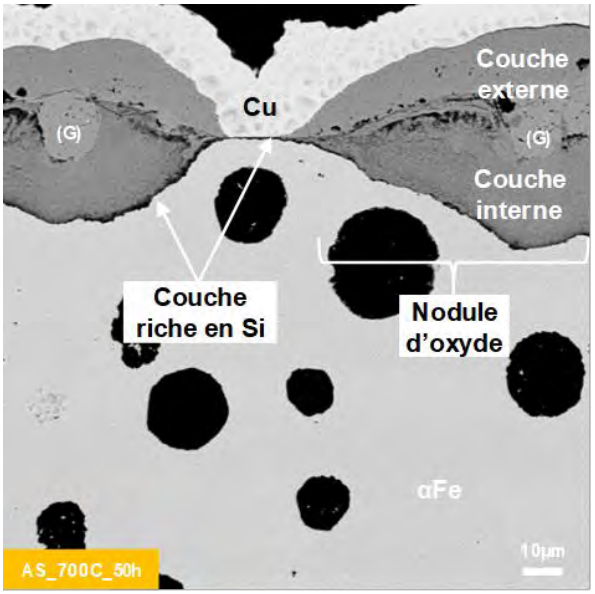



**Figure 84 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la section transverse d'un coupon oxydé 50 h sous air sec à 700°C. Les particules de graphite oxydées sont indiquées par (G).**

Les profils EDS réalisés sur les couches d'oxyde, comme celui présenté à la Figure 85, montrent que la couche d'oxyde externe est uniquement composée de fer alors que la couche interne est riche en fer et en silicium. La couche apparaissant en noir au MEB en électrons rétrodiffusés à l'interface métal-oxyde est riche en silicium et très pauvre en fer, ce qui laisse penser qu'il s'agit de silice. La matrice sous l'interface métal-oxyde présente un gradient de concentration en silicium, signe qu'il y a bien formation d'une couche compacte de silice par oxydation externe. Par analogie, la couche formée entre les nodules d'oxyde peut également être considérée comme de la silice.

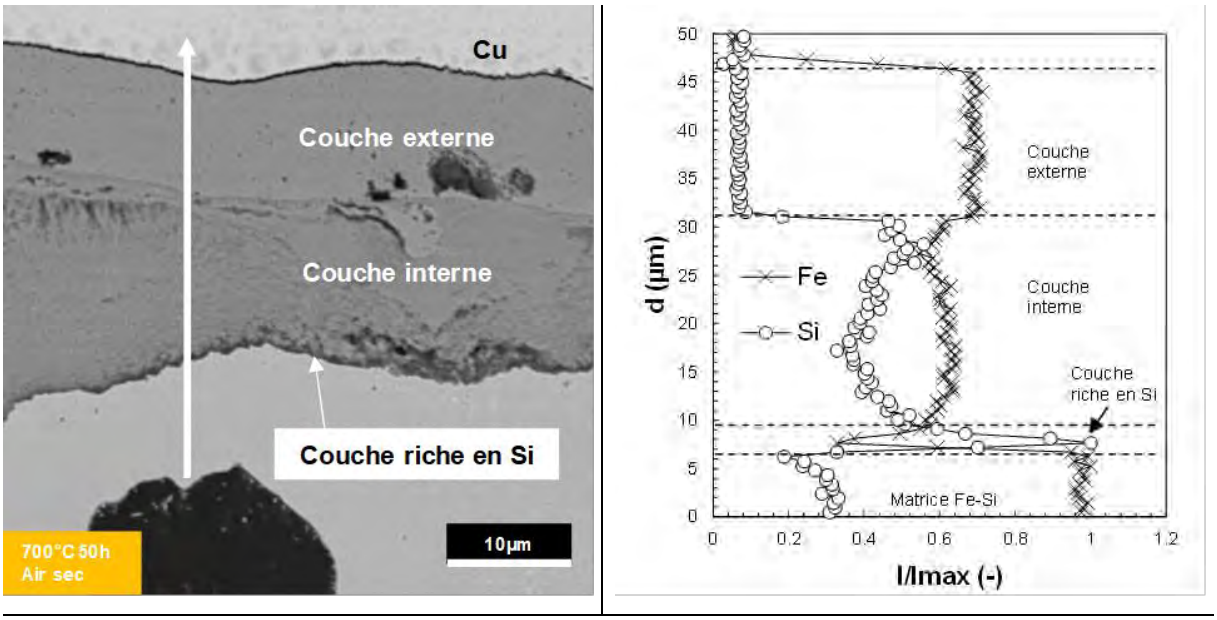



**Figure 85 : Profil EDS réalisé sur la couche d'oxyde formée à 700 C**

La Figure 86 montre que les nodules d'oxyde formés à 800°C présentent également une structure duplex avec d'anciennes particules de graphite complétement oxydées en leur centre. A cette température, des couches d'oxyde riches en silicium pouvant être assimilées à de la silice sont observées en plusieurs localisations : à l'interface métal-oxyde, à l'interface entre la couche interne et externe, dans la couche d'oxyde interne et dans la matrice sous la couche d'oxyde

Ces observations montrent que :

- La silice ne se forme pas uniquement par oxydation externe en formant une couche compacte mais également par oxydation interne dans la matrice.
- La couche de silice formée par oxydation externe ne constitue pas une barrière de diffusion suffisante pour limiter la formation des couches d'oxyde. Par conséquent, la silice formée à l'interface métal-oxyde par oxydation externe ou interne est intégrée dans couche interne des nodules d'oxyde durant leur croissance vers l'intérieur.

Dans la matrice sous la couche d'oxyde, les couches extérieures des particules de graphite sont irrégulières, ce qui montre que la dissolution du graphite est en cours. Des porosités sont également observées dans la matrice et semblent correspondre à des particules de graphite complétement dissoutes.

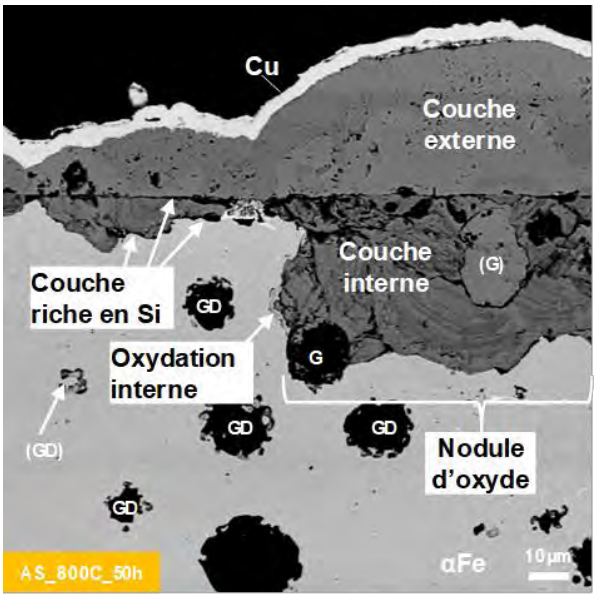



**Figure 86 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la section transverse d'un coupon oxydé 50 h sous air sec à 800°C. Les particules de graphite oxydés sont indiquées par (G), les particules de graphite non oxydé présentes dans la couche d'oxyde sont indiquées par G. Les particules en cours de décarburation dans la matrice sont indiqués par GD et les pores laissées dans la matrice suite a décarburation complète des particules sont indiquées par (GD).**

Grace aux diffractogrammes obtenus avant et après polissage présentés sur Figure 87 et les spectres Raman obtenus sur les couches d'oxyde en coupe présentés sur la Figure 88, les oxydes ont pu être identifiés. La couche externe des nodules d'oxydes se compose de deux parties : leur partie supérieure est composée d'hématite et leur partie inférieure est composée de magnétite. La couche interne est composée à la fois de magnétite et de fayalite.

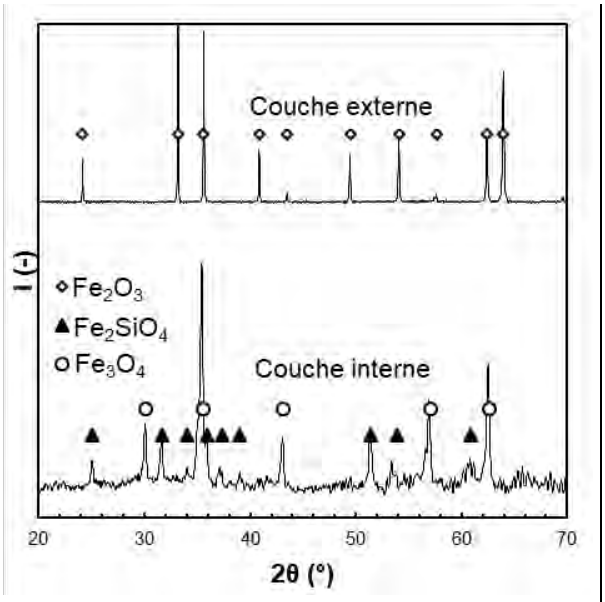



**Figure 87 : Diffractogrammes obtenus sur les coupons oxydés sous air sec avant et après polissage de la couche externe**

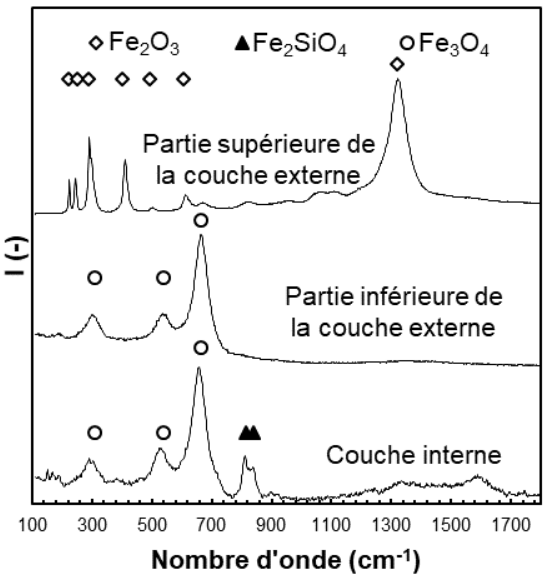



**Figure 88 : Spectres Raman obtenus sur les sections transverses des couches d'oxyde des coupons oxydés sous air sec**

### 2.2.1.2. Fonte décarburée

Les courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues sur la fonte décarburée sous air sec sont comparées à celles de la fonte non décarburée (notée « Référence ») sur la Figure 89.

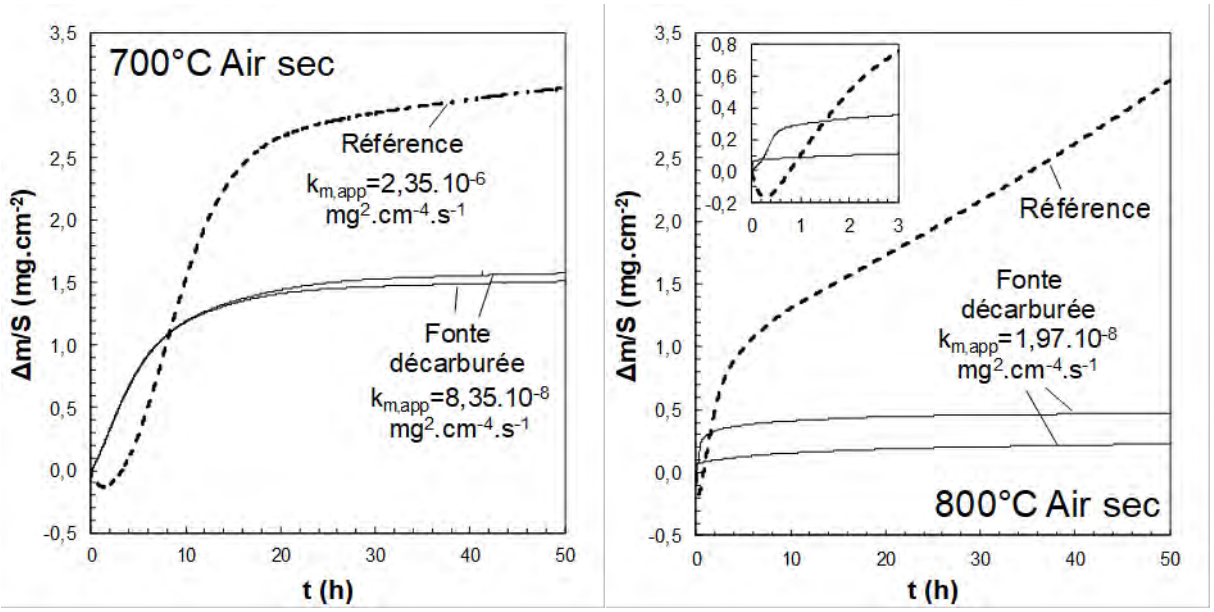



**Figure 89 : Comparaison des courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sur les coupons de fonte GS SiMo décarburée et non décarburée (Référence) à 700 et 800°C sous air sec**

Les courbes obtenues sur la fonte décarburée ne présentent plus que deux phases contre trois pour la fonte non décarburée : le régime transitoire et le régime permanent. Preuve que la décarburation n'a plus lieu, la phase de perte de masse initiale n'est pas observée. Les gains de masse pendant le régime transitoire sont beaucoup plus faibles sur la fonte décarburée que sur la fonte initiale.

A 700°C, les constantes cinétiques mesurées sur le régime permanent sont inférieures de deux ordres de grandeur à celles mesurées sur la fonte à l'état initial. A 800°C, la cinétique de la fonte décarburée

est parabolique alors que celle de la fonte initiale est exponentielle. Il est remarquable que la constante cinétique mesurée sur la fonte décarburée à 800°C est inférieure à celle mesurée à 700°C.

La surface des coupons oxydés à 700 et 800°C sous air sec et leurs sections transverses sont présentées sur la Figure 90. De la même façon que pour la fonte initiale, l'oxydation de la fonte décarburée se traduit par la formation de nodules d'oxyde de structure duplex et d'une couche très fine entre les nodules. A 700°C, les nodules couvrent environ 85% de la surface alors qu'ils ne représentent que 40% de la surface à 800°C. A cette température, les nodules sont de faible taille et restent en majorité isolés les uns des autres. Alors que la surface initiale présentait des porosités ouvertes, les surfaces oxydées n'en présentent pas, ce qui montre que ces porosités ont été comblées par l'oxyde.

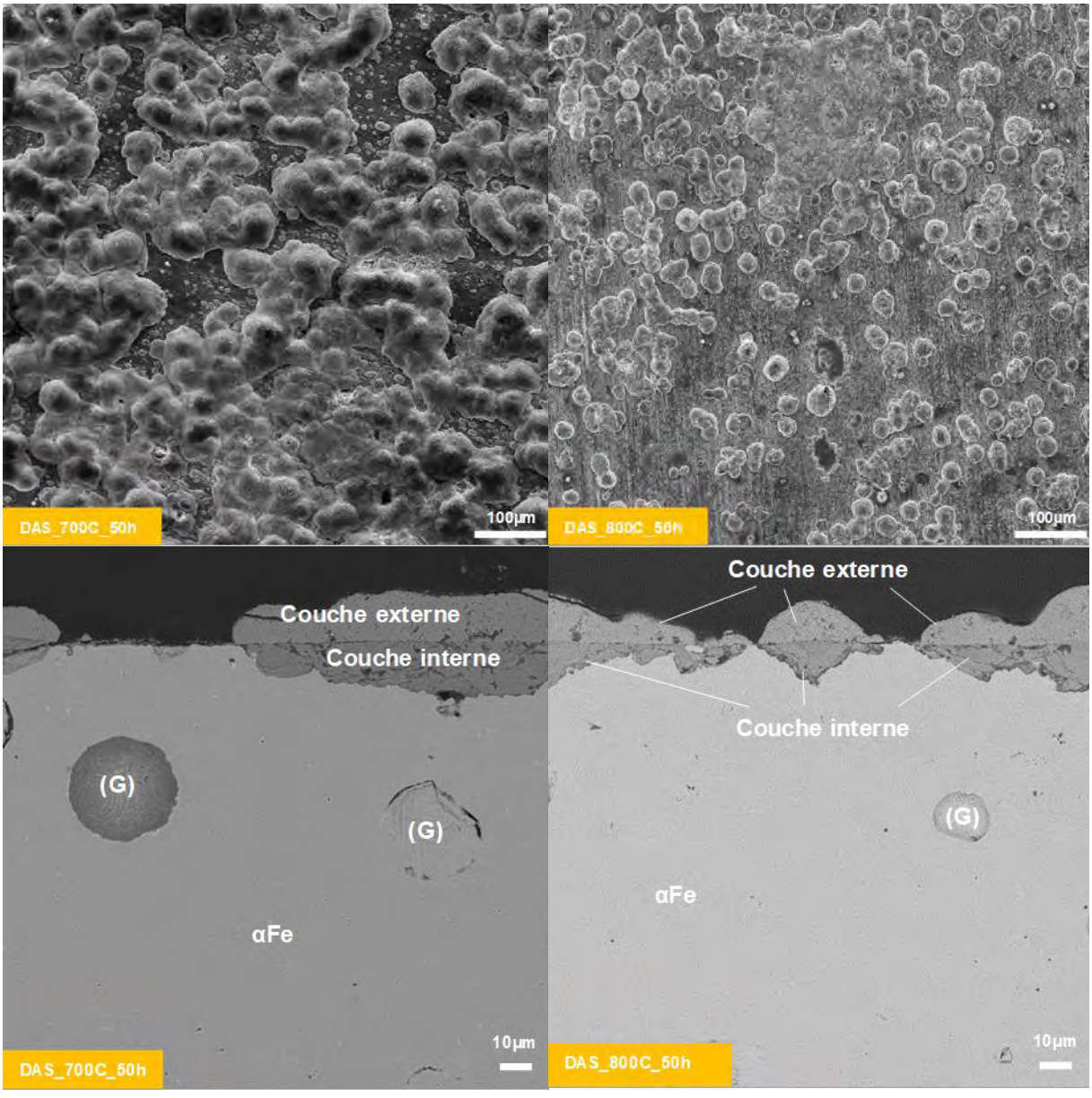



**Figure 90 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la surface et des sections transverses des coupons décarburés puis oxydés 50h sous air sec à 700 et 800°C. Les porosités laissées par la décarburation des nodules sont notées (G)**

Comme pour la fonte initiale oxydée sous air sec, les profils EDS réalisés sur les nodules montrent que la couche externe est riche en fer et que la couche interne est riche en fer et en silicium. Le profil de composition en silicium présente un pic à l'interface métal-oxyde (cf. Figure 91), ce qui suggère qu'il y a formation de silice ($SiO_2$) à cette interface.

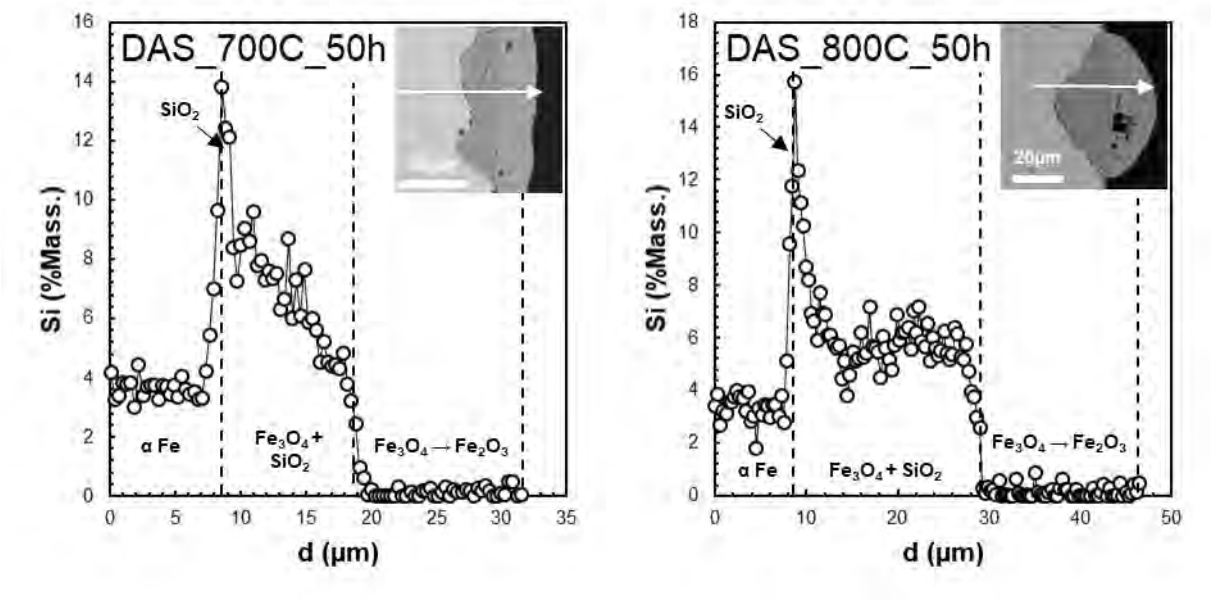



**Figure 91 : Profils EDS quantitatifs réalisés sur les couches d'oxyde formées à 700°C et 800°C sur la fonte à l'état décarburé**

En revanche, les diffractogrammes obtenus avant et après polissage de la couche externe des nodules ne révèlent que de l'hématite (non présentés).

Les pointés Raman réalisés sur la section transverse de la couche d'oxyde (cf. Figure 92) confirment que la couche externe des nodules est essentiellement composée d'hématite. La couche interne présente également le signal de l'hématite ainsi qu'un pic pouvant être attribué à la magnétite. Ce même spectre est obtenu sur la fine couche d'oxyde entre les nodules.

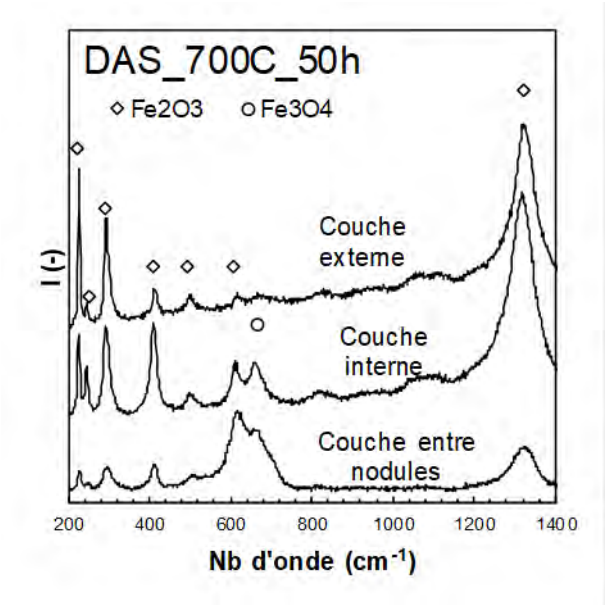



**Figure 92 : Spectres Raman obtenus sur les couches d'oxyde formées après 50 h à 700 C sous air sec sur la fonte à l'état décarburé**

Les nodules sont donc composés d'une couche externe d'hématite et d'une couche interne d'hématite et de magnétite. La présence de silicium dans la couche interne suggère que des particules de silice y sont également présentes. La couche entre les nodules est composée de silice, de magnétite et d'hématite comme le suggèrent les spectres Raman.

#### 2.2.1.3. Résumé

- Fonte à l'état initial

En résumé, lors de l'oxydation de la fonte à l'état initial sous air sec, il y a compétition entre la croissance lente d'une fine couche riche en silicium et la germination puis croissance de nodules d'oxyde composés d'une couche externe composée d'hématite et de magnétite et d'une couche interne composée de magnétite et de fayalite. Le gain de masse par oxydation est donc la somme du gain de masse lié à la croissance des nodules et de celui lié à la croissance de la fine couche de silice entre les nodules. Du fait de la croissance latérale des nodules d'oxyde, la fraction surfacique occupée par les nodules augmente au cours du temps et la surface restante sur laquelle se forme la silice diminue. La germination des nodules d'oxyde a lieu au niveau des particules de graphite en contact avec la surface, la densité de sites de germination est donc constante et égale à la densité de particules de graphite en contact avec la surface.

A 700°C, l'étape de germination et de croissance des nodules d'oxyde correspond au régime transitoire car au bout de 25 heures ces nodules couvrent presque l'intégralité de la surface et leur fraction surfacique évolue peu entre 25 et 50h. La cinétique de formation des nodules diminue donc jusqu'à atteindre une valeur stabilisée en régime permanent. Cette diminution de cinétique peut être expliquée par la formation de silice à l'interface métal-oxyde. La présence de cette couche permet en effet de limiter la diffusion du fer vers la couche d'oxyde et donc de limiter la croissance des nodules.

A 800°C, le régime transitoire correspond également à la germination et à la croissance de petits nodules d'oxyde dont la cinétique est progressivement ralentie par la formation de silice à l'interface métal-oxyde. Cependant, la cinétique d'oxydation reste élevée en régime permanent du fait de la formation de « super-nodules » d'oxyde, ce qui montre que la formation de la silice à l'interface métal-oxyde ne permet pas de limiter la croissance latérale des nodules d'oxyde sur toute la surface des coupons. Pendant la croissance latérale des nodules, la fine couche d'oxyde riche en silicium initialement formée à la surface est incorporée dans les nodules, ce qui explique sa présence à l'interface entre leurs couches interne et externe. Pendant la croissance de la couche interne vers l'intérieur, les couches riches en silicium formée à l'interface métal-oxyde sont incorporées dans la couche interne. Les petits nodules restants entre les « super-nodules » à 100 heures montrent toutefois qu'une partie des nodules n'ont pas ou peu crû entre la fin du régime transitoire et 100 heures et que la couche de silice formée dans ce cas limite effectivement la croissance des nodules. La formation de « super-nodules » serait donc due à la ruine locale de la couche de silice sur certains nodules et se traduit par l'oxydation interne observée.

Le régime transitoire présente un gain de masse plus rapide mais une durée plus courte à 800°C qu'à 700°C, ce qui montre d'une part que la croissance des nodules d'oxyde est plus rapide et d'autre part que la formation de la silice à l'interface métal-oxyde permettant d'en limiter la croissance est également plus rapide. La cinétique de formation des nodules d'oxyde ainsi que celle de formation de la couche de silice à l'interface métal-oxyde augmentent donc avec la température.

- Fonte à l'état décarburé

En comparaison avec les oxydes formés sur la fonte à l'état initial, la nature des nodules d'oxyde est modifiée. La couche externe est uniquement composée d'hématite et la couche interne est composée d'hématite et de magnétite alors que celle observée à l'état initial présente de la magnétite et de la fayalite. L'absence de carbone a donc un effet sur la nature des oxydes formés.

L'oxydation de la surface a cependant lieu de la même façon qu'à l'état initial : il y a compétition entre la germination – croissance des nodules d'oxyde de fer à partir des porosités ouvertes de la surface et la formation d'une fine couche composée de silice et d'oxydes de fer entre les nodules.

Les régimes transitoires sont très courts et la fraction surfacique occupée par les nodules d'oxyde est plus faible qu'à l'état initial, ce qui montre que la formation de la silice à l'interface métal-oxyde y est plus rapide qu'à l'état initial.

Enfin, contrairement aux cinétiques mesurées à l'état initial, les cinétiques mesurées en régime permanent sur la fonte décarburée sous air sec diminuent avec la température et il n'y a pas formation de « super-nodules » à 800°C

### 2.2.2. Effet de la vapeur d'eau

Dans le but d'étudier l'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation continue des fontes GS SiMo+, des traitements thermiques continus ont été réalisés sous air humide (5% Vol. $H_2O$) dans la thermobalance sur la fonte à l'état initial et à l'état décarburé. Les différentes conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 12.

**Tableau 12 : Conditions d'essai d'oxydation continue sur la fonte GS SiMo sous air humide**

| Nom de l'essai | Etat de la fonte | Durée / atmosphère | T (°C) | Vitesse (m/s) | Thermobalance |
|---|---|---|---|---|---|
| AH_700C_25h | Initial | 25h / Air + 5%Vol. $H_2O$ | 700 | $1,33.10^{-03}$ | Setsys Evo+Wetsys |
| AH_800C_25h | Initial | 25h / Air + 5%Vol. $H_2O$ | 800 | | |
| AH_700C_50h | Initial | 50h / Air + 5%Vol. $H_2O$ | 700 | | |
| AH_800C_50h | Initial | 50h / Air + 5%Vol. $H_2O$ | 800 | | |
| DAH_700C_50h | Décarburé | 50h / Air + 5%Vol. $H_2O$ | 700 | | |
| DAH_800C_50h | Décarburé | 50h / Air + 5%Vol. $H_2O$ | 800 | | |

Afin de compléter ces premiers essais sous air humide, des essais avec variation de la teneur en vapeur d'eau au bout de 25 h ont été réalisés sur la fonte à l'état initial. Ces essais sont décrits dans le Tableau 13.

**Tableau 13 : Conditions d'essai d'oxydation continue sur la fonte GS SiMo avec changement d'atmosphère**

| Nom de l'essai | Durée / atmosphère | T (°C) | Vitesse (m/s) | Thermobalance |
|---|---|---|---|---|
| ASAH_700C_50h | 25h / Air sec - 25h / Air + 5%Vol. $H_2O$ | 700 | $1,33.10^{-03}$ | Setsys Evo+Wetsys |
| ASAH_800C_50h | 25h / Air sec - 25h / Air + 5%Vol. $H_2O$ | 800 | | |
| AHAS_700C_50h | 25h / Air + 5%Vol. $H_2O$ - 25h / Air sec | 700 | | |
| ASAH_800C_50h | 25h / Air + 5%Vol. $H_2O$ - 25h / Air sec | 800 | | |

La préparation des coupons et la conduite des essais d'oxydation continue sont décrits dans les paragraphes 2.1 et 2.3 du Chapitre 2.

#### 2.2.2.1. Fonte à l'état initial

Les courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues en thermogravimétrie sous air humide sont comparées à celles obtenues sous air sec sur la Figure 93.

Comme sous air sec, les courbes de thermogravimétrie obtenues sous air humide présentent trois phases : une perte de masse initiale, un régime transitoire et un régime permanent. La phase de perte de masse et le régime transitoire sont plus rapides à 800°C qu'à 700°C. Ces deux étapes sont cependant beaucoup plus courtes sous air humide que sous air sec et les gains de masse en régime transitoire sont à la fois plus rapides et plus importants sous air humide que sous air sec.

A 700°C, après un régime transitoire marqué par une augmentation très rapide de la masse des échantillons, la cinétique du gain de masse devient parabolique et des constantes cinétiques paraboliques peuvent alors être identifiées. La constante cinétique ($k_{m,app}$) mesurée sous air humide est alors plus de 100 fois supérieure à celle mesurée sous air sec.

A 800°C, la variation de masse de l'échantillon devient négative en régime permanent après 25 heures, ce qui suggère que la perte de masse par décarburation devient supérieure au gain de masse par oxydation après 25 heures. Les gains de masses par oxydation peuvent être évalués à partir du gain de masse apparent et de la perte de masse par décarburation calculée à partir des cinétiques de décarburation mesurée sous air humide à 800°C. Le gain de masse par oxydation et la perte de masse par décarburation sont comparées au gain de masse apparent sur la Figure 94. La courbe de gain de masse par oxydation permet alors d'obtenir la constante cinétique d'oxydation et montre que celle-ci est inférieure à celle obtenue sous air sec.

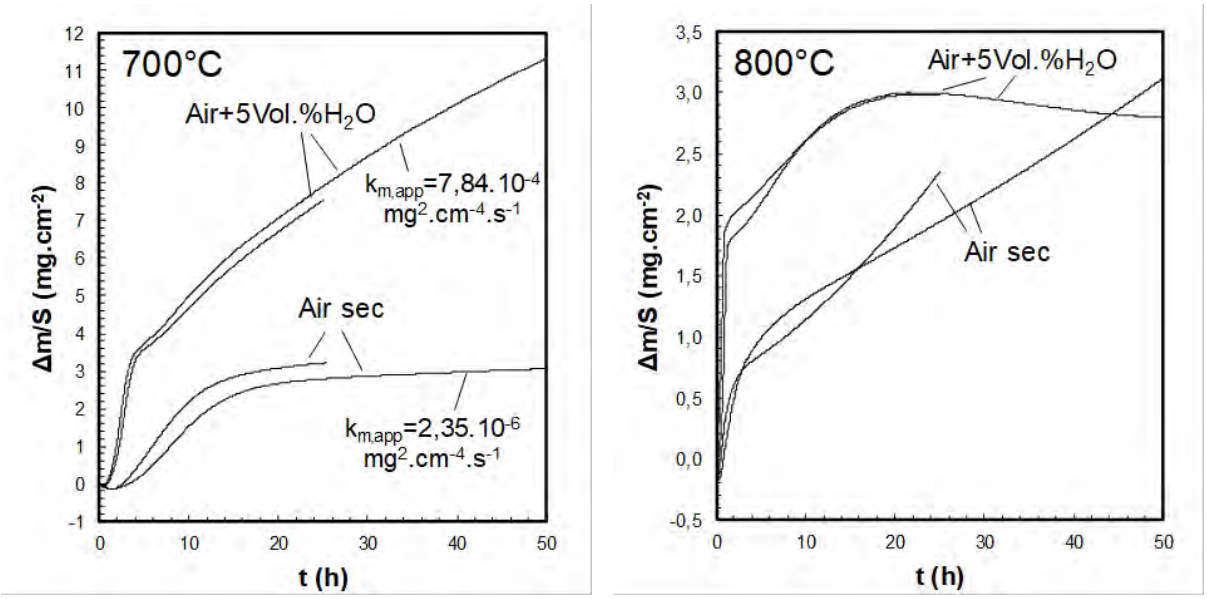



**Figure 93 : Comparaison des courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie à 700 et 800°C sous air sec et humide (Air+5%Vol.$H_2O$).**

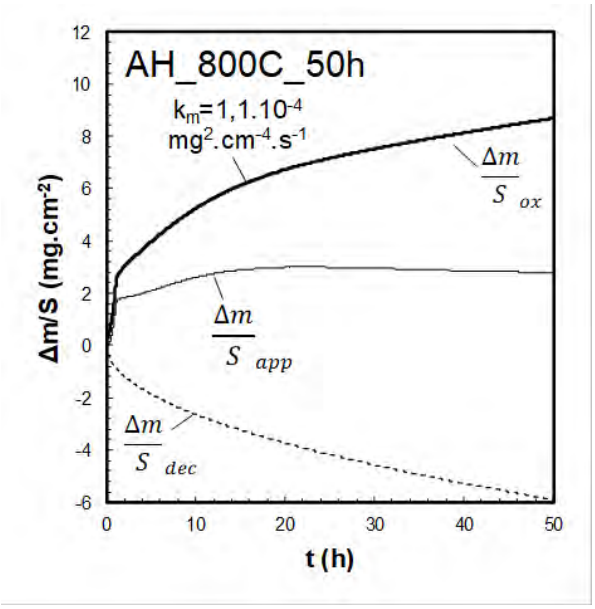



**Figure 94 : Décomposition du gain de masse apparent de l'échantillon oxydé 50h à 800 C sous air humide en deux composantes : Gain de masse par oxydation et perte de masse par décarburation**

La section transverse de la couche d'oxyde formée sous air humide à 700°C présentée sur la Figure 95 montre qu'elle est homogène et couvre toute la surface de l'échantillon après 50 heures. Cette couche est de la même nature que les nodules formés sous air sec : la couche interne est constituée de magnétite et de fayalite et la couche externe présente une partie inférieure de magnétite et une extérieure d'hématite. Des cavités de forte taille sont observées dans la couche externe entre l'hématite et la magnétite. Aucune couche riche en silicium n'est observée à l'interface métal-oxyde. A la place, il y a oxydation interne du silicium dans la matrice sur quelques microns.

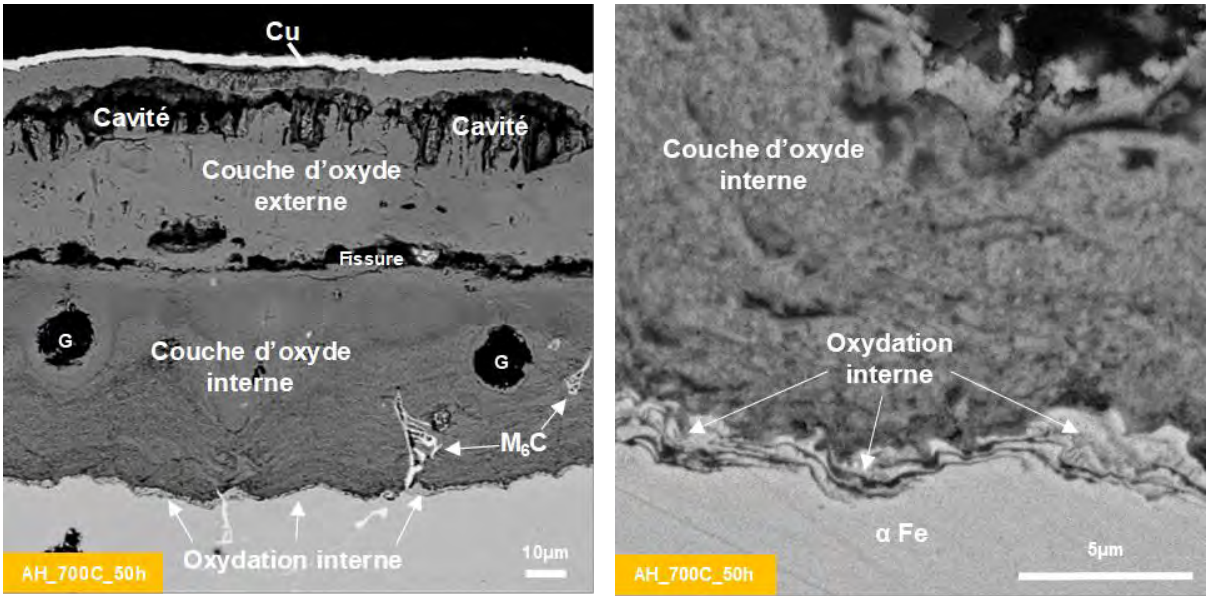



**Figure 95 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la section transverse d'un coupon oxydé 50 h sous air humide à 700°C. Les particules de graphite non oxydées présentes dans la couche d'oxyde sont notée G.**

Si l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sous air humide à 700°C est uniforme, celle formée sur les coupons oxydés à 800°C dans cette même atmosphère présente de larges nodules d'oxyde fissurés et une couche d'oxyde plus fine entre les nodules. La couche d'oxyde couvre toutefois toute la surface de l'échantillon contrairement à ce qui avait été observé sous air sec.

La comparaison de la surface après 25 et 50 heures sur la Figure 96 montre que la taille des « super-nodules » augmente avec le temps mais que leur densité surfacique n'évolue pas ou peu, ce qui pourrait indiquer que leur densité de sites de germination est fixe.

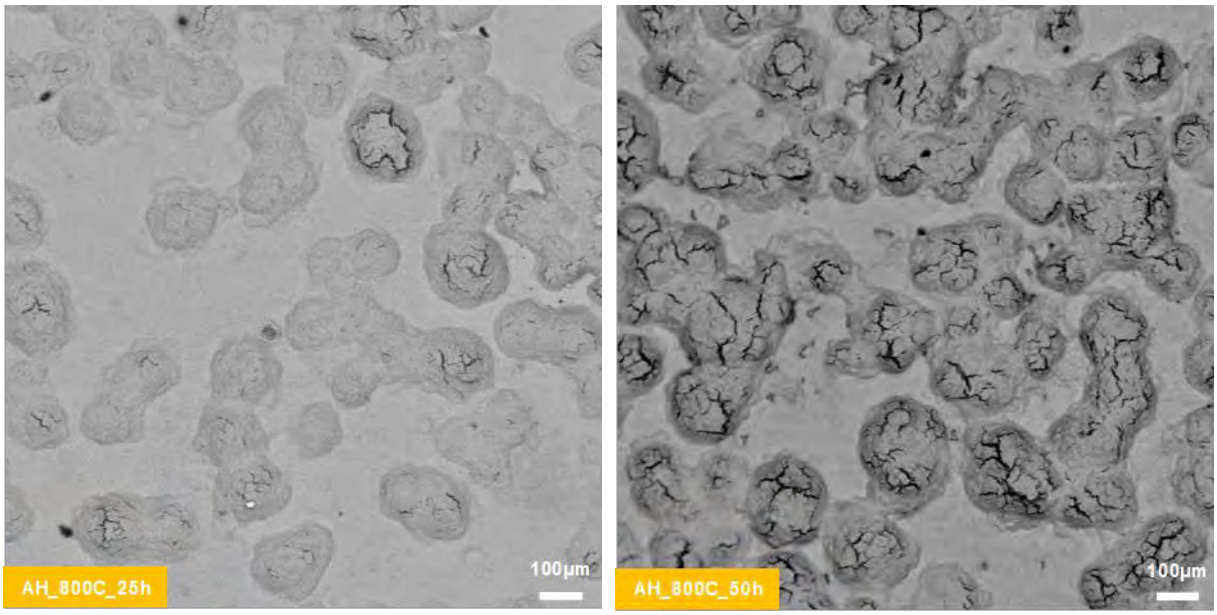



**Figure 96 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la surface des coupons oxydés 50h sous air humide à 800°C après 25 (gauche) et 50 heures (droite)**

L'observation de la section transverse des couches d'oxyde après 50 heures d'oxydation sous air humide à 800°C (cf. Figure 97.A) montre la couche d'oxyde se compose de nodules de 80 microns d'épaisseur en moyenne entre lesquels se trouve une couche de 20 à 30 microns seulement.

Une couche riche en silicium est observée à l'interface métal-oxyde de la couche formée entre les nodules d'oxydes (cf. Figure 97.B). En revanche, au niveau de ces nodules, il y a oxydation interne du silicium dans la matrice avec la formation d'un réseau de précipités de silice dans la matrice (cf. Figure 97.C).

La couche interne des nodules montre de nombreuses particules de silice, preuve que la silice formée à l'interface métal oxyde ou dans la matrice par oxydation interne est intégrée dans la couche interne lors de sa croissance vers l'intérieur.

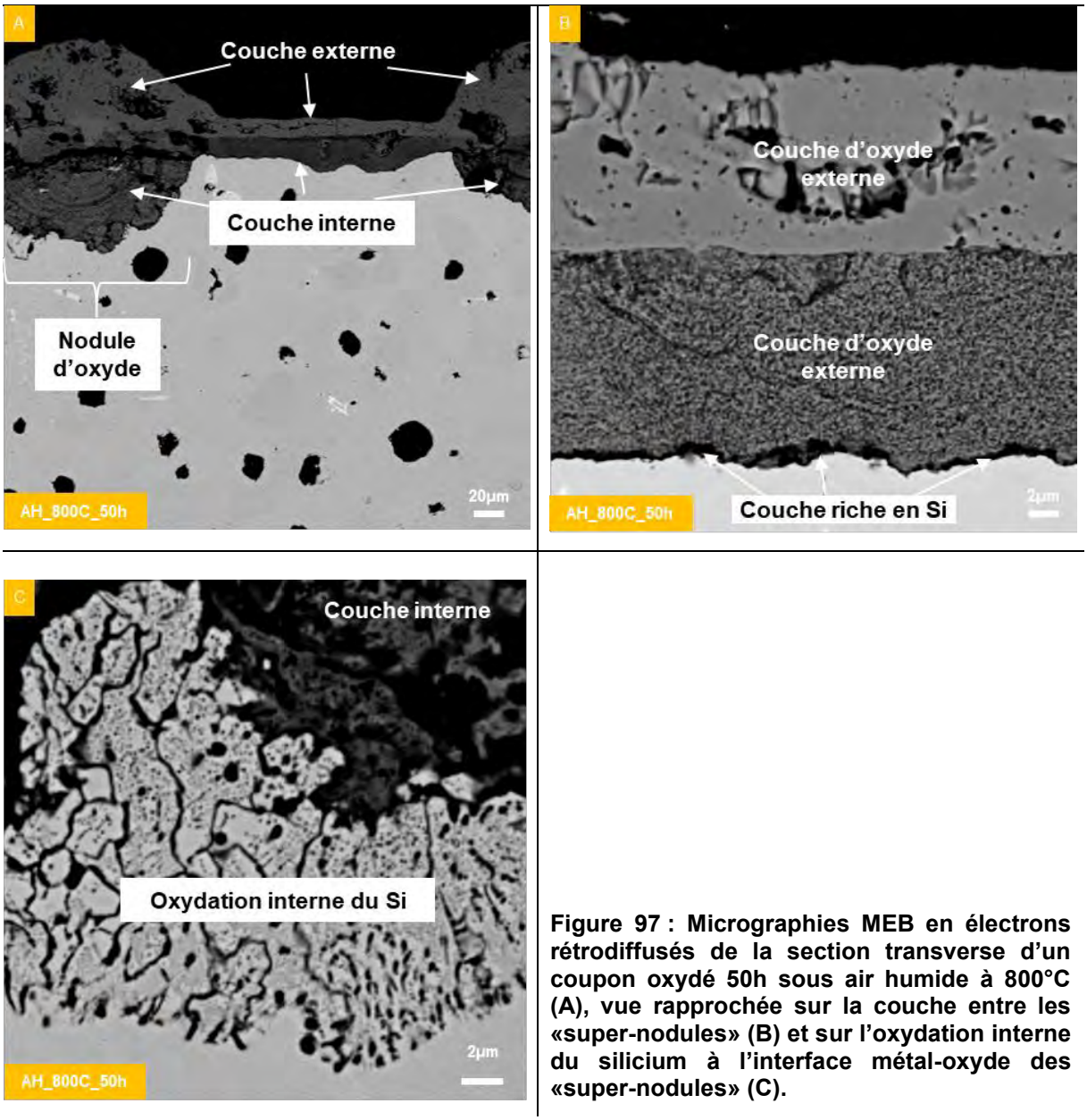



**Figure 97 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la section transverse d'un coupon oxydé 50h sous air humide à 800°C (A), vue rapprochée sur la couche entre les «super-nodules» (B) et sur l'oxydation interne du silicium à l'interface métal-oxyde des «super-nodules» (C).**

#### 2.2.2.2. Effet des variations de teneur en vapeur d'eau

Les courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues en thermogravimétrie avec variations d'humidité au bout de 25 heures à 700 et 800°C sont représentées sur la Figure 98.

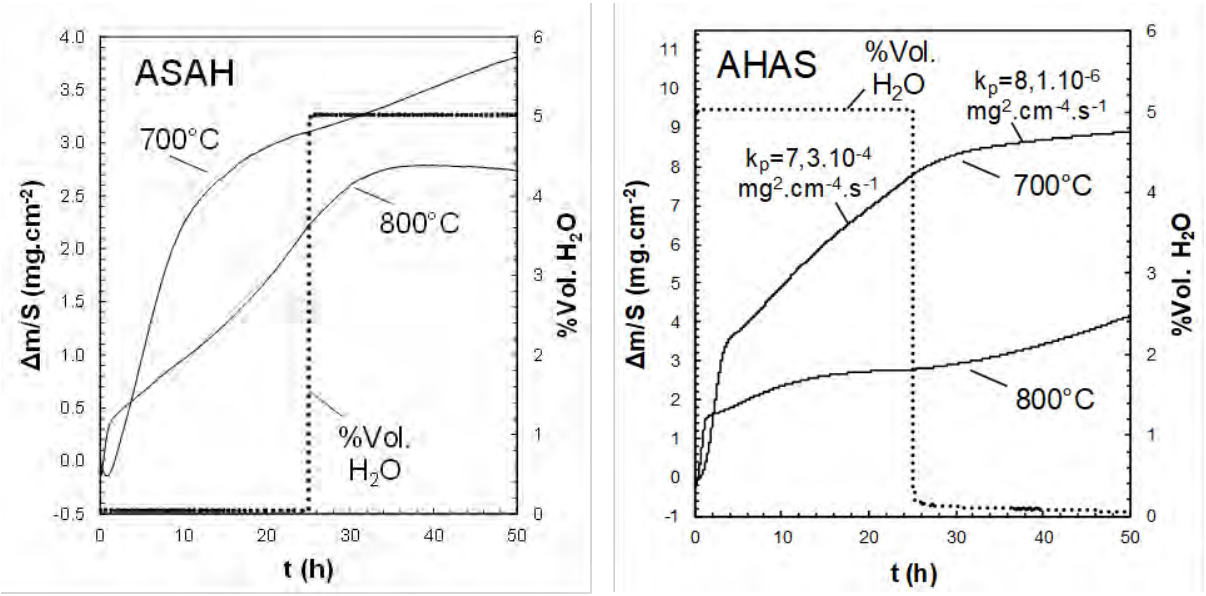



**Figure 98 : Courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie à 700 et 800 C avec changement d'atmosphère après 25 h d'air sec à humide (ASAH) et d'air humide à sec (AHAS).**

Les courbes ASAH sont obtenues pour un changement d'air sec à humide au bout de 25 h et les courbes AHAS pour un changement d'air humide à air sec au bout de 25 h. Ces courbes sont à comparer à celles obtenues sous air sec et humide présentées sur la Figure 93.

Pour les courbes ASAH, à 700°C le passage d'air sec à humide empêche la stabilisation de la cinétique comme observé après 25h sous air sec. A 800°C, ce passage entraine une variation de masse négative comme observé après 25h sous air humide.

Pour les courbes AHAS, à 700°C le passage d'air humide à sec entraine une forte réduction de la cinétique. A 800°C au contraire, ce passage entraine un changement de pente radical d'une variation de masse négative sous air humide à un gain de masse exponentiel sous air sec.

- Coupon AHAS et ASAH oxydés à 700°C

Le coupon AHAS oxydé à 700°C présente exactement la même surface que les coupons oxydés sous air humide à cette température. L'observation de l-a section transverse présentée sur la Figure 99 montre que la couche formée présente une épaisseur constante d'une centaine de microns. La couche d'oxyde formée est de même nature que celle formée à 700°C sous air humide : la couche externe est composée d'hématite et de magnétite et la couche interne est composée de magnétite et de fayalite.

Le coupon AHAS oxydé à 700°C présente toutefois une couche d'oxyde riche en silicium à l'interface métal-oxyde alors que ce n'est pas le cas pour les coupons oxydés à 700°C sous air humide. Sur ces derniers, il n'y a pas formation d'une couche de silice compacte mais oxydation interne du silicium dans la matrice. La présence de cette couche montre que le passage d'air humide à air sec modifie le mécanisme d'oxydation du silicium à l'interface métal-oxyde en entrainant la formation d'une couche de silice compacte.

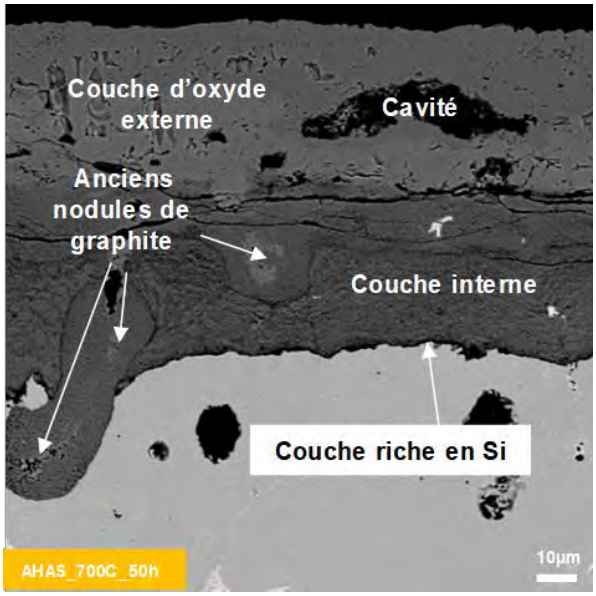



**Figure 99 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la section transverse du coupon AHAS oxydé à 700°C.**

La surface et la section transverse du coupon ASAH oxydé à 700°C sont présentés sur la Figure 100. La surface de ce coupon présente deux zones. Dans la zone 1, les couches formées sont semblables à celles observées sous air sec. En revanche, dans la zone 2, les couches formées sont plus semblables à celles formées sous air humide.

La couche externe présente alors de larges cavités et l'oxydation interne du silicium est observée à l'interface métal-oxyde. Toutefois, des couches compactes et riches en silicium sont également observées à cette même interface.

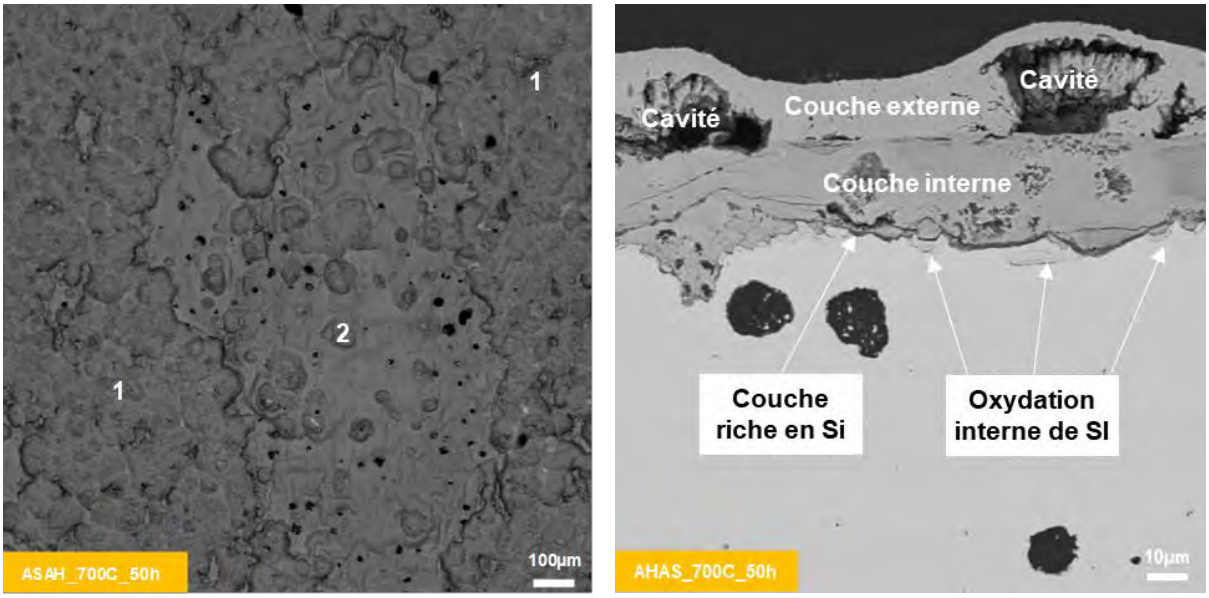



**Figure 100 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la surface et de la section transverse du coupon ASAH oxydé à 700°C.**

- Coupons AHAS et ASAH oxydés à 800°C

La surface des coupons de fonte oxydés à 800°C avec changement de teneur en vapeur d'eau au bout de 25 h et leurs sections transverses sont présentées sur la Figure 101.

La surface de ces coupons est semblable à celles des coupons oxydés sous air humide et présente de larges nodules d'oxyde fissurés. La différence entre les coupons ASAH et AHAS à cette température réside dans la couche entre les nodules.

Pour les coupons oxydés en premier lieu sous air humide (AHAS), cette couche est homogène. En revanche, pour les coupons oxydés en premier sous air sec, cette couche n'est pas homogène et présente des petits nodules d'oxyde avec une très fine couche d'oxyde entre les nodules.

Dans les deux cas, les larges nodules présentent une oxydation interne du silicium à l'interface métal-oxyde comme observé sous air humide.

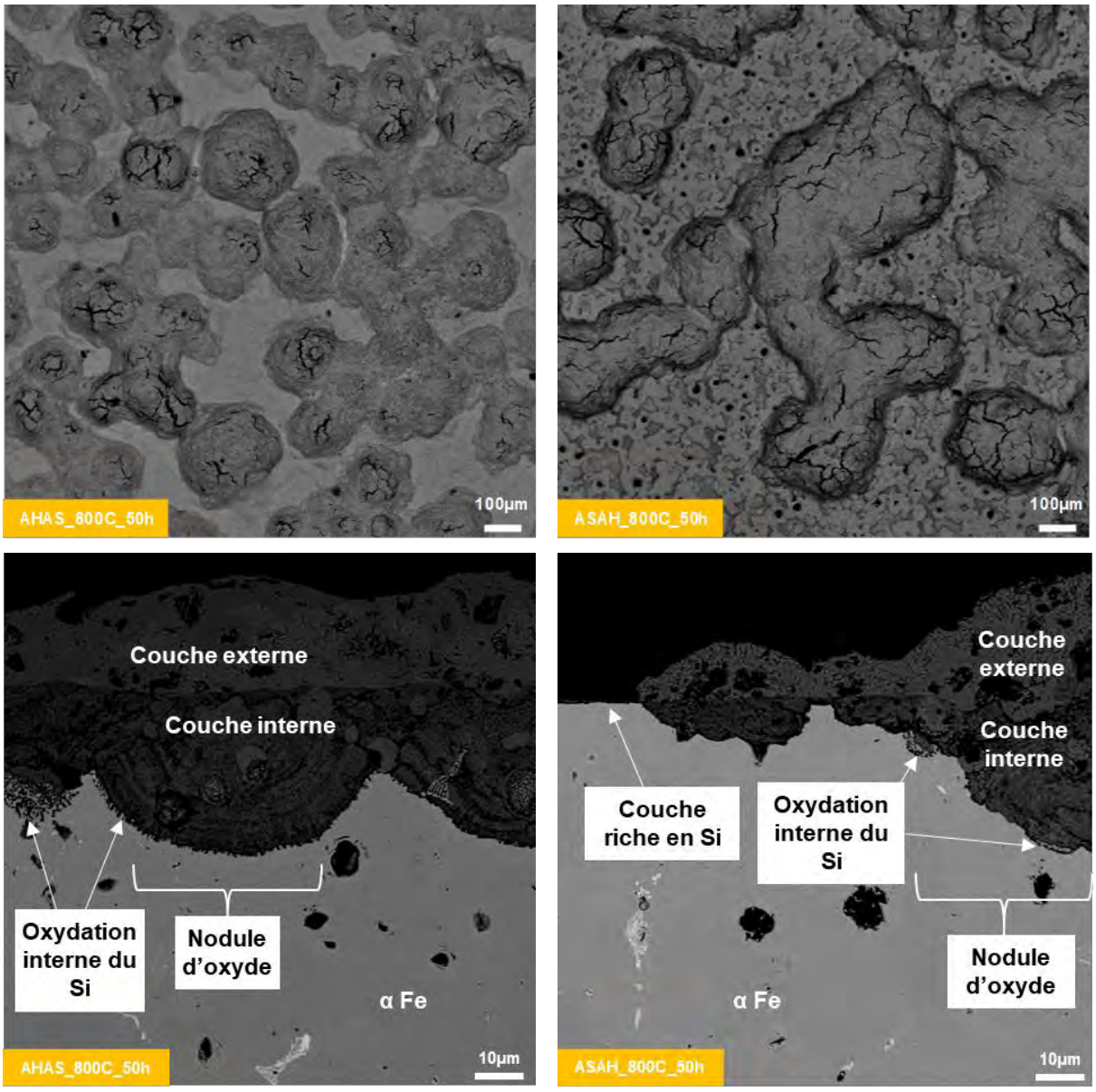



**Figure 101 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la surface et des sections transverses des coupons AHAS (gauche) et ASAH (droite) oxydés à 800°C.**

### 2.2.2.3. Fonte décarburée

Les courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues sur la fonte décarburée sous air humide sont comparées à celles de la fonte non décarburée sur la Figure 102.

De la même façon que sous air sec, la phase de perte de masse n'apparaît plus sur les courbes de thermogravimétrie sous air humide des fontes décarburées. Les gains de masse mesurés pendant le régime transitoire à 700 et 800°C sur la fonte décarburée sont également inférieurs à ceux mesurés sur la fonte initiale sous cette atmosphère.

A 700°C, la cinétique mesurée sur la fonte décarburée est du même ordre de grandeur que celle mesurée sur la fonte initiale sous air humide.

A 800°C, la cinétique est parabolique pour la fonte décarburée alors que la fonte à l'état initial présente une perte de masse après 20 h. Les constantes cinétiques mesurées sous air humide sur la fonte décarburée sont plus élevées à 700°C qu'à 800°C.

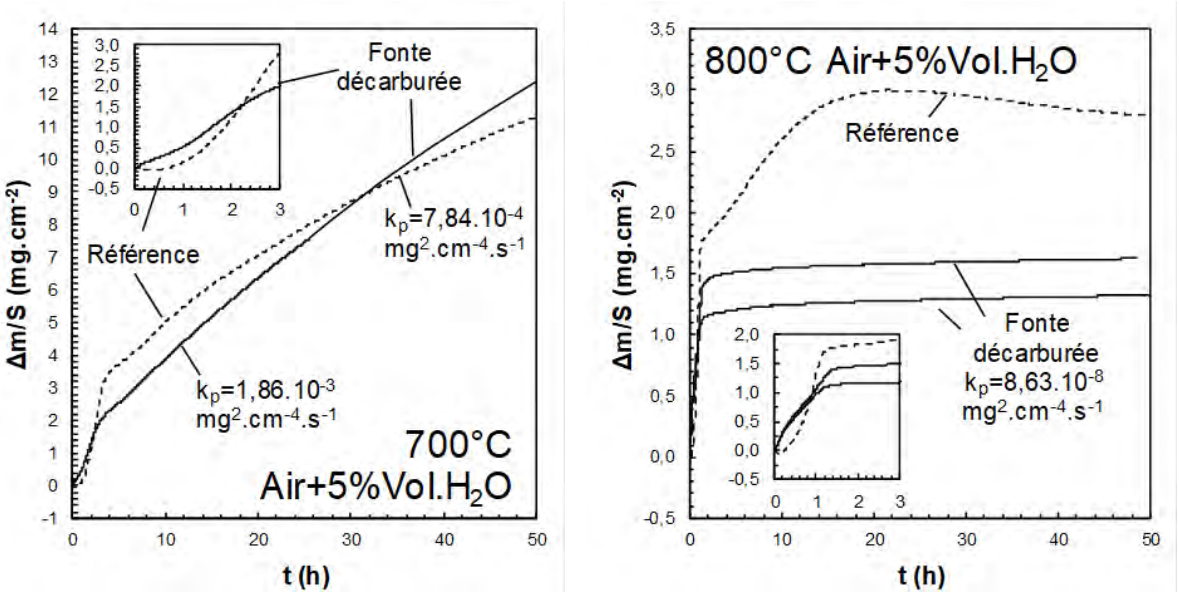



**Figure 102 : Comparaison des courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sur les coupons de fonte GS SiMo décarburée et non décarburée (Référence) à 700 et 800°C sous air humide (5 %Vol. $H_2O$).**

La surface des coupons de fonte décarburée oxydés à 700 et 800°C sous air humide et leurs sections transverses sont présentées sur la Figure 104.

La couche formée à 700°C sous air humide sur la fonte décarburée est similaire à celle formée sur la fonte initiale dans les mêmes conditions : la couche est épaisse et uniforme et présente des cavités dans sa partie externe.

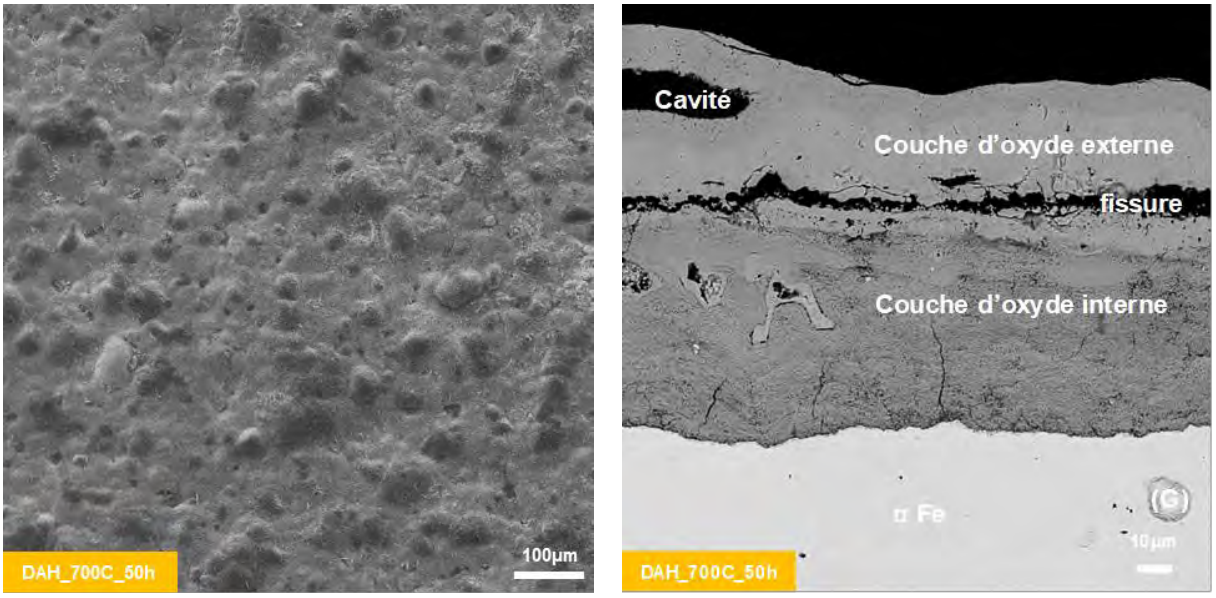



**Figure 103 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la surface et de la section transverse des coupons de fonte à l'état décarburé oxydés 50h sous air humide à 700 C**

A 800°C, la surface présente des nodules d'oxyde isolés qui couvrent environ 25% de la surface. Lorsque ces nodules coalescent, comme observé sur la section transverse, la couche externe présente également des cavités.

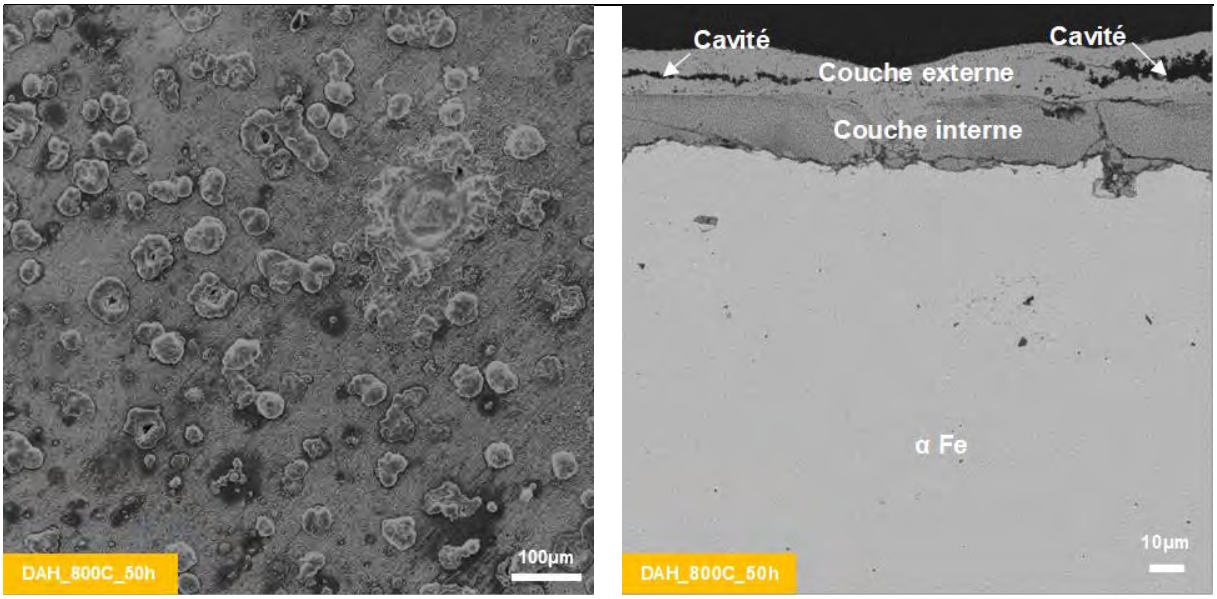



**Figure 104 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la surface et de la section transverse des coupons de fonte à l'état décarburé oxydés 50h sous air humide à 800°C.**

Les profils EDS réalisés sur la section transverse des couches d'oxyde obtenues sur la fonte à l'état décarburé montrent que leur composition est la même que sous air sec au même état avec une couche interne riche en fer et silicium et une couche externe riche en fer. En revanche, un pic de concentration en silicium est observé à l'interface métal-oxyde à 800°C mais pas à 700°C (cf. Figure 105), ce qui suggère qu'il y a formation d'une couche de silice à cette interface à 800°C mais pas 700°C.

Ben que les profils EDS montrent une couche interne riche en silicium, aucune des caractérisations réalisées n'indique la présence de fayalite. Les diffractogrammes obtenus après polissage ne montrent que de l'hématite et les spectres Raman obtenus sur la couche interne ne présentent qu'un pic pouvant

être lié à la magnétite. Les couches formées à 800°C sous air humide sont donc semblables à celles formées sous air sec à l'état décarburé.

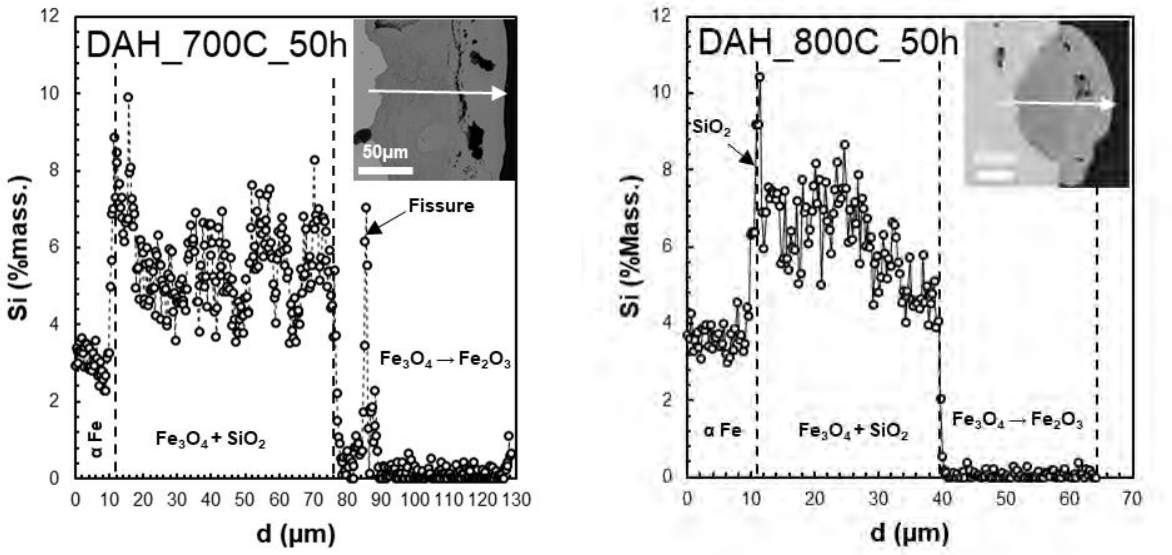



**Figure 105 : Profils EDS quantitatifs du silicium réalisé sur les couches d'oxyde formées sur la fonte à l'état décarburé sous air humide à 700 et 800 C**

A 700°C, les spectres Raman présentés sur la Figure 106 montrent clairement que la couche externe est composée d'hématite sur sa partie externe et de magnétite sur sa partie interne. En revanche, seule la magnétite est identifiée sur les spectres Raman de la couche interne et la fayalite n'est pas détectée, ni en Raman, ni en DRX. Enfin, comme le montre la Figure 107, il y a oxydation interne du silicium à cette température sous air humide. A l'exception de la fayalite, les couches formées à 700°C sous air humide sont donc semblables à celles formées sur la fonte à l'état initial sous air humide.

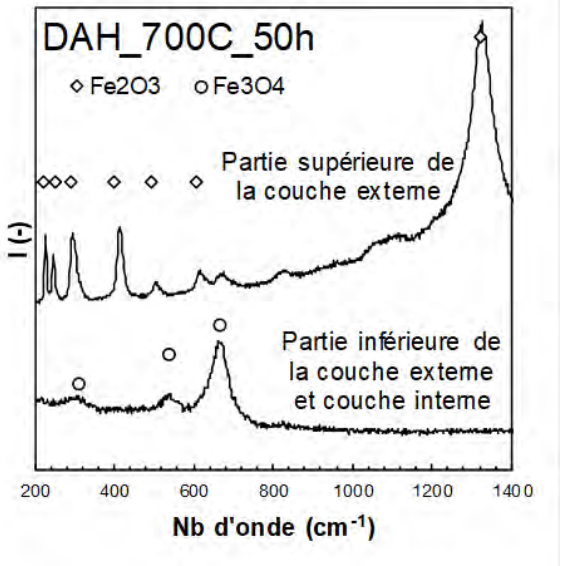



**Figure 106 : Exemple de spectres Raman obtenus sur les couches d'oxyde de l'échantillon DAH_700C_50h**

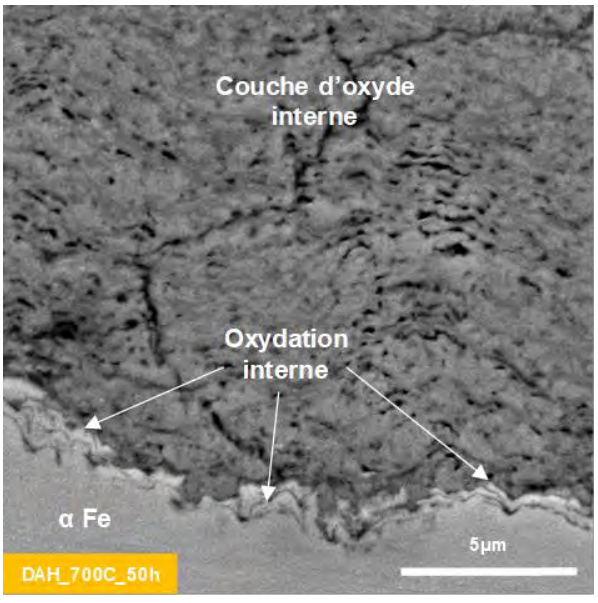



**Figure 107 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de l'oxydation interne observée sur coupon décarburée après oxydation à 700°C sous air humide**

#### 2.2.2.4. Résumé

- Oxydation sous air humide à l'état initial

En comparaison avec l'oxydation sous air sec des fontes à l'état initial, la présence de vapeur d'eau n'a pas d'influence sur la nature des oxydes formés mais sur leur mécanisme de formation et sur leur cinétique de croissance. La cinétique de croissance des nodules d'oxydes de fer est plus élevée sous air humide, ce qui aboutit à des régimes transitoires présentant des gains de masse plus rapides et plus importants que sous air sec pour une durée plus faible ainsi qu'à la formation d'une couche d'oxyde couvrant toute la surface de l'échantillon.

A 700°C, la couche ainsi formée croît de façon homogène sur toute la surface et la cinétique devient parabolique. Du fait de l'oxydation interne du silicium dans la matrice à l'interface métal-oxyde, la cinétique n'est plus limitée par la barrière de diffusion que constitue la silice mais par la diffusion dans les oxydes de fer ou la fayalite. La diffusion dans ces oxydes étant beaucoup plus rapide que dans la silice, la cinétique d'oxydation est par conséquent beaucoup plus élevée. Cette oxydation interne n'étant pas observée sous air sec, elle est clairement induite par la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère.

A 800°C, bien que la couche d'oxyde couvre toute la surface, celle-ci présente des « super-nodules » semblables à ceux observés sous air sec à 800°C. Une couche de silice compacte et uniforme est observée à l'interface métal-oxyde de la couche d'oxyde formée entre les « super-nodules » alors que l'interface métal-oxyde de ces nodules présente une oxydation interne du silicium dans la matrice. Le gain de masse par oxydation est donc la somme du gain masse lié à la formation des « super-nodules », dont la cinétique n'est pas régie par la diffusion dans la couche de silice mais dans les couches d'oxyde de fer ou de fayalite, et du gain de masse par formation de la couche uniforme entre les « super-nodules », dont la cinétique est régie par la couche de silice formée à l'interface métal-oxyde. Cette dernière étant très faible devant la cinétique de formation des nodules, la cinétique globale peut être assimilée à celle des « super-nodules ». Or la cinétique mesurée en régime permanent après avoir pris en compte la décarburation est plus faible que celle obtenue sous air sec, ce qui montre que la cinétique de formation de ces « super-nodules » est plus lente que sous air sec.

- Effet de la variation de teneur en vapeur d'eau sur l'oxydation de la fonte à l'état initial

Les essais avec variation de teneur en vapeur réalisés à 700°C montre l'effet de la vapeur d'eau sur la formation de la couche de silice à l'interface métal-oxyde. Lorsque l'atmosphère passe d'humide à sèche, l'oxydation interne du silicium s'arrête et une couche compacte de silice est formée à l'interface métal-oxyde, ce qui réduit significativement la cinétique d'oxydation. Lorsque l'atmosphère passe de sèche à humide, les nodules initialement formés sous air sec ne sont pas ou peu affectés, mais de nouvelles couches sont formées entre ces nodules initiaux en adoptant la structure des couches formées sous air humide. La fraction surfacique concernée par ces couches étant faible, le changement d'atmosphère n'a que peu d'influence sur la cinétique apparente.

Les essais réalisés à 800°C montrent l'effet de la vapeur d'eau sur la cinétique de décarburation et celle de formation des « super-nodules ». Lorsque l'atmosphère passe de sèche à humide, la cinétique de gain de masse devient rapidement négative, signe que la cinétique d'oxydation diminue et que la cinétique de décarburation augmente. Lorsque l'atmosphère passe d'humide à sèche, la cinétique apparente redevient exponentielle, ce qui montre que la cinétique de décarburation diminue et que celle d'oxydation augmente.

- Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation de la fonte à l'état décarburé

A 700°C, l'effet de la vapeur d'eau sur la fonte à l'état décarburé est le même que pour la fonte à l'état initial : il y a formation d'une couche épaisse et uniforme accompagnée de l'oxydation interne du silicium à l'interface métal-oxyde. La seule différence réside dans la composition de la couche interne : celle formée à l'état décarburé ne présente pas de fayalite.

En revanche, l'oxydation des fontes décarburées à 800°C sous air humide est semblable à celle sous air sec à l'état décarburé avec la formation de nodules individuels de petite taille sur une faible fraction de la surface et la présence d'une couche riche en silicium à leur interface métal-oxyde ainsi qu'entre les nodules.

## 2.3. Oxydation cyclique

### 2.3.1. Cycles thermiques appliqués

Des essais d'oxydation cyclique ont ensuite été réalisés à 700 et 800°C sous air ambiant et sous air humide. Les essais sous air ambiant ont été réalisés sur BVOC pendant 3000 cycles. Les essais sous air humide ont été réalisés sur BHOC couplé au générateur de vapeur d'eau Serv'instrumentation. L'essai sous air humide à 700°C a duré 1000 cycles et celui à 800°C 1100 cycles. Les cycles thermiques mesurés sur les coupons pendant les traitement thermiques cyclique à 700 et 800°C sur chaque banc sont illustrés sur la Figure 108. Ces cycles thermiques ont été calibrés pour obtenir une durée cumulée à température maximale +/-10°C au bout de 3000 cycles du même ordre de grandeur que celle des essais d'oxydation isotherme, soit 50 h. Les histogrammes de durée cumulée par température des essais d'oxydation cycliques et continus sont présentés sur la Figure 108.

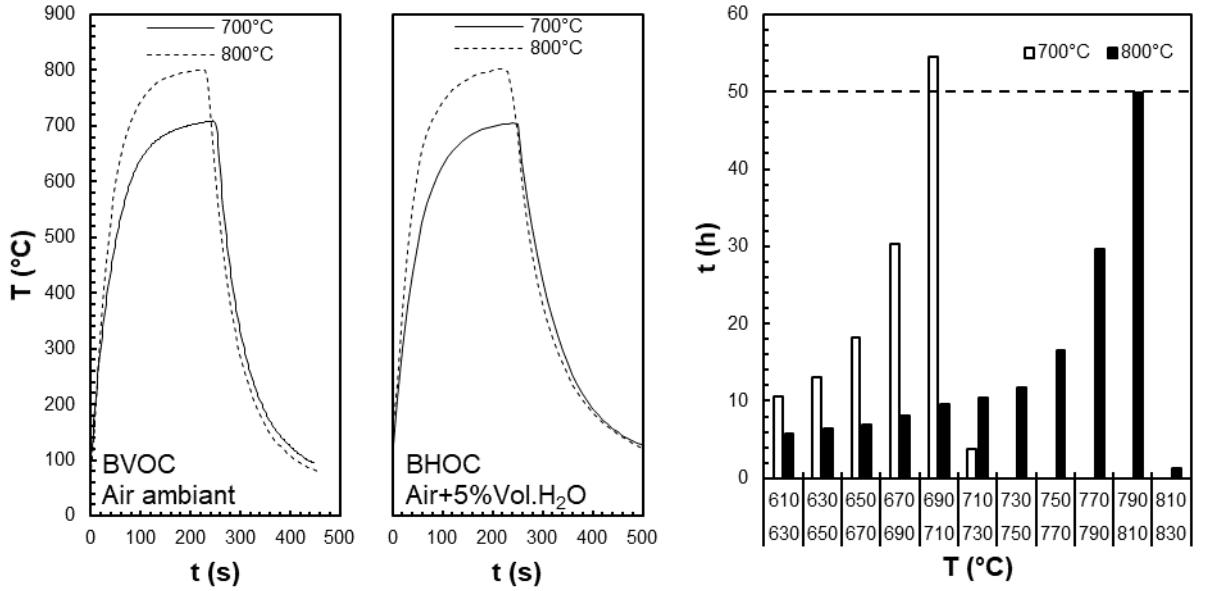



**Figure 108 : Cycles thermiques mesurés pendant les essais d'oxydation cyclique à 700 et 800 C sous air ambiant (BVOC) et sous air humide (BHOC) et histogramme des durées cumulées à haute température à l'issue des 3000 cycles à 700°C et 800°C sous air ambiant.**

Le Tableau 14 référence les noms des coupons issus des essais d'oxydation cyclique et liste les conditions expérimentales correspondantes.

**Tableau 14 : Conditions d'essai d'oxydation cyclique sur la fonte GS SiMo décarburée**

| Nom des coupons | Nombre de cycles | Tmax (°C) | Atmosphère | Vitesse du gaz ($m.s^{-1}$) | Banc d'essai |
|---|---|---|---|---|---|
| AS_700C_1000 | 1000 | 700 | Air ambiant | - | BVOC |
| AS_700C_2000 | 2000 | | | | |
| AS_700C_3000 | 3000 | | | | |
| AS_800C_1100 | 1100 | 800 | | | |
| AS_800C_2000 | 2000 | | | | |
| AS_800C_3000 | 3000 | | | | |
| AH_700C_450 | 450 | 700 | Air + 5%Vol. $H_2O$ | $1,33.10^{-3}$ | BHOC |
| AH_700C_1000 | 1000 | | | | |
| AH_800C_300 | 300 | 800 | | | |
| AH_800C_1100 | 1100 | | | | |

La préparation des coupons et la conduite des essais d'oxydation cyclique sont décrits dans les paragraphes 2.1 et 0 du Chapitre 2.

### 2.3.2. Cinétiques

L'évolution de la masse des échantillons au cours des cycles thermiques à 700 et 800°C sous air humide est comparée à celle sous air ambiant sur la Figure 109.

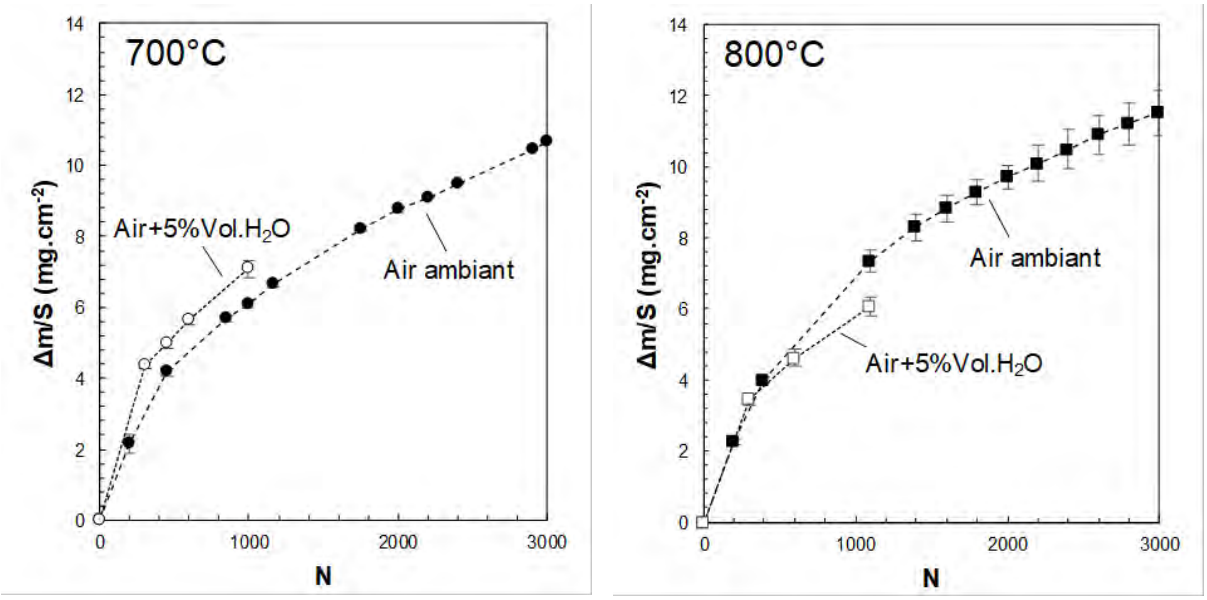



**Figure 109 : Evolution de la masse des échantillon pendant l'oxydation cyclique sous air ambiant et humide à 700°C (gauche) et 800°C (droite)**

L'évolution de la masse des échantillons doit être comparée à l'épaisseur d'oxyde formé $e_{ox}$ et à l'épaisseur de métal consommé $\Delta e_{met}$. Bien que les gains de masse à 700 et 800°C soient du même ordre de grandeur, les épaisseurs d'oxyde formé et de métal consommé reportés sur la Figure 110 sont plus importantes à 800°C qu'à 700°C. De façon concordante avec ce qui a été précédemment mesuré, les épaisseurs décarburées à 800°C sont plus importante sous air humide que sous air ambiant.

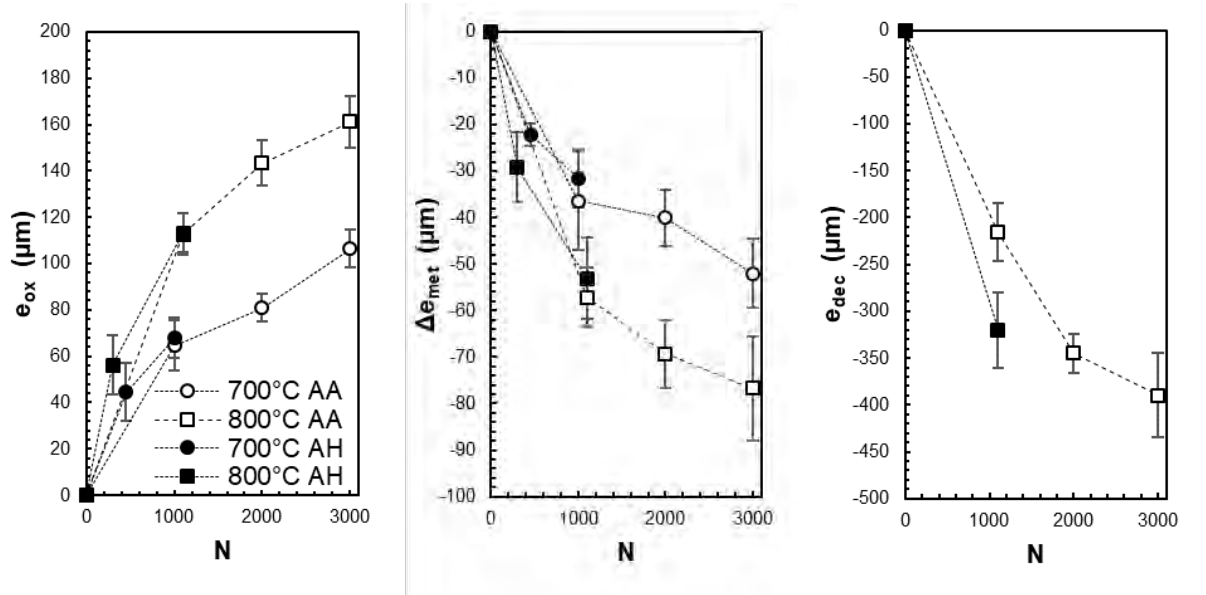



**Figure 110 : Epaisseur des couches d'oxyde formées $e_{ox}$ (gauche) et épaisseur de métal consommé $\Delta e_{met}$ (milieu) et épaisseur décarburée $e_{dec}$ (droite) en fonction du nombre de cycles pour les différentes conditions d'oxydation cyclique**

### 2.3.1.Couches formées

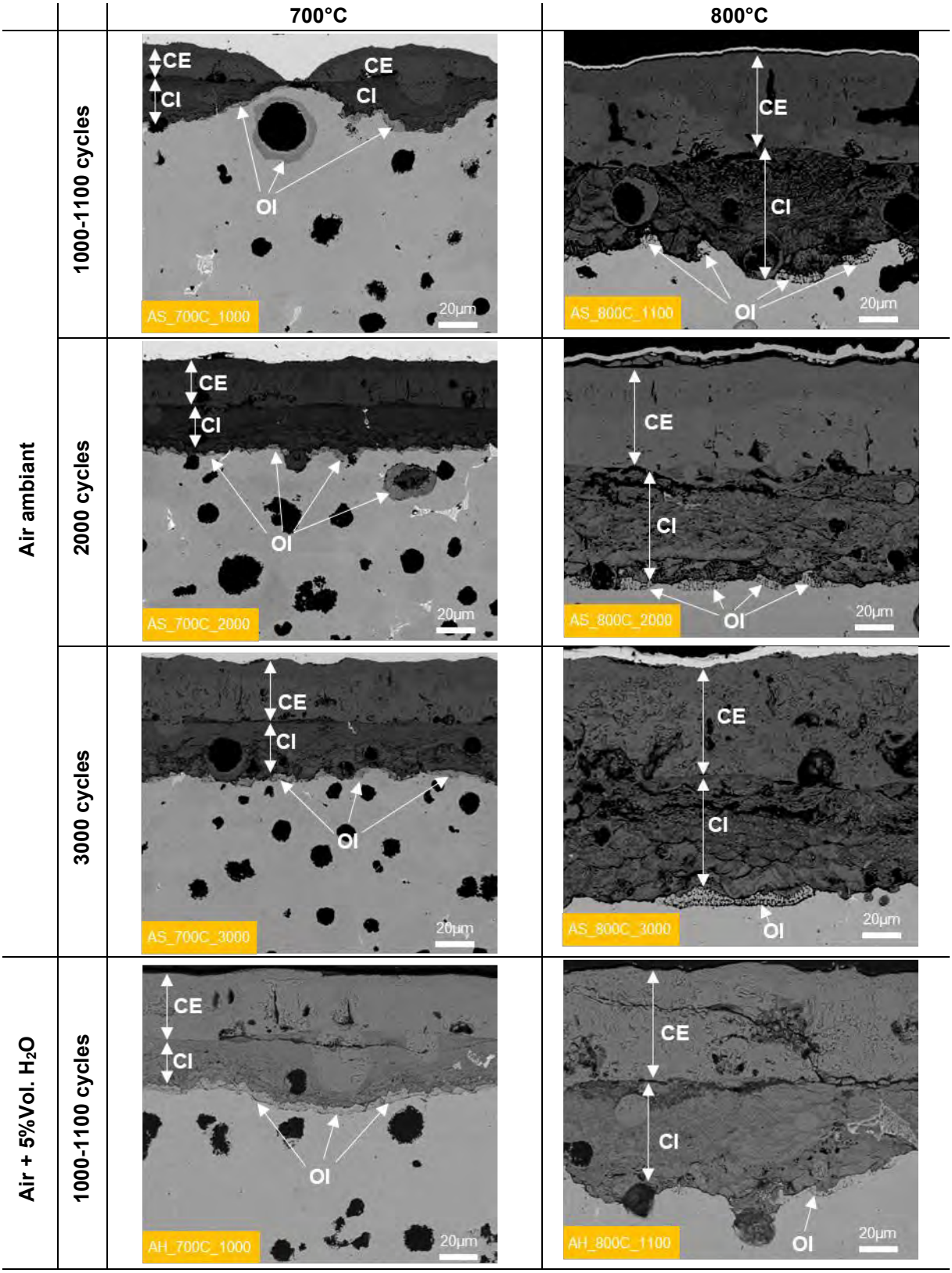



**Figure 111 : Sections transverses des couches d'oxyde formées après oxydation cyclique sous air ambiant et air humide à 700°C (gauche) et 800°C (droite) avec indications des couches externes (CE), interne (CI) et de l'oxydation interne (OI)**

Les couches d'oxyde formées sur la fonte GS SiMo+ en oxydation cyclique à 700 et 800°C sous air ambiant et humide sont présentées sur la Figure 111. Ces couches sont composées d'une partie interne et d'une partie externe comme observé en oxydation continue. Elles couvrent l'ensemble de la surface des coupons de manière uniforme dès 2000 cycles à 700°C et 1000 cycles à 800°C. Les couches d'oxyde ne sont cependant pas complètement compactes et présentent de nombreuses cavités, principalement dans leur partie externe.

De la même façon que pour l'oxydation continue sous air sec, les diffractogrammes réalisés avant et après polissage des couches d'oxyde externes (cf. Figure 112) et les spectres Raman obtenus sur les sections transverses (cf. Figure 113) des coupons oxydés sous air ambiant et humide montrent que la couche d'oxyde externe se compose d'une partie supérieure d'hématite en contact avec l'environnement et d'une partie inférieure de magnétite. La couche interne est composée à la fois de magnétite et de fayalite.

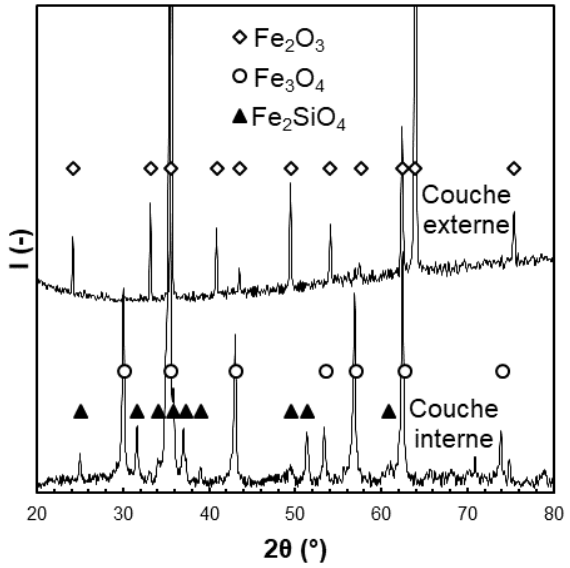



**Figure 112 : Diffractogrammes obtenus sur un coupon oxydé 1000 cycles à 700°C sous air ambiant avant et après polissage de la couche externe**

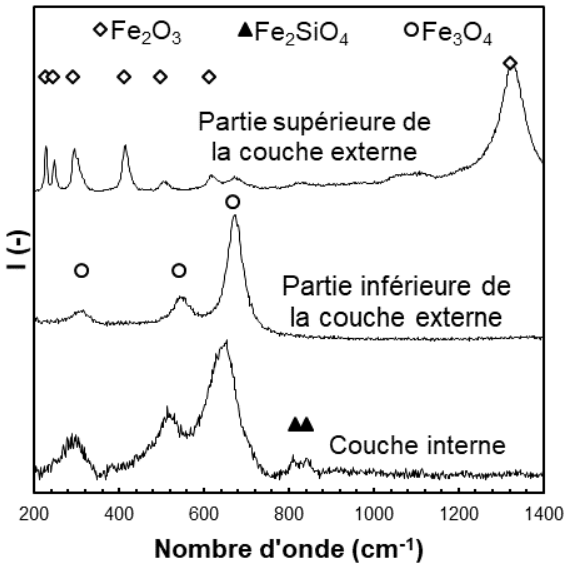



**Figure 113 : Spectres Raman obtenus sur la section transverse des couches d'oxyde formées après 1000 cycles à 700°C sous air ambiant**

D'après les profils EDS de la Figure 114, des oxydes riches en silicium pouvant être apparentés à de la silice sont retrouvés dans la couche interne, à l'interface métal-oxyde et dans la matrice. Ces couches riches en silicium apparaissent en noir sur les clichés MEB en électrons rétrodiffusés.

La présence de silice dans la matrice montre qu'il y a oxydation interne du silicium. Cette oxydation interne se manifeste de façon différente selon la température. A 700°C, les profils EDS de la Figure 114 montrent que la matrice sous l'interface métal-oxyde est enrichie en oxygène sur quelques microns. Cette zone est délimitée par une fine couche de silice. A 800°C, des précipités de silice sont formés dans la matrice sur quelques microns également dans une matrice enrichie en oxygène.

La présence de silice dans la couche interne montre que la silice formée à l'interface métal-oxyde et par oxydation interne est intégrée à la couche interne lors de la croissance vers l'intérieure de cette dernière.

Les couches formées sous air humide présentent la même évolution de la morphologie de l'oxydation interne avec la température et des couches de nature identique à celle formées sous air ambiant, ce qui suggère que les mécanismes d'oxydation sont les mêmes dans les deux atmosphères.

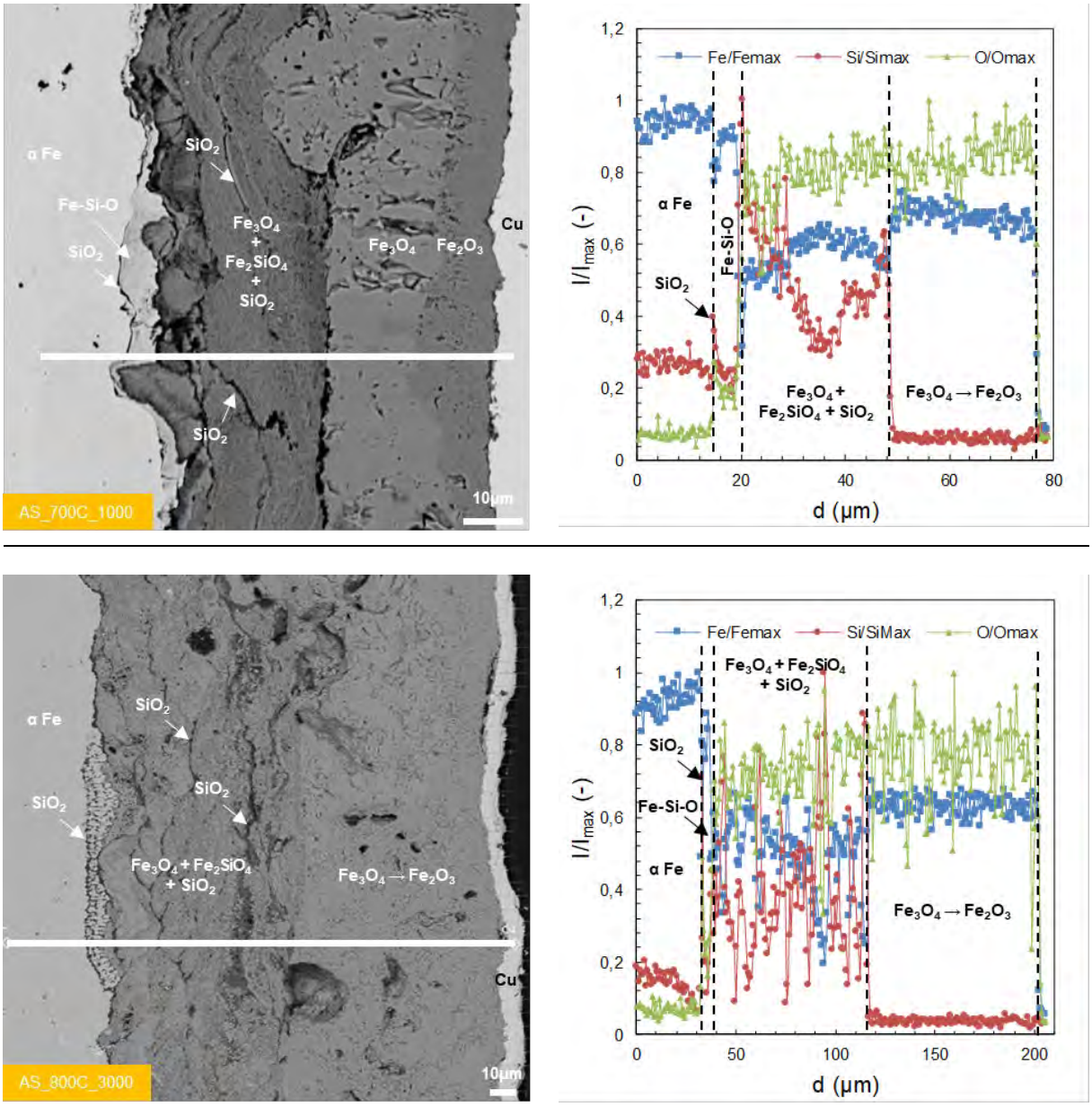



**Figure 114 : Observation au MEB en électrons rétrodiffusés et profil EDS des couches d'oxyde formées sur la fonte GS SIMo+ après 1100 cycles à 700°C (haut) et 3000 cycles à 800°C (bas) sous air ambiant.**

### 2.3.2. Modélisation

#### 2.3.2.1. Calcul des épaisseurs d'oxyde et de métal consommé

Les gains de masse par oxydation peuvent être obtenus à partir du gain de masse apparent en retranchant la perte de masse par décarburation. Le gain de masse par oxydation obtenu, qui correspond à la masse d'oxygène utilisée pour former la couche d'oxyde, permet ensuite de calculer l'épaisseur de couche d'oxyde formée à partir du nombre d'atomes d'oxygène $b$ utilisés pour former l'oxyde, de la masse molaire de l'oxygène $M_O$ et du volume molaire de la couche d'oxyde $V_{ox}$ comme le montre l'équation (87).

$$e_{ox} = \frac{V_{Ox}}{M_O . b} . \frac{\Delta m}{S}_{ox} \quad \textbf{(87)}$$

En faisant quelques hypothèses sur la composition de la couche d'oxyde, il est possible de calculer les valeurs de $b$ et de $V_{ox}$ pour la couche d'oxyde afin de convertir sa masse en épaisseur et inversement. Dans le cas présent, les hypothèses suivantes sont faites :

- L'épaisseur de la couche externe est égale à l'épaisseur de la couche interne
- L'épaisseur de la couche externe est composée pour moitié d'hématite et pour moitié de magnétite
- L'épaisseur de la couche interne est également composée pour moitié de magnétite et pour moitié de fayalite

L'épaisseur d'oxyde formé $e_{ox}$ permet également de calculer l'épaisseur de métal consommé $e_{mc}$ par la réaction d'oxydation à partir du nombre d'atomes de métal $a$ utilisés pour former l'oxyde, du volume molaire de la couche d'oxyde $V_{ox}$ et de celui de la fonte $V_F$ comme le montre l'équation (88).

$$e_{mc} = \frac{a.V_F}{V_{Ox}}.e_{ox} \quad \textbf{(88)}$$

Le volume molaire de la fonte est calculé à partir de sa densité et de sa masse molaire. Cette dernière peut être calculée à partir de la composition reportée dans le Tableau 9. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 15.

**Tableau 15 : Masse molaire, densité et volume molaire de la fonte GS SiMo+**

| $M_F$ (g.mol$^{-1}$) | $\rho_F$ (g.cm$^{-3}$) à 20°C | $V_F$ (cm$^3$.mol$^{-1}$) à 20°C |
|---|---|---|
| 48,14 | 6,99 | 6,89 |

Les valeurs de a, b et $V_{ox}$ des différents oxydes composant la couche d'oxydes formée sur la fonte ainsi que les valeurs obtenues pour la couche entière sont présentées sur le Tableau 16. Ces valeurs permettent ensuite de calculer les paramètres $k_{mox}$ et $k_{emc}$ présentés sur le même tableau.

**Tableau 16 : Volumes molaires $V_{Ox}$, nombre d'atomes de métal $a$ et d'oxygène $b$ consommé par molécule d'oxyde et facteur de conversion $k_{mox}$ d'épaisseur d'oxyde en masse d'oxyde et $k_{emc}$ d'épaisseur d'oxyde en épaisseur de métal consommé**

| Oxyde | O | $Fe_2O_3$ | $Fe_3O_4$ | $Fe_2SiO_4$ | $SiO_2$ | Couche d'oxyde |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $M$ (g.mol$^{-1}$) | 16 | 159,7 | 231,5 | 203,8 | 60,1 | 201,7 |
| $\rho$ (g.cm$^{-3}$) | | 5,24 | 5,17 | 4,39 | 2,65 | 5 |
| $\boldsymbol{V_{ox} = \frac{M_{ox}}{\rho_{ox}}}$ (cm$^3$.mol$^{-1}$) | | 30,5 | 44,8 | 46,4 | 22,7 | 40.4 |
| a | | 2 | 3 | 3 | 1 | 2.7 |
| b | | 3 | 4 | 4 | 2 | 3.7 |
| $\boldsymbol{k_{mox} = \frac{b.M_O}{V_{Ox}}}$ (g.cm$^{-3}$) | | 1,57 | 1,43 | 1,38 | 1,41 | 1.45 |
| $\boldsymbol{k_{emc} = \frac{a.V_F}{V_{Ox}}}$ (-) | | 0,45 | 0,46 | 0,45 | 0,3 | 0,46 |

Les couches d'oxyde formées ne sont cependant pas compactes et présentent une certaine fraction volumique de porosités et de cavités. De ce fait, la densité réelle de la couche d'oxyde est inférieure à celle calculée dans le Tableau 16, ce qui affecte son volume molaire et par conséquent les coefficients $k_{mox}$ et $k_{emc}$. Afin de prendre en compte ces porosités, un facteur correctif P peut être appliqué à la densité théorique. Ce facteur correctif sera identifié à partir des résultats expérimentaux.

$$\rho_{ox,corrigée} = P.\rho_{ox} \quad \textbf{(89)}$$

#### 2.3.2.1. Modélisation de l'oxydation cyclique

Les gains de masse et les épaisseurs de couche d'oxyde, de métal consommé et de métal décarburé mesurés lors des essais d'oxydation cyclique permettent d'établir un modèle calculant ces différentes grandeurs à partir du cycle thermique appliqué.

Ce modèle repose sur le calcul des épaisseurs d'oxyde et de métal décarburé pendant les cycles thermiques. A partir de ces deux grandeurs, il est possible de calculer l'épaisseur de métal consommé ainsi que les gains de masse par oxydation et les pertes de masse par décarburation dont la somme est égale au gain de masse apparent mesuré expérimentalement.

Les paramètres du modèle sont les lois d'Arrhenius décrivant les cinétiques d'oxydation et de décarburation et les coefficients de conversion d'épaisseur en masse pour les deux phénomènes.

Les lois d'Arrhenius sont identifiées à partir des courbes d'évolution de l'épaisseur de couche d'oxyde et de métal décarburé en fonction du nombre de cycles.

Etant donné l'homogénéité et l'absence d'écaillage des couches d'oxyde formées pendant les cycles thermiques, leurs épaisseurs peuvent être calculées à partir du cycle thermique et de la loi d'Arrhenius décrivant l'évolution de la cinétique de formation de la couche d'oxyde en fonction de la température. La masse d'oxygène gagnée par oxydation peut alors être calculée en utilisant la relation (87). De la même façon, l'épaisseur décarburée pendant les cycles thermiques peut être calculée à partir du cycle thermique et de la loi d'Arrhenius décrivant l'évolution de la cinétique de décarburation en fonction de la température. La masse de carbone perdue par décarburation peut alors être calculée en utilisant la relation (85). Le gain de masse apparent mesuré expérimentalement est alors égal à la somme de la masse d'oxygène gagnée par oxydation et de la masse de carbone perdue par décarburation et peut être calculé par la relation (86).

Les résultats de cette démarche de modélisation appliquée à l'oxydation cyclique sous air ambiant et sous air humide sont présentés sur la Figure 115 et la Figure 116.

La formation de la couche d'oxyde en oxydation cyclique à 700 et à 800°C ne peut pas être prédite avec une unique loi d'Arrhenius. De ce fait, une première loi a été identifiée jusqu'à 700°C avec les résultats d'oxydation cyclique à cette température puis une seconde loi a été identifiée entre 700 et 800°C avec les résultats d'oxydation cyclique à 800°C. Les paramètres des lois d'Arrhenius résultantes sont présentés dans le

Tableau 18 pour l'air ambiant et le Tableau 19 pour l'air humide.

Bien que les épaisseurs d'oxydes soient correctement prédites avec ces lois d'Arrhenius, les gains de masse par oxydation obtenus avec les coefficients du Tableau 16 sont supérieurs à ceux obtenus expérimentalement. Cette surévaluation du gain de masse montre que les cavités et les porosités observées dans les couches d'oxyde ont un effet non négligeable sur la densité de la couche d'oxyde et que l'hypothèse de la formation de couches d'oxyde compactes est fausse. Par conséquent, un taux de porosité des couches d'oxyde a été introduit dans le calcul du volume molaire de l'oxyde, ce qui implique également une modification des coefficients $k_{mox}$ et $k_{emc}$. Les taux de porosité ont été identifiés à partir des prédictions d'épaisseur de couche d'oxyde et de gain de masse apparent à 700°C. Les taux identifiés et les valeurs de $k_{mox}$ et $k_{emc}$ correspondantes sont répertoriées sur le Tableau 17.

**Tableau 17 : Taux de porosité identifié pour les essais d'oxydation cyclique sous air ambiant et sous air humide et coefficients de calcul du gain de masse et de l'épaisseur de métal consommé par oxydation**

| P | $k_{mox}$ | $k_{emc}$ |
|---|---|---|
| 0.8 | 1.16 | 0.36 |

Enfin, la loi d'Arrhenius décrivant la décarburation est identifiée à partir des épaisseurs décarburées et des gains de masse apparents mesurés à 800°C. La bonne approximation de la prédiction avec les valeurs mesurées à partir de la loi d'Arrhenius identifiée montre que l'hypothèse de la dissolution complète des particules de graphite dans l'épaisseur décarburée est raisonnable. Les paramètres de la loi d'Arrhenius utilisée pour prédire l'épaisseur de fonte décarburées sous air ambiant et sous air humide sont présentés sur le Tableau 20.

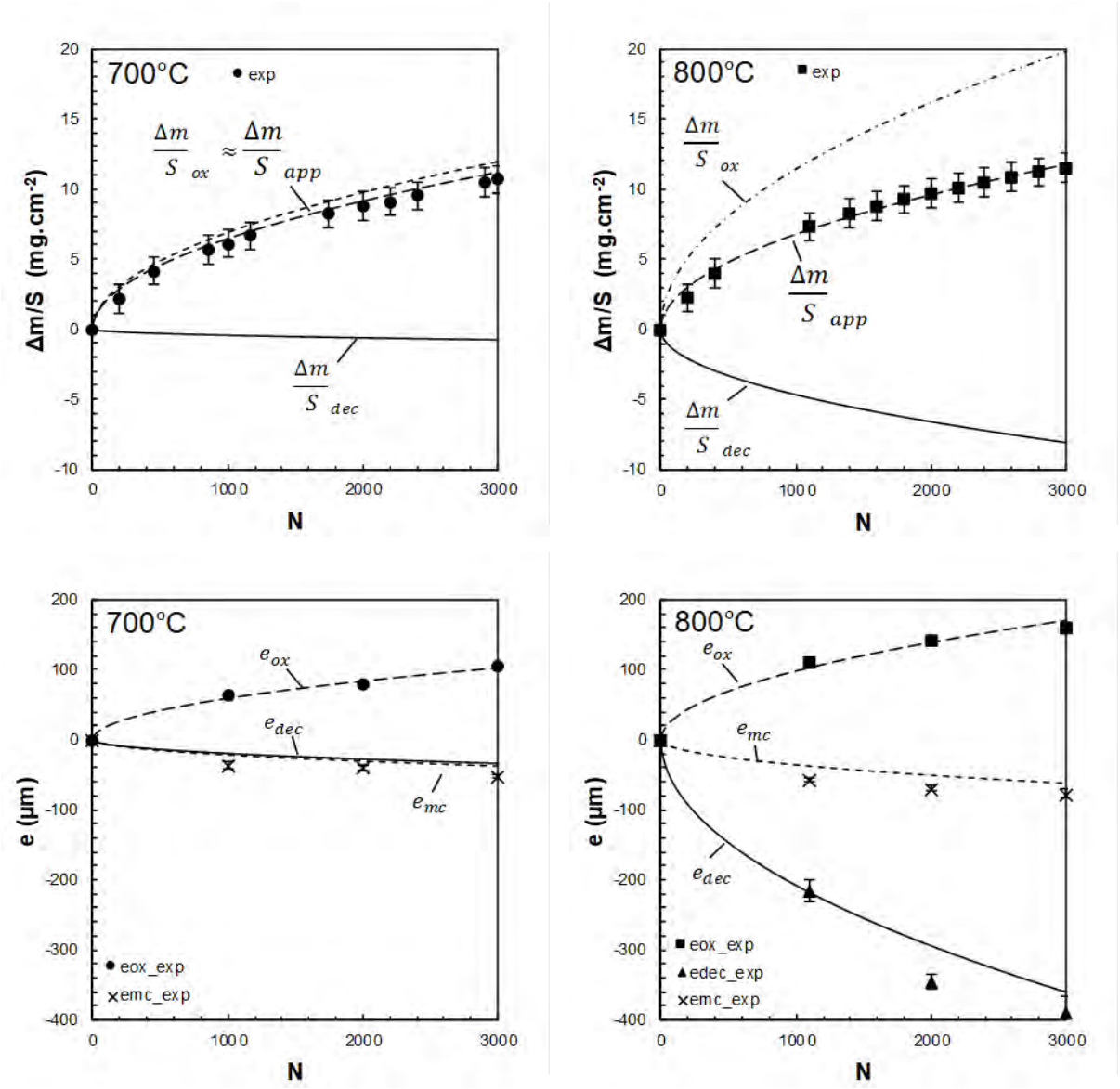



**Figure 115 : Comparaison des valeurs d'épaisseurs de couche d'oxyde, de métal consommé, de métal décarburé et de gain de masse apparent mesurées expérimentalement en oxydation cyclique sous air ambiant à 700 et 800°C avec les valeurs calculées après ajustement des paramètres**

**Tableau 18 : Lois d'Arrhenius de la cinétique d'oxydation de la fonte GS SiMo en épaisseur et en masse identifiées lors de l'oxydation cyclique sous air ambiant**

| Tmin | Tmax | $A_0$ ($cm^2.s^{-1}$) | $A_0$ ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) | $E_a$ ($kJ.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 700 | 4,59 | $6,2.10^6$ | 180 |
| 700 | 850 | $1,81.10^{-7}$ | $2,45.10^{-1}$ | 42 |

**Tableau 19 : Lois d'Arrhenius de la cinétique d'oxydation de la fonte GS SiMo en épaisseur et en masse identifiées lors de l'oxydation cyclique sous air humide**

| Tmin | Tmax | $A_0$ ($cm^2.s^{-1}$) | $A_0$ ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) | $E_a$ ($kJ.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 700 | 6,06 | $8,19.10^6$ | 180 |
| 700 | 850 | $1,24.10^{-8}$ | $1,67.10^{-2}$ | 18 |

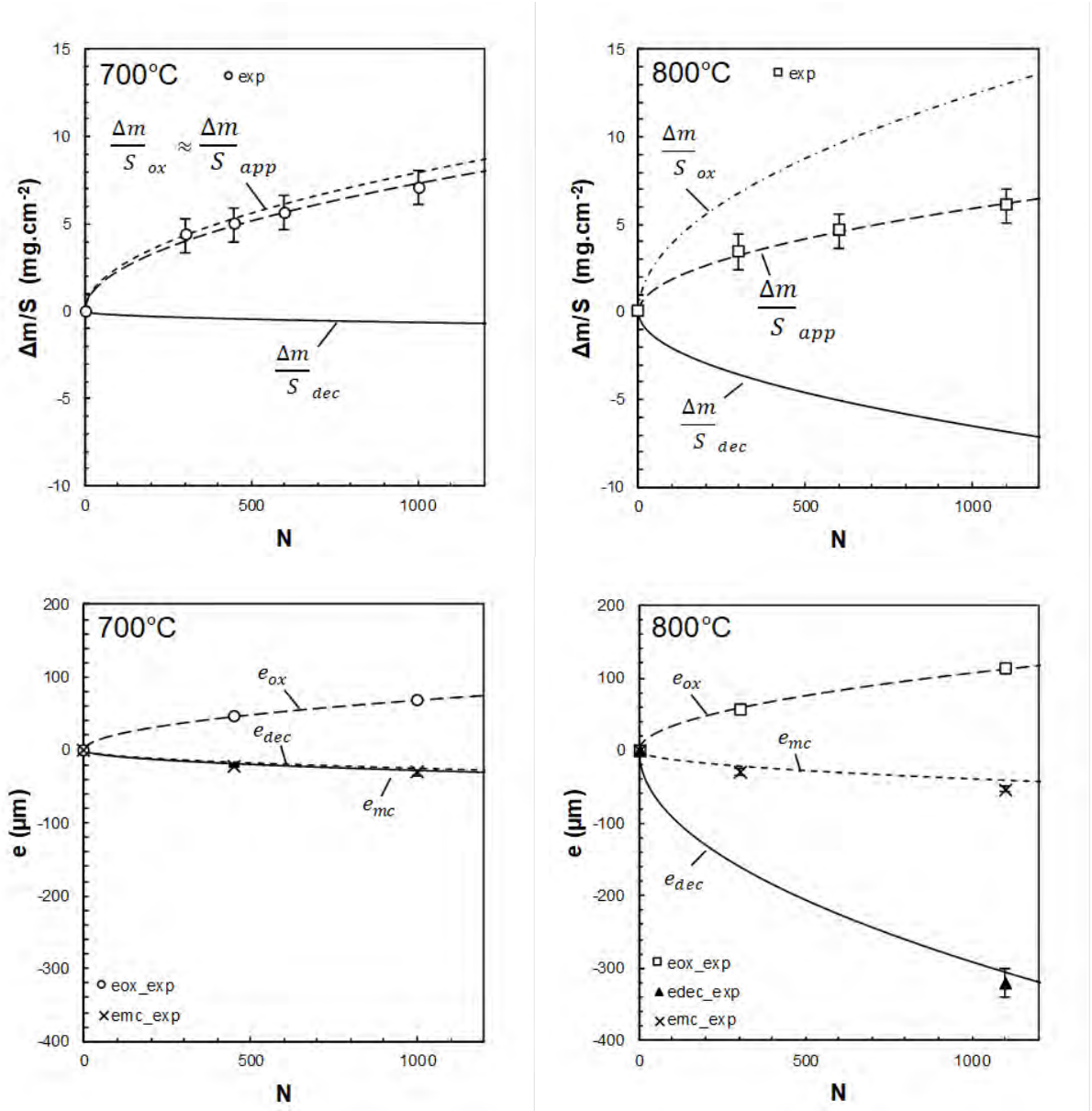



**Figure 116 : Comparaison des valeurs d'épaisseurs de couche d'oxyde, de métal consommé, de métal décarburé et de gain de masse apparent mesurées expérimentalement en oxydation cyclique sous air humide à 700 et 800°C avec les valeurs calculées après ajustement des paramètres**

**Tableau 20 : Terme pré-exponentiel $A_0$ et énergie d'activation Ea de la loi d'Arrhenius décrivant la cinétique de décarburation en épaisseur et en masse sous air ambiant et sous air humide**

| Atmosphère | $A_0$ ($cm^2.s^{-1}$) | $A_0$ ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) | $E_a$ ($kJ.mol^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| Air ambiant | $3{,}73.10^{11}$ | $1{,}86.10^{16}$ | 398 |
| Air humide | $3{,}9.10^{11}$ | $1{,}95.10^{16}$ | 393 |

## 2.4. Discussion

### 2.4.1. Décarburation

Aux premiers instants de l'oxydation, le graphite en contact avec l'atmosphère extérieure et le carbone en solution dans la matrice réagissent avec l'oxygène pour former du monoxyde de carbone. Une fois la couche d'oxyde de fer formée, le carbone de la matrice réagit avec l'oxyde pour former du monoxyde de carbone (CO) gazeux à l'interface métal-oxyde. Ce monoxyde s'échappe de la couche d'oxyde par les éventuelles pores ou fissures de la couche. Le gaz formé peut également diffuser à travers la couche par la migration de porosités remplies de CO de l'interface métal-oxyde à l'interface oxyde-gaz [129].

L'épaisseur affectée par la décarburation est proportionnelle à la racine carrée du temps, ce qui montre que ce phénomène est régi par la diffusion du carbone vers la surface. La décarburation se traduit de différentes façons selon la température : lorsqu'elle a lieu en phase ferritique, les nodules sont partiellement dissous sur leur partie externe alors qu'en phase austénitique, ils le sont complètement et laissent place à des porosités. Cette différence traduit une décarburation plus importante dans le domaine austénitique que dans le domaine ferritique et peut s'expliquer par les différences de coefficient de diffusion et de solubilité du carbone dans la matrice entre ces deux phases.

La réaction du carbone avec l'oxygène appauvrit la matrice en carbone sous la surface et un gradient de concentration en carbone apparaît dans la matrice entre la surface et le cœur de l'échantillon. Dans l'épaisseur affectée par ce gradient, la teneur en carbone de la matrice devient inférieure à sa limite de solubilité, ce qui permet à la dissolution des particules de graphite présentes dans la matrice d'avoir lieu. Le flux de carbone du graphite vers la matrice est d'autant plus grand que la teneur en carbone de la matrice est faible. Le flux de carbone dans la matrice entre le cœur et la surface est lui proportionnel à la teneur en carbone à l'interface métal-oxyde. Ces flux sont toutefois limités par la solubilité et la vitesse de diffusion du carbone dans la matrice. Comme le montre le diagramme de phase de la Figure 117, la solubilité du carbone dans la ferrite est 10 fois inférieure à celle de l'austénite à 950°C. La Figure 118 montre en revanche que la vitesse de diffusion du carbone est 10 fois supérieure dans la ferrite que dans l'austénite.

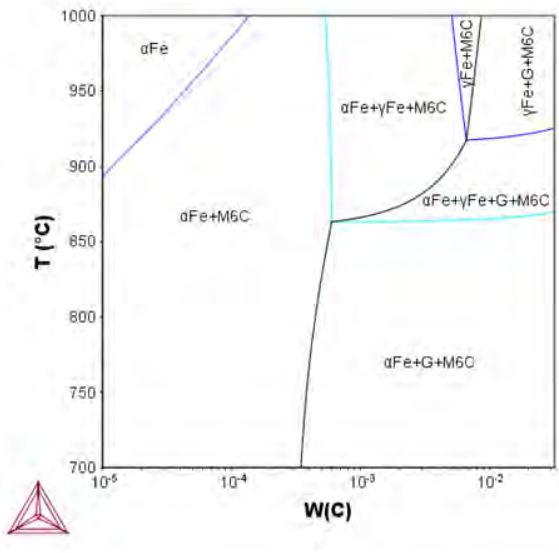



**Figure 117 : Calcul du diagramme de phase en fonction de la fraction massique en carbone W(C) d'une fonte à 4,4 % massique Si et 0,5 % massique Mo effectué sur Thermocalc avec la base TCFE8**

Dans le domaine ferritique, la dissolution des particules de graphite et le flux de carbone vers la surface est limité par la faible solubilité du carbone dans la matrice, ce qui explique la dissolution partielle du graphite. Dans le domaine austénitique, la solubilité du carbone est très élevée, ce qui permet de dissoudre une grande quantité du carbone des nodules de graphite. Lorsque la teneur en carbone de la matrice diminue du fait de la décarburation, le graphite n'est plus stable dans la matrice et se retrouve complètement dissous. Lorsque la teneur en carbone diminue plus encore, l'austénite est déstabilisée et se transforme en ferrite, puis les carbures de molybdène le sont également et sont dissous dans la matrice.

Ceci explique le gradient de microstructure observé sur les coupons décarburés à 950°C : à cœur, la matrice devenue austénitique à 950°C s'est transformée en martensite lors du refroidissement, mais dans l'épaisseur décarburée, la matrice sous la surface reste ferritique à 950°C du fait de la faible teneur en carbone et ne se transforme pas en martensite lors du refroidissement.

Les cinétiques de décarburation calculées ainsi que celles issues de la littérature sont comparées aux coefficients de diffusion du carbone dans l'austénite et la ferrite sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 118. Dans le domaine ferritique, la décarburation a une énergie d'activation beaucoup plus grande (400 kJ.mol-1) que celle de la diffusion du carbone (87 kJ.mol$^{-1}$). La cinétique de décarburation est par conséquent inférieure à la diffusion du carbone de plusieurs ordres de grandeurs dans le domaine ferritique alors que dans le domaine austénitique, la décarburation et la diffusion du carbone ont des cinétiques du même ordre de grandeur.

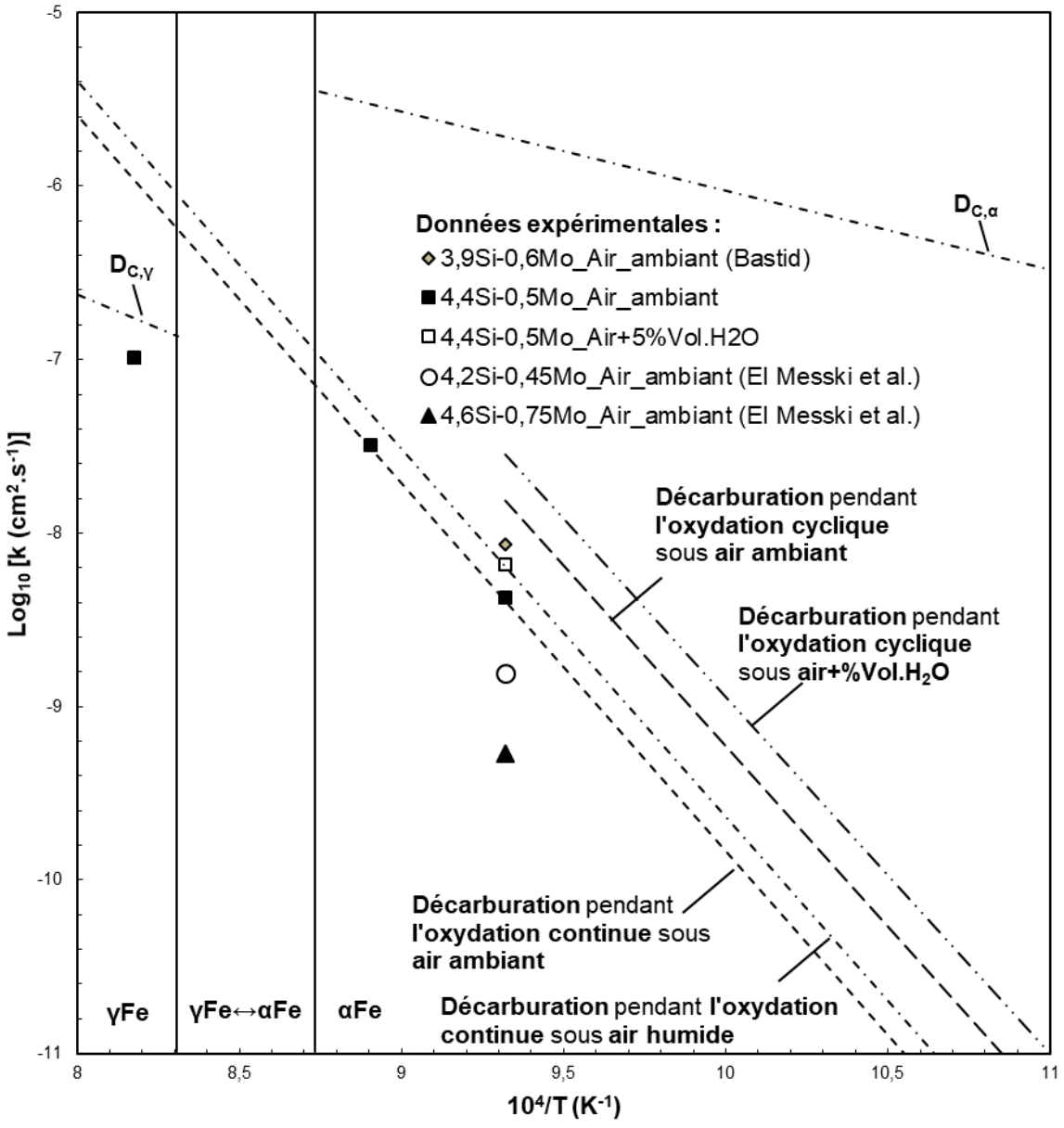



**Figure 118 : Diagramme d'Arrhenius comparant les constantes cinétiques de décarburation obtenues sur la fonte GS SiMo+ et issues de la littérature [124,128] avec les coefficients de diffusion du carbone dans la ferrite et l'austénite [98].**

Dans le domaine ferritique, la forte différence d'énergie d'activation entre la cinétique de décarburation et la diffusion du carbone montre que cette dernière n'est pas l'étape limitant la cinétique du processus de décarburation. Dans l'hypothèse d'une couche d'oxyde compacte à la surface de la fonte, la diffusion du carbone à travers l'oxyde constitue l'étape limitant la cinétique de décarburation. Les cinétiques et l'énergie d'activation mesurées correspondraient alors à celles de la diffusion du carbone dans la couche d'oxyde.

Cette hypothèse permet également d'expliquer pourquoi les cinétiques de décarburation ne suivent pas la même loi d'Arrhenius dans les domaines ferritique et austénitique. Si la cinétique de décarburation dans le domaine ferritique correspond à la vitesse de diffusion du carbone dans la couche d'oxyde et si les couches d'oxyde sont de même nature dans le domaine austénitique, il est possible d'avoir une idée de la vitesse de diffusion du carbone dans la couche d'oxyde en extrapolant les cinétiques mesurées dans le domaine ferritique. Cette extrapolation est représentée sur la Figure 118 et montre que la diffusion du carbone dans l'austénite est alors plus lente que dans l'oxyde. La diffusion du carbone dans la matrice deviendrait l'étape limitant la cinétique de décarburation dans le domaine austénitique comme l'ont montré *Yamada et al.* [125] pour les fontes GS à bas silicium.

Dans le domaine ferritique, la diffusion du carbone dans la couche d'oxyde étant l'étape limitante de la réaction, la cinétique dépend de la nature des couches formées et notamment de la continuité de la couche de silice. Sous air sec, le silicium s'oxyde de façon externe en tendant à former une couche continue à l'interface métal-oxyde. Cette couche de silice se forme d'autant plus rapidement que la teneur en silicium est élevée, ce qui explique que la cinétique de décarburation diminue lorsque la teneur en silicium augmente jusqu'à devenir nulle lorsqu'une couche de silice continue est formée à la surface de la fonte [124]. En présence de vapeur d'eau, la silice forme une couche continue à l'interface métal-oxyde de la couche formée entre les « super-nodules » d'oxyde mais pas au niveau de ces nodules où il y a oxydation interne du silicium. La silice ne forme donc pas une barrière de diffusion continue sous vapeur d'eau et le carbone peut diffuser à travers les oxydes de fer au niveau des nodules.

Les cinétiques identifiées pour décrire la décarburation pendant les essais d'oxydation cyclique sous air ambiant et humide sont plus élevées que celle obtenue lors des traitements thermiques continus. Ce résultat peut s'expliquer par l'oxydation interne observée à l'interface métal-oxyde aussi bien sous air ambiant qu'humide.

### 2.4.2. Oxydation

- Formation des couches d'oxyde

La formation des couches d'oxyde sur les fontes et les alliages Fe-Si [122] est régie par une compétition entre la formation de silice et la germination-croissance de nodules d'oxydes riche en fer.

La germination des nodules d'oxyde de fer est immédiate sur la fonte à l'état initial alors qu'elle n'apparaît qu'après un temps d'incubation sur les alliages modèles dont la surface est homogène [122]. L'absence de ce temps d'incubation peut être imputé à la présence de particules de graphite à la surface qui créent des défauts dans la couche de silice initialement formée et servent donc de site de germination aux nodules d'oxyde de fer.

La germination de ces nodules d'oxydes de fer montre que la teneur en silicium de la matrice est localement insuffisante par rapport à la cinétique de formation de la silice pour en soutenir la formation sous forme d'une couche externe. Il y a alors formation de nodules d'oxydes de fer. Au-dessus de 580°C, ces nodules devraient être constitués d'une couche externe d'hématite, d'une couche intermédiaire de magnétite et d'une couche interne de wüstite [129]. Lors de la croissance, de ces nodules, le silicium n'étant pas soluble dans les oxydes de fer, et sa vitesse de diffusion dans la ferrite étant beaucoup plus lente que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde (cf. Figure 119), il est rejeté dans la matrice. Par ce mécanisme, la concentration en silicium à l'interface métal-oxyde augmente au fur et à mesure que la couche interne croît vers l'intérieur jusqu'à devenir suffisante pour que la silice se forme [123].

Bien que la silice puisse se former et constitue une barrière de diffusion [130] pour les ions fer permettant de diminuer la cinétique de croissance des nodules, sa cinétique de croissance est plusieurs ordres de grandeurs inférieure à celle des oxydes de fer [123,129] (cf. Figure 119). Les particules de silice formée

à l'interface métal-oxyde ne parviennent pas à former une barrière de diffusion et se retrouvent intégrées dans la couche interne du nodule d'oxyde de fer lors de sa croissance vers l'intérieur.

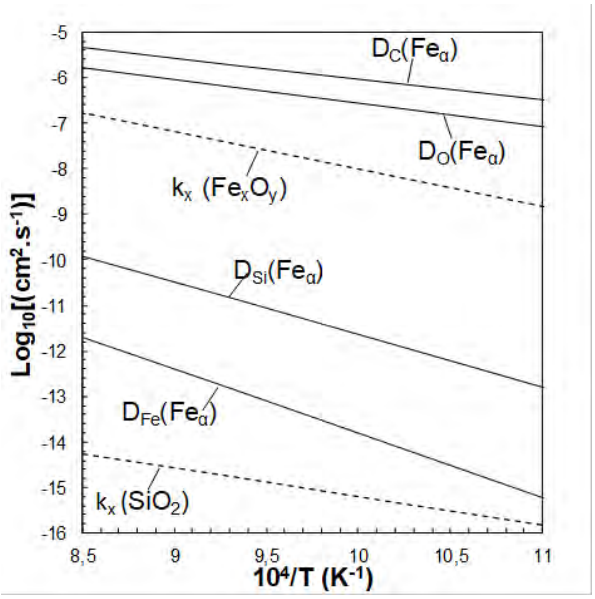



**Figure 119 : Comparaison des cinétiques de croissance en épaisseur des oxydes de fer [129] et de la silice [105] avec les coefficients de diffusion du carbone [131], de l'oxygène [132], du fer et du silicium [133] dans la matrice ferritique.**

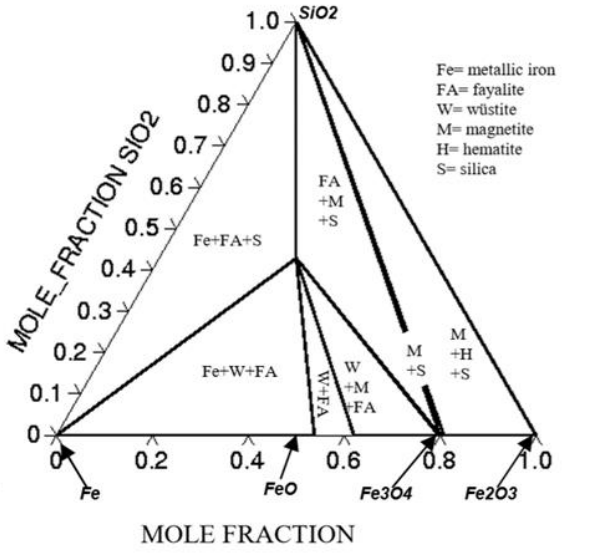



**Figure 120 : Diagramme de phases Fe-Si-O à 1000°C [134]**

Comme le montre le diagramme Fe-Si-O de la Figure 120, la silice n'est pas stable au contact de la wüstite, il y a donc formation de fayalite à l'interface silice-wüstite puis croissance de cette couche à l'interface silice-fayalite [135] jusqu'à ce que les particules de silice soient complètement consommées. Ainsi la couche interne des nodules d'oxyde continue de croître et des particules de silice sont formées à intervalle régulier à l'interface métal-oxyde puis intégrées à la couche d'oxyde interne et transformées en fayalite. La diffusion des ions fer dans la fayalite et dans la silice étant plus lente que dans les oxydes de fer tels que la wüstite et la magnétite, la présence de ces phases dans la couche interne réduit le flux de fer vers la surface et donc la cinétique de formation des nodules.

La wüstite n'est cependant pas observée expérimentalement sur les fontes GS SiMo [113] après refroidissement à température ambiante. Ceci peut signifier que la wüstite de la couche interne est intégralement transformée en fayalite et en magnétite. Cette hypothèse peut s'expliquer par la diminution de la diffusion du fer dans la couche interne du fait de la formation de silice et de fayalite, ce qui diminuerait la cinétique de formation de la wüstite jusqu'à ce qu'elle devienne faible devant celle de sa transformation en fayalite et magnétite. A moins que la wüstite soit décomposée en magnétite lors du refroidissement à température ambiante [129] ou qu'elle ne soit pas formée du tout. Dans cette dernière hypothèse, le diagramme de phase de la Figure 120 montre que le domaine de coexistence de la magnétite avec la silice est très faible, et qu'en dehors de ce domaine la silice réagit avec la magnétite pour former la fayalite.

Une fois initiés, ces nodules d'oxydes de fer croissent en épaisseur et latéralement. La compétition entre la croissance des oxydes de la couche interne et la formation de silice à l'interface métal-oxyde régit la cinétique d'oxydation. A 700°C, à partir d'une certaine épaisseur, la formation de silice est suffisamment rapide devant la cinétique de croissance du nodule pour en limiter la formation. A 800°C, cette compétition ne semble pas avoir lieu dans les mêmes proportions sur tout l'échantillon : une partie des nodules présente une cinétique très faible et leur taille varie peu avec le temps. D'autres présentent une cinétique très supérieure qui aboutit à la formation des « super-nodules » observés après 100 heures. Cette différence de cinétique peut être mise en relation avec les hétérogénéités de composition de la microstructure : Au niveau des nodules primaires, la teneur en silicium est supérieure à 4,4% massique

alors que dans les zones de fin de solidification elle est de l'ordre de 3% massique. Si la cinétique de formation de la silice est affectée par la composition de la matrice en silicium, la formation de silice dans ces zones appauvries en silicium est plus lente devant la cinétique de formation des oxydes présents dans les nodules d'oxyde de fer et ne parvient à en limiter la croissance.

Les cinétiques d'oxydation sous air sec en régime permanent, reportées sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 121, sont donc bien supérieures à celles de la silice et augmentent fortement avec la température du fait de la formation des « super-nodules ».

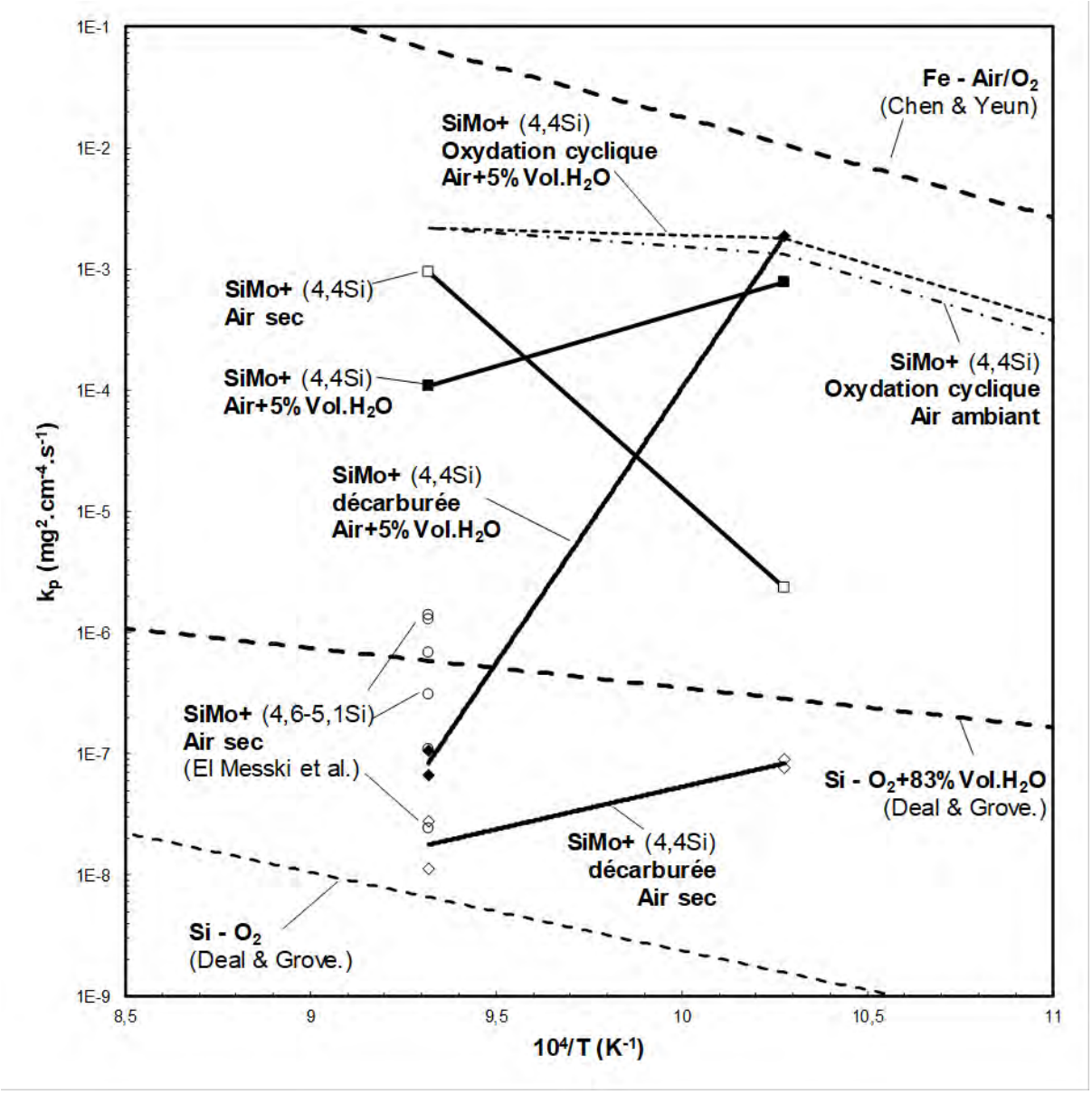



**Figure 121 : Diagramme d'Arrhenius comparant les constantes cinétiques obtenues en oxydation continue sur la fonte à l'état initial et à l'état décarburé, en oxydation cyclique sous air ambiant et humide et les données de la littérature pour le fer pur [129], le silicium [105], l'alliage Fe-5Si [122] et la fonte GS SiMo+ poli P600 [124]**

- Effet de la vapeur d'eau

En présence de vapeur d'eau, la couche de silice ne se forme pas dans tous les cas à l'interface métal-oxyde et l'oxydation interne du silicium est observée à la place, particulièrement à 700°C. Les constantes cinétiques reportées sur la Figure 121 montrent que cette oxydation interne provoque une augmentation de la cinétique d'oxydation de plusieurs ordres de grandeurs à 700°C par rapport à l'oxydation sous air sec.

D'après l'analyse de *Wagner* [82], l'oxydation interne du silicium signifie que la teneur en silicium de la matrice à l'interface métal-oxyde n'est pas suffisante pour permettre et soutenir la formation d'une couche de silice. Cependant, les essais avec changement de teneur en humidité au bout de 25 heures montrent que la quantité de silicium à l'interface est suffisante pour former une couche de silice sous air sec car celle-ci apparaît lorsque l'atmosphère passe d'humide à sèche.

Néanmoins, les résultats de *Deal & Grove* [105] reportés sur la Figure 121 montrent que la cinétique de croissance de la silice augmente de plusieurs ordres de grandeurs en présence de vapeur d'eau [105]. Du fait de cette augmentation de cinétique, la quantité de silicium nécessaire pour soutenir la formation d'une couche de silice augmente et devient supérieure à celle présente dans l'alliage. Pour que cette explication soit valide, il faut que la vapeur d'eau pénètre la couche d'oxyde jusqu'à l'interface métal-oxyde. Cette diffusion peut avoir lieu par dissociation-recombinaison à travers les différentes cavités formées dans la couche externe et par migration de porosités comme suggéré dans la littérature [136].

A 800°C, la teneur en silicium reste globalement suffisante pour soutenir la formation des couches de silice malgré l'augmentation de la cinétique de formation de la silice en présence de vapeur d'eau. L'oxydation interne du silicium est toutefois observée à l'interface métal-oxyde des « super-nodules ». De la même façon que pour les « super-nodules » formés sous air sec, les zones d'oxydation interne et donc de développement des « super-nodules » peuvent coïncider avec les zones de fin de solidification dans lesquelles la teneur en silicium est inférieure à la valeur nominale. Cependant, malgré cette oxydation interne, la cinétique d'oxydation évaluée en régime permanent sous air humide en prenant en compte la décarburation est inférieure à celle observée sous air sec.

- Effet du carbone et de l'homogénéisation de la composition en silicium

Le traitement thermique de décarburation à 950°C réalisé sur la fonte a permis d'obtenir un alliage ferritique de type Fe-Si-Mo de même composition que la fonte mais avec une teneur en carbone inférieure à 0.01% massique. Ce traitement thermique a également eu pour conséquence de remettre partiellement en solution le molybdène, d'homogénéiser la composition en silicium et d'augmenter la taille de grain. Du fait de la décarburation complète de la fonte, le matériau résultant est poreux et présente des porosités ouvertes en surface après polissage.

Sous air, ce matériau s'oxyde par le même mécanisme que la fonte initiale : il y a formation de silice sur la matrice et de nodules d'oxyde de fer aux niveaux des porosités ouvertes. Ces nodules ont toutefois une composition différente de ceux formés sur la fonte initiale et leur croissance s'arrête très rapidement du fait d'une couche de silice continue à l'interface métal-oxyde.

Les porosités ouvertes jouent donc le même rôle que les nodules de graphite sur la fonte, la germination des nodules de fer est donc indépendante de la présence de graphite et repose plutôt sur la présence d'interfaces engendrant des défauts dans la couche de silice initialement formée.

Les nodules formés sur ces porosités se composent uniquement d'hématite dans leur couche externe et de magnétite et de silice dans leur couche interne. La fayalite et la wüstite ne sont jamais observées dans les couches d'oxyde formées sur la fonte décarburée. L'absence de ces deux phases montre que la wüstite n'est pas formée en premier lieu et que la silice ne réagit pas avec les oxydes de fer pour former de la fayalite. Le diagramme de phase Fe-Si-O de la Figure 120 montre en effet que l'hématite et la magnétite détectées dans la couche interne sont stables en présence de silice. La couche interne croît alors en incorporant les particules de silice formées à l'interface métal-oxyde. La présence de ces particules permet de diminuer la diffusion du fer dans la couche et donc de diminuer la cinétique de formation des nodules d'oxyde de fer. La vitesse de croissance du nodule diminue au fur et à mesure que celui-ci croît jusqu'à ce que sa cinétique devienne suffisamment faible devant celle de la silice formée à l'interface. Une couche de silice continue est alors formée et contrôle la cinétique de formation ultérieure du nodule. Cette stabilisation est d'autant plus rapide que les cinétiques de formation de la magnétite et de l'hématite sont beaucoup plus lentes que cette de la wüstite [129].

La formation de cette couche de silice montre que la teneur en silicium nominale de la fonte est suffisante pour former rapidement une couche de silice continue à la surface et à l'interface entre les nodules et la matrice qui contrôle la cinétique d'oxydation à 700 et 800°C sous air sec et à 800°C sous air humide. La Figure 121 montre que ces cinétiques sont très proches de celle du silicium et qu'elle augmentent quand la température diminue entre 800 et 700°C ou en présence de vapeur d'eau à 800°C.

Ces résultats sont dus à l'augmentation de la cinétique de formation de la silice avec la température et en présence de vapeur d'eau [105].

Sous air sec, lorsque la cinétique de formation de la silice diminue, le ratio entre la cinétique de croissance des oxydes de fer et celui de la silice augmente et la cinétique de croissance des nodules augmente. Ces résultats sont en accord avec les résultats sur les alliages modèles Fe-Si [122] de teneur en silicium similaire et avec la littérature sur l'oxydation du silicium en présence de vapeur d'eau [105].

Sous air humide, l'augmentation de la cinétique de croissance de la silice provoque une augmentation de la cinétique d'oxydation à 800°C car celle-ci est contrôlée par la couche de silice.

La formation d'une couche de silice homogène sur tout l'échantillon à 800°C sous air sec et humide confirme que l'oxydation interne et la formation des « super-nodules » qui en résulte observées sur la fonte à l'état initial sont liées à la ségrégation du silicium entre les zones de début et de fin de solidification.

A 700°C sous air humide, la teneur en silicium de la matrice n'est en revanche pas suffisante pour former une couche externe et il y a oxydation interne du silicium dans la matrice comme sur la fonte à l'état initial. La couche d'oxyde résultante est également semblable à celle formée sur la fonte, à l'exception de l'absence de fayalite. Cette absence de fayalite montre encore une fois que la wüstite n'est pas formée sur la fonte décarburée et peut expliquer que la cinétique mesurée dans ces conditions soit supérieure à celle mesurée sur la fonte à l'état initial.

- Effet des cycles thermiques

Conformément à ce qui a été reporté dans la littérature [115,124], les couches formées sur la fonte GS SiMo+ restent adhérentes lors des variations de température. La cinétique d'oxydation de ces fontes n'est donc pas affectée par les cycles thermiques et les couches formées sont de même nature que celles formées en oxydation continue.

Les essais d'oxydation cyclique réalisés sous air ambiant et humide présentent des cinétiques d'oxydation similaires et très élevées. La Figure 121 montre que ces cinétique sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à 700°C sous air humide et supérieures à celles obtenues sous air sec et humide à 800°C. Ces très fortes cinétiques sont liées à l'oxydation interne du silicium dans la matrice observée dans les deux atmosphères.

La présence de cette oxydation interne sous air humide est en accord avec les résultats obtenus en oxydation continue sous air humide. La présence de ce même type d'oxydation sous air ambiant montre que la faible teneur en vapeur d'eau de cette atmosphère est suffisante pour provoquer un effet significatif sur les mécanismes et les cinétiques d'oxydation. Cette conclusion est en accord avec les travaux de *Brady et al.* [115] dans lesquels l'oxydation de la fonte GS SiMo avec 4 % massique de silicium était du même ordre de grandeur dans l'air ambiant et l'air avec 10%Vol. $H_2O$ à 650 et 700°C. En revanche, l'oxydation de cette fonte dans cette atmosphère humide à 800°C aboutissait à la formation d'une couche de silice continue alors que ce n'est pas observée dans le cas présent. Les cycles appliqués lors de cette étude étaient toutefois beaucoup plus longs (1h).

La présence de cette oxydation interne à 700 et 800°C explique également que les cinétiques de décarburation identifiées en condition cyclique soient bien plus importantes que celle obtenues en continu.

## 2.5. Conclusions

Dans le domaine ferritique, les cinétiques d'oxydation et de décarburation sont contrôlées par la diffusion à travers les couches d'oxyde formées. De ce fait, ces cinétiques sont régies par la compétition entre la formation de nodules d'oxydes de fer et la formation d'une couche externe de silice. La diffusion au sein des nodules d'oxyde de fer est rapide, ce qui mène à des cinétiques d'oxydation et de décarburation élevées. La diffusion dans la silice est en revanche particulièrement lente, ce qui permet de limiter les cinétiques d'oxydation et de décarburation.

Pour une teneur nominale en silicium donnée, la composition en silicium varie fortement au sein de la microstructure entre les zones de début et de fin de solidification. De ce fait, bien que la composition nominale en silicium de la fonte soit suffisante pour former et maintenir une couche externe de silice, la teneur locale en silicium dans les zones de fin de solidification peut être insuffisante et mener à l'oxydation interne du silicium. Contrairement aux couches externes de silice, cette oxydation interne ne permet pas de limiter la diffusion du fer et du carbone vers la surface et permet la formation de nodules d'oxyde de fer de très forte taille, appelés « super-nodules », et une décarburation accrue.

La présence de vapeur d'eau augmente la cinétique de croissance de la silice de plusieurs ordres de grandeur, ce qui a pour conséquence d'augmenter la teneur en silicium nécessaire pour former et maintenir une couche de silice externe. La teneur en silicium de la fonte est inférieure à cette quantité à 700°C, la croissance des nodules d'oxyde de fer n'est alors plus limitée par la formation d'une couche de silice externe et la cinétique d'oxydation devient très élevée. A 800°C, la composition de la fonte n'est que localement inférieure à cette quantité, ce qui engendre la formation locale de nodules de forte taille et permet d'expliquer la plus forte décarburation observée en présence de vapeur d'eau.

Les essais réalisés sur la fonte décarburée ont confirmé le rôle des particules de graphite comme site de germination des nodules d'oxyde de fer et l'influence des hétérogénéités de composition sur la formation de la silice et la formation de « super-nodules ». En revanche, l'effet de l'absence de carbone sur la nature des nodules d'oxyde formés reste difficile à expliquer.

Les essais d'oxydation cyclique réalisés sous air ambiant et humide montrent que l'oxydation de la fonte n'est pas ou peu sensible aux cycles thermiques. Ces résultats montrent en revanche que la formation des couches d'oxyde est très sensible à la vapeur d'eau et qu'il y a peu de différences entre les cinétiques et couches formées sous air ambiant et humide.

Enfin, si l'oxydation continue est difficile à modéliser du fait de la germination-croissance des nodules d'oxyde de fer et de l'évolution complexe de leur cinétique de croissance, l'oxydation cyclique peut être modélisée avec succès du fait d'une germination-croissance très rapide aboutissant à la formation d'une couche homogène sous air ambiant et humide. Les paramètres identifiés pour l'oxydation cyclique dans ces atmosphères à 700 et 800°C permettent de calculer les épaisseurs d'oxyde formé, de métal consommé et de métal décarburé pour d'autres cycles thermiques.

# 3. Evolution de la microstructure

## 3.1. Introduction

L'évolution de la microstructure des fontes GS SiMo+ à haute température lors de traitements thermiques continus de longue durée, de traitements thermiques cycliques dans le domaine ferritique ou après utilisation n'est pas ou peu reportée dans la littérature. Les domaines de stabilité de la ferrite et des carbures de molybdène sont toutefois bien établis. En revanche peu de données sont disponibles sur la stabilité de la pseudo-perlite et sa cinétique de dissolution mis à part les travaux de *Black et al.* [7] et de *Li et al.* [120].

Le but de cette partie est d'évaluer l'évolution de la microstructure pendant les traitements thermiques continus et cycliques réalisés à 700 et 800°C.

## 3.2. Evolution des carbures

Les carbures eutectiques de molybdène formés aux frontières des cellules eutectiques à la fin de la solidification ne sont pas affectés par les cycles thermiques réalisés à 700, 800 et 850°C dans le cadre de l'étude de l'oxydation ou de la décarburation. A 950°C, ils ne sont dissous dans la matrice que dans l'épaisseur décarburée sous la couche d'oxyde et restent inaffectés à cœur.

Ce n'est en revanche pas le cas de la pseudo-perlite présente dans ces mêmes zones. Les carbures de molybdène qu'elle contient ne sont pas affectés par les traitements thermiques continus de 50 h et cycliques de 3000 cycles de 1 minute à 700°C. Ils ne sont pas non plus complètement dissous après traitement thermique continu de 50 h à 800°C, mais ils se dissolvent en revanche rapidement lors des traitements thermiques cycliques à cette température. Comme le montre la Figure 122, si la pseudo-perlite est encore présente après 50 heures à 800°C, ils sont largement dissous après 3000 cycles de 1 minute à cette température.

La dissolution de ces précipités est également observée pour des traitements thermiques continus à 800°C de durées supérieures à 150h ou à des températures supérieures à 800°C (850 et 950°C). La durée cumulée à 800°C du traitement thermique cyclique à 800°C étant proche de 50 h, le fait que la dissolution des précipités dans la matrice ait lieu en condition cyclique et non en condition continue pour la même durée à 800°C montre que le caractère cyclique du traitement thermique accélère la dissolution de la pseudo-perlite à cette température.

Par ailleurs, des carbures riches en molybdène se développent également aux joints de grains des zones de fin de solidification pendant les traitements thermiques.

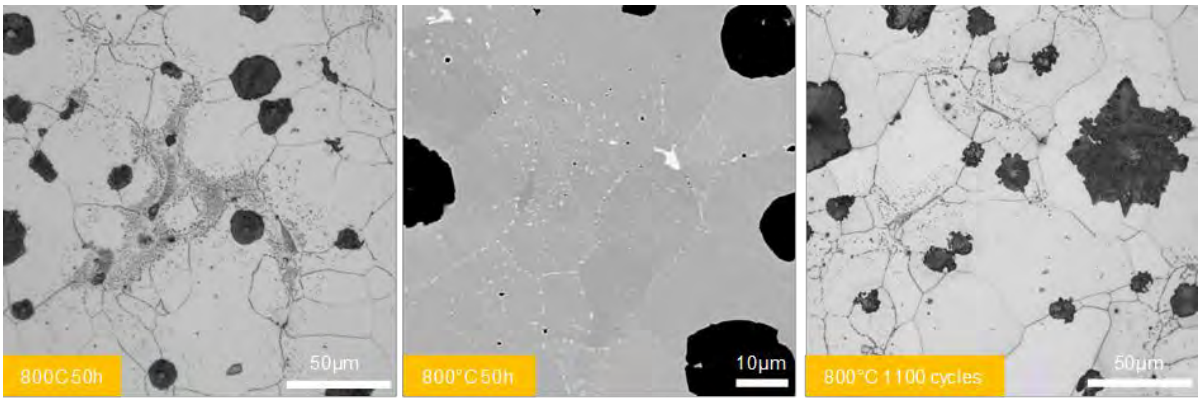



**Figure 122 : Micrographie optique après attaque Nital (gauche) et micrographie MEB (milieu) à l'issue d'un traitement thermique continu de 50 h à 800°C, micrographie optique après attaque Nital à l'issue d'un traitement thermique cyclique de 1100 cycles à 800 C (droite)**

## 3.1. Evolution de la distribution du graphite

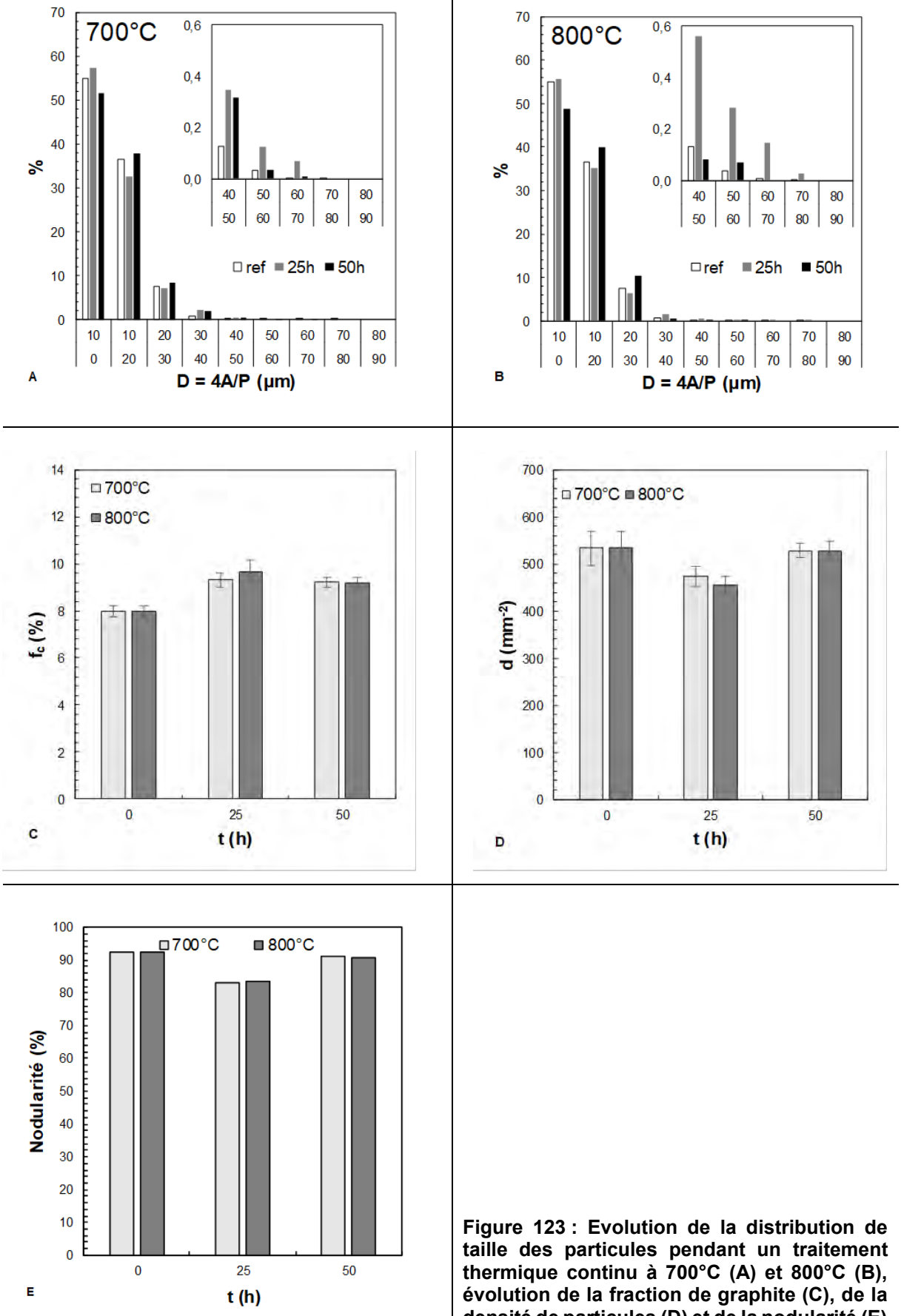



**Figure 123 : Evolution de la distribution de taille des particules pendant un traitement thermique continu à 700°C (A) et 800°C (B), évolution de la fraction de graphite (C), de la densité de particules (D) et de la nodularité (E)**

### 3.1.1. Traitements thermiques continus

Bien qu'aucune évolution notable de la population de particules de graphite n'ait été observée expérimentalement à l'issue des traitements thermiques continus à 700 et 800°C, celle-ci a tout de même été caractérisée par analyse d'image.

La Figure 123 montre que la distribution de la taille des particules de graphite ne montre pas d'évolution significative pendant les traitements thermiques continus à 700 et 800°C. Il en va de même pour l'évolution de la fraction de graphite, entre 8 et 9 %, la densité, entre 450 et 650 $mm^{-2}$, et la nodularité, qui reste comprise entre 80 et 95%. Les différences entre échantillons avant et après traitement thermique à 700°C et 800°C semble plus témoigner de la dispersion initiale de la microstructure que d'une évolution liée au traitement thermique.

### 3.1.2. Traitements thermiques cycliques

Une forte évolution de la distribution des particules de graphite est observée lors des traitements thermiques cycliques de la fonte à 800°C. Les sections transverses de la Figure 124 montrent ainsi l'apparition de particules de graphite de forte taille et une diminution de la densité de particules au fil des cycles.

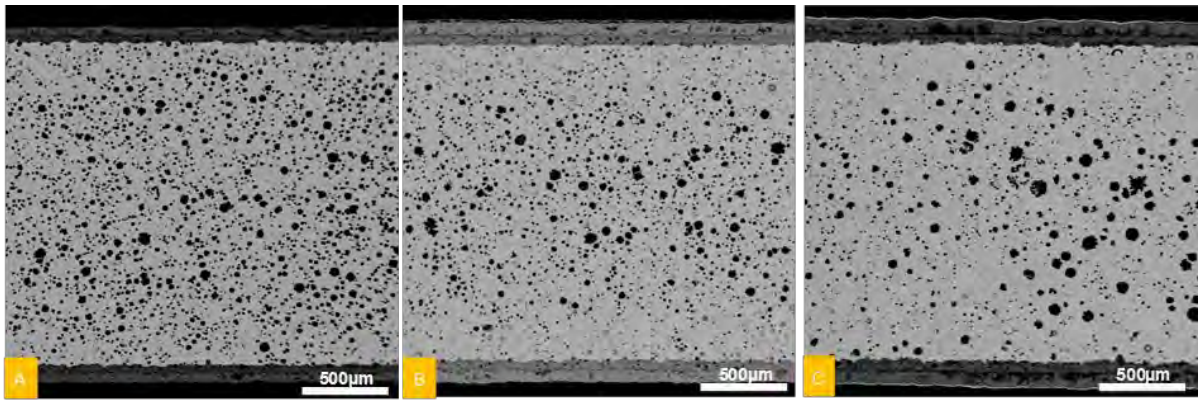



**Figure 124 : Section transverse de coupons après 1100 cycles (A), 2000cycles (B) et 3000 cycles (C) entre 100 et 800°C sous air ambiant**

Cette évolution de la population de particules de graphite lors des traitements thermiques cycliques à 800°C a été quantifiée par analyse d'image et comparée à celle des échantillons issus du traitement thermique cyclique à 700°C sur la Figure 125.

A 700°C, aucune évolution notable de la population de particules de graphite n'est observée. La comparaison des distributions de taille des particules de graphite ne montre pas de tendance significative, de même que celles de la fraction de graphite, de la densité de particules et de la nodularité. Les variations observées semblent refléter la dispersion de la microstructure initiale.

A 800°C en revanche, la comparaison des distributions de taille de particules de graphite à différents nombres de cycles montre clairement une augmentation du nombre de particules de forte taille et de la taille maximale des particules. En parallèle, la proportion de particules de diamètre compris entre 10 et 30 microns diminue au fil des cycles thermiques alors que celle des nodules de diamètre inférieur à 10 microns augmente. Cette redistribution se traduit par une claire diminution de la densité de particules. La nodularité en revanche n'évolue pas ou peu. Enfin la fraction de graphite évolue fortement.

Ces statistiques laissent penser à un mécanisme de coalescence des particules de graphite avec augmentation de la taille des particules les plus larges et diminution des plus petites. Du fait de leur croissance, le nombre de particules de taille intermédiaire (de 10 à 30 µm) diminue et celui des particules de forte taille (>30 µm) augmente. En parallèle, un grand nombre de particules de très petite taille (<10 µm) sont formées du fait de la dissolution des particules les plus petites de la distribution initiale.

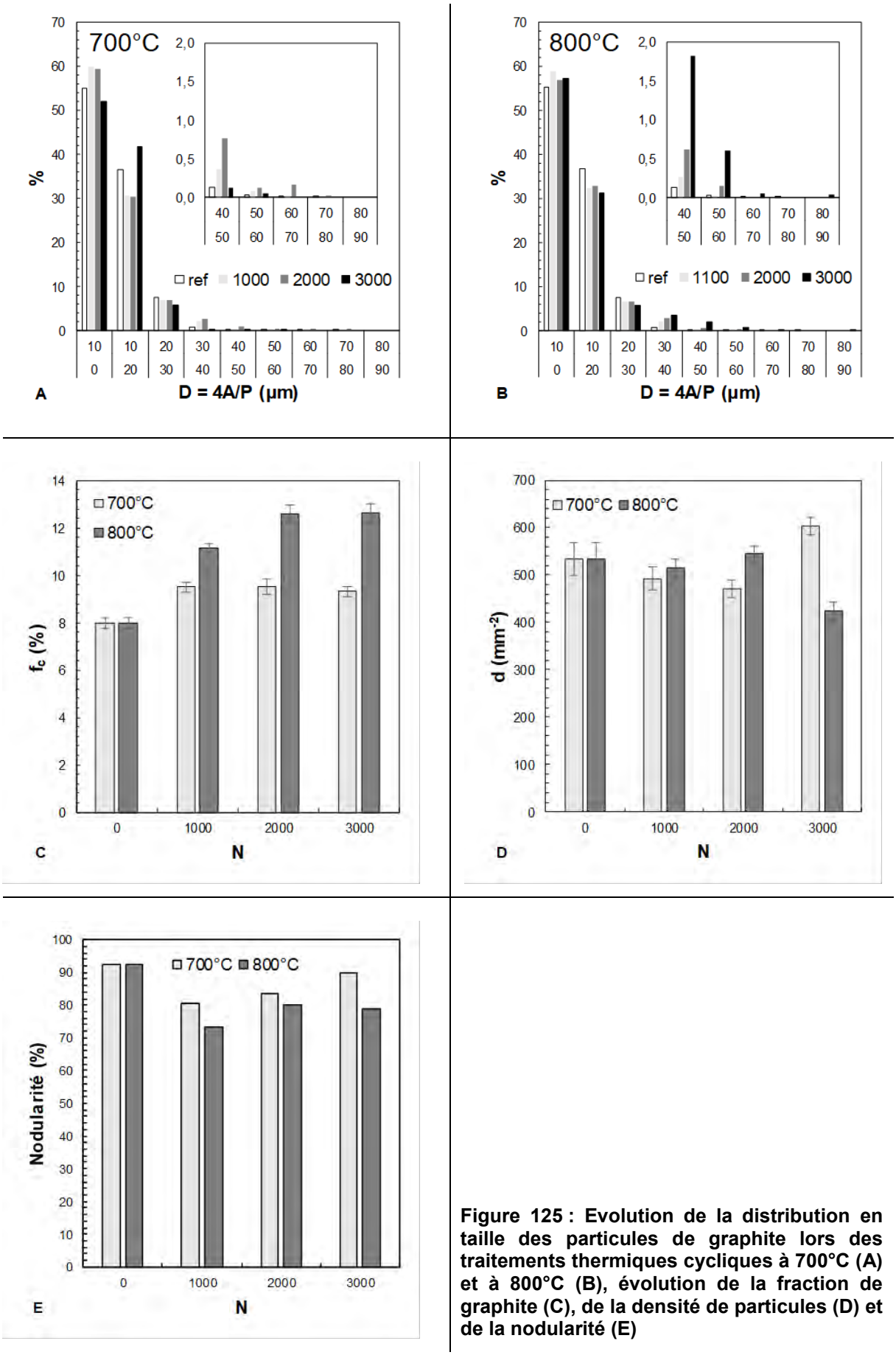



**Figure 125 : Evolution de la distribution en taille des particules de graphite lors des traitements thermiques cycliques à 700°C (A) et à 800°C (B), évolution de la fraction de graphite (C), de la densité de particules (D) et de la nodularité (E)**

Cette interprétation est confortée par l'observation des particules de graphite les plus importante à l'issue du traitement thermique cyclique. La Figure 126 montre que ces particules de forte taille semblent effectivement apparaître par croissance à l'état solide des nodules de graphite primaire.

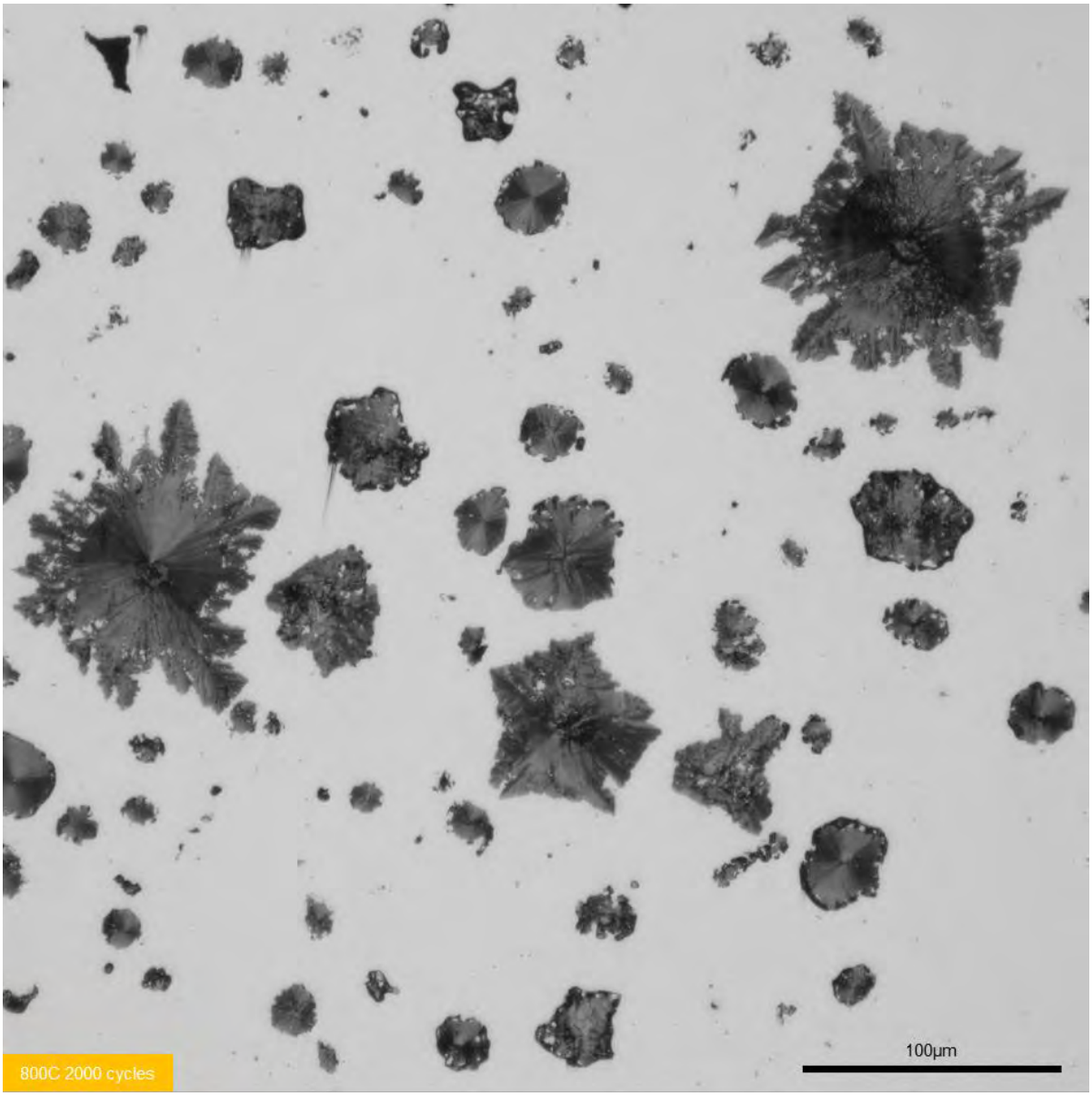



**Figure 126 : Particule de graphite primaire après croissance à l'état solide par coalescence durant un traitement thermique cyclique à 800°C**

## 3.2. Discussion

### 3.2.1. Evolution des carbures

Dans les zones de fin de solidification, les carbures eutectiques de molybdène sont accompagnés de pseudo-perlite. Ces précipités sont toujours observés au bout de 50h à 700°C et à 800°C. Cette stabilité thermique corrobore les observations de *Black et al.* [7] et confirme qu'il ne s'agit pas de perlite mais bien de carbures de molybdène.

Ces précipités se dissolvent cependant lors des traitements thermiques à 800°C, pour des durées plus importantes, et à plus haute température. Ils se dissolvent également très rapidement en condition de traitement thermique cyclique à 800°C. Les carbures eutectiques sont en revanche stables au-delà de 950°C et ne se dissolvent que du fait de la décarburation à cette température.

Que les carbures de molybdène présents dans la matrice dans les zones de fin de solidification se dissolvent ou pas, de nouveaux précipités riches en molybdène sont observés aux joints de grains dans ces mêmes zones à l'issue des traitements thermiques continus et cycliques à 700 et 800°C. La matrice étant enrichie en molybdène dans les zones de fin de solidification, le carbone des nodules de graphite remis en solution à haute température peut être à l'origine de ces précipités. Toutefois, il est difficile de savoir si ces carbures se forment à haute température ou lors du refroidissement jusqu'à température ambiante à l'issue du traitement thermique.

### 3.2.2. Coalescence du graphite

Lors des traitements cycliques à 800°C, la décarburation sous la surface s'accompagne d'une évolution de la distribution de taille des particules de graphite au cœur des coupons. Parmi les nodules primaires, des nodules de très forte taille apparaissent au fil des cycles thermiques alors que la proportion des plus petits nodules diminue. Parmi les nodules secondaires, la proportion des nodules les plus gros diminue et celle des plus petits augmente. Cette redistribution témoigne d'une coalescence des particules de graphite.

Cette coalescence des particules de graphite n'est pas observée lors des traitements thermiques cycliques à 700°C ni lors des traitements thermiques continus effectués aux températures de 700 à 950°C, ce qui montre que ce phénomène est thermiquement activé et n'apparaît qu'en condition de traitement thermique cyclique.

Cette coalescence peut avoir plusieurs moteurs. Tout d'abord, lors de l'augmentation de la température, la solubilité du carbone augmente et une partie du carbone issue des particules de graphite est remise en solution dans la matrice. Lorsque la température diminue, la solubilité du carbone diminue, celui-ci précipite alors de nouveau. Du fait de l'énergie nécessaire à la formation de surface, la croissance des particules de forte taille est favorisée par rapport à la formation de nouvelles particules ou à la croissance des particules de faible taille déjà présentes. De cette manière, une partie du carbone est transférée à chaque cycle des particules de graphite les plus petites, les nodules secondaires, à celles les plus importantes, les nodules primaires, et ces dernières croissent de cycle en cycle. Ce phénomène est rendu possible par la grande vitesse de diffusion du carbone dans la ferrite qui permet aux atomes remis en solution dans la matrice de diffuser vers les nodules de graphite primaires lors du refroidissement. La distance moyenne entre particules de graphite étant de l'ordre de 25µm et la distance de diffusion dans la ferrite étant de l'ordre de 110 µm pour 60s à 800°C et de 65 µm pour 60s à 700°C, ce mécanisme apparaît tout à fait possible.

### 3.2.3. Croissance du graphite et gonflement de la fonte

La croissance des nodules de graphite peut également être une conséquence de la dissolution de la pseudo-perlite également observée lors des traitements thermiques cycliques à 800°C. Cette dissolution entraine la remise en solution d'une quantité importante de carbone. Du fait de la disparition de la pseudo-perlite, la somme des fractions de phase peut être exprimée par la relation (90).

$$f_G + f_\alpha + f_{M6C} = 1 \quad \textbf{(90)}$$

Afin d'évaluer la croissance des particules de graphite résultant du transfert de carbone de la pseudo-perlite vers le graphite, la quantité de carbone présente dans les carbures eutectiques et la ferrite peut être négligée pour supposer que l'ensemble du carbone est stocké dans le graphite. La quantité de

carbone présente dans les carbures eutectiques est supposée négligeable du fait de sa faible fraction volumique $f_{M6C}$. La quantité de carbone stockée dans la ferrite est également supposée négligeable du fait de sa faible solubilité en carbone $W_C^{\alpha}$. Le bilan en masse de la relation (91) peut alors être simplifié, ce qui permet de calculer la nouvelle fraction de graphite par la relation (92).

$$W_C^F \rho_F = f_{G,f} \rho_G W_C^G + f_{\alpha} \rho_{\alpha} W_C^{\alpha} + f_{M6C} \rho_{M6C} W_C^{M6C} \approx f_{G,f} \rho_G W_C^G \quad \textbf{(91)}$$

$$f_{G,max} = \frac{W_C^F \rho_F}{\rho_G} = 0{,}1 \quad \textbf{(92)}$$

La fraction de graphite peut également être exprimée en fonction du diamètre moyen des particules $\overline{D}$ et de leur densité surfacique $d$ grâce à la relation (93). A partir de cette relation, l'augmentation de diamètre moyen $\Delta\overline{D}$ liée à la dissolution de la pseudo-perlite peut être calculée par la relation (94) en utilisant la fraction de graphite initiale $f_{G,i}$ et la fraction de graphite finale $f_{G,max}$ calculée précédemment. Ce calcul montre qu'à densité de particules de graphite égale, l'augmentation du diamètre moyen des particules liée à la dissolution de la pseudo-perlite est limitée à 2 µm.

$$f_G = d.\pi \left(\frac{\overline{D}}{2}\right)^2 \leftrightarrow \overline{D} = 2\sqrt{\frac{f_G}{d.\pi}} \quad \textbf{(93)}$$

$$\Delta\overline{D} = 2 * \left(\sqrt{\frac{f_{G,max}}{d.\pi}} - \sqrt{\frac{f_{G,i}}{d.\pi}}\right) = 2\mu m \quad \textbf{(94)}$$

La fraction de graphite calculée avec la relation (92) est inférieure à celle mesurée à l'issue du traitement thermique cyclique à 800°C, ce qui montre que la dissolution de la pseudo-perlite entraine le gonflement de la fonte et donc une diminution de la densité. La densité de la fonte à l'issue de ce traitement thermique $\rho_{F,f}$ peut être calculée à partir de la fraction de graphite mesurée expérimentalement $f_{G,exp}$ et de la fraction de graphite maximale calculé $f_{G,max}$ à partir de la relation (95).

$$\rho_{F,f} = \frac{1}{1 + \left(f_{G,exp} - f_{G,max}\right)} \rho_{F,f} = 6{,}81 < \rho_{F,i} = 6{,}99 \quad \textbf{(95)}$$

La valeur de densité calculée par ce calcul est en effet inférieure à la densité initiale de la fonte $\rho_{F,i}$.

## 3.3. Conclusions

La microstructure évolue peu lors des traitements thermiques continus à 700 et 800°C et lors des traitements thermiques cycliques à 700°C. Dans ces conditions, seule la formation de précipités riches en molybdène est observée aux joints de grains dans les zones de fin de solidification.

La microstructure évolue en revanche fortement lors des traitements thermiques cycliques à 800°C. Dans ces conditions, la distribution de la taille des particules de graphite évolue et des nodules de très forte taille apparaissent. En parallèle, la pseudo-perlite présente aux côtés des carbures eutectiques dans les zones de fin de solidification est dissoute, ce qui engendre le gonflement de l'alliage et la réduction de sa densité.

# 4. Effet de l'oxydation et du vieillissement sur les propriétés mécaniques

## 4.1. Introduction

Le comportement mécanique des fontes GS est influencé par les hétérogénéités de la microstructure. A l'échelle macroscopique, la fonte GS peut être assimilée à un milieu biphasé constitué de la matrice ductile et de particules de graphite rigides. Ces particules provoquent des concentrations de contraintes qui engendrent des déformations plastiques locales se traduisant par l'apparition de bandes de cisaillement dans la matrice à l'équateur des nodules à très faible déformation macroscopique [137]. Ces déformations plastiques rendent le comportement élastique macroscopique non-linéaire [8,138] et engendrent un endommagement précoce du matériau par décohésion entre les particules et la matrice lors de la déformation mécanique. Cet endommagement se traduit par la formation de cavités aux pôles des nodules de graphite qui croissent dans la direction de sollicitation lorsque la déformation macroscopique augmente jusqu'à former une cavité elliptique autour des particules de graphite [137]. Dans certains cas les particules restent intactes pendant l'endommagement [137] alors que dans d'autres la couche de graphite périphérique issue de la réaction eutectoïde se fissure [139,140]. Enfin, la fracture finale de l'échantillon advient par coalescence des cavités

Les propriétés mécaniques des fontes GS SiMo dépendent donc des propriétés mécaniques de la matrice et des caractéristiques de la population de particules de graphite. Les propriétés mécaniques de la matrice sont principalement régies par la composition de la matrice en silicium [3,120,141,142] : l'augmentation de la teneur en silicium permet d'augmenter la dureté de la matrice mais la rend également plus fragile du fait de sa mise en ordre [141]. Ceci explique que l'augmentation de la teneur en silicium engendre l'augmentation de la limite élastique et de la résistance mécanique au prix d'une diminution de l'allongement à rupture pour les fontes à haut silicium [3,141,142] et les fontes SiMo [120]. La présence de perlite ou de pseudo-perlite permet également d'augmenter les propriétés mécaniques de la matrice [120].

La concentration de contrainte étant fonction de la taille et de la forme des particules, les déformations plastiques sont initiées en premier lieu sur les particules les plus grosses et les moins sphériques, puis sur les particules de plus petite taille. Le champ de contraintes autour d'une particule est également influencé par la taille et la proximité de ses voisins, les déformations plastiques sont donc également initiées dans les zones de forte densité de particules et au niveau des agrégats de particules. Cette déformation plastique locale ayant pour conséquence la formation de porosités aux pôles des particules de graphite, la cinétique d'endommagement de la fonte dépend de la distribution des particules de graphite et de leur forme [143,144]. Ces deux quantités ont donc une forte influence sur les valeurs d'allongement à rupture [4,145].

Peu de données sont disponibles sur l'effet de la décarburation des fontes GS SiMo sur leurs propriétés mécaniques. Pour les fontes GS à faible teneur en Si, la littérature montre que la disparition des nodules par décarburation sous la surface n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques [125]. En revanche, la modification de la teneur en pseudo-perlite présente dans les fontes GS SiMo entraine une légère diminution des propriétés mécaniques [120]. Aucune donnée n'est disponible sur l'effet de l'oxydation.

Afin de mieux comprendre les effets de l'oxydation et de l'évolution de la microstructure sur le comportement mécanique, des mesures de fréquences de résonances et des essais de traction ont été réalisés à l'état de référence et après différents traitements thermiques.

## 4.2. Mesures de fréquences de résonance (RF)

Les éprouvettes utilisées pour les mesures de fréquences de résonances ont été usinées dans un barreau vieilli pendant 50h à 800°C. Ces mesures ont été effectuées de 20 à 800°C et permettent d'obtenir le module de Young et le coefficient de Poisson en fonction de la température.

Les valeurs obtenues en fonction de la température sont reportées sur la Figure 127. Les valeurs de module de Young obtenues sur le matériau vieilli sont comparées aux valeurs de référence obtenues sur un matériau non-vieilli lors d'une précédente étude commanditée par Renault.

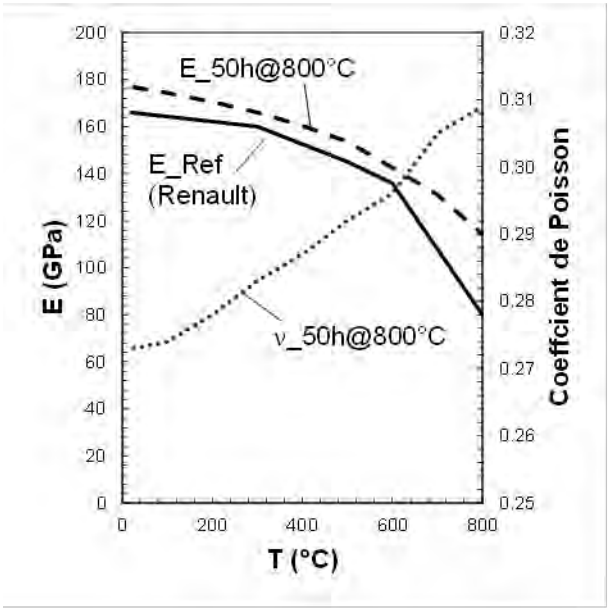



**Figure 127 : Evolution des propriétés élastiques de la fonte GS SiMo+ en fonction de la température**

- **E_Ref : Module de Young à l'état de référence**
- **E_50h@800°C : Module de Young à l'état vieilli**
- **v_50h@800°C : Coefficient de Poisson l'état vieilli**

Le module Young mesuré sur le matériau vieilli est globalement supérieur à celui du matériau de référence, de 10 GPa à température ambiante à 35 GPa à 800°C. Le coefficient de Poisson mesuré augmente avec la température et a une valeur moyenne de 0,29.

## 4.3. Essais de traction

### 4.3.1. Conditions expérimentales

Les essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes vieillies et oxydées de façon continue et cyclique. A titre de référence, des essais ont également été réalisés sur éprouvettes neuves avec l'état de surface brut d'usinage.

Afin d'étudier l'effet de l'oxydation et de l'évolution de la microstructure sur le comportement en traction à l'issue d'un traitement thermique continu, un lot de 6 éprouvettes a subi un traitement thermique de 50h sous air ambiant dans un four à moufle à 800°C. A l'issue du traitement thermique, trois éprouvettes ont été ré-usinées afin de retrouver l'état de surface de référence et d'évaluer l'effet de l'évolution de la microstructure indépendamment de celui de l'effet de l'oxydation de la surface. Les trois autres ont été testées à l'état oxydé afin d'évaluer l'effet de l'oxydation de la surface. Ces éprouvettes ont été polies P1200 sur le fût avant le traitement thermique.

La même démarche a été mise en œuvre pour les traitements thermiques cycliques. Un lot de six éprouvettes a été traité thermiquement dans un banc d'oxydation cyclique pendant 3000 cycles. Le cycle thermique appliqué est représenté sur la Figure 128. Trois des éprouvettes ont été polies P1200 sur le fût avant le traitement thermique afin d'être testées à l'état oxydé et les trois autres ont été ré-usinées après traitement thermique afin d'être testées avec l'état de surface de référence.

Le Tableau 21 ci-dessous résume les différentes conditions expérimentales des essais de traction réalisés.

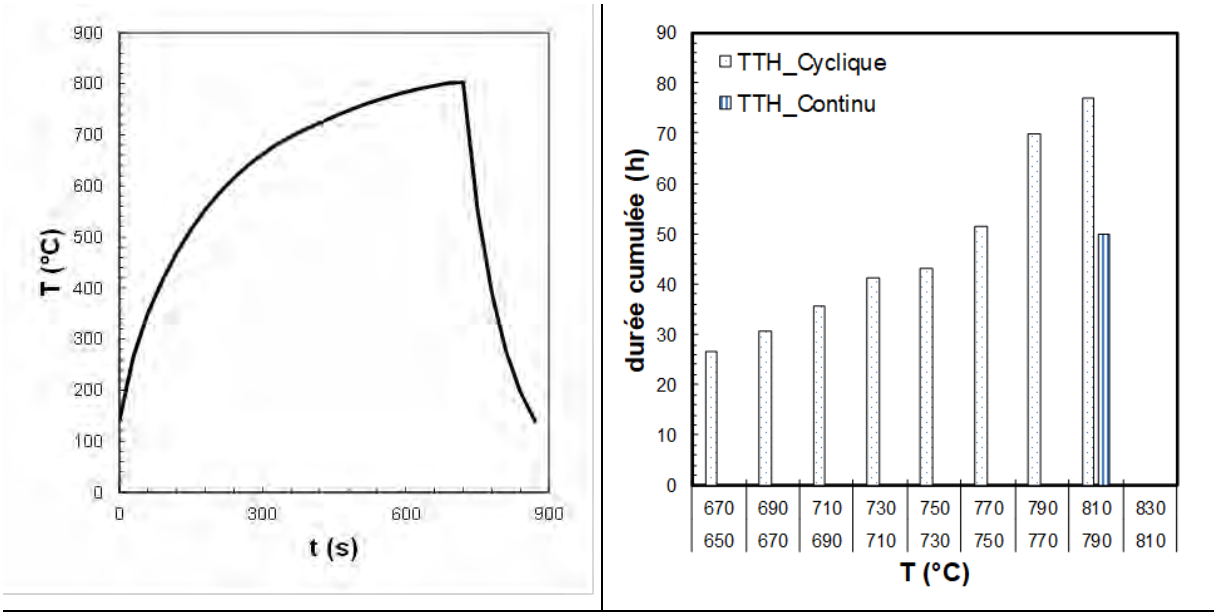



**Figure 128 : Cycle thermique appliqué lors du traitement thermique cyclique (gauche) et histogrammes des températures vues par l'éprouvette pendant les traitements thermiques continu et cyclique (droite)**

**Tableau 21 : Conditions expérimentales des essais de traction réalisés à température ambiante sur éprouvette en fonte**

| Nom | Traitement thermique | Etat de surface avant TTH | Etat de surface avant essai |
|---|---|---|---|
| Ref | - | Usiné | Usiné |
| OCU | 50h / 800°C | Usiné | Usiné |
| OCO | 50h / 800°C | P1200 | Oxydé |
| OCyU | 3000 cycles / 100-800°C | Usiné | Usiné |
| OCyO | 3000 cycles / 100-800°C | P1200 | Oxydé |

### 4.3.2. Référence

Les résultats des essais de traction réalisés sur les éprouvettes à l'état de référence sont résumés sur le Tableau 22, les courbes de traction correspondantes sont présentées sur la Figure 129.

**Tableau 22 : Résumé des essais de traction réalisés à l'état de référence (F = fragile et D = Ductile)**

| Nom | Etat | Etat de surface | Φi (mm) | Φf (mm) | Φcorrigé (mm) | E (GPa) | $Rp_{0,2}$ (Mpa) | Rm (Mpa) | A (%) | Défauts | Rupture |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15A | Ref | Usiné | 6,01 | - | - | 166 | 552 | 646 | 5,5 | - | F |
| 28A | Ref | Usiné | 6,02 | - | - | 166 | 548 | 663 | 16,1 | - | F + D |
| 33A | Ref | Usiné | 6,00 | - | - | 166 | 551 | 651 | 7,8 | - | F |

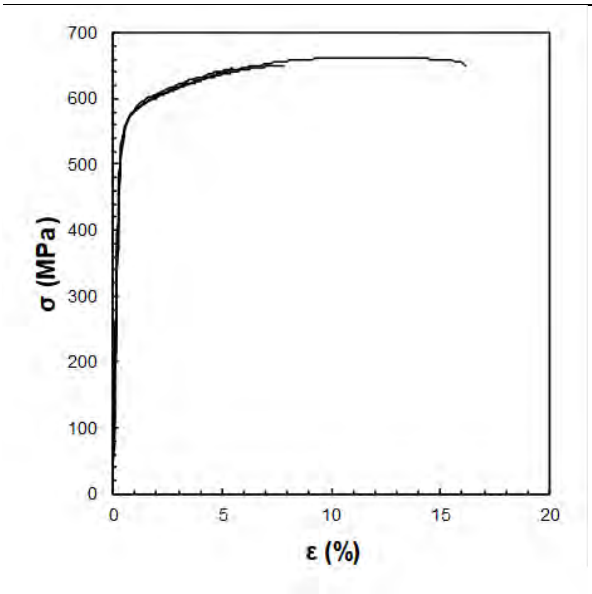



**Figure 129 : Courbes de traction des éprouvettes testées à l'état de référence.**

Les facies de rupture observés sur les éprouvettes à l'état de référence présentent différents modes de rupture selon l'allongement à rupture mesuré :

- la rupture fragile par clivage de la matrice (cf. Figure 130.A)
- la rupture ductile par striction de la matrice et formation de cupules autour des particules de graphite (cf. Figure 130.B)

La rupture ductile n'est observée que sur les faciès des éprouvettes ayant un allongement supérieur à 12% comme l'éprouvette Ref_28A sur la Figure 131. Les éprouvettes ayant un allongement inférieur, comme l'éprouvette Ref_15A sur la Figure 131, ne présentent que du clivage. Ces zones de cupules sont observées aussi bien sur les bords de l'éprouvette qu'à leur centre et la densité de nodules dans ces zones semble plus élevée que sur le reste du faciès. La présence de nodules de forte taille sur le faciès de cette dernière éprouvette peut expliquer son faible allongement à rupture.

De même que sur les faciès, deux types d'endommagement sont observés en volumes sur les sections transverses des fûts d'éprouvette après essai de traction :

- Un endommagement fragile localisé à proximité du faciès
- Un endommagement par plasticité réparti uniformément dans l'éprouvette.

L'endommagement fragile correspond à une observation en coupe du clivage observé sur le faciès. Cette observation permet de mettre en avant la fissuration des carbures de molybdène et de la matrice entre les nodules de graphite comme illustré sur la Figure 132.A et B.

L'endommagement par plasticité se traduit par une décohésion entre les particules de graphite et la matrice du fait de la déformation plastique de la matrice. Cette décohésion se traduit par la formation de cavités aux pôles des particules de graphite dans l'axe de traction de l'éprouvette comme cela est observé sur la Figure 132.C.

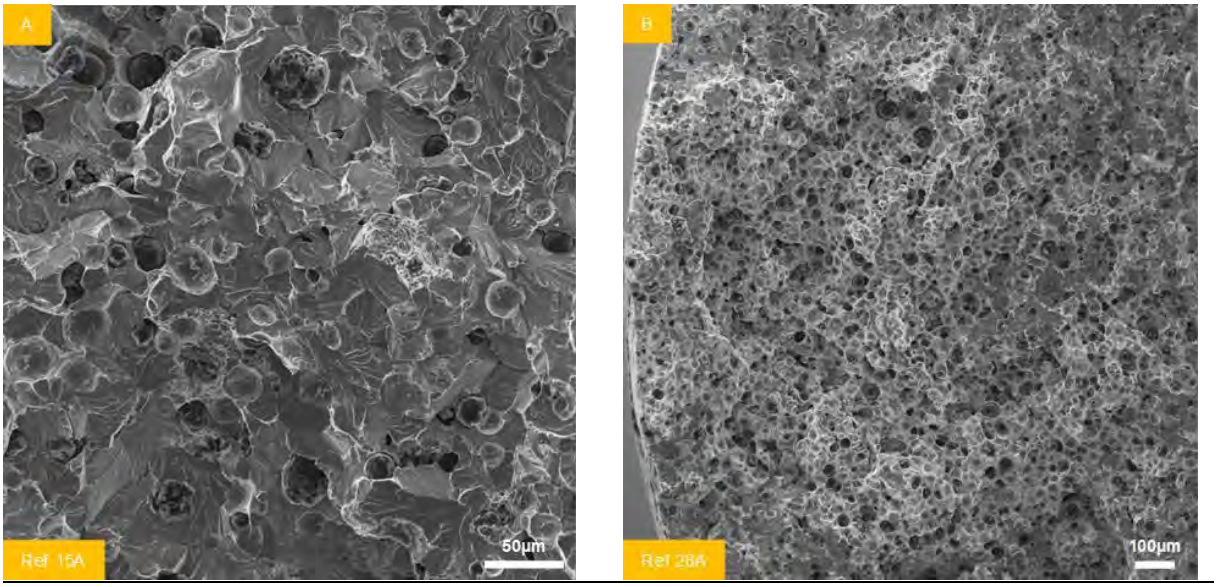



**Figure 130 : Zones de rupture fragile par clivage (A) et de rupture ductile avec des cupules (B) observées sur le faciès de rupture des éprouvette Ref_15A et Ref_28B au MEB**

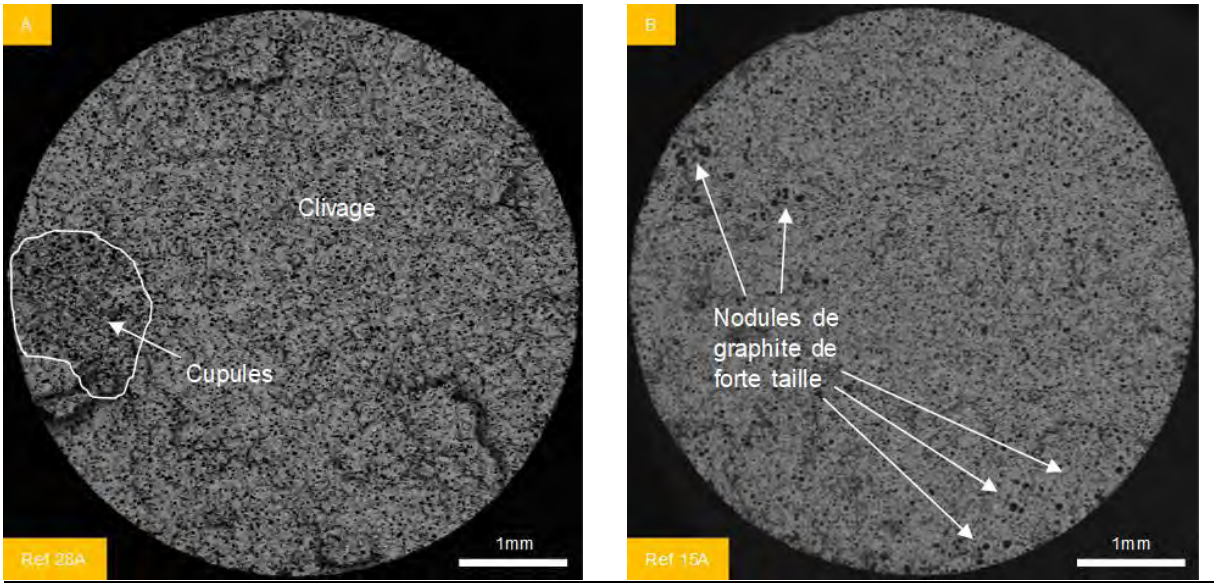



**Figure 131 : Faciès de rupture des éprouvettes Ref_28A (A) et Ref_15A (B) observés au MEB**

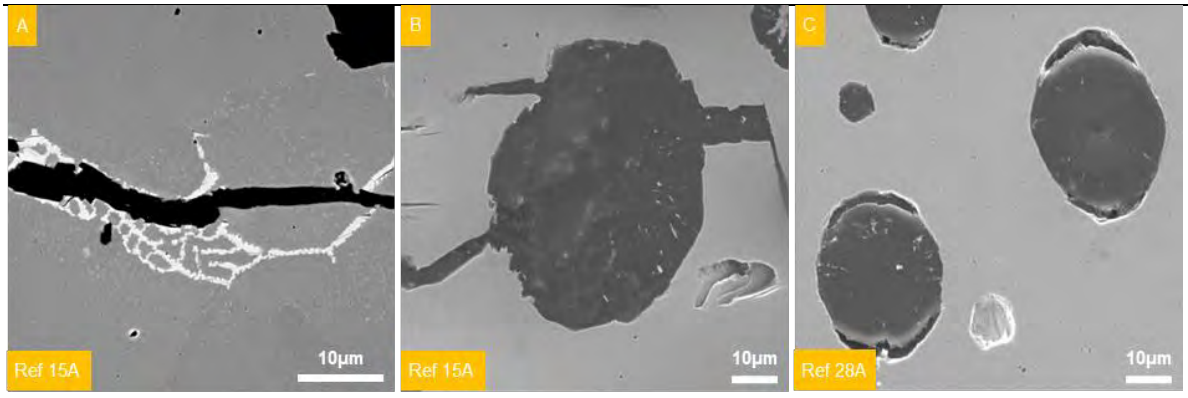



**Figure 132 : Fissuration au niveau des carbures de molybdène $M_6C$ (A), fissuration des nodules de graphite (B) et décohésion graphite-matrice observée sous les faciès des éprouvettes Ref_15A et Ref_28A au MEB**

### 4.3.3. Traitement thermique continu

La couche d'oxyde formée à l'issue du traitement thermique de 50 h à 800°C n'étant pas continue, l'oxydation à la surface est supposée négligeable pendant ce traitement thermique et la section de l'éprouvette est supposée égale à celle mesurée avant traitement thermique. Le module de Young utilisé pour calculer la limite élastique Rp0,2 est celui mesuré à température ambiante par mesure RF sur éprouvette vieillie.

**Tableau 23 : Résumé des essais de traction après traitement thermique continu (F = fragile et D = Ductile)**

| Nom | Etat | Etat de surface | Φi (mm) | Φf (mm) | Φcorrigé (mm) | E (GPa) | $Rp_{0,2}$ (MPa) | Rm (MPa) | A (%) | Défauts | Rupture |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 05B | OCO | Oxydé | 5,95 | - | - | 177 | 546 | 645 | 12,4 | | F + D |
| 011B | OCO | Oxydé | 6,01 | - | - | 177 | 533 | 630 | 12,0 | | F + D |
| 022B | OCO | Oxydé | 5,99 | - | - | 177 | 542 | 641 | 12,4 | | F + D |
| 07A | OCU | Usiné | 5,99 | 4,96 | - | 177 | 559 | 665 | 10,3 | | F |
| 013B | OCU | Usiné | 6,01 | 4,97 | - | 177 | 554 | 657 | 7,8 | | F |
| 019A | OCU | Usiné | 6,01 | 4,97 | - | 177 | 553 | 662 | 13,4 | | F + D |

Les courbes de traction obtenues sur les éprouvettes après traitement thermique continu à l'état oxydé et usiné sont présentée sur la Figure 133.

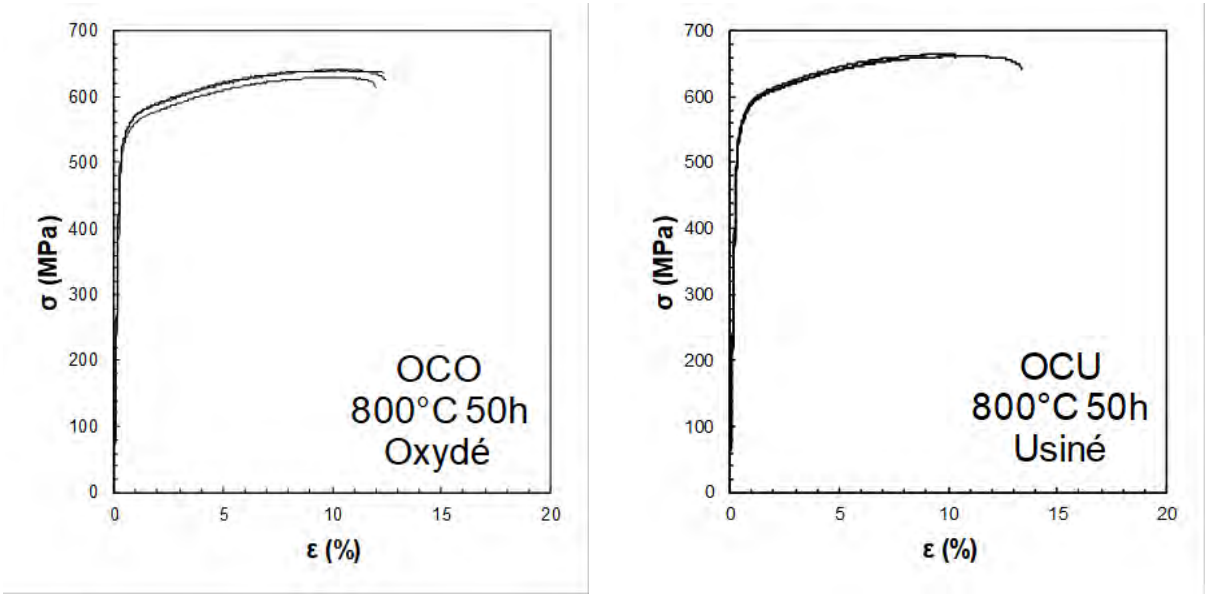



**Figure 133 : Courbes de traction des éprouvettes testées après traitement thermique continu de 50 h à 800 C à l'état oxydé et usiné**

Le faciès et la surface du fût d'une éprouvette testée à l'état oxydé sont présentés sur la Figure 134. Les éprouvettes testées à l'état oxydé présentent toutes un faciès comprenant une partie fragile avec une rupture par clivage et une partie ductile avec formation de cupules. Une couronne de fonte décarburée peut être observée sous la surface sur une épaisseur de 270 µm. La décarburation dans cette couronne n'est cependant que partielle, ce qui explique que la zone de rupture ductile couvre également la couronne décarburée.

Les nodules d'oxyde formés à la surface de l'éprouvette pendant le traitement thermique se fissurent pendant la déformation mécanique et leur partie externe s'écaille lors de la rupture. La matrice étant clairement visible sur le reste de la surface, les couches formées entre les nodules semblent également s'écailler lors de la rupture.

Cette détérioration de la surface semble toutefois être sans conséquence sur l'allongement à rupture des éprouvettes testées à l'état oxydé.

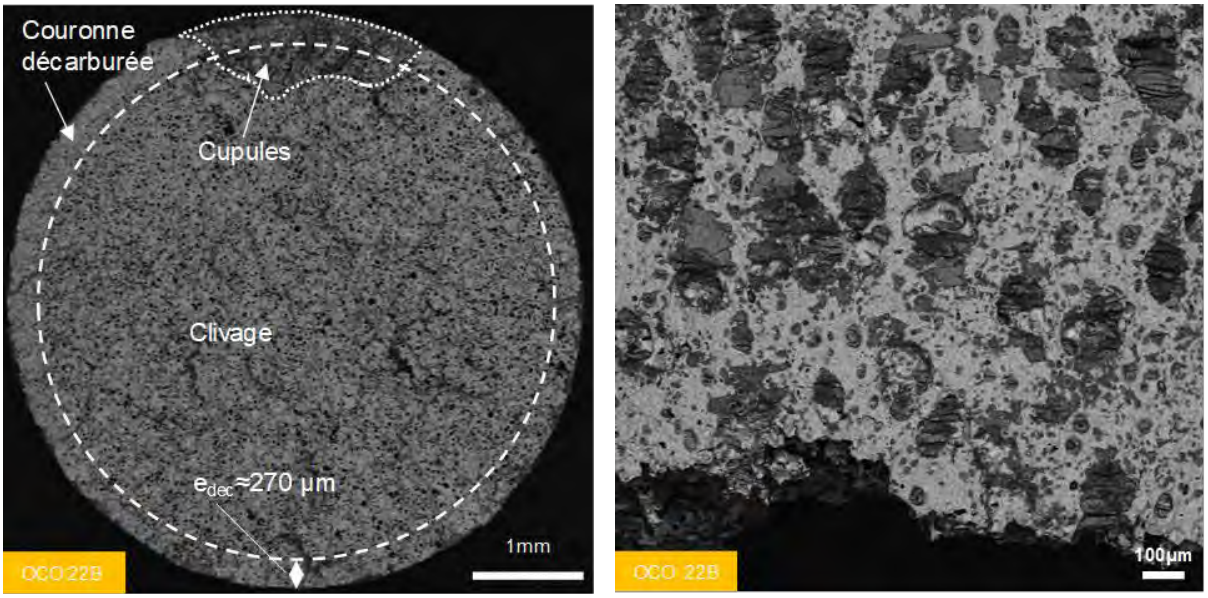



**Figure 134 : Faciès de rupture (gauche) et surface du fût (droite) de l'éprouvette OCO_22B observée au MEB en électrons rétrodiffusés après rupture.**

### 4.3.4. Traitement thermique cyclique

A l'issue du traitement thermique cyclique, l'oxydation de la surface n'est plus négligeable. La couche d'oxyde formée est uniforme sur toute la surface du fût et le diamètre extérieur du fût est augmenté de 300 microns en moyenne à l'issue du traitement thermique. Pendant l'essai de traction, cette couche d'oxyde se fissure perpendiculairement au sens de sollicitation (cf. Figure 135.A). Après rupture de l'éprouvette, la couche se détache du fût sous forme d'anneau d'environ 300 microns d'épaisseur (cf. Figure 135.B). Du fait de la formation de cette couche d'oxyde, la section initiale de l'éprouvette est diminuée.

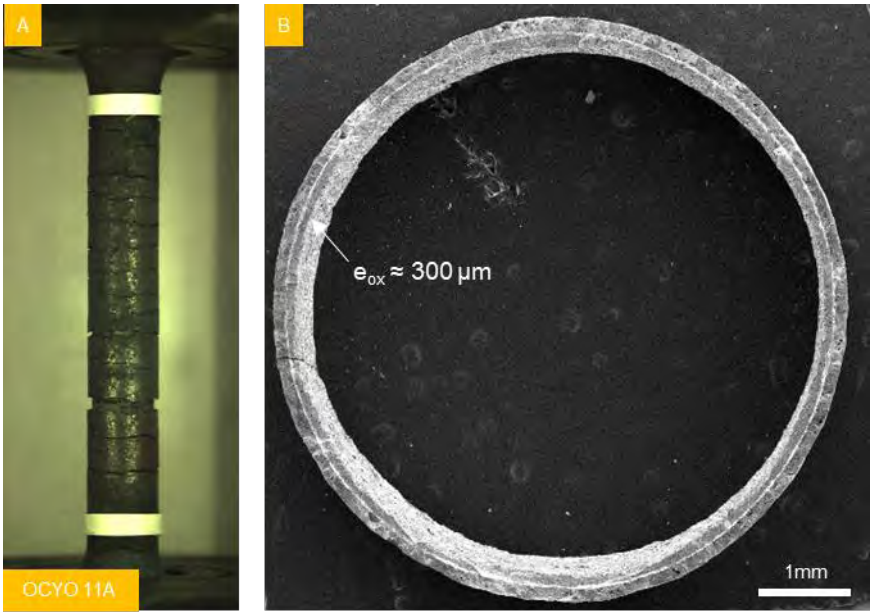



**Figure 135 : Fût de l'éprouvette OCYO_11A pendant l'essai de traction à 13% d'allongement juste avant la rupture (A) et anneau d'oxyde recueilli après rupture (B)**

Cette réduction de section est évaluée à partir du diamètre mesuré après traitement thermique et de l'épaisseur de couche d'oxyde mesurée sur les anneaux d'oxyde détachés du fût après essai de traction. Ce calcul permet d'estimer la réduction de diamètre du fait de l'oxydation à 250 microns en moyenne.

Les diamètres utilisés pour calculer la contrainte sur les éprouvettes testées après traitement thermique ainsi que les propriétés mécaniques mesurées et les modes de rupture observés sont résumés dans le

Tableau 24. A l'état oxydé, les contraintes sont calculées en prenant en compte la réduction de diamètre du fait de la forte oxydation de la surface. Le module de Young utilisé pour calculer la limite élastique Rp0,2 est celui mesuré à température ambiante par mesure RF sur éprouvette vieillie.

**Tableau 24 : Résumé des essais de traction après traitement thermique cyclique (F = fragile et D = Ductile)**

| Nom | Etat | Etat de surface | Φi (mm) | Φf (mm) | Φcorrigé (mm) | E (GPa) | $Rp_{0,2}$ (Mpa) | Rm (Mpa) | A (%) | Défauts | Rupture |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11A | OCYO | Oxydé | 6,02 | 6,36 | 5,76 | 177 | 487 | 593 | 13,1 | | F + D |
| 17A | OCYO | Oxydé | 5,99 | 6,38 | 5,78 | 177 | 493 | 596 | 12,7 | | F + D |
| 19B | OCYO | Oxydé | 5,96 | 6,30 | 5,70 | 177 | 521 | 548 | 1,6 | Graphite dégénéré | F |
| 27A | OCYU | Usiné | 5,99 | 4,97 | - | 177 | 511 | 549 | 2,2 | | F |
| 33B | OCYU | Usiné | 5,99 | 4,97 | - | 177 | 509 | 589 | 8,5 | | F |
| 37A | OCYU | Usiné | 6,01 | 4,97 | - | 177 | 464 | 559 | 5,1 | | F |

Les courbes de traction correspondantes sont présentées sur la Figure 136.

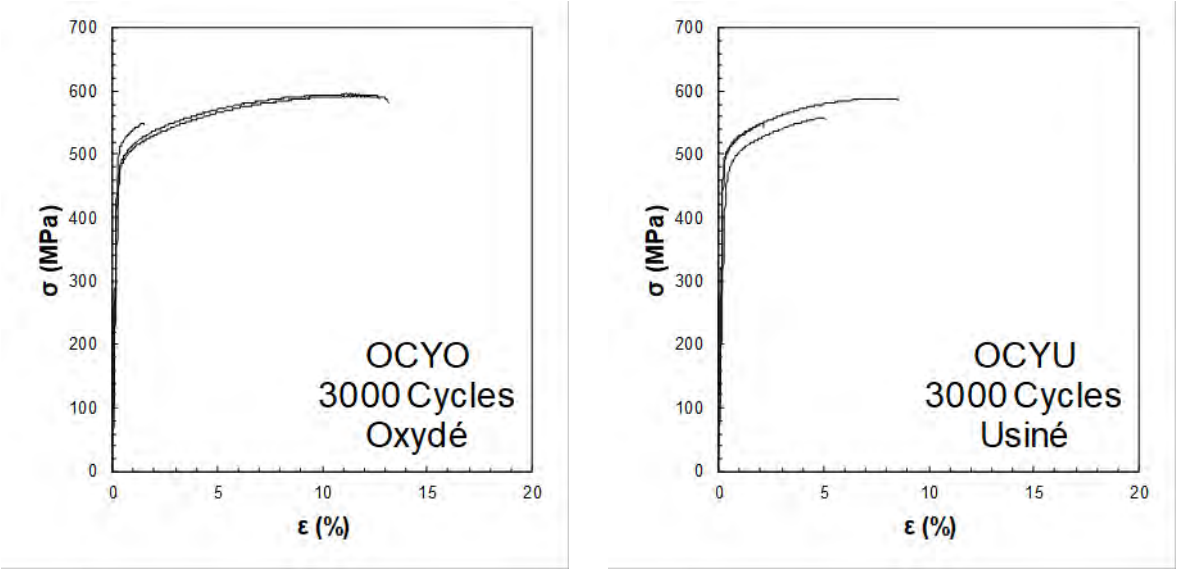



**Figure 136 : Courbes de traction des éprouvettes testées après traitement thermique cyclique de 3000 cycles à 800 C à l'état oxydé (gauche) et usiné (droite)**

Les essais réalisés à l'état oxydé présentent une courbe à 1,6 % d'allongement à rupture. L'observation du faciès de rupture de cette éprouvette, présenté sur la Figure 137, montre que ce faible allongement est expliqué par la présence de larges plages de graphite dégénéré.

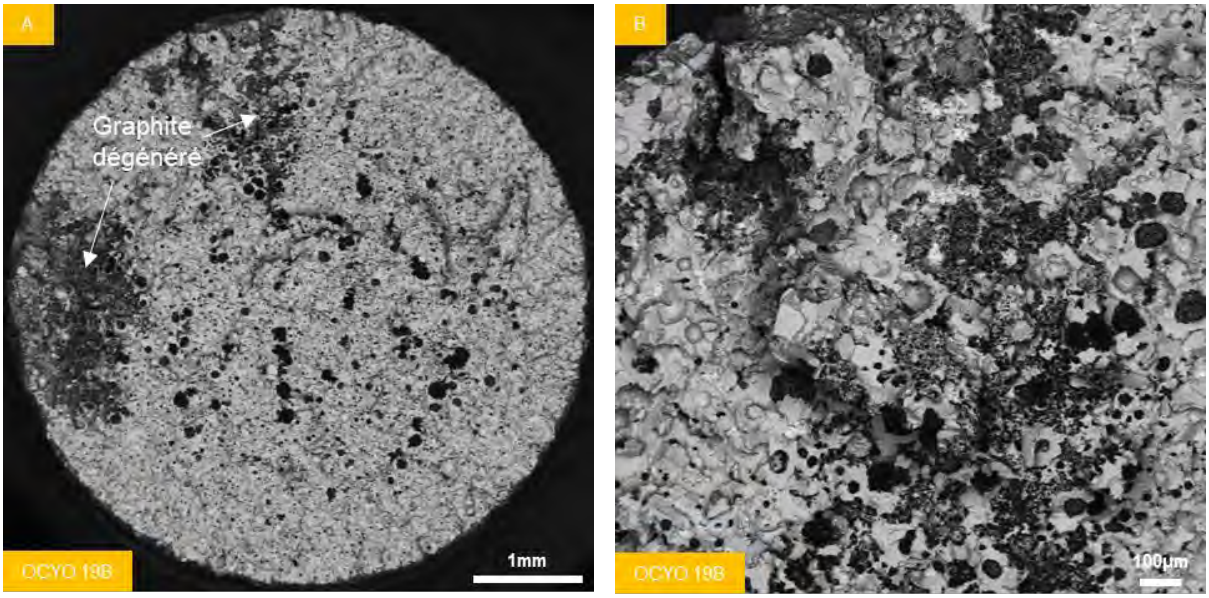



**Figure 137 : Faciès de rupture de l'éprouvette OCYO_19B observées au MEB en électrons rétrodiffusés**

Comme le montrent les faciès des autres éprouvettes testées à l'état oxydé et usiné présentés sur la Figure 138, une couronne sans particules de graphite est observée sous la surface extérieure de l'éprouvette à la fois à l'état oxydé et usiné et des particules de graphite de très forte taille sont observées à cœur dans la partie non décarburée.

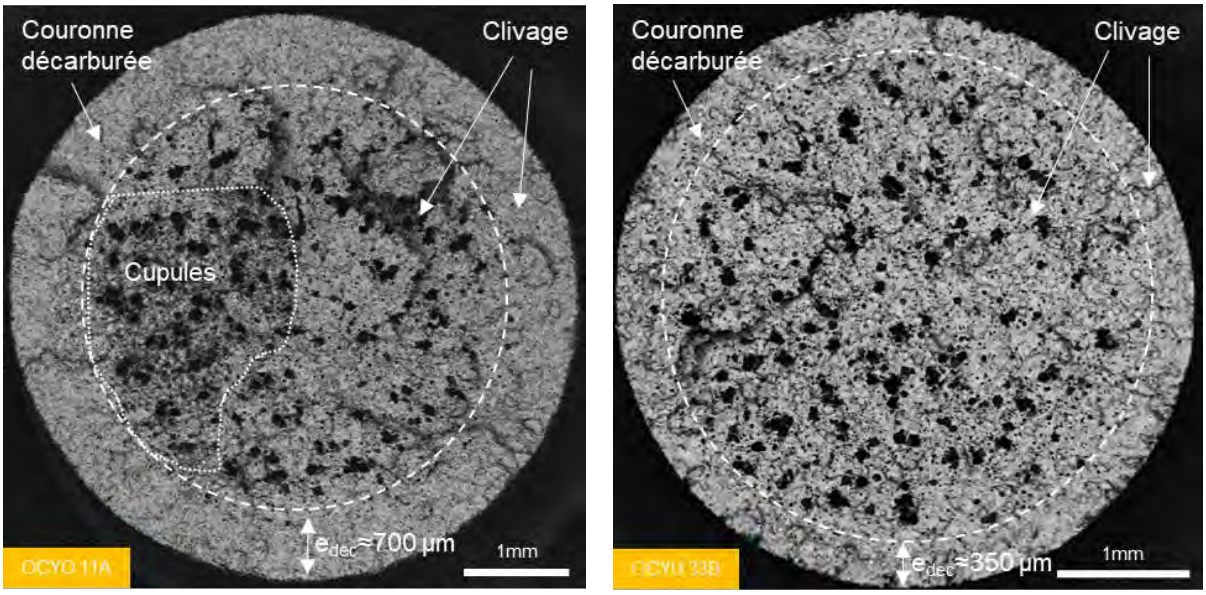



**Figure 138 : Facies de rupture des éprouvettes testées après traitement thermique cyclique à l'état oxydé (OCYO_11A) et à l'état usiné (OCYU_33B)**

Dans la zone non décarburée, des cupules peuvent être observées lorsque l'allongement est important (OCYO_11A) alors que seul du clivage est observé lorsque l'allongement est faible (OCYU_33B). Dans la zone décarburée, le faciès présente uniquement du clivage. Pour les particules de graphite les plus importantes, la déformation plastique se traduit par des décohésions graphite-matrice mais aussi par la rupture des particules comme cela est observé en coupe et sur le faciès sur la Figure 139. Ainsi, lors de la rupture, ces particules de fortes tailles sont sectionnées alors que la fissure se propage à l'interface graphite-matrice pour les nodules de plus faible taille.

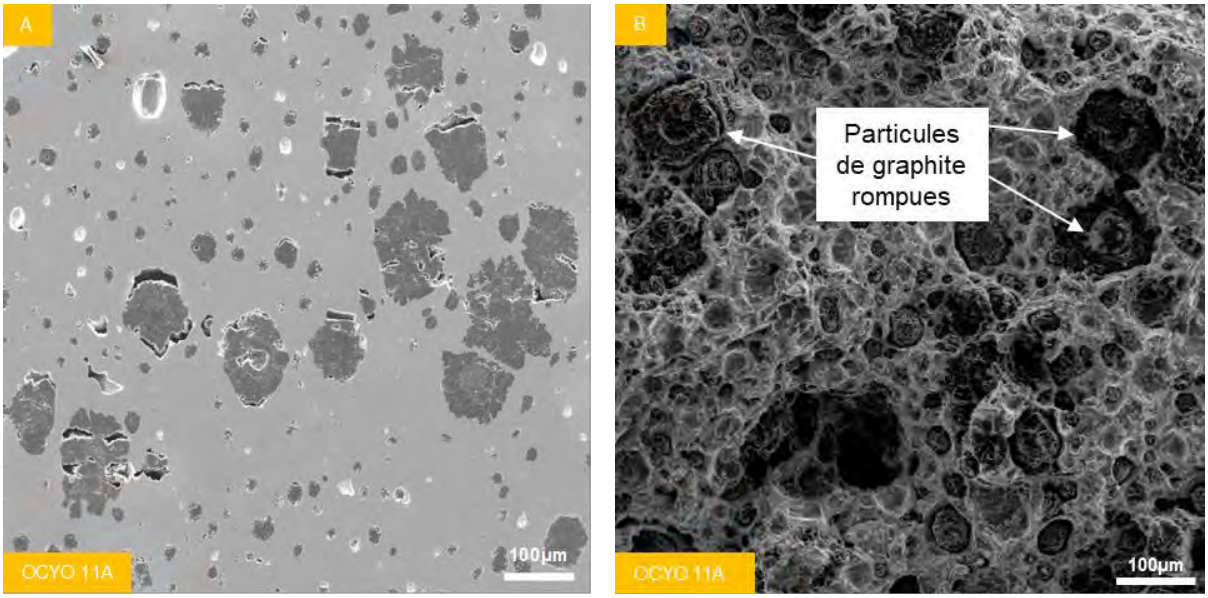



**Figure 139 : Décohésion graphite-matrice observée sur les particules de très forte taille apparue lors du traitement thermique cyclique (A) et zone ductile du faciès (B) de l'éprouvette OCYO_11A**

Bien que toutes les éprouvettes ayant subi le traitement thermique cyclique à 800°C présentent des particules de très forte tailles liées à la coalescence du graphite, leur distribution et leur densité varient. Ces variations peuvent permettre d'expliquer les forts écarts d'allongement constatés à l'état usiné. Ainsi, pour l'éprouvette OCYU_27A dont l'allongement à rupture est de 2,2%, les particules de graphite de forte taille forment des agrégats sur le faciès de rupture présenté sur la Figure 140, alors que sur le faciès de l'éprouvette OCYU_33B, dont l'allongement est de 8,5%, ces particules sont réparties de façon plus uniforme.

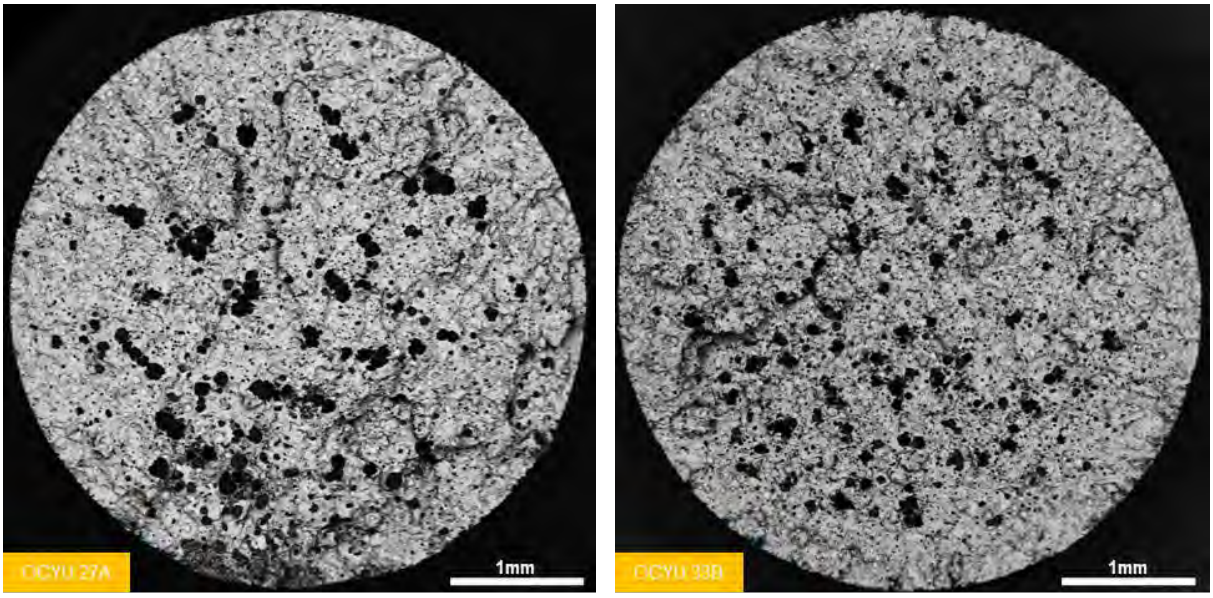



**Figure 140 : Comparaison des faciès de rupture des éprouvettes OCYU_27A et OCY_33B observés au MEB**

## 4.4. Discussion

### 4.4.1. Propriétés à l'état de référence

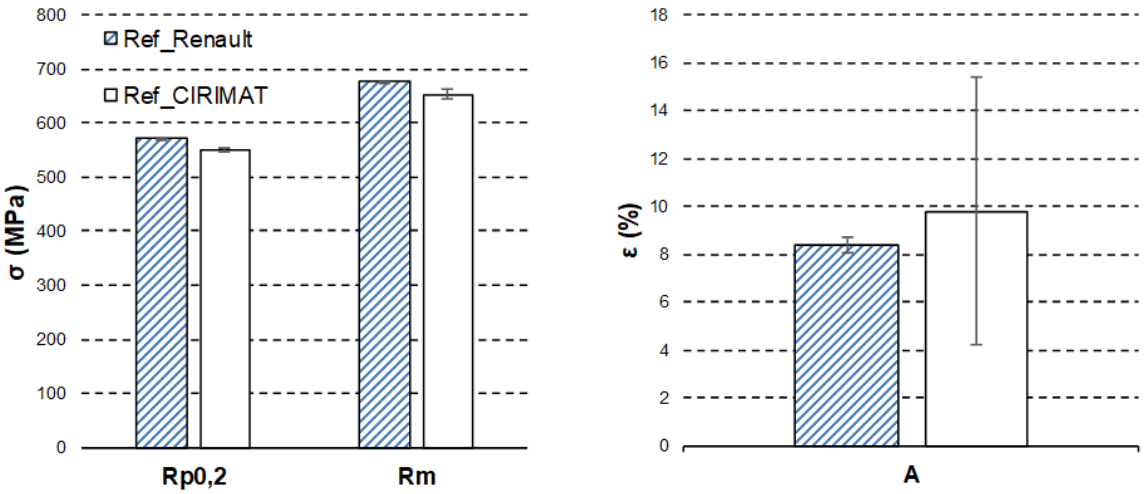



**Figure 141 : Comparaison des valeurs de limite élastique (Rp0,2), de résistance mécanique (Rm) et d'allongement à rupture (A) mesurées à l'état de référence avec les valeurs issues d'une précédente étude de Renault sur un autre lot matière de fonte GS SiMo+**

Les valeurs moyennes de limite élastique, de résistance mécanique et d'allongement à rupture mesurées à l'état de référence sont comparées à celles d'une étude précédente sur un autre lot matière sur la Figure 141. Les valeurs de $Rp_{0,2}$ et $R_m$ obtenues sont légèrement inférieures à celles de la précédente étude. De plus, bien que la valeur moyenne d'allongement à rupture soit plus élevée pour cette campagne d'essais, les valeurs d'allongement sont également beaucoup plus dispersées.

La différence de limite élastique et de résistance mécanique entre les éprouvettes de la précédente étude et les éprouvettes de référence peut être imputée à la plus faible teneur en silicium de la fonte étudiée. Avec seulement 4,4% massique de silicium, la fonte étudiée a la teneur minimale en silicium spécifiée pour la fonte GS SiMo+ alors que la fonte utilisée pour la précédente étude avait une teneur en silicium de 4,6% mass [146]. Le silicium permettant le durcissement par solution solide de la matrice ferritique, il permet d'augmenter notablement la limite élastique et la résistance mécanique [141]. Ces valeurs sont toutefois en accord avec celles de la littérature sur les fontes GS SiMo à haut silicium [120]

La forte dispersion d'allongement à rupture peut être reliée à la dispersion de la densité et de la distribution de taille des particules de graphite dans la fonte. La présence de nodules de forte taille et d'agrégats de particules de graphite dans le fut de l'éprouvette est ainsi évoquée par David et al. [145] pour expliquer les faibles allongements des fontes GS.

Les mécanismes d'endommagement observés sur les sections transverses des futs d'éprouvette après essais sont conformes à la littérature [137]. Lors de la déformation mécanique, il y a décohésion entre la matrice qui se déforme de façon plastique et les nodules de graphite qui restent rigides. Des porosités se forment alors aux pôles des nodules dans l'axe de déformation. Aucune rupture interne des particules de graphite n'a été observé contrairement à ce qui a été reporté dans les travaux de *Di Cocco et al.* [139]. Cette déformation plastique de la matrice se poursuit jusqu'à ce qu'une fissure instable soit initiée et provoque la rupture fragile par clivage.

Ce mécanisme est confirmé par la présence de zones de rupture ductile avec des cupules sur le faciès des éprouvettes à fort allongement à rupture. Il y a alors rupture ductile d'une partie de la section avant que la rupture fragile ne soit initiée et mène à la rupture.

### 4.4.2. Effet du traitement thermique continu à 800°C

Les propriétés mécaniques et les valeurs d'allongement à rupture mesurées à l'état oxydé et usiné après traitement thermique continu sont comparées à celles de l'état de référence sur la Figure 142. Bien que les valeurs de limite élastique et de résistance mécanique soient légèrement supérieures à l'état usiné par rapport à l'état oxydé et à l'état de référence, ces valeurs sont cependant du même ordre de grandeur que celles de la référence. La décarburation mesurée à l'état oxydé peut expliquer la baisse de limite élastique et de résistance mécanique par rapport à l'état usiné, mais cette diminution est négligeable. La faible différence entre l'état usiné et la référence montre que l'évolution de la microstructure à 800°C, hors décarburation, est faible et n'a pas d'influence notable sur les propriétés mécaniques. Ces résultats tranchent avec ceux *Li et al.* [120] pour lesquels la fraction de pseudo-perlite passe de de 7,3 à 6,4%. après seulement 4h à 780°C en provoquant une légère diminution des propriétés.

Les valeurs d'allongement sont en revanche supérieures à l'état oxydé qu'à l'état usiné. Cela montre que la détérioration de l'état de surface du fait de l'oxydation, avec la formation de nodules d'oxyde, a moins d'effet sur l'allongement que les défauts présents initialement dans la fonte tels que les nodules de forte taille.

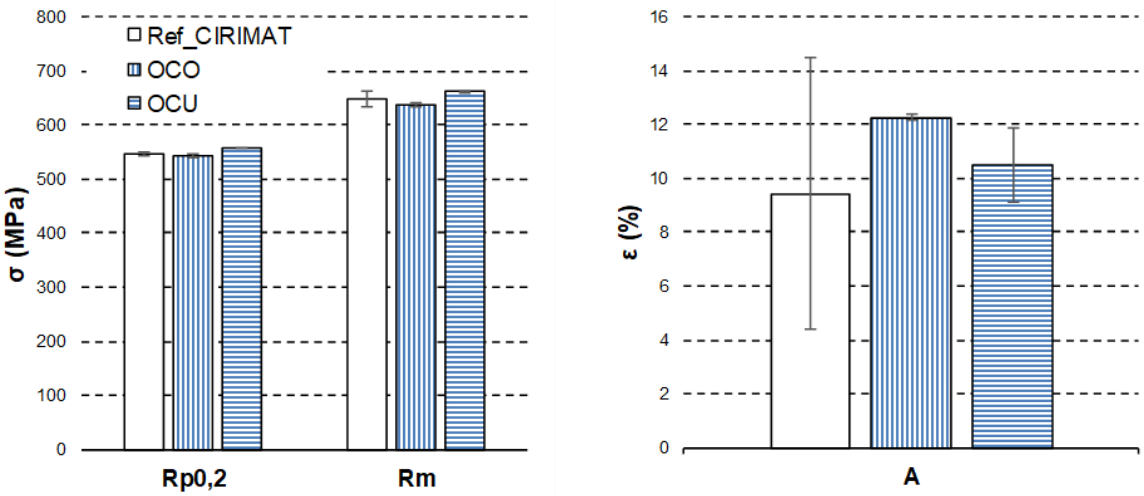



**Figure 142 : Comparaison des valeurs de limite élastique (Rp0,2), de résistance mécanique (Rm) et d'allongement à rupture (A) entre l'état de référence usiné et les états usiné (OCU) et oxydé (OCO) après traitement thermique continu de 50 h à 800°C**

### 4.4.3. Effet du traitement thermique cyclique à 800°C

Les propriétés mécaniques et l'allongement à rupture des éprouvettes ayant subi le traitement thermique cyclique sont comparées avec les valeurs à l'état de référence sur la Figure 143. Du fait de la présence de graphite dégénéré, les résultats obtenus avec l'éprouvette OCYO_19B ne sont pas pris en compte dans cette comparaison.

Les propriétés mécaniques après traitement thermique cyclique sont inférieures d'environ 50 MPa à la référence à l'état oxydé alors que l'allongement à rupture pour cet état est supérieur à la moyenne de la référence. A l'état usiné, la limite élastique et la résistance mécanique sont inférieures d'environ 50 et 75 MPa aux valeurs de la référence et l'allongement à rupture est dans la fourchette basse des valeurs de référence.

Cette diminution des propriétés mécaniques peut s'expliquer par la forte décarburation de la fonte sous la couche d'oxyde et par la dissolution de la pseudo-perlite dans ces conditions de traitement thermique. La faible résistance mécanique à l'état usiné est liée aux faibles allongements à rupture rencontrés sur ces éprouvettes.

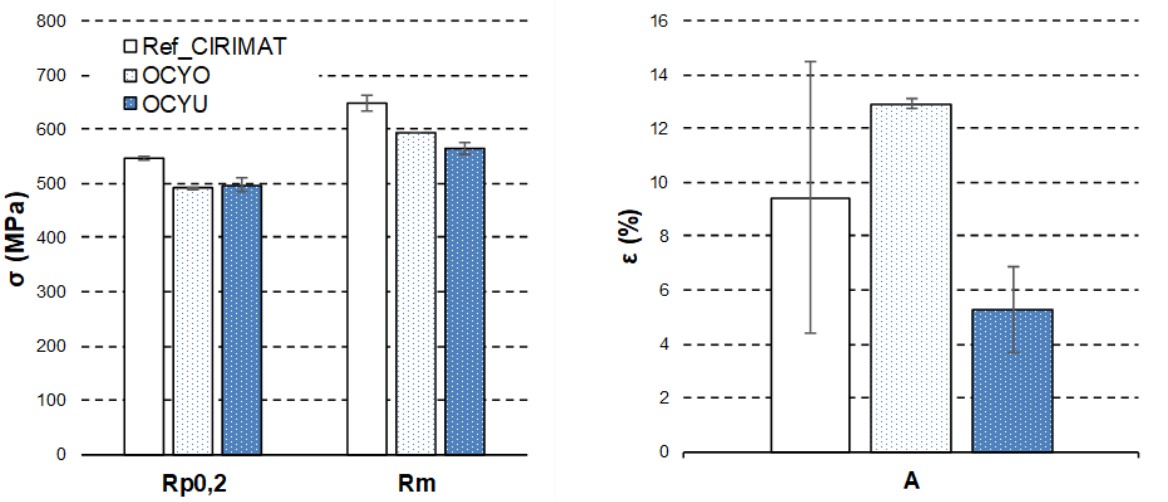



**Figure 143 : Comparaison des valeurs de limite élastique (Rp0,2), de résistance mécanique (Rm) et d'allongement à rupture (A) entre l'état de référence usiné et les états usiné et oxydé après traitement thermique cyclique.**

A l'issue du traitement thermique cyclique, une couche d'oxyde d'environ 300 microns est formée uniformément sur toute la circonférence du fût de l'éprouvette en consommant 125 microns d'épaisseur de l'éprouvette. Sur la section restante, la fonte est décarburée sur une épaisseur d'environ 700 microns. Après avoir retranché l'épaisseur consommée par l'oxydation et l'épaisseur décarburée, la fonte non décarburée n'est présente que sur un diamètre de 4,25 mm.

De ce fait, l'épaisseur décarburée est supérieure à l'épaisseur retirée sur les éprouvettes ré-usinées après traitement thermique. D'après ces calculs, l'épaisseur décarburée restante est de 375 microns, ce qui est cohérent avec les 350 microns mesurés sur l'éprouvette OCYU_33B.

Ces épaisseurs de couche d'oxyde, de métal consommé et de fonte décarburée sont en accord avec les valeurs prédites en utilisant le modèle développé pour l'oxydation cyclique. Ce modèle permet de prédire l'évolution de ces différentes épaisseurs en fonction du nombre de cycles comme le montre la Figure 144. Il faut néanmoins utiliser la cinétique de décarburation identifiées sous air humide pour atteindre une valeur d'épaisseur décarburée de l'ordre de celle mesurée sur éprouvette.

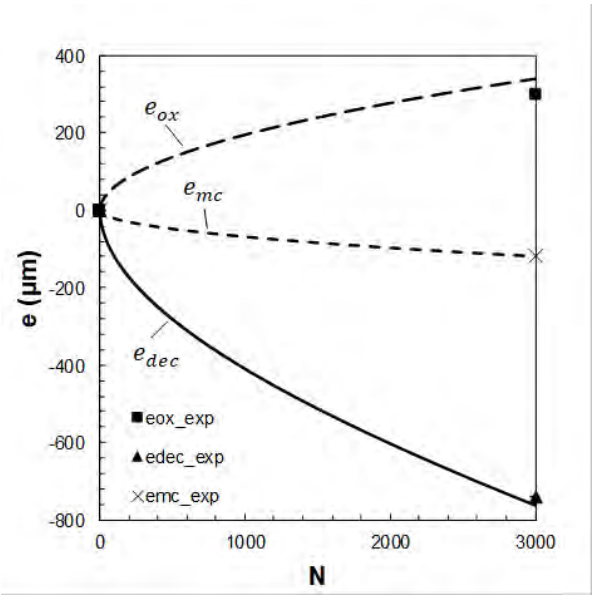



**Figure 144 : Comparaison des valeurs d'épaisseur de couche d'oxydes $e_{ox}$, de métal consommé $e_{mc}$ et de métal décarburé $e_{dec}$ mesurées expérimentalement et calculées pour le cycle thermique mesuré sur le corps de l'éprouvette de traction sous air ambiant**

L'étude de l'effet de la décarburation sur les propriétés mécaniques des fontes GS SiMo par *Bastid et al.* [110] a montré que la fonte à l'état décarburé a une plus haute limite élastique qu'à l'état de référence, sans toutefois pouvoir l'expliquer. Dans le cas présent, la limite élastique des éprouvettes présentant une couronne décarburée est inférieure à celle de la référence, ce qui montre que cet effet, s'il existe, est négligeable dans le cas présent. Nos résultats sont cohérents avec les travaux de *Yamada et al.* [125] sur les fontes GS à 2.73% massique Si. Cela montre que les particules de graphite ont une influence négligeable sur la limite élastique et la résistance mécanique.

La diminution des propriétés mécaniques peut en revanche être imputée à la dissolution de la pseudo-perlite. En supposant que l'effet de ces précipités est semblable à celui de la perlite sur les propriétés mécaniques des fontes GS à haut silicium, leur dissolution entraine logiquement une diminution des propriétés mécaniques. La diminution de la fraction de pseudo perlite est en effet corrélée à une baisse des propriétés mécanique et une hausse de l'allongement à rupture [120].

Les très faibles valeurs d'allongement rencontrées à l'état usiné sont imputables à la formation de particules de graphite de très forte taille par coalescence dans ces conditions de traitement thermique et à leur répartition sous forme d'agrégats. Ces agrégats forment des défauts de plusieurs centaines de microns et entrainent de fortes concentrations de contrainte. En l'absence de ces agrégats, l'allongement semble être fonction de la densité des particules de forte taille sur le faciès. Cela expliquerait les forts allongements obtenus à l'état oxydé par rapport à ceux obtenus à l'état usiné, l'épaisseur décarburée sous la surface étant exempte de particules de graphite.

## 4.5. Conclusions

La dispersion des propriétés à l'état de référence est liée à la dispersion de la microstructure et principalement à la distribution des particules de graphite en taille et dans l'espace. La présence de particules de forte taille et la présence d'agrégats de particules engendrent des concentrations de contraintes supérieures à la moyenne et la diminution des valeurs d'allongement à rupture.

Le module de Young mesuré sur la fonte vieillie 50h à 800°C est supérieur à celui de la référence sur toute la gamme de température, de 10 GPa à température ambiante à 35 GPa à 800°C. L'évolution de la microstructure pendant ce traitement thermique n'a en revanche pas d'influence notable sur le comportement mécanique à température ambiante. L'oxydation de la surface et la décarburation sous la surface ayant lieu lors de ce traitement thermique n'ont pas non plus d'influence sur l'allongement à rupture.

Le traitement thermique cyclique appliqué provoque en revanche une forte perte de section et une diminution des propriétés mécaniques sur la section restante. La perte de section est liée au métal consommé pour former l'épaisse couche d'oxyde à la surface de l'éprouvette. La diminution des propriétés mécaniques est liée à la décarburation et à l'évolution de la microstructure. L'effet de la décarburation sous la surface semble cependant négligeable devant l'effet de la dissolution des carbures de molybdène présents dans la matrice dans les zones de fin de solidification. La croissance des nodules de graphite par coalescence pendant le traitement thermique cyclique à 800°C provoque une forte réduction de l'allongement à rupture lorsque les particules de plus forte taille forment des agrégats.

# 5. Fatigue thermomécanique

## 5.1. Introduction

Les pièces de la face échappement étant bridées et non refroidies, les forts écarts de température subis par la pièce en service engendrent de fortes contraintes mécaniques. Cette sollicitation thermomécanique peut engendrer l'apparition de fissures de fatigue thermomécanique dans les zones les plus sollicitées et des déformations irréversibles par fluage de la pièce. Afin de dimensionner ces pièces vis-à-vis de ces mécanismes de fissuration et de déformation, l'évolution du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des fonte GS SiMo sur une gamme de température allant de la température ambiante à 800-850°C a été largement étudiée.

A température ambiante, les fontes GS SiMo ont un comportement ductile-fragile du fait de leur forte teneur en silicium. Bien qu'elles aient une certaine ductilité, leur rupture est fragile aussi bien en traction qu'en fatigue oligocyclique. La matrice ferritique rompt par clivage et le faciès de rupture est transgranulaire [54]. Certains nodules de graphite peuvent être sectionnés lors de la propagation de la fissure en fatigue oligocyclique, alors que pour d'autres la fissure se propage le long de l'interface graphite/matrice.

Aux températures intermédiaires, une fragilisation intergranulaire liée au vieillissement dynamique est souvent reportée dans la littérature [34,54]. Ce phénomène a lieu autour de 400°C et engendre une chute de ductilité en traction ainsi qu'une diminution de la durée de vie en fatigue oligocyclique. La température du minimum de ductilité est fonction de la vitesse de déformation, ce qui laisse penser à du vieillissement dynamique malgré le fait que l'explication de ce phénomène reste peu claire. En fatigue oligocyclique, ce phénomène se traduit par un faciès de rupture complètement intergranulaire. Cette fragilisation intergranulaire peut être imputée à la ségrégation du magnésium aux joints de grains observée en EDS par *Avery et al.* [54] sur les faciès de rupture aussi bien en traction uniaxiale qu'en fatigue oligocyclique à 400°C. D'autres auteurs mettent également en cause la présence d'inclusions d'oxydes de magnésium, de souffre et de cérium dans les parois des cellules eutectiques [147]. De fait, la propension d'un alliage à la fragilisation intergranulaire est fonction de la teneur en magnésium et en soufre de la coulée [2]. Deux façons de limiter ce phénomène sont répertoriées dans la littérature [2,15] : réduire les teneurs en magnésium et en soufre ou ajouter du phosphore en quantité proportionnelle au magnésium afin d'obtenir un ratio Mg/P proche de l'unité.

Au-delà de 600°C, les propriétés mécaniques chutent, la matrice devient ductile et le comportement devient fortement visqueux. Le comportement mécanique devient sensible à la vitesse de déformation. En traction, l'allongement à rupture augmente fortement et les faciès de rupture présentent des cupules autour des particules de graphites [54]. Il y a décohésion entre les particules de graphite et la matrice et ceux-ci ne sont pas endommagés. En fatigue oligocyclique, cela se traduit par l'apparition d'endommagement de type fluage : des cavités se forment autour des nodules et aux joints triples entre les grains par diffusion. La rupture est engendrée par la coalescence des cavités ainsi formées et le faciès de rupture est intergranulaire [8,34].

Du fait de ces fortes différences de comportement et de mécanismes d'endommagement en fonction de la température, la durée de vie en fatigue thermomécanique dépend fortement du type de cycle thermomécanique appliqué. Ainsi, à cycle thermique égal, les durées de vie sont plus élevées sur les cycles traction à chaud-compression à froid (IP) que sur les cycles traction à froid-compression à chaud (OP) [54,148]. Pour ce dernier type de sollicitation, c'est la température minimale du cycle thermique qui dicte l'amplitude maximale des contraintes appliquées, le mode de rupture et la durée de vie. Lorsque la température minimale est supérieure à 400°C, il y a propagation de fissure macroscopique suivie d'une rupture ductile. Les faciès résultants présentent une forte oxydation ainsi qu'une large part intergranulaire issue de l'endommagement de type fluage. Lorsque la température minimale est inférieure à 400°C, il n'y a pas de propagation de fissure macroscopique, la rupture est fragile et le faciès de rupture est largement intergranulaire du fait de la fragilisation des joints de grains à 400°C.

La formation d'une couche d'oxyde à la surface de la fonte semble jouer un rôle dans l'initiation de fissures en fatigue oligocyclique. Cette influence est parfaitement démontrée par les travaux de *Ekström et al*. [52] sur l'effet de l'environnement sur la durée de vie à initiation de fissures des fontes GS SiMo en fatigue oligocyclique à 700°C. Ces travaux montrent en effet que la durée de vie à initiation de

fissures de la fonte GS SiMo à cette température est plus élevée sous argon hydrogéné que sous air et que la durée de vie sous air est plus élevée que sous gaz de combustion synthétique comprenant de la vapeur d'eau. Du fait de l'importance de l'oxydation sur l'initiation de fissures à haute température, certains auteurs vont jusqu'à relier résistance à l'oxydation et résistance à la fatigue thermomécanique [53].

Afin de modéliser au mieux l'évolution du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement des fontes GS SiMo dans la gamme de température allant de la température ambiante à 800°C, des lois de comportement élastoviscoplastiques et des critères de durée de vie complexes ont été élaborées. Par exemple, *Szmytka et al.* [40] ont introduit des équations décrivant les mécanismes physiques de déformation à l'échelle cristalline dans les lois de comportement afin de mieux décrire l'évolution du comportement visqueux. *Wu et al.* [34,148] ont élaboré un critère de durée de vie basé sur le cumul des dommages afin de prendre en compte les contributions de la fatigue oligocyclique, du fluage, de la fragilisation intergranulaire et de l'oxydation sur la durée de vie à initiation de fissures. Toutefois, industriellement, des lois de comportement et des critères de fatigue plus simples sont utilisés afin de réduire les temps de calcul sur les structures présentant un grand nombre d'éléments et de pas de calcul. Ces lois sont de type élastoplastique à écrouissage cinématique non linéaire [149] et les critères de fatigue sont de type énergétiques [47,62].

Dans le but d'étudier l'effet de la sollicitation thermomécanique appliquée et de la teneur en vapeur d'eau de l'environnement sur les mécanismes d'endommagement, d'initiation et de propagation de fissure, le montage de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle a été utilisé avec des éprouvettes en V en fonte GS SiMo+ sur un cycle 300-800°C. Les épaisseurs de couches d'oxydes mesurées ont été comparées aux résultats du modèle d'oxydation cyclique développé. Les champs de contrainte et de déformation mécanique rencontrées sur l'éprouvette pendant l'essai ont été évalués par calcul aux éléments fini en utilisant les lois de comportement utilisées industriellement. Enfin, les durées de vies expérimentales ont été comparées aux durées de vies calculées avec le critère de fatigue industriel.

## 5.2. Résultats expérimentaux

### 5.2.1. Conditions d'essais et durées de vie

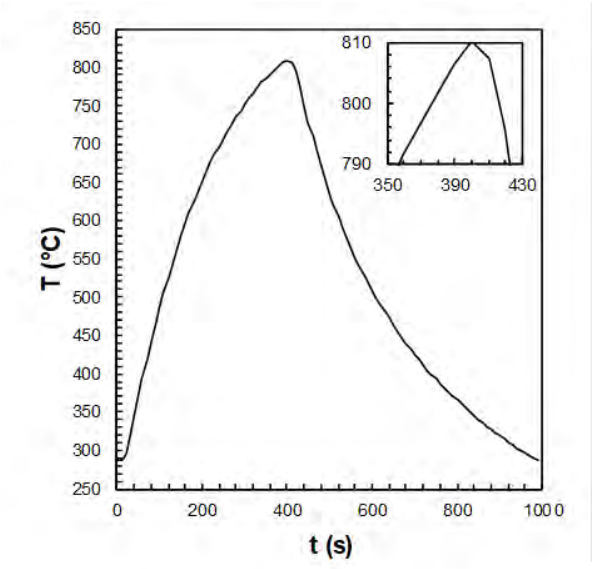



**Figure 145 : Cycle thermique mesuré sur le corps de l'éprouvette en V pendant l'essai.**

Le cycle thermique appliqué aux éprouvettes en V est représenté sur la Figure 145. Comme pour les cycles thermiques appliqués lors de l'oxydation cyclique, ces cycles sont calibrés pour obtenir 1 minute à température maximale +/-10°C par cycle.

Les différents essais réalisés, les critères de fin d'essais utilisés et le nombres de cycles à démontage des différentes éprouvettes sont indiqués dans le Tableau 25. Pour les essais menés jusqu'à rupture, le nombre de cycles à démontage correspond au nombre de cycles pour lequel la fissure couvre toute la section de l'éprouvette. Ce nombre est plus important pour les essais sous air ambiant que sous air

humide, ce qui témoigne d'un nombre de cycles à initiation de fissures plus important ou à une cinétique de propagation de fissure plus lente.

**Tableau 25 : Conditions expérimentales des essais de fatigue thermomécaniques réalisés sur éprouvette en fonte**

| Nom de l'essai | Atmosphère | Fin d'essai | Nombre cycles à démontage |
|---|---|---|---|
| VS1 | Air ambiant | Rupture | 190 |
| VS2 | Air ambiant | Rupture | 190 |
| VS3 | Air ambiant | 30 cycles | 30 |
| VH1 | Air + 5 %Vol.$H_2O$ | Rupture | 150 |
| VH2 | Air + 5 %Vol.$H_2O$ | 30 cycles | 30 |

### 5.2.2. Oxydation et décarburation

Les sections transverses de la Figure 146 présentent les couches formées à l'issue de 190 cycles sous air ambiant et 150 cycles sous air humide dans les parties de l'éprouvette qui ne sont pas sollicitées mécaniquement. Alors que le nombre de cycles est faible, une couche d'oxyde uniforme est déjà formée dans les deux atmosphères. Ces coupes montrent que les couches formées au bout de 150 cycles sous air humide sont plus épaisses que celles formées au bout de 190 cycles sous ambiant. Dans les deux cas, l'interface métal-oxyde présente une oxydation interne du silicium.

Dans les zones sollicitées, la couche d'oxyde n'est en revanche pas complétement adhérente. En intrados, la couche d'oxyde s'écaille abondamment au refroidissement. En extrados, elle se fissure et la couche externe est écaillée par endroit.

Les nodules présents sous la couche d'oxyde montrent un début de décarburation sous air humide alors que ce n'est pas le cas sous air ambiant et les couches d'oxydes formées sous air humide après 150 cycles sont plus épaisses que celles formées sous air ambiant après 190 cycles.

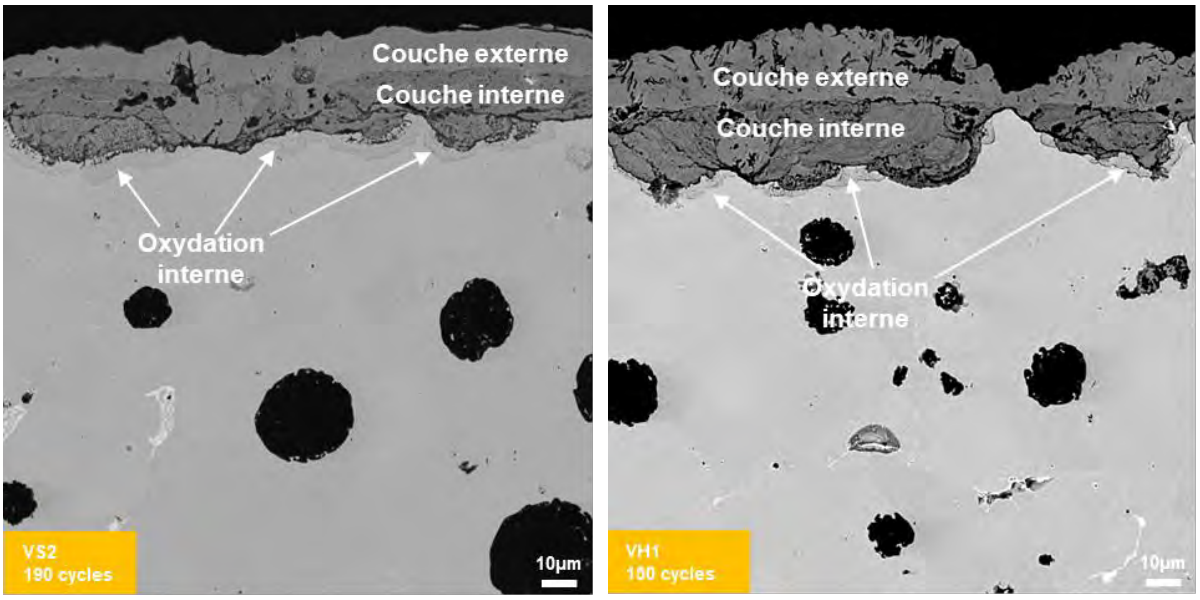



**Figure 146 : Couches d'oxyde formées à l'issue de 190 cycles sous air ambiant (gauche) et 150 cycles sous air humide (droite)**

### 5.2.3. Initiation de fissures

L'initiation de fissures a lieu uniquement en intrados. Le nombre de cycles à initiation de fissures peut être estimé à partir des images de l'intérieur du V prises à chaque interruption d'essai. Ainsi la comparaison de la surface de l'intrados à 10 et 30 cycles sur la Figure 147 montre que des fissures sont initiées en intrados dès 10 cycles et forment une fissure macroscopique à 30 cycles, aussi bien sous air ambiant que sous air humide. La couche d'oxyde présente de nombreuses fissures à 10 cycles avant l'initiation de la fissure macroscopique. Une fois cette fissure formée, les fissures dans la couche d'oxyde disparaissent et une couche homogène est formée en intrados.

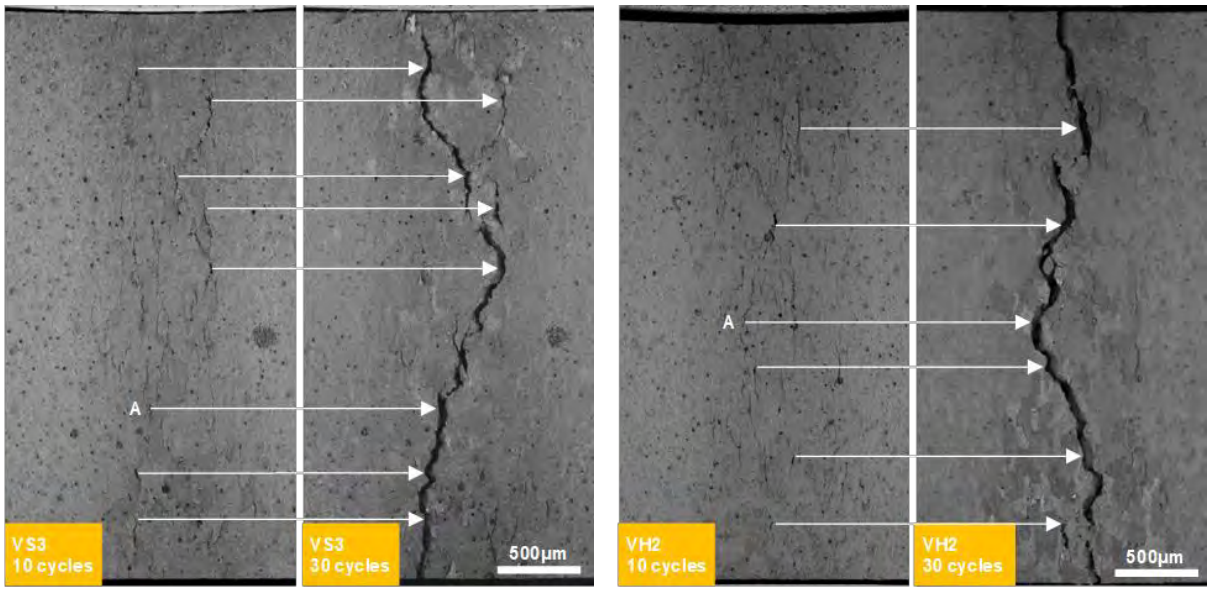



**Figure 147 : Observations de la surface de l'intrados des éprouvettes à 10 et 30 cycles sous air ambiant (gauche) et humide (droite) au MEB en électrons secondaires**

La Figure 148 montre également que la couche d'oxyde formée à la surface de l'éprouvette en intrados se fissure et sa couche externe s'écaille sous l'effet de la déformation mécanique. Les fissures observées à 10 cycles dans la couche d'oxyde sont dans de nombreux cas connectées aux nodules présents à la surface. Si les fissures du substrat présentes à ce stade apparaissent dans la continuité de celle de l'oxyde, il est toutefois difficile d'affirmer que ce sont les fissures de l'oxyde qui se propagent dans le substrat.

Pour compléter ces premières informations de surface, des coupes ont été réalisées sur les essais interrompus à 30 cycles. Ces coupes, présentées sur la Figure 149, montrent qu'entre 10 et 30 cycles une fissure macroscopique de plusieurs centaines de microns de longueur s'est déjà propagé à partir d'une des microfissures observées à la surface de l'intrados à 10 cycles.

Les couches d'oxyde présentes en intrados ne sont pas uniformes comme dans les zones non sollicitées mécaniquement et présentent des intrusions dans le substrat en de nombreuses localisations. Des fissures secondaires d'une centaine de microns sont également observées sur l'éprouvette VS3.

En faisant l'hypothèse que la propagation des microfissures est arrêtée dès lors que l'une d'elles a atteint une taille suffisante pour devenir une fissure macroscopique, les intrusions de la couche d'oxyde peuvent correspondre aux microfissures observées en surface à 10 cycles. Une fois leur propagation stoppée, l'oxydation progresse en avant de la pointe de fissure et forme une intrusion.

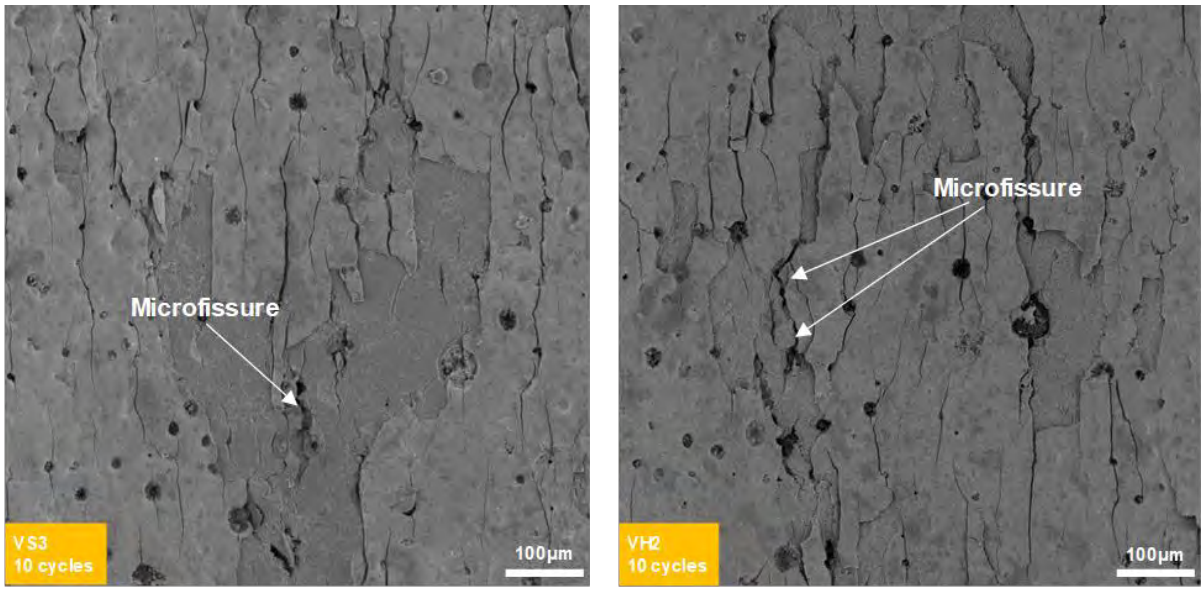



**Figure 148 : Observations rapprochées des zones notées A sur la Figure 147 au MEB en électrons secondaires**

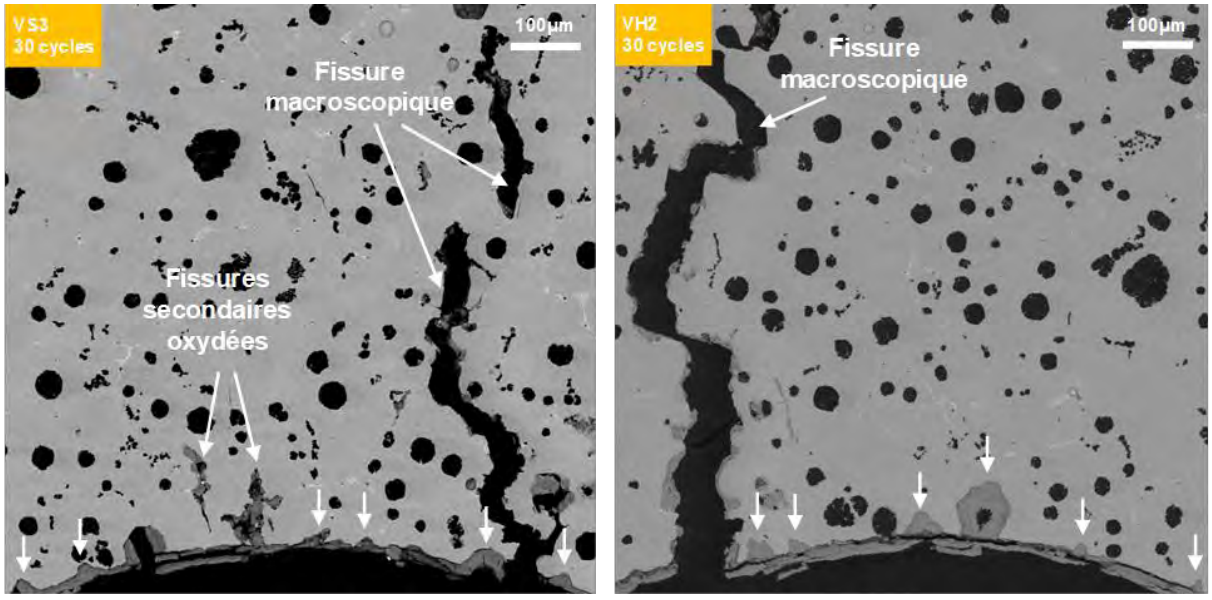



**Figure 149 : Sections transverses des éprouvettes après 30 cycles sous air ambiant (gauche) et humide (droite) observées au MEB en électrons rétrodiffusés. Les flèches verticales blanches indiquent les intrusions de la couche d'oxyde**

### 5.2.4. Propagation de fissure

L'oxydation des fissures après 150 et 190 cycles présentées sur la Figure 150 ne permet pas de déterminer les modes de propagation de la fissure.

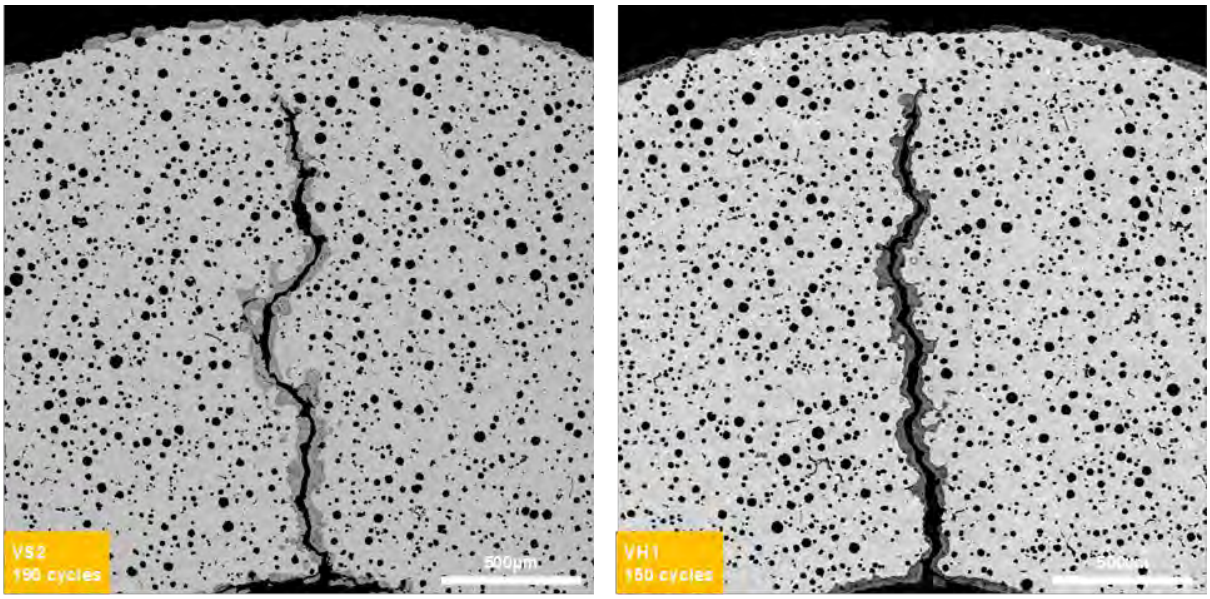



**Figure 150 : Comparaison des section transverses des éprouvettes sollicitées sous air ambiant (gauche) et sous air humide (droite) à rupture**

Les observations à 30 cycles le permettent en revanche. La Figure 151 montre que les fissures se propagent en passant par les carbures eutectiques de molybdène et les nodules de graphite.

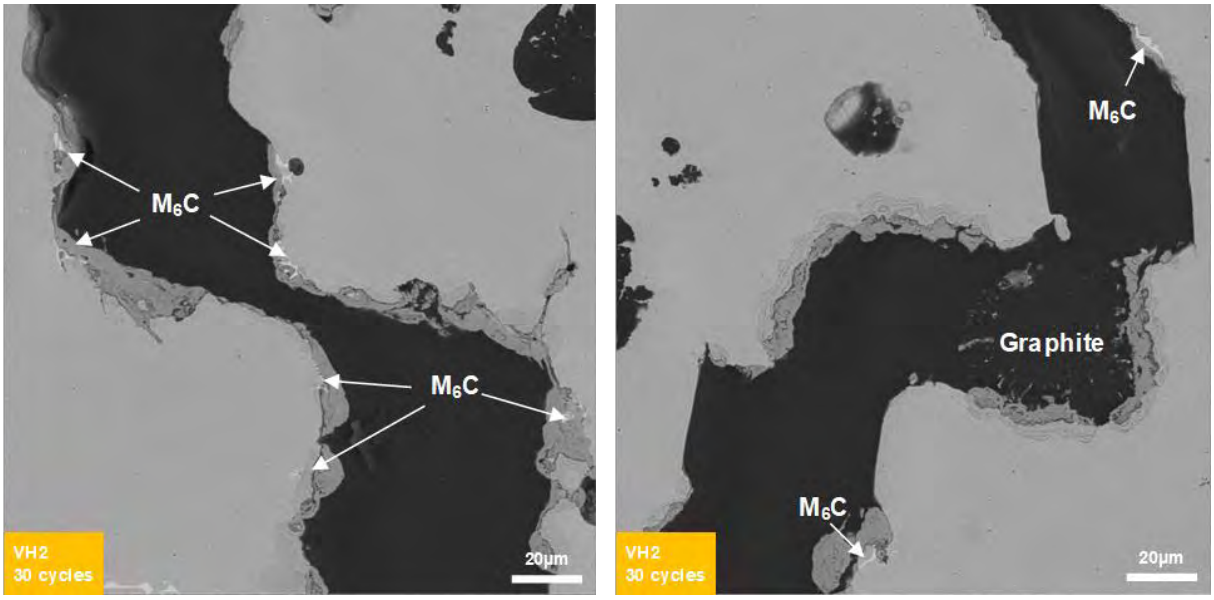



**Figure 151 : Observation de la section transverse de la fissure de l'éprouvette VH2 à 30 cycles au MEB en électrons rétrodiffusés.**

Le caractère non rectiligne de la fissure et les nombreuses facettes que présente son profil suggèrent également une fissuration intergranulaire.

Les longueurs de fissure mesurées sont de l'ordre de 1,2 et 2 mm après 30 et 150 cycles sous air humide et 1 et 2 mm après 30 et 190 cycles sous air ambiant. Cela montre que la vitesse de propagation diminue au fil des cycles et que la vitesse de propagation est plus rapide sous air humide.

## 5.3. Calcul

### 5.3.1. Calculs aux éléments finis

Les calculs 3D ont été réalisés sur ABAQUS avec la géométrie de l'éprouvette issue du dimensionnement. Les conditions aux limites imposées pour le calcul sont identiques à celles utilisées pour le dimensionnement. Quatre cycles thermiques de 300 à 800°C sont imposés après une montée en température jusqu'à 300°C. Afin de calculer l'influence du refroidissement jusqu'à température ambiante du montage sur les contraintes dans le V, un refroidissement complet est imposé à la fin du dernier cycle thermique.

Du fait de la géométrie en V, les contraintes et les déformations sont concentrées dans le fond et le sommet du V, avec des valeurs maximales en intrados et en extrados. Les champs de contrainte de Von Mises signées calculés à la fin de la première montée en température jusqu'à 800°C et à la fin du premier refroidissement jusqu'à 300°C sont présentées sur la Figure 152 et montrent qu'à température maximale, l'intrados est en compression et l'extrados en traction, alors qu'à température minimale, l'intrados est en traction et l'extrados est en compression.

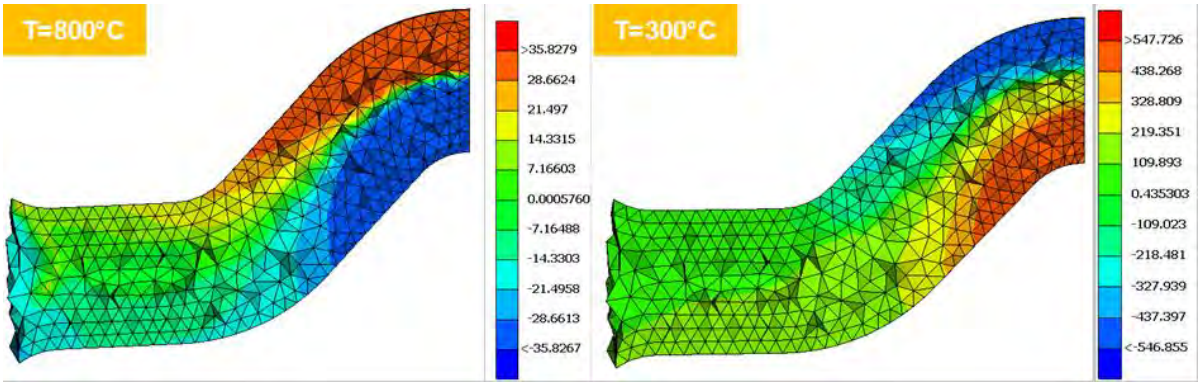



**Figure 152 : Champ de contraintes de Von Mises signées (SVM) calculés à la fin du chauffage à 800°C et à la fin du refroidissement à 300°C (en MPa)**

Ces contraintes et déformations locales s'accompagnent d'une déformation globale qui se traduit par une rotation des têtes d'éprouvette autour de l'axe des alésages à température maximale comme le montre la déformée de l'éprouvette présentée sur la Figure 153.

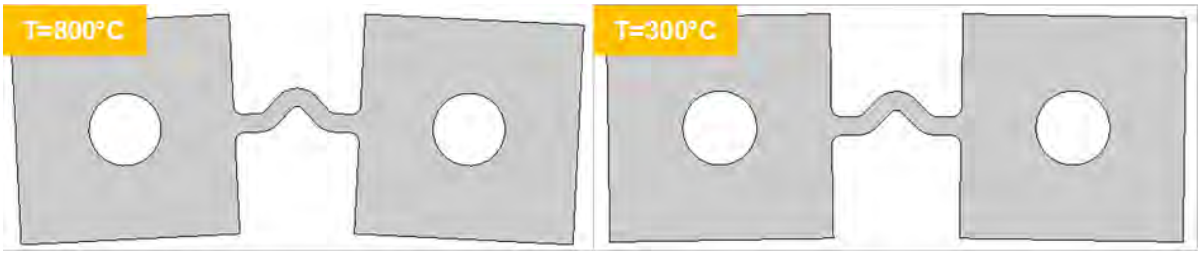



**Figure 153 : Déformées à l'échelle 1 de l'éprouvette calculés à la fin du chauffage à 800 C et à la fin du refroidissement à 300°C**

Bien que les contraintes soient du même ordre de grandeur en compression et en traction, les déformations mécaniques et plastiques sont beaucoup plus élevées en intrados qu'en extrados. Les boucles contrainte - déformation, contrainte - température et déformation mécanique – température calculées en intrados sont présentées à la Figure 154 et celles calculées en extrados le sont à la Figure 155.

Les déformations mécaniques imposées en fond de V sont beaucoup plus importantes que celles imposées sur éprouvette plane à conditions aux limites thermomécaniques équivalentes. Ainsi, lors de la première montée en température jusqu'à 800°C, la déformation mécanique atteint 8% en compression en intrados et 2,2% en traction en extrados. Lors des cycles thermiques entre 300 et 800°C, l'amplitude de déformation mécanique imposée est de ≈3,5% en intrados et de ≈0,75% en

extrados. Entre la température ambiante et 800°C, cette amplitude de déformation mécanique double presque et atteint ≈7% en compression en intrados et ≈1,5% en traction en extrados.

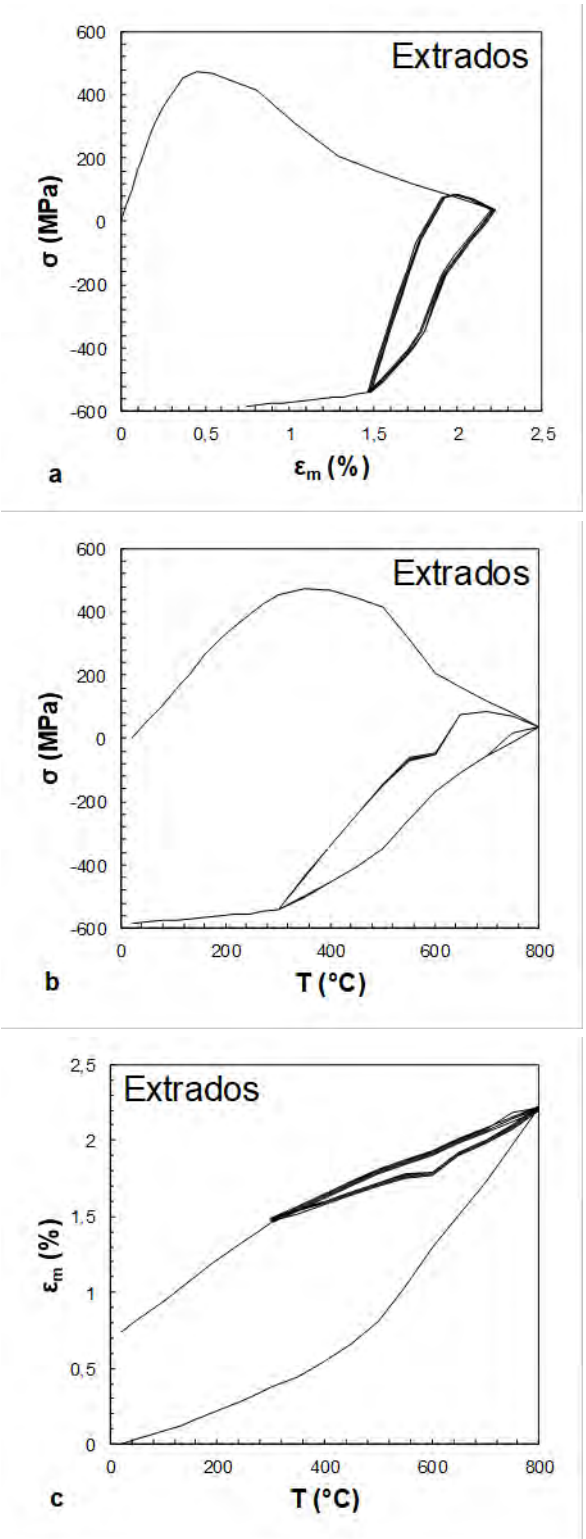



**Figure 154 : Courbes contrainte - déformation mécanique (a), contrainte en fonction de la température et déformation mécanique en fonction de la température (c) en extrados**

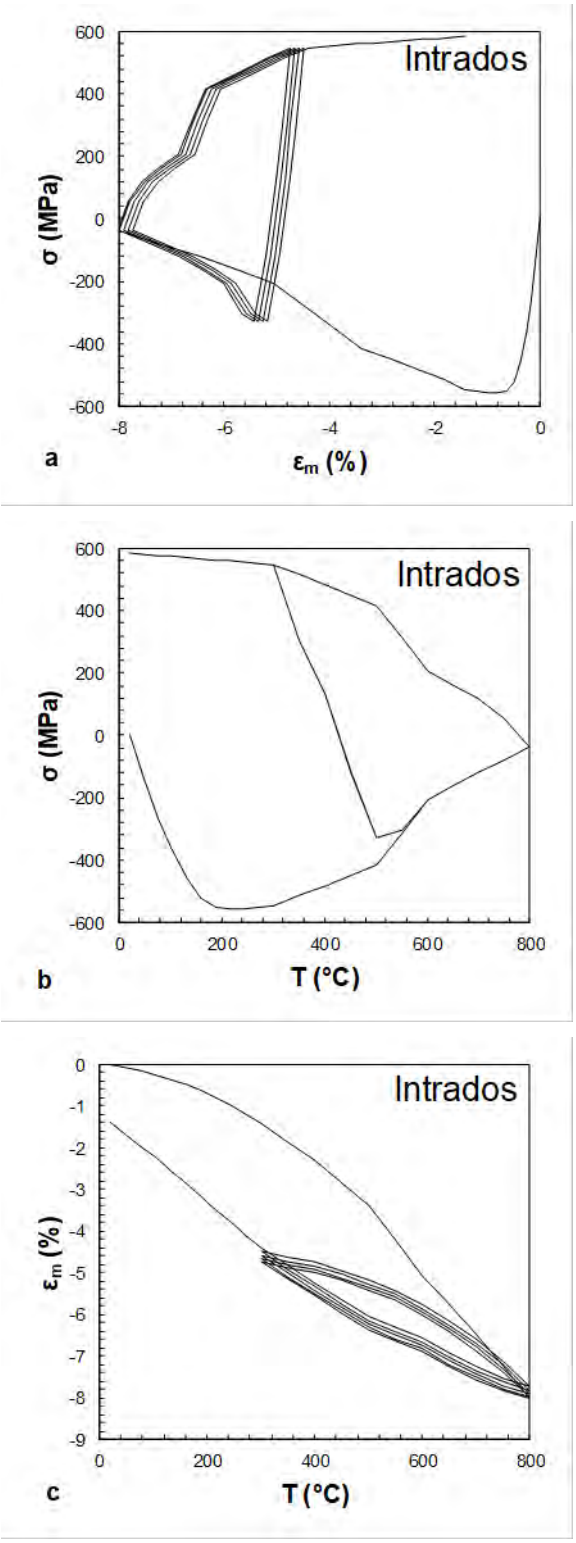



**Figure 155 : Courbes contrainte - déformation mécanique (a), contrainte en fonction de la température et déformation mécanique en fonction de la température (c) en intrados**

Les cycles les plus endommageant sont les cycles thermomécaniques entre la température ambiante et la température maximale ayant lieu lors du lancement de l'essai et à chacune de ses interruptions.

Du fait de ces très fortes déformations plastiques, les durées de vie à initiation de fissures calculées en intrados et extrados sont quasiment nulles. Ces durées de vies, reportées sur la Figure 156, sont calculées à partir de l'énergie élastique et de l'énergie plastique dissipées par cycle thermomécanique entre 300 et 800°C et ne prennent pas en compte les cycles entre la température ambiante et 800°C.

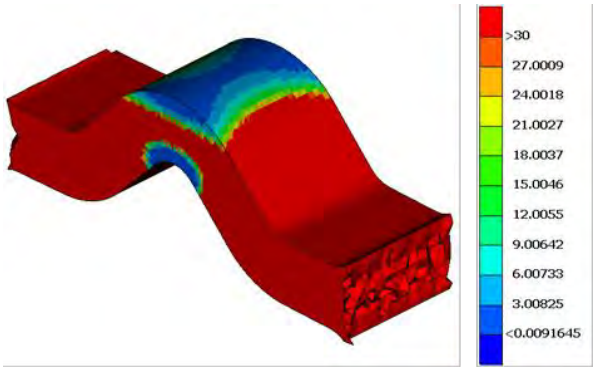



**Figure 156 : Nombres de cycles à initiation de fissures calculées sur les éléments du V représentées**

### 5.3.1. Epaisseurs d'oxydation

Les épaisseurs d'oxydes relevées sur les différentes éprouvettes après essai sous air ambiant et humide sont comparées aux résultats du modèle d'oxydation cyclique sur la Figure 157. Ces mesures sont en bon accord avec les résultats de calcul réalisés avec les paramètres obtenus sur coupons poli P1200.

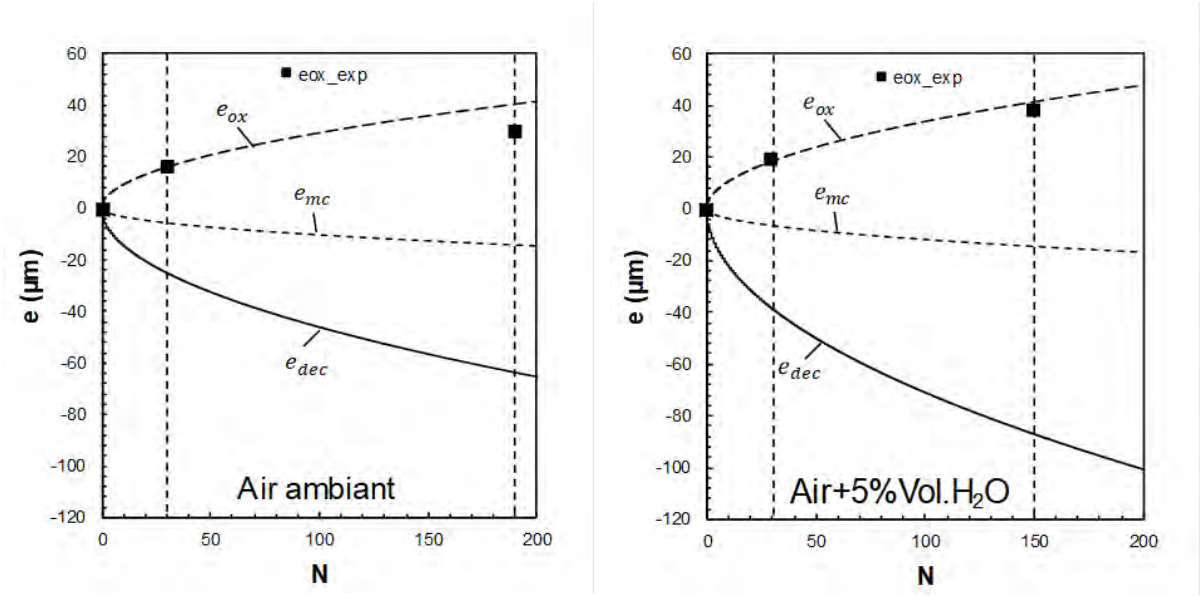



**Figure 157 : Comparaison des valeurs d'épaisseur de couche d'oxyde mesurées expérimentalement et calculées pour les cycles thermiques mesurés sur le corps de l'éprouvette en V sous air ambiant et air humide**

## 5.4. Discussion

### 5.4.1. Oxydation

Le bon accord entre les épaisseurs mesurées et les résultats de calcul montre que l'état de surface brut d'électroérosion a une faible influence sur la cinétique d'oxydation de la fonte.

### 5.4.2. Fissuration

Les essais montrent que l'initiation a uniquement lieu en intrados, donc pour un cycle thermomécanique de type compression à chaud et traction à froid (OP), ce qui est cohérent avec les résultats de calcul de durée de vie et avec la littérature [54,148].

L'initiation de fissures a lieu avant 10 cycles et semble liée à la fissuration de la couche d'oxyde formée en surface. L'observation de la surface en intrados de l'éprouvette à 10 cycles montre de nombreuses fissures de la couche d'oxyde dans la zone sollicitée mécaniquement. La couche d'oxyde observée à 30 cycles présente également de nombreuses intrusions dans le substrat. Ces intrusions peuvent correspondre aux nombreuses fissures de la couche d'oxyde observées à 10 cycles, ce qui montrerait que ces fissures pénétraient dans le substrat et sont oxydées une fois déchargées mécaniquement par la fissure macroscopique.

Ce mécanisme est cohérent avec les résultats de *Ekström et al.* [52] bien que les intrusions observées dans le cas présent soient de faible taille par rapport à celles observées en fatigue oligocyclique à 700°C. Cette faible taille montre que la taille de fissure microscopique nécessaire pour initier une fissure macroscopique est très faible dans les conditions rencontrées en intrados de l'éprouvette en V.

Une fois la fissure macroscopique initiée, la propagation est très rapide et la fissure avance de plusieurs microns par cycle. Les facettes de la fissure et le faible nombre de nodules présents dans la fissure suggèrent que la propagation a lieu au moins en partie de manière intergranulaire. Des carbures de molybdène sont également observés de part et d'autre de la fissure, ce qui montre que la fissure se propage également à travers les carbures eutectiques.

Ce mode de propagation montre qu'il y a fragilisation intergranulaire pendant les cycles thermiques dont la température minimale est inférieure à 400°C comme le suggèrent les essais TMF de type traction à froid – compression à chaud réalisés dans la même gamme de température dans la littérature [54,148].

Les mécanismes d'initiation de fissures sous air ambiant et air humide semblent identiques. Ce résultat peut s'expliquer par la faible différence de cinétique d'oxydation entre l'air ambiant et l'air humide, comme cela a été mis en avant lors de l'étude de l'oxydation cyclique et dans la littérature [115]. Les couches d'oxyde formées sont plus épaisses et la durée de vie à rupture complète de l'éprouvette est plus faible sous air humide, ce qui montre que l'initiation et/la propagation de fissure sont plus rapides lorsque la teneur en vapeur d'eau augmente. Cette conclusion reste toutefois à confirmer du fait du faible nombre d'essais.

### 5.4.3. Modélisation

La loi de comportement utilisée pour les calculs, aussi bien pour le dimensionnement que pour le calcul sur la géométrie finale, est de type élastoplastique à écrouissage cinématique non-linéaire. Ces lois ne prennent donc pas en compte le comportement visqueux de la fonte au-dessus de 600°C [148]. Toutefois la comparaison entre les courbes contrainte - déformation mécanique mesurées pendant différents types d'essais TMF sur la gamme de température 300-800°C et les résultats de calculs avec cette loi de comportement présentée sur la Figure 158 montre que la description du comportement mécanique de la fonte pendant un cycle anisotherme est satisfaisante. Les boucles ne sont pas parfaitement décrites mais les contraintes aux points extrêmes du cycle thermomécanique sont du bon ordre de grandeur.

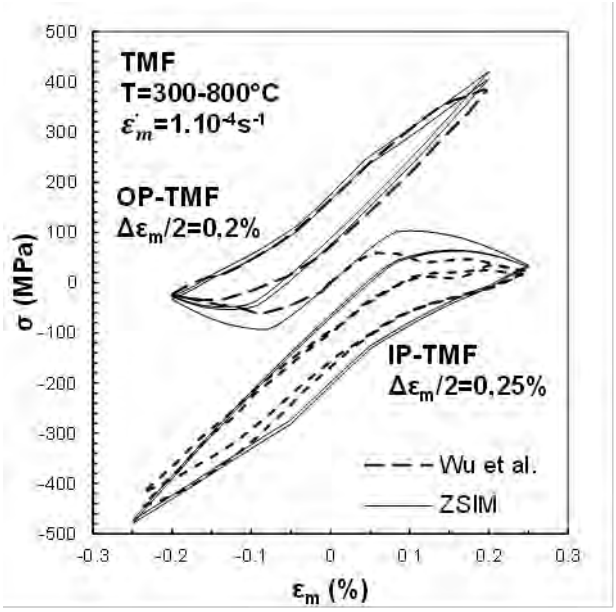



**Figure 158 : Comparaison entre les boucles contrainte – déformation mécanique issues des essais OP-TMF et IP-TMF réalisées par *Wu et al.* [148] et les résultats de calculs thermomécanique réalisés sur ZSIM avec la loi de comportement élastoplastique**

De façon attendue, le calcul effectué sur l'éprouvette en V avec cette loi montre que la contrainte et la déformation sont concentrées dans le fond du V. En revanche, l'amplitude des contraintes et des déformations calculées est difficilement vérifiable. Toutefois, la rotation des têtes d'éprouvette pendant l'essai a été vérifiée expérimentalement, ce qui montre que les fortes déformées calculées sont réalistes. De plus, les durées de vie à initiation de fissures calculées dans le fond du V sont quasiment nulles, ce qui est cohérent avec les résultats d'essai.

## 5.5. Conclusions

Un montage en carbure de silicium a été conçu et dimensionné avec succès pour réaliser des essais de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle sur la fonte. Une éprouvette en V a été utilisée afin d'obtenir sur une même éprouvette deux chargements thermomécaniques différents : traction à froid – compression à chaud en intrados et compression à froid – traction à chaud en extrados. Les essais ont été réalisés sous air ambiant et sous air humide pour étudier l'influence de l'atmosphère sur la fissuration en fatigue thermomécanique.

Les essais ont montré que la fissuration avait lieu uniquement en intrados pour une sollicitation thermomécanique de type traction à froid et compression à chaud. L'initiation de fissures a lieu dans les 10 premiers cycles par propagation des fissures de la couche d'oxyde dans le substrat. Les mécanismes d'initiation et de propagation de fissure sont les mêmes dans les deux atmosphères. Les premiers essais réalisés tendent à montrer que la durée de vie à rupture est inférieure en présence de vapeur d'eau, ce qui montrerait que l'initiation et/ou la propagation de fissure sont plus rapides lorsque la teneur en vapeur d'eau augmente. D'avantage d'essais seraient cependant nécessaires pour confirmer cette tendance.

Malgré toutes les hypothèses faites sur les conditions aux limites et le comportement de la fonte, les déformées calculées sur l'éprouvette sont du même ordre de grandeur que ce qui est observé expérimentalement. Cette forte déformée est liée aux importantes amplitudes de déformation rencontrées sur l'éprouvette en V utilisée, à la fois en intrados et en extrados. Du fait de cette forte amplitude, les déformations plastiques sont importantes et la durée de vie calculée très courte, ce qui est en accord avec les essais réalisés.

# 6. Représentativité

## 6.1. Introduction

Afin de déterminer la représentativité du matériau étudié et des essais réalisés, des collecteurs issus de véhicules de la clientèle ont été récupérés pour être expertisés.

Ces collecteurs en fonte GS SiMo+ sont montés sur les moteurs Diesel K9K 837 et ont été récupérés d'une flotte de véhicules instrumentés distribués à la clientèle grand rouleur. Les expertises portent sur la composition du matériau et sa microstructure, l'état de surface, l'oxydation et la fissuration.

Les données collectées sur les véhicules instrumentés permettent d'évaluer la sollicitation thermique des pièces en service et d'évaluer leur sévérité par rapport aux essais de validation. La sollicitation thermique peut également être évaluée à partir de l'évolution de la microstructure observée sur les pièces. La localisation des fissures est comparée aux résultats de calculs réalisés lors du dimensionnement et aux résultats d'essais de validation. L'étude de l'oxydation à chaud sur les pièces expertisées permet d'évaluer l'effet des gaz d'échappement.

## 6.2. Sollicitation

Sur pièce, les températures les plus extrêmes sont atteintes à couple et régime maximaux, lorsque la température des gaz de combustion est la plus élevée. La température des gaz dans le collecteur est appelée température avant turbine (TAVT). Pour le collecteur d'échappement du collecteur K9K 837, la TAVT maximale est de l'ordre de 800-820°C. Le champ de températures sur la pièce pour cette TAVT est représenté sur la Figure 159 et montre que la température maximale de la pièce est alors de l'ordre de 720°C.

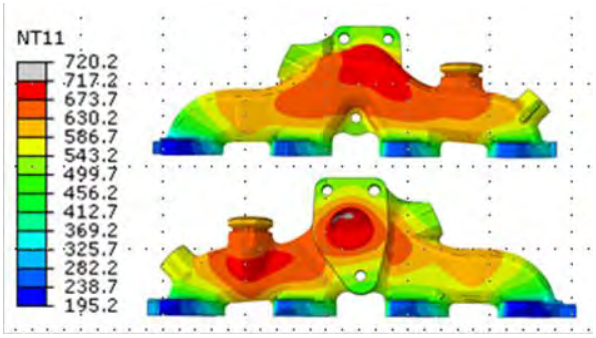



**Figure 159 : Champ de températures en fin de phase chaude d'essai CTFE obtenu par calcul thermique**

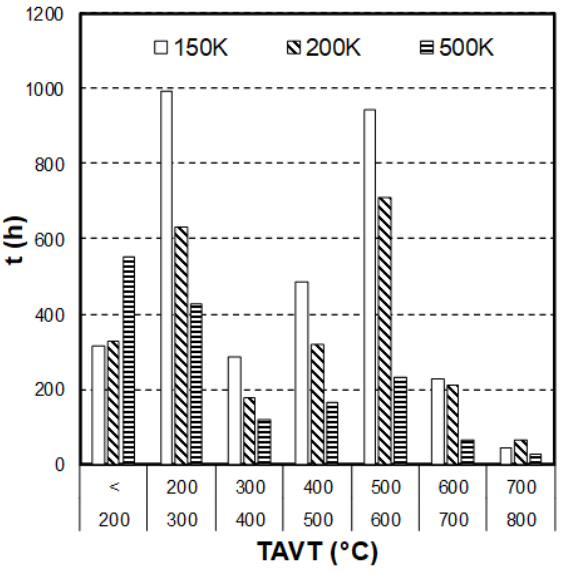



**Figure 160 : Histogrammes des durée cumulées par classe de TAVT sur les moteurs K9K 837 pour différents profils de clients et différents kilométrage**

En conditions de service, ces températures sont toutefois rarement atteintes. Les histogrammes de température de gaz de combustion de différents profils de clients ont pu être calculés à partir des histogrammes de couple et de régime enregistrés sur toute la vie des véhicules instrumentés et sont présentés sur la Figure 160. L'échantillon de véhicules dont les données ont été recueillies représente toutefois la fourchette basse de la sollicitation en service. La configuration des véhicules instrumentés, équipés de boite de vitesse automatique, limite en effet l'utilisation du moteur à forte puissance, ce qui favorise les températures de combustion basse. Ces histogrammes donnent cependant une première indication du temps cumulé à haute température et montrent que la durée cumulée à des TAVT supérieure à 700°C sur toute la vie du véhicule ne dépasse pas la centaine d'heure.

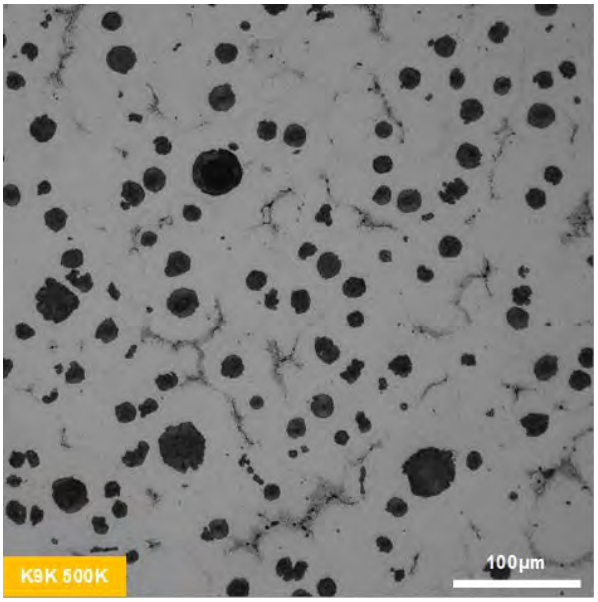
## 6.3. Composition et microstructure

La composition de la fonte du collecteur K9K 500K (hors carbone) est comparée au standard Renault pour la fonte GS SiMo+ dans le Tableau 26. La composition de cette fonte est en accord avec la norme.

**Tableau 26 : Domaine de composition chimique attendu pour la fonte GS SiMo+ d'après la norme Renault 02.21.001 et composition mesurée sur la pièce K9K500K**

| Eléments | | C | Si | Mo | Mn | S | P | Cr | Ni | Cu | Ti | Sn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % mass. | min. | 3 | 4,4 | 0,4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | max. | 3,4 | 4,9 | 0,6 | 0,5 | 0,02 | 0,05 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,03 | 0,05 |
| | K9K500K | - | 4,85 | 0,6 | 0,2 | 0,0004 | 0,036 | 0,03 | 0,02 | 0,05 | 0,007 | 0,006 |

La microstructure observée sur le collecteur après 500.000 km est présentée sur la Figure 161. La microstructure présente des nodules de graphite primaires de diamètre supérieur à 20 microns et des nodules de graphite secondaire de taille inférieure à 20µm. Les zones de fin de solidification présentent des carbures de molybdène eutectiques et une faible fraction de pseudo-perlite.



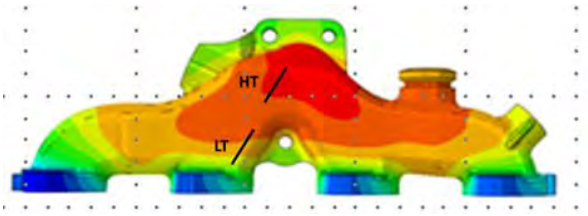
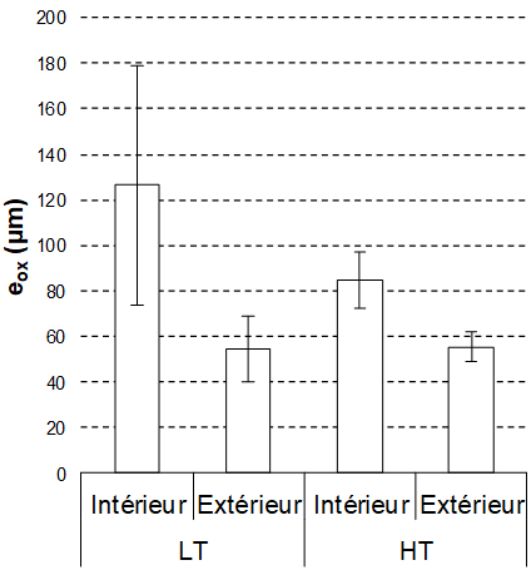




**Figure 161 : Micrographie optique après attaque Nital de la microstructure au niveau du prélèvement HT du collecteur K9K500K dont la localisation est présentée ci-dessus**

## 6.4. Etat de surface et oxydation

L'état de surface de la pièce à l'issue de son procédé de fabrication a été caractérisé en peaux interne et externe d'un collecteur neuf. Celui-ci se caractérise par une rugosité moyenne arithmétique Ra de 16 +/- 5 microns en peau externe et 33 +/- 8 microns en peau interne. La rugosité maximale en peau interne atteint 200 microns alors qu'elle n'est que de 100 microns en peau externe. Cette très forte rugosité en peau interne s'explique par la présence de particules de sable issues des moules incrustées à la surface de la pièce.

Dans le but d'évaluer l'épaisseur des couches d'oxyde formées sur de telles surfaces en service, des coupes ont été réalisées en deux localisations différentes sur la pièce. La Figure 162 présente la localisation des deux coupes désignées LT et HT sur la cartographie de température et les épaisseurs mesurées en peaux interne et externe. D'après la cartographie de températures, les températures atteintes en fonctionnement sont plus basses en LT qu'en HT. Or, si les couches d'oxyde mesurées en peau externe sur les deux coupes sont du même ordre de grandeur, celles mesurées en peau interne sont supérieures en LT qu'en HT. Les épaisseurs mesurées en peau interne sont également toujours supérieures à celles mesurées en peau externe.



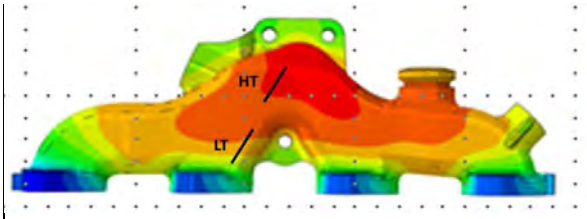




**Figure 162 : Epaisseur d'oxyde mesurée en paroi interne et externe sur les prélèvements LT et HT du collecteur K9K500K dont la localisation est présentée ci-dessus**

Les couches formées en HT en peaux interne et externe sont présentées sur la Figure 163. Les pointés EDS réalisés sur ces couches montrent que les couches internes sont composées de fer et de silicium et que les couches externes sont composées de fer uniquement. Une couche de phosphate est détectée à l'interface oxyde-gaz sur la paroi interne. Aucune décarburation n'est observée.

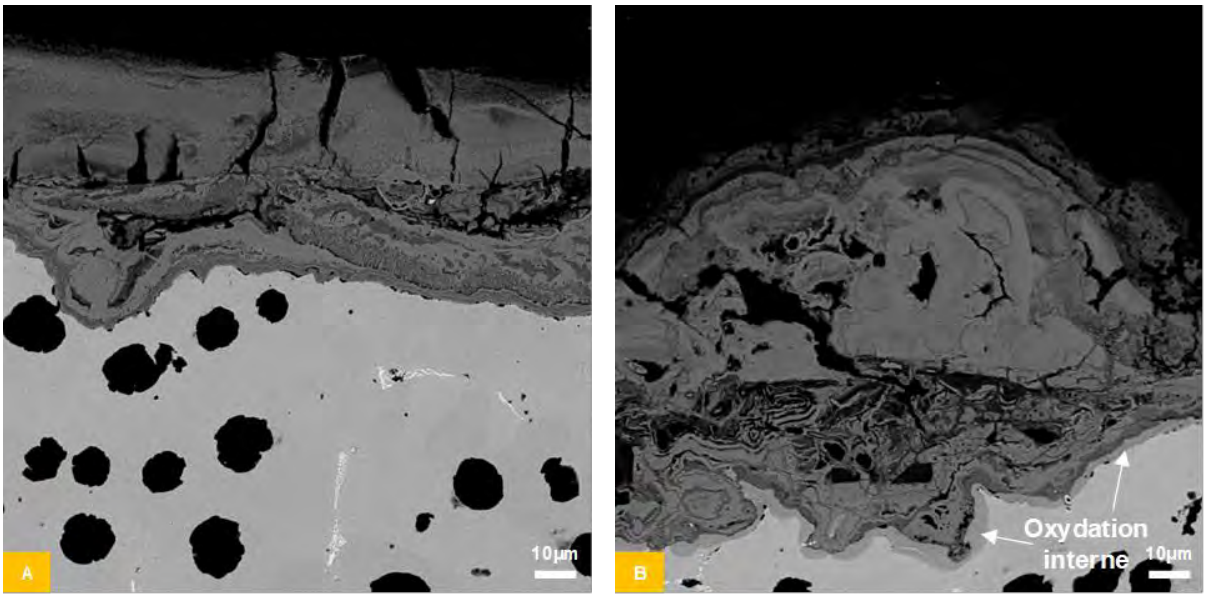



**Figure 163 : Couches d'oxyde observées sur le collecteur K9K 500K en peau externe (A) et en peau interne (B)**

Afin d'identifier les couches d'oxyde formées, des diffractogrammes ont été effectués avant et après polissage de la couche d'oxyde externe formées en peaux interne et externe en HT. Les diffractogrammes obtenus, présentés sur la Figure 164, montrent que dans les deux cas la couche externe présente de l'hématite et la couche interne de la magnétite. Un faible signal de fayalite est détecté en peau externe mais pas en peau interne. La peau interne présente un revanche un pic important correspondant au quartz des grains de sables incrustés dans la surface.

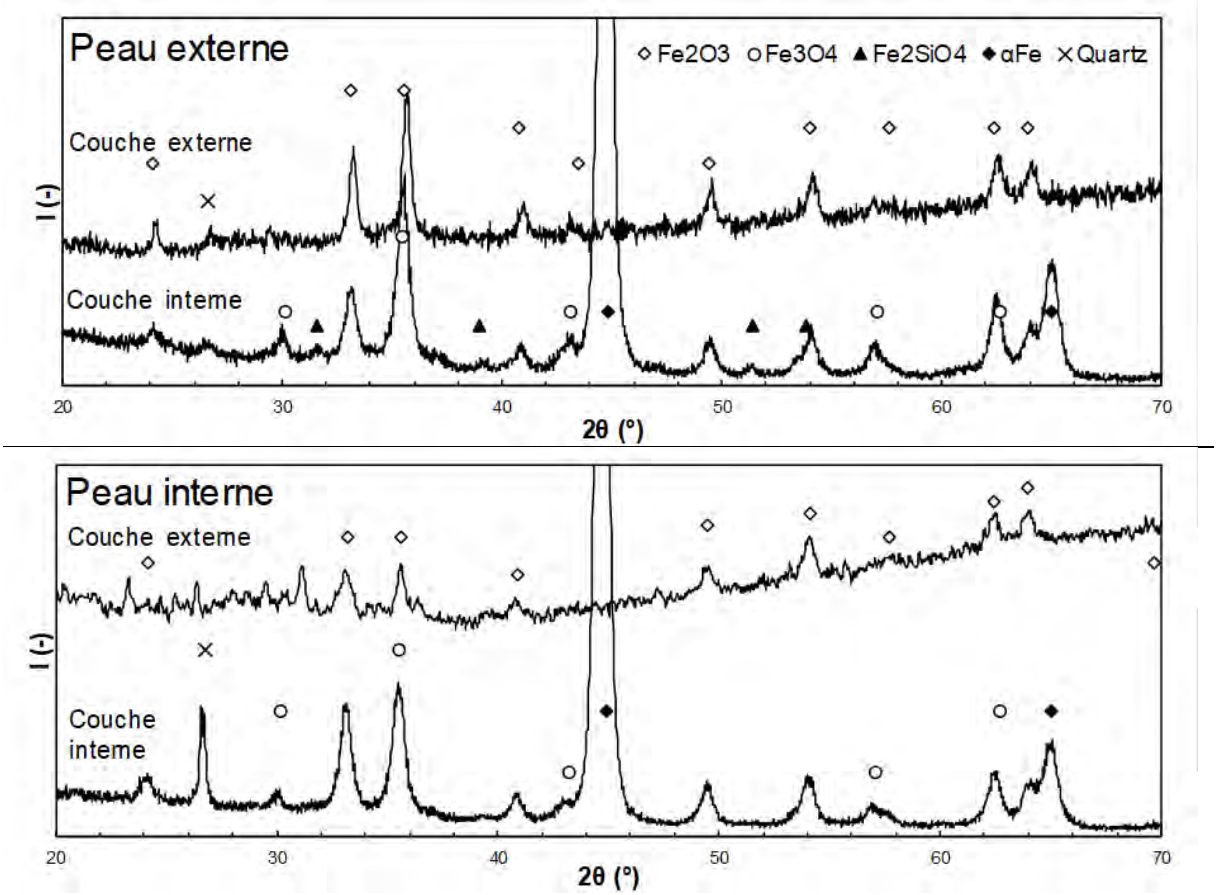



**Figure 164 : Diffractogrammes obtenus sur la peau externe (haut) et la peau interne (bas) dans la zone de haute température avant et après polissage de la couche externe**

## 6.5. Fissuration

A réception, les collecteurs issus des véhicules instrumentés ont été passés en magnétoscopie afin de détecter les éventuelles fissures présentes à leur surface. Sur les trois collecteurs expertisés, les deux collecteurs ayant les plus forts kilométrages, 200000 et 500000 km, présentent une fissure en peau externe à la localisation présentée sur la Figure 165. Dans les deux cas, cette fissure a une longueur de plus de 15 mm mais reste non débouchante, donc sans incidence sur le fonctionnement du véhicule.

Cette localisation de fissure correspond à la principale zone d'initiation de fissures identifiée par le calcul de tenue thermomécanique, ce qui montre que la présence de cette fissure n'est pas liée à un défaut mais au dimensionnement. Le calcul montre que cette fissure apparaît dans une zone exposée à des températures maximales de l'ordre de 550°C et subit un cycle thermomécanique de type traction à chaud – compression à froid.

L'observation de la section transverse de la fissure en EBSD révèle trois modes de propagation : un mode intergranulaire, un mode transgranulaire et un mode mixte transgranulaire et intergranulaire. L'image de contraste de bande présentée sur la Figure 166 illustre la cohabitation de ces différents modes : la fissure de gauche est purement intergranulaire, celle du milieu est purement transgranulaire et celle de droite est mixte. Dans le cas transgranulaire et mixte, la fissure passe de nodule en nodule alors que dans le cas intergranulaire, la fissure ne passe pas par les nodules. Les fissures transgranulaires passent également par les carbures de molybdène.

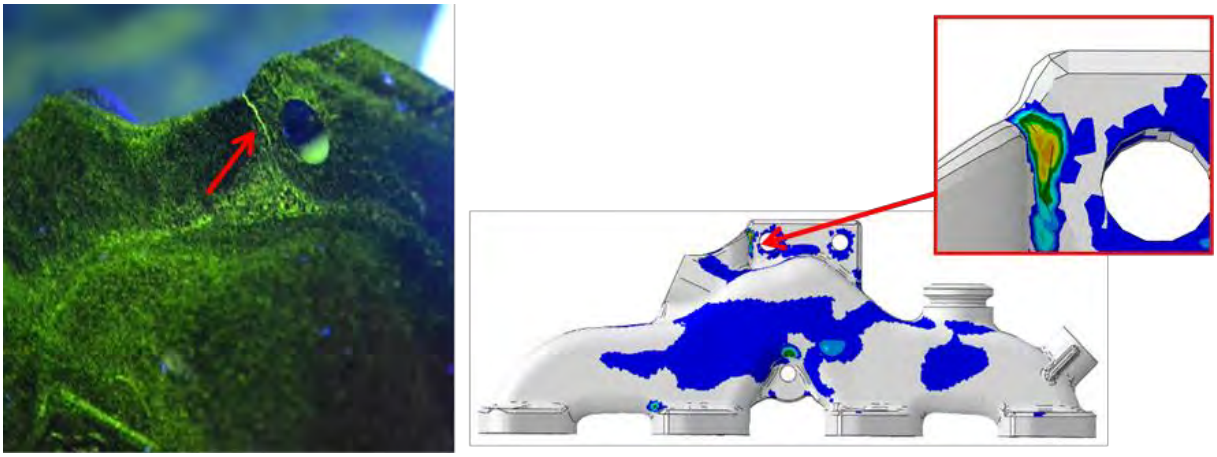


**Figure 165 : Localisation de la fissure observée en magnétoscopie sur le collecteur K9K500K comparée aux résultats de calculs de tenue thermomécanique réalisés sur le collecteur K9K lors de la conception**

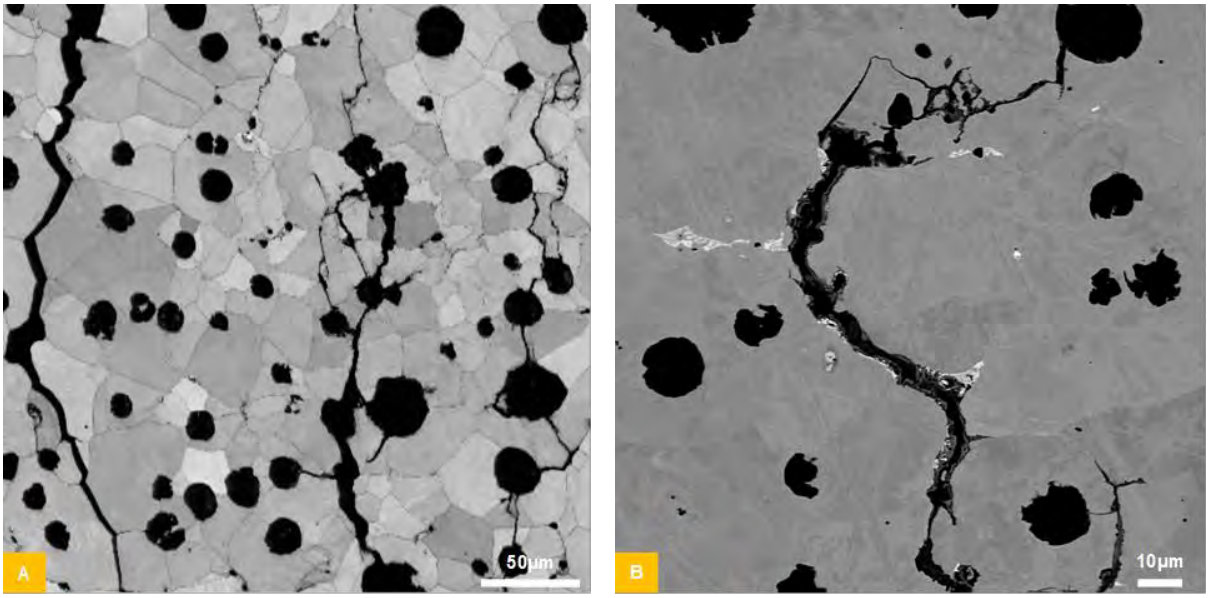



**Figure 166 : Image de contraste de bande réalisée en EBSD de la coupe de la fissure sur le collecteur K9K500K illustrant différents modes de propagation de fissuration (A) et image MEB en électrons rétrodiffusés de la propagation des fissures le long des carbures eutectiques**

## 6.6. Discussion

La fonte du collecteur expertisé a une teneur en silicium supérieure à celle de la fonte étudiée mais sa microstructure est identique. La distribution en taille des particules de graphite montre que la solidification de la fonte du collecteur est également de type hypereutectique.

Les calculs de durées cumulées par classe de TAVT réalisés à partir des données de couple et régime relevées sur les véhicules instrumentés montrent que les pièces ne sont que peu sollicitées à chaud en service. Le temps passé aux TAVT supérieures à 700°C est en effet de l'ordre de 50h pour les trois profils auxquels nous avons eu accès. Les durées à haute température des essais d'oxydation continue et cyclique réalisés sont donc du bon ordre de grandeur par rapport à l'application.

Cette faible sollicitation thermique explique le faible vieillissement thermique observé sur les pièces issues de la clientèle que nous avons expertisées. Le collecteur K9K500K ne montre aucune dissolution de la pseudo-perlite aux frontières des cellules eutectiques et la précipitation de carbures intergranulaire n'est pas observée. De plus, aucune décarburation n'est observée sous les couches d'oxyde.

Malgré les faibles durées d'exposition à haute température, les couches d'oxyde observées sont significatives et peuvent atteindre 100 à 200 microns. De façon générale, les couches formées se composent d'une couche interne d'oxyde de fer et de silicium et d'une autre externe d'oxyde de fer uniquement. Les mécanismes d'oxydation sont différents sur les parois internes et externes du collecteur : la couche formée en paroi interne présente de l'oxydation interne alors que celle formée en paroi externe n'en présente pas.

Les fortes épaisseurs des couches d'oxyde formées sont liées à la forte rugosité de surface qui est 100 fois supérieure à celle des coupons polis. Les travaux de *El Messki et al.* [124] ont en effet montré la forte influence de l'état de surface sur l'épaisseur des couches formées sur les fontes GS SiMo.

L'oxydation interne relevée en couche interne est similaire à celle observée lors de l'oxydation cyclique à 700°C et montre l'effet de la vapeur d'eau présente dans les gaz de combustion. L'absence de cette oxydation interne en paroi externe peut être reliée à la plus forte teneur en silicium du collecteur.

Les différents collecteurs expertisés ne présentent qu'une fissure en paroi externe à proximité de la bride de fixation du corps de turbine. Les calculs montrent que cette fissure est liée à une sollicitation thermomécanique de type traction à chaud – compression à froid sur un cycle thermique ayant une température maximale de 550°C, ce qui est loin des cycles extrêmes étudiés sur éprouvette en V. En effet, du fait des faibles températures, l'oxydation de la fissure est limitée et ne semble pas jouer de rôle particulier. En revanche, les mécanismes de propagation de fissure sont semblables : la fissure croît par propagation intergranulaire et transgranulaire. La propagation transgranulaire passe par les nodules de graphite et les carbures de molybdène. Ces mêmes mécanismes de propagation sont observés sur éprouvette en V et leur observation sur pièce confirme l'importance de la fragilisation intergranulaire mise en avant dans la littérature [34,54,148].

Les endommagements constatés dans le cadre de cette expertise semblent très faibles par rapport à ce qui a été observé à l'issue des essais d'endurance réalisés lors de la validation de ces pièces [150,151]. Cela montre que l'essai CTFE pratiqué pour la validation de la pièce et du choix de matériau est très sévère par rapport à l'usage en clientèle.

## 6.7. Conclusions

L'expertise réalisée montre que pour une TAVT de l'ordre 800°C, la température maximale sur pièce est de l'ordre de 700°C et que les durées cumulées à TAVT maximale sont faibles en condition de service. Les essais réalisés à 700°C sont donc représentatifs de la sollicitation en service pour la TAVT maximale actuelle alors que les essais réalisés à 800°C montrent ce qui pourrait avoir lieu si la TAVT maximale était augmentée.

# Conclusions

En supposant que l'augmentation des températures de gaz de combustion (TAVT) au-delà de 800°C sur moteur Diesel entraine l'augmentation des températures maximales sur pièces de 700°C vers 800°C, les essais réalisés montrent que cette augmentation de température s'accompagnerait d'une oxydation accrue ainsi que d'un certain nombre d'évolutions de la microstructure n'ayant pas lieu aux températures inférieures.

Dans les conditions les plus proches de celles rencontrées en service, c'est à dire lors des traitements thermiques cycliques sous air ambiant ou humide, l'augmentation de la température maximale de 700°C à 800°C provoque une forte augmentation de la cinétique d'oxydation et une forte décarburation sous la surface.

La cinétique de ces deux phénomènes dépend de la formation d'une couche compacte de silice à l'interface métal-oxyde. La formation de cette couche dépend de la température, de l'atmosphère et de la composition de la fonte en silicium. Lorsque la température augmente, la cinétique de formation de la silice et la vitesse de diffusion du silicium dans la matrice augmentent. La cinétique de formation de la silice augmente également en présence de vapeur d'eau. Or, lorsque la vitesse de diffusion du silicium dans la matrice devient trop faible devant la cinétique de croissance de la silice, la formation d'une couche de silice compacte n'est pas possible et il y a oxydation interne du silicium avec formation de précipités de silice dans la matrice.

Du fait de la forte cinétique de croissance de la silice en présence de vapeur d'eau et de la faible vitesse de diffusion du silicium à 700°C, une oxydation interne généralisée couplée à la formation d'une couche épaisse et uniforme est observée à cette température. Le même mécanisme est observé sous air ambiant et humide pour des températures maximales de 700 et 800°C, ce qui montre d'une part que les mécanismes d'oxydation sont modifiés pour des teneurs en vapeur d'eau faibles et d'autre part que l'oxydation interne subsiste aux températures supérieures à 700°C lors de l'oxydation cyclique.

Du fait de l'absence de couche de silice compacte permettant de limiter la diffusion du carbone et du fer, les cinétiques d'oxydation et de décarburation sont très élevées sous air ambiant et humide. Des essais d'oxydation cycliques à 700 et 800°C sous air sec seraient toutefois nécessaires pour confirmer ces conclusions sur l'effet de la vapeur d'eau présente dans l'air.

Cette forte oxydation à la surface des éprouvettes entraine seulement une perte de section. La décarburation de la matrice sous la surface ne semble pas avoir d'effet sur les propriétés mécaniques.

Les cycles thermiques à 800°C engendrent également une forte évolution de la microstructure avec la dissolution de la pseudo-perlite et la coalescence des particules de graphite.

La dissolution de la pseudo-perlite entraine une diminution de la limite élastique et de la résistance mécanique et la coalescence des particules de graphite engendre la formation de particules de très forte taille ayant un effet important sur l'allongement à rupture lorsqu'elles forment des agrégats.

Les premiers résultats de l'essai conçu pour étudier l'influence de l'environnement sur l'initiation de fissures en fatigue thermomécanique tendent à montrer que l'oxydation de la surface participe à l'initiation de fissures et que l'initiation de fissures et leur propagation sont plus rapides lorsque la teneur en vapeur d'eau augmente. Les essais réalisés ne sont cependant pas assez nombreux pour confirmer cette tendance.

Les principaux effets de cette augmentation de température sont donc une perte de section du fait de la formation d'épaisses couches d'oxyde et la décarburation sous la surface ainsi que la dissolution de la pseudo-perlite et la coalescence des particules de graphite. Cette évolution de la microstructure a un effet sur les propriétés mécaniques et les mécanismes d'endommagement en traction à température ambiante mais leur effet à haute température ou en fatigue thermomécanique reste à caractériser. De même, l'effet de l'oxydation et de l'environnement sur la durée de vie à haute température reste à confirmer par des essais complémentaires.

# Chapitre 4 : Etude de l'acier W.Nr. 1.4826Nb

## Résumé

La suralimentation et l'augmentation continuelle des températures de gaz de combustion ont abouti à l'utilisation d'aciers inoxydables austénitiques de fonderie sur les corps de turbine et les turbocollecteurs des moteurs à essence. Du fait de leur forte teneur en nickel, les nuances ACI HK 40 [26], W.Nr. 1.4848 [46] ou W.Nr. 1.4849 [55] couramment utilisées pour cette application ont un coût très élevé. De nombreuses recherches ont été réalisées pour optimiser la composition de ces aciers dans le but d'en réduire la teneur en nickel pour en réduire le coût et en améliorer la tenue à haute température. Cette démarche se traduit par la modification de nuance de type HF pour en garantir la stabilité microstructurale et éviter la formation de phase δ [13,152] mais aussi en améliorer la résistance au fluage et à l'oxydation [153–155] ainsi qu'à la fatigue oligocyclique à chaud [156] et thermomécanique [157].

Les nuances résultantes, telles que W.Nr. 1.4826Nb ou A3N, ne sont toutefois utilisées que pour les moteurs à essence pour lesquels la température des gaz de combustion est limitée à 980°C, alors que les nuances plus fortement alliées en nickel restent utilisées pour les températures plus élevées. Afin d'évaluer l'utilisation de la nuance W.Nr. 1.4826Nb à des températures plus élevées, une meilleure connaissance de la durabilité de cette nuance à haute température est nécessaire.

Dans une démarche de modélisation du comportement mécanique en vue du dimensionnement des pièces, le comportement mécanique en traction, en fatigue oligocyclique et en fluage de cette nuance a déjà été caractérisé. En revanche, les informations sur les mécanismes d'endommagement pendant ces sollicitations manquent, de même que sur sa résistance en fatigue thermomécanique, sa résistance à l'oxydation et son vieillissement. Afin d'apporter ces informations, les travaux entrepris visent à évaluer dans un premier temps la stabilité microstructurale et le comportement en oxydation de la nuance W.Nr. 1.4826Nb. L'effet des évolutions microstructurales et de l'oxydation sur le comportement mécanique à température ambiante a ensuite été évalué, de même que l'effet de l'environnement sur l'initiation de fissures en fatigue thermomécanique. Enfin les résultats obtenus ont été comparés aux expertises de pièces après validation sur banc moteur pour déterminer la représentativité des essais réalisés par rapport à la démarche de validation des pièces.

La nuance W.Nr. 1.4826Nb étudiée présente une structure dendritique composée d'une matrice austénitique, de carbures de niobium de type MC et de chrome de type $M_{23}C_6$ dans les zones interdendritiques. Les carbures de niobium n'évoluent pas pendant les traitements thermiques à haute température. Les carbures de chrome présents dans les zones interdendritiques sont également stables lors des traitements thermiques continus mais coalescent lors des traitements thermiques cycliques à 950°C. Les traitements thermiques continus et cycliques réalisés à 850 et 950°C s'accompagnent d'une forte précipitation de carbures secondaires dans la matrice à la périphérie des bras dendritiques. Les traitements continus et cycliques réalisés à 950°C entrainent une chute des propriétés mécaniques d'environ 50 MPa. Cette diminution des propriétés semble indépendante des évolutions de la microstructure à l'échelle microscopique mais pourrait être expliquée par l'évolution des précipités formés à l'échelle nanométrique bien que ceux-ci n'aient pas été caractérisés.

La résistance à l'oxydation à haute température de la nuance W.Nr. 1.4826Nb repose sur la formation de manganochromite, de chromine et de silice. La formation de silice à l'interface entre la chromine et la matrice permet de réduire considérablement la cinétique de formation de la chromine et de limiter l'appauvrissement du substrat en chrome pendant l'oxydation. Cependant, la formation de silice diminue également l'adhérence de la couche de chromine lors des variations de température. En conséquence, les couches d'oxyde formées s'écaillent fortement au refroidissement. En condition d'oxydation cyclique, l'écaillage répété de la chromine engendre l'initiation de l'oxydation catastrophique, ce qui se traduit par la formation de couches d'oxydes riches en fer de structure duplex, un écaillage accru et une diminution rapide de la section. La formation de manganochromite à l'interface entre la chromine et l'atmosphère permet en théorie de réduire les phénomènes de vaporisation de la chromine. La présence de cette couche n'empêche cependant pas la ruine de la couche de chromine en présence de vapeur d'eau. Cet effet peut être expliqué par plusieurs mécanismes dont la modification des mécanismes de croissance de la chromine ou encore la formation d'hématite à l'interface métal-oxyde. La ruine de la

chromine engendre l'oxydation catastrophique en oxydation continue. En oxydation cyclique, la présence de vapeur d'eau accélère l'initiation de l'oxydation catastrophique et augmente l'écaillage.

L'oxydation continue sous air ambiant et la formation des couches protectrices est sans effet sur les propriétés mécaniques. En revanche, l'oxydation cyclique entraine une forte perte de section et la formation de cratères qui engendrent une diminution de l'allongement à rupture.

Le montage de fatigue thermomécanique par dilatation restreinte d'une éprouvette en V conçu dans le cadre de cette thèse a été utilisé avec la nuance W.Nr. 1.4826Nb sur un cycle thermique 300-950°C. Ce cycle thermique engendre une sollicitation thermomécanique en intrados de type traction à froid – compression à chaud qui s'accompagne de très fortes déformations mécaniques (>10%) et provoque l'initiation de fissures en quelques dizaines de cycles quelle que soit la teneur en vapeur d'eau de l'air. Bien que la déformation mécanique soit moins élevée en extrados, la sollicitation en traction à chaud – compression à froid engendre l'initiation de fissures en surface par formation d'intrusions d'oxyde et la formation de porosités le long des interfaces entre les bras dendritiques et les carbures eutectiques en volume. Le nombres de cycles à initiation de fissures en extrados est très variable mais la propagation des fissures y est beaucoup plus rapide qu'en intrados. De ce fait la durée de vie à rupture de l'éprouvette en V est définie par la durée de vie à initiation de fissures et la vitesse de propagation en extrados. Cependant, peu d'essais ont été réalisés, ce qui ne permet pas d'évaluer l'influence de la vapeur d'eau sur ce mécanisme d'initiation de fissures.

L'expertise réalisée montre que la température de gaz de combustion de 980°C pour laquelle est spécifiée la nuance W.Nr. 1.4826Nb correspond à des températures maximales de l'ordre de 850°C sur pièce en essai de validation, et que la durée cumulée à cette température à l'issue de l'essai ne dépasse pas la dizaine d'heure. Pour cette sollicitation thermique, l'évolution de la microstructure se limite à la précipitation secondaire de carbures de chrome et l'oxydation de la surface n'est catastrophique que sur les zones exposées aux gaz de combustion les plus chauds. Les essais d'oxydation et de fatigue thermomécanique réalisés sont donc très sévères par rapport à la sollicitation pendant la validation de la pièce. Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de la température des gaz de combustion accentuerait l'oxydation catastrophique et la perte de section que celle-ci engendre sur la pièce. Enfin il est également possible que l'augmentation de la température de la pièce vers 950°C active l'initiation de fissures de fatigue thermomécanique en traction à chaud compression à froid observée sur éprouvette en V.

# 1. Microstructure et stabilité

## 1.1. Introduction

Pour les applications à haute température, la composition des aciers doit être optimisée pour obtenir une microstructure donnant les propriétés mécaniques les plus stables dans le temps.

Les propriétés mécaniques dépendent de la nature et de la composition de la matrice mais également de la nature et de la morphologie des carbures. La stabilité de ces propriétés dépend de la stabilité de la microstructure et donc de la transformation des phases initialement présentes ou de la précipitation de nouvelles phases.

Lors de la solidification, la formation de ferrite δ doit être évitée car celle-ci peut se transformer en phase intermétallique fragile σ lors du vieillissement et diminuer la résistance au fluage [152]. La composition doit présenter suffisamment d'éléments gammagènes tels que le nickel, le manganèse, le carbone et l'azote pour contrebalancer l'effet des éléments alphagènes tels que le chrome et le silicium, et favoriser la germination de dendrites d'austénite primaires depuis l'état liquide au lieu de la ferrite δ lors de la solidification [152].

La croissance des dendrites d'austénite engendre le rejet des éléments alphagènes dans le liquide en amont du front de solidification, ce qui entraine un gradient de concentration au sein des dendrites entre les zones de début et de fin de solidification. Ainsi le cœur des bras dendritiques est enrichi en nickel et leur périphérie est enrichie en chrome et silicium [117].

En dessous d'une certaine température, la croissance des dendrites d'austénite primaires se poursuit par la réaction eutectique entrainant la formation d'austénite et de carbures. En l'absence d'autres éléments carburigènes que le chrome, les carbures formés sont de types $M_7C_3$ et $M_{23}C_6$ selon la teneur en carbone et en chrome de l'alliage. En présence de niobium et de titane, les carbures formés sont de type MC. Lors du vieillissement, les carbures de chrome primaires de type $M_7C_3$ se transforment en $M_{23}C_6$ et coalescent [158].

L'ajout de niobium aux nuances d'aciers austénitiques de fonderie permet de former un réseau de carbures eutectiques NbC [159] beaucoup plus stables que les carbures de chrome et qui améliorent nettement la résistance au fluage [160]. La résistance au fluage ainsi que les propriétés en traction, en fatigue oligocyclique à haute température et la résistance à la fatigue thermomécaniques dépendent toutefois de la morphologie de ces carbures et de la finesse du réseau de carbures formé, la morphologie en "script chinois" permettant d'obtenir les meilleures propriétés [155,157,161]. Or, la morphologie de carbures de niobium dépend en grande partie de la teneur en azote de l'alliage [162]. L'ajout de niobium engendre également la précipitation de carbures de niobium NbC de taille nanométrique dans la matrice austénitique [28,163].

Lors du vieillissement à des températures inférieures à 1000°C [164], les carbures eutectiques de niobium peuvent réagir avec le silicium et le nickel de la matrice pour former la phase intermétallique G, ce qui a pour conséquence de réduire les propriétés mécaniques et fragiliser l'acier [164]. Le silicium accélère la formation de phase G [165] et, si les teneurs en Nb et Si sont suffisantes, cette phase peut également apparaître directement lors de la solidification [166]. La littérature sur les nano-précipités de carbure de niobium montre qu'ils sont stables à long terme à 850°C (t>20.000 h) [163] et à court terme à 950°C (t<1 h).

A l'issue de la solidification, la matrice austénitique est sursaturée en carbone et des carbures de chrome secondaires de type $M_{23}C_6$ précipitent dans la matrice pendant le vieillissement [164]. Pour des temps de vieillissement supérieurs à 100h, la précipitation de phase intermétallique fragile σ est attendue [167,168] pour des températures inférieures à 1000°C.

L'objectif de cette partie est de caractériser la microstructure de la nuance W.Nr. 1.4826Nb et d'évaluer sa stabilité microstructurale à haute température.

## 1.2. Composition et microstructure

La nuance d'acier austénitique de fonderie étudiée dans le cadre de la thèse est commercialisée sous le nom W.Nr. 1.4826Nb. Cette nuance est dérivée des nuances GX40CrNi 20-10 (NF-EN-10295) ou 1.4826 (DIN). Les barreaux ont été coulés par Tianjin New Wei San Industrial Co. Ltd. sous la forme de Y-block ayant une section utile de 25*25*175 $mm^3$. La composition chimique d'un de ces barreaux est indiquée dans le Tableau 27.

**Tableau 27 : Composition de la nuance W.Nr. 1.4826Nb coulé par NWS**

| | C | Cr | Ni | Si | Nb | Mn | W | Mo | V | Cu | S | P | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %m. | 0,34 | 21,5 | 10,6 | 2,40 | 1,49 | 0,88 | 0,011 | 0,006 | 0,07 | 0,014 | 0,014 | 0,033 | Bal. |
| %at. | 1,5 | 22,1 | 9,7 | 4,6 | 0,86 | 0,86 | 0,003 | 0,003 | 0,07 | 0,011 | 0,023 | 0,06 | Bal. |

La microstructure de cette nuance peut être caractérisée à plusieurs échelles : l'échelle macroscopique, l'échelle mésoscopique et l'échelle microscopique. Ces différentes échelles sont représentées sur la Figure 167.

Les grains de cette nuance, de taille millimétrique, sont observés à l'échelle macroscopique. Une taille moyenne de 2,7+/-0,4 mm a été mesurée par la méthode du segment intercepté mais certains grains sont colonnaires et peuvent avoir une longueur supérieure à la dizaine de millimètres.

La structure dendritique des grains est observée à l'échelle mésoscopique. Les espacements dendritiques secondaires (SDAS) mesurés sont de l'ordre de la trentaine de microns. Enfin les différentes phases composant les dendrites et les espaces interdendritiques sont observables à l'échelle microscopique.

Les dendrites sont composées d'austénite et les espaces interdendritiques présentent principalement des carbures de niobium, mais aussi des carbures de chrome ainsi que des inclusions non métalliques.

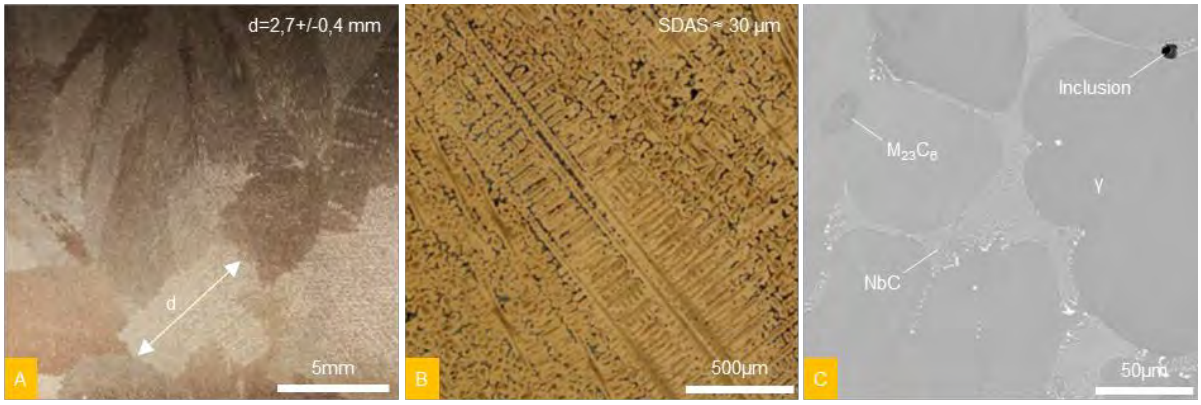



**Figure 167 : Caractérisation de la microstructure de la nuance W.Nr. 1.4826Nb à plusieurs échelles : Observation des grains après attaque Marble à la binoculaire (A), observation des dendrites après attaque Marble au microscope optique (B) et observations des zones interdendritiques au MEB (C)**

## 1.3. Natures des carbures

La nature des carbures a été identifiée par diffraction des rayons X sur un coupon à l'état de référence et après dissolution de la matrice. Les diffractogrammes résultants, présentés sur la Figure 168, montrent que les carbures observés dans les zones interdendritiques sont de type MC et $M_{23}C_6$. Le paramètre de maille des structures identifiées sur ces diffractogrammes correspondent aux carbures $NbC_{0,7}$ et $Cr_{21,34}Fe_{1,66}C_6$. Ces derniers n'apparaissent qu'après dissolution de la matrice, ce qui confirme leur faible proportion par rapport aux carbures de niobium.

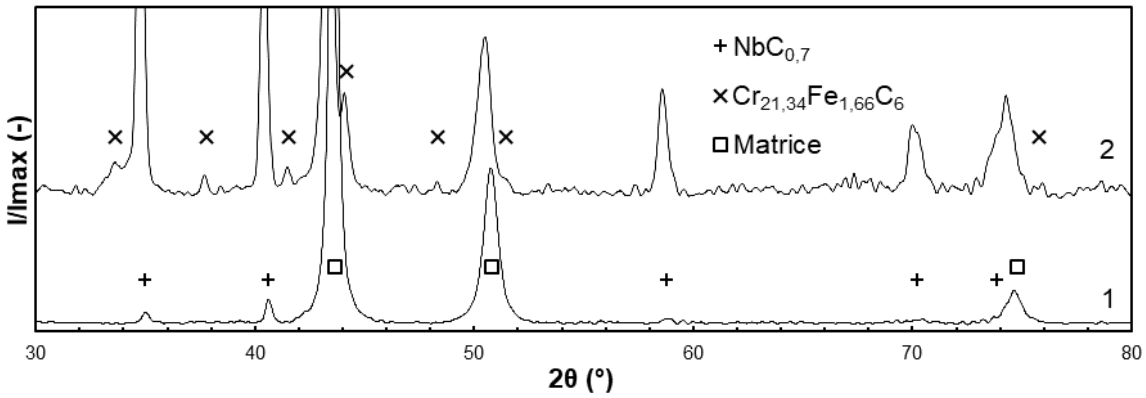



**Figure 168 : Diffractogrammes obtenus sur la nuance W.Nr. 1.4826Nb à l'état de référence avant (1) et après dissolution de la matrice (2).**

## 1.4. Inclusions

Les inclusions non-métalliques observées se répartissent en deux catégories : les sulfures de manganèse (MnS) et les oxydes, principalement de silicium. Certaines inclusions, comme celle présentée sur la Figure 169, sont à la fois composées de sulfure et d'oxyde. Ces inclusions résultent de l'ajout de manganèse et de silicium à la coulée afin de piéger l'oxygène et le souffre.

Ces inclusions sont principalement observées dans les zones interdendritiques mais peuvent également être observées au sein des bras dendritiques. Leur taille varie de quelques microns à 20-30 microns.

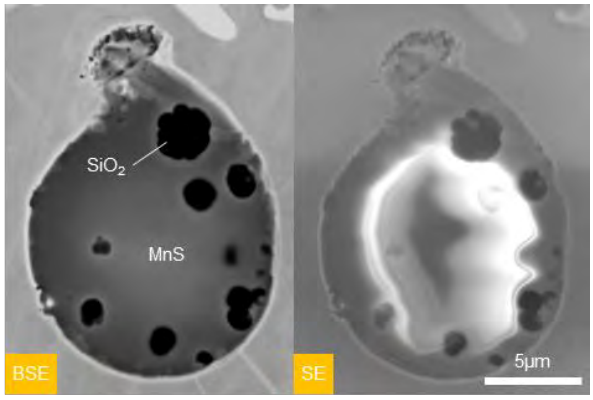



**Figure 169 : Observation d'une inclusion non-métallique au MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) et secondaires (SE).**

## 1.5. Ségrégations

La structure dendritique des aciers moulés austénitiques est marquée par la ségrégation des éléments alphagènes tels que le chrome et le silicium dans les zones interdendritiques lors de la solidification. Ces ségrégations ont été mises en évidence par les mesures quantitatives de compositions chimiques réalisées en EDS présentées sur la Figure 170.

Ces mesures montrent un écart de composition positif de 5% massique pour le chrome et de 0,2% massique pour le silicium entre le centre et la périphérie des bras dendritiques. En contrepartie, le centre des bras dendritiques est plus riche en fer de 5% massique par rapport à leur périphérie.

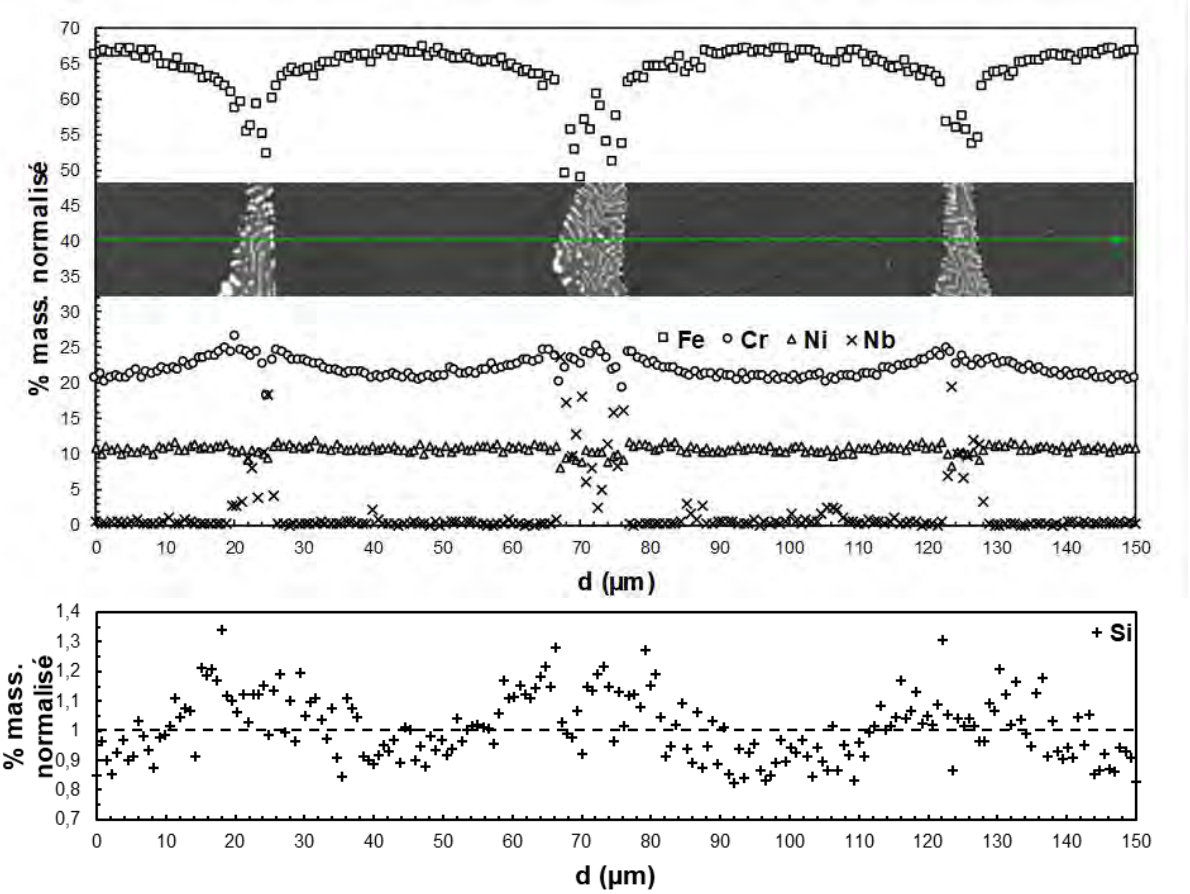



**Figure 170 : Profil de composition en fer, chrome, nickel, niobium et silicium réalisé par EDS sur les bras dendritiques secondaires.**

La teneur moyenne en silicium mesurée est de l'ordre de 1 % massique alors que la teneur nominale de l'acier est de 2,4 % massique, ce qui montre qu'une grande partie du silicium est sous forme oxydée dans les inclusions. Il en va de même pour le manganèse pour lequel la teneur nominale est de 0,88 % massique alors que la teneur moyenne mesurée par EDS est de 0,7 % massique. Le manganèse restant est donc également sous forme de sulfure dans les inclusions.

## 1.6. Evolution de la microstructure

### 1.6.1. Traitement thermique continu

Une précipitation secondaire de particules riches en chrome est observée à l'issue des traitements thermiques de 50h réalisés à 850 et 950°C. Cette précipitation est observée à proximité des zones interdendritiques, c'est à dire dans les zones les plus riches en chrome des bras dendritiques. Aucune précipitation secondaire n'a été observée à 700°C.




**Figure 171 : Sections transverses de coupons après traitement thermique de 50 h à 700, 850 et 950°C observées au MEB en électrons rétrodiffusés**

Ces précipités ont été identifiés par DRX après polissage de la couche d'oxyde formée à la surface. Les diffractogrammes obtenus, présentés sur la Figure 172, montrent l'apparition de pics liés aux carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ à 850 et 950°C. En comparaison avec les carbures de chrome primaires $Cr_{21,34}Fe_{1,66}C_6$ identifiés, le paramètre de maille des carbures secondaires identifiés sur ces diffractogrammes correspond aux carbures $Cr_{15,58}Fe_{7,42}C_6$, ce qui suggère que les carbures de chrome secondaires formés lors du vieillissement sont plus riches en fer que le carbures de chrome primaires formés lors de la solidification.

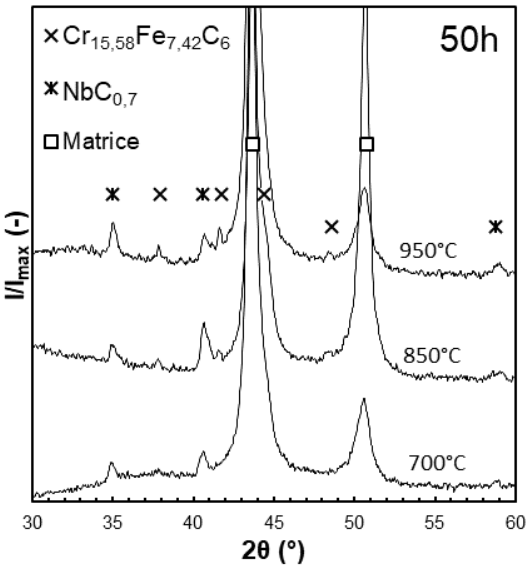



**Figure 172 : Diffractogrammes obtenus après traitement thermique de 50 h à 700, 850 et 950°C et polissage de la couche d'oxyde formée en surface**

### 1.6.2. Traitement thermique cyclique

De la même façon que lors des traitements thermiques continus, la Figure 173 montre qu'une forte précipitation secondaire a lieu lors des traitements thermiques cycliques à 850°C et 950°C. La taille des précipités augmente avec le nombre de cycles mais leur densité diminue, ce qui montre que la croissance des précipités secondaires s'accompagne de leur coalescence.

A 950°C, il semble également y avoir coalescence des carbures de chrome $M_{23}C_6$ primaires car leur taille augmente alors que leur nombre diminue et que leur morphologie évolue au fil des cycles.

Les diffractogrammes obtenus sur ces coupons, présentés sur la Figure 174, montrent que les précipités secondaires formés lors des cycles thermiques sont de même nature que ceux identifiés à l'issue des traitements thermiques continus.

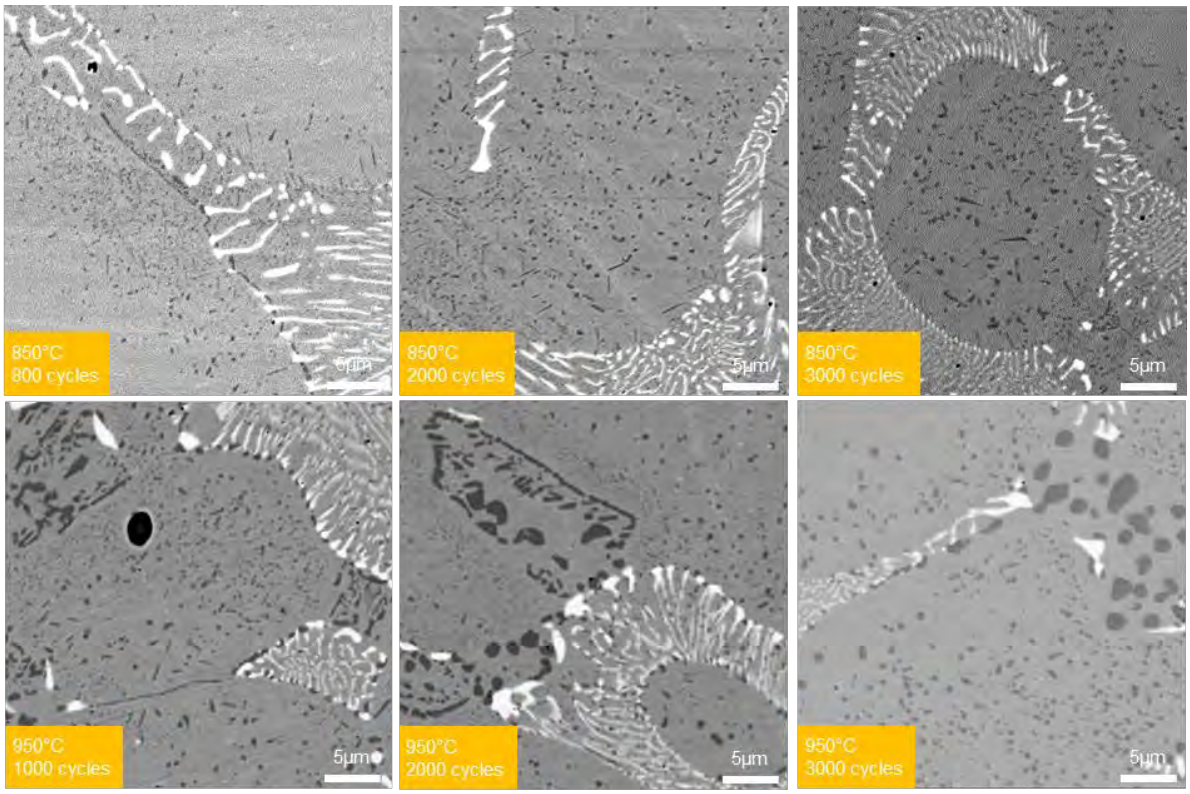



**Figure 173 : Sections transverses de coupons après traitements thermiques cycliques à 850 et 950°C observées au MEB en électrons rétrodiffusés après 800-1000 cycles, 2000 cycles et 3000 cycles**

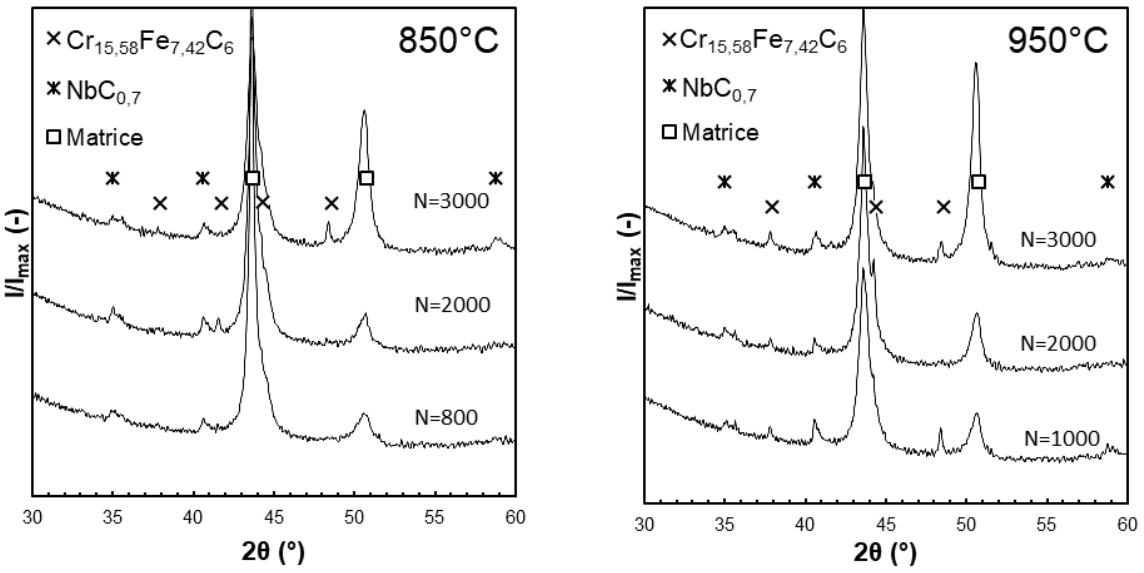



**Figure 174 : Diffractogrammes obtenus après 800-1000 cycles, 2000 cycles et 3000 cycles à 850 C (gauche) et 950 C ( droite) et polissage de la couche d'oxyde formée en surface**

## 1.7. Discussion

La nuance W.Nr. 1.4826Nb présente une microstructure dendritique avec des dendrites d'austénite et un mélange eutectique d'austénite et de carbures dans les zones interdendritiques. Les carbures eutectiques formés sont majoritairement de type MC du fait de la forte teneur en niobium, mais des carbures riches en chrome de type $M_{23}C_6$ sont également présents. Les paramètres de maille des carbures identifiés correspondent à $NbC_{0,7}$ et $Cr_{21,34}Fe_{1,66}C_6$.

Les zones interdendritiques présentent également des inclusions non-métalliques principalement composées de silice $SiO_2$ et de sulfure de manganèse MnS. La présence de ces inclusions montre que le silicium et le manganèse de la coulée ont réagi avec l'oxygène et le souffre présents dans le métal liquide avant que la solidification ait lieu. La formation de sulfures permet d'améliorer notablement l'usinabilité de l'acier [2] et donc de réduire les coûts d'usinage lors de la fabrication des pièces.

La phase δ n'a pas été détectée lors des différentes analyses de la microstructure, ce qui montre que la solidification de cette nuance a lieu dans le domaine austénitique. De façon concordante, la phase σ n'a pas été détectée non plus lors du vieillissement thermique, ce qui tend à confirmer l'absence de phase δ à l'état initial.

Les valeurs de chrome équivalent et de nickel équivalent calculées à partir de cette composition permettent de placer cette nuance sur le diagramme de Schaeffler de la Figure 175. Avec des valeurs de nickel équivalent et de chrome équivalent égales à 21,22 et 25,85, ce diagramme indique en effet que la microstructure de cette nuance est complétement austénitique mais se trouve toutefois à la limite du domaine α + γ.

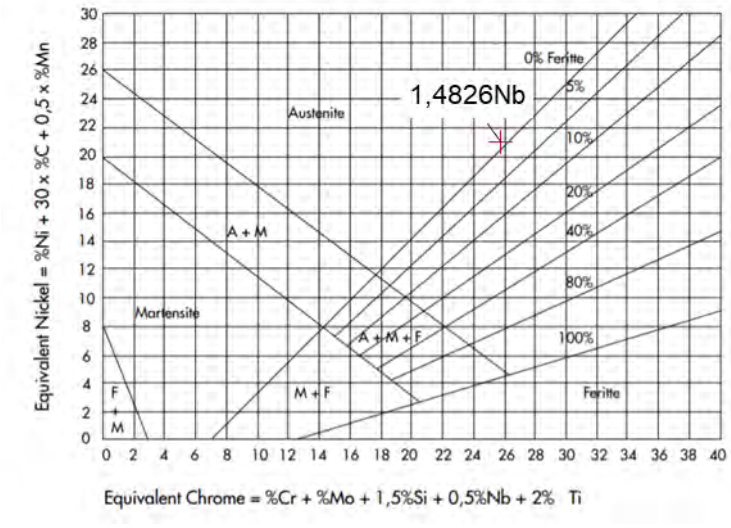



**Figure 175 : Positionnement de la nuance W.Nr. 1.4826Nb dans le diagramme de Schaeffler**

Bien que la nuance ait une forte teneur en silicium, 2,4 % massique, celui-ci est majoritairement sous forme d'oxyde dans les inclusions et la teneur en silicium dans la matrice est en moyenne de 1 % massique

Aucune phase G n'a été détectée à l'issue des traitements thermiques, la teneur en silicium de la matrice ne favorise donc pas la transformation des carbures de niobium en phase G pour les durées de traitement thermique réalisées.

Les diffractogrammes obtenus sur les échantillons vieillis après polissage de la couche d'oxyde formée en surface montrent que vieillissement thermique se limite à la précipitation secondaire de carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ riches en fer à 850 et 950°C. Le paramètre de maille des carbures identifiés correspond à $Cr_{15,58}Fe_{7,42}C_6$, ce qui suggère que les carbures de chrome secondaires formés lors du vieillissement sont plus riches en fer que les carbures de chrome primaires.

Les traitements thermiques cycliques à 950°C semblent provoquer la coalescence des carbures de chrome primaires alors que cela n'est pas observé à l'issue des traitements thermiques continus à la même température.

Du fait de la forte taille des grains de la nuance W.Nr. 1.4826Nb, les diffractogrammes obtenus présentent une forte texture et ne permettent pas de faire une quantifier la précipitation secondaire en fonction des traitements thermiques appliqués. De plus, l'identification des phases en DRX nécessiterait d'être confirmée par d'autres caractérisations.

Malheureusement, aucune caractérisation à l'échelle nanométrique n'a été menée sur la matrice austénitique afin de mettre en avant la présence des nano-précipités de carbure de niobium à l'état brut de coulée comme cela est reporté dans la littérature [28] ainsi que leur éventuelle évolution lors des traitements thermiques continus et cycliques à haute température.

## 1.8. Conclusion

Bien que la composition de l'alliage soit à la limite du domaine γ+α sur le diagramme de Schaeffler, la matrice austénitique est complètement austénitique et aucune phase δ n'est observée.

La microstructure est dendritique avec des grains dont la plus grande dimension peut faire plusieurs millimètres. Les zones interdendritiques présentent un réseau de carbures eutectiques de niobium de type MC et de chrome de type $M_{23}C_6$ ainsi que des inclusions non-métalliques de type MnS et $SiO_2$. Du fait de la formation de carbures eutectiques de niobium, le chrome reste en solution dans la matrice à des teneurs supérieures à 20%. Du fait de la formation des inclusions non métalliques dans la coulée avant la solidification, la teneur de la matrice en silicium est réduite à 1% et celle en manganèse à 0,7% en moyenne.

Le vieillissement provoque seulement la précipitation de carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ dans les bras dendritiques. Alors que les carbures de niobium ne sont pas affectés par les traitements thermiques, les carbures de chrome primaires semblent coalescer lors des traitements thermiques cycliques.

Toutefois, la présence de nano-précipités de carbure de niobium dans la matrice austénitique et leur éventuelle évolution lors des traitements thermiques n'a pas été étudiée.

# 2. Oxydation continue sous air sec

## 2.1. Introduction

La résistance à l'oxydation à haute température des aciers inoxydables austénitiques moulés repose essentiellement sur la formation d'une couche de chromine continue, adhérente et protectrice. Lors de traitements thermiques continus, la formation et le maintien de cette couche dépend de la teneur en chrome dans la matrice. Pour les alliages Fe-Ni-Cr, à faible teneur en nickel, une teneur de 20% en chrome permet d'établir une couche de chromine protectrice à 1000°C [169].

Du fait de la ségrégation du chrome pendant la solidification, cette teneur n'est pas homogène et varie entre le centre des bras dendritiques et les zones interdendritiques [117]. Les couches d'oxyde formées ainsi que la cinétique d'oxydation sont également influencées par d'autres éléments d'alliages tels que le silicium et le manganèse.

Le silicium engendre la formation d'une couche de silice $SiO_2$ à l'interface métal-oxyde qui permet de réduire la cinétique d'oxydation. Pour les alliages Fe-20Cr-25Ni, l'effet de la formation de la silice sur la cinétique d'oxydation est maximal pour des teneurs entre 0.6 [170] et 0.9 % massique [30].

Le manganèse entraine la formation de spinelle $MnCr_2O_4$ à l'interface entre la chromine et l'atmosphère [171]. Le manganèse présent en solution dans la matrice diffuse à travers la chromine pour venir réagir à la surface de l'oxyde avec l'oxygène et la chromine et former le spinelle $MnCr_2O_4$ [172]. La formation de cette couche augmente la cinétique d'oxydation et l'épaisseur de la couche d'oxyde formée [171].

Dans les zones interdendritiques, l'oxydation des carbures de niobium provoque une forte augmentation de volume [173], ce qui augmente également l'épaisseur de la couche formée.

La couche d'oxyde formée en présence de manganèse étant plus épaisse, les contraintes dans la couche d'oxyde sont plus importantes, ce qui favorise l'écaillage de la couche d'oxyde lors du refroidissement [174]. La présence de silice à l'interface métal-oxyde favorise également l'écaillage de la couche d'oxyde lors du refroidissement [30,170,175].

L'objectif de cette partie est de caractériser la nature et la cinétique de croissance des oxydes formés lors des traitements thermiques continus à haute température.

## 2.2. Essais réalisés

Le comportement en oxydation continue de la nuance 1.4826N est étudiée par le biais d'essais de thermogravimétrie à différentes températures. Le Tableau 28 liste les différentes conditions d'essais d'oxydation continue étudiées. La préparation des coupons et la conduite des essais d'oxydation continue sont décrits dans les paragraphes 2.1 et 2.3 du Chapitre 2.

**Tableau 28 : Conditions d'essai d'oxydation continue sur l'acier W.Nr. 1.4826Nb sous air sec**

| Nom | Durée (h) | T (°C) | Atmosphère | Vitesse du gaz ($m.s^{-1}$) | Appareil |
|---|---|---|---|---|---|
| AS_700C_50h | 50 | 700 | Air sec | $(1,33\text{-}2,65).10^{-03}$ | TAG 24s |
| AS_850C_50h | 50 | 850 | | | |
| AS_950C_12,5h | 12,5 | 950 | | | |
| AS_950C_50h | 50 | 950 | | | |
| AS_1050C_50h | 50 | 1050 | | | |

## 2.3. Cinétiques

Les courbes de thermogravimétrie obtenues dans ces différentes conditions sont présentées sur la Figure 176. De façon générale, les courbes de gains de masse présentent un régime transitoire de quelques heures en début de traitement thermique puis un régime permanent pendant lequel la cinétique est parabolique. Les gains de masse après 50 heures et les cinétiques paraboliques mesurées pendant le régime permanent augmentent avec la température.

La constante cinétique tend généralement vers une valeur constante pendant le régime permanent, à l'exception des courbes obtenues à 850°C. A cette température, le régime transitoire est suivi par deux régimes d'oxydation successifs pendant lesquels la cinétique est parabolique mais la constante cinétique mesurée est différente. Les constantes paraboliques mesurées pendant le premier régime sont d'un ordre de grandeur supérieures à celles du second régime.

L'importante relative des gains de masse issus du régime transitoire par rapport à ceux issus du régime permanent tend à diminuer avec la température. Ainsi, les gains de masses issus du régime transitoire sont supérieurs à ceux issus du régime permanent à 700°C alors qu'ils sont négligeables à 1050°C. Les gains de masses issus du régime transitoire sont également très variables.

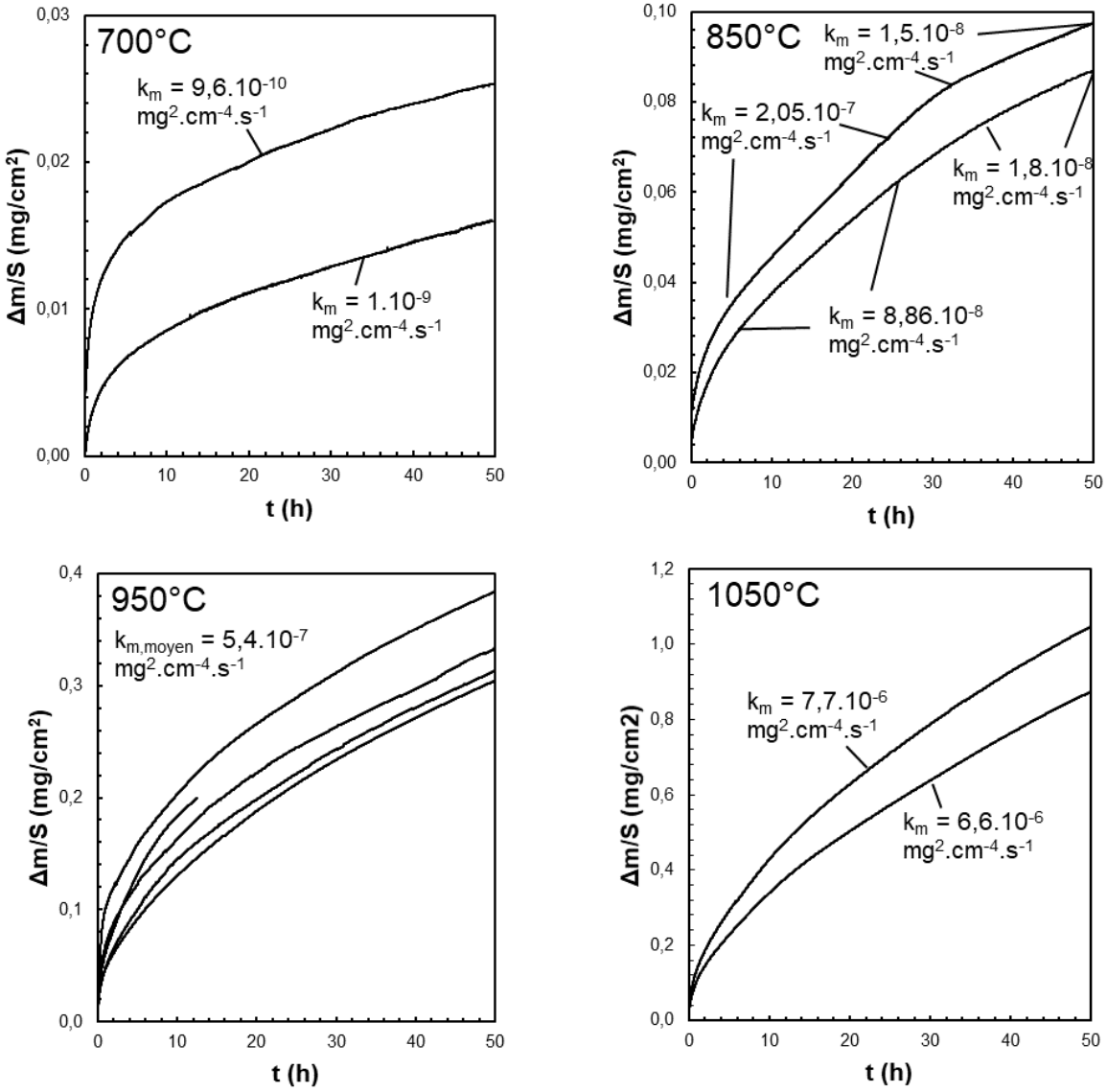


**Figure 176 : Comparaison des courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sur les coupons d'acier W.Nr. 1.4826Nb à 700, 850, 950 et 1050°C sous air sec**

## 2.4. Ecaillage

Les couches d'oxyde formées à haute températures s'écaillent cependant lors du refroidissement. La Figure 177 montre que l'écaillage pendant le refroidissement aboutit à des pertes de masses supérieures au gain de masse par oxydation pendant le traitement thermique isotherme. Cette perte de masse est d'autant plus importante que les gains de masse pendant le traitement thermique sont importants et que la température d'oxydation est élevée.

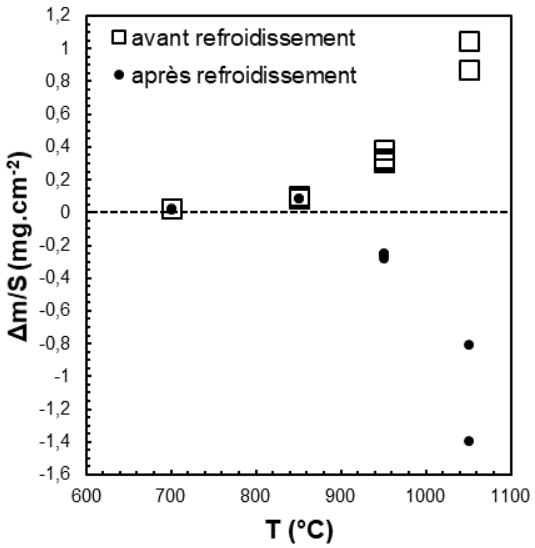



**Figure 177 : Variations de masse mesurées à l'issue des traitements thermiques isothermes en ATG sous air sec avant et après retour à température ambiante.**

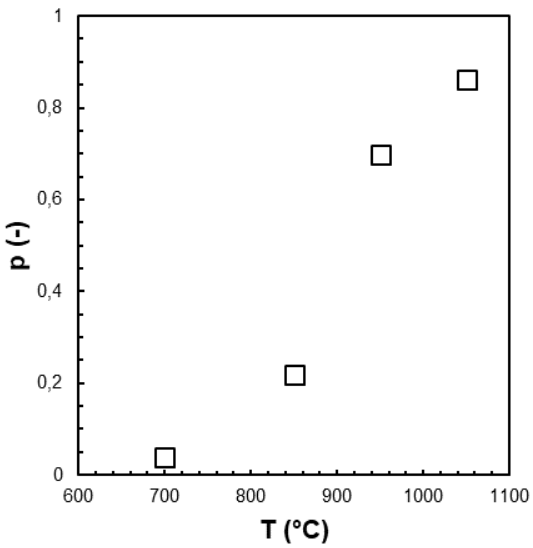



**Figure 178 : Proportion de surface de couche d'oxyde écaillée lors du refroidissement après traitement thermique isotherme sous air sec à 700, 850, 950 et 1050°C**

De façon concordante, la Figure 179 et la Figure 178 montrent que la proportion de surface d'oxyde écaillée à l'issue du refroidissement augmente avec la température d'oxydation.

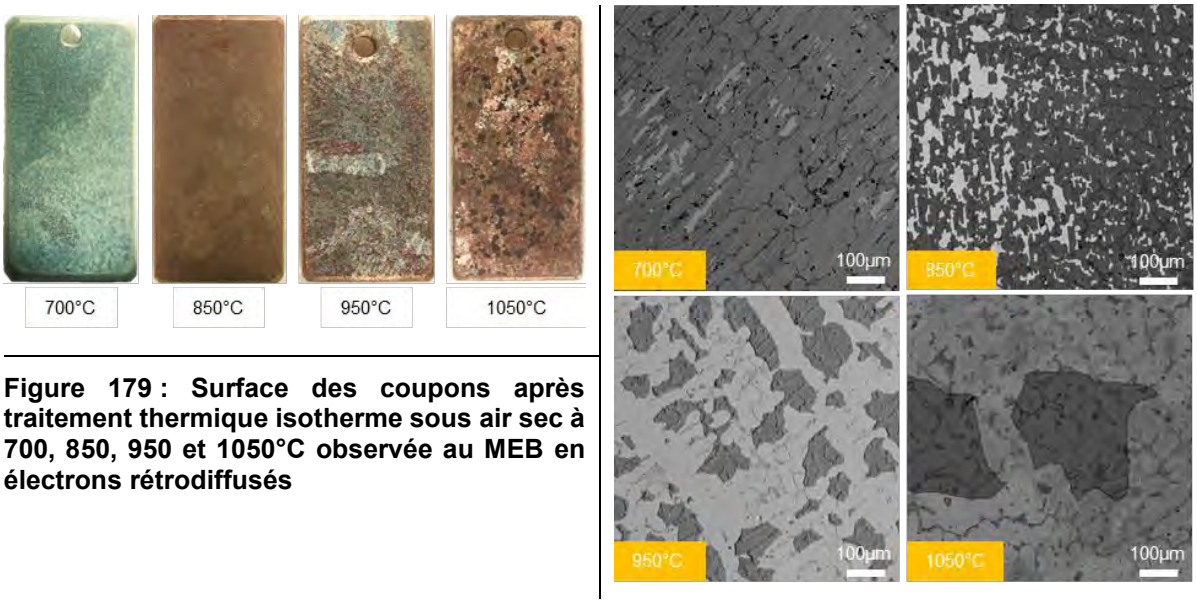



**Figure 179 : Surface des coupons après traitement thermique isotherme sous air sec à 700, 850, 950 et 1050°C observée au MEB en électrons rétrodiffusés**

## 2.5. Couches d'oxyde formées

Les gains de masse par oxydation, les cinétiques paraboliques et les écaillages mesurés sont à mettre en relation avec les oxydes formés pendant le traitement thermique isotherme à haute température.

Les couches formées ont été identifiées par DRX sur les coupons après ATG. Les diffractogrammes résultants, présentés sur la Figure 181, montrent que la couche formée est principalement constituée de chromine $Cr_2O_3$ au-dessus des bras dendritiques et d'oxyde de chrome et de niobium $(Nb,Cr)O_2$ au-dessus des carbures de niobium des zones interdendritiques. Cependant, au-delà de 850°C il y a également formation de manganochromite $MnCr_2O_4$, et à 1050°C, l'hématite $Fe_2O_3$ est détectée.

Cette première identification peut être complétée par les observations au MEB et les cartographies EDS réalisées sur les sections transverses des couches d'oxyde. La section transverse réalisée au FIB présentée sur la Figure 180 montre que la couche d'oxyde formée au-dessus des bras dendritiques après 12,5 h à 950°C présente trois zones distinctes :

- des grains riches en chrome et manganèse à l'interface oxyde – gaz correspondant à la manganochromite
- une zone riche en chrome uniquement correspondant à la chromine au centre de la couche
- une zone riche en silicium uniquement correspondant à de la silice à l'interface métal-oxyde

Contrairement à la chromine et à la manganochromite, la silice n'a pas été identifiée en DRX, ce qui pourrait montrer qu'elle est amorphe.

La couche d'oxyde formée au niveau des zones interdendritiques présente la même structure que celle formée sur les bras dendritiques mais une zone d'oxyde riche en niobium et en chrome correspondant à l'oxyde $(Nb,Cr)O_2$ identifié en DRX est également présente sous la couche de silice.

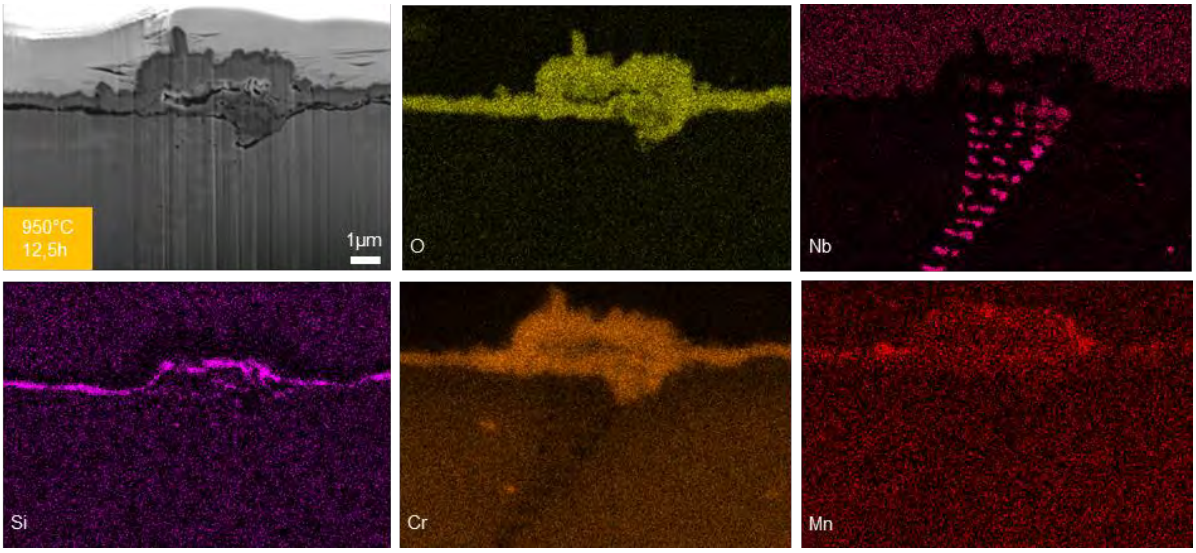



**Figure 180 : Coupe FIB et cartographie EDS de la couche d'oxyde formée après 12,5h à 950 C sous air sec**

Sur les échantillons oxydés 50 heures à 950 et 1050°C, une couche d'hématite est identifiée en Raman dans les zones écaillées lors du refroidissement. Cette couche est visible à l'œil nu à 950°C sur la Figure 179, ce qui montre qu'elle est suffisamment fine pour interférer avec la lumière. Cependant, elle n'apparaît pas lors de l'observation au MEB ni en DRX sur l'échantillon traité à 950°C. Pour l'échantillon traité à 1050°C en revanche, elle apparaît au MEB est un pic d'hématite apparaît en DRX, ce qui montre que son épaisseur est plus importante.

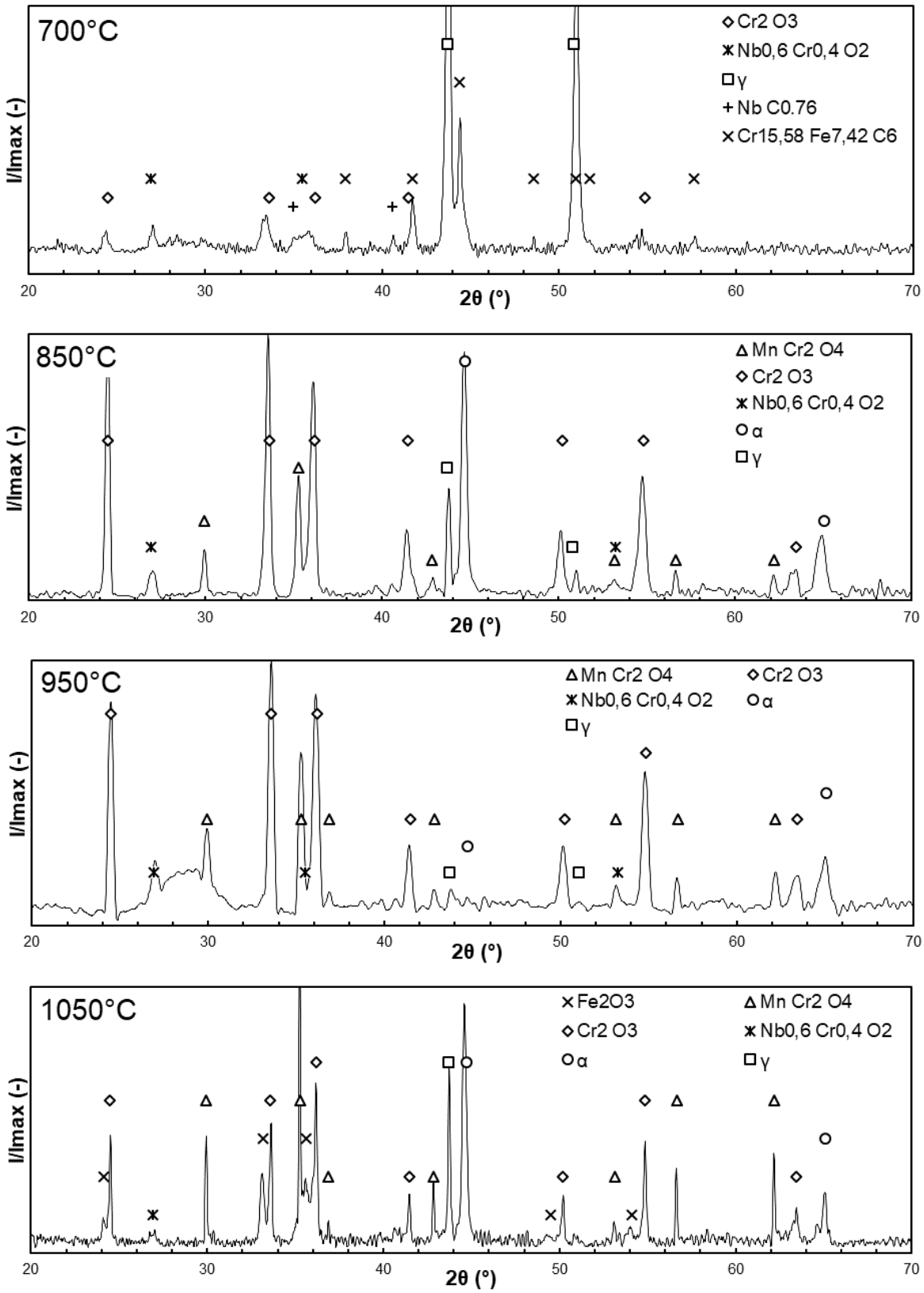



**Figure 181 : Diffractogrammes obtenus sur les coupons oxydés 50h sous air sec à 700, 850, 950 et 1050°C**

## 2.6. Evolution de la composition de la matrice et formation de ferrite

La formation de la chromine en surface nécessite un flux de chrome vers la surface qui provoque l'apparition d'un gradient de concentration en chrome dans la matrice sous la couche d'oxyde.

La cartographie EDS du chrome de la Figure 182 montre que la matrice austénitique ne présente pas de précipitation secondaire de carbures de chrome $M_{23}C_6$ dans la zone affectée par le gradient de concentration en chrome sous la couche d'oxyde.

L'observation de cette même zone en EBSD montre qu'une couche de ferrite apparaît à l'interface entre la couche d'oxyde et l'austénite. La ferrite apparaît aussi bien dans les bras dendritiques que dans les zones interdendritiques. Cette observation est en accord avec les diffractogrammes de la Figure 181 sur lesquels des pics issus de la ferrite sont présents.

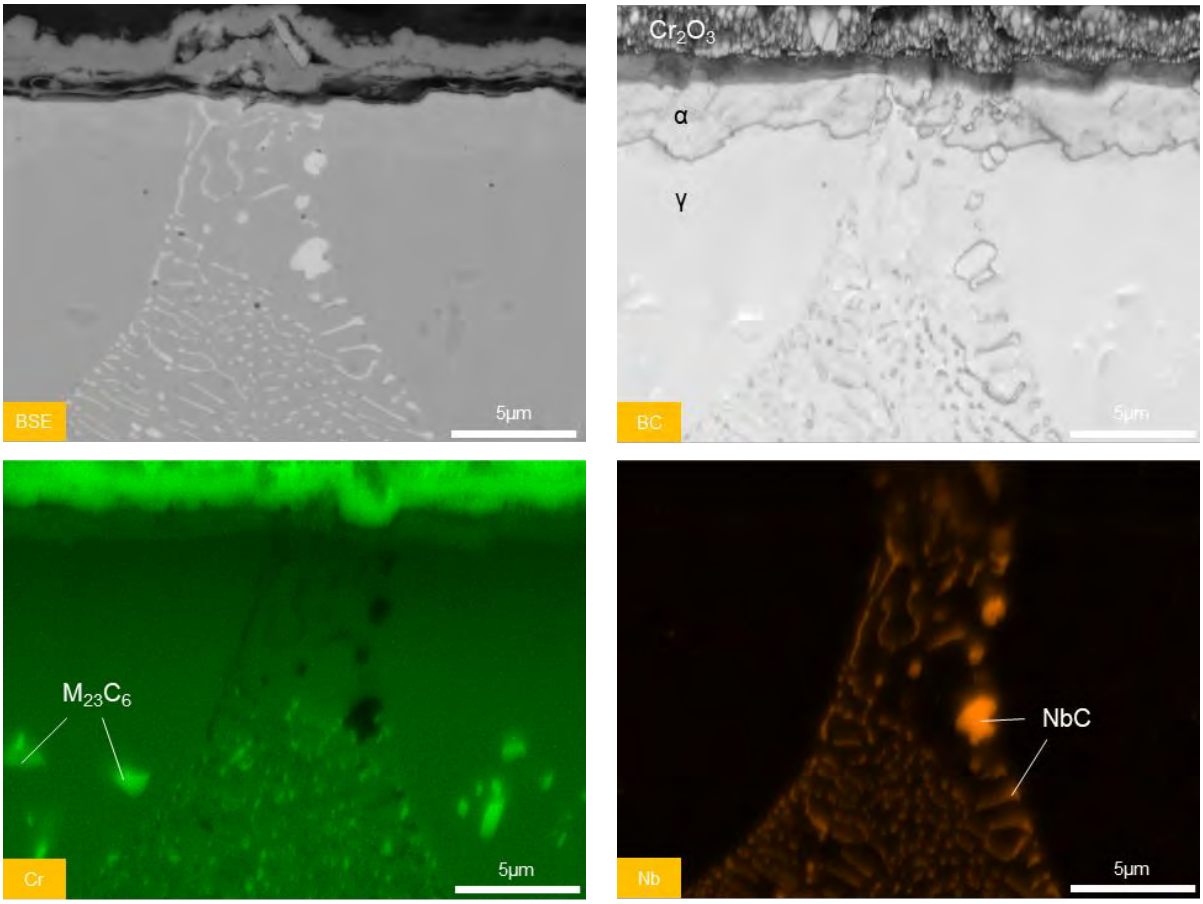



**Figure 182 : Comparaison des images obtenues au MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) et en EBSD en contraste de bande (BC), et des cartographie EDS du chrome (Cr) et du niobium (Nb) sous la surface après 50h à 950°C sous air sec.**

Les gradients de concentration en chrome issus de la formation des couches d'oxyde ont été mesurés par EDS sur les coupons oxydés 50 h et sont présentés sur la Figure 183. La zone affectée par le gradient augmente avec la température et varie de moins d'un micron à 700°C à environ 30 microns à 1050°C. Les concentrations en chrome mesurées à l'interface métal-oxyde varient de 16 % massique à 700°C à environ 10 % massique à 1050°C.

Ces courbes d'appauvrissement en chrome peuvent être calculées à partir de la teneur en chrome mesurée à l'interface métal-oxyde $N_{Cr,i}$, de la teneur nominale en chrome de l'alliage $N_{Cr,V}$ et du coefficient de diffusion du chrome en volume dans la matrice austénitique $D_{Cr,V}$ en utilisant la formule (96) [80].

$$N_{Cr}(x,t) = N_{Cr,i} + \left(N_{Cr,i} - N_{Cr,V}\right) erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Cr,V}\,t}}\right) \quad \textbf{(96)}$$

Cette démarche peut également être appliquée au manganèse dont les profils de concentration sous la surface sont présentés sur la Figure 184.

Les courbes en pointillés sur la Figure 183 et la Figure 184 correspondent aux valeurs calculées à partir du coefficient de diffusion du chrome (97) et du manganèse (98) en volume dans l'austénite mesurés sur les aciers inoxydables 304 et 316.

$$D_{Cr,V} = 2{,}2.10^{-4}.exp\left(-\frac{289000}{RT}\right)\ (m^2.s^{-1})\ \text{[176]} \quad \textbf{(97)}$$

$$D_{Mn,V} = 4{,}12.10^{-5}.exp\left(-\frac{260000}{RT}\right)\ (m^2.s^{-1})\ \textit{[177]} \quad \textbf{(98)}$$

Les profils calculés à partir des coefficients de diffusion du chrome et du manganèse en volume issus de la littérature étant en bon accord avec les profils expérimentaux, ces coefficients seront utilisés dans les calculs par la suite.

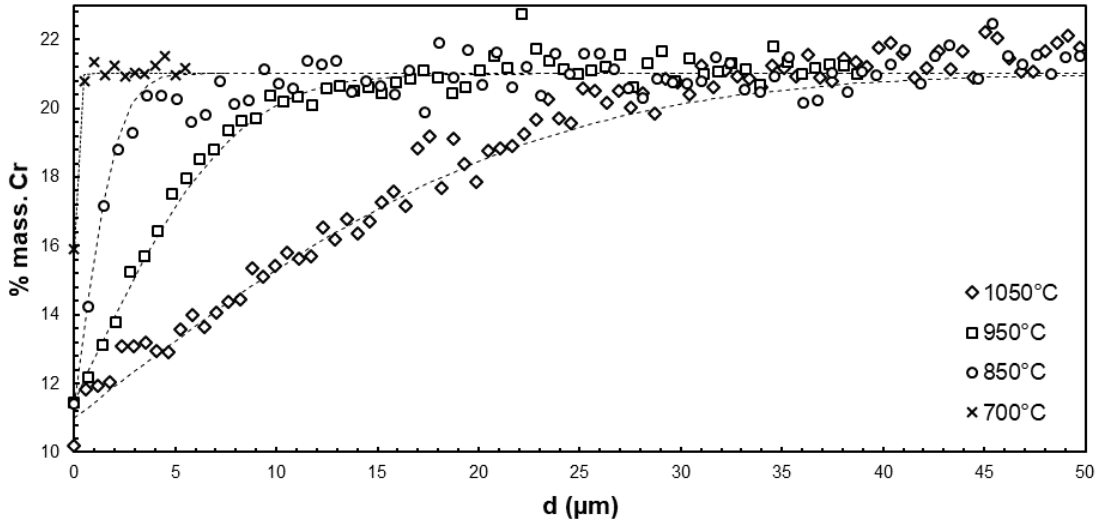



**Figure 183 : Gradients de concentration en chrome mesurés par EDS quantitatif dans les bras dendritiques sous la surface après traitement thermique de 50 h sous air sec à 700, 850, 950 et 1050°C**

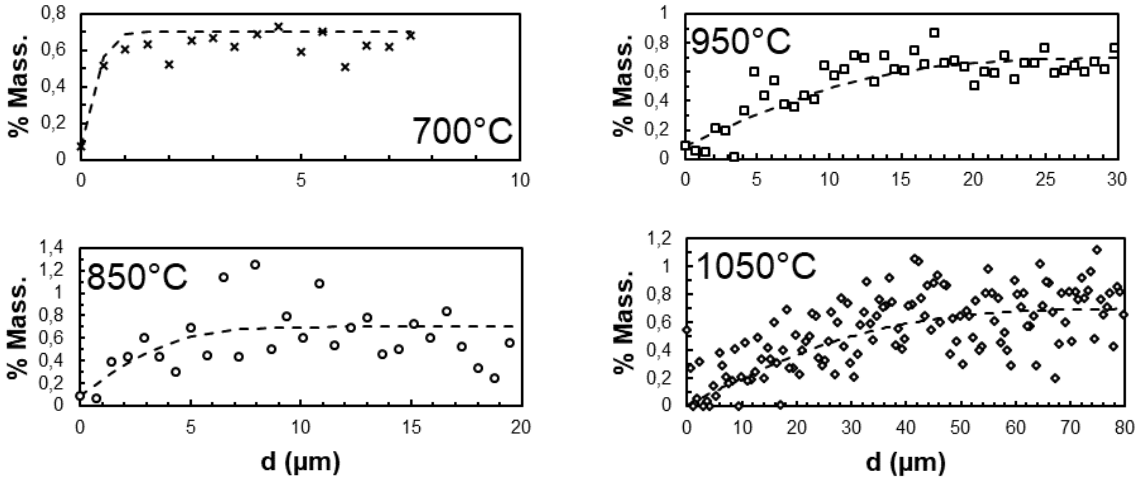



**Figure 184 : Gradients de concentration en manganèse mesurés par EDS quantitatif sous la surface des coupons après traitement thermique de 50 h sous air sec à 700, 850, 950 et 1050°C**

## 2.7. Discussion

### 2.7.1. Oxydation

A partir du coefficient de diffusion du chrome en volume identifié $D_{Cr,V}$ et en supposant que les cinétiques d'oxydation mesurées correspondent uniquement à la formation de chromine, il est en théorie possible de calculer la teneur en chrome à l'interface métal-oxyde $N_{Cr,i}$ en utilisant l'équation (99).

$$N_{Cr,i} = \frac{N_{Cr,V} - \varphi_{Cr}}{1 - \varphi_{Cr}} avec\ \varphi_{Cr} = \pi^{\frac{1}{2}} u(1 - erf(u))\, exp(u^2)\ \ et\ u = \frac{2V_M}{3M_O}\sqrt{\frac{k_{m,Cr_2O_3}}{2D_{Cr,V}}} \quad \textbf{(99)}$$

Les valeurs de $\varphi_{Cr}$ obtenues par ce calcul à partir des cinétiques d'oxydation mesurées et des cinétiques de la littérature pour les alliages chrominoformeurs sont comparées aux valeurs expérimentales mesurées par EDS sur la Figure 185.

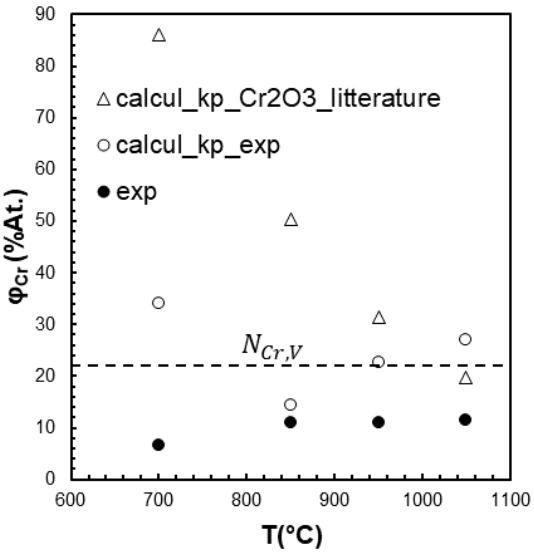



**Figure 185 : Comparaison des teneurs en chrome mesurées à l'interface métal-oxyde par EDS (exp) et des valeurs théoriques calculées à partir des cinétique d'oxydation mesurées par thermogravimétrie (calcul_kp_exp) et à partir des cinétiques de formation de la chromine de la littérature [178] (calcul_kp_Cr2O3_litterature) en prenant le coefficient de diffusion identifié sur les profils de concentration en chrome [176]**

Ces valeurs calculées sont bien supérieures à la teneur en chrome nominale de l'alliage $N_{Cr,V}$ à 700, 950 et 1050°C, ce qui montre que l'hypothèse que les cinétiques mesurées ne correspondent qu'à la formation de chromine est fausse : il doit y avoir formation de silice afin de réduire la cinétique de formation de la chromine et diminuer le flux de chrome vers la surface nécessaire à la formation de la couche. En supposant la diffusion du chrome grande devant la cinétique de formation de la chromine, l'expression (99) peut être approchée par la relation (100).

$$N_{Cr,i} = \frac{N_{Cr,0} - \varphi_{Cr}}{1 - \varphi_{Cr}} avec\ \varphi = \pi^{\frac{1}{2}} u \quad \textbf{(100)}$$

Cette dernière expression permet de remonter aux valeurs de cinétiques de formation de la couche d'oxyde riche en chrome à l'origine du gradient de concentration mesuré. En supposant que cette couche est essentiellement composée de chromine, la cinétique de gain de masse peut être calculée par la relation (101). Cette même démarche peut également être appliquée au manganèse et permet de calculer la cinétique de gain de masse par formation de manganochromite par l'équation (102).

$$k_{m,Cr_2O_3} = \frac{2D_{Cr}}{\pi}\left(\frac{N_{Cr,0} - N_{Cr,i}}{1 - N_{Cr,i}}\right)^2 \left(\frac{3M_O}{2V_M}\right)^2 \quad \textbf{(101)}$$

$$k_{m,MnCr_2O_4} = \frac{2D_{Mn}}{\pi}\left(\frac{N_{Mn,0} - N_{Mn,i}}{1 - N_{Mn,i}}\right)^2 \left(\frac{4M_O}{V_M}\right)^2 \quad \textbf{(102)}$$

En négligeant la formation de (Nb,Cr)$O_2$ dans les zones interdendritiques, la constante cinétique apparente d'oxydation en masse peut être calculée grâce à la relation (103) à partir des constantes

cinétiques calculées par les relation (101) et (102) pour la chromine et la manganochromite et à partir des valeur de Deal & Grove [105] pour la silice.

$$k_{m,app} = \left(\sqrt{k_{m,SiO2}} + \sqrt{k_{m,Cr2O3}} + \sqrt{k_{m,MnCr2O4}}\right)^2 \quad \textbf{(103)}$$

Les constantes cinétiques de formation de la chromine et de la manganochromite ainsi que la constante cinétique apparente ainsi calculées pour la nuance W.Nr. 1.4826Nb sont comparées aux constantes cinétiques apparentes obtenues expérimentalement et à la littérature sur la Figure 186. Les constantes cinétiques reportées pour la silice correspondent au terme parabolique de la cinétique paralinéaire établie dans la littérature [105].

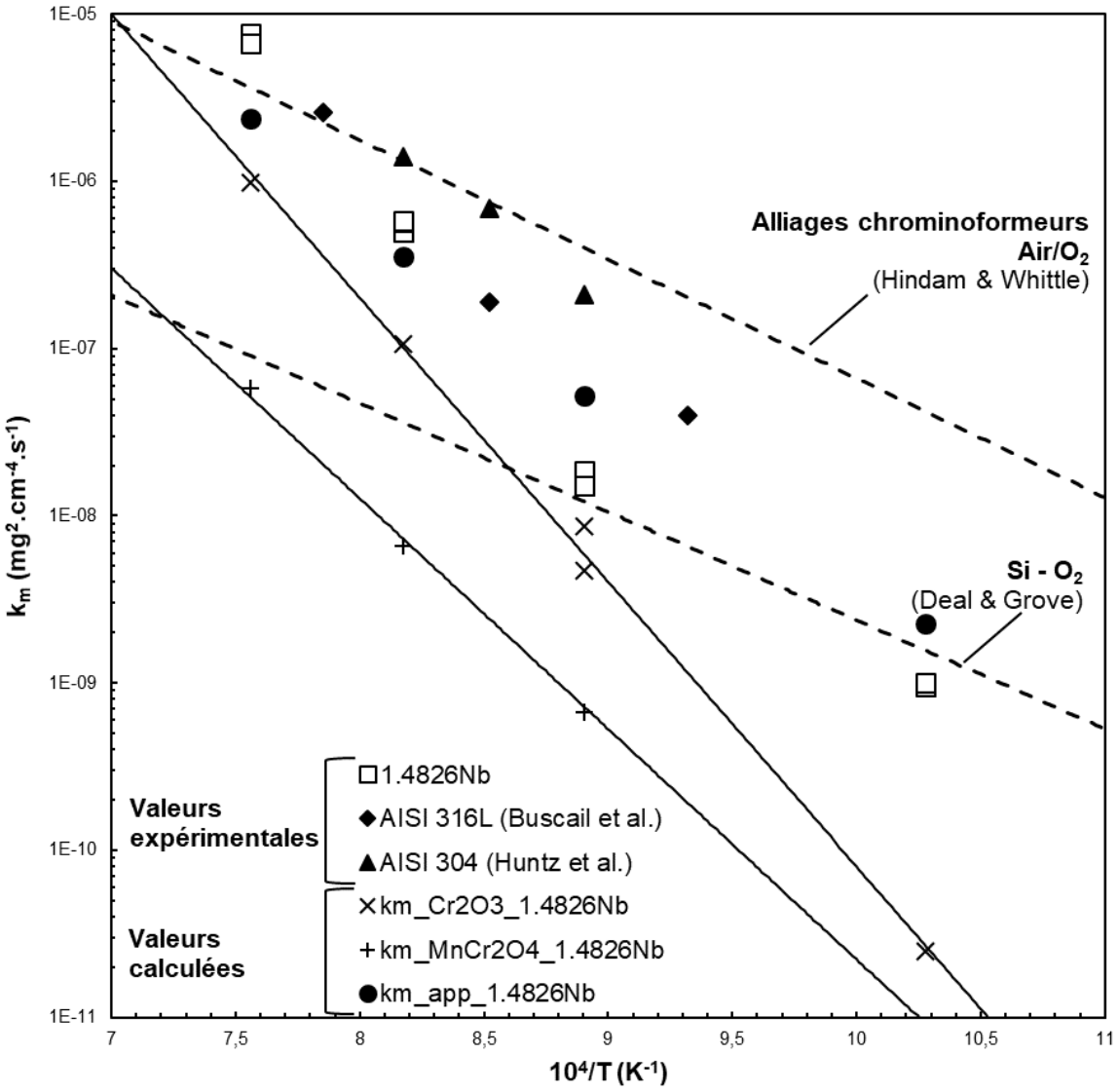



**Figure 186 : Diagramme d'Arrhenius comparant les cinétiques mesurée sous air sec pour l'acier W.Nr. 1.4826Nb avec :**

- **les valeurs de la littérature pour les aciers AISI 316L [179] et AISI 304 [180], pour les alliages chrominoformeurs [178] et pour le silicium [105]**
- **la cinétique de formation de la chromine obtenue par la relation (101), de la manganochromite obtenue par la relation (102) et la cinétique d'oxydation apparente calculée avec la relation (103)**

Cette comparaison montre que les cinétiques mesurées à 700°C sont proches de la cinétique de formation de la silice alors que celles mesurées à 1050°C sont proches de celles mesurées pour la formation de chromine. Dans la gammes 700-950°C, les cinétiques mesurées sont inférieures à celles des aciers 304 et 316L mentionnées dans la littérature.

Bien que la silice n'ait pas été observée expérimentalement à 700 et 850°C, les valeurs de constantes paraboliques mesurées sont incompatibles avec la formation de chromine seule et ne peuvent être expliquées que par la formation de silice comme cela a été observé à 950°C.

La formation de silice à l'interface métal-oxyde permet d'établir une barrière de diffusion qui contrôle la cinétique de formation de la chromine et de la manganochromite. Ces constantes cinétiques suivent une loi d'Arrhenius ayant une énergie d'activation d'environ 324 kJ.mol$^{-1}$ pour la chromine $Cr_2O_3$ et 264 kJ.mol$^{-1}$ pour la manganochromite $MnCr_2O_4$. Ces énergies d'activation sont en théorie égales à celles de la diffusion du chrome et du manganèse dans la silice. Cependant, aucune donnée n'a été reportée dans la littérature sur la diffusion de ces éléments dans la silice. Ces énergies d'activation sont toutefois proches de la valeur de 280 kJ.mol$^{-1}$ mesurée pour la diffusion du fer dans la silice par *Atkinson & Gardner* [130]. Les épaisseurs de chromine et de manganochromite calculées avec ces cinétiques sont du même ordre de grandeur que celles mesurées expérimentalement.

Les constantes cinétiques apparentes calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales bien que les valeurs calculées soient supérieures à celles mesurées à 700°C et 850°C et inférieures à 950 et 1050°C. Pour les faibles températures, cet écart semble provenir de la surestimation de la cinétique de formation de la silice car la cinétique apparente mesurée est inférieure à la cinétique de formation de la silice sur le silicium mentionnée dans la littérature à 700°C. En effet, l'épaisseur de silice mesurée sur la coupe FIB après 12,5 h à 950°C est d'environ 170 nm alors que l'épaisseur de couche calculée avec la cinétique de la littérature [105] est de 290 nm. Pour les fortes températures, la contribution de l'oxydation des carbures interdendritiques au gain de masse apparent n'est sans doute plus négligeable, ce qui expliquerait que la constante calculée soit inférieure à celle mesurée.

De plus, l'oxydation des carbures de niobium dans les zones interdendritiques provoque une augmentation de volume et rend la couche d'oxyde plus épaisse, conformément à ce qui a déjà été reporté dans la littérature [173].

### 2.7.2. Modification de la microstructure sous la couche d'oxyde

La modification de la composition de la matrice sous la couche d'oxyde a pour conséquence l'apparition de ferrite à l'interface métal-oxyde. Ce changement de phase de la matrice consécutif de l'oxydation a déjà été observé dans la littérature [181] mais reste inexpliqué.

Du fait de la formation de la chromine, la matrice sous la couche d'oxyde où est formée la ferrite est particulièrement appauvrie en chrome, qui est alphagène, et consécutivement enrichie en nickel, gammagène. L'évolution de la composition de la matrice devrait donc stabiliser l'austénite au lieu d'engendrer la formation de ferrite.

Néanmoins, la formation de manganochromite appauvrit également cette zone en manganèse, également gammagène. Enfin, il est possible que le carbone de la matrice austénitique diffuse vers la surface pour y être oxydé pendant les traitements thermiques. Le carbone étant très fortement gammagène, la décarburation résultante favoriserait un changement de phase vers la ferrite. Cependant cette dernière hypothèse n'a pas pu être vérifiée expérimentalement.

### 2.7.3. Ecaillage

Bien qu'elle permette de réduire la cinétique d'oxydation, la formation d'une couche de silice à l'interface métal-oxyde engendre également un fort écaillage lors du refroidissement comme cela a été reporté dans la littérature [30,170]. Ce fort écaillage peut s'expliquer par la grande différence de coefficient de dilatation entre la matrice austénitique et la silice (cf. Figure 30 de la bibliographie).

## 2.8. Conclusions

L'analyse des oxydes formés, de leur cinétique de formation et de la modification de la composition de la matrice montre que la résistance à l'oxydation continue de la nuance W.Nr. 1.4826Nb repose en grande partie sur la formation d'une couche de silice à l'interface métal-chromine.

Les calculs réalisés à partir du coefficient de diffusion du chrome dans l'austénite identifié sur les profils en chrome sous la surface et des cinétiques de formation de la chromine de la littérature montrent que la diffusion du chrome dans l'austénite est trop lente pour qu'il y ait formation et maintien d'une couche externe de chromine.

La formation de silice permet de diminuer la cinétique de formation de la chromine et donc de diminuer le flux nécessaire à sa formation et l'appauvrissement consécutif en chrome de la matrice sous la couche d'oxyde.

En contrepartie, la présence de silice à l'interface métal-oxyde provoque l'écaillage massif des couches d'oxyde formées à haute température lors du refroidissement.

# 3. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation continue

## 3.1. Introduction

Les gaz de combustion présentant une part importante de vapeur d'eau (typiquement 2-12%Vol. [77]), les aciers moulés utilisés pour la face échappement sont exposés à des atmosphères humides à haute température. La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère modifie les mécanismes de transports dans la chromine, la microstructure de la couche et sa cinétique de formation.

Sous air sec, la croissance de la chromine est cationique et s'accompagne d'une injection de lacunes provoquant l'apparition de pores à l'interface métal-oxyde. Sous air humide la croissance devient anionique et repose sur la diffusion d'ions hydroxyles $OH^-$ le long des joints de grains ou d'eau sous forme moléculaire à travers les pores de la couche d'oxyde. La chromine est alors formée à l'interface métal-oxyde [102,103,182].

Cette modification de mécanisme de formation de la chromine modifie la microstructure et l'adhérence de la couche de chromine résultante. La croissance cationique de la chromine sous air sec aboutit à une couche composée de grains colonnaires de large taille alors que la croissance anionique en présence de vapeur d'eau aboutit à une couche présentant des grains équiaxes de très faible taille [102,103,183]. Cette diminution de la taille de grains augmente la diffusion effective à travers la couche et explique l'augmentation de la cinétique de formation en présence de vapeur d'eau [102,103,183]. De plus, l'absence de pores à l'interface métal-oxyde du fait de la croissance anionique de la chromine explique la meilleure adhérence de la couche en présence de vapeur d'eau [102,103].

Sur les aciers chrominoformeurs, l'augmentation de la cinétique de formation de la chromine en présence de vapeur d'eau engendre une augmentation de la teneur en chrome nécessaire pour former et maintenir une couche de chromine protectrice [182]. Lorsque la teneur en chrome est suffisante pour former une couche de chromine, la présence de vapeur d'eau provoque la ruine de la chromine après une période protectrice, aboutissant à la formation d'oxydes riches en fer [99–101] dont la cinétique de croissance est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de la chromine. De façon générale, la durée du régime protecteur diminue lorsque la teneur en vapeur d'eau augmente, mais la cinétique de formation des oxydes de fer issus de la ruine de la couche est indépendante de l'atmosphère.

En présence d'oxygène et de vapeur d'eau, la chromine réagit avec l'atmosphère pour former des hydroxydes volatils [184]. La cinétique de cette réaction dépend des pressions partielles en $O_2$ et $H_2O$, du débit des gaz [99] et de la température. Lorsque l'atmosphère présente suffisamment d'oxygène, la ruine de la couche de chromine initialement protectrice peut être expliquée par la formation de ces hydroxydes volatils à partir de la chromine en surface [99,100]. En supposant la formation de chromine avec une faible teneur initiale en fer, la formation de ces hydroxydes consomme le chrome présent dans la chromine et l'enrichit consécutivement en fer. Cet enrichissement augmente la vitesse de diffusion du fer dans la chromine et favorise la formation de nodules d'oxyde d'hématite à la surface de la chromine puis de nodules de structure duplex constitués d'une couche externe d'hématite et d'une couche interne de spinelle [100,101].

Toutefois, la formation de manganochromite $MnCr_2O_4$ à la surface de la chromine réduit en théorie la cinétique de volatilisation de la chromine de plusieurs ordres de grandeurs [185].

Lors de l'oxydation sous vapeur d'eau pure, la ruine de la chromine a également lieu alors que la volatilisation est négligeable, ce qui montre que d'autres mécanismes peuvent être à l'origine de ce phénomène [186]. Dans ces conditions, la ruine de la chromine a lieu par formation d'hématite à l'interface métal-oxyde, ce qui ne peut s'expliquer que par une augmentation locale de la pression partielle d'oxygène à l'interface métal-oxyde et par la formation préférentielle d'hématite au lieu de la chromine. Cette augmentation locale peut être due à la formation de fissures dans la couche d'oxyde ou de cavités à l'interface métal-oxyde lors de la croissance des oxydes. La formation préférentielle d'hématite est ensuite expliquée par la diffusion d'ions hydroxyles OH- à travers la chromine. Ces ions nécessitant une surface acide pour qu'il y ait rupture de la liaison O-H et que l'oxygène qu'ils contiennent participe à la réaction d'oxydation. La surface de l'hématite étant beaucoup plus acide que celle de la chromine ou de NiO [187], sa formation est favorisée et il y a germination d'hématite à l'interface métal-

oxyde [186]. Du fait de l'adsorption préférentielle des molécules de vapeur d'eau à la surface de la chromine [183], ce mécanisme peut également avoir lieu sous air humide.

Bien que la présence de vapeur d'eau provoque également l'augmentation de la cinétique de formation de la silice [105], celle-ci permet de réduire la cinétique de formation de la chromine de la même façon que sous air sec et permet également de retarder l'initiation de l'oxydation catastrophique [188]. Toutefois, la silice formée sous vapeur d'eau n'a pas les mêmes propriétés que celle formées sous oxygène, ce qui laisse penser que les mécanismes de diffusion des espèces peuvent y être modifiés [188].

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'influence de la vapeur d'eau sur la nature et la cinétique de croissance des couches d'oxyde formées lors de traitements thermiques continus.

## 3.2. Essais réalisés

L'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation continue de la nuance W.Nr. 1.4826Nb est étudié par le biais d'essais de thermogravimétrie sous air humide à différentes températures. La teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère de travail est alors fixée à 5% Vol. Le Tableau 29 résume les différentes conditions d'essais d'oxydation continue réalisés sous air humide.

**Tableau 29 : Noms des essais réalisés sous air humide**

| Nom | Durée | T (°C) | Atmosphère | Vitesse du gaz ($m.s^{-1}$) | Appareil |
|---|---|---|---|---|---|
| AH_700C_50h | 50h | 700 | Air+5%Vol. $H_2O$ | $2{,}65.10^{-03}$ | Setsys Evo + Wetsys |
| AH_850C_50h | 50h | 850 | | | |
| AH_950C_12,5h | 12,5 | 950 | | | |
| AH_950C_50h | 50h | 950 | | | |

Afin de mieux comprendre l'effet de la vapeur d'eau sur les mécanismes d'oxydation, ces essais ont été complétés par des essais avec variation de la teneur en vapeur d'eau pendant le traitement thermique continu à 950°C réalisé en thermobalance. Le Tableau 30 résumé les conditions expérimentales de ces essais.

**Tableau 30 : Noms des essais réalisés à 950°C avec changement de teneur en vapeur d'eau**

| Nom | T (°C) | Durée - Atmosphère | Vitesse du gaz ($m.s^{-1}$) | Appareil |
|---|---|---|---|---|
| ASAH | 950 | 12,5h – air sec + 37,5h – air+5%Vol. $H_2O$ | $2{,}65.10^{-03}$ | Setsys Evo + Wetsys |
| AHAS | | 12,5h – air+5%Vol. $H_2O$ + 37,5h – air sec | | |

La préparation des coupons et la conduite des essais d'oxydation continue sont décrits dans les paragraphes 2.1 et 2.3 du Chapitre 2.

## 3.3. Cinétiques et couches formées

### 3.3.1. 700°C

Les courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sous air humide à 700°C ainsi que l'apparence des coupons après refroidissement sont présentées sur la Figure 187. A cette température, les cinétiques sont très faibles et l'effet de la vapeur d'eau varie d'un échantillon à un autre.

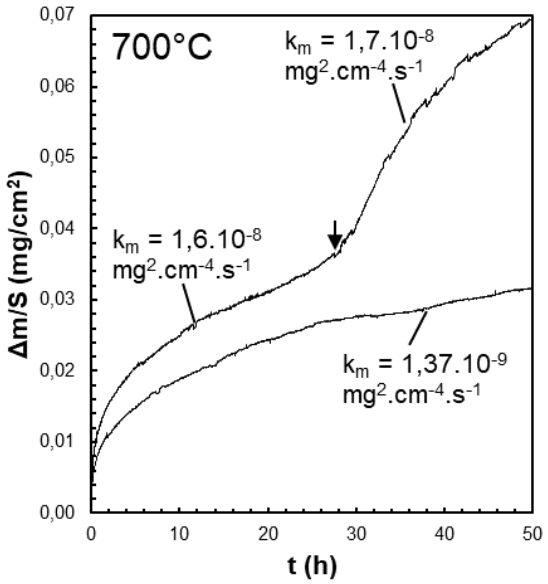






**Figure 187 : Courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sur des coupons d'acier W.Nr. 1.4826Nb à 700°C sous air + 5%Vol $H_2O$ (gauche) et apparence des coupons après refroidissement (haut). Le début de l'oxydation catastrophique est indiqué par une flèche.**

Seul le coupon 1 de la Figure 187 présente un début d'oxydation catastrophique à l'issue des 50 h de traitement thermique. Cette oxydation se traduit par une rupture de pente sur les courbes de gain de masse. La cinétique est cependant du même ordre de grandeur avant et après l'initiation de l'oxydation catastrophique.

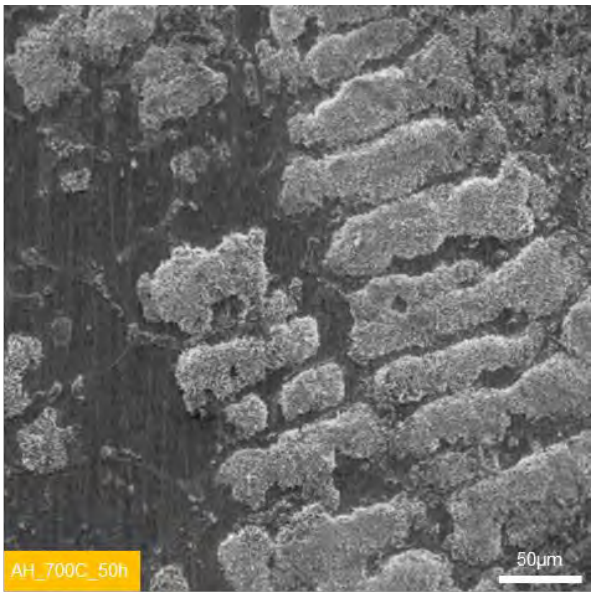
L'observation de la surface de ce coupon au MEB sur la Figure 188 montre que l'oxydation catastrophique se traduit par la formation de nodules d'oxydes au centre des bras dendritiques secondaires. L'observation de la section transverse de ces nodules montre que ces nodules ont une structure duplex avec une couche interne et une externe.

Les cartographies EDS sur ce même nodule sont présentées sur la Figure 189. Elles montrent que la couche interne est riche en chrome et localement en nickel. La couche externe est composée essentiellement de fer mais présente également un liseré riche en chrome au milieu de la couche.

Sous la couche d'oxyde, la matrice est localement enrichie en nickel et appauvrie en chrome à l'interface métal-oxyde. La teneur en chrome mesurée à cette interface est de 19 % massique.

Des pointés Raman ont été réalisés sur cette section transverse aux localisations indiquées sur la Figure 188 afin d'identifier la nature de chacune des couches. Les spectres résultants, présentés sur la Figure 190, montrent que la couche interne est composée de spinelle $FeCr_2O_4$ et que la couche externe est principalement composée d'un oxyde de structure corindon proche de l'hématite. La trévorite $NiFe_2O_4$ est identifiée à l'interface entre les couches interne et externe dans les zones riches en nickel.

De façon concordante avec les cartographes EDS, les spectres Raman obtenus sur la couche externe montrent que la composition de l'hématite varie : l'hématite formée sous le liseré riche en chrome est presque pure alors que celle formée au-dessus présente une teneur en chrome plus importante. Au niveau du liseré, le pic de la chromine pure (≈550cm$^{-1}$) apparaît sur le spectre de l'hématite. La faible intensité de ce pic peut s'expliquer par la faible épaisseur de la couche de chromine par rapport à la taille du faisceau laser (≈1µm).



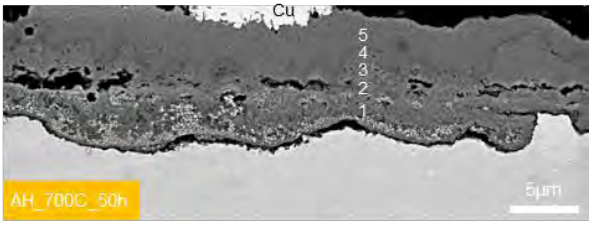




**Figure 188 : Observation de la surface au MEB en électrons secondaires d'un coupon oxydé 50 h à 700°C sous air humide et de sa section transverse en électrons rétrodiffusés**

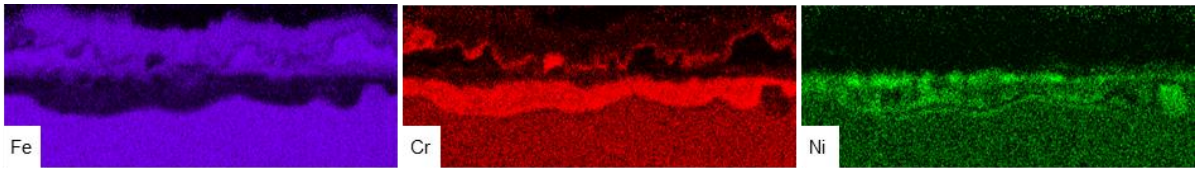



**Figure 189 : Observation au MEB et cartographie EDS de la composition en fer, chrome et nickel de la section transverse des nodules d'oxyde**

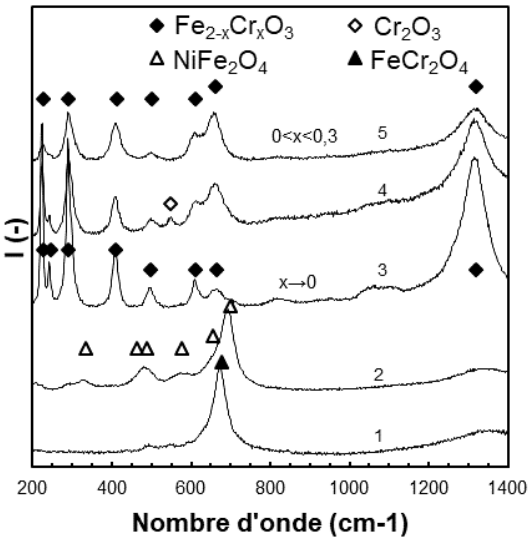



**Figure 190 : Spectres Raman obtenus aux localisations 1 à 5 indiquées sur la Figure 188**

### 3.3.2. 850°C

Les courbes de gain de masse et l'apparence des coupons issus des deux essais réalisés sous air humide à 850°C présentées sur la Figure 191 sont similaires. L'oxydation catastrophique a lieu au bout d'environ 12 heures et se traduit par une rupture de pente sur les courbes de gain de masse. Avant cette rupture de pente, la cinétique est parabolique. Après cette rupture, la cinétique redevient parabolique après un régime transitoire d'environ 5 heures. Les constantes paraboliques mesurées après l'oxydation catastrophique sont 2 ordres de grandeur supérieures à celles mesurées au début de l'oxydation.

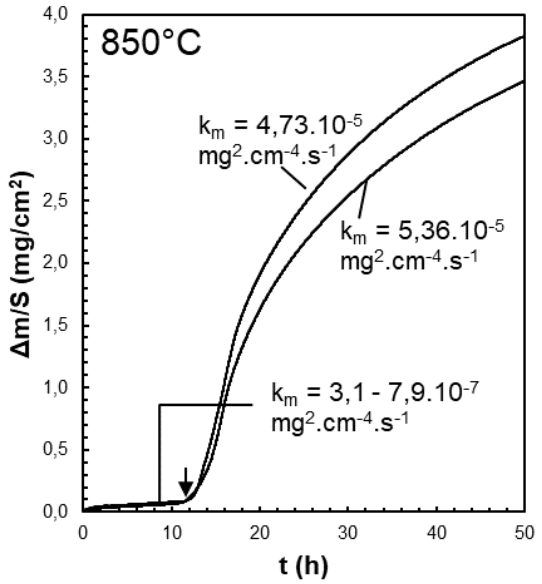






**Figure 191 : Courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sur les coupons d'acier W.Nr. 1.4826Nb à 850°C sous air + 5%Vol $H_2O$ (gauche) et apparence des coupons après refroidissement (haut). Le début de l'oxydation catastrophique est indiqué par une flèche.**

L'observation au MEB de la surface des coupons, sur la Figure 192, montre que l'oxydation catastrophique se traduit par la formation de nodules d'oxydes au-dessus des bras dendritiques comme à 700°C.

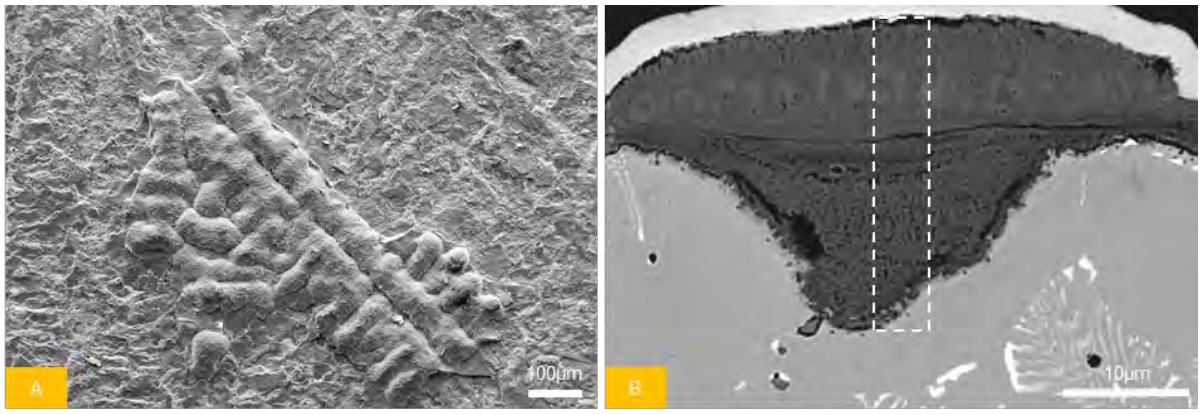



**Figure 192 : Surface observée au MEB en électrons secondaires (A) et section transverse observée au MEB en électrons rétrodiffusés (B). La zone définie par les pointillés représente la localisation de la cartographie Raman de la Figure 194**

Ces nodules se composent également d'une couche interne et d'une couche externe. Comme le montrent les cartographies EDS de la Figure 193, la couche interne est composée de fer, chrome et nickel et la couche externe est composée principalement de fer et de nickel. Sous la couche d'oxyde, la matrice est appauvrie en chrome et enrichie en nickel. La teneur en chrome mesurée à l'interface métal-oxyde est de 14% massique.

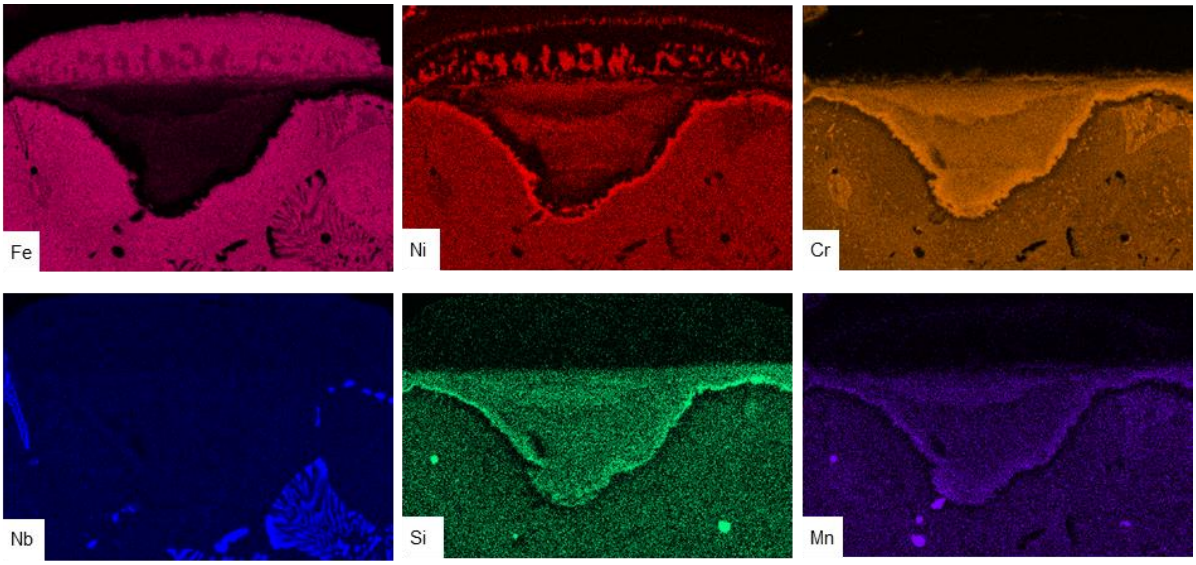



**Figure 193 : Cartographies EDS du fer, nickel, chrome, niobium, silicium et manganèse de la section transverse d'un nodule d'oxyde et du substrat métallique sous-jacent**

La cartographie Raman réalisée sur cette même section transverse est présentée sur la Figure 194. Elle montre que la couche externe présente des grains de trévorite $NiFe_2O_4$ de faible taille à l'interface oxyde-gaz et des grains d'hématite $Fe_2O_3$ et de trévorite de plus forte taille dans sa partie interne. La couche interne est composée d'une couche composée successivement de spinelle de type $(Fe,Cr,Ni)_3O_4$ et de chromine $Cr_2O_3$

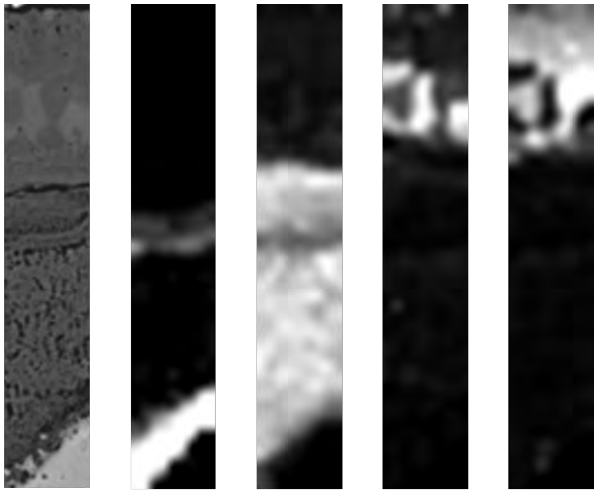



**Figure 194 : Cartographies Raman de la chromine $Cr_2O_3$, du spinelle $(Fe,Cr,Ni)_3O_4$, de la trévorite $NiFe_2O_4$ et de l'hématite $Fe_2O_3$**

### 3.3.1.950°C

Contrairement aux essais réalisés à 850°C, les courbes de gains de masses obtenues à 950°C sous air humide ne sont pas similaires d'un essai à l'autre. La Figure 195 montre que l'oxydation est initialement parabolique mais l'oxydation catastrophique est rapidement initiée. Le gain de masse augmente alors exponentiellement jusqu'à ce que la cinétique redevienne parabolique. La durée de la phase d'oxydation protectrice varie de moins d'une heure à environ 6 heures.

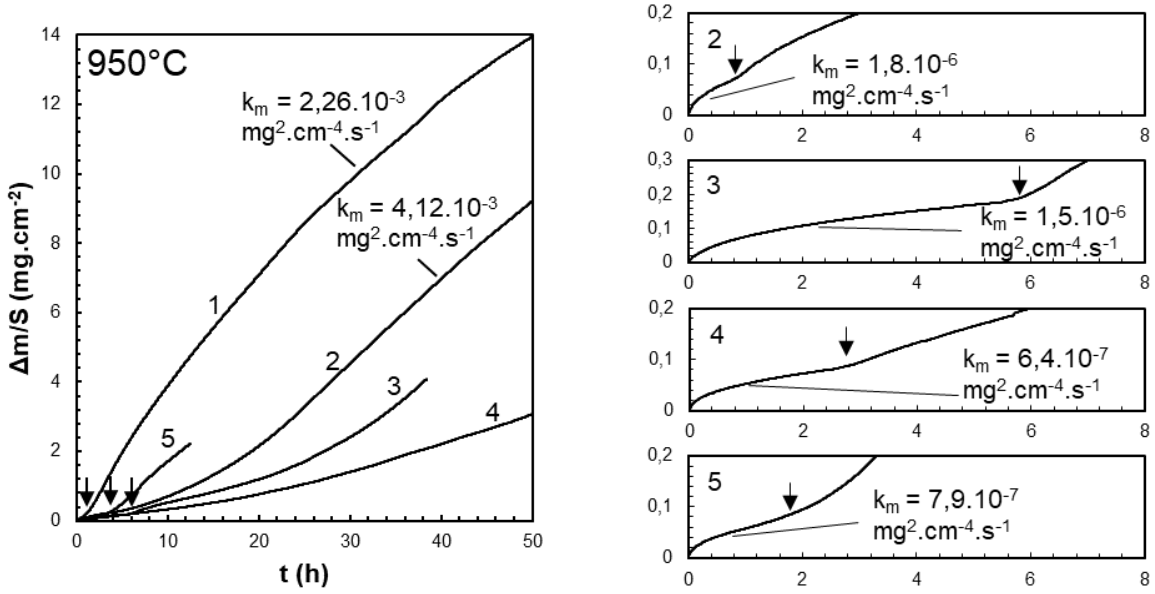



**Figure 195 : Courbes de gain de masse en fonction du temps obtenues par thermogravimétrie sur les coupons d'acier W.Nr. 1.4826Nb à 950°C sous air + 5%Vol $H_2O$. Le début de l'oxydation catastrophique est indiqué par une flèche.**

L'observation des coupons à l'issue des essais montre clairement deux zones : une zone d'oxydation catastrophique apparaissant en noir sur les coupons et une zone ayant la même apparence que celle des coupons oxydés sous air sec à la même température (cf. Figure 196 et Figure 197).

La forme des courbes de thermogravimétrie et la forme des zones d'oxydation catastrophique à la surface des coupons indiquent que ce mode d'oxydation a lieu par germination et croissance latérale à la surface du coupon jusqu'à ce que l'oxydation catastrophique couvre toute la surface. La cinétique redevient alors parabolique et la constante cinétique mesurée est alors proportionnelle à la diffusion dans les couches d'oxyde formées par oxydation catastrophique.




**Figure 196 : Apparence des coupons oxydés 50h à 950°C sous air + 5%Vol. $H_2O$ après refroidissement**

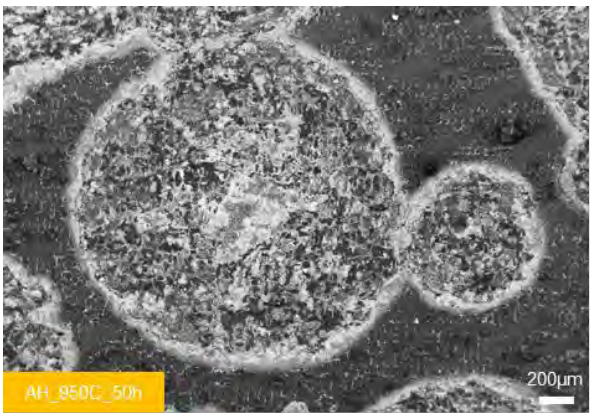



**Figure 197 : Apparence des coupons oxydés 50h à 950°C sous air + 5%Vol. $H_2O$ après refroidissement**

#### 3.3.1.1. Zone d'oxydation catastrophique après 12,5 h

Dans la zone d'oxydation catastrophique, la couche est plus épaisse et présente une structure duplex avec une partie externe et interne. La couche externe est en grande partie écaillée après 50 heures mais reste en partie adhérente après 12,5 heures.

Afin de déterminer la composition de cette couche d'oxyde, une coupe FIB a été réalisée pour permettre de réaliser les cartographie EDS de la Figure 198. Ces cartographies montrent que la couche externe est essentiellement composée de fer alors que la partie inférieure de la couche externe est riche en fer et, nickel et, localement, en silicium.

La couche interne est également duplex. A l'interface entre les couches interne et externe, l'oxyde est riche en fer et nickel. A l'interface oxyde-métal, la couche est riche en fer et chrome et le nickel précipite sous forme métallique dans la couche.

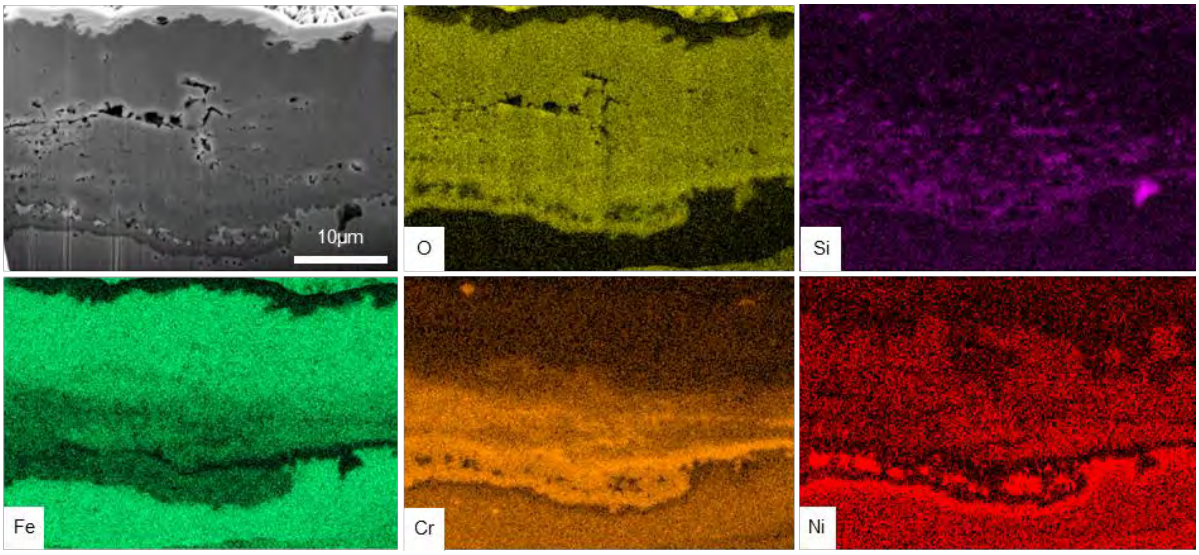



**Figure 198 : Coupe FIB et cartographie EDS de la couche d'oxyde formée dans la zone d'oxydation catastrophique après 12,5 heures à 950°C sous air humide**

D'après les spectres Raman obtenus dans cette même zone présentés sur la Figure 199, la partie supérieure de la couche externe est constituée d'hématite alors que sa partie inférieure est à la fois constituée d'hématite riche en chrome et de trévorite. Les spectres obtenus sur la couche interne dans la zone écaillée présentent des pics liés au spinelle de type $(Fe,Ni,Cr)_3O_4$ et à la chromine.

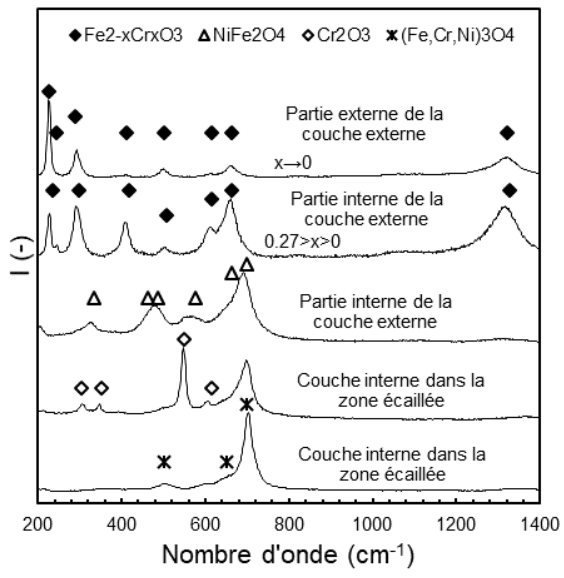



**Figure 199 : Spectres Raman obtenus en surface après 12,5h à 950°C sous air humide dans la zone d'oxydation catastrophique**

### 3.3.1.2. Zone d'oxydation catastrophique après 50 h

Du fait de l'écaillage intégral des couches externe lors du refroidissement, l'observation des coupons oxydés 50 heures permet seulement d'observer la partie interne de la couche d'oxyde. L'observation au MEB et cartographies EDS réalisées sur cette couche sont présentées sur la Figure 200. Ces observations montrent que la couche interne croît vers l'intérieur au travers des bras dendritiques en incorporant les carbures de niobium des zones interdendritiques. A proximité de l'interface entre la couche interne et externe, la couche est riche en chrome et en fer. A partir d'une certaine profondeur, le nickel précipite sous forme métallique. La couche est alors formée de strates successives d'oxydes riche en fer, chrome et silicium et de particules métalliques de nickel. Sous la couche d'oxyde, la matrice est appauvrie en chrome et en fer et enrichie en nickel. La teneur en chrome mesurée à l'interface métal-oxyde est de 8.3 % massique.

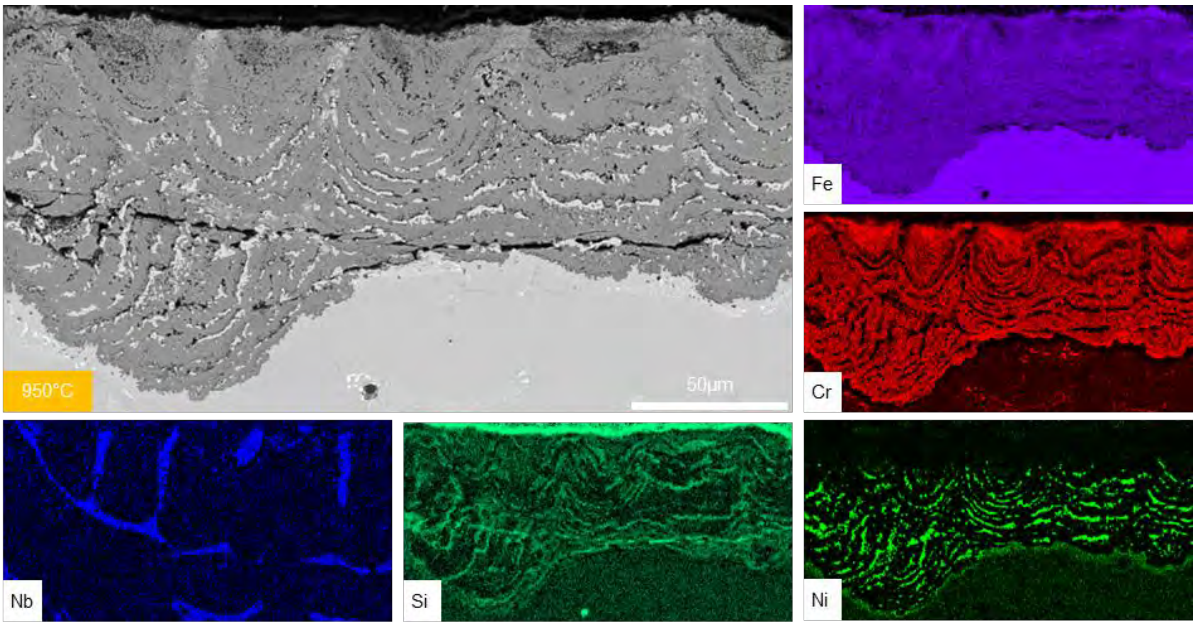



**Figure 200 : Observation de la section transverse au MEB et cartographie EDS de la couche d'oxyde formée dans la zone d'oxydation catastrophique après 50h à 950 C**

Ces cartographies ont été complétées par les cartographies Raman de la Figure 201. Ces cartographies montrent que l'oxyde de la couche interne est principalement de type $FeCr_2O_4$ et que de la chromine est formée à l'interface métal-oxyde. Une autre espèce a été détectée dans la couche interne en Raman à 720 $cm^{-1}$ mais n'a pas pu être identifiée avec les données de la littérature.

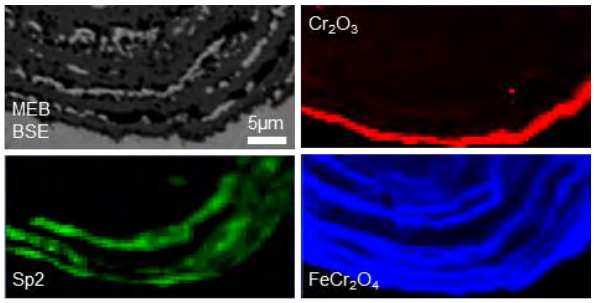



**Figure 201 : Cartographies Raman de la chromine, de la spinelle FeCr2O4 et de l'oxyde non identifié sp2 ayant un pic à 720 $cm^{-1}$ sur la couche interne formée après 50 h à 950°C sous air humide**

### 3.3.1.3. Zone d'oxydation protectrice et transition entre zone protectrice et catastrophique

Dans la zone sans oxydation catastrophique, les couches formées sont fines mais peu adhérentes et s'écaillent en grande partie lors du refroidissement. Comme le montre la Figure 202, cette couche est duplex et présente des parties plus épaisses correspondant aux zones interdendritiques. Ces oxydes ont été identifiés par diffraction sur l'échantillon 4. Le diffractogramme résultant, présenté sur la Figure 203, montre que ces oxydes sont de même nature que ceux formés sous air sec avec formation de ferrite sous la couche d'oxyde.

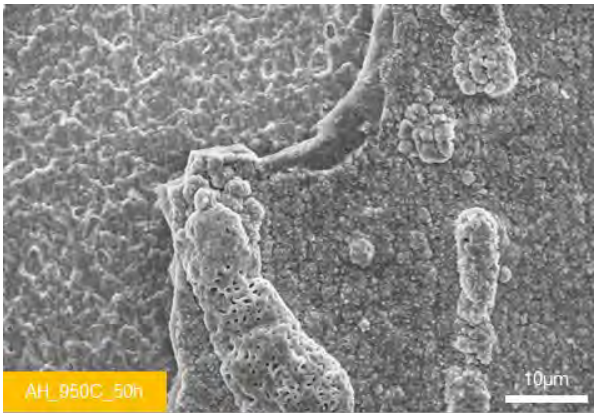



**Figure 202 : Observation de la surface de la zone sans oxydation catastrophique du coupon AH_950C_50h au MEB en électrons secondaires**

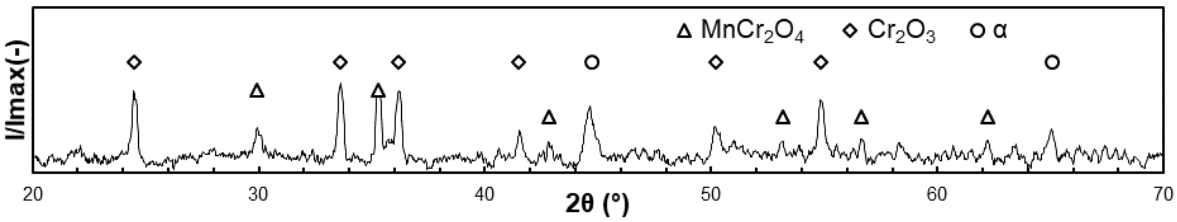



**Figure 203 : Diffractogramme de la zone sans oxydation catastrophique des coupons AH_950C_50h**

Une coupe a été réalisée au FIB à l'interface entre les zones d'oxydation protectrice et catastrophique pour étudier la transition entre ces deux zones et comment croissent les oxydes issus de l'oxydation catastrophique. L'observation au MEB et les cartographies EDS réalisées sur cette coupe sont présentées sur la Figure 204 et montrent que la couche issue de l'oxydation catastrophique se développe de part et d'autre de la couche d'oxyde de la zone protectrice.

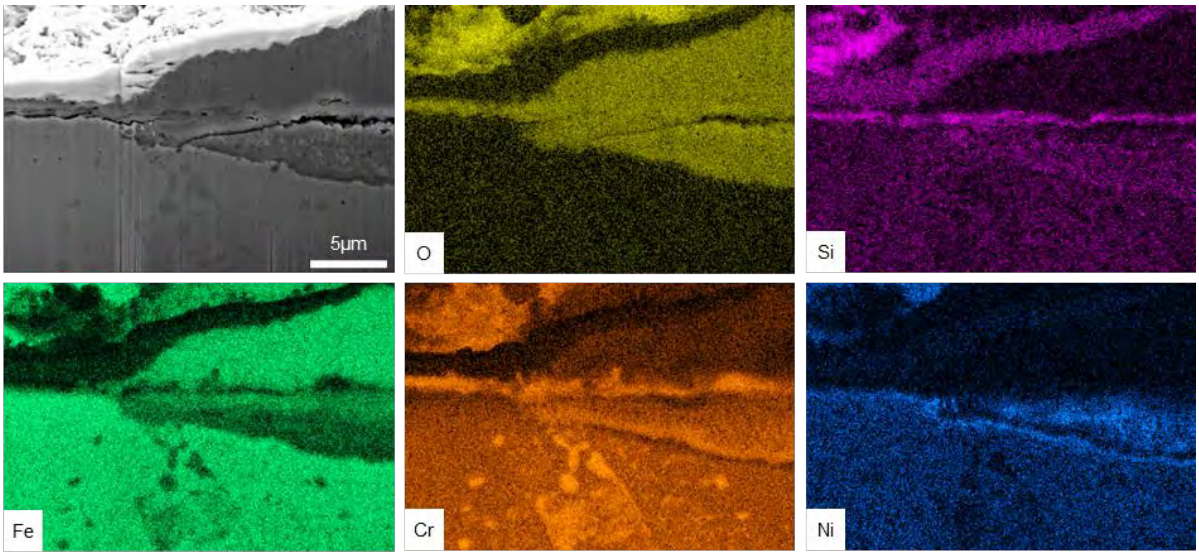



**Figure 204 : Coupe FIB et cartographie EDS de la couche d'oxyde formée entre la zone protectrice et la zone d'oxydation catastrophique après 12,5h à 950 C sous air humide**

La couche de la zone protectrice a une épaisseur d'environ un micron et apparaît riche en chrome et silicium, ce qui confirme que la couche initialement formée en présence de vapeur d'eau présente également une couche de silice. La couche de la zone d'oxydation catastrophique présente une partie externe riche en fer et une partie interne riche en fer et en chrome dans laquelle le nickel précipite sous forme métallique. Une couche riche en chrome et silicium reste présente entre ces deux parties.

## 3.4. Essais avec variation de la teneur en vapeur d'eau

### 3.4.1. Essai AHAS

La courbe de gain de masse en fonction du temps obtenue lors de l'essai AHAS est présentée sur la Figure 205. Cette courbe montre que l'oxydation catastrophique est initiée au bout de quelques heures seulement sous air humide et aboutit à une très forte augmentation du gain de masse et de la cinétique d'oxydation. Lorsque l'atmosphère devient sèche, le gain de masse se stabilise et la cinétique d'oxydation diminue fortement. La constante parabolique mesurée sous air humide est de 4 ordres de grandeur supérieure à celle mesurée après que l'atmosphère soit devenue sèche.

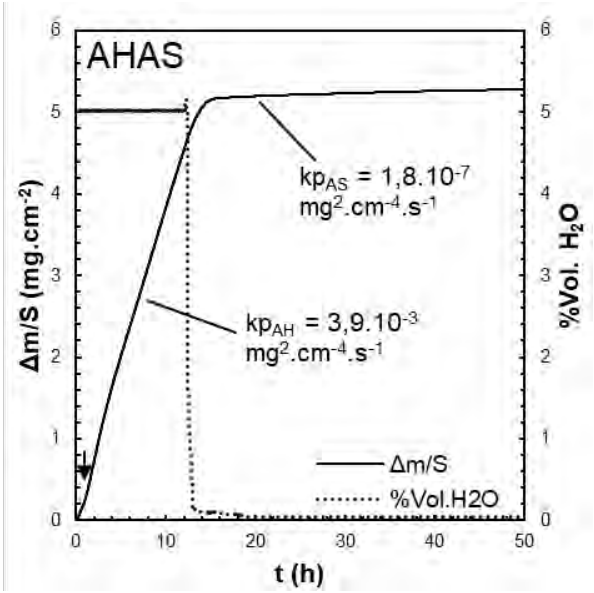



**Figure 205 : Courbe de gain de masse et teneur en vapeur d'eau de l'air en fonction du temps lors de l'essai AHAS**

L'observation du coupon après essai montre que la couche externe formée pendant le traitement thermique s'est largement écaillée pendant le refroidissement. L'observation des ilots de couche externe restants montre que celle-ci présente une structure complexe (cf. Figure 206).

Les pointés Raman réalisés sur la couche externe en surface et sur la section transverse de la couche d'oxyde interne sont résumés sur la Figure 207. Ces pointés montrent que la couche externe est composée de trévorite $NiFe_2O_4$ à l'interface oxyde-gaz et d'hématite $Fe_2O_3$ dans sa partie interne.

La nature de la couche interne, révélée par les pointés Raman, peut être confrontée à sa composition chimique grâce aux cartographies EDS réalisées sur la section transverse et présentées sur la Figure 208. A l'interface entre la couche externe et interne, l'oxyde est composé d'hématite enrichie en chrome. Le cœur de la couche interne est constitué de spinelle riche en fer, chrome et nickel dont la composition varie. Une couche riche en chrome de quelques microns d'épaisseur identifiée comme de la chromine est présente à l'interface métal-oxyde. La cartographie EDS montre que la couche interne présente également des liserés riches en silicium dans la couche et à l'interface métal-oxyde qui peuvent être assimilés à de la silice.

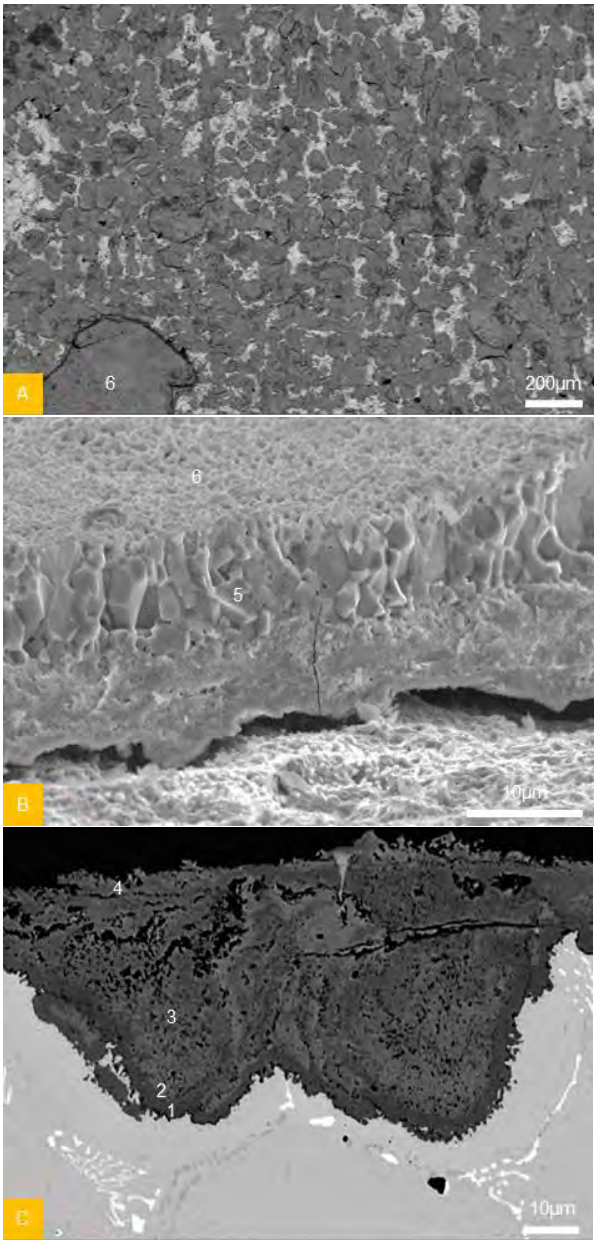



**Figure 206 : Observation au MEB de la surface de l'échantillon AHAS (A), de la couche externe encore adhérente (B) et de la section transverse de la couche interne (C).**

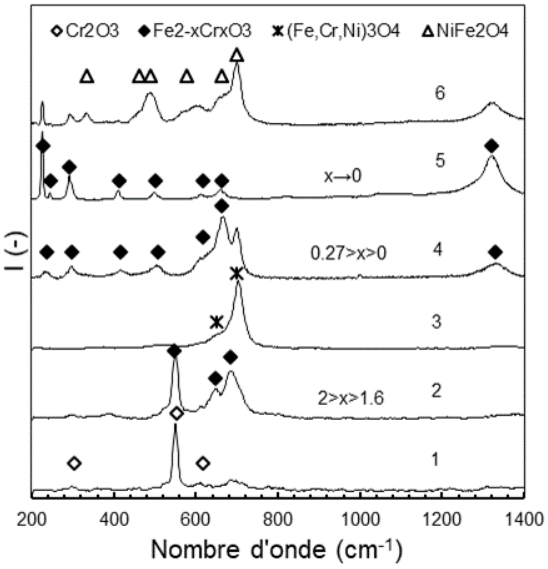



**Figure 207 : Spectres Raman obtenus sur les couches d'oxyde internes et externes formées sur l'échantillons AHAS**

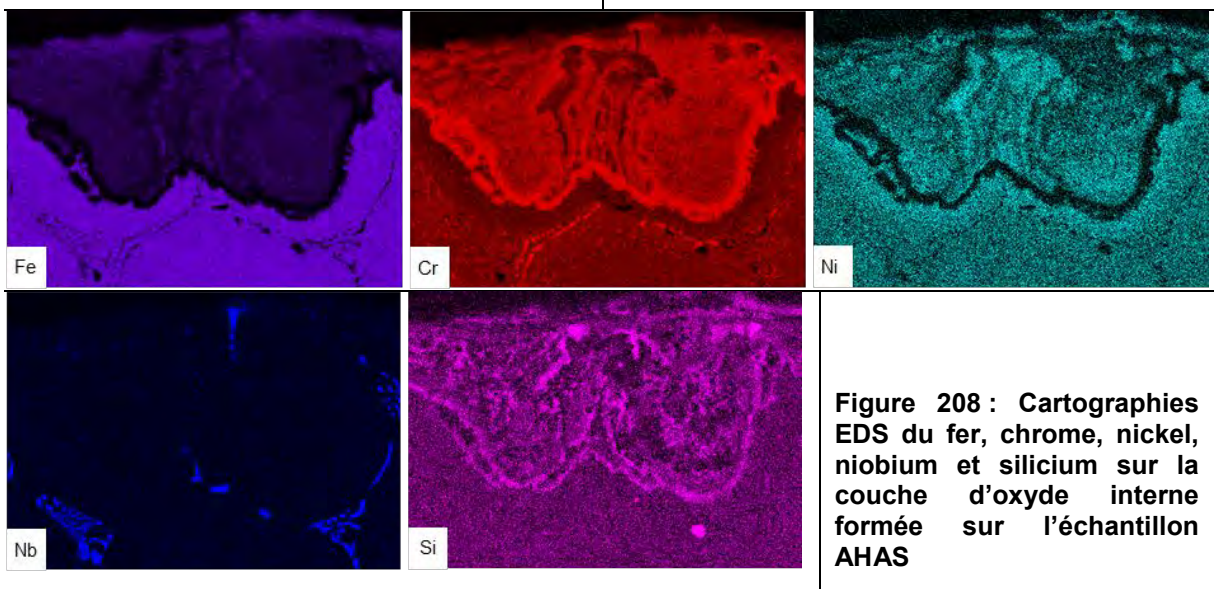



**Figure 208 : Cartographies EDS du fer, chrome, nickel, niobium et silicium sur la couche d'oxyde interne formée sur l'échantillon AHAS**

### 3.4.2. Essai ASAH

La courbe de gain de masse en fonction du temps obtenue pour l'essai ASAH est représentée sur la Figure 209. L'introduction de la vapeur d'eau à l'issue de la période de préoxydation sous air sec provoque une rupture de pente sur la courbe de gain de masse mais la cinétique reste parabolique et la constante cinétique reste du même ordre de grandeur que sous air sec jusqu'à ce que l'oxydation catastrophique soit initiée. Cette courbe montre que la préoxydation sous air sec avant d'introduire la vapeur d'eau permet de retarder de plusieurs dizaines d'heure l'initiation de l'oxydation catastrophique.

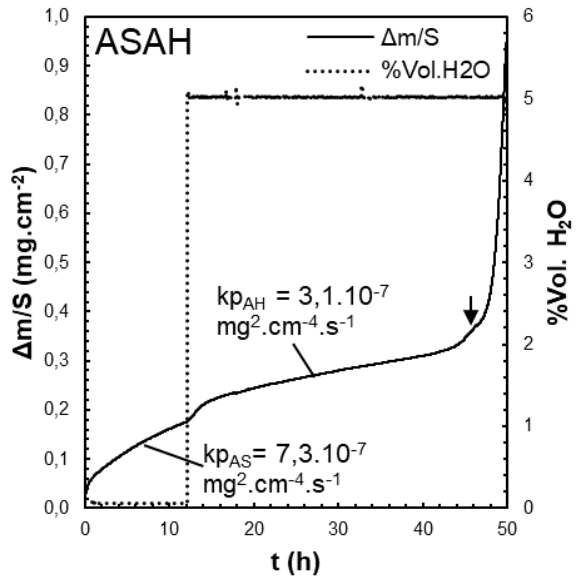



**Figure 209 : Courbe de gain de masse et teneur en vapeur d'eau de l'air en fonction du temps lors de l'essai ASAH**

L'observation des coupons après traitement thermique sur la Figure 210 montre que cette oxydation catastrophique se traduit par la formation de nodules d'oxydes de plusieurs dizaines de microns de diamètre et d'épaisseur à la surface de la couche d'oxyde initialement formée sous air sec. D'après la courbe de thermogravimétrie, l'oxydation catastrophique est initiée après environ 45 h, l'oxydation observée à l'issue de l'essai correspond donc à 5 h d'oxydation catastrophique, ce qui montre la très grande cinétique d'oxydation pendant ce régime.

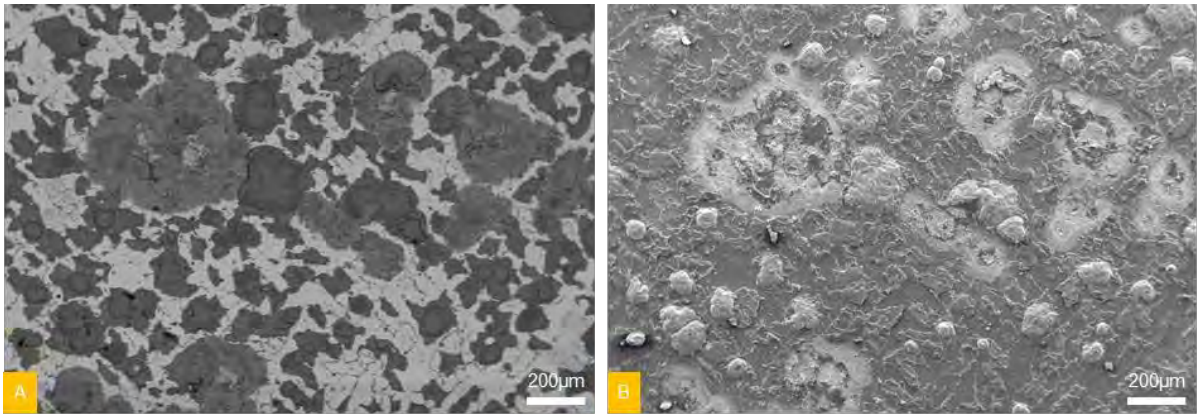



**Figure 210 : Observation de la surface du coupon ASAH au MEB en électrons rétrodiffusés (A) et secondaires (B).**

Afin de définir le mécanisme de formation de ces nodules, des cartographies EDS et des pointés Raman ont été réalisés sur les couches d'oxyde en sections transverses. L'observation des nodules et leur cartographie élémentaire présentées sur la Figure 211 montrent qu'ils se composent d'une couche externe riche en fer et d'une couche interne riche en fer, chrome et silicium qui se développent de part et d'autres d'une couche d'oxyde externe riche en chrome de quelques microns d'épaisseur. La couche interne présente de nombreuses particules métalliques riches en nickel.

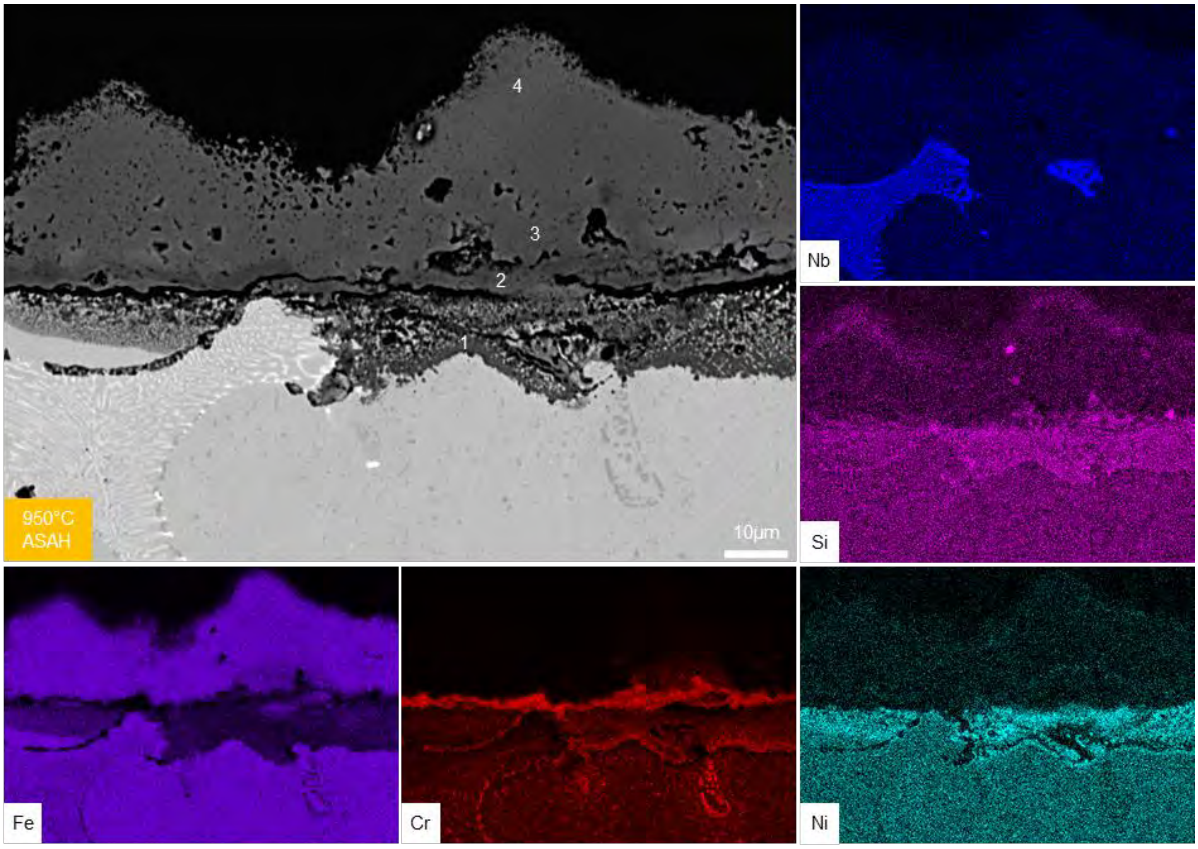



**Figure 211 : Observation au MEB en électrons rétrodiffusés et cartographies EDS de la section transverse de l'échantillon ASAH**

Les pointés Raman reportés sur la Figure 212 montrent que la couche interne est constituée de spinelle $FeCr_2O_4$ et se développe sous une couche de chromine $Cr_2O_3$. La couche externe est de structure $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ avec x décroissant de la chromine vers l'interface oxyde gaz où la couche est constituée d'hématite $Fe_2O_3$.

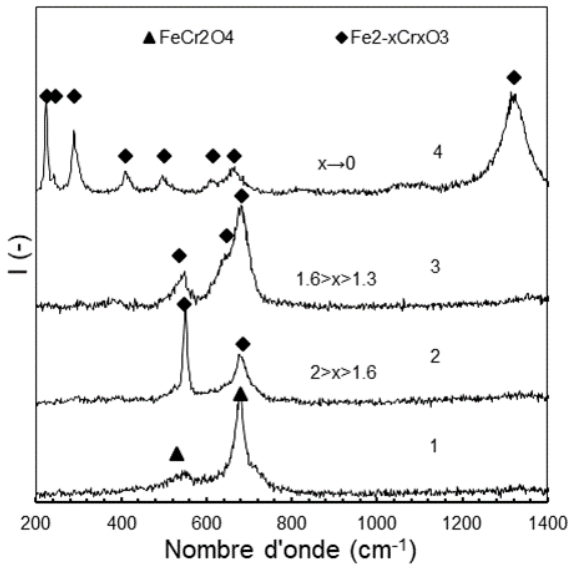



**Figure 212 : Spectres Raman obtenus aux points 1 à 4 sur la section transverse de l'échantillon ASAH (cf. Figure 211)**

## 3.5. Ecaillage

La Figure 213 montre que, de la même façon que sous air sec, l'écaillage des couches d'oxyde formées sous air humide augmente avec la température. Toutefois, les cinétiques d'oxydation étant de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles mesurées sous air sec, les gains de masse avant refroidissement sont jusqu'à 10 fois supérieurs, de même que les pertes de masse après refroidissement.

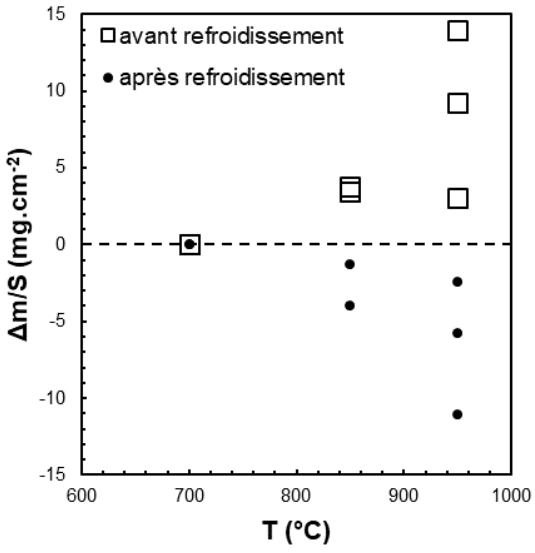



**Figure 213 : Variations de masse mesurées à l'issue des traitements thermiques isothermes en ATG sous air humide avant et après retour à température ambiante.**

L'oxydation des coupons n'étant pas toujours homogène, l'écaillage est différent entre les zones d'oxydation protectrice et catastrophique.

A 700°C, l'écaillage des zones d'oxydation protectrice et négligeable et celui des zones d'oxydation catastrophique est nul. A 850°C, l'oxydation catastrophique couvre tout l'échantillon. La couche interne formée pendant ce régime d'oxydation reste adhérente, par contre la couche externe s'écaille massivement lors du refroidissement. A 950°C, l'écaillage des coupons est très variable car la proportion d'oxydation catastrophique varie entre les coupons. Dans la zone d'oxydation protectrice restante après 50h, la couche externe s'écaille en grande proportion comme sous air. Dans la zone d'oxydation catastrophique, la couche interne reste adhérente mais la couche externe est entièrement écaillée.

## 3.6. Discussion

### 3.6.1. Oxydes formés et cinétique.

Les constantes cinétiques paraboliques mesurées avant et après initiation de l'oxydation catastrophique sont comparées aux valeurs mesurées sous air sec et à la littérature sur la Figure 214.

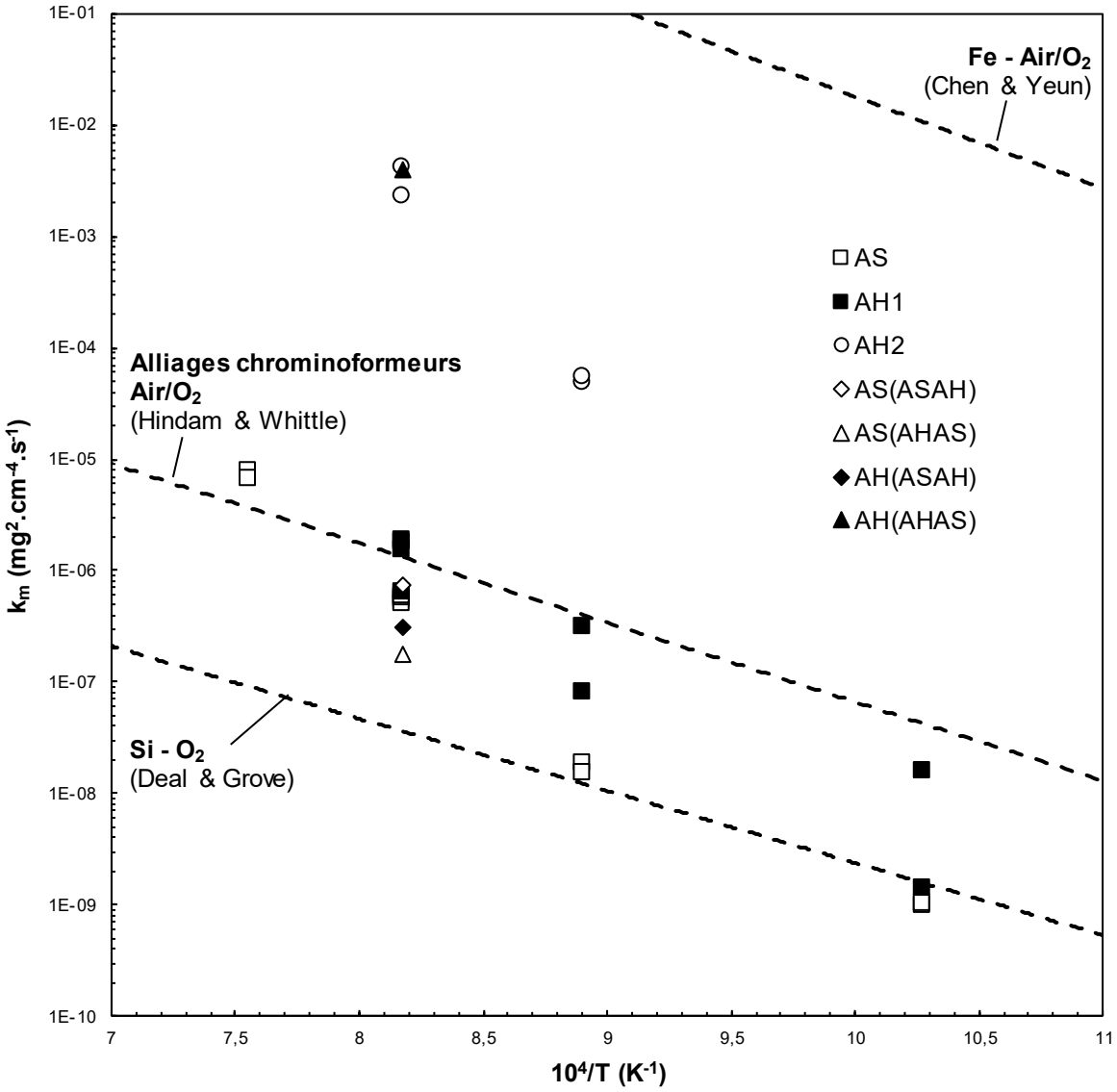



**Figure 214 : Diagramme d'Arrhenius comparant les cinétiques mesurées pour l'acier W.Nr. 1.4826Nb sous air sec (AS), sous air humide avant (AH1) et après oxydation catastrophique (AH2) et lors des essais avec variation de teneur en vapeur d'eau (ASAH et AHAS) avec les valeurs de la littérature pour l'oxydation sous air sec ou $O_2$ des alliages chrominoformeurs [178] du silicium [105] et du fer [129]**

En présence de vapeur d'eau, les couches d'oxyde formées sont initialement protectrices et ont une cinétique d'oxydation du même ordre de grandeur que sous air sec. Bien que ces couches n'aient pas été caractérisées à toutes les températures, les caractérisations réalisées permettent de faire l'hypothèse qu'elles sont de même nature que sous air sec, c'est à dire formées de silice, de chromine et de manganochromite.

Ces couches restent protectrices pendant une durée qui diminue avec la température. Au-delà de cette durée, des nodules d'oxydes de fer apparaissent et la cinétique d'oxydation augmente de plusieurs ordres de grandeurs.

De façon générale, les couches formées lors de l'oxydation catastrophique sont composées d'une couche externe riche en fer et d'une couche interne riche fer, chrome et nickel. La nature exacte des couches varie cependant avec la température et les zones d'observation.

Les couches externes formées à 850 et 950°C présentent également des grains de trévorite $NiFe_2O_4$ à la base de la couche ainsi qu'à l'interface-oxyde gaz à 850°C. La présence de cet oxyde à l'interface oxyde-gaz nécessite la diffusion du nickel à travers l'hématite à partir du spinelle de la couche interne. Par analogie avec la formation de manganochromite à la surface de la chromine, le nickel peut alors réagir avec l'oxygène de l'air pour former NiO puis avec l'hématite pour former la trévorite. Le calcul de l'enthalpie libre de la réaction (104) correspondante à partir des données de [189] montre en effet que la trévorite est stable par rapport à NiO et l'hématite. L'hématite ayant une croissance anionique, cette réaction peut également avoir lieu dans la couche externe.

$$NiO + Fe_2O_3 = NiFe_2O_4, \Delta G^0 = -5500 - 1.4T\ (J.mol^{-1}) \quad \textbf{(104)}$$

Les couches internes formées sont essentiellement composées de spinelle $M_3O_4$. Ce spinelle est riche en fer, chrome et nickel sous la couche externe et s'appauvrit en nickel alors que la couche croît vers l'intérieur. Comme le montre la Figure 215, la solubilité du nickel diminue avec la pression partielle d'oxygène, le nickel finit donc par précipiter sous forme métallique au cours de la croissance de la couche qui finit par former des strates de spinelle et de nickel métallique.

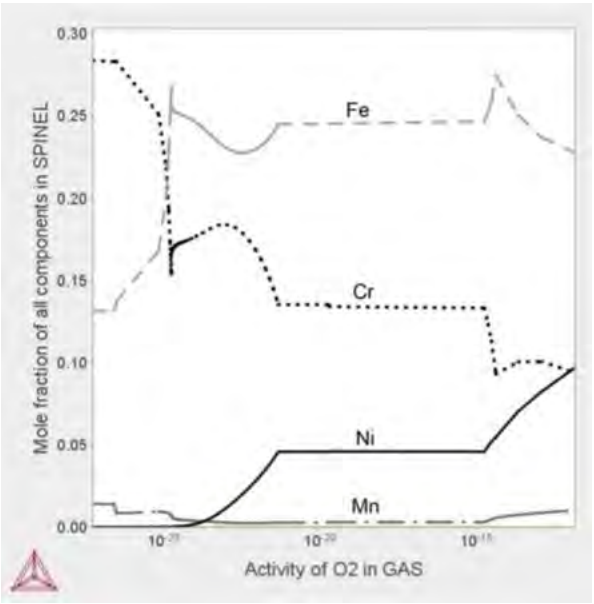



**Figure 215 : Evolution de la compostion du spinelle en fonction de la pO2 à 600°C calculé par Jonnsson et al. [190] sur Thermocalc avec la base TCFE7**

Les couches internes présentent également de la chromine dans la couche et à l'interface métal-oxyde à 850 et 950°C. Les cinétiques d'oxydation obtenues après initiation catastrophique à 850 et 950°C sont toutefois deux à trois ordres de grandeurs supérieures à celles correspondant à la formation de chromine. La chromine observée à l'interface métal-oxyde ou dans la couche interne ne contrôle donc pas la cinétique de formation des oxydes issus de l'oxydation catastrophique.

### 3.6.2. Mécanismes d'initiation et propagation de l'oxydation catastrophique

L'initiation et la propagation de l'oxydation catastrophique en présence de vapeur d'eau peuvent être expliquées par plusieurs mécanismes agissant simultanément :

- La volatilisation de la chromine par formation d'hydroxydes volatils, l'enrichissement consécutif de la chromine en fer et l'augmentation de sa cinétique de croissance par le mécanisme décrit par *Asteman et al.* [99,100]
- L'initiation de nodules d'hématite sous la couche de chromine initialement formée par le mécanisme de *Galerie et al.* [186]
- La modification des mécanismes de croissance de la chromine et son effet sur l'établissement de la couche de silice à l'interface métal-oxyde

Dans le cas de la nuance W.Nr. 1.4826Nb, les oxydes initialement formés sont la silice, la chromine et la manganochromite. La ruine de la couche constituée par ces trois oxydes nécessite donc la ruine de la chromine et de la silice.

La ruine de la chromine peut être expliquée par la formation d'hydroxydes volatils mais pas celle de la silice formée à l'interface métal-oxyde. De plus, la formation d'hydroxydes volatils de chrome n'a pas été mise en avant et la présence de manganochromite à l'interface oxyde-gaz limite en théorie la formation de ces hydroxydes. La piste de la volatilisation ne sera donc pas étudiée.

#### 3.6.2.1. Formation de nodules d'hématite sous la couche de chromine initialement formée.

Plusieurs observations expérimentales laissent penser que la ruine de la couche d'oxyde a lieu par formation d'hématite à l'interface métal-oxyde comme cela a déjà été montré dans la littérature [186].

A 700°C, la présence d'un liseré riche en chrome au milieu de la couche externe laisse penser qu'il y a eu formation d'hématite à l'interface métal-oxyde sous les couches de chromine et de silice initialement formées. A 950°C, la présence de zones riche en silicium dans la couche externe laisse également penser qu'il y a eu formation d'oxydes de fer sous la couche initialement formée de chromine et de silice.

La couche initialement formée étant composée de silice et de chromine, il faut qu'il y ait décohésion entre la silice et la matrice et qu'il y ait diffusion d'ions hydroxyles ou de vapeur d'eau à travers la couche jusqu'à l'interface métal-oxyde pour que ce mécanisme ait lieu. La croissance de la chromine et celle de la silice étant anionique en présence de vapeur d'eau, cela est tout à fait possible et pourrait expliquer l'initiation de l'oxydation catastrophique.

Ce mécanisme permet également d'expliquer la ruine successive des couches de chromine à l'interface métal-oxyde des nodules d'oxydes issus de l'oxydation catastrophique en supposant qu'il y ait formation de pores dans lesquels la pressions partielle d'oxygène soit suffisante pour que les oxydes de fer y soient stables.

#### 3.6.2.2. Modification des mécanismes de croissance de la chromine

L'étude de l'oxydation sous air a montré que la formation et le maintien d'une couche de chromine à la surface de la nuance W.Nr. 1.4826Nb repose sur la formation de silice à l'interface métal-oxyde du fait de la très lente diffusion du chrome dans la matrice devant la cinétique de formation de la chromine.

La ruine de la couche d'oxyde protectrice initialement formée en présence de vapeur d'eau est donc liée à la ruine de la couche de silice à l'interface métal-oxyde. Bien que la présence de vapeur d'eau augmente les cinétiques de formation de la silice et de la chromine, ce qui augmente dans le même temps les teneurs théoriques en silicium et en chrome nécessaires pour former et maintenir ces couches, elles sont initialement formées sous vapeur d'eau et offrent une oxydation protectrice pendant une durée limitée.

Cependant, la présence de vapeur d'eau modifie également le mécanisme de croissance de la chromine en favorisant sa croissance anionique. La chromine étant formée à l'interface métal-oxyde, sa croissance interne rentre en compétition avec la formation d'une couche de silice compacte. Cette dernière se retrouve alors incorporée dans la chromine alors que celle-ci croît vers l'intérieur. La

cinétique de formation de la chromine n'est alors plus limitée par la diffusion à travers la silice, elle augmente fortement ainsi que le flux de chrome nécessaire à maintenir sa formation.

La diffusion du chrome dans la matrice étant très lente devant la cinétique de formation de la chromine, la teneur en chrome sous la couche d'oxyde chute jusqu'à devenir insuffisante pour garantir la stabilité de la couche d'oxyde. Il peut alors y avoir réaction de la chromine avec le fer de la matrice pour former le spinelle $FeCr_2O_4$.

Lors de la croissance interne du spinelle dans la matrice, la concentration en chrome à l'interface métal-oxyde augmente jusqu'à ce que la formation de chromine soit de nouveau stable. Il y a alors formation d'une nouvelle couche de chromine et de silice à l'interface métal-oxyde et le processus se répète.

L'essai AHAS montre que, lorsque l'atmosphère devient sèche, la cinétique diminue fortement en quelques heures du fait de la formation d'une couche continue de chromine et de la présence de silice à l'interface métal-oxyde. En suivant le même raisonnement que précédemment, il est possible d'associer la stabilisation de la cinétique à la modification du mécanisme de croissance de la chromine : lorsque l'atmosphère redevient sèche, la croissance de la chromine redevient cationique, ce qui permet l'établissement de la couche de silice à l'interface métal-oxyde et de réduire la cinétique de formation de la chromine.

Le cœur des dendrites étant les zones les moins riches en silicium, la silice s'y forme plus lentement et l'initiation et la propagation de l'oxydation catastrophique y est plus rapide.

Ce mécanisme repose sur l'effet de la vapeur d'eau sur la croissance de la couche de chromine et suppose que la croissance anionique de la chromine empêche la formation d'une couche de silice compacte à l'interface métal-chromine. Il peut expliquer l'initiation et la croissance interne de la couche d'oxyde mais cela suppose que l'eau ou les ions hydroxyles traversent toute la couche jusqu'à l'interface métal-oxyde.

### 3.6.3. Limites des mécanismes

L'essai ASAH montre que l'initiation de l'oxydation catastrophique est fortement retardée lorsque l'oxydation a lieu sous air sec avant l'introduction de la vapeur d'eau. L'oxydation catastrophique se traduit alors par la formation de nodules d'oxydes d'hématite à la surface de la couche de chromine initialement formée et la précipitation de spinelle $FeCr_2O_4$ dans la matrice sous-jacente. Le Raman et l'EDS montrent que la chromine observée entre les couches interne et externe n'est pas appauvrie en chrome. En revanche, aucune couche de silice sous cette couche de chromine n'a été observée.

Lors de cet essai, la chromine formée sous air sec a une croissance cationique permettant la formation d'une couche de silice à l'interface métal-oxyde. Lorsque l'atmosphère devient humide, la croissance de la chromine devient anionique, cependant la cinétique d'oxydation apparente n'évolue pas, ce qui montre que la couche de silice formée sous air reste compacte et continue à contrôler la cinétique de formation de la chromine. La croissance anionique de la couche de chromine n'a pas d'effet sur la couche de silice continue établie au préalable sous air sec dans ce cas.

Le fait qu'aucune couche de silice ne soit observée à l'issue de l'essai sous la couche de chromine montre que celle-ci a été consommée pendant la formation de chromine sous air humide. Le retard de l'initiation de l'oxydation catastrophique lié à la préoxydation sous air sec correspond alors au temps nécessaire à la consommation de la couche de silice initialement formée.

En l'absence de silice, la cinétique de formation de la chromine est trop élevée par rapport à la diffusion dans l'alliage, il y a formation de spinelle dans la matrice et le fer diffuse à travers la chromine pour réagir à sa surface et former de l'hématite.

Le mécanisme par lequel la silice initialement formée est consommée reste cependant inconnu.

### 3.6.4. Ecaillage

Les couches externes formées à 850 et 950°C sont en grande partie sinon complétement écaillées lors du refroidissement à l'issue des traitements thermiques de 50 heures. Cet écaillage s'explique en premier lieu par la forte épaisseur des couches externes mais également par la formation de porosités à l'interface entre les couches internes et externes lors de la croissance des nodules comme cela est observé sur la Figure 198 et la Figure 204. La meilleure adhérence des couches internes peut

également s'expliquer par leur meilleur ancrage dans le substrat du fait de leur croissance vers l'intérieur.

En revanche, les couches formées à 700°C sont si fines que l'écaillage est presque nul.

## 3.7. Conclusions

Les couches formées en présence de vapeur d'eau sont initialement protectrices et présentent une cinétique parabolique du même ordre de grandeur que celles obtenues sous air sec. Ce régime protecteur n'est cependant que de courte durée et aboutit à la formation de nodules d'oxydes constitués d'une couche externe composée d'hématite et de trévorite et d'une couche interne composée de spinelle et de chromine. Lorsque ces oxydes couvrent la totalité de la surface du coupon, la variation de masse redevient parabolique mais la cinétique est de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle mesurée en début d'essai.

Lorsque la température augmente, la cinétique de l'oxydation catastrophique augmente et son temps d'initiation diminue.

Les couches d'oxyde formées étant de forte épaisseur, elles s'écaillent massivement lors du refroidissement, ce qui entraine de fortes pertes de masse.

L'oxydation catastrophique est arrêtée lorsque la vapeur d'eau est retirée de l'atmosphère, et l'oxydation sous air sec avant exposition à l'air humide permet de retarder l'initiation de l'oxydation catastrophique de plusieurs dizaines d'heures.

Plusieurs mécanismes permettant d'expliquer la formation de ces nodules ont été discutés.

# 4. Oxydation cyclique

## 4.1. Introduction

Les résultats des études de l'oxydation continue sous air sec montrent que la nuance présente une oxydation protectrice sous air sec dont la cinétique est très faible du fait de la formation d'une couche de silice [30,170]. Cependant l'adhérence des couches d'oxyde lors des cycles thermiques est fortement affectée par la formation de silice et les couches formées s'écaillent en grande partie lors du refroidissement. La formation de silice entraine donc un écaillage répété des couches d'oxyde lors de l'oxydation cyclique [191]. La formation d'une couche de chromine à la surface de l'alliage consommant une certaine quantité de chrome dans la matrice à l'interface métal-oxyde, la reformation de la couche après chaque écaillage appauvrit d'avantage la matrice à cette interface [90]. Lorsque la teneur en chrome à cette interface devient insuffisante pour que la chromine se reforme, il y a oxydation catastrophique.

La présence de vapeur d'eau entraîne la ruine des couches d'oxyde protectrices initialement formées et engendre l'oxydation catastrophique sur les alliages de type Fe-20Cr-10Ni [100,101,115]. Les couches formées sont alors duplex et leur partie externe s'écaille en grande partie sinon totalement lors du refroidissement [115].

Le comportement en oxydation cyclique des aciers inoxydables utilisés sur la face échappement est donc fortement affecté par l'adhérence des couches d'oxyde protectrices initialement formées et leur durabilité en présence de vapeur d'eau.

Afin d'évaluer l'oxydation de la nuance W.Nr. 1.4826Nb en conditions de service, des essais d'oxydation cyclique ont été réalisés à 850 et 950°C sous air ambiant et humide.

## 4.2. Cycles thermiques appliqués

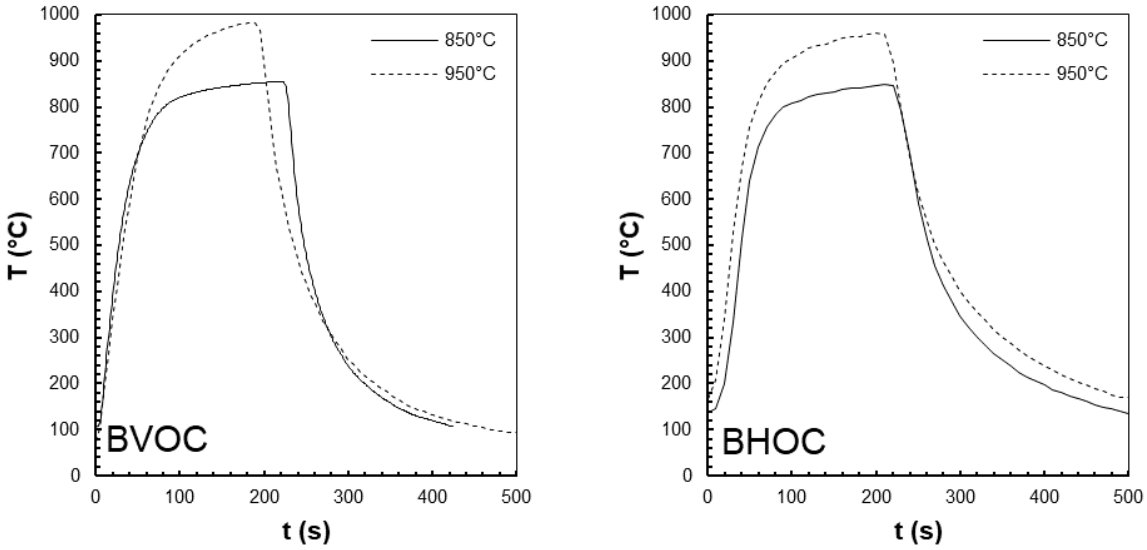



**Figure 216 : Cycles thermiques mesurés pendant les essais d'oxydation cyclique à 850 et 950 C sous air ambiant sur le BVOC et sous air humide sur le BHOC**

Les essais sous air ambiant ont été réalisés sur le BVOC pendant 3000 cycles. Les essais sous air humide ont été réalisés sur le BHOC couplé au générateur de vapeur d'eau Serv'instrumentation. L'essai sous air humide à 850°C a duré 1400 cycles et celui à 950°C 1500 cycles. Les cycles thermiques mesurés sur les coupons pendant les traitement thermiques cycliques à 850 et 950°C sur chaque banc sont illustrés sur la Figure 216.f

Ces cycles thermiques à 850 et 950°C ont été calibrés pour obtenir une durée cumulée à température maximale +/-10°C au bout de 3000 cycles du même ordre de grandeur que pour les essais d'oxydation isotherme, soit 50 heures. Les histogrammes de durée cumulée par température des essais d'oxydation

cycliques sont présentés sur la Figure 217 et montrent que les cycles appliqués dans les différentes conditions ont des durées cumulées à température maximale du même ordre de grandeur, soit environ 50 heures.

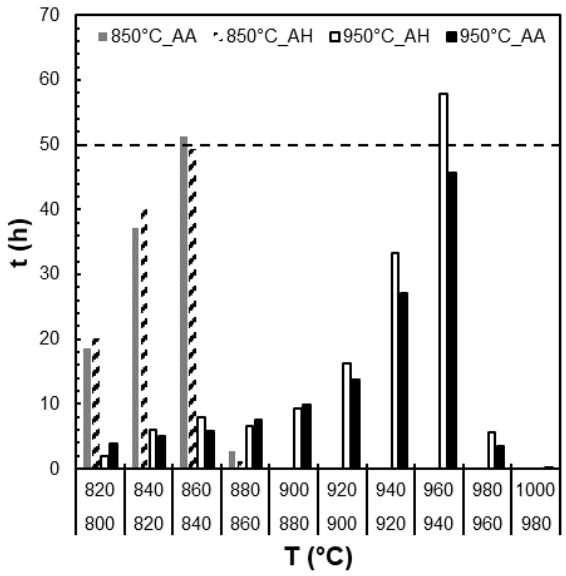



**Figure 217 : Histogramme des durées cumulées à haute température des essais d'oxydation continus et cycliques à 850°C et 950°C sous air ambiant (AA) et humide (AH)**

Le Tableau 31 ci-dessous référence les noms des coupons issus des essais d'oxydation cyclique et les conditions expérimentales correspondantes.

**Tableau 31 : Conditions d'essai d'oxydation cyclique sur la fonte GS SiMo décarburée**

| Nom des coupons | Nombre de cycles | $T_{max}$ (°C) | Atmosphère | Vitesse du gaz ($m.s^{-1}$) | Banc d'essai |
|---|---|---|---|---|---|
| AA_850C_800 | 800 | 850 | Air ambiant | - | BVOC |
| AA_850C_2000 | 2000 | | | | |
| AA_850C_3000 | 3000 | | | | |
| AA_950C_1100 | 1100 | 950 | | | |
| AA_950C_2000 | 2000 | | | | |
| AA_950C_3000 | 3000 | | | | |
| AH_850C_450 | 450 | 850 | Air + 5%Vol. H2O | $1,33.10^{-03}$ | BHOC |
| AH_850C_1000 | 1000 | | | | |
| AH_950C_300 | 300 | 950 | | | |
| AH_950C_1100 | 1100 | | | | |

La préparation des coupons et la conduite des essais d'oxydation cyclique sont décrits dans les paragraphes 2.1 et 0 du Chapitre 2.

## 4.3. Evolution de la masse et de l'épaisseur des coupons

L'évolution de la masse des échantillons et de l'épaisseur de métal consommé $\Delta e_{met}$ au cours des cycles thermiques à 850 et 950°C sous air ambiant et humide est présentée sur la Figure 218.

L'évolution de la masse permet de montrer qu'il y a écaillage des couches d'oxyde. L'évolution de l'épaisseur de métal consommé permet de montrer la perte de section résultant de l'écaillage successif des couches d'oxyde.

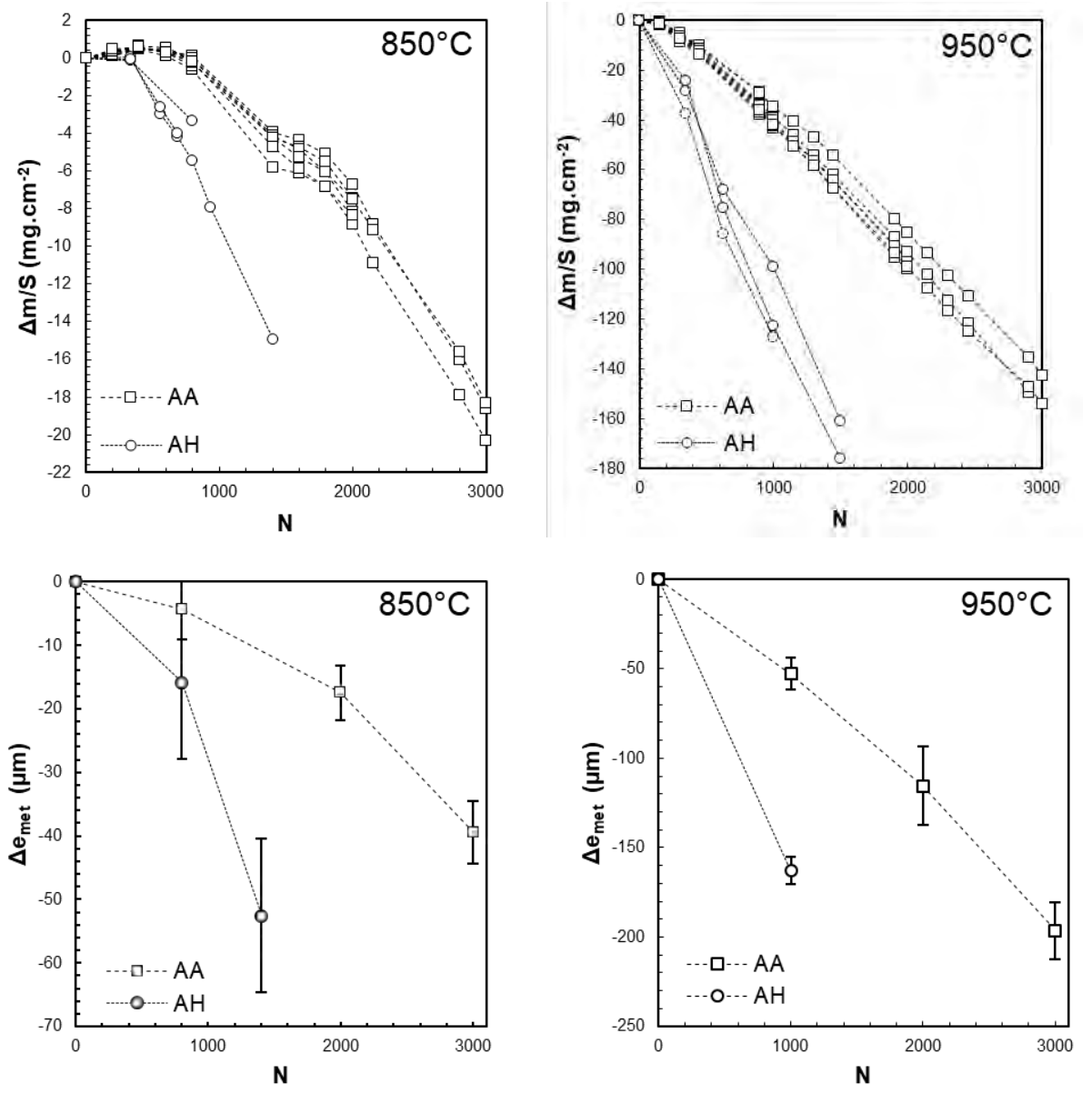



**Figure 218 : Courbe d'évolution de la masse et de l'épaisseur des échantillons au cours des traitements thermiques cycliques à 850 et 950°C sous air ambiant et humide**

Les courbes obtenues montrent que les pertes de masses liées à l'écaillage des couches d'oxyde augmentent avec la température et en présence de vapeur d'eau.

L'évolution de la perte de masse varie selon la température : à 950°C, la masse des échantillons diminue dès les premiers cycles, aussi bien sous air ambiant qu'humide, alors qu'à 850°C le gain de masse est d'abord positif et ne devient négatif qu'à partir d'environ 800 cycles sous air ambiant et 300 cycles sous air humide.

A 850°C, la surface des coupons reste relativement plane et la perte de section mesurée sur la section transverse des coupons correspond principalement à la formation des couches d'oxyde interne sur les bras dendritiques. En revanche à 950°C, la Figure 219 montre que la surface n'est plus plane et présente des cratères de plusieurs centaines de microns dans lesquels l'oxydation a consommé plus rapidement la matrice que sur le reste de la surface.

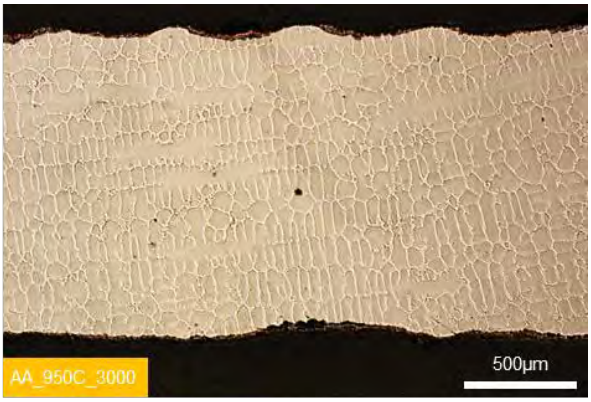



**Figure 219 : Observation de la section transverse d'un coupon après 3000 cycles à 950°C au microscope optique**

L'épaisseur de métal consommé varie donc à la surface des coupons entre les bras dendritiques et les zones interdendritiques mais également entre l'intérieur des cratères et leur périphérie. Ces fortes variations expliquent la forte dispersion des mesures d'épaisseur de métal consommé reportées sur la Figure 218.

## 4.4. Evolution des couches d'oxyde

### 4.4.1. Air ambiant

L'évolution de la surface et des sections transverses des coupons pendant les traitements thermiques cycliques à 850 et 950°C est présentée sur la Figure 220 et la Figure 221. Ces observations montrent que l'écaillage des couches externes commence avant 800-1000 cycles et aboutit à l'oxydation catastrophique avec formation d'une couche duplex d'une à plusieurs dizaines de microns d'épaisseur dont la couche externe s'écaille préférentiellement par rapport à la couche interne. L'épaisseur de la couche restant adhérente est donc très variable à la surface de l'échantillon.

Lors du traitement thermique cyclique à 850°C, les couches formées restent en grande partie adhérentes après 800 cycles. Les zones écaillées laissent apparaître la matrice et des zones d'oxydation interne. Sur la section transverse, l'interface entre les parties interne et externe de la couche d'oxyde est rectiligne et la couche externe est plus épaisse que la couche interne. Après 2000 et 3000 cycles, l'écaillage est plus important et la proportion de matrice observée dans ces zones tend à diminuer. Sur la section transverse, l'interface entre les couches d'oxyde interne et externe n'est plus rectiligne et l'épaisseur de la couche interne est très importante devant celle de la couche externe qui est faible sinon inexistante.

Lors du traitement thermique cyclique à 950°C, la couche externe est majoritairement écaillée dès 1000 cycles et laisse apparaître le substrat métallique ainsi que la couche d'oxyde interne. L'épaisseur de la couche d'oxyde restant adhérente au coupon varie fortement sur la surface et au cours des cycles thermiques. Comme à 850°C, à partir de 2000 cycles, l'interface entre les couches interne et externe n'est pas rectiligne et l'épaisseur de la couche interne est toujours égale voire supérieure à celle de la couche externe.

Ces observations suggèrent que l'écaillage n'a pas lieu à l'interface métal-oxyde mais dans la couche interne et que la couche externe se reforme sur la couche d'oxyde interne restant adhérente. En parallèle, la couche interne croît vers l'intérieur en formant des strates.

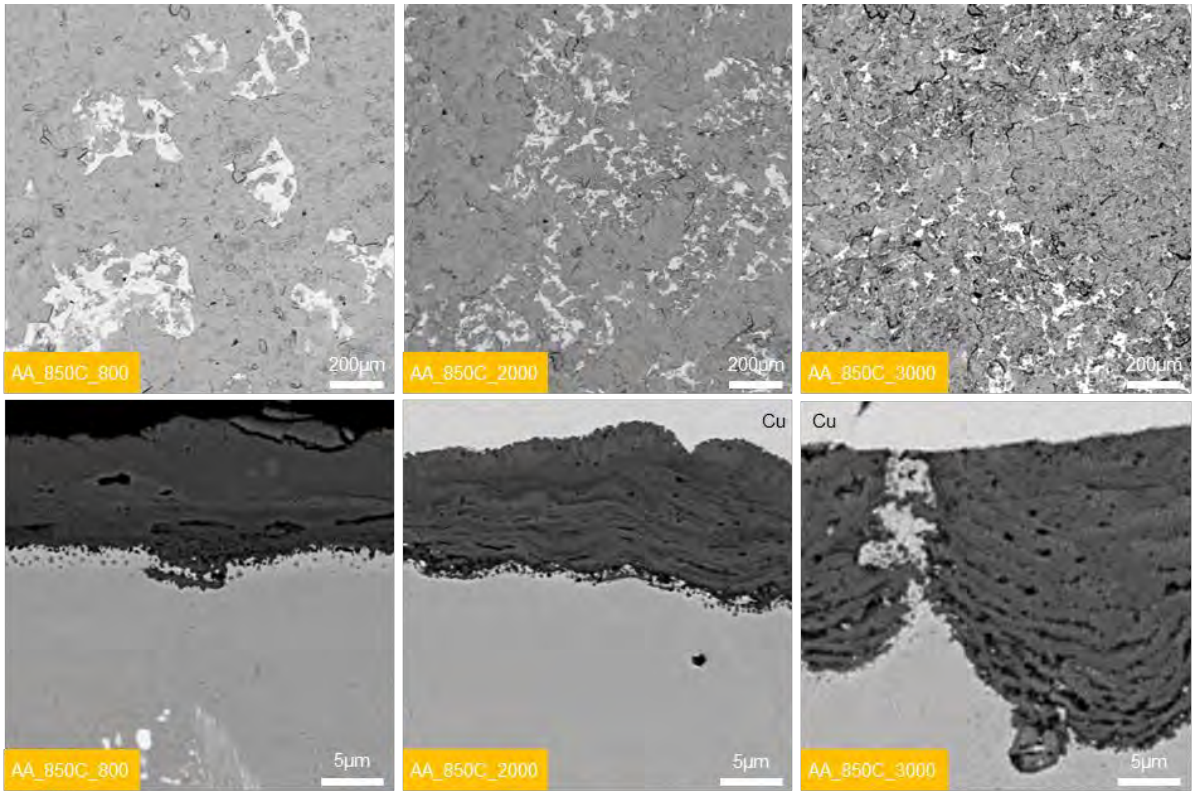



**Figure 220 : Surfaces et sections transverses des coupons après 800, 2000 et 3000 cycles à 850°C observés au MEB en électrons rétrodiffusés**

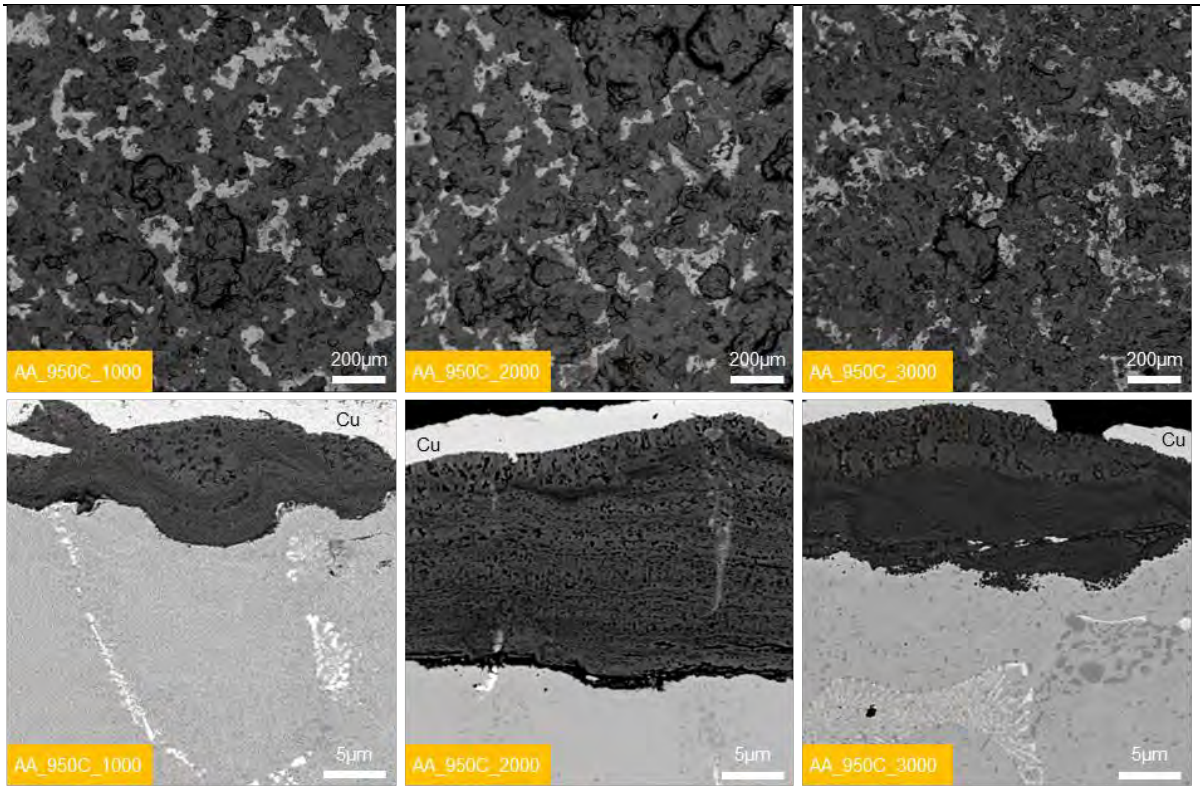



**Figure 221 : Surfaces et sections transverses des coupons après 1000, 2000 et 3000 cycles à 950°C observés au MEB en électrons rétrodiffusés**

Les diffractogrammes obtenus sur les coupons au cours du traitement thermique cyclique sont présentés sur la Figure 222 et montrent que les oxydes formés lors de l'oxydation cyclique sous air ambiant sont les même que ceux formés lors de l'oxydation catastrophique sous air humide. Ainsi les oxydes détectés sont de structure corindon et spinelle.

Les pics de structure corindon correspondent principalement à l'hématite bien que des pics de plus faibles intensités correspondant à la chromine soient également détectés. Les pics liés à la structure spinelle correspondent principalement à $FeCr_2O_4$ mais pourraient aussi être associés à $NiFe_2O_4$.

La matrice apparaît également sur les diffractogrammes, ce qui montre que la couche d'oxyde formée n'est pas homogène et qu'une partie de la matrice à proximité de la surface n'est pas oxydée.

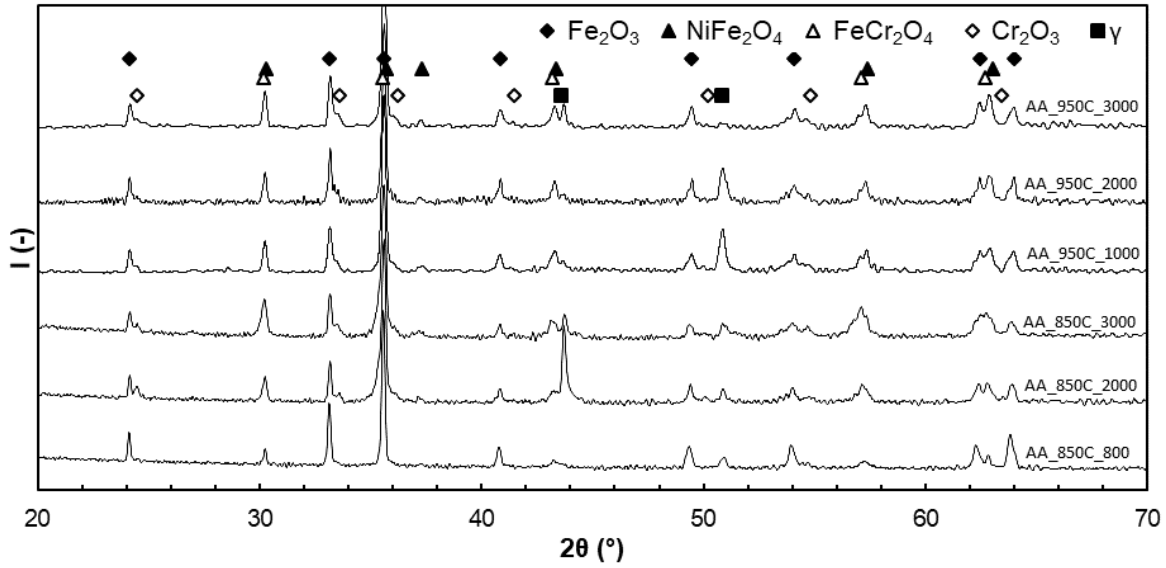



**Figure 222 : Diffractogrammes obtenus sur les échantillons après 800, 2000 et 3000 cycles à 850°C et après 1000, 2000 et 3000 cycles à 950°C**

Cette identification est en accord avec les cartographies EDS et les spectres Raman réalisés sur les couches d'oxyde. Ces résultats ne sont présentés que pour les couches d'oxyde formées après 3000 cycles à 950°C sous air ambiant mais ils sont représentatifs des résultats obtenus sur les autres coupons oxydés sous air ambiant.

Les cartographies EDS de la Figure 223 montrent que la couche interne présente une alternance de strates riches en chrome et de strates riches en fer et en nickel. La couche interne est également riche en silicium, ce qui pourrait montrer qu'il y a également formation de silice au cours de la croissance vers l'intérieur de la couche interne. La couche externe est composée principalement de fer mais présente des zones riches en nickel. Ces zones sont localisées à la base de la couche et à l'interface oxyde-gaz.

Sous la couche d'oxyde, la matrice est appauvrie en chrome et en fer et se retrouve enrichie en nickel. La teneur en chrome mesurée par EDS quantitatif sous la couche d'oxyde est d'environ 8-10% massique à 850°C et de 9% à 950°C. La teneur en chrome dans la matrice sous-jacente est proche de la valeur nominale, ce qui montre que le gradient de composition en chrome dans la matrice sous la couche d'oxyde est faible.

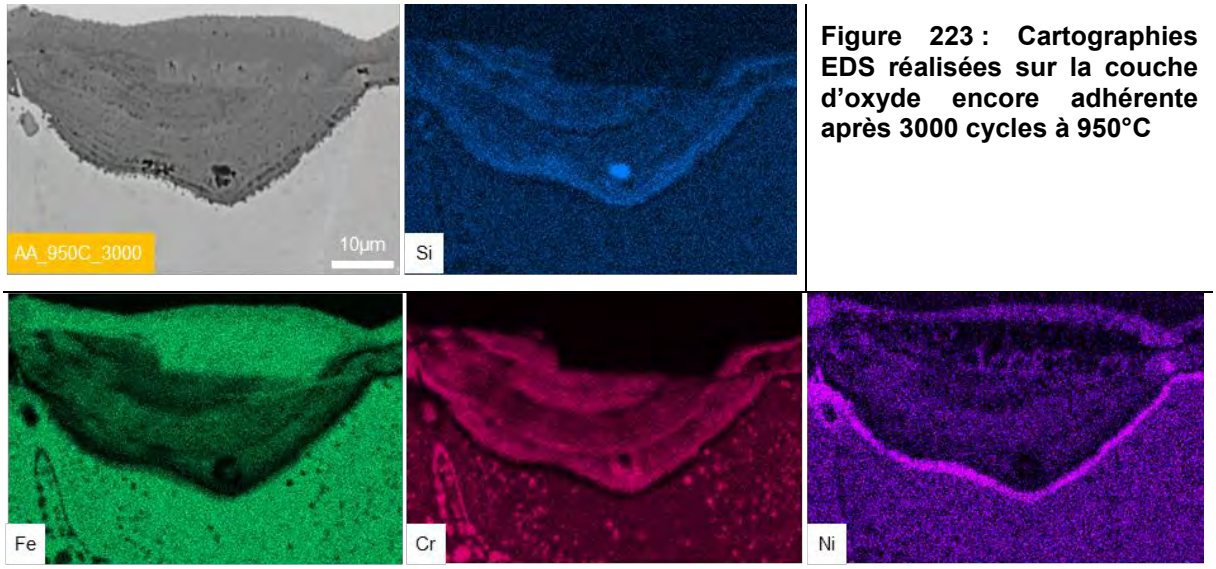



**Figure 223 : Cartographies EDS réalisées sur la couche d'oxyde encore adhérente après 3000 cycles à 950°C**

Les pointés Raman réalisés sur cette couches sont présentés sur la Figure 224 et montrent que cette couche externe est composée d'hématite dans les zones riches en fer et de trévorite dans les zones riches en nickel. La partie supérieure de la couche interne est composée de spinelle riche en nickel alors que l'interface métal-oxyde présente du spinelle $FeCr_2O_4$ et de la chromine.

La présence de chromine à l'interface métal-oxyde signifie que la teneur en chrome de la matrice à l'interface métal-oxyde est suffisante pour former de la chromine et que cette dernière est formée pendant la croissance de la couche interne.

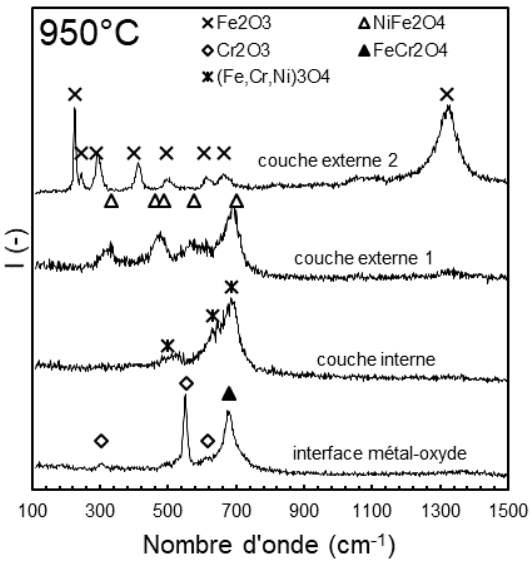



**Figure 224 : Spectres Raman obtenus sur la section transverse de la couche d'oxyde après 3000 cycles à 950°C sous air ambiant**

### 4.4.2. Air humide

La surface et la section transverse des coupons oxydés 800 et 1000 cycles sous air humide à 850 et 950°C sont présentées sur la Figure 225. De la même façon que sous air ambiant, ces observations montrent que les cycles thermiques provoquent l'oxydation catastrophique de la nuance W.Nr. 1.4826Nb avec formation de couches d'oxyde duplex.

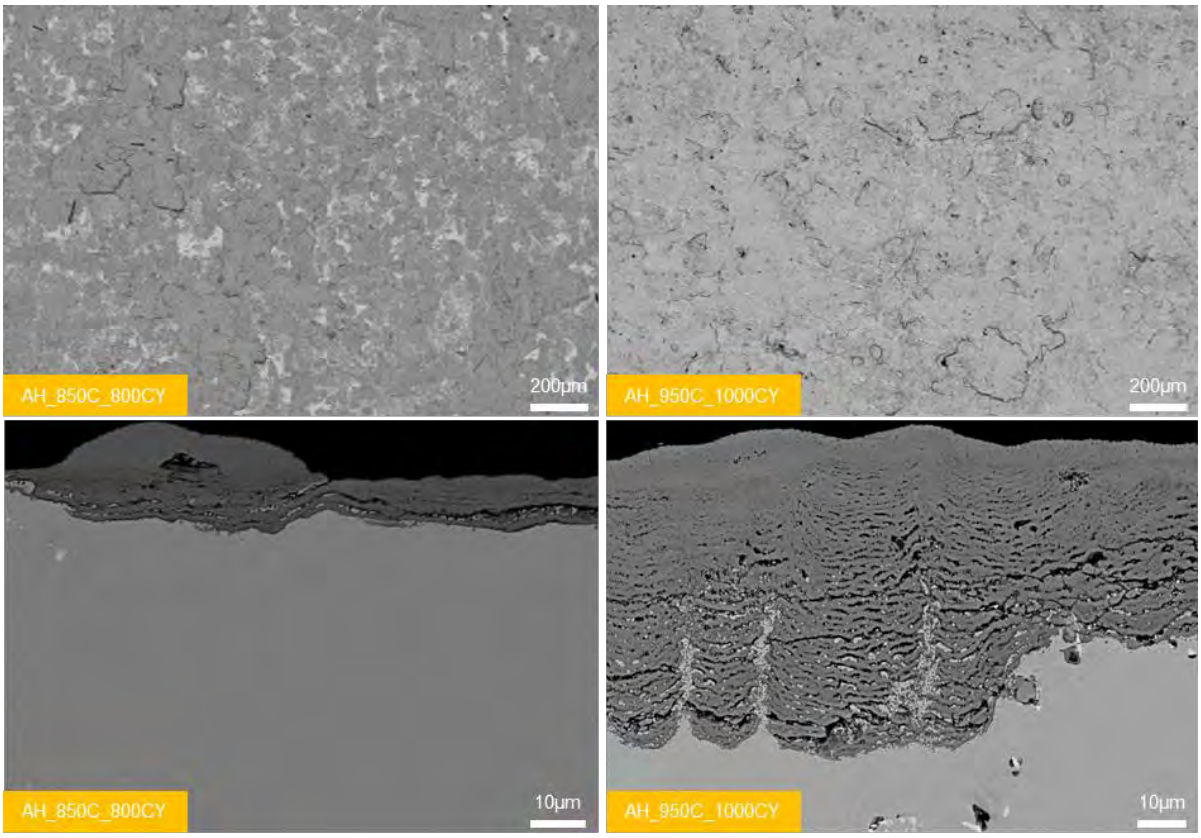



**Figure 225 : Surfaces et sections transverses des coupons après 800 cycles à 850°C (gauche) et 1000 cycles à 950°C (droite) observés au MEB en électrons rétrodiffusés**

A 850°C, la couche d'oxyde externe est largement écaillée et laisse apparaître la couche interne et le substrat. La couche interne fait une dizaine de microns et a une structure stratifiée avec des particules métalliques entre les strates. La couche externe, lorsqu'elle est encore adhérente, ne fait pas plus de 10 microns. L'interface entre les couches interne et externe reste plane.

A 950°C, la couche externe est également largement écaillée mais le substrat métallique n'apparaît pas : la couche interne couvre toute la surface de l'échantillon. Cette dernière présente une structure stratifiée comme à 850°C et une épaisseur d'environ 60 microns. En comparaison, la couche externe ne fait qu'une dizaine de microns lorsqu'elle est adhérente. L'interface entre les couches interne et externe n'est plus plane comme à 850°C.

De la même façon que sous air ambiant, ces observations montrent que les couches d'oxyde externes s'écaillent préférentiellement mais l'écaillage a lieu dans la couche d'oxyde interne. La couche externe se reforme sur la couche interne qui continue de croître vers l'intérieur de cycle en cycle.

Les diffractogrammes obtenus sur ces deux coupons sont présentés sur la Figure 226. Les oxydes identifiés sur ces diffractogrammes sont de structure corindon et spinelle. Les structures de type corindon détectées sont principalement l'hématite mais également la chromine. Les structures spinelles détectées correspondent principalement à $FeCr_2O_4$ mais peuvent également correspondre à $NiFe_2O_4$.

Les cartographies EDS et les spectres Raman obtenus sur les sections transverses des coupons permettent de confirmer cette identification.

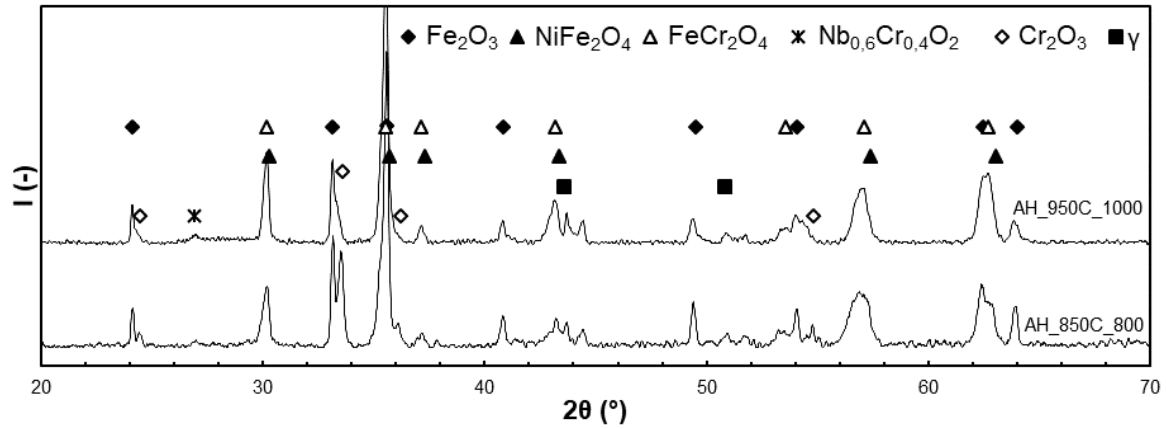



**Figure 226 : Diffractogrammes des coupons AH_850C_800 et AH_950C_1000**

Les cartographies de la Figure 227 et de la Figure 228 montrent que la couche externe est principalement composée de fer mais également de nickel comme sous air ambiant. Les pointés Raman réalisés sur cette couche sont présentés sur la Figure 229 et montrent que les zones riches en nickel de la couche externe correspondent à la trévorite $NiFe_2O_4$ et les zones riches en fer à l'hématite $Fe_2O_3$.

La couche interne est composée d'alternances de couches riches en fer et de couches riches en chrome ainsi que de strates de nickel métallique. Ces couches sont toutefois identifiées comme du spinelle $FeCr_2O_4$ en DRX et en Raman.

A 850°C, un pic lié à la chromine est observé à l'interface entre les couches interne et externe sur les spectres Raman de la Figure 229. La présence de ce pic à cette interface montre que la couche externe s'est développée par-dessus la couche de chromine initialement présente. Ce pic n'est pas observé à 950°C.

En revanche, un pic lié à la chromine est également présent à l'interface métal-oxyde à 850 et 950°C, ce qui montre que la teneur en chrome à l'interface métal-oxyde est suffisamment importante pour que la chromine se forme pendant la croissance de la couche interne.

Les teneurs en chrome mesurées sous la couche d'oxyde en EDS quantitatif sont pourtant faibles : 3-5% massique sont mesurés après 800 cycles à 850°C et 8-12% après 1000 cycles à 950°C.

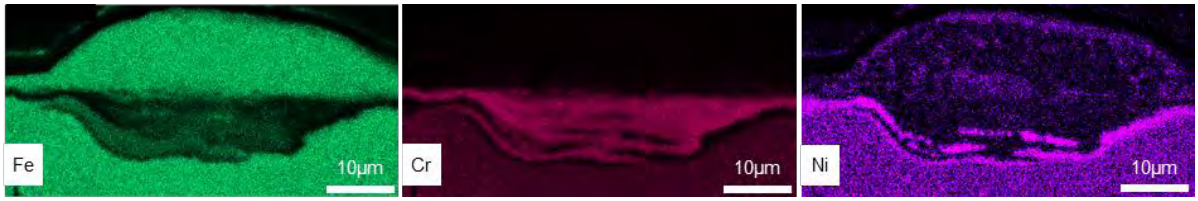



**Figure 227 : Cartographies EDS de la section transverse du coupon AH_850C_800CY**

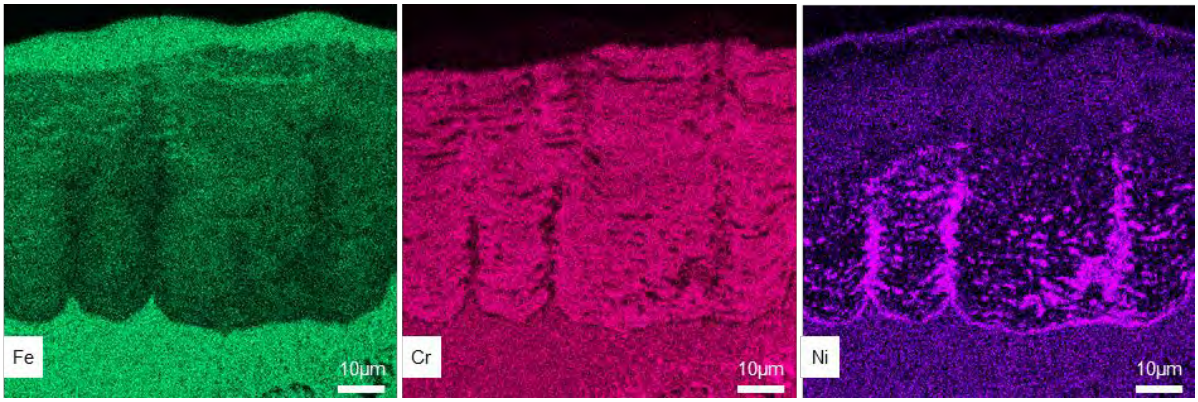



**Figure 228 : Cartographies EDS de la section transverse du coupon AH_950C_1000**

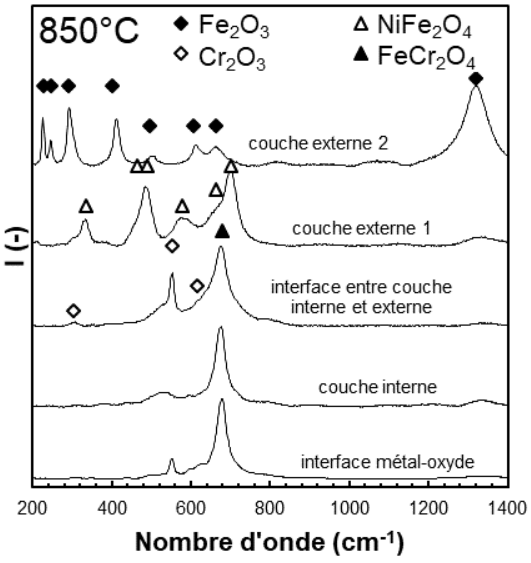



**Figure 229 : Spectres Raman obtenus sur la section transverse du coupon AH_850C_800**

## 4.5. Modélisation de l'oxydation cyclique

L'évolution de la masse des échantillons pendant les cycles thermiques peut être modélisée par le modèle $pk_p$ en modifiant le terme de gain de masse par cycle thermique A comme cela a été indiqué dans les méthodes expérimentales.

Cette modélisation nécessite de connaître la réaction d'oxydation (105) ayant lieu pendant les cycles thermiques afin de calculer les paramètres $F_{ox}$ (106) et $F_{Me}$ (107) nécessaires au calcul.

$$xM + yO \rightarrow M_xO_y \quad \textbf{(105)}$$

$$F_{Ox} = \frac{xM_M + yM_O}{yM_O} = \frac{M_{Ox}}{yM_O} \quad \textbf{(106)}$$

$$F_{Me} = \frac{xM_M}{yM_O} \quad \textbf{(107)}$$

Le modèle permet ensuite d'identifier la loi d'Arrhenius décrivant la cinétique d'oxydation pendant les cycles thermiques imposés et la proportion d'écaillage p lors du refroidissement à chaque cycle thermique à partir des courbes d'évolution de la masse nette mesurées expérimentalement.

La perte de section liée à l'oxydation $\Delta e_{met}$ peut alors être calculée à partir des termes de consommation du métal Met du modèle $pk_p$ et de la masse volumique de l'alliage avec la relation (108).

$$\Delta e_{met} = \frac{Met_N}{\rho_{alliage}} \quad \textbf{(108)}$$

Au vu des résultats décrits précédemment, l'hypothèse que les couches de chromine initialement formées laissent place à l'oxydation catastrophique dès les premiers cycles est raisonnable. Les couches d'oxyde formées pendant les cycles thermiques sous air ambiant et humide peuvent alors être assimilées à une couche duplex ayant une couche externe composée d'hématite et de trévorite et une couche interne composée de spinelle $FeCr_2O_4$. L'écaillage a lieu dans la couche interne, l'oxyde écaillé est donc composé d'hématite, de trévorite et de spinelle.

En première approximation, les paramètres de calculs $F_{ox}$ et $F_{Me}$ pour la couche d'oxyde sont calculés en faisant la moyenne des valeurs de ces paramètres pour chaque oxyde. Les paramètres résultants sont résumés dans le Tableau 32.

**Tableau 32 : Paramètres $F_{ox}$ et $F_{Me}$ calculés pour les différents oxydes composant la couche d'oxyde et leurs valeurs moyennes sur la couche**

| Oxyde | $Fe_2O_3$ | $NiFe_2O_4$ | $FeCr_2O_4$ | Couche d'oxyde |
|---|---|---|---|---|
| $\boldsymbol{F_{ox}}$ (-) | 3,33 | 3,66 | 3,50 | 3,49 |
| $\boldsymbol{F_{Me}}$ (-) | 2,45 | 2,76 | 2,76 | 2,66 |

Les lois d'Arrhenius et les paramètres d'écaillage identifiés avec ce modèle à partir des campagnes d'oxydation sous air ambiant et humide sont résumés dans le Tableau 33 et le Tableau 34. Les variations de masse nette Δm/S et la perte de section correspondante $\Delta e_{met}$ calculées pour les différentes conditions d'essai sont comparées aux valeurs expérimentales sur la Figure 230.

Les valeurs de masse nette Δm/S calculées avec les paramètres identifiés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de façon générale mais surestiment les transitoires, notamment à 850°C.

L'évolution de l'épaisseur de métal consommée est en bon accord avec les valeurs expérimentales à 950°C même si les valeurs calculées pour l'air ambiant sont surestimées de quelques dizaines de microns. A 850°C en revanche, le calcul aboutit à des valeurs du bon ordre de grandeur par rapport aux valeurs expérimentales mais ne parvient pas à reproduire avec précision leur évolution.

Les paramètres identifiés montrent que l'écaillage augmente avec la température maximale et en présence de vapeur d'eau. En revanche, les lois d'Arrhenius identifiées sous air ambiant et humide sont très proches.

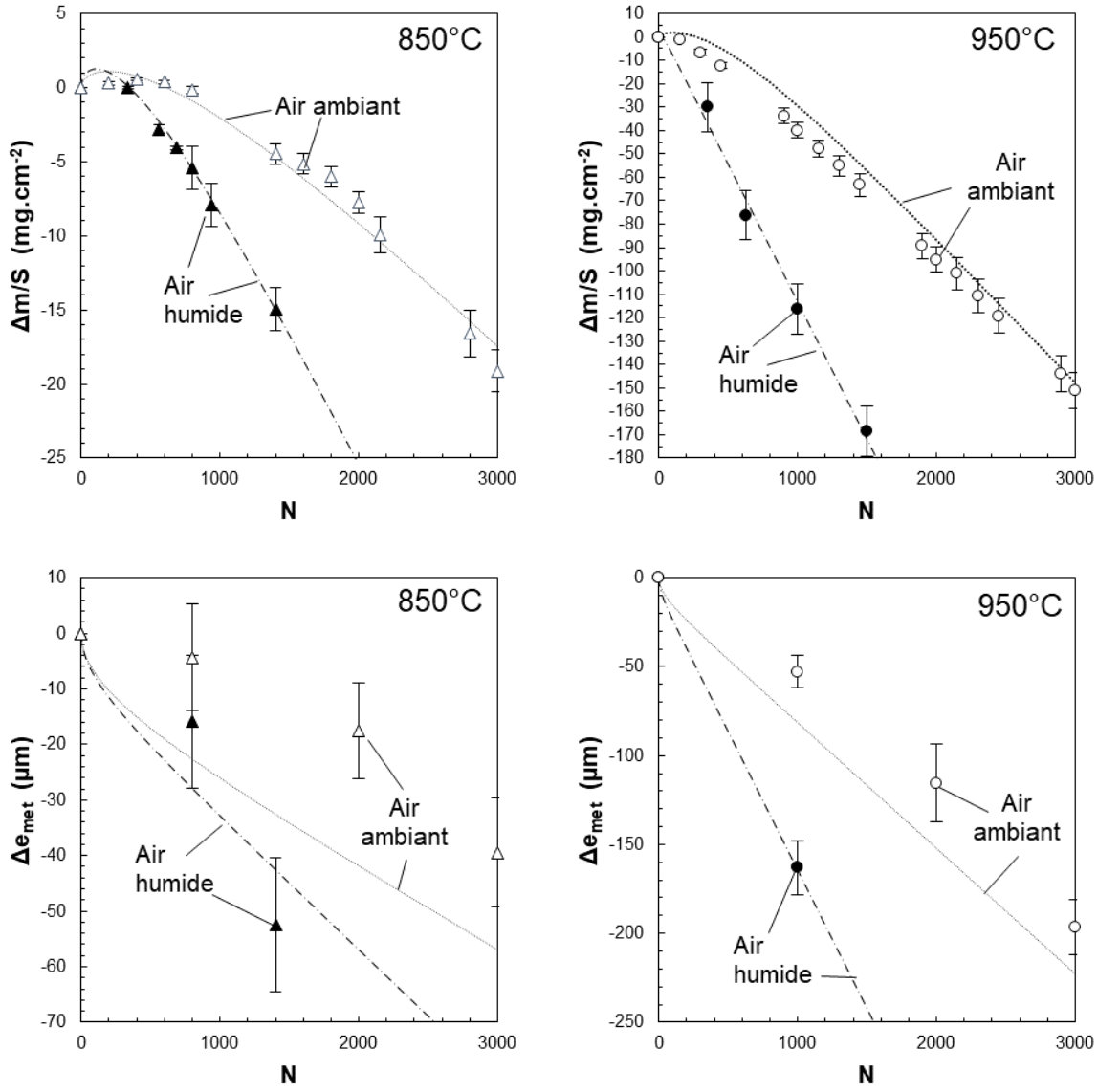



**Figure 230 : Comparaison des valeurs de masse nette et d'épaisseur de métal consommé apparent mesurées expérimentalement en oxydation cyclique sous air ambiant et humide à 850 et 950°C avec les valeurs calculées**

**Tableau 33 : Lois d'Arrhenius identifiées pour l'oxydation cyclique sous air ambiant et humide**

| Atmosphère | $A_0$ ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) | Ea ($kJ.mol^{-1}$) |
|---|---|---|
| Air ambiant | $1{,}38.10^6$ | 198 |
| Air + 5% Vol. $H_2O$ | $2{,}04.10^6$ | 196 |

**Tableau 34 : Evolution du terme d'écaillage p en fonction des cycles thermiques appliqués et de l'atmosphère**

| Cycle thermique | Air ambiant | Air + 5% Vol. $H_2O$ |
|---|---|---|
| 100-850°C | $5{,}63.10^{-4}$ | $1{,}28.10^{-3}$ |
| 100-950°C | $3.27.10^{-3}$ | $9{,}01.10^{-3}$ |

## 4.6. Discussion

### 4.6.1. Oxydes formés et cinétiques

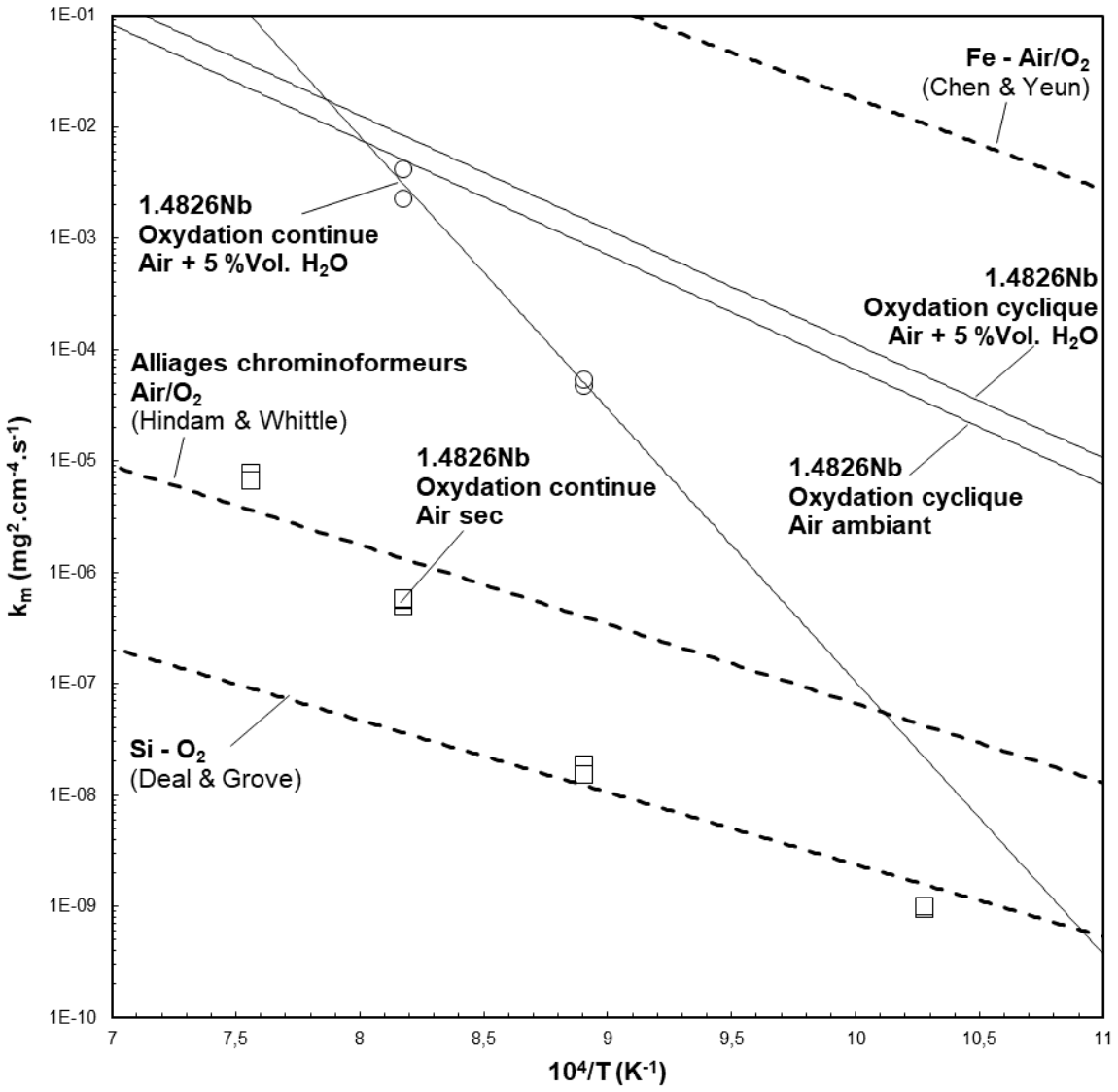



**Figure 231 : Diagramme d'Arrhenius comparant les valeurs de la littérature pour l'oxydation sous air sec ou $O_2$ des alliages chrominoformeurs [178], du silicium [105] et du fer [129] avec les cinétiques identifiées sur l'acier W.Nr. 1.4826Nb sous air sec, sous air humide après oxydation catastrophique et en oxydation cyclique sous air ambiant et humide**

Les oxydes formés pendant l'oxydation cyclique à 850°C et 950°C sous air ambiant et humide sont de même nature. Les couches formées ont une structure duplex dont la partie externe est composée d'hématite et de trévorite et dont la parte interne est composée de spinelle de type $FeCr_2O4$ et de chromine à l'interface métal-oxyde.

La structure de la couche interne est cependant différente dans les deux atmosphères. Sous air ambiant la couche interne est uniquement composée de strates de spinelle de composition variable en fer, chrome et nickel variable alors que sous air humide des particules de nickel métallique apparaissent entre les strates à partir d'une certaine profondeur.

Ces couches ayant sensiblement la même nature, il apparaît logique que leur cinétique de formation soit du même ordre de grandeur, ce qui est bien le cas des cinétiques identifiées avec le modèle $pk_p$ modifié sous air ambiant et humide.

Ces cinétiques sont comparées sur la Figure 231 aux valeurs de la littératures pour la silice, la chromine et les oxydes de fer, ainsi qu'aux valeurs mesurées en oxydation continue sous air sec et en oxydation continue sous air humide après initiation de l'oxydation catastrophique.

Les lois d'Arrhenius identifiées par le modèle $pk_p$ modifié sont donnent des cinétiques du même ordre de grandeur que celles mesurées sous air humide après initiation de l'oxydation catastrophique. En revanche, les cinétiques calculées à 850°C avec ces lois sont d'un ordre de grandeur supérieures à celles mesurées sous air humide à cette température.

Les couches formées lors de l'oxydation catastrophique pendant les traitements thermiques cycliques étant de nature très proche de celles formées en oxydation continue sous air humide, cette différence de cinétique à 850°C est difficile à expliquer.

### 4.6.2. Mécanisme et cinétiques d'écaillage des couches d'oxyde

En supposant la formation initiale de chromine et de silice comme observé lors de l'oxydation continue sous air sec et humide, cette couche a une faible adhérence et s'écaille en grande partie lors du refroidissement du fait de la formation de silice. La décohésion a lieu à l'interface métal-oxyde et la surface affectée par l'écaillage est d'autant plus importante que la couche formée est épaisse.

Une fois l'oxydation catastrophique initiée, l'observation de la surface des coupons montre que les couches d'oxyde externes sont en grande partie écaillées et que la couche interne reste adhérente. L'observation des sections transverses montre que la rupture des couches d'oxyde a lieu dans la couche interne. L'oxyde écaillé lors du refroidissement est donc composé de la couche externe et d'une partie de la couche interne.

Après écaillage, la couche externe se reforme sur la couche interne restant adhérente et la couche interne continue de croître vers l'intérieur. La cinétique de formation de la couche issue de l'oxydation catastrophique étant beaucoup plus élevée que celle de la chromine initialement formée, son épaisseur est également beaucoup plus élevée et son écaillage s'accompagne de forte perte de masse. Par ce mécanisme, l'oxydation catastrophique entraine de larges pertes de masse et une consommation accélérée du substrat métallique.

Les importantes pertes de masse mesurées peuvent donc être reliées à l'initiation de l'oxydation catastrophique. Les courbes d'évolution de la masse nette montrent alors que cette initiation est plus rapide à 950°C qu'à 850°C ainsi qu'en présence de vapeur d'eau.

Les paramètres du modèle $pk_p$ modifié identifiés à partir de ces courbes montrent que l'écaillage de ces couches augmente également avec la température et en présence de vapeur d'eau. Cette augmentation de l'écaillage en présence de vapeur d'eau peut être expliqué par la différence de nature de la couche interne entre les deux atmosphères.

### 4.6.3. Mécanismes d'initiation de l'oxydation catastrophique lors de l'oxydation cyclique

Les profils de concentration mesurés sous la surface à l'issue des essais d'oxydation continue montrent que la formation d'une couche de chromine à 850 et 950°C entraine un appauvrissement du substrat d'environ 10% massique.

En supposant que la matrice s'appauvrisse de 10% massique à chaque fois que la couche de chromine formée est écaillée et se reforme et que la teneur en chrome à l'interface métal-oxyde ne revienne pas à son niveau initial après reformation de la couche de chromine, il suffit qu'il y ait 2 écaillages consécutifs pour que la teneur en chrome à l'interface devienne nulle et que la formation d'une nouvelle couche de chromine ne soit plus possible.

Toutefois, les cycles thermiques imposés étant très courts et la cinétique de formation de la chromine très lente, les couches initialement formées sont de faible épaisseur et leur probabilité d'écaillage à chaque cycle est limitée. La probabilité pour qu'il y ait plusieurs écaillages successifs de la couche de chromine et initiation de l'oxydation catastrophique dépend de cette probabilité d'écaillage à chaque cycle et augmente avec le nombre de cycles. En suivant ce raisonnement, l'initiation de l'oxydation catastrophique ne devrait pas être homogène mais couvrir une portion croissante de la surface au fil des cycles. La vitesse à laquelle cette portion de la surface augmente dépend de la probabilité d'écaillage de la couche de chromine initiale.

Les essais d'oxydation continue sous air humide ont montré que la vapeur d'eau engendre également l'initiation de l'oxydation catastrophique au bout d'une certain temps d'incubation. Cet effet peut être en partie expliqué par les effets de la vapeur d'eau sur la cinétique et les mécanismes de croissance de la chromine.

En considérant que la vapeur d'eau augmente la cinétique de croissance de la chromine, l'épaisseur de la couche de chromine initialement formée augmente plus rapidement au fil des cycles, sa probabilité d'écaillage est donc plus importante et l'initiation de l'oxydation catastrophique en condition cyclique est raccourcie.

L'observation de chromine à l'interface entre les parties externes et internes des couches d'oxyde issues de l'oxydation catastrophique lors de l'oxydation cyclique sous air humide à 850°C montre que la présence de vapeur d'eau engendre également la ruine des couches de chromine adhérentes.

Ces mécanismes permettent d'expliquer que le nombres de cycles à initiation de l'oxydation catastrophique diminue lorsque la température augmente et en présence de vapeur d'eau.

### 4.6.4. Mécanismes de propagation de l'oxydation catastrophique lors de l'oxydation cyclique

De la même façon que lors de l'oxydation catastrophique initiée en oxydation continue sous air humide, une couche de chromine est observée à l'interface métal-oxyde de la couche d'oxyde de fer formée pendant l'oxydation cyclique. La présence de cette couche à cette interface montre qu'elle se forme pendant la croissance de la couche interne après initiation de l'oxydation catastrophique et que la teneur en chrome à cette interface est suffisante pour que la chromine se forme.

La chromine étant toujours observée à l'interface métal-oxyde, la croissance vers l'intérieur de l'oxydation catastrophique nécessite la transformation de la chromine en spinelle. Or cette transformation n'est possible que si la teneur en chrome de la matrice à l'interface n'est plus suffisante pour que la chromine soit stable.

Sous air humide, cette transformation peut être expliquée par les mécanismes décrits dans la discussion de l'effet de la vapeur d'eau. Sous air ambiant, ces mécanismes sont sans doute également valides car cette atmosphère contient en général 2-3% vol. $H_2O$.

### 4.6.5. Modélisation : apports et limites

Le modèle $pk_p$ modifié décrit dans la partie méthode expérimentale permet d'identifier la cinétique de formation et d'écaillage des couches d'oxyde à partir des cycles thermiques appliqués et de l'évolution de la masse nette et de l'épaisseur de métal. Le but de cette démarche est d'utiliser les cinétiques d'oxydation et d'écaillage identifiées pour ensuite calculer l'évolution de la masse nette et l'épaisseur de métal consommé pour d'autres cycles thermiques.

Le sens physique des paramètres identifiés dépend cependant des hypothèses sur lesquelles reposent l'identification. Dans le cas présent, la principale hypothèse est que l'oxydation catastrophique est initiée dès les premiers cycles de l'oxydation dans toutes les conditions expérimentales.

Cette hypothèse est raisonnable à 950°C et permet de calculer avec une bonne approximation l'évolution de la masse nette et de l'épaisseur de métal consommé.

Cette hypothèse apparaît en revanche fausse à 850°C. Bien que les pertes de masse nette soient correctement prédites et que les pertes de section soient du bon ordre de grandeur, les gains de masses initiaux sont largement surévalués et les pertes de sections calculées ne décrivent pas les mêmes tendances que les valeurs expérimentales.

Il est donc fort probable que cette hypothèse engendre une forte surestimation de la cinétique d'oxydation dans le modèle à cette température et par conséquent une sous-estimation de la cinétique d'écaillage p.

Enfin, il est fort probable que les cinétiques d'écaillage p identifiées ne dépendent pas uniquement de la température maximale du cycle thermique mais également de sa durée ou d'autres paramètres.

Afin d'améliorer la prédictivité du modèle, il faudrait arriver à prendre en compte l'initiation progressive de l'oxydation catastrophique à la surface et déterminer comment l'écaillage varie en fonction des cycles thermiques appliqués.

## 4.7. Conclusions

Les campagnes d'essais d'oxydation cycliques réalisées sous air ambiant et humide montrent que les cycles thermiques appliqués entrainent la ruine rapide des couches de chromine et de silice initialement formées et l'oxydation catastrophique de la nuance W.Nr. 1.4826Nb, ce qui se traduit par de fortes pertes de masse et de section.

Le nombre de cycles à initiation de l'oxydation catastrophique et l'écaillage des couches d'oxyde formées dépend toutefois de la température et de la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère : l'initiation de l'oxydation catastrophique est plus rapide et l'écaillage des couches d'oxyde qui en résulte est plus important lorsque la température et la teneur en vapeur d'eau augmentent.

La ruine des couches d'oxyde protectrices initialement formées est liée à leur écaillage répété et à l'appauvrissement consécutif de la matrice en chrome à l'interface métal-oxyde du fait de la faible diffusion dans l'austénite. L'effet de la vapeur d'eau sur l'initiation de l'oxydation catastrophique peut donc s'expliquer par son effet sur les mécanismes de formation et la cinétique de croissance de la chromine initialement formée.

Les couches d'oxyde formées lors de l'oxydation catastrophique dans les deux atmosphères sont de nature similaire, seule la structure de la couche interne diffère. L'écaillage des couches ayant lieu dans la couche interne pendant l'oxydation catastrophique, l'effet de la vapeur d'eau sur l'écaillage peut s'expliquer par cette différence de structure.

Du fait de ce changement de cinétique d'oxydation au cours des cycles thermiques, la modélisation de l'oxydation cyclique de la nuance W.Nr. 1.4826Nb par le modèle $pk_p$ est difficile et aboutit à des résultats approximatifs. En conséquence, l'utilisation des paramètres identifiés afin de prédire l'oxydation cyclique sur d'autres cycles thermiques est à considérer avec précaution.

La modélisation de l'initiation de l'oxydation catastrophique et une meilleure compréhension de l'évolution de l'écaillage sont nécessaires pour améliorer la prédictivité du modèle.

# 5. Effet de l'oxydation et du vieillissement sur les propriétés mécaniques

## 5.1. Introduction

Les propriétés mécaniques des aciers inoxydables austénitiques de fonderie du même type que la nuance W.Nr. 1.4826Nb à l'état brut de fonderie dépendent en premier lieu de la morphologie des carbures de niobium [157].

Lors du vieillissement thermique de la nuance W.Nr. 1.4826Nb, une forte précipitation de carbures secondaires est observée. Lors des traitements thermiques cycliques, cette précipitation s'accompagne de la coalescence des carbures de chrome primaires.

Pendant les traitements thermiques, la surface s'oxyde. Si les couches formées sont de très faible épaisseur lors des traitement thermiques continus, les traitements thermiques cycliques entrainent l'oxydation catastrophique de la surface et de fortes pertes de section.

Peu de données sont disponibles dans la littérature sur l'effet de ces évolutions microstructurales et de la détérioration de la surface par oxydation sur les propriétés mécaniques.

Des mesures de fréquence de résonance, des essais de traction et des observations microstructurales ont donc été réalisés sur éprouvettes vieillies et oxydées afin d'évaluer l'influence de l'évolution de la microstructure et de l'oxydation de la surface sur les propriétés mécaniques.

## 5.2. Mesures de fréquence de résonance (RF)

Les éprouvettes utilisées pour les mesures de fréquences de résonances ont été usinées dans un barreau vieilli pendant 50h à 950°C. Ces mesures ont été effectuées de 20 à 950°C et permettent d'obtenir le module de Young et le coefficient de Poisson en fonction de la température.

Les valeurs obtenues par ces mesures sont reportées sur la Figure 232 où elles sont comparées aux valeurs de référence obtenues sur un matériau non-vieilli lors d'une précédente étude commanditée par Renault.

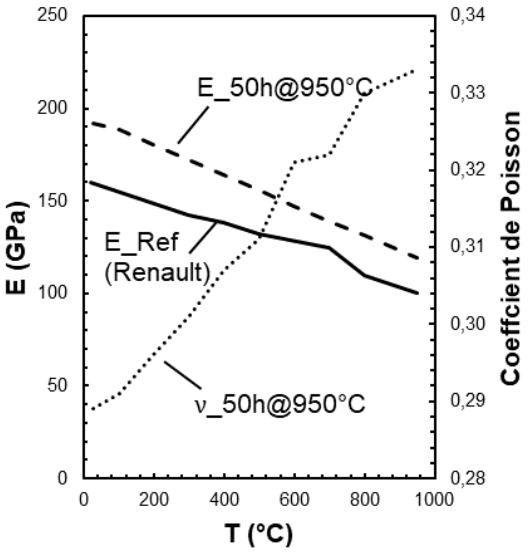



**Figure 232 : Evolution des propriétés élastiques de la nuance W.Nr. 1.4826Nb en fonction de la température :**

- **E_Ref : Module de Young à l'état de référence**
- **E_50h@950°C : Module de Young à l'état vieilli**
- **v_50h@950°C : Coefficient de Poisson l'état vieilli**

Le module Young mesuré sur le matériau vieilli est globalement supérieur à celui du matériau de référence, de 30 GPa à température ambiante à 20 GPa à 950°C. Le coefficient de Poisson mesuré augmente avec la température et a une valeur moyenne de 0,31.

## 5.3. Essais de traction

### 5.3.1. Cycles thermiques appliqués

Les essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes vieillies et oxydées de façon continue et cyclique. A titre de référence, des essais ont également été réalisés sur éprouvettes neuves avec état de surface brut d'usinage.

Afin d'étudier l'effet de l'oxydation et de l'évolution de la microstructure sur le comportement en traction à l'issue d'un traitement thermique continu, un lot de 6 éprouvettes a subi un traitement thermique de 50h sous air ambiant dans un four à moufle à 950°C. A l'issue du traitement thermique, trois éprouvettes ont été ré-usinées afin de retrouver l'état de surface de référence et d'évaluer l'effet de l'évolution de la microstructure indépendamment de celui de l'effet de l'oxydation de la surface. Les trois autres ont été testées à l'état oxydé afin d'évaluer l'effet de l'oxydation de la surface. Ces éprouvettes ont été polies P1200 sur le fût avant le traitement thermique.

La même démarche a été mise en œuvre pour les traitements thermiques cycliques. Un lot de six éprouvette a été traité thermiquement dans un banc d'oxydation cyclique pendant 3000 cycles. Le cycle thermique appliqué est représenté sur la Figure 233. Toutefois, le cycle appliqué dépasse les 60 secondes à 950+/- 10°C et l'histogramme de durée cumulée à haute température présenté sur la Figure 234 montre que la durée cumulée dans cette gamme de température est très supérieure à 50h.

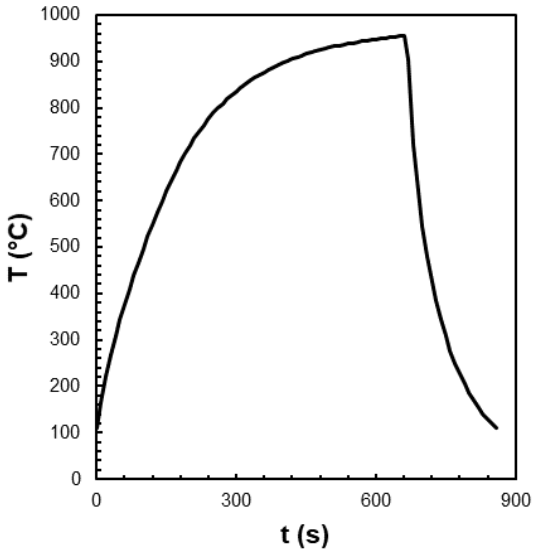



**Figure 233 : Cycle thermique mesuré sur les éprouvettes lors du traitement thermique cyclique à 950°C**

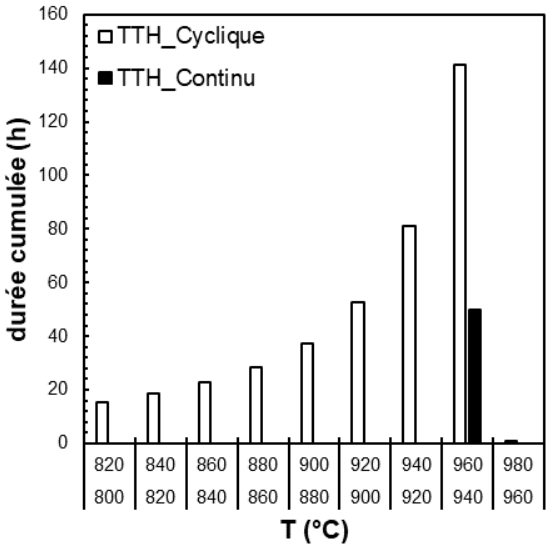



**Figure 234 : Histogramme des durées cumulées à haute température après 3000 cycles lors des traitements thermiques continu et cyclique**

Le Tableau 35 ci-dessous résume les différentes conditions expérimentales des essais de traction réalisés.

**Tableau 35 : Conditions expérimentales des essais de traction réalisés sur éprouvette en acier inoxydable moulé W.Nr. 1.4826Nb**

| Nom | Traitement thermique | Etat de surface avant TTH | Etat de surface avant essai |
|---|---|---|---|
| Ref | - | Usiné | Usiné |
| OCU | 50h / 950°C | Usiné | Usiné |
| OCO | 50h / 950°C | P1200 | Oxydé |
| OCyU | 3000 cycles / 100-950°C | Usiné | Usiné |
| OCyO | 3000 cycles / 100-950°C | P1200 | Oxydé |

### 5.3.2. Référence

Les résultats des essais de traction réalisés sur les éprouvette à l'état de référence sont résumés sur le Tableau 36, les courbes de traction correspondantes sont présentées sur la Figure 235. Les valeurs de limite élastique et l'écrouissage sont similaires d'une éprouvette à une autre à l'état de référence, les valeurs de résistance mécanique et d'allongement à rupture sont en revanche plus dispersées.

**Tableau 36 : Résumé des essais de traction réalisés à l'état de référence**

| N° | Etat | Etat de surface | Φi (mm) | E (GPa) | $Rp_{0,2}$ (MPa) | Rm (MPa) | A (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 19 | Ref | Usiné | 6 | 160 | 347 | 659 | 20,5 |
| 1 | Ref | Usiné | 5.99 | 160 | 365 | 646 | 17,3 |
| 11 | Ref | Usiné | 6.01 | 160 | 344 | 608 | 12,9 |
| 23 | Ref | Usiné | 6 | 160 | 358 | 632 | 14,8 |

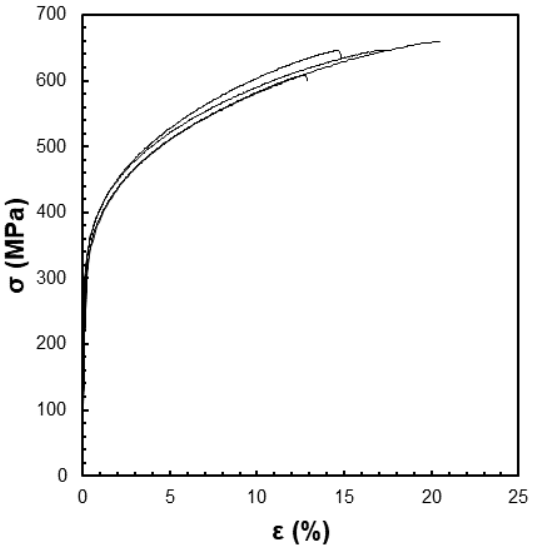



**Figure 235 : Courbes de traction des éprouvettes testées à l'état de référence.**

Les faciès observés pour les deux valeurs extrêmes d'allongement à rupture sont présentés sur la Figure 236. Ces faciès présentent un très fort relief qui semble dépendre de l'orientation des grains dans lesquels la rupture a eu lieu. Ainsi, sur l'éprouvette 19, les axes dendritiques primaires sont observables sur le faciès alors que ce n'est pas le cas sur l'éprouvette 11, ce qui suggère que l'orientation des grains sur le faciès est différente dans les deux cas.

L'observation à plus fort grossissement du faciès de l'éprouvette 19 sur la Figure 237 montre que celui-ci présente deux zones : une zone de rupture ductile avec des cupules de très faible taille (≤1 µm) et une zone laissant apparaître les lamelles des carbures eutectiques.

L'observation de la section transverse de cette éprouvette sur la Figure 238 confirme que la rupture a en grande partie lieu dans les zones interdendritiques à travers les carbures eutectiques.

En dehors du faciès de rupture, le reste du fût ne présente pas d'endommagement à l'exception de la rupture locale des carbures eutectiques de forte taille comme le montre la Figure 238 et la Figure 239. Cet endommagement est cependant très limité.

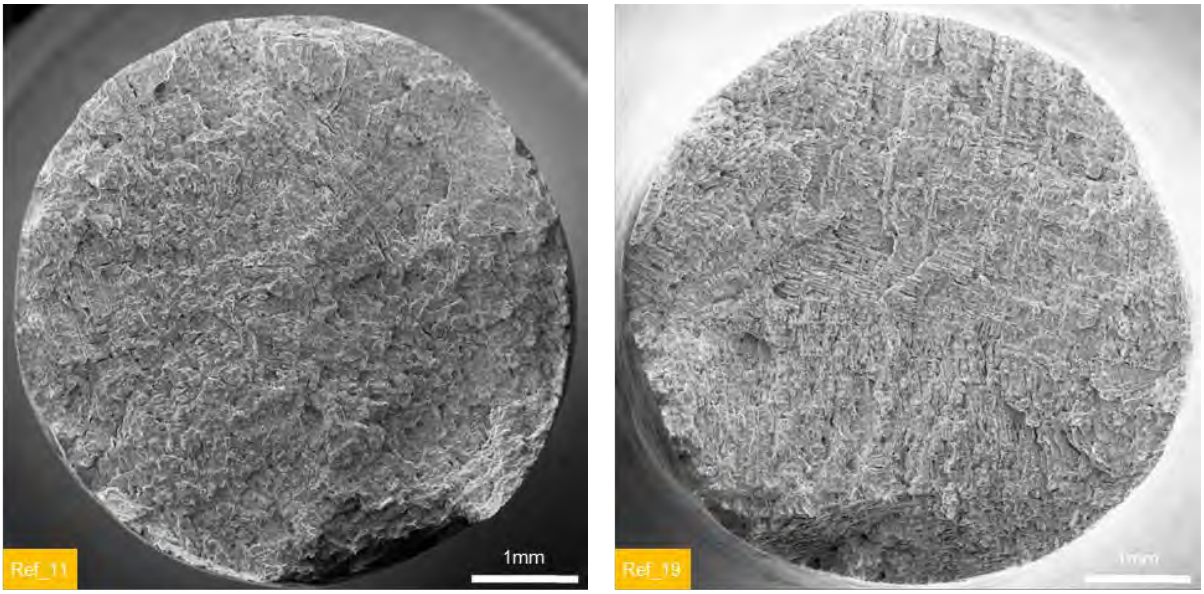



**Figure 236 : Observation des facies de rupture des éprouvettes Ref_11 et Ref_19 testées à l'état de référence au MEB en électrons secondaires**

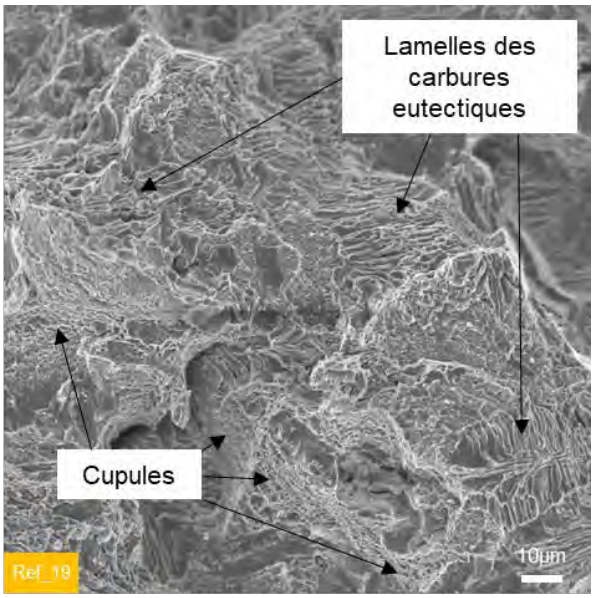



**Figure 237 : Observation du faciès de l'éprouvette Ref_19 à fort grossissement au MEB en électrons secondaires**

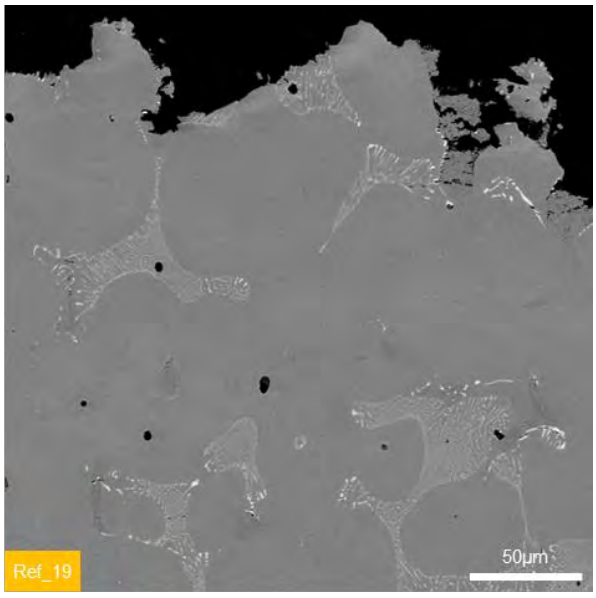



**Figure 238 : Observation de la section transverse de l'éprouvette Ref_19 au MEB en électrons rétrodiffusés**

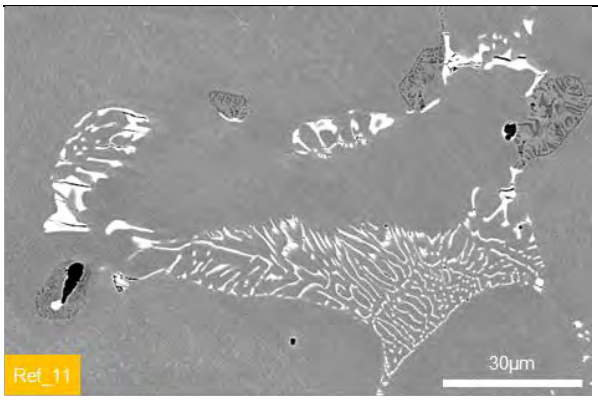



**Figure 239 : Observation de la section transverse de l'éprouvette Ref_11 au MEB en électrons rétrodiffusés**

### 5.3.3. Eprouvettes après TTH continu

Les résultats des essais de traction réalisés sur les éprouvettes ayant été traitées thermiquement pendant 50 h à 950°C à l'état oxydé et usiné sont résumés sur le Tableau 37. Les courbes de traction correspondantes sont présentées sur la Figure 240.

**Tableau 37 : Résumé des essais de traction réalisés après traitement thermique continu de 50 h à 950 C à l'état oxydé (OCO) et usiné (OCU)**

| N° | Etat | Etat de surface | Φi (mm) | Φf (mm) | E (GPa) | $Rp_{0,2}$ (MPa) | Rm (MPa) | A (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | OCO | Oxydé | 6,01 | - | 192 | 284 | 590 | 15,1 |
| 10 | OCO | Oxydé | 6,01 | - | 192 | 309 | 606 | 13,3 |
| 16 | OCO | Oxydé | 6,01 | - | 192 | 305 | 608 | 13,5 |
| 20 | OCU | Usiné | 6 | 4,95 | 192 | 322 | 640 | 15,0 |
| 25 | OCU | Usiné | 6,015 | 4,97 | 192 | 309 | 588 | 19,0 |
| 28 | OCU | Usiné | 6,01 | 4,96 | 192 | 316 | 588 | 10,8 |

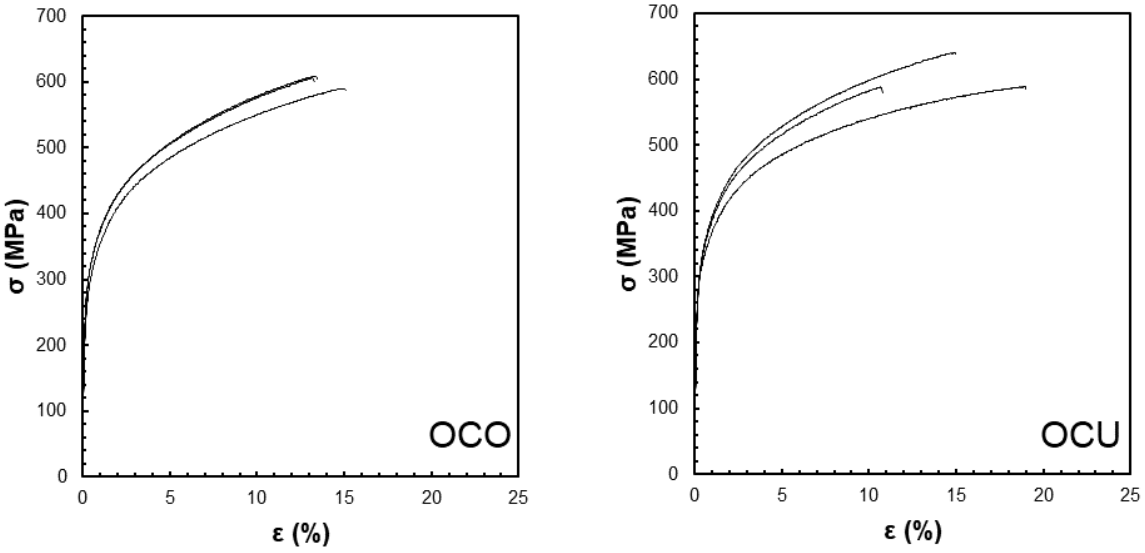



**Figure 240 : Courbes de traction des éprouvettes testées après traitement thermique continu de 50 h à 950 C à l'état oxydé (OCO) et usiné (OCU)**

Les courbes de traction obtenues à l'état oxydé sont similaires et aboutissent à des valeurs de limite élastique, résistance mécanique et allongement à rupture faiblement dispersées. Ce n'est en revanche pas le cas pour les éprouvettes testées à l'état usiné avec un diamètre plus faible. Pour ces dernières, l'écrouissage varie fortement d'une éprouvette à une autre, ce qui aboutit à une forte dispersion des valeurs de résistance mécanique et d'allongement à rupture.

L'observation du faciès de ces éprouvettes sur la Figure 241 montre que le plus faible écrouissage et le plus fort allongement à rupture aboutissent à une forte ovalisation du fût au niveau du faciès de rupture alors que pour l'éprouvette ayant le plus faible allongement à rupture, l'ovalisation est plus limitée. L'orientation des grains au niveau du faciès semble également être différente entre les deux éprouvettes, l'éprouvette 25 laissant apparaître de nombreux axes dendritiques primaires alors que ceux-ci ne sont pas observés sur le faciès de l'éprouvette 28.

Dans les deux cas, le mode de rupture est identique à celui observé à l'état de référence. La Figure 242 montre en effet qu'il y a rupture ductile au niveau des bras dendritiques et rupture des carbures eutectiques dans les zones interdendritiques.

La Figure 243 montre que les carbures eutectiques de niobium de forte taille se fissurent pendant la déformation mécanique du fût. La précipitation secondaire observée dans les bras dendritiques n'a pas ou peu d'influence sur la taille des cupules observées sur le faciès.

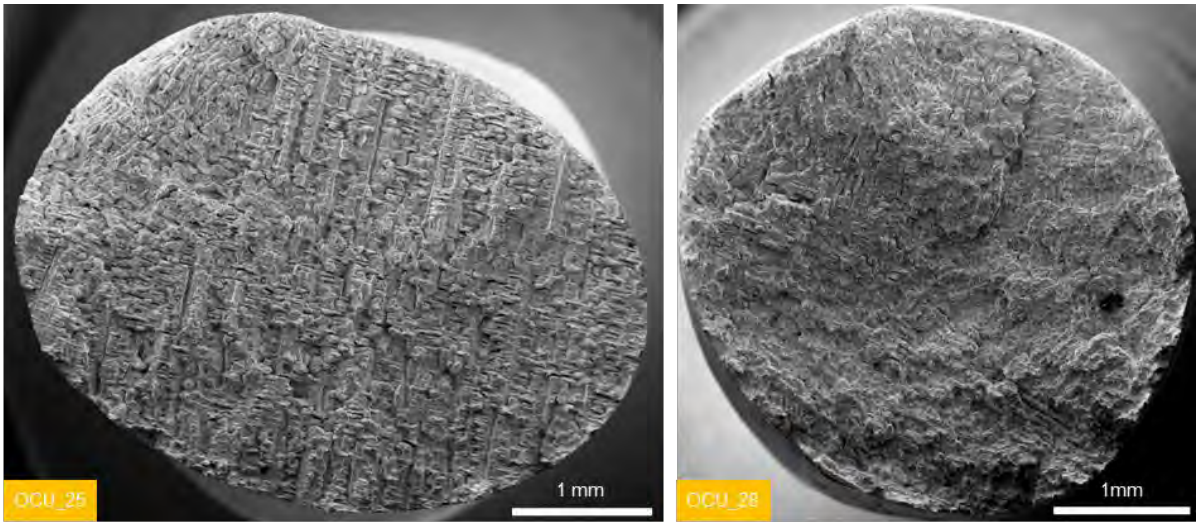



**Figure 241 : Faciès de rupture des éprouvettes OCU_25 et OCU_28 observés au MEB en électrons secondaires**

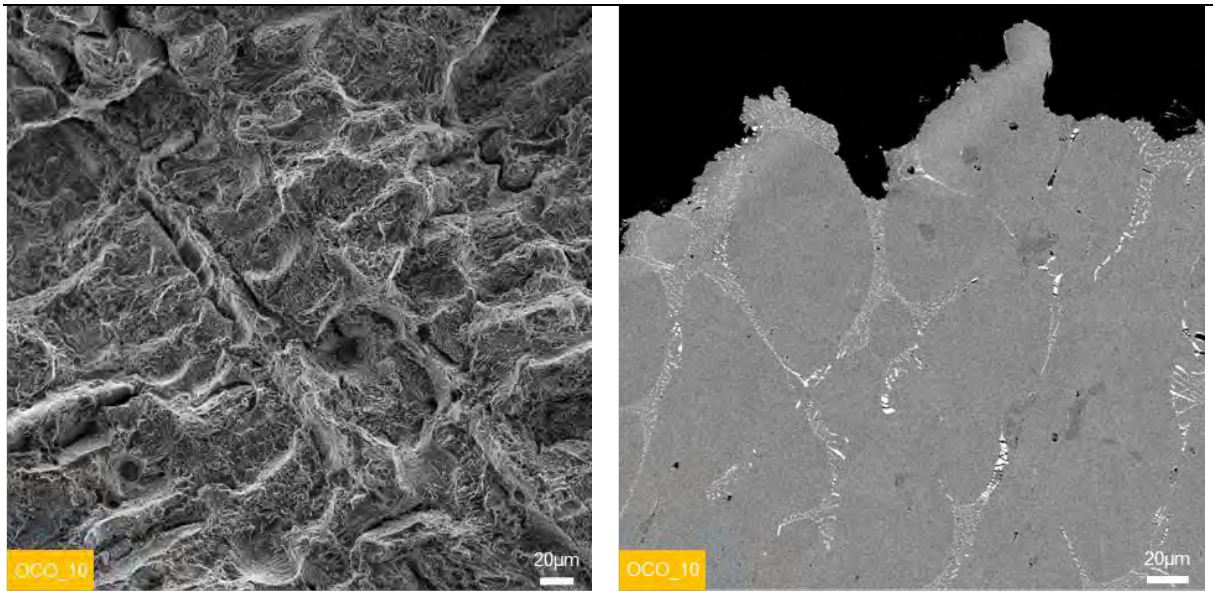



**Figure 242 : Observation du faciès de l'éprouvette OCO_10 et de sa section transverse au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés**

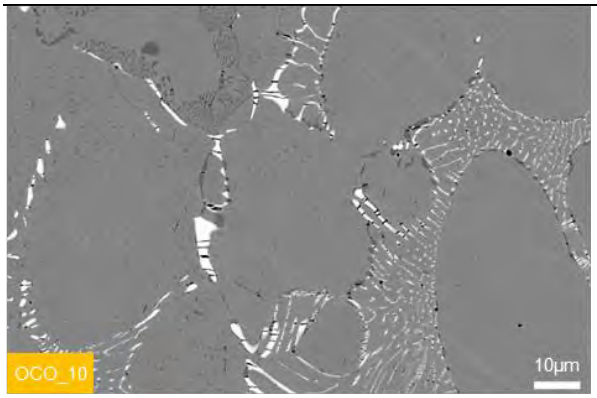



**Figure 243 : Observation de la section transverse de l'éprouvette OCO_10 au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés**

### 5.3.4. Eprouvettes après TTH cyclique

Les résultats des essais de traction réalisés sur les éprouvettes après traitement thermique cyclique à 950°C à l'état oxydé et usiné sont résumés sur le Tableau 38, les courbes de traction correspondantes sont présentées sur la Figure 244. Les valeurs et les courbes reportées pour l'état oxydé prennent en compte la perte de section liée à l'oxydation cyclique de la surface pendant le traitement thermique.

**Tableau 38 : Résumé des essais de traction réalisés après traitement thermique cyclique à 950°C à l'état oxydé (OCYO) et usiné (OCYU)**

| N° | Etat | Etat de surface | Φi (mm) | Φf (mm) | E (GPa) | Rp0,2 (MPa) | Rm (MPa) | A (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 | OCYO | Oxydé | 5,96 | 5,7 | 192 | 299 | 545 | 9,3 |
| 13 | OCYO | Oxydé | 5,975 | 5,77 | 192 | 295 | 566 | 9,8 |
| 24 | OCYO | Oxydé | 5,97 | 5,79 | 192 | 304 | 586 | 13,7 |
| 26 | OCYU | Usiné | 6,02 | 4,99 | 192 | 290 | 603 | 14,8 |
| 27 | OCYU | Usiné | 5,995 | 4,99 | 192 | 292 | 606 | 17,1 |
| 30 | OCYU | Usiné | 6,01 | 4,99 | 192 | 337 | 615 | 17,6 |

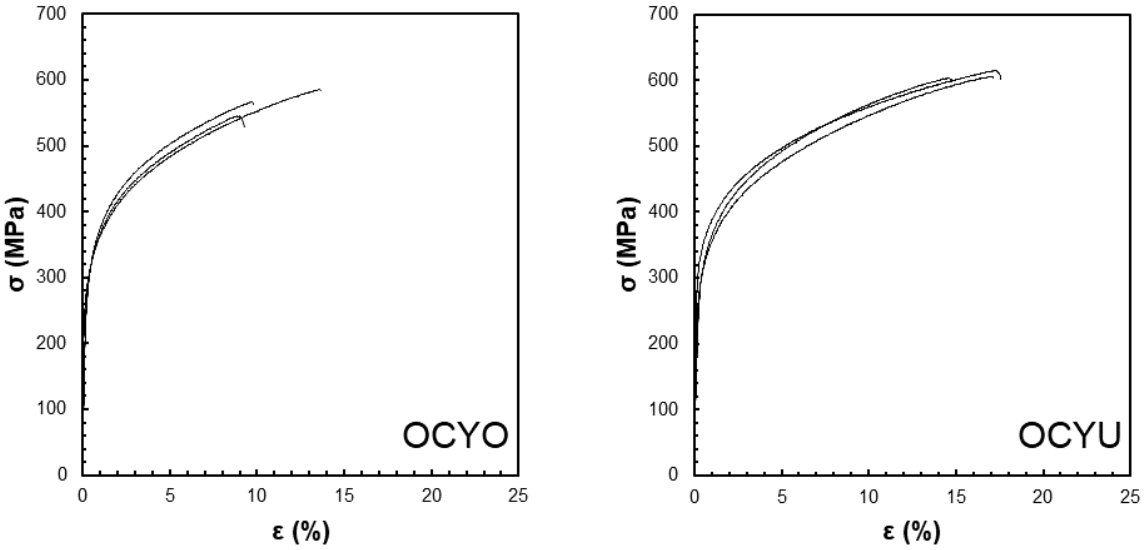



**Figure 244 : Courbes de traction des éprouvettes testées après traitement thermique cyclique de 3000 cycles à 950 C à l'état oxydé (OCYO) et usiné (OCYU)**

Les courbes de traction obtenues sur les éprouvettes après traitement thermique cyclique à l'état oxydé présentent le même écrouissage, ce qui aboutit à des valeurs de limite élastique faiblement dispersées. Les valeurs de résistance mécanique et d'allongement à rupture sont en revanche plus dispersées.

Les éprouvettes usinées présentent plus de différence d'écrouissage, ce qui aboutit à une plus forte dispersion de limite élastique. Les valeurs de résistance à rupture et d'allongement à rupture sont en revanche plus faiblement dispersées et sont plus élevées qu'à l'état oxydé.

L'oxydation cyclique de la surface aboutit à une perte de section moyenne de 210 µm et engendre la formation de larges cratères à la surface des éprouvettes qui réduisent encore localement la section du fût. A l'issue des essais de traction, ces cratères sont également observés au niveau des faciès de rupture (cf. Figure 245). Ces cratères sont le résultat de la formation de « super-nodules » d'oxyde de taille millimétrique pendant le traitement thermique cyclique.

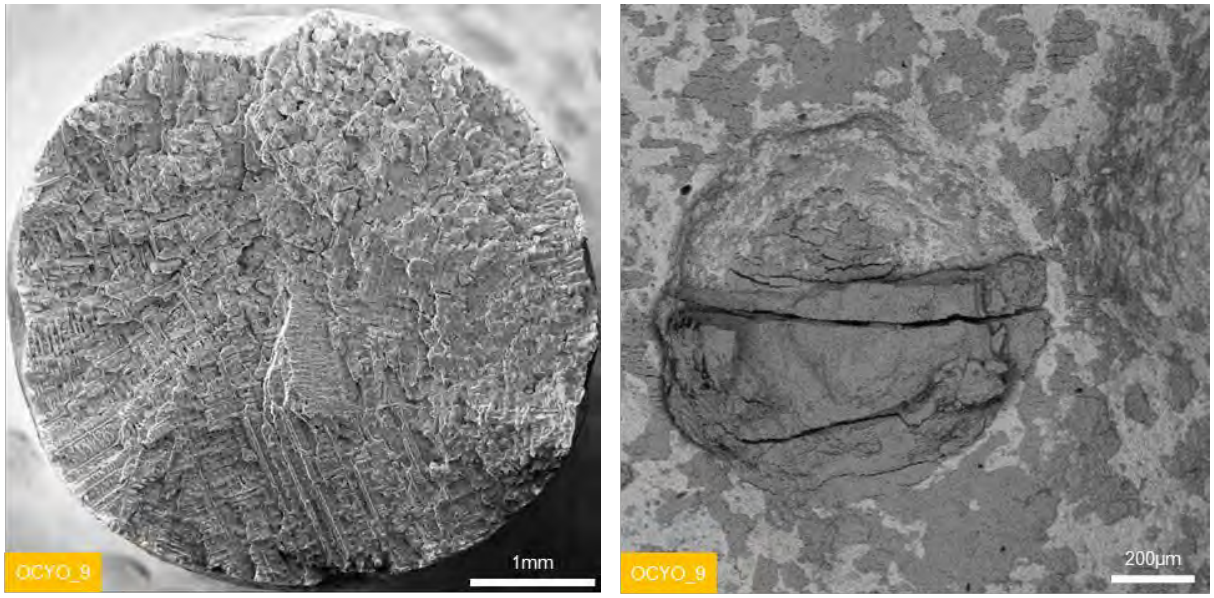



**Figure 245 : Observations au MEB en électrons secondaire du faciès et du fût de l'éprouvette OCYO_9**

La Figure 246 montre que les faciès de rupture observés sur ces éprouvettes laissent toujours apparaître la structure dendritique mais présentent de larges cupules en dehors des zones interdendritiques.

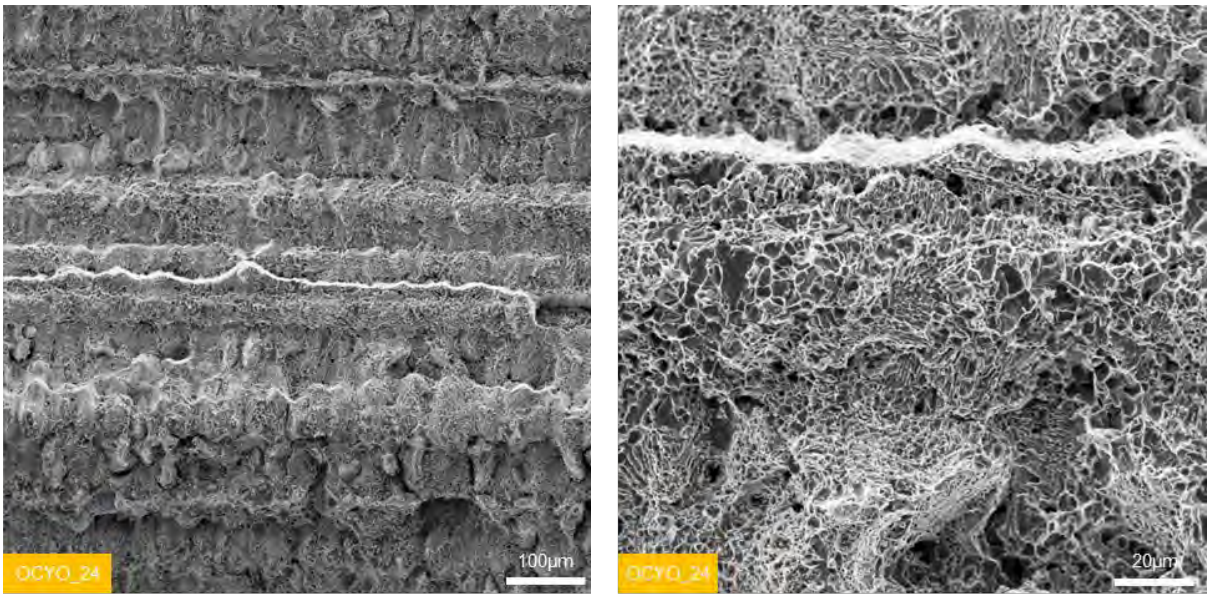



**Figure 246 : Observations au MEB en électrons secondaire du faciès de l'éprouvette OCY_24**

Ces cupules peuvent être liées à la forte précipitation secondaire observée dans les bras dendritiques sur la Figure 247. Cette figure montre également que des cavités et des fissures se développent sur le reste du fût au niveau des carbures de chrome présents dans les zones interdendritiques en plus de la fissuration des carbures de niobium de forte taille.

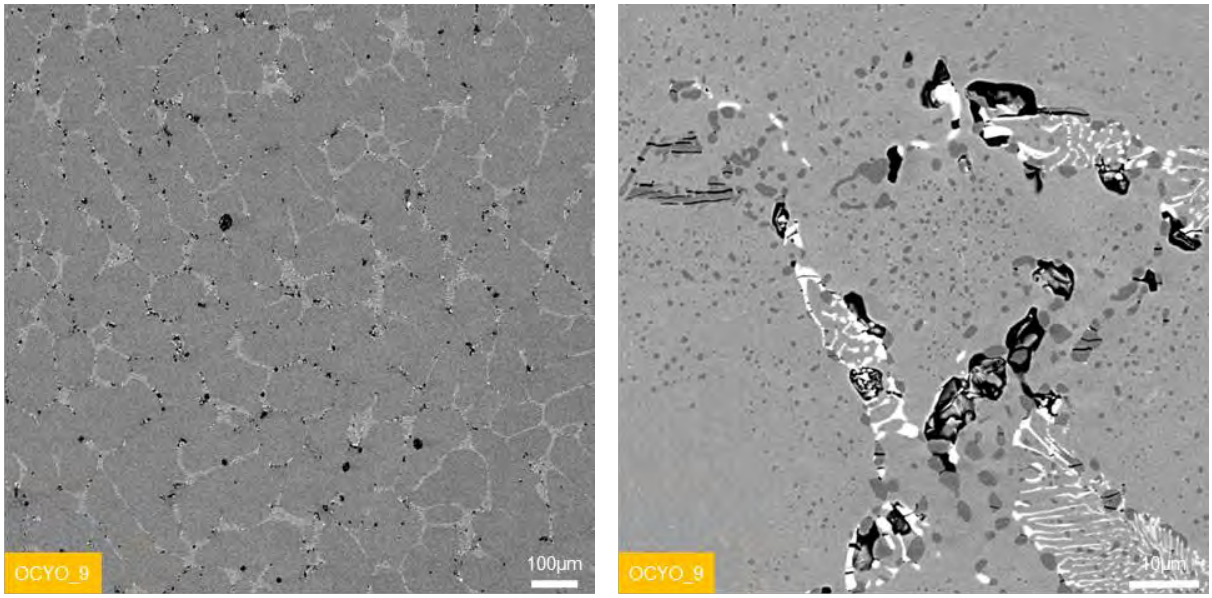



**Figure 247 : Observations au MEB en électrons rétrodiffusés de la section transverse de l'éprouvette OCYO_9**

## 5.4. Discussion

- Etat de référence

Les propriétés mécaniques mesurées à l'état de référence dans le cadre de cette étude sont en accord avec les valeurs obtenues lors d'une précédente étude sur le même lot matière bien que les valeurs de limite élastique soient légèrement supérieures et celles de résistance mécanique légèrement inférieures.

De façon plus notable, les valeurs d'allongement à rupture obtenues sont plus faibles et plus dispersées que lors de la précédente étude. Ces légères différences peuvent être expliquées par les différences de méthode d'essai et d'état de surface des fûts à l'issue de l'usinage des éprouvettes.

La déformation mécanique engendre la fissuration des carbures de niobium de plus forte taille mais ne semble pas affecter les carbures de chrome. La rupture de l'éprouvette a lieu de façon ductile sur les bras dendritiques avec formation de cupules et fragile au niveau des carbures eutectiques dans les zones interdendritiques.

Ces propriétés sont en accord avec la littérature sur les nuances d'aciers inoxydable de fonderie de composition similaire [161], de même que les faciès observés [192].

- Effet de l'évolution de la microstructure

L'évolution de la microstructure varie fortement en fonction du type de traitement thermique appliqué. Le vieillissement observé à l'issue du traitement thermique continu de 50 à 950°C se limite à la précipitation de carbures de chrome secondaires. Le traitement thermique cyclique à 950°C entraine en revanche une forte précipitation secondaire et la coalescence des carbures de chrome primaires.

La précipitation de carbures de chrome secondaire dans la matrice n'a pas ou peu d'effet sur les mécanismes d'endommagement lorsque leur taille reste limitée. En revanche, la forte taille des carbures secondaires formés lors du traitement cyclique engendre une augmentation de la taille des cupules observées au niveau des bras dendritiques sur les faciès de rupture. De plus, la coalescence des carbures de chrome primaires entraine leur fissuration et la formation des cavités lors de la déformation mécanique.

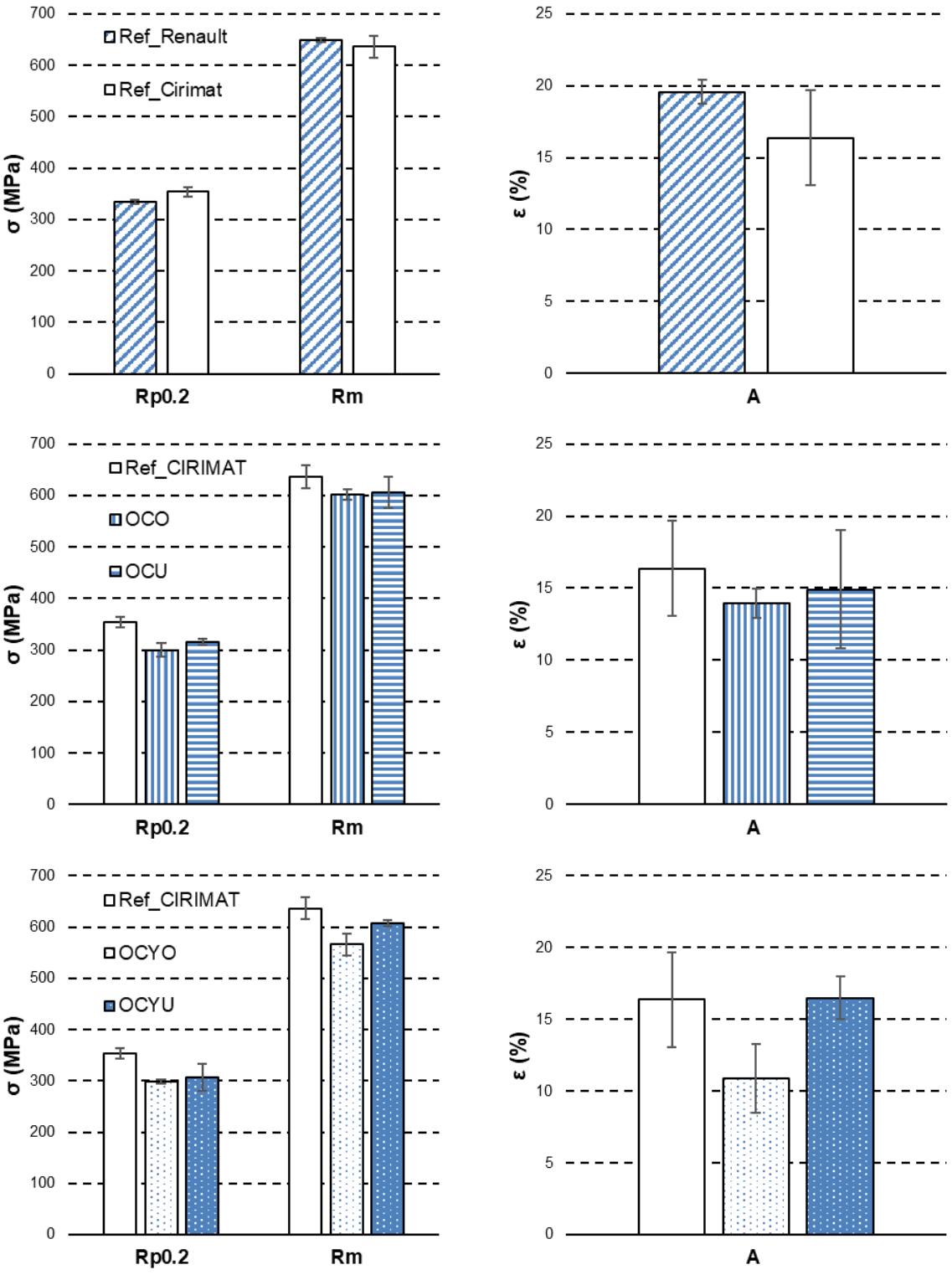



**Figure 248 : Comparaison des valeurs de limite élastique (Rp0,2), de résistance mécanique (Rm) et d'allongement à rupture (A) mesurées à l'état de référence au CIRIMAT avec :**

- **Les valeurs mesurées lors d'une précédente étude de Renault sur le même lot matière d'acier W.Nr. 1.4826Nb**
- **Les valeurs obtenues aux états usiné et oxydé après traitement thermique continu**
- **Les valeurs obtenues aux états usiné et oxydé après traitement thermique cyclique**

Malgré cette modification des mécanismes d'endommagement, les éprouvettes usinées à l'issue du traitement thermique cyclique présentent une diminution des propriétés mécaniques du même ordre qu'après traitement thermique continu (environ 50 MPa), ce qui montre que l'évolution de la microstructure observée à l'échelle microscopique et la modification des mécanismes d'endommagement qui en découle n'a pas ou peu d'influence sur les propriétés mécaniques macroscopiques.

En supposant la présence de nano-précipités de carbure de niobium à l'état brut de coulée comme reporté dans la littérature [28], la diminution des propriétés mécaniques à l'issue des traitements thermiques peut être expliquée par une évolution de ces précipités à 950°C. Ces nano-précipités limitant fortement le mouvement des dislocations pendant la déformation, leur coalescence ou leur dissolution aurait pour conséquence de faciliter la déformation plastique et donc de diminuer les propriétés mécaniques comme cela est observé expérimentalement. Toutefois, cette évolution n'a pas été caractérisée et cette explication reste hypothétique.

Les mesures de fréquence de résonance montrent également que le traitement thermique continu de 50 h à 950°C engendre une augmentation du module de Young de 20 à 30 GPa sur toute la gamme de température étudiée. Ce résultat reste difficilement explicable.

- Effet de l'oxydation

Les propriétés mesurées à l'issue du traitement thermique continu à l'état oxydé et usiné sont du même ordre de grandeur, ce qui montre que l'oxydation continue de la surface sous air ambiant n'a que peu d'influence sur les propriétés mécaniques et notamment l'allongement à rupture.

Le traitement thermique cyclique engendre en revanche une forte diminution de la section et la formation de cratères à la surface des éprouvettes. La présence de ces cratères peut expliquer la réduction de l'allongement à rupture observée à l'état oxydé pour les éprouvettes ayant subi ce traitement thermique.

- Effet de l'orientation des grains

La dispersion de l'écrouissage et des propriétés mécaniques mesurées peut être reliée à la forte taille de grain de la nuance W.Nr. 1.4826Nb. En supposant que le comportement mécanique d'un grain de structure dendritique est anisotrope, et compte tenu que les grains observés sur les barreaux ont une taille pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de millimètres, les fûts d'éprouvette présentent un nombre de grains trop limité pour que le comportement mécanique soit complètement isotrope.

L'écrouissage mesuré dépend donc de l'orientation moyenne des grains sur le fût et la rupture a lieu dans le grain dont l'orientation est la plus défavorable par rapport à la direction de déformation.

Le diamètre des éprouvettes étant encore réduit lors du ré-usinage des éprouvettes après traitement thermique, cet effet est accentué.

## 5.5. Conclusions

L'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques est très variable selon la nature du traitement thermique réalisé. Lors du traitement thermique continu, la couche d'oxyde formée sous air ambiant est fine est protectrice. Son influence sur les propriétés mécanique est alors négligeable. En revanche, lors du traitement thermique cyclique, les couches formées s'écaillent, l'oxydation n'est plus protectrice et devient catastrophique, ce qui engendre une forte perte de section et la formation de « super-nodules » d'oxyde laissant des cratères de taille millimétrique à la surface de l'éprouvette après leur écaillage. La perte de section ne modifie par les propriétés mécanique mais diminue la charge nécessaire à la rupture. La présence de cratère provoque en revanche une diminution de l'allongement à rupture.

Pendant ces deux traitements thermiques différents, l'évolution de la microstructure est très différente. A l'issue du traitement continu, seule une faible précipitation secondaire est observée qui n'a pas ou peu d'influence sur les mécanismes d'endommagement. A l'issue du traitement cyclique, d'une part la précipitation de carbures de chrome secondaires est plus importante et les carbures formés sont de plus forte taille et d'autre part les carbures de chrome primaires coalescent. Lors de la déformation mécanique, des cavités et des fissures apparaissent alors au niveau des carbures de chrome primaires ayant coalescé et la précipitation secondaire augmente fortement la taille des cupules sur le faciès de rupture.

Malgré cette forte différence d'évolution de la microstructure et les modifications des mécanismes d'endommagement qu'elles peuvent engendrer, l'effet des traitements thermiques est le même et se traduit par une chute des propriétés d'environ 50 MPa.

Cette diminution des propriétés ne pouvant s'expliquer par l'évolution de la microstructure observée à l'échelle microscopique, il est possible qu'elle soit due à l'évolution des précipités présents à l'échelle nanométrique. Ces précipités et leur évolution n'ont cependant pas été caractérisés.

# 6. Fatigue thermomécanique

## 6.1. Introduction

Les turbocollecteurs pour lesquels sont utilisés les aciers inoxydables de fonderie sont des pièces bridées et non refroidies dans lesquelles sont canalisés des gaz de combustion à plus de 950°C. L'échauffement de la pièce au contact de ces gaz engendre de fortes contraintes mécaniques. La répétition de cette sollicitation thermomécanique au cours de la vie du véhicule peut engendrer l'apparition de fissures de fatigue thermomécanique dans les zones les plus sollicitées et des déformations irréversibles par fluage de la pièce. Le dimensionnement des turbocollecteurs vis-à-vis de ces mécanismes de fissuration et de déformation nécessite de déterminer l'évolution du comportement mécanique et des mécanismes d'endommagement de ces aciers sur la gamme de température rencontrée en service.

Les données disponibles dans la littérature sur les nuances d'aciers inoxydables austénitiques montrent que leurs propriétés mécaniques et leurs mécanismes d'endommagement varient fortement avec la température.

De la température ambiante à 300-400°C, le comportement est purement plastique et indépendant de la vitesse de déformation. L'écrouissage est alors faible et le comportement stabilisé [46].

Aux températures intermédiaires (500-700°C), le vieillissement dynamique engendre un écrouissage cyclique d'autant plus grand que la vitesse de déformation est faible [25,28,46]. En fatigue oligocyclique, les carbures interdendritiques participent à l'initiation de fissures dans cette gamme de température [25,28].

Au-delà de 700°C, le comportement est visqueux [46] et l'écrouissage diminue avec la vitesse de déformation jusqu'à devenir nul et laisser place à l'adoucissement cyclique aux plus hautes températures du fait de l'activation de la restauration [28]. Lors des sollicitations thermomécaniques, les phénomènes de restauration peuvent annuler l'écrouissage survenu aux températures inférieures, ce qui aboutit à un écrouissage cyclique nul [42].

A ces températures, les endommagements en surface par oxydation et en volume par fluage ne sont plus négligeables et participent aux mécanismes d'initiation et de propagation de fissures [46].

La littérature sur les nuances d'aciers inoxydables de fonderie de type HP alliées au niobium montre que les sollicitations de type fluage et traction à faible vitesse de déformation à haute température engendrent la formation de cavités aux interfaces entre les bras dendritiques et les carbures eutectiques à faible contrainte [193].

Peu de littérature est disponible sur l'effet de l'oxydation sur la résistance à la fatigue oligocyclique ou thermomécanique pour les nuances d'aciers de fonderie. Les études sur la fatigue thermomécanique d'aciers laminés sur éprouvette en V ont cependant montré que la faible résistance à l'oxydation des nuances austénitiques engendrait une très faible résistance à la fatigue thermomécanique lors des sollicitations de type traction à chaud et compression à froid [76] rencontrée en extrados sur ce type d'éprouvette.

Afin de confirmer ce résultat sur la nuance W.Nr. 1.4826Nb, des essais de fatigue thermomécanique comparables ont été réalisés sur éprouvette en V grâce au montage de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle conçu dans le cadre de cette thèse. En complément, l'influence de la teneur en vapeur d'eau de l'air a également été étudié.

Les résultats expérimentaux sont comparés aux champs de contraintes et déformation calculés par la méthode des éléments finis et aux durées de vie calculées à partir du post-traitement de ces champs. Bien que des lois de comportement et des critères de fatigue complexes aient été développés pour ce type de matériaux [27,46,55], ces modèles nécessitent d'importantes bases de données expérimentales. Les calculs ont donc été réalisés avec les lois de comportements élastoplastiques et avec le critère de fatigue énergétique bi-température [62] utilisés industriellement pour cette nuance.

## 6.2. Résultats expérimentaux

### 6.2.1. Conditions d'essais

Le cycle thermique appliqué aux éprouvettes en V en acier W.Nr. 1.4826Nb est représenté sur la Figure 249. Comme pour les cycles thermiques appliqués lors de l'oxydation cyclique, ces cycles sont calibrés pour obtenir environ 1 minute à température maximale +/-10°C par cycle.

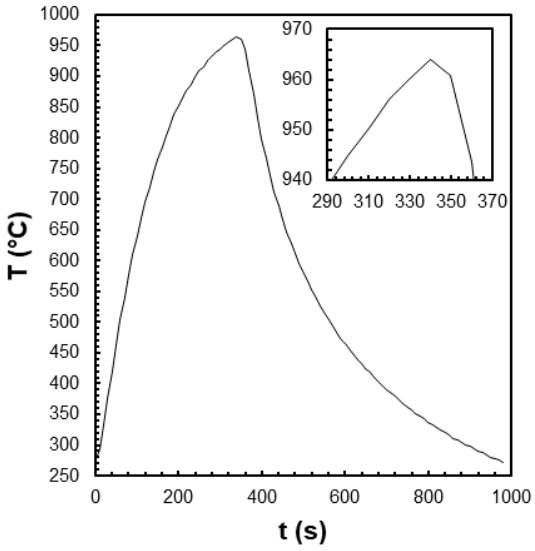



**Figure 249 : Cycle thermique mesuré sur le corps de l'éprouvette en V en acier W.Nr. 1.4826Nb pendant l'essai.**

Les différents essais réalisés et les critères de fin d'essais utilisés des différentes éprouvettes sont résumés dans le Tableau 39.

**Tableau 39 : Conditions expérimentales des essais de fatigue thermomécaniques réalisés sur éprouvette en acier W.Nr. 1.4826Nb**

| Nom de l'essai | Atmosphère | Critère de fin d'essai |
|---|---|---|
| VS1 | Air ambiant | Rupture |
| VS2 | Air ambiant | 100 cycles |
| VH1 | Air + 5 %Vol.H2O | Rupture |

### 6.2.2. Evolution de la fissuration

L'observation de l'intrados et de l'extrados tous les 20 cycles à partir de 10 cycles a permis de suivre la fissuration dans ces deux zones au fil des cycles jusqu'à rupture complète de l'éprouvette. Les photographies prises lors de ces observations pour les essais menés jusqu'à rupture VS1 et VH1 sont présentées sur la Figure 250.

Ces observations montrent que le cycle thermique imposé engendre la fissuration de l'éprouvette en intrados et en extrados.

Lors de l'essai réalisé sous air ambiant, des fissures macroscopiques sont observées à la binoculaire dès 70 cycles à la fois en intrados et en extrados pour l'essai VS1. Pour l'essai VS2, les fissures en intrados sont observées dès 50 cycles mais aucune fissure n'est observée en extrados lors de l'arrêt de l'essai après 100 cycles. Lors de l'essai réalisé sous air humide, des fissures macroscopiques sont observées dès 50 cycles en intrados, mais seulement après 170 cycles en extrados.

La rupture de l'éprouvette est constatée au cycle 223 sous air ambiant et 283 sous air humide, ce qui signifie que la rupture a eu lieu entre 210 et 223 cycles sous air ambiant et entre 270 et 283 cycles sous air humide. La durée de vie à rupture de l'éprouvette est donc plus longue sous air humide que sous air sec d'après ces résultats. Toutefois, un plus grand nombre d'essais serait nécessaire pour valider la répétabilité de ces résultats.

Les observations montrent également que le nombre de fissures varie entre l'intrados et l'extrados de l'éprouvette en V. Dans les deux atmosphères, l'intrados développe un réseau de fissures interconnectées pendant le traitement thermique cyclique alors que l'extrados ne présente qu'un faible nombre de fissures avec peu de ramifications.

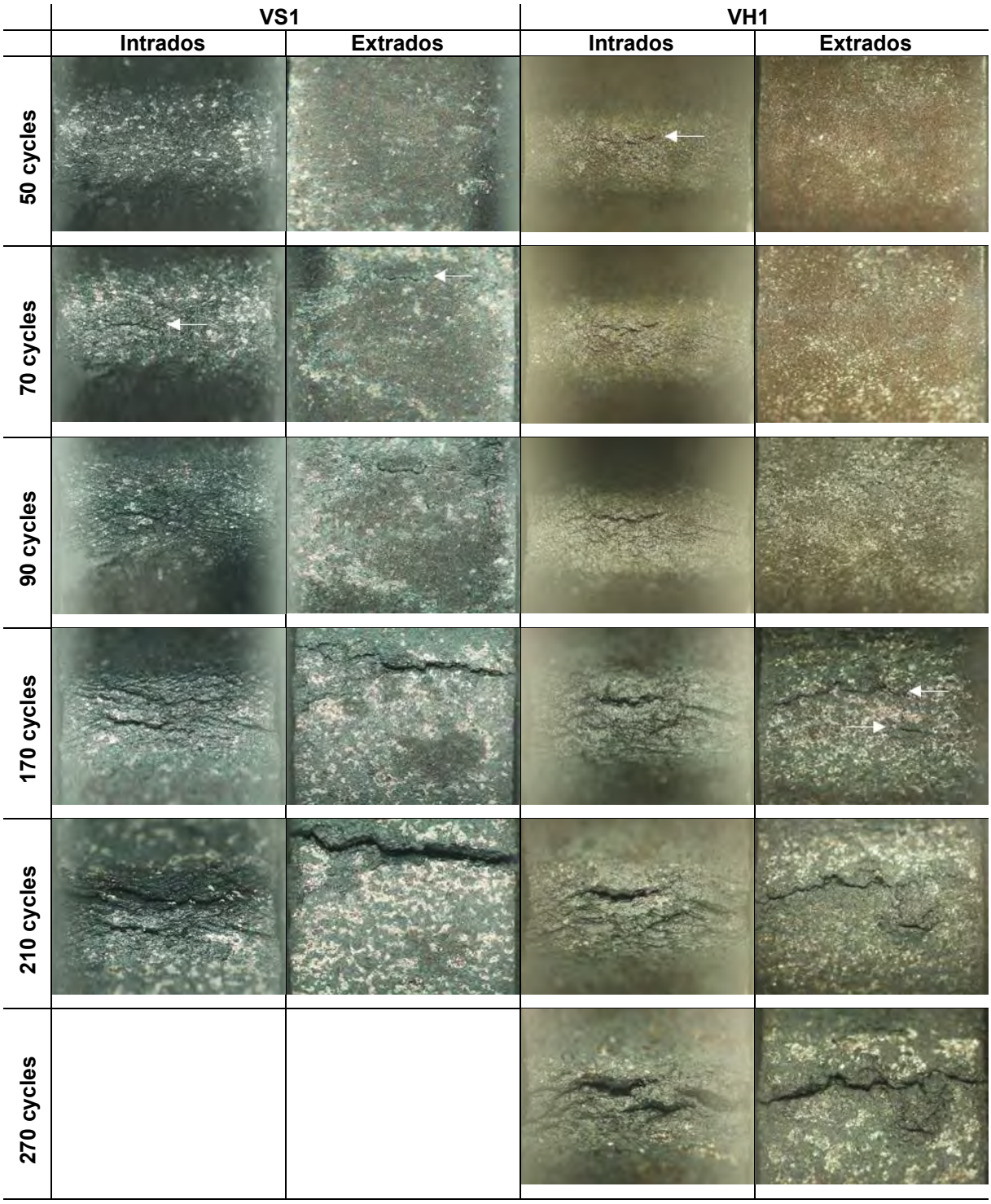



**Figure 250 : Photographies de l'intrados et de l'extrados de l'éprouvette en V au cours des traitements thermiques cycliques réalisés sous air ambiant (VS1) et sous air humide (VH1)**

### 6.2.3. Faciès

Les faciès observés à l'issue de la rupture des éprouvettes sont présentés sur la Figure 251. Ces faciès sont complétement oxydés car les éprouvettes sont sorties du banc quelques cycles après leur rupture réelle.

Trois zones peuvent être identifiées sur ces faciès :

- Une zone de propagation des fissures initiées en intrados notée 1
- Une zone de propagation des fissures initiées en extrados notée 2
- Une zone de rupture brutale finale notée 3

La zone de propagation de fissure initiée en intrados (1) est de faible étendue devant la zone de propagation des fissures initiées en extrados (2) dans les deux atmosphères. La zone de propagation des fissures initiées en intrados (1) est plus petite pour l'essai réalisé sous air ambiant (VS1) que pour l'essai sous air humide (VH1).

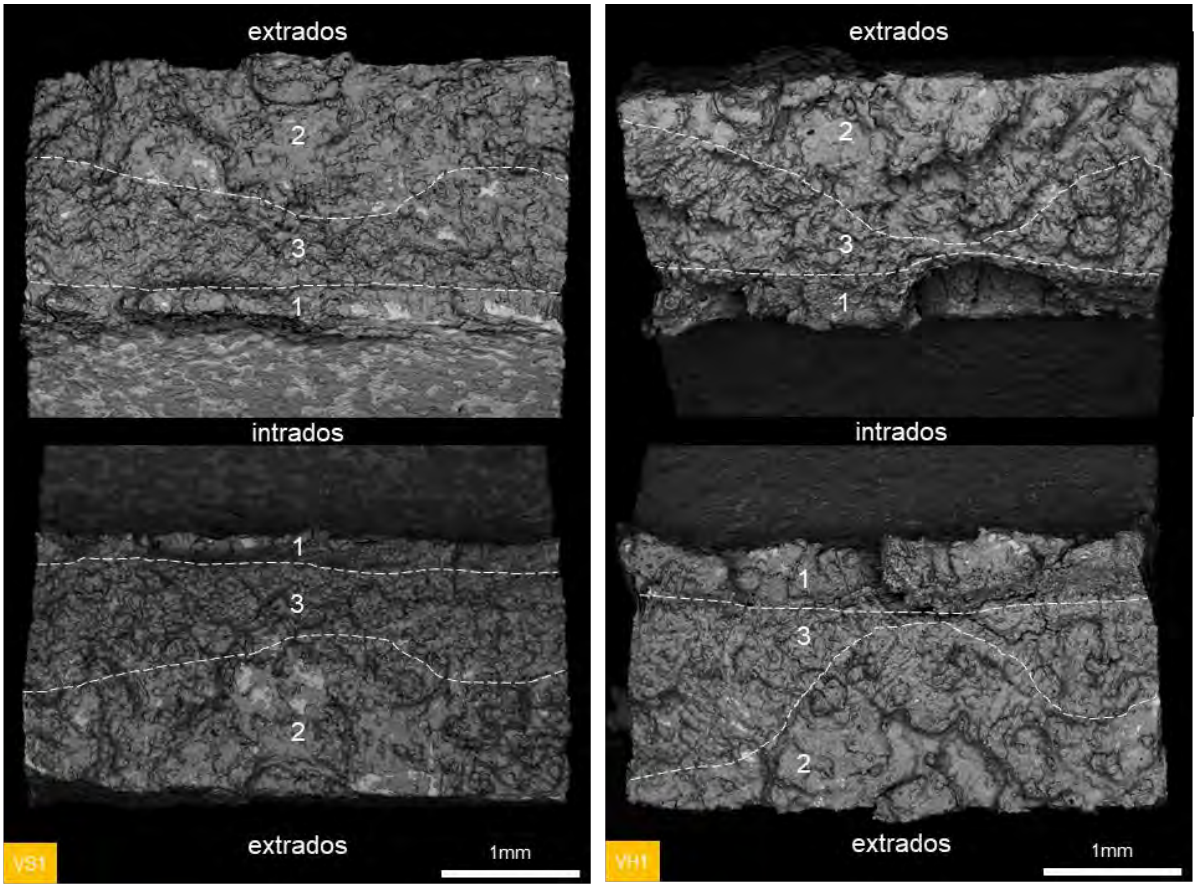



**Figure 251 : Faciès de rupture obtenus sous air ambiant (VS1) et humide (VH1)**

Les zones 2 étant plus grandes que les zones 1, la durée de vie à rupture de l'éprouvette dépend du nombre de cycles à initiation des fissures en extrados et de leur vitesse de propagation.

La plus longue durée de vie à rupture de l'éprouvette VH1 peut donc être expliquée par un plus grand nombre de cycles à initiation de fissures et une propagation de fissure plus lente en extrados.

### 6.2.4. Oxydation et initiation de fissures

Afin de mieux comprendre les différences de durée de vie entre les deux éprouvettes et l'influence potentielle de l'oxydation, des sections transverses ont été réalisées sur les différentes éprouvettes dans le but d'observer les couches d'oxyde et les fissures secondaires présentes en intrados et extrados.

#### 6.2.4.1. Air ambiant

- Intrados

L'observation de la surface intrados de l'éprouvette VS2 après 50 cycles sur la Figure 252 montre qu'un réseau de fissures est formé dans la couche d'oxyde. Toutefois, une observation à plus fort grossissement montre que certaines de ces fissures se propagent également dans le substrat.

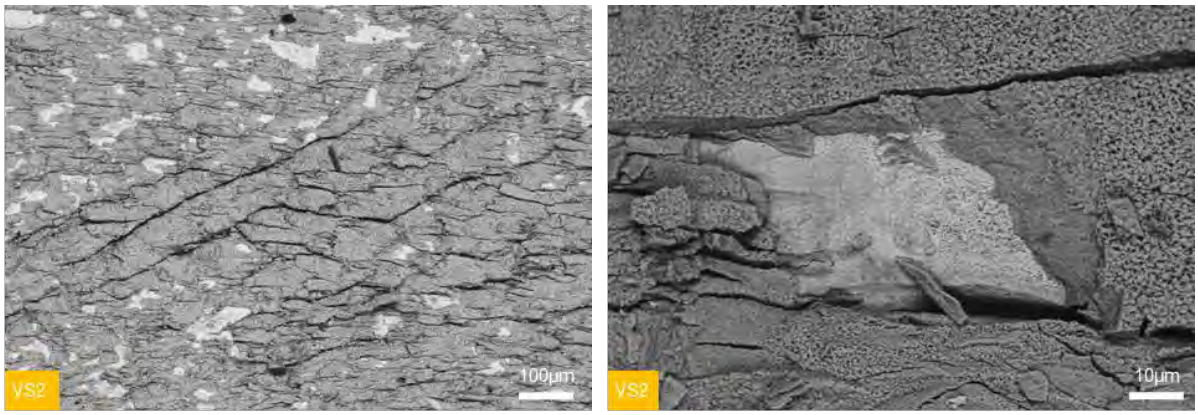



**Figure 252 : Observation des fissures initiées en intrados sur la surface de l'éprouvette VS2 après 50 cycles au MEB en électrons rétrodiffusés**

L'observation de la section transverse de l'intrados après 100 cycles sur la Figure 253 montre que les fissures observées à 50 cycles se sont propagées et mesurent entre 50 et 100 microns. Ces fissures sont remplies d'oxyde fissuré et se propagent indépendamment de la microstructure.

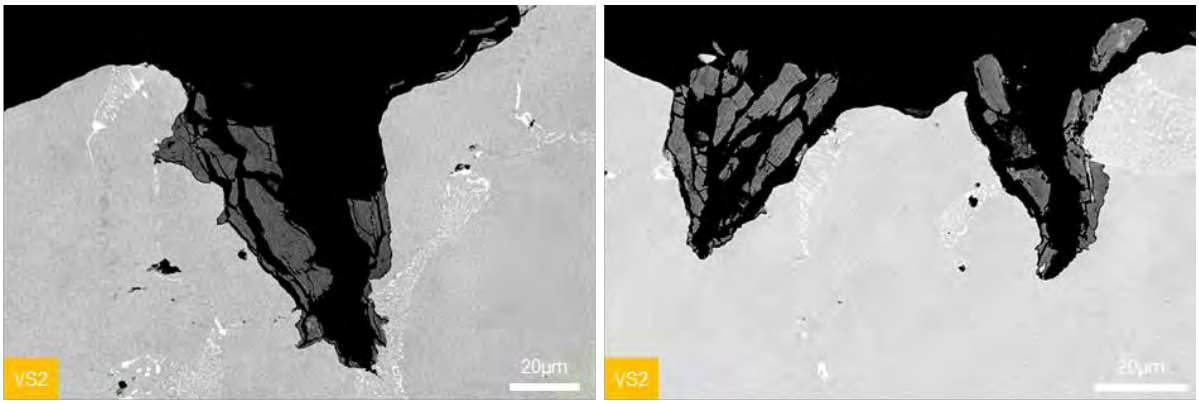



**Figure 253 : Observation des fissures initiées en intrados sur la section transverse de l'éprouvette VS2 après 100 cycles au MEB en électrons rétrodiffusés**

Sur l'éprouvette VS1, le nombre de fissures secondaires en intrados est faible et ne permet pas d'observer l'initiation de fissures.

Les couches d'oxyde présentes à la surface sont peu adhérentes et s'écaillent largement (cf. Figure 252). Après 100 cycles, l'épaisseur de cette couche est très variable mais peut atteindre la centaine de microns. La Figure 254 montre que cette couche est duplex et présente une couche interne de structure stratifiée et une fine couche externe. La structure de cette couche est semblable à celle observée lors de la campagne d'oxydation cyclique sous air ambiant et montre que les cycles thermiques appliqués entraînent la ruine de la couche d'oxyde formée.

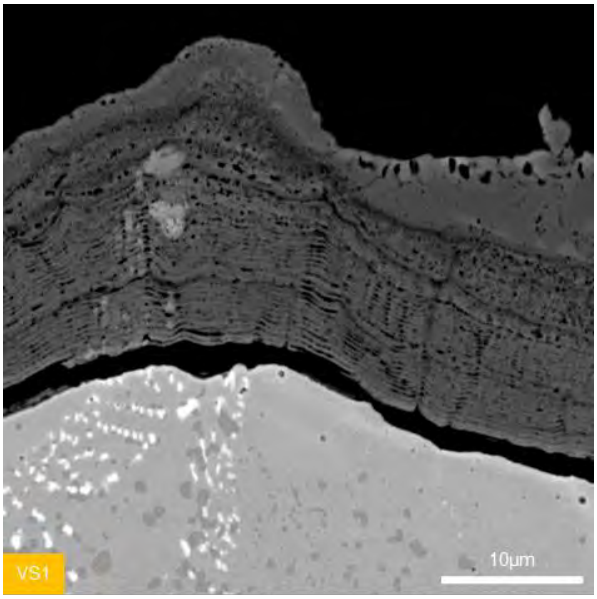



**Figure 254 : Observation des couches d'oxyde formées en intrados de l'éprouvette VS1 au MEB en électrons rétrodiffusés**

- Extrados

Les modes de fissurations observés en extrados sur les éprouvettes VS1 et VS2 sont différents.

Sur l'éprouvette VS2, aucune initiation de fissures n'est observée en surface à l'issue des 100 cycles. Pourtant, comme le montre la Figure 255, des intrusions d'oxyde de plusieurs dizaines de microns en forme de coin sont observées à la surface. Ces intrusions se forment principalement au milieu des bras dendritiques mais également au niveau des zones interdendritiques. Leur propagation semble indépendante de la microstructure.

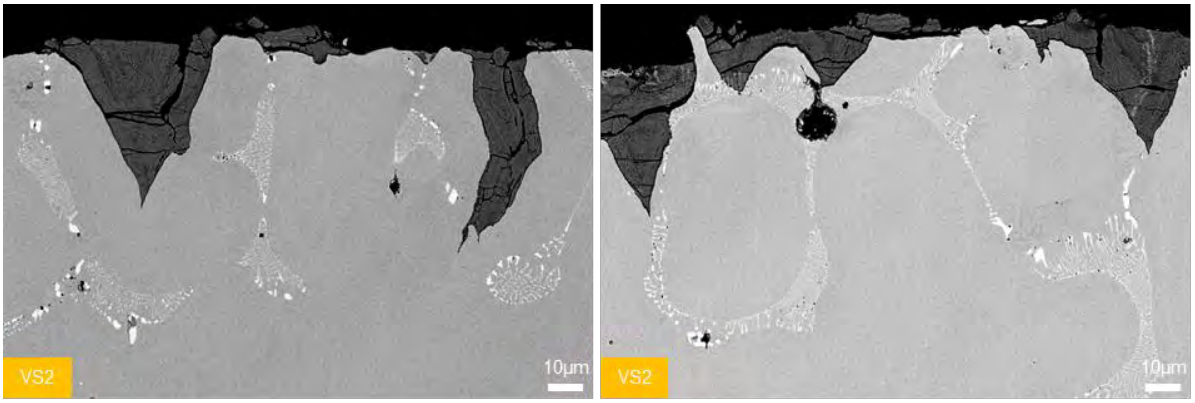



**Figure 255 : Intrusions d'oxyde observée en extrados de l'éprouvette VS2 au MEB en électrons rétrodiffusés**

Sur l'éprouvette VS1, la surface extrados présente de nombreuses intrusions d'oxyde le long des carbures interdendritiques qui se prolongent par la formation de porosités dans les zones interdendritiques.

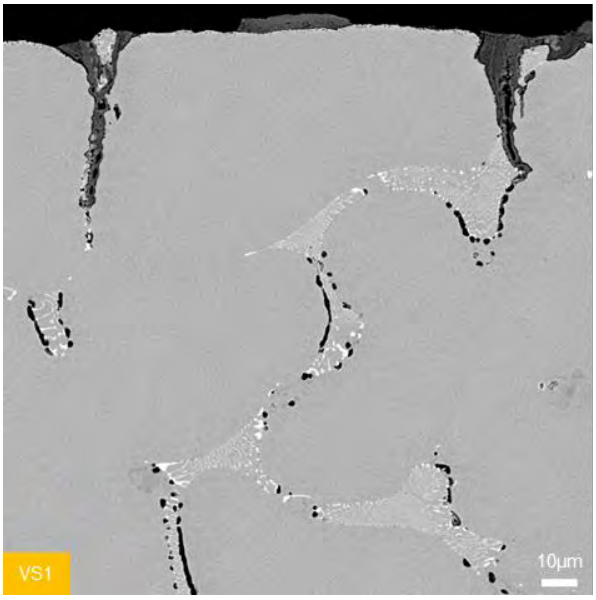



**Figure 256 : Intrusions d'oxydes observées en extrados de l'éprouvette VS1 au MEB en électrons rétrodiffusés**

Les couches d'oxyde formées en extrados sur les deux éprouvettes ne sont pas ou peu adhérentes et l'épaisseur d'oxyde restant adhérent est faible (<10 µm)

#### 6.2.4.2. Air humide

Les couches d'oxyde formées en intrados sous air humide sont en grande partie écaillées. Cette couche est duplex et présente une partie interne qui reste en général adhérente et une partie externe largement écaillée (cf. Figure 257). Aucun essai interrompu n(ayant été réalisé sous air humide, l'initiation de fissures en intrados sous air humide n'a pas été observée.

La surface extrados de l'éprouvette oxydée sous air humide ne présente pas d'intrusions d'oxyde le long des carbures eutectiques comme observé en volume mais des intrusions de la couche d'oxyde interne issue de l'oxydation catastrophique au milieu des bras dendritiques (cf. Figure 258). Ces intrusions ne sont toutefois pas observées en grand nombre.

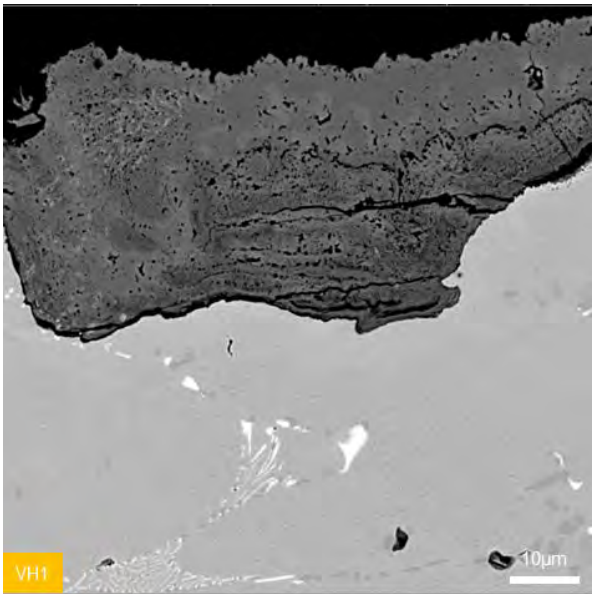



**Figure 257 : Observation des couches d'oxyde formées en intrados de l'éprouvette VH1 au MEB en électrons rétrodiffusés**

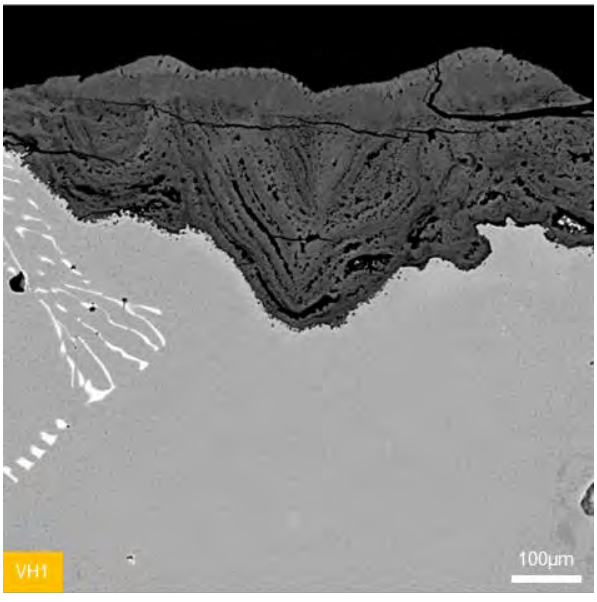



**Figure 258 : Intrusion d'oxyde observée en extrados de l'éprouvette VH1 au MEB en électrons rétrodiffusés**

### 6.2.5. Fissuration et endommagement

#### 6.2.5.1. Intrados

Les zones intrados des éprouvettes menées jusqu'à rupture sont présentées sur la Figure 259 et la Figure 260.

Sur chacune des éprouvettes, une seule fissure secondaire est observée en dehors de la fissure principale. Ces fissures présentent des couches d'oxyde de plusieurs dizaines de microns qui se sont en grande partie écaillées lors de la préparation. La propagation de ces fissures semble indépendante de la microstructure.

Ces fissures s'accompagnent d'un endommagement en volume dans les bras dendritiques, aux interfaces entre les bras dendritiques et au niveau des inclusions.

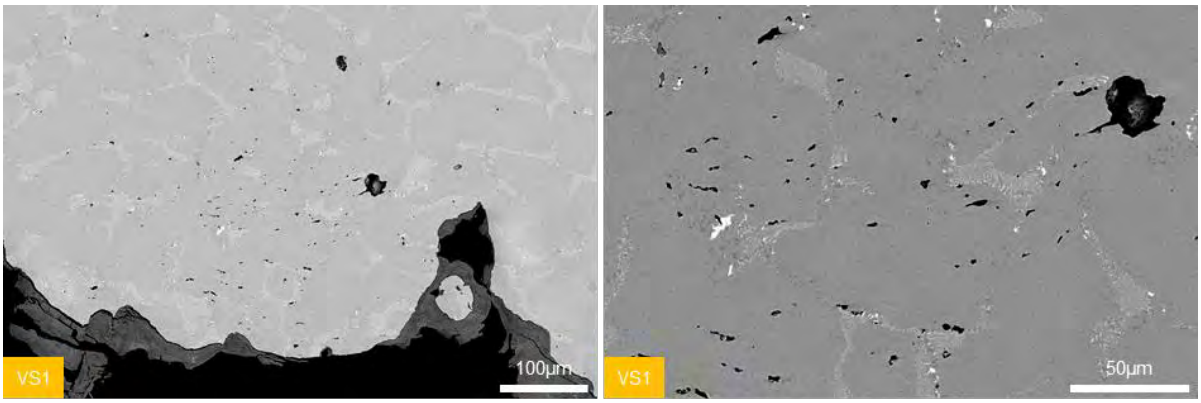



**Figure 259 : Fissure secondaire et endommagement en volume observés sur la partie intrados de la section transverse de l'éprouvette VS1 au MEB en électrons rétrodiffusés**

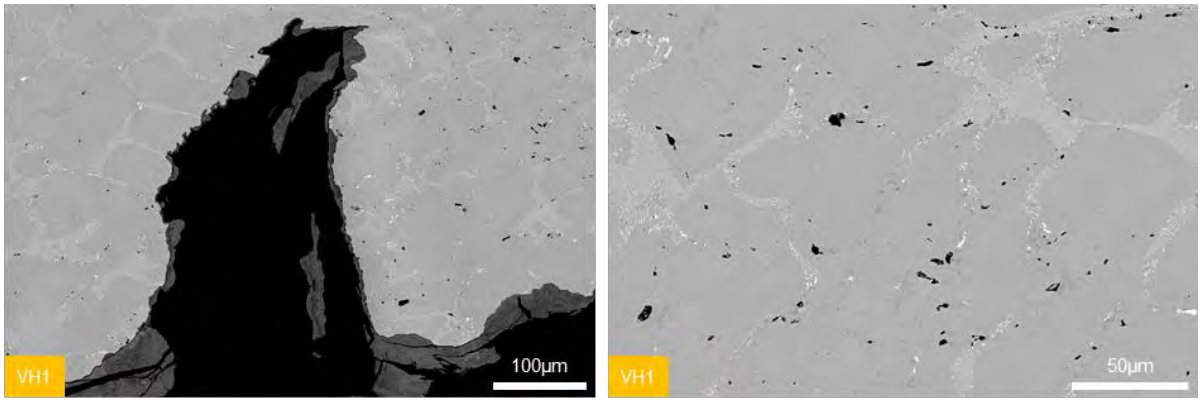



**Figure 260 : Fissure secondaire et endommagement en volume observés sur la partie intrados de la section transverse de l'éprouvette VH1 après rupture au MEB en électrons rétrodiffusés**

#### 6.2.5.2. Extrados

Les zones extrados des éprouvettes VS1 et VH1 sont présentées sur la Figure 261 et la Figure 262.

Sur l'éprouvette VS1, la fissure principale est largement oxydée après rupture de l'éprouvette et s'accompagne d'intrusions d'oxyde le long des carbures eutectiques dans les zones interdendritiques. Dans le reste de la zone extrados, des porosités sont observés aux interfaces des zones interdendritiques et bras dendritiques.

Sur l'éprouvette VH1, la fissure principale présente une couche d'oxyde de plus de 10 microns d'épaisseur qui s'est largement fissurée et écaillée lors de la préparation. Cette couche croît préférentiellement au milieu des bras dendritiques le long de la fissure. Cette couche s'accompagne d'une oxydation des zones interdendritiques aux interfaces avec les bras dendritiques sous les couches d'oxyde de la fissure. Plus en profondeur, ces interfaces ne sont plus oxydées mais présentent des porosités comme sur l'éprouvette VS1.

De façon générale, ces porosités forment des lignes perpendiculaires à la direction de sollicitation.

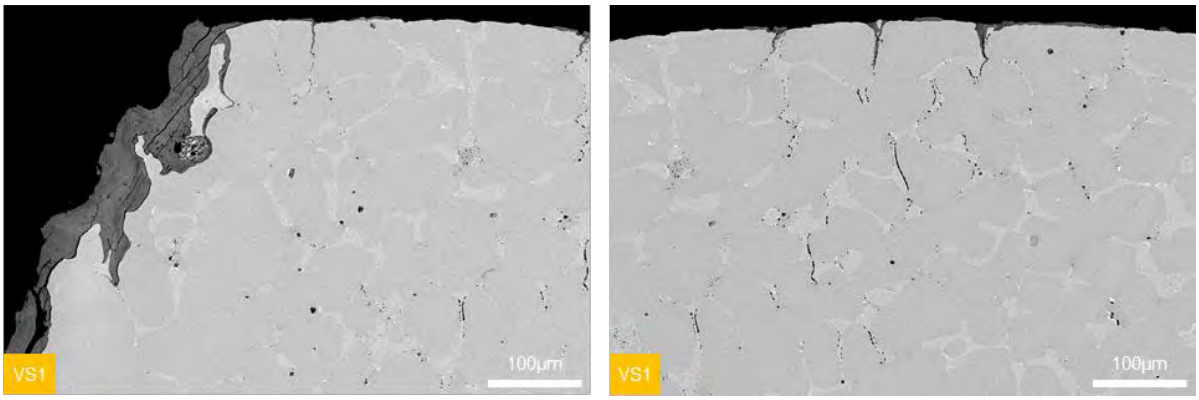



**Figure 261 : Fissure principale observée en extrados de l'éprouvette VS1 au MEB en électrons rétrodiffusés**

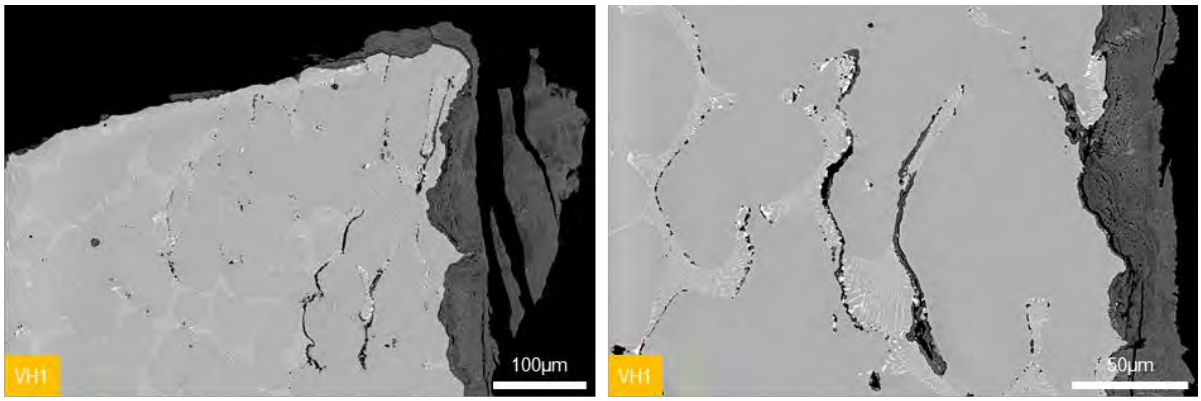
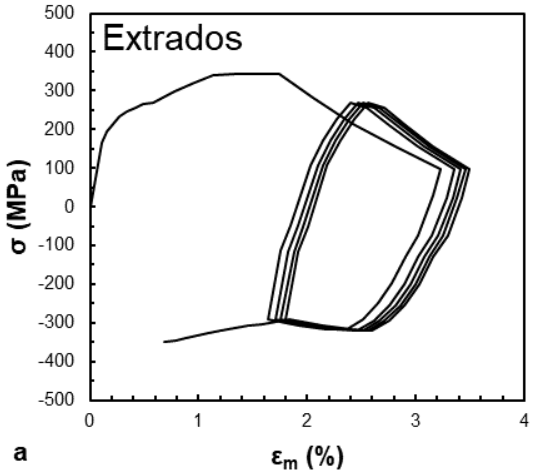
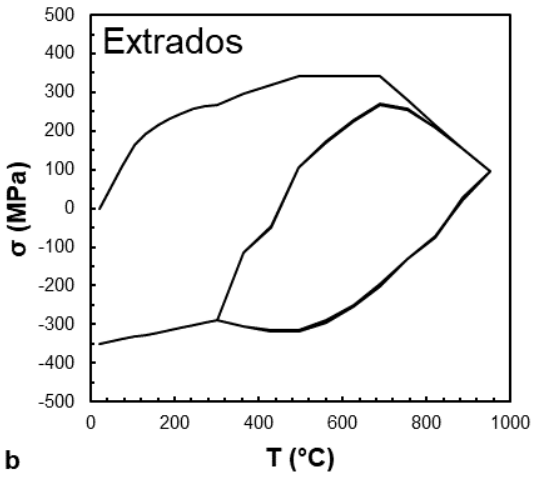



**Figure 262 : Fissure principale et endommagement en volume observés sur la partie extrados de la section transverse de l'éprouvette VH1 après rupture au MEB en électrons rétrodiffusés**

## 6.3. Calculs



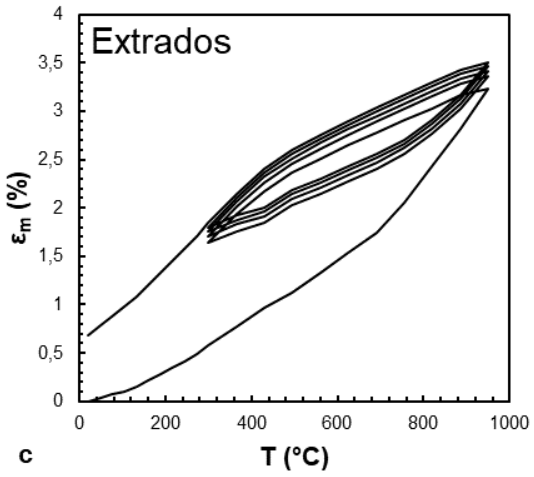
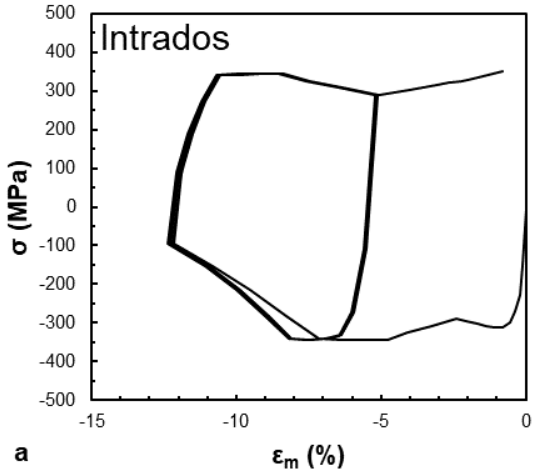
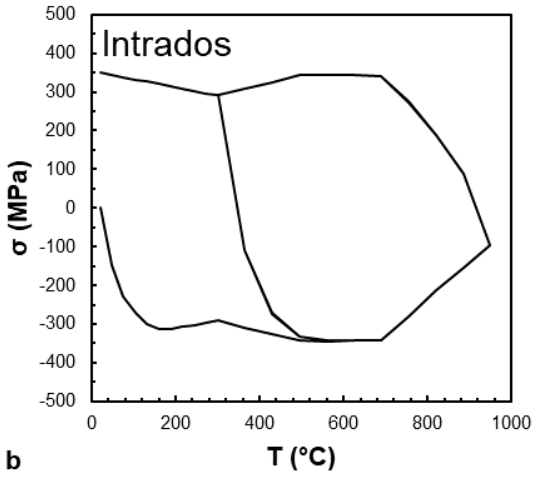




**Figure 263 : Courbes contrainte - déformation mécanique (a), contrainte en fonction de la température et déformation mécanique en fonction de la température (c) en extrados**



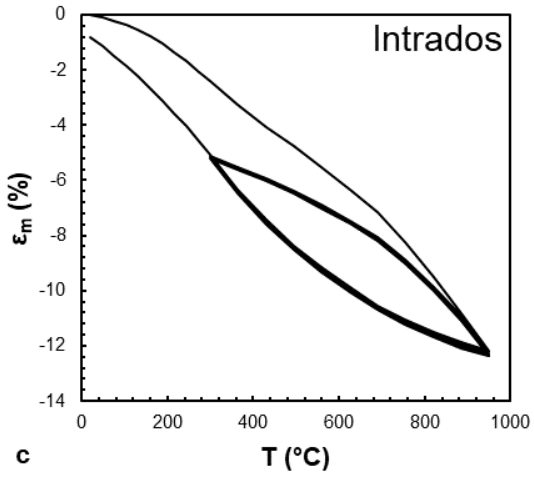




**Figure 264 : Courbes contrainte - déformation mécanique (a), contrainte en fonction de la température et déformation mécanique en fonction de la température (c) en intrados**

Du fait de la géométrie en V, les contraintes et les déformations sont concentrées dans le fond et le sommet du V et sont beaucoup plus importantes que celles imposées sur éprouvette plane à conditions aux limites thermomécaniques équivalentes. Les cycles thermomécaniques rencontrés en intrados et en extrados sont présentés sur la Figure 263 et la Figure 264. Les champs de contrainte de Von Mises signées calculés à la fin de la première montée en température jusqu'à 950°C et à la fin du premier refroidissement jusqu'à 300°C sont présentés sur la Figure 265.

D'après ces calculs, la déformation mécanique atteint 12% en compression en intrados et environ 3 % en traction en extrados lors de la première montée en température jusqu'à 950°C. L'amplitude de déformation mécanique est d'environ 1,5% en extrados et 7 % en intrados sur les cycles thermiques 300-950°C. Cette déformation mécanique atteint presque 3% en extrados et 11% en intrados sur les cycles entre la température ambiante et 950°C.

Les contraintes sont de l'ordre de 100 MPa à température maximale et 290 MPa à température minimale. Les valeurs maximales de contraintes sont rencontrées entre 500 et 700°C en intrados et en extrados et ne dépassent pas les 350 MPa. Ces contraintes sont exercées sur le fond du V mais également sur une partie des bras. La déformation plastique est en revanche localisée au fond et au sommet du V.

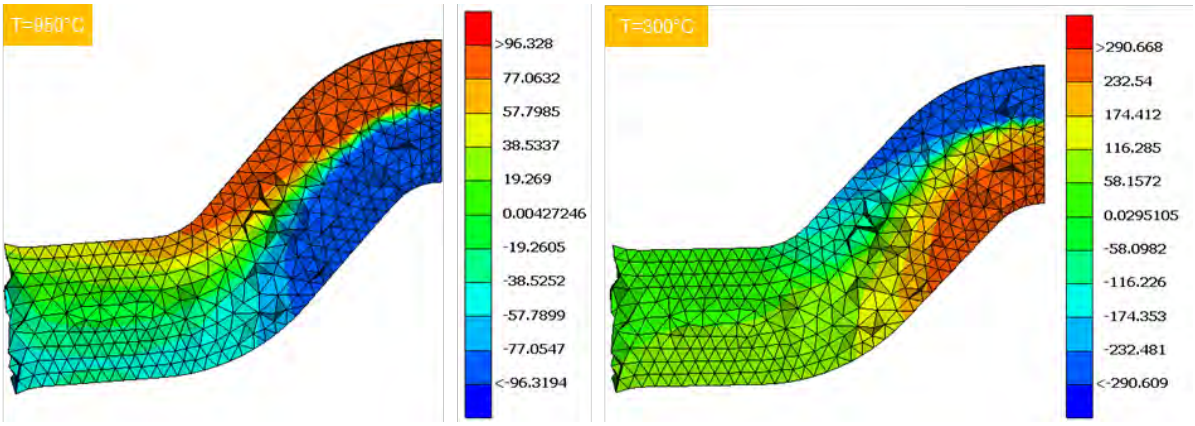



**Figure 265 : Champ de contraintes de Von Mises signées (SVM) calculés à la fin du chauffage à 950°C et à la fin du refroidissement à 300°C**

Ces contraintes et déformations locales s'accompagnent d'une déformation globale qui se traduit par une rotation des têtes d'éprouvette autour de l'axe des alésages à température maximale comme le montre la déformée de l'éprouvette présentée sur la Figure 266.

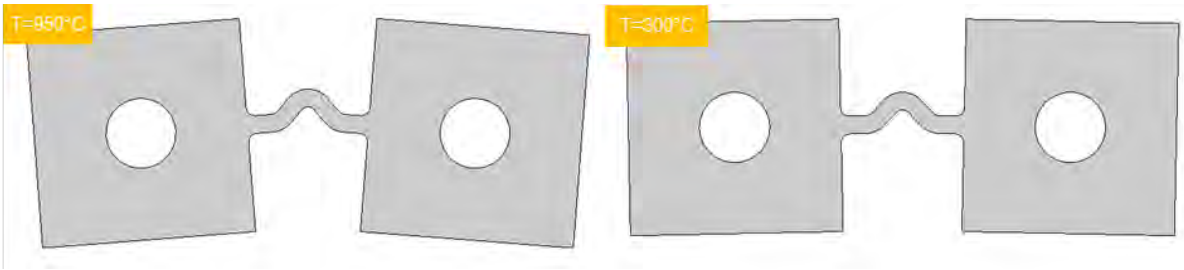



**Figure 266 : Déformées à l'échelle 1 de l'éprouvette calculées à la fin du chauffage à 950°C et à la fin du refroidissement à 300°C**

Cette rotation à haute température est observée expérimentalement. En revanche, l'éprouvette VS2 démontée à 100 cycles présentée sur la Figure 267 montre que la déformation rémanente après refroidissement à température ambiante est beaucoup plus élevée que celle calculée au premier cycle. Cette forte déformation de l'éprouvette peut être liée à l'effet rochet observé sur les boucles contraintes déformation en extrados ou à une déformation inélastique irréversible de type fluage non prise en compte dans les lois de comportement.




**Figure 267 : Déformée de l'éprouvette observée lors du démontage après 100 cycles entre 300 et 950°C**

Du fait de ces très fortes déformations plastiques, les durées de vie à initiation de fissures calculées, reportées sur la Figure 268, montrent que l'initiation de fissures est plus rapide en intrados qu'en extrados. La durée de vie calculée en intrados est de seulement 5 cycles alors qu'elle est supérieure à 80 cycles en extrados.

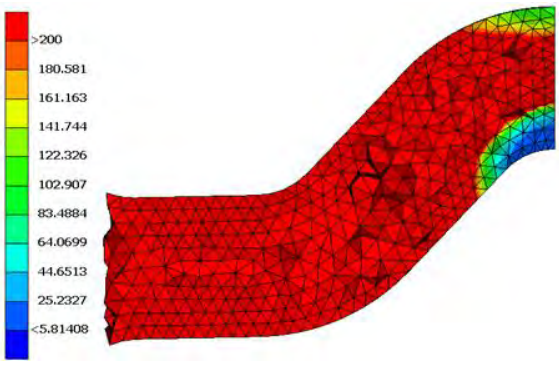



**Figure 268 : Nombre de cycles à initiation de fissures calculés sur les éléments du V représentés**

## 6.4. Discussion

### 6.4.1. Initiation de fissures

- Extrados

L'initiation de fissures en extrados est observée sous air ambiant après 70 cycles lors de l'essai VS1 mais n'est pas observée à l'issue des 100 cycles de l'essai VS2. Sous air humide, cette initiation est observée après 170 cycles.

Cette forte différence de nombres de cycles à initiation de fissures en extrados observée entre les essais sous air ambiant et humide, mais également entre les différents essais réalisés sous air ambiant, suggère que le mécanisme d'initiation n'est pas seulement influencé par l'environnement mais également par la dispersion des caractéristiques du matériau d'une éprouvette à une autre.

Cette hypothèse est renforcée par l'observation des sections transverses des éprouvettes et de deux mécanismes de formation d'intrusions d'oxydes observées en extrados. Dans un cas, des intrusions d'oxydes sont formées principalement au cœur des bras dendritiques et se propagent indépendamment de la microstructure. Dans l'autre cas, ces intrusions sont formées et se propagent dans les zones interdendritiques.

La principale hypothèse permettant d'expliquer l'existence de mécanismes si différents est la différence d'orientation des grains dans le V d'une éprouvette à une autre. Avec une section de 4*2mm$^2$, le corps de l'éprouvette en V est de petite dimension par rapport aux grains observés sur les barreaux dans lesquels ont été usinées les éprouvettes. Le nombre de grains dans le fond du V où sont concentrées les contraintes et les déformations est donc très faible. L'orientation de ces grains pouvant avoir une influence sur le comportement en oxydation et le comportement mécanique, il y a de fortes chances pour qu'elle influence également les mécanismes d'initiation de fissures.

Ces deux mécanismes d'intrusions des couches d'oxyde dans la matrice peuvent expliquer l'initiation de fissures en extrados sous air ambiant.

Sous air humide, des intrusions de la couche d'oxyde au milieu des bras dendritiques sont observées par endroit. Toutefois, l'absence d'essai interrompu dans cette atmosphère et le peu d'essais réalisés

ne permettent pas d'identifier clairement le mécanisme d'initiation de fissures en extrados dans cette atmosphère.

- Intrados

En comparaison, l'initiation de fissures en intrados a toujours lieu après 50-70 cycles, ce qui montre que le mécanisme d'initiation de ces fissures est indépendant de l'atmosphère et de l'orientation des grains.

L'observation de la surface intrados de l'essai interrompu à 50 cycles montre que ces fissures sont principalement dans la couche d'oxyde mais certaines pénètrent dans la matrice. Bien qu'il apparaisse clairement que les fissures de la couches d'oxyde soient provoquées par la déformation de l'éprouvette, il reste difficile d'établir si les fissures observées dans la matrice à ce stade sont issues de la fissuration de la couche d'oxyde ou de la sollicitation mécanique seule.

### 6.4.2. Endommagement en volume

La fissuration en intrados s'accompagne de formation de porosités au sein des dendrites, autour des inclusions et autour des interfaces entre les bras dendritiques et les carbures eutectiques.

Au vu de la sollicitation thermomécanique et de l'amplitude de la déformation mécanique en intrados, la formation de ces porosités ne peut être issue que de la déformation plastique en traction à froid.

La fissuration en extrados s'accompagne de formation de lignes de cavités le long des interfaces entre les bras dendritiques et les carbures eutectiques orientées perpendiculairement à la direction de sollicitation. Par analogie avec les endommagements observés en fluage à haute température sur des nuance de structure similaire [193], la formation de ces cavités peut être reliée à la sollicitation en traction à chaud et au mécanisme de déformation par fluage qui en résulte.

### 6.4.3. Propagation de fissures

L'observation des faciès de rupture montre que la durée de vie à rupture de l'éprouvette est déterminée par l'initiation et la propagation de fissures en extrados.

Les facies montrent en effet que les fissures initiées en intrados sont de petite taille par rapport à celles initiées en extrados. L'initiation des fissures en extrados étant observée au même nombre de cycles qu'en intrados ou après, la propagation de fissure est plus rapide en extrados qu'en intrados.

Cette forte vitesse de propagation en extrados peut être expliquée par la présence des porosités aux interfaces des bras dendritiques et des carbures eutectiques formées par fluage à haute température.

La propagation des fissures en intrados est indépendante de la microstructure

### 6.4.4. Modélisation

La loi de comportement utilisée pour les calculs réalisés lors du dimensionnement du montage et des calculs par éléments finis sur la géométrie finale est de type élastoplastique à écrouissage cinématique non-linéaire. Cette loi ne prend pas en compte le comportement visqueux des aciers apparaissant au-delà de 700-800°C [46].

La comparaison entre les courbes contraintes - déformation mécanique mesurées pendant un essai TMF de type traction à froid – compression à chaud (OP-TMF) sur la gamme de température 300-850°C et les résultats de calculs avec cette loi de comportement est présentée sur la Figure 269. Cette comparaison montre que cette loi de comportement ne décrit pas correctement le comportement mécanique de la nuance W.Nr. 1.4826Nb en cycle anisotherme.

Pour le cycle thermomécanique considéré, la loi ne parvient pas à décrire correctement la compression à chaud et l'écrouissage cyclique ayant lieu entre le premier cycle et le cycle à mi durée de vie de l'éprouvette. Si la mauvaise description de la compression à chaud semble pouvoir être corrigée en prenant en compte la viscosité à haute température, la modélisation de l'écrouissage cyclique sur un cycle anisotherme est un problème plus complexe à résoudre.

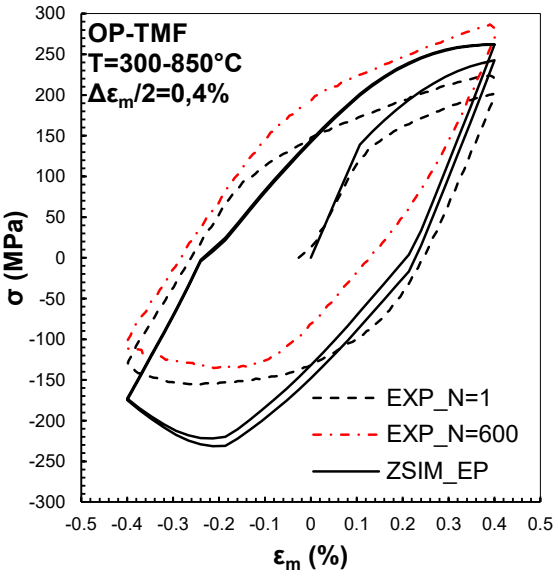



**Figure 269 : Comparaison entre les boucles contrainte – déformation mécanique issues de premier cycle et du cycle à demi-vie (N=600) d'un essai OP-TMF réalisé sur la nuance W.Nr. 1.4826Nb avec les résultats de calculs mécaniques réalisés sur ZSIM avec la loi de comportement élastoplastique utilisée**

Les calculs effectués avec cette loi sur l'éprouvette en V montrent que la contrainte et la déformation sont concentrées dans le fond et le sommet du V, ce qui correspond à la réalité. En revanche, l'amplitude des contraintes et des déformations calculées est difficilement vérifiable. La rotation des têtes d'éprouvette à haute température est toutefois observée pendant l'essai, ce qui montre que les fortes déformées calculées sont réalistes.

En revanche, l'essai interrompu montre qu'une forte déformation rémanente subsiste après retour à température ambiante après 100 cycles. Cette déformation rémanente montre que des déformations irréversibles s'accumulent de cycle en cycle, par fluage ou par rochet comme les boucles contrainte - déformation calculée en extrados le suggèrent.

Les durées de vie à initiation de fissures calculées en extrados sont plus élevées que celles calculées en intrados, ce qui est cohérent avec les résultats de l'essai VH1 mais pas VS1. Toutefois, au vu du faible nombre d'essais réalisés, il est difficile d'évaluer la représentativité des calculs.

## 6.5. Conclusions

Le montage en carbure de silicium conçu et dimensionné pour réaliser des essais de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle a été utilisé avec succès avec des éprouvettes en acier W.Nr. 1.4826Nb.

L'éprouvette en V permet d'obtenir sur une même éprouvette la fissuration issue de deux chargements thermomécaniques différents : traction à froid – compression à chaud en intrados et compression à froid – traction à chaud en extrados. L'utilisation d'un banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlé a permis de réaliser les essais sous air ambiant et sous air humide pour étudier l'influence de l'atmosphère sur la fissuration en fatigue thermomécanique.

Les essais réalisés ont montré que la fissuration avait lieu à la fois en intrados et en extrados sur la nuance W.Nr. 1.4826Nb. L'initiation de fissures en intrados a lieu dans les 50-70 premiers cycles par propagation des fissures de la couche d'oxyde dans le substrat. L'initiation de fissures en extrados est en revanche plus dispersée et semble être le résultat de différents mécanismes selon l'orientation des grains et l'atmosphère. De façon générale, le peu d'essais réalisés ne permet pas d'identifier clairement les mécanismes d'initiation de fissures.

Le suivi de la fissuration et l'observation des faciès montrent en revanche que la propagation des fissures initiées en extrados est beaucoup plus rapide qu'en intrados et que la durée de vie à rupture des éprouvettes est déterminée par l'initiation de fissures en extrados.

Cette initiation de fissures en extrados étant beaucoup plus lente sous air humide que sous air ambiant, la durée de vie à rupture obtenue sous air humide est beaucoup plus élevée que celle mesurée sous air ambiant. Toutefois, des essais de répétabilité sont nécessaires pour confirmer cette tendance.

Les calculs par éléments finis réalisés permettent d'évaluer les champs de contraintes et de déformation sur l'éprouvette et montrent que la géométrie du V engendre de très fortes amplitudes de déformation mécanique et donc de fortes déformations plastiques, ce qui explique le faible nombre de cycles à initiation de fissures. Les valeurs calculées sont cependant à prendre avec précaution car la précision des lois de comportement utilisées sur cycle anisotherme est faible.

# 7. Représentativité

## 7.1. Introduction

Afin de déterminer la représentativité du matériau étudié et des essais réalisés, un turbocollecteur ayant subi un essai de validation sur banc moteur a été récupéré pour être expertisé.

Le modèle de turbocollecteur en question est monté sur les moteurs à essence H4Bt 400 et a subi un essai de validation sur banc moteur de type « Choc Thermique Face Echappement » (CTFE) afin de valider l'utilisation de la nuance W.Nr. 1.4826Nb sur cette pièce. Les expertises réalisées portent sur la composition du matériau, sa microstructure, l'oxydation des parois et la fissuration.

Le cycle thermique mesuré en peau externe pendant l'essai CTFE ainsi que le calcul du champ de température maximal sur la pièce pendant l'essai permettent d'évaluer la sollicitation thermique de la pièce expertisée. La localisation des fissures est comparée aux résultats des calculs mécaniques réalisés lors du dimensionnement. L'étude de l'oxydation à chaud sur les pièces expertisées permet d'évaluer l'effet des gaz d'échappement.

## 7.2. Sollicitation

Pendant l'essai CTFE, le moteur H4Bt 400 sur lequel est monté le turbocollecteur alterne les périodes à puissance maximale et les périodes de frein moteur.

Pendant les périodes à puissance maximale, la température des gaz de combustion en sortie de culasse (TAVT) est de 980°C. Pendant la période de frein moteur, la combustion n'a pas lieu et les cylindres et turbocollecteur sont balayés par de l'air frais. Ce cycle est répété 3000 fois et l'essai est interrompu tous les 100 cycles pour inspecter la pièce.

L'évolution de la température maximale mesurée en peau extérieure du turbocollecteur pendant un cycle CTFE et l'histogramme des durées cumulées à haute température à l'issue de l'essai sont présentés sur la Figure 270.

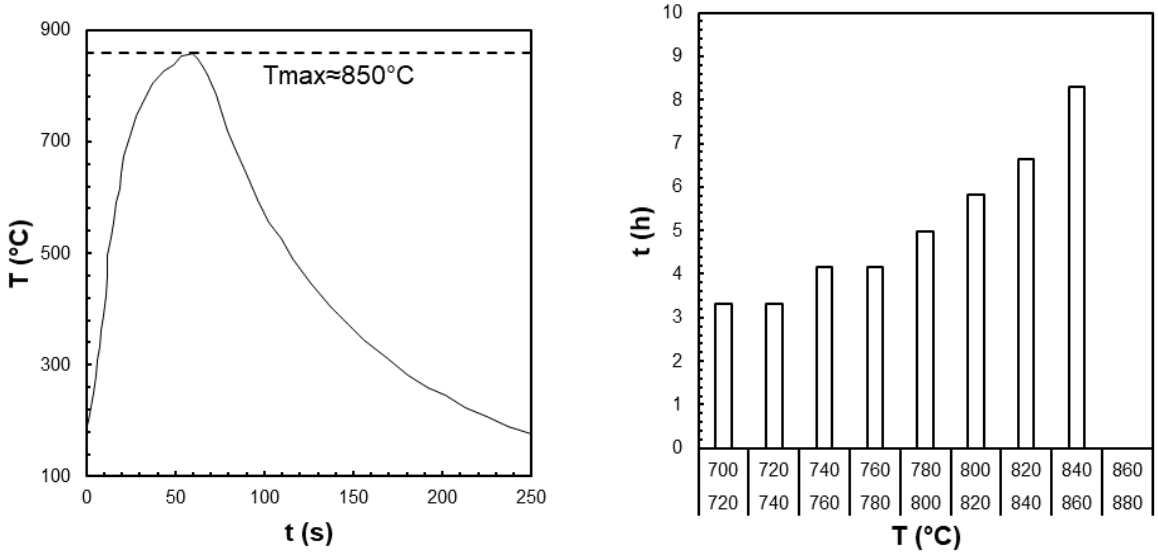



**Figure 270 : Température maximale relevée en peau extérieure pendant un cycle CTFE (gauche) et histogramme de durée cumulée à haute température après 3000 cycles (droite)**

Ainsi, pour une température de gaz de combustion maximale de 980°C, la température maximale mesurée en peau extérieure sur pièce n'atteint que 850°C pour ce moteur et la durée cumulée à cette température ne dépasse pas la dizaine d'heures.

La cartographie des températures calculées sur la pièce à la température maximale du cycle CTFE présentée sur la Figure 271 montre que les températures les plus élevées sont atteintes à la fin de la volute, au niveau du siège de soupape de dérivation (Waste Gate) et du logement de roue de turbine.

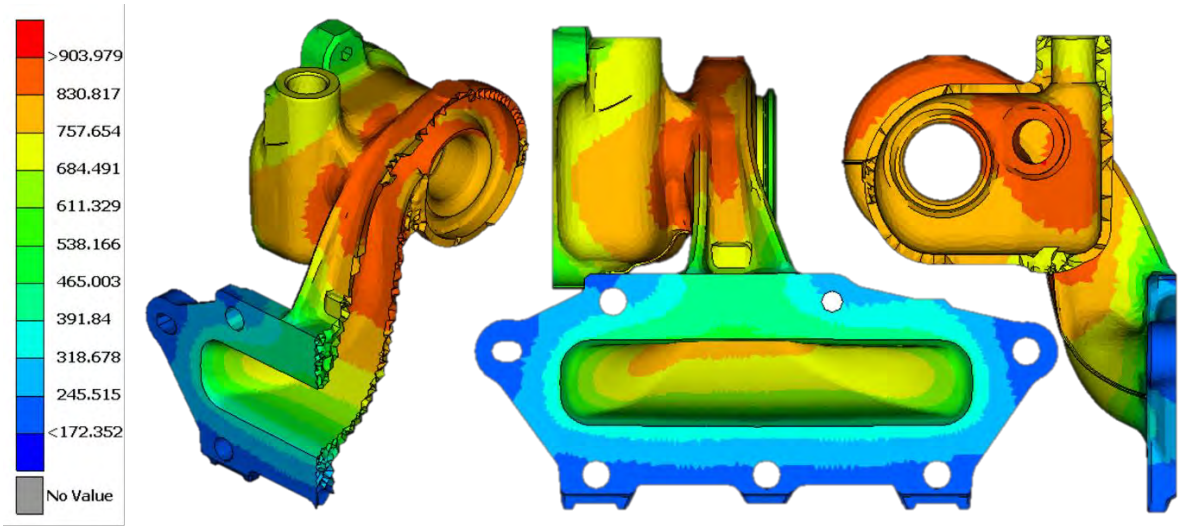



**Figure 271 Distribution des températures sur la pièce en fin de phase chaude d'après calcul thermique (droite, températures en °C)**

## 7.3. Composition et microstructure

La composition mesurée sur la pièce est comparée au standard fournisseur pour la nuance W.Nr. 1.4826Nb et à la composition mesurée sur barreau dans le Tableau 6. La composition mesurée est conforme à la norme. Les teneurs en silicium et manganèse sont inférieures à celles mesurées sur barreau. La teneur en carbone n'a pas été mesurée.

**Tableau 40 : Domaine de composition chimique attendu pour l'alliage W.Nr. 1.4826Nb et composition mesurée sur la pièce expertisée**

| Eléments | | C | Cr | Ni | Si | Nb | Mn | W | Mo | V | Cu | S | P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % mass. | Min | 0,3 | 19 | 9 | 0,8 | 1,3 | - | - | - | - | - | - | - |
| | Max | 0,5 | 23 | 11 | 2,5 | 1,7 | 2 | 0,2 | 0,50 | 0,08 | 0,2 | 0,15 | 0,04 |
| | H4Bt | | 21,6 | 10,1 | 1,37 | 1,6 | 0,012 | - | - | 0,02 | 0,09 | 0,01 | 0,02 |
| | Barreau | 0,34 | 21,5 | 10,6 | 2,40 | 1,49 | 0,88 | 0,011 | 0,006 | 0,07 | 0,014 | 0,014 | 0,033 |

La microstructure observée sur pièce est présentée sur la Figure 272. Celle-ci est composée d'une matrice austénitique, de carbures eutectiques de niobium et de chrome dans les zones interdendritiques et d'inclusions non-métalliques. Le réseau de carbures de niobium observé est plus grossier que sur barreau et les carbures de chrome primaires ont une morphologie différente de celle observée sur barreau : les lamelles de carbures sont plus épaisses et leur espacement plus important.

Au niveau de la bride, où la température maximale est faible, aucune précipitation secondaire n'est observée. Au niveau de la soupape de dérivation, une précipitation de carbures de chromes secondaires est observée sur les bras dendritiques.

Les carbures de chrome primaires observés sur la bride n'ont pas été identifiés. En revanche, le diffractogramme obtenu sur la section transverse de la paroi au niveau de la soupape de dérivation où est observée la précipitation de carbures de chrome secondaires présente des pics liés à $M_{23}C_6$.

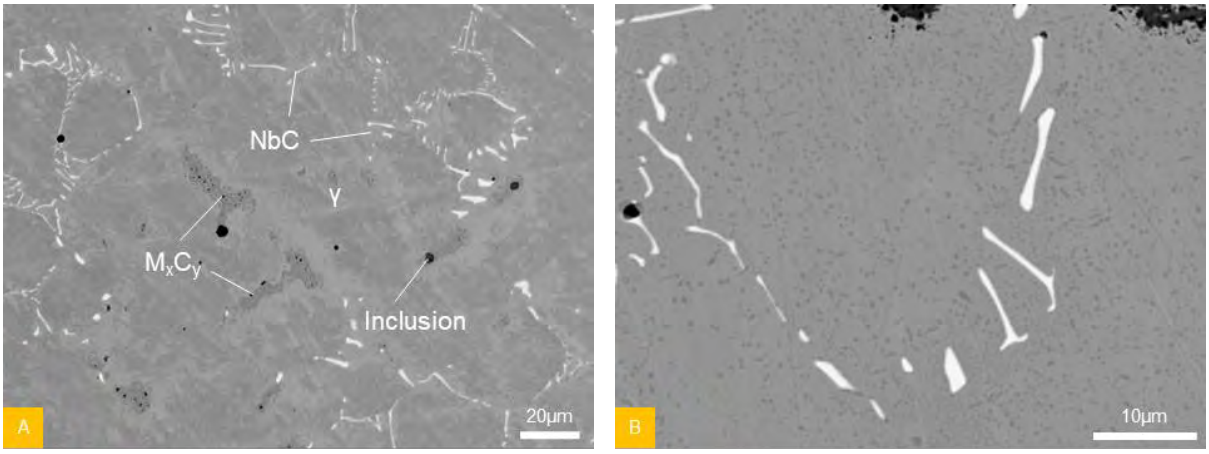



**Figure 272 : Microstructure observée au niveau de la bride (A) et précipitation secondaire observée au niveau de la soupape de dérivation (Waste Gate) (B)**

## 7.4. Endommagement

Les expertises réalisées sur le turbocollecteur après essai CTFE ont mis en avant la présence de fissures dans trois zones principales : La tubulure d'admission, la soupape de décharge (Waste Gate) et la volute.

### 7.4.1. Tubulure d'admission

Les fissures observées dans la tubulure d'admission à l'issue de l'essai CTFE sont présentées sur la Figure 273. Ces fissures font plusieurs millimètres de taille et couvrent plus de la moitié de la section de la paroi. Elles se propagent de façon perpendiculaire à la surface et indépendamment de la microstructure. Toutefois, aucune fissure de cette zone n'est débouchante à l'issue de l'essai.

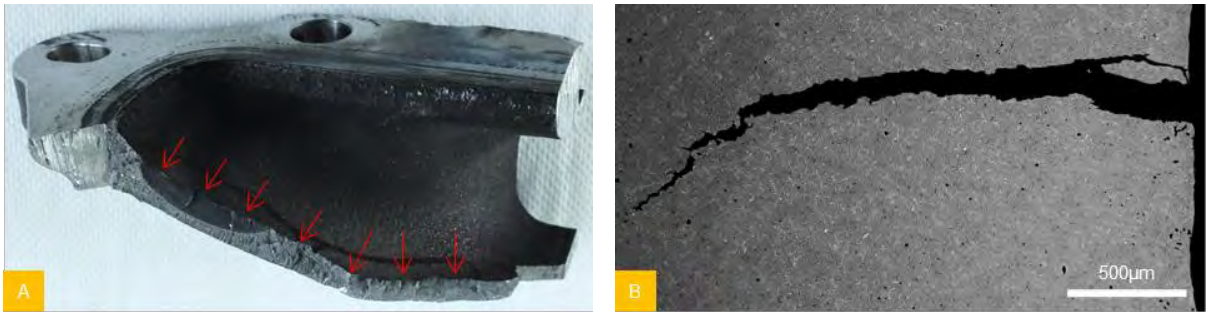



**Figure 273 : Localisation des fissures sur la pièce après découpe et ouverture des fissures (A) et coupe d'une fissure observée au MEB en électrons rétrodiffusés**

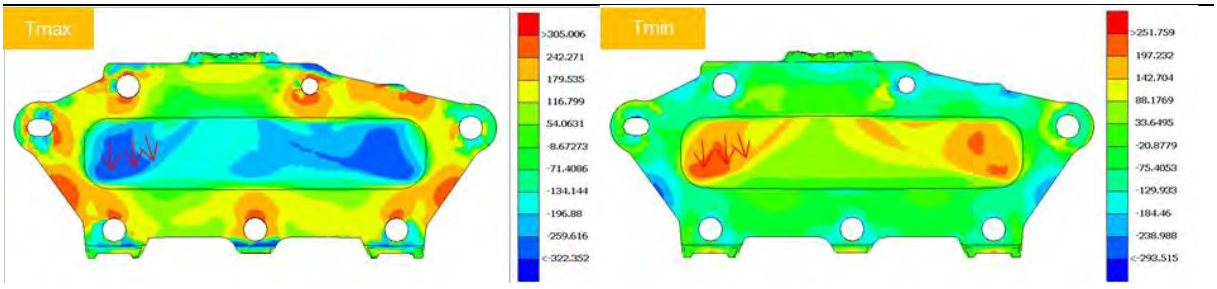



**Figure 274 : Champs de contraintes de Von Mises signées (en Mpa) calculés à température maximale et minimale du cycle thermique de l'essai CTFE sur la tubulure d'admission du turbocollecteur H4Bt400. Les flèches indiquent la localisation des fissures observées.**

Les calculs numériques présentés sur la Figure 274 montrent que les zones dans lesquelles apparaissent ces fissures sont en compression à chaud et en traction froid avec des niveaux de contraintes supérieurs à 250 MPa dans les deux cas. D'après la Figure 271, les températures maximales dans ces zones ne dépassent pas 700°C.

### 7.4.2. Volute

Deux fissures sont observées dans la volute : une initiée sur la paroi intérieure, notée 1 sur la Figure 275, et une initiée sur la paroi extérieure, notée 2.

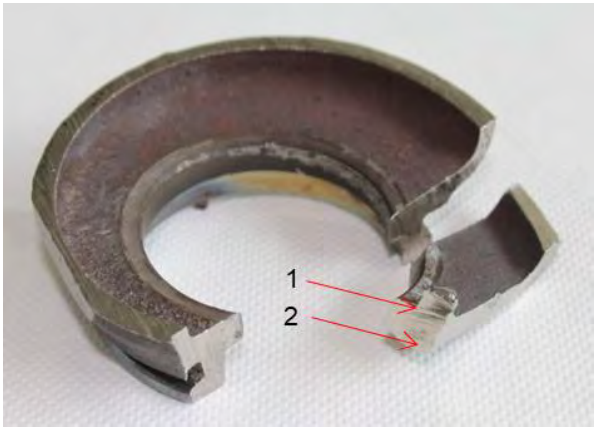



**Figure 275 : Localisation des fissures 1 et 2 observées sur la volute**

Les observations de la fissure 1 présentées sur la Figure 276 montrent que la fissure se propage de façon rectiligne (A) et indépendamment de la microstructure (C). L'oxydation est homogène tout le long de la fissure. En revanche, la fissure semble être initiée au niveau des carbures eutectiques de la zone interdendritique.

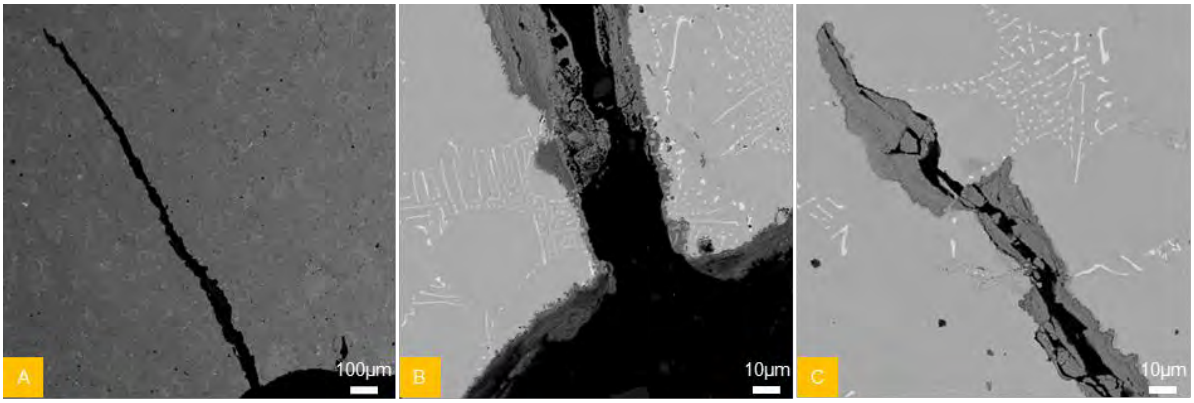



**Figure 276 : Observations au MEB en électrons rétrodiffusés de la fissure 1 de la volute**

Les observations de la fissure 2 présentées sur la Figure 277 montrent en revanche que cette dernière n'est pas rectiligne. L'oxydation n'est pas homogène non plus et se développe lorsque la fissure traverse le milieu des bras dendritiques alors qu'elle est plus limitée dans les zones interdendritiques. L'initiation de fissures semble également avoir lieu au niveau des carbures interdendritiques. La propagation semble avoir lieu principalement à travers les bras dendritiques bien que la fissure traverse également les zones interdendritiques.

Cette différence de mécanisme de fissuration peut s'expliquer par la différence de chargement thermomécanique entre les deux zones. Les calculs mécaniques présentés sur la Figure 278 montrent en effet que la zone 1 est en compression à chaud et traction à froid alors que la zone 2 est en traction à chaud et compression à froid.

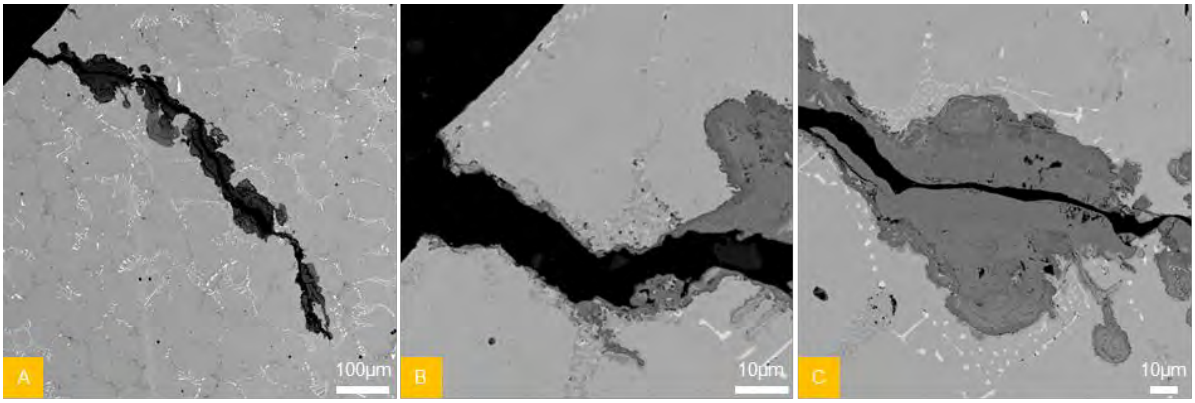



**Figure 277 : Observation au MEB en électrons rétrodiffusés de la fissure 2 de la volute**

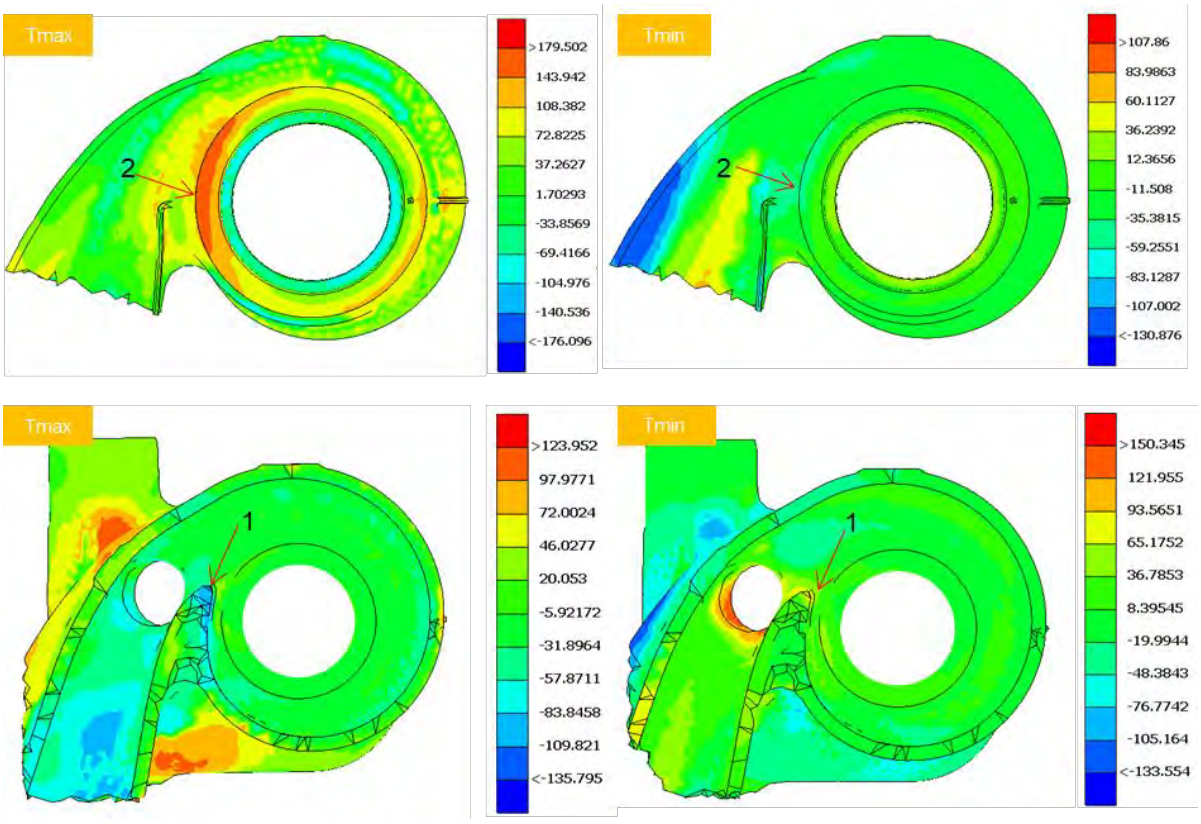



**Figure 278 : Champs de contraintes de Von Mises signées (en Mpa) calculés à température maximale et minimale du cycle thermique de l'essai CTFE sur la volute du turbocollecteur H4Bt400. Les flèches indiquent la localisation des fissures observées.**

### 7.4.3. La soupape de décharge (Waste Gate)

La Figure 279 montre que la soupape de décharge présente également de multiples fissures réparties autour du siège de la soupape. Les coupes réalisées au niveau de ces fissures montrent qu'elles sont perpendiculaires à la surface, rectilignes et indépendantes de la microstructure.

Les calculs mécaniques présentés sur la Figure 280 montrent que les zones dans lesquelles ces fissures sont initiées sont principalement en compression à chaud et traction à froid.

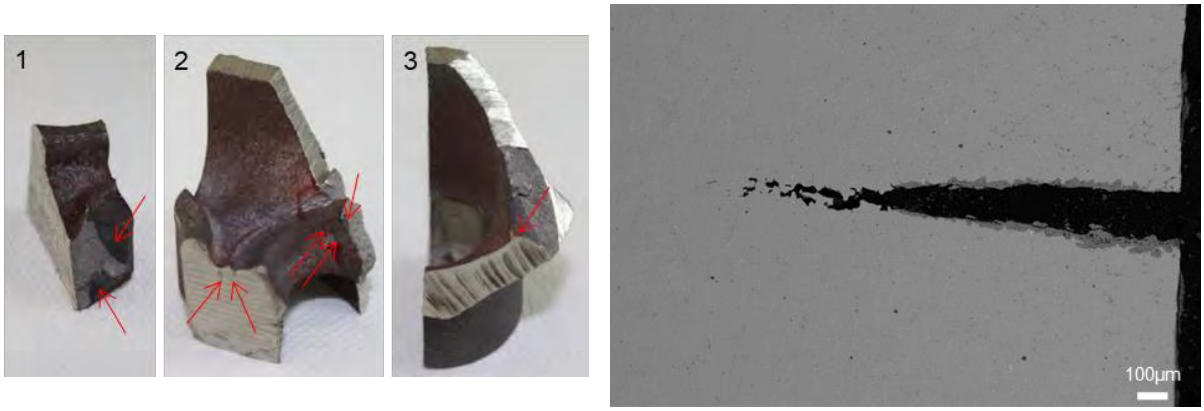



**Figure 279 : Localisations des fissures observées au niveau de la soupape de décharge (gauche) et coupe d'une des fissures observées au MEB en électrons rétrodiffusés (droite)**

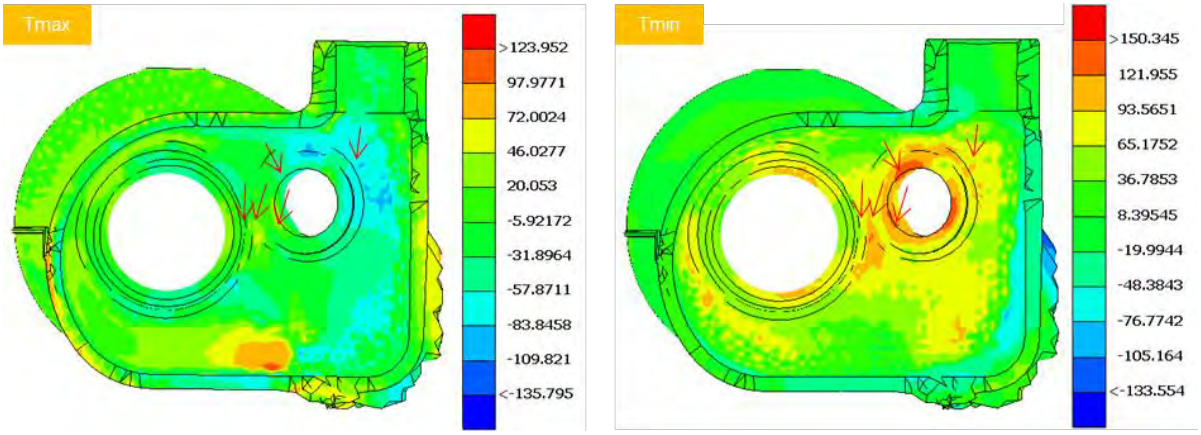



**Figure 280 : Champs de contraintes de Von Mises signées (en Mpa) calculés à température maximale et minimale du cycle thermique de l'essai CTFE au niveau de la soupape de décharge du turbocollecteur H4Bt400. Les flèches indiquent la localisation des fissures observées.**

## 7.5. Oxydation

### 7.5.1. Parois externes : oxydation sous air ambiant

Les diffractogrammes obtenus sur la paroi externe de la pièce, comme celui présenté sur la Figure 281, montrent que l'oxydation est protectrice et que les couches formées sont les même que celles obtenues lors de l'étude de l'oxydation continue sous air sec : la chromine $Cr_2O_3$, la manganochromite $MnCr_2O_4$ et les oxydes issus des carbures de niobium $Nb_{0,6}Cr_{0,4}O_2$. Toutefois, les pics liés à l'hématite $Fe_2O_3$ sont également identifiés, ce qui montre que la couche de chromine formée n'est plus complètement protectrice.

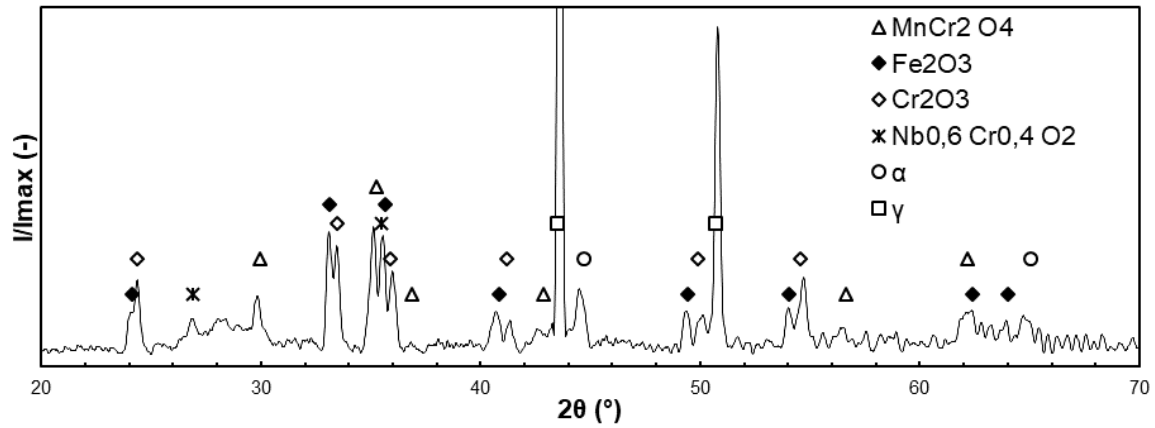



**Figure 281 : Diffractogramme obtenu sur la paroi externe du turbocollecteur H4Bt400 au niveau de la soupape de décharge (Waste Gate)**

Un pic assimilé à la ferrite est identifié, ce qui montre que la modification de la composition de la matrice suite à la formation de la couche d'oxyde engendre un changement de phase local sous la couche d'oxyde de la même façon que lors de l'étude de l'oxydation continue.

Les cycles thermiques imposés à la pièce lors de la validation n'engendrent donc pas la ruine des couches d'oxyde sur la paroi externe.

### 7.5.2. Parois internes : oxydation sous gaz de combustion

Les diffractogrammes obtenus en paroi interne diffèrent selon leur localisation :

- Sur la tubulure d'admission, le diffractogramme est semblable à celui obtenu en paroi externe. Dans cette zone, la température maximale est inférieure à 700°C et l'oxydation sous gaz de combustion est protectrice.
- Au niveau de la soupape de décharge, les températures maximales sont en revanche plus élevée et l'oxydation est catastrophique. Le diffractogramme obtenu sur cette zone est présenté sur la Figure 282 et montre d'importants pics liés à l'hématite $Fe_2O_3$ et au spinelle $FeCr_2O_4$ en plus de la chromine $Cr_2O_3$ et des oxydes liés aux carbures de niobium $Nb_{0,6}Cr_{0,4}O_2$. Des phosphates sont également détectés et sont sans doute liés aux suies déposées par les gaz de combustion.

L'observation de la section transverse montre que la couche externe est composée d'hématite et de phosphate et s'écaille en grande partie. La couche interne reste en revanche adhérente.

La Figure 283 montre que cette couche interne croît vers l'intérieur et peut faire plusieurs dizaines de microns d'épaisseur. Les zones riches en niobium dans la couche montrent que la couche interne a incorporé les zones interdendritiques lors de sa croissance. A partir d'une certaine profondeur, la couche présente une alternance de couche d'oxyde et de particules de nickel métallique.

Ce mécanisme de croissance est similaire à celui observé lors de l'oxydation continue et cyclique sous air humide à 850 et 950°C, ce qui montre l'influence de la vapeur d'eau présente dans les gaz d'échappement sur l'oxydation à haute température de la nuance W.Nr. 1.4826Nb.

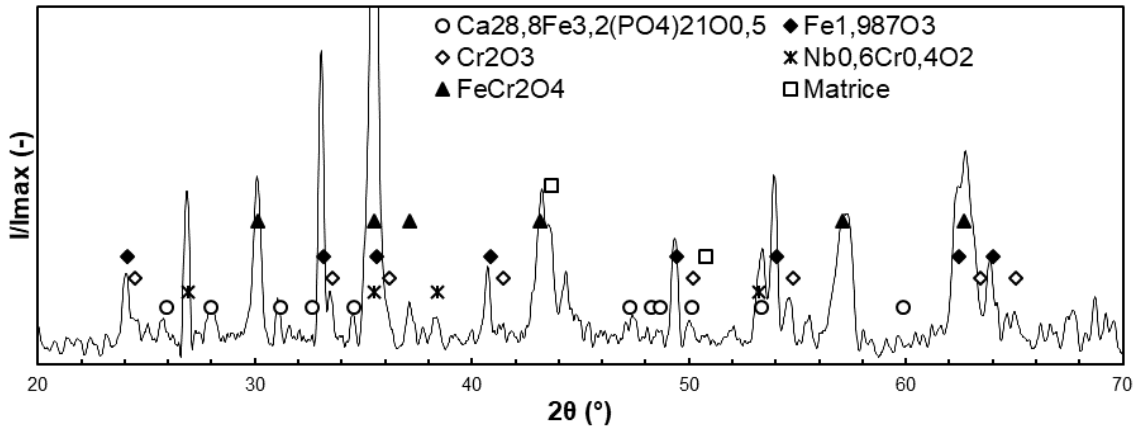



**Figure 282 : Diffractogramme obtenu sur la paroi interne du turbocollecteur H4T400 au niveau de la soupape de décharge (Waste Gate)**

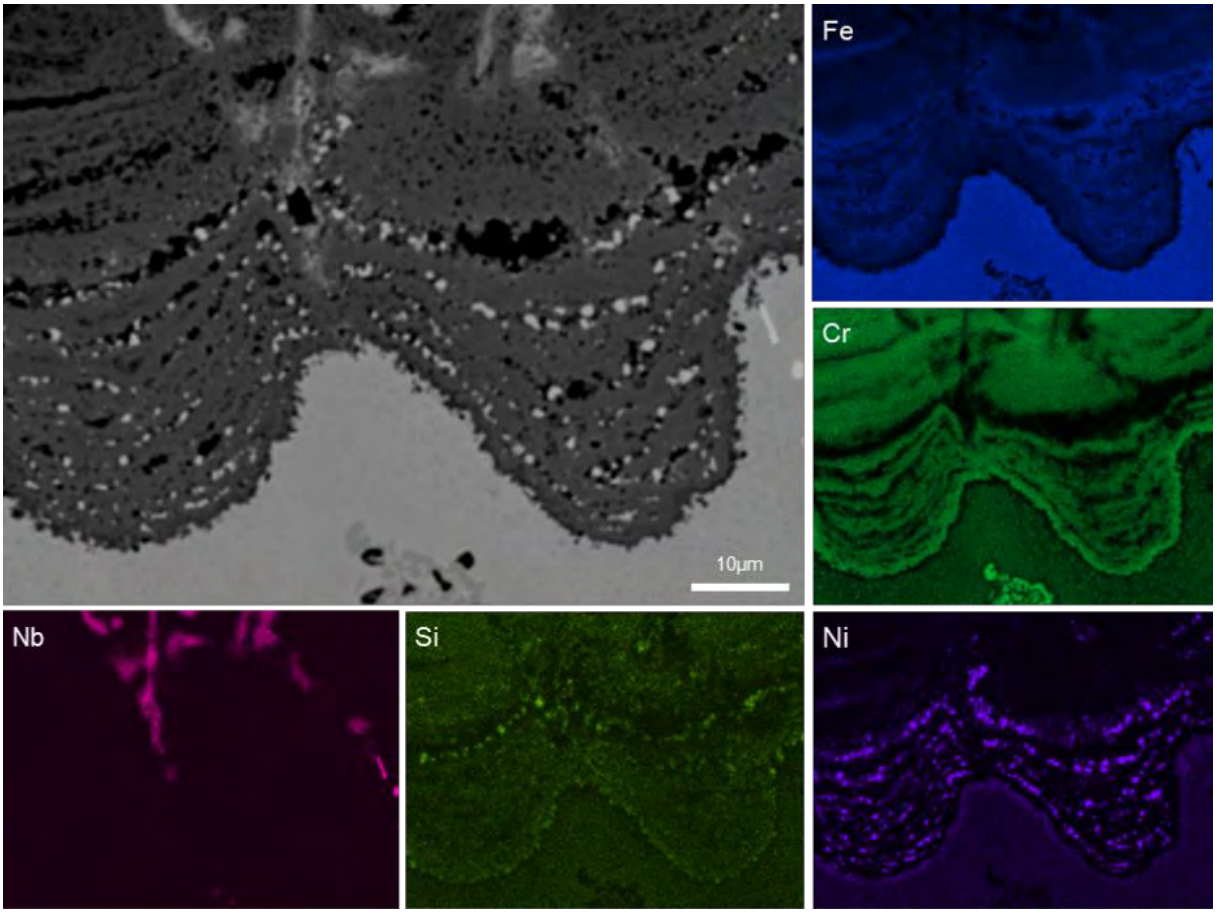



**Figure 283 : Observation au MEB en électrons rétrodiffusés et cartographies EDS élémentaires réalisées sur la couche interne des zones d'oxydation catastrophique.**

## 7.6. Oxydation et endommagement en volume

Dans les zones soumises aux plus hautes températures, l'oxydation de la surface s'accompagne de l'oxydation du réseau de carbure ou du développement de porosités en volume.

La Figure 284.A montre que l'oxydation catastrophique s'accompagne dans certains cas de l'oxydation des carbures de chrome dans le réseau interdendritique.

La Figure 284.B montre que dans d'autres cas il y a formation de porosités au niveau de ces carbures dans la matrice à proximité des zones fissurées. Ces porosités sont observées sur plusieurs centaines de microns sous la surface.

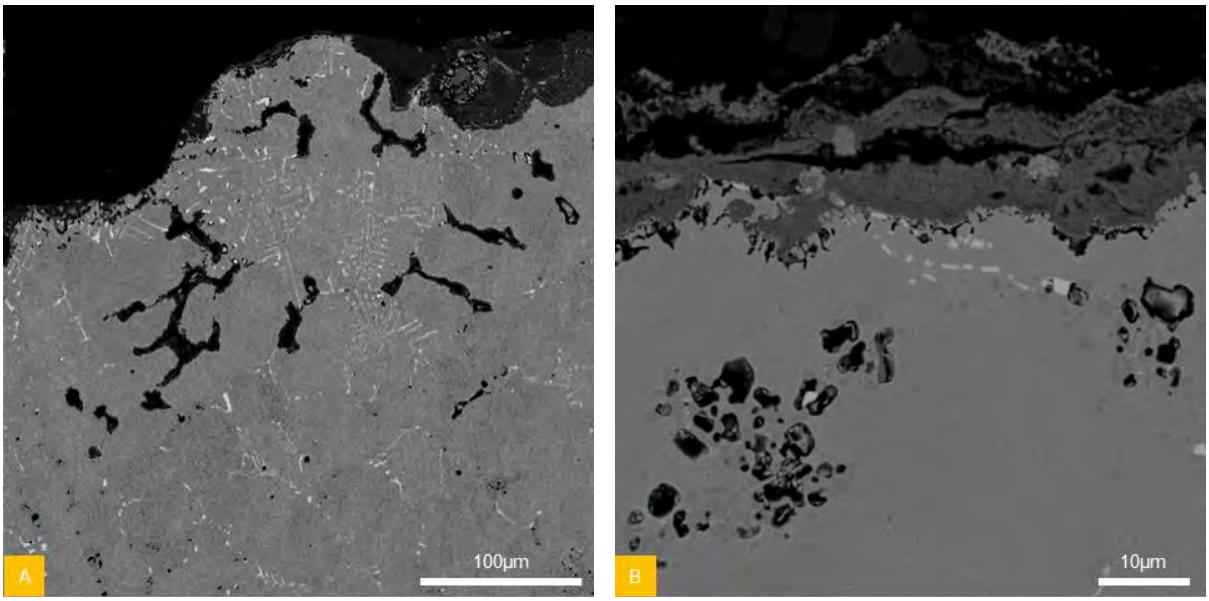



**Figure 284 : Oxydation des carbures eutectiques de chrome dans les zones interdendritiques (A) et formation de cavités sur les carbures eutectiques de chrome (B)**

## 7.7. Discussion

Pour un turbocollecteur de nuance W.Nr. 1.4826Nb, l'essai CTFE réalisé sur le moteur H4Bt 400 n'aboutit à une température maximale que de 850°C en peau externe pour une température de gaz de 980°C. De plus la sollicitation thermique autour de 850°C ne dépasse pas la dizaine de secondes, ce qui aboutit à des durées cumulées à température maximale de l'ordre de la dizaine d'heures à haute température à l'issue de l'essai. La sollicitation thermique pendant cet essai est donc faible par rapport aux essais d'oxydation et de fatigue thermomécaniques réalisés sur cette nuance à la même température.

La microstructure observée sur pièce présente un réseau de carbures de niobium primaires plus grossiers que celui observé sur barreau : les lamelles de carbures sont plus épaisses et leur espacement plus important. Une telle différence de morphologie des carbures eutectiques peut être liée aux différences de conditions de refroidissement lors de la coulée mais également aux teneurs en carbone et en azote de la nuance [162]. Malheureusement, ces teneurs n'ont pas été mesurées sur pièce, ni sur barreau pour l'azote, et aucune comparaison n'est donc possible.

A l'issue de l'essai CTFE, l'évolution de la microstructure est limitée. Seule la précipitation de carbures de chrome secondaires de type $M_{23}C_6$ est observée dans les parties les plus chaudes de la pièce. La formation de ferrite sous les couches d'oxyde formée en paroi externe est également observée.

L'oxydation reste protectrice en paroi externe et dans les parties les plus froides de la pièce en paroi interne à l'issue de l'essai. En revanche, une forte oxydation catastrophique est observée dans les parties les plus chaudes en paroi interne. Ces résultats montrent que le cycle thermique appliqué n'engendre pas l'oxydation catastrophique sous air ambiant après 3000 cycles. En revanche sous gaz de combustion, l'oxydation catastrophique est initiée lorsque la température est suffisamment élevée. L'oxydation est alors similaire à celle obtenue sous air humide en oxydation continue et cyclique et présente une couche interne de fortes épaisseurs contenant des particules métalliques comme cela a été observé sur coupon.

Dans ces mêmes zones, l'oxydation des carbures eutectique de chrome est également observée dans les zones interdendritiques sous la surface, ainsi que la formation de porosités au niveau de ces carbures. L'oxydation des carbures eutectiques de chrome suggère que ces carbures forment dans certains cas un réseau continu dans les zones interdendritique, ce qui n'a pas été observé sur barreau. La formation de porosités au niveau des carbures de chrome peut être liée à la forte déformation mécanique vue par la pièce pendant les cycles thermiques. L'ampleur de ce phénomène peut être reliée à la morphologie grossière des carbures de chrome primaires et leur quantité sur pièce par rapport à ce qui a été observé sur barreau.

La majorité des fissures observées sont initiées en paroi interne et sont issues d'un chargement thermomécanique de type compression à chaud – traction à froid correspondant à de la dilatation restreinte. Pour ce type de chargement, les fissures obtenues sont rectilignes, indépendante de la microstructure et perpendiculaires à la surface où elles sont initiées, comme cela a été observé sur éprouvette en V. Dans certains cas, l'initiation de ces fissures semble toutefois être liée au réseau de carbures eutectiques.

En revanche, une seule fissure est observée pour un chargement de type traction à chaud – compression à froid. Cette fissure semble également être initiée au niveau des carbures eutectiques. La propagation de cette fissure a principalement lieu à travers les bras dendritiques et s'accompagne d'une forte oxydation de la matrice. Le faible nombre de fissures de ce type peut être dû au fait que ce cas de chargement n'est pas souvent retrouvé sur pièce ou que la température n'est pas assez élevée pour activer ce mode de fissuration.

## 7.8. Conclusions

L'expertise réalisée montre que pour une TAVT de 980°C, la température maximale sur pièce lors de la validation sur banc moteur est de l'ordre de 850°C et que les durées cumulées à température maximale sont faibles par rapport aux essais réalisés. Les essais réalisés à 850°C sont donc plus sévères que les essais CTFE pour une TAVT de 980°C. Les essais réalisés à 850 et 950°C montrent donc les

phénomènes pouvant être rencontrés sur pièce si la TAVT était augmentée ou pour des sollicitations à haute température de plus longue durée.

# Conclusions

De la même façon que pour les fontes et les moteurs Diesel, en supposant que la température maximale atteinte sur pièce est de l'ordre de 850°C pour une TAVT de 980°C, l'augmentation de la TAVT vers les 1050°C provoquerait une augmentation des températures maximales sur pièce vers 950°C.

Bien que les essais d'oxydation continue sous air sec montrent que la cinétique d'oxydation est faible du fait de la formation de silice, les essais d'oxydation continue sous air humide et les essais d'oxydation cyclique montrent que la résistance à l'oxydation est faible dans ces conditions et que l'augmentation de la température accélère l'initiation de l'oxydation catastrophique en présence de vapeur d'eau et lors des cycles thermiques.

Cette oxydation catastrophique se traduit par la formation d'épaisses couches d'oxyde riches en fer de structure duplex ayant une cinétique de croissance de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de la chromine. La formation de ces couches s'accompagne d'une forte consommation du substrat du fait de la croissance des couches internes sous air humide ou du fait du fort écaillage des couches formées lors des traitements thermiques cycliques.

L'effet de la vapeur d'eau sur l'initiation de l'oxydation catastrophique peut en partie être expliqué par la modification des mécanismes de croissance de la chromine et la formation d'hématite à l'interface métal-oxyde comme cela a déjà été reporté dans la littérature. Ces mécanismes ne permettent cependant pas d'expliquer l'intégralité des phénomènes observés.

L'effet des cycles thermiques sur l'initiation de l'oxydation catastrophique peut être expliqué par le fort écaillage des couches d'oxyde du fait de la formation d'une couche de silice à l'interface métal-oxyde et par l'appauvrissement rapide de la surface en chrome du fait de la reformation répétée de couches de chromine. Une fois initiée, la propagation de l'oxydation catastrophique en oxydation cyclique sous air ambiant ne peut s'expliquer que la présence d'une faible teneur en eau dans l'atmosphère.

Cette augmentation de la température provoquerait également une précipitation accrue de carbures de chrome secondaires et activerait la coalescence des carbures de chrome primaire. Cette évolution de la microstructure à l'échelle microscopique ainsi que l'éventuelle évolution des précipités formés à l'échelle nanométrique n'ont qu'une faible influence sur les propriétés mécaniques à température ambiante. Toutefois, leurs effets sur les propriétés mécaniques à haute température sont inconnus.

Les essais de fatigue thermomécanique réalisés sur le cycle thermique 300-950°C montrent que pour cette température maximale, l'initiation de fissure a lieu à la fois pour une sollicitation de type traction à froid – compression à chaud (OP) et traction à chaud - compression à froid (IP). Bien que l'initiation de fissure de type OP soit plus rapide, la propagation des fissures initiées par cette sollicitation sur éprouvette en V est très lente par rapport à la propagation de fissures initiées pour une sollicitation de type IP.

Des essais supplémentaires sont nécessaires pour montrer si l'environnement, et donc l'oxydation, participe à initiation de fissure pour ce type de sollicitation ainsi que pour montrer si ce mode de fissuration est activé par l'augmentation de la température.

Les principaux effets de cette augmentation de température sont donc une perte de section accélérée et une forte évolution de la microstructure. Les effets de l'évolution de la microstructure sur les propriétés à haute température et de l'oxydation de la surface sur l'initiation de fissure n'ont cependant pas été mis en avant et nécessitent des essais complémentaires.

# Chapitre 5 : Perspectives

## 1. Fonte GS SiMo+

### 1.1. Formation et dissolution de la pseudo perlite

La caractérisation de la fonte à l'état initial et après traitement thermique ont mis en avant la présence de pseudo-perlite constituée de carbures de molybdène dans les zones de fin de solidification au lieu de la perlite observée sur les fontes à silicium non alliée au molybdène.

L'identification de cette phase est liée à sa stabilité thermique jusqu'à 800°C alors que la dissolution de la perlite est attendue au-dessus de 650°C. Ces carbures n'ont toutefois pas été caractérisés avec précision et leur observation au microscope électronique en transmission serait nécessaire pour les identifier.

D'autres observations seraient également nécessaires après traitement thermique continu et cyclique à 800°C afin de comprendre l'évolution de ces carbures lors des différents traitements thermiques et d'expliquer leur dissolution en condition cyclique.

### 1.2. Etude de la coalescence de particules de graphite

La coalescence des particules de graphite observée lors des traitements thermiques cycliques à 800°C pose la question de la croissance du graphite à l'état solide dans le domaine ferritique. De plus amples caractérisations seraient nécessaires afin de mieux quantifier le phénomène et comprendre comment le graphite croît pendant les cycles thermiques.

Des essais de tomographie X après différents nombres de cycles permettraient par exemple de mieux caractériser l'évolution de la taille et de la forme des particules de graphite au cours des cycles thermiques.

### 1.3. Amélioration de la fonte GS SiMo+

Dans la perspective d'améliorer les performances de la fonte GS SiMo+ à haute température, l'analyse des résultats de la thèse fait apparaître deux leviers d'action principaux sur la composition spécifiée pour cette nuance : augmenter la teneur en silicium minimale et diminuer la teneur en carbone maximale.

L'augmentation de la teneur nominale en silicium permettrait de favoriser la formation d'une couche de silice protectrice, de diminuer la cinétique d'oxydation et donc de limiter la perte de section par oxydation et de réduire la cinétique de décarburation.
L'augmentation de la teneur en silicium doit être contenue en dessous de 5% massique afin de limiter la fragilisation de la fonte. Il est toutefois possible qu'il faille une teneur supérieure pour empêcher l'oxydation interne généralisée de la fonte observée à 700°C en présence de vapeur d'eau

La diminution de la teneur maximale en carbone permettrait de diminuer la valeur de carbone équivalent et de rendre la fonte moins hypereutectique. Cela permettrait de limiter la formation de particules de graphite primaires dans le liquide et d'obtenir une distribution de particules de graphite plus homogène.

En supposant que la dispersion des propriétés mécaniques de la fonte GS SiMo+ est liée aux variations de taille des particules de graphite (en dehors de l'effet des éventuels défauts de fonderie), une meilleure homogénéité de la distribution en taille des particules aurait pour effet de réduire cette dispersion.

Enfin, en supposant que la coalescence des particules de graphite a lieu par transfert du carbone des particules de graphite de petite taille à celles de forte taille, une distribution plus homogène de la taille de particules tendrait à supprimer la force motrice de ce phénomène et donc à en limiter l'ampleur.

# 2. Acier W.Nr. 1.4826Nb

## 2.1. Effet des nano-précipités

Différentes études suggèrent que la présence de carbures de niobium à l'échelle nanométrique a une forte influence sur les propriétés mécaniques et en particulier la résistance au fluage des aciers inoxydables moulés [28,163]. Or ces précipités n'ont pas été caractérisés sur la nuance W.Nr. 1.4826Nb.

L'observation de cette nuance au microscope électronique en transmission à l'état initial et après les traitements thermiques continus et cycliques réalisés aux différentes températures mises en œuvres dans le cadre de cette thèse permettrait de statuer sur la présence de ces nano-précipités à l'état brut de coulée ainsi que d'évaluer leur stabilité en température.

Si ces précipités sont effectivement présents sur cette nuance, leur dissolution ou leur coalescence à 950°C permettrait d'expliquer la chute des propriétés observée expérimentalement après traitement thermique à cette température.

## 2.2. Oxydation

- Effet du silicium

Les résultats obtenus suggèrent que la résistance à l'oxydation de la nuance W.Nr. 1.4826Nb repose sur la formation de silice et que la teneur en chrome n'est pas suffisante pour former et maintenir une couche de chromine protectrice en l'absence de silice.

Paradoxalement, la formation de silice semble également être à l'origine du fort écaillage des couches d'oxyde lors du refroidissement et provoque l'initiation rapide de l'oxydation catastrophique lors des traitements thermiques cycliques.

Afin de confirmer l'effet de la formation de silice sur la résistance à l'oxydation continue et cyclique, des essais d'oxydation sur des lots de nuance W.Nr. 1.4826Nb de différentes teneurs en silicium seraient nécessaires.

- Effet de la vapeur d'eau

Plusieurs mécanismes sont reportés dans la littérature pour expliquer l'effet de la vapeur d'eau sur la ruine des couches de chromine. Des essais et des caractérisations complémentaires permettraient d'éliminer certains de ces mécanismes.

Un des mécanismes repose sur la formation d'hydroxydes de chrome volatiles. Cependant, ces hydroxydes ont besoin d'oxygène pour se former. Des essais sous une atmosphère humide à très faible pression partielle d'oxygène telle l'argon humide permettraient de montrer que l'effet de la vapeur d'eau sur la ruine de la chromine n'est pas dû à ce mécanisme.

Un autre mécanisme proposé repose sur l'effet de la croissance anionique de la chromine en présence de vapeur d'eau sur la formation de la silice à l'interface métal-oxyde. L'observation en coupe des couches de chromine initialement formée en présence de vapeur d'eau permettrait de statuer sur l'effet de l'eau sur les mécanismes de formation de la chromine et de montrer le cas échéant si la silice est incorporée dans la couche de chromine pendant sa croissance.

## 2.3. Amélioration de la nuance W.Nr. 1.4826Nb

Tout un corpus de publications a été publié ces dernières années sur l'effet du ratio des teneurs en carbone et en azote sur la morphologie des carbures eutectiques de niobium et les propriétés résultantes en traction, fluage, fatigue oligocyclique à chaud et fatigue thermomécanique [155–157,161,162].

Or, l'azote n'est pas spécifié dans le cahier des charges de cette nuance. La spécification de la concentration en cet élément permettrait donc de diminuer la dispersion des propriétés des pièces réalisées.

## 3. Amélioration de l'essai de fatigue thermomécanique par dilatation restreinte

Une fois le montage validé, de nombreuses difficultés ont été rencontrées lors de l'utilisation du banc d'oxydation cyclique horizontal, tel que le fluage des supports du montage et le blocage du convoyeur dans le four. Ce type de problèmes rendant les essais impactés inexploitables, il serait préférable de réaliser les futurs essais sur un banc d'oxydation cyclique vertical, configuration pour laquelle ces difficultés ne sont rencontrées.

Il y aurait également plusieurs avantages à utiliser un banc d'oxydation cyclique dont le porte-échantillon permette d'embarquer plusieurs montages simultanément :

- Si les différents montages contiennent des éprouvettes de même matériau, cette configuration permettrait de vérifier la répétabilité des résultats en un seul essai.
- S'ils contiennent des éprouvettes de matériaux différents, cette configuration permettrait de comparer la résistance des matériaux à la fatigue thermomécanique pour une même déformation totale appliquée, un même chargement thermique et une même atmosphère.

Cette comparaison n'est cependant valide que pour des matériaux de propriétés thermophysiques proches afin que les cycles thermiques et que la déformation mécanique appliqués à l'éprouvette soient du même ordre de grandeur. Cette démarche pourrait donc être appliquée à la comparaison des différentes fontes ferritiques ou des différents aciers inoxydables austénitiques.

## 4. Etude de l'effet de la vapeur d'eau sur l'initiation de fissure

Le montage de fatigue thermomécanique conçu dans le cadre de cette thèse a pu être validé sur la fonte GS SiMo+ et l'acier W.Nr. 1.4826Nb mais le nombre d'essais réalisés avec ce montage n'a pas permis de mettre en avant l'effet de l'environnement sur l'initiation de fissure comme cela en était l'objectif.

Dans l'optique de mener à bien cette étude, plusieurs améliorations peuvent être apportées à la démarche expérimentale :

- Modifier la géométrie du V pour obtenir une sollicitation thermomécanique plus proche de celle rencontrée sur pièce en service.
- Réaliser les essais sous air synthétique sec et sous air humide à plus forte teneur en vapeur d'eau pour se rapprocher des teneurs rencontrées en service et évaluer proprement l'effet de la vapeur d'eau.
- Travailler à forte vitesse de gaz afin de s'affranchir des problèmes de débit limitant.
- Réaliser les essais avec plusieurs montages en simultané pour évaluer la répétabilité des résultats et diminuer la durée de la campagne d'essai.
- Réaliser les essais à deux températures maximales différentes pour montrer l'effet de la température maximale sur les mécanismes d'initiation de fissure.

## 5. Amélioration des lois de comportements

Les champs de contrainte et de déformation sur l'éprouvette en V pendant les essais de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle, de même que sur pièce lors des essais de validation sur banc moteur, ne peuvent être évaluées que par calcul. En dehors des hypothèses sur les conditions aux limites, la précision de ces calculs repose entièrement sur les lois de comportement utilisées.

Or, la comparaison des courbes contrainte – déformation mécanique obtenues lors d'essais TMF avec les résultats de calcul obtenus avec les lois de comportement élastoplastiques utilisées montre que leur précision est faible. A minima, ces lois pourraient être complétées pour prendre en compte la viscosité à haute température.

# Références


[1] M. Ekström, Oxidation and corrosion fatigue aspects of cast exhaust manifolds, Doctoral thesis, KTH Royal Institute of Technology, 2015.

[2] D. Li, C. Sloss, Ferrous high-temperature alloys for exhaust component applications, SAE International Journal of Materials and Manufacturing. 3 (2010) 391–404.

[3] W. Fairhurst, K. Rohrig, High-silicon nodular irons, Foundry Trade Journal. 146 (1979) 657–681.

[4] L. Delin, R. Logan, G. Burger, G. Liao, D. McFarlan, B. Black, R. Williams, High silicon cast iron with mixed graphite (MG) shapes for elevated temperature applications, SAE Technical Paper, 2007.

[5] P.I. Fontaine, Ni-resist type D5S–An improved material for turbocharger housings, SAE Technical Paper, 1980.

[6] C. Labrecque, M. Gagné, Ductile iron: fifty years of continuous development, Canadian Metallurgical Quarterly. 37 (1998) 343–378.

[7] B. Black, G. Burger, R. Logan, R. Perrin, R. Gundlach, Microstructure and dimensional stability in Si-Mo ductile irons for elevated temperature applications, SAE Technical Paper, 2002.

[8] E. Hug, C. Keller, J. Favergeon, K. Dawi, Application of the Monkman–Grant law to the creep fracture of nodular cast irons with various matrix compositions and structures, Materials Science and Engineering: A. 518 (2009) 65–75.

[9] J.R. Davis, Cast irons, ASM international, 1996.

[10] D.M. Stefanescu, Casting, ASM International, 1988.

[11] A. Reynaud, J. Roberge, Fontes GS pour applications à hautes températures du type collecteurs d'échappement, Fonderie, Fondeur d'aujourd'hui. 182 (1999) 37–41.

[12] P.Y. Chen, R. Lyons, M. Rakoczy, K. Otsuka, H. Yamanaka, T. Mimata, Development of the 6.8 l v10 heat resisting cast-steel exhaust manifold, SAE Technical Paper, 1996.

[13] P.J. Maziasz, J.P. Shingledecker, N.D. Evans, M.J. Pollard, Developing New Cast Austenitic Stainless Steels With Improved High-Temperature Creep Resistance, J. Pressure Vessel Technol. 131 (2009) 051404–051404.

[14] S. Kleiner, K. Track, SiMo1000—Ein aluminiumlegiertes Gusseisen für Hochtemperaturanwendungen, Giesserei. 97 (2010) 28–34.

[15] L. Delin, N.L. Robert, Ferritic high-silicon cast irons, WO2008112720 A1, 2008.

[16] I. Svedung, N.-G. Vannerberg, The influence of silicon on the oxidation properties of iron, Corros. Sci. 14 (1974) 391–399.

[17] S.H. Park, J.M. Kim, H.J. Kim, S.J. Ko, H.S. Park, J.D. Lim, Development of a heat resistant cast iron alloy for engine exhaust manifolds, SAE Technical Paper, 2005.

[18] F. Tholence, High Temperature Corrosion of Cast Irons and Steels, Doctoral thesis, Chalmers University of Technology, 2004.

[19] K. Papis, S. Tunzini, W. Menk, Cast iron alloys for exhaust applications, 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron, Mar Del Plata, Argentina. (2014).

[20] J. Lacaze, J. Sertucha, L.M. Åberg, Microstructure of As-cast Ferritic-pearlitic Nodular Cast Irons, ISIJ International. 56 (2016) 1606–1615.

[21] R. Yamauchi, S. Ishizuka, N. Suzuki, Development of Vanadium-added Heat Resistant Cast Iron for Exhaust Manifold, SAE Technical Paper, 2010.

[22] K.H. Choe, S.M. Lee, K.W. Lee, High Temperature Oxidation Behavior of Si-Mo Ferritic Ductile Cast Iron, Materials Science Forum. 654–656 (2010) 542–545.

[23] S.J. Ko, Y.-J. Kim, High temperature fatigue behaviors of a cast ferritic stainless steel, Materials Science and Engineering: A. 534 (2012) 7–12.

[24] H. Takabayashi, S. Ueta, T. Shimizu, T. Noda, Development of Thermal Fatigue Resistant Ferritic Cast Steel for Turbine Housing of Diesel Engine Automobile, SAE International, Warrendale, PA, 2009.

[25] Y.-J. Kim, H. Jang, Y.-J. Oh, High temperature low cycle fatigue properties of a HF30-type cast austenitic stainless steel, Materials Science and Engineering: A. 526 (2009) 244–249.

[26] M. Ekström, S. Jonsson, High-temperature mechanical- and fatigue properties of cast alloys intended for use in exhaust manifolds, Materials Science and Engineering: A. 616 (2014) 78–87.

[27] X. Wu, G. Quan, C. Sloss, Mechanism-Based Modeling for Low Cycle Fatigue of Cast Austenitic Steel, Metall. Mater. Trans. A. (2017) 1–14.

[28] H. Zhao, C.C. Engler-Pinto, J. Tong, L.A. Godlewski, J.W. Zindel, L. Li, M. Li, Q. Feng, Mechanical response and dislocation substructure of a cast austenitic steel under low cycle fatigue at elevated temperatures, Materials Science and Engineering: A. 703 (2017) 422–429.

[29] D. Li, Cast Ferritic Stainless Steels for Automotive Exhaust Components, in: Afsinc, 2013.

[30] H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel, Oxid Met. 19 (1983) 1–18.
[31] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales, Oxidation of Metals. 44 (1995) 113–145.
[32] P.D.D. François, A. Pineau, P.A. Zaoui, Fatigue, in: Mechanical Behaviour of Materials, Springer Netherlands, 2013: pp. 307–362.
[33] T. Kobayashi, K. Nishino, Y. Kimoto, Y. Awano, Y. Hibino, H. Ueno, 673K Embrittlement of Ferritic Spheroidal Graphite Cast Iron by Magnesium, Journal of Japan Foundry Engineering Society, 鋳造工学. 70 (1998) 273–278.
[34] X. Wu, G. Quan, R. MacNeil, Z. Zhang, C. Sloss, Failure mechanisms and damage model of ductile cast iron under low-cycle fatigue conditions, Metall. Mater. Trans. A. 45 (2014) 5085–5097.
[35] K. Tsuzaki, T. Hori, T. Maki, I. Tamura, Dynamic strain aging during fatigue deformation in type 304 austenitic stainless steel, Materials Science and Engineering. 61 (1983) 247–260.
[36] S.-G. Hong, S.-B. Lee, Mechanism of dynamic strain aging and characterization of its effect on the low-cycle fatigue behavior in type 316L stainless steel, Journal of Nuclear Materials. 340 (2005) 307–314.
[37] S.-G. Hong, S.-B. Lee, The tensile and low-cycle fatigue behavior of cold worked 316L stainless steel: influence of dynamic strain aging, International Journal of Fatigue. 26 (2004) 899–910.
[38] D. François, A. Pineau, A. Zaoui, Elastoviscoplasticity, in: Mechanical Behaviour of Materials, Springer Netherlands, 2012: pp. 363–444.
[39] P. von Hartrott, T. Seifert, S. Dropps, TMF Life Prediction of High Temperature Components Made of Cast Iron HiSiMo: Part I: Uniaxial Tests and Fatigue Life Model, SAE International Journal of Materials and Manufacturing. 7 (2014) 439–445.
[40] F. Szmytka, L. Rémy, H. Maitournam, A. Köster, M. Bourgeois, New flow rules in elasto-viscoplastic constitutive models for spheroidal graphite cast-iron, International Journal of Plasticity. 26 (2010) 905–924.
[41] Y.-J. Kim, H. Jang, Y.-J. Oh, High-Temperature Low-Cycle Fatigue Property of Heat-Resistant Ductile-Cast Irons, Metall and Mat Trans A. 40 (2009) 2087–2097.
[42] N. Ohno, R. Yamamoto, D. Okumura, Thermo-mechanical cyclic hardening behavior of 304 stainless steel at large temperature ranges: Experiments and simulations, International Journal of Mechanical Sciences. (2017).
[43] L. Rémy, F. Szmytka, L. Bucher, Constitutive models for bcc engineering iron alloys exposed to thermal–mechanical fatigue, International Journal of Fatigue. 53 (2013) 2–14.
[44] C. Guillemer-Neel, V. Bobet, M. Clavel, Cyclic deformation behaviour and Bauschinger effect in ductile cast iron, Materials Science and Engineering: A. 272 (1999) 431–442.
[45] E. Charkaluk, A. Constantinescu, An energetic approach in thermomechanical fatigue for silicon molybdenum cast iron, Materials at High Temperatures. 17 (2000) 373–380.
[46] X. Wu, G. Quan, C. Sloss, Low Cycle Fatigue of Cast Austenitic Steel, Fatigue and Fracture Test Planning, Test Data Acquisitions and Analysis. (2017).
[47] E. Charkaluk, A. Constantinescu, An energetic approach in thermomechanical fatigue for silicon molybdenum cast iron, Materials at High Temperatures. 17 (2000) 373–380.
[48] R.P. Skelton, Energy criterion for high temperature low cycle fatigue failure, Mater. Sci. Technol. 7 (1991) 427–440.
[49] R.P. Skelton, Cyclic hardening, softening, and crack growth during high temperature fatigue, Materials Science and Technology. 9 (1993) 1001–1008.
[50] R.P. Skelton, T. Vilhelmsen, G.A. Webster, Energy criteria and cumulative damage during fatigue crack growth, International Journal of Fatigue. 20 (1998) 641–649.
[51] H.-J. Christ, Effect of environment on thermomechanical fatigue life, Materials Science and Engineering: A. 468–470 (2007) 98–108.
[52] M. Ekström, S. Jonsson, High-Temperature Corrosion Fatigue of a Ferritic Ductile Cast Iron in Inert and Corrosive Environments at 700°C, 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron, Mar Del Plata, Argentina. (2014).
[53] V. Norman, P. Skoglund, D. Leidermark, J. Moverare, Damage Mechanisms in Silicon-Molybdenum Cast Irons subjected to Thermo-Mechanical Fatigue, Int. J. Fatigue. 99 (2017) 258–265.
[54] K. Avery, J. Pan, C. Engler-Pinto, Effect of Temperature Cycle on Thermomechanical Fatigue Life of a High Silicon Molybdenum Ductile Cast Iron, SAE Technical Paper, 2015.
[55] T. Seifert, C. Schweizer, M. Schlesinger, M. Möser, M. Eibl, Thermomechanical fatigue of 1.4849 cast steel–experiments and life prediction using a fracture mechanics approach: Dedicated to

Professor Dr. Hermann Riedel on the occasion of his 65th birthday, International Journal of Materials Research. 101 (2010) 942–950.
[56] J.L. Chaboche, Constitutive equations for cyclic plasticity and cyclic viscoplasticity, International Journal of Plasticity. 5 (1989) 247–302.
[57] X. Wu, An Integrated Creep-Fatigue Theory for Material Damage Modeling, Key Engineering Materials. 627 (2015) 341–344.
[58] A. Forre, Constitutive behavior and fatigue analysis of a ferritic stainless steel under thermomechanical and vibratory loadings, Theses, ENSTA ParisTech, 2015.
[59] F.B. Prinz, A.S. Argon, The evolution of plastic resistance in large strain plastic flow of single phase subgrain forming metals, Acta Metallurgica. 32 (1984) 1021–1028.
[60] Y. Estrin, Dislocation-density-related constitutive modeling, Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation. 1 (1996) 69–106.
[61] A. Constantinescu, K. Dang Van, A global computational approach in engineering problems: identification and fatigue, Lecture Notes-AMAS. (2004).
[62] K. Ammar, M. Beranger, J. Fiard, D. Missoum, S. Quilici, Anisothermal energetic approach to predict thermomechanical fatigue lifetime on exhault manifold, (n.d.).
[63] R.W. Neu, H. Sehitoglu, Thermomechanical fatigue, oxidation, and creep: Part I. Damage mechanisms, MTA. 20 (1989) 1755–1767.
[64] R.W. Neu, H. Sehitoglu, Thermomechanical fatigue, oxidation, and Creep: Part II. Life prediction, MTA. 20 (1989) 1769–1783.
[65] J.-L. Chaboche, F. Gallerneau, An overview of the damage approach of durability modelling at elevated temperature, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 24 (2001) 405–418.
[66] A. Constantinescu, E. Charkaluk, G. Lederer, L. Verger, A computational approach to thermomechanical fatigue, International Journal of Fatigue. 26 (2004) 805–818.
[67] É. Charkaluk, A. Bignonnet, J.-J. Thomas, Dimensionnement à la fatigue thermomécanique de structures dans l'industrie automobile, Mechanics & Industry. 5 (2004) 27–40.
[68] E. Charkaluk, A. Bignonnet, A. Constantinescu, K. Dang Van, Fatigue design of structures under thermomechanical loadings, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 25 (2002) 1199–1206.
[69] J.J. Thomas, L. Verger, A. Bignonnet, E. Charkaluk, Thermomechanical design in the automotive industry, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 27 (2004) 887–895.
[70] E. Dumas, J.B. Chancerelle, Turbo-collecteur, Carter turbine et Collecteur d'échappement, Renault SA, 2012.
[71] R. Dejean, H. Kharkhour, M. Beranger, Modèles de comportement et de fatigue thermomécanique pour les pièces chaudes du moteur, Renault SA, 2009.
[72] S. Ueta, S. Hamano, T. Noda, M. Okabe, N. Abe, Development of thermal fatigue resistant austenitic cast alloys for high temperature engine exhaust gas systems, SAE Technical Paper, 2003.
[73] K. Akiyama, M. Ike, M. Tsuda, K. Otsuka, Analysis of thermal fatigue resistance of engine exhaust parts, SAE Technical Paper, 1991.
[74] F. Szmytka, P. Michaud, L. Rémy, A. Köster, Thermo-mechanical fatigue resistance characterization and materials ranking from heat-flux-controlled tests. Application to cast-irons for automotive exhaust part, International Journal of Fatigue. 55 (2013) 136–146.
[75] A. Shyam, S. Hawkins, D. Erdman, R. England, G. Muralidharan, Constrained thermal fatigue performance of several cast ferrous alloys, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2014: pp. 2388–2393.
[76] P.-O. Santacreu, L. Bucher, A. Koster, L. Rémy, Thermomechanical fatigue of stainless steels for automotive exhaust systems, Revue de Métallurgie. 103 (2006) 37–42.
[77] J.B. Heywood, Internal combustion engine fundamentals, Mcgraw-hill New York, 1988.
[78] J.-C. Guibet, Les carburants et la combustion, Techniques de l'Ingénieur, 1989.
[79] I. Barin, G. Platzki, Thermochemical data of pure substances, 1989.
[80] C. Wagner, Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys, Journal of the Electrochemical Society. 99 (1952) 369–380.
[81] H.E. Evans, A.T. Donaldson, T.C. Gilmour, Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel, Oxidation of Metals. 52 (1999) 379–402.
[82] C. Wagner, Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen, Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie. 63 (1959) 772–782.
[83] A. Petric, H. Ling, Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinels at Elevated Temperatures, Journal of the American Ceramic Society. 90 (2007) 1515–1520.

[84] B. Skinner, Thermal expansion, Mem. Geol. Soc. Amer. 97 (1966) 76–96.
[85] I. Suzuki, K. Seya, H. Takei, Y. Sumino, Thermal expansion of fayalite, Fe2SiO4, Phys Chem Minerals. 7 (1981) 60–63.
[86] M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo, S. Fujimoto, Physical Properties of Iron-Oxide Scales on Si-Containing Steels at High Temperature, Mater. Trans. 50 (2009) 2242–2246.
[87] R.F. Tylecote, Factors influencing the adherence of oxides on metals, Journal of the Iron and Steel Institute. 196 (1960) 135.
[88] H. Tada, A.E. Kumpel, R.E. Lathrop, J.B. Slanina, P. Nieva, P. Zavracky, I.N. Miaoulis, P.Y. Wong, Thermal expansion coefficient of polycrystalline silicon and silicon dioxide thin films at high temperatures, Journal of Applied Physics. 87 (2000) 4189–4193.
[89] A. Atkinson, Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature, Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 437–470.
[90] D.P. Whittle, Spalling of protective oxide scales, Oxid Met. 4 (1972) 171–179.
[91] B. Gleeson, B.T. Li, Cyclic Oxidation of Chromia-Scale Forming Alloys: Lifetime Prediction and Accounting for the Effects of Major and Minor Alloying Additions, Materials Science Forum. 461–464 (2004) 427–438.
[92] J.L. Smialek, J.V. Auping, COSP for Windows—Strategies for Rapid Analyses of Cyclic-Oxidation Behavior, Oxidation of Metals. 57 (2002) 559–581.
[93] J.L. Smialek, Oxide morphology and spalling model for NiAl, MTA. 9 (1978) 309–320.
[94] J.L. Smialek, A deterministic interfacial cyclic oxidation spalling model, Acta Materialia. 51 (2003) 469–483.
[95] J.L. Smialek, Universal characteristics of an interfacial spalling cyclic oxidation model, Acta Materialia. 52 (2004) 2111–2121.
[96] D. Poquillon, D. Monceau, Application of a Simple Statistical Spalling Model for the Analysis of High-Temperature, Cyclic-Oxidation Kinetics Data, Oxidation of Metals. 59 (2003) 409–431.
[97] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review, Progress in Materials Science. 53 (2008) 775–837.
[98] D.J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals, Elsevier, 2008.
[99] H. Asteman, J.-E. Svensson, M. Norell, L.-G. Johansson, Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation, Oxidation of Metals. 54 (2000) 11–26.
[100] H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, Oxidation of 310 steel in H 2 O/O 2 mixtures at 600 C: the effect of water-vapour-enhanced chromium evaporation, Corrosion Science. 44 (2002) 2635–2649.
[101] M. Halvarsson, J.E. Tang, H. Asteman, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600 C, Corrosion Science. 48 (2006) 2014–2035.
[102] M. Michalik, M. Hänsel, J. Zurek, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales formed on Cr in high and low pO2-environments at 1000 and 1050°C, Materials at High Temperatures. 22 (2005) 213–221.
[103] S. Henry, J. Mougin, Y. Wouters, J.-P. Petit, A. Galerie, Characterization of Chromia Scales Grown on Pure Chromium in Different Oxidizing Atmospheres, Materials at High Temperatures. 17 (2000) 231–234.
[104] G. Hultquist, B. Tveten, E. Hörnlund, Hydrogen in Chromium: Influence on the High-Temperature Oxidation Kinetics in H2O, Oxide-Growth Mechanisms, and Scale Adherence, Oxidation of Metals. 54 (2000) 1–10.
[105] B.E. Deal, A.S. Grove, General relationship for the thermal oxidation of silicon, J. Appl. Phys. 36 (1965) 3770–3778.
[106] E. Essuman, G.H. Meier, J. Żurek, M. Hänsel, W.J. Quadakkers, The Effect of Water Vapor on Selective Oxidation of Fe–Cr Alloys, Oxid Met. 69 (2008) 143–162.
[107] E. Essuman, G.H. Meier, J. Żurek, M. Hänsel, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Enhanced internal oxidation as trigger for breakaway oxidation of Fe–Cr alloys in gases containing water vapor, Scripta Materialia. 57 (2007) 845–848.
[108] A. Prillieux, Hydrogen and water vapour effects on oxygen solubility and diffusivity in high temperature Fe-Ni alloys, phd, 2017.
[109] A. Prillieux, D. Jullian, J. Zhang, D. Monceau, D.J. Young, Internal Oxidation in Dry and Wet Conditions for Oxygen Permeability of Fe–Ni Alloys at 1150 and 1100 °C, Oxid Met. (2017) 1–11.

[110] P. Bastid, P. Pilvin, C. Grente, E. Andrieu, Microstructural Evolution of Spheroidal Graphite Cast Iron at High Temperature: Consequences on Mechanical Behaviour, Adv. Mat. Res. 4–5 (1997) 139–146.
[111] F. Tholence, M. Norell, High Temperature Corrosion of Cast Alloys in Exhaust Environments I-Ductile Cast Irons, Oxid Met. 69 (2008) 13–36.
[112] F. Tholence, M. Norell, High-Temperature Corrosion of Cast Irons and Cast Steels in Dry Air, Materials Science Forum. 369–372 (2001) 197–204.
[113] M. Ekström, P. Szakalos, S. Jonsson, Influence of Cr and Ni on High-Temperature Corrosion Behavior of Ferritic Ductile Cast Iron in Air and Exhaust Gases, Oxid Met. 80 (2013) 455–466.
[114] M.-B. Lin, C.-J. Wang, A.A. Volinsky, High Temperature Oxidation Behavior of Flake and Spheroidal Graphite Cast Irons, Oxid Met. 76 (2011) 161–168.
[115] M.P. Brady, G. Muralidharan, D.N. Leonard, J.A. Haynes, R.G. Weldon, R.D. England, Long-Term Oxidation of Candidate Cast Iron and Stainless Steel Exhaust System Alloys from 650 to 800 °C in Air with Water Vapor, Oxid Met. 82 (2014) 359–381.
[116] R. Peraldi, B.A. Pint, Effect of Cr and Ni Contents on the Oxidation Behavior of Ferritic and Austenitic Model Alloys in Air with Water Vapor, Oxidation of Metals. 61 (2004) 463–483.
[117] F. Tholence, M. Norell, High Temperature Corrosion of Cast Alloys in Exhaust Environments. II—Cast Stainless Steels, Oxid Met. 69 (2008) 37–62.
[118] D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves, Oxidation of Metals. 50 (1998) 477–493.
[119] W.D. Pilkey, D.F. Pilkey, Peterson's stress concentration factors, John Wiley & Sons, 2008.
[120] D. Li, R. Perrin, G. Burger, D. McFarlan, B. Black, R. Logan, R. Williams, Solidification Behavior, Microstructure, Mechanical Properties, Hot Oxidation and Thermal Fatigue Resistance of High Silicon SiMo Nodular Cast Irons, SAE International, Warrendale, PA, 2004.
[121] H.K. Zeytin, C. Kubilay, H. Aydin, A.A. Ebrinc, B. Aydemir, Effect of Microstructure on Exhaust Manifold Cracks Produced From SiMo Ductile Iron, Journal of Iron and Steel Research, International. 16 (2009) 32–36.
[122] L.L. Liu, Q.Q. Guo, Y. Niu, Transition Between Different Oxidation Modes of Binary Fe–Si Alloys at 600–800 °C in Pure O2, Oxid Met. 79 (2013) 201–224.
[123] A. Atkinson, A theoretical analysis of the oxidation of Fe–Si alloys, Corros. Sci. 22 (1982) 87–102.
[124] S. El Messki, D. Monceau, D. Oquab, Evaluation du comportement en oxydation isotherme et cyclique de différentes fontes pouvant être utilisées pour la fabrication de collecteurs d'échappement, CIRIMAT. (2008).
[125] S. Yamada, T. Konno, S. Goto, S. Aso, Y. Komatsu, Some Behaviors and Characteristics of Decarburized Layer in Spheroidal Graphite Cast Iron, Int.J.Soc.Mater.Eng.Resour. 10 (2002) 88–92.
[126] M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi, T. Narita, Effect of Water Vapor on the Oxidation Behavior of Fe–1.5Si in Air at 1073 and 1273 K, Oxid Met. 55 (2001) 401–422.
[127] S. Parent-Simonin, C. Moreaux, J.C. Margerie, Influence of the Annealing Atmosphere on the Structure of Malleable Cast Irons, Rev. Metall. 74 (1977) 537–543.
[128] P. Bastid, Comportement thermomécanique de fontes à graphite sphéroïdal pour collecteurs d'échappement, Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995.
[129] R.Y. Chen, W.Y.D. Yeun, Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen, Oxidation of Metals. 59 (2003) 433–468.
[130] A. Atkinson, J.W. Gardner, The diffusion of Fe3+ in amorphous SiO2 and the protective properties of SiO2 layers, Corros. Sci. 21 (1981) 49–58.
[131] R.P. Smith, Diffusivity and Solubility of Carbon in Alpha-Iron, Trans. AIME. 224 (1962) 105.
[132] J. Swisher, E.T. Turkdogan, Solubility, permeability, and diffusivity of oxygen in solid iron, AIME MET SOC TRANS. (1967).
[133] R.J. Borg, D.Y.F. Lai, Diffusion in α-Fe–Si Alloys, Journal of Applied Physics. 41 (1970) 5193–5200.
[134] R. Durham, J. Lacaze, D. Monceau, B. Pieraggi, Short-term high temperature oxidation of lamellar cast iron, in: Materials Science Forum, Trans Tech Publ, 2001: pp. 181–188.
[135] D. Fisler, S. Mackwell, Kinetics of diffusion-controlled growth of fayalite, Physics and Chemistry of Minerals. 21 (1994) 156–165.
[136] A. Rahmel, J. Tobolski, Einfluss von wasserdampf und kohlendioxyd auf die oxydation von eisen in sauerstoff bei hohen temperaturen, Corrosion Science. 5 (1965) 333–346.

[137] M.J. Dong, C. Prioul, D. François, Damage effect on the fracture toughness of nodular cast iron: Part I. Damage characterization and plastic flow stress modeling, Metall and Mat Trans A. 28 (1997) 2245–2254.
[138] J. Kohout, A simple relation for deviation of grey and nodular cast irons from Hooke's law, Materials Science and Engineering: A. 313 (2001) 16–23.
[139] V. Di Cocco, F. Iacoviello, M. Cavallini, Damaging micromechanisms characterization of a ferritic ductile cast iron, Engineering Fracture Mechanics. 77 (2010) 2016–2023.
[140] I. HERVAS DOBON, A. Thuault, E. Hug, Damage analysis of a ferritic SiMo ductile iron submitted to tension and compression loadings in temperature, (n.d.).
[141] R. González-Martínez, U. de la Torre, A. Ebel, J. Lacaze, J. Sertucha, Effects of high silicon contents on graphite morphology and room temperature mechanical properties of as-cast ferritic ductile cast irons. Part II – Mechanical properties, Materials Science and Engineering: A. 712 (2018) 803–811.
[142] A. Alhussein, M. Risbet, A. Bastien, J.P. Chobaut, D. Balloy, J. Favergeon, Influence of silicon and addition elements on the mechanical behavior of ferritic ductile cast iron, Materials Science and Engineering: A. 605 (2014) 222–228.
[143] C. Guillemer-Neel, X. Feaugas, M. Clavel, Mechanical behavior and damage kinetics in nodular cast iron: Part I. Damage mechanisms, Metall and Mat Trans A. 31 (2000) 3063–3074.
[144] C. Guillemer-Neel, X. Feaugas, M. Clavel, Mechanical behavior and damage kinetics in nodular cast iron: Part II. Hardening and damage, Metall and Mat Trans A. 31 (2000) 3075–3085.
[145] P. David, J. Massone, R. Boeri, J. Sikora, Mechanical Properties of Thin Wall Ductile Iron-Influence of Carbon Equivalent and Graphite Distribution, ISIJ Int. 44 (2004) 1180–1187.
[146] P. POILVERT, Essais statiques et oligocycliques à l'ambiante et à chaud sur la fonte GS53 SiMo dopée avec un taux de silicium nominal de 4.6%., Renault SA, 2009.
[147] H.-M. Lin, T.-S. Lui, L.-H. Chen, Effect of Silicon Content on Intergranular Embrittlement of Ferritic Spheroidal Graphite Cast Iron Suffered from Cyclic Heating, Materials Transactions. 44 (2003) 173–180.
[148] X. Wu, G. Quan, R. MacNeil, Z. Zhang, X. Liu, C. Sloss, Thermomechanical Fatigue of Ductile Cast Iron and Its Life Prediction, Metall. Mater. Trans. A. 46 (2015) 2530–2543.
[149] H. KHARKHOUR-KUROSE, Loi de comportement et loi de fatigue pour les calculs de dimensionnement des collecteurs en Fonte GS53 dopée SI, Renault SA, Paris, 2009.
[150] A. García, COLLECTEUR ECHAP. K9K; Ref. 140045539R; Fournisseur: FONDERIE DE BRETAGNE Moteur: K9K 836 E1 V30 9045. Essai CTCE-CTFE (500h.) réalisé pour validation turbo (QME026544). Fin d'essai., 2011.
[151] S. Gleizes, Examens métallurgiques après essai banc Moteur K9K 836 E1 TP 6538 : 3500 cycles CTCE, Renault SA, 2009.
[152] J.P. Shingledecker, P.J. Maziasz, N.D. Evans, M.L. Santella, M.J. Pollard, CF8C plus: a new high temperature austenitic casting alloy for advanced power systems, Energy Materials. 1 (2006) 25–32.
[153] S. Dryepondt, B.A. Pint, P.J. Maziasz, New creep resistant cast alloys with improved oxidation resistance in water vapor at 650-800°C, Frontiers in Materials. 2 (2015) 55.
[154] P.J. Maziasz, Development of Creep-Resistant and Oxidation-Resistant Austenitic Stainless Steels for High Temperature Applications, JOM. (2017) 1–10.
[155] Y. Zhang, M. Li, L.A. Godlewski, J.W. Zindel, Q. Feng, Creep Behavior at 1273 K (1000° C) in Nb-Bearing Austenitic Heat-Resistant Cast Steels Developed for Exhaust Component Applications, Metallurgical and Materials Transactions A. 47 (2016) 3289–3294.
[156] Zhao Hailong, Li Mei, Engler-Pinto Carlos C., Godlewski Larry A., Zindel Jacob W., Li Longfei, Feng Qiang, Low Cycle Fatigue Behavior of Heat-Resistant Austenitic Cast Steels at 950 °C, Steel Research International. 0 (n.d.).
[157] H. Zhao, C.C. Engler-Pinto Jr., J. Zindel, L. Godlewski, Y. Zhang, Q. Feng, M. Li, The Effect of Metal-Carbide Morphology on the Thermomechanical Fatigue (TMF) Behavior of Cast Austenitic Alloys for Exhaust Manifolds, Procedia Engineering. 133 (2015) 669–680.
[158] V. Javaheri, F. Shahri, M. Mohammadnezhad, M. Tamizifar, M. Naseri, The Effect of Nb and Ti on Structure and Mechanical Properties of 12Ni-25Cr-0.4C Austenitic Heat-Resistant Steel after Aging at 900 °C for 1000 h, J. of Materi Eng and Perform. 23 (2014) 3558–3566.
[159] K.G. Buchanan, M.V. Kral, Crystallography and Morphology of Niobium Carbide in As-Cast HP-Niobium Reformer Tubes, Metall and Mat Trans A. 43 (2012) 1760–1769.
[160] A.R. Andrade, C. Bolfarini, L.A.M. Ferreira, A.A.A. Vilar, C.D. Souza Filho, L.H.C. Bonazzi, Influence of niobium addition on the high temperature mechanical properties of a centrifugally cast HP alloy, Materials Science and Engineering: A. 628 (2015) 176–180.

[161] Y.H. Zhang, M. Li, L.A. Godlewski, J.W. Zindel, Q. Feng, Effective design of new austenitic cast steels for ultra-high temperature automotive exhaust components through combined CALPHAD and experimental approaches, Materials Science and Engineering: A. 683 (2017) 195–206.
[162] Y. Zhang, M. Li, L.A. Godlewski, J.W. Zindel, Q. Feng, Effects of N/C Ratio on Solidification Behaviors of Novel Nb-Bearing Austenitic Heat-Resistant Cast Steels for Exhaust Components of Gasoline Engines, Metall and Mat Trans A. 48 (2017) 1151–1162.
[163] J.P. Shingledecker, P.J. Maziasz, N.D. Evans, M.J. Pollard, Creep behavior of a new cast austenitic alloy, International Journal of Pressure Vessels and Piping. 84 (2007) 21–28.
[164] X.-F. Guo, Y.-Y. Ni, J.-M. Gong, L.-Y. Geng, J.-Q. Tang, Y. Jiang, X.-K. Jia, X.-Y. Yang, Formation of G-phase in 20Cr32Ni1Nb Stainless Steel and its Effect on Mechanical Properties, Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 30 (2017) 829–839.
[165] R.A. Pedro Ibañez, G.D. de Almeida Soares, L.H. de Almeida, I. Le May, Effects of Si content on the microstructure of modified-HP austenitic steels, Materials Characterization. 30 (1993) 243–249.
[166] B. Piekarski, The influence of Nb, Ti, and Si additions on the liquidus and solidus temperatures and primary microstructure refinement in 0.3C-30Ni-18Cr cast steel, Materials Characterization. 61 (2010) 899–906.
[167] Y. Minami, H. Kimura, Y. Ihara, Microstructural changes in austenitic stainless steels during long-term aging, Materials Science and Technology. 2 (1986) 795–806.
[168] J.K.L. Lai, A study of precipitation in AISI type 316 stainless steel, Materials Science and Engineering. 58 (1983) 195–209.
[169] J.E. Croll, G.R. Wallwork, The high-temperature oxidation of iron-chromium-nickel alloys containing 0–30% chromium, Oxid Met. 4 (1972) 121–140.
[170] R.C. Lobb, J.A. Sasse, H.E. Evans, Dependence of oxidation behaviour on silicon content of 20%Cr austenitic steels, Materials Science and Technology. 5 (1989) 828–834.
[171] F.H. Stott, F.I. Wei, C.A. Enahoro, The influence of manganese on the High-temperature oxidation of iron-chromium alloys, Materials and Corrosion. 40 (n.d.) 198–205.
[172] R.E. Lobnig, H.P. Schmidt, K. Hennesen, H.J. Grabke, Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys, Oxidation of Metals. 37 (1992) 81–93.
[173] J. Litz, A. Rahmel, M. Schorr, Selective carbide oxidation and internal nitridation of the Ni-base superalloys IN 738 LC and IN 939 in air, Oxid Met. 30 (1988) 95–105.
[174] B. Gleeson, M.A. Harper, Effects of minor alloying additions on the oxidation behaviour of chromia-forming alloys, Lifetime Modelling of High Temperature Corrosion Processes:(EFC 34), Maney Publishing, London. (2001) 167–177.
[175] D.L. Douglass, J.S. Armijo, The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr, Oxid Met. 2 (1970) 207–231.
[176] T. Thorvaldsson, A. Salwen, Measurement of diffusion coefficients for Cr at low temperatures in a type 304 stainless steel, Scripta Metallurgica. 18 (1984) 739–742.
[177] A.F. SMITH, R. HALES, Diffusion of Manganese in Type 316 Austenitic Stainless Steel, Metal Science. 9 (1975) 191–184.
[178] H. Hindam, D.P. Whittle, Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, Oxid Met. 18 (1982) 245–284.
[179] H. Buscail, S.E. Messki, F. Riffard, S. Perrier, R. Cueff, E. Caudron, C. Issartel, Characterization of the oxides formed at 1000 °C on the AISI 316L stainless steel—Role of molybdenum, Materials Chemistry and Physics. 111 (2008) 491–496.
[180] A.M. Huntz, A. Reckmann, C. Haut, C. Sévérac, M. Herbst, F.C.T. Resende, A.C.S. Sabioni, Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels, Materials Science and Engineering: A. 447 (2007) 266–276.
[181] D. Lussana, D. Baldissin, M. Massazza, M. Baricco, Thermodynamic and Kinetics Aspects of High Temperature Oxidation on a 304L Stainless Steel, Oxid Met. 81 (2013) 515–528.
[182] N.K. Othman, J. Zhang, D.J. Young, Water Vapour Effects on Fe–Cr Alloy Oxidation, Oxid Met. 73 (2009) 337–352.
[183] D.J. Young, Effects of Water Vapour on the Oxidation of Chromia Formers, Materials Science Forum. 595–598 (2008) 1189–1197.
[184] E.J. Opila, Volatility of Common Protective Oxides in High-Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions, Materials Science Forum. 461–464 (2004) 765–774.
[185] G.R. Holcomb, D.E. Alman, The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni–Cr alloys, Scripta Materialia. 54 (2006) 1821–1825.

[186] A. Galerie, S. Henry, Y. Wouters, M. Mermoux, J.-P. Petit, L. Antoni, Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15–18Cr ferritic stainless steel oxidation in water vapour, Materials at High Temperatures. 22 (2005) 105–112.
[187] A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet, The kinetic behavior of metals in water vapour at high temperature: can general rules be proposed ?, Materials Science Forum. 369 (2001) 231–238.
[188] Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, J.-P. Petit, Oxygen and Water Vapour Oxidation of 15Cr Ferritic Stainless Steels with Different Silicon Contents, Materials Science Forum. 461 (2004) 839–848.
[189] V.A. Kurepin, D.A. Kulik, A. Hiltpold, M. Nicolet, Thermodynamic modelling of Fe-Cr-Ni spinel formation at the light-water reactor conditions, Bericht/Paul Scherrer Institut. 2 (2002) 04.
[190] T. Jonsson, S. Karlsson, H. Hooshyar, M. Sattari, J. Liske, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, Oxidation After Breakdown of the Chromium-Rich Scale on Stainless Steels at High Temperature: Internal Oxidation, Oxid Met. 85 (2016) 509–536.
[191] R. Pettersson, L. Liu, J. Sund, Cyclic oxidation performance of silicon-alloyed stainless steels in dry and moist air, Corrosion Engineering, Science and Technology. 40 (2005) 211–216.
[192] S. Jung, S.S. Sohn, Y.H. Jo, W.-M. Choi, B.-J. Lee, Y.-J. Oh, G.-Y. Kim, S. Jang, S. Lee, Effects of Cr and Nb addition on high-temperature tensile properties in austenitic cast steels used for turbo-charger application, Materials Science and Engineering: A. 677 (2016) 316–324.
[193] R. Voicu, J. Lacaze, E. Andrieu, D. Poquillon, J. Furtado, Creep and tensile behaviour of austenitic Fe–Cr–Ni stainless steels, Materials Science and Engineering: A. 510–511 (2009) 185–189.
[194] N. El Mayas, Synthèse des caractérisations de la fonte GS 53, Renault SA, 1998.
[195] B. Hosterman, Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides, University of Nevada, 2011.
[196] K.F. McCarty, D.R. Boehme, A Raman study of the systems Fe3−xCrxO4 and Fe2−xCrxO3, Journal of Solid State Chemistry. 79 (1989) 19–27.
[197] M. Hanesch, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, Geophys J Int. 177 (2009) 941–948.
[198] A. Chopelas, Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite, American Mineralogist. 76 (1991) 1101–1109.

# Annexe A

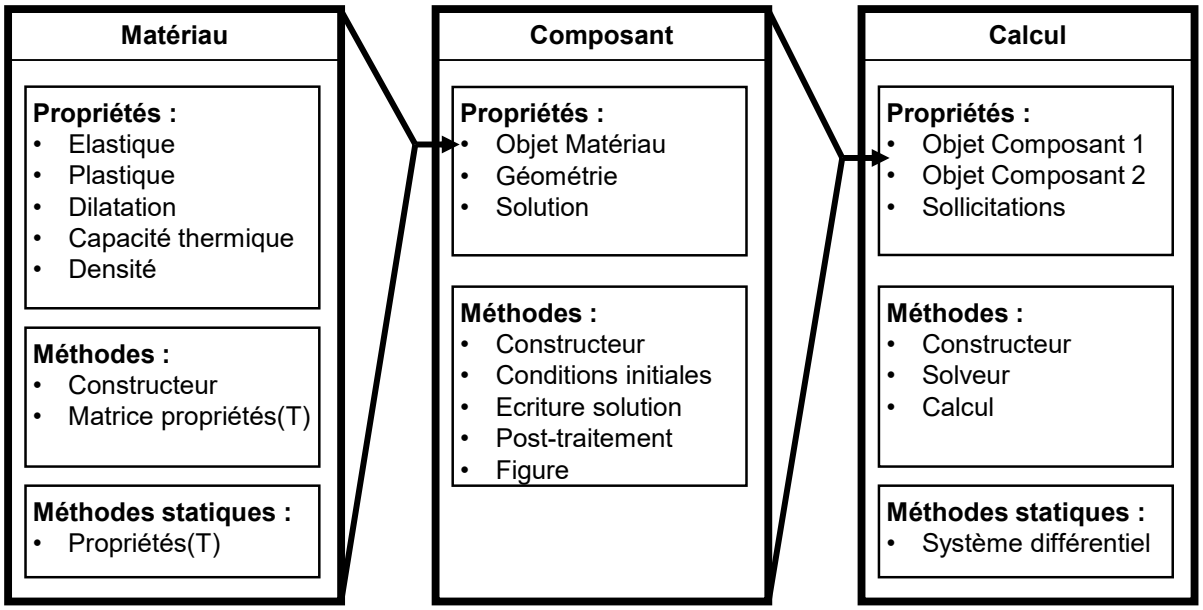



**Figure 285 : Structure des objets utilisés dans le calcul**

Le code est structuré en objets contenant les données et les méthodes utilisées pour faire le calcul et le post-traiter (cf. Figure 285). Le script principal consiste alors en trois étapes : la mise en donnée, le calcul et le post-traitement.

La mise en données correspond à l'étape de création des objets nécessaires au calcul :

- Les objets *matériau* sont construits à partir de tableurs contenant les propriétés matériaux en fonction de la température
- Les objets *composant* sont construits à partir des objets *matériau*, de la géométrie des composants et des conditions initiales.
- L'objet calcul est construit à partir des objets *composant* et des sollicitations à appliquer.

Le calcul se fait en appelant la fonction *calcul* de l'objet *calcul*. Cette fonction résout le système différentiel décrivant le problème thermomécanique à l'aide de la fonction *solveur*. La température évoluant à chaque itération du calcul, l'ensemble des propriétés matériaux utilisées dans le calcul sont mises à jour grâce à la fonction *matrice propriétés*. De même, à chaque itération, les résultats des calculs relatifs à chaque composant sont stockés dans la propriété *solution* des objets composants grâce à leur fonction *écriture solution*.

Le post-traitement des résultats et leur tracé est fait en appelant les fonctions *post-traitement* et *figure* de chaque objet *composant*.

# Annexe B

Le Tableau 41 et le Tableau 42 ci-dessous présentent les paramètres des lois de comportement de la fonte GS SiMo+ et de l'acier inoxydable W.Nr. 1.4826Nb. Ces lois ont été identifiées sur des essais de fatigue oligocyclique menés jusqu'à rupture et décrivent les boucles contrainte-déformation en comportement stabilisé, c'est-à-dire à mi-durée de vie.

Le Tableau 43 et le Tableau 44 présentent les valeurs de coefficient de dilatation de ces deux matériaux utilisées dans les modèles.

Le Tableau 45 et le Tableau 46 présentent les coefficients des lois de Norton utilisés pour calculées les vitesses de fluage sur les têtes d'éprouvettes. N'ayant aucunes données pour la fonte GS SiMo+, les valeurs utilisées sont issues de l'étude de la fonte GS SiMo.

**Tableau 41 : Coefficients identifiés pour l'acier moulé W.Nr. 1.4826Nb à partir du comportement à mi-durée de vie sur essais cyclique**

| T | E | R0 | C | D |
|---|---|---|---|---|
| °C | GPa | MPa | MPa | MPa |
| 20 | 160 | 200 | 75372 | 500 |
| 300 | 142 | 140 | 75372 | 500 |
| 500 | 132 | 138 | 103345 | 500 |
| 700 | 125 | 136 | 103345 | 500 |
| 800 | 110 | 131 | 50741 | 500 |
| 950 | 100 | 72 | 12176 | 500 |

**Tableau 42 : Coefficients identifiés pour la fonte GS SiMo+ à partir du comportement stabilisé sur essais cyclique**

| T | E | R0 | C | D |
|---|---|---|---|---|
| °C | GPa | MPa | MPa | MPa |
| 20 | 166 | 290 | 354000 | 1200 |
| 300 | 160 | 277 | 325000 | 1200 |
| 500 | 145 | 245 | 205000 | 1200 |
| 600 | 136 | 115 | 110000 | 1200 |
| 800 | 80 | 15 | 25000 | 1200 |

**Tableau 43 : Coefficient de dilatation de l'acier moulé W.Nr. 1.4826Nb**

| T | α |
|---|---|
| (°C) | $10^{-6}$ °C$^{-1}$ |
| 100 | 12,6 |
| 400 | 16,7 |
| 800 | 18,2 |
| 1000 | 18,8 |

**Tableau 44 : Coefficient de dilatation de la fonte GS SiMo+**

| T | α |
|---|---|
| (°C) | $10^{-6}$ °C$^{-1}$ |
| 100 | 11,6 |
| 400 | 13 |
| 600 | 13,5 |
| 800 | 14,1 |

**Tableau 45 : Paramètres des lois de Norton en fonction de la température mesurés sur l'acier moulé inoxydable W.Nr. 1.4826Nb**

| T | K | n |
|---|---|---|
| (°C) | (MPa) | - |
| 600 | 4245,8 | 6,7 |
| 700 | 975,9 | 10,2 |
| 800 | 713,6 | 8,4 |
| 900 | 446,6 | 8,3 |
| 1050 | 575,3 | 5,9 |

**Tableau 46 : Paramètres des lois de Norton en fonction de la température mesurés sur la fonte GS SiMo [194]**

| T | K | n |
|---|---|---|
| (°C) | (MPa) | - |
| 500 | 392,3 | 23,0 |
| 700 | 598,6 | 5,3 |
| 800 | 91,4 | 6,5 |

# Annexe C

**Tableau 47 : Fiches JCPS et structures des espèces identifiées**

| Espèce | Fiche | Système | Groupe d'espace | Symbole de Pearson | Type de structure | a (Å) | b(Å) | c(Å) | γ(°) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| α | | | | | | | | | |
| γ | PDF 00-031-0619 | cubique | Fm-3m(225) | cF4 | Cu | 3,6 | | | |
| α ($Fe_{0,7}Ni_{0,3}$ ) | PDF 01-071-8326 | cubique | Im-3m (229) | cI2 | W | 2,865 | | | |
| $NbC_{0,7}$ | PDF 01-074-5557 | cubique | Fm-3m(225) | cF8 | NaCl | 4,43 | | | |
| $NbC_{0,76}$ - C3Nb4 | PDF 01-077-9677 | cubique | Pm-3m (221) | cP7 | $S_3U_4$ | 4,44123 | | | |
| $Cr_{23}C_6$ | | cubique | Fm-3m (225) | cF116 | $Cr_{23}C_6$ | | | | |
| $Cr_{21,34}$ $Fe_{1,66}C_6$ | PDF 01-078-1500 | cubique | Fm-3m (225) | cF116 | $Cr_{23}C_6$ | 10,6454 | | | |
| $Cr_{15,58}Fe_{7,42}C_6$ | PDF 01-078-1502 | cubique | Fm-3m (225) | cF116 | $Cr_{23}C_6$ | 10,599 | | | |
| $Cr_7C_3$ | PDF 00-036-1482 | Orthorhombique | Pnma (62) | oP40 | $Cr_7C_3$ | 4,526 | 7,010 | 12,142 | |
| $Cr_2O_3$ | PDF 01-070-3765 | Rhombo. Axe H | R-3c (167) | hR10 | $Al_2O_3$ | 4,96004 | | 13,5982 | 120 |
| $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$ | PDF 00-035-1112 | Rhombo. Axe H | R-3c (167) | hR10 | $Al_2O_3$ | 4,9965 | | 13,621 | 120 |
| $Fe_2O_3$ | PDF 01-071-5088 | Rhombo. Axe H | R-3c (167) | hR10 | $Al_2O_3$ | 5,0385 | | 13,74 | 120 |
| $Fe_{1,987}O_3$ | PDF 01-077-9927 | Rhombo. Axe H | R-3c (167) | hR10 | $Al_2O_3$ | 5,03502 | | 13,766 | 120 |
| $Fe_3O_4$ | PDF 01-071-6336 | cubique | Fd-3m (227) | cF56 | $Al_2MgO_4$ | 8,3778 | | | |
| FeO | | cubique | Fm-3m(225) | cF8 | NaCl | | | | |
| $MnCr_2O_4$ | PDF 01-075-1614 | cubique | Fd-3m (227) | cF56 | $Al_2MgO_4$ | 8,437 | | | |
| $FeCr_2O_4$ | PDF 01-075-3312 | cubique | Fd-3m (227) | cF56 | $Al_2MgO_4$ | 8,3765 | | | |
| $NiMn_{0,5}Cr_{1.5}O_4$ | PDF 01-071-0855 | cubique | Fd-3m (227) | cF56 | $Al_2MgO_4$ | 8,366 | | | |
| $Nb_{0.6}Cr_{0,4}O_2$ | PDF 00-031-0927 | tetragonal | P42/mnm (136) | tP6 | $TiO_2$ | 4,6833 | | 3,007 | |
| $CrNbO_4$ | PDF 00-034-0366 | tetragonal | P42/mnm (136) | tP6 | $TiO_2$ | 4,6443 | | 3,0125 | |
| MnS | | cubique | Fm-3m(225) | cF8 | NaCl | 5,217 | | | |
| $Fe_2SiO_4$ | | | | | | | | | |

# Annexe D

- Matrices

**Tableau 48 : Matrice austénitique**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | 4a | m-3m | 0 | 0 | 0 | 1 |

**Tableau 49 : Matrice ferritique**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | 2a | m-3m | 0 | 0 | 0 | 1 |

- Oxydes

**Tableau 50 : Oxyde de structure $Al_2O_3$ (corindon) : $Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 12c | 3. | 0 | 0 | 0,3554 | 1 |
| O | 18e | .2 | 0,30043 | 0 | 1/4 | 1 |

**Tableau 51 : Oxyde de structure $Al_2MgO_4$ (spinelles) : $FeCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$, $Fe_3O_4$, …**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mg | 8a | -43m | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Al | 16d | .-3m | 5/8 | 5/8 | 5/8 | 1 |
| O | 32e | .-3m | 0,361 | 0,361 | 0,361 | 1 |

**Tableau 52 : Oxyde de Chrome et Niobium $CrNbO_4$ de structure $TiO_2$ (rutile)**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cr | 2a | m.mm | 0 | 0 | 0 | 0,5 |
| Nb | 2a | m.mm | 0 | 0 | 0 | 0,5 |
| O | 4f | m.2m | 0,303 | 0,303 | 0 | 1 |

- Carbures de chrome

**Tableau 53 : Carbure de chrome $M_{23}C_6$**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| M1 | 4a | m-3m | 0 | 0 | 0 | 1 |
| M2 | 8c | -43m | ¼ | ¼ | ¼ | 1 |
| C | 24e | 4m.m | 0,2765 | 0 | 0 | 1 |
| M3 | 32f | .3m | 0,3809 | 0,3809 | 0,3809 | 1 |
| M4 | 48h | m.m2 | 0 | 0,1699 | 0,1699 | 1 |

**Tableau 54 : Carbure de chrome $M_7C_3$**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C1 | 4c | .m | 0,4594 | ¼ | 0,5629 | 1 |
| M1 | 4c | .m | 0,0579 | ¼ | 0,6261 | 1 |
| M2 | 4c | .m | 0,2501 | ¼ | 0,2063 | 1 |
| M3 | 4c | .m | 0,2619 | ¼ | 0,4165 | 1 |
| C2 | 8d | 1 | 0,0288 | 0,0291 | 0,3428 | 1 |
| M4 | 8d | 1 | 0,0565 | 0,0642 | 0,8119 | 1 |
| M5 | 8d | 1 | 0,2509 | 0,0657 | 0,0218 | 1 |

- Carbures de niobium

**Tableau 55 : Carbure de Niobium NbC de structure NaCl**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 4a | m-3m | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Nb | 4b | m-3m | ½ | ½ | ½ | 1 |

**Tableau 56 : Carbure de Niobium $Nb_4C_3$ de structure $S_3U_4$**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nb1 | 1a | m-3m | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Nb2 | 3c | 4/mm.m | 0 | ½ | ½ | 1 |
| C | 3d | 4/mm.m | ½ | 0 | 0 | 1 |

- Inclusion

**Tableau 57 : Sulfure de manganèse MnS de structure NaCl**

| Atome | Wyckoff | Symétrie | x | y | z | Occurrence |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mn | 4a | m-3m | 0 | 0 | 0 | 1 |
| S | 4b | m-3m | ½ | ½ | ½ | 1 |

# Annexe E

**Tableau 1 : Nombres d'onde des pics de références des oxydes identifiés en Raman [195–198]**

| $Fe_2O_3$ | $Fe_3O_4$ | $Fe_2SiO_4$ | $Cr_2O_3$ | $FeCr_2O_4$ | $NiFe_2O_4$ | $(Fe,Cr,Ni)_3O_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 226 | 310 | 814 | 304 | 680 | 333.56 | 333.56 |
| 245 | 540 | 840 | 353 | 1000 | 463 | 463 |
| 290-300 | 665 | | 529 | | 487.9 | 487.9 |
| 413 | | | 553 | | 577.13 | 500 |
| 502 | | | 616 | | 661.9 | 650 |
| 616 | | | | | 700 | 700 |
| 664 | | | | | | |
| 1320 | | | | | | |

# Résumé

Dans un contexte général de réduction de la pollution atmosphérique, l'industrie automobile cherche à augmenter le rendement des moteurs thermiques pour en limiter la consommation et les émissions. Pour satisfaire cet objectif, les températures de combustion sont en constante augmentation, ce qui entraine une augmentation de la sollicitation thermique de la face d'échappement de ces moteurs. Ces pièces n'étant pas refroidies, elles sont exposées à des températures toujours plus élevées, ce qui nécessite une durabilité à haute température accrue des matériaux.

Cette thèse a pour objectif d'évaluer la durabilité des pièces de fonderie de la face échappement telles que les collecteurs, corps de turbine ou turbocollecteurs réalisées en fonte GS SiMo+ et en acier inoxydable moulé W.Nr. 1.4826Nb à des températures supérieures à leur température maximale actuelle d'utilisation. Une première étape a porté sur l'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation de la surface pendant des traitements thermiques continus et cycliques et sur l'évolution associée de la microstructure. La seconde étape a porté sur l'effet de ces traitements thermiques sur les propriétés mécaniques à température ambiante. Enfin, un montage de fatigue thermomécanique par dilatation différentielle entre un support en carbure de silicium et une éprouvette métallique en V a été conçu pour être utilisé sur un banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlée afin d'étudier les mécanismes de fissuration et d'endommagement en fatigue thermomécanique ainsi que l'effet de l'environnement sur l'initiation de fissures dans ces conditions.

L'augmentation de la température maximale des cycles thermiques appliqués de 700 à 800°C pour la fonte GS SiMo+ et de 850 à 950°C pour l'acier W.Nr. 1.4826Nb a pour principale conséquence une accélération de la perte de section par oxydation et une diminution des propriétés mécaniques du fait de l'évolution de la microstructure. Cette perte de section par oxydation est fortement accélérée en présence de vapeur d'eau.

Les essais préliminaires réalisés avec le montage de fatigue thermomécanique ont permis de valider son dimensionnement et de mettre en avant les cycles thermomécaniques pour lesquels l'initiation et la propagation de fissures étaient les plus rapides sur des cycles 300-800°C pour la fonte et 300-950°C pour l'acier. Une plus ample campagne d'essai reste à réaliser pour évaluer les mécanismes de fissuration et l'effet de l'environnement en fonction de la température maximale.



# Abstract

Due to tightening environmental standards, the automotive industry is constantly trying to improve the efficiency of the internal combustion engines in order to increase their fuel economy and reduce their carbon emissions. The main way to meet this goal on a turbocharged engine is to increase the combustion temperature. This leads to increasing exhaust gas temperature and increasing thermal loads on exhaust manifolds and turbine housings. These components being uncooled, their maximum temperature is increasing and require better durability at high temperature.

The main objective of this thesis is to evaluate the durability of SiMo spheroidal graphite iron (SGI) and W.Nr. 1.4826Nb cast stainless steel (CSS) at higher temperature than the actual maximum operating temperature in order to evaluate their use on engines with higher power. The first part of the study focuses on the effect of water vapor on high temperature oxidation during continuous and cyclic heat treatments and on the underlying microstructure evolution. The second part focuses on the effect of these heat treatments on the tensile properties at room temperature. At last, a thermomechanical fatigue test setup has been designed to study the effect of environment on crack initiation during thermomechanical fatigue (TMF). This setup uses the difference in thermal expansion between silicon carbide and metallic materials to generate mechanical strain and stress in a V-shaped specimen during thermal cycling in a controlled atmosphere cyclic oxidation test bench.

Increasing maximum temperature during thermal cycling from 700 to 800°C for SiMo SGI and from 850 to 950°C for W.Nr. 1.4826Nb CSS leads to accelerated wall thickness loss due to increased oxidation and to a drop in mechanical properties due microstructure evolution. The wall thickness loss is further accelerated in humid atmosphere.

Preliminary tests performed with the TMF setup demonstrated the design is valid and enabled to identify the thermomechanical loads leading to faster crack initiation and propagation for 300-800°C thermal cycling of SiMo SGI and 300-950°C thermal cycling of W.Nr. 1.4826Nb CSS. More tests are necessary to identify the crack initiation mechanisms according to the maximum temperature of the thermal cycle and the atmosphere.