HAL
open science

Comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors des étapes de recuit et décapage

Jérôme Issartel

To cite this version:

Jérôme Issartel. Comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors des étapes de recuit et décapage. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI002 . tel-00721773

HAL Id: tel-00721773

https://theses.hal.science/tel-00721773

Submitted on 31 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Jérôme ISSARTEL

Thèse dirigée par **Alain Galerie** et **Yves Wouters** et
codirigée par **Valérie Parry**

préparée au sein du **Laboratoire SIMaP**
dans **l'École Doctorale IMEP2**

Comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors des étapes de recuit et décapage

Thèse soutenue publiquement le **10 Février 2012**
devant le jury composé de :

M. Krzysztof WOLSKI
Directeur de Recherche – ENSM Saint Etienne, Président
M. Henri BUSCAIL
Professeur – Université de Clermont, Rapporteur
Mme. Marie-Laurence GIORGI
Maître de Conférences – Ecole Centrale Paris, Rapporteur
M. Sébastien MARTOIA
Ingénieur de Recherche – Aperam, Examinateur
Mme. Valérie PARRY
Maître de Conférences – Grenoble INP, Examinateur
M. Yves WOUTERS
Professeur – Université Joseph Fourier, Directeur de thèse

« Deux intellectuels assis vont moins loin qu'une brute qui marche »

Dialogue de Michel Audiard, extrait de : *Un taxi pour Tobrouck*, film réalisé par Denys de La Patellière, sorti en salle le 10 mai 1961[1].

[1] Allociné, http://www.allocine.fr/film/fichefilm_gen_cfilm=4542.html **(2012)**,
Unifrance Film, http://www.unifrance.org/film/3944/un-taxi-pour-tobrouk **(2012)**,
Gaumont, http://www.gaumont.fr/fr/film/Un-taxi-pour-Tobrouk.html **(2012)**.
D'après Internet Movie Database, ce film serait sorti en salle le 10 mai 1960 : http://www.imdb.com/title/tt0054425/ **(2012)**.

REMERCIEMENTS

Pour commencer ce manuscrit et en terminer la rédaction, j'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont participé à la réalisation des travaux de thèse. Ces travaux ont été menés en collaboration entre le laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMaP) à Grenoble et le centre de recherche d'Aperam à Isbergues.

Je remercie tout d'abord Aperam (ArcelorMittal) d'avoir financé ce projet et de m'avoir choisi pour accomplir cette mission, j'espère avoir été à la hauteur. Pour cela, j'exprime ma reconnaissance à Sébastien Martoia qui a encadré ma thèse et m'a fait bénéficier de ces connaissances sur les lignes industrielles de fabrication des aciers qui n'ont aucun secret pour lui. Je remercie également Arnaud Dessis avec qui j'ai eu de nombreuses discussions constructives. Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement Jean-Pierre Malchrowicz, avec qui j'ai passé beaucoup de temps pour dompter le FASA, et Didier Cretel, « grand maître » du décapage, de l'aide technique qu'ils m'ont fournit tout au long de mes déplacements à Isbergues. Je remercie également tous ceux qui ont contribué à rendre mes séjours au centre de recherche d'Isbergues agréable.

En ce qui concerne le laboratoire SIMaP, je remercie Michel Pons, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli durant ces trois années de thèse. Je remercie tout particulièrement Yves Wouters qui a dirigé cette thèse, j'ai grandement apprécié la confiance et la liberté qu'il m'a accordée. De plus, je lui suis reconnaissant pour ses conseils et pour sa culture scientifique dont il m'a fait bénéficier. Je remercie également Alain Galerie, qui a co-encadré les deux tiers de la thèse avant de transmettre le flambeau à Valérie Parry sur la dernière partie de la thèse. Leurs conseils à tous deux ont été précieux pour l'accomplissement de ce travail.

Je remercie Marie-Laurence Giorgi et Henri Buscail qui ont accepté de rapporter mon travail de thèse et Kryzstof Wolki qui m'a fait l'honneur de présider le jury.

Au cours de la thèse, j'ai pu bénéficier des ressources techniques du laboratoire SIMaP ainsi que celles du CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs). Je tiens donc à remercier les personnes qui m'ont aidé pour la caractérisation des échantillons : Stéphane Coindeau, Francine Roussel-Dherbey, Alexandre Crisci, Grégory Berthomé, Marie Cheynet, Patricia Donnadieu, Francis Baillet. Ensuite, j'adresse mes remerciements aux mécaniciens spécialistes des interfaces du laboratoire : Rafael Estevez et Guillaume Parry. Grâce à de nombreuses discussions et à leurs calculs

numériques, nous avons pu établir des mécanismes qui m'ont permis d'avancer dans mon travail. Je remercie également Frédéric Charlot avec qui j'ai travaillé tout au long de ces trois années. Je le remercie pour sa disponibilité dont j'ai grandement profité (et peut être abusé ?) et pour les nombreux travaux qu'il a effectués au MEB-FEG/FIB.

Je remercie les thésards que j'ai rencontrés au laboratoire Youcef, Piyorose, Minh-Thi, Évangéline, Paul, Abdel, Anusara, Romain et les petits derniers Ismaël, Nicolas et Adrien. Je remercie également Jacqueline Cuoq pour son aide, ses conseils ainsi que sa bonne humeur. Un grand merci à tous ceux et celles qui participent à la bonne ambiance du labo : Arnaud, Denis, Guy (M. Espagnac), Jean-Jacques, Magalie, Pierre, Cédric, Graziella. Je n'oublie pas Gabriel et Arnaud (Pepito) pour leurs séjours trop courts au laboratoire.

J'adresse mes remerciements à mes deux compères de bureau : Ludovic Couture et Thomas Prieur. Ludovic, pour les nombreuses discussions scientifiques et autres que l'on a pu avoir en partageant ce bureau, nous avons bien rigolé. Thomas, dont j'ai pu apprécier les qualités exceptionnelles de geek, je crois que je ne suis pas le seul.

Pour terminer, je remercie Maria qui m'a soutenue pendant la rédaction de ce manuscrit. Voilà Maria, pour moi aussi c'est fait, un partout !

À Grenoble, le 28 mars 2012

SOMMAIRE

Introduction générale **1**

Chapitre I. Contexte de l'étude et revue bibliographique **5**

I. Aciers inoxydables ferritiques stabilisés **7**
I.1. Généralités sur les aciers 7
I.2. Précipitation dans les aciers 8
I.2.1. Généralités *8*
I.2.2. Précipitation des carbures et nitrures *9*

II. Fabrication des aciers inoxydables stabilisés **12**
II.1. De l'aciérie à la tôlerie 12
II.2. Étapes finales de recuit et décapage 13
II.2.1. Recuit sous atmosphère oxydante *13*
II.2.2. Décapage final *14*
II.3. Problématique industrielle 15

III. Oxydation des aciers inoxydables ferritiques **16**
III.1. Introduction 16
III.2. Oxydations de courtes durées 16
III.2.1. Aciers ferritiques Fe-15Cr *16*
III.2.2. Aciers ferritiques Fe-15Cr-Mn *17*
III.2.3. Aciers ferritiques Fe-15Cr-Mn-Ti-Nb *19*
III.2.4. Effet du silicium *19*
III.2.5. Bilan *20*
III.3. Effet des éléments niobium et titane sur l'oxydation 21
III.3.1. Effet du niobium *21*
III.3.2. Effet du titane *21*

IV. Conclusion **23**

Chapitre II. Techniques expérimentales **25**

I. Matières premières **27**
I.1. Aciers inoxydables étudiés 27
I.1.1. Aciers écrouis *27*
I.1.2. Aciers recuits-décapés *29*
I.2. Gaz de l'atmosphère des recuits 29

II. Recuits de recristallisation **31**
II.1. Introduction 31
II.2. Four à simulation d'atmosphère contrôlée (FASA) 31
II.2.1. Dispositif expérimental *31*
II.2.2. Température de recuits *33*
II.2.3. Mise en œuvre des recuits *34*
II.3. Four tubulaire conventionnel (FTC) 34
II.3.1. Dispositif expérimental *34*

II.3.2. Caractéristiques thermiques ... *35*
II.3.3. Recuits dans le four tubulaire conventionnel ... *37*
II.4. Bilan : comparaison FASA – FTC ... 38

III. Décapage ... 40
III.1. Solutions d'attaque ... 40
III.2. Séquence de décapage de type industriel ... 40
III.3. Traitement des échantillons en milieu sulfate de sodium ... 41

IV. Techniques de caractérisation ... 42
IV.1. Caractérisation physico-chimique des couches d'oxyde formées ... 42
IV.1.1. Diffraction des rayons X sous incidence rasante ... *42*
IV.1.2. Spectroscopie Raman ... *42*
IV.1.3. Spectroscopie à décharge luminescente (SDL) ... *43*
IV.2. Microscopies électroniques ... 44
IV.2.1. MEB-FEG ... *44*
IV.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET) ... *44*
IV.2.3. Préparation pour les observations en coupes transversales ... *44*
IV.3. Couplage du MEB-FEG à une sonde ionique focalisée ... 45
IV.3.1. Principe ... *45*
IV.3.2. Reconstruction tridimensionnelle ... *46*
IV.4. Étude de la surface après décapage ... 47
IV.4.1. Brillance ... *47*
IV.4.2. Rugosité ... *48*

V. Conclusion ... 50

Chapitre III. Comportement haute température des aciers ferritiques ... 51

I. Comportement de l'acier 441 (Ti, Nb) ... 53
I.1. Oxydation au four conventionnel ... 53
I.1.1. Étude cinétique ... *53*
I.1.2. Caractérisation de la couche d'oxyde ... *54*
I.1.3. Morphologie de la couche d'oxyde ... *61*
I.1.4. Bilan ... *64*
I.2. Effet de la vapeur d'eau sur l'acier 441 ... 64
I.2.1. Étude cinétique ... *64*
I.2.2. Caractérisation de la couche d'oxyde ... *65*
I.2.3. Morphologie de la couche d'oxyde ... *68*
I.2.4. Bilan ... *69*
I.3. Recuit de type industriel – oxydation au FASA ... 70
I.3.1. Caractérisation physico-chimique de la couche d'oxyde ... *70*
I.3.2. Morphologie de la couche d'oxyde ... *72*
I.3.3. Bilan ... *72*
I.4. Discussion ... 73
I.4.1. Caractérisation de la couche d'oxyde ... *73*
I.4.2. Effet de la vapeur d'eau ... *74*
I.4.3. Évaporation de la chromine ... *75*

II. Effet des éléments mineurs ... 78
II.1. Comportement de l'acier 439 (Ti) ... 78
II.1.1. Étude cinétique ... *78*
II.1.2. Caractérisation physico-chimique de la couche d'oxyde ... *78*
II.1.3. Morphologie de la couche d'oxyde ... *80*
II.2. Comportement des coulées de laboratoire (Effet de Nb et Si) ... 81
II.2.1. Cinétique ... *81*
II.2.2. Caractérisation de la couche d'oxyde ... *81*
II.2.3. Morphologie de la couche d'oxyde ... *82*
II.2.4. Bilan ... *83*
II.3. Discussion ... 83
II.3.1. Effet du niobium et du titane ... *83*

II.3.2. Effet du silicium ... *85*

III. Conclusion ... **86**

Chapitre IV. Étude de l'interface métal/oxyde ... **87**

I. Interface métal/oxyde à 1060°C ... **89**
I.1. Interface métal/oxyde formée aux temps courts ... 89
I.1.1. Morphologie de l'interface métal/oxyde de l'acier 441 ... *89*
I.1.2. Définition du système ... *90*
I.1.3. Bilan ... *91*
I.2. Étude des protrusions formées sur l'acier 439 ... 92
I.2.1. Échantillon étudié ... *92*
I.2.2. Caractérisation des protrusions par MET ... *92*
I.3. Investigation à l'aide du MEB-FEB/FIB ... 94
I.3.1. Informations sur la morphologie bidimensionnelle ... *94*
I.3.2. Reconstruction tridimensionnelle de l'interface métal/oxyde ... *95*
I.3.3. Bilan ... *99*
I.4. Évolution de la morphologie de l'interface métal/oxyde ... 99
I.5. Étude des inclusions formées sur l'acier 441 ... 100
I.5.1. Caractérisation au MEB-FEG couplé à l'EDS ... *100*
I.5.2. Bilan ... *103*

II. Interface métal/oxyde lors de recuits de types industriels ... **104**
II.1. Mise en œuvre expérimentale ... 104
II.2. Étude de la nuance 441 ... 104
II.2.1. Topographie de surface ... *104*
II.2.2. Morphologie de l'interface métal/oxyde ... *105*
II.2.3. Bilan ... *108*
II.3. Étude de la nuance 439 ... 108
II.3.1. Morphologie de l'interface métal/oxyde ... *108*
II.3.2. Comparaison des protrusions formées sur les aciers 441 et 439 ... *108*

III. Discussion ... **110**
III.1. Protrusions à l'interface métal/oxyde ... 110
III.2. Construction d'un modèle de formation et d'évolution des protrusions ... 112
III.2.1. Description du modèle ... *112*
III.2.2. Calculs par méthode des éléments finis ... *113*
III.2.3. Protrusions formées sur la nuance 439 ... *116*
III.3. Niobium à l'interface métal/oxyde ... 116

IV. Conclusion ... **117**

Chapitre V. Qualité de surface de l'acier après recuit et décapage ... **119**

I. Étude de la surface en fin de décapage ... **121**
I.1. Étude de la surface de l'acier 441 ... 121
I.1.1. Qualité de surface de l'acier ... *121*
I.1.2. Morphologie de surface ... *122*
I.1.3. Topographie de la surface dégradée ... *124*
I.1.4. Analyse structurale des échantillons après décapage ... *127*
I.1.5. Bilan ... *127*
I.2. Comparaison avec la nuance 439 ... 127
I.2.1. Évolution de la brillance ... *127*
I.2.2. Morphologie de surface ... *128*
I.2.3. Bilan ... *129*
I.3. Discussion ... 129
I.3.1. Effet du décapage sur la brillance ... *129*
I.3.2. Morphologie de surface ... *129*

II. Origine de la dégradation de surface 131
II.1. Influence de la métallurgie 131
II.1.1. Mode opératoire 131
II.1.2. Morphologie de surface 131
II.2. Effet de l'oxydation sur le métal 133
II.2.1. Recherche du chrome dans le substrat 133
II.2.2. Discussion 134
II.3. Bilan 134

III. Effet de la teneur en chrome sur la tenue au décapage 135
III.1. Étude des nuances de produits finis 135
III.1.1. Mode opératoire 135
III.1.2. Comportement en milieu UG3P 135
III.1.3. Qualité de surface après traitement à l'UG3P 137
III.1.4. Bilan 139
III.2. Étude de la nuance 441 après recuit 139
III.2.1. Comportement de l'acier en milieu sulfate de sodium 140
III.2.2. Étude des échantillons après décapage électrolytique au sulfate de sodium 142
III.2.3. Comportement de l'acier en milieu UG3P 143
III.2.4. Bilan 143
III.3. Discussion 144
III.3.1. Séquence de décapage 144
III.3.2. Tenue de l'acier lors du décapage 145
III.3.3. Comparaison entre les nuances 441 et 439 146

IV. Conclusion 147

Chapitre VI. Synthèse des travaux et leviers industriels 149

I. Comportement de l'acier lors du recuit et du décapage 151
I.1. Cas de l'acier 441 151
I.1.1. Recuit à basse température (1000°C) 151
I.1.2. Recuit à haute température (1100°C) 151
I.2. Cas de l'acier 439 152
I.3. Lien entre les protrusions et la dégradation de surface 152

II. Leviers industriels 154
II.1. Paramètres du recuit de type industriel 154
II.1.1. Température du recuit 154
II.1.2. Atmosphère du recuit 154
II.2. Composition de l'acier 155
II.2.1. Teneur en chrome 155
II.2.2. Teneur en silicium 155

III. Conclusion 156

Conclusion générale et perspectives 159

Annexes 171

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La réglementation environnementale de plus en plus contraignante conduit les sidérurgistes à développer de nouvelles nuances d'acier mieux adaptées aux demandes des constructeurs d'automobiles. Parmi ces nuances récentes, les aciers inoxydables ferritiques stabilisés par addition de titane et/ou de niobium occupent une place de choix en raison d'un excellent compromis entre le coût de fabrication et les propriétés d'emploi. Toutefois, les échappementiers exigent aujourd'hui pour ces produits une qualité de surface parfaitement homogène, ce qui n'est pas forcément conciliable avec les spécificités du procédé de fabrication (élaboration et mise en forme) des aciers inoxydables. Le procédé de fabrication comporte, en sortie du laminage à froid, des étapes de recuit et décapage. Le recuit permet de recristalliser le matériau écroui par le laminage, afin de lui redonner ses propriétés mécaniques permettant sa mise en œuvre ultérieure. Les recuits étant effectués sous atmosphère oxydante, une étape de décapage est alors nécessaire pour éliminer les couches d'oxyde formées. Ces étapes, recuit et décapage, peuvent altérer la qualité de surface du métal par la création de défauts. Le produit ne répond alors plus à la demande du client.

L'objectif de cette thèse est de comprendre les phénomènes, survenant lors des étapes de recuit et décapage, qui sont susceptibles de détériorer la qualité de surface du métal. Nous nous proposons donc d'étudier le comportement de nuances ferritiques inoxydables lors du recuit de courte durée à haute température sous atmosphère oxydante, ainsi que lors du décapage. Pour cela, nous allons effectuer des recuits de courtes durées sur des échantillons d'aciers écrouis à l'aide de deux fours, un four tubulaire conventionnel (FTC) et un four à lampe (FASA : four à simulation d'atmosphère). Ce dernier four sera utilisé pour faire des recuits dans des conditions proches des lignes industrielles, en reproduisant les vitesses de montées en température des échantillons dans le four. La couche d'oxyde ainsi générée lors de recuits au FASA et au FTC sera caractérisée sur le plan de la composition et de la morphologie. Une fois les couches d'oxyde caractérisées, nous étudierons le comportement des échantillons recuits au FASA, lors du décapage. La séquence de décapage sera mise en place de manière à reproduire les décapages des lignes industrielles. À la suite du décapage, la qualité de surface des échantillons sera quantifiée par mesure de la brillance, que nous définirons ultérieurement.

Plusieurs thèses ont déjà été menées au laboratoire SIMaP sur l'oxydation haute température d'aciers inoxydables ferritiques [1-6]. Cette thèse se démarque des autres par les courtes durées d'oxydation, qui sont de l'ordre de la minute. Ces durées particulières sont directement liées au procédé de fabrication des aciers. Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire SIMaP à Grenoble et le centre de recherche d'Aperam à Isbergues.

Nous présenterons, tout d'abord, dans le chapitre I, le contexte de l'étude et l'état de l'art. Nous définirons les termes de l'expression : « acier inoxydable ferritique stabilisé », et exposerons le procédé de fabrication qui est au cœur de ces travaux. Puis, nous mentionnerons les principaux

résultats de la littérature pour deux aspects, l'oxydation de courte durée des aciers inoxydables ferritiques et l'effet des stabilisants : titane et niobium.

Le second chapitre sera consacré à la description des techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Nous présenterons les aciers étudiés, les montages expérimentaux pour les recuits (FASA et FTC) ainsi que la méthode de décapage. Enfin, nous mentionnerons les techniques de caractérisation mises en œuvre pour l'étude des échantillons oxydés et décapés.

Dans les deux chapitres suivants (chapitres III et IV), nous nous focaliserons sur la caractérisation physico-chimique des couches d'oxyde formées lors des recuits. Pour cela, dans le chapitre III, nous mettrons l'accent sur la cinétique d'oxydation et la composition des couches d'oxyde. Alors que, le chapitre IV sera centré sur l'étude de l'interface métal/oxyde. Nous présenterons à cette occasion une reconstruction tridimensionnelle de cette interface réalisée à l'aide du couplage entre un microscope électronique à balayage équipé d'une colonne à effet de champ (MEB/FEG) et une sonde ionique focalisée (FIB).

Dans le chapitre V, nous décrirons le comportement des échantillons oxydés par recuits au FASA, lors du décapage. Nous tenterons d'identifier les phénomènes qui sont à l'origine de la perte de la qualité de surface de l'acier.

Enfin, dans le chapitre VI, nous présenterons une synthèse des travaux, et nous discuterons de leviers industriels dans le but de maitriser la qualité de surface des aciers en sortie de décapage.

CHAPITRE I. CONTEXTE DE L'ETUDE ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous allons présenter, dans un premier temps, le contexte de l'étude en mettant l'accent sur l'originalité de ces travaux qui concernent les courtes durées d'oxydation. En effet, ces travaux ne sont pas centrés sur la durabilité des matériaux étudiés, mais sur des étapes du procédé de fabrication. Le cœur du sujet de thèse est de comprendre les mécanismes survenant lors des étapes de recuit et décapage des aciers ferritiques inoxydables. Ainsi, nous présenterons les principales étapes de fabrication de ces aciers sur une ligne industrielle. Dans un second temps, nous rappellerons les résultats de la littérature sur l'oxydation aux temps courts des aciers ferritiques inoxydables.

I. Aciers inoxydables ferritiques stabilisés

I.1. Généralités sur les aciers

Le fer existe sous différentes formes allotropiques ; austénite (γ) de structure cubique face centrée et ferritique (α et δ) de structure cubique centrée. À température ambiante, le fer se trouve sous la forme ferritique α et reste stable jusqu'à 912°C, température de transition entre la ferrite et l'austénite. Un acier est un alliage Fe-C dont la teneur en carbone est inférieure à 2,1 % massique, mais compte tenu du fait que le carbone est un élément γ-gène, l'acier ferritique n'admet en solution solide qu'une très faible teneur de carbone (0,02 % massique). Le diagramme de phase fer-carbone n'est pas présenté dans ce manuscrit.

Un acier ferritique est inoxydable lorsque sa teneur en chrome est suffisante pour former une couche d'oxyde de chrome protectrice. Pour assurer une protection efficace de l'acier, la couche de chromine doit être continue, compacte et adhérente au métal. Il est admis qu'un acier est inoxydable lorsque sa teneur en chrome est supérieure à 10,5 % massique.

D'après le diagramme de phase Fe-Cr (Figure 1), un acier inoxydable ferritique conserve sa structure cubique centrée jusqu'au point de fusion lorsque sa teneur en chrome est comprise entre 15 et 20 % massique. Cependant, les éléments mineurs résiduels peuvent avoir une influence sur l'étendue du domaine de stabilité de la ferrite.

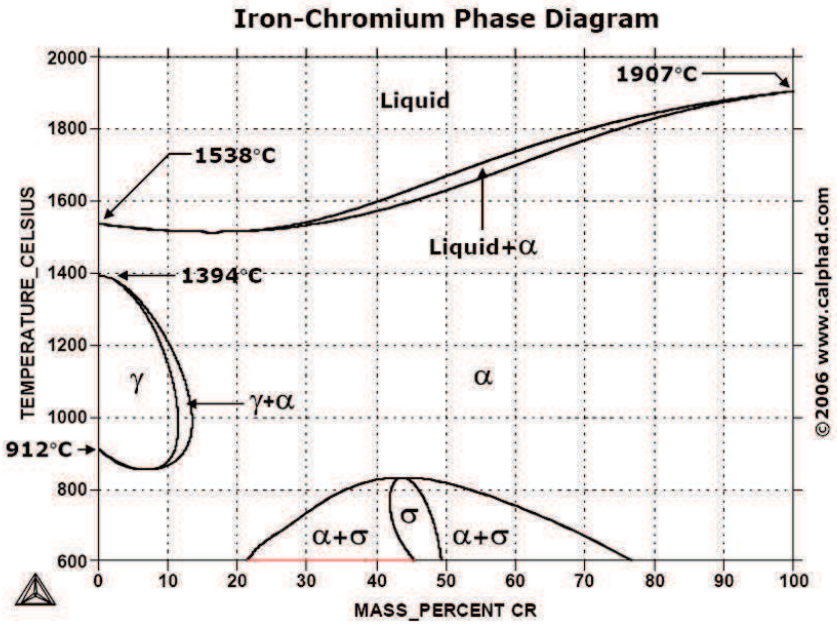

Figure 1. Diagramme de phase binaire isobare Fe-Cr (d'après Thermocalc).

Parmi ces éléments, il convient de noter que le carbone et l'azote diminuent le domaine de stabilité de la ferrite. En effet, d'une part ces éléments sont γ-gènes, ils décalent le domaine de stabilité de

l'austénite vers des teneurs en chrome plus élevées (Figure 2). D'autre part, en précipitant sous la forme de carbures de type $Cr_{23}C_6$, le carbone entraîne une déchromisation de l'acier [7]. L'ajout d'éléments α-gènes, tels que le titane, le niobium, le zirconium, le tantale et le vanadium, permet de maintenir la structure ferritique jusqu'au point de fusion de l'acier. En plus d'être intrinsèquement α-gènes, ces éléments stabilisent la ferrite en éliminant le carbone et l'azote en solution solide par précipitation sous forme de carbures et de nitrures [7].

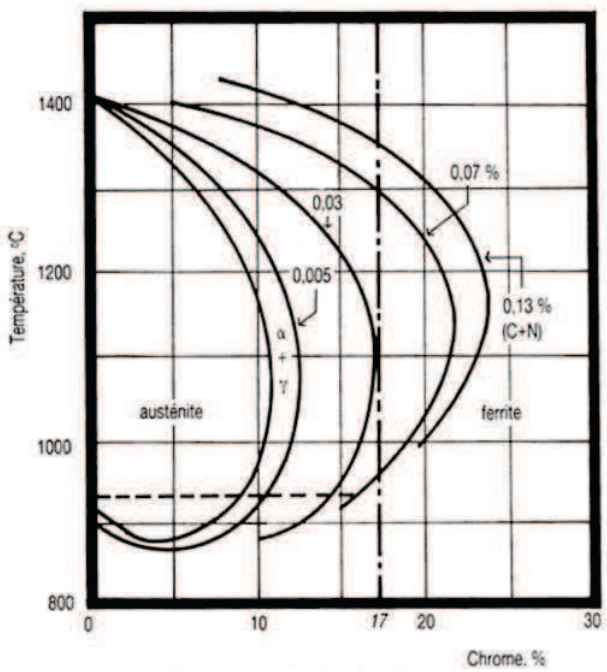

Figure 2. Effet du carbone et de l'azote (C+N) sur le domaine biphasé (α + γ) du diagramme Fe-Cr [7].

I.2. Précipitation dans les aciers

I.2.1. Généralités

Dans les aciers ferritiques inoxydables stabilisés Ti ou/et Nb, différents types de précipités peuvent se former, tels que des carbures, des nitrures, des carbonitrures ou des phases intermétalliques. Les carbures et nitrures permettent d'éliminer les éléments résiduels (carbone et azote) en solution solide dans l'acier.

L'excès de niobium demeurant en solution solide peut conduire à la formation d'intermétalliques Fe_2Nb ou Fe_2Nb_3 (phases de Laves), mais également de composés de type Fe_3Nb_3X, avec X représentant un atome d'azote, de carbone [8] ou d'oxygène [9] et $Fe_6Nb_6O_x$ [10]. La présence des phases de Laves permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage soumis aux hautes températures. En effet, en précipitant aux joints de grains, Fe_2Nb bloque le grossissement des grains, ce qui se traduit par une meilleure tenue au fluage de l'acier [11].

La Figure 3 présente les diagrammes de phases calculés pour un acier inoxydable ferritique (Fe-18Cr-0,01C-*y*Ti-*x*Nb), en fonction du taux de niobium (Figure 3 (a)), et en fonction du taux de titane (Figure 3 (b)) [12]. Les auteurs de cette étude n'ont pas pris en considération l'effet de l'azote dans l'alliage.

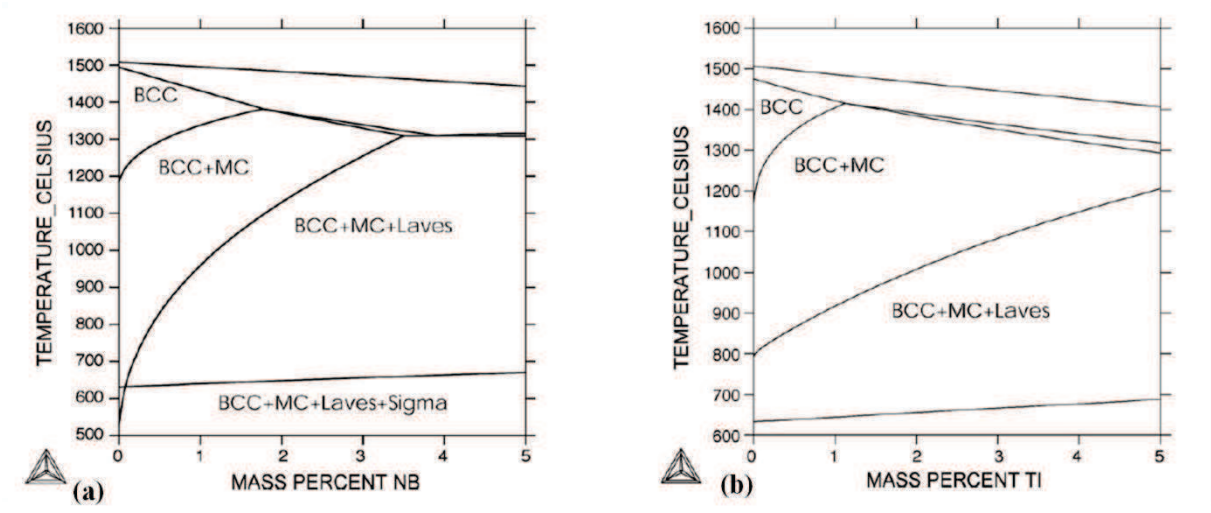

Figure 3. Diagramme de phase de l'acier Fe-18Cr-Nb **(a)** et de l'acier Fe-18Cr-Ti **(b)** [12]. BCC (body centred cubic) signifie structure cubique centrée, et MC fait référence aux carbures (M pour métal).

Pour l'alliage Fe-18Cr-0,01C-0,2Ti-*x*Nb, lorsque $x = 0$, un domaine biphasé, constitué de ferrite (noté BBC) et de carbures (noté MC), s'étend entre 550°C et 1200°C. En dessus de 1200°C, seule la ferrite est stable (jusqu'au point de fusion), les carbures de titane étant remis en solution solide dans l'acier. La présence du niobium dans l'alliage ($x > 0$) entraîne l'apparition, dans le domaine de la ferrite et des carbures, de la phase de Lave. Ce domaine triphasé (ferrite, carbures et phase de Lave) est d'autant plus étendu que la teneur en niobium est élevée. La température de remise en solution de la phase de Lave, de 850°C environ pour 0,5 % massique de niobium, passe à 1100°C pour 2 % massique.

En absence de titane ($y = 0$) dans l'alliage Fe-18Cr-0,01C-*y*Ti-0,5Nb, un domaine triphasé constitué de ferrite, de carbures et de phase de Lave est présent de 650°C à 800°C. De 800°C à 1200°C seuls la ferrite et les carbures demeurent stables. En dessus de 1200°C, les carbures sont remis en solution. L'addition de titane conduit à une augmentation du solvus de la phase de Lave.

Ces diagrammes présentés sur la Figure 3 sont en accord avec les observations expérimentales de Fujita *et al.* [11], menées sur un acier Fe-19Cr-0,02(C+N)-Nb. D'après cet auteur, des carbures et des nitrures de niobium se forment à 1000°C pour des teneurs en niobium inférieures à 0,6 % massique. Au-delà de cette valeur, des précipités de Fe_2Nb apparaissent et deviennent majoritaires pour des teneurs en niobium supérieures à 1 % massique.

I.2.2. Précipitation des carbures et nitrures

La Figure 4 présente les solvus des carbures et nitrures formés à partir de différents stabilisants [13]. Il apparaît clairement que les nitrures sont plus stables que les carbures. TiN précipite pour des températures supérieures au point de fusion de l'acier.

Les éléments : aluminium (non représenté dans la Figure 4), tantale et vanadium ne sont pas utilisés comme stabilisants. Le carbure AlC n'est pas stable contrairement au nitrure AlN. La non-utilisation du tantale et du vanadium est due, respectivement à des raisons économiques, et de cinétique de précipitation [14]. En conséquence, les aciers ferritiques sont principalement stabilisés par le titane, le niobium et le zirconium. Le zirconium n'étant pas utilisé chez Aperam, dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons seulement au titane et au niobium.

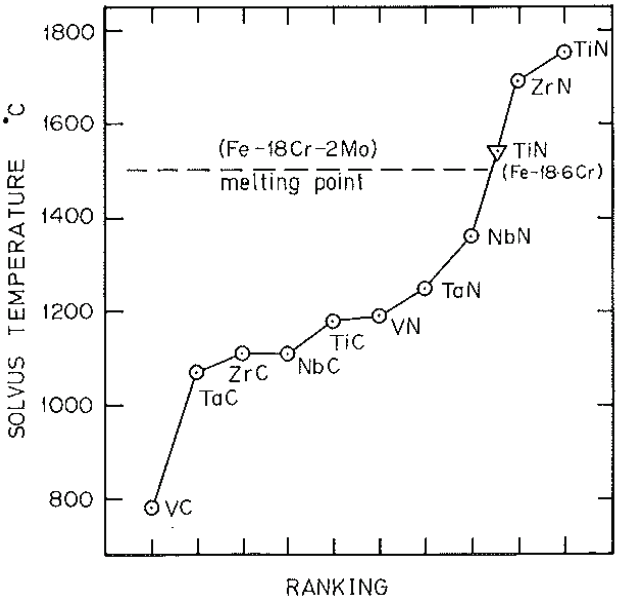

Figure 4. Solvus des carbures et nitrures dans un acier Fe-18Cr-2Mo [13].

Aciers stabilisés titane

La précipitation débute dès la solidification de l'acier (1400°C), par la formation du nitrure de titane TiN. Ces précipités resteront stables au cours des différentes étapes du procédé de fabrication (élaboration et mise en forme) des aciers. La précipitation se poursuit par la formation du carbure de titane TiC, dès 1100°C, TiC précipite à partir des précipités préexistants de TiN [15]. Les précipités de TiN sont de grandes dimensions, de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, alors que les précipités de TiC sont de tailles variables pouvant aller de 100 nm à quelques micromètres.

Pour assurer une bonne stabilisation de l'acier, il est indispensable que la teneur en titane soit en excès par rapport aux teneurs en carbone et azote. La teneur en titane libre, notée ΔTi, correspondant à la quantité de titane demeurant en solution solide après la formation des carbures et des nitrures. Cette teneur se détermine à l'aide de la formule :

- $\Delta Ti = Ti - (M_{Ti} / M_C) \times C - (M_{Ti} / M_N) \times N$ [I.1]

où M_{Ti}, M_C et M_N sont les masses molaires du titane du carbone et de l'azote et Ti, C et N désigne leurs proportions massiques respectives dans l'acier. En considérant que $M_{Ti} / M_C \approx M_{Ti} / M_N \approx 4$, alors, il vient

- $\Delta Ti = Ti - 4 \times (C + N)$ [I.2]

Aciers stabilisés niobium

Pour les aciers stabilisés niobium, des précipités de carbonitrures : Nb(C,N) se forment lors du refroidissement, à partir de 1150°C. Ces précipités de structure cubique possèdent un paramètre de maille compris entre celui de NbC (447,1 pm) et celui de NbN (437,5 pm).

Les carbonitrures de niobium se présentent sous la forme de plaquettes de 1 µm d'épaisseur et 10 µm de longueur [16].

La teneur en niobium libre se détermine à l'aide de la formule suivante :

- $\Delta Nb = Nb - (M_{Nb} / M_C) \times C - (M_{Nb} / M_N) \times N$ [I.3]

De la même manière que pour les aciers stabilisés titane, en approximant les rapports des masses molaires ($M_{Nb} / M_C \approx M_{Nb} / M_N \approx 7$), il vient :

- $\Delta Nb = Nb - 7 \times (C + N)$ [I.4]

Aciers bistabilisés niobium, titane

Pour les nuances bistabilisées niobium et titane, la séquence de précipitation débute par la formation de TiN et se poursuit par la formation de NbC à plus basse température.

En fonction de la teneur en titane, nous devons distinguer les deux cas suivants. Lorsque la teneur en titane n'est pas suffisante pour éliminer tout l'azote en solution solide, (cas n°1), il se forme un carbonitrure de niobium Nb(C,N) contenant cet excès d'azote [9]. Les teneurs en niobium et titane libres se déterminent alors, de la façon suivante :

- $\Delta Ti = 0$ [I.5]
- $\Delta Nb = Nb - 7 \times (C + N) + 7/4\ Ti$ [I.6]

En revanche, lorsque le titane est en excès par rapport à l'azote (cas n°2), l'excès de titane est contenu dans le carbure NbC sous la forme de Nb_xTi_yC. Si nous considérons que ce carbure possède la stœchiométrie suivante : $Nb_{0,5}Ti_{0,5}C$, il vient :

- $\Delta Ti = Ti - 4 \times (C/2 + N)$ [I.7]
- $\Delta Nb = Nb - 3,5\ C$ [I.8]

Les calculs de ΔTi et ΔNb permettent donc de déterminer la teneur de ces éléments toujours en solution solide dans l'acier.

Après que nous nous soyons intéressés aux aciers inoxydables ferritiques, nous allons présenter le contexte industriel de cette étude. Le contexte est centré sur les étapes de recuit et décapage, intervenant en fin de l'élaboration des aciers inoxydables ferritiques.

II. Fabrication des aciers inoxydables stabilisés

Dans cette partie nous présenterons brièvement les principales étapes de fabrication des aciers plats, en débutant par l'étape de coulée continue. Nous nous intéresserons, dans le détail, uniquement aux étapes de recuit et décapage se déroulant en tôlerie sur la ligne industrielle d'Aperam à Isbergues : LC2i [17].

II.1. De l'aciérie à la tôlerie

En aciérie, la coulée continue du métal fondu permet l'obtention de *brames* de dimensions comprises entre 600 à 2000 mm de large, pour 150 à 250 mm d'épaisseur. Ces *brames* sont transformées par laminage à chaud (entre 1000 et 1200°C) dans le but d'obtenir des bobines de 2 à 10 mm d'épaisseur. Les bobines ainsi produites sont appelées *coil noir* en raison de la couche d'oxyde épaisse formée lors du traitement à chaud (ou *calamine*). L'élaboration se poursuit en tôlerie, le *coil noir* est transformé en produit fini, après une succession d'étapes que nous allons décrire.

Une première séquence de recuit et décapage est mise en œuvre pour éliminer la couche d'oxyde et obtenir ainsi le *coil blanc*. Les différentes étapes de cette séquence sont représentées sur la Figure 5. Après débobinage, le *coil noir* est recuit à haute température puis refroidi à l'air et à l'eau. En sortie de la zone de recuit, la couche d'oxyde est préparée mécaniquement de manière à faciliter son élimination lors de l'étape de décapage. Pour ce faire, la bande d'acier oxydée passe dans une zone de décalaminage comprenant un brise oxyde et des grenailleuses. Cette étape a pour but d'éliminer la partie externe de la couche d'oxyde, ainsi que de créer des fissures dans la partie interne, pour accroître la percolation des solutions de décapage jusqu'au métal. Suite à la préparation mécanique, la couche d'oxyde peut alors être éliminée par décapage par voie chimique et électrolytique. Il en résulte ainsi le *coil blanc*.

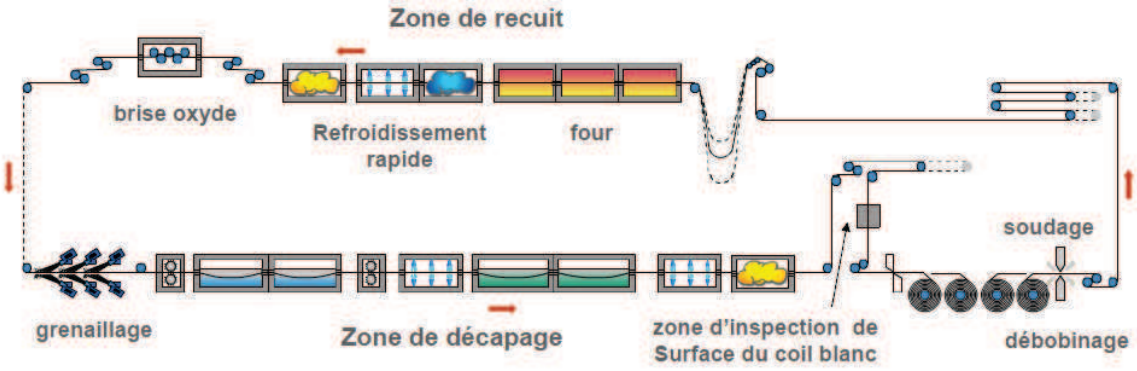

Figure 5. Première séquence de recuit-décapage mise en œuvre pour obtenir des bobines de coil blanc à partir de bobines de coil noir [18].

Le *coil blanc* est laminé à froid de manière à obtenir des bandes d'acier d'épaisseurs désirées. Ce laminage, réalisé à froid, engendre un écrouissage de l'acier. Un recuit de recristallisation est alors mis en œuvre pour redonner à l'acier ses propriétés mécaniques. Le recuit haute température (950 - 1100°C) se déroule sous atmosphère oxydante (recuit oxydant). Lors du recuit, un film d'oxyde se

forme, ce film est éliminé par une étape de décapage. Ces étapes de recuit et décapage sont développées dans la partie suivante.

II.2. Étapes finales de recuit et décapage

La Figure 6 présente la séquence de recuit décapage final. Cette séquence comprend un recuit sous atmosphère oxydante, un refroidissement à l'air et à l'eau, ainsi qu'une zone de décapage par voie chimique et électrolytique.

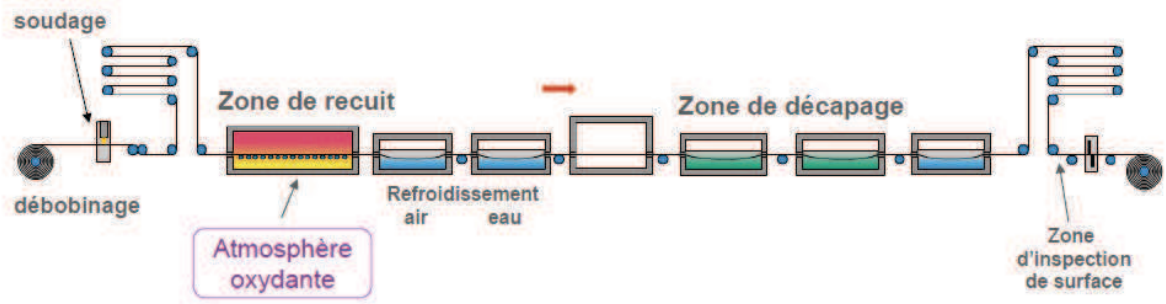

Figure 6. Séquence de recuit-décapage final [18].

II.2.1. Recuit sous atmosphère oxydante

Principe

Le recuit consiste à faire défiler la bande d'acier dans un four horizontal de quelques dizaines de mètres de long. La durée du recuit est contrôlée par la vitesse de passage de l'acier dans le four. Cette durée dépend de l'épaisseur des aciers inoxydables ferritiques (45 à 120 s).

La montée en température de l'acier dépend à la fois de la vitesse de passage ainsi que des températures de consignes. Le four est composé de différentes cellules, elles-mêmes divisées en plusieurs zones. Le chauffage est assuré à l'aide de bruleurs répartis dans les différentes zones. Chaque zone est indexée à une température de consigne qui est contrôlée par régulation de la puissance des brûleurs.

Atmosphère oxydante

Sur les lignes industrielles, l'atmosphère est composée des gaz issus de la combustion du méthane sous oxygène. La combustion du méthane se déroule suivant la réaction :

- $CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$ [I.9]

La réaction conduit à la formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. Pour éviter la formation de monoxyde de carbone, en cas de défaut de dioxygène, la combustion du méthane est réalisée sous excès de dioxygène. Dans le four industriel, l'air est utilisé comme source de dioxygène, l'atmosphère est donc constituée d'un mélange : $O_2/CO_2/H_2O/N_2$. Le rapport entre la quantité totale de dioxygène introduit et la quantité de dioxygène nécessaire à la réaction définit le *taux d'aération*. En pratique, la

combustion du méthane est réalisée pour un *taux d'aération* de l'ordre de 1,2. En jouant sur le taux d'aération, nous pouvons modifier les proportions des espèces gazeuses de l'atmosphère. La Figure 7 correspond au diagramme d'équilibre du méthane à 1200°C, utilisé pour déterminer la composition de l'atmosphère [19]. Ce diagramme présente l'évolution de la composition des produits de combustion (*fumées*) du méthane, en fonction du *taux d'aération,* noté *n*.

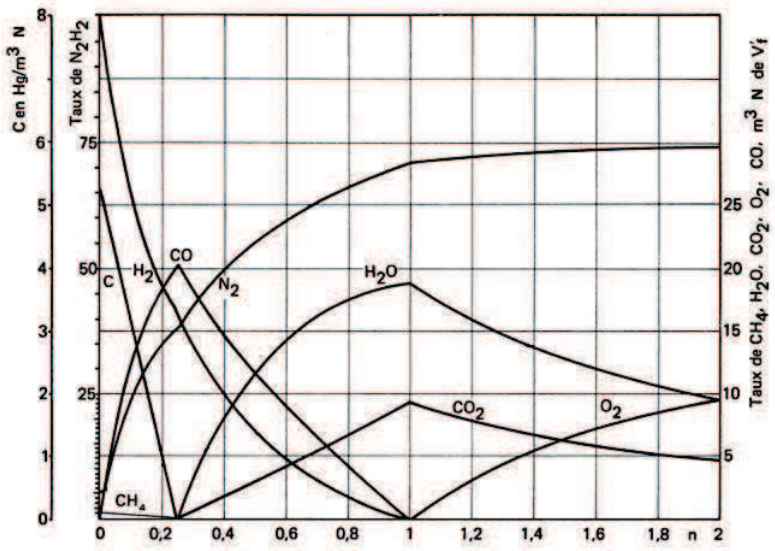

Figure 7. Diagramme d'équilibre du méthane [19].

Sous l'effet de la température et de l'atmosphère oxydante, un film d'oxyde se forme en surface. Ce film est éliminé par une étape de décapage que nous présentons dans la section suivante.

II.2.2. Décapage final

La séquence de décapage sur la ligne industrielle LC2i comporte une section de décapage par voie électrolytique et une section de décapage par voie chimique (sans polarisation de l'acier). Dans ce paragraphe, nous nous limitons à présenter les deux modes de décapage (électrolytique et chimique). La séquence de décapage, en tant que telle, sera présentée dans le chapitre II.

L'élimination du film d'oxyde se déroule soit par une attaque directe de celui-ci, soit par une attaque du métal sous-jacent [20]. Les mécanismes survenant lors du décapage seront discutés dans le chapitre V consacré à l'étude du comportement de l'acier lors du décapage.

<u>*Décapage électrolytique*</u>

Lors d'un décapage par voie électrolytique, l'acier est polarisé indirectement par passage dans un électrolyte entre une paire d'électrodes de mêmes polarités. Le bain électrolytique comprend plusieurs séries de paires d'électrodes. Lors d'un décapage sur la ligne industrielle, l'acier est polarisé alternativement en anodique et cathodique. Généralement, la séquence de polarisation de l'acier est la suivante : anodique – cathodique – anodique, ce qui correspond au passage entre une série de cathodes, d'anodes et de cathodes (Figure 8).

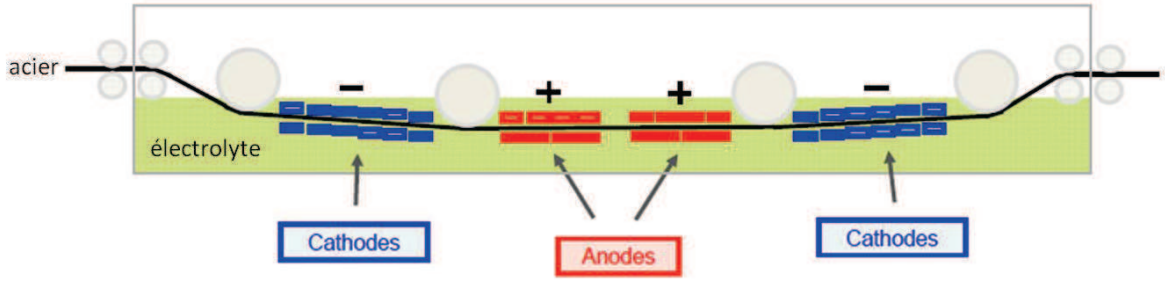

Figure 8. Séquence de polarisation lors d'un décapage électrolytique [18].

Les paramètres du décapage dont, la séquence de polarisation, la nature des électrolytiques, la vitesse de passage de l'acier sont issus de l'expérience acquise par Aperam. Dans la suite de ce manuscrit, nous ne discuterons pas de ces paramètres.

Décapage chimique

Le décapage par voie chimique (sans polarisation) consiste à faire passer le métal dans un bain contenant une solution aqueuse. Le bain utilisé pour ce type de décapage sur la ligne industrielle est une solution d'UG3P (ugine peroxide pickling process) [7]. Cette solution, mise au point sur le site de Gueugnon, est composée d'acide fluorhydrique, de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferriques. Nous discuterons de l'effet de la solution d'UG3P dans le chapitre V.

II.3. Problématique industrielle

Le produit fini doit posséder les caractéristiques requises par le client, que ce soient en qui concerne l'épaisseur, les propriétés mécaniques et esthétiques. Ces caractéristiques doivent être obtenues par la maîtrise du procédé de fabrication des aciers. Comme évoquées dans l'introduction de ce manuscrit, les étapes de recuit et décapage peuvent entraîner une altération des propriétés esthétiques de l'acier inoxydable ferritique bistabilisé Ti, Nb.

Dans la partie suivante, nous présenterons des résultats issus de la littérature concernant, dans un premier temps, l'oxydation des aciers inoxydables ferritiques pour de courtes durées. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'effet du titane et du niobium.

III. Oxydation des aciers inoxydables ferritiques

III.1. Introduction

Le développement d'aciers inoxydables ferritiques fait l'objet, pour Aperam d'un intérêt accru par rapport aux aciers inoxydables austénitiques pour des raisons économiques. Contrairement aux aciers inoxydables austénitiques, les aciers ferritiques ne contiennent qu'une très faible teneur en nickel, ce qui les affranchit des fluctuations des cours du nickel de ces dernières années [21].

La plupart des données issues de la littérature sont consacrées à la durabilité de ces aciers dans leurs domaines d'application tels que les lignes d'échappement des automobiles [5, 22], les interconnecteurs de SOFC (solid oxide fuel cell) [23-26]. Les études en ce qui concerne la durabilité des aciers se traduisent par de longues durées d'oxydation pouvant aller de quelques heures [27] à quelques centaines [28] voire quelques milliers d'heures [29, 30]. En revanche, peu d'auteurs se sont consacrés à l'étude du comportement des aciers inoxydables ferritiques pour des oxydations de courtes durées.

Dans le paragraphe suivant, nous ferons le point sur les résultats issus de la littérature concernant l'oxydation des aciers inoxydables ferritiques sur de courtes durées.

III.2. Oxydations de courtes durées

III.2.1. Aciers ferritiques Fe-15Cr

Les étapes initiales d'oxydation d'une surface polie soumise à un gaz oxydant ont été décrites par Kofstad *et al.* [31]. Tout d'abord, les espèces gazeuses de l'atmosphère s'adsorbent au métal. Ces espèces peuvent alors réagir avec les cations métalliques pour former çà et là des germes d'oxyde. La croissance latérale des germes conduit, à la formation d'une couche d'oxyde continue, qui peut alors s'épaissir.

Chattopadhyay *et al.* [32] ont étudié la couche d'oxyde formée sur un acier Fe-15Cr oxydé 15 min à 600°C. Ils ont révélé la présence d'une couche triplex composée, d'hématite dans la partie externe, d'un spinelle $(Fe,Cr)_3O_4$ au centre et, de chromine dans la partie interne. Pour Park *et al.* [33], l'oxydation d'un acier Fe-15Cr sous air à 800°C conduit à la formation de germes d'oxyde de fer qui recouvrent la totalité de l'échantillon après 30 s. Ces germes croissent sous la forme de grains facettés et s'enrichissent en chrome. À partir de 90 s, des nouveaux cristaux riches en fer germent sur les grains du premier oxyde. Il en résulte un oxyde duplex avec une partie interne riche en chrome et une partie externe riche en fer. Pour une durée de 120 s, une couche continue d'oxyde duplex se forme, et se transforme, après enrichissement en chrome, en une couche monophasée riche en chrome.

Saeki *et al.* [34] proposent un mécanisme décrivant les premières étapes de la croissance d'un film d'oxyde formé à 1000°C. Ce mécanisme prend en compte l'évolution, avec la durée d'oxydation, de la composition et de la morphologie de la couche en croissance. Le début de l'oxydation (t = 0 s) correspond au moment où l'échantillon atteint la température désirée : 1000°C. À cet instant, l'échantillon est recouvert d'un fin film d'oxyde, d'environ 50 nm d'épaisseur, composé de Fe_2O_3. Après 15 s d'oxydation, des cristallites isolées de Fe_2O_3 croissent sur l'échantillon, la densité et la

taille de ces cristallites augmentent avec la durée d'oxydation. Ces cristallites croissent et coalescent (30 s), ce qui entraîne une chute de la pression partielle d'oxygène au niveau de l'interface métal/oxyde. Il en résulte une oxydation du chrome, se traduisant par un enrichissement en chrome de la couche d'oxyde. Pour des durées plus longues (120 s), de nouvelles cristallites croissent sur la couche d'oxyde composée de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$. Ce modèle décrit ci-dessus est présenté sur la Figure 9.

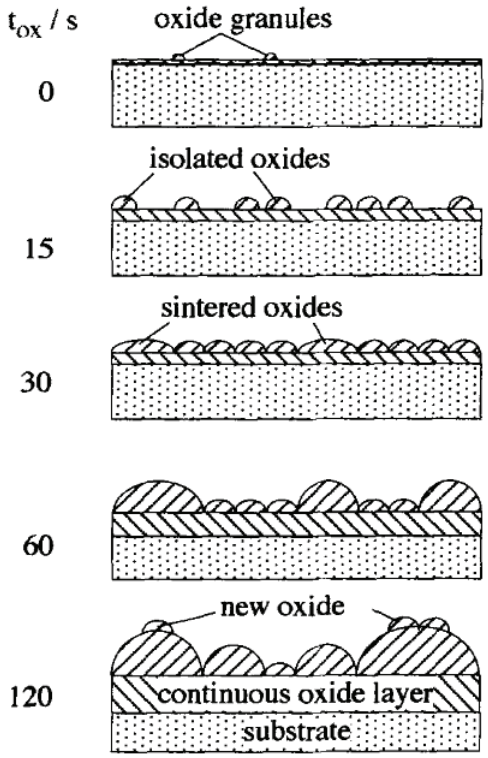

Figure 9. Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur l'acier Fe-15Cr à 1000°C proposé par Saeki *et al.* [34].

III.2.2. Aciers ferritiques Fe-15Cr-Mn

<u>*Composition de la couche d'oxyde*</u>

Dans le modèle proposé par Saeki *et al.*, l'acier étudié ne comporte que 0,09 % massique de manganèse. Ces mêmes auteurs ont étudié l'influence de la teneur en manganèse (0,38 et 0,9 % massique) sur la composition de la couche d'oxyde [35]. Ils rapportent que, en plus de Fe_2O_3, le spinelle $MnFe_2O_4$ croît pour des durées d'oxydation comprises entre 15 et 30 s. Lorsque la durée d'oxydation augmente, l'hématite et le spinelle s'enrichissent en chrome. Pour des durées supérieures à 300 s, la couche d'oxyde est composée de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ riche en chrome et du spinelle $MnCr_2O_4$. La croissance du spinelle chromite de manganèse est également rapportée après oxydation de l'acier 430 (Fe-16Cr-0,3Mn) pendant 300 s, à 800°C sous air [36]. La croissance du spinelle sera discutée plus en détail dans le chapitre consacré à la caractérisation de la couche d'oxyde.

Gonzales *et al.* [37] ont étudié la croissance de la couche d'oxyde formée sur un acier 430 (Fe-16Cr-0,3Mn) oxydé à 900°C sous mélange $O_2/H_2O/CO_2/N_2$. Contrairement à Saeki *et al.*, ces auteurs ont défini le début de l'oxydation (t = 0 s), au moment de l'introduction de l'échantillon dans le four. Le mécanisme proposé par ces auteurs est présenté dans la Figure 10. Initialement, une couche d'hématite se forme sur l'échantillon. Par la suite, le chrome s'oxyde sous forme de chromine, il y a alors formation de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$. Cette solution solide est surmontée par des cristallites de spinelle $(Mn,Cr)_3O_4$ qui finissent par former une couche continue après 150 s à 900°C. L'oxyde est composé d'une couche duplex dont la partie interne est constituée de $(Fe,Cr)_2O_3$ riche en chrome et la partie externe de $(Mn,Cr)_3O_4$.

Dans l'atmosphère étudiée, les auteurs ont mis en évidence une évaporation du chrome (III) de la couche d'oxyde. Ce phénomène est bloqué par la formation d'une couche continue de spinelle dans la partie externe de la couche d'oxyde. Nous discuterons de ce phénomène dans le chapitre III.

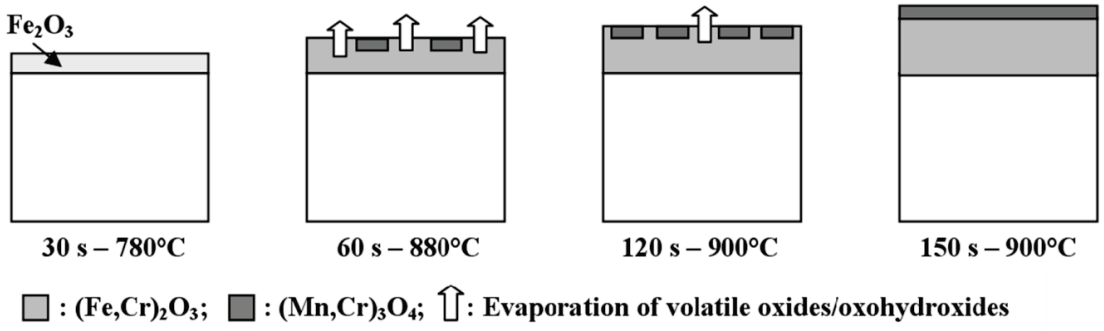

Figure 10. Croissance de la couche d'oxyde sur l'acier 430 [37].

Pour d'autres auteurs [38], la couche d'oxyde formée après des oxydations de 900 s à 1100°C et à 1200°C sous air, est composée d'hématite et de magnétite. L'hématite est préférentiellement formée à basse température (1100°C), alors que la formation de magnétite est privilégiée à plus haute température (1200°C).

Effet de l'atmosphère

Une étude a montré l'influence de l'atmosphère sur la composition de la couche d'oxyde [39]. Il est montré que la pression partielle d'oxygène et de vapeur d'eau n'a pas d'effet sur la composition de l'oxyde formé lors des toutes premières secondes d'oxydation (15 s) à 1000°C [39]. La couche d'oxyde est constituée de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ très riche en fer (proche de Fe_2O_3). Pour des durées d'oxydation plus longues (30 s et plus), l'atmosphère influe sur la composition de la couche d'oxyde. Bien qu'un enrichissement en chrome de la solution solide intervienne indépendamment de l'atmosphère, le spinelle en croissance, initialement composé de $MnFe_2O_4$, s'enrichit en chrome, avec la durée d'oxydation, uniquement sous O_2/N_2 pour former $MnCr_2O_4$. De plus, pour une même durée d'oxydation, le spinelle est d'autant plus enrichi en chrome que la pression partielle en oxygène est élevée.

III.2.3. Aciers ferritiques Fe-15Cr-Mn-Ti-Nb

Les études de l'oxydation des aciers inoxydables ferritiques stabilisés Ti et/ou Nb pour de courtes durées sont très rares dans la littérature. Gonzales *et al.* [37] ont étudié la couche d'oxyde formée sur l'acier Fe-15Cr-Mn-Ti-Nb oxydé à 1060°C. Après 30 s d'oxydation la couche d'oxyde est composée de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$, du spinelle $(Mn,Cr)_3O_4$, dans la partie externe de la couche, ainsi que de précipités de TiO_2 et NbO sous l'interface métal/oxyde. Lorsque la durée d'oxydation augmente, d'une part $(Ti,Nb)O_2$ croît en surface de la couche d'oxyde (60 s), d'autre part, le spinelle forme une couche continue (150 s).

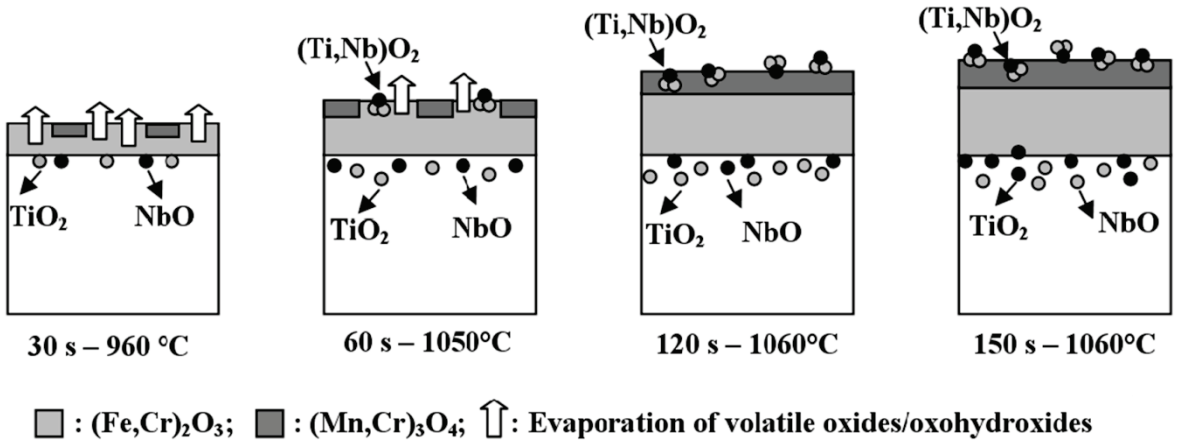

Figure 11. Croissance de la couche d'oxyde sur l'acier 441 [37].

La présence des oxydes TiO_2, NbO et $(Ti,Nb)O_2$ n'est pas révélée après l'oxydation de cet acier sur une plus longue durée (300 s) à plus basse température (650 et 850°C) sous air et sous vapeur d'eau [40].

III.2.4. Effet du silicium

Les résultats présentés ci-dessus ne font pas état de la présence de silicium dans la couche d'oxyde formée sur les aciers ferritiques aux temps courts. Il est cependant reporté dans la littérature, que le silicium précipite sous forme de silice amorphe à l'interface métal/oxyde. Ce phénomène, décrit par Stott *et al.* [41, 42], est présenté sur la Figure 12. Après l'établissement d'une couche de chromine continue, le silicium en solution solide dans le métal précipite, au niveau de l'interface métal/oxyde, sous forme de silice. Ces précipités croissent latéralement le long de l'interface métal/oxyde pour aboutir à la formation d'une couche continue de silice.

En agissant comme une barrière de diffusion [43], la couche de silice permet d'améliorer la tenue à l'oxydation à haute température des aciers [44]. La teneur en silicium nécessaire pour former une couche continue protectrice de silice diminue lorsque le taux de chrome augmente. Toutefois, afin de garder un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation, le taux de silicium ne doit pas excéder 1 % massique [42].

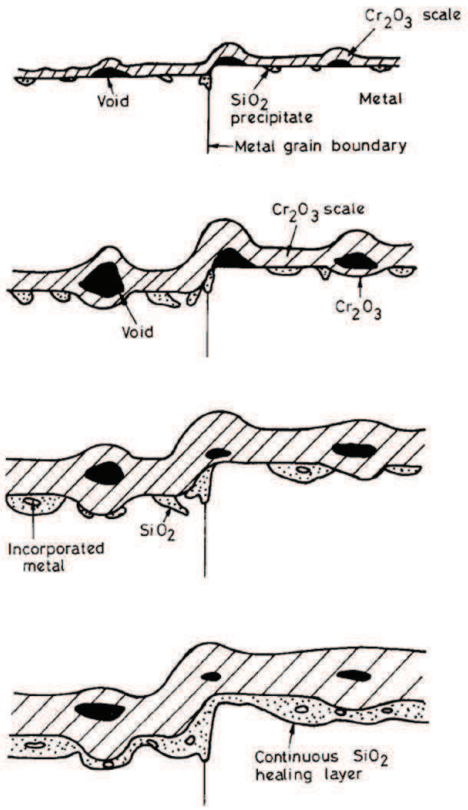

Figure 12. Précipitation de la silice à l'interface métal/oxyde [42].

III.2.5. Bilan

Très peu d'études sont consacrées à l'oxydation à haute température des aciers ferritiques inoxydables pour des temps courts. Ces études sont encore plus rares lorsqu'il s'agit d'aciers ferritiques stabilisés ou bistabilisés. Malgré des différences qui peuvent être liées aux conditions expérimentales (température, atmosphère, et durée d'oxydation), nous pouvons retenir que la couche d'oxyde est composée de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ riche en fer, pour les durées d'oxydation les plus courtes. Lorsque la durée d'oxydation augmente, la couche d'oxyde devient duplex, avec la partie externe composée d'un spinelle $(Mn,Cr)_3O_4$ et la partie interne composée de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ enrichie en chrome.

Une autre spécificité majeure de ces travaux de thèse concerne la présence de niobium et de titane dans l'acier. Comme nous venons de le voir, peu d'auteurs se sont intéressés à l'influence de ces éléments sur l'oxydation de courte durée, des aciers inoxydables ferritiques. Dans la partie suivante, nous allons évoquer l'effet de ces éléments sur l'oxydation de ces mêmes aciers, mais pour des durées d'oxydation plus longues.

III.3. Effet des éléments niobium et titane sur l'oxydation

III.3.1. Effet du niobium

Plusieurs auteurs ont attribué au niobium un effet bénéfique sur la résistance des aciers ferritiques à l'oxydation à haute température [16, 45]. Moroishi *et al.* [45] ont montré que pour des teneurs en niobium supérieures à 0,4 % massique, cet élément diminue le gain de masse mesuré après oxydation de 100 h, à 1000°C, sous air. Cet effet bénéfique est attribué à la stabilisation de la structure ferritique par le niobium. Lorsque la teneur en niobium est insuffisante pour stabiliser l'acier, alors, à haute température, la ferrite peut se transformer en austénite, ce qui engendre une modification des propriétés du métal. Parmi ces propriétés, nous pouvons citer, une diminution du coefficient de diffusion du chrome, et une augmentation du coefficient de dilatation thermique, de l'austénite par rapport à la ferrite. L'augmentation du coefficient de dilatation peut entraîner l'amorce de fissures au niveau de l'interface métal/oxyde. Alors que la diminution du coefficient de diffusion peut limiter l'apport en chrome au niveau de l'interface métal/oxyde, cette déchromisation qui en résulte, conduit alors à une oxydation du fer.

En revanche, pour Issartel *et al.* [27], le niobium n'a aucune influence sur l'oxydation à 950°C, sous air, de l'acier Fe-17Cr-Nb. Pour ces auteurs, la présence du niobium n'affecte ni les vitesses d'oxydation, ni la composition de la couche d'oxyde. En ce qui concerne la composition de la couche d'oxyde, Froitzheim *et al.* [29] ont révélé la présence d'une couche d'oxyde riche en niobium au niveau de l'interface métal/oxyde, après oxydation d'un alliage Fe-22Cr-1Nb, pendant 1000 h, à 900°C, sous air.

Dans la gamme de température de fonctionnement des SOFC (650-800°C), des travaux récents font l'état d'une compétition entre le niobium et le silicium [25, 29]. Pour Yang *et al.* [25], les phases de Laves formées à ces températures piègent le silicium empêchant ainsi la formation de la couche de silice à l'interface métal/oxyde. D'après d'autres auteurs [29], l'addition de niobium et de silicium dans l'acier réduit d'une part, la précipitation de la silice à l'interface métal/oxyde, et d'autre part, la présence d'oxyde de niobium, dans la couche d'oxyde. Ces affirmations sont contredites par Jablonski *et al.* [12], qui ont estimé que, pour l'acier 441 (0,5 % Nb et 0,33 % Si), la quantité résiduelle de silicium après formation des phases de Laves est suffisante pour permettre l'établissement d'une couche de silice à l'interface métal/oxyde.

III.3.2. Effet du titane

Le titane peut améliorer la résistance à l'oxydation des aciers ferritiques [45]. Le mécanisme invoqué est identique à celui expliqué dans la section précédente, il s'agit de la stabilisation de la structure ferritique à haute température [45].

Pour d'autres auteurs, le titane semble avoir un effet néfaste sur la cinétique d'oxydation [27, 46]. Le Tableau 1 présente les constantes cinétiques k_p déterminées par différents auteurs après une oxydation de 100 h, à 950°C sous air [27] et sous O_2/Ar [46], pour des teneurs en titane comprises entre 0,15 et 0,4 % massique. Il est clairement mis en évidence que plus la teneur en titane est importante et plus la

constante cinétique d'oxydation est élevée. L'effet du titane sur la cinétique d'oxydation sera discuté plus en détail dans le chapitre III.

Tableau 1. Valeurs des constantes cinétiques paraboliques k_p pour après oxydation de 100 h à 950°C d'aciers ferritiques contenant différentes teneurs en titane d'après [27, 46].

% massique Ti	k_p (10^{-12} $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) [27]	% massique Ti	k_p (10^{-12} $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$) [46]
0	0,46	0	1,05
0,15	0,88	0,18	4,89
0,31	2,17	-	-
0,44	3,31	0,41	7,14

Au niveau de la composition de la couche d'oxyde, la présence de titane dans un acier engendre la formation de TiO_2. Cet oxyde est mis en évidence aussi bien dans le métal sous forme de précipité interne, qu'en surface de la couche d'oxyde [5, 36, 46].

Malgré l'effet néfaste du titane sur la cinétique d'oxydation, des études ont montré que cet élément améliorait l'adhérence de la couche d'oxyde au substrat métallique. En effet, la précipitation intergranulaire de TiO_2 engendre un ancrage mécanique de la couche d'oxyde dans le substrat [46].

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à présenter aussi bien l'objet de cette étude : les aciers inoxydables ferritiques stabilisés que le contexte industriel.

Dans un premier temps, nous avons défini chaque terme de l'expression « aciers inoxydables ferritiques stabilisés ». Ensuite, nous avons présenté les étapes fabrication de ces aciers, en nous intéressant plus particulièrement aux étapes de recuit et décapage qui nous concernent directement.

Dans un second temps, nous avons mis l'accent sur la spécificité de ces travaux à savoir les très courtes durées d'oxydation et la présence de titane et niobium dans l'acier. Pour cela, nous avons fait un état de l'art, non exhaustif des études menées sur les courtes durées d'oxydation d'une part, et sur l'effet des éléments stabilisants titane et niobium, d'autre part. Plusieurs points abordés dans ce chapitre seront discutés plus en détail dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la description des techniques mises en œuvre dans le cadre de ces travaux. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux matériaux étudiés : aciers ferritiques inoxydables stabilisés, à l'état écroui ou à l'état fini. Dans un deuxième temps, nous décrirons les dispositifs expérimentaux utilisés pour les recuits et le décapage des échantillons. Enfin, nous présenterons les techniques de caractérisation mises en œuvre pour étudier les couches d'oxydation et la surface des échantillons après décapage.

I. Matières premières

I.1. Aciers inoxydables étudiés

Dans cette thèse, nous étudions différentes nuances d'aciers inoxydables ferritiques. Ces nuances sont toutes fournies par le centre de recherche d'Aperam à Isbergues. En fonction des travaux menés, les aciers étudiés sont divisés en deux catégories suivant leur état de finition : écroui (après laminage à froid) pour les essais de recuit haute température et décapage, et recuit-décapé pour l'étude du comportement lors du décapage.

I.1.1. Aciers écrouis

Présentation des nuances

Les aciers étudiés proviennent de nuances commerciales AISI 441 et 439, ou sont issus de coulées de laboratoire. Ces aciers sont prélevés après l'étape de laminage à froid, ils se trouvent donc à l'état écroui. Toutes les nuances étudiées contiennent une teneur en chrome de 17 à 18 % massique et sont soit monostabilisées titane (439) ou niobium (coulées de laboratoire), soit bistabilisées titane et niobium (441). Les coulées de laboratoire ont été élaborées pour étudier l'effet du niobium et du silicium. Les compositions des aciers sont présentées dans le Tableau 2. Les teneurs en titane et niobium libres notées, respectivement ΔTi et ΔNb indiquées dans ce tableau, sont calculées à l'aide des formules présentées dans le chapitre I (*cf.* chap. I-I.2.2).

Tableau 2. Compositions des aciers écrouis étudiés. Les teneurs des éléments sont exprimées en pourcentage massique.

Notation[1]	441	439	0,9Nb-0,6Si	0,6Nb-0,6Si	0,3Nb-0,6Si	0,6Nb-0,3Si
Origine	industrielle	industrielle	laboratoire	laboratoire	laboratoire	laboratoire
Aperam[2]	K41	K39	-	-	-	-
N°coulée	35670	24788	C11-6533	C8-6507	C7-6501	C9-6517
Cr	17,90	17,32	18,20	17,54	17,65	17,62
Ti	0,162	0,409	-	-	-	-
Nb	0,502	0,007	0,961	0,598	0,321	0,602
Mn	0,246	0,260	0,283	0,269	0,267	0,259
Si	0,556	0,474	0,679	0,641	0,672	0,324
Ni	0,185	0,167	0,165	0,138	0,137	0,146
Mo	0,037	0,008	0,020	0,017	0,019	0,020
C	0,0123	0,0127	0,017	0,016	0,016	0,016
N	0,0139	0,0126	0,019	0,016	0,019	0,018
S	0,0008	0,0013	0,0009	0,0006	0,0007	0,0010
ΔTi	0,082	0,308	-	-	-	-
ΔNb	0,459	-	0,709	0,374	0,076	0,364

[1] Les nuances industrielles écrouies sont notées suivant la norme AISI.
[2] Nous donnons pour chaque nuance la désignation commerciale : KARA.

État de la matière

La Figure 13 présente la micrographie de l'acier 441 observé au microscope optique après attaque chimique au réactif de Béhara (solution de HCl et $K_2S_2O_5$). Les grains possèdent une forme allongée et sont orientés dans le sens du laminage (vertical). La taille des grains est de l'ordre de 100 à 200 µm de longueur pour 20 à 30 µm de largeur. La présence de précipités inter et intra-granulaires est également révélée par cette attaque chimique.

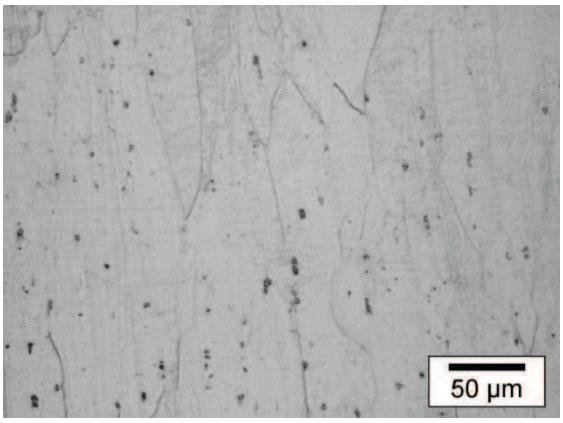

Figure 13. Microstructure de la surface de l'acier 441 avant recuit observée au microscope optique après attaque chimique.

Les précipités sont caractérisés par microscopie électronique à balayage et spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB/EDS). Le principe de ces techniques sera présenté ultérieurement (*cf.* IV.2). Les précipités se présentent sous une forme allongée, de dimensions comprises entre 5 à 10 µm de longueur pour 1 à 2 µm de largeur ; et sont également orientés dans le sens du laminage (Figure 14 (a)). L'analyse EDS montre un fort enrichissement des précipités en niobium et en titane par rapport à la matrice ferritique (Figure 14 (b)). Les précipités sont attribués aux carbures et nitrures de titane et niobium, probablement TiN et NbTiC.

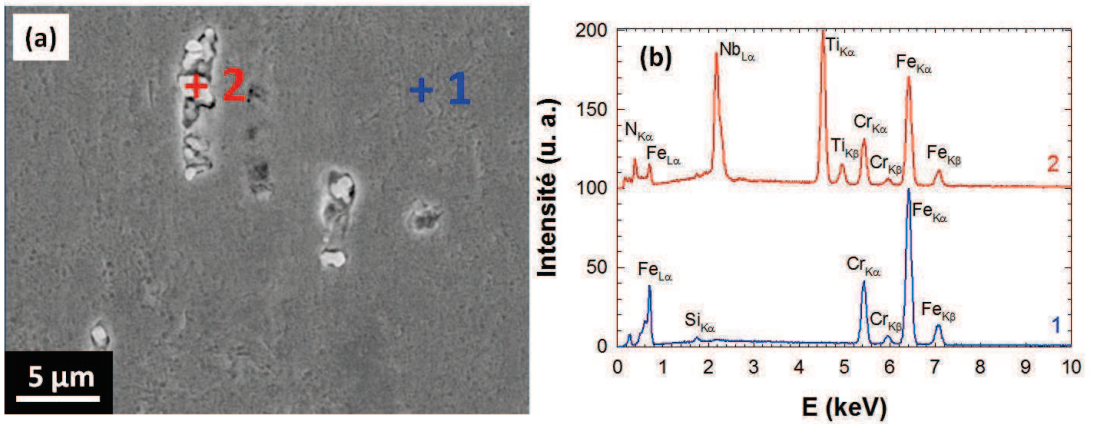

Figure 14. Observation MEB, en électrons secondaires, de la surface de l'acier 441 après attaque chimique en **(a)**. Spectres EDS enregistrés sur un précipité et sur l'acier en **(b)**.

I.1.2. Aciers recuits-décapés

Les aciers recuits décapés (produits finis) sont tous issus de nuances commerciales. Ces aciers sont stabilisés titane ou niobium ou bistabilisés titane, niobium et contiennent une teneur en chrome variable. Les compositions de ces aciers sont listées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Compositions des aciers recuits-décapés étudiés. La teneur est donnée en pourcentage massique.

Notation	20 Cr	18 Cr	16 Cr	15 Cr	11 Cr
AISI	442	441	439	429	409
Origine	industrielle	industrielle	industrielle	industrielle	industrielle
Aperam[3]	K42	K41	K39M	K11X	K09
N° coulée	13489A	37945	34098	21844	28903
Cr	20,13	17,90	16,18	14,80	11,15
Ti	0,119	0,162	0,452	0,006	0,172
Nb	0,227	0,502	0,011	0,453	0,004
Mn	0,153	0,246	0,338	0,192	0,213
Si	0,278	0,556	0,324	0,576	0,523
Ni	0,169	0,185	0,185	0,112	0,086
Mo	0,023	0,037	0,150	0,006	0,042
C	0,0157	0,0123	0,0200	0,0100	0,0058
N	0,0184	0,0139	0,0116	0,0151	0,0078
S	0,0015	0,0008	0,0016	0,0080	0,0012
ΔTi	0,014	0,082	0,326	-	0,118
ΔNb	0,172	0,459	-	0,277	-

I.2. Gaz de l'atmosphère des recuits

L'atmosphère des recuits régnant dans les fours (four à simulation d'atmosphère : FASA et four tubulaire conventionnel : FTC) correspond à un mélange O_2, H_2O, CO_2 et N_2. Ce mélange gazeux est mis en place pour reproduire les conditions de recuit des lignes industrielles. La vapeur d'eau est produite par chauffage d'eau distillée alors que les autres gaz sont issus de bouteilles commerciales fournies par Air liquide. Les compostions des gaz utilisés sont listées dans le Tableau 4.

[3] Nous donnons pour chaque nuance la désignation commerciale suivie de la désignation technique notée entre parenthèses.

Tableau 4. Compositions des bouteilles de gaz données en % volumique et ppm volumique, utilisés au FTC (N_2 1, O_2 1 et CO_2) et au FASA (N_2, O_2/N_2 et CO_2/N_2). Dans le tableau, le terme *Bal.*est utilisé pour « balance ». Ce terme est placé pour indiquer le constituant principal du mélange dans la bouteille.

Gaz	N_2	O_2	H_2O	H_2	CO	CO_2	C_nH_m
N_2 1	Bal.	< 2 ppm	< 3 ppm	-	-	-	< 0,5 ppm
O_2 1	-	Bal.	< 3 ppm	-	-	-	< 0,5 ppm
CO_2	-	< 2 ppm	< 5 ppm	< 0,5 ppm	< 5 ppm	Bal.	< 2 ppm
N_2	Bal.	-	-	-	-	-	-
O_2/N_2	Bal.	20,17 ± 0,4%	-	-	-	-	-
CO_2/N_2	Bal.	-	-	-	-	20,17 ± 0,4%	-

II. Recuits de recristallisation

II.1. Introduction

L'étude du comportement des aciers inoxydables ferritiques lors du recuit final sur ligne industrielle nécessite de recréer en laboratoire les conditions dans lesquelles sont mis en œuvre ces recuits. Ainsi, nous veillerons à ce que l'atmosphère, la durée, la température, et l'état de surface des échantillons se rapprochent le plus possible des conditions réelles. Deux dispositifs expérimentaux sont utilisés pour recuire les échantillons : un four à simulation d'atmosphère et un four tubulaire conventionnel.

II.2. Four à simulation d'atmosphère contrôlée (FASA)

II.2.1. Dispositif expérimental

Le FASA est un four du centre de recherche d'Isbergues, utilisé pour simuler les recuits industriels. Cet outil permet de contrôler à la fois la vitesse de montée en température de l'échantillon ainsi que l'atmosphère. La température est repérée à l'aide d'un thermocouple (type K) soudé à l'échantillon. Le contrôle de l'atmosphère oxydante est assuré à l'aide d'un spectromètre de masse placé en entrée de four.

Le FASA est principalement constitué d'un four à lampe infrarouge, d'un système de production et de contrôle de l'atmosphère. La Figure 15 présente les caractéristiques du FASA, qui sont détaillés dans la suite de cette section.

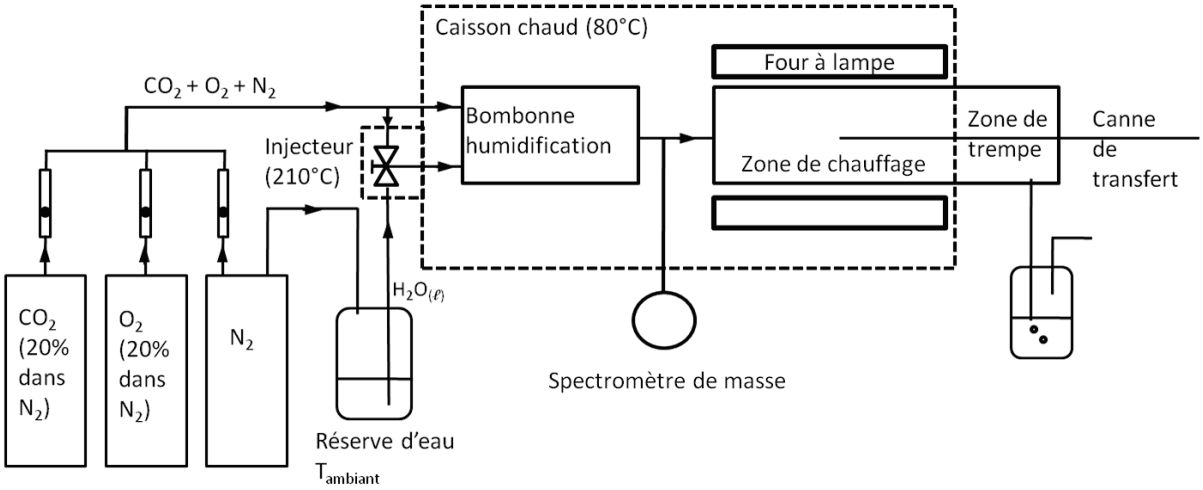

Figure 15. Schéma du dispositif expérimental pour l'oxydation au four à simulation d'atmosphère (FASA).

<u>*Four à lampe*</u>

Le four à lampe est constitué d'un tube horizontal en quartz et d'un système de chauffage assuré par des lampes halogènes IR disposées autour du tube selon une géométrie triangulaire. Le four permet d'effectuer des traitements thermiques jusqu'à 1300°C avec des vitesses de montées en température

pouvant atteindre les 100°C.s^{-1}. Pour simuler les recuits industriels, nous nous limiterons à des vitesses moyennes de montées en température de l'ordre de 15 - 25°C.s^{-1}.

Production de l'atmosphère

Les gaz secs sont issus de bouteilles : O_2/N_2, CO_2/N_2 et N_2 (cf. I.2). Les débits de gaz sont fixés à l'aide de débitmètres à bille, le mélange gazeux s'effectue après la sortie des débitmètres. Ce mélange gazeux produit se dirige vers la bombonne d'humidification. Avant l'entrée dans la bombonne, une partie du mélange gazeux est dérivée vers l'injecteur de vapeur d'eau. Pour produire la vapeur d'eau, le système dispose d'un réservoir d'eau distillée à température ambiante. Une arrivée d'azote sous pression (6 bar) permet de refouler l'eau liquide du réservoir jusqu'à l'injecteur. La vapeur d'eau est produite au niveau de l'injecteur qui est chauffé à 210°C. L'ouverture de la vanne d'injection permet d'entraîner la vapeur d'eau, par le mélange $O_2/CO_2/N_2$, dans la bombonne d'humidification. Le mélange des gaz humides provenant de l'injecteur et des gaz secs a lieu dans la bombonne d'humidification. La teneur en vapeur d'eau y est déterminée par mesure du point de rosée. La régulation du point de rosée est réalisée par le contrôle de la durée d'injection (durée d'ouverture de la vanne), et de la durée entre deux injections. Les composants du FASA situés entre la sortie de l'injecteur et la sortie du four sont enfermés dans un caisson chauffé à 80°C évitant ainsi la condensation de la vapeur d'eau.

L'atmosphère produite est contrôlée par un spectromètre de masse *(dycor proline)*, placé avant l'entrée du four. La Figure 16 présente le suivi spectrométrique de la composition de l'atmosphère au FASA lors d'un recuit.

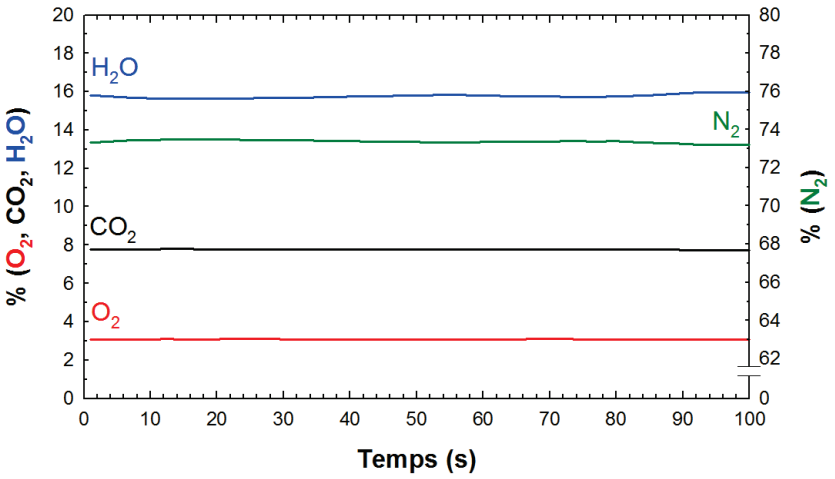

Figure 16. Suivi spectrométrique de l'atmosphère avant l'entrée dans le FASA. L'enregistrement de la composition de l'atmosphère est toujours lancé avant le début du recuit.

II.2.2. Température de recuits

Cycle thermique

La montée en température est régulée de manière à reproduire le cycle thermique de l'acier dans le four industriel. Pour la nuance bistabilisée Ti, Nb, nous disposons de deux points de repère provenant de la ligne industrielle : 840°C après 30 s et 1070°C en fin de recuit. Les températures et durées des différents segments du cycle, mis au point pour les recuits de 45 s à 1070°C, sont présentées en annexe A. Dans la suite du manuscrit, la température de recuit appliquée dans le FASA correspondra à la température atteinte par l'échantillon en fin de recuit.

Effet de la température

Les paramètres tels que la vitesse de montée en température et la température finale atteinte par l'échantillon en fin de recuit ont une influence sur la recristallisation du matériau. La microstructure de l'acier va donc fortement dépendre du cycle thermique mis en place lors du recuit.

Pour s'assurer de la maîtrise du chauffage, les tailles des grains de l'acier sont mesurées après des recuits à différentes températures. Ces tailles de grains sont comparées avec celles mesurées après traitement thermique dans un four à effet joule (Gleeble), suivant les mêmes conditions. Le four à effet joule permet d'avoir une parfaite maîtrise de la montée en température de l'échantillon. Nous utilisons donc ce four pour vérifier la fiabilité du FASA pour ce type de traitement thermique (haute température, temps courts). La Figure 17 présente l'évolution de la taille des grains avec la température pour des recuits menés au four Gleeble et au FASA. Il s'avère que les tailles des grains sont du même ordre de grandeur quel que soit le four utilisé.

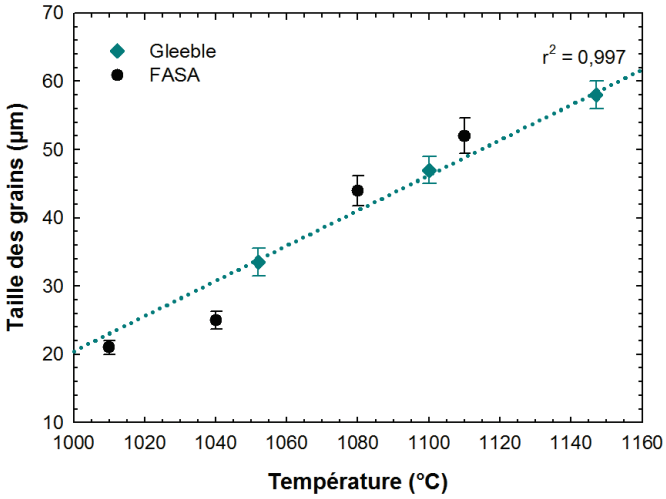

Figure 17. Évolution de la taille de grains de l'acier 441 avec la température de recuit pour des traitements thermiques réalisés au four Gleeble et au FASA.

II.2.3. Mise en œuvre des recuits

Des échantillons de dimensions 130 × 50 × 0,5 mm^3 d'acier écroui sont découpés puis dégraissés à l'éthanol. Pour garder l'aspect industriel, les surfaces des échantillons ne sont pas polies. Un thermocouple de type K est soudé à l'échantillon. L'échantillon est alors introduit dans la zone chaude du four à l'aide de la canne de transfert. L'atmosphère peut alors être mise en place et le cycle thermique lancé. À la fin du recuit, l'échantillon est refroidi dans la zone de chauffage (après arrêt des lampes IR) puis dans la zone de trempe.

Au FASA, la durée des recuits est fixée à 45 s alors que la température du recuit varie. Les recuits se déroulent sous pression atmosphérique, pour un débit de gaz de 900 $L.h^{-1}$, soit une vitesse, à l'intérieur du tube en quartz, de 190 $cm.min^{-1}$.

La régulation de la vitesse de montée en température d'un échantillon s'avère très difficile à reproduire pour ces températures élevées et ces courtes durées de recuit. La puissance des lampes IR dépend fortement de l'état de propreté du tube en quartz. Les semaines de travaux au FASA étant relativement espacées, il n'est pas rare que, pour des conditions identiques (nuances, épaisseur de l'échantillon, cycle thermique, puissance des lampes IR) des écarts de températures soient constatés. Il est donc indispensable d'adapter constamment les conditions de régulation de montée en température, pour obtenir des recuits reproductibles d'une séance à l'autre.

II.3. Four tubulaire conventionnel (FTC)

II.3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire SIMaP à Grenoble est présenté sur la Figure 18. Ce dispositif se compose d'un four tubulaire horizontal, et d'un système de production de l'atmosphère oxydante ($O_2/H_2O/CO_2/N_2$). La vapeur d'eau est générée à l'aide d'un montage comprenant deux ballons d'eau distillée montés en série. Le premier ballon, chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon, est utilisé pour produire la vapeur d'eau, alors que le second, placé dans un bain thermostaté, permet de réguler de manière précise la pression de vapeur saturante de l'eau. En effet, la pression de vapeur saturante de la vapeur d'eau est fixée par la température de l'eau. La vapeur d'eau produite est entraînée sous flux d'azote. Entre la sortie du premier ballon et l'entrée dans le four, les conduits de gaz saturé en vapeur d'eau sont entourés de cordons chauffant afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau. Les gaz CO_2 et O_2 sont ajoutés au mélange N_2, H_2O avant l'entrée dans le four. Les débits gazeux sont contrôlés par des débitmètres à bille placés en sortie des bouteilles de gaz.

Le four utilisé est un four tubulaire *Herrmann Moritz* doté d'un tube en silice. La température du four est régulée à l'aide d'un programmateur *peckly XS30*. Pour s'assurer de la température dans le four des thermocouples de type K sont placés entre la paroi du four et le tube de silice.

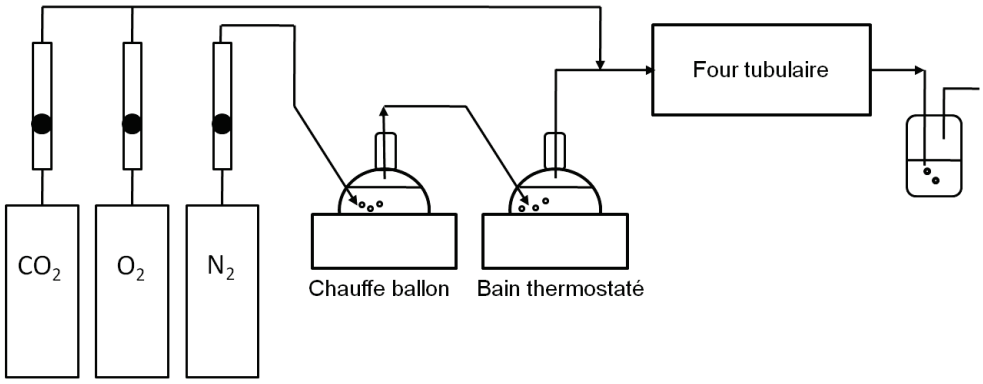

Figure 18. Schéma du dispositif expérimental pour l'oxydation au four tubulaire conventionnel (FTC).

II.3.2. Caractéristiques thermiques

Profil thermique du four

La connaissance du profil thermique à l'intérieur du four tubulaire est indispensable pour s'assurer que les échantillons sont correctement recuits à la température désirée. La Figure 19 présente le profil thermique du four pour une température de consigne du four de 1000°C. La température présente un palier isotherme d'environ 10 cm de longueur, situé au centre du four. Au cours des recuits, l'échantillon devra impérativement être placé dans cette zone chaude.

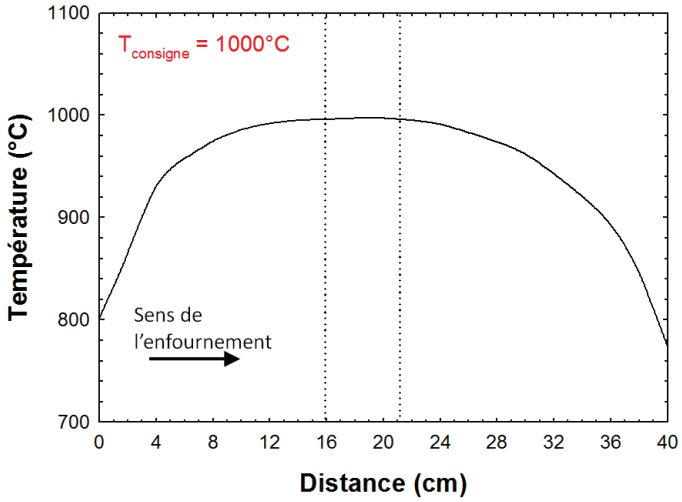

Figure 19. Profil thermique du four tubulaire conventionnel. Les lignes en pointillés correspondent à la zone chaude du four (palier isotherme).

Choix de la température de consigne

Dans le four tubulaire conventionnel, la température de recuit est un paramètre fixé à 1060°C. Nous souhaitons que cette température corresponde à la température de l'échantillon pour un recuit d'une durée précise. La durée de 45 s est choisie de manière à se rapprocher des conditions industrielles. Il suffit alors de définir une température de consigne du four. Pour ce faire, un thermocouple (type K) est

soudé à un échantillon de 0,5 mm d'épaisseur. Pour différentes températures de consigne du four, nous mesurons la température atteinte par l'échantillon 45 s après son enfournement dans la zone chaude. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5. Il s'avère que pour une température de consigne de 1080°C, et une durée de recuit de 45 s, la température de l'échantillon est de l'ordre de 1060°C.

Tableau 5. Température de l'échantillon mesurée après 45 s de recuit pour différentes températures de consigne du four.

Température de consigne (°C)	1060	1070	1080
Température atteinte après 45 s (°C)	1037 ± 1	1044 ± 2	1058 ± 2

Pour les recuits de plus longues durées (supérieures à 45 s), la température de l'échantillon augmente de manière régulière avant de se stabiliser aux alentours de 1075°C, après 240 s.

Vitesse de montée en température de l'échantillon

La vitesse de montée en température de l'échantillon dans le four conventionnel n'est pas contrôlée, mais subie. De ce fait, la température de consigne et l'épaisseur de l'échantillon sont les deux paramètres gouvernant la vitesse de montée. Ainsi, pour des échantillons de 0,5 mm d'épaisseur la température de consigne du four est fixée à 1080°C. La Figure 20 présente l'effet de l'épaisseur (0,5 et 0,8 mm) sur la température de l'échantillon pour une température de consigne de 1080°C. Jusqu'à 650°C, l'évolution de la température est quasiment identique quelle que soit l'épaisseur, la vitesse de montée est de l'ordre de 55°C.s^{-1}. Alors qu'à partir 650°C, les vitesses de montées en température se différencient. De 650 à 850°C, les vitesses sont de 40 et 28°C.s^{-1} pour, respectivement, les échantillons 0,5 et 0,8 mm d'épaisseur. L'échantillon d'épaisseur 0,8 mm atteint la température de 1060°C après 60 s, soit avec un retard de 15 s par rapport à l'échantillon de plus faible épaisseur.

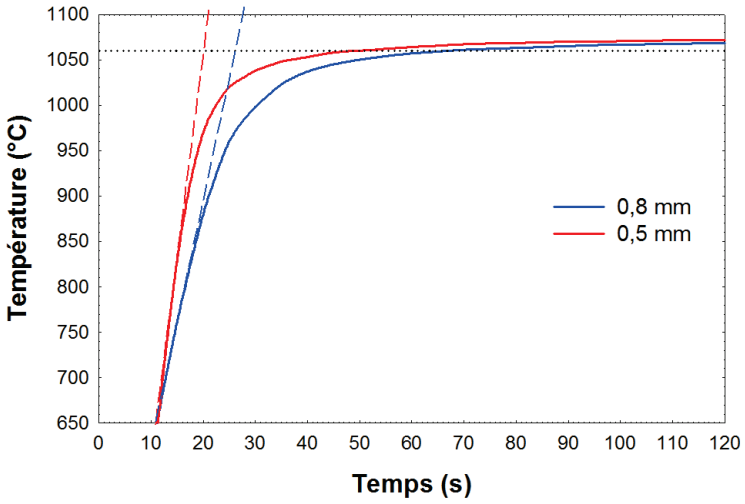

Figure 20. Comparaison des évolutions de montée en température d'échantillons de différentes épaisseurs (0,8 et 0,5 mm). La température des échantillons est repérée à l'aide d'un thermocouple de type K soudé.

II.3.3. Recuits dans le four tubulaire conventionnel

Mise en œuvre des recuits

Des échantillons de dimensions 20 × 15 × 0,5 mm^3 d'acier écroui sont découpés, dégraissés à l'éthanol dans un bain à ultrasons, séchés puis pesés. Les pesées sont réalisées à l'aide d'une balance de précision *Mettler Toledo AG135* (± 10 µg). Les échantillons sont recuits à 1060°C pour de courtes durées prédéfinies. Le traitement thermique débute (t = 0 s) dès l'enfournement de l'échantillon dans la zone chaude du four. Le refroidissement se déroule en bout du four, puis à l'air libre. Les échantillons sont conservés au sec dans un dessiccateur avant d'être pesés.

Tous les recuits mis en œuvre au four conventionnel sont réalisés à pression atmosphérique, avec un débit gazeux de 10 $L.h^{-1}$, soit une vitesse, à l'intérieur du tube de silice, de 34 $cm.min^{-1}$.

Suivi gravimétrique discontinu

Le suivi gravimétrique discontinu consiste à mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon lors d'un recuit. À la différence d'un suivi gravimétrique discontinu classique, où un seul échantillon est pesé pour différentes durées d'oxydation, dans le cas présent, nous utilisons un échantillon pour une seule durée d'oxydation. Cette méthode nécessite de disposer d'un grand nombre d'échantillons, afin d'oxyder plusieurs échantillons pour une même durée de recuit. Lorsque cela est possible, chaque point sur une courbe gravimétrique correspond au moins à trois échantillons. La valeur du gain de masse est déterminée par la moyenne des gains mesurés sur les différents échantillons oxydés pour une même durée. Une barre d'erreur, correspondant à la valeur de l'écart-type, est alors affectée au gain de masse.

La reproductibilité des changements de masse est vérifiée pour une oxydation de 60 s à 1060°C, sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$. La Figure 21 présente la variation de masse déterminée dans ces conditions à différentes périodes au cours de la thèse. Nous notons que les gains de masse varient d'une période à l'autre, mais restent compris dans les barres d'erreur. Ces variations de gain de masse sont aussi bien liées à l'incertitude sur la durée des recuits (temps d'enfournement, et de sorties des échantillons) que sur la détermination du gain de masse (incertitudes liées aux pesées).

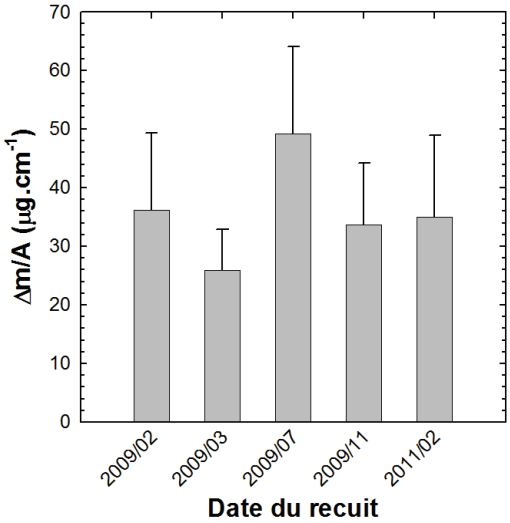

Figure 21. Valeurs des gains de masse déterminés par pesées pour des oxydations de l'acier 441 à 1060°C pendant 60 s sous $H_2O/O_2/CO_2/N_2$.

L'étude cinétique est mise en œuvre dans le four tubulaire conventionnel pour la seule température de 1060°C (température atteinte par l'échantillon après 45 s de traitement thermique), et un seul flux gazeux. Les paramètres variables sont la durée d'oxydation (de 30 à 240 s), les nuances (industrielles, coulées de laboratoire) ainsi que l'atmosphère.

II.4. Bilan : comparaison FASA – FTC

Les vitesses de montée en température des échantillons sont différentes dans le FASA et dans le FTC. Elles sont contrôlées dans le premier cas et subies dans le second cas. La Figure 22 présente l'évolution de température d'un échantillon recuit au FASA, à 1070°C et d'un échantillon recuit au four tubulaire conventionnel, pour une durée de 45 s. En plus de la vitesse de montée en température, d'autres paramètres différentient les recuits dans ces deux fours tels que les dimensions des échantillons, la vitesse du flux gazeux.

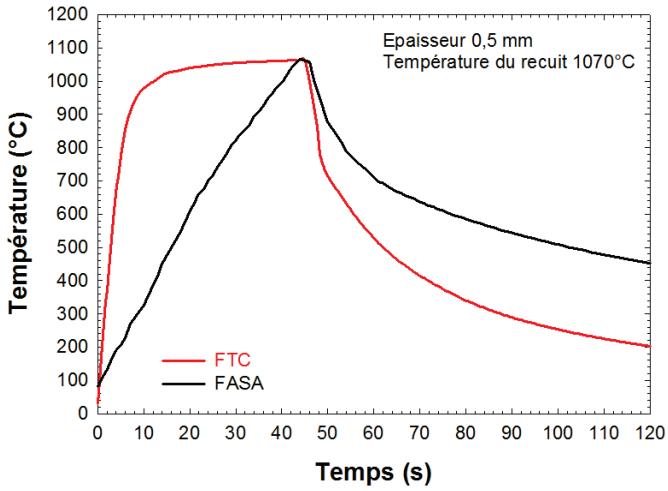

Figure 22. Comparaison des évolutions en température d'échantillons recuits 45 s entre le FTC et le FASA.

III. Décapage

Le décapage vise à éliminer la couche d'oxyde formée lors du recuit. La séquence réalisée en laboratoire reproduit celle mise en place sur une ligne industrielle du site d'Isbergues. Cette séquence est spécifiquement adaptée pour décaper l'acier 441 recuit à 1070°C. Seuls les échantillons recuits au FASA sont décapés.

III.1. Solutions d'attaque

Les simulations de décapage sont mises en œuvre avec des solutions d'attaque directement prélevées sur la ligne industrielle. Il s'agit de solutions de sulfate de sodium, d'acide sulfurique, d'UG3P (Ugine peroxide pickling process) et d'acide nitrique. La solution d'UG3P est composée d'acide fluorhydrique, de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferriques. Les compositions des solutions sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Composition des solutions de décapages.

Bain	Concentration ($g.L^{-1}$)	Concentration en Fe^{2+} ($g.L^{-1}$)	Concentration en Fe^{3+} ($g.L^{-1}$)	pH
Na_2SO_4	238	-	-	2,3
H_2SO_4	243	27	26	Non mesuré
UG3P	35	-	45	Non mesuré
HNO_3	84	-	8	Non mesuré

III.2. Séquence de décapage de type industriel

La séquence de décapage, effectuée en laboratoire, comprend un traitement par voie électrolytique en milieu sulfate de sodium, puis en milieu acide sulfurique. La séquence se poursuit par un traitement par voie chimique en milieu UG3P (sans polarisation) et se termine par un traitement électrolytique en milieu acide nitrique.

Lors du traitement électrolytique en milieu sulfate de sodium, l'échantillon est polarisé anodiquement, puis cathodiquement, avant d'être repolarisé anodiquement. Ces opérations sont répétées deux fois, pour reproduire la séquence de la ligne industrielle. Pour le traitement en milieu acide sulfurique, nous effectuons les mêmes opérations que précédemment, mais une seule fois. Lors du traitement en milieu UG3P, l'échantillon est simplement immergé dans la solution pour une durée déterminée. Enfin, pour le traitement à l'acide nitrique, nous procédons comme pour le traitement en milieu sulfate de sodium, mais avec des temps de polarisation et une densité de courant différents. Le Tableau 7 présente les conditions de décapage pour chaque bain.

Tableau 7. Conditions de décapage de la ligne industrielle reproduites en laboratoire.

Bain	Durée de polarisation (s)			i (mA.cm^{-2})	Durée d'immersion (s)	Température (°C)
	Anode	Cathode	Anode			
Na_2SO_4	2	4	2	120	-	80
H_2SO_4	2	4	2	120	-	85
UG3P	-	-	-	-	22	60
HNO_3	1,5	3	1,5	140	-	55

III.3. Traitement des échantillons en milieu sulfate de sodium

Le traitement des échantillons en milieu sulfate de sodium est réalisé pour éliminer la couche d'oxyde riche en chrome. Ce traitement peut être mis en œuvre par différentes méthodes, décapage de type industriel tel que présenté dans le paragraphe précédent (III.2), ou décapage en cellule électrochimique. Le décapage en cellule électrochimique est effectué à l'aide d'un montage à trois électrodes, une de travail, constituée de l'échantillon à décaper, une de référence : électrode de Ag/AgCl, et une contre-électrode en acier duplex. En cellule, le traitement au sulfate de sodium peut être mis en œuvre suivant la même séquence que la ligne industrielle. La polarité et la durée de polarisation de l'échantillon sont pilotées dans ce cas à l'aide d'un potentiostat *Biologic VSP*. Cette séquence de polarisation (anode-cathode-anode), répétée deux fois, est présentée sur la Figure 23.

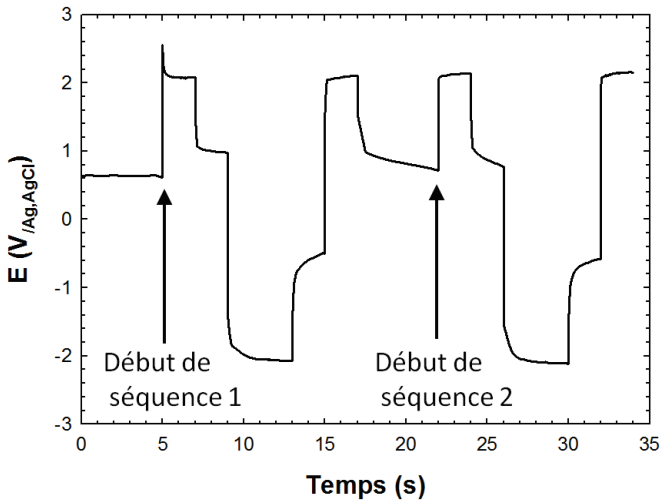

Figure 23. Polarisation de l'échantillon lors du décapage électrolytique en milieu sulfate de sodium mise en œuvre pour reproduire les conditions industrielles.

Le traitement en cellule peut également être effectué par chronopotentiométrie. Dans ce cas-là, nous ne reproduisons pas les conditions industrielles, mais nous assurons une élimination totale de l'oxyde de chrome.

IV. Techniques de caractérisation

Dans cette section, les méthodes de caractérisation mises en œuvre dans ces travaux de thèse sont présentées. Ces techniques d'analyse ont été choisies de manière à répondre aux questions suivantes :

(i) Quelle est la physico-chimie des couches d'oxyde formées ?
(ii) Quelle est la morphologie des couches d'oxydes en surface ou en coupe transversales ?
(iii) Quelle est la qualité de surface du produit fini, c'est-à-dire de l'acier après les étapes de recuit – décapage ?

IV.1. Caractérisation physico-chimique des couches d'oxyde formées

La détermination de la nature physico-chimique des couches d'oxyde est réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sous incidence rasante, par spectroscopie Raman et par spectroscopie à décharge luminescente (SDL).

IV.1.1. Diffraction des rayons X sous incidence rasante

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'obtenir des informations structurales sur les produits d'oxydation. La DRX sous incidence rasante est particulièrement adaptée à l'étude des couches d'oxyde de faibles épaisseurs, de part la faible profondeur de pénétration des rayons X. Pour un angle d'incidence de 0,8° (utilisé dans cette étude), l'épaisseur de la couche sondée par les rayons X est inférieure au micromètre.

Le diffractomètre utilisé pour ces travaux est un *Panalytical X'Pert Pro MPD*. Cet appareil est équipé d'une source à rayons X (anticathode), émettant la raie CuKα ($\lambda_{K\alpha 1}$ = 1,54178 Å), et d'un détecteur 1D de type *X Celerator*. Les diffractogrammes sont collectés entre 15 et 100° avec un pas en 2θ de 0,04° et une durée d'acquisition de 20 s par point. La durée d'acquisition d'un spectre est d'environ 11 h.

La DRX sous incidence rasante permet d'analyser un échantillon sur quelques millimètres carrés d'aire pour une profondeur de l'ordre du micromètre.

IV.1.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation, non destructive, qui fournit des informations physico-chimiques sur l'échantillon analysé telles que l'identification de composé, les contraintes... Cette technique, complémentaire de la spectroscopie infra-rouge, est basée sur la diffusion, par les phonons du réseau, d'une longueur d'onde monochromatique, délivrée par un laser.

Les analyses ont été mises en œuvre à l'aide d'un spectromètre Raman *Renishaw RM1000.* Cet appareil est équipé d'un laser argon ionisé, émettant une longueur d'onde excitatrice principale de 514 nm (raie verte), d'un réseau de dispersion et d'un détecteur CCD (charge coupled device). Un objectif × 50 est utilisé de manière à focaliser le faisceau incident sur un spot de diamètre 1,5 µm. La puissance du faisceau est fixée à 20 mW, afin d'éviter tout échauffement pouvant détériorer l'échantillon. La durée de collecte d'un spectre est de l'ordre de la minute.

La spectroscopie Raman permet de caractériser localement la matière, sur volume de 1 à 2 μm^3. Pour être représentatif de l'ensemble de l'échantillon, dix pointés, répartis de manière aléatoire, sont effectués sur une même surface. Les spectres présentés correspondent à la moyenne de dix spectres collectés.

IV.1.3. Spectroscopie à décharge luminescente (SDL)

La spectroscopie à décharge luminescente est une technique d'analyse adaptée à l'étude des surfaces. Elle permet d'obtenir des informations sur les concentrations des éléments du matériau, en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

Le spectromètre à décharge luminescente utilisé est un *LECO GDS-750A*. Cet équipement se compose principalement d'une lampe à décharge luminescente ou lampe de Grimm, et d'un spectromètre optique (Figure 24). La lampe est constituée d'un ensemble anode-cathode dans lequel l'échantillon joue le rôle de cathode. Cet ensemble est traversé par un gaz (Ar) à faible pression (10 mbar) qui va former un plasma (Ar^+) sous l'effet d'une décharge électrique. Le plasma, accéléré par un champ électrique (700 V), va bombarder l'échantillon, provoquant une érosion progressive de la surface. La matière arrachée, constituée d'atomes neutres, est excitée par collision avec les ions Ar^+. Lors de la désexcitation des atomes, des photons, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques des éléments constituants l'échantillon, sont émis. La lumière polychromatique générée est analysée par le spectromètre optique. Les raies sont séparées à l'aide d'un réseau holographique et leurs intensités sont mesurées par des photomultiplicateurs.

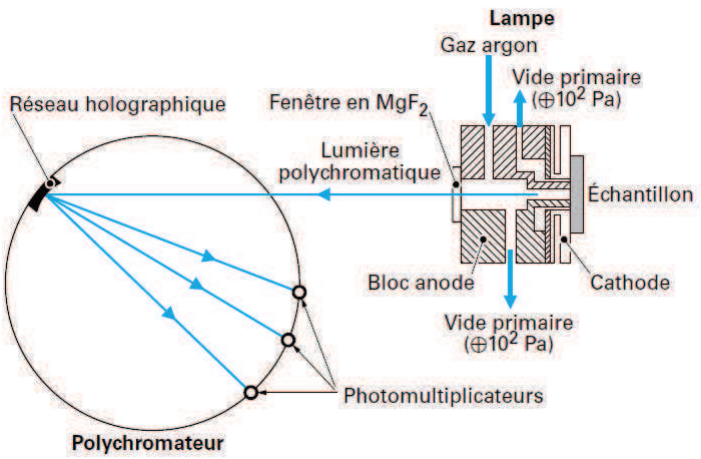

Figure 24. Principe de fonctionnement du spectromètre à décharge luminescente [47].

L'appareil est étalonné à l'aide d'échantillons standards de concentrations parfaitement connues. Pour chaque élément détectable, 32 dans le cas présent, les informations recueillies se présentent sous la forme de l'intensité lumineuse en fonction de la durée d'érosion. La profondeur est déterminée à partir de la durée et de la vitesse d'érosion. Cette vitesse dépend de la nature du matériau, dans le cas d'une couche d'oxyde de type chromine, celle-ci est de l'ordre de 1,5 $\mu m.min^{-1}$. L'abrasion entraîne la formation d'un cratère possédant un diamètre, en surface de l'échantillon, d'environ 5 mm.

IV.2. Microscopies électroniques

IV.2.1. MEB-FEG

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour l'observation de surface ou de coupe transversale de la couche d'oxyde formée. Deux appareils sont utilisés pour ces travaux un MEB *LEO S440 Stereoscan* et un MEB muni d'une colonne à effet de champ (MEB-FEG) : *Zeiss Ultra 55*. Le MEB LEO est équipé d'un détecteur d'Everhart et Thornley pour la collecte des électrons secondaires et rétrodiffusés. Le MEB/FEG Zeiss possède, en plus du détecteur d'Everhart et Thornley, un détecteur à l'intérieur de la colonne. Ce détecteur à l'avantage de ne pas détériorer la résolution latérale, l'angle de détection des électrons secondaires est faible, car les électrons secondaires SE3[(4)] ne sont pas colletés.

Les observations MEB peuvent être couplées à l'analyse EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie) qui permet d'étudier qualitativement la couche d'oxyde. Les deux microscopes électroniques à balayage sont équipés de détecteur pour la microanalyse X. Le MEB Leo est pourvu d'un détecteur RX à diode semi-conductrice (Si dopé Li) refroidi à l'azote liquide. Alors que le MEB/FEG Zeiss est muni d'un détecteur SDD (silicon drift detector). Les analyses EDS sont réalisées pour une tension d'accélération de 20 kV.

IV.2.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est utilisée pour étudier les lames de fines épaisseurs (inférieur à 200 nm) extraites des échantillons. Les analyses sont réalisées à l'aide d'un microscope *JEOL 3010*. Dans le cadre de nos travaux, le MET est utilisé en mode imagerie (champ clair) et en mode diffraction. Le mode imagerie permet d'obtenir des informations sur la morphologie des objets observés. Le mode diffraction est employé pour recueillir des informations sur la cristallographie des objets étudiés.

IV.2.3. Préparation pour les observations en coupes transversales

L'observation des couches d'oxydes en coupe transversale nécessite une préparation toute particulière. Deux méthodes sont utilisées pour l'obtention des coupes transversales, la préparation par FIB et la préparation par polissage. La première méthode est décrite dans le paragraphe consacré au FIB (cf. IV.3), la seconde méthode est décrite ci-dessous.

Pour préparer une coupe transversale par polissage, il est indispensable dans un premier temps de protéger la couche d'oxyde par dépôts successifs d'un film d'or et d'une couche de nickel. Le film d'or, de quelques nanomètres d'épaisseur, est déposé par pulvérisation cathodique. Le dépôt de nickel, de quelques micromètres d'épaisseur, est réalisé par voie chimique. L'échantillon est immergé dans une solution de sulfate de nickel et d'hypophosphite de sodium [48]. Le film d'or préalablement déposé assure une bonne mouillabilité du nickel sur l'échantillon. L'échantillon est par la suite placé dans un support métallique constitué de deux plaques avant d'être bloqué à l'aide de boulons. La pièce (échantillon + support) peut alors être abrasée au papier SiC jusqu'au grade 2400 puis polie miroir sur

[4] Les électrons secondaires SE3 sont issus de la collision entre les électrons rétrodiffusés et les pièces polaires de la chambre.

pâte d'alumine 3 µm et 1 µm. La pièce est lavée à l'éthanol dans un bac à ultrasons avant d'être séchée sous air sec et conservée au dessiccateur.

IV.3. Couplage du MEB-FEG à une sonde ionique focalisée

IV.3.1. Principe

Le MEB-FEG peut être couplé à une sonde ionique focalisée (FIB : focused ion beam). Le couplage MEB-FEG/FIB permet l'observation haute résolution en temps réel pendant l'abrasion de la surface par le faisceau d'ions. Nous pouvons donc localiser précisément la zone d'intérêt à étudier.

Le microscope à doubles colonnes, mis à disposition au laboratoire, est un *Zeiss NVision 40 cross beam*. La Figure 25 présente les principaux éléments à l'intérieur de la chambre : l'extrémité des deux colonnes (FEG et FIB), la buse GIS (Gaz Injection System) et l'échantillon. La colonne FIB est inclinée de 54° par rapport à la colonne FEG. L'échantillon est orienté de manière à ce que la colonne FIB soit perpendiculaire à sa surface. Le GIS est utilisé pour déposer une couche de platine ou de carbone afin de protéger la surface de l'échantillon lors de l'abrasion.

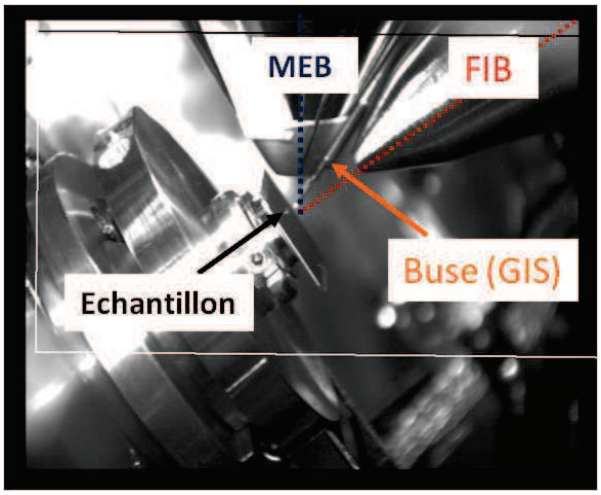

Figure 25. Cliché de l'intérieur de la chambre présentant les extrémités des colonnes MEB-FEG et FIB ainsi que la buse GIS.

L'abrasion est réalisée à l'aide de la colonne FIB. Cette colonne est équipée d'une source de gallium et d'un canon à ions, constitué d'une pointe tungstène. À température ambiante, le gallium se trouve à l'état de liquide visqueux et vient mouiller la pointe. L'application d'une différence de potentiel de 30 kV permet l'extraction des ions Ga^+. Dans la colonne, le faisceau d'ions est focalisé à l'aide de lentilles électrostatiques. Le balayage de la surface, par les ions gallium, est assuré par une plaque de déflexion électrostatique. Lors de la préparation d'une coupe transversale, le courant ionique en surface de l'échantillon est de l'ordre de 3 nA, ce qui donne une taille de faisceau de 170 nm de diamètre. Le « polissage » de la coupe est réalisé à plus faible courant généralement 150 pA et peut descendre jusqu'à 40 pA. Ce courant est contrôlé par un diaphragme placé dans la colonne FIB.

Le couplage MEB-FEG/FIB rend possible la préparation et l'observation de coupes transversales (Figure 26), l'extraction de lames minces, ainsi que la collecte de piles d'images pour la reconstruction 3D. La Figure 26 présente une coupe transversale préparée par abrasion ionique au FIB.

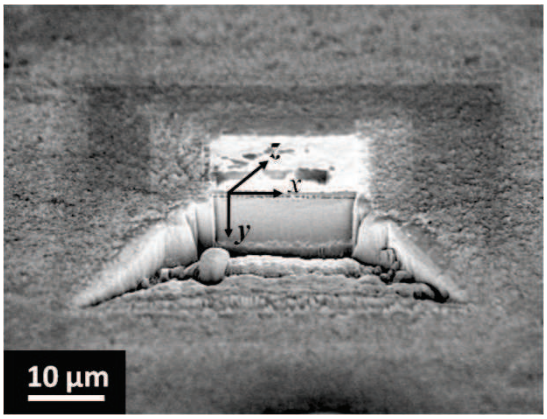

Figure 26. Observation d'une coupe transversale préparée au FIB.

IV.3.2. Reconstruction tridimensionnelle

Pour reconstruire en trois dimensions un objet, depuis des observations bidimensionnelles obtenues par MEB-FEG/FIB, il suffit de collecter une « pile » d'images. La collecte de ladite « pile » d'images consiste à préparer une coupe transversale dans l'échantillon puis à alterner successivement observation par le faisceau d'électrons, et érosion d'une fine couche par le faisceau d'ions Ga^+. La pile d'images est traitée à l'aide d'un logiciel de reconstruction en trois dimensions : *Avizo Fire Version 6.* Nous utilisons cette méthode pour reconstruire l'interface métal/oxyde d'aciers oxydés. Dans notre cas, plus d'une centaine d'images est enregistrée pour une distance totale érodée d'environ 2,5 µm suivant l'axe *z* (Figure 26). La Figure 27 présente la pile d'images extraites de l'échantillon. La taille du pixel sur les clichés MEB est de 6,9 nm, et le pas entre deux clichés de 20 nm, ce qui nous donne des voxels (« *volumetric pixels »)* de dimension 6,9 × 6,9 × 20 nm^3.

Plus de détails de cette reconstruction seront présentés dans le chapitre consacré à l'étude de l'interface métal/oxyde.

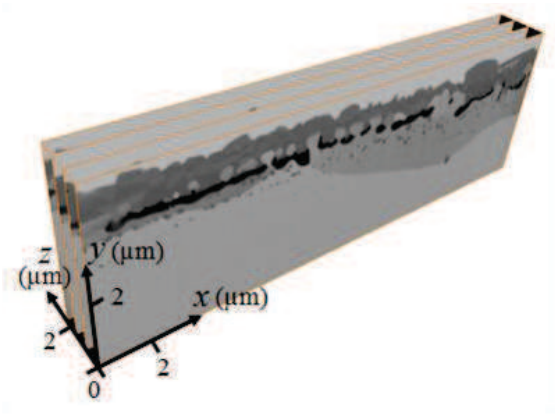

Figure 27. Pile de clichés MEB-FEG collectée pour la reconstruction 3D.

IV.4. Étude de la surface après décapage

Les surfaces des échantillons ayant subi un décapage partiel ou total sont caractérisées par leurs brillances, leurs rugosités et leurs morphologies. La brillance est étudiée à l'aide d'un brillancemètre, la rugosité, à l'aide d'un profilomètre optique ou d'un microscope à force atomique (AFM, acronyme anglais pour Atomic Force Miscroscopy), et la morphologie, à l'aide d'un MEB (*cf.* Chap. II-IV.2.1) ou d'un microscope optique. Dans la suite de ce paragraphe, les principes du brillancemètre, du profilomètre optique et du microscope à force atomique sont présentés.

IV.4.1. Brillance

La brillance est mesurée à l'aide d'un brillancemètre (ou réfléctomètre) *picogloss 560MC*. La brillance d'une surface correspond au rapport entre la quantité de lumière réfléchie et la quantité de lumière incidente. La valeur de la brillance est exprimée en unité de brillant notée UB [47].

En pratique la quantité de lumière incidente n'est pas mesurée par le brillancemètre, car une partie du rayonnement incident est perdue par absorption et transmission (pour les surfaces transparentes ou translucides). Ainsi la valeur de la brillance correspond dans les faits à la quantité de lumière réfléchie par la surface à étudier par rapport à la quantité de lumière réfléchie par une surface de référence, pour une même quantité de lumière incidente, sous un même angle d'incidence. La référence est constituée d'un miroir noir d'indice de réfraction : n = 1,567 [49, 50].

L'angle d'incidence est fixé par la norme ISO 2813 à 20°, à 60° ou à 85°. Par défaut l'angle est fixé à 60°, si la brillance mesurée est inférieure à 10 UB alors il convient de refaire une mesurer avec un angle de 85°. En revanche, si la brillance est supérieure à 70 UB, celle-ci est mesurée une nouvelle fois avec un angle de 20° [50]. L'influence de l'angle d'incidence sur la valeur de la brillance est présentée sur la Figure 28.

La brillance de l'acier écroui est mesurée à 38 UB pour un angle de 60°, nous faisons donc le choix de garder cet angle d'incidence, adapté au cas présent. Mesurer la brillance nécessite de disposer d'une surface plane et de dimensions suffisantes, c'est-à-dire supérieures, à la taille de la fenêtre de mesure : 10×24 mm^2. Pour chaque échantillon, trois mesures de brillance sont effectuées.

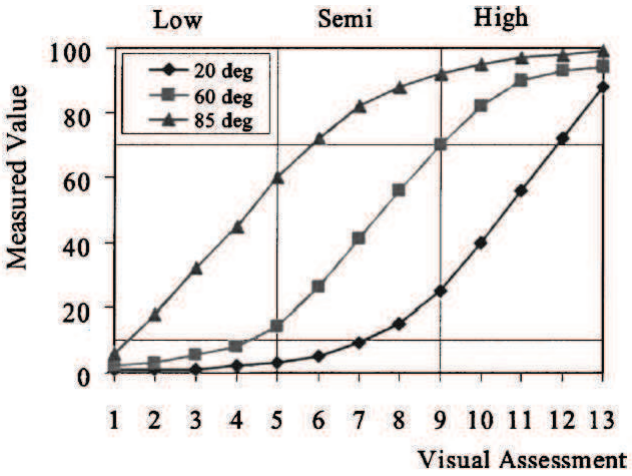

Figure 28. Mesure de la brillance d'une série de 13 échantillons, pour les 3 angles classés selon leur aspect visuel de mat (1) à très brillant (13) [50].

IV.4.2. Rugosité

Les rugosités de surface des échantillons sont étudiées à l'aide d'un profilomètre optique et d'un microscope à force atomique (AFM). À partir de ces techniques d'analyse, nous pouvons obtenir la rugosité moyenne arithmétique, notée Ra, de nos échantillons.

Profilomètre optique

Le profilomètre optique utilisé est un *ZYGO NewView 600s,* basé sur le principe de l'interférométrie en lumière blanche à balayage. Un faisceau de lumière blanche émis par une source (LED : light emitting diode) est divisé à l'aide d'un miroir séparateur. Une partie de ce faisceau est envoyé sur l'échantillon à étudier et l'autre partie, sur un miroir de référence. La lumière réfléchie par les deux surfaces (échantillon et référence) est superposée au niveau du miroir. Lorsque les chemins optiques suivis par les deux faisceaux réfléchis sont différents, en terme de longueur, l'un de l'autre, des franges d'interférence sont générées. Ces franges sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD. Le miroir séparateur et le miroir de référence sont contenus dans l'objectif. Lors d'une mesure, la translation verticale de l'objectif permet de balayer la surface en différentes hauteurs afin de fournir une image topographique. La résolution verticale est inférieure à 0,1 nm, et la résolution latérale dépend de la taille de l'objectif. Le Tableau 8 présente les caractéristiques des différents objectifs à disposition.

Tableau 8. Caractéristiques des objectifs du profilomètre optique.

Objectifs	× 2,5	× 5	× 20	× 50
Surface étudiée (µm²)	2810 × 2100	1410 × 1060	350 × 260	140 × 110
Résolution latérale (µm)	3,8	2,19	0,71	0,52

Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est basée sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe fine (quelques nanomètres) fixée à l'extrémité d'un levier et la surface à étudier. Les forces d'interactions (répulsion ionique, Van der Waals, électrostatiques, capillaires, frottements) entraînent la déviation du levier qui est suivie par un système de détection optique. Un faisceau laser est positionné sur la face supérieure du levier où est placé un miroir. Le faisceau est réfléchi par le miroir et est collecté par une diode photoélectrique. Le balayage de la surface par la pointe est assuré par un système piézo-électrique.

Dans le cadre de ces travaux, l'appareillage utilisé est un *Digital 3100*. Les mesures AFM ont été réalisées en mode contact intermittent (« tapping »). Ce mode de fonctionnement consiste à faire osciller le levier à la surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (200-400 kHz) avec une certaine amplitude. Lors du déplacement de la pointe sur la surface de l'échantillon, les variations d'amplitudes sont enregistrées donnant ainsi une image topographique. La résolution verticale de l'AFM est de l'ordre de celle de la profilométrie optique (0,1 nm), en revanche sa résolution latérale est bien meilleure (0,3 nm environ).

V. Conclusion

Dans ce chapitre, les matériaux, les procédures expérimentales pour le recuit et le décapage, ainsi que les techniques de caractérisation ont été présentées.

Les matériaux étudiés sont des aciers inoxydables ferritiques stabilisés Ti et/ou Nb. Pour l'étude du comportement des aciers lors du recuit, le matériau se trouve initialement à l'état écroui. Alors que pour l'étude du décapage, soit le matériau initialement écroui est recristallisé par traitement thermique, soit celui-ci se trouve à l'état fini (recuit-décapé).

Les nuances écrouies sont recuites à haute température pour des durées très courtes (quelques dizaines de secondes), sous atmosphères complexes (mélanges $O_2/H_2O/CO_2/N_2$). Deux dispositifs expérimentaux sont utilisés pour mettre en œuvre les traitements thermiques des aciers, le FASA et un four tubulaire conventionnel (FTC) équipé d'un système de production de l'atmosphère oxydante. Le FASA permet de réguler les vitesses de montée en température des échantillons, alors que dans le FTC celles-ci sont simplement mesurées.

Les techniques de caractérisation sont choisies de manière à étudier la physico-chimie et la morphologie de la couche d'oxyde formée lors du recuit (SDL, DRX sous incidence rasante, spectroscopie Raman, MET, MEB/FEG, FIB). D'autres techniques seront utilisées pour étudier la qualité de surface des échantillons après le décapage (profilométrie optique, brillancemètre, AFM).

CHAPITRE III. COMPORTEMENT HAUTE TEMPERATURE DES ACIERS FERRITIQUES

Dans le but de comprendre les phénomènes, survenant lors des étapes de recuit et décapage, responsables de la dégradation de qualité de surface d'aciers inoxydables ferritiques stabilisés ; nous nous intéressons, dans ce chapitre, aux conséquences du recuit. En d'autres termes, il s'agit d'étudier le comportement de nuances ferritiques stabilisées lors de recuits de courtes durées, à haute température, sous atmosphères oxydantes.

Deux fours sont utilisés pour la mise en œuvre des recuits. Le premier, un four tubulaire conventionnel (FTC) permet l'établissement de paliers isothermes pour les études cinétiques. Le second, un four à lampe IR permet le contrôle de la vitesse de montée en température des échantillons, dans le but de reproduire les recuits des lignes industrielles. Nous nous intéresserons à la nuance 441 (Ti, Nb) qui sera oxydée au FTC à 1060°C, pour différentes durées, sous différentes atmosphères. Des oxydations auront également lieu au FASA, pour une durée de 45 s, à différentes températures. Par la suite, pour mettre en évidence l'influence des éléments titane, niobium et silicium, nous comparerons le comportement de la nuance 441 à la nuance 439 stabilisée titane, puis à des coulées de laboratoires toutes stabilisées niobium, mais contenant des teneurs en niobium et silicium différentes x Nb - 0,6 % Si avec x = 0,3, 0,6, 0,9 % massique, et 0,6 % Nb - y Si avec y = 0,3 et 0,6 % massique.

I. Comportement de l'acier 441 (Ti, Nb)

Le comportement de l'acier 441 est étudié lors de recuits dans un four tubulaire conventionnel et lors de recuits au FASA. Au four tubulaire conventionnel, les recuits sont effectués pour une seule température (1060°C), mais pour différentes durées et différentes atmosphères. Au FASA, les recuits sont effectués pour une seule durée (45 s) et une seule atmosphère ($O_2/H_2O/CO_2/N_2$), mais pour différentes températures.

I.1. Oxydation au four conventionnel

I.1.1. Étude cinétique

L'évolution de la masse de l'acier 441 oxydé à 1060°C sous atmosphère $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ est présentée sur la Figure 29. Même si la température de l'échantillon atteint les 1060°C uniquement après 45 s de recuit, les gains de masses mesurés à 30, 45 et 90 s sont alignés avec l'origine du graphique. Nous choisissons donc d'ajuster les points expérimentaux par une loi linéaire-parabolique passant par l'origine. Le passage par l'origine semble indiquer que l'extrême surface de l'échantillon atteint la température désirée avant les 45 s mesurées, pour l'ensemble de l'échantillon, à l'aide du thermocouple. Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que pour la température de consigne choisie, l'échantillon atteint 1060°C en 45 s (*cf.* Chap. II-II.3.2) Dans les conditions du recuit, la cinétique de prise de masse de l'acier suit une loi linéaire-parabolique. Lors des 90 s premières secondes d'oxydation, la prise de masse est linéaire, la constante cinétique linéaire (k_l) est estimée à 0,52 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$. Pour ces durées, la cinétique d'oxydation est limitée par les réactions aux interfaces, et non par la diffusion des éléments dans la couche d'oxyde. Au-delà de 90 s le comportement devient parabolique, la diffusion dans la couche devient le paramètre limitant la cinétique de prise de masse.

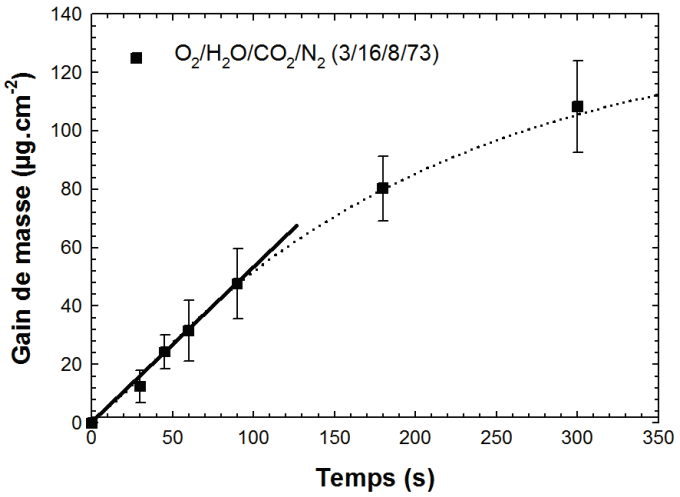

Figure 29. Cinétique discontinue d'oxydation de l'acier 441 à 1060°C sous atmosphère $O_2/H_2O/CO_2/N_2$.

I.1.2. Caractérisation de la couche d'oxyde

La couche d'oxyde est caractérisée pour différentes durées d'oxydation. Le choix de ces durées est fait de manière à étudier l'évolution de la nature de la couche d'oxyde lors des premières secondes d'oxydation. Dans les faits, nous nous limiterons aux durées pour lesquelles le comportement cinétique de prise de masse de l'acier est linéaire (jusqu'à 90 s dans le cas présent).

Analyse structurale

La Figure 30 présente les diffractogrammes enregistrés après 30, 60 et 90 s d'oxydation. Pour 30 s d'oxydation, en plus des raies du substrat (notées M : AISI 441), les raies caractéristiques d'une solution solide constituée d'un mélange de Fe_2O_3 et Cr_2O_3, notée : R : Me_2O_3 sont détectées. Cette solution solide de structure rhomboédrique, possède des raies de diffraction sortant entre celles de Fe_2O_3 et Cr_2O_3. Après 60 s d'oxydation, une nouvelle phase est observée, il s'agit du spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (notée S : Spinelle). Pour une oxydation de 90 s, une phase mineure, caractérisée par un pic sortant à 26,7°, croît. Cette phase n'est pour l'heure pas identifiable, car une seule raie est détectée. Au cours du temps, l'intensité des signaux des phases rhomboédrique et spinelle augmente alors que celle du substrat diminue, ce qui traduit la croissance de la couche d'oxyde. Le substrat est toujours détecté pour une oxydation de 90 s. Pour les durées d'oxydation étudiées, l'épaisseur de la couche d'oxyde est inférieure au micromètre, qui est l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration des rayons X sous incidence rasante.

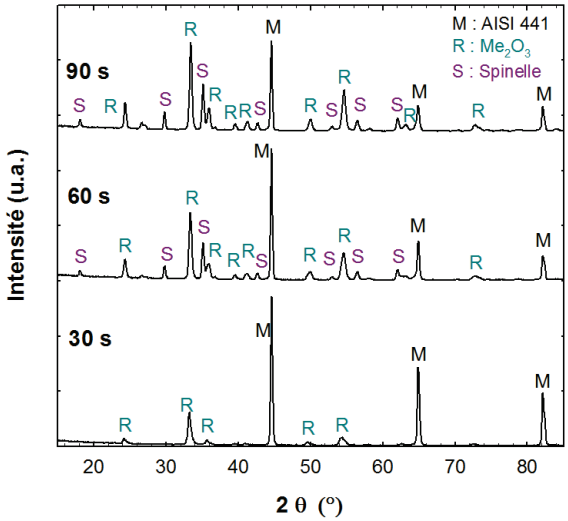

Figure 30. Diffractogrammes enregistrés après 30 s, 45 s et 90 s d'oxydation sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ à 1060°C.

En étudiant de plus près la position des pics, il s'avère que, lorsque la durée d'oxydation augmente, certains pics présentent des décalages significatifs en 2θ. La position de la raie la plus intense de chacune des phases principales est vérifiée pour les différentes durées d'oxydation (Figure 31). Pour la solution solide (Figure 31 (a)), à 30 s, la position du pic (104) est proche de la position de Fe_2O_3 référencée sur la fiche JCPDS n° 89-0599. Lorsque la durée d'oxydation augmente, ce pic se décale vers de plus grands 2θ, c'est-à-dire vers la position de référence de Cr_2O_3 (JCPDS n° 82-1484). En ce

qui concerne la position du pic (311) du spinelle et du pic (110) du substrat (respectivement, Figure 31 (b) et (c)), aucun décalage significatif n'est clairement remarqué. Quelle que soit la durée d'oxydation, le pic principal du spinelle et celui du substrat sortent quasiment aux mêmes angles.

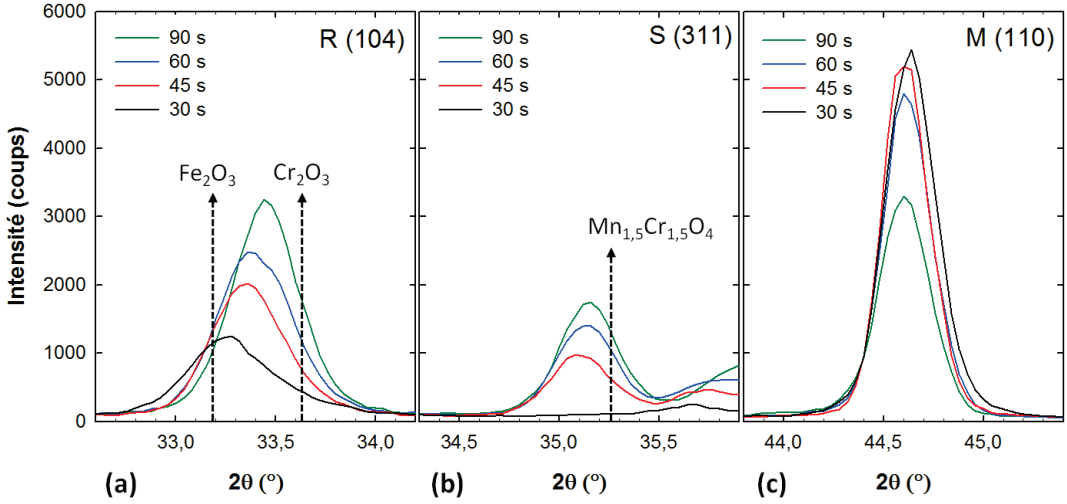

Figure 31. Position en 2θ du pic le plus intense de la structure rhomboédrique (104) en **(a)**, du spinelle (311) en **(b)** et du substrat (110) en **(c)**, pour les différentes durées d'oxydation.

À l'aide de la DRX sous incidence rasante, il est démontré que :

- La couche d'oxyde est constituée d'une solution solide de structure rhomboédrique $(Fe,Cr)_2O_3$, d'un spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et d'une phase mineure (non indexée). Il convient de souligner que cette phase est uniquement détectée pour les durées d'oxydation les plus longues.
- La présence des éléments mineurs (Ti, Nb et Si) n'est pas mise en évidence.
- La position du pic principal de la solution solide (104) varie avec la durée d'oxydation.

Le décalage angulaire observée sur les diffractogrammes peut être dû, d'une part aux contraintes de croissance de la couche d'oxyde [51, 52], et/ou à une modification de la composition chimique de cette dernière [35]. Pour déterminer l'origine de ce décalage, nous nous intéressons plus en détail à l'étude de la solution solide dans le paragraphe suivant.

Étude de la solution solide

En DRX sous incidence rasante, les pics de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ apparaissent aux angles compris entre ceux de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 (Figure 31 (a)). Lorsque la durée d'oxydation augmente, il y a un décalage du pic (104) de Fe_2O_3 vers Cr_2O_3. La Figure 32 présente l'écart entre la position mesurée de $(Fe,Cr)_2O_3$ et la position de référence de Fe_2O_3, pour les raies les plus intenses, à différentes durées d'oxydation. Cette figure montre que le décalage vers de plus grandes valeurs de 2θ avec la durée d'oxydation est vérifié pour tous les pics de la solution solide. De plus, pour une même durée d'oxydation, le décalage dépend du pic considéré, les raies sortant aux plus grands angles subissent les décalages les plus importants.

Cette observation semble prouver que le décalage angulaire, avec la durée d'oxydation, n'est pas lié à un effet de contraintes mécaniques dans la couche d'oxyde [53], mais à une évolution de la composition chimique de la solution solide. Bien que la DRX sous incidence rasante n'a pas permis de mettre en évidence la présence de contrainte dans la couche d'oxyde, cela ne signifie pas pour autant que la couche n'est pas soumise à des contraintes.

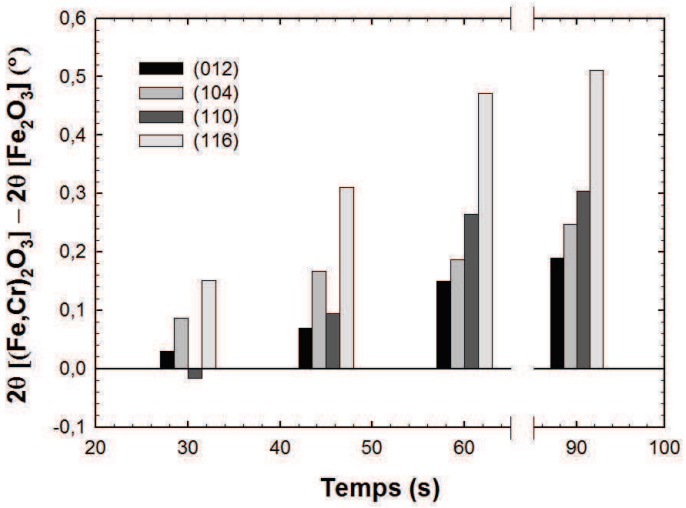

Figure 32. Position des pics les plus intenses de la solution solide ((104), (110), (116) et (012)) par rapport à la position des pics de Fe_2O_3, pour les différentes durées d'oxydation.

L'évolution de la composition chimique de la phase rhomboédrique correspond à un enrichissement en chrome. Les atomes de fer de la solution solide sont substitués par des atomes de chrome. Cet enrichissement peut être quantifié à l'aide de la loi de Vegard [54], suivant laquelle, appliquée à $(Fe_{1-x},Cr_x)_2O_3$, le paramètre de maille de la structure varie linéairement en fonction de la teneur en chrome. Une droite d'étalonnage est construite à partir de la position en 2θ de la raie (104) de solutions solides possédant différentes stœchiométries. La droite d'étalonnage est présentée sur la Figure 33. Les teneurs en chrome de la solution solide qui en sont déduites pour les différentes durées d'oxydation sont listées dans le Tableau 9.

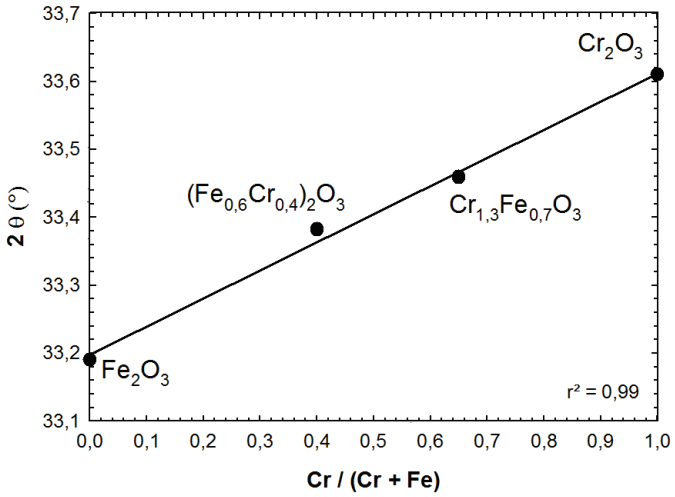

Figure 33. Droite d'étalonnage représentant la position de la raie (104) de $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction de la teneur en Cr.

Tableau 9. Teneur en chrome de la solution solide : $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ déterminée par DRX sous incidence rasante pour les différentes durées d'oxydation. Les valeurs de x sont déterminées à plus ou moins 0,05.

Durée (s)	x : $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$
30	0,21
45	0,40
60	0,45
90	0,59

Grâce à l'exploitation des données de DRX sous incidence rasante, il est montré que la solution solide comporte, pour la durée d'oxydation la plus courte, un taux élevé de fer ($Fe_{1,58}Cr_{0,42}O_3$). Lorsque la durée d'oxydation augmente, la solution solide s'enrichit en chrome pour atteindre après 90 s d'oxydation, la stœchiométrie suivante : $Cr_{1,18}Fe_{0,82}O_3$.

Pour étudier plus finement la solution solide, une analyse de la couche d'oxyde est également mise en œuvre par spectroscopie Raman. Cette technique permet de différentier clairement les signaux de Fe_2O_3, Cr_2O_3 et $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [55, 56].

Étude par spectroscopie Raman de la couche d'oxyde

Les spectres Raman enregistrés entre 30 et 90 s d'oxydation sont présentés sur la Figure 34. Ces spectres sont indexés à l'aide des données de la littérature. Les travaux de McCarty *et al.* [56] sont consacrés à l'étude des solutions solides $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ allant de l'hématite ($x = 0$) à la chromine pure ($x = 1$). Ces auteurs ont montré que les déplacements Raman des pics caractéristiques varient avec la stœchiométrie de la solution solide. D'autres facteurs peuvent également affecter le déplacement des pics Raman tels que la température, les contraintes, la calibration de l'appareillage [57]. Ces facteurs ne sont pas pris en compte dans le cadre de ces travaux. À partir de leurs résultats expérimentaux, le déplacement des pics Raman de $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sortant entre 502 et 553 cm^{-1} et entre 664 et 685 cm^{-1}

sont tracés en fonction de la teneur en chrome. Le pic sortant entre 502 et 553 cm^{-1} est choisi, car il couvre toute l'étendue de stœchiométrie de la solution solide, depuis Fe_2O_3 jusqu'à Cr_2O_3. Ce pic est par ailleurs le principal du spectre de la chromine. Le choix du pic sortant entre 664 et 685 cm^{-1} s'explique par le fait qu'il caractérise la présence de la solution solide, ce pic n'est pas présent sur les spectres de Fe_2O_3 et Cr_2O_3. De plus, ce pic est suffisamment intense pour caractériser la présence de la solution solide. Les évolutions des déplacements Raman de ces deux pics sont présentées sur la Figure 35. Il est intéressant de constater que le déplacement Raman varie linéairement avec le taux de chrome. Ces résultats sont utilisés comme droites d'étalonnages pour déterminer la stœchiométrie de $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Pour 30 s d'oxydation, les pics sortants à 228, 249, 296, 416 et 619 cm^{-1} sont clairement identifiés comme étant caractéristiques de l'hématite. Un pic très peu intense est détecté à 510 cm^{-1}, à l'aide de la Figure 35, ce pic peut être attribué à la présence de la solution solide $(Fe_{0,83}Cr_{0,17})_2O_3$. Enfin, l'indexation du dernier pic sortant à 671 cm^{-1} est rendue difficile par le fait que les spinelles $(Fe_{1-x},Cr_x)_3O_4$, $MnCr_2O_4$ et la solution solide $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ possèdent tous un pic entre 650 et 700 cm^{-1} [56]. En se référant au diffractogramme enregistré après 30 s où le spinelle n'est pas détecté, ce pic peut donc être attribué à $(Fe_{0,74}Cr_{0,26})_2O_3$.

Lorsque la durée d'oxydation augmente, le pic caractéristique de la chromine est détecté à 556 cm^{-1} pour 60 s et à 555 cm^{-1} pour 90 s. L'épaulement situé entre 520 et 540 cm^{-1} indique la présence du spinelle $MnCr_2O_4$ [58]. Les pics sortant à 681 cm^{-1}, pour 60 s, et 683 cm^{-1}, pour 90 s, sont également attribués à la chromite de manganèse. Au-delà de 30 s d'oxydation, l'hématite n'est plus détectée, seuls les pics de la chromine, du spinelle et de la solution solide sont présents. Lorsque le spinelle est présent, la stœchiométrie de la solution solide ne peut pas être déterminée à moins de déconvoluer les signaux de $(Fe,Cr)_2O_3$ et $MnCr_2O_4$, ce qui n'est pas fait dans le cas présent. Pour l'identification des composés, nous nous appuyons sur la complémentarité DRX – Raman.

Les résultats de spectroscopie Raman démontrent bien que l'oxyde est riche en fer avec la présence de l'hématite et de la solution solide à forte teneur en fer, pour les plus faibles durées de recuit. L'augmentation de la durée d'oxydation conduit à un enrichissement en chrome de l'oxyde, la chromine est par ailleurs détectée pour des durées supérieures à 30 s.

La spectroscopie Raman permet de discriminer les signaux de l'hématite, de la chromine et de la solution solide ce qui n'est pas possible en DRX sous incidence rasante. L'enrichissement en chrome de la couche d'oxyde est clairement mis en évidence. En revanche, la spectroscopie Raman ne nous a pas permis d'identifier la présence d'éléments mineurs à l'exception du manganèse. La mise en évidence éventuelle de la présence des éléments titane, niobium et silicium dans la couche d'oxyde est réalisée à l'aide de la spectroscopie à décharge luminescente.

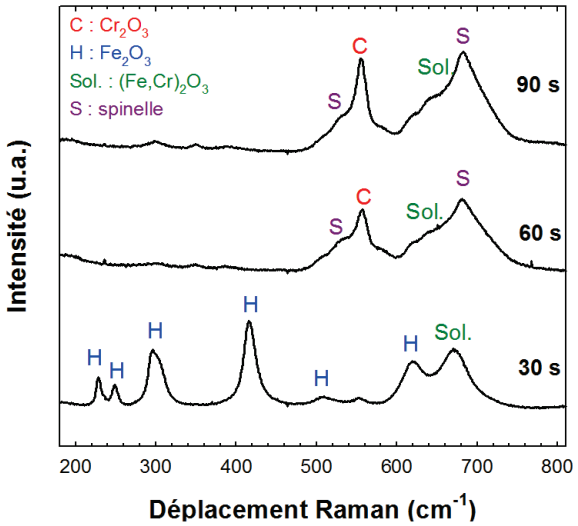

Figure 34. Spectres Raman enregistrés après 30, 60 et 90 s d'oxydation sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ à 1060°C.

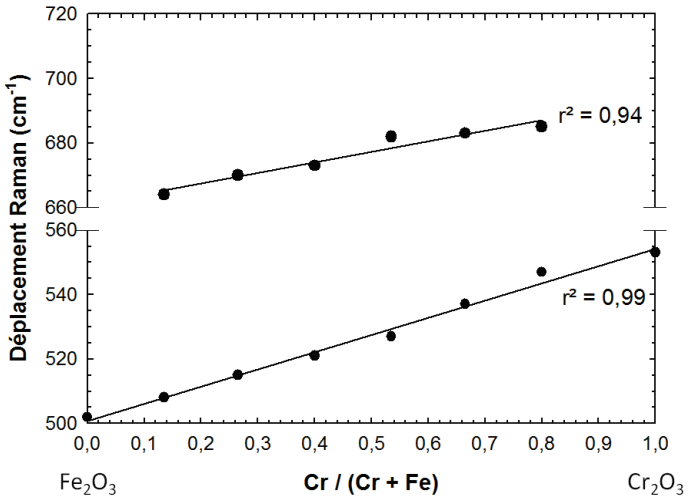

Figure 35. Déplacements des pics Raman de $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec la teneur en Cr d'après [56].

Recherche des éléments mineurs

Pour étudier plus en détail la composition de la couche d'oxyde et plus particulièrement la localisation des éléments mineurs, les échantillons sont caractérisés par SDL. Les profils de concentration des principaux éléments d'alliage, après oxydation de 90 s, sont présentés sur la Figure 36. L'origine de l'axe des abscisses correspond à l'interface externe (gaz/oxyde). La partie métallique est caractérisée par un taux de fer de 80 % massique et un taux de chrome de 18 % massique ce qui se référent bien à la composition de l'acier. Un enrichissement en silicium marque l'interface interne (métal/oxyde). Cet enrichissement en silicium est lié à la présence d'un film de silice amorphe [42]. Nous choisissons donc de repérer l'interface métal/oxyde par le maximum du pic du silicium. La couche d'oxyde présente un rapport Cr/Fe inversé par rapport à celui du métal. La partie externe de l'oxyde est enrichie en manganèse. Le titane semble être dispersé, en très faible quantité, dans toute la couche

d'oxyde ainsi que dans le substrat sous-jacent. Le niobium présente un maximum de concentration au niveau de l'interface métal/oxyde. Un très léger enrichissement en niobium de la surface est également noté.

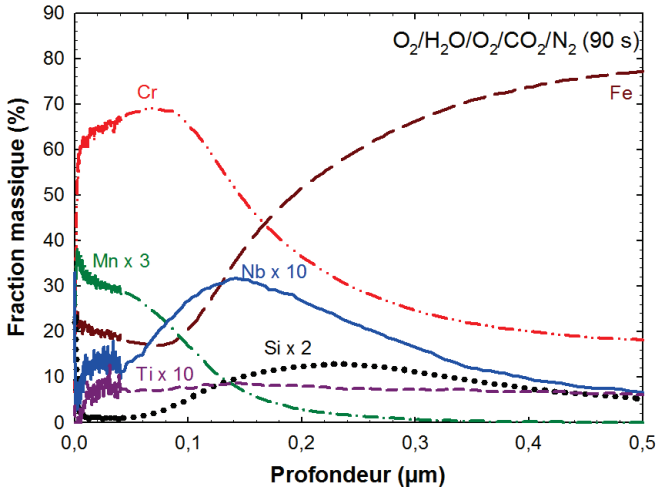

Figure 36. Spectre SDL enregistré après une oxydation de 90 s.

La Figure 37 présente l'évolution des profils SDL des éléments manganèse, silicium et niobium avec la durée d'oxydation. L'enrichissement en manganèse dans la partie externe de la couche, observé dès 30 s, s'accentue avec la durée d'oxydation (Figure 37 (a)). Le pic de silicium (Figure 37 (b)) s'élargit et se décale vers de plus grandes profondeurs lorsque la durée d'oxydation augmente. Le décalage du pic traduit la croissance de la couche d'oxyde ($(Fe,Cr)_2O_3$ et $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$) et son élargissement révèle la croissance du film de silice. En ce qui concerne le niobium (Figure 37 (c)), un pic est observé au niveau de l'interface métal/oxyde. Ce pic se décale en profondeur et son intensité augmente fortement avec la durée d'oxydation. Il est également intéressant de constater que la position relative du pic du niobium par rapport à celui du silicium évolue avec la durée. Pour 30 s d'oxydation, le pic du niobium se situe à l'arrière de l'interface interne. Lorsque la durée augmente, le pic du niobium se situe à l'avant de l'interface interne c'est-à-dire dans la couche d'oxyde.

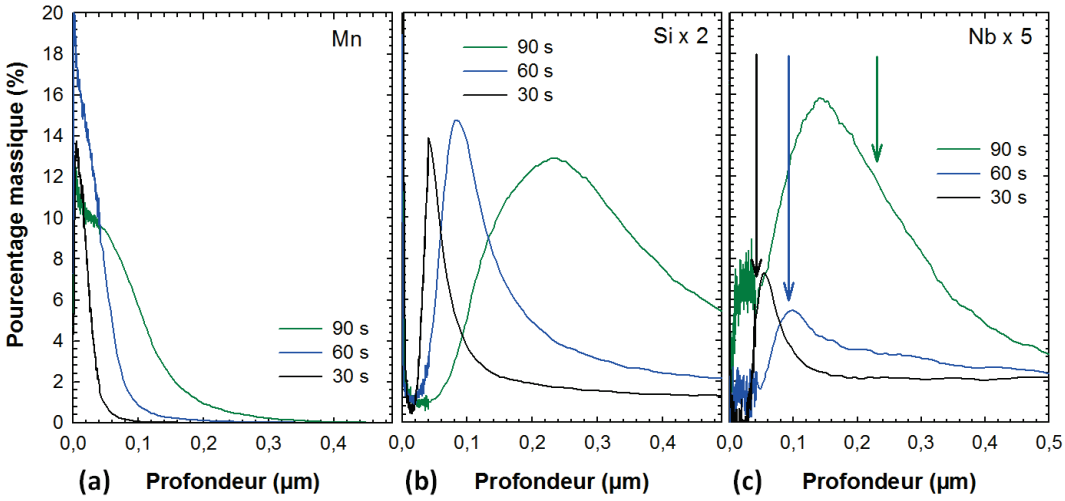

Figure 37. Évolution des profils SDL avec la durée d'oxydation de Mn **(a)**, de Si **(b)** et de Nb **(c)**. Sur la représentation du signal de Nb les flèches indiquent la position de l'interface interne.

I.1.3. Morphologie de la couche d'oxyde

Morphologie de surface

La Figure 38 présente les morphologies de surface des couches d'oxyde pour des oxydations de 30 et 60 s. La couche d'oxyde formée après 30 s présente un aspect général lisse. Cette couche semble peu cristallisée à l'échelle de l'observation au microscope électronique à balayage. Seuls quelques gros nodules de forme allongée et de petites cristallites uniquement observables à fort grandissement sont présents à la surface de l'oxyde (Figures 38 (a) et (b)). Les nodules allongés semblent être orientés selon le sens de laminage. Il convient également de noter la présence de défauts de surface du type arrachement de matière. Pour une durée d'oxydation plus longue (45-60 s), la surface est recouverte de petits grains nodulaires, de diamètre inférieur au micromètre, de gros nodules allongés, déjà mis en évidence à 30 s, et par endroits, de cristaux pyramidaux (Figures 38 (c) et (d)). Les petits grains nodulaires semblent être issus de la croissance des cristallites observées à 30 s.

Pour 60 s d'oxydation, l'analyse EDS des nodules allongés révèle la présence de niobium et parfois de titane. Il est intéressant de constater que la présence du titane est toujours couplée à celle du niobium, alors que la réciproque n'est pas vérifiée. L'enrichissement en niobium se retrouve également sur certains grains nodulaires et en certains endroits de la couche d'oxyde, entre les grains nodulaires. En EDS toute la couche d'oxyde est sondée. La présence de la raie de transitions Lα du niobium peut être liée à un enrichissement plus en profondeur de la couche d'oxyde, ou même du métal sous-jacent. Ceci est également valable pour la raie Kα du silicium observée sur tous les spectres EDS. Ces remarques sont appuyées par l'enrichissement en niobium et silicium de l'interface métal/oxyde révélé par l'analyse SDL. Les cristaux pyramidaux sont pour leur part enrichis en chrome et manganèse ce qui indique la présence du spinelle $(Mn,Cr)_3O_4$.

Pour étudier l'évolution de la surface des couches d'oxyde, nous avons également fait des observations pour des temps plus longs, en dehors du domaine où la prise de masse de l'échantillon est

linéaire. Les Figures 38 (e) et (f) présentent la morphologie de surface à 180 s. À cette durée d'oxydation, la surface de l'échantillon est totalement recouverte de grains nodulaires d'environ 1 à 1,5 µm de diamètre. Ces grains forment par endroits une surcouche continue qui résulte de leur coalescence. Cette surcouche est surmontée de plaquettes riches en chrome. Enfin, les défauts de surface ne sont plus observés. Cette remarque n'est valable que pour des durées d'oxydation supérieures à la minute.

Une évolution de la morphologie de surface des couches d'oxyde, avec la durée d'oxydation, est clairement mise en évidence. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons à la morphologie de la couche d'oxyde en coupe transversale.

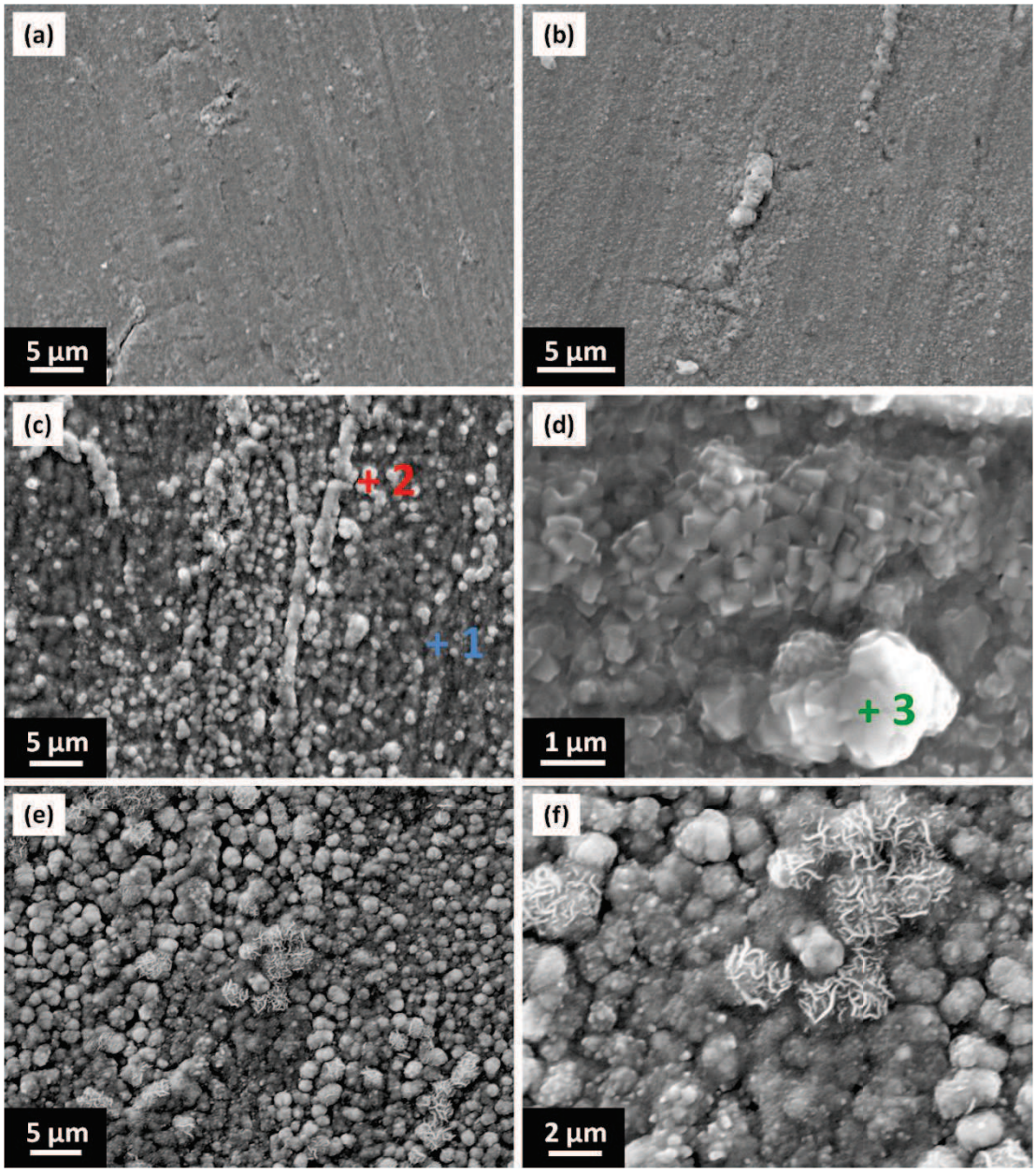

Figure 38. Morphologie MEB en électrons secondaires de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 1060°C, sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, pendant 30 s en **(a)** et **(b),** 60 s en **(c)** et **(d)**, et 180 s en **(e)** et **(f)**. Les clichés **(b)**, **(d)** et **(f)** sont des agrandissements des clichés respectifs **(a)**, **(c)** et **(d)**.

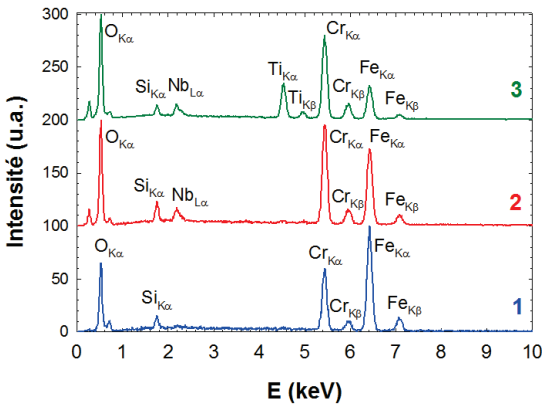

Figure 39. Analyse EDS de la surface de l'échantillon après une oxydation de 60 s.

Morphologie en coupe transversale

Pour faciliter l'observation des couches d'oxyde en coupe transversale, nous avons choisi les échantillons présentant les plus forts gains de masse. La Figure 40 présente la micrographie en coupe transversale d'un échantillon oxydé 60 s, à 1060°C. L'échantillon observé, a subi lors du recuit un gain de masse de 39 µg.cm^{-2} soit une épaisseur de 240 nm[(5)]. D'après le cliché MEB, l'épaisseur de la couche d'oxyde est estimée à environ 400 nm. Des écarts d'épaisseur sont généralement constatés entre la mesure au MEB et le calcul à partir du gain de masse.

La couche d'oxyde formée à 1060°C sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ est fine, compacte et adhérente au substrat. L'interface métal/oxyde est marquée par un liseré plus ou moins continu de SiO_2. Des protrusions sont observées dans la couche d'oxyde, au-delà de la silice. Une étude approfondie de ces protrusions fait l'objet du chapitre suivant.

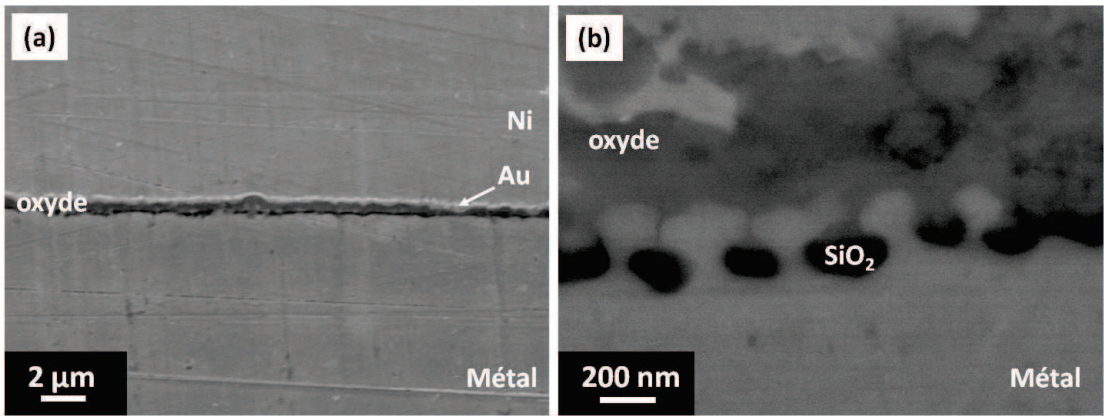

Figure 40. Morphologie MEB/FEG en électrons secondaires à faible grandissement en **(a)** et en électrons rétrodiffusés à fort grandissement en **(b)** d'une coupe transversale réalisée sur un échantillon oxydé à 1060°C pendant 60 s.

[5] Le calcul d'équivalence : gain de masse - épaisseur de la couche est présenté en annexe B.

I.1.4. Bilan

L'oxydation de l'acier 441, à 1060°C, entre 30 et 90 s, sous atmosphère $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, conduit à la formation d'une couche duplex composée de $(Fe,Cr)_2O_3$ dans la partie interne et de $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ dans la partie externe. L'interface métal/oxyde est marquée par un film de silice amorphe plus ou moins continu. La couche d'oxyde initialement riche en fer s'enrichit en chrome avec la durée d'oxydation. Malgré une accumulation en manganèse dans la partie externe à 30 s, le spinelle n'est détecté que pour des durées supérieures à 30 s. Des questions demeurent concernant, la détection par DRX sous incidence rasante d'une phase mineure à partir de 60 s et la présence du niobium au niveau de l'interface métal/oxyde.

Maintenant que le système est défini dans les conditions de recuit « standard » (à 1060°C, pour des durées de l'ordre de la minute, sous mélange $O_2/H_2O/CO_2/N_2$), nous pouvons faire varier certains paramètres (atmosphère, température, teneurs en éléments mineurs) pour étudier leurs influences sur la nature physico-chimique et la morphologie de la couche d'oxyde. La section suivante traite de l'influence de l'atmosphère, et plus particulièrement de l'effet de la vapeur d'eau.

I.2. Effet de la vapeur d'eau sur l'acier 441

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation de l'acier. Pour ce faire, des oxydations ont été menées, à 1060°C, sous mélanges O_2/N_2 (3/97 % vol.) et H_2O/N_2 (16/84 % vol.). Les résultats obtenus sont comparés à ceux collectés sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ (3/16/8/73 % vol.) présentés dans la partie précédente.

I.2.1. Étude cinétique

La Figure 41 présente le comportement cinétique de l'acier 441 à 1060°C sous des atmosphères humides H_2O/N_2, $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ et sous une atmosphère sèche O_2/N_2. Quelle que soit l'atmosphère, les gains de masse semblent suivre une loi linéaire, pour les quatre-vingt-dix premières secondes. Les gains de masse les plus importants sont observés sous atmosphères contenant de la vapeur d'eau. Les constantes cinétiques linéaires sont de 0,59 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$ et 0,52 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$ pour respectivement, H_2O/N_2 et $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, alors qu'elle est uniquement de 0,25 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$ pour O_2/N_2. Pour des temps d'oxydation courts, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère est néfaste sur le comportement à 1060°C de l'acier 441.

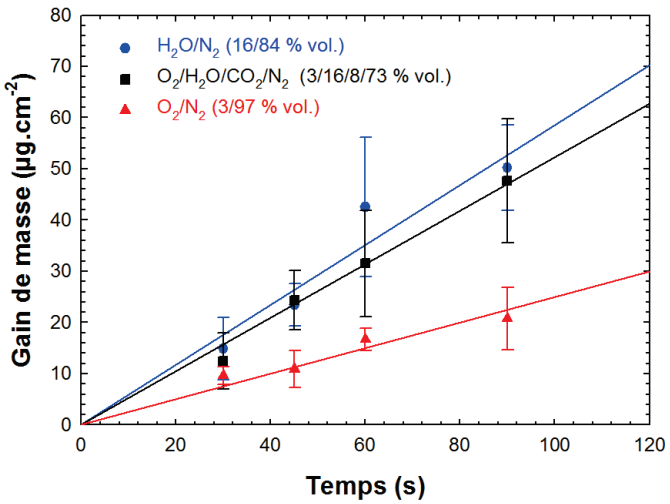

Figure 41. Cinétiques de prise de masse de l'acier 441 à 1060°C sous atmosphères humides : H_2O/N_2, $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, et sous atmosphère sèche O_2/N_2.

I.2.2. Caractérisation de la couche d'oxyde

Identification des phases dans la couche d'oxyde

Les diffractogrammes enregistrés après 30, 60 et 90 s d'oxydation sous H_2O/N_2 et O_2/N_2 sont quasiment identiques. Le substrat métallique est détecté pour toutes les durées d'oxydation et toutes les atmosphères, ce qui indique que la couche d'oxyde est entièrement sondée par le faisceau de rayons X. Les épaisseurs de couche d'oxyde sont donc également inférieures au micromètre. Les mêmes phases sont détectées en plus du substrat, à savoir, le spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$. Les seules distinctions qui peuvent être établies concernent la présence à partir de 60 s sous vapeur d'eau de la phase mineure (présentant un seul pic de diffraction à 26,7°) ; l'évolution, avec la durée d'oxydation, de l'intensité des pics de la solution solide et du spinelle ; et la position des pics de la solution solide.

La Figure 42 présente le rapport des intensités du pic de la phase spinelle (311) sur la phase rhomboédrique (104). Hormis pour 60 s, le rapport est plus élevé sous l'atmosphère sèche que sous les atmosphères humides. Sous atmosphère sèche à partir de 45 s, le signal de la phase spinelle est plus intense que celui de la phase rhomboédrique (S(311)/R(104) > 1). Alors que sous atmosphères humides, l'intensité de la phase spinelle est largement inférieure à l'intensité de la phase rhomboédrique quelle que soit la durée d'oxydation (S(311)/R(104) < 1 de 30 à 90 s). Sous atmosphère sèche, la phase spinelle est prépondérante par rapport à la phase rhomboédrique, ce qui n'est pas le cas en présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère.

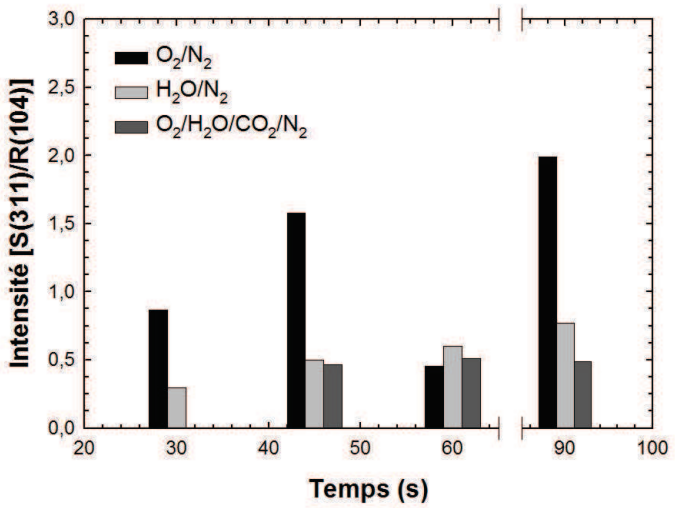

Figure 42. Rapport de l'intensité du pic de la phase spinelle (311) sur la phase rhomboédrique (104) pour les différentes atmosphères. Les intensités sont déterminées par le calcul de l'aire sous le pic à l'aide de la méthode des trapèzes.

En ce qui concerne la position des pics de la solution solide, la Figure 43 présente l'évolution du décalage en 2θ de la raie la plus intense de la solution solide (104) avec la durée d'oxydation sous les atmosphères humides et sous l'atmosphère sèche. Contrairement à l'atmosphère O_2/N_2, un décalage vers de plus grands angles 2θ est observé sous H_2O/N_2. Ce décalage, du même ordre de grandeur que celui préalablement mis en évidence sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, traduit l'enrichissement en chrome de la solution solide. Sous atmosphère sèche, la solution solide est riche en chrome dès 30 s d'oxydation et le demeure lorsque la durée augmente. La stœchiométrie de la solution solide déterminée à l'aide de la loi de Vegard (Figure 33), pour les différentes atmosphères, est reportée dans le Tableau 10.

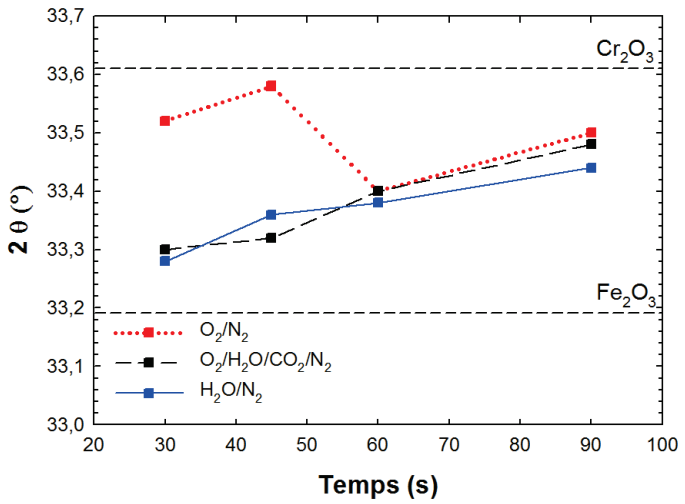

Figure 43. Évolution de la position de la raie (104) de $(Fe,Cr)_2O_3$ avec la durée d'oxydation pour les atmosphères humides et l'atmosphère sèche.

Tableau 10. Teneur en chrome de la solution solide : $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$ déterminée par DRX sous incidence rasante pour les différentes atmosphères et durées d'oxydation. Les valeurs de x sont déterminées à plus ou moins 0,05.

Durée (s)	x : $(Fe_{1-x}Cr_x)_2O_3$		
	O_2/N_2	H_2O/N_2	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$
30	0,78	0,25	0,21
45	0,93	0,30	0,40
60	0,45	0,50	0,45
90	0,74	0,69	0,59

Ces observations sur la composition chimique de la couche d'oxyde sont confrontées à l'analyse par spectroscopie Raman. Après oxydation sous H_2O/N_2, l'allure des spectres Raman est identique à ceux enregistrés sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$. Pour une oxydation de 30 s, les signaux caractéristiques de Fe_2O_3 et de $(Fe,Cr)_2O_3$ sont détectés. Alors que pour 60 s d'oxydation, le signal caractéristique de Fe_2O_3 a disparu, et les signaux de Cr_2O_3 et $MnCr_2O_4$ sont observés (Figure 44). Sous atmosphère sèche aucune évolution notable de l'allure du spectre n'est constatée pour différentes durées d'oxydation. La présence de la chromine, de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ et du spinelle $MnCr_2O_4$ sont mis en évidence dès 30 s d'oxydation.

La spectroscopie Raman confirme l'évolution de la couche d'oxyde observée par DRX sous incidence rasante. Sous atmosphères humides, la couche d'oxyde initialement riche en fer, s'enrichit en chrome avec la durée d'oxydation. Alors que sous l'atmosphère sèche, la couche d'oxyde est riche en chrome quelle que soit la durée d'oxydation.

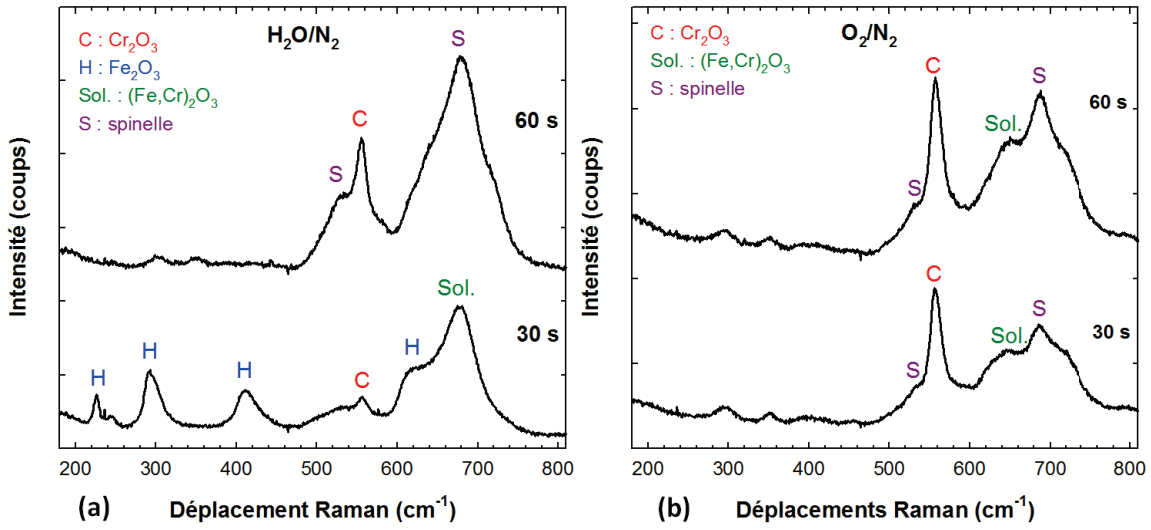

Figure 44. Spectres Raman enregistrés après 30 s, 60 s d'oxydation à 1060°C sous H_2O/N_2 **(a)** et sous O_2/N_2 **(b)**.

I.2.3. Morphologie de la couche d'oxyde

Morphologie à durée d'oxydation équivalente

La Figure 45 présente les morphologies de surface des couches d'oxyde observées après des oxydations de 60 s à 1060°C sous une atmosphère humide (H_2O/N_2) et une atmosphère sèche (O_2/N_2). Sous H_2O/N_2, la surface est recouverte de grains nodulaires de l'ordre du micromètre de diamètre. Sous O_2/N_2, la surface présente un aspect globalement plus lisse avec çà et là de petits cristallites très facettés. La surface des échantillons oxydés sous H_2O/N_2 présente une morphologie très proche de celle observée sur les échantillons oxydés sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$.

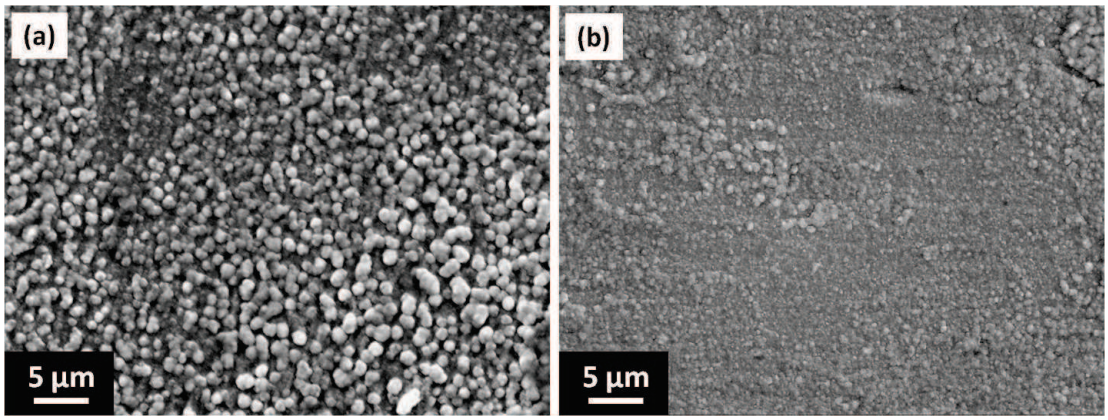

Figure 45. Morphologies MEB en électrons secondaires de la surface d'échantillons oxydés 60 s à 1060°C sous H_2O/N_2 (16/84) en **(a)** et sous O_2/N_2 (16/84) en **(b)**.

Les morphologies en coupe transversale des couches d'oxyde formées après 60 s oxydation, sous atmosphères H_2O/N_2 et O_2/N_2 sont présentées respectivement, sur les Figures 46 (a) et (b). Les couches d'oxyde présentent des morphologies identiques sous atmosphère sèche et humide. Les couches sont compactes, continues, et présentent un liseré de silice à l'interface métal/oxyde. La présence de protrusions localisées dans la chromine au travers de la silice est également observée. La seule distinction constatée concerne l'épaisseur des couches d'oxyde : 730 nm sous H_2O/N_2 et 350 nm sous O_2/N_2.

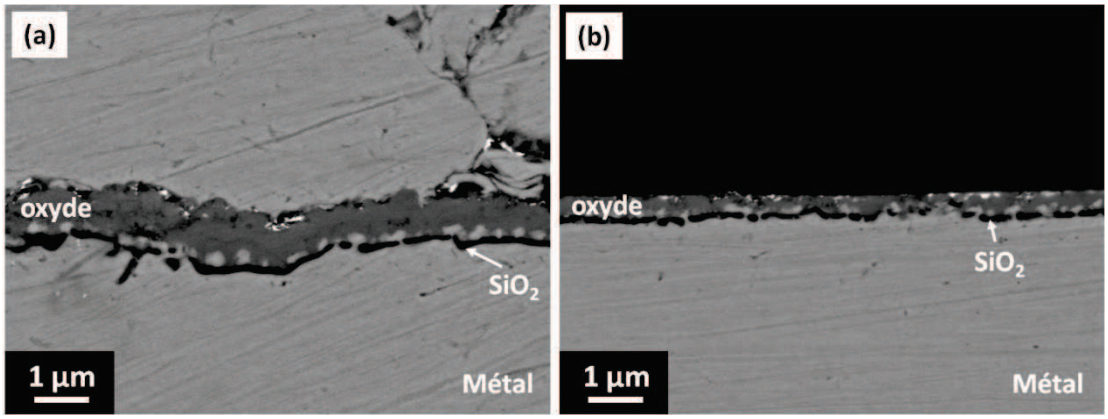

Figure 46. Morphologies MEB/FEG en électrons rétrodiffusés de coupes transversales réalisées sur des échantillons oxydés 60 s à 1060°C sous H_2O/N_2 (16/84) en **(a)** et sous O_2/N_2 (16/84) en **(b)**.

Morphologie à avancement équivalent

Les morphologies de surface après 60 s d'oxydation sont différentes sous atmosphère humide et sèche. Or, il est montré que la cinétique de prise de masse est plus élevée sous H_2O que sous O_2. Pour s'affranchir de l'influence de la cinétique, nous comparons la morphologie d'échantillons présentant un avancement équivalent. Comme facteur d'avancement, nous choisissons le gain de masse, ce qui permet de négliger les phénomènes susceptibles de survenir et pouvant fausser les prises de masse tels que l'écaillage et l'évaporation du chrome.

La morphologie de l'échantillon oxydé sous H_2O/N_2 pendant 60 s est comparée à un échantillon oxydé sous O_2/N_2 et possédant un gain de masse très proche (45 $\mu g.cm^{-2}$). Cet échantillon a été obtenu après une oxydation de 120 s. La Figure 47 présente la morphologie de surface de l'échantillon. La surface est très cristallisée, elle présente des grains facettés qui semblent avoir coalescés pour former, par endroits, une surcouche continue. De toutes petites cristallites réparties sur la surface sont également observées. Pour un même état d'avancement, les morphologies de surface d'échantillons oxydés sous O_2/N_2 et H_2O/N_2 demeurent différentes.

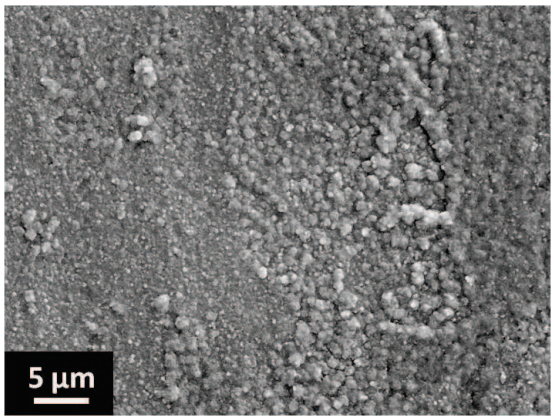

Figure 47. Morphologie MEB en électrons secondaires de la surface d'échantillons oxydés 120 s à 1060°C sous O_2/N_2 (3/97).

I.2.4. Bilan

Les caractéristiques physico-chimiques, morphologiques ainsi que le comportement cinétique des couches d'oxyde formées sous l'atmosphère contenant à la fois H_2O et O_2 sont très proches de celles observées sous H_2O/N_2. La vapeur d'eau semble contrôler la cinétique d'oxydation, la nature chimique et la morphologie des couches d'oxyde.

Les couches d'oxyde formées après recuit de la nuance 441, à 1060°C, sous atmosphères humides (H_2O/N_2, $O_2/H_2O/CO_2/N_2$) et sous atmosphère sèche (O_2/N_2) ont été caractérisées à des temps très courts dans le but de se rapprocher au mieux des conditions de recuits industriels. Les oxydations ont été mises en œuvre dans un four tubulaire conventionnel, qui présente l'inconvénient de ne pas reproduire les conditions de montées en température de l'acier. Le paragraphe suivant est consacré à l'étude des couches d'oxyde formées lors de recuit au FASA, qui permet de contrôler les vitesses de

montées en température. Nous pouvons donc, à l'aide de cet outil, reproduire au mieux les conditions des recuits de type industriel.

I.3. Recuit de type industriel – oxydation au FASA

Au FASA les traitements thermiques sont mis en œuvre pour une durée fixe de 45 s, mais pour des températures finales de recuits comprises entre 1000 et 1150°C.

I.3.1. Caractérisation physico-chimique de la couche d'oxyde

Identification des phases dans la couche d'oxyde

Les couches d'oxyde formées après 45 s de recuit entre 1000 et 1150°C, sont caractérisées par DRX sous incidence rasante et spectroscopie Raman. Les diffractogrammes et spectres Raman, enregistrés à 1000 et 1100°C, sont présentés respectivement sur les Figures 48 (a) et (b). À 1000°C, la couche d'oxyde est constituée de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$. À cette température, les pics de la phase rhomboédrique sur le diffractogramme sont peu intenses par rapport au substrat métallique, ce qui indique que l'épaisseur de la couche d'oxyde est faible. D'autre part, le substrat semble avoir une orientation préférentielle de ses grains, car seule la raie (110) est détectée. Cette observation révèle qu'à 1000°C la recristallisation du substrat n'est pas totalement atteinte. À 1100°C, la couche d'oxyde est constituée de $(Fe,Cr)_2O_3$, $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ et d'une phase mineure. La solution solide est, pour cette température, riche en chrome, le spectre Raman révèle la présence de chromine. L'épaisseur de la couche d'oxyde a considérablement augmenté, le pic (104) de la phase rhomboédrique est plus intense que le pic (110) du substrat.

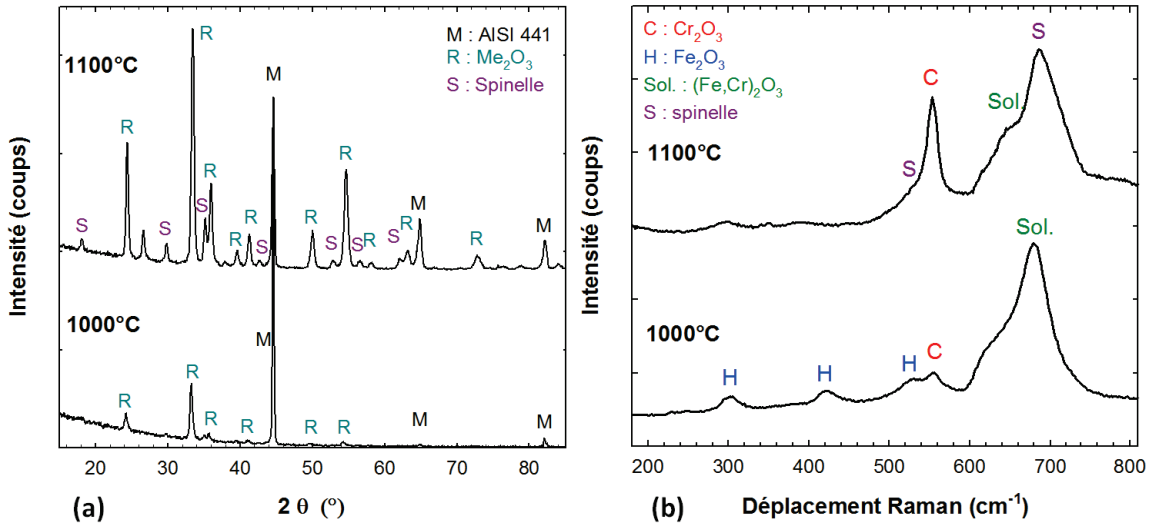

Figure 48. Diffractogrammes en **(a)** et spectres Raman en **(b)** enregistrés pour des recuits de 45 s à 1000 et 1100°C sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$.

Recherche des éléments mineurs

Les analyses SDL montrent un enrichissement en manganèse de la surface, lié à la présence de la chromite de manganèse, dans la partie externe de la couche d'oxyde (Figure 49). Cet enrichissement est d'autant plus marqué que la température de recuit est élevée. Le pic du silicium, à l'interface métal/oxyde, se décale en profondeur avec la température. Le niobium est présent au niveau de l'interface métal/oxyde. La position du pic du niobium par rapport à l'interface métal/oxyde évolue avec la température. À 1000°C, le pic du niobium se situe à l'arrière de l'interface interne. Lorsque la température augmente, d'une part le pic du niobium se décale dans le cœur de la couche d'oxyde et d'autre part devient plus intense. La température a une influence sur l'enrichissement en niobium près de l'interface métal/oxyde.

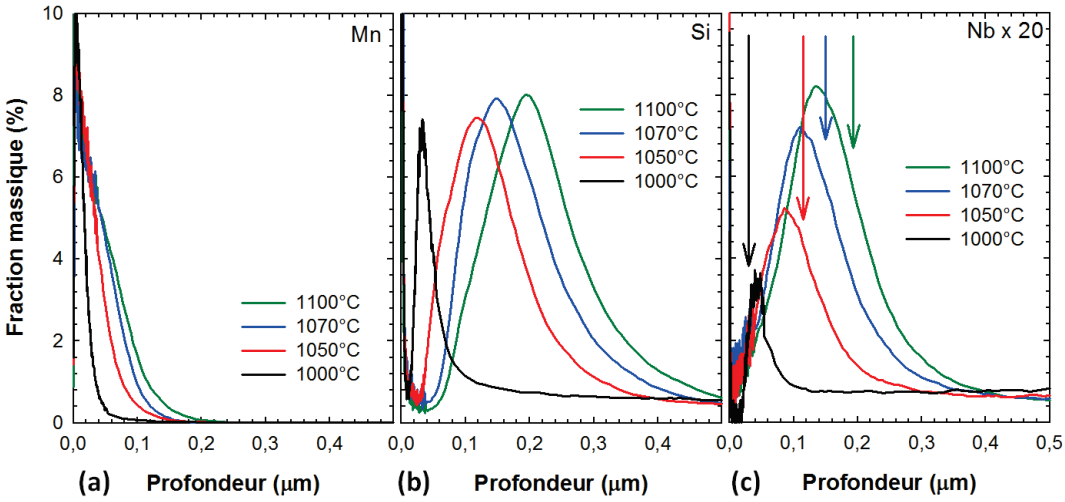

Figure 49. Évolution des profils SDL avec la température, de Mn **(a)**, de Si **(b)** et de Nb **(c)**. Sur la représentation du signal de Nb les flèches indiquent la position de l'interface interne.

Identification de la phase mineure

Les diffractogrammes enregistrés sur des couches d'oxyde formées à des températures supérieures à 1070°C présentent un pic peu intense sortant à 26,7°. Dans le but de définir si cette phase mineure est localisée en surface de la couche d'oxyde ou en profondeur, les oxydes riches en chrome : solution solide et spinelle sont éliminés. L'élimination des oxydes riches en chrome est mise en œuvre par décapage électrolytique au sulfate de sodium. Suite au décapage, l'échantillon est caractérisé par DRX sous incidence rasante. Le diffractogramme d'un échantillon recuit 45 s à 1150°C puis décapé au sulfate de sodium est présenté sur la Figure 50. En plus des pics du substrat et de quelques pics peu intenses issus de $(Fe,Cr)_2O_3$ résiduel, la phase mineure peut être clairement identifiée. Cette phase est attribuée à un oxyde mixte de niobium et de titane $(Nb_{0,95}Ti_{0,95})O_4$ notée $NbTiO_4$. L'identification de la phase mineure, après élimination du spinelle et de la solution solide, prouve que $NbTiO_4$ ne se situe pas en surface de la couche d'oxyde, mais en profondeur au niveau de l'interface métal/oxyde.

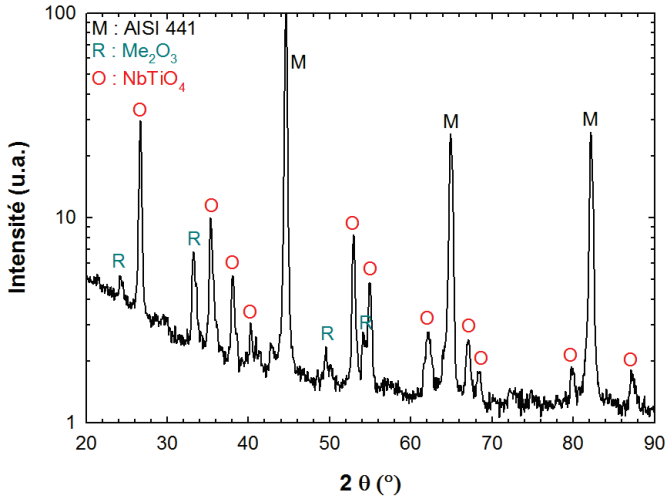

Figure 50. DRX sous incidence rasante mise en œuvre sur un échantillon décapé par voie électrolytique au sulfate de sodium après un recuit de 45 s à 1150°C.

I.3.2. Morphologie de la couche d'oxyde

Les morphologies de surface des couches d'oxyde formées à 1000 et 1100°C sont présentées sur la Figure 51. À 1000°C, la surface de l'oxyde présente un aspect très lisse, alors qu'à 1100°C la surface est recouverte de petits grains nodulaires. Ces petits nodules observés à 1100°C, sont mis en évidence dès 1070°C.

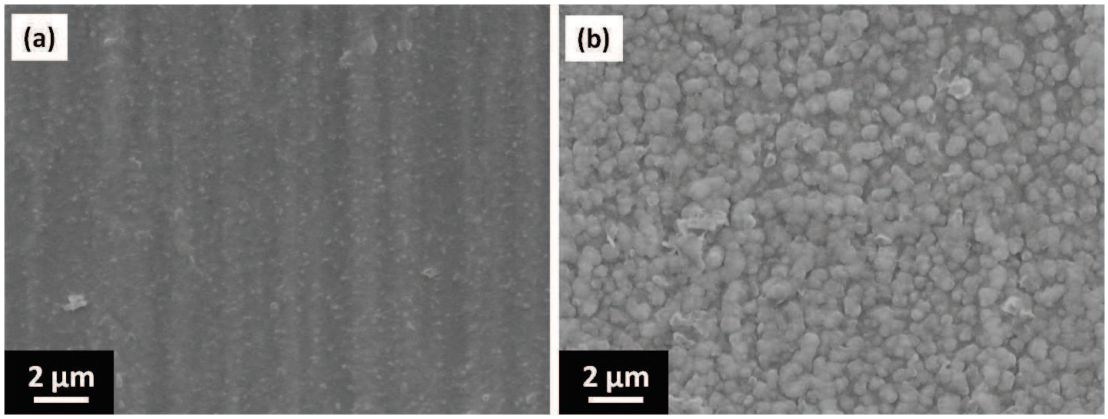

Figure 51. Morphologies MEB en électrons secondaires de la surface d'échantillons oxydés pendant 45 s à 1000°C en **(a)**, et à 1100°C en **(b)**.

I.3.3. Bilan

Lors du recuit de la nuance 441, à 1000°C, sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, il se forme une fine couche d'oxyde de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cette couche est composée de $(Fe,Cr)_2O_3$ riche en fer et d'un mince film de silice à l'interface métal/oxyde. La morphologie de ce film n'a pas été observée. La partie externe de la couche d'oxyde est enrichie en manganèse, sans que le spinelle ne soit pour autant détecté. Enfin, sous la couche de silice, le substrat est enrichi en niobium.

Lors du recuit à 1100°C, une couche d'oxyde de 200 nm d'épaisseur se forme. La partie externe de la couche d'oxyde est constituée du spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$, et la partie interne de Cr_2O_3. L'interface métal/oxyde est marquée par un film de silice. De plus, $NbTiO_4$ est présent au niveau de cette interface.

I.4. Discussion

I.4.1. Caractérisation de la couche d'oxyde

L'oxydation de l'acier 441 à 1060°C au FTC, pendant 30 s, sous mélange $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, conduit à la formation d'une couche d'oxyde constituée, de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ riche en fer et de Fe_2O_3. L'interface métal/oxyde est marquée par la présence d'un film de SiO_2 amorphe, plus ou moins continu. Lorsque la durée d'oxydation augmente, la solution solide s'enrichit en chrome et la chromine croît au détriment de l'hématite. De plus, la couche d'oxyde devient duplex avec la croissance du spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ à l'interface externe [59]. Une phase mineure attribuée à $NbTiO_4$ est également localisée au niveau de l'interface interne.

Les mêmes constatations sont établies lors du recuit de l'acier au FASA, pendant 45 s, pour des températures comprises entre 1000 et 1150°C. À savoir, l'enrichissement en chrome de la couche d'oxyde avec la température, la croissance de $NbTiO_4$ pour des températures supérieures à 1070°C. Malgré ces parallèles, nous ne comparerons pas les résultats directement entre eux, car les montées en température des échantillons et les vitesses de gaz sont différentes entre les deux fours (*cf.* Chap. II-II).

La phase spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ est présente dans la couche d'oxyde formée à 1060°C, sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, uniquement pour des durées supérieures à 30 s. Alors que sous O_2/N_2, le spinelle est déjà détecté à 30 s. La formation de la chromite de manganèse semble survenir uniquement après l'établissement de la chromine. Saeki *et al.* [39] proposent un mécanisme de formation du spinelle à l'interface oxyde/gaz, en deux étapes. La première correspond à la réduction de l'oxyde Mn_2O_3 en MnO suivant la réaction :

- $2\ Mn_2O_3 \rightarrow 4\ MnO + O_2$ [III.1]

Lors de l'étape suivante, le spinelle $MnCr_2O_4$ se forme à partir de MnO et Cr_2O_3, suivant la réaction :

- $MnO + Cr_2O_3 \rightarrow MnCr_2O_4$ [III.2]

La présence de l'oxyde Mn_2O_3 a été observée sur l'acier 430 après 5 min à 800°C sous air [36]. Cet oxyde peut expliquer le fort enrichissement en manganèse de la surface mis en évidence dès 30 s d'oxydation sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, alors que le spinelle n'est pas identifié par DRX sous incidence rasante. Il en est de même après une oxydation au FASA de 45 s, à 1000°C.

La phase $NbTiO_4$ est détectée uniquement à partir de 60 s d'oxydation à 1060°C au FTC, et pour les températures supérieures à 1070°C pour des oxydations de 45 s au FASA. La formation de cet oxyde nécessite la présence de niobium et de titane en solution dans le métal. Or la nuance 441 contient une teneur en titane libre de 0,08 % et une teneur en niobium libre de 0,45 %. La discussion de ce point sera développée plus en détail dans la partie dédiée à l'effet des éléments mineurs.

I.4.2. Effet de la vapeur d'eau

Lors des quatre-vingt-dix premières secondes d'oxydation, la cinétique de prise de masse suit une loi linéaire sous atmosphères humides et sous atmosphère sèche. Cette loi implique que la cinétique est limitée par les réactions aux interfaces : externe et/ou interne. Si la cinétique est limitée par les réactions à l'interface externe, cela revient à considérer que la diffusion des cations métalliques dans le film d'oxyde est plus rapide que l'adsorption des espèces gazeuses et leurs réactions avec les cations métalliques. De même, si la cinétique est limitée par les réactions à l'interface interne, cela implique que l'adsorption des espèces gazeuses et la diffusion de celles-ci dans le film d'oxyde sont plus rapides que leurs réactions avec les cations métalliques [60].

Bamba *et al.* ont démontré que l'oxydation d'un acier Fe-15 Cr sous oxygène résulte de la diffusion du chrome, vers l'interface externe. Alors que, sous vapeur d'eau, ce sont les espèces hydroxyles, issues de l'adsorption de la vapeur d'eau, qui diffusent vers l'interface interne [61]. Ces résultats sont confirmés par l'étude de l'acier 430 à 850°C sous N_2/H_2O [62]. Ainsi donc, sous O_2/N_2, la cinétique des premières secondes d'oxydation sera limitée par la réaction de surface à l'interface oxyde/gaz. Alors que sous H_2O/N_2, la cinétique sera limitée soit par la réaction d'adsorption de la vapeur d'eau à l'interface externe, soit par la réaction de l'espèce hydroxyle avec les cations métalliques à l'interface interne.

En présence des deux gaz dans l'atmosphère, sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, la cinétique est contrôlée par la vapeur d'eau. Les constantes cinétiques linéaires en présence de vapeur d'eau sont du même ordre de grandeur, comprises entre 0,50 et 0,60 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$, et sont deux fois supérieures à celle déterminée sous oxygène (0,25 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$).

Ce contrôle de l'oxydation par la vapeur d'eau se retrouve dans la nature chimique de la couche d'oxyde. Lors dès toutes premières secondes d'oxydation, il existe une compétition entre l'oxydation du fer et celle du chrome. Le premier oxyde formé (détecté après 30 s d'oxydation) dépend de la nature de l'atmosphère. Sous atmosphère H_2O/N_2 la formation de l'hématite est privilégiée au détriment de la chromine. Ces observations corroborent le mécanisme établi par Galerie *et al.* concernant le rôle de la vapeur d'eau [63, 64]. Les oxydes de fer catalysent la dissociation des liaisons H–O–H.

Sous atmosphère O_2/N_2, la formation de la chromine est mise en évidence dès les trente premières secondes d'oxydation. Lorsque les deux espèces sont présentes dans l'atmosphère, ce qui est le cas pour le mélange $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, l'hématite se forme. Nous pouvons donc en déduire que, dans notre système, l'effet de la vapeur d'eau est prédominant par rapport à l'effet de l'oxygène. Lorsque la durée d'oxydation augmente, sous atmosphères humides, un fort enrichissement en chrome de la couche d'oxyde est observé. La présence de la chromine est mise en évidence par spectroscopie Raman.

En agissant sur la nature chimique de la couche d'oxyde, la vapeur d'eau a donc une influence indirecte sur l'apparition du spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$. La formation du spinelle nécessite la présence de Cr_2O_3. Or lors des toutes premières secondes d'oxydation, la formation de Fe_2O_3 est privilégiée en présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère. La vapeur d'eau retarde donc la croissance de la chromite de manganèse.

Les résultats expérimentaux montrent clairement que, dès les premiers stades d'oxydation, la vapeur d'eau a une influence d'une part, sur les cinétiques de prise de masse et d'autre part, sur la nature chimique de la couche d'oxyde.

I.4.3. Évaporation de la chromine

De nombreux travaux font l'objet de l'étude de l'évaporation de la chromine [65-69]. En présence d'oxygène sec, à haute température, la chromine est susceptible de s'oxyder sous forme d'espèces volatiles. La dégradation de la chromine s'écrit :

- $\frac{1}{2}\ Cr_2O_3\ (s) + \frac{3}{4}\ O_2\ (g) = CrO_3\ (g)$ [III.3]

Lorsque l'atmosphère contient à la fois de la vapeur d'eau et de l'oxygène, alors la chromine peut se volatiliser sous forme d'espèces hydroxydes et oxy-hydroxydes selon les réactions

- $\frac{1}{2}\ Cr_2O_3\ (s) + H_2O\ (g) + \frac{3}{4}\ O_2\ (g) = CrO_2(OH)_2\ (g)$ [III.4]
- $\frac{1}{2}\ Cr_2O_3\ (s) + \frac{1}{2}\ H_2O\ (g) + \frac{1}{2}\ O_2\ (g) = CrO_2(OH)\ (g)$ [III.5]

Dans le cas où la chromine forme avec l'hématite la solution solide $(Fe_{1-x},Cr_x)_2O_3$ la réaction d'évaporation du chrome devient [70] :

- $\frac{1}{2}\ (Fe_{1-x},Cr_x)_2O_3\ (s) + x\ H_2O\ (g) + \frac{3}{4}\ x\ O_2\ (g) = x\ CrO_2(OH)_2\ (g) + \frac{1}{2}\ (1-x)\ Fe_2O_3\ (s)$ [III.6]

L'évaporation de la chromine nécessite la présence d'O_2 dans l'atmosphère ou la présence couplée de H_2O et O_2.

L'évolution de la pression partielle d'équilibre des différentes espèces issues de la dégradation de la chromine entre 800 et 1200°C, sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, est présentée sur la Figure 52. Les calculs thermodynamiques ont été effectués à l'aide de FactSage [71], pour un fort excès d'atmosphère, mais en gardant les proportions du mélange gazeux (3/16/8/73 % vol.). La Figure 52 montre que la pression partielle d'équilibre des espèces volatiles augmente avec la température. Pour les plus basses températures, l'espèce majoritaire formée est $CrO_2(OH)_2$ alors qu'à partir de 960°C, l'espèce majoritaire devient CrO_3.

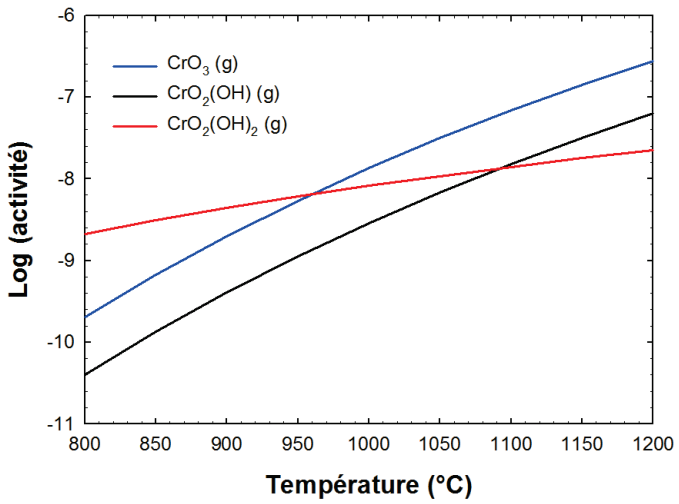

Figure 52. Variation des pressions partielles d'équilibre des espèces volatiles principales du chrome en fonction de la température, pour l'atmosphère ($O_2/H_2O/CO_2/N_2$ 3/16/8/73 % vol.).

Les calculs sont également réalisés sous les autres atmosphères. Pour les trois atmosphères étudiées, les pressions partielles d'équilibre de chaque composé volatil formé à 1060°C, sont listées dans le Tableau 11. Comme attendu, la volatilisation de la chromine est négligeable sous H_2O/N_2, et elle se déroule suivant la réaction III.3 sous O_2/N_2 et $O_2/H_2O/CO_2/N_2$.

Tableau 11. Pressions partielles d'équilibre à 1060°C des espèces volatiles pour chaque atmosphère.

Espèces	Pressions partielles d'équilibre (atm)		
	O_2/N_2	H_2O/N_2	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$
CrO_3	$3{,}69.10^{-8}$	$4{,}92.10^{-11}$	$3{,}70.10^{-8}$
$CrO_2(OH)_2$	-	$9{,}73.10^{-11}$	$1{,}14.10^{-8}$
$CrO_2(OH)$	-	$1{,}52.10^{-11}$	$8{,}03.10^{-9}$

Les calculs des pressions partielles des espèces volatiles, nous permettent de déterminer le flux maximum d'évaporation à l'aide du modèle de Knudsen [72] et remonter à la perte de masse engendrée par la volatilisation de la chromine. Sous les atmosphères O_2/N_2 et $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, le flux de CrO_3 est estimé à $4{,}43.10^{-4}$ $mg.cm^{-2}.s^{-1}$. À partir de cette valeur, nous sommes en mesure de calculer la perte de masse de Cr_2O_3 pour les différentes durées d'oxydation. À 1060°C, la volatilisation de la chromine sous la forme de CrO_3 peut entraîner des pertes de masse maximale de l'ordre de 10^{-2} $mg.cm^{-2}$ pour 30 s, 2.10^{-2} $mg.cm^{-2}$ pour 60 s et 3.10^{-2} $mg.cm^{-2}$ pour 90 s d'oxydation (Annexe C). Ces calculs ne prennent pas en compte la présence de la chromite de manganèse, dans la partie externe de la couche d'oxyde, qui s'avère réduire l'évaporation du chrome [69].

Nos résultats expérimentaux ne permettent pas de mettre en évidence une éventuelle volatilisation de la chromine. Les épaisseurs de couche d'oxyde calculées à partir des gains de masse surestiment les épaisseurs mesurées par SDL (Figure 53). D'autre part, en comparant ces épaisseurs calculées aux épaisseurs évaluées au MEB, il existe des écarts très importants. Ces écarts sont aussi bien observés

sous les atmosphères O_2/N_2, $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, pour lesquelles la volatilisation de la chromine peut survenir, que sous H_2O/N_2.

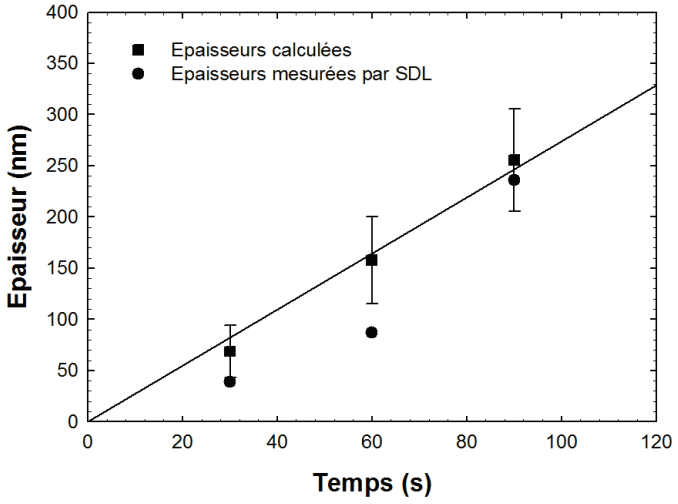

Figure 53. Comparaison entre les épaisseurs des couches d'oxyde calculées à partir des gains de masse et les épaisseurs déterminées par SDL. Les couches d'oxydes ont été formées après des recuits au FTC à 1060°C sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$.

II. Effet des éléments mineurs

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet des éléments mineurs niobium, titane et silicium. Pour étudier l'effet du niobium, les investigations porteront sur le comportement d'une nuance sans niobium (439 stabilisé Ti). Puis, pour mettre en évidence l'effet de la teneur en niobium, des coulées de laboratoire sans titane, mais contenant différents taux de niobium (0,9, 0,6 et 0,3 % massique) seront étudiées. Enfin, l'effet du silicium sur l'oxydation sera étudié par comparaison du comportement de la coulée à 0,6 % Si - 0,6 % Nb avec une coulée supplémentaire contenant 0,3 % Si - 0,6 % Nb.

II.1. Comportement de l'acier 439 (Ti)

II.1.1. Étude cinétique

L'évolution de masse de l'acier 439 oxydé à 1060°C, sous atmosphère $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ est présentée sur la Figure 54. La cinétique de prise de masse de l'acier suit une loi linéaire parabolique. La loi est linéaire pour des durées d'oxydation inférieures à 90 s, et parabolique au-delà. La constante cinétique de la partie linéaire k_l est estimée à 1,02 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$.

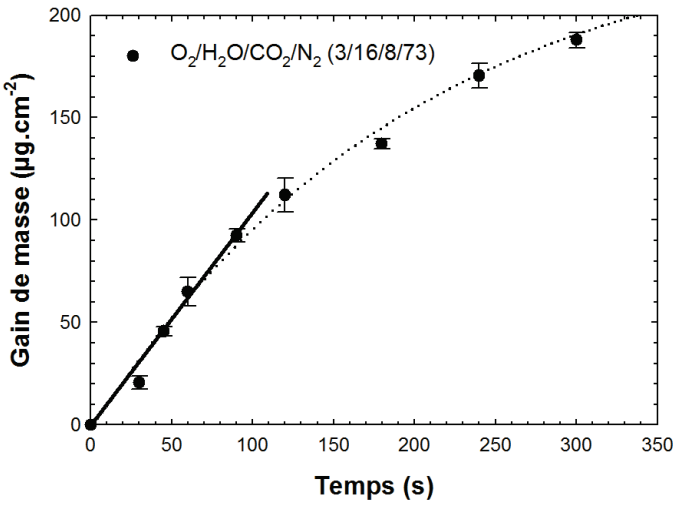

Figure 54. Cinétique discontinue d'oxydation de l'acier 439 à 1060°C sous atmosphère $O_2/H_2O/CO_2/N_2$.

II.1.2. Caractérisation physico-chimique de la couche d'oxyde

Les couches d'oxyde formées après oxydation à 1060°C pour des durées comprises entre 30 et 90 s sont caractérisées par DRX sous incidence rasante et spectroscopie Raman. Les diffractogrammes et spectres Raman enregistrés après 30 et 60 s sont présentés respectivement sur les Figures 55 (a) et (b). Pour des oxydations de 30 et 60 s, les couches d'oxyde formées sont relativement semblables. Le spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$, la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$, ainsi que la phase mineure sont détectés dès 30 s. Pour cette durée d'oxydation, la solution solide est enrichie en chrome. De plus, la présence de la chromine est révélée par spectroscopie Raman.

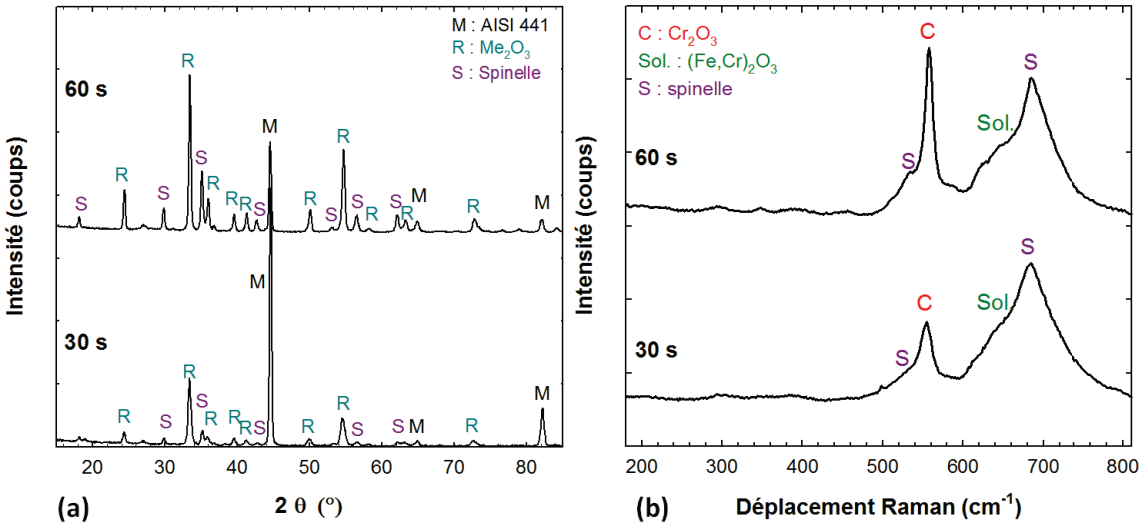

Figure 55. Diffractogrammes en **(a)** et spectres Raman en **(b)** enregistrés après oxydation à 1060°C de 30 et 60 s sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$.

Pour analyser plus en détail, la phase mineure également présente sur cette nuance, la surface de l'échantillon est caractérisée par DRX sous incidence rasante, après élimination des oxydes riches en chrome. Cependant, compte tenu de la taille des échantillons oxydés dans le four tubulaire conventionnel, l'élimination des oxydes riches en chrome par décapage électrolytique n'est pas possible. Ainsi, des échantillons de grandes dimensions ont été oxydés au FASA à 1100°C puis décapés, par voie électrolytique, au sulfate de sodium. Dans ces conditions d'oxydation, la couche formée lors du recuit est constituée des mêmes phases : spinelle, rhomboédrique et mineure. Après élimination des oxydes riches en chrome, le diffractogramme révèle que, en plus des pics du substrat, aucune phase supplémentaire n'est détectée. Ce qui indique que la phase mineure doit être localisée en surface de la couche d'oxyde et éliminée lors du décapage des oxydes riches en chrome.

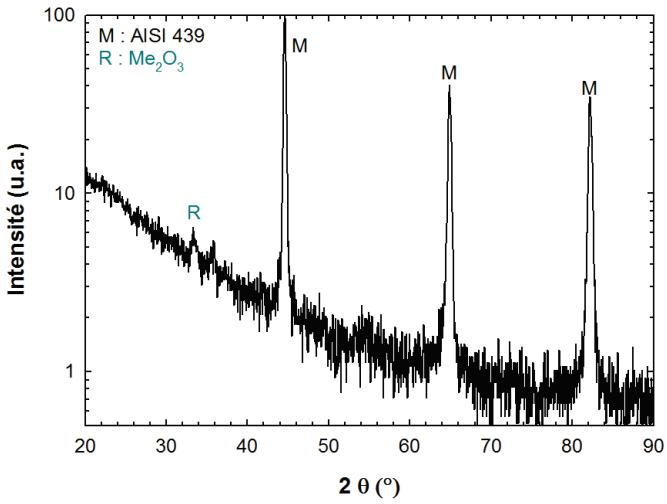

Figure 56. DRX sous incidence rasante mise en œuvre sur un échantillon décapé par voie électrolytique au sulfate de sodium après un recuit de 45 s à 1100°C.

Malgré la présence d'un seul pic, la phase mineure est tout de même attribuée à TiO_2. Pour justifier ce choix, nous nous appuyons sur les résultats de la littérature et sur l'analyse SDL de l'échantillon. D'une part, cette phase est généralement observée sur les nuances stabilisées Ti [27]. D'autre part, l'analyse SDL d'un échantillon oxydé pendant 45 s à 1070°C, montre clairement un fort enrichissement en titane de la surface (Figure 57).

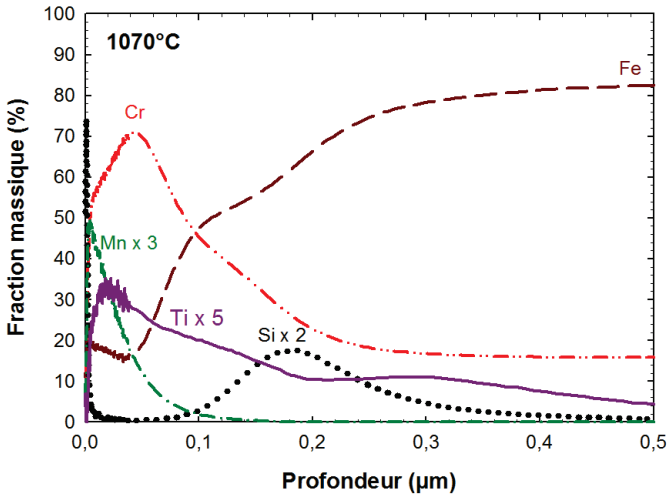

Figure 57. Spectre SDL enregistré après une oxydation au FASA de 45 s à 1070°C.

II.1.3. Morphologie de la couche d'oxyde

La Figure 58 présente la morphologie de surface et de coupe transversale d'un échantillon oxydé 60 s à 1060°C. En surface, la couche d'oxyde est constituée de grains de très petite taille (quelques centaines de nanomètres) qui semblent avoir coalescé par endroits. Des nodules sphériques, de grandes dimensions (2 µm de diamètre), assez facettés sont présents en surface. Ces nodules, fortement enrichis en titane, sont attribués à TiO_2. En coupe transversale, la couche d'oxyde présente un aspect compact et continu. Un film de silice plus ou moins continu marque l'interface métal/oxyde. Nous notons également la présence de précipités, enrichis en titane, localisés dans le substrat sous la couche d'oxyde. Ces précipités proviennent de l'oxydation interne du titane sous la forme de TiO_2.

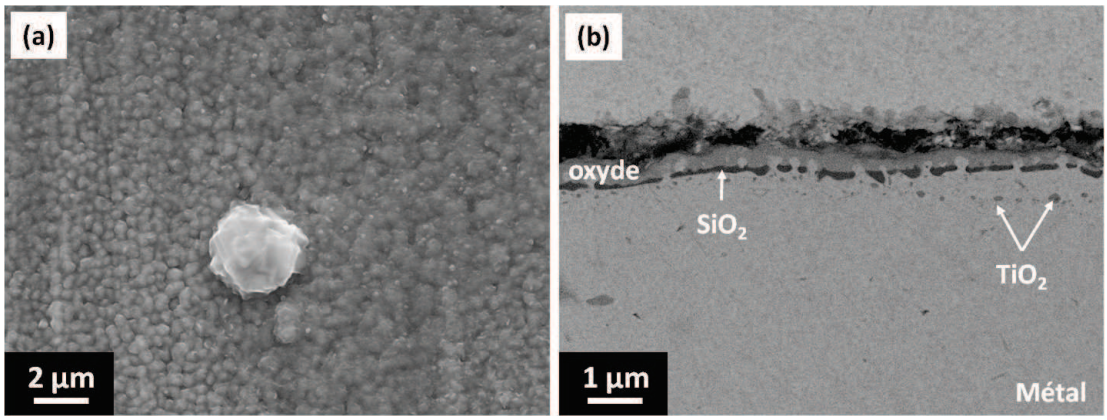

Figure 58. Morphologie MEB en électrons secondaires de la surface **(a)**, morphologie MEB/FEG en électrons rétrodiffusés en coupe transversale **(b)** d'échantillons oxydés pendant 60 s à 1060°C.

II.2. Comportement des coulées de laboratoire (Effet de Nb et Si)

II.2.1. Cinétique

L'évolution de la masse des différentes coulées de laboratoire, avec la durée d'oxydation, est présentée sur la Figure 59. Les Figures 59 (a) et (b) mettent respectivement en évidence l'effet de la teneur en niobium et silicium. Compte tenu du nombre de points expérimentaux dont nous disposons, il est difficile de définir la loi qui régit la cinétique de prise de masse des coulées de laboratoire.

En ce qui concerne l'effet de la teneur en niobium, aucune tendance claire ne se dégage pour les différentes durées d'oxydation. Il semble que le niobium n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation des aciers ferritiques. En revanche, la teneur en silicium a une forte influence sur le gain de masse des échantillons. Plus la teneur en silicium diminue et plus le gain de masse est élevé. Pour 60 s, les prises de masse sont du même ordre de grandeur (entre 20 et 30 $\mu g.cm^{-2}$). Alors que, lorsque la durée d'oxydation augmente, de forts écarts sont constatés entre les deux coulées. La diminution de la teneur en silicium augmente donc la cinétique d'oxydation. Cet effet est d'autant plus vérifié pour les durées d'oxydation les plus élevées.

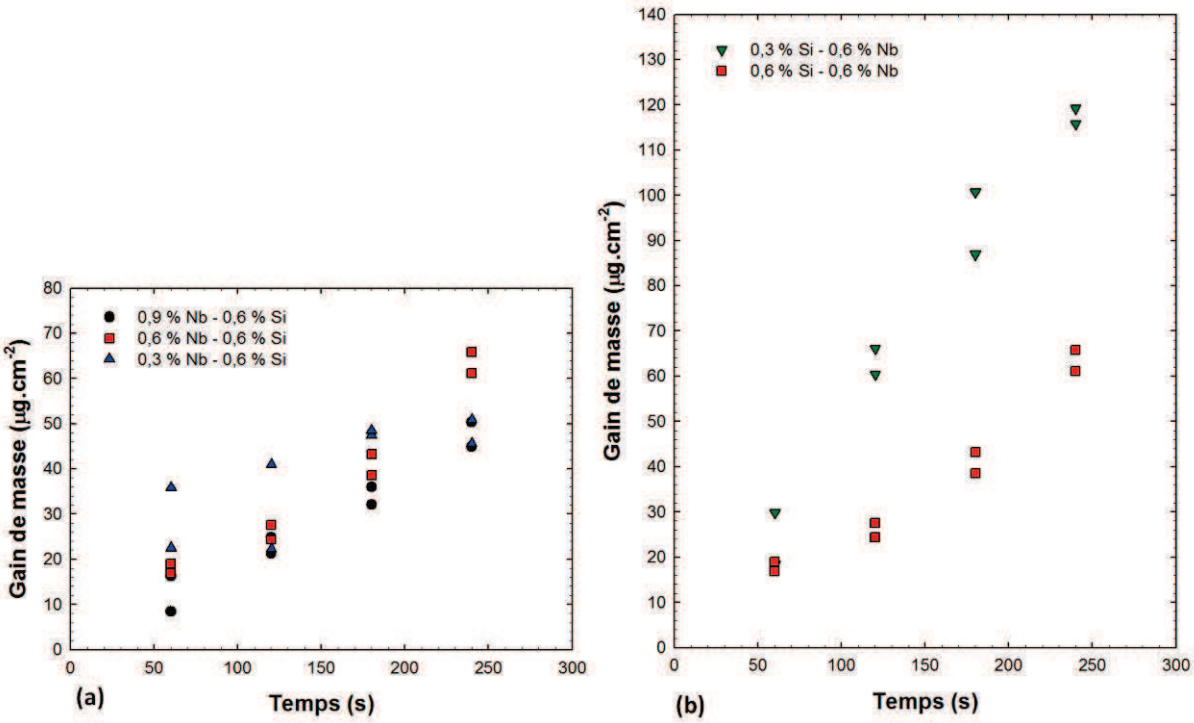

Figure 59. Cinétiques d'oxydation à 1060°C de coulées inoxydables ferritiques stabilisées Nb, contenant différentes teneurs en Nb en **(a)**. Effet de la teneur en Si sur la cinétique d'oxydation en **(b)**.

II.2.2. Caractérisation de la couche d'oxyde

La couche d'oxyde est étudiée après 60 s d'oxydation pour les différentes teneurs en niobium et silicium. L'analyse de la couche par DRX sous incidence rasante révèle la présence de $(Fe,Cr)_2O_3$ et $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ quelles que soient les teneurs en niobium et silicium. La phase mineure n'est quant à elle

présente que pour les coulées contenant 0,6 et 0,9 % massique de niobium. En l'absence de titane, la phase mineure peut être attribuée à $NbCrO_4$. Buscail *et al.* ont identifié cette phase au niveau de l'interface métal/oxyde, sur un alliage base nickel oxydé à 1100°C [73]. Nous pouvons donc envisager que les atomes de chrome remplacent les atomes de titane, si ce dernier est absent ou ne se trouve pas en solution dans le substrat.

La solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ est fortement enrichie en chrome et cet enrichissement ne dépend pas de la teneur en niobium. D'une part, le signal de la chromine est détecté, par spectroscopie Raman quelles que soient les teneurs en niobium et en silicium. D'autre part, d'après la loi de Vegard, la solution solide contient une teneur en chrome de 59 ± 5 %.

Après une oxydation de 60 s, les gains de masse sont relativement proches pour toutes les coulées. Pour tenter de mettre en évidence d'éventuelles distinctions de la nature chimique des couches d'oxyde, celles-ci sont caractérisées après 180 s d'oxydation. En effet, pour cette durée, les gains de masse demeurent proches pour une même teneur en silicium, mais très différents lorsque la teneur en silicium varie. Les couches d'oxyde comportent les mêmes phases qu'après une oxydation de 60 s. Les seules différences concernent l'intensité des deux phases : spinelle et rhomboédrique qui augmente fortement, ce qui traduit la croissance de la couche d'oxyde.

II.2.3. Morphologie de la couche d'oxyde

La Figure 60 présente les morphologies de surface des couches d'oxyde formées sur les différentes coulées stabilisées niobium après 60 s d'oxydation à 1060°C. Sur toutes les coulées, des défauts de surface de l'acier, liés au laminage à froid, sont observés malgré la présence de la couche d'oxyde. Des nodules et des amas de nodules, fortement enrichis en niobium sont dispersés sur toute la surface des échantillons. La teneur en niobium et en silicium ne semble pas influer sur la morphologie de surface des couches d'oxyde.

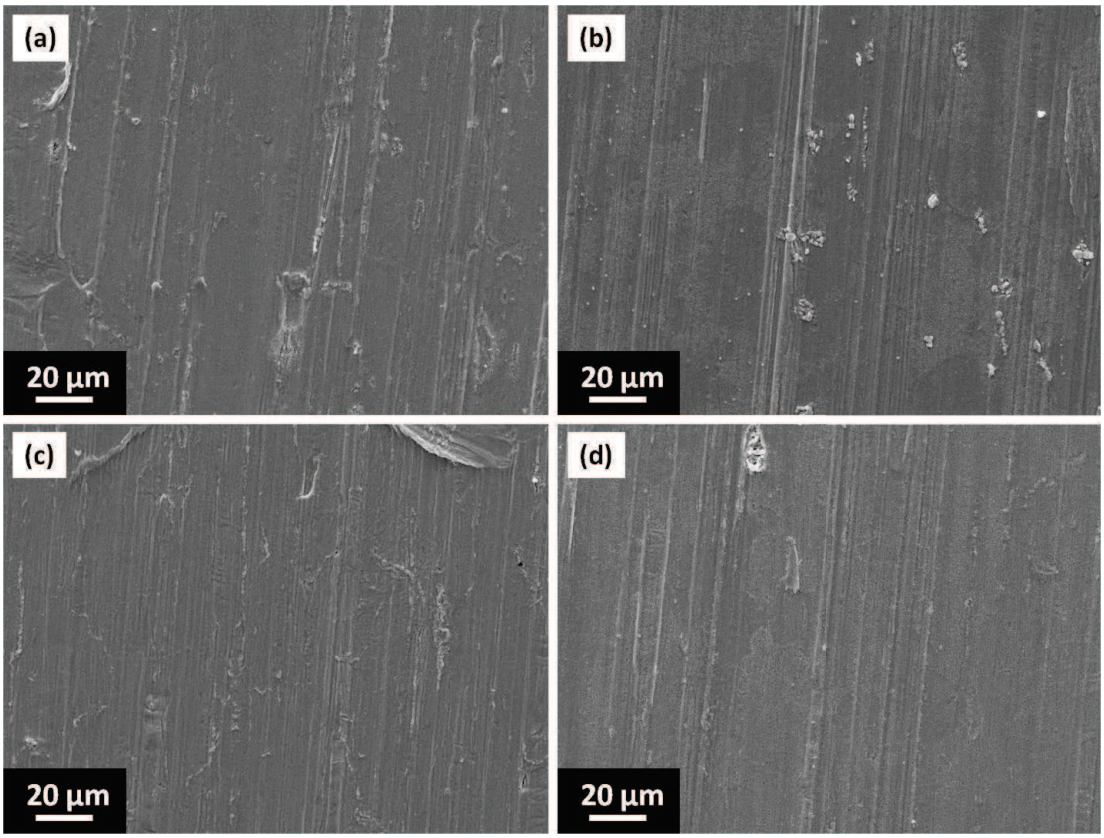

Figure 60. Morphologies MEB en électrons secondaires de la surface des coulées de laboratoire oxydées à 1060°C pendant 60 s. Coulée contenant 0,3% Nb-0,6% Si en **(a)**, 0,6% Nb-0,6% Si en **(b)**, 0,9% Nb-0,6% Si en **(c)** et 0,6% Nb-0,2% Si en **(d)**.

II.2.4. Bilan

Grâce à l'étude des coulées de laboratoire, il s'avère que le niobium n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation, contrairement au silicium. La diminution de la teneur en silicium augmente considérablement la cinétique d'oxydation. Ce phénomène est observé pour des durées d'oxydation supérieures à 60 s. En dessous de 60 s, aucune oxydation n'a été mise en œuvre.

II.3. Discussion

Les comparaisons entre les coulées de laboratoire et les nuances industrielles sont à éviter compte tenu des différences de teneur en oxygène dans le métal. Les coulées comportent entre 100 et 200 ppm d'oxygène alors que les nuances standards n'en contiennent uniquement qu'entre 20 et 40 ppm [74]. Nous nous limiterons donc à la comparaison des coulées entre elles pour en tirer des conclusions générales.

II.3.1. Effet du niobium et du titane

Sur la cinétique

La cinétique d'oxydation de l'acier stabilisé Ti (439) est plus élevée que celle de l'acier bistabilisé Ti-Nb (441) et cela dès les premières secondes d'oxydation. Les constantes cinétiques linéaires sont de

1,02 et 0,52 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$ pour respectivement le 439 et le 441. Cette différence cinétique peut être liée, soit à la présence de niobium, soit à la différence de teneur en titane. La réponse à cette interrogation est levée par l'étude cinétique des coulées de laboratoire stabilisées Nb (0,3, 0,6 et 0,9 % massique). Nos résultats expérimentaux démontrent que le niobium n'influe pas sur la cinétique d'oxydation, ce qui corrobore les résultats de la littérature [5, 27].

La différence de cinétique de prise de masse entre les aciers 441 et 439 est donc due à l'écart de teneur en titane. En absence de remise en solution des carbures de titane, la teneur de titane en solution est de 0,08 % pour le 441 et de 0,3 % pour le 439. Or, le titane est connu pour accélérer les cinétiques d'oxydation des aciers ferritiques [27, 46]. L'effet du titane peut être lié au dopage de la couche d'oxyde par les ions Ti^{+4}, qui augmentent la concentration des lacunes cationiques [75], et à l'oxydation interne du titane sous la forme de TiO_2. Nos résultats mettent en évidence une influence du titane dès les premières secondes d'oxydation, pour lesquelles la cinétique de prise de masse est linéaire. La cinétique n'étant pas limitée par la diffusion dans la couche d'oxyde, le dopage de la chromine ne semble donc pas être responsable de l'augmentation de la prise de masse. Dans notre cas, la différence de cinétique entre les nuances 441 et 439 peut alors être attribuée à l'oxydation interne de TiO_2. Ces précipités internes sont d'ailleurs observés en grand nombre sur le 439, mais quasiment pas sur le 441.

Sur la nature physico-chimique

Lorsque le niobium est présent en solution solide, ce qui est le cas pour la nuance 441 et les coulées 0,9 et 0,6 % Nb, il se forme, au niveau de l'interface métal/oxyde, une phase mineure du type $NbMO_4$. Dans cet oxyde, M représente un atome de métal qui peut être soit du titane, si celui-ci est présent en solution solide soit du chrome dans le cas contraire (coulées 0,9 et 0,6 % Nb). En absence de niobium (nuance 439), la phase mineure est attribuée à TiO_2 qui est localisé, non plus à l'interface métal/oxyde, mais, en surface. Cet oxyde est également mis en évidence sous forme de précipité interne dans l'acier, sous la couche d'oxyde.

Dans la nuance 441, la majorité du titane se trouve sous forme de nitrure (TiN) et de carbures (NbTiC). Pour que le titane participe activement à la formation du film d'oxyde, il est nécessaire que le titane, ou tout du moins une partie de celui-ci soit remis en solution. Les précipités de TiN sont stables jusqu'au point de fusion de l'acier [13]. Seule la remise en solution du titane des carbures peut survenir dans le domaine de température des recuits. Pour les recuits de type industriel (FASA) la remise en solution est d'autant plus marquée que la température de recuit est élevée. Lors du refroidissement les carbures vont reprécipiter plus finement [9].

L'enrichissement en niobium au niveau de l'interface métal/oxyde, peut s'expliquer par la formation de l'oxyde $NbMO_4$. Des enrichissements ont également été observés sur des aciers ferritiques 20 % Cr, [29] mais également sur d'autres types d'alliage contenant du niobium tel que l'inconel 625 (base nickel) [76].

II.3.2. Effet du silicium

Il est bien connu que le silicium améliore la résistance à l'oxydation haute température des aciers [1, 44, 77]. Le silicium précipite à l'interface métal/oxyde sous forme de silice, qui agit comme une barrière de diffusion des cations métalliques. Nos résultats mettent clairement en évidence qu'une diminution de la teneur en silicium se traduit par une augmentation de la prise de masse des échantillons. Le comportement cinétique des coulées de laboratoire n'étant pas clairement identifié, il est en conséquence délicat d'associer le mécanisme proposé dans la littérature à nos observations expérimentales. Cette remarque est justifiée par nos conditions expérimentales. Contrairement aux données bibliographiques dédiées à l'effet du silicium nous travaillons sur des durées d'oxydation très courtes, de l'ordre de la minute.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux conséquences du recuit final, c'est-à-dire à l'étude des couches d'oxyde formées, à haute température (supérieure à 1000°C), pour de courtes durées (de l'ordre de la minute), sous atmosphères oxydantes ($O_2/H_2O/CO_2/N_2$, O_2/N_2 et H_2O/N_2). Les recuits se sont déroulés dans deux fours différents : un FTC à température fixe et durée variable, et un FASA (four à lampe) à durée fixe et température variable.

L'oxydation au FTC de la nuance 441 (Ti-Nb) à 1060°C, sous atmosphère $O_2/H_2O/CO_2/N_2$, conduit à la formation de couches d'oxyde, initialement riches en fer, constituées de la solution solide de structure rhomboédrique $(Fe,Cr)_2O_3$ et d'hématite. Lorsque la durée d'oxydation augmente, d'une part la solution solide s'enrichit en chrome, et d'autre part le spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ croît à l'interface oxyde/gaz. Le silicium précipite à l'interface métal/oxyde sous forme d'un liseré de SiO_2 plus ou moins continu. Le niobium et le titane s'oxydent en $NbMO_4$ au niveau de l'interface interne.

L'évolution, avec la température, de la nature physico-chimique des couches d'oxyde formées lors de recuits au FASA (durée de 45 s sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$), suit la même tendance que l'évolution observée, avec la durée d'oxydation, lors de recuits au FTC (à 1060°C, sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$). À savoir, au FASA, lorsque la température de recuit augmente, il y a un enrichissement en chrome de la couche d'oxyde, l'apparition du spinelle et de la phase $NbMO_4$.

Lors de l'étude de l'atmosphère, nous nous sommes uniquement concentrés à mettre en évidence l'influence de la vapeur d'eau par comparaison des atmosphères $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ (3/16/8/73 % vol.), O_2/N_2 (3/97 % vol.) et H_2O/N_2 (16/84 % vol.). Les résultats nous permettent de conclure que la vapeur d'eau joue un rôle prépondérant, car elle semble contrôler à la fois, la cinétique de croissance et la nature physico-chimique de la couche d'oxyde. L'influence du dioxyde de carbone ainsi que d'azote n'a pas été étudiée dans nos travaux.

La nuance 439 possède une cinétique d'oxydation plus élevée que la nuance 441. L'étude des coulées de laboratoire ont permis d'établir que cette différence de cinétique était liée non pas à la présence de niobium, mais à l'écart de teneur en titane. En effet, le niobium n'a pas d'influence sur la cinétique d'oxydation contrairement au titane et au silicium.

À ce stade des travaux, nous avons caractérisé des couches d'oxyde formées lors de recuits de courtes durées. Il est intéressant de constater qu'une morphologie originale de l'interface métal/oxyde a été mise au jour. Cette morphologie particulière se distingue par la présence d'une couche discontinue de silice et de protrusions localisées dans la chromine, au travers de la silice. Dans le chapitre suivant, nous nous proposons d'étudier ces protrusions, dans le but de comprendre si elles jouent un rôle quelconque dans la dégradation de surface après le décapage.

CHAPITRE IV. ÉTUDE DE L'INTERFACE METAL/OXYDE

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence que l'oxydation aux temps courts d'aciers inxoydables ferritiques conduit à la formation d'une interface métal/oxyde particulière. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier dans le détail cette interface. Pour cela, dans un premier temps, nous nous intéresserons à la nature physico-chimique de l'interface métal/oxyde formée sur les aciers 441 et 439 après oxydation au FTC. Les protrusions seront caractérisées par microscopie électronique à transmission, et l'interface métal/oxyde sera reconstruite en trois dimensions par tomographie reconstructive à l'aide du MEB-FEG/FIB. Par la suite, nous étudierons l'évolution de l'interface métal/oxyde avec la durée d'oxydation. Puis, nous nous intéresserons à l'interface métal/oxyde après oxydation dans les conditions de la ligne industrielle, c'est-à-dire au FASA. Pour clore ce chapitre, nous proposerons un mécanisme décrivant la formation et l'évolution des protrusions à l'interface métal/oxyde.

I. Interface métal/oxyde à 1060°C

I.1. Interface métal/oxyde formée aux temps courts

I.1.1. Morphologie de l'interface métal/oxyde de l'acier 441

Lors de la caractérisation de la couche d'oxyde formée sur l'acier 441 (*cf.* Chap. III), nous avons montré la présence d'une morphologie particulière au niveau de l'interface métal/oxyde. La Figure 61 présente la morphologie de l'interface observée sur un échantillon oxydé au FTC, pendant 60 s à 1060°C sous H_2O/N_2. Cette interface métal/oxyde se compose d'une couche de silice, présentant quelques discontinuités, et de protrusions. Nous pouvons distinguer deux types de protrusions : type A et type B. Les protrusions de type A sont localisées dans la couche d'oxyde riche en chrome et sont liées au substrat par des pieds passant au travers de la couche de silice. Les protrusions de type B ne sont pas liées au substrat, dans le plan de la coupe transversale. Ces protrusions semblent être emprisonnées dans la couche d'oxyde sous la forme d'inclusions.

Les observations effectuées en électrons rétrodiffusés ne révèlent pas de contraste chimique entre les protrusions (types A et B) et le métal. Nous pouvons raisonnablement supposer que ces objets possèdent la même composition que le substrat.

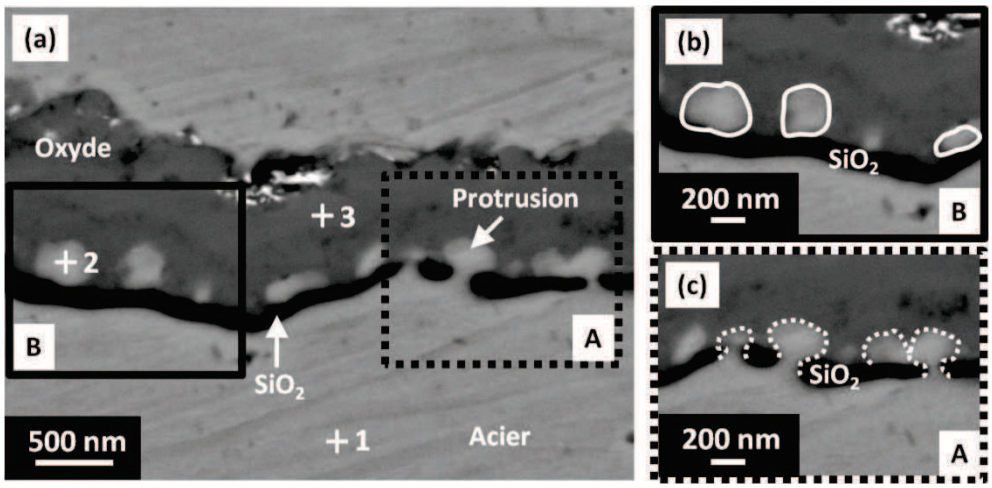

Figure 61. Observation d'une coupe transversale au MEB-FEG (électrons rétrodiffusés) en **(a)**. Mise en évidence des protrusions de type A en **(b)** et B en **(c)**.

La Figure 62 présente les spectres EDS issus de pointés sur le métal (+1), sur une protrusion (+2) et sur la couche d'oxyde riche en chrome (+3). Les différents pointés EDS sont symbolisés par des croix sur la coupe transversale de la Figure 61 (a). L'analyse du métal met en évidence la présence de fer et de chrome. En plus de ces éléments, les raies de transition Lα du niobium, Kα du silicium et Kα de l'oxygène sont détectées. La couche d'oxyde riche en chrome présente, en plus des transitions Kα et Kβ du chrome et du fer, la transition Kα de l'oxygène. L'analyse EDS de cette couche d'oxyde confirme les résultats de la caractérisation d'échantillons oxydés 60 s à 1060°C sous H_2O/N_2 (*cf.* chap. II-I.2.3).

Nous constatons que les protrusions sont constituées de fer et de chrome et contiennent, dans une moindre mesure des éléments tels que le niobium, le silicium et l'oxygène. La détection dans les protrusions des raies de transitions Kα du silicium et de l'oxygène est probablement liée à la présence à proximité des protrusions de la couche de silice et de la couche d'oxyde riche en chrome. En effet, le diamètre des protrusions est inférieur au diamètre de la poire d'interaction des électrons. Pour des électrons incidents de 15 keV d'énergie, le diamètre de la poire d'interaction dans un acier Fe-Cr (80/20 % massique) est estimé à 500 nm à l'aide du logiciel Casino [78]. Alors que le diamètre d'une protrusion dans le cas présent est de l'ordre de 300 à 400 nm.

En ce qui concerne la détection de la raie de transition Lα du niobium dans les protrusions, aucun doute n'est permis, car cet élément n'est détecté ni dans l'acier, ni dans la couche d'oxyde riche en chrome. Les protrusions sont donc bien enrichies en niobium.

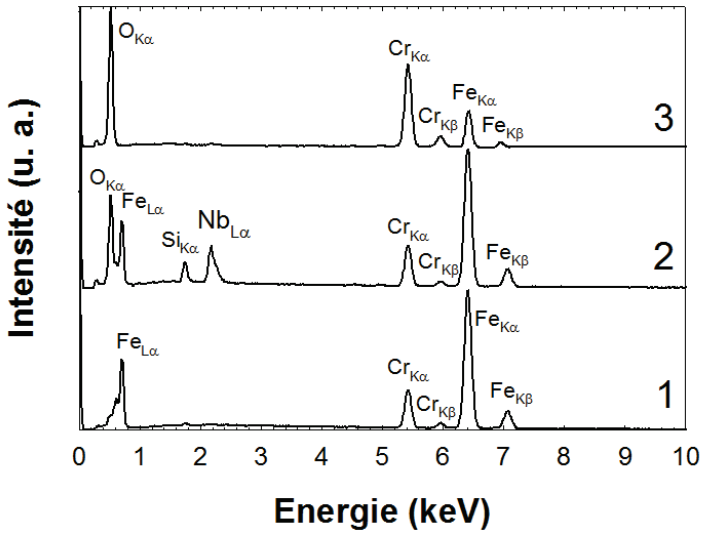

Figure 62. Analyses EDS de l'acier (spectre 1), d'une protrusion (spectre 2) et de la couche d'oxyde riche en chrome (spectre 3).

I.1.2. Définition du système

L'oxydation à haute température d'échantillons conduit à la formation d'une interface métal/oxyde particulière. Cette interface métal/oxyde, schématisée sur la Figure 63, se caractérise par la présence de protrusions localisées dans la couche d'oxyde riche en chrome. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la composition de la couche d'oxyde évoluait avec la durée d'oxydation (à température fixe) et avec la température (à durée d'oxydation fixe). Pour rappel, cette couche d'oxyde est initialement constituée d'un oxyde de structure rhomboédrique riche en fer (Fe_2O_3 et $(Fe,Cr)_2O_3$). Lorsque la durée (ou la température) d'oxydation augmente, d'une part la couche d'oxyde devient duplex, avec la croissance dans la partie externe du spinelle ($Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$), d'autre part, l'oxyde de structure rhomboédrique s'enrichit en chrome (Cr_2O_3 et/ou $(Fe,Cr)_2O_3$). Compte tenu de la complexité du système, nous garderons l'expression : « couche d'oxyde riche en chrome » pour décrire cette couche. Cette expression est d'autant plus justifiée que les observations de l'interface métal/oxyde

sont réalisées pour des durées supérieures ou égales à 60 s, pour lesquelles l'oxyde de structure rhomboédrique est enrichi en chrome.

Les deux types de protrusions, A et B, sont représentées sur la Figure 63. Les protrusions de type A sont constituées d'une tête située dans la couche d'oxyde riche en chrome, et d'un pied reliant la tête de la protrusion au substrat. Les protrusions de type B, possèdent uniquement une tête enfermée dans la couche d'oxyde riche en chrome.

Sur la représentation schématique du système, l'interface métal/oxyde, symbolisée par une ligne pointillée, passe par le milieu de la couche de silice. Dans la suite de ce chapitre, nous distinguerons l'interface métal/oxyde, déterminée par le maximum du pic de silicium sur les spectres SDL, de l'interface silice/oxyde riche en chrome d'une part, et de l'interface métal/silice d'autre part.

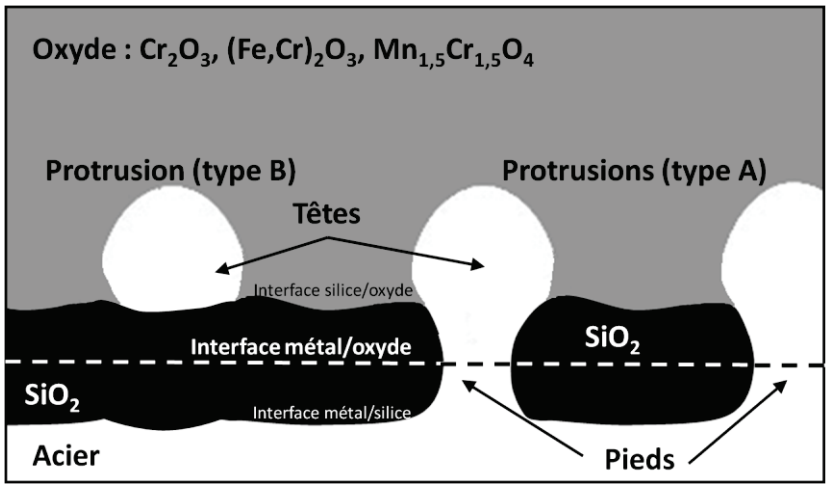

Figure 63. Représentation schématique de l'interface métal/oxyde formée sur l'acier 441 après oxydation de 60 s à 1060°C.

La caractérisation des couches d'oxyde présentée dans le chapitre précédent nous a permis de mettre en évidence la présence de protrusions après des oxydations sous différentes conditions. Les protrusions sont observées lors d'une oxydation de 60 s à 1060°C sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$ aussi bien sur la nuance 441 que la nuance 439. De plus, pour la nuance 441, les protrusions ont également été observées après des oxydations sous les atmosphères suivantes : O_2/N_2 et H_2O/N_2. En conséquence nous pouvons en tirer les conclusions suivantes : la présence de niobium dans l'acier et de vapeur d'eau dans l'atmosphère ne sont pas responsables de la formation des protrusions.

I.1.3. Bilan

Lors du recuit de l'acier 441 pour de courtes durées à haute température sous atmosphère oxydante, des protrusions se forment dans la couche d'oxyde. Les protrusions, majoritairement constituées de fer et de chrome, sont enrichies en niobium. Il apparait cependant que le niobium n'a pas d'influence sur la formation des protrusions. Celles-ci sont également observées sur la nuance 439 (sans Nb). Il en est de même avec la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante.

Suite à l'observation des protrusions, de nombreuses questions se posent :

- Quelle est la nature physico-chimique des protrusions ?
- Est-ce que les protrusions forment un réseau tridimensionnel ?
- Pourquoi sont-elles enrichies en niobium, lorsque cet élément est présent dans l'acier ?
- Comment évolue l'interface métal/oxyde avec la durée d'oxydation ?
- Est-ce que les protrusions se forment dans les conditions du recuit industriel, c'est-à-dire après des recuits au FASA ?

Pour répondre aux deux premières questions, nous étudierons l'interface métal/oxyde d'un échantillon d'acier 439 oxydé pendant 180 s à 1060°C. Cet échantillon sera dans un premier temps caractérisé au MET après extraction d'une lame mince par FIB. Dans un second temps, l'interface métal/oxyde sera reconstruite afin d'étudier la morphologie de cette interface en trois dimensions.

I.2. Étude des protrusions formées sur l'acier 439

I.2.1. Échantillon étudié

L'étude de la nuance 439 nous offre la possibilité de caractériser les protrusions sans être perturbé par la présence de niobium. Des échantillons d'acier 439 sont oxydés dans le FTC pendant 180 s à 1060°C, sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$. Une coupe transversale est préparée par méthode métallographique classique afin de vérifier la présence des protrusions au niveau de l'interface métal/oxyde. La Figure 64 présente la morphologie de l'échantillon en coupe transversale. Nous constatons la présence d'une couche de silice discontinue, des deux types de protrusions A et B, et de précipités internes de TiO_2. Sur cet échantillon une lame mince est extraite à l'aide du FIB afin d'être étudiée au MET.

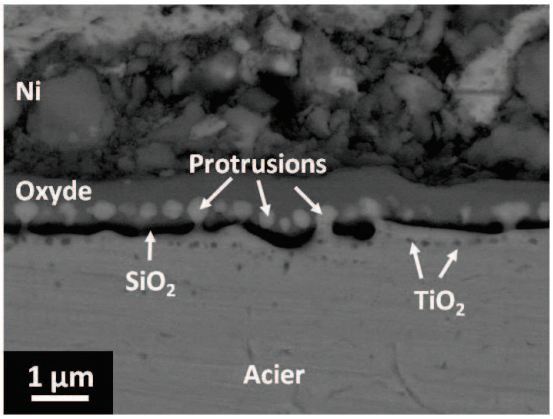

Figure 64. Observation MEB-FEG (en électrons rétrodiffusés) de la coupe transversale réalisée sur un échantillon d'acier 439 oxydé 180 s à 1060°C.

I.2.2. Caractérisation des protrusions par MET[6]

La Figure 65 présente la morphologie de l'interface métal/oxyde observée au MET en mode champ clair. Sur la Figure 65 (a), trois protrusions sont observées chacune de type A. La largeur de la tête des protrusions est estimée à 300 nm alors que la largeur du pied est comprise entre 150 et 200 nm. La

[6] La caractérisation par MET a été menée par Marie Cheynet IR CNRS/SIMaP.

couche de silice est très discontinue, elle se présente sous la forme de demi-disques dont la partie arrondie se situe contre le métal. Des précipités de faibles dimensions (quelques dizaines de nanomètres), attribués à TiO_2, sont localisés dans le substrat. Dans le métal, deux grains distincts sont mis en évidence par contraste cristallin, lié à leur orientation.

Il ne semble pas qu'il y ait de discontinuité entre la tête de la protrusion et le grain du substrat. Sur la Figure 65 (a), les protrusions observées sont localisées sur le même grain que le substrat sous-jacent. Cette observation semble confirmer l'étude morphologique menée au microscope à effet de champ, qui n'a pas révélé de contraste chimique entre le substrat et les protrusions, en électrons rétrodiffusés.

Certaines protrusions sont localisées sur un grain différent de celui du substrat sous-jacent (Figure 65 (b)). En effet, le pied de la protrusion, reliant sa tête au substrat, est traversé par un joint de grain (JdG). Afin de vérifier s'il existe une différence de nature physico-chimique entre le grain de la protrusion et celui du métal sous-jacent, des clichés de diffraction sont enregistrés dans le métal (+ 1) et dans la protrusion (+ 2).

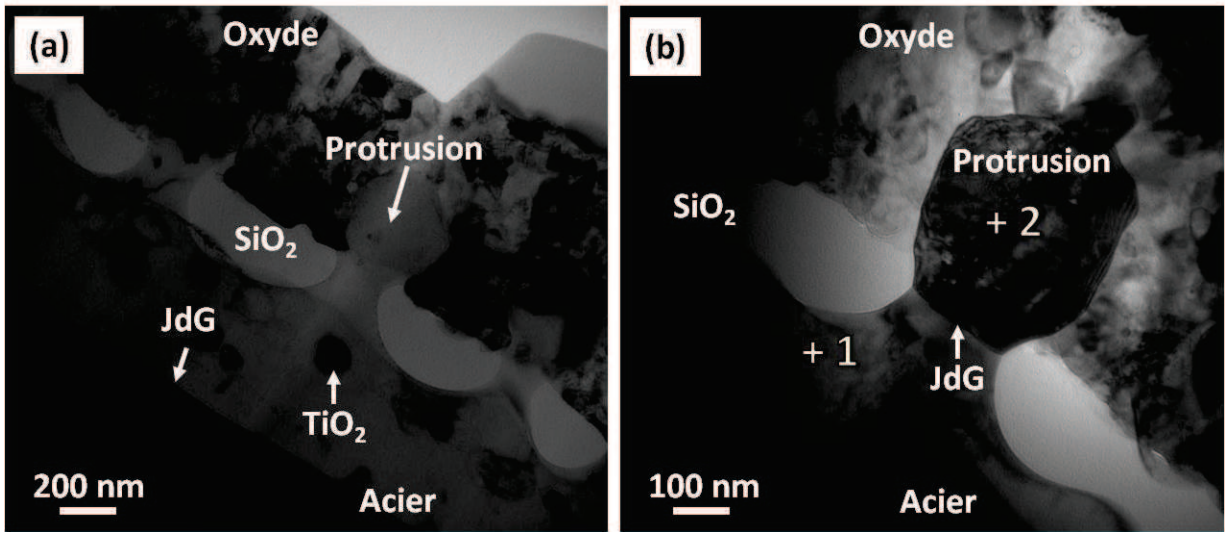

Figure 65. Observations de l'interface métal/oxyde au MET en mode champ clair.

Le cliché de diffraction du substrat métallique est présenté sur la Figure 66 (a). Les tâches de diffraction sont indexées à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography [79]. Ce logiciel permet de calculer des clichés de diffraction en partant d'une structure précise. Dans notre cas, les clichés de la structure cubique centrée (ferrite) sont calculés. Il suffit alors, par comparaison entre le cliché expérimental et les clichés calculés de trouver l'axe de zone correspondant. Le cliché de diffraction expérimental correspond à la famille de plans ayant pour axe de zone la direction [110] de la structure cubique centrée de la ferrite. Le cliché calculé pour cet axe de zone est présenté sur la Figure 66 (b).

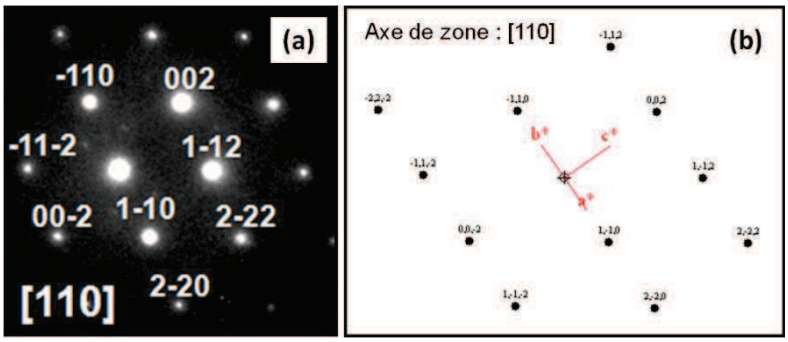

Figure 66. Cliché de diffraction du métal (pointé 1 sur la **Figure 65 (b)**) en **(a)**. Cliché de diffraction calculé à l'aide de Carine Crystallography en **(b)**.

Les Figures 67 (a) et (b) présentent, respectivement, le cliché de diffraction enregistré sur la protrusion, et le cliché calculé pour l'axe de zone [113] de la structure cubique centrée de la ferrite.

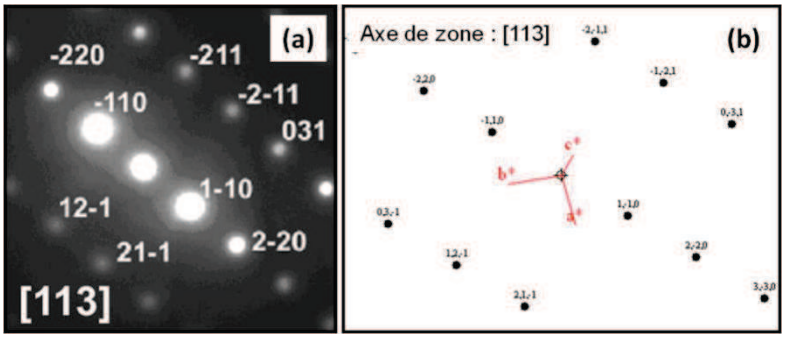

Figure 67. Cliché de diffraction d'une protrusion (pointé 2 sur la **Figure 5 (b)**) en **(a)**. Cliché de diffraction calculé à l'aide de Carine Crystallography en **(b)**.

Les familles de plans de zone enregistrées sur la protrusion et sur le métal sont toutes deux caractéristiques de la structure cubique centrée de la ferrite. En conséquence, il n'y a pas de différence physico-chimique entre le substrat et les protrusions.

I.3. Investigation à l'aide du MEB-FEB/FIB

À l'aide du couplage MEB-FEG/FIB, nous pouvons collecter une pile d'images en vue de reconstruire en trois dimensions l'interface métal/oxyde.

I.3.1. Informations sur la morphologie bidimensionnelle

Avant la reconstruction tridimensionnelle de l'interface métal/oxyde, nous pouvons tirer des informations en étudiant les clichés issus de la pile d'images de l'échantillon d'acier 439 oxydé à 1060°C pendant 180 s sous $O_2/H_2O/CO_2/N_2$.

La Figure 68 présente des coupes transversales numérotées de 1 à 8 provenant de la pile d'images. Sur les coupes, nous observons les mêmes éléments que sur la coupe de la Figure 64, à savoir, une couche

de silice discontinue et les deux types de protrusions (A et B). La distance entre chaque coupe correspond à l'épaisseur de matière éliminée par le faisceau d'ions gallium, à savoir 20 nm.

En restant focalisé sur une même protrusion, nous pouvons observer son évolution morphologique dans la profondeur (direction normale au plan de la coupe, notée *z*). Lorsque l'on suit une protrusion de type A (reliée au métal), nous constatons que l'épaisseur de son pied traversant la couche de silice diminue. Le pied disparaît totalement sur la coupe n°4. Sur les autres clichés (n°5 à 8), le diamètre de la tête de la protrusion diminue et disparaît à son tour sur la coupe n°8. En faisant de même pour une protrusion de type B (isolée dans la couche d'oxyde), il s'avère qu'un pied reliant la protrusion au métal de base apparaît sur la coupe n°3 soit 40 nm suivant la direction *z*. L'épaisseur de ce pied augmente sur les coupes suivantes.

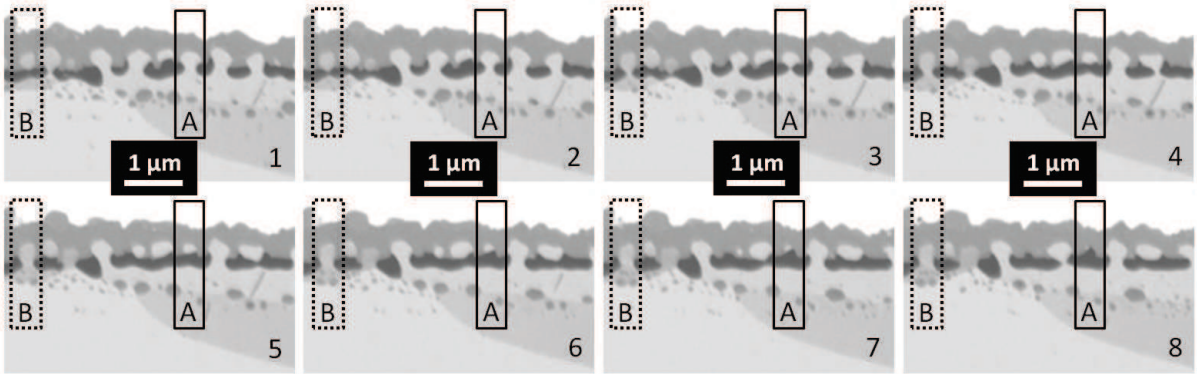

Figure 68. Exemples de coupes transversales issues de la pile collectée par MEB-FEG/FIB.

De ces observations, nous pouvons conclure qu'à ce stade, oxydation de 180 s à 1060°C de l'acier 439, la différentiation des protrusions en deux types (A et B) n'a pas de sens physique. Les protrusions sont reliées au substrat via un pied passant au travers de la couche de silice. Cependant, nous conserverons cette désignation pour les coupes transversales, car elle permet de décrire de manière rapide si le pied reliant la protrusion au métal de base est observé dans le plan de la coupe.

Pour étudier plus en détail le caractère tridimensionnel de cette interface métal/oxyde, nous allons la reconstruire à partir de la pile de coupes transversales collectée au MEB-FEG/FIB.

I.3.2. Reconstruction tridimensionnelle de l'interface métal/oxyde

<u>*Mise en œuvre de la reconstruction*</u>

La pile de coupes transversales est utilisée pour la reconstruction tridimensionnelle de l'interface métal/oxyde. Cette reconstruction est réalisée à l'aide du logiciel Avizo Fire v6 [80]. Le point le plus important pour réussir une reconstruction est d'arriver à dissocier les phases en présence suivant leur niveau de gris (images codées en 8 bits soit 256 niveaux de gris, de 0 à 255). Pour cela, les images MEB-FEG sont collectées en mode électrons rétrodiffusés avec un fort contraste. Dans notre cas, les phases en présence sont la couche d'oxyde riche en chrome, le film de silice, le métal dont les protrusions, et les précipités internes de TiO_2. Les coupes transversales (Figure 68) mettent en évidence la présence d'un contraste entre les grains du métal lié à leur orientation.

Nous pouvons alors déterminer le nombre de voxels (*volumetric pixels*) pour chaque niveau de gris. Les résultats sont présentés sur la Figure 69. Nous constatons la présence de cinq pics distincts sortant pour les niveaux de gris suivants : 109, 165, 203, 225 et 253. Ces niveaux de gris sont attribués à la silice (109), à l'oxyde (165), au métal (203 et 225) et au fond situé en dehors du système (253). Nous désignons par oxyde la contribution composée de la couche d'oxyde riche en chrome et des précipités internes de TiO_2. En effet, il ne nous est pas possible de dissocier les précipités internes de la couche d'oxyde riche en chrome, car ils possèdent tous deux le même niveau de gris.

Un seuillage est alors mis en place pour séparer les contributions de la coupe transversale en fonction du niveau de gris. Il suffit pour cela de placer des seuils séparant les différentes contributions. Ces niveaux de seuils sont définis par les minimums locaux entre les pics. Nous en plaçons trois, le premier pour un niveau de gris de 135, le second, pour 183 et le dernier, pour 233. Les voxels possédant des niveaux de gris inférieurs à 135 seront considérés comme appartenant à la silice. Les voxels de niveau de gris compris entre 135 et 183, à l'oxyde, et ceux dont le niveau de gris se situe entre 233 et 183, au métal. Enfin, les voxels dont la valeur du niveau de gris est supérieure à 183 seront exclus et n'interviendront pas dans la reconstruction. Nous affectons une couleur différente pour chaque contribution afin de faciliter la visualisation. Le rouge est attribué à l'oxyde, le vert à la silice et le bleu au métal.

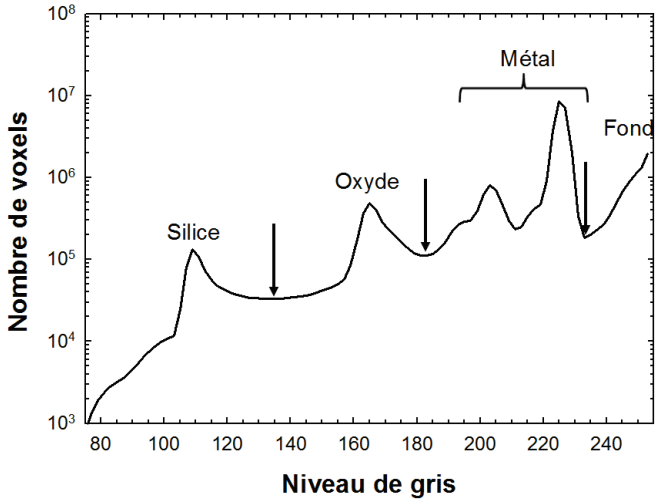

Figure 69. Distribution de voxels en fonction du niveau de gris. Les flèches représentent les seuils mis en place pour séparer les phases des coupes transversales.

<u>*Étude qualitative*</u>

La Figure 70 présente la reconstruction de l'interface métal/oxyde sur une profondeur de l'ordre de 2 µm suivant *z*. Grâce au logiciel, nous pouvons observer séparément chacune des phases en présence dans le système étudié. La Figure 70 (a) présente l'ensemble des phases reconstruites. Sur la Figure 70 (b), nous avons éliminé l'oxyde, il est donc possible d'observer les protrusions émergentes de la silice. Enfin, nous avons isolé le métal d'une part (Figure 70 (c)), et la couche de silice d'autre part (Figure 70 (d)).

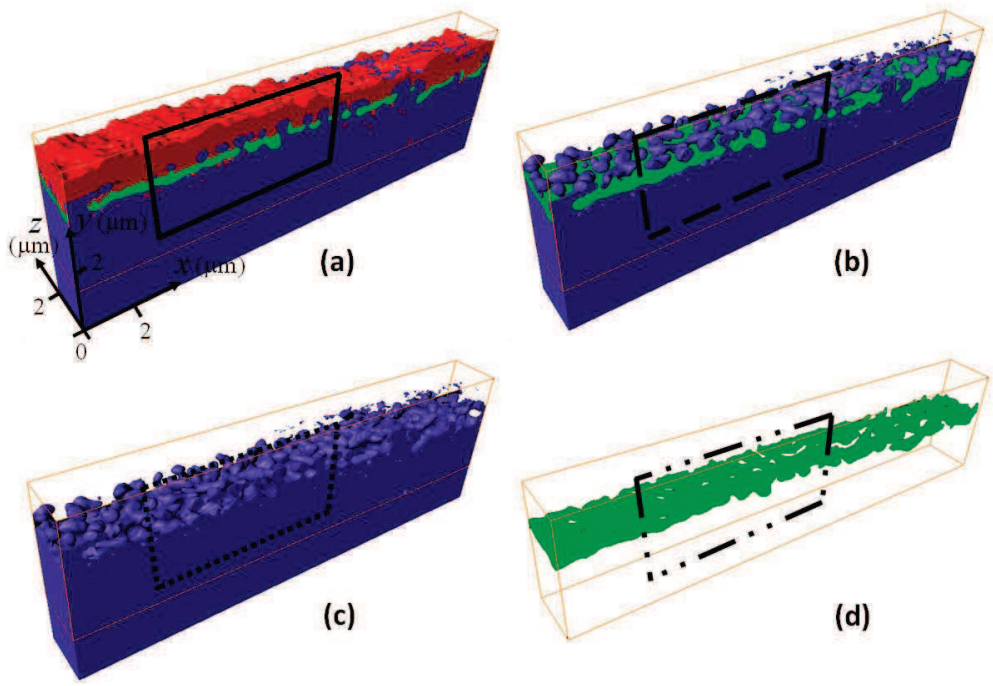

Figure 70. Reconstruction tridimensionnelle de l'interface métal/oxyde en **(a)**, le rouge correspond à l'oxyde, le bleu au métal et le vert à la silice. Interface métal/oxyde après élimination de l'oxyde en **(b)**, métal isolé en **(c)** et silice isolée en **(d)**.

Pour faciliter l'étude morphologique, nous pouvons observer les reconstructions présentées sur la Figure 70 dans un plan de notre choix. La Figure 71 présente l'interface métal/oxyde dans le plan d'une coupe transversale classique (x, y) et dans le plan (z, x), c'est-à-dire en vue de dessus. La localisation de la zone observée dans le plan de la coupe transversale est indiquée par un cadre sur la Figure 70.

Dans le plan d'une coupe transversale, les têtes des protrusions possèdent des morphologies qui semblent être sphériques. En revanche, en observant les protrusions par-dessus, après les avoir extraites de la couche d'oxyde, nous constatons que leurs têtes ont une forme allongée.

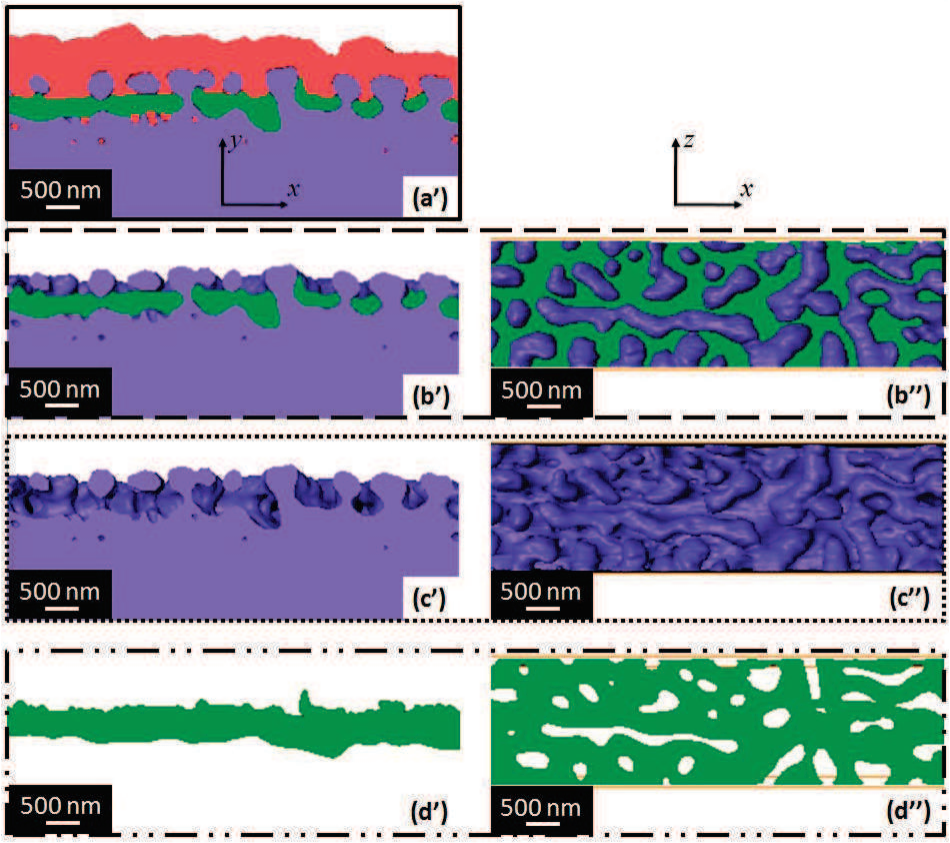

Figure 71. Observations de l'interface métal/oxyde reconstruite dans les plans (x, y) (vue en coupe transversale) et (x, z) (vue de dessus). Le rouge correspond à l'oxyde, le bleu au métal et le vert à la silice.

Étude quantitative

De cette interface métal/oxyde reconstruite, nous pouvons tirer plusieurs informations quantitatives par traitements d'images à l'aide des logiciels Avizo Fire et Image J [81].

À partir de la Figure 71 (b''), le taux de recouvrement de la surface étudiée (1,9 × 6,7 µm²) par les têtes des protrusions peut être déterminé. Les têtes des protrusions recouvrent 43 % de la surface totale de l'échantillon. Nous pouvons également déterminer le taux de continuité de la couche de silice, à partir de la Figure 71 (d''). Cela revient à déterminer l'aire totale occupée par les pieds des protrusions, si l'on considère que chaque discontinuité de la couche de silice est occupée par les pieds des protrusions. L'aire totale occupée par les pieds des protrusions recouvre 18 % de la superficie de l'échantillon. En comparant, le taux de recouvrement de la surface de l'échantillon par les têtes et par les pieds, nous constatons que la grandeur estimée pour les têtes est environ de deux fois supérieures à celle estimée pour les pieds. Cette différence explique que, sur les coupes transversales, les protrusions peuvent à la fois être observées avec leurs pieds (type A) et sans leurs pieds (type B).

D'autres informations peuvent être tirées de l'analyse d'images telles que la densité des têtes de protrusion, la densité des pieds de protrusion et le rapport nombre de têtes sur nombre de pieds. Ces grandeurs sont déterminées en dénombrant le nombre de têtes et de pieds de protrusion pour une aire précise. Le dénombrement est réalisé à partir des Figures 71 (b'' ou c'') et (d'') pour respectivement

les têtes et les pieds des protrusions. Les densités sont évaluées, pour les têtes de protrusion à 2,2 objets/μm^2, et pour les pieds à 2,8 objets/μm^2. Le rapport nombre de têtes sur nombre de pieds est pour sa part, estimé à 0,78 qui signifie qu'une protrusion peut posséder plusieurs pieds.

I.3.3. Bilan

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'interface métal/oxyde formée sur l'acier 439 après une oxydation au FTC de 180 s à 1060°C. La caractérisation par microscopie électronique à transmission a permis de confirmer que les protrusions sont composées d'acier ferritique. La reconstruction tridimensionnelle a révélé la morphologie particulière des protrusions formées sur cette nuance. De plus, il est mis en évidence que chaque protrusion est reliée au substrat par un ou plusieurs pieds. Nous pouvons logiquement nous demander à ce stade de l'étude si les protrusions formées sur la nuance 441 possèdent la même morphologie que celles de la nuance 439. Nous répondrons à cette interrogation, plus tard dans la suite du chapitre.

Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons à l'évolution de la morphologie de l'interface métal/oxyde avec la durée d'oxydation. Cette évolution sera mise en évidence pour un seul acier, le 441.

I.4. Évolution de la morphologie de l'interface métal/oxyde

L'interface métal/oxyde de l'acier 441 est observée pour différentes durées d'oxydation. La Figure 72 présente la morphologie de l'interface métal/oxyde pour des durées d'oxydation de 900 s (a) et 1800 s (b).

La Figure 72 (a) est un cliché MEB-FEG d'une lame mince, extraite par FIB, d'un échantillon oxydé 900 s. Pour cette durée d'oxydation, l'épaisseur de la couche d'oxyde est de 2 µm. L'interface métal/oxyde est marquée par la présence d'une couche continue de silice de 100 à 200 nm d'épaisseur. Les protrusions sont à ce stade, entièrement emprisonnées dans la couche d'oxyde riche en chrome sous forme d'inclusions métalliques. Des pores sont également présents à l'interface silice/oxyde riche en chrome. Ces pores sont probablement issus de la précipitation des lacunes après diffusion des cations métalliques vers l'interface oxyde riche en chrome/gaz. L'observation au MEB-FEG en électrons secondaires met clairement en évidence la microstructure de l'acier et de la couche d'oxyde. Bien qu'il soit impossible de déterminer de manière précise, sur ce cliché, la taille de grain de l'acier, nous pouvons l'estimer à quelques dizaines de micromètres. La couche d'oxyde riche en chrome possède quant à elle des grains de taille submicronique.

La Figure 72 (b) présente une coupe transversale d'un échantillon oxydé 1800 s. L'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de 1,5 µm. À l'interface métal/oxyde, la couche de silice est continue. Les pores clairement mis en évidence après une oxydation de 900 s, ne se distinguent pas de la couche de silice dans le cas présent. Aucune inclusion métallique n'est observée dans la couche d'oxyde riche en chrome.

La durée d'oxydation a donc une influence sur la morphologie de l'interface métal/oxyde.

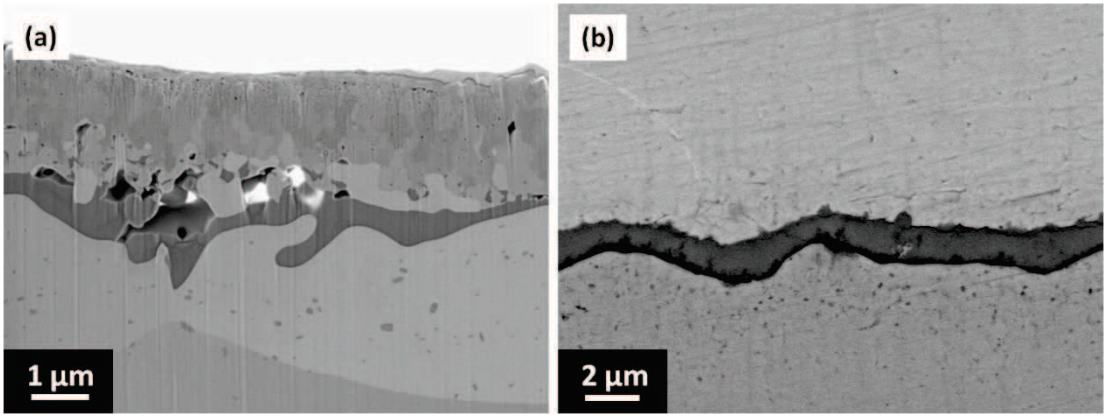

Figure 72. Morphologies des coupes transversales de l'acier 441 oxydé 900 s en **(a)** et 1800 s en **(b)**. Observation MEB-FEG en électrons secondaire en **(a)** et en électrons rétrodiffusés en **(b)**.

À ce stade de l'étude, nous avons mis en évidence la formation, lors de courtes durées d'oxydation (60-180 s), de protrusions métalliques localisées dans la couche d'oxyde de chrome. Grâce à la discontinuité de la couche de silice, les protrusions sont reliées au substrat. L'augmentation de la durée d'oxydation conduit à la formation d'une couche continue de silice. Les protrusions se trouvent alors emprisonnées dans la couche d'oxyde riche en chrome sous la forme d'inclusions métalliques. Enfin, pour des durées plus longues, les inclusions finissent par s'oxyder.

Dans le paragraphe suivant, nous nous proposons d'étudier les inclusions observées dans la couche d'oxyde riche en chrome après une oxydation de 900 s.

I.5. Étude des inclusions formées sur l'acier 441

I.5.1. Caractérisation au MEB-FEG couplé à l'EDS

L'étude des inclusions est réalisée à partir d'une lame mince extraite d'un échantillon oxydé 900 s à 1060°C. La localisation des éléments principaux (fer, chrome, silicium et niobium) est recherchée par cartographie X. Les cartographies X collectées pour le fer, le chrome, le silicium et le niobium sont présentées respectivement sur les Figures 73 (a), (b), (c) et (d). Le fer est détecté dans le métal de base et dans les inclusions.

Le chrome est localisé dans le métal, les inclusions et la couche d'oxyde. La couche d'oxyde est fortement enrichie en chrome par rapport aux inclusions et au métal. Le silicium est détecté à l'interface métal/oxyde où se situe la couche de silice. Enfin, le niobium est uniquement localisé dans les inclusions. L'enrichissement en niobium des inclusions confirme l'analyse EDS menée sur les protrusions formées sur l'acier 441.

En se focalisant sur les Figures 73 (a) et (d), il semble que la localisation du niobium et du fer ne se recoupe pas entièrement. Autrement dit, le niobium semble également être présent au niveau des inclusions, mais en dehors de celles-ci. Pour vérifier cette observation, les cartographies X sont traitées afin de déterminer les zones de recoupement entre le niobium et le fer.

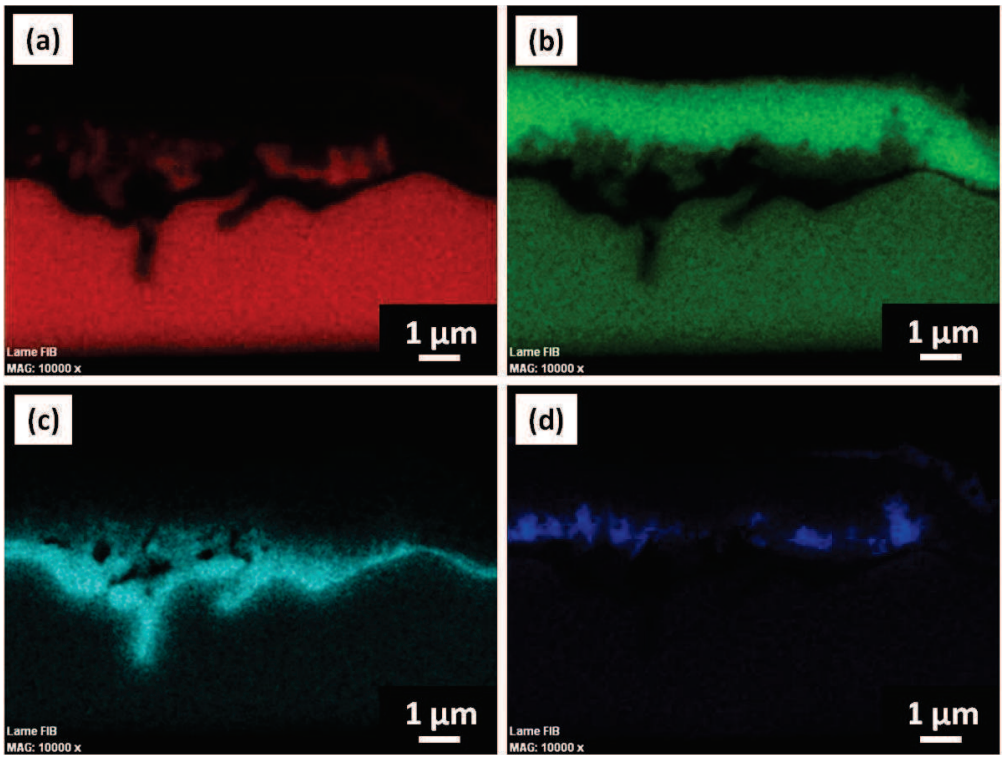

Figure 73. Cartographies X du fer en **(a)**, du chrome en **(b)**, du silicium en **(c)** et du niobium en **(d)**.

Les Figures 74 (a) et (b) présentent les images issues du traitement des cartographies X à l'aide d'Image J. Sur la Figure 74 (a), nous avons représenté les zones de recoupement des éléments fer et niobium (Nb et Fe) après binarisation des cartographies X du fer et du niobium (Figure 73 (a) et (d)) ; et sur la Figure 74 (b), les zones où le niobium est localisé en dehors des inclusions (Nb – Fe). Il est mis en évidence que le niobium est localisé dans les inclusions, mais également dans la couche d'oxyde riche en chrome au niveau des inclusions.

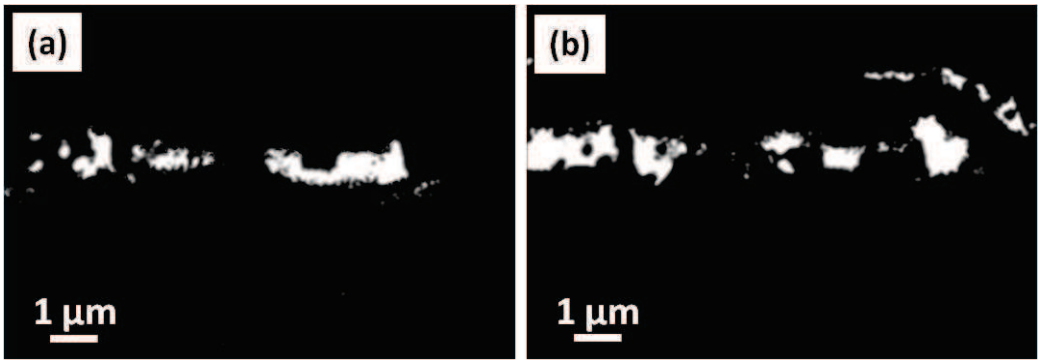

Figure 74. Images issues du traitement des cartographies X du fer et du niobium. Zones de recoupement entre le fer et le niobium (Nb et Fe) en **(a)**, et zones ou le niobium se situe en dehors des inclusions (Nb – Fe) en **(b)**.

En observant plus attentivement le cliché MEB-FEG, en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale présenté sur la Figure 75 (a), nous remarquons qu'il y a un contraste de phase au niveau des inclusions. Sur cette coupe transversale, nous pouvons distinguer qualitativement quatre niveaux

de gris, notée 1, 2, 3 et 4. Le premier niveau correspond à celui du métal, il se retrouve à la fois au cœur de l'acier et dans les inclusions. Le second niveau de gris est seulement observé à proximité des inclusions. Le troisième niveau correspond à la couche d'oxyde riche en chrome, et le quatrième à la couche de silice. Au niveau des inclusions, les niveaux de gris 1 et 2 sont présents.

Pour différencier ces niveaux de gris en terme de composition chimique, les profils EDS de concentration des éléments fer, chrome, silicium et niobium sont enregistrés par un balayage linéaire. La direction de balayage est positionnée de manière à mettre en évidence la différence de contraste chimique au niveau des inclusions. Les profils de concentration sont présentés sur la Figure 75 (b). Ces profils présentent l'évolution de la teneur massique des éléments en fonction de la distance balayée. La teneur massique est normalisée pour que la somme des teneurs en éléments étudiés (Fe, Cr, Si et Nb) soit égale à 100, il s'agit donc uniquement d'une analyse semi-quantitative. La distance initiale ($x = 0$) est positionnée aléatoirement dans l'acier. La distance balayée est de 3 µm, une analyse est réalisée tous les 20 nm.

Intéressons tout d'abord au profil du fer, dans le substrat, la teneur en fer est comprise entre 80 et 90 % massique. Cette teneur chute brutalement après 1,2 µm, ce qui correspond au passage dans la couche de silice. L'entrée dans une inclusion définie par un niveau de gris noté 1, se traduit par une forte augmentation de la teneur en fer. Celle-ci atteint le niveau qu'elle avait dans l'acier. Lors du passage dans la zone dont le niveau de gris est noté 2, la teneur en fer chute. Après 2 µm, la teneur en fer augmente et atteint 80 % massique environ, ce qui correspond à une inclusion de niveau de gris noté 1. Enfin, pour une distance supérieure à 2,3 µm, la teneur en fer rechute et se stabilise au alentour de 0, on se situe alors, dans la couche d'oxyde riche en chrome.

En ce qui concerne le chrome, sa teneur dans l'acier se situe aux alentours 15-18 % massique. Dans la couche de silice la teneur en chrome chute. Celle-ci reste faible dans l'inclusion, bien qu'elle augmente légèrement par rapport à sa teneur dans la silice. La teneur en chrome atteint environ 50 % massique dans la zone définie par le niveau de gris noté 2, puis elle chute dans l'inclusion aux alentours de 10-15 % massique. Enfin, dans la couche d'oxyde, la teneur en chrome est quasiment de l'ordre de 100 % massique.

Sur le profil de concentration du silicium, nous observons un seul pic positionné au niveau de la couche de silice. Il est également intéressant de noter que l'inclusion située au contact de la couche de silice (niveau de gris noté 1), est légèrement enrichie en silicium.

Le niobium pour sa part, enrichit légèrement les zones dont le niveau de gris, est noté 1 (inclusion). En revanche, cet élément est fortement détecté dans la zone dont le niveau de gris est noté 2. Sa teneur y est de l'ordre de 30 à 40 % massique.

De cette étude, nous déduisons que les inclusions sont constituées majoritairement de fer et sont enrichies en niobium, ce qui confirme les observations des cartographies X. Un composé constitué de chrome et niobium est mis en évidence au niveau des inclusions. Nous pouvons raisonnablement attribuer ce composé à l'oxyde $NbMO_4$ avec M représentant un atome de titane ou de chrome. Le titane n'a pas été recherché dans cette étude. L'oxyde $NbMO_4$ a été préalablement mis en évidence au niveau de l'interface métal/oxyde dans le chapitre précédent (*cf.* Chap. III-I.3.1). De plus, il est mis en

évidence que la partie interne de la couche d'oxyde, pour ces durées d'oxydation (900 s) est constituée uniquement de chromine. Le balayage a été arrêté au cœur de la couche d'oxyde nous n'avons donc pas analysé la partie externe de la couche d'oxyde (spinelle).

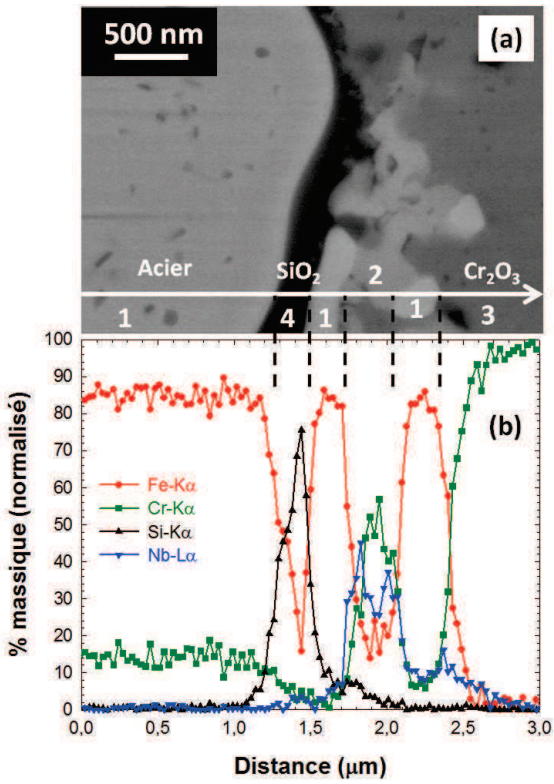

Figure 75. Cliché MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la coupe transversale de l'acier 441 oxydé 900 s en **(a)**. Profils de concentration EDS enregistrés par balayage linéaire en **(b)**. La direction de balayage est représentée par une flèche sur le cliché MEB-FEG.

I.5.2. Bilan

La caractérisation par MEB-FEG et EDS des inclusions formées sur la nuance ferritique 441, nous a permis de mettre en évidence que les inclusions possèdent une composition proche de celle du métal. D'autre part, nous avons vérifié que les inclusions sont enrichies en niobium comme les protrusions. Enfin, nous avons pu mettre en évidence la présence d'un oxyde riche en chrome et niobium au niveau des inclusions.

II. Interface métal/oxyde lors de recuits de types industriels

II.1. Mise en œuvre expérimentale

Pour étudier l'interface métal/oxyde formée lors de recuits menés au FASA, nous devons préparer des coupes transversales. Cependant, il s'avère très difficile de préparer ces coupes transversales par méthode métallographique classique. En effet, compte tenu de la dimension des échantillons FASA (130 × 50 cm^2), il est nécessaire de les découper, ce qui est susceptible de détériorer localement la couche d'oxyde, qui peut être alors arrachée lors du polissage, et cela malgré le dépôt d'une couche de nickel. Pour contourner ces difficultés, deux méthodes s'offrent à nous, la première, consiste à préparer une coupe transversale par abrasion ionique au FIB. Cette technique, nécessite également une découpe préalable des échantillons, mais nous offre la possibilité de choisir la zone à étudier, en dehors des parties détériorées pour la découpe. La seconde méthode consiste à faire des observations en vue de dessus. Pour cela, il suffit d'éliminer la couche d'oxyde riche en chrome. Les échantillons sont alors traités par voie électrolytique en milieu sulfate de sodium. Cette technique contrairement au FIB, est très rapide et facile à mettre en œuvre. En revanche, elle permet uniquement d'observer l'interface silice/oxyde. L'observation de l'interface métal/silice nécessite une attaque du métal de base qui n'est pas mis en œuvre dans le cas présent.

II.2. Étude de la nuance 441

II.2.1. Topographie de surface

L'étude de la topographie de surface est mise en œuvre à l'aide d'un microscope à force atomique. Le choix de cette technique par rapport au profilomètre optique s'explique par sa meilleure résolution latérale. La taille des protrusions (300 nm) est largement supérieure à la résolution latérale de l'AFM (0,1 nm), alors qu'elle est de l'ordre de grandeur de celle du profilomètre optique (520 nm avec l'objectif le plus puissant à disposition au laboratoire × 50). L'aire de la surface étudiée en AFM est de 10 × 10 μm^2. Les topographies de surface d'échantillons recuits à 1010 et 1120°C sont présentées, respectivement, sur les Figures 76 (a) et (b).

L'échantillon recuit à 1010°C présente une surface avec peu de relief. La rugosité Ra de cet échantillon est mesurée à 41 ± 2 nm. L'échantillon recuit à 1100°C présente, pour sa part une surface plus accidentée. Cette observation se retrouve sur la valeur de rugosité qui est mesurée à 110 ± 10 nm.

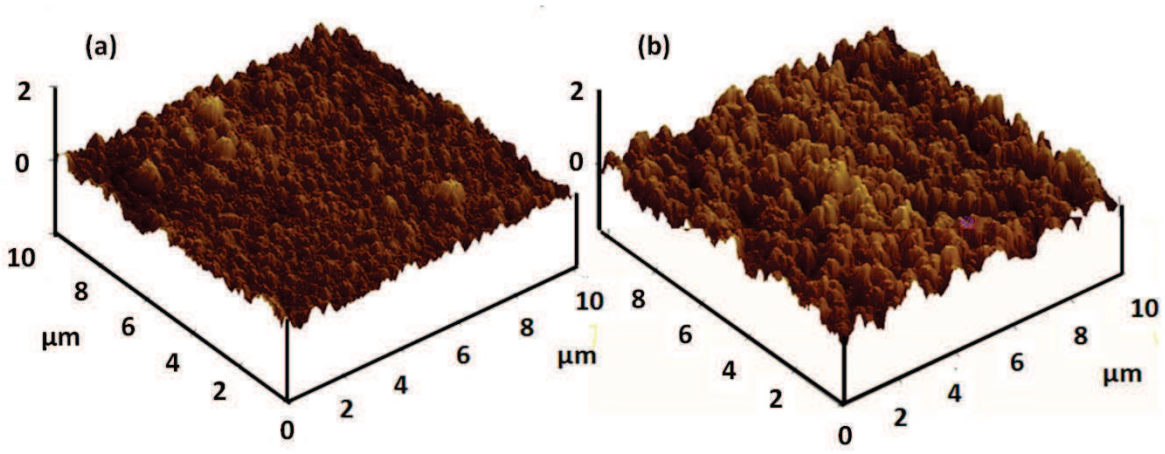

Figure 76. Topographies de surface des échantillons d'acier 441 préalablement recuit à 1010°C en **(a)** et 1100°C en **(b)** traité au sulfate de sodium après recuit.

À l'aide de cette étude topographique de la surface des échantillons oxydés dont la couche d'oxyde riche en chrome a été éliminée, nous avons mis en évidence que la température de recuit a une influence sur la rugosité. Dans le paragraphe suivant, nous allons tenter d'expliquer cette évolution de la rugosité en étudiant la morphologie de la surface des échantillons.

II.2.2. Morphologie de l'interface métal/oxyde

Après recuit de 45 s à 1120°C

La Figure 77 présente la morphologie d'un échantillon d'acier 441 recuit 45 s à 1120°C observée au MEB-FEG.

La surface de l'échantillon, après élimination de la couche d'oxyde riche en chrome, est recouverte de protrusions. Par endroits, des nodules allongés de grandes dimensions (2×8 µm^2) sont observés. Les protrusions présentent des formes sphériques bien définies dont le diamètre est de l'ordre de 200 nm. La Figure 77 (d) est une coupe transversale réalisée à l'aide du FIB sur cet échantillon, avant le traitement électrolytique en milieu sulfate de sodium. La couche d'oxyde riche en chrome est relativement fine de l'ordre de 200 nm. La couche de silice à l'interface métal/oxyde est très discontinue. La morphologie des protrusions en coupe transversale est différente de celle observée sur des échantillons recuits au FTC. Dans le cas présent, il semble qu'il y ait une ondulation de l'interface métal/oxyde avec des précipités de silice localisés au bas de l'ondulation. Les protrusions, localisées dans la couche d'oxyde riche en chrome, ne possèdent pas de pieds tels que nous les avons définies dans la partie *I.1.2*. Nous conserverons cependant, le terme de protrusion pour définir ces objets.

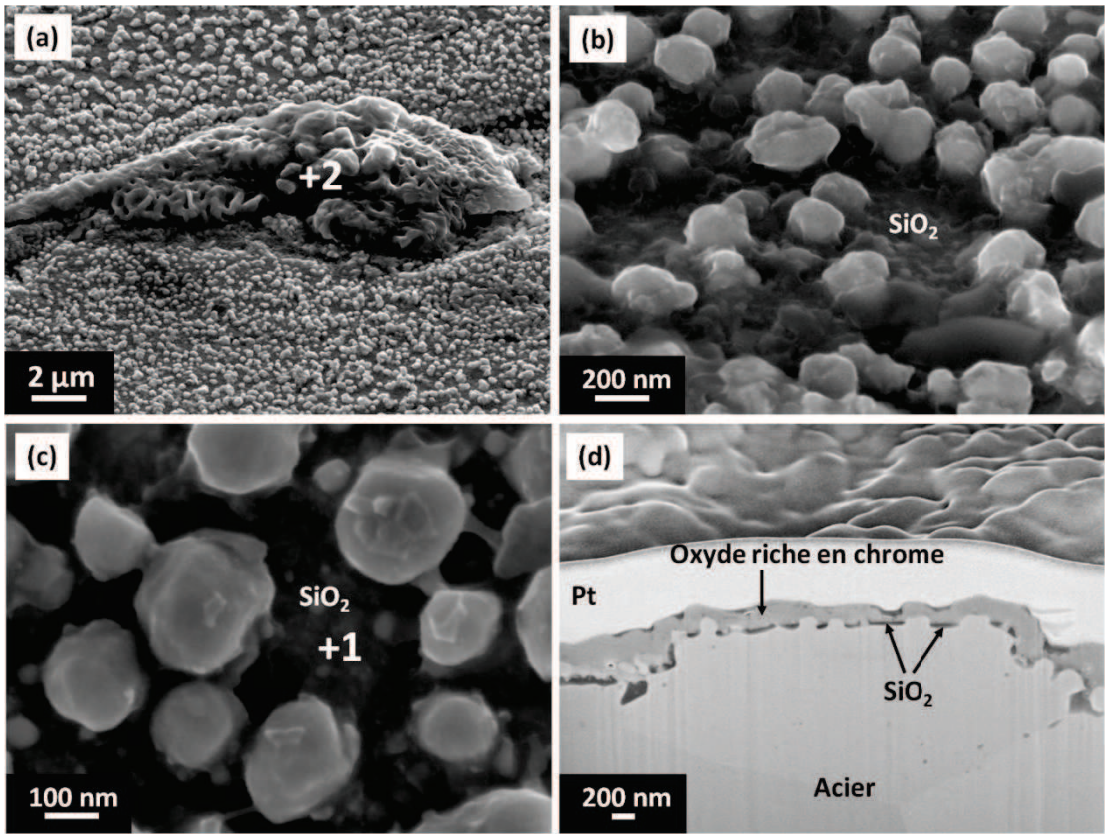

Figure 77. Observations MEB-FEG des protrusions formées sur l'acier 441 après oxydation de 45 s à 1120°C. Vue de dessus (en électrons secondaires) après élimination de la couche d'oxyde riche en chrome en **(a)**, **(b)** et **(c)**. Vue en coupe transversale au MEB-FEG/FIB (électrons rétrodiffusés) en **(d)**. Les clichés **(a)** et **(b)** ont été obtenus après une inclinaison de l'échantillon de 45°.

Les spectres EDS issus de pointés détaillés sur la Figure 17 (+1 et +2) révèlent la présence d'oxygène et de silicium entre les protrusions et les gros nodules (spectre +1). Il s'agit donc bien de la couche de silice. Le fer et le chrome sont également détectés du fait de la finesse de la couche de silice, ces éléments doivent provenir du substrat métallique. L'analyse des gros nodules révèle principalement la présence d'oxygène, de titane et de niobium (spectre +2). Ces gros nodules sont attribués à l'oxyde $NbTiO_4$, caractérisé par DRX sous incidence rasante dans le chapitre précédent (*cf.* Chap. III-I.3.1). Les protrusions sont constituées de fer, et présentent un enrichissement en niobium (spectre non présenté dans la Figure 78).

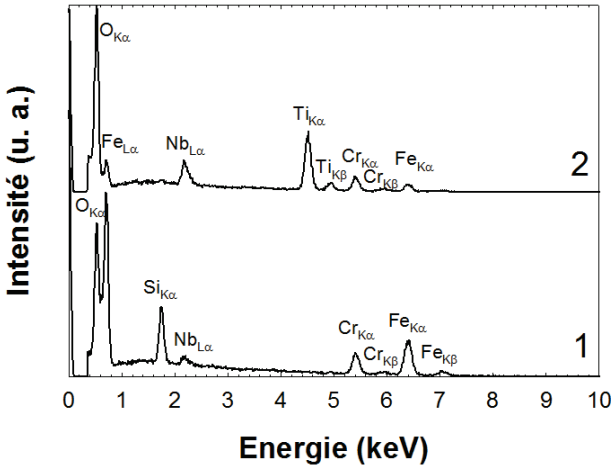

Figure 78. Spectres EDS de la surface de l'échantillon entre les protrusions (spectre 1) et du gros nodule (spectre 2).

Le recuit de 45 s à 1120°C de la nuance 441 entraîne la formation de protrusions enrichies en niobium. En plus des protrusions, l'oxyde $NbTiO_4$ est mis en évidence au niveau de l'interface métal/oxyde.

Après recuit de 45 s à plus basses températures (1010 et 1075°C)

L'effet de la température sur la morphologie de l'interface est étudié pour des recuits de 45 s. La Figure 79 présente les morphologies de surface de la nuance 441 recuite à 1010 et 1075°C après élimination de la couche d'oxyde riche en chrome. Sur l'échantillon recuit à 1010°C, aucune protrusion n'est clairement observée (Figure 79 (a)). En revanche, la surface de l'échantillon après recuit à 1075°C est recouverte de protrusions. De plus, sur ce même échantillon, de gros nodules, attribués à $NbTiO_4$ sont également observés par endroits, bien qu'ils ne soient pas mis en évidence sur la Figure 79 (b). Les protrusions formées à 1075°C ne possèdent pas de formes bien définies comme celles formées à 1120°C.

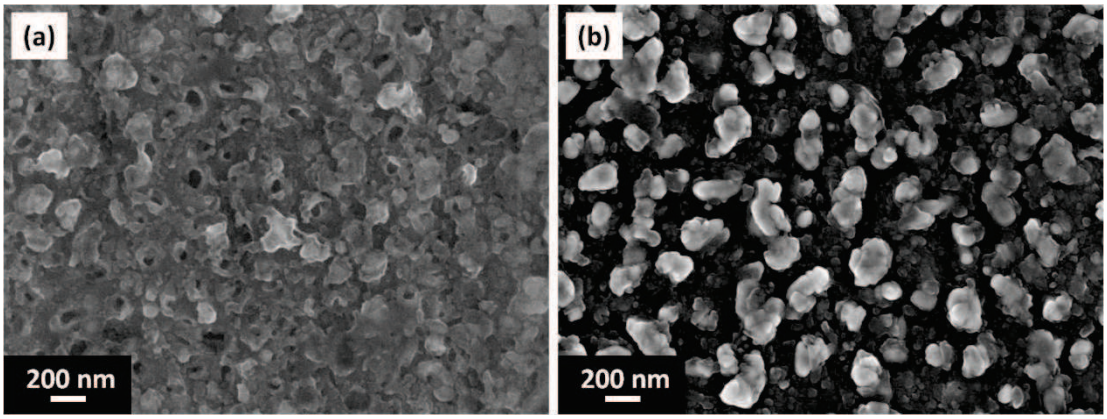

Figure 79. Observations au MEB-FEG (en électrons secondaires) de la morphologie de surface, après traitement par voie électrolytique en milieu sulfate de sodium, d'échantillons d'acier 441 recuit à 1010°C en **(a)** et à 1075°C en **(b)**.

II.2.3. Bilan

Nous nous sommes intéressés à l'interface métal/oxyde formée sur des échantillons d'acier 441 recuits au FASA. Il apparaît clairement que la température de recuit influe sur la rugosité des échantillons après élimination de la couche d'oxyde riche en chrome. La rugosité augmente avec la température de recuit. L'évolution de la rugosité est à mettre en parallèle avec l'évolution de la morphologie des échantillons avec la température de recuit. À 1010°C, aucune protrusion n'est mise en évidence alors qu'à partir de 1075°C, d'une part les échantillons sont recouverts de protrusions, et d'autre part, l'oxyde $NbTiO_4$ croît sous la forme de gros nodules.

Dans le paragraphe suivant, nous étudierons l'interface métal/oxyde formée lors du recuit de la nuance 439 (sans niobium).

II.3. Étude de la nuance 439

II.3.1. Morphologie de l'interface métal/oxyde

La Figure 80 présente la morphologie de surface d'échantillons d'acier 439 recuits à 980 et 1120°C, après élimination de la couche d'oxyde riche en chrome. Quelle que soit la température de recuit les protrusions sont observées et présentent une morphologie identique : allongée. La température de recuit a cependant un effet sur la dimension des protrusions qui passe de 100 × 400 nm^2 pour 980°C à 200 × 600 nm^2 pour 1120°C.

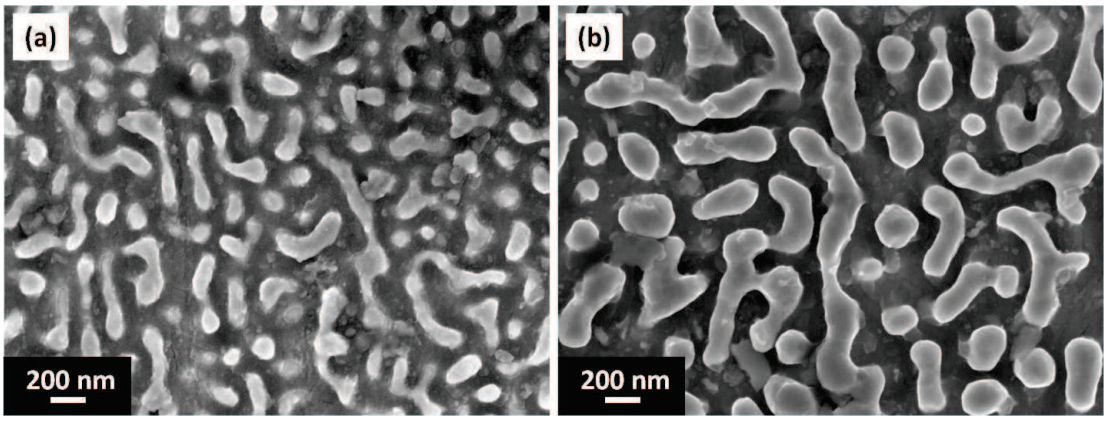

Figure 80. Observations au MEB-FEG (en électrons secondaires) de la morphologie de surface d'échantillons d'acier 439 recuits à 980°C en **(a)** et 1120°C en **(b)** et traités par voie électrolytique en milieu sulfate de sodium.

II.3.2. Comparaison des protrusions formées sur les aciers 441 et 439

Pour distinguer les protrusions formées sur les aciers 441 et 439 recuits à différentes températures, nous déterminons des grandeurs telles que la densité de protrusion et le taux de recouvrement de l'échantillon par les protrusions. Ces grandeurs, obtenues à partir des images MEB-FEG, sont présentées dans le Tableau 12.

Intéressons-nous dans un premier temps à l'acier 441, lorsque cette nuance est recuite à 1010°C, les protrusions ne sont pas observées, en conséquence aucune grandeur ne peut être déterminée. Pour un recuit de 1075°C, la densité de protrusion est estimée à 6,5 objets/µm^2, cette densité reste stable pour un recuit à 1120°C. En revanche, contrairement à la densité de protrusion, le taux de recouvrement de l'échantillon par les protrusions augmente avec la température de recuit, le taux passe de 27 % surfacique pour 1010°C à 34 % surfacique pour 1120°C.

Pour la nuance 439 recuite à 980°C, il s'avère que la densité de protrusion est de l'ordre de 11 objets/µm^2. Cette grandeur diminue avec la température de recuit, pour atteindre environ 5 objets/µm^2. Le taux de recouvrement quant à lui, augmente avec la température de recuit. Cette grandeur, de l'ordre de 34 % surfacique pour 980°C, atteint 46 % surfacique pour 1120°C. Pour expliquer la diminution du nombre de protrusions, nous pouvons envisager deux possibilités, la première, un recouvrement de certaines protrusions par la croissance de la couche de silice ; la seconde, une coalescence des protrusions. La première possibilité s'appuie sur l'observation de la Figure 80 (a) qui montre que certaines protrusions formées à 980°C émergent à peine de la silice. Il est en conséquence envisageable que l'augmentation de la température de recuit entraîne une croissance latérale de la couche de silice. En ce qui concerne la coalescence des protrusions, cette hypothèse s'appuie d'une part sur la morphologie allongée des protrusions et d'autre part, sur le fait que nous avons mis en évidence qu'une protrusion formée sur l'acier 439 peut posséder plusieurs pieds (*cf.* I.3.2). Il est nécessaire de rappeler que cette dernière affirmation provient de l'étude d'un échantillon d'acier 439 oxydé au FTC. Cependant, quelles que soient les conditions du recuit (four, température, durée) la morphologie des protrusions reste identique.

En comparant les nuances entre elles, nous constatons que pour de faibles températures de recuits (inférieures à 1010°C) les protrusions sont uniquement observées sur la nuance 439. À haute température (1120°C), les deux nuances présentent des protrusions. La densité de protrusion est du même ordre de grandeur, cependant le taux de recouvrement est plus élevé sur la nuance 439. De plus les protrusions ne possèdent pas la même morphologie d'une nuance à l'autre. Les protrusions sont de forme sphérique pour l'acier 441 et allongée pour l'acier 439.

Tableau 12. Caractéristiques des protrusions à différentes températures pour les nuances 441 et 439.

Nuance	Température (°C)	Densité (objets/µm^2)	Taux de recouvrement (% surfacique)
441	1010	-	-
	1075	6,5	27
	1120	6,4	34
439	980	11,2	34
	1120	4,8	46

III. Discussion

III.1. Protrusions à l'interface métal/oxyde

Nous venons de mettre en lumière la morphologie particulière de l'interface métal/oxyde formée sur les aciers ferritiques 441 et 439. Cette interface, se caractérisant par une couche de silice discontinue et par la présence de protrusions, est mise en évidence après des oxydations de courtes durées à haute température. Le Tableau 13 récapitule les conditions dans lesquelles ont été observées les protrusions. L'interface métal/oxyde de l'acier 441 a été étudiée après oxydation au FTC pour des durées comprises entre 60 et 1800 s. Les protrusions y sont observées jusqu'à 180 s. Au-delà de 180 s, la couche de silice devient continue, nous passons alors d'un stade de protrusions à celui d'inclusions comme observé à 900 s. La durée à laquelle intervient la transition protrusions – inclusions, située entre 180 et 900 s, n'a pas été déterminée de manière précise. Pour les durées inférieures à 60 s, aucune observation n'a été effectuée au cours de ces travaux. Sur les échantillons oxydés au FASA, des observations ont été menées dans une gamme de températures comprises entre 980 et 1150°C. Les protrusions sont présentes dans toute cette gamme de températures, pour la nuance 439, alors qu'elles sont mises en évidence uniquement pour des températures strictement supérieures à 1010°C, pour la nuance 441.

La température et la durée d'oxydation ont une influence sur la morphologie de l'interface métal/oxyde, alors que la présence de niobium dans l'acier et de vapeur d'eau dans l'atmosphère n'en ont pas.

Tableau 13. Récapitulatif des observations de l'interface métal/oxyde menées au cours de ces travaux. Le terme « protrusions » signifie la présence des protrusions, il en est de même pour « inclusions ». « Non » signifie qu'aucune protrusion ou inclusion n'a été mis en évidence sur l'échantillon. Enfin le tiret indique que nous n'avons pas fait d'observation sur l'échantillon.

Four	Temps/température	Atmosphère	441 (Nb-Ti)	439 (Ti)
FTC (1060°C)	60 s	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	Protrusions	Protrusions
	60 s	H_2O/N_2	Protrusions	-
	60 s	O_2/N_2	Protrusions	-
	180 s	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	Protrusions	Protrusions
	900 s	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	Inclusions	-
	1800 s	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	Non	-
FASA (45 s)	980°C	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	-	Protrusions
	1010°C	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	Non	-
	1075°C	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	Protrusions	-
	1120°C	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	Protrusions	Protrusions
	1150°C	$O_2/H_2O/CO_2/N_2$	Protrusions	Protrusions

Nous devons signaler que les protrusions ont déjà été observées par certains auteurs sans qu'elles ne fassent, pour autant, l'objet d'études approfondies. La Figure 81 présente des exemples d'observation

d'interface métal/oxyde issus de la littérature. Des protrusions sont mises en évidence (Figures (a), (b) et (c)) aussi bien que des inclusions (Figure 81 (d)).

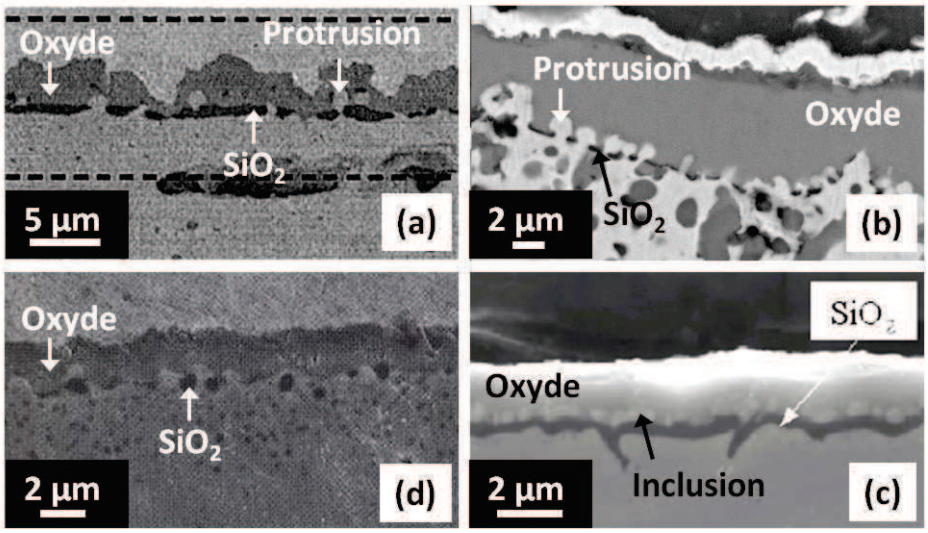

Figure 81. Exemples d'interfaces métal/oxyde au stade de protrusions par Pint *et al.* [82] en **(a)**, par Toscan *et al.* [5] en **(b)**, par Park *et al.* [83] en **(c)**, et au stade d'inclusions par Wouters *et al.* [77] en **(d)**.

Les conditions dans lesquelles ont été menées les oxydations conduisant à la formation de protrusions ou d'inclusions sont listées dans le Tableau 14. Des protrusions sont observées sur des aciers ferritiques et austénitiques oxydés sous différentes conditions : température, durée, atmosphère. Le point commun entre toutes ces données de la littérature et les nôtres semblent être la présence de silicium dans l'acier. Le silicium précipite sous la forme d'une couche de silice à l'interface métal/oxyde qui peut être discontinue ou continue. Lorsque la couche de silice est discontinue, des protrusions peuvent être observées [5, 82-85], si la couche est continue, il est alors possible de mettre en évidence des inclusions [1, 77].

Tableau 14. Conditions d'oxydation dans lesquelles l'interface particulière a été mise en évidence. Pour la composition des aciers les valeurs sont exprimées en % massique.

Auteurs	Acier	Température (°C)	Durée (h)	Atmosphère
Pint *et al.* [82]	Ferritique : Fe-15Cr- ?Si[7]	800	5000	Air/H_2O
Toscan *et al.* [5][8]	Ferritique : Fe-18Cr-0,5Si	1050	150 × 0,3	Air
Park *et al.* [83]	Ferritique : Fe-19Cr-0,18Si	1100	0,5	H_2/N_2
Jonsson *et al.* [84, 85]	Austénitique : Fe-26Cr-32Ni-1Si	900	168	O_2/H_2O
Wouters *et al.* [77]	Ferritique : Fe-15Cr-0,5Si	950	8	H_2O/Ar
Bamba *et al.* [1]	Ferritique : Fe-15Cr-1Si	850	72	H_2O/Ar

[7] Le point d'interrogation signifie que la teneur en silicium dans l'acier n'est pas connue.
[8] Oxydation cyclique : 150 cycles de 20 min.

Les inclusions peuvent d'ailleurs prendre la forme d'une couche continue de métal située entre la silice et la couche d'oxyde riche en chrome [1]. Bamba propose un mécanisme de formation de cette couche de métal dans l'oxyde. Ce mécanisme est basé sur la réduction de la couche d'oxyde initialement riche en fer par le silicium en solution dans le métal, selon la réaction [1] :

- $\frac{2}{3}\,Fe_2O_3 + Si_{solution} \rightarrow \frac{4}{3}\,Fe + SiO_2$ [IV.1]

D'autres auteurs, tels que Rouillard *et al.* [86] et Chapovaloff *et al.* [87] ont observé des excroissances métalliques ou des protrusions dans la couche d'oxyde formée sur des alliages bases nickel : Haynes 230 (Ni-22Cr-14,7W) et Inconel 617 (Ni-21Cr-9Mo-12Co-1Al). La formation de ces objets est attribuée à la réduction de la chromine par le carbone en solution solide, sous atmosphère CO/CO_2, telle que proposée par Quadakkers *et al.* [88] :

- $\frac{1}{3}\,Cr_2O_3 + C_{solution} \rightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2}\,Cr$ [IV.2]

En ce qui nous concerne, il ne nous semble pas envisageable d'associer nos observations à l'un de ces mécanismes. En nous appuyant sur nos résultats expérimentaux, nous allons proposer un modèle de formation des protrusions.

III.2. Construction d'un modèle de formation et d'évolution des protrusions

III.2.1. Description du modèle

À partir des observations expérimentales, nous proposons un mécanisme décrivant la formation et l'évolution des protrusions formées sur l'acier 441. Ce mécanisme est présenté dans sa globalité sur la Figure 82. Attachons-nous à la décrire étape par étape.

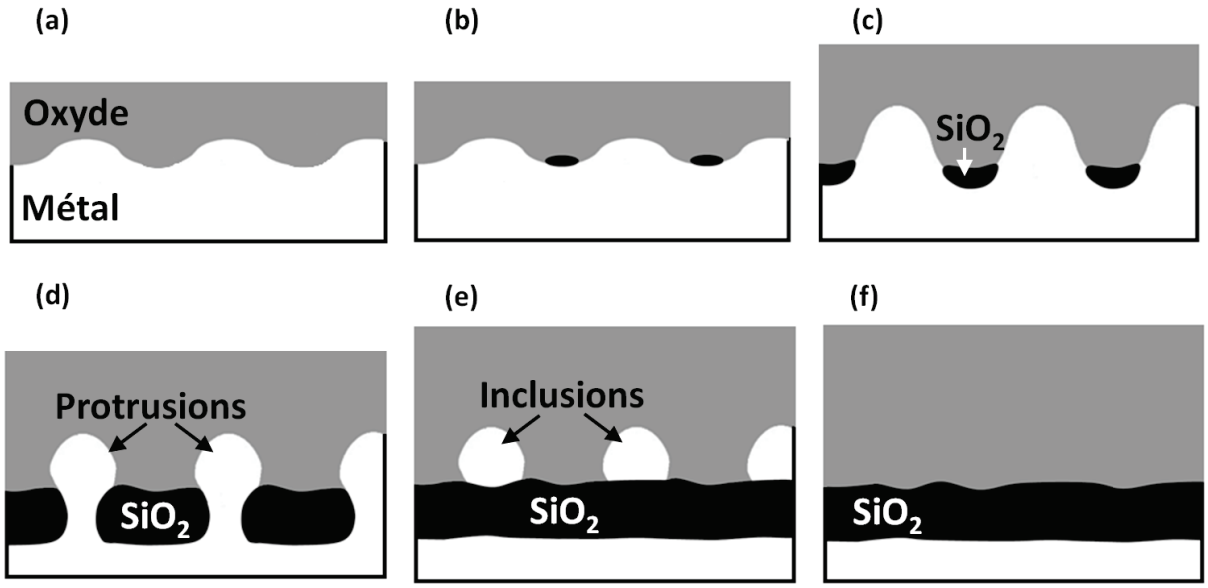

Figure 82. Mécanisme montrant la formation des protrusions et leur évolution avec la durée d'oxydation.

Notre modèle repose sur une première hypothèse qui consiste à considérer une ondulation de l'interface métal/oxyde (Figure 82 (a)). Cette hypothèse s'appuie sur le fait que dans la plupart des cas, lors de la croissance d'une couche d'oxyde sur un métal, le front d'oxydation à l'interface métal/oxyde n'est pas plan [89, 90]. L'ondulation de l'interface métal/oxyde est utilisée comme point de départ pour la construction du modèle.

La seconde étape correspond à la précipitation du silicium en solution dans le métal, sous forme de silice, au niveau de l'interface métal/oxyde (Figures 82 (b) et (c)). Cette précipitation survient lorsque l'oxygène issu de l'atmosphère atteint l'interface métal/oxyde après diffusion dans la couche d'oxyde. Pour une interface métal/oxyde ondulée, nous supposons que la formation de la silice se déroule au bas de l'ondulation (Figures 82 (b) et (c)). Cette hypothèse s'appuie sur des calculs numériques (méthode par éléments finis), menés au laboratoire SIMaP par Guillaume Parry et Rafael Estevez. Ces calculs, réalisés à l'aide d'Abaqus v6.10 [91], seront présentés dans le paragraphe suivant. Nous utilisons les conclusions de ces travaux pour appuyer notre modèle.

Les calculs montrent que la pression hydrostatique dans la couche d'oxyde possède un maximum au sommet de l'ondulation et un minimum au bas de l'ondulation [92] (*cf.* Chap. IV-III.2.2). Ce gradient de pression est responsable de la diffusion préférentielle de l'oxygène vers le bas de l'ondulation [93, 94], permettant aussi la précipitation de silice en cet endroit précis. Cette étape (Figure 82 (c)) est illustrée par la morphologie de l'interface métal/oxyde observée après une oxydation de l'acier 441 de 45 s à 1120°C au FASA (Figure 77 (d)).

La croissance latérale de la silice conduit à la formation de protrusions métalliques (Figure 82 (d)). À l'heure actuelle, aucun calcul numérique ne permet de justifier cette affirmation. Nous nous appuyons simplement sur les observations expérimentales présentées tout au long de ce chapitre, pour illustrer l'étape de croissance latérale de la silice.

Lorsque la durée d'oxydation augmente, la couche de silice devient continue. Les protrusions sont, à ce stade, emprisonnées dans la couche d'oxyde sous la forme d'inclusions métalliques (Figure 82 (d)). Enfin, ces inclusions finissent par s'oxyder pour des durées d'oxydation plus élevées.

Nous venons de proposer un mécanisme décrivant l'évolution de l'interface métal/oxyde avec la durée d'oxydation. Les étapes (c), (d), (e) et (f) du mécanisme sont toutes illustrées par des observations expérimentales. Dans le paragraphe suivant, nous présentons brièvement la méthode mise en place pour effectuer les calculs numériques visant à justifier l'étape (b), de précipitation de la silice au bas de l'ondulation.

III.2.2. Calculs par méthode des éléments finis[9]

Dans ce paragraphe, nous présentons les calculs de la pression hydrostatique dans la couche d'oxyde qui sont utilisés par justifier notre modèle. Pour cela, nous utilisons une configuration bidimensionnelle d'un oxyde et d'un métal séparés par une interface ondulée (Figure 83). Cette interface est caractérisée par son rapport A/L, où A représente l'amplitude de l'ondulation et L, la

[9] Calculs mis en œuvre par Guillaume Parry et Rafael Estevez.

longueur de la période. La déformation ε_{pb} associée à la couche d'oxyde, représente le changement de volume qui s'opère lors de la transformation métal → oxyde. Ce changement de volume est caractérisé par le rapport de Pilling et Bethworth (*RPB*) [60] calculé selon l'expression :

- $RPB = \frac{V(M_xO_y)}{x\,.\,V(M)}$ [IV.3]

En considérant la croissance d'une couche de chromine sur un acier Fe-20 % Cr (% massique), la valeur du *RPB* est estimée à 2,01, ce qui signifie que la couche de chromine est en compression. Nous pouvons rappeler que ces contraintes de compression n'ont pas été mises en évidence lors de la caractérisation de la couche d'oxyde par diffraction des rayons X sous incidence rasante (*cf.* chap. III-I.1.2.).

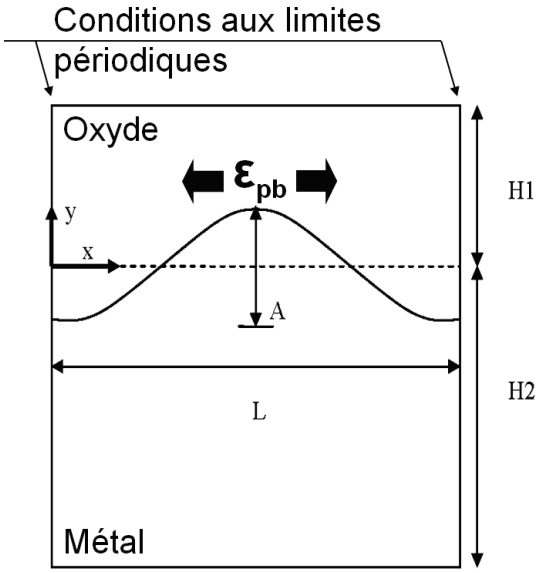

Figure 83. Représentation schématique de la configuration de l'interface métal/oxyde.

L'oxyde est considéré comme un matériau élastique isotrope dont le module d'Young E^{OXYDE} est fixé à 160 GPa pour la suite des calculs [95]. Sous l'effet des contraintes mécaniques et de la température de recuit, nous supposons que le métal subit un fluage. La répartition de la pression hydrostatique p est calculée pour différents niveaux de fluage du métal, c'est-à-dire pour des rapports E^{OXYDE}/E^{METAL} inférieurs à 1. La Figure 84 présente la répartition de la pression hydrostatique normalisée par rapport au module d'Young de l'oxyde (p/E^{OXYDE}) pour des rapports E^{OXYDE}/E^{METAL} de 3/4, 1/2 et 1/4.

En s'intéressant aux résultats obtenus pour E^{OXYDE}/E^{METAL} = 3/4, nous constatons que la pression hydrostatique est positive dans toute la couche d'oxyde. De plus, il existe un gradient de pression le long de l'ondulation, avec un maximum localisé au sommet de l'ondulation et un minimum au bas. Cette remarque est vérifiée quel que soit le niveau de fluage du métal considéré (E^{OXYDE}/E^{METAL} = 1/2 et 1/4).

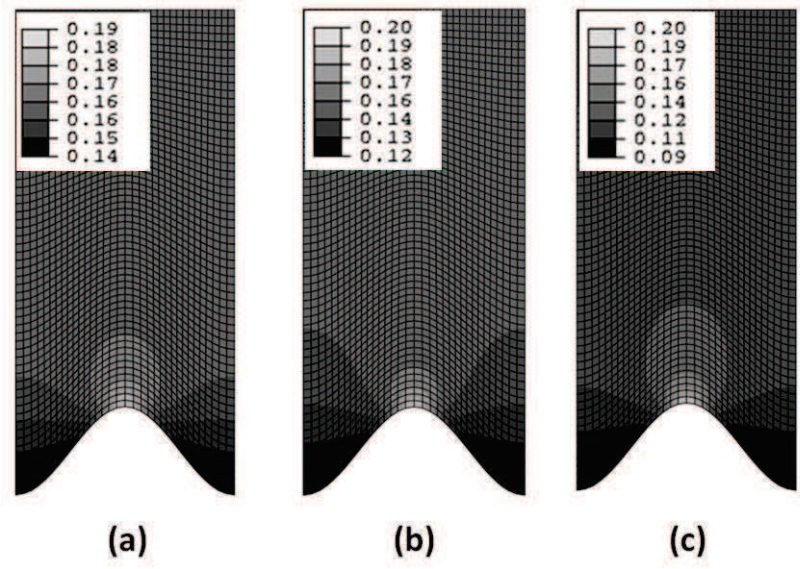

Figure 84. Répartition de la pression hydrostatique normalisée par rapport au module d'Young de l'oxyde (p/E^{OXYDE}) pour différents niveaux de fluage. E^{METAL}/E^{OXYDE} = 3/4 en **(a)**, 1/2 en **(b)** et 1/4 en **(c)**.

La différence entre le maximum et le minimum de pression hydrostatique normalisée par rapport au module d'Young de l'oxyde, notée $\Delta p/E^{OXYDE}$, caractérise le gradient de pression le long de l'ondulation. La Figure 85 présente la variation de ce gradient pour les différents rapports E^{OXYDE}/E^{METAL}. Si E^{OXYDE}/E^{METAL} est proche de 1, les propriétés mécaniques du métal et de l'oxyde sont quasiment identiques, en conséquence, $\Delta p/E^{OXYDE}$ est très faible. La diminution du rapport E^{OXYDE}/E^{METAL} se traduit par un fluage du métal. Ce graphique met clairement en évidence la présence d'un maximum du gradient de la pression hydrostatique lorsque E^{OXYDE}/E^{METAL} = 0,25.

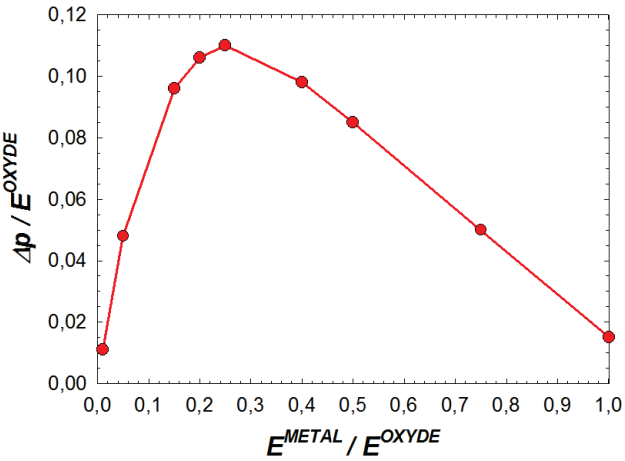

Figure 85. Variation de la différence pression hydrostatique normalisée par le module d'Young de l'oxyde ($\Delta p/E^{OXYDE}$) en fonction du fluage du métal.

Ce maximum de gradient de la pression hydrostatique le long de l'ondulation, indique que la combinaison des propriétés mécaniques de la couche d'oxyde et du fluage du métal est optimale pour permettre une diffusion de l'oxygène au bas de l'ondulation, et donc une précipitation de la silice.

III.2.3. Protrusions formées sur la nuance 439

La formation des protrusions sur l'acier 439, peut être décrite par ce mécanisme à condition d'ajouter une étape de coalescence entre les stades (c) et (d). La différence de morphologie entre les protrusions formées sur les aciers 439 et 441 ne semble pas être liée au niobium, mais probablement à la différence de teneur en titane entre ces deux aciers. Le titane précipite dans le substrat sous la forme de TiO_2 qui est thermodynamiquement plus stable que SiO_2 [60]. TiO_2 pourrait alors empêcher localement la précipitation de SiO_2. Toutefois, cette hypothèse reposant sur la compétition entre TiO_2 et SiO_2, reste à démontrer.

Avant de conclure ce chapitre, nous allons discuter de la présence du niobium au niveau de l'interface métal/oxyde.

III.3. Niobium à l'interface métal/oxyde

L'interface métal/oxyde formée sur l'acier 441 est fortement enrichie en niobium. Cet enrichissement a été préalablement mis en évidence lors de la caractérisation de la couche d'oxyde par spectroscopie à décharge luminescente. À partir de ces données, nous pouvons déterminer la distance entre le maximum d'enrichissement en niobium et la position de l'interface métal/oxyde. L'évolution de cette distance avec la température de recuit est présentée sur la Figure 86. Le niobium, localisé dans le métal pour une température de 1000°C, se décale dans la couche d'oxyde lorsque la température augmente.

Les résultats de SDL ne permettent pas de distinguer le degré d'oxydation du niobium. La localisation de l'enrichissement en niobium au niveau de l'interface métal/oxyde est liée à la fois à la présence du niobium en solution solide dans les protrusions et à la présence de l'oxyde $NbMO_4$ (avec M = Cr ou Ti).

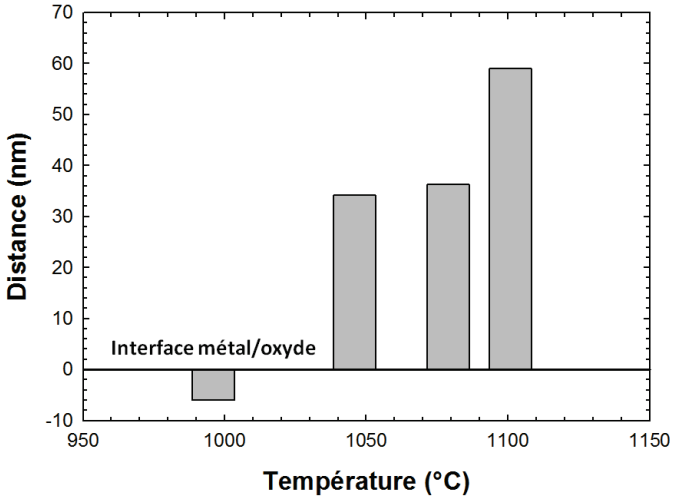

Figure 86. Distance entre la position du niobium et la position de l'interface métal/oxyde déterminée à partir des spectres SDL.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons, dans un premier temps, caractérisé les protrusions formées à l'interface métal/oxyde après recuit au FTC. La caractérisation a été menée avec des outils avancés tels que le microscope à effet de champ couplé à la sonde ionique focalisée. Les protrusions ont également été mises en évidence dans des conditions proches de celles du recuit industriel, c'est-à-dire après oxydation au FASA.

La durée d'oxydation a une influence sur la morphologie de l'interface métal/oxyde formée à 1060°C. Des protrusions sont observées entre 60 et 180 s. A partir de 900 s, la couche de silice est continue, il en résulte la présence d'inclusions métalliques dans la couche d'oxyde riche en chrome.

La température de recuit a une influence sur la présence des protrusions. Contrairement aux protrusions formées sur l'acier 439, qui sont observées dans toute la gamme de températures étudiées (980-1150°C), les protrusions formées sur l'acier 441 ne sont mises en évidence que pour des températures supérieures à 1010°C.

La présence de niobium n'a pas d'impact sur la formation des protrusions. Les protrusions sont aussi bien observées sur l'acier 441 (Ti, Nb) que 439 (Ti). L'enrichissement en niobium est dû à la croissance de l'oxyde $NbMO_4$ au niveau de l'interface métal/oxyde. L'effet du titane sur les protrusions, reste quant à lui, objet à la discussion. Le silicium, en précipitant à l'interface métal/oxyde sous forme de silice semble jouer un rôle important dans la formation des protrusions.

Suite à cette étude, un mécanisme a pu être établi. Ce mécanisme s'appuie sur une ondulation de l'interface métal/oxyde et la précipitation de la silice au bas de l'ondulation.

CHAPITRE V. QUALITE DE SURFACE DE L'ACIER APRES RECUIT ET DECAPAGE

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'effet du décapage sur la qualité de surface du produit fini. Dans un premier temps, nous nous proposons d'examiner les défauts de surface engendrant la perte de brillance. Pour ce faire, nous étudierons l'effet de la température de recuit sur la qualité de surface après décapage de la nuance 441. Le comportement de cette nuance sera comparé à celui de l'acier 439. Dans un second temps, nous tenterons d'identifier les phénomènes à l'origine de la perte de qualité du produit. Nous nous focaliserons uniquement sur la nuance 441.

L'effet du décapage sur la qualité de surface est réalisé sur des échantillons d'aciers inoxydables ferritiques préalablement oxydés au FASA.

I. Étude de la surface en fin de décapage

Les surfaces des nuances d'aciers inoxydables ferritiques 441 et 439 sont étudiées après des recuits effectués à différentes températures au FASA. Suite aux traitements thermiques, les échantillons sont décapés suivant le même mode opératoire quelles que soient la température de recuit et la nuance. La séquence de décapage est gardée comme paramètre fixe. Nous choisissons la procédure de décapage adaptée à l'élimination des couches d'oxyde formées lors du recuit de la nuance 441 à 1070°C sur ligne industrielle. Ce choix se justifie par le fait que l'objectif de ces travaux est d'étudier le comportement de cet acier lors des étapes de recuit – décapage.

Les aciers 441 et 439 ont été sélectionnés, car, après les étapes finales de recuit et décapage sur ligne industrielle, une seule de ces nuances, la 441 présente des problèmes de qualité.

I.1. Étude de la surface de l'acier 441

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'évolution de l'état de surface de l'acier inoxydable 441 après recuits au FASA et décapages simulés en laboratoire.

I.1.1. Qualité de surface de l'acier

Le contrôle de la « qualité » du produit après les étapes de recuit et décapage, consiste entre autres à mesurer la brillance de la surface à l'aide d'un brillancemètre. Le matériau écroui possède une brillance de 38 UB[10]. La brillance du produit fini est fortement affectée par les étapes de recuit et décapage. Quelle que soit la température de recuit, les brillances mesurées sont inférieures à celle du matériau écroui.

La Figure 87 présente l'évolution de la brillance pour les différentes températures de recuit. Cette figure montre que la perte de brillance est d'autant plus prononcée que les températures de recuit sont élevées. Entre 1000°C et 1080°C la brillance chute de 22 à 7 UB. Au-delà de 1080°C, elle se stabilise aux alentours de 5 UB.

Pour des températures de recuit inférieures à 1020°C, la brillance mesurée est supérieure à 20 UB. Cette valeur est définie comme la valeur critique en-dessous de laquelle la brillance est jugée insuffisante du point de vue industriel. Lorsque la température de recuit dépasse 1020°C, la brillance passe en-dessous de cette valeur critique.

[10] L'unité de brillant : UB est définie dans le chapitre II (*cf.* chap. II-IV.4.1)

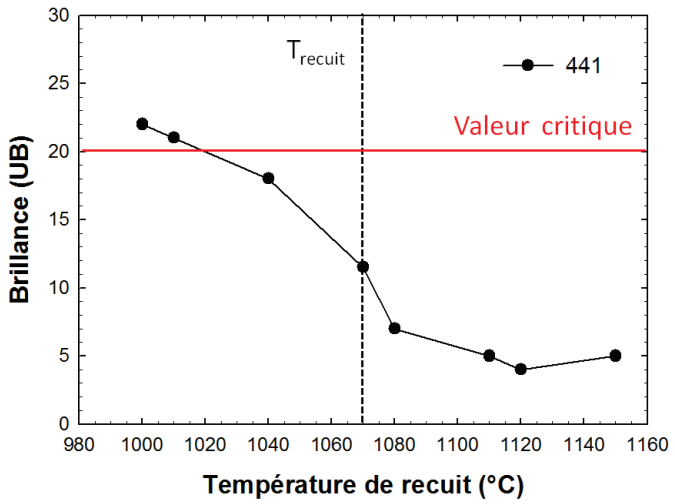

Figure 87. Valeurs de brillance de la nuance 441 après décapage pour les différentes températures de recuit. La ligne en pointillés symbolise la température de recuit mise en œuvre sur la ligne industrielle.

Il est clairement mis en évidence que la température de recuit a une influence majeure sur la brillance mesurée après le décapage. De plus, pour la température de recuit industriel (1070°C), la brillance est largement inférieure à la valeur critique (20 UB). Cela signifie que la surface de l'acier ne répond plus à l'exigence requise en terme de brillance.

Pour les températures de recuit inférieures à 1070°C, la brillance pourrait être améliorée en adaptant la séquence de décapage. Les décapages sont effectués avec une séquence dite « standard », c'est-à-dire mise en œuvre sur la ligne industrielle pour éliminer les couches d'oxyde formées lors du recuit de l'acier 441 à 1070°C. Or, nous avons fait le choix de garder cette séquence inchangée afin qu'un seul paramètre soit variable, la température de recuit.

Nous constatons une perte de la qualité de l'acier après les étapes de recuit et décapage. Cette perte de qualité se traduit par une chute de la brillance. Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier les répercussions que cette perte de brillance peut avoir sur la morphologie de l'acier.

I.1.2. Morphologie de surface

Intéressons-nous, dans un premier temps, à la morphologie de surface d'un échantillon possédant une valeur de brillance très faible, c'est-à-dire largement inférieure à la valeur critique. Nous choisissons, pour cela, un échantillon recuit à 1150°C dont la brillance est de 5 UB.

Morphologie de surface après recuit à 1150°C et décapage

La Figure 88 (a) présente la morphologie de l'acier après recuit à 1150°C et décapage. Nous constatons que l'ensemble des grains de l'échantillon est attaqué. L'attaque du grain prend la forme d'un nano-feuilletage orienté suivant une même direction, comme mis en évidence sur les Figures 88 (b) et (d). Sur l'échantillon, nous observons localement la présence de cavités de forme cubique (ou pavé) que nous désignerons dans la suite du rapport par empreinte. Ces empreintes, observées sur les Figures 88 (b) et (c), possèdent des dimensions de l'ordre de 1 à 2 µm de côté.

L'échantillon présente donc un aspect fortement dégradé. Dans la suite du rapport, le terme de dégradation sera utilisé à l'échelle de l'échantillon. Le terme d'attaque sera quant à lui utilisé à l'échelle du grain, nous parlerons de grain attaqué.

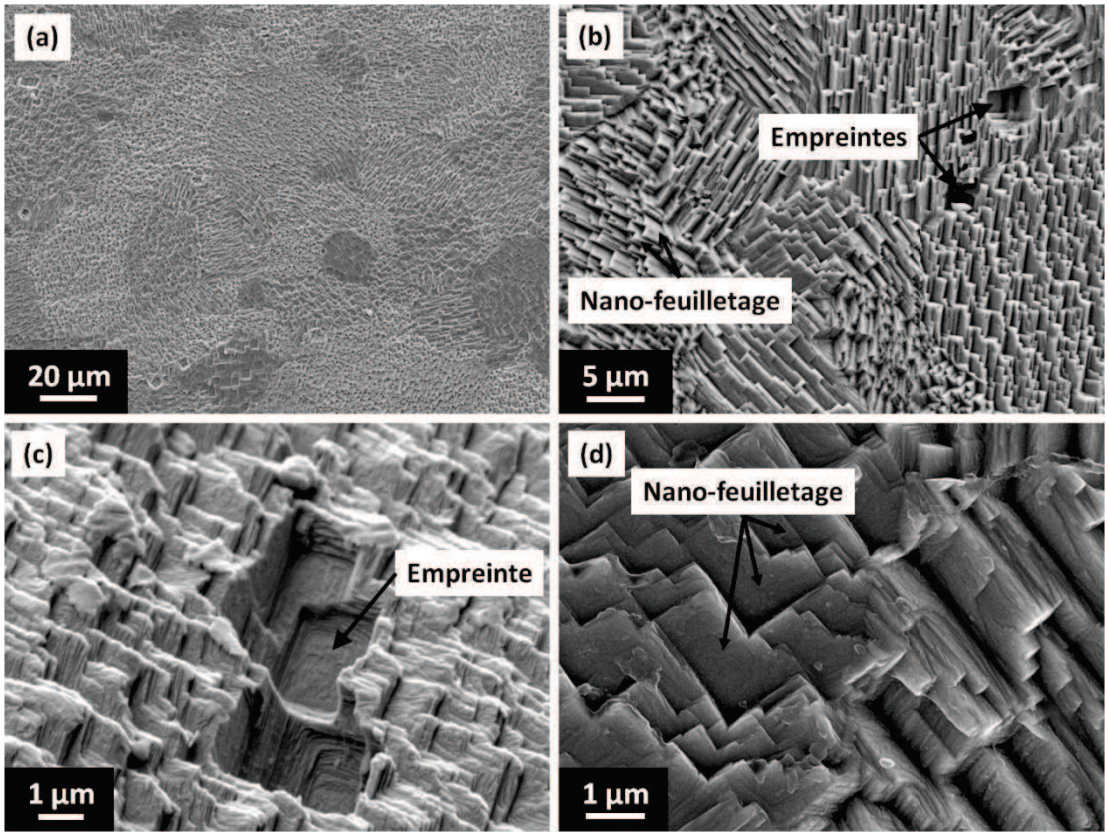

Figure 88. Morphologies observées au MEB-FEG (en électrons secondaires) de l'échantillon recuit à 1150°C et décapé. Vue générale de la surface en **(a)**, agrandissement à l'échelle de quelques grains en **(b)**, à l'échelle d'une empreinte en **(c)** et à l'échelle du nano-feuilletage en **(d)**.

Nous venons de mettre en évidence la morphologie particulière de la surface d'un échantillon dont la brillance est de 5 UB (largement inférieure à la valeur critique). Nous pouvons logiquement nous interroger sur la morphologie de surface d'un échantillon dont la brillance est supérieure à la valeur critique. Pour cela, dans le paragraphe suivant nous présenterons la surface d'un échantillon recuit à plus basse température : 1010°C.

Morphologie de surface après recuit à 1010°C et décapage

La Figure 89 présente la morphologie de surface d'un échantillon recuit à 1010°C et décapé. Il est intéressant de noter que certains grains sont attaqués, d'autres pas. De plus, des empreintes, réparties sur tout l'échantillon, sont également observées. À la différence de l'échantillon recuit à 1150°C seule une partie des grains de l'échantillon est attaquée.

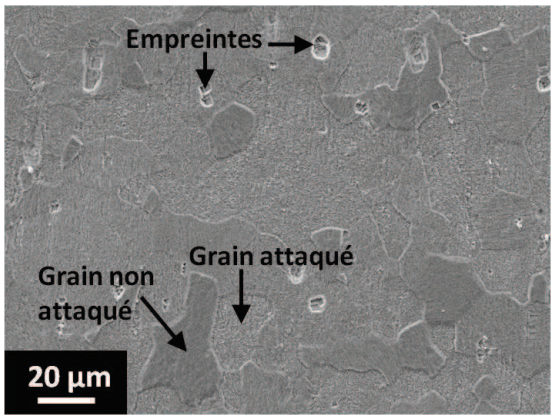

Figure 89. Morphologie surface observée au MEB (en électrons secondaires) d'un échantillon recuit à 1010°C et décapé.

Morphologie de surface après recuits aux températures intermédiaires et décapage

Pour les températures intermédiaires entre 1010 et 1150°C (micrographies non présentées dans ce manuscrit), la proportion de grains attaqués[11] augmente avec la température de recuit. Les grains attaqués se répandent à l'ensemble de la surface de l'échantillon, pour des températures de recuit supérieures à 1080°C. En plus de grains attaqués des empreintes dispersées sur la surface sont observées quelle que soit la température de recuit.

Bilan

Tout d'abord, il apparaît clairement que la température de recuit à une influence sur la morphologie de l'échantillon après décapage. Des empreintes sont observées quelle que soit la température de recuit, alors que la proportion de grains attaqués augmente avec la température. Nous pouvons raisonnablement envisager que l'attaque des grains est responsable de la perte de brillance. Le nano-feuilletage des grains entraîne une réflexion de la lumière selon différentes directions ce qui se traduit par une perte de la brillance.

Pour poursuivre l'étude de ce faciès typique de dégradation, nous nous intéressons dans le paragraphe suivant à l'étude de la topographie de surface.

I.1.3. Topographie de la surface dégradée

L'étude topographique de la surface est mise en œuvre à l'aide du profilomètre optique. Nous distinguerons la topographie à différentes échelles, la première, à l'échelle de la dégradation des grains (submicrométrique), la seconde, à l'échelle des empreintes (micrométrique) et la dernière, à l'échelle du laminage (millimétrique).

[11] Cette grandeur n'a pas été quantifiée.

À l'échelle submicrométrique

À l'échelle de la dégradation du grain, nous ne sommes pas en mesure d'étudier la surface par profilomètrie optique. En effet, le plus grand objectif dont nous disposons au laboratoire permet d'analyser une aire de 140 × 110 µm^2, or la taille des grains varie en fonction de la température entre 20 et 50 µm (*cf.* Chap. II-II.2.2.).

À l'échelle micrométrique

La Figure 90 présente les profils topographiques pour des échantillons recuits à 1010 et 1150°C. Ces profils sont enregistrés sur une longueur 150 µm, suivant une direction normale au sens de laminage.

L'échantillon recuit à 1010°C (Figure 90 (a)) présente une surface avec des reliefs sous forme de plateaux et de vallées. L'amplitude entre le bas d'une vallée et le sommet du plus haut plateau est de l'ordre de grandeur du micromètre. Les plateaux sont séparés par des marches de quelques centaines de nanomètres de haut. La rugosité sur un même plateau est très faible à l'échelle de l'observation. Les plateaux possèdent des longueurs comprises entre 20 et 40 µm, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la taille des grains pour cette température de recuit (*cf.* Chap. II-II.2.2.). La présence de marches séparant les plateaux est due à l'attaque de certains grains lors du décapage. Les vallées possèdent des largeurs de quelques micromètres et des profondeurs inférieures au micromètre. Ces vallées semblent correspondre aux empreintes. L'écart moyen quadratique de rugosité (Ra) mesuré sur ce profil est de 270 µm.

L'échantillon recuit à 1150°C (Figure 90 (b)) présente un profil très perturbé. Il n'est pas possible de distinguer les grains du métal par la présence de plateaux. Une vallée de grande dimension, 1,8 µm de profondeur pour 5 µm de large, est observée. La rugosité mesurée sur le profil est de 366 µm.

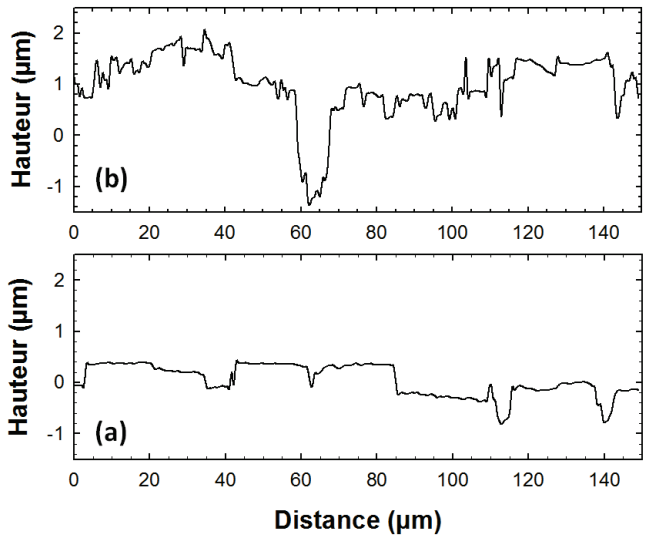

Figure 90. Profils topographiques enregistrés sur une distance de 150 µm sur des échantillons recuits décapés. Échantillon recuit à 1010°C en **(a)** et à 1150°C en **(b)**.

À l'échelle millimétrique

La Figure 91 présente des cartes topographiques de la surface décapée après recuit à 1010°C et 1150°C. Cette figure met en évidence la présence de reliefs et de vallées à la surface des échantillons. Il semble que les reliefs et les vallées soient orientés suivant une direction particulière, longitudinale pour l'échantillon recuit à 1010°C (Figure 91 (a)), et transversale pour l'échantillon recuit à 1150°C (Figure 91 (b)). Cette orientation s'explique probablement par le sens de laminage de l'acier. La surface de l'échantillon recuit à 1010°C semble moins perturbée que celle de l'échantillon recuit à 1150°C. Cette constatation se retrouve sur les valeurs de la rugosité (Ra) de la surface étudiée (350 × 260 µm^2) qui sont de 240 et 294 nm pour les échantillons recuits respectivement à 1010 et 1150°C.

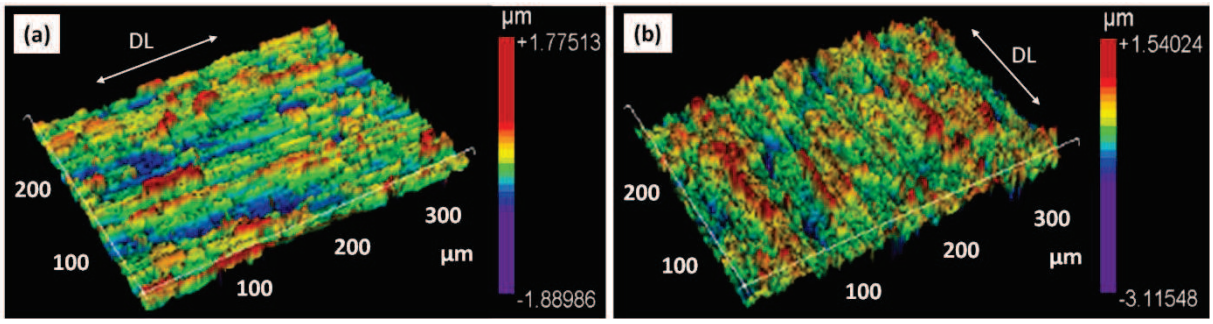

Figure 91. Cartes de la topographie de surface d'échantillons recuits et décapés. Échantillon recuit à 1010°C en **(a)** et à 1150°C en **(b)**. L'aire observée est de 350 × 260 µm^2 pour les deux figures. La couleur rouge symbolise les reliefs et le bleu, les vallées. Les flèches blanches représentent la direction de laminage notée DL.

Comparaison des rugosités (Ra) aux différentes échelles

Les rugosités des échantillons recuits à 1150°C, sont supérieures à celles des échantillons à 1010°C quelle que soit l'échelle considérée. Pour une même température de recuit, les rugosités mesurées à l'échelle micrométrique (sur les profils) sont supérieures à celles mesurées à l'échelle millimétrique (sur les cartes) (Tableau 15).

Tableau 15**.** Valeurs de rugosité (Ra) pour les recuits de 1010°C et 1150°C.

Échelle	$Ra_{1010°C}$ (nm)	$Ra_{1150°C}$ (nm)
Submicronique	-	-
Micrométrique	270	366
Millimétrique	240	294

Les rugosités mesurées à l'échelle micrométrique (des empreintes) et à l'échelle millimétrique (du laminage) ne semblent pas être responsables de la perte de brillance de l'acier. Il est regrettable de ne pas avoir de valeurs de rugosité à l'échelle submicronique (du nano-feuilletage). En effet, nous attribuons à ce nano-feuilletage des grains la perte de brillance.

I.1.4. Analyse structurale des échantillons après décapage

Après la séquence complète de décapage, des échantillons sont analysés par DRX sous incidence rasante. La Figure 92 présente le diffractogramme enregistré sur un échantillon recuit à 1150°C et décapé. Il apparaît clairement que seuls les pics du substrat sont détectés, aucun résidu d'oxyde et aucune phase nouvelle ne sont mis en évidence. De plus, la position des pics du substrat n'est pas décalée par rapport à leur position de référence (JCPDS n°34-0396). Le décapage permet une élimination complète de la couche d'oxyde formée lors du recuit, sans affecter la nature physico-chimique de l'acier.

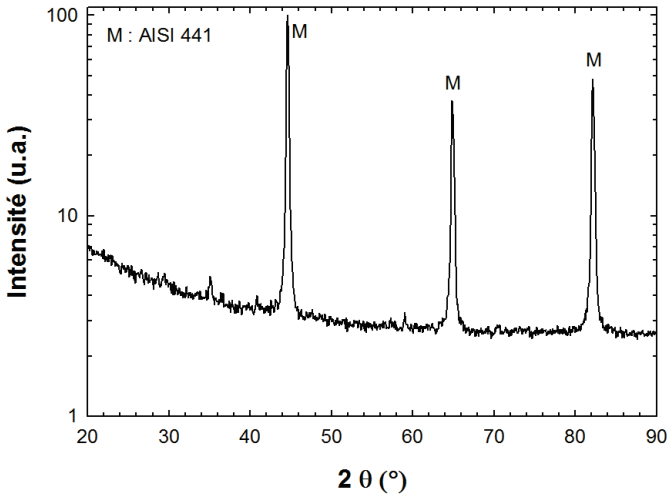

Figure 92. Diffractogramme enregistré sur un échantillon recuit à 1150°C et décapé.

I.1.5. Bilan

Les étapes de recuit et décapage de la nuance 441 entraînent une perte de la brillance de surface par rapport au matériau écroui. Cette perte de brillance est d'autant plus prononcée que la température de recuit est élevée. Nous venons d'étudier l'acier 441, dont la surface est dégradée après les étapes de recuit et décapage sur la ligne industrielle. Dans la section suivante, nous nous intéresserons à l'acier 439 qui n'est pas affecté par ces problèmes après le recuit et le décapage industriel. À la différence de l'acier 441, l'acier 439 ne contient pas de niobium.

I.2. Comparaison avec la nuance 439

I.2.1. Évolution de la brillance

La Figure 93 présente les valeurs de brillance mesurées sur les surfaces décapées pour différentes températures de recuit. La température a une influence sur la valeur de brillance, celle-ci diminue fortement lorsque la température augmente. En effet, la brillance, mesurée à 23 UB pour 980°C, chute et se stabilise aux alentours de 6-7 UB à partir de 1040°C. L'évolution de la brillance de surface de l'acier 439 avec la température suit quasiment le même comportement que celui de l'acier 441, à savoir, une chute et une stabilisation. Cependant, l'acier 439 présente des valeurs de brillance décalées

vers le bas, par rapport à la nuance 441, pour une même température de recuit. Ceci entraîne, pour l'acier 439 une stabilisation de la brillance à sa valeur la plus faible pour des températures moins élevées que dans le cas de l'acier 441.

Malgré ces remarques, il ne faut pas oublier que l'acier 439 n'est pas affecté par des problèmes de qualité de surface. Pour la température à laquelle cette nuance est recuite dans le four industriel (980°C) la brillance est supérieure à la valeur critique.

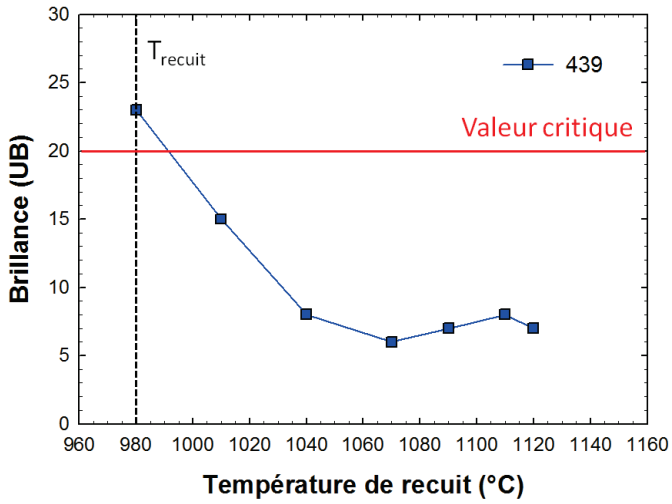

Figure 93. Valeurs de brillance de la nuance 439 après décapage pour les différentes températures de recuit. La ligne pointillée symbolise la température de recuit mis en œuvre sur la ligne industrielle.

I.2.2. Morphologie de surface

Des morphologies de surface observées après le décapage de la nuance 439 sont présentées sur les Figures 94 (a) et (b) pour deux températures de recuit. Nous faisons le choix de ne présenter que deux morphologies de surface, la première, pour un échantillon recuit à 980°C, c'est-à-dire dont la brillance est supérieure à la valeur critique (Figure 94 (a)). La seconde, pour un échantillon recuit à 1120°C, qui possède une brillance largement inférieure à la valeur critique (Figure 94 (b)).

Pour un échantillon recuit à 980°C, la surface n'est que très peu dégradée, seules des empreintes sont mises en évidence (Figure 94 (a)). L'attaque des grains n'est pas observée pour cette température de recuit. En revanche, les grains de l'échantillon recuit à 1120°C sont attaqués sur l'ensemble de l'échantillon (Figure 94 (b)).

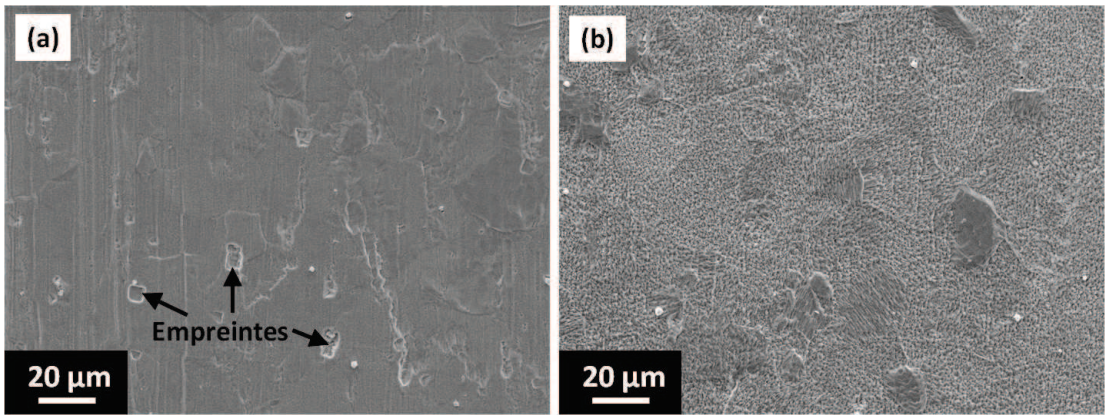

Figure 94. Observations MEB en électrons secondaires des morphologies de surface après recuits à différentes températures et décapage. Échantillon recuit à 980°C en **(a)**, et à 1120°C en **(b)**.

Pour les températures de recuit intermédiaires, comprises entre 980 et 1120°C, les observations au MEB ne sont pas présentées dans le rapport. Dès 1010°C, nous constatons la présence à la fois de grains attaqués et d'empreintes. L'attaque des grains s'étend à l'ensemble de la surface à partir de 1040°C. Pour des températures supérieures, la morphologie de surface n'évolue que très peu et elle est semblable à celle présentée sur la Figure 94 (b).

I.2.3. Bilan

Une perte de brillance de surface de la nuance 439 est mise en évidence, comme pour la nuance 441. Cette perte de brillance se traduit également par une attaque de la surface. À la différence de la nuance 441, la dégradation de surface de l'acier 439 survient à plus basse température.

I.3. Discussion

I.3.1. Effet du décapage sur la brillance

Lorsque les aciers 441 et 439 sont décapés suite au traitement thermique sous atmosphère oxydante, une perte de brillance de la surface, par rapport à l'acier écroui, est observée. La perte de brillance augmente avec la température de recuit. La température à partir de laquelle la brillance chute est plus faible pour la nuance 439 que pour la nuance 441. Cependant, lors du recuit industriel, l'acier 439 ne subit pas de dégradation de surface. En effet, la température de recuit sur la ligne industrielle (980°C) est inférieure à la température à partir de laquelle la brillance devient plus faible que la valeur critique. En revanche, la nuance 441 est recuite à 1070°C sur la ligne industrielle. À cette température la brillance est inférieure à la valeur critique.

I.3.2. Morphologie de surface

La brillance de la surface décapée est liée à la morphologie de l'échantillon. Le décapage entraîne une dégradation de la surface d'autant plus prononcée que la température à laquelle les échantillons sont recuits est élevée. La dégradation prend la forme d'une attaque de certains grains. La proportion de grains attaqués augmente avec la température de recuit et s'étend à l'ensemble de la surface pour des

recuits supérieurs à 1080°C pour la nuance 441, et supérieurs à 1040°C pour la nuance 439. Les faciès de dégradation observés pour les hautes températures de recuit sont similaires à ceux observés lors de la dissolution anodique d'aciers ferritiques (26 % Cr) après traitement en milieu acide sulfurique [96]. Les morphologies de surface, à l'issue du décapage des nuances ferritiques 441 et 439, ne présentent pas des joints de grains gravés comme observés par certains auteurs sur la nuance austénitique 304 [97-99].

La dégradation de surface pourrait être liée à un sur-décapage de l'acier. Si tel était le cas, il serait plus probable que les échantillons recuits à plus basse température (possédant les couches d'oxyde les plus fines) soient les plus affectés. Or, nos résultats montrent clairement que la dégradation de surface est d'autant plus marquée lorsque la température de recuit est élevée.

Dans cette partie, nous avons constaté que les étapes de recuit et décapage, entraînent une dégradation de surface des aciers. La dégradation se traduit par une morphologie particulière à l'échelle submicromètrique, marquée par un nano-feuilletage des grains attaqués. Cette morphologie est responsable de la perte de brillance. Dans la suite du chapitre, nous allons nous attacher à comprendre cette dégradation de surface. Dans la partie suivante, nous nous proposons d'étudier deux aspects susceptibles d'être à l'origine de la dégradation : la métallurgie d'une part, et l'oxydation d'autre part.

II. Origine de la dégradation de surface

Cette partie est consacrée à l'identification de l'origine de la dégradation de surface. La dégradation se traduit par une attaque hétérogène des grains du métal observée sur les deux nuances : 441 et 439. Nous faisons le choix de nous consacrer uniquement à l'étude de la nuance 441.

II.1. Influence de la métallurgie

Nous nous proposons de mettre en évidence une éventuelle influence de l'orientation des grains du substrat sur la dégradation de surface. L'objectif est de déterminer si la dégradation est liée à cet aspect purement métallurgique.

II.1.1. Mode opératoire

Des échantillons sont recuits à basses et hautes températures. Nous désignons par basses températures les températures pour lesquelles la surface ne subit qu'une faible dégradation après décapage, c'est-à-dire une surface possédant une brillance aux alentours de 20 UB. De même, nous désignons par hautes températures les températures pour lesquelles la surface est fortement dégradée après décapage, avec une brillance de l'ordre de 5 UB. Les recuits sont mis en œuvre à 980 et 1120°C. Une fois le recuit effectué au FASA dans les conditions standard (45 s sous $O_2/CO_2/H_2O/N_2$), les échantillons subissent la séquence de décapage classique. Les morphologies de surface sont alors observées au microscope optique pour constater la présence du faciès de dégradation. Les échantillons sont légèrement polis sur papier SiC 2400, afin d'éliminer la partie dégradée. Les pertes de masse engendrées par le polissage sont déterminées par pesée, afin d'évaluer l'épaisseur de couche éliminée. Les épaisseurs sont estimées à 0,7 et 0,8 µm pour les échantillons recuits, respectivement, à 1120 et 980°C. À la suite du polissage, la morphologie de surface est contrôlée au microscope optique. Enfin, les échantillons subissent une nouvelle séquence de décapage, avant d'être, une nouvelle fois, observés au microscope optique.

II.1.2. Morphologie de surface

La Figure 95 présente les morphologies de surface observées après la première séquence de décapage (a et b), après le polissage (c et d) et enfin, après la seconde séquence de décapage (e et f). L'échantillon préalablement recuit à 980°C, et décapé (Figure 95 (a)), présente une surface peu dégradée malgré l'observation de grains attaqués et d'empreintes. En effet, d'une part, une faible proportion de grains est attaquée et d'autre part, la surface ne comporte qu'une faible densité d'empreintes. Sur l'échantillon recuit à 1120°C (Figure 95 (b)), l'attaque des grains est étendue à toute la surface, et une forte densité d'empreintes est observée. Après polissage, les surfaces des échantillons ne présentent plus le faciès de dégradation (Figures 95 (c) et (d)). L'élimination par polissage d'une couche de métal d'épaisseur inférieure au micromètre permet de retirer toute la partie de l'échantillon affectée par la dégradation lors du décapage. Les surfaces présentent seulement quelques rayures et arrachements de matière résultant du polissage sur le papier SiC 2400. Lorsque les échantillons subissent une séquence de décapage après polissage, les morphologies de surface sont

identiques quelle que soit la température de recuit (Figures 95 (e) et (f)). Les grains ne sont pas attaqués, seules quelques empreintes sont observées sur la surface.

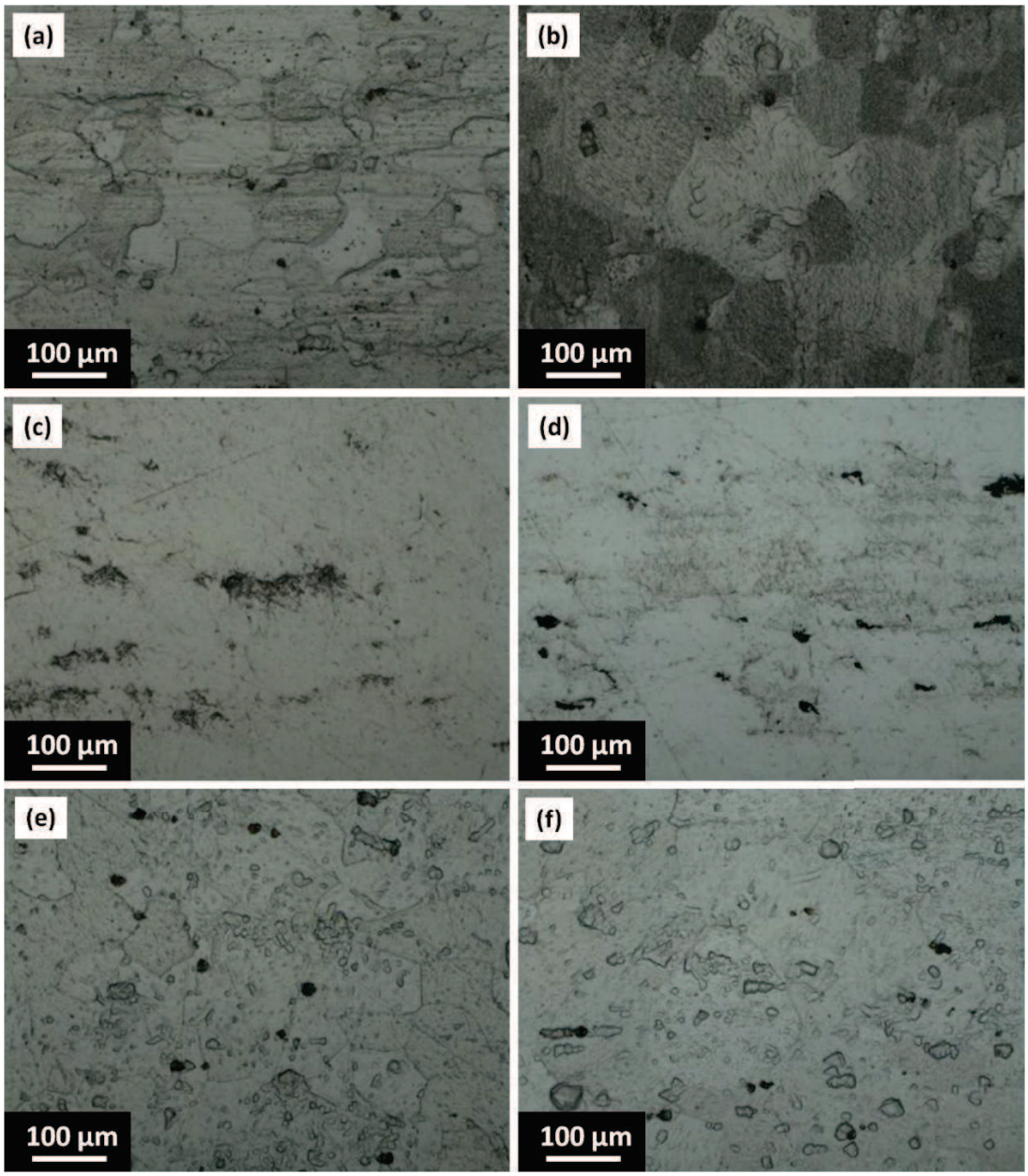

Figure 95. Morphologies de surface observées au microscope optique après décapage **(a)** et **(b)**, après polissage **(c)** et **(d)** et après la seconde séquence de décapage **(e)** et **(f)**. Les clichés **(a)**, **(c)** et **(e)** correspondent à l'échantillon préalablement recuit à 980°C. Les clichés **(b)**, **(d)** et **(f)** se réfèrent à l'échantillon recuit à 1120°C.

De cette étude, nous pouvons tirer plusieurs conclusions, tout d'abord, l'épaisseur du métal affectée par la dégradation est inférieure au micromètre, il s'agit donc d'un phénomène d'extrême surface. L'épaisseur de la zone affectée par la dégradation est inférieure à la taille du grain. Ensuite, cela nous permet de dissocier l'attaque des grains et la présence d'empreintes. Les grains sont attaqués uniquement après décapage de la couche d'oxyde. Après les éliminations successives de la couche d'oxyde et de la couche dégradée, les grains ne sont pas attaqués lorsqu'il est soumis à une nouvelle séquence de décapage. La présence d'empreintes est pour sa part observée à la fois après décapage de

la couche d'oxyde, ainsi qu'après les opérations de polissage et seconde séquence de décapage. L'oxyde formé lors du recuit semble avoir un rôle prépondérant pour comprendre la dégradation de la surface.

II.2. Effet de l'oxydation sur le métal

L'étude des produits d'oxydation formés lors de traitements thermiques au FASA a permis de mettre en évidence un enrichissement en chrome de la couche d'oxyde avec la température de recuit (*cf.* Chap. III-I.3). Nous nous proposons dans ce paragraphe de vérifier si cet enrichissement en chrome de la couche d'oxyde a des conséquences sur la concentration en chrome dans le métal. Nous choisissons des échantillons d'acier 441 recuits au FASA à différentes températures (1010, 1075 et 1110°C). La couche d'oxyde est alors éliminée par traitement électrolytique au sulfate de sodium. Les échantillons sont par la suite caractérisés par SDL afin de mettre en évidence la concentration du chrome dans le métal.

II.2.1. Recherche du chrome dans le substrat

La Figure 96 présente le profil de concentration du chrome dans le métal. L'évolution du profil de concentration du chrome est identique quelle que soit la température du recuit. Pour de faibles profondeurs d'érosion (inférieure à 20 nm), le signal du chrome présente un pic lié aux résidus de la couche d'oxyde non éliminés par le décapage au sulfate de sodium. À plus grande profondeur, un minimum de concentration correspondant au niveau de la couche de silice (le profil du silicium n'est pas représenté sur la figure). L'interface métal/silice est schématisée par la présence d'une flèche pour la température de 1010°C. La teneur en chrome augmente en se décalant dans le substrat, et se stabilise à 17,8 % massique (taux de chrome dans l'acier 441). Les seules distinctions établies entre les différentes températures de recuit concernent d'une part, la valeur de la concentration en chrome au niveau de l'interface métal/silice et d'autre part, la profondeur à partir de laquelle la teneur en chrome atteint la valeur de sa teneur massique de l'acier 441.

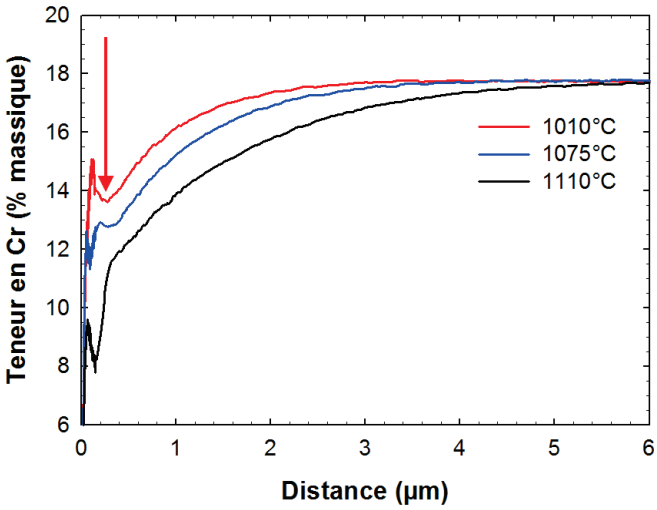

Figure 96. Profils SDL du chrome des échantillons recuits à 1010, 1075 et 1100°C et décapés par voie électrolytique en milieu sulfate de sodium. La flèche rouge marque l'interface métal/silice pour 1010°C, cette interface correspond à l'intersection entre les signaux du silicium et du chrome.

Ces analyses SDL mettent clairement en évidence la présence d'une zone déchromée dans le substrat. La teneur en chrome interfaciale diminue et l'épaisseur de la couche déchromée augmentent avec la température de recuit. Ces valeurs sont listées dans le Tableau 16. L'augmentation de 100°C de la température de recuit entraîne quasiment un doublement de l'épaisseur de la zone affectée par la déchromisation.

Tableau 16. Teneurs en Cr mesurées à l'interface métal/silice et épaisseur de la zone déchromée pour différentes températures.

Température (°C)	Teneur en Cr (% massique)	Épaisseur de la zone déchromée (µm)
1010	13,7	2,6
1075	12,8	3
1110	10	5,1

II.2.2. Discussion

La croissance de la couche d'oxyde, engendrée par le recuit de 45 s à haute température, entraîne une déchromisation du substrat. Ce phénomène a déjà été mis en évidence sur des aciers ferritiques oxydés à 950°C pendant plus d'une heure [100], mais également, après des recuits de courtes durées 50-60 s, à 1100°C sur l'acier austénitique 304 [101]. L'apparition d'une zone déchromée signifie que la vitesse de consommation du chrome est supérieure à la vitesse de son approvisionnement au niveau de l'interface métal/oxyde. Dans le cas d'un recuit de courte durée, la température influe à la fois sur la concentration en chrome à l'interface métal/oxyde ainsi que sur l'épaisseur de la couche déchromée dans le substrat.

II.3. Bilan

Dans ce paragraphe, nous avons établi que dans les conditions de décapage, la dégradation de surface n'est pas liée à une orientation des grains du métal. La croissance de la couche d'oxyde lors du recuit semble jouer un rôle prépondérant. En étudiant la surface des échantillons après décapage électrolytique en milieu sulfate de sodium, nous avons mis en évidence la présence d'une zone déchromée dans le substrat. L'épaisseur de cette zone et la concentration à l'interface métal/silice sont d'autant plus grandes pour des températures de recuit élevées.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons tenter de relier directement présence de la zone déchromée et la dégradation de surface.

III. Effet de la teneur en chrome sur la tenue au décapage

L'objectif de cette partie est de vérifier si un lien existe entre la déchromisation du substrat et la qualité de surface de produit fini. En d'autres termes, il s'agit de déterminer si la déchromisation, conséquence de la température de recuit, est la cause de la dégradation de surface. Ou alors, si perte de brillance et déchromisation sont toutes deux des conséquences non liées l'une à l'autre de la température de recuit. Nous nous proposons d'étudier l'influence de la teneur en chrome sur la tenue au décapage de l'acier.

III.1. Étude des nuances de produits finis

Dans ce paragraphe, nous étudions comment des nuances d'aciers ferritiques stabilisées Ti et/ou Nb, contenant différentes teneurs en chrome (20, 18, 16, 15 et 11 % massique) se comportent lorsqu'elles sont soumises au décapage en milieu UG3P (HF-H_2O_2-Fe^{3+}). L'action de cette solution sera développée dans la partie discussion. Les nuances sont choisies à l'état fini, c'est-à-dire ayant subi les étapes de recuit et décapage.

III.1.1. Mode opératoire

Des échantillons des différentes nuances ferritiques sont polis sur papier SiC jusqu'au grade 2400. Le polissage est effectué de manière à éliminer une éventuelle zone déchromée susceptible de s'être formée lors de l'élaboration de l'acier. Suite au polissage, les échantillons sont lavés à l'éthanol et sont vieillis 24 h, sous air, pour permettre l'établissement d'un film passif. Les échantillons sont par la suite pesés afin de déterminer la perte de masse liée au traitement chimique.

Les échantillons n'étant pas oxydés, nous choisissons de mettre en œuvre uniquement l'étape de décapage par voie chimique en milieu UG3P. Le comportement des aciers dans la solution d'UG3P est suivi par mesure du potentiel d'abandon pour une durée d'immersion de 30 s. Pour ce faire, un montage à deux électrodes, une de travail (échantillon) et l'autre de référence (Ag,AgCl), est utilisé.

III.1.2. Comportement en milieu UG3P

La Figure 97 présente l'évolution du potentiel d'abandon des différentes nuances. Intéressons-nous dans un premier temps au comportement de l'acier 18 % Cr. Le potentiel diminue faiblement pendant les dix premières secondes d'immersion, ce qui correspond à une déstabilisation du film passif. Cette zone, dite d'activation, est suivie par une forte chute de potentiel marquant la destruction du film passif. Le potentiel se stabilise aux alentours de −0,5 V/Ag,AgCl, jusqu'à la fin de l'expérience. Cette zone correspond à la dissolution du métal. Avant la stabilisation à −0,5 V/Ag,AgCl, il convient également de noter la présence d'un palier à −0,46 V/Ag,AgCl. Ce palier non observé pour les autres aciers ne sera pas discuté par la suite.

Lorsque la teneur en chrome est supérieure à 18 % (acier 20 % Cr), le métal n'entre pas dans le domaine de dissolution après 30 s d'immersion. La chute de potentiel à −0,5 V/Ag,AgCl n'est pas observée. En revanche, lorsque la teneur en chrome est plus faible, la durée de la zone d'activation diminue, ce qui signifie que la perte du caractère protecteur de l'acier (chute de potentiel d'abandon)

survient de plus en plus tôt. La destruction du film passif intervient après 11 s d'immersion dans l'UG3P pour l'acier 18 % Cr, et elle est même instantanée pour la nuance 11 % Cr.

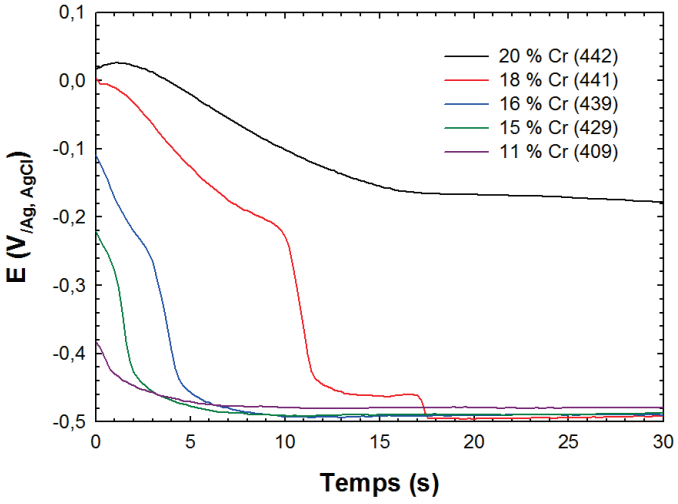

Figure 97. Évolution du potentiel d'abandon des nuances ferritiques à différentes teneurs en chrome, avec la durée d'immersion dans la solution d'UG3P.

L'immersion de 30 s en milieu UG3P entraîne des pertes de masse spécifique, celles-ci sont présentées sur la Figure 98. La masse perdue par l'acier 20 % Cr est très faible, quasiment de l'ordre de grandeur de la barre d'erreur. Lorsque la teneur en chrome diminue, la perte de masse augmente, et atteint 1 mg.cm^{-2} pour l'acier 18 % Cr, avant de se stabiliser au alentour de 1,2 mg.cm^{-2} pour les nuances 16, 15, et 11 % Cr. Toutefois, les résultats des pertes de masse spécifique sont à relativiser, car des redépositions sont susceptibles de survenir et de perturber les calculs de perte de masse.

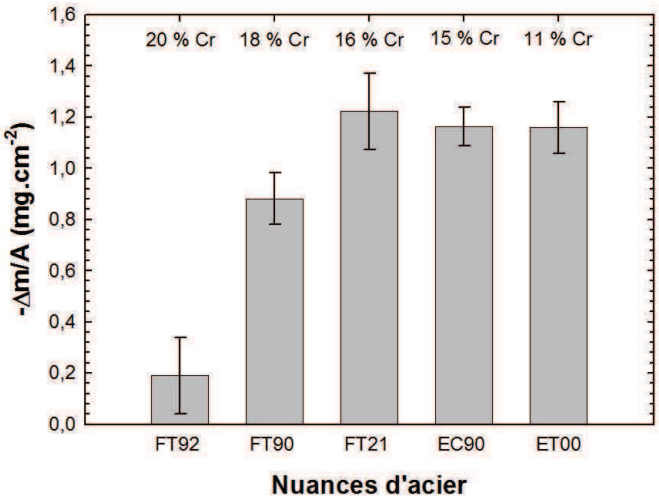

Figure 98. Perte de masse spécifique engendrée par le traitement à l'UG3P. Les nuances sont classées selon leur teneur en chrome décroissante.

À l'aide des valeurs des pertes de masse spécifique mesurées lors de l'attaque chimique, nous sommes en mesure d'évaluer la vitesse de dissolution du métal dans la solution d'UG3P. Pour cela, les pertes de masses mesurées sont rapportées à la durée de la zone de dissolution du métal. Les vitesses de dissolution de chacune des nuances sont présentées sur la Figure 99. L'acier 20 % Cr possède une vitesse de dissolution nulle. En effet, cette nuance n'entre pas dans un domaine de dissolution lors d'une immersion de 30 s dans la solution d'UG3P. Les autres nuances se dissolvent avec des vitesses comprises entre 40 et 50 $\mu g.cm^{-2}.s^{-1}$. Nous remarquons que la vitesse de dissolution diminue légèrement lorsque la teneur en chrome du métal diminue.

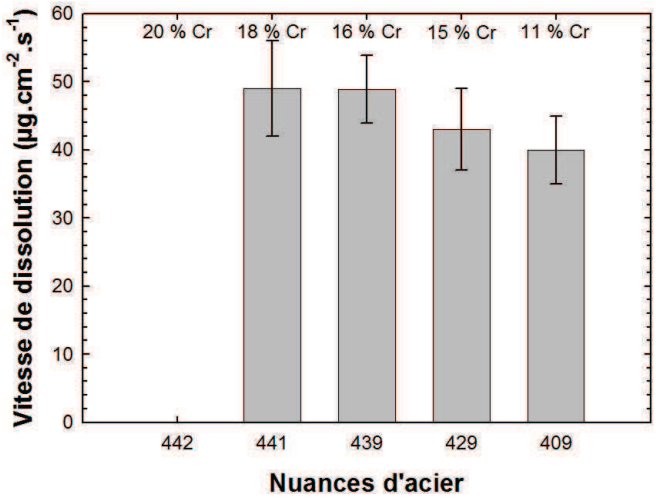

Figure 99. Vitesse de dissolution du métal déduite des pertes de masse. Les nuances sont classées selon leur teneur en chrome décroissante.

En conséquence, le chrome a un effet bénéfique sur la tenue de l'acier en milieu UG3P. Plus la teneur en chrome est élevée et plus la durée d'activation est longue. En revanche, lorsque le film passif est éliminé, le chrome a un effet néfaste sur la vitesse de dissolution du métal.

III.1.3. Qualité de surface après traitement à l'UG3P

Mesure de la brillance

Les mesures de brillance après traitement à l'UG3P sont présentées sur la Figure 100. Ces mesures révèlent qu'une diminution de la teneur en chrome se traduit par une baisse de la brillance de surface. D'autre part, il apparaît que la valeur de brillance reste relativement élevée même pour les plus faibles teneurs en chrome. La brillance ne chute pas en dessous de 15 UB.

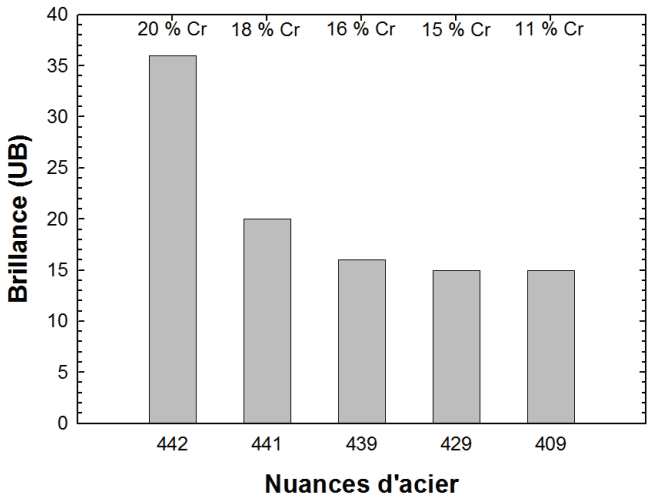

Figure 100. Brillance de surface mesurée après traitement en milieu UG3P. Les nuances sont classées selon leur teneur en chrome décroissante.

Morphologie de surface

La teneur en chrome a une forte influence sur les morphologies de surface après traitement chimique de 30 s en milieu UG3P. La surface de l'acier 20 % Cr ne présente pas les caractéristiques de dégradation (Figure 101 (a)). Sur la surface de l'acier 18 % Cr, seules quelques empreintes sont observées (Figure 101 (b)), alors que pour les teneurs en chrome de 15 et 11 %, des empreintes et des grains attaqués sont mis en évidence.

Les observations morphologiques de la surface des aciers sont en adéquation avec les mesures de brillance et les pertes de masse. La dégradation de la surface est uniquement observée pour les nuances contenant les plus faibles teneurs en chrome.

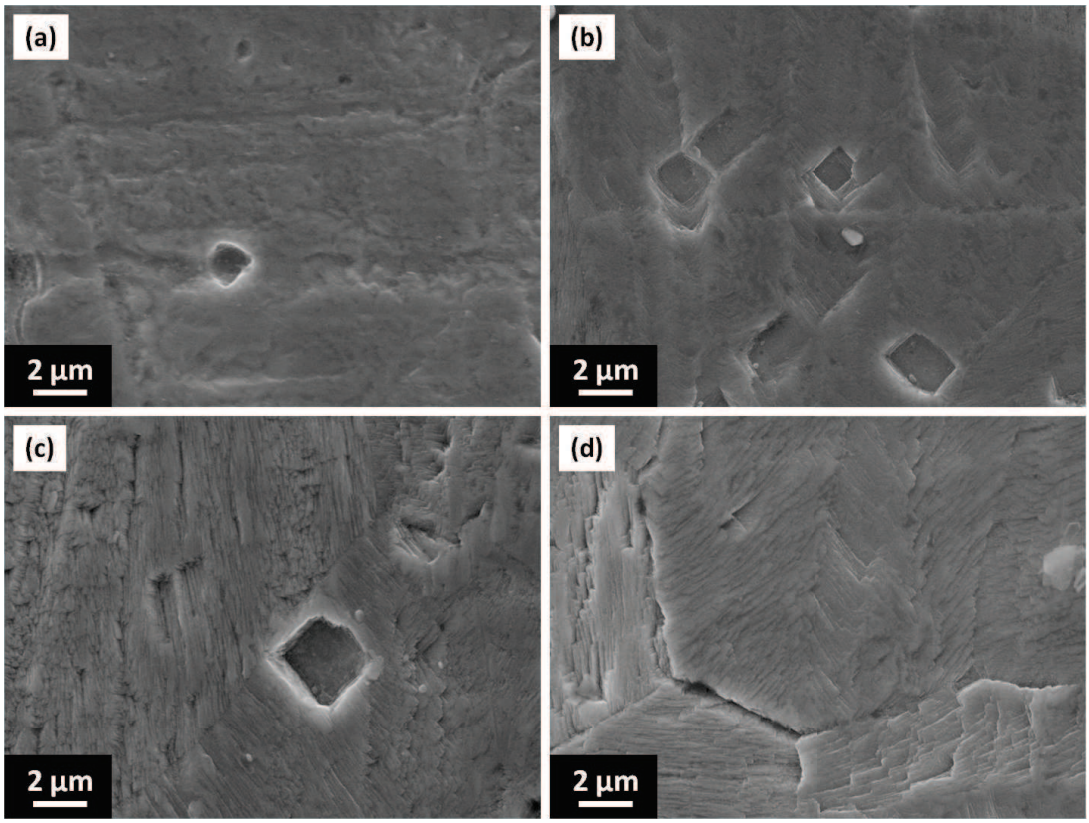

Figure 101. Morphologies MEB (électrons secondaires) de la surface des aciers ferritiques après traitement en milieu UG3P. Acier 20 % Cr en **(a)**, 18 % Cr en **(b)**, 15 % Cr en **(c)** et 11 % Cr en **(b)**.

III.1.4. Bilan

Dans ce paragraphe, nous avons montré que la teneur en chrome est un paramètre qui influe sur la dégradation de surface engendrée par le décapage. Plus la teneur en chrome est élevée, et plus l'acier est résistant en milieu UG3P. Cet effet bénéfique est observé sur les pertes de masse spécifique constatées pendant l'immersion dans la solution d'attaque, ainsi que sur les brillances et les morphologies de surface. L'acier contenant 20 % de chrome ne subit pas de dégradation de sa surface. Cependant, il convient de souligner que l'effet bénéfique du chrome est à relativiser au regard des vitesses de dissolution du métal. En effet, une fois le film passif détruit, les vitesses de dissolution du métal sont d'autant plus grandes que la teneur en chrome de l'acier est élevée.

III.2. Étude de la nuance 441 après recuit

Pour valider les observations précédentes effectuées sur l'influence du chrome, des essais de décapage sont mis en œuvre sur l'acier 441 après recuit. Des échantillons écrouis sont oxydés au FASA entre 1080 et 1120°C ; puis décapés par voie électrolytique en milieu sulfate de sodium et par voie chimique en milieu UG3P.

III.2.1. Comportement de l'acier en milieu sulfate de sodium

Le suivi du décapage électrolytique dans la solution de sulfate de sodium est réalisé par chronopotentiométrie à courant constant. La densité de courant appliquée est de 0,1 $A.cm^{-2}$. La Figure 102 présente l'allure des chronopotentiogrammes enregistrés pour les échantillons recuits aux différentes températures.

En étudiant l'évolution du potentiel en fonction du temps de l'échantillon recuit à 1100°C, nous pouvons identifier trois zones. Dans la première zone, lors de l'application du courant, une élimination préférentielle de la couche d'oxyde riche en chrome se produit. En considérant que la couche est composée uniquement de chromine, l'élimination se déroule par oxydation de Cr(III) en Cr(VI) sous la forme d'ions CrO_4^{2-} et $Cr_2O_7^{2-}$ solubles en solution [20] :

- $Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 10H^+ + CrO_4^{2-} + 6e^-$ [V.1]
- $Cr_2O_3 + 4H_2O \rightarrow 8H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^-$ [V.2]

Lorsque la chromine est remise en solution, il y a une augmentation de la surface réactive. Cette augmentation de surface entre l'électrolyte et la couche d'oxyde entraîne une diminution de la densité de courant réelle qui se traduit, sur le chronopotentiogramme, par une diminution du potentiel pris par l'échantillon.

Après une dizaine de secondes, pour l'échantillon recuit à 1100°C, la dissolution du chrome devient plus difficile, la majorité étant remise en solution. Une augmentation de potentiel est donc requise pour garder la densité de courant constante. Cette augmentation de potentiel correspond à la seconde zone du chronopotentiogramme. Dans ces deux premières zones, ce sont les couples CrO_4^{2-}/Cr_2O_3 et/ou $Cr_2O_7^{2-}/Cr_2O_3$ qui sont mis en jeu.

Dans la troisième zone, le potentiel diminue légèrement et semble atteindre un état quasi stationnaire. Cette stabilisation se traduit au niveau de l'électrode de travail par un dégagement gazeux correspondant à l'oxydation de l'eau sous la forme de dioxygène. Cette réaction indique que l'élimination des oxydes de chrome est achevée. Dans les conditions de décapage mises en œuvre (concentration, température, pH) la silice et le substrat ne sont pas attaqués par la solution de sulfate de sodium [20]. Le couple mis en jeu dans cette dernière zone est donc : O_2/H_2O.

La température de recuit affecte les durées des deux premières zones qui s'amoindrissent lorsque la température diminue. La première zone n'est d'ailleurs pas observée pour la température de 1080°C. Il y a deux raisons à cela, l'épaisseur de la couche et son enrichissement en chrome.

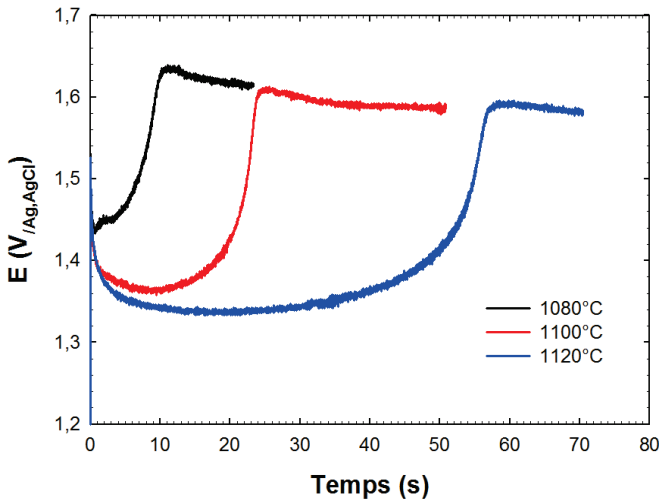

Figure 102. Chronopotentiogrammes de l'acier 441 recuit à 1080, 1100 et 1120°C

À partir de ces chronopotentiogrammes, nous pouvons estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde riche en chrome à l'aide de la loi de Faraday, qui s'exprime lorsque le courant est constant :

- $\Delta n_i = \frac{\nu_i}{\nu_{e^-}.\mathcal{F}} . i . S . \Delta t$ [V.3]

Dans cette expression, ν_i et ν_{e^-} représente respectivement les coefficients stœchiométriques de l'espèce i et des électrons mis en jeux dans la réaction, Δn_i, la variation du nombre de moles de l'espèce i, $\mathcal{F}$, la constante de Faraday, i, la densité de courant (0,1 A.cm^{-2}), S, la surface de l'électrode sur laquelle se produit la réaction, et Δt, la durée de la réaction. En considérant que les réactions V.1 et V.2 se déroulent, nous pouvons en déduire la variation d'épaisseur, notée $\Delta e_{Cr_2O_3}$, de l'électrode suivant l'expression :

- $\Delta e_{Cr_2O_3} = \frac{\nu_i}{\nu_{e^-}.\mathcal{F}} . i . \frac{M_{Cr_2O_3}}{\rho_{Cr_2O_3}} . \Delta t$ [V.4]

Dans l'équation V.4, $M_{Cr_2O_3}$ et $\rho_{Cr_2O_3}$ représente respectivement, la masse molaire et la masse volumique de Cr_2O_3.

Les épaisseurs des couches d'oxyde calculées à l'aide de la loi de Faraday et celles mesurées par SDL (*cf.* Chap. III-I.3.1) sont listées dans le Tableau 17. Les pertes de masses liées au décapage sulfate n'ont pas été mesurées pour des raisons pratiques. Nous nous limiterons donc à comparer les épaisseurs calculées, à l'aide de la formule V.3, et mesurées, par SDL. Il convient de préciser que les épaisseurs déterminées par SDL et lors du décapage n'ont pas été réalisées sur les mêmes échantillons. Cependant, il apparaît clairement que les épaisseurs calculées lors du décapage sont inférieures à celles mesurées par SDL. En effet, le décapage électrolytique en milieu sulfate de sodium ne permet pas un décapage complet de toute la couche d'oxyde. Des oxydes tels que SiO_2 et $NbMO_4$ (M = Ti ou Cr), identifiés lors de la caractérisation des produits d'oxydation (*cf.* Chap. III-I.3) sont insolubles par le traitement en milieu sulfate de sodium.

Tableau 17. Comparaison des épaisseurs de couches d'oxydation formées sur des échantillons recuits au FASA. Les valeurs sont calculées à partir de la loi de Faraday et mesurées par SDL.

Température (°C)	Épaisseur (nm)	
	Calcul	SDL
1000	-	34
1080	55	146
1100	120	193
1120	290	-

III.2.2. Étude des échantillons après décapage électrolytique au sulfate de sodium

Les échantillons après le décapage au sulfate de sodium sont analysés par SDL. L'objectif de cette caractérisation est de mettre en évidence la présence des oxydes non éliminés, et de vérifier la présence d'une zone déchromée dans le substrat. Les profils de concentration des principaux éléments de l'échantillon recuit à 1120°C, sont présentés sur la Figure 103. Les spectres SDL montrent un fort enrichissement en silicium dans la partie externe, lié à la couche de silice. En avant du pic du silicium, un enrichissement en niobium, fer, chrome et titane est observé. Ces enrichissements sont attribués à la présence des protrusions métalliques (*cf.* chap. IV) et probablement de l'oxyde $NbMO_4$. Pour le signal du titane, un enrichissement est également noté dans le substrat. La teneur massique en chrome est uniquement de 8 % massique au niveau de l'interface silice/oxyde. En se déplaçant dans le substrat, le taux de chrome augmente et atteint environ 18 % massique pour une profondeur de 4 µm.

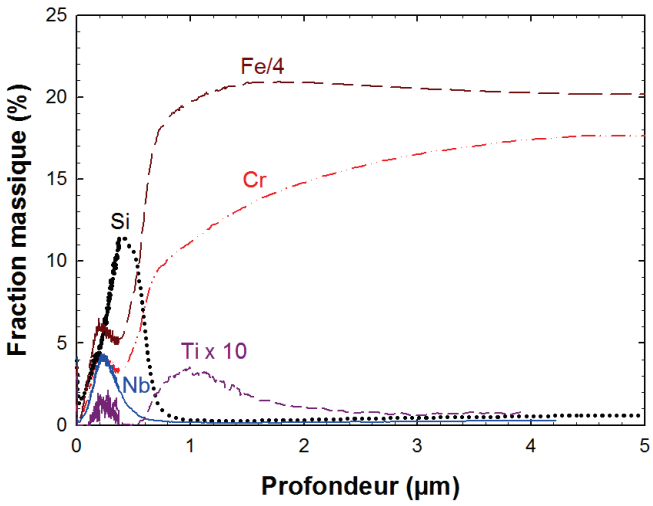

Figure 103. Spectres SDL enregistrés après une oxydation à 1120°C et un décapage en milieu sulfate de sodium. La position de l'interface métal/silice est située à l'intersection des profils du silicium et du chrome.

À plus basse température de recuit (1100 et 1080°C), une zone déchromée est également observée (spectres SDL non présentés). Les teneurs en chrome à l'interface silice/métal sont d'environ 13 et 11 % pour respectivement, les températures de 1080 et 1100°C, alors que, les épaisseurs des zones déchromées sont de 2,8 et 3,4 µm pour ces mêmes températures.

La présence de la zone déchromée est bien mise en évidence sur les échantillons étudiés. Connaissant de manière précise la teneur en chrome des échantillons, nous pouvons effectuer le traitement chimique dans la solution d'UG3P. Le comportement des échantillons est exposé dans le paragraphe suivant.

III.2.3. Comportement de l'acier en milieu UG3P

L'étude du comportement des échantillons en milieu UG3P est mise en œuvre par mesure du potentiel d'abandon. La Figure 104 présente l'évolution du potentiel d'abandon prit par les échantillons lorsqu'ils sont immergés dans la solution d'UG3P. Quelle que soit la température de recuit, le potentiel d'abandon chute de manière très rapide et se stabilise aux alentours de −0,45 V/Ag,AgCl jusqu'à la fin de l'expérience. La durée du domaine d'activation est d'autant plus courte que la température de recuit est élevée. Elle passe de 4 s pour l'échantillon recuit à 1080°C, à la seconde pour celui recuit à 1120°C.

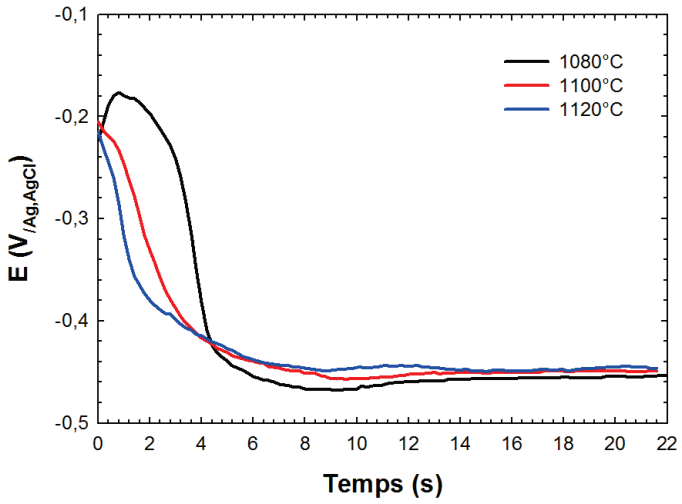

Figure 104. Évolution du potentiel d'abandon des échantillons d'acier 441 avec la durée d'immersion dans la solution d'UG3P.

Nous ne pousserons pas plus loin les investigations sur le comportement de l'acier 441 lors du décapage. Pour poursuivre ces investigations, il serait intéressant d'étudier le comportement d'échantillons recuits à plus basse température (1000°C) et de suivre de manière précise les pertes de masses engendrées par l'immersion en milieu UG3P.

III.2.4. Bilan

L'étude du comportement de la nuance 441 lors du décapage nous a permis d'établir l'existence d'un lien direct entre température de recuit et comportement de l'acier dans la solution d'UG3P. Pour une durée d'oxydation fixe, une hausse de la température de recuit entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La croissance de la couche d'oxyde, riche en chrome, a pour conséquence la formation d'une zone déchromée dans le substrat. Or, il s'avère que l'acier est d'autant moins résistant en milieu UG3P que sa teneur en chrome est faible.

III.3. Discussion

III.3.1. Séquence de décapage

Pour étudier le décapage d'échantillons oxydés, nous avons fait le choix de nous focaliser uniquement sur leurs comportements en milieu UG3P (HF-H_2O_2-Fe^{3+}), après traitement au sulfate de sodium. Le traitement électrolytique au sulfate de sodium est mis en place pour éliminer la chromine, en oxydant le Cr(III) en Cr(VI) selon les réactions V.1 et V.2. Bien que le mécanisme demeure encore méconnu, ce traitement permet d'éliminer en plus de la chromine, la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$, et le spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$. Pour Hilden *et al.*, le spinelle $MnCr_2O_4$ est mis en solution lors du traitement électrolytique au sulfate de sodium [102]. Ces auteurs proposent la réaction suivante :

- $MnCr_2O_4 + 8\ H_2O \rightarrow 2\ HCrO_4^- + MnO_4^- + 14\ H^+ + 11\ e^-$ [V.6]

L'élimination des éventuels résidus d'oxyde et des oxydes insolubles au traitement électrolytique au sulfate de sodium tel que SiO_2 [102], est mise en œuvre par un traitement chimique à l'UG3P. Cette solution est composée d'un mélange HF-H_2O_2-Fe^{3+}. Parmi les réactions survenant lors de l'immersion de l'acier dans cette solution, il convient de citer tout d'abord la réaction des protons sur le métal [20] :

- $2\ H^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + H_2$ [V.7]

Mais également celle des ions ferriques sur le métal [20] :

- $2\ Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3\ Fe^{2+}$ [V.8]

En plus de l'attaque directe du métal, il ne faut pas oublier l'action de l'acide fluorhydrique sur la silice. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'attaque de la silice par l'acide fluorhydrique [103-106]. L'acide fluorhydrique est un acide faible, peu dissocié, il se trouve, en solution, sous la forme d'HF, H^+, F^-, HF_2^- et H_2F_2. L'action de ces espèces sur la silice peut être décrite en deux étapes. La première étape constitue la protonation des groupements Si–O–X (avec X = Si ou H) à l'interface silice/solution selon la réaction :

- $Si–O–X + H^+ \rightarrow Si–O–(H)^+–X$ [V.9]

Lors de la seconde étape, les espèces HF_2^- réagissent avec les groupements $Si–OH^+–X$ suivant la réaction :

- $Si–O–(H)^+–X + HF_2^- \rightarrow Si–F + HO–X + HF$ [V.10]

La présence du peroxyde d'hydrogène dans la solution d'UG3P, permet d'éviter l'appauvrissement de la solution en ions Fe^{3+}. En effet, H_2O_2 est utilisé pour oxyder les ions Fe^{2+} issus de la dissolution du métal en ions Fe^{3+} selon la réaction [20] :

- $H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$ [V.11]

En résumé, l'action de l'UG3P consiste, en une réaction d'oxydoréduction sur le métal de base (fer) et en une réaction acido-basique sur la silice.

III.3.2. Tenue de l'acier lors du décapage

L'étude de nuances à différentes teneurs en chrome a permis de mettre en évidence l'effet du chrome sur le comportement de l'acier dans la solution d'UG3P. Il apparaît clairement que le chrome a un double effet antagoniste sur la tenue de l'acier. Son effet est bénéfique sur la passivation du métal, il permet le maintien du film passif. Mais il est aussi néfaste sur la vitesse de dissolution de l'acier, une fois le film passif détruit. Ces conclusions sont identiques à celles issues de l'étude de nuances ferritiques en milieu acide sulfurique [107].

En ce qui concerne les échantillons oxydés, contrairement à certains auteurs [99, 108], nous avons mis en place un traitement en milieu sulfate de sodium afin d'éliminer les oxydes de chrome (Cr_2O_3, $(Fe,Cr)_2O_3$ et $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$). Suite à cette étape, la surface de l'échantillon possède des oxydes résiduels tels que $NbMO_4$ et SiO_2, ainsi que des protrusions métalliques (*cf.* Chap. IV). Le traitement en milieu sulfate permet donc de limiter la durée d'immersion dans la solution d'UG3P. L'attaque du métal de base a lieu lorsque l'échantillon atteint sa valeur de potentiel d'abandon la plus faible, qui est dans notre cas de −0,45 V/Ag,AgCl.

Dans la solution d'UG3P, le comportement des échantillons d'acier 441, recuits à différentes températures, est similaire à celui observé pour les aciers contenant différentes teneurs en chrome. En mettant en parallèle les évolutions du potentiel d'abandon de l'acier 441 recuit à 1080 et 1120°C avec ceux des aciers 15 et 16 % Cr massique, nous constatons des similitudes en ce qui concerne la chute du potentiel d'abandon. La seule distinction se situe au niveau de la stabilisation du potentiel d'abandon qui est plus élevée pour l'acier 441. Cette distinction est peut être liée à la différence de composition chimique des aciers 15 et 16 % Cr avec la nuance 441. La Figure 105 met en avant la correspondance constatée, au niveau de potentiel d'abandon, entre la teneur en chrome dans le substrat et la température de recuit.

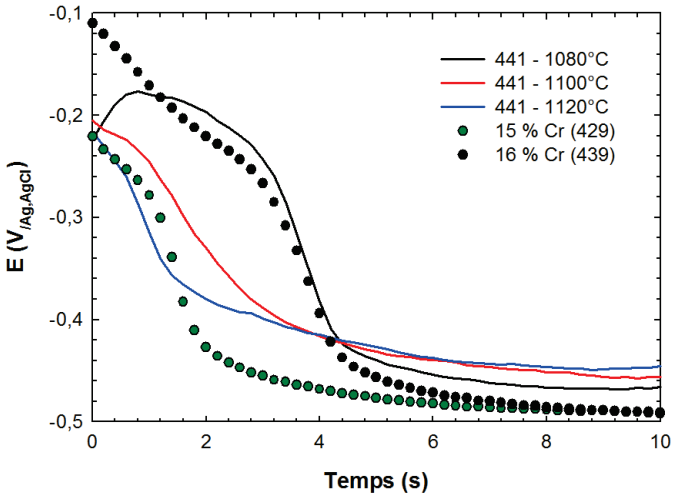

Figure 105. Comparaison de l'évolution des potentiels d'abandon de l'acier 441 recuit à différentes températures et de nuances à différentes teneurs en chrome.

Pour résumer le comportement de l'acier 441 soumis à la solution d'UG3P après traitement en milieu sulfate de sodium, nous devons distinguer deux cas. Le premier, pour les recuits effectués à basse température (1000°C environ) ; et le second, pour les recuits mis en œuvre à haute température (1100°C et plus).

Lors de recuit à haute température, il se forme une couche d'oxyde riche en chrome ainsi qu'un film de silice à l'interface métal/oxyde. La croissance de cette couche entraîne une déchromisation du substrat. La concentration en chrome à l'interface métal/silice peut chuter jusqu'à 8-10 %, et la zone déchromée peut atteindre 5 µm de profondeur. Le traitement électrolytique au sulfate de sodium permet l'élimination de la couche d'oxyde de chrome uniquement. Le décapage en milieu UG3P permet de dissoudre la silice et d'éliminer les oxydes mineurs ou résiduels par attaque du métal. L'attaque du métal déchromé entraîne l'apparition du faciès de dégradation avec une attaque de l'ensemble des grains. Il en résulte une surface possédant une forte rugosité et une faible brillance.

Lorsque les recuits sont menés à basse température, la couche d'oxyde est moins riche en chrome. En conséquence la déchromisation du substrat, en termes d'épaisseur de zone déchromée et de concentration en chrome à l'interface métal/silice, est moins importante. La tenue des échantillons en milieu UG3P en est améliorée. Les surfaces qui en résultent sont de bien meilleures qualités avec des rugosités plus faibles et des brillances plus élevées (20 UB).

III.3.3. Comparaison entre les nuances 441 et 439

Les valeurs de brillances des deux nuances 441 et 439 subissent une chute et une stabilisation lorsque la température de recuit augmente, après les étapes de recuit et décapage. La chute de brillance survient à plus basse température pour la nuance 439. Dans ce chapitre, nous venons de relier la chute de brillance à la déchromisation du substrat. Or, dans le chapitre III, nous avons établi que, pour une même température de recuit (1060°C), la cinétique d'oxydation de l'acier 439 est supérieure à celle de l'acier 441. En conséquence, nous pouvons envisager qu'à température et durée d'oxydation égales, la déchromisation du substrat sera plus marquée pour l'acier 439 par rapport à l'acier 441. Cette dernière remarque reste à vérifier d'un point de vu expérimental.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les conséquences du décapage sur la qualité de surface du produit fini. Des échantillons d'acier écroui : 441 et 439 ont été préalablement recuits au FASA. Les traitements thermiques ont été mis en œuvre pour une durée fixe de 45 s et différentes températures de recuits (980-1150°C).

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la surface après une séquence de décapage classique. Cette séquence reproduit le décapage mis en œuvre sur la ligne industrielle pour l'élimination de la couche d'oxyde formée lors du recuit de la nuance 441 pendant 45 s à 1070°C. Nous avons mis en évidence une perte de brillance de l'échantillon. Cette perte est d'autant plus prononcée que la température de recuit est élevée. La perte de brillance s'explique par la morphologie l'attaque des grains. Cette attaque se présente sous la forme d'un nano-feuilletage.

Bien, que l'acier 439 subisse une perte de brillance lorsque la température de recuit augmente, cette nuance ne pose pas de problème de qualité contrairement à la nuance 441. À la température à laquelle est recuite la nuance 439, la brillance après décapage est supérieure au seuil de brillance critique requise industriellement.

L'origine de la dégradation s'explique par l'apparition d'une zone déchromée dans le substrat lors de la formation de la couche d'oxyde. À l'aide de nuances à différentes teneurs en chrome, il a pu être établi qu'il existait un lien entre la perte de brillance et la déchromisation du substrat.

Nous avons mis en évidence que la perte de brillance de l'acier 441 après les étapes de recuit et décapage est due à la croissance de la couche d'oxyde qui entraîne la formation d'une zone déchromée dans le substrat. Cependant, nous n'avons pas établi l'origine de la morphologie nano-feuilletée des grains attaqués. En d'autres termes, pourquoi l'attaque du métal déchromé par la solution d'UG3P entraîne l'attaque des grains sous la forme d'un nano-feuilletage ? Cette morphologie particulière demeure inexpliquée.

CHAPITRE VI. SYNTHESE DES TRAVAUX ET LEVIERS INDUSTRIELS

Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse des travaux menés sur le comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés et bistabilisés lors du recuit et du décapage. Dans un second temps, nous discuterons des leviers industriels à mettre en œuvre pour maitriser la qualité de surface du produit fini.

I. Comportement de l'acier lors du recuit et du décapage

Pour résumer le comportement des aciers ferritiques inoxydables, nous distinguons les recuits effectués à basse température (1000°C) et les recuits mis en œuvre à haute température (1100°C) ; et cela pour les aciers 441 et 439.

I.1. Cas de l'acier 441

I.1.1. Recuit à basse température (1000°C)

Lors du recuit de l'acier 441 à 1000°C, la couche d'oxyde formée, de fine épaisseur (30 - 40 nm), se compose principalement de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ riche en fer. Des précipités de silice sont présents au niveau de l'interface métal/oxyde. De plus, au niveau de cette interface, aucune protrusion n'est observée. La formation de la couche d'oxyde entraîne la présence d'une zone déchromée peu profonde dans le métal sous-jacent. Lors du décapage, le traitement électrolytique en milieu sulfate de sodium permet d'éliminer $(Fe,Cr)_2O_3$. Le traitement par voie chimique à l'UG3P entraîne l'attaque des précipités de silice et du métal au niveau de la zone faiblement déchromée. Il en résulte une surface où seulement peu de grains sont attaqués. La brillance de l'échantillon est alors élevée.

I.1.2. Recuit à haute température (1100°C)

Pour les recuits à haute température, le comportement de l'acier lors du recuit et du décapage est sensiblement différent. Un scénario possible de ce comportement est présenté sur la Figure 106. Le métal écroui est recristallisé par un recuit haute température de 45 s, sous atmosphère oxydante. Initialement, il se forme une couche d'oxyde très riche en fer. Le front d'oxydation à l'interface métal/oxyde est ondulé (Figure 106 (b)). Pour cette température de recuit, la couche d'oxyde est en compression et le métal flue. La combinaison de ces propriétés mécaniques du métal et de l'oxyde entraîne l'apparition d'un gradient de pression hydrostatique dans la couche d'oxyde. Ce gradient de pression favorise la diffusion de l'oxygène vers le bas de l'ondulation, permettant la formation de la silice à cet endroit précis (Figures 106 (b) et (c)). L'augmentation de la durée d'oxydation se traduit par la croissance latérale de la silice et par une évolution de la composition de la couche d'oxyde (Figures 106 (c) et (d)). La couche d'oxyde s'enrichit en chrome, de plus, il y a croissance de deux oxydes, $NbMO_4$ (M = Ti ou Nb) à l'interface métal/oxyde et $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ en surface. En fin de recuit, la couche d'oxyde est duplex, avec dans la partie externe la présence du spinelle $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$, et dans la partie interne la présence de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$ riche en chrome (Figure 106 (d)). La formation de la couche d'oxyde riche en chrome entraîne l'apparition d'une zone déchromée dans le métal. À la différence des recuits menés à basse température, la concentration en chrome à l'interface métal/silice est plus faible et la zone déchromée est plus épaisse.

Le décapage de la couche d'oxyde par voie électrolytique en milieu sulfate de sodium entraîne l'élimination de $(Fe,Cr)_2O_3$ riche en chrome et de $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ (Figure 106 (e)). Le traitement chimique dans la solution d'UG3P permet d'attaquer la silice ainsi que le métal de base. Suite à ce

traitement, la totalité des grains de la surface est attaquée. Les grains du métal possèdent alors une morphologie nano-feuilletée (Figure 106 (f)). La rugosité à l'échelle du grain liée à cette morphologie particulière entraîne une réflexion de la lumière suivant différentes directions et donc une perte de brillance de l'acier.

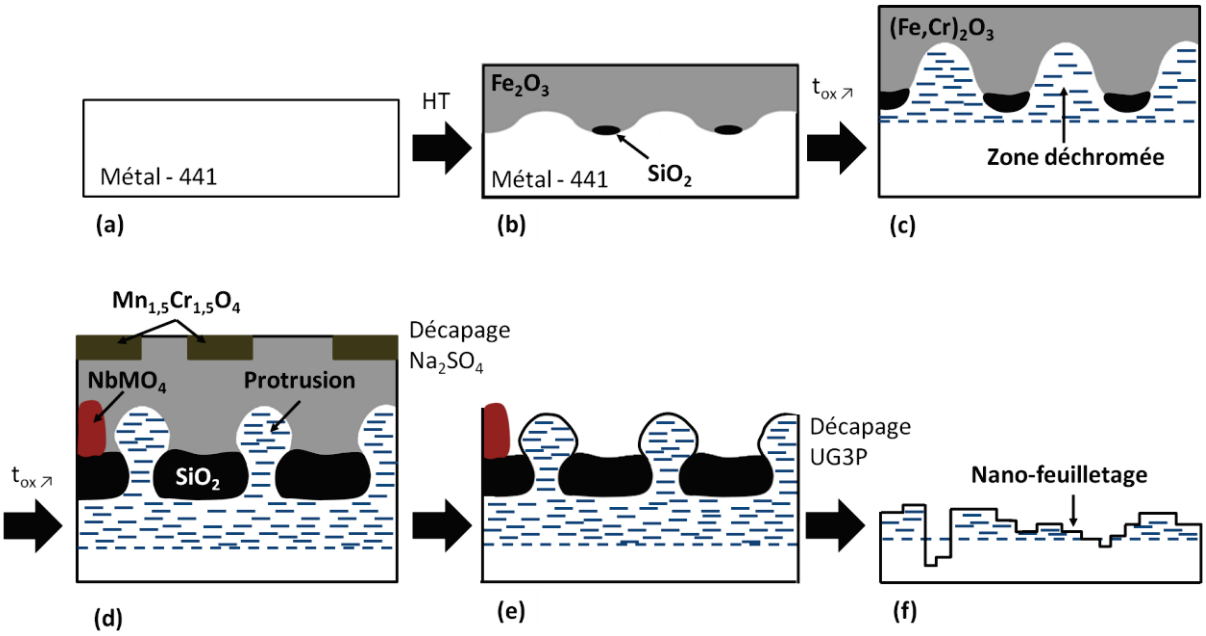

Figure 106. Scénario du comportement de l'acier 441 lors du recuit haute température (**b**, **c**, **d**) et du décapage (**e**, **f**).

I.2. Cas de l'acier 439

Le comportement de l'acier 439 se différencie de l'acier 441 sur plusieurs points. Tout d'abord, la cinétique d'oxydation de l'acier 439 est plus élevée. La couche d'oxyde formée sur l'acier 439 sera plus enrichie en chrome que sur l'acier 441, à durée d'oxydation équivalente. Au niveau de l'interface métal/oxyde, des protrusions sont observées, après oxydation au FASA, aussi bien pour les basses que pour les hautes températures (à 1000 et 1100°C).

Compte tenu de l'enrichissement plus précoce de la couche d'oxyde en chrome, nous pouvons envisager que la déchromisation du métal sur l'acier 439 sera plus importante que sur l'acier 441. Cette hypothèse explique pourquoi, la chute de brillance de l'acier 439 est mise en évidence pour des températures de recuit plus basses.

I.3. Lien entre les protrusions et la dégradation de surface

Au cours de ces travaux, nous n'avons pas mis en évidence de lien direct entre les protrusions et la dégradation de l'acier. Cependant, nous avons établi que la température de recuit a une influence sur la dégradation de l'acier, mais aussi sur la formation des protrusions. La dégradation provient de la déchromisation du métal (*cf.* Chap. V) ; et la formation des protrusions, de la précipitation de la silice

(*cf.* Chap. IV). Est-il possible d'envisager que les protrusions aient une quelconque influence sur la déchromisation du substrat et donc sur la dégradation de l'acier ?

Il est difficile de répondre à cette question. Toutefois, un point particulier semble relier ces deux phénomènes : la présence de silice à l'interface métal/oxyde. Il est admis dans la littérature que la couche de silice formée à l'interface métal/oxyde agit comme une barrière de diffusion des cations métalliques, entraînant ainsi une diminution de la cinétique d'oxydation [1]. D'ailleurs, nous avons vérifié cet effet sur les gains de masse mesurés lors de l'oxydation entre 60 et 250 s de coulées de laboratoire Fe-18Cr, contenant différentes teneurs en silicium (0,3 et 0,6 % massique). Pour une durée de 60 s, les gains de masse des deux aciers sont relativement proches (*cf.* Chap. III-II.2), lorsque la durée augmente, le gain de masse est d'autant plus important que la teneur en silicium est faible. Toutefois, nous devons rester prudents, car nous n'avons pas de données sur les gains de masse pour des durées d'oxydation inférieures à 60 s c'est-à-dire, proches des recuits industriels.

Pour des oxydations de courtes durées, au niveau de l'interface métal/oxyde, la silice ne forme pas une couche continue et des protrusions métalliques localisées dans la couche d'oxyde sont présentes. Nous pouvons émettre l'hypothèse suivante : la présence de protrusions permet d'augmenter la surface de contact entre le métal et l'oxyde, ce qui facilite ainsi la déchromisation du substrat. Cette hypothèse s'appuie sur une étude menée pour le recuit industriel de l'acier austénitique 304. Cette étude montre qu'une augmentation de la teneur en silicium entraîne une déchromisation plus importante du métal [101].

II. Leviers industriels

Comment limiter la perte de brillance de l'acier après les étapes de recuit et décapage ? Dans ce paragraphe, nous nous proposons de discuter des possibilités dont nous disposons pour maîtriser les propriétés esthétiques de l'acier (limiter la perte de brillance). Suite aux travaux menés au cours de cette thèse, il apparaît que maintenir une brillance élevée après décapage nécessite de limiter la déchromisation du métal sous-jacent à la couche d'oxyde. Pour cela, nous pouvons jouer sur les paramètres du recuit, ou sur la composition de l'acier. L'influence de ces paramètres est discutée dans la suite de cette partie.

II.1. Paramètres du recuit de type industriel

II.1.1. Température du recuit

Nous avons établi que, dans les conditions du recuit industriel, la température influait sur la déchromisation du métal et en conséquence, sur la brillance du produit fini. Plus la température de recuit est élevée et plus la brillance de l'acier est faible. Cette remarque n'est valable que pour des températures inférieures à 1080°C pour l'acier 441, et à 1040°C pour l'acier 439. En effet, au-delà de ces températures, les brillances se stabilisent aux alentours de valeurs faibles, comprises entre 5 et 7 UB. À la température de recuit industriel de l'acier 441, la brillance est inférieure à la valeur critique (20 UB), ce qui n'est pas le cas de l'acier 439. L'acier 441 est recuit à 1070°C alors que, l'acier 439, n'est recuit qu'à 980°C. Une diminution de la température de recuit de l'acier 441 n'est cependant pas envisageable d'un point de vue industriel. La température de 1070°C est imposée par des critères purement métallurgiques : taille de grain, précipitation dans l'acier…

II.1.2. Atmosphère du recuit

Nous avons vu que l'atmosphère pouvait avoir une influence sur la composition de la couche d'oxyde et plus particulièrement sur l'enrichissement en chrome de la solution solide $(Fe,Cr)_2O_3$. Les travaux menés au FTC ont montré qu'à durée et température égales, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère ($O_2/H_2O/CO_2/N_2$ ou H_2O/N_2) entraîne la formation d'une couche d'oxyde riche en fer. Alors que, pour l'atmosphère sèche (O_2/N_2), la couche d'oxyde est riche en chrome. Ces remarques ne sont valables que pour les plus courtes durées d'oxydation (30-45 s). Ces observations laissent penser que pour limiter la déchromisation du métal, il suffit d'augmenter la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère. Cette remarque est à relativiser, car, au FASA, aucun test n'a été effectué sur l'effet de l'atmosphère, dans le but de confirmer que la couche d'oxyde est plus riche en fer lorsque la vapeur d'eau est présente. De plus, nous n'avons pas étudié l'influence du taux d'aération sur la composition de la couche d'oxyde et sur la déchromisation du métal. Le taux d'aération permet de faire varier la composition de l'atmosphère en modifiant le rapport O_2/H_2O. Une diminution du taux d'aération, fixé à 1,2 pour ces travaux, permettrait d'augmenter la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère au détriment du dioxygène (*cf.* Chap. I-II.2.1). Cependant, faire varier le taux d'aération ne nous offre que peu de possibilités, car celui-ci doit toujours être strictement supérieur à un, afin d'éviter la présence de monoxyde de carbone.

II.2. Composition de l'acier

Plusieurs possibilités s'offrent à nous pour jouer sur la composition de l'acier. Nous pouvons envisager de faire varier soit la teneur en chrome, soit la teneur en silicium.

II.2.1. Teneur en chrome

Nous avons mis en évidence que la formation de la couche d'oxyde entraîne l'apparition d'une zone déchromée dans le métal. Cette zone déchromée est responsable de la mauvaise tenue de l'acier en milieu UG3P. Il est donc nécessaire que la teneur en chrome reste suffisamment élevée dans la partie déchromée du métal pour assurer une bonne tenue de l'acier lors du décapage. Une augmentation de la teneur en chrome dans l'acier permettrait de maintenir une teneur en chrome suffisamment élevée, au niveau de l'interface métal/silice, malgré la déchromisation du métal.

Cette possibilité reste à discuter en termes de coûts de production de la nuance. La seconde possibilité consiste à faire varier la teneur en silicium.

II.2.2. Teneur en silicium

En considérant que dans les conditions du recuit industriel, l'interface métal/oxyde est composée d'une couche discontinue de silice et de protrusions, nous pouvons envisager que pour une même température et une même durée d'oxydation, plus la teneur en silicium est élevée, et plus les protrusions se trouvent à un stade avancé. Si nous supposons que notre hypothèse émise, concernant un lien éventuel entre les protrusions et la déchromisation du métal, est vérifiée. Alors, une diminution de la teneur en silicium dans l'acier permettrait d'améliorer la brillance en limitant la déchromisation du métal. Ce scénario, sur l'effet du silicium, est illustré par la Figure 107. Nous devons fortement insister sur le caractère hypothétique de ce scénario, qui pour l'heure n'a pas été vérifié.

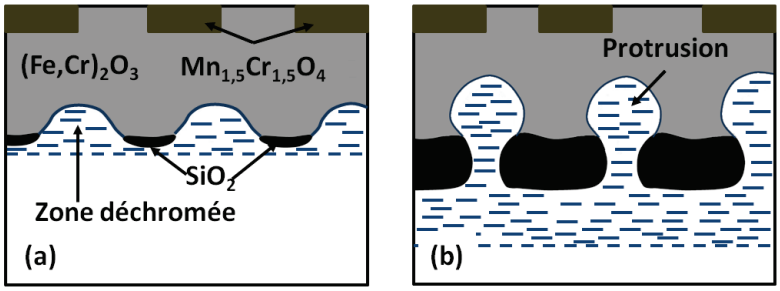

Figure 107. Scénario possible de l'effet du silicium sur l'interface métal/oxyde formé à température et durée d'oxydation égales. Acier à faible teneur en silicium en **(a)**, et à forte teneur en silicium en **(b)**.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait le point sur le mécanisme survenant lors du recuit et du décapage qui conduisent à une perte de brillance de l'acier. Plusieurs leviers industriels ont été proposés avec pour objectif de maîtriser la qualité de l'acier. Ces leviers : composition de l'atmosphère, diminution de la teneur en silicium ne restent que des hypothèses qui mériteraient d'être approfondies.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

-

REFERENCES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse menés au laboratoire SIMaP à Grenoble en collaboration avec le centre de recherche d'Aperam à Isbergues ont été consacrés à l'étude du comportement d'aciers inoxydables ferritiques stabilisés ou bistabilisés lors du procédé de fabrication. Nous nous sommes intéressés aux étapes de recuit et de décapage mises en œuvre après le laminage à froid. Contrairement à la plupart des études menées sur l'oxydation à haute température des aciers, il ne s'agissait pas d'étudier la durabilité de ces matériaux dans leurs environnements d'utilisation, mais d'optimiser leur fabrication sur la ligne industrielle. L'optimisation des étapes de recuit et de décapage est indispensable pour maîtriser la qualité de surface du produit fini. Dans cette thèse, nous nous sommes attachés à comprendre quelles étaient les conséquences du recuit et du décapage sur la qualité de surface des aciers inoxydables ferritiques.

Ces travaux nous ont permis d'avancer sur des points techniques et scientifiques aussi bien au laboratoire SIMaP qu'au centre de recherche d'Aperam.

Concernant les points techniques chez Aperam, nous pouvons mentionner qu'au cours de cette thèse, nous avons notamment optimisé un four à lampe (FASA) dans les conditions du recuit industriel. Il nous a été possible, à l'aide de ce four, de reproduire les vitesses de montée en température de l'acier sur la ligne industrielle, ce qui constitue une avancée considérable. Au laboratoire SIMaP, en lien avec le CMTC[12], l'innovation technique principale de ce travail de thèse correspond sans doute à la possibilité nouvelle d'effectuer des reconstructions tridimensionnelles de l'interface métal/oxyde d'aciers oxydés. Ces reconstructions ont été rendues possibles par la maîtrise d'un nouveau microscope électronique à balayage équipé d'une colonne à effet de champ, couplé à une sonde ionique focalisée.

En termes de résultats scientifiques, ces travaux ont permis pour Aperam, de compléter la base de connaissances du comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors du recuit oxydant et lors du décapage. Ainsi, nous avons déterminé l'origine de la dégradation de la qualité de surface et proposé une série de leviers industriels afin d'éviter ce phénomène. Ces propositions devront cependant être validées par des travaux futurs que nous mentionnerons par la suite. Pour le laboratoire SIMaP, en ce qui concerne les résultats scientifiques, nous avons approfondi les connaissances déjà acquises sur l'oxydation des aciers inoxydables ferritiques lors de thèses antérieures, en nous intéressant aux très courtes durées d'oxydation, et à l'influence des stabilisants : titane et niobium. D'autre part, nous avons étudié la morphologie originale de l'interface métal/oxyde formée dans les conditions du recuit industriel. Cette morphologie se caractérise par la présence de protrusions métalliques localisées dans la couche d'oxyde riche en chrome. Pour l'étude de ce phénomène, nous avons initié au sein du laboratoire, une collaboration avec les mécaniciens spécialistes des interfaces.

[12] Consortium des Moyens Technologiques Communs

L'objectif est ici, par des calculs numériques et la modélisation, d'appuyer nos observations expérimentales, et de proposer un mécanisme de formation des protrusions.

À l'issue de cette thèse, plusieurs points pourraient être approfondis et complétés. Tout d'abord, nous avons mis en évidence que la perte de qualité de surface de l'acier était liée à une morphologie nano-feuilletée des grains du métal qui entraîne une rugosité. Des questions demeurent sur cette morphologie. Nous avons établi que la déchromisation du substrat, lors de l'immersion de l'échantillon en milieu UG3P, est à l'origine de cette morphologie.

De plus, pour l'étude du décapage, nous nous sommes focalisés sur le comportement d'aciers à différentes teneurs en chrome dans la solution d'UG3P. Il pourrait être judicieux de compléter ces travaux en étudiant le comportement de ces mêmes aciers, en milieu acide sulfurique.

Enfin, l'hypothèse émise sur le lien entre la formation des protrusions et la déchromisation du métal reste à valider. Pour cela, une investigation de l'effet du silicium pourrait être menée pour les courtes durées d'oxydation. Il s'agirait d'étudier des aciers ferritiques à différentes teneurs en silicium et de caractériser après des recuits de type industriel, la croissance de la couche de silice à l'interface métal/oxyde. Deux techniques, à disposition au laboratoire SIMaP, pourraient être mises en œuvre pour cette étude : la photoélectrochimie et de la reconstruction tridimensionnelle par MEB-FEG/FIB.

REFERENCES

[1] G. BAMBA. Influence du silicium sur l'oxydation thermique des aciers inoxydables ferritiques Fe-Cr sous oxygène ou dans la vapeur d'eau. *Thèse INPG, Grenoble*. **2006.**

[2] S. CHANDRA-AMBHORN. Reactivity and surface modification of stainless steels used as electric interconnectors in high temperature solid oxide fuel cells. *Thèse Grenoble-INP, Grenoble*. **2006.**

[3] S. HENRY. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du chrome et de quelques aciers inoxydables stabilisés. *Thèse INPG, Grenoble*. **2000.**

[4] J. MOUGIN. Tenue mécanique de couches d'oxyde thermique générées sur le chrome et sur quelques aciers inoxydables ferritiques: étude des contraintes et de l'adhérence. *Thèse INPG, Grenoble*. **2001.**

[5] F. TOSCAN. Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur aciers inoxydables. *Thèse INPG, Grenoble*. **2004.**

[6] P. PROMDIREK. Reactivity of ferritic stainless steels used as electric interconnectors in biogas-fuelled solid oxide fuel cells. *Thèse cotutelle Université de Grenoble - Université Chulalongkorn de Bangkok*. **2010.**

[7] B. BAROUX. Les aciers inoxydables ferritiques à 17% Cr. Dans : Les Aciers Inoxydables, P. Lacombe, B. Baroux et G. Béranger. *Editions de Pysique*. **1990**.

[8] N. FUJITA, H. BHADESHIA, M. KIKUCHI. Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 12 (2), **2004**, p. 273-284.

[9] J. LAIGO, F. CHASSAGNE. Etude biliographique sur l'influence des stabilisants sur la microstructure et le comportement mécanique des aciers inoxydables ferritiques. *Note Technique n°2477, ArcelorMittal*, **2009**.

[10] A. MALFLIET, F. VERHAEGHE, F. CHASSAGNE, J. MITHIEUX, B. BLANPAIN, P. WOLLANTS. Precipitation in Fe–15Cr–1Nb alloys after oxygenation. *Acta Materialia*, 58 (11), **2010**, p. 3832-3841.

[11] N. FUJITA, K. OHMURA, M. KIKUCHI, T. SUZUKI, S. FUNAKI, I. HIROSHIGE. Effect of Nb on high-temperature properties for ferritic stainless steel. *Scripta Materialia*, 35 (6), **1996**, p. 705-710.

[12] P.D. JABLONSKI, C.J. COWEN, J.S. SEARS. Exploration of alloy 441 chemistry for solid oxide fuel cell interconnect application. *Journal of Power Sources*, 195 (3), **2010**, p. 813-820.

[13] J.D. GATES, R.A. JAGO. Effect of nitrogen contamination on intergranular corrosion of stabilized ferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 3 (6), **1987**, p. 450-454.

[14] W. GORDON, A. VAN BENNEKOM. Review of stabilisation of ferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 12, **1996**, p. 126-131.

[15] A.J. DEARDO. Fundamental metallurgy of niobium in steel. Dans : Niobium: Science & Technology. *Niobium 2001 Ltd*. **2001.**

[16] M. MANTEL, B. BAROUX, J. RAGOT, P. CHEMELLE. Effect of the microstructure of some stabilized 17 percent Cr stainless-steels on their creep and oxidation resistance - Role of Zr and Nb additions. *Memoires Et Etudes Scientifiques De La Revue De Metallurgie*, 87 (10), **1990**, p. 637-648.

[17] J. MALINGRIAUX, P. MORLEGHEM. The new continuous cold rolling and annealing line of Ugine at Isbergues (France). *Revue de Métallurgie*, 97 (10), **2000**, p. 1177-1185.

[18] A. DESSIS. Formation Stainless Steels - Part 2 - Procédés. **2011**.

[19] E. PERTHUIS. La combustion industrielle. *Editions Technip*. **1983.**

[20] S. MARTOIA. Décapage final des ferritiques stabilisés, synthèse biliographique. *Note Technique n°1681, AreclorMittal* **2007**.

[21] S. CHEVALIER. Coût de la corrosion : une approche macro-économique et métallurgique. Dans : Corrosion et protection des matériaux à haute température, F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, L. Marchetti, L. Martinelli, R. Molins, S. Perrin, F. Rouillard. *Presses des Mines*. **2011**.

[22] L. ANTONI, B. BAROUX. Cyclic oxidation behaviour of stainless steels. Application to the automotive exhaust lines. *Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques*, 99 (2), **2002**, p. 177-188.

[23] J. RUFNER, P. GANNON, P. WHITE, M. DEIBERT, S. TEINTZE, R. SMITH, H. CHEN. Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800°C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (4), **2008**, p. 1392-1398.

[24] Z.G. YANG, G.G. XIA, P. SINGH, J.W. STEVENSON. Effects of water vapor on oxidation behavior of ferritic stainless steels under solid oxide fuel cell interconnect exposure conditions. *Solid State Ionics*, 176 (17-18), **2005**, p. 1495-1503.

[25] Z.G. YANG, G.G. XIA, C.M. WANG, Z.M. NIE, J. TEMPLETON, J.W. STEVENSON, P. SINGH. Investigation of iron-chromium-niobium-titanium ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications. *Journal of Power Sources*, 183 (2), **2008**, p. 660-667.

[26] T. HORITA, H. KISHIMOTO, K. YAMAJI, Y.P. XIONG, N. SAKAI, M.E. BRITO, H. YOKOKAWA. Evaluation of Laves-phase forming Fe-Cr alloy for SOFC interconnects in reducing atmosphere. *Journal of Power Sources*, 176 (1), **2008**, p. 54-61.

[27] C. ISSARTEL, H. BUSCAIL, E. CAUDRON, R. CUEFF, F. RIFFARD, S. EL MESSKI, N. KARIMI, L. ANTONI. Effects of titanium and niobium of ferrite steel oxidation at 950°C *Journal De Physique Iv*, 118, **2004**, p. 323-331.

[28] L. NIETO HIERRO, V. ROHR, P. ENNIS, M. SCHÃ¼TZE, W. QUADAKKERS. Steam oxidation and its potential effects on creep strength of power station materials. *Materials and Corrosion*, 56 (12), **2005**, p. 890-896.

[29] J. FROITZHEIM, G.H. MEIER, L. NIEWOLAK, P. ENNIS, H. HATTENDORF, L. SINGHEISER, W.J. QUADAKKERS. Development of high strength ferritic steel for interconnect application in SOFCs. *Journal of Power Sources*, 178 (1), **2008**, p. 163-173.

[30] W.J. QUADAKKERS, P.J. ENNIS, J. ZUREK, M. MICHALIK. Steam oxidation of ferritic steels - laboratory test kinetic data. *Materials at High Temperatures*, 22 (1-2), **2005**, p. 47-60.

[31] P. KOFSTAD. High Temperature Corrosion. *Elsevier Applied Science*. **1988**.

[32] B. CHATTOPADHYAY, G. WOOD. The transient oxidation of alloys. *Oxidation of Metals*, 2 (4), **1970**, p. 373-399.

[33] E. PARK, B. HUNING, M. SPIEGEL. Evolution of near-surface concentration profiles of Cr during annealing of Fe-15Cr polycrystalline alloy. *Applied Surface Science*, 249 (1-4), **2005**, p. 127-138.

[34] I. SAEKI, H. KONNO, R. FURUICHI. The initial oxidation of type 430 stainless steel in O_2-H_2O-N_2 atmospheres at 1273 K. *Corrosion Science*, 38 (1), **1996**, p. 19-31.

[35] I. SAEKI, H. KONNO, R. FURUICHI. Initial oxidation of type 430 stainless steels with 0.09-0.9 Mn in O_2-N_2 atmosphere at 1273 K. *Corrosion Science*, 38 (9), **1996**, p. 1595-1612.

[36] C. BERTHIER, J.M. LAMEILLE, M. LENGLET, D. ABIDA, J. LOPITAUX, E. BEUCHER. Relationship between the presence of alloy elements and growth mechanisms of oxide layers formed on AISI-430 stainless steels - Influence of Mn, Al and Ti. *Materials Science Forum*, 251-254, **1997**, p. 89-96.

[37] S. GONZALES, L. COMBARMOND, M.T. TRAN, Y. WOUTERS, A. GALERIE. Short Term Oxidation of Stainless Steels During Final Annealing. *Materials Science Forum*, 595-598, **2008**, p. 601-610.

[38] C.E.R. CARVALHO, G.M. COSTA, A.B. COTA, E.H. ROSSI. High temperature oxidation behavior of AISI 304 and AISI 430 stainless steels. *Materials Research*, 9 (4), **2006**, p. 393-397.

[39] I. SAEKI, H. KONNO, R. FURUICHI, T. NAKAMURA, K. MABUCHI, M. ITOH. The effect of the oxidation atmosphere on the initial oxidation of type 430 stainless steel at 1273 K. *Corrosion Science*, 40 (2-3), **1998**, p. 191-200.

[40] A. SRISRUAL, S. COINDEAU, A. GALERIE, J.P. PETIT, Y. WOUTERS. Identification by photoelectrochemistry of oxide phases grown during the initial stages of thermal oxidation of AISI 441 ferritic stainless steel in air or in water vapour. *Corrosion Science*, 51 (3), **2009**, p. 562-568.

[41] F. STOTT, F. WEI. Comparison of the effects of small additions of silicon or aluminum on the oxidation of iron-chromium alloys. *Oxidation of Metals*, 31 (5), **1989**, p. 369-391.

[42] 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 (1-2), **1995**, p. 113-145.

[43] A. ATKINSON, J. GARDNER. The diffusion of Fe^{3+} in amorphous SiO_2 and the protective properties of SiO_2 layers. *Corrosion Science*, 21 (1), **1981**, p. 49-58.

[44] L. MIKKELSEN, S. LINDEROTH, J. BILDE-SORENSEN. The effect of silicon addition on the high temperature oxidation of a Fe-Cr alloy. *Materials Science Forum*, 461-464, **2004**, p. 117-122.

[45] T. MOROISHI, H. FUJIKAWA, H. MAKIURA. The effect of carbon, zirconium, niobium and titanium on the oxidation resistance of chromium stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (12), **1979**, p. 2173-2182.

[46] F. TOSCAN, L. ANTONI, Y. WOUTERS, M. DUPEUX, A. GALERIE. Oxidation kinetics and scale spallation of iron-chromium alloys with different titanium contents. *Materials Science Forum*, 461-464, **2004**, p. 705-712.

[47] R. LEVY, M. SAURAT. Revêtements en production industrielle : contrôles spécifiques. *Techniques de l'ingénieur, M 1681*, **2005.**

[48] L. LACOURCELLE. Traitements par voie chimique - Nickelage. *Techniques de l'ingénieur, M 1565*, **1979.**

[49] M.E. NADAL, E.A. THOMPSON. New primary standard for specular gloss measurements. *Journal of Coatings Technology*, 72 (911), **2000**, p. 61-66.

[50] W. JI, M.R. POINTER, R.M. LUO, J. DAKIN. Gloss as an aspect of the measurement of appearance. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, 23 (1), **2006**, p. 22-33.

[51] Y. SATO, S. AKIMOTO. Hydrostatic compression of 4 corundum-type compounds - alpha-Al_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, and alpha-Fe_2O_3. *Journal of Applied Physics*, 50 (8), **1979**, p. 5285-5291.

[52] J. MOUGIN, T. LE BIHAN, G. LUCAZEAU. High-pressure study of Cr_2O_3 obtained by high-temperature oxidation by X-Ray Diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62 (3), **2001**, p. 553-563.

[53] S. COINDEAU. Ingénieur de recherche au laboratoire CMTC de Grenoble. *Communication personnelle*. **2011**.

[54] A.R. DENTON, N.W. ASHCROFT. Vegard's law. *Physical Review A*, 43 (6), **1991**, p. 3161.

[55] D.J. GARDINER, C.J. LITTLETON, K.M. THOMAS, K.N. STRAFFORD. Distribution and characterization of high-temperature air corrosion products on iron chromium-alloys by raman microscopy. *Oxidation of Metals*, 27 (1-2), **1987**, p. 57-72.

[56] K.F. MCCARTY, D.R. BOEHME. A raman-study of the sysems $Fe_{3-x}Cr_xO4$ and $Fe_{2-x}Cr_xO_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 79 (1), **1989**, p. 19-27.

[57] P.Y. HOU, J. AGER, J. MOUGIN, A. GALERIE. Limitations and Advantages of Raman Spectroscopy for the Determination of Oxidation Stresses. *Oxidation of Metals*, 75 (5-6), **2011**, p. 229-245.

[58] R.L. FARROW, R.E. BENNER, A.S. NAGELBERG, P.L. MATTERN. Characterization of surface oxides by Raman-Spectroscopy. *Thin Solid Films*, 73 (2), **1980**, p. 353-358.

[59] C. ISSARTEL, H. BUSCAIL, Y. WANG, R. ROLLAND, M. VILASI, L. ARANDA. Water Vapour Effect on Ferritic 4509 Steel Oxidation Between 800 and 1000 degrees C. *Oxidation of Metals*, 76 (3-4), **2011**, p. 127-147.

[60] P. SARRAZIN, A. GALERIE, J. FOULETIER. Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique. *EDP Sciences*. **2000**.

[61] G. BAMBA, Y. WOUTERS, A. GALERIE, G. BORCHARDT, S. SHIMADA, O. HEINTZ, S. CHEVALIER. Inverse growth transport in thermal chromia scales on Fe-15Cr steels in oxygen and in water vapour and its effect on scale adhesion. *Scripta Materialia*, 57 (8), **2007**, p. 671-674.

[62] J. GONG, Y.M. JIANG, B. DENG, C. ZHONG, D.M. SUN, J. LI. Abnormal Growth Transport in Oxide Scales on Fe-16Cr Steels in Water Vapor. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 40A (11), **2009**, p. 2511-2513.

[63] A. GALERIE, Y. WOUTERS, M. CAILLET. The kinetic behaviour of metals in water vapour at high temperatures: Can general rules be proposed? *Materials Science Forum*, 369-372, **2001**, p. 231-238.

[64] 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*, 21 (4), **2005**, p. 105-112.

[65] D. CAPLAN, M. COHEN. The volatilization of chromium oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 108, **1961**, p. 438.

[66] E.J. OPILA, D.L. MYERS, N.S. JACOBSON, I.M.B. NIELSEN, D.F. JOHNSON, J.K. OLMINSKY, M.D. ALLENDORF. Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of $CrO_2(OH)_2$(g). *Journal of Physical Chemistry A*, 111 (10), **2007**, p. 1971-1980.

[67] D.J. YOUNG, B.A. PINT. Chromium volatilization rates from Cr_2O_3 scales into flowing gases containing water vapor. *Oxidation of Metals*, 66 (3-4), **2006**, p. 137-153.

[68] C. GINDORF, L. SINGHEISER, K. HILPERT. Vaporisation of chromia in humid air. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66 (2-4), **2005**, p. 384-387.

[69] G.R. HOLCOMB, D.E. ALMAN. The effect of manganese additions on the reactive evaporation of chromium in Ni-Cr alloys. *Scripta Materialia*, 54 (10), **2006**, p. 1821-1825.

[70] K. SEGERDAHL, J.E. SVENSSON, L.G. JOHANSSON. The high temperature oxidation of 11% chromium steel: Part II - Influence of flow rate. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 53 (7), **2002**, p. 479-485.

[71] FactSage 6.2. Thermfact and GTT-technologies, **2010**.

[72] L. BERNARD, K. AWITOR, J. BADAUD, O. BONNIN, B. COUPAT, J. FOURNIER, P. VERDIER. Détermination de la pression de vapeur de $HgCl_2$ par la méthode d'effusion de Knudsen. *Journal de Physique III*, 7 (2), **1997**, p. 311-319.

[73] H. BUSCAIL, R. ROLLAND, C. ISSARTEL, F. RABASTE, F. RIFFARD, L. ARANDA, M. VILASI. Effects of water vapour on the oxidation of a nickel-base 625 alloy between 900 and 1,100 degrees C. *Journal of Materials Science*, 46 (18), **2011**, p. 5903-5915.

[74] S. MARTOIA, S. GONZALES. Impact du recuit-décapage final sur la qualité de surface du K41. *Note Technique n°1936, ArcelorMittal*, **2008**.

[75] I. AYUB, F.J. BERRY, C. JOHNSON, D.A. JOHNSON, E.A. MOORE, X.L. REN, H.M. WIDATALLAH. Tin-, titanium-, and magnesium-doped alpha-Cr_2O_3: characterisation and rationalisation of the structures. *Solid State Communications*, 123 (3-4), **2002**, p. 141-145.

[76] E. N'DAH, M.P. HIERRO, K. BORRERO, F.J. PEREZ. Study of the cyclic oxidation resistance of superalloy IN-625: Lifetime predicted by COSP-modelling program. *Oxidation of Metals*, 68 (1-2), **2007**, p. 9-21.

[77] 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*, 461-464, **2004**, p. 839-846.

[78] D. DROUIN, A. COUTURE, R. GAUVIN, P. HOVINGTON, P. HORNY, H. DEMERS. Monte Carlo Simulation of Electron Trajectories in Solids (CASINO), v2. 42. *University of Sherbrooke*, **2002.**

[79] C. BOUDIAS, D. MONCEAU. CaRIne Crystallography 3.1. *DIVERGENT SA, Centre de Transfert*, 60200, **1998.**

[80] http://www.vsg3d.com/avizo/fire. **2011**.

[81] W. RASBAND. ImageJ. US National Institutes of Health, Bethesda, MD. **1997**.

[82] B.A. PINT, I.G. WRIGHT. Oxidation behavior of ODS Fe-Cr alloys. *Oxidation of Metals*, 63 (3-4), **2005**, p. 193-213.

[83] S.H. PARK, Y.Y. LEE, Y.D. LEE, K.Y. KIM. Effect of Si addition on the scale adhesion of 19 Cr-Ti ferritic stainless steel. Dans : Microscopy of Oxidation vol. 3, S.B. NEWCOMB, M.J. BENNETT, *EDS Institue of Materials London*. **1996.**

[84] T. JONSSON, S. CANOVIC, F. LIU, H. ASTEMAN, J.E. SVENSSON, L.G. JOHANSSON, M. HALVARSSON. Microstructural investigation of the effect of water vapour on the oxidation of alloy 353 MA in oxygen at 700 and 900C. *Materials at High Temperatures, 22*, 3 (4), **2005**, p. 231-243.

[85] T. JONSSON, F. LIU, S. CANOVIC, H. ASTEMAN, J.E. SVENSSON, L.G. JOHANSSON, M. HALVARSSON. Influence of $H_2O(g)$ on the oxide microstructure of the stainless steel 353MA at 900 degrees C in oxygen. *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (11), **2007**, p. C603-C610.

[86] F. ROUILLARD. Mécanismes de formation et de destruction de la couche d'oxyde sur un alliage chrominoformeur en milieu HTR. *Thèse ENSM-SE, Saint-Etienne*. **2007.**

[87] J. CHAPOVALOFF. Etude des mécanismes de corrosion de l'Inconel 617 dans le circuit primaire des Réacteurs à Haute Température refroidis par hélium. *Thèse ENSM-SE, Saint-Etienne*. **2009.**

[88] W.J. QUADAKKERS, H. SCHUSTER. Corrosion of high temprature alloys in the primary circuit helium of high temperature gas cooled reactors. Part I: Theoretical background. *Materials and Corrosion*, 36 (4), **1985**, p. 141-150.

[89] A. EVANS, M. HE, J. HUTCHINSON. Effect of interface undulations on the thermal fatigue of thin films and scales on metal substrates. *Acta Materialia*, 45 (9), **1997**, p. 3543-3554.

[90] M.Y. HE, A.G. EVANS, J.W. HUTCHINSON. Effects of morphology on the decohesion of compressed thin films. *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 166 (1), **1998**, p. 19-35.

[91] Abaqus 2010 V6.10 Users' Manuel (3S, Dassault systems). **2010.**

[92] J. ISSARTEL, S. MARTOIA, F. CHARLOT, V. PARRY, G. PARRY, R. ESTEVEZ, Y. WOUTERS. High temperature behaviour of the metal/oxide interface of ferritic stainless steels. *Corrosion Science*, **2012** (DOI: 10.1016/j.corsci.2012.02.02).

[93] S. GOVINDJEE, J.C. SIMO. Coupled stress diffusion - Case-II. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41 (5), **1993**, p. 863-887.

[94] P. SOFRONIS, R. MCMEEKING. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 37 (3), **1989**, p. 317-350.

[95] J.R. NICHOLLS, D.J. HALL, P.F. TORTORELLI. Hardness and modulus measurements on oxide scales. *Materials at High Temperatures*, 12 (2-3), **1994**, p. 141-150.

[96] M. SEO, G. HULTQUIST, C. LEYGRAF, N. SATO. The influence of minor alloying elements (Nb, Ti and Cu) on the corrosion resistivity of ferritic stainless steel in sulfuric acid solution. *Corrosion Science*, 26 (11), **1986**, p. 949-955, 957-960.

[97] L.F. LI, P. CAENEN, J.P. CELIS. Chemical pickling of 304 stainless steel in fluoride- and sulfate-containing acidic electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (9), **2005**, p. B352-B357.

[98] L.A. FERNANDO, D.R. ZAREMSKI. Some fundamental-aspects of annealing and pickling stainless-steels. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 19 (4), **1988**, p. 1083-1100.

[99] W. HOMJABOK, S. PERMPOON, G. LOTHONGKUM. Pickling Behavior of AISI 304 Stainless Steel in Sulfuric and Hydrochloric Acid Solutions. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 20 (2), **2010**, p. 1-6.

[100] F. TOSCAN, A. GALERIE, P.O. SANTACREU. Relation Between Oxidation Kinetics and Chromium Diffusion in Stainless Steels. *Materials Science Forum*, 461-464, **2004**, p. 45-52.

[101] T. MATSUHASHI, H. OKADA, S. KIYA. Effects of Si, Mn contents on the Descalability behavior of the scale of annealed austenitic stainless steels. *Tetsu-to-hagané*, 90 (7), **2004**, p. 487-493.

[102] J. HILDEN, J. VIRTANEN, R. RUOPPA. Mechanism of electrolytic pickling of stainless steels in a neutral sodium sulphate solution. *Materials and Corrosion*, 51 (10), **2000**, p. 728-739.

[103] D.M. KNOTTER. Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (18), **2000**, p. 4345-4351.

[104] K. OSSEO ASARE. Etching kinetics of silicon dioxide in aqueous fluoride solutions: A surface complexation model. *Journal of the Electrochemical Society*, 143, **1996**, p. 1339.

[105] A. MITRA, J.D. RIMSTIDT. Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (23), **2009**, p. 7045-7059.

[106] D.J. MONK, D.S. SOANE, R.T. HOWE. A review of the chemical-reaction mechanism and kinetics for hydrofluoric-acid etching of silicon dioxide for surface micromaching applications. *Thin Solid Films*, 232 (1), **1993**, p. 1-12.

[107] L. PEGUET, A. GAUGAIN. Caractérisation de la résistance à la corrosion généralisée de la gamme ferritique et des nuances austénitiques 18-9E et 18-11ML en milieu H_2SO_4. *Note Technique n°1444, Ugine & ALZ* **2006**.

[108] L.F. LI, P. CAENEN, M. DAERDEN, D. VAES, G. MEERS, C. DHONDT, J.P. CELIS. Mechanism of single and multiple step pickling of 304 stainless steel in acid electrolytes. *Corrosion Science*, 47 (5), **2005**, p. 1307-1324.

ANNEXES

A. Cycle thermique au FASA 173

B. Calcul d'équivalence : gain de masse – épaisseur 175

C. Perte de masse liée à l'évaporation de la chromine 177

A. Cycle thermique au FASA

Les cycles thermiques mis en œuvre au FASA se composent de quatre segments de montée en température et un dernier segment pour la redescente à température ambiante. Le Tableau 18 répertorie les températures de consigne et les vitesses de montée en température pour les recuits de l'acier 439 à 980, 1070 et 1115°C.

Tableau 18. Températures de consigne et vitesses de montée en température pour les recuits de l'acier 439 à 980, 1070 et 1115°C.

Temps (s)	Recuit à 980°C		Recuit à 1070°C		Recuit à 1115°C	
	Température (°C)	Vitesse (°C.s^{-1})	Température (°C)	Vitesse (°C.s^{-1})	Température (°C)	Vitesse (°C.s^{-1})
0	20	-	20	-	20	-
20	540	26	600	29	630	30,5
30	740	20	810	21	855	22,5
41	930	17,3	1010	18,2	1060	18,6
45	975	11,25	1070	15	1130	17,5
46	20	-	20	-	20	-

Les évolutions de la température en fonction du temps, pour ces différents cycles, sont reportées sur les Figures 108, 109 et 110. La température mesurée en début de recuit correspond à la température de l'échantillon placé dans le four, avant le démarrage des lampes IR, soit 80°C (température du caisson chauffant).

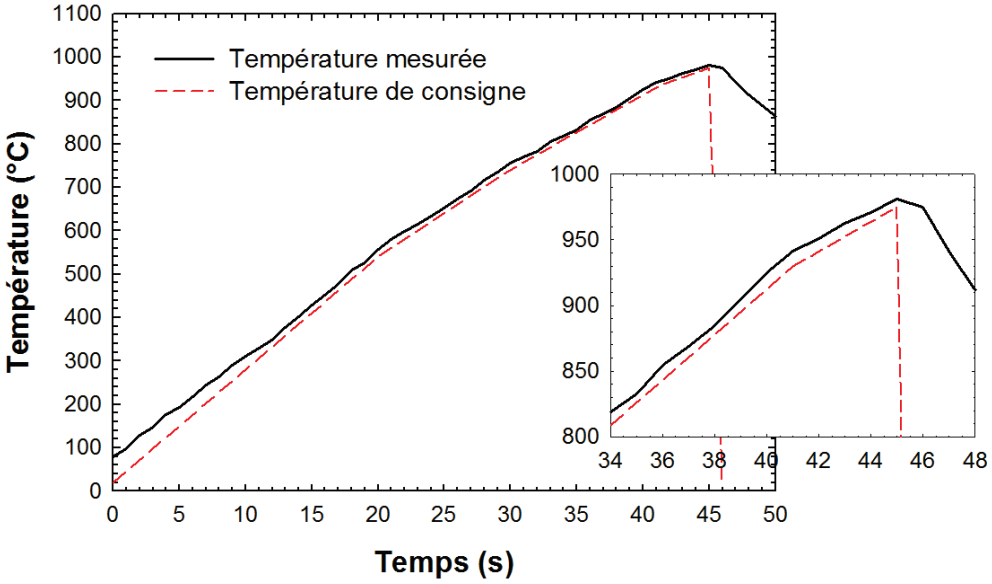

Figure 108. Température d'un échantillon d'acier 439 recuit au FASA à 980°C.

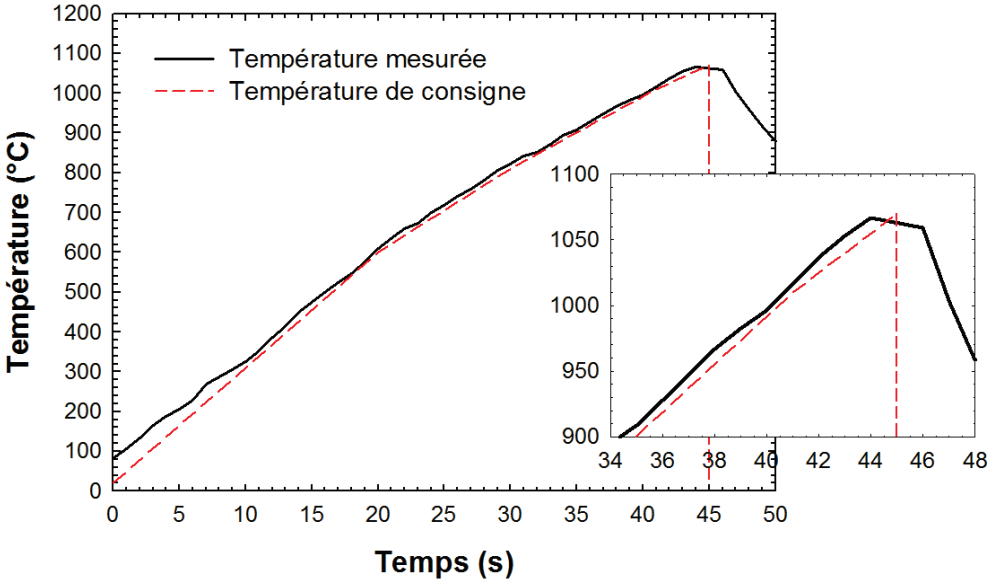

Figure 109. Température d'un échantillon d'acier 439 recuit au FASA à 1070°C.

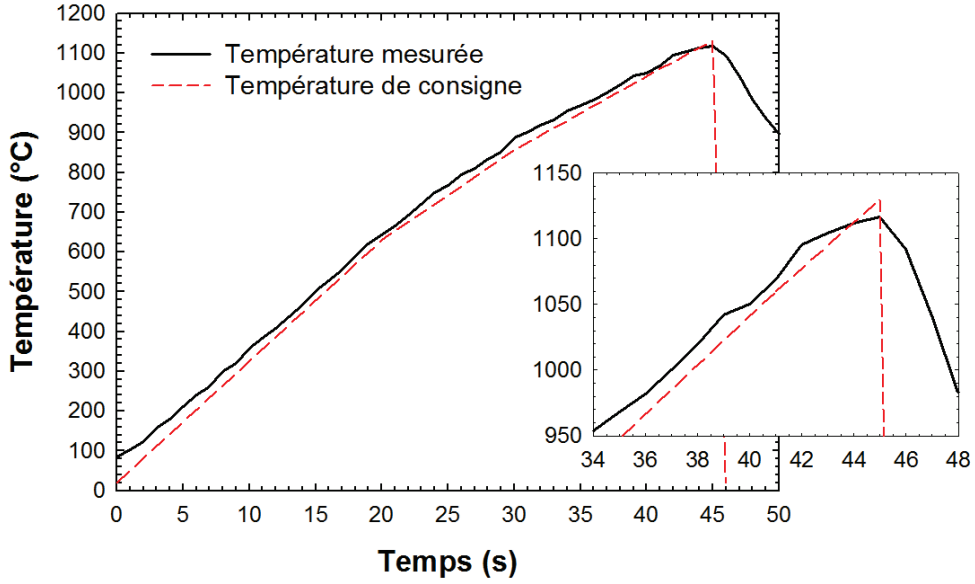

Figure 110. Température d'un échantillon d'acier 439 recuit au FASA à 1115°C.

B. Calcul d'équivalence : gain de masse – épaisseur

Pour déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir de la valeur du gain de masse, nous considérons que cette couche est composée d'un seul oxyde, la chromine dans le cas présent. La formation de la chromine s'écrit suivant la réaction :

- $2\ Cr + 3/2\ O_2 \rightarrow Cr_2O_3$ [B.1]

L'épaisseur de la couche de chromine $e(Cr_2O_3)$ est déterminée à l'aide de l'expression :

- $e(Cr_2O_3) = \frac{m(Cr_2O_3)}{A.\rho(Cr_2O_3)}$ [B.2]

Dans cette expression, $m(Cr_2O_3)$ représente la masse de la chromine, $\rho(Cr_2O_3)$, sa masse volumique et A, l'aire de l'échantillon.

Le gain de masse mesuré ($\Delta m/A$) engendré par la formation de la chromine correspond à l'incorporation de l'oxygène dans l'oxyde. Nous pouvons donc écrire :

- $\frac{\Delta m}{A} = \frac{m(O_2)}{A} = \frac{n(O_2).M(O_2)}{A}$ [B.3]

Dans cette expression, seul le nombre de moles de dioxygène $n(O_2)$ est inconnu. Or d'après l'équation de formation de la chromine, nous en déduisons :

- $n(O_2) = \frac{3}{2}.n(Cr_2O_3)$ [B.4]

En remplaçant l'expression B.4 dans l'expression B.3, il vient :

- $\frac{\Delta m}{A} = \frac{3.n(Cr_2O_3).M(O_2)}{2.A}$ [B.5]

Le gain de masse peut être exprimé en fonction de la masse de chromine nous obtenons :

- $\frac{\Delta m}{A} = \frac{3.m(Cr_2O_3).M(O_2)}{2.M(Cr_2O_3).A}$ [B.6]

Nous pouvons ainsi combiner les expressions B.2 et B.6, nous obtenons alors :

- $e(Cr_2O_3) = \frac{\Delta m}{A}.\frac{2}{3}.\frac{M(Cr_2O_3)}{\rho(Cr_2O_3).M(O_2)}$ [B.7]

À partir du gain de masse mesuré, nous avons accès à l'épaisseur théorique de la couche de chromine. De la même manière, nous pouvons calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde en considérant que seule de l'hématite ($e(Fe_2O_3)$) se forme suivant l'expression B.7. Il suffit de remplacer la masse molaire et la masse volumique par les grandeurs désirées. En généralisant, l'épaisseur de la couche d'oxyde ($e(oxyde)$) en fonction du gain de masse s'écrit :

- $e(oxyde) = \frac{\Delta m}{A}.K_{oxyde}$ [B.8]

Dans l'expression B.8, K_{oxyde} représente une constante qui dépend de l'oxyde considéré. Pour la chromine et l'hématite, nous obtenons les valeurs suivantes :

- $K_{Cr_2O_3} = 0{,}608\ cm^3.g^{-1}$ [B.9]
- $K_{Fe_2O_3} = 0{,}632\ cm^3.g^{-1}$ [B.10]

À partir de ces valeurs de constante, nous pouvons tracer l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour des gains de masse compris entre 0 et 200 µg.cm^{-2} (Figure 111). Ce graphique nous permet d'avoir une estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, à partir de la mesure d'un gain de masse. Les épaisseurs calculées en considérant uniquement l'hématite d'une part, et uniquement la chromine d'autre part, sont relativement proches.

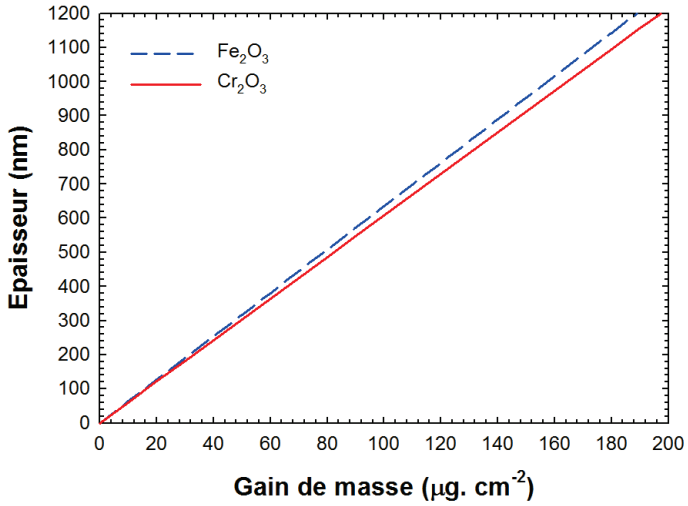

Figure 111. Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du gain de masse.

C. Perte de masse liée à l'évaporation de la chromine

Nous présentons dans cette annexe les calculs de pertes de masses maximales liées à l'évaporation de la chromine sous la forme de CrO_3 (g). Pour cela nous déterminons le flux maximal, notée F_K (en $mg.cm^{-2}.s^{-1}$), d'évaporation de CrO_3 (g) à l'aide de la formule C.1 provenant de la méthode d'effusion de Knudsen [72]. L'expression de flux maximal s'écrit :

- $F_K = P \cdot \sqrt{\frac{M(CrO_3)}{2.\pi.R.T}}$ [C.1]

Dans cette expression, P représente la pression d'équilibre en Pa, $M(CrO_3)$, la masse molaire de l'espèce volatile CrO_3 soit 0,1 $kg.mol^{-1}$, R, la constante des gaz parfaits et T, la température 1333 K. Après applications numériques, il vient : $F_K = 4{,}43.10^{-4}$ $mg.cm^{-2}.s^{-1}$. À partir du flux maximal, nous pouvons déterminons la masse maximale formée de CrO_3 par unité d'aire ($m(CrO_3)/A$), pour chaque durée d'oxydation (t_{ox}), par la relation suivante :

- $\frac{m(CrO_3)}{A} = F_k \cdot t_{ox}$ [C.2]

En considérant la formation de CrO_3 selon la réaction :

- ½ Cr_2O_3 (s) + ¾ O_2 (g) = CrO_3 (g) [C.3]

Nous en déduisons ainsi que :

- $n(Cr_2O_3) = \frac{1}{2} \cdot n(CrO_3)$ [C.4]

Il est alors possible d'exprimer la masse maximale de Cr_2O_3 par unité d'aire ($m(Cr_2O_3)/A$) s'évaporant lors de l'oxydation :

- $\frac{m(Cr_2O_3)}{A} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M(Cr_2O_3)}{M(CrO_3)} \cdot \frac{m(CrO_3)}{A}$ [C.5]

Titre de la thèse

Comportement des aciers inoxydables ferritiques stabilisés lors des étapes de recuit et décapage

Résumé

Lors de l'élaboration des aciers plats inoxydables, un recuit haute température de courte durée (60 s environ), sous atmosphère oxydante ($O_2/H_2O/CO_2/N_2$) est mis en place après laminage à froid. Ce recuit entraîne la formation d'une couche d'oxyde de faible épaisseur qui est éliminée par un décapage. Ces étapes de recuit et décapage peuvent entraîner une perte de qualité du produit fini, se traduisant par une perte de brillance. L'acier bistabilisé Ti, Nb (AISI 441) est sensible à la dégradation de surface. L'objectif de la thèse est d'identifier les phénomènes à l'origine de la perte de brillance. Les travaux menés consistent à étudier les couches d'oxyde et le comportement de l'acier lors du décapage. Une morphologie originale de l'interface interne avec la présence de protrusions métalliques a été observée. L'étude des protrusions par la microscopie électronique à balayage couplée à une sonde ionique focalisée : MEB-FEG/FIB, a permis de proposer un mécanisme décrivant leur formation. Ce mécanisme s'appuie sur la précipitation de la silice qui semble également être un élément clé pour comprendre la dégradation de surface. Un lien entre perte de brillance et teneur en chrome dans le substrat a été établi. La déchromisation de l'acier liée au recuit est susceptible d'être facilitée par les protrusions.

Mots-clés

Aciers inoxydables, stabilisants, recuit, protrusion, silice, décapage, brillance.

Title

Behaviour of stabilized ferritic stainless steel during steps of annealing and pickling

Abstract

During the industrial processing line of stainless steel flat products, a short annealing (60 s) at high temperature in a gas furnace-oxidizing atmosphere ($O_2/H_2O/CO_2/N_2$) takes place after cold rolling. This annealing leads to the formation of a thin oxide film which is then removed by a pickling step at the end of the process. The annealing and pickling stages may cause a loss of gloss, resulting in a loss of product quality. The steel bistabilizied Ti, Nb (AISI 441) is sensitive to this surface degradation. The aim of this thesis is to identify the phenomena leading to the loss of gloss. Our work consists in studying the oxide layers and the behavior of steel during pickling. A peculiar morphology of the internal interface with the presence of metallic protrusions was observed. The protrusions investigation using a scanning electron microscopy coupled with a focused ion beam: MEB-FEG/FIB, allowed us to propose a mechanism of their formation. This mechanism is based on the precipitation of silica which also appears to be a key point to understand the surface degradation. A link between the loss of gloss and the chromium content in the substrate was established and the chromium depletion related to the annealing is likely to be facilitated by protrusions.

Keywords

Stainless steels, sabilizers, annealing, protrusion, silica, pickling, gloss.

SIMAP (**S**cience et **I**ngénierie des **MA**tériaux et **P**rocédés)
1130 rue de la Piscine - BP 75
F-38402 ST MARTIN D HERES CEDEX