

# **Chapitre 1 : Introduction générale**

La fabrication de « demi-produits métalliques », c'est-à-dire de tôles, de plaques, de barres, de fils, de profilés divers, de tubes, de pièces de forge ou de fonderie, relève de l'industrie sidérurgique (pour l'acier) et métallurgique (pour les autres métaux). Cette fabrication comporte une succession *d'opérations de transformation, d'extraction ou de séparation des constituants de minerais ou de produits intermédiaires*, que l'on divise généralement en trois étapes (bien qu'il n'y ait pas toujours une frontière très nette entre ces étapes) [1].

- 1) **La métallurgie « primaire »** ou « **extractive** » ou « **de première transformation** » (*winning*). Cette étape comporte des opérations d'extraction ou de séparation des constituants du minerai.
- 2) **La métallurgie « secondaire » (refining)**
  - Affinage (purification),
  - la mise à la nuance (addition des éléments constitutifs de l'alliage),
  - la coulée,
- 3) **La mise en forme**
  - Transformations thermomécaniques,
  - Traitement thermique
  - Traitement de surface

Un ferroalliage est un alliage de fer et d'un élément autre que le carbone [2]. Exemple : FeCr, FeSi, FeMn, SiMn, FeTi, FeMo, FeV, FeB.

On peut schématiquement limiter à deux rôles principaux leur utilisation en sidérurgie [2]:

- **Addition d'alliages** : c'est-à-dire modification des propriétés des aciers par addition d'un ou plusieurs éléments permettant de donner aux aciers des propriétés spécifiques. Les principaux éléments d'addition sont : chrome, manganèse, nickel, silicium, molybdène, tungstène, vanadium, niobium, titane, aluminium, bore, cobalt, lanthanides, etc.
- **Traitement de l'acier liquide** : c'est-à-dire élimination ou neutralisation des éléments nuisibles contenus dans l'acier. Ces éléments nuisibles sont principalement des impuretés telles que l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore. Les principaux traitements utilisés sont :
  - **La désoxydation** par les éléments manganèse, silicium, calcium, titane;

## Chapitre 1 : Introduction générale

- **La désulfuration** par les éléments manganèse, magnésium, baryum, calcium, lanthanides;
- **La stabilisation de l'azote** par les éléments aluminium, titane, zirconium ;
- **La stabilisation du carbone** par le titane.

Exemple : la figure 1-1 présente la **filière fonte** et la **filière ferrailles** pour l'élaboration des aciers.

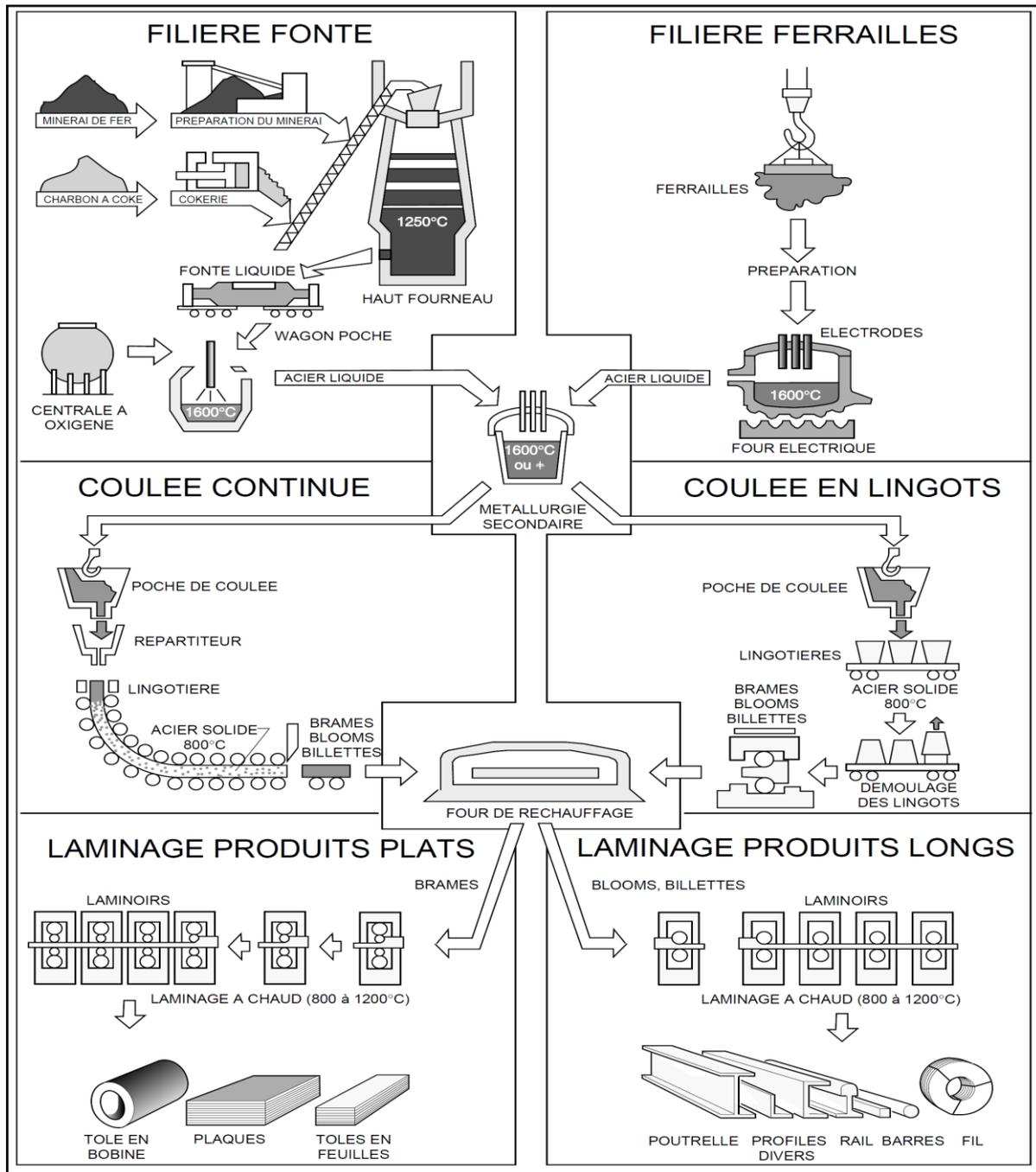


Figure 1-1 : Élaboration et fabrication de demi-produits en acier : Filières-Étapes-Opérations [1]

### 1.1 Histoire de la métallurgie secondaire

Avant 1950, après la fabrication de l'acier dans des fours tels que des fours Martin, des convertisseurs et des fours électriques, son traitement en poche était limité et consistait en une désoxydation, une carburation par ajout de coke ou de ferro-coke selon les besoins, et quelques petits alliages. Cependant, des exigences plus strictes sur la qualité de l'acier et la cohérence de ses propriétés nécessitent des contrôles qui dépassent les capacités des fours de fabrication d'acier. Cela est particulièrement vrai pour la production des aciers de qualité supérieure par des techniques sophistiquées. Cette exigence a conduit au développement de divers types de traitements de l'acier liquide en poche, en plus de la désoxydation. Ceux-ci ont connu un grand développement et, par conséquent, sont devenus connus sous plusieurs noms : métallurgie secondaire de l'acier, métallurgie en poche, traitement secondaire de l'acier liquide ou raffinage secondaire de l'acier liquide [3].

La métallurgie secondaire est devenue partie intégrante des aciéries modernes. L'apparition du procédé de coulée continue, qui nécessite un contrôle qualité plus strict, est une raison supplémentaire du développement de la métallurgie secondaire. La sidérurgie dans des fours classiques, également renommée maintenant métallurgie primaire, est donc de plus en plus utilisée uniquement pour la fusion rapide de la ferraille et le raffinage brut, laissant le raffinage et le contrôle supplémentaires à la métallurgie secondaire. Il existe des procédés, tels que l'affinage à l'arc sous vide (VAR vacuum arc refining) et la refusion sous laitier électrique (ESR electro-slag remelting), qui effectuent également un raffinage secondaire. Cependant, ils commencent avec de l'acier solidifié et le refondent. Ainsi, par convention, ceux-ci ne sont pas inclus dans la métallurgie secondaire [3].

Les impuretés nocives dans l'acier sont le soufre, le phosphore, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Ils occupent des sites interstitiels dans un réseau de fer. Les principaux effets de ces impuretés dans l'acier sont la perte de ductilité, la résistance aux chocs et la résistance à la corrosion. Lorsqu'il s'agit d'un examen détaillé, chaque élément a sa propre influence caractéristique sur les propriétés de l'acier. L'oxygène et le soufre sont également des constituants des particules non métalliques de l'acier, appelées inclusions. Ces particules sont également nocives pour les propriétés de l'acier et doivent être éliminées autant que possible. Le carbone est également présent comme élément interstitiel dans le réseau de fer. Cependant, contrairement aux autres éléments interstitiels, il n'est généralement pas considéré comme une impureté nocive et doit être présent dans l'acier selon la spécification. Mais, aujourd'hui, il existe des nuances d'acier dans lesquelles le carbone doit également être le plus bas possible.

Historiquement, le procédé Perrin, inventé en 1933, est le précurseur de la métallurgie secondaire moderne. Le traitement de l'acier fondu avec du laitier synthétique était l'approche. Les processus de dégazage sous vide (VD vacuum degassing) sont apparus dans la décennie 1950-1960. L'objectif initial était d'abaisser la teneur en hydrogène de l'acier liquide pour éviter les fissures dans les grands lingots destinés au forgeage. Plus tard, son objectif a également inclus l'abaissement des teneurs en azote et en oxygène. L'épuration au gaz inerte (Ar) en poche est venue plus tard. Son objectif principal était l'agitation, avec l'homogénéisation de la température et de la composition de la masse fondue. Il offrait l'avantage supplémentaire de sortir plus rapidement des particules non métalliques. Il a également été constaté qu'il est possible d'abaisser le carbone à une très faible valeur dans l'acier inoxydable par traitement de la masse fondue avec de l'oxygène sous vide ou avec un flux d'argon. Cela a conduit au développement de la décarburation sous vide-oxygène (VOD vacuum-oxygen decarburization) et de la décarburation argon-oxygène (AOD argon-oxygen decarburization) [3].

Les procédés de traitement des laitiers synthétiques et d'injection de poudre d'acier en fusion dans une poche ont été lancés à la fin des années 1960 et au début des années 1970 dans le but d'abaisser la teneur en soufre de l'acier au niveau très bas pour répondre aux besoins de nombreuses applications.

Le développement de la métallurgie secondaire est intimement lié à celui de la coulée continue de l'acier. Jusqu'à la décennie des années 1960, la coulée en lingots était dominante. Aujourd'hui, la majeure partie de l'acier mondial est coulée via la voie de coulée continue. Les niveaux de tolérance des impuretés interstitielles et des inclusions sont plus faibles en coulée continue qu'en coulée en lingots, ce qui a rendu le raffinage secondaire plus important. Pour un acier fini de bonne qualité, une macrostructure appropriée de la pièce moulée est également importante, en plus du niveau d'impureté. Cela nécessite un contrôle étroit de la température de l'acier en fusion avant passer à la coulée continue [3].

Dans la pratique traditionnelle, sans opérations métallurgiques en poche, la chute de température de l'acier en fusion du four à la lingotière est d'environ 20 à 40 °C. Une chute de température supplémentaire d'environ 30 à 50 °C se produit pendant la métallurgie secondaire. La coulée continue utilise la coulée à travers un répartiteur, provoquant une baisse supplémentaire de 10 à 15 °C. Par conséquent, des dispositions relatives du chauffage et de l'ajustement de la température pendant la métallurgie secondaire sont très souhaitables. Cela a

conduit au développement de fours spéciaux tels que le dégazeur à arc sous vide (VAD vacuum arc degasser), le four poche (LF ladle furnace) et le four poche ASEA-SKF. Ce sont des unités très polyvalentes, capables d'effectuer diverses opérations. Il y a eu récemment d'autres développements dans ce sens. Des efforts sont déployés pour n'installer qu'une seule unité et même alors réaliser un programme de fabrication flexible [3].

Le tableau 1.1 résume les caractéristiques des divers processus [4]. Il montre les capacités de chacun. Cependant, il faut garder à l'esprit que certaines unités polyvalentes d'aujourd'hui sont en réalité des combinaisons de plusieurs processus. Par exemple, certains dégazeurs à vide modernes ont la capacité de soufflage d'oxygène et d'injection de poudre. Par conséquent, une bonne désulfuration et décarburation peuvent également être obtenues en eux. Il est à noter ici qu'une fraction importante du soufre dans les hauts fourneaux est éliminée par prétraitement en poche lors du transfert vers l'atelier de sidérurgie. De même, le phosphore est éliminé principalement dans un convertisseur à l'oxygène pur (procédé LD ou procédé Linz-Donawitz).

Tableau 1-1: Divers procédés de métallurgie secondaire et leurs capacités [3]

Item	Processus						
	VD	VOD	IGP	IM	VAD	LF	ASEA-SKF
Desulfurization	minor	minor	minor	yes	yes	yes	yes
Deoxidation	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Decarburization	minor	yes	no	no	no	no	yes
Heating	no/ yes	yes	no	no	yes	yes	yes
Alloying	minor	yes	minor	minor	yes	yes	yes
Degassing	yes	yes	no	no	yes		yes
Homogenization	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Achieving more cleanliness (i.e., less inclusions)	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Inclusion modification	no	no	minor	yes	yes	yes	yes

### 1.2 Tendances des exigences de qualité de l'acier

Au fil du temps, les clients exigent des aciers de meilleure qualité, ce qui signifie :

- 1) Moins d'impuretés
- 2) Plus de propreté (c'est-à-dire moins d'inclusions)
- 3) Contrôle de qualité plus strict, c'est-à-dire moins de variations d'un moulage à l'autre
- 4) Microalliage pour conférer de meilleures propriétés (pour les aciers simples au carbone et faiblement alliés)
- 5) Meilleure qualité de surface et homogénéité

## Chapitre 1 : Introduction générale

---

Les exigences ci-dessus, combinées à d'autres exigences telles que (a) la nécessité de réduire les coûts face à la concurrence des polymères, etc., (b) le contrôle de la pollution de l'environnement et (c) un marché mondial de l'acier relativement stagnant, posent un énorme défi à la communauté sidérurgique. Actuellement, avant tout traitement de la métallurgie secondaire, les niveaux d'impuretés les plus bas pouvant être atteints seraient approximativement les suivants [3]:

Sulfure: 100 ppm ; Phosphore: 20 ppm, Azote : 40 ppm, Hydrogène: 5 ppm, Carbone: 400 ppm, Oxygène: variable.

Après une désoxydation traditionnelle en poche, l'oxygène peut être ramené à moins de 30 ppm. Ainsi, le total minimal de S + O + P + N serait d'environ 200 ppm, et incluant le carbone d'environ 600 ppm.

Les exigences de qualité peuvent être illustrées par l'exemple de l'acier de canalisation pour le gaz de la mer du Nord.

Tableau 1-2 : exigences de qualité de l'acier de canalisation (gaz) de la mer du Nord [3]

	ppm maximum dans l'acier					
Année	C	S	P	H	N	O
1983	400-600	20	150	-	100	-
1990		10	15	-	35	20
long terme	S + O + P + N = 45ppm					

La Figure 1-2 montre les tendances des éléments résiduels obtenues par les aciéries japonaises. Une mention particulière peut être faite d'une poussée récente de la demande d'acier à très faible teneur en carbone ( $C < 30$  ppm environ) pour la fabrication de tôles minces par laminage à froid avec recuit continu pour l'industrie automobiles. Ces aciers ont non seulement un très faible teneur en carbone, mais ont également un très faible teneur en éléments résiduels, par exemple,  $N < 15$  ppm,  $S < 10$  ppm,  $P < 15$  ppm,  $H < 2$  ppm. De plus, les teneurs en inclusions sont également considérablement inférieures à celles des aciers ordinaires.

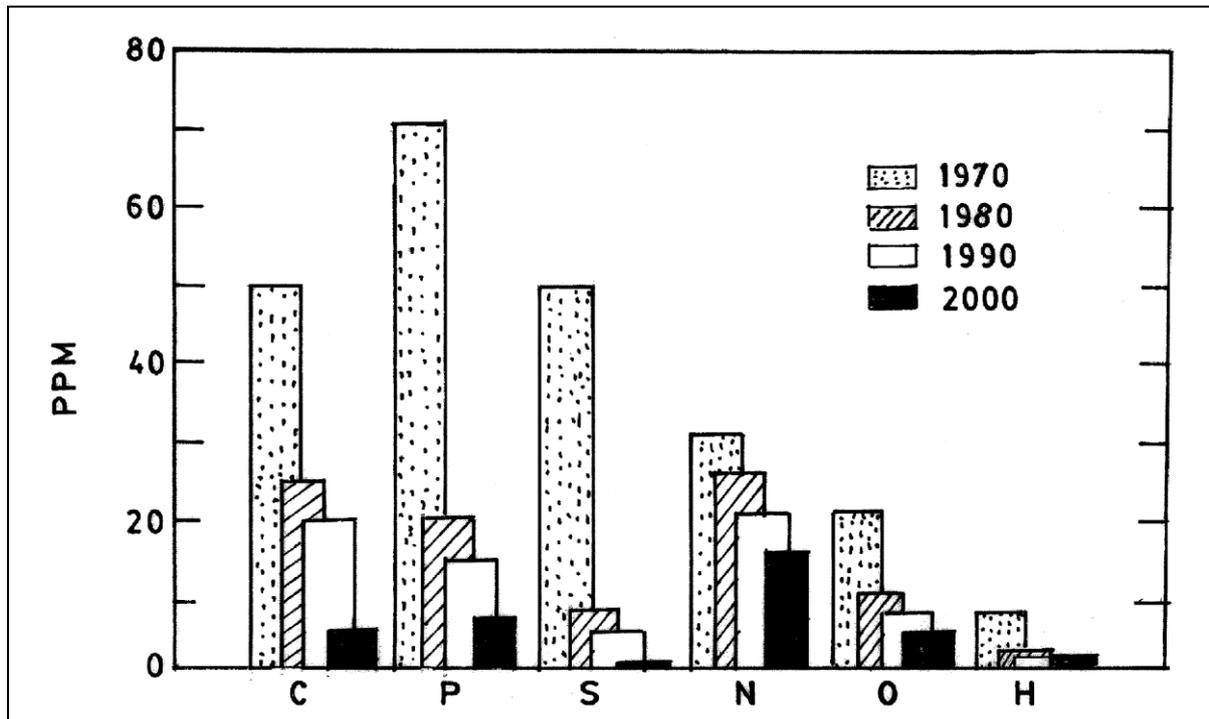


Figure 1-2 : Taux minimal des éléments résiduels dans l'acier au Japon [3]

Comme le montre le tableau 1-1, toutes sortes d'opérations de la métallurgie secondaire sont capables de produire des aciers plus propres. Les inclusions sont généralement néfastes pour les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des aciers. Le choix d'effectuer une désoxydation associée à une bonne agitation est l'une des solutions pour éliminer les inclusions.

La conscience de la propreté inclusionnaire a augmenté à un point tel que des essais sont en cours pour filtrer l'acier fondu à travers des filtres en céramique pour éliminer les inclusions non métalliques. La technique est encore au stade expérimental. La modification des inclusions est l'une des techniques permettant de rendre les inclusions moins nocives pour les propriétés de l'acier. L'injection de calcium dans la masse fondue est effectuée à cet effet. Parfois, des terres rares sont également employées. Une autre façon de réduire les effets néfastes des grosses inclusions est en modifiant la composition chimique des inclusions, par les processus de la métallurgie secondaire dans un four poche par exemple, pour abaisser leur température de fusion et rendre les inclusions déformables lors du laminage à chaud. Ces grandes inclusions sont allongées dans la matrice d'acier sous forme de filaments fins le long de la direction de laminage. Plus tard, lorsque l'acier laminé à chaud est soumis à un laminage à froid, les filaments fins sont brisés en morceaux de petite taille car ils sont cassants à la température de laminage à froid. Lorsque la distance entre les morceaux fragmentés est

augmentée à cause de la déformabilité, une grande inclusion indésirable pourrait être divisée en inclusions beaucoup plus petites et inoffensives. Cette technologie fait partie de «l'Inclusion Engineering » [5].

### 1.3 Fondamentaux scientifiques

L'application des fondements scientifiques est un facteur important qui contribue au progrès de la technologie de la métallurgie secondaire. Cela a été possible grâce à la croissance des sciences appliquées, y compris les sciences métallurgiques, et leur application.

Les lois de la thermodynamique étaient bien établies au tournant du XIXe siècle. Cependant, leur application aux systèmes à haute température a dû attendre en raison d'un manque de données thermochimiques. La collecte de ces données avait commencé à une échelle modeste au début de ce siècle. Le rythme s'est accéléré au fil des années, et il a commencé à une échelle vraiment massive après les années 1940. Vers 1970, des données assez fiables étaient disponibles sur la plupart des systèmes et réactions d'intérêt pour la pyrométallurgie.

Les calculs de processus d'équilibre nécessitent des données expérimentales sur les relations activité/composition dans les liquides qui peuvent être largement regroupées en solutions métalliques, solutions de scories à base de  $\text{SiO}_2$ , etc. La plupart de ces solutions sont à plusieurs composants. Le développement de la thermodynamique métallurgique a appelé à de nouvelles techniques pour les gérer. La participation de physico-chimistes renommés autres que les métallurgistes a rendues ca possibles.

La cinétique est venue plu tard par rapport à la thermodynamique des réactions pyrométallurgiques. Les recherches scientifiques ont commencé après 1950. Cependant, elles ont rapidement repris et, au cours des trois dernières décennies, le domaine a été poursuivi avec vigueur. En conséquence, la cinétique des réactions et des processus pyrométallurgiques est un sujet de science de l'ingénieur à part entière. Les connaissances déjà disponibles en génie chimique ont contribué à son développement.

Il a été reconnu, plusieurs décennies en arrière, que le manque de mélange approprié dans le bain liquide affecte négativement l'efficacité des processus de fabrication de l'acier. De nombreuses recherches ont été menées sur le mélange, notamment au cours des deux dernières décennies. Encore une fois, le mélange, le transfert de masse et les dispersions de phases dépendent du débit de fluide dans le bain. Un tel écoulement est turbulent dans les

procédés de fabrication de l'acier. La turbulence est un phénomène très complexe. Les scientifiques et les ingénieurs de diverses disciplines s'intéressent à la solution de problèmes impliquant un écoulement turbulent.

Les études expérimentales sur l'écoulement et le mélange des fluides aux températures de fabrication de l'acier sont difficiles. À cet égard, la modélisation de l'eau (c'est-à-dire la modélisation à froid ou la modélisation physique) a contribué de manière significative à notre compréhension de ces aspects. Ici, l'eau simule généralement le métal liquide. Des récipients en plexiglas ou en verre transparents permettent la visualisation du flux.

Une approche quantitative dans le domaine de l'écoulement des fluides, du mélange et du transfert de masse est basée sur la mécanique des fluides, en particulier en ce qui concerne l'écoulement turbulent. De tels calculs font appel à des méthodes numériques. Des progrès considérables ont été réalisés dans cette direction, à tel point qu'ils sont utilisés pour l'interprétation des résultats, la conception et la prévision des processus.

### 1.4 Contrôle de processus

Une variété de mesures de contrôle des procédés doivent être adoptées si on veut obtenir des avantages souhaitables de la métallurgie secondaire. Il n'est ni possible ni nécessaire de les énumérer tous. Seuls quelques-uns seront brièvement mentionnés ci-dessous en raison de leur importance particulière.

#### 1.4.1 Capteur d'oxygène à immersion

L'oxygène dissous dans l'acier fondu est un paramètre scientifique et qualitatif clé dans la métallurgie secondaire. Sa mesure a été possible grâce au développement du capteur d'oxygène à immersion au cours environ des deux dernières décennies. Il s'agit en fait d'une cellule de concentration en oxygène avec un électrolyte solide (typiquement  $ZrO_2 + MgO$  ou  $ZrO_2 + CaO$ ).

La force électromotrice de la cellule permet d'estimer la teneur en oxygène dissous par des relations thermodynamiques. Étant donné que le signal est électrique et obtenu dans les 15 secondes suivant l'immersion, il est largement utilisé pour mesurer et contrôler l'oxygène dans l'acier en fusion. Grâce aux relations thermodynamiques, il nous permet également de connaître la teneur en aluminium soluble de l'acier, ce qui est encore une autre information précieuse que les sidérurgistes souhaitent [3].

Un capteur d'oxygène à immersion a également été largement utilisé dans une variété d'études scientifiques et technologiques liées aux réactions de désoxydation et au comportement de l'oxygène à différentes étapes de la fabrication de l'acier. La contribution pionnière de Kiukkola et Wagner (1956), qui ont les premiers mis en place une telle cellule pour des mesures thermodynamiques en laboratoire, est d'être reconnue. Iwase et McLean ont examiné les capteurs pour la fabrication de l'acier. On peut noter que des capteurs électrochimiques à immersion pour d'autres éléments, tels que le silicium et le phosphore, sont en cours de développement mais, ils sont essentiellement basés sur des capteurs d'oxygène.

### 1.4.2 Quelques autres mesures de contrôle des processus

Des gaz tels que l'oxygène et l'azote sont capturés de l'air environnant lors de l'agitation et de la coulée. Cela peut augmenter considérablement la teneur en gaz de l'acier liquide. À moins que cela ne soit empêché, la plupart des opérations de la métallurgie secondaire ne fourniront aucun avantage. Pour la coulée continue, l'utilisation d'une busette immergée est la solution. Pour la coulée en lingots, c'est difficile à pratiquer ; dans ce cas, la gestion du flux de coulée est la stratégie [3].

Pour des procédés efficaces de désoxydation, de traitement des scories synthétiques et d'injection, il est essentiel d'éviter beaucoup la scorie provenant des fours de la métallurgie primaire (Exemple : acheminement des scories de haut fourneau à la poche de coulée). Ainsi, grâce à des efforts considérables, des progrès significatifs ont été réalisés dans les techniques de taraudage avec une très faible quantité de laitier. Il est ensuite modifié par des ajouts appropriés pour un traitement ultérieur.

La méthode traditionnelle d'addition d'aluminium à l'acier liquide sous forme de lingots ou de grenailles rend l'efficacité de la désoxydation de l'aluminium médiocre et non reproductible, ce qui entraîne de sérieux problèmes de contrôle. La technologie d'alimentation mécanisée du fil d'aluminium est une amélioration significative à ce sujet. Aujourd'hui, de nombreuses usines disposent d'installations pour l'alimentation de fils constitués de poudres de Ca ou de CaSi également revêtues d'acier. Il s'agit d'une alternative à l'injection de ces poudres dans le bain par des techniques de métallurgie par injection.

Un bon contrôle des procédés n'est pas possible sans des techniques d'analyse chimique rapides et fiables. Il y a eu des avancées considérables dans ce sens. L'accent est également mis sur l'analyse in situ sans qu'il soit nécessaire de transférer les échantillons vers

une unité d'analyse distincte. Ces avancées sont utilisées non seulement dans la métallurgie secondaire, mais aussi dans d'autres domaines

L'agitation est une partie intégrante de la métallurgie secondaire. Elle se fait principalement par l'injection de gaz. Cependant, l'agitation électromagnétique est une alternative. L'agitation électromagnétique pendant la fusion de l'acier au four à induction est connue depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle. Une application importante de l'agitation électromagnétique à partir des années 1970 était dans la coulée continue. Les dispositifs de l'agitation électromagnétique sont également de plus en plus utilisés ces dernières années dans le domaine de la métallurgie secondaire, non seulement pour le brassage, mais aussi pour le contrôle du débit, le contrôle des scories, etc. Cela offre de nombreux avantages, notamment une flexibilité dans la forme et l'intensité du mouvement du fluide [3].

### **Références**

- [1] Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade, Métallurgie: Du minerai au matériau. 2013: Dunod.
- [2] Jeanne Mager Stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. 2000: Bureau international du travail.
- [3] Ahindra Ghosh, Secondary Steelmaking: Principles and Applications. 2000: CRC Press.
- [4] Srinivasan. C.R, Tata Steel and Ind. in National Seminar on Secondary Steelmaking. 1989. Jamshedpur: Inst. Metals.
- [5] Yogeshwar Sahai, Toshihiko Emi, Tundish Technology for Clean Steel Production. 2008: World Scientific.

## **Chapitre 2 : Constitution et propriétés physiques des solutions diluées à base de fer liquide**

### 2.1 Influence des éléments d'addition sur les propriétés des métaux liquides et solides

Les influences des éléments d'alliage susceptibles d'être introduits dans les aciers doivent être étudiées en fonction de divers paramètres [6]:

- Leur solubilité ;
- Leur action sur les structures d'équilibre ;
- Leur aptitude à former certains composés (nitrures, oxydes, sulfures et intermétalliques) ;
- Leur action sur les transformations hors équilibre.

#### 2.1.1 Solubilité des éléments d'alliage

Sans être totalement déterminante, la solubilité d'un élément d'alliage dans le fer  $\gamma$  fournit une première information sur les quantités qui peuvent être incorporées dans un acier et solubilisées dans l'austénite. Bien entendu, au-delà de cette première estimation, il faut examiner les solubilités dans le fer  $\alpha$  pour prévoir les tendances d'évolution au cours ou à la suite des transformations allotropiques et, par ailleurs, prendre en compte les composés qui peuvent se former et dont il est nécessaire de considérer la solubilité propre.

**RAPPELLE « TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE » :** c'est la transformation au chauffage ou au refroidissement d'une variété cristalline d'un métal ou alliage en une autre variété cristalline. On peut avoir aussi des changements de forme cristalline en phase solide. Un métal à une structure donnée à basse température, et une autre à haute température, c'est le cas du fer pur (Fe) :

- en dessous de 912°C il est Cubique Centré (Fer alpha ou ferrite)
- entre 912° et 1394° il est Cubique à Face Centrées (Fer gamma ou austénite)
- entre 1394° et la fusion (1538°) il est à nouveau Cubique Centré (Fer Delta)

Le Tableau 2-1 rassemble un certain nombre d'informations relatives à ces différents points.

#### 2.1.2 Influence des éléments d'alliage sur les structures d'équilibre

A des teneurs limitées, les éléments d'alliage changent le tracé du diagramme d'équilibre Fe /C en modifiant tout d'abord les domaines respectifs d'existence des phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . C'est ainsi que l'on distingue les éléments alphagènes, gammagènes et carburigènes:

Tableau 2-1 : Informations relatives aux éléments d'alliage [6]

Élément	Solubilité (% en masse) dans le fer				Composés formés avec			
	$\gamma$		$\alpha$		Fe	C	N	O
	max.	effet C	max.	à 20 °C				
Al	0,625		12	<	+		+	+
B	0,021	↘	0,002	≪	+	+	+	+
Co	tot		77	<				
Cr	12,7	↘	tot	<	+	+	+	+
Cu	9,5		2,1	≪				
Mn	tot		3			+		
Mo	2	↘	32	<	+	+		
Ni	tot		7	<	+			
P	0,3		2,55	<	+			
S	0,065		0,020	≪	+			+
Si	2	↘	13,5	<	+			+
Ti	0,72	↘	9	<	+	+	+	+
V	1 à 1,4	↘	tot	<	+	+	+	
W	4	↘	35,5	<	+	+		

↘ la solubilité de l'élément diminue en présence de carbone.

- Les **éléments alphagènes** qui augmentent la surface du domaine dans lequel la phase  $\alpha$  est stable et, de ce fait, diminuent la surface du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  comme l'illustre la Figure 2-1 en ce qui concerne le molybdène ; la liste des éléments alphagènes comprend presque tous les éléments habituels tels que **Si, Al, Cr, Mo, Ti, W** ;
- Les **éléments gammagènes** qui augmentent la surface du domaine d'existence dans lequel la phase  $\gamma$  est stable (Figure 2-2) ; la liste des éléments gammagènes est relativement courte : Ni, Mn et Cu (dont l'action est assez faible).
- Les **éléments carburigènes** : éléments qui ont pour le carbone une affinité plus grande que celle du fer : ce sont Mn, Cr, Mo, V, W, Nb, Ti. Il faut noter que ces éléments, à faibles teneurs, ont souvent tendance à participer à la formation de la cémentite en se substituant partiellement au fer, donnant ainsi des carbures répondant à la formule générale  $M_3C$  [6].

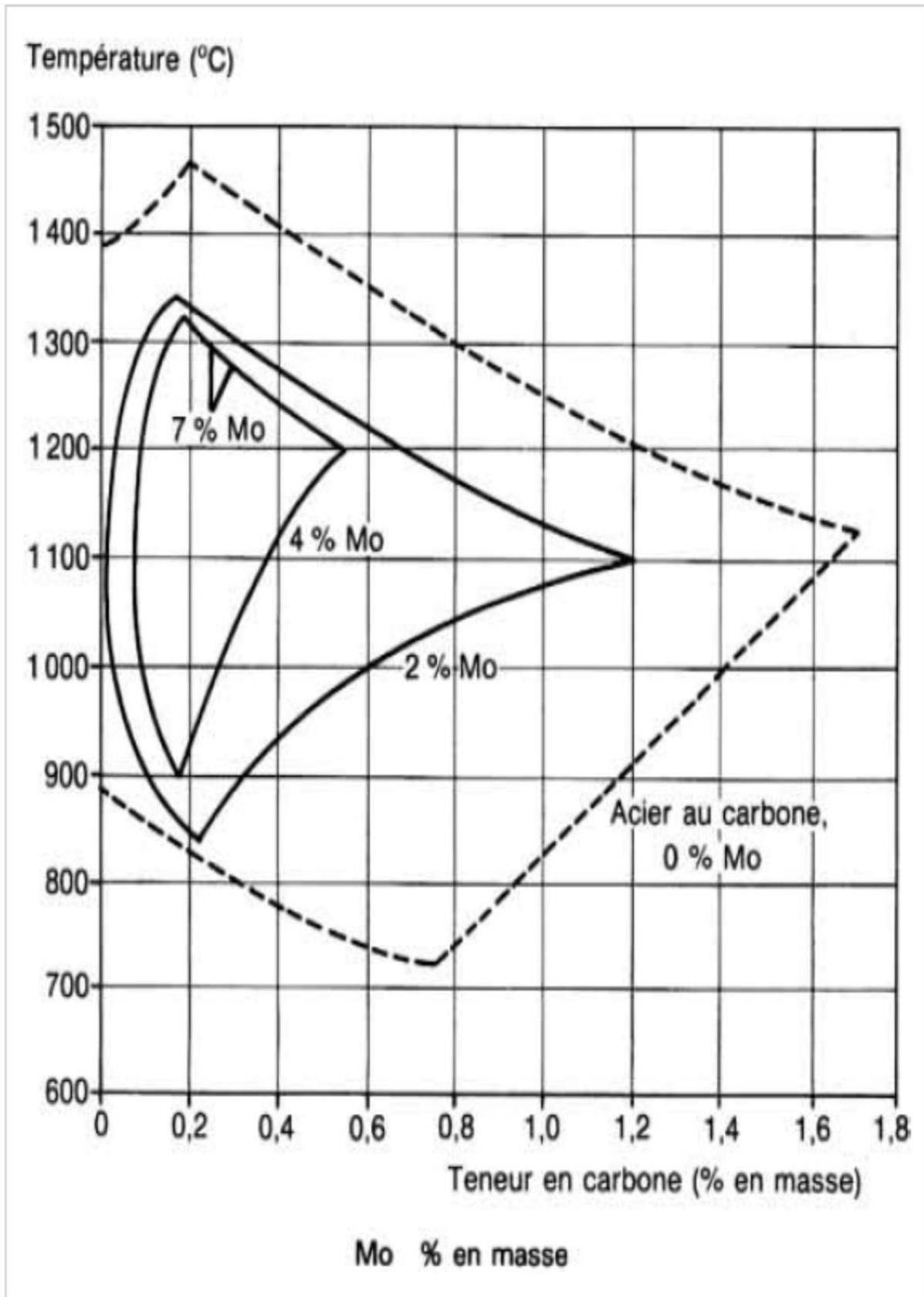


Figure 2-1 : Influence du molybdène sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  dans le système fer-carbone-molybdène [6]

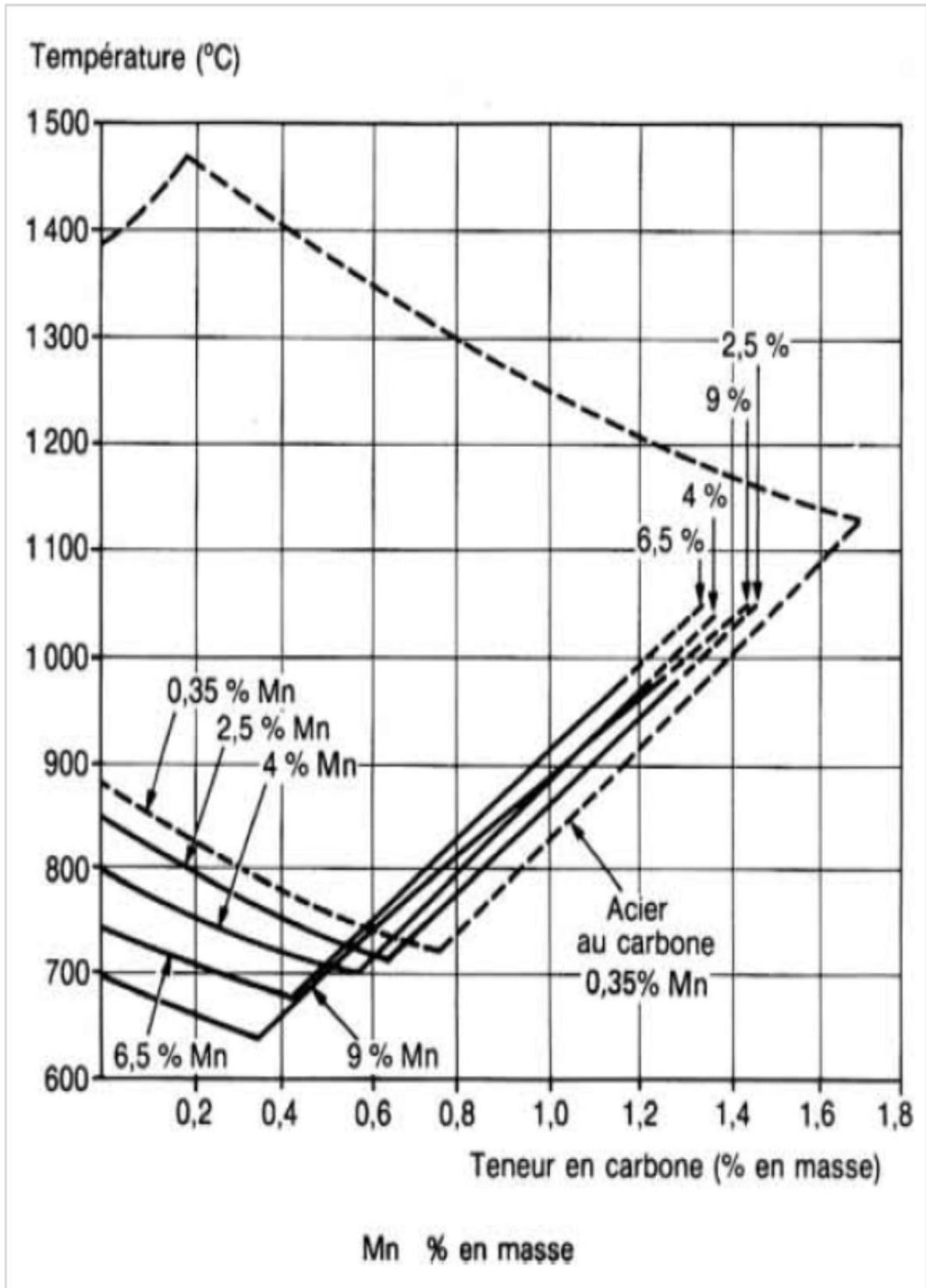


Figure 2-2 : Influence du manganèse sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  dans le système fer-carbone-manganèse [6]

### **2.1.3 Participation des éléments d'alliage à la formation de composés particuliers**

On doit évoquer ici les éléments qui contribuent à la formation de composés tels que oxydes, sulfures, nitrures et intermétalliques.

- **Participation à la formation d'oxydes :**

L'oxygène est une impureté des aciers introduite au cours de l'élaboration. La désoxydation, qui a pour objet de l'éliminer, l'inclut dans des composés séparables du métal liquide (laitier). Les éléments d'addition (Mn, Si et Al) ont pour l'oxygène une affinité supérieure à celle du carbone et à celle de fer [6].

- **Participation à la formation de sulfures**

Le soufre est une impureté issue des matières premières. Sa présence peut provoquer la formation de sulfures ou d'oxysulfures de fer fusibles à relativement basses températures et susceptibles, de ce fait, d'engendrer des difficultés de mise en forme à chaud. L'aciériste élimine le plus possible de soufre lors de l'élaboration de l'acier et fixe les traces restantes à l'aide du manganèse, qui a pour cet élément une affinité plus grande que celle de fer et forme des sulfures non fusibles [6].

- **Participation à la formation de nitrures**

L'azote est généralement une impureté des aciers introduite lors de l'élaboration. La fixation de l'azote peut être aussi réalisée avec des éléments ayant pour lui une forte affinité tels que Ti, Nb [6].

- **Participation à la formation de composés intermétalliques**

Dans certains aciers très alliés il est possible de provoquer la précipitation de composés intermétalliques à base de fer tels FeTi, Fe<sub>3</sub>Al, FeCr, Fe<sub>2</sub>Mo ou formés à partir de deux éléments d'alliage tels Ni<sub>3</sub>Al ou Ni<sub>3</sub>Ti [6].

### **2.1.4 Influence des éléments d'alliage sur les transformations hors équilibre**

Les conditions dans lesquelles la structure d'un acier se transforme au cours du retour à la température ambiante après un chauffage à haute température (passage à l'état austénitique avec mise en solution du carbone dans le fer  $\gamma$ ) dépendent de la composition chimique de celui-ci. Ainsi, avec une pièce assez massive en acier hypoeutectoïde refroidie dans un milieu donné, on pourra parvenir, après retour à l'ambiante, à différentes situations [6]:

- Le métal est **totalemment martensitique** : il est donc susceptible, après un judicieux revenu, de présenter ses performances les plus élevées ; il est dit à **haute trempabilité** (d'autant plus faible que la pièce est plus massive et le refroidissement moins énergétique) ;
- Le métal est **totalemment ferrito-perlitique**.il est dit à **faible trempabilité** (d'autant plus faible que la pièce est de faible massivité et le refroidissement plus énergétique) ;
- Le métal est **martensitique (ou martensito-bainitique)** au voisinage de la peau et **ferrito-perlitique** à cœur: ses propriétés mécaniques sont alors très variables dans sa section ; il est dit à **trempabilité moyenne**.

La trempabilité d'un acier se définit donc en fonction des dimensions de la pièce et des conditions de refroidissement mais, elle dépend essentiellement de la composition chimique du métal ou plutôt de celle de l'austénite avant refroidissement.

Pratiquement, tous les éléments d'alliage introduits dans l'acier augmentent sa trempabilité à l'exception du cobalt qui la diminue. Mais leur action est modulée par leur éventuel caractère carburigène. En effet les éléments susceptibles de participer à la précipitation de carbures autres que  $M_3C$  modifient sensiblement les conditions de formation de la perlite alors qu'ils n'interviennent pas sur celles des bainites puisque celles-ci restent constituées de cémentite et de ferrite.

Les **éléments non carburigènes** retardent aussi bien la formation des structures ferrito-perlitiques que bainitiques ; leur efficacité peut être considérée comme : Forte pour Mn, moyenne pour Ni, faible pour Cu et Si.

Les **éléments carburigènes** ne retardent pas également la formation des structures ferrito-perlitiques et bainitiques :

Pour retarder la formation des structures ferrito-perlitiques, leur efficacité peut être considérée comme forte pour V (à faibles teneurs), Mo et Nb, et moyenne pour Cr et W. Pour retarder la formation des structures bainitiques, leur efficacité peut être considérée comme forte pour Cr, moyenne pour Mo, et faible pour Nb, V et W.

Par ailleurs, au cours du revenu des structures martensitiques et bainitiques, la présence d'éléments carburigènes induit une évolution particulière du durcissement : le durcissement dit « **secondaire** » (qui parfois ne se traduit que par un retard à l'adoucissement). À des températures supérieures à 500 °C, en effet, la cémentite, préalablement précipitée, disparaît

et les carbures des éléments carburigènes apparaissent plus fins et plus dispersés que  $Fe_3C$  et, de ce fait, plus durcissants [6].

Il faut noter qu'un élément non carburière, le silicium, agit sensiblement sur les processus du revenu de la martensite ; il retarde l'adoucissement en perturbant la formation de la cémentite (précipitation plus fine reportée à plus hautes températures).

### 2.1.5 Variation des propriétés physiques des métaux liquides et solides sous l'influence des éléments d'addition

S'ils sont présents en fortes proportions, les éléments d'alliage peuvent modifier les propriétés physiques des aciers. D'une manière générale on peut admettre les ordres de grandeur présentés dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Ordres de grandeur de diverses caractéristiques physiques selon les types de nuances [6]

Type d'acier	$\rho$ (kg/dm <sup>3</sup> )	$E$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\nu$	$\bar{\alpha}_l$ (K <sup>-1</sup> )	$c_p$ [J/(kg · K)]	$\lambda$ [W/(m · K)]	$\rho$ ( $\mu\Omega \cdot m$ )
Non allié.....	7,85	210 000	0,30	$12 \times 10^{-6}$	482	49	0,19
Faiblement allié.....	7,85	210 000	0,30	$12 \times 10^{-6}$	482	43	0,25
Allié (< 5 %)	7,85	210 000	0,30	$12 \times 10^{-6}$	482	43	0,25
Chrome $\geq$ 10 % .....	7,70	207 000	0,14	$10 \times 10^{-6}$	460	23	0,56
Austénitique .....	7,92	190 000	0,28	$17 \times 10^{-6}$	482	15	0,72

$\rho$	masse volumique à 20 °C	$c_p$	capacité thermique massique moyenne de 0 à 100 °C
$E$	module d'élasticité longitudinal	$\lambda$	conductivité thermique à 20 °C
$\nu$	nombre de Poisson	$\rho$	résistivité à 20 °C
$\bar{\alpha}_l$	coefficient de dilatation linéique moyen		

### 2.1.6 Influence des éléments d'alliage sur les propriétés chimiques des aciers

Nous n'évoquons ici, en matière de propriétés chimiques, que la résistance des aciers à l'agressivité chimique de leur environnement (corrosion). Dans ces conditions, il ne reste pratiquement à citer que le chrome qui est l'élément d'addition essentiel qui permet de conférer aux aciers un caractère d'inoxidabilité, c'est-à-dire une aptitude à s'auto protéger par formation d'une couche protectrice qui, après sa formation, arrête ou ralentit très fortement la progression de la corrosion. En corrosion aqueuse, cette couche dite *passive* a une composition très complexe qui dépend de celle de l'acier et de celle du milieu agressif ; elle contient généralement des ions hydroxydes, des cations des métaux oxydables contenus dans l'acier et des anions issus du milieu corrosif. En corrosion sèche à chaud, cette couche est essentiellement formée d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ .

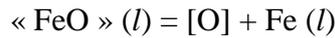
D'autres éléments peuvent, à des degrés moindres, augmenter la résistance des aciers aux agressions chimiques ; ce sont [6]:

- Le molybdène, le cuivre et le nickel en corrosion aqueuse ;
- Le silicium, l'aluminium et le nickel en milieux oxydants à chaud.

**2.2 Influence de l’oxygène sur la structure et les propriétés du fer liquide**

Les gaz dissous tels que N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ont une solubilité faible dans le fer liquide et les atomes N, H et O dissous suivent la loi de Henry. Les coefficients f<sub>N</sub>, f<sub>H</sub> et f<sub>O</sub> sont égaux à l’unité dans tout l’intervalle de solubilité.

Dans le cas de l’oxygène, la solubilité de l’oxygène est limitée (saturation) par l’apparition d’une nouvelle phase liquide, l’oxyde « FeO ». On la calcule à l’aide de l’équilibre [7]:



Pour lequel la loi d’action de masse s’écrit :

$$\frac{a_{[\text{O}]} \cdot a_{\text{Fe}}}{a_{\text{FeO}}} = K \tag{Equ 1-1}$$

Prenant a<sub>Fe</sub>= 1 pour le fer liquide, a<sub>FeO</sub>= 1 pour l’oxyde liquide formé, et sachant que a<sub>[O]</sub>= [% O], on obtient :

$$[\% \text{ O}]_{\text{sat.}} = K \tag{Equ 1-2}$$

La meilleure équation, d’origine expérimentale, donnant K en fonction de la température est:

$$\text{Lg } K = \frac{6320}{T} + 2,72 \tag{Equ 1-3}$$

La Figure 2-3 représente la saturation en oxygène du fer liquide par l’oxyde liquide, en fonction de la température.

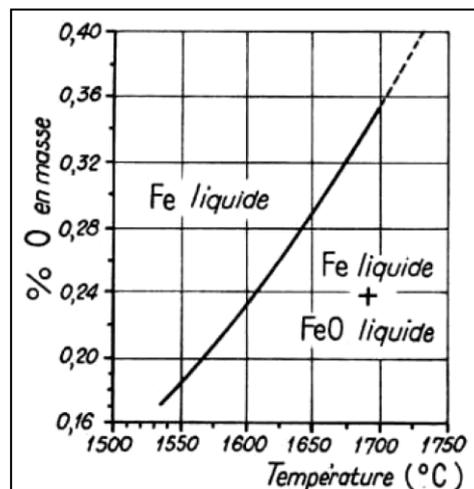


Figure 2-3 : Solubilité de l’oxygène dans le fer liquide à la saturation par apparition d’oxyde liquide FeO [7]

## Chapitre 2 : Constitution et propriétés physiques des solutions diluées à base de fer liquide

À basse température, les composés ioniques (oxydes, sulfures, ...) ont des formules fixées par les relations de valence. À haute température, à l'état encore solide pour certains, à l'état liquide pour la plupart, ils peuvent s'écarter de cette stoechiométrie. Le sidérurgiste est particulièrement concerné par le système fer-oxygène dont la Figure 2-4 représente le diagramme de phases, complété par des lignes d'égale pression partielle d'oxygène [7].

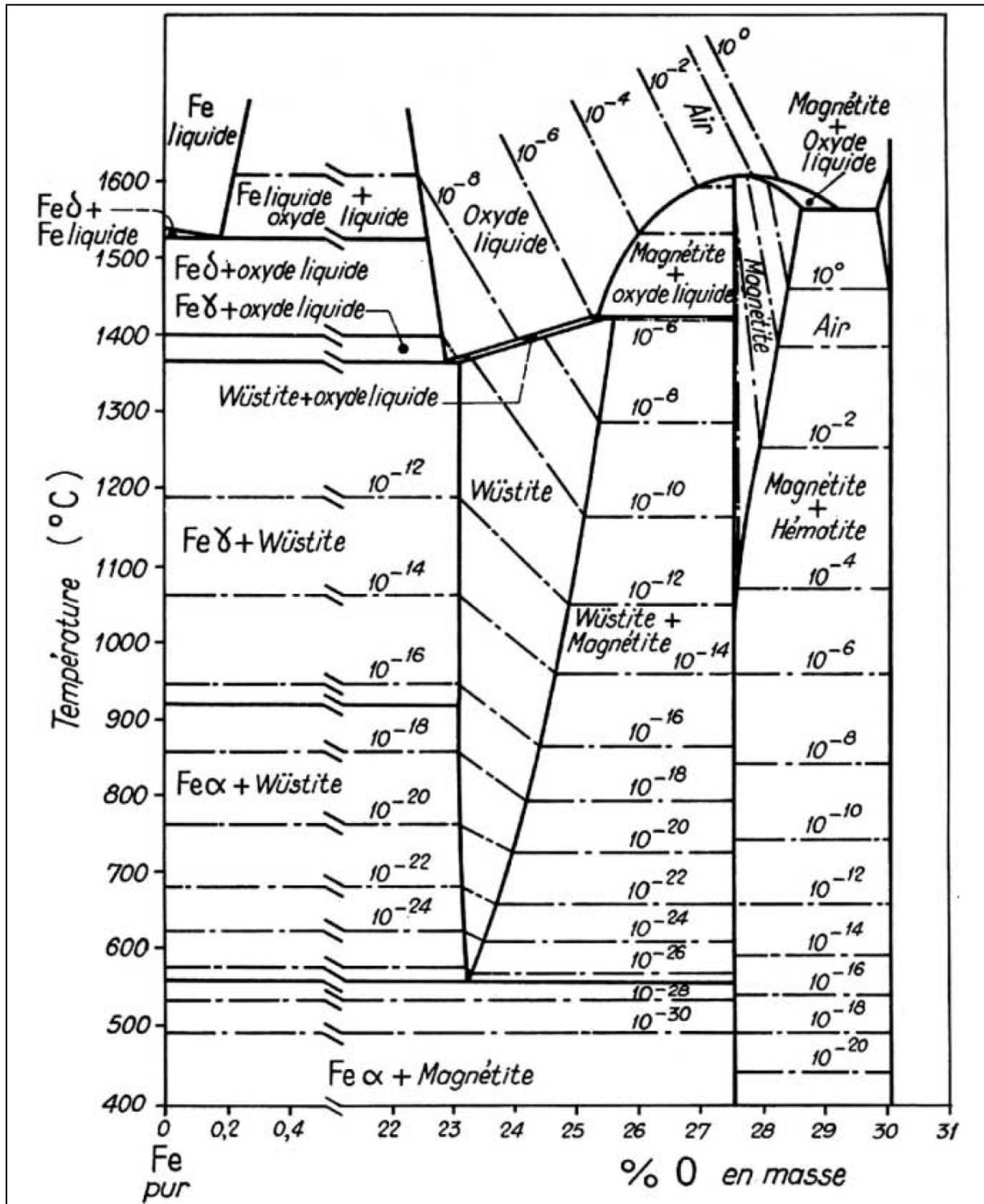


Figure 2-4 : Système fer-oxygène, diagramme de phases et isobares d'oxygène [7]

### 2.3 Les alliages Fer – Cr

#### 2.3.1 Ferrochromes

Plus de 80% de la production mondiale de ferrochrome est utilisée dans la fabrication de l'acier inoxydable. Il existe quatre qualités de ferrochrome produites commercialement, largement caractérisées en termes de teneur en carbone et en chrome.

- Charge-chrome : (Cr: 50–60%, C: 6–9%).
- Ferrochromes carburés : (Cr: > 60%, C: 6–9%).
- Ferrochromes affinés : (Cr: 56–70%, C: 1–4%).
- Ferrochromes suraffinés : (Cr : 56–70%, C: 0.015–1.0%).

La demande de ferrochrome suraffinés, produit par réaction de l'alliage Fe-Cr-Si avec un laitier à base de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , a considérablement diminué au cours des deux dernières décennies, principalement en raison du développement commercial des procédés AOD (Argon-Oxygène-Décarburation) et VOD (Vacuum-Oxygen-Decarburization), qui permettent d'éliminer le carbone des aciers inoxydables avec une perte acceptable (oxydation) de chrome. Ces grades de ferrochrome à faible teneur en carbone (Ferrochromes affinés et Ferrochromes suraffinés) sont principalement utilisés pour les ajustements fins de la composition et pour les super alliages, qui sont fondus dans des fours à induction. Le ferrochrome suraffiné, produit par l'aluminothermie (réduction) de la chromite, est relativement pur mais très coûteux et par conséquent peu utilisé dans l'industrie sidérurgique. En conséquence, le ferrochrome carburé est devenu la qualité la plus largement produite et consommée de ferroalliages contenant du chrome. La production de ferrochrome carburé est basée sur la réduction de minerai de chromite fondu avec du coke en présence de silice dans un four à arc immergé.

##### 2.3.1.1 Matière première

Les minerais naturels de chrome sont principalement composés de spinelles,  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , le tout en solution solide dans la chromite minérale, et accompagnés de gangue fréquemment composée de serpentine ( $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Avec un traitement de concentration approprié, il est possible d'éliminer la plupart des gangues siliceuses rendant un concentré contenant du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec des quantités de FeO et de MgO.

##### 2.3.1.2 Four à arc immergé

Le procédé de fusion conventionnel pour la production de ferrochrome est effectué dans des fours de réduction électrique ayant des électrodes de Soderberg immergées dans le

matériau de charge. Pour obtenir un processus régulier des réactions de réduction, le flux de gaz et la répartition à travers la charge doivent être suffisamment uniformes pour éviter la canalisation du monoxyde de carbone produit par les réactions. Cela exige que les charges soient principalement constituées de minerai grumeleux avec un minimum de minerai fin; de plus, le minerai ne doit pas être friable afin qu'une dégradation excessive du minerai ne se produise pas dans le four. Cependant, en raison de la mécanisation croissante des opérations d'extraction de minerai et de la nécessité d'utiliser des minerais friables ferrugineux, il existe une production considérable de minerai fin, dont la taille du grain est inférieure à 1 mm, ce qui nécessite une certaine forme d'agglomération (comme la granulation, le briquetage et le frittage) des matières premières. Un autre facteur de coût important de la technologie conventionnelle est la consommation d'énergie élevée, qui est comprise entre 4000 et 4200 kW h / tonne d'alliage FeCr.

### 2.3.1.3 Considérations thermodynamiques

La plupart des réactions de réduction qui ont lieu dans le four à arc immergé sont hautement endothermiques et sont présentées dans le Tableau 2-3 avec les énergies libres standard de Gibbs en fonction de la température. Dans la pratique réelle de la fusion, la température de réduction sera augmentée si l'oxyde est chimiquement combiné dans la gangue, et abaissée si le produit de réaction peut se dissoudre dans l'alliage de ferrochrome.

Les données du Tableau 2-3 indiquent qu'aux températures de fusion, le fer, le chrome et le silicium forment des carbures stables. Dans le cas du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , il réagit d'abord avec le carbone pour former un carbure supérieur, le  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , qui réagit à des températures plus élevées avec le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour former un carbure inférieur  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Cette réaction se produit à peu près à la même température que celle requise pour réduire la silice ( $\text{SiO}_2$ ) en SiC.

**Tableau 2-3 : Énergie standard de Gibbs et températures d'équilibre des réactions lors de la réduction carbothermique de la chromite.**

Réaction	$\Delta H$ 298K (KJ/mol)	$\Delta G$ (J/mol)	T en K pour $p_{\text{co}}=1\text{atm}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}$	194,2	200595 – 212,86T	942
$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	161,5	153251 – 152,08T	1001
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}$	803,1	825029 – 486,0T	1698
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{C} = \text{Fe}_3\text{C} + 4\text{CO}$	703,8	670083 – 682,28T	983
$3\text{FeO} + 4\text{C} = \text{Fe}_3\text{C} + 3\text{CO}$	509,6	470114 – 469,42T	1001
$7\text{Cr}_2\text{O}_3 + 27\text{C} = 2\text{Cr}_7\text{C}_3 + 21\text{CO}$	5300,4	5426008 – 3453,5T	1571
$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$	616,5	624559 – 346,06T	1805
$3\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} = \text{Si} + 4\text{SiO} + 2\text{CO}$	216,3	2167307 – 1025,48T	2113
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 = \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 3\text{CO}$	956,7	937000 – 4500T	2082

### **2.3.1.3.1 Teneur en carbone du ferrochrome**

Dans le four à arc immergé, la teneur en carbone du ferrochrome est généralement élevée et varie considérablement en raison de la formation de divers carbures de chrome tels que  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Le Tableau 2-4 montre les plages de stabilité des produits de réduction ainsi que les teneurs en carbone des carbures. Les données indiquent que des températures supérieures à  $1600^\circ\text{C}$  sont nécessaires pour atteindre une teneur en carbone inférieure à 9%.

Comme mentionné précédemment, les minerais de chromite contiennent des oxydes de fer et de la gangue qui ont des effets significatifs sur les réactions de réduction dans four à arc immergé. Des études sur la réduction à l'état solide de la chromite ont montré que les oxydes de fer sont réduits plus facilement que les oxydes de chrome. Dans telles conditions, le fer ne forme qu'un seul carbure  $\text{Fe}_3\text{C}$ , qui peut dissoudre le chrome pour former un carbure complexe  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ . Ainsi, un minerai riche en oxyde de fer aura une réductibilité élevée à des températures relativement basses. En conséquence, la réduction de l'oxyde chromique dans ces minerais se produira également à des températures relativement plus basses avec la formation probable d'un carbure de chrome riche en carbone ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ou  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) connu pour être stable à des températures plus basses.

La gangue présente dans un minerai de chrome a un effet significatif sur la température de la zone de fusion, influençant ainsi la teneur en carbone du ferroalliage. Un minerai ayant une teneur relativement élevée en  $\text{MgO}$  nécessitera une température de fusion plus élevée. De plus, si l'ajout de flux de silice est réduit ou si de la chaux est ajoutée, la température liquidus du laitier augmentera, favorisant ainsi des températures de fusion élevées.

### **2.3.2 Aciers inoxydables**

Les aciers inoxydables sont classés sur la base de différentes microstructures. En conséquence, différentes classes d'aciers inoxydables sont appelées : acier inoxydable martensitique, austénitique, ferritique, duplex (ferrite avec austénite) et durcissant par précipitation. Chaque classe a une gamme de composition et dans cette gamme un certain nombre d'aciers chacun avec une désignation spécifique et une composition différente des autres sont disponibles. Par exemple, les aciers des types 403, 410, 416, 420, 440A, etc., appartiennent à la classe générale des aciers inoxydables martensitiques. Les aciers inoxydables sont utilisés dans des applications où la résistance à la corrosion et la résistance à la chaleur sont importantes. Tous les aciers inoxydables doivent contenir du chrome comme principal élément d'alliage. L'inoxidabilité est due à la formation d'une fine couche passive de

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface de l'acier inoxydable. La passivité de cette couche, en présence de la plupart des environnements agressifs, rend l'acier résistant à la corrosion [8].

### 2.3.2.1 Aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques contiennent 12 à 18 % en pourcentage massique de chrome. La composition chimique de certains aciers commercialement importants de cette classe est présentée dans le Tableau 2-4. Les aciers inoxydables martensitiques sont magnétiques et se prêtent à un travail à froid à faible concentration en carbone. Le traitement thermique des aciers inoxydables martensitiques envisage la production de la martensite à partir de la phase austénitique et, par conséquent, le processus de traitement thermique est similaire à celui pratiqué pour les aciers au carbone ou faiblement alliés où la résistance des aciers doit être obtenue à partir de la dureté de la martensite [8].

Tableau 2-4 : Composition chimique des aciers inoxydables martensitiques (en pourcentage massique wt%) [8]

(wt %) type	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Autre
403	0,15	11,5-13	-	0,5	1	0,04	0,03	-
410	0,15	11,5-13,5	-	1	1	0,04	0,03	-
416	0,15	12-14	-	1	1,25	0,06	0,03	0,6Mo
420	0,15	12-14	-	1	1	0,04	0,03	-
440A	0,6-0,75	16-18	-	1	1	0,04	0,03	0,75Mo

L'obtention d'une structure entièrement martensitique, après trempe, confère à ces nuances une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté très élevées. Comme pour tous les aciers non ou faiblement alliés, le carbone joue un rôle essentiel. Pour les aciers inoxydables, suivant la norme EN 10020, la teneur maximale en carbone est limitée à 1,2 %. Leur teneur en chrome est comprise entre 11,5 et 18 %, ils peuvent contenir jusqu'à 6 % de nickel et jusqu'à 1,5 % de molybdène. Suivant leur composition chimique, ils sont divisés en quatre groupes (Tableau 2-5) [9].

Les nuances du groupe 1 sont les moins chargées en carbone. Leur teneur en chrome limitée à 13,5 % permet de réaliser le traitement de trempe depuis l'état austénitique situé à l'intérieur de la boucle g du diagramme Fe-Cr. Le point de transformation au chauffage se situe vers 900 °C, la fin de transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  représentée par le point Ac<sub>3</sub> étant de l'ordre de 920 °C. La transformation complète en austénite nécessite donc un chauffage et un maintien à une température supérieure à 920 °C.

## Chapitre 2 : Constitution et propriétés physiques des solutions diluées à base de fer liquide

Le diagramme pseudobinaire fer-carbone (Figure 2-5) établi par Bungardt et al [9] pour une teneur de 13 % en chrome, illustre leur état structural.

Tableau 2-5 : Classification des aciers inoxydables martensitiques [9].

Groupe	Composition chimique (%) en masse			
	Carbone	Chrome	Nickel	Molybdène
1	≤ 0,15	11,5 à 13,5	≤ 1,0	≤ 0,60
2	0,15 à 0,50	12,0 à 14,5	≤ 1,0	≤ 0,80
3	0,60 à 1,20	14,0 à 18,0	≤ 1,0	≤ 0,80
4	≤ 0,22	12,0 à 18,0	1,5 à 6,0	≤ 1,50

Les nuances du groupe 2 se caractérisent par une augmentation des teneurs en chrome et en carbone. Cette situation se traduit à la fois par une augmentation de la résistance à la corrosion (effet « chrome ») et de la dureté (effet « carbone »). Contrairement à celles du groupe 1, ces nuances ne sont pas soudables mais peuvent être brasées.

Les nuances du groupe 3 permettent d'obtenir les duretés les plus élevées, mais ceci est obtenu au détriment de leur ductilité. Elles sont plus difficiles à élaborer et leur traitement thermique doit faire l'objet de procédures strictement respectées. Il faut notamment éviter la formation de tapures aussi bien au chauffage qu'au refroidissement.

En fonction de la température, l'état structural des aciers à 17 % de chrome est donné par le diagramme pseudobinaire fer-carbone (Figure 2-6)

En plus des additions de nickel, les nuances du groupe 4 peuvent contenir du molybdène pour en améliorer la résistance à la corrosion par piqûres. Le maintien d'une teneur en carbone à un niveau inférieur à 0,22 % et l'addition de nickel jusqu'à 6 % confère à ces aciers une bonne ductilité.

La Figure 5-7 présente la microstructure de l'acier inoxydable martensitique AISI 403 (American Iron and Steel Institute) après la trempe et le revenu.

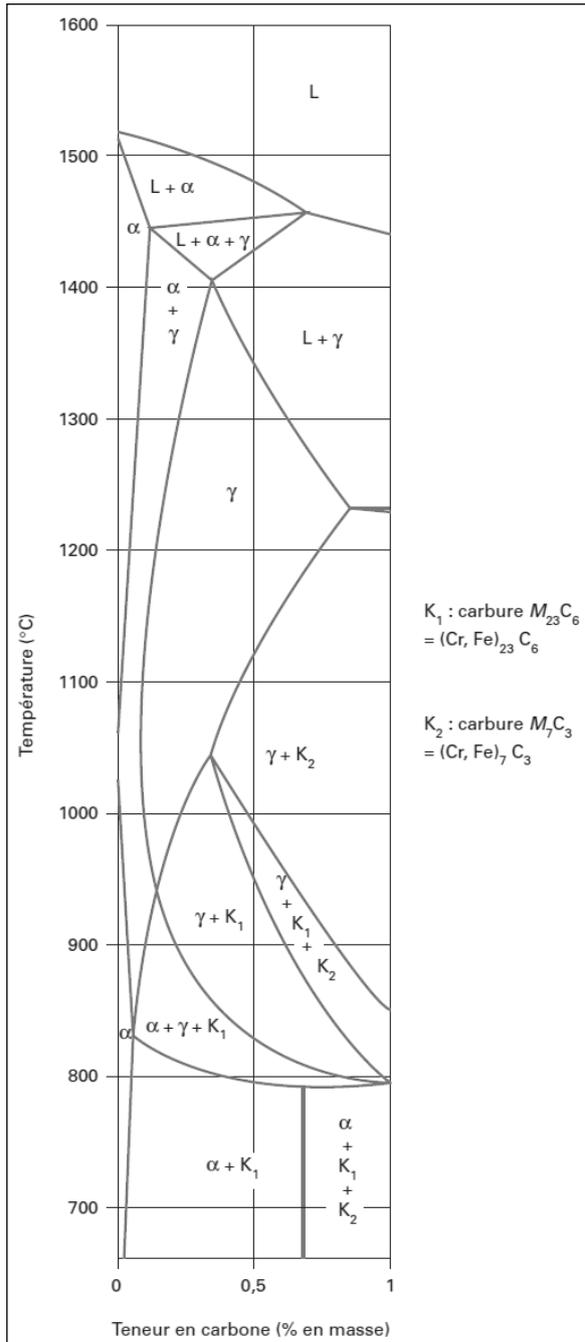


Figure 2-5 : Diagramme pseudobinaire fer-chrome à 13 % de chrome [9]

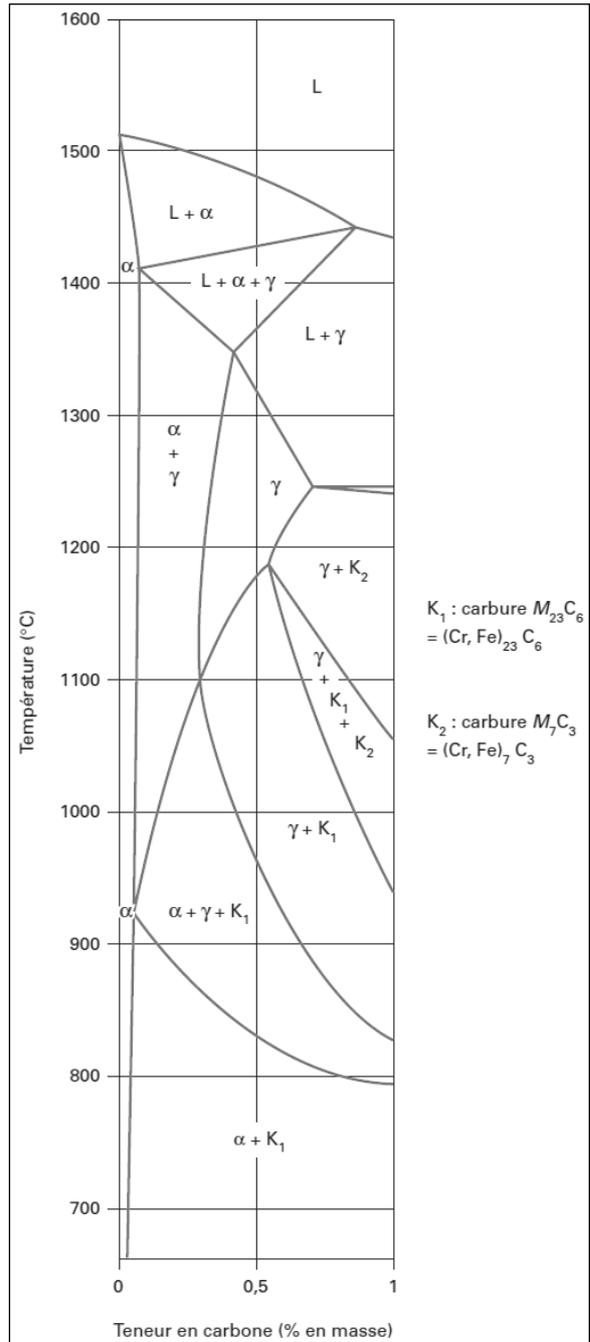


Figure 2-6 : Diagramme pseudobinaire fer-chrome à 17 % de chrome [9]



Figure 2-7 : Microstructure de l'acier inoxydable martensitique AISI 403 trempé dans l'huile à partir de 1040°C suivi par un revenu à 650°C [8].

### 2.3.1 Aciers inoxydables ferritiques

En principe, les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation  $\alpha \rightarrow \delta$ . Les nuances industrielles les plus utilisées peuvent, selon leur teneur en chrome, être divisées en trois groupes Tableau 2-6 [9].

- 1) Aciers inoxydables ferritiques à 11 % de chrome.
- 2) Aciers inoxydables ferritiques à 17 % de chrome.
- 3) Aciers inoxydables superferritiques.

#### 2.3.1.1 Aciers inoxydables ferritiques à 11 % de chrome.

Les nuances les plus courantes du groupe 1 ont une teneur en chrome de l'ordre de 11 à 12 % ainsi qu'une basse teneur en carbone (inférieure à 0,03 % et typiquement de l'ordre de 0,015 %). La plus importante, compte tenu des quantités produites est la nuance X2CrTi12/1.4512 (11,5 % Cr, Ti  $\approx$  0,2 %). Elle est surtout utilisée dans les lignes d'échappement des automobiles car, grâce à de basses teneurs en éléments interstitiels (carbone et azote) et à la stabilisation par le titane, la structure du matériau est toujours ferritique (absence de trempe partielle). Cette structure permet d'atteindre d'excellentes performances à la mise en œuvre (formage, emboutissage, cintrage et soudage) et offre une résistance à la corrosion suffisante pour l'application considérée.

Tableau 2-6 : Classification des aciers inoxydables ferritiques [9]

Groupe	Teneur en chrome (% en masse)	Teneur en carbone (% en masse)	Autres éléments (dont stabilisants)
1	10,5 à 13	≤0,080	Stabilisant : Ti
2	16 à 18	≤0,080	Stabilisants : Ti, Nb, Zr, V Résistance à la corrosion : Mo
3	< 20	≤0,020	Stabilisants : Ti, Nb Résistance à la corrosion : Mo

La seconde nuance X2CrNi12/1.4003 contient environ 11 % de chrome, 0,5 % de nickel, sa teneur en carbone étant d'environ 0,015 %. On obtient après traitement thermique à environ 800 °C, une limite d'élasticité légèrement supérieure à 320 N/mm<sup>2</sup> avec un allongement à rupture de l'ordre de 30 % ; la structure correspondante étant du type : ferrite et carbures dispersés de manière homogène. Lorsque cet alliage est soudé, l'absence voulue de stabilisant permet une transformation martensitique à plus de 90 % dans la zone affectée thermiquement (ZAT). La martensite à bas carbone, ainsi obtenue possède une excellente ténacité (KCV à - 30 °C de l'ordre de 10 daJ/cm<sup>2</sup>) et une dureté modérée (HV ≈ 300). Avec de telles caractéristiques mécaniques, l'application principale de ce matériau est celle de structures soudées de haute fiabilité [9].

### 2.3.1.2 Aciers inoxydables ferritiques à 17 % de chrome

Les nuances du groupe 2 comprennent la nuance de référence X6Cr17/1.4016 contenant 16,5 % de chrome et 0,05 % de carbone ainsi que toutes les nuances dérivées obtenues par abaissement de la teneur en interstitiels (carbone plus azote), par introduction de un ou deux stabilisants (titane et/ou niobium) et éventuellement par ajout de molybdène. L'addition d'une quantité suffisante, en fonction des teneurs en carbone et en azote d'un ou plusieurs éléments stabilisants permet de fixer l'azote et le carbone sous la forme de nitrures (TiN, formés en phase liquide) et de carbures (TiC, précipités à l'état solide) ou de carbonitrures [Nb (C, N)], précipités à l'état solide). Par définition, la stabilisation doit rendre l'acier insensible à la corrosion intergranulaire. Pour que la stabilisation soit réellement efficace, elle doit satisfaire aux formules suivantes [9]:

➤ Pour le titane

$$\% \text{ Ti} > 0,15 + 4(\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

➤ Pour le niobium

$$\% \text{ Nb} > 0,2 + 5(\% \text{ C} + \% \text{ N})$$

➤ Pour le vanadium

$$\% V > 0,2 + 4(\% C + \% N)$$

➤ Pour le titane et le niobium

$$\% Ti + 4/7 (\% Nb) > 0,15 + 4 (\% C + \% N)$$

Lorsque, comme dans ce dernier exemple, on utilise deux éléments stabilisants, il est courant de parler de bistabilisation. En plus du rôle qu'ils jouent sur la prévention du risque de corrosion intergranulaire, les éléments stabilisants sous forme libre c'est-à-dire la quantité en excès au-delà de ce qui est strictement (nécessaire) pour assurer la stabilisation, associés aux autres éléments d'addition, influencent la microstructure de l'alliage. C'est dans ce but que Thielman puis Wright et Wood ont proposé un équivalent chrome basé sur la formule :

$$\text{Équivalent chrome (\%)} = \% Cr + 5 (\% Si) + 7 (\% Ti) + 4 (\% Mo) + 12 (\% Al) - 40 (\% C + \% N) - 2 (\% Mn) - 3 (\% Ni) - \% Cu$$

Cet équivalent chrome permet d'assurer lorsqu'il est supérieur à 12 que la structure du matériau brut de solidification sera entièrement ferritique.

Cette approche a été complétée par Kaltenhauser pour les soudures. Le facteur (indice ferritique) qu'il a calculé permet de connaître le risque de formation de martensite dans un joint soudé. La formule correspondante est :

$$\text{Facteur de Kaltenhauser (\%)} = \% Cr + 6 (\% Si) + 8 (\% Ti) + 4 (\% Mo) + 2 (\% Al) - 40 (\% C + \% N) - 2 (\% Mn) - 4 (\% Ni)$$

Lorsque le facteur de Kaltenhauser est au moins égal à 17 %, le risque de formation de martensite dans un joint soudé est quasi nul.

### **2.3.1.3 Aciers inoxydables superferritiques**

On désigne généralement sous le nom de superferritiques les alliages du groupe 3 (Tableau 2-5). La nuance caractéristique de ce groupe est désignée par X2CrMoTi29-4/1.4592. Elle contient 29 % de chrome, 4 % de molybdène. Sa très basse teneur en carbone [(C + N) < 0,015 %] associée à une stabilisation par le titane lui confère, une bonne ténacité ainsi qu'une résistance exceptionnelle, y compris dans les zones soudées, dans des milieux aussi agressifs que l'eau de mer.

Avec les aciers inoxydables ferritiques, plus la teneur en chrome sera élevée et plus le risque dit de « fragilisation à 475 °C » sera grand. Ce phénomène se manifeste entre 400 et 550 °C et se caractérise par une augmentation de la dureté accompagnée d'une diminution de la ténacité lors de maintien de longues durées (plusieurs centaines heures). Il s'agit d'un

phénomène de durcissement secondaire dû à la formation de fins précipités  $\alpha'$  dans la matrice ferritique  $\alpha$  ou  $\delta$ . Le Tableau 2-7 donne l'évolution de la dureté à 475 °C de différents aciers inoxydables ferritiques pour un temps de maintien de 1 000 h.

Bien que la cinétique de durcissement soit lente et qu'elle ne puisse se produire pendant les traitements thermiques habituels, il est déconseillé d'utiliser des aciers inoxydables ferritiques pendant de longues périodes à des températures supérieures à 300 °C. Les éléments qui favorisent la fragilisation à 475 °C sont le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium et l'aluminium. Aux valeurs habituelles, le carbone et l'azote sont sans effet [9].

Tableau 2-7 : Evolution de la dureté d'alliages fer-chrome due à la « fragilisation à 475°C » [9]

Teneur en chrome de l'alliage (% en masse)	Dureté Brinell (HB)	
	A l'état initial	Après vieillissement à 475 °C
18	120	220
29	160	350

Le second phénomène de durcissement, accompagné d'une fragilisation du matériau, est dû à la formation de la phase  $\sigma$ . Elle apparaît dans les alliages dont la teneur en chrome est comprise entre 20 et 70 % (en masse) lors de maintiens prolongés entre 550 et 800 °C (Tableau 2-8).

Tableau 2-8 : influence de la teneur en chrome sur l'apparition de la phase  $\sigma$  à 650°C [9]

Teneur en chrome de l'alliage (% en masse)	Durée de maintien nécessaire à la formation de phase $\sigma$ à 650 °C
25	1000
30	100

### 2.3.2 Aciers inoxydables austénitiques

#### 2.3.2.1 Alliages : fer-chrome-nickel (molybdène)

Malgré les progrès incontestables réalisés, en matière de ductilité et de ténacité, par les aciers inoxydables ferritiques, les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent encore 80 % du marché mondial. Ceci est dû au fait que leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelles depuis les températures cryogéniques jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius. A ces propriétés intrinsèques, il faut ajouter une excellente soudabilité opératoire et métallurgique, ce qui facilite la mise en œuvre [9].

La nuance de base X5CrNi18-10/1.4301 contient 18 % de chrome, 9,5 % de nickel et 0,05 % de carbone. Grâce à ses remarquables propriétés d'emploi, elle couvre environ 80 % des applications des nuances austénitiques.

Suivant le type d'application visé (c'est-à-dire les conditions de service) ainsi que les conditions de mise en œuvre, on a développé de nombreux alliages répondant à des utilisations plus spécifiques. Ces développements sont basés sur l'influence isolée ou combinée des éléments d'alliage sur les propriétés de l'acier. Nous passerons successivement en revue, le rôle des principaux éléments d'addition.

Le chrome, élément de base de tous les aciers inoxydables augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique) et la résistance à l'oxydation à chaud.

Le nickel, grâce à son rôle gammagène, stabilise l'austénite aussi bien à la température ambiante qu'aux températures très basses. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique.

Le manganèse, bien que classé comme élément gammagène, a un rôle alphagène pour des teneurs supérieures à 7 % renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides (telles que celles rencontrées dans des opérations de soudage).

Le carbone, élément fortement gammagène, contribue à stabiliser l'austénite lors de déformations à froid. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  intergranulaires diminuant la résistance à la corrosion intergranulaire.

L'azote, puissant élément gammagène, contribue également à stabiliser l'austénite. Associé à une basse teneur en carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

Le silicium, autre élément alphagène, améliore les propriétés d'emploi à haute température mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

Le soufre, à des teneurs de l'ordre de 0,2 %, améliore considérablement l'usinabilité (tournage, fraisage, perçage, etc.) mais cela se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres. Pour certains procédés de soudage à l'arc, son niveau doit être maintenu à environ 0,07 % pour assurer une bonne soudabilité opératoire. Pour des utilisations à des températures très élevées, l'alliage doit résister au fluage. Il est alors fréquent d'utiliser des additions de cérium (40 p.p.m.) ou de bore (20 p.p.m.).

Enfin, le molybdène, élément alphagène, est fréquemment utilisé à la hauteur de 2 à 5 % pour améliorer la corrosion dans presque tous les milieux, à l'exception des solutions nitriques bouillantes. Cependant, lorsque ce type d'alliage est soumis à des températures comprises entre 500 et 1 000 °C pendant des durées allant de 1 à 1 000 heures, on observe la formation de différents types de composés intermétalliques dont la présence va altérer à la fois la résistance à la corrosion et les caractéristique mécaniques. Ainsi pour l'alliage X2CrNiMoN17-13-5/1.4439 contenant : 17 % de chrome, 13 % de nickel et 4,5 % de

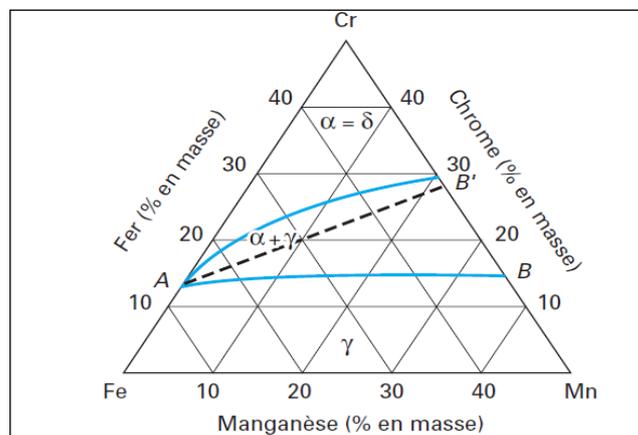
molybdène, ayant subi un hypertrempe à 1150°C et ayant été soumis à des essais de longue durée (1 à 1 000 heures) dans une gamme de température comprise entre 550 et 900 °C, on a observé la formation des composés intermétalliques dont la composition est donnée au Tableau 2-9 [9].

**Tableau 2-9 : Nature et composition des précipités rencontrés dans une nuance X2CrNiMoN17-13-5/1.4439 après exposition entre 550 et 900 °C [9]**

précipité	Symbole	Composition chimique (% en masse)			
		Cr	Mo	Ni	Fe
Carbure	$M_{23}C_6$	65	15	5	15
Phase sigma	$\sigma$	30	10	5	55
Phase ksi	$\chi$	20	20	5	55
Phase de laves	$\eta$	10	45	5	40

### 2.3.2.2 Alliages fer-chrome-manganèse-nickel

Le rôle du manganèse dans les aciers inoxydables austénitiques est fondamentalement différent de celui du nickel car il n'élargit pas le domaine d'existence de la phase  $\gamma$  aux températures élevées. Le diagramme Fe-Cr-Mn (Figure 2-8) met en évidence cette propriété pour des températures de l'ordre de 1 000 °C. Sur ce diagramme, la ligne AB représente la frontière entre les domaines  $\gamma$  et  $\alpha + \gamma$  pour des teneurs en chrome comprises entre 13 et 15 %. Si par comparaison, l'on se réfère au diagramme Fe-Cr-Ni, la ligne AB' représentant la frontière entre les domaines  $\gamma$  et  $\alpha + \gamma$  est fortement influencée par la teneur en nickel alors qu'elle ne l'est pas par le manganèse. Par contre, le manganèse joue un rôle important dans la cinétique de transformation au refroidissement en maintenant à la température ambiante, l'austénite formée à haute température. Autrement dit, le manganèse stabilise l'austénite formée à haute température mais ne contribue pas à sa formation [9].



**Figure 2-8 : Section isotherme à 1 000 °C du diagramme fer-chrome-manganèse (C = 0,10 %) [9]**

La figure 2-9 montre, en fonction des teneurs respectives en chrome et en nickel, les limites entre les aciers inoxydables monophasés et biphasés austénitiques suivant la teneur en manganèse.

Les alliages austénitiques Fe-Cr-Mn-Ni s'écroutissent plus rapidement que les alliages Fe-Cr-Ni et se prêtent donc moins bien à la mise en forme à froid par déformation plastique (emboutissage, étirage, etc.). Les alliages Fe-Cr-Mn-Ni contenant plus de 16 % de chrome sont sensibles à la formation de phase  $\sigma$  après des maintiens prolongés entre 600 et 800 °C et n'ont pas la même résistance à la corrosion que les nuances austénitiques au nickel.

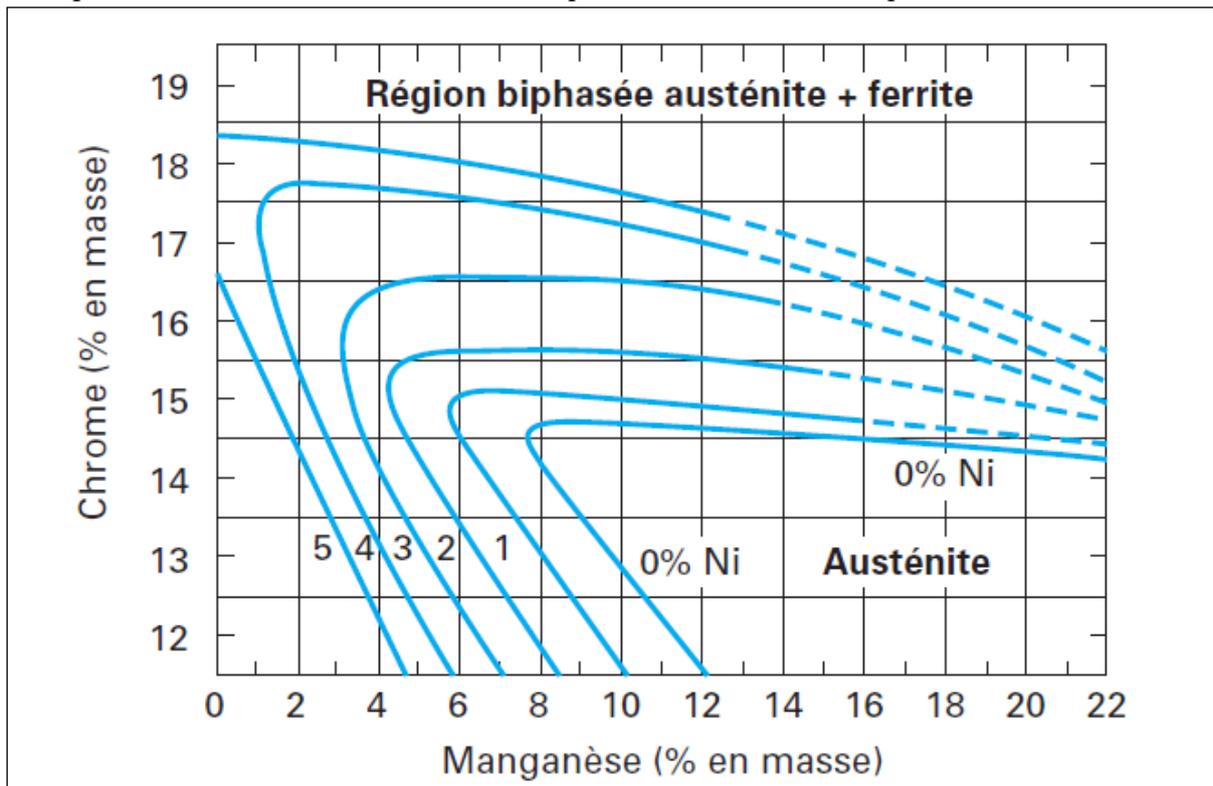


Figure 2-9 : Structure des alliages Fe-Cr-Mn-Ni en fonction des teneurs respectives en éléments d'alliages [9]

### 2.3.2.3 Aciers inoxydables superausténitiques

On désigne généralement sous ce vocable, les nuances destinées à résister à des milieux particulièrement agressifs. Les compositions chimiques sont adaptées pour optimiser la résistance à la corrosion vis-à-vis de milieux spécifiques. En plus du chrome et du nickel, les éléments d'alliage sont le molybdène et l'azote. La composition chimique des nuances les plus courantes est donnée au Tableau 2-10 [9].

Tableau 2-10 : Composition chimique des principales nuances « suprausténitiques » [9]

Désignation européenne NF EN 10088-2		Composition chimique (% en masse)					
Nom	Numéro	C	Cr	Ni	Mo	N	Autres
X2CrNiMoN 17-13-3	1.4429	≤ 0,03	17	13	2,5	0,15	
X2CrNiMoN 18-12-4	1.4434	≤ 0,03	19	12	3,5	0,15	
X1NiCrMoCu 25-20-5	1.4539	≤ 0,02	20	25	4,5	≤ 0,15	Cu = 1,5

L'addition de molybdène à une teneur supérieure à 2,0 %, a pour effet d'améliorer très nettement la résistance à la corrosion par piqûres dans les milieux chlorurés (environnements « marins ») et au contact des acides réducteurs. Compte tenu de l'effet alphagène du molybdène, il est nécessaire pour maintenir une structure austénitique d'augmenter la teneur en éléments gammagènes (nickel). L'azote joue un rôle particulier. En solution solide dans la matrice austénitique, l'azote peut précipiter sous la forme de nitrures de chrome  $Cr_2N$  transgranulaires n'affectant pas, de ce fait, la résistance à la corrosion intergranulaire. Par ailleurs, l'azote retarde la formation de précipités riches en molybdène tels que ceux décrits au Tableau 2-9.

### 2.4 Les alliages Fe – Ni

### 2.5 Les alliages Fe - C