

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة
Année : 2017/2018

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT 3^{ème} Cycle (LMD)

Etude de la fissuration à chaud d'un acier austénitique réfractaire

Option

Métallurgie et Génie des Matériaux

Présentée Par

AICHAOUI Meriem

DIRECTEUR DE THESE

Mr. HADJI Ali

Professeur

Université BADJI Mokhtar Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT

Mr. ATOUI

L'Hadi

Professeur

Université BADJI Mokhtar Annaba

EXAMINATEURS

Mr. ALLAOUI

Omar

Professeur

Université Amar TLIDJI Laghouat

Mr. MECHACHTI Saïd

Professeur

Université BADJI Mokhtar Annaba

Mr. LABAIZ

Mohamed

Professeur

Université BADJI Mokhtar Annaba

Remerciement

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de fonderie, département de métallurgie et génie des matériaux, faculté des sciences de l'ingénieur, Université BADJI Mokhtar-Annaba.

J'adresse en premier lieu, une reconnaissance particulière ainsi mes profonds respect et remerciements à mon directeur de thèse, Professeur Ali HADJI, directeur du laboratoire de Fonderie, Université BADJI Mokhtar Annaba, pour avoir dirigé ce travail et qui n'a ménagé aucun effort pour m'orienter tout au long de la réalisation de cette thèse, par la confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce sujet de thèse, pour les discussions fructueuses et pour sa très grande disponibilité.

Je prie Mr. ATOUI L'Hadi, Professeur à l'Université BADJI Mokhtar Annaba, de bien vouloir accepter ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de thèse.

Je tiens également à remercier particulièrement les membres du jury, Professeur ALLAOUI Omar, de l'Université Amar TLIDJI Laghouat, Professeur Saïd MECHACHTI et Professeur LABAIZ Mohamed de l'Université BADJI Mokhtar Annaba, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce manuscrit et de commenter avec un très grand intérêt notre travail.

Je présente aussi mes profonds respect et remerciements au Professeur Mohammed Zine TOUHAMI, chef de Département de Métallurgie et Génie des Matériaux, Université BADJI Mokhtar Annaba, pour son aide concernant la réalisation de quelques analyses par microscopie électronique à balayage et la microanalyse EDS en Allemagne.

Je remercie tout le corps enseignant et aussi les ingénieurs de laboratoire du département de Métallurgie et Génie des Matériaux. Je présente aussi mes remerciements aux ingénieurs de l'Ecole des Mines et Métallurgie d'Annaba pour leur aide lors de la caractérisation des échantillons.

J'adresse un grand remerciement au laboratoire « Microscope Electronique et Sciences des Matériaux » - Université des Sciences et de la Technologie d'Oran et au laboratoire de Métallurgie et génie des matériaux (UBMA), ainsi au laboratoire de Métallurgie physique et propriété des matériaux (UBMA).

J'adresse mes remerciement à Mr. Hichem MAOUCHE pour son aide et pour m'avoir facilité la réalisation des essais mécaniques de traction et résilience à l'Unité de Recherche Appliquée à Sidérurgie et Métallurgie (URASM / CSC Annaba).

Mes remerciements vont aussi à Mr. Mosbah ZIDANI (Université de Biskra) pour son aide concernant la DRX et Dr. Imène HADJI pour son aide concernant les critiques linguistiques en Anglais.

Je tiens également à remercier très chaleureusement tous les ingénieurs à « FERTIAL » qui ont aidé à la réalisation de ce travail de recherche.

Pour finir, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de recherche. J'aimerais remercier infiniment ma famille qui m'a encouragée et soutenue tout au long de ces années sans jamais douter de mes capacités.

RESUME

L'acier réfractaire austénitique HP40 est un acier qui possède une résistance au fluage et à l'oxydation à haute température. Ces propriétés l'ont rendu un matériau de choix pour la fabrication des tubes de reformage de gaz utilisés dans l'industrie chimique. Ces tubes constituent le cœur de l'unité de production de l'hydrogène à « FERTIAL » d'Annaba en raison de leur coût qui représente près de 25% du coût général du four. La conception des tubes prévoit une durée d'exploitation d'environ 11 ans. Cependant, à « FERTIAL » un nombre important de ces tubes subissent des problèmes d'endommagement qui se termine par un remplacement après des durées de vie inférieures à celle prévue. L'objectif de cette étude consiste à étudier les causes de la dégradation prématurée de l'acier HP40 à travers la caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques après différentes durées de service. Nous avons aussi étudié l'influence des traitements thermiques sur les évolutions microstructurales causées par le vieillissement industriel.

Les techniques utilisées pour caractériser les différents échantillons des aciers HP40 sont la spectrométrie à fluorescence X, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), les microanalyses X par EDS, la diffraction des rayons X (DRX) et les essais mécaniques (microdureté, traction et résilience).

D'après les observations microscopiques des microstructures vieilles, les résultats obtenus ont permis de souligner l'effet des conditions de fonctionnement sur l'évolution microstructural et ont permis aussi l'identification des types de dommage que l'acier a subis. Dans les différents échantillons caractérisés, une précipitation suivie de coalescence des carbures secondaires dans la matrice austénitique a été caractérisée. Il a été noté que le degré de coalescence des précipités était variable en fonction de la durée d'emploi. Le carbure de niobium a subi une décomposition incomplète vers une phase intermétallique fragilisante à base de Ni, Nb et Si (phase G). Les résultats des essais mécaniques ont montré que les aciers vieillis ont subi une dégradation des propriétés mécaniques que ce soit après une courte ou une longue période de fonctionnement par rapport à l'acier brut de coulée, ce qui a diminué la durée de vie de ces aciers.

Les traitements thermiques ont contribué sensiblement à l'affinement des carbures primaires grossis pendant le fonctionnement et à la diminution de la densité de carbures secondaires. Le traitement thermique à 1100°C a entraîné une dissolution de la phase intermétallique formée pendant service. Ces changements microstructuraux sont influencés par

la température et non par la durée de maintien. La dureté à travers la paroi du tube est plus homogène après le traitement thermique à 1100°C par rapport à l'état vieillis.

Mots clés : Acier austénitique réfractaire, précipitation, endommagement, carbure, traitement thermique, microstructure, propriétés mécaniques.

Abstract

Heat-resisting austenitic steel HP40 has a high temperature creep and oxidation resistance. These properties have made it a material of choice for the manufacture of gas reforming tubes used in the chemical industry. These tubes constitute the heart of the hydrogen production unit of “FERTIAL” in Annaba because of their cost which represents nearly 25% of the general cost of the furnace. The tube design provides an operating lifetime of approximately 11 years. However, at “FERTIAL” a significant number of these tubes undergo damage problems which end by replacement after lifetimes shorter than expected. The objective of this study consists in studying the causes of the premature degradation of HP40 steel through the characterization of the microstructure and the mechanical properties after different working times. In addition, we have studied the influence of the heat treatments on the microstructural evolutions caused by industrial ageing.

The techniques used to characterize the different samples of HP40 steels are the X-ray fluorescence spectrometry, the optical microscopy, the scanning electron microscopy (SEM), microanalysis by Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD) and mechanical tests (micro-hardness, tensile strength and resilience).

According to the microscopic observations of the aged microstructures, the results obtained have allowed to highlight the effect of the operating conditions on the microstructural evolution and the identification of damage types that the steel has undergone. In the various samples characterized, a precipitation followed by coalescence of the secondary carbides in the austenitic matrix was characterized. It was noted that the degree of coalescence of the precipitates was variable according to service time. The niobium carbide has undergone incomplete decomposition to a brittle intermetallic phase composed of Ni, Nb and Si (G phase). Comparison of mechanical properties of aged steels with as cast steel showed a degradation of mechanical properties even after a short or long service time. This has reduced its lifetime.

Heat treatments have contributed significantly the refinement of primary carbides coarsened during service and also the reduction of secondary carbides density. Heat treatment at 1100 °C lead to dissolution of the intermetallic phase formed during service. These microstructural changes are influenced by temperature and not by the holding time. The hardness through the wall of the tube is more homogeneous after heat treatment at 1100°C.

Key words: Heat resistant austenitic steel, precipitation, failure, carbide, heat treatment, microstructure, mechanical properties.

ملخص

الفولاذ المقاوم للحرارة الأوستنيتي من نوع HP40 هو فولاذ ذو مقاومة عالية للأكسدة والزحف عند الاستعمال في درجة حرارة عالية. هذه الخصائص جعلت منه المادة الأنسب لتصنيع أنابيب إنتاج الغاز المستخدمة في المصانع الكيماوية. تمثل هذه الأنابيب قلب وحدة إنتاج الهيدروجين في " FERTIAL" بعنابة بسبب تكلفتها التي تمثل ما يقرب 25 % من التكلفة العامة للفرن. يوفر تصميم الأنبوب فترة تشغيل تصل إلى 11 عامًا. لكن في "FERTIAL" عدد كبير من هذه الأنابيب تعاني من مشاكل تسبب أضراراً تؤدي إلى استبدالهم بعد فترة استعمال أقصر مما كان متوقع.

الهدف من هذه الدراسة هو دراسة أسباب الفشل السابق لأوانه للفولاذ HP40 من خلال تحليل البنية المجهرية والخصائص الميكانيكية بعد فترات خدمة مختلفة. قمنا كذلك بدراسة تأثير المعالجات الحرارية على التحولات التركيبية الدقيقة الناجمة عن الشيخوخة الصناعية.

التقنيات المستعملة لدراسة خصائص عينات الفولاذ هي الميكروسكوب الضوئي، الميكروسكوب الإلكتروني، التحليل الدقيق بالأشعة السينية، انكسار الأشعة السينية والتجارب الميكانيكية (الصلابة الدقيقة، مقاومة الشد عند الكسر ومقاومة الصدمات).

وفقاً للملاحظات المجهرية للبنى المجهرية المستعملة، النتائج التي تم الحصول عليها جعلت من الممكن التأكيد على تأثير ظروف التشغيل على التغير المجهري، كما سمحت بتحديد أنواع الضرر التي خضع لها الفولاذ. في مختلف العينات المدروسة، تميزت بتشكيل جزيئات من الكربيدات الثانوية و التحامها في مصفوفة الأوستنيت. لوحظ أن درجة اندماج الرواسب كانت متغيرة فيما يتعلق بمدة الاستخدام. لقد خضع كربيد النيوبيوم لعملية تحلل غير مكتملة إلى عنصر متكون من مواد معدنية وهي الناكيل، النيوبيوم و السليسيوم. أظهرت نتائج الاختبارات الميكانيكية أن الفولاذ المستعمل عانى من تدهور الخصائص الميكانيكية سواء بعد فترة قصيرة أو طويلة من التشغيل بالمقارنة مع الفولاذ الخام، مما يقلل من عمر خدمة الفولاذ.

ساهمت المعالجات الحرارية بشكل كبير في تصغير حجم الكربيدات الأولية التي زاد حجمها أثناء التشغيل وانخفاض كثافة الكربيدات الثانوية. نتج عن المعالجة الحرارية عند 1100 °م انحلال العناصر المتكونة من مواد معدنية التي تشكلت أثناء الخدمة. تتأثر هذه التغييرات المجهرية بدرجة الحرارة وليس بمدة المعالجة الحرارية. الصلابة الخاصة بجدار الأنبوب أصبحت أكثر تجانساً بعد المعالجة الحرارية عند 1100 °م مقارنة بالفولاذ المستعمل.

كلمات مفتاحية : الفولاذ الأوستنيتي المقاوم للحرارة، الترسيب، الأضرار، كربيد، المعالجة الحرارية، البنى المجهرية، الخواص الميكانيكية.

LISTE DES TABLEAUX		
Tableau	Titre	Page
	CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1	Composition des alliages standards réfractaires moulés	9
I.2	Composition de certains alliages non standards réfractaires	11
I.3	Caractéristiques de fonctionnement du four reforming primaire (101-B)	14
I.4	Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables	25
	CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	
II.1	Composition chimique de l'acier en étude (en % massique)	44
	CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1	Analyse chimique de l'acier étudié	53
III.2	Variation des propriétés de l'acier HP40 résultant de l'essai de traction	79
III.3	Résultats de l'essai de résilience des aciers testés	83

LISTE DES FIGURES		
Figure	Titre	Page
	CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1	Coupe isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni d'un acier inoxydable à 1000°C	6
I.2	Pourcentage de Cr et de Ni des classes d'aciers réfractaires moulés-désignation ACI	8
I.3	Four reforming primaire 101-B	13
I.4	Four reforming primaire (101-B): a. Section transversale du four, b. Tubes en acier HP40 (25Cr/35Ni/0,4C)	14
I.5	Microstructure de l'acier HK40 à l'état brut de coulée	15
I.6	Comparaison de la résistance au fluage de l'acier HK40 et HP40 (Après 100 000h)	16
I.7	Observation en microscopie optique montrant les microstructures à l'état brut de coulée : a. Acier HP de base, b. Acier HP modifié à 0,69% Nb et c. Acier HP modifié à 1,97% Nb	16
I.8	Simulation de la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ et NbC dans l'austénite lors d'un vieillissement des alliages AM3-TiW (HP-TiW) et AM1 (HP) à 750°C pendant 10 000 h. Evolutions du rayon moyen des précipités	17
I.9	Micrographies de l'acier HP vieilli : a. HP modifié à 1.34% Nb, b. HP modifié à 0.78% Nb et 0.04% Ti	17
I.10	Technique de coulée centrifuge des tubes	18
I.11	Macrostructure montrant les grains équiaxes et colonnaires	18
I.12	Courbe temps-température-précipitation d'un acier austénitique moulé à 25Cr-35Ni et 1,97% Nb	22
I.13	Diagramme de Schaeffler pour l'acier HP40, $Cr_{equiv.} = \%Cr + \%Mo + 1,5 (\%Si) + 0,5 (\%Nb) = 28$. $Ni_{equiv.} = \%Ni + 30 (\%C) + 0,5 (\%Mn) = 46$	23
I.14	Technique non destructive par « Laser Optic Tube Inspection System (LOTIS) : a. Equipement de détection par laser des dommages causés par fluage, b. Image 3D d'un tube analysé par LOTIS	28
I.15	Allure générale d'une courbe de fluage réalisée sous charge constante	29
I.16	Classification des dommages causés par fluage dans la paroi d'un tube de reformage de gaz	30

I.17	Fatigue Thermique	31
I.18	Influence du système de chauffage (a. Supérieur, b. Latéral) sur la distribution de la température le long de la longueur du tube (c)	32
I.19	Fissurations dues à la fatigue thermique d'un tube en acier HP après 4 ans de service	32
I.20	Diagramme de précipitation de $M_{23}C_6$ dans un acier austénitique	35
I.21	Appauvrissement en Cr des joints de grains dû à la précipitation de carbures de chrome	35
I.22	Schématisation des sites de piégeage de l'hydrogène	40
I.23	Facteurs affectant la corrosion sous contrainte	41
I.24	Morphologie des fissures de CSC	41
I.25	Etapas de la CSC	42
I.26	Micrographie électronique montre une structuré carburée d'un acier 25Cr-35Ni	43
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES		
II.1	Emplacement des tubes utilisés dans l'étude dans le four 101-B	44
II.2	Dimensions du tube	45
II.3	Cycles des traitements thermiques appliqués à l'acier A1 (a) et A2 (b)	46
II.4	Microscopes optique utilisés pour les essais métallographiques : a. LEICA, b. NIKON	47
II.5	MEB «JEOL JSM-6610LA» utilisé pour les essais métallographiques	47
II.6	Diffractomètre utilisé	48
II.7	Microduromètres utilisés : a. ZWICK/ROELL ZHV10, b. INNOVATEST	49
II.8	a. Découpage de l'éprouvette du tube, b. Dimensions de l'éprouvette de traction et c. Epreuve de traction utilisée	50
II.9	Machine de traction utilisée	50
II.10	Principe de l'essai de résilience	51
II.11	a. Dimensions de l'éprouvette de résilience, b. Epreuve de résilience utilisée	51

II.12	Machine utilisée pour les essais de résilience	52
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION		
III.1	Observations macrographiques des tubes ayant déjà servis après : 5760h (a-b), 8640h (c-d), 60480h non endommagés (e-f) et g. 60480h endommagé	55
III.2	Microstructures de l'acier HP40 à l'état brut de coulée	56
III.3	Microstructures de l'acier HP40 ayant servi pendant 5760h (face interne)	57
III.4	Microstructures du tube en acier HP40 après 5760h de service : partie centre (a-c), partie externe (d-f)	58
III.5	Microstructures de l'acier HP40 après 8640h de service (partie interne)	59
III.6	Microstructures de l'acier HP40 après 8640h de service (partie centre)	60
III.7	Microstructures de l'acier HP40 après 8640h de service (partie externe)	61
III.8	Microstructures de l'acier HP40 après 60480h de service, partie interne (zone non endommagée)	62
III.9	Microstructures de l'acier HP40 après 60480h de service (zone non endommagé) : Partie centrale (a-b), Partie externe (c-d-e)	63
III.10	Microstructures de l'acier HP40 après 60480h de service (zone endommagée)	64
III.11	Microstructure MEB de l'acier A1 : a. Micrographie MEB l'acier A1 ayant servi pendant 5760h, b. Points de microanalyse et cavités, c. Partie externe	66
III.12	Microanalyse X par EDS de l'acier A1 : a. Point 1, b. Point 2 et c. Point 3	67
III.13	Microstructure MEB de l'acier A2 : (a-b). Partie interne, (c-d). Partie centre	68
III.14	Microstructure MEB de l'acier A2 (partie externe)	69
III.15	Microanalyse X par EDS de l'acier A2 : a. Point 1, b. Point 5 et c. Point 6	69
III.16	Microstructure MEB de l'acier A3 (partie non endommagée) : a. Microstructure MEB de l'acier A3, b. Points analysés	70
III.17	Microanalyse X par EDS de l'acier A3 : a. Point 1, b. Point 2 et c. Point 3	71

III.18	Microstructure MEB de l'acier A3 (partie endommagée) : a. Propagation de la fissure, b. Morphologie des carbures	72
III.19	Microanalyse X par EDS de l'acier A3 : a. Point 1, b. Point 2, c. Point 3 et d. Point 4	73
III.20	Spectre de diffraction X de l'acier A1	74
III.21	Spectre de diffraction X de l'acier A2	75
III.22	Spectre de diffraction X de l'acier A3 (partie non endommagée)	75
III.23	Spectre de diffraction X de l'acier A3 (partie endommagée)	75
III.24	Profil de dureté de l'acier A1	77
III.25	Profil de dureté de l'acier A2	77
III.26	Profil de dureté de l'acier A3	78
III.27	Résistance à la traction des aciers considérés	80
III.28	Limite élastique des aciers considérés	80
III.29	Allongement des aciers considérés	81
III.30	Faciès de rupture des aciers après l'essai de traction : a. Acier A1, b. Acier A2 et c. Acier A3	82
III.31	Résultats de l'essai de résilience des aciers considérés	83
III.32	Faciès de rupture des aciers après l'essai de résilience : a. Acier A1, b. Acier A2 et c. Acier A3	84
III.33	Microstructures de l'acier A1 après hypertrempe (4h maintien à 1000°C)	86
III.34	Microstructures de l'acier A1 après hypertrempe (4h maintien à 1100°C)	87
III.35	Microstructures de l'acier A1 après hypertrempe (6h maintien à 1100°C)	87
III.36	Microstructures de l'acier A2 après hypertrempe (2h maintien à 1100°C)	88
III.37	Microstructures de l'acier A2 après hypertrempe (4h maintien à 1100°C)	89
III.38	Microstructures de l'acier A2 après hypertrempe (6h maintien à 1100°C)	89
III.39	a. Microstructure MEB de l'acier A1 (4h maintien à 1000°C), (b-c). Microanalyse X par EDS	90
III.40	Microstructure MEB de l'acier A1 (4h maintien à 1100°C)	91
III.41	Microanalyses X par EDS de l'acier A1 (4h maintien à 1100°C)	92

III.42	a. Microstructure MEB de l'acier A1 (6h maintien à 1100°C), (b-c). Microanalyse X par EDS	93
III.43	Microstructure MEB de l'acier A2 (maintien pendant 2h à 1100°C)	94
III.44	Microanalyses X par EDS de l'acier A2 (maintien pendant 2h à 1100°C)	95
III.45	Microstructure MEB de l'acier A2	96
III.46	Microanalyses X par EDS de l'acier A2	97
III.47	a. Microstructure MEB de l'acier A2, (b-c). Microanalyse X par EDS	98
III.48	Spectre de diffraction X de l'acier A1 (maintien pendant 4h à 1000°C)	99
III.49	Spectre de diffraction X de l'acier A1 (maintien pendant 4h à 1100°C)	99
III.50	Spectre de diffraction X de l'acier A1 (maintien pendant 6h à 1100°C)	100
III.51	Spectre de diffraction X de l'acier A2 (maintien pendant 2h à 1100°C)	100
III.52	Spectre de diffraction X de l'acier A2 (maintien pendant 4h à 1100°C)	101
III.53	Spectre de diffraction X de l'acier A2 (maintien pendant 6h à 1100°C)	101
III.54	Profils de dureté de l'acier A1 après traitement thermique	102
III.55	Profils de dureté de l'acier A2 après traitement thermique	103

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Aciers et alliages réfractaires.....	3
I.1.1. Généralités.....	3
I.1.2. Différents types d'aciers et alliages réfractaires.....	4
I.2. Aciers réfractaires moulés.....	7
I.2.1. Classification des alliages réfractaires moulés.....	9
I.2.2. Classes non standard.....	10
I.3. Généralités sur l'acier HP (25Cr/35Ni/0,4C).....	12
I.3.1. Applications.....	12
I.3.2. Structure métallographique de l'acier HP40.....	15
I.3.3. Influence des éléments d'alliage.....	19
I.3.4. Nature des précipités formés.....	21
I.3.5. Effet du traitement thermique.....	25
I.4. Facteurs fragilisant.....	27
I.4.1. Fluage.....	27
I.4.2. Fatigue thermique.....	30
I.4.3. Choc thermique.....	33
I.4.4. Fragilité à température ambiante après un service prolongé à chaud.....	33
I.4.5. Formation de phase sigma.....	33
I.4.6. Fragilité intergranulaire avec précipitation aux joints de grains.....	34
I.4.7. Fragilité par grossissement de grain.....	35
I.4.8. Fragilité due aux contraintes résiduelles.....	36
I.4.9. Fragilisation des aciers par l'hydrogène.....	36
I.4.10. Fragilité par corrosion sous contrainte.....	40
I.4.11. Fragilisation par carburation.....	43
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	
II.1. Matériau étudié.....	44
II.2 Traitement thermique.....	45
II.3. Caractérisation des tubes après service et après traitement thermique.....	46

II.3.a. Macrographie.....	46
II.3.b. Métallographie optique.....	46
II.3.c. Microscopie électronique à balayage et Microanalyse X (MEB - EDS)...	47
II.3.d. Diffraction des rayons X.....	48
II.3.e. Essais mécaniques.....	48
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1. Analyse et caractérisation des tubes ayant déjà servis.....	53
III.1.1. Analyse chimique.....	53
III.1.2. Examen visuelle des tubes sélectionnés.....	54
III.1.3. Observations au microscope optique.....	56
III.1.4. Observations au MEB et Microanalyse X (MEB - EDS).....	65
III.1.5. Diffraction des rayons X.....	74
III.1.6. Dureté.....	76
III.1.7. Traction.....	78
III.1.8. Résilience.....	82
III.2. Caractérisation des tubes après traitement thermique.....	85
III.2.1. Observations au microscope optique.....	85
III.2.2. Observations au MEB et Microanalyse X (MEB - EDS).....	90
III.2.3. Diffraction des rayons X.....	98
III.2.4. Dureté.....	101
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	104
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	107

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Aujourd'hui les objectifs techniques et économiques des industriels de tous les secteurs vont dans le sens de la réduction des coûts, de l'amélioration des performances et de la productivité. Les pièces constitutives de machines ou équipements doivent résister à de nombreuses sollicitations. Dans un certain nombre d'activités (industrie chimique, pétrochimique, sidérurgie, etc.), les alliages métalliques utilisés pour réaliser les installations et machines sont fortement sollicités au cours de leur vie par divers agresseurs par l'atmosphère de travail tel que la température. Pour cela, ces organes doivent être impérativement réfractaires qui, comme leur nom l'indique, présentent une résistance améliorée à la température d'un point de vue mécanique et chimique. Les alliages réfractaires subissent plusieurs mécanismes de détérioration malgré que le secteur de développement de ces alliages soit en plein évolution. De ce fait, l'évaluation des dommages et des risques associés à la dégradation sont devenus importants et en même temps une priorité.

Les tubes travaillant dans le four de reformage de gaz de l'industrie chimique sont des composants essentiels pour produire un gaz riche en hydrogène à partir d'un mélange d'hydrocarbures et de la vapeur d'eau à haute température. Ces tubes sont fabriqués en aciers austénitiques réfractaires de la série HP. L'utilisation de cette classe d'acier a débuté depuis les années 1960. Puis, elle a été développée avec des pourcentages élevés de chrome et de nickel pour assurer une résistance à la corrosion à haute température et une stabilité de la phase austénitique. Ces derniers fonctionnent dans des conditions de température sévères (800-1000°C) et de pression (5-40 kgf/cm²) [1]. Ces tubes agissent comme récipients de réaction pour la conversion catalytique de vapeur d'eau et de gaz naturel en hydrogène pour produire l'ammoniac. Conformément à la pratique de la recommandation 530 de l'Institut Pétrolier Américain [2]. Les tubes du four sont généralement conçus pour une durée de vie nominale de 100.000 h (11 ans). Cependant, à « Fertial » un nombre important de ces tubes subissent des problèmes d'endommagement qui se terminent par un remplacement après des durées de vie inférieures à celle prévue.

Beaucoup de recherches ont été effectuées dans les deux dernières décennies pour décrire les mécanismes de la défaillance prématurée et de proposer un modèle pour la prédiction de la vie de ces tubes [3-7]. La plupart ont proposé d'envisager la température de service et la pression interne de gaz. A cet effet, la microstructure et les changements de propriétés mécaniques du tube ont été souvent ignorés et les propriétés des matériaux ont été

considérées comme constantes. Par conséquent il est nécessaire d'éclairer les variations de la microstructure et les propriétés mécaniques des tubes en cours du service et leurs influences sur la durée de service de ces derniers.

L'objectif de ce travail consiste à étudier les causes de la dégradation prématurée de l'acier HP40 à travers la caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques après différentes durées de service. Nous avons aussi étudié l'influence des traitements thermiques sur les évolutions microstructurales causés par le vieillissement industriel.

Ce travail s'articule en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique dans laquelle sont collectées et analysées les informations théoriques et pratiques nécessaires pour comprendre le comportement des alliages réfractaires en générale et de l'acier HP40 en particulier. Nous présentons également tous les mécanismes possibles qui peuvent conduire à l'endommagement des aciers réfractaires.

Le second chapitre est consacré à la présentation des aciers étudiés, des techniques et méthodes expérimentales utilisées dans cette étude.

Le troisième chapitre de cette thèse expose les résultats obtenus et leurs discussions. Les différents changements engendrés sur la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers endommagés sont arborés. Ensuite, les effets des traitements thermiques sont exposés.

Dans la dernière partie, nous ferons ressortir les conclusions tirées de ce travail et les perspectives.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Etude bibliographique

I.1. Aciers et alliages réfractaires

I.1.1. Généralités

Les alliages métalliques réfractaires sont généralement définis comme ceux qui peuvent être utilisés à des températures supérieures à 500-600°C. En dessous de cette limite, on parle plutôt d'alliages tenaces à chaud, parmi lesquels on trouve par exemple, les aciers inoxydables de construction mécanique et métallique [8].

La limite d'utilisations des aciers non alliés ou faiblement alliés se situe aux températures de l'ordre de 450°C à 550°C en fonction des critères de corrosion utilisés dans les conditions atmosphériques. La résistance à l'oxydation à chaud est obtenue généralement par une addition de chrome, comme pour les aciers inoxydables traditionnels, mais le seuil de la teneur en cet élément à partir duquel la résistance à l'oxydation dans l'air est nettement améliorée est de 5 à 6% et donc inférieure à la limite de 12%Cr qui caractérise les aciers inoxydables [9].

Indépendamment de la résistance à la corrosion à chaud, les alliages métalliques réfractaires sont caractérisés par leur aptitude à conserver à chaud une certaine tenue mécanique qui peut pour certaines pièces s'identifier totalement à la résistance au fluage de l'alliage [10].

Les principaux domaines d'utilisation des aciers réfractaires sont les suivants :

- En tout premier lieu, les fours et accessoires de traitement thermique, cimenterie, pétrochimie, aéronautique et aérospatiale;
- A un moindre titre, des outillages divers (lingotières, creusets etc.) [11].

Les principaux facteurs extérieurs à considérer dans le choix de ces aciers sont :

- Température d'emploi ;
- Régime d'utilisation (permanent ou cyclique) ;
- Nature de l'atmosphère (oxydante, carburante, sulfurante, riche en azote etc.) ;
- Contraintes mécaniques [11].

Le comportement propre des aciers vis-à-vis de ces sollicitations peut être déterminé en fonction de :

- Réactivité chimique à la température et dans le milieu donné (oxydant, carburant, sulfurant, nitrurant etc.) ;
- Aptitude de l'acier à former une couche superficielle stable résistante à la pénétration dans l'épaisseur des produits de réaction ;

- Résistance au fluage ;
- Caractéristiques physiques notamment dilatabilité et conductivité thermique qui interviennent tout particulièrement en régime cyclique. Dans le cas de gradients thermiques élevés, une dilatabilité importante ou transformation allotropique $\alpha \leftrightarrow \gamma$ favorise l'écaillage de la couche protectrice superficielle [12].

I.1.2. Différents types d'aciers et alliages réfractaires

I.1.2.1. Aciers ferritiques

La teneur en chrome dans ces aciers s'échelonne entre 7% et 30%, avec des additions de silicium, d'aluminium ou de cuivre pour améliorer la résistance à la corrosion à chaud [10]. Les principaux aciers réfractaires ferritiques sont [13] :

- Aciers à 17% de chrome avec addition de silicium ou d'aluminium ;
- Aciers à teneur comprise entre 20 et 24% de chrome avec une addition de silicium, soit d'aluminium ou de cuivre ;
- Aciers à 30% de chrome reçoivent en général une addition d'azote destinée à freiner le grossissement du grain et donc la fragilisation du métal.

I.1.2.2. Aciers austénito-ferritiques

Ils sont peu utilisés comme réfractaires car dans le domaine des températures comprises entre 600 et 1000°C, ils se fragilisent par la phase sigma et au-dessus de 1000°C leur tenue au fluage devient très faible. Ils sont cependant utilisés comme électrodes de four à bain de sel jusqu'à 1100°C [14].

I.1.2.3. Aciers austénitiques

En principe, les aciers austénitiques peuvent être considérés à la fois comme inoxydables et réfractaires en même temps. Les aciers 18/8 (Cr/Ni) ont une résistance à chaud comparable à celle des aciers à 15 - 18% Cr, dits réfractaires jusqu'à environ 900°C et ont un prix de revient relativement bas [14].

L'addition du nickel dans des aciers Fe-Cr élargit le domaine austénitique en fonction de la teneur en carbone et de la température. Les nuances comportant 12 à 20% de nickel peuvent être soit entièrement austénitique, soit très légèrement austénito-ferritiques. A partir de 30% de nickel, la structure devient pratiquement austénitique. Cette dernière est ductile et très résistante aux chocs thermiques et au fluage. En revanche, des teneurs élevées en nickel

diminuent la résistance aux atmosphères sulfurantes à cause de l'eutectique Ni-S à bas point de fusion 645°C [10].

La structure à haute température de l'alliage ternaire Fe-Cr-Ni (figure I.1) dépend essentiellement de la proportion relative du chrome, élément alphagène qui rétrécit le domaine γ et stabilise la ferrite δ ou α selon la température, et du nickel, élément gammagène qui étend le domaine γ [13].

Chaque élément peut être affecté d'un coefficient de stabilisation de la ferrite ou de l'austénite qui représente son pouvoir alphagène ou gammagène. Les coefficients d'équivalence (équations 1 et 2) sont définis par rapport au chrome et au nickel, éléments respectivement alphagène et gammagène, auxquels sont attribué empiriquement le coefficient 1.

En portant le point représentatif des équivalents de chrome et de nickel sur le diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni (figure I.1) à partir des équations 1 et 2 [13], on peut estimer la structure d'un acier inoxydable à 1000°C. On remarque, qu'à cette température et à partir d'une structure purement austénitique, une augmentation de la teneur en chrome conduit à une structure austénito-ferritique, puis une augmentation de la teneur en nickel permet de retrouver une structure austénitique.

$$\text{Equivalent Ni} = \% \text{Ni} + \% \text{Co} + 0.5 (\% \text{Mn}) + 0.3 (\% \text{Cu}) + 25(\% \text{N}) \quad (1)$$

$$\text{Equivalent Cr} = \% \text{Cr} + 2.0 (\% \text{Si}) + 1.5 (\% \text{Mo}) + 5.5 (\% \text{Al}) + 1.75 (\% \text{Nb}) + 1.5 (\% \text{Ti}) + 0.75 (\% \text{W}) \quad (2)$$

Les formules empiriques de calcul des équivalents en chrome et en nickel et les diagrammes établis en vue de la prévision de la microstructure des aciers inoxydables sont donc applicables uniquement dans les conditions expérimentales ou pratiques correspondantes.

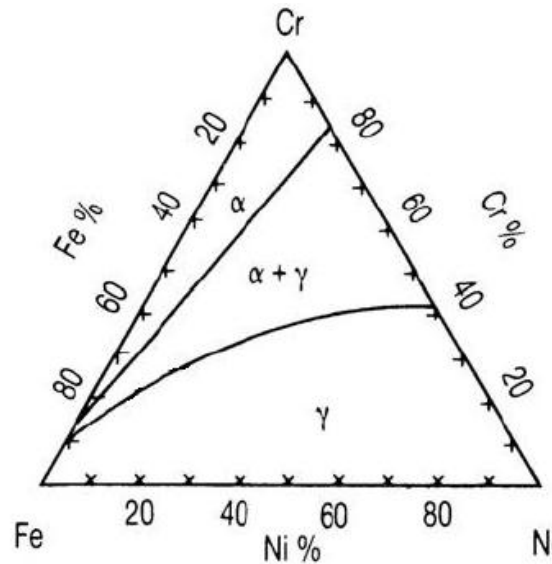


Figure I.1. Coupe isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni d'un acier inoxydable à 1000°C [15]

L'influence des teneurs en chrome et en nickel sur la constitution à haute température des aciers austénitiques peut être mise en évidence à partir des sections isothermes du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni cité précédemment.

Souvent, des éléments d'alliage, d'insertion tels que le carbone ou l'azote, ou de substitution tels que le molybdène, manganèse, le niobium, vanadium etc. sont additionnés pour obtenir les propriétés demandées. Ils peuvent être classifiés comme des éléments stabilisants la ferrite ou l'austénite [13].

Les aciers austénitiques réfractaires peuvent acquérir une certaine fragilité lors d'un maintien entre 600°C et 900°C. Cette fragilité peut être due : d'une part, à la précipitation de la phase σ pour des teneurs en chrome entre 12 et 25% ; d'autre part, à la précipitation de carbures. Généralement, ces deux causes sont concomitantes et elles entraînent par ailleurs une diminution de la ductilité et de la résistance à la corrosion [10]. Ces aciers peuvent être classés comme suit :

- Aciers austénitiques réfractaires corroyés ;
- Aciers austénitiques réfractaires moulés.

Essentiellement, les nuances moulées diffèrent des nuances corroyées par une teneur en carbone supérieure pour des raisons de coulabilité. Cette teneur en carbone est d'ailleurs à l'origine d'une tenue mécanique des alliages réfractaires moulés plus améliorée par rapport à ceux corroyés.

I.1.2.4. Alliages réfractaires

Se sont des alliages complexes à base de nickel ou de cobalt, présentant une excellente résistance à la corrosion sèche à haute température et de très bonnes propriétés mécaniques (limite élastique élevée, résistance au fluage) jusqu'à 0,7-0,8 fois la température de fusion. Des additifs sans ajoutés au(x) constituant(s) principal (aux) : Cr et/ou Mo et/ou W et/ou Al et/ou Ta et/ou Ti et/ou V [16].

Les alliages réfractaires se classent en trois familles :

- Alliages à base de fer-nickel-chrome ;
- Alliages à base de nickel ;
- Alliages à base de cobalt.

La résistance mécanique élevée de ces matériaux s'explique par la présence de différents éléments dont la base est du nickel ou du cobalt.

Trois phénomènes sont particulièrement influents :

- La matrice se durcit par addition d'éléments tels que le molybdène, le tungstène, le cobalt ou encore le niobium ;
- La présence d'une phase intermétallique finement précipitée nommée γ' renforce la solidité aux joints de grains ;
- De même, les carbures MC, M_6C , $M_{23}C_6$ etc. évitent le glissement des grains [17].

I.2. Aciers réfractaires moulés

Les aciers réfractaires moulés sont souvent, classés sur la base de la composition chimique, selon le système de désignation de la Société Américaine « The High Alloy Product Group of the Steel Founders ». Cette dernière a remplacée « The Alloy Casting Institute», ou l'ACI, qui a administré auparavant ces désignations.

La première lettre de la désignation indique que l'alliage est principalement conçu pour travailler à haute température (H) ou pour résister la corrosion du milieu pendant le service (C) [18].

La seconde lettre désigne le type de l'alliage en fonction du pourcentage de chrome et de nickel (figure I.2). Avec l'augmentation du pourcentage de nickel, la seconde lettre de la désignation change. Le(s) chiffre(s) précédent ces deux premières lettres indique(ent) la teneur maximale en carbone ; par exemple, le HK-40 qui est un alliage contenant environ 26% de Cr, 20% de Ni et 0,40% de C [18].

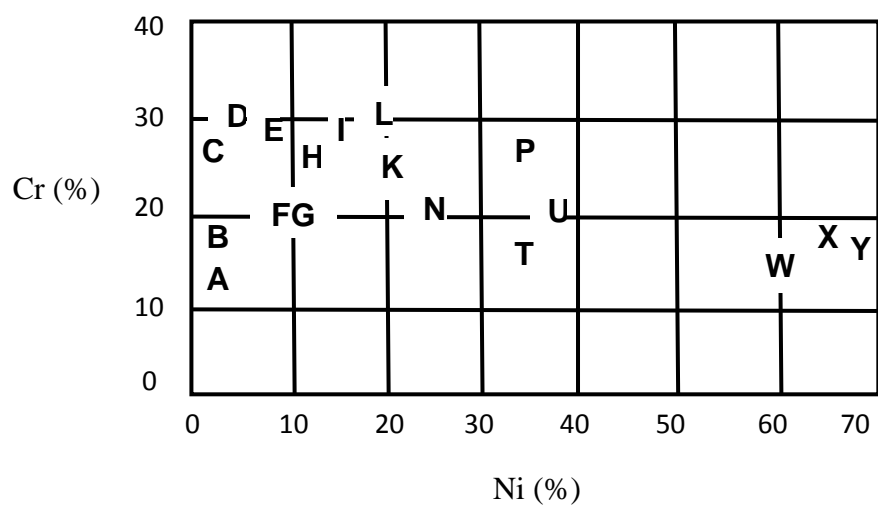


Figure I.2. Pourcentage de Cr et de Ni des classes d'aciers réfractaires moulés-désignation ACI [19]

I.2.1. Classification des alliages réfractaires moulés

Le tableau I.1 montre la composition des classes d'alliages standards moulés.

Tableau I.1. Composition des alliages standards réfractaires moulés [18]

Désignation ACI	Composition (%)						
	C	Cr	Ni	Si (max)	Mn	P	S
HA	0.20 max	8-10	...	1.00	0.35- 0.65	0.04	0.04
HC	0.50 max	26-30	4 max	2.00	1	0.04	0.04
HD	0.50 max	26-30	4-7	2.00	1.5	0.04	0.04
HE	0.20-0.50	26-30	8-11	2.00	2	0.04	0.04
HF	0.20-0.40	19-23	9-2	2.00	2	0.04	0.04
HH	0.20-0.50	24-28	11-14	2.00	2	0.035	0.035
HI	0.20-0.50	26-30	14-18	2.00	2	0.04	0.04
HK	0.20-0.60	24-38	18-22	2.00	2	0.04	0.04
HK-30	0.25-0.35	23.0-27.0	19.0- 22.0	1.75	2	0.04	0.04
HK-40	0.35-0.45	23.0-27.0	19.0- 22.0	1.75	2	0.04	0.04
HL	0.20-0.60	28-32	18-22	2.00	2	0.04	0.04
HN	0.20-0.50	19-23	23-27	2.00	2	0.04	0.04
HP	0.35-0.75	24-28	33-37	2.00	2	0.04	0.04
HP-50WZ	0.45-0.55	24-28	33-37	2.50	2	0.04	0.04
HT	0.35-0.75	13-17	33-37	2.50	2	0.04	0.04
HT-30	0.25-0.35	13.0-17.0	33.0- 37.0	2.50	2	0.04	0.04
HU	0.35-0.75	17-21	37-41	2.50	2	0.04	0.04
HW	0.35-0.75	10-14	58-62	2.50	2	0.04	0.04
HX	0.35-0.75	15-19	64-68	2.50	2	0.04	0.04

Les alliages réfractaires moulés peuvent être aussi classés selon le type de la structure. Les classes HA et HC avec 8 à 30% de Cr et plus de 4% de Ni sont ferritiques. D'autres, tel que HD, HE, HF et HH peuvent présenter des structures duplex de ferrite et d'austénite, tandis que les alliages restantes HK à HX sont entièrement austénitiques [18].

Une troisième classification alternative est basée sur l'ordre croissant du pourcentage d'éléments majeurs, qui se divise en quatre groupes suivants :

- Fer-chrome ;
- Fer-chrome-nickel ;
- Fer-nickel-chrome ;

➤ Nickel-fer-chrome.

I.2.1.1. Alliages fer-chrome

Les trois classes normalement prises en compte dans ce groupe sont HA, HC et HD. Le premier d'entre eux est un alliage fer-chrome. Les deux autres classes contiennent 26 à 30% de chrome et jusqu'à 7% de nickel. Ces alliages sont principalement utilisés dans des environnements gazeux contenant du soufre [18].

I.2.1.2. Alliages fer-chrome-nickel

Les alliages de ce groupe contiennent 18 à 32% de chrome et de 8 à 22% de nickel, la quantité de chrome dépasse toujours celle du nickel. Ce groupe comprend les classes suivantes : HE, HF, HH, HI, HK, et HL. Ces alliages sont considérés comme austénitiques, parmi eux, ceux contenant moins de nickel, peuvent avoir une certaine quantité de ferrite. La transformation de la ferrite vers la phase σ pose un problème de fragilité dans cette classe d'acier, même dans les alliages contenant un pourcentage élevé de nickel [18].

La résistance à haute température des alliages fer-chrome-nickel est plus grande que celle des alliages fer-chrome, et leur comportement au fluage s'améliore avec l'augmentation du pourcentage de nickel.

I.2.1.3. Alliages fer-nickel-chrome

Les quatre classes standards de ce groupe sont : HN, HP, HT et HU, avec 15 à 28% de chrome et 23 à 41% de nickel. Ces alliages ont des structures austénitiques stables, une bonne résistance à haute température et une résistance à la fatigue thermique et aux contraintes thermiques plus améliorée, combinées à une haute résistance aux environnements oxydants et réducteurs [18].

I.2.1.4. Alliages nickel-fer-chrome

Ces alliages, généralement, sont appelés alliages à base de nickel. Les deux classes standards dans ce groupe sont HX et HW, contenant 58 à 68% de nickel et 10 à 19% de chrome. Ces derniers possèdent une résistance modérée à la rupture à haute température et une haute résistance à la carburation, mais leur résistance au fluage est faible [18].

I.2.2. Classes non standard

Les classes d'alliages réfractaires non standards sont fortement alliées par des ajouts uniques ou multiples des éléments suivantes : aluminium, cobalt, molybdène, niobium,

métaux des terres rares (cérium, lanthane et yttrium), titane, tungstène, et zirconium afin d'améliorer des propriétés spécifiques tels que :

- Résistance à haute température ;
- Résistance à la carburation ;
- Résistance au cycle thermique.

Le tableau I.2 montre la composition chimique de certaines classes d'alliages réfractaires non standards. Ces alliages ont été développés pour des applications spécifiques tel que décrit ci-dessous.

Tableau I.2. Composition de certains alliages non standards réfractaires [18]

Base générale de l'alliage	Composition, % massique									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Nb	Ce	Ti
20Ni-25Cr										
HK-Nb-Ti	0.4	1	1	25	22	0.3	...	0.1
HK-Nb	0.3	1	1	24	25	1.5
HK-Co-W	0.4	1	1	23	25	...	2	...	15	...
35Ni-25Cr										
HP-Nb	0.45	1	1	25	35	1.25
HP-Nb-Si	0.45	1	1.7	25	35	1.25
HP-Nb-Ti	0.5	1	1	26	35	0.5	...	0.1-0.3
HP-Nb-W	0.4	1	1	25	37	...	1.5	1.5
HP-Mo	0.45	1.5	1.5	2	36	1.3
HP-W	0.45	1	1	26	36	...	4
HP-W-Co	0.5	0.5	0.5	26	35	...	5	...	15	...
45Ni-30Cr										
30-45-Nb-W	0.4	1	1	34	44	...	0.5	0.5
30-45-Nb-Ti	0.42	1	1	34	45	1	...	0.1-0.3
30-45-W	0.5	1	1	28	47	...	5

La composition de la classe HK (20Ni-25Cr) a servi de base pour développer d'autres alliages avec l'addition d'autres éléments sans trop augmenter le coût du métal de base. L'un des premiers de ces alliages est Inco's IN519. Ce dernier fait usage de petites additions de niobium, tout en augmentant le pourcentage de nickel de 20 à 24% afin de réduire le développement de la phase σ . Des alliages ont été développés par l'ajout de tungstène ou de

niobium combiné avec des microadditions de titane pour augmenter la résistance à haute température. Des recherches sponsorisées par «the Steel Founder's Society of America » dans les années 1960 ont été un facteur important dans le développement d'une gamme d'alliages dont lequel l'alliage HP (35Ni-25Cr) est utilisé comme une base de composition. L'ajout des éléments carburigènes (niobium, molybdène, titane, tungstène et zirconium) et non carburigènes (aluminium, cuivre, cobalt) a permis d'augmenter la résistance à haute température de cette classe d'acier et/ou d'améliorer la résistance à la carburation. Cette nuance fera l'objet de notre étude, nous reprendrons en détail cette classe d'acier dans le chapitre suivant.

Les alliages 45Ni-30Cr ont une résistance à haute température plus importante par rapport aux groupes précédent grâce à des ajouts uniques ou multiples de tungstène, niobium, cobalt, aluminium et de micro addition de titane. L'ASTM A560 décrit trois catégories d'alliages chrome-nickel moulés: 50Cr-50Ni, 60Cr-40Ni et 50Cr-50Ni-Nb. La qualité principale de ces derniers est leur résistance à chaud. Ils sont utilisés pour la fabrication de chaudières où le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) est extrêmement destructeur pour la plupart des autres alliages réfractaires.

I.3. Généralités sur l'acier HP (25Cr/35Ni/0,4C)

Les aciers de type HP ont été conçus pour des applications à haute température exigeant une grande résistance au fluage, à l'oxydation et à la carburation. Ce sont des matériaux complexes à base de fer, fortement alliés, notamment au nickel (35%) et au chrome (25%), avec des additions de niobium, de manganèse et de silicium. Cette composition chimique a été optimisée de manière à ce que les tubes puissent être utilisés directement à l'état brut de coulée, et à conserver une résistance suffisante aux conditions sévères dans lesquelles ils sont utilisés. Les aciers de type HP, sujets de cette étude, constituent un matériau de choix pour l'élaboration des tubes de reformage de gaz destinés à la production de dihydrogène dans l'industrie chimique.

I.3.1. Applications

L'acier réfractaire à 25%Cr-35%Ni est utilisé dans plusieurs applications potentielles au niveau de l'industrie chimique, pétrochimique et sidérurgique. Comme évoqué précédemment, dans l'industrie chimique, l'acier réfractaire HP (25Cr/35Ni/0,4C) est utilisé sous forme de tubes de reformage de gaz dans le four 101B (figure I.3). Ces tubes constituent le cœur de l'unité de production de l'hydrogène en raison de leur coût qui représente près de 25% du coût

général du four. L'hydrogène est régénéré à partir d'hydrocarbure et de la vapeur d'eau à haute température et il est utilisé ultérieurement pour produire le gaz d'ammoniac qui sert à fabriquer des engrais azotés et d'autres dérivés.



Figure I.3. Four reforming primary 101-B

La réaction de craquage du gaz naturel se déroule à l'intérieure des tubes. La circulation des gaz s'effectue de la partie haute vers la partie basse. Le gaz produit est ensuite acheminé vers un collecteur de gaz (figure I.4a). Des catalyseurs à base de nickel (NiO) troués sont placés à l'intérieur de ces tubes pour activer la réaction de craquage (3) et pour acheminer facilement les gaz produits.



Pour assurer l'apport d'énergie nécessaire à la réaction qui s'effectue à une température de 828°C, 200 brûleurs sont prévus, en utilisant comme carburant l'oxygène de l'air. La température n'est pas homogène le long des tubes (tableau I.3).

Dans ce four, les tubes (figure I.4b) fonctionnent dans des conditions sévères de température et de pression (tableau I.3). Leur espérance de vie avoisine 100 000 h en service (environ 11 années). Cependant, de nombreux mécanismes d'endommagement prématuré ont été observés [20-25] :

- Dégradation microstructurale ;
- Fluage ;
- Fatigue thermique ;
- Carburation ;

- Fragilisation par l'hydrogène ;
- Choc thermique ;
- Corrosion sous contrainte.

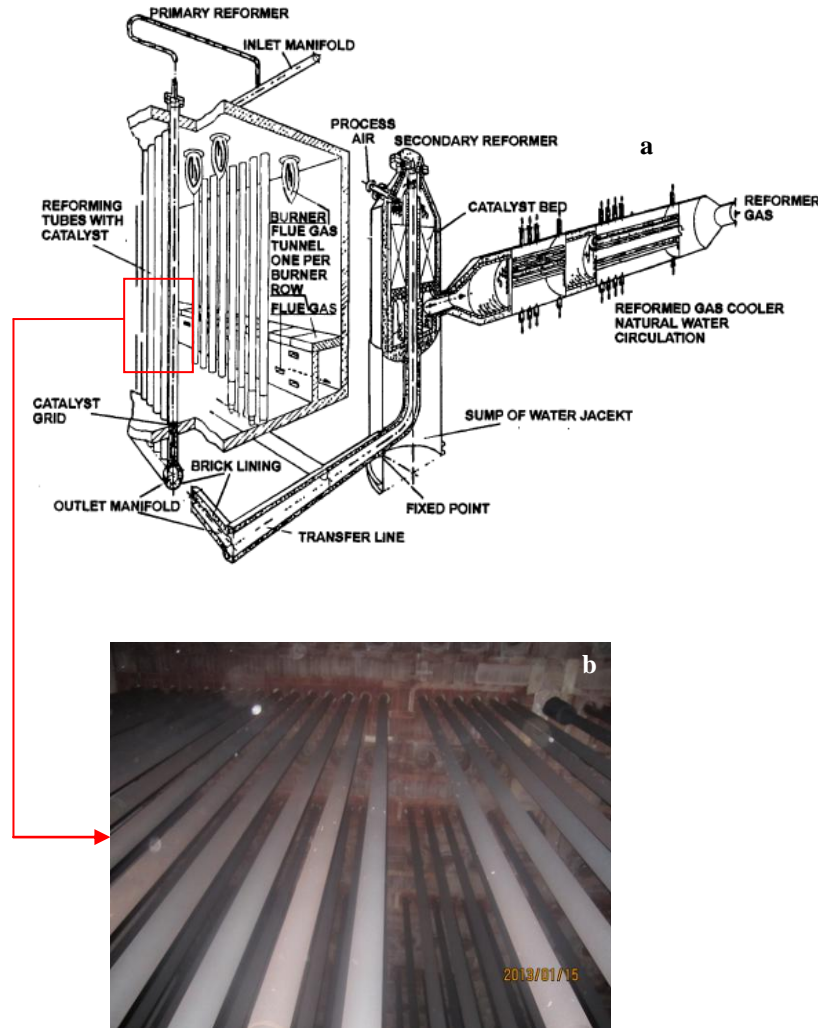


Figure I.4. Four reforming primaire (101-B):

a. Section transversale du four [26], b. Tubes en acier HP40 (25Cr/35Ni/0,4C)

Tableau I.3. Caractéristiques de fonctionnement du four reforming primaire (101-B) [27]

Type de four	Température [°C]			Pression [MPa]
	Entrée	Sortie	Maximum	
Reforming primaire (101-B)	400-550	750-850	850-950	0.4-3.0

I.3.2. Structure métallographique de l'acier HP40

Jusqu'au début des années 1960, les tubes de reformage de gaz ont été fabriqués par le procédé de corroyage à partir d'une nuance constituée de 18% Cr et 37% de Ni [28]. Afin de réduire le coût de fabrication, ces tubes ont été remplacés par une même nuance mais fabriqués par le procédé de moulage. Des recherches ultérieures, sur l'amélioration du comportement de cet acier vis-à-vis du fluage, ont conduit au développement d'un alliage alternatif moins coûteux qui est le HK40 (0.4% C, 25% Cr, et 20% de Ni). Ce dernier possède une résistance au fluage similaire par rapport à l'acier 18Cr-37Ni [28]. Le carbone assure un durcissement par solution solide et favorise la formation de carbures eutectiques riches en Cr de type M_7C_3 le long des joints de grains (figure I.5), ce qui améliore la résistance au fluage de l'alliage [29 et 30]. Cependant, le fonctionnement à haute température conduit à la transformation des carbures de type M_7C_3 en carbures riches en chrome et plus stable de type $M_{23}C_6$. Cette transformation va conduire à l'appauvrissement de la matrice austénitique en Cr le long des joints de grains, ce qui rend l'acier plus susceptible à la corrosion intergranulaire.

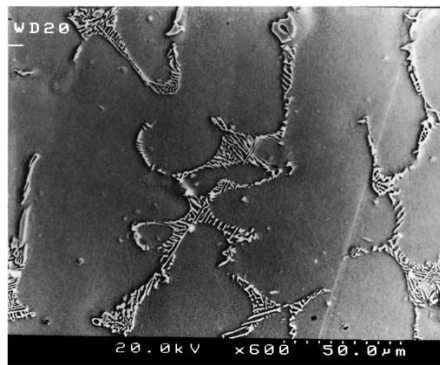


Figure I.5. Microstructure de l'acier HK40 à l'état brut de coulée [31]

Le HK40 a servi de base pour le développement d'un autre alliage de type HP plus résistant au fluage (figure I.6), avec un pourcentage de Ni supérieur à celui du Cr (35%Ni-25%Cr). Cela permet d'augmenter la stabilité de la structure austénitique par rapport à l'acier HK40. Ceci empêcherait la formation de la ferrite et sa transformation vers la phase fragile sigma [29].

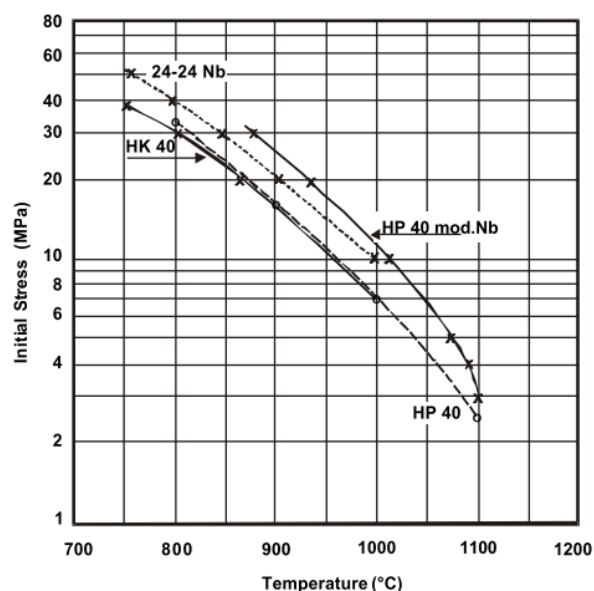


Figure I.6. Comparaison de la résistance au fluage de l'acier HK40 et HP40 (Après 100 000h) [32]

L'addition du niobium aux aciers HP a conduit à la diminution de la fraction volumique des carbures de type $M_{23}C_6$ riches en chrome, grâce à l'affinité chimique du niobium au carbone, supérieure à celle du chrome. A cet effet, l'addition du niobium va conduire au changement de la stœchiométrie des carbures riches en Cr, de $M_{23}C_6$ à M_7C_3 grâce à la formation du NbC le long des joints de grain [33]. En outre, la précipitation du NbC entraîne la fragmentation des carbures de type $M_{23}C_6$. Ces derniers réduisent la résistance au fluage de l'acier (figure I.7) [33 - 35].

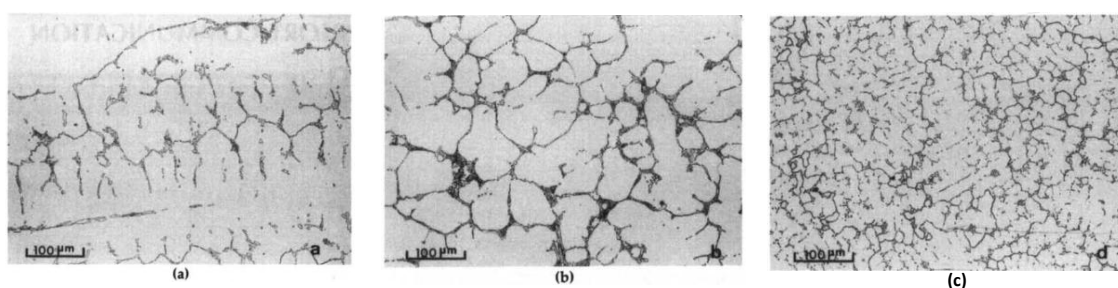


Figure I.7. Observation en microscopie optique montrant les microstructures à l'état brut de coulée : a. Acier HP de base, b. Acier HP modifié à 0,69% Nb et c. Acier HP modifié à 1,97% Nb [33]

Des recherches effectués par Wen-Tai et Honeycombe [28 et 35] ont permis d'améliorer la résistance au fluage de l'acier HP40 par l'ajout de zirconium et titane qui ont un effet remarquable sur la formation d'un eutectique dans la microstructure. Actuellement, des ajouts sont pratiqués sous

formes de microadditions de Ti, Zr, W, V, Ce pour assurer un durcissement par solution solide et favorise la formation d'autres carbures simples de type MC tel que le TiC et des carbures complexes tel que (NbTiZr)C. Ces carbures empêchent le grossissement des précipités ($M_{23}C_6$) pendant le fonctionnement de cet acier (figures I.8 et I.9) [35 - 39].

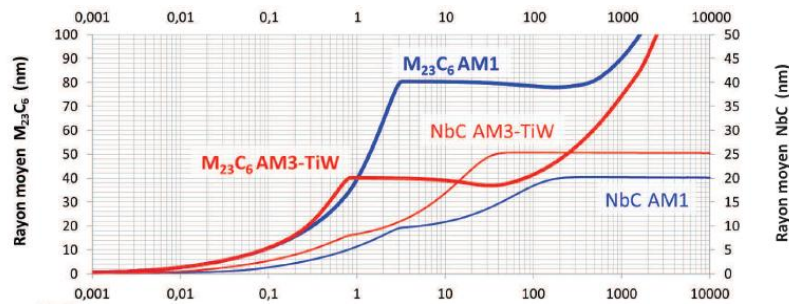


Figure I.8. Simulation de la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ et NbC dans l'austénite lors d'un vieillissement des alliages AM3-TiW (HP-TiW) et AM1 (HP) à 750°C pendant 10 000 h.

Evolutions du rayon moyen des précipités [38]

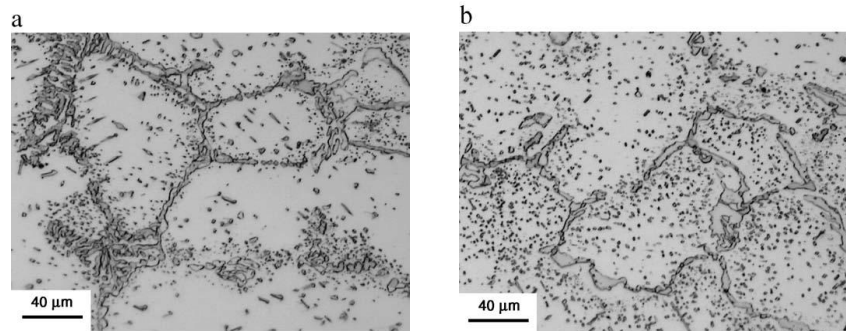


Figure I.9. Micrographies de l'acier HP vieilli :

a. HP modifié à 1.34% Nb, b. HP modifié à 0.78% Nb et 0.04% Ti [39]

L'amélioration du comportement de l'acier HP40 à haute température ne se limite pas seulement aux additions de nouveaux éléments d'alliage. Des changements dans les procédés de fabrication ont également contribué à l'amélioration des propriétés des tubes de reformage de gaz. Les deux contributions marquantes sont la réduction des défauts (pores) par la coulée centrifuge (figure I.10) et le réglage des taux de refroidissement des moules afin d'agir sur la microstructure des tubes.

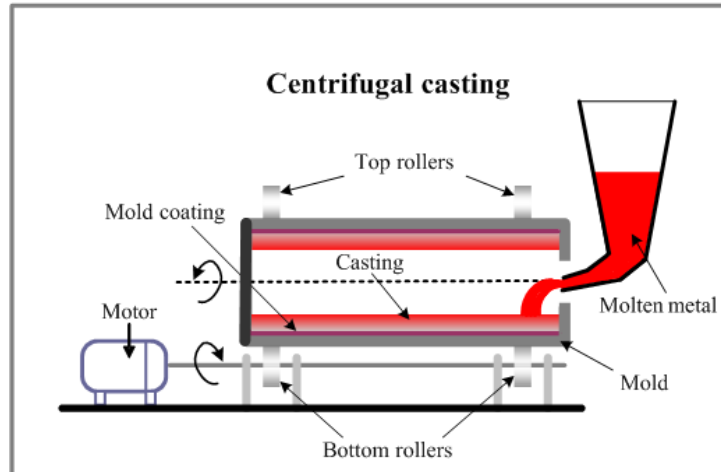


Figure I.10. Technique de coulée centrifuge des tubes [40]

Pendant la coulée centrifuge, le métal fondu est versé dans un moule horizontal tournant. D'autre part, le contrôle de la température du moule de coulée agit sur la formation des grains de la structure. Une structure à 30% de grains équiaxes le long de la paroi interne forme un obstacle contre la propagation des fissures causé par fluage et augmente la résistance à la carburation [32 et 41]. La figure I.11 montre une macrostructure typique d'un tube de reformage de gaz à grains équiaxes et colonnaires.



Figure I.11. Macrostructure montrant les grains équiaxes et colonnaires [42]

Des recherches restent toujours en cours de réalisation pour augmenter la durée de vie des tubes de reformage de gaz en agissant d'une part, sur la composition chimique par l'ajout des autres combinaisons et d'autre part, sur le procédé de fabrication par l'application des traitements thermiques.

I.3.3. Influence des éléments d'alliage

La composition de l'acier a une grande influence sur la formation des phases et les séquences de précipitation dans la microstructure. Il est utile d'examiner l'effet de chaque élément sur les propriétés de l'acier même si l'interaction entre les différents éléments ajoutés le rend extrêmement compliqué. Les éléments choisis pour former la composition des aciers réfractaires moulés de grade HP sont ajoutés pour de nombreuses raisons. La plupart d'entre eux pour stabiliser les phases qui sont bénéfiques à la résistance au fluage ou pour empêcher la formation de certaines phases fragilisantes. Certains éléments sont ajoutés pour renforcer la stabilité de la solution solide à long terme à haute température ou pour améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage. L'influence des principaux éléments d'alliage sur la microstructure peut être résumée comme suit:

- Nickel. Élément gammagène, comme indiqué auparavant. Il stabilise la phase austénitique et améliore aussi la résistance à la carburation car il diminue la solubilité du carbone dans l'acier [43]. Il a une vitesse de diffusion assez faible et il est très utile pour retarder le grossissement du grain pendant le chauffage à hautes températures [44]. Les aciers austénitiques contenant de fortes proportions de nickel et de chrome sont la base de la plupart des variétés d'aciers résistant à la corrosion et à la chaleur. Des additions plus fortes de nickel étendent le domaine de la résistance à la corrosion et améliore une large variété de propriétés mécaniques très intéressantes.
- Chrome. Il s'agit d'un élément alphasène qui stabilise la ferrite et forme des carbures. Une grande addition de chrome, de 25%, fournit une résistance nécessaire à l'oxydation et à la corrosion, ainsi que le renforcement du matériau par précipitation de différents types de carbures. Cependant, des concentrations élevées de chrome favorisent la formation de la ferrite, phase Z, qui diminue la résistance au fluage [45 et 46].
- Carbone. C'est un élément fortement gammagène. Il occupe des sites interstitiels dans l'austénite et dans la ferrite. La solubilité de cet élément dans l'austénite est plus grande que dans la ferrite. Le carbone participe à la formation de carbures qui provoque le durcissement secondaire des aciers à 25%Cr et 35%Ni [46].
- Silicium. C'est un élément alphasène et ne forme pas des carbures stables. Cet élément contribue à l'élévation de la résistance à l'oxydation à chaud et pour cette raison il est parfois ajouté à des aciers spéciaux au chrome-nickel. Ses additions restent cependant limitées à des teneurs comprises entre 1 et 2,5% pour éviter les risques de fragilisation par la formation de la ferrite [47].

- Niobium. C'est un élément fortement alphasène qui forme des précipités stables de type MX avec le carbone ou l'azote. Cet élément est ajouté surtout dans les aciers austénitiques pour fixer le carbone et réduire la formation de carbure de chrome [37].
- Manganèse. Élément stabilisateur de l'austénite, mais souvent a un effet néfaste sur la résistance au fluage des aciers. Il a été constaté que l'augmentation de la teneur en manganèse peut augmenter le taux de croissance de carbures de type M_6C [32].
- Titane. C'est un élément qui forme des carbures et nitrures stables. Les précipités de titane ont montré un taux de coalescence très lent [48]. L'addition de Ti augmente considérablement la ductilité et le temps jusqu'à rupture pendant fluage [49].
- Zirconium. C'est un élément générateur de carbure. Dans le cas des aciers austénitiques, il est ajouté pour renforcer la solution solide et permettre la dispersion des carbures secondaires dans la matrice [50].
- Molybdène. C'est un élément alphasène et forme également des carbures et stabilise la solution solide de la matrice austénitique. Les ajouts de Mo peuvent stabiliser la phase de type M_2X et le $M_{23}C_6$ [39 et 51].
- Cuivre. Cet élément empêche la formation de sigma-ferrite, qui a un effet néfaste sur les propriétés mécaniques de l'acier. Il améliore la résistance à l'oxydation et la résistance au fluage des aciers austénitiques [52 et 53].

La présence du soufre dans la microstructure conduit à la formation des sulfures avec le fer, de type FeS, qui entraîne une rupture à chaud car les eutectiques de sulfure sont à bas point de fusion et constituent une structure réticulaire autour des grains se qui favorise la décohésion lors de la déformation à chaud. La teneur de cet élément doit être maintenue très basse, inférieure à 0.03%, dans le cas des aciers de type HP.

Le phosphore, à son tour, est un élément qui peut se combiner facilement avec le fer en formant un eutectique binaire de type Fe₃P-Fe et aussi un eutectique ternaire de type Fe₃P-Fe₃C- γ dont la température de fusion est de 950°C qui conduit à une fragilité à froid. Etant donné qu'il est presque impossible d'obtenir une répartition homogène du phosphore, il faut maintenir sa teneur très basse, de telle manière de ne pas dépasser 0,03% dans le cas des aciers de type HP.

I.3.4. Nature des précipités formés

Comme mentionné précédemment, l'acier réfractaire est renforcé par l'addition de différents éléments entraînant des réactions de précipitation durant sa solidification et pendant son exploitation à haute température. Les différents précipités fréquemment rencontrés dans les aciers réfractaires austénitiques sont :

a. Précipitations de carbures de type M_xC_y :

➤ Carbures MC : Les carbures de type MC ($M = Nb, Ti, Zr, Mo$) sont très stables. La formation de ces carbures ralentit la précipitation et la coalescence des carbures de type $M_{23}C_6$ riches en chrome et augmente par conséquent la résistance à la corrosion intergranulaire. Les carbures MC ont une structure cubique à faces centrées CFC. La répartition fine et dispersive intergranulaire et intragranulaire lors de l'exposition à haute température augmente la résistance mécanique. Ces carbures se forment généralement sur les dislocations de la matrice et les joints de grains, ce qui améliore la résistance au fluage [36].

➤ Carbures $M_{23}C_6$: C'est un carbure riche en chrome qui peut également contenir tungstène, molybdène, vanadium, Fer et bore. Le $M_{23}C_6$ a une structure cubique à faces centrées et un paramètre de maille variant entre 1,057 et 1,068 nm en fonction de la relation Cr / Fe [36]. La précipitation se fait préférentiellement sur les joints de grains et sur les joints de macles cohérents et incohérents et enfin au sein des grains austénitiques. Selon Padilha et Rivers [54], La solubilité du carbone diminue lorsque la température décroît, l'augmentation de la teneur en Cr réduit encore la solubilité du carbone dans l'austénite, cela augmente la cinétique de la précipitation et la coalescence de $M_{23}C_6$ à des températures comprises entre 650 et 750°C. La présence de ces carbures favorise la sensibilisation des aciers inoxydables à la corrosion intergranulaire et diminue la résistance au fluage avec le temps.

➤ Carbures M_6C : Ce carbure a une structure cubique à faces centrées, le paramètre cristallin est compris entre 1,095 et 1,128 nm [36]. Ce type de carbure peut contenir manganèse, molybdène, tungstène et niobium [55 et 56]. Dans les aciers austénitiques le carbure M_6C ne se forme qu'après des temps longs (plus de 1500 heures) dans un domaine de température autour de 650°C [13].

➤ Carbures M_7C_3 : Le carbure de type M_7C_3 est un carbure riche en chrome et peut contenir le fer et le vanadium [57 et 58]. Il existe sous trois formes cristallographiques : hexagonal, orthorhombique et trigonal [59]. Ces carbures peuvent uniquement être formés dans l'acier lorsqu'il existe un rapport C/Cr élevé. Toutefois, ce carbure est présent dans les aciers à haute teneur en carbone et en chrome et sa stabilité diminue avec la température au profit du carbure $M_{23}C_6$.

b. Formation de la phase G

Il a été reporté que l'ajout de niobium (2,5%) à un acier austénitique moulé de 25%Cr et 35%Ni entraîne une transformation in situ de NbC en une phase intermétallique connu sous le nom de la phase G [39, 60 - 64]. Cette phase a été identifiée par Soares et al [64] à des températures comprises entre 700 et 1000 °C (figure I.12).

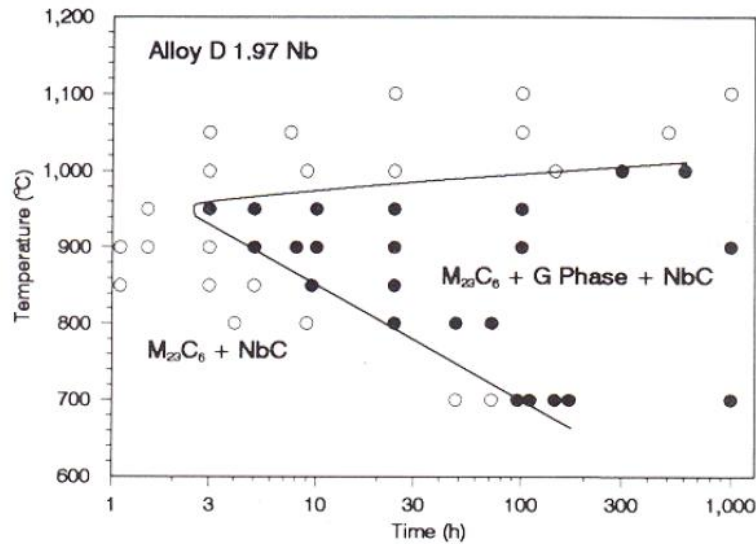


Figure I.12. Courbe temps-température-précipitation d'un acier austénitique moulé à 25Cr-35Ni et 1,97% Nb [64]

La phase G se caractérise par une structure cubique à faces centrées avec un paramètre cristallin de 1,13 nm et une stœchiométrie de : $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ [64] et se précipite préférentiellement aux joints de grains. Piekarski et al [65] ont constaté que l'ajout de niobium, titane et silicium à un acier moulé de 0.3% de carbone, 20% de nickel et 18% de chrome donne à la phase G la stœchiométrie suivante : $\text{Ni}_{16}(\text{Nb},\text{Ti})_6\text{Si}_7$. Cependant, il a été observé que les interfaces entre phase G/matrice sont des sites préférentiels de formation de fissures de fluage [39 et 66]. De ce fait, il est important de contrôler ou de freiner la transformation de (Nb, Ti) C en phase G. Selon Almeida et al [39], la phase G ne dissout pas le titane, cet élément pourra donc influencer ce processus de transformation. En outre, l'ajout de titane améliore la répartition et la distribution des carbures secondaires, et conduit à une diminution de la fraction de la phase G. Cela améliore la résistance au fluage de l'acier.

c. Formation de la phase sigma (σ)

Après un service prolongé à chaud allant de 500 à 900°C, une liaison intermétallique de fer et de chrome peut apparaître (FeCr) appelée phase sigma (σ) qui, à température ambiante,

fragilise et réduit fortement la ténacité. Cette tendance à la précipitation augmente au fur et à mesure que la teneur en chrome augmente. La formation de la phase sigma est favorisée par la présence dans l'acier d'une proportion élevée d'éléments alphagènes (silicium, molybdène, titane etc.).

Les alliages de type HP ne présentent généralement pas de fragilisation par phase sigma. Les valeurs des équivalents en chrome et nickel peuvent être utilisées pour évaluer la possibilité de formation à haute température de la ferrite qui accentue la susceptibilité à la précipitation de la phase sigma. Selon le diagramme de Schaeffler (figure I.13), la formation de la ferrite est improbable.

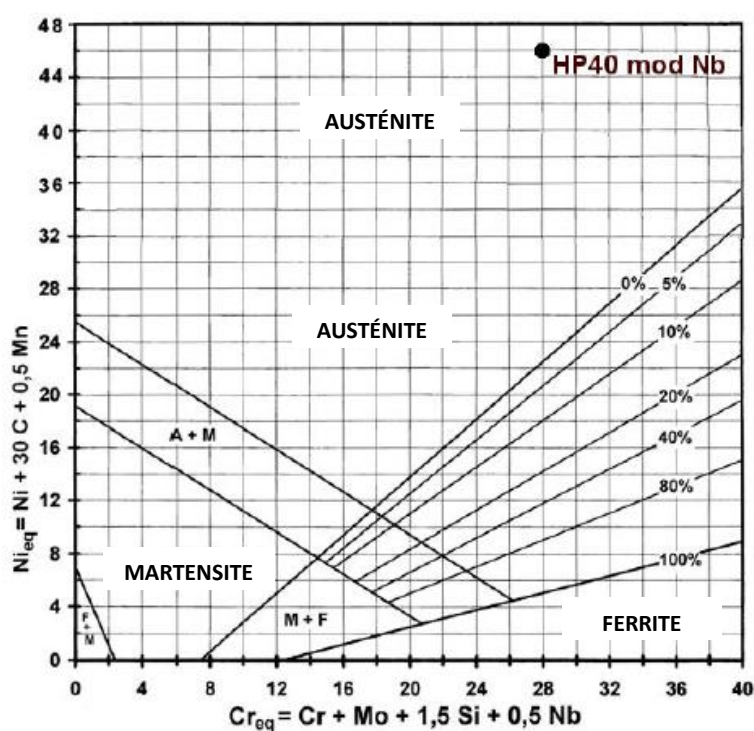


Figure I.13. Diagramme de Schaeffler pour l'acier HP40, $Cr_{equiv.} = \%Cr + \%Mo + 1,5 (\%Si) + 0,5 (\%Nb) = 28$. $Ni_{equiv.} = \%Ni + 30 (\%C) + 0,5 (\%Mn) = 46$ [27]

d. Formation de la phase de Laves

La phase de laves a une structure hexagonale avec les paramètres de maille $a = 4.73 \text{ \AA}$ et $c = 7.72 \text{ \AA}$. La phase de Laves, formée dans les aciers austénitiques stabilisés au titane et/ou niobium, répond à la formule Fe_2Nb ou Fe_2Ti [36]. Cette phase précipite après un maintien de plus de 1000h à $800^\circ C$ dans l'alliage 18Cr-10Ni à haute teneur en niobium [36]. La phase de Laves de forme Fe_2Nb peut être cohérente avec la matrice et provoque un durcissement important par précipitation [67].

e. Formation de la phase Z

La phase Z précipite à une température comprise entre 700 et 1000°C dans les aciers austénitiques stabilisés au niobium et contenant une teneur élevée en azote [36]. Cette phase a la composition $N_2Cr_2Nb_2$ à structure quadratique de paramètres $a = 3.037 \text{ \AA}$ et $c = 7.391 \text{ \AA}$. La phase Z précipite généralement aux joints de grains très rapidement, mais également aux joints de macles et dans la matrice [68].

I.3.5. Effet du traitement thermique

Les principaux types de traitements thermiques des aciers inoxydables sont présentés dans le tableau I.4.

Tableau I.4. Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [69]

Traitement thermique	Objectifs	Processus métallurgiques mis en œuvre
Homogénéisation	<ul style="list-style-type: none"> - Diminuer l'ampleur des Ségrégations ; - Obtenir une phase homogène. 	Maintien à haute température (diffusion des éléments ségrévés, dissolution de précipités ou de phases intermétalliques).
Durcissement	Augmenter les caractéristiques mécaniques.	<ul style="list-style-type: none"> - Austénitisation puis transformation martensitique ; - Durcissement secondaire par précipitation.
Adoucissement	<ul style="list-style-type: none"> - Augmenter la ductilité ; - Diminuer la fragilité. 	<ul style="list-style-type: none"> - Élimination des dislocations par restauration ou recristallisation. - Coalescence et globularisation des précipités ; - Grossissement de grain. - Transformations de phase.
Détente	Éliminer une partie des contraintes résiduelles.	<ul style="list-style-type: none"> - Par abaissement de la limite d'élasticité avec la température. - Par relaxation des contraintes (fluage).
Traitements superficiels	Augmenter la dureté en surface.	Apport d'interstitiels.
Désensibilisation	Supprimer la sensibilité à la corrosion intergranulaire due aux carbures de chrome.	Homogénéisation de la teneur en chrome autour des carbures (diffusion).

Les traitements thermiques des aciers réfractaires austénitiques sont :

➤ Traitement de remise en solution

Il s'agit du traitement thermique typiquement appliqué aux aciers austénitiques. Le traitement de remise en solution, également appelé «traitement d'hypertrempe», est paramétré de façon à obtenir une microstructure fine et homogène, exempte de phases et de défauts indésirables avant le traitement de revenu. Il consiste en un maintien à haute température suivi d'un refroidissement rapide. La température de maintien est de 1050 à 1200°C. Cela permettra la mise en solution des carbures ou phases intermétalliques précipitées lors du refroidissement afin d'obtenir les caractéristiques optimales recherchées. De ce fait, il faut noter que la température et la durée du traitement thermique sont choisies sur la base du compromis entre la composition chimique de la matrice, la mise en solution des phases et la taille de grain désirée. En effet, bien que les carbures présents aux joints de grains puissent assurer leur ancrage mécanique, pour des temps longs de traitement ou pour des températures trop élevées car les grains peuvent accroître rapidement et diminuer les caractéristiques mécaniques.

Pour le cas de l'acier HP, des études [24-25 et 70-72] ont constaté que la présence des carbures dans la microstructure a un effet décisif sur le fonctionnement des tubes. La présence des carbures et leurs morphologies peuvent être contrôlées par l'application d'un traitement thermique approprié. Le traitement de mise en solution est le traitement thermique le plus fréquemment utilisé pour dissoudre les carbures qui se sont précipités au cours du fonctionnement de l'acier à haute température. Pour assurer une dissolution maximale des carbures, les aciers sont mis en solution dans la plage de températures de 1000 à 1150 °C en fonction de leur composition [69]. Après la mise en solution, ces aciers devront être trempés à une vitesse de refroidissement suffisamment rapide pour éviter la précipitation de carbures de chrome.

➤ Traitement de désensibilisation

Quand les aciers austénitiques sont traités dans un domaine de température compris entre 425 et 815°C, le comportement à la corrosion est réduit à cause de la présence d'une attaque intergranulaire [73]. La température critique est d'environ 650°C et un maintien de quelques secondes à cette température suffit pour sensibiliser l'acier. Cette sensibilisation est due à un appauvrissement de la teneur en chrome par formation de carbures de chrome, surtout aux joints de grains. La température de

formation de ces carbures est d'environ 650°C, aux températures supérieures, c'est le phénomène inverse qui se produit, c'est-à-dire la décomposition de ces carbures de chrome. De ce fait, les joints de grains étant appauvris en chrome sont l'objet d'une attaque par corrosion.

La sensibilisation peut être évitée par :

- ✓ Réchauffage vers 1100°C pour une mise en solution des carbures, suivi d'un refroidissement rapide ;
- ✓ Abaissement de la teneur en carbone (<0,03%) à fin de réduire la teneur de carbure de chrome formé. De ce fait l'appauvrissement en chrome sera aussi faible que possible ;
- ✓ Addition d'éléments dits stabilisants tels que titane, niobium, vanadium, tantale etc. Du fait de leur tendance à former des carbures à la place du chrome.

I.4. Facteurs fragilisant

I.4.1. Fluage

Le fluage est une déformation plastique irréversible qui se produit lorsqu'un matériau est soumis à une température et une contrainte constante maintenu pendant une longue période de temps. Dans le cas des métaux, le risque de fluage devient généralement un problème important lorsque le métal est soumis à des températures d'environ 40% de sa température de fusion absolue. L'endommagement de fluage se produit lorsqu'un composant présente une déformation excessive qui interfère avec sa fonction, ou lorsque le composant se fracture en raison du processus de fluage (rupture de fluage).

Pour l'acier HP, le fluage constitue le mécanisme d'endommagement le plus important menant à la diminution de la durée de vie des tubes de reformage de gaz [25,38 et 74-75]. Récemment, une technique non destructive est apparue très utile, basée sur des mesures in situ des diamètres des tubes de reformage de gaz par « Laser Optic Tube Inspection System (LOTIS) » (figure I.14) [76]. Cette dernière permet de décrire quantitativement les dommages causés par le fluage et prédire surtout l'évaluation de la durée de vie des tubes.

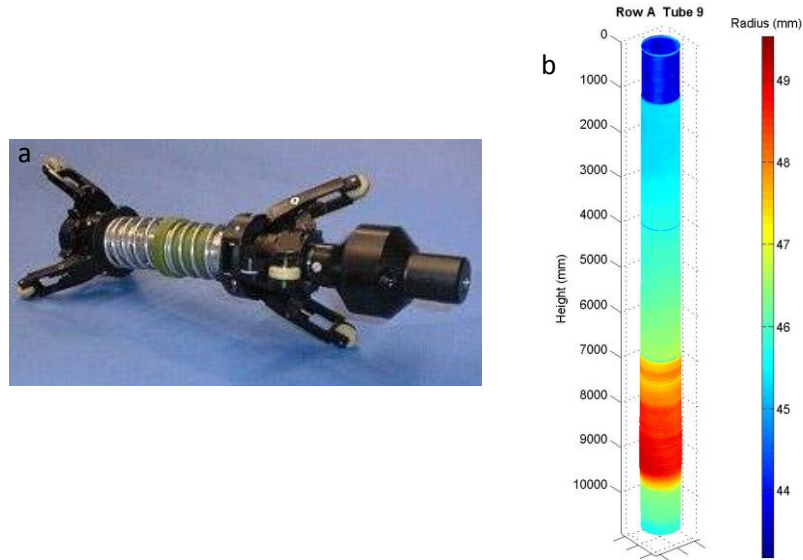


Figure I.14. Technique non destructive par « Laser Optic Tube Inspection System (LOTIS) [76] :

- a. Equipement de détection par laser des dommages causés par fluage,
- b. Image 3D d'un tube analysé par LOTIS

Selon Nabarro [77], le fluage, dans les métaux polycristallins commercialement purs soumis à une contrainte constante, peut être classé en quatre étapes :

- ✓ la première, au cours de laquelle se produit la déformation élastique ;
- ✓ la deuxième, au cours de laquelle se produit la déformation plastique ou le fluage au cours du temps ;
- ✓ la troisième, au cours de laquelle la déformation se stabilise ;
- ✓ la quatrième, au cours de laquelle la déformation augmente rapidement jusqu'à la rupture.

Ces régions sont représentées sur la courbe typique de fluage (figure I.15). Cette courbe est obtenue par des tests de laboratoire sous des charges constantes, exprimant la déformation en fonction du temps. Après une déformation élastique ($\epsilon_0 = \epsilon_{el}$), la vitesse de déformation ou de fluage ($\dot{\epsilon} = d\epsilon / dt$) diminue d'une manière monotone avec le temps (stade I). Ensuite, la vitesse de fluage atteint un palier dans le stade II. Dans le stade III, une accélération du fluage a lieu menant à la rupture de l'échantillon. La région I est appelée zone de fluage primaire, la région II zone de fluage secondaire ou stationnaire et la région III zone de fluage tertiaire. Lors du fluage, la déformation totale est la contribution de différentes déformations élémentaires (figure I.15): déformation élastique (initial extension), déformation de fluage primaire (primary creep), déformation de fluage secondaire (secondary creep), déformation de

fluage tertiaire (tertiary creep). Cependant; le fluage stationnaire dans le stade II domine souvent le comportement en fluage.

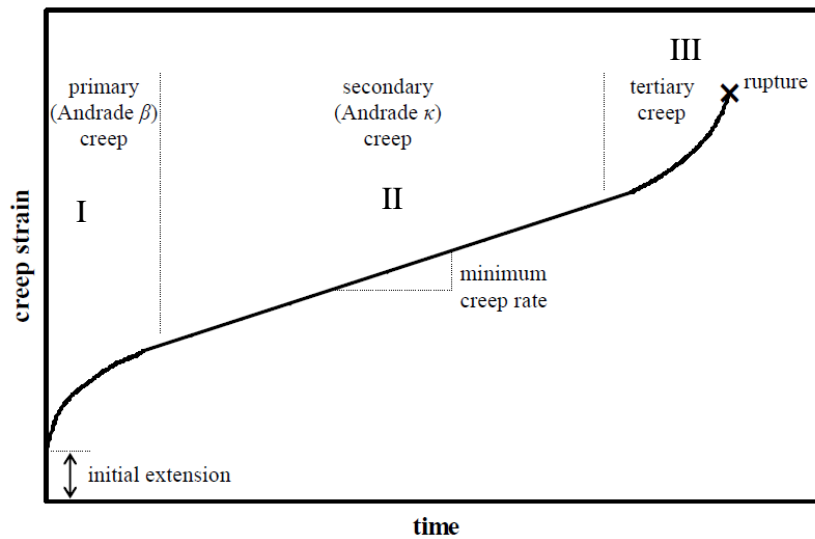


Figure I.15. Allure générale d'une courbe de fluage réalisée sous charge constante [77]

De manière générale, on peut distinguer deux grands modes de rupture en fluage. Premièrement, dans le domaine des fortes températures et des faibles contraintes, les phénomènes de diffusion de lacunes favorisent la croissance de cavités intergranulaires. Pour des températures plus faibles et des contraintes plus élevées, l'endommagement par viscoplasticité prend le pas sur ces mécanismes diffusionnels et mène souvent à une rupture par striction pouvant notamment provenir de la coalescence de cavités intragranulaires [78].

La figure I.16 représente une classification des formes de dommages causés par fluage au niveau de la section d'un tube de réformation de gaz [79]. Les cinq niveaux de dommage, qui sont attribués, sont proposés sur la base d'une classification adoptée par Neubauer et Wedel [80] allant de la formation de cavités isolées à la présence de macrofissures. L'approche adoptée par Le May et al. [79] considère dans le niveau A (figure I.16) l'absence de cavités visibles, par contre le niveau B représente des pores isolés, et le niveau C, les cavités sont orientées, des microfissures apparaissent dans le niveau D et en fin le niveau E est caractérisé par la formation des macrofissures.

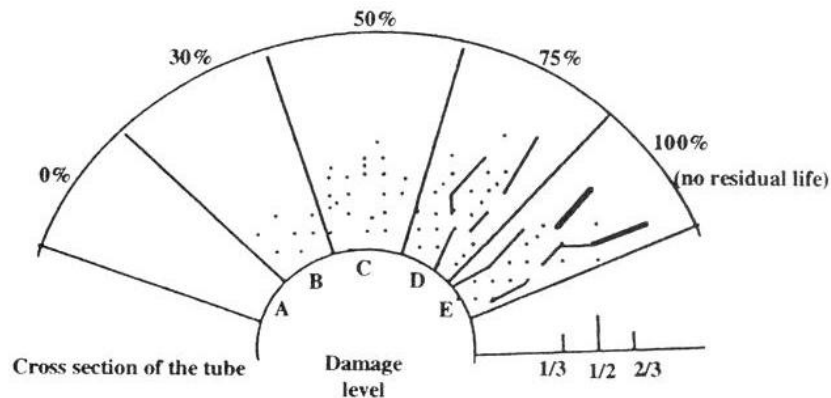


Figure I.16. Classification des dommages causés par fluage dans la paroi d'un tube de reformage de gaz [79]

I.4.2. Fatigue thermique

I.4.2.1. Généralités et définition

Un matériau se fissure puis se rompt sous l'effet d'efforts mécaniques et/ou thermiques cycliques qui ne produiraient aucun dommage si ces efforts étaient appliqués une seule fois. Ce phénomène d'endommagement est appelé fatigue et peut entraîner la rupture du matériau [81].

La fatigue thermique se produit fréquemment dans les structures qui supportent des variations de température et de contrainte. Parmi les pièces soumises aux cycles thermiques, on cite : les chambres de combustion des moteurs diesel, les outils de mise en forme des matériaux (filières, cylindres de laminoir, ...), les lingotières, les installations travaillant normalement à chaud et subissant des arrêts de fonctionnement.

La fatigue thermique est classée en deux catégories [82]:

- La fatigue thermomécanique : les entraves à la dilatation libre sont externes (structure hyperstatique figure (I.17a)). Il s'agit en général d'une fatigue thermique associée à un chargement mécanique ;
- La fatigue sous contraintes thermiques : les entraves à la dilatation libre sont internes et liées à un gradient de température (figure I.17b). C'est le plus souvent le cas dans les structures industrielles. Cela peut être dû à des fluctuations thermiques rapides et des stratifications ou des gradients de température liés au mode de fonctionnement.

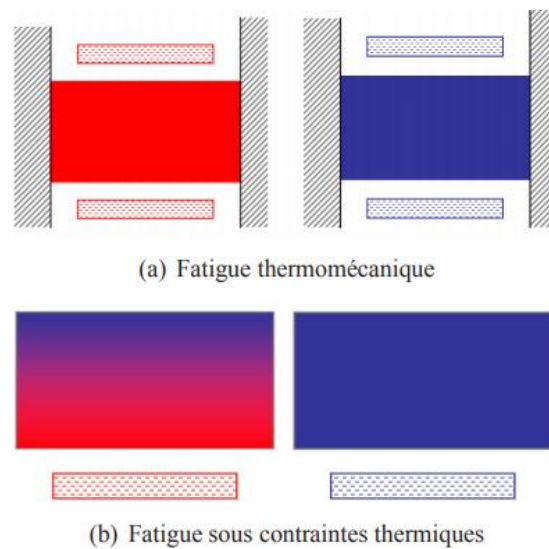


Figure I.17. Fatigue Thermique [82]

I.4.2.2. Mécanismes d'endommagement

Le mécanisme qui conduit à l'apparition puis à la propagation de fissures, lors du cyclage thermique, est décrit de façon générale. Lorsque la surface d'une pièce massive, maintenue préalablement à une température homogène, reçoit un flux de chaleur Q , la dilatation thermique de la couche superficielle est bridée par la masse de la pièce qui n'a pas le temps de s'échauffer et ne s'est donc pas dilatée. Cela engendre, pour cette couche superficielle, une contrainte de compression en périphérie et de traction au cœur; si l'état de compression dépasse la limite d'élasticité du matériau, celui-ci se déforme plastiquement. Lors du refroidissement, les gradients thermiques se réduisent et la couche externe passe en traction. Si celui-ci est brutal, cela peut induire des déformations plastiques en traction. La répétition de ces cycles thermiques entraîne une déformation cyclique du matériau et l'endommagement peut être alors associé à un phénomène de fatigue oligocyclique.

La fatigue se caractérise par la formation de microfissures dans les zones de concentrations de contraintes. Ces microfissures donnent ensuite naissance progressivement à une fissure macroscopique qui se propage et entraîne la rupture. Différents facteurs influent la résistance d'un matériau à la fatigue thermique :

- Facteurs liés au matériau : paramètres physiques, mécaniques et microstructuraux ;
- Facteurs liés à l'environnement et cycle thermique imposé.

Les installations industrielles sont soumises à une grande variété de sollicitations mécaniques et thermiques notamment les fours de reformage de gaz. Des expertises ont montrés l'endommagement de l'acier HP par fatigue thermique conduisant à une défaillance prématurée des tubes [20 et 75]. Les processus d'opération, tels que les cycles de mise en marche / arrêt, et aussi la distribution non homogène de la température à travers les différentes parties du four et à travers aussi la paroi du tube le long de toute sa longueur (figure I.18) [83] entraînent l'endommagement par fatigue thermique (figure I.19) [84].

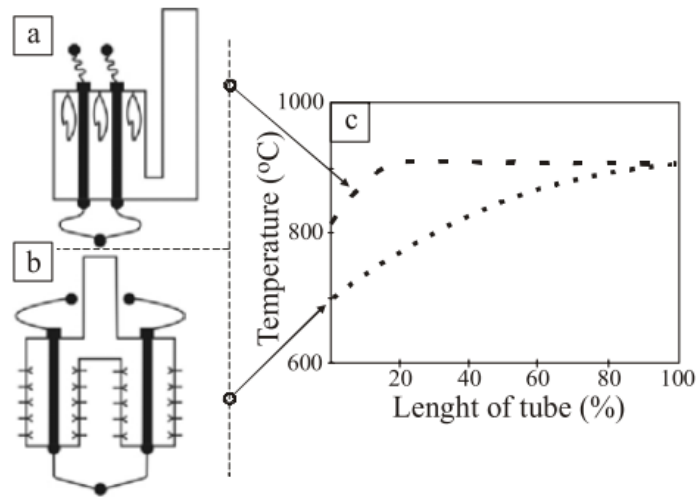


Figure I.18. Influence du système de chauffage (a. Supérieur, b. Latéral) sur la distribution de la température le long de la longueur du tube (c) [83]

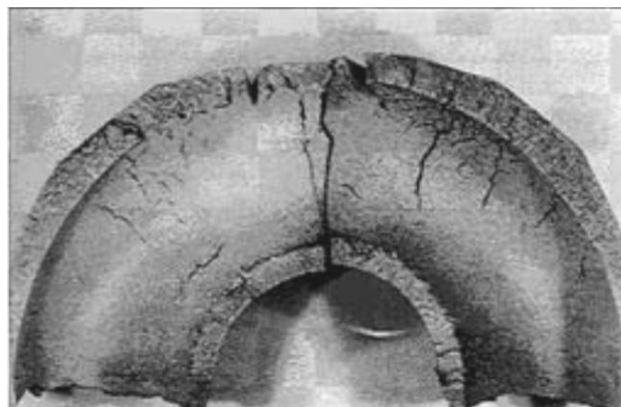


Figure I.19. Fissurations dues à la fatigue thermique d'un tube en acier HP après 4 ans de service [84]

I.4.3. Choc thermique

Quand la fissuration apparaît au cours du premier cycle, la fatigue thermique est alors appelée dans ce cas choc thermique. Contrairement à la fatigue thermique, où la fissuration se produit progressivement sous l'effet de contraintes d'origine thermiques, le choc thermique est la caractéristique des matériaux fragiles. Un régime thermique transitoire brutal lui est souvent associé. Le choc thermique peut se produire à des températures inférieures à $0.5 T_f$ (T_f la température absolue de fusion).

I.4.4. Fragilité à température ambiante après un service prolongé à chaud

Cette fragilité peut apparaître sur certains alliages réfractaires, ayant fonctionné un certain temps à haute température, qui deviennent fragiles à température ambiante, ce qui pose problème lors de la réparation de machines.

La fragilisation peut se générer :

- Sans modification notable de la microstructure (coalescence de carbures, de nitrides, ... etc.) ;
- Avec apparition de nouvelles phases fragilisantes (phase sigma essentiellement).

Il faut noter que dans la plupart des cas, la fragilisation à froid disparaît après un traitement thermique (mise en solution) du métal : il y a donc possibilité de régénération [9].

I.4.5. Formation de phase sigma

Ce phénomène est caractéristique de certains aciers à teneur élevée en chrome (supérieure à 18 - 20%). La phase sigma est un composé intermétallique FeCr, dure et fragile, qui se forme entre 500 et 900°C dans la plupart des cas. Cette phase prend naissance généralement à partir de la ferrite. Elle donne naissance à une fragilité très marquée du métal. Son influence nocive dépend également de sa morphologie. Elle est plus dangereuse sous forme intergranulaire que sous forme de plages dispersées. La phase sigma peut favoriser la perte de ductilité et de résistance à des températures inférieures à 150°C [71].

Dans le cas des aciers austénitiques de type 25Cr-20Ni à faible teneur en carbone (0,009%), cette phase peut se former après un maintien en 800°C pendant 50h [85]. Pour de forte teneur en carbone (0,35% C à 0,45% C), cas des aciers de type HK30, HK40 et HP40, les résultats des travaux [19, 27, 86 et 87] ne mentionnent pas la présence de la phase sigma quelque soit l'état initiale de la structure austénitique de la matrice (recuite, écrouie ou à l'état

de coulée) et quelque soit le type de sollicitation imposé au matériau (vieillessement, fluage ou autres).

I.4.6. Fragilité intergranulaire avec précipitation aux joints de grains [88,89] :

Les tubes de reformage de gaz sont typiquement conçus en acier inoxydable austénitique coulé, de type Fe-Ni-Cr, avec des ajouts d'éléments tels que silicium, niobium, titane et manganèse. Les Propriétés métallurgiques des tubes sont instables, le comportement réel de ces alliages et les interactions entre les différents éléments et les précipités à haute température pendant la longue période de service ne sont pas entièrement comprises et impossible à reproduire dans les tests de laboratoire. Cela constitue le facteur le plus difficile à maîtriser.

Lorsqu'un constituant d'un alliage est à l'état de sursaturation, il peut précipiter au voisinage des joints de grains. Cette précipitation peut provoquer une fragilisation du métal par deux mécanismes différents. D'abord le précipité est souvent fragile, c'est par exemple un carbure, un oxyde, un sulfure ou un composé intermétallique. Il peut donc se fissurer lorsque le métal est soumis à un effort ou sous l'action des contraintes internes. Les fissures qui se forment agissent comme amorces de rupture en développant à leur voisinage des concentrations de contraintes et une haute triaxialité des contraintes. De plus et surtout dans le cas des oxydes, l'interface précipité-matrice se décolle facilement en créant des fissures.

Dans le cas où le précipité constitue un film continu fragile, la rupture se produit uniquement dans le film et elle est complètement fragile. La précipitation aux joints de grains est d'autre part accompagnée d'un appauvrissement de la matrice en l'un ou plusieurs des constituants, ceux dont la teneur dans le précipité est plus élevée que la teneur moyenne. Par exemple, la matrice est appauvrie en chrome et en carbone lorsqu'elle est entourée de carbures de chrome et de fer (Cr_{23}C_6 ou $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$) qui précipitent aux joints de grains (figure I.20).

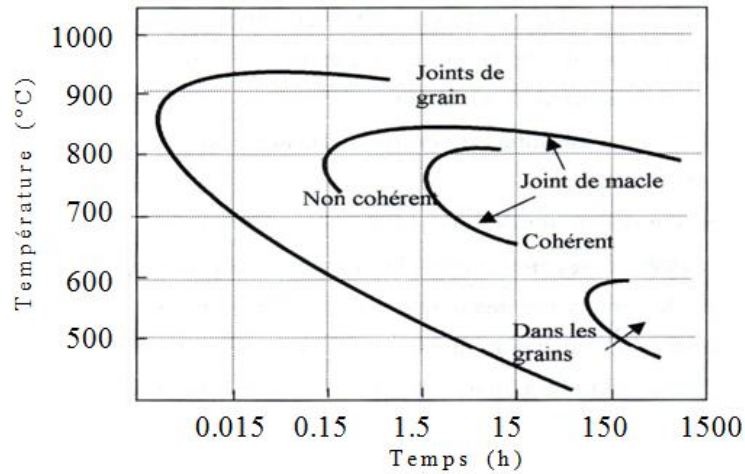


Figure I.20. Diagramme de précipitation de $M_{23}C_6$ dans un acier austénitique [88]

L'appauvrissement de la matrice peut abaisser sa résistance mécanique, il y a donc un film de faible résistance le long des joints de grains. Ce film peut d'ailleurs être ductile. La fracture se fait avec une déformation locale importante mais globalement elle est fragile car ces déformations ne concernent que des régions du métal de petites dimensions. L'appauvrissement local en chrome (figure I.21) fragilise l'acier et le rend plus sensible à la corrosion intergranulaire [36].

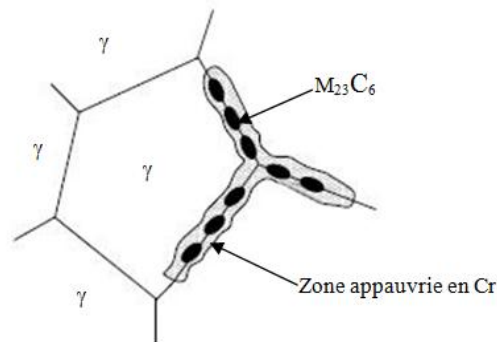


Figure I.21. Appauvrissement en Cr des joints de grains dû à la précipitation de carbures de chrome [36]

I.4.7. Fragilité par grossissement de grain

Le grossissement de grain, thermiquement activé, se manifeste bien certainement dans les alliages réfractaires utilisés à haute température surtout pour les nuances ferritiques. Il affecte également les nuances austénitiques à très haute température. Cette fragilisation ne peut être éliminée.

I.4.8. Fragilité due aux contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont le système de contraintes élastiques existant dans une pièce en l'absence de toute sollicitation extérieure. Ces contraintes ont pour origine soit des opérations de mise en forme à froid, soit les gradients thermiques apparus lors de coulée de pièce ou lors de traitements thermiques.

Les aciers austénitiques sont particulièrement sensibles à cette seconde source de contraintes résiduelles pour deux raisons :

- Leur faible conductivité thermique qui augmente les gradients thermiques au cours des traitements ;
- Leur fort coefficient de dilatation thermique qui augmente les déformations dues à ces gradients [90].

Dans bien des cas, les contraintes résiduelles sont voisines de la limite d'élasticité du métal en certains points de la pièce.

Les contraintes résiduelles introduisent les risques suivants :

- En service, en s'ajoutant aux sollicitations mécaniques que subit la pièce, ils accroissent les risques de fissuration. Ces fissures peuvent même se produire sans aucun effort extérieur si les contraintes internes sont suffisantes ;
- Lors d'opérations d'usinage enlevant des zones où existent des contraintes résiduelles, le rééquilibrage du système de contraintes élastiques dans la pièce provoque des déformations imprévues, donc gênantes [90].

I.4.9. Fragilisation des aciers par l'hydrogène

I.4.9.1. L'hydrogène dans les aciers

L'hydrogène est le plus petit des atomes ; son rayon atomique ($r_H = 0,53 \text{ \AA}$), de même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique, lui permet d'entrer facilement en solution d'insertion dans les aciers.

Les sites interstitiels privilégiés sont les sites tétraédriques pour une structure cubique centrée et les sites octaédriques pour la structure cubique à faces centrées. L'étude du transport et de la localisation de l'hydrogène dans les métaux constitue un point décisif pour la compréhension des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Cependant, la forte mobilité de cet élément rend cette analyse problématique.

L'hydrogène se trouve dans l'atmosphère à l'état de traces. Il est donc généré à partir des hydrocarbures (pétrole et ses dérivés) et de l'eau, et représente la fraction la plus légère

de la molécule de l'eau. Et pourtant, l'atome d'hydrogène est le plus abondant dans l'univers. On le retrouve partout, mais jamais tout seul. Il est toujours associé à d'autres atomes.

I.4.9.2. Description du phénomène de fragilisation des aciers par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal et une chute brutale de ses propriétés mécaniques. L'atome d'hydrogène (H) est la seule espèce capable de diffuser à travers les métaux. La forme moléculaire H₂ ne diffuse pas. Ainsi, seule la forme atomique de l'hydrogène peut détériorer un métal en provoquant une fissuration interne due à l'accumulation de pression d'hydrogène dans le métal [91].

L'hydrogène se diffuse dans des pièges, tels que les dislocations, inclusions, les interfaces matrice-carbure [92] et les lacunes [93]. Il est transporté par le mouvement des dislocations. Le temps d'incubation dépend de la contrainte appliquée au composant et de la quantité d'hydrogène qui s'est diffusée dans l'acier.

Un acier peut se fragiliser initialement lorsqu'il est mis en charge ou aussi après avoir été chargé après plusieurs semaines. En raison de cette caractéristique, la fragilisation par l'hydrogène est parfois appelée défaillance retardée induite par l'hydrogène [92].

Les situations pouvant conduire à des phénomènes de fragilisation des aciers par l'hydrogène sont nombreuses et diverses :

- Introduction d'hydrogène dans le matériau lors de l'élaboration ou lors d'opérations de transformation et de mise en œuvre (traitements thermiques, soudage...);
- Utilisation des aciers en présence d'hydrogène ou de mélanges gazeux hydrogénés ;
- Hydrogène produit par des réactions électrolytiques (traitements de surface, protection cathodique) ;
- Hydrogène provenant des réactions de corrosion (environnements aqueux).

I.4.9.3. Mécanismes de la fragilisation des métaux par l'hydrogène

Au cours des années, plusieurs théories ont été proposées afin d'expliquer le principe de la fragilisation par l'hydrogène. La dégradation des propriétés mécaniques du fer par l'action de cet élément est connue depuis longtemps. Ce phénomène a été mis en évidence déjà en 1875 par Johnson [94]. Depuis, les recherches fondamentales et appliquées concernant ce phénomène se sont multipliées [95-97].

Les mécanismes associés à la fragilisation des aciers par l'hydrogène font intervenir les étapes suivantes :

a. Pénétration de l'hydrogène dans les aciers

La pénétration de l'hydrogène à partir d'un environnement gazeux peut se faire par son adsorption dans un métal et nécessite la dissociation de la molécule H_2 au contact de la surface. L'adsorption d'hydrogène en environnement gazeux est généralement décrite par trois étapes :

- Physisorption de la molécule de dihydrogène en surface du métal ;
- Dissociation de la molécule de dihydrogène;
- Chimisorption des atomes d'hydrogène en surface qui implique la création de liaisons de plus forts niveaux d'énergie.

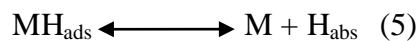
En résumé, l'adsorption d'hydrogène peut être décrite par l'équation suivante [98]:



Cette équation traduit le fait que la molécule H_2 se dissocie puisque les atomes d'hydrogène s'adsorbent. Elle est réversible, c'est à dire qu'une partie des atomes d'hydrogène adsorbés se recombinent chimiquement afin de reformer H_2 .

Il est à noter que la cinétique d'adsorption est fortement dépendante de l'état de surface du matériau, c'est à dire de l'état de l'interface environnement/matériau. En effet, la dissociation de la molécule H_2 en présence d'un film d'oxyde nécessite une forte énergie d'activation et est donc contrôlée par une cinétique très lente [99].

L'étape suivante, dite absorption, correspond au déplacement des atomes adsorbés vers les sites interstitiels des premières couches atomiques du matériau. Parallèlement à cette réaction, décrite par l'équation 5 [98], la réaction opposée se produit lors de la migration des atomes d'hydrogène absorbés vers la surface du matériau.



La pénétration peut se réaliser aussi à partir d'un environnement liquide (chargement cathodique).

b. Mécanismes de transport de l'hydrogène

Le mécanisme de transport de l'hydrogène peut se faire par :

- **Diffusion interstitielle :** Comme nous l'avons souligné, l'hydrogène se dissout sous forme atomique ou protonique dans les aciers, et se localise dans les sites interstitiels dans les réseaux cubique centré (sites tétraédriques) et dans les réseaux cubique à faces centrées (octaédriques). La solubilité de l'hydrogène dépend de la structure de l'acier ; ainsi, elle est beaucoup plus importante dans l'austénite (réseau cubique à faces centrées) que dans la ferrite (réseau cubique centré).
- **Transport par les dislocations :** Le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles intervient en général lors d'une déformation plastique locale. Il existe un champ supplémentaire de contraintes autour des dislocations. Ce champ de contraintes y favorise l'accumulation des atomes. L'hydrogène est « accroché » (piégé) par la dislocation et suit son mouvement.
- **Court-circuit de diffusion :** La diffusion de l'hydrogène peut être perturbée par la présence des hétérogénéités microstructurales. Ces dernières ont un rôle important sur le piégeage mais peuvent également être à l'origine d'une augmentation du coefficient de diffusion apparent. En effet, des défauts plans (joints de grains) ou des défauts linéaires (dislocations) permettent, dans certains cas, d'accélérer le transport de l'hydrogène par des effets de court-circuit de diffusion.

c. Mécanismes de piégeage :

La présence de pièges à hydrogène dans un acier influence fortement son comportement en présence de cet élément. Le phénomène de piégeage a pour effet d'augmenter la solubilité apparente de l'hydrogène, de diminuer sa diffusivité apparente et de favoriser des phénomènes de surconcentration locale en hydrogène. La figure I.22 schématise les sites de piégeage de l'hydrogène [100].

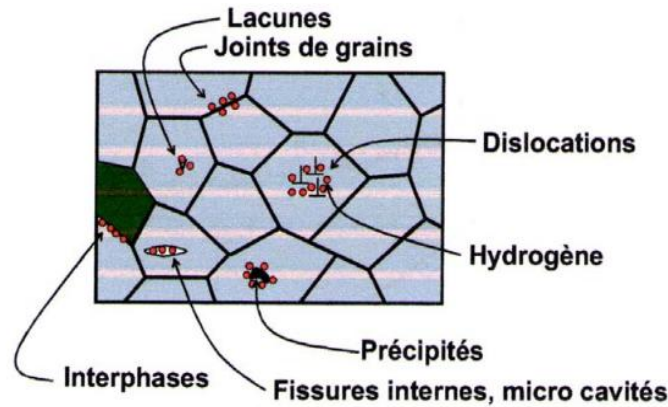


Figure I.22. Schématisation des sites de piégeage de l'hydrogène [100]

Généralement dans le cas d'une basse pression d'hydrogène, la fragilisation par l'hydrogène dans les aciers inoxydables employés à des températures d'environ 200-500°C, est attribuée à une réaction chimique qui se produit entre l'hydrogène et les carbures [101]. Dans ce cas, du méthane est formé et les précipités sont détruits par des cavités formant de l'hydrogène, qui sont des points de nucléation des fissures [102].

Dans l'industrie chimique, les pièces en acier réfractaire sont exposées à des environnements contenant de l'hydrogène. Les tubes de reformage de gaz fonctionnent à des températures comprises entre 800-1000°C d'où le fluage est considéré comme le principal mécanisme de défaillance.

Il est bien connu que la rupture par fluage dans les matériaux polycristallins à des températures élevées se produit principalement par la nucléation et la croissance des cavités aux joints de grains ou aux interfaces entre les précipités et la matrice. La coalescence de ces cavités conduit à la formation de microfissures qui se joignent pour accélérer la rupture finale de ces matériaux. Il a été proposé que la formation de lacunes constitue le mécanisme responsable de la croissance de cavité générant le fluage à des températures élevées [38 et 103]. Ce mécanisme pourrait être plus rapide en présence d'hydrogène.

I.4.10. Fragilité par corrosion sous contrainte

Les aciers inoxydables, comme leur nom l'indique, montrent une bonne résistance à la corrosion uniforme dite «généralisée», grâce à une couche passive qui peut se former à leur surface dans certains milieux. Par contre, ces mêmes aciers sont sensibles à toutes les autres formes de corrosion dites «localisées» (par piqûres, intergranulaire, sous contraintes,...).

La corrosion sous contrainte (CSC) est un mode de corrosion assistée par l'environnement qui conduit macroscopiquement à la rupture fragile de matériaux ductiles

sous l'action combinée de la contrainte et du milieu. Ces trois paramètres (matériau, environnement, contrainte) doivent donc être réunis afin que la fissuration par CSC soit possible. La figure I.23 est fréquemment utilisée pour représenter l'espace de sensibilité à la CSC [104].

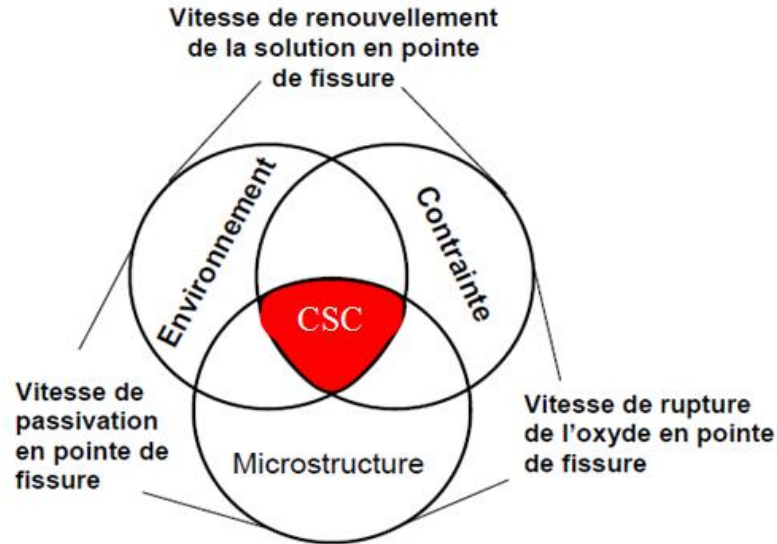


Figure I.23. Facteurs affectant la corrosion sous contrainte [104]

La fissuration par CSC peut être majoritairement intergranulaire ou intragranulaire selon que la fissure suit ou non les joints de grains (figure I.24) [105].

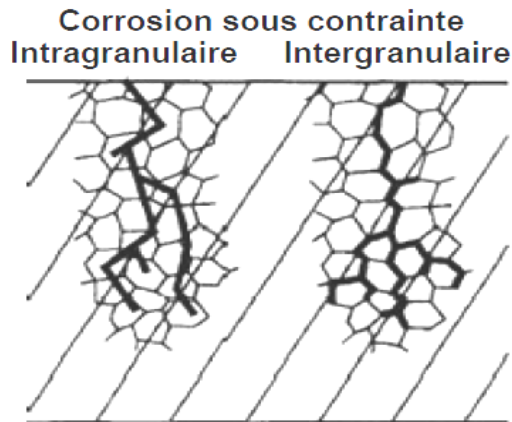


Figure I.24. Morphologie des fissures de CSC [105]

I.4.10.1. Etapes de la CSC

La CSC est généralement décrite comme un mécanisme en deux étapes : une étape d'amorçage suivie d'une étape de propagation rapide des fissures. Staehle [106] propose une description plus détaillée de la CSC (figure I.25).

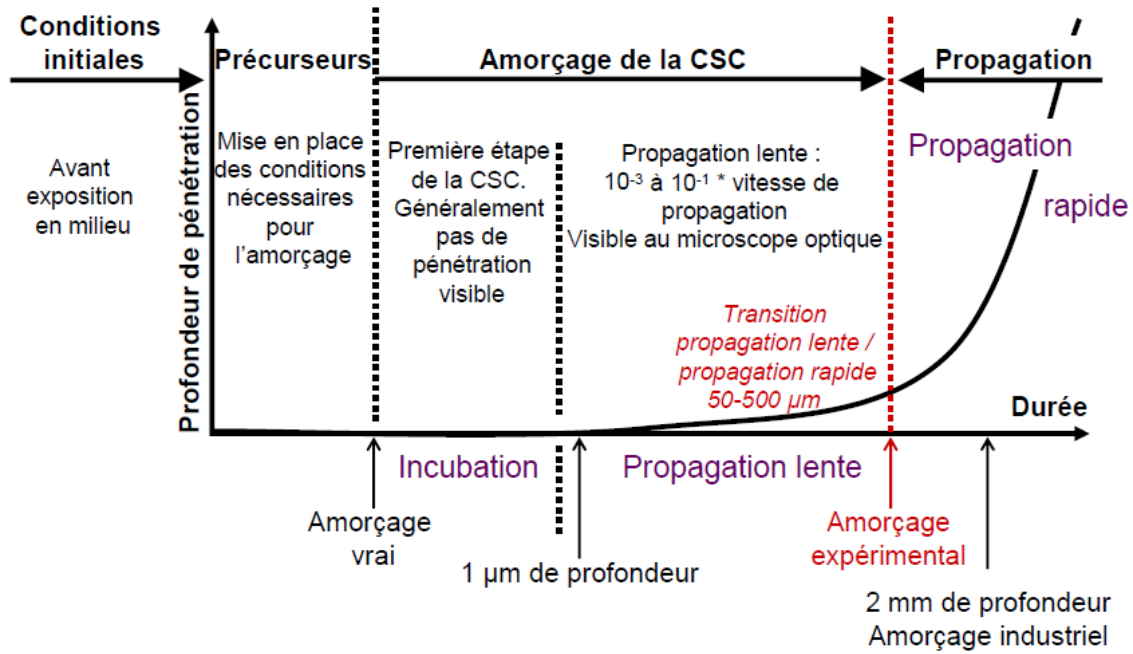


Figure I.25. Etapes de la CSC [106]

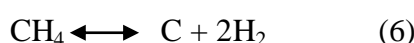
I.4.10.2. Mécanismes de fissuration par CSC

L'une des principales caractéristiques de la fissuration par corrosion sous contrainte est d'une part du à son aspect fragilisant et d'autre part par le fait que le matériau ne soit pas entièrement attaqué. Actuellement, l'avancement des connaissances sur les mécanismes de CSC est lié à la connaissance des processus mis en jeu à l'échelle microscopique. Un grand nombre de modèles a été proposé pour décrire les mécanismes mis en jeu lors de la fissuration par CSC : des modèles reposant principalement sur la rupture du film d'oxyde, des modèles basés sur la fragilisation par l'hydrogène et des modèles basés sur un couplage entre l'environnement et la plasticité [107, 101 et 108].

Ilevbare [109] estime que plus de 80% des cas de fissuration rapportées sont associés à l'irradiation ou à la présence de pollution. Des expertises révèlent que les pollutions les plus couramment observées après fissuration sont des espèces anioniques comme les chlorures ou les sulfates [103, 110 et 111]. La présence d'oxygène est également probable dans le cas des zones stagnantes. Ilevbare [109] a observé que les fissures dues à CSC attribuées à la présence d'espèces polluantes sont majoritairement intragranulaires.

I.4.11. Fragilisation par carburation

La carburation se produit lorsque le métal est exposé à du monoxyde de carbone, du méthane, de l'éthane ou d'autres hydrocarbures à haute température [90]. La carburation a un effet néfaste sur la ductilité et la ténacité à température ambiante en raison des contraintes supplémentaires créées du fait de l'augmentation de volume liée aux carbures. Elle réduit aussi la résistance à l'oxydation et à la corrosion. Elle dépend de l'activité du carbone (a_c) dans l'environnement et dans l'alliage. La carburation de l'alliage se produira si $(a_c)_{\text{environnement}} > (a_c)_{\text{métal}}$. En présence de CH_4 (cas des tubes de reformage de gaz), l'activité en carbone est dominée par la réaction suivante et augmente avec la température :



Pendant la carburation, Les aciers inoxydables austénitiques forment principalement des carbures de chrome : M_{23}C_6 et M_7C_3 (M = fer, chrome, et/ou nickel). Pour des activités faibles en carbone, les carbures M_{23}C_6 se forment en premier lieu puis se transforment en M_7C_3 de telle sorte que la progression de la carburation dans le métal se fait suivant deux zones. La formation de carbures appauvrit la matrice de chrome et déplace la composition dans le système Fe-Ni [112]. Cela diminue sa résistance à la corrosion et augmente la possibilité de fissuration.

Dans le cas de l'acier de grade HP, des travaux ont montrés que l'endommagement de cet acier par carburation est traduit par la formation de carbures métalliques dans les grains et dans les joints de grains (figure I.26), ce qui réduit les propriétés mécaniques, la résistance au fluage et la résistance à la corrosion des tubes [113 -116].

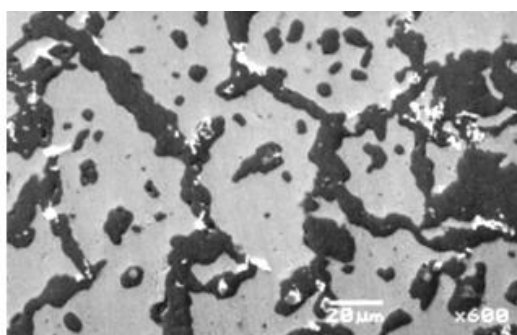


Figure I.26. Micrographie électronique montre une structure carburée d'un acier 25Cr-35Ni [116]

CHAPITRE II :
METHODES EXPERIMENTALES

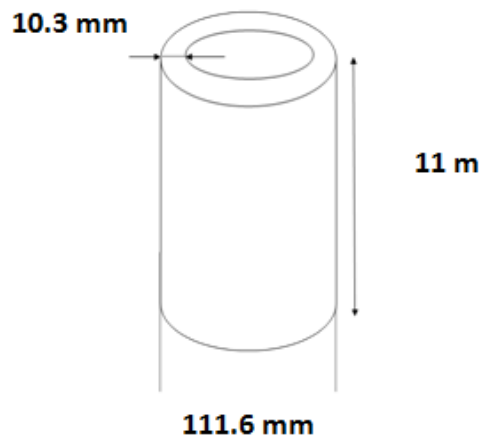


Figure II.2. Dimensions du tube

II.2. Traitement thermique

Des travaux ont montré que les évolutions microstructurales pendant le fonctionnement de l'acier HP40 ont un effet décisif sur ces propriétés mécaniques [24-25 et 70-72]. La présence des carbures et leurs morphologies peuvent être contrôlées par l'application d'un traitement thermique approprié. Le traitement de mise en solution est le traitement thermique le plus fréquemment utilisé pour dissoudre les carbures qui se sont précipités au cours du fonctionnement à haute température. Pour assurer une dissolution maximale des carbures, les aciers sont mis en solution dans une plage de températures de 1000 à 1150 °C en fonction de leur composition [69]. Après la mise en solution, ces aciers devront être trempés avec une vitesse de refroidissement suffisamment rapide pour éviter la précipitation de carbures de chrome. Afin de mettre en évidence l'influence du traitement thermique sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier HP40 après service, des traitements de mise en solution à 1000°C et 1100°C ont été effectués (figure II.3) dans un four tubulaire. Ces traitements thermiques ont été adoptés aux aciers ayant servi pendant des courtes durées (acier A1 et A2) pour diminuer la densité des carbures qui se sont précipités au cours du fonctionnement de l'acier à haute température. Aussi, l'influence des traitements thermiques sur la présence de la phase fragilisante $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ formé au cours de service a été étudiée. Les modifications microstructurales et les changements des propriétés mécaniques ont été caractérisés après traitement thermique.

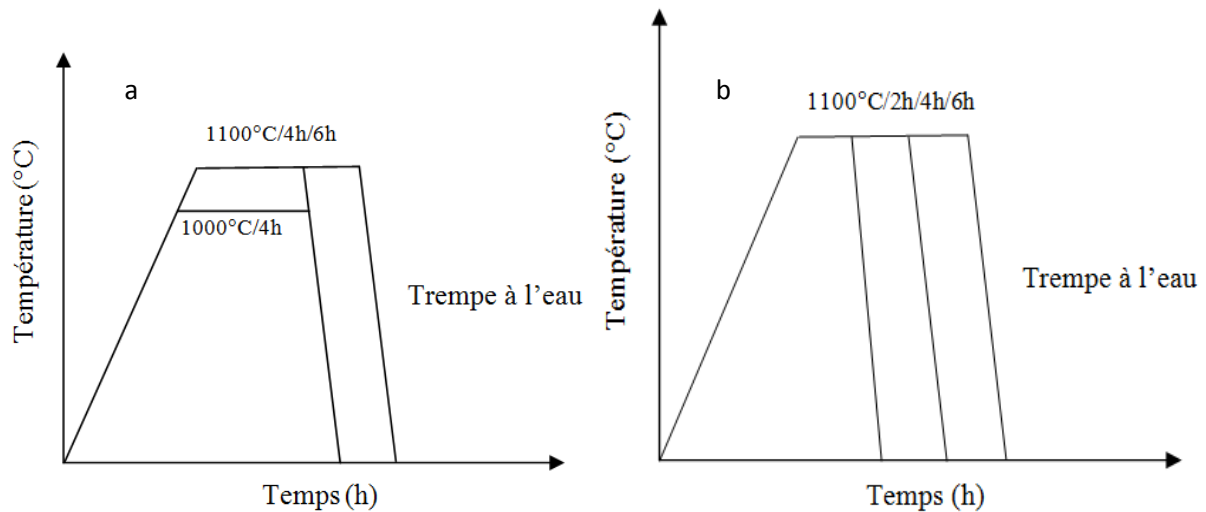


Figure II.3. Cycles des traitements thermiques appliqués à l'acier A1 (a) et A2 (b)

II.3. Caractérisation des tubes après service et après traitement thermique

II.3.a. Macrographie

Ce test consiste à l'observation macroscopique des tubes retirés pour identifier d'une manière superficielle le type d'endommagement que les tubes ont subi.

II.3.b. Métallographie optique

Pour mettre en évidence les microstructures des échantillons, nous avons procédé à un examen métallographique en utilisant différents grossissements sur deux microscopes optique (figure II.4), un de type « LEICA » (au département de Métallurgie et Génie des Matériaux), et un autre de type « NIKON » (à l'École Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie). L'observation a été réalisée sur des échantillons découpés, ensuite polis en utilisant du papier abrasif de différente granulométrie par la méthode classique. Après finition à l'alumine, les échantillons sont attaqués chimiquement à la surface en utilisant l'attaque électrolytique par l'acide oxalique à 1% (1 g acide oxalique, 10 ml d'eau, la tension est 6V et la durée de l'attaque est quelques secondes). Ces échantillons sont utilisés pour les différentes caractérisations (métallographie optique, MEB, DRX et microdureté).

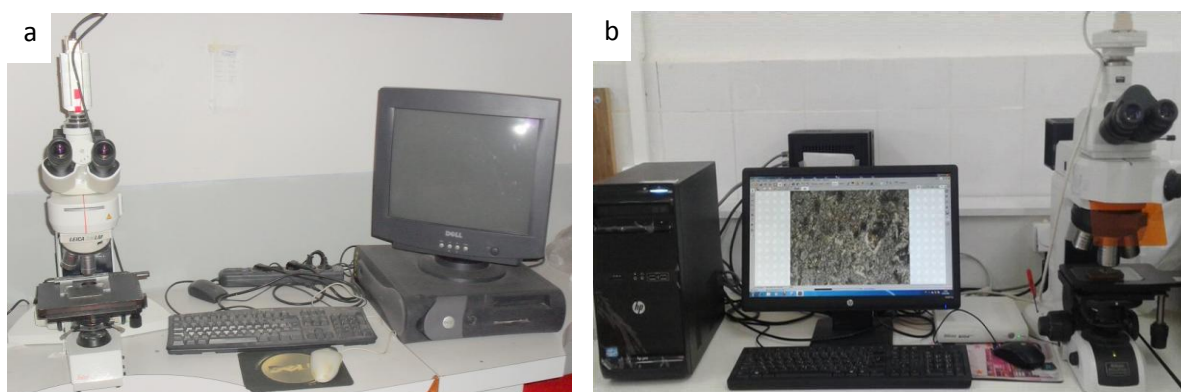


Figure II.4. Microscopes optique utilisés pour les essais métallographiques :

a. LEICA, b. NIKON

II.3.c. Microscopie électronique à balayage et Microanalyse X (MEB - EDS)

Pour ces analyses, nous avons utilisé deux microscopes électroniques à balayage. L'un de type « JEOL JSM-6610LA » équipé d'un dispositif de microanalyse EDS (Energy Dispersive System) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés au niveau de l'université d'Oran (figure II.5) et l'autre de type « OLYMPUS » doté d'une caméra et d'un logiciel de traitement d'image au niveau de l'université Dresden en Allemagne. Nous avons analysé les échantillons retirés du four (101-B) après un fonctionnement à haute température et après un traitement thermique pour identifier les phases et leur morphologie.



Figure II.5. MEB «JEOL JSM-6610LA» utilisé pour les essais métallographiques

II.3.d. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet d'identifier les différentes phases dans la matière cristallisée. L'analyse des spectres de diffractions obtenus permet d'identifier les différentes phases, en particulier dans le cas des aciers HP40, l'austénite et les types de carbures. L'analyse par la méthode de diffraction DRX des phases est réalisée sur les échantillons après fonctionnement à haute température, et après traitement thermique. Pour cette analyse, un diffractomètre au niveau de l'université de Biskra de type « BRUKER D8 ADVANCE » est utilisé (figure II.6), avec une anode monochromatique « Cu-K α radiation » de longueur d'onde $\lambda = 0.15406$ nm. Le voltage d'accélération du tube et le courant utilisés sont de 40 kV et de 40 mA respectivement. Pour l'analyse quantitative des spectres de diffraction, les fiches ASTM ont été utilisées.



Figure II.6. Diffractomètre utilisé

II.3.e. Essais mécaniques

1. Dureté

Les essais mécaniques permettent d'obtenir une appréciation des propriétés mécaniques des matériaux afin de pouvoir estimer et prévoir leur comportement, sous différentes conditions de services.

Pour déterminer la dureté, deux microduromètres ont été utilisés (figure II.7), un de type Vickers « ZWICK/ROELL ZHV2.5 » (au laboratoire de Fonderie) et un autre de type « INNOVATEST » (à l'École Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie). Les essais sont réalisés en utilisant une charge de 200g avec une période de 15 secondes. Des profils de

dureté sont réalisés à travers l'épaisseur du tube pour examiner les variations de la résistance mécanique (valeurs de la dureté) et la variation de la microstructure.



Figure II.7. Microduromètres utilisés :

a. ZWICK/ROELL ZHV10, b. INNOVATEST

2. Essai de traction

L'essai de traction consiste à soumettre une éprouvette à un effort de traction et généralement jusqu'à rupture en vue de déterminer une ou plusieurs caractéristiques mécaniques.

Pour déterminer la résistance à la traction du matériau étudié, des échantillons sont coupés à partir des tubes retirés après service et les éprouvettes sont confectionnées par des opérations de tournage et de fraisage au niveau de l'entreprise Cheriak - Mécanique de Précision. La forme et les dimensions de l'éprouvette utilisée sont montrées par la figure II.8.

L'essai de traction a été réalisé sur une machine de traction de type ZWICK 1479-100kN (figure II.9). La norme de l'essai est ISO 6892-1 matériaux métalliques à température ambiante (20°C) et à une vitesse de $8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ces essais sont réalisés au niveau de l'Unité de Recherche Appliquée à la Sidérurgie et Métallurgie (URASM / CRTI Annaba).

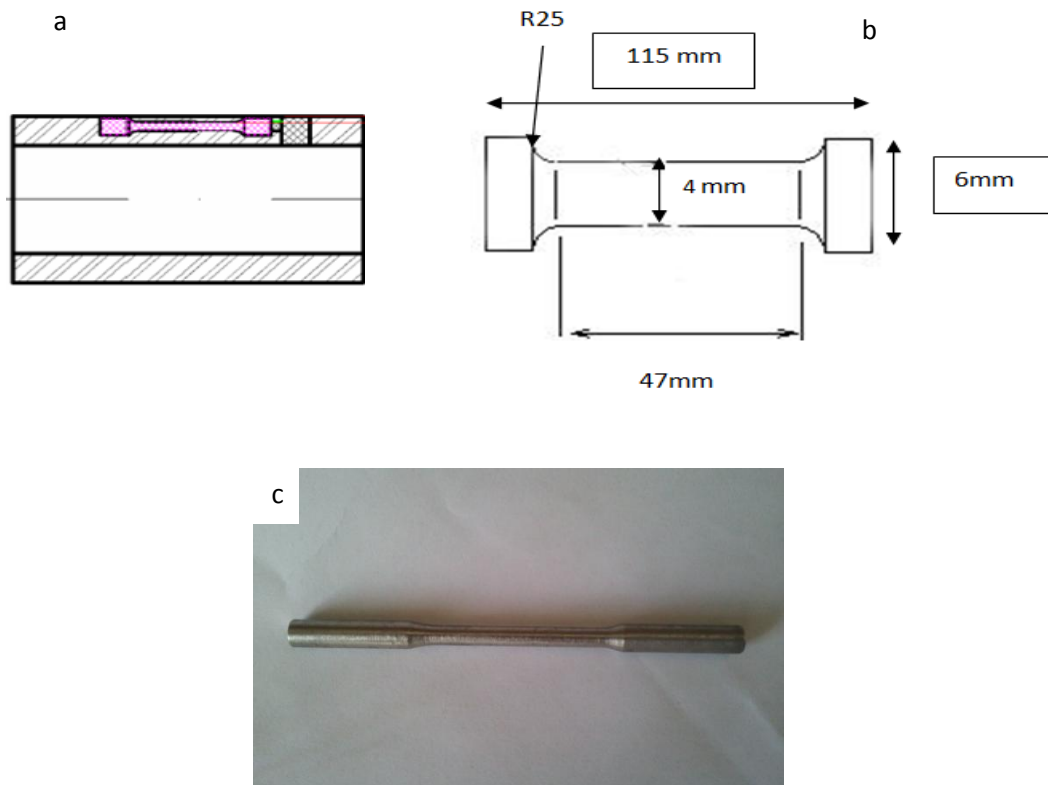


Figure II.8 : a. Découpage de l'éprouvette du tube,
b. Dimensions de l'éprouvette de traction et c. Eprouvette de traction utilisée



Figure II.9. Machine de traction utilisée

3. Essai de résilience

L'essai de résilience est destiné à déterminer la résistance des matériaux à la rupture sous l'effet d'un choc par l'intermédiaire de l'énergie de rupture. Cette énergie est fournie par la chute d'un mouton pendule (figure II.10).

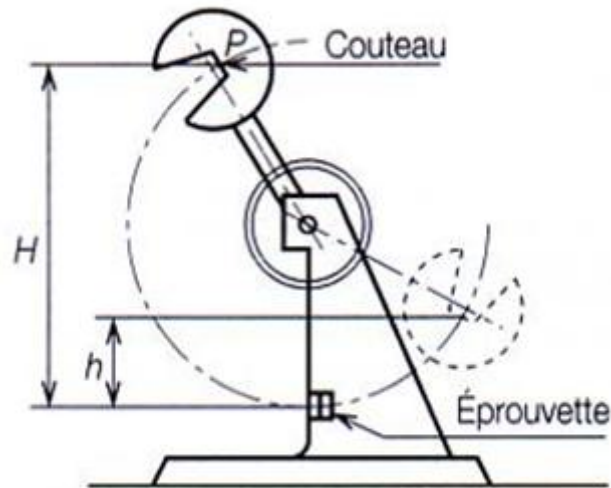


Figure II.10. Principe de l'essai de résilience

La résilience est définie comme l'énergie de rupture sous choc (W) ramenée à la section (S) de l'éprouvette à l'endroit de la fissure et calculée d'après la relation suivante :

$$K = W / S \quad (2).$$

Les éprouvettes destinées aux essais de résilience sont obtenues après des opérations de tournage et fraisage, coupées à partir des tubes retirés du four (101-B) au niveau du de l'entreprise Cheriak-Mécanique de Précision. Les figures II.11.a et II.11.b montrent respectivement les dimensions et la forme de l'éprouvette utilisée.

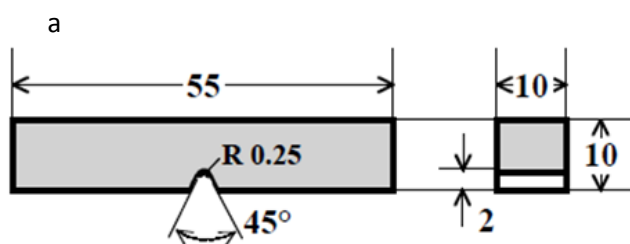


Figure II.11 : a. Dimensions de l'éprouvette de résilience, b. Eprouvette de résilience utilisée

La machine utilisée pour l'essai de résilience est de type KARL FRANK GMBH 53580 (figure II.12). Ces essais sont réalisés au niveau de l'Unité de Recherche Appliquée à la Sidérurgie et Métallurgie (URASM / CRTI Annaba). La norme de l'essai est ISO 148-1 matériaux métalliques essai de flexion par choc sur éprouvette Charpy.



Figure II.12. Machine utilisée pour les essais de résilience

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation des tubes ayant déjà servis

Dans cette partie, nous avons procédé à la caractérisation d'échantillons des tubes retirés du four après différents temps de fonctionnement afin de comprendre les transformations de phase, l'évolution de la microstructure et l'identification des types de dommages. Ensuite, l'influence de ces changements microstructuraux sur les propriétés mécaniques des tubes est analysée.

III.1.1. Analyse chimique

Les propriétés de l'acier sont liées directement à la composition chimique, car elle a une influence importante sur la formation des précipités et l'évolution de la microstructure. Les éléments d'alliage prédict la nature des composants microstructuraux de l'acier réfractaire. Il arrive souvent que des problèmes de défaillance soient le fait d'une composition hors spécifications. A cet effet nous allons analyser la composition chimique des échantillons découpés des tubes endommagés après 8 mois (~5760h), 1 an (~8640h) et 7 ans (~60480h) respectivement. La spécification de l'acier de grade HP40 et les résultats de l'analyse chimique sont présentées dans le tableau III.1. On peut remarquer que la composition chimique de l'acier en étude est conforme à la spécification de l'acier de grade HP40. La présence d'une teneur importante de nickel (35%) permet la stabilité de la phase austénitique. Une grande addition de chrome (25%) fournit la résistance nécessaire à l'oxydation et à la corrosion, ainsi que le renforcement du matériau par précipitation de différents types de carbures. Le carbone assure un durcissement par solution solide et favorise la formation de carbures riches en chrome. Il a été démontré que les additions de niobium et de titane améliorent la résistance à haute température et augmente la résistance à la carburation [33, 60 et 65].

Tableau III.1. Analyse chimique de l'acier étudié

Element (%)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Ti
Aciers							
A	0.40-0.50	0.50-1.50	1.50 (max)	24-27	33-36	0.50-1.50	0.30 (max)
A1	0.4	1.58	1.10	25.66	32.63	0.82	0.1
A2	0.40	0.40	1.05	23.80	35.02	0.60	0.08
A3	0.43	1.37	1.05	26.00	33.00	0.70	0.14

A : Etat brut ; A1 : 5760h (~8 mois) ; A2 : 8640h (~1 an) ; A3 : 60480h (~7 ans)

III.1.2. Examen visuelle des tubes sélectionnés

La figure III.1 montre des observations macrographiques des tubes endommagés retirés du four de reformage de gaz après différents temps de fonctionnement 8 mois (~5760h), 1 an (~8640h) et 7 ans (~60480h) respectivement.

Les prélèvements des échantillons ont été faits après deux arrêts du four. Pendant le 1^{er} arrêt, les tubes endommagés après 8 mois et 1 an de service ont été analysés visuellement et nous avons découpé une partie de chaque tube pour l'étude. Le contenu du rapport de l'entreprise après cet arrêt a constaté que des morceaux de catalyseur endommagés ont été observés. Une deuxième défaillance prématurée est survenue suite à l'éclatement de quelques tubes. Nous avons sélectionné lors de cet arrêt un tube endommagé après 7 ans de service.

L'inspection visuelle de tube retiré du four après 8 mois de service (figure III.1a) montre un aspect normal sur la face extérieure où aucune trace de fissures ou d'oxydation n'est remarquée. Cependant, la face interne a été noircie par un dépôt de carbone (figure III.1b). Cela est due peut être à la chimie du processus de reformage. Ce dépôt se forme si le rapport vapeur /hydrocarbure n'est pas ajusté.

Le tube ayant servi après 1 an (figure III.1c) montre un aspect courant sur la face externe et interne et aucune fissuration ni oxydation ou dépôt de carbone n'ont été remarqués. Cependant, une déformation plastique localisée a été observée dans la partie inférieure du tube (figure III.1d).

L'inspection visuelle de tube retiré du four après 7 ans de service (figure III.1 e-f) montre des traces de corrosion répartie sur la face interne et externe. Les cycles d'arrêt supplémentaires peuvent causer de tels dommages entraînant la rupture de la couche d'oxydes protectrice. Des fissures sont clairement visibles sur le tube éclaté après 7ans de service (figure III.1 g).

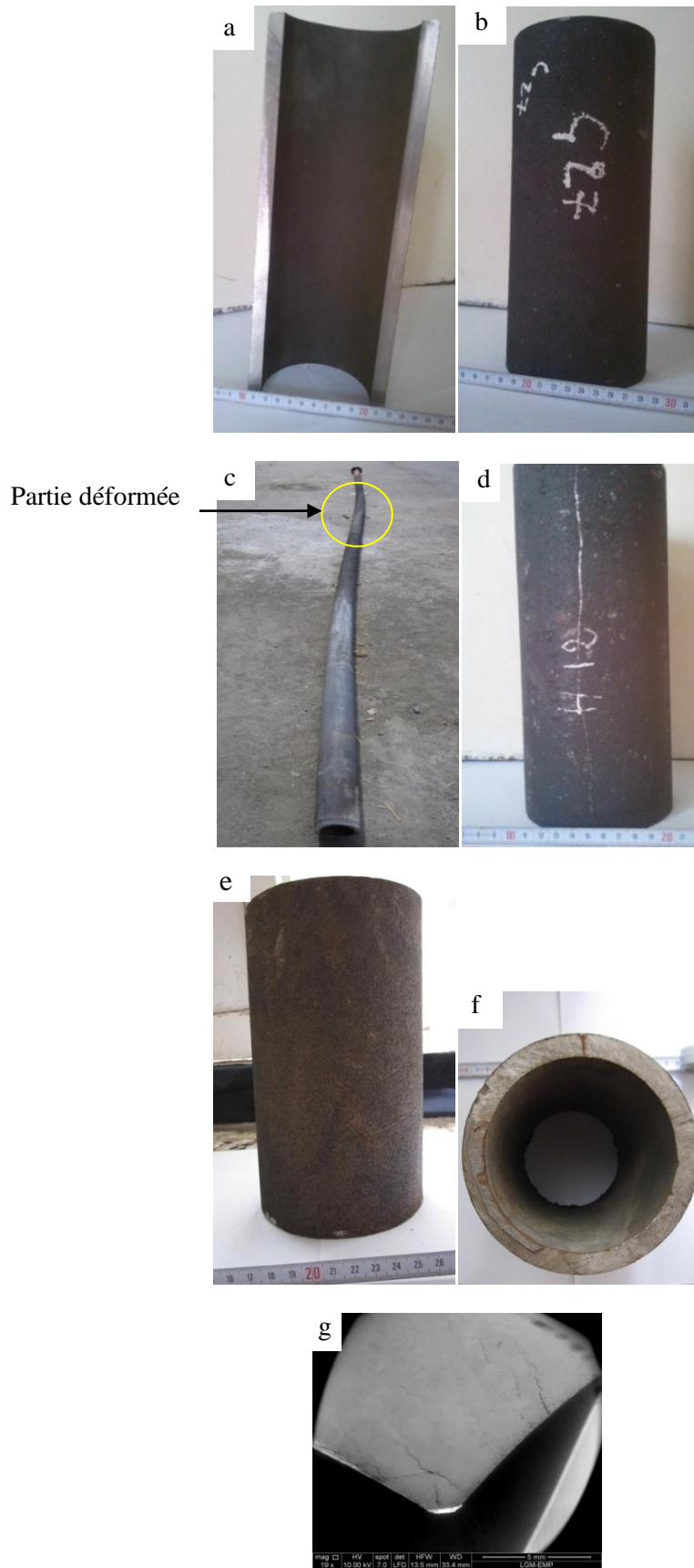


Figure III.1. Observations macrographiques des tubes ayant déjà servis après :
 5760h (a-b), 8640h (c-d), 60480h non endommagés (e-f) et g. 60480h endommagé

III.1.3. Observations au microscope optique

Le grossissement d'un microscope optique étant suffisamment important pour permettre l'observation du réseau de carbures primaires et carbures secondaires dans l'acier HP40 étudié. Après expositions aux températures élevées pendant service, la microstructure certainement va subir des évolutions. Nous présentons la microstructure initiale à l'état brut de coulée de l'acier HP40 afin de mieux cerner les évolutions microstructurales qui se sont déroulées pendant l'exploitation de ces derniers.

La figure III.2 montre la microstructure de l'acier HP40 à l'état brut de coulée. A cet état, la microstructure est constituée d'un réseau de carbures dendritiques qui s'est formé aux joints de grains d'austénitique.

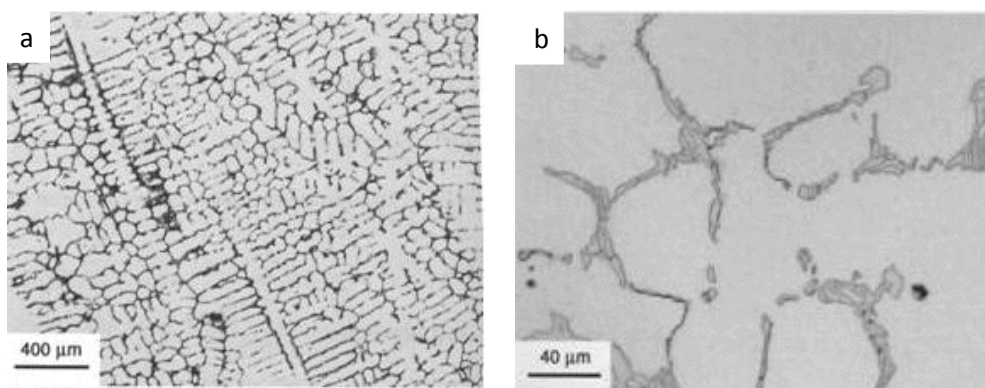


Figure III.2. Microstructures de l'acier HP40 à l'état brut de coulée [45]

Il a été rapporté que le réseau de carbures eutectiques est formé de deux types de carbures, carbures riches en chrome (Cr_7C_3) et en niobium (NbC) [38 et 112].

Les micrographies optiques prises sur les différentes régions de la coupe transversale de l'échantillon de tube en acier HP40 après 5760h de service (zone interne, zone centre et zone externe) sont illustrées sur les figures III.3 et III.4. L'observation de ces microstructures révèle l'effet de l'exposition à la température de service (800°C) pendant 5760h sur la microstructure. On remarque que dans la face interne, la microstructure dendritique a laissé place à une structure cellulaire (figure III.3a) contrairement à la face centrale (figure III.4a) et externe (figure III.4d) de tube qui est restée dendritique. Cela est dû à la température d'exposition plus grande dans la partie interne de tube par rapport à la partie intermédiaire et la partie externe. Le réseau de carbure est devenu plus continu et coalescé le long de la paroi de tube (figures III.3b, III.4b III.4e).

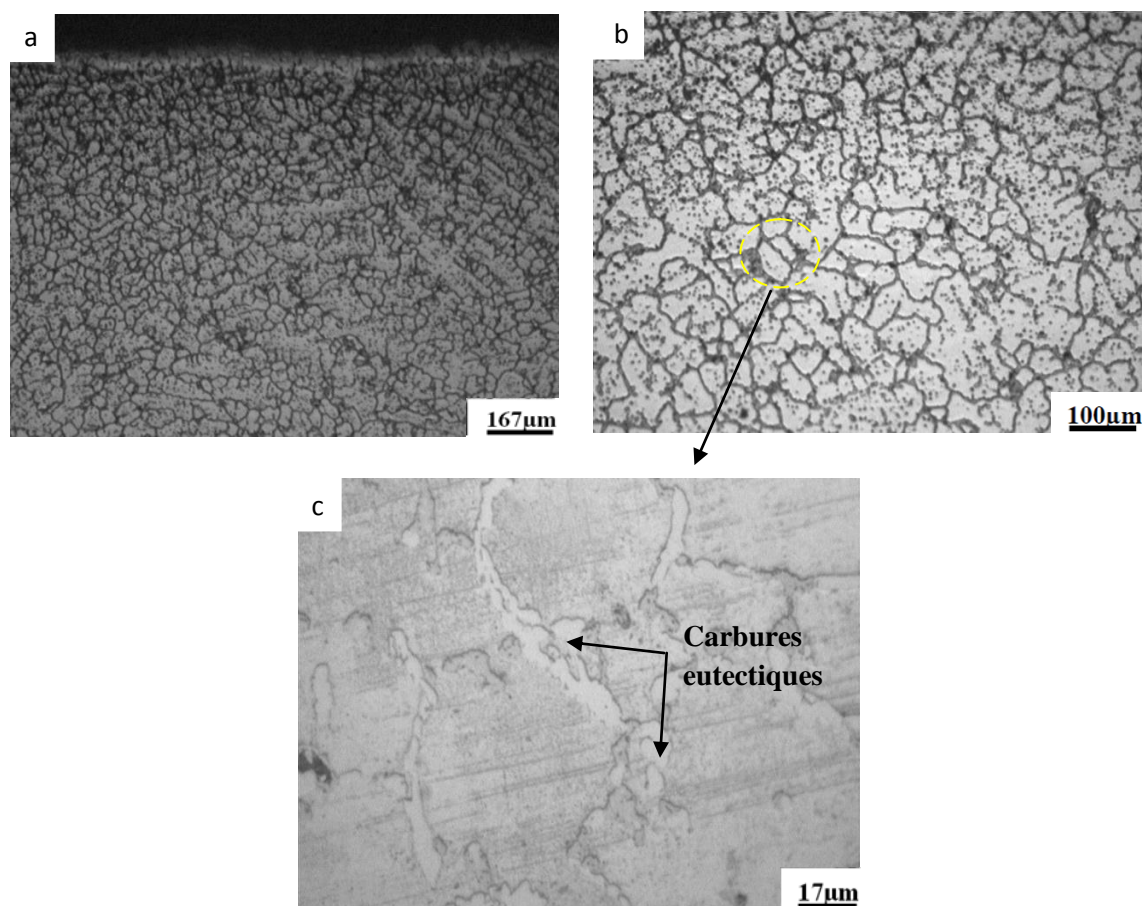


Figure III.3. Microstructures de l'acier HP40 ayant servi pendant 5760h (face interne)

On peut remarquer aussi que la morphologie de l'eutectique présent auparavant dans les conditions brutes de coulé a muté de la forme lamellaire vers une forte coalescence à cause de la coalescence des carbures de chrome et de niobium (figures III.3c, III.4c III.4f). Des carbures secondaires ont précipités lors du fonctionnement des tubes. La présence de ces derniers dans la microstructure des aciers réfractaires austénitiques améliore leur durcissement. Cependant, la forme et la distribution des carbures conditionnent cet effet. La continuité de réseau de carbure et la précipitation et coalescence de carbures secondaires dégrade fortement la résistance de l'acier. La figure III.4f montre l'arrachement des carbures eutectiques. Une forte coalescence de ces carbures facilite cet arrachement. Ce tube a subi une décarburation sur les parois externes et internes. La zone appauvrie en carbure était plus épaisse au niveau de la surface externe (figure III.4d) de tube que celle interne (figure III.3a).

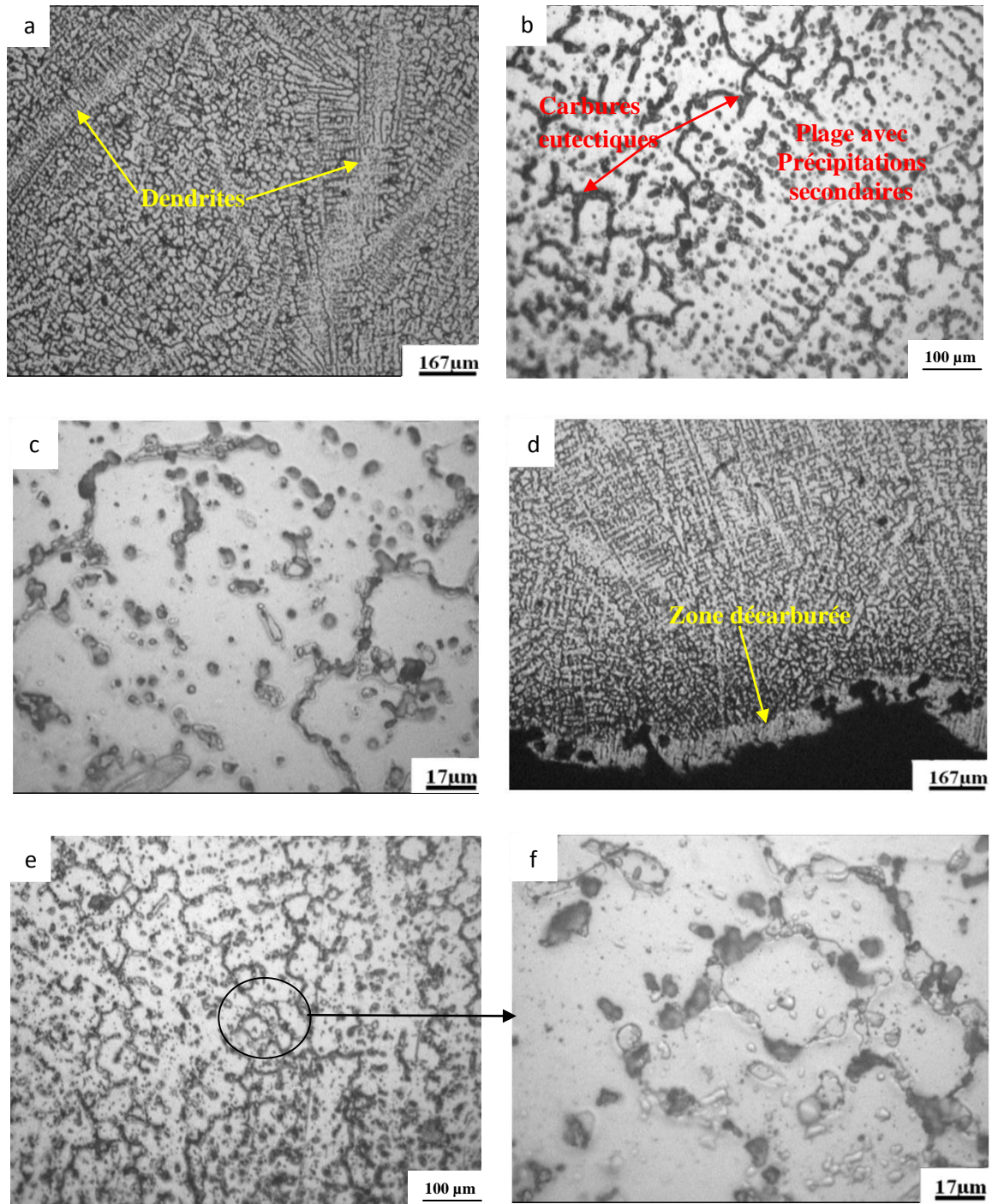


Figure III.4. Microstructures du tube en acier HP40 après 5760h de service :
 Partie centre (a-b-c) et partie externe (d-e-f)

Les micrographies optiques observées sur les différentes parties de la coupe transversale de l'échantillon de tube en acier HP40 après 8640h de service (partie interne, partie centre et partie externe) sont illustrées par les figures III.5 - III.7.

L'examen des microstructures de la section transversale de ce tube révèle une structure constituée de dendrites clairement visible le long de la paroi (figure III.5a, III.6a, III.7a). On peut remarquer un réseau interdendritique de carbures primaires coalisés et forment un réseau continu (figure III.5b, III.6b, III.7b). Des cavités sous forme de sphères isolées ont été observées dans la paroi interne (figure III.5a). Cela constitue une indication de dommages causé par fluage selon les approches de Neubauer et Wedel [80] et Le May et al. [79]. Ces vides sont formés au cours du fluage diffusif par la génération de lacunes. Ces dernières se sont formées pendant la diffusion sous contrainte des atomes et des lacunes en présence de précipités [12].

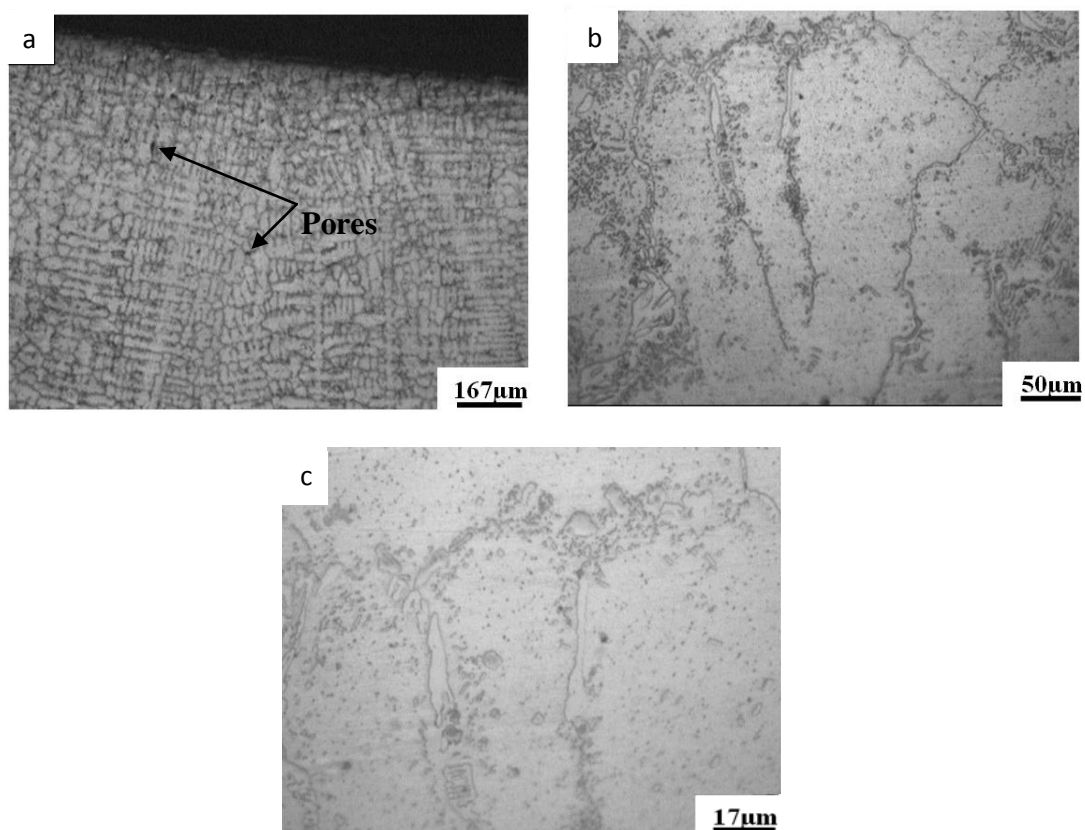


Figure III.5. Microstructures de l'acier HP40 après 8640h de service (partie interne)

La taille et la densité des cavités augmentent avec la progression de fluage. Des carbures secondaires ont précipité dans les régions intradendritiques pendant le service (figure III.5-III.7). On note que la taille des carbures coalisés est plus fine dans le cas du tube ayant servi pendant 8640h (figure III.5c et III.6b et III.7c) comparativement au tube d'acier ayant servi après 5760h. Malgré la différence dans le temps d'exposition à la température de service, l'acier après 8 mois (5760h) d'exposition paraît subir une plus forte température ce qui augmenterait la vitesse de diffusion et faciliterait la coalescence des carbures.

Les particules de carbures ne sont pas uniformément réparties à travers la microstructure ceci peut fortement affecter les propriétés mécaniques de l'acier. Dans la section centrale du tube (figure III.6a), le vieillissement dû au service à haute température induit la formation de nombreux microvides isolés de formes ellipsoïdales formés par la coalescence de deux ou plusieurs vides menant à la progression de fluage pendant fonctionnement [117].

La figure III.6c montre la présence d'une chaîne de cavités le long des joints de grain, qui se joignent avec la contrainte croissante et forme des microfissures. Aucun vide de fluage n'était visible sur la surface externe de tube (figure III.7).

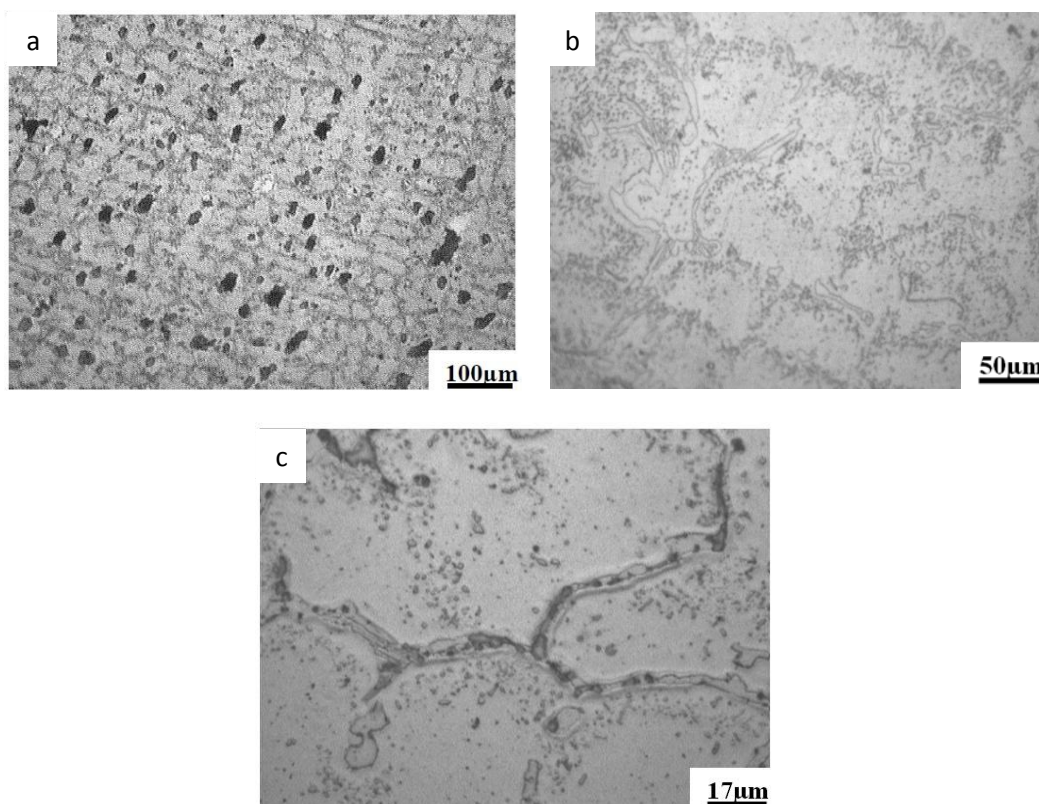


Figure III.6. Microstructures de l'acier HP40 après 8640h de service (partie centrale)

La combinaison des contraintes thermiques et des contraintes internes de pression provoque des dommages dus au fluage qui se développe généralement à la surface interne de tube et juste en dessous. C'est la raison pour laquelle les vides de fluage étaient absents de la surface externe. Cependant, une décarburation interne est observée dans la face externe de tube (figures III.7b).

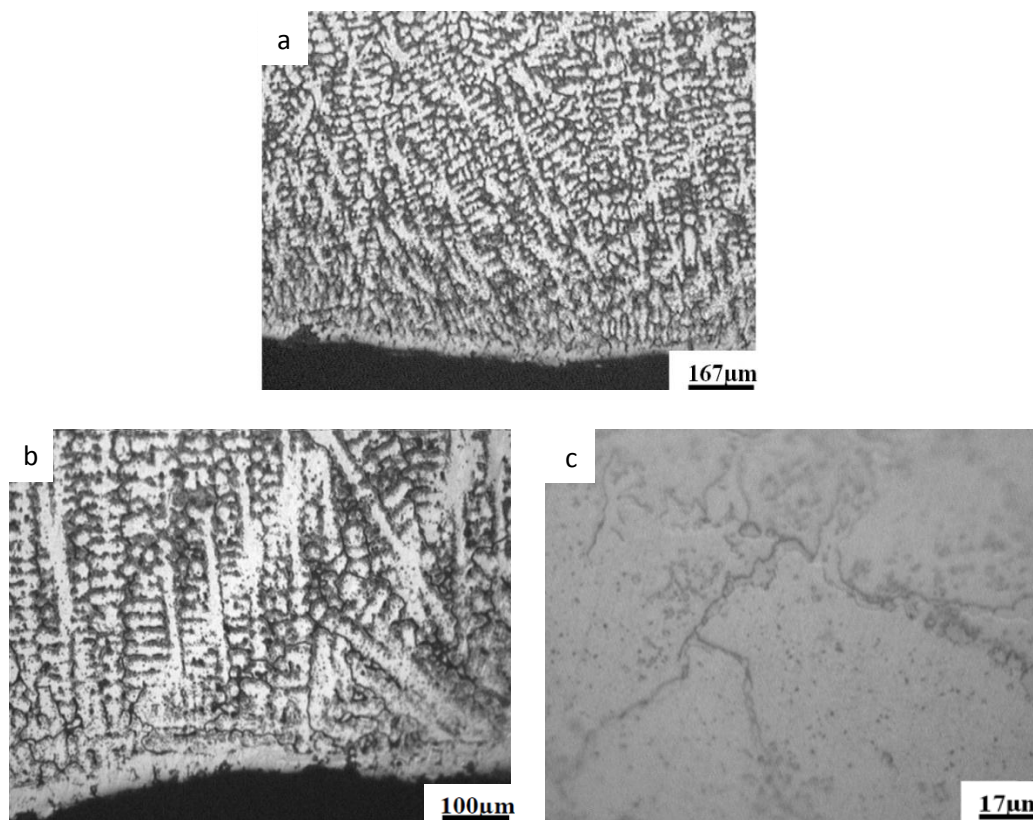


Figure III.7. Microstructures de l'acier HP40 après 8640h de service (partie externe)

Sur les figures III.8 et III.9 sont présentées les micrographies optiques des différentes régions de la coupe transversale de l'échantillon non endommagé du tube en acier HP40 ayant servi pendant 60480h (face interne, face centrale et face externe). On remarque le passage d'une structure dendritique dans la partie interne (figure III.8a) à une structure plus cellulaire dans le centre (figure III.9a) et la partie externe (figure III.9c) à travers la paroi du tube. On peut noter aussi la coalescence de carbure eutectique le long de la paroi (figure III.8b, III.9b et III. 9d) ce qui augmente leur fragilité.

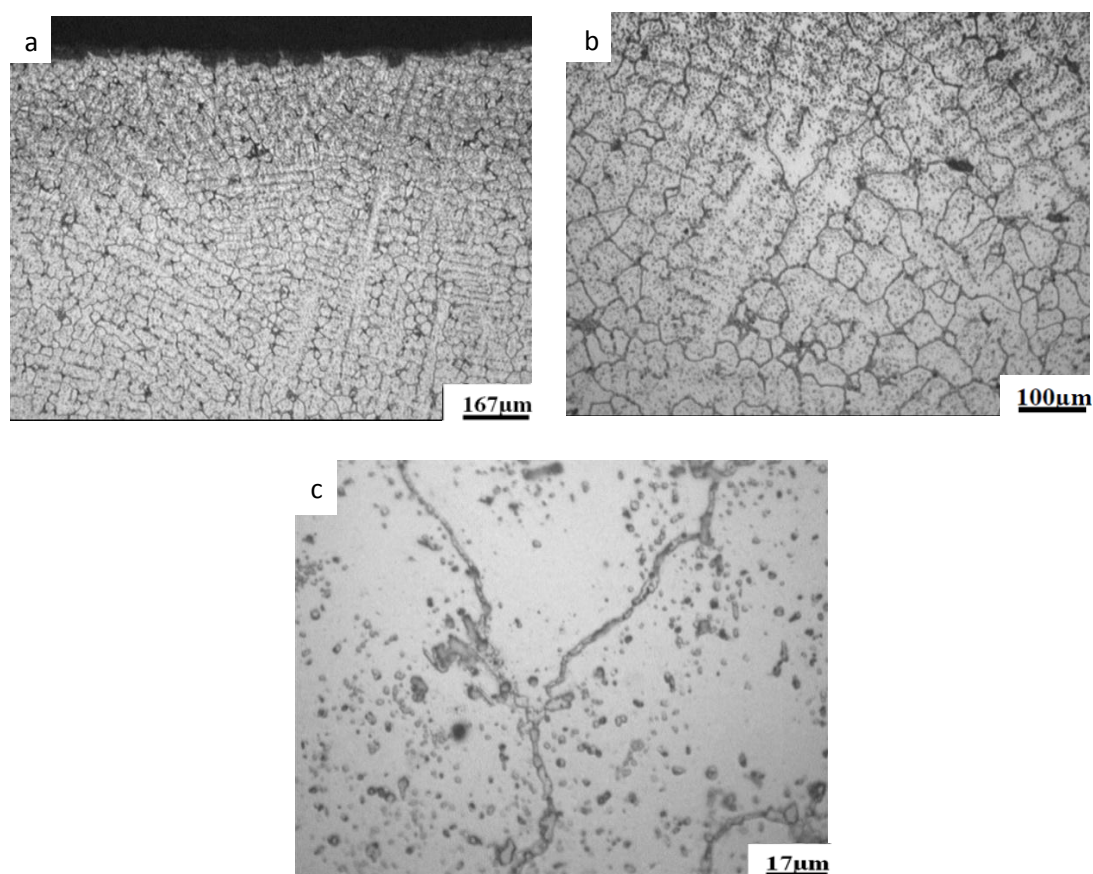


Figure III.8. Microstructures de l'acier HP40 après 60480h de service, partie interne (zone non endommagée)

Une précipitation plus fine de carbures secondaires sur la partie interne est remarquée (figure III.8c). Ces précipités sont de taille plus importante surtout dans les zones centrales et externes (figures III.9b et III. 9d). Cela est dû à la distribution de la température à travers la paroi du tube. Les échantillons de ce tube ne présentent pas de vides de fluage malgré une longue durée de service. Une décarburation interne est observée dans la partie externe de tube (figure III.9 c et d).

La figure III.10 montre les microstructures de la partie endommagée de l'acier HP40 après 7 ans (60480h) de service. Des fissures intergranulaires se sont formées le long des carbures interdendritiques (figure III.10a). On peut observer qu'après quelques milliers d'heures de service, la structure fine lamellaire a évolué vers une forme plus "globulaire" et une coalescence de carbures primaires et secondaires est observée (figure III.10b et c).

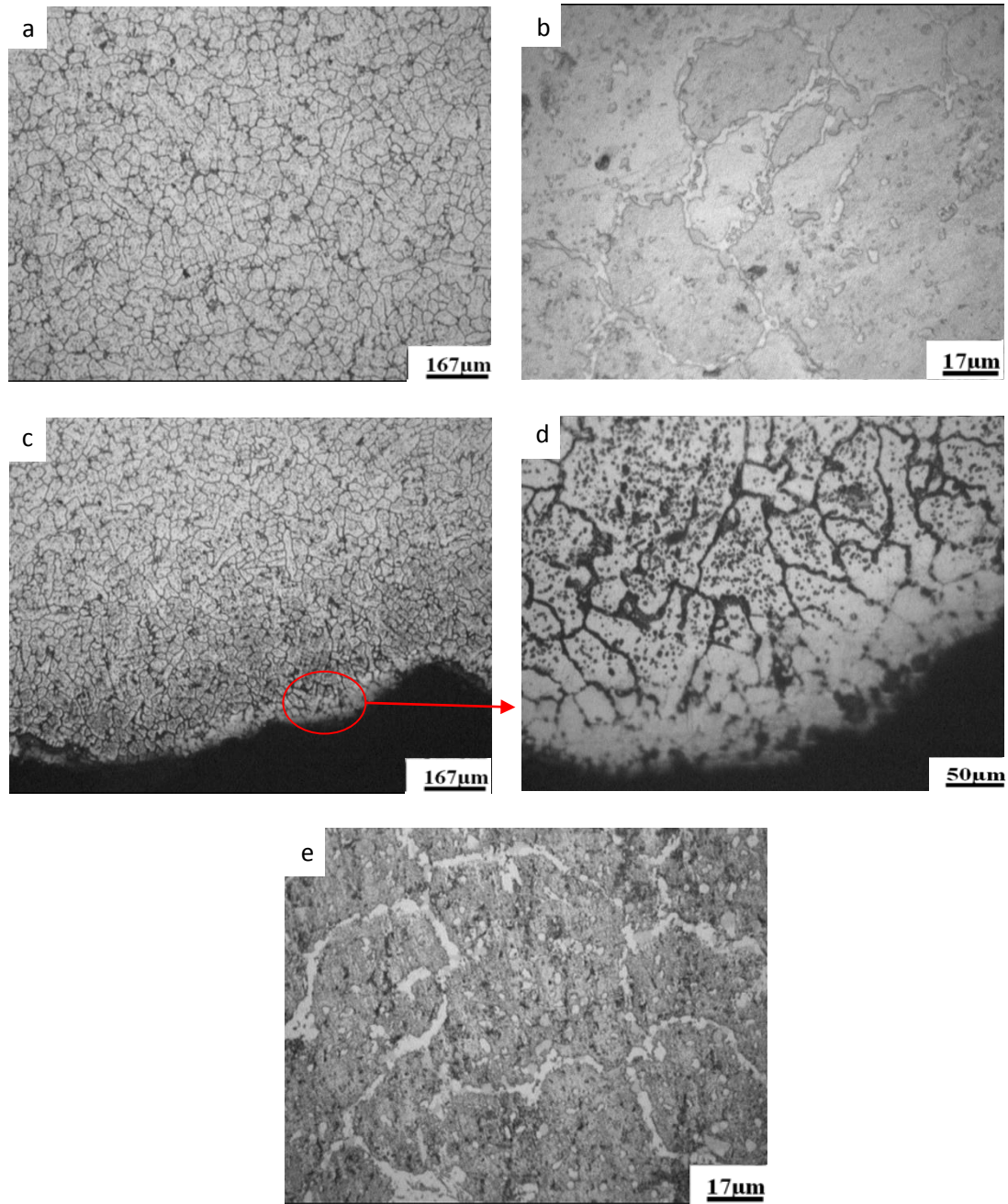


Figure III.9. Microstructures de l'acier HP40 après 60480h de service (zone non endommagé) : (a-b). Partie centrale, (c-d-e). Partie externe

On peut remarquer aussi que la concentration de précipitation secondaire est clairement réduite. Cela peut être expliqué par le fait que cette partie du tube a été exposée à une température excessive. On peut supposer que la fragilisation s'effectue en premier temps par la formation de cavités dues au fluage dans les interfaces carbure/carbure et carbure/matrice. La formation de microfissures peut être due à la coalescence de deux vides ou plus et à l'alignement de cavités le long de réseau de carbure dendritique. Des fissures sont aussi susceptibles de se former dans la phase $M_{23}C_6$, en raison de sa fragilité comme l'a souligné Shi et Lippold [71]. Ces dernières peuvent conduire à la formation des microfissures.

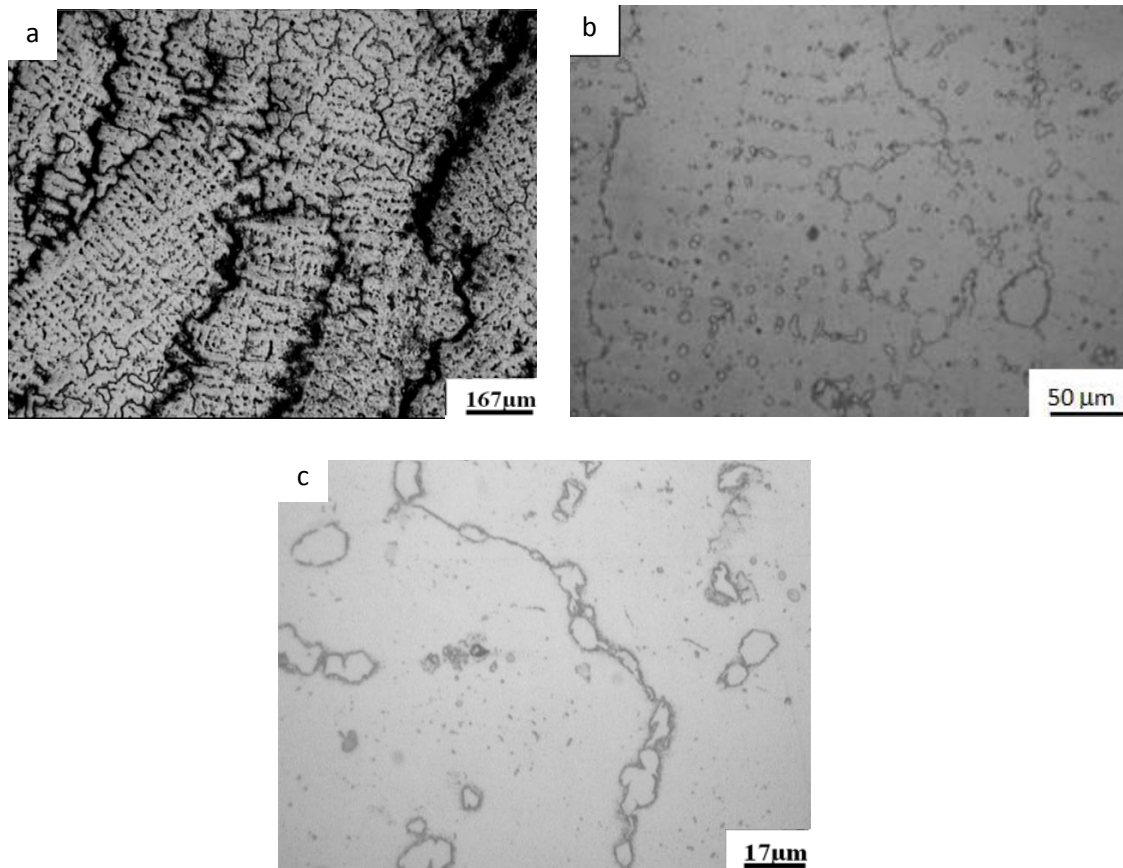


Figure III.10. Microstructures de l'acier HP40 après 60480h de service (zone endommagée)

III.1.4. Observations au MEB et Microanalyse X (MEB - EDS)

Afin de déterminer la nature des phases présentes après différents temps d'emploi à haute température, nous avons analysé les échantillons au microscope électronique à balayage. Les micrographies prises par MEB et les microanalyses X par EDS réalisées sur les différents échantillons (A1, A2 et A3) sont présentées sur les figures III.11 à III.19. Elles mettent en évidence la morphologie des diverses phases après différents temps d'exposition à haute température. Leur influence est nettement observée sur les microstructures des échantillons étudiés.

Sur toutes les observations, la morphologie des phases présentes aux espaces interdendritiques est très différente de celle que présente la microstructure brute de coulée où ces dernières sont de faibles grosseurs et de structure lamellaire. La transformation subie par les carbures primaires, mais aussi leur coalescence, les ont rendu plus massifs et globulaires. On peut remarquer aussi l'effet des différents temps de service sur la forme et la distribution des carbures secondaires.

L'observation prise par MEB sur l'acier A1 ayant servi pendant 5760h (figure III.11a) confirme la présence de deux phases nettement distinguables par leur contraste et formant un réseau continu dans certaines zones et fragmenté dans d'autres. La phase claire est caractérisée par deux morphologies, l'une lamellaire caractéristique des carbures primaires et l'autre globulaire formée suite au vieillissement. Des microanalyses sont réalisées sur les différents précipités présents pour identifier les principaux éléments chimiques qui les composent. La figure III.12a présente les résultats de mesure par EDS de la phase claire observée sur la figure III.11b. La phase claire est très riche en niobium (76.38%). Il s'agit du carbure NbC.

La phase sombre (figure III.11b) est très majoritairement constituée de chrome (81.12%) (figure III.12b). Cette phase, riche en chrome, semble proche du carbure M_7C_3 ou $M_{23}C_6$. Ces phases présentent un aspect plus massif par rapport au carbure NbC, cela certainement est due au vieillissement et au taux de chrome d'une part, et en raison de la faible teneur en Nb d'une autre part.

Sur la figure III.11b, on peut remarquer la présence des zones grises pratiquement à l'intérieur de tous les carbures de niobium. La microanalyse par EDX de cette zone (figure III.12c) montre la présence de Ni (45.05%), Nb (30,54%) et Si (9.92%), cela pourrait s'agir éventuellement de la formation in-situ de la phase G dans le carbure NbC.

On peut aussi noter sur la figure III.11b la présence de cavités au niveau des carbures qui pourraient être produites par le phénomène de fluage. Les interfaces carbures/matrice et

carbures/carbures constituent des sites privilégiés pour la formation de cavités et de microfissures. Des fissures sont aussi susceptibles de se former dans les carbures riches en Cr en raison de leurs fragilités [71] et aussi au sein de la phase G [118].

Sur la face extérieure du tube (figure III.11c), on observe deux couches successives, l'une d'oxyde et l'autre de décarburation. Cette dernière est due à l'atmosphère de travail du matériau étudié. Une forte coalescence des carbures aux joints de grains est observée au dessous de la couche décarburee.

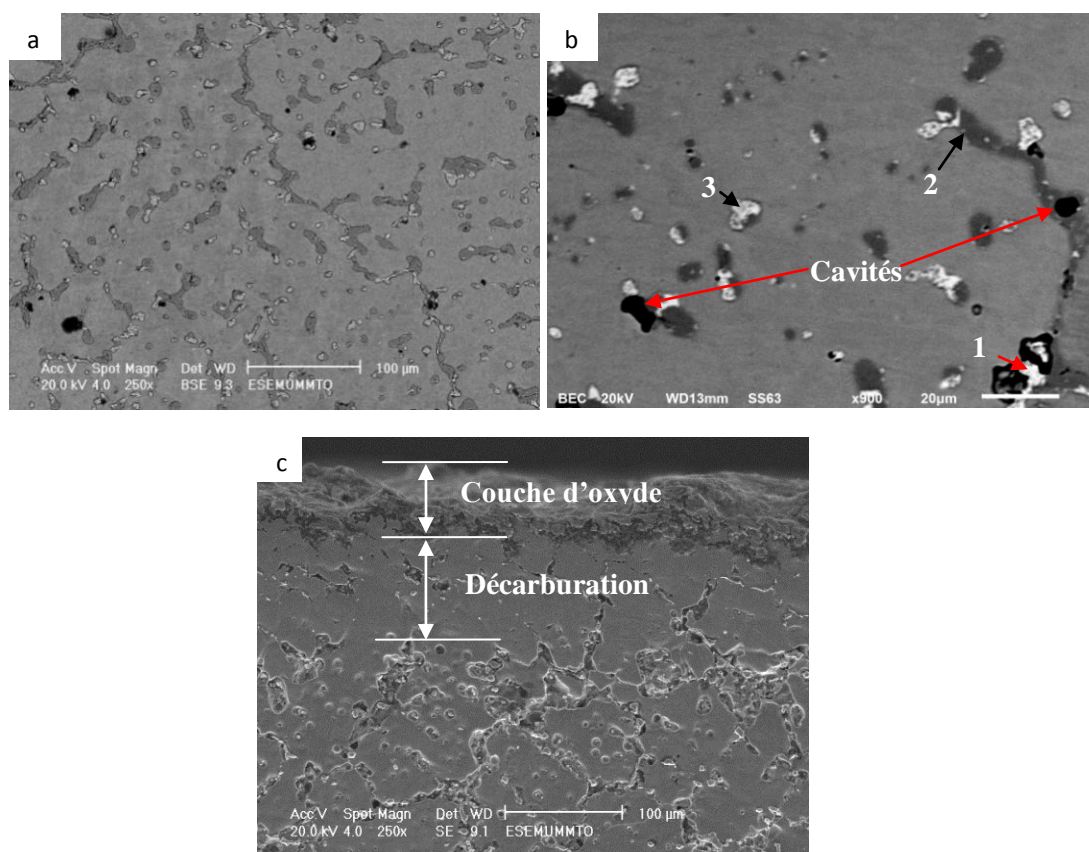


Figure III.11. Microstructure MEB de l'acier A1 :

- a. Micrographie MEB de l'acier A1 ayant servi pendant 5760h, b. Points de microanalyse et cavités, c. Partie externe

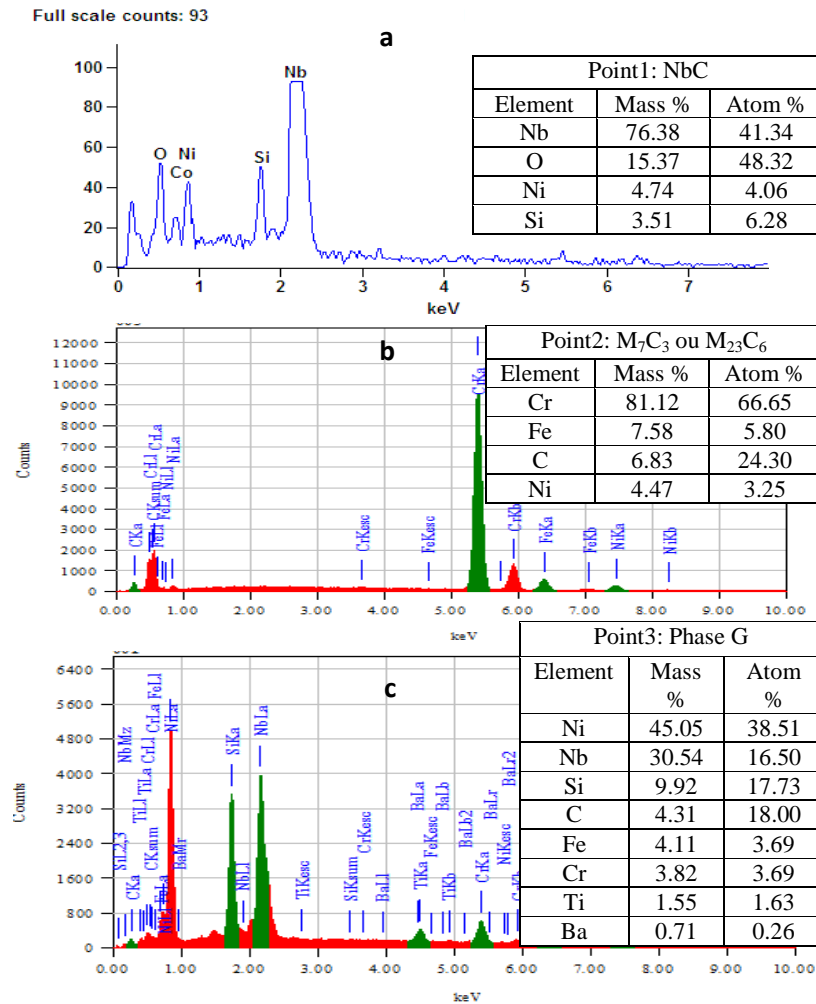
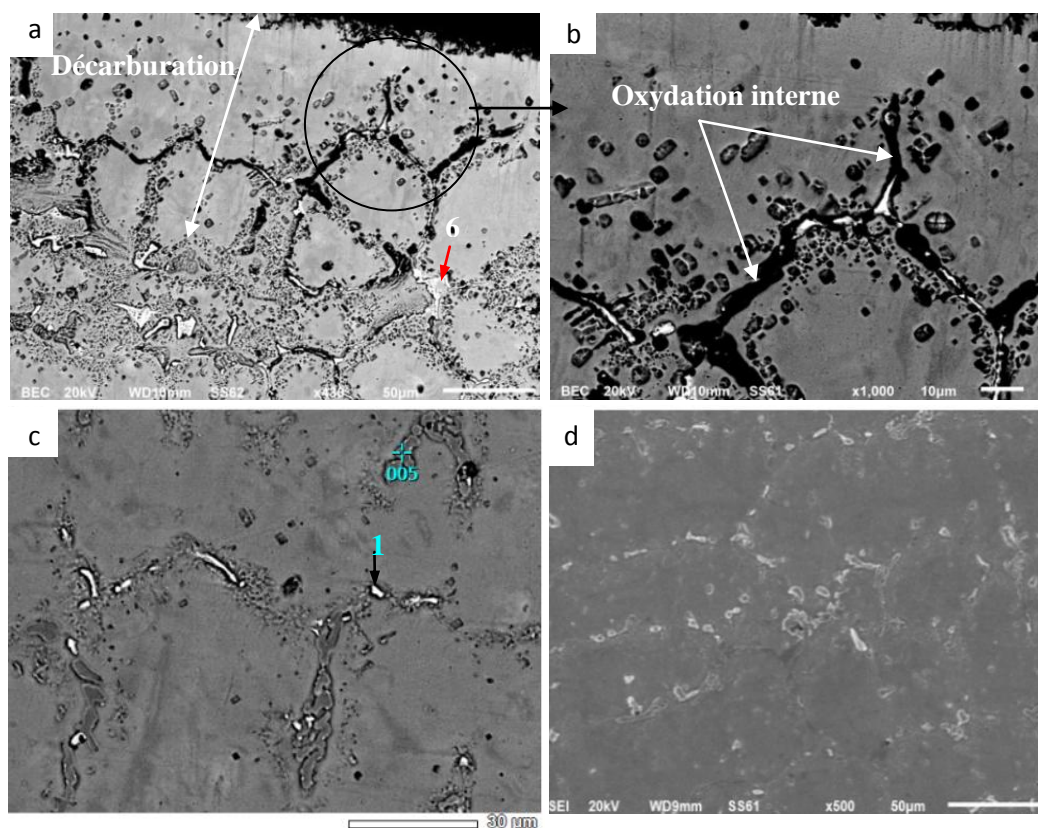


Figure III.12. Microanalyse X par EDS de l'acier A1 :
a. Point 1, b. Point 2 et c. Point 3

Les figures III.13 et III.14 montrent les observations au MEB de l'acier A2 après 8640h de fonctionnement. La figure III.13a et III.13b montre une décarburation dans la face extérieure suivi d'une oxydation intergranulaire ceci conduirait à une fragilisation de l'acier. La microanalyse (figure III.15a) montre que la phase claire de la figure III.13 représente le carbure NbC. Celle-ci est visiblement coalescée et sous forme de block au niveau de la zone interne du tube (figure III.13a). Cependant, sur la partie centrale (figure III.13c), ce carbure prend une taille plus fine. Cela suppose que la température au niveau de la zone interne du tube est plus grande. La phase sombre observée sur la figure III.13c représente le carbure de Cr (figure III.15b) est coalescée, la forme de l'eutectique initialement formé pendant solidification a complètement changé (figure III.13c et d). Généralement, la précipitation et la croissance des carbures se produisent lorsque ce matériau est exposé à haute température.

Cependant, ce processus nécessite un long séjour à la température de service. Dans la présente étude, il a fallu seulement un an pour que ce phénomène ait lieu. Cela confirme que la défaillance est principalement due à une déformation localisée causé par le fluage dans des conditions de surchauffe. De plus, nous avons observé la formation des carbures secondaires au voisinage des carbures primaires. Cela est causé par la teneur de titane présente dans l'acier. Cet élément permet une distribution plus homogène des carbures secondaires dans les espaces intradendritiques [39]. L'analyse chimique des aciers A1, A2 et A3 (tableau III.1) indique que l'acier A2 contient la plus faible teneur de titane, ce qui va influencer la distribution des carbures secondaires dans la matrice pendant le fonctionnement. Sur la figure III.13a on peut remarquer la présence des zones grises à l'intérieur du carbure de niobium. Comme dans le tube A1, La microanalyse par EDS (figure III.15c) montre des pics caractéristiques de la phase G riche en Ni, Nb et Si, ce qui confirme la formation in-situ de cette dernière dans le carbure de niobium (NbC). Nous avons remarqué aussi qu'il ya des zones exemptes de la phase G (figure III.14), cela indique que certains carbures de niobium ont gardé leurs stabilité. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les interfaces entre la phase G et la matrice constituent des sites propices à la formation de cavités et de microfissures ce qui diminue la résistance au fluage de l'acier [25 et 119].



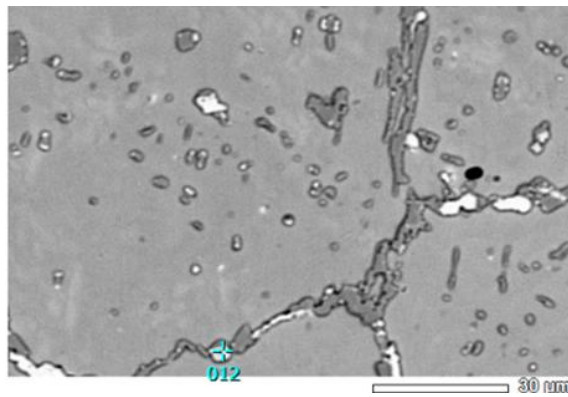


Figure III.14. Microstructure MEB de l'acier A2 (partie externe)

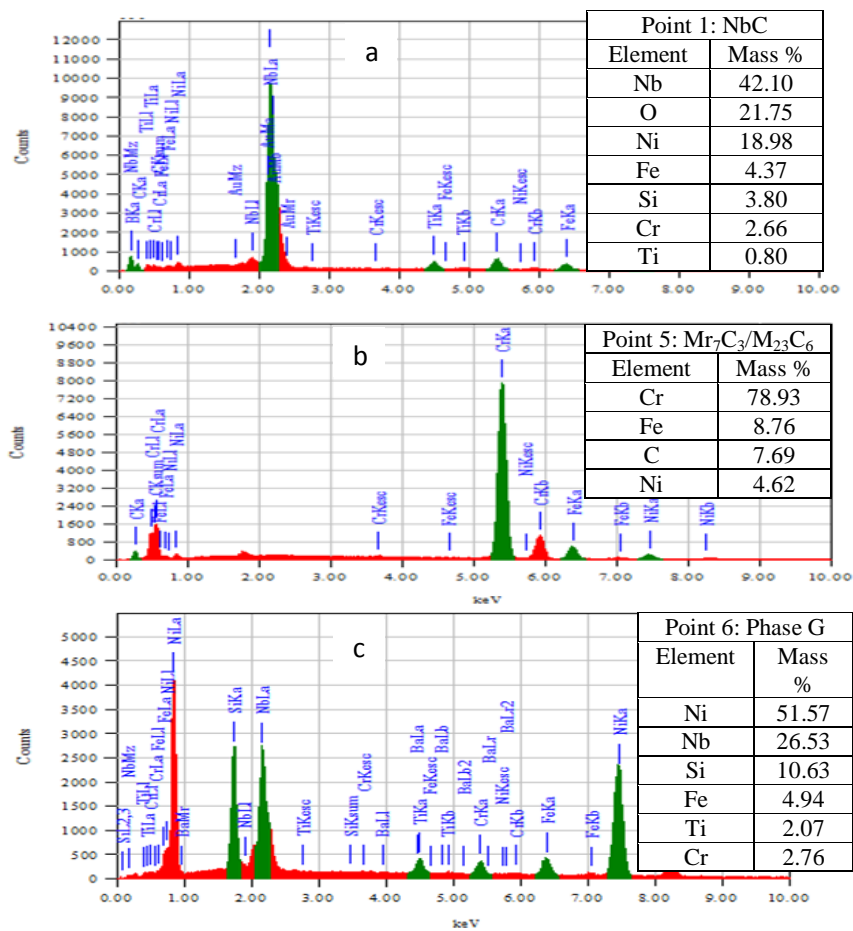


Figure III.15. Microanalyse X par EDS de l'acier A2 :

a. Point 1, b. Point 5 et c. Point 6

Comme nous l'avons signalé précédemment, la présence des parties fragmentées du catalyseur pendant l'inspection visuelle, montre l'endommagement de ce dernier. La présence de ces parties constitue un obstacle au passage du gaz. Ceci pourrait entraîner une

augmentation de la pression et de la chaleur à l'intérieur du tube conduisant par la suite à une surchauffe localisée (partie inférieure du tube). Suite au phénomène de fluage, la déformation se manifeste dans ces conditions dans la partie inférieure du tube sous l'effet de son poids.

Selon l'approche adoptée par Le May et al. [79] qui représente la classification des dommages dans la paroi d'un tube de reformage de gaz, on peut classer le tube A1 dans le niveau B par rapport à la présence des pores isolés (figure III.5a). Le tube A2 est classé dans le niveau C par rapport à la présence simultanément de cavités isolées (figure III.6a) et orientées (figure III.6c).

La figure III.16 représente la microstructure MEB de la partie non endommagée de l'acier A3. On peut constater un degré de coalescence moindre des carbures primaires par rapport aux aciers A1 et A2. Les carbures secondaires sont aussi plus fins et sont répartis uniformément dans la microstructure. Aucune cavité ou trace de fissuration n'ont été observée. La résistance de l'acier dans ce cas contre les mécanismes de fluage s'en retrouve plus amélioré, ce qui est traduit par une plus longue durée de service comparativement aux autres tubes sélectionnés dans cette étude.

L'analyse par EDS (figure III.17) de l'acier A3 montrée sur la figure III.16b montre la concentration des différents éléments présents dans les diverses phases. Au point 1, le taux de Cr est de 77,02%. Cette phase semble proche du carbure M_7C_3 ou $M_{23}C_6$. Les phases aux points 2 et 3 représentent respectivement le carbure de Nb (76,38%) et la phase G riche en Ni (54,88%), Nb (27,75%) et Si (6,91%). Cela semble à une décomposition incomplète du NbC vers la phase intermétallique G.

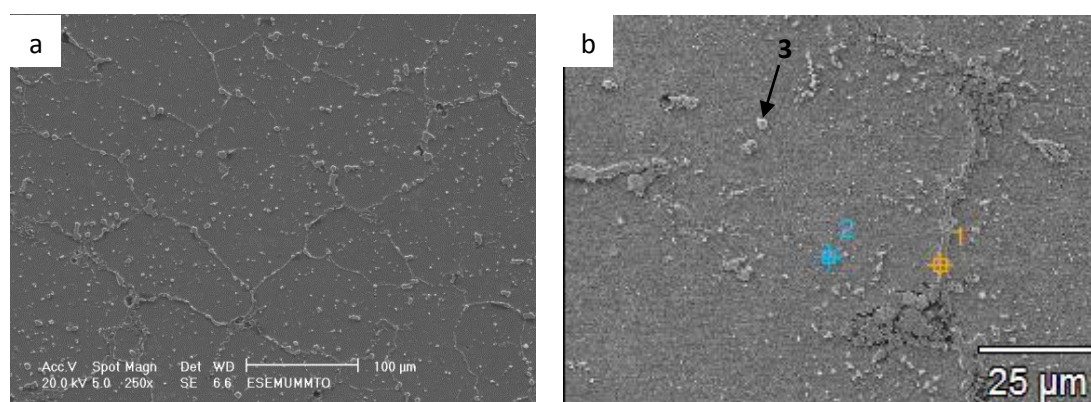


Figure III.16. Microstructure MEB de l'acier A3 (partie non endommagée) :
a. Microstructure MEB de l'acier A3, b. Points analysés

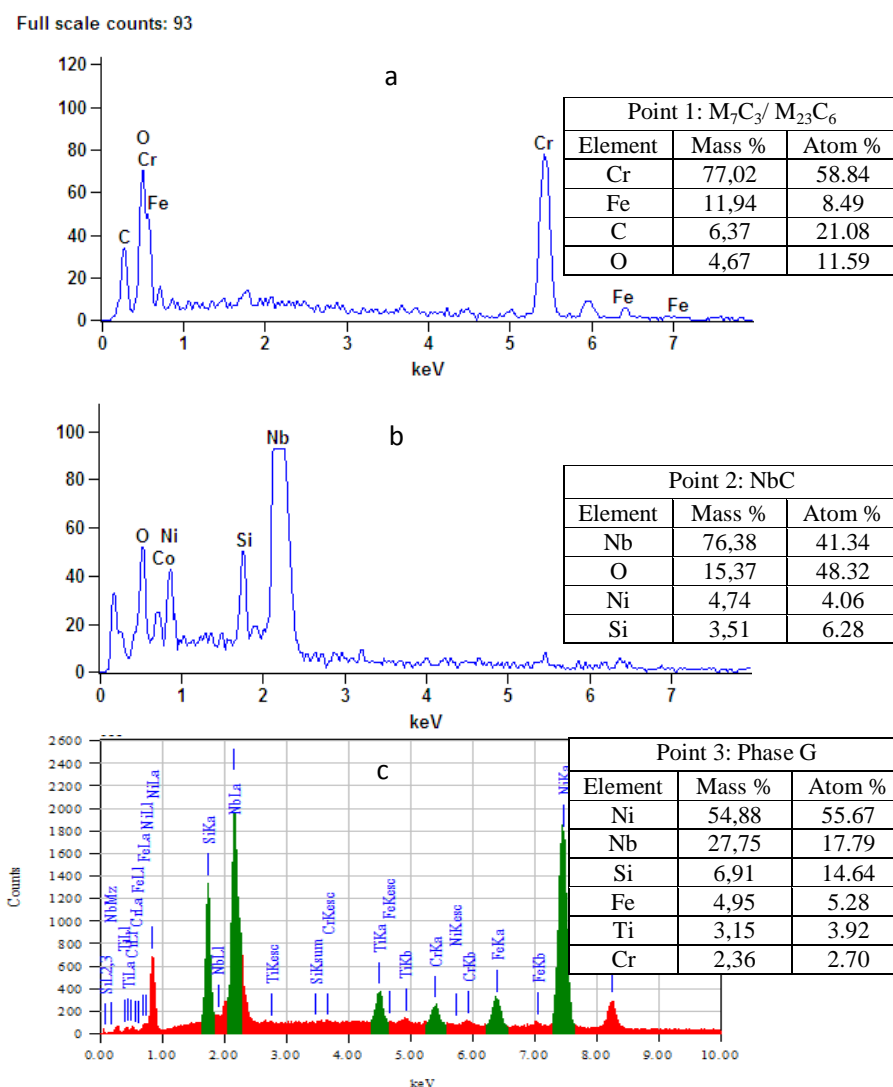


Figure III.17. Microanalyse X par EDS de l'acier A3 :
a. Point 1, b. Point 2 et c. Point 3

Les observations MEB de la partie endommagée sont présentées sur la figure III.18. La figure III.18a représente la propagation de la fissure le long du réseau de carbures primaires se trouvant aux joints de grains. L'analyse au point 1 (figure III.18a) proche de la fissure indique la présence d'une concentration importante de chlore (Cl) et d'oxygène (O) (figure III.19a). Le Cl peut être introduit dans le métal à partir du flux de gaz traversant le tube de reformage et les contraintes thermiques conduisent à la détérioration de la couche d'oxyde protectrice de l'acier. Ce qui facilite la pénétration des éléments corrosifs et entraîne par la suite une corrosion localisée le long du réseau intergranulaire des carbures de Cr. La formation et la propagation des fissures dans ces conditions se développent rapidement.

L'analyse par EDS (figure III.19b et III.19c) aux points 2 et 3 de la figure III.18a confirme la présence de carbures riches en Cr et de carbures riche en Nb respectivement.

La figure III.18b montre que les carbures eutectiques coalescés prennent une forme de block après une longue période d'exposition de l'acier à haute température. On peut observer aussi que ces derniers sont reliés par un réseau lamellaire fin. L'analyse de ce réseau au point 4 (figure III.19d) indique la présence du Cr (33,28%), Fe (28,38%), Ni (23,19%) et Nb (12,37%). L'identification exact de ce réseau est donc difficile à déterminer à cause de sa finesse et par conséquent une contamination importante du signal par les éléments de la matrice rend difficile son analyse.

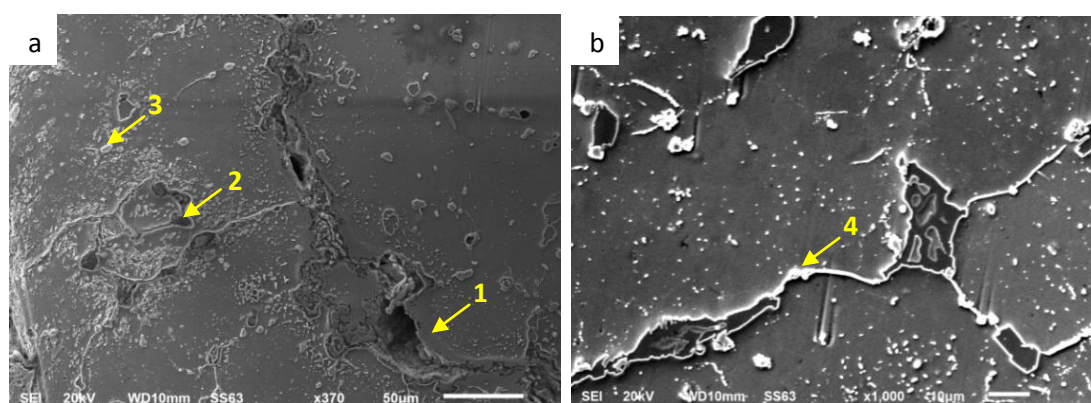


Figure III.18. Microstructure MEB de l'acier A3 (partie endommagée) :

a. Propagation de la fissure, b. Morphologie des carbures

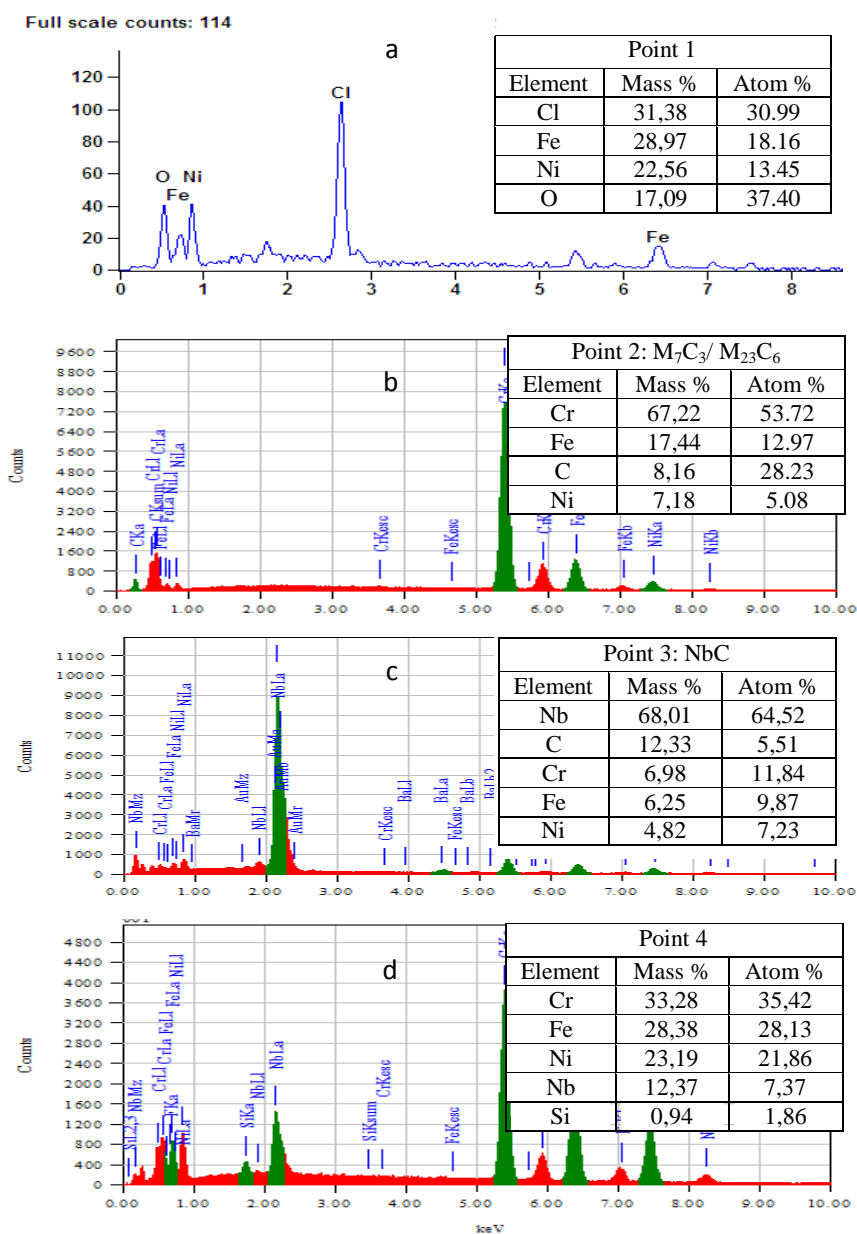


Figure III.19. Microanalyse X par EDS de l'acier A3 :

a. Point 1, b. Point 2, c. Point 3 et d. Point 4

III.1.5. Diffraction des rayons X

Les figures III.20 - III.23 montrent les résultats des analyses des spectres de diffraction X des aciers A1, A2 et A3. Cette technique de caractérisation a permis d'identifier les différentes phases existantes. Les différentes phases microstructurales sont indiquées sur les spectres (diffractogrammes).

Les phases détectées sont l'austénite, de maille cubique à face centrée, le carbure Cr_7C_3 à deux types de structures: il s'agit du carbure Cr_7C_3 orthorhombique et du carbure Cr_7C_3 hexagonal, des carbures Cr_{23}C_6 et NbC de maille cubique à face centrée et le siliciure $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ ou $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ appelée aussi phase G de structure cubique à face centrée. Plusieurs travaux de recherche [21, 25, 41, 65, 72 et 119] ont confirmé la présence de ces phases dans la microstructure de l'acier de type HP40 après un fonctionnement à haute température. On note que ces phases se sont formées dans tous les tubes sélectionnés dans cette étude quelque soit leurs durées de service (5760h, 8640h, et 60480h). Ce qui confirme les observations métallographiques précitées (figures III.11- III.19).

La présence de carbure NbC et le siliciure (nommé phase G de stœchiométrie $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ ou $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$), confirment la décomposition incomplète du carbure NbC vers cette phase intermétallique.

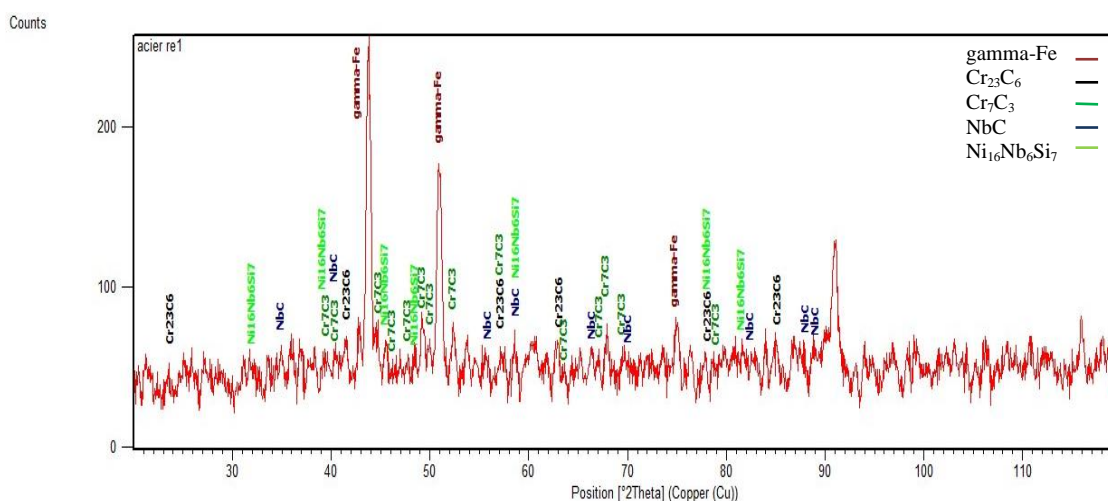


Figure III.20. Spectre de diffraction X de l'acier A1

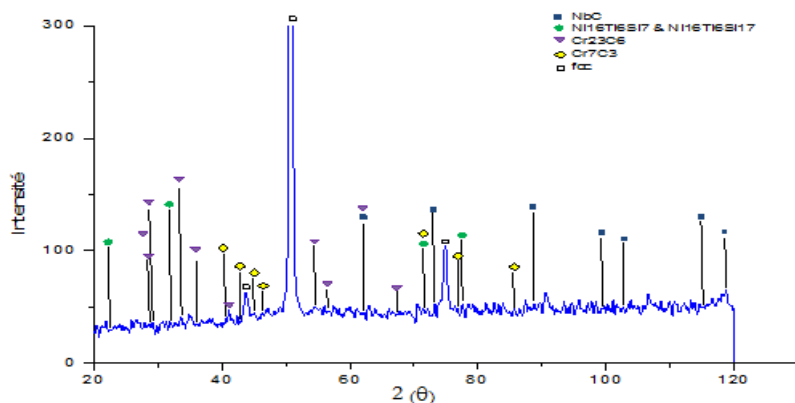


Figure III.21. Spectre de diffraction X de l'acier A2

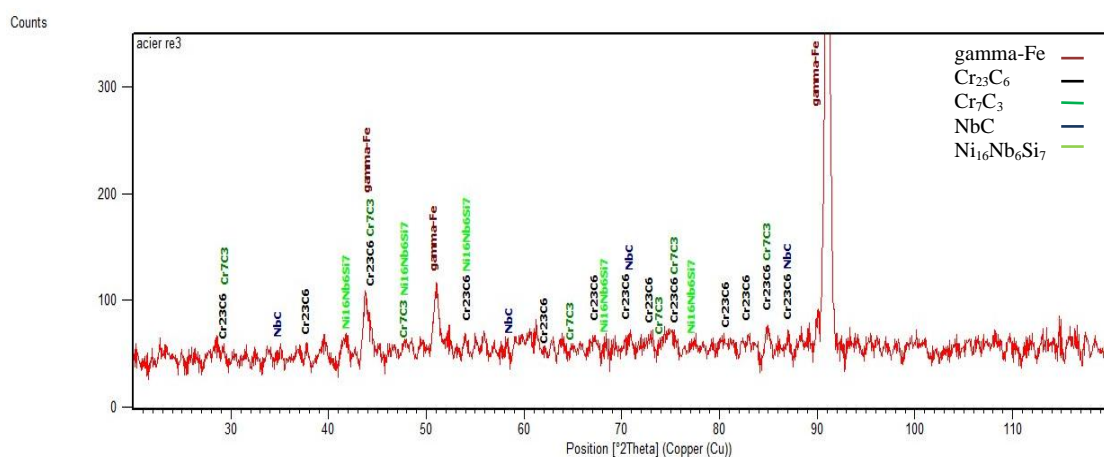


Figure III.22. Spectre de diffraction X de l'acier A3 (partie non endommagée)

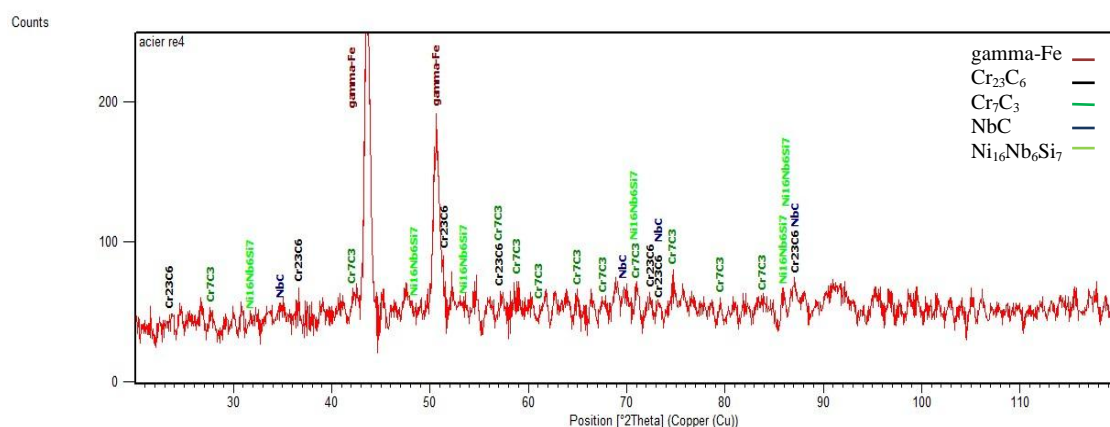


Figure III.23. Spectre de diffraction X de l'acier A3 (partie endommagée)

III.1.6. Dureté

Les différentes observations et analyses EDS précédentes ont permis d'identifier les précipités présents dans tous les échantillons étudiés ainsi que leur composition chimique. Il a été déterminé qu'il existe effectivement une relation directe entre les changements microstructuraux de l'acier HP40 et sa dégradation. Pendant un fonctionnement à haute température, la matrice et les carbures subissent une redistribution des éléments chimiques qui modifierait ses propriétés mécaniques. L'objectif des mesures de profils de dureté peut servir à la détermination de la variation de la dureté et au changement microstructural à travers l'épaisseur du tube.

Les profils de dureté des différents aciers (A1, A2 et A3) sont présentés sur les figures III.24 à III.26.

La figure III.24 représente le profil de dureté de l'acier A1 après 5760h de fonctionnement. On remarque une augmentation de la dureté de la face intérieure vers la phase extérieure de tube. Cela est dû à la formation d'une microstructure cellulaire au niveau de la face intérieure du tube (figure III.3b) causée par la coalescence et la continuité de réseau de carbures au cours de service. Cela pourrait être dû à la température d'exposition qui a été plus grande dans la région intérieure de tube que le centre et la région extérieure. La croissance des grains austénitiques dans cette zone fait que la dureté Vickers était seulement mesurée sur des phases austénitiques, ce qui explique les valeurs minimales de dureté dans cette région par rapport aux autres parties. Pour les faces centres et externes de la paroi de tube, la microstructure est plus dendritique et la différence de tailles des dendrites dans ces deux zones (figures III.4a III.4d) ont influencé les valeurs de la dureté.

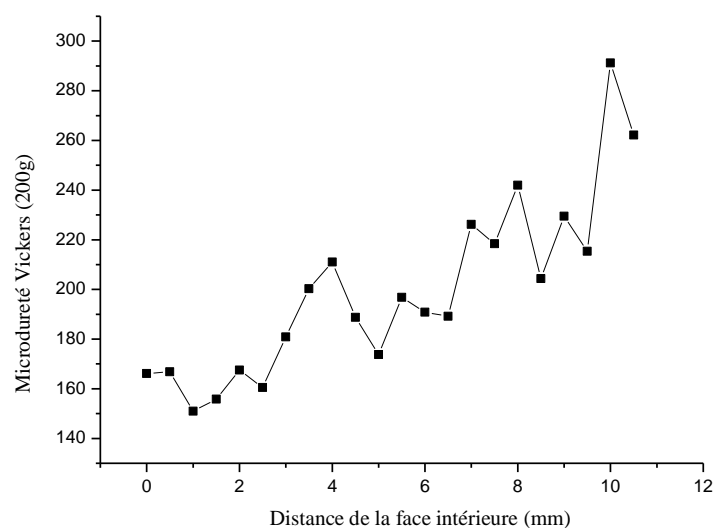


Figure III.24. Profil de dureté de l'acier A1

La figure III.25 représente le profil de dureté de l'acier A2 après 8640h de fonctionnement. On peut remarquer que l'évolution des valeurs de dureté montre une hétérogénéité de la microstructure (carbures durs et matrice moins dure). Une légère diminution de la dureté de la face externe par rapport à la face interne est remarquée. Cela est dû à la différence de taille des grains entre les deux surfaces pendant l'étape de solidification. La partie intérieure du tube est caractérisée par une structure de grains équiaxes. Les parties centrale et extérieure présentent des grains colonnaires.

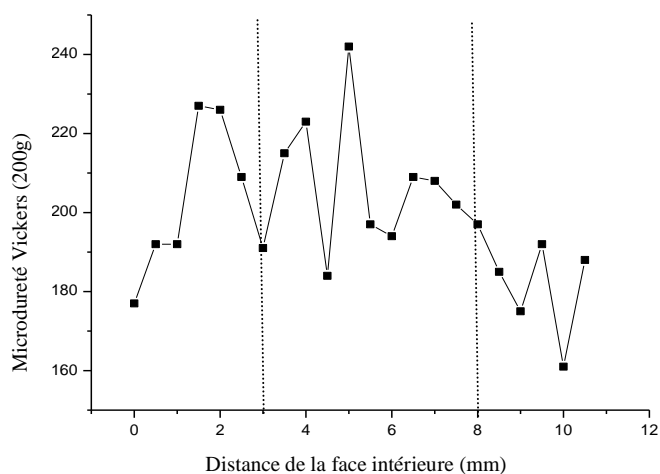


Figure III.25. Profil de dureté de l'acier A2

Les profils de dureté de l'acier A3 après 60480h sont représentés par la figure III.26. On peut observer que la partie fissurée du tube montre des valeurs de dureté plus élevées que la partie non fissurée. Cela est dû à un plus faible taux de coalescence des carbures dans la partie non endommagée par rapport à la partie endommagée. Ces résultats ont été confirmés par des observations métallographiques (figures III.8c et III.10c). Les valeurs de dureté sont proches à travers les trois zones de la paroi du tube (interne, externe et centrale) qui pourrait être dû à une répartition plus homogène des éléments chimiques au cours d'un long séjour de fonctionnement à haute température et par conséquent une microstructure plus homogène le long de la paroi du tube.

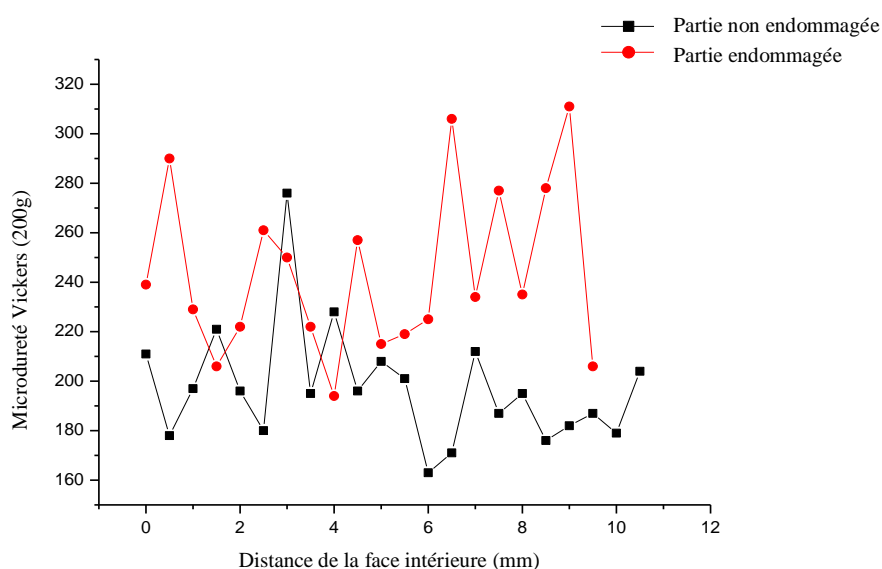


Figure III.26. Profil de dureté de l'acier A3

III.1.7. Traction

Les propriétés mécaniques de l'acier HP40 en traction qui sont la limite élastique (R_e), la résistance à la traction (R_m) et l'allongement ($A\%$) sont montrées par le tableau III.2. Ces résultats nous permettent de faire une comparaison entre les propriétés mécaniques de traction de l'acier HP40 à l'état brut de coulée et après différents temps de vieillissement industriel (5760h, 8640h et 60480h).

Tableau III.2. Variation des propriétés de l'acier HP40 résultant de l'essai de traction

Aciers	Résistance à la traction R_m (MPa)	Limite élastique R_e (MPa)	Allongement (%)
A*	515	295	12.00
A1	430	322	4.65
A2	445	330	7.41
A3	355	331	4.65

A* : état brut de coulée [120] ; A1 : 5760h (~8 mois) ; A2 : 8640h (~1 an) ; A3 : 60480h (~7 ans)

III.1.7.1. Résistance à la traction

Les résultats de la résistance à la traction (figure III.27) montrent l'influence des conditions de service d'une part et du temps d'exposition à ces conditions d'autre part des aciers considérés (A, A1, A2 et A3). La résistance à la traction de l'acier à l'état brut de coulée est de 515 MPa [120]. Après un fonctionnement à 828°C pendant 5760h (acier A1), 8640h (acier A2) et 60480h (acier A3), la résistance à la traction a diminué. Cette diminution est liée aux changements microstructuraux qui sont dus principalement à la précipitation de carbures de type $Cr_{23}C_6$, très durs, et leurs coalescences aux espaces intergranulaire et intragranulaire. Ceci peut provoquer une dégradation du métal pendant son exploitation qui peut entraîner une fissuration prématurée lorsque le métal est soumis à des efforts de traction. Ces fissures qui se forment agissent comme amorces de rupture lors l'essai de traction. La précipitation des carbures $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains s'accompagne par un appauvrissement de la matrice en Cr et en C, ce qui provoque une diminution de la résistance mécanique. La décomposition incomplète des carbures NbC vers la phase intermétallique plus fragile G pourrait être responsable aussi à l'origine de cette diminution. La présence des cavités et d'une oxydation internes dans la microstructure durant la période de fonctionnement peut être aussi la cause de cette dégradation. L'acier A3 présente une résistance à la traction inférieure à celle des autres aciers traités (A1 et A2). Cela pourrait s'expliquer par une longue période de service (60480h ~7 ans) qui a induit à un grossissement de la microstructure (figure III.16a).

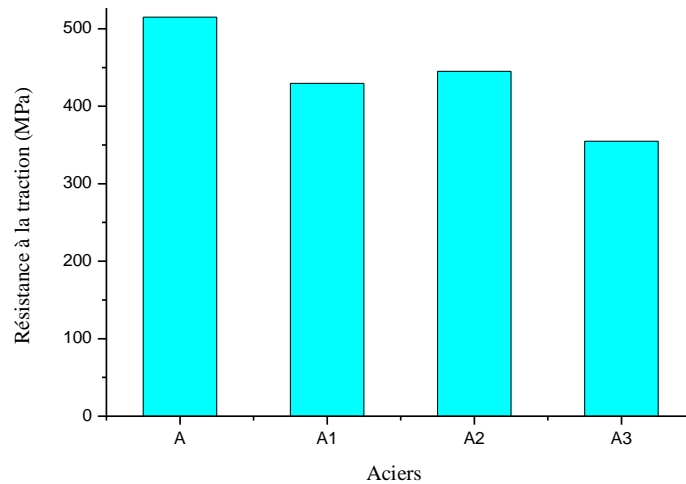


Figure III.27. Résistance à la traction des aciers considérés

III.1.7.2. Limite élastique

Les résultats de la limite élastique sont présentés sur la figure III.28. La limite élastique de l'acier HP40 avant service (état brut de coulée) est de 295 MPa [120]. Une légère augmentation est observée pour tous les aciers A1, A2 et A3 par rapport à l'état brut de coulée. Cela peut être expliqué par les changements microstructuraux qui se sont opérés tout au long du vieillissement industriel. Ce dernier a conduit à un durcissement structural qui est dû à la formation de carbures précipités pendant le service par rapport à l'état brut de coulée.

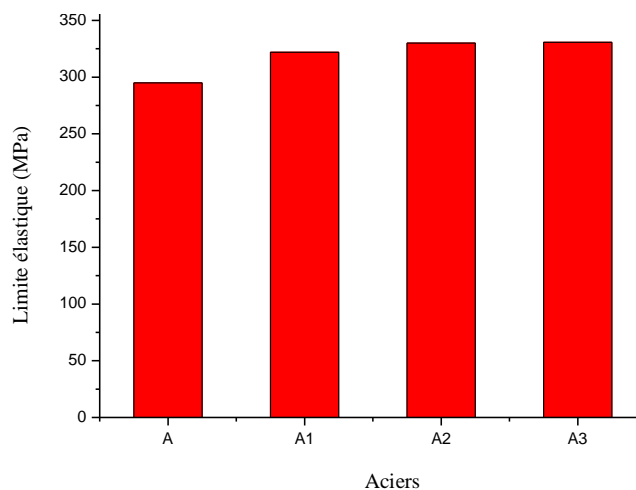


Figure III.28. Limite élastique des aciers considérés

III.1.7.3. Allongement

Les résultats de l'allongement sont montrés par la figure III.29. On peut remarquer une diminution de cette propriété des différents aciers expérimentés par rapport à l'acier à l'état brut de coulée. Cela s'explique par la coalescence de carbures primaires et la précipitation de carbures secondaires dans la microstructure. La formation de ces derniers a favorisé l'augmentation de la résistance élastique des aciers par un durcissement structural, ce qui a induit une dégradation de la ductilité.

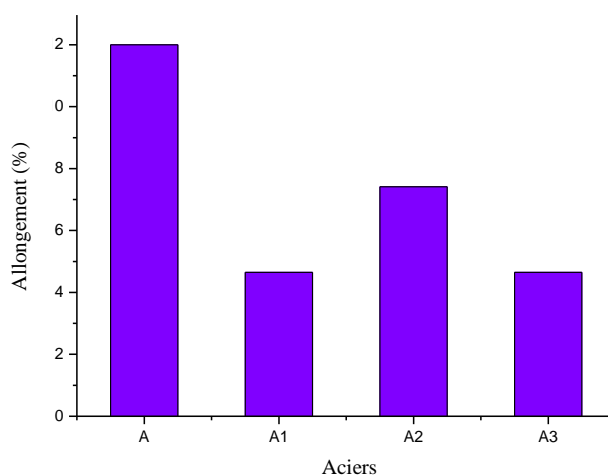


Figure III.29. Allongement des aciers considérés

III.1.7.4. Analyse des faciès de rupture

L'analyse des faciès de rupture des éprouvettes après essai de traction par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) permet d'identifier les différents mécanismes de séparation de matière se déroulant lors de la fissuration. La figure III.30 montre les faciès de rupture des aciers A1, A2 et A3 ayant servis pendant 5760h, 8640h et 60480h respectivement. Cette figure présente des comportements à ruptures mixtes :

- ❖ un comportement fragile prédominant par la formation des zones ayant un comportement assez fragile, qui représentent la rupture par clivage, de géométrie relativement plane. Le chemin de la fracture est clairement interdendritique ;

- ❖ un comportement ductile caractérisé par la formation des cupules qui peuvent être observées, indiquant un mécanisme de croissance de cavités au cours de la déformation plastique pendant l'essai de traction.

Ces résultats montrent que l'acier HP40 a perdu sa ductilité pendant son exploitation que ce soit après une courte ou longue période de fonctionnement.

La coalescence des carbures dans les espaces interdendritique, principalement les carbures de type Cr_{23}C_6 , rend l'acier plus fragile. Des microvides pourraient apparaître au niveau des interfaces carbure/matrice ou carbure/carbure au cours de l'essai de traction. Ces microvides tendent à coalescer et forment des cupules.

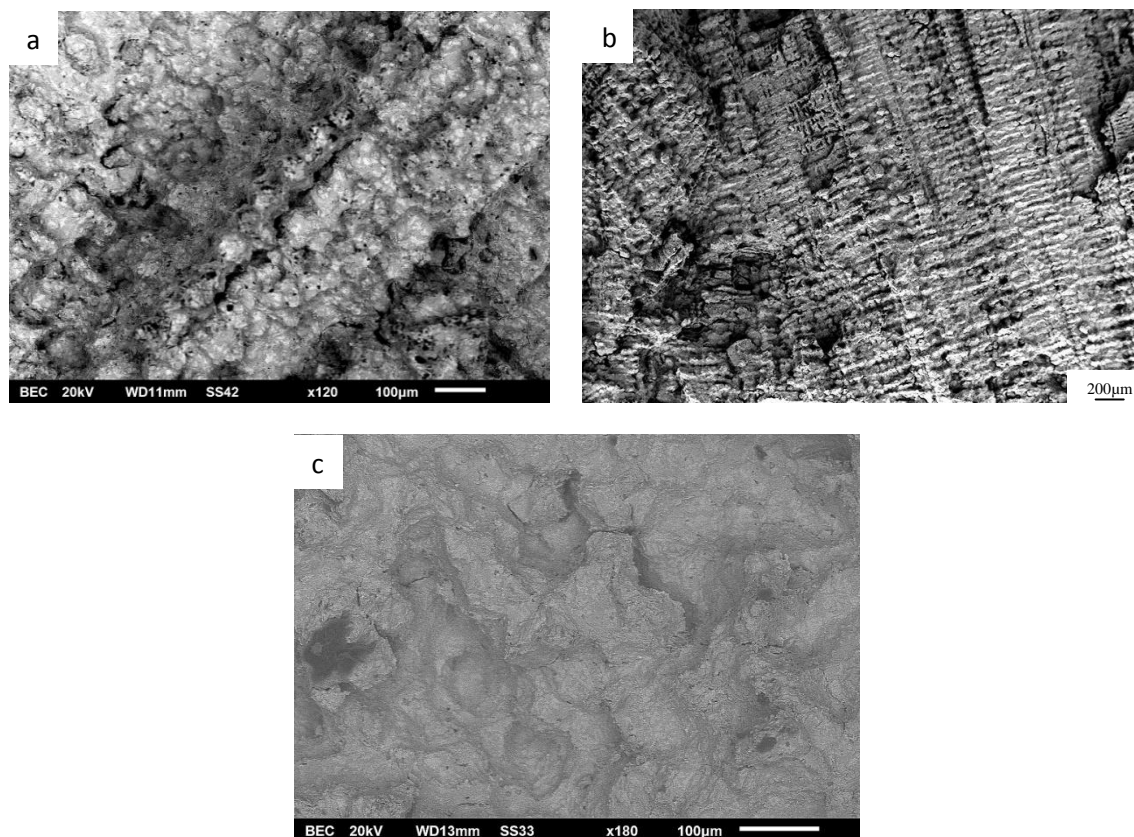


Figure III.30. Faciès de rupture des aciers après l'essai de traction :

a. Acier A1, b Acier A2 et c. Acier A3

III.1.8. Résilience

Les ruptures en cours de service sont très coûteuses. Ces ruptures apparaissent sous l'effet des sollicitations excédant la résistance à la rupture des matériaux et/ou la qualité du matériau n'est pas conforme. La résistance à la rupture représente une caractéristique qui figure dans le plan d'assurance de la qualité des aciers et dépend fortement de l'environnement auquel la pièce est exposée.

Les essais de résiliences effectués sur les aciers A1, A2 et A3 nous permettent d'étudier l'influence du vieillissement industriel. Les résultats sont présentés par le tableau III.3 et illustrés par la figure III.31.

L'acier brut de coulée présente une énergie absorbée de 20 J [7]. Cette valeur a fortement diminué pour tous les aciers étudiés. Ces résultats traduisent des détériorations que l'acier a subi pendant une période de service assez courte malgré que ce type d'acier devrait servir plus longtemps (100 000 h en service, environ 11 années) [5]. Ces détériorations peuvent être dues à une température d'exposition plus grande que celle auquel l'acier devrait travailler. Cet accroissement de température serait à l'origine de l'augmentation de la vitesse de diffusion des éléments chimiques qui faciliterait :

- formation des carbures Cr_{23}C_6 et leurs coalescences aux espaces intergranulaires ;
- décomposition in situ du NbC formé préalablement pendant solidification dans les espaces interdendritiques vers une phase intermétallique plus fragile (phase G) ;
- présences de cavités principalement dans les carbures (figures III.6 et III.11).

Ce phénomène a entraîné une grande fragilité de l'acier (principalement les aciers A1 et A2) malgré une courte durée d'exposition au four de reformage.

L'acier A3 présente la plus faible résilience malgré que sa microstructure est caractérisée par un degré de coalescence de carbures moindre par rapport aux aciers A1 et A2 et une répartition de carbures plus homogène. Cette fragilité est due à la formation d'une microstructure entièrement granulaire qui est moins résistante par rapport à la microstructure dendritique.

Tableau III.3. Résultats de l'essai de résilience des aciers testés

Aciers	A	A1	A2	A3
Energie absorbée (J)	20*	3	6.5	2

*Etat brut de coulée [7]

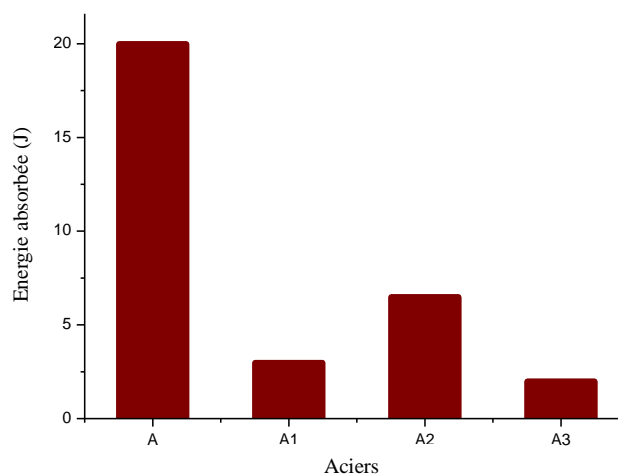


Figure III.31. Résultats de l'essai de résilience des aciers considérés

La figure III.32 montre l'observation MEB des faciès de rupture après l'essai de résilience des aciers A1, A2 et A3. Ces observations montrent un comportement à ruptures mixtes suite à la présence des zones brillantes qui représentent une rupture fragile et des zones sombres correspondent à la rupture ductile. La fracture suit un chemin interdendritique. Ainsi les bords des éprouvettes n'ont pas subi des déformations ce qui correspond à une rupture fragile.

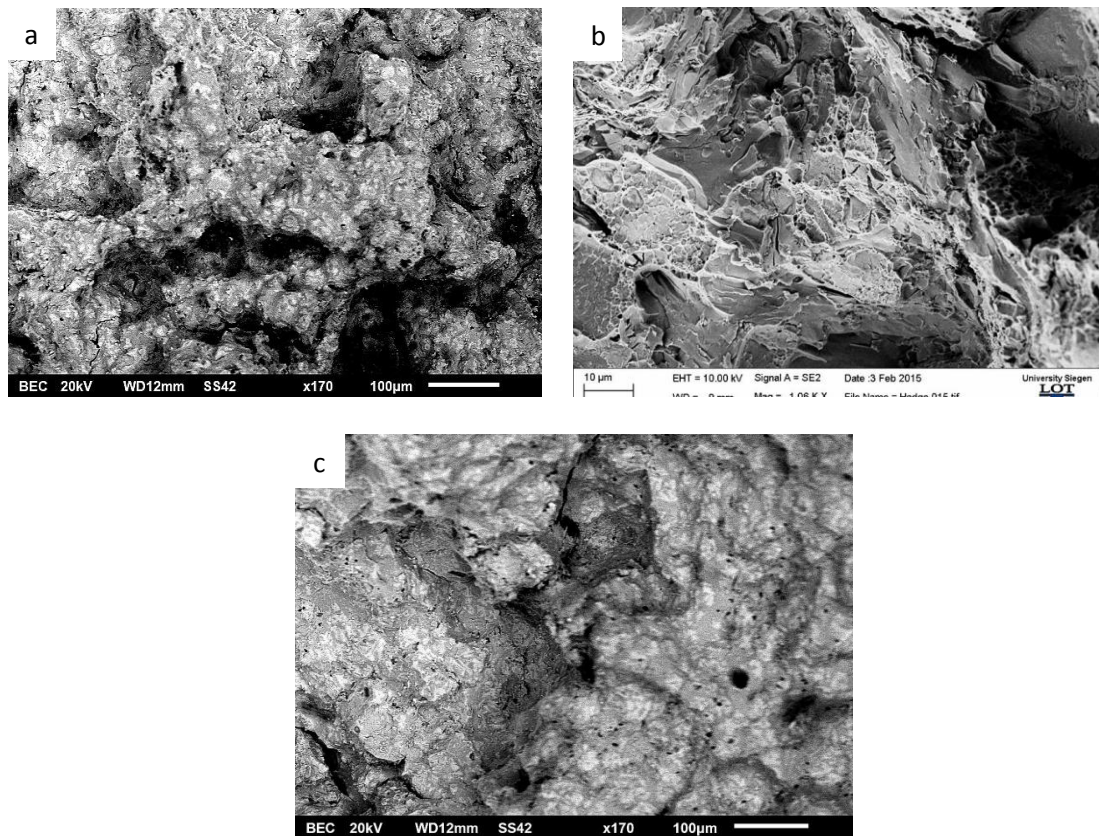


Figure III.32. Faciès de rupture des aciers après l'essai de résilience :

a. Acier A1, b. Acier A2 et c. Acier A3

III.2. Caractérisation des tubes après traitement thermique

Nous avons vu précédemment que l'acier HP40 a subi différents changements microstructuraux pendant son service à haute température au four de reformage. Les éléments d'alliage dont les teneurs sont supérieures à leur solubilité dans la solution solide à la température de travail, ont diffusé et ont formé des phases secondaires plus stables. Ces changements ont conduit aux grossissements des carbures primaires et à la précipitation et coalescence des carbures secondaires de types Cr_{23}C_6 aux espaces intergranulaires et intragranulaires. Ainsi, la décomposition incomplète des carbures de niobium (NbC) vers la phase intermétallique G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$) a été remarquée.

Les tubes fabriqués en acier HP40 constituent des composants essentiels des usines productrices d'hydrogène. La conception des tubes prévoit une durée d'exploitation d'environ 11 ans (100 000h) [5]. Les modifications microstructurales précitées ont engendré une dégradation des propriétés mécaniques après un court terme de service.

Dans cette étude, des traitements thermiques de mise en solution ont été adoptés aux aciers ayant servis pendant des courtes durées (acier A1 et A2) pour diminuer la densité des carbures qui se sont précipités au cours du fonctionnement dans l'acier à haute température. Aussi, l'influence des traitements thermiques sur la présence de la phase fragilisante $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ formé au cours de service a été étudiée.

Pour assurer une dissolution maximale des carbures, les aciers sont mis en solution à des températures de 1000 et 1100 °C. Après la mise en solution, ces aciers sont trempés à une vitesse de refroidissement rapide (trempe à l'eau) pour éviter la précipitation de carbures de chrome.

III.2.1. Observations au microscope optique

III.2.1.1. Acier A1

La figure III.33 montre les observations optiques de l'acier A1 après traitement thermique à 1000°C pendant 4h de maintien suivi d'un refroidissement rapide à l'eau. Ces observations révèlent que la morphologie des carbures primaires aux espaces intergranulaires n'a pas été affectée par le traitement thermique appliqué (figure III.33a) par rapport à l'état vieilli industriellement. Cependant, la densité des carbures secondaires formés préalablement aux espaces intragranulaires a diminuée suite à leur mise en solution durant ce traitement (figure III.33b). De fins précipités se sont formés et répartis d'une manière homogène dans la matrice de l'acier traitée (figure III.33c).

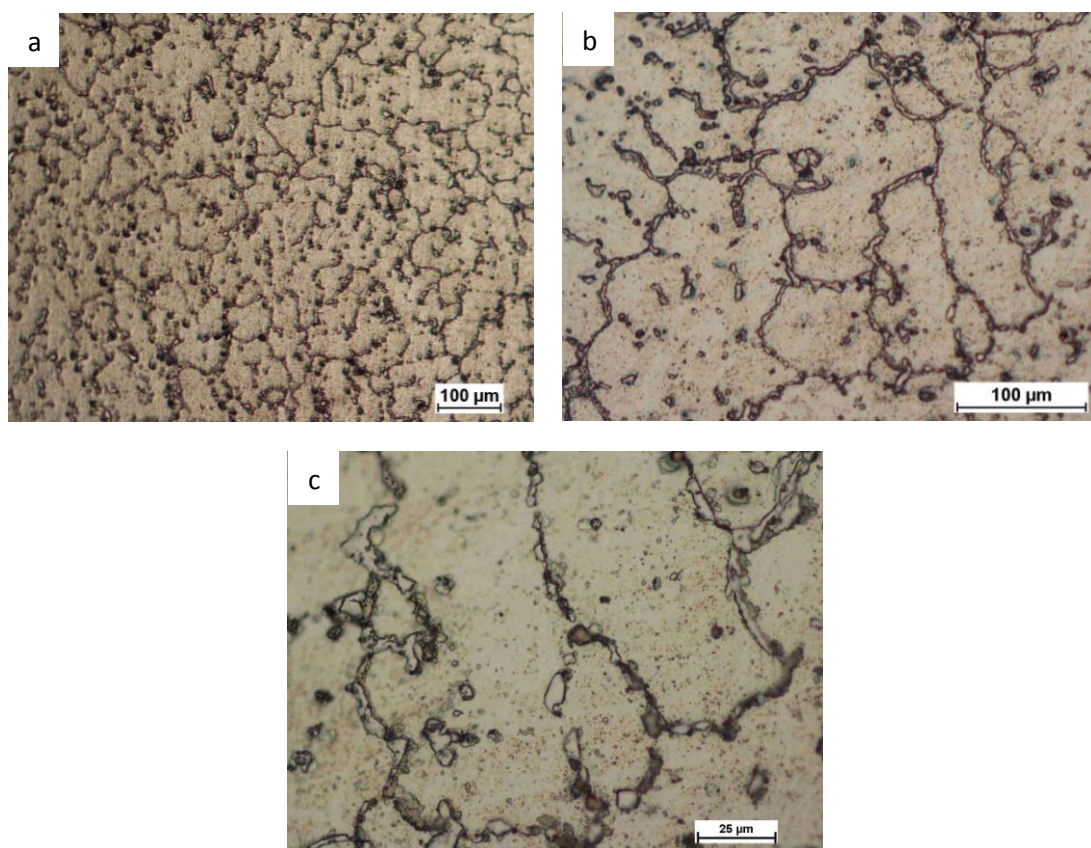


Figure III.33. Microstructures de l'acier A1 après hypertrempe (4h maintien à 1000°C)

Les figures III.34 et III.35 montrent les observations optiques de l'acier A1 après un traitement thermique à 1100°C pendant 4h et 6h de maintien respectivement suivi d'un refroidissement rapide à l'eau. Les changements microstructuraux observés durant ces temps de maintien à 1100°C sont presque identiques. Les observations optiques révèlent des carbures primaires aux espaces intergranulaires légèrement plus fins par rapport à l'état traité précédemment et à l'état vieilli. Cependant, la microstructure a conservé une forme mixte des grains de l'austénite (forme cellulaire prédominante par rapport à la forme dendritique). Ainsi, la densité des carbures secondaires formés aux espaces intragranulaires pendant le service du tube a diminuée.

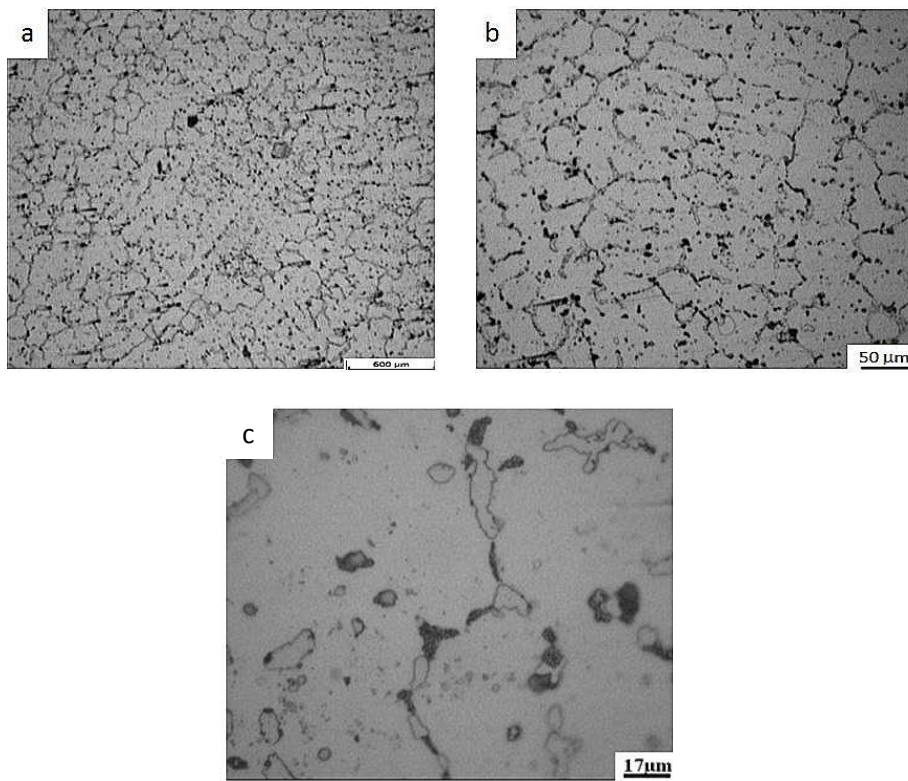


Figure III.34. Microstructures de l'acier A1 après hypertrempe (4h maintien à 1100°C)

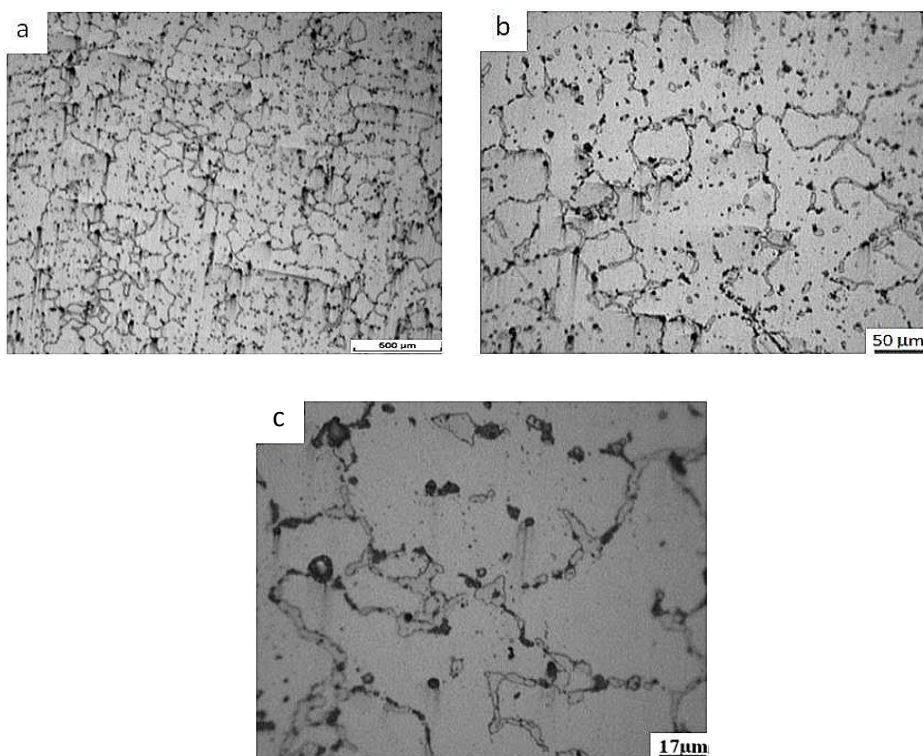


Figure III.35. Microstructures de l'acier A1 après hypertrempe (6h maintien à 1100°C)

III.2.1.2. Acier A2

Les figures III.36 à III.38 montrent les observations optiques de l'acier A2 après traitement thermique à 1100°C pendant 2h, 4h et 6h de maintien respectivement suivi d'un refroidissement rapide à l'eau. Ces observations révèlent des changements microstructuraux presque semblables malgré les différents temps de maintien. La morphologie des carbures primaires aux espaces intergranulaires n'a pas été affectée par le traitement thermique quelque soit la durée de maintien. La microstructure a conservé la même forme mixte des grains d'austénite. On note une légère diminution de la densité des carbures secondaires formés aux espaces intragranulaires comparativement à la microstructure de l'acier après fonctionnement. Les carbures secondaires ont conservé leur distribution (proches aux zones intergranulaires).

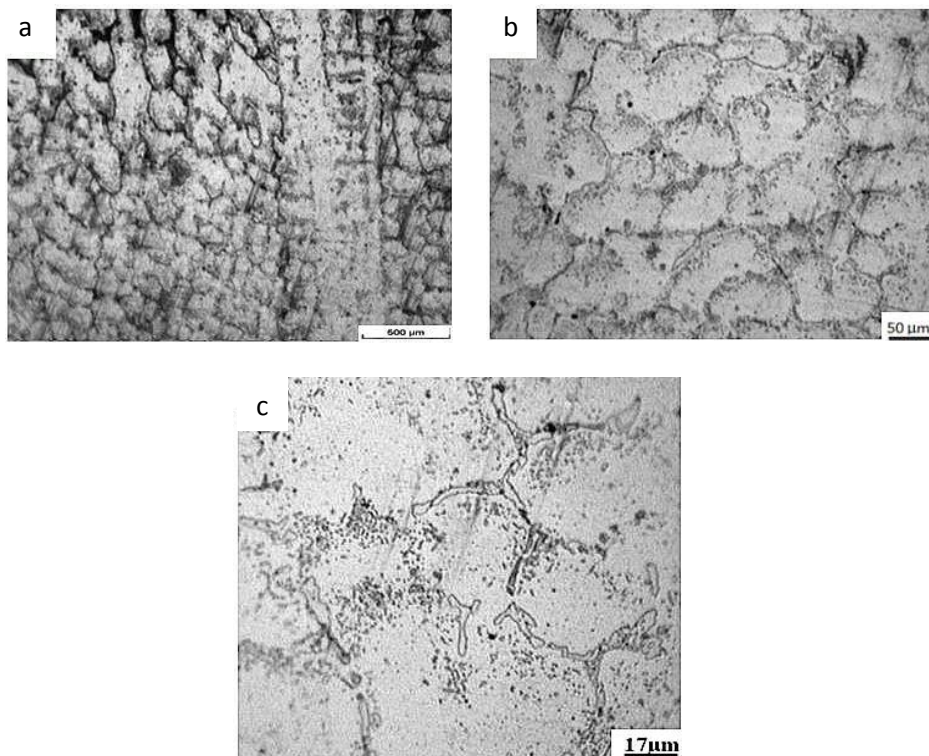


Figure III.36. Microstructures de l'acier A2 après hypertrempe (2h maintien à 1100°C)

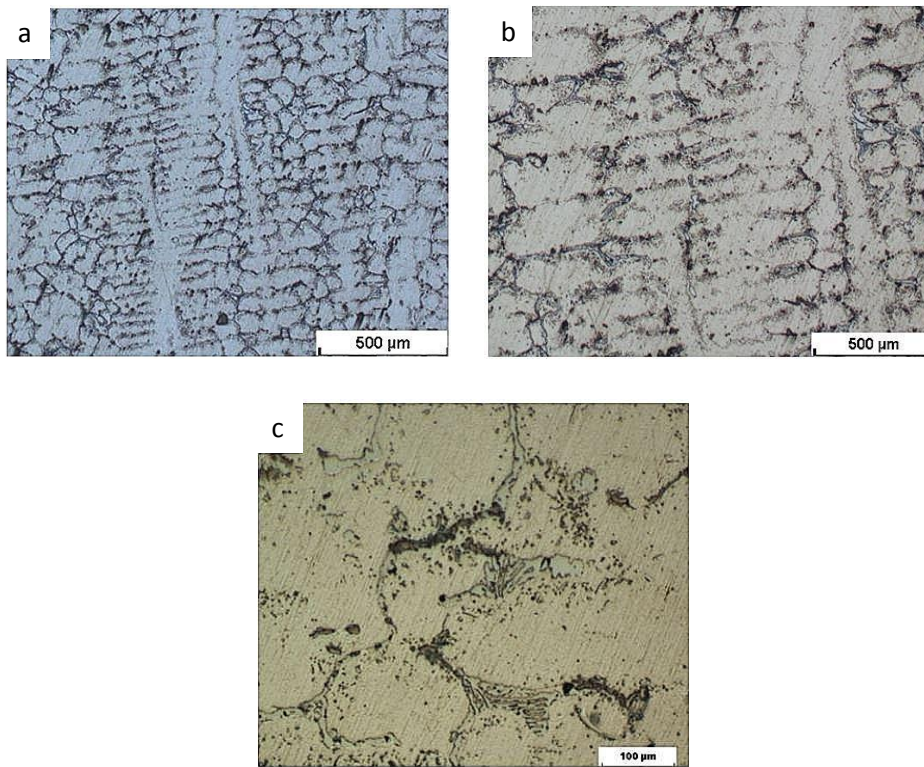


Figure III.37. Microstructures de l'acier A2 après hypertrempe (4h maintien à 1100°C)

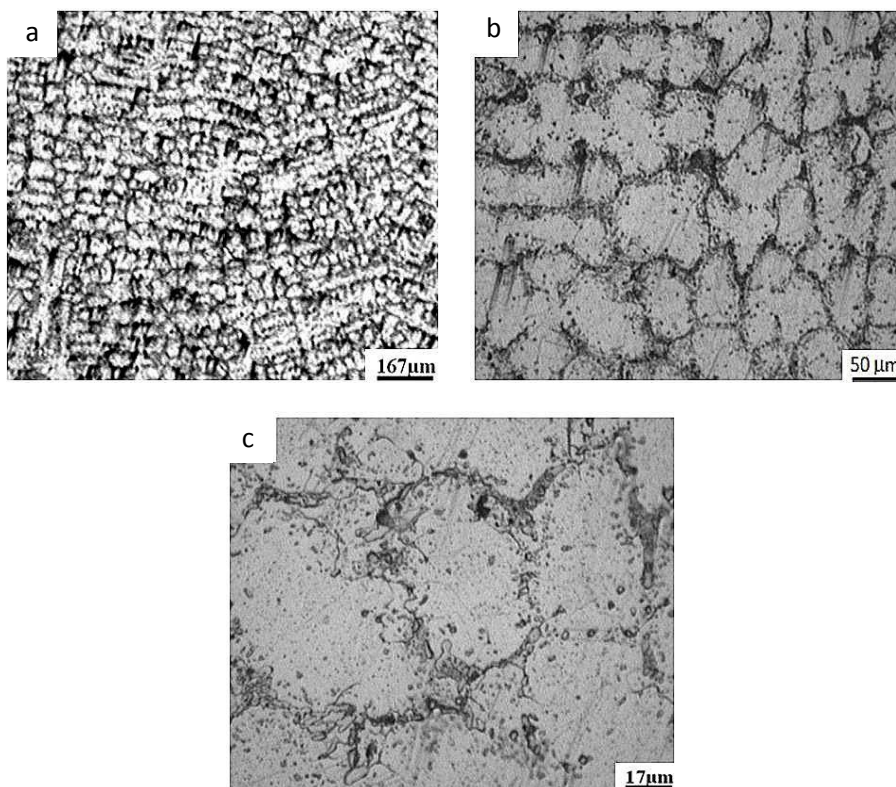


Figure III.38. Microstructures de l'acier A2 après hypertrempe (6h maintien à 1100°C)

III.2.2. Observations au MEB et Microanalyse X (MEB - EDS)

III.2.2.1. Acier A1

La figure III.39a montre une micrographie prise par MEB de l'acier A1 après traitement thermique à 1000°C pendant 4h de maintien et refroidissement rapide à l'eau. L'observation par MEB a permis de préciser certains aspects non perceptibles par la microscopie optique. Comme nous l'avons indiqué précédemment, le mode BSE nous permet de différencier les carbures riches en chrome et les carbures riches en niobium par leurs différences de contraste (carbures riche en Cr en sombre et ceux riches en Nb en claire). Les carbures intergranulaires ont gardé leurs morphologies issues du vieillissement industriel (carbures sombres massif et carbures claires plus fines). Des fines précipitations intragranulaires constituées majoritairement de carbures riches en chrome et quelques carbures riches en niobium sont présentes. La microanalyse X par EDS réalisée sur l'acier A1 est présentée par la figure III.39b et III.39c. Cette microanalyse confirme la présence de la phase G constituée de Ni (36.47%), Nb (34.56%) et Si (12.30%) formée pendant fonctionnement de l'acier. Cela montre que ce traitement thermique n'a pas eu d'effet sur la présence de cette phase.

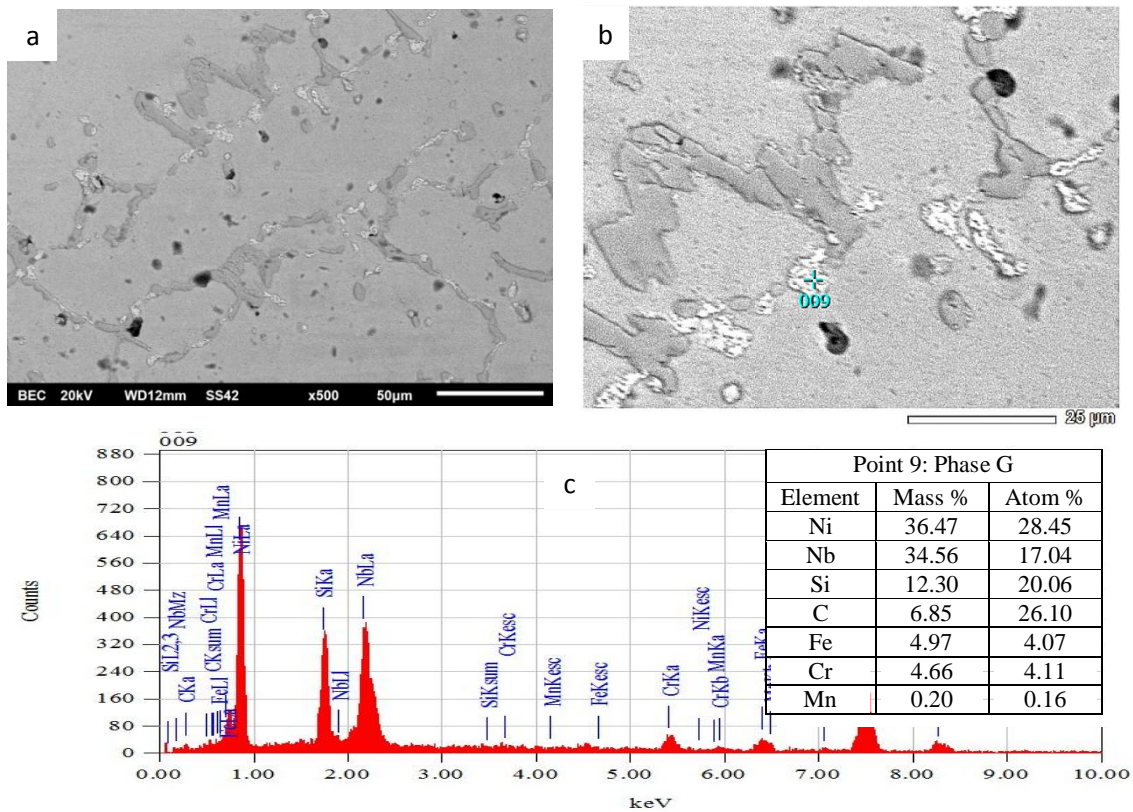


Figure III.39. a. Microstructure MEB de l'acier A1 (4h maintien à 1000°C),
(b-c). Microanalyse X par EDS

La figure III.40 montre une micrographie MEB de l'acier A1 après traitement thermique à 1100°C pendant 4h de maintien et refroidissement rapide à l'eau. La morphologie des carbures riche en chrome est clairement plus fine par rapport à l'état traité précédemment suite à la décomposition de ces derniers pendant maintien à 1100°C.

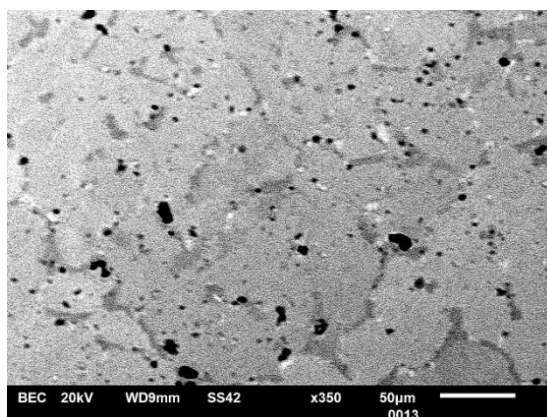


Figure III.40. Microstructure MEB de l'acier A1 (4h maintien à 1100°C)

La microstructure de l'acier HP40 à l'état brut de coulée est constituée de deux types de carbures, qui sont les carbures riches en Cr ($\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{Cr}_{23}\text{C}_6$) et le carbure de Nb (NbC). Durant son exploitation à haute température, une transformation in situ et incomplète du carbure NbC vers une phase intermétallique G ($\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$) s'est produite. Cette dernière parait en gris et se forme à l'intérieur du carbure NbC . Ceci a été décrit par les résultats présentés auparavant. Des microanalyses X par EDS sont présentées par la figure III.41. Ces dernières montrent l'absence des pics caractéristiques de la phase G. Cela confirme l'instabilité de cette phase à cette température [64,121]. On note la formation des phases qui semblent être des carbures riche en chrome et qui sont formés à la place de la phase G aux points 1 et 8 (figure III.41b et III.41d). Une nouvelle phase intermétallique constituée de 46.72% de Nb, 38.60% de Ni et 14.68% Si est apparue (figure III.41c).

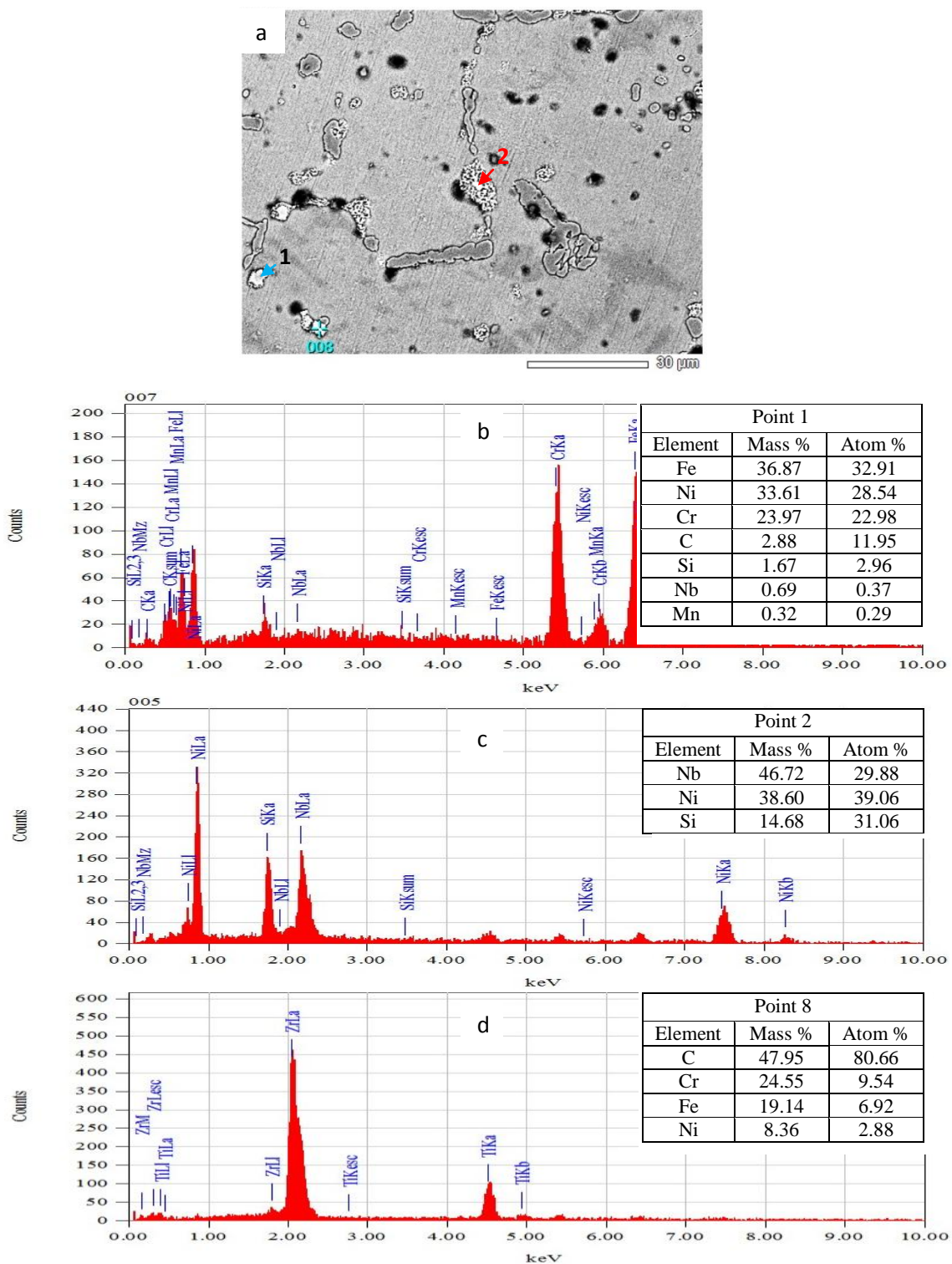


Figure III.41. Microanalyses X par EDS de l'acier A1 (4h maintien à 1100°C)

La figure III.42a montre une micrographie MEB de l'acier A1 après traitement thermique à 1100°C pendant 6h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau. La morphologie des carbures riche en chrome (en sombre) est similaire à la morphologie des carbures observés après 4h de maintien à la même température. Cela prouve que l'affinement des carbures riches en chrome dans cette acier est influencé par la température et non par la durée de maintien.

La microanalyse X par EDS de l'acier A1 traité (figure III.42b et c) est réalisée sur la zone de formation de la face G au point 2 (à l'intérieur du carbure riche en Nb). Cette analyse montre la présence de 57.43%Cr, 13.79%Fe, 11.60%C, 9.21%Ni et 9.97%Nb. Cette dernière correspond à un carbure de chrome. Ce carbure riche en chrome s'est formé à la place de la phase G, comme constaté dans le cas précédent (maintien pendant 4h à 1100°C).

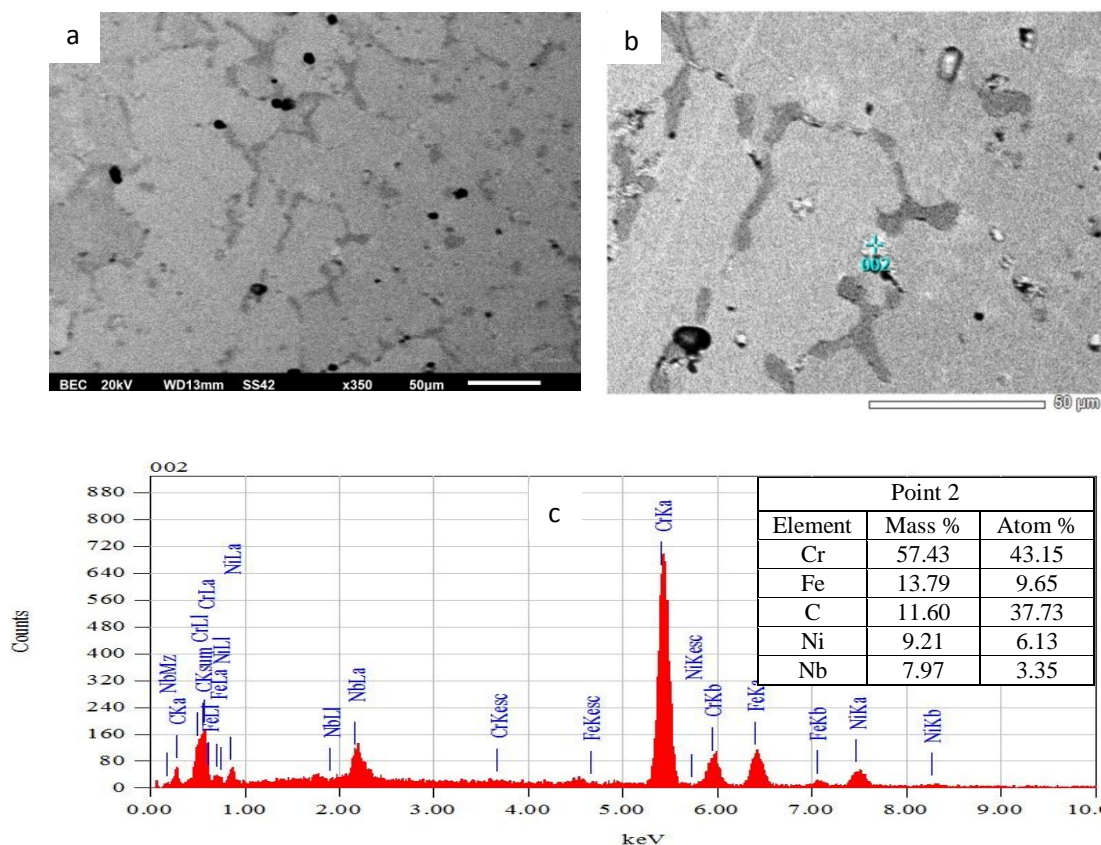


Figure III.42. a. Microstructure MEB de l'acier A1 (6h maintien à 1100°C), (b-c). Microanalyse X par EDS

III.2.2.2. Acier A2

La figure III.43 montre une micrographie MEB de l'acier A2 après un traitement thermique à 1100°C pendant 2h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau. Aucun changement microstructural n'est observé et les carbures de chrome et de niobium ont gardé le même aspect (sous forme de block).

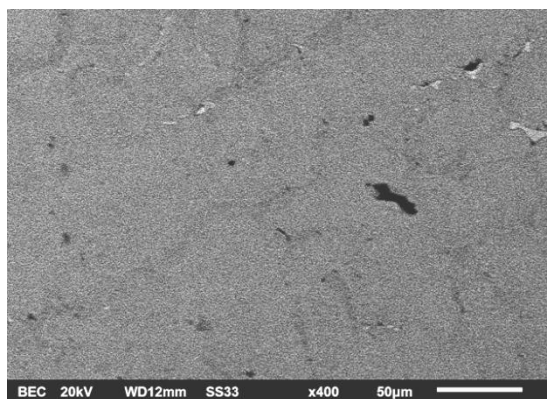


Figure III.43. Microstructure MEB de l'acier A2 (maintien pendant 2h à 1100°C)

Des microanalyses X par EDS sont présentées par la figure III.44. Ces dernières sont réalisées sur les endroits habituels de la formation de la phase intermétallique G qui sont l'intérieur du carbure de niobium (figure III.44a au point 6) et/ou l'interface entre ce dernier et la matrice (figure III.44a au point 8). Ces microanalyses montrent l'absence des pics caractéristiques de la phase G dans ces régions. Cela suppose que la décomposition de cette phase a eu lieu. On peut remarquer à travers les analyses faites sur l'acier A2 avant et après traitement thermique (figures III.15c et III.44 point 7 et 8) que la teneur de chrome diffusée dans ces zones a augmenté. Ainsi, on note une diminution des teneurs en Ni et en Si, et l'augmentation de la teneur de Nb. Ces résultats montrent la diffusion vers la matrice du Ni et du Si de la phase G préexistante, et celle du Nb et Cr de la matrice pour former un carbure riche en chrome et la reformation de carbure riche en niobium pendant ce maintien de deux heures à 1100°C.

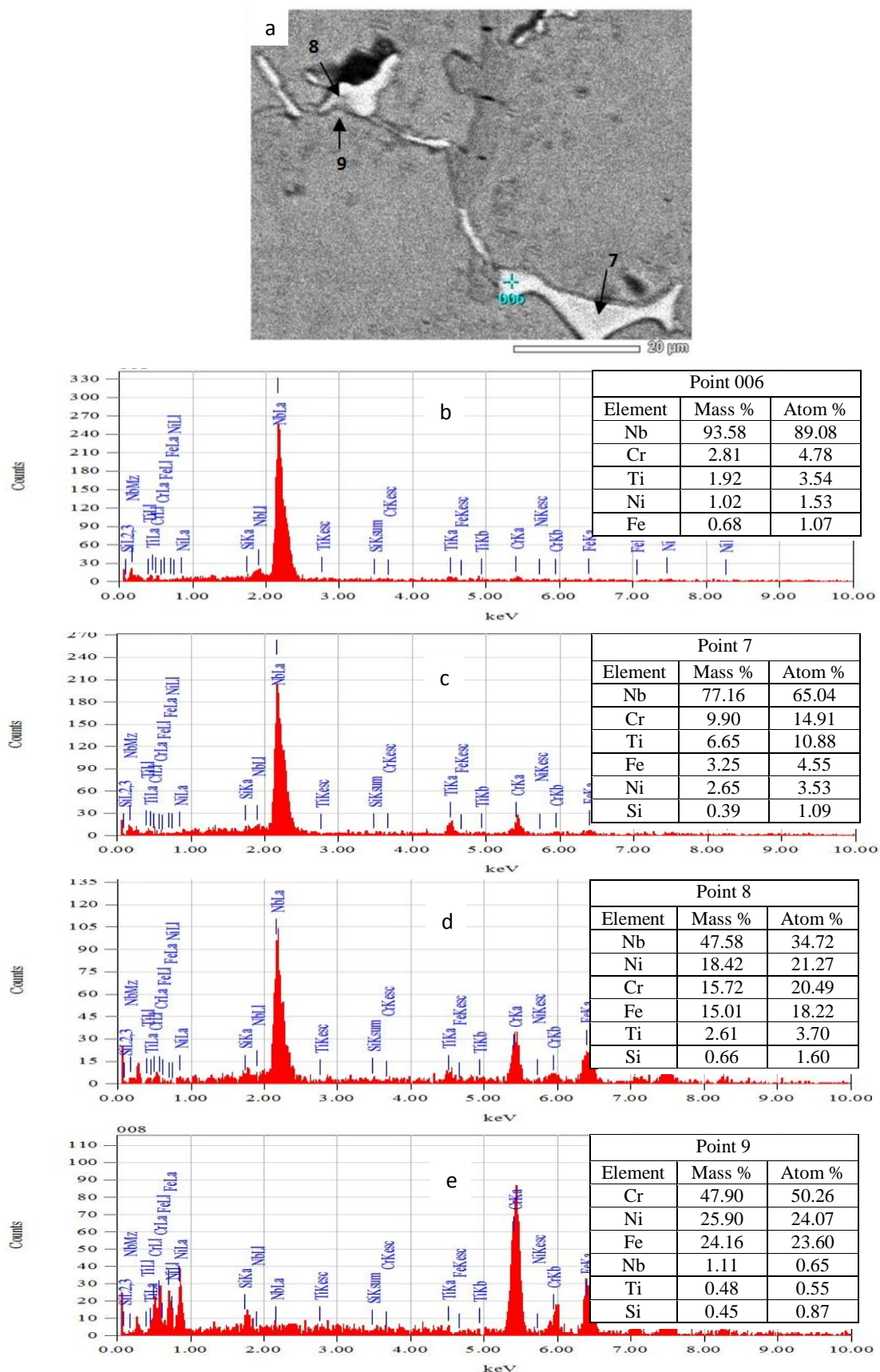


Figure III.44. Microanalyses X par EDS de l'acier A2 (maintien pendant 2h à 1100°C)

La figure III.45 montre une micrographie MEB de l'acier A2 après traitement thermique à 1100°C pendant 4h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau. Cette microstructure est similaire à celle obtenue après 2h de maintien à la même température. L'augmentation du temps de maintien n'a pas influencé la morphologie des carbures intergranulaires.

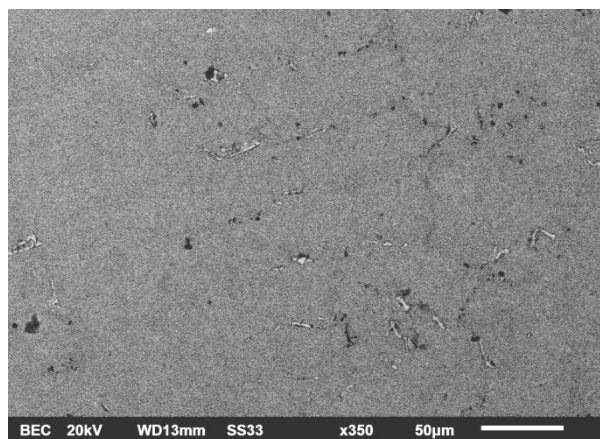


Figure III.45. Microstructure MEB de l'acier A2

Les microanalyses X par EDS de l'acier A2 traité à 1100°C pendant quatre heures de maintien sont montrées par la figure III.46. La phase claire marquée par le point 1 sur la microstructure de la figure III.46 est riche en niobium (53.84%). Il s'agit ainsi du carbure NbC. La présence des teneurs importantes de Ni, Fe et Cr dans ce carbure pourrait être due à une contamination du signal par les éléments de la matrice. La microanalyse au point 2 montre une diminution du niobium et une augmentation des autres éléments (Fe, Cr et Ni) par rapport au point 1. Cette analyse pourrait correspondre aussi à un carbure de niobium et la présence des autres éléments pourrait être due aussi à une contamination du signal car la l'analyse en ce point est très proche de la matrice.

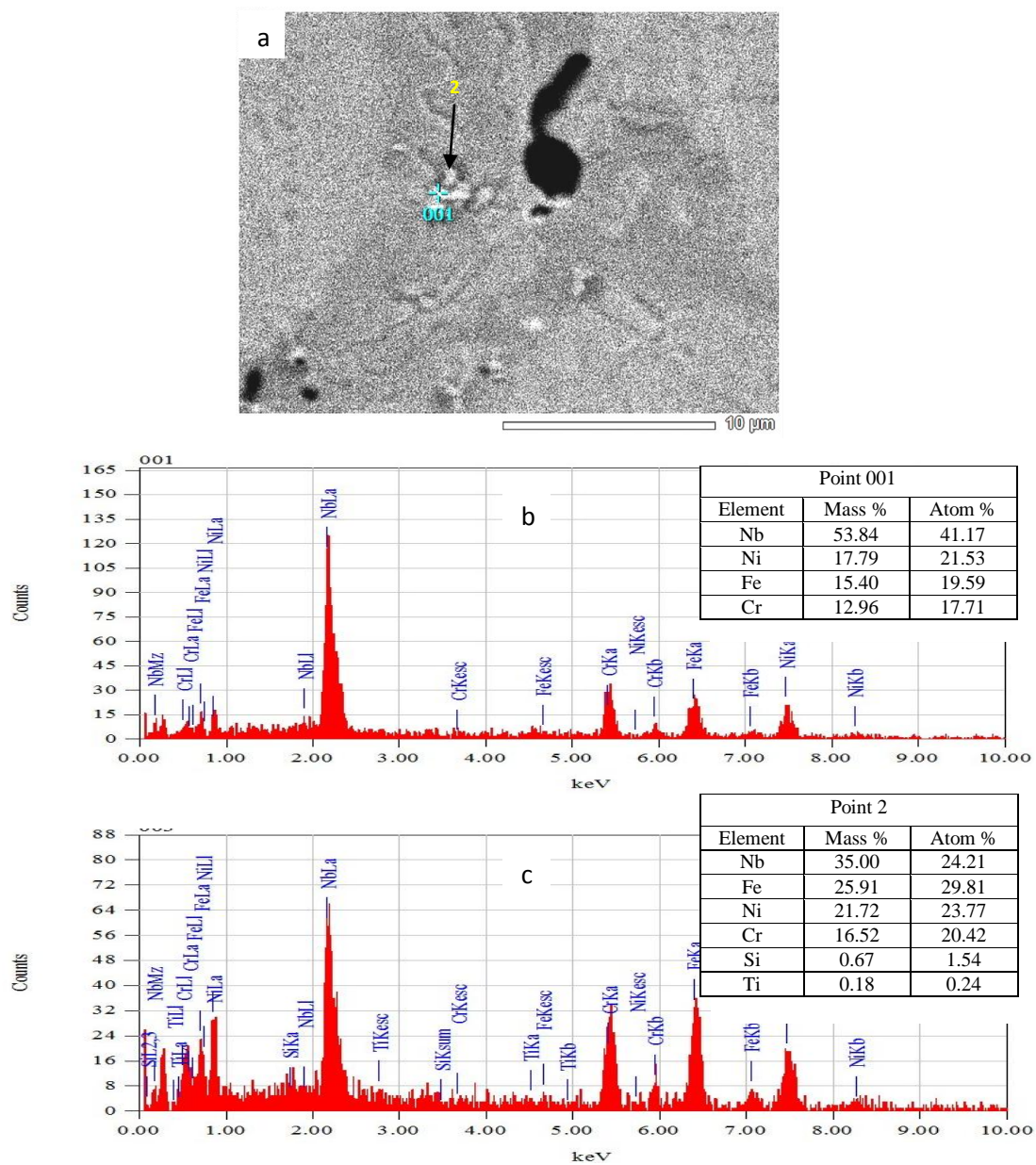


Figure III.46. Microanalyses X par EDS de l'acier A2

La figure III.47a montre une micrographie MEB de l'acier A2 après traitement thermique à 1100°C pendant 6h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau. On peut observer qu'après l'augmentation du temps de maintien, les carbures intergranulaires de Cr et Nb gardent la même morphologie.

La microanalyse X par EDS de cet acier réalisée au point 1 (figure III.47b) montre la présence de quatre éléments (Nb, N, Ti et Cr). Cette analyse pourrait correspondre à un carbonitride complexe. La présence de l'azote est due à l'atmosphère de travail des tubes. La présence de ce carbonitride pourrait être une des causes de fragilisation prématurée de cet acier après seulement 8640h de service.

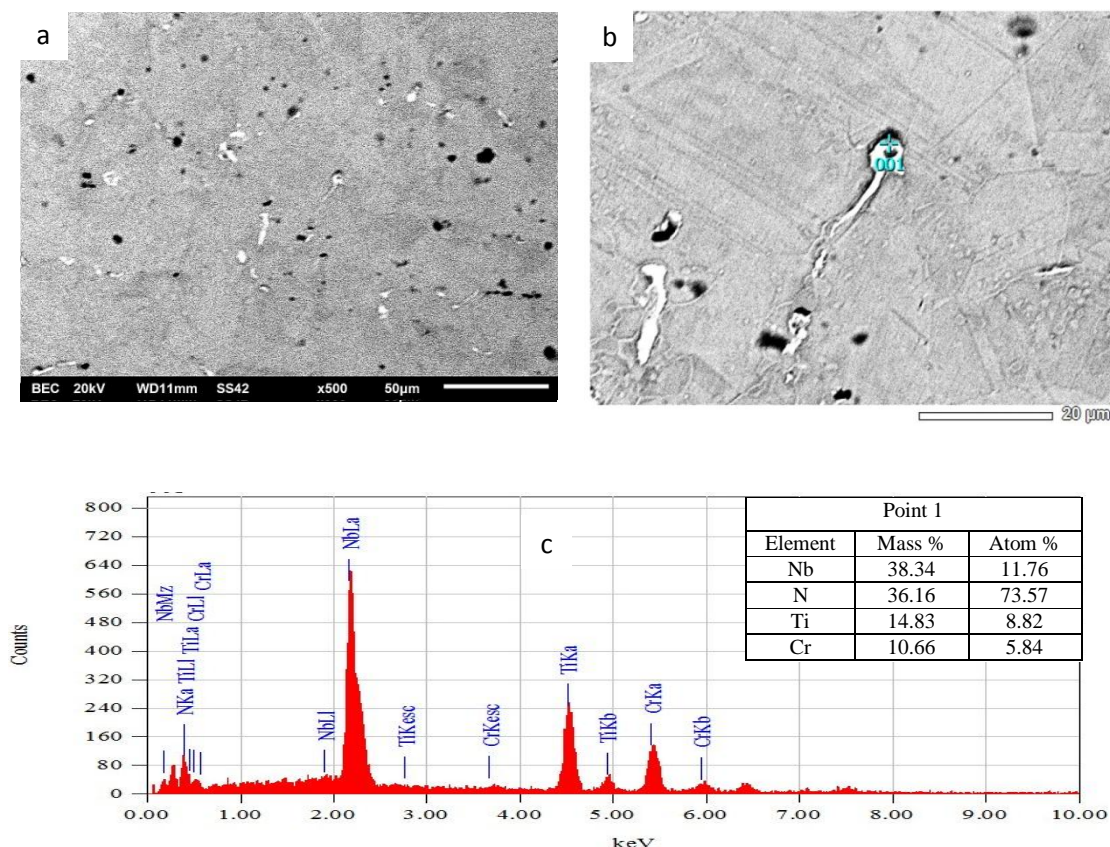


Figure III.47. a. Microstructure MEB de l'acier A2, (b-c). Microanalyse X par EDS

III.2.3. Diffraction des rayons X

Les figures III.48 - III.53 montrent les résultats des analyses des spectres de diffraction X des aciers A1 et A2 après traitements thermique. Cette technique de caractérisation a permis d'identifier les différentes phases existantes.

III.2.3.1. Acier A1

La figure III.48 montre les résultats de l'analyse du spectre de diffraction X de l'acier A1 après un traitement thermique à 1000°C pendant 4h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau. Après traitement thermique, l'austénite est la principale phase composant la matrice de l'acier. La détection de différents pics de carbures Cr_7C_3 et NbC et de la phase G ($Ni_{16}Nb_6Si_7$) peuvent être aussi envisageable. L'effet du traitement thermique appliqué à l'acier A1 a eu

effet sur le nombre de pics correspondant aux carbures de chrome de type Cr_{23}C_6 qui est expliqué par la décomposition de ce dernier pendant traitement thermique.

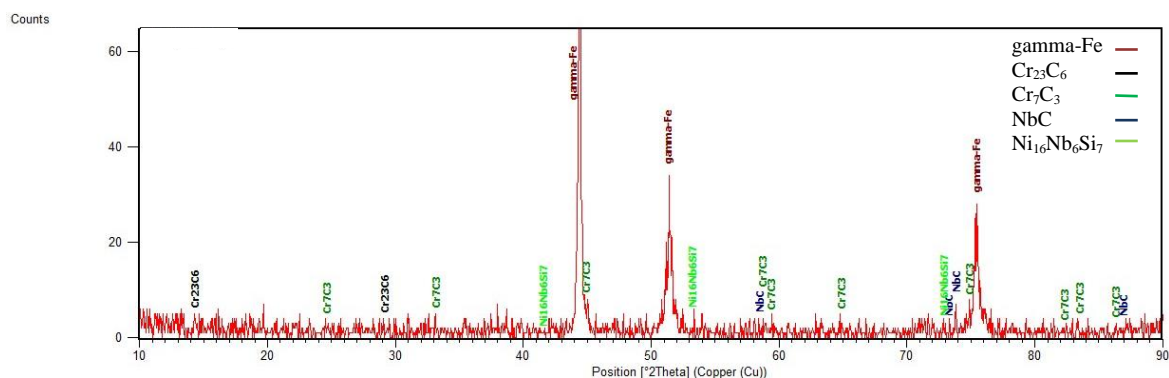


Figure III.48. Spectre de diffraction X de l'acier A1 (maintien pendant 4h à 1000°C)

La figure III.49 présente les résultats d'analyse du spectre de diffraction X de l'acier A1 après un traitement thermique à 1100°C pendant 4h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau. Sur cette figure, comme pour le cas de l'échantillon expérimenté précédemment, on note la présence de l'austénitique et des carbures Cr_7C_3 , NbC et une diminution des pics correspondant au carbure Cr_{23}C_6 . Cependant, les pics correspondant à la phase intermétallique G n'ont pas été détectés. Cela est confirmé par les microanalyses EDS (figure III. 41). La formation d'un nouveau intermétallique de stéchiométrie $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ (structure cubique à face centrée) a été déterminé. Cette phase a été identifié aussi dans un acier de type HP à 1.54% de Nb et 1.47% de Si vieilli pendant 105,000 h entre 927°C et 1066°C [122].

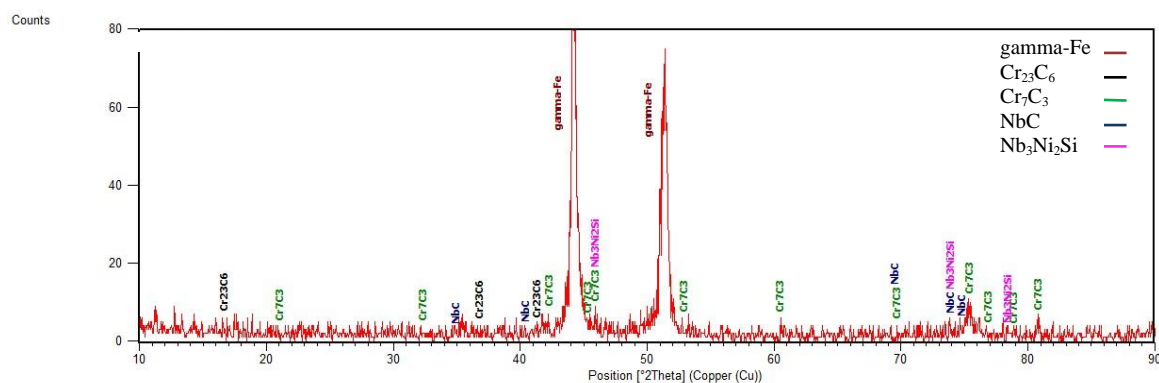


Figure III.49. Spectre de diffraction X de l'acier A1 (maintien pendant 4h à 1100°C)

La figure III.50 illustre l'analyse du spectre de diffraction X de l'acier A1 après un traitement thermique à 1100°C pendant 6h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau.

Sur cette figure, comme pour les cas précédents, on constate des pics d'austenite, Cr_7C_3 et NbC. Cette analyse montre aussi l'absence de la phase G.

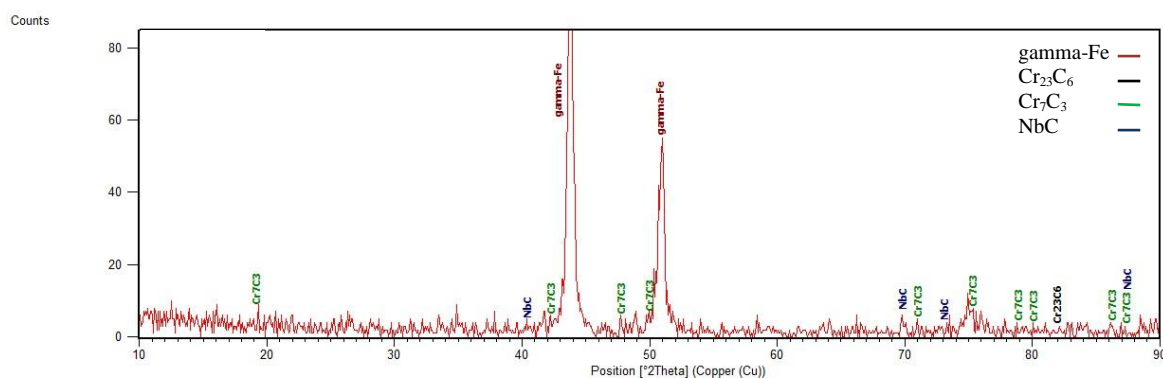


Figure III.50. Spectre de diffraction X de l'acier A1 (maintien pendant 6h à 1100°C)

III.2.3.2. Acier A2

L'analyse spectrale des phases en présence de l'acier A2 est illustrée par la figure III.51. Cet acier a subi un traitement thermique à 1100°C pendant 2h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau. Le spectre montre différents pics d'austénite, de carbures Cr_7C_3 , NbC et une diminution des pics de Cr_{23}C_6 par rapport à l'état vieilli. La phase intermétallique G n'a pas été identifiée.

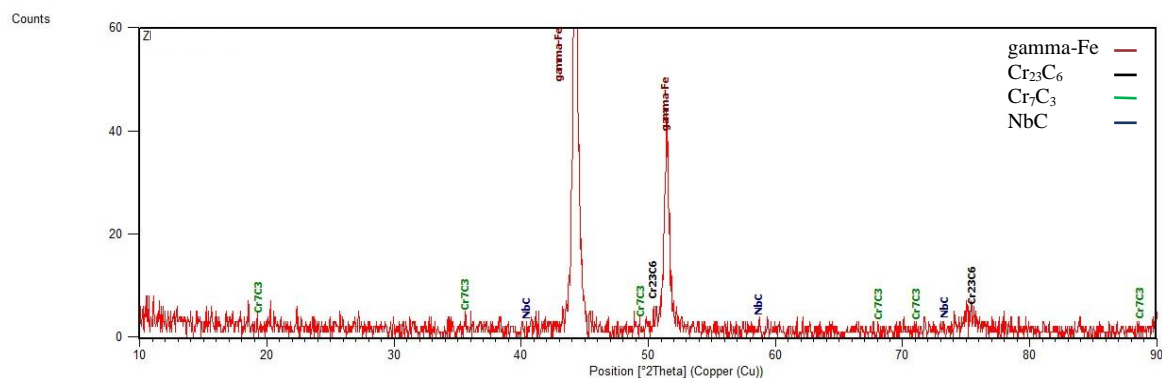


Figure III.51. Spectre de diffraction X de l'acier A2 (maintien pendant 2h à 1100°C)

L'analyse spectrale des phases en présence de l'acier A2 est illustrée par la figure III.52 traité à 1100°C avec un maintien de 4h et un refroidissement rapide à l'eau montre la présence de pics d'austenite, de carbure Cr_7C_3 et NbC. On remarque la diminution du nombre de pics identifiant le carbure Cr_{23}C_6 . La phase intermétallique $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ n'a pas été identifiée.

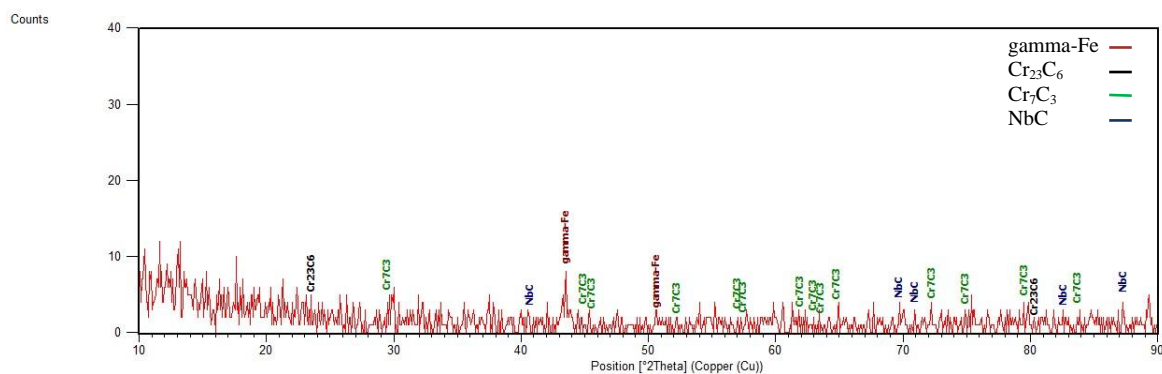


Figure III.52. Spectre de diffraction X de l'acier A2 (maintien pendant 4h à 1100°C)

La figure III.53 présente l'analyse du spectre de diffraction X de l'acier A2 après un traitement thermique à 1100°C pendant 6h de maintien et un refroidissement rapide à l'eau. Sur cette figure, comme pour les cas précédents, on constate des pics d'austénite, de carbure Cr_7C_3 et NbC . On remarque aussi l'identification d'un seul pique correspond au carbure Cr_{23}C_6 et l'absence de la phase G.

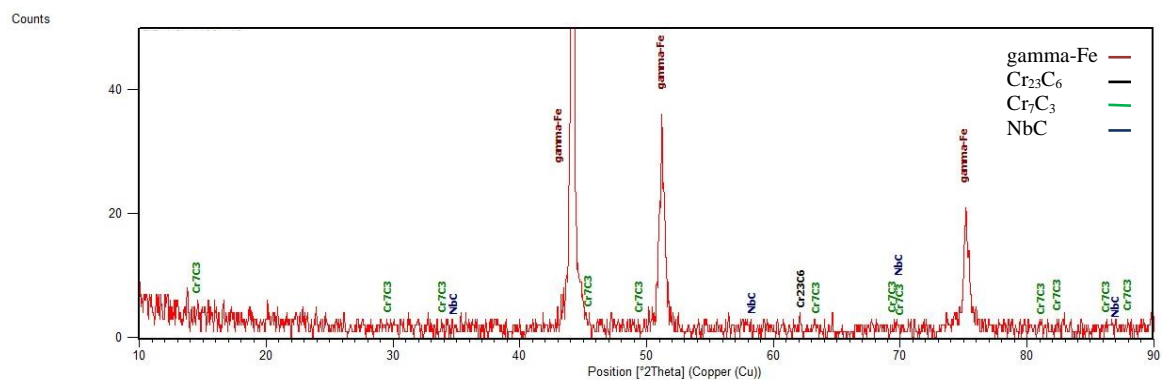


Figure III.53. Spectre de diffraction X de l'acier A2 (maintien pendant 6h à 1100°C)

III.2.4. Dureté

Les mesures de profils de dureté ont permis de déterminer l'influence des traitements thermiques appliqués aux aciers A1 et A2 sur leurs évolutions microstructuraux après le fonctionnement.

Les résultats de dureté de l'acier A1 avant et après traitements thermiques sont présentés sur la figure III.54. Ces derniers montrent réellement que les traitements thermiques appliqués ont nettement influencé la dureté à travers la paroi du tube.

La figure III.54a représente les profils de dureté de l'acier A1 après 5760h de service et après traitement thermique à 1000°C pendant 4h de maintien. La comparaison entre les deux profils révèle une augmentation de la dureté dans les zones proches de la face interne du tube. La microstructure avant traitement thermique appliqué est composée de gros grains et de forme cellulaire. Le traitement thermique a provoqué un durcissement au niveau de cette zone suite à la dissolution partielle des carbures secondaires de Cr et la présence des fins précipités aux espaces intragranulaires (figure III.33). Par contre, la microstructure dans les zones centrale et externe du tube est dendritique, le traitement thermique a permis de réduire la densité de carbures précipités dans ces zones ce qui a diminué la dureté. La figure III.54b représente les profils de dureté de l'acier A1 après 5760h d'emploi et après traitement thermique à 1100°C pendant 4h de maintien. Le traitement thermique a favorisé une diminution des valeurs de dureté à partir de la face interne du tube suite à la dissolution continue des carbures précipités lors du vieillissement industriel. Le maintien pendant 6h à 1100°C a induit un durcissement de la matrice. Cela a amélioré légèrement la dureté (figure III.54c).

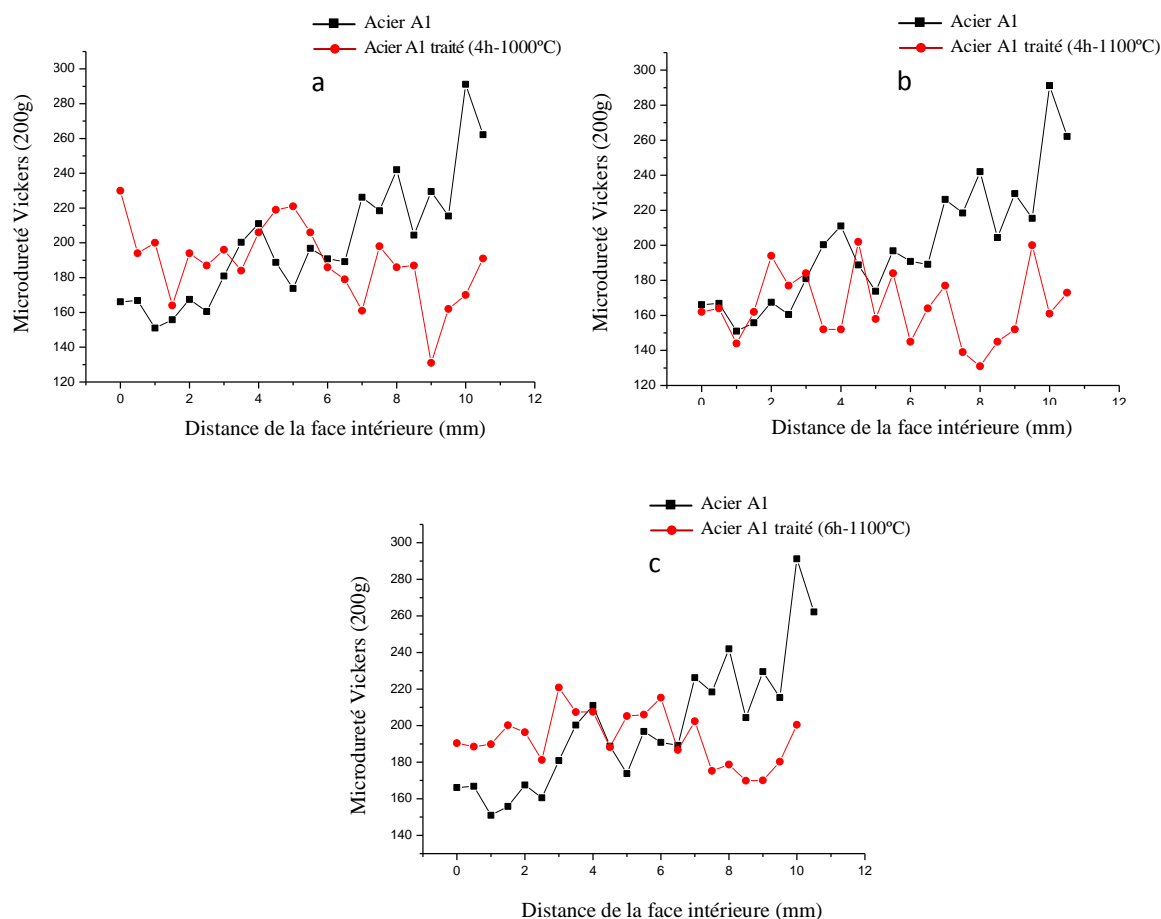


Figure III.54. Profils de dureté de l'acier A1 après traitement thermique

Les résultats de dureté de l'acier A2 avant et après traitements thermiques sont présentés sur la figure III.55. Les figures III.55a et III.55.c montrent que les traitements thermiques appliqués (maintien à 1100°C pendant 2h et 6h respectivement) n'ont pas apporté des changements importants à la dureté par rapport à l'état vieilli. Cependant, ces traitements ont minimisé la variation de la dureté entre les régions internes et externes du tube. Cela pourrait être une indication que la microstructure a subi une redistribution des éléments chimiques. Ce phénomène contribuerait à minimiser l'effet des microségrégations des éléments chimiques dans la matrice et dans les zones interdendritiques. Cela a permis à l'acier d'avoir un comportement plus homogène à travers la paroi.

La figure III. 55b révèle une augmentation des valeurs de dureté après maintien à 4h pendant 1100°C par rapport à l'état vieilli industriellement. Ceci peut s'expliquer éventuellement par l'hétérogénéité de la microstructure de l'acier moulé.

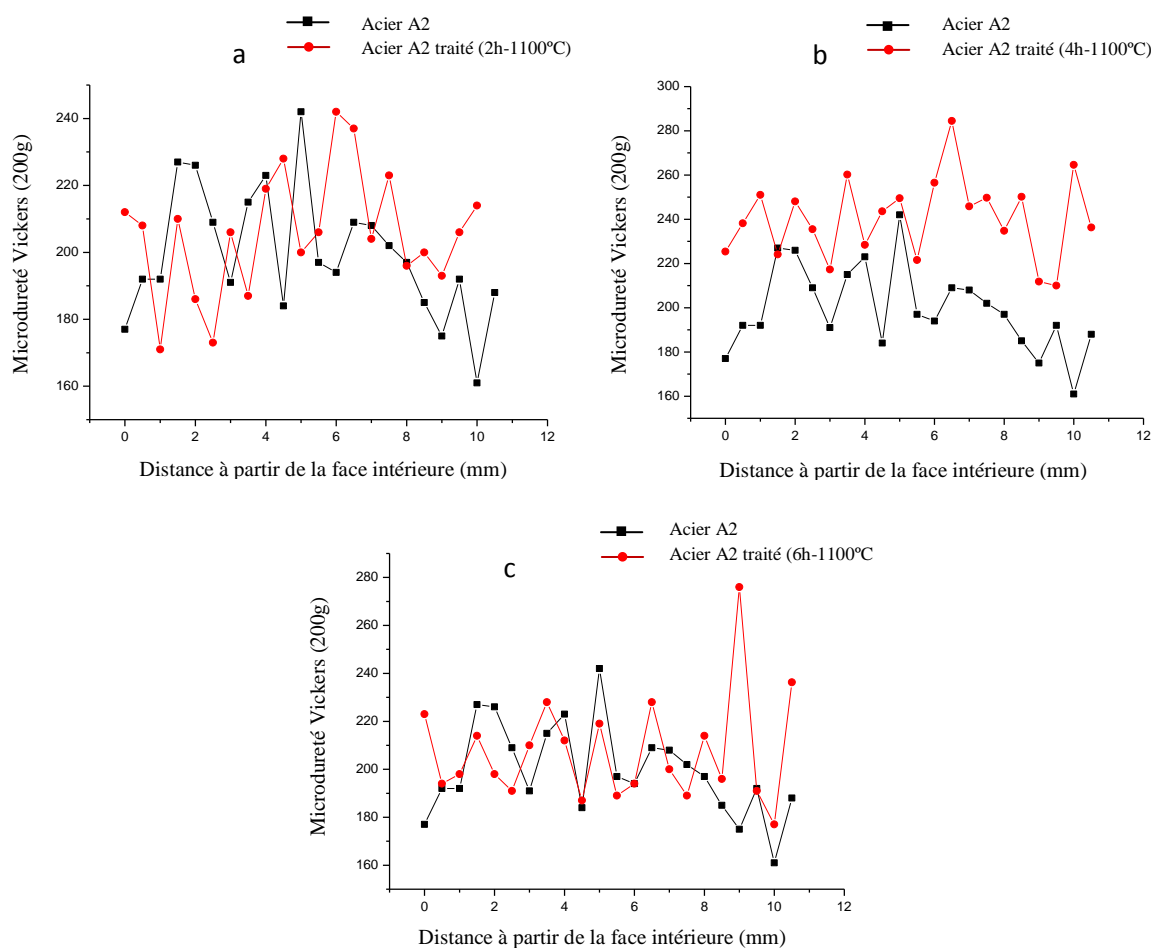


Figure III.55. Profils de dureté de l'acier A2 après traitement thermique

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'acier de type HP40 est destiné à fabriquer des tubes de reformage de gaz aux industries chimiques et pétrochimiques. Afin d'assurer à l'acier les propriétés recherchés qui sont principalement la résistance au fluage, à l'oxydation et à la carburation. L'acier HP40 a été largement amélioré d'une part, par l'ajout de nouveaux éléments d'alliages qui garantissent la stabilité de la matrice austénitique et son durcissement par la formation de carbures précipités et d'autre part, le procédé de coulée centrifuge par lequel les tubes sont élaborés afin d'assurer la formation d'une microstructure constituée de 30% de grains équiaxes le long de la paroi interne. Ceci forme un obstacle contre la propagation des fissures causé par fluage. Ces tubes sont des composants essentiels exposés à des conditions sévères pendant une longue période de service. Malgré un temps de fonctionner estimé à plus de 100.000 h (11 ans), des défaillances prématurées peuvent souvent être observées.

Notre étude a été consacrée à l'étude des causes de la fissuration à chaud de l'acier réfractaire austénitique de type HP40 employé au four 101-B de l'entreprise FERTIAL-Annaba. Pour réaliser cet objectif, nous avons sélectionné des échantillons à partir des tubes endommagés ayant différentes durées de service (5760h (~8 mois), 8640h (~1 an) et 60480h (~7 ans)).

L'analyse chimique des échantillons prélevés a montré une conformité à la spécification de l'acier de grade HP40. L'examen visuel des tubes sélectionnés a permis d'identifier principalement les types des dommages suivants :

- Déformations plastiques localisées dues au fluage des aciers A1 et A2 ;
- Dépôt de carbone observé sur la face interne de l'acier A1 ;
- Présence des morceaux de catalyseur endommagés constituant un obstacle au passage du gaz. Ceci pourrait entraîner une augmentation de la pression et de la chaleur à l'intérieur du tube conduisant par la suite à une surchauffe localisée ;
- Présence des parties fissurées et d'autres non fissurées sur le tube éclaté (A3), ce qui donne une indication de défaillance prématurée causée par une propagation de rupture brutale;
- Présence de traces de corrosion réparties sur la face interne et externe de l'acier A3 d'où des cycles d'arrêt supplémentaires pouvant être à l'origine de tels dommages.

Le fonctionnement des tubes à la température de service a entraîné des évolutions microstructurales. Les observations effectuées par microscopie optique et MEB ont mis en évidence ces évolutions. Ces changements peuvent être résumés comme suit :

- Grossissement et coalescence de précipités interdendritiques par rapport à l'état brut de coulée et suivie d'une coalescence des carbures secondaires intradendritique. Nous avons noté aussi que le degré de coalescence est plus important pour l'acier A1 comparativement aux aciers A2 et A3. Malgré une différence de temps d'exposition à une haute température de service, l'acier A1 paraît endurer une plus forte température ce qui augmenterait la vitesse de diffusion et faciliterait la coalescence des carbures même après une courte période de fonctionnement.
- Décomposition incomplète des carbures de niobium vers la phase intermétallique fragilisante G;
- Présence de cavités isolées et orientées dans les microstructures des aciers A1 et A2. Cela peut être dû à un endommagement par fluage qui pourrait être causé par une surchauffe localisée. Cette dernière est entraînée par une fragmentation de catalyseur ;
- Possibilité d'introduction du chlore dans l'acier A3 à partir du flux de gaz traversant le tube. La détérioration de la couche d'oxyde protectrice pendant le service facilite la pénétration des éléments corrosifs et entraîne par la suite une corrosion localisée le long du réseau intergranulaire des carbures de chrome et ainsi une rupture brutale peut avoir lieu dans ces conditions.

La nature des composants structuraux a été identifiée par la diffraction des rayons X. Les aciers étudiés sont constitués d'une structure à matrice entièrement austénitique, de carbures de chrome de forme Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 , de carbure de niobium NbC et de siliciure $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ (phase G). Ces phases sont formées dans tous les tubes sélectionnés dans cette étude quel que soit leurs durées de service (5760h, 8640h et 60480h).

Les profils de dureté réalisés ont permis la détermination de la variation de la dureté et des changements microstructuraux opérés à travers l'épaisseur des tubes. Ces profils de dureté ont présentés des allures différentes. L'acier A1 est constitué d'une microstructure à gros grain de forme cellulaire dans la zone interne du tube et dendritique dans les zones centrales et externes. Le profil de dureté de cet acier a montré une augmentation de la dureté de la face interne vers la phase externe. Les profils de dureté des aciers A2 et A3 ont montré des valeurs de dureté plus homogène à travers la paroi du tube par rapport à l'acier A1. La partie fissurée du tube A3 a montré des valeurs de dureté plus élevées que la partie non fissurée. Cela est dû à une plus forte coalescence des carbures causée par une différence de température.

Les résultats des essais mécaniques de traction et de résilience montrent dans l'ensemble que les aciers vieillis ont subi une chute des propriétés mécaniques que ce soit après une

courte ou une longue période de fonctionnement par apport à l'acier brut de coulée. L'analyse des faciès de rupture des éprouvettes après les essais de traction et de résilience par microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré un mode de rupture mixte avec un comportement fragile prédominant.

Les effets des traitements thermiques d'hypertrempe sur les aciers vieillis ont montré :

- ✓ Le traitement de l'acier A1 à 1000°C pendant 4h de maintien a sensiblement diminué la densité de carbures intradendritiques de Cr_{23}C_6 .
- ✓ Le traitement à 1100°C pendant 2h, 4h et 6h de maintien ont favorisé clairement un affinement des carbures primaires aux espaces intergranulaires et une diminution de la densité de carbures secondaires. Ces changements microstructuraux sont influencés par la température et non par la durée de maintien. Les microanalyses X par EDS et les analyses par diffraction des rayons X ont révélé une décomposition de la phase G et la formation de carbure riche en chrome et une reformation de carbure riche en niobium dans les régions précédemment occupée par cette phase. On note aussi qu'un nouveau intermétallique de stéchiométrie $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ dans l'acier A1 est formé pendant 4h de maintien.
- ✓ Les traitements thermiques appliqués ont visiblement homogénéisés la dureté à travers la paroi du tube.

Le fonctionnement des tubes en acier HP40 dans de sévères conditions a entraîné une forte diminution de la durée de vie de ces derniers. A cet effet, Nous suggérons des mesures préventives permettant d'éviter de nombreux problèmes, parmi lesquels :

- ✓ Vérification de l'état du catalyseur et son remplacement dans le cas d'un endommagement ;
- ✓ Réduire les cycles d'arrêts supplémentaires;
- ✓ Vérification des teneurs d'impuretés inacceptables comme le chlore dans le flux de gaz.

En perspectives, des essais de fluage devront nécessairement être réalisés afin d'évaluer l'impact des changements microstructuraux produits par les traitements thermiques appliqués, en particulier la dissolution de la phase intermétallique G.

***REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES***

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. CW. Briggs, Steel casting handbook. Steel Founder's Society of America, (1970).
2. American Petroleum Institute, Calculation of heater-tube thickness in petroleum refineries: AIP recommended practice 530, 3rd edition, Washington (DC), (1988).
3. JH. Lee, WJ. Yang, WD. Yoo, KS. Cho, Microstructural and mechanical property changes in HK40 reformer tubes after long terme use, Engineering Failure Analysis, 16(6) (2009) 1883-1888.
4. KS. Guan, H. Xu, ZW. Wang, Quantitative study of creep cavity area of HP40 furnace tubes, Nuclear Engineering and Design, 235(14) (2005) 1447-1456.
5. M. Whittaker, B. Wilshire, J. Brear, Creep fracture of the centrifugally-cast superaustenitic steels, HK40 and HP40, Materials Science and Engineering, A (580) (2013) 391-396.
6. N. Roy , A. Raj , B. N. Roy and A. K. Ray, Creep deformation and damage evaluation of service exposed reformer tube, The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science, 54 (2) (2015) 205-222.
7. C. J. Liu, Y. Chen, Variations of the microstructure and mechanical properties of HP40Nb hydrogen reformer tube with time at elevated temperature, Materials and Design, 32 (2011) 2507-2512.
8. M. Rouby, Les aciers inoxydables réfractaires, Traitement thermique, 139 (1979).
9. J. Hochmann, Aciers et alliages réfractaires, Technique de l'ingénieur, Traité M325.
10. Laurence Delwasse, Les alliages réfractaires pour fours de traitement thermique, Les ouvrages du Cetim, 2^{ème} édition 3-27.
11. M. M. Decroix et Hily, Les aciers réfractaires jusqu'à 1200°C-Application à la cimenterie, Aciers spéciaux 15 (1971) 12-26.
12. R. Neyret, Aciers et alliages réfractaires principes commandant leur emploi, Chimie et industries, 84(6) (1960) 879-890.
13. P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, Les aciers inoxydables, Edition de physique, France, (1990) 567.
14. A. De Sy, J. Vidis, Traité de métallurgie structurale, deuxième édition, (1968) 947-415.
15. A. Desestret, J. Charles, Aciers inoxydables austénite-ferritiques, Les aciers inoxydables, Editions de physique (1990).

16. Saida Bouyegh, Contribution à la modélisation des mécanismes de fluage-corrosion à haute température. Cas des superalliages à base de nickel riche en cobalt, Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba (2010).
17. B. Amram, G. Chatillon, Y. Chirol, et al, Rapport- Dimensionnement d'une chambre de combustion.
18. Joseph R. Davis, ASM Specialty Handbook, Heat resistant materials (1997) 200.
19. ASM international handbook, Properties and selection: Irons, Steels, and High-performance alloys, Chapter stainless Steels (1990) 1410.
20. Soo Woo Nam, Assessment of damage and life prediction of austenitic stainless steel under high temperature creep fatigue interaction condition, Materials Science and Engineering , 322(2) (2002) 64-72.
21. E. Guglielmino, R. Pino, C. Servetto, A. Sili, CHAPTER 4: Creep damage of high alloyed reformer tubes, Handbook of Materials Failure Analysis With Case Studies from the Chemicals, Concrete, and Power Industries, (2016) 69-91.
22. S.A. Jenabali Jahroumi, M. Naghikhani, Failure analysis of HP40-Nb modified primary reformer tube of ammonia plant, Iranian Journal of Science and Technology, Transaction B, 28(B2) (2004) 269-271.
23. H. Cunha Furtado, I. Le May, High temperature degradation in power plants and refineries, Materials Research, 7(1) (2004) 103-110.
24. V. Mertinger, M Benke, G Kiss, F Réti, Degradation of a corrosion and heat resistant steel pipe, Engineering Failure Analysis, 29 (2013) 38-44.
25. M. Attarian, A. Karimi Taheri, S. Jalilvand, A. Habibi, Microstructural and failure analysis of welded primary reformer furnace tube made of HP40 microalloyed heat resistant steel, Engineering Failure Analysis 68 (2016) 32-51.
26. IAEA-TECDOC-1236, Design and evaluation of heat utilization systems for the high temperature engineering test reactor, International atomic energy agency (IAEA), August (2001) 4.
27. G. D. Barbabela, Estabilidade estrutural de aços resistentes ao calor do tipo HP com adição de nióbio, Thèse de doctorat (1990).
28. H. Wen-Tai, R. W. K. Hoeycombe, Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels : Part I HK40 as-cast and after creep between 750 and 1000°C, Materials Science and Technology, 1 (1985) 385-389.
29. J. R. Davis, Heat-resistant materials, ASM Specialty Handbook, ASM International: Materials park, Ohio (1997).

-
30. J. Jones, J. Huber, Improved reformer furnace efficiency (An update on reformer tube metallurgy) in IMIOF97, San Diego: ICI Katalco (1997).
 31. A.A. Kaya, Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing / carburizing environment (II. Carburization and carbide transformations), *Materials Characterization*, 49 (2002) 23-34.
 32. R. Kirchheiner, P. Wolpert, Niobium in centrifugally cast tubes for petrochemical applications in proceedings of the International Symposium Niobium (2001) Orlando, USA.
 33. G. D. Barbabela, L. H. de Almeida, T. L. da Silveira, I. Le May, Role of Nb in modifying the microstructure of heat-resistant cast HP steel, *Materials Characterization*, 26(3) (1991) 193-197.
 34. G. D. Barbabela, L. H. de Almeida, T. L. da Silveira, I. Le May, Phase characterization in two centrifugally cast HK stainless steel tubes, *Materials Characterization*, 26(1) (1991) 1-7.
 35. H. Wen-Tai, R. W. K. Honeycombe, Structure of centrifugally cast austenitic stainless steels: Part 2 Effects of Nb, Ti and Zr, *Materials Science and Technology*, 1 (1985) 390-397.
 36. T. Sourmail, Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels, *Materials Science and Technology*, 17 (2001) 1-14.
 37. T. Shinoda, M. B. Zaghoul, Y. Kondo, R. Tanaka, The effect of single and compined additions of Ti and Nb on the structure and strength of the centrifugally cast HK40 steel, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 18 (1978) 139-148.
 38. Robin Guiz, Influence d'additions de titane/tungstène et de vanadium sur la précipitation de carbures secondaires au sein d'alliages modèles de type HP, Thèse de doctorat, Université de Lyon (2016).
 39. L. H. de Almeida, A. F. Ribeiro, I. Le May, Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes, *Materials Characterization*, 49 (2003) 219-229.
 40. www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=centrifugal_casting
 41. TL. da Silveira, I. Le May, Reformer Furnaces: Materials, damage mechanisms, and assessment, *The Arabian Journal of Science and Engineering*, 31 (2C) (2006) 99-119.
 42. M. J. Noronha, F.C. Nunes, L. H. de Almeida, Microstructural characterization of HP cast stainless steel with yttrium additions, *Acta Microscopia*, 12 Supplement C (2003) 231-232.
 43. B. Piekarski, Improving the resistance to carburizing of creep-resistant castings, *Archives of Foundry Engineering*, 8(4) (2008) 181-184.

-
44. Verein Deutscher, Eissen Hultenleute, Les aciers inoxydables, propriétés-mise en œuvre-emploi-norme, (1980) 123.
 45. L. Cipolla, H. K. Danielsen, D. Venditti, P. E. Di Nunzio, J. Hald, M. A. J. Somers, Conversion of MX nitrides to Z-phase in martensitic 12% Cr steels, *Acta Materialia*, 58 (2010) 669-679.
 46. H. K. Danielsen, J. Hald, A Thermodynamique model of the Z-phase Cr(V,Nb)N, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31 (2007) 505-514.
 47. F. Abe, H. Okada, S. Wanikawa, M. Tabuchi, T. Itagaki, K. Kimura, K. Yarmaguchi, M. Igarashi, Guiding principles for development of advanced ferritic steels for 650°C USC boilers, *Proc. 7th Liege Conf. On Materials for advanced power engineering*, Liège Belgium (2002) 1397-1406.
 48. A. Gustafon, Coarsening of TiC in austenitic stainless steel-experiments and simulation in comparison, *Materials Science and Engineering*, A287 (2000) 52-58.
 49. A. R. Andrade, C. Bolfarini, L.A.M. Ferreira, C D Souza Filho, L. H. C. Bonazzi, Titanium micro addition in a centrifugally cast HPNb alloy : High temperature mechanical properties, *Materials Science and Engineering*, A636 (2015) 48-52.
 50. G F Vander Voort, *ASM Handbook: Metallography and Microstructures*, V. 9, 834.
 51. K. Miyata, Y. Sawaragi, Effect of Mo and W on the phase stability of precipitates in low Cr heat resistant steels, *ISIJ International*, 41 (2001) 281-289.
 52. Landolt-Bornstein, Creep properties of heat resistant steels and superalloys group VIII, *Advanced Materials Technologies*, 2B (1990) 260-264.
 53. S. Caminada, G. Cumino, L. Cipolla, A. Gianfrancesco, Y. Minami, T. Ono, Creep properties and microstructural evolution of austenitic TEMPALLOY Steels, *Creep and Fracture in High temperature Components*, 2nd ECCC Creep Conf., Destech. Publications, (2009) 539-550.
 54. A. F. Padilha, P. R. Rios, Decomposition of austenite in austenitic stainless steels, *ISIJ International*, The Iron and steel Institute, Tokyo, 42 (2001) 325-330.
 55. B. Weiss, R. Stikler, Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *Metal Trans*, 3A (1972) 851-866.
 56. K. Miyata, M. Igarashi, Y. Sawaragi, Effect of trace elements on creep properties of 0,06C-2,25Cr-1,6W-0,1Mo-0,25V-0,05Nb steel, *ISIJ International*, 39 (1999) 947-954.
 57. S. Inthidech, Y. Matsubara, Effect of alloying elements on variation of micro-hardness during heat treatment of hypereutectic high chromium cast iron, *Materials Transactions*, 49(10) (2008) 2322-2330.

-
58. G. S. Brady, Henry R. Clauser, A. John Vaccari, Material handbook, Materials, Their Properties and uses, 5th edition, Mcgraw-hill Handbooks.
 59. A. Marcelin, Le frottement et l'usure dans le cadre de la physique des surfaces, *Journal of Physics Applied Physics*, 12 (S8) (1951) 1-16.
 60. B. Piekarski, Effect of Nb and Ti additions on microstructure and identification of precipitates in stabilized Ni-Cr cast austenitic steels, *Materials Characterization*, 47 (2001) 181-186.
 61. F. C. Nunes, L. H. de Almeida, J. Dille, J.-L. Delplancke, I. Le May, Microstructural changes caused by yttrium addition to NbTi-modified centrifugally cast HP-type stainless steels, *Materials Characterization*, 58 (2007) 132-142.
 62. Q. Z. Chen, C. W. Thomas, D. M. Knowles, Characterisation of 20Cr32Ni1Nb alloys in as-cast and Ex-service conditions by SEM, TEM and EDX, *Materials Science and Engineering A*, 374 (2004) 398-408.
 63. K. Buchanan, M. Kral, Crystallography and Morphology of niobium carbide in as-cast HP-niobium reformer tubes, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43(6) (2012) 1-10.
 64. G. D. de Almeida Soares, L. H. de Almeida, T. L. da Silveira, Niobium additions in HP Heat-resistant cast stainless steels, *Materials Characterization*, 29 (1992) 387-396.
 65. B. Piekarski, The influence of Nb, Ti and Si additions on the liquidus and solidus temperature and primary microstructures refinement in 0,3C-30Ni-18Cr cast steel, *Materials Characterization*, 61 (2010) 899-906.
 66. R. Dehmlaei, M. Shamanian, A. Kermanpur, Microstructural changes and mechanical properties of Incoloy 800 After 15 years service, *Materials Characterization*, 60 (2009) 246-250.
 67. A. F. Padilha, L. C. Guedes, Aços inoxidáveis austeníticos, microestruturas e propriedades : Precipitação de carbonetos, Hemus Editora, São Paulo, (1994) 79-94.
 68. V. Vodarek, Morphology and orientation relationship of Z-phase in austenitic, *Scripta Metal Mater*, 25 (1991) 549-552.
 69. Sassolas Hervé, Traitements thermiques des aciers inoxydables, Guide de choix, Techniques de L'ingénieur, *Traité Matériaux Métalliques*, MD1 dossier M1160-M1155 (1997).
 70. Ghobbon Lothongkum, Natthasit Thaweepornkhasemsukh, Panyawat Wangyao, The effect of long-term thermal exposure at elevated temperatures on microstructures and mechanical properties in centrifugally casted iron-base alloy, *Journal of Metals and Minerals*, 16(2) (2006) 25-31.

-
71. S. Shi, J. C. Lippold, Microstructure evolution during service exposure of two cast, heat-resisting stainless steels HP-Nb modified and 20-32Nb, *Materials Characterization*, 59 (2008) 1029-1040.
 72. M. Mostafaei, M. Shamanian, H. Purmohamed, M. Amini, A. Saatchi, Microstructural degradation of two cast heat resistant reformer tubes after long term service exposure, *Engineering Failure Analysis*, 18(1) (2011) 164-171.
 73. Guy David, *Les aciers inoxydables-mise en œuvre-emploi-norme*, (1990) 17-22.
 74. J. Labanouski, Evaluation of reformer tubes degradation after long term operation, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 43(1) (2010) 244-251.
 75. Kaishu Guan, Qiangqi Wang, Analysis of failed electron beam welds in ethylene cracking tubes, *Engineering Failure Analysis*, 18 (2011) 1366-74.
 76. LOTIS Examination of primary reformer unit 101-B, Quest Integrity Group Technical Report, No. A-2, Fertial Spa Annaba, Algeria, (2010).
 77. F. R. N. Nabaro, Creep in commercially pure metals, *Acta Materialia*, 54(2) (2006) 263-295.
 78. H. Riedel, *Fracture at high temperatures*, Springer, (1987).
 79. I. Le May, T. L. da Silveira, C. H. Vianna, Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 66 (1996), 233-241.
 80. B. Neubauer, V. Wedel, Rest life estimation of creeping components by means of replica, in *ASME International Conference on Advances in life prediction methods*, eds. D. A. Woodford and J. R. Whitehead. New York, NY: ASME, (1983) 353-356.
 81. Bathias et Bailon, *La fatigue des matériaux et des structures*, (1997).
 82. Anne Le pecheur, *Fatigue thermique d'un acier inoxydable austénitique : influence de l'état de surface par une approche multi-échelles*, Thèse de doctorat, Ecole centrale des arts et manufactures Paris, (2008).
 83. Rostrup-Nielsen J. R, *Catalyc steam reforming*, Springer-Verlag, (1985).
 84. D. J. Li, Y. GAO, J. Tan, F. C. Wang, J. S. Zhang, Effect of σ -Phase on the creep properties of Cr25Ni20 stainless steel, *Scripta metallurgica*, 23 (1989) 1319.
 85. S. J. Zhu, P. E. Li, J. Zhao, Z. B. Cao, The effect of prior aging on the creep crack growth behaviour of austenitic HK40 steel, *Materials Science and Engineering*, A114 (1989) 7-12.
 86. S. J. Zhu, D. J. Li, Y. Wang, W. Q. Trian, S. G. Xu, F. G. Wang, *Materials Science and Technology*, 6 (1990) 1-193.

-
87. R. Kew, History of tube failures in a large top-fired reformer in IMTOF, 97 (1997).
 88. N. Biliardouh, Précipitation de la phase sigma et des carbures $M_{23}C_6$ dans les alliages Fe-Cr-Ni, Thèse de doctorat d'état, Université d'Annaba, (2005).
 89. D. Adenis, P. Blanchard, Fragilisation des métaux et alliages, Edition (1963) 105.
 90. J. Donald, J. Tillack, E. Guthrie, Wrought and cast heat –resistant stainless steels and nickel alloys for the refining and petrochemical industries, Nickel development Institute, (1988).
 91. Nestor Perez, Electrochemistry and corrosion science, chapter 7: Electrometallurgy, Kluwer Academic Publishers Boston, (2004) 238.
 92. L. C. F. Canale, R. A. Mesdita, G. E. Totten, Failure analysis of heat treated steel components, ASM International, (2008) 28.
 93. S. Simonetti, C. Pistonesi, G. Brizuela, A. Juan, the Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 1240.
 94. W. H. Johnson, Cathodic adsorption of hydrogen, proceedings of the Royal Society, 23 168-173.
 95. C. Zappfe et C.T. Sims, Hydrogen embrittlement, internal stress and defects in steel, Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 145 (1941) 225-71.
 96. N.J, Petch, The lowering of fracture stress due to surface H adsorption. Philosophical Magazine, 1 8^e série (1966) 331-337.
 97. R. P, Messmer, C. L, Briant, The role of chemical bonding in grain boundary embrittlement, Acta Metallurgica, 30 (1982) 457-67.
 98. J. Chène, A. M. Brasse, Interaction hydrogen-métal. Corrosion sous contrainte-Phénoménologie et mécanismes, Les éditions de physique, (1992) 159-210.
 99. T. Yamazaki, T. T. Ikeshoji, A. Suzumura, T. Naito, Effect of oxide film on the reduction of hydrogen permeation rate in stainless steel, JSME International Journal, A49(1) (2006) 58-62.
 100. Bellahcene Tassasit, Etude de la nocivité des défauts dans les canalisations sous environnement hydrogène, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri.
 101. P. Shewmon, Y. H. Xue, Metallurgical Transactions, 22A (1991) 2703.
 102. P. Shewmon, P. Anderson, Void nucleation and cracking at grain boundaries, Acta Materiala, 46(14) (1998) 4861-4872.
 103. A. F. Ribeiro, L. H. de Almeida, D. S. dos Santos, D. Fruchart, G. S. Bobrovnitchi, Microstructural modifications induced by hydrogen in a heat resistant steel type HP-45 with Nb and Ti additions, Journal of Alloys and Compounds, (2003) 693-696.

-
104. P. L. Andresen, Perspective and direction of stress corrosion cracking in hot water, The 10th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-water Reactors. Lake Tahoe, Nevada: TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), paper 004v (2001).
105. R. W. Staehle, Engineering with advanced and new materials, *Materials Science and Engineering*, 198(1-2) (1995) 245-256.
106. R. W. Staehle, Introduction to initiation, Work shop on detection, avoidance, mechanisms, modeling, and prediction of SCC initiation in water-cooled nuclear reactor plants, France (2008).
107. K. Sieradzki, R.C. Newman, Brittle behaviour of ductile metals during stress corrosion cracking, *Philosophical Magazine A* 51 (1985) 95.
108. D.A. Jones, Localized surface plasticity during stress corrosion cracking, *Corrosion Science*, 52 (1996) 356-362.
109. G. Ilevbare, F. Cattant, Scc of stainless steels under PWR service conditions, International Symposium of Fontevraud 7, Avignon, France, paper O05-A115-T03, (2010) 12.
110. A. Kumar Ray, S. Kumar, G. Krishna, M. Gunjan, B. Goswami, S. Chandra Bose, Microstructural studies remnant life assessment of eleven years service exposed reformer tube, *Materials Science and Engineering*, A529 (2011) 102-112.
111. J. Swaminathana, R. Singh, M. Kumar Gunjan, I. Chattoraj, Failure analysis of air pre-heater tubes of a petrochemicals plant, *Engineering Failure Analysis* 16 (2009) 2371-2381.
112. Alok Pratap sikh Chauhan, Coke resistant coating technology for applications in Ethylene pyrolysis heaters, Doctor of philosophy in Materials Science and engineering, stony Brook University, (2007).
113. A. Alvino, D. Lega, F. G. V. Mazzocchi, A. Rinaldi, Damage characterization in two reformer heater tubes after nearly 10 years of service at different operative and maintenance conditions, *Engineering Failure Analysis*, 17(2010) 1526-1541.
114. D. NQquab, N.Xu, D. Monceau, D. J. Yong, Subsurface microstructural changes in a cast heat resistant alloy caused by high temperature corrosion, *corrosion science*, 52(1) (2010) 255-262.
115. S. Borjali, S. R. Allahkaram, H. Khosravi, Effect of working temperature and carbon diffusion on the microstructure of high pressure heat-resistant stainless steel tubes used in pyrolysis furnaces during service condition, *Materials and Design* 34 (2012) 65-73.
116. Al. Ul-Hamid, H. M. Tawancy, S. S. Al-Jaroudi, A. I. Mohamed, N. M. Abbas, Carburization of Fe-Ni-Cr alloys at high temperatures, *Material Science-Pland*, 24(2/1) (2006).

117. Azmi AbdulWahab and K.V. Milo, 3D analysis of creep voids in hydrogen reformer tubes, *Materials Science and Engineering, A* 412 (2005) 222-229.
118. X. Guo, X. Jia, J. Gong, L. Geng, J. Tang, Y. Jiang, Y. Ni, X. Yang, Effect of long-term aging on microstructural stabilization and mechanical properties of 20Cr32Ni1Nb steel. *Materials Science and Engineering A* 690 (2017) 62-70.
119. M. H. Sosa Lissarrague, S. Limandri, F. Prado, A. C. Picasso, Study of the Microstructural Evolution in a 35Ni-25Cr-Nb Heat-Resistant Alloy by Dilatometry and Electron Microscopy, *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 3 (2018).
120. Tensile test report (at room temperature), Schmidt-Clemens Spain JOB NO 35085.
121. Renato Affonso de Lima, Caracterização de trinca em tubo de aço inoxidável HP fundido por centrifugação após surto de temperatura em forno de reforma a vapor, memória de engenharia, Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2016).
122. E.A. Kenik, P.J. Maziasz, R.W. Swindeman, J. Cervenka, D. May, Structure and phase stability in a cast modified-HP austenite after long-term ageing, *Scripta Materialia* 49 (2003) 117-122.