

## OPTIMISATION DE LA DUREE DE VIE DES ELEMENTS REFRACTAIRES DANS UN FOUR DE TRAITEMENT THERMIQUE

A. Fleurentin<sup>a</sup>, PF. Cardey<sup>a</sup>, H. Buscaill<sup>b</sup>, C. Issartel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> (CETIM, 52 avenue Félix Louat, BP 80067, 60304 Senlis Cedex, [alexandre.fleurentin@cetim.fr](mailto:alexandre.fleurentin@cetim.fr) )

<sup>b</sup> (LVEEM, 8 rue J.B. Fabre, BP 219, 43006 Le Puy en Velay, [buscaill@iut.u-clermont1.fr](mailto:buscaill@iut.u-clermont1.fr))

---

### **RESUME:**

*Le CETIM a lancé une étude sur la durée de vie d'éléments réfractaires utilisés dans les fours de traitements thermiques (tapis, sols et moufles). L'objectif était double : savoir si la durée de vie des réfractaires a diminué depuis les 10 dernières années, et fournir des pistes pour améliorer ce critère. A partir d'une enquête terrain auprès d'une vingtaine de sociétés, suivi de plusieurs analyses de défaillance, nous avons pu montrer que la durée de vie des éléments, qui pouvait varier du simple au triple, n'était pas liée à la dégradation de la qualité des matières premières mais plutôt à la façon dont le four était piloté et entretenu. En dehors des problèmes mécaniques liés à l'installation des éléments, la principale cause d'endommagement est attribuée à la carburation. Nous avons donc étudié l'impact de la pré oxydation sur ce phénomène.*

### **Remerciements :**

*Nous tenons à remercier les sociétés qui nous ont accueillis et qui ont accepté de participer à cette étude sur la durée de vie des équipements réfractaires utilisés dans les fours de traitements thermiques. (A2T, GFD, METATHERM, TEXTRON, TRAITEMENTS THERMIQUES MARQUET, LISI AUTOMOTIVE, THERMI LYON, RIVEX, BODYCOTE, ARAYMOND, FAURECIA, BOLLHOFF, RD TECHNOLOGIES, GANTOIS, UGITECH.)*

**MOTS-CLES :** *réfractaires, aciers inoxydables, carburation, pré oxydation, durée de vie.*

---

## I. Introduction

Depuis 5 ans, le CETIM réalise une étude sur la durée de vie des aciers réfractaires utilisés dans les fours de traitements thermiques.

Pour cadrer le sujet, nous avons décidé de nous concentrer sur les fours à tapis (Cf. Figure 1) et d'étudier plus particulièrement 3 éléments réfractaires « sensibles » : les tapis, les soles et les moufles.

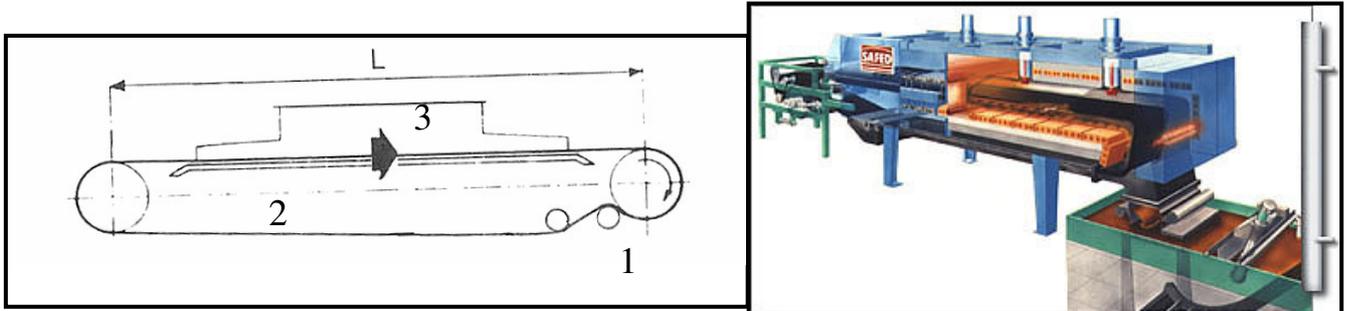


Figure 1 : Localisation des éléments étudiés dans un four à tapis  
1 : le tapis / 2 : la sole / 3 : le moufle

L'objectif est double :

- savoir si la durée de vie des réfractaires listés a diminué pour l'ensemble de la profession depuis les 10 dernières années,
- et fournir des pistes pour améliorer la durée de vie des produits, après avoir défini les principales causes d'endommagement.

Dans un premier temps, nous allons présenter une enquête de terrain réalisée auprès d'utilisateurs de fours à tapis et des constructeurs afin d'étudier la durée de vie des tapis, des soles, des moufles pour les fours à tapis. Cette étape nous permettra de répondre au 1<sup>er</sup> objectif que nous nous sommes fixés.

Dans un second temps, nous décrirons l'endommagement type d'un tapis utilisé dans un four de traitement thermique en atmosphère carburante, afin de comprendre l'impact de la carburation sur la structure de l'alliage réfractaire.

Puis dans un troisième temps, nous vous proposerons d'étudier l'impact d'une pré oxydation sur un alliage 330Cb avec et sans niobium sur la résistance à la carburation.

## II. La qualité des aciers réfractaires s'est-elle dégradée depuis 10 ans ?

### **II.1. Bref rappel de métallurgie :**

Il est important de rappeler que bien connaître l'environnement dans lequel évolue une pièce, est une garantie supplémentaire pour un choix de matériau optimisé.

Les éléments tels que les soles, les moufles, les tapis sont fortement sollicités au cours de leur vie par divers « facteurs » tels que les atmosphères de travail, les sollicitations mécaniques et les températures de travail. Pour cela, les organes de four doivent être impérativement des réfractaires qui, comme la définition nous l'indique, signifie une résistance améliorée à la température d'un point de vue mécanique et chimique.

D'un point de vue mécanique, outre la diminution des caractéristiques mécaniques avec l'augmentation de la température, il est important de prendre en compte le fluage, la fatigue thermique, la fragilisation à chaud et à la température ambiante (précipitations phase sigma\*, phase de Laves\*\* et carbures aux joints de grains).

D'un point de vue chimique, même lorsqu'un alliage métallique réfractaire est choisi pour sa tenue mécanique à chaud (fluage,...), l'ambiance chauffée est un milieu très généralement corrosif (air, gaz de combustion, agents carburants ou nitrurants, etc...). Globalement, un milieu, quel qu'il soit, porté à hautes températures, se caractérise par son agressivité chimique qui se combine aux effets thermiques.

Pour rappel :

\* Formation de phase sigma  
 - Entre 500 et 900 °C pour certains aciers à teneur élevée en chrome (supérieure à 18 à 20%) ; de type FeCr, FeNiCr elle est notamment à craindre dans les aciers austénitiques et ferritique surtout en présence de teneurs élevées en chrome, et aussi en présence de silicium, molybdène, titane. Elle se forme en général lentement ;

\*\* Formation de phase de Laves  
 - Constituée d'une précipitation intergranulaire de plaquettes d'un composé de type Fe<sub>2</sub>Mo, elle se produit lors d'un maintien prolongé entre 700 et 930 °C d'alliages contenant du fer et du molybdène.

Compte tenu de l'ensemble des critères préalablement listés, l'alliage X10NiCrSiNb35-22 (330Cb) est extrêmement utilisé pour la fabrication des soles et des tapis.

% massique	Nuance X10NiCrSiNb35-22 suivant NF EN 10095
Carbone	< 0,15
<b>Manganèse</b>	<2,00
<b>Silicium</b>	1 - 2
Soufre	< 0,015
Phosphore	<0,030
<b>Nickel</b>	33,00 – 37,00
<b>Chrome</b>	20,00 – 23,00
Molybdène	-
Cuivre	-
<b>Niobium</b>	1,00 – 1,50
Bore	-
Azote	< 0,11
<b>Fer</b>	Base

Tableau 1 : Composition chimique du 330Cb selon la norme NF EN 10095.

## II.2. Présentation de l'enquête :

**Le questionnaire** a été échafaudé selon 3 axes indissociables lorsque l'on veut parler d'optimisation de procédés de production (Méthode P.P.U.) :

- Produit => la caractérisation des éléments réfractaires,
- Procédé => la description des installations,
- Utilisation => le pilotage de la ligne de production.

En effet, nous partons du principe que prendre en compte uniquement les caractéristiques des aciers réfractaires ne nous permet pas de répondre correctement aux objectifs fixés dans le cadre de cette étude. C'est pour cette raison, que de nombreuses questions ont été posées concernant les procédés utilisés et les conditions d'exploitation.

Pour résumer, les questions concernant les produits (le tapis, la sole, le moufle) portent sur :

- leur durée de vie (hors problèmes mécaniques) et leur évolution dans le temps,
- la caractérisation des éléments (matière, fournisseur, géométrie, ...)
- et la description des principaux modes d'endommagement observés.

Pour la partie liée aux procédés de traitement thermique, nous nous sommes intéressés :

- à l'année d'acquisition du four,
- aux préconisations d'utilisation des fournisseurs (température et charges maxi),
- à l'aspect dimensionnel,
- à la nature des pièces traitées (forme, masse, matière),
- au type de chauffage,
- et aux moyens de contrôle de l'atmosphère.

En ce qui concerne le pilotage de la ligne de production, nous avons défini :

- le type de chargement (vrac, empilement, ...),
- le moyen de dégraissage et de rinçage utilisés,
- la cinétique de montée en température et la température à laquelle est injecté l'azote,
- les paramètres utilisés T °C, temps, potentiel carbone...,
- la nature des gaz injectés (rapport azote méthanol, débits, ...),
- la nature du fluide de trempe,
- la fréquence et la durée du brûlage de suie,
- la nature de la pâte de protection,
- la description de la production (VSD, nombre de changements de campagne, taux de chargement ...).

**L'enquête** a été réalisée sur le terrain auprès d'une vingtaine d'entreprises disposants de fours à tapis. Cela nous a permis d'étudier une trentaine de fours à tapis tissés ou à plaquettes.

### II.3. Résultats de l'enquête

Le tableau 2, ci-dessous, résume les écarts de durée de vie d'une entreprise à l'autre.

Produits	Durée de vie Mini / Maxi	Ratio
Tapis tissés	4 à 36 mois	Facteur 9
Moufles	12 à 36 mois	Facteur 3
Moufles	12 à 24 mois	Facteur 2
Soles	12 à plus de 36 mois	Facteur 3

Tableau 2 : Synthèse des durées de vie par produits

A la lecture de ces résultats, on s'aperçoit qu'il existe des écarts importants entre les différentes sociétés au niveau de la durée de vie de leurs réfractaires.

On peut également ajouter que les sociétés « best in class » (BIC) obtiennent les meilleurs résultats aussi bien pour les soles que pour les tapis ou les moufles.

Seulement 33% des personnes sondées estiment que la durée de vie de leurs matériaux réfractaires s'est dégradée.

Après l'analyse des résultats et la description des principales causes d'endommagement, nous avons pu isoler les principaux paramètres pour lesquels il est indispensable de se poser des questions en vue d'une amélioration de la durée de vie des réfractaires. Il s'agit de :

- le suivi des spécifications du constructeur du four et fabricant du tapis (exemple : masse embarquée par unité de longueur et de temps, ainsi que la température de travail, ...),
- la propreté des pièces,
- la fréquence, la durée et la température du brûlage de suies,
- le cycle de montée en température du four au cours d'un démarrage série,
- la température du four à partir de laquelle on commence à injecter de l'azote lors d'un démarrage en production.
- la nature du fluide de trempe (huile ou bain de sels) et le réglage des gicleurs du bac de trempe (afin d'éviter les remontés de fumées dans l'enceinte du four),
- la mise en place des éléments (exemple : réglages tapis) et le choix des éléments réfractaires,
- la conception du four (géométrie, système convectif), ...,
- la nature des gaz injectés et les conditions de leur craquage.

**III. Description de la principale cause d'endommagement observée : la carburation.**

Compte tenu de la durée de vie, assez faible, rencontrée sur les tapis tissés en 330Cb, nous présenterons uniquement dans cet article l'endommagement principal rencontré sur ce produit.



Figure 2 : Exemple d'endommagements mécaniques et chimiques de tapis

La dégradation de ce tapis se traduit par une usure et une perforation de la maille de certaines spires alors que la spire voisine ne présente pas de dégradation, au bout de 6 à 24 mois.

	Echantillon Tapis usé	Echantillon Tapis neuf	Nuance X10NiCrSiNb35- 22 Suivant NF EN 10095
Carbone %	<b>1,027</b>	0,056	≤ 0,15
Manganèse %	1,09	0,71	≤ 2,00
Silicium %	1,65	1,71	1,00 à 2,00
Soufre %	<b>0,164</b>	0,003	≤ 0,015
Phosphore %	0,019	0,020	≤ 0,030
Nickel %	33,78	33,85	33,00 à 37,00
Chrome %	<b>14,23</b>	20,96	20,00 à 23,00
Molybdène %	0,020	0,068	
Cuivre %	0,059	0,024	
Niobium %	<b>≤ 0,05</b>	1,09	1,00 à 1,50

Tableau 3 : Compositions chimiques d'un fil neuf et d'un usager.



Figure 3 : Différence de morphologie entre un fil usée et un neuf.

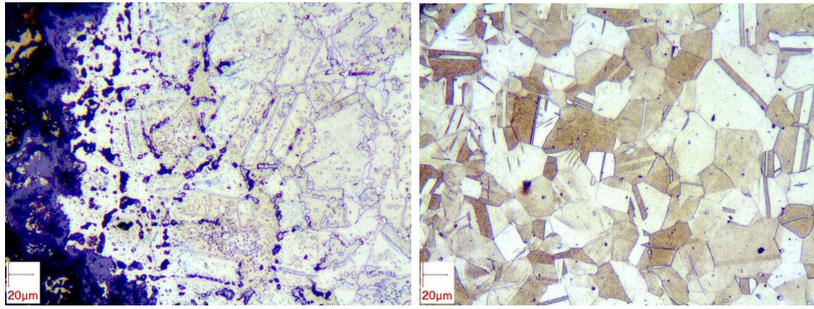


Figure 4 : Différence de structures entre un fil usagé et un neuf.

Tous les tapis présentent une même origine à leur défaillance :

- Une réduction du diamètre des fils par oxydation catastrophique (Cf. Figure 3)
- Une fragilisation des fils par surcarburation (Cf. Figure 2)
- Une présence importante dans l'acier de soufre ou d'autres éléments tel que le zinc ou le chlore.

La carburation (Cf. tableau 3) est issue de l'atmosphère de travail lorsque l'on injecte dans le four de l'azote et du méthanol. En revanche, il est peu probable que l'oxydation s'effectue dans le four puisque cette atmosphère est réductrice. L'oxydation doit avoir lieu lorsque le tapis sort du moufle.

Il est important de rappeler que l'oxydation est intimement liée à la surcarburation puisque la présence de carbone dans l'acier réfractaire entraîne une précipitation importante d'oxydes de chrome du type  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$ . (Cf. Figure 4)

La formation de ces carbures de chrome à l'origine de la déchromisation de la matrice inoxydable austénitique (Cf. Tableau 3) joue un rôle néfaste dans la lutte contre l'oxydation pour plusieurs raisons :

- Elle bloque le chrome qui ne va pas pouvoir migrer vers la surface pour créer la couche de chromine protectrice ( $Cr_2O_3$ ).
- Elle entraîne la création de couplages galvaniques au voisinage des carbures formés au niveau des joints de grains, cela favorisera des attaques corrosives dans ces zones. Ce phénomène permet de comprendre les attaques préférentielles au niveau des joints de grains à cause des fortes hétérogénéités de composition chimique.
- De plus l'appauvrissement de la matrice en chrome ne permettra plus au bout d'un certain moment (% de chrome inférieur à 17%) la cicatrization des couches d'oxydes protectrices écaillées ou fissurées.

L'ajout du niobium dans le 330Cb joue un impact, au même titre que l'ensemble des éléments plus carburigènes que le chrome, sur la résistance à la déchromisation puisque qu'il se formera, lors de l'adsorption et la diffusion du carbone, des carbures de niobium au lieu de carbures de chrome.

En conclusion, pour lutter contre cette corrosion catastrophique il est important d'éviter toute carburation en s'assurant de la présence de chromine suffisamment adhérente et protectrice avant la mise en service du tapis. Il faudra veiller également à réduire fortement la présence de soufre.

#### **IV. Préoxydation, une solution pour augmenter la durée des réfractaires ?**

Le CETIM, en partenariat avec le LVEEM, a cherché à limiter l'endommagement décrit dans le chapitre III en renforçant la résistance à la carburation des alliages, par la germination croissance d'une couche d'oxyde adhérente et peu perméable au carbone et adhérente au substrat. Nous nous sommes donc intéressés à l'impact d'une pré-oxydation sur un 330Cb avec et sans niobium, avec comme objectif la germination / croissance d'une couche de chromine ( $Cr_2O_3$ ).

Nous avons donc réalisé une étude sur l'effet d'une préoxydation sur un 330Cb avec et sans niobium sur la résistance du matériau face à la carburation. Pour cela, nous avons pris des échantillons de forme cylindrique de 14 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur afin d'effectuer des tests d'oxydation isotherme et de carburation à 900°C. L'analyse thermogravimétrique (ATG) donne les résultats cinétiques. Elle est réalisée en condition isotherme, sous air à l'aide d'une thermobalance Setaram TG-DTA 92-1600. La morphologie de la surface des couches d'oxyde ainsi que leurs coupes transversales ont été observées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). L'analyse élémentaire des couches d'oxyde a été réalisée grâce à la spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (EDS).

Ces essais, associant la carburation à une oxydation préliminaire, permettent d'avoir une approche cinétique du caractère continu et protecteur de la couche d'oxyde formée. Les courbes permettent de donner une estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation (pour la partie pré-oxydation) et une idée semi-quantitative de la quantité de carbone introduit dans la matrice pendant la phase de carburation.

#### IV.1. Oxydation du 330Cb :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sous flux d'air comprimé à la pression atmosphérique. La montée en température (30°C/ min) se fait sous argon. La mise sous air se fait lorsque la température de l'essai sera atteinte (t=0 du test). Le refroidissement (30°C/ min) est effectué sous argon. Le tarage est effectué quand la température de 900°C est atteinte. La durée de la pré oxydation a été fixée à 46 heures.

Les courbes des figures 5a et 5b représentent la prise de masse en fonction du temps lors de la pré oxydation de l'alliage 330Cb à 900°C.

Les prises de masse du 330 EM (sans Nb) au bout de 46 h (0,36 mg.cm<sup>-2</sup> de moyenne) sont plus élevées que dans le cas du 330Cb (0,27 mg.cm<sup>-2</sup> de moyenne). Cependant la couche d'oxyde semble beaucoup moins dense qu'avec le 330Cb pré oxydé (Cf. Figure 6).

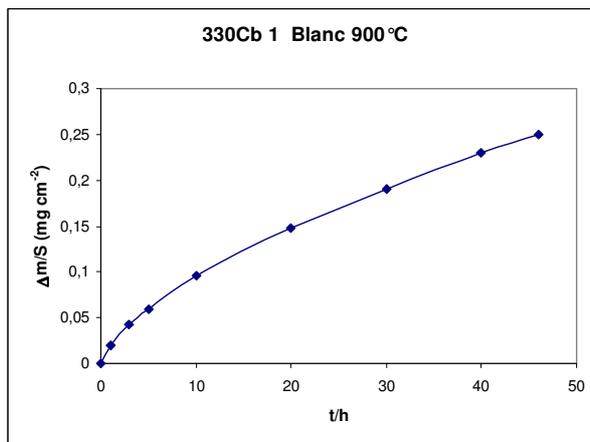


Figure 5a : Exemple de courbe de prise de masse du 330Cb avec Nb oxydé sous air, à 900 °C.

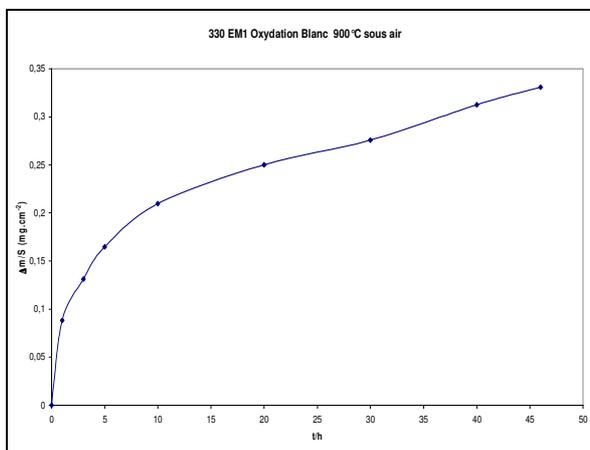


Figure 5b : Exemple de courbe de prise de masse du 330Cb sans Nb oxydé sous air, à 900 °C.

En effet, les observations au M.E.B. de la surface montrent des décolllements de la couche d'oxyde (Cf. figure 6). La couche d'oxyde est peu épaisse mais malgré tout relativement continue pour le 330Cb. En revanche, pour le 330Cb sans niobium, la couche de chromine est peu épaisse et hétérogène.

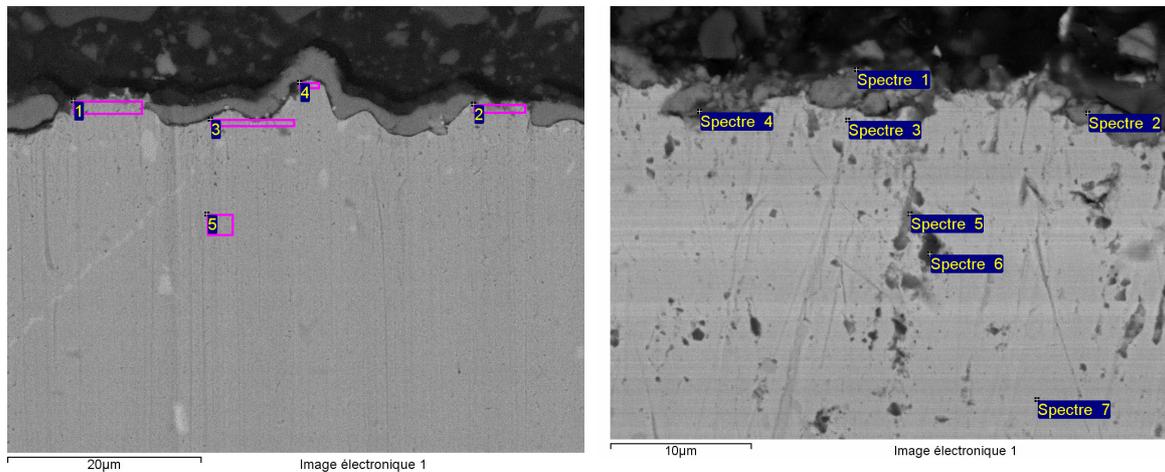


Figure 6 : Micrographies de la coupe transversale du 330Cb avec et sans Nb oxydé à 900 °C, 46 h sous air en ATG.

L'analyse des coupes transversales nous a montré que l'acier est appauvri en chrome près de l'interface interne sous la couche de chromine et aux endroits où la couche s'est décollée. Ceci semble montrer qu'au niveau de ces zones, la couche de chromine s'est formée et s'est décollée par la suite. Par contre, les analyses EDS montrent une accumulation du silicium à l'interface interne ; une présence excessive peut être néfaste à une bonne adhérence de la couche.

#### IV.2. Carburation d'un 330Cb avec et sans niobium.

La figure 7 représente la courbe de prise de masse en fonction du temps lors de la carburation des alliages 330Cb et 330EM à 900 °C, pré oxydé.

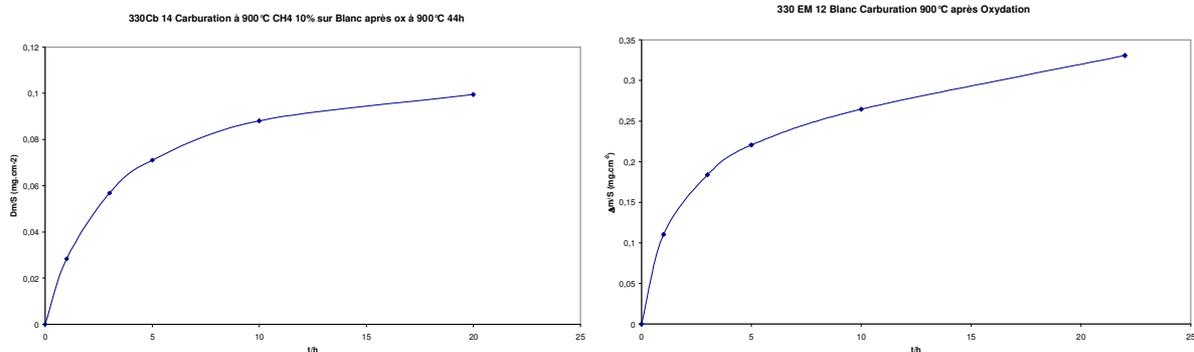


Figure 7: Courbes de prise de masse du 330Cb et du 330EM carburé, après oxydation (**330Cb14 et 330EM12**)

Compte tenu de la morphologie de la couche d'oxyde formée lors de la pré oxydation de l'alliage 330EM sans niobium, à 900 °C, la prise de masse liée à la carburation n'est pas **limitée** (prise de masse à 22h : 0,35 mg.cm<sup>-2</sup>).

En revanche, l'oxydation du 330Cb, à 900 °C, limite la prise de masse liée à la carburation (à 22 h : 0,1 mg.cm<sup>-2</sup>). Ceci, est dû à la présence d'une couche d'oxyde épaisse et dense qui n'a pas subi de décolllements entre l'oxydation et la carburation car il n'y a pas eu de retour à la température ambiante entre les deux étapes. Cela nous permet de valider l'impact de la couche d'oxyde en dehors du problème d'adhérence décrit précédemment.

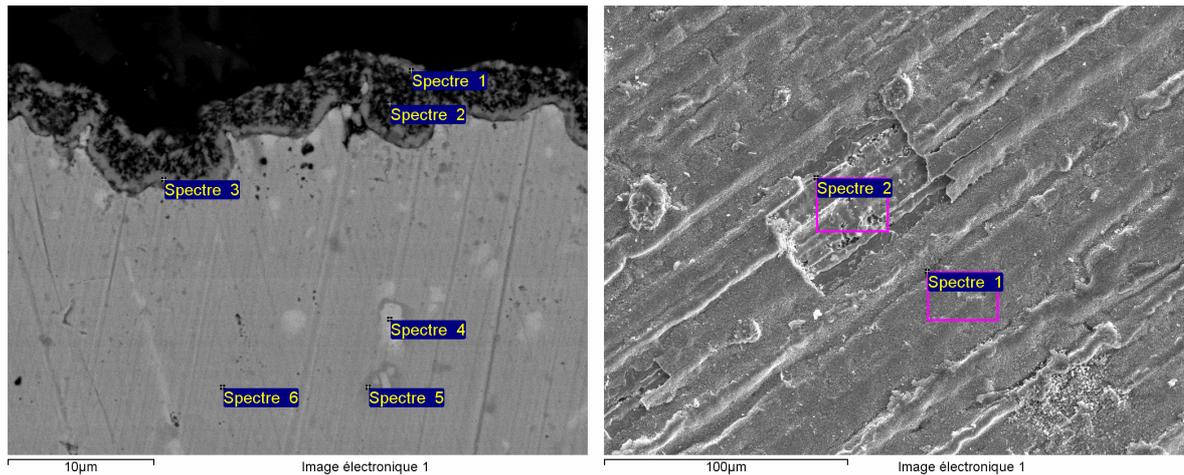


Figure 8 : Micrographies de la surface du 330Cb oxydé à 900 °C, 46 h sous air puis carburé 22h en ATG. Image de gauche en électrons rétrodiffusés (BSE) (x 100) et image de droite en électrons secondaires (SEI). (x 500) avec analyses EDS.

Néanmoins, on remarque sur l'observation au MEB du 330Cb oxydé puis carburé de la figure 8 (à gauche), que la couche d'oxyde de chromine se réduit progressivement pour laisser la place à un carbure de fer. Ce phénomène s'explique par le fait que notre atmosphère carburante est extrêmement réductrice (absence d'oxygène).

## V. Conclusion

Les résultats de notre enquête ne nous ont montré aucune dégradation de la qualité des aciers réfractaires utilisés par les membres du groupe de travail au cours des dix dernières années. En revanche, il est clair qu'en fonction de la production et du degré de maîtrise de l'installation, il est possible d'observer des écarts très importants au niveau de la durée de vie des réfractaires étudiés (x9 au niveau des tapis).

En dehors des problèmes d'ordre mécanique non abordés ici, la corrosion intergranulaire induite par la carburation représente le principal problème des éléments réfractaires étudiés. Il est donc important de limiter ce phénomène.

Au cours de nos différents essais, nous avons montré, qu'une pré oxydation de 46h du 330Cb a permis de développer une couche d'oxyde de chrome, protectrice lors de la phase de carburation sous CH<sub>4</sub>. (voir tableau 4).

Prise de masse (en mg.cm <sup>2</sup> )	Au cours de la pré oxydation de 46h	Après carburation 22h Sans pré oxydation	Après carburation 22h avec pré oxydation
330Cb	0.27	0.35	<b>0.1</b>
330EM sans Nb	0.36	0.23	<b>0.44</b>
Δ prise de masse entre le 330Cb et le 330EM		-34%	+ 340%

Tableau 4 : synthèse des résultats de prise de masse (mesures A.T.G.).

Lors de nos essais sur le 330Cb, on passe d'une oxydation interne affectant les 50 premiers microns à la quasi absence de ce défaut, dans le cas de la mise en gamme de la pré oxydation. En revanche, pour le 330EM, il semble que la carburation soit plus importante avec une pré oxydation.

Pour les deux alliages, nous avons mis en évidence des décollements de la couche de chromine, vraisemblablement occasionnés par le refroidissement des éprouvettes en fin d'essai, cinétique très similaire à celle d'un tapis de four. On retrouve systématiquement au niveau des zones décollées une teneur non négligeable de niobium et de silicium. On peut évidemment se poser la question du rôle que peuvent jouer ces éléments sur l'adhérence de la couche.

Il est donc impératif d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde et de pouvoir travailler avec une couche protectrice suffisamment épaisse pour jouer le rôle d'une barrière étanche au carbone. Pour cela, le CETIM

travaille actuellement sur des solutions permettant d'éviter le décollement des couches de chromine, à la suite de cycles thermiques.

L'objectif est d'obtenir une couche de chromine dont la croissance est régie par un mécanisme de diffusion anionique interne de l'oxygène. Lors de nos derniers essais, nous avons obtenu des couches ridées et bien adhérentes. La formation des rides est probablement due à un mode de croissance par diffusion mixte (oxygène et chrome) au sein de la couche de chromine, ceci peut être dû au développement de contraintes latérales de croissance de la couche. Il y a peu de lacunes accumulées à l'interface interne, d'où une meilleure adhérence de la couche d'oxyde.

Nous les testons actuellement dans des fours à tapis travaillant en cémentation ou en carbonituration. Ces atmosphères sont beaucoup moins réductrices que celles testées dans notre étude, cela devrait permettre de limiter la transformation de l'oxyde en carbure. De plus dans un four à tapis, le tapis s'oxyde périodiquement à sa sortie du laboratoire ; on peut donc espérer que la chromine puisse s'auto régénérer dans le cas ou celle-ci se réduise lors de son passage dans le milieu carburant.

Cette étude a, bien entendu, un intérêt grandissant compte tenu de la flambée des prix des matières premières. Le coût des pièces traitées est de plus en plus impacté par l'investissement réalisé par l'achat de réfractaires compte tenu du pourcentage élevé en nickel et en chrome.

Choisir judicieusement la matière et le traitement de protection tout en pilotant correctement son four de traitement thermique permet aux responsables d'atelier d'effectuer des gains importants de production compte tenu de l'augmentation de la durée de vie des éléments et de la possibilité de mise en place d'une maintenance préventive.