

# Relation entre Oxydation et Frottement à Chaud d'un Acier 28NCDV10 Préoxydé dans l'Air et dans la Vapeur d'Eau

LABAIZ M\*  
GUILLOT L\*\*  
BERANGER G\*\*

## Résumé

Dans ce travail, composé de deux parties, nous nous sommes intéressés à la relation entre l'oxydation et le frottement pour un couple d'aciers 28NCDV10/Z20C13 utilisés lors du perçage à chaud d'ébauches pour des tubes. Une étude par thermogravimétrie de la cinétique d'oxydation dans l'air et dans la vapeur d'eau est effectuée dans l'intervalle 600-850°C sur l'acier 28NCDV10, suivie par des observations structurales, par la caractérisation des oxydes formés et par des tests d'adhérence. Des essais de frottement-usure à chaud, ont été entrepris à l'aide d'un dispositif de simulation. En comparant les deux milieux d'oxydation, on a constaté que la vapeur d'eau, avec l'augmentation de la température (>750°C) contribue à une accélération de la cinétique. Du point de vue mécanique, les oxydes formés dans la vapeur d'eau sont plus adhérents que ceux formés dans l'air. L'adhérence est cependant dépendante de la pression de vapeur d'eau et de la température d'oxydation. Les essais de frottement-usure à chaud montrent que l'utilisation d'outils préoxydés, notamment dans la vapeur d'eau, contribue à la diminution de l'usure.

## Abstract

The aim of this work is to investigate the influence of pre-existent film on friction process between the forming tool and the tube, during the piercing in hot metal forming. It was found by several authors that steam contributes to increase plasticity of oxides. An investigation has been carried out into the effects of steam on the oxidation and hot wear behaviour of low alloyed steel (denoted 28NCDV10). Two different atmospheres, which are air and steam, are employed for oxidizing samples of 28NCDV10 steel in range 600 - 850°C. The kinetics of oxidation and the scale morphologies have been studied in air and by varying the partial pressure of water vapor. It was found that steam at a partial pressure of 19 kPa and above 750°C, accelerates the oxidation. The oxides formed in water vapor are more adherent than those formed in air. The adherence depends on temperature and partial pressure of water vapor. The increase in these parameters can lead to catastrophic oxidation. A wear behaviour of 28NCDV10 steel, was studied at 1200°C on a cylinder-ring tribometer. The experimental results show that preoxidation of the rings, notably in the case of steam, contributes to a decrease in the wear rate.

**Mots clés :** Aciers faiblement alliés, oxydation à haute température, oxydes de fer, adhérence, vapeur d'eau, frottement à chaud, usure à chaud.

## 1. INTRODUCTION

Durant la fabrication de tubes à chaud par le procédé Mannesman, l'outillage de perçage subit une forte dégradation superficielle particulièrement lors du perçage à chaud des aciers inoxydables à 13 ou 22%Cr. Les sollicitations mécaniques, thermiques, tribologiques et physico-chimiques engendrées durant le procédé de perçage conduisent à divers phénomènes : collage de métal provenant du tube à percer, faïençage thermique et modifications structurales, impliquant évidemment de fréquents et

coûteux changements d'outillage. L'examen d'outils réels de perçage provenant du secteur industriel a montré que le comportement des outils durant le perçage est fortement influencé par les propriétés des oxydes développés durant le contact outil/métal. Pour relier tous ces paramètres nous avons orienté notre travail vers une étude comparative par thermogravimétrie de la cinétique d'oxydation dans l'air et dans la vapeur d'eau, de l'acier 28NCDV10 ainsi que par des essais de frottement-usure à chaud.

## 2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons considéré une nuance d'outil de perçage (acier 28NCDV10) et une nuance d'ébauche à percer (acier Z20C13), de compositions suivantes :

désignation	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V
28NCDV10	0,19	0,365	1,23	0,648	0,62	2,47	0,238
Z20C13	0,2	0,3	0,8	13	-	0,4	-

Tableau 1. Composition chimique des aciers étudiés

Les prises de masses globales dues à la formation du film d'oxyde ont été suivies en fonction du temps par thermogravimétrie pour des températures comprises entre 600 et 850°C et une durée maximale de 24 heures. La thermobalance a été équipée d'un système adéquat pour générer de la vapeur d'eau sous pression contrôlée.

La machine de frottement utilisée a été déjà décrite dans des travaux antérieurs [2]. Nous noterons seulement qu'elle est constituée d'un galet frotteur en acier 28NCDV10 et d'un cylindre chauffé à 1200°C en acier Z20C13 qui simulent respectivement l'outil et le produit.

## 3. OXYDATION DE L'ACIER 28NCDV10

### 3. 1. Cinétique d'oxydation

L'étude cinétique de l'oxydation de l'acier 28NCDV10 dans l'air montre que la loi parabolique est dans l'ensemble bien vérifiée. Dans le cas de la vapeur d'eau, l'oxydation est réalisée dans un mélange d'air industriel et de vapeur d'eau, à des pressions de 2330 Pa, 7370 Pa et 19910 Pa. A 850°C et surtout à une pression de 19910 Pa (Tabl. 2), de brusques accroissements du gain de masse surviennent ; ceci peut être expliqué par les décollements superficiels de la couche d'oxydes et qui augmentent avec la pression de vapeur d'eau. Les cinétiques correspondent à une loi parabolique. En comparant l'oxydation à l'air ambiant à celle dans la vapeur d'eau on note l'existence de deux domaines distincts de température

- entre 600°C et 750°C, où on observe une diminution de la cinétique avec la pression croissante de vapeur d'eau.

- entre 750°C et 850°C, la cinétique croît avec l'augmentation de la pression de vapeur d'eau.

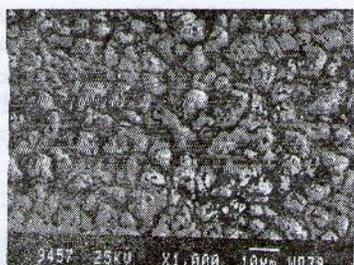
Pour une pression de vapeur d'eau égale à 19910 Pa, on remarque dans l'intervalle 600°C-750°C, la formation de pustules, ce qui a pour effet de réduire la vitesse d'oxydation. Dans l'intervalle 750°C-850°C et pour la même pression, les observations métallographiques révèlent des décollements qui provoquent une augmentation de la vitesse

T (°C)	600	650	700	750	800	850	Energie kJ/mole
$kp_1 \cdot 10^{-3}$ ( $mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ ) p=2330 Pa	2,3	0,97	2,33	4,59	14,40	20,00	60,0
$kp_2 \cdot 10^{-3}$ ( $mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ ) p=7370 Pa	0,39	1	3,31	4,37	13,80	20,44	56,2
$kp_3 \cdot 10^{-3}$ ( $mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ ) p=19910 Pa	0,22	0,55	0,20	0,38	17,40	26,50	69,7
$kp \cdot 10^{-3}$ ( $mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ ) air	0,23	1	2,5	4,1	10,2	11,6	54,8

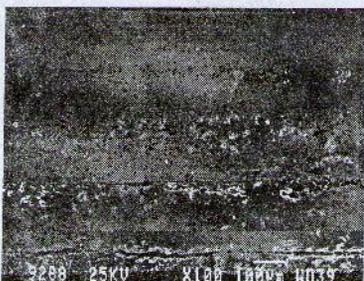
Tableau 2. Acier 28NCDV10 oxydé dans la vapeur d'eau et dans l'air : constante de vitesse d'oxydation et énergie d'activation pour différentes températures et pressions de vapeur d'eau.

### 3. 2. Morphologie et composition des couches d'oxydes

Les couches d'oxydes formées sur l'ensemble des échantillons oxydés dans l'air sont du type multicouches, stratifiées et poreuses (Fig. 1-a). A 600°C, la surface oxydée est parsemée de fines aiguilles d'hématite qui semblent parfois posées sur la surface. La longueur de ces whiskers augmente avec la température : de 1µm à 600°C, elles atteignent 3 à 4 µm à 700°C.



(a)



(b)

Figure 1. (a)- Aspect de surface d'un échantillon oxydé à 850°C dans l'air

(b) -Vue en coupe : couche poreuse et fissurée

Entre 800 et 850°C, d'importants écaillages surviennent : la coupe d'un échantillon oxydé à 850°C (Fig. 1-b) montre le développement d'une couche poreuse et très faiblement adhérente. Cette dernière est continue et ne présente pas d'ancrage de l'oxyde. Durant l'oxydation dans la vapeur d'eau, on retrouve comme pour le cas de l'air une structure cellulaire entre 600°C et 750°C et une formation de nodules entre 800 et 850°C. La présence d'hématite en aiguilles, parfois en lames de couteau, est aussi observée ; leur hauteur variant de 1µm à 8 µm (Fig.2).

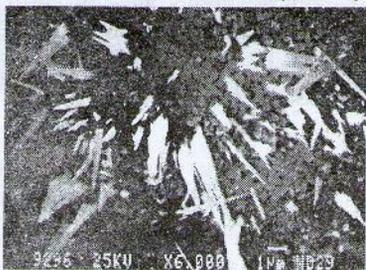
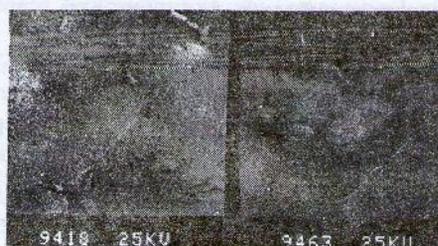


Figure 2. Aspect de surface d'un échantillon oxydé dans la vapeur d'eau (P= 2330 Pa): formation de whiskers d'hématite

L'étude de la topographie superficielle de la couche d'oxydes formés à 850°C pendant 24 heures dans le cas des pressions importantes (>7370 Pa) montre que l'oxydation est catastrophique (phénomène de desquamation ou de "break-away") et la couche oxydée se détache du substrat (Fig. 3) . L'examen de l'interface métal-oxyde dans des échantillons observés en coupe révèle la présence de fines avancées internes, d'importantes porosités ainsi que de fissures perpendiculaires à l'interface. Comparativement à l'oxydation à l'air, on remarque un effet d'ancrage témoignant d'une oxydation intergranulaire.



(a)

(b)

Figure 3. Aspect de surface d'une couche d'oxydes formée à 850°C pendant 24 heures : (a)- milieu air , (b)- milieu vapeur d'eau à P = 2330 Pa

### 3.3. Structure des oxydes

Aux températures d'oxydation étudiées, les trois oxydes de fer, à savoir, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existent. Mais les échantillons n'ayant pas été trempés, FeO n'apparaît plus lors de l'observation à température ambiante (Fig. 4 ). En effet, à cause de son instabilité en dessous de 570°C, cette phase se transforme en magnétite et en fer. Ceci explique les importantes épaisseurs de magnétite obtenues dans nos conditions d'oxydation, mais il est difficile de distinguer la magnétite obtenue par oxydation et celle provoquée par la dismutation de la wüstite FeO.

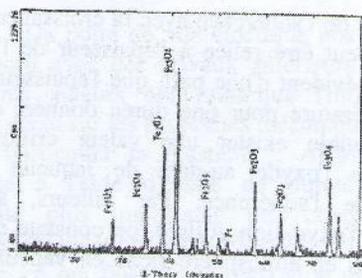


Figure 4. Spectre de diffraction des rayons X sur un échantillon oxydé à 850°C dans l'air

### 3. 4. Adhérence des couches d'oxydes

Les tests d'adhérence ont été réalisés à l'aide du test d'arrachement d'un picot collé sur la surface externe de la couche d'oxydes. Pour mesurer l'adhérence, on a choisi les conditions d'oxydation suivantes :  $T^{\circ} = 600$  à  $850^{\circ}\text{C}$ , temps d'oxydation = 4h atmosphère : air, vapeur d'eau ( $P_1= 2330$  Pa,  $P_2=7330$  Pa,  $P_3=19910$  Pa)).

Si la valeur de la contrainte d'adhérence est supérieure à 30 MPa, la rupture se produit dans la la colle et dans ce cas, les oxydes sont considérés comme très adhérents. Parfois les valeurs des pressions d'adhérence correspondent à l'arrachement d'une sous-couche d'oxyde, la rupture s'est réalisée à l'intérieur de la couche d'oxydes :

L'ensemble des résultats est rassemblé dans la Figure 5. On constate que suivant la température d'oxydation, et quelle que soit l'atmosphère d'oxydation, deux types de résultats relatifs à l'adhérence sont observés :  
 - pour les températures inférieures à  $650^{\circ}\text{C}$ , les oxydes sont adhérents ;  
 à  $650^{\circ}\text{C}$  et au dessus, les oxydes sont très faiblement adhérents

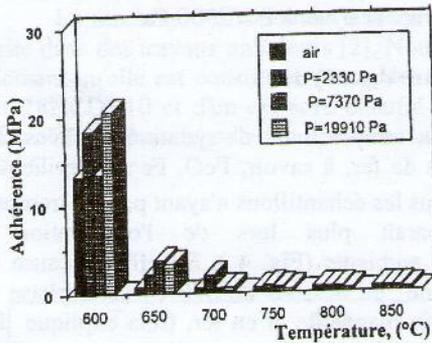


Figure.5 Résultats de l'essai d'adhérence

La diminution de l'adhérence avec la croissance de la température peut être reliée à l'épaisseur de l'oxyde obtenu. Il est évident d'une part, que l'épaisseur croît avec la température pour une durée donnée, d'autre part qu'il semble exister une valeur critique de l'épaisseur de l'oxyde au-delà de laquelle on a diminution de l'adhérence. Par ailleurs, suivant l'atmosphère d'oxydation utilisée, on constate que les oxydes formés en atmosphère riche en vapeur d'eau sont légèrement plus adhérents que ceux formés à l'air, pour les températures de  $600^{\circ}$  et  $650^{\circ}\text{C}$ .

### 4. ESSAIS DE FROTTEMENT

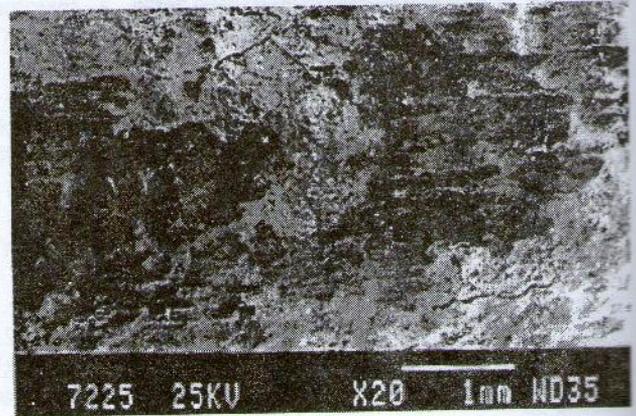
#### 4. 1. Galets sans préoxydation

Le frottement des galets de nuance 28NCDV10 non préoxydés sur des cylindres en aciers A42 ou à 13%Cr montre la prédominance d'une usure

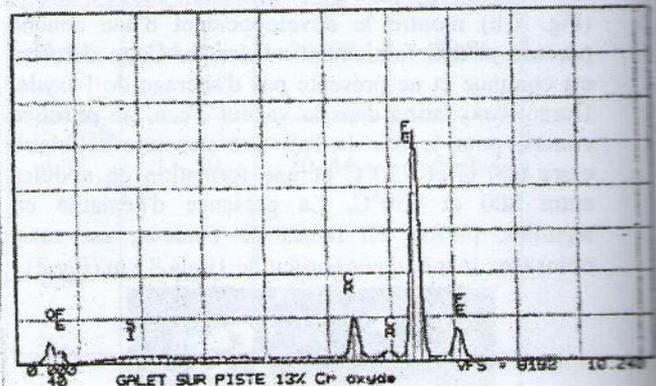
métallique sévère [3]. On observe en effet, un grippage instantané du galet caractérisé par un collage de particules métalliques de la piste sur le galet, jouant ainsi le rôle d'outil de coupe et provoquant la formation d'étincelles à l'interface des matériaux en contact. Ce grippage peut dans les cas extrêmes empêcher la rotation du galet.

#### 4. 2. Préoxydation dans l'air

Les galets sont oxydés à  $850^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures dans des conditions industrielles. La surface du galet présente un état dégradé avec une alternance de collages d'oxydes et de décohésion de la calamine (Fig. 6 a, b). Le coefficient de frottement est important dans les 500 premiers cycles ( $0,45 < f < 0,6$ ). Le suivi de la perte de masse montre une variation globale négative (Fig.7).



(a)



(b)

Fig. 6. (a)- Observation de la surface frottante d'un galet préoxydé dans l'air  
 (b)- Spectre EDS des parties noires collées

### 4. 3. Préoxydation dans la vapeur d'eau

Les galets sont préoxydés à 850°C dans un mélange de vapeur d'eau et d'air industriel, avec des taux d'humidité relative de 25%, 40% et 65%. La figure 7 représente les résultats expérimentaux de la variation de masse du galet frotteur sur un cylindre en acier Z20C13. On en retient principalement que l'usure est plus importante pour le galet préoxydé dans l'air ambiant. Un glaçage se produit sur la surface du galet ce qui permet de réduire l'usure (Fig. 8). Pour les galets préoxydés dans la vapeur d'eau, l'usure est croissante avec le pourcentage d'humidité. Ceci peut être expliqué par la diminution l'adhérence des oxydes en fonction de l'augmentation du taux d'humidité.

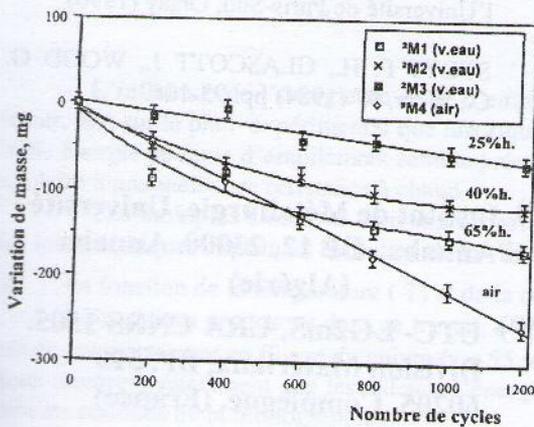


Figure 7. Variation de la masse pour des galets préoxydés dans l'air et dans la vapeur d'eau à différents taux d'humidité

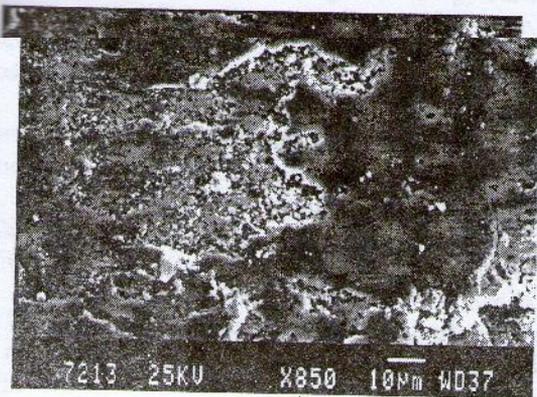


Figure 8. Observation de la surface frottante d'un galet préoxydé dans la vapeur d'eau

## 5. DISCUSSION

### 5. 1. Rôle de la préoxydation

En l'absence de préoxydation, les tests d'usure montrent la prédominance d'une usure sévère. Les particules détachées du cylindre et sous l'effet des "flash temperature" vont fondre ; des microsoudures se produisent sur le galet de frottement. Les jonction établies au contact des aspérités se rompent difficilement et le frottement est élevé.

Dans le cas de la préoxydation dans l'air, les oxydes formés sur l'acier 28NCDV10 sont  $Fe_2O_3$  et  $Fe_3O_4$  auxquels il faut ajouter une possible formation de  $FeO$  à la température de l'essai ( $FeO$  n'est pas stable à  $T < 570^\circ C$  et se décompose pour des vitesses de refroidissement lentes). Pour l'acier Z20C13 nous

avons les mêmes oxydes de fer ainsi que  $FeCr_2O_4$  et  $Cr_2O_3$ . Durant le contact en frottement, les oxydes du cylindre Z20C13 sont portés à  $1200^\circ C$  alors que les oxydes présents sur le galet sont chauffés par transfert de chaleur et sont donc à une température inférieure à  $1200^\circ C$ . Les oxydes de chrome étant plus durs que les oxydes de fer, le galet va être dans un premier stade abrasé et la couche d'hématite disparaît

Le deuxième stade correspond à un transfert et une adhésion d'oxydes de chrome du cylindre vers le galet de frottement. Ces oxydes micro-soudés au galet vont éroder le cylindre et ceci explique la présence de sillons d'usure. Dans ce stade la couche d'oxyde prédominante est  $Fe_3O_4$ . Cet oxyde spinelle assure une meilleure protection que l'oxyde rhomboédrique  $Fe_2O_3$  [4].

On peut remarquer aussi que les coefficients de dilatations thermique de l'oxyde et du substrat étant très différents, une rupture s'effectue à l'interface métal /oxyde sous l'effet de la température, l'oxyde devient friable et se transforme en poudre très fine agissant comme un lubrifiant.

### 5. 2. Rôle de la vapeur d'eau

Du point de vue cinétique nos résultats sont en accord avec des travaux antérieurs [5]. De plus différents auteurs ont remarqué l'influence de la vapeur d'eau sur les propriétés mécaniques des oxydes et en particulier la plasticité : ARMANET [6] a constaté à l'aide d'essais de dureté fluage, une plasticité plus importante des couches d'oxydes lorsque l'oxydation est effectuée en atmosphère humide, ce qui favorise la relaxation des contraintes par déformation plastique. Il ne semble pas, à notre connaissance, qu'une explication ait été avancée quant à cette plasticité améliorée, mais on peut toutefois penser que l'introduction de groupes hydroxylés dans le réseau des oxydes modifie favorablement le type et le nombre de défauts, et favorise ainsi la plasticité. Néanmoins le taux d'humidité est déterminant et peut

conduire à une oxydation catastrophique du substrat [7, 8].

STOTT et al. [9] remarquent que les oxydes doivent avoir une plasticité optimale pour avoir une efficacité contre l'usure. En reliant les constatations de STOTT aux conclusions d'ARMANET, les résultats montrent que l'oxydation dans la vapeur d'eau diminue l'usure à chaud et permet d'avoir le même comportement qu'un matériau lubrifié grâce aux propriétés de plasticité acquises par les oxydes

## 6. CONCLUSION

Le comportement en frottement des galets préoxydés est déterminé par les propriétés des couches d'oxydes formés. Les résultats montrent que ces oxydes, lorsqu'ils sont formés en présence de vapeur d'eau, ont un meilleur comportement, dû à une plasticité plus élevée. La présence durant la préoxydation d'une certaine quantité de vapeur d'eau contribue aussi à l'amélioration de l'adhérence des oxydes, ce qui assure une meilleure protection contre l'usure à chaud. L'augmentation de la pression de vapeur d'eau et de la température peut conduire à une oxydation catastrophique du substrat et il est préférable d'effectuer une préoxydation à une température et une pression modérées.

## 7. REFERENCES

1. LABAIZ M. GUILLOT I., BERANGER G., Rev. de Métal. /Sci. et Génie des Matér., N°12, Déc. (1995) pp. 1331-1340
2. LABAIZ M., GUILLOT I., BERANGER G., PETELOT D., J. de physique, Vol. III, (1993), pp. 951-961

3. LIM S. C., ASHBY M.F., BRUNTON J. H., Acta Metall. 35 (1987) pp. 1343-1348
4. SULLIVAN J.L., ATHWAL S. S., Tribology Intern., Vol. 16, 3 (1983) pp. 123-131
5. RAHMEL A., TOBOLSKI J., Corros. Sci. 5 (1965) pp. 333-346
6. ARMANET F., Thèse de Doctorat d'état, Compiègne, (1984)
7. LABAIZ M., GUILLOT I., PETELOT D., BERANGER G., Mém. Et. Sci. Rev. Mét., 9 (1994)
8. CHAUDANSON H., Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud, Orsay (1990)
9. STOTT F. H., GLASCOTT J., WOOD G. C., Wear, 97 (1984) pp. 93-106.

**(\*) Institut de Métallurgie, Université d'Annaba, BP 12, 23000. Annaba (Algérie)**

**(\*\*) UTC- LG2mS, URA CNRS 1505. Division Matériaux, BP. 529 60205. Compiègne. (France)**