

« Retour vers le futur » de l'inox dans l'automobile “Back to the future” of stainless steel in the automotive

P.O. Santacreu¹, C. Miraval¹, L. Faivre¹, P. Girardon¹, A. Acher² et J.M. Herbelin²

¹ *APERAM Centre de Recherche BP. 15, 62330 Isbergues, France*

² *APERAM Direction Commerciale BP. 15, 62330 Isbergues, France*

Abstract. The use of stainless steel in automotive is not really new and began with the decorative trims because of its unique brightness and anticorrosion properties. Today, most of the stainless steel parts in vehicle are situated in the exhaust and powertrain systems. In fact, the exhaust line is subjected to a continuous evolution due to the more and more severe emissions regulations. Consequences are more acidic condensates, higher temperatures, and new high temperature corrosion-fatigue mechanisms that lead to the requirement of more and more resistant stainless steels to guaranty longer component's lifetime. The stainless steels could also exhibit interesting and very high mechanical properties at the level of AHSS carbon steels but preserving their excellent elongation and structural applications could be also prospected. Therefore research efforts are currently attempted to introduce stainless steel in body-in-white or chassis parts, but also in bio-fuel tank components, battery and for the future, in fuel cells propulsion. This paper is the summary of a talk at INSA Lyon in December 2012 to celebrate the century of the stainless steel. Its objective is to deal with the research progress made to adapt the stainless steel family to the transformation of the automotive for 20 years.

Résumé. Cette présentation reprend le contenu d'une conférence donnée en décembre 2012 à l'INSA de Lyon pour célébrer les 100 ans de l'Inox. L'objectif est de balayer 20 ans de recherche en métallurgie des aciers inoxydables qui ont accompagné l'évolution de l'automobile, en particulier celle de la ligne d'échappement et de sa fonction en dépollution. Le titre faisait aussi référence au film « Retour vers le Futur » et à la DeLorean conduite par les héros et qui reste le seul véhicule conçu et vendu dans les années 80 avec une carrosserie en inox. Une idée qui refait surface aujourd'hui pour des considérations d'allègement plutôt que d'esthétique.

L'utilisation de l'acier inoxydable n'est pas récente et est souvent illustrée par la décoration automobile, une fonction esthétique exigeante où l'inox reste le matériau de référence. Aujourd'hui, l'essentiel de l'inox utilisé dans le véhicule se trouve dans l'échappement et l'environnement moteur. La ligne d'échappement s'est transformée et l'acier inoxydable s'est adapté aux contraintes des normes de dépollution et d'allègement, se traduisant par des condensats d'échappement de plus en plus acides, des températures plus hautes. En parallèle une augmentation des garanties fonctionnelles de la ligne d'échappement est régulièrement demandée. Les aciers inoxydables présentent aussi des propriétés mécaniques qui les placent aux niveaux des aciers THR tout en conservant un allongement supérieur. Actuellement un effort de recherche est entrepris pour incorporer de l'inox dans d'autres parties du véhicule en particulier la structure (caisse en blanc et pièce de châssis), le réservoir et la pile à combustible (notamment les plaques d'interconnexion du cœur de pile).

INTRODUCTION : RETOUR VERS LE PASSÉ

Ford et Allegheny furent les premiers en 1936 à produire des voitures dotées d'une carrosserie en acier inoxydable. L'expérience était limitée à quelques exemplaires et ne fut répétée qu'à de rares occasions pour célébrer le succès de certains modèles dans les années 60 avec la Ford Thunderbird et la Lincoln Continental. Il faut attendre les années 80 et la DeLorean DMC-12 pour voir une production semi industrielle d'une carrosserie en inox 304 brossé avec près de 9000 véhicules produits. C'est cependant la dernière expérience d'une caisse en inox mais la DeLorean reste un des symboles des années 80. Aujourd'hui ce que l'on connaît de l'inox dans l'automobile est surtout représenté par les pièces d'aspect : les baguettes de décoration, les marches pied et seuils de coffre jusqu'au capot moteur de la Roll –Royce Phantom (Fig. 1). L'inox est le matériau de choix pour ce type de pièce car il répond aux exigences les plus sévères en termes de brillance et de résistance à la corrosion (par ex. ferritiques 436 1.4526 ou 445 1.4621). L'inox est aussi très présent dans de nombreuses pièces de l'environnement

moteur (tubes, collier de serrage) encore pour sa résistance à la corrosion. Le poids d'inox représentait en 2011 environ 2 % du poids du véhicule soit 40 kg environ mais il a vu sa part augmenter de 50 % entre 1995 et 2011. C'est la ligne d'échappement qui constitue, comme on le verra dans la suite, la plus grande part de cette croissance.

EVOLUTION DES NUANCES D'ACIER INOXYDABLE DANS LA LIGNE D'ÉCHAPPEMENT

La ligne d'échappement, initialement un tube associé à un silencieux pour évacuer les gaz et atténuer les bruits, s'est profondément transformée à partir des années 90 face à l'évolution des normes de dépollution des gaz d'échappement avec une réduction drastique des hydrocarbures non brûlés, du CO, plus récemment des particules et dans un proche avenir des NOx. S'il convient de distinguer le diesel et l'essence, elle intègre aujourd'hui différents catalyseurs, un filtre à particule, des turbo-compresseur et des systèmes EGR (Exhaust Gas Recirculation) (Fig. 2). Parallèlement la diminution



Figure 1. DeLorean DMC avec une carrosserie en 304-1.4301 brossé (1981–1982) et Rolls-Royce Phantom, capot moteur en inox 304-1.4301 (2007-Aujourd’hui).

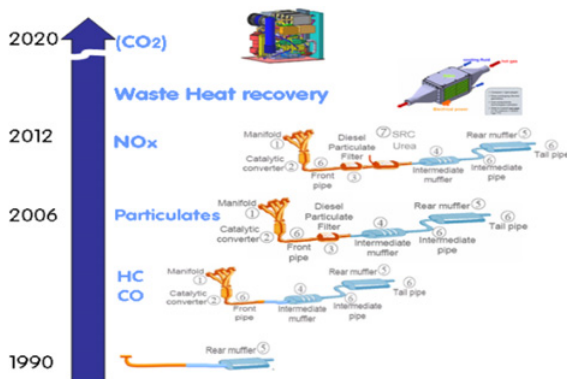


Figure 2. Evolution de la fonction dépollution-environnement et de la ligne d’échappement.

d’émissions de CO₂ se traduit par des contraintes d’allègement mais aussi par le downsizing des moteurs, l’hybridation et dans le futur par la récupération de l’énergie thermique (systèmes Rankine ou Seebeck). L’augmentation des températures des gaz (950 °C voire plus au niveau du collecteur) et la baisse du pH des condensats (pH = 2 pour certains diesels riches en soufre) sont les conséquences de ces évolutions. On comprend dès lors l’importance des choix matériaux pour garantir dans le temps ces fonctions ainsi qu’une certaine esthétique sous caisse. Le passage aux inox est donc devenu obligatoire dès les années 90. Depuis une substitution des 12 %Cr par les 17 %Cr (contenant aussi du Mo) s’opèrent progressivement.

Solutions anti-corrosion

L’oxydation sèche, la corrosion par les condensats acides, par les sels de routes et l’injection d’urée (catalyseur SCR pour la De-NO_x) sont aujourd’hui les principaux modes de ruines en corrosion. Nos travaux de recherche consistent prioritairement en la simulation en laboratoire des phénomènes observés sur la ligne d’échappement dans le but de sélectionner les nuances mais aussi d’obtenir des modèles prédictifs. Ainsi différents essais ont été mis au point, dont l’essai Dip-dry et sont décrits dans 1. Si les lois d’oxydation sont bien connues, la corrosion souvent cavernueuse et couplée à l’oxydation est plus difficile à modéliser. Les outils de la théorie des valeurs extrêmes permettent cependant de prédire les profondeurs de corrosion, les cinétiques associées et la probabilité de perforation pour une durée donnée. L’injection d’urée à

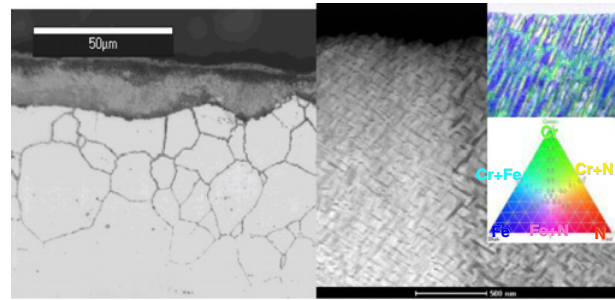


Figure 3. Nitruration à haute température par l’urée des systèmes SCR, à gauche coupe montrant les zones homogène et intergranulaire, à droite une analyse par MET dans la zone homogène.

haute température pour le SCR a été simulée avec succès et a mis en évidence la possibilité d’une carbonituration à la fois homogène en surface du métal et inter granulaire plus en profondeur (Fig. 3). Les nuances ferritiques stabilisés à 17 %Cr, en particulier la nuance K33X 1.4513, montrent ainsi une meilleure résistance que les nuances austénitiques, la diffusion de l’azote et sa précipitation jouant un rôle déterminant. Enfin la conservation d’une certaine esthétique de la ligne d’échappement au cours des années doit être garantie. Simulée par un essai en enceinte climatique entrecoupée de passage en four, l’évaluation est plus subjective et, pour être qualitative, s’effectue sur la base d’une grille de cotation cosmétique et par sondage. Cette approche, décrite dans 1 est aujourd’hui la seule utilisée et reconnue.

Solutions pour les hautes températures

La partie chaude de la ligne d’échappement, du collecteur des gaz en sortie des cylindres au catalyseur, est soumise à un cumul d’endommagement de fatigue, fluage et d’oxydation à des températures très élevées. Certains moteurs génèrent des gaz dont la température maximale peut atteindre plus de 1000 °C. Hormis l’oxydation, le facteur endommageant majeur est la fatigue thermo-mécanique due au cycle marche-arrêt du moteur et au bridage des éléments chauds sur les parties plus froides du véhicule comme la culasse moteur. Un essai de fatigue thermique sur éprouvette plate simulant ce type de cycle a été développé dans les années 90 et permet depuis de qualifier les nuances d’acier inoxydable pour ces applications 2. On note ainsi des couplages fatigue-fluage-oxydation bien différents entre nuances austénitiques et ferritiques, beaucoup plus favorables aux ferritiques (Fig. 4). Cet essai associé à l’identification et une modélisation du comportement cyclique à chaud des nuances considérées a permis la mise au point d’une démarche prédictive de la durée des composants (Fig. 5). Elle est aujourd’hui disponible dans un logiciel de post-traitement de calcul éléments finis sous ABAQUS, baptisé Xhaust.Life 3. Ces travaux ont été aussi le ferment de développement métallurgique sur les nuances ferritiques pour très hautes températures. En effet si les aluminiformeurs sont bien connus pour résister au delà de

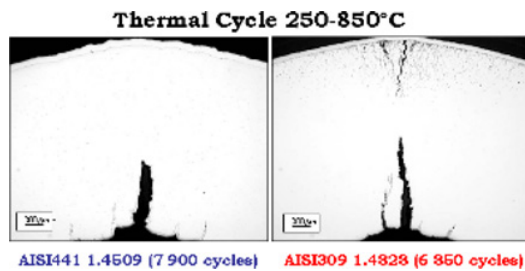


Figure 4. Différences d'endommagement en fatigue thermique avec un couplage fort oxydation fluage dans les zones en chargement en phase IP 5.

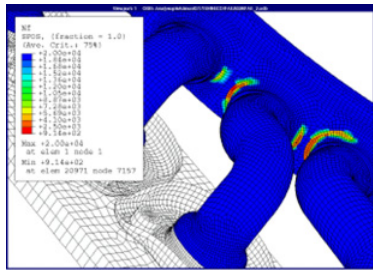


Figure 5. Prédiction de la durée de vie d'un collecteur à l'aide d'Abaqus et Xhaust_Life.

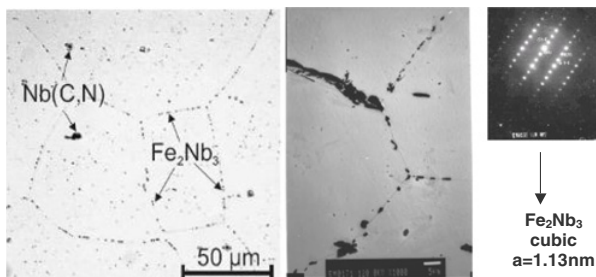


Figure 6. Précipitation d'intermétalliques Fe_2Nb_3 à HT améliorant la tenue au fluage et la stabilité métallurgique de la nuance jusqu'à 1050 °C.

1000 °C, leurs propriétés mécaniques et leur capacité de conformation limitent leurs applications aux supports de catalyseurs. Une nuance à 19 %Cr au niobium et à composition optimisée a été développée pour répondre à cette demande. En favorisant la précipitation d'un intermétallique plus stable Fe_2Nb_3 , la nouvelle nuance K44X 1.4521 garantit une excellente résistance à la fatigue thermique ainsi qu'au fluage jusqu'à 1050 °C ce qui complète avantageusement l'offre standard 441 1.4509 limitée à 950 °C (Fig. 6, voir 4).

DEMAIN, L'ACIER INOXYDABLE COMME SOLUTION D'ALLÈGEMENT DE LA CAISSE EN BLANC ET DE LA LIAISON AU SOL

De l'utilisation de l'effet TRIP

Les modes de déformation TRIP (transformation martensitique induite par la déformation plastique) de l'austénite dans les aciers inoxydables de type 300 ou 200 offrent des possibilités d'allongement et d'écroutissage exceptionnelles et variables selon que l'on veut de la



Figure 7. Le pilier A du projet S-in-Motion en inox 301M 1.4310 écroui à 1000 MPa offrant 28 % de potentiel d'allègement.

résistance mécanique très élevée (pour de l'anti-intrusion) ou un mix avec une capacité de déformation pour permettre la réalisation de forme complexe ou une absorption d'énergie en crash 6. Cependant les problèmes de casse différée rencontrée il y a quelques années avec les certaines austénites Fe-Mn (à effet TWIP, écroutissage par maillage) a stoppé les tentatives d'introduction des aciers austénitiques dans l'application. La présence de nickel, même en faible quantité, l'optimisation de la composition chimique (équilibre subtil entre stabilité de l'austénite et énergie de faute d'empilement) et la préconisation de gamme d'emboutissage appropriée évitent souvent tous risques de casse différée avec les aciers inoxydables. Dans le projet S-in-Motion, un pied A (Fig. 7) en 301-1.4310 ($R_m = 1000$ MPa $A = 30$ %) a montré un potentiel d'allongement de 28 % et un coût au kilo gagné de 4e, solution encore un peu chère aujourd'hui mais intéressante dans le futur lorsque les pénalités par gramme de CO_2 atteindront leur valeur maximale de 95e en 2019 !

Solutions martensitiques sans nickel

Le prix de l'inox austénitique restant à court terme un frein à son développement d'autres solutions sans Ni sont regardées. L'emboutissage à chaud d'aciers, type 22MnB5 pouvant former de la martensite lors de la trempe dans l'outil, est aujourd'hui en pleine expansion. Les aciers inoxydables martensitiques autotrempeants sont particulièrement bien adaptés à ce procédé. Des recherches récentes ont abouti à l'amélioration de la résilience sur état brut de trempe donc sans nécessité de revenu : cas du MaX, une nuance 410 1,4006 améliorée qui présente un bon compromis allongement-résistance avec un $R_m > 1000$ MPa et un allongement à rupture autour de 10 % après trempe 7. De plus certaines métallurgies permettent de jouer sur l'austénite résiduelle et reversée (traitement Q + T) et offrent des allongements après trempe importants >6 % pour des R_m de 1800 MPa, tel que le MaX² (Fig. 8). On annonce des gains bien plus importants encore avec les traitements Q + P (Q = quenching, T = tempering P = Partitionning).

L'inox pour le réservoir de biocarburants

Une autre évolution automobile est l'introduction de plus en plus importante des biocarburants, notamment la

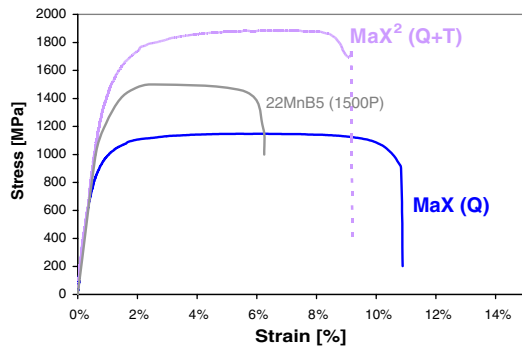


Figure 8. Courbes de traction de nouveaux inox martensitiques comparés à l'acier carbone 22MnB5 dans le même état trempé 950 °C 5 min (sans revenu).

part des biodiesels dans les carburants fossiles. Ceux-ci induisent de nouveaux modes de corrosion car ils ont un caractère très hygroscopique et sont plus instables dans le temps et avec la température. La bio-corrosion, du fait de développement bactérien, et la corrosion par des acides organiques sont donc à considérer. L'utilisation de l'inox en remplacement du plastique, des aciers carbone revêtus ou de l'aluminium est envisagée compte tenu de sa meilleure résistance à ces nouveaux modes de corrosion.

RETOUR VERS LE FUTUR : L'ACIER INOXYDABLE DANS LA PROPULSION À L'AIDE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE

Le véhicule 100 % électrique d'aujourd'hui, utilisant des batteries, n'aura sans doute pas l'autonomie suffisante en kilométrage pour un développement à très grande échelle. A l'horizon 2020, la solution viendra probablement de la propulsion par l'hydrogène à l'aide de la pile à combustible. Il reste à résoudre de nombreux problèmes de durabilité, réduire le coût et créer une infrastructure de distribution de l'hydrogène, mais depuis 10 ans des efforts importants de recherche dans ce sens ont été engagés à travers le monde. L'acier inoxydable est l'un des principaux constituants en poids de la pile à combustible, et est notamment utilisé pour les plaques d'interconnexion qui conduisent les fluides et collectent les électrons. Deux technologies de piles émergent plus particulièrement les piles à membrane échangeuses de proton (PEM) et piles à oxyde solide (SOFC) mais avec des fonctionnements très différents en température. Les piles SOFC où les températures supérieures à 600 °C imposent l'utilisation de nuance ferritique du même type que celle utilisées dans la ligne d'échappement automobile K41X -1.4509 ou K44X 1.4521). Leur coefficient de dilatation est proche de celui de l'électrolyte de zircon avec une bonne tenue à chaud. Une protection supplémentaire est cependant nécessaire pour limiter l'évaporation du chrome sous vapeur d'eau qui contamine l'électrode. Des dépôts d'oxydes/spinelles conducteurs par plasma ou par sérigraphie sont donc nécessaires (Fig. 9, 8).

Les PEM fonctionnent à des températures plus basses, autour de 80 °C, permettant l'utilisation de feuillards d'inox extra-minces (épaisseur <100 μm).

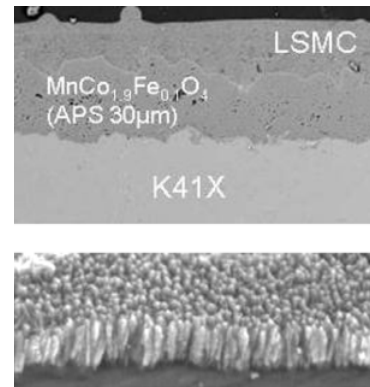


Figure 9. Dépôts sur inox pour l'application pile à combustible, cas pour une SOFC (image du haut) avec 30 μm de spinelle, cas d'une PEM avec dépôt de quelques dizaine de nanomètres PVD d'un nitrure (image du bas).

Le milieu humide de la PEM contenant un peu de fluor impose donc une bonne tenue en corrosion par piqûre garantie par le substrat inox. La conformation des plaques impose aujourd'hui l'utilisation d'inox austénitique (316L-1.4404) là encore revêtue pour améliorer la conductivité électrique de surface. La mise au point d'une technique d'érosion de la couche passive suivie d'un revêtement sous vide permet aujourd'hui de déposer des couches nanométriques structurées très performantes (Fig. 9). En parallèle, le réservoir d'hydrogène et l'environnement de la pile comme l'infrastructure de distribution de l'hydrogène représentent un autre potentiel de développement de l'acier inoxydable.

CONCLUSION

On a montré que la dépollution, les garanties fonctionnelles, l'allègement, et bientôt la récupération d'énergie sont et seront des moteurs de développement de l'inox dans l'automobile. Certes le prix de l'inox est un frein mais aujourd'hui des solutions ferritiques et martensitiques sans nickel existent et sont parfois plus performantes que les inox de la série 300 : le K44X pour collecteur fonctionnant à très hautes températures ou le K33X pour les catalyseurs SCR en sont de bons exemples. Une rupture (et notre challenge) serait d'utiliser les excellentes propriétés mécaniques des inox, pas assez connues, dans la caisse en blanc ou la liaison au sol.

Références

- [1] B.Michel et al., *Corrosion Simulation tests on stainless for automotive applications*, The 6th European Stainless Steel Conference Science and Market, ESSC6 June 10–13, 2008 Helsinki, Finland.
- [2] H.Sassoulas, P.-O.Santacreu, *Éléments pour prédire la durée de vie en fatigue thermique d'éléments de ligne d'échappement réalisés en acier inoxydable*, 18es Journées de Printemps SF2M Dimensionnement en Fatigue des Structures : Démarches et outils Paris, les 2 et 3 Juin 1999.

- [3] Santacreu, P., Faivre, L. and Acher, A., "*Life Prediction Approach for Stainless Steel Exhaust Manifold*," SAE Int. J. Passeng. Cars - Mech. Syst. 5(2):2012, doi:10.4271/2012-01-0732.
- [4] Santacreu et al. "*Ferritic Stainless Steel Grade with Improved Durability for High Temperature Exhaust Manifold*" SAE Int. 2011-01-0194.
- [5] L. Bucher - Thèse ENSMP- *Etude de l'endommagement en fatigue thermique des aciers inoxydables F17TNb et R20-12 pour application automobile*, 2004.
- [6] P.O. Santacreu et al., *Behaviour Model of Austenitic Stainless Steels for Automotive Structural Parts*, Steel Research Int. J. 77 (2006) No. 9–10
- [7] J.D. Mithieux et al., "*Optimized Martensitic Stainless Steels for Hot Formed Parts in Automotive Crash Application*", CHS2 conference Lulea 2013
- [8] J.V. Herle et al., *Ferritic steel (18%Cr) with or without ceramic coating for interconnect application in SOFC*, Paper EFC2007-39199 Proceedings of the 2d European Fuel Cell Technology and Applications Conference, December 11-14, 2007, Rome, Italy.