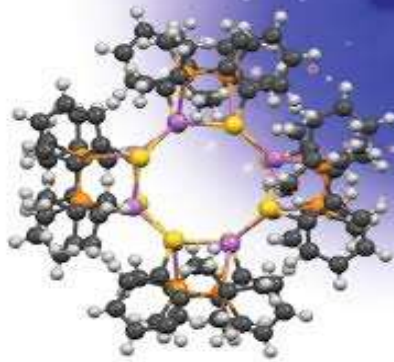




ENSEIGNEMENT SUP. CHIMIE



Première année master  
Spécialité : chimie des matériaux

# LA CHIMIE DU SOLIDE

Dr. MALKI.Asma

Univesité ABBES  
LAGHROR

KHENCHELA

L'aluminium



Le fer



Le cuivre



Le zinc



L'argent



L'or



FACULTÉ  
des SCIENCES et  
TECHNOLOGIES



# Avant-propos

La chimie de solide est continuellement large et on ne peut pas l'expliquées dans un cours ou un livre parce que c'est une branche de plusieurs science, comme la cristallographie, la métallurgie, la chimie ....

Avant tout il faut étudier les différentes états de la matière (**solide, liquide, gaz**) pour bien comprendre les interactions intramoléculaire dans les cas suivants **S-L, S-S et S-G**.

Cependant j'ai essayé d'approcher la plupart des sujets mentionnés dans le canevas et j'ai fait des efforts personnels pour montrer le cours de manière bien détaillée.

Enfin j'espère que ce travail sera accepté et approuvé pour tous les étudiants et les enseignants qui sont intéressées par ce sujet.

# Sommaire

LES TITRES		LA PAGE
<b>CHAPITRE 1</b>		
<b>LES METAUX ET LES ALLIAGES NON FERREUX</b>		
<b>L'aluminium et ses alliages</b>		1
<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	2
<b>2.</b>	<b>Les principales caractéristiques de l'aluminium</b>	3
<b>3.</b>	<b>Les alliages d'aluminium</b>	4
<b>3.1.</b>	<b>Alliages corroyés</b>	5
<b>3.2.</b>	<b>Alliages de fonderie</b>	6
<b>Le cuivre et ses alliages</b>		7
<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	8
<b>2.</b>	<b>Principales caractéristiques du cuivre</b>	9
<b>3.</b>	<b>Etudes de quelques alliages de cuivres</b>	10
<b>3.1.</b>	<b>Les cuivres purs Industriels</b>	10
<b>3.2.</b>	<b>Les laitons</b>	11
<b>3.3.</b>	<b>Les bronzes</b>	12
<b>Le zinc et ses alliages</b>		13
<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	14
<b>2.</b>	<b>Les principales caractéristiques de zinc</b>	15
<b>3.</b>	<b>Les principaux alliages du zinc</b>	16
<b>Les alliages réfractaires</b>		17
<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	18
<b>2.</b>	<b>Les principales caractéristiques des alliages réfractaires</b>	18
<b>3.</b>	<b>Les principales applications des alliages réfractaires</b>	18
<u>Références bibliographiques du chapitre 1</u>		19
<b>CHAPITRE 2</b>		
<b>DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER CARBONE</b>		
<b>Généralité sur les diagrammes d'équilibre</b>		24
<b>1.</b>	<b>Introduction et description des constituants du diagramme fer-carbone</b>	25
<b>1.1.</b>	<b>Définitions</b>	25

1.1.1.	<i>Un diagramme d'équilibre</i>	25
1.1.2.	<i>Une phase</i>	25
1.1.3.	<i>Un composant</i>	25
1.1.4.	<i>Liquidus et solidus</i>	25
1.2.	<i>Les types de diagramme de phase</i>	28
3.1.1.	<i>Diagrammes à miscibilité complète</i>	28
1.2.1.	<i>Diagramme à miscibilité partielle</i>	28
1.3.	<i>Etudes des alliages fer-carbone</i>	30
1.4.	<i>Les diagrammes de constitution à l'équilibre du système Fe-C</i>	31
1.4.1.	<i>Diagramme métastable ou à cémentite</i>	31
1.4.2.	<i>Diagramme d'équilibre stable ou à graphite</i>	32
<b>Les alliages métalliques</b>		34
2.	<i>Les phases des alliages métalliques</i>	35
2.1.	<i>Règle des phases ou loi de Gibbs</i>	37
3.	<i>transformations de phases dans les alliages métalliques</i>	38
3.1.	<i>Apparition des différentes phases à l'état solide</i>	41
3.2.	<i>Influence du gradient thermique à la solidification</i>	44
3.3.	<i>Loi de Hall-Petch</i>	46
<b>Les aciers</b>		47
4.	<i>Les aciers</i>	48
4.1.	<i>Classification des aciers</i>	48
4.1.1.	<i>Aciers de construction d'usage général</i>	48
4.1.1.1.	<i>Les aciers d'usage général. Aciers ordinaires</i>	48
4.1.1.2.	<i>Les aciers d'usage général aciers au carbone non alliés</i>	49
4.1.2.	<i>Aciers alliés</i>	50
4.1.2.1.	<i>Aciers faiblement alliés</i>	50
4.1.2.2.	<i>Aciers fortement alliés</i>	51
<b>Les fontes</b>		53
5.	<i>Les fontes</i>	54
5.1.	<i>classification des fontes</i>	54
5.1.1.	<i>Les fontes blanches</i>	54
5.1.2.	<i>Les fontes à Graphite Lamellaire</i>	55
5.1.3.	<i>Les fontes malléables à Graphite Sphéroïdale</i>	56
<i>Références bibliographiques du chapitre 2</i>		57

## CHAPITRE 3

### Les solutions solides

#### Les solutions solides de substitution

- |           |                                               |    |
|-----------|-----------------------------------------------|----|
| <b>1.</b> | <b>Introduction</b>                           | 59 |
| <b>2.</b> | <b>Les solutions solides de substitutions</b> | 59 |

#### Les solutions solides d'insertion

- |               |                                                              |    |
|---------------|--------------------------------------------------------------|----|
| <b>3.</b>     | <b>Les solutions solides d'insertion ou (interstitielle)</b> | 62 |
| <b>3.1.</b>   | <b>Structure cubique à face centré</b>                       | 62 |
| <b>3.1.1.</b> | <b>Les sites octaédriques</b>                                | 62 |
| <b>3.1.2.</b> | <b>Les sites tétraédriques</b>                               | 63 |
| <b>3.2.</b>   | <b>Structure cubique centrée</b>                             | 63 |
| <b>3.2.1.</b> | <b>Les sites octaédriques</b>                                | 63 |
| <b>3.2.2.</b> | <b>Les sites tétraédriques</b>                               | 64 |
| <b>3.3.</b>   | <b>Structure hexagonale compacte</b>                         | 65 |
| <b>3.3.1.</b> | <b>Les sites octaédriques</b>                                | 65 |
| <b>3.3.2.</b> | <b>Les sites tétraédriques</b>                               | 66 |
| <b>3.4.</b>   | <b>Solubilité des atomes en insertion</b>                    | 67 |

#### Les composés définis

- |             |                                                   |    |
|-------------|---------------------------------------------------|----|
| <b>4.</b>   | <b>Les composés définis</b>                       | 70 |
| <b>4.1.</b> | <b>Généralités</b>                                | 70 |
| <b>4.2.</b> | <b>Importance et Intérêt des Composés Définis</b> | 71 |

### Références bibliographiques du chapitre 3

72

## CHAPITRE 4

### Diffusion à l'état solide

#### Description du phénomène de la diffusion

- |           |                                   |    |
|-----------|-----------------------------------|----|
| <b>1.</b> | <b>Introduction</b>               | 74 |
| <b>2.</b> | <b>Mécanismes de la Diffusion</b> | 76 |

#### Loi générale de la diffusion

- |             |                                                                     |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------|----|
| <b>3.</b>   | <b>Loi phénoménologique de la diffusion : les équations de fick</b> | 79 |
| <b>3.1.</b> | <b>Premier loi de fick</b>                                          | 79 |
| <b>3.2.</b> | <b>deuxième loi de fick</b>                                         | 81 |

#### Application au cas de la cémentation

- |           |                                             |    |
|-----------|---------------------------------------------|----|
| <b>4.</b> | <b>Application au cas de la cémentation</b> | 84 |
|-----------|---------------------------------------------|----|

<b>4.1.</b>	<b>Définition de la cémentation</b>	84
<b>4.2.</b>	<b>Etape d'enrichissement en carbone</b>	84
<b>4.2.1.</b>	<b>Cémentation en caisse</b>	86
<b>4.2.2.</b>	<b>Cémentation en bain de sel</b>	86
<b>4.2.3.</b>	<b>Cémentation gazeuse</b>	87
<b>4.3.</b>	<b>Traitement thermique après cémentation</b>	88
<b>Diffusion d'un dépôt mince à l'extrémité d'une barre métallique</b>		<b>89</b>
<b>5.</b>	<b>Diffusion d'un dépôt mince</b>	<b>90</b>
<b>5.1.</b>	<b>Inter- diffusion (Cas des plaques métalliques)</b>	<b>92</b>
<b>Diffusion dans une sphère radiale</b>		<b>94</b>
<b>6.</b>	<b>Diffusion radiale dans une sphère</b>	<b>95</b>
<b>7.</b>	<b>Démonstration de la diffusion radiale dans une sphère</b>	<b>96</b>
<b>7.1.</b>	<b>Equation de diffusion</b>	<b>96</b>
<u><i>Références bibliographiques du chapitre 4</i></u>		<b>99</b>
<b>OBJECTIF ET MOTIVATION</b>		

*Bonne lecture*

**Intitulé du Master : Chimie des matériaux**

**Semestre : S1**

**Intitulé de l'UE : UE Fondamentale**

**Intitulé de la matière : Chimie du solide**

**Crédits : 6**

**Coefficients : 3**

### **1. Objectifs de l'enseignement :**

L'étudiant est censé acquérir les connaissances fondamentales dans le domaine des sciences des matériaux. L'étude des métaux et des alliages métalliques occupe une place privilégiée dans la vie de tous les jours

### **2. Connaissances préalables recommandées**

Notions de cristallographie et de chimie minérale

### **3. Contenu de la matière :**

#### **Chapitre I : métaux et alliages non ferreux**

I.1: l'Aluminium et ses alliages

I.1.1: principales caractéristiques de l'aluminium

I.1.2: Alliages corroyés

I.1.3: Alliages de fonderie

I.2: Le cuivre et ses alliages

I.2.1: Les cuivres industriels

I.2.2: Les laitons

I.2.3: Les bronzes

I.3: Le zinc et ses alliages

I.4: Les alliages réfractaires

#### **Chapitre II : Diagramme d'équilibre : fer-carbone**

II.1: Introduction et description des constituants du diagramme fer-carbone

II.2: Phases des alliages métalliques

II.3: Transformations de phases dans les alliages

II.4: Classification des aciers

II.4.1: Aciers de construction d'usage général

II.4.2: Aciers alliés

II.4.2.1: Aciers faiblement alliés

II.4.2.2: Aciers fortement alliés

II.5: classification des fontes

II.5.1: Fontes blanches

II.5.2: Fontes grises

II.5.3: Fontes à graphite sphéroïdal

### **Chapitre III : Solutions solides**

III.1 : Solutions solides de substitution,

III.2 : Solutions solides d'insertion,

III.3 : Composés définis.

### **Chapitre IV : Diffusion à l'état solide**

IV.1 : Introduction,

IV.2 : Loi générale de la diffusion (première et deuxième loi de FICK),

IV.3 : Application au cas de la cémentation,

IV.4 : Diffusion d'un dépôt mince à l'extrémité d'une barre métallique,

IV.5 : Diffusion radiale dans une sphère.

### **4. Mode d'évaluation :**

*Continu : 33% Examen : 67%*

### **5. Références :** *(Livres et photocopiés, sites internet, etc).*



Chapitre I

LES METAUX ET  
LES ALLIAGES

---

NON FERREUX



# 1. Introduction :

L'aluminium est Produits industriellement depuis 1886 à partir des bauxites ( $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ) et de la cryolithe, ces métaux sont les plus utilisés juste après les fontes et les aciers. Les aluminiums et alliages, avec les magnésiums, sont classifiés dans la famille des alliages légers et font partie des métaux dits structuraux (utilisés pour effectuer des bâtis...). Les principales applications sont : transports (aéronautique, automobile...), génie électrique, génie civil, containers, emballages, composés mécaniques (fonderie...), etc. Par exemple, près de 70% de la masse d'un avion de ligne est composé d'aluminium .<sup>1</sup>

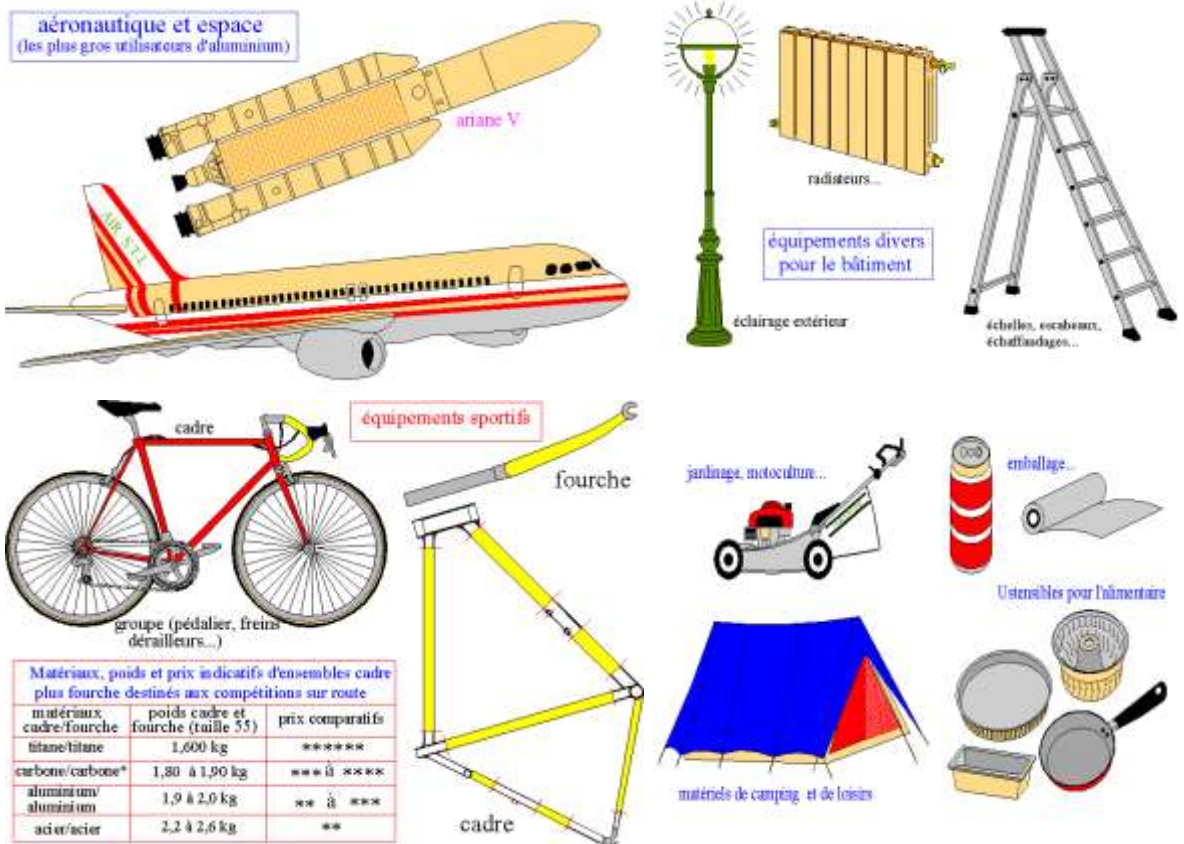
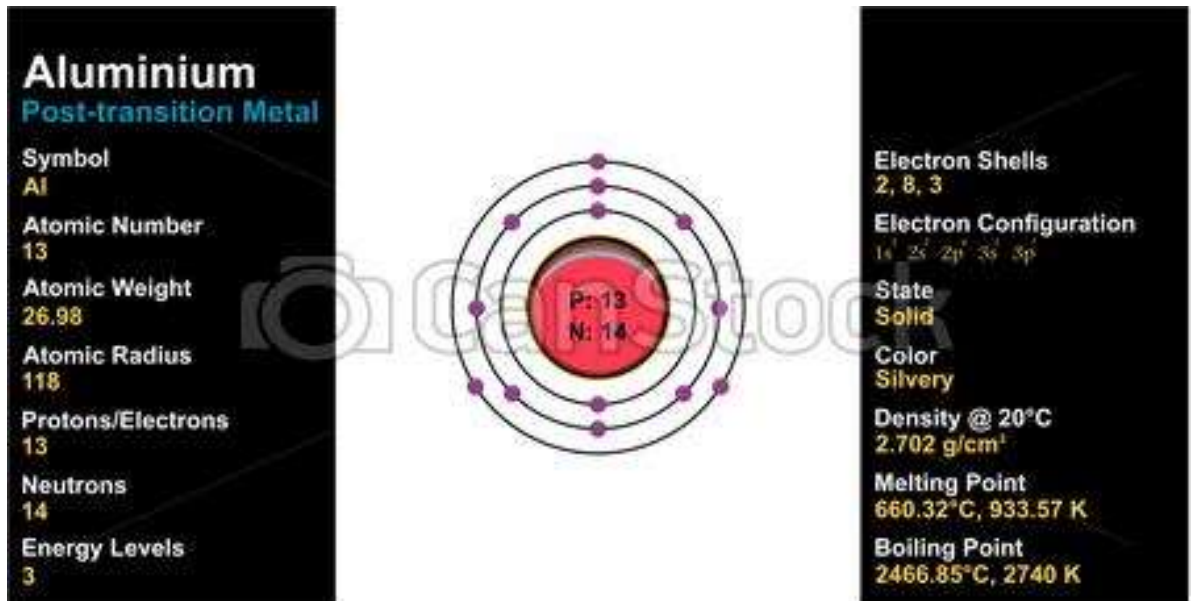


Figure 1. Divers équipements en aluminium <sup>1</sup>

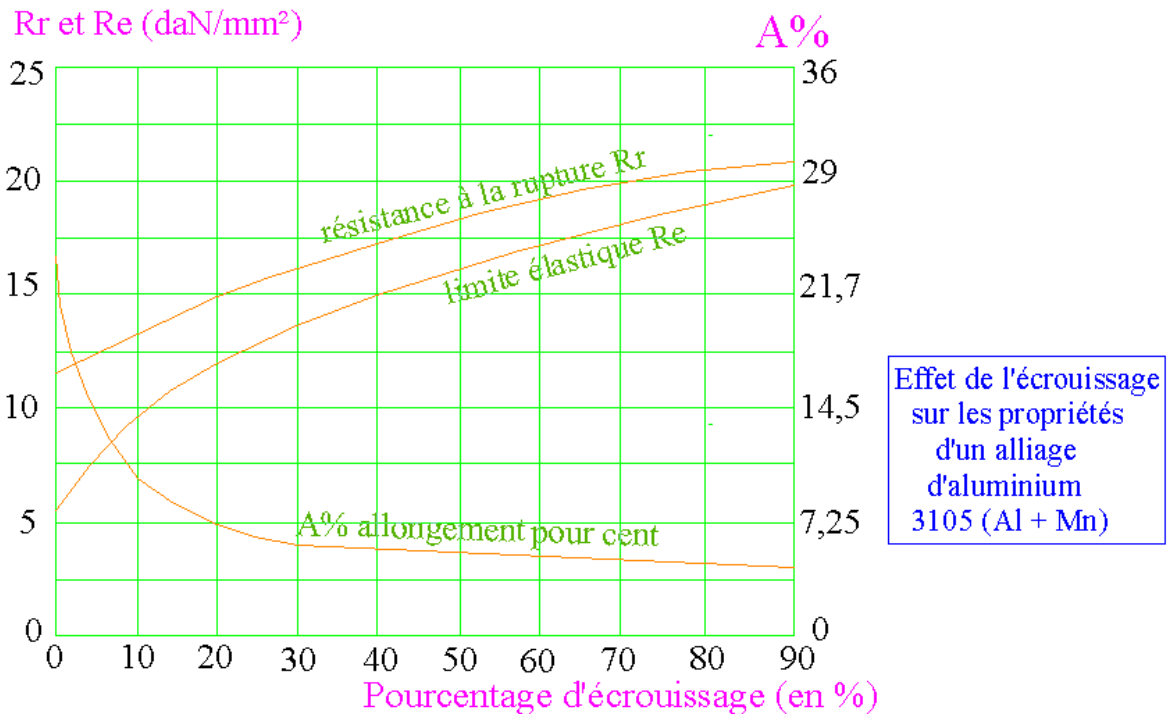
## 2. Les principales caractéristiques de l'aluminium :



© CanStockPhoto.com - csp49059559

- L'aluminium a un bas point de fusion (658°C), une ductilité élevée (A% » 40%), est assez léger (densité 2,7), a de bonnes propriétés électriques (conductivité égale à 60% de celle du cuivre), une bonne conductibilité thermique (5 fois celle des aciers), un coefficient de dilatation thermique 1,5 fois celui des aciers et des propriétés réfléchissantes.
- Sa structure cristalline est cubique à faces centrées.
- Il présente un bon rapport résistance/poids, ce qui explique les nombreuses applications dans le domaine des transports.
- Sa résistance à la corrosion est élevée car le métal, bien que très oxydable, se couvre, au contact de l'air, d'une couche d'oxyde protectrice (couche naturelle étanche d'alumine < 0,1 mm). Les éléments d'addition diminuent plus ou moins cette résistance.

- Les alliages ont une bonne résistance mécanique pouvant être modifiée par écrouissage ou par recuit (adoucissement).
- Inconvénients : faibles résistances à l'usure et à la fatigue. <sup>1</sup>



### 3. Les alliages d'aluminium :

Seuls neuf éléments sont capables de s'allier à l'aluminium parce qu'ils ont une solubilité dans l'aluminium à l'état solide supérieure à 0,5 %. Ce sont : l'argent, le cuivre, le gallium, le germanium, le lithium, le manganèse, le magnésium, le silicium et le zinc. Pour diverses raisons de coût (l'argent), de disponibilité (le gallium, le germanium) et de difficultés de mise en œuvre (le lithium), la métallurgie de l'aluminium est fondée, depuis son début, sur uniquement cinq éléments d'alliage qui sont :

- Le cuivre
- Le manganèse
- Le magnésium
- Le silicium
- Le zinc

Ces cinq éléments sont à la base des huit familles d'alliages d'aluminium. L'action d'un élément sur les propriétés de l'aluminium dépend bien évidemment de sa nature et de la quantité ajoutée. Mais, pour certains d'entre eux, leur influence sur les propriétés de l'alliage peut aussi dépendre de la présence d'un, ou plusieurs autres éléments, parce qu'ils peuvent <sup>2</sup>



**Figure 2. Exemples des alliages d'aluminium <sup>2</sup>**

Les huit familles d'alliages d'aluminium se divisent en deux groupes bien distincts en relation avec leur mode de durcissement. Les compositions et les microstructures des deux groupes sont assez différentes et chacune se divise en deux groupes : ceux pouvant être traités thermiquement et ceux ne pouvant pas être traités ou non trempant. <sup>1</sup>

### **3.1. Alliages corroyés**

Les aluminiums corroyés, obtenus par déformation plastique <sup>1</sup>. Cette famille, la plus utilisée, comprend tous les produits laminés d'usage courant : barres, profilés, tôles, plaques, bandes ; les produits filés et étirés ; les fils ; les produits forgés ou destinés à la forge, etc. Sont exclus : les produits moulés, les lingots de refusions, les composites utilisant l'aluminium et ceux issus de la métallurgie des poudres. <sup>2</sup>

## Produits laminés et corroyés en aluminium

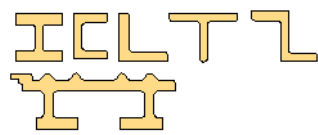
profilés pleins



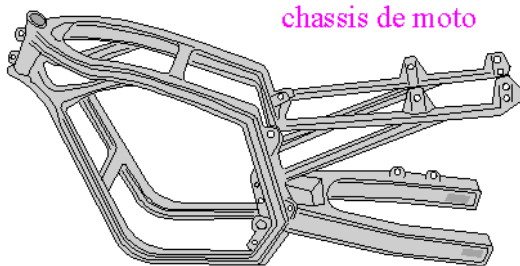
profilés creux



profilés divers

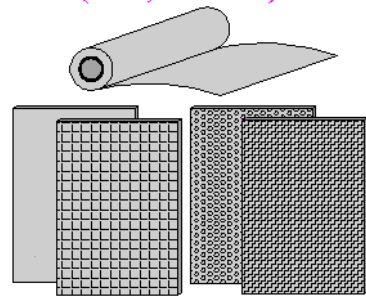


Exemple de pièce de structure (bâti...) fabriquée à partir de produits corroyés



chassis de moto

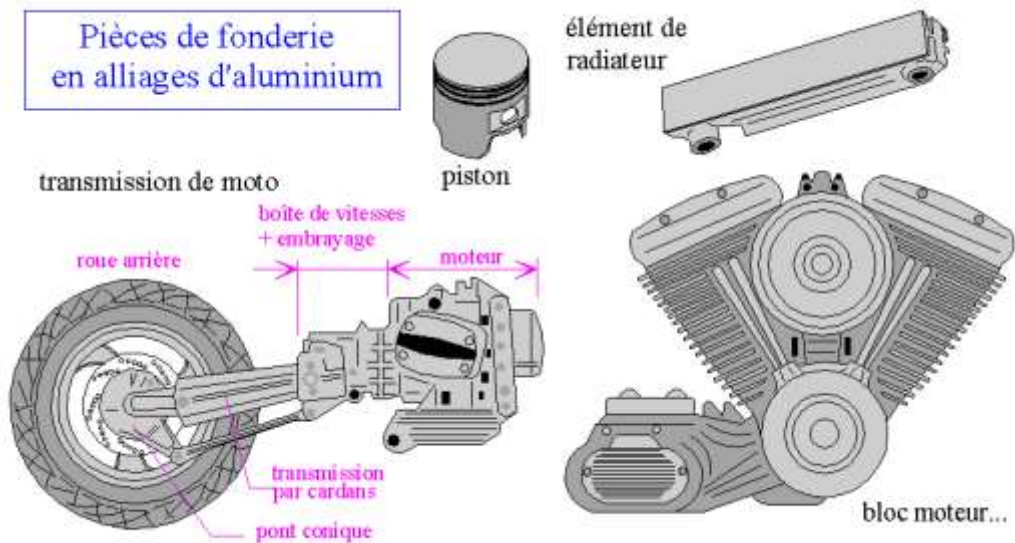
produits en feuilles (tôles, feuilles..)



### 3.2. Alliages de fonderie :

On distingue les alliages de première fusion, élaborés à partir de l'aluminium primaire issu de l'électrolyse et de seconde fusion (appelé aussi alliages d'affinage). Ils sont élaborés par refusions des déchets récupérés. Ils sont surtout utilisés pour la fabrication des pièces d'automobile. <sup>2</sup>

Pièces de fonderie en alliages d'aluminium



Le cuivre et ses alliages



## 1. Introduction :

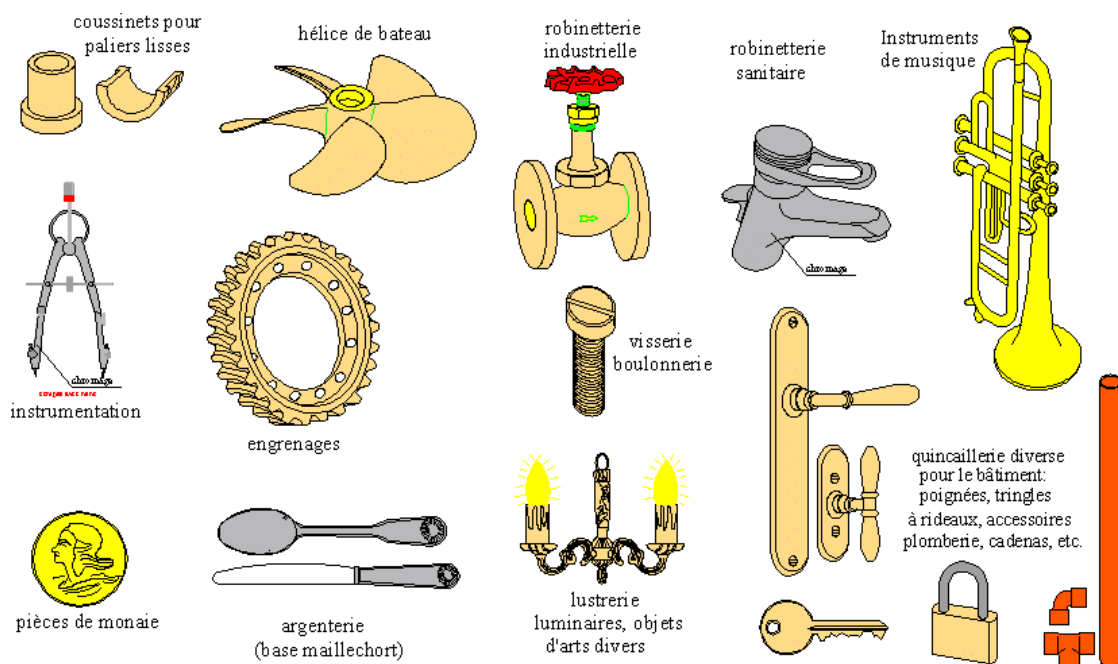
Utilisé depuis plus de 6 000 ans, c'est la plus importante famille de métaux non ferreux après l'aluminium. Il existe plus de 200 alliages de cuivre, principales familles : **laitons** (Cu + Zn), **bronzes** (Cu + Sn), **cupronickels** (Cu + Ni), **cuproaluminiums** (Cu + Al) et **mailechorts** (Cu + Ni + Zn).

Il présente un bel aspect décoratif, le cuivre pur est rouge (plus ou moins foncé), l'addition de zinc donne une couleur jaune et une addition de nickel une couleur argent. A l'état pur, il est l'épine dorsale du génie électrique.

Les cuivres et alliages ne sont pas des métaux structuraux (sont peu utilisés pour faire des bâtis ou des pièces de structure...) comme l'acier ou l'aluminium.<sup>3</sup>

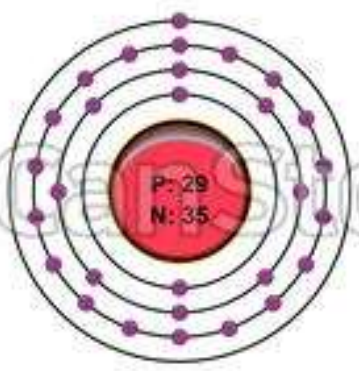
Tableau 1. Principaux alliages de cuivre<sup>3</sup>

civre (Cu) + étain (Sn) = bronze
civre (Cu) + zinc (Zn) = laiton
civre (Cu) + aluminium (Al) = cuproaluminium
civre (Cu) + nickel (Ni) = cupronickel
civre (Cu) + nickel (Ni) + zinc (Zn) = mailechort



Exemples d'objets utilisant des alliages de cuivre

## 2. Principales caractéristiques du cuivre :

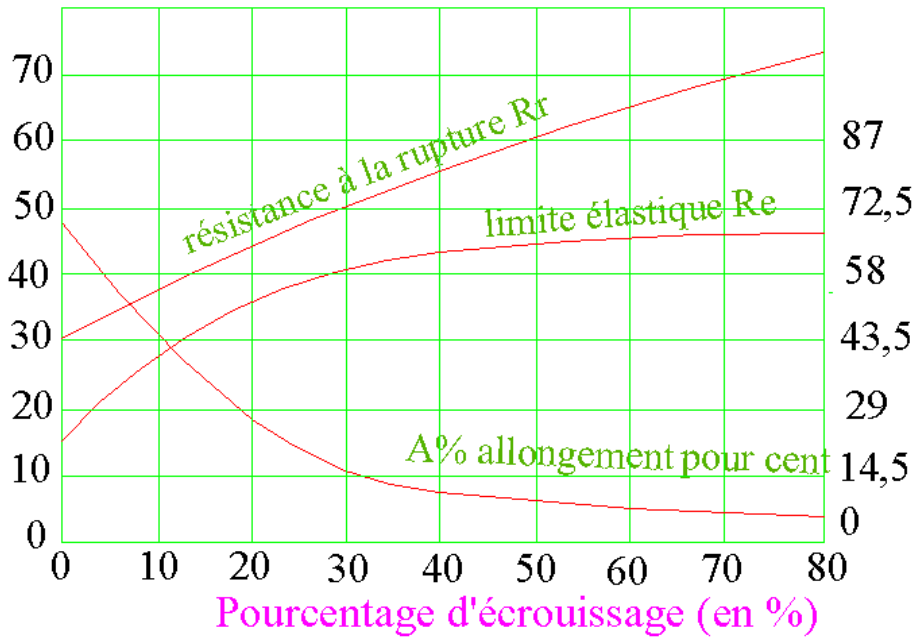
<p><b>Copper</b> Transition Metal</p> <p>Symbol Cu</p> <p>Atomic Number 29</p> <p>Atomic Weight 63.54</p> <p>Atomic Radius 145</p> <p>Protons/Electrons 29</p> <p>Neutrons 35</p> <p>Energy Levels 4</p>		<p>Electron Shells 2, 8, 18, 1</p> <p>Electron Configuration [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup></p> <p>State Solid</p> <p>Color Orange-red</p> <p>Density @ 20°C 8.96 g/cm<sup>3</sup></p> <p>Melting Point 1084.62°C, 1357.77 K</p> <p>Boiling Point 2560°C, 2833 K</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

© CanStockPhoto.com - csp49059510

- Le cuivre est plus lourd que l'acier (densité 8,9), fond à 1083°C, a une grande résistance à la corrosion et une plasticité ou une ductilité élevée (très malléable : A% jusqu'à 50%).
- Sa grande conductivité électrique le rend indispensable dans les industries électriques et électroniques et sa grande conductibilité thermique est un atout pour la transmission de la chaleur. Seul l'argent fait mieux pour ces deux propriétés.
- Sa structure cristalline est cubique à faces centrées et il présente des propriétés fongicides.
- Il possède une bonne aptitude au soudage et au brasage.
- Les cuivres et alliages ne peuvent pas être traités thermiquement (sauf ceux au béryllium). Néanmoins, la résistance (Rr) peut être augmentée par écrouissage à froid et la ductilité restaurée par un revenu.<sup>3</sup>

Rr et Re (daN/mm<sup>2</sup>)

A%



Effet de l'écrrouissage sur les propriétés d'un laiton à 30% de zinc (CuZn30)

### 3. Etudes de quelques alliages de cuivres :

#### 3.1. Les cuivres purs Industriels :

Le cuivre utilisé pur (usages électriques principalement mais aussi thermiques...) est soit un cuivre affiné (endurant, plus fragile, plus cassant), soit un cuivre désoxydé ou débarrassé de toute trace d'oxygène (moins fragile et très haute conductivité). L'addition d'argent, d'arsenic, cadmium et zirconium améliore diverses propriétés (dureté...) sans modifier les propriétés de conductivité électrique de manière significative.<sup>3</sup>



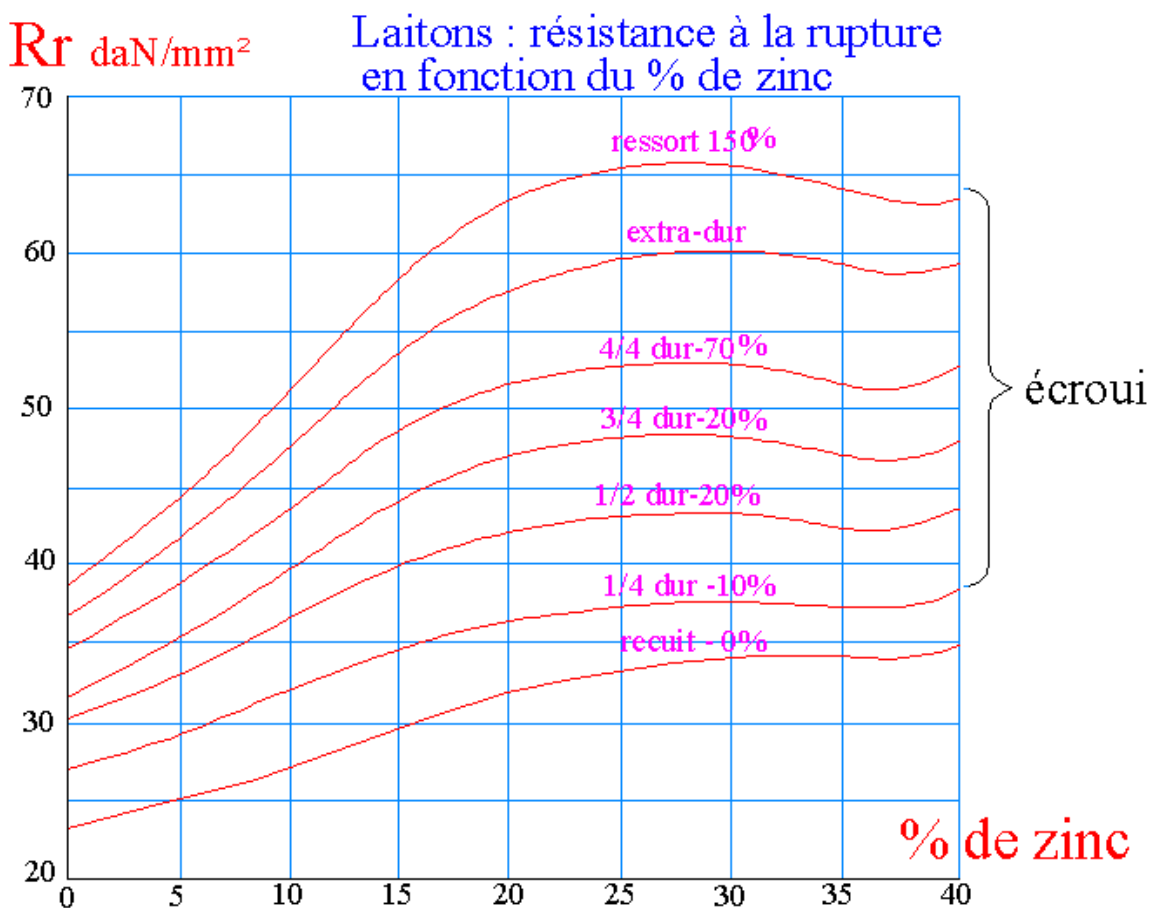
© CanStockPhoto.com - csp53778596

Figure 3. Cuivre industriel. Background équipement. Connexion échangeur thermique, tube de refroidissement, unité 3D.

### 3.2. Les laitons :

C'est la famille la plus utilisée, l'addition de zinc, jusqu'à 42%, diminue le prix de base, augmente la résistance à la rupture ( $R_r$ ) et l'allongement pour cent A%, ce qui favorise l'emboutissage ( $A\% = 60\%$  avec 31% de Zn) et diminue la température de fusion, ce qui facilite le moulage.

Une addition supplémentaire de plomb, de 2 à 3%, augmente considérablement l'usinabilité. Les laitons ainsi obtenus, dits laitons de décolletage, servent de référence pour évaluer l'usinabilité des autres matériaux.<sup>3</sup>



### 3.3. Les bronzes :

L'étain (Sn), addition de 4 à 22% (jusqu'à 25% pour les cloches), a un rôle comparable au zinc mais avec une action plus forte ; il est également plus coûteux.

Une addition de phosphore ( $P < 1\%$ ) améliore les caractéristiques mécaniques, les propriétés antifriction, l'aptitude au moulage et a un rôle désoxydant. Les bronzes phosphoreux constituent le groupe le plus important.

L'addition de plomb (Pb) améliore l'usinabilité et l'addition de zinc, diminue le prix de revient (bronzes chrysocales).

**Propriétés :** résistance à la corrosion, bonnes qualités frottantes et aptitude au moulage. Les bronzes se travaillent moins bien que les laitons (usinage, emboutissage...) mais donnent des moulages plus sains.<sup>3</sup>



Figure 4. Une médaille en bronze.<sup>3</sup>



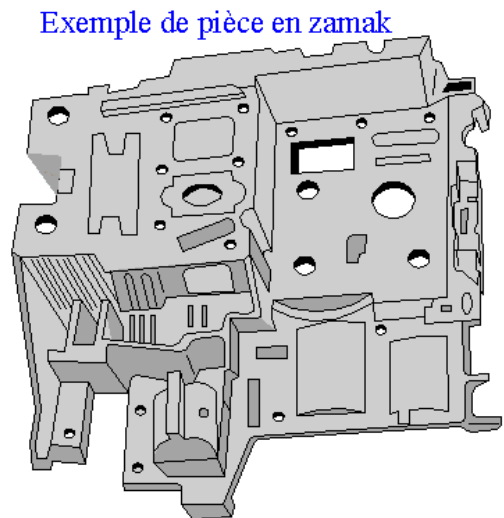
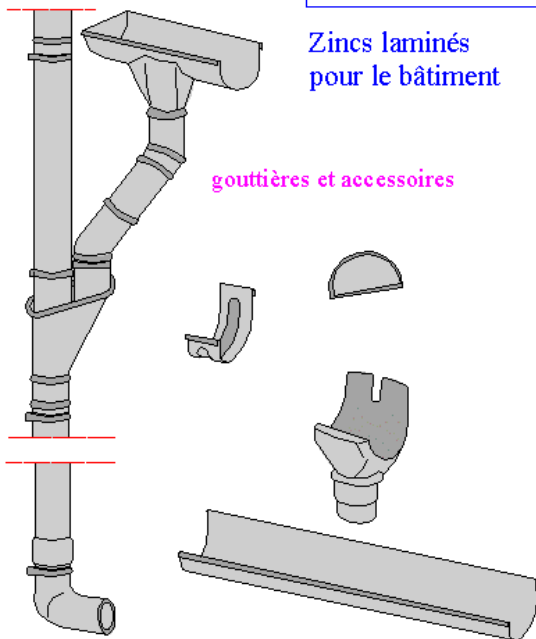
et ses alliages

## 1. Introduction :

Le zinc est connu depuis la plus haute Antiquité. Il est presque aussi lourd que l'acier (densité 7,13). Sa température de fusion est basse (419 °C), de ce fait il est largement utilisé en fonderie (production de masse pour l'automobile et les fournitures industrielles). Il présente une bonne résistance à la corrosion, d'où son emploi dans le bâtiment. Principales utilisations :

- Alliages pour la fonderie sous pression (zamaks...) : carburateurs, boîtiers très complexes...
- Les zincs laminés pour le bâtiment : éléments et accessoires pour couvertures...
- Le zinc est le principal élément d'alliage des laitons (cuivre plus 10 à 40% de Zn),
- Poudres et revêtements de zinc pour protéger de la corrosion : métallisation, galvanisation, zingage, shérardisation, pigments pour peintures antirouille...<sup>4</sup>

### Exemples d'objets en zinc



## 2. Les principales caractéristiques de zinc :

**Zinc**  
Transition Metal

Symbol  
Zn

Atomic Number  
30

Atomic Weight  
65.38

Atomic Radius  
142

Protons/Electrons  
30

Neutrons  
35

Energy Levels  
4

Electron Shells  
2, 8, 18, 2

Electron Configuration  
[Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>

State  
Solid

Color  
Bluish-silver

Density @ 20°C  
7.14 g/cm<sup>3</sup>

Melting Point  
419.53°C, 692.68 K

Boiling Point  
910°C, 1183 K

Central Nucleus: P: 30, N: 35

Bohr Model: 4 shells with 2, 8, 18, and 2 electrons respectively.

© CanStockPhoto.com - csp49059502

- Sa structure cristalline est à maille hexagonale compacte.
- La mise en œuvre des alliages est facile en fonderie du fait de leur basse température de fusion et d'un retrait très faible. Il est possible de réaliser des pièces robustes à parois minces, très complexes, avec des tolérances serrées (0,01 à 0,1 mm), sans reprise d'usinage et sous des cadences très élevées (moulage sous pression en chambre chaude des zamaks avec des moules pouvant servir jusqu'à 1000 000 fois sans réfection sous des cadences de 2000 pièces/heure).
- L'addition d'aluminium améliore Rr et l'aptitude au moulage, l'addition de cuivre augmente Rr et le magnésium Rr et H. Les principaux alliages sont ceux obtenus avec l'aluminium, la grande majorité de ces alliages est moulée sous pression.
- Les alliages de zinc peuvent recevoir de nombreux traitements de surface et des aspects décoratifs très divers : revêtements électrolytiques, anodisation, métallisation sous vide, revêtements organiques (peintures), revêtements spéciaux (PTFE...), etc.<sup>4</sup>

### 3. Les principaux alliages du zinc :

- **zamaks** (2, 3, 5), alliages types ZA (ZA12 ou Ilzro12, ZA8, ZA27),

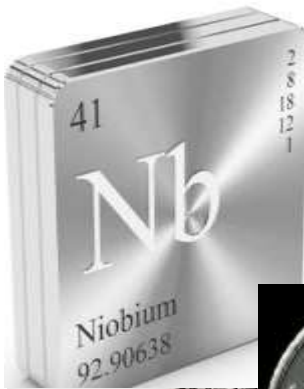


- **Ilzro 16** (bonne tenue à haute température <math><120^{\circ}</math>),



- **les kayems 1 et 2**





# Les alliages réfractaires



## **4. Introduction :**

Principalement le **tungstène** et le **molybdène**, mais aussi le **tantale**, le **niobium** (ou colombium) et le **rhénium** (fusion à 3 170°C) font partie des alliages dits réfractaires caractérisés par une température de fusion exceptionnellement élevée. De ce fait, ils sont adaptés à un service ou un travail à température élevée (1 600°C). Les superalliages à base de nickel ou de cobalt travaillent vers 1 100°C.

Ces alliages commencent à s'oxyder entre 200 et 400°C et doivent être protégés à la fabrication (moulage, métallurgie des poudres...) ou en service (revêtements divers) à température élevée.

Leur structure cristalline est cubique centrée et ils ont une température de transition à laquelle ils passent de l'état ductile à l'état fragile. Leur densité est élevée.

Les propriétés et la résistance aux hautes températures peuvent être améliorées avec des éléments d'addition.<sup>5</sup>



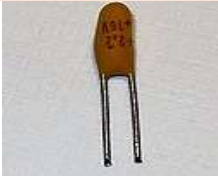

## **5. Les principales caractéristiques des alliages réfractaires :**

Les alliages réfractaires sont des produits en aciers inoxydables qui assurent :

- Une meilleure cohésion.
- Une très grande résistance à la traction et aux contraintes mécaniques.
- Une résistance aux environnements corrosifs et oxydants.
- Une résistance aux très hautes températures ainsi que les variations de températures.<sup>6</sup>

## **6. Les principales applications des alliages réfractaires :**

Filaments d'ampoules électriques ; outils de coupe ; moteurs d'avions ; engins spatiaux ; applications spatiales ; énergie nucléaire ; écrans, résistors, trépan ; électrodes...<sup>5</sup>

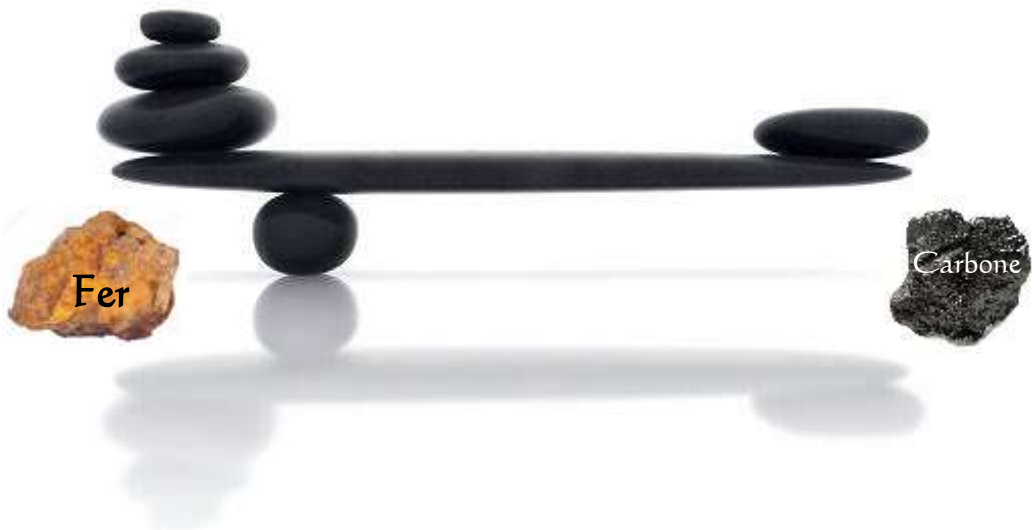
Application de l'alliage de tungstène	Application de l'alliage de molybdène,	Application de l'alliage de tantale	Application de l'alliage de niobium	Application de l'alliage de rhénium
				
Lampe en tungstène	Chine mandrins en molybdène	Résistance en tantale	Satellite en niobium	Skin cancer en rhénium

## Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] JOHO.Monsite; *Aluminium et alliages ; livre* ; 2016 ; pages : 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9.
- [2] HADDOUCHE. Assma; *Caractérisation physico-chimique des alliages d'Aluminium utilisés comme matériau de revêtement mural ; thèse* ; 2014 ; pages : 3, 4.
- [3] JOHO.Monsite; *Cuivre et alliages ;livre* ; 2016 ; pages : 1, 2, 3.
- [4] JOHO.Monsite; *VII Zinc et alliages ; livre* ; 2016 ; pages : 1.
- [5] JOHO.Monsite; *IX.Métaux réfractaires ;livre* ; 2016 ; page 1.
- [6]MALKI.Asma ; *Les alliages réfractaires ; Exposer* ; 2015 ; pages : 3.

# Chapitre II

## DIAGRAMME D'EQUILIBRE



# Généralités sur les diagrammes fer-carbone



## 2. Introduction et description des constituants du diagramme fer-carbone :

Les objectifs de ce chapitre sont de comprendre la construction des diagrammes de phase binaires et de retenir les différents types de diagrammes de phases possibles. A partir de ces connaissances, il devient possible d'expliquer l'intérêt des alliages et les variations de leurs propriétés mécaniques en fonction des variations de composition.

### 2.1. Définitions :

#### 2.1.1. Un diagramme d'équilibre :

Un **diagramme de phase (ou diagramme d'équilibre)** est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variable, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.<sup>1</sup>

#### 2.1.2. Une phase :

Est un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisé par une structure et par un arrangement atomique identique.<sup>2</sup>

#### 2.1.3. Un composant :

Est un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique (H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>...)<sup>2</sup>

#### 2.1.4. Liquidus et solidus :

Sur le diagramme binaire, la courbe du haut correspond au liquidus, c'est-à-dire à la température au-dessus de laquelle il n'y a que du liquide ; la courbe du bas correspond au solidus, c'est-à-dire à la température en dessous de laquelle il n'y a que du solide.<sup>1</sup>

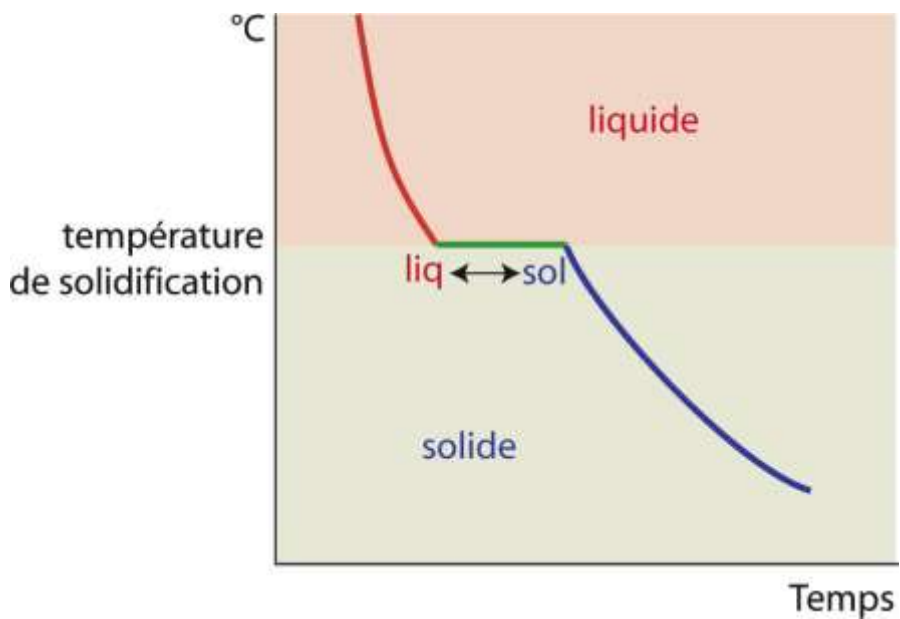


Figure 1 : courbe de refroidissement d'un métal pur <sup>2</sup>

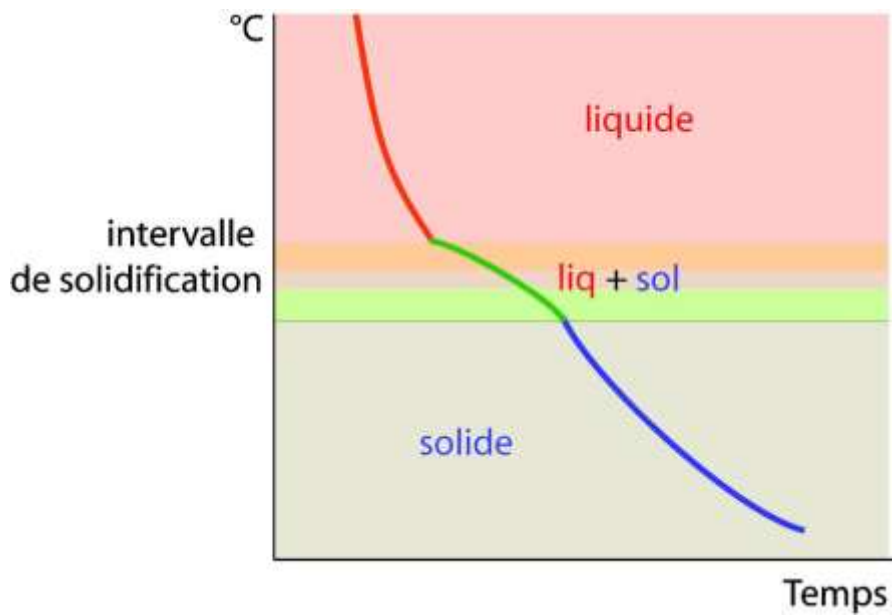


Figure 2 : Exemple de courbe de refroidissement d'un alliage de composition AB

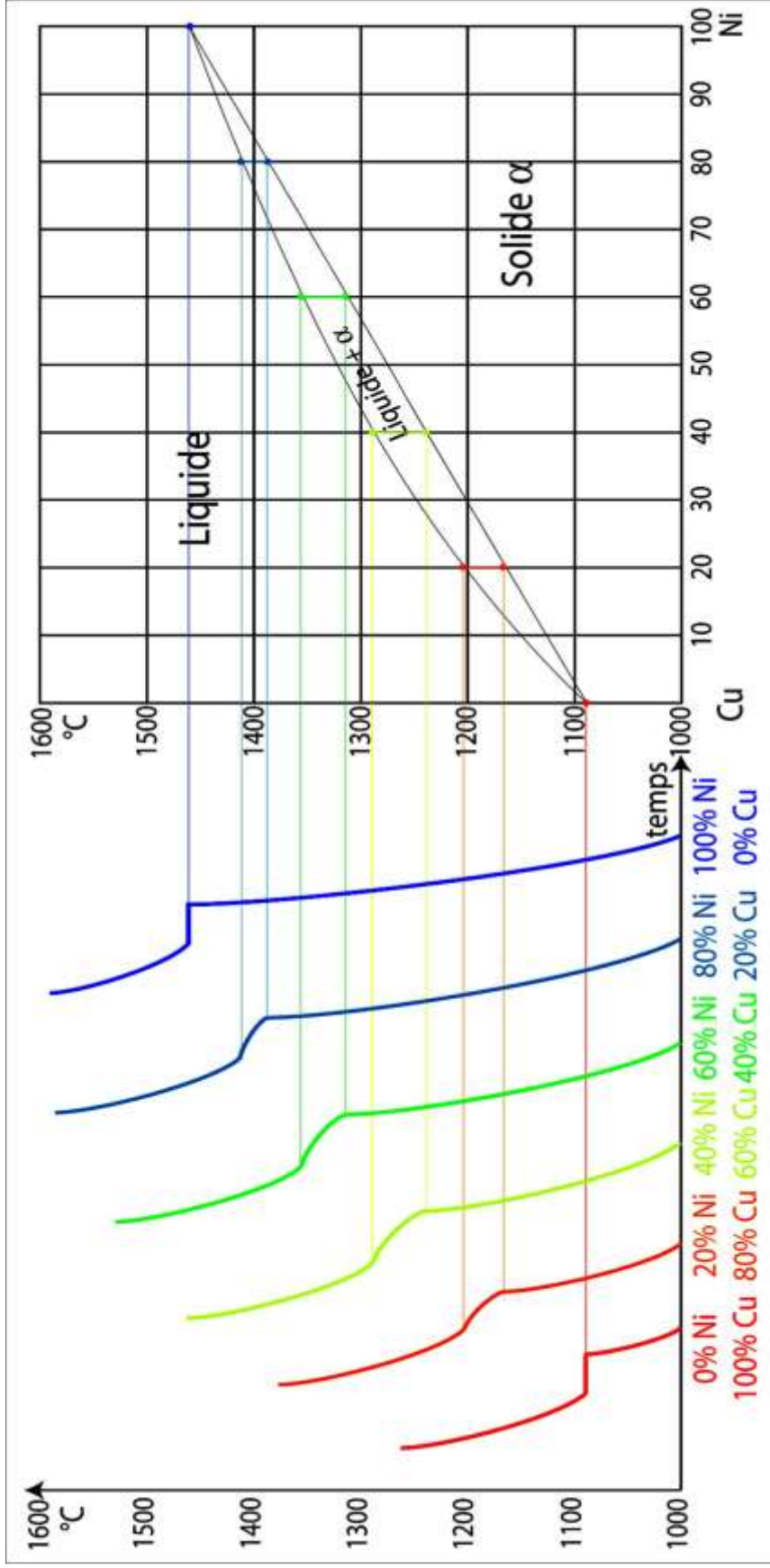


Figure 3 : Exemple de construction du diagramme de phase de l'alliage CuNi<sup>2</sup>

Chaque point du diagramme correspond à un alliage dont la composition est donnée par la projection orthogonale du point sur l'axe des abscisses.

## 2.2. Les types de diagramme de phase :

### 2.2.1. Diagrammes à miscibilité complète :

Dans certains cas, les deux éléments forment une solution solide de même structure cristalline, au paramètre de maille près.<sup>1</sup>

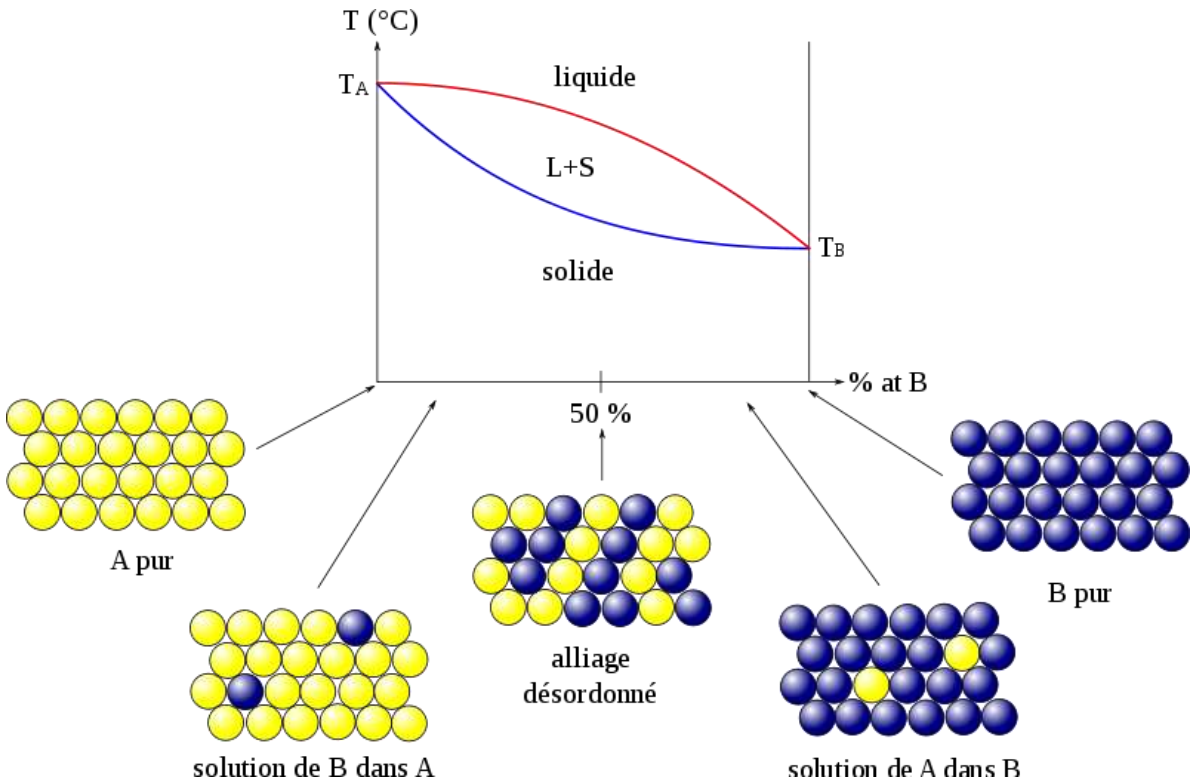


Figure 4 : diagramme d'équilibre à miscibilité complète <sup>1</sup>

### 2.2.2. Diagramme à miscibilité partielle :

Ce diagramme comporte six zones :

- la zone liquide L, en haut ;
- la zone solide  $\alpha$ , qui est une solution solide de B dans A (A est majoritaire) ;
- la zone solide  $\beta$ , qui est une solution solide de A dans B (B est majoritaire) ;

- la zone solide  $\alpha+\beta$ , où les deux solutions solides sont présentes côte à côte, on a des cristaux d' $\alpha$  et des cristaux de  $\beta$  ;
- les deux zones liquide + solide :
  - cristaux de solution solide  $\alpha$  dans du liquide,  $L+\alpha$ ,
  - cristaux de solution solide  $\beta$  dans du liquide,  $L+\beta$ .

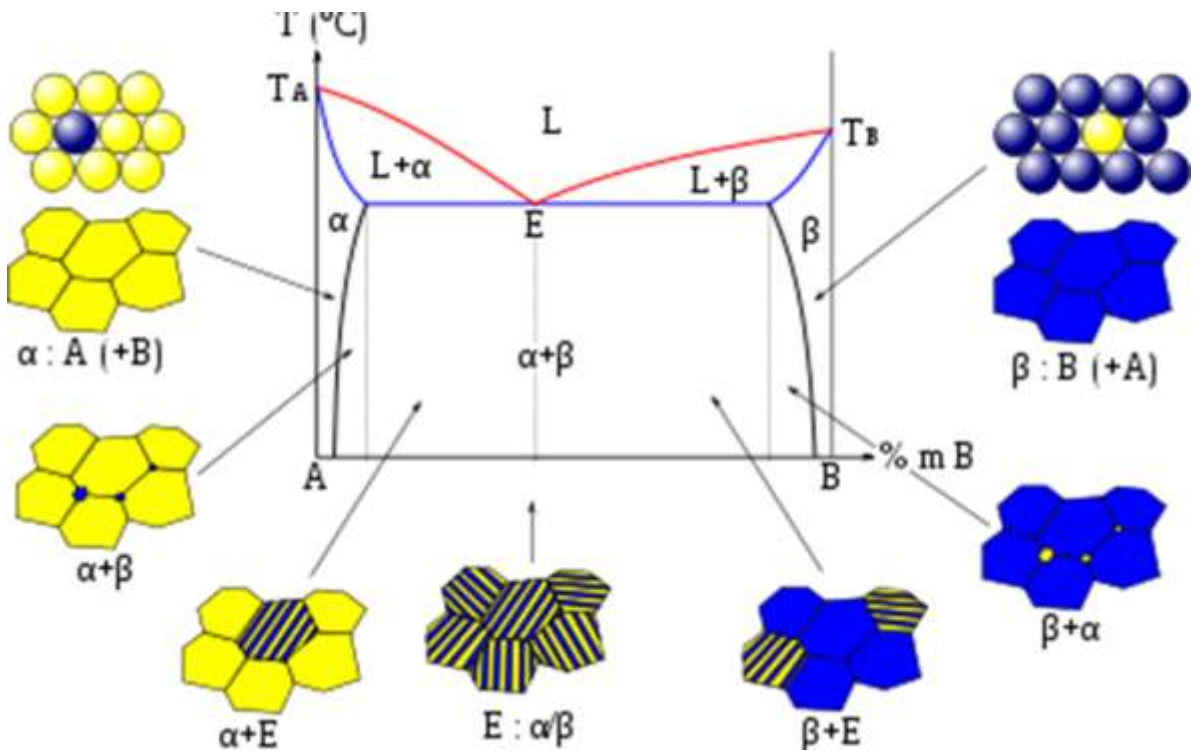
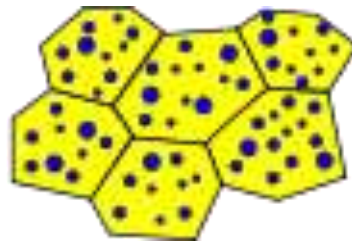


Figure 5 : diagramme d'équilibre à miscibilité partielle <sup>1</sup>

Les cristaux d'eutectique sont en général des assemblages de cristaux des phases  $\alpha$  et  $\beta$  :

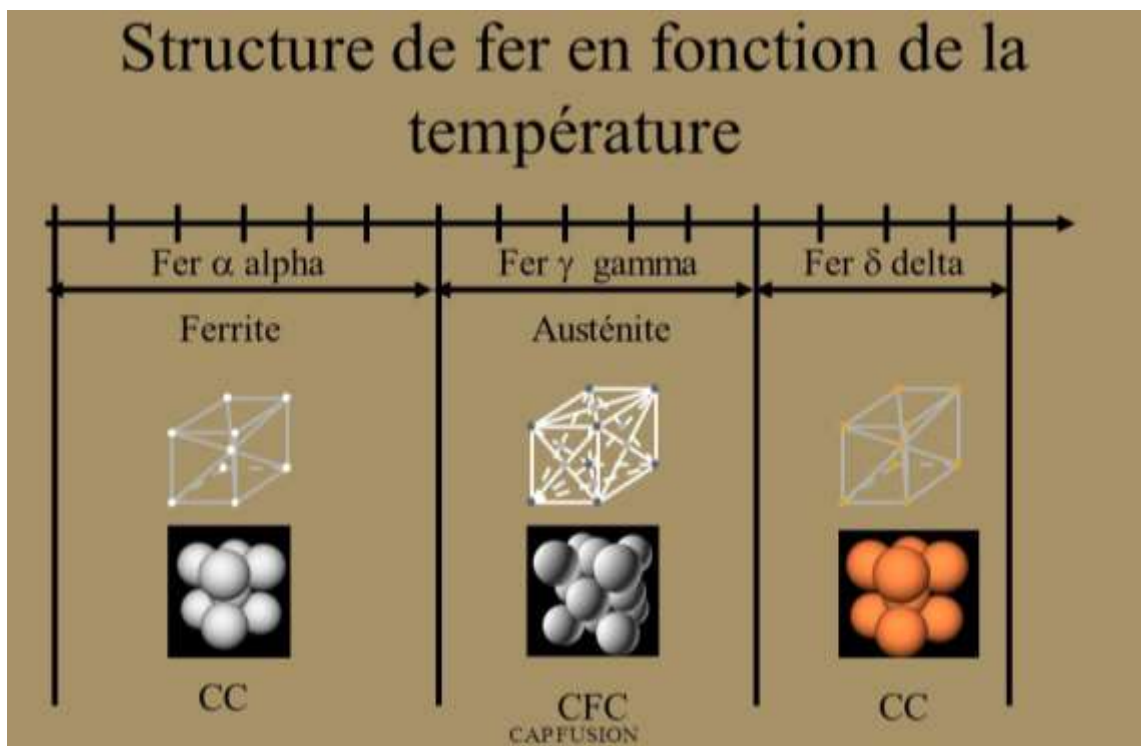
- soit sous forme de lamelles ;
- soit sous forme de globules.



### 2.3. Etudes des alliages fer-carbone :

Le fer pur existe sous 2 formes allotropiques CC et CFC :

- Le fer  $\alpha$ : de structure CC pour  $-273^{\circ}\text{C} < T < 912^{\circ}\text{C}$
- Le fer  $\gamma$ : de structure CFC pour  $912^{\circ}\text{C} < T < 1394^{\circ}\text{C}$
- Le fer  $\delta$ : de structure CC pour  $1394^{\circ}\text{C} < T < 1538^{\circ}\text{C}$

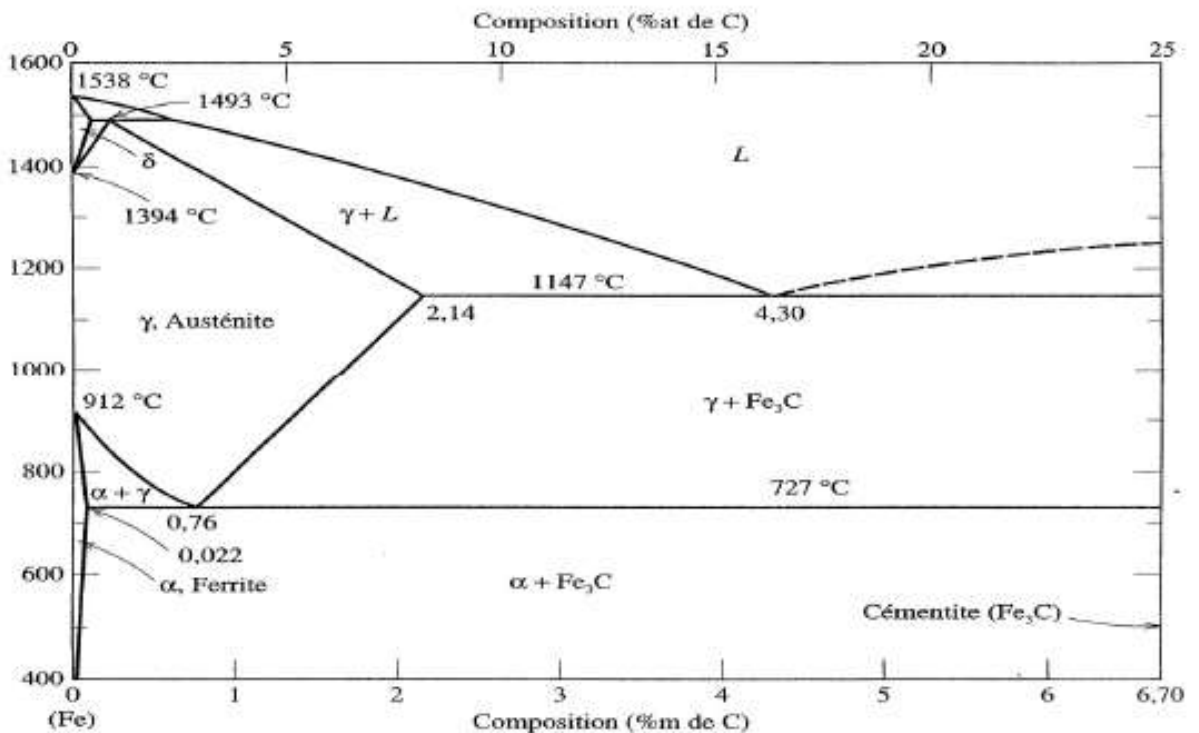


## 2.4. Les diagrammes de constitution à l'équilibre du système Fe-C :

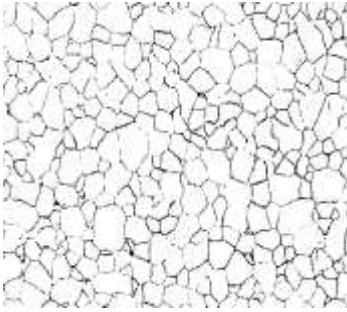
### 2.4.1. Diagramme métastable ou à cémentite :

Si la phase riche en carbone formée est  $Fe_3C$ , l'évolution du système est décrite dans les conditions d'équilibre par *le diagramme métastable ou à cémentite*.<sup>3</sup>

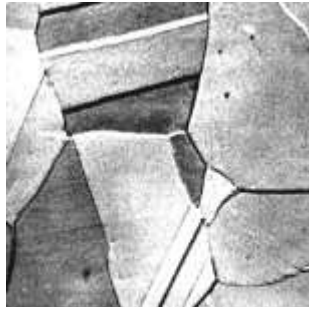
### Diagramme d'équilibre métastable ou à cémentite



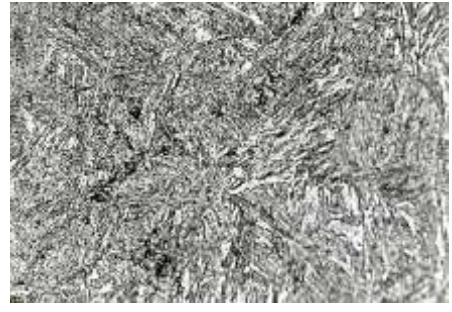
- Ferrite  $\alpha$  : solution solide d'insertion de carbone dans le fer  $\alpha$
- Austénite  $\gamma$  : solution solide d'insertion de carbone dans le fer  $\gamma$
- Ferrite  $\delta$  : solution solide d'insertion de carbone dans le fer  $\delta$



**Ferrite  $\alpha$**



**Austénite  $\gamma$**



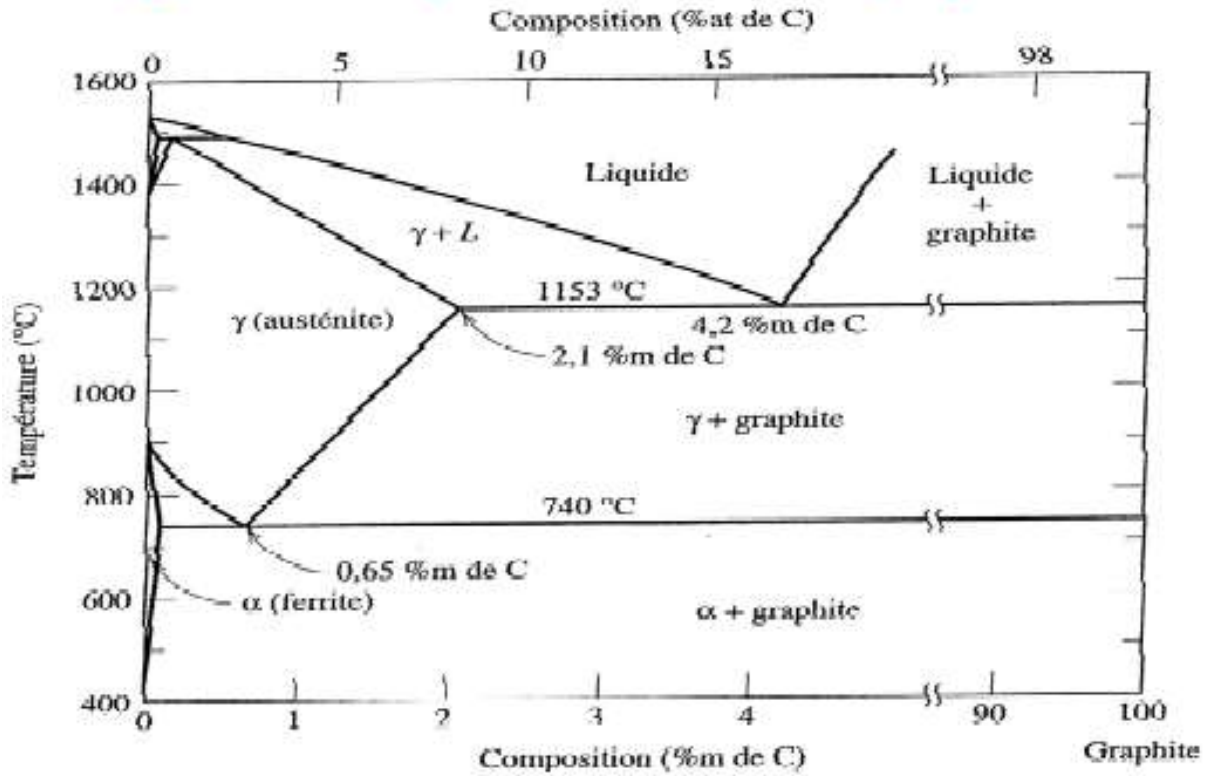
**Ferrite  $\delta$**

- Composé défini :  $\text{Fe}_3\text{C}$  %C = 6,70%
- Transformation allotropique : %C = 0
- Point eutectique :  $T = 1147^\circ\text{C}$ , %C = 4,30% L (4,3%C)  $\leftrightarrow$   $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma$  (2,11%C)
- Point eutectoïde :  $T = 727^\circ\text{C}$ , %C = 0,76%  $\Gamma$  (0,76%C)  $\leftrightarrow$   $\text{Fe}_3\text{C} + \alpha$  (0,022%C)
- Point péritectique :  $T = 1494^\circ\text{C}$  L (0,51%C) +  $\delta$ (0,1%C)  $\leftrightarrow$   $\gamma$ (0,16%C)
- Fer : %C < 0,008%, phase  $\alpha$
- Aciers : %C < 2,14%, phase  $\alpha$  et  $\text{Fe}_3\text{C}$
- En pratique : %C < 1%
- Fontes : 2,14% < %C < 6,70%, phase  $\alpha$  et  $\text{Fe}_3\text{C}$
- En général : 2,14% < %C < 4,5%

### 2.4.2. Diagramme d'équilibre stable ou à graphite :

Si la phase riche en carbone formée est  $\text{Cgr}$ , l'évolution du système est décrite dans les conditions d'équilibre par *le diagramme stable ou à graphite*.<sup>3</sup>

## Diagramme d'équilibre stable ou à graphite



- $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$  en plusieurs années à  $700\text{ °C}$
- Avec présence de Si, cette réaction est beaucoup plus rapide
- C sous forme de graphite
- Diagramme Fe-Graphite : utilisé pour l'étude des fontes
- Les températures et pourcentages de C sont différentes de celle du diagramme métastable.



# Les alliages Métalliques

---

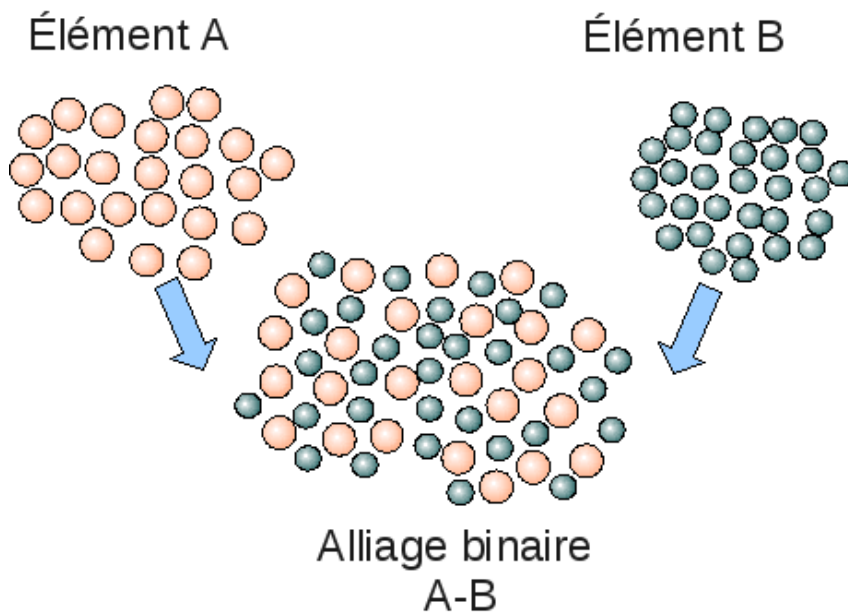


### 3. Les phases des alliages métalliques :

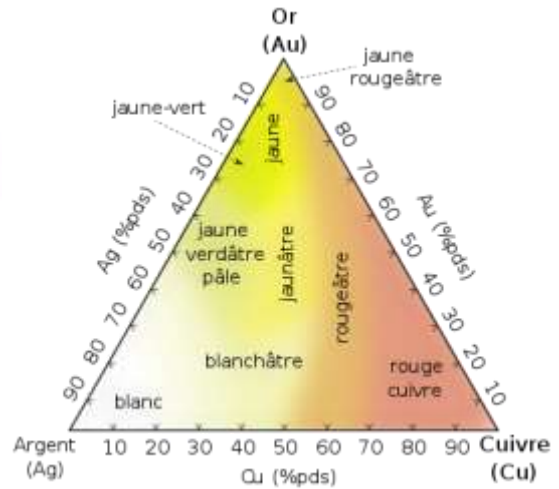
Les alliages s'obtiennent, soit par fusion, soit par frittage de deux ou plusieurs éléments.<sup>4</sup>

L'addition à un métal pur, d'un ou de plusieurs éléments, métalliques ou non, peut modifier profondément ses propriétés. Les substances qui forment les alliages sont appelées : "composants". Selon le nombre de composants, un alliage peut être :

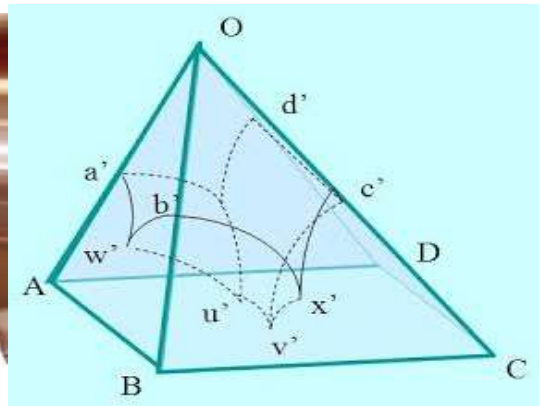
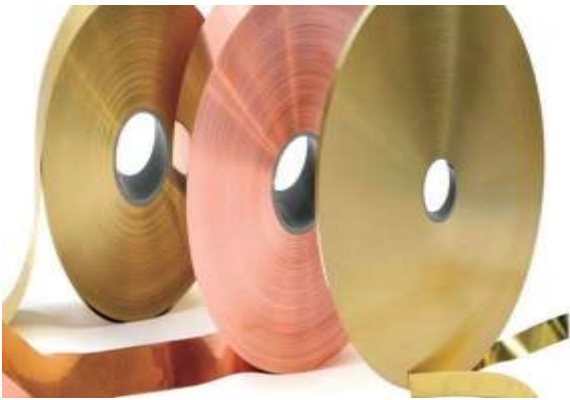
- Binaire (2 composants).



- Ternaire (3 composants).



- Quaternaire (4 composants), etc.



Les phases sont les parties homogènes du système. Elles sont caractérisées par :

- La composition chimique, le type de réseau cristallin et les propriétés résultantes.
- La présence d'une surface de séparation avec les autres parties du système appelée "interface".
- Un changement brusque de composition et de propriétés lors du passage à travers cette interface.

Parmi les phases, on distingue :

- Les solutions solides.

- Les solutions liquides
- Les combinaisons chimiques (type  $AnBn$ ).

L'état d'équilibre d'un système correspond à la valeur minimale de l'énergie libre  $G$  dans les conditions normales d'équilibre (température  $T$ , pression  $P$ ). L'énergie libre doit être constante et le travail des forces internes doit être nul.<sup>4</sup>

$$dG(T, P) = 0$$

L'équilibre des alliages est dit "stable" lorsqu'il ne subit aucun changement spontané dans le temps. Cet état ne peut s'obtenir qu'à de très faibles vitesses de refroidissement ou de chauffage.

D'ailleurs l'état d'équilibre réel est rarement obtenu. Dans la plupart des cas, l'équilibre est "métastable" néanmoins son état est proche de l'état stable.

Les métaux à l'état fondu, ont un grand pouvoir dissolvant vis à vis de l'état solide. C'est ainsi par exemple, que le mercure qui est liquide, à la température ambiante peut dissoudre l'or qui ne fond qu'à 1063 °C. Après dissolution, le liquide obtenu est plus ou moins homogène, il est appelé "alliage liquide".<sup>4</sup>

### 3.1. Règle des phases ou loi de Gibbs :

Quand un corps fond, il y a changement de phase (et de réseau), puisqu'il passe de l'état solide à l'état liquide. La règle des phases établit la relation entre le nombre de degrés de liberté  $V$  (variance), le nombre de composants  $C$  et le nombre de phases  $\Phi$  :

$$V = C - \Phi + n$$

La variance désigne le nombre de facteurs d'équilibre indépendants que l'on peut faire varier arbitrairement sans que le nombre et la nature des constituants physico-chimiques varient.

$n$  = nombre de facteurs extérieurs (température, pression).

Si on se limite aux diagrammes de phases métalliques, on prend  $n=1$ , parce que la pression dans ce cas n'influe pas de manière significative sur les points de transformation et l'on obtient alors :

$$V = C - \Phi + 1$$

Comme la variance ne peut être inférieure à zéro, ni à un nombre fractionnaire, on en déduit que :

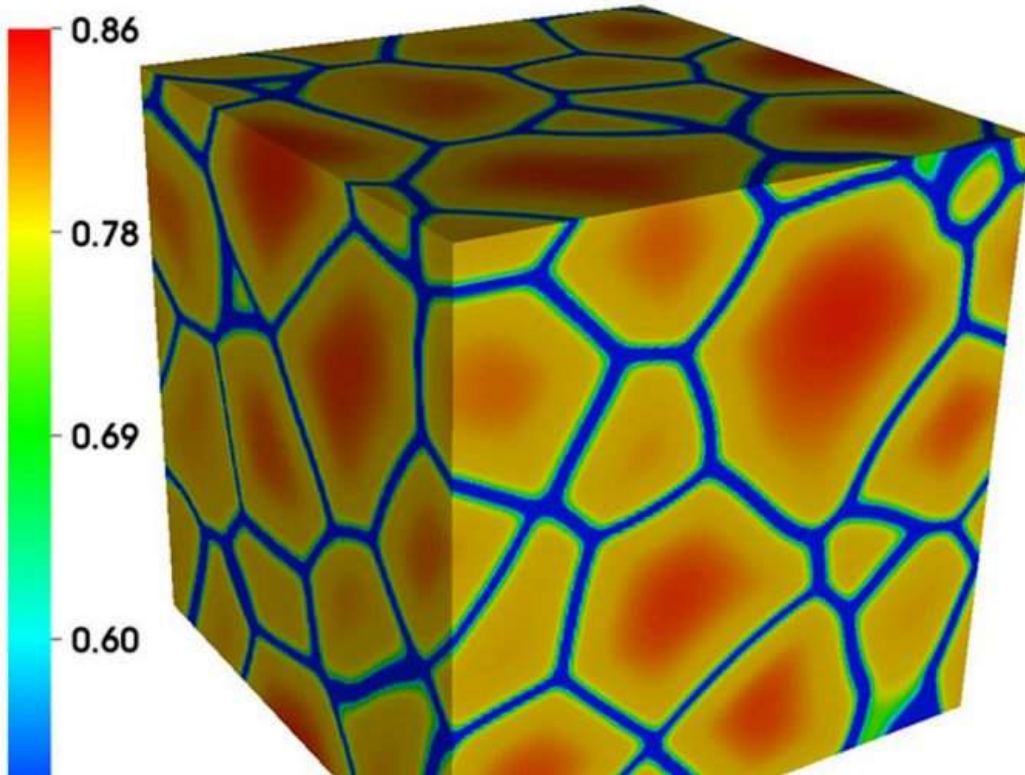
$$C - \Phi + 1 > 0 \text{ soit } \Phi < C + 1$$

Autrement dit, le nombre de phases d'un alliage en équilibre ne peut dépasser le nombre de composants  $C + 1$ , cela veut dire qu'un système binaire ne peut avoir plus de trois phases en équilibre, un système ternaire ne peut avoir plus de quatre, etc.

- Lorsque  $V = 0$ , le système est dit invariant : la transformation de l'alliage commence et se termine à la même température et à la même composition.
- Lorsque  $V = 1$ , le système est dit monovariant.
- Lorsque  $V = 2$ , il est dit bivariant, etc.<sup>4</sup>

#### **4. transformations de phases dans les alliages métalliques :**

Tout d'abord physiquement un changement de phase : le passage d'une phase liquide à une phase solide. En phase liquide, les atomes sont en agitation permanente et sans structure ordonnée spécifique. Inversement, en phase solide, les atomes sont « au repos » - ou tout au moins très faiblement agités - et surtout sont organisés en structure ordonnée (hexagonal compacte, cubique face centrée...) au niveau atomique et en grains, dendrites, ... au niveau macroscopique.<sup>5</sup>



**La solidification** est au cœur même de la métallurgie et du principe de la fonderie et cela pour tous les alliages (fonte, aluminium, cuivreux,..., titane) et pour l'ensemble des procédés industriels (moulage sable, cire perdue, centrifugation...). Cette étape clef du procédé de fonderie n'est cependant pas si triviale qu'elle en a l'air. Bien maîtrisée, elle conduit à des pièces saines avec un dimensionnel respecté et une microstructure conforme. A contrario, la solidification peut entraîner, dans certains cas, des non conformités dont nous allons expliciter les mécanismes.<sup>5</sup>

#### Quantité de chaleur libérée vers le moule

$$Q = C_{p_{\text{liquide}}} \times (T_{\text{coulée}} - T_{\text{liquidus}}) + L + C_{p_{\text{solide}}} \times (T_{\text{solidus}} - T_{\text{démoulage}})$$

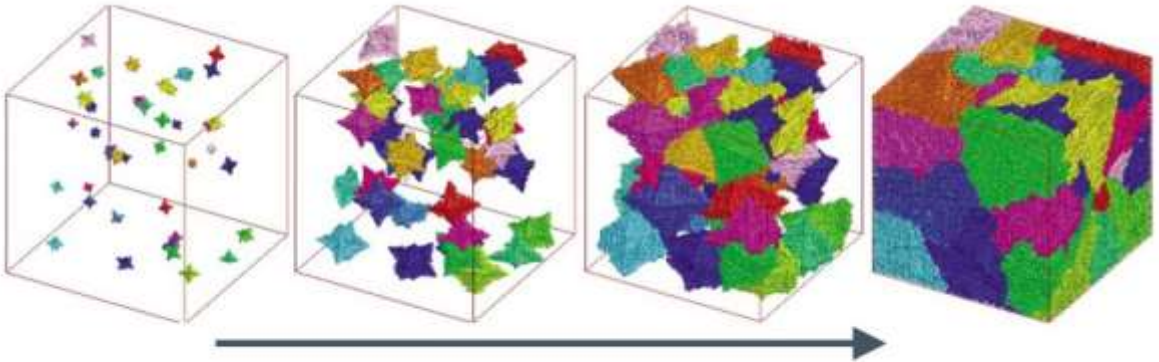
Où :

**C<sub>p</sub>** est la chaleur massique de l'alliage à l'état liquide ou solide

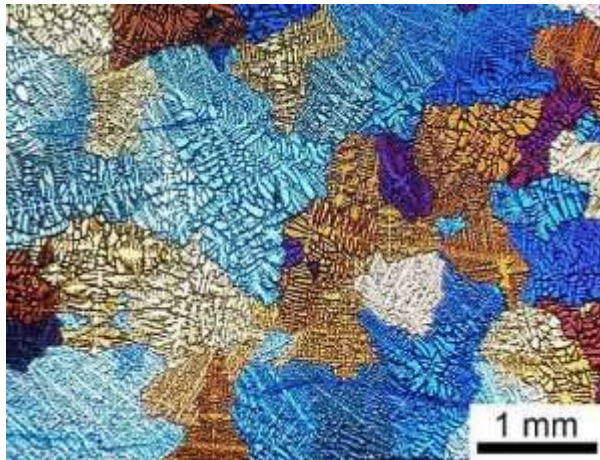
**T** est la température (coulée, liquidus, solidus, démoulage)

**L** est la chaleur latente de solidification

De plus, la solidification s'accompagne d'une libération de chaleur (dite chaleur latente de fusion) qui compense la chaleur perdue par le refroidissement. Ainsi, les métaux purs font leur solidification à température constante. Dans le cas d'un alliage composé de plusieurs corps purs, la température baisse en général au cours de la solidification (sauf dans le cas des eutectiques qui se solidifient eux aussi à température constante).



**Germination et croissance des grains**

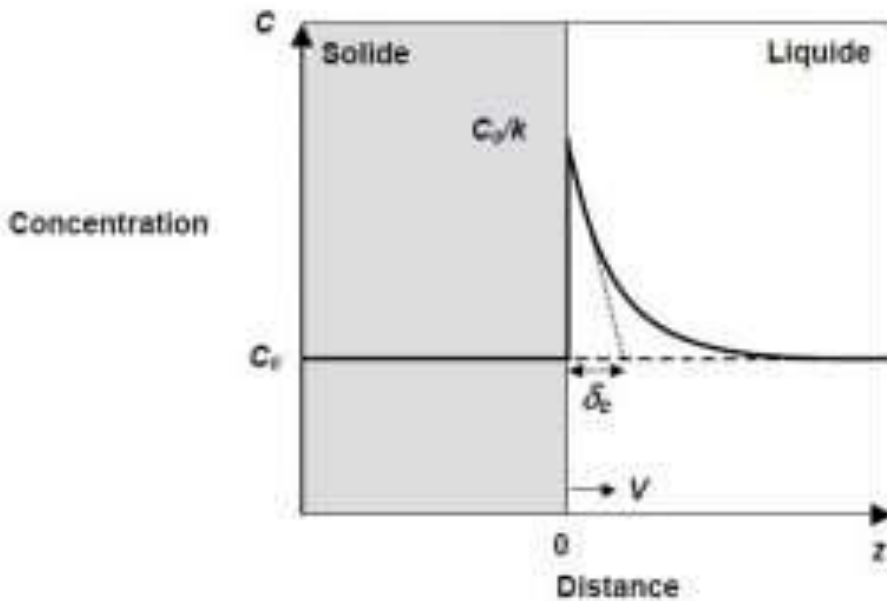


La solidification se fait en général par cristallisation à partir de la formation de germes de phase solide au sein du métal liquide puis par la croissance de ces germes. On parle ainsi de germination/croissance. Pendant la solidification, il y a en général une redistribution des éléments chimiques qui ségrégent et forment des phases différenciées (dendrites dans une matrice par exemple). La formation des germes solides (embryons des grains équiaxes) peut avoir deux origines distinctes.

Tout d'abord, les germes peuvent provenir de fragments de bras dendritiques (phénomène dit de fragmentation) détachés par refusions locale et transportés

par convection dans la zone de liquide surfondu. Ensuite, les germes peuvent avoir été ajoutés volontairement - on parle alors d'inoculation - par ajout de particules germinantes (affinant) dans le métal liquide (AlTi5B pour les alliages d'aluminium par exemple) et qui font office de sites préférentiels de germination hétérogène.<sup>5</sup>

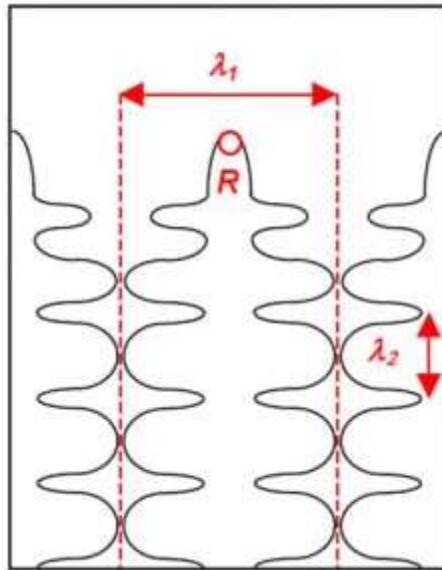
#### 4.1. Apparition des différentes phases à l'état solide :



Alors qu'à l'état liquide, l'alliage est homogène chimiquement, à l'état solide, la plupart du temps, on observe la présence de différentes phases de composition et de morphologie distinctes. Les mécanismes commencent à être relativement bien compris. Tout d'abord, au cours de la solidification, apparaît un front de solidification avec une interface qui se propage des zones déjà solidifiées vers les zones encore liquides. Prenons le cas d'un alliage **binaire** (avec 2 constituants), dans le cas où la solubilité de l'un des constituants dans le solide est inférieure à celle dans le liquide, il y a rejet du soluté en avant de l'interface et enrichissement.

Ce rejet est localisé dans une couche limite en avant de l'interface solide/liquide où la concentration en soluté diminue exponentiellement. On observe donc, à

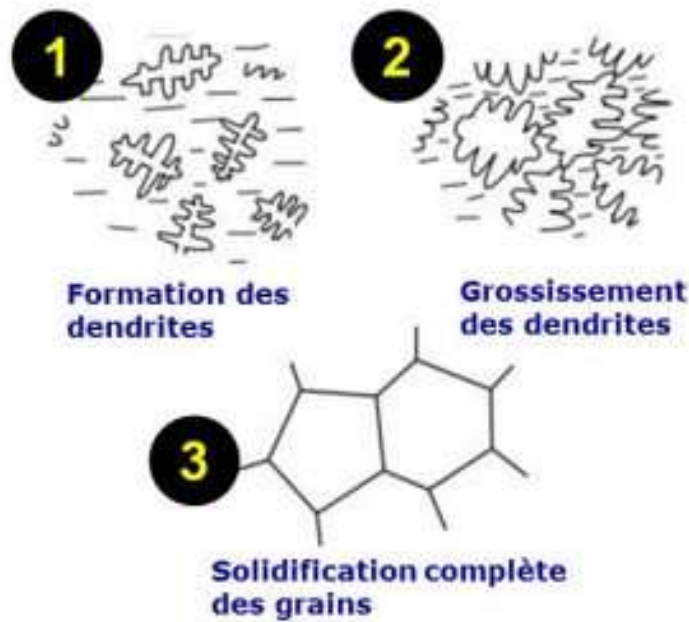
l'interface solide/liquide deux gradients ; un gradient thermique et un gradient de concentration. Ces deux gradients ont un effet sur la stabilité du front de solidification ; le gradient de température a un effet stabilisant alors que le gradient de concentration a un effet déstabilisant. On observe ainsi la formation de différentes phases de composition différentes et qui apparaissent de manière régulière dans la matrice.



**Figure 6 : La solidification sous forme dendritique**

De nombreux alliages présentent en particulier une solidification de type dendritique. Les grandeurs caractéristiques des dendrites en fin de solidification ( $R$  le rayon de courbure de la pointe,  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  les espacements entre les troncs primaires et les branches secondaires respectivement) ont une influence prépondérante sur les propriétés mécaniques des matériaux.

L'espacement des troncs primaires de dendrites est fonction de l'étendue de la zone pâteuse, du gradient thermique et de la vitesse de croissance.<sup>5</sup>



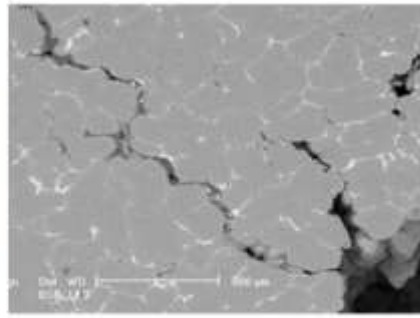
Les bras secondaires, quant-à-eux, s'épaississent depuis leur naissance jusqu'à leur dimension finale en fin de solidification. La finesse dendritique est fonction de la vitesse de solidification et est très liée au process de fabrication. Ainsi, pour les alliages d'aluminium, elle est environ de 45  $\mu\text{m}$  en moulage sable. Alors qu'elle est de 20  $\mu\text{m}$  environ en moulage coquille et de 10  $\mu\text{m}$  (ou moins) en moulage sous pression. Cette finesse dendritique, très variable d'un procédé à l'autre, est liée au gradient thermique.

Procédé de fabrication	Finesse dendritique
Moulage sable	45 $\mu\text{m}$
Moulage coquille	20 $\mu\text{m}$
Fonderie sous pression	10 $\mu\text{m}$

Les retassures et les criques, défauts typiques liés à la solidification

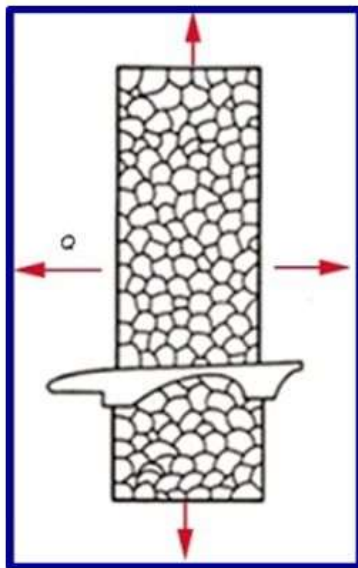


**Retassure**

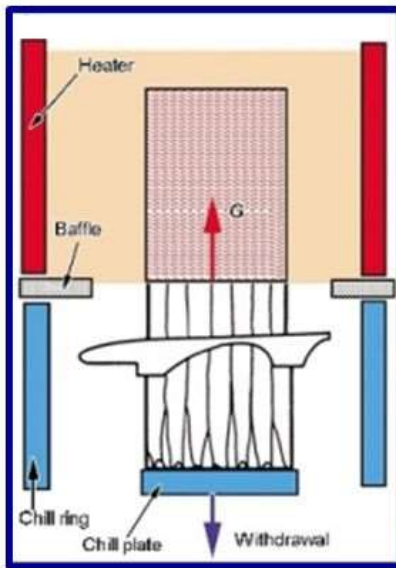


**Criquer**

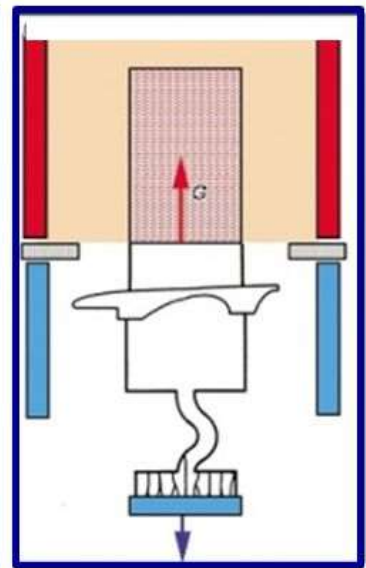
4.2. Influence du gradient thermique à la solidification :



**Structure équiaxe**  
(traditionnellement  
obtenue en fonderie)

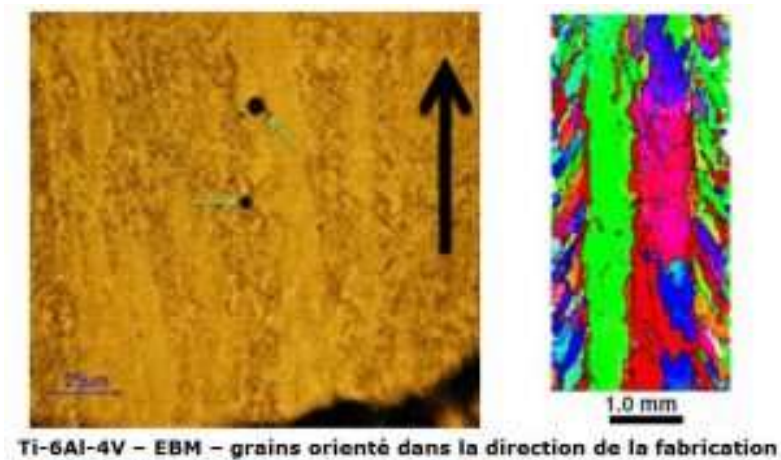


**Structure colonnaire**  
(grains orientés)



**Structure monocristalline**  
(un seul grain)

En fonction des gradients thermiques lors de la solidification, la microstructure finale de la pièce peut prendre plusieurs formes. Tout d'abord, on peut obtenir une structure dite équiaxe (la plus classique) qui ne privilégie quasiment aucune orientation préférentielle des grains dans l'espace.



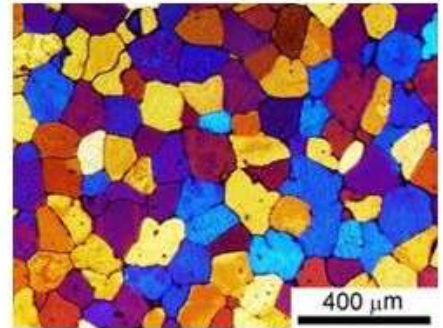
Ensuite, un gradient thermique marqué dans une direction lors de la solidification va induire une microstructure dite colonnaire avec des grains très allongés dans une direction. Enfin, une solidification dirigée (avec utilisation d'un sélecteur de grain ou un germe en fond de moule) permet d'obtenir des pièces - typiquement des aubes de turbine (en moulage cire perdue)- avec une structure monocristalline (un seul grain).

Un matériau avec une structure de grains colonnaires aura des propriétés mécaniques anisotropes alors qu'elles seront davantage isotropes si sa structure de grain est de type équiaxe. D'une manière générale, la croissance équiaxe est favorisée si la vitesse de solidification, la concentration en éléments d'alliage, ainsi que le nombre de sites de germination sont importants. On peut ainsi observer dans certaines conditions de fabrication des grains de titane colonnaires (dans le sens de construction) en fabrication additive EBM.<sup>5</sup>

#### 4.3. Loi de Hall-Petch :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

La loi de Hall Petch relie les caractéristiques mécaniques ( $R_{p0.2}$ ) à la taille des grains ( $d$ )



Il existe une relation directe entre la finesse des grains ( $d$ ) et la limite d'élasticité d'un matériau ( $R_{p0.2}$ ), traduite par la loi empirique de Hall-Petch. Physiquement, les dislocations émises dans un plan vont s'empiler devant les interfaces difficiles à franchir, telles que les joints entre grains d'orientations différentes. Et plus le nombre de grains sera important, plus les dislocations auront du mal à franchir les joints de grains en nombre supérieur.

Enfin, le masselottage permettra par exemple d'amener du métal liquide pendant la solidification et de « combler » les retassures ou des refroidisseurs métalliques (en moulage sable) auront un effet bénéfique pour diriger localement la solidification et pour obtenir un gradient thermique plus important contribuant également à une microstructure plus fine.



Les aciers

Les aciers (Fer + 0.08 à 1%  
de Carbone)

## **5. Les aciers :**

L'acier peut être défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présentant une teneur en carbone inférieure à 2 %. Il peut encore contenir d'autres éléments mais de tous ces éléments d'alliage, le carbone a l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier. Si l'on ajoute plus de 0,5 % d'éléments d'alliage à l'acier, on parle d'acier allié. Si la proportion d'éléments d'alliage est inférieure à ce chiffre, on parle d'acier non allié.<sup>6</sup>

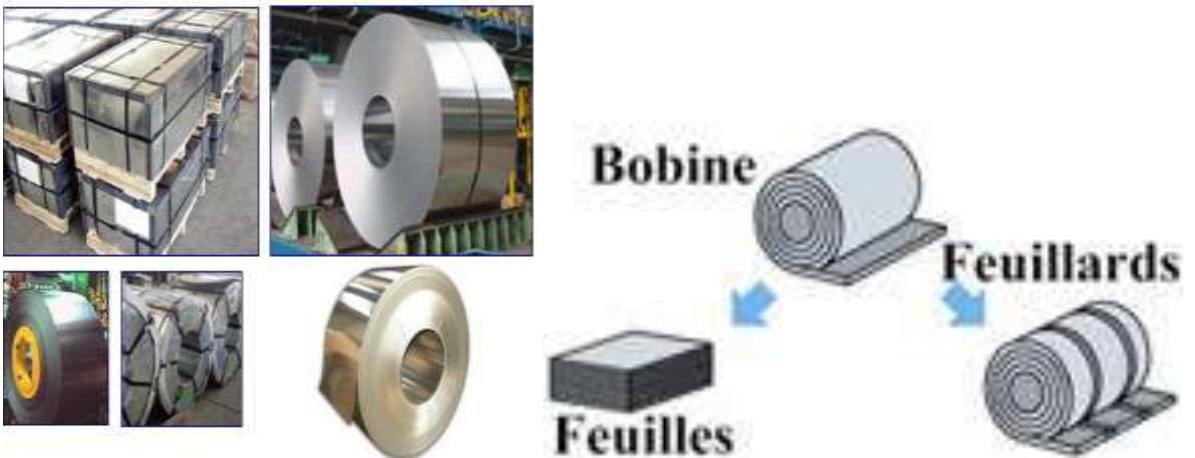
### **3.1 Classification des aciers :**

#### **3.1.1. Aciers de construction d'usage général :**

On distingue deux catégories d'aciers d'usage général :

- Les aciers ordinaires
- Les aciers au carbone non allié<sup>7</sup>

##### **3.1.1.1. Les aciers d'usage général : aciers ordinaires :**



### Composition :

- Teneur maximale de 0,25 % en masse de C
- Présence de différents éléments d'additions (faible quantité)

### Propriétés :

- Bonne soudabilité
- Insensibles aux traitements thermiques
- Amélioration des propriétés par écrouissage
- Limites d'élasticité intéressantes

### Utilisation :

Aciers de construction d'usage général

Aciers de décolletage à bas carbone <sup>7</sup>

#### 3.1.1.2. Les aciers d'usage général : aciers au carbone non alliés :



### Aciers pour cémentation :

(< 0,2 % C) traitements superficiels d'enrichissement en carbone, d'où une couche trempable et durcissant

### Aciers pour traitements thermiques :

Trempe et revenu pour des teneurs en carbone moyennes de 0,25 à 0,6 %

### Aciers à teneurs élevées en carbone :

Ils sont réservés pour des usages exigeant des hautes résistances, grande dureté, tenue à l'usure

### Aciers micro-alliés :

À haute limite d'élasticité teneurs moyennes en carbone, faibles additions (moins de 0,1 %) et des traitements très contrôlés

### Aciers à très haute résistance :

A très bas carbone valeurs élevées de  $R_e$  et de  $R_m$ , une bonne ductilité ( $A > 13$  %) et une résilience élevée <sup>7</sup>

## 3.1.2. Aciers alliés :

### 3.1.2.1. Aciers faiblement alliés :

Pour ces aciers, aucun élément d'addition ne dépasse 5% en masse.

### Utilisation :

Ils sont choisis lorsque l'on a besoin d'une haute résistance.

### Désignation :

- un nombre égal à 100 fois la teneur en carbone,
- les symboles chimiques des éléments d'addition dans l'ordre des teneurs décroissantes,
- les teneurs des principaux éléments d'addition multipliés par 4, 10, 100 ou 1000 (voir tableau ci-contre)
- éventuellement, des indications supplémentaires concernant la soudabilité (S), l'aptitude au moulage (M), ou à la déformation à froid (DF). <sup>8</sup>

**Exemple :**

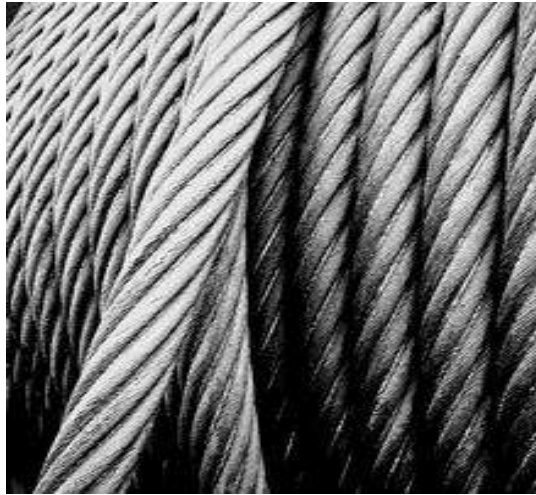
**35 Cr Mo 4S** (acier avec 0.35% de Carbone, 1% de chrome, moins de 1% de Molybdène. Cet acier est soudable) <sup>8</sup>

**Tableau 1 : les teneurs des principaux éléments d'addition <sup>8</sup>**

élément	Symbole chimique	Symbole métallurgique	Facteur Multiplicateur
Aluminium	Al	A	10
Azote	N	N	100
Bore	B	B	1000
Chrome	Cr	C	4
Cobalt	Co	K	4
Cuivre	Cu	U	10
Magnésium	Mg	G	10
Manganèse	Mn	M	4
Molybdène	Mo	D	10
Nickel	Ni	N	4
Phosphore	P	P	100
Plomb	Pb	Pb	10
Silicium	Si	S	4
Soufre	S	F	100
Titane	Ti	T	10
Tungstène	W	W	4
Vanadium	V	V	10

**3.1.2.2. Aciers fortement alliés :**

Les aciers fortement alliés possèdent au moins un élément d'addition dont la teneur dépasse 5% en masse.



### Utilisation :

Ces aciers sont réservés à des usages particuliers. Par exemple, dans un milieu humide, on utilisera un acier inoxydable qui est un acier fortement allié avec du chrome (% chrome > 11%)

### Désignation :

- La lettre « X »,
- Un nombre égal à 100 fois la teneur en carbone,
- Les symboles chimiques des éléments d'addition dans l'ordre des teneurs décroissantes,
- Dans le même ordre, les teneurs des principaux éléments.

### Exemple :

**X6 Cr Ni Mo Ti 17-12** (acier fortement allié avec 0.06% de Carbone, 17% de Chrome, 12% de Nickel, du Molybdène et du Titane (moins de 12%))

**X4 Cr Mo S 18** (acier fortement allié avec 0.04% de Carbone, 18% de Chrome, du Molybdène et du Soufre (moins de 18%))<sup>8</sup>



# Les fontes

Les fontes (Alliage de fer avec 1.67% à 4.2% de Carbone)

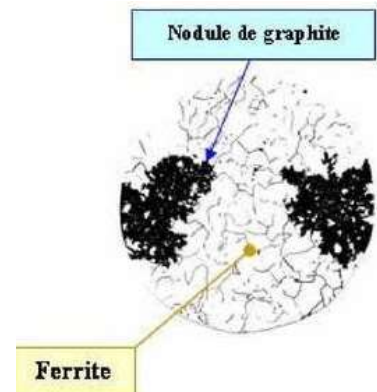
## 4. Les fontes :

Les fontes sont alliages de fer et de carbone. Elles ont une excellente coulabilité. Elles permettent donc d'obtenir des pièces de fonderie (pièces moulées) aux formes complexes. Elles sont assez fragiles (cassantes), difficilement soudables et ont une bonne usinabilité. <sup>7</sup>

### 4.1. classification des fontes :

#### 4.1.1. Les fontes blanches :

Les fontes blanches présentent un aspect blanc à la cassure. Le carbone qu'elles contiennent est combiné au fer sous forme de carbure (cémentite). Contrairement aux fontes grises, elles sont obtenues à partir de minerais de fer pauvres en silicium mais riche en manganèse. Les fontes blanches sont très dures et cassantes et se prêtent mal au moulage. Elles servent surtout de matière première pour la fabrication de l'acier par décarburation dans des fours spéciaux. Des traitements thermiques de la fonte blanche (chauffage et refroidissement lent) permettent de décomposer le carbure de fer en nodules fins de graphite, ce qui rend la fonte blanche plus apte au façonnage.



### Propriétés des fontes blanches :

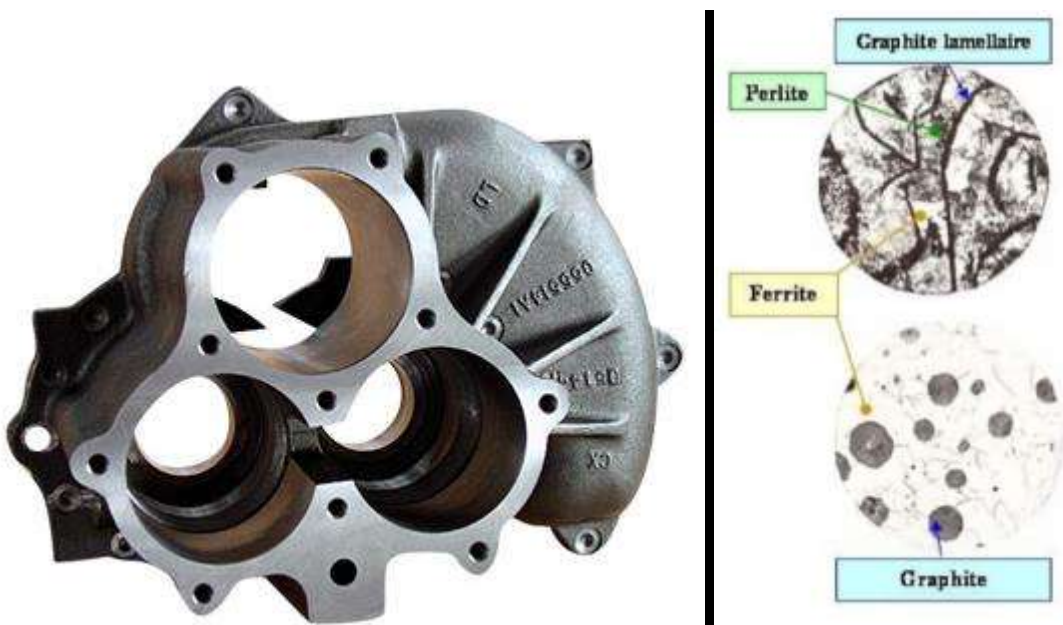
- module d'Young inférieur à l'acier (environ 100 GPa)
- limite élastique moyenne (entre 200 et 400 MPa)
- grande dureté
- résilience faible

- faible allongement à la rupture
- bonne coulabilité (Température de fusion entre 1100 et 1200°C)

### Utilisations des fontes blanches :

- pièces destinées à l'usure abrasive
  - boulet de broyeurs
  - mâchoires de concasseurs
  - plaques d'usure

### 4.1.2. Les fontes à Graphite Lamellaire :



Les fontes à graphite lamellaire, appelées « fontes grises » sont très utilisées car elles :

- Sont économiques,
- Amortissent bien les vibrations,
- Ont une bonne coulabilité et usinabilité,
- Sont peu oxydables,
- Ont une bonne résistance à l'usure par frottement,
- Résistant bien aux sollicitations de compression. <sup>7</sup>

### Utilisation :

Carters, bâtis, blocs moteur, pièces aux formes complexes, ...

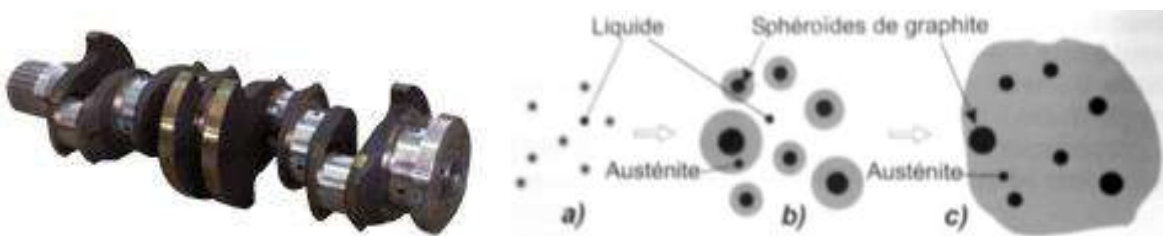
### Désignation :

Après le préfixe « EN », les fontes sont désignées par le symbole « GJL » suivi de la valeur en MPa (méga Pascals) de la résistance minimale à la rupture par extension.

### Exemple :

EN-GJL-300 (fonte à graphite lamellaire de résistance  $R_{e\text{ mini}} = 300\text{MPa}$ )<sup>8</sup>

### 4.1.3. Les fontes malléables à Graphite Sphéroïdale :



Les fontes à graphite sphéroïdale sont obtenues par adjonction d'une faible quantité de magnésium avant moulage. Elles sont plus légères et ont une meilleure résistance mécanique que les fontes grises.

### Utilisation :

Étriers de freins, culbuteurs, vilebrequins, tuyauteries soumises à hautes pressions

### Désignation :

Après le préfixe EN, les fontes sont désignées par le symbole (GJMW, GJMB, GJS) suivi de la valeur en méga Pascals de la résistance minimale à la rupture par extension et du pourcentage de l'allongement après rupture.<sup>7</sup>

### Exemple :

**EN-GJS-400-18** (fonte à graphite sphéroïdale de résistance  $R_{e\ mini} = 400\text{MPa}$  et d'allongement  $A\% = 18$ )

---

## *Références bibliographiques du chapitre 2*

- [1] P. Millet. *Diagrammes de phases*. Support de cours. 2009-2010. Pages 1.2.3.
- [2] A.Malki. *Diagramme d'équilibre fer carbone*. Cours. Chapitre 3. 2015. Pages 2-5.
- [3] M.Ayid. *Mise en œuvre et comportement des matériaux*. Livre. *Les diagrammes de constitution à l'équilibre du système fe-c*. M2104. Pages 5-10.
- [4] S.Bensaada. *Métaux et alliages non ferreux*. Livre. 2011. Pages 35-37
- [5] PATRICK.Hairy. *La solidification des alliages métalliques*. 2018.  
<https://metalblog.ctif.com/2018/09/10/la-solidification-des-alliages-metalliques>.
- [6] *Aciers de construction*. Support de cours. 2014. Page. 1.
- [7] JULES.Ferry. *Matériaux : désignation normalisée*. Cours. Pages 2-4.
- [8] THOMAS.Eyraud. Génie mécanique à l'insa (institut national des sciences appliquées) de strasbourg. *Les fontes blanches*.  
<https://fonte.blog.ctif.com/2017-les-fontes-blanches-cours.2017>.

Les

Chapitre III

Solutions

S

O

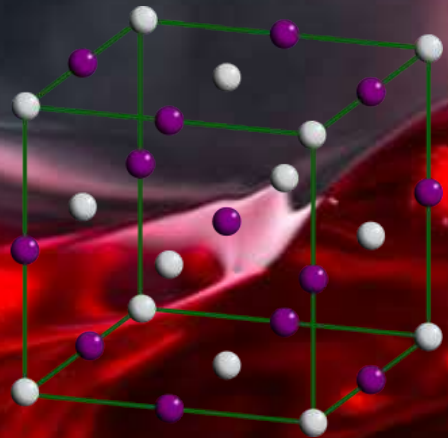
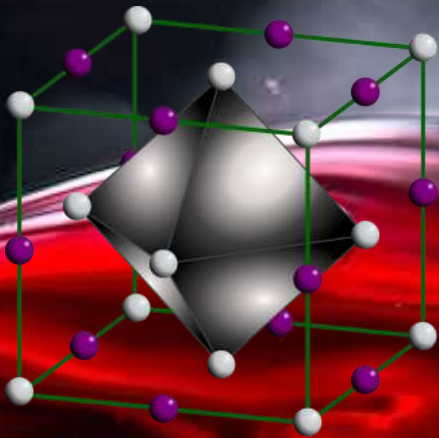
L

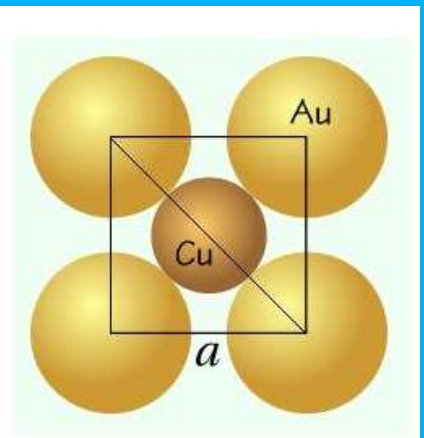
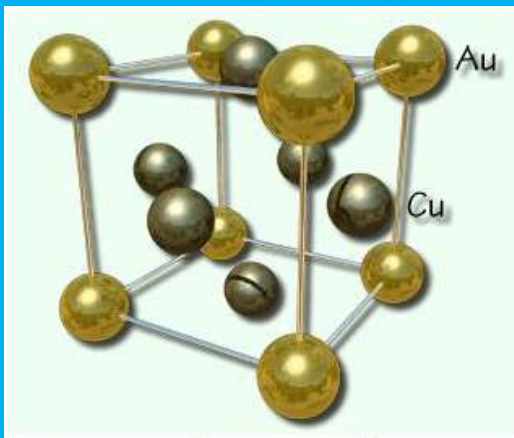
I

D

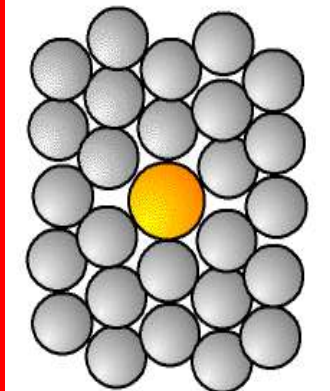
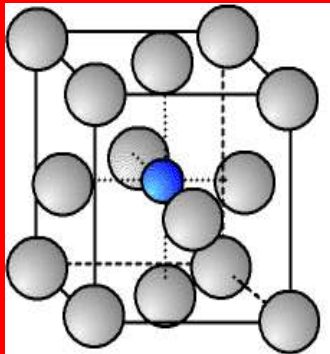
E

S





# Les solutions solides de



---

# SUBSTITUTION

## **1. Introduction :**

Les solutions solides sont des agrégats, chimiquement homogènes, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur.

Dans certains cas, les métaux en présence sont miscibles en toute proportion. C'est le cas par exemple de l'or (Au) et de l'argent (Ag) qui forment une solution solide continue. La plupart du temps, il existe une concentration limite (limite de solubilité) en atomes de soluté au-delà de laquelle la structure cristalline est modifiée. Dans l'intervalle de concentration borné par cette concentration limite, la solution solide est dite primaire ou terminale (exemple le laiton  $\alpha_1$ ). Au-delà de cette concentration, les deux constituants peuvent former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle du métal de base : il s'agit d'une solution solide intermédiaire (exemple le laiton  $\beta_1$ ).<sup>1</sup>

On observe également des solutions dont l'existence n'est possible que dans un domaine de concentration limité : on dit alors que les constituants forment un composé défini, dont la description sera donnée dans la partie suivante.

Les atomes étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base :

- soit en se substituant à ses atomes, on parle alors de solution solide de substitution,
- soit en se plaçant aux interstices de son réseau, on parle alors de solution solide d'insertion.

## **2. Les Solutions Solides de Substitution :**

La plupart des solutions solides sont des solutions solides de substitution : les atomes étrangers occupent une fraction des sites réticulaires à la place des atomes de base. La structure cristalline est en général inchangée mais le

paramètre de maille varie avec la concentration en atomes étrangers. Les atomes de base et de l'élément d'alliage peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dite désordonnée, c'est le cas quand les deux éléments constitutants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines).<sup>2</sup>

Dans d'autres cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre (solution ordonnée) ou à un rassemblement d'atomes du même type comme cela est indiqué sur la figure ci-dessous.

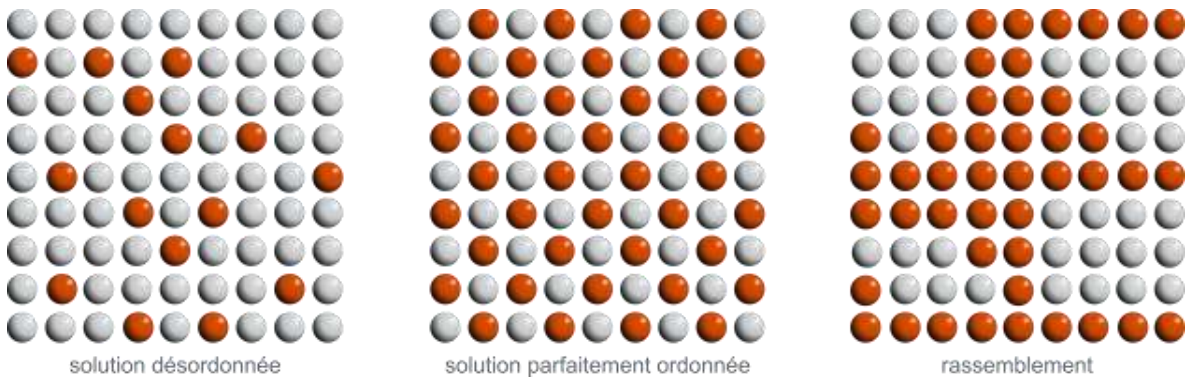
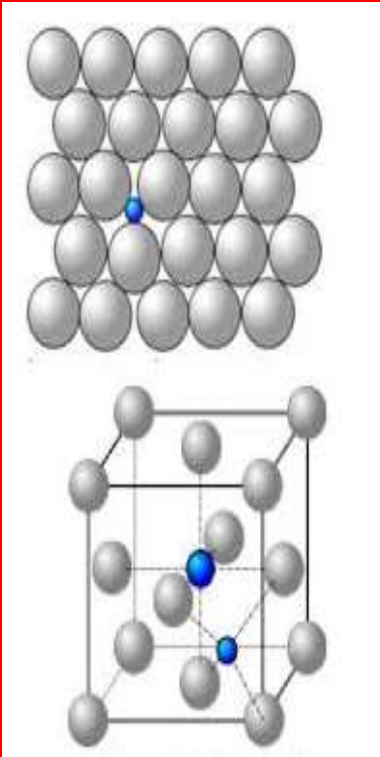


Figure 1 : Type de solution solides de substitution<sup>2</sup>



# Les solutions solides de

---

# D'INSERTION

### 3. Les Solutions Solides d'Insertion (ou Interstitielles) :

Lorsque le rayon atomique de l'élément B est suffisamment faible, cet élément peut occuper les sites interstitiels de la structure A. Seuls les atomes de faible diamètre pourront conduire à des solutions solides de ce type, par exemple C, N, O, H, B.

Soit  $r_s$  le rayon des atomes du réseau de base, déterminons pour différentes structures le rayon  $R_i$  des sites interstitiels possibles.

#### 3.1. Structure Cubique à Faces Centrées :

Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T).

##### 3.1.1. Les sites octaédriques :

Ils sont au centre du cube et aux milieux des arêtes  $1/2, 1/2, 1/2$  et  $1/2, 0, 0$  (voir Figure). Chaque site a six voisins à la distance  $a/2$  ( $a$  est le paramètre de maille). Dans le réseau CFC, les atomes sont en contact suivant les directions  $\langle 110 \rangle$ . La dimension du site est définie par la plus petite dimension  $R_i$  de l'espace laissé libre par les atomes premiers voisins. <sup>3</sup>

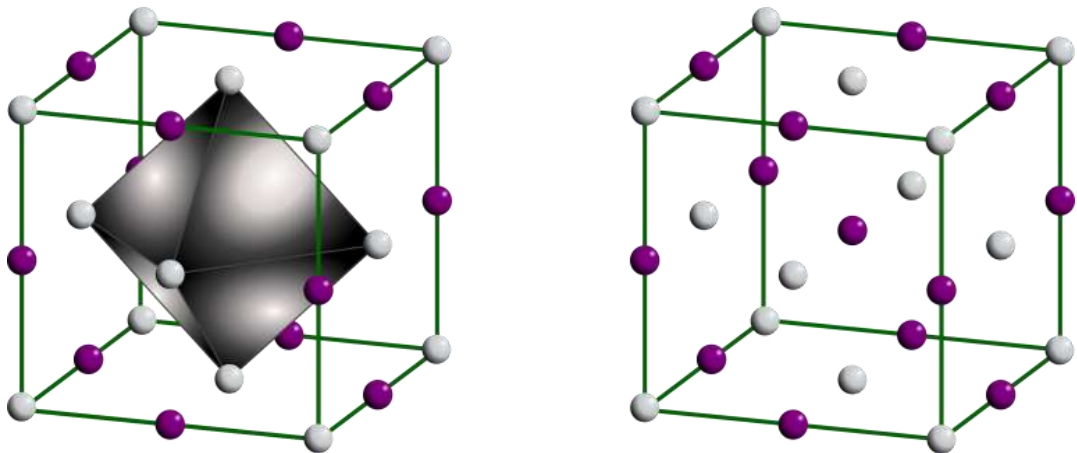


Figure 2 : Site interstitiel octaédrique (CFC) <sup>3</sup>

### 3.1.2. Les sites tétraédriques :

Ce sont les centres des petits cubes huitième du cube élémentaire en  $1/4; 1/4; 1/4$ . Chaque site a quatre voisins à la distance (quart de la diagonale de la maille)

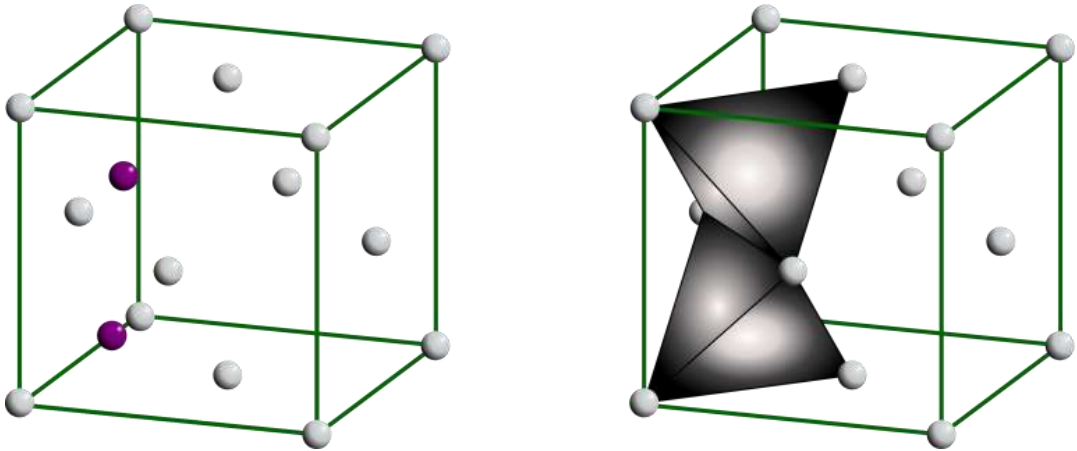


Figure 3 : Site interstitiel tétraédrique (CFC) <sup>3</sup>

### 3.2. Structure Cubique Centrée :

Deux types de sites interstitiels sont possibles : les sites octaédriques (O) et les sites tétraédriques (T).

#### 3.2.1. Les sites octaédriques :

Ce sont les centres des faces et les milieux des arêtes du cube CC en  $1/2, 1/2, 0$  et  $0, 0, 1/2$ . Chaque site est entouré de 6 atomes du réseau de base (voir Schéma).

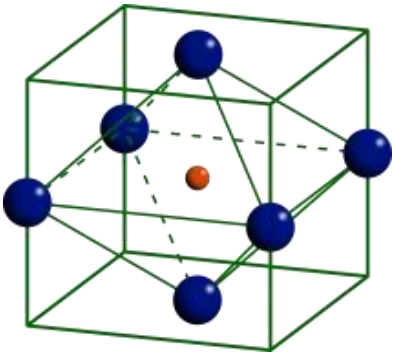


Figure 4 : Site interstitiel octaédrique (CC) <sup>3</sup>

### 3.2.2. Les sites tétraédriques :

Ils se trouvent sur les faces à mi-distance entre deux sites octaédriques en  $1/2, 1/4, 0$ . Chaque site est entouré par quatre atomes du réseau de base à la distance (équidistants) <sup>3</sup>

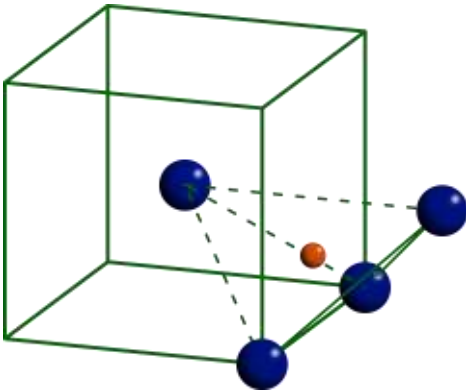


Figure 5 : Site interstitiel tétraédrique (CC) <sup>3</sup>

### Conclusion :

La figure ci-dessous montre la disposition des sites octaédriques et tétraédriques dans la maille cubique centrée. Ils forment un motif caractéristique sur les faces du cube avec alternance du type Octaèdre, Tétraèdre, Octaèdre

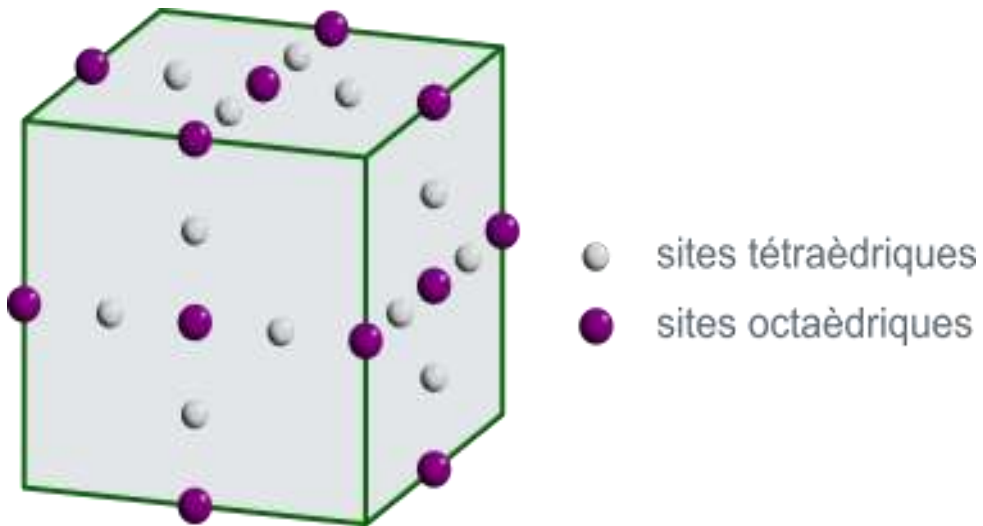


Figure 6 : Mailles CC, disposition des sites octaédriques et tétraédriques <sup>3</sup>

### 3.3. Structure Hexagonale Compacte :

Les sites sont très semblables à ceux de la maille CFC.

#### 3.3.1. Les sites octaédriques :

Ils sont dans un plan parallèle au plan de base entre deux plans compacts et se projettent au centre d'un triangle élémentaire du plan de base. Ils ont six premiers voisins à la distance. Ces sites sont équivalents à ceux du réseau CFC.

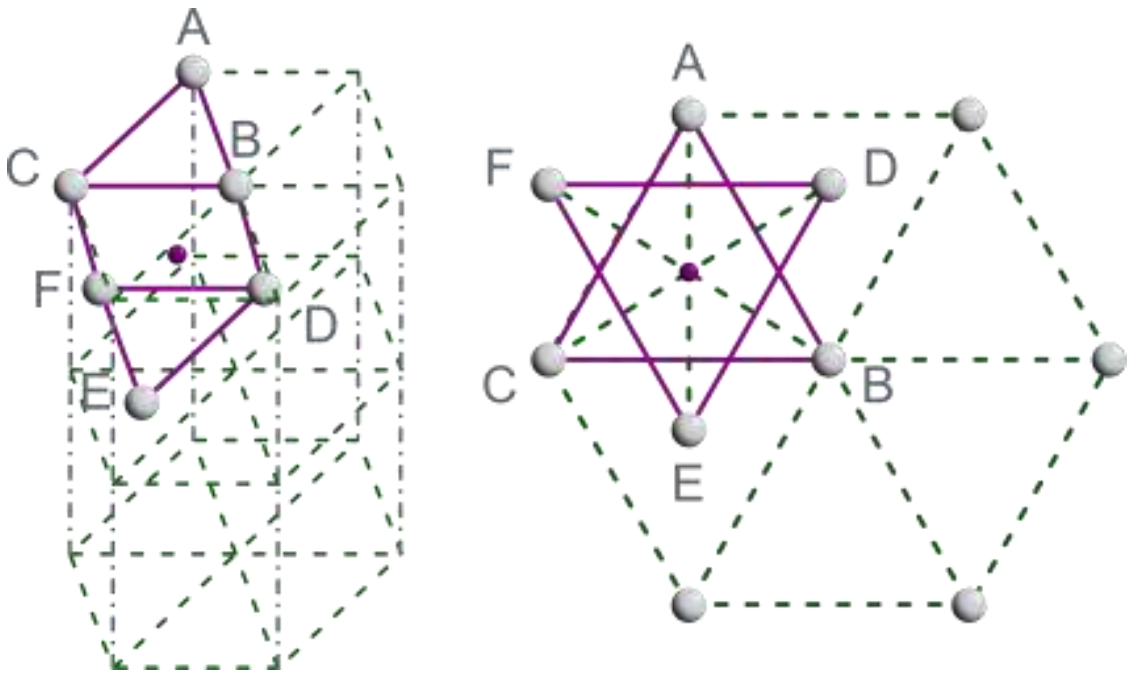


Figure 7 : Site interstitiel octaédrique dans la maille HC <sup>3</sup>

### 3.3.2. Les sites tétraédriques :

Ce sont les centres des tétraèdres ayant pour base un triangle du réseau compact et pour sommet un atome du plan immédiatement supérieur. Les tétraèdres ne sont réguliers que dans la structure idéale. Le site interstitiel a alors quatre voisins à la distance <sup>3</sup>

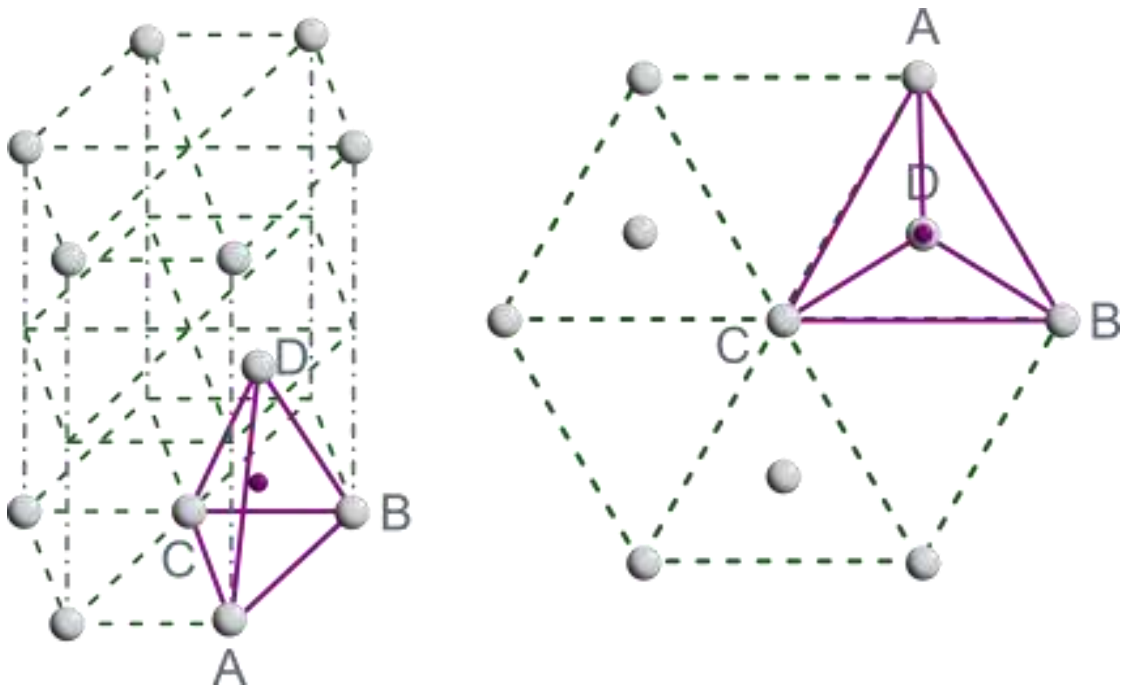


Figure 8 : Site interstitiel tétraédrique dans la maille  $HC^3$

### 3.4. Solubilité des atomes en insertion :

Les rayons des sites interstitiels n'étant que de quelques dixièmes de celui des atomes du réseau de base, seuls de petits atomes pourront entrer en solution d'insertion dans les métaux usuels : ce sont essentiellement l'hydrogène et les non métaux de la deuxième ligne de la classification périodique.<sup>3</sup>

Tableau 1 : Rayons atomiques de quelques éléments<sup>3</sup>

Interstitiel possible	H	O	N	C	B
Rayon atomique Å	0.30	0.66	0.71	0.77	0.87

On remarque que, compte tenu des rayons atomiques des métaux usuels, tous les éléments présentés dans le tableau précédent, à l'exception de l'hydrogène, ont une taille supérieure à celle des sites possibles. Ainsi, à priori, les interstitiels se placent dans les sites pour lesquels ils produiront

la déformation élastique du réseau hôte la plus faible possible. Dans les structures CFC (ou HC), ce sont les sites octaédriques. Pour les structures CC, le raisonnement est moins simple mais il semblerait que les sites octaédriques soient également les plus favorables.<sup>3</sup>

La figure suivante donne les solubilités maximales des éléments en insertion dans les métaux de transition.

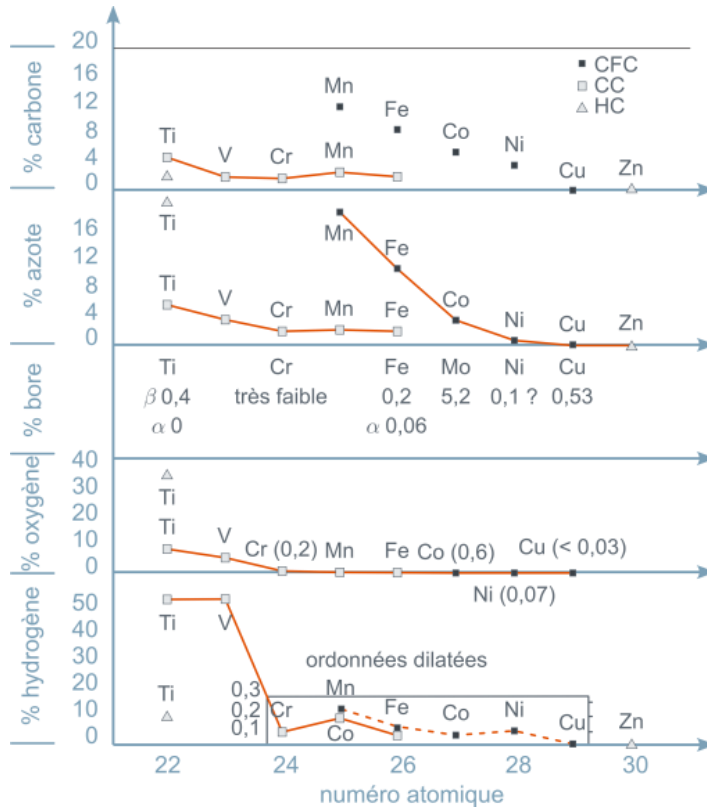
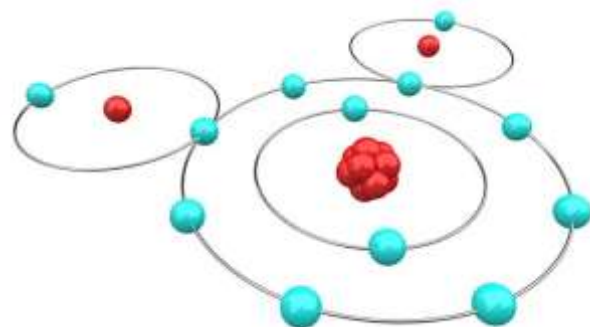


Figure 9 : Solubilité maximale (% atomique) des éléments en insertion<sup>3</sup>



# Les composés définis

## 4. Les composés définis :

### 4.1. Généralités :

Le domaine d'existence des phases intermédiaires évoquées précédemment est compris entre deux valeurs limites de la concentration en élément d'addition. Lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné, on parle de composé intermétallique ou composé défini. Ces composés ne sont généralement stables que sur des domaines de concentration beaucoup plus étroits que les solutions solides intermédiaires désordonnées. Aussi, peut-on les qualifier de composés stœchiométriques bien que l'écart à la stœchiométrie soit parfois très important. Suivant les cas, ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Ce caractère décroît quand on passe des solutions solides intermédiaires aux composés intermétalliques à caractère plus ou moins covalent (ou ionique). Les composés métal-non métal forment un autre type de composé défini.<sup>4</sup>

On distingue généralement pour les composés intermétalliques :

- les composés électroniques (phases de Hume-Rothery) tels que :  $\text{CuZn}\beta$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$  ou,  $\text{Cu}_5\text{Sn}$
- les phases de Laves : du type  $\text{A}_2\text{B}$  ordonné tels que :  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{CuAl}_2$ .

Pour les composés métal-non métal :

- les composés de Hägg et les carbures complexes (composés caractérisés par la présence d'atomes de faibles dimensions en insertion (  $-\text{C}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  ) : si le rapport entre le rayon atomique de l'élément d'addition et du métal est inférieur à **0.59**, on a un réseau CFC ou HC et occupation des sites octaédriques (exemples CFC :  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{NbC}$  - exemple HC :  $\text{Ta}_2\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  ... ) ; si ce rapport est supérieur à **0.59**, on forme des carbures complexes (la mise en insertion dans une structure compacte est plus difficile et la structure est plus complexe). Exemple : la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  .<sup>4</sup>

## 4.2. Importance et Intérêt des Composés Définis :

Les composés définis peuvent présenter des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications.

- **Propriétés thermiques :**

Les températures de fusion de nombreux nitrures et carbures voisinent ou dépassent **3000 °C** (voir tableau ci-dessous).

- **Propriétés magnétiques :**

**Fe<sub>3</sub>Al** et les composés analogues **Ni<sub>3</sub>Mn**. Citons également les composés intermétalliques sous forme finement dispersée dans les alliages à aimants permanents de type **PtCo**.

- **Propriétés électroniques :**

Les semi-conducteurs tels que les composés covalents III-V comme **InSb**, ou II-VI comme **CdTe** et les supraconducteurs à haute température critique tels que **Nb<sub>3</sub>Sn** ou **Nb<sub>3</sub>AlGe**.

- **Propriétés mécaniques :**

Les composés intermétalliques sous forme de précipités ou de particules finement dispersées dans une matrice métallique peuvent conférer à cette matrice des propriétés mécaniques très intéressantes. De nombreux matériaux industriels sont durcis par précipitation : précipitation de carbures (aciers spéciaux), de composés intermétalliques (alliages légers, alliages réfractaires, aciers à hautes caractéristiques).

Par ailleurs, la grande dureté et le caractère réfractaire des carbures conduit à leur utilisation sous forme de pièces frittées pour certaines applications (outils de coupe par exemple).

Tableau 2 : Température de fusion de quelques composés intermétalliques.<sup>4</sup>

Composé	BN	NbC	TaN	TaC	TiN	TiC	VC	WC	ZrN	ZrC
fusion	3000	3500	3090	3800	2940	3150	2800	2750	2950	3500

---

### *Références bibliographiques du chapitre 3*

[1] Philippe Lours, École des mines d'Albi-Carmaux, 2014. *Au Cœur des Matériaux Cristallins*.  
[https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM4ac1\\_1.html](https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM4ac1_1.html)

[2] Philippe Lours, École des mines d'Albi-Carmaux, 2014. *Au Cœur des Matériaux Cristallins*.  
<https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM4uc1-3.html>

[3] Philippe Lours, École des mines d'Albi-Carmaux, 2014. *Au Cœur des Matériaux Cristallins*.  
<https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM4uc1-2.html>

[4] Philippe Lours, École des mines d'Albi-Carmaux, 2014. *Au Cœur des Matériaux Cristallins*.  
<https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM4ac2.html>

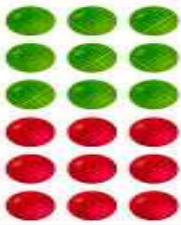
# diffusion



L'  
E  
T  
A  
T



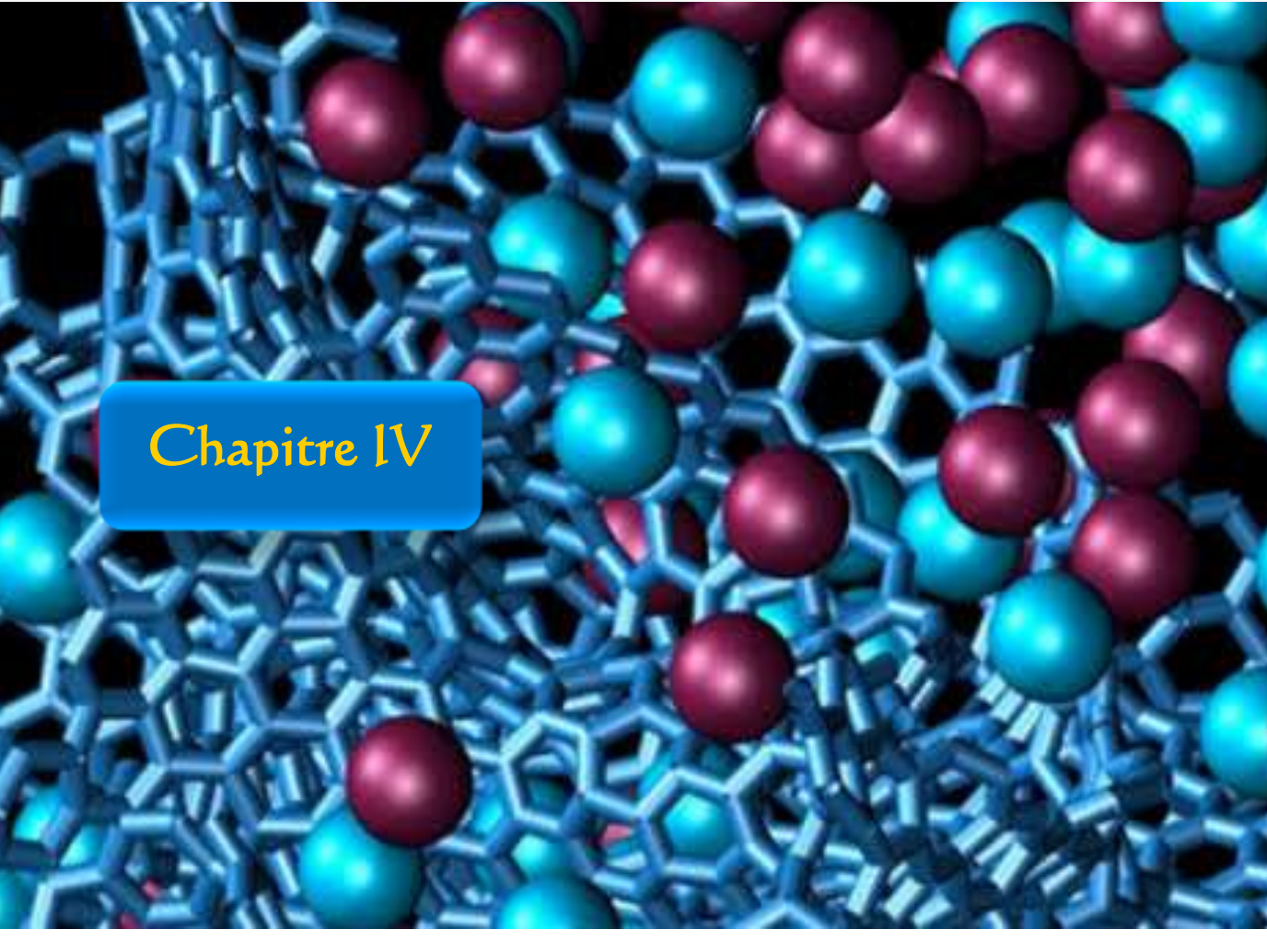
S  
O  
L  
I  
D



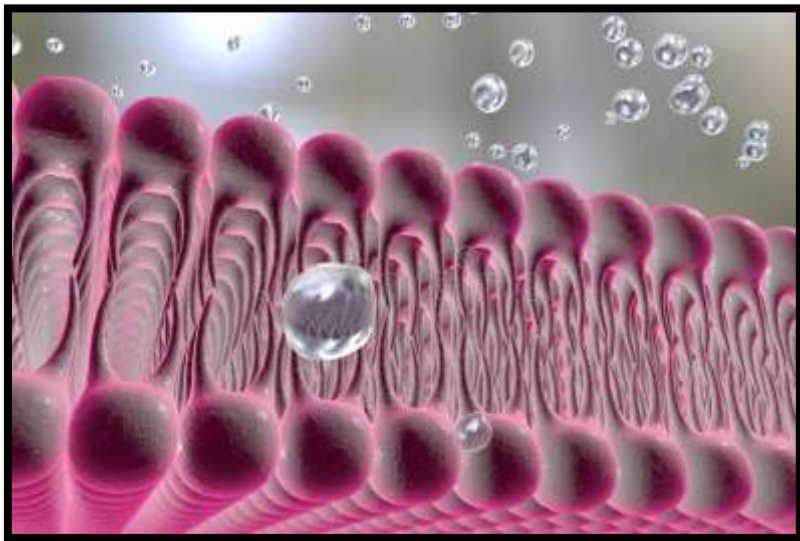
D  
E



Chapitre IV



# Déscription du phénomène de



la déffusion

## 1. Introduction :

La diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes ou de lacunes dans le réseau cristallin (migration), provoqué par l'agitation thermique, dont la longueur est au moins égale à une distance interatomique. Les phénomènes de diffusion régissent la cinétique de nombreux processus métallurgiques tels que :

- la solidification,
- l'homogénéisation par recuit des alliages,
- les transformations de phases (à l'exception des transformations martensitiques),
- la précipitation,
- la restauration,
- la recristallisation.

On peut envisager plusieurs modes de diffusion :

- la diffusion en volume qui se fait à travers le cristal,
- la diffusion intergranulaire, le long des joints et sous-joints de grains,
- la diffusion dans les dislocations,
- la diffusion à la surface du matériau,
- la diffusion à la surface des fissures.

Généralement, c'est la diffusion en volume qui est prépondérante et pour cette étude, nous nous limiterons à ce cas. <sup>1</sup>

Les phénomènes de diffusion sont relativement complexes à modéliser mathématiquement et nous envisagerons dans la suite le cas de la diffusion unidirectionnelle et binaire (entre deux éléments chimiques A et B). L'expérience la plus classique consiste à plaquer deux métaux A et B, à chauffer l'ensemble (couple de diffusion) pour étudier l'interpénétration

des deux métaux. Notons que les phénomènes de diffusion se produisent soit dans les solutions (alliages) soit dans les corps purs (autodiffusion).

Dans le cas d'un couple de diffusion Cu-Ni (voir Schéma), si l'on suit en fonction du temps, pour une température de recuit suffisante donnée, l'évolution de la concentration d'un des éléments (ou des deux), on constate qu'il y a mélange des deux métaux avec tendance à la formation d'une solution solide homogène. En effet, le diagramme de phase correspondant montre un domaine de solution solide illimité. On pourrait remarquer que l'homogénéisation quoique toujours lente est d'autant plus rapide que la température est élevée.<sup>1</sup>

Qualitativement, il apparaît que les atomes de chaque élément se déplacent depuis les régions riches en cet élément vers les régions pauvres en cet élément, plus précisément sous l'influence d'un gradient de concentration qui est la force motrice du phénomène. Ce processus est tout à fait similaire au déplacement de charges électriques sous l'influence d'un gradient de potentiel ou au transfert de chaleur sous l'influence d'un gradient de température. Si bien que l'on peut donner une définition simplifiée de la diffusion : la diffusion chimique en volume correspond à un déplacement macroscopique de matière, activé thermiquement, sous l'influence d'un gradient de concentration (en réalité les phénomènes ne sont simples que dans le cas où l'on forme des solutions solides illimitées).

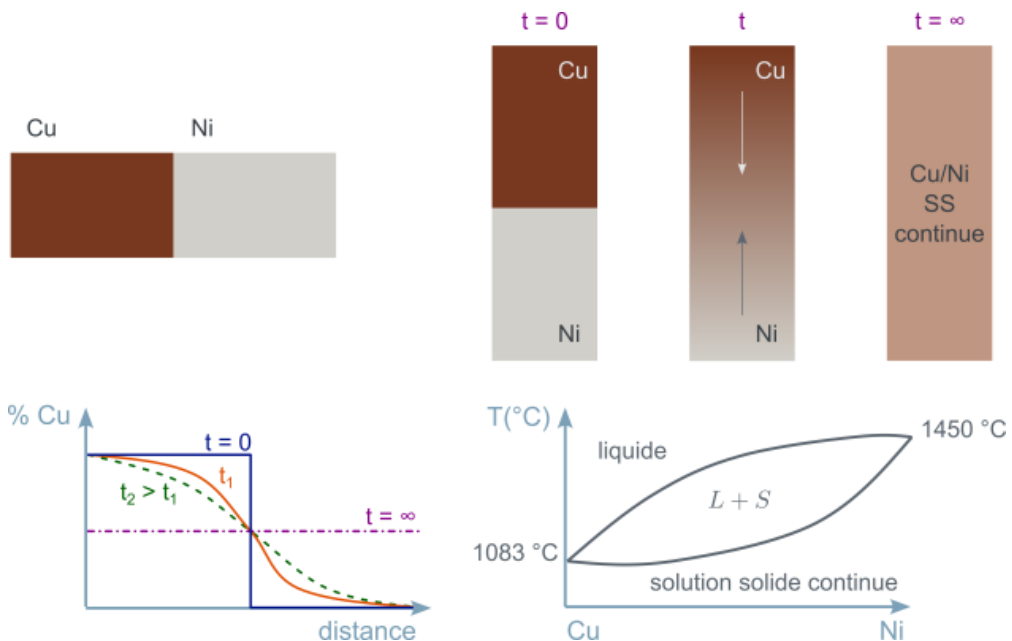
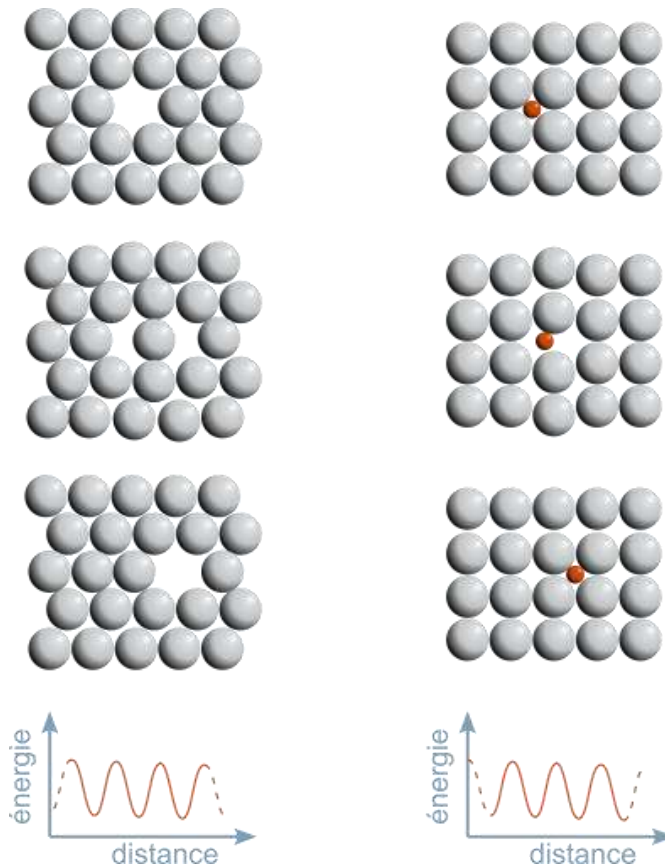


Figure 1 : Couple de diffusion Cu-Ni ; Répartition, en fonction du temps, du Cu et du Ni après recuit de diffusion. <sup>1</sup>

## 2. Mécanismes de la Diffusion :

La diffusion se produit grâce aux sauts successifs des atomes d'un site à un site libre voisin à travers le cristal. Elle fait intervenir les interstices ou les lacunes mais elle est favorisée dans les régions où le cristal présente des défauts linéaires (dislocations) ou des défauts bidimensionnels (joints et sous-joints de grains, surface de l'échantillon).<sup>2</sup>

Dans les solutions solides d'insertion, les atomes de soluté (de faible dimension) migrent à travers les sites interstitiels du réseau : on parle de mécanisme interstitiel (voir illustration). Dans les solutions solides de substitution, les mécanismes de diffusion mettent en jeu les lacunes présentes dans le matériau : un atome adjacent à une lacune peut venir se loger dans ce site inoccupé, provoquant ainsi le déplacement en sens inverse de la lacune : on parle de mécanisme lacunaire (voir illustration).



**Figure 2 : Variation d'énergie potentielle durant la translation d'un atome : représentation schématique dans le réseau cristallin et**

## représentation schématique des processus de diffusion a) Processus lacunaire, b) Processus interstitiel. <sup>2</sup>

Pour qu'un atome situé au voisinage d'une lacune (ou un atome en position d'interstitiel) puisse se déplacer, il faut lui conférer une énergie suffisante pour qu'il puisse écarter les atomes adjacents de leur position d'équilibre. Le phénomène de diffusion implique donc le passage d'une barrière d'énergie potentielle  $\Delta G_t$ , comme cela est indiqué sur le schéma suivant. Le nombre d'atomes ayant une énergie supérieure à cette barrière croît avec la température : les mécanismes de diffusion sont thermiquement activés (voir Schéma). Notons également que les mécanismes de diffusion sont favorisés par une faible énergie de liaison entre atomes.

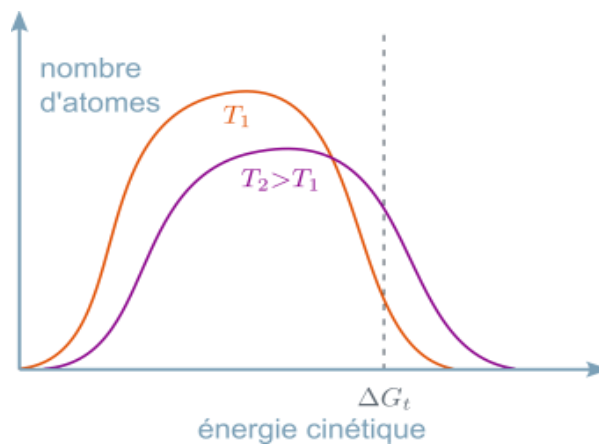
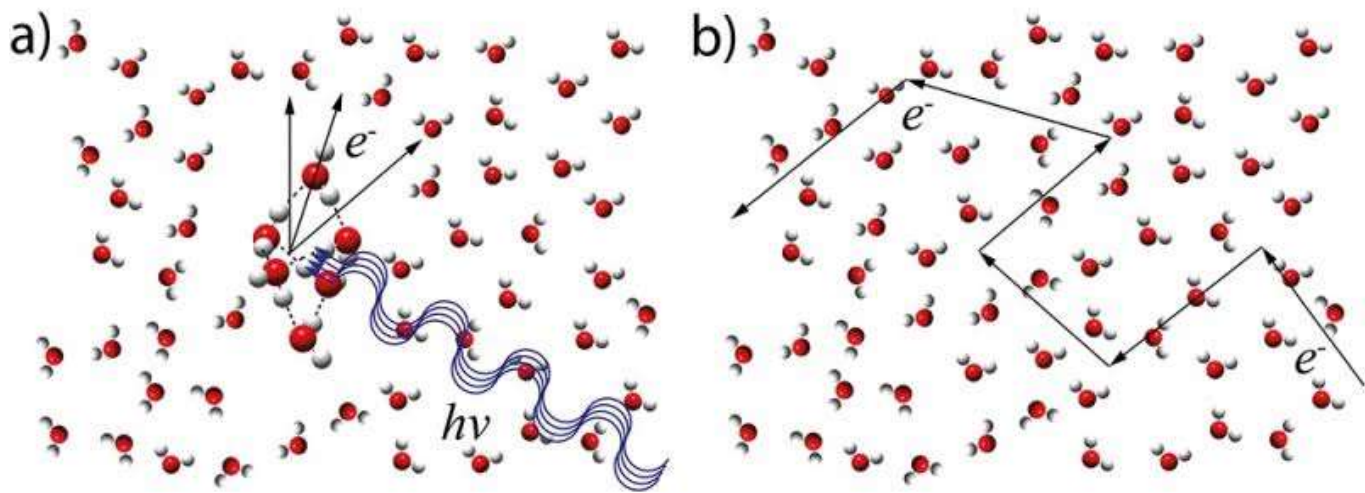


Figure 3 : Activation thermique du mécanisme de diffusion <sup>2</sup>

Dans le cas des solutions solide de substitution caractérisées par des mécanismes de diffusion lacunaire, on peut décrire la diffusion des atomes par une fréquence de saut  $\Gamma_D$  d'une position d'équilibre à une autre. La fréquence de saut dépend de la conjonction de deux événements : la proximité d'une lacune et la disponibilité de l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre le site occupé et la lacune. On peut donc écrire que la fréquence de saut est égale à :

$$\Gamma_D = \Gamma_{II} \quad ^2$$

Dans le cas d'une solution de substitution, la variation de la vitesse de diffusion avec la température résulte de deux phénomènes : la variation du nombre de lacunes et le changement de mobilité des lacunes. Dans le cas d'une diffusion interstitielle, les sites de diffusion sont déjà formés par les



Loi générale de la  
diffusion (première  
et deuxième loi de  
FICK)

### 3. Lois Phénoménologiques de la Diffusion : les Équations de Fick :

Les équations de Fick sont les lois macroscopiques établies par analogie avec des phénomènes similaires à la diffusion (conduction thermique et électrique).

On peut en donner une démonstration simplifiée en les rattachant aux mécanismes microscopiques décrits précédemment.<sup>3</sup>

#### 3.1. Première loi de Fick :

Envisageons un mécanisme lacunaire unidirectionnel (voir Schéma). Soient deux plans atomiques (1) et (2) distants de  $a$  et de surface unité. Intéressons-nous à la diffusion d'une espèce dans la solution binaire étudiée. Soit  $N_1$  le nombre d'atomes de cette espèce dans le plan (1) et  $N_2$  le nombre d'atomes de la même espèce dans le plan (2). La densité de flux de matière  $J_D$  traversant le plan médian (pointillés) est la somme algébrique des flux  $J_+$  et  $J_-$  respectivement dans les sens positif et négatif choisis. Ce flux net est le flux macroscopique mesurable à un instant donné.<sup>3</sup>

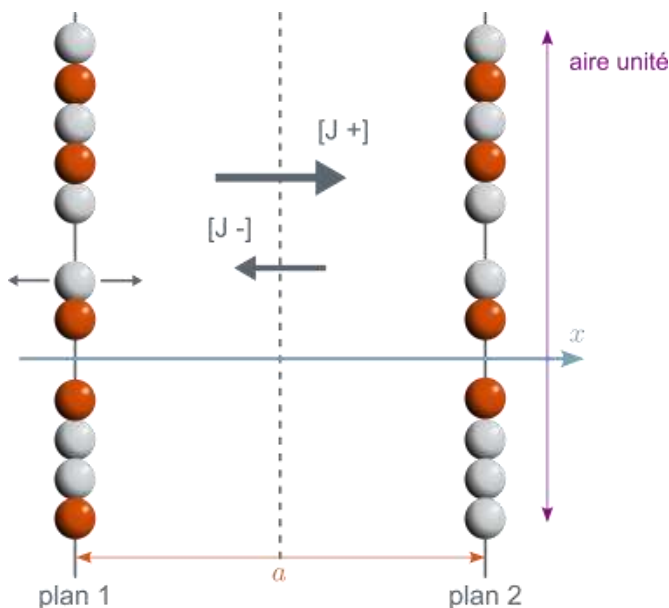


Figure 4 : Démonstration de la première loi de Fick <sup>3</sup>

On a  $J_+ = (\Gamma_D N_1) / 2$  et  $J_- = (\Gamma_D N_2) / 2$

(Le facteur 1/2 étant introduit pour tenir compte du fait qu'un des atomes peut se déplacer vers la droite ou vers la gauche de manière équiprobable).

$$\text{Par suite, } J_D = (J_+) - (J_-) = \Gamma_D (N_1 - N_2)/2.$$

Les concentrations atomiques en atomes de l'espèce étudiée dans les plans (1) et (2) sont respectivement  $c_1 = N_1/a$  et  $c_2 = N_2/a$  d'où.

$$J_D = (J_+) - (J_-) = a\Gamma_D (c_1 - c_2)/2$$

La grandeur  $a$  étant petite, on peut dire qu'il existe, au point considéré, un gradient de concentration :

$$\beta c / \beta x = c_2 - c_1 / a$$

Et donc :

$$J_D = -\Gamma_D \cdot a^2/2 \cdot (\beta c / \beta x)$$

On utilise des dérivées partielles pour tenir compte de la dépendance de  $c$  en (distance) et en  $t$  (temps).

On pose en général, le coefficient de diffusion de l'espèce considérée :

$$D = -\Gamma_D \cdot a^2/2$$

Et il vient la première loi de Fick :

$$J_D = -D \cdot (\beta c / \beta x)$$

$J_D$  est exprimé en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D$  est exprimé en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette relation met en évidence que, dans une phase, existe un gradient de concentration, la mobilité des atomes entraîne un flux de matière qui tend à égaliser les concentrations (le signe est introduit pour tenir compte du fait que flux et gradient de concentration sont de signe opposé, le flux s'établissant vers la concentration la plus faible).

Le coefficient de diffusion est une mesure de la mobilité des atomes, il est directement proportionnel à la fréquence de saut des atomes et peut s'exprimer par la relation <sup>3</sup>

$$D = D_0 \cdot \text{Exp} [-(\Delta H_f + \Delta H_f)/KT]$$

Où  $\Delta H_t + \Delta H_f$  représente l'enthalpie d'activation de la diffusion (remarquons que dans un mécanisme interstitiel, seul  $\Delta H_t$  est à en prendre en compte). Le tableau suivant donne les valeurs de  $D_0$  et de l'enthalpie d'activation pour quelques couples de diffusion.

cristal initial	espèce diffusante	$D_0$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ )	enthalpie d'activation (ev)
Cu	Cu	0,2	2,04
Cu	Zn	0,34	1,98
Si	Al	8	3,47
Ag	Au	0,28	1,98

### 3.2. Deuxième loi de Fick :

Considérons un volume de matière compris entre  $x$  et  $x+dx$ , comme indiqué ci-dessous, et exprimons la conservation de l'espèce diffusante pendant un temps  $dt$ .

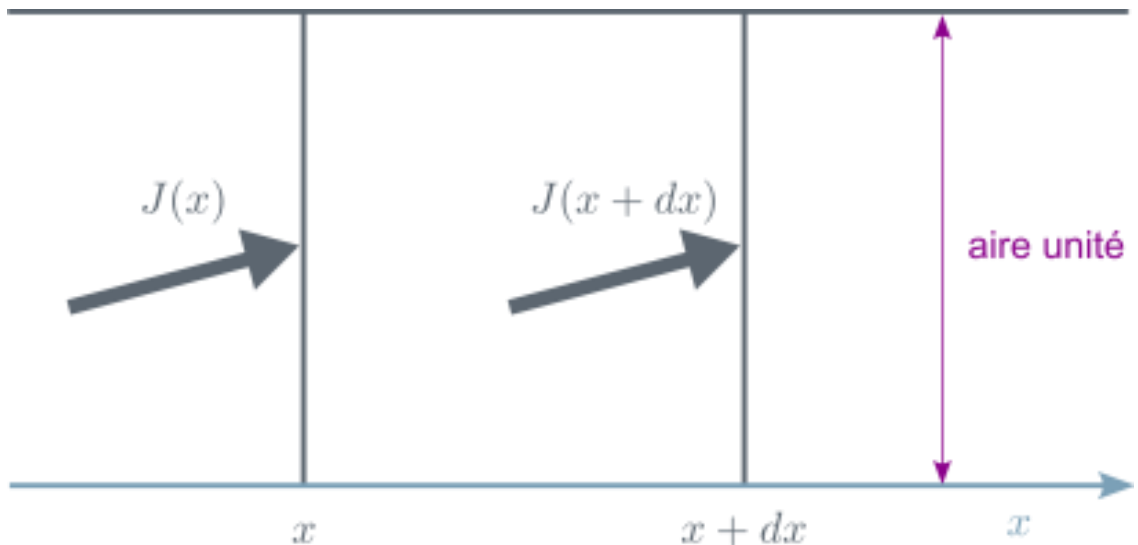


Figure 5 : Démonstration de la deuxième loi de Fick <sup>3</sup>

La somme algébrique des flux entrant est égale à la variation de la concentration de l'espèce diffusante dans le volume considéré :

$$[J(x) - (J_{x+dx})] \cdot dt = \partial c / \partial t \cdot dt \cdot dx$$

$$-\partial J / \partial x \cdot dx \cdot dt = \partial c / \partial t \cdot dt \cdot dx$$

$$-\partial J / \partial x = \partial c / \partial t$$

En utilisant la première loi de Fick :

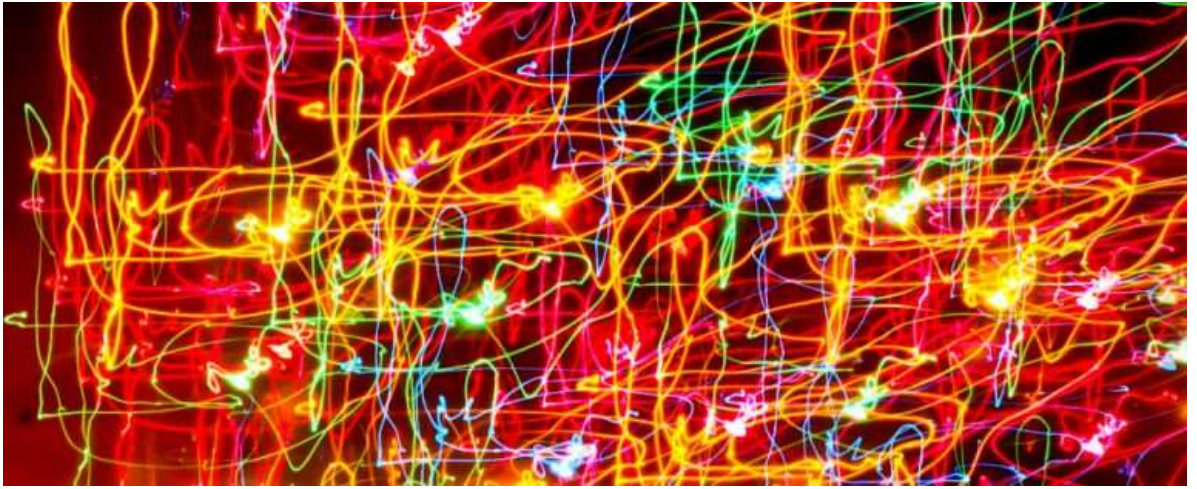
$$J = -D \cdot (\partial c / \partial x)$$

On a

$$\partial [D \cdot (\partial c / \partial x)] / \partial x = \partial c / \partial t \leftrightarrow D \cdot (\partial^2 c / \partial x^2) = \partial c / \partial t \quad ^3$$

en supposant D constant (ce qui est en réalité une approximation car D dépend de x, en effet l'ambiance que rencontre l'espèce diffusante varie continûment dans l'espace (x) - (x + dx)). Ceci constitue la deuxième loi de Fick. Elle exprime que la variation de concentration en fonction du temps est proportionnelle au dérivé second de la concentration par rapport à la distance.

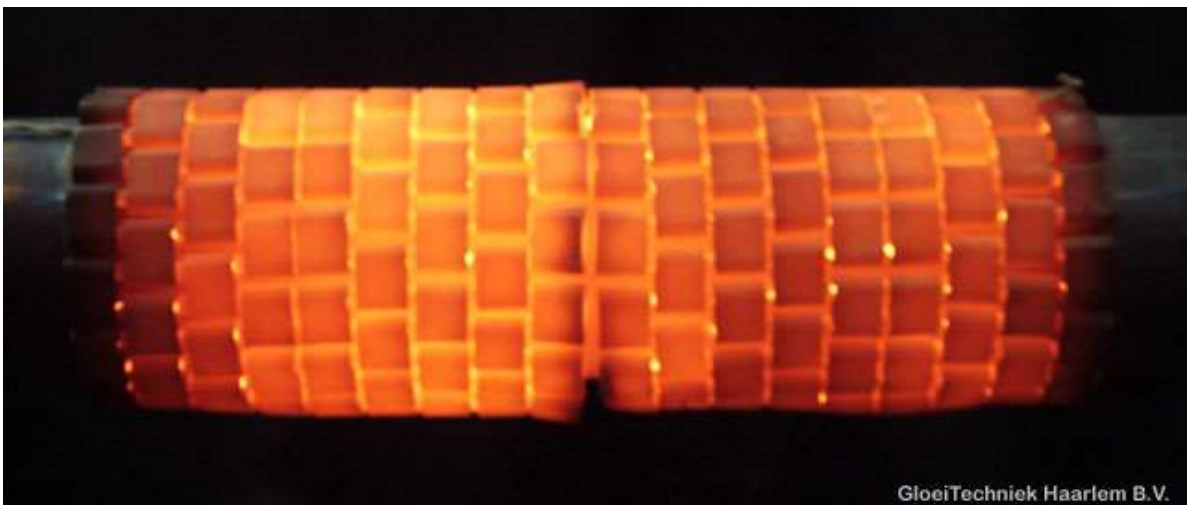
Cette équation est susceptible d'intégration en fonction des conditions initiales et des conditions aux limites du système. <sup>3</sup>



Application au cas de



La cémentation



GloeiTechniek Haarlem B.V.

## 4. Application au cas de la cémentation :

### 4.1. Définition de la cémentation :

La cémentation est un traitement thermo-chimique de diffusion ayant pour but l'enrichissement en carbone d'une zone superficielle de la pièce à traiter. On obtient cet enrichissement par mise en contact avec un milieu carburant pulvérulent (en forme de poudre) pâteux liquide ou gazeux. <sup>4</sup>

L'opération de diffusion est suivie d'une opération de trempe afin d'obtenir de la martensite en surface améliorant ainsi la dureté (700 à 900 HV) mais aussi la tenue en fatigue en raison des contraintes de compression dans la zone traitée.

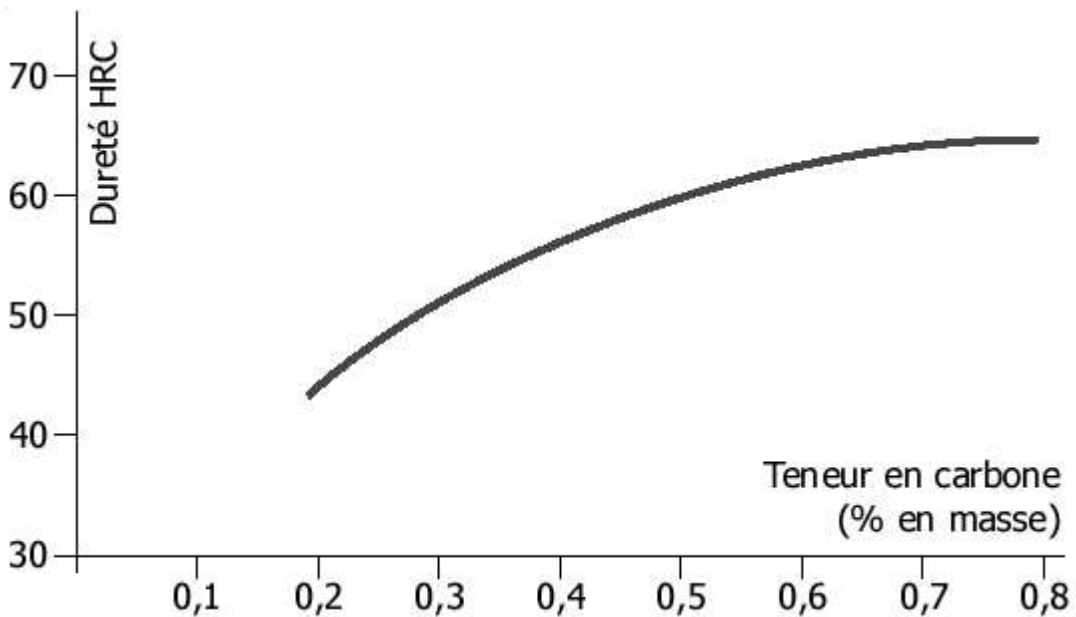


Figure 6 : Dureté en fonction du % de carbone <sup>5</sup>

### 4.2. Etape d'enrichissement en carbone :

On crée une couche superficielle plus ou moins enrichie en carbone (0,1 ou 0,2 % au départ) avec des teneurs finales de 0,7 % à 1,2 % de carbone en générale.

Deux phénomènes interviennent :

- Une réaction chimique qui fournit du carbone à la surface de la pièce.

- Un processus de diffusion dans la zone superficielle de la surface vers l'intérieur

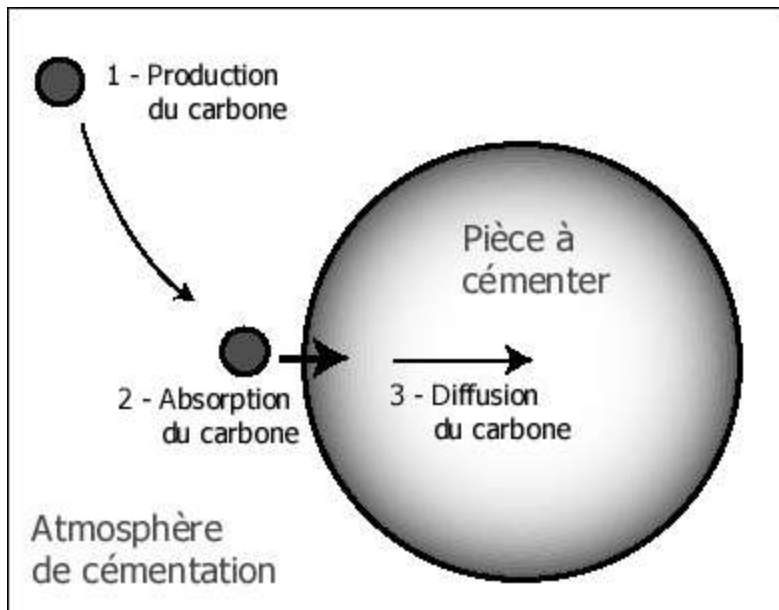


Figure 7 : Principe de la cémentation <sup>5</sup>

Le carbone étant bien plus soluble en phase austénitique qu'en phase Ferritique de plus la diffusion étant facilité par la température, le traitement à lieu vers 900 à 950 °C avec des temps de maintien de plusieurs heures.

Une température plus élevée risquerait de provoquer un grossissement des grains d'austénite.

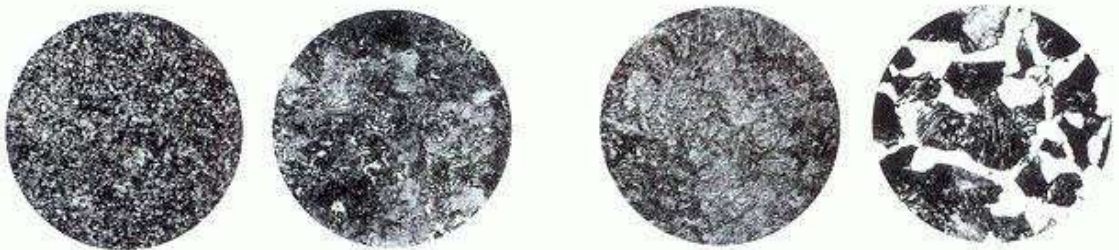


Figure 3 : Phases de cémentation <sup>5</sup>

#### 4.2.1. Cémentation en caisse :

Le principe consiste à noyer les pièces dans un ciment solide à base de charbonne de bois.



Ce ciment est pulvérisé ou granulé et additionné d'adjuvants (20 à 40 % de carbonate de baryum dans le ciment de Caron) Dans ce procédé ancien, il est courant de cémenté vers 950 °C

#### 4.2.2. Cémentation en bain de sel :

Les pièces sont immergées dans un bain de sels fondus maintenu à la température choisies pour la réaction chimique de la diffusion.



L'agent de carburation a pour base le groupe de cyanures alcalins. Le traitement s'effectue de 700 à 900 °C. <sup>4</sup>

### 4.2.3. Cémentation gazeuse :

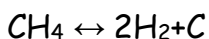
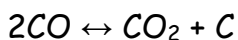
L'atmosphère des fours est constituée par un gaz porteur auquel sont ajoutés du méthane (CH<sub>4</sub>) ou du propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>).

Les additions d'hydrocarbures au gaz porteur dépendent du besoin en carbone de la charge.



Les gaz porteur est souvent produits par un générateur endothermique. Par exemple, à partir d'un mélange d'un volume de méthane pour 2,4 volume d'air ; On obtient un gaz constituée de 20 % de CO, 40% de H<sub>2</sub> et des quantités minimales de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>O les deux dernières étant éliminées avant introduction dans le four pour obtenir un gaz réducteur. <sup>4</sup>

Les deux réactions de productions de carbone sont :



Pour le propane :



### 4.3. Traitement thermique après cémentation :

Le durcissement de la couche cémentée s'obtient par trempe en générale à huile.

Après trempe les pièces peuvent subir un revenu de détente vers 150 à 190 °C pour augmenter la ténacité de la couche superficielle par relaxation partielle des contraintes.

En plus de la martensite, la couche superficielle peut comprendre :

- De l'austénite résiduelle (très défavorable à la dureté mais bonne pour la résistance à la fatigue en flexion)
- De la bainite et de la perlite dont la présence est essentiellement liée au phénomène d'oxydation interne
- Des carbures en nodules ou en réseau qui diminuent la résistance à la fatigue en flexion <sup>4</sup>

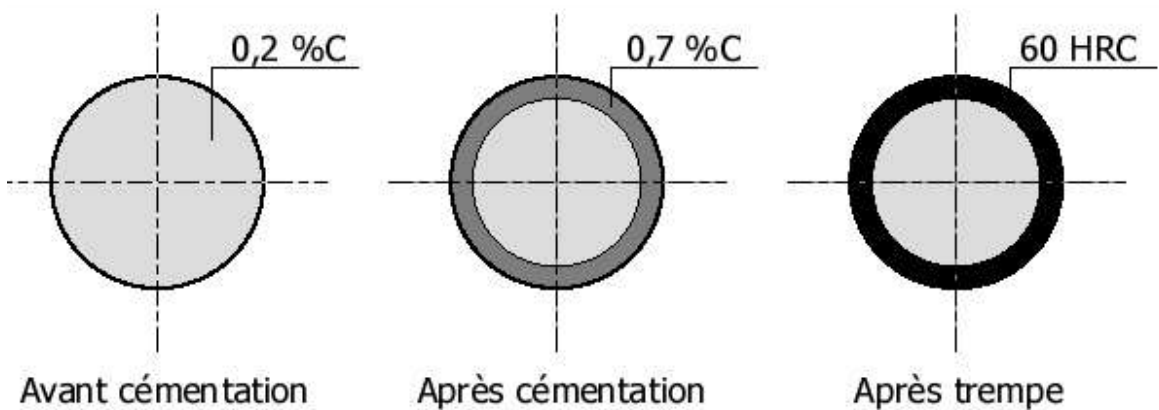
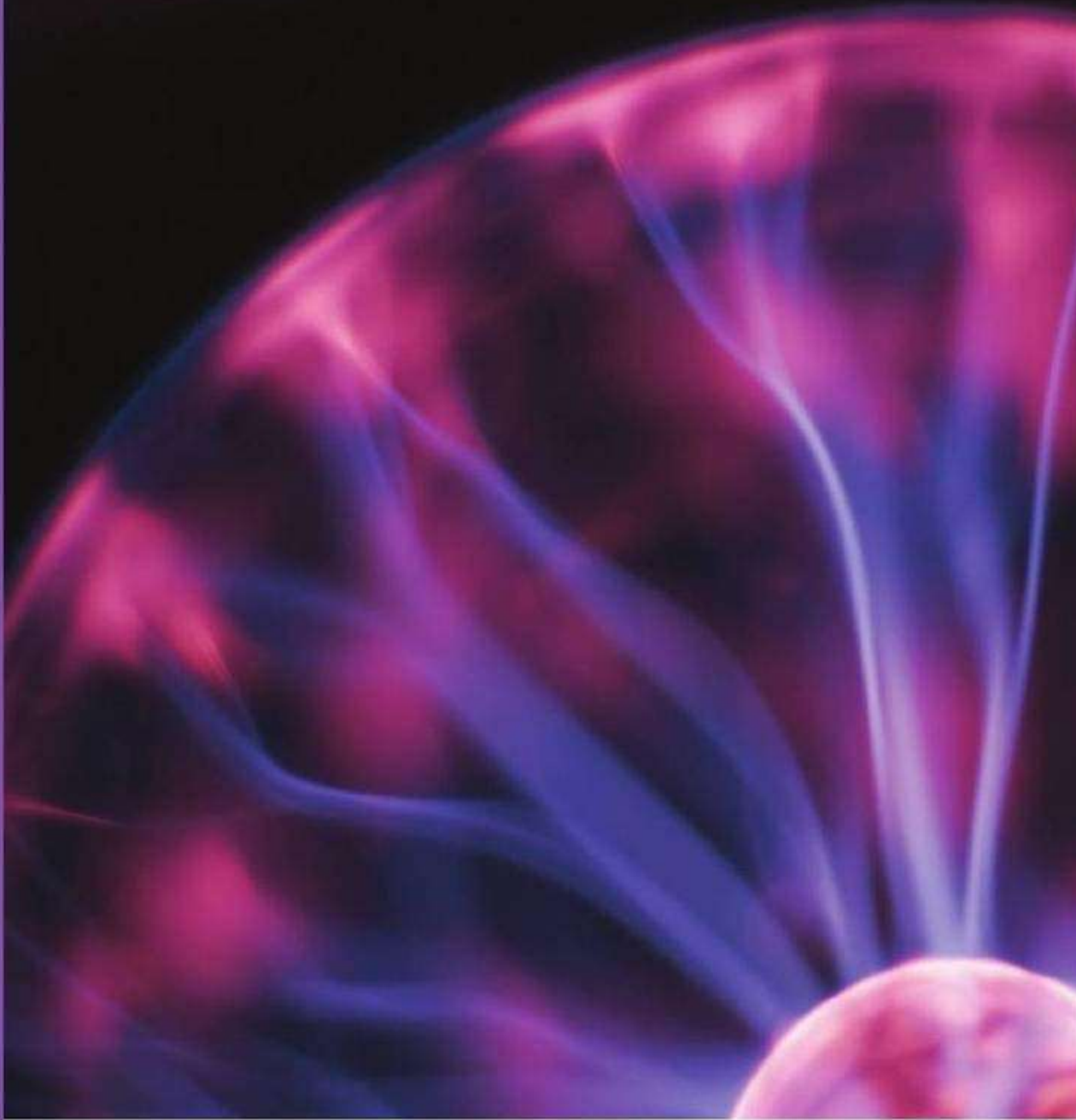


Figure 8 : Traitement thermique après cémentation <sup>5</sup>



**Diffusion d'un dépôt mince à  
l'extrémité d'une barre métallique**

## 5. Diffusion d'un dépôt mince :

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (*de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres*).

Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs. <sup>6</sup>

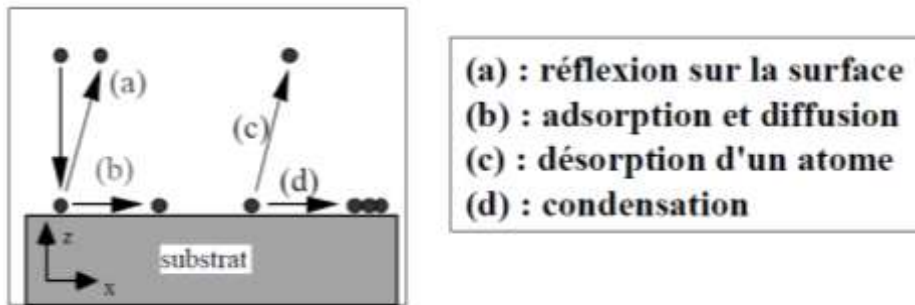


Figure 9 : Les interactions surfaciques <sup>7</sup>

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau mis en jeu lors de sa croissance en fonction de température, ainsi que de ces conditions. <sup>7</sup>

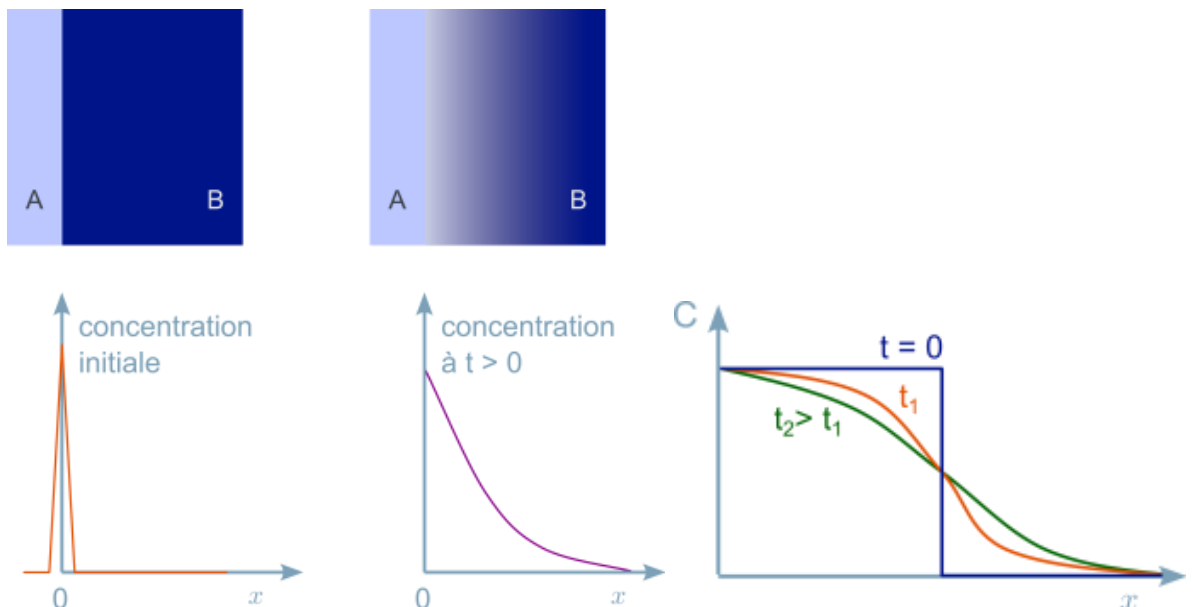


Figure 10 : Croissance en fonction de température <sup>8</sup>

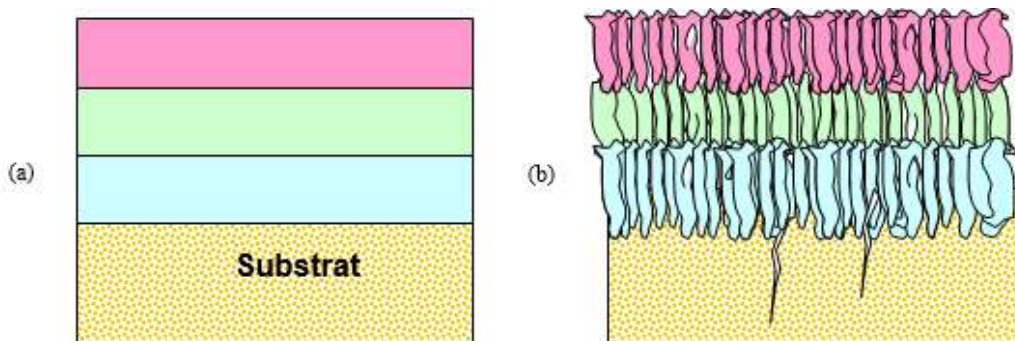
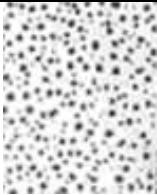
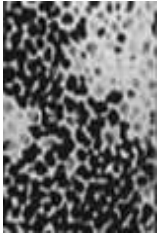
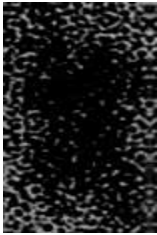


Figure 11 : structure d'une couche mince (a) théorique, (b) réel. <sup>6</sup>

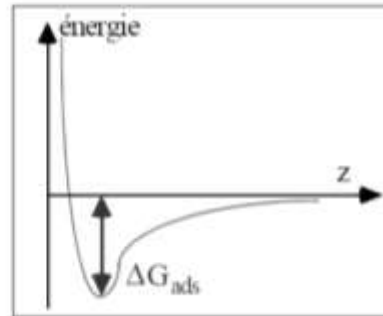
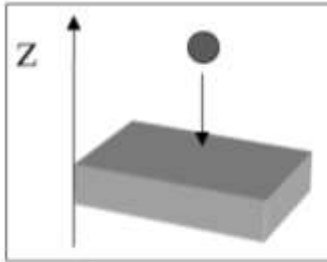
Tableau 1. Évolution d'une couche mince lors du dépôt <sup>6</sup>

Étape	Processus	Structure	Épaisseur
<b>Nucléation</b>	Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'adatoms.		<5 nm
<b>Agrégation</b>	Croissance des îles isolées ; la formation d'un réseau macroscopique continu ( <i>percolation</i> ). <u>Mécanisme</u> : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
<b>Croissance</b>	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. ⇒ La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la <b>température du substrat</b> et la <b>température de fusion</b> du matériau à déposer.		>20 nm

## 5.1. Inter- diffusion (Cas des plaques métalliques) :

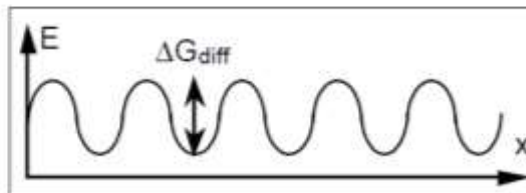
Les propriétés physiques de l'interface entre une couche mince et un substrat sont définies par la **profondeur de pénétration** (*l'inter- diffusion*) des adatoms dans le matériau du substrat.

**L'atome arrive à la surface...**



L'épaisseur de l'inter- diffusion varie en fonction de l'énergie cinétique moyenne des adatoms, ainsi que de la rigidité et la structure cristallographique du substrat. <sup>6</sup>

**Il "voit" encore un potentiel selon x,y**



**Diffusion par saut : encore Maxwell-Boltzmann**

$$v = v_o \exp \frac{-\Delta G_{diff}}{kT}$$

$$x_s^2 = D_s \tau_{diff} = D_s / v$$

Généralement, l'inter-diffusion à l'interface entre deux couches métalliques se limite à la première couche moléculaire.

La même profondeur de pénétration est observée lors des dépôts d'un matériau organique sur une couche métallique.

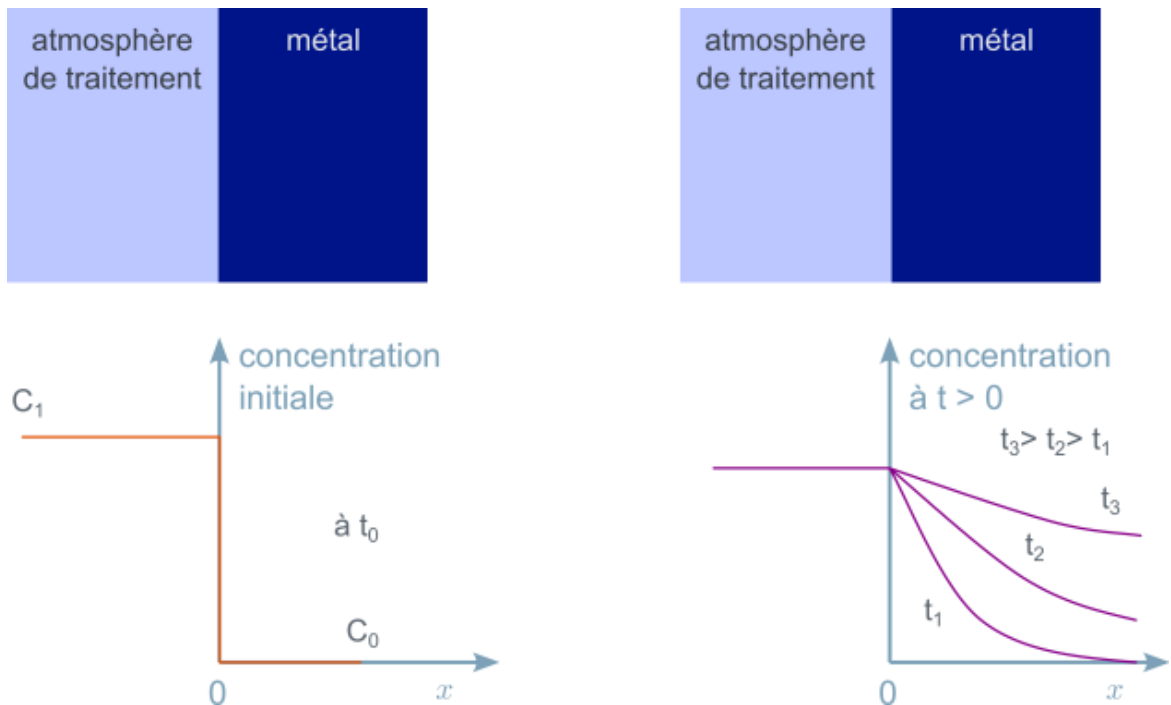


Figure 12 : Diffusion dans une couche métallique <sup>8</sup>

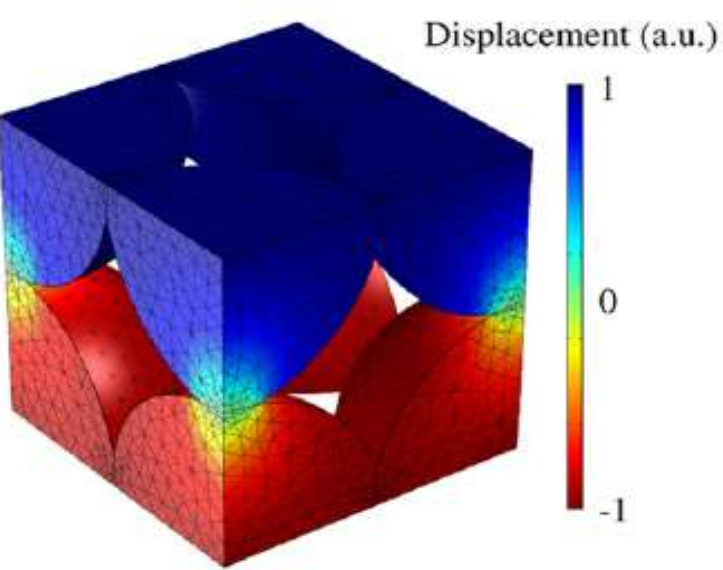
Dans le cas du dépôt d'un métal sur un substrat organique, par contre, les atomes métalliques pénètrent très profondément dans le matériau du substrat.

### Quelques ordres de grandeur

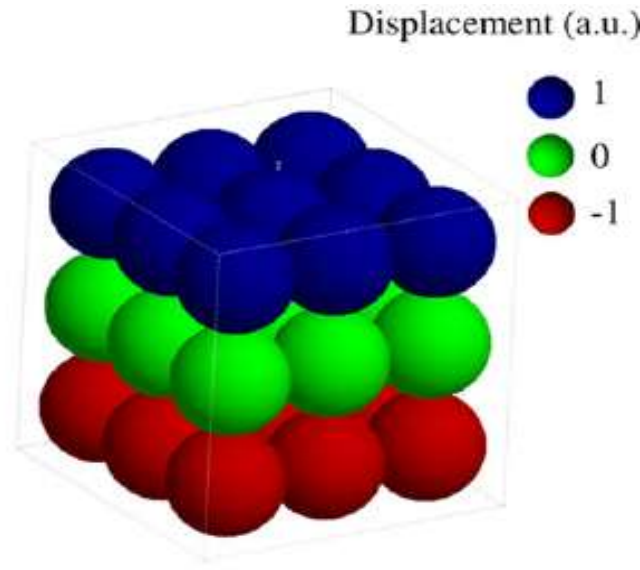
#### Diffusion de surface aisée dans le cas des métaux

systeme	Fe/ Fe(001)	Ni/ Ni(111)	Ag/ Ag(111)	Fe/ Mo(110)
$E_{diff}$ (eV)	0.45	0.33	0.15	0.1

Notons enfin les solutions de l'équation de Fick dépendent des conditions aux limites. Dans le cas d'une couche mince de métal déposée sur un autre métal. <sup>6</sup>



(a) FEM



(b) DEM

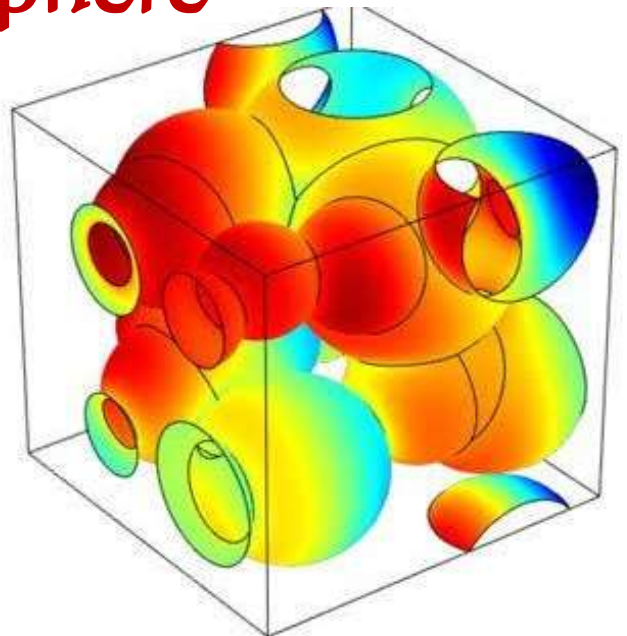
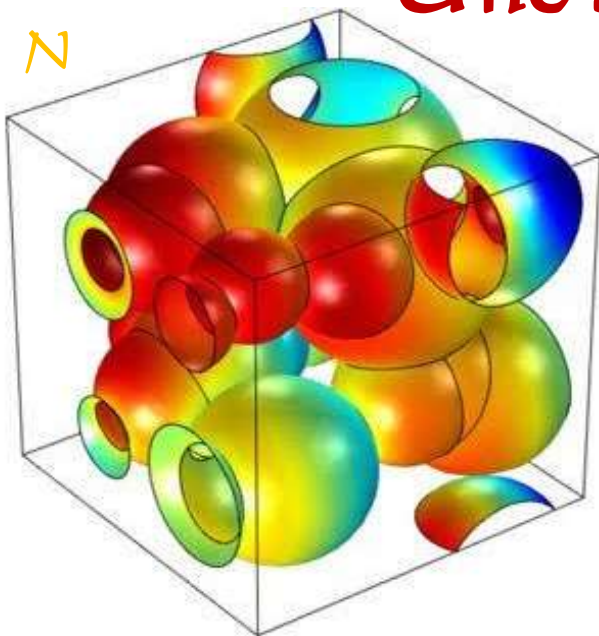
D  
I  
F  
F  
U  
S  
I  
O  
N

Dans

R  
A  
D  
I  
A  
L  
E



Une sphère



## 6. Diffusion radiale dans une sphère :

La diffusion radiale dans une sphère de rayon  $R$  est décrite à l'aide d'une équation de diffusion fraction-temps. La solution est écrite en termes de fonctions Mittag - Leffler. Pour les premier et second termes dérivés du temps, les solutions obtenues se réduisent aux solutions des équations de diffusion et d'ondes ordinaires. <sup>9</sup>

### Exemple

Une sphère solide (de rayon  $R$  et de densité  $\rho$ ) constituée de la substance  $A$  (de poids moléculaire  $M$ ) est suspendue dans un liquide  $B$ . Le solide  $A$  subit une réaction chimique homogène du premier ordre avec la constante de vitesse  $k_1$  ' ' 'légèrement soluble dans le liquide.  $B$ . Soit  $c_{A0}$  la solubilité molaire de  $A$  dans  $B$  et  $D_{AB}$ , la diffusivité de  $A$  dans  $B$ . <sup>10</sup>

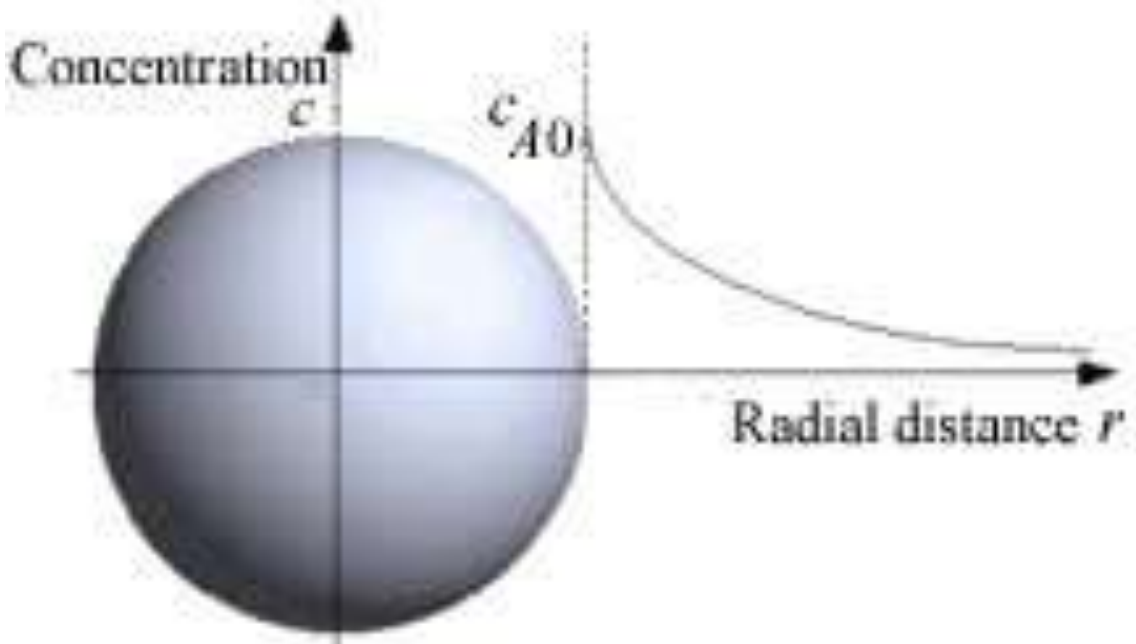
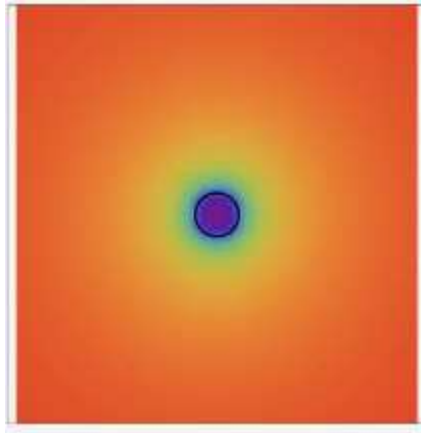


Figure 13 : Diffusion avec réaction chimique de la sphère dans le liquide. <sup>10</sup>

## 7. Démonstration de la diffusion radiale dans une sphère :



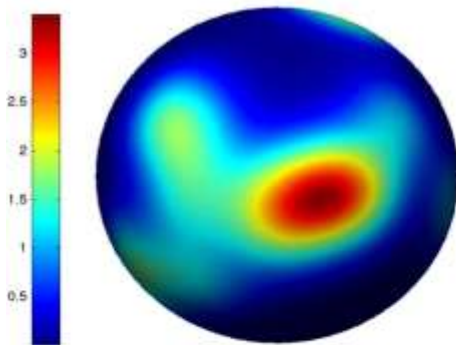
Cette démonstration montre la concentration chimique à l'état d'équilibre autour et dans un réacteur chimique sphérique qui consomme le produit chimique atteignant la sphère par diffusion. La "vue en coupe" montre la concentration dans un plan passant par le centre de la sphère, la surface de la sphère étant indiquée par le cercle noir. La "vue radiale" compare la concentration à celle d'une sphère de même taille entièrement absorbante, la zone grise indiquant l'intérieur de la sphère.<sup>11</sup>

Le pourcentage total de vitesse de réaction est la vitesse à laquelle le réacteur consomme le produit chimique par rapport au taux pour une sphère totalement absorbante.

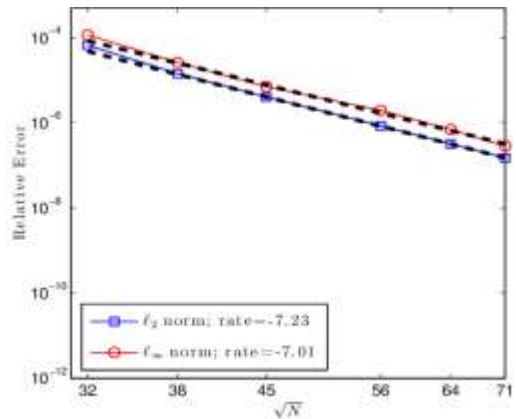
### 7.1. Equation de diffusion :



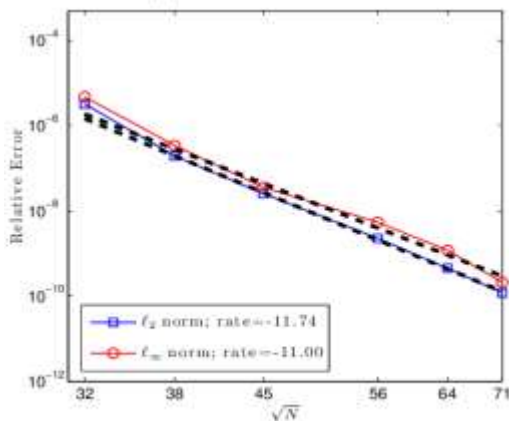
La concentration  $c(r)$  à distance du centre  $r$  du réacteur sphérique vérifie l'équation de diffusion  $D \nabla^2 c(r) = \gamma c(r)$  si  $r \leq a$  et 0 si  $r > a$ , en coordonnées sphériques, où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $a$  correspond au rayon du réacteur sphérique et  $\gamma$  correspond au coefficient de vitesse de réaction. La sphère est dans un fluide sans limite. Dans les unités utilisées ici, la concentration s'éloigne  $c = 1$  de la sphère. <sup>11</sup>



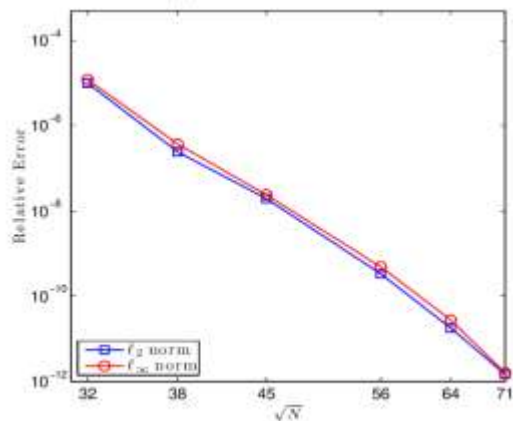
(a) Initial condition



(b) Matérn  $\nu = 4$



(c) Matérn  $\nu = 6$



(d) IMQ

La réaction à l'intérieur de la sphère correspond à la cinétique du premier ordre, ce qui signifie que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration : le nombre de molécules éliminées du fluide par unité de temps et par unité de volume est  $\gamma c(r)$  situé à une distance du centre de la sphère  $r \leq a$ . L'élimination du produit chimique dans le réacteur crée un gradient de

concentration et donc une diffusion du produit chimique du fluide environnant dans la sphère.

À titre de comparaison, la sphère totalement absorbante est satisfaisante  $D \nabla^2 c(r) = 0$  pour  $r > a$  les conditions aux limites  $c(a) = 0$ .<sup>11</sup>

La sphère totalement absorbante donne la vitesse maximale possible à laquelle une sphère peut absorber le produit chimique diffusant. Le réacteur se rapproche de ce maximum en consommant les molécules arrivant avant qu'elles aient une chance de se diffuser en dehors du réacteur. Pour ce faire, il faut que la distance typique qu'une molécule dans le réacteur diffuse avant d'être consommée  $\sqrt{D/\gamma}$  soit faible comparé au rayon  $a$  de la sphère. Dans ce cas, la majeure partie de la consommation a lieu près de la surface de la sphère.<sup>11</sup>

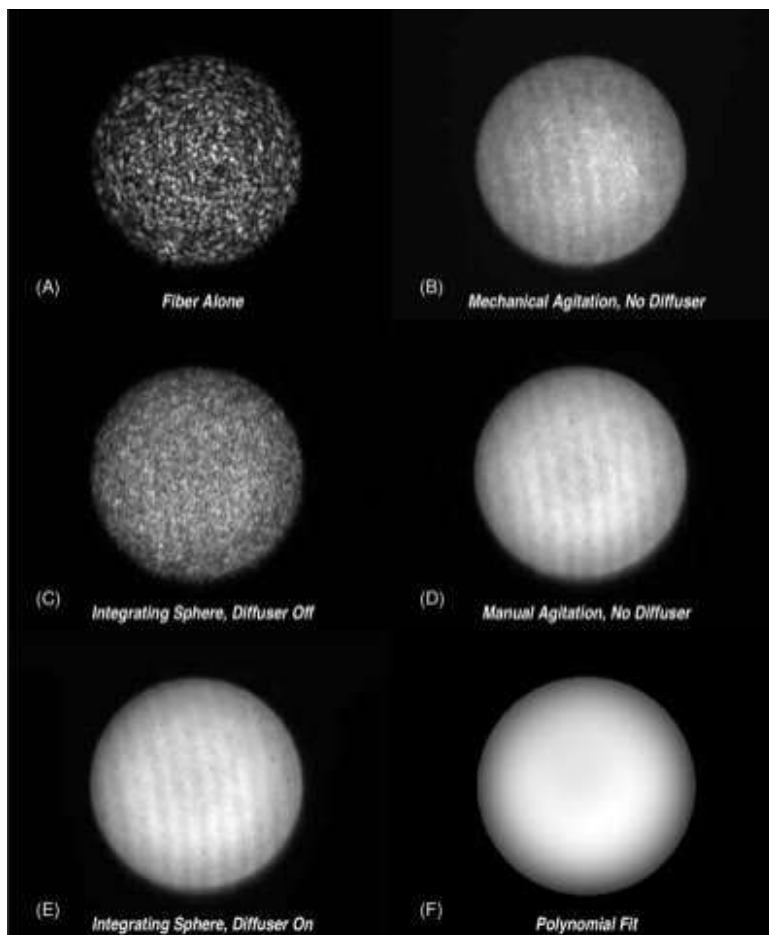


Figure 14 : exemple de diffusion totale<sup>11</sup>

---

## Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] Philippe Lours, École des mines d'Albi-Carmaux, 2014. *Au Cœur des Matériaux Cristallins*. [https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM5ac1\\_1.html](https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM5ac1_1.html)
- [2] Philippe Lours, École des mines d'Albi-Carmaux, 2014. *Au Cœur des Matériaux Cristallins*. <https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM5uc1-1.html>
- [3] Philippe Lours, École des mines d'Albi-Carmaux, 2014. *Au Cœur des Matériaux Cristallins*. <https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM5uc1-3.html>
- [4] Fallavier.S, Fours inductriel, 2016. *La cémentation*. <https://tsaucray.free.fr/F31.htm>
- [5] SI\_PT, Dossier principale.2009.*Contrôle de la cémentation gazeuse*. Pages 1, 2, 3.
- [6] *Ab actu ad potentiam*.chapitre 3. *Fabrication du système en couches minces*. Pages 155-160
- [7] Andrieu-Slides-1.Ecole franco Romaine. Magnétisme des systèmes nanoscopiques et structures hybrides.2003. Pages 10-13
- [8] Philippe Lours, École des mines d'Albi-Carmaux, 2014. *Au Cœur des Matériaux Cristallins*. <https://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM5uc1-2.html>
- [9] Yuriy.Povstenko. **Article** in [Nonlinear Dynamics 53\(1\):55-65](#) .July 2008 .*Time-fractional radial diffusion in a sphere*. Abstract
- [10] Akademia Jana Dlugosza w Czestochowie. 1999. *Diffusion with chemical reaction of a solid sphere in liquid*. <https://www.syvum.com/cgi/online/serve.cgi/eng/mass/mass1902.html>
- [11] H. C. Berg, Random Walks in Biology, éd., Princeton: Princeton University Press, 1993. <http://demonstrations.wolfram.com/DiffusionToASphericalReactor/>

## *Objectif et motivation*

*Après l'obtention d'un diplôme équivalant, je compte travailler et m'investir dans la recherche et pourquoi pas dans l'enseignement ce qui va me permettre de participer à des travaux de recherche qui vont avoir peut être des répercussions positives sur la vie humanitaire, et contribuer à la formation et l'enseignement des générations montantes.*

*Dr. Malki. A*

