

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**THESE**

*Présentée pour l'obtention du diplôme de*

**DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE**

**OPTION**

**CHIMIE THEORIQUE**

**PAR**

**ISLAM MOUSSAOUI**

**THÈME**

***ETUDE THEORIQUE DE  
QUELQUES COMBINAISONS CHIMIQUES  
DANS LES  
MATERIAUX METALLIQUES***

**Soutenu le : 21 JANVIER 2010**

**Devant la commission d'Examen :**

<b>Président</b>	<b>: Mr. HAMANA Djamel</b>	Professeur (U. de Constantine)
<b>Rapporteur</b>	<b>: Mr ROULA Abdelmalek</b>	Maître de conférences (U. de Jijel)
<b>Examineurs</b>	<b>: Mr. ZOUCOUNE Bachir</b>	Professeur (U. de Oum el Bouaghi)
	<b>Mr. ATTI Abdelaziz</b>	Professeur (U. de Bejaia)
	<b>Mr. AZZOUC Nouredine</b>	Professeur (U. de Jijel)
	<b>Mr. BELKHIRI Lotfi</b>	Maître de conférences (U. de Constantine)

## *DEDICACES*

A la mémoire de mes parents,

A ma femme NINA,

A mes enfants ELIA et SOFIA.

## *REMERCIEMENTS*

Mr. ROULA ABDELMALEK a dirigé ce travail avec enthousiasme et passion. Le présent mémoire est le fruit de son soutien continu mais également de discussions quotidiennes au niveau de l'Université de JIJEL et, je le remercie infiniment pour sa disponibilité.

Je suis heureux de témoigner ma profonde gratitude à Mr. AZZOUZ NOUREDDINE, de m'avoir facilité ce travail et pour tous les conseils qu'il m'a prodigués et les fructueuses discussions durant ces dernières années.

Je remercie, Monsieur HAMANA Djamel, Professeur du département de Physique de l'Université de Constantine, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en faisant l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Mes sincères remerciements vont vers Messieurs ZOUCOUNE Bachir, ATTI Aziz et BELKHIRI Lotfi de s'être intéressés à ce travail et d'avoir accepté d'être membres du jury.

Je remercie aussi,

- Mr. G. DIRRAS, Maître de conférences au laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des matériaux de l'Université de PARIS XIII
- Mr J.PETOT (Ecole Centrale de PARIS)
- Mrs J.F HALET et J. DUBUIGNE (Université de RENNES-1)
- Mr J.P. TROTTIER et Mr. Y. BIENVENU (Ecole Normale Supérieure des Mines de PARIS)

de m'avoir accepter au niveau de leurs laboratoires au cours des différents séjours en France.

# **SOMMAIRE**

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	01
-----------------------------	----

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

I.1. Présentation des métaux de transition .....	02
I.2. Propriétés particulières des métaux de transition.....	07
I.3. Structure cristalline des métaux de transition.....	08
I.4. Combinaisons chimiques des métaux de transition.....	10
I.5. Conclusion.....	12

## CHAPITRE II : LES CARBURES DANS LES ALLIAGES Fe-C

II.1. Les Alliages Fe-C.....	13
II.1.1. Notion d'alliage.....	13
II.1.2. Solutions solides.....	13
II.1.2.1. Solutions solides d'insertion.....	13
II.1.2.2. Solutions solides de substitution.....	14
II.1.3. Alliages Fe-C.....	14
II.1.3.1. Caractéristiques physico-chimiques du Fer.....	14
II.1.3.2. Le Carbone.....	15
II.1.3.3. Durcissement du Fer.....	15
II.1.3.4. Diagramme d'équilibre Fe-C.....	16
II.2. Les Carbures dans les Alliages Fe-C.....	17
II.2.1. Diverses sortes de cémentation.....	17
II.2.2. La cémentite (Carbure de fer Fe <sub>3</sub> C).....	18
II.2.3. Addition d'éléments d'alliage dans les aciers.....	19
II.2.4. Classification des carbures dans les aciers alliés.....	20
II.2.4.1. Caractérisation stœchiométrique générale.....	20
II.2.4.2. Autres classifications.....	20
II.3. Conclusion.....	23

## CHAPITRE III : ANALYSE MATHEMATIQUE NON DIMENSIONNELLE

III.1. Introduction.....	24
III.2. Principes généraux de la méthode .....	25
III.2.1. Eléments de la théorie de la similitude mathématique.....	25
III.2.1.1. Grandeurs.....	27
III.2.1.2. Dimensions.....	27
III.2.2. Application à la caractérisation des matériaux .....	28
III.2.3. Exemple d'application.....	29
III.3. Conclusion .....	31

## **CHAPITRE IV: FORMULATION DU MODELE THEORIQUE DE L'APTITUDE RELATIVE DE FORMATION DE CARBURES DANS LES ACIERS**

IV.1. Introduction.....	32
IV.2. Paramètres contribuant à la genèse des carbures.....	32
IV.2.1. Bases d'élaboration du modèle.....	32
IV.2.2. Détermination des paramètres .....	33
IV.2.2.1. Force de liaison.....	33
IV.2.2.2. Différence d'électronégativité entre les éléments.....	35
IV.2.2.3. Enthalpie libre $\Delta G$ .....	37
IV.3. Formulation du modèle théorique.....	40
IV.4. Résultats et vérification.....	42
IV.5. Conclusion .....	50

## **CHAPITRE V : QUANTIFICATION DES CARBURES FORMES DANS LES ACIERS ALLIES**

V.1. Objectif.....	51
V.2. Paramètres contribuant à la quantification des carbures.....	52
V.2.1. Bases d'élaboration du modèle.....	52
V.2.2. Aspect compétitif.....	52
V.2.3. Aspect quantitatif.....	53
V.3. Formulation du modèle .....	54
V.4. Calculs et application.....	55
V.5. Conclusion.....	59
 CONCLUSION GENERALE .....	 60
 REFERENCES.....	 61
 ANNEXES .....	 66

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Le présent mémoire a pour objectif d'élaborer un modèle théorique permettant de quantifier (par la formulation d'un modèle mathématique non dimensionnel) la formation de carbures de métaux de transition de type  $M_xC_y$  dans les aciers spéciaux, cas particuliers des alliages Fe-C. Du point de vue strictement théorique, un acier allié est assimilable à une solution (certes solide) de plusieurs solutés (le Carbone et les autres métaux de transition) dans un solvant (le Fer : élément de base de l'alliage).

Notre travail visera essentiellement à présenter un outil théorique de travail préliminaire avant d'engager tout travail d'expérimentation.

Ce modèle théorique donnerait une idée appropriée au chercheur concernant :

- la nature, la formule stœchiométrique et la stabilité relative de quelques carbures se formant naturellement dans la phase mixte (Liquide + Solide) des Alliages Fe-C lors du refroidissement.

- l'évaluation de la quantité des carbures formés selon des critères physico-chimiques adéquats.

Ainsi, il nous sera possible de répondre à certaines questions :

- Quelle est la formule stœchiométrique du composé qui se forme (type  $M_xC_y$ ) ?

Quelle est la nature (quel est le métal concerné) et la quantité de carbure formé ?

Quelle est la quantité totale de tous les carbures précipités ?

- Les paramètres d'expérimentation et leurs intervalles de variation sont-ils correctement choisis ?



# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION**

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION**

### **I.1. Présentation des métaux de transition**

Les éléments de transition carburigène tels que le chrome, le tungstène, le molybdène et le vanadium, ajoutés séparément ou conjointement à l'acier au carbone, ont des influences communes sur le comportement de cet acier, qu'il est bon d'énumérer avant de parler des actions spécifiques de chacun de ces éléments :

- difficulté de remise en solution complète des carbures lorsque les proportions de l'élément métallique et du carbone augmentent, ce qui rend difficile et même impossible l'affinage des carbures par traitement thermique ;
- présence de carbures insolubles [1] qui gênent le grossissement du grain austénitique ;
- précipitation de carbures spéciaux par revenu entre 500 et 600 °C, ce qui entraîne le durcissement secondaire.

Parmi les métaux de transition usuels (Voir Tableau I.1 en Annexes) on citera :

#### **I.1.1. Titane (Z=22)**

C'est un élément également très carburigène qui peut être ajouté dans certains aciers (à outils, de forte résistance à l'usure,...) pour substituer partiellement les carbures MC ainsi formés aux carbures  $M_7C_3$ . Toutefois, le taux d'addition doit être rigoureusement contrôlé pour éviter de trop gros amas de carbures (tout à fait préjudiciables pour les problèmes de mise en œuvre par rectification ou électroérosion). Les taux d'addition réalisés industriellement à l'heure actuelle sont trop faibles pour avoir une répartition homogène de carbures MC, ils ne dépassent pas quelques 0,1 %.

#### **I.1.2. Vanadium (Z=23)**

Il est utilisé essentiellement comme élément générateur de carbures. C'est un élément d'alliage important dans les aciers rapides pour l'obtention d'une bonne dureté à chaud et d'une bonne résistance à l'usure en raison de la présence de particules très dures de carbures de vanadium dont les propriétés tribologiques sont par ailleurs très intéressantes.

De petites additions, voisines de 0,2 % en masse, sont très efficaces pour éviter le grossissement du grain lors du traitement thermique. Le vanadium est rarement utilisé seul dans les aciers à outils, mais la plupart du temps en association avec le chrome, le molybdène et le tungstène. Il entraîne en effet une augmentation substantielle des cinétiques d'oxydation à l'air dès 600 °C et cette action est contrebalancée par l'influence bénéfique du chrome sur la résistance à l'oxydation.

La teneur en vanadium est étroitement associée à la teneur en carbone. Pour chaque 1 % de vanadium ajouté, il faut augmenter la teneur massique en carbone de 0,25 % ; des additions de vanadium trop importantes entraînent des problèmes de trempabilité, et des additions de carbone trop importantes entraînent des difficultés de forgeage.

### **I.1.3. Chrome (Z=24)**

Cet élément est utilisé dans la plupart des aciers à outils, en quantité allant de 0,5 à 17 %. Cet élément alphasène joue un rôle essentiel dans l'augmentation de la trempabilité. Bien qu'ayant un pouvoir carburigène inférieur à celui du tungstène, il forme des carbures du type  $M_7C_3$  qui participent à la résistance à l'abrasion et s'opposent au grossissement du grain lors de l'austénitisation. Il provoque, par ailleurs, un certain retard à l'adoucissement lors du revenu, ce qui améliore la résistance à chaud. Il entraîne également une très forte réduction de l'oxydation à haute température ; cet effet est tel que dans le cas d'un acier rapide classique, par exemple, l'élimination du chrome augmente la perte en masse par calamine au cours du chauffage au-dessus de 1100 °C d'un facteur voisin de 8.

Il est important de signaler également que l'addition de plus de 10 % de chrome entraîne une augmentation substantielle de la résistance à la corrosion, sous réserve que cet élément ne soit pas trop fixé sous forme de composé défini du type carbure ou nitrure. Les outils utilisés dans des conditions relativement sévères comme certains moules sont caractérisés par des teneurs massiques en chrome supérieures à 13 %.

### **I.1.4. Manganèse (Z=25)**

Le Manganèse possède, sur le comportement des aciers à outils, une influence analogue à celle du nickel. Il se trouve, en général, présent comme élément résiduel à des teneurs comprises entre 0,3 et 0,5 % ; il faut signaler toutefois que certains aciers à outils contiennent jusqu'à 2 % de manganèse pour des problèmes de trempabilité et, jusqu'à 1 % de cet élément lorsqu'ils sont resulfurés.

### **I.1.5. Cobalt (Z=27)**

Il est communément ajouté en quantités variables entre 3 et 15 %, notamment dans les aciers rapides qui travaillent dans des conditions sévères. Le cobalt est principalement en solution dans la matrice et ne modifie ni la quantité, ni la composition chimique des carbures. Mais il est clair que les propriétés de la matrice sont fortement influencées par l'addition de cobalt. Il augmente la température du Liquidus, ce qui permet d'effectuer la trempe à des températures plus élevées et par voie de conséquence, de mettre plus d'éléments d'alliage en solution. Il accroît la dureté à chaud dans toute l'échelle de température allant de l'ambiance à 600 °C et retarde le survieillissement de l'acier au-delà du durcissement secondaire. Il améliore également la résistance à l'oxydation catastrophique de l'acier lors du chauffage entre 1000 et 1100 °C, surtout pour des teneurs supérieures à 5 % par suite d'une influence directe sur la ténacité de la calamine. Par contre, il diminue la ductilité de l'acier pour des teneurs supérieures à 3 % et a une action néfaste sur la trempabilité, si bien que les nuances à forte teneur cobalt posent des problèmes d'obtention de dureté pour des outillages de dimensions importantes.

On a cru pendant de nombreuses années que les difficultés d'obtention des fortes duretés par revenu des aciers rapides à haute teneur en cobalt étaient liées à une influence directe de cet élément sur la stabilité de la structure austénitique ; en fait, il n'en est rien, et des travaux récents ont montré qu'il s'agissait plutôt d'un effet indirect lié à une température de chauffage plus élevée lors de la trempe et à une mise en solution plus importante du carbone et des éléments carburigènes.

### **I.1.6. Nickel (Z=28)**

A l'exception de certains aciers d'outillages à chaud, il se trouve simplement comme élément résiduel dans les aciers à outils, à des teneurs inférieures à 0,3 %. En raison de son influence directe sur le taux d'austénite résiduelle après trempe, cet élément entraîne des difficultés de traitement thermique au revenu dans les aciers à outils chargés en carbone et éléments carburigène.

Il est bon de signaler son influence favorable sur la trempabilité, la résistance aux chocs et la ténacité des calamines, ainsi que son influence plutôt défavorable sur la résistance au revenu.

### **I.1.7. Zirconium (Z=40)**

A pression atmosphérique, le Zirconium peut exister sous deux variétés allotropiques : en dessous de 863°C, il est de structure hexagonale compacte (variété  $\alpha$ ) ; au-dessus de cette température, sa structure est cubique centrée (Zirconium  $\beta$ ).

La recherche de matériaux adaptés à une utilisation dans les réacteurs nucléaires de IVème génération nécessite la recherche de nouvelles voies pour la densification de matériaux tests. Parmi ceux-ci, le carbure de Zirconium présente des propriétés thermiques, mécaniques et de transparence aux neutrons en accord avec le cahier de charges de réacteur du futur.

### **I.1.8. Niobium (Z=41)**

Cet élément, carburigène au même titre que le vanadium, contribue également à donner aux aciers à outils une bonne résistance à l'usure en raison de la formation de carbures MC [2]. Ajouté aux aciers à outils au chrome, il tend à réduire la quantité de carbures  $M_7C_3$  qui constituent les sources de fragilité et de difficultés en œuvre par électroérosion.

### **I.1.9. Molybdène (Z=42)**

Dans les aciers à outils, cet élément possède un comportement analogue à celui du tungstène, il est très carburigène et se substitue au tungstène dans la proportion massique de 1,6 à 2 % de tungstène pour 1 % de molybdène [3]. La vitesse de diffusion de cet élément dans le fer est quatre fois supérieure à celle du tungstène, ce qui entraîne une moins grande sensibilité de cet élément au phénomène de ségrégation.

Les aciers au molybdène présentent, par rapport aux aciers au tungstène, un certain nombre d'avantages et d'inconvénients :

- avantages : meilleure ductilité et densité plus faible ; mise en solution plus facile des carbures de molybdène ;

- inconvénients : plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation catastrophique pour les maintiens entre 1000 et 1100 °C, plus grande sensibilité au phénomène de surchauffe, d'où réduction de la fourchette de température de trempe.

Par la présence de carbures primaires, formés lors de la solidification, cet élément s'oppose au grossissement du grain lors de la trempe. Il augmente de plus la trempabilité, mais à condition que la température de trempe soit suffisante pour assurer la dissolution partielle ou totale des carbures.

Lors du revenu, il a une action trois fois plus énergique que celle du tungstène vis-à-vis du durcissement secondaire. Il offre d'autre part l'avantage de moins stabiliser l'austénite résiduelle, d'où des temps de revenu plus courts ou une réduction du nombre de revenus par rapport aux nuances au tungstène.

#### **I.1.10. Tungstène (Z=74)**

Il a été l'un des éléments d'alliage les plus employés dans le domaine des aciers à outils en raison de son pouvoir carburigène très important. Certains aciers rapides contiennent jusqu'à 22 % de tungstène ; l'acier qui a connu le plus grand essor jusqu'à ces dernières années est celui à 18 % de tungstène. Sa très large tolérance aux variations de la température et de facilité de traitement thermique font qu'il a été particulièrement employé.

Le tungstène ne se met que très peu en solution dans la cémentite, mais donne naissance à des carbures de haute dureté conférant aux aciers une grande résistance à l'usure. De plus, il offre la possibilité de durcissement secondaire. En effet, des aciers trempés à haute température (1050 à 1200 °C) présentent au revenu un durcissement secondaire, ce qui leur donne, pour des températures allant de 500 à 600 °C, la possibilité de ralentir l'effet d'adoucissement au revenu. Cet élément permet donc aux aciers à outils de résister à l'abrasion provoquée par le frottement du matériau déformé et à l'échauffement qui en résulte.

Plus la teneur en tungstène est élevée, plus la température de fusion de l'alliage est augmentée. Aussi la température de la mise en solution peut-elle être plus élevée, ce qui laisse une grande liberté dans le choix de la température d'austénitisation.

Par la présence de carbures primaires, formés lors de la solidification, cet élément diminue la tendance des aciers au grossissement du grain par surchauffe. Mais sa forte masse atomique et donc la masse moléculaire élevée de ses composés en font un élément très ségrégué, d'où une augmentation sensible de l'hétérogénéité de l'acier. Les aciers à outils au tungstène sont peu sensibles à la décarburation, mais ont une résistance au choc thermique assez faible.

### **I.2. Propriétés particulières des métaux de transition**

L'état métallique est caractérisé par l'énergie de liaison élevée entre les atomes et par la grande chaleur de sublimation des métaux. Ceci explique les propriétés particulières des métaux [4] :

1- Conductibilité thermique et électrique élevées (dues aux électrons libres qui se déplacent dans le champ potentiel du réseau).

2- Plasticité élevée due à la périodicité de leur structure atomique et l'absence de directivité de la liaison métallique.

3- Emission thermoélectronique, c'est à dire l'aptitude d'émettre des électrons sous l'effet d'échauffement.

4- Bonne aptitude à la réflexion ; les métaux sont opaques et ont un éclat métallique particulier.

5- Coefficient de température de la résistivité positif (la résistivité des métaux purs s'accroît avec l'élévation de température, d'ailleurs, à très basse température, un grand nombre de métaux (30 environ) passe à l'état de supraconducteurs).

Les métaux sont divisés en deux catégories : simples et de transition.

Les métaux aux niveaux énergétiques d ou f incomplets sont dits de transition, et dits simples si ces niveaux d ou f sont complets ou inoccupés [5].

Les métaux de transition se distinguent des métaux simples par leurs propriétés :

- Variabilité de la valence.
- Paramagnétisme.
- Ferromagnétisme de certains éléments (Fe, Ni, Co, ...)
- Grande valeur de chaleur de sublimation d'où des températures de fusion élevées.

Les métaux de transition sont groupés en trois séries d'éléments, dont les rayons métalliques sont "minima" entre le sixième et le dixième métal de la série.

Ce fait s'interprète comme une indication que les liaisons métalliques correspondantes sont les plus fortes de celles compatibles avec les orbitales de valence utilisables [6].

Le nombre d'électrons dans l'atome, augmente de un à six, et il y a accroissement correspondant du nombre de paires d'électrons capables de former des liaisons entre atomes dans le métal. Avec un nouvel accroissement d'électrons dans l'atome, le nombre d'électrons demeure d'abord constant et égal à six, puis diminue par suite du principe d'exclusion de Pauli.

Il en résulte une augmentation de la force de liaison jusqu'à un maximum. Ce fait très important, entraîne la variation jusqu'à un maximum, des autres propriétés : la densité passe par un maximum, pour les mêmes métaux.

La limite d'élasticité, la résistance à la traction et la dureté ont leur « maxima » compris entre le sixième et le dixième élément dans chaque série.

Les points de fusion indiquent que la force de liaison est maximale dans cette région.  
(Voir Tableau I.2 en Annexes)

### **I.3. Structure cristalline des métaux de transition**

Sans développer la théorie de l'état métallique, rappelons que les atomes des métaux, qui chimiquement sont des corps fortement électropositifs, voient, lorsqu'ils s'ordonnent en cristaux, leurs électrons périphériques (ou électrons de valence) se détacher d'eux pour mouvoir dans les intervalles du réseau qu'ils constituent [7].

On peut donc se représenter très schématiquement un métal comme un fluide électriquement négatif, dans lequel sont retenues par attraction électronique des sphères électriquement positives, disposées suivant un arrangement régulier.

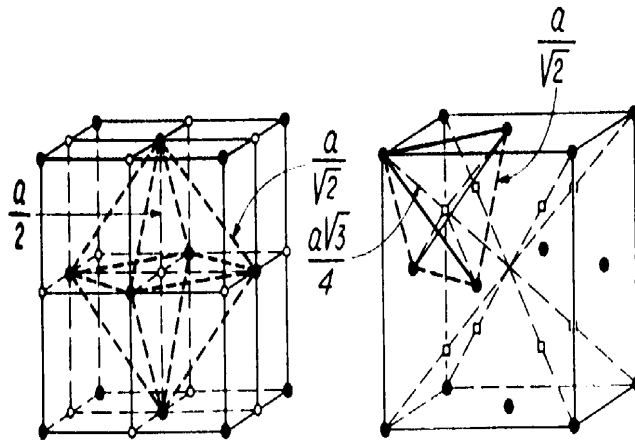
Ainsi l'empilement des atomes dans le métal donnera une structure cristalline (on ne s'intéressera pas à la forme cristalline dite amorphe où les atomes sont disposés d'une manière chaotique).

La diffraction des rayons X permet de déterminer quel est le type de réseau suivant lequel sont construits les divers éléments cristallins qui constituent un métal.

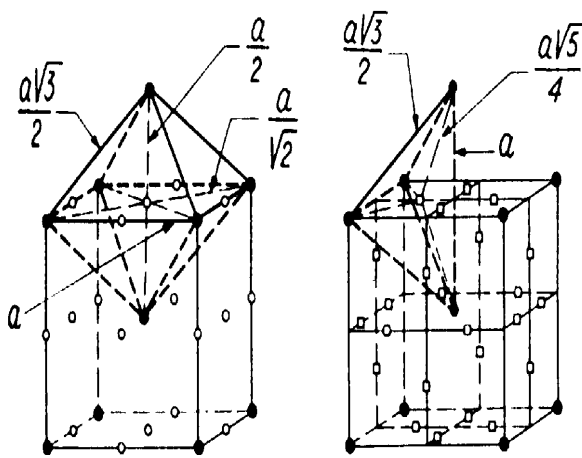
Dans presque tous les cas, les structures cristallines des métaux purs sont simples du type : cubique à faces centrées (C.F.C), cubique centré (C.C) et hexagonal compact (H.C).

Les atomes métalliques tendent à se comporter comme des minuscules billes qui s'empileraient de manière aussi dense que possible. Les C.F.C et H.C ont la compacité maximale de 74%, toutefois, dans certains cas, la liaison métallique présente une certaine directionnalité et des atomes s'empilent dans une structure plus ouverte : C.C avec une compacité de 68% [9].

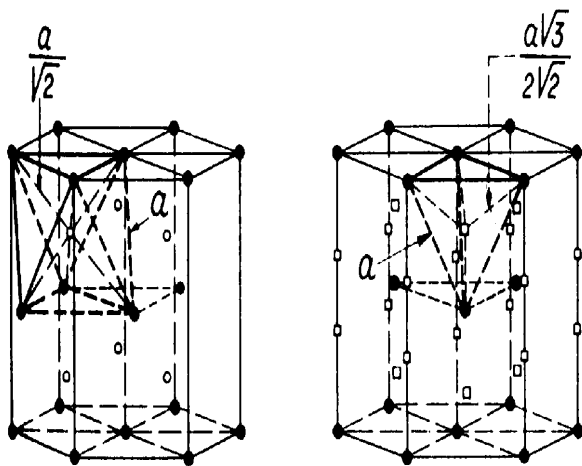




Ⓐ maille c. f. c.



Ⓑ maille c. c.



Ⓒ maille h. c.

- métal
- sites octaédriques
- sites tétraédriques

Les sites interstitiels préférentiels dans les mailles des réseaux courants des métaux de transitions sont (voir figure ci-contre) soit :

- Octaédriques ;
- Tétraédriques.

La plupart des métaux présentent plusieurs structures cristallines en fonction de la température : on parle de formes et de transformations allotropiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,...). Les structures sont en général simples [10].

#### **I.4. Combinaisons chimiques des métaux de transition**

Les composés formés par les éléments d'alliage sont de plusieurs types :

- des précipités qui se forment en phase solide ;
- des composés qui se forment au moment de la solidification ; ces derniers sont souvent des oxydes (oxycarbures, oxysulfures) .

Il est nécessaire, dans le cas des alliages Fe-C, de distinguer entre :

1. Précipités proprement dits qui peuvent être redissous en phase solide à haute température : carbures, carbonitrides, certains nitrides.
2. Précipités pratiquement insolubles : oxydes, oxysulfures, oxycarbosulfures,....
3. Séries de phases distinctes et les liaisons formées entre deux (ou plus) métaux de transition (semblables à des liaisons métalliques) et, sont souvent nommés combinaisons métalliques [11].

A la différence des solutions solides, les combinaisons chimiques se forment dans la majorité des cas entre les éléments dont les réseaux cristallins ont des structures très différentes.

Parmi toutes ces probables combinaisons chimiques (carbures  $M_xC_y$ , nitrides  $M_xN_y$ , borures  $M_xB_y$ ,  $M_xH_y$  hydrides) formés par un élément de transition M et l'un de ces quatre éléments (Hydrogène, Bore, Carbone, Azote), les composés qui nous intéressent sont les carbures  $M_xC_y$ . Ce sont donc les combinaisons exclusives entre un métal de transition et le Carbone (tous deux considérés comme solutés dans le solvant Fer).

Ces combinaisons chimiques formées ont une importance technique considérable. Du fait de leur dureté, ils contribuent grandement aux propriétés d'exploitation (dureté et résistance à l'usure) du matériau dans lequel ils précipitent.

Dans les aciers (cas particulier des alliages Fe-C), les scientifiques ont constaté que seule une catégorie de ces métaux de transition menait à la formation des carbures.

Il est universellement connu que les éléments métalliques dont le réseau cristallin est cubique à faces centrées (Ni, Co, Cu, Al, Pb) ne forment pas des carbures particuliers dans les aciers.

Les autres métaux, au contraire de ceux précédemment cités, se combinent au Carbone pour donner des carbures correspondant à des formules de stœchiométrie  $M_xC_y$ , et ce, quel que soit leur réseau (cubique centré pour Cr, W, V, Mo, Nb, etc., quadratique pour Mn, hexagonal compact pour Ti, etc. ..).

Les carbures formés par les éléments à rayon atomique nettement plus fort que celui du Fer (V, Nb, Ti, Zr :  $x = y = 1$ ) restent en principe simples. Les autres carbures se présentent au contraire le plus souvent sous forme de combinaisons à stœchiométrie supérieure, associant le Fer à l'élément d'alliage (Mn, Cr, W, Mo : ( $x \geq 1$  et  $y > 1$ ) ou ( $x > 1$  et  $y \geq 1$ )).

## **I.5. Conclusion**

Ce chapitre nous donne un aperçu général sur les propriétés (dues aux différentes transformations de phase) qui justifient l'utilisation industrielle des métaux et particulièrement des aciers à très grande échelle.

Diverses propriétés physiques (densité, conductibilité, ..) ainsi que d'autres propriétés mécaniques sont directement intéressantes pour certaines applications spéciales. Du point de vue chimique la qualité essentielle est la nécessaire résistance à la corrosion. Du point de vue mécanique, beaucoup de propriétés sont le fait de la précipitation des carbures dans les aciers.

Les carbures ont été sujets de plusieurs recherches théoriques y compris sur leur genèse, mais jamais sur le potentiel carburigène d'un métal de transition par rapport aux autres.

Un des exemples les plus répandus étant les aciers alliés (à carbures), ce sera l'objet de notre étude dans le chapitre suivant.

## **CHAPITRE II**

# **LES CARBURES DANS LES ALLIAGES Fe-C**

## CHAPITRE II

### LES CARBURES DANS LES ALLIAGES Fe-C

#### II.1. LES ALLIAGES Fe-C

##### II.1.1. Notion d'Alliage

A l'état structural ordinaire, les métaux purs ont une résistance faible et, dans de nombreux cas, n'assurent pas les propriétés physico-chimiques et technologiques requises.

C'est ce qui définit leur utilisation relativement rare et la grande extension des alliages élaborés (mélange de deux ou plusieurs métaux ou métalloïdes) dans l'industrie.

Un alliage métallique est un produit d'aspect métallique résultant de l'incorporation dans un métal de base d'un ou plusieurs autres éléments [12].

Du point de vue de la structure cristalline, cette incorporation se traduit (lorsqu'il n'y a pas pure et simple juxtaposition des cristaux de divers éléments) par l'apparition de solutions solides ou de combinaisons chimiques.

##### II.1.2. Solutions solides

Il s'agit de mélanges intimes à l'échelle atomique qui peuvent se produire de deux façons [13]. Les atomes du métal ou métalloïde B peuvent entrer en solution dans le métal A (souvent appelé matrice), soit en se substituant aux atomes A (solution solide de substitution), soit en se plaçant dans les interstices du réseau cristallin de A (solution solide d'insertion) [14].

##### II.1.2.1. Solutions solides d'insertion

Les atomes insérés doivent être évidemment très petits. Cette condition limite presque toujours les possibilités aux éléments H, B, C, N et O.

Pratiquement, il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59% de celui de la matrice A. ( $R_X / R_M < 0,59$ ).

Ce type de solutions se rencontre dans les métaux de transition (ou de terres rares ou d'actinides).

### ***II.1.2.2. Solutions solides de substitution***

Les atomes du métal composant B dissous se substituent à une partie des atomes du réseau cristallin solvant A. Les atomes B remplacent, d'une manière désordonnée, les atomes du solvant dans des nœuds quelconques du réseau.

Le nombre total des atomes par maille reste en principe égale à celui du solvant mais certains d'entre eux sont remplacés nombre pour nombre par des atomes étrangers, ce qui entraîne généralement aussi une variation de paramètre du réseau.

Les travaux de recherche dans ce domaine ont précisé que les facteurs favorables à cette solubilité sont soumis à des règles semi-empiriques ; chaque facteur apparaissant comme une condition nécessaire mais non suffisante : facteur de taille, facteur d'électronégativité, facteur de valence et (en dehors de ces trois conditions) pour que A et B soient complètement solubles, il faut évidemment qu'ils aient la même structure cristalline.

### ***II.1.3. Alliages Fe-C***

#### ***II.1.3.1. Caractéristiques physico-chimiques du Fer***

Le Fer est un métal blanc d'argent. Son nombre atomique est 26. De masse atomique  $M = 55,85$  de rayon atomique  $1,27 \text{ \AA}$ . Le Fer le plus pur qui peut s'obtenir actuellement contient 99,999% Fe [15]. Sa  $T_f = 1536^\circ\text{C}$  et possède trois formes polymorphes  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ .

Sa densité est de 7,68 pour le  $\text{Fe}_\alpha$ . Le  $\text{Fe}_\alpha$  existe aux températures inférieures à  $910^\circ\text{C}$  et supérieures à  $1392^\circ\text{C}$ . Le Fer  $\alpha$  a un réseau C.C à distance réticulaire de  $2,8606 \text{ \AA}$ .

Le Fer  $\gamma$  existe entre  $910^\circ\text{C}$  et  $1392^\circ\text{C}$ , et a un réseau CFC dont l'équidistance vaut  $3,6450 \text{ \AA}$  à  $910^\circ\text{C}$ , et sa densité est supérieure à celle du  $\text{Fe}_\alpha$  et vaut  $8,1 \text{ g/cm}^3$ .

L'atome de Fer compte 26 électrons, répartis sur les niveaux K (2 électrons), L (couche complète de 2+6 électrons), M (couche incomplète avec 2+6+6 éléments) et N (avec 2 électrons) que l'on écrit :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . C'est une des caractéristiques des métaux de transition de la IV<sup>e</sup> période de la classification périodique, d'avoir un niveau 3d incomplet. Il s'ensuit que dans le Fer à l'état solide, les électrons des niveaux 3d et 4s participent à la liaison chimique.

L'électronégativité du Fer est de 1,83.

**Remarque :**

Le Fer produit industriellement, même le plus pur, est toujours plus ou moins souillé d'éléments étrangers, notamment de carbone. Son étude ne peut donc être séparée de celle des Alliages Fer-Carbone : les Aciers et les fontes.

***II.1.3.2. Le Carbone***

Le carbone est un élément non métallique de la deuxième période du quatrième groupe dont  $Z=6$ , de densité 2,5g de Masse=12,011 ; sa température de fusion est de 3500°C et son rayon atomique est de 0,77Å. C'est un élément polymorphe. Dans les conditions ordinaires, il se trouve sous la forme d'une variété de graphite mais peut exister sous la forme d'une variété métastable du diamant [16].

Le carbone est soluble dans le Fer à l'état liquide et solide mais peut aussi former une combinaison chimique, la cémentite  $Fe_3C$  et dans les alliages à haut carbone, le graphite.

Le carbone est le moins cher et le plus efficace élément pour durcir le Fer. Les propriétés mécaniques des alliages obtenus Fe-C dépendent à la fois de la teneur du carbone, de celle des autres éléments d'alliage et du traitement thermique.

L'électronégative du carbone dans l'échelle de PAULING est de  $\chi = 2,55$ .

C'est l'élément essentiel pour durcir l'acier. Au-delà de 0,6 % de carbone, on atteint la zone des aciers à outils caractérisée par de hauts niveaux de dureté et qui correspond au domaine des aciers de travail à froid et des aciers à coupe rapide. Il faut noter que l'augmentation progressive de la teneur en carbone conduit à un abaissement de la température du Liquidus et du Solidus et, par voie de conséquence, à une réduction des domaines de température correspondant à la transformation à chaud et au traitement thermique.

***II.1.3.3. Durcissement du Fer***

A la lecture des valeurs des différentes propriétés physiques du Fer pur et mécaniques du Fer pratiquement pur ; il s'avère que le Fer pratiquement pur n'est pas mécaniquement très performant. Ses caractéristiques de résistance (limite d'élasticité, résistance à la traction mais aussi dureté, ténacité,...) sont faibles, ses caractéristiques de plasticité sont très élevées.

Cette remarque est d'ailleurs valable à tous les métaux purs ; le métallurgiste sait qu'il doit les durcir pour leur conférer des propriétés mécaniques intéressantes pour les constructeurs et qu'il devra simultanément tolérer une baisse concomitante de la ductibilité



[17]. Parmi les différents modes de durcissement, il y a l'addition d'éléments étrangers en solution solide en Fer.

### II.1.3.4. Diagramme d'équilibre Fe-C

La figure II.1 représente le diagramme d'équilibre fer-carbone (cémentite). Il traduit la composition de phases et la structure des alliages dont la concentration varie du fer pur à la cémentite (6,67 % C).

On distingue deux catégories importantes d'alliages Fe-C : Les aciers et les fontes. Le domaine des aciers au carbone correspond aux alliages Fe-C contenant moins de 1,5% de carbone. Les alliages contenant plus de 2% constituent les fontes [18].

Le point A (1539°C) du diagramme correspondant au point de fusion du Fer, Les point N (1392 °C) et G (910°C) marquent la transformation polymorphe  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ .

Il en résulte qu'aux températures inférieures à la ligne IB l'alliage est à deux phases : austénite + liquide. La cristallisation prend fin aux températures matérialisées par le Solidus IE. Après solidification, ces alliages ne sont constitués que d'une phase : austénite.

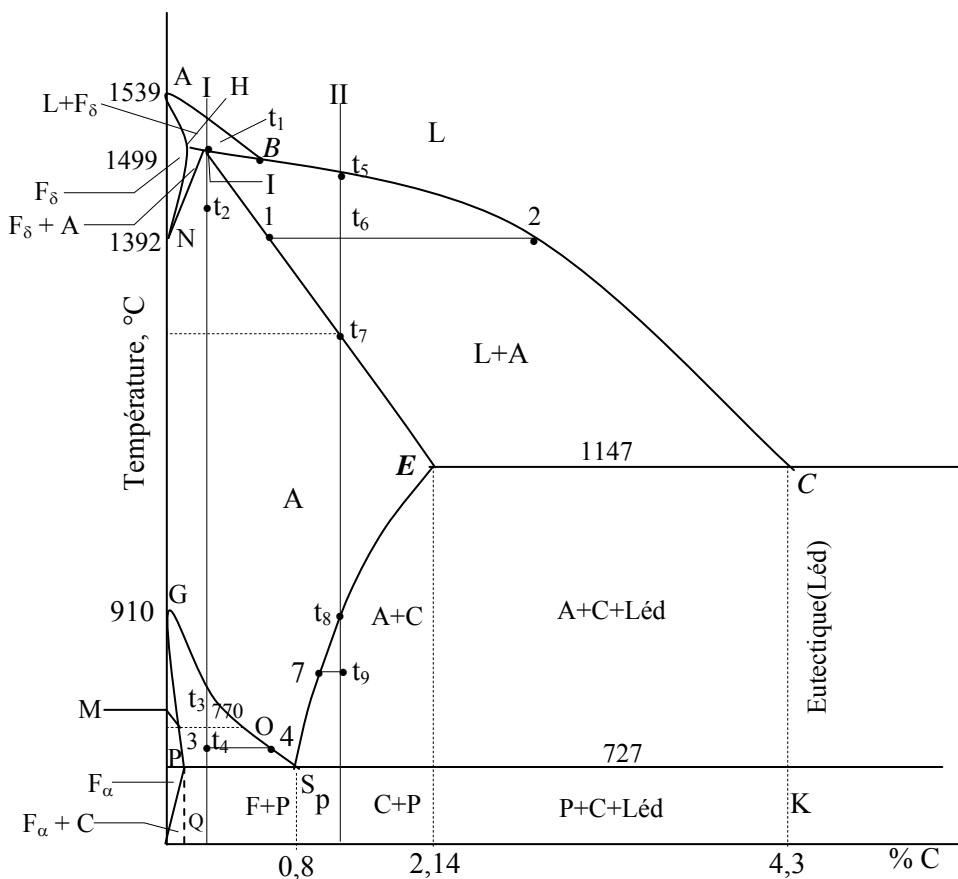


Fig.II.1 : Diagramme d'équilibre Fe-Fe<sub>3</sub>C [18]

Les cristaux primaires de l'austénite (aussi bien que de la ferrite  $\delta$ ) ont la forme de dendrites dont la grosseur et la structure sont déterminées par la surchauffe du métal au-dessus du Liquidus, par sa composition et les conditions de refroidissement pendant la solidification [19].

Les alliages à teneur inférieure à environ 2 % C s'appellent aciers ; les alliages dont la teneur en carbone est supérieure à 2 % se nomment fontes. Cette délimitation entre les aciers et les fontes coïncide avec la solubilité limite du carbone dans l'austénite.

Les modifications de phase et de structure des alliages Fe-Fe<sub>3</sub>C après solidification sont liées au polymorphisme du fer et à la modification de la solubilité du carbone dans l'austénite et la ferrite avec la baisse de la température [20].

Les aciers titrant de 0,02 à 0,8 % C sont dits hypoeutectoïdes. Plus la teneur de l'acier en carbone est grande, plus la part de la ferrite excédentaire dans la structure est petite, et celle de la perlite est grande. Lorsque la teneur de l'acier en carbone est de 0,6 à 0,7%, la ferrite forme un liseré autour des grains de perlite (réseau ferrique).

Un acier contenant 0,8 % C est dit eutectoïde. A la température de 727 °C (points S), toute l'austénite de l'acier se transforme en perlite.

Les aciers à teneur en carbone variant de 0,8 à 2,14 % sont dits hypereutectoïdes.

## **II.2. LES CARBURES DANS LES ALLIAGES Fe-C**

### ***II.2.1. Diverses sortes de cémentation***

Tous les traitements chimiques procédant par introduction d'un ou de plusieurs éléments dans les alliages Fe-C sont appelés "cémentation".

Les éléments ainsi introduits peuvent être aussi bien des métaux que des métalloïdes et de solubilité suffisamment élevée à la température de cémentation et ce, pour obtenir une cémentation efficace.

Seuls le carbone et l'azote satisfont simultanément à ces deux conditions, de plus, ils permettent effectivement l'un et l'autre un accroissement important de la dureté. On distingue la cémentation par le carbone (ou carburation), la cémentation par le nitrure (ou nitruration), ou la cémentation mixte par le carbone et l'azote (ou carbonitruration).

### II.2.2. La cémentite $Fe_3C$ (carbure de Fer)

La cémentite est une combinaison chimique du Fer et du carbone dont le carbure le plus stable est  $Fe_3C$ .

La teneur de la cémentite en carbone est de 6,67%. Sa densité élevée est de 7,82 et présente une grande dureté [21]. Sa structure cristalline diffère de celle du Fer et du carbone, elle est orthorhombique avec une maille composée de douze atomes de Fer, entre lesquels sont insérés quatre atomes de carbone ; elle peut être décrite sur la base d'un empilement compact d'atomes de Fer. Chaque atome de carbone est entouré de six atomes de Fer situés aux sommets d'un prisme triangulaire légèrement déformé :

On distingue (voir Figure II.2) les FeI à environs  $1,85$  à  $1,90\text{\AA}$  et les FeII à  $2$  à  $2,15\text{\AA}$ .

On peut considérer une "molécule"  $Fe_3C$  plane en accord avec les 4 liaisons  $sp^2$  du carbone ; toutefois la liaison est plus complexe puisque chaque carbone est lié à six voisins Fe.

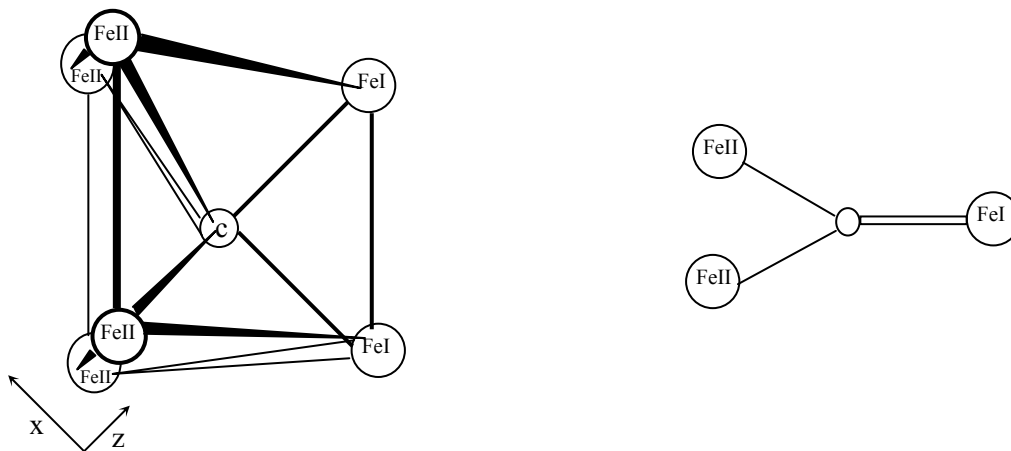


Fig.II.2 : a) Structure de la cémentite  $Fe_3C$ ,

b) Schéma des liaisons dans la cémentite

La cémentite présente des propriétés chimiques qui ne sont connues qu'approximativement, du fait de la difficulté de sa préparation à l'état pur.

Le Soufre, le Tellure, l'Azote, le Manganèse, le Cobalt, le Magnésium ont tendance à stabiliser la cémentite dans les aciers et les fontes, alors que le Si, Ti, Al, Ni ont tendance, dans les aciers et les fontes, à faciliter sa décomposition.

Si la stabilisation et la décomposition de ce carbure sont encore à préciser chimiquement, il en est de même du point de vue thermodynamique [22].

En général, les composés 'endothermiques' formés par absorption de chaleur, sont plus stables à chaud qu'à froid. C'est l'inverse pour la cémentite.

### **II.2.3. Addition d'éléments d'Alliage dans les aciers**

Lors des opérations de mise en forme [23], avec ou sans enlèvement de copeaux, les outils sont soumis à des sollicitations extrêmement complexes et les propriétés requises au niveau des aciers pour de tels emplois sont les suivantes :

- une grande dureté, pour résister aux déformations généralisées ou localisées de la surface lors du travail par enfoncement ou par cisaillement du métal ou, par pénétration dans ce dernier pour en enlever une partie sous forme de copeaux ; suivant l'emploi auquel est destiné l'outil (travail à froid ou à chaud), on attache plus ou moins d'importance au fait que la dureté persiste lorsque l'acier est porté à température élevée ;

- une bonne résistance à l'usure, c'est-à-dire la résistance à l'arrachement de particules lors du frottement contre une autre surface ;

- une absence de fragilité, notamment dans les emplois pour lesquels l'outil est soumis à des chocs fréquents ;

- une bonne résistance aux chocs thermiques, surtout dans les aciers pour moules, les outillages de forge et les cylindres de laminage à chaud qui sont soumis à des changements de température brusques et répétés ;

- une bonne trempabilité pour que la structure soit homogène sur des très grandes épaisseurs après le traitement thermique de trempe. Cette dernière propriété doit être complétée par une résistance convenable à la surchauffe et au grossissement du grain.

Cet ensemble de caractéristiques peut être atteint si on ajoute à l'acier au carbone un certain nombre d'éléments d'alliage que nous allons énumérer.

Dans la gamme des principaux éléments d'addition utilisés dans les aciers, on peut schématiquement faire la classification suivante [24] :

1. Eléments très carburigènes
2. Eléments à caractère carburigène marqué
3. Eléments non carburigènes

En ce qui concerne l'action alphagène et gammagène, on distingue encore deux catégories : -Eléments alphagènes

-Eléments gammagènes

#### ***II.2.4. Classification des carbures dans les aciers alliés***

##### ***II.2.4.1 Caractérisation stœchiométrique générale***

Lorsque l'on élève la température de chauffage d'un acier, les carbures que l'on rencontre à l'état recuit commencent à passer en solution. Les carbures  $M_3C$  et  $M_{23}C_6$ , contenant du chrome, du tungstène, commencent à se dissoudre :

- dès 800 °C pour  $M_3C$
- dès 900 °C pour  $M_{23}C_6$
- disparaissent au-delà de 1130°C.

Les carbures complexes de type  $M_6C$  ou  $MC$ , par contre, sont beaucoup plus résistants et ne sont que partiellement remis en solution ; les dissolutions importantes de ces deux dernières phases ne commencent que vers 1150 °C pour  $M_6C$  et 1200 °C pour  $MC$ . Dans les aciers rapides classiques, le pourcentage de  $MC$  non dissous pendant l'austénitisation est relativement faible et ne représente que 10 à 15 % en volume de l'ensemble  $MC + M_6C$  ; en revanche, dans les aciers rapides surcarburés, ce même pourcentage peut atteindre 60 à 70 % de l'ensemble  $MC + M_6C$  après chauffage à 1240 °C.

##### ***II.2.4.2.. Autres classifications***

Selon Goulliaev [25], le comportement des éléments d'alliage par rapport au carbone permet de les classer en trois groupes :

1. Eléments graphitisants auxquels on rapporte le Silicium, le Nickel, le Cuivre et l'Aluminium et qui font partie de la solution solide.

2. Eléments neutres auxquels on rapporte le Cobalt qui ne forme pas de carbures avec l'acier et ne provoque pas de graphitisation.

3. Eléments carburigènes qu'on peut classer de la manière suivante en fonction de l'augmentation de leur affinité pour le carbone et de la stabilité des phases de carbures qu'ils forment :  $Fe \rightarrow Mn \rightarrow Cr \rightarrow Mo \rightarrow W \rightarrow Nb \rightarrow V \rightarrow Zr \rightarrow Ti$ .

Goulijev [25] a démontré que l'activité carburigène de ces éléments est d'autant plus intense et la stabilité des carbures à la dissociation et à la dissolution par chauffage dans l'austénite est d'autant plus grande que la sous-couche électronique  $d$  du métal de transition respectif est moins complète. Par conséquent, l'addition de vanadium, par exemple à un acier contenant du chrome et du molybdène, fait qu'en l'absence d'une quantité suffisante de carbone, le vanadium, qui est un élément carburigène plus fort, enlève d'abord le carbone du carbure de chrome et puis au carbure de molybdène. Le chrome et le molybdène dans ces conditions passent dans la solution solide.

Lorsque la teneur en éléments carburigènes (Mn, Cr, W, Mo) est faible, ils se dissolvent dans la cémentite en remplaçant dans cette dernière les atomes de fer. La composition de la cémentite dans ce cas s'exprime par la formule  $(Fe, M)_3C$  où M est l'élément d'alliage. Ainsi, lors de la dissolution du manganèse dans la cémentite, il se forme le carbure  $(Fe, Mn)_3C$  ; lors de la dissolution du chrome, le carbure  $(Fe, Cr)_3C$ .

Le manganèse peut remplacer tous les atomes de fer du réseau de la cémentite ( $Fe_3C \rightarrow Mn_3C$ ), le chrome jusqu'à 25 % (at.), le molybdène jusqu'à 3 % (at.) et le tungstène rien que 0,8 à 1,0 % (at.).

Les éléments carburigènes plus forts (Ti, V, Nb, Zr) ne se dissolvent pratiquement pas dans la cémentite et forment des carbures correspondants.

Un acier à teneur accrue en chrome, tungstène, molybdène peut donner lieu en fonction de la proportion de carbone à la formation des carbures spéciaux.

Si la teneur en chrome ne dépasse pas 2 %, il se forme une cémentite alliée de formule  $(Fe, Cr)_3C$ . Un titre élevé de chrome fait apparaître un carbure particulier  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Lorsque la teneur en chrome est encore plus grande (supérieure à 10 ou 12 %), on obtient le carbure  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ .

Lors de l'addition à l'acier de tungstène et de molybdène en quantités supérieures à la limite de saturation de la cémentite en ces éléments, il se forme des carbures complexes  $Fe_3Mo_3C$  ( $Fe_2Mo_2C$ ) et  $Fe_3W_3C$  ( $Fe_2W_2C$ ).

Les carbures spéciaux formés par les éléments d'alliage sont capables de dissoudre le fer et d'autres éléments métalliques. Ainsi, le carbure  $Cr_7C_3$  à 20 °C dissout jusqu'à 55 % du fer en formant un carbure complexe  $(Cr, Fe)_7C_3$  ; le carbure  $Cr_{23}C_6$  jusqu'à 35 % du fer en formant un carbure  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ .

Il est assez fréquent qu'on emploie pour les carbures la notation  $M_3C$  (carbures du type cémentite),  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$  (carbures au réseau cristallin de carbures de chrome),  $M_6C$  et

$M_4C$  (carbures au réseau de carbures de tungstène ou de molybdène) et enfin  $MC$  (carbures au réseau cubique à faces centrées). La lettre  $M$  symbolise la somme des éléments métalliques faisant partie d'un carbure.

Les carbures formés dans les aciers alliés peuvent être classés en deux groupes.

Le premier est celui des carbures du type  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  ( $M_4C$ ) au réseau cristallin complexe. Les carbures de ce groupe sont caractérisés au chauffage par leurs solubilités relativement faciles dans l'austénite.

Le deuxième groupe est constitué de carbures  $MC$  ( $VC$ ,  $NbC$ ,  $TiC$ ,  $TaC$ ) à réseau cubique,  $WC$  à réseau cubique centré,  $W_2C$  et  $Mo_2C$  à réseau hexagonal. Ces carbures se rapportent aux composés interstitiels. A la différence des carbures du premier groupe, les composés interstitiels ne se dissolvent pas dans l'austénite dans les conditions réelles de chauffage de l'acier.

Les composés interstitiels ont la dureté et la température de fusion les plus élevées. Plus les carbures sont dispersés dans l'acier, plus sa dureté et sa résistance sont importantes, car les particules de composés interstitiels augmentent la résistance à la déformation plastique.

Une tentative de classement du comportement des métaux de transition a bien été faite par Magnin [26] en 1985, mais était strictement consacrée aux éléments  $Si$ ,  $P$ ,  $Cr$ ,  $Mn$  et  $Ti$  et seulement dans les fontes. L'auteur conclue sur cette même classification, quantifiée et mesurée expérimentalement en éléments graphitisants  $Si$ ,  $P$ , ou carburigènes  $Cr$ , ou à effet opposé  $Mn$ ,  $Ti$  : ce qui est quelque peu inadéquat car le Titane (aussi bien que le manganèse) est connu comme étant un fort carburigène.

## ***II.5. Conclusion***

Notre recherche bibliographique très large nous montre que les carbures dans les aciers sont des combinaisons chimiques recherchées pour leurs propriétés intrinsèques et celles qui les génèrent dans ces matériaux.

Néanmoins, il est rarement fait une différence entre un carbure et un autre ; l'essentiel pour les technologues se limite à leur précipitation, leur taille et à leur répartition uniforme dans le matériau. Ceci équivaut donc à une caractérisation faite à postériori.

Les métaux de transition responsables de ces combinaisons ne sont considérés et classifiés qu'en termes d'alphagènes, gammagènes,...etc.

Les rares tentatives de classification de leur capacité à former des carbures sont incohérentes, inexplicites et très mal argumentées.

Nous nous proposons, dans les chapitres suivants, d'y remédier mais en usant de l'outil mathématique : c'est à dire que notre objectif se résume à trouver un coefficient (à l'image de l'électronégativité) qui rassemblera les principales caractéristiques physico-chimiques de ces métaux de transition et décrira (modélisera) leur comportement dans les alliages Fe-C.



## **CHAPITRE III**

# **ANALYSE MATHÉMATIQUE NON DIMENSIONNELLE**

## CHAPITRE III

### ANALYSE MATHÉMATIQUE NON DIMENSIONNELLE

#### III.1. Introduction

Généralement, toutes les méthodes d'élaboration de nouveaux matériaux sont le résultat d'expérimentations préliminaires dont le but est le choix des facteurs d'expérimentation. Des expériences supplémentaires devront ensuite déterminer les intervalles de variation de chaque facteur choisi.

Il sera alors nécessaire de passer à l'exécution d'expériences planifiées. Le traitement statistique et mathématique des résultats obtenus permet ensuite l'obtention de modèle mathématique pour chaque propriété étudiée.

Ces modèles sont de la forme générale :

$$P_i(X_j) = a_i + b_i X_1^m + c_i X_2^n + d_i X_3^p + \dots \quad (1)$$

où ;  $P_i$  : propriété quelconque.

$X_j$  : Facteurs d'expérimentation (teneur en éléments chimiques, en composants structuraux ou valeurs de tout paramètre décrivant le mode d'élaboration,.....).

$b, c, \dots, m, n, \dots$  : nombres réels.

Sous une forme condensée, l'équation (1) devient :

$$P_i(X_j) = a_i + \sum_{i=1}^n (b_i x_j)^{r_i} \quad r_i \in \mathbb{R}^* \quad i, j \in \mathbb{N}^* \quad (2)$$

Cette méthode classique n'est rien que l'appréciation de l'influence individuelle ( $\sum (b_i x_j)^{r_i}$ ) des facteurs d'expérimentation. Elle ne tient pas compte de l'influence simultanée de deux ou trois variables.

Il est possible d'obtenir d'autres modèles dont la forme palliera au second inconvénient mais pas au premier :

$$P_i = a + \sum_{i=1}^n b_i (x_i \cdot x_j)^{r_i} \quad i \neq j \quad r_i \in \mathbb{R}^* \quad (3)$$

D'autre part, la valeur du coefficient 'a' (qui décrit l'influence de tous les paramètres omis ou qui montre le mauvais choix des paramètres ou de leurs intervalles) peut altérer la véracité de cette modélisation. Les modèles obtenus sont évidemment statistiquement corrects mais cette valeur de 'a' devrait, à notre sens, être minimale ou bien, tout au plus, être égale

à 25 % de la propriété étudiée (i.e. :  $a_i \leq 0,25 P_i$ ). La réduction de cette valeur équivaut à la diminution de la non maîtrise de la propriété étudiée.

Il est entendu que les valeurs ‘ $b_i$ ’ reflètent l’influence positive ou négative de tout paramètre alors que les valeurs ‘ $r_i$ ’ reflètent l’intensité de cette influence.

Une mauvaise appréciation des paramètres d’expérience (nature et/ou nombre et/ou intervalle de variation) donnera toujours des modèles mathématiques justes ; ils ne peuvent donner une appréciation juste et réelle du mécanisme décrivant le phénomène étudié car ils portent en eux ces deux imperfections.

Ces modèles ne sont en fin de compte que la modélisation approximative par propriété. Leurs nombres (autant de modèles que de propriétés à étudier) compliquera le travail du technologue : optimisation de la composition chimique et du processus d’élaboration d’un matériau quelconque pour obtenir une structure définie et des propriétés fixées.

### **III.2. Principes généraux de la méthode**

#### **III.2.1. Eléments de la théorie de la similitude mathématique**

Etudier un phénomène signifie établir la relation entre les grandeurs qui le définissent. Une fois ce travail accompli (très long processus d’expérimentation et de traitement des résultats), le technologue est toujours confronté au problème de la multitude de données à traiter (nombre de propriétés à étudier en plus du nombre de facteurs d’expérimentation).

Cela engendre un système d’équations, certes résolvable, mais complexe. Les modèles obtenus pour décrire les phénomènes étudiés sont empiriques ou analytiques.

Dans le cas d’un grand nombre d’arguments, il s’avère très difficile, et parfois impossible, de sélectionner la relation traduisant judicieusement l’influence de tous les arguments. De la sorte, les méthodes numériques et expérimentales permettent d’obtenir seulement des relations disparates, dont la généralisation est rendue très difficile par un grand nombre d’arguments, dont dépend la grandeur cherchée. Ces difficultés peuvent être surmontées en faisant appel à la théorie de similitude.

Cette théorie établit les conditions de similitude des phénomènes physiques et, sur cette base, permet de réduire sensiblement le nombre de variables [27]. Elle fournit les règles d’association raisonnables des grandeurs physiques en groupements sans dimensions dont le nombre est inférieur au nombre de grandeurs dont ils se composent et qui s’appellent nombres caractéristiques. Ces groupements reflètent l’action commune de l’ensemble des grandeurs

physiques sur le phénomène et peuvent être considérés comme de nouvelles variables généralisées.

La diminution du nombre de variables et leur utilisation sous la forme de groupements simplifient considérablement la réalisation des expériences et, la généralisation de leurs résultats, ainsi que de ceux des résolutions numériques.

Les grandeurs physiques sont associées en groupements sans dimensions par la théorie de similitude sur la base de l'analyse des équations qui décrivent le phénomène et qui traduisent les liaisons générales entre les grandeurs.

Toutefois, les nombres caractéristiques sans dimensions peuvent s'obtenir également par analyse des dimensions des grandeurs physiques qui importent pour le phénomène envisagé.

L'un des principes fondamentaux de cette analyse est la recherche de la forme générale de l'équation de similitude ainsi que du :

- nombre de groupements sans dimensions ;
- nombre de grandeurs physiques (nombre de propriétés et de paramètres) ;
- nombre d'unités fondamentales de mesure.

Il demeure entendu que le but est de trouver en fin de travail l'expression de la relation entre les différentes propriétés et paramètres.

Cette expression serait unique (une seule équation) et adimensionnelle (sans unité de mesure).

Ainsi le théorème de la similitude mathématique (théorie  $\pi$ -BUCKINGHAM) est énoncé comme suit : ' le nombre de groupements sans dimensions caractéristiques du processus est égal au nombre de toutes les grandeurs physiques qui importent pour le processus auquel est soustrait le nombre de dimensions principales '.

De façon un peu plus détaillée, il est possible de définir les éléments d'analyse suivants : grandeurs, dimensions.

### ***III.2.1.1. Grandeurs***

Les grandeurs dont la valeur numérique dépend du système d'unités de mesure sont dites à dimensions. Elles sont dites sans dimensions si leur valeur numérique ne dépend pas du système d'unités de mesure.

La dépendance de l'unité de mesure d'une grandeur dérivée par rapport à l'unité de mesure des grandeurs principales peut être mise sous la forme de la formule de dimension.

Dans les différents systèmes d'unités de mesure, la formule de dimension de la même grandeur peut prendre des formes différentes.

### **III.2.1.2. Dimensions**

Par dimension d'une grandeur physique, il convient d'entendre l'expression qui traduit la relation entre la grandeur envisagée et les grandeurs principales du système (si le coefficient de proportionnalité dans cette expression est égal à l'unité adimensionnelle: 1,0).

Le principe fondamental (mis à profit par la méthode d'analyse des dimensions dans la recherche du nombre et de la forme des critères de similitude) est l'axiome suivant lequel :

- l'addition et la soustraction ne peuvent être appliquées qu'aux grandeurs qui ont la même dimension,
- certaines dimensions s'expriment à travers les autres sous la forme de produit de leurs puissances correspondantes.

Ceci permet d'établir que si une quelconque grandeur physique N est cherchée comme fonction d'autres grandeurs A, B, C, ..., cette relation peut être mise sous la forme du produit de ces dimensions portées à certains puissances a, b, c, .... ; Donc :

$$N = f(A, B, C, D, \dots) = k \cdot A^a \cdot B^b \cdot C^c \cdot D^d \quad (4)$$

où k : constante

Dans ce cas, en écrivant chacune des dimensions (A, B, C, D, ...) à l'aide des dimensions des grandeurs principales, on peut établir les valeurs correspondantes des puissances a, b, c, d, ... et assurer l'identité des dimensions des premier et deuxième membres de l'équation. A cet effet, dans l'équation aux dimensions obtenue, la puissance de la dimension définie du premier membre de l'équation doit être égale à la somme des puissances de la dimension correspondante du deuxième membre. Cette circonstance rend possible l'association des grandeurs physiques en groupements sans dimensions (critères de similitude ou nombres caractéristiques). C'est la ' relation  $\pi$  ' : elle définit la corrélation entre le nombre de grandeurs physiques et le nombre de groupements sans dimensions.

### **III.2.2. Application à la caractérisation des matériaux**

Afin de lever les équivoques précédemment écrites, nous proposons une méthode générale de caractérisation (et non une modélisation des propriétés) des matériaux en accord avec les règles générales de la similitude mathématique.

L'analyse non dimensionnelle est un outil de cette théorie. Il faudrait regrouper toutes les équations modélisant les propriétés étudiées en une et une seule équation globale.

Cette dernière reflètera inévitablement les influences simultanées (mais non cumulées) de tous les facteurs selon le modèle :

$$G_1 = q \prod_{i=1}^n G_i^{a_i} \quad (5)$$

où ;

$G_1, G_i$  : groupe de propriétés et de variables indépendantes choisies de telle façon que le produit de toutes les unités de mesure au numérateur rapporté au produit de toutes les unités de mesure au dénominateur soit égal à l'unité adimensionnelle 1,0 ;

$q, a_i$  : nombres réels.

Formulée différemment, nous aurons la formule générale :

$$\left[ \frac{(P_1 \cdot P_2 \cdot P_3)}{P_4 \cdot P_5 \cdot P_6} \right] = q \left[ \left( \frac{SC_1 \cdot SC_2}{SC_3 \cdot SC_4} \right)^r \left( \frac{M_1 \cdot M_2}{M_3 \cdot M_4} \right)^s \left( \frac{FT_1 \cdot FT_2}{FT_3 \cdot FT_4} \right)^t \right] \quad (6)$$

où ;  $(SC)_i$  : teneurs (quantités) en composants structuraux ;

$M_i$  : teneurs en composants chimiques ;

$FT_i$  : facteurs technologiques quelconques ;

$q, r, s, t$  : nombres réels.

Le nombre  $g$  de groupes  $G$  est évalué selon la règle fondamentale de l'analyse dimensionnelle :

$$g = v - u \quad (7)$$

où ;  $v$  : nombre de variables (nombre de propriétés et facteurs d'expérimentation).

$u$  : nombre d'unités fondamentales selon le système international utilisées pour définir les variables.

Ainsi, il sera possible de voir clairement l'exactitude :

- des propriétés à examiner (nature et nombre) ;
- des facteurs d'expérimentation (nature, nombre et intervalle de variation).

Au-delà de la véracité mathématique et statistique de ce modèle, l'exactitude technologique sera atteinte selon la valeur du coefficient ' q '. Si, dans les modèles linéaires du premier traitement mathématique, les valeurs de tous les coefficients ' a<sub>i</sub> ' sont inférieures à 0,25 P<sub>i</sub>, la valeur ' q ' tendra vers 1,0. Cette dernière valeur sera donc la garantie prouvant la correction du modèle proposé.

L'optimisation recherchée sera plus facile à réaliser car il ne reste à travailler qu'avec une (et une seule) équation donnée sous forme de produit et réunissant aussi bien les propriétés que les facteurs.

### **III.2.3. Exemple d'application**

Dans cette conception de l'analyse des données, toutes les propriétés reliées entre elles et avec les différents facteurs dont elles sont supposées dépendre, seront groupées (conformément à des critères très précis) en une et une seule équation (modèle mathématique) non dimensionnelle.

Le meilleur exemple académique et avéré d'application est la formulation de l'électronégativité, dont le concept unique est néanmoins défini selon plusieurs critères (Berzelius-1835, Mulliken-1934, Allred et Rochow- 1958). L'échelle de Pauling a été proposée en 1932 : c'est une description phénoménologique nondimensionnelle intégrant les valeurs dimensionnelles d'un ensemble de caractéristiques physico-chimiques des éléments chimiques.

Un autre exemple d'application concernant un matériau, la modélisation selon la première version du traitement mathématique des propriétés d'une fonte perlitique à graphite vermiculaire à 2,5 % Mn [28] a donné les modèles mathématiques suivants :

$$\sigma_r = 429,3 + 7,17. Mn - 10,2. Si \quad [\text{MPa}] \quad (8)$$

$$HB = 214,5 + 15,3 Mn \quad [\text{Kgf} / \text{mm}^2] \quad (9)$$

$$P = 4,98 + 54,3 Mn - 3,22. Si \quad [\%] \quad (10)$$

$$GV = 82,44 + 2,5 Mn \quad [\%] \quad (11)$$

où ;  $\sigma_r$ , HB, P et GV sont la charge à la rupture, la dureté selon Brinell, la teneur en perlite et la quantité en graphite vermiculaire, respectivement.

La théorie de l'analyse dimensionnelle permet d'affiner le traitement des résultats expérimentaux. Les modèles obtenus sont, certes corrects, mais porteurs d'imperfections ; la valeur du coefficient a est la plus significative :

Pour  $\sigma_r$  (dont la valeur moyenne  $P_i$  est de 647,5), la valeur 429,3 est supérieure à  $0,66 \cdot \sigma_r^{\text{moy}}$ .

Il en est de même pour les deux autres propriétés HB et GV.

De ce point de vue, seul le modèle décrivant la propriété P est admissible.

L'application de la méthode proposée permet de réduire considérablement la difficulté mathématique car elle donne :

$$\left(\frac{\sigma_R}{HB}\right) = 1,6142 \cdot \left(\frac{GV}{P}\right)^{0,1564} \cdot \left(\frac{Mn}{Si}\right)^{0,0842} \quad (12)$$

Ce modèle est visiblement plus correct et pratique pour tout travail d'optimisation, il faut et il suffit de construire des abaques en fixant à chaque fois une ou deux variables.



### ***III.3. Conclusion***

En technologie, ce travail équivaldra à la caractérisation générale du matériau et non une modélisation de toutes ses propriétés prises une par une.

Nous proposons que cette méthode soit complémentaire à la première méthode une fois que tous les coefficients  $a_i$  soient inférieurs à 25 % de la valeur de  $P_i$ .

Ainsi l'exploitation de cette unique équation non dimensionnelle serait plus aisée et pourrait faire l'objet de construction d'abaques très explicites : fixation de la valeur d'une propriété (ou d'un paramètre) et détermination de l'intervalle de variation des autres.

Dans l'exemple [28] cité dans ce chapitre, la corrélation " Propriétés - Structure - Composition chimique" est évidente.

Ce type de raisonnement est valable pour n'importe quel système de fonctions définissant un phénomène quelconque.

## **CHAPITRE IV**

**FORMULATION DU MODELE THEORIQUE  
DE L'APTITUDE RELATIVE DE  
FORMATION DE CARBURES DANS LES  
ACIERS**

## CHAPITRE IV

### **FORMULATION DU MODELE THEORIQUE DE L'APTITUDE RELATIVE DE LA FORMATION DE CARBURES (A.R.C)**

#### **IV.1. Introduction**

Les aciers spéciaux sont des matériaux très spécifiques. Les différents travaux d'usinage, de traitements (mécaniques, par déformation et / ou thermiques) nécessitent un outil de travail très compact, cohérent, c'est à dire : très dur mais non cassant, résistant à l'usure et aux chocs des différentes origines. Les aciers à carbures sont ce type de matériau.

Le problème de la formulation chimique (donc et par conséquent de la structure métallique et des différentes propriétés) reste toujours posé vu l'élargissement et la variété des conditions d'exploitation de ces aciers. Bien des travaux ont été réalisés dans ce sens et beaucoup sont maintenant normalisés (DIN, AFNOR, ISO,...).

Seulement toutes ces innovations sont le fruit d'expérimentations préliminaires, ensuite planifiées et dont les résultats ont fait l'objet d'un traitement mathématique pour une modélisation et une optimisation [29-35].

Notre objectif est de proposer une nouvelle approche permettant le pronostic de la nature, de la composition stœchiométrique et de la structure cristalline des carbures se formant naturellement dans la structure métallique des alliages Fe-C dans la phase Liquide + Solide (partie du diagramme Fe-C restreinte aux aciers).

#### **IV.2. Paramètres contribuant à la genèse des carbures**

##### **IV.2.1. Bases d'élaboration du modèle**

Les différents paramètres de maille des cristaux formés, l'indice de coordination  $I_c$  et particulièrement la force de liaison  $F_\ell$  (du type métallique et/ou de coordination) établie entre les différents atomes des métaux de transition avec le Carbone, les valeurs des électronégativités des métaux et du Carbone ainsi que la connaissance des différentes enthalpies libres de certains carbures sont les principaux outils de travail visant ce pronostic [36].

En premier lieu, nous optons pour la mise au point d'un modèle d'évaluation de la force de liaison  $F_{\ell}$  qui semble être l'un des critères fondamentaux de caractérisation des carbures.

L'analyse de quelques résultats expérimentaux nous a permis l'élaboration du modèle théorique de pronostic dont les principales étapes sont :

1- Connaissance de la composition chimique de base de l'alliage et des métaux d'inoculation.

2- Tri des métaux inoculants-carburisants (parmi les métaux d'inoculation).

3- Détermination, calcul, évaluation et comparaison des différentes caractéristiques physico-chimiques et structurales des métaux inoculants-carburisants et autres.

4- Tri définitif des métaux-inoculants et carburisants ; reformulation de la composition chimique de base du matériau ; calculs et finalement formulation du pronostic.

#### ***IV.2.2. Détermination des paramètres***

A première vue, il semble que la prépondérance de la formation d'un carbure par rapport à un autre soit liée aux valeurs des paramètres caractérisant la stabilité de l'édifice cristallin formé. Cela devrait alors s'exprimer par les valeurs des forces de liaisons interatomiques et/ou des valeurs de l'indice de coordination.

##### ***IV.2.2.1. Force de liaison***

L'indice de coordination entre les différents atomes des métaux de transition avec le carbone est donné par la formule :

$$I_c = \frac{Kfa}{\delta} \quad (13)$$

où ;  $Kfa$  : constante des forces de liaison = 1,2378.

$\delta$  est appelée constante de maille élémentaire et se calcule selon la formule :

$$\delta = \frac{\left[ r_0 - \frac{d}{2} \right]}{r_0} \quad (14)$$

avec ;  $r_0$  : rayon atomique et  $d$  : plus petite distance interatomique de la maille élémentaire (fonction du type de réseau cristallin).

Cependant, la notion de rayon métallique doit être regardée avec quelques précautions. En effet, l'atome ne peut être considéré comme une sphère incompressible. Cette notion peut

certes, être de quelque utilité pour aider à résoudre des structures cristallines d'alliages, localiser des impuretés interstitielles, etc....

Elle est à priori définie comme la moitié de la distance interatomique entre premiers voisins, mais a l'inconvénient d'être trouvée plus faiblement si la coordinence est plus faible.

En fait, dans les métaux, la liaison est assurée de manière collective par un gaz d'électrons de conduction. La notion de la sphère métallique de volume  $v_0$  et de rayon  $r_0$  définie par :

$$v_0 = \left(\frac{4}{3}\right) \pi r_0^3 = \frac{\text{volume du cristal}}{\text{nombre d'atomes}} \quad (15)$$

est plus satisfaisante.

De même, le rayon métallique ne doit pas être confondu avec le rayon atomique (atome libre) ou avec différents rayons ioniques.

Si  $V$  est le volume de la maille cristalline et  $n$  est le nombre d'atomes par maille La valeur  $r_0$  sera donnée par la relation :

$$r_0^3 = \left(\frac{3}{4\pi}\right) \frac{V}{n} \quad \Rightarrow \quad r_0 = \left[\frac{3}{4\pi} \frac{V}{n}\right]^{1/3} \quad (16)$$

Selon le type de réseau cristallin on aura :

- Pour la maille C.C (cubique centré)  $n = 2, v = a^3$
- Pour la maille CFC (cubique à faces centrées)  $n = 4, v = a^3$
- Pour la maille H.C (hexagonal compact)  $n = 2, v = \left(a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}\right) c$

C'est cette formule (16) qui servira au calcul de  $r_0$  de tous les éléments de transition et de certains métalloïdes.

Enfin, les valeurs des forces de liaison  $F_\ell$  se calculent selon la formule :

$$F_\lambda = \frac{E_i \cdot K f a}{v \cdot I_c} \quad (17)$$

ou encore :

$$F_e = \frac{E_i \cdot \delta}{v} = \frac{E_i \left(r_0 - \frac{d}{2}\right)}{v \cdot r_0} \quad (18)$$

où  $F_\ell$  : force de liaison [eV];

$r_0$  : rayon métallique [ $\text{Å}$ ];

$d$  : plus petite distance interatomique de la maille élémentaire [ $\text{Å}$ ];

$v$  : valence du métal étudié [1] ;

$E_i$  : <sup>iem</sup> energie d'ionisation [A°].

Toutes les valeurs ainsi calculées des forces de liaison sont portées au Tableau IV.1

Une première lecture montre clairement que cette simple évaluation de  $F_\ell$  ne suffit pas pour envisager une appréciation correcte. Il faudrait nécessairement faire introduire d'autres paramètres.

Les valeurs des électronégativités de tous les éléments étudiés ainsi que les valeurs des enthalpies libres de leurs carbures sont à notre sens des considérations incontournables pour réaliser notre objectif.

#### ***IV.2.2.2. Différence d'électronégativité entre les éléments***

L'électronégativité d'un élément chimique intervient dans la formation des ions mais aussi dans la compétition entre éléments à former une quelconque liaison. Dans notre cas, ces liaisons seront :

- des combinaisons chimiques du type ' carbure ' :  $M_xC_y$  ;
- des combinaisons du type ' composé intermétallique '.

D'autre part, un même élément peut très bien participer à la formation de solutions solides (d'insertion et/ou de substitution).

L'aptitude d'un atome à se lier à un autre est liée à la différence d'électronégativité crée  $\Delta\chi = \chi_1 - \chi_2$  [37].

La valeur de cette différence d'électronégativité est donc un facteur important pour apprécier le comportement d'un atome d'un métal de transition  $M_i$  et :

- l'atome de Carbone (éventualité de formation d'un quelconque carbure) ;
- l'atome de Fer (éventualité de formation d'une solution solide et/ou d'un composé intermétallique).

**Tableau IV.1 : Valeurs calculées des forces de liaison de certains métaux et du Carbone [eV]**

Métal	C	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
Crystal	H.C	C.C	C.C	C.C	CFC	C.C	CFC	CFC	C.C	C.C	C.C	C.C	C.C	C.C
Z	6	22	23	24	25	26	27	28	40	41	42	72	73	74
v	4	4	3	3	3	3	3	2	4	3	2	4	5	2
a (A°)	2,4560	3,3065	3,0240	2,8839	3,7200	2,9315	3,5447	3,5240	3,6090	3,3004	3,1470	3,6100	3,3058	3,1648
d (A°)	1,4179	2,8635	2,6188	2,4975	2,6304	2,5385	2,5065	2,4918	3,1259	2,8582	2,7254	3,1263	2,8629	2,7408
r <sub>0</sub> (A°)	1,6102	1,6280	1,4889	1,4199	1,4537	1,4433	1,3852	1,3771	1,7769	1,6250	1,5494	1,7774	1,6276	1,5582
δ	0,5597	0,1205	0,1205	0,1205	0,0952	0,1205	0,0952	0,0952	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205
I <sub>c</sub>	2,2115	10,2722	10,2722	10,2722	13,0021	10,2722	13,0021	13,0021	10,2722	10,2722	10,2722	10,2722	10,2722	10,2722
E <sub>i</sub> (v <sup>ième</sup> )(ev)	64,494	43,267	29,311	30,960	33,668	30,652	33,500	18,169	34,340	25,040	16,160	33,300	-	-
Fe (ev)	9,0243	1,3033	1,1773	1,2435	1,0684	1,2312	1,0631	0,8648	1,0345	1,0058	0,9736	1,0031	-	-

### ***IV.2.2.3. Enthalpie libre $\Delta G$***

Une réaction ne peut se produire spontanément que si la valeur de  $\Delta G$  est négative : condition thermodynamique nécessaire. Mais il ne suffit pas qu'elle soit satisfaite pour que la réaction ait effectivement lieu. Il faut encore que sa vitesse soit suffisante, et cette condition cinétique n'est pas toujours réalisée [38].

Vu la complexité d'étude de la cinétique de réaction concernant les métaux de transition dans des combinaisons binaires voire ternaires, on se limitera seulement à ce qu'une transformation est d'autant plus probable que la diminution de son enthalpie libre est grande.

Ceci est d'autant plus vrai que :

- la formation de liaisons plus fortes signifie que l'enthalpie  $\Delta H < 0$ ,
- un désordre plus grand signifie que l'entropie  $\Delta S > 0$ .

Par conséquent :

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S < 0 \quad (19)$$

Les valeurs de  $\Delta G$  pour les carbures envisagés sont portées sur les Tableaux IV. 2a & IV.2b.



**Tableau IV.2a : Enthalpie libre des carbures multiples  $M_xC_y$  en fonction de  $T$  [ cal / mole ]**

$M_xC_y$ T(K)	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> C	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Mn <sub>15</sub> C <sub>4</sub>	Mn <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	NbC	Nb <sub>2</sub> C	WC	W <sub>2</sub> C	MoC	Mo <sub>2</sub> C	TaC	Ta <sub>2</sub> C
298	-101053	-43953	-21872	-3407	-25931	-15841	-59443	-32626	-45270	-8927	-5235	-6960	-12896	-34093	-50847
300	-101072	-43971	-21881	-3408	-	-	-	-32625	-45265	-8926	-	-	-12901	-	-50842
400	-101996	-44848	-22318	-3434	-25951	-6973	-59769	-32600	-45020	-8868	-4946	-7012	-12979	-33986	-50803
600	-103844	-46602	-23192	-3486	-26223	+10564	-60278	-32550	-44530	-8752	-4785	-7066	-13223	-33838	-50761
800	-105692	-48356	-24066	-3536	-26487	+28491	-60151	-32500	-44040	-8636	-4997	-7084	-13542	-33744	-50765
1000	-107540	-50110	-24940	-3590	-26484	+47264	-58702	-32450	-43350	-8520	-5478	-7083	-13912	-33678	-50800
1200	-109388	-51864	-25814	-3642	-25605	+68119	-54057	-32400	-43060	-8404	-6188	-7045	-14305	-33628	-50860
1400	-111326	-53618	-26688	-3694	-24500	+89622	-48344	-32350	-42570	-8288	-7056	-6991	-14721	-33598	-50952
1600	-113084	-55372	-27562	-3746	-	-	-	-32300	-42080	-8172	-8118	-	-15129	-33579	-51074
1800	-114932	-57126	-28436	-3798	-	-	-	-32250	-41590	-8056	-9328	-	-15537	-33578	-51229
2000	-116780	-58880	-29310	-3850	-	-	-	-32200	-41100	-7940	-10664	-	-15948	-33570	-51418

**Tableau IV.2b : Enthalpie libre des carbures multiples  $M_xC_y$  en fonction de  $T$  [cal / mole]**

$M_xC_y$ T(K)	TiC	VC	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Mn <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C	Co <sub>2</sub> C	Ni <sub>3</sub> C	ZrC	Nb <sub>2</sub> C	Mo <sub>2</sub> C	HfC	Ta <sub>2</sub> C	WC
298	-44215	-23653	-101053	-3407	+6221	+3330	+8222	-43444	-45270	-12896	-53312	-50847	-8927
300	-44208	-23650	-101072	-3408	+5580	+3326	+8217	-43440	-45265	-12901	-53307	-50842	-8926
400	-43844	-23500	-101996	-3434	+4800	+3118	+7890	-43220	-45020	-12979	-53098	-50803	-8868
600	-43116	-23200	-103844	-3486	+3240	+2702	+7071	-42780	-44530	-13223	-52754	-50761	-8752
800	-42388	-22900	-105692	-3536	+1680	+2286	+6285	-42340	-44040	-13542	-52442	-50765	-8636
1000	-41660	-22600	-107540	-3590	+120	+1870	+5466	-41900	-43350	-13912	-52132	-50800	-8520
1200	-40932	-22300	-109388	-3642	-1440	+1454	+4680	-41460	-43060	-14305	-51800	-50860	-8404
1400	-40204	-22000	-111236	-3694	-3000	+1038	+3861	-41020	-42570	-14721	-51490	-50952	-8288
1600	-39476	-21700	-113084	-3746	-4560	+622	+3055	-40580	-42080	-15129	-51112	-51074	-8172
1800	-38746	-21400	-114932	-3798	-6120	+206	+2230	-41040	-41590	-15537	-50690	-51229	-8056
2000	-38020	-21100	-116780	-3850	-7680	-210	+1330	-39700	-41100	-15948	-50280	-51418	-7940

### **IV. 3. Formulation du modèle théorique**

Une fois les différents paramètres définis, et conformément aux recommandations formulées pour l'élaboration de modèles non dimensionnels, l'expression mathématique de la compétition à la carburisation devra être donc du type :

$$F = f(F_{\ell(Mi)}, \Delta\chi_{M-C} \text{ et } \Delta\chi_{M-Fe}, \Delta G_{M_xC_y}) \quad (20)$$

Une pareille démarche scientifique a été entreprise par plusieurs chercheurs et complétée par Zarzicky [39] pour apprécier les conditions de vitrification des oxydes  $E_xO_y$ . L'auteur a très bien résumé ses travaux en insistant sur les imperfections des modèles proposés : tous de nature dimensionnelle et ne tenant compte que d'un nombre limité et non représentatif de paramètres. Nous essaierons, dans notre travail consacré à un autre type de combinaisons chimiques (les carbures), de les éviter.

L'aspect relatif et non dimensionnel (que nous préconisons) nous inspire les considérations suivantes :

#### ***A) Aspect thermodynamique***

La probabilité (mathématiquement et conventionnellement sans unité de mesure) de la formation aisée d'un carbure quelconque par rapport à un autre sera appréciée par la valeur du rapport :

$$\Delta G_f(M'_x C_y) / \Delta G_f(M_x C_y) \quad (21)$$

Où ;  $M, M'$  : deux métaux différents ;

$M_x C_y, M'_x C_y$  : leurs carbures respectifs.

$\Delta G_f(M'_x C_y), \Delta G_f(M_x C_y)$  : enthalpies libres de formation des carbures correspondants évaluées dans les mêmes conditions.

#### ***B) Aspect structural***

La solidité relative de tout édifice cristallin formé s'appréciera de la valeur comparée (selon les mêmes termes définis précédemment) de la force de liaison du carbure considéré  $M'_x C_y$  par rapport à celle du carbure le plus stable  $M_x C_y$ .

$$F_{\ell}(M'_x C_y) / F_{\ell}(M_x C_y) \quad (22)$$

sera l'expression de cette stabilité relative de tout carbure étudié.

Ainsi, à la lecture et la comparaison des valeurs calculées, il s'avère que ce rapport est en soi insuffisant pour décrire (comme préconisé) le phénomène étudié.

La combinaison (produit) des deux paramètres précédents ne suffit pas non plus à distinguer l'aptitude (à former un carbure) d'un métal par rapport à un autre.

L'évaluation de la tendance d'un métal quelconque à former des carbures devra obligatoirement tenir compte simultanément des aspects structural et thermodynamique.

Les valeurs des différences d'électronégativité entre le métal considéré et le Fer ou le Carbone devront être introduites pour remédier à ce défaut.

### ***C) Aspect compétitif***

a- La différence  $\Delta\chi_{M-C}$  sera, à notre sens, le moteur de la réaction de formation de tout carbure ;

b - Le rapport  $\frac{1}{1 + |\Delta\chi_{M-Fe}|}$  sera alors, le frein de cette même réaction.

En conclusion, le modèle élaboré aura la forme :

$$A.R.C_{Fe}^{M_i} C = \frac{\Delta G_f (M_i_x C_y)}{\Delta G_f (M_x C_y)} \times \frac{F_\lambda(M_i)}{F_\lambda(M)} \times \Delta\chi_{M_i-C} \times \frac{1}{1 + |\Delta\chi_{M_i-Fe}|} \quad (23)$$

où  $A.R.C_{Fe}^{M_i} C$  : Aptitude Relative à la Carburisation du métal de transition  $M_i$  dans les alliages  $Fe-C$ .

$\Delta G_f (M_x C_y)$  [cal /mol] : Valeur de l'enthalpie libre du carbure  $M_x C_y$  le plus probable (donc dont la valeur est minimale).

$\Delta G_f (M_i C_y)$  : Enthalpie libre du carbure du métal  $M_i$  dans le carbure  $M_i C_y$  .

$F_\lambda (M)$ [eV] : Valeur (elle est maximale) de la force de liaison dans le carbure  $M_x C_y$  le plus stable.

$F_\lambda (M_i)$  : Force de liaison du métal  $M_i$  dans le carbure  $M_i C_y$ .

$\Delta\chi_{M_i-C}$  : Différence d'électronégativité entre le métal  $M_i$  considéré et le carbone.

$\Delta\chi_{M_i-Fe}$  : Différence d'électronégativité entre le métal  $M_i$  considéré et le Fer.

L'expression (23) évalue l'aptitude - relative donc - à la carburisation de ces métaux dans un diagramme ternaire  $Fe - C - M_i$  (tous les métaux d'alliage  $M_i$  étant pris et considérés dans les mêmes conditions).

#### **IV.4. Résultats et vérification**

En nous référant aux différentes valeurs :

- des enthalpies libres de tous les carbures de tous les métaux,
  - des forces de liaisons (évaluées selon notre modèle (18) et avec la remarque introduite sur la notion (donc de la valeur) de  $r_0$  (16) ;
  - des électronégativités des métaux,
- nous procédons au calcul des valeurs de l'**ARC** (Aptitude Relative à la Carburisation).

Les résultats de calcul sont reportés sur le Tableau IV.3.

**Tableau IV.3 : Valeurs de l'ARC des métaux de transition à  $T = 298 K$**

Métal	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
Carbure $M_xC_y$	TiC	VC	$Cr_{23}C_6$	$Mn_3C$	$Fe_3C$	$Co_2C$	$Ni_3C$	ZrC	$Nb_2C$	$Mo_2C$	HfC	$Ta_2C$	WC
$\Delta G_f^\circ(M_xC_y)$ [cal/mole]	-44215	-23653	-101053	-3407	+6221	+3330	+8222	-43444	-45270	-12896	-53312	-50847	-8927
$\Delta G_f^\circ(M_xC_y)$ [cal/mole de $M_i$ ]	-44215	-23653	-4394	-1135	+1865	+1665	+2741	-43444	-22635	-6448	-53312	-25424	-8927
$\Delta\chi_{Mi-c}$	1,01	0,92	0,89	1,00	0,72	0,67	0,64	1,22	0,95	0,39	1,25	1,05	0,85
$\frac{1}{1+ \Delta X_{Mi-Fe} }$	0,775	0,833	0,855	0,781	1	0,952	0,926	0,667	0,813	0,752	0,654	0,752	0,885
$F\ell$ (Mi) [ev]	1,3033	1,1773	1,2435	1,0684	1,2312	1,0631	0,8648	1,0345	1,0058	0,9736	1,0031	-	-
$ARC_{Fe-C}^{Mi}(298k)$	0,6492	0,3071	0,0598	0,0103	-0,0079	-0,0162	-0,0202	0,5264	0,2530	0,0265	0,6291		
Classement	1	4	6	8	9	10	11	3	5	7	2		

La lecture des résultats fait ressortir les constatations suivantes :

1. une première interprétation graphique (Voir figure IV.1) de la variation des valeurs ARC et des forces de liaison M-C en fonction du nombre d'électrons sur la sous-couche "d", fait apparaître une réelle périodicité uniquement pour l'ARC (et non pour les forces de liaison). Ceci conforte et précise quantitativement les travaux de Gouliaev [40] et de Magnin [26]. C'est, à notre sens, la première classification quantitative valable.

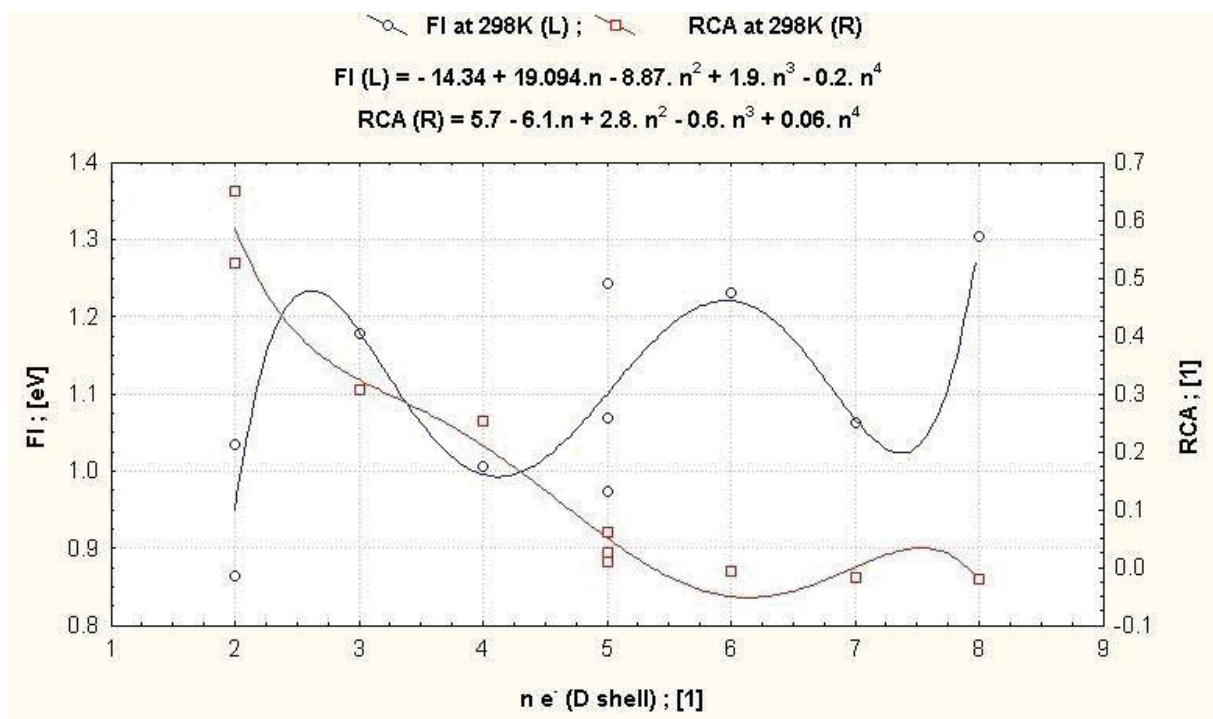


Fig. IV.1: Valeurs de FI et ARC en fonction du nombre d'électrons de la couche d

2. Les métaux classiquement désignés comme carburigènes sont ceux caractérisés par de grandes valeurs de l'ARC. Ce sont les métaux suivants : Ti, W, V, Nb, Cr, Mn, Mo.

Le Nickel (Ni) en contre-exemple possède la plus petite valeur de l'ARC et, est de ce fait, le moins carburigène.

Le Silicium (Si), qui est un métalloïde et non un métal de transition, ne génère de carbures qu'en dernier ressort (ce qui explique sa valeur très moyenne) ; son aptitude à "carburiser" est réelle ( $\Delta G_f_{SiC}$ ), assez petite mais imperceptible car il est mis en compétition avec d'autres éléments.

3. La valeur de l'ARC du Mn à la température  $T = 927\text{ °C}$  vaut 0,015. Par comparaison, il est donc plus carburisant que les éléments (Fe, Co, Ni) mais moins carburisant que les éléments Ti, V, Cr.

4. L'équivoque apparue lors de l'évaluation de la seule force de liaison est ainsi levée en considérant de plus, la possibilité de formation des solutions solides alliées et/ou de solutions intermétalliques.

5. Selon les valeurs de  $\Delta\chi_{M-C}$  et  $\Delta\chi_{M-Fe}$ , il est évident que les différentes valeurs de l'ARC sont réellement représentatives de cette double compétition apparaissant :

- pour un métal à se dissoudre ou se combiner ;
- pour le même métal avec les autres (dans l'éventualité de combinaison).

6. Le calcul de quelques valeurs de l'ARC pour une large gamme de métaux à différentes températures donnera les valeurs portées sur le Tableau IV.4.

7. La confirmation de la périodicité des valeurs de l'ARC, les spécificités à quelques métaux (primauté du Ti et Zr, ambigüité du Mn, nullité du Ni) et la dépendance  $ARC = f(T)$  sont représentées graphiquement (Voir figures IV.2 à IV.7 où RCA = Relative Carbiding Ability équivaut à Aptitude Relative à la Carburisation = ARC).

### **Remarques**

1- Toutes les données numériques (cristallographiques, physiques, chimiques, thermochimiques, ...) sont issues de différents documents spécialisés [41-53] ;

2- Les métaux choisis sont ceux les plus utilisés en industrie ;

3- La valence choisie est celle de l'ion le plus stable ;

4- Les réseaux cristallins sont ceux très proches du domaine de formation des carbures.



***Tableau IV.4 : Valeurs de l'ARC de certains métaux de transition à différentes températures***

$M_xC_y$ T(K)	TiC	VC	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Mn <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C	Co <sub>2</sub> C	Ni <sub>3</sub> C	ZrC	Nb <sub>2</sub> C	Mo <sub>2</sub> C
298	0,6492	0,3071	0,0598	0,0103	-0,0079	-0,0162	-0,0202	0,5264	0,2530	0,0265
400	0,6463	0,3064	0,0579	0,0138	-0,0068	-0,0153	-0,0195	0,5257	0,2527	0,0268
600	0,6397	0,3044	0,0593	0,0141	-0,0046	-0,0133	-0,0176	0,5238	0,2516	0,0275
800	0,6327	0,3023	0,0607	0,0144	-0,0024	-0,0113	-0,0157	0,5215	0,2503	0,0283
1000	0,6255	0,3001	0,0622	0,0147	-0,0001	-0,0093	-0,0137	0,5191	0,2478	0,0292
1200	0,6185	0,2980	0,0637	0,0150	+0,0021	-0,0073	-0,0118	0,5169	0,2477	0,0303
1400	0,6112	0,2958	0,0651	0,0153	+0,0044	-0,0052	-0,0098	0,5146	0,2464	0,0313
1600	0,6045	0,2939	0,6667	0,0156	+0,0067	-0,0032	-0,0078	0,5128	0,2454	0,0324
1800	0,5983	0,2923	0,0683	0,0160	+0,0134	-0,0011	-0,0057	0,5115	0,2445	0,0335

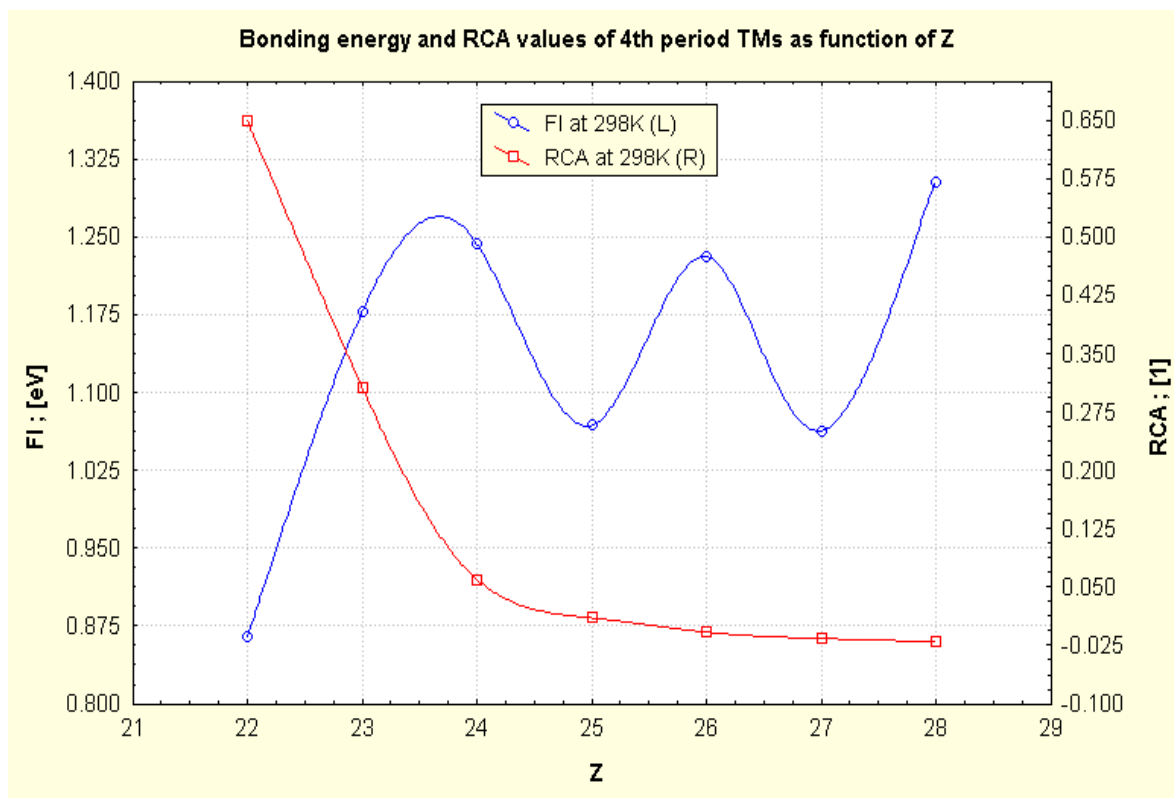


Fig. IV.2 : ARC &  $F_1$  en fonction de Z (Période IV)

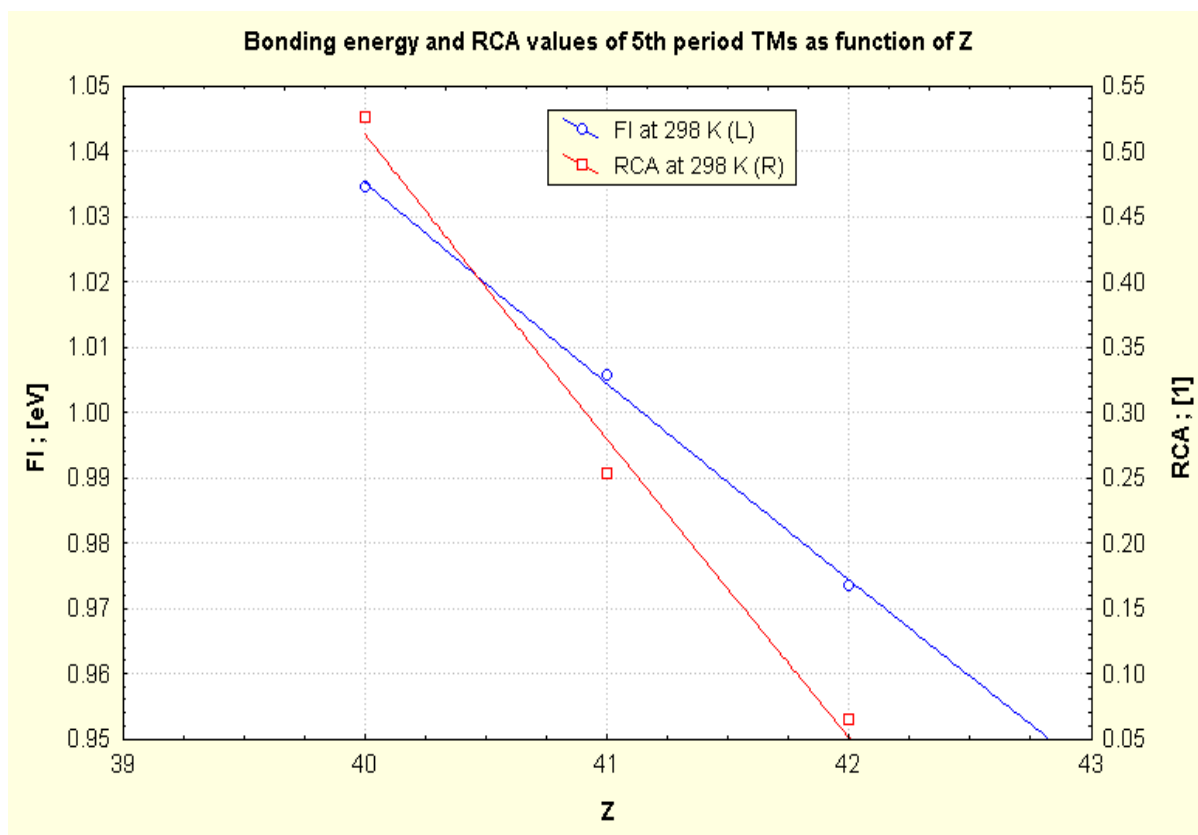


Fig. IV.3 : ARC &  $F_1$  en fonction de Z (Période V)

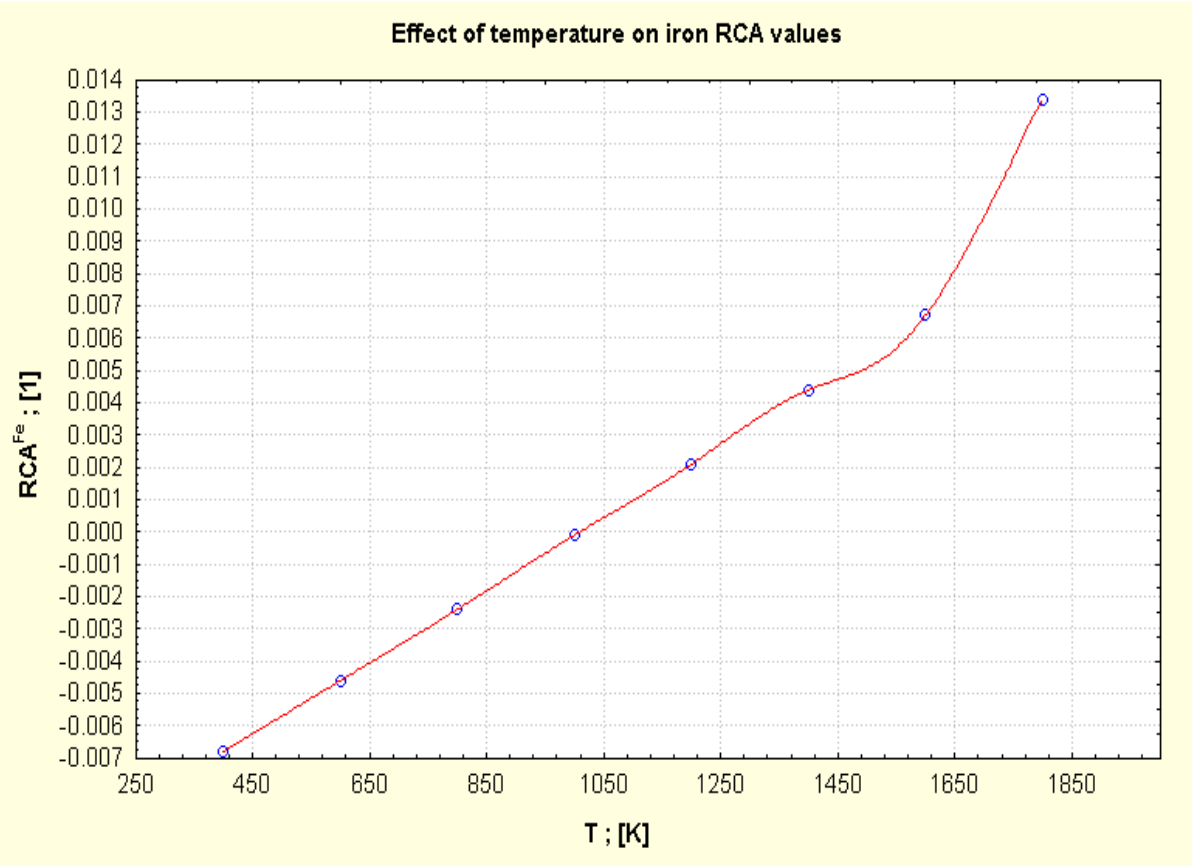


Fig. IV.4 : ARC du Fer en fonction de la température

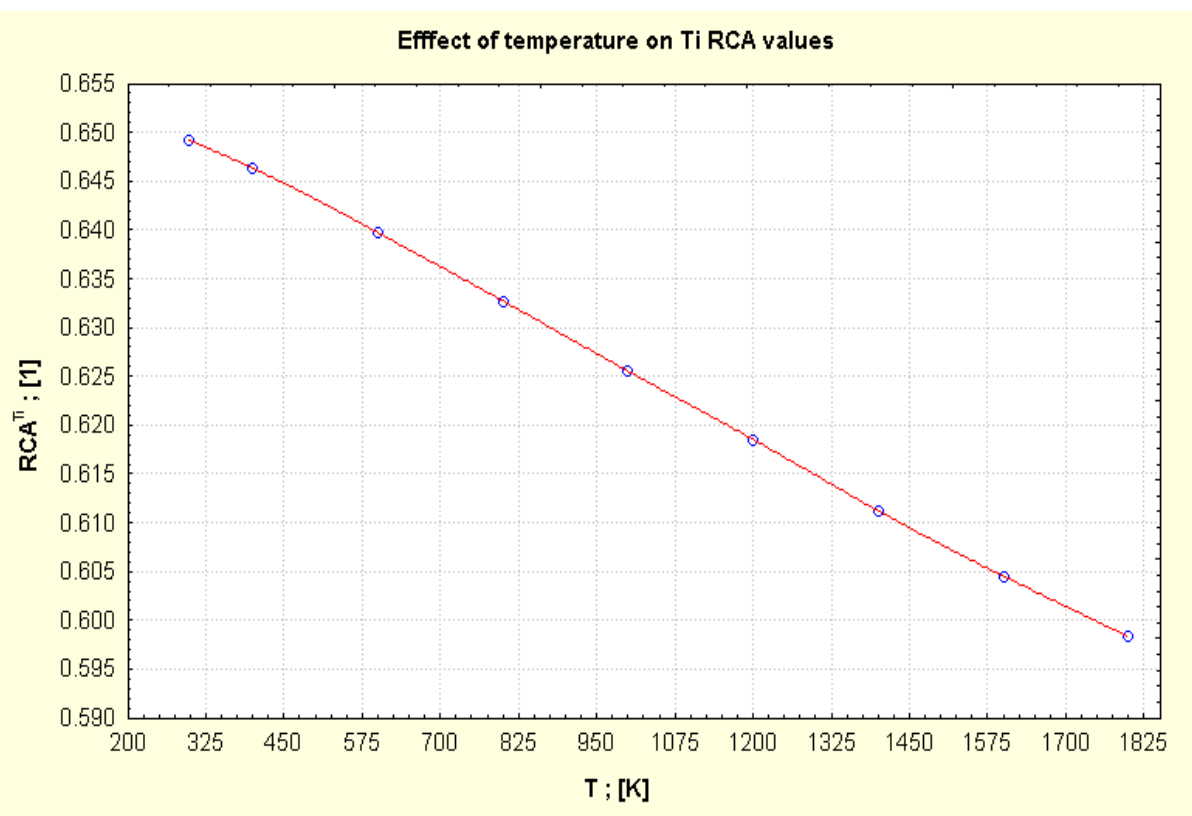


Fig. IV.5 : ARC du Titane en fonction de la température

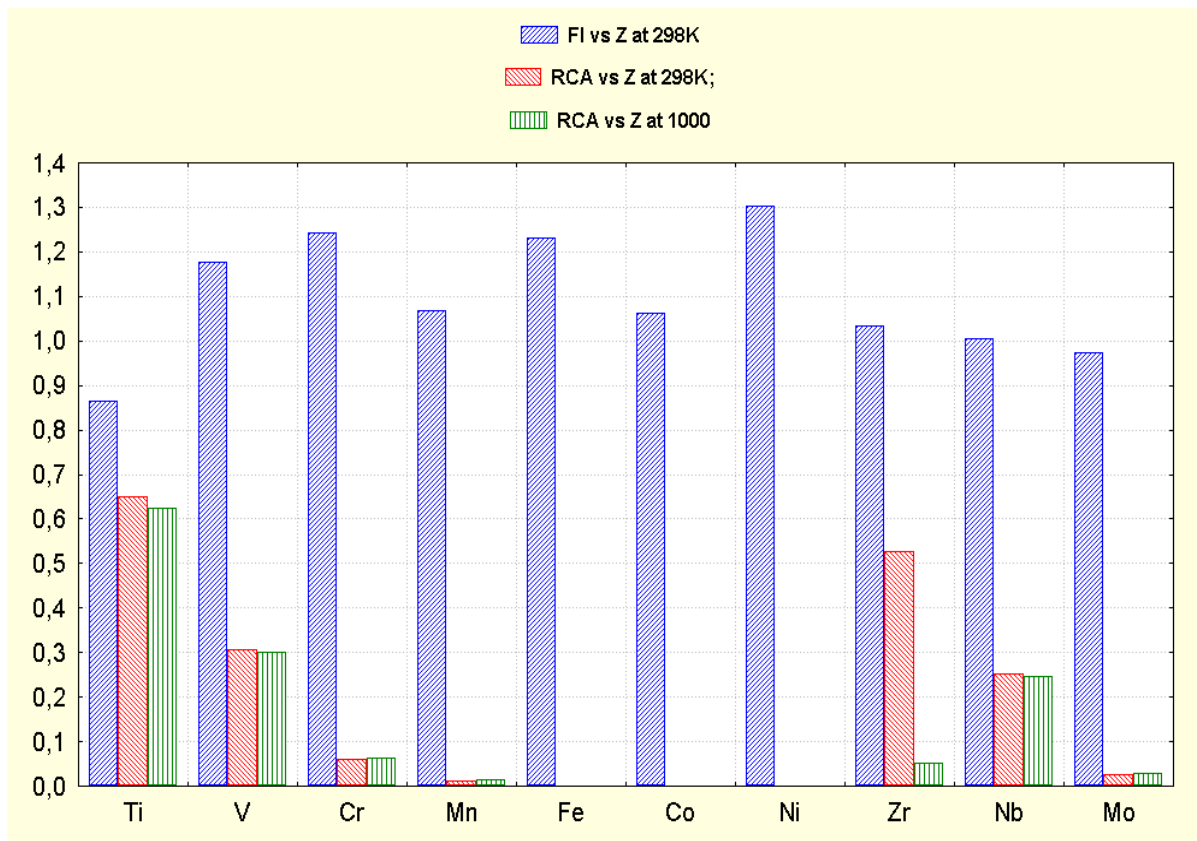


Fig. IV.6 : ARC = f(Z) & FI = f(Z) à T = 298K et T = 1000K

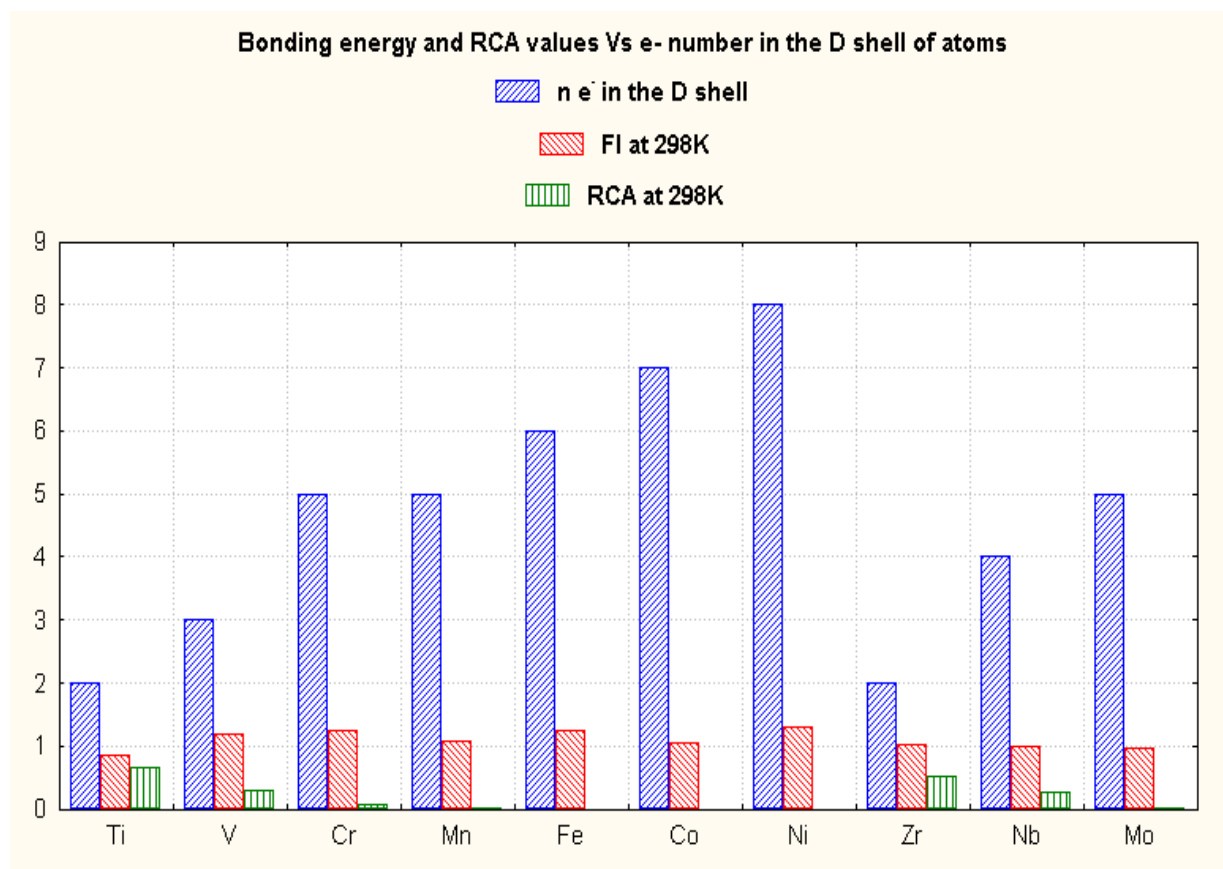


Fig. IV.7 : ARC, FI = f (nombre d'électrons d) à T = 298K

## **IV.5. Conclusion**

La formulation du modèle de calcul de l'ARC permet maintenant de :

1. situer et de hiérarchiser la capacité de tout métal de transition à former un carbure.
2. quantifier l'éventualité de la formation de ces combinaisons chimiques (les carbures) de manière non dimensionnelle.

La méthode d'évaluation a les particularités suivantes:

- elle prend en considération l'aspect compétitif entre les différents métaux de transition ( $\Delta\chi_{M-Fe}$ ,  $\Delta\chi_{M-C}$ ) ;
- la justesse de ce nouveau critère est corroborée par la mise en valeur des aspects thermodynamique et structural ; tout autre paramètre absent dans ce modèle est implicitement pris en charge par ceux proposés ;
- le calcul des valeurs de l'ARC des métaux utilisés en sidérurgie fait ressortir une périodicité avérée dans la classification périodique des éléments. Ceci conforte et précise quantitativement l'ébauche de classification formulée par Gouliaev [25], ainsi que celle de Magnin [26], et constituera, à notre sens, la première classification valable.

Ainsi, l'application de l'analyse mathématique non dimensionnelle nous a permis de présenter un modèle définitif de classification de l'aptitude des métaux de transition à former des carbures (ARC) [54,55] :

$$A.R.C_{Fe-C}^{M_i} = \frac{\Delta G_f(M_i X C_y)}{\Delta G_f(M_x C_y)} \times \frac{F\lambda(M_i)}{F\lambda(M)} \times \Delta\chi_{M_i-C} \times \frac{1}{1 + |\Delta\chi_{M_i-Fe}|}$$

Un logiciel d'évaluation de l'ARC avec un didacticiel (banque de données techniques, littérature appropriée,...) peut être envisagé.

D'autre part, l'aptitude réelle de ces métaux à la "carburisation" devra tenir compte de l'aspect pondéral (teneurs réelles des éléments) dans les aciers ; cet aspect sera l'objet de notre prochain chapitre.

## **CHAPITRE V**

**QUANTIFICATION DES CARBURES  
FORMES DANS LES ACIERS ALLIES**

## CHAPITRE V

### QUANTIFICATION DES CARBURES FORMES DANS LES ACIERS ALLIES

#### ***V.1 Objectif***

Dans la gamme des principaux éléments d'addition utilisés dans les aciers, nous avons, au chapitre IV validé la classification suivante :

- Eléments très carburigènes : Ti, V, Zr, Nb
- Eléments à caractère carburigène marqué : Mo, W
- Eléments non carburigènes : Co, Ni, Cu, Al, Si.

Concernant l'action alphasène et gammagène, on distingue encore deux catégories :

- Eléments alphasènes : Ti, V, Cr, Mo, W, Al, Si
- Eléments gammagènes : C, N, Co, Ni

Le classement préétabli des métaux de transition et, relatif à la formation de leurs carbures dans les alliages Fe-C, permet de quantifier leur capacité à former ces combinaisons chimiques. Tenant compte des valeurs d'électronégativités de ces métaux et, la probabilité thermodynamique de former leurs carbures ; les résultats trouvés dans le Chapitre IV confirment la justesse de notre raisonnement.

Nous suggérons un modèle théorique de calcul des différentes quantités des carbures des métaux de transition précipités dans les aciers alliés. Cela se fera, en tenant compte d'une sélection de certaines propriétés physico-chimiques des métaux étudiés :

- \*) les valeurs ARC des métaux mis en jeu ;
- \*) les teneurs pondérales (%) des métaux mis en jeu ;
- \*) les teneurs pondérales réellement disponibles à la réaction des métaux mis en jeu.

De ce fait, une caractéristique essentielle est à prendre absolument en considération : le coefficient de dissolution des métaux étudiés dans l'acier liquide.

Ainsi, le modèle à élaborer prédira la contribution de chaque métal de transition à la réaction globale de précipitation de ces combinaisons chimiques particulières.

## **V.2. Paramètres contribuant à la genèse des carbures**

### **V.2.1. Bases d'élaboration du modèle**

La première étape est de constituer une base de données constituée à partir de la composition chimique détaillée (nature et teneurs pondérales des éléments présents) de l'acier considéré.

Les métaux de transition ayant une valeur négative ou très faible de leur ARC ne seront pas concernés puisque répertoriés comme "éléments non carburigènes".

Les éléments retenus (carburigènes) seront les seuls à entrer en compétition "précipitation – passage dans la solution solide", mais cette précipitation ne peut se dérouler à 100% : une inévitable inertie est à considérer. C'est la valeur du coefficient de dissolution du métal étudié dans le fer [56].

Chaque métal "M" donnera ainsi le carbure correspondant  $M_xC_y$  : différent des autres carbures par sa stœchiométrie (x, y) et sa masse molaire.

### **V.2.2. Aspect compétitif**

Les valeurs calculées de l'ARC relatives aux différents métaux de transition étudiés confirment une périodicité avérée ; Ainsi, ce nouveau paramètre ou coefficient est à notre avis essentiel pour prédire toute précipitation de carbure.

Les métaux de transition dont les valeurs de l'ARC sont négatives ou faibles, ne peuvent être classés comme carburigènes (comme le Cobalt Co et le Nickel Ni) ; alors que les métaux (comme Ti, Zr, V, Nb, Mo, Cr, Mn) qui ont des valeurs relativement fortes sont classés parmi les plus carburigènes.

Aussi, ce classement est avéré même pour des températures très élevées. Le classement relatif des métaux selon leur capacité à carburger est représenté par les valeurs calculées de l'ARC selon la formule suivante :

$$A.R.C_{Fe-C}^{M_i} = \frac{\Delta G_f (M_i_x C_y)}{\Delta G_f (M_x C_y)} \times \frac{F_\lambda(M_i)}{F_\lambda(M)} \times \Delta \chi_{M_i-C} \times \frac{1}{1 + |\Delta \chi_{M_i-Fe}|}$$

Une fois le tri effectué (ne sont retenus que les métaux dits carburigènes), il s'agit maintenant d'introduire l'aspect compétitif entre eux en :

\*) définissant le plus carburigène entre eux (i.e : ayant la valeur ARC maximale) ;



\*) en portant au numérateur la valeur ARC du métal considéré  $A.R.C_{Fe-C}^M$  rapportée à la valeur du métal précédemment défini (comme étant le plus fort).

Ce rapport sera non dimensionnel et obéit au principe général de l'analyse mathématique non dimensionnel. Il représente ainsi la contribution relative de chaque métal par rapport au plus fort parmi les éléments carburigènes présents dans l'alliage. Cet aspect est formulé par le rapport :

$$\frac{ARC_{Fe-C}^{TM}}{ARC_{Fe-C}^{TM+}} \quad (1)$$

### ***V.2.3. Aspect quantitatif***

#### ***V.2.3.1. Quantités disponibles***

Considérant qu'un réactif quelconque ne réagit jamais à 100% et immédiatement, B. B. Gouliaev [56] (se référant aux lois de Hume-Rothery [57-59] des solutions solides et les limites de solubilité des métaux) a introduit dans le cas des alliages Fe-C, la notion de dissolution limite des métaux de transition dans un solvant quelconque. Pour les aciers alliés, le Fer et les métaux sont considérés comme solvant et solutés, respectivement.

Compte tenu de ceci, la quantité disponible  $Q^{TM}$  du métal TM sera calculée selon la formule :

$$Q^{TM} = \frac{(100 - DL^{TM})}{100} \cdot q^{TM} \text{ [g]} \quad (2)$$

où  $DL^{TM}$  : coefficient de dissolution limite du métal de transition TM et  $q^{TM}$  : quantité réelle du métal de transition dans la composition chimique de l'alliage considéré.

Il en est de même pour la quantité disponible du Carbone ( $Q^C$ ) qui n'est pas disponible à 100% et dont la valeur spécifique de dissolution limite ( $DL^C$ ) [56] est de 0,1 :

$$Q^C = \frac{(100 - DL^C)}{100} \cdot q^C \text{ [g]} \quad (3)$$

où  $q^C$ : quantité réelle du Carbone dans la composition chimique de l'alliage considéré.

### V.2.3.2. Stœchiométrie

De formule générale  $M_xC_y$ , la quantité du carbure précipité sera donnée par la formule de sa masse molaire corrigée :

$$\frac{Q^{TM}}{Q^C} \cdot (12y + xM) ; [g] \quad (4)$$

### V.3. Formulation du modèle

Un raisonnement simple conduit ensuite à calculer la quantité correspondante à chaque carbure dans la matrice métallique ( $Q_{MxCy}$ ), selon la formule :

$$Q_{MxCy} = \left( \frac{RCA_{Fe-C}^{TM}}{RCA_{Fe-C}^{TM+}} \right) \cdot \frac{Q^{TM}}{Q^C} \cdot (12y + xM) ; [g] \quad (5)$$

Par déduction simple, la quantité totale des carbures précipités sera exprimée par la somme des quantités des différents carbures précipités

$$\sum_{TM=1}^n Q_i^{MxCy} ; [g] \quad (6)$$

Le pourcentage (contribution particulière d'un métal à la précipitation totale) dans la matrice métallique sera apprécié selon la formule suivante :

$$P_{MxCy} = \frac{Q^{MxCy} \cdot 100}{\sum_{TM=1}^n Q_i^{MxCy}} [\%] \quad (7)$$

Ainsi, il nous sera possible de calculer le pourcentage global de tous les carbures précipités dans la matrice de l'alliage par la formule suivante :

$$P_{tot} = \sum_{MxCy=1}^n P_{MxCy} [\%] \quad (8)$$

Par conséquent, la part d'un carbure particulier formé par rapport à la phase de tous les carbures sera :

$$\% \text{ MxCy Str.} = \frac{Q_{\text{MxCy}} \cdot 100}{\left( \sum_{e=1}^n (\%)_e \cdot M_e \right)}; [\%] \quad (9)$$

Ceci confère à l'utilisateur de ce modèle théorique la possibilité réelle de prévoir la nature (identité chimique) des carbures précipités. Ceci n'est envisageable que si l'on dispose d'un outil adéquat de caractérisation chimique (EDX couplé avec MEB ou MET).

#### **V.4. Calculs et application**

La justesse de notre raisonnement devra être validée en prenant des données expérimentales vérifiées. Lee & all [60] ont publié les résultats d'une remarquable étude portant sur la caractérisation de la matrice d'un acier allié de type (HSLA). L'acier a pour composition chimique : 0.08C, 0.25 Si, **0.8 Mn**, 0.014 P, 0.011 S, 0.03 Al, **0.03 Nb**, **0.6 Mo**.

Les effets de l'addition du Molybdène sur la cinétique de précipitation de carbure du Niobium (Nb<sub>2</sub>C) ont été étudiés. La microscopie optique et la diffraction des rayons X ont servi à la caractérisation préliminaire de la matrice métallique.

L'analyse microstructurale des carbures a été faite par microscopie électronique à transmission avec EDX/EBSD (pour la caractérisation chimique et structurale). L'analyse métallographique optique a montré que tous les carbures précipités occupent 7 à 8% de la structure métallique (Voir Figure V.1 ci-après).

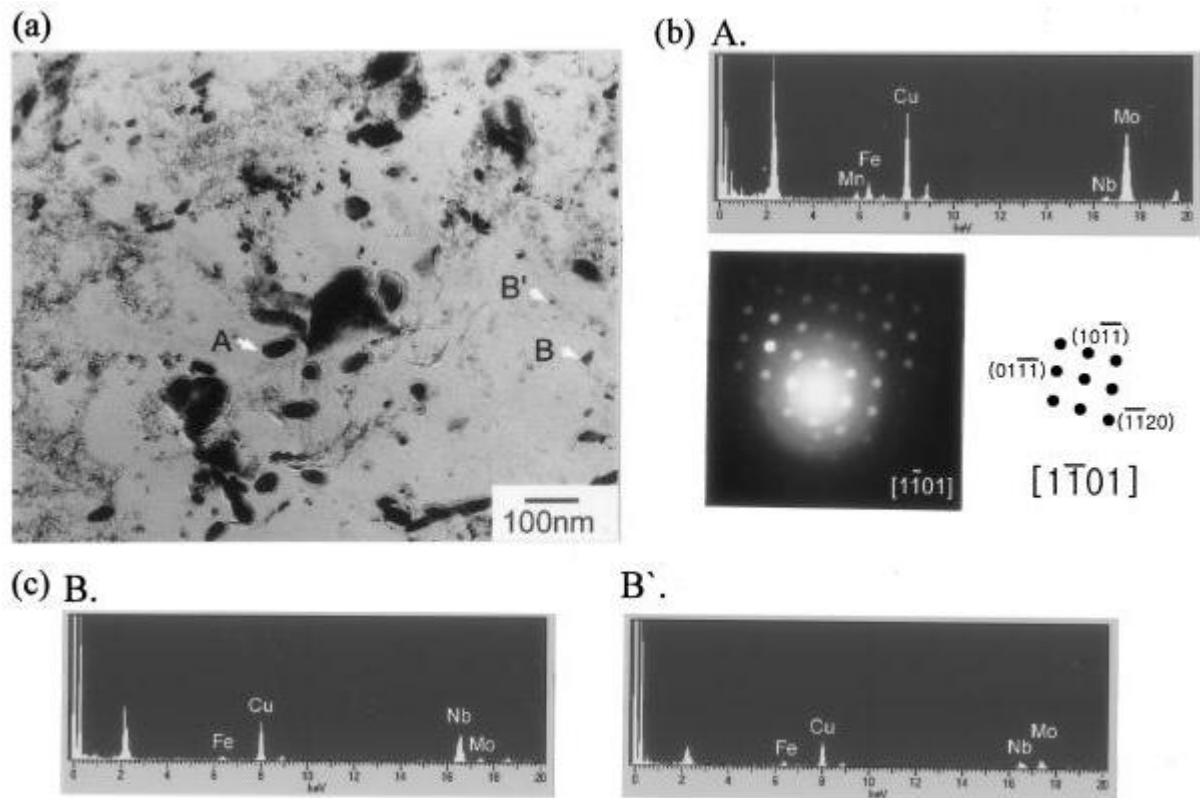


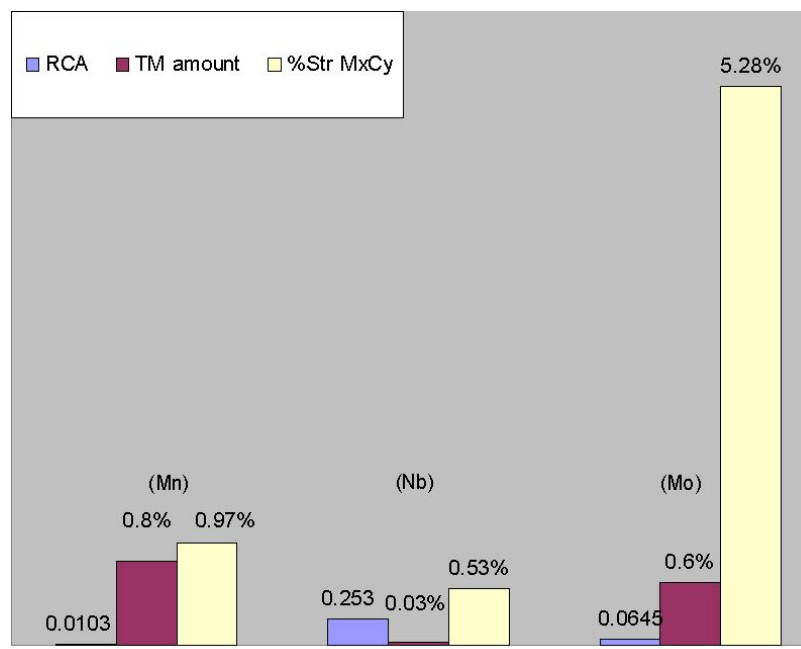
Fig V.1- (a) Morphologie des carbures observés, (b) and (c) données spectrales EBSD/EDX pour identification de la phase “carbure” dans l’acier HSLA à 0.03Nb-0.6Mo [60].

La diffraction montre une structure cristalline de type M<sub>2</sub>C avec une orientation de type [1-101]: A, B, et B’: concernent respectivement le type M<sub>2</sub>C, le type MC à grandes tailles (> 20 nm) et le type MC à petite taille (2 à 10 nm).

En suivant le raisonnement proposé (modèles), nous effectuons tous les calculs et obtenons les résultats rapportés dans le tableau V.2 et, représentés graphiquement sur la figure V.3.

Métal	RCA; [1]	DL; [%]	q <sup>TM</sup> [%]	Q <sup>TM</sup> = $\frac{(100 - DL^{TM})}{100} \times q^{TM}$ [%]	Carbure	Q <sub>MxCy</sub> ; [g]	P <sub>MxCy</sub> ; [%] dans la phase « carbures »		% (MxCy) dans la structure métallique	
							calculé	Reporté [60]	calculé	Reporté [60]
Mn	0.0103	3	0.8	0.799760	Mn <sub>3</sub> C	72.034	14.362	< 20	0.976	
Nb	0.253	1.6	0.03	0.029995	NbC	39.373	7.851	< 10	0.533	
Mo	0.0645	2.1	0.6	0.599874	Mo <sub>2</sub> C	390.138	77.787	> 75	5.285	
<b>Total</b>						<b>501.545</b>	<b>100</b>		<b>6.794</b>	<b>7 à 8</b>

**Tableau V.2** : Récapitulatif des résultats obtenus relatifs à l'acier HSLA [60].



**Fig. V.3** : Données de base et résultats de calculs relatifs à l'acier HSLA [60].

Nous remarquons que quelques soient la teneur d'un élément et la valeur de sa limite de dissolution, la quantité du carbure précipité et sa contribution à la précipitation totale sont principalement fonction de la valeur de son ARC.

La valeur calculée (6,8%) de la quantité relative totale des carbures (rapportée à la matrice métallique) est proche de celle réellement donnée par Lee (7 à 8%) [60].

L'analyse chimique élémentaire par EDX a permis aux auteurs de quantifier approximativement la part de chaque carbure ( $Mn_3C$ , NbC et  $Mo_2C$ ). Les valeurs correspondantes calculées selon notre modèle sont confirmés par ces données techniques.

Les valeurs rapportées sur le tableau 2.a reprennent les données de base de l'alliage et les valeurs comparées entre celles calculés et expérimentales (reportées par Lee).

Il n'y a que les moyens techniques modernes d'investigation (MEB-EDX ; MEB-EBSD ; DRX) qui permettent de différencier la contribution d'un carbure par rapport à un autre [60-64] : outils très couteux donc pas toujours disponibles. C'est ce que propose notre modèle (à moindre cout et de façon très précise).

## V.5. Conclusion

Notre travail permet de lever bien des équivoques. Il lève un voile opaque concernant la théorie de la formation de carbures. Le modèle non dimensionnel proposé ARC est applicable à l'étude de tout phénomène de précipitation similaire.

Il est l'outil théorique de base permettant la quantification de pareilles réactions. Il permet de prédire la quantité totale ( $Q_{MxCy}$ ) formée et la contribution quantitative relative de tout élément d'alliage à la précipitation en pourcentage ( $P_{MxCy}$ ) par rapport à la quantité globale des carbures formés.

Les formules établies lors de notre étude, sont notre modeste contribution à la théorie des processus métallurgiques.

Ce travail théorique vient élargir le domaine d'application de l'analyse mathématique ; il enrichit considérablement le domaine de recherche à la classification classique des métaux de transition en tant qu'alphagènes, gammagènes, neutres (description phénoménologique et non quantifiée).

# **CONCLUSION GENERALE**



## **CONCLUSION GENERALE**

La genèse des carbures dans les aciers est un processus complexe. C'est la conséquence d'une compétition que subit chaque métal à, soit participer à la formation des solutions solides, soit à former des combinaisons chimiques. Les carbures sont les produits de la réaction de précipitation enclenchée entre les métaux de transition (que nous considérons comme solutés) et le fer (que nous considérons comme solvant).

La différenciation entre les carbures formés n'est pratiquement jamais à l'ordre du jour puisque les technologues :

- ) se suffisent de leur existence et de leur influence sur les propriétés du matériau ;
- ) ne proposent de caractériser ces derniers qu'une fois précipités (sans en étudier la genèse, c'est-à-dire : une caractérisation à postériori).

Les théoriciens, quant à eux, ne possèdent pas d'outils théoriques convaincants pour différencier les métaux entre eux ; particulièrement du point de vue contribution à la formation des carbures.

L'application de l'analyse mathématique non dimensionnelle à ce point a permis de présenter un modèle thermodynamique, adimensionnel et explicite (en premier lieu : qualitatif et en second lieu : quantitatif). Il donne la possibilité de classier (en attribuant une valeur propre) l'aptitude des métaux de transition à former des carbures.

La justesse de notre raisonnement réside dans la prise en considération relative des aspects compétitif, structural et thermodynamique.

En complément à ce premier aspect qualitatif, un deuxième modèle est venu élargir le domaine d'application en tenant compte de l'aspect pondéral (teneurs réelles des éléments) dans les aciers.

Notre raisonnement peut s'appliquer à tout type de combinaisons chimiques dans quelque alliage que ce soit. Ainsi, la genèse de borures, nitrures, carbonitrures, boronitrures, ...etc. peut ainsi faire l'objet d'une étude similaire.

## **REFERENCES**

## References

- [1] T. Tsakalakos: Phase transformations in solids, Article: electronic structure and stability of vacancy – ordered compounds of transition metal Carbides and Nitrides, Symposium **June 1983**.
- [2] N. Terao, B. Sasmal : Nouveau mode de précipitation du Carbure de type  $M_{23}C_6$  dans un acier inoxydable austénitique contenant du Niobium, C.R.Acad. Sc. Paris, t.287, **1978**.
- [3] P. Regreny: Fabrication et étude des propriétés physiques des Carbures de Silicium, de Molybdène et de Fer utilisés en catalyse ; Thèse de Magister – matériaux, **Juin 1991**.
- [4] C. Janot, M. Gerl, J. Grilhe, J.Caisso : Propriétés Electroniques des métaux et des alliages, Editions Masson et Cie, **1973**.
- [5] C. S. Nichols: Structure and bonding in condensed matter, Editions Cambridge university press, **1995**.
- [6] A. Roos, B. Milet : Précis de Métallurgie appliquée, 3<sup>ème</sup> Edition, Editions Techniques et documentation- Lavoisier, **1982**.
- [7] B. Chalmers : Structure et propriété des solides, Editions Masson, **1987**.
- [8] A. Trinquier : La liaison chimique, le solide cristallisé, chimie minérale, Editions Ellipses, **1989**.
- [9] O. Kennard et Cie : Molecular structures and dimensions, interatomic distances, organic and organometallic, cristal structures, Editions N.V.A.O. Sthock's, Utrecht, **1972**.
- [10] M. Van Meersche, J. Fenneaut-Dupont: Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, 3<sup>ème</sup> Edition, Editions Peeters, **1984**.
- [11] A. Gersher: Liaisons intermoléculaires, Inter éditions /CNRS, **1995**.

- [12] G. Pomey : Etude des alliages, M 1.I, Editions techniques de l'ingénieur, **1996**.
- [13] P. Papon, J. Le Blond : Thermodynamique des états de la matière, Editions Hermann, **1990**.
- [14] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli : Introduction à la science des matériaux, traité de matériaux, presses polytechniques Romandes, **1989**.
- [15] H. De Leiris : Métaux et Alliages, Tome 2, Editions Masson et Cie, **1971**.
- [16] R. J. Borg and G.J.Dienes: The physical chemistry of solids, Editions Academic press, Inc, **1992**.
- [17] M. F. Ashby, D.R.H Jones : Matériaux, Tome II, Editions Dunod, **1991**.
- [18] P. Champion, L. Guillet, P. Poupeau : Diagramme de phases des matériaux cristallins, Editions Masson, **1981**.
- [19] D. V. Ragone: Thermodynamics of materials, volume 1, Editions Wiley and Sons, **1995**.
- [20] J. C. Anderson, K. D. Leaver, R.D. Rawlings, J. M. Alexander: Materials science, Fourth edition, Editions Chapman et Hall, **1991**.
- [21] J. Philibert et Cie : Métallurgie du minerai au matériau, Editions Masson, **1998**.
- [22] G. Berger : La dilatométrie différentielle appliquée à l'étude des aciers, Editions Dunod, **1965**.
- [23] R. Perrin, J.P Schareff : Chimie industrielle, Editions Masson, **1993**.
- [24] G. Pomey : Propriétés des alliages, M 2.II, Editions techniques de l'ingénieur, **1996**.
- [25] I. Lakhtine: Métallographie et traitements thermiques des métaux, Editions Mir, **1978**.

- [26] P. Magnin : Solidification compétitive stable / métastable des alliages Fe-C-X eutectiques, EPFL, Lausanne, **1985**.
- [27] A. Leontiev : Théorie des échanges de chaleur et de masse, Editions Mir, **1985**..
- [28] A. Roula, I. Moussaoui, A. Kechacha : Caractérisation non dimensionnelle des alliages, VI<sup>ème</sup> Journées Maghrébines sur les sciences des matériaux, ANNABA, 9-11 novembre **1998**.
- [29] J. K. Burdett: Chemical Bonding in Solids, New York: Oxford University Press, **1995**.
- [30] M. Perez, A. Deschamps : Mater. Sci. and Eng. A 360 (**2003**) 214.
- [31] A. A. Guimaraes, P. R. Mei: J. Mater. Process. Techn. 155-156 (**2004**) 1681.
- [32] O. Filip, R. Hermann, L. Schultz: Mater. Sci. and Eng. A, 375-377 (**2004**) 1044.
- [33] F.G. Caballero, A. Garcia-Junceda, C. Capdevila, C. Garcia De Andres ARCIA : Scr. Materialia 52 (**2005**) 501.
- [34] A. Zaoui, S. Kacimi, B. Bouhafs, A. Roula : Physica B: Cond. Matter, 358 (**2005**) 63.
- [35] N. Jouanny : Cinétiques de précipitation hétérogène du NbC dans le fer- $\alpha$ , Ph D thèse. Paris, **2006**.
- [36] M. F. Ancey-Moret, Y. Deniel : Variation avec la température de l'enthalpie libre de formation de certains carbures, mém. sci. rev. , mét. 70, n°4, **1973**.
- [37] F. Albert Cotton, G. Wilkinson: Advanced inorganic chemistry, Editions Interscience Publishers, **1962**.
- [38] O. Kubaschewsky, E. L. Evans, and C. B. Alcock: Metallurgical thermo chemistry, fourth Edition, Editions Pergamon Press, **1967**.
- [39] J. Zarzicky : Le verre et l'état vitreux, Editions Masson, **1982**.

- [40] A. P. Gouliaev: Metallography of steels and cast irons, Mir Ed., Moscow, **1980**
- [41] David L. Ride: Handbook of chemistry and physics, 78<sup>th</sup> Edition, CRC Press, **1997-1998**.
- [42] Collection Metals handbook, volume 8: Metallography, structures and phase diagrams, 8<sup>th</sup> Edition, Am. Society for metals, U.S.A, **1973**, p 236-238
- [43] P. MAX HANSEN: Constitution of binary alloys, Metallurgical and Metallurgical engineering serie, Editions Mc Graw-Hill, **1958**.
- [44] G. POMEY : Traitements thermiques, M 4, Editions techniques de l'ingénieur, **1996**.
- [45] J. CHIPMAN: Thermodynamics of liquid Fe-C solutions, Metallurgical trans. 1. **1970**.
- [46] O. KNACKE, O. KUBASCHEWSKY, K. HESSELMAN: Thermo chemical properties of inorganic substances, Tome I and II, springer-verlag, **1991**.
- [47] L. B. PANKRATZ, J. M. STUVE, N. A. GOCKEN: Thermodynamic data for mineral technology, Bulletin 677, United States Department of the interior, **1984**.
- [48] Edmund K. Storms: The refractory carbides, volume 2, Academic Press, **1967**.
- [49] Louis E. Toth: Transition metal carbides and nitrides, volume 7, Academic Press, **1971**.
- [50] M. W. Chase, C. A. Davies and co.: Thermo chemical tables JANAF, Journal of physics and chemical. Ref. Data, vol 14, **1985**.
- [51] I. Barin, F. Sauert and co.: Thermo chemical data of pur substances, VCH **1989**.
- [52] C. W. Wegst, Stahschlüssel: Ed. Verlag-Marbach, Munich, **1998**.
- [53] D. R. Lide: Handbook of chemistry and physics, 76th Ed., CRC Press, New York, **1995**.

- [54] A. Roula, G. A. Kosnikov, I. Moussaoui and B. Bouhafs: Theoretical considerations on some transition metals (TMs) carbides/nitrides in Fe-C alloys; Edited Proceedings of the Intern. Conf. on Recent Advances in Metal Forming Theory and Processing, St. Petersburg-Russia, 147-161, **2005**.
- [55] A. Roula, I. Moussaoui & all: Ranking the carbidizing ability of some transition metals in Fe-C alloys; Journal of Pure and Applied Sciences; ISSN: 1811-1645, V. 4, N°1, pp. 1-17 University of Sharjah; UAE; **2007**.
- [56] B. B. Gouliaev: Alloys synthesis, Metallurgia Ed., Moscow, **1984**.
- [57] W. Hume-Rothery and H. M. Powell, *Z. Krist.*, 91 (**1935**) 23.
- [58] W. Hume-Rothery, *Atomic Theory for Students of Metallurgy*, The Institute of Metals, London, **1969** (fifth reprint). [59] W. Hume-Rothery, R. W. Smallman and C. W. Haworth, *The Structure of Metals and Alloys*, , The Institute of Metals, London, **1969**.
- [60] W. B. Lee, S. G. Hong, C. G. Park and S. H. Park: Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-rolled High-Strength, Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo; Metal. Mater. Trans. A, 33A (**2002**) 1689.
- [61] I. M. Moustafa, M. A. Moustafa, A. A. Nofal: Carbide formation mechanism during solidification and annealing of 17% Cr-ferritic steel, Materials Letters, Volume 42, Issue 6, **March 2000**, Pages 371-379.
- [62] P. Michaud, D. Delagnes, P. Lamesle, M.H. Mathon, C. Levillant: The effect of the addition of alloying elements on carbide precipitation and mechanical properties in 5% chromium martensitic steels Acta Materialia, Volume 55, Issue 14, **August 2007**, Pages 4877-4889.
- [63] F. Ernst, Y. Cao, G.M. Michal and A.H. Heuer: Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature ; Acta Materialia , Volume 55, Issue 6, **April 2007**, Pages 1895-1906
- [64] Haohuai Liu, Jun Wang and all: Influence of secondary carbide precipitation and transformation on abrasion resistance of a 3Cr15Mo1V1.5 white iron; Journal of Uni.of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material; Volume 14, Issue 3, **June 2007**, Pages 231-235.

# ANNEXES



**Tableau I.1 : Données cristallographiques de certains éléments chimiques**

Eléments	Températ (°C)	Variété allotropique	Système cristallin	Structure type	Groupe spatial	Paramètres réticulaires (Å)				Nbre de premiers voisins	Nbre Atomes par maille	Distance interation Å°
						a	b	c				
C	25	α	H.C	A 9	$p \frac{63}{m} mc$	2,456	-	6,696	2,726	3	4	1,418
Ti	25 >882	α	H.C	Mg (A3)	$p \frac{63}{m} mc$	2,9506	-	4,6835	1,5873	6	2	2,8963
		β	C.C	W (A2)	Im3m	3,3065	-	-	-	+6 8	2	2,9511 2,880
V	25	-	C.C	W (A2)	Im3m	3,0240	-	-	-	8	2	2,6218
Cr	25	-	C.C	TypeW(A2)	Im3m	2,8839	-	-	-	8	2	2,4975
Mn	25	α	C.C	(A12)	$I \bar{4} 3m$	8,9126	-	-	-	-	58	-
	>710	β	C simple	(A13)	P 4,32	6,3152	-	-	-	-	20	-
	>1079	γ	quadratiq.centré	In (A6)	$I \frac{4}{m} mm$	2,6720	-	3,5500	1,329	8 et 4	2	2,592 et 2,672
Fe	25°	α	C.C	W (A2)	Im3m	2,8665	-	-	-	8	2	2,4824
	>912	γ	C.F.C	Cu (A1)	Fm3m	3,6467	-	-	-	12	4	2,5787
	>1394	δ	C.C	W (A2)	Im3m	2,9315	-	-	-	8	2	2,5394
Co	25	α	H.C	Mg (A3)	$p \frac{63}{m} mc$	2,5071	-	4,0686	1,6228	6 et 6	2	2,497 et 2,507
	>422	β	C.F.C	Cu (A1)	Fm3m	3,5447	-	-	-	12	4	2,5065
Ni	25	-	C.F.C	Cu (A1)	Fm3m	3,5240	-	-	-	12	4	2,4917
Zr	25	α	H.C	Mg (A3)	$p \frac{63}{m} mc$	3,2316	-	5,1475	1,5929	6 et 6	2	3,178 et 3,232
	>863	β	C.C	W (A2)	Im3m	3,6090	-	-	-	8	2	3,1317
Nb	25	-	C.C	W (A2)	Im3m	3,3004	-	-	-	8	2	2,8636
Mo	25	-	C.C	W (A2)	Im3m	3,1470	-	-	-	8	2	2,7256
Hf	25	α	H.C	Mg (A3)	$p \frac{63}{m} mc$	3,1967	-	5,0578	1,5822	6 et 6	2	3,1308 et 3,1967
	>1995	β	C.C	W (A2)	Im3m	3,6100	-	-	-	8	2	-
Ta	25	-	C.C	W (A2)	Im3m	3,3058	-	-	-	8	2	2,8629
W	25	-	C.C	W (A2)	Im3m	3,1648	-	-	-	8	2	2,7408

**Tableau I.2 : Caractéristiques de certains métaux et du Carbone**

Eléments	C	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
Z (1)	6	22	23	24	25	26	27	28	40	41	42	72	73	74
Config. electr couche externe	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	5s <sup>1</sup> 4d <sup>4</sup>	5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>3</sup>	6s <sup>2</sup> 5d <sup>4</sup>
valence (1)	4	4	3	3	3	3	3	2	4	3	2	4	5	2
Electronegativité. $\chi$ (1)	2,55	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,33	1,60	2,16	1,3	1,5	1,7
Volume atomique (cm <sup>3</sup> /mol)	4,58	10,64	8,78	7,23	1,39	7,1	6,7	6,59	14,1	10,87	9,4	13,6	10,90	9,53
Rayon atomique (A°)	0,91	2,00	1,92	1,85	1,79	1,72	1,67	1,62	2,16	2,08	2,01	2,16	2,09	2,02
Rayon ionique (A°)	0,15	0,68	0,59	0,52	0,46	0,64	0,63	0,72	0,80	0,70	0,62	0,81	0,73	0,68
Masse Atomique	12,011	47,900	50,942	51,996	54,938	55,847	58,933	58,700	91,220	92,906	95,940	178,490	180,948	183,850
Densité (g/cm <sup>3</sup> )300k	2,62	4,50	5,80	7,19	7,43	7,86	8,90	8,90	6,49	8,55	10,2	13,1	16,6	19,3
T <sub>f</sub> (k)	4100	1943	2175	2133	1517	1809	1768	1726	2125	2740	2890	2500	3287	3680
C <sub>p</sub> (J.g <sup>-1</sup> . k)300k	0,71	0,52	0,49	0,45	0,48	0,44	0,42	0,44	0,27	0,26	0,25	0,14	0,14	0,13
$\Delta H$ fusion (KJ.mol <sup>-1</sup> )	-	15,45	20,90	16,90	12,05	13,80	16,19	17,47	16,90	26,40	32,00	24,06	31,60	35,40
E <sub>i1</sub> (ev)	11,260	6,828	6,746	6,767	7,434	7,902	7,881	7,640	6,634	6,759	7,092	6,825	7,550	7,864

## Résumé

Le comportement des métaux de transition les plus utilisés en sidérurgie est étudié selon plusieurs critères. Leur capacité à se dissoudre dans la solution solide et/ou à se combiner avec le fer ou se combiner entre eux est l'objet de ce travail. La simple appréciation de la force des liaisons M-C dans les carbures  $M_xC_y$  ne peut refléter, à elle seule, que la stabilité de l'édifice cristallin formé. Ce paramètre est insuffisant pour décrire cette compétition dans les aciers. Grâce à l'analyse mathématique non dimensionnelle, nous avons défini puis quantifié, à toute température, l'Aptitude Relative à la Carburisation **ARC** des métaux de transition dans les alliages Fe-C. Ce critère est non dimensionnel et tient compte de tous les aspects de la compétition à la formation de carbures et/ou de solutions solides et/ou ou de combinaisons intermétalliques pour chaque métal.

Ce modèle analytique est complété par un autre modèle quantitatif (applicable à toutes les combinaisons simples ou complexes dans les alliages Fe-C : nitrures, borures, carbonitrures. ...).

## Abstract

The behavior study of the most used transition metals in Fe-C alloys is done according to many criteria. Their ability to dissolve in the solid solution and/or to bond with Carbon or to bond between them is the purpose of this study. The unique evaluation of the energy bond value is not enough to describe this competition. It only may give an overview of the thermal stability of the crystal building of any carbide. Using the main rules of the non-dimensional analysis, we define and quantify the carbide forming ability, at any temperature value, of these metals in the Fe-C alloys. This criterion is non-dimensional and depends on the aptitude of any metal to dissolve or to bond.

Another quantitative model supplements this analytical model. It is applicable to any type of simple or complex combinations in the Fe-C alloys (nitrides, borides, and carbonitrides...).

## ملخص

تصنف المعادن الانتقالية (الأكثر استعمال في تكنولوجيا الفولاذ) حسب عدة معايير. موضوع البحث هو رفع هذا الفراغ من خلال دراسة كفاءتهم للانحلال في المحلول الصلب و/ أو الإتحاد مع الحديد أو ببعضهم البعض. تبين أن مجرد حساب قوة الرابطة بين M و C في  $M_xC_y$  غير معبرة على هذا الصراع و ليست إلا عبارة عن استقرار الهيكل البلوري المتكون. باستعمال وسائل و خصوصيات التحليل الرياضي الغير وحدوي استطعنا تعريف ثم تقييم، عند مختلف قيم درجات الحرارة، الكفاءة النسبية للمعادن الانتقالية لتكوين هذه المركبات الكيميائية  $M_xC_y$  في السبائك Fe-C.

هذا المعيار الجديد نسبي، لا وحدوي و أخذ بعين الاعتبار التنافس السائد لترسيب الكربيدات أول تكوين المركبات الكيميائية الأخرى. أكملنا الدراسة باقتراح نمط آخر لحساب كميات الكربيدات المترسبة. تطبيق هذا النمط يمكن دراسة المركبات الكيميائية الأخرى في السبائك Fe-C (نثريدات، بوريدات، كاربنثريدات ...).