

Chapitre 2 : Constitution et propriétés physiques des solutions diluées à base de fer liquide

2.1 Influence des éléments d'addition sur les propriétés des métaux liquides et solides

Les influences des éléments d'alliage susceptibles d'être introduits dans les aciers doivent être étudiées en fonction de divers paramètres [6]:

- Leur solubilité ;
- Leur action sur les structures d'équilibre ;
- Leur aptitude à former certains composés (nitrures, oxydes, sulfures et intermétalliques) ;
- Leur action sur les transformations hors équilibre.

2.1.1 Solubilité des éléments d'alliage

Sans être totalement déterminante, la solubilité d'un élément d'alliage dans le fer γ fournit une première information sur les quantités qui peuvent être incorporées dans un acier et solubilisées dans l'austénite. Bien entendu, au-delà de cette première estimation, il faut examiner les solubilités dans le fer α pour prévoir les tendances d'évolution au cours ou à la suite des transformations allotropiques et, par ailleurs, prendre en compte les composés qui peuvent se former et dont il est nécessaire de considérer la solubilité propre.

RAPPELLE « TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE » : c'est la transformation au chauffage ou au refroidissement d'une variété cristalline d'un métal ou alliage en une autre variété cristalline. On peut avoir aussi des changements de forme cristalline en phase solide. Un métal à une structure donnée à basse température, et une autre à haute température, c'est le cas du fer pur (Fe) :

- en dessous de 912°C il est Cubique Centré (Fer alpha ou ferrite)
- entre 912° et 1394° il est Cubique à Face Centrées (Fer gamma ou austénite)
- entre 1394° et la fusion (1538°) il est à nouveau Cubique Centré (Fer Delta)

Le Tableau 2-1 rassemble un certain nombre d'informations relatives à ces différents points.

2.1.2 Influence des éléments d'alliage sur les structures d'équilibre

A des teneurs limitées, les éléments d'alliage changent le tracé du diagramme d'équilibre Fe /C en modifiant tout d'abord les domaines respectifs d'existence des phases α et γ . C'est ainsi que l'on distingue les éléments alphagènes, gammagènes et carburigènes:

Tableau 2-1 : Informations relatives aux éléments d'alliage [6]

Élément	Solubilité (% en masse) dans le fer				Composés formés avec			
	γ		α		Fe	C	N	O
	max.	effet C	max.	à 20 °C				
Al	0,625		12	<	+		+	+
B	0,021	↘	0,002	≪	+	+	+	+
Co	tot		77	<				
Cr	12,7	↘	tot	<	+	+	+	+
Cu	9,5		2,1	≪				
Mn	tot		3			+		
Mo	2	↘	32	<	+	+		
Ni	tot		7	<	+			
P	0,3		2,55	<	+			
S	0,065		0,020	≪	+			+
Si	2	↘	13,5	<	+			+
Ti	0,72	↘	9	<	+	+	+	+
V	1 à 1,4	↘	tot	<	+	+	+	
W	4	↘	35,5	<	+	+		
↘ la solubilité de l'élément diminue en présence de carbone.								

- Les **éléments alphagènes** qui augmentent la surface du domaine dans lequel la phase α est stable et, de ce fait, diminuent la surface du domaine de stabilité de la phase γ comme l'illustre la Figure 2-1 en ce qui concerne le molybdène ; la liste des éléments alphagènes comprend presque tous les éléments habituels tels que **Si, Al, Cr, Mo, Ti, W** ;
- Les **éléments gammagènes** qui augmentent la surface du domaine d'existence dans lequel la phase γ est stable (Figure 2-2) ; la liste des éléments gammagènes est relativement courte : Ni, Mn et Cu (dont l'action est assez faible).
- Les **éléments carburigènes** : éléments qui ont pour le carbone une affinité plus grande que celle du fer : ce sont Mn, Cr, Mo, V, W, Nb, Ti. Il faut noter que ces éléments, à faibles teneurs, ont souvent tendance à participer à la formation de la cémentite en se substituant partiellement au fer, donnant ainsi des carbures répondant à la formule générale M_3C [6].

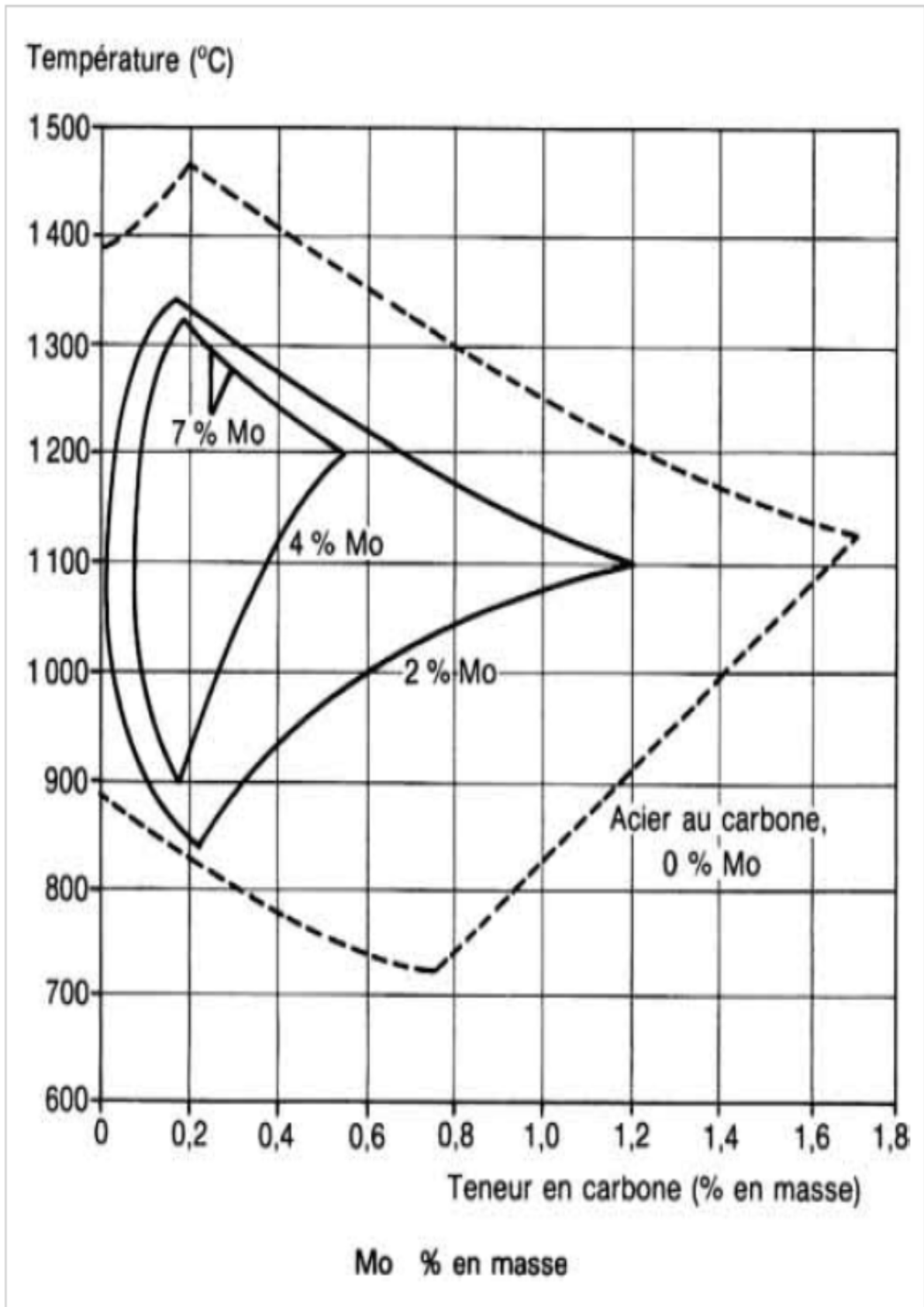


Figure 2-1 : Influence du molybdène sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase α dans le système fer-carbone-molybdène [6]

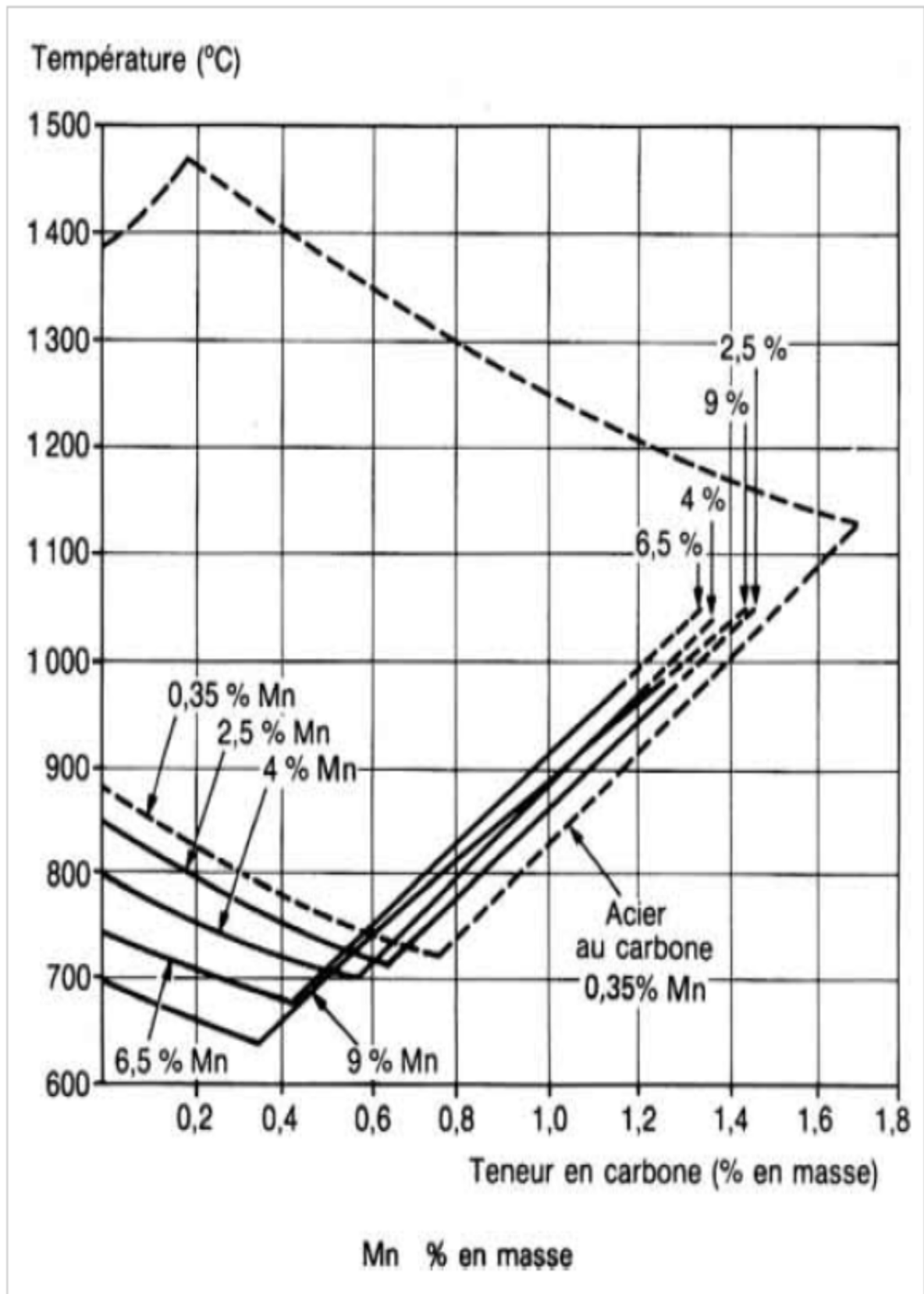


Figure 2-2 : Influence du manganèse sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase γ dans le système fer-carbone-manganèse [6]

2.1.3 Participation des éléments d'alliage à la formation de composés particuliers

On doit évoquer ici les éléments qui contribuent à la formation de composés tels que oxydes, sulfures, nitrures et intermétalliques.

- **Participation à la formation d'oxydes :**

L'oxygène est une impureté des aciers introduite au cours de l'élaboration. La désoxydation, qui a pour objet de l'éliminer, l'inclut dans des composés séparables du métal liquide (laitier). Les éléments d'addition (Mn, Si et Al) ont pour l'oxygène une affinité supérieure à celle du carbone et à celle de fer [6].

- **Participation à la formation de sulfures**

Le soufre est une impureté issue des matières premières. Sa présence peut provoquer la formation de sulfures ou d'oxysulfures de fer fusibles à relativement basses températures et susceptibles, de ce fait, d'engendrer des difficultés de mise en forme à chaud. L'aciériste élimine le plus possible de soufre lors de l'élaboration de l'acier et fixe les traces restantes à l'aide du manganèse, qui a pour cet élément une affinité plus grande que celle de fer et forme des sulfures non fusibles [6].

- **Participation à la formation de nitrures**

L'azote est généralement une impureté des aciers introduite lors de l'élaboration. La fixation de l'azote peut être aussi réalisée avec des éléments ayant pour lui une forte affinité tels que Ti, Nb [6].

- **Participation à la formation de composés intermétalliques**

Dans certains aciers très alliés il est possible de provoquer la précipitation de composés intermétalliques à base de fer tels FeTi, Fe₃Al, FeCr, Fe₂Mo ou formés à partir de deux éléments d'alliage tels Ni₃Al ou Ni₃Ti [6].

2.1.4 Influence des éléments d'alliage sur les transformations hors équilibre

Les conditions dans lesquelles la structure d'un acier se transforme au cours du retour à la température ambiante après un chauffage à haute température (passage à l'état austénitique avec mise en solution du carbone dans le fer γ) dépendent de la composition chimique de celui-ci. Ainsi, avec une pièce assez massive en acier hypoeutectoïde refroidie dans un milieu donné, on pourra parvenir, après retour à l'ambiante, à différentes situations [6]:

- Le métal est **totalemtent martensitique** : il est donc susceptible, après un judicieux revenu, de présenter ses performances les plus élevées ; il est dit *à haute trempabilité* (d'autant plus faible que la pièce est plus massive et le refroidissement moins énergétique) ;
- Le métal est **totalemtent ferrito-perlitique**.il est dit *à faible trempabilité* (d'autant plus faible que la pièce est de faible massivité et le refroidissement plus énergétique) ;
- Le métal est **martensitique (ou martensito-bainitique)** au voisinage de la peau et **ferrito-perlitique** à cœur: ses propriétés mécaniques sont alors très variables dans sa section ; il est dit *à trempabilité moyenne*.

La trempabilité d'un acier se définit donc en fonction des dimensions de la pièce et des conditions de refroidissement mais, elle dépend essentiellement de la composition chimique du métal ou plutôt de celle de l'austénite avant refroidissement.

Pratiquement, tous les éléments d'alliage introduits dans l'acier augmentent sa trempabilité à l'exception du cobalt qui la diminue. Mais leur action est modulée par leur éventuel caractère carburigène. En effet les éléments susceptibles de participer à la précipitation de carbures autres que M_3C modifient sensiblement les conditions de formation de la perlite alors qu'ils n'interviennent pas sur celles des bainites puisque celles-ci restent constituées de cémentite et de ferrite.

Les **éléments non carburigènes** retardent aussi bien la formation des structures ferrito-perlitiques que bainitiques ; leur efficacité peut être considérée comme : Forte pour Mn, moyenne pour Ni, faible pour Cu et Si.

Les **éléments carburigènes** ne retardent pas également la formation des structures ferrito-perlitiques et bainitiques :

Pour retarder la formation des structures ferrito-perlitiques, leur efficacité peut être considérée comme forte pour V (à faibles teneurs), Mo et Nb, et moyenne pour Cr et W. Pour retarder la formation des structures bainitiques, leur efficacité peut être considérée comme forte pour Cr, moyenne pour Mo, et faible pour Nb, V et W.

Par ailleurs, au cours du revenu des structures martensitiques et bainitiques, la présence d'éléments carburigènes induit une évolution particulière du durcissement : le durcissement dit « **secondaire** » (qui parfois ne se traduit que par un retard à l'adoucissement). À des températures supérieures à 500 °C, en effet, la cémentite, préalablement précipitée, disparaît

et les carbures des éléments carburigènes apparaissent plus fins et plus dispersés que Fe_3C et, de ce fait, plus durcissants [6].

Il faut noter qu'un élément non carburière, le silicium, agit sensiblement sur les processus du revenu de la martensite ; il retarde l'adoucissement en perturbant la formation de la cémentite (précipitation plus fine reportée à plus hautes températures).

2.1.5 Variation des propriétés physiques des métaux liquides et solides sous l'influence des éléments d'addition

S'ils sont présents en fortes proportions, les éléments d'alliage peuvent modifier les propriétés physiques des aciers. D'une manière générale on peut admettre les ordres de grandeur présentés dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Ordres de grandeur de diverses caractéristiques physiques selon les types de nuances [6]

Type d'acier	ρ (kg/dm ³)	E (N/mm ²)	ν	$\bar{\alpha}_\ell$ (K ⁻¹)	c_p [J/(kg · K)]	λ [W/(m · K)]	ρ ($\mu\Omega \cdot m$)
Non allié.....	7,85	210 000	0,30	12×10^{-6}	482	49	0,19
Faiblement allié.....	7,85	210 000	0,30	12×10^{-6}	482	43	0,25
Allié (< 5 %).....	7,85	210 000	0,30	12×10^{-6}	482	43	0,25
Chrome ≥ 10 %.....	7,70	207 000	0,14	10×10^{-6}	460	23	0,56
Austénitique.....	7,92	190 000	0,28	17×10^{-6}	482	15	0,72

ρ masse volumique à 20 °C	c_p capacité thermique massique moyenne de 0 à 100 °C
E module d'élasticité longitudinal	λ conductivité thermique à 20 °C
ν nombre de Poisson	ρ résistivité à 20 °C
$\bar{\alpha}_\ell$ coefficient de dilatation linéique moyen	

2.1.6 Influence des éléments d'alliage sur les propriétés chimiques des aciers

Nous n'évoquons ici, en matière de propriétés chimiques, que la résistance des aciers à l'agressivité chimique de leur environnement (corrosion). Dans ces conditions, il ne reste pratiquement à citer que le chrome qui est l'élément d'addition essentiel qui permet de conférer aux aciers un caractère d'inoxidabilité, c'est-à-dire une aptitude à s'auto protéger par formation d'une couche protectrice qui, après sa formation, arrête ou ralentit très fortement la progression de la corrosion. En corrosion aqueuse, cette couche dite *passive* a une composition très complexe qui dépend de celle de l'acier et de celle du milieu agressif ; elle contient généralement des ions hydroxydes, des cations des métaux oxydables contenus dans l'acier et des anions issus du milieu corrosif. En corrosion sèche à chaud, cette couche est essentiellement formée d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

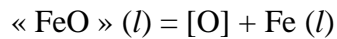
D'autres éléments peuvent, à des degrés moindres, augmenter la résistance des aciers aux agressions chimiques ; ce sont [6]:

- Le molybdène, le cuivre et le nickel en corrosion aqueuse ;
- Le silicium, l'aluminium et le nickel en milieux oxydants à chaud.

2.2 Influence de l'oxygène sur la structure et les propriétés du fer liquide

Les gaz dissous tels que N_2 , H_2 et O_2 ont une solubilité faible dans le fer liquide et les atomes N, H et O dissous suivent la loi de Henry. Les coefficients f_N , f_H et f_O sont égaux à l'unité dans tout l'intervalle de solubilité.

Dans le cas de l'oxygène, la solubilité de l'oxygène est limitée (saturation) par l'apparition d'une nouvelle phase liquide, l'oxyde « FeO ». On la calcule à l'aide de l'équilibre [7]:



Pour lequel la loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{a_{[O]} \cdot a_{Fe}}{a_{FeO}} = K \quad \text{Equ 1-1}$$

Prenant $a_{Fe} = 1$ pour le fer liquide, $a_{FeO} = 1$ pour l'oxyde liquide formé, et sachant que $a_{[O]} = [\% O]$, on obtient :

$$[\% O]_{\text{sat.}} = K \quad \text{Equ 1-2}$$

La meilleure équation, d'origine expérimentale, donnant K en fonction de la température est:

$$\text{Lg } K = \frac{6320}{T} + 2,72 \quad \text{Equ 1-3}$$

La Figure 2-3 représente la saturation en oxygène du fer liquide par l'oxyde liquide, en fonction de la température.

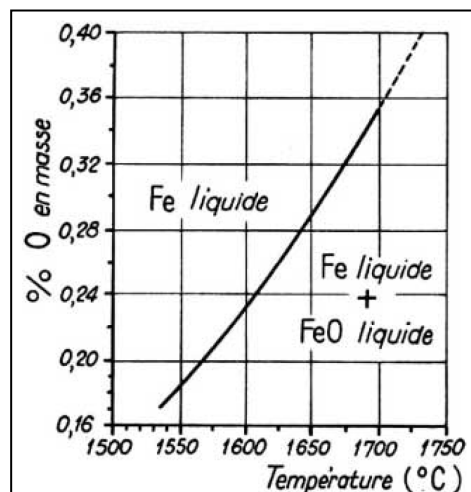


Figure 2-3 : Solubilité de l'oxygène dans le fer liquide à la saturation par apparition d'oxyde liquide FeO [7]

À basse température, les composés ioniques (oxydes, sulfures, ...) ont des formules fixées par les relations de valence. À haute température, à l'état encore solide pour certains, à l'état liquide pour la plupart, ils peuvent s'écarter de cette stoechiométrie. Le sidérurgiste est particulièrement concerné par le système fer-oxygène dont la Figure 2-4 représente le diagramme de phases, complété par des lignes d'égale pression partielle d'oxygène [7].

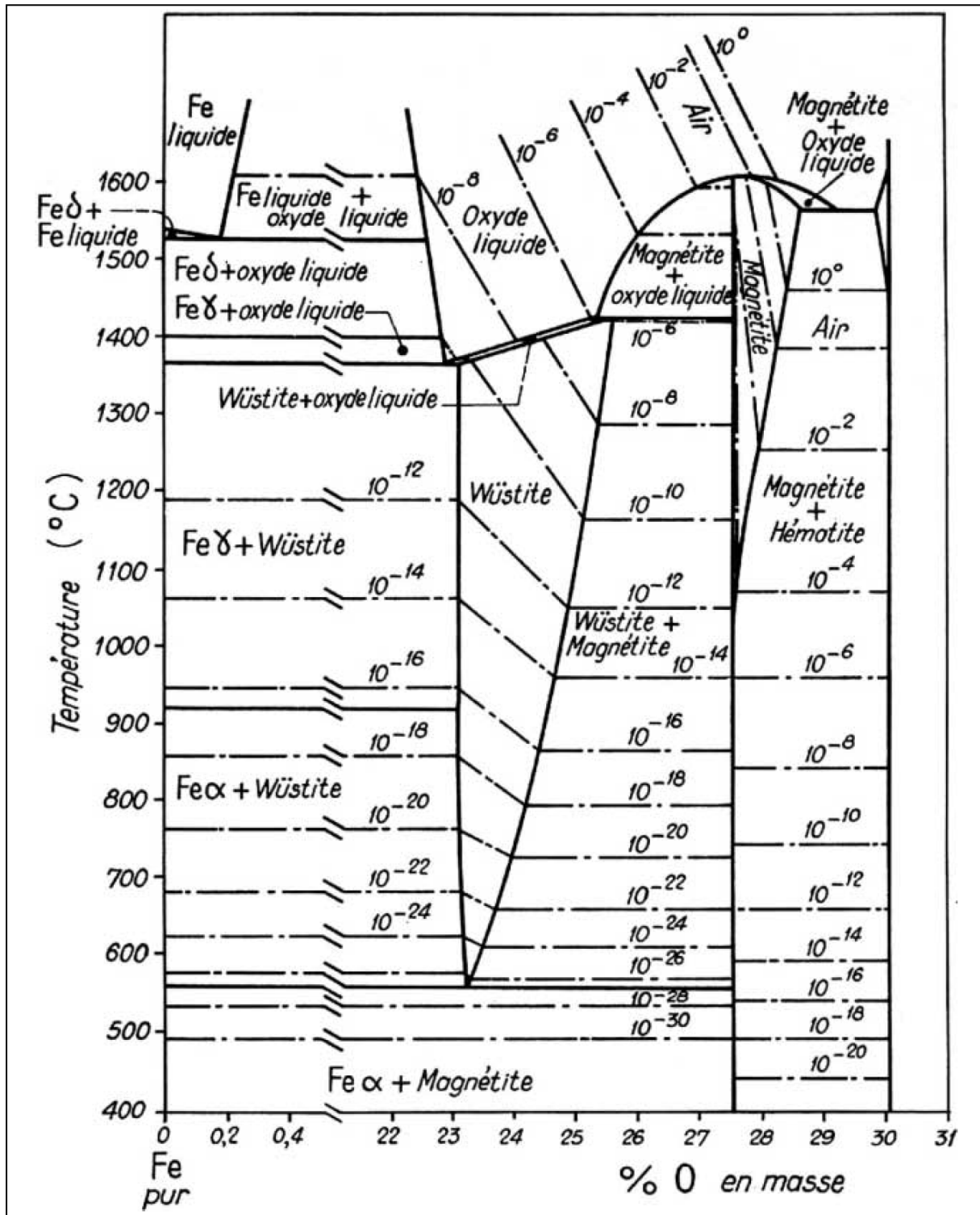


Figure 2-4 : Système fer-oxygène, diagramme de phases et isobares d'oxygène [7]

2.3 Les alliages Fer – C

2.3.1 Introduction générale

Dans le domaine de la métallurgie secondaire, la compréhension du comportement du fer liquide et de ses solutions diluées (alliages contenant de faibles teneurs en carbone et en éléments d'alliage) est essentielle pour le contrôle des procédés de raffinage, de décarburation et de solidification. Le système fer-carbone (Fe-C) constitue la base de la métallurgie des aciers. Même à faible teneur en carbone, la présence de cet élément influence considérablement les propriétés physiques, thermodynamiques et structurales du métal liquide.

2.3.2 Structure et nature du fer liquide

Le fer liquide est un métal de transition présentant une structure désordonnée, où les atomes oscillent autour de positions instantanées. La structure est souvent décrite par une distribution radiale typique d'un liquide métallique, avec une coordination moyenne de 12 à 14. Lors de la fusion ($T_m \approx 1538\text{ °C}$), le fer perd sa cohésion cristalline mais conserve une densité électronique métallique élevée. Les orbitales d restent partiellement occupées, expliquant la forte conductivité et la sensibilité du fer liquide aux éléments d'alliage.

2.3.3 Solubilité et interactions dans les solutions Fe-C diluées

Le carbone se dissout dans le fer liquide principalement sous forme atomique. Cette dissolution obéit à la loi de Henry :

$$a_c = f_c \cdot [C]$$

où a_c est l'activité du carbone, f_c le coefficient d'activité et $[C]$ la concentration massique ou molaire. L'interaction Fe-C est endothermique : la solubilité du carbone augmente avec la température. Le carbone a tendance à se concentrer à l'interface Fe-gaz, influençant la réactivité du bain avec les gaz (O_2 , CO , CO_2).

2.3.4 Propriétés physiques du fer liquide et des alliages Fe–C

Les propriétés physiques du fer liquide varient selon la teneur en carbone :

- Densité (ρ) : $6.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, diminue avec [C]
- Viscosité (η) : $\sim 6 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, légère diminution avec [C]
- Tension superficielle (σ) : $1.9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, diminue avec [C]
- Conductivité électrique (σ_e) : $6 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, diminue avec [C]
- Capacité calorifique (C_p) : $\sim 0.82 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, augmente légèrement avec [C]

2.3.5 Diagramme d'équilibre Fe–C et comportement à haute température

Le diagramme Fe–C montre un large domaine liquide au-dessus de $1493 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour des solutions diluées, on se situe dans la zone de fer γ (austénite) \rightarrow fer liquide. La solubilité du carbone augmente de $\sim 0,1 \text{ \%}$ à $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $\sim 2 \text{ \%}$ à $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette évolution conditionne la formation de la phase austénitique et influence la microstructure finale des aciers (grains, ségrégation, carbures).

2.3.6 Implications métallurgiques

En métallurgie secondaire, la maîtrise de la teneur en carbone dans le fer liquide est cruciale. La décarburation par injection d'oxygène ou bullage Ar–O₂ dépend de la solubilité du carbone. La réaction d'équilibre $[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO(g)}$ est gouvernée par les coefficients d'activité. Les propriétés physiques (viscosité, tension superficielle, densité) influencent la dynamique du bain, la montée des bulles de gaz et la séparation des inclusions non métalliques.

2.3.7 Conclusion

Les solutions diluées à base de fer liquide, notamment les alliages Fe–C, sont fondamentales en métallurgie secondaire. La compréhension de leur constitution atomique, de leurs

propriétés thermodynamiques et physiques permet d'optimiser les procédés de raffinage et d'améliorer la qualité métallurgique des aciers. Le système Fe–C liquide demeure ainsi le socle scientifique de la métallurgie moderne.

2.4 Les alliages Fe –Cr

2.4.1 Nature de l'alliage Fe–Cr

Le chrome (Cr) est, comme le fer, un métal de transition présentant la configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$. Lorsqu'il se dissout dans le fer liquide, il forme une solution métallique homogène et totalement miscible à haute température. Les interactions Fe–Cr sont exothermiques, ce qui signifie que la dissolution du chrome stabilise légèrement la phase liquide.

2.4.2 Structure atomique et orbitales d

Les deux métaux possèdent des orbitales d partiellement occupées, permettant une délocalisation électronique efficace et une liaison métallique commune très forte. Le chrome tend à renforcer la cohésion électronique du réseau métallique, augmentant la densité électronique et la rigidité de la structure liquide. Contrairement au carbone, le chrome resserre la structure du fer liquide.

2.4.3 Effet du chrome sur les propriétés physiques du fer liquide

Les principales propriétés physiques du fer liquide varient avec la teneur en chrome selon le tableau suivant :

- Densité (ρ) : augmente légèrement avec [Cr], car le Cr renforce la cohésion métallique.
- Viscosité (η) : augmente légèrement avec [Cr], les liaisons Fe–Cr limitant la mobilité atomique.
- Tension superficielle (σ) : augmente avec [Cr], le chrome accroît l'énergie de surface.

- Conductivité électrique (σ_e) : diminue légèrement, le Cr introduisant une diffusion électronique.

- Capacité calorifique (C_p) : reste approximativement constante.

2.4.4 Sensibilité du fer liquide au chrome

La tension superficielle est dite sensible avec [Cr], c'est-à-dire qu'elle augmente clairement avec l'ajout de chrome. Le chrome renforce la cohésion à l'interface, rendant la surface métallique plus stable. Ce phénomène explique en partie la résistance accrue à l'oxydation et à la corrosion observée dans les alliages Fe–Cr et les aciers inoxydables.

2.4.5 Conséquences métallurgiques

En métallurgie secondaire, le contrôle de la teneur en Cr est essentiel. L'augmentation de la viscosité et de la tension superficielle influence le brassage du bain et la remontée des bulles de gaz. Le chrome participe également aux réactions d'oxydation sélective, conduisant à la formation de Cr_2O_3 , un oxyde protecteur caractéristique des aciers inoxydables.

2.4.6 Comparaison Fe–C / Fe–Cr

Comparativement au carbone, qui diminue la cohésion métallique, le chrome a un effet inverse : il la renforce. Ainsi :

- Alliages Fe–C : $\rho \downarrow$, $\eta \downarrow$, $\sigma \downarrow$ (dissolution endothermique)

- Alliages Fe–Cr : $\rho \uparrow$, $\eta \uparrow$, $\sigma \uparrow$ (dissolution exothermique)

2.4.7 Conclusion

Le chrome confère au fer liquide une plus grande stabilité énergétique et une structure plus compacte. Contrairement au carbone, il augmente la densité, la viscosité et la tension superficielle. Ces effets expliquent la supériorité des alliages Fe–Cr dans la résistance à la corrosion et à l'oxydation, fondant ainsi les bases de la métallurgie des aciers inoxydables.

2.5 Les alliages Fe – Ni

2.5.1 Nature de l'alliage Fe–Ni

Le nickel (Ni) est un métal de transition du même groupe que le fer, présentant une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) à température ambiante, tandis que le fer est cubique centrée (CC) à basse température. À haute température, le Ni se dissout complètement dans le Fe, formant une solution liquide homogène et totalement miscible. En métallurgie secondaire, les alliages Fe–Ni servent de base aux aciers spéciaux et aux superalliages résistants à la corrosion et aux hautes températures.

2.5.2 Structure atomique et rôle des orbitales d

Le Ni possède des orbitales d partiellement remplies (configuration [Ar] 3d⁸ 4s²), très similaires à celles du Fe. Cette proximité électronique favorise la formation de liaisons métalliques cohésives et une délocalisation efficace des électrons. Le résultat est une forte stabilité structurelle, une bonne conductivité électrique et thermique, et une faible diffusion atomique même dans la phase liquide.

2.5.3 Effet du Ni sur les propriétés physiques du fer liquide

Les principales propriétés physiques du fer liquide varient légèrement avec la teneur en Ni :

- Densité (ρ) : augmente légèrement, car Ni est plus dense et renforce la cohésion métallique.
- Viscosité (η) : reste quasi constante ou augmente faiblement, la mobilité atomique étant peu perturbée.
- Tension superficielle (σ) : augmente modérément, Ni accroissant l'énergie de surface.
- Conductivité électrique (σ_e) : stable ou légèrement supérieure grâce à la délocalisation des électrons d.
- Température de fusion : légèrement plus élevée, Ni stabilisant la phase liquide.

2.5.4 Sensibilité du fer liquide au nickel

Le fer liquide est sensible à l'ajout de Ni dans le sens où la cohésion électronique augmente, la mobilité atomique diminue et la ségrégation lors de la solidification est réduite. Le nickel a donc un effet de stabilisation plutôt que de perturbation.

2.5.5 Conséquences métallurgiques

En métallurgie secondaire, le Ni améliore la stabilité thermique du bain, facilite le contrôle de la solidification et augmente la résistance mécanique et la ductilité à haute température. La viscosité modérée du bain Fe–Ni favorise un brassage efficace, améliorant l'homogénéisation chimique et thermique. De plus, le Ni réduit la tendance à l'oxydation en formant des oxydes stables.

2.5.6 Comparaison Fe–C / Fe–Cr / Fe–Ni

Comparaison synthétique des effets des éléments d'alliage sur les propriétés physiques du fer liquide :

- Fe–C : cohésion ↓, ρ ↓, η ↓, σ ↓ (dissolution endothermique, effet perturbateur)
- Fe–Cr : cohésion ↑↑, ρ ↑, η ↑, σ ↑ (dissolution exothermique, effet renforçant)
- Fe–Ni : cohésion ↑, ρ ↑, $\eta \approx$, σ ↑ (dissolution légèrement exothermique, effet stabilisant)

2.5.7 Conclusion

L'alliage Fe–Ni liquide présente une forte stabilité et une grande cohésion électronique grâce à la similitude des orbitales d et des structures cristallines des deux métaux. Le Ni n'altère pas la fluidité du fer liquide, mais renforce sa densité, sa stabilité énergétique et sa résistance à l'oxydation. Ce comportement explique l'importance du système Fe–Ni dans les aciers spéciaux et les superalliages utilisés en aéronautique, nucléaire et électronique de précision.