

CHAPITRE III : ELABORATION DES MATERIAUX NON ORGANIQUES

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Dans ce chapitre nous aborderons l'élaboration de l'ensemble des matériaux, sauf celle des polymères qui fera l'objet du chapitre suivant. Après un rappel de quelques éléments historiques utiles, nous décrirons quelques procédés de mise en œuvre des matériaux. Dans un deuxième temps, on abordera d'un point de vue quantitatif deux « piliers » de l'élaboration, mais aussi des transformations en phase solide (et donc de l'obtention des microstructures) : la thermodynamique et la cinétique appliquées aux matériaux, qui feront également l'objet d'une séance de travaux dirigés (double chapitre V-VI).

1 QUELQUES GRANDES LIGNES DE L'HISTOIRE DES MATERIAUX

Les quelques dates rappelées ci-dessous montrent que l'évolution des techniques est étroitement liée à la découverte et à la production de masse de nouveaux matériaux : le rail de chemin de fer est produit en masse par le convertisseur Bessemer, les circuits intégrés font appel aux monocristaux, le béton que nous connaissons aujourd'hui n'existerait pas sans le ciment Portland, etc. Toutes les familles de matériaux sont concernées par une concurrence de plus en plus vive (qu'on pense à la concurrence entre béton, bois, verre et métal dans le bâtiment) et une diversification croissante (il existe à ce jour plus de 3000 nuances d'aciers, dont la moitié n'existait pas il y a cinq ans).

-8000	Briques en boue et argile ; apparition de la poterie : vaisselle en céramique (Proche-Orient)
-8000	Martelage du cuivre natif en Asie : débuts de la métallurgie
-5000	Mortier pour joints de briques en bitume ; travail de la laine (textile)
-4000	Bronze fondu (Orient) (vers -3500 en Egypte et -1800 en Europe)
-3500	Premières utilisations du plomb (conduites)
-3000	Objets en verre (-2500 : perfectionnement par les Egyptiens)
-2500	Débuts de la sidérurgie (Orient) (>1100°C)
-1700	Première apparition de l'acier (Hittites)
-1000	Mortier de chaux et chaux hydraulique
-300	Aciers dits « de Damas » obtenus par fusion
-250	Parchemin (Pergame)
-100	Papier (Chine) ; soufflage du verre (Phéniciens) ; béton (Romains)
5 ^e s.	Transformation du fer en acier (Celts)
7 ^e s.	Premières porcelaines en Chine (cuisson : 1200 à 1300°C)
14 ^e s.	Haut-fourneau et première fonte liquide
15 ^e s.	« Cristallo » : verre très transparent (Venise)
1590	Verre flint au plomb, pour optique (microscopes, télescopes)
18 ^e s.	Premières porcelaines dures en Europe (gisements de kaolin)
1709	Première coulée de fonte au coke (Darby)
1738	Production du zinc métallique par distillation
1784	Four de puddlage (Cort) : décarburation de la fonte par brassage
1824	Ciment Portland (J. Aspin)
1839	Vulcanisation du caoutchouc (C. Goodyear)
1848	Béton armé (première poutre en 1867 par Monier)
1855	Conversion de la fonte en acier par procédé Bessemer : production en masse de l'acier
1856	Premier colorant de synthèse : l'aniline (Perkin)
1870	Première matière plastique artificielle : le celluloid (Hyatt)
1883	Première cellule solaire au sélénium (C. Fritts)
1886	Commercialisation de l'aluminium par le procédé Héroult/Hall
1899	Première matière plastique de synthèse : la galalithe (W. Krische et A. Spitteler)
1905	Aciers inoxydables : début de la production industrielle et de la classification
1909	Métallurgie des poudres
1909	Bakélite : premier thermodurcissable de synthèse (L. Baekeland)
1911	Découverte de la supraconductivité dans le mercure à 4K (H.K. Onnes)
1916	Monocristaux de métaux (J. Czochralski)
1924	Pyrex (Corning)
1927	Plexiglas (O. Röhm)

1929	Béton précontraint
1931	Caoutchouc synthétique (néoprène) (J. Nieuwland)
1937	Nylon (W. Carothers) et PVC
1947	Fonte à graphite sphéroïdal
1947	Invention du transistor au germanium (Bell : J. Bardeen, W.H. Brattain, W.B. Shockley)
1947	Céramiques piézoélectriques : aiguilles de phonographe en titanate de baryum
v. 1950	Multiplication des polymères synthétiques, composites
1951	La microscopie à champ ionique montre des atomes pour la première fois
1952	Verre flotté (Pilkington) : production de vitrages en continu
1953	Polyéthylène à haute densité (catalyse Ziegler)
1954	Première vitrocéramique (découverte accidentelle, Stookey)
1958	Premier circuit intégré (Texas instruments : J.S. Kilby)
v. 1960	Début des fibres optiques
1968	Affichage par cristaux liquides (RCA)
v. 1980	Béton hautes performances (exemple : ponts à très grande portée)
1985	Fullerènes (C ₆₀)
1991	Nanostructures
2000	Béton ultra-hautes performances

2 MISE EN ŒUVRE DES MATERIAUX

On cherche à obtenir la bonne composition chimique (d'une manière homogène) et la bonne forme de la pièce : parfois dans un ordre (métallurgie primaire, secondaire, mise en forme), parfois dans l'autre (frittage de poudres céramiques ou métalliques), parfois les deux en même temps (coulée et prise des bétons, obtention de SiC par frittage réactif, métallurgie in situ des composites et des matériaux renforcés par dispersion d'oxydes (ODS)...). Dans ce chapitre nous traiterons des matériaux inorganiques (métaux, alliages métalliques et céramiques), tandis que le chapitre suivant traitera des matériaux organiques : polymères et élastomères.

2.1 PRODUCTION ET MISE EN ŒUVRE DES CERAMIQUES

Nous distinguerons brièvement quatre grandes familles de céramiques, allant des matériaux de grande diffusion, de très loin les plus utilisés, vers les matériaux les plus « pointus », à forte valeur ajoutée.

2.1.1 Briques et terres cuites

Les matériaux pour briques, poteries, etc. contiennent trois principaux constituants :

- Une argile (par exemple la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$), qui permet la mise en forme ;
- Un flux (généralement un feldspath), qui apporte les éléments sodium ou potassium et fluor nécessaires à la cuisson ;
- Une charge (sable de quartz, ou « chamotte »), qui sert à limiter le retrait après cuisson.

L'obtention de matériaux à base de terres cuites (pour briques, tuiles, vaisselle, etc.) est relativement peu chère, du fait que l'argile humide est hydroplastique : l'eau s'infiltré entre les feuillets d'argile (dont les faces sont chargées électriquement) et lubrifie ainsi le mouvement des feuillets les uns par rapport aux autres, et donc la déformation irréversible de la matière. On peut utiliser une technique de coulage en barbotine, où l'argile est coulée à l'état très fluide, le long des parois d'un moule poreux, puis l'excédent est vidé et on obtient, après séchage (l'eau part à travers le moule), une coque manipulable, par exemple une future assiette. On peut aussi utiliser les techniques de mise en forme des polymères (moulage, extrusion) ou le modelage (exemple : le tour du potier), avec une argile moins chargée en eau. Dans tous les cas, une fois séchée, la forme est manipulable et peut être placée dans un four pour la cuisson.

La cuisson, vers 1000 à 1200°C, est l'étape la plus délicate. Sous l'effet de la chaleur, une phase vitreuse se forme par réaction entre argile et flux (Na, K), elle fond et enrobe les autres constituants, assurant ainsi la cohésion de l'ensemble. Après refroidissement, du fait du retrait, ces matériaux contiennent des microfissures et des pores. Ces fissures sont colmatées en surface (et la pièce rendue étanche) par l'émaillage : une poudre de verre est appliquée sur la surface de la pièce, fondue aux alentours de 800°C et remplit les porosités et microfissures par capillarité. On peut aussi s'en servir à des fins décoratives.

2.1.2 Verres

Le verre est produit par une méthode assez proche de celle utilisée pour la plupart des matériaux métalliques : fusion des différents constituants, puis coulée et mise en forme par déformation ou moulage, ce qui permet des prix de production assez bas. Le verre est essentiellement composé de silice SiO_2 (Tableau 1) mais aussi de fondants, qui contiennent des éléments (Na, K) permettant d'abaisser le point de fusion, ainsi que de verre recyclé appelé calcin (typiquement 20% dans le verre plat, 50 à 90% dans le verre creux). Le prix des matières premières est essentiellement celui du fondant.

TABLEAU 1 : QUELQUES FAMILLES DE VERRES

Composition chimique typique

Type de verre	Composition typique (% en masse)							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	PbO	B_2O_3
Sodo-calcique	72,0	1,3	8,2	3,5	14,3	0,3		
Boro-silicaté	76,2	3,7	0,8		5,4	0,4		13,5
Verre au plomb	56-66	0,9-1,3			4,7-6,0	7,2-9,5	15,5-29,5	0,6
Fibres de verre E	54,5	14,5	15,9	4,4	0,5			10,0
Silice pure	100							

Usages typiques

Type de verre	Utilisation typique	Remarques
Sodo-calcique	Vitres, bouteilles	Bas prix, élaboration et mise en forme faciles
Boro-silicaté	Verrerie alimentaire	Faible dilatation thermique et chimique (Pyrex)
Verre au plomb	« Cristal » de table, optique	Autre dénomination : « verre flint »
Fibres de verre E	Renfort de composites	Ajout de 0,3% F_2
Silice pure	Fibres optiques, utilisation à haute T	Haut point de fusion

Un paramètre important est la viscosité du matériau au moment de la mise en forme (comparable, à procédé équivalent, à la viscosité des polymères, mais les températures sont beaucoup plus élevées !) : il faut pouvoir briser et reconstituer localement les liaisons du réseau amorphe (Figure 1) :

- Laminage (glaces), pressage à chaud : à viscosité assez élevée (vers 10^6 Pa.s)
- Flottation (vitres : coulées sur un bain d'étain fondu), soufflage (bouteilles, ampoules), fibrage : à viscosité faible (vers 10^3 Pa.s).

De tels procédés ne pourraient être mis en œuvre sur des métaux fondus, dont la viscosité est bien trop faible (de l'ordre de celle de l'eau : 10^{-4} Pa.s).

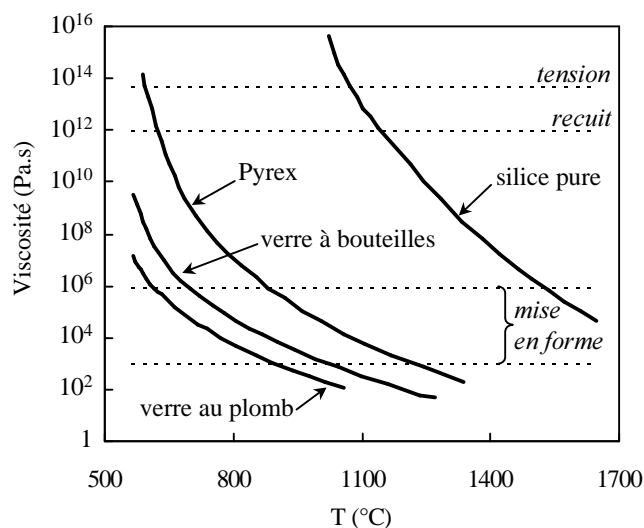


Figure 1 : Viscosité de différents verres et lien avec les étapes d'élaboration. D'après M.F. Ashby, D.R.H. Jones, Matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre, Dunod, Paris, 1991, p. 181

Une fois mise en forme, la pièce subit un recuit à une température où sa viscosité est suffisamment faible (vers 10^{12} Pa.s) pour relâcher les tensions internes en une quinzaine de minutes. On refroidit lentement la pièce jusqu'à une viscosité de 10^{15} Pa.s (température de tension), à partir de laquelle le refroidissement ne crée plus de tension interne (il peut donc être plus rapide). Ceci permet d'éviter les ruptures prématurées en service car le verre ne résiste pas à la propagation de fissure et il faut absolument éviter que sa surface se trouve en état de traction. Un traitement de surface complémentaire peut encore renforcer sa résistance, par exemple en remplaçant certains ions du réseau par d'autres plus « gros », créant ainsi des contraintes résiduelles de compression en surface (trempé chimique). On peut aussi refroidir rapidement la surface du verre (trempé thermique), qui se trouve ainsi en compression en fin de refroidissement. Ce verre trempé est utilisé pour certains vitrages automobiles ainsi que pour le bâtiment et le mobilier urbain car il se brise moins facilement et les morceaux obtenus ne sont pas tranchants (verre de sécurité). Un polissage peut apporter une brillance particulière (glaces).

2.1.3 Ciments et bétons

Avec le bois, les ciments et bétons sont, et de loin, les matériaux les plus employés en génie civil dans le monde. Le ciment est une fine poudre contenant de la chaux (CaO) avec, pour le ciment Portland (le plus utilisé), de l'argile ($2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$) ou, pour le ciment alumineux, de l'alumine Al_2O_3 . On abrège couramment la notation de la manière suivante : C pour CaO, A pour Al_2O_3 , S pour SiO_2 et H pour H_2O . Le ciment Portland est obtenu par séchage et cuisson d'un mélange de calcaire et d'argile dans un grand four rotatif. La réaction est la suivante :



Les globules d'oxydes obtenus (ou clinker) sont ensuite refroidis rapidement, puis broyés pour donner la poudre grise, très fine, que nous connaissons.

Une fois le ciment mélangé à de l'eau (idéalement, 0,38 fois la masse de ciment), une première réaction de prise se produit, en une quinzaine de minutes, à la surface des grains de ciment :



Une seconde réaction (durcissement hydraulique) se produit plus lentement (10 heures à plus de 100 jours) par formation dans la masse d'un gel de tomoborite $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ qui assure la cohésion de l'ensemble :



Ces réactions étaient déjà empiriquement utilisées par les Romains, qui transformaient du calcaire en chaux vers 600°C , à laquelle ils ajoutaient de l'eau et des cendres volcaniques (apport de silice). Le gel de tomoborite se formait à la surface des cendres volcaniques. Dans le ciment Portland, apparu vers 1824, la réaction se produit dans la masse et les propriétés mécaniques sont meilleures.

Les ciments alumineux (CA + un peu de C_2S et de C_3S) durcissent très vite par la réaction suivante :



Ceci dit, le composé C_3AH_6 (cf. prise du ciment Portland) est plus stable que CAH_{10} et sous l'effet de la chaleur et de l'humidité (en quelques semaines sous un climat tropical !), il se formera avec une forte contraction volumique qui produit des fissures catastrophiques pour la structure. Il est donc conseillé d'utiliser les ciments alumineux sous des climats froids et secs si on veut les faire durer des années !

Le béton est un composite constitué d'environ 40% (en volume) de pâte de ciment durcie et de 60% d'un mélange de sable (60%) et de gravier (40%), encore moins cher que le ciment et plus résistant. Le ciment assure la cohésion de l'ensemble mais les interfaces ciment-particules sont le point faible de ce matériau. Le pH très élevé (du fait de la chaux) permet de renforcer le béton par des tiges d'acier (béton armé, béton précontraint)... et en retour le béton protège l'acier de la corrosion. D'autres bétons, à ultra basse teneur en ciment (alumineux), tendent à remplacer les briques réfractaires en métallurgie, production d'énergie thermique et industrie chimique (craquage des hydrocarbures). Ils sont projetés sur les parois du réacteur et séchés. La haute température de fonctionnement du réacteur conduit à remplacer ensuite les liaisons hydrogène du béton par des liaisons céramiques beaucoup plus fortes. On a ainsi remplacé un ensemble de briques par un revêtement étanche et plus facile à mettre en œuvre.

La prise « lente » du béton fait que la résistance de ce matériau évolue avec le temps. Pour permettre le pilotage des chantiers, les propriétés mécaniques sont conventionnellement évaluées après 28 jours de prise mais elles n'ont pas atteint, alors, leur valeur définitive.

2.1.4 Céramiques techniques

Les céramiques techniques telles que l'alumine, la zircone, le carbure ou le nitrure de silicium, possèdent un point de fusion élevé (utile pour les faire travailler à haute température !), voire se décomposent avant de fondre, ce qui empêche leur mise en œuvre à l'état fondu ou même visqueux. Elles sont dures et fragiles, ce qui rend leur usinage dans la masse long et coûteux. Il a donc fallu trouver un autre moyen de mise en forme. On utilise le **frittage** (Figure 2) à partir de poudres très pures.

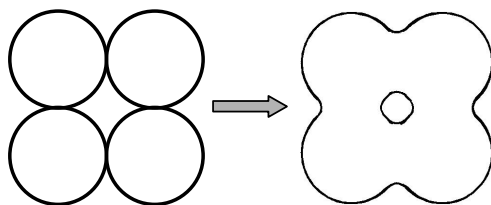
Le mélange de poudres est éventuellement additionné d'un liant organique. Il est ensuite mis en forme par compactage ou par les moyens utilisés pour les polymères, puis « cuit » au four. Sous l'effet de la chaleur, la poudre va tendre à réduire sa surface libre (énergie de l'ordre de 1J.m^{-2} , soit 1 kJ dans un verre rempli d'une poudre de diamètre $1\ \mu\text{m}$!) par formation de ponts entre les particules de poudre. Ces ponts croissent par diffusion des éléments chimiques :

- Soit à travers le joint de grains formé par le pont (cinétique d'autant plus rapide que la poudre est fine) ;
- Soit à travers une phase liquide, à bas point de fusion, ajoutée comme additif (frittage avec phase liquide) : elle facilite le frittage mais limite l'utilisation ultérieure du matériau à haute température ;
- Soit par réaction entre la poudre et un autre constituant (frittage réactionnel) : N_2 sur la poudre de silicium pour Si_3N_4 , poudres de silicium et de carbone pour SiC .

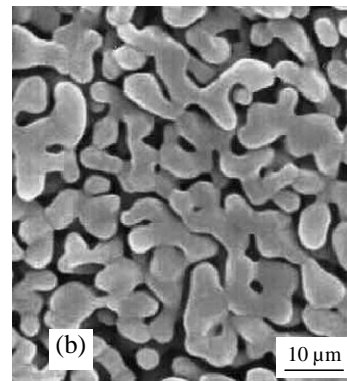
Les cavités entre grains de poudre se résorbent et s'arrondissent sous l'effet de la tension de surface. Il subsiste cependant une porosité résiduelle qui limite la résistance du matériau. Si l'on souhaite obtenir une céramique sans porosité, il faut utiliser l'un des moyens suivants :

- Frittage sous chargement mécanique uniaxial ou hydrostatique (compaction isostatique à chaud) : on apporte une énergie PV par unité de volume, qui s'ajoute aux tensions de surface pour réduire la porosité... mais augmente le coût de mise en œuvre.
- Cristallisation de la céramique à partir d'un verre (vitrocéramiques) : ce procédé sera détaillé dans le chapitre VII sur les microstructures.

La pièce obtenue est quasiment aux cotes finies, ce qui réduit fortement l'usinage, avec son coût élevé et son risque de rompre la pièce.



(a)



(b)

Figure 2 : Frittage ; (a) schéma montrant la réduction des pores ; (b) frittage d'une alumine issue de résidus de centrale thermique à charbon. D'après H.C. Park, H.J. Park, R. Stevens, Materials Science and Engineering A367 (2004) p. 168

Le même type de procédé s'applique aux réfractaires façonnés, utilisés pour garnir les fours et les réacteurs chimiques fonctionnant à haute température (par exemple pour élaborer du métal liquide). Dans ce cas, les gros grains de chamotte réduisent fortement le retrait.

Le frittage n'est pas réservé aux céramiques mais concerne aussi la métallurgie des poudres. Un exemple classique de frittage réactionnel avec phase liquide est donné par les amalgames dentaires, pour lequel le dentiste mélange une poudre d'étain, de cuivre et d'argent avec du mercure liquide, pour un frittage réactionnel vers 37°C .

2.2 METAUX ET ALLIAGES METALLIQUES

Les métaux et alliages métalliques sont élaborés à l'état fondu, généralement en deux étapes :

- Extraction de l'élément à partir d'un minerai, par exemple par oxydoréduction ;
- Purification et mélange des éléments pour obtenir l'alliage final.

Comme pour les céramiques techniques, il importe de très bien contrôler la pureté du matériau obtenu car certains éléments sont susceptibles de le fragiliser ou de limiter son utilisation dans un certain domaine de température (phases à l'étain dans les bronzes, par exemple, qui les fragilisent au laminage à chaud).

La viscosité d'un métal liquide est très faible. Celui-ci peut donc être mis en forme directement par moulage. C'est une première voie de mise en œuvre, appelée fonderie. On fabrique ainsi les culasses de moteur, par exemple. Ce procédé ne va cependant pas sans créer des défauts dans le matériau (ségrégations chimiques, porosité... voir le chapitre X sur la mise en forme à partir de l'état fondu) et ne permet pas la production en continu, du fait du temps nécessaire au refroidissement. Un grand nombre d'alliages métalliques sont produits par le procédé (moins cher) de coulée continue de semi-produits (barres, brames...) qui sont ensuite mis en forme à l'état solide pour devenir le produit final (bobine, profilé, portière d'automobile...) ou encore usiné (panneaux aéronautiques usinés dans la masse).

Le recyclage est très pratiqué en métallurgie : plus de 40% de l'acier et 80% du plomb sont produits à partir de métal recyclé mais la qualité du métal dépend étroitement de la qualité des « ferrailles » de recyclage, qu'il faut éviter de contaminer par des éléments « poisons » (soufre et phosphore des peintures, fer pour les alliages d'aluminium...).

Lorsque l'on souhaite obtenir une très grande homogénéité de composition chimique, la voie de la métallurgie des poudres, bien que nettement plus chère, est une possibilité intéressante. On refroidit brutalement des gouttelettes de liquide pour en faire des poudres, qui subissent ensuite les mêmes opérations de mise en forme, compactage et frittage que les céramiques. Un autre procédé en développement est la trempe sur roue refroidie, qui permet notamment d'obtenir des alliages métalliques amorphes ou verres métalliques.

Nous détaillons ci-dessous quelques opérations de métallurgie primaire et secondaire pour les métaux et alliages les plus courants. Les opérations de solidification et de mise en forme seront abordées dans les cours suivants.

2.2.1 Métallurgie primaire : extraction du métal à partir du minerai

Il s'agit ici de passer du minerai naturel à la matière première « pure » qui entrera dans la composition de l'alliage métallique. Les coûts inhérents à cette opération concernent à la fois la matière première, l'énergie mise en jeu et le transport (tant de la matière que du semi-produit). L'affinage du minerai (extraction de l'oxyde, du sulfure... intéressant) est suivi de l'extraction du métal proprement dit. On trouvera une description détaillée des procédés et de la thermodynamique sous-jacente dans l'ouvrage de Philibert et coll. et dans le diagramme d'Ellingham de la Figure 3. Nous allons étudier ici quelques exemples significatifs de métallurgie primaire mais il ne faut pas oublier qu'une partie importante de la production d'alliages métalliques, en particulier d'aciers et d'alliages légers, utilise les filières de recyclage pour se fournir en matière première.

Pyrométallurgie : extraction « par le feu »

Prenons l'exemple classique du haut-fourneau qui est utilisé pour extraire des métaux tels que le fer ou le manganèse (production typique : 10000 tonnes par jour). La réaction utilisée est une oxydoréduction, en l'occurrence la réduction des oxydes de fer (ou de manganèse) par le carbone. On obtient soit une fonte (alliage de fer contenant environ 4% de carbone), soit des ferro-manganèses (alliages de fer et de manganèse, contenant aussi du phosphore).

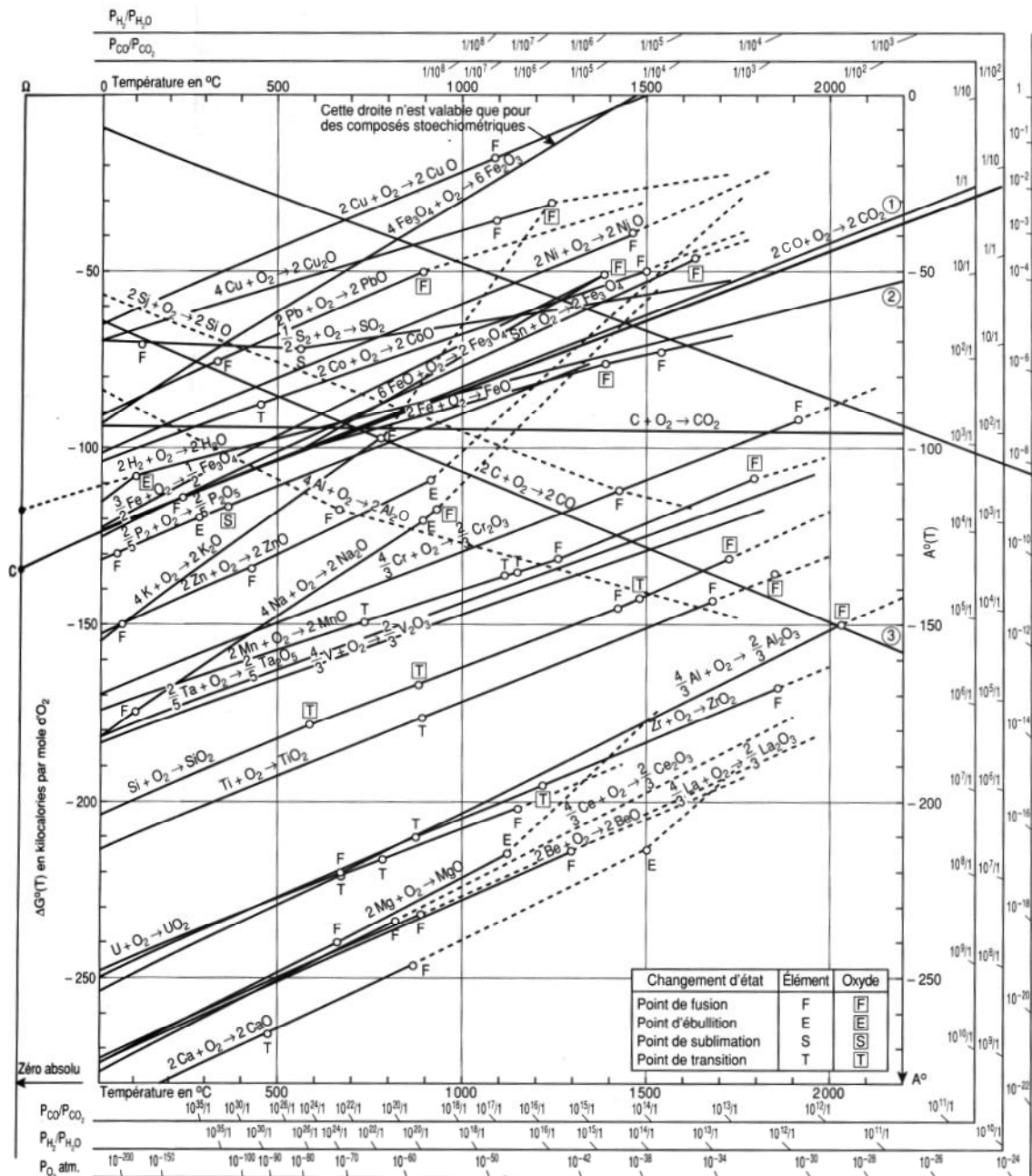


Figure 3 : Diagramme d'équilibre thermodynamique d'Ellingham entre métaux et oxydes. Il en existe d'autres pour les carbures, les sulfures, les nitrures, etc. D'après J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, seconde édition, Masson, Paris 1998, p. 41

Dans le cas du fer, la démarche est d'alterner des réactions d'oxydation et de réduction afin de produire du fer, puis de l'allier avant la coulée. Une première étape consiste à préparer les deux principaux ingrédients : coke (qui apporte le carbone) et aggloméré (minerai fritté), afin d'obtenir une bonne régularité de la composition chimique du métal dans le temps et de donner aux particules de coke et d'aggloméré une taille et des propriétés mécaniques suffisantes pour que l'écoulement des gaz s'effectue sans problème dans le haut-fourneau.

Dans le haut-fourneau (Figure 4), les solides circulent de haut en bas, dans un milieu de plus en plus réducteur, tandis que les gaz circulent du bas vers le haut (CO, puis CO₂ en sortie de haut-fourneau). Les oxydes de fer sont donc successivement réduits par CO et (une fois fondus, en bas du haut-fourneau) par le carbone lui-même. Un soutirage régulier du métal (appelé fonte), en bas du haut-fourneau, permet d'entretenir le processus. Les autres produits de réaction se regroupent dans une autre phase liquide, le laitier (essentiellement silicaté), qui est plus

léger que la fonte et « surnage » donc au-dessus. On le soutire, lui aussi, régulièrement. La réaction est entretenue par un soufflage d'air chaud (le « vent ») par les tuyères.

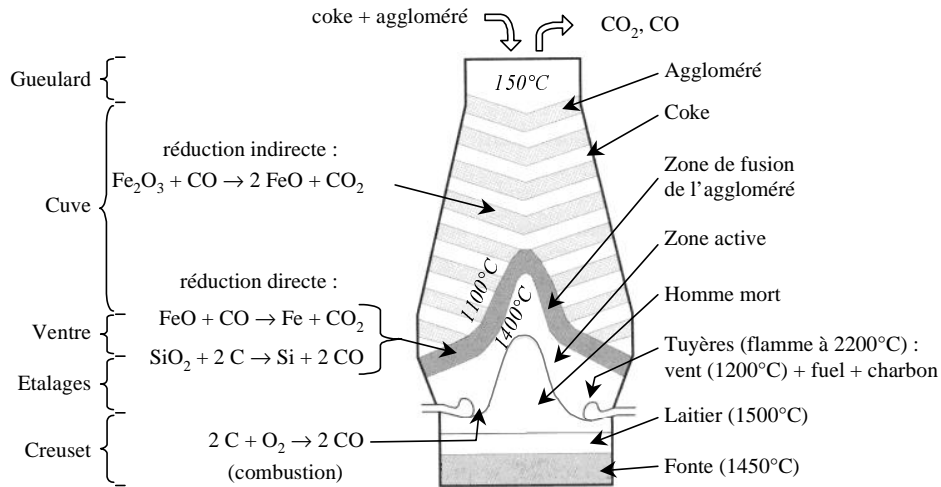


Figure 4 : Principe de fonctionnement d'un haut-fourneau : les gaz circulent de bas en haut, où ils sont valorisés énergétiquement sur le site ; le métal et le laitier sont régulièrement soutirés par le bas (une coulée toutes les quatre heures environ). D'après J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie, du minerai au matériau*, seconde édition, Masson, Paris 1998, p. 145

La conduite du procédé passe par le contrôle des conditions d'oxydo-réduction, bien qu'il y ait peu d'instrumentation disponible dans les points chauds ($> 600^\circ\text{C}$) (on ne fait pas couramment de coupes d'un haut-fourneau plein !), d'où un recours à la modélisation. Les contraintes de production sont fortes car l'inertie du procédé est importante (il faut plusieurs semaines pour parvenir à un état stationnaire) et la production doit être continue. Le recyclage des déchets (laitiers, gaz chauds) se fait notamment en valorisant le laitier comme ballast et en utilisant les gaz chauds pour produire de l'électricité. D'importants efforts ont été faits pour réduire l'émission de poussières, de CO et de SO₂. La sidérurgie reste cependant un gros producteur de CO₂, ce qui pose évidemment des problèmes d'environnement : on produit 2 tonnes de CO₂ par tonne d'acier.

La fonte (fer + environ 4% de carbone) peut être utilisée telle quelle ou bien transformée en acier, par oxydation contrôlée du carbone en excès. L'oxygène est soufflé dans le réacteur (appelé convertisseur) au moyen d'une lance. On utilise ici encore un laitier qui permet de contrôler la réaction dite d'affinage (élimination du phosphore et du carbone, essentiellement), qui est d'autant plus délicate que la teneur en carbone souhaitée est faible (typiquement inférieure à 0,1% en masse). Le produit obtenu est un alliage de fer contenant moins de 2% de carbone en masse.

Elaboration de l'alumine, puis de l'aluminium

Le minerai d'aluminium est la bauxite qui contient de l'alumine (environ 55%), de la silice (5%), de l'oxyde de fer Fe₂O₃ (15%) et d'autres minéraux (25%). L'alumine pure est extraite à partir de la bauxite par le procédé Bayer : le minerai est concassé, purifié par de la soude caustique, ce qui permet d'en extraire l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃. Celui-ci est ensuite porté à 1150°C dans un four tournant pour être transformé en alumine Al₂O₃.

La deuxième étape consiste à électrolyser l'alumine en aluminium au-dessus de 700°C, dans un bain de sels fluorés fondus (cryolithe) saturé en alumine. L'aluminium est soutiré, affiné (on retire Na, K, Li, Fe, H... par diverses méthodes) puis coulé en lingots ou en barres selon un procédé continu. La dépense énergétique est évidemment importante (environ 13500 kWh par tonne d'aluminium produite : le tiers du coût de production), étant donné le potentiel d'oxydoréduction du couple alumine/aluminium. On comprend facilement pourquoi les usines de production d'aluminium sont implantées près des sources d'énergie électrique (barrages, centrales nucléaires...). La pureté de l'aluminium doit être rigoureusement contrôlée. Le fer, par exemple, précipite sous forme de phases grossières qui limitent la capacité de déformation du produit final. Il convient donc de l'éliminer au maximum, pour un coût cependant raisonnable.

En termes de développement durable il faut noter la réduction des émissions de gaz à effet de serre (CO_2 : passage de 3,8 à 1,6 tonnes par tonne d'aluminium, et surtout CF_4) et le recyclage (8,3 sur les 28,5 millions de tonnes d'aluminium produites par le monde occidental en 1995), qui économise entre 90 et 95% de l'énergie et limite le rejet d'effluents nocifs (notamment les boues rouges issues de la production d'alumine).

2.2.2 Métallurgie secondaire : obtention de l'alliage à la composition voulue

Le contrôle de la composition chimique de l'alliage ne peut se faire qu'à cette étape de l'élaboration : une fois le métal coulé, il est trop tard pour y apporter la moindre correction. Il s'agit à la fois d'ajouter les éléments d'alliage et de retirer les impuretés (S et P dans les aciers, par exemple) susceptibles de dégrader les propriétés du produit final. Les tolérances de composition sont d'autant plus étroites que les alliages sont de plus en plus optimisés. Le soufre, par exemple, a tendance à tapisser les joints de grains et à les fragiliser. Le phosphore peut former avec le fer ou le nickel des composés à bas point de fusion, particulièrement néfastes lors du laminage à chaud ou du soudage. Certaines propriétés comme la conductivité électrique sont très sensibles aux impuretés : un fil fin de cuivre « conducteur » contient les taux d'impureté maximaux suivants (en ppm : partie par million) : Ni,Pb<1 ; Ag<9 ; As<2 ; Sb<0,1 ; Bi<0,05 ; Se<0,2 ; Fe,S<3... et ce n'est pas un matériau de luxe ! Le contrôle de la qualité de tels produits suppose des techniques de dosage rapides, précises et sûres, à des coûts compétitifs.

2.2.3 Recyclage

Les métaux et alliages font partie des matériaux les plus faciles à recycler. L'acier et l'aluminium sont abondamment recyclés en interne (copeaux, bords de tôles laminées...) et en externe (récupération des déchets par les filières de traitement des ferrailles). Il en est de même pour le verre. D'autres matériaux comme les bétons sont très difficiles à recycler ; la question devient cependant urgente, au vu des énormes volumes consommés dans le monde... qui ne sont pas éternels (mise en décharge des gravats). De plus en plus, la production de matériaux difficiles à recycler est contingentée par la réglementation. Ainsi les nouveaux véhicules homologués à partir de 2005 en Europe doivent être recyclables ou réutilisables à plus de 95% en masse, dont 10% seulement de valorisation énergétique (incinération).

3 DIAGRAMMES D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Que ce soit lors de l'élaboration ou en service, le matériau cherche à tendre, plus ou moins vite, vers une situation d'équilibre qu'il faut donc connaître et maîtriser. On utilise pour cela les diagrammes d'équilibre thermodynamique. Ces documents associent une structure à un point (ou ensemble de points) dont les coordonnées sont la pression, les concentrations et la température. Ils sont obtenus par calculs thermodynamiques s'appuyant sur des bases de données expérimentales.

3.1 RAPPELS ELEMENTAIRES DE THERMODYNAMIQUE

On note P la pression, V le volume, T la température absolue (en K), x_i les fractions de chaque constituant i .

Les fonctions thermodynamiques les plus courantes sont les suivantes : l'énergie interne U , l'enthalpie (ou chaleur interne) H , l'entropie (ou désordre interne) S , l'énergie libre (de Helmholtz) F , l'enthalpie libre (de Gibbs) G . Pour exprimer les variations de ces fonctions d'état lors du passage d'un état à un autre, en fonction des quantités de chaleur ou du travail reçu et des variables internes (P , T , nombre de moles de chaque espèce...) on a les relations suivantes :

$$H = U + P.V \qquad F = U - T.S \qquad G = H - T.S \qquad [5]$$

Premier principe de la thermodynamique (conservation de l'énergie) :

Lors du changement d'état d'un système isolé on a :

$$dU = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q - P.\Delta V \qquad [6]$$

Lors d'une transformation infinitésimale et réversible on écrit les capacités calorifiques à pression et à volume constants :

$$C_p = \left(\frac{\partial Q_{réversible}}{\partial T} \right)_p \text{ et } C_v = \left(\frac{\partial Q_{réversible}}{\partial T} \right)_v \text{ et on pose : } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad [7]$$

Deuxième principe (de Carnot)

Evolution de l'entropie d'un système isolé lors d'une transformation infinitésimale :

$$dS = \frac{\Delta Q}{T} \text{ si la transformation est réversible et } dS > \frac{\Delta Q}{T} \text{ si la transformation est irréversible.}$$

Pour les systèmes non isolés on écrit les relations suivantes (différentielles totales exactes) :

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP \quad [8a]$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT \text{ (utilisée pour les transformations à volume constant)} \quad [8b]$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT \text{ (utilisée pour les transformations à pression constante)} \quad [8c]$$

Troisième principe (de Nernst) : $S(T=0) = 0$

Estimation de la force motrice ΔG

Cas de la solidification : en général on dispose de la chaleur latente de fusion ΔH_f et on suppose que ΔH_f et ΔS_f ne dépendent pas de la température au voisinage de la température de fusion T_f ,

On en déduit, pour $T < T_f$: $\Delta G = \Delta H_f - T \Delta S_f$, or pour $T = T_f$ on a $\Delta H_f = T_f \Delta S_f$ (équilibre),

d'où la relation :

$$\Delta G = \frac{(\Delta H) \cdot (T - T_f)}{T_f} < 0 \text{ (force motrice)} \quad [9]$$

Exemple : solidification du cuivre :

$T_f = 1084^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 13 \text{ kJ/mol}$: pour une surfusion ΔT de 25°C on a $\Delta G = 240 \text{ J/mol}$.

3.2 THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES A PLUSIEURS CONSTITUANTS

On note n_i le nombre de moles du constituant i dans le solide et g_i l'enthalpie libre partielle du constituant i . On a les relations suivantes :

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i g_i \cdot dn_i \text{ or on a : } dG = \sum_i g_i \cdot dn_i + \sum_i n_i \cdot dg_i \quad [10]$$

On note généralement $\mu_i = g_i$ le potentiel chimique du constituant i dans le mélange :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n(j \neq i)} \quad [11]$$

A l'équilibre entre les phases on a $dG = 0$ et en notant X_i les fractions molaires des constituants i on obtient, à pression et température constantes :

$$\sum_i X_i \cdot d\mu_i + V \cdot dP - S \cdot dT = 0 \text{ (Relation de Gibbs-Duhem)} \quad [12]$$

A l'équilibre entre les phases le potentiel chimique d'un constituant est le même dans toutes les phases.

Pour un système à C constituants et ϕ phases, le nombre de degrés de liberté du système, encore appelé variance et noté v , est donné par la relation suivante (règle des phases) :

$$v = C + 2 - \phi \quad [13]$$

Lorsque l'effet de la pression est négligeable, il s'agit, pour un système à n constituants, d'un diagramme à n dimensions. Dans un système binaire à pression fixée, on ne peut donc pas avoir plus de trois phases en équilibre ; la température est alors fixée. Lorsque deux phases sont en équilibre, leurs compositions sont fixées lorsque l'on fait varier la température. Lorsque le matériau est monophasé, les deux paramètres température et composition chimique sont indépendants l'un de l'autre.

On construit alors le diagramme d'équilibre comme le montre la Figure 5 dans le cas d'un système à deux constituants : pour une température donnée, la composition des phases à l'équilibre s'obtient en minimisant G tout en respectant le nombre maximal de phases autorisé ; elle est donnée par la tangente commune (dans le cas de deux phases) aux différentes courbes $G(X_i)$ qui dépendent de la structure cristalline, des types de liaisons atomiques et du caractère ordonné ou non de la phase.

Le diagramme d'équilibre donne la nature, la composition chimique et la proportion de chacune des phases en présence ; celle-ci est donnée par la conservation de la masse de chacun des éléments (règle du levier pour les diagrammes binaires : Figure 6).

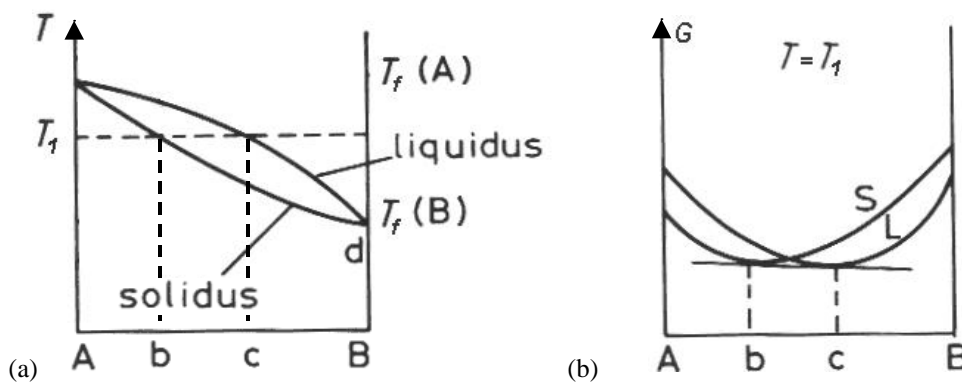


Figure 5 : Construction des diagrammes d'équilibre : exemple d'un diagramme à deux constituants A et B, construction par la méthode de la tangente commune dans le domaine biphasé (ici : solide S + liquide L). D'après D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, deuxième édition, Chapman & Hall, Londres, 1992, p. 34

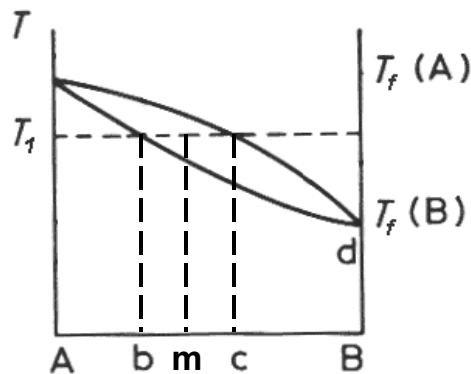


Figure 6 : Détermination des proportions relatives des phases dans le domaine biphasé par la règle des leviers : la quantité de phase liquide est égale à $(m-b)/(c-b)$ pour un alliage de composition moyenne m (fraction molaire de B). D'après D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, deuxième édition, Chapman & Hall, Londres, 1992, p. 34

3.3 STABILITE DES PHASES, COMPOSES INTERMEDIAIRES

Prenons l'exemple d'un système à deux constituants A et B. Lorsque l'on mélange X_A moles de A avec X_B moles de B, la variation d'enthalpie libre s'écrit (à pression et température constantes) :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad [14]$$

L'enthalpie libre de transformation comporte plusieurs termes : enthalpie de mélange, entropie de vibration, entropie de configuration (importante pour les phases « ordonnées », dans lesquelles les voisinages entre espèces

chimiques différentes ne sont pas aléatoires), éventuellement énergie mécanique liée à la déformation au cours de la transformation (changement de volume par exemple). Le terme d'entropie joue surtout à haute température et pour les liquides. En termes d'enthalpie de mélange trois cas se présentent :

- $\Delta H_M = 0$: solution idéale (pas d'interaction entre les atomes des différentes espèces)
- $\Delta H_M < 0$: les atomes d'espèces différentes s'attirent ; la configuration la plus stable est souvent une phase ordonnée, où chaque atome a un maximum de voisins d'une autre espèce : il se forme un composé intermédiaire dans le diagramme de phases (Figure 7)
- $\Delta H_M > 0$: les atomes d'espèces différentes se repoussent ; le mélange tend à se dissocier pour former deux phases séparées, surtout à basse température (le terme $T \cdot \Delta S_M$ devient moins important) ; il tendra vers une solution homogène à plus haute température (fort terme $T \cdot \Delta S_M$).

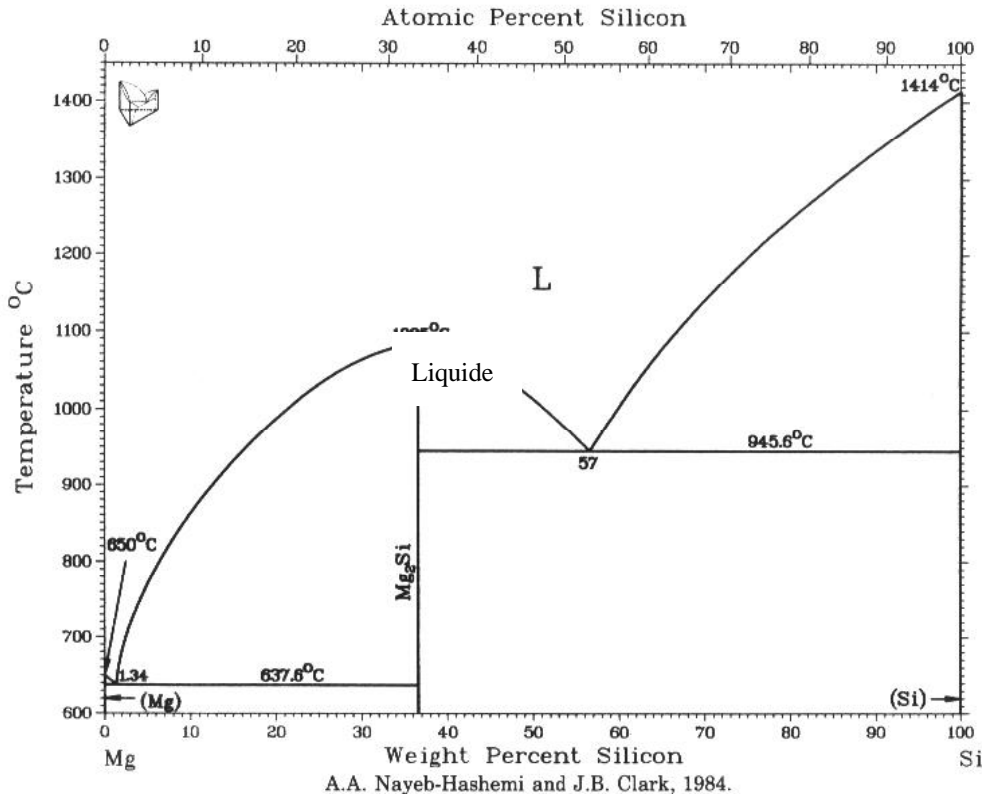


Figure 7 : Diagramme d'équilibre binaire Mg-Si. Noter la formation d'un composé intermédiaire Mg_2Si . Ce précipité est mis à profit pour durcir les alliages d'aluminium de la série 6000, largement utilisés dans l'automobile. D'après T. Massalski (éditeur), Binary Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990

Pour une solution idéale l'enthalpie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G_M = -T \cdot \Delta S_M = RT \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B) \quad [15]$$

Par analogie on écrit, pour une solution non idéale :

$$\Delta G_M = RT \cdot (X_A \cdot \ln a_A + X_B \cdot \ln a_B) \quad [16]$$

où a_i est l'activité chimique du constituant i dans le mélange.

On définit le coefficient d'activité γ_i par $a_i = \gamma_i \cdot X_i$; deux cas extrêmes sont souvent considérés :

- $\gamma_i = 1$ (loi de Raoult) ; exemple : solvant A contenant peu de soluté B ;
- $\gamma_i = \text{constante}$ (loi d'Henry) ; exemple : soluté en solution diluée.

3.4 LIMITES DES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

Par définition, le diagramme d'équilibre ne donne pas d'information sur les points suivants :

- morphologie des phases en présence : polyèdres, aiguilles, plaquettes...
- existence possible de structures hors d'équilibre, métastables ;

- relations cristallographiques entre phases, texture ;
- chemin suivi par le système pour passer d'un état à un autre ;
- cinétique (évolution dans le temps).

Pour de nombreux systèmes, les bases de données expérimentales sont incomplètes, en particulier lorsqu'il y a de nombreux constituants. Les diagrammes reposent alors sur des hypothèses d'énergie d'interaction entre constituants et sur des extrapolations (ou interpolations) entre compositions chimiques connues. Il faut donc bien prendre garde à la fiabilité des diagrammes que l'on utilise.

3.5 ROLE DES SURFACES ET DES INTERFACES : EXEMPLE DE LA GERMINATION D'UNE NOUVELLE PHASE

Le rôle important joué par l'énergie d'interface lors de la formation de nouvelles phases n'est pas pris en compte dans les diagrammes d'équilibre. Il peut néanmoins être traité dans le cadre de la thermodynamique (apparition d'une force « résistante »). Nous donnons ici quelques relations qui seront utiles en particulier dans les cas suivants :

- transformations avec germination et croissance ;
- stabilité de la morphologie et de la taille des phases (effet de pointe).

3.5.1 Germination homogène : taille de germe critique

On considère une phase β sous la forme d'une sphère de rayon r , dans une matrice infinie d'une autre phase α . On note γ l'énergie, supposée isotrope, de l'interface α/β . L'excès d'enthalpie libre lié à cette interface est donnée par la relation de Gibbs-Thomson :

$$\Delta G = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma}{r} \quad \text{où } V_m \text{ est le volume molaire de la phase } \beta. \quad [17]$$

L'enthalpie libre de formation d'un germe de rayon r est la somme du terme de volume (proportionnel à ΔG_V , relié au diagramme d'équilibre, éventuellement diminué d'un terme d'interaction élastique ΔG_s , lié au changement de forme imposé par la transformation de phase) et du terme de surface lié à l'énergie d'interface γ . On aboutit à la formule suivante :

$$\Delta G = \gamma \cdot 4\pi r^2 - (\Delta G_V - \Delta G_s) \frac{4}{3} \pi r^3 \quad [18]$$

Le germe est stable lorsque $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$, ce qui donne un rayon critique

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_V - \Delta G_s} \quad [19]$$

et une enthalpie libre critique

$$\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_V - \Delta G_s)^2} \quad [20]$$

Les courbes $G(X_i)$ tracées à la température T pour chacune des phases dépendent donc de la taille des particules de la phase considérée. Cela revient à « décaler » ces courbes vers le haut lorsque les particules sont petites (Figure 8). Les courbes données par les diagrammes d'équilibre sont tracées sans tenir compte de ces effets d'interface, c'est-à-dire pour des phases de taille « infinie ». Dans la réalité, des phases « métastables », donc absentes du diagramme d'équilibre, peuvent se former du fait d'une plus faible énergie d'interface. On exploite ce phénomène pour durcir les alliages légers (aluminium et magnésium) et certains superalliages base nickel (voir TD sur les traitements thermiques). Les énergies d'interface entre solide et liquide valent typiquement 1 à 2 J/m² et les énergies d'interface solide-solide entre 10 et 500 mJ/m².

Dépendance vis-à-vis de la température

La dépendance envers la température est d'autant plus forte que la température est basse par rapport à la température d'équilibre T_s des phases. On dit qu'il y a forte surfusion. Si on note T_s la température de solvus (=

dissolution complète) de la seconde phase, on estime généralement que r_c varie comme $(T_s - T)^{-1}$ et que ΔG_c varie comme $(T_s - T)^{-2}$.

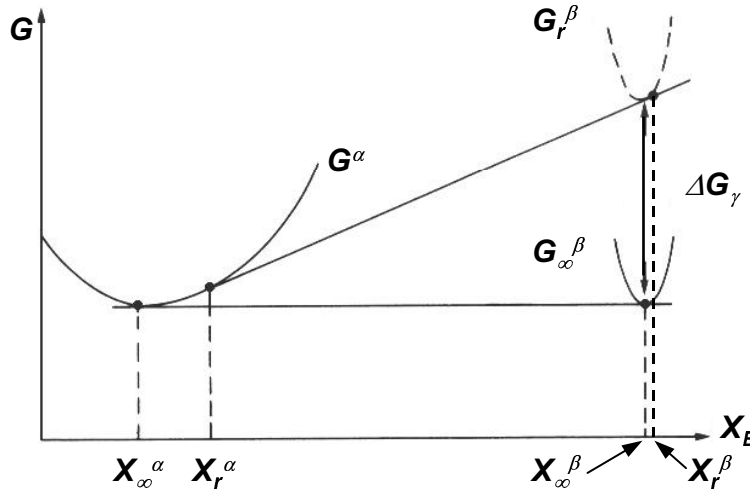


Figure 8 : Modification de l'enthalpie libre des phases (et donc de leur composition à l'équilibre) lorsque l'on prend en compte le rayon de courbure r de l'inclusion de phase β dans la matrice α . D'après D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, deuxième édition, Chapman & Hall, Londres, 1992, p. 45

3.5.2 Germination hétérogène

L'intérêt de la germination hétérogène est que l'on supprime un défaut en créant le germe, diminuant d'autant la création nette d'énergie d'interface et donc le volume du germe critique. Plus l'énergie du défaut est importante (joint de grains de forte désorientation, interfaces incohérentes entre deux phases déjà existantes, surfaces libres...), plus la germination est favorisée au voisinage de ce défaut. En pratique, presque toutes les transformations de phase se font avec germination hétérogène.

Germination sur un joint de grains

Si on note θ l'angle de mouillage de la particule sur le joint de grains, et r son rayon de courbure (en supposant une géométrie de double calotte sphérique), si $\gamma_{\alpha\alpha}$ est l'énergie du joint et $\gamma_{\alpha\beta}$ celle de l'interface entre les deux phases α et β , alors l'enthalpie libre de création du germe en germination hétérogène se déduit de celle obtenue en germination homogène par les relations suivantes (Figure 9) :

$$r_c = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_V} \text{ (inchangé)}, \quad \Delta G_c^{\text{hét}} = \Delta G_c^{\text{hom}} \cdot S(\theta) \quad [21]$$

et en volume de germe critique :

$$V_c^{\text{hét}} = V_c^{\text{hom}} \cdot S(\theta) \quad [22]$$

$$\text{où } \theta = \arccos\left(\frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}}\right) \text{ et } S(\theta) = \frac{1}{2}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) \quad [23]$$

La fonction $S(\theta)$ prend toujours des valeurs inférieures à 1/2, ce qui fait que la taille de germe critique en germination hétérogène est toujours inférieure à la taille de germe critique en germination homogène, même si le rayon de courbure critique du germe est le même dans les deux cas.

On peut classer les hétérogénéités par ordre d'énergie de défaut croissante :

lacunes < dislocations < défauts d'empilement < joints (grains, phases) < surfaces libres.

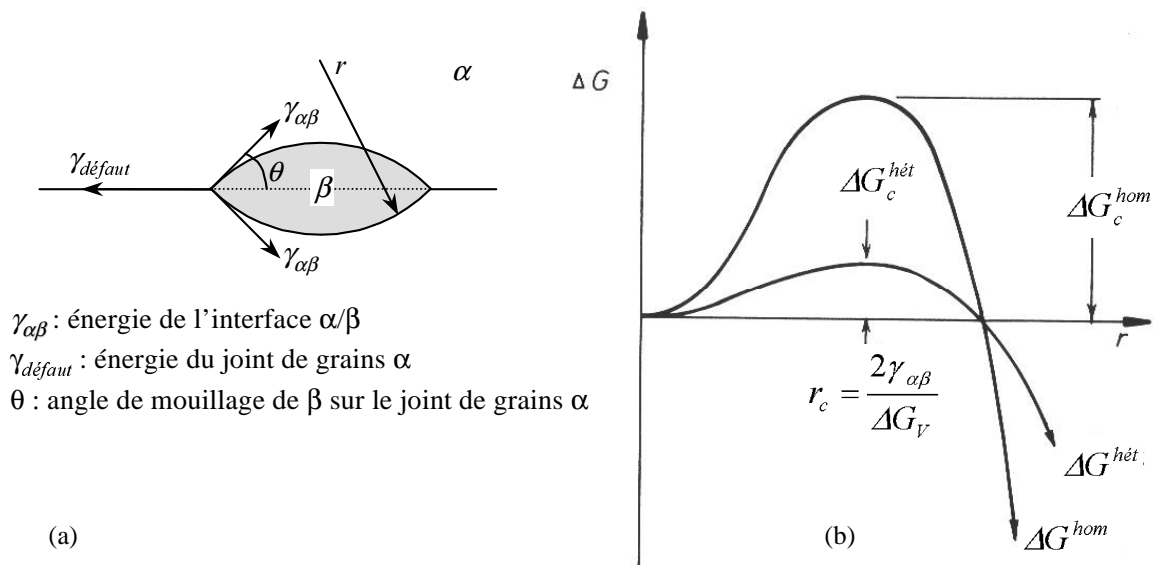


Figure 9 : Germination hétérogène. (a) schéma et (b) diminution de la barrière énergétique à la germination, bien que le rayon critique reste inchangé. (b) d'après D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, deuxième édition, Chapman & Hall, Londres, 1992, p. 45

4 NOTIONS DE CINÉTIQUE DE TRANSFORMATIONS DE PHASE

On distingue deux types de transformations de phase, selon le mode de transfert de la matière depuis la phase mère jusqu'à la phase fille.

La première, la plus courante en pratique, est associée à des mouvements d'atomes non coordonnés. Il y a donc « démolition » du réseau de la phase mère et « construction » de celui de la phase fille. Les transformations de phase de ce type font intervenir les mécanismes de transport de la matière en milieu solide, c'est-à-dire la diffusion. Lorsque le changement de phase est accompagné d'un changement de composition chimique, il y a un mouvement d'atomes sur des distances qui sont grandes par rapport aux distances interatomiques. Dans le cas général, la cinétique de transformation fait également intervenir les mouvements d'interface (contrôlés notamment par la diffusion à courte distance) qui, dans certains cas, jouent un rôle déterminant.

La seconde, que nous n'aborderons pas ici, correspond à des changements cristallographiques, sans changement de composition chimique. Les transformations correspondantes impliquent des mouvements d'atomes sur de courtes distances. Ces déplacements sont coordonnés (structures dites de cisaillement) : chaque atome garde ses voisins. Exemple : la transformation martensitique des aciers, qui permet d'obtenir des lames d'acier inoxydable qui gardent longtemps leur tranchant, du fait de leur dureté.

En termes de cinétique nous envisagerons successivement les deux points de vue les plus classiques : celui des mécanismes à l'échelle atomique et celui des lois macroscopiques, plus phénoménologique.

4.1 MÉCANISMES À L'ÉCHELLE ATOMIQUE

À l'état solide, les phénomènes de transport de la matière peuvent être abordés à l'échelle atomique en considérant que la diffusion se fait par sauts atomiques plus ou moins aléatoires.

Les atomes en solution solide d'insertion (exemple : C, N et O dans Fe, Ni, Zr...) se déplacent d'un site à l'autre. Étant donné leur concentration en général très faible, ces sites sont rarement occupés et chaque atome en solution a facilement un ou plusieurs sites voisins vacants à sa disposition.

Les atomes en solution solide de substitution diffusent par un mécanisme lacunaire, c'est-à-dire par migration de lacunes du réseau (« jeu de Taquin »). Les lacunes existent en effet toujours dans les réseaux cristallins, même si leur concentration est très faible (inférieure à 10^{-3} même au voisinage de la température de fusion). Tous les sites entourant une lacune sont occupés par des atomes, donc potentiellement accueillir une lacune. Les défauts du réseau cristallin, ainsi que les surfaces et interfaces sont généralement caractérisés par des fréquences de saut plus élevées. Outre les interactions atome-lacune, on peut considérer la diffusion au voisinage des interfaces (défauts bidimensionnels) et des dislocations (défauts linéaires).

Joint de grains : on remplace généralement le coefficient de diffusion « en volume » D_V par un coefficient de diffusion « dans le joint » D_J , et la diffusivité fait intervenir la « largeur efficace » du joint, notée δ , sous la forme du produit $D_J \delta$, où δ vaut entre 2 et 5 fois la distance interatomique. Un exemple est la diffusion du gallium liquide (30°C) dans les joints de grains de l'aluminium, qu'il fragilise.

Dislocations : le long des dislocations, la vitesse de diffusion dans la région perturbée du cœur de la dislocation (« pipe diffusion ») est multipliée par un facteur 10 à 10^5 par rapport à la diffusion dans le réseau cristallin.

La diffusion dans le liquide est rapide (10^4 à 10^5 cm² s⁻¹ soit 10^4 fois la valeur du coefficient de diffusion à l'état solide près de la température de fusion). On utilise notamment cette propriété pour le frittage en favorisant la présence d'une faible fraction de phase liquide.

4.2 LOIS MACROSCOPIQUES REGISSANT LA DIFFUSION

On donne dans ce paragraphe les lois qui permettent de décrire les phénomènes de diffusion à l'échelle macroscopique, sans se préoccuper des mécanismes à l'échelle atomique.

Première loi de Fick

On considère une espèce B qui diffuse dans un solvant A. Si les sauts des atomes B sont aléatoires dans l'espace, on montre la relation suivante (première loi de Fick) :

$$\vec{J}_B = -D_B \cdot \vec{\nabla} C_B \quad [24]$$

\vec{J}_B est le flux d'atomes de B, C_B la concentration en élément B.

Pour des problèmes à une dimension (x) on peut écrire :

$$J_B = -D_B \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad [25]$$

D_B est le coefficient de diffusion (ou diffusivité), exprimé en m².s⁻¹. Il n'est pas nécessairement isotrope. Il peut dépendre de la concentration en atomes de soluté B. C'est notamment le cas du carbone dans le réseau cubique à faces centrées du fer à 1000°C : plus il y a de carbone, plus le carbone diffuse vite dans le réseau du fer. Quelques valeurs typiques sont données dans le Tableau 2.

Deuxième loi de Fick

La conservation de la matière à travers une section conduit à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = - \frac{\partial \vec{J}_B}{\partial x} \text{ en 1 dimension, soit avec la première loi : } \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \quad [26]$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = - \operatorname{div}(\vec{J}_B) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_B \text{ en 3 dimensions, soit } \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \cdot \vec{\nabla}^2 C_B = D_B \cdot \Delta C_B \quad [27]$$

Les solutions de cette équation dépendent des conditions aux limites et des conditions initiales. Dans les deux exemples donnés ci-dessous, D_B est supposé indépendant de la composition chimique.

Accolement de deux blocs (couple de diffusion)

On accole à $t = 0$ deux blocs semi-infinis dans lesquels la concentration initiale en B est C_0 pour le premier bloc ($x < 0$) et zéro pour le second bloc ($x > 0$). Le profil de concentration en B au cours du temps est alors décrit par l'équation suivante :

$$C_B(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \right) \right] \quad [28]$$

où $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) \cdot du$ est la fonction « erreur » (tabulée), qui prend ses valeurs entre 0 et 1.

Diffusion d'un élément à partir de la surface où il est en concentration constante

On note C_s la concentration en élément B à la surface ($x = 0$) et C_0 la concentration en élément B à cœur du solide semi-infini ($x = +\infty$). On obtient :

$$C_B = C_s + (C_0 - C_s) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}\right) \quad [29]$$

Exemple : cémentation du fer (durcissement des outils en surface par ajout de carbone) à 1000°C : $D_B = 4.10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ donne $x = 0.2 \text{ mm}$ en 1000 s.

La distance caractéristique de diffusion d'une espèce de diffusivité D est de l'ordre de \sqrt{Dt} au bout d'un temps t .

Le calcul des probabilités de saut et un bilan de matière montrent que l'évolution de D avec la température est la suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right). \quad [30]$$

TABLEAU 2 : QUELQUES VALEURS DE COEFFICIENTS D'AUTO-DIFFUSION DANS LES CORPS PURS, ISSUES DE L'EXPERIENCE

structure cristalline	CC (terres rares)	CC (alcaloïdes)	CC (éléments de transition)	HC	CFC	Q (étain β)	cubique diamant
Q_D/RT_f	8 à 10,4	14 à 15	15 à 21	15 à 18	16 à 22	25	32 à 35
D_0 (mm^2s^{-1})	0,3 à 1,3	23 à 31	20 à 4280	5 à 150	10 à 200 et 1070	770 et 9.10^5	440
$D(T_f)$ ($\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$)	~50 (sauf Yb)	6 à 16	0,1 à 31	1 à 3	0,4 à 7	~0,01	~ 10^4

T_f : température de fusion

Structures cristallines : CC : cubique centrée ; CFC : cubique à faces centrées ; HC : hexagonale compacte ; Q : quadratique

Source : Porter et Easterling (voir en fin de chapitre), page 78

4.3 LOIS CINÉTIQUES DE GERMINATION ET DE CROISSANCE

4.3.1 Germination

La cinétique de germination est contrôlée par ΔG_c , ainsi que par la probabilité qu'un site voisin de l'embryon (de taille juste inférieure à r_c) soit occupé par un atome pouvant contribuer à la constitution de la seconde phase. Cette probabilité est contrôlée par la diffusion des espèces de soluté (énergie d'activation Q_D). Si on note N_c le nombre de germes de taille au moins égale à la taille critique on obtient :

$$\dot{N}_c = B \exp\left(-\frac{A}{kT(T_s - T)^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q_D}{kT}\right) \quad [31]$$

qui est très dépendant de la surfusion ($T_s - T$). On constate l'existence d'une période d'incubation avant l'apparition des premiers germes stables.

- Pour les faibles surfusions (hautes températures), la diffusion est rapide mais la force motrice est faible ; les germes sont peu nombreux et le terme en Q_D domine ; la structure est grossière.
- Pour les fortes surfusions (basses températures), la force motrice thermodynamique est très importante, le

rayon critique est petit mais la diffusion est restreinte ; la germination est abondante mais lente, la structure est fine mais longue à obtenir.

4.3.2 Croissance

Lorsque le germe a dépassé sa taille critique, il devient stable et continue à grossir. On parle alors de croissance. Celle-ci est liée à deux phénomènes : la diffusion des espèces chimiques vers (ou à partir de) la seconde phase et la traversée de l'interface par les atomes. La cinétique globale de la croissance est gouvernée par le plus lent de ces deux phénomènes.

Contrôle par la réaction d'interface (petits précipités)

La traversée de l'interface par les atomes nécessite le franchissement par les atomes d'une barrière énergétique, liée par exemple au changement de réseau cristallin ou à une mise en ordre. On constate que la cinétique de croissance d'une particule est bien décrite par une loi de la forme :

$$r_d(t) = M' \Omega t \quad [32]$$

où t est le temps écoulé, M' est la mobilité de l'interface et Ω est le paramètre de sursaturation défini par la relation suivante :

$$\Omega = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \quad [33]$$

avec C_0 la concentration moyenne, C_α la concentration dans la phase mère α et C_β la concentration dans la nouvelle phase β , pour l'élément considéré.

La cinétique de croissance lors du contrôle par la réaction d'interface est donc linéaire.

Contrôle par la diffusion (gros précipités, diffusion lente dans la phase mère)

On se place ici dans le cas du contrôle par la diffusion du soluté, dans la matrice, vers la nouvelle phase. C'est le cas de nombreuses réactions de précipitation dans les alliages métalliques. On montre la relation suivante :

$$r_D = (2 D \Omega t)^{1/2} \quad [34]$$

où D est le coefficient de diffusion du soluté (dans le réseau ou le long de défauts). La cinétique de croissance lors du contrôle par la diffusion est donc parabolique. Cette loi s'applique par exemple lors de la croissance d'une couche d'oxyde adhérente.

4.4 CINÉTIQUE GLOBALE D'UNE TRANSFORMATION DE PHASE

L'hypothèse la plus généralement formulée pour décrire la loi cinétique globale consiste à écrire que la vitesse de croissance de la nouvelle phase est proportionnelle à la quantité de nouvelle phase restant à former. Dans ce cadre, on néglige les interactions entre précipités, ce qui suppose que la fraction de nouvelle phase à l'équilibre est suffisamment faible. Dans ce cas on obtient :

$$y = y_{eq} (1 - \exp(-\lambda t)) \quad [35]$$

où y est la proportion de phase formée (loi de Johnson-Mehl).

Pour des hypothèses moins restrictives on aboutit à la formule suivante (Johnson-Mehl-Avrami) :

$$y = y_{eq} (1 - \exp(-k t^n)). \quad [36]$$

La courbe donnant la fraction transformée en fonction du temps est de forme sigmoïdale (Figure 10).

- n ($n \sim 1$ à 4) est l'exposant d'Avrami, il dépend du mécanisme de germination (homogène, joints de grains, lignes triples...) mais pas de la température (à mécanisme de germination constant).
- k dépend fortement de la température à travers la mobilité de l'interface, le nombre de particules germant par unité de volume (en germination continue ou avec saturation des sites de germination)...

On trouve une cinétique maximale à une température intermédiaire, avec un compromis entre la cinétique de diffusion et la cinétique gouvernée par la force motrice thermodynamique.

De nombreuses applications de l'activation thermique et des mécanismes de germination et croissance seront vues dans la suite du cours, en particulier la solidification/cristallisation, le comportement à chaud (TD sur le fluage) et les traitements thermiques, qui font tous intervenir des processus de diffusion et chaleur et/ou de matière.

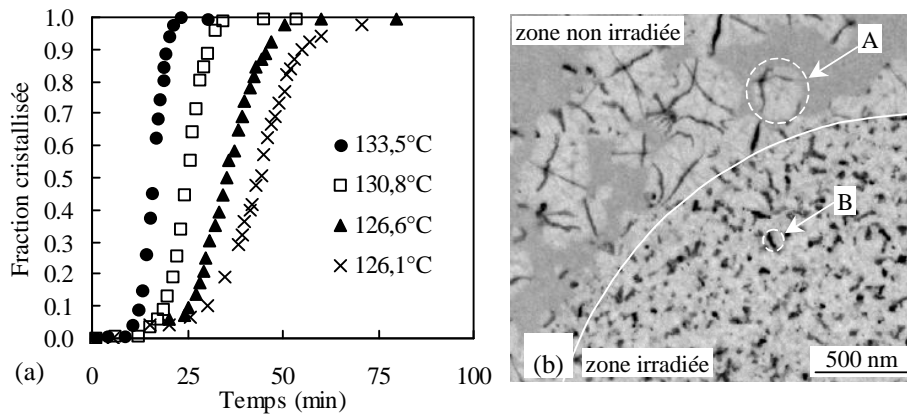


Figure 10 : Cinétique de cristallisation de films minces de $Ge_2Sb_2Te_5$ utilisés pour les mémoires optiques réinscriptibles à grande vitesse : (a) courbes expérimentales obtenues par maintien isotherme ; (b) observation de l'effet de l'irradiation d'un faisceau électronique dans un microscope électronique en transmission après 5 min à 130°C : le nombre élevé de germes apparus dans la zone préalablement irradiée produit une taille de cristaux bien plus faible (B) que dans la zone non irradiée (A). D'après : (a) C.D. Wright, M. Armand, M. M. Aziz, R.A. Cobley, S. Senkader, W. Yu et (b) B.J. Kooi, W.M.G. Groot, J.T.M De Hosson, Conférence EPCOS03, Lugano (Suisse), 10-11 mars 2003. Les deux articles sont disponibles sur www.epcos.org

REFERENCES ET LECTURES COMPLEMENTAIRES

- M.F. Ashby, D.R.H. Jones**, *Matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre*, Dunod, Paris, (1991), chapitres 14 (métaux), 19 (céramiques), 20 (ciments et béton), 24 (polymères) (traduit de l'anglais par Y. Bréchet, J. Courbon et M. Dupeux)
- M.F. Ashby, D.R.H. Jones**, *Matériaux 2. Microstructure et mise en œuvre*, Dunod, Paris (1991), chapitres 3 et 4 (diagrammes de phases), annexe 4 (« Apprenez vous-même les diagrammes de phase »), chapitres 5 à 9 (changements de phase) (traduit de l'anglais par Y. Bréchet, J. Courbon et M. Dupeux)
- W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann**, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, 2^e édition, New York (1976), chapitres 7-8 (changements de phase) et 9-10 (frittage)
- J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade**, *Métallurgie, du minerai au matériau*, seconde édition, Masson, Paris (1998), chapitres 1 à 16 (métallurgie extractive : thermodynamique, cinétique, conduite des procédés)
- D.A. Porter, K.E. Easterling**, *Phase transformations in metals and alloys*, deuxième édition, Chapman & Hall, Londres (1992), chapitres 1 à 4 (thermodynamique, diffusion, interface, lois cinétiques) (nombreux exercices corrigés)