

N°16

80376  
1952  
6

50376  
1952  
176

THESE PRESENTEE PAR M. Jean DRAIN

devant la Faculté des Sciences de  
Lille, le 22 Décembre 1952

en vue de l'obtention du titre

d'INGENIEUR-DOCTEUR



Président : M. LEFEBVRE

Membres : M. ROUELLE  
M. MICHEL

# ETUDE PHYSICO-CHEMIQUE DE PHASES CARBUREES DERIVANT

## DU COBALT ET DE QUELQUES CEMENTITES SPECIALES

---

### - INTRODUCTION -

Quand on considère l'abondance des publications sur les carbures et principalement sur la cémentite, on peut s'étonner qu'ils suscitent toujours de nouvelles recherches. Le carbure  $Fe_3C$  est-il encore si mal connu après tant et tant d'études ? Il semble bien que la réponse doive être affirmative, car ce sont surtout les sidérurgistes préoccupés de l'amélioration de la qualité de l'acier, de l'obtention de propriétés nouvelles qui ont mené ces recherches. Or le matériau qu'ils examinent est extrait des aciers et des fontes, ordinaires ou spéciaux, et contient toujours de nombreux éléments étrangers, ne fut-ce qu'à l'état de traces.

L'étude systématique de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés physicochimiques de la cémentite n'a pas

d'autre but que celui que se proposent les métallurgistes mais elle est menée sur des matériaux de grande pureté , par des méthodes différentes : nous avons voulu apporter une contribution à cette étude systématique .

Plusieurs méthodes d'investigation ont été utilisées pour mener à bien les essais entrepris . L'analyse thermomagnétique dont l'importance dans la connaissance des solutions solides a été mis en relief par les travaux du Professeur Chaudron et de ses élèves a été notre méthode de base : elle permet de suivre le déplacement du point de Curie , de saisir la transformation de l'austénite et de mettre en évidence la destruction des carbures et ceci en telle atmosphère que l'on désire . L'analyse aux rayons X , au moyen de la méthode Debye-Scherrer a apporté son aide précieuse et a permis de contrôler de façon systématique les résultats enregistrés par l'analyse thermomagnétique .

Nous avons étudié , comme addition à la cémentite , le cobalt et le soufre . L'action du cobalt s'est révélée très différente de celle du nickel et nous a conduit à une revue générale des phases carburées du cobalt . L'action du soufre est très forte et revêt une physionomie toute particulière . Le soufre est un puissant agent de stabilisation de  $Fe_3C$  ; il joue d'ailleurs le même rôle vis à vis d'un autre carbure de fer , le carbure de Hägg orthorhombique .

Nous exposerons nos recherches dans l'ordre suivant :

- chapitre I : Préparation , propriétés et structure des carbures et phases carburées du cobalt .
- chapitre II: Influence du cobalt sur les propriétés de la cémentite
- Chapitre III: Influence du soufre sur les propriétés de la cémentite et du carbure de Hägg orthorhombique

Nous prions Monsieur le Professeur Chaudron , Professeur en Sorbonne , Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs-chimistes , de trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour l'attention qu'il n'a cessé de manifester vis à vis de nos recherches . Nous remercions Monsieur le Doyen Lefebvre , Directeur de l'Institut de Chimie appliquée de Lille , de l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné et de l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury de thèse . Qu'il nous soit permis d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur Duhamel pour ses conseils avisés , à Melle Maurin pour son dévouement inlassable et à nos camarades de laboratoire MM. Lensen , Bridelle et Morand , qui , par leur esprit nous ont permis de travailler dans une ambiance sympathique . Mais nos remerciements les plus chaleureux vont à notre Maître , Monsieur André Michel , Professeur de Chimie minérale et de Métallurgie à la Faculté des Sciences de Lille qui a dirigé notre travail en suivant dans le détail nos expériences et en nous conseillant dans l'orientation de nos recherches .

## CHAPITRE I

### PREPARATION , PROPRIETES ET STRUCTURE DES CARBURES

### ET PHASES CARBUREES DU COBALT

---

#### - INTRODUCTION -

De nombreux carbures de cobalt ont déjà été décrits et maintes fois étudiés ; mais , malgré les recherches déjà effectuées il est difficile de se faire une idée exacte de la composition et des propriétés de ces carbures car , en général , une seule méthode d'étude de l'état solide a été utilisée .

Voici cependant le résumé des connaissances acquises sur les carbures  $\text{Co}_3\text{C}$  ,  $\text{Co}_2\text{C}$  ,  $\text{Co}_3\text{C}_2$  .

a)  $\text{Co}_3\text{C}$  . Le diagramme thermique du système Co-C a été établi par Ruff et Kellig (1) qui admettent l'existence d'un composé  $\text{Co}_3\text{C}$  : ce carbure se forme à haute température et se décompose en cobalt et graphite par refroidissement .

Par passage de gaz d'éclairage sur du cobalt entre  $500^\circ$  et  $800^\circ$  , il se formerait un carbure  $\text{Co}_3\text{C}$  stable orthorhombique de

la même structure que la cémentite . Le domaine de formation de  $\text{Co}_3\text{C}$  se trouverait à une température voisine de  $550^\circ$  . (2)

Le mode de préparation de  $\text{Co}_3\text{C}$  prescrit par Fischer et Bahr (3) (décomposition de  $\text{Co}_2\text{C}$ ) est mis en doute par Bahr et Jessen (4)

b)  $\text{Co}_2\text{C}$  . Ce carbure a été préparé par action d'oxyde de carbone vers  $225^\circ$ - $230^\circ$  sur du cobalt finement divisé . A des températures supérieures à  $275^\circ$  la carburation se fait mal et il apparaît un abondant dépôt de carbone . Le dosage du carbone combiné à l'état carbure se fait , d'après ces auteurs , par action de l'hydrogène vers  $240^\circ$ - $260^\circ$  ; seul le carbone de  $\text{Co}_2\text{C}$  réagit en donnant du méthane car le carbone libre ne se combine pas à cette température . Récemment, cette méthode de préparation a été reprise avec succès par Hofer et Peebles (5) . En faisant passer à  $215^\circ$  de l'oxyde de carbone sur du cobalt pur ou dispersé par la thoria , le kieselguhr , l'alumine ou la magnésie , ils obtiennent un composé qui contient 4,3 % de carbone combiné ce qui correspond bien à la formule  $\text{Co}_2\text{C}$  . Le carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  possède un diagramme X caractéristique qu'Hofer et Peebles en se basant sur la règle de Hägg (6) ont attribué à une structure hexagonale compacte .

c)  $\text{Co}_3\text{C}_2$  . Ce carbure , découvert par Fischer et Bahr (3) n'est d'après Bahr et Jessen (4) qu'un mélange de  $\text{Co}_2\text{C}$  et de carbone.

Nous avons repris l'étude des carbures et des phases carburées du cobalt en comparant les résultats de l'analyse thermomagnétique et les déterminations de structure par la méthode Debye-Scherrer.

Nous étudierons successivement :

- Le carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  , sa préparation , sa structure , ses propriétés ;
- Une phase carburée de structure hexagonale .
- Une phase carburée de structure cubique à faces centrées .

## I - PREPARATION ET ETUDE DU CARBURE $\text{Co}_2\text{C}$ -

### I°) PREPARATION

Cette préparation se fait en deux temps :

- obtention du cobalt réduit " dispersé "
- carburation

#### a) Préparation du cobalt réduit

Un mélange de volumes connus de solutions titrées de  $(\text{NO}_3)_2\text{Co}$  ,  $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$  , ou  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  est précipité , à l'ébullition par  $\text{CO}_3\text{K}_2$  . Le précipité rose violacé est lavé à l'eau bouillante par décantation et filtration jusqu'à neutralité des eaux de lavage (plus de coloration à la phénol phtaléine) . Après un séchage incomplet , le produit est granulé , puis séché complètement .

La " dispersion " d'une préparation est définie par le rapport  $\text{ThO}_2 / \text{ThO}_2 + \text{Co}$  ou  $\text{CaO} / \text{CaO} + \text{Co}$  . L'oxyde précipité , séché est réduit pendant 24 heures vers  $400^\circ - 470^\circ$  par un courant

d'hydrogène préalablement débarrassé des traces d'oxygène par passage à 1000° sur de l'amiante platinée . Pour éviter l'inflammation spontanée du cobalt réduit au contact de l'air le produit reste après réduction dans l'hydrogène jusqu'à refroidissement complet , puis on remplace l'hydrogène par du gaz carbonique : toutes les manipulations se feront à l'abri de l'air en atmosphère de gaz carbonique .

Un traitement à l'acide acétique N/10 permet l'élimination du  $CO_3Ca$  qui a servi de " dispersant " . Le cobalt ainsi préparé est gris-blanc et ferromagnétique .

#### b) La carburation

-----

Les produits réduits et granulés sont placés sur une longueur de 5 à 6 centimètres dans des tubes de pyrex qui sont maintenus à 210° dans un four électrique dont la température est définie à  $\pm 2^\circ$  près grâce à un régulateur à mercure .

Le gaz carburant est de l'oxyde de carbone ; il est obtenu par la réaction de Boudouart en faisant passer du gaz carbonique sur du charbon de bois chauffé à 1000° dans un tube d'acier au nickel chrome ; la teneur en CO est très élevée ; en fait il y a moins de 1 % de  $CO_2$  résiduaire qui est facilement éliminé par la potasse . Le débit spatial du gas , tel qu'on le définit en catalyse , est de 1 ( $1\text{ cm}^3$  de gas par  $\text{cm}^3$  de catalyseur par minute) . La carburation dure de 8 à 25 jours ; le produit est refroidi dans l'oxyde de carbone et manipulé dans le gas carbonique .



Après carburation , les produits sont devenus noirs et sont très peu , voire plus du tout attirables à l'aimant .

N°	Dispersant	Dispersion	Durée de la réduction	Durée de la carburation	Etat magnétique
1	ThO <sup>2</sup>	10 %	24 h	8 j	non attirable
2	ThO <sup>2</sup>	18 %	28 h	8 j	très peu attirable
4	CO <sub>3</sub> Ca	20 %	40 h	25 j	peu attirable
5	CO <sub>3</sub> Ca	20 %	40 h	25 j	peu attirable

## 2°) ETUDE STRUCTURALE

Les diagrammes sont obtenus suivant la méthode Debye-Scherrer avec anticathode de fer ou de cobalt .

- Avant carburation , le diagramme du cobalt réduit et dégazé montre uniquement la structure cubique à faces centrées de la variété du cobalt avec pour paramètres :  $a = 3,546 \text{ \AA}$  ; nous expliquerons , au chapitre II , pourquoi , comme tous les auteurs l'ont constaté , se forme par réduction par l'hydrogène vers 500° la forme  $\beta$  et non la forme  $\alpha$  stable à basse température .

- Les produits carburés présentent un diagramme typique identique à celui de Co<sub>2</sub>C obtenu par Hofer et Peebles (5) ; nous pouvons affirmer sur le vu des analyses très précises de ces auteurs que c'est bien à ce carbure que nous avons affaire . Nous avons déterminé la

structure de  $\text{Co}_2\text{O}$  par comparaison de son diagramme avec celui de  $\text{Co}_2\text{H}$  obtenu par Jusa et Sachse (7) .

$\text{Co}_2\text{H}$  est orthorhombique et a pour paramètres :

$$\begin{array}{llll} a = 2,842 \text{ \AA} & b = 4,627 \text{ \AA} & c = 4,330 \text{ \AA} & c/b = 0,935 \\ \pm 0,004 & \pm 0,008 & \pm 0,007 & \end{array}$$

Le dépaillage ci contre montre que  $\text{Co}_2\text{O}$  est lui aussi orthorhombique et a pour paramètres :

$$\begin{array}{llll} a = 2,904 \text{ \AA} & b = 4,465 \text{ \AA} & c = 4,360 \text{ \AA} & c/b = 0,978 \end{array}$$

On peut remarquer qu'un accord satisfaisant existe entre les distances mesurées et les distances calculées .\*

\* En cours de rédaction nous avons eu connaissance d'un article de Jusa et Puff [Naturwissenschaften 38 331 (1951)] qui donne la même structure cristalline que celle que nous avons établie .

Tableau I Dépaillage de Co<sub>2</sub>O

Diagramme Debye-Scherrer - Anticathode de fer

N°	I	d mesuré	hkl	d calculée
1	tf	4,55	001	4,26
2	tf	3,15	011	3,12
3	f	2,425	110	2,433
4	tf	2,176	002	2,18
5	tf	2,121	111	2,125
6	F	1,979	021	1,987
7	f	1,626	112	1,624
8	tf	1,558	022	1,56
9	f	1,452	200	1,452
10	f	1,326	130	1,3245
11	f	1,2485	113	1,248
12	m	1,219	023	1,213
13	m	1,208	202	1,2065
14	F	1,173	221	1,1724
15	F	1,132	132	1,132
16	f	1,091	004	1,090

Dans cette structure , les atomes de cobalt sont organisés suivant un réseau " hexagonal compact " légèrement déformé ; le motif

contient 2 atomes de cobalt (coordonnées 0 0 0 , 1/3 2/3 1/2 ) . Deux genres de lacunes apparaissent dans ce mode de groupement (6) :

- des lacunes tétraédriques au nombre de 4 par motif cristallin dont le rayon est de  $R_A \times 0,23 = 0,289 \text{ \AA}$
- des lacunes octaédriques au nombre de 2 par motif dont le rayon est de  $R_A \times 0,41 = 0,515 \text{ \AA}$  en prenant  $1,257 \text{ \AA}$  pour rayon atomique du cobalt .

On voit que dans les lacunes octaédriques de rayon  $0,51 \text{ \AA}$  une particule de carbone à qui l'on donne habituellement un rayon de  $0,5 - 0,55 \text{ \AA}$  peut se trouver en insertion et que les lacunes tétraédriques ne présentent pas la même possibilité . Le carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  serait donc caractérisé par une occupation d'une lacune octaédrique sur deux.

La connaissance de cette structure permet de calculer les distances entre un atome de cobalt et ses voisins . Les voisins les plus proches au nombre de 6 se trouvent à la distance  $2,66 \text{ \AA}$  . Les autres voisins sont à des distances plus grandes  $2,72 \text{ \AA}$  ; le paramagnétisme variable de  $\text{Co}_2\text{C}$  s'accorde bien avec cette distance Co-Co puisque la " distance efficace " du ferromagnétisme est de  $2,51 \text{ \AA}$  pour le cobalt (3) .

Un examen approfondi d'un grand nombre de diagrammes X portant sur des échantillons différents a permis de constater , entre les diverses préparations , l'existence d'une faible variation de paramètres ; le tableau suivant rassemble quelques uns des résultats obtenus :

Tableau II

N° de l'échantillon	Dispersion	a	b	c	c/b	t de destruction commençante
1	10 % ThO <sub>2</sub>	2,904	4,465	4,368	0,978	260°
2	18 % ThO <sub>2</sub>	2,901	4,453	4,364	0,980	275°
3	(CO <sub>3</sub> Ca)I	2,883	4,425	4,368	0,987	318°
4	(CO <sub>3</sub> Ca)II	2,876	4,404	4,366	0,991	329°

Il semble que ces variations de paramètres soient imputables à des différences dans l'état de carburation. L'analyse thermomagnétique va fournir une importante contribution à la connaissance de ce phénomène.

### 3°) EVOLUTION THERMIQUE DE Co<sub>2</sub>O

Nous avons constaté que Co<sub>2</sub>O pouvait évoluer sous vide ou en présence de différents gaz. Nous avons suivi cette évolution en comparant les résultats de l'analyse thermomagnétique et de l'examen aux rayons X. Nous limiterons ici l'étude à une zone de température

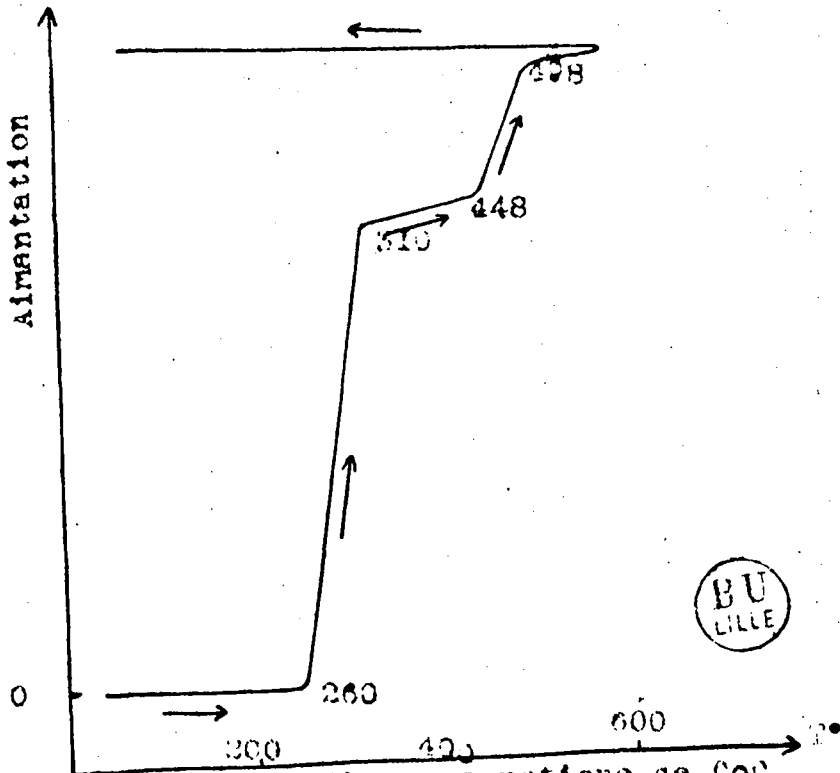


Fig. 1 Analyse thermomagnétique de  $\text{Co}_2$  sous vide

allant jusqu'à 500° ; les phénomènes qui se produisent au delà de cette température seront examinés au paragraphe II .

a) Sous vide  
-----

Un échantillon de  $\text{Co}_2\text{O}$  , paramagnétique , scellé sous vide dans une ampoule de silice donne la courbe thermomagnétique n° I ; on remarque , au chauffage , l'apparition d'une forte aimantation entre 260° et 310° , puis une nouvelle augmentation d'aimantation de 448° à 498° ; la courbe , au refroidissement , ne présente aucune anomalie .

Les diagrammes de rayons X permettent l'interprétation de cette courbe . On constate que  $\text{Co}_2\text{O}$  est stable sous vide jusqu'à 260° . De 260° à 310° il apparaît progressivement une phase ferromagnétique de structure hexagonale compacte dont les paramètres sont :

$$a = 2,514 \text{ \AA} \qquad c = 4,098 \text{ \AA} \qquad c/a = 1,630$$

De 448° à 498° cette phase hexagonale voit son aimantation augmenter tandis que ses paramètres tendent vers ceux du cobalt .

$$a = 2,50 \text{ \AA} \qquad c = 4,06 \text{ \AA} \qquad c/a = 1,624$$

Ainsi l'évolution sous vide de  $\text{Co}_2\text{C}$  se fait avec apparition intermédiaire d'une phase hexagonale compacte ; nous formons l'hypothèse que c'est une solution solide d'insertion de carbone dans le cobalt  $\alpha$  cette solution solide d'insertion , instable , se décarbure lentement par chauffage en donnant du cobalt  $\alpha$  pur . Le paragraphe II justifiera notre hypothèse .

Il nous a été donné de remarquer que le point de décompo-

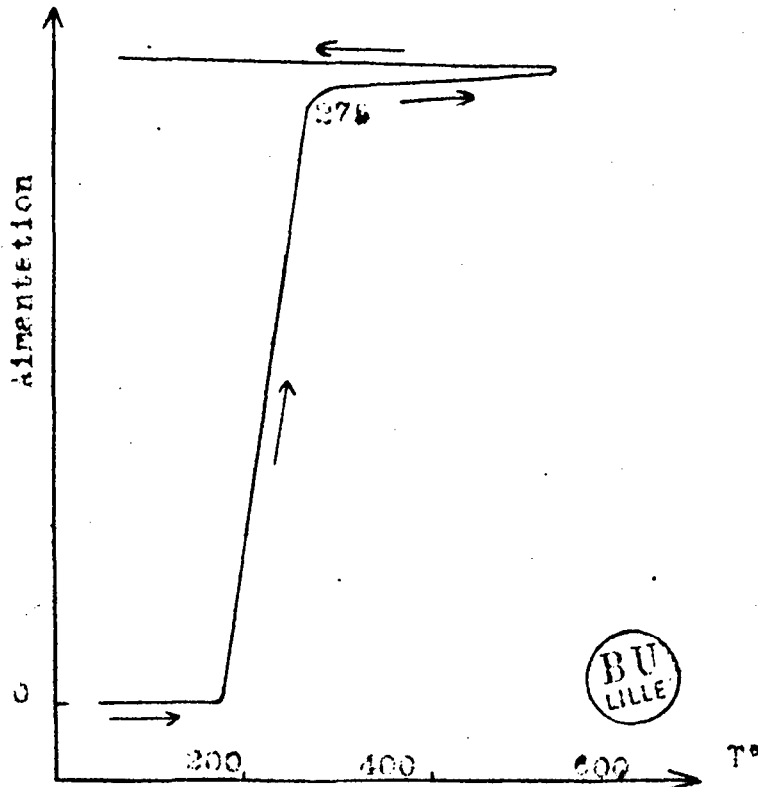


Fig. 2 analyse thermomagnétique  
de  $\text{CO}_2$  dans l'hydrogène



sition commençante de  $\text{Co}_2\text{C}$  variait légèrement d'un échantillon à l'autre tandis que la température de la deuxième anomalie était bien fixe à  $443^\circ$ . Nous avons porté dans le tableau II ces points de destruction commençante à côté des valeurs de paramètre  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et du rapport  $c/b$ .

Il ressort nettement que la température de début d'évolution est d'autant plus basse que la carburation est plus poussée. Le carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  identifié par son diagramme X avec celui de Hofer et Peebles évolue dès  $260^\circ$  sous vide tandis que les autres phases carburées n'évoluent qu'à partir d'une température plus élevée.

Nous avons constaté que la structure de  $\text{Co}_2\text{C}$  pouvait être décrite comme une insertion de carbone dans les lacunes d'un réseau d'atomes de cobalt sensiblement hexagonal compact ( $c/b = 0,978$ ). On admettra facilement qu'il peut exister un déficit de carbone par rapport à la formule  $\text{Co}_2\text{C}$ , certaines places normalement occupées par le carbone étant vides ; dans ces conditions le réseau de cobalt moins perturbé par les insertions se rapprocherait de l'organisation idéale hexagonale compacte ( $c/b$  tend vers 1) et aurait une stabilité d'autant plus grande que la teneur en carbone serait plus faible.  $\text{Co}_2\text{C}$  apparaît ainsi comme le terme supérieur d'une série de solutions solides d'insertion dans un réseau presque hexagonal compact en atomes de cobalt.

b) Dans l'hydrogène  
-----

La courbe thermomagnétique de  $\text{Co}_2\text{C}$ , dans un courant

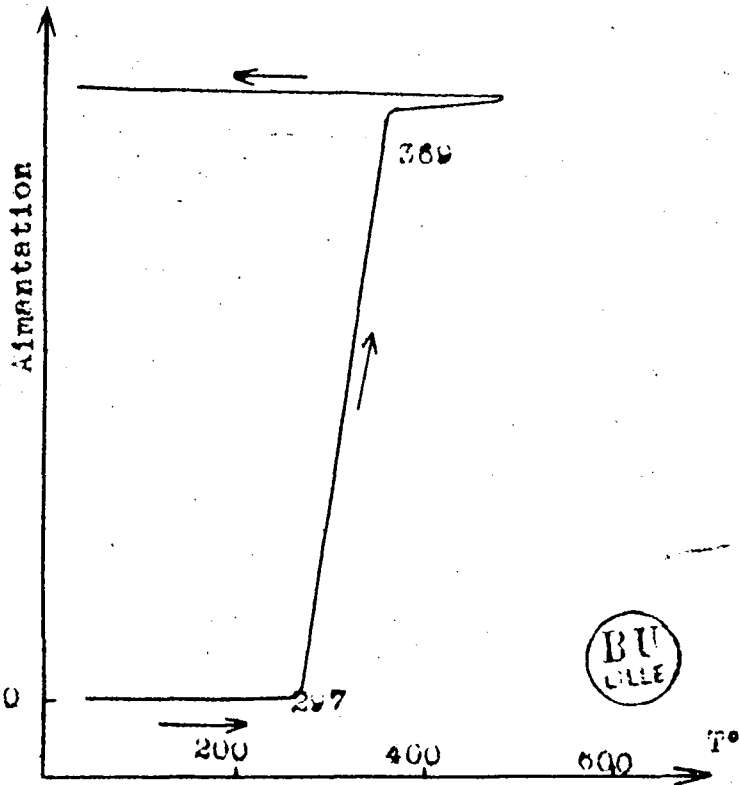


Fig. 3 Analyse thermomagnetique de CoO dans l'azote

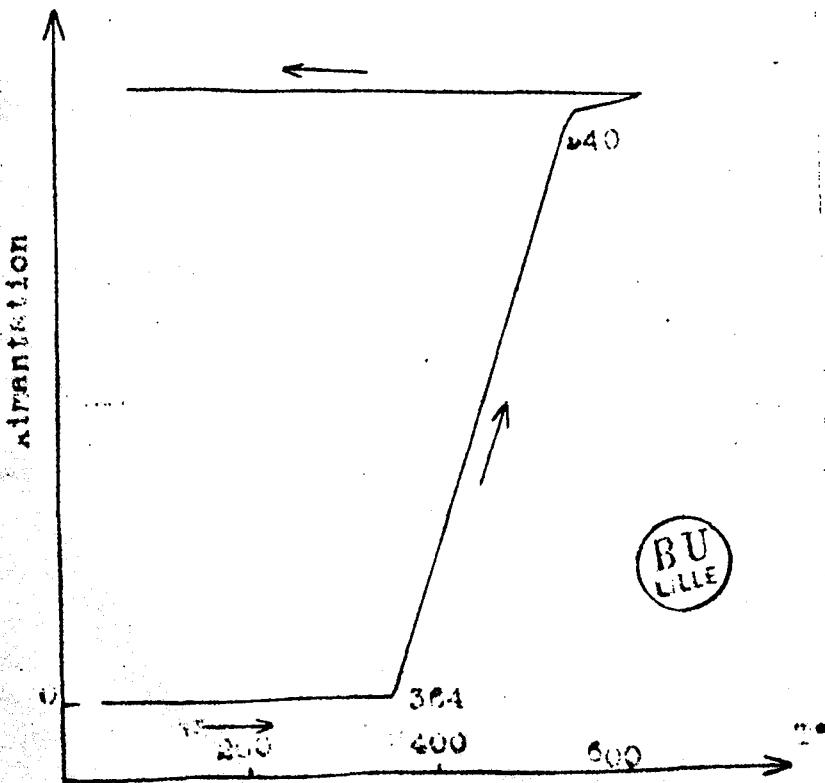


Fig. 4 Analyse thermomagnetique de CoO dans l'oxyde de carbone

l'hydrogène (courbe n° 2) présente au chauffage une seule augmentation d'aimantation très importante entre 198° et 275° ; au refroidissement l'aimantation est constante .

Le diagramme X montre que l'hydrogène réagissant sur  $\text{Co}_2\text{O}$  le décarbure complètement : le composé ferromagnétique qui apparaît est du cobalt  $\alpha$  pur :

$$a = 2,50 \text{ \AA} \qquad c = 4,06 \text{ \AA} \qquad c/a = 1,624$$

c) Dans l'azote  
-----

La courbe de  $\text{Co}_2\text{O}$  en atmosphère d'azote (courbe n° 3) est analogue à celle obtenue dans l'hydrogène . Toutefois la température de destruction est plus élevée (297°) ; la réaction décarbure de l'azote est moins énergique que celle de l'hydrogène mais le produit qui apparaît est cependant du cobalt hexagonal pur .

d) Dans l'oxyde de carbone  
-----

La courbe thermomagnétique de  $\text{Co}_2\text{O}$  en atmosphère d'oxyde de carbone (courbe n° 4) montre une lente augmentation de 364° à 545° au refroidissement aucun phénomène n'apparaît .

Le produit , analysé aux rayons X , après cette courbe présente les deux variétés allotropiques du cobalt :

$$\begin{array}{l} \text{Co } \alpha \qquad a = 2,504 \text{ \AA} \\ \qquad \qquad c = 4,065 \text{ \AA} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{Co } \beta \qquad a = 3,547 \text{ \AA} \end{array}$$

Cet essai confirme <sup>que</sup> la zone de formation de  $\text{Co}_2\text{O}$  est strictement limitée , puisqu'il est préparé à 210° et qu'il commence à se décomposer à 364° dans ce gaz . Ces résultats sont en accord avec ceux de Hofer et Peebles (5) .

### CONCLUSION DU PARAGRAPHE I

Nous avons déterminé la structure de  $\text{Co}_2\text{C}$  ; il est orthorhombique avec  $a = 2,904$        $b = 4,485 \text{ \AA}$        $c = 4,360 \text{ \AA}$  ; les faibles variations rencontrées dans la valeur des paramètres cristallins doivent être attribuées à des écarts à la composition stoechiométrique . Nous avons étudié l'évolution thermique de  $\text{Co}_2\text{C}$  en différentes atmosphères et sous vide ; sous l'action décarburente de l'hydrogène et de l'azote cette destruction s'opère en un seul temps et donne  $\text{Co}$   $\alpha$  pur , alors que sous vide il apparaît une phase intermédiaire .

### XI - ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE DE CARBONE DANS LE COBALT HEXAGONAL

L'étude thermomagnétique et structurale de  $\text{Co}_2\text{C}$  nous a conduit à admettre l'hypothèse d'une phase ferromagnétique dérivant du cobalt hexagonal par mise en solution solide de carbone . Cette hypothèse résulte de la confrontation des faits suivants . D'une part  $\text{Co}_2\text{C}$  en présence d'hydrogène ou d'azote évolue entre  $190^\circ$  et  $297^\circ$  et il apparaît du cobalt  $\alpha$  pur de paramètres  $a = 2,50 \text{ \AA}$        $c = 4,06 \text{ \AA}$        $c/a = 1,624$  . D'autre part en l'absence de toute atmosphère ,  $\text{Co}_2\text{C}$  présente une augmentation d'aimantation entre  $260^\circ$  et  $310^\circ$  alors qu'il apparaît une phase unique hexagonale compacte dont les paramètres sont :  $a = 2,814 \text{ \AA}$        $c = 4,668 \text{ \AA}$        $c/a = 1,659$  ; si le chauffage se poursuit au delà de  $360^\circ$  une nouvelle augmentation d'aimantation apparaît entre  $448^\circ$  et  $498^\circ$  .

Nous allons établir que la phase apparaît lors de l'évolution sous vide de  $\text{Co}_2\text{O}$  est une solution solide d'insertion de carbone dans le cobalt hexagonal .

a) Si nous avons affaire à une solution solide de carbone dans le cobalt hexagonal , nous devons rencontrer une diminution progressive des paramètres de la solution Co-C vers ceux du  $\text{Co } \alpha$  pur . C'est bien ce qui a été observé . Lorsque l'analyse thermomagnétique est arrêtée avant la destruction complète (à  $482^\circ$  par exemple) , le diagramme du produit en cours d'évolution est hexagonal compact mais a pour paramètres :  $a = 2,506 \text{ \AA}$        $c = 4,075 \text{ \AA}$        $c/a = 1,626$  . Ces valeurs sont intermédiaires entre celles de la phase hexagonale initiale ( $a = 2,514 \text{ \AA}$        $c = 4,098 \text{ \AA}$ ) et celles de  $\text{Co } \alpha$  pur ( $a = 2,50 \text{ \AA}$        $c = 4,06 \text{ \AA}$ )

Une seconde analyse jusque  $520^\circ$  sur ce produit partiellement décarbure montre de  $44^\circ$  à  $492^\circ$  une montée lente qui marque la fin de la décarburation . Par la suite  $\text{Co } \alpha$  pur présente la transformation  $\text{Co } \alpha \rightleftharpoons \text{Co } \beta$  à  $498^\circ$  ( chauffage arrêté à  $520^\circ$ ) et le produit final montre les deux variétés du cobalt :

$$\begin{array}{l} \text{Co } \alpha \quad a = 2,50 \text{ \AA} \\ \text{Co } \beta \quad a = 3,548 \text{ \AA} \end{array} \quad c = 4,06 \text{ \AA}$$

Notons que si le chauffage est poussé jusqu'à  $800^\circ$  , on obtient par refroidissement lent une phase unique , cubique à faces centrées , proche du  $\text{Co } \beta$  ( $a = 3,551$ ) , l'explication de ce fait sera donnée plus loin (paragraphe III) .

b) Si nous avons affaire à une solution solide de carbone dans le  $\text{Co } \alpha$  , on peut , par action de l'hydrogène , obtenir également la

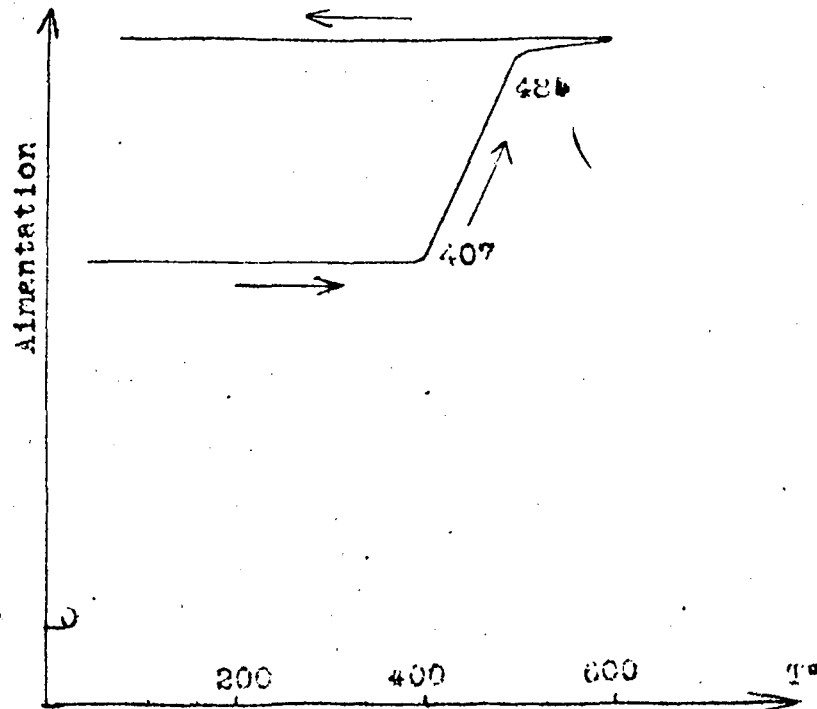


Fig. 5 Analyse thermogravimétrique de la phase hexagonale carburée dans l'hydrogène

décarburation de cette phase . C'est ce que montre l'analyse thermomagnétique en présence d'hydrogène : la phase hexagonale carburée du cobalt présente une augmentation d'aimantation de  $407^{\circ}$  à  $485^{\circ}$  ; après chauffage à  $600^{\circ}$  et refroidissement lent , le diagramme indique une seule phase cubique à faces centrées correspondant au  $\text{Co } \beta$  avec pour paramètres :  $a = 3,547 \text{ \AA}$  .

Cette courbe montre que la décarburation progressive de cette solution solide  $\text{Co-C}$  se fait avec une augmentation d'aimantation. On comprend bien que , si la destruction de  $\text{Co}_2\text{C}$  sous courant d'hydrogène (courbe 2) présente une montée unique moins rapide ( $198^{\circ}$ - $275^{\circ}$ ) que sous vide ( $280^{\circ}$ - $310^{\circ}$ ) , c'est que , comme le montrent les diagrammes X sous l'action énergique de ce gaz décarburant , la décomposition de  $\text{Co}_2\text{C}$  s'accompagne de celle de la phase hexagonale carburée .

e) Si nous avons affaire à une solution solide de carbone dans le cobalt hexagonal , l'oxyde de carbone doit s'opposer à la décarburation de cette phase .

Dans la courbe 3 on voit que , en présence de  $\text{Co}$  , le carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  se détruit lentement de  $734^{\circ}$  à  $545^{\circ}$  . Si nous mettons  $\text{Co}_2\text{C}$  pendant 1h30 dans un four à  $400^{\circ}$  parcouru par un courant d'oxyde de carbone , le produit final est ferromagnétique et intimement mélangé à du carbone il présente un diagramme X qui met en évidence la phase carburée hexagonale du cobalt avec  $a = 3,814 \text{ \AA}$        $c = 4,098 \text{ \AA}$   
 $c/a = 1,030$  . Comme dans le cas précédent , la destruction des deux phases carburées , orthorhombique et hexagonale , sont confondues dans la courbe 3 .

d) Enfin si l'hypothèse que nous avons formulée est valable, il est logique de penser que cette solution solide Co-C doit se former intermédiairement dans la préparation de  $\text{Co}_3\text{C}$ . Le diagramme X d'un produit incomplètement carburé montre bien l'existence de deux phases :

- l'une orthorhombique, correspondant à  $\text{Co}_2\text{C}$  avec comme paramètres  
 $a = 2,885 \text{ \AA}$                        $b = 4,425 \text{ \AA}$                        $c = 4,368 \text{ \AA}$

- l'autre hexagonale compacte, correspondant au Co  $\alpha$  carburé avec comme paramètres :

$a = 2,506 \text{ \AA}$                        $b = 4,085 \text{ \AA}$

La présence de ces deux phases montre que la solution solide Co-C est une étape intermédiaire dans la carburation du cobalt quelque soit la variété allotropique du cobalt initial.

#### APPENDICE

Deux séries d'essais ont été entreprises pour obtenir  $\text{Co}_3\text{C}$  décrit par Meyer.

a) Dans les mêmes conditions opératoires indiquées par cet auteur, la carburation effectuée par le gaz  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  à  $500^\circ - 550^\circ$  sur du cobalt " dispersé " n'a pas donné  $\text{Co}_3\text{C}$  mais les deux variétés allotropiques du cobalt.

b) Dans une étude récente sur les nitrures de cobalt, Chrétien et Mathys (10) ont montré qu'il était possible de préparer  $\text{Co}_3\text{N}$  par évolution à basse température de  $\text{Co}_2\text{N}$ . Des expériences analogues ont été faites sur  $\text{Co}_2\text{O}$  ; par recuit sous vide du carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  pendant



8, 10 heures et plus à 100° (vapeur d'eau), à 218° (naphtalène), ce carbure est resté inaltéré ; D'ailleurs l'on a vu que la destruction ménagée de  $\text{Co}_2\text{C}$  ne conduisait pas à  $\text{Co}_3\text{C}$  mais à la solution solide  $\text{Co}_\alpha\text{C}$ . Ces essais, qui se sont révélés infructueux, nous amènent à regretter l'existence de  $\text{Co}_3\text{C}$  orthorhombique.

### CONCLUSION

La préparation du carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  et sa destruction sous vide mettent en évidence l'existence d'une phase carburée, résultat de l'insertion de carbone dans le cobalt hexagonal. La teneur en carbone est inférieure à  $[\text{C}/\text{Co}] = 1/2$  et peut subir de légères variations. Des considérations cristallographiques, l'analogie avec  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$  (7) permettent de penser que le terme supérieur de cette série de solutions solides pouvait être  $\text{Co}_3\text{C}$ . Il doit exister une discontinuité entre  $\text{Co}_2\text{C}$  et cette solution solide car  $\text{Co}_2\text{C}$  est paramagnétique et la solution solide  $\text{Co}_\alpha - \text{C}$  ferromagnétique.

### ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE DE CARBONE DANS LE COBALT CUBIQUE A FACES CENTREES

Nous avons vu qu'une analyse thermomagnétique sous vide du carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  indique, après les destructions successives de  $\text{Co}_2\text{C}$  et de la phase carburée hexagonale, un point singulier à 698° qui correspond à la transformation allotropique  $\text{Co}_\alpha \rightarrow \text{Co}_\beta$ ; au refroidissement à 441° a lieu la transformation inverse. Cette transformation

est incomplète, car le diagramme X montre la coexistence des deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$ .

Une nouvelle analyse jusque 800° sur ce mélange montre qu'au refroidissement la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  n'a plus lieu : les diagrammes X présentent alors une seule phase cubique à faces centrées avec un paramètre  $a = 3,551 \text{ \AA}$  légèrement supérieur à celui du cobalt  $\beta$  ( $a = 3,548 \text{ \AA}$ ).

Nous émettons l'hypothèse que cette phase cubique à faces centrées de paramètre  $3,551 \text{ \AA}$  est une solution solide d'insertion de carbone dans le cobalt  $\beta$ . Cette insertion, due à la recombinaison des éléments carbone et cobalt provenant des décompositions successives des carbures, permet de maintenir stable à la température ordinaire la forme  $\beta$  du cobalt.

a) Si nous avons affaire à une stabilisation de la variété  $\beta$  du cobalt par insertion de carbone favorisée par la température élevée et le temps de recuit, un chauffage à température trop basse ou un temps de recuit insuffisant ne doivent pas permettre cette stabilisation. C'est bien ce que l'on observe : un échantillon de  $\text{Co}_2\text{C}$  chauffé rapidement à 700° et trempé à l'eau présente aux rayons X les deux variétés du cobalt, l'intensité des raies de la forme  $\alpha$  est faible. C'est que la recombinaison du carbone n'a pas été complète et n'a pas permis la stabilisation totale de la forme  $\beta$ .

b) Si notre hypothèse est exacte, un recuit sous vide à température élevée de carbone et de cobalt doit conduire à la seule variété  $\beta$  du cobalt. C'est bien ce qui se produit : le cobalt utilisé a été pré-

paré par réduction à 700° par l'hydrogène d'oxyde de cobalt (voir chapitre II) ; aux rayons X le produit de réduction présente les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$ . Après dégazage pendant 1h30 à 900° et refroidissement lent (500° → 20° en 7 heures), ce cobalt a les paramètres suivants :

$$\begin{array}{l} \text{Co } \alpha \quad a = 2,50 \text{ \AA} \\ \quad \quad c = 4,06 \text{ \AA} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{Co } \beta \quad a = 3,548 \text{ \AA} \end{array}$$

Quand un mélange intime de cobalt dégazé et de noir d'acét ylène est chauffé à 900° pendant 1 h 30 et refroidi lentement (500° → 20° en 7 heures), le diagramme X indique une seule phase cubique à faces centrées avec pour paramètre  $a = 3,556 \text{ \AA}$  proche du  $\text{Co } \beta$

#### CONCLUSIONS GÉNÉRALES DU CHAPITRE I

Par passage d'oxyde de carbone à 210° sur du cobalt, le carbure  $\text{Co}_2\text{C}$  a pu être préparé : il est orthorhombique et a pour paramètres  $a = 2,904 \text{ \AA}$   $b = 4,465 \text{ \AA}$   $c = 4,368 \text{ \AA}$ . On peut considérer que sa structure résulte de l'insertion d'atomes de carbone dans un réseau orthorhombique presque hexagonal compact, d'atomes de cobalt. Cette insertion donne naissance à une série de solutions solides qui peuvent s'écarter légèrement de la composition  $\text{Co}_2\text{C}$ .  $\text{Co}_2\text{C}$  est le terme le plus élevé.

L'évolution de  $\text{Co}_2\text{C}$ , paramagnétique, a été suivie par l'analyse thermomagnétique : il se transforme sous vide de 260° à

310° en une phase hexagonale compacte qui est une solution solide d'insertion de carbone dans le cobalt  $\alpha$ . Cette phase se décarbure progressivement, par chauffage, pour donner du cobalt hexagonal pur. Elle est un terme de passage dans la préparation de  $\text{Co}_2\text{O}$  quelle que soit la variété allotropique du cobalt initial. Les gaz (hydrogène, azote, oxyde de carbone) suivant leur nature, réagissent sur le carbure  $\text{Co}_2\text{O}$  en accélérant ou retardant l'évolution lors du refroidissement.

Par chauffage à 800°, sous vide, il se forme, à partir du carbone du cobalt provenant de la décomposition des phases carburées précédentes, une solution solide d'insertion  $\text{Co}_\beta - \text{C}$ . Le carbone stabilise la forme  $\beta$  du cobalt car la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  ne se produit pas lors du refroidissement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) O. Ruff et Freilig Z. anorg. Chim. 1914 88 410
- (2) W.F. Meyer Z. für Kristall 1937 97 145
- (3) F. Fischer et H.A. Bahr Gesamt. Alk. Mercuris Kohle 1924 8 257
- (4) H.A. Bahr et Y. Jessen Ber. 1930 53 2.226  
1930 53 2.235
- (5) L.J.E. Hofer et W.C. Peebles J. Amer. Chem. Soc. 1947 69 893 et  
2497
- (6) G. Hägg Z. für phys. Chem. 1931 [B] 12 53
- (7) R. Josa et W. Sachse Z. Anorg. Chem. 1945 253 95
- (8) J. Drain et A. Michel Bull. Soc. Chim. Franc. 1951 [5] 18  
23 (Communication orale 6un15 Decem. 1950)  
5 18 517
- (9) R. Forrer Journ. Phys. radium 1923 [7] 4 109
- (10) Mathys Bull. Soc. Chim. Franc. 1951 [5] 18 443
- (11) R. Bernier et A. Michel Bull. Soc. Chim. Franc. 1949 [5] 18  
199 et 365

## CHAPITRE II.

### INFLUENCE DU COBALT SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA CÉMENTITE

---

L'étude des différentes phases carburées du cobalt (chapitre I) , les travaux sur la cémentite fournissent les données de base pour l'examen de l'influence du cobalt sur les propriétés de la cémentite .

Des travaux antérieurs (1) ont montré que la présence , même en petite quantité , d'éléments étrangers modifie considérablement les propriétés physicochimiques de la cémentite . L'influence du nickel se substituant au fer vient d'être étudiée (2) . Nous allons exposer , dans ce chapitre , les résultats obtenus sur les " cémentites au cobalt " où le cobalt remplace partiellement les atomes de fer dans la maille de la cémentite .

La méthode de synthèse utilisée dans l'étude des cémentites au nickel a été appliquée ici , car elle nous permettait et ceci , en l'absence de toutes perturbations dues à des éléments étrangers (3) ;

de faire varier de façon précise les proportions relatives de cobalt et de fer : c'est l'analyse thermomagnétique et les études structurales qui nous ont permis de préciser l'influence du cobalt .

Nous exposerons successivement la préparation , la structure , l'évolution thermique des cémentites substituées au cobalt .

## 1 . - PREPARATION

Cette préparation se fait en deux temps : obtention des ferro-cobalt par réduction puis carburation de ces alliages .

### a) Préparation du ferro-cobalt

Un mélange de volumes connus de liqueur titrée de cobalt et de nitrate de fer est précipité à l'ébullition par une solution de carbonate de potassium . Le précipité est lavé sur Büchner à l'eau bouillante par décantation jusqu'à neutralité complète des eaux de lavage . Les oxydes coprecipités qui ont été séchés à l'étuve à 100°-110° pendant 15 heures et granulés grossièrement sont réduits pendant 20 heures à 550° par un courant d'hydrogène purifié (amiante platinée portée à 1000° et barbotage dans  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré puis potasse) . Les produits riches en cobalt peuvent être " dispersés " par de la thorine (20 %) . Pour éviter l'inflammation spontanée de ces produits , ceux-ci sont conservés en flacon bouché en atmosphère de gaz carbonique .

La composition de ces alliages est vérifiée par l'analyse chimique .  
Les ferrocobalts réduits sont gris et ferromagnétiques .

#### b) Carburation de ces alliages

La carburation est assurée par le gaz  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  qui à l'analyse montre la composition suivante :  $\text{CO}_2 = 3 \%$  ;  $\text{O}_2 = 1 \%$  ;  $\text{CO} = 37 \%$  ;  $\text{H}_2 = 59 \%$  ; le rapport  $\text{H}/\text{CO}$  est légèrement supérieur à  $3/2$  . La purification de ce gaz est opérée de la façon suivante : le gaz passe sur des batonnets de *verre* portés à  $210^\circ$  (le fer carbonyle se décompose en  $\text{CO}$  et fer très actif qui fixe le soufre présent dans le gaz) , dans un four à  $800^\circ$  où l'oxygène est fixé par de la tournure de cuivre fraîchement réduite , dans un barboteur à potasse qui élimine le gaz carbonéique , enfin sur du chlorure de calcium qui élimine les traces de vapeur d'eau .

Les alliages Fe-Co pulvérulents disposés sur un lit d'une dizaine de centimètres de longueur dans des tubes de pyrex ( $\Phi = 1,5 \text{ cm}$ ) sont soumis à l'action de ce gaz carburant purifié . La carburation est effectuée pendant 3 ou 4 jours à  $580^\circ$  pour des teneurs en cobalt supérieures à  $20 \%$  ; à  $300^\circ$  pour des teneurs plus élevées . Après carburation , les produits sont gris-noirâtres et attirables à l'aimant .

#### - ETUDE STRUCTURALE

En accord avec le diagramme d'état Fe-Co (4-5-6) , les



ferrocobalts de 0 à 80 % de cobalt présentent la seule structure cubique centrée du  $Fe_{\alpha}$  qui voit son paramètre diminuer progressivement de 2,86 à 2,84 Å quand la teneur en cobalt augmente. Entre 80 et 85 % de cobalt, les diagrammes X mettent en évidence la coexistence de deux phases distinctes : l'une cubique centrée dérivant du  $Fe_{\alpha}$  ( $a = 2,835$  Å), l'autre cubique à faces centrées dérivant du  $Co_{\beta}$  ( $a = 3,65$  Å) ; la phase cubique à faces centrées subsiste seule quand la teneur en cobalt est supérieure à 85 %. Les produits de carburation des Fe-Co présentent la structure orthorhombique de la cémentite, les paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$  subissant de légères variations ; tant que la teneur en cobalt est inférieure à 80 % la phase à structure cémentite reste seule, au delà de 80 % la phase apparaît une deuxième phase dérivant de  $Co_2O$  (7).

#### EVOLUTION THERMIQUE DES CEMENTITES AU COBALT

Nous allons comparer, au moyen de l'analyse thermomagnétique, l'évolution sous vide des cémentites substituées au cobalt et de la cémentite pure (13). Précisons tout d'abord un point important relatif à la stabilité de la cémentite pure.

Les nombreux travaux (9-15) effectués sur la cémentite montrent un bon accord pour la valeur des paramètres cristallins, la température du point de Curie, mais des divergences sur le domaine de stabilité. Ces divergences semblent être liées au mode d'obtention de la cémentite ; elle peut être en effet préparée par synthèse

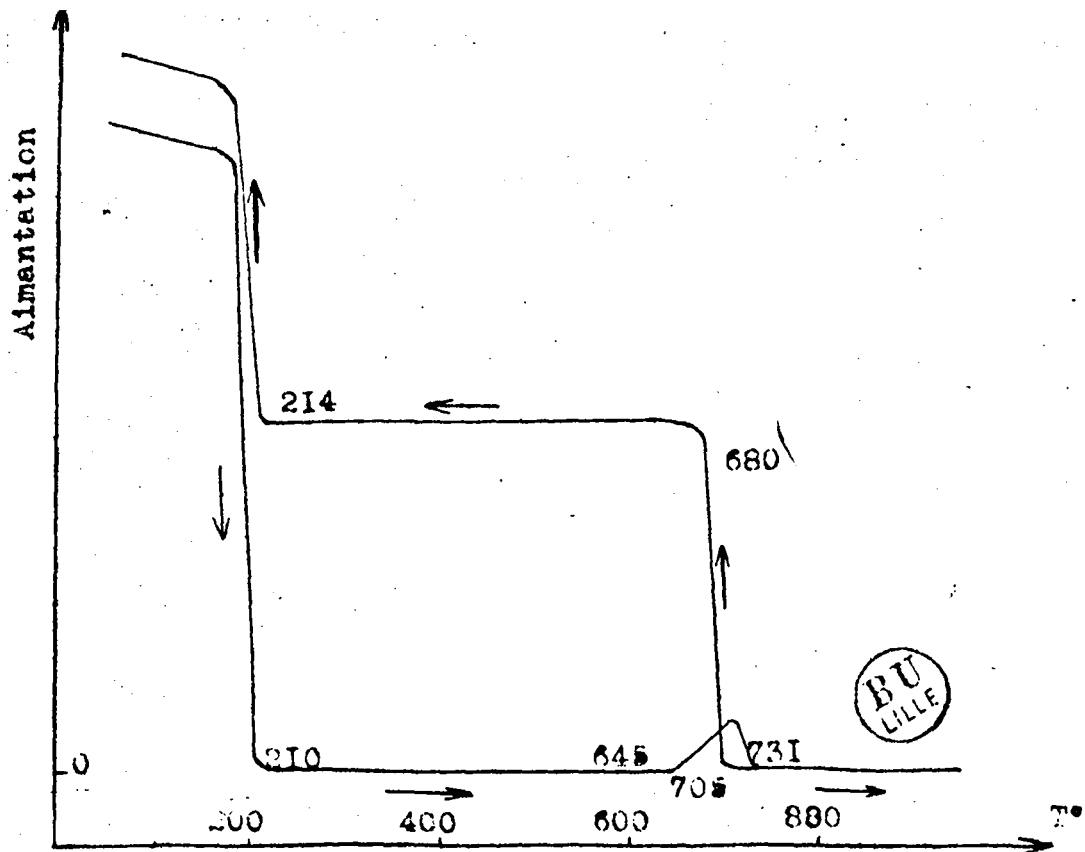


Fig.1 Analyse d'une cementite pure

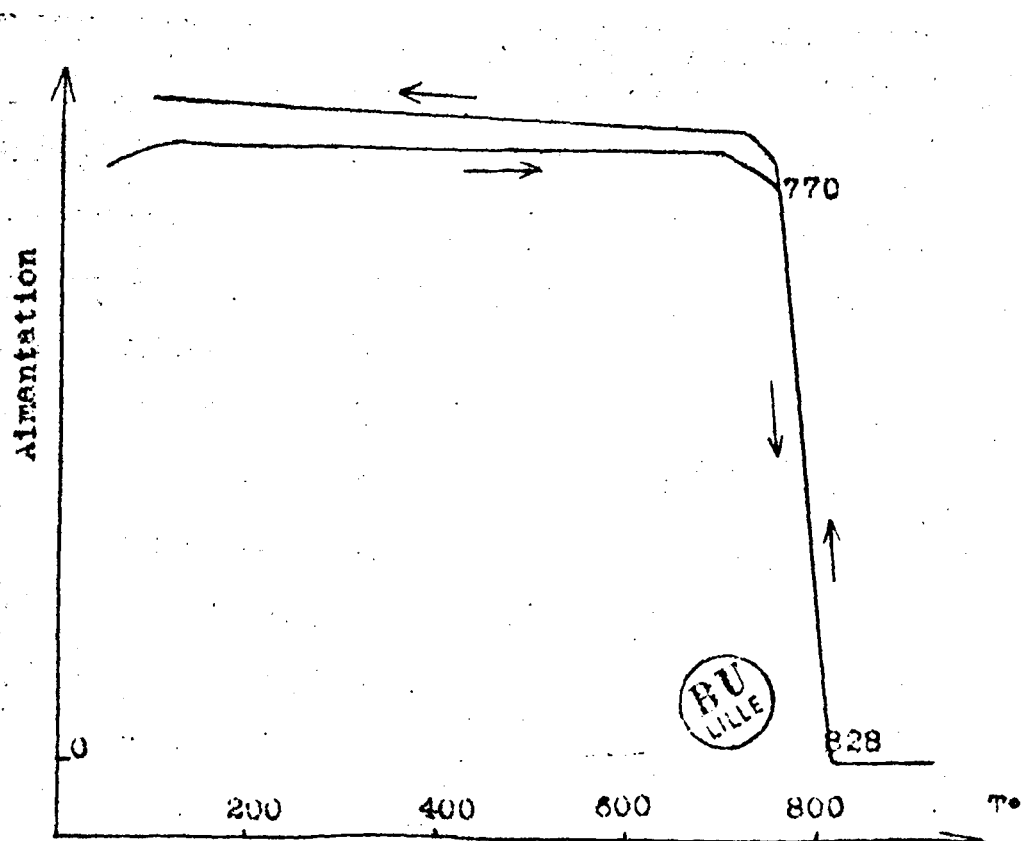


Fig.2 Analyse thermomagnetique d'un ferrochalcogenide à 4% Co reduit

ou extraite des aciers et des fontes par voie chimique ou électrolytique . Dans ce dernier cas , la cémentite est obligatoirement impure et l'on sait , entre autre , par les travaux de Merrogh et Williams (3) que des teneurs faibles en métaux étrangers peuvent fortement modifier la stabilité de la cémentite .

La préparation synthétique par passage d'un gas carburant sur du fer à 500° ou 550° (16-17) , devrait conduire à une cémentite douée de propriétés bien fixes . Cependant on rencontre encore des divergences . C'est ainsi que Michel et Bernier (2) préparent  $Fe_3C$  par passage de  $CO + 2 H_2$  à 500°-550° pendant 4 jours sur du fer réduit ou de l'oxyde de fer ; la cémentite obtenue identifiée par son diagramme K orthorhombique et la température de son point de Curie 210°-215° est très stable et ne se décompose sous vide que vers 900° . En opérant dans les mêmes conditions (temps , température , composition du gas ) mais en faisant passer avant la carburation le gas dans un four à 210° pour l'élimination du fer carbonyle , une cémentite a été préparée qui a le même diagramme X , le même point de Curie , mais par contre une stabilité beaucoup plus faible . L'explication de cette différence doit être recherchée dans la purification que subit le gas dans le four maintenu à 210° . On constate facilement que le fer provenant de la destruction du fer carbonyle est sulfuré . Le passage du gas  $CO + 2 H_2$  sur du fer actif à 200° permet donc l'élimination du soufre et il faut attribuer au soufre les différences observées dans la stabilité des différents échantillons de cémentite .

La courbe I représente l'analyse thermomagnétique d'une

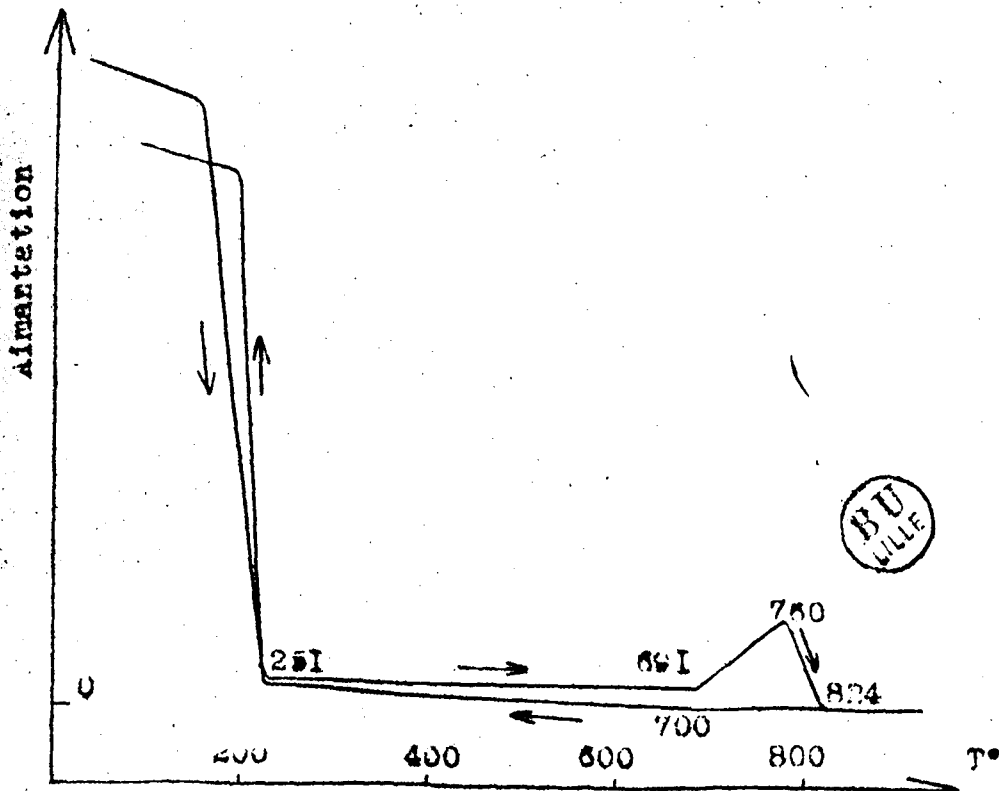


Fig.3 Analyse thermomagnetique d'une cementite au cobalt 24% Co

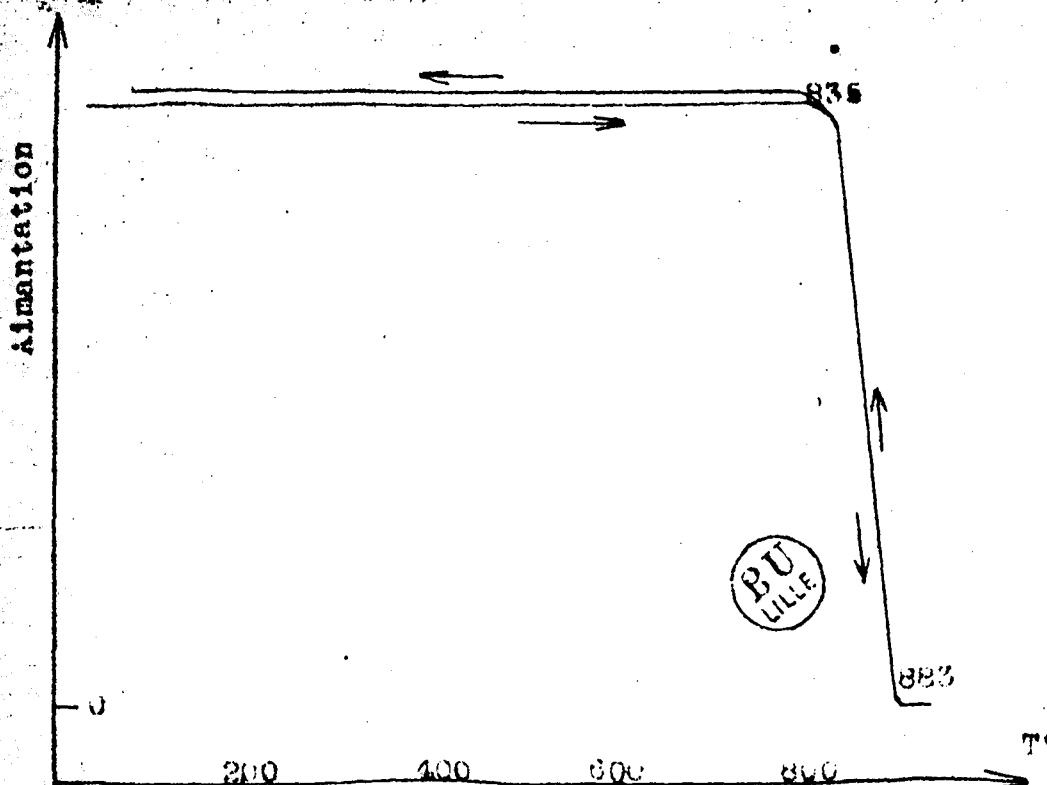


Fig.4 Analyse thermomagnetique d'un ferrocobalt à 12% Co reduit

cémentite pure préparée dans les conditions précédentes : elle montre au chauffage , le point de Curie de la cémentite à  $210^{\circ}$  , de  $645$  à  $712^{\circ}$  une augmentation d'aimantation ; l'aimantation s'annule définitivement à  $731^{\circ}$  . Au refroidissement une certaine aimantation réapparaît à partir de  $705^{\circ}$  ; à  $215^{\circ}$  on retrouve le point de Curie de la cémentite . On interprète facilement cette courbe en considérant que , à partir de  $645^{\circ}$  au chauffage la cémentite alors paramagnétique commence à se décomposer en donnant de la ferrite ferromagnétique (augmentation d'aimantation) .

Les courbes n° 2 et 3 reproduisent le cycle thermomagnétique d'un ferrocobalt à 4 % de cobalt : le point de Curie réversible se situe à  $828^{\circ}$  . La courbe 3 correspond à la cémentite obtenue par carburation de Fe-Co à 4 % de cobalt ; on note au chauffage une chute rapide de l'aimantation de  $175^{\circ}$  à  $251^{\circ}$  , une augmentation progressive de l'aimantation de  $591^{\circ}$  à  $760^{\circ}$  , puis une baisse jusqu'à  $824^{\circ}$  où elle s'annule ; au refroidissement l'aimantation réapparaît lentement à partir de  $700^{\circ}$  , à  $251^{\circ}$  se signale le point de Curie de la cémentite substituée .

La courbe 4 correspond à un ferrocobalt réduit à 12 % de cobalt ; elle montre le point de Curie de Fe-Co réversible à  $883^{\circ}$  . La figure 5 est l'analyse de la cémentite au cobalt correspondante ; elle indique qu'au chauffage , l'aimantation s'abaisse de  $200^{\circ}$  à  $267^{\circ}$  , puis augmente fortement de  $615^{\circ}$  à  $815^{\circ}$  , puis baisse brusquement et s'annule à  $870^{\circ}$  ; au refroidissement , de  $800^{\circ}$  à  $730^{\circ}$  , l'aimantation réapparaît et elle continue à croître lentement jusqu'à  $254^{\circ}$  où a lieu une montée importante qui corres-

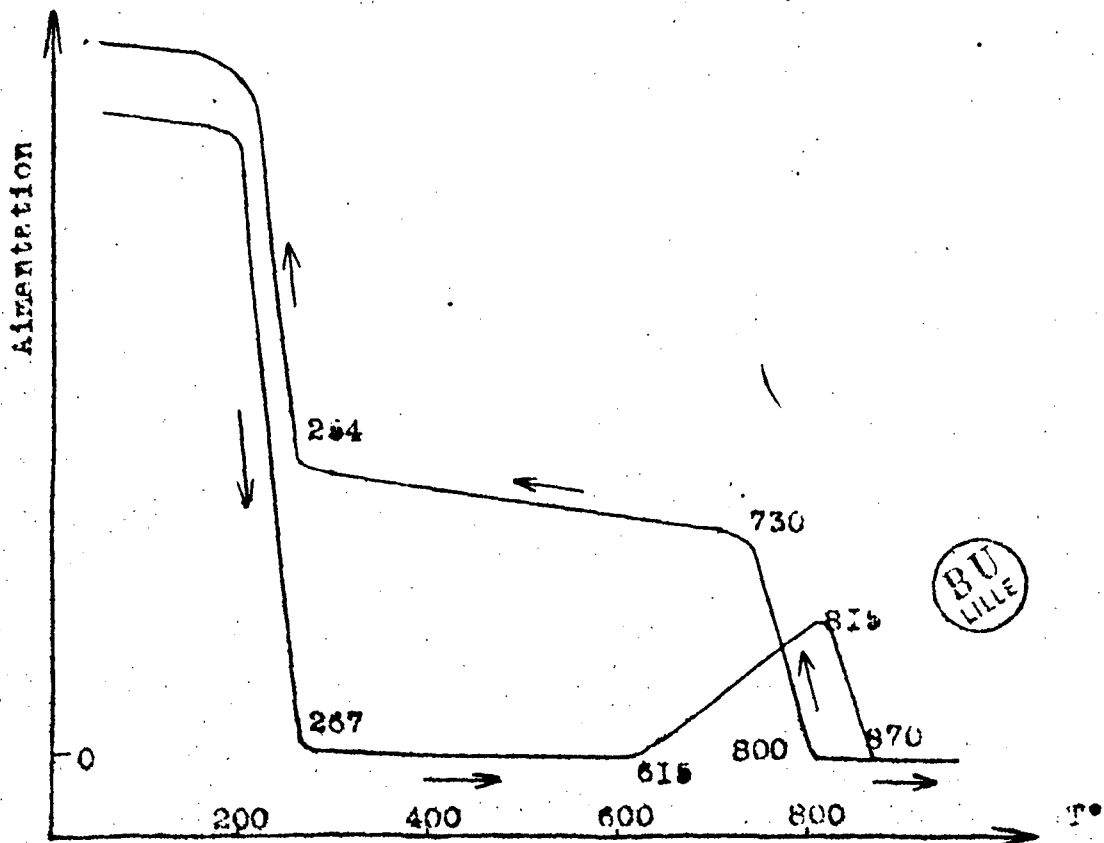


Fig. 6 Analyse thermomagnétique d'une cémentite au cobalt à 12% Co

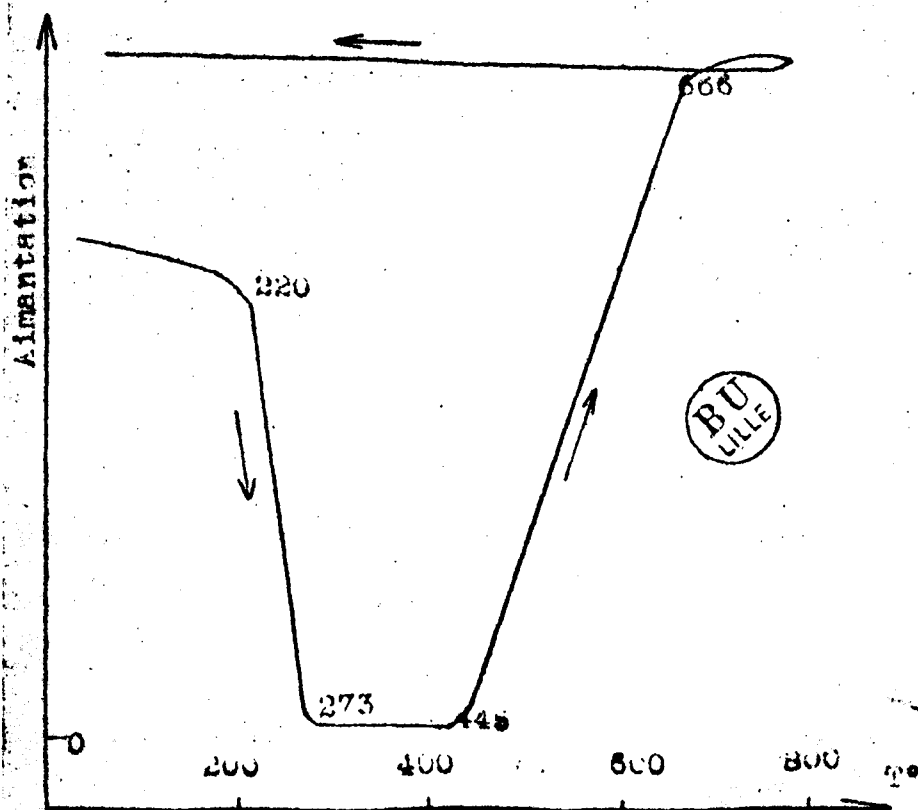


Fig. 6 Analyse thermomagnétique d'une cémentite au cobalt à 43% Co

pond au point de Curie de la cémentite non détruite .

La courbe 6 montre la destruction complète d'une cémentite au cobalt à 43 % de cobalt , après un point de Curie à 273° , l'aimantation augmente très rapidement de 445° à 666° ; après chauffage à 810° , l'aimantation reste constante et il n'y a plus trace de cémentite .

La courbe 7 est celle de Fe-Co à 70 % de cobalt carburé ; elle montre une baisse d'aimantation de 220° à 245° , puis une augmentation assez rapide de 267° à 304° , stable jusque 430° , et très accentuée jusque 565° , après chauffage à 810° , l'aimantation reste constante ; au refroidissement la cémentite substituée au cobalt est totalement détruite .

Ces courbes montrent , entre autres particularités , un abaissement du point de Curie de la cémentite substituée à la suite du cycle thermomagnétique ; nous allons interpréter ces phénomènes .

#### • - INTERPRETATION DES FAITS

A l'aide des résultats de l'analyse thermomagnétique , nous allons étudier successivement l'influence du cobalt substitué aux atomes de fer dans la maille de la cémentite sur la température du point de Curie , sur la stabilité et sur la vitesse de la transformation ferrite → austénite .

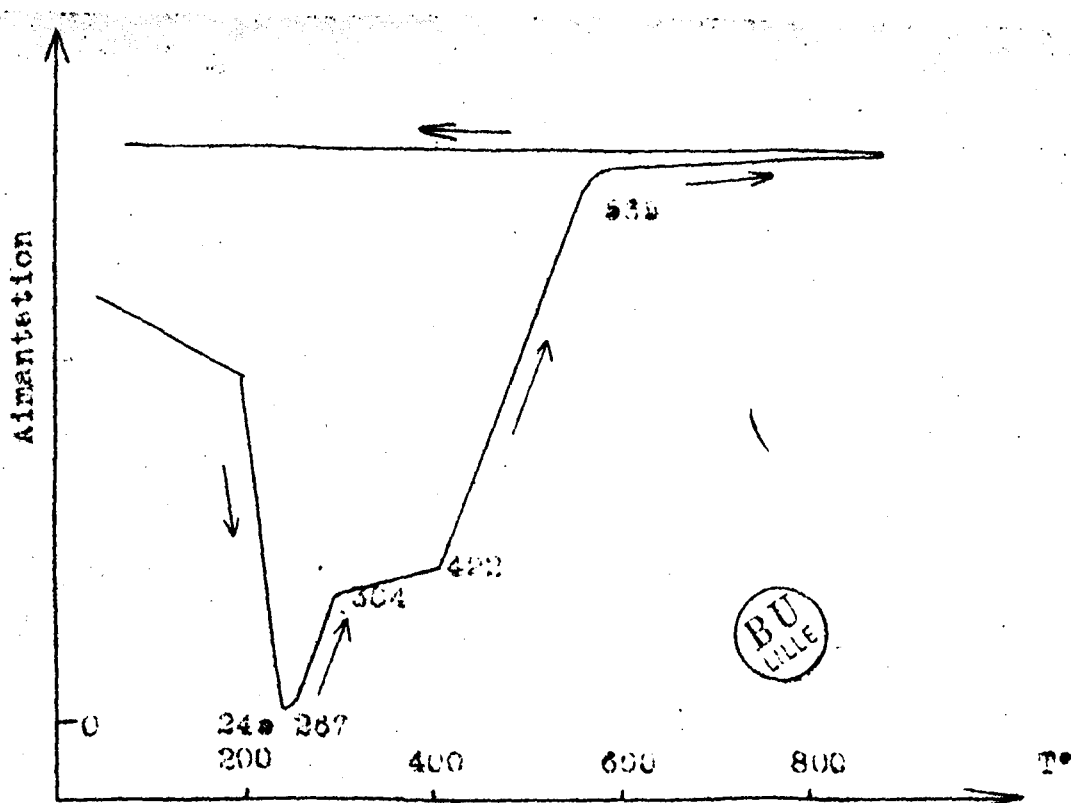


Fig.7 Analyse thermomagnétique d'une cémentite au cobalt à 70% Co

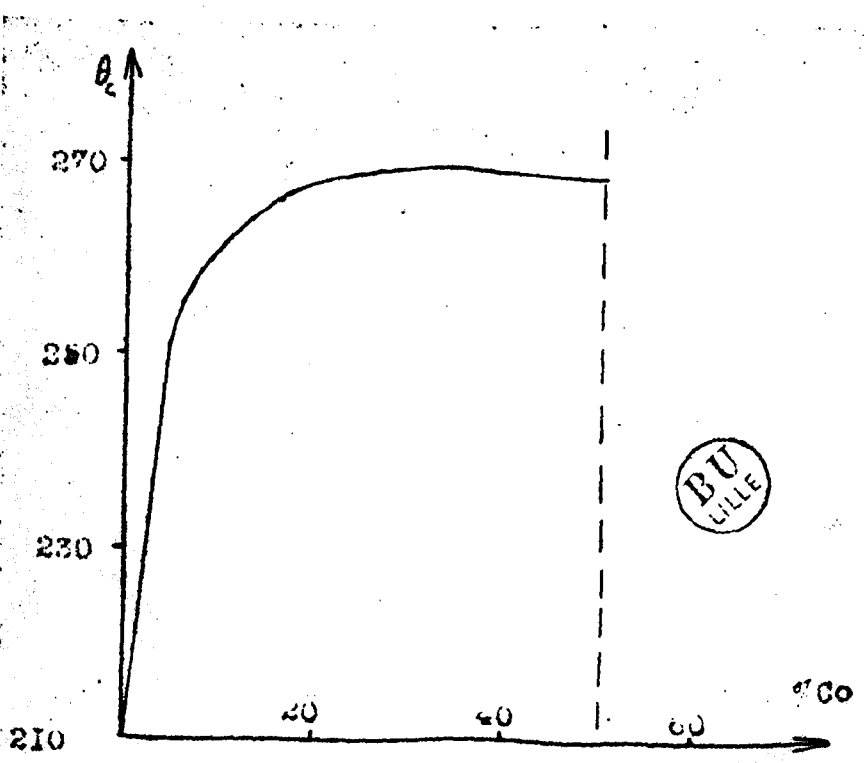


Fig.8 Variation du point de Curie des cémentites au cobalt en fonction du %Co



a) Influence du cobalt sur le point de Curie de la cémentite

On sait que la température du point de Curie de la cémentite est situé entre 210° et 215° , les légères variations enregistrées sont dues à de faibles écarts à la composition stoechiométrique (2) : la méthode de synthèse conduit à une cémentite caractérisée par un point de Curie à 210° . La courbe 8 représente la variation de la température du point de Curie en fonction de la teneur en cobalt : elle met en évidence que la substitution du cobalt au fer provoque d'abord une augmentation rapide de cette température ( 2 % Co  $\theta_c = 231^\circ$  ; 4 %  $\theta_c = 251^\circ$  ; 12 %  $\theta_c = 267^\circ$ ) cette température se stabilisant ensuite à 275° jusqu'à la limite de substitution (environ 30 % ) .

b) Influence du cobalt sur la stabilité de la cémentite

Le cycle thermomagnétique signale la décomposition de la cémentite substituée par une augmentation d'aimantation : le tableau suivant résume les résultats .

Co %	0	2	6	8	12	20	40	50	70
T	645°	721°	691°	680°	615°	550°	445°	440°	420°

En effet , à la température de destruction (420°-700°) la cémentite est paramagnétique et la réaction :



provoque l'apparition d'un ferrocobalt ferromagnétique . Le tableau permet de constater que le cobalt au delà de 2 % déstabilise la cémentite lorsqu'il se substitue au fer ; pour des teneurs supérieures à 20 % , l'évolution de la cémentite substituée est très rapide , et elle est totalement détruite au cours d'un chauffage à 800° .

Le fait que la température du point de Curie de la cémentite substituée est inférieure au refroidissement à celui du chauffage montre que dans la réaction I le ferrocobalt n'est pas caractérisé par le même rapport Fe/Co que la cémentite . Dans cette réaction il se forme un ferrocobalt plus riche en cobalt que ne l'est la cémentite . Il s'ensuit que la cémentite qui a commencé à évoluer deviendra plus stable ou moins stable suivant que sa teneur initiale se trouve au delà ou au deçà de 2 % .

L'évolution d'une cémentite au cobalt est nettement différente de celle de la cémentite qui subit une évolution lente , continue quand la température varie . Au contraire , pour la cémentite au cobalt (à teneur inférieure à 20 %) il va se produire , à chaque température , un équilibre entre la cémentite complexe et le ferrocobalt , chacune de ces deux phases étant caractérisée par un rapport Fe/Co différent . Ce phénomène est nettement mis en évidence par des cycles thermiques successifs arrêtés à 800°-850°-900° qui montrent une décomposition très progressive ; c'est le passage du cobalt de la phase cémentite dans la phase ferrocobalt qui règle la " graphitisation " .

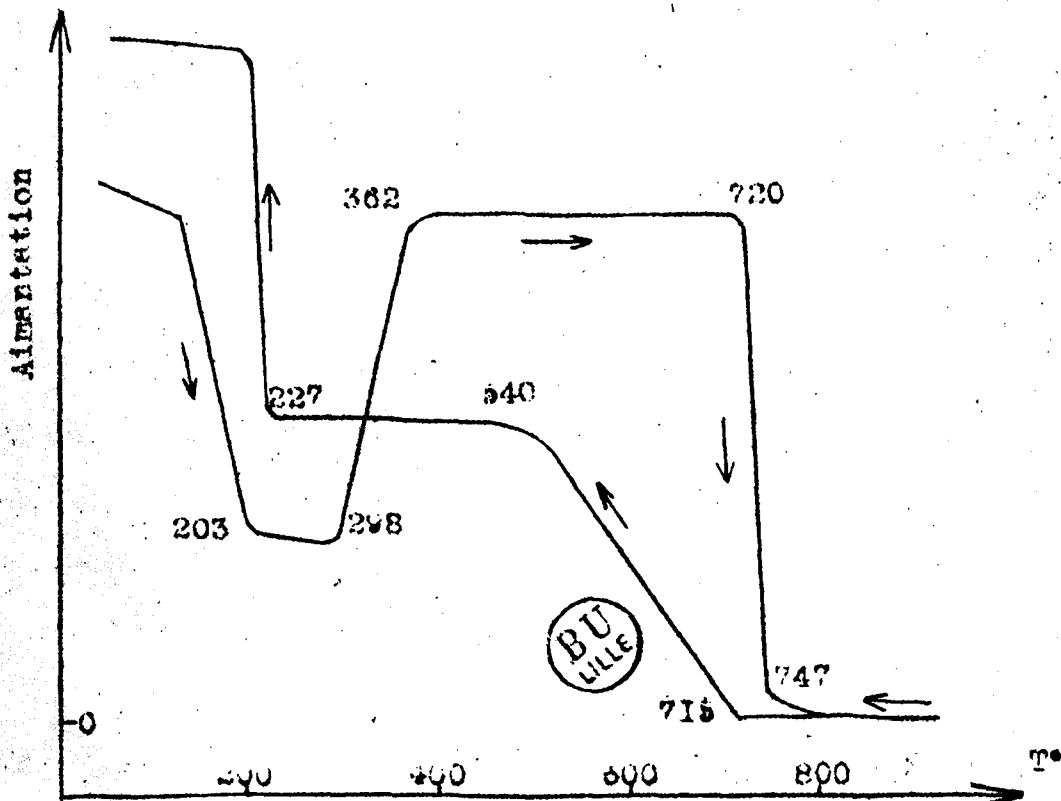
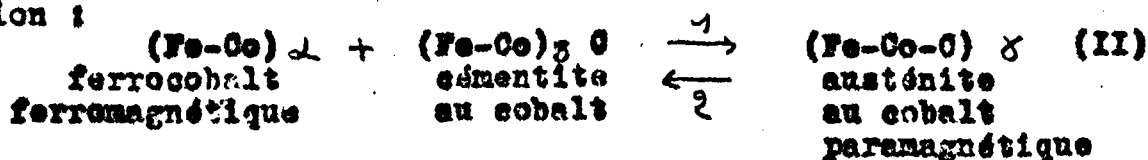


Fig. 9 Analyse thermomagnétique d'une cementite au cobalt à 4% Co après trempe

e) Influence du cobalt sur la transformation ferrite austénite

Les courbes thermomagnétiques montrent encore une perte d'aimantation à 824° et 870° (courbe 3 - 5) , phénomène réversible avec hystérésis (710° -810°) : cette transformation correspond à la réaction :



c'est la réaction de recalescence d'un acier au cobalt ; on note une augmentation de la température de réaction , mais surtout un accroissement de l'hystérésis . La vitesse de réaction n'est pas la même dans les deux sens : l'aimantation s'annule rapidement au chauffage alors qu'elle ne réapparaît que lentement au refroidissement . Un essai de trempe semblait tout indiqué pour contrôler ce phénomène . La courbe 9 correspond à une cémentite au cobalt (4 % Co) partiellement détruite par un chauffage à 900° pendant 3 heures , et trempée à l'eau à partir de cette température . La baisse d'aimantation due à l'approche du point de Curie de la cémentite est constatée à partir de 203° , entre 298° et 362° le phénomène de revenu (réaction II sens 2) prend toute son ampleur : la recalescence a lieu ensuite de 747° à 810° ; au refroidissement la transformation s'effectue lentement de 715° à 540° ; l'aimantation propre à la cémentite substituée réapparaît à 227° . Ainsi la trempe permet de maintenir partiellement à la température ordinaire l'austénite au cobalt métastable paramagnétique . Cette explication est confirmée par les exa-

mens aux rayons X : la cémentite trempée montre la présence de trois phases carburées : la cémentite substituée orthorhombique , l'austénite au cobalt cubique à faces centrées ( $a = 3,615 \text{ \AA}$ ) , la ferrite au cobalt cubique centrée ( $a = 2,875 \text{ \AA}$ ) . Nous voyons que , dans le cas des cémentites substituées au cobalt , la vitesse de la transformation austénite  $\rightarrow$  ferrite au refroidissement est suffisamment lente , et qu'une trempe permet le maintien partiel d'une telle austénite .

#### INCLUSIONS

La substitution des atomes de cobalt à ceux du fer dans l'édifice cristallin de la cémentite augmente la température du point de Curie qui passe de  $210^\circ$  à  $273^\circ$  à la limite de substitution : cette substitution a une grande influence sur la stabilité , les cémentites mixtes étant d'autant plus instables que leur teneur en cobalt est plus forte . Cette décomposition est réglée par le passage du cobalt de la cémentite dans le ferrocobalt : à une température donnée , il s'établit un équilibre entre ces phases caractérisé par des rapports Fe/Co différents . La présence du cobalt dans l'austénite diminue considérablement la vitesse de sa transformation en ferrite : ce fait permet de maintenir partiellement , par trempe , l'austénite substituée au cobalt : cette phase est facilement identifiée par les diagrammes X et le phénomène de revenu .

On aurait pu s'attendre à ce que le nickel et le cobalt aient une action analogue sur les propriétés physicochimiques de la

émentite , il n'en est rien : si l'un est un agent très faible de  
" graphitisation " , l'autre au contraire a une action énergique  
lorsque sa teneur devient importante .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

(1) Portevin , Guillet , Bastien  
 C.R. Acad. Sci. Fr. (1939) 208 346

(2) Bernier et Michel Rev. Metal. (1949) 46 801  
 Bernier Thèse Lille 1949 Ann. Chim. 1951 12 , 6 104

(3) Morrogh et Williams J. Iron Steel Inst. (1946) 321

(4) Fallot Met. et Corr. (1943) 220 212

(5) Andrew Phys. Rev. (1921) 18 248

(6) Ellis et Greizer Trans. Amer. Sci. metals. (1941) 29 418

(7) Drain et Michel Bull. Soc. Chim. France (1952) [5] 18 317

(8) Michel et Drain Rev. Metal. (1952) 49 114

(9) Westgren Jernkontoret Ann. (1932) 114 457

(10) Hendrieks Z. Kristall. (1930) 74 524

(11) Lipson et Petch J. Iron Steel Inst. (1940) 142 98

(12) Rothery et Raynor J. Iron Steel Inst. (1942) 148 143

(13) Pomey Chimie et Industrie (1945) 54 2

(14) Jack Proc. Roy. Soc. A. (1948) 195 56  
 Nature (1946) 158 60

(15) Trillat et Oketani C.R. Acad. Sci. Fr. (1951) 232 608  
 Rev. Metal. (1951) 48 209

(16) Hofman Ber. (1928) 61 1180

(17) Bahr Ber. (1928) 61 2177

## CHAPITRE III

### INFLUENCE DU SOUFRE SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA CÉMENTITE

#### ET DU CARBURE DE FER ORTHORHOMBIQUE

---

#### - 1ère Partie Influence du soufre sur la cémentite -

#### CONCLUSION

#### - I - Origine de la recherche

Dans le chapitre précédent nous avons établi que des traces infimes de soufre étaient susceptibles de modifier fortement la stabilité de la cémentite. Nous établirons dans cette 1ère partie l'influence du soufre sur les propriétés de la cémentite.

L'influence du soufre sur les aciers et les fontes a déjà fait l'objet de nombreux travaux (1 à 3) mais il est pratiquement impossible de fixer son rôle spécifique car il se trouve toujours un élément (Mn en particulier) qui peut se combiner avec lui et cacher son action. Il est bien admis que le soufre stabilise le carbure de fer mais on sait aussi que la présence simultanée de soufre et de manganèse a un effet graphitisant (3). Pour ces



raisons , il est intéressant de pouvoir définir le rôle du soufre sur une cémentite obtenue par synthèse , car l'influence des éléments étrangers ne se fera pas sentir .

**- 2 - Méthodes de recherches**

Nous avons employé les mêmes méthodes que dans l'étude des phases carburées du cobalt et des cémentites ~~et des cémentites~~ au cobalt c'est à dire l'analyse thermomagnétique qui nous permettra de suivre l'évolution thermique de la cémentite et de ses produits de décomposition et l'examen aux rayons X qui nous donnera des renseignements sur les modifications structurales .

**- 3 - Plan de l'exposé**

En vue de cette étude nous allons examiner successivement :

- a) Les méthodes de préparation
- b) Analyses thermomagnétiques : évolution thermique contrôlée par la structure
- c) Interprétation des phénomènes
- d) Désulfuration par le magnésium
- e) Conclusions

**PREPARATION DES CEMENTITES AU SOUFRE**

La cémentite pure est préparée par passage du gaz  $CO + 2 H_2$  pendant 4 jours à  $500^{\circ}-550^{\circ}$  sur de l'oxyde de fer ; avant

parcouru par un courant de  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  épuré, et refroidi dans ce gaz ; par dilution progressive, les mélanges suivants ont été préparés 10 %, 1 %, 0,1 %, 0,01 % de soufre en poids, les derniers chiffres ne pouvant donner qu'un ordre de grandeur (échantillon B).

## 2) Passage d'hydrogène sulfuré sur la cémentite

-----

### a) à température ordinaire

Un courant d' $\text{H}_2\text{S}$  passe pendant des temps variables 60 - 30 - 10 à 2 minutes à température ordinaire sur de la cémentite ; celle-ci de grise devient noire (échantillon C).

### b) à 420°

Un courant d' $\text{H}_2\text{S}$ , préparé par action d'acide chlorhydrique sur une solution de monosulfure de sodium, et mélangé avec du  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  purifié, passe dans des tubes mis dans un four à 420° où est déposée la cémentite pulvérisée pendant 5 heures, 75 ou 15 minutes (échantillon D).

### b) Sulfocarburation d'un oxyde de fer

C'est par analogie avec le système Fe-C-H étudié par Jack (7) et repris récemment par Michel et Bridelle (8), où il est parlé de carbonituration par le mélange  $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$  que nous utilisons la terminologie "sulfocarburation" pour désigner l'action du mélange  $\text{CO} + 2\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  et qu'on pourrait désigner par "sulfocarbures" les produits de cette opération.

Dans ce mode de préparation, nous respectons les mêmes conditions que pour l'obtention de la cémentite pure (température, épuration du gaz, oxyde de fer). L'hydrogène sulfuré, préparé par action d' $\text{HCl}$   $\text{N}/10$  sur une solution de monosulfure de sodium, est mélangé avec les gaz carburants à la sortie des fours de purification et passe ensuite dans des tubes où est déposé le sesquioxyde de fer à  $500^{\circ}$ - $550^{\circ}$  pendant 20 - 40 - 60 - 80 heures. Il est ensuite effectué sur ces produits une deuxième carburation par  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  épuré à  $550^{\circ}$  pendant 40 et 100 heures (échantillon E).

#### Remarques

1) Il nous faut constater la rapidité de la préparation des "cémentites au soufre" : 4 ou 5 jours sont nécessaires à l'obtention d'une cémentite pure totalement carburée, 40 ou 60 heures suffisent lorsque la carburation est effectuée par le mélange gazeux  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . Le résultat montre que le soufre est un agent favorable à la carburation.

2) Il est possible de rencontrer lors de l'analyse thermomagnétique de ces produits, des cémentites qui présentent deux points de Curie distincts ( $212^{\circ}$  -  $259^{\circ}$ ) et mettre ainsi en évidence l'existence d'une deuxième phase carbure de  ~~$\text{Fe}_3\text{C}$~~  que nous étudierons plus loin.

#### PROPRIETES ET EVOLUTION THERMIQUE DES "CEMENTITES AU SOUFRE"

L'action du soufre fut mise en évidence par l'analyse thermomagnétique et l'examen aux rayons X. Pour établir une comparaison avec la cémentite pure, nous allons tout d'abord donner les résultats enregistrés sur celle-ci.

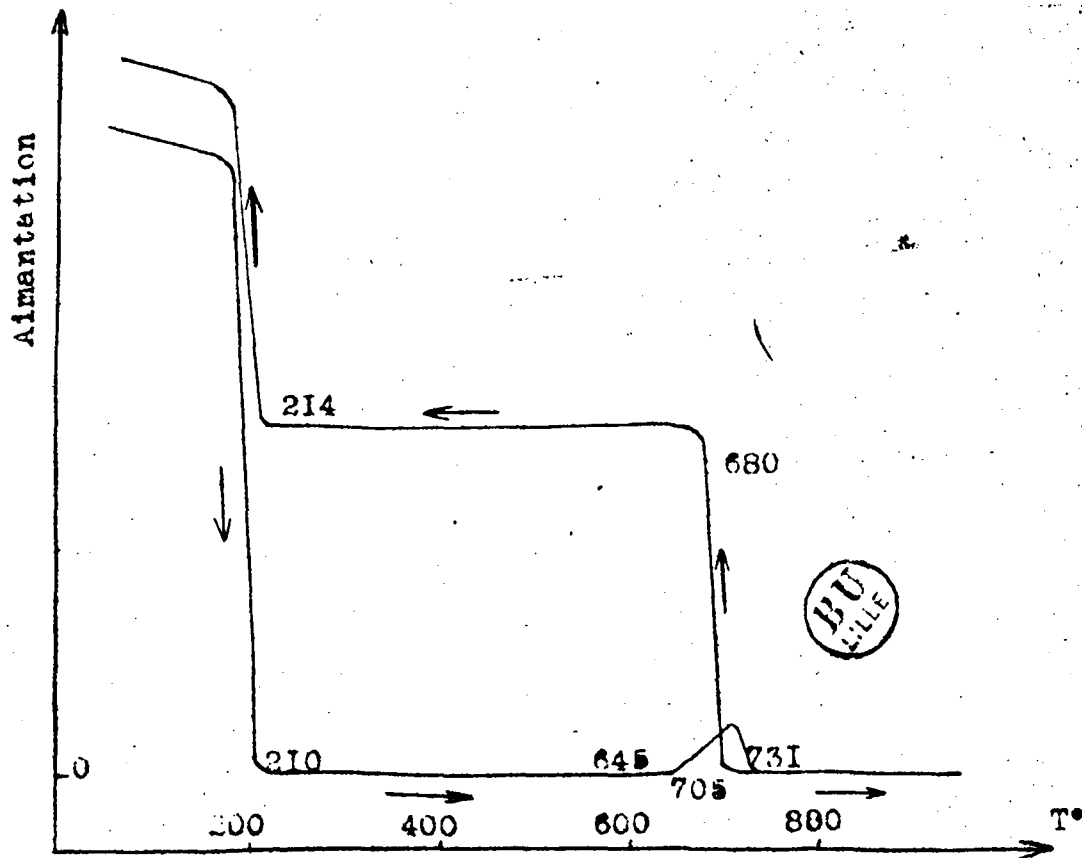


Fig. I Analyse d'une cementite pure

L'analyse thermomagnétique (courbe I) sous vide jusque 900° d'une cémentite préparée dans les conditions précédemment décrites, montre au chauffage 1°) une baisse importante de l'aimantation de 180° à 210° où elle devient nulle 2°) une apparition lente de l'aimantation de 645° à 712° qui s'annule à nouveau à 731° ; au refroidissement l'aimantation réapparaît de 705 à 680° et après un palier de 215 à 185°.

La température de 210° - 215° est celle du point de Curie réversible de la cémentite. Les températures de 731 et 705 correspondent à la recalescence c'est à dire à la transformation ferrite → austénite qui a lieu avec hystérèse au refroidissement.

L'augmentation d'aimantation 645° à 712° est due à la décomposition progressive de la cémentite paramagnétique à cette température, qui se fait en libérant de la ferrite, ferromagnétique suivant la réaction :  $Fe_3C \rightarrow \text{ferrite} + C$

Au retour l'augmentation d'aimantation de la ferrite qui réapparaît à 705° est beaucoup plus importante qu'au chauffage, ce qui montre que la décomposition de la cémentite dans le domaine austénitique continue quand la température s'élève.

La structure de la cémentite initiale est orthorhombique avec pour paramètres  $a = 4,818 \text{ \AA}$   $b = 3,090 \text{ \AA}$   $c = 6,732 \text{ \AA}$ . Quand la décomposition a été totale, les rayons X mettent en

évidence une seule phase cubique centrée proche du  $\text{Fe } \alpha$  avec  $a = 2,870 \text{ \AA}$  qui est la ferrite . Ces résultats nous permettent d'identifier la cémentite de synthèse à celle rencontrée par les métallurgistes dans les fontes et les aciers .

Les figures 2 - 3 - 4 - 5 - 6 reproduisent les cycles thermomagnétiques observés sur les échantillons A , B , C , D , E on peut remarquer :

- au cours du chauffage arrêté à  $900^\circ$  :

- que la température du point de Curie de la cémentite est légèrement modifiée par le soufre : ce point de Curie est souvent peu net car la courbe s'arrondit entre  $250^\circ$  et  $280^\circ$

- que certains échantillons montrent une évolution partielle de la cémentite assez nette parfois (échantillon H) , le plus souvent faible (échantillon C et D) , alors que d'autres échantillons (A et E) eux ne présentent aucune évolution .

- au cours du refroidissement :

- que l'aimantation réapparaît par suite du phénomène de recalescence (B , C , D), lorsque la cémentite a subi une destruction partielle .

- que le point de Curie de la cémentite sulfurée est bien net et parfois différent de celui du chauffage (échantillon E)

En nous aidant des données structurales , nous allons analyser ces courbes d'une manière détaillée .

Echantillon A Cette courbe (2) est identique au chauffage à celle de la cémentite pure : la température du point de

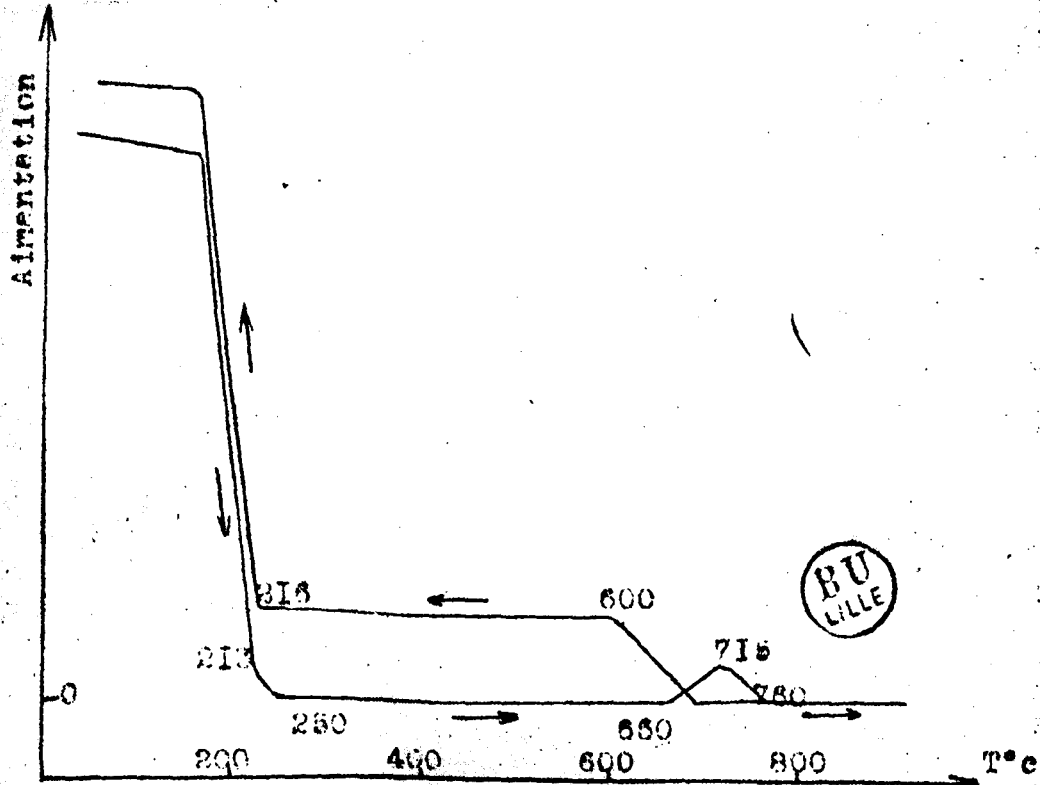


Fig.2 Echantillon A

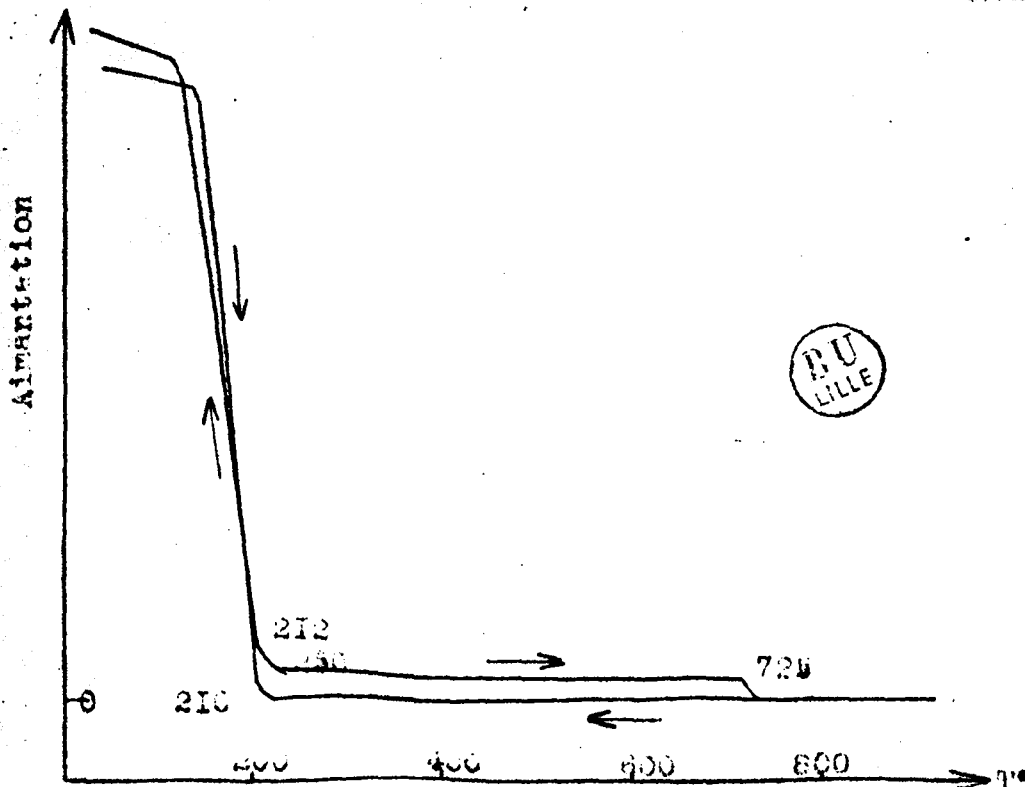


Fig.3 Echantillon B

Curie varie entre  $218^{\circ}$  et  $213^{\circ}$ . La décomposition de la cémentite a lieu de  $660^{\circ}$  à  $715^{\circ}$  avec augmentation d'aimantation due à la ferrite libérée qui se transforme en austénite à  $750^{\circ}$ ; mais au refroidissement, lors du passage inverse (recalescence), la ferrite qui réapparaît lentement de  $687^{\circ}$  à  $610^{\circ}$  est en quantité beaucoup plus faible, la quantité de "cémentite au soufre" subsistant après ce chauffage est plus importante que dans le cas de la cémentite pure. Dans ce mode de préparation, l'augmentation de la température de recuit favorise la stabilité de la cémentite, sans empêcher la décomposition dans le domaine  $600^{\circ}$  -  $700^{\circ}$ . Les diagrammes X montrent une structure analogue à celle de la cémentite pure initiale.

Echantillon B Le point de Curie de la cémentite au soufre situé entre  $210^{\circ}$  et  $212^{\circ}$  est réversible; souvent il apparaît un deuxième point de Curie vers  $255^{\circ}$  dont nous donnerons l'explication plus loin. La ferrite libre, qui existe en faible quantité, donne lieu à la formation d'austénite par réaction sur  $Fe_3C$  et provoque une chute légère d'aimantation à  $725^{\circ}$ ; cette ferrite ne réapparaît pas au refroidissement. En effet la cémentite sulfurée par ce procédé ne se détruit pas par chauffage à  $900^{\circ}$ ; bien au contraire elle peut se reformer à partir des éléments. Le pourcentage de soufre, tout au moins au delà d'une certaine valeur n'influe pas sur l'évolution thermique du carbure  $Fe_3C$ , seule la cémentite à environ  $0,01\%$  de soufre présente une décomposition marquée qui sera étudiée plus loin. Les diagrammes X montrent la structure orthorhombique de la cémentite avec de légères variations des distances réticulaires.



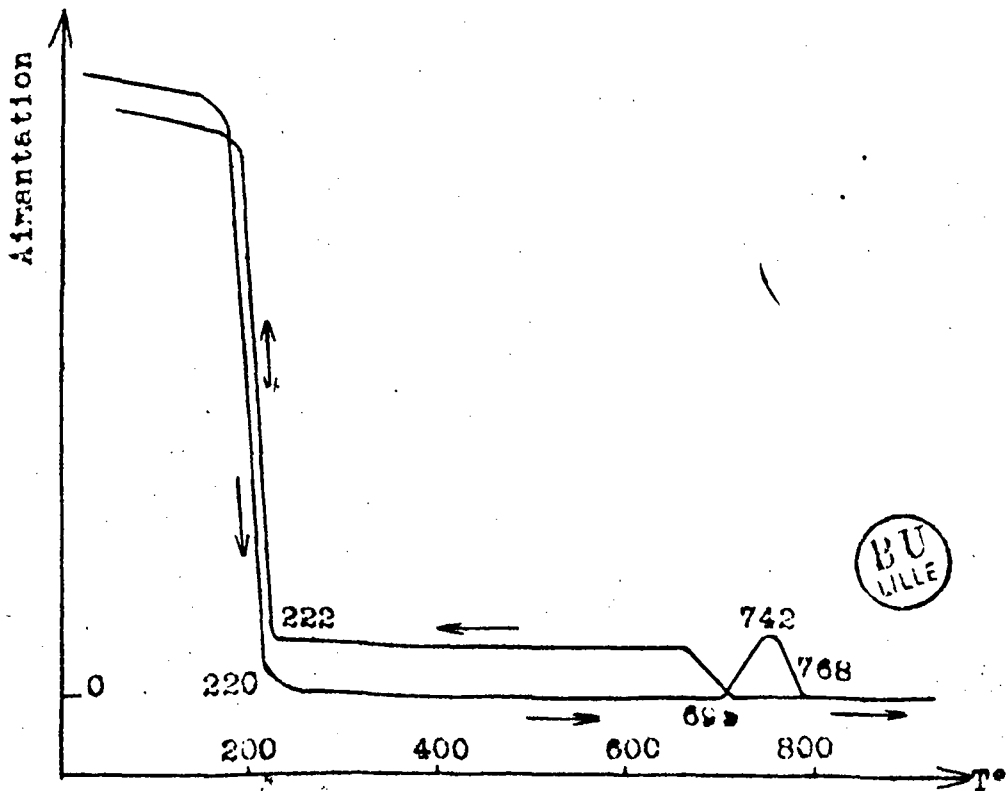


Fig. 4 Echantillon C

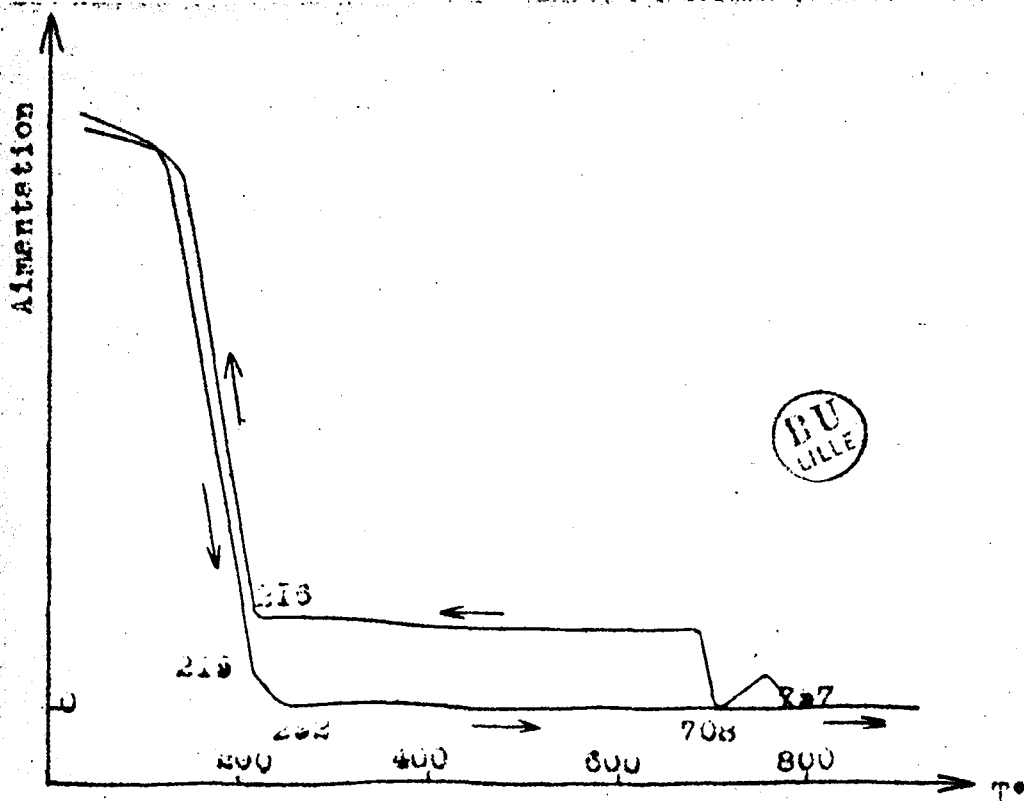


Fig. 5 Echantillon D

Echantillon C La courbe 4 montre le point de Curie de la cémentite réversible à  $220^{\circ}$ - $222^{\circ}$  ; d'autres analyses mettent en évidence que la température de ce point peut être comprise entre  $217^{\circ}$  et  $228^{\circ}$  . La décomposition de la cémentite entre  $695^{\circ}$  et  $742^{\circ}$  donne naissance à de la ferrite qui se transforme en austénite à  $768^{\circ}$  ; au refroidissement , la réaction inverse se produit de  $700^{\circ}$  à  $870^{\circ}$  mais la ferrite est alors en quantité moindre qu'au chauffage . Une deuxième analyse à  $900^{\circ}$  confirme d'ailleurs le fait que la cémentite se reforme au dépend des éléments ferrite et carbone ; phénomène qui n'a jamais été observé sur la cémentite pure .

Echantillon D La courbe 5 correspond à une cémentite traitée par  $H_2S$  pendant 1 à 15 ; on note le point de Curie réversible à  $215^{\circ}$  et  $216^{\circ}$  , une hétérogénéité de  $215^{\circ}$  à  $252^{\circ}$  qui disparaît après chauffage à  $900^{\circ}$  , la décomposition faible de cette cémentite de  $700^{\circ}$  à  $742^{\circ}$  , la recalescence à  $757^{\circ}$  et à  $698^{\circ}$  . Il faut remarquer que dans cette courbe l'évolution de la cémentite continue quand la température augmente ; la ferrite est plus abondante au refroidissement qu'au chauffage . Quand le temps de passage du mélange  $CO + 2 H_2$  et  $H_2S$  est prolongé (5 h) ; la cémentite sulfurée ne se décompose plus et la ferrite n'apparaît pas sur la courbe . Les rayons X montrent que le diagramme de ce produit est proche de la cémentite initiale .

Echantillon E En faisant passer pendant 80 heures le mélange gazeux  $CO + 2 H_2 + H_2S$  sur de l'oxyde de fer à  $550^{\circ}$  ; on obtient une cémentite au soufre qui donne la courbe 6 ; elle

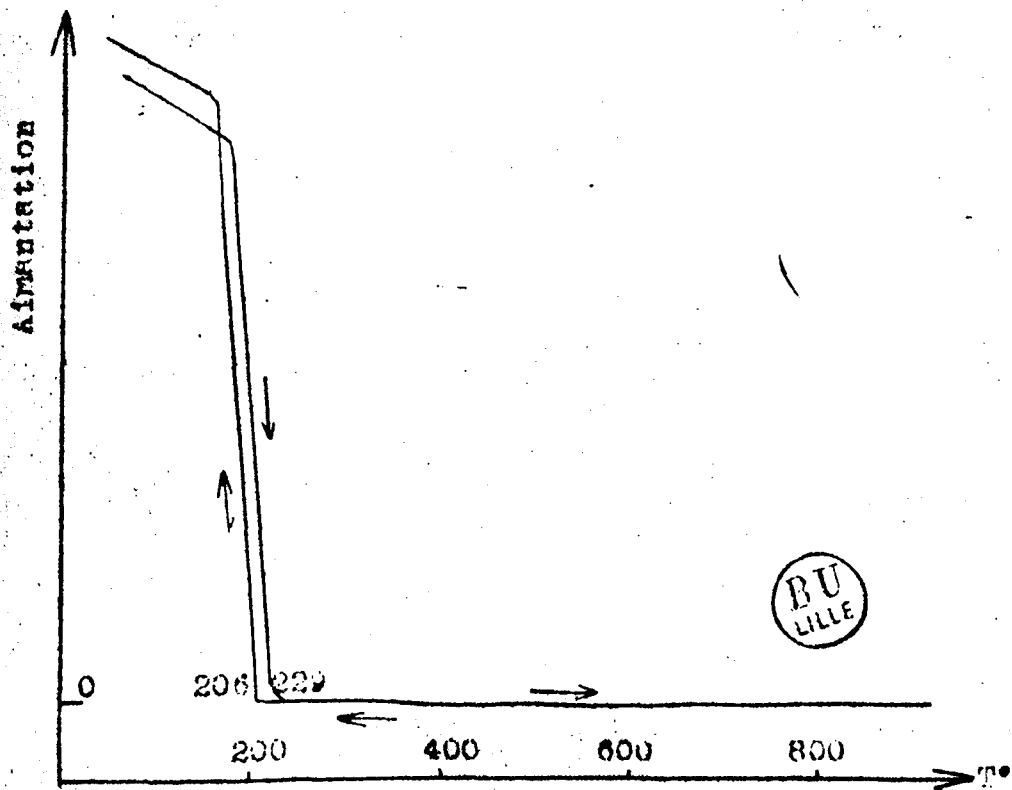


Fig.6 Echantillon 4

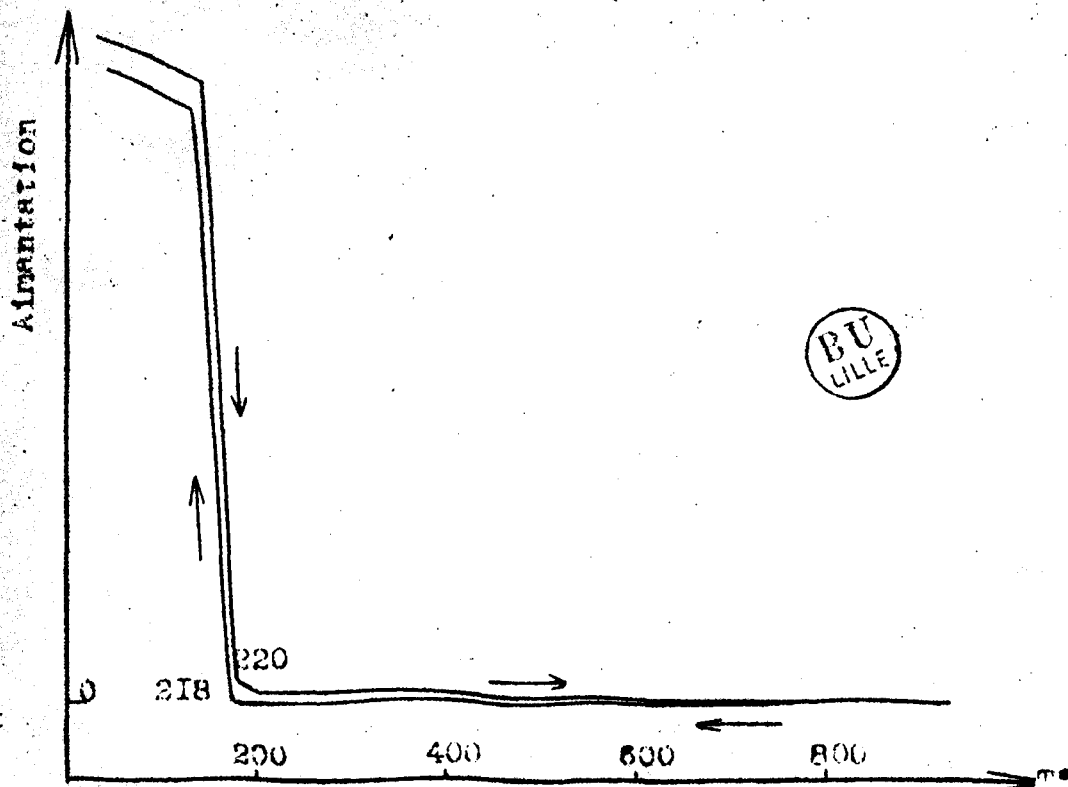


Fig.7 Echantillon 5

présente un point de Curie unique situé à 229° au chauffage et 206° au refroidissement ; la température de ce point peut encore changer au cours du deuxième cycle 188° - 199° . Cette cémentite au soufre ne se détruit pas au chauffage . Lorsque le temps de " sulfocarburation " est plus court (20 ou 40 heures) , la cémentite sulfurée qui présente alors un point de Curie entre 190° et 204° commence à évoluer vers 630° ; mais cette décomposition qui continue quand la température augmente est beaucoup moins accentuée que pour la cémentite pure .

La courbe 7 correspond à une cémentite sulfurée par le procédé précédent pendant 20 heures qui a subi une seconde carburation par CO + 2 H<sub>2</sub> pur . Le point de Curie est alors réversible 218° - 230° et la cémentite ne se détruit pas par chauffage à 900° ; dans ce mode de préparation , pour des temps différents , la température du point de Curie varie entre 218° et 238° . Les diagrammes X sont analogues à ceux d'une cémentite pure

Quand la dernière carburation est faite pendant un temps assez long (60 - 80 heures ) les diagrammes X et les analyses thermomagnétiques font apparaître une deuxième phase carburée , différente de la cémentite qui sera étudiée plus loin .

#### - INTERPRÉTATION DES FAITS

##### a) Influence du soufre sur le point de Curie de la cémentite

Les analyses thermomagnétiques précédentes nous amènent à la constatation suivante : lorsque la sulfuration est effectuée

sur le carbure de fer  $Fe_3C$ , la cémentite sulfurée a un point de Curie situé entre  $210^\circ$  et  $226^\circ$ ; lorsque la " sulfocarburation " est faite sur de l'oxyde de fer par le mélange  $CO + 2 H_2$  et  $H_2S$  la cémentite au soufre a un point de Curie situé entre  $186^\circ$  et  $229^\circ$ ; ces faits nous conduisent à formuler une hypothèse sur la position des atomes de soufre. On sait que la cémentite pure admet des écarts à la composition stoechiométrique  $[C] / [Fe] = 1/3$  et que la température du point de Curie est d'autant plus élevée que la teneur en carbone est plus forte (3). Nous admettons que le soufre, d'une part, serait susceptible de se substituer au carbone dans la structure de la cémentite, et que, d'autre part il pourrait augmenter l'amplitude des écarts au rapport  $1/3$ . La substitution du soufre au carbone aurait pour effet d'abaisser la température du point de Curie, mais l'insertion du soufre permettrait une augmentation du rapport  $\frac{[C] + [S]}{[Fe]}$  et amènerait un déplacement des points de Curie vers des températures plus élevées.

Cette hypothèse est vérifiée par le fait suivant :

1) Par chauffage à  $900^\circ$  des " sulfocarbures ", la température du point de Curie peut passer de  $229^\circ$  à  $206^\circ$  et même  $199^\circ$  dans un deuxième cycle (dans un autre essai de  $216^\circ$  à  $207^\circ$  et  $195^\circ$ ) : le soufre se fixerait à température relativement basse, en insertion (le point de Curie s'élève) et, par chauffage, se substituerait au carbone.

2) Une nouvelle carburation par  $CO + 2 H_2$  pur ( qui élimine

partiellement le soufre) augmente la température du point de Curie de  $180^{\circ}$  à  $220^{\circ}$  ( ou de  $204^{\circ}$  à  $222^{\circ}$  ) .

3) Le même résultat peut être obtenu en laissant évoluer à température ordinaire le sulfocarbure . C'est ainsi qu'un sulfocarbure en un mois voit son point de Curie passer de  $188^{\circ}$  à  $220^{\circ}$  . Nous pensons qu'une nouvelle carburation ou une évolution lente à la température ordinaire produirait une élimination partielle . Quand la sulfuration est effectuée sur une cémentite , l'insertion du soufre est rapidement limitée , la cémentite sulfurée a un point de Curie constant et supérieur à  $210^{\circ}$  . Quand la sulfuration et la carburation ont lieu simultanément , il peut y avoir un excès de soufre , et la température du point de Curie est variable et inférieure à  $200^{\circ}$  .

Les rayons X montrent d'ailleurs entre deux échantillons de point de Curie  $166^{\circ}$  et  $229^{\circ}$  de petites variations de paramètres.

#### b) Influence du soufre sur la stabilité de la cémentite

Nous avons vu (courbe 1) que la cémentite pure commence à se décomposer , en l'absence de toute atmosphère , vers  $545^{\circ}$  et que la destruction , rapide vers  $750^{\circ}$  , augmente avec la température . Les analyses thermomagnétiques sur les cémentites au soufre montrent que deux cas peuvent se produire : a) la cémentite sulfurée est stable et par chauffage à  $900^{\circ}$  ne subit aucune décomposition (courbes 3 - 6 - 7 - 1) ; la cémentite sulfurée présente une légère destruction (courbes 2 - 4 - 5) ; elle donne alors au chauffage une courbe identique à celle d'une cémentite pure avec l'augmentation d'aimantation vers  $680^{\circ}$  caractéristique de la décomposition de la cémentite .

mais après avoir atteint  $900^{\circ}$  , les destructions au refroidissement ne sont plus comparables : la ferrite qui réapparaît est en faible quantité (fig. 3-5) ou en quantité inférieure (fig. 4) .

Les phénomènes qui se rencontrent dans les cémentites sulfurées après carburation ou dans les sulfocarbures dont la température du point de Curie est inférieure à  $210^{\circ}$  (cas b) , est en rapport avec les faits suivants : le recuit sous vide de  $Fe_3C$  et de S communique à la cémentite une stabilité d'autant plus grande que la température de traitement est plus élevée car c'est le soufre substitué au carbone qui stabilise la cémentite et favorise même sa formation à température élevée . Des courbes de cémentites sulfurées montrent de façon très nette qu'après chauffage à  $900^{\circ}$  , une baisse d'aimantation a lieu quand la température est maintenue un certain temps à  $600^{\circ}$  au refroidissement : il y a reformation de cémentite paramagnétique à cette température par union de carbone et de ferrite ferromagnétique .

On aurait pu penser que la stabilité est d'autant plus forte que la teneur en soufre est grande . Il doit en être ainsi , mais dès que la proportion de soufre dépasse 0,01 % , on ne note plus de différence de stabilité . Les cémentites au soufre sont stables jusqu'à des températures de l'ordre de  $1000^{\circ}$  .

Les résultats montrent que le soufre , s'il est introduit en insertion dans la cémentite à basse température

n'assure pas une stabilité immédiate : il est nécessaire de dépasser une température de l'ordre de  $700^{\circ}$ - $750^{\circ}$  pour qu'il puisse se substituer au carbone et ainsi jouer le rôle de stabilisant énergétique et même favoriser la reformation de la cémentite .

e) Action du soufre sur la vitesse de la transformation austénite →

ferrite

Les courbes thermomagnétiques d'une cémentite pure montrent que la transformation ferrite → austénite se fait au refroidissement avec une hystérèse de l'ordre de  $40^{\circ}$  ( $731^{\circ}$  -  $705^{\circ}$  ;  $735^{\circ}$  -  $696^{\circ}$ ) . On sait qu'il est impossible de maintenir par trempe même énergétique , de l'austénite à température ordinaire , sans l'aide d'éléments d'addition (Ni) .

Les analyses thermomagnétiques des cémentites au soufre mettent en évidence que le soufre substitué dans la maille du carbure  $Fe_3C$  tend à augmenter l'hystérèse de la recalescence (fig. 3 :  $766-687$  ; fig. 4 :  $768-700$  ; fig. 5 :  $757-698$ ) ; il est de plus possible de constater que la transformation austénite ferrite , au refroidissement , se fait lentement .

L'essai de trempe paraissait tout indiqué pour éclairer ces phénomènes . Il fut pratiqué sur deux cémentites au soufre préparées de façon différente : la première est obtenue par recuit à  $900^{\circ}$  dans un courant de  $CO + 2 H_2$  du mélange  $Fe_3C$  et S, le taux de soufre est d'environ  $0,01\%$  . La seconde est préparée par sulfocarburation pendant 20 heures suivie d'une seconde carburation pendant 20 heures à  $850^{\circ}$  : elle est stable jusque  $900^{\circ}$  ;



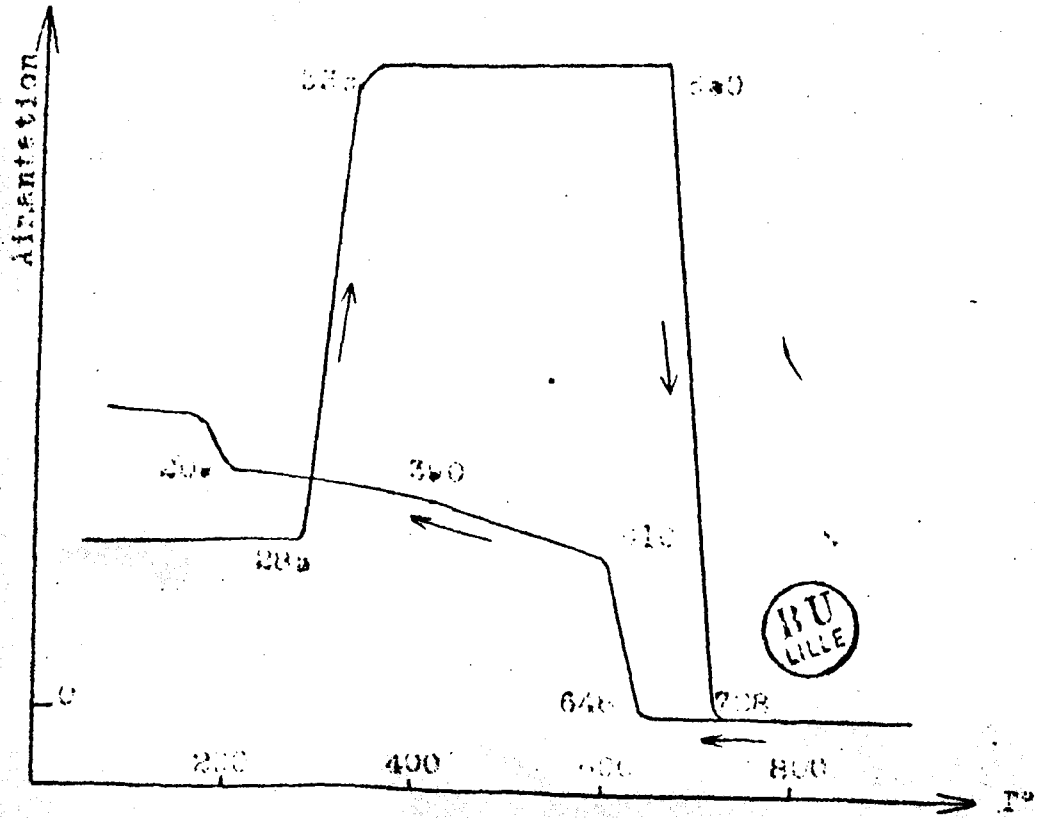


Fig. 8 Echantillon B 0,01% apres trempe

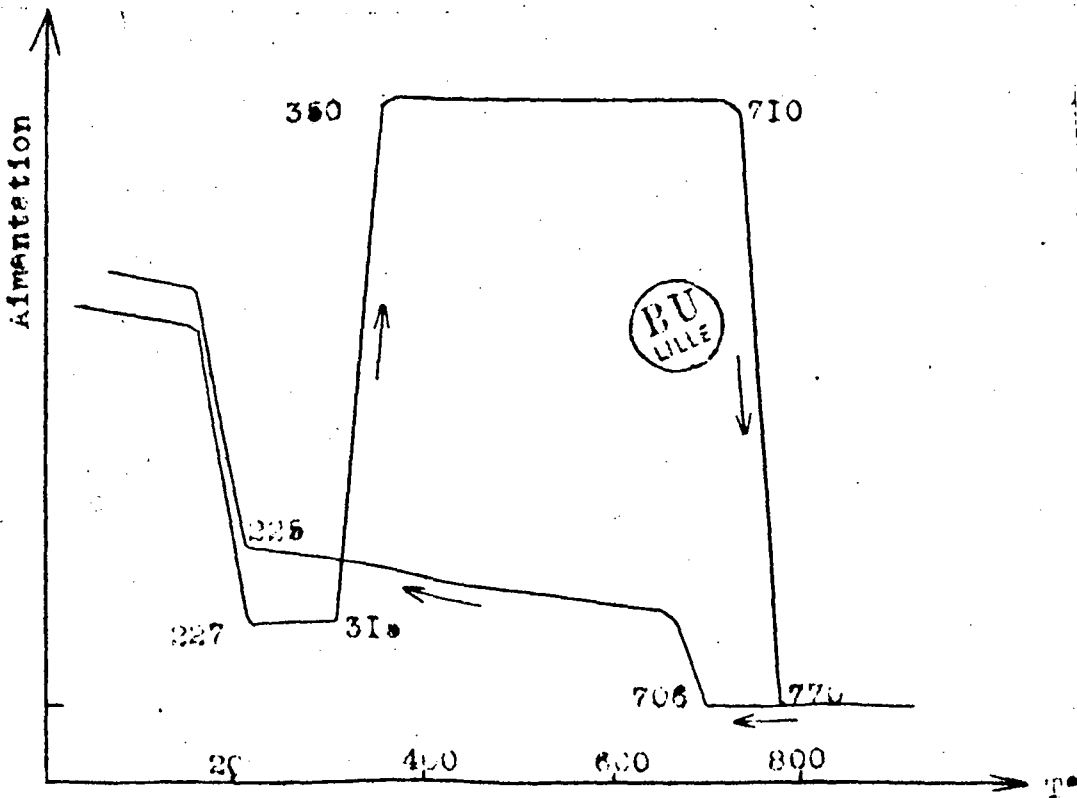


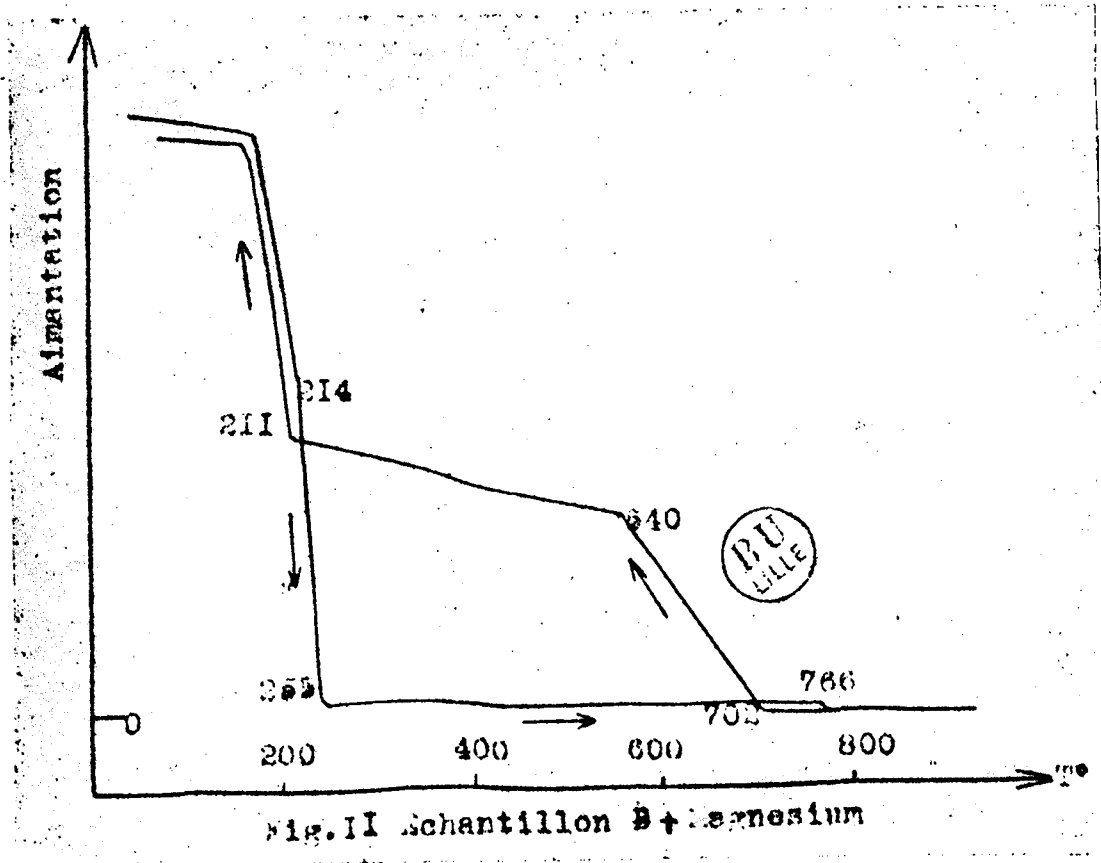
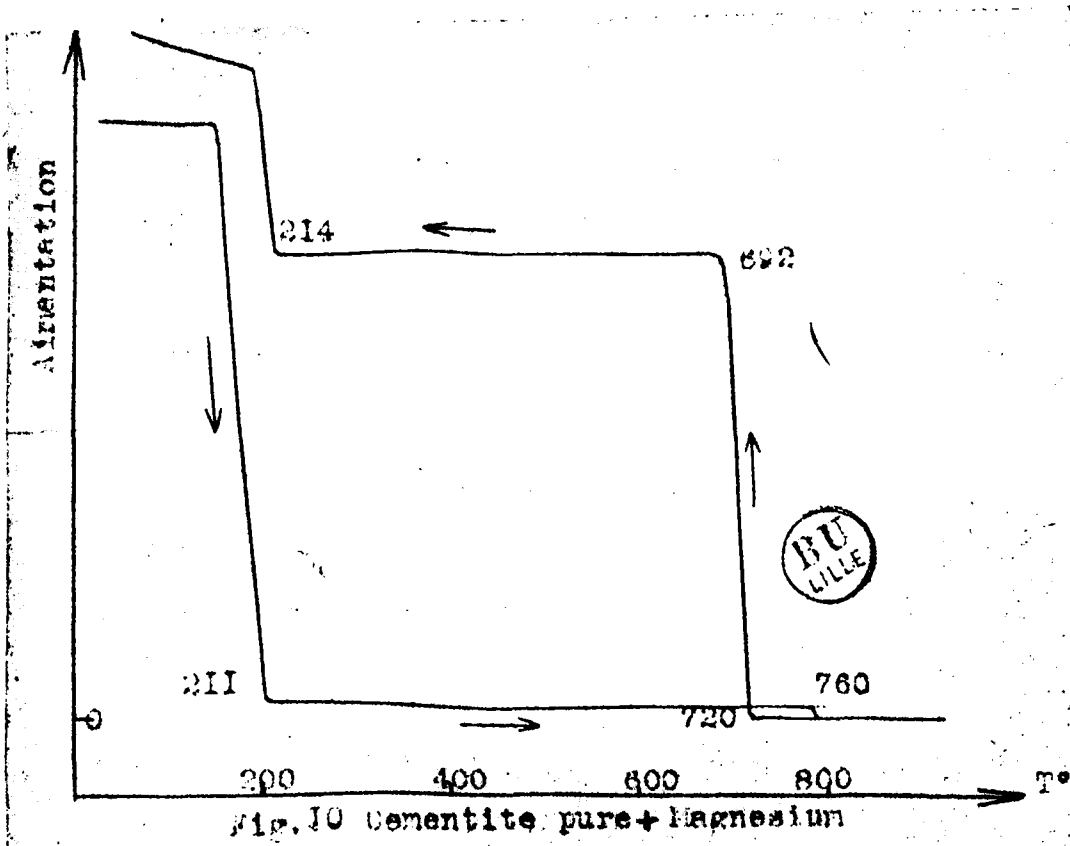
Fig. 9 Echantillon E apres trempe

elle est recuite sous vide pendant 2 heures à 1050° , pour l'un et l'autre échantillon , la trempe est effectuée par chauffage sous vide à 900° et immersion dans l'eau .

La courbe 8 (Fe<sub>3</sub>C à 0,01 % de S, trempée) montre une augmentation d'aimantation très importante de 285° à 335° , un palier jusque 350° suivi d'une chute brutale jusque 728° ; au refroidissement l'aimantation réapparaît progressivement de 648° à 610° où elle croît lentement jusque 390° ; à 209° un crochet indique la présence de cémentite .

La courbe 9 (Fe<sub>3</sub>O de sulfocarburation trempée) met en évidence au chauffage une chute d'aimantation de 140° à 227° , de 315° à 350° une augmentation considérable de l'aimantation ; à 770° l'aimantation s'annule . Elle réapparaît au refroidissement , de 705° à 665° et continue à monter très lentement jusque 225° où se situe le point de Curie de cette cémentite .

L'étude structurale de telles cémentites partiellement décarburrées et trempées met en évidence trois phases : la cémentite, la ferrite cubique centrée avec  $a = 2,874 \text{ \AA}$  , l'austénite cubique à faces centrées avec  $a = 3,612 \text{ \AA}$  . L'augmentation d'aimantation de 283° à 335° ou de 315° à 355° correspond au phénomène de trempe : l'austénite métastable , paramagnétique se transforme en donnant de la ferrite ferromagnétique . Les courbes thermomagnétiques mettent en évidence que la transformation ferrite  $\rightarrow$  austénite ;



rapide au chauffage se fait très lentement au retour : les résultats conduisent à penser que le soufre serait <sup>plus</sup> soluble dans l'austénite que dans la ferrite et que cette différence de solubilité ralentirait la transformation austénite ferrite de telle façon qu'une trempe soit possible

#### • - DESULFURATION PAR LE MAGNESIUM

Il était intéressant , pour cette étude , de pouvoir revenir à la cémentite initiale en éliminant le soufre par un agent de désulfuration : c'est le magnésium qui a été choisi de préférence à d'autres éléments car , facilement maniable , il ne risque pas de se substituer au fer de la cémentite .

Le mode opératoire est le suivant : la cémentite au soufre et le magnésium pulvérulent , intimement mélangés par broyage sont mis dans une ampoule de silice , dégazée pendant 1/2 heure à 100° et fermée sous vide . Les analyses thermomagnétiques sont faites sous vide jusque 900° dans les mêmes conditions que précédemment .

#### Les courbes

1) A titre de contrôle , une cémentite pure a été traitée par le magnésium (courbe 10) ; on note à 211° le point de Curie de la cémentite , la recalescence a lieu à 750° et 720° ; la ferrite est en grande quantité au refroidissement car la décomposition du carbure de fer croît quand la température augmente . A 214° se signale le point de Curie de la cémentite restante . Le deuxième cycle

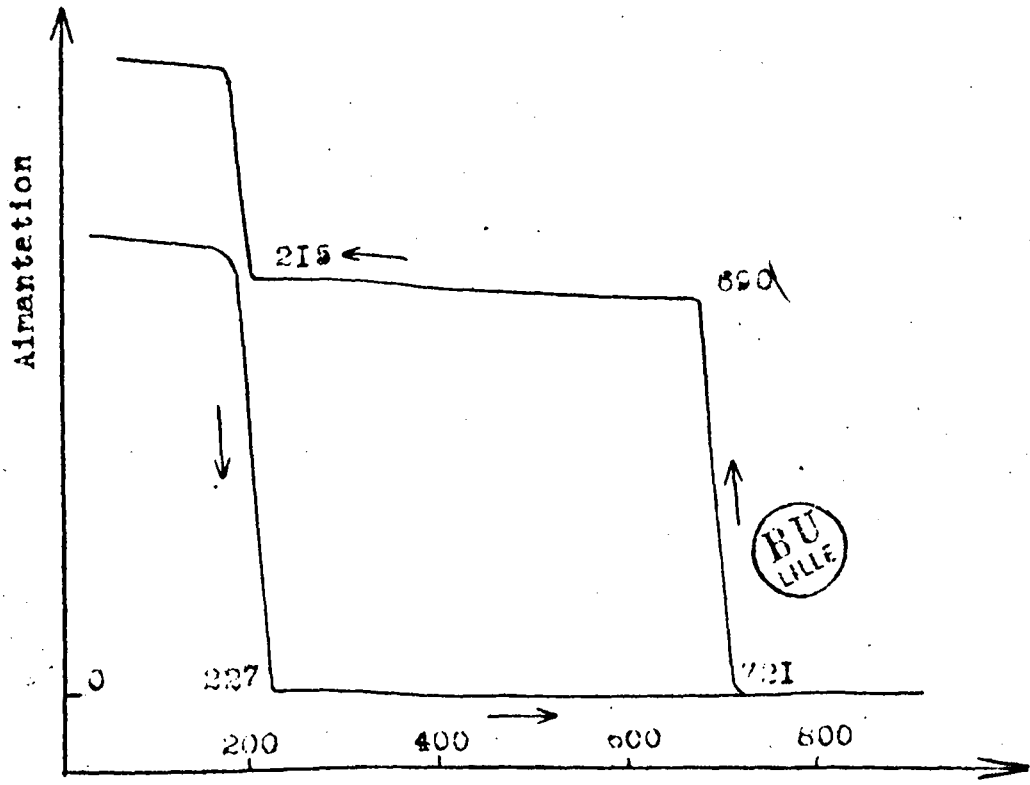


Fig. 12 Echantillon C + Magnesium

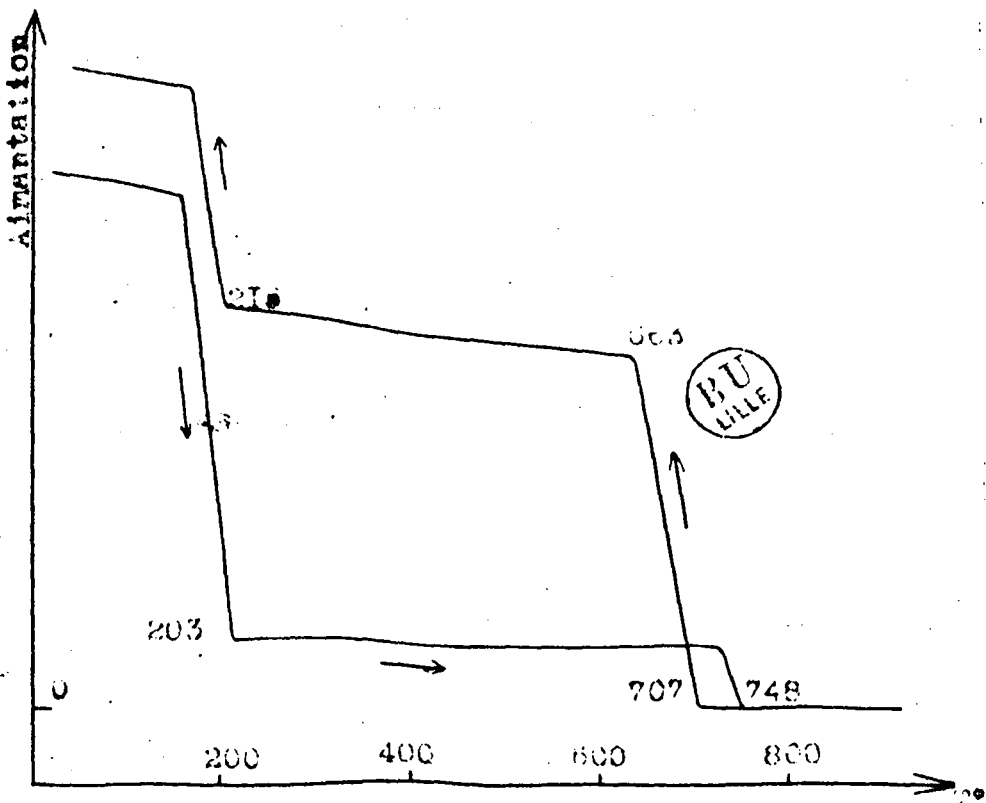


Fig. 13 Echantillon A + Magnesium

montre que cette destruction peut être poussée plus loin . Nous voyons que cette courbe est comparable à la courbe initiale n° I .

2) La courbe II est celle d'une cémentite au soufre à 0,1 % de soufre (préparation I à ) en présence de magnésium . Au chauffage elle montre deux points de Curie à 214° et 255° , et l'aimantation s'annule totalement à 766° ; au retour réapparition lente de l'aimantation de 702° à 840° , à 211° le point de Curie de la cémentite non détruite . Le deuxième cycle montre de 170° à 210° une chute d'aimantation , de 630° à 720° une faible augmentation de l'aimantation qui s'annule à 760° ; de 712° à 680° réapparition rapide de l'aimantation et à 212° le point de Curie de la cémentite .

3) La courbe I2 correspond à l'action du magnésium sur une cémentite sulfurée par passage d'hydrogène sulfurée pendant 10 minutes à température ordinaire ; elle montre de 135° à 227° une chute brusque de l'aimantation qui réapparaît au refroidissement à partir de 731° rapidement et plus lentement ensuite .

4) La courbe I3 est celle d'un sulfocarbure traité par le magnésium . Elle indique une chute d'aimantation de 170 à 203 qui devient nulle à 748° ; au retour l'aimantation réapparaît , rapidement à partir de 707° et à 215° se situe le point de Curie de la cémentite qui n'a pas évolué . Le second cycle identique au chauffage met en évidence que la destruction est encore accentuée par un nouveau chauffage à 900° et atteint une décomposition comparable à celle de la cémentite pure .

5) La courbe I4 correspond à une cémentite obtenue par carburation

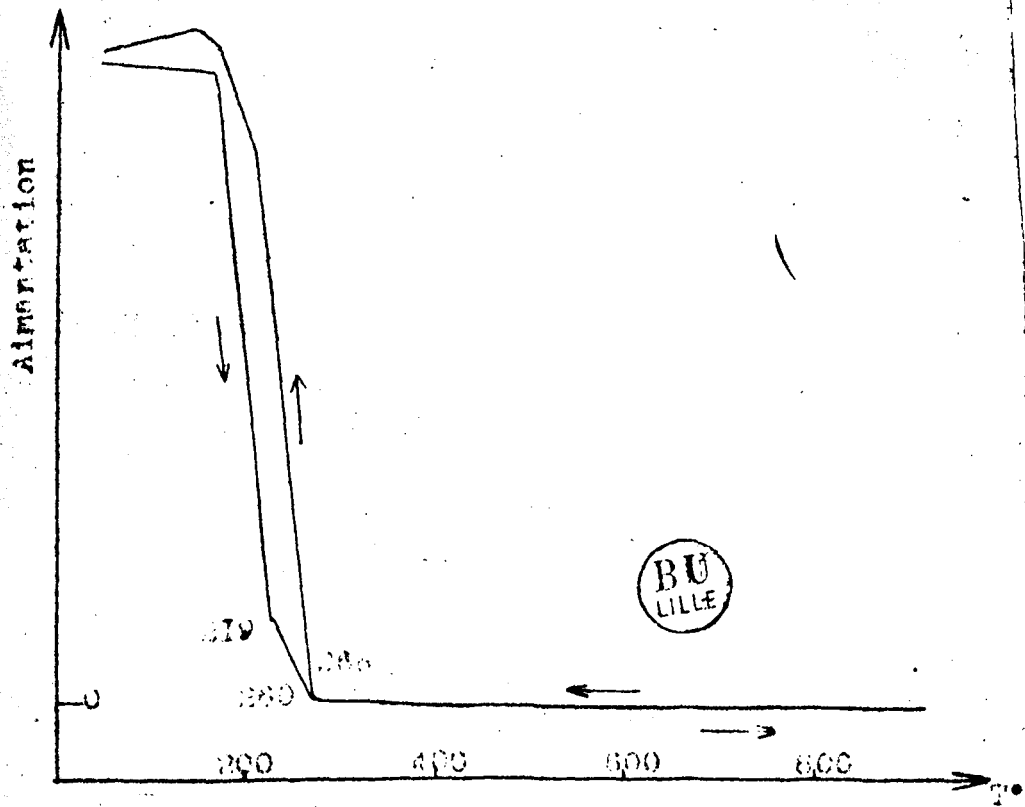


Fig. 14 Echantillon E+Magnesium

d'un sulfocarbure qui a déjà été chauffé jusque 900°. Elle indique de 180° à 227° une baisse rapide de l'aimantation, de 672 à 709 une faible augmentation de l'aimantation qui s'annule définitivement à 748° ; à 715° elle réapparaît rapidement jusque 674° puis lentement jusque 815°, à 216°, on trouve le point de Curie de la cémentite. Le second cycle montre que cette aimantation continue à évoluer considérablement par un nouveau chauffage à 900°.

### Interprétation

Ces essais de désulfuration mettent en évidence que :

1) Le point de Curie de la cémentite reprend sa valeur initiale -----  
209°-215° avec les légers écarts habituels.

2) La stabilité de la cémentite redevient normale. Des cycles -----  
successifs montrent que l'action désulfurante du magnésium ne commence qu'à température supérieure à 700°, de ce fait la décomposition de la cémentite au soufre est faible entre 700° et 800°. Une ampoule de silice qui a servi à une telle opération montre dans sa partie supérieure des reflets bruns rouges qui indiquent la présence de  $\text{MgS}$  certainement mélangé à du fer.

Nous voyons que le chauffage en présence de  $\text{Mg}$  d'une cémentite au soufre provoque sa désulfuration et la déstabilise.

3) La vitesse de la transformation austénite  $\rightarrow$  ferrite reprend -----  
sa valeur initiale. Toutes les courbes avec le magnésium montrent que l'hystérésis de la recalescence est à nouveau de l'ordre de 40° (760°-720° ; 760°-712° ; 758°-721° ; 748°-707° ; 748°-715°). Comme dans le cas précédent il nous faut considérer que des courbes



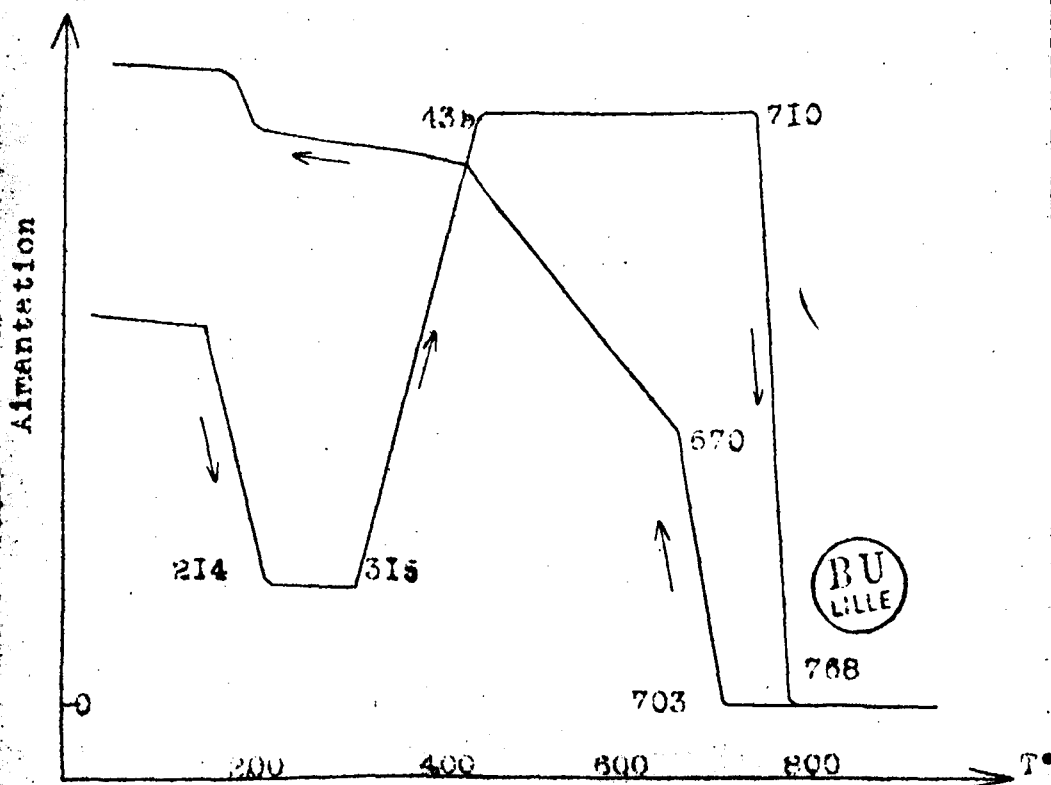


Fig. IV Echantillon E & Magnesium après temps

(I2-I3) présentent au refroidissement une augmentation rapide de 707 à 663° et de 721° à 690° qui correspond au passage austénite ferrite dès le premier chauffage à 900° ; au contraire, d'autres (II-I4) indiquent une augmentation lente 702-640° ou rapide 715°-674° et ensuite lente 674°-615°. Au cours du second cycle, les courbes obtenues sont toutes comparables.

Il était intéressant de voir si le magnésium agissait sur une austénite stabilisée par le soufre. Nous avons vu (courbe 9) le phénomène de revenu sur une austénite trempée, la courbe 15 correspond au même produit trempé, additionné de magnésium. Les deux courbes sont identiques au chauffage avec l'augmentation d'aimantation caractéristique de 315° à 435° qui met en évidence le phénomène de détrempé, et à 768° et 703° les températures de la recalescence. Au refroidissement, en présence de Mg, la transformation austénite → ferrite bien que lente est complète, un essai de trempé ne permet pas le maintien de l'austénite à température ordinaire.

#### SIONS

Cette étude montre que le soufre, sous forme de  $H_2S$ , facilite la préparation synthétique de la cémentite par carburation du fer par le mélange carburant  $CO + 2 H_2$ . Le soufre peut se substituer aux atomes de carbone dans la maille de  $Fe_3C$ , mais il peut également s'insérer en augmentant les vides à la composition stoechiométrique  $Fe/C = 3$  ; ces 2 mécanismes de solution solide permettent d'interpréter les fortes variations de la température

du point de Curie de la cémentite . Le soufre , même pour de faibles teneurs , renforce considérablement la stabilité de la cémentite . La décomposition de certaines cémentites au soufre très stables peut conduire à de l'austénite qu'il est possible de maintenir presque totalement à la température ordinaire par trempe . L'action désulfurante du magnésium permet , dans tous les cas , de revenir à la cémentite initiale et met en évidence que toutes ces influences sont spécifiques au soufre .

2ème Partie Influence du soufre sur les propriétés du carbure de MnAgg -

Les courbes thermomagnétiques des " cémentites au soufre " montrent que l'aimantation ne s'annule pas toujours totalement au point de Curie de la cémentite , mais souvent bien au delà , vers 260° ; parfois même on note la présence de deux phases ferromagnétiques distinctes par les températures de leur point de Curie : 210° et 260° . Il est possible d'obtenir , en carburant des cémentites préalablement sulfurées , une phase unique que la température du point de Curie , l'évolution thermique et le diagramme X désignent comme étant le carbure de MnAgg .

La préparation du carbure de MnAgg est le plus souvent effectuée par passage d'oxyde de carbone sur du fer réduit à basse température pendant 18 jours à 225° (MnAgg (9) , Pichler et Merckel (10) , Hofer Cohn Peebles (11) , Cohn Hofer (12) , Jack (7) le prépare par action d'oxyde de carbone sur des nitrures de fer à température inférieure à 500° . Les diagrammes X montrent que ce carbure est orthorhombique . L'étude thermomagnétique met en évidence que le carbure de MnAgg a un point de Curie situé à 247° (10) ou 265° (7) selon les auteurs , et qu'il se décompose sous vide aux environs de 500° en donnant de la cémentite .



Nous avons pensé que le soufre pouvait avoir une action stabilisante sur le carbure de MnAgg et nous avons fait une étude

systematique de cette action .

## PREPARATION

Les modes d'obtention sont ceux qui ont permis la preparation des cementites au soufre , ils se divisent en deux groupes :

- a) sulfocarburation d'oxyde de fer
- b) sulfuration de la cementite pure

### a) Sulfocarburation d'oxyde de fer

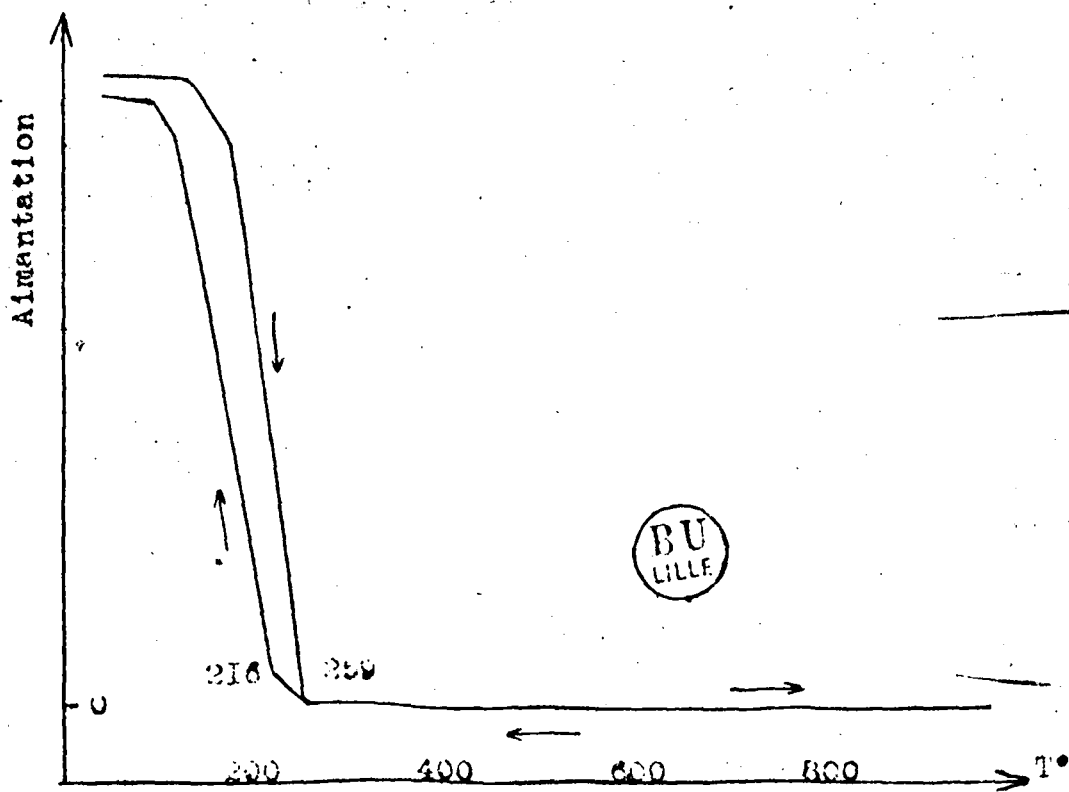
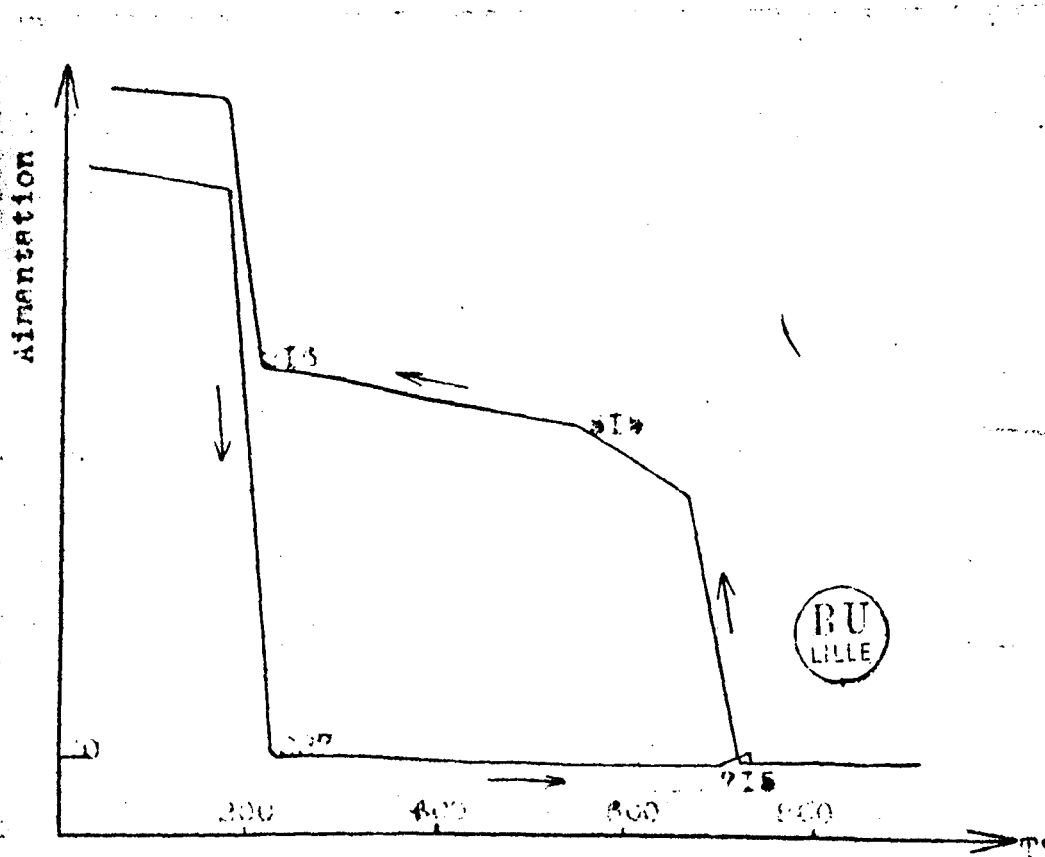
Elle est effectuee par passage d'un melange de  $CO + 2H_2$  et  $H_2S$  sur de l'oxyde de fer pendant 3 ou 4 jours a  $550^\circ$  . Les produits obtenus sont des cementites au soufre . Une nouvelle carburation a  $550^\circ$  pendant 3 ou 4 jours par  $CO + 2 H_2$  pur sur de telles cementites prealablement sulfurees conduit parfois a une phase unique dont le point de Curie est a  $260^\circ$  (echantillon B) . Un resultat identique est obtenu en laissant a l'air les cementites au soufre pendant 1 ou 2 mois a la temperature ordinaire (echantillon B) .

### b) Sulfuration de la cementite pure

Elle peut etre faite par differentes methodes mais conduit a un melange de deux phases ferromagnetiques a point de Curie  $210^\circ$  a  $260^\circ$  .

1) Union directe du soufre et de la cementite pure par recuit sous vide pendant 3 heures .

2) Passage d'hydrogene sulfure sur une cementite pure pendant 1 heure a la temperature ordinaire .



3) Chauffage d'un mélange intime de soufre et de cémentite dans un courant de  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  à  $900^\circ$  pendant 2 heures : échantillon C

4) Passage sur la cémentite à  $420^\circ$  d'un mélange de  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  et d' $\text{H}_2\text{S}$  pendant 1 à 4 heures : échantillon D .

#### LES ESSAIS THERMOMAGNETIQUES SOUS VIDE

Les courbes 15 et 17 correspondent respectivement aux échantillons B et A . Elles montrent que l'aimantation commence à décroître après le point de Curie de la cémentite pour s'annuler à  $256^\circ$  ou  $259^\circ$  ; après chauffage à  $900^\circ$  , l'aimantation réapparaît lentement à partir de  $260$  ou  $264^\circ$  jusqu'à  $219^\circ$  ou  $216^\circ$  où elle augmente très rapidement .

Les analyses thermomagnétiques des échantillons C et D (courbe 18 et 19) mettent en évidence que la perte d'aimantation a lieu en deux temps commençant à  $180^\circ$  , elle est marquée à  $212^\circ$  et  $213^\circ$  par un changement de direction puis l'aimantation continue à décroître pour s'annuler définitivement à  $255^\circ$  (18) et  $259^\circ$  (19) ; après chauffage à  $900^\circ$  les courbes ne présentent qu'un seul point de Curie situé à  $209^\circ$  ou  $215^\circ$  .

Les deux premières méthodes de sulfuration de la cémentite conduisent à des produits qui présentent , à l'analyse thermomagnétique , le point de Curie de la cémentite vers  $215^\circ$  prolongé par une aimantation qui ne s'annule totalement que vers  $210^\circ$ - $270^\circ$  , après chauffage à  $900^\circ$  ; seule subsiste la cémentite .

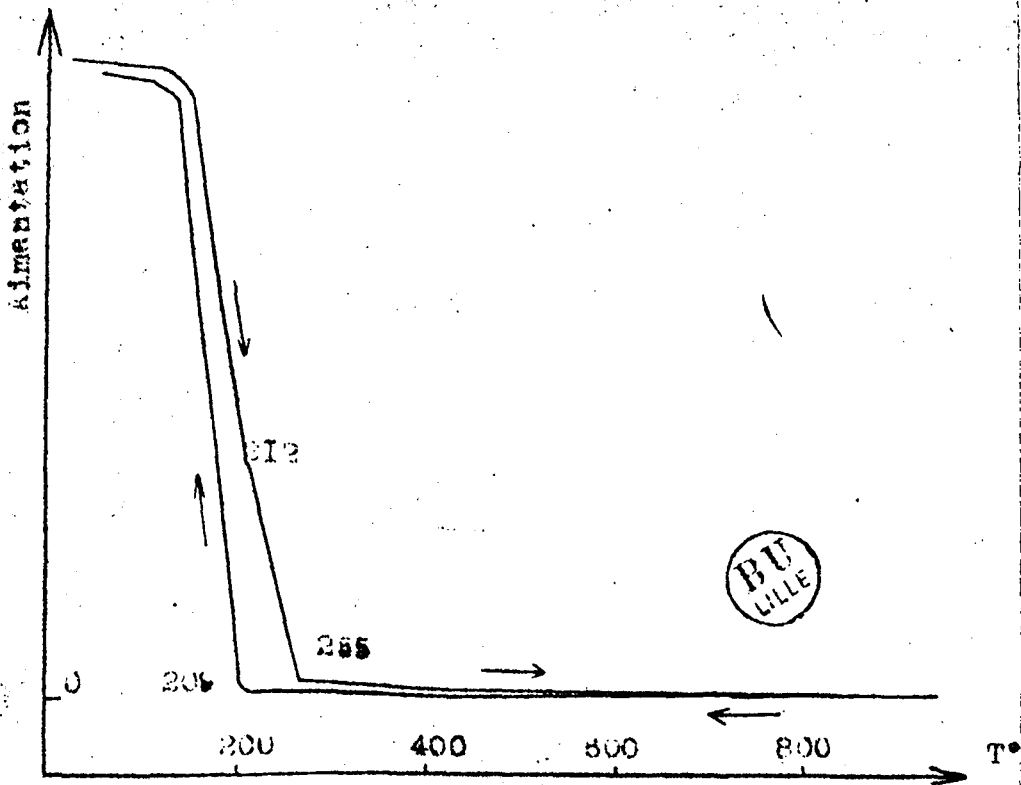


Fig. 18 Echantillon C

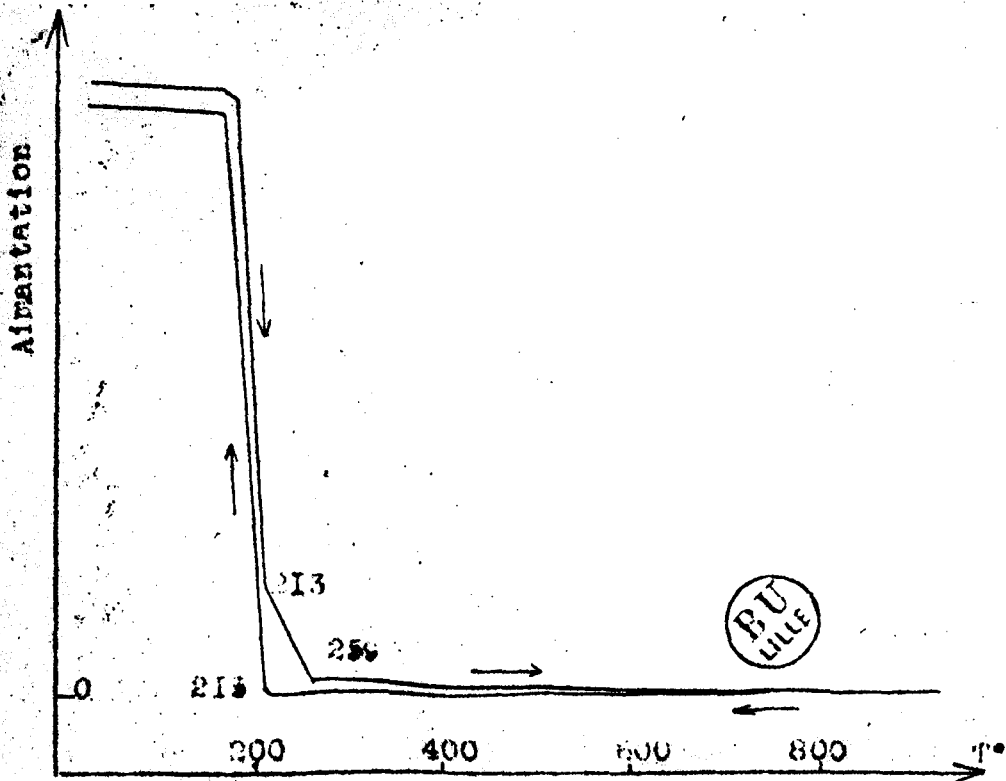


Fig. 19 Echantillon D



TABLERAU I

DEPOUILLEMENT DU CARBURÉ DE MAGNÉS SULFURE

DIAPHRAGME DENYÉ-SCHERRER ANTI-CATHODE DE FER

N°	I	D	d
1	tf	43,25	2,624
2	f	45,75	2,488
3	f	47,25	2,413
4	m	50,50	2,267
5	m	52,25	2,196
6	tf	55	2,094
7	m	55,75	2,068
8	f	56,75	2,038
9	f	57,75	2,0028
10	tf	58,75	1,971
11	m	60,75	1,912
12	f	64,75	1,808
13	f	66,50	1,764
14	f	68,50	1,718
15	f	70,25	1,681
16	tf	73	1,621
17	f	75,75	1,575
18	f	79,50	1,512
19	tf	82	1,474
20	tf	86,50	1,4118
21	m	89	1,379
22	m	92	1,344
23	f	95,75	1,325
24	tf	98	1,2818
25	m	100,75	1,2558
26	m	104,75	1,221
27	f	106	1,211
28	f	110,75	1,175
29	f	112,25	1,1647
30	f	115	1,1467
31	f	117,25	1,1327
32	f	120,25	1,1153
33	f	125,50	1,097
34	f	128,75	1,072



température ordinaire . Il semblerait que ce soit le soufre inséré dans la structure de  $Fe_3C$  qui provoquerait une distorsion du réseau et favoriserait le passage au carbure de Hägg .

**b) Influence du soufre sur la variation du point de Curie**

La température du point de Curie du carbure de Hägg est à  $247^\circ$  ou  $265^\circ$  suivant les auteurs (10-7) . Les analyses thermomagnétiques du carbure de Hägg , obtenues dans les conditions précédentes , montrent que la température du point de Curie varie très peu et se situe entre  $258^\circ$  et  $263^\circ$  ; toutefois , quand la cémentite est présente , les écarts enregistrés sont plus grands :  $255^\circ - 284^\circ$  . Les variations de la température du point de Curie du carbure de Hägg sulfuré , certes plus faibles que dans le cas de la cémentite au soufre , sembleraient indiquer que , sous l'influence du soufre , le carbure de Hägg tolérerait aussi de légers écarts à la composition stoechiométrique . Les rayons X n'indiquent que de faibles variations de paramètres .

Il faut souligner que nous n'avons jamais rencontré dans les analyses thermomagnétiques de points de Curie situés entre  $230^\circ$  et  $255^\circ$  ; il existe bien une discontinuité entre la cémentite et le carbure de Hägg .

**c) Influence du soufre sur la stabilité du carbure de Hägg**

On sait que ce carbure , préparé à basse température , présente une stabilité faible et commence à se décomposer vers  $500^\circ$  sous vide en donnant de la cémentite . Nous avons déjà signalé

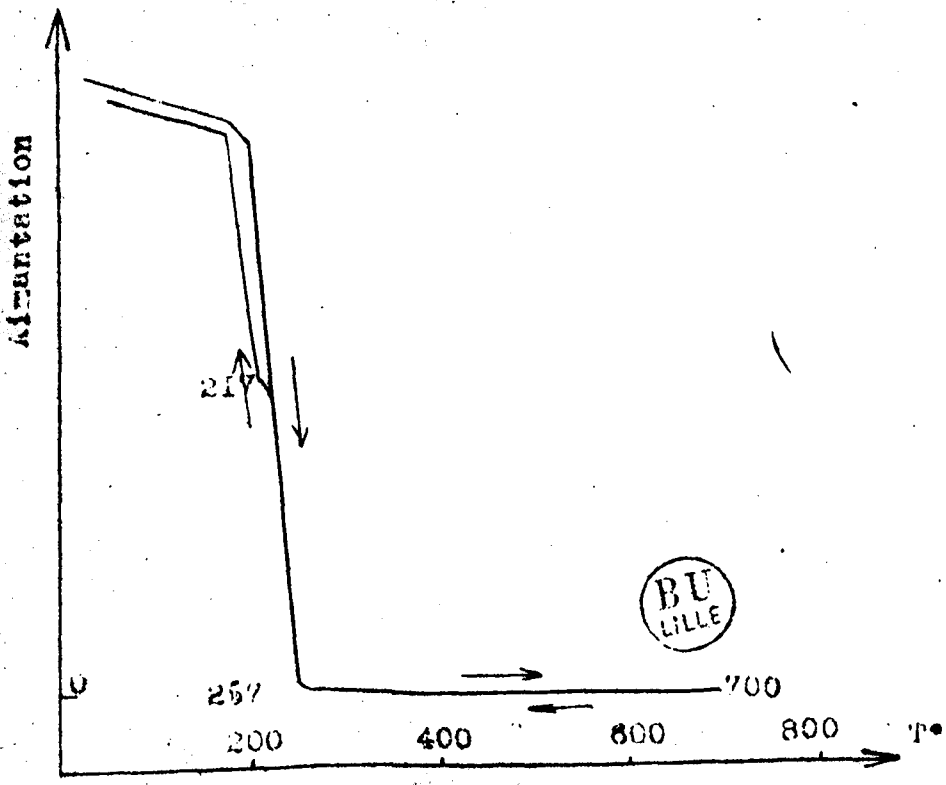


Fig.20 Echantillon A 1°cycle.700°

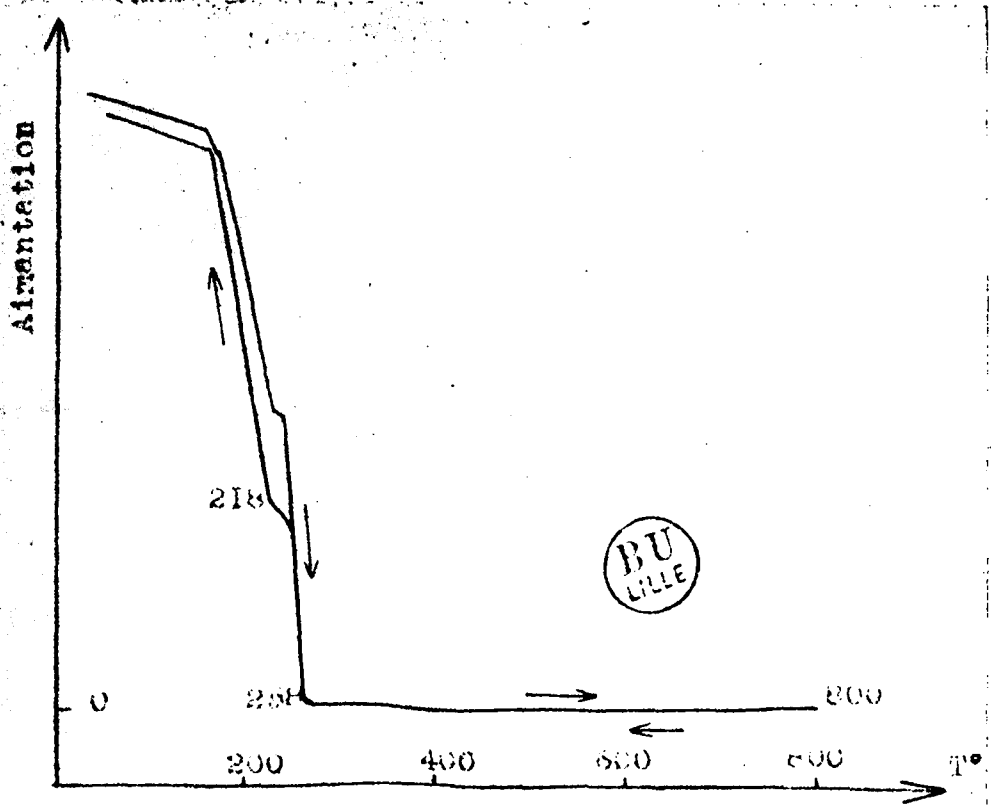


Fig.21 Echantillon A 2°cycle.500°

l'influence stabilisante du soufre sur le carbure de Hägg puisque ce dernier a été préparé à 550° , température à laquelle il est instable , quand il est pur .

L'étude thermomagnétique du carbure de Hägg sulfuré , sous vide , va nous permettre de préciser ce rôle du soufre : des chauffages successifs de ce carbure montrent que l'évolution de celui-ci en cémentite ne commence qu'à température supérieure à 600° .

- par chauffage à 700° ; la courbe (N° 20) indique une quantité égale des deux carbures ;

- à 800° , 1/3 du carbure de Hägg pour 2/3 de cémentite (courbe 21) .

- à 900° prédomine la cémentite 9/10 (courbe 17) .

L'élévation de température accentue l'évolution du carbure de Hägg . La présence du soufre dans la maille orthorhombique du carbure de Hägg augmente nettement sa stabilité .

#### d) Produit d'évolution

Les analyses thermomagnétiques montrent très nettement que l'évolution thermique du carbure de Hägg conduit à une cémentite elle même sulfurée ; la température du point de Curie de celle-ci est comprise entre 213° et 226° ; des essais de destruction effectués sur cette cémentite à haute température (900° - 1050°) mettent en évidence qu'elle est très stable . Ces faits confirment que , lors de l'évolution du carbure de Hägg , le soufre passe dans la cémentite .

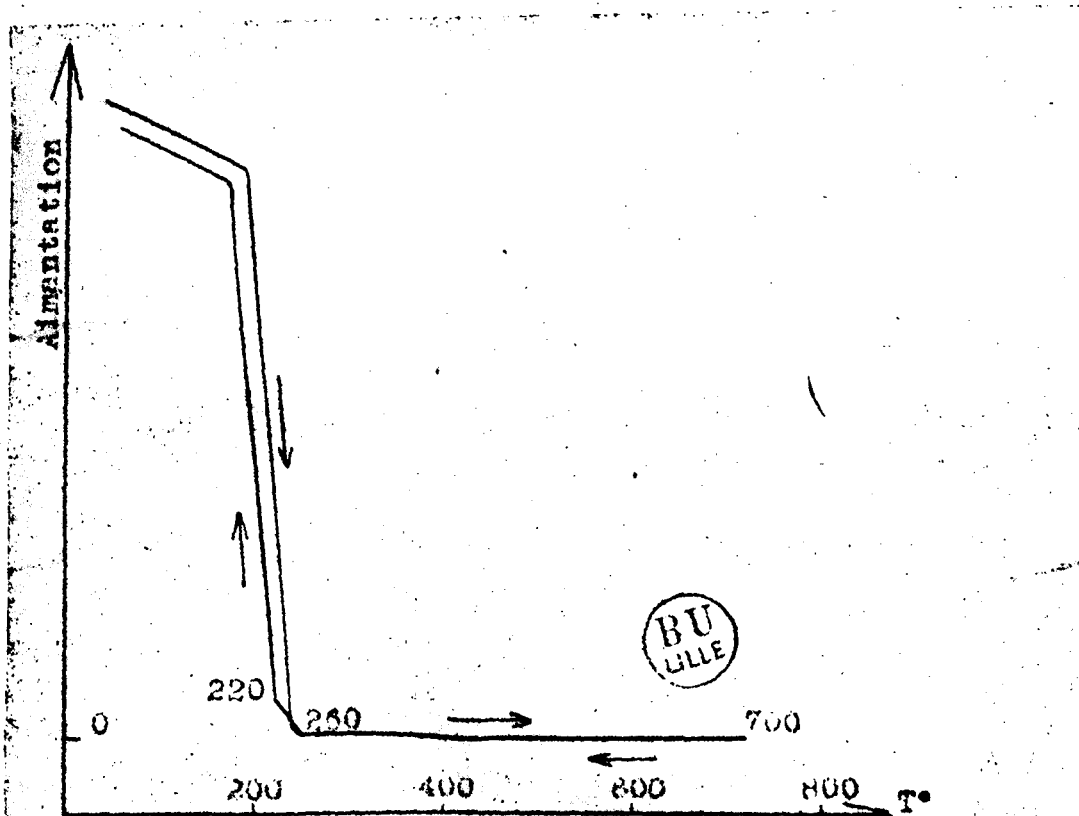


Fig 22 Echantillon A+Magnesium 1° cycle. 700°

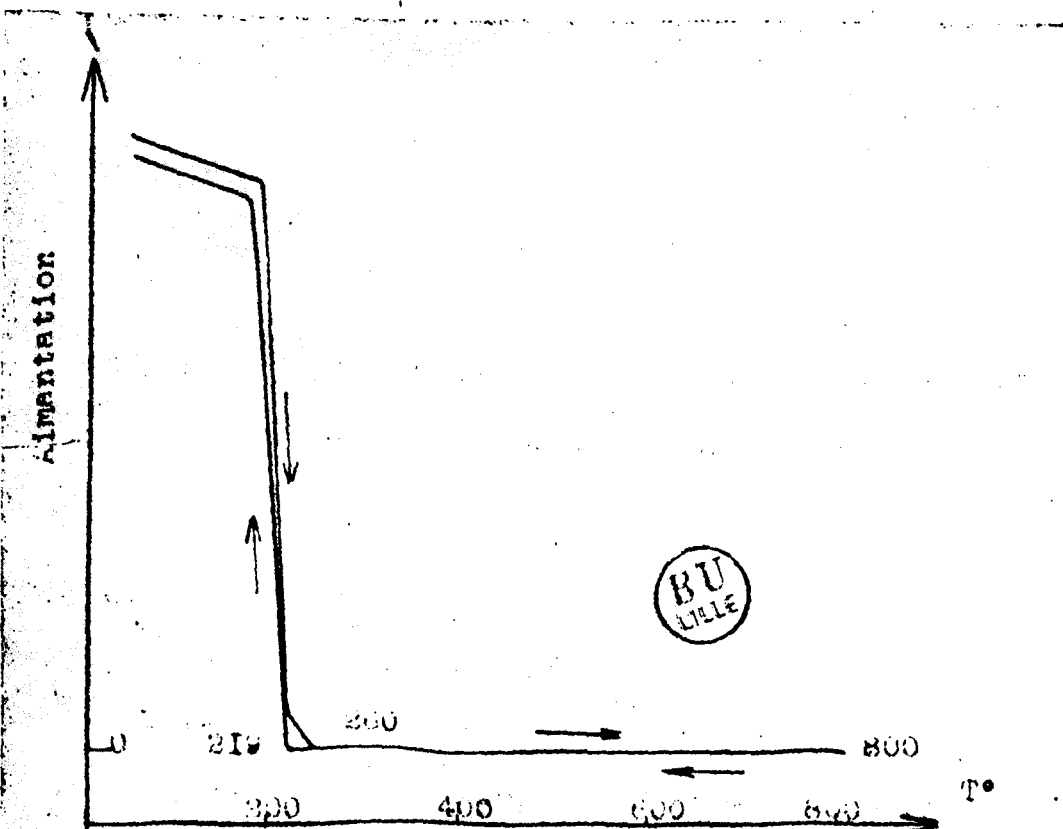


Fig. 23 Echantillon A+Magnesium 2° cycle. 800°

## ACTIION DU MAGNESIUM

L'analyse thermomagnétique d'un mélange intime de carbure de Mn<sub>3</sub>C et de magnésium, obtenu par broyage, montre que la décomposition de ce carbure en cémentite, commencée à 600°, est complète par chauffage à 700° ; à cette température seule subsiste la cémentite sulfurée ( $\theta_c=220^\circ$  - courbe 22). L'action désulfurante de magnésium qui a lieu sous vide entre 600° et 700° permet de décomposer très rapidement le carbure de Mn<sub>3</sub>C sulfuré qui retrouve alors une stabilité normale.

Il nous faut remarquer que la courbe 22 prolongée jusque 800° (courbe 23) ne montre pas la destruction de la cémentite au soufre : il faut atteindre 900° pour assister à cette décomposition (courbe 24).

L'action du magnésium sur le carbure de Mn<sub>3</sub>C sulfuré se fait en deux temps 1°) entre 600° et 700° désulfuration du carbure de Mn<sub>3</sub>C et décomposition en cémentite 2°) entre 600° et 900° désulfuration de la cémentite qui se détruit progressivement.

### CONCLUSION :

En résumé, la présence du soufre facilite la préparation du carbure de Mn<sub>3</sub>C et augmente considérablement sa stabilité. Le magnésium, par son action désulfurante entre 600° et 700° restitue à ce carbure des propriétés normales. La décomposition

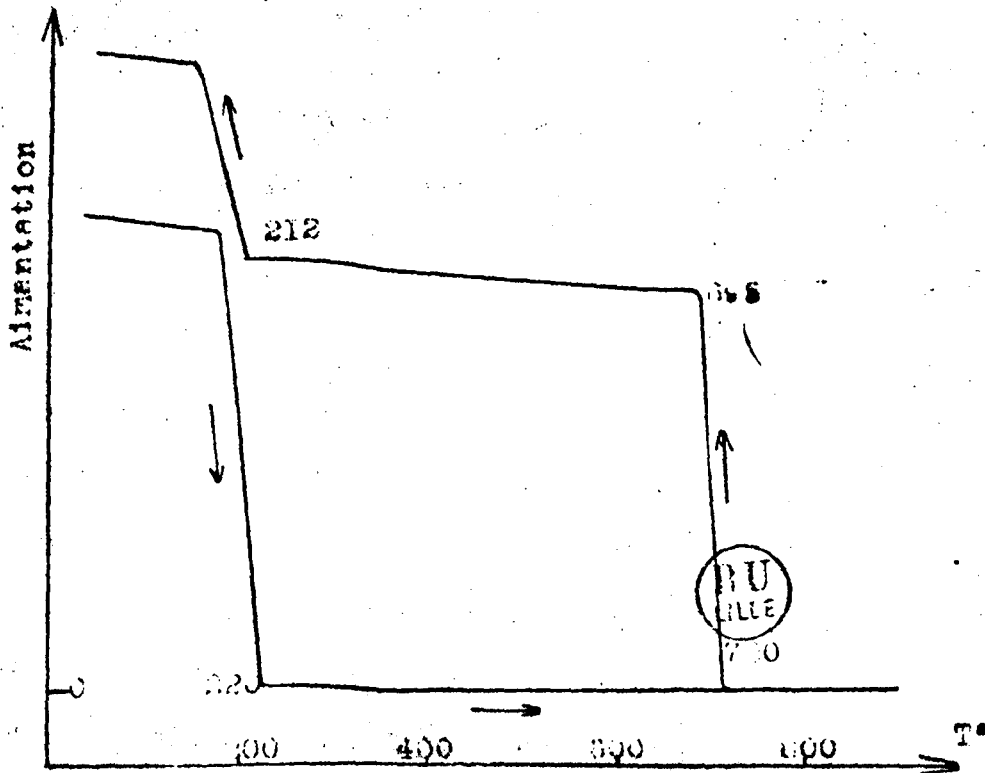


Fig. 34 Echantillon A + Magnesium 3° cycle. 900°

du carbure de  $\text{Fe}_3\text{C}$  sulfuré conduit à une cémentite au soufre qui est la plus stable que nous ayons rencontrée dans nos recherches .

### CONCLUSIONS DU CHAPITRE III . -

Le soufre peut se substituer au carbone et s'insérer aussi dans la maille cristalline de la cémentite en provoquant des écarts importants à la stoechiométrie . Il en résulte une modification considérable du point de Curie , une préparation rendue plus rapide . Même pour des faibles teneurs , le soufre augmente beaucoup la stabilité de la cémentite et diminue la vitesse de la transformation austénite  $\rightarrow$  ferrite : ce qui rend possible , par trempe , le maintien de l'austénite à température ordinaire . Le soufre peut être retiré des phases cémentites et austénites par l'action désulfurante du magnésium .

La substitution des atomes de soufre à ceux du carbone dans l'édifice cristallin de la cémentite permet le passage  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow$  carbure de  $\text{Fe}_3\text{C}$  . Le soufre permet la préparation , à des températures anormalement élevées , du carbure de  $\text{Fe}_3\text{C}$  orthorhombique , celui-ci se trouve stabilisé et sa décomposition thermique donne une cémentite très stable . Le magnésium par son action désulfurante , permet de retrouver les propriétés initiales de la cémentite , de l'austénite , du carbure de  $\text{Fe}_3\text{C}$  orthorhombique , ce qui confirme que toutes ces influences sont spécifiques du soufre .



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- (1) Morrogh J. Iron Steel Inst. (1947) 491
- (2) Morrogh et Williams J. Iron Steel Inst. (1946) 321
- (3) Williams J. Iron Steel Inst. (1950) 407
- (4) Portevin , Guillet , Bastien C.R. Acad. Sci. (1939) 208 346
- (5) Bernier et Michel Rev. Met. (1949) 48 821
- (6) Michel , et Drain Rev. Met. (1952) 49 114  
Bernier Thèse Lille Ann. Chim. 1951 12 , 6 104
- (7) Jack Proc. Roy. Soc. A. (1948) 195 55  
Nature (1946) 158 60
- (8) Michel et Bridelle (inédit)
- (9) Hegg Z. Kristallogr. (1934) 74 534
- (10) Pichler et Merkel (1949) U.S. Bureau of Mines Techn. Paper 718
- (11) Hofer , Cohn , Peebles J. amer. Chem. Soc. (1949) 71 189
- (12) Cohn et Hofer J. amer. Chem. Soc. (1950) 72 632

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pouvons résumer les résultats de nos recherches de la manière suivante :

### I) Les phases carburées du cobalt

- 1) Nous avons préparé le carbure de cobalt  $\text{Co}_2\text{C}$  par passage d'oxyde de carbone à  $210^\circ$  sur du cobalt dispersé ou non par de la thorine .

- 2) Le carbure obtenu , de structure orthorhombique , a pour paramètres :  $a = 2,904 \text{ \AA}$  ;  $b = 4,468 \text{ \AA}$  ;  $c = 4,368 \text{ \AA}$   
On peut considérer que la structure de  $\text{Co}_2\text{C}$  résulte de l'insertion d'atomes de carbone dans un réseau orthorhombique presque hexagonal compact d'atomes de cobalt . Cette insertion donne lieu à une série de termes à teneur différente de carbone : le plus riche correspond à la formule  $\text{Co}_2\text{C}$  .

- 3) Le carbure orthorhombique , paramagnétique , se détruit sous vide à  $260^\circ$  à  $370^\circ$  en donnant naissance à une solution solide , ferromagnétique , dérivant du cobalt hexagonal par insertion d'atomes de carbone dans le réseau hexagonal compact du cobalt

- 4) Cette phase qui se décarbure progressivement pour donner du cobalt hexagonal pur , se forme transitoirement lors de la carburation du cobalt quelle que soit la variété allotropique du cobalt initial .

- 5) Le chauffage à température élevée ( $800^\circ$ ) permet

une recombinaison partielle du carbure de cobalt qui provient de la décomposition de  $\text{Co}_3\text{C}$  : il se forme une solution solide  $\text{Co}_\beta\text{-C}$  par insertion, stable à la température ordinaire

- 6) Certains gaz réagissent sur le carbure orthorhombique  $\text{Co}_3\text{C}$  et provoquent une évolution en cobalt hexagonal : l'hydrogène dès  $198^\circ$  et l'azote à  $297^\circ$ . Par contre l'oxyde de carbone s'oppose à la décarburation qui ne s'amorce qu'à  $364^\circ$  pour s'achever vers  $545^\circ$ .

## II) Influence du cobalt sur la cémentite

- 1) Les phases carburées Fe-Co-C ont été préparées par carburation des alliages Fe-Co réduits par le mélange gazeux  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$

- 2) L'étude structurale montre l'existence d'un carbure orthorhombique, véritable cémentite substituée par remplacement d'atomes de cobalt jusqu'à la limite de substitution (environ 50 % de cobalt).

- 3) Cette substitution du cobalt au fer dans l'édifice cristallin de la cémentite augmente la température du point de Curie qui peut atteindre  $273^\circ$  à la limite de substitution.

- 4) L'évolution thermique des cémentites au cobalt montre qu'elles sont moins stables que la cémentite pure. Leur décomposition est réglée par le passage du cobalt de la phase cémentite dans la phase ferro-cobalt qui prend naissance.

- 5) La vitesse de la réaction austénite  $\rightarrow$  ferrite est considérablement diminuée par la présence du cobalt en solution

solide et une trempe permet le maintien à température ordinaire d'une telle austénite .

Le cobalt est un agent actif de "graphitisation" quand sa teneur est importante .

### III) Influence du soufre sur la cémentite et le carbure de $\text{Fe}_3\text{C}$ orthorhombique

1) L'introduction du soufre dans la cémentite peut-être obtenue par deux groupes de méthodes : a) par union de cémentite et de soufre directement par recuit sous vide ou dans un courant de  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  , ou par l'intermédiaire d'hydrogène sulfuré .  
b) par carburation et sulfuration simultanée de fer par le mélange gazeux  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  à  $550^\circ$  .

2) Le soufre modifie la température du point de Curie de la cémentite . Cette variation est provoquée soit par la substitution des atomes de soufre à ceux du carbure , soit par l'insertion du soufre dans la maille cristalline de  $\text{Fe}_3\text{C}$  .

3) Le soufre stabilise la cémentite . Alors que la cémentite pure commence à se décomposer vers  $645^\circ$  , les cémentites au soufre évoluent à température beaucoup plus élevée même pour des teneurs très faibles en soufre .

4) Le soufre stabilise l'austénite . L'évolution à haute température ( $900^\circ$ ) de telles cémentites conduit à de l'austénite qu'on peut facilement maintenir par trempe .

5) Par recuit sous vide du mélange cémentite-sulfurée-

initiale est régénérée .

6) La carburation à 550° de cémentites préalablement sulfurées permet d'obtenir une phase plus carburée que Fe<sub>3</sub>C . Cette phase a été identifiée par des points de Curie et son diagramme X au carbure orthorhombique de Mn<sub>3</sub>C doué de propriétés spéciales du fait de la présence de soufre :

la température du point de Curie est légèrement modifiée

la stabilité est fortement augmentée . Alors que le carbure de Mn<sub>3</sub>C est détruit par chauffage à 550° pendant 1 heure , celui-ci ne commence à évoluer que vers 700° et la transformation complète en cémentite n'est obtenue qu'après chauffage à 900° . C'est ce qui explique qu'on puisse passer d'une "cémentite au soufre" au carbure de Mn<sub>3</sub>C par action de CO + 2 H<sub>2</sub> à 550° .

7) L'action désulfurante du magnésium restitue au carbure de Mn<sub>3</sub>C ainsi obtenu sa faible stabilité .