

50.376

1959

6

Exclu du prêt.

50376

1959

6

T H E S E S

Présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Pour Obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

Par

Madame Paule LESAGE

Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.L.

Attachée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

Licenciée ès Sciences



1ère Thèse : De l'influence du manganèse sur les propriétés physico-chimiques des trois carbures de fer

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 juin 1959 devant la Commission d'Examen

MM. H. LEFEBVRE Président

J. ROIG

F. MARION

A. MICHEL

Examineurs

A mon Maître

Monsieur André MICHEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueuse et profonde gratitude

A mon mari

A la mémoire de ma mère

A mon père

Nous prions notre Maître , Monsieur André MICHEL , Professeur à la Faculté des Sciences de Paris , de bien vouloir accepter l'hommage de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches en nous prodiguant conseils et suggestions et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner.

Nous prions Monsieur le Doyen Henri LEFEBVRE , Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille , de bien vouloir agréer l'expression de notre déférente gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours manifesté et l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury de thèse .

Nous prions Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique de bien vouloir trouver ici l'expression de notre vive reconnaissance pour l'aide matérielle qu'il nous a accordée , nous permettant ainsi de poursuivre notre formation scientifique .

Nous prions Monsieur CHEVENARD d'agréer l'expression de notre reconnaissance pour son parrainage auprès du C.N.R.S.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur DUHAMEL, Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lille , pour l'aide précieuse que nous ont apportée ses nombreux conseils et son inlassable complaisance .

Nous remercions vivement Monsieur LENCEN , Chef de Travaux

à la Faculté des Sciences de Lille , Monsieur FRUCHART , Chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique pour nous avoir apporté l'appui de leur expérience , Madame CHOAIN pour son dévouement constant , Madame DELFOSSE pour sa souriante et constante sollicitude ainsi que nos camarades de laboratoire Madame FRUCHART et Messieurs DURAND , LORTHIOIR , OSDOIT et POIX pour leur amicale collaboration .

- INTRODUCTION -

Le manganèse est un des rares éléments toujours présents dans les aciers commerciaux . Ceux-ci en contiennent , en effet inévitablement de faibles teneurs , en raison du rôle désoxydant et désulfurant du manganèse lors de l'élaboration du métal . Par ailleurs , le manganèse est un élément d'addition dans les aciers dont il améliore beaucoup les propriétés mécaniques . L'étude du comportement du manganèse dans les aciers présente , de ce fait , un grand intérêt pour le sidérurgiste .

Mais cette étude de l'influence du manganèse sur les propriétés physicochimiques du fer et de ses carbures présente aussi un intérêt théorique . Placé entre le fer et le chrome dans la classification périodique , le manganèse montre à leur égard , en ce qui concerne le magnétisme et la structure des composés semi-métalliques , des analogies et des différences qu'il est intéressant de mettre en lumière .

Il était nécessaire , avant d'aborder l'étude de certaines phases ternaires Fe - Mn - C , d'examiner les différents constituants qui apparaissent dans les alliages binaires manganèse - carbone , fer - manganèse , fer - carbone .

Le diagramme fer - manganèse est assez bien élucidé .Malgré l'hystérèse des transformations due à la faible vitesse de diffusion du manganèse , l'identification des phases ne présente aucune difficulté .

Le diagramme manganèse - carbone n'est pas établi en raison de la divergence des résultats . En effet , de nombreux carbures ont été signalés mais leur existence n'a pas été confirmée . Il s'est donc avéré nécessaire de commencer par étudier les propriétés de ces carbures de manganèse avant d'envisager l'étude de leur substitution par le fer .

Enfin , en ce qui concerne les carbures de fer : cémentite , carbure de Hägg , et carbure hexagonal , malgré l'énorme quantité de recherches faites sur ces carbures , seule la cémentite commence à être bien connue . Le carbure de Hägg n'a pas encore fait l'objet d'études systématiques de l'influence des substituents et " l'insaisissable " carbure hexagonal commence seulement , depuis quelques dernières années , à être mis en évidence de façon reproductible .

Notre travail a été conduit dans deux principales directions. D'une part , nous avons étudié l'influence du manganèse sur la cémentite et au cours de cette étude nous avons noté au passage quelques propriétés des carbures de manganèse et analysé l'influence du manganèse sur le carbure de Hägg . D'autre part , nous avons abordé l'étude du carbure hexagonal de fer ; après en avoir mis au point la préparation synthétique nous avons essayé la substitution

du fer par le manganèse , le chrome , le nickel et le molybdène .

Nous exposerons d'abord nos résultats relatifs à la cémentite au carbure de Hägg et aux carbures de manganèse . Nous consacrerons la seconde partie au carbure hexagonal de fer .

- CHAPITRE PRELIMINAIRE -

LES CARBURES DE MANGANESE

INTRODUCTION

Les auteurs qui ont étudié les carbures de manganèse en ont découvert un grand nombre , aussi divers par leur structure que par leur formule (I à IO) . Les formules ont , d'ailleurs , été le plus souvent adoptées pour des raisons d'isomorphisme . Le tableau I présente un résumé des résultats obtenus par différents auteurs . D'autres carbures de manganèse ont encore été signalés mais leur existence n'a été confirmée par aucune étude structurale :  $\beta$   $Mn_3C$  ( VOGEL et DÖRING ) (6) ,  $Mn_2C$  , solution solide  $\alpha$  , solution solide  $\beta$  (ISOBE) (10) .

La divergence des résultats mentionnés par la bibliographie s'explique par les difficultés expérimentales de préparation et d'étude des carbures de manganèse .

TABLEAU I : Les carbures de manganèse

% C pon- déral	Formule	Auteur			
		KUO (I.954)	OHLMAN (1944)	WESTGREN (1933)	PICON et FLAHAUT (I.957)
5,2	Mn <sub>4</sub> C				quadratique a=7,66 Å c=10,57 Å c/a=1,38
5,3	Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	cubique o a=10,61 Å isomorphe de Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	cubique o a=10,564 Å isomorphe de Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	cubique o a=10,585 Å isomorphe de Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	
5,8	Mn <sub>7</sub> C <sub>2</sub>	structure indéterminée			
6,78	Mn <sub>3</sub> C	orthorhomb. a=4,530 Å b=5,080 Å c=6,772 Å isomorphe de Fe <sub>3</sub> C	OHLMAN n'a pas rencontré de carbure iso- morphe de la cémentite	carbure Mn <sub>3</sub> C iso- morphe de la cément- ite et so- lubilité réciproque totale	carbure Mn <sub>6</sub> C <sub>2</sub> orthorhombiq. (dépouillé à l'aide des indices de la cémentite a=4,53 Å b=5,11 Å c=6,76 Å ou hexagonal a=5,48 Å c=6,71 Å
8,0	Mn <sub>5</sub> C <sub>2</sub> d'après KUO	monocliniq. b=4,573 Å a=5,086 Å c=11,66 Å β=97,75°	monoclinique b=4,56 Å a=5,05 Å c=11,63 Å β=97,63°		
7,8	Mn <sub>3</sub> C <sub>3</sub>				triclinique ou hexagonal
8,5	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	trigonale a=13,90 Å c=4,54 Å isomorphe de Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	trigonale a=13,87 Å c=4,53 Å isomorphe de Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	trigonale o a=13,87 Å a=4,53 Å isomorphe de Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	
8					cubique o a=3,874 Å

Nous avons essayé d'apporter quelques données nouvelles à la physicochimie de ces carbures , après nous être rendus compte des difficultés expérimentales et des moyens propres à les éliminer . Ces causes sont principalement les suivantes :

1°) Les carbures de manganèse sont facilement décomposés par l'humidité atmosphérique . Pour éviter leur évolution , nous les avons manipulés sous huile de vaseline . Toutes les analyses aux rayons X , en particulier , ont été faites dans ces conditions . Cependant , malgré cette précaution , subsiste toujours une certaine décomposition .

2°) Les phases carburées du manganèse , obtenues entre 900° et 1050° , ne dépendent pas de la température de recuit mais de la teneur en carbone de l'échantillon , un excès de carbone conduisant toujours au carbure le plus riche  $Mn_7C_3$  . L'insertion , dans le manganèse , de teneurs croissantes en carbone , fait apparaître différentes phases qui coexistent même à la suite d'un recuit à température élevée (1050°) suivi d'une trempe . Ce mélange des phases accroît encore la complexité de l'étude structurale .

3°) Le manganèse , au dessus de 1050° possède déjà une certaine tension de vapeur et réagit avec la silice (par un mécanisme inexplicable puisque certaines préparations industrielles du manganèse consistent à réduire des oxydes de manganèse par le silicium à haute température) si bien que les préparations ou les traitements en tube de silice ne doivent pas dépasser 1050° .

Des essais à température plus élevée peuvent être réalisés dans des creusets de graphite ou d'alumine ou de magnésium placés dans des ampoules de silice sous vide, mais cette technique ne donne pas non plus une phase carburée seule. De plus, cette double enveloppe qui entoure l'échantillon atténue fortement l'effet de la trempe. Malgré ces difficultés, nous avons pu préciser quelques propriétés des carbures de manganèse.

Nous avons préparé les échantillons par diffusion de carbone dans le manganèse à  $900^{\circ}$  -  $950^{\circ}$  -  $1000^{\circ}$  -  $1050^{\circ}$ . Le facteur qui détermine la nature des phases présentes est la teneur en carbone. Nous n'avons pas observé de différences en faisant varier les facteurs suivants :

à la température de recuit ( $900^{\circ}$  à  $1050^{\circ}$ )

la vitesse de refroidissement (refroidissement lent à l'air ou trempe à l'eau).

Nous avons donc choisi d'étudier les échantillons recuits à  $950^{\circ}$  et trempés, ceci pour des mélanges de manganèse et de carbone contenant de 0 à 10 % de carbone en poids, de manière à couvrir toute la zone des carbures signalés.

I) de 0 à 4 % C : solution solide d'insertion et carbure  $Mn_23C_6$

La forme  $\beta$  du manganèse, stable au dessus de  $678^{\circ}$ , disparaît quand on insère du carbone à  $950^{\circ}$  dans le réseau du manganèse.

La structure observée pour 0,5 % de carbone , même après trempe à l'eau , est celle d'une solution solide du carbone dans la forme  $\alpha$  du manganèse .

Le paramètre cristallin de cette phase cubique augmente de 8,905 k X pour le manganèse pur à 8,986 k X pour une teneur en carbone de 3 % . Il semble donc que l'insertion de carbone dans le manganèse augmente la température de transformation du manganèse  $\alpha$  en manganèse  $\beta$  si , toutefois , la trempe qui suffit à empêcher la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  , quand le manganèse est pur , est encore suffisante en présence de carbone . Pour 3 % de carbone , apparaît une nouvelle phase qui devient prépondérante pour 4 % de carbone tandis que la proportion de solution solide du carbone dans le manganèse diminue . Cette nouvelle phase est cubique et a pour paramètre  $a = 10,556$  k X . Nous l'avons identifiée au carbure appelé  $Mn_{23}C_6$  (par analogie au carbure de chrome isomorphe  $Cr_{23}C_6$  signalé par WESTGREN (4) .

2) de 5 à 7 % C :  $Mn_{23}C_6$  et  $Mn_5C_2$

Pour 5 % de carbone , en plus de  $Mn_{23}C_6$  , une nouvelle phase apparaît . Cette nouvelle phase peut s'identifier avec le carbure monoclinique  $Mn_5C_2$  déjà signalé par KUO et OHLAN(I) et (2) . Le carbure cubique  $Mn_{23}C_6$  disparaît pour des teneurs en carbone supérieures à 6 % , il ne reste plus alors que le carbure monoclinique qu'il est plus facile d'identifier (Tableau II)

TABLEAU II

DISTANCES RETICULAIRES DU CARBURE "  $Mn_5C_2$  "

No des raies	Intensité	Indices de Miller des plans donnés par OHMAN	Distances réticulaires observées au cours de la présente étude
1	mf	0 2 0 $\bar{1}$	2,277
2	m	2 1 $\bar{1}$	2,212
3	mF	2 1 1	2,121
4	mF	1 2 0	2,064
5	mF	0 1 5	2,060
6	m	2 0 $\bar{4}$	2,034
7	F	2 1 $\bar{3}$	2,019
8	mF	1 1 $\bar{5}$	1,994
9	m	0 0 6	1,920
10	m	1 1 5	1,831
11	m	2 1 3	1,818
12	m	2 1 $\bar{5}$ 2 2 0	1,697

Notation des intensités

TF = très forte

F = forte

mF = moyenne forte

m = moyenne

mf = moyenne faible

f = faible

3) de 7 à 9 % de C :  $Mn_5C_2$  et  $Mn_7C_3$

Pour 7 % de carbone apparaissent des traces d'un nouveau carbure . Pour 9 % de carbone , ce nouveau carbure est la phase principale accompagnée encore d'un peu de  $Mn_5C_2$  . Ce nouveau carbure est rhomboédrique et a pour paramètres :

$$a = 13,77 \text{ k X} \quad c = 4,61 \text{ k X} \quad \text{et } c/a = 0,334$$

$$\text{ou } l = 8,098 \text{ k X} \quad \text{et} \quad \alpha = 129,45 \text{ grades}$$

Nous l'avons identifié au carbure  $Mn_7C_3$  par analogie au carbure  $Cr_7C_3$  isomorphe signalé par WESTGREN (3)

4) Pour 10 % C :  $Mn_7C_3$

Pour 10 % de carbone , seul  $Mn_7C_3$  subsiste accompagné toutefois de traces d'une autre phase non identifiée : peut-être identique au  $Mn_3C$  cubique de PICON et FLAHAUT (8) et (9) .

CONCLUSIONS

En résumé , nous n'avons observé que trois carbures de manganèse :  $Mn_{23}C_6$  ,  $Mn_5C_2$  et  $Mn_7C_3$  . Nous n'avons pas trouvé de carbure  $Mn_3C$  isomorphe de la cémentite . Peut-être est-il possible de l'obtenir par substitution progressive de manganèse au fer de la cémentite ?

- CHAPITRE I -

INFLUENCE DU MANGANESE SUR LES PROPRIETES DE LA CEMENTITE

ET DU CARBURE DE HÄGG

---

INTRODUCTION

Un certain nombre d'études (II à I5) ont établi que le manganèse pouvait se substituer au fer de la cémentite et qu'une profonde modification des propriétés de ce carbure en résultait .Cependant , les déterminations par les différents auteurs de ces propriétés présentent encore des divergences assez sensibles . Ces désaccords peuvent peut-être s'expliquer par les impuretés et les hétérogénéités de la cémentite étudiée : celle-ci est , en effet, extraite par voie électrolytique d'une fonte obtenue par fusion .

L'utilisation de méthodes synthétiques pour la préparation des échantillons de cémentites au manganèse permet d'éviter l'influence perturbatrice d'une impureté quelconque et les analyses thermomagnétiques et par diffraction de rayons X de préciser l'influence du manganèse . L'étude préalable des ferromanganèses et des carbures de manganèse nous a. donné les éléments de base

nécessaires à l'examen des cémentites au manganèse . Quant à la cémentite pure , une suite d'études (16 à 20) a donné une technique précise de sa préparation et fixé ses propriétés . Nous avons donc pu comparer , d'une part , les propriétés des cémentites au manganèse et de la cémentite pure et , d'autre part , l'influence du manganèse sur la cémentite avec celles des autres éléments voisins du fer : nickel , cobalt , chrome (20) (16) (12) .

Nous exposerons successivement nos résultats relatifs à la préparation , à la structure , au caractère magnétique et à la stabilité des cémentites au manganèse et nous serons , à un certain moment , amené à envisager l'action du manganèse sur le carbure de Hägg .

## I. PREPARATION DES CEMENTITES SUBSTITUEES AU MANGANESE

La matière première pour cette préparation est un ferromanganèse . Cet alliage est contrôlé aux rayons X et sa composition est vérifiée par analyse chimique . Il est ensuite carburé .

### 1) OBTENTION ET CONTRÔLE DES FERROMANGANESES

#### 1°) Préparation des ferromanganèses

Pour obtenir des ferromanganèses diverses méthodes peuvent être employées :

- la réduction des solutions solides d'oxydes

- la diffusion de manganèse dans du fer réduit
- l'électrolyse sur cathode de mercure d'une solution de sels ferreux et manganoux .

a) Préparation par réduction des solutions solides d'oxydes de fer et de manganèse

La préparation des oxydes mixtes (FeO , MnO) se fait à partir des oxalates . Les précipités qui sont bien cristallisés permettent un lavage facile surtout si on les compare aux précipités d'hydroxyde ferrique . Les oxalates sont ensuite décomposés sous courant d'hydrogène à 900° et donnent naissance aux oxydes FeO et MnO . Le protoxyde de fer instable doit être trempé à l'eau . Il est parfois pyrophorique et l'absence de propriétés ferromagnétiques de l'échantillon permet de contrôler sa pureté . Les oxydes FeO et MnO sont analysés au point de vue structural : le protoxyde de fer est cubique , type NaCl et a pour paramètre :  $a = 4,31 \text{ \AA}$  , le protoxyde de manganèse en est isomorphe avec  $a = 4,42 \text{ \AA}$  . Par chauffage à 900° des mélanges intimes d'oxydes , se forment des solutions solides FeO-MnO . Ces solutions solides sont contrôlées aux rayons X , elles donnent une phase unique de paramètre fixé par la composition .

Ces solutions solides FeO-MnO sont réduites à 1250° C en nacelle de carbone et sous atmosphère d'hydrogène . Il y a plus ou moins fusion de la masse et légère carburation des ferromanganèses obtenus . L'échantillon est ensuite broyé et homogénéisé à 900° .

Cette méthode qui permet d'éliminer l'influence perturbatrice d'un élément autre que le fer , le manganèse ou le carbone donne naissance à des échantillons frittés très durs à broyer et légèrement carburés .

b) Préparation par diffusion de manganèse dans du fer réduit

Pour obtenir des ferromanganèses à grains plus fins , nous avons fait diffuser du manganèse dans le fer . La diffusion du manganèse dans le fer est assez lente et il faut environ 100 à 150 heures à 900° pour obtenir des ferromanganèses homogènes .

Le manganèse employé est du manganèse électrolytique Prolabo 99,9 % . Nous ne l'avons pas purifié par distillation , nous avons seulement vérifié que les résultats obtenus à partir de ferromanganèses préparés par l'une ou l'autre méthode donnaient les mêmes résultats . Le fer est produit par réduction par l'hydrogène à 700° d'oxyde de fer FeO obtenu comme indiqué précédemment . Les poudres intimement mêlées sont portées à 900° en ampoule de silice sous vide pendant 100 heures .

c) Préparation par électrolyse sur cathode de mercure

Les ferromanganèses préparés par diffusion à 900° présentent encore des grains assez gros . Quand la température diminue , la vitesse de diffusion du manganèse décroît beaucoup et cette méthode ne permet pas d'obtenir des ferromanganèses très divisés . L'électrolyse sur cathode de mercure permet de préparer de tels échantillons . Mais comme elle n'a pas été utilisée dans l'étude des cémentites substituées au manganèse , nous la décrirons seulement au chapitre II .

## 2°) Contrôle des ferromanganèses par l'analyse aux rayons X

Les phases rencontrées dans les alliages dont la teneur en manganèse varie de 0 à 50 % environ, ont des structures qui dérivent des structures cristallines du fer. Par trempe d'alliages à teneur en manganèse inférieure à 15 %, la phase  $\alpha$  sursaturée est maintenue. Par cette trempe à l'eau, les ferromanganèses de teneur en manganèse comprise entre 15 et 25 % donnent une phase métastable hexagonale compacte. Pour les ferromanganèses à teneur en manganèse supérieure à 50 %, apparaissent des phases dont les structures dérivent de celles du manganèse.

Suivant ces teneurs en manganèse et les conditions de refroidissement, les alliages fer-manganèse présentent donc seuls ou en mélanges les phases suivantes :

- phase  $\alpha$  cubique centrée dérivant du fer  $\alpha$  avec un paramètre  $a = 2,87$  pour une teneur de 10 % Mn
- phase  $\gamma$  cubique à faces centrées dérivant du fer  $\gamma$  avec un paramètre  $a = 3,60$  pour une teneur de 20 % Mn
- phase  $\epsilon$  métastable hexagonale compacte avec les paramètres  $a = 2,540$      $c = 4,079$      $c/a = 1,606$  pour une teneur de 20 % en Mn
- phase  $\alpha'$  cubique complexe avec 58 atomes par maille, voisine de cubique simple, dérivant du manganèse  $\alpha$  qui a pour paramètre  $a = 8,91$
- phase  $\beta'$  cubique complexe avec 20 atomes par maille voisine de cubique simple, dérivant du manganèse  $\beta$  qui a pour paramètre  $a = 6,32$

Nous avons observé l'apparition des phases stables  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  en accord avec le diagramme d'équilibre extrait du Metals Handbook (Figure I) (21 à 25). D'autres structures sont signalées pour des phases apparaissant pour de plus fortes teneurs en manganèse et à plus haute température (26). Mais ce domaine est encore mal connu.

Au point de vue magnétique, le manganèse n'est pas ferromagnétique, et les alliages fer-manganèse sont ferromagnétiques en phase  $\alpha$ . Lorsque la teneur en manganèse est inférieure à 5 %, la température de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  reste supérieure à  $770^\circ$  le point de Curie des ferromanganèses ne varie pas et reste celui du fer pur. Au delà de 5 % de manganèse, l'analyse magnétique montre seulement la chute d'aimantation due à la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

La phase  $\xi$  métastable n'est pas ferromagnétique mais est très souvent accompagnée de traces de phase  $\alpha$  qui confèrent aux échantillons un certain ferromagnétisme.

Ayant ainsi analysé les différentes phases susceptibles d'apparaître dans les ferromanganèses, nous avons abordé l'étude de leur carburation.

#### ) CARBURATION DES FERROMANGANESES

Nous avons employé deux méthodes principales de carburation: l'une par des mélanges  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ , l'autre par diffusion de carbone.

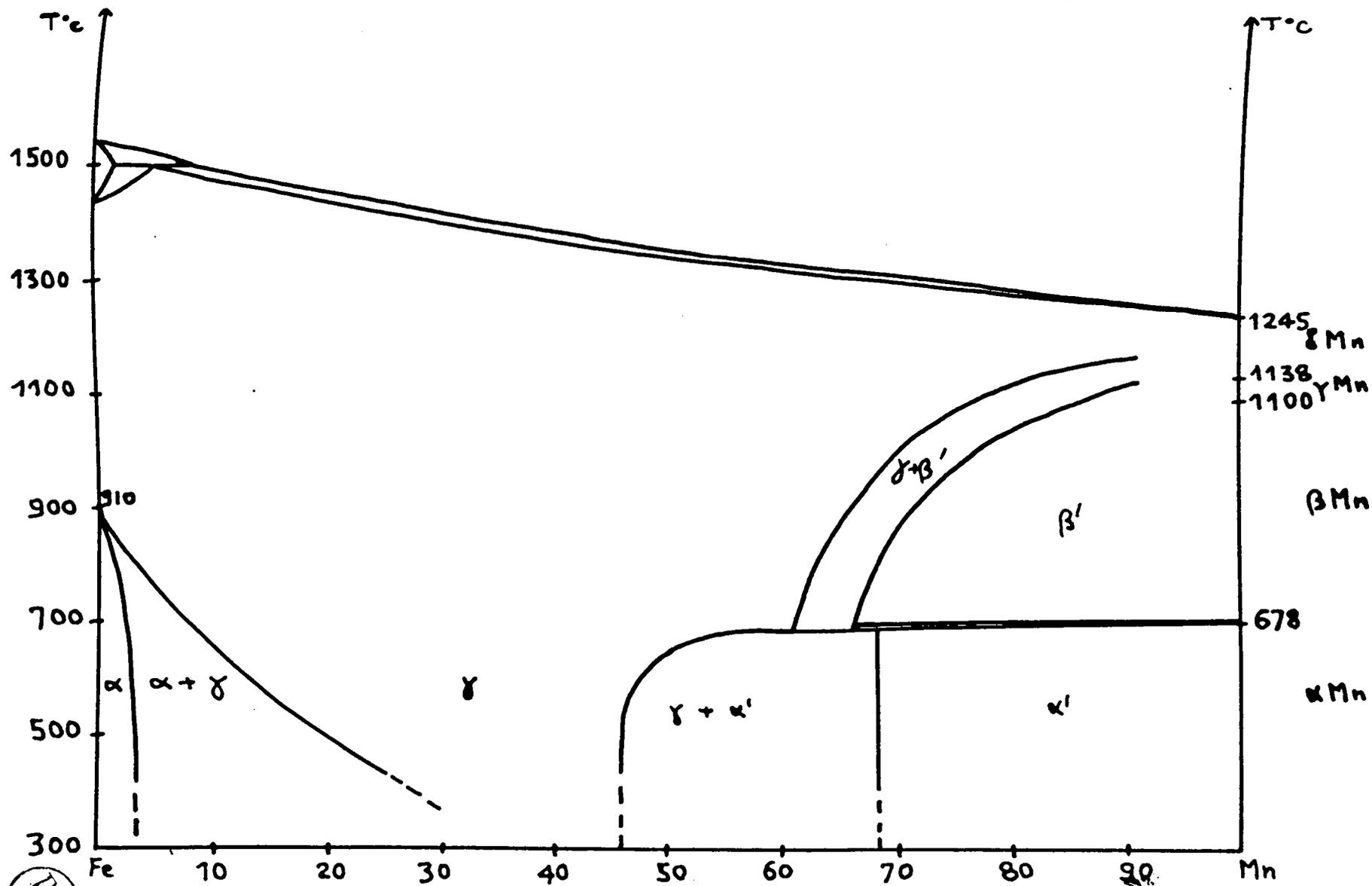


FIGURE 1: DIAGRAMME FER-MANGANESE EXTRAIT DU METALS HANDBOOK p. 1210

1°) Carburation par des mélanges CO + 2 H<sub>2</sub>

Le mélange industriel utilisé est purifié de la manière suivante .Il passe dans un premier four d'épuration à 210° contenant des tubes de verre . Le fer carbonyle se décompose et le fer très réactif ainsi obtenu fixe les traces de soufre contenues dans le gaz .Un 2ème four d'épuration à 900° contient de la tournure de cuivre et permet l'élimination des traces d'oxygène .Enfin le gaz passe sur du chlorure de calcium qui retient la vapeur d'eau .

La carburation à 550° de ferroalliages , à l'aide des mélanges CO + 2 H<sub>2</sub> ainsi purifiés , conduit pour le fer à l'obtention de la cémentite pure et elle permet aussi de préparer des cémentites au nickel et des cémentites au cobalt (20) (16) .Il était donc intéressant de chercher à l'appliquer pour obtenir des cémentites au manganèse .

a) Carburation des ferromanganèses par CO + 2 H<sub>2</sub> à 550° : influence du manganèse sur la préparation et les propriétés du carbure de Hägg .

La carburation par des mélanges CO + 2 H<sub>2</sub> à 550° de ferromanganèses contenant environ 5 % de manganèse donne une phase ferromagnétique dont la température du point de Curie , l'évolution thermique et le diagramme X permettent d'affirmer qu'elle dérive du carbure de Hägg .La carburation s'opérant à 550° ,température à laquelle le carbure de Hägg pur est détruit ,il apparaît que le manganèse , comme le soufre et l'azote , a une action stabilisante

sur le carbure de Hägg .

L'analyse thermomagnétique menée jusque 600° d'un carbure de Hägg substitué donne une courbe réversible avec un point de Curie situé à 250° . Cette courbe montre que , d'une part le point de Curie du carbure de Hägg n'est pas déplacé par la présence du manganèse (27 ) et d'autre part qu'un chauffage à 600° n'a pas provoqué la décomposition du carbure de Hägg puisque la courbe est réversible .

L'analyse thermomagnétique menée jusque 750° montre au refroidissement que le carbure de Hägg a disparu et fait apparaître le point de Curie abaissé d'une cémentite substituée au manganèse.

Les variations des distances réticulaires sont comme dans le cas des cémentites de l'ordre de grandeur de la précision des mesures .

b) Carburation des ferromanganèses par  $CO + 2 H_2$  à 700° : obtention de cémentites non homogènes

La carburation à plus haute température : 700° pour les mêmes ferroalliages à 5 % de Mn donne une cémentite identifiée aux rayons X . Mais l'analyse thermomagnétique (figure 2) révèle que cette cémentite est hétérogène . Deux anomalies se présentent sur la courbe : un point de Curie vers 200° et un vers 100° . Ces faits peuvent être interprétés de la manière suivante : le diagramme fer-manganèse (figure 1) montre que , dans ces conditions de température (550°) et de composition (5 %) , les ferromanganèses comportent

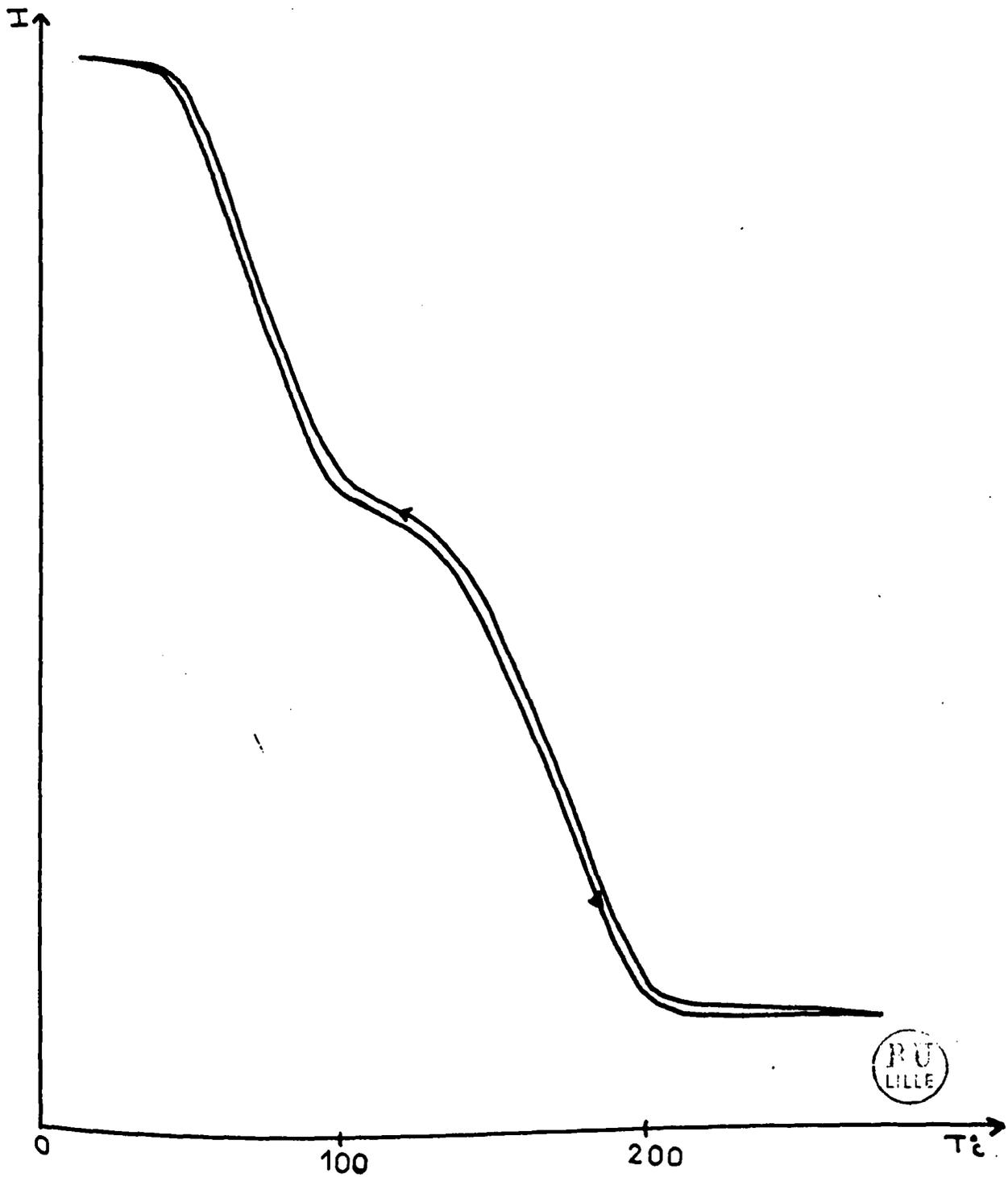


FIGURE 2: COURBE D'ANALYSE THERMOMAGNETIQUE D'UNE CEMENTITE HETEROGENE PREPAREE PAR CARBURATION PAR  $CO+H_2$  A  $700^\circ$  D'UN FERROMANGANESE CONTENANT 5% Mn

deux phases , l'une  $\alpha$  pauvre en manganèse , l'autre  $\gamma$  plus riche. Chaque phase se carbure séparément et l'homogénéisation de la teneur en manganèse est trop lente .Les points de Curie correspondent respectivement à une cémentite substituée pauvre en manganèse provenant de la phase  $\alpha$  , point de Curie supérieur , l'autre à une cémentite plus riche en manganèse et provenant de la phase  $\gamma$  (point de Curie inférieur) .Un recuit à  $950^\circ$  provoque la décomposition de la cémentite pauvre en manganèse ; la cémentite riche en manganèse stabilisée , résiste à ce traitement .Les rayons X , comme l'a montré l'étude ultérieure de la variation de paramètres de la cémentite en fonction de la teneur en manganèse , ne peuvent faire apparaître de dédoublement de raies de cémentite car la variation des paramètres en fonction de la teneur en manganèse est très faible .

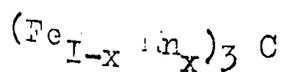
SATO et NISHIZAWA (23) ont d'ailleurs observé un fait analogue de coexistence de cémentites à teneurs différentes en élément substituant dans l'étude des cémentites au manganèse et au chrome.

Cette méthode de préparation ne donne pas de cémentites homogènes , toutefois elle confirmait leur existence , montrait le pouvoir fortement stabilisant du manganèse et son influence sur le point de Curie .Il fallait donc adopter une autre méthode de préparation pour obtenir des cémentites substituées homogènes .

#### 2°) Carburation par diffusion de carbone

En raison du pouvoir stabilisant du manganèse , les échantillons peuvent être préparés par diffusion à haute température du

carbone dans un ferromanganèse : une cémentite contenant seulement 5 % de Mn peut être obtenue à 950°. Un recuit entre 800° et 950° pendant 4 jours de mélanges de ferromanganèses de différentes teneurs et d'un excès de carbone conduit à une série de solutions solides de manganèse dans la cémentite de formule générale :



## II. ETUDE THERMOMAGNETIQUE DES CEMENTITES AU MANGANESE

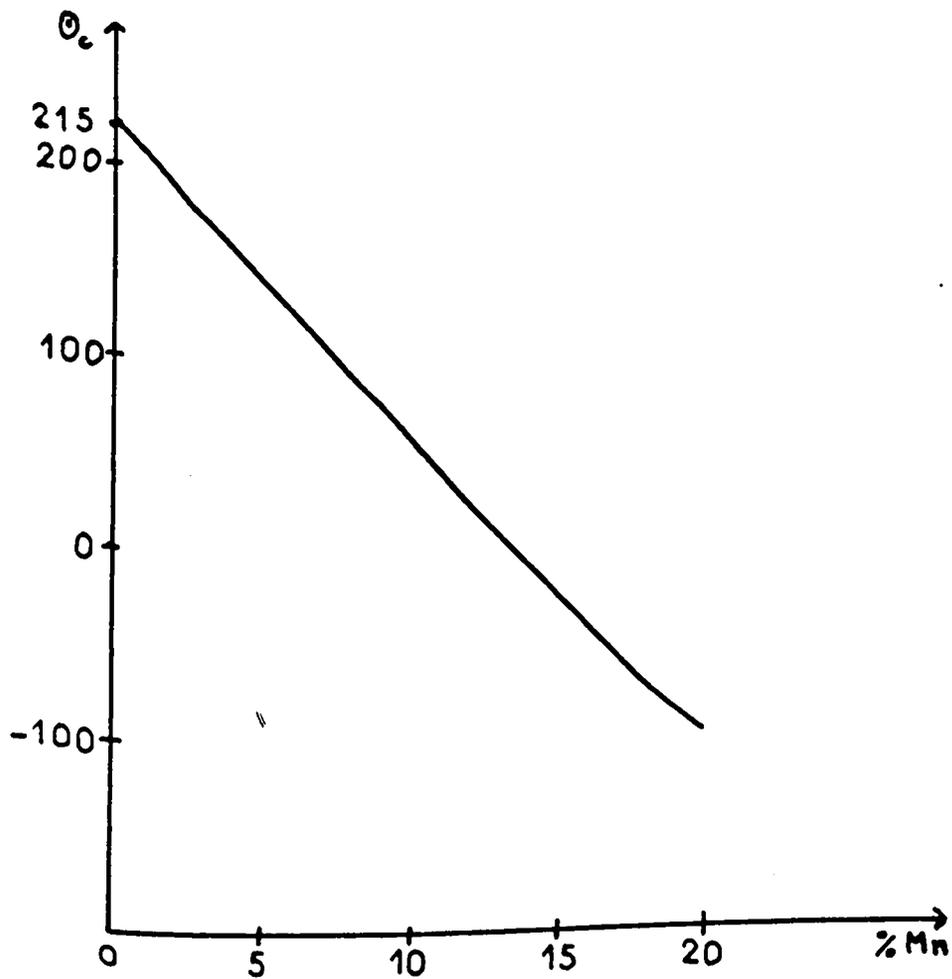
La substitution du fer par le manganèse dans la cémentite provoque un abaissement important du point de Curie qui, de 215° pour la cémentite pure, s'abaisse jusqu'à -100° (20 % de Mn) (Tableau III et figure 3)

TABLEAU III

POINTS DE CURIE DES CEMENTITES SUBSTITUEES

% Mn	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\theta_c$	215°	200°	178°	160°	146°	130°	116°	100°	76°	58°	48°
% Mn	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
$\theta_c$	30°	15° (?)	-10°	-22°	-40°	-56°	-70°	-78°	-95°	-100°	

(?) mesure imprécise au voisinage de la température ambiante



VARIATION DU POINT DE CURIE DE LA CEMENTITE  
EN FONCTION DE LA TENEUR EN MANGANESE

FIGURE 3

Cet abaissement du point de Curie est linéaire et il correspond bien à un mécanisme de substitution du manganèse au fer dans la cémentite. Toutefois, cette courbe  $A_0 = f(\% \text{ Mn})$  présente des écarts avec les courbes publiées par d'autres auteurs. La courbe obtenue peut se représenter par l'équation :  $A_0 = 215 - 17 (\text{Mn})$  ( $\text{Mn}$ ) % = concentration du manganèse.

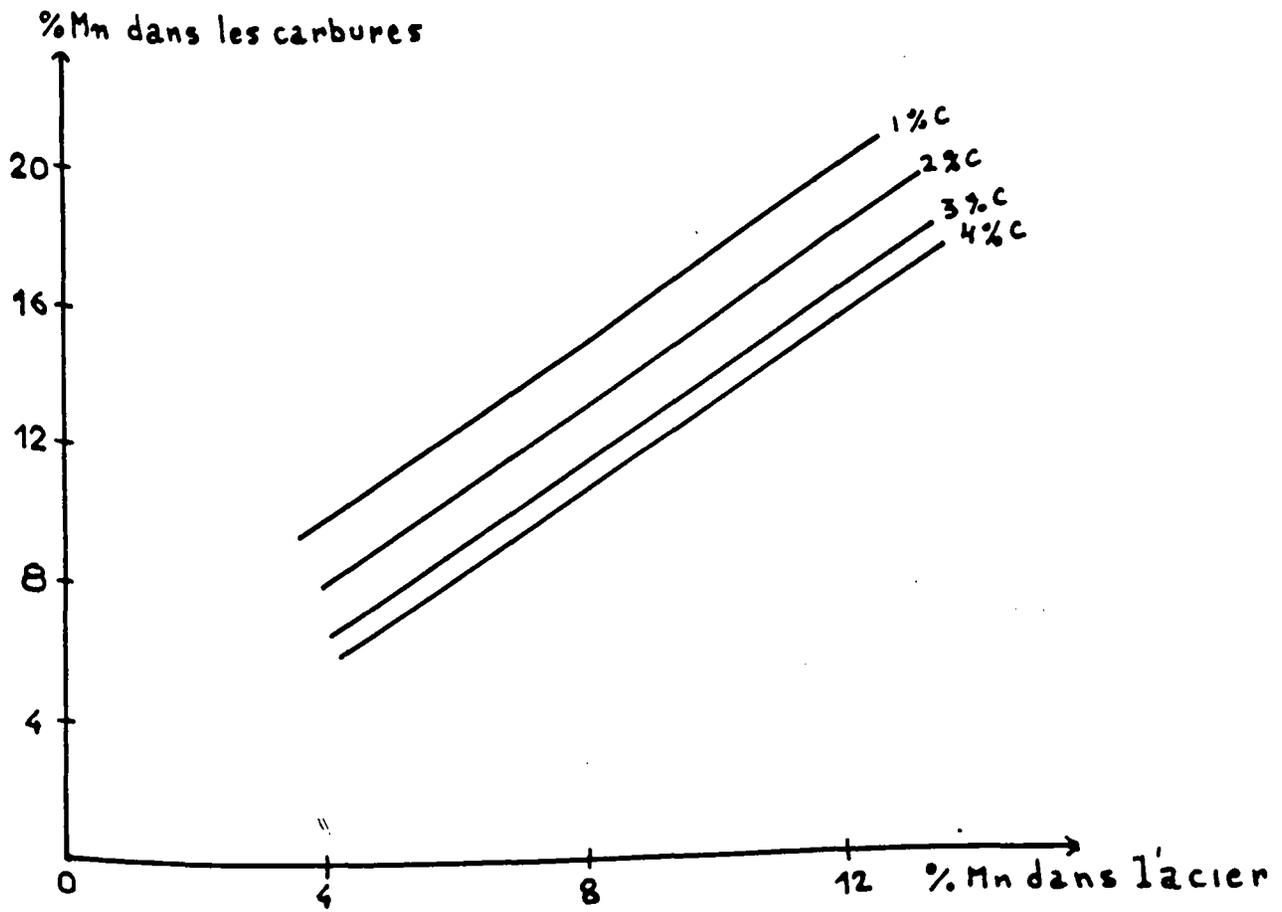
Pour SATO et NISHIZAWA (29) la loi de variation est  $A_0 = 215 - 24 (\text{Mn})$ ; pour CHEVENARD et PORTEVIN (14) :  $A_0 = 210 - 28 (\text{Mn})$  pour 4,5 % C combiné; pour YOSHISAKI (13) la loi de variation est approximativement  $A_0 = 215 - 21 (\text{Mn})$

Or les cémentites séparées par électrolyse contiennent aussi bien :

- de la cémentite de l'eutectique et même proeutectique
- de la cémentite proeutectoïde
- de la cémentite de l'eutectoïde dans la perlite

Comme ces cémentites se sont formées à des températures différentes et pour des teneurs en carbone différentes, le coefficient de partage du manganèse entre ferrite et cémentite varie avec la température et la teneur en carbone (figure 4). Ceci expliquerait pourquoi ces auteurs observent que le point de Curie du carbure décroît par recuit et, par conséquent, se rapproche de celui donné par notre courbe.

Dans la zone des basses températures, voisines de  $-100^\circ$ , les difficultés expérimentales de détermination du point de Curie



RELATION ENTRE LA TENEUR EN MANGANESE DANS LES CARBURES  
 ET LA TENEUR EN MANGANESE DANS L'ACIER A 1050° C

d'après YOSHISAKI



FIGURE 4

apparaissent .La courbe de variation n'est plus tout à fait linéaire . Cette imprécision empêche d'effectuer des mesures pour des teneurs en manganèse plus importantes et de déterminer ainsi la limite de substitution .

D'autre part , l'analyse thermomagnétique confirme l'influence du manganèse sur la stabilité de l'austénite .Le manganèse , comme on le sait , abaisse fortement la température de recalescence et accroît l'hystérèse de la réaction .Par simple refroidissement à l'air , à partir de  $950^{\circ}$  , l'austénite est maintenue avec la cémentite en excès pour des teneurs en manganèse de 5 à 10 % . L'analyse thermomagnétique de ces échantillons présente un phénomène de revenu de l'austénite métastable qui se traduit par une remontée d'aimantation à partir de  $400^{\circ}$  , suivie aussitôt de la chute d'aimantation due à la recalescence (figure 5) .

### III. ETUDE STRUCTURALE DES CEMENTITES AU MANGANESE

---

L'étude des cémentites au manganèse par rayons X permet de montrer que la structure de la cémentite est intégralement respectée .La superposition exacte des clichés Debye-Scherrer d'une cémentite contenant 40 % de Mn montre déjà que les variations de paramètres cristallins sont faibles .L'emploi d'une chambre à focalisation placée derrière un monochromateur éclairé par la radiation du fer permet d'obtenir des mesures précises .Les clichés ont été obtenus avec étalon interne de chlorure de sodium .Pour une cémentite pure et pour une cémentite contenant 40 % de Mn , les

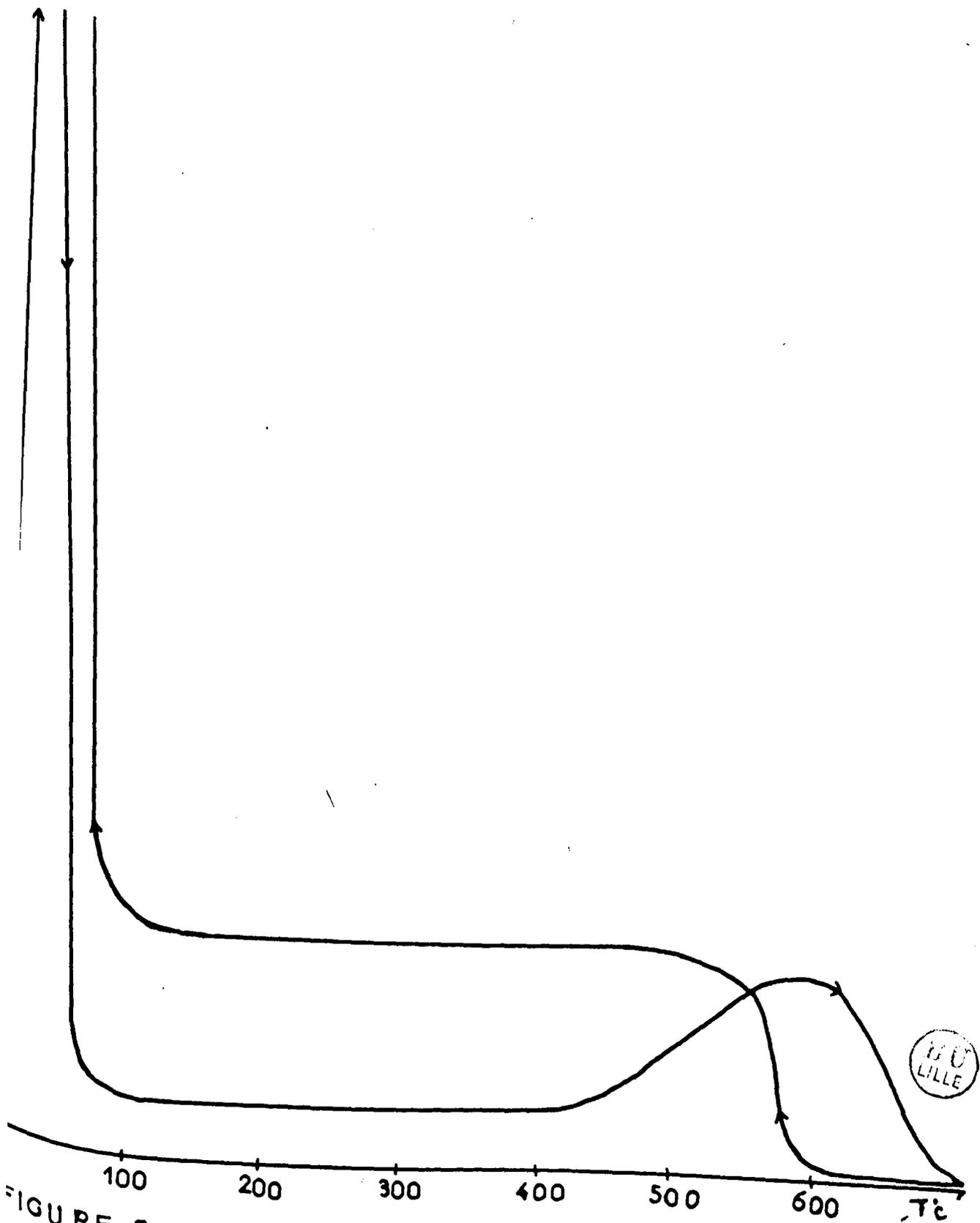


FIGURE 5: ANALYSE THERMOMAGNETIQUE D'UN MELANGE CEMENTITE-AUSTENITE  
PROVENANT D'UN FERROMANGANESE A 8 % DE MANGANESE

positions des raies sont peu modifiées , toutefois le doublet II2 02I est mieux séparé , et la raie IO3 s'est rapprochée de la 022 en s'écartant de la raie 220 de ClNa étalon .

Le calcul des paramètres nous donne les résultats suivants :

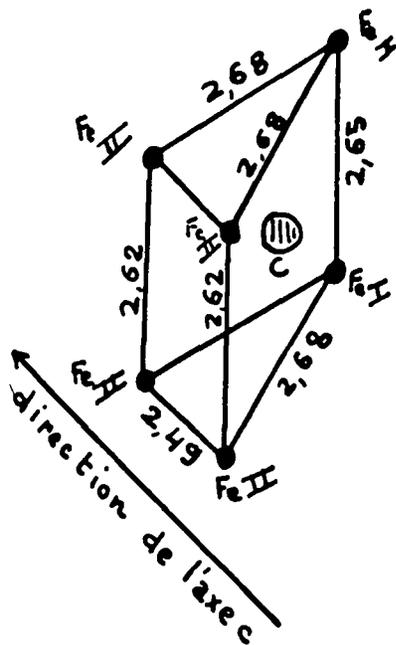
Phases	a	b	c
$Fe_3C$	4,519	5,078	6,733
$(Fe_{0,6}Mn_{0,4})_3C$	4,521	5,070	6,753

Ces faibles variations s'expliquent par la proximité des rayons atomiques du fer ( $1,26 \text{ \AA}$ ) et du manganèse ( $1,29 \text{ \AA}$ )

Seul le paramètre c a augmenté de façon appréciable .

Comme le montre l'étude structurale des phases obtenues à  $900^\circ-950^\circ$  , pour une teneur en manganèse inférieure à 50 % , une seule phase est présente et elle dérive de la cémentite . Pour 50 % et au delà, apparaissent de nouvelles phases .

Le manganèse se substitue donc largement au fer de la cémentite . Cette substitution est supérieure à 40 % de manganèse mais elle ne provoque qu'un léger accroissement de C . Etant données ces faibles variations des paramètres cristallins , il est difficile d'émettre une hypothèse quant à la structure des cémentites au manganèse . La structure cristalline de la cémentite pure est



PRISME ELEMENTAIRE DE CEMENTITE

d'après LIPSON et PETCH



FIGURE 6

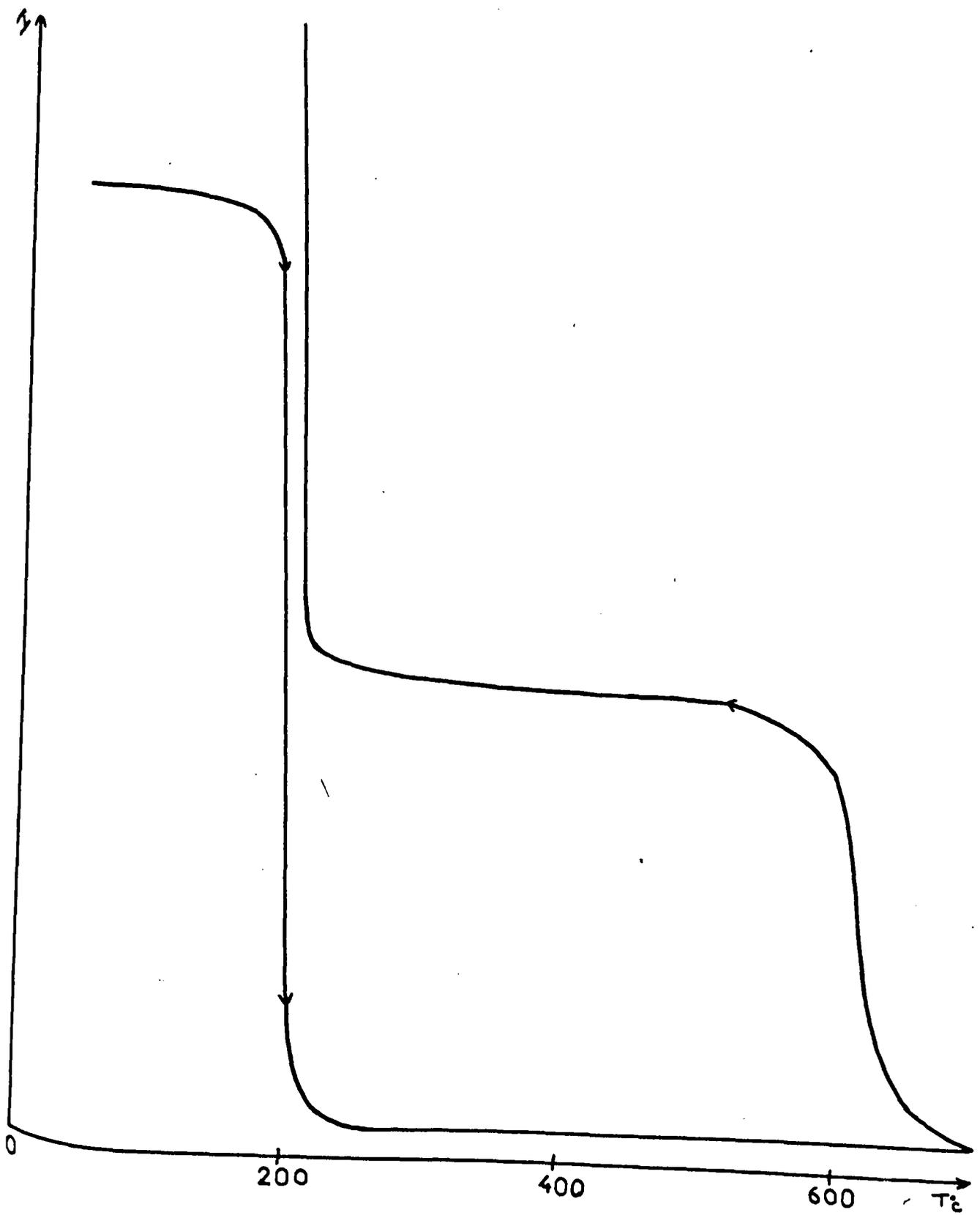
généralement représentée comme un enchaînement de prismes droits triangulaires dont les sommets sont occupés par des atomes de fer et le centre par des atomes de carbone. Considérons un prisme élémentaire dans la maille de cémentite (figure 6). Suivant les distances entre atomes, on distingue deux positions différentes : deux atomes de fer sont placés en position I et quatre atomes en position II.

La substitution des atomes de fer uniquement en position I correspondrait à un taux maximum de substitution de 33 %. Mais le taux de substitution est très supérieur à 33 % et la proximité des rayons atomiques conduit à penser que cette substitution du fer par le manganèse se fait au hasard dans le réseau de la cémentite : à la fois en position I et en position II.

#### IV. SUR LES CARBURES DU SYSTEME Fe-Mn-C AUTRES QUE LA CEMENTITE

A partir de 50 % de manganèse, les phases obtenues à 900°-1000°, en présence d'un excès de carbone, dérivent des carbures de manganèse.

Apparaît d'abord, pour 50 % de manganèse, une phase carburée qui dérive du carbure de manganèse monoclinique " $Mn_5C_2$ ". En même temps la phase  $(Fe_{1-x}Mn_x)_3C$  diminue d'importance et elle disparaît au delà de 60 %. Pour 60 % de manganèse, des traces sont encore visibles sur le diagramme X.



ANALYSE THERMOMAGNETIQUE D'UNE CEMENTITE PURE



FIGURE 7

Dès 60 % apparaît une phase qui dérive de  $Mn_7C_3$  et augmente progressivement tandis que la phase monoclinique  $Mn_5C_2$  diminue et disparaît complètement avant d'atteindre le manganèse pur .

Les phases ternaires Fe-Mn-C stables dans la zone de température 900°-1000° dérivent donc soit de la cémentite soit des carbures de manganèse . Mais , dans aucun cas , il n'apparaît de nouveau carbure double de fer et de manganèse . Toutes les phases dérivent de la cémentite et des carbures de manganèse par substitution du fer au manganèse et réciproquement . La substitution fer → manganèse a , d'ailleurs , peu d'influence sur les paramètres cristallins des phases présentes .

#### V. INFLUENCE DU MANGANESE SUR LA STABILITE DE LA CEMENTITE

##### COMPARAISON AVEC LES AUTRES STABILISANTS

Les cémentites au manganèse sont beaucoup plus stables que la cémentite pure . L'analyse thermomagnétique sous vide jusque 750° d'une cémentite pure préparée par action de CO + H<sub>2</sub> pendant 4 jours à 550° sur du fer ou des oxydes de fer est représentée sur la figure 7 .

La cémentite ne commence à se décomposer que très lentement dans la zone 650°-700° , elle se décompose plus rapidement <sup>ensuite</sup> jusque 750° , l'aimantation reste la même . Au cours du refroidissement l'aimantation remonte progressivement en raison de la libération de ferrite par décomposition de la cémentite .

Quant aux cémentites au manganèse , le chauffage à l'analyse thermomagnétique ne permet pas de suivre leur décomposition : des analyses thermomagnétiques menées jusque 850° ne révèlent aucune décomposition des échantillons . Les conditions de préparation des cémentites au manganèse , plus que la recherche de la température de décomposition , mettent en relief l'augmentation de la stabilité de la cémentite . En effet , des réduits à 900°-950°-1000° pour des cémentites à teneurs inférieures à 4 % de Mn provoquent un début de décomposition . Mais celle-ci , contrairement au cas de la cémentite pure , ne se poursuit pas lorsque le chauffage se prolonge . La ferrite libérée s'appauvrit , en effet , en manganèse au profit de la cémentite pour donner l'équilibre correspondant à la loi de partage du manganèse entre cémentite et ferrite . La cémentite enrichie en manganèse est alors plus stable et la réaction de décomposition s'arrête . Ceci explique pourquoi les résultats obtenus pour la décomposition ne sont pas reproductibles . Lorsque cette diffusion du manganèse de la ferrite vers la cémentite se produit assez rapidement , la décomposition s'arrête ; si elle n'intervient pas assez rapidement la décomposition se poursuit . Au contraire les essais de préparation sont reproductibles . A partir de 5 à 6 % de Mn , les cémentites peuvent être préparées par recuit à 950° . Pour des teneurs en manganèse inférieures à 4 % , des recuits à 800° conduisent aux cémentites substituées . Le manganèse stabilise donc fortement la cémentite même pour de faibles teneurs .

Il est intéressant de comparer l'action du manganèse avec celle des éléments voisins dans la classification périodique :

Ni	Co	Fe	Mn	Cr
28	27	26	25	24

Les deux premiers déstabilisent la cémentite (20) (16), le manganèse stabilise et SATO et NISHIZAWA ont observé que le chrome stabilisait aussi la cémentite. Or le rayon atomique augmente régulièrement du nickel au chrome et cette augmentation renforce les liaisons métal-métal et métal-carbone dans la cémentite. La cohésion de l'ensemble est plus grande ce qui augmente sa stabilité. Au contraire, le nickel et le cobalt qui ont un rayon atomique plus petit que celui du fer, augmenteraient les distances entre prismes élémentaires et nappes de prismes élémentaires, rendraient la structure moins compacte, ce qui provoquerait une diminution de la stabilité de la cémentite.

#### CONCLUSION

Le manganèse se substitue largement au fer de la cémentite et a une puissante action stabilisante vis à vis de ce carbure. Cette large substitution provoque de faibles variations des paramètres cristallins de la cémentite mais un abaissement important du point de Curie. Voisin du nickel et du cobalt, le manganèse agit d'une manière toute différente sur les propriétés de la cémentite. Cette différence a son origine dans la valeur respective des rayons atomiques de ces éléments par rapport à celui du fer.

Le manganèse se substitue aussi au fer dans le carbure de Hägg et le stabilise.

- CHAPITRE II -

LE CARBURE HEXAGONAL DE FER

---

L'existence d'un carbure de fer hexagonal compact de paramètres  $a = 2,729 \text{ k X}$  et  $c = 4,326 \text{ k X}$ , isomorphe d'un nitrure de fer  $\text{Fe}_3\text{N}$  a été signalé pour la première fois en 1946 par HEIDENREICH, STURKEY et WOODS (30) dans une étude par diffraction électronique, de revenu de martensite à  $200^\circ$ . Quelques années plus tard, JACK (31-32) par diffraction de rayons X confirme l'apparition d'un carbure de fer hexagonal dans un acier à forte teneur en carbone revenu à  $120^\circ$ .

D'autre part, COHN, HOPER et PEEBLES (33) ont obtenu à  $190^\circ$  un carbure de fer en carburant des oxydes contenant du cuivre. Le carbure de fer ainsi obtenu est hexagonal compact et a pour paramètres :  $a = 2,749 \text{ k X}$  et  $c = 4,340 \text{ k X}$  : il présente à l'analyse thermomagnétique une chute d'aimantation vers  $380^\circ$ . Cette étude magnétique et radiocristallographique confirme les résultats concernant les catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch (34 à 37)

Depuis lors, la présence de ce carbure  $\text{Fe}_x\text{C}$  dans les aciers pendant le premier stade de revenu de la martensite a été

confirmée par des études magnétiques (27 et 38 à 41) et de nouvelles études par diffraction électronique ont été faites (42) .

Son apparition a été signalée dans la décomposition de l'austénite en bainite inférieure à l'aide de la diffraction électronique (43) et de l'analyse thermomagnétique (44) . Cependant , d'autres essais pratiqués dans des conditions apparemment identiques ne révélaient pas la présence de ce carbure .

Les travaux sur le carbure hexagonal semblaient donc montrer que les modes de formation n'étaient pas toujours reproductibles et que , dans l'ensemble , les conditions d'obtention de ce carbure étaient mal définies . Aussi semblait-il difficile de l'étudier.

En 1956 , OKETANI et NAGAKURA (45) reprennent l'étude de la cémentation du fer par diffraction électronique en continu , étude entreprise par TRILLAT et OKETANI en 1951 (46) ; ils définissent exactement les conditions de synthèse de ce carbure hexagonal .

Les deux traits principaux qui ressortent de ces différentes études est que , d'une part , ce carbure est difficile à obtenir par voie synthétique et que , d'autre part , il commence à se décomposer dès 300° .

Puisque le manganèse stabilise la cémentite et le carbure de Hägg nous nous sommes demandés s'il n'en serait pas de même pour le carbure hexagonal . En effet , la stabilisation permettrait une préparation à plus haute température et une évolution thermique plus facile à suivre .

Après quelques essais préliminaires infructueux , nous nous sommes aperçus que , pour pouvoir carburer à basse température , il était nécessaire d'obtenir des ferroalliages finement divisés . Nous avons dû mettre au point une technique de préparation à basse température de ~~de~~ ~~des~~ ferroalliages très fins : ferromanganèse, ferronickel , ferromolybdène , ferrocobalt , ferrocuiivre , qui constituent notre matière première pour une carburation éventuelle.

Nous exposerons successivement la préparation et l'étude physicochimique du carbure hexagonal de fer , ce qui nous amènera à dresser un tableau comparatif des zones de formation des différents carbures , puis nous exposerons les résultats de nos essais de substitution du carbure hexagonal .

#### A) ETUDE DU CARBURE HEXAGONAL DE FER PUR

Il était intéressant d'étudier le carbure hexagonal pur , car , exception faite des travaux de OKETANI et NAGAKURA , celui-ci a été observé dans les catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch ou au cours de revenu de martensite , donc en présence d'éléments autres que le fer et le carbone .

Le fait que le carbure hexagonal se décompose très rapidement dès 300° , impose une préparation à basse température .

#### PREPARATION DU CARBURE DE FER HEXAGONAL

Le problème qui se pose est d'arriver à préparer du fer très réactif pour que la carburation puisse se produire à 170° ,

température la plus favorable pour obtenir du carbure hexagonal. La réduction d'oxydes de fer par l'hydrogène fournit un fer dans un état de cristallisation trop poussé .

a) PREPARATION DE FER TRES DIVISE PAR ELECTROLYSE SUR CATHODE DE MERCURE

Cette préparation se fait par une méthode inspirée de celle qui a permis à MOISSAN (47) et FEREE (48) et plus tard à CAMPBELL (49) de préparer par électrolyse au laboratoire certains métaux tels que le manganèse et le chrome .

L'électrolyse avec cathode de mercure d'une solution de sel ferreux donne naissance à un "amalgame" de fer ou, du moins, à une solution de fer dans le mercure . C'est de ce mélange que sera extrait le fer très divisé . Cette méthode est assez délicate à mettre en oeuvre car les "amalgames de fer" s'oxydent facilement et le fer obtenu est pyrophorique . Pour nous , cette réactivité était très intéressante . Voici les étapes successives de notre préparation

I) L'électrolyse : obtention de l'amalgame

Les conditions d'électrolyse sont les suivantes :

a) Composition du bain d'électrolyse

Le bain électrolytique est une solution aqueuse de sulfate ferreux ou de chlorure ferreux sans adjonction d'acide . Il faut utiliser des sels ferreux car les sels ferriques , en milieu neutre, s'hydrolysent et précipitent . Cette précipitation peut être évitée

en opérant en solution acide , mais il y a alors un dégagement intense d'hydrogène et l'amalgame obtenu dans ces conditions s'oxyde plus facilement .

b) Cellule d'électrolyse

Le dispositif expérimental est indiqué sur la figure 8 . Pour éviter l'oxydation anodique de la solution électrolytique , l'anode est placée au voisinage de la surface et entourée d'un récipient à fond poreux pour éviter la diffusion de l'oxygène dans la solution .

c) Tension et densité de courant

La tension d'électrolyse est de 12 Volts (redresseur sec) Deux électrodes de platine amènent le courant .La densité de courant est de l'ordre de  $12 \text{ A/dm}^2$  par rapport à la surface de mercure.

d) Température

La température est maintenue à  $20^\circ$  par immersion du bac électrolytique dans une garde d'eau .

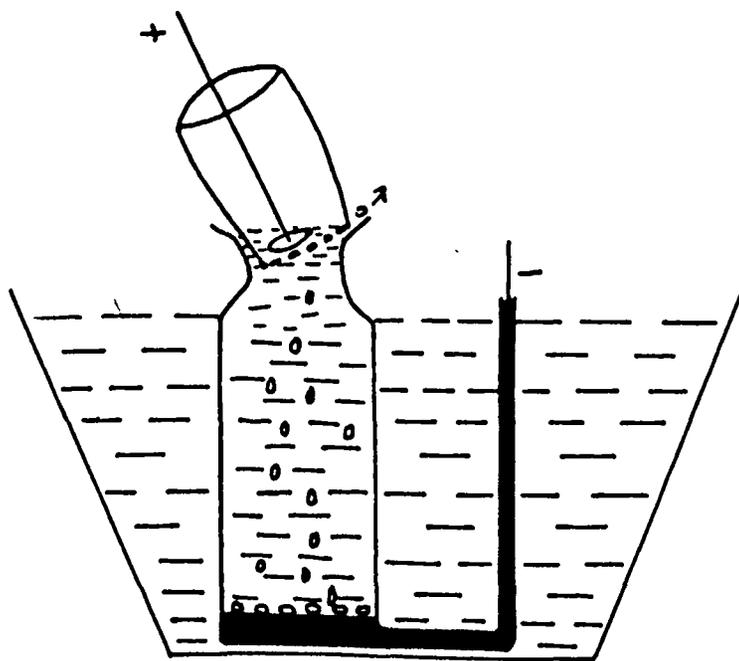
e) Durée de l'électrolyse

Vingt quatre heures environ

2) Traitement de l'amalgame

a) Lavage

Après électrolyse , le mercure qui a pris une consistance pâteuse , doit être lavé à l'eau pour éliminer les traces de sels dont il est imprégné .Les manipulations de lavages sous vide sont



CELLULE D'ELECTROLYSE



FIGURE 8

trop lentes et le contact prolongé de l'eau provoque la rouille de l'amalgame .Un lavage rapide à l'air donne de meilleurs résultats.

L'amalgame est ensuite pressé dans du papier filtre pour le sécher et placé aussitôt sous courant d'hydrogène .

### β) Élimination du mercure

Des conditions d'élimination du mercure dépend la réactivité du fer obtenu .Les conditions les plus favorables seraient de ne pas chauffer l'amalgame , et par suite le fer , à une température supérieure à  $170^{\circ}$  , température de préparation du carbure .Mais la courbe de tension de vapeur du mercure en fonction de la température (Figure 9) montre qu'à  $170^{\circ}$  la tension de vapeur n'est que de 6 mm de mercure , à  $200^{\circ}$  elle est encore très faible : 17 mm , elle ne commence à être appréciable qu'à  $225^{\circ}$  -  $250^{\circ}$  : 37 et 75 mm de mercure .Pour éviter des temps trop longs d'élimination , nous avons opéré à  $225^{\circ}$  -  $250^{\circ}$  : il ne faut alors que 100 à 150 heures.

L'élimination est faite dans un simple tube horizontal parcouru par un courant d'hydrogène qui entraîne le mercure ; celui-ci vient se condenser dans les parties froides du tube .Les traces de mercure qui peuvent encore subsister s'élimineront pendant la carburation .

Les résidus obtenus sont gris noirâtres , très poreux et facilement réduits en poudre .Ils sont pyrophoriques ; pour éviter leur inflammation spontanée à l'air , après refroidissement complet dans l'hydrogène , un courant de gaz carbonique est envoyé

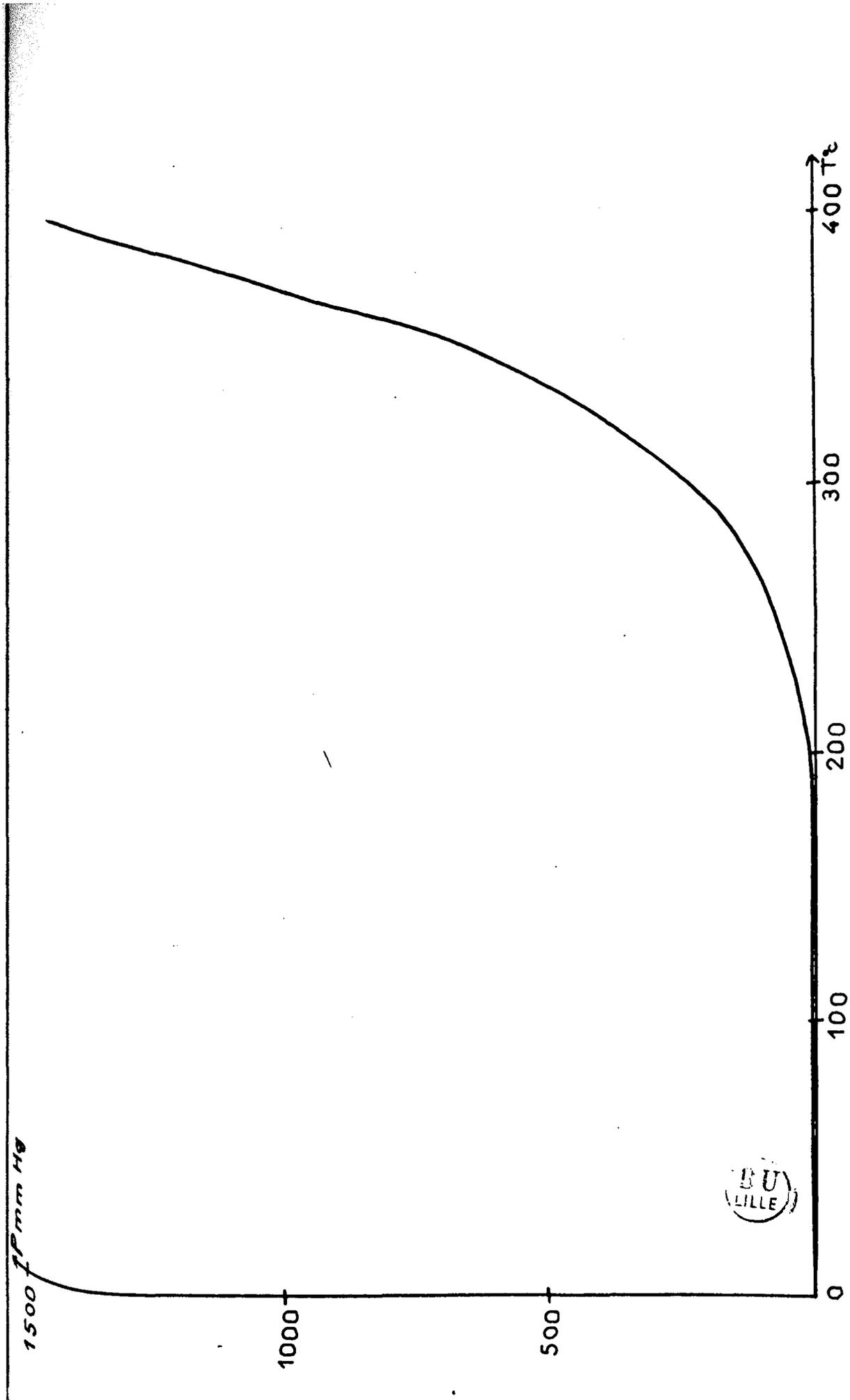


FIGURE 9 : TENSION DE VAPEUR DU MERCURE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

sur l'échantillon et désorbe l'hydrogène .Toujours sous courant de gaz carbonique assez rapide , le mercure qui s'est condensé est récupéré et la nacelle contenant le fer est plongée dans l'alcool absolu .Le produit obtenu par cette méthode peut être manipulé à l'air sans s'enflammer .

#### b) L'OPERATION DE CARBURATION

Le mélange carburant employé est le mélange  $CO + 2 H_2$  purifié comme il a été décrit précédemment .La présence d'hydrogène dans le mélange carburant est nécessaire pour éviter une oxydation des échantillons .En effet , la carburation s'opérant à basse température , la réaction : oxyde de carbone  $\rightarrow$  gaz carbonique, catalysée par l'échantillon , donne un équilibre qui est déplacé en faveur du gaz carbonique et en l'absence d'hydrogène , la carburation s'accompagne alors inévitablement de formation d'oxydes (45-46) .Les mélanges  $CO + 2 H_2$  que nous avons utilisés permettent d'éviter cette formation d'oxydes .

L'élimination de l'eau du gaz est également importante pour éviter l'oxydation . La durée de carburation est aussi un facteur important . Nous avons carburé à  $170^\circ$  pendant 200 à 250 heures le fer très divisé obtenu à partir de l'amalgame .Malgré la longue durée de l'opération , nous n'avons pas obtenu d'échantillons complètement carburés : la moitié seulement environ du fer est transformée en carbure hexagonal ,le reste de l'échantillon subsiste à l'état de fer  $\alpha$  . A cette température , il n'y a pas formation de

carbone pulvérulent .

Les produits de la carburation sont pyrophoriques et doivent encore être manipulés avec précautions : après refroidissement , ils sont placés sous courant de  $\text{CO}_2$  , puis plongés dans l'alcool absolu. Les analyses aux rayons X sont faites sous huile .

## II. ANALYSE AUX RAYONS X DU CARBURE HEXAGONAL

---

La carburation par  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  pendant 250 heures à  $170^\circ$  de fer très divisé , donne principalement du carbure hexagonal . La photo I montre le cliché de diffraction X obtenu à l'aide d'une chambre à focalisation placée derrière un monochromateur . L'anticathode employée est une anticathode de fer et l'étalon est du chlorure de sodium .

Le tableau IV donne le dépouillement complet du cliché obtenu . L'arrangement des atomes de fer dans ce carbure est hexagonal presque compact et les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = 2,757 \text{ k X}$$

$$c = 4,346 \text{ k X}$$

$$c/a = 1,576$$

Ils sont ~~en~~ assez bon accord avec ceux donnés par COHN et HOFER (33) OKETANI et NAGAKURA (45) , SATO et NISHIZAWA (42) . Les légères différences s'expliquent facilement par le fait que les raies de diffraction sont assez larges . En effet , les produits préparés à cette température basse sont microcristallisés .

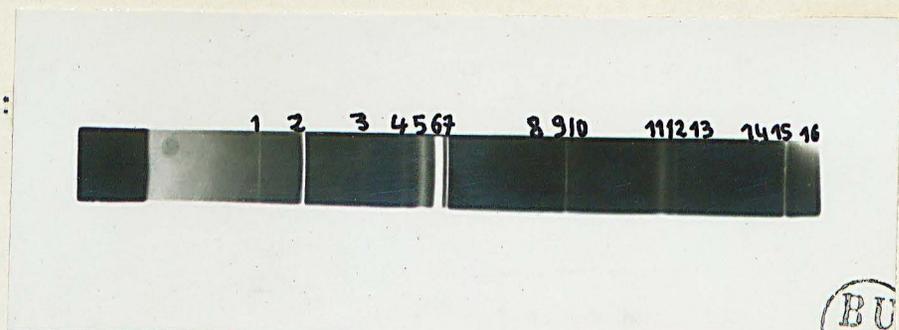


PHOTO I : Cliché de diffraction X du carbure hexagonal

raie n°1	:	ClNa	(111).
raie n°2	:	ClNa	(200)
raie n°3	:	ε	(10.0)
raie n°4	:	ε	(00.2)
raie n°5	:	ε	(10.1)
raie n°6	:	Fer α	(110)
raie n°7	:	ClNa	(220)
raie n°8	:	ClNa	(311)
raie n°9	:	ClNa	(222)
raie n°10	:	ε	(10.2)
raie n°11	:	Fer α	(200)
raie n°12	:	ClNa	(400)
raie n°13	:	ε	(11.0)
raie n°14	:	ClNa	(331)
raie n°15	:	ClNa	(420)
raie n°16	:	ε	(10.3)

La largeur de ces raies permet de donner un ordre de grandeur des cristallites obtenues . La dimension D du cristallite dans la direction perpendiculaire au plan réticulaire considéré  $hkl$  et la largeur angulaire  $b$  de la raie correspondante sont liées approximativement par la relation :

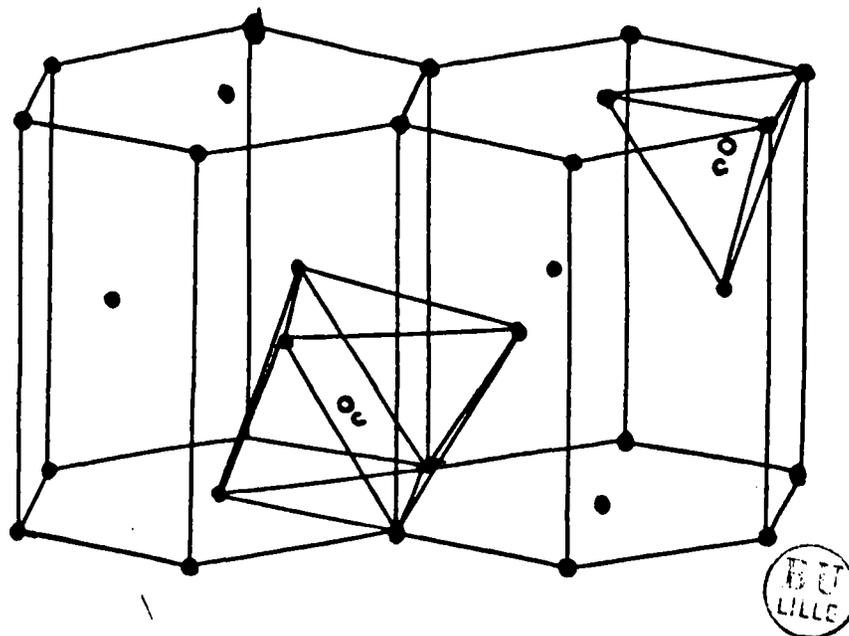
$$D = \frac{0,9 \lambda}{(b - b_0) \cos \theta_{hkl} \text{ radian}} \quad (50)$$

$b_0$  est un facteur de correction qui tient compte de la géométrie du montage . Dans le cas présent ,  $b_0$  est pris égal à la largeur angulaire de la raie de chlorure de sodium étalon , voisine , qui est très fine

$$\text{raie } 002 \quad D = \frac{0,9 \times 1,936}{2 \times 0,0083(1 - 0,1) \cos 29,338 \text{ gr}}$$

$D \approx 120 \text{ \AA}$  c'est à dire environ 30 mailles élémentaires dans la direction de l'axe  $c$  .

Si la formule du carbure hexagonal avait été bien connue , il eût été possible d'envisager la position du carbone dans le motif cristallin . Mais cette formule n'est pas encore déterminée ; ce serait  $Fe_2C$  ,  $Fe_3C$  ,  $Fe_{2,4}C$  suivant les auteurs . Nous pouvons , cependant , formuler des hypothèses quant à la position du carbone et calculer les dimensions de certains sites cristallographiques . Deux sortes de sites peuvent être distingués dans cette maille (Figure 10) : les sites tétraédriques et les sites octaédriques . Ils sont en nombre égal : 6 par maille , c'est à dire un site par atome de fer .



POSITIONS POSSIBLES DES ATOMES DE CARBONE DANS  
L'ARRANGEMENT HEXAGONAL COMPACT DES ATOMES DE FER

FIGURE 10

TABLEAU IV : DISTANCES RETICULAIRES

DU CARBURE HEXAGONAL DE FER

N°s	I	d $a = 2,757 \text{ k X}$ $c = 4,346 \text{ k X}$ $\frac{c}{a} = 1,576$	h k l
1	m	2,388	10.0
2	m	2,173	00.2
3	TF	2,091	10.1
4	m	1,607	10.2
5	m	1,378	11.0
6	m	1,238	10.3

OKETANI et NAGAKURA $a = 2,757 \text{ \AA}$ $c = 4,354 \text{ \AA}$ $c/a = 1,576$	COHN , HOFER et PEEBLES $a = 2,749 \text{ k X}$ $c = 4,340 \text{ k X}$ $c/a = 1,579$	SATO et NISHIZAWA $a = 2,74 \text{ k X}$ $c = 4,34 \text{ k X}$
m 2,388	f 2,38	f 2,36
F 2,172	m 2,16	m 2,17
TF 2,084	TF 2,08	TF 2,08
F 1,607	m 1,60	m 1,60
m 1,378	m 1,37	m 1,38
m 1,234	m 1,24	m 1,24
F 1,16	m 1,16	m 1,16

Calculons les rayons des sphères qui peuvent s'insérer dans les sites tétraédriques : le rayon est  $0,70 \text{ \AA}$ , en revanche, dans les sites octaédriques le rayon est beaucoup plus grand  $1,08 \text{ \AA}$ .

D'autre part, le rapport  $c/a$  dans ce carbure est égal à  $1,576$  et par conséquent inférieur au rapport  $c/a$  d'empilement compact  $1,633$ . Les atomes de carbone de rayon  $0,77 \text{ \AA}$  sont peut-être situés dans des octaèdres de fer qui sont beaucoup plus grands plutôt que dans des tétraèdres. En effet, l'exigüité de la lacune tétraédrique réclamerait, si le carbone y était inséré, une augmentation de  $c/a$ .

Aucune conclusion ne peut être tirée de l'intensité des raies de diffraction X car la contribution du carbone à la diffraction est beaucoup trop faible.

L'analogie des structures de  $\text{Fe}_3\text{N}$  et de  $\text{Ni}_3\text{C}$  permet quand même de penser que le carbone doit se trouver en position octaédrique comme, dans ces deux composés, l'azote et le carbone se trouvent en position octaédrique.

### III. ANALYSE THERMOMAGNETIQUE DU CARBURE HEXAGONAL

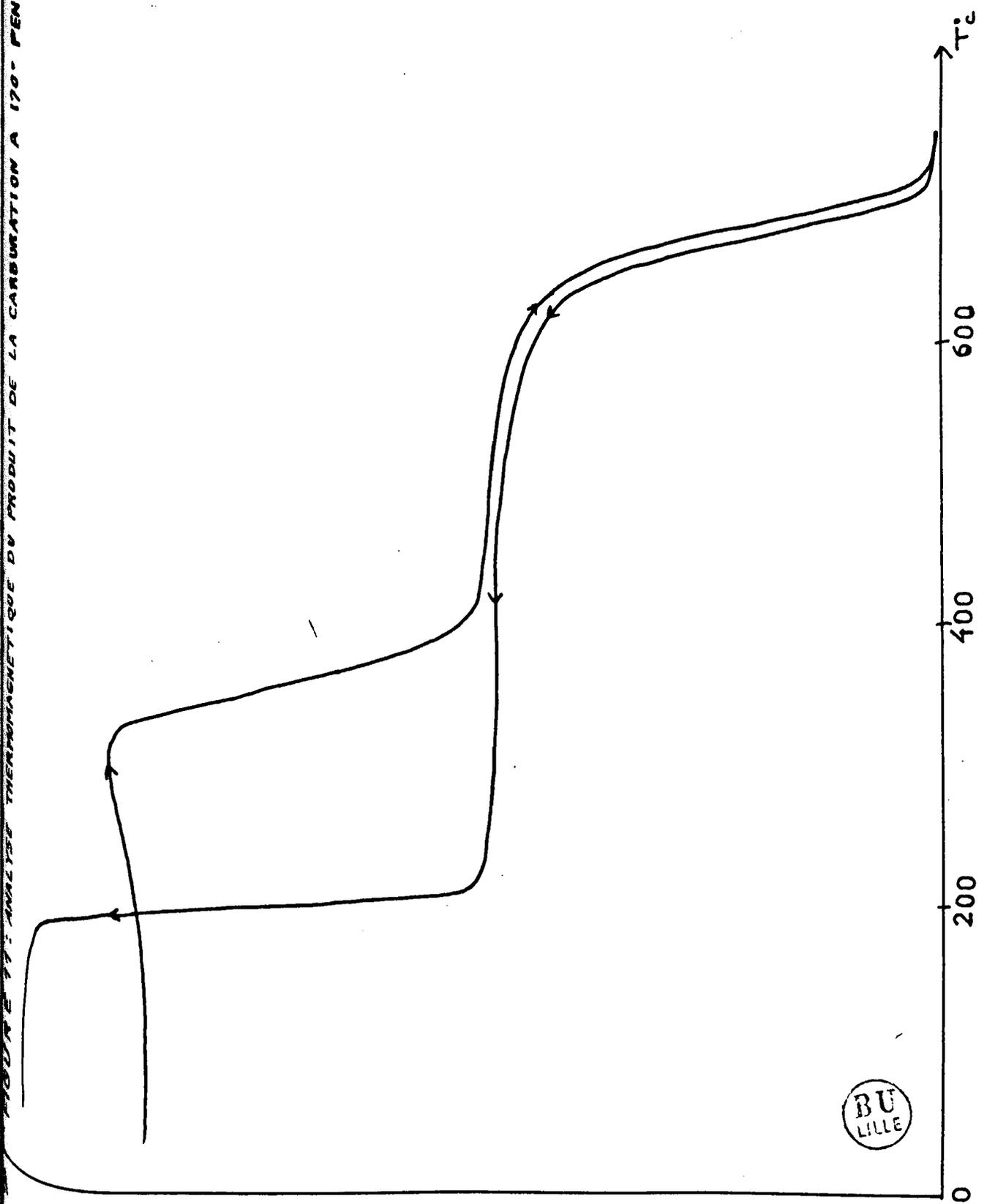
---

L'analyse thermomagnétique révèle la présence d'une phase carburée ferromagnétique, différente de la cémentite et du carbure de Hägg qui en se décomposant au cours du chauffage progressif, donne successivement du carbure de Hägg  $\chi$ , puis de la cémentite  $\theta$ .

En effet , la courbe d'analyse thermomagnétique (figures II et I2) au cours d'un premier chauffage à 300° ne présente pas de point de Curie ni à 215° ni à 250° . A partir de 300° , la courbe montre une chute d'aimantation très rapide et irréversible . Un refroidissement brusque dès l'amorce de cette chute ne provoque pas la réversibilité de la courbe , mais fait apparaître à 250° le point de Curie du carbure de Hägg . Si le chauffage se poursuit jusque 700° la courbe présente au refroidissement le point de Curie de la cémentite : 215°

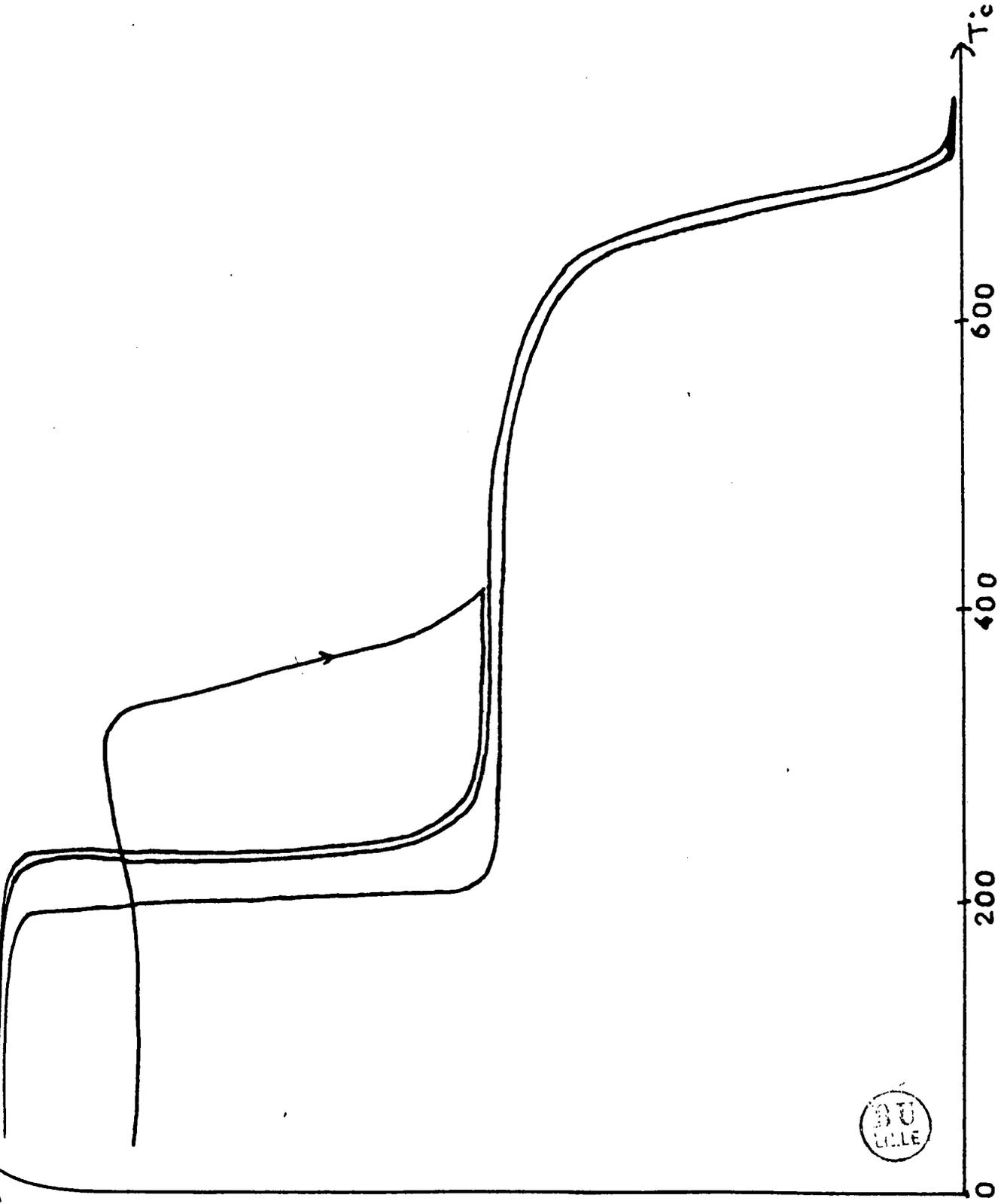
HOFER , COHN et PEEBLES (33) , PICHLER et MERKEL (34) ont donné pour point de Curie du carbure hexagonal : 380° , température à laquelle ils ont observé une chute d'aimantation . L'examen des courbes de ces auteurs montre que cette chute d'aimantation vers 400° est irréversible . Nous pensons qu'elle est due , en réalité , à la décomposition du carbure hexagonal comme le montre au refroidissement l'apparition du point de Curie du carbure de Hägg , quel que soit la rapidité du refroidissement . Nous pensons donc que le point de Curie ne peut qu'être au dessus de 400° , la vitesse de décomposition du carbure hexagonal entre 300° et 400° ne permet pas de maintenir celui-ci jusqu'à cette température , il se décompose avant d'avoir atteint son point de Curie , comme tendent à le prouver toutes les courbes d'analyse magnétique irréversibles (33-34) .

FIGURE 17: ANALYSE THERMOMAGNETIQUE DU PRODUIT DE LA CARBURATION A 170° PENDANT 250h



BU  
LILLE

FIGURE 12 ANALYSES THERMOMAGNETIQUES SUCCESSIVES DU PRODUIT CARBURE A 170° PENDANT 25



## B. ETUDE DES ZONES DE FORMATION DES TROIS CARBURES

---

( $\epsilon$  Carbure hexagonal,  $\chi$  carbure de Hägg,  $\theta$  cémentite)

La carburation à 170° permet d'obtenir du carbure hexagonal mais la vitesse de formation est très lente et les produits sont mal cristallisés. Nous avons essayé d'accroître la température de carburation sans cependant aller au delà de 225°, car nous savons, par les travaux de Hägg (51), que la carburation à 225° de fer ou d'oxydes de fer par CO donne presque exclusivement du carbure  $\chi$ . Nous avons voulu préciser les limites des zones de formation des différents carbures en étudiant systématiquement l'influence de ce facteur sur la composition de la phase carburée.

La carburation à 190° pendant 200 heures de fer très divisé donne un produit qui, à l'analyse thermomagnétique, montre au chauffage le point de Curie du carbure de Hägg (figure 13). Cette chute d'aimantation est prolongée aussitôt par celle due à la décomposition du carbure hexagonal. Au refroidissement, seul subsiste le point de Curie du carbure de Hägg.

L'analyse aux rayons X montre que les raies de diffraction sont larges : les raies les plus fortes du carbure de Hägg apparaissent (Tableau V). La carburation à 190° donne donc un mélange de carbure de Hägg  $\chi$  et de carbure hexagonal  $\epsilon$ . Par chauffage à l'analyse thermomagnétique jusque 400° subsiste seulement le carbure de Hägg.

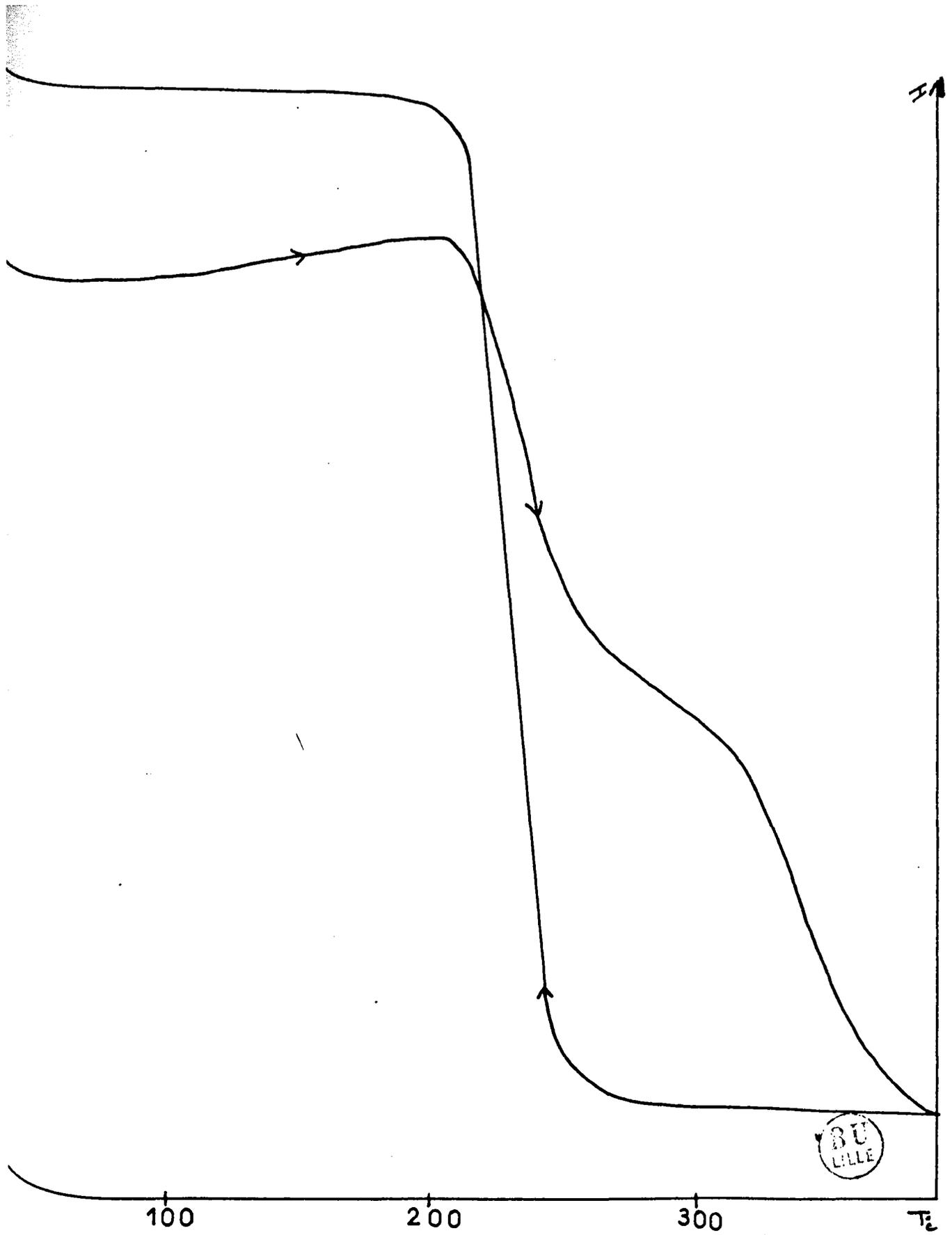


FIGURE 13 : ANALYSE THERMOMAGNETIQUE DU PRODUIT  
DE CARBURATION A 190° PENDANT 200 H

En modifiant la température , on constate que l'on peut obtenir les carbures seuls ou en mélange . Nos résultats se résument ainsi :

- à température inférieure à 170° : la vitesse de réaction est très faible et la carburation ne se produit pas .
- entre 170° et 180° se forme le carbure hexagonal
- de 190° à 210° le carbure de Hägg apparaît en mélange avec le carbure hexagonal .
- de 230° à 450° le carbure de Hägg se forme seul .
- au dessus de 450° la cémentite apparaît
- à 550° , il y a formation exclusivement de cémentite

Ces zones de température sont en bon accord avec celles signalées dans les études de catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch , mais différent des zones indiquées par OKETANI et NAGAKURA (Figure I4) : à 230° ils obtiennent exclusivement du carbure hexagonal , entre 250° et 350° , il y a formation de carbure de Hägg , au dessus de 350° apparaît la cémentite .

Deux faits permettent d'expliquer ces différences de température: d'une part cette méthode qui présente un grand intérêt pour l'identification et l'étude de l'évolution thermique des phases , ne s'accorde pas avec une détermination précise des températures , d'autre part , les vitesses de réaction des films minces (quelques 100 Å) peuvent être différentes des vitesses de réaction d'une poudre composée de particules de dimensions beaucoup plus grandes .

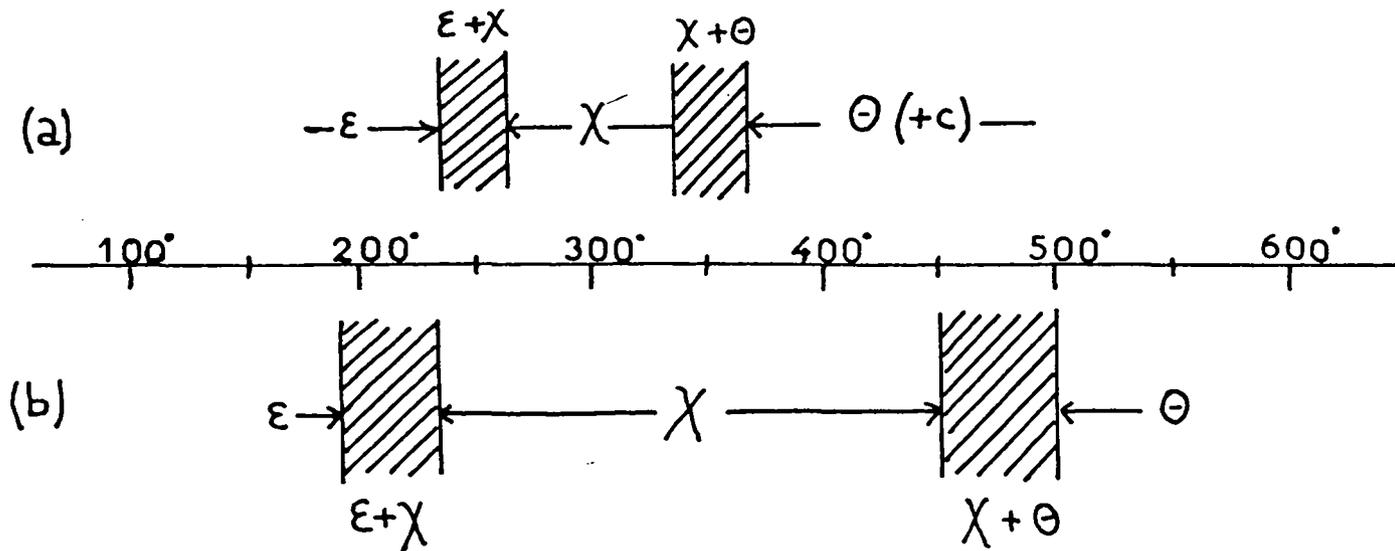


FIGURE 14: ZONES DE FORMATION DES DIFFERENTS CARBURES DE FER



(a) étude par diffraction électronique (Oketani)  
 (b) présente étude

TABIEAU V: Distances réticulaires du carbure hexagonal, du carbure de Hägg, et des mélanges de carbure hexagonal et de carbure de Hägg

Carbure de Hägg $\chi$	Raies les plus fortes de $\chi$	Produit de décomposition de $\epsilon$	Produit de la carburation à 190°	Carbure hexagonal $\epsilon$
tf 2,64				
f 2,48			mf 2,48	
f 2,41			m 2,38	m 2,39
m 2,27	m 2,27	f 2,26	mf 2,26	
m 2,18	m 2,18	f 2,19	m 2,18	m 2,17
tf 2,10				
TF 2,07	TF 2,07	mf 2,09	TF 2,08	TF 2,09
TF 2,04	TF 2,04	TF 2,02	TF 2,02	
mf 2,00		(fer $\alpha$ )	( $\chi$ +fer $\alpha$ )	
mf 1,98				
m 1,91	m 1,91		m 1,92	
mF 1,81	mF 1,81	f 1,82	m 1,81	
f 1,77				
f 1,73				
f 1,69				
tf 1,62				
F 1,57	F 1,57	f 1,57	m 1,61	m 1,61
f 1,51			mF 1,57	
f 1,38		F 1,43	mf 1,43	
f 1,33		(fer $\alpha$ )	mf 1,38	m 1,38
f 1,25			m 1,24	m 1,24
mF 1,22	mF 1,22	f 1,22	m 1,22	
f 1,21				
f 1,17				
m 1,16	mF 1,16	TF 1,16	TF 1,16	
		(fer $\alpha$ )	(fer $\alpha$ + $\chi$ )	

Toutefois , l'ordre de formation des carbures observés est identique : le carbure hexagonal  $\epsilon$  précède le carbure de Hägg  $\chi$  qui précède lui même la cémentite  $\theta$ .

### INTERPRETATION DE L'EVOLUTION THERMIQUE DU CARBURE HEXAGONAL

L'évolution thermique sous vide du carbure hexagonal fait apparaître cette même succession  $\epsilon - \chi - \theta$

Un chauffage à 400° , à l'analyse magnétique (figure I2) montre qu'il s'est formé du carbure de Hägg ( $\theta_c = 250^\circ$ ), ce qui se traduit , aux rayons X , par l'apparition de raies floues correspondant aux raies les plus fortes du carbure de Hägg (tableau V) . Un chauffage à 700° provoque la transformation en cémentite ( $\theta_c = 215^\circ$ ) . L'analyse aux rayons X montre que cette cémentite ~~préparée~~ est bien cristallisée et est absolument identique à une cémentite préparée par action de CO + H<sub>2</sub> à 550° sur du fer réduit.

Nous avons identifié le produit intermédiaire apparaissant lors de la décomposition du carbure hexagonal comme étant du carbure de Hägg  $\chi$  Fe<sub>y</sub>C identique à celui qui se forme pendant la synthèse d'hydrocarbures sur des catalyseurs au fer (36) ou qui a été obtenu synthétiquement par action de CO sur du fer ou des oxydes de fer (5I) ou qu'on a observé lors du revenu d'aciers trempés (40-4I) . Cette identification est basée sur les points suivants :

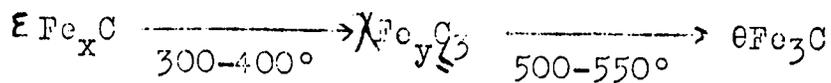
1° Le point de Curie observé , 250° , est celui du carbure de Hägg .

2° Les raies de diffraction X , quoique larges et floues , sont les raies les plus fortes du carbure de Hägg , obtenu par carburation à 190° .

3° Les domaines de stabilité observés coïncident

4° Les produits de transformation à haute température sont identiques.

Nous pensons donc, comme ONESTANI et NAGAKURA, COHN, HOFER et REBELS, APLEV, POHLY etc... que la décomposition du carbure hexagonal se produit suivant le processus suivant :



Carbure hexagonal      Carbure de Hägg      Cémentite

Toutefois, comme la structure cristalline du carbure de Hägg n'est pas encore élucidée, il n'est pas possible d'émettre d'hypothèses pour expliquer comment se produit cette transition.

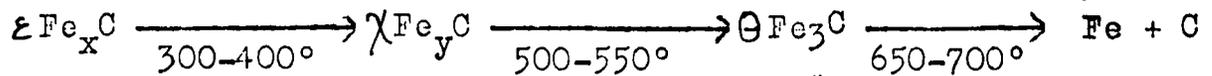
## CONCLUSIONS

Cette étude par diffraction X et analyse thermomagnétique confirme l'existence d'un carbure de fer hexagonal et apporte des précisions sur sa préparation et ses propriétés .

L'électrolyse sur cathode de mercure permet d'obtenir du fer très divisé qui peut être carburé à 170° . Cette carburation donne naissance à du carbure hexagonal de fer de paramètres cristallins:

$$\begin{aligned} a &= 2,757 \text{ k X} \\ c &= 4,346 \text{ k X} \\ c/a &= 1,576 \end{aligned}$$

Ce carbure est ferromagnétique mais il se décompose avant d'atteindre son point de Curie . Cette décomposition peut être schématisée ainsi :



### C. INFLUENCE DE SUBSTITUANTS SUR LE CARBURE HEXAGONAL DE FER

L'étude du carbure de fer hexagonal ne peut être approfondie du fait de l'instabilité de ce carbure . Or les deux autres carbures de fer , la cémentite et le carbure de Hägg , ont pu être stabilisés par substitution du fer par un métal (manganèse , molybdène) ou par la présence d'un métalloïde autre que le carbone (soufre)

Cette stabilisation du carbure hexagonal , si elle était possible, permettrait :

- de le préparer à température plus élevée ; il serait obtenu dans un état de cristallisation plus avancé ce qui améliorerait les déterminations structurales .
- d'abaisser son point de Curie
- de pouvoir le chauffer à température plus haute et d'assister ainsi réellement au passage du point de Curie .

Dans l'état actuel de nos connaissances , il n'est pas possible , à priori , de déterminer quels sont les éléments susceptibles de stabiliser le carbure hexagonal de fer . Nous avons

pensé au manganèse qui stabilise la cémentite et le carbure de Hägg , au chrome voisin du manganèse , puis au nickel et au molybdène qui donnent , l'un et l'autre , un carbure hexagonal compact  $\text{Ni}_3\text{C}$  ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  .

Nous exposerons successivement ce que nous avons observé lors de la substitution du fer par le manganèse , le chrome , le nickel , le molybdène et les conclusions que nous pouvons en tirer.

#### 1. ESSAI DE SUBSTITUTION PAR LE MANGANÈSE

La carburation à  $130^\circ$ - $200^\circ$  d'échantillons de ferromanganèses ou de cémentites substituées au manganèse ne permet pas d'obtenir le carbure hexagonal , quel que soit le gaz carburant utilisé :  $\text{CO} + \text{H}_2$  ou  $\alpha$ -hydrocarbures . Les échantillons , formés à haute température , présentent de gros grains et ne réagissent plus à basse température . Le problème qui se pose est donc de préparer des ferromanganèses très divisés . Nous avons obtenu des ferromanganèses très divisés par électrolyse sur cathode de mercure .

#### A) PRÉPARATION DES FERROMANGANÈSES TRÈS DIVISÉS ET LEUR CARBURATION

La décharge simultanée des ions de fer et de manganèse sur une cathode de mercure permet d'obtenir un "amalgame" mixte des deux métaux . Après élimination du mercure sous courant d'hydrogène , il reste un résidu qui présente les mêmes propriétés qu'un ferromanganèse obtenu soit par réduction des solutions solides d'oxydes , soit par diffusion de manganèse électrolytique dans du

fer réduit ,mais qui est microcristallin et doué d'une forte réactivité .

Les conditions de l'électrolyse sont semblables à celles décrites dans le cas du fer pur .Le bain électrolytique est une solution de sel ferreux et manganoux .La solution électrolysée jusqu'à épuisement donne naissance à un amalgame dont la composition correspond à celle de la solution .Toutefois ceci n'est valable que jusqu'à des teneurs en manganèse de 10 % .Au delà ,la composition de l'amalgame diffère parfois de celle de la solution .

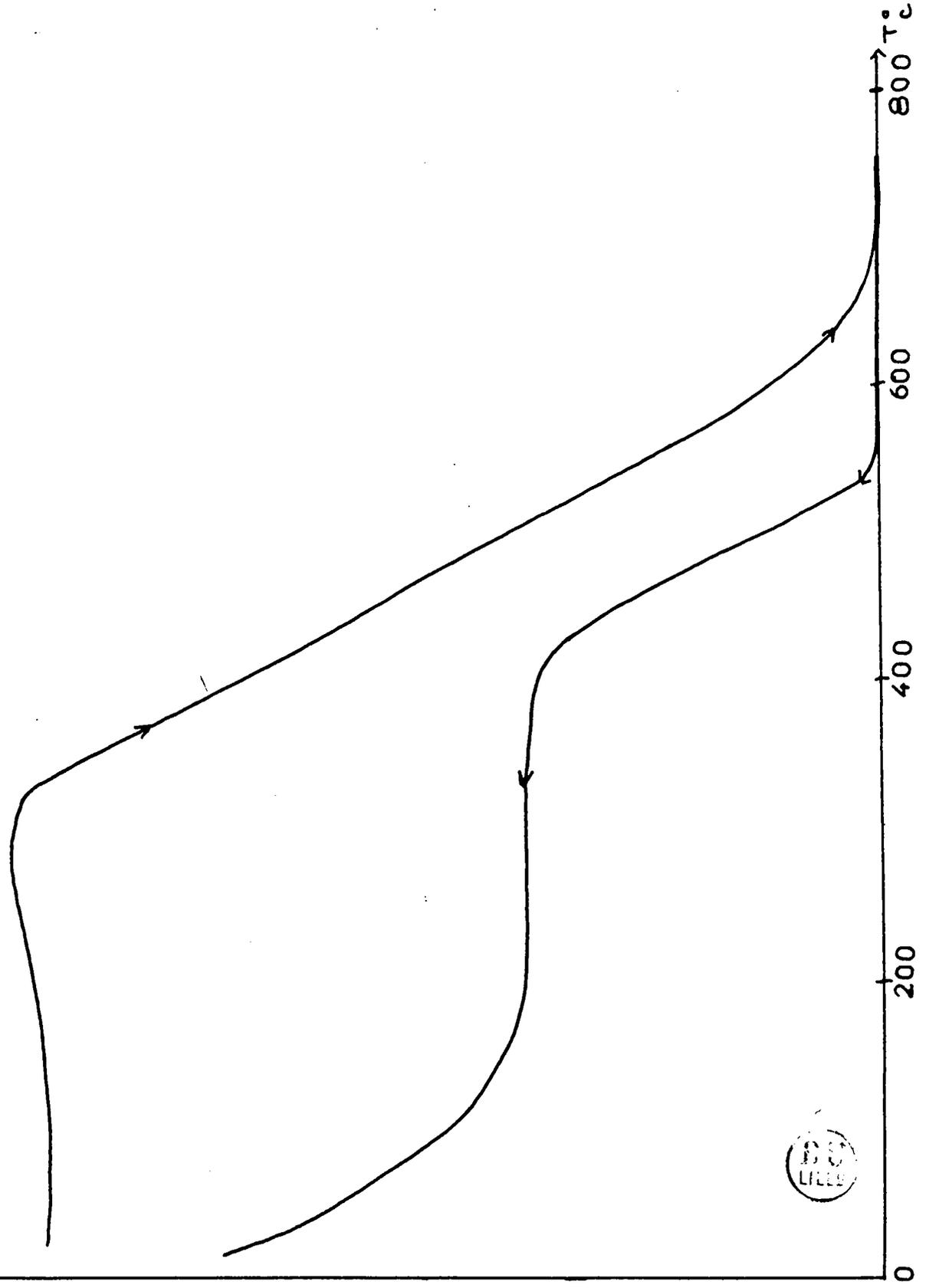
#### B) ANALYSES DU CARBURE HEXAGONAL DE FER SUBSTITUE AU MANGANESE

Le carbure hexagonal substitué est obtenu par carburation pendant 200 heures à l'aide de  $CO + H_2$  à  $180^\circ$  de ferromanganèses très divisés contenant jusqu'à 10 % de manganèse .

L'analyse thermomagnétique révèle la présence d'une phase carburée , ferromagnétique différente de la cémentite et du carbure de Hägg .Un chauffage à  $400^\circ$  provoque la décomposition de cette phase en carbure de Hägg et fait apparaître au cours du refroidissement le point de Curie de ce carbure à  $250^\circ$  ;le point de Curie du carbure de Hägg n'est pas modifié par la présence de manganèse .Si le chauffage se poursuit jusqu'à  $750^\circ$  ,la courbe présente au refroidissement le point de Curie abaissé d'une cémentite substituée .

Le manganèse ne permet pas de stabiliser le carbure hexagonal et ne facilite pas son étude .Bien plus , il la complique .

FIGURE 15 : ANALYSE THERMOMAGNETIQUE DU PRODUIT DE CARBURATION D'UN  
FERROMANGANESE A 180°



En effet , l'analyse aux rayons X est rendue plus difficile .Le manganèse maintient la phase  $\gamma$  du fer , et la raie la plus intense du carbure hexagonal (raie 10.1) se trouve masquée par la raie 1 1 1 du ferromanganèse sous forme  $\gamma$  , alors que la raie 1 1 0 du fer ou du ferromanganèse sous forme  $\alpha$  n'est pas gênante et même sur un cliché Debye-Scherrer , elle est nettement séparée de la raie 10.1 du carbure hexagonal , bien que les raies soient larges .

L'analyse thermomagnétique est , elle aussi , compliquée par la présence du manganèse .La chute d'aimantation due à la décomposition du carbure hexagonal , se poursuit , sans transition , par la chute d'aimantation due à la recalescence , abaissée par la présence du manganèse .

#### C) EVOLUTION THERMIQUE DU CARBURE HEXAGONAL DE FER SUBSTITUE AU MANGANESE

A  $400^{\circ}$  , le carbure hexagonal est complètement décomposé :il donne un carbure de Hägg substitué au manganèse .Il faut , en effet , atteindre  $650^{\circ}$  pour décomposer ce carbure de Hägg .Le produit final de l'évolution thermique est une cémentite substituée .

#### D) CONCLUSIONS

Contrairement à la cémentite et au carbure de Hägg , le carbure hexagonal de fer n'est pas stabilisé par la substitution de fer par le manganèse .

## II. LE CARBURE HEXAGONAL DE FER SUBSTITUE AU CHROME

---

APAEV (52) signale dans une étude sur les revenus de martensite , qu'il est possible , à partir d'aciers à fortes teneurs en chrome , de maintenir le carbure hexagonal jusque 425° . Les courbes d'analyses thermomagnétiques ainsi obtenues sont réversibles dans ce domaine de température et permettent de déterminer le point de Curie du carbure hexagonal .

Cette substitution par le chrome semble intéressante car elle ne présente pas les inconvénients de la substitution par le manganèse : maintien de la phase  $\gamma$  du fer et abaissement de la recalescence . C'est pourquoi , nous avons cherché à mettre en évidence l'influence du chrome sur le carbure hexagonal .

### A) PREPARATION

Le problème est , comme pour les ferromanganèses , d'obtenir un ferrochrome très divisé qui puisse être carburé à 170° .

L'électrolyse simultanée sur cathode de mercure ne donne pas de résultats car les conditions de dépôt électrolytique du fer et du chrome sont trop différentes .

Le chrome pour se déposer nécessite de fortes densités de courant , de l'ordre de 25 A/dm<sup>2</sup> ; le sel ferreux en solution s'oxyde et il y a hydrolyse du sel ferrique . Il faut préparer les "amalgames" de fer et de chrome séparément .

L'amalgame de chrome est obtenu par électrolyse du chlorure chromique ou du chromate de sodium à 40-50° C sous 25 A/dm<sup>2</sup>. L'amalgame de fer est mélangé à l'amalgame de chrome. Le mercure est éliminé comme il est dit précédemment. Mais le résidu obtenu n'est pas homogène.

L'analyse chimique ne permet pas de différencier le chrome à l'état libre du chrome engagé dans le ferrochrome. L'analyse aux rayons X ne permet pas non plus d'évaluer le pourcentage de chrome engagé dans le fer. L'alliage préparé à cette température donne des raies de diffraction larges et les paramètres du fer et du chrome sont voisins.

L'analyse thermomagnétique montre un point de Curie de l'alliage qui s'est élevé à 800°, ce qui semblerait prouver la présence de 3 à 4 % de chrome, à moins qu'une homogénéisation ne se soit produite pendant le chauffage à l'analyse magnétique.

#### B) CARBURATION ET ANALYSE

La carburation de ces échantillons à 170° donne des résultats identiques à ceux obtenus avec le fer seul. Il semble que le carbure hexagonal de fer ne soit pas sensible à de faibles substitutions par le chrome (42)

#### C) CONCLUSIONS

L'étude de l'influence du chrome reste subordonnée à la mise au point d'une méthode de préparation de ferrochromes très divisés riches en chrome. Cette méthode, nous ne l'avons pas trouvée.

### III. LE CARBURE HEXAGONAL DE FER SUBSTITUE AU NICKEL

---

Le nickel forme un carbure  $\text{Ni}_3\text{C}$  hexagonal compact et de paramètres voisins du carbure hexagonal de fer ; il apparaît , par carburation , dans des conditions de température voisines de celles qui conduisent à la formation du carbure hexagonal de fer . Il est paramagnétique .

Nous avons cherché à préparer des solutions solides totales  $\epsilon \text{Fe}_x\text{C} - \text{Ni}_3\text{C}$  . La méthode par électrolyse sur cathode de mercure permet d'obtenir très facilement des ferronickels finement divisés et donne des produits homogènes , car le fer et le nickel se déposent dans des conditions identiques . Les "amalgames" sont , d'ailleurs , beaucoup moins oxydables . L'analyse thermomagnétique (figure 16) permet de vérifier facilement qu'une seule phase existe après élimination du mercure .

On ne constate **aucun** changement des propriétés physicochimiques du carbure hexagonal pour des teneurs en nickel inférieures à 10 % . Pour des teneurs supérieures à 10 % , les ferronickels sont moins divisés et ne réagissent plus à 170° .

Si la température de carburation augmente , le carbure de Hägg apparaît , même pour de fortes teneurs en nickel : 50 %

Des additions relativement notables de nickel n'ont donc pas modifié les propriétés du carbure hexagonal .

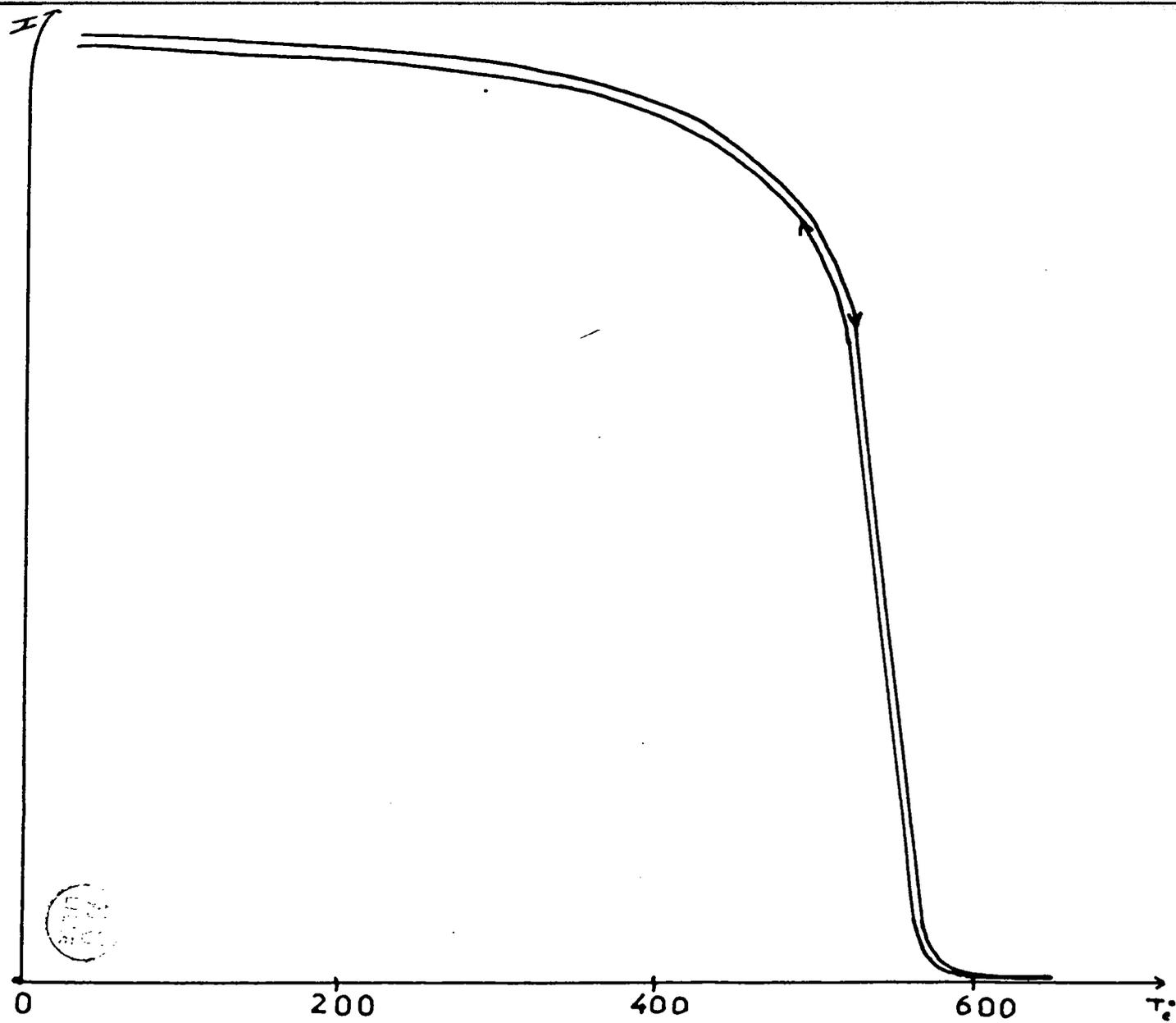


FIGURE 16: ANALYSE THERMOMAGNETIQUE D'UN FERRONICKEL CONTENANT 50% DE NICKEL  
OBTENU PAR ELECTROLYSE SUR CATHODE DE MERCURE

#### IV. LE CARBURE HEXAGONAL DE FER SUBSTITUE AU MOLYBDENE

---

De faibles teneurs en molybdène sont suffisantes , on le sait , pour stabiliser la cémentite ( 19 ) ; nous avons cherché à étudier l'influence de ce métal sur le carbure hexagonal .

Les ferromolybdènes ont été préparés par la méthode générale d'électrolyse sur cathode, de mercure .Le bain d'électrolyse est une solution de chlorure ferreux et d'oxychlorure de molybdène .Pour de faibles teneurs en molybdène , aucune modification n'apparaît dans les propriétés du carbure hexagonal .Pour de plus fortes teneurs , le carbure hexagonal ne se forme plus , les échantillons ne se carburant plus vers 170° .

Les propriétés magnétiques n'ont pas été modifiées .Cependant le molybdène est bien substitué : les paramètres du carbure hexagonal ont augmenté de façon appréciable , car le rayon atomique du molybdène (1,37 Å) est nettement supérieur à celui du fer (1,24 Å) .Par exemple , à partir d'un bain d'électrolyse contenant 10 % de molybdène on obtient un ferromolybdène qui , carburé à 170° conduit à du carbure hexagonal de paramètres :

$$a = 2,78 \text{ k X}$$
$$\text{et } c = 4,38 \text{ k X}$$

Le molybdène ne permet pas de stabiliser le carbure  $\epsilon\text{Fe}_x\text{C}$ .

#### CONCLUSIONS

Si l'on compare les résultats obtenus au cours de l'étude du carbure hexagonal et ceux concernant les autres carbures de

fer , la cémentite et le carbure de Hägg , on constate que le carbure hexagonal est absolument insensible aux teneurs en manganèse , chrome , nickel , molybdène de l'ordre de 5 à 10 % . A quoi peut être dû ce comportement différent ?

Dans la cémentite , les distances entre atomes de fer varient entre  $2,49 \text{ \AA}$  et  $2,68 \text{ \AA}$  , dans le carbure hexagonal , les distances sont comprises entre  $2,70$  et  $2,76 \text{ \AA}$  . En ce qui concerne le carbure de Hägg , la structure cristalline n'étant pas élucidée , seules les distances réticulaires peuvent nous donner une indication sur les distances entre les atomes .En effet , si l'on compare les raies les plus fortes des 3 carbures de fer :

	Cémentite	Carbure de Hägg	Carbure hexagonal
mF	2,06	TF 2,07	TF 2,09
mF	2,02	TF 2,04	
TF	2,00		

on observe une augmentation des distances entre plans qui contribuent le plus à la diffraction des rayons X , c'est à dire les plans de plus grande densité réticulaire et pour lesquels le facteur de multiplicité dans la maille est le plus grand .Ce relâchement des plans s'accompagne inévitablement d'un accroissement des distances entre atomes de fer et se traduit par une stabilité d'autant plus faible que les distances interatomiques deviennent plus grandes .Pour s'opposer à cette grande distance entre atome de fer, source d'instabilité , on peut penser à remplacer des atomes de

fer par des atomes plus gros : manganèse , chrome , molybdène .Le manganèse et le chrome ne sont pas assez gros pour obtenir ce résultat , quant au molybdène , de rayon atomique  $1,37 \text{ \AA}$  , il semble que sa présence déforme fortement le réseau comme le montre la variation des paramètres du carbure hexagonal .

Il semble que les stabilisants de la cémentite et du carbure de Hägg n'aient pas le même effet sur le carbure hexagonal . On peut se demander si le carbure hexagonal ne serait pas profondément différent des autres carbures de fer qui sont des semi-métalliques et si des analogies ne seraient pas à rechercher vers des composés tels ~~l'~~ l'austénite et surtout la martensite , phase à partir de laquelle il se forme lors de revenu à basse température.

## CONCLUSIONS GENERALES

Notre étude de l'influence du manganèse sur les propriétés des trois carbures de fer montre que :

1°) Le manganèse se substitue largement au fer de la cémentite et a une puissante action stabilisante . Cette substitution du manganèse au fer ne provoque que de très faibles modifications structurales , mais affecte fortement les propriétés magnétiques .

2°) Le manganèse stabilise aussi le carbure de Hägg mais la substitution ne s'accompagne pas de changements notables des autres propriétés physicochimiques du carbure de Hägg .

3°) La limite de substitution du manganèse dans la cémentite tend à prouver que le carbure " $Mn_3C$ " orthorhombique n'existe pas . S'il existait , ces deux composés étant , paraît-il isotypes , la substitution du manganèse au fer devrait être totale . Le carbure qui apparaît dans ce domaine de composition est , en fait , le carbure " $Mn_5C_2$ " monoclinique .

4°) Le manganèse ne stabilise pas le carbure hexagonal de fer . Toutefois une méthode de préparation synthétique de ce carbure a été mise au point . Elle a permis d'étudier le carbure hexagonal de fer pur puis le carbure hexagonal de fer substitué au chrome , nickel , molybdène . Ces divers substituants n'ont pas stabilisé le carbure hexagonal . Celui-ci apparaît avoir un comportement très différent des deux autres carbures de fer et se rapprocher plus d'un composé d'insertion que d'un semi-métallique .

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-:-:-

- (1) K. KUO et L.E. PERSSON- J. Iron Steel Inst. I.954 ,9 ,39
- (2) E. OHMAN - Jernkont Ann. I.944 ,I28 ,I3
- (3) A. WESTGREN - Jernkont Ann. I.935 , II8 ,23I
- (4) A. WESTGREN - Jernkont Ann. I.933 ,II6,50I
- (5) B. JACOBSON et A. WESTGREN Z. Physik. Chem. I.953,20,ser.B 36I
- (6) R. VOGEL et W. DORING - Arch. Eisenhütt. I.935 , 9 , 247
- (7) W. TOFAUTE et K. LINDEN - Arch. Eisenhütt. I.937 ,IO ,5I5
- (8) M. PICON et J. FLAMMUT - C.R. Ac. Sc. Fr. I.957 ,245 ,62
- (9) M. PICON et J. FLAMMUT -C.R. Ac. Sc. Fr. I.957 ,245 ,534
- (IO) M. ISOBE -Sci. Rep. Res. Inst. Tokohu Univ. I.95I,3 ser.A 540
- (II) E.C. BAIN , E.S. DAVENPORT et W.S. WARING Trans.Am. Inst.  
Min. Met. Eng. I.932 , IOO ,228
- (I2) T. SATO ,H. KANEKO et T. NISHIZAWA -J. Jap. Inst. Metals.I955  
I9 ,445
- (I3) H. YOSHISAKI -Sci. Res. Inst. Jap. I.954 VI ,469
- (I4) P. CHEVENARD et A. PORTEVIN -C.R. Ac. Sc. Fr. I.925 ,I80,I.492
- (I5) A. PORTEVIN ,P. BASTIEN et L. GUILLET fils C.R. Ac. Sc. Fr.  
I.939 , 208 , 346
- (I6) J. DRAIN et A. MICHEL -Rev. Met. I.952 ,49 , II4
- (I7) R. BRIDELLE et A. MICHEL -Rev. Met. I.953 ,50 ,4IO
- (I8) R. FRUCHART Thèse Lille I.958
- (I9) B. OSDOIT Thèse Lille I.959
- (20) R. BERNIER Ann. Chim. I95I I2 - 6 - IO4

- (21) Metals Handbook Ed. I.948 A.S.M. Cleveland ,Ohio
- (22) E. OHLMAN - Z. Physik Chem. I.930 ,8 ,ser. B , 81
- (23) M.L.V. GAYLER - J. IRON Steel Inst. I.933 , II, 293
- (24) F.M. WALTERS et C. WELLS -Trans. Amer. Soc. Metals I.935 22  
727
- (25) J.G. PARR - J. Iron Steel Inst. I.952 , I7I , I37
- (26) Z.S. BASINSKI et J.W. CHRISTIAN -Acta Met. I.953, I ,754
- (27) J. POMEY - Rev. Met. I.958 ,55 ,627
- (28) T. SATO et T. NISHIZAWA -J. Jap. Inst. Metals I.956 ,2I ,47
- (29) T. SATO et T. NISHIZAWA- J. Jap. Inst. Metals I.956 ,20 ,340
- (30) D. HEIDENREICH ,L. STURKEY et H.L. WOODS -Nature I.946,I57,518
- (31) K.H. JACK -Acta cryst. I.950 ,3 ,392
- (32) K.H. JACK J. Iron Steel Inst. I.95I ,I69 ,26
- (33) E.M. COHN ,L.J.E. HOFER et W.C. PEEBLES J. Amer. Chem. Soc.  
I.949 ,7I , I89
- (34) H. PICHLER et H. MERKEL - U.S. Bureau of Mines (I949) Tech.  
Paper 718
- (35) H. MERKEL et F. WEINROTTER Brønstoff Chemie I.95I ,32 ,289
- (36) H. PODGURSKI ,J.T. KUMMER ,DE WITT et EMMETT J. Amer. Chem.  
Soc. I.950 ,72 ,5.382
- (37) M. MANES ,A.D. DANICK ,M. MENTSER ,E.M. COHN et L.J.E. HOFER  
J. Amer. Chem. Soc. I.952 ,74 ,6.207
- (38) E.M. COHN et L.J.E. HOFER - Nature I.95I ,I67 ,977
- (39) J. POMEY - C.R. Ac. Sc. Fr. I.953 ,237 ,62
- (40) B.A. APAEV - Metallovedenie i obrabotka metallov I.957 I , 2

- (41) B.A. APAEV - Zhur. Tekhn. Fiz. I.953 ,23 ,I.192
- (42) T. SATO et T. NISHIZAWA -Nippon Kinzoku Gakkai-Shi I.957,  
21 , 6 , 418
- (43) A.E. AUSTIN et C.M. SCHWARTZ -Proc. Amer. Soc. Test. Mat.  
I.952 , 52 ,592
- (44) J. POMEY - C.R. Ac. Sc. Fr. 1954 ,238 ,2318
- (45) S. OKETANI et S. NIGAKURA -Nippon Kinzoku Gakkai-Shi I.956  
20 , 8 , 460
- (46) J.J. TRILLAT et S. OKETANI -Rev. Met. I.951 , 48 ,289
- (47) H. MOISSAN -Traité de Chimie minérale -éd. Masson ,Paris  
I.905 ,vol. 4 ,491
- (48) M.J. FEREE -Thèse Nancy I.899
- (49) A.W. CAMPBELL - J. Amer. Chem. Soc. I.924 ,125 ,I.713
- (50) A. GUINIER -Théorie et Technique de la Radiocristallographie  
Ed. Dunod , Paris ,I.956 ,464
- (51) G. HÄGG - Zeit. Für Kristall. I.934 , 89 , 92
- (52) B.A. APAEV - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. I.956 ,107 ,5 685

