

Elaboration des matériaux non organiques

Elaboration des matériaux non organiques

Objectifs : obtenir, en fin de procédé :

une composition chimique conforme aux spécifications
homogène dans la pièce

une forme si possible proche de celle du produit final

opérations ultérieures : possibles sur un métal
délicates et coûteuses sur une céramique

Exemples :

pour la plupart des alliages métalliques :
composition chimique finale mais forme intermédiaire (demi-produit)

pour la plupart des céramiques :
mise en forme d'un semi-produit, puis céramisation
exemple : coulée, puis prise d'un béton

Elaboration des matériaux non organiques

Procédés d'élaboration (davantage de détails dans le document écrit)

Structure et composition des phases à l'équilibre

le matériau tendra toujours vers l'équilibre

→ connaître les équilibres thermodynamiques

→ diagrammes d'équilibre thermodynamique

Cinétique des réactions chimiques et phases « réellement » présentes

effets de surface et germination

phénomènes limitant les cinétiques : diffusion

Procédés d'élaboration

Deux exemples parmi ceux présentés dans le document :

métallurgie du fer et de ses alliages (sidérurgie)

réduction du minerai

obtention de la composition chimique finale

prise d'un béton

Elaboration du fer et de ses alliages (1/5)

40% à partir de ferrailles de recyclage

→ garantir la qualité (tri très sélectif) à un coût raisonnable

60% à partir de minerai

→ extraire les oxydes de fer et les réduire par le carbone

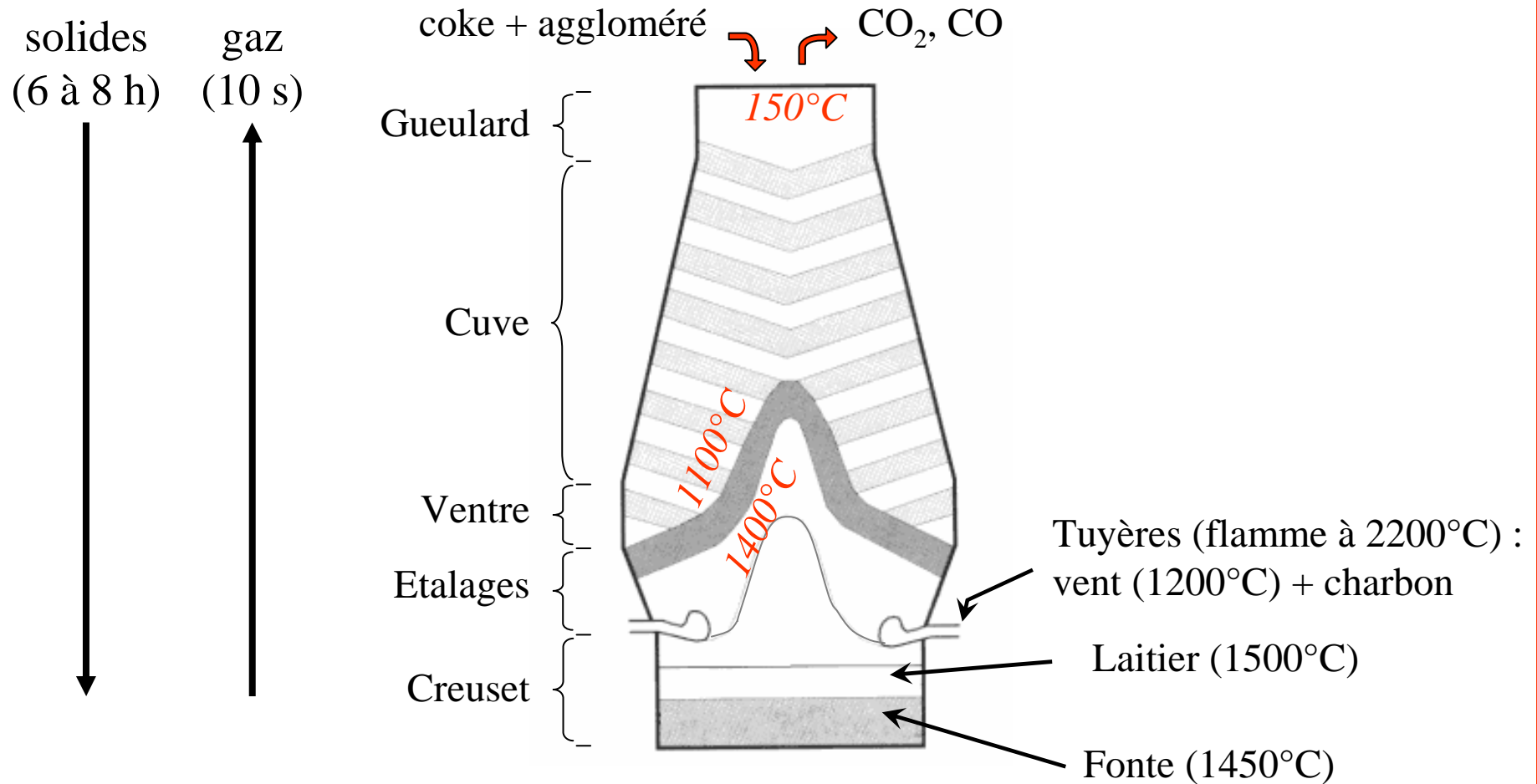
(haut-fourneau)

semi-produit : fonte (Fe + 4%C), utilisé immédiatement sur place

conversion de la fonte en acier (décarburation par oxydation)

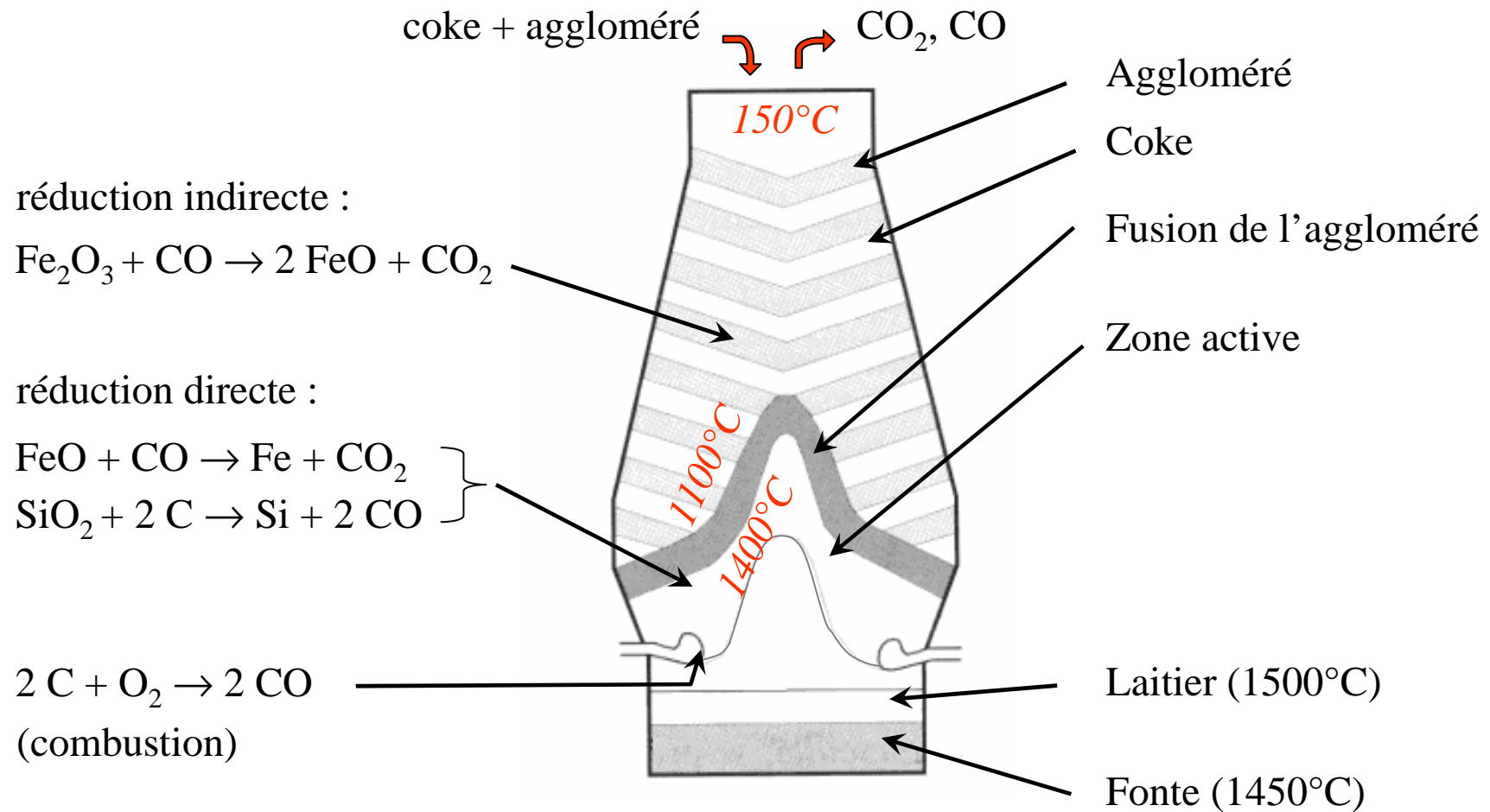
Elaboration du fer et de ses alliages (2/5)

Réduction du minerai de fer dans le haut-fourneau



Elaboration du fer et de ses alliages (3/5)

Réduction du minerai de fer dans le haut-fourneau



Elaboration du fer et de ses alliages (4/5)

Réduction du minerai de fer dans le haut-fourneau



Pour une tonne de fonte produite :

1,6 t de minerai
0,32 t de coke
0,16 t de charbon
3 t d'air

} consommés

1 t de fonte
0,3 t de laitier
> 1 t de CO/CO₂

} produits

Taux de réduction de Fe : 99,5%

Capacité de production : 10000 t par jour

Elaboration du fer et de ses alliages (5/5)

Transformation de la fonte en acier

Convertisseur : oxydation sélective du carbone

Dégazage sous vide (très faibles teneurs en carbone)

exemples : tôles automobile, boîtes boisson

$C \leq 0,01\%$ en masse

Métallurgie en poche

ajout d'éléments d'alliage

contrôle précis de la composition chimique
en temps réel (quelques minutes)

Elaboration des matériaux cimentaires (1/3)

Elaboration du ciment Portland

ingrédients de base :

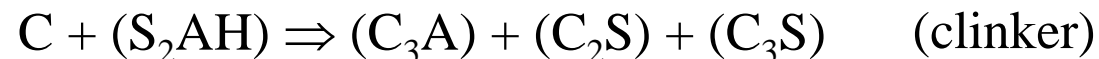
chaux CaO (C)	}	calcaire
alumine Al ₂ O ₃ (A)		argiles
silice SiO ₂ (S)		
eau H ₂ O (H)		

procédé de fabrication :

délayage dans de l'eau et homogénéisation

déshydratation plus ou moins poussée (filtres-presse...)

cuisson en four rotatif



broyage du clinker (augmenter sa réactivité chimique)

Elaboration des matériaux cimentaires (2/3)

Composition du béton

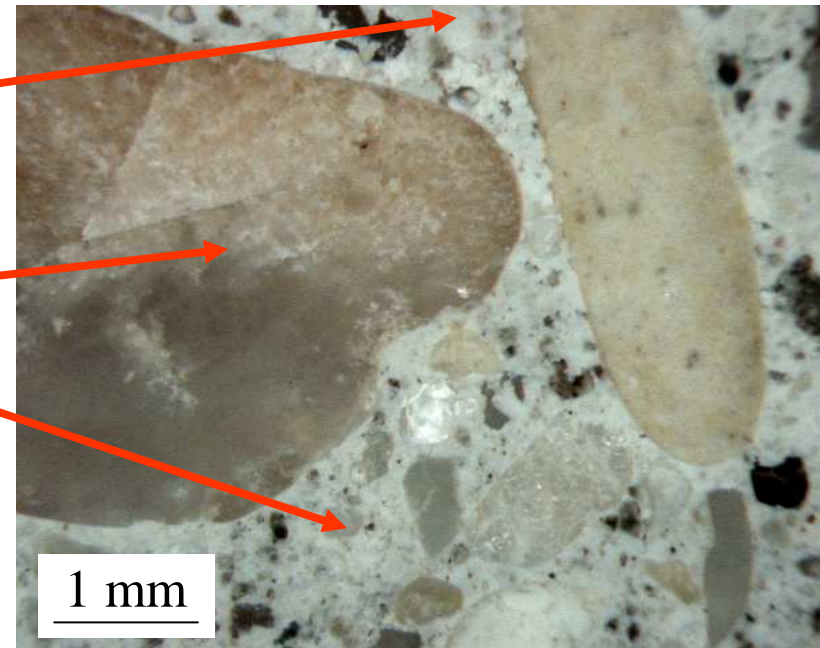
Ingrédients de base :

ciment $(C_3A) + (C_2S) + (C_3S)$

résistance mécanique + coût faible

{	granulats
	sables

eau (H) : 0,38 fois la masse de ciment

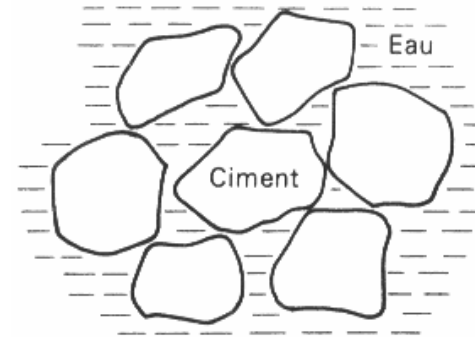


cliché : Centre des Matériaux

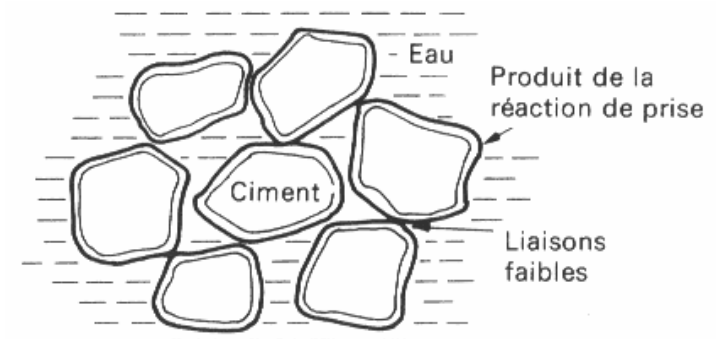
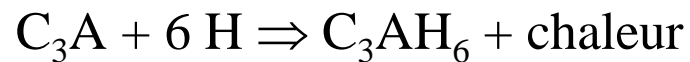
Elaboration des matériaux cimentaires (3/3)

Etapas de fabrication du béton

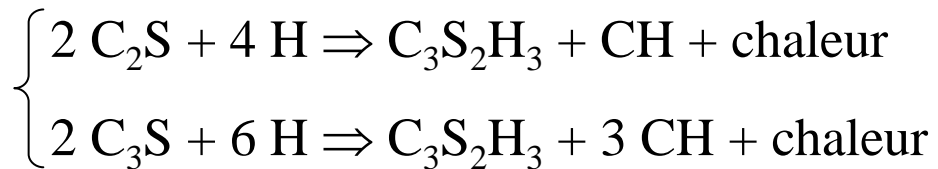
mélange (gâchage)



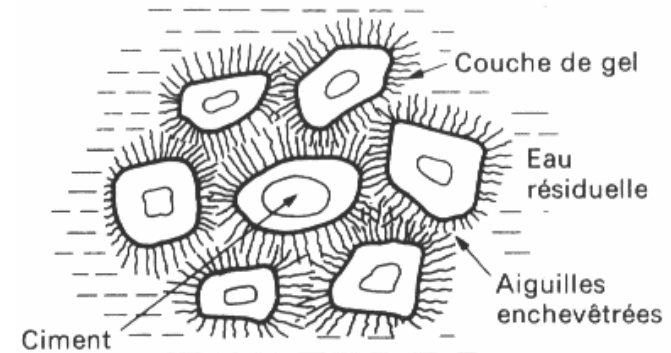
prise du ciment (15 minutes) :



durcissement hydraulique (mois) :



$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$: gel de tomoborite



Diagrammes d'équilibre thermodynamique (1/10)

Grandeurs thermodynamiques les plus utilisées en matériaux

enthalpie : $H = U + P.V$

enthalpie libre de Gibbs :

$$G = H - T.S \quad (\text{pression fixée})$$

$$dG = V.dP - S.dT \quad (\text{composition chimique fixée})$$

systèmes à plusieurs constituants :

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i g_i \cdot dn_i$$

$g_i = \mu_i$: potentiel chimique du constituant i

n_i : nombre de moles du constituant i

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

Diagrammes d'équilibre thermodynamique (2/10)

Règle des phases (de Gibbs)

système à C constituants et ϕ phases

variance ν : nombre de variables indépendantes (degré de liberté)

calcul de la variance du système :

$C + 2$ variables (2 : température et pression)

ϕ équations (une par phase)

$$\nu = C + 2 - \phi$$

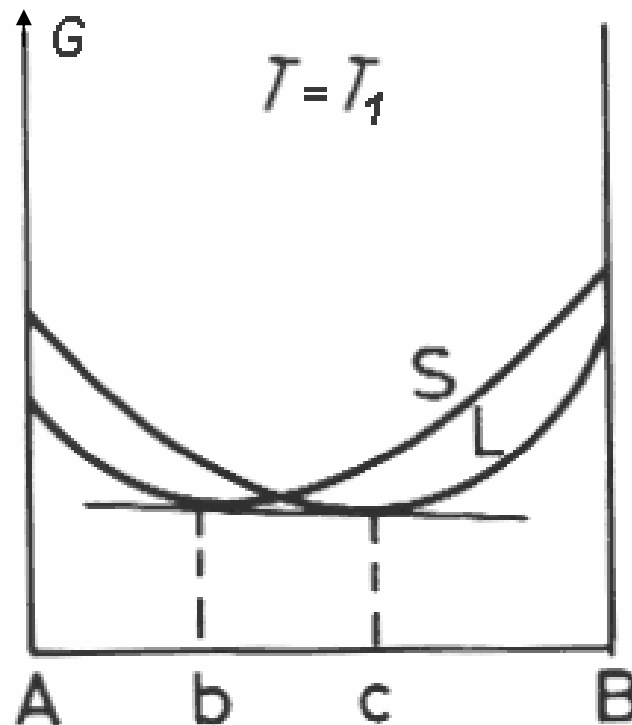
la pression est le plus souvent fixée \longrightarrow diagramme à C dimensions

Diagrammes d'équilibre thermodynamique (3/10)

Construction des diagrammes d'équilibre thermodynamique

A l'équilibre, μ_i est le même dans toutes les phases

→ construction de la tangente commune aux courbes $G(T)$ des \neq phases



exemple : liquide + solide

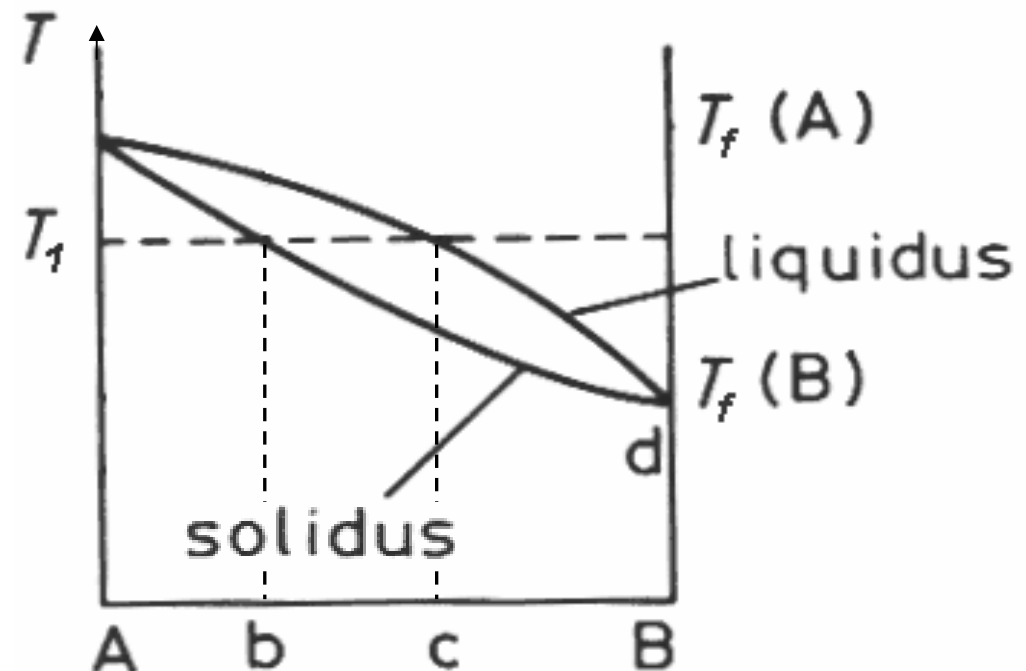
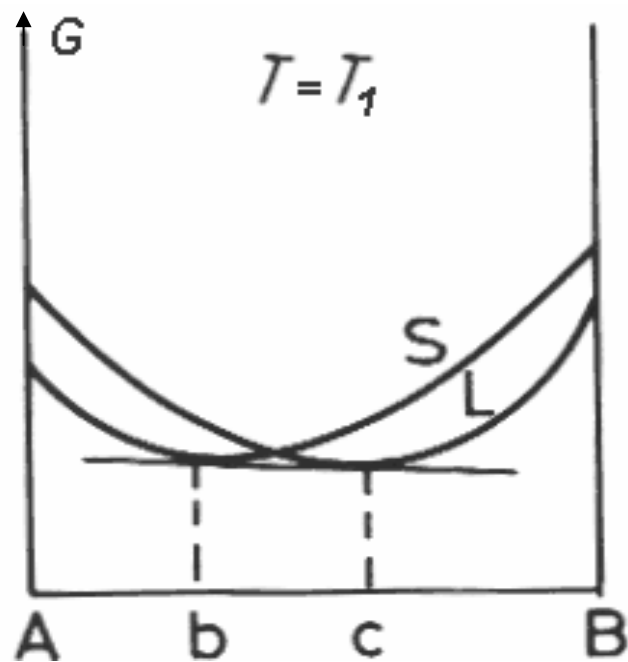
Porter et Easterling

Diagrammes d'équilibre thermodynamique (4/10)

Construction des diagrammes d'équilibre thermodynamique

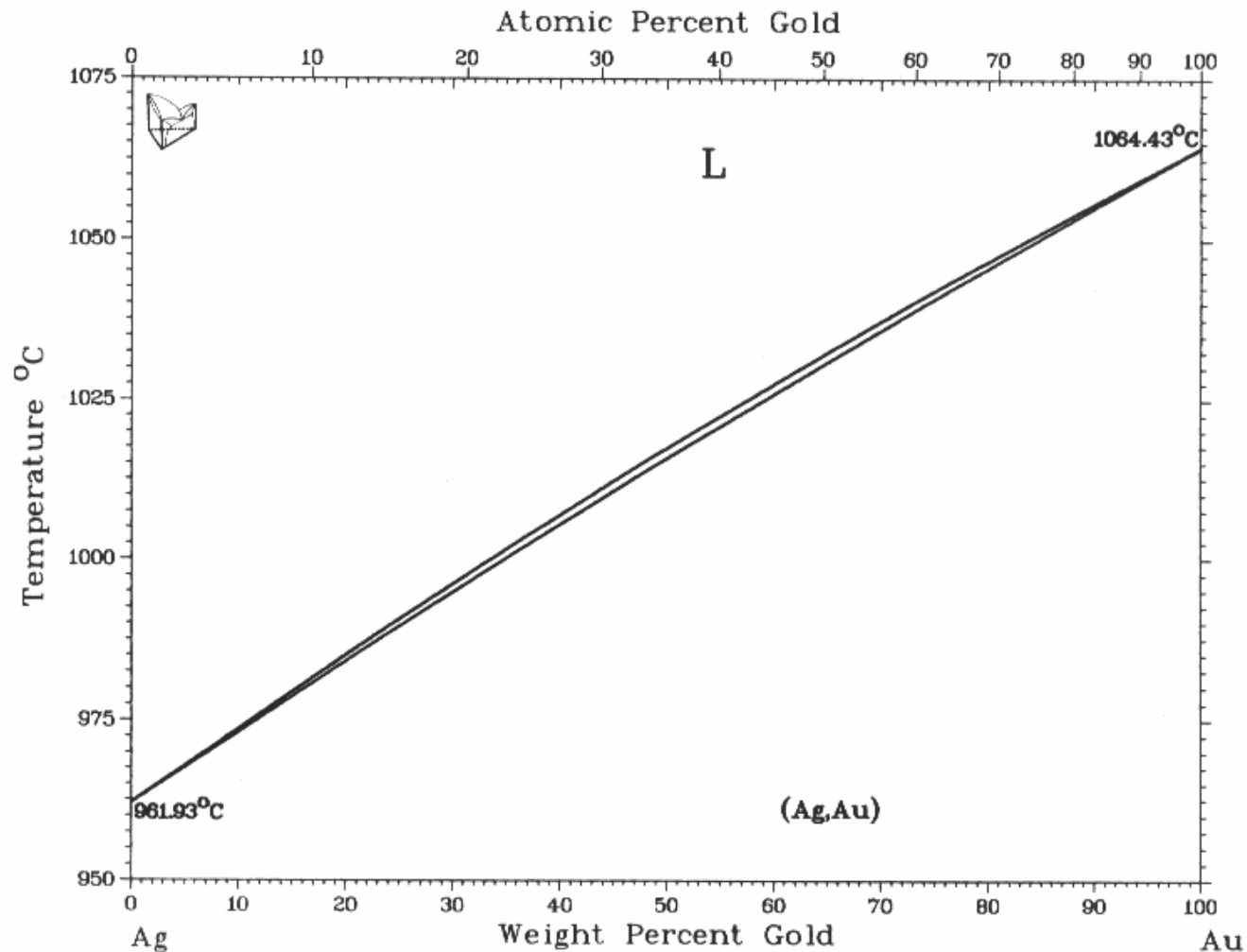
Report sur un diagramme en fonction de la température

exemple : 2 constituants, 2 phases



Diagrammes d'équilibre thermodynamique (5/10)

Exemple : Au-Ag : miscibles en toutes proportions



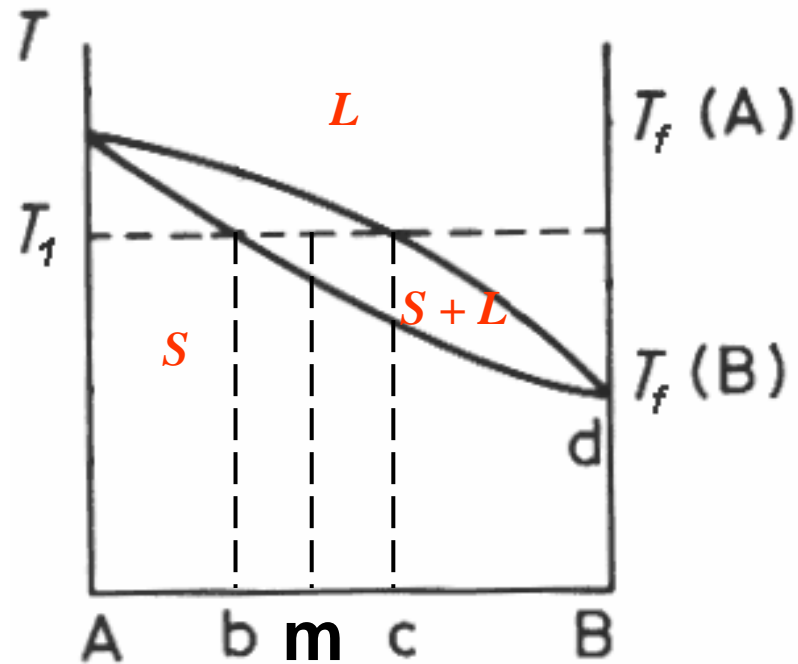
H. Okamoto and T.B. Massalski, 1983.

Diagrammes d'équilibre thermodynamique (6/10)

Proportions relatives des phases

règle du levier (ou : des segments inverses)

argument : conservation de la masse (cf. PC séances 5-6)



proportion de liquide :

$$\frac{m - b}{c - b}$$

Porter et Easterling

Diagrammes d'équilibre thermodynamique (7/10)

Enthalpie libre de mélange

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M$$

enthalpie de mélange

entropie de mélange

$\Delta H_M < 0$: les espèces différentes s'attirent

$\Delta H_M = 0$: solution idéale

$\Delta H_M > 0$: les espèces différentes se repoussent

vibration
configuration

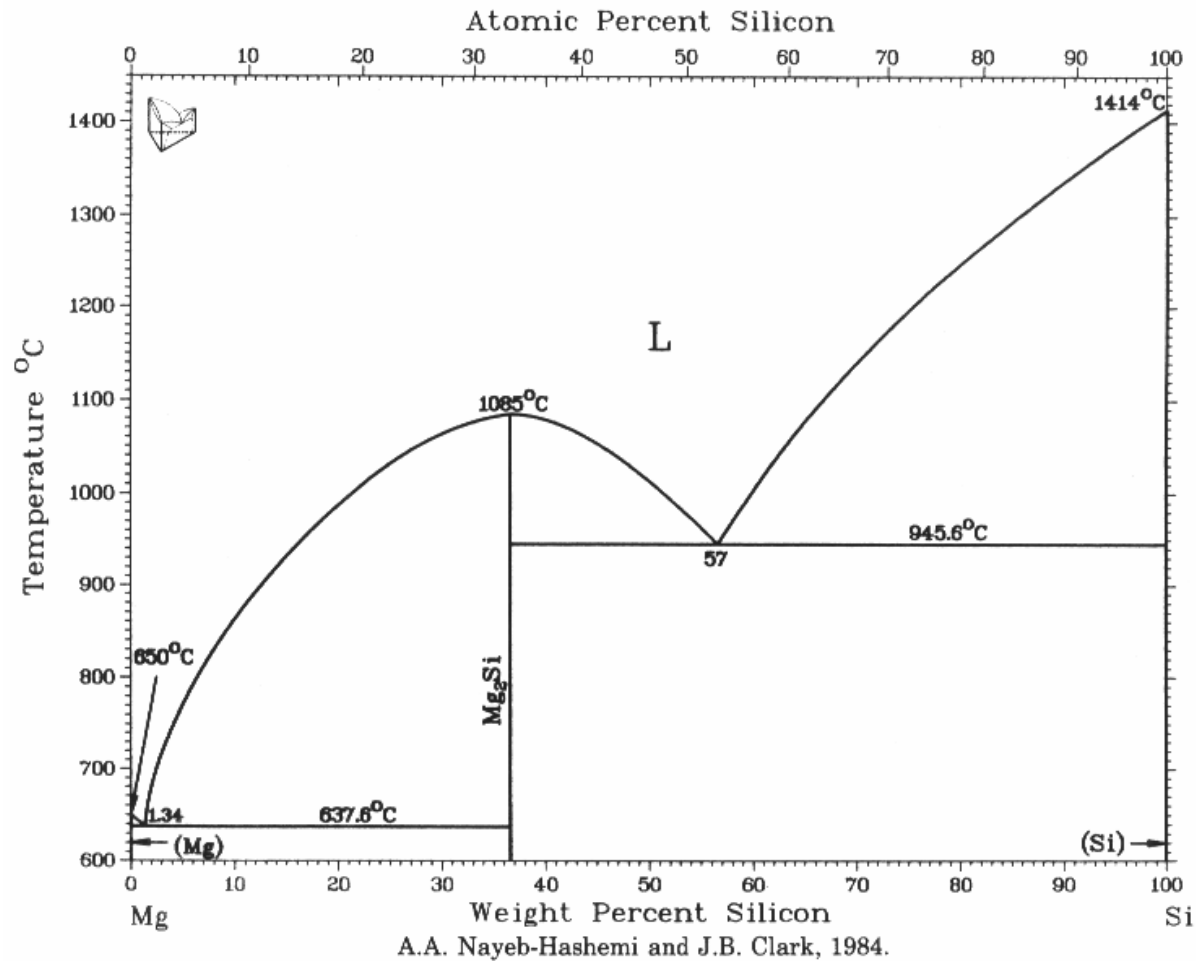
A haute température, l'enthalpie libre de mélange est généralement < 0

→ un seul liquide

Diagrammes d'équilibre thermodynamique (8/10)

Enthalpie de mélange < 0 : composé intermédiaire

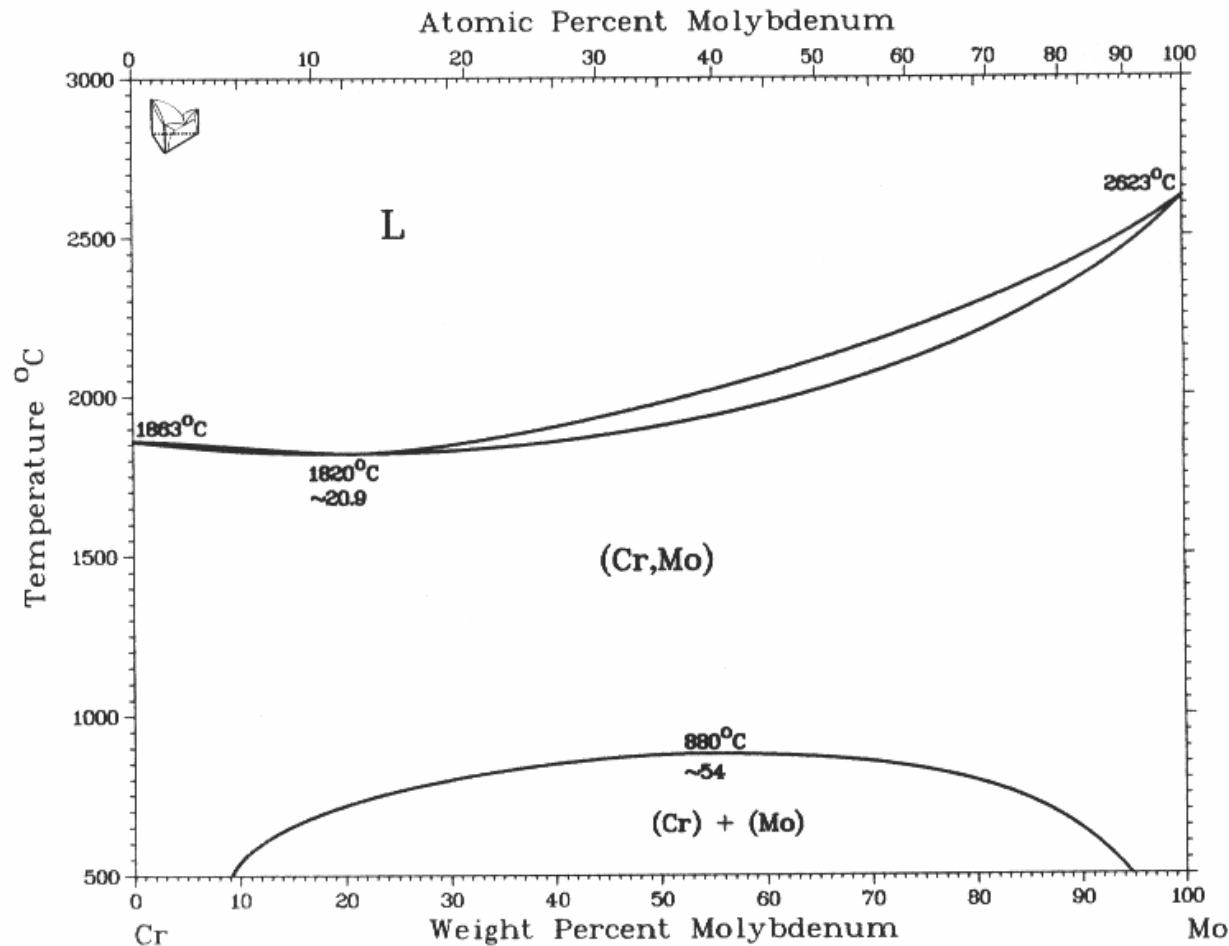
exemple :
Mg - Si



Diagrammes d'équilibre thermodynamique (9/10)

Enthalpie de mélange > 0 : lacune de miscibilité à basse température

exemple :
Cr - Mo



Diagrammes d'équilibre thermodynamique (10/10)

Limites des diagrammes thermodynamiques

Données souvent peu nombreuses : attention aux extrapolations !

Pas d'information sur :

morphologie des phases

structures hors d'équilibre (phases métastables)

relations cristallographiques entre phases, texture

chemin suivi par le système pour changer d'état

cinétique des réactions

Transformations par germination et croissance (1/4)

Effet de l'énergie d'interface

créer une nouvelle phase \Rightarrow créer de nouvelles interfaces

énergie γ par unité de surface créée (aussi notée σ)

Excès d'enthalpie libre liée à cette interface

phase sphérique, de volume molaire V_m et de rayon r :

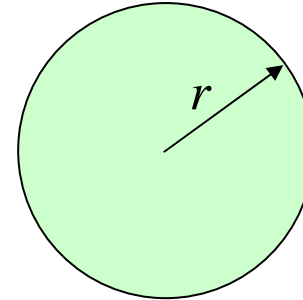
$$\Delta G = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma}{r}$$

Transformations par germination et croissance (2/4)

Germination homogène d'une phase sphérique

force motrice : ΔG_V (chimique)

forces résistantes : création d'interface
 ΔG_S (mécanique)



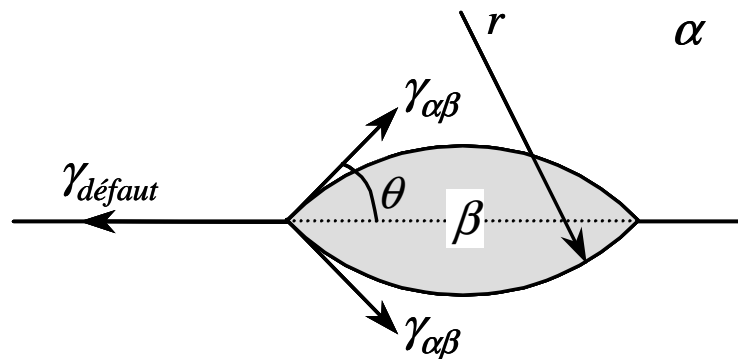
$$\Delta G = \gamma \cdot 4\pi r^2 - (\Delta G_V - \Delta G_s) \frac{4}{3} \pi r^3$$

stabilité du germe : $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_V - \Delta G_s} \\ \Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_V - \Delta G_s)^2} \end{array} \right.$

Transformations par germination et croissance (3/4)

Germination homogène très difficile

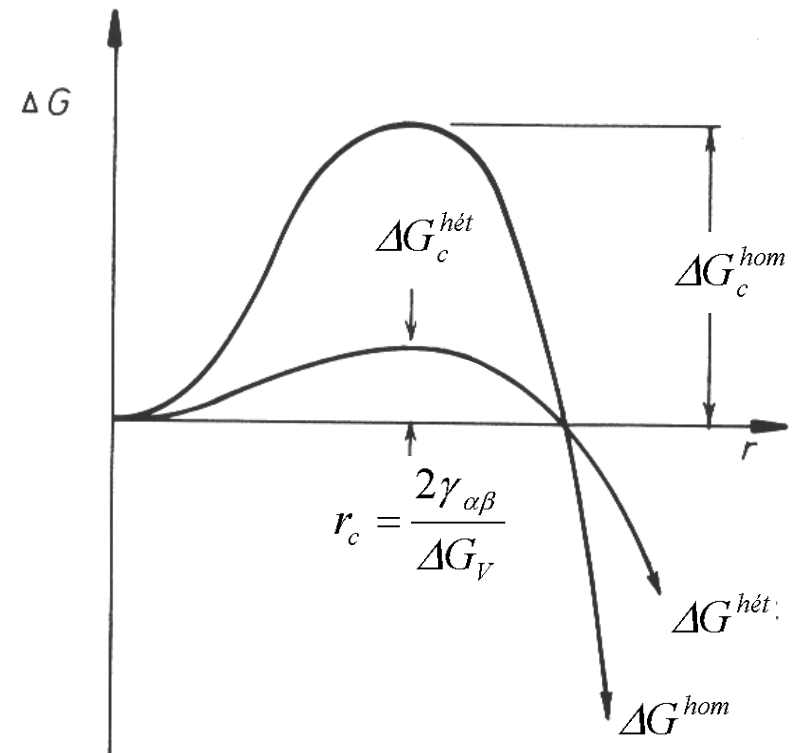
En pratique : germination hétérogène : suppression d'une interface existante



$\gamma_{\alpha\beta}$: énergie de l'interface α/β

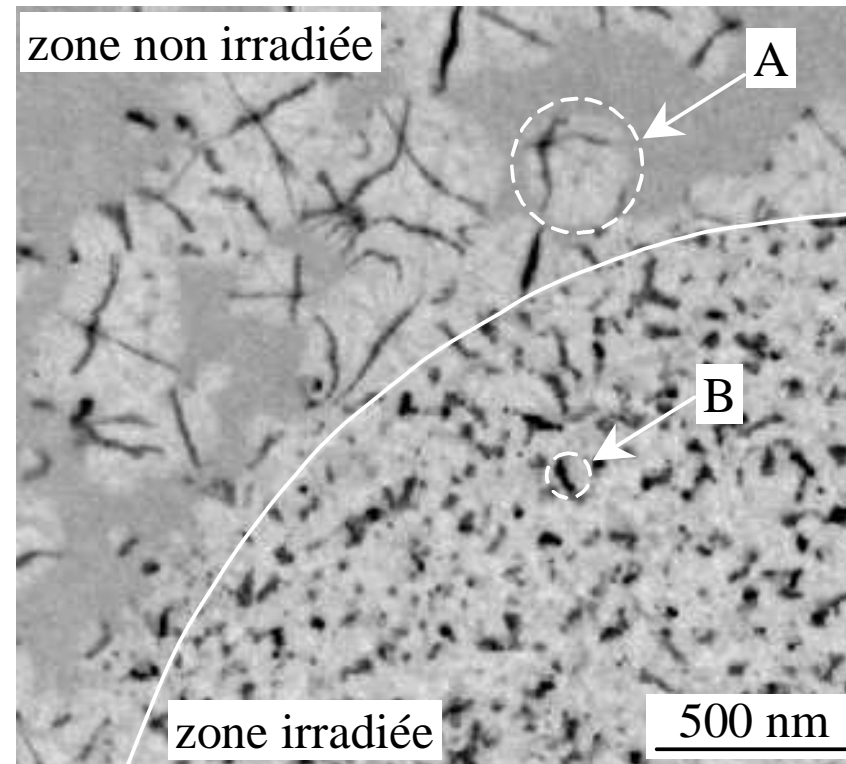
$\gamma_{défaut}$: énergie du joint de grains α

θ : angle de mouillage de β sur le joint de grains α



Transformations par germination et croissance (4/4)

Exemple : effet d'un apport d'énergie sur la cinétique de germination



Matériau : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (disques optiques réinscriptibles)

Cristallisation plus intense sous rayonnement électronique

Diffusion (1/3)

Transformations de phase avec transport de matière

deux phases de compositions chimiques différentes

cinétique souvent limitée par le transport

de matière (diffusion à l'état solide)

de chaleur (exemple : solidification rapide)

Lois de diffusion : Fick (matière) ou Fourier (chaleur)

Diffusion (2/3)

Lois de Fick

première loi de Fick (régime stationnaire), élément B dans solvant A

$$\vec{J}_B = -D_B \cdot \vec{\nabla} C_B$$

deuxième loi de Fick (régime transitoire)

conservation de la matière

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{J}_B) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_B$$

$$\longrightarrow \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \cdot \vec{\nabla}^2 C_B = D_B \cdot \Delta C_B$$

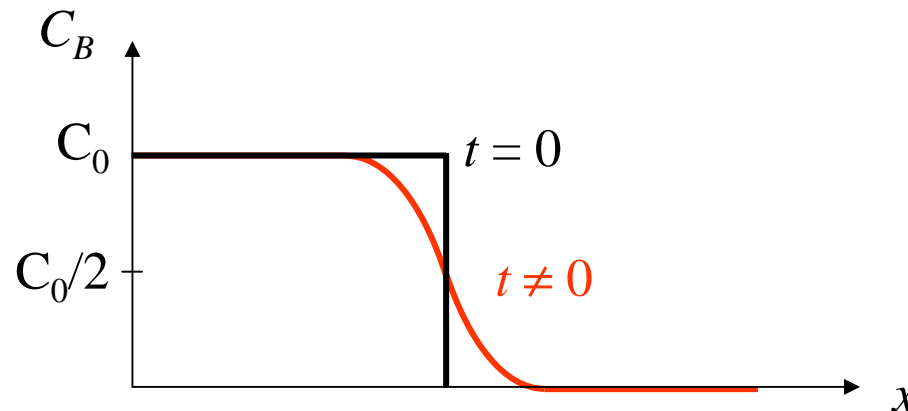
Diffusion (3/3)

Solutions des équations de diffusion

exemple : deux massifs semi-infinis A et B, accolés

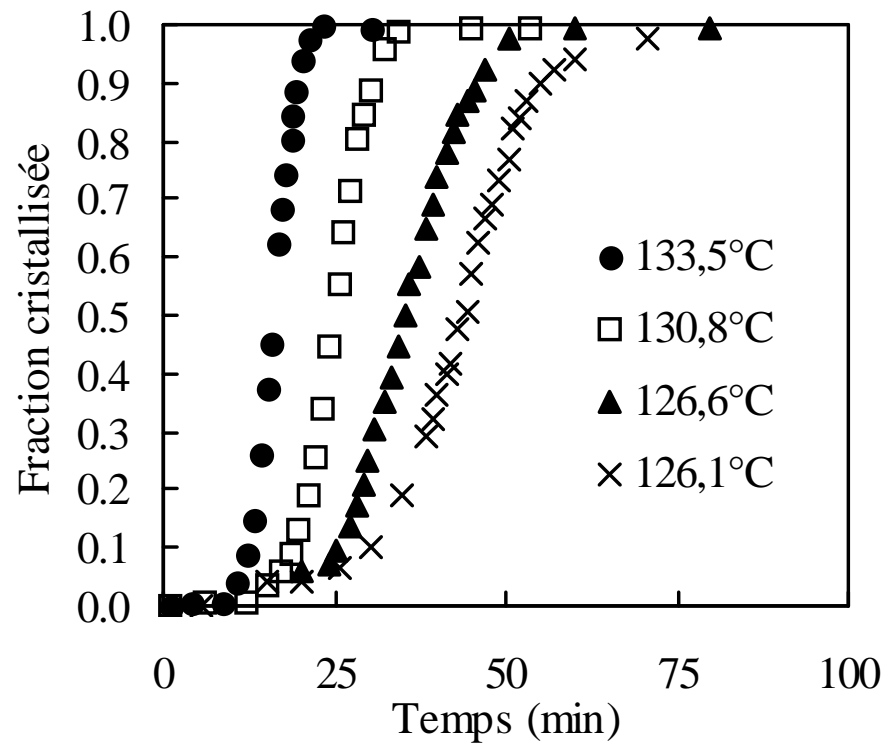
$$C_B(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}} \right) \right]$$

$$\text{où } \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) \cdot du$$



Cinétique globale de transformation de phase

Lois de Johnson-Mehl-Avrami $y = y_{\text{éq}} (1 - \exp(-k t^n))$



Matériau : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (disques optiques réinscriptibles)

Conclusions

Procédés d'élaboration divers, selon

- les phases à obtenir

- la viscosité du produit

- la facilité d'une mise en forme ultérieure

- ...

Diagrammes d'équilibre : cf. PC séances 5 et 6

Transformations par germination et croissance : voir cours sur la solidification

- cinétique souvent limitée par la diffusion

- effet de l'énergie d'interface

 - cf. PC 21 sur les traitements thermiques (alliages d'Al)

- activation thermique

