

# Aciers et alliages spéciaux

---

## Introduction

La fabrication de « demi-produits métalliques », c'est-à-dire de tôles, de plaques, de barres, de fils, de profilés divers, de tubes, de pièces de forge ou de fonderie, relève de l'industrie sidérurgique (pour l'acier) et métallurgique (pour les autres métaux). Cette fabrication comporte une succession *d'opérations de transformation, d'extraction ou de séparation des constituants de minerais ou de produits intermédiaires*, que l'on divise généralement en trois étapes (bien qu'il n'y ait pas toujours une frontière très nette entre ces étapes).

- 1) **La métallurgie « primaire »** ou « **extractive** » ou « **de première transformation** » (*winning*). Cette étape comporte des opérations d'extraction ou de séparation des constituants du minerai.
- 2) **La métallurgie « secondaire » (refining)**
  - Affinage (purification),
  - la mise à la nuance (addition des éléments constitutifs de l'alliage),
  - la coulée,
- 3) **La mise en forme**
  - Transformations thermomécaniques,
  - Traitement thermique
  - Traitement de surface

Les ferroalliages sont des alliages contenant du fer et un ou plusieurs métaux ou métalloïdes.  
Exemple : FeCr, FeSi, FeMn, SiMn, FeTi, FeMo, FeV, FeB,

On peut schématiquement limiter à deux rôles principaux leur utilisation en sidérurgie :

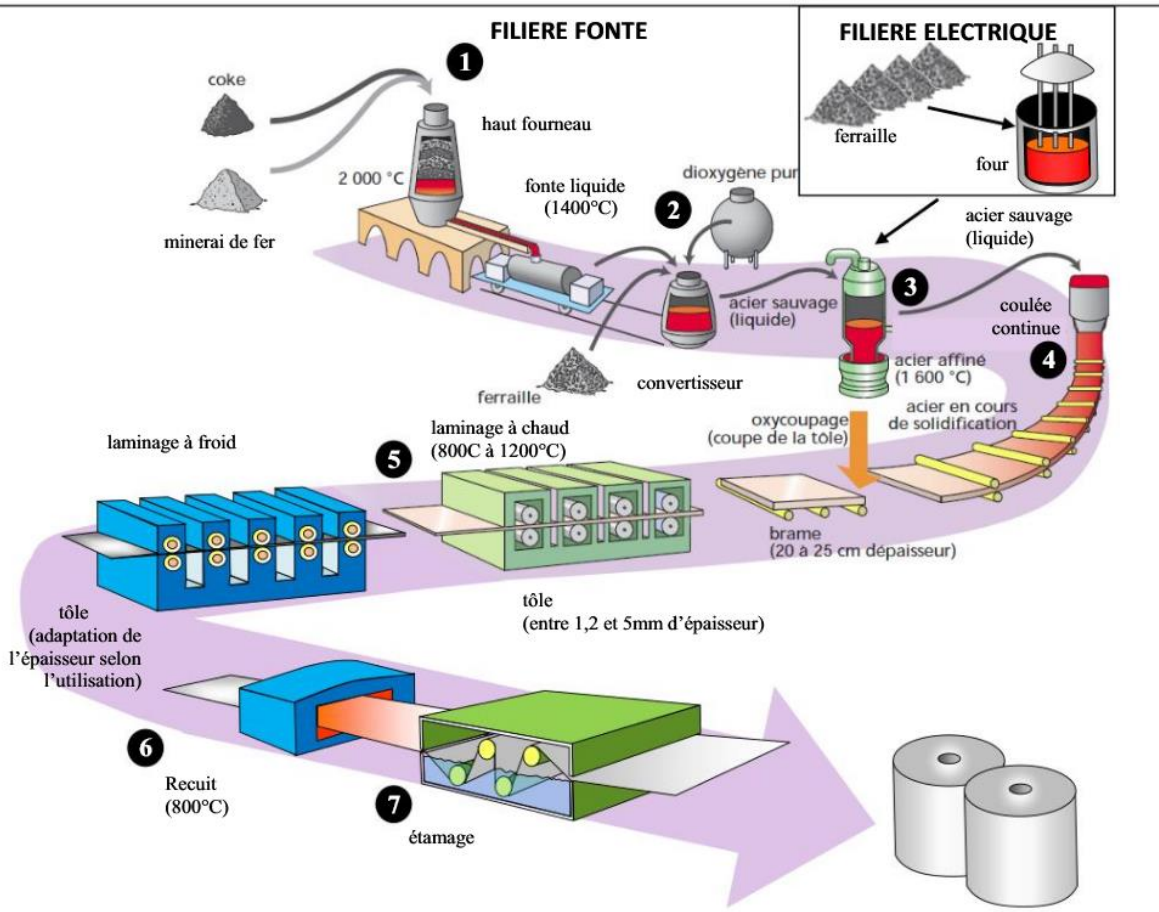
- **Addition d'alliages** : c'est-à-dire modification des propriétés des aciers par addition d'un ou plusieurs éléments permettant de donner aux aciers des propriétés spécifiques. Les principaux éléments d'addition sont : chrome, manganèse, nickel, silicium, molybdène, tungstène, vanadium, niobium, titane, aluminium, bore, cobalt, lanthanides, etc
- **Traitement de l'acier liquide** : c'est-à-dire élimination ou neutralisation des éléments nuisibles contenus dans l'acier. Ces éléments nuisibles sont principalement des impuretés telles que l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore.

Les principaux traitements utilisés sont :

- la **désoxydation** par les éléments manganèse, silicium, calcium, titane ;
- la **désulfuration** par les éléments manganèse, magnésium, baryum, calcium, lanthanides ;

- la **stabilisation de l'azote** par les éléments aluminium, titane, zirconium ;
- la **stabilisation du carbone** par le titane.

## ELABORATION D'UN ACIER



## 1) Classification des aciers

La définition du matériau acier et la classification des aciers font l'objet de la norme NF EN 10020. La norme définit l'acier comme un matériau contenant en masse plus de fer que tout autre élément et dont la teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et qui contient d'autres éléments.

*NOTE : Un nombre limité d'aciers au chrome peut avoir une teneur en carbone supérieure à 2 %, mais cette valeur de 2 % est la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte.*

Sur la base de leur composition chimique, on distingue 3 classes d'aciers : les aciers non alliés et 2 catégories d'aciers alliés, les aciers inoxydables et les autres aciers alliés.

- 1) **Les aciers non alliés** sont des aciers pour lesquels les teneurs en un certain nombre d'éléments ne dépassent pas les valeurs limites fixées dans le Tableau ci-dessous de la norme NF EN 10020, pour l'analyse de coulée.
- 2) **Les aciers inoxydables** sont des aciers contenant au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone.
- 3) **Les autres aciers alliés** sont des aciers ne répondant à aucune des deux définitions précédentes.

Tableau de

limite entre

aciers non

alliés et

aciers

Éléments spécifiés	Teneurs limites (% en masse)
Al Aluminium	0,30
B Bore	0,0008
Co Cobalt	0,30
Cr Chrome	0,30
Cu Cuivre	0,40
Lanthanides (pris individuellement)	0,10
Mn Manganèse	1,65
Mo Molybdène	0,08
Nb Niobium	0,06
Ni Nickel	0,30
Pb Plomb	0,40
Si Silicium	0,60
Ti Titane	0,05
W Tungstène	0,30
Zr Zirconium	0,05
Autres (sauf C, P, S, N) pris individuellement	0,10

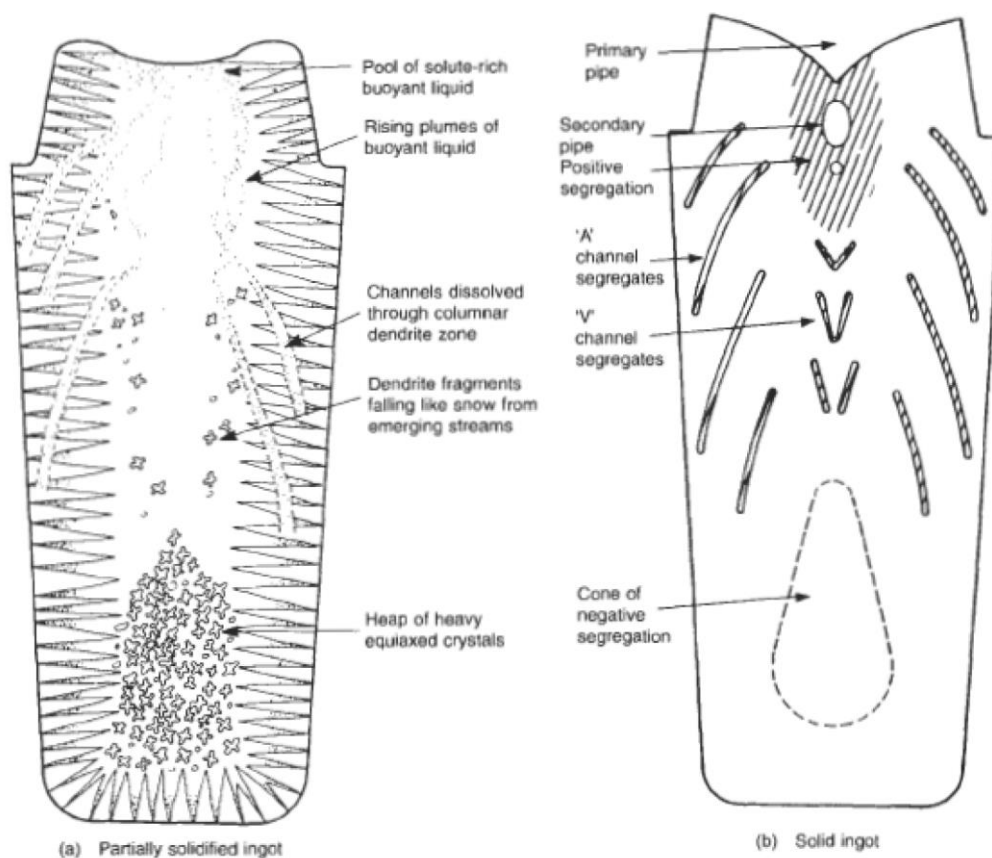
*alliés (analyse sur coulée)*

**Les aciers spéciaux** désignent les aciers non alliés et alliés. Ils possèdent en général *un degré de pureté plus élevé* et se caractérisent par des *teneurs assez faibles en phosphore et en soufre*. La pureté et l'homogénéité des aciers spéciaux ont une importance capitale. Par définition, tous les aciers à outils, rapides sont des aciers spéciaux.

La majeure partie des aciers spéciaux est élaborée au four à arc. Le four à induction conserve l'avantage de la souplesse, permettant d'élaborer de petites quantités.

## 2) Structure à l'état brut de coulée

Aussi longtemps que les sidérurgistes ont coulé en lingots, ils sont restés assez largement démunis pour agir sur la solidification du produit, ils devaient subir, sans pouvoir vraiment influencer (sauf par la surchauffe), les structures dites « brutes de coulée ». Le passage en

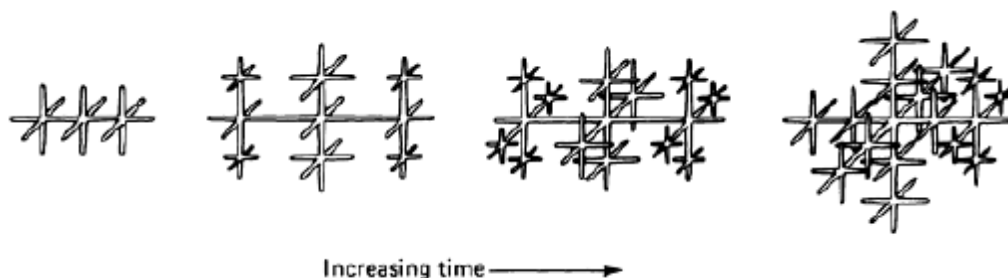


coulée continue permettait pour la première fois non seulement d'agir avec une certaine efficacité sur ces processus en localisant dans l'espace les diverses étapes de la solidification (les phénomènes de germination et croissance principalement en lingotière, les phénomènes de ségrégation (Figure ci-dessous) principalement dans le refroidissement secondaire), mais en outre ce passage en coulée continue exigeait un pilotage précis de procédé pour que la qualité du produit coulé reste compatible avec la simplification des opérations de laminage en aval (suppression du laminoir dégrossisseur), ce qui avait pour conséquence une moindre atténuation des hétérogénéités compositionnelles et structurales issues du processus de solidification.

*Figure de développement de la ségrégation dans un lingot d'acier (a) au cours de la solidification (b) à la fin de la solidification*



*Figure de la ségrégation dendritique de l'arsenic dans l'alliage Fe-As*



### 3) Présentation du procédé de la coulée continue

La fabrication de l'acier implique un certain nombre d'étapes afin de passer du minerai de fer brut ou de ferraille de recyclage, à de l'acier prêt à être utilisé dans différents secteurs industriels (la construction de bâtiments, la fabrication de voitures, ...). Le procédé le plus répandu qui permet de passer de l'acier liquide à un bloc d'acier solide, que l'on pourra ensuite travailler pour obtenir des tôles ou des poutres, s'appelle la coulée continue.

La machine de coulée continue est composée d'un moule sans fond en cuivre appelé lingotière (repère numéro 3 sur la figure ci-dessous). Elle sert à solidifier l'acier à son contact. Pour cela, elle est parcourue par un réseau de canaux dans lesquels circule de l'eau afin de la refroidir en permanence. L'acier liquide est injecté par le haut de la lingotière par la busette (repère numéro 1). Au contact de la paroi de la lingotière, la température de l'acier liquide diminue ce qui entraîne sa solidification. Cette solidification se propage donc de la paroi de la lingotière vers le cœur du produit et l'épaisseur solide est proportionnelle au temps de séjour dans la lingotière. Par conséquent, comme l'acier avance dans la lingotière et que celle-ci est refroidie, l'épaisseur solidifiée est plus importante en bas qu'en haut de la lingotière. L'acier se trouvant au centre du produit reste liquide.

La partie d'acier solide qui enveloppe la partie liquide s'appelle la peau solide. Un ensemble de rouleaux dit "rouleaux extracteurs" (repère numéro 2) situé juste en dessous de la lingotière permet de guider et de tirer sur le produit partiellement solidifié par le bas de la lingotière pour l'extraire en continu. Un refroidissement par pulvérisation d'eau sur la surface de l'acier permet de terminer la solidification. A l'extrémité de la machine, le produit est découpé en morceaux selon la taille voulue.

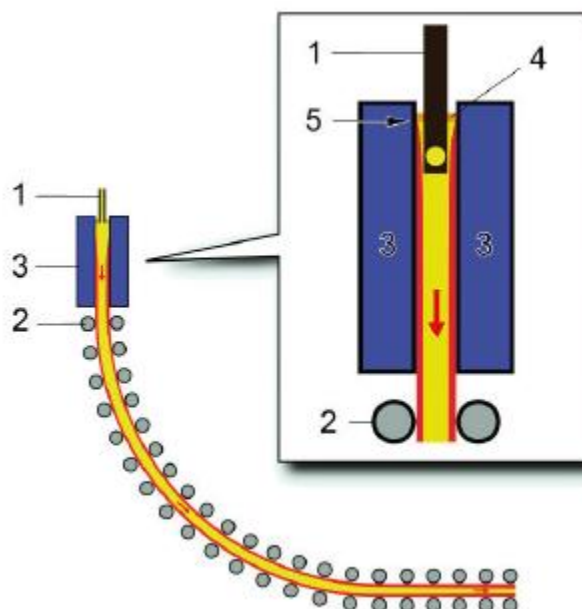


Schéma de principe de la coulée continue



# Chapitre 1 : Qualité de l'acier

### 1.1. Notions de pureté de l'acier

Les exigences relatives aux propriétés mécaniques et à la composition chimique de l'acier augmentent constamment, et dans le même temps, le coût, l'énergie et les préoccupations environnementales dans la production d'acier deviennent également très importants. Ainsi, la résistance, la ductilité, la durabilité et la résistance à la corrosion de l'acier se sont améliorées au fil des ans pour répondre aux besoins. Ceci a été réalisé partiellement en rendant l'acier plus propre des inclusions non métalliques, qui détériorent la plupart des propriétés ci-dessus.

Les inclusions non métalliques dans l'acier sont de deux types et chacune a son mode de formation différent. Il s'agit d'inclusions d'oxydes endogènes qui se forment par désoxydation de l'acier fondu. La plupart de ces oxydes sont éliminés lors du raffinage et du dégazage de la masse fondue dans la poche, mais certaines inclusions d'oxydes non métalliques de petite taille restent en suspension dans la masse fondue. L'autre type est l'inclusions exogènes, qui se forment par réoxydation de la masse fondue d'acier désoxydée par l'air ou par le laitier dans la masse fondue pendant le transfert de la masse fondue d'une poche à l'autre. Habituellement, les inclusions d'origine exogène sont beaucoup plus grandes que les inclusions endogènes et sont donc plus nocives.

Les inclusions posent des problèmes pendant les processus de coulée, de laminage et de traitement thermique et entraînent parfois une défaillance de l'acier pendant son application. La taille critique et la composition des inclusions non métalliques qui dégradent les propriétés de l'acier ne sont pas uniques, mais dépendent de l'application. D'une manière générale, les aciers avec un traitement et des applications plus exigeants nécessitent des inclusions ont une petite taille et une faible densité. Le tableau 1.1 donne quelques exemples des tailles critiques d'inclusions et des teneurs en impuretés pour l'acier haut de gamme. La taille critique des inclusions diminue que les demandes deviennent plus strictes.

Une autre façon de réduire les effets néfastes des grosses inclusions est en modifiant la composition chimique des inclusions pour abaisser leur température de fusion et rendre les inclusions déformables lors du laminage à chaud. Ces grandes inclusions sont allongées dans la matrice d'acier sous forme de filaments fins le long de la direction de laminage. Plus tard, lorsque l'acier laminé à chaud est soumis à un laminage à froid, les filaments fins sont brisées en morceaux de petite taille car ils sont cassants à la température de laminage à froid. Lorsque la distance entre les morceaux fragmentés est augmentée à cause de la déformabilité, une grande inclusion indésirable pourrait être divisée en inclusions beaucoup plus petites et inoffensives. Cette technologie fait partie de «l'Inclusion Engineering ».

Tableau 1-1 : Tailles critiques des inclusions et teneurs en impuretés tolérables dans les aciers hautes

Application	Key property	Critical Inclusion Size ( $\mu\text{m}$ )	Critical Impurity Content (ppm)
DI-can sheet	Flange crack	<20	
SEDDQ sheet	Average $r > 2.0$		C<20, N<30
Shadow mask	Blur in etching	<5	Low S
Lead frame	Punch crack	<5	
Sour gas pipe	HIC	Shape control	S<5
LNG plate	Embrittlement		P<30, S<10
Lamellar tear	Z-crack	Shape control	<i>ibid</i>
Bearing, Race	Rolling-fatigue	<10	O<10, Ti<15
Case hardening	Fatigue crack	<15	O<15, Ti<50
Tire cord	Rupture	Shape control <20	Al<10
Spring wire	Fatigue crack	Shape control <20	<i>ibid</i>

Note – DI: Deep drawing & ironing; SEDDQ: Super extra deep drawing quality;  
HIC: Hydrogen induced cracking; Z-crack: Crack parallel to rolling direction.

performances

Les impuretés qui se dissolvent dans la masse fondue et forment des précipités pendant la solidification doivent également être minimisées. Des exemples typiques sont **le phosphore et le soufre**, qui forment des phosphures aux joints de grains d'austénite et des sulfures dans et autour des grains d'austénite. Puisqu'il est difficile d'éliminer ces impuretés dans la coulée, elles doivent être minimisées pendant l'élaboration de l'acier, le processus BOF (Basic Oxygen Furnace) et le traitement au four à poche avant d'amener la masse fondue à la station de coulée continue.

### 1.2. Impuretés (S et P)

Les principales impuretés que l'on trouve dans l'acier fini sont celles qui proviennent des minerais, ou du coke, ou des ferrailles, ou des gaz. Beaucoup sont éliminées en cours de fabrication, en formant soit des composés volatils, soit des composés fixés par les laitiers successifs. Les teneurs résiduelles sont très basses dans les procédés modernes. On constate que l'on peut encore abaisser les teneurs en impuretés par des opérations métallurgiques en phase liquide (métallurgie en poche).

En général, les seules impuretés non métalliques sont des traces de **soufre**, de **phosphore**, ou des gaz (oxygène, azote, hydrogène). On trouve également les métaux résiduels : Cu, Sn, Cr, Ni, etc.

#### 1.2.1. Soufre

Contrairement au phosphore, le soufre n'est pratiquement pas soluble dans l'acier, non seulement à température ambiante mais dans presque toutes les conditions. Le soufre précipite donc dès la solidification ou peu après. Dans le fer pur, le sulfure de fer est responsable, par son bas point de fusion, de phénomènes comme la brûlure ou le rouverin où il y a déchaussement des grains, les sulfures aux joints étant liquides ou sans résistance.

L'addition de manganèse transforme le sulfure de fer en sulfure de manganèse, ce qui permet d'éviter les chutes brutales de forgeabilité. Ces inclusions de sulfure de manganèse sont plastiques à chaud ; elles s'allongent donc sous l'effet du laminage et sont ainsi

responsables de la directionnalité des propriétés de ductilité. En effet, ce sont les inclusions qui servent d'amorces aux cupules qui se forment au moment de la rupture ductile. La forme des inclusions implique donc que les cavités sont très différentes suivant les trois axes de symétrie d'un produit laminé.

Pour éviter cette anisotropie gênante pour certaines utilisations qui sollicitent le métal dans des directions perpendiculaires au sens de laminage, on est arrivé aux opérations suivantes :

- abaissement de la teneur en soufre, ce qui réduit la quantité de sulfures (figure 1.1) ;

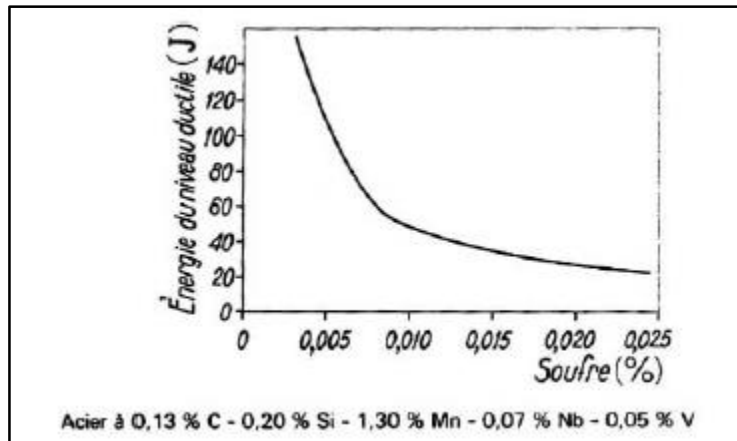


Figure 1.1 : Influence du soufre sur l'énergie ductile de la résilience

- substitution au manganèse d'un autre élément fixant le soufre : zirconium, terres rares, calcium ou autres, et donnant des sulfures non plastiques ; ces sulfures se déforment peu ou pas du tout lors du corroyage et donnent une ductilité semblable dans toutes les directions;

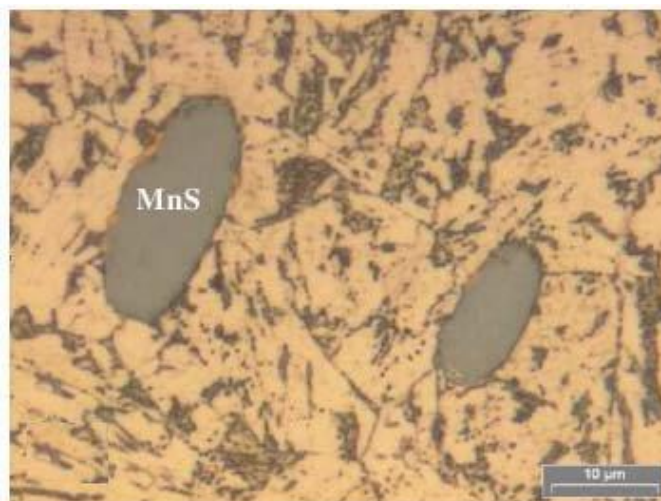


Figure 1.2 : Observation des inclusions de sulfure de manganèse dans l'acier 16MND5

- combinaison de ces deux techniques pour les aciers ayant une utilisation spéciale (tubes de gazoducs, offshore, etc.).

Il faut signaler également, à propos du soufre, son rôle bénéfique en usinabilité, ce qui en fait une addition de choix pour les aciers de décolletage qui sont classés d'usage général, alors que les autres aciers à usinabilité améliorée sont classés avec les aciers de construction spéciaux pour traitements thermiques.

### 1.2.2. Phosphore

Aux teneurs usuelles dans l'acier, le phosphore ne dépasse pas 0,05 % ; il se trouve en solution solide de substitution et a un effet durcissant et fragilisant.

L'effet durcissant est indépendant de la matrice fer pur ou ferrite-perlite, en l'absence de ségrégations aux joints de grains qui résultent en général de cycles thermiques particuliers (gros lingots de forge, revenus prolongés). Le durcissement est linéaire sur Re et Rm au moins jusqu'à 0,1 % dans ces conditions et vaut (en N/mm<sup>2</sup>) de 500 à 1 000 fois la teneur massique (en %).

L'effet fragilisant est moins bien chiffré et un ordre de grandeur de 40 °C de remontée de la température de transition pour 0,1 % de P est une estimation raisonnable quoique non généralisable.

Pour les tôles fortes ayant une teneur en phosphore de l'ordre de 0,030 % et au-dessous, le décalage de la température de transition est de l'ordre de 10 °C (entre 0,010 et 0,020 %) et il est souvent non significatif.

Par contre, certaines structures à gros grains sont davantage sensibles à la fragilisation par le phosphore et cet élément est particulièrement déterminant pour la fragilité de revenu. La recherche de très basses teneurs concerne donc certaines qualités d'acier soudables faiblement alliées, pour améliorer la ténacité des zones soudées.

Le phosphore est aussi défavorable en corrosion par les acides en milieu aqueux, surtout les jus de fruits, d'où des teneurs limites très basses pour certaines qualités de fer-blanc.

### 1.3. Propreté inclusionnaire

La propreté inclusionnaire du métal présenté à la coulée. Une propreté insuffisante peut conduire non seulement à une dégradation des propriétés d'emploi du métal mis en forme, mais encore à des perturbations du fonctionnement de la machine, par exemple par colmatage progressif des busettes de coulée par des dépôts inclusionnaires, avec impossibilité de respecter la consigne de vitesse de coulée et même blocage de l'alimentation de la ligne.

Le développement de la métallurgie secondaire en poche à l'aval du convertisseur ou du four électrique de fusion, à partir des années 1970, a fortement contribué à la maîtrise du procédé de coulée continue en améliorant fortement la propreté du métal liquide présenté à la coulée. Il a aussi aidé à sa maîtrise thermique, dans la mesure où le garnissage réfractaire des poches, du fait de la longueur des opérations de métallurgie secondaire, était en bien meilleur état d'équilibre thermique avec le métal liquide contenu, ce qui avait pour conséquence de réduire fortement la chute naturelle de température du métal en poche en cours de coulée.

La propreté inclusionnaire peut être affectée par une courbure trop précoce de la ligne. Le compromis sera souvent trouvé (pour les brames notamment) avec la machine verticale/courbe présentant une partie verticale de longueur suffisante sous la lingotière.

En ce qui concerne la propreté inclusionnaire en sidérurgie, rappelons deux points concernant particulièrement les produits plats minces :

- 1) La lutte contre un contenu inclusionnaire excessif doit être une préoccupation permanente non seulement pour éviter les contaminations tardives (réoxydations, entraînements du laitier de coulée), mais encore pour profiter de toutes les étapes du processus pour piéger les inclusions résiduelles (en particulier lors des circulations du métal en répartiteur et en lingotière). Cette démarche vers la haute propreté inclusionnaire fut grandement facilitée par les développements de la métallurgie secondaire en poche, entre le réacteur primaire (convertisseur ou four électrique) et la coulée, avec notamment les traitements en poche sous vide.
- 2) Le problème longtemps posé par les machines courbes (lorsqu'on coulait un métal à la propreté mal maîtrisée) dans lesquelles les inclusions décantaient au plafond de la brame au lieu d'atteindre le ménisque a été réglé successivement par des machines verticales/courbes, puis à lingotière courbe à rayon suffisamment grand, mais surtout par des progrès très significatifs au niveau de l'élaboration.

### 1.4. Notions d'éléments d'alliages

#### 1.4.1. Influence des éléments d'addition sur les propriétés des métaux liquides et solides

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

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

##### 1.4.1.1. Solubilité des éléments d'alliage

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

**TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE : c'est la transformation au chauffage ou au refroidissement d'une variété cristalline d'un métal ou alliage en une autre variété cristalline**

**On peut avoir aussi des changements de forme cristalline en phase solide. Un métal à une structure donnée à basse température, et une autre à haute température, c'est le cas du fer pur (Fe) :**

- en dessous de  $912^{\circ}\text{C}$  il est Cubique Centré (Fer alpha ou ferrite)
- entre  $912^{\circ}$  et  $1394^{\circ}$  il est Cubique à Face Centrées (Fer gamma ou austénite)
- entre  $1394^{\circ}$  et la fusion ( $1538^{\circ}$ ) il est à nouveau Cubique Centré (Fer Delta)

Le tableau 1.2 rassemble un certain nombre d'informations relatives à ces différents points.



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

↘ la solubilité de l'élément diminue en présence de carbone.

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

### 1.4.1.2. Influence des éléments d'alliage sur les structures d'équilibre

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

- Les **éléments alphagènes** qui augmentent la surface du domaine dans lequel la phase  $\alpha$  est stable et, de ce fait, diminuent la surface du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  comme l'illustre la Figure 1.3 en ce qui concerne le molybdène ; la liste des éléments alphagènes comprend presque tous les éléments habituels tels que **Si, Al, Cr, Mo, Ti, W** ;

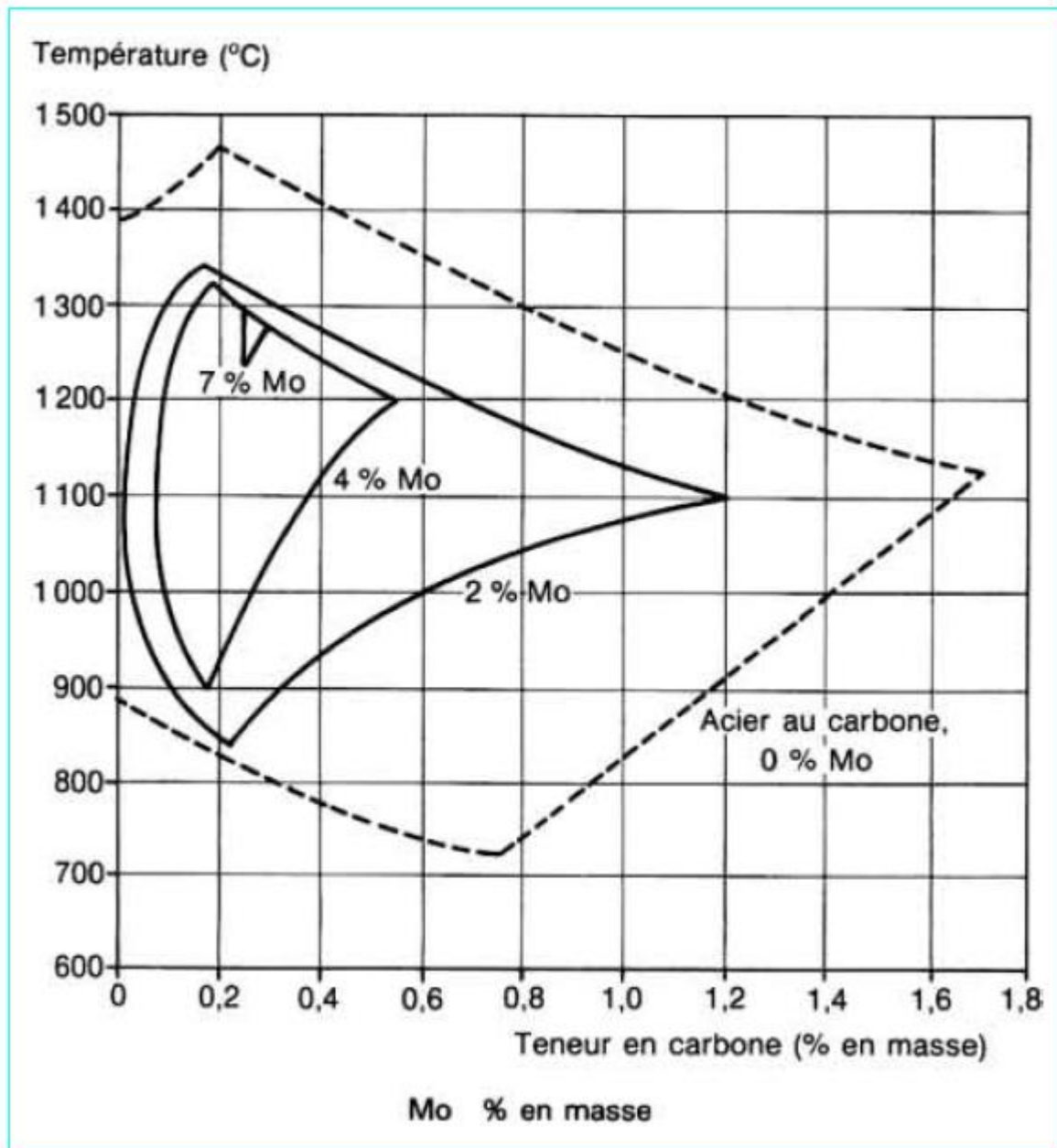


Figure 1-3: Influence du molybdène sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  dans le système fer-carbone-molybdène

- Les **éléments gammagènes** qui augmentent la surface du domaine d'existence dans lequel la phase  $\gamma$  est stable (Figure 1.4) ; la liste des éléments gammagènes est relativement courte : **Ni**, **Mn** et **Cu** (dont l'action est assez faible).
- Les **éléments carburigènes** : éléments qui ont pour le carbone une affinité plus grande que celle du fer : ce sont **Mn**, **Cr**, **Mo**, **V**, **W**, **Nb**, **Ti**. Il faut noter que ces éléments, à faibles teneurs, ont souvent tendance à participer à la formation de la cémentite en se substituant partiellement au fer, donnant ainsi des carbures répondant à la formule générale  $M_3C$ . À fortes teneurs, par contre, ils forment les carbures.

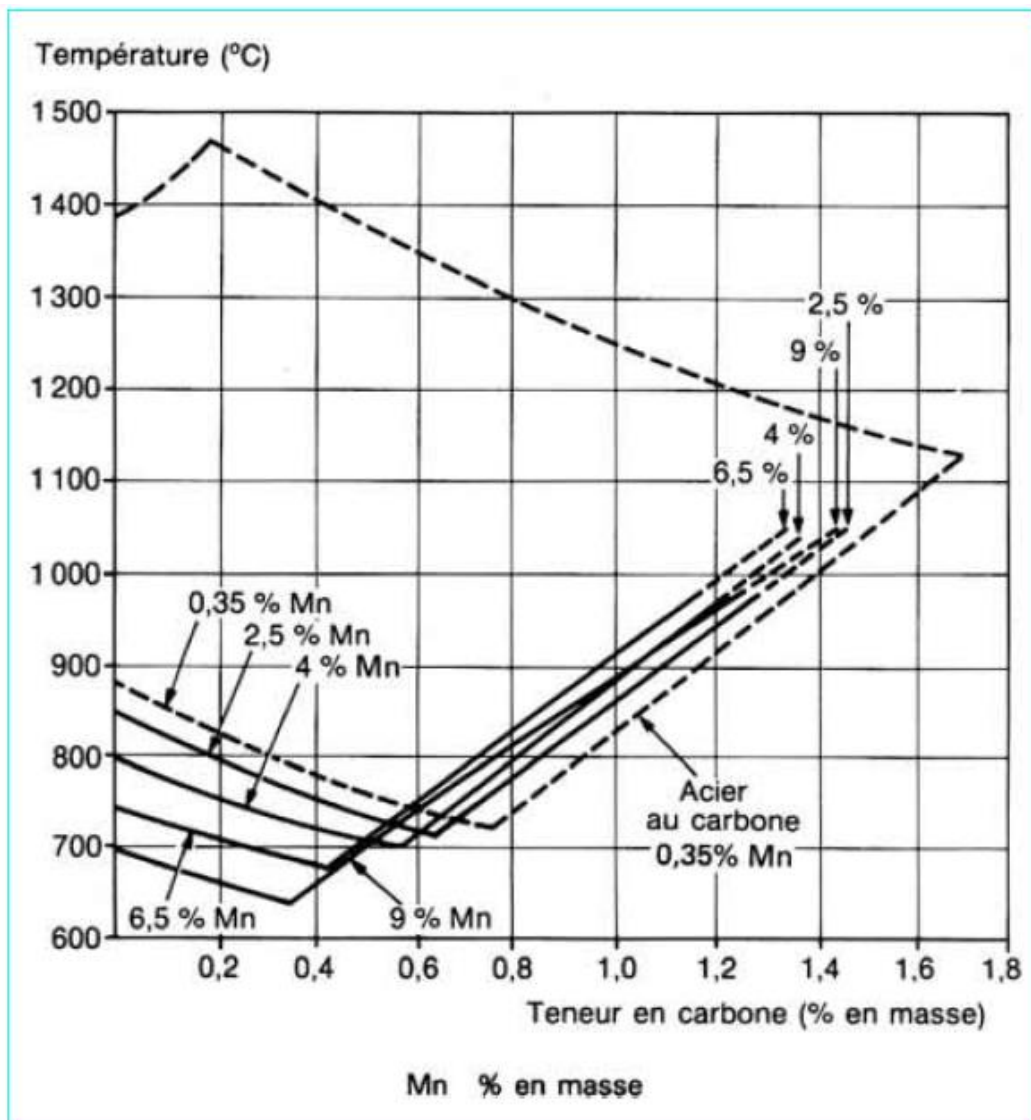


Figure 1-4 : Influence du manganèse sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase  $\gamma$  dans le système fer-carbone-manganèse

### 1.4.1.3. Participation des éléments d'alliage à la formation de composés particuliers

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

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

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

- **Participation à la formation de sulfures**

Le soufre est une impureté issue des matières premières. Sa présence peut provoquer la formation de sulfures ou d'oxysulfures de fer fusibles à relativement basses températures et susceptibles, de ce fait, d'engendrer des difficultés de mise en forme à chaud.

L'aciériste élimine le plus possible de soufre lors de l'élaboration de l'acier et fixe les traces restantes à l'aide du manganèse, qui a pour cet élément une affinité plus grande que celle de fer et forme des sulfures non fusibles.

- **Participation à la formation de nitrures**

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

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

Dans certains aciers très alliés il est possible de provoquer la précipitation de composés intermétalliques à base de fer tels FeTi, Fe<sub>3</sub>Al, FeCr, Fe<sub>2</sub>Mo ou formés à partir de deux éléments d'alliage tels Ni<sub>3</sub>Al ou Ni<sub>3</sub>Ti.

### 1.4.1.4. Influence des éléments d'alliage sur les transformations hors équilibre

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

**Le métal est totalement martensitique** : il est donc susceptible, après un judicieux revenu, de présenter ses performances les plus élevées ; il est dit à **haute trempabilité** (d'autant plus faible que la pièce est plus massive et le refroidissement moins énergétique) ;

**Le métal est totalement ferrito-perlitique**. il est dit à **faible trempabilité** (d'autant plus faible que la pièce est de faible massivité et le refroidissement plus énergétique) ;

**Le métal est martensitique (ou martensito-bainitique) au voisinage de la peau et ferrito-perlitique à cœur** : ses propriétés mécaniques sont alors très variables dans sa section ; il est dit à **trempabilité moyenne**.

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

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

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

Pour retarder la formation des structures ferrito-perlitiques leur efficacité peut être considérée comme :

- forte pour V (à faibles teneurs), Mo et Nb,
- moyenne pour Cr et W ;

Pour retarder la formation des structures bainitiques leur efficacité peut être considérée comme :

- forte pour Cr,
- moyenne pour Mo,
- faible pour Nb, V et W.

Par ailleurs, au cours du revenu des structures martensitiques et bainitiques, la présence d'éléments carburigènes induit une évolution particulière du durcissement : le durcissement dit « **secondaire** »(qui parfois ne se traduit que par un retard à l'adoucissement). À des températures supérieures à 500 °C, en effet, la cémentite, préalablement précipitée, disparaît et les carbures des éléments carburigènes apparaissent plus fins et plus dispersés que  $Fe_3C$  et, de ce fait, plus durcissants.

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

### 1.4.1.5. Variation des propriétés physiques des métaux liquides et solides sous l'influence des éléments d'addition

S'ils sont présents en fortes proportions, les éléments d'alliage peuvent modifier les propriétés physiques des aciers. D'une manière générale on peut admettre les ordres de grandeur présentés dans le tableau 1.3.

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

$\rho$  masse volumique à 20 °C  
 $E$  module d'élasticité longitudinal  
 $\nu$  nombre de Poisson  
 $\bar{\alpha}_l$  coefficient de dilatation linéique moyen  
 $c_p$  capacité thermique massique moyenne de 0 à 100 °C  
 $\lambda$  conductivité thermique à 20 °C  
 $\rho$  résistivité à 20 °C

Tableau 1-3 : Ordres de grandeur de diverses caractéristiques physiques selon les types de nuances

### 1.4.1.6. Influence des éléments d'alliage sur les propriétés chimiques des aciers

Nous n'évoquons ici, en matière de propriétés chimiques, que la résistance des aciers à l'agressivité chimique de leur environnement (corrosion). Dans ces conditions, il ne reste pratiquement à citer que le chrome qui est l'élément d'addition essentiel qui permet de conférer aux aciers un caractère d'inoxidabilité, c'est-à-dire une aptitude à s'auto protéger par formation d'une couche protectrice qui, après sa formation, arrête ou ralentit très fortement la progression de la corrosion. En corrosion aqueuse, cette couche dite *passive* a une composition très complexe qui dépend de celle de l'acier et de celle du milieu agressif ; elle contient généralement des ions hydroxydes, des cations des métaux oxydables contenus dans l'acier et des anions issus du milieu corrosif. En corrosion sèche à chaud, cette couche est essentiellement formée d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

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

## **Chapitre 2 : Phases dans les aciers spéciaux et alliages**

### 2.1 Solutions solides

La notion de solution solide est une notion thermodynamique. C'est un mélange de corps purs formant un solide homogène. À l'échelle atomique, Il s'agit de mélanges qui peuvent se produire de deux façons. Les atomes du métalloïde ou du métal B peuvent entrer en solution dans le métal A (souvent appelé matrice), soit en se substituant aux atomes A (solution solide de substitution), soit en se plaçant dans les interstices du réseau cristallin de A (solution solide d'insertion). On peut distinguer ces deux types de solutions solides par des mesures combinées de densité et de paramètre cristallin (par diffraction de rayons X).

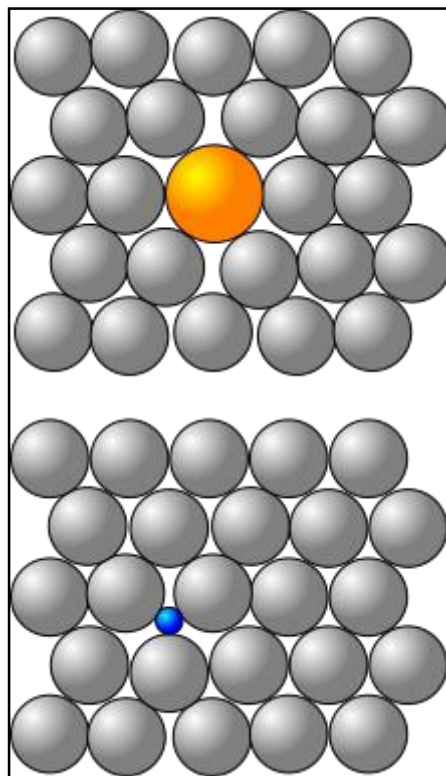


Figure 2.1 : Solution solide de substitution (haut) et d'insertion (bas) dans un cristal.

#### 2.1.1 Solutions solides d'insertion

Les atomes insérés doivent évidemment être très petits. Cette condition limite presque toujours les possibilités aux éléments H, B, C, N et O. Pratiquement, il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59 % de celui de la matrice A. Les solutions solides interstitielles sont surtout rencontrées dans les métaux de transition (ou de terres rares, ou d'actinides). Les solutions solides interstitielles ont toujours un caractère métallique marqué. De manière générale, les impuretés d'insertion ont de très fortes influences sur les propriétés



physiques des métaux, en particulier sur les propriétés de déformation plastique, de conductivité électrique et de supraconductivité, ainsi que de diffusion atomique.

Les sites interstitiels des réseaux cfc, cc et hc sont représentés sur la figure 2.1. Dans les trois cas, deux types de sites, dits octaédriques ou tétraédriques sont possibles.

Dans les métaux cfc, les sites octaédriques qui sont les milieux des arêtes et le centre du cube, sont de symétrie cubique et ont pour rayon  $0,15 a$ ; les sites tétraédriques, centres des petits cubes huitièmes de la maille cubique, ont une symétrie cubique et un rayon plus petit :  $0,08 a$ . Les valeurs de ces rayons dans le fer  $\gamma$  ( $0,55$  et  $0,29 \text{ \AA}$  respectivement) peuvent être comparées aux rayons covalents du carbone ( $0,77 \text{ \AA}$ ) et de l'hydrogène ( $0,30 \text{ \AA}$ ). Il est clair que, dans les métaux cfc, ce sont les sites octaédriques qui sont occupés par les impuretés de métalloïde.

Dans les métaux hc, les sites octaédriques et tétraédriques ont la même symétrie que dans les métaux cfc.

Dans les métaux cc, les sites octaédriques sont les milieux des arêtes et les centres des faces ; leur symétrie est quadratique. L'octaèdre d'atomes de métal environnant le site est très aplati. L'insertion d'un atome de métalloïde dans un tel site nécessite de déplacer fortement deux atomes, mais pratiquement pas les quatre autres. Au contraire, dans les sites tétraédriques de symétrie également quadratique et situés dans des positions telles que  $(1/2, 0, 1/4)$ , il faut déplacer d'une quantité plus faible quatre atomes, mais dans les directions denses. Le problème de la localisation des interstitiels dans les métaux cubiques centrés n'est pas encore totalement résolu. Les concentrations sont en général trop basses et les facteurs de diffusion des rayons X par les atomes légers sont trop faibles pour qu'une analyse par diffraction X puisse résoudre le problème. Dans le cas du carbone dans le fer  $\alpha$ , il s'agit probablement des sites octaédriques, comme le montrent :

- L'étude de la structure cristalline de la martensite, solution sursaturée en carbone du fer  $\alpha$ , déformé quadratiquement ;
- L'interprétation des expériences de frottement interne, où l'on mesure le retard à la déformation d'un monocristal soumis à une contrainte uniaxiale, retard dû à la redistribution d'une fraction d'impuretés (ici le carbone) dans les sites octaédriques favorablement orientés par rapport à la contrainte (effet Snoeck).

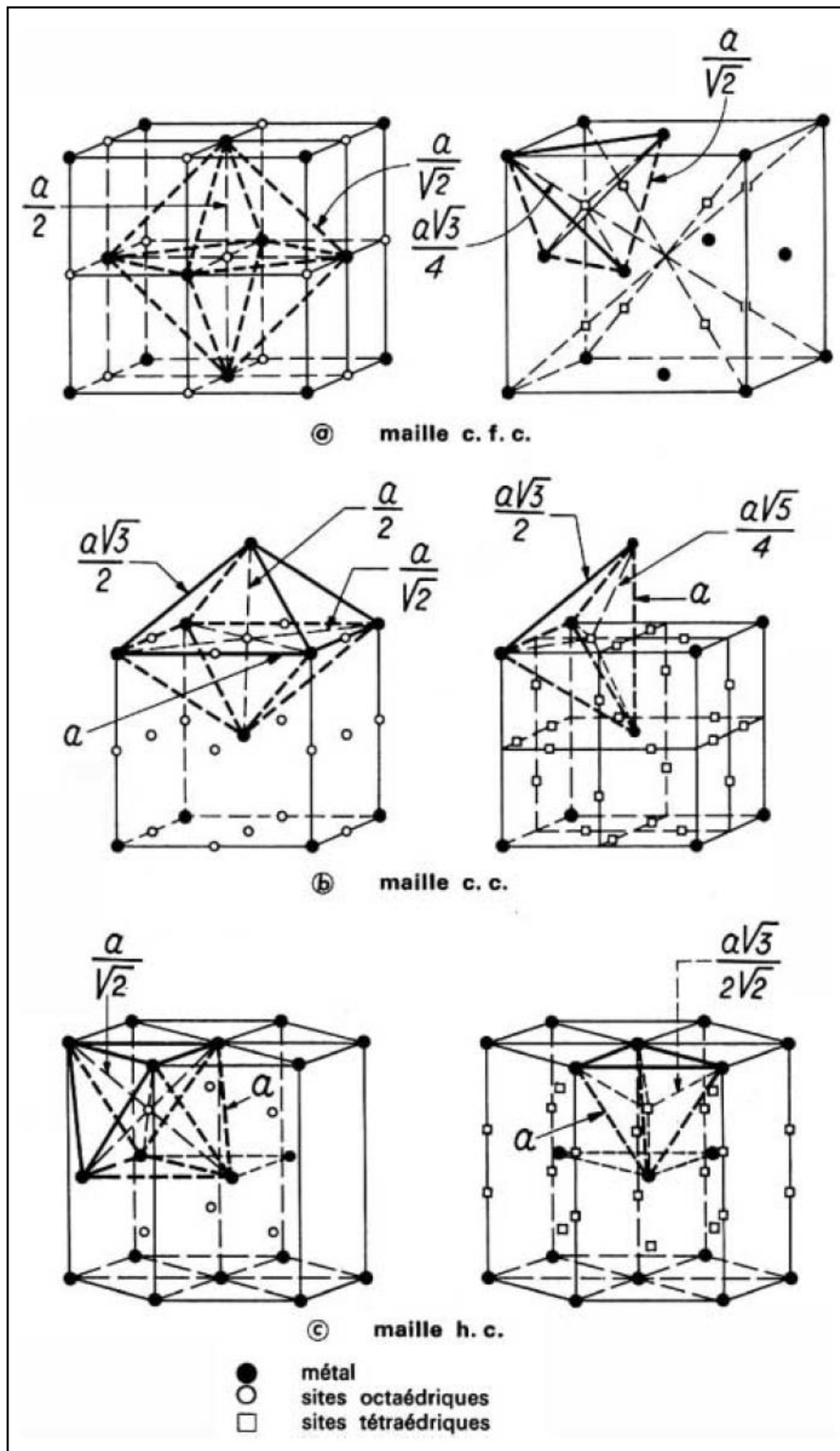


Figure 2.2 : Sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans les mailles des réseaux courants

### 2.1.2 Solutions solides de substitution

Un métal B est soluble en forte proportion dans un métal A lorsque les atomes de A et B ne sont pas trop différents. Par exemple dans le système Fe-Ni, la phase cubique faces centrées, dite austénite, peut comporter à certaines températures des atomes de nickel à la place des atomes de fer répartis de façon complètement aléatoire. Au dessus de 912 °C la proportion varie de 0 à 100 %, il y a miscibilité totale. Le paramètre de maille varie aussi de façon continue. Aucun changement microstructural n'est visible.

Hume-Rothery a précisé les facteurs favorables à cette solubilité par des règles semi-empiriques dites règles de **Hume-Rothery**, chaque facteur apparaissant comme une condition nécessaire mais non suffisante :

- **Facteur de taille** : si les rayons atomiques de A et de B diffèrent de plus de 15 %, la solubilité de B dans A est réduite.
- **Facteur d'électronégativité** : lorsque les deux éléments A et B ont des électronégativités très différentes, ils ont une forte tendance à former des phases intermédiaires stables, ce qui réduit leur solubilité réciproque (par exemple le soufre dans les métaux).
- **Facteur de valence** : ce facteur est très favorable si A et B ont la même valence ; moins si celle de B est plus forte que celle de A; encore moins si celle de B est plus faible. C'est pourquoi, dans les alliages de deux métaux, celui de forte valence est toujours plus soluble dans celui de faible valence que l'inverse : cela tient essentiellement à ce que la cohésion est assurée par les électrons de conduction, et augmente avec le nombre de ces électrons. Par exemple, la solubilité du silicium (valence 4) dans le cuivre (valence 1) est de l'ordre de 10 atomes % alors que celle de Cu dans Si est inférieure à 1 atome %.

En dehors de ces trois conditions, pour que A et B soient complètement solubles, il faut évidemment qu'ils aient la même structure cristalline.

Un exemple de solubilité complète, donc d'alliage satisfaisant aux règles de Hume-Rothery, est Fe $\gamma$ .

Lorsque la solubilité maximale  $\alpha$  de B dans A est faible, la thermodynamique statistique donne une variation en fonction de la température :

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Avec Q enthalpie de dissolution de B dans A, T température absolue, R constante des gaz parfaits. La solubilité est d'autant plus réduite que Q est fort (et positif).

### 2.1.3 Solubilité du carbone dans le fer pur

Le tableau 2.1 donne quelques indications sur cette solubilité dans le fer pratiquement pur.

Tableau 2.1 : Solubilité du carbone dans le fer pur

Fer $\alpha$		Fer $\gamma$	
Température (°C)	C (%)	Température (°C)	C (%)
200	$7 \times 10^{-7}$	727	0,77
300	$21 \times 10^{-6}$	800	0,94
400	$23 \times 10^{-5}$	900	1,22
500	$13 \times 10^{-4}$	1000	1,55
600	$57 \times 10^{-4}$	1100	1,92
650	$102 \times 10^{-4}$	1148	2,11
700	$16 \times 10^{-3}$	Limite du solidus	Limite du solidus
727	$22 \times 10^{-3}$	1200	1,85

On constate que le carbone peut entrer en solution solide dans le fer ; c'est une solution solide d'insertion car les atomes de carbone se glissent dans des espaces libres entre les atomes de fer. Une telle insertion n'est possible que parce que l'atome de carbone est petit (rayon atomique = 0,077 nm). Mais la solubilité, qui demeure toujours partielle dans ce cas, varie avec les possibilités d'insertion des atomes de solutés entre les atomes de solvant. C'est ainsi que l'on constate une très grande différence de solubilité du carbone dans les deux formes allotropiques du fer qui nous intéressent ici, à savoir le fer  $\alpha$  et le fer  $\gamma$ . On note que le carbone est soluble dans le fer  $\gamma$  (la solution solide de carbone dans le fer  $\gamma$  s'appelle : **austénite**) alors qu'il est « pratiquement » insoluble dans le fer  $\alpha$  (le fer  $\alpha$  qui contient des traces de carbone en solution solide s'appelle : **ferrite**). La différence de solubilité s'explique en considérant les possibilités d'insertion d'atomes de carbone entre les atomes de fer dans les deux réseaux. En effet, les sites octaédriques susceptibles d'être occupés par le carbone dans les deux types de réseaux n'ont pas les mêmes dimensions :

- Dans le fer  $\gamma$ , ces sites permettent la mise en place d'une sphère dont le diamètre est de l'ordre de 0,1464 fois l'arête du cube soit ici environ 0,053 nm ; la présence d'un atome de carbone (rayon atomique = 0,077 nm) est tolérable parce qu'elle ne provoque qu'une distorsion limitée du réseau ;

- Dans le fer  $\alpha$ , ces sites ne permettent que la mise en place d'un ellipsoïde dont le petit diamètre est de l'ordre de 0,067 fois l'arête du cube soit ici environ 0,019 nm et le grand diamètre de 0,274 fois l'arête du cube soit ici environ 0,078 nm ; la présence d'un atome de carbone (rayon atomique = 0,077 nm) engendre donc une distorsion trop importante du réseau.

Ainsi donc le carbone soluble dans le fer à haute température ne l'est pratiquement plus à la température ambiante et cela, non seulement parce que sa solubilité diminue mais aussi parce que la structure cristalline du fer change et ne permet quasiment plus l'insertion des atomes de carbone entre les nœuds du réseau. Les conditions d'équilibre sont donc remplies pour permettre la formation, dans le domaine d'existence du fer  $\alpha$ , d'une deuxième phase contenant le carbone.

### 2.1.4 Diagrammes d'équilibre

Quel que soit le type d'alliage, la solubilité de l'élément "B" dans le métal "A" va dépendre de la température. Les diagrammes d'équilibre ont pour objet de définir, en fonction de cette dernière, l'état physique liquide, solide, ou solide + liquide de l'alliage dans des conditions où la cinétique de transformation est suffisamment lente pour qu'à chaque instant soit réalisé l'équilibre thermodynamique. Ces diagrammes ne donnent donc pas d'information directe sur les transformations de phase susceptibles d'intervenir lors d'une variation rapide de la température (la trempe).

- **Diagramme binaire à solubilité mutuelle complète (Figure 2.3.a):**

Ce diagramme est caractérisé par un "fuseau de solidification" délimité par deux courbes correspondant l'une au début de solidification (liquidus) et l'autre à la fin de solidification (solidus). Ces deux courbes aboutissent aux températures  $T_A$  et  $T_B$  qui correspondent aux températures de solidification (ou de fusion) des deux métaux purs. Le fuseau compris entre le liquidus et le solidus correspond à la coexistence de deux phases constituées l'une par un liquide et l'autre par des cristaux formés par une solution solide de substitution de structure cristalline identique à celle des métaux A et B.

➤ **Diagramme binaire à solubilité limitée avec transformation eutectique (Figure 2.3.b) :**

Aux extrémités de ce diagramme existent deux domaines limités en composition et en température par les courbes 1 et 2 correspondant à des solutions solides de substitution primaires, l'une de B dans A (solution solide  $\alpha$ ) ayant la structure de A, et l'autre de A dans B (solution solide  $\beta$ ) ayant la structure de B. Si l'on s'intéresse par exemple à un alliage de composition  $A_xB_y$  à l'état solide, à la température  $T_0$  il se présente sous la forme d'une seule phase formée par la solution solide  $\alpha$ . Lorsque la température diminue pour atteindre la valeur  $T_1$ , le maximum de solubilité du métal B dans A est franchi lors du passage par la température  $T_\alpha$  et l'alliage présente alors deux phases. L'une, majoritaire, est formée par la solution solide  $\alpha$  de composition définie par le point  $A_0$  et l'autre, riche en B, est formée par la solution solide  $\beta$  et de composition définie par le point  $B_0$ . Cette seconde phase précipite en général aux joints de grains de la solution solide  $\alpha$ . Les points M et N correspondent aux extrémités d'un palier horizontal dit de transformation eutectique passant par le point d'eutexie E où se rejoignent les deux liquidus partant des points de fusion des métaux purs A et B. L'alliage de composition  $C_E$  dénommé "eutectique" est caractérisé par une température de solidification constante comme les métaux purs, et présente une microstructure caractéristique constitué par des lamelles alternées des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de compositions respectives correspondant aux points M et N du palier eutectique. Cette constance du point de solidification est explicable par la **règle des phases** ou **règle de la variance V** qui, à pression atmosphérique constante, s'exprime par  $V = C + 1 - \varphi$ , ou C est le nombre de constituants de l'alliage (2) et  $\varphi$  le nombre de phases distinctes par leur état physique ou leur composition. Pour l'alliage  $C_E$  à  $T_E$  trois phases de compositions  $C_E$  (liquide),  $C_M$  et  $C_N$  (solides) coexistent, la variance est donc nulle et le système n'ayant plus de degré de liberté la température est parfaitement déterminée.

➤ **Diagramme binaire avec solution solide secondaire (Figure 2.3.c) :**

La courbe du liquidus présente un ou plusieurs maxima correspondant en général à des compositions définies telles que AB, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub>, etc. Autour de ces compositions existent des intervalles correspondant à des alliages monophasés de structure cristalline en général différente de celle de A et B, d'où le nom de solutions solides secondaires ou intermédiaires.

Si par exemple le maximum correspond à la composition A<sub>2</sub>B, Les solutions solides secondaires situées autour de ce maximum (zone grisée) auront des compositions correspondant à gauche à A<sub>2</sub>B<sub>1-x</sub>. et à droite à A<sub>2-x</sub>B, notées A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> sur le diagramme, et présentant donc des écarts à la stœchiométrie.

Suivant les alliages, le domaine d'existence de la solution secondaire peut atteindre de un à plusieurs %. De part et d'autre d'un maximum se trouvent de plus deux domaines de transformation eutectique E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>.

➤ **Diagramme binaire à composé défini (Figure 2.3.d)**

La courbe de liquidus présente aussi un ou plusieurs maxima correspondant à des compositions définies, mais contrairement au cas précédent l'écart à la composition stœchiométrique est très réduit. Ces composés sont appelés intermétalliques si A et B sont des métaux et ont une liaison de type ionique ou covalente qui définit leur structure cristalline.

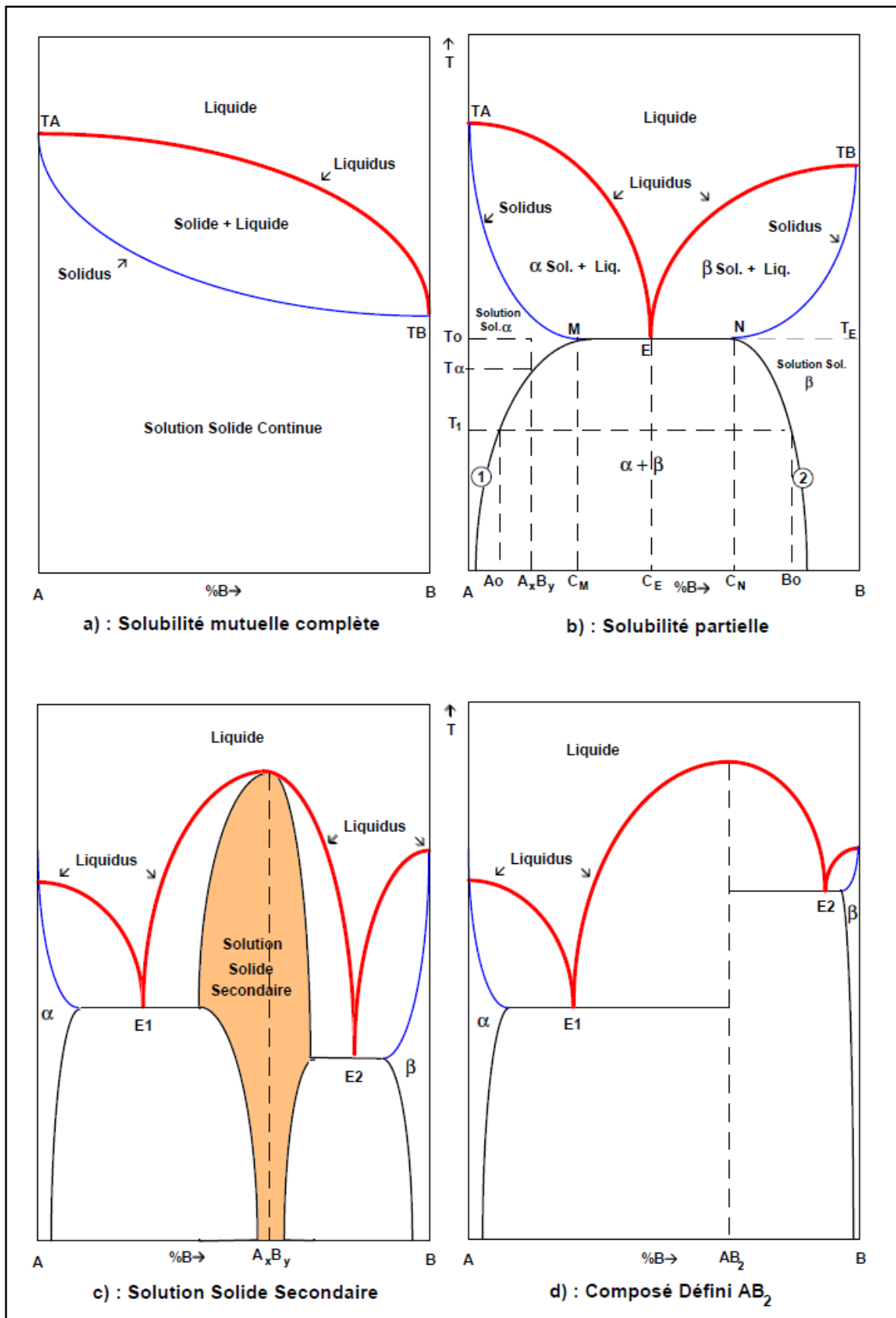


Figure 2.3 : Diagrammes d'alliages binaires A B



### 2.1.4.1 Diagramme fer-carbone

Le système fer-carbone est théoriquement décrit par le diagramme fer-carbone dans lequel le carbone, insoluble dans le fer  $\alpha$  précipiterait sous forme de graphite. Mais, dans le domaine des aciers ( $C < 2,11 \%$ , environ) non alliés, l'expérience révèle qu'il n'en est pas ainsi et que le carbone en excès précipite sous la forme du carbure de fer  $Fe_3C$  appelé **cémentite**. Il est donc alors normal de considérer le diagramme d'équilibre fer-cémentite dont la figure 2.4 présente un schéma.

En dehors des domaines de solidification, ce diagramme fer-cémentite fait apparaître :

- 1) sur l'axe des ordonnées, les domaines de température dans lesquels les différentes formes allotropiques du fer pur sont stables ;
- 2) le domaine ABCDEFGHI d'existence du fer  $\gamma$  (dont la limite inférieure IHGF définit le point de transformation symbolisé par **Ae<sub>1</sub>**) et qui inclut :
  - le domaine mixte ABC (fer  $\delta$  + fer  $\gamma$ ),
  - le domaine mixte DEFG (fer  $\gamma$  + cémentite),
  - le domaine mixte GHI (fer  $\gamma$  + fer  $\alpha$ ),
  - le domaine ACDGI d'existence du fer  $\gamma$  seul qui est aussi le domaine dans lequel un acier non allié fer-carbone est, à l'état solide, monophasé CFC, tout le carbone étant en solution solide dans le fer  $\gamma$  (phase appelée austénite) et dont la limite inférieure IG définit le point de transformation symbolisé par **Ae<sub>3</sub>** ;
- 3) la limite DG de solubilité du carbone dans le fer  $\gamma$  que l'on peut décrire approximativement avec la relation :

$$\lg(C\%) = 1,363 - \frac{1475}{T}$$

avec T (K) température, et qui définit le point de transformation symbolisé par **Ae<sub>m</sub>** ;

- 4) le domaine IGFJK d'existence du fer  $\alpha$  (dont la frontière IG définit le point de transformation symbolisé par **Ae<sub>3</sub>**) et qui inclut :
  - le domaine mixte IGH (fer  $\alpha$  + fer  $\gamma$ ),
  - le domaine mixte HGFJK (fer  $\alpha$  + cémentite),
  - le domaine IHK d'existence du fer  $\alpha$  seul qui est aussi le domaine dans lequel un acier non allié fer-carbone (à très basse teneur en carbone) est, à l'état solide, monophasé CC, le carbone étant en solution solide dans le fer  $\alpha$  (phase appelée ferrite) ;

- 5) la limite HK de solubilité du carbone dans le fer  $\alpha$  que l'on peut décrire approximativement avec la relation :

$$\lg(C\%) = 2,36 - \frac{4030}{T}$$

- 6) l'évolution, en fonction de la teneur en carbone de la limite supérieure IG du domaine mixte fer  $\alpha$  – fer  $\gamma$  (IGH) qui traduit l'influence du carbone sur l'état d'équilibre de l'austénite ; en présence de carbone en solution solide, celle-ci est stable à des températures inférieures à 912 °C. Le carbone stabilise donc l'austénite et, de ce fait, on le dit « gammagène » ;

- 7) l'existence d'un eutectoïde dont les coordonnées sont :

$$C = 0,77\% \text{ à } 727 \text{ °C}$$

et qui est constitué, lors de sa formation à 727 °C, par un agrégat de grains de ferrite (contenant 0,02 % de carbone) et de grains de cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  (à 6,69 % de carbone). Dans un alliage fer-carbone, cet agrégat contient en poids (les proportions en volume sont pratiquement identiques) 88,78 % de ferrite et 11,22 % de cémentite (les proportions à 20 °C sont de 88,49 % de ferrite pratiquement sans carbone et 11,51 % de cémentite, cette dernière proportion a augmenté par suite de la précipitation du peu de carbone qui était en solution dans la ferrite à 727 °C). La réaction eutectoïde s'écrit :



Dans les conditions d'équilibre, elle se déroule à la température constante de 727 °C (pour un acier Fe-C non allié) ;

- 8) à l'équilibre à 20 °C, les proportions des phases présentes évoluent avec la teneur en carbone. Les deux formules suivantes quantifient ces relations (entre 0 et 2,11 % de carbone) :

$$\% \text{ ferrite totale} = 100 - 14,95 (C \%)$$

$$\% \text{ cémentite} = 14,95 (C \%)$$

Pour l'étude des transformations des aciers, on utilise essentiellement les parties utiles du diagramme Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  telles qu'elles sont présentées par la figure 2.5.

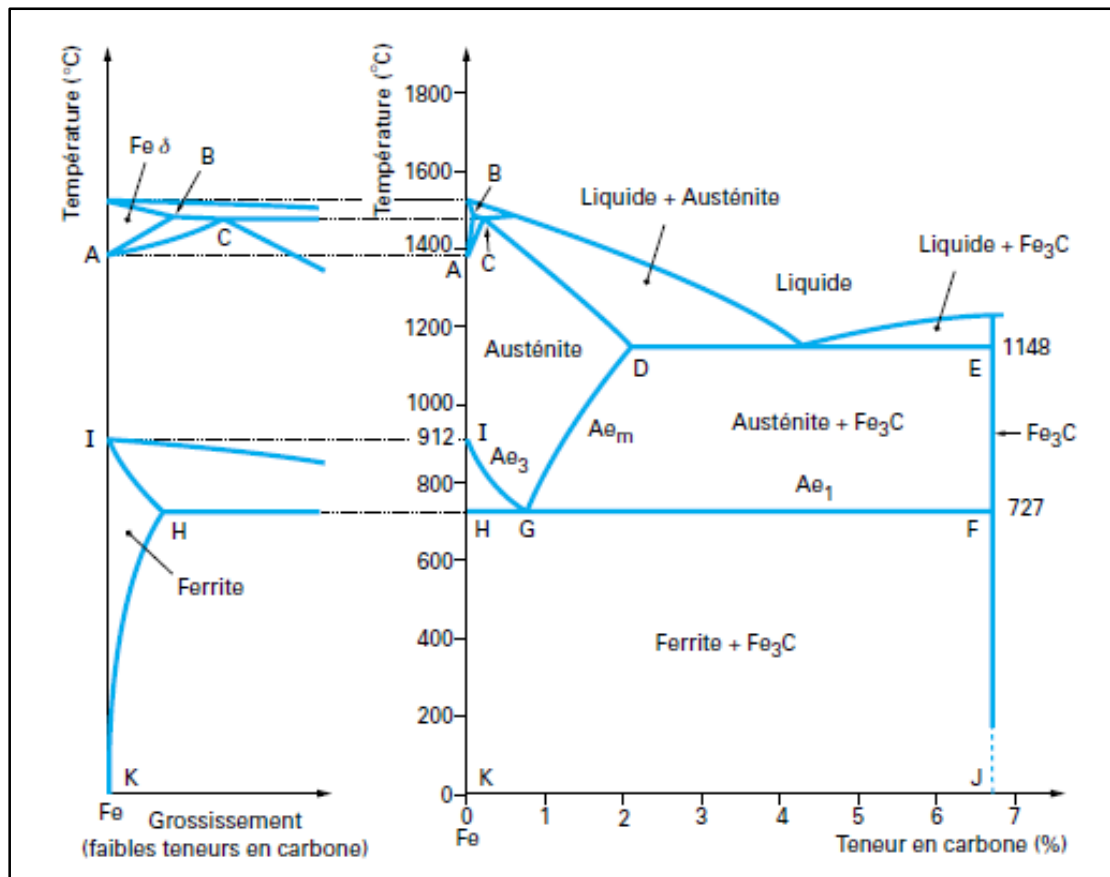


Figure 2.4 : Schémas du diagramme d'équilibre Fe-Fe<sub>3</sub>C

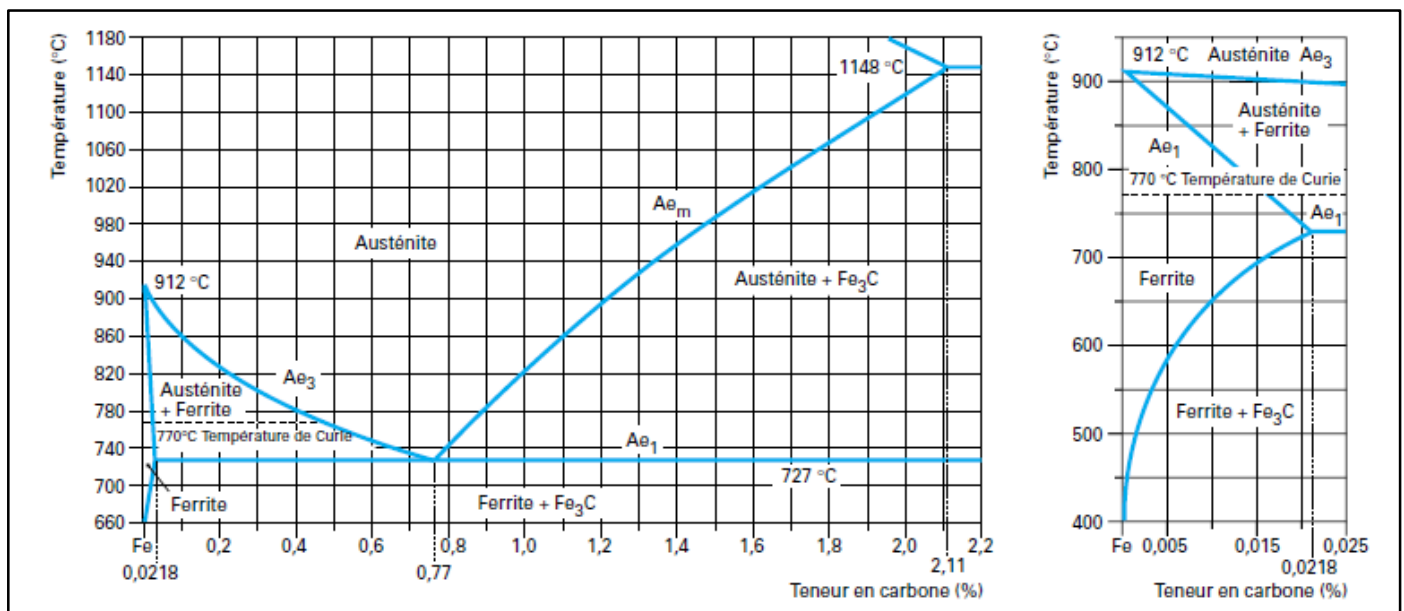


Figure 2.5 : Détails du diagramme d'équilibre fer-carbone (équilibre Fe-Fe<sub>3</sub>C)

### 2.2 Les principales phases intermédiaires dans les aciers

Ce sont des phases dans lesquelles les éléments sont associés pour former une structure différente de celles des éléments purs. L'affinité thermodynamique de cette association dépend de plusieurs facteurs dont les trois principaux sont l'électronégativité, la concentration électronique et l'effet stérique. Deux catégories particulièrement présentes dans les aciers sont distinguées dans la suite :

- Les composés semi-métalliques fondés sur la différence d'électronégativité : carbures, nitrures, carbonitrures, sulfures, phosphures et oxydes.
- les composés  $A_xB_y$  dans lesquels le groupe d'éléments B comprend les métaux de transition dont le fer et le groupe A d'autres métaux.

#### 2.2.1 Carbures et nitrures des métaux de transition

Certains éléments ont une grande affinité pour le carbone, plus élevée que celle du fer. Ils sont dits carburigènes. Ce sont des éléments des groupes IV à VIII du tableau périodique. La position du métal partenaire dans les différents groupes permet de définir des familles ou groupes selon la classification de Goldschmidt.

Les métaux des groupes IV (*Ti, Zr, Hf*) et V (*V, Nb, Ta*) forment des carbures de structure cubique type NaCl de type  $MC^5$ . Les métaux du groupe V forment aussi des carbures de type  $M_2C$  de structure orthorhombique.

Les métaux de transition en tête des groupes VI (*Cr, Mo et W*) et VII (*Mn*) forment deux carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$  ( $M = Cr$  ou *Mn*). Les métaux lourds *W* et *Mo* forment des carbures de structure hexagonale de type MC et  $M_2C$  ( $M = W$  ou *Mo*). Notons que l'appellation MC est plutôt réservée aux carbures de structure cubique. Suivant Goldschmidt, le comportement du chrome le rattache à la fois au tungstène et au molybdène et aux derniers éléments de la première série de transition, le nickel et le cobalt.

Les métaux de transition du groupe VII (*Fe, Co et Ni*) ont en commun des carbures de type  $M_3C$ , mais seul le carbure  $Fe_3C$  est stable dans les conditions habituelles en métallurgie. Trois carbures métastables sont connus : le carbure de Hägg ou  $Fe_5C_2$ , le carbure  $Fe_7C_3$  similaire à  $Cr_7C_3$  qui lui est stable, et le carbure  $Fe_2C$ - $Fe_3C$ . Le nickel interagit peu avec le carbone.

Certains nitrures présentent des similitudes avec les carbures, en particulier, MN et MC (exemple: nitrure de bore cubique BN dans les acier à outils (Figure 2.6)) et  $M_2N$  et  $M_2C$ . Les principaux nitrures rencontrés dans les aciers sont regroupés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Carbures, sulfures et nitrures les plus fréquemment rencontrés dans les aciers

Phases	Symbole de Pearson	Strukturbericht	Groupe d'espace	Prototype
Fe <sub>3</sub> C	oP16	D0 <sub>11</sub>	Pnma	Fe <sub>3</sub> C
χ-Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub> , Hägg	mC28		C2/c	Mn <sub>5</sub> C <sub>2</sub>
ε-Fe <sub>2</sub> C-Fe <sub>3</sub> C	hP*	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	P $\bar{3}$ ml	
Fe <sub>2</sub> C	oP6		Pnnm	CFe <sub>2</sub>
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	hP80	D10 <sub>1</sub>		Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
τ-Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Fe <sub>21</sub> Mo <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	cF116	D8 <sub>4</sub>	Fm3m	C <sub>6</sub> Cr <sub>23</sub>
MoC, WC	hP2	Bh	P $\bar{6}$ m2	WC
Mo <sub>2</sub> C, W <sub>2</sub> C, Fe <sub>2</sub> C	hP3	L'3	P6 <sub>3</sub> /mmc	W <sub>2</sub> C
κ-W <sub>3</sub> (Fe, Mn)C			P6 <sub>3</sub> /mmc	W <sub>9</sub> Co <sub>3</sub> C <sub>4</sub>
η-M <sub>6</sub> C, (NiCoFe) <sub>3</sub> (MoWTa) <sub>3</sub> C	cF112	E9 <sub>3</sub>	F d3m	cFe <sub>3</sub> W <sub>3</sub>
ξ-Fe <sub>2</sub> MoC	oP*		P222 <sub>1</sub>	Fe <sub>3</sub> C modifié
VC(V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ), VN, CrN	cF8	B1	Fm3m	NaCl
γ'-Fe <sub>4</sub> N	cP5		Pm3m	CaO <sub>3</sub> Ti
ζ-Fe <sub>2</sub> N	hP3	L'3	P6 <sub>3</sub> /mmc	W <sub>2</sub> C
γ-FeS, CrS	hP4	B8 <sub>1</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	NiAs
α-MnS	cF8	B1	Fm3m	NaCl
Z, NbMoN, TaMoN, NbCrN	tP6	D <sup>7</sup> <sub>4h</sub>	P4/nmm	CaGaN
AlN	cP2	B4	Pm3m	ZnS
β-Cr <sub>2</sub> N (X=N, C)	hP9		P $\bar{3}$ 1m	ε Fe <sub>2</sub> N

### Rappelle (symbole de Pearson):

Le symbole de Pearson ou la notation de Pearson est utilisée en cristallographie pour décrire la structure d'un cristal. Elle fut mise au point par W. B. Pearson<sup>1</sup>. Le symbole est composé de deux lettres suivies d'un nombre, par exemple :

- structure du diamant : cF8

Les deux lettres en italiques désignent le réseau de Bravais : la lettre minuscule désigne la classe du cristal et la lettre majuscule désigne le type de réseau. Le chiffre donne le nombre d'atomes dans une cellule.

#### Classe du cristal

a	triclinique
m	monoclinique
o	orthorhombique
t	tétragonal
h	hexagonal et rhomboédrique
c	cubique

#### Type du réseau

C	Face latérale centrée
F	Toute face centrée
I	Corps centré
R	Rhomboédrique
P	Primitif

## Chapitre 2 : Phases dans les aciers spéciaux et alliages

**Tableau périodique des éléments chimiques**

Groupe → I A II A III B IV B V B VI B VII B VIII I B II B  
 Période 1 2 3 4 5 6 7

← nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)  
 ← numéro atomique  
 ← symbole chimique  
 ← masse atomique relative (ou celle de l'isotope le plus stable)  
 © ICAAW "Atomic Weights 2013" + rev. 2015

Métaux Non métaux  
 Alcalins Alcalino-terreux Lanthanides Actinides Métaux de transition Métaux pauvres Métalloïdes Autres non-métaux Halogènes Gaz nobles Non classés  
 primordial désintégration d'autres éléments synthétique

La structure des aciers à outils à l'état recuit est constituée par un agrégat de ferrite plus ou moins alliée et de carbures dont la nature dépend de la composition chimique initiale de l'acier. Ces carbures sont :

- $M_3C$ , cémentite (Figure 2.7) plus ou moins substituée, dans le cas des aciers non alliés pour travail à froid, des aciers alliés pour travail à froid contenant peu d'éléments carburigènes (Cr, Mo, W et V) et des aciers alliés pour travail à chaud contenant du nickel (par exemple 55NiCrMoV7) ;
- $M_7C_3$  dans le cas des aciers à outils alliés pour travail à froid résistant à l'usure (X100CrMoV5, X153CrMoV12 et X210Cr12) ;
- $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  dans le cas des aciers d'outillage à chaud alliés au chrome et au tungstène (par exemple X30WCrV9-3) ;
- $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$  et  $MC$  dans le cas des aciers à coupe rapide et des quelques aciers d'outillage à chaud très alliés (X38CrMoV5-3, 38CrCoWV18-17-17).

### 2.2.2 Composés intermétalliques

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des surstructures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants), phases de Laves et phases complexes.

Ces composés présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation, (exemple : précipitation des carbures dans les **aciers spéciaux** et des composés intermétalliques dans les **aciers à hautes performances**).

Le caractère métallique des liaisons est majoritairement contrôlé par les électrons non appariés. Du point de vue de la structure atomique fondamentale, les atomes du groupe VIIIA du tableau périodique dits éléments de transition, dont principalement le fer, le nickel et le cobalt, ont une couche d'électrons d pratiquement remplie et sont potentiellement accepteurs d'électrons pour achever le remplissage. A l'inverse les atomes des groupes IVA, VA et VIA dits éléments réfractaires avec le titane, le vanadium, le zirconium, le niobium, le molybdène, le tungstène et le tantale jouent le rôle de donneurs parce qu'ils ont des électrons non appariés. De nombreuses phases intermétalliques se forment entre les éléments de transition et les éléments des groupes IV, V et VI. La plupart des composés peuvent être classés par rapport à des composés à deux éléments avec une stœchiométrie  $A_3B$ ,  $A_2B$ ,  $A_5B_3$ ,  $A_7B_6$ ,  $AB$ . Les éléments de type A sont : Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb, Mo, La, Hf, Ta, W, Ac ; et les éléments de type B sont : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Au. Les principaux composés rencontrés dans les aciers sont regroupées dans le tableau 2.3.

Friauf a introduit en 1927 l'idée de considérer la structure de composés comme des polyèdres formés par des groupes de 16 atomes en un arrangement de compacité maximale de sphères dures de même diamètre dans le système cubique. Les polyèdres sont, en fait, des tétraèdres dont les quatre sommets ont été tronqués. Puis Laves fut le premier à étudier en 1934 certaines structures par référence au polyèdre de Friauf. Différentes structures de phases peuvent se décrire par des empilements particuliers de polyèdres de coordination CN16 ou polyèdres de Friauf. La séquence d'empilement détermine le type de structure. Ces phases compactes ainsi décrites ont été appelées phases de Laves.

Les composés de type  $A_2B$  sont les plus nombreux dans les aciers car le fer forme de telles phases avec tous les éléments des groupes IV, V et VI sauf le vanadium. Parmi ces composés, il faut distinguer les phases qui ont les structures cristallographiques C14, C15 et C36 et constituent le groupe des phases de Laves. Plusieurs de ces phases ont une stoechiométrie rigoureuse entre les éléments A et B où A est l'élément de transition.

Dans de nombreux cas autres que les phases de Laves, la densité électronique et, dans une moindre mesure, le facteur de taille conditionnent la structure de composés tels que  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ , G, R et P. La phase  $\sigma$ , de type Fe-Cr, peut être classée dans les composés  $A_2B$  bien que la stoechiométrie soit moins bien définie avec une formule comprise entre  $A_4B$  et  $AB_4$ . Certaines phases intermétalliques complexes comme  $\chi$ , G, R sont présentes dans les alliages à multiples éléments. Elles sont mal connues au point de vue métallurgique quant à l'étendue de leur domaine d'existence en composition et en température.

Les composés de type  $A_3B$  (exemple  $Ni_3Ti$  (Figure 2.8)) se rencontrent souvent dans les aciers riches en nickel de la famille des **superalliages**. Diverses structures en résultent, les plus courantes sont de type  $L1_2$ ,  $D0_{22}$ , et  $D0_{24}$ .



Tableau 2.3 : Composition nominale et structure de composés les plus fréquents

Noms	Formules	Symbole de Pearson	Strukturbericht	Groupe d'espace	Prototype	
Phases de Laves	Fe <sub>2</sub> Mo ( $\lambda$ ), Fe <sub>2</sub> Ti, Fe <sub>2</sub> W, Fe <sub>2</sub> Ta, Fe <sub>2</sub> Nb	hP12	C14	P6 <sub>3</sub> /mmm	MgZn <sub>2</sub>	
	Fe <sub>2</sub> Zr	hP24	C36	P6 <sub>3</sub> /mmc	MgNi <sub>2</sub>	
		cF24	C15	Fd3m	Cu <sub>2</sub> Mg	
	Fe <sub>2</sub> Hf	hP12	C14	P6 <sub>3</sub> /mmm	MgZn <sub>2</sub>	
		hP24	C36	P6 <sub>3</sub> /mmc	MgNi <sub>2</sub>	
		cF24	C15	Fd3m	Cu <sub>2</sub> Mg	
	Phases compactes	$\mu$ (Fe,Co,Ni) <sub>7</sub> (Cr,Mo,W) <sub>6</sub>	hR13	D8 <sub>5</sub>	R3m	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>
		$\sigma$ (Fe,Co,Ni)(Cr,Mo,W)	tP30	D8 <sub>6</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm	Cr <sub>46</sub> Fe <sub>54</sub>
		$\pi$ Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	cP20	A13		$\beta$ Mn
		$\nu$ ,	oI186	D2h <sup>25</sup>	Immm	Mn <sub>4</sub> Si
		$\chi$ Fe <sub>18</sub> Cr <sub>6</sub> Mo <sub>5</sub> Fe <sub>36</sub> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>10</sub> , M <sub>18</sub> C	cI58	A12	I43m	$\alpha$ Mn
		P2 Cr <sub>(12-x)</sub> Fe <sub>13</sub> Mo <sub>(2+x)</sub> Ni <sub>3</sub>	mP30	monoclinique	P2	CrFe incliné
G Ni <sub>16</sub> Ti <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub>		cfc				
R (Fe,Co,Ni)CrMo		HR53	A12/C3i <sup>2</sup>	R3	Cr <sub>18</sub> Mo <sub>31</sub> Co <sub>51</sub>	
P Cr <sub>18</sub> Mo <sub>42</sub> Ni <sub>40</sub>		oP56	A12/D2h <sup>16</sup>	Pbnm	Cr <sub>9</sub> Mo <sub>21</sub> Ni <sub>20</sub>	
TiS		hP4		P6 <sub>3</sub> /mmc	NiAs	
H, Y, $\tau$ Ti <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ou TiSC	hP16	D0 <sub>24</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	Ni <sub>3</sub> Ti/AlN <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub>		
Composés A <sub>3</sub> B	$\gamma'$ Ni <sub>3</sub> Al	cP4	L1 <sub>2</sub>	Pm3m	Cu <sub>3</sub> Au	
	$\gamma''$ (NiCrFe) <sub>3</sub> (NbMoTiAlTa)	tI8	D0 <sub>22</sub>	I4/mmm	Al <sub>3</sub> Ti	
	$\eta$ Ni <sub>3</sub> Ti	hP16	D0 <sub>24</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	Ni <sub>3</sub> Ti	
	$\delta$ Ni <sub>3</sub> Nb	tI8	D0 <sub>22</sub>	I4/mmm	Al <sub>3</sub> Ti	
	$\beta$ Ni <sub>3</sub> Nb	oP8	B2/B31	Pnma	BFe	
		/D0a	/Pmmn	MnP		
	$\epsilon$ (NiFeCo) <sub>3</sub> (NbTi)	hP8	D0 <sub>19</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	Ni <sub>3</sub> Sn	
$\beta$ NiAl	cP2	B2	Pm3m	CsCl		

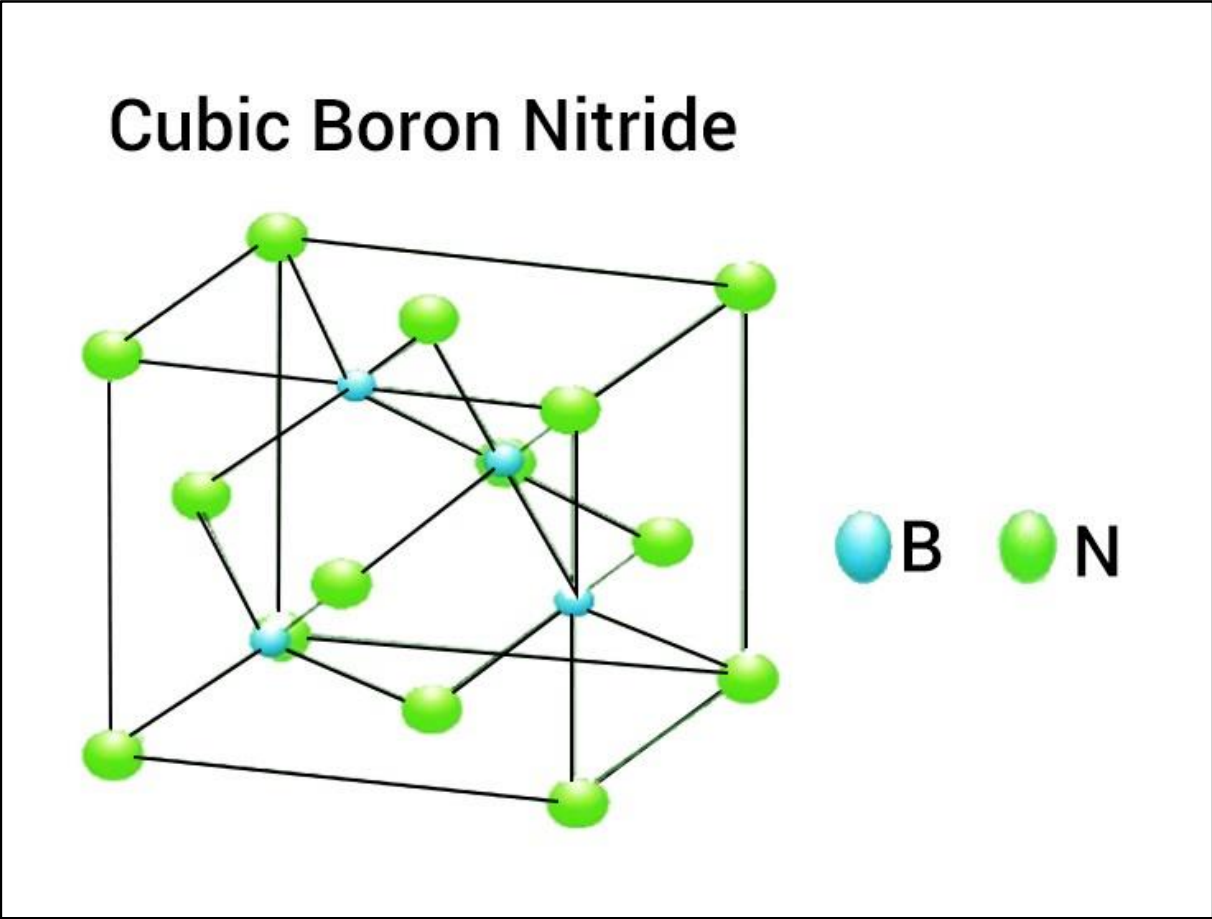


Figure 2.7 : La cellule unitaire de nitrure de bore cubique BN

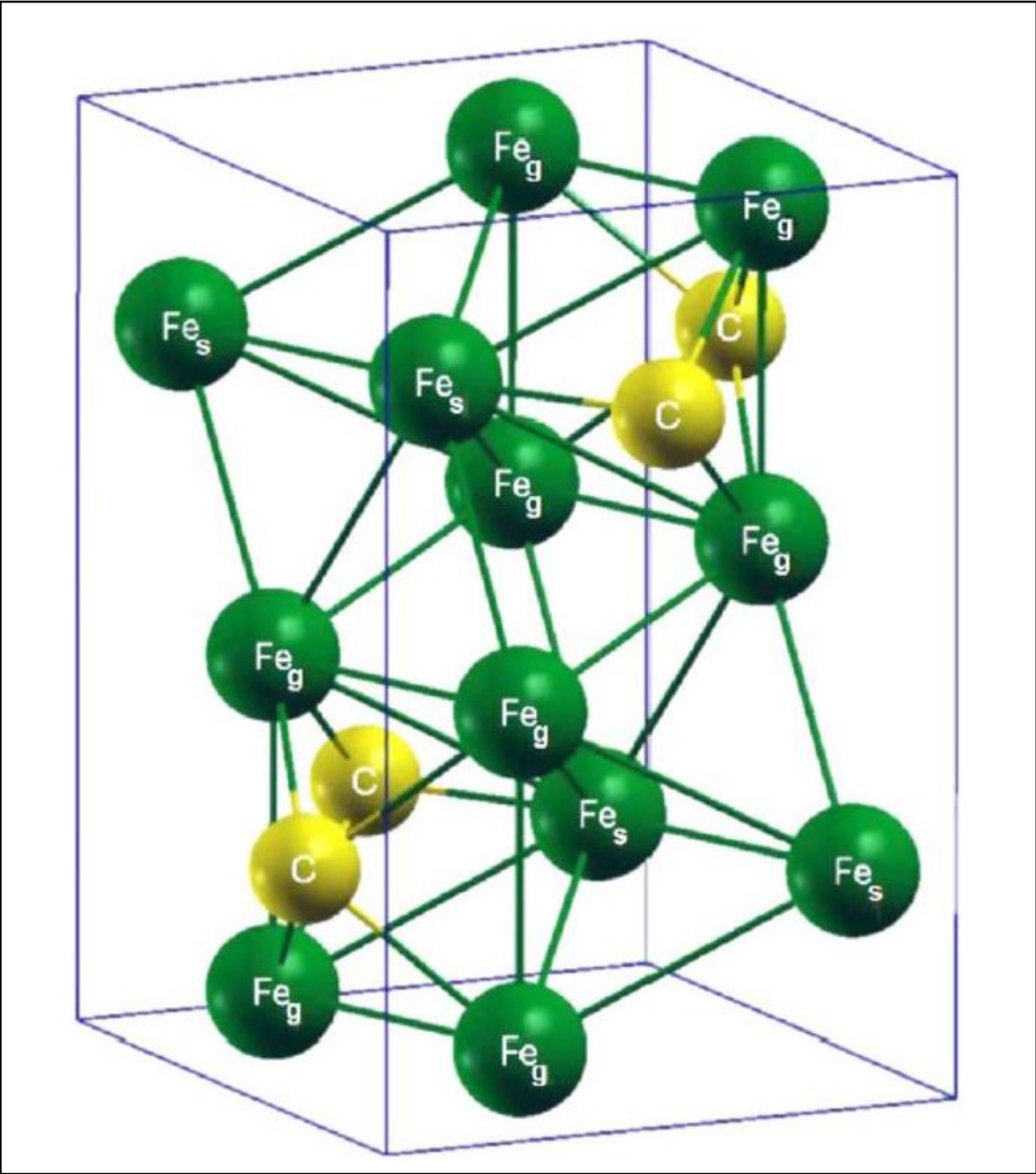


Figure 2.7 : La cellule unitaire de la cémentite Fe<sub>3</sub>C. Les huit atomes de fer en positions générales (Fe<sub>g</sub>) et quatre atomes de fer en positions spéciales (Fe<sub>s</sub>)

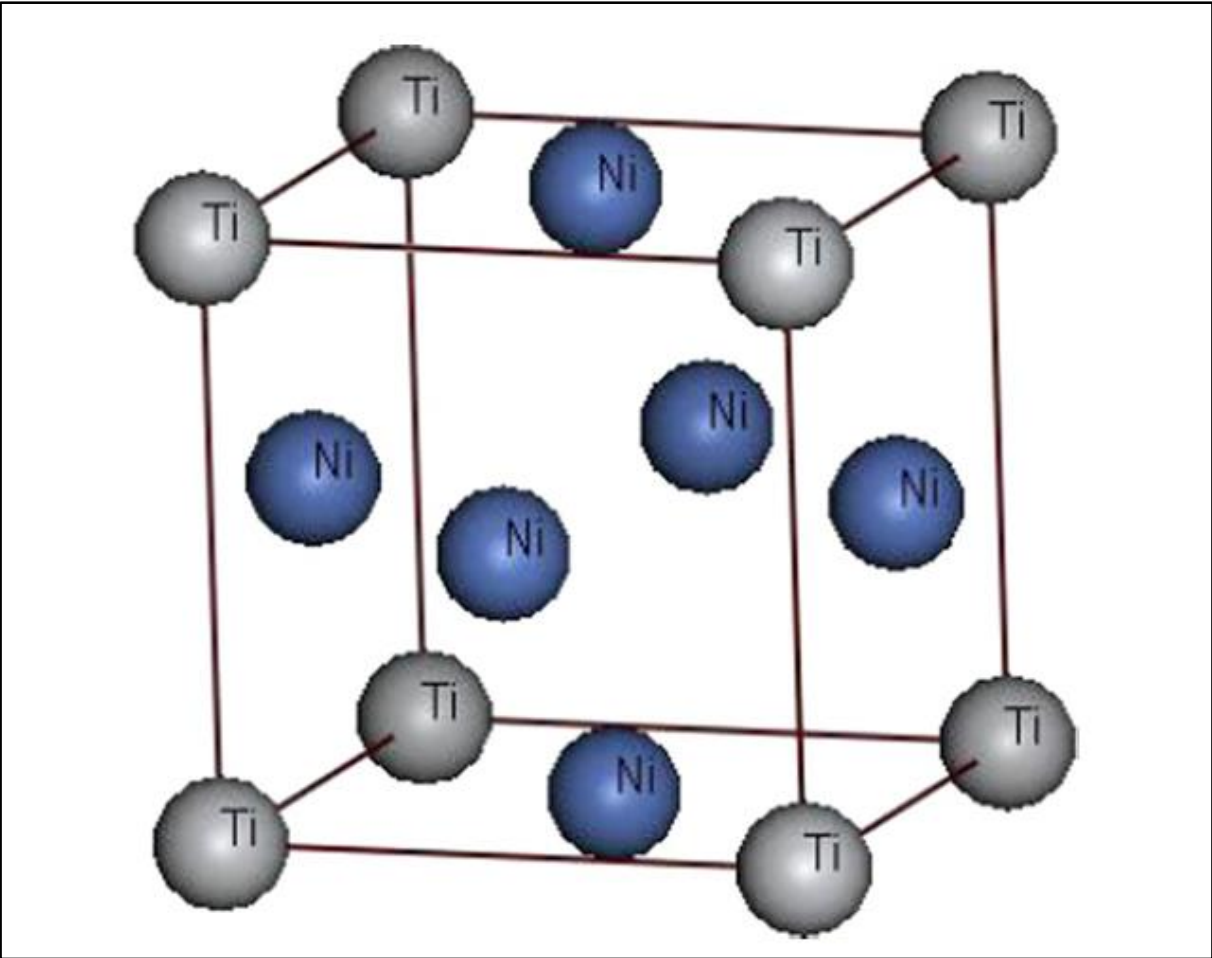


Figure 2.8 : La cellule unitaire de la composé intermétallique Ni<sub>3</sub>Ti