

Chapitre 3 : Phases dans les aciers spéciaux et alliages

3.1 Solutions solides

Un mélange de deux solides A et B peut apparaître sous deux formes [14]:

- Une solution solide c'est-à-dire un solide une phase unique à deux constituants A et B ;
- Un mélange de deux phases. Ces deux phases peuvent être soit deux phases pures constituées, respectivement, des solides A et B, soit un mélange de deux solutions solides chacune des deux constituants A et B et de composition différentes, soit d'un mélange de l'un des solides purs (A par exemple) et d'une solution solide de A dans B.

3.1.1 Solutions solides de substitution

Pour une solution binaire du solvant A et de soluté B, le réseau cristallin est celui du solide A pur et des atomes de B remplacent sur certains sites des atomes de A de la structure initiale sans la modifier.

Les atomes de B sont placés dans les sites du réseau cristallin A avec une répartition homogène (Figure 3-1) [15] non régulière (1) ou régulière (2).

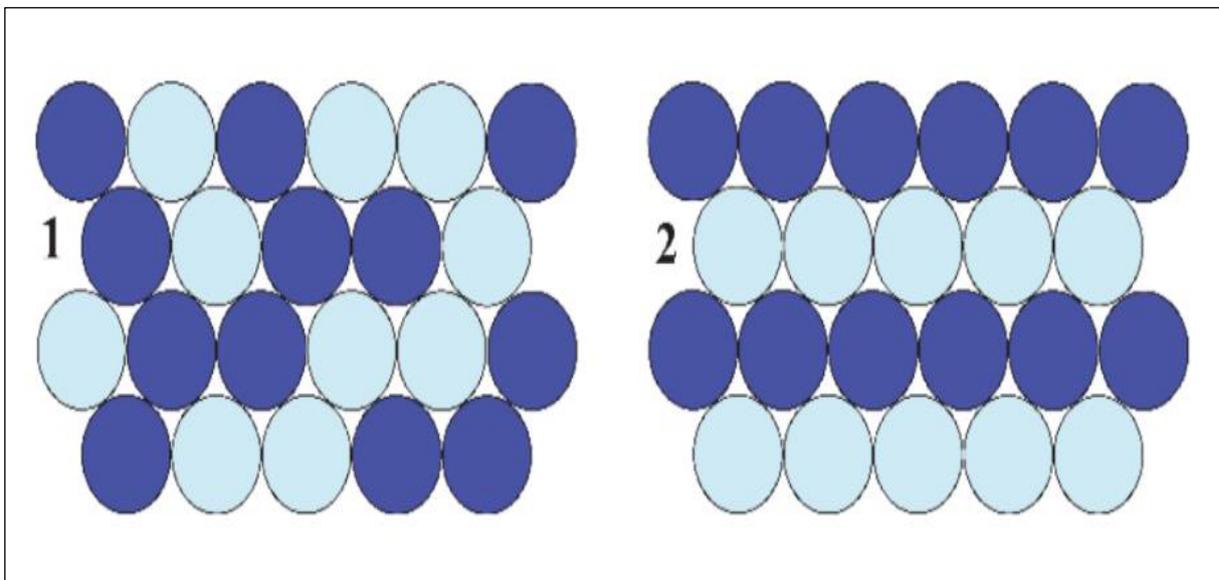


Figure 3-1 : Représentation d'une solution solide de substitution [16]

On peut définir cinq conditions empiriques d'existence de solutions solides de substitution [15]:

- Les structures cristallines de même type présentent une grande solubilité contrairement aux structures différentes.
- La solubilité est inversement proportionnelle à la différence de taille des atomes (au-delà de 15% de différence entre les tailles, la solubilité est limitée) ;
- L'appartenance à un même bloc de la classification est une des conditions de solubilité.
- Les métaux ne peuvent se substituer aléatoirement que si leur différence d'électronégativité est suffisamment faible ;
- Les métaux de même valence vont se dissoudre facilement et plus la différence de valence est grande moins ils sont solubles.

Si tous les facteurs sont favorables, on observe le plus souvent une solubilité complète, c'est-à-dire une solution solide quelles que soient les proportions, on dit qu'il y a miscibilité totale. Dans le cas contraire, on observe des domaines de solubilité limités.

Les règles sont nécessaires mais non suffisantes car si toutes sont respectées, cela ne garantit pas que les composés soient solubles et, par exemple, le cuivre et l'argent ne présentent qu'une solubilité partielle alors que le cuivre et l'ore, ainsi que l'argent et l'or, présentent une solubilité totale [15].

3.1.2 Solutions solides d'insertion

On obtient des solutions solides d'insertion lorsque les lacunes cristallines sont occupées par des atomes de petite taille qui sont généralement l'hydrogène, le bore, le carbone, l'azote, sachant que seul l'hydrogène peut occuper les petits sites de type tétraédriques (les sites tétraédriques et octaédriques (milieux des arêtes et le centre du cube) sont présentés dans la Figure 3-3[16]). Ces atomes se logent dans un site du réseau d'accueil sans entraîner de déformations trop importantes. Les alliages d'insertion les plus fréquents se produisent sur des empilements de type cubique à faces centrées, les atomes d'insertion sont disposés dans les sites octaédriques de cette structure [15].

Par exemple, le carbure de tungstène est un alliage très résistant utilisé pour les outils de coupe mécanique, il résulte de l'insertion d'atomes carbone dans tous les sites octaédriques du réseau du tungstène. La présence du carbone empêche les atomes de tungstène de glisser les uns par rapport aux autres et le composé devient très dur mais aussi plus cassant.

L'exemple le plus courant est celui des aciers qui sont des solutions solides d'insertion de carbone dans le fer. Le solvant est représenté par des atomes de fer et le soluté par des atomes de carbone en insertion entre les atomes de fer. La Figure 3-2 représente la solution solide d'insertion où tous les sites sont occupés (1 et 3) et le site octaédrique occupé par l'atome de carbone au centre de la maille (2) [15].

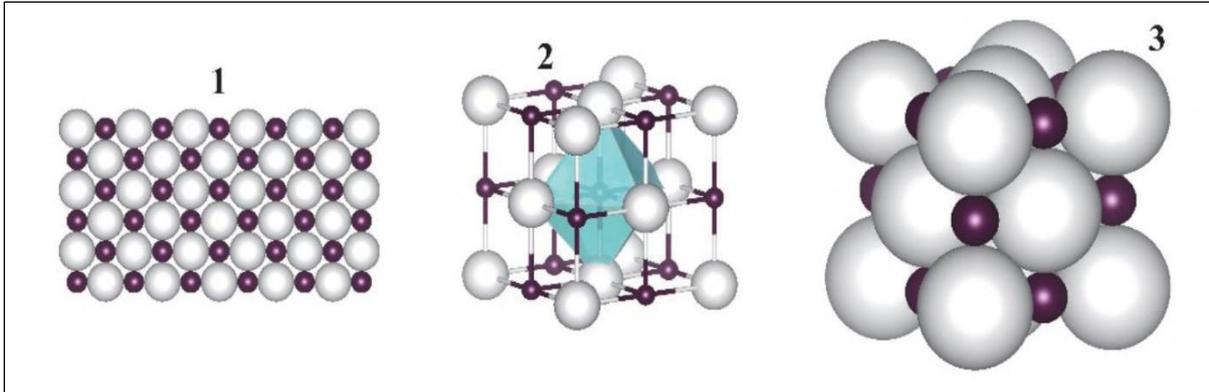


Figure 3-2 : solution solide d'insertion de carbone dans le fer [16]

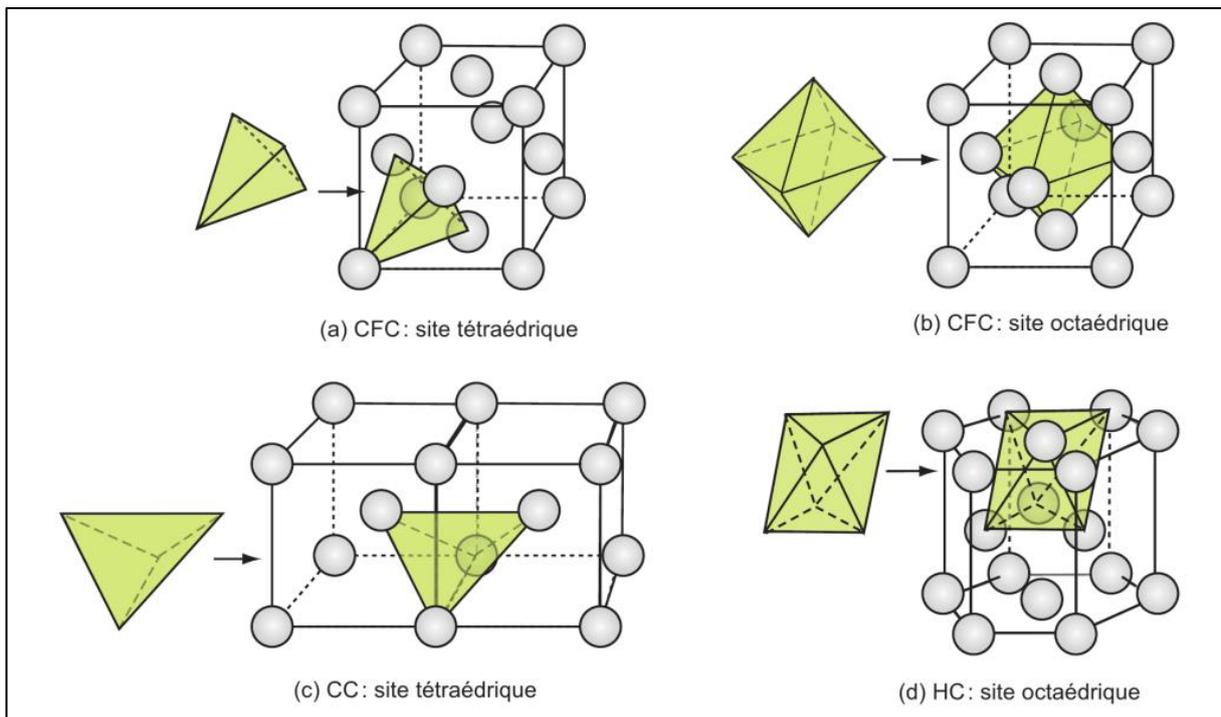


Figure 3-3 : (a) et (b) types de sites interstitiels de la structure CFC, (c) site tétraédrique de la structure CC, (d) site octaédrique de la structure HC [17]

3.1.3 Solubilité du carbone dans le fer pur

Le Tableau 3-1 donne quelques indications sur cette solubilité dans le fer pratiquement pur [17].

Tableau 3-1 : Solubilité du carbone dans le fer pur [18]

Fer α		Fer γ	
Température (°C)	C (%)	Température (°C)	C (%)
200	7×10^{-7}	727	0,77
300	21×10^{-6}	800	0,94
400	23×10^{-5}	900	1,22
500	13×10^{-4}	1000	1,55
600	57×10^{-4}	1100	1,92
650	102×10^{-4}	1148	2,11
700	16×10^{-3}	Limite du solidus	Limite du solidus
727	22×10^{-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 intéresse ici, à savoir le fer α et le fer γ . On note que le carbone est soluble dans le fer γ (la solution solide de carbone dans le fer γ s'appelle : austénite) alors qu'il est « pratiquement » insoluble dans le fer α (le fer α 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 [17]:

Dans le fer γ , 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 α , 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 α , d'une deuxième phase contenant le carbone [17].

3.1.4 Diagrammes d'équilibre

Dans le cas des diagrammes de fusion, il faut être conscient que, mettant en jeu l'apparition de phases solides, les diagrammes sont des diagrammes thermodynamiques théoriquement obtenus à l'équilibre. Dans la réalité il est possible d'obtenir d'autres phases que celle prévues par un diagramme. En effet lors de l'évolution de la température, la solidification fait intervenir le processus de germination. De même l'homogénéisation des phases solides se fait par le processus de diffusion. Ces deux processus sont relativement lents et leurs vitesses sont très fortement influencées par la température. Par exemple à basse température les diffusions sont extrêmement lentes et l'on peut obtenir, au cours d'un refroidissement, des phases solides superposées de même nature mais de compositions différentes, la composition du solide n'ayant pas eu le temps de s'homogénéiser [18].

3.1.4.1 Composants miscible en toutes proportions dans les deux phases:

Les diagrammes les plus simples sont ceux qui correspondent à une miscibilité totale des composants aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. Ces diagrammes sont de trois formes [18]: le fuseau simple (Figure 3-4a), les diagrammes à maximum (Figure 3-4b) et à minimum (Figure 3-4c).

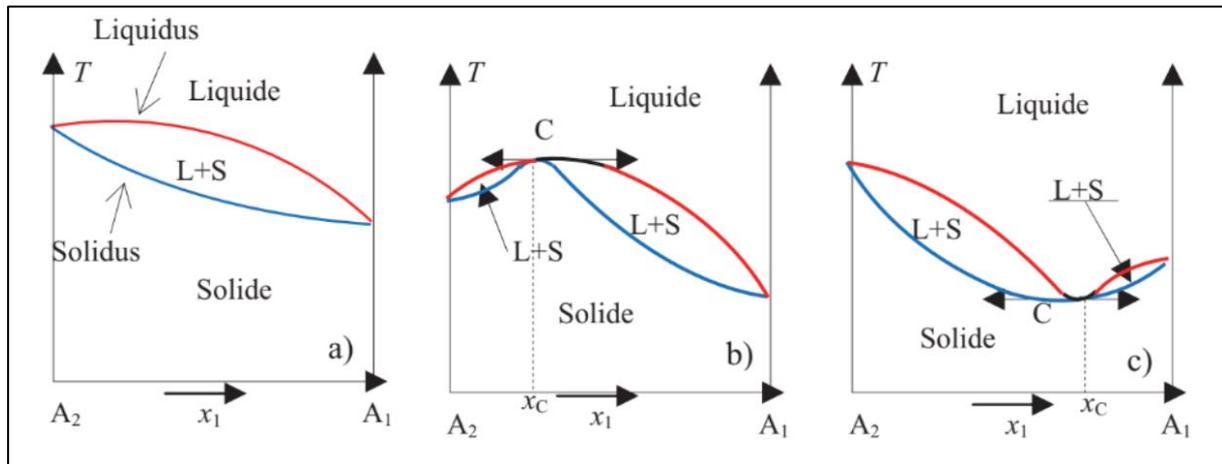


Figure 3-4 : Diagramme de fusion avec miscibilité complète en phases solide et liquide [19]

Le diagramme de fuseau simple 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 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_1 et A_2 .

3.1.4.2 Équilibres entre un solide et un liquide avec démixtion de la phase solide

La miscibilité totale à l'état solide est tout de même assez exceptionnelle et l'on est le plus souvent confronté à des systèmes qui présentent une miscibilité nulle ou partielle à l'état solide d'où la possibilité de mélanges triphasés.

Par exemple, la Figure 3-5 montre le diagramme de fusion dans le cas où les deux solides sont totalement immiscibles, les deux liquides étant totalement miscibles. Cette configuration fait apparaître un point eutectique E. En ce point il se produit un équilibre invariant qui s'écrit dans le sens du refroidissement [18]:



Sur le diagramme, la zone solide a été artificiellement séparée en deux zones par le tracé en pointillé de la verticale passant par E. Cette verticale n'est pas une courbe du diagramme puisque des deux côtés on trouve la présence d'un mélange de cristaux des deux corps purs A_1 , et A_2 , tout comme le mélange eutectique. Cependant, sur le plan textural, le mélange correspondant à la composition eutectique est formé de cristaux de A_1 , et A_2 de dimensions très différentes des autres cristaux, ils sont généralement beaucoup plus fins et l'on distingue

nettement, dans le cas des métaux, ce mélange des autres cristaux par examen métallographique.

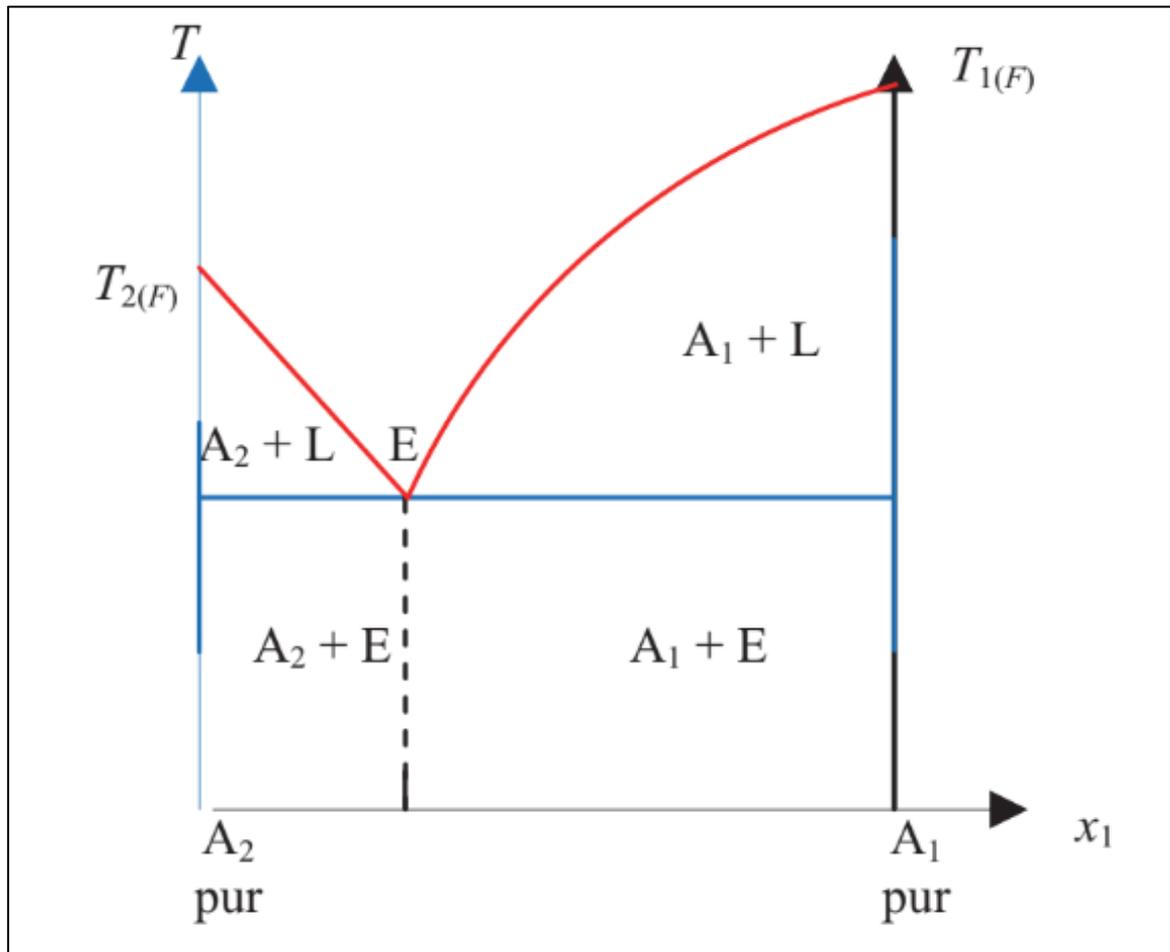
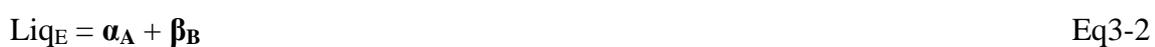


Figure 3-5 : Diagramme de fusion avec eutectique [19]

L'amélioration des techniques d'étude montre que finalement la non-miscibilité totale est un cas extrêmement rare, surtout dans le cas de mélanges de métaux ou d'oxydes, et que le plus souvent il existe une petite solubilité de chacun des éléments l'un dans l'autre, ce qui se traduit par deux zones monophasées de solutions solides au voisinage des corps purs.

La figure 3-6 donne l'exemple d'un tel diagramme avec eutectique qui est lui même formé d'un mélange des deux solutions solides α et β .

La réaction invariante à l'eutectique correspond à l'équilibre (écrit dans le sens du refroidissement) :



α_A et β_B désignent respectivement la solution solide riche en constituant A_2 avec sa composition au point A et la solution solide riche en constituant A_1 , avec sa composition au point B.

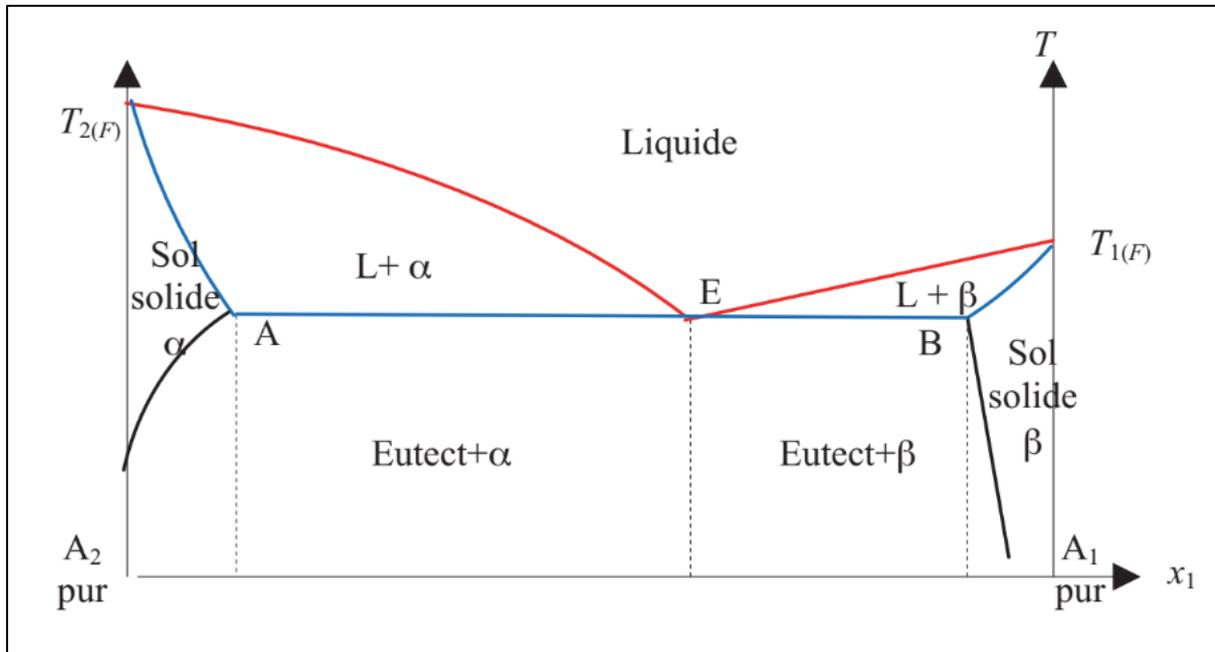


Figure 3-6 : Diagramme à eutectique avec miscibilité partielle à l'état solide [19]

Comme précédemment la verticale passant par E n'appartient pas au diagramme, elle permet simplement de distinguer le mélange eutectique qui présente les mêmes microstructures que celles signalées plus haut (grains très fins).

Le diagramme comporte alors le plus souvent, en complément du liquidus et du solidus, la limite de la lacune de miscibilité à l'état solide, lacune interrompue aux hautes températures par la diffusion. Dans le cas la figure, les courbes de solubilité à l'état solide montrent des solubilités normales (qui augmentent avec la température) par opposition aux solubilités rétrogrades qui se traduiraient par des pentes de signes opposés que l'on rencontre parfois [18].

La Figure 3-7 montre un diagramme de fusion avec la présence d'un point péritectique. Le mélange des solutions α et β qui se dépose au-dessous du point P présente les mêmes caractéristiques microstructurales qu'un eutectique (grains très fins). La réaction péritectique fournit au point P, à la fusion, la deuxième solution solide à partir du liquide de composition correspondant au point T et de la première solution solide avec la composition du point B, ce qui s'écrit dans le sens du refroidissement suivant :



Eq3-3

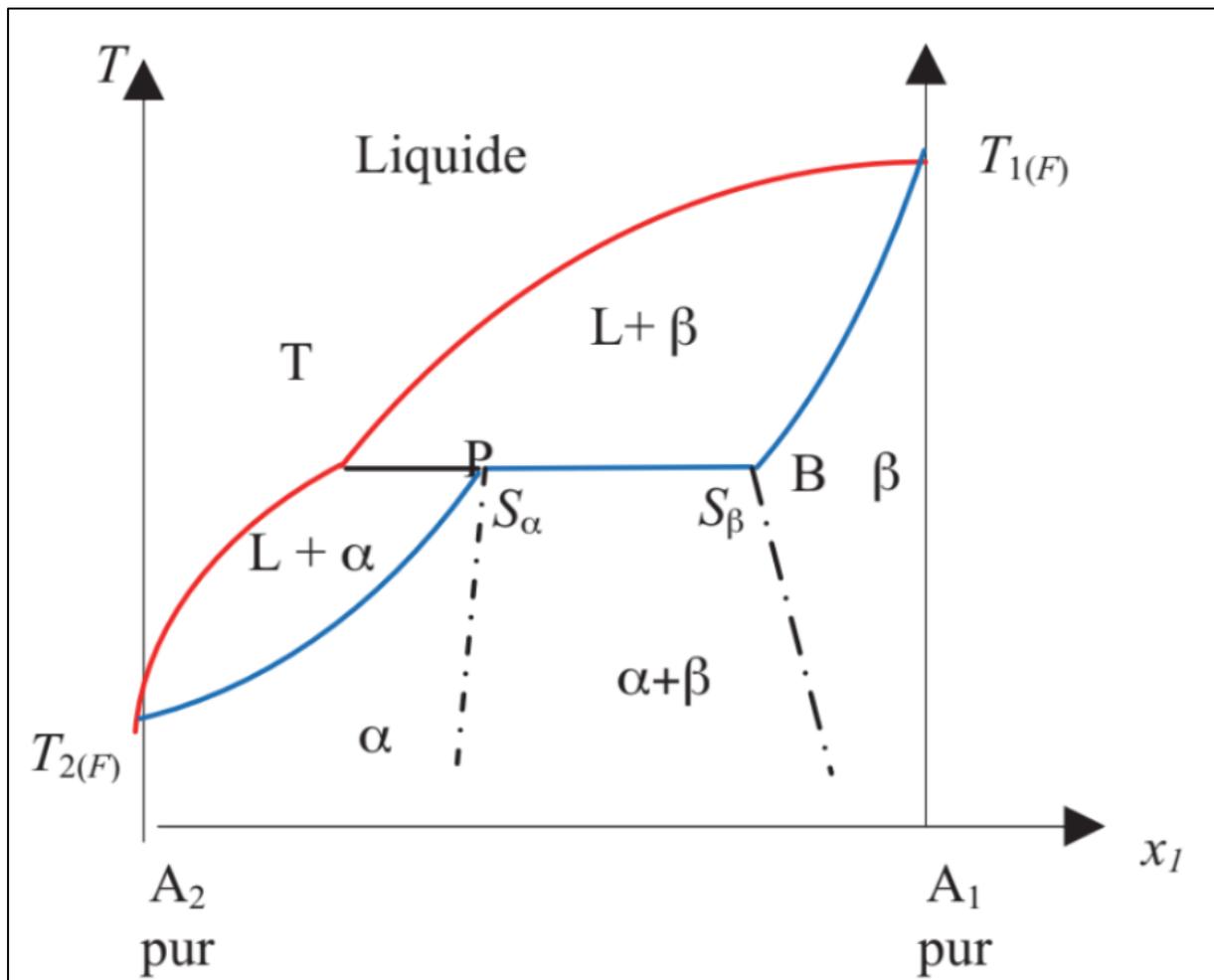


Figure 3-7 : Diagramme à péritectique avec miscibilité partielle à l'état solide [19]

3.1.4.3 Équilibres entre un solide et un liquide avec démixtion de la phase liquide

Quelquefois les diagrammes précédents se compliquent avec par exemple l'apparition d'une lacune de miscibilité dans la phase liquide (figure 3.8) qui révèle deux points triphasés A et B, avec l'équilibre invariant :



On est alors amené à considérer deux phases liquides L1, et L2 de compositions différentes et qui se confondent au-dessus du point critique K [18].

3.1.4.1 Réactions triphasées en systèmes liquide-solide

En fait, suite à la possibilité de mélanges triphasés, on rencontre différents types de réactions invariantes qui, selon la réaction et les phases en présence, portent différents noms.

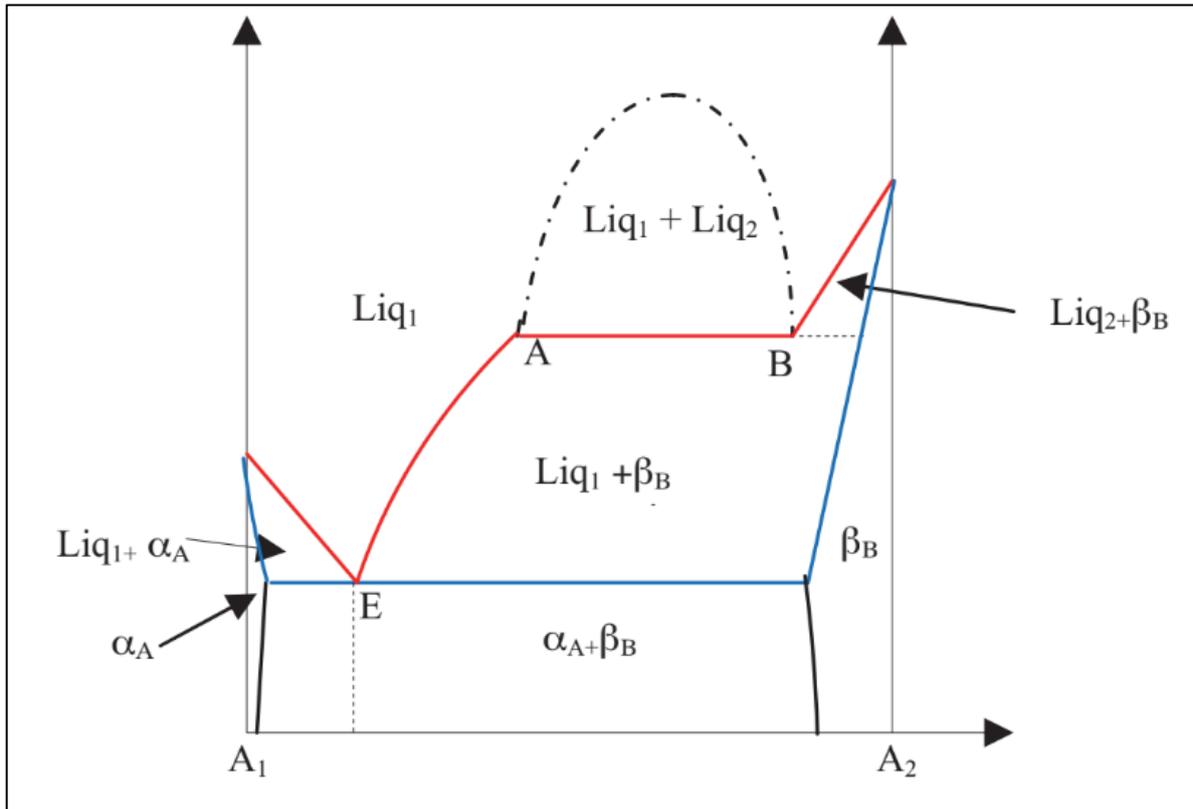


Figure 3-8 : Diagramme à eutectique avec lacune de miscibilité à l'état liquide [19]

3.1.4.2 Systèmes avec formations de composés définis

Des composés définis peuvent aussi se former dans les cas de miscibilité non totale à l'état solide. On distingue alors deux cas [18].

Si le composé intermédiaire fond en gardant sa composition, cas de la Figure 3-9, on dit que l'on a un composé défini à fusion congruente. Le diagramme global apparaît comme la juxtaposition de deux diagrammes l'un relatif au système A₂C et l'autre au système A₁C. On voit que les deux « demi-diagrammes » de la Figure 3-9 ressemblent au diagramme de la figure 3-6, avec deux eutectiques. Alors que l'eutectique E₁, sera un mélange des solutions solides α et γ (de A₂ dans C), l'eutectique E₂ est un mélange des solutions solides β et γ de A₁ dans C. Il n'y a pas lieu de distinguer les deux côtés de la verticale passant par C qui n'est pas une courbe du diagramme. Toute la zone correspond en fait à la non-stoechiométrie du composé intermédiaire.

Si le composé intermédiaire se décompose avant de fondre (cas de la figure 3-10), on dit que l'on a affaire à un composé défini à fusion non congruente.

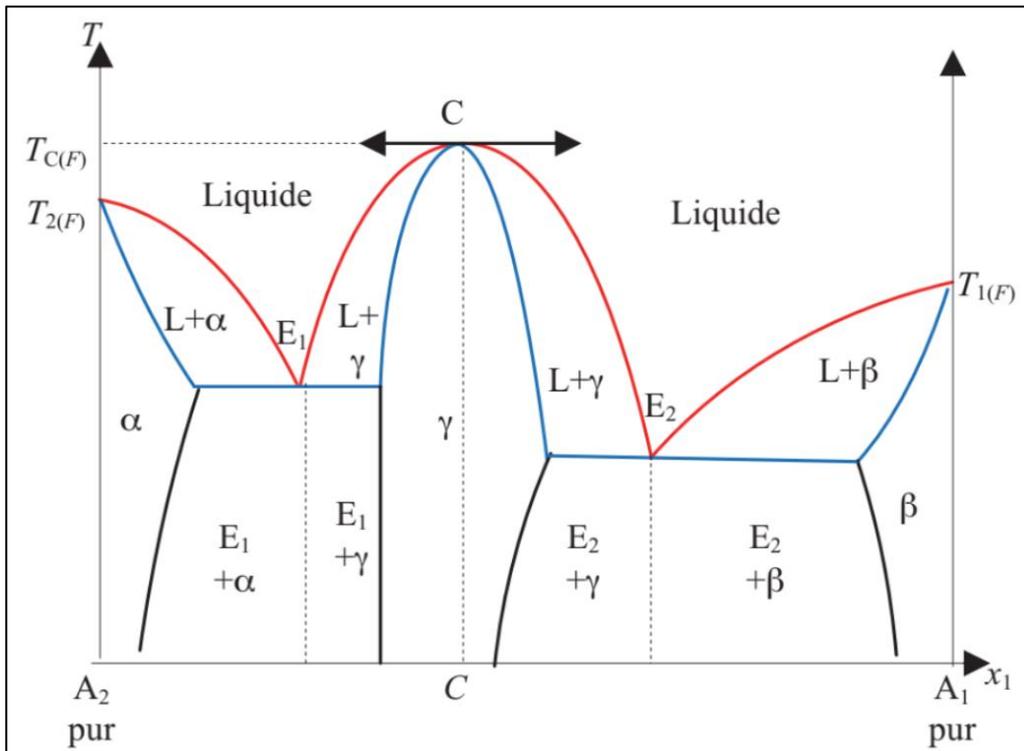


Figure 3-9 : Diagramme de fusion avec composé défini à fusion congruente [19]

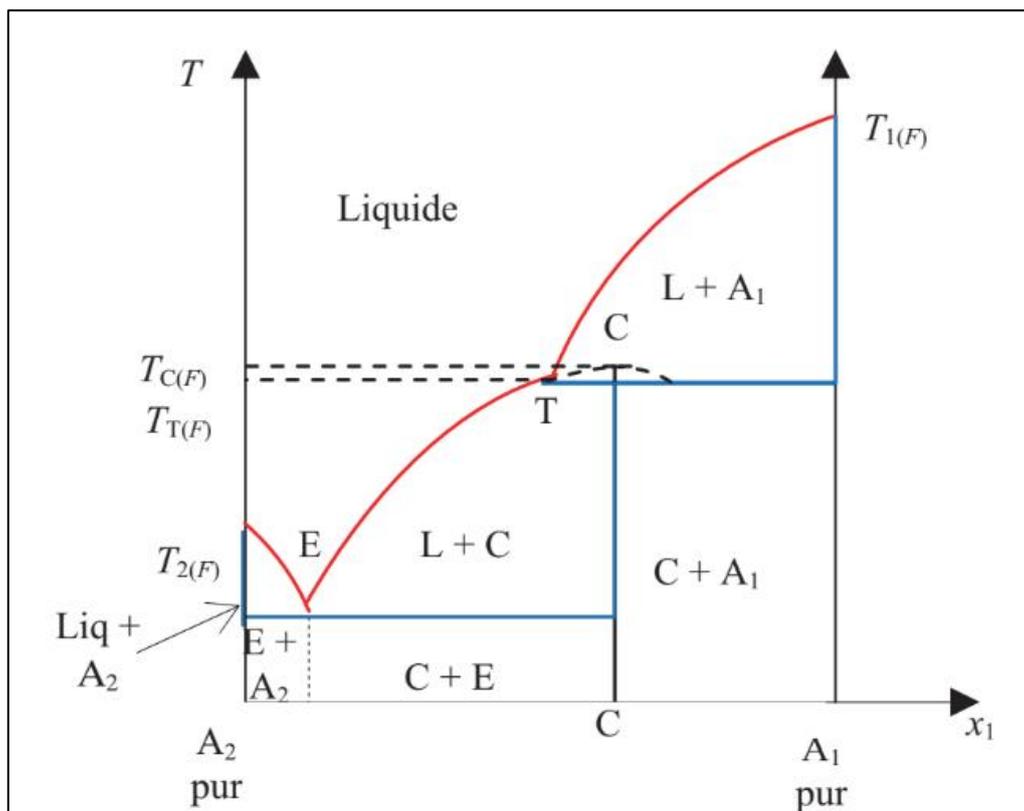


Figure 3-10 : Diagramme de fusion avec composé intermédiaire à fusion non congruente [19]

La branche du liquidus correspondant au dépôt du composé intermédiaire C est alors limitée au point T, au-dessus duquel seul A_1 (ou une solution solide β) peut se déposer. On peut cependant, par extrapolation, déterminer la température de fusion du composé intermédiaire C. le point Test appelé ici un point de transition. La verticale passant par C est une ligne du diagramme s'il n'y a pas d'écart à la stœchiométrie de C, sinon elle est remplacée par une limite de domaine d'une solution solide γ . Le diagramme alors ne se distingue plus d'un diagramme à péritectique de la figure 3-7 si ce n'est par le fait que la composition d'un des « cristaux limite » correspond exactement à celle de C, c'est –à-dire à un rapport des fractions molaires A_2/A_1 en général simple [18].

3.1.4.3 Diagramme fer-carbone

Le système fer-carbone est théoriquement décrit par le diagramme fer-carbone dans lequel le carbone, insoluble dans le fer α 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 3-11 présente un schéma.

En dehors des domaines de solidification, ce diagramme fer-cémentite fait apparaître [17]:

- 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 γ (dont la limite inférieure IHGF définit le point de transformation symbolisé par Ae_1) et qui inclut :
 - le domaine mixte ABC (fer δ + fer γ),
 - le domaine mixte DEFG (fer γ + cémentite),
 - le domaine mixte GHI (fer γ + fer α),
 - le domaine ACDGI d'existence du fer γ 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 γ (phase appelée austénite) et dont la limite inférieure IG définit le point de transformation symbolisé par Ae_3 ;
- 3) la limite DG de solubilité du carbone dans le fer γ .
- 4) le domaine IGFJK d'existence du fer α (dont la frontière IG définit le point de transformation symbolisé par Ae_3) et qui inclut :
 - le domaine mixte IGH (fer α + fer γ),

- le domaine mixte HGFJK (fer α + cémentite),
 - le domaine IHK d'existence du fer α 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 α (phase appelée ferrite) ;
- 5) la limite HK de solubilité du carbone dans le fer α .
- 6) l'évolution, en fonction de la teneur en carbone de la limite supérieure IG du domaine mixte fer α – fer γ (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 Fe₃C (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.

Pour l'étude des transformations des aciers, on utilise essentiellement les parties utiles du diagramme Fe-Fe₃C telles qu'elles sont présentées par la Figure 3-12.

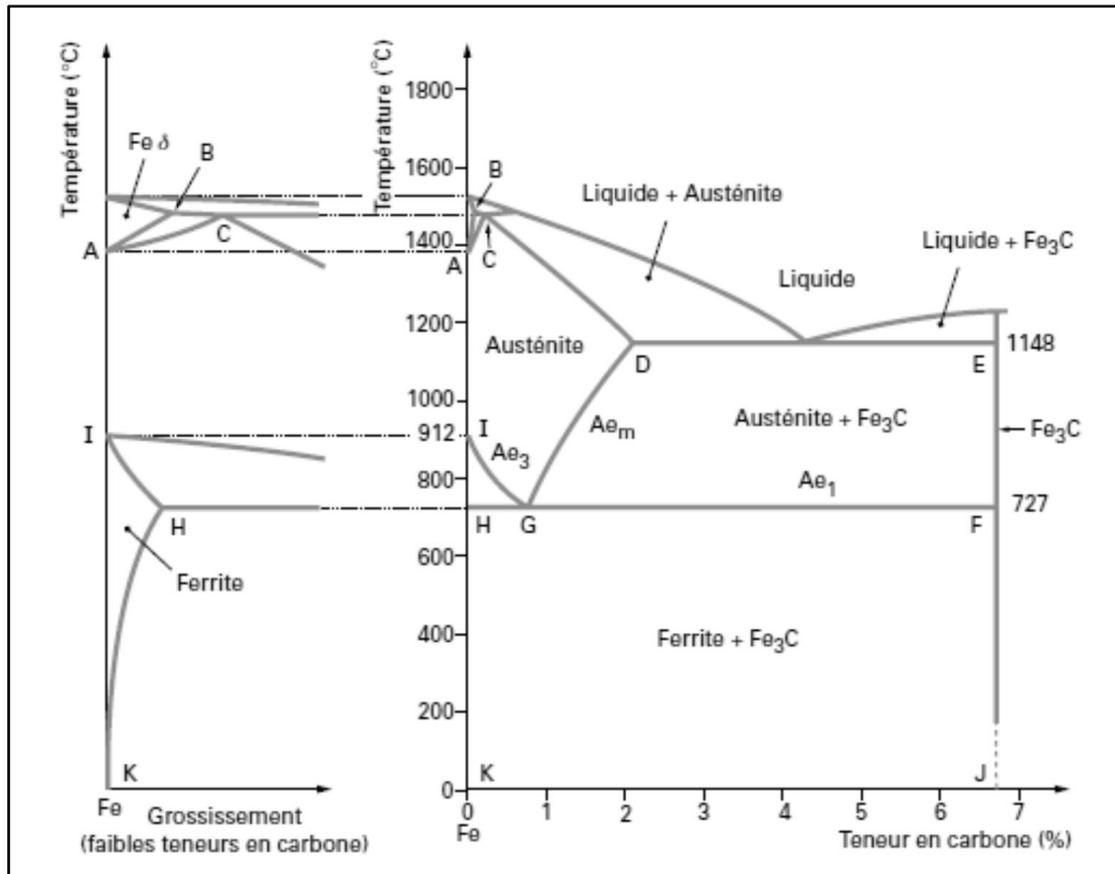


Figure 3-11 : Schémas du diagramme d'équilibre Fe-Fe₃C [18]

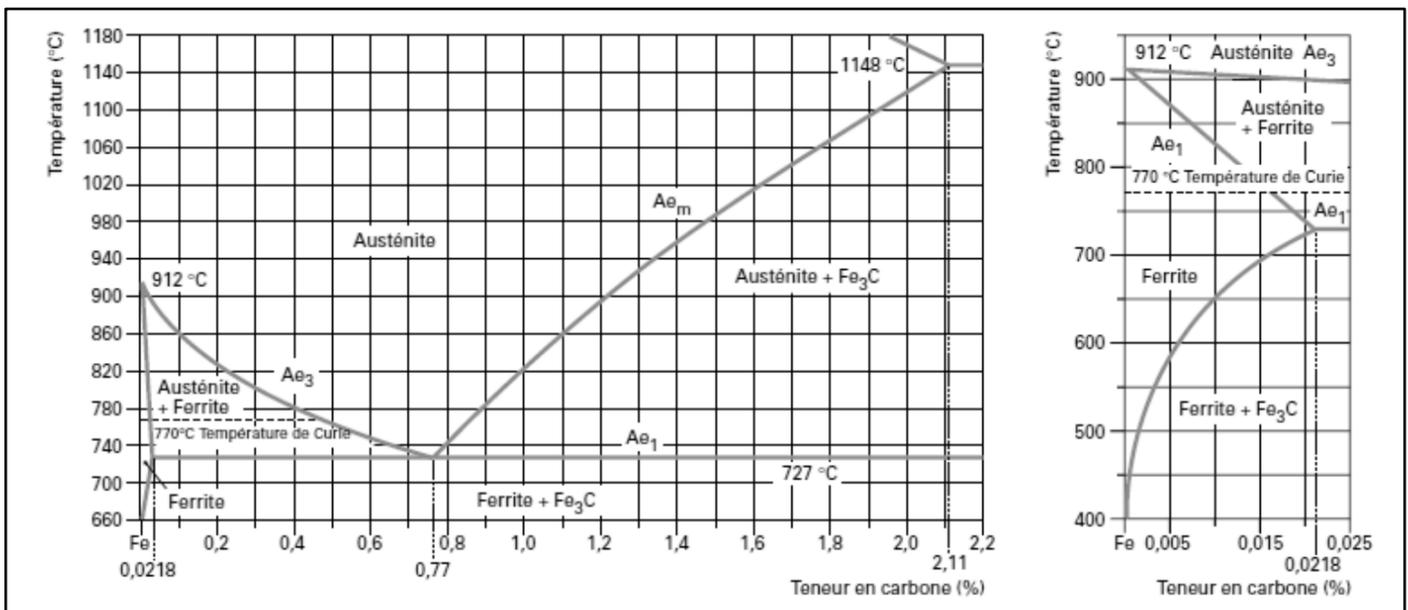


Figure 3-12 : Détails du diagramme d'équilibre fer-carbone (équilibre Fe-Fe₃C) [18]

3.2 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 [19]:

- 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.

3.2.1 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 [19].

Les métaux des groupes IV (*Ti, Zr, Hf*) et V (*V, Nb, Ta*) forment des carbures de structure cubique type NaCl de type MC. Les métaux du groupe V forment aussi des carbures de type M_2C de structure orthorhombique [19].

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 [19].

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 [19].

Certains nitrures présentent des similitudes avec les carbures, en particulier, MN et MC (exemple: nitrure de bore cubique BN dans les aciers à outils (Figure 3-13) [20]) et M_2N et M_2C . Les principaux nitrures rencontrés dans les aciers sont regroupés dans le Tableau 3-2 [19].

Chapitre 3: Phases dans les aciers spéciaux et alliages

Tableau 3-2 : Carbures, sulfures et nitrures les plus fréquemment rencontrés dans les aciers [19]

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

La structure des aciers à outils (type d'aciers spéciaux) 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 [21]:

- **M₃C**, cémentite (Figure 3-14) [22] 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) ;
- **M₇C₃** dans le cas des aciers à outils alliés pour travail à froid résistant à l'usure (X100CrMoV5, X153CrMoV12 et X210Cr12) ;
- **M₂₃C₆** et M₆C dans le cas des aciers d'outillage à chaud alliés au chrome et au tungstène (par exemple X30WCrV9-3) ;
- **M₂₃C₆**, M₆C 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).

3.2.2 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 structures. 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 regroupés dans le tableau 2.3.

Tableau 3-3: Composition nominale et structure de composés les plus fréquents [19]

Noms	Formules	Symbole de Pearson	Strukturbericht	Groupe d'espace	Prototype	
Phases compactes	Phases de Laves	Fe ₂ Mo (λ), Fe ₂ Ti, Fe ₂ W, Fe ₂ Ta, Fe ₂ Nb	hP12	C14	P6 ₃ /mmm	MgZn ₂
		Fe ₂ Zr	hP24	C36	P6 ₃ /mmc	MgNi ₂
		Fe ₂ Hf	cF24	C15	Fd3m	Cu ₂ Mg
			hP12	C14	P6 ₃ /mmm	MgZn ₂
			hP24	C36	P6 ₃ /mmc	MgNi ₂
	μ	(Fe,Co,Ni) ₇ (Cr,Mo,W) ₆	hR13	D8 ₅	R3m	Fe ₇ W ₆
	σ	(Fe,Co,Ni)(Cr,Mo,W)	tP30	D8 _b	P4 ₂ /mnm	Cr ₄₆ Fe ₅₄
	π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	cP20	A13		βMn
	ν		oI186	D2h ²⁵	Immm	Mn ₄ Si
	χ	Fe ₁₈ Cr ₆ Mo ₅ Fe ₃₆ Cr ₁₈ Mo ₁₀ , M ₁₈ C	cI58	A12	I43m	αMn
P2	Cr _(12-x) Fe ₁₃ Mo _(2+x) Ni ₃	mP30	monoclinique	P2	CrFe incliné	
G	Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇ Ni ₁₆ Nb ₆ Si ₇	cfc				
R	(Fe,Co,Ni)CrMo	HR53	A12/C3i ²	R3	Cr ₁₈ Mo ₃₁ Co ₅₁	
P	Cr ₁₈ Mo ₄₂ Ni ₄₀	oP56	A12/D2h ¹⁶	Pbnm	Cr ₉ Mo ₂₁ Ni ₂₀	
H, Y, τ	Ti ₄ C ₂ S ₂ ou TiSC	hP16	D0 ₂₄	P6 ₃ /mmc	Ni ₃ Ti/AlN ₃ Ti ₄	
Composés A ₃ B	γ'	Ni ₃ Al	cP4	L1 ₂	Pm3m	Cu ₃ Au
	γ''	(NiCrFe) ₃ (NbMoTiAlTa)	tI8	D0 ₂₂	14/mmm	Al ₃ Ti
	η	Ni ₃ Ti	hP16	D0 ₂₄	P6 ₃ /mmc	Ni ₃ Ti
	δ	Ni ₃ Nb	tI8	D0 ₂₂	14/mmm	Al ₃ Ti
	β	Ni ₃ Nb	oP8	B2/B31	Pnma	BFe
	ε	(NiFeCo) ₃ (NbTi)		/D0a	/Pmmn	MnP
			hP8	D0 ₁₉	P6 ₃ /mmc	Ni ₃ Sn
β	NiAl	cP2	B2	Pm3m	CsCl	

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 A₂B 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 stœchiométrie 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 σ , χ , δ , G, R et P. La phase σ , de type Fe-Cr, peut être classée dans les composés A_2B bien que la stœchiométrie soit moins bien définie avec une formule comprise entre A_4B et AB_4 . Certaines phases intermétalliques complexes comme χ , 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.

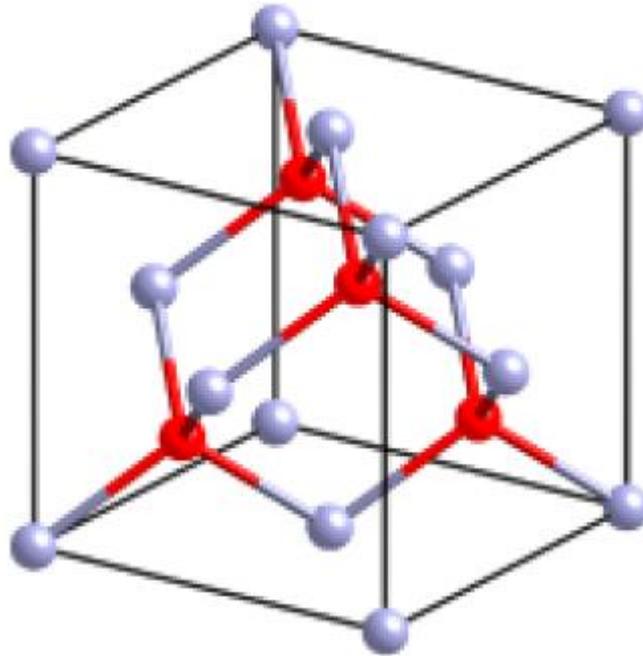


Figure 3-13 : La cellule unitaire de nitrure de bore cubique BN (les atomes de bore sont rouges) [21]

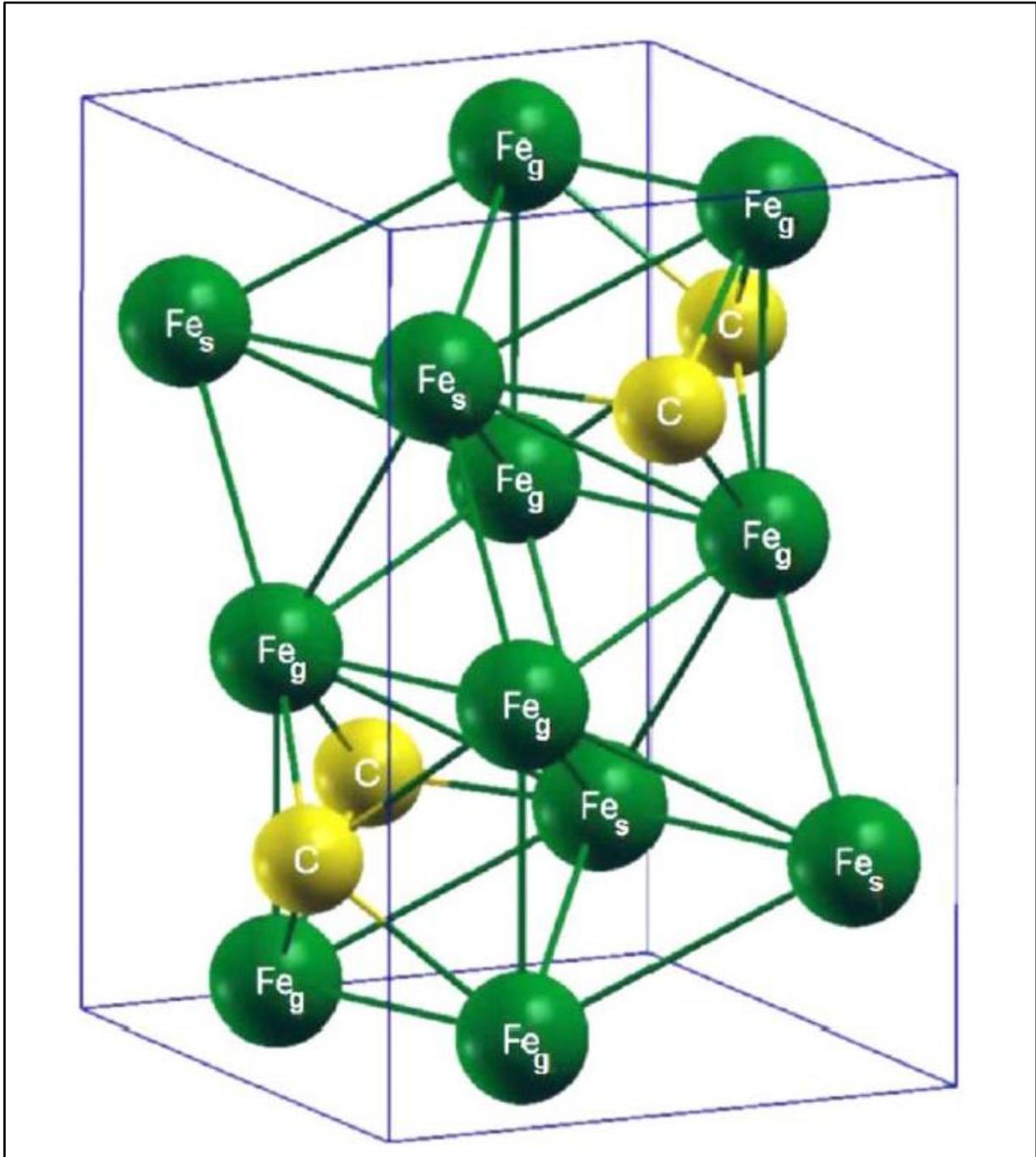


Figure 3-14 : La cellule unitaire de la cémentite Fe₃C. Les huit atomes de fer en positions générales (Fe_g) et quatre atomes de fer en positions spéciales (Fe_s) [23]

Les composés de type A₃B (exemple Ni₃Ti (Figure 3-15) [23]) se rencontrent souvent dans les aciers riches en nickel de la famille des **superalliages**. Diverses structures en résultent, les plus courantes sont de type L1₂, D0₂₂, et D0₂₄.

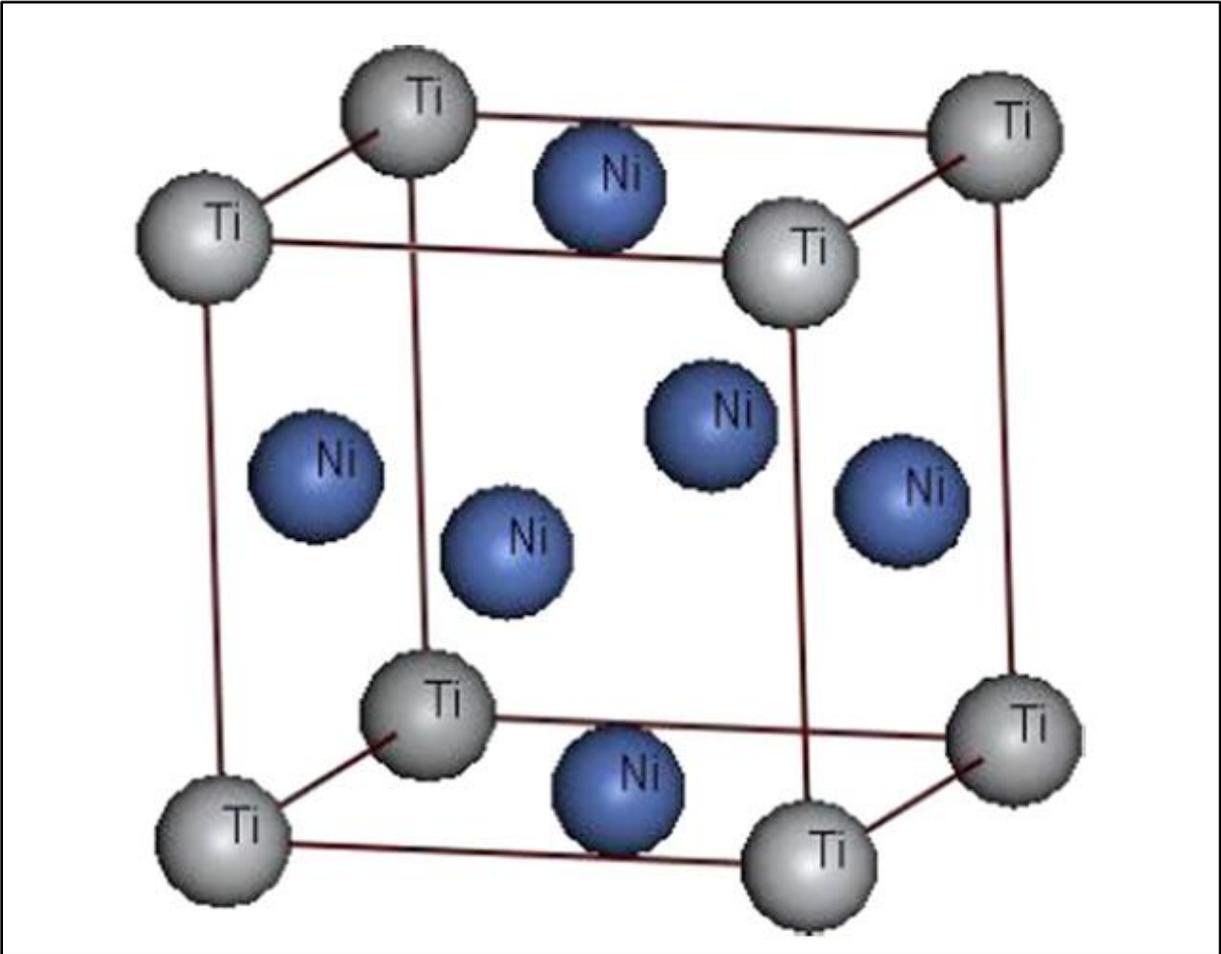


Figure 3-15 : La cellule unitaire du composé intermétallique Ni₃Ti [24]