



HAL
open science

Structures et défauts des carbures produits par la cristallisation d'alliages amorphes chrome-carbone

Emmanuel Bouzy

► **To cite this version:**

Emmanuel Bouzy. Structures et défauts des carbures produits par la cristallisation d'alliages amorphes chrome-carbone. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1990. Français. NNT : 1990INPL022N . tel-01751004

HAL Id: tel-01751004

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751004v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

196W05022

UNIVERSITÉ
TH 90/2

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 1990 BOUZY, E

**STRUCTURES ET DEFAUTS DES CARBURES PRODUITS PAR LA
CRISTALLISATION D'ALLIAGES AMORPHES CHROME-CARBONE**

THESE

présentée devant

l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'I.N.P.L.
(Science et Génie des Matériaux)

par

Emmanuel BOUZY

soutenue le 22 mars 1990 devant la Commission d'Examen

JURY

MM.	P. HAGENMULLER	<i>Président</i>
	R.W. CAHN	
	C.H. de NOVION	<i>Rapporteur</i>
	B. MALAMAN	<i>Rapporteur</i>
	G. BECK	
	E. BAUER-GROSSE	
	G. LE CAER	

*A Hea Won,
A Léonard,*

A Gérard LE CAER

AVANT-PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques associé au CNRS (UA 159) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur G. BECK, Directeur de Recherche au CNRS, pour son accueil chaleureux et sa constante bienveillance à mon égard.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur P. HAGENMULLER, Professeur à l'Université de Bordeaux, en acceptant de consacrer une partie de son temps à la lecture de notre mémoire et de présider le jury de thèse.

Je remercie Monsieur R.W. CAHN, Professeur à l'Université de Cambridge, du grand honneur qu'il me fait en acceptant de participer au jury de thèse.

Monsieur C.H. de NOVION, Professeur à l'Ecole Polytechnique de Palaiseau, a bien voulu s'intéresser à ce travail et a accepté de plus la charge d'être rapporteur, je l'en remercie.

Je remercie sincèrement Monsieur B. MALAMAN, Professeur à l'Université de Nancy I, d'avoir pris le temps de s'intéresser à ce travail et d'avoir accepté d'être rapporteur.

Je remercie vivement Madame E. BAUER-GROSSE, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy qui, malgré ses multiples activités, m'a constamment accompagné dans mon travail et m'a initié aux joies de la microscopie électronique.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur G. LE CAER, Directeur de Recherche au CNRS, pour ses avis éclairés et l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail. Son enthousiasme et son soutien moral m'ont été d'un grand réconfort.

Les nombreux enregistrements de diffraction des rayons X sont dus à l'obligeance de Monsieur A. PIANELLI que je tiens à remercier pour sa gentillesse. Certains diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés par Madame LELAURAIN du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy I, qu'elle en soit remerciée.

Les analyses chimiques ont été faites à la microsonde CAMEBAX et je tiens à remercier Monsieur J.P. HAEUSSLER pour sa disponibilité toujours renouvelée.

Certaines expériences d'analyse enthalpique différentielle ont été réalisées au Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de Nancy I grâce à Madame F.A. KUHNAST, je la remercie.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur S. MALAVASI, qui m'a fait profiter de son expérience de la pulvérisation cathodique ainsi qu'à Monsieur M. FOOS qui, ne se départant jamais de sa courtoisie, m'a donné des conseils, toujours précieux.

Je remercie Mademoiselle M. TAILLEUR qui s'est chargée de la frappe de ce mémoire. Elle s'en est acquittée avec une grande gentillesse, comme à son habitude. Je remercie Hea Won BOUZY et Paul BOUZY pour l'aide apportée à la mise en forme de cette thèse.

Notre sincère reconnaissance s'adresse enfin aux camarades de l'équipe : RENATO, S. LANSARI, ainsi qu'à tous les camarades thésards sans oublier les "anciens" : A. AZIM, D. FARIAS, F. SALIOU ; à tous les enseignants, chercheurs et techniciens, pour leur esprit de gentillesse et d'entraide.

INTRODUCTION

-0-0-0-0-0-

INTRODUCTION

En raison de la difficulté de leur élaboration dans un large domaine de composition, les alliages amorphes métal de transition - carbone ont été peu étudiés. Ceci est paradoxal car la structure de la cémentite et la liaison des unités prismatiques dans ce carbure sont encore très fréquemment invoquées dans la littérature (pas toujours à bon escient) pour expliquer à la suite de GASKELL [1], la structure de nombreux alliages amorphes métal de transition - métalloïde. Après l'étude des alliages amorphes fer-carbone (E. BAUER-GROSSE, Thèse d'Etat, 1985), il a paru souhaitable de s'intéresser au chrome qui est le premier élément 3d pour lequel les unités prismatiques centrées sur l'atome de carbone sont encore stables dans les carbures d'équilibre.

Notre travail a alors un double objectif :

- 1 - Etudier la structure et les défauts des carbures métastables fournis par cristallisation des alliages amorphes Cr-C.
- 2 - En déduire des informations sur l'état amorphe.

En effet, les carbures de métaux de transition présentent un ensemble de propriétés remarquables qui en font des matériaux à la fois technologiquement et scientifiquement importants.

Ils sont extrêmement durs. Leur précipitation dans les aciers alliés modifie radicalement les propriétés de ces derniers. Les carbures des métaux de transition des colonnes 4, 5 et 6 du tableau périodique (notation IUPAC, 1985) ont, en outre, un point de fusion très élevé. Ils présentent également une bonne résistance à la corrosion en milieu oxydant et même, pour les carbures de chrome, une bonne résistance à la corrosion en milieu acide. Aussi, les applications sont nombreuses : revêtements anti-usure, outils de coupe, matériaux réfractaires, ...

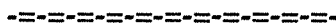
Par ailleurs, ils font l'objet de nombreuses études à caractère fondamental. Ainsi, des travaux portant sur la supraconductivité à des températures supérieures à 10°K concernent certains carbures comme le carbure de molybdène MoC de structure c.f.c. La structure électronique de carbures de métaux de transition de structure c.f.c. mais également de structure plus complexe comme WC ou la cémentite Fe₃C, est étudiée dans des modèles de structure de bandes. Les carbures des métaux de transition de structure c.f.c. présentent un écart important à la stoechiométrie par formation de lacunes dans le sous-réseau des atomes de carbone. Les phénomènes d'ordre et de désordre dans la pseudo-solution solide que forment les atomes de carbone et les lacunes, sont l'objet de nombreuses recherches (C.H. de NOVION, J.P. LANDESMAN [7]).

Le dialectique de l'ordre et du désordre constitue, depuis quelques décennies, un thème majeur de la physique des solides : depuis le plus désordonné : l'amorphe qui possède cependant, un ordre local, en passant par le quasicristal qui n'a pas d'ordre de translation mais possède un ordre d'orientation à longue distance, jusqu'au cristal qui peut présenter toute une gamme d'ordres ou de désordres, c'est selon : ordre à courte distance, a périodicité, ...

L'intérêt de l'étude des phases formées par cristallisation d'alliages amorphes est qu'elles sont souvent métastables et très désordonnées : elles présentent une grande densité de défauts. De plus, c'est un moyen de synthèse de composés nouveaux. Ainsi, une étude antérieure sur les carbures de fer formés par la cristallisation d'alliages amorphes Fe-C a révélé l'existence de carbures a périodiques dont la teneur en carbone peut évoluer continûment de celle de la cémentite Fe₃C à celle de Fe₂C (E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER [2]). Le carbure Fe₇C₃ métastable a une telle densité de défauts qu'elle lui confère une structure de microdomaines ordonnés à courte distance dans laquelle la véritable symétrie est masquée (E. BAUER-GROSSE et al. [3]). L'obtention de carbures métastables permet en outre de suivre la chaîne des transformations structurales qui ramène aux carbures d'équilibre et donc de tester les modèles de transformations tels que ceux de cisaillement cristallographique ou de maillage chimique.

Par ailleurs la séquence de cristallisation et la structure et les défauts des composés cristallins qui apparaissent en première étape de cristallisation renseignent indirectement sur l'état amorphe. Ils permettent alors de formuler des modèles structuraux des alliages amorphes tels les modèles stéréochimiques de GASKELL [4] fondés sur l'empilement d'unités prismatiques dans les alliages amorphes métal de transition - métalloïde ou ceux de MACHIZAUD (fibres et agrégats de prismes dans les alliages amorphes électrodéposés) [5] ou de DUBOIS et LE CAER [6] qui utilisent le maillage chimique pour créer de tels empilements.

INTRODUCTION - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] P.H. GASKELL
Nature, 276, 1978, p. 484.

- [2] E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER
J. Phys. F., 16, 1986, p. 399.

- [3] E. BAUER-GROSSE, J.P. MORNIROLI, G. LE CAER, C. FRANTZ
Acta Met., 29, 1981, p. 1983.

- [4] P.H. GASKELL
J. Non-Cryst. Sol., 32, 1979, p. 207.

- [5] F. MACHIZAUD, F.A. KUHNAST, G. MBEMBA, J. FLECHON
J. Physique Colloque C9, 43, 1982, p. 75.

- [6] J.M. DUBOIS, G. LE CAER
Acta Met., 32-11, 1984, 2101.

- [7] C.H. de NOVION, J.P. LANDESMAN
Advances in Ceramics, vol. 23 : Nonstoichiometric Compounds, 1987,
The American Ceramic Society, p. 499.

CHAPITRE I
GENERALITES

-0-0-0-0-0-

CHAPITRE I

GENERALITES

Parmi les alliages métal de transition (M_T) - métalloïde (M_e), les alliages M_T-B sont très étudiés. Il est en effet facile de les obtenir à l'état amorphe par trempe rapide depuis l'état liquide, dans un large domaine de composition. Au contraire, les alliages M_T-C , difficilement amorphisables, ont été plutôt délaissés.

Dans ce chapitre, après avoir passé en revue les différents systèmes M_T-C et tenté de situer le système Cr-C parmi ceux-ci, nous décrirons les carbures à nappes de prismes et définirons le maillage chimique. Enfin, l'aptitude à l'amorphisation sera reliée au modèle stéréochimique d'alliages amorphes.

I - LES CARBURES DE METAUX DE TRANSITION

I-1 - Techniques d'élaboration

Les techniques de trempe rapide permettent d'obtenir des solutions solides sursaturées, des composés métastables ou des alliages amorphes, ces derniers pouvant donner naissance, lors de leur cristallisation à des composés métastables.

Par trempe rapide depuis l'état liquide, les alliages M_T-C , ne sont obtenus à l'état amorphe que dans un étroit domaine de composition s'étendant autour de l'eutectique. Aussi, les techniques les plus appropriées, si l'on veut obtenir des alliages amorphes $M_{T(1-x)}C_x$ dans un vaste domaine de composition, sont les techniques de condensation depuis l'état vapeur. En effet, ces dernières permettent d'atteindre des vitesses de trempe pouvant aller jusqu'à 10^{12}°C/s au lieu de 10^5 à 10^8°C/s pour les différentes techniques de trempe depuis l'état liquide. C'est ainsi qu'E. BAUER-GROSSE [9] a élaboré, par pulvérisation cathodique, des alliages amorphes Fe-C pour des teneurs atomiques en carbone allant de 18 à 50%.

Signalons également que G. LE CAER et al. [5, 6] ont montré récemment qu'il est possible de synthétiser la plupart des carbures par broyage de poudres de métal et de graphite.

I-2 - Structure des carbures de métaux de transition

Les carbures de métaux de transition comme les nitrures, les borures et les hydrures sont des composés interstitiels. Les atomes de carbone, de petite taille par rapport à celle des atomes de métaux de transition, s'insèrent dans des interstices que laissent entre eux les atomes de métaux de transition.

L'atome de carbone est soit :

- * en site interstitiel **octaédrique** : il est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par six atomes de métal de transition comme l'indiquent les figures 1-a et 1-b sur lesquelles sont représentés respectivement la structure de type NaCl et l'octaèdre $(M_T)_6C$.
- * en site interstitiel **prismatique** : l'atome de carbone est au centre d'un prisme à base triangulaire dont les sommets sont occupés par six atomes de métal de transition, comme l'indiquent les figures 2-a et 2-b où sont représentés respectivement le carbure de chrome Cr_3C_2 en projection suivant [010] et le prisme Cr_6C .
- * ou encore, pour les carbures de structure type $Cr_{23}C_6$, en site interstitiel **antiprismatique** : l'atome de carbone est au centre d'un groupe de huit atomes de métaux de transition formant un antiprisme d'Archimède à bases carrées (figure 3).

La stabilité d'un carbure de métal de transition dépend de :

- * la taille relative des atomes de carbone et de métal de transition : R_C/R_{MT} (R_C et R_{MT} sont les rayons atomiques du carbone et du métal de transition) (tableau 1)
- * la liaison chimique.

L'énergie de cohésion des carbures de métaux de transition dépend à la fois des fortes interactions des paires M_T-C et des paires M_T-M_T , l'interaction entre paires C-C est considéré comme négligeable par rapport aux précédentes.

La liaison chimique dans les carbures des métaux de transition est donc complexe : elle présente à la fois un caractère covalent et un caractère métallique et ionique. La difficulté à la modéliser provient de sa nature hybride. Si la liaison chimique est bien caractérisée, désormais, dans les carbures de métaux de transition de structure c.f.c. [2], reste qu'elle n'a pas été déterminée pour nombre de carbures de métaux de transition de structure plus complexe.

Il est donc nécessaire de recourir à des critères qualitatifs tels que : la taille relative des atomes - la stabilité thermodynamique - le domaine de composition dans lequel se forment les carbures - les types de structures, pour comparer les différents systèmes M_T-C suivant la place qu'occupe le métal de transition dans le tableau périodique et surtout, pour situer le système Cr-C parmi ceux-ci.

G. HÄGG [11] a énoncé en 1930, une règle empirique qui prend comme critère la taille relative des atomes. Il classe les composés interstitiels en deux familles :

* si $r_x/r_{MT} < 0,59$: les structures des composés interstitiels sont simples.

* si $r_x/r_{MT} > 0,59$: les structures des composés interstitiels sont complexes.

Les structures des carbures de métaux de transition sont reportées dans le tableau 1, inspiré de S. NAGAKURA [7].

La première famille englobe les carbures des métaux de transition des colonnes 4, 5 et de la colonne 6 excepté l'élément Cr, du tableau périodique (tableau 1).

1 - Structure

Ils suivent la règle de Hägg : leurs structures sont simples. Les atomes de métal forment des plans qui s'empilent de deux façons :

* **empilement compact** (figure 4-a) : les sites interstitiels sont alors octaédri-

ques. La séquence d'empilement est de type :

- c.f.c. ABC/A ...

- h.c. AB/AB ...

- mixte : c.f.c. + h.c. * ABC AC B (η MoC_x)

* ABABCACABCBC (V₄C_{3-x}, Nb₄C_{3-x}, Ta₄C_{3-x})

* empilement non compact (figure 4-b) : les sites interstitiels sont alors :

- prismatique lorsque la séquence d'empilement est : AA| (WC, γ MoC)

- prismatiques et octaédriques lorsque la séquence d'empilement est
AABB (γ' MoC)

Seuls les carbures des métaux de transition de la colonne 6 du tableau périodique : Mo et W, ont des structures d'empilement non compact. Dans ces carbures, il y a concurrence entre les sites prismatiques et octaédriques : WC a une structure à interstices prismatiques alors que α W₂C et β W₂C ont une structure à interstices octaédriques, de même α -MoC_x, β -Mo_xC et η -MoC_x ont des structures à interstices octaédriques tandis que γ -MoC a une structure à interstices prismatiques et que γ' -MoC a une structure à la fois à sites prismatiques et octaédriques.

Or, la liaison chimique a une nature différente dans l'un et l'autre site [7]. En effet, les distances M_T-M_T sont plus petites et les distances M_T-C plus grandes dans la structure WC à base de prismes que dans la structure α -W₂C à base d'octaèdres. Cela traduit un renforcement du caractère métallique et une diminution du caractère covalent et/ou ionique de la liaison chimique lorsque l'on passe d'une structure à base d'octaèdres à une structure à base de prismes. Les carbures de molybdène et de tungstène qui présentent ces deux types d'interstices apparaissent donc comme des carbures de transition.

2 - Ecart à la stoechiométrie

Ces carbures existent dans un large domaine de composition. Ils sont sous-stoechiométriques par occupation partielle des sites octaédriques par les atomes de carbone. Les lacunes du sous-réseau des atomes de carbone, désordonnées à haute

température, peuvent s'ordonner à basse température. Pour une revue sur les phénomènes d'ordre et désordre dans les carbures de métaux de transition, voir C.H. de NOVION et J.P. LANDESMAN [14].

3 - Stabilité

Ces carbures sont extrêmement stables (c'est d'ailleurs une de leurs principales propriétés d'emploi). Cette stabilité décroît cependant lorsque l'on passe des carbures de métaux de transition de la colonne 4 à ceux de la colonne 6 du tableau périodique.

4 - Domaine d'existence

Leur domaine d'existence correspond à de hautes teneurs en carbone s'étendant de la composition $(M_T)_2C$ à celle de $M_T C$.

La deuxième famille comprend les carbures des métaux de transition des colonnes 7 et 8 du tableau périodique.

1 - Structure

La règle de Hägg est parfois prise en défaut puisque certaines des structures de ces carbures sont simples : l'arrangement des atomes métalliques est hexagonal compact. Les autres structures sont complexes à base de prismes connectés sous forme de nappes (Fe_3C , Co_3C , Ni_3C , Mn_3C , Fe_5C_2 , Mn_5C_2) ou de chaînes (Fe_7C_3 , Mn_7C_3).

2 - Ecart à la stoechiométrie

Ce sont des composés définis. Cependant, les carbures préparés par trempe rapide peuvent présenter des écarts à la stoechiométrie par formation de lacunes octaédriques (carbure ϵ - $Fe_{2-3}C$) ou de défauts-plans (carbures à nappes de prismes $Fe_{2-3}C$).

3 - Stabilité

Tous les carbures des métaux de transition de la colonne 8 sont métastables. Le carbure de manganèse $Mn_{23}C_6$ et les carbures à nappes de prismes Mn_3C et Mn_5C_2 ou à chaînes de prismes : Mn_7C_3 , sont stables.

4 - Domaine d'existence

Leur domaine d'existence correspond à de basses teneurs en carbone inférieures à celle de M_2C .

Deux remarques peuvent être tirées de la confrontation des différents systèmes M_T-C .

- 1 - A la différence des systèmes M_T-C de la deuxième famille, il existe dans le système Cr-C un carbure de haute teneur en carbone supérieure à celle de M_2C , très stable : Cr_3C_2 . Cependant, les carbures de chrome de basses teneurs en carbone ont des structures caractéristiques de celles des carbures de cette famille. Ainsi, le carbure de chrome métastable Cr_3C est isomorphe de la cémentite Fe_3C , le carbure à chaînes de prismes Cr_7C_3 est isomorphe des carbures Fe_7C_3 et Mn_7C_3 .
- 2 - Les carbures de molybdène et de tungstène (éléments dont la configuration des électrons de valence est identique à celle du chrome) présentent des structures à sites interstitiels octaédriques et/ou à sites interstitiels prismatiques, bien que, dans ce dernier cas, le facteur de taille soit défavorable.

Comme nous le verrons, le système Cr-C, comme les systèmes Mo-C ou W-C, est un système de transition. Les carbures qu'ils forment sont intermédiaires entre les carbures des métaux de transition des colonnes 4 et 5 du tableau périodique, de haute teneur en carbone, extrêmement stables et dont les structures compactes sont à sites interstitiels octaédriques et les carbures des métaux de transition des colonnes 7 et 8 du tableau périodique, de basse teneur en carbone dont les structures sont constituées d'empilements de prismes.

II - LES CARBURES A NAPPES DE PRISMES : EXEMPLE DES CARBURES DE FER

Les structures à nappes de prismes sont des structures importantes dans les carbures de métaux de transition puisque Co_3C , Ni_3C , Mn_3C isomorphes, de la cémentite Fe_3C et Mn_5C_2 isomorphe du carbure de Hägg Fe_5C_2 sont des carbures à nappes de prismes.

Ces structures sont toutes constituées de nappes de prismes topologiquement identiques (figure 5). Seule change, suivant les composés, la façon dont les nappes sont connectées.

Ainsi, la cémentite Fe_3C est constituée de nappes de prismes séparées (figure 6) ; le carbure de Hägg Fe_5C_2 de nappes de prismes jumelées deux à deux (figure 7) et Fe_2C de nappes de prismes toutes accolées (figure 8).

Outre la cémentite Fe_3C et le carbure de Hägg Fe_5C_2 , la famille des carbures à nappes prismatiques comprend toute une série de nouveaux carbures aperiodiques.

Ces carbures obtenus par cristallisation d'alliages amorphes $Fe_{1-x}C_x$ avec $0,286 < x < 0,333$ sont, comme le montre la spectrométrie Mössbauer, intermédiaires entre Fe_5C_2 et Fe_2C : leur teneur en carbone peut varier de façon continue entre celles de ces deux composés suivant la proportion de nappes accolées [16]. La microscopie électronique montre qu'il s'agit de structures aperiodiques. En effet, dans l'espace réciproque, il y a des spots de renforcement d'intensité le long des lignes d'intensité diffuse perpendiculaires aux nappes de prismes qui se déplacent continûment en fonction de la teneur en carbone x , entre les positions des spots de Fe_5C_2 et celles de Fe_2C . L'application de la théorie de Hendricks et Teller pour la diffraction par des matériaux en couches a permis de montrer que les nappes de prismes ne sont empilées ni de façon périodique, ni de façon aléatoire : les nappes s'accolent en formant les séquences de type Fe_2C les plus courtes possibles (E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER [15] [17]).

III - OPERATIONS STRUCTURALES : CISAILLEMENT CRISTALLOGRAPHIQUE - MACLAGE CHIMIQUE

Dans de nombreuses phases, l'écart à la stoechiométrie s'explique par des parois antiphases non conservatives. L'exemple le plus connu est celui des oxydes de titane : par cisaillement, on peut aller continument de Ti_2O_3 à TiO_2 en passant, suivant la périodicité du cisaillement, par toute une série de composés définis découverts par MAGNELI [19].

HYDE, ANDERSSON et al. [20] ont étendu le concept de cisaillement cristallographique [31] au maclage qui, comme le cisaillement, génère des défauts-plans non conservatifs.

Le maclage chimique [21] [22] est envisagé sous un double aspect :

- celui d'une opération structurale qui permet de construire des structures complexes à partir de structures simples, lorsque le maclage est appliqué périodiquement.
- celui d'une opération structurale qui crée un désordre topologique et chimique lorsque le maclage est appliqué irrégulièrement et/ou dans plusieurs directions.

Ainsi, la cémentite Fe_3C dérive d'une solution solide interstitielle de carbone dans un réseau hexagonal compact de fer par maclage chimique simple tous les trois plans $(11\bar{2}2)$ d'atomes de fer (figure 6). Si l'on fait varier la périodicité du maclage, on obtient toute une famille de structures qui dérivent d'un réseau hexagonal compact : Fe_3C (3, 3, ...) ; Fe_5C_2 (3, 2, 3, 2, ...) ; Fe_2C (2, 2, ...) ; FeB (1, 1, ...).

Si l'opération de maclage est appliquée irrégulièrement, on obtient alors une structure aperiodique. Dans l'exemple représenté sur la figure 9, la teneur en carbone fluctue entre celle de Fe_3C et celle de Fe_2C .

De la même façon, l'opération de maclage chimique peut s'appliquer à une solution solide interstitielle dans un réseau cubique à faces centrées.

Ainsi, la structure Re_3B dérive d'un réseau c.f.c. par maclage chimique simple suivant le plan (113), tous les trois plans d'atomes de métal (figure 10). Toute une famille de structures est engendrée suivant la périodicité du maclage : Re_3B (3, 3, ...) ; Ni_2In (2, 2, ...) ; CrB (1, 1, ...).

Le maclage simple crée dans le plan de macle des interstices prismatiques. Or, ces interstices sont plus larges que les interstices octaédriques des réseaux c.f.c. ou h.c. La

force motrice de l'opération de maclage chimique réside dans la contrainte qu'exerce l'atome interstitiel sur l'octaèdre des atomes de métal [22].

C'est parce que le maclage est induit par les contraintes exercées par les atomes interstitiels, qu'il est dit chimique par opposition au maclage mécanique qui est généré par des contraintes externes.

Dans le même temps, le maclage réduit le nombre de sites interstitiels : les deux sites interstitiels octaédriques, notés *i* sur la figure 11, de part et d'autre du plan de macle se transforment en un seul site interstitiel prismatique. C'est là une manière élégante de modifier la stoechiométrie ou d'éliminer les lacunes du sous-réseau interstitiel [32].

IV - APTITUDE A L'AMORPHISATION ET MODELE DE MACLAGE CHIMIQUE

Il y a essentiellement deux classes de modèles d'amorphes.

La première comprend les modèles basés sur des empilements de compacité locale maximale. Ils conduisent à un ordre local icosaédrique incompatible avec la symétrie de translation. SADOUC et al. [23] introduisent alors un espace courbe qu'il est possible de paver avec des tétraèdres réguliers, l'ordre local est parfaitement icosaédrique. Le désordre de l'amorphe résulte des défauts (lignes de désinclinaisons) introduits lors de la décourbure de l'espace. Ces modèles sont bien adaptés à la description des structures polytétraédriques compactes : métaux purs, phases de Frank-Kasper, ...

La deuxième classe comprend les modèles stéréochimiques basés sur des empilements corrélés d'unités structurales.

Ces modèles reposent sur l'hypothèse que l'ordre local est identique dans l'alliage amorphe et dans le composé cristallin de même composition obtenu en première étape de cristallisation.

GASKELL [24] [25] (1978) a suggéré que la structure du verre $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ était, comme celle du composé cristallin Pd_3Si (isomorphe de la cémentite Fe_3C), constituée

d'empilements de prismes d'atomes de palladium centrés par un atome de silicium. J.M. DUBOIS et G. LE CAER [26] [27] ont généralisé ce modèle à d'autres compositions et d'autres composés en utilisant le maillage chimique pour engendrer les empilements de prismes.

Ce modèle s'applique aux structures à sites interstitiels.

On peut relier l'aptitude à l'amorphisation à un modèle structural de l'amorphe. C'est ce qu'ont fait J.M. DUBOIS et G. LE CAER dans le modèle du maillage chimique [29] [30] [33].

EGAMI et WASEDA [28] ont montré que l'aptitude à fournir un verre est corrélée avec le rapport des rayons atomiques des constituants : un alliage est obtenu à l'état amorphe d'autant plus facilement que la différence de diamètres atomiques est grande. Ils interprètent cet effet en soulignant que des contraintes se créent autour de l'atome de soluté car sa différence de taille avec celle du solvant est trop grande pour qu'il puisse se mettre en substitution dans le réseau hôte. Ce réseau doit donc se déformer pour accommoder l'atome soluté et réduire les contraintes internes. Il peut devenir mécaniquement instable et conduire à la formation d'un verre.

DUBOIS et LE CAER, reprenant l'idée que l'aptitude à l'amorphisation est liée à l'instabilité de la solution solide formée par les deux constituants, l'adapte à des solutions solides interstitielles. Leur modèle s'applique donc à des systèmes métal de transition - métalloïde ou terre-rares - métal de transition qui forment des composés interstitiels.

Les atomes de solvant, qui sont des espèces métalliques, tendent à former un réseau compact lorsque les atomes de soluté sont introduits sous forme interstitielle dans les sites octaédriques. Si le rapport R du rayon atomique des atomes du solvant sur celui des atomes du soluté est inférieur à $\sqrt{2}$, les contraintes internes déstabilisent la solution solide en offrant aux atomes du soluté un volume plus grand tout en préservant la forte compacité.

Or, il existe une opération qui transforme les structures d'empilements compacts à sites interstitiels octaédriques en structures constituées d'empilements de prismes, c'est le maillage chimique. Des centaines de structures cristallines peuvent être

engendrées de cette façon. Les carbures de fer, par exemple, obtenus en première étape de cristallisation d'alliages amorphes Fe-C, se décrivent à l'aide du maillage chimique. Il est donc légitime d'envisager de telles transformations pour décrire l'état amorphe.

Pour décrire l'état amorphe, il faut en plus introduire des facteurs de désordre de manière à ce que la symétrie de translation caractéristique de l'état cristallin soit interdite et ceci tout en préservant l'homogénéité globale (c'est-à-dire sans introduire de joints de grains). On peut limiter la portée de l'opération de maillage chimique : le maillage chimique agit successivement dans plusieurs directions équivalentes.

Pour une direction donnée, la périodicité du maillage peut varier et ainsi accommoder les fluctuations de concentration chimique locale (cas de figure qui correspond à celui des carbures de fer aperiodiques).

En conclusion, la description de la structure des composés métal de transition - métalloïde, qu'ils soient cristallins ou amorphes, requiert une bonne connaissance de la nature des sites interstitiels et des opérations structurales qui permettent d'organiser l'ensemble de ces sites.

CHAPITRE I - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] E.K. STORMS
"The refractory carbides", Refractory Materials, Vol. 2, Academic Press, New-York, 1967.

- [2] W.S. WILLIAMS

- [3] L.E. TOTH
"Transition metal carbides and nitrides", Refractory Materials, Vol. 7, Academic Press, New-York, 1971.

- [4] E.K. STORMS
"The refractory carbides", Refractory Materials, Vol. 2, Academic Press, New-York, 1967.

- [5] G. LE CAER, P. MATTEAZZI, E. BAUER-GROSSE, A. PIANELLI, E. BOUZY
J. of Mat. Sci., à paraître.

- [6] G. LE CAER, P. MATTEAZZI, E. BAUER-GROSSE
Enveloppe Soleau n° 95960, INPI, 04-31-1988 and French Patent n° 8809896, 07-22-1988.

- [7] S. NAGAKURA and S. OKETANI
Trans. Iron Steel Inst. Jpn, 8, 1968, pp. 265.

- [8] E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER
Phil. Mag., B56, 1987, pp. 485.

- [9] E. BAUER-GROSSE
Thèse de Doctorat d'Etat, Nancy, 1985.

- [10] C.S. BARRETT and T.B. MASSALSKI
Structure of Metals, International Series on Materials Science and Technology, Vol. 35, Pergamon Press.

- [11] G. HÄGG
Z. Physik. Chem., Vol. B12, p. 33, 1931 ; Vol. B11, p. 433, 1930.
- [12] K. YVON and E. PARTHE
Acta Cryst., B25, 1970, p. 149.
- [13] E. PARTHE
Österreich. Chem. Ztg. Vol. 56, 1955, p. 153.
- [14] C.H. de NOVION, J.P. LANDESMAN
Pure and Applied Chemistry, 57, 1985, 1391-1402.
- [15] G. LE CAER, E. BAUER-GROSSE
Hyperfine Interactions, 47, 1989, pp. 55.
- [16] E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER
J. Phys. F, 16, 1986, pp. 399.
- [17] E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER
Materials Science and Engineering, 97, 1988, 273-277.
- [18] B. SCHMITT
Thèse d'Etat, Nancy, 1971.
- [19] A. MAGNELI
Ark. Kemi 1 : 513-23, 1949.
- [20] B.G. HYDE, A.N. BAGSHAW, S. ANDERSSON, M. O'KEEFFE
Annual Review of Mat. Science II, 1974, pp. 43.
- [21] S. ANDERSSON, B.G. HYDE
J. Sol. State Chem., 9-1, 1974, pp. 92.
- [22] B.G. HYDE, S. ANDERSSON, M. BAKKER, C.M. PLUG, M. O'KEEFFE
Prog. Solid St. Chem., 12, 1979, pp. 273.
- [23] J.F. SADOC, R. MOSSERI
Journal de Physique, C8-12, 46, 1985, C8-421.

- [24] P.H. GASKELL
J. Non-Cryst. Sol., 32, 1979, 207.
- [25] P.H. GASKELL
Nature, 276, 1978, 484.
- [26] J.M. DUBOIS, G. LE CAER
Acta Met. 32-11, 1984, pp. 2101.
- [27] J.M. DUBOIS, P.H. GASKELL, G. LE CAER
Proc. Roy. Soc. Lond., A402, 1985, pp. 323.
- [28] T. EGAMI, Y. WASEDA
J. Non-Cryst. Sol., 64, 1984, pp. 113.
- [29] J.M. DUBOIS, G. LE CAER
Le Courrier du C.N.R.S., numéro spécial "Image des Matériaux", 66, 1987, 3.
- [30] J.M. DUBOIS, G. LE CAER
J. de Physique Colloques, 48, 1982, C9-67.
- [31] A.D. WADSLEY
"Nonstoichiometric compounds", ed. L. Mandelcorn, 98-209, 1963, New-York :
Academic.
- [32] Y. TAKEUCHI, J. TAKAGI
Proc. Japan Acad. Sci., 50, 1974, pp. 843.
- [33] J.M. DUBOIS
J. Less Comm. Met., 145, 1988, pp. 309.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

-0-0-0-0-0-

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées. Nous précisons d'abord les conditions d'élaboration des alliages amorphes. Puis, nous présentons les méthodes calorimétriques (D.S.C.) et diffractométriques (R.X. et microscopie électronique à transmission) qui nous ont permis de caractériser les composés cristallins formés à partir des alliages amorphes.

I - ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES AMORPHES

I-1 - Elaboration des alliages amorphes

Les alliages amorphes sont élaborés par pulvérisation cathodique. Ils sont fabriqués dans notre laboratoire sur un module de pulvérisation type V.A.S. représenté sur la figure 1. Le principe de la pulvérisation cathodique est simple : le matériau à déposer est porté à un potentiel négatif, il constitue la cathode. Il baigne dans un plasma dont les ions positifs sont responsables de la pulvérisation. En effet, fortement accélérés au voisinage de la cathode (cible), ils la bombardent et provoquent l'éjection d'atomes. Ceux-ci sont ensuite transférés jusqu'au substrat où ils se condensent [1, 2, 3, 4].

Le mode de pulvérisation adopté est le mode triode simple : ce dispositif permet par l'adjonction d'un nouvel ensemble anode-filament-bobine de découpler les fonctions d'entretien du plasma et de pulvérisation et par conséquent d'opérer dans un domaine de basses pressions : de l'ordre de 10^{-3} mbar. La vitesse de dépôt est, suivant les conditions, inférieure ou égale à $0,5 \mu/h$.

Le substrat est une plaque de verre de $80 \times 60 \text{ mm}^2$, il n'est pas refroidi.

Deux types de pulvérisation ont été effectuées :

- ❶ La pulvérisation en atmosphère neutre : le plasma est constitué d'argon pur à 99,9995% en poids. Deux dépôts ont été réalisés ainsi à partir d'une cible de carbure de chrome : Cr_3C_2 pure à 99,5% en poids (CERAC CORPORATION). En diminuant la pression d'un dépôt à l'autre, nous avons obtenu deux teneurs atomiques en carbone différentes, respectivement 38 et 42%. Il faut noter cependant, que la pulvérisation en mode triode opère dans un domaine de pression trop étroit pour que l'on puisse faire varier de façon importante la teneur en carbone du dépôt en modifiant la pression.
- ❷ La pulvérisation en atmosphère réactive : le plasma est constitué d'un mélange d'argon et de méthane (pur à 99,95% en poids). En faisant varier la pression partielle de méthane, on peut alors obtenir des alliages amorphes dans un large

domaine de composition. Exceptés les deux dépôts dont il est fait mention précédemment, tous les dépôts ont été obtenus par pulvérisation en atmosphère réactive : Ar + CH₄. Ceux de teneur atomique en carbone inférieure à 38% le sont à partir d'une cible de chrome pur à 99,8% en poids (CERAC) et ceux de teneur atomique en carbone supérieure à 42% le sont à partir de la cible de carbure de chrome : Cr₃C₂.

Sur le tableau 1, sont regroupés les différents paramètres opératoires :

- l'intensité du courant qui parcourt le filament de tungstène : I_f (le rôle du filament est d'émettre des électrons afin d'entretenir le plasma).
- la tension aux bornes de la cible : V_C (la cible joue le rôle de cathode).
- l'intensité du courant qui parcourt les bobines : I_b (elles engendrent un champ magnétique qui confine le plasma à proximité de la cible).
- la distance cible-substrat : d .
- la pression totale des gaz dans l'enceinte : P_t .
- la tension de l'anode : V_a .

Ces paramètres ont été maintenus fixes pour tous les essais, sauf la pression totale qui a été ajustée de façon à ce que le potentiel de l'anode soit toujours inférieur à 50V, afin d'éviter une pulvérisation parasite. En effet, S. MALAVASI [1] montre que, si la différence de potentiel entre le plasma (sensiblement au potentiel de l'anode) et l'enceinte (au potentiel 0) est trop importante, une pulvérisation de l'enceinte s'amorce, qui évidemment contamine le dépôt.

Il est important pour la suite de l'étude que les alliages amorphes soient chimiquement purs. Nous énumérons les précautions prises pour cela :

- le dégazage de l'enceinte s'opère dans un premier temps par un pompage secondaire de plusieurs heures et dans un deuxième temps par une série de balayages d'argon,

- la cible est placée, avant la phase de dépôt, sous plasma actif pendant trente minutes pour y être décapée,
- comme nous l'avons indiqué précédemment, les paramètres de pulvérisation sont choisis de façon à éviter la pulvérisation parasite de l'enceinte et des accessoires.

Les dépôts, obtenus après une pulvérisation d'une durée de 15 à 20 heures, se présentent sous forme de feuilles d'une épaisseur de quelques microns : ce qui correspond à une quantité de matière disponible assez faible : entre 100 et 200 mg.

I-2 - Caractérisation des alliages amorphes

L'état amorphe des alliages obtenus est caractérisé par diffraction des rayons X mais surtout par microscopie électronique. En effet cette dernière technique permet, par une image en champ sombre sur un anneau d'intensité diffuse, de faire la différence entre l'état microcristallin et l'état amorphe.

La détermination de la composition moyenne en chrome et en carbone ainsi qu'en éléments légers : azote, oxygène, bore et en éléments constitutifs de l'enceinte (inox) : fer, nickel, est effectuée au Laboratoire central d'analyse du CNRS par spectrométrie d'émission plasma induit par haute fréquence. L'analyse porte sur environ 15 mg de produit.

La composition locale est déterminée à l'aide de la microsonde CAMEBAX. Des balayages permettent de vérifier l'homogénéité chimique des dépôts en surface.

II - CARACTERISATION DES ALLIAGES CRISTALLINS

II-1 - Démarche expérimentale

L'analyse enthalpique différentielle indique les différentes transformations qui mènent de l'amorphe à la phase ou aux phases d'équilibre, en passant par d'éventuelles phases métastables. A chaque transformation, elle permet de déterminer la température et la variation d'enthalpie correspondantes.

Les phases formées sont identifiées par diffraction des rayons X après trempe de l'échantillon en cours de transformation.

Ces deux techniques analysent l'ensemble de l'échantillon au contraire de la microscopie électronique à transmission. C'est en quoi ces trois techniques se complètent.

La microscopie électronique, technique privilégiée de notre mémoire, est une technique d'investigation puissante. En effet, elle permet non seulement de suivre les différentes étapes de cristallisation par chauffage "in situ" et, pour chaque phase formée, de caractériser les morphologies, la nature et l'orientation des défauts, mais encore elle renseigne sur la structure de phases métastables inconnues (chapitres IV et V).

II-2 - Analyse enthalpique différentielle

La cristallisation des alliages amorphes est étudiée par analyse enthalpique différentielle. Quelques expériences ont été réalisées au Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Université de Nancy I, par F.A. KUHNAST, sur un microcalorimètre D.S.C. 111 SETARAM. Les autres expériences ont été réalisées dans notre Laboratoire sur un microcalorimètre D.S.C. 211 G SETARAM. Les alliages sont chauffés dans le four du calorimètre à raison de 3°/mn sous une atmosphère d'argon, puis trempés à l'air à l'extérieur du four au cours de la transformation.

II-3 - Diffractométrie de rayons X

A chaque étape de cristallisation, les phases formées sont analysées par diffraction des rayons X.

Les diagrammes de diffraction de rayons X ont été enregistrés par A. PIANELLI avec le rayonnement $K\alpha_1$ du chrome ($\lambda = 2,29 \text{ \AA}$) sur un diffractomètre à poudre automatique muni d'un multidétecteur linéaire. Les détails de fonctionnement de cet appareil sont donnés dans la référence [5].

Pour la détermination de la structure du carbure métastable étudié au chapitre V, les diagrammes de diffraction de rayons X ont été enregistrés par M. LELAURAIN (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Université de Nancy I) avec le rayonne-

ment $K\alpha_1$ du molybdène ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) qui permet d'accéder à davantage d'informations sur l'espace réciproque de diffraction puisque la sphère de résolution est plus grande.

II-4 - Microscopie électronique à transmission

Les échantillons destinés à l'étude par microscopie électronique sont obtenus par polissage électrolytique à 10°C environ et sous une tension de l'ordre de 30V. L'électrolyte est composé de 95% en volume d'éther monobutylique de l'éthylène glycol et 5% en volume d'acide perchlorique.

Deux microscopes électroniques à transmission ont été utilisés : le JEOL 200CX sous une tension d'accélération des électrons de 200kV et le PHILIPS CM12 sous une tension de 120kV.

Le JEOL 200CX est équipé d'un porte-objet goniométrique chauffant. Il permet de suivre "de visu" l'évolution de la transformation de la phase amorphe en une ou plusieurs phases cristallines. Un thermocouple placé à proximité de la grille supportant l'échantillon permet de mesurer, à une dizaine de degrés près, la température. Le dispositif de montée en température est à commande manuelle, nous nous sommes néanmoins efforcés de chauffer les échantillons aussi régulièrement que possible et à des vitesses sensiblement identiques.

La cristallisation est-elle identique dans le cas d'un échantillon massif et dans le cas d'un échantillon aminci, donc de quelques centaines d'Angströms d'épaisseur, que l'on peut en première approximation, considérer comme bidimensionnel ?

La comparaison entre un échantillon aminci puis cristallisé in situ dans les conditions décrites ci-dessus et un échantillon du même dépôt cristallisé dans le four du microcalorimètre dans les conditions décrites dans le paragraphe II-2 puis aminci, ne laisse apparaître aucune différence quand à la nature des phases formées et même quand à leurs défauts et morphologies.

Nous décrivons brièvement les techniques de diffraction que nous avons utilisées :

- la microdiffraction (qui sera notée μ diffraction dans la suite du texte) en faisceau parallèle qui est la technique de diffraction classique. Comme l'indique la figure 3 :
 - * le faisceau incident d'électrons est parallèle,
 - * l'aire diffractante est sélectionnée à l'aide d'un diaphragme de sélection au niveau du plan image de l'objectif. La taille minimale de la zone diffractante est de l'ordre du micron.
- la microdiffraction en faisceau convergent (figure 4) (développée dans notre Laboratoire par J.P. MORNIROLI [6]) :
 - * le faisceau incident converge avec un demi-angle α ,
 - * l'aire diffractante est directement définie par la taille du faisceau incident. La taille minimale de la zone diffractante est de l'ordre de 10 nm.
- la $\mu\mu$ diffraction : il s'agit, en fait, de diffraction en faisceau convergent mais avec un angle de convergence très faible.

La technique que nous avons utilisée le plus souvent est la $\mu\mu$ diffraction car elle permet de :

- sélectionner des cristaux de taille inférieure au micron (chapitre V).
- visualiser les lignes de Kikuchi (figure 4). Or, ces lignes ont des orientations précises : celles de rangées du réseau réciproque. Elles permettent donc un alignement très précis de l'axe de zone par rapport au faisceau d'électrons.
- visualiser les zones de Laue d'ordre supérieur (figure 5).

Les clichés de diffraction en faisceau convergent (chapitre IV) et les clichés de $\mu\mu$ diffraction des cristaux de très petite taille étudiés au chapitre V, ont été pris sur le PHILIPS CM12, tous les autres l'ont été sur le JEOL 200CX.

CHAPITRE II - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] S. MALAVASI
Rapport D.E.S.T. (1984).

- [2] R. BUNSHAH
Deposition technologies for films and coatings (Noyes Publ. Parkridge, N.J., U.S.A.), 1982.

- [3] J. BIGOT
Ecole d'hiver sur "Les amorphes métalliques", Aussois, 1983, p. 33.

- [4] J.J. BESSOT
"Dépôts par pulvérisation cathodique", Techniques de l'Ingénieur, M1657.

- [5] A. PIANELLI
Proceed. of the French Swedish Conference on "Advances in powder diffraction crystallography", Stockholm (Sweden), 8-9 may 1985.
Chemica Scripta, suppl. vol. 26A, juin 1986, p. 69.

- [6] J.P. MORNIROLI and M. GANTOIS
Colloque Franco-Suisse de Microscopie Electronique, Grenoble, 7-12 juillet 1989.

- [7] J.P. EBERHART
Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, p. 260.

- [8] H. AYATTI
Thèse, Nancy (1989) p. 11.

- [9] Convergent Beam Electron Diffraction of Alloys Phases. Bristol Group.,
John STEEDS.

CHAPITRE III

CRISTALLISATION DES ALLIAGES AMORPHES $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$: $0,27 < y < 0,52$

-0-0-0-0-0-

CHAPITRE III

CRISTALLISATION DES ALLIAGES AMORPHES $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$, $0,27 < y < 0,52$

I - GENERALITES

I-1 - Quelques données structurales sur le système Cr-C

Il y a trois composés d'équilibre dans le système Cr-C : Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et Cr_3C_2 (figure 1).

L'atome de carbone est en site interstitiel :

- antiprismatique dans la structure du carbure Cr_{23}C_6 ,
- prismatique dans les structures des carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 .

Les structures des carbures de chrome de teneurs atomiques en carbone inférieures à celle de M_2C sont de même type que celles des carbures des métaux de transition des colonnes 7 et 8 du tableau périodique. Ainsi, le carbure de chrome Cr_{23}C_6 a la même structure que le carbure de manganèse Mn_{23}C_6 et le carbure à chaînes de prismes Cr_7C_3 a la même structure que les carbures de fer et de manganèse Fe_7C_3 et Mn_7C_3 .

En revanche, la structure du carbure de chrome Cr_3C_2 n'existe dans aucun autre système M_T-C. C'est la particularité des éléments de la colonne 6 du tableau périodique : Cr, Mo, W que de former des carbures stables de structures à base de prismes pour une teneur atomique en carbone supérieure à celle de M_2C : Cr_3C_2 , MoC, WC (voir Chapitre I, § I-2).

I-2 - Etudes antérieures

Seules quelques études ont été consacrées aux carbures de chrome élaborés par trempe rapide et encore, se sont-elles limitées au domaine des basses teneurs atomiques en carbone : celles inférieures à 33%.

INOUE et MASUMOTO (1979) [1] obtiennent par une technique de trempe depuis l'état liquide, le splat cooling, un nouveau carbure de chrome : Cr_3C , isomorphe de la cémentite Fe_3C . Son groupe d'espace est $Pnma$ et les paramètres réticulaires sont : $a = 5,12 \text{ \AA}$; $b = 6,80 \text{ \AA}$ et $c = 4,58 \text{ \AA}$. De plus, ils établissent que les relations d'orientation entre le carbure de chrome Cr_3C et la solution solide interstitielle de carbone dans le réseau cubique centré du chrome sont les mêmes qu'entre la cémentite Fe_3C et la ferrite $\text{Fe}\alpha$.

NAKA et al. (1985) [2] utilisent une technique de dépôt depuis l'état vapeur sur un substrat refroidi à l'eau : la pulvérisation cathodique en mode triode magnétron. Ils élaborent ainsi des alliages Cr-C à l'état amorphe. Les faisant cristalliser, ils obtiennent une solution sursaturée de carbone dans le réseau cubique centré du chrome et le carbure métastable Cr_3C pour une teneur atomique en carbone de 0,20. Pour une teneur de 0,30, la cristallisation produit à nouveau le carbure Cr_3C et le carbure à chaînes de prismes Cr_7C_3 désordonné qu'ils indexent dans la maille moyenne hexagonale de type Ru_7B_3 .

Le carbure métastable Cr_3C a une structure à nappes de prismes. Or, il existe d'autres structures appartenant à cette même famille, comme par exemple, celle du carbure de Hägg : Fe_5C_2 . De plus, des structures à nappes de prismes empilées de façon aperiodique ont été mises en évidence dans les carbures de fer obtenus par cristallisation d'alliages amorphes Fe-C. Nous reprenons donc, à la lumière des résultats obtenus sur le système Fe-C (E. BAUER-GROSSE [3]), l'étude des produits de cristallisation des alliages amorphes $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$ de basses teneurs atomiques en carbone : $y \leq 0,33$ (3ème § de ce chapitre).

L'essentiel de notre travail porte cependant sur la caractérisation de la structure et des défauts des carbures obtenus par cristallisation d'alliages amorphes $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$ de hautes teneurs en carbone : $y > 0,33$. L'étude de la cristallisation fait l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre, les chapitres IV et V sont consacrés à la détermination de la structure et des défauts de deux nouveaux carbures de chrome métastables.

Auparavant, nous présentons les résultats expérimentaux.

II - CARACTERISATION DES DEPOTS

Neuf dépôts Cr-C ont été élaborés par pulvérisation cathodique en mode triode (Chapitre II, § I-1) pour des teneurs atomiques en carbone allant de 0,28 à 0,52 (figure 1). La composition de ces dépôts et les conditions dans lesquelles ils ont été élaborés (nature de la cible, composition de l'atmosphère) sont regroupées dans le tableau 1.

Tous les dépôts sont obtenus à l'état amorphe et ce, bien que le substrat ne soit pas refroidi.

Les dépôts présentent une très grande pureté chimique. L'analyse effectuée au laboratoire central d'analyse du CNRS par spectrométrie d'émission plasma induit par haute fréquence montre que les teneurs massiques en éléments constitutifs de l'enceinte (inox) : fer, nickel sont inférieures à 100 ppm, et que les teneurs atomiques en éléments légers tels que le bore, l'azote et l'oxygène sont respectivement inférieures à 0,1%, 0,3% et 0,5%.

L'analyse à la microsonde de Castaing ne révèle aucune trace d'argon. Comme le substrat n'est pas refroidi, les atomes d'argon ne sont que faiblement adsorbés à la surface du dépôt. Aussi, retournent-ils dans l'atmosphère de l'enceinte, par suite du bombardement continu qu'exerce sur le dépôt les espèces présentes dans le plasma.

Les quelques dépôts préparés dans une atmosphère de teneur élevée en méthane présentent un gradient de concentration en carbone du centre vers la périphérie. La distance cible-substrat apparaît comme un paramètre très sensible et primordial si l'on veut obtenir des dépôts ayant une bonne homogénéité chimique.

La cristallisation des alliages amorphes est suivie par microscopie électronique à transmission in situ. Elle est étudiée par analyse enthalpique différentielle (DSC). Enfin, à chaque étape de cristallisation, l'échantillon est trempé et analysé par diffractométrie de RX (Chapitre II, § II).

III - ETUDE DES PRODUITS DE CRISTALLISATION DES ALLIAGES AMORPHES

$\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$ POUR $0,27 \leq Y < 0,33$

III-1 - Suivi de la cristallisation

Deux alliages amorphes de teneurs atomiques en carbone respectives 27 et 30% ont été étudiées.

Alliage $\text{Cr}_{0.73}\text{C}_{0.27}$: comme l'indique la DSC (figure 3), la cristallisation se fait en deux étapes. Tout d'abord, vers 575°C des cubules de chrome d'environ 200 \AA de côté (figure 4-a) apparaissent finement dispersés dans la matrice amorphe. Ainsi, sur le cliché de μ diffraction (figure 4-b), on distingue les anneaux fins et presque continus dûs aux cristallites de chrome qui émergent des anneaux diffus de l'alliage amorphe. La raie (200) du chrome est indiquée à l'aide d'une flèche sur le diffractogramme de RX de la figure 2.

En deuxième étape de cristallisation, vers 588°C , la matrice amorphe résiduelle cristallise et deux types de cristaux apparaissent simultanément (figure 5-a) :

- les uns ont des formes ovoïdes et présentent sur leur surface des lignes de contraste (figure 5-b),
- les autres ont un aspect feuilleté comme s'ils présentaient des défauts plans et ont diverses morphologies : pointes de lance (figure 5-c), morphologies de quadrant (figure 5-d).

Les premiers constituent la phase majoritaire : les réflexions du diffractogramme de RX (figure 2) s'indexent dans la maille hexagonale caractéristique du carbure de chrome Cr_7C_3 mal cristallisé et présentant une grande densité de défauts (ROUAULT et al. [4]). Par ailleurs, les clichés de diffraction, qui s'indexent également dans une maille hexagonale, présentent des lignes de diffusion diffuse suivant les directions $[\text{hkO}]^*$ qui ont déjà été observées sur les clichés de diffraction du carbure de fer Fe_7C_3 obtenu par cristallisation d'alliages amorphes FeC (E. BAUER-GROSSE et al. [5]).

Les autres cristaux sont minoritaires et leurs raies de diffraction n'apparaissent pas dans le diffractogramme de RX. Leur aspect feuilleté et leurs morphologies rappellent ceux des carbures de fer à nappes de prismes obtenus par cristallisation d'alliages amorphes $\text{Fe}_{1-y}\text{C}_y$ pour $y < 0,32$ [3].

Alliage $\text{Cr}_{70}\text{C}_{30}$: la cristallisation se fait en une seule étape. Les cristaux qui apparaissent sont des cristaux de carbures Cr_7C_3 . Seuls quelques cristaux à nappes de prismes sont présents en avant du front de cristallisation.

Avant de décrire les structures du carbure à chaînes de prismes Cr_7C_3 et des carbures à nappes de prismes, nous rappelons des résultats établis antérieurement, qui portent essentiellement sur les carbures de fer obtenus par cristallisation d'alliages amorphes Fe-C (E. BAUER-GROSSE [3]).

III-2 - Carbures à nappes de prismes

a - Rappel

Ces structures sont constitués d'empilements de prismes de métal centrés par l'atome de carbone. Elles ont toutes en commun la même nappe de prismes (figure 6). Elles diffèrent par le mode d'empilement des nappes.

Ces structures se décrivent simplement et élégamment à l'aide du maillage chimique défini au chapitre I [19]. Le maillage d'un réseau h.c. de métal suivant $(11\bar{2}2)$ crée dans le plan de macle une nappe de prismes de métal. Aussi, suivant la périodicité du maillage chimique, sont engendrées (figure 7) :

- la structure de la cémentite Fe_3C (3,3,...) où toutes les nappes sont séparées
- la structure du carbure de Hägg Fe_5C_2 (3,2,3,2,...) où les nappes sont accolées deux à deux
- la structure de l'hypothétique Fe_2C (2,2,...) où toutes les nappes sont accolées

De plus, si la séquence de maillage chimique est aperiodique (appliquée irrégulièrement), il est possible d'obtenir toute une série de structures dont la teneur atomique en carbone évolue continûment de celle de Fe_3C à celle de Fe_2C .

Outre, la cémentite Fe_3C et le carbure de Hägg Fe_5C_2 , E. BAUER-GROSSE [3] a trouvé toute une série de nouveaux carbures dont la teneur en carbone évolue entre celle de Fe_5C_2 et celle de Fe_2C .

La spectrométrie Mössbauer permet d'identifier les différents sites cristallographiques de l'atome de fer dans les structures à nappes de prismes et de mesurer leurs proportions (E. BAUER-GROSSE et G. LE CAER [11]).

La cémentite Fe_3C est caractérisée par deux sites de fer Fe_I et Fe_{II} (figure 7) qui sont dans les proportions $P_{II} = 2 P_I$, tandis que trois sites de fer Fe_I , Fe_{II} , Fe_{III} dans les proportions $P_I = P_{II} = 2 P_{III}$ caractérisent le carbure de Hägg Fe_5C_2 et deux sites Fe_I et Fe_{III} dans les mêmes proportions caractérisent le carbure Fe_2C . Passer de Fe_5C_2 à Fe_2C par maillage chimique en modifiant la séquence de (3,2,3,2,...) à (2,2,...) revient à transformer les sites Fe_{II} en sites Fe_{III} suivant la réaction formelle : $2 Fe_{II} \rightarrow Fe_{III}$. Dans tout le domaine de teneurs en carbone y s'étendant de 0,25 à 0,333, les relations entre y et les proportions des différents sites sont (G. LE CAER et al. [8]) :

$$P_I = y/(1-y) \quad (1)$$

$$P_{II} = (2-6y)/(1-y) \quad (2)$$

$$P_{III} = (4y-1)/(1-y) \quad (3)$$

Les spectres Mössbauer des nouveaux carbures sont composés de trois sextuplets que l'on peut attribuer aux sites Fe_I , Fe_{II} et Fe_{III} , puisque leurs paramètres hyperfins sont presque identiques à ceux des atomes de fer du carbure de Hägg : Fe_5C_2 [8].

Comme l'indique la figure 8, dans les structures des nouveaux carbures, la proportion des sites Fe_I varie peu avec y . En revanche, la proportion des sites Fe_{III} croît et, parallèlement, celle des sites Fe_{II} décroît, à mesure que la teneur en carbone y se rapproche de celle de Fe_2C .

Les structures de ces nouveaux carbures, dont la teneur en carbone est comprise entre celles de Fe_5C_2 et de Fe_2C , ne comportent bien que trois types de sites pour les atomes de fer :

- ceux qui appartiennent au plan central de chaque nappe : Fe_I ,
- ceux qui sont communs à deux nappes accolées : Fe_{III} ,
- ceux qui appartiennent aux plans bordant deux nappes disjointes : Fe_{II} .

Elles sont donc constituées de nappes de prismes disjointes comme dans Fe_3C et Fe_5C_2 et de nappes accolées comme dans Fe_5C_2 et Fe_2C .

La microscopie électronique à transmission renseigne sur le mode d'empilement des nappes de prismes (E. BAUER-GROSSE [3]).

Les coupes du réseau réciproque des carbures Fe_3C , Fe_5C_2 et Fe_2C (figure 9) peuvent être décrites à l'aide de deux types de taches de diffraction :

- celles qui sont presque indépendantes de la teneur en carbone y , que l'on considèrera comme invariantes, quel que soit l'empilement des nappes,
- celles qui sont, au contraire, caractéristiques du mode d'empilement des nappes.

En particulier, le long de la rangée du réseau réciproque perpendiculaire aux nappes : x_1^* , le segment compris entre deux taches de diffraction invariantes consécutives est divisé par plusieurs taches. Le nombre et la position de ces dernières sont la signature du mode d'empilement.

Ainsi, pour la structure Fe_3C , le segment $[(000),(060)]$ est divisé en trois parties égales. De même, pour Fe_5C_2 et Fe_2C , le segment compris entre la tache centrale (000) et les taches (1000) et (004) divisé respectivement en cinq et deux parties égales (figure 7). Pour les nouveaux carbures, les maxima de diffusion à l'intérieur d'un segment de taches invariantes ne sont pas équidistants. Cela témoigne d'un empilement apériodique des nappes de prismes (E. BAUER-GROSSE et al. [11]).

G. LE CAER et E. BAUER-GROSSE [10] ont alors simulé des structures constituées d'empilement de nappes de prismes, qui puissent rendre compte du nombre et de la position des taches à l'intérieur d'un segment de taches invariantes. La séquence d'empilement des nappes peut se reconstituer à l'aide de deux motifs A et B (figure 7) qui sont constitués d'un plan de fer et de carbone suivi respectivement de deux ou d'un plan de fer.

Un paramètre d'ordre à courte distance entre couches premières voisines est introduit : β , tel que : $\beta = P(A/A)$ où $P(A/A)$ est la probabilité pour que deux couches A se succèdent.

Trois cas de figure peuvent se présenter suivant la valeur de β :

- Si $\beta > Y$: l'interaction entre les couches A et B est répulsive. La structure correspondante serait constituée d'intercroissances de structures Fe_3C et Fe_2C .
- Si $\beta = Y$: il n'y a pas d'interaction entre les couches A et B qui sont distribuées au hasard.
- Si $\beta < Y$: l'interaction entre A et B est attractive et plus β tend vers β minimum, plus la mise en ordre est importante.

A l'aide de la théorie de Hendricks et Teller de la diffraction par des structures en couches [12], la distribution de l'intensité le long de x_1^* a été calculée pour différentes valeurs de β . La comparaison avec l'expérience montre que le meilleur accord quant à la position des spots, est trouvé pour $\beta = \beta_{min}$. Les nappes sont donc empilées de façon à obtenir les séquences les plus courtes possibles de nappes accolées (comme dans Fe_2C) (E. BAUER-GROSSE et G. LE CAER [9]).

b - Carbures de chrome à nappes de prismes

Parmi les cristaux de carbures de chrome à nappes de prismes, quelques-uns présentent des clichés de diffraction caractéristiques du carbure Cr_3C de même structure que la cémentite Fe_3C (voir figures 10-a et 10-b).

Néanmoins, la plupart ont des clichés de diffraction qui s'indexent dans la maille monoclinique d'un nouveau carbure de chrome à nappes de prisme : Cr_5C_2 de même structure que le carbure de Hägg : Fe_5C_2 .

Ainsi, sur les clichés de diffraction des figures 11-a, 11-b et 11-c, la rangée du réseau réciproque perpendiculaire aux nappes de prismes $[100]^*$ est constituée de :

- taches rondes et intenses associées aux mêmes distances interréticulaires que les taches (060) (0120) de Cr_3C dont on sait qu'elles sont invariantes, quelle que soit la structure à nappes de prismes,
- taches peu intenses, allongées dans la direction $[100]^*$.

Ces dernières divisent le segment constitué par la tache centrale et une tache invariante en cinq parties égales. C'est là, la signature du mode d'empilement des nappes de la structure de type Fe_5C_2 .

Pour la même teneur atomique en carbone : $y = 0,30$, NAKA et al. [2] obtiennent, par cristallisation d'alliages amorphes $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$, non pas un nouveau carbure de chrome de même structure que le carbure de Hägg, mais le carbure Cr_3C . Ils en donnent pour preuve 4 réflexions (hkl) tirées d'un diffractogramme de RX et consignés dans un tableau. Or, les cristaux de carbures à nappes de prismes obtenus par cristallisation d'alliages amorphes présentent une grande densité de défauts si bien que les raies sont larges et se recouvrent. De plus, les diffractogrammes théoriques des carbures Cr_3C et Cr_5C_2 sont très ressemblants.

Par conséquent, 4 réflexions (hkl) ne suffisent pas à différencier la structure de Cr_3C de celle de Cr_5C_2 . D'ailleurs, les paramètres réticulaires de Cr_3C déduits de ces réflexions sont sensiblement différents de ceux que proposent INOUE et al. [1] pour ce même carbure.

Les cristaux de Cr_5C_2 présentent une grande densité de défauts (c'est pourquoi ils ont un aspect feuilleté). En effet, sur les clichés de diffraction (figures 11-b et 11-c), on observe des lignes de diffusion diffuse suivant la rangée perpendiculaire aux nappes de prismes : $[100]^*$. Elles témoignent d'un désordre dans l'empilement des nappes.

De plus, les cristaux de Cr_5C_2 sont en relation de macles suivant le plan des nappes de prismes (100) ainsi que le montrent les clichés de diffraction (figures 11-b et 11-c) sur lesquels les mailles des domaines maclés sont représentées en pointillés.

Dans ce qui suit, nous recensons toutes les connexions possibles entre nappes de prismes. Ensuite, pour expliquer le désordre planaire suivant (100), nous décrivons les différentes fautes de séquences envisageables dans l'empilement des nappes de prismes de la structure Cr_5C_2 . Enfin, nous examinons les séquences fautées qui conduisent à une macle suivant (100).

c - Défauts dans les carbures de chrome à nappes de prismes

Les différents types de connexions entre nappes de prismes sont dénombrées (la plupart ont déjà été mis en évidence par B. SCHMITT [11]) et décrits à l'aide de l'outil efficace et élégant qu'est le maillage chimique.

Pour ne créer que des nappes de prismes, l'opération de maillage doit s'appliquer au plus tous les trois plans $(11\bar{2}2)$ d'atomes de métal du réseau h.c. En effet, au delà de trois, pour un maillage appliqué tous les quatre plans $(11\bar{2}2)$ d'atomes de métal par exemple, un plan d'atomes de métal qui n'appartiennent à aucun prisme, subsiste.

① - Maillage tous les trois plans $(11\bar{2}2)$ (3,3,...)

Empilement type Fe_3C

La connexion entre les nappes est celle de la structure de type Fe_3C . Les nappes de prismes n'ont pas d'atomes en commun. Une face rectangle d'un prisme d'une nappe est coiffée par un atome de métal d'une nappe adjacente qui engage ainsi une liaison avec l'atome de carbone qui centre le prisme (la liaison est représentée en pointillé sur la figure 12-a).

② - Maillage tous les deux plans $(11\bar{2}2)$ (2,2,...)

Empilement type Fe_2C

La connexion entre les nappes est celle que l'on trouve dans la structure de type Fe_2C . Les prismes des nappes se partagent un des côtés d'une face rectangle. De même que précédemment. Les faces rectangles des prismes d'une nappe sont coiffées par les atomes de métal des deux nappes adjacentes (voir figure 12-b).

③ - Maillage tous les plans $(11\bar{2}2)$ (1,1,...)

Empilement type FeB

La connexion entre les nappes est celle que l'on trouve dans la structure FeB , les prismes se partagent une de leurs faces rectangles (figure 12-c).

Empilement type FeB à moitié rempli

Si un prisme sur deux est rempli par un atome de carbone (voir figure 12-d), les prismes de chacune des nappes se partagent un des côtés de leurs faces rectangle. Les deux nappes sont images l'une de l'autre dans un miroir (100).

Empilement type FeB au tiers rempli

Si un prisme sur trois est rempli par un atome de carbone, les nappes sont séparées. Les sites MI de l'une des nappes ont les coordonnées des sites MII de l'autre et vice-versa (figure 12-e).

Dans les trois connexions envisagées ci-dessus, les faces rectangles des prismes d'une nappe ne sont pas coiffées par les atomes de métal des nappes adjacentes.

Il est possible de comparer, de manière qualitative, les énergies associées à chacune de ces connexions.

La liaison M_T-C joue un rôle prépondérant dans la cohésion des carbures de métaux de transition. Ainsi, c'est la liaison entre l'atome de carbone d'un prisme d'une nappe et les atomes de métal des nappes adjacentes qui assure pour une grande part la cohésion des nappes entre-elles. Au contraire, la liaison C-C ne joue aucun rôle dans la cohésion des carbures de métaux de transition et même, les atomes de carbone tendent à maximiser leur distance (RUNDQVIST [21]).

Aussi, l'empilement qui assure la meilleure cohésion entre les nappes, satisfait aux critères suivants :

- I - Les prismes d'une nappe sont "centrés" par les atomes de métal des nappes adjacentes.
- II - Les distances entre les atomes de carbone de chacune des nappes sont les plus grandes possibles.

L'empilement de type FeB est caractéristique de structures comme celles des borures de métaux de transition dans lesquelles les atomes de bore forment des chaînes. Pour les structures des carbures de métaux de transition dans lesquelles les

atomes de carbone tendent au contraire à maximiser leur distance (critère II), cet empilement n'est pas envisageable.

Finalement, quatre types de connexions entre nappes de prismes sont envisageables.

Si les nappes de prismes sont séparées, les connexions entre nappes peuvent être de type Fe_3C ou de type FeB au tiers remplie. Si les nappes de prismes sont accolées par les côtés des faces rectangles des prismes, les connexions entre nappes peuvent être de type Fe_2C ou de type FeB à moitié remplie. Cependant, l'énergie de cohésion des nappes entre-elles, dans les connexions de type Fe_3C (respectivement Fe_2C) est, en vertu des critères I et II, supérieure à celle des connexions de type FeB au tiers remplie (respectivement FeB à moitié remplie). Par conséquent, les fautes de séquence faisant intervenir les connexions de type Fe_3C et Fe_2C sont les plus probables. De fait, les études de microscopie à haute résolution sur les carbures de fer à nappes de prismes [13], [14] n'ont pas mis en évidence de fautes de séquence faisant intervenir des connexions de type FeB à moitié ou au tiers remplie.

Des fautes de séquence faisant intervenir les connexions de type Fe_3C et Fe_2C sont introduites dans l'empilement des nappes de la structure de type Fe_5C_2 de façon à conduire à une macle suivant le plan des nappes de prismes (100) (figures 13-a, 13-b).

Les fautes de séquence de type Fe_3C ou Fe_2C conduisent à un plan de macle non conservatif. En effet, dans le premier cas, une nappe est isolée et dans le deuxième cas, trois nappes de prismes sont accolées. Aussi, comme la densité de ces défauts plans est importante, la teneur en carbone des carbures de chrome à nappes de prismes peut varier autour de celle de Cr_5C_2 .

Il est important de souligner que le maclage, comme le cisaillement cristallographique, crée des défauts plans non conservatifs, qui permettent d'accomoder des écarts à la stoechiométrie.

Le micromaclage des cristaux de Fe_5C_2 a déjà été mis en évidence sur les carbures de fer à nappes de prismes obtenus par cristallisation d'alliages amorphes Fe-C (E. BAUER-GROSSE [3]) ou lors du revenu de la martensite (NAGAKURA et al. [13]) ou

encore par réaction à 500°C d'une atmosphère riche en CO sur des particules de fer d'une centaine de microns (AUDIER et al. [14]).

En outre, ces derniers auteurs observent par microscopie électronique à haute résolution des intercroissances de cémentite : Fe₃C et de carbure de Hägg : Fe₅C₂.

III-3 - Carbures à chaînes de prismes

a - Rappel

Plusieurs structures ont été avancées pour Cr₇C₃.

1. Pour WESTGREN [15] (1935), Cr₇C₃ a une structure rhomboédrique, groupe d'espace P3₁c, de paramètres : a = 13,98 Å ; b = 4,523 Å.

2. Pour FRUCHART et al. [16], les carbures M₇C₃ (M = Cr, Mn) qui sont préparés à haute température et qui présentent donc un bon état de cristallisation, ont une structure orthorhombique. La maille a un volume moitié de la maille de Westgren, le groupe d'espace est Pmcn et les paramètres sont pour M = Cr : a = 7,010 Å ; b = 12,142 Å et c = 4,526 Å (figure 14).

Comme le rapport b/a est égal à $\sqrt{3}$, la structure orthorhombique peut présenter par rapport à un réseau hexagonal de base, trois variétés d'orientation I, II, III tournées l'une par rapport à l'autre de 120° autour de l'axe commun \vec{c} . Ceci explique que ces carbures se soient vus attribuer par erreur la symétrie trigonale.

3. Par diffraction de RX, ROUAULT et al. [4] ont observé que les carbures Mn₇C₃ et Cr₇C₃ préparés à basse température présentent une telle densité de défauts que la surstructure orthorhombique est masquée et que la structure moyenne s'inscrit alors, dans une maille hexagonale de type Ru₇B₃ (figure 15).

Pour comparer la structure hexagonale de type Ru₇B₃ et la structure orthorhombique, nous employons la description symbolique utilisée par E. BAUER-GROSSE et al. [5].

- Ces structures sont constituées d'empilements des mêmes groupements structuraux : un octaèdre de métal entouré de trois prismes (figures 16-a et 16-b). Ils sont regroupés par paires et forment des chaînes orientées, soit

suivant \vec{c} (elles sont notées par un cercle : O) (figure 16-c) ; soit suivant $-\vec{c}$ (elles sont notées par une croix : X) (figure 16-d). L'orientation des chaînes suivant \vec{c} ou $-\vec{c}$ ne modifie que la coordonnée z des atomes.

- Si un seul type de chaîne est placé sur un réseau hexagonal, on obtient la structure de type Ru_7B_3 (figure 15). L'environnement du tétraèdre de métal est formé de trois prismes dirigés vers le haut (ou vers le bas suivant le type de chaîne choisi) (figure 17-a).
- Si les deux types de chaînes sont placés en nombre égal et de façon ordonnée sur un réseau hexagonal (figure 18-a), on obtient la structure orthorhombique et il y a trois orientations possibles à 120° l'une de l'autre. L'environnement du tétraèdre caractéristique de la symétrie orthorhombique est alors formé de deux prismes dirigés vers le haut et d'un prisme dirigé vers le bas (ou vice-versa) (figure 17-b).

Le grand avantage de cette description est que les trois mailles orthorhombiques apparaissent comme les trois mailles ordonnées de volume double de celui de la maille hexagonale, maille qui correspondrait à une structure désordonnée pour laquelle l'orientation des chaînes suivant $+\vec{c}$ ou $-\vec{c}$ serait équiprobable (figure 18-b). Les clichés de diffraction peuvent donc être considérés comme formés de taches fondamentales communes aux réseaux ordonné et désordonné et de taches de surstructure appartenant en propre au réseau ordonné.

E. BAUER-GROSSE et al. [5] obtiennent par cristallisation d'alliages amorphes Fe-C un carbure de fer Fe_7C_3 dont les clichés de diffraction s'indexent dans la maille moyenne hexagonale. Il n'y a pas de taches de surstructure. Cependant, on observe des lignes d'intensité diffuse sauf dans la strate $l = 0$. Les défauts n'affectent donc que la coordonnée z des atomes, en accord avec la description ci-dessus. Les strates (hkl) ($l \neq 0$) présentent des lignes d'intensité diffuse qui forment des hexagones réguliers, disposés en nids d'abeille, centrés sur les noeuds de la structure moyenne et dont les côtés sont parallèles aux directions $[11\bar{2}0]$ (figure 19).

Figure 19 :

Reconstitution du réseau
réciproque de Fe_7C_3 .

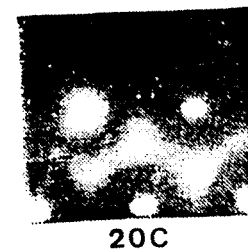
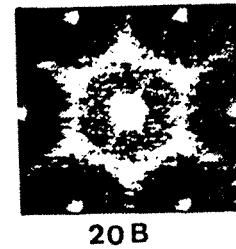
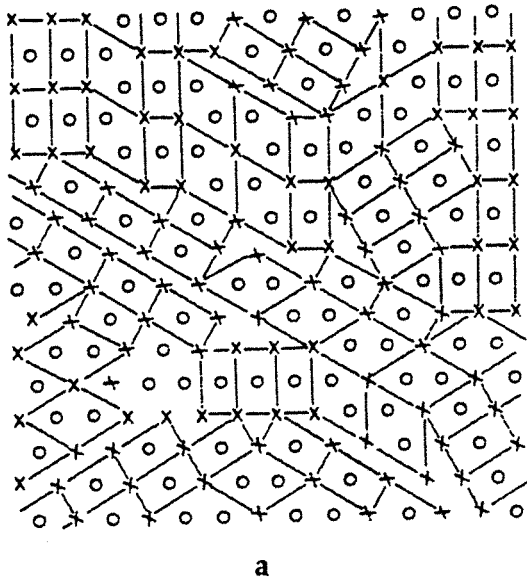
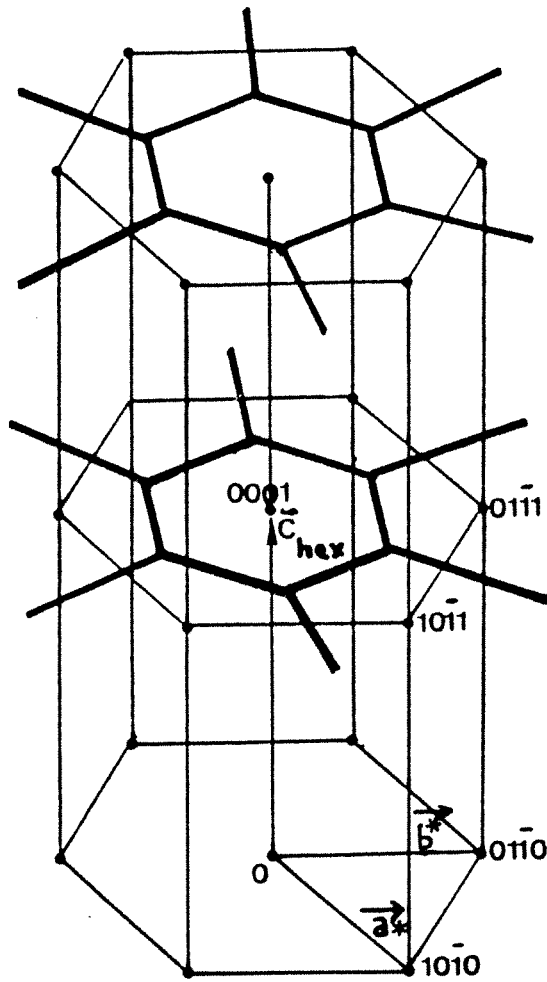


Figure 20 : a - Modèle de cristal obtenu en distribuant au hasard les environnements locaux tétraédriques caractéristiques de la symétrie orthorhombique ou sur un réseau hexagonal moyen.
b - Image réciproque du modèle obtenue par diffraction laser.
c - Strate $(00l)^*$ avec $l \neq 0$ du carbure Fe_7C_3 .

Un modèle (E. BAUER-GROSSE [3] [18]) a été construit avec pour trame les noeuds de la maille hexagonale sur laquelle sont placés les symboles 0 et X avec pour seule contrainte la conservation de l'environnement tétraédrique caractéristique de la symétrie orthorhombique $\begin{matrix} \circ & \times \\ \times & \times \end{matrix}$ ou $\begin{matrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{matrix}$. Lorsque l'environnement local est assuré quel que soit le symbole, il est fait appel au hasard. La structure résultante peut se décrire par deux types de microdomaines (figure 20-a) :

- des microdomaines organisés suivant la maille orthorhombique décrite par FRUCHART et al., qui peuvent présenter trois orientations à 120° les unes des autres. L'orientation des chaînes est la même tous les deux plans ($11\bar{2}0$).
- des microdomaines organisés suivant une grande maille hexagonale de volume triple de la maille moyenne. L'orientation des chaînes est la même tous les trois plans ($11\bar{2}0$).

La validité du modèle est jugée sur son image réciproque obtenue par diffraction LASER. Elle reproduit très bien la diffusion qui est observée dans les strates (ool)* avec $l \neq 0$ de l'espace réciproque expérimental (figure 20).

Un tel modèle peut aussi être construit à l'aide d'un automate cellulaire (G. LE CAER [17]).

b - Carbure de chrome à chaînes de prismes Cr_7C_3

L'espace réciproque du carbure de chrome Cr_7C_3 est, comme le montrent les clichés de μ diffraction (figures 21-a, 21-b, 21-c, 21-d), identique à celui des carbures de fer obtenu par cristallisation d'alliages amorphes. Le modèle construit pour ces derniers, s'applique donc également au carbure de chrome Cr_7C_3 obtenu par cristallisation d'alliages amorphes.

En conclusion

* L'existence du carbure à nappes de prismes métastable Cr_3C de même structure que la cémentite Fe_3C est confirmée.

* Un nouveau carbure à nappes de prismes est découvert : Cr_5C_2 . Il a la même structure que le carbure de Hägg : Fe_5C_2 . Ses cristaux présentent une grande densité de macles suivant le plan des nappes de prismes. Plusieurs types de fautes de séquences dans l'empilement des nappes sont envisagées pour rendre compte de ce micromaillage.

* Des carbures à nappes de prismes apériodiques n'ont pas été mis en évidence dans le système Cr-C. L'explication avancée est que, contrairement au carbure Fe_7C_3 qui est métastable, le carbure Cr_7C_3 est très stable. Aussi, à supposer que de tels carbures de chrome apparaissent par cristallisation de l'alliage amorphe, ils se transforment aussitôt en carbure Cr_7C_3 .

* Le carbure à chaînes de prismes Cr_7C_3 obtenu par cristallisation d'alliages amorphes est ordonné à courte distance si bien que sa véritable structure orthorhombique est masquée, et qu'il s'indexe dans une maille hexagonale moyenne.

IV - ETUDE DE LA CRISTALLISATION DES ALLIAGES AMORPHES $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$ DE HAUTES TENEURS EN CARBONE : $y > 0,33$

IV-1 - Suivi de la cristallisation

La cristallisation des alliages amorphes $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$ de hautes teneurs en carbone est assez complexe. En effet, on ne distingue pas moins de cinq domaines de composition dans lesquels la succession des transformations qui mènent de l'alliage amorphe au(x) composé(s) d'équilibre est différente.

a - Domaine de teneur atomique en carbone : $y \leq 0,34$; alliage $\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,34}$

La cristallisation de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,34}$ est semblable à celle de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{0,70}\text{C}_{0,30}$: elle se fait en une étape à la température $T = 586^\circ\text{C}$ (figure 22-b). Le carbure obtenu est le carbure à chaîne de prismes : Cr_7C_3 , ordonné seulement à courte distance. En effet, le diffractogramme de RX (figure 22-a) s'indexe dans la maille moyenne hexagonale de type Ru_7B_3 .

b - Domaine de teneur atomique en carbone : $y \sim 0,36$; alliage $\text{Cr}_{0.64}\text{C}_{0.36}$

La cristallisation de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{0.64}\text{C}_{0.36}$ semble polymorphe : l'ensemble de la matrice amorphe se transforme à $T = 595^\circ\text{C}$ (figure 23-b) en un nouveau carbure de chrome, métastable qui est noté $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ *.

Son diffractogramme X est représenté sur la figure 23-a. Les raies sont larges car les cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentent, à cette composition, une grande densité de défauts.

Les cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentent une grande variété de morphologies qui ont, à cette composition, comme trait commun d'être très divisées : aiguilles disposées en faisceau, morphologies ramifiées comme la morphologie dendritique ou comme d'autres morphologies plus complexes qui seront étudiées au chapitre IV (figures 24-a, 24-b).

c - Domaine de teneur atomique en carbone : $0,36 < y < 0,40$; alliage $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$

La cristallisation de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$ est primaire. En effet, tout d'abord, une partie de la matrice amorphe se transforme vers $T = 557^\circ\text{C}$ en un nouveau carbure de chrome métastable noté carbure P (Chapitre V). Ensuite, le reste de la matrice amorphe se transforme vers $T = 577^\circ\text{C}$ (figure 25-b) pour donner le carbure de chrome métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$. Ainsi, au stade final de la cristallisation, les deux carbures de chrome métastables : $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ et le carbure P, coexistent.

Le carbure P dessine sur la matrice amorphe un réseau enchevêtré de cristaux oblongs (d'une longueur d'environ $2 \mu\text{m}$ pour une largeur de $0,1 \mu\text{m}$) (figures 26-a, 26-b). Les cristaux sont peu contrastés, ils présentent sur certaines de leurs portions, des plages qui apparaissent noires à l'image et qui sont constituées d'amas de petits cristaux. Les cristaux de carbure P sont très désordonnés : leur cliché de diffraction est constitué de lignes de diffusion diffuse et leur contribution au diffractogramme X se traduit par deux bosses à 50° et à 100° en 2θ (figure 25-a).

Les cristaux qui apparaissent en deuxième étape de cristallisation sont des cristaux de carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$: le diffractogramme X (figure 25-a) est semblable à celui du carbure

* Cette notation est adoptée d'une part pour le distinguer du carbure qui figure dans le diagramme d'équilibre : Cr_3C_2 et d'autre part, pour souligner qu'il peut présenter un écart à la stoechiométrie (Chapitre IV).

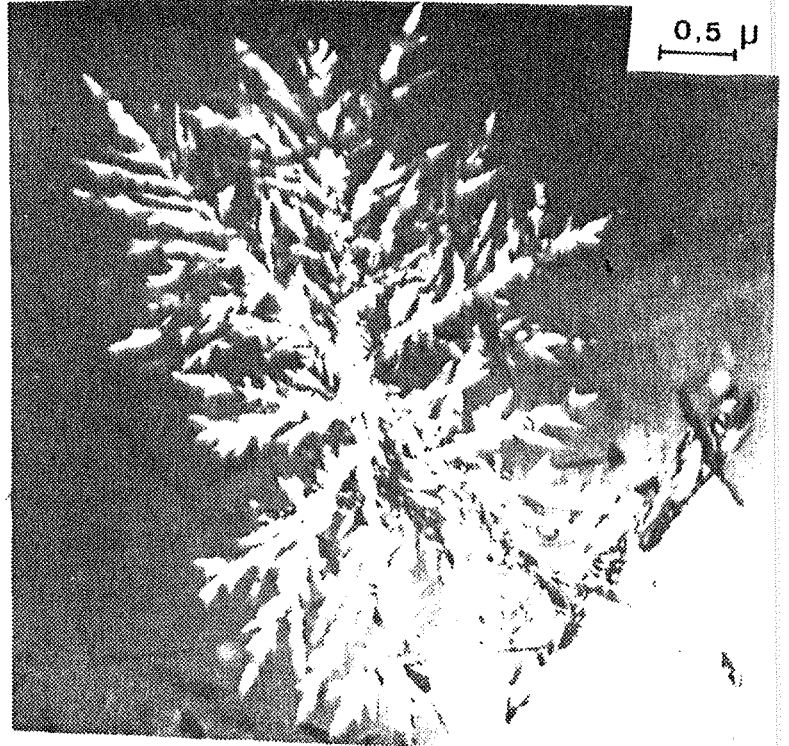


Figure 27 : Cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ obtenus en deuxième étape de cristallisation de l'alliage $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$.

a - Vue d'ensemble.

b - Cristal de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ à morphologie dendritique.

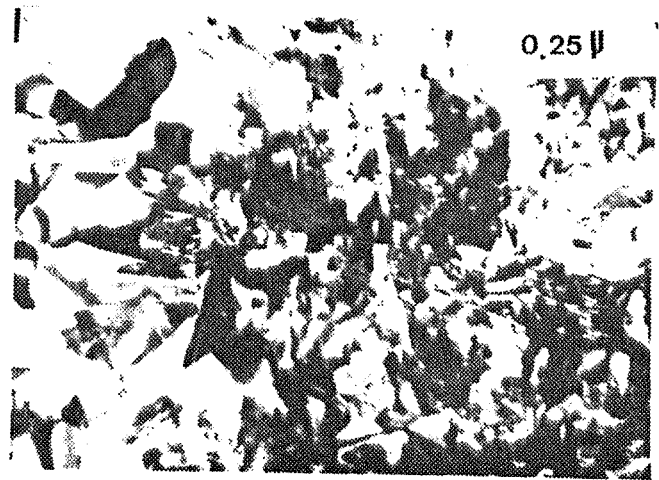
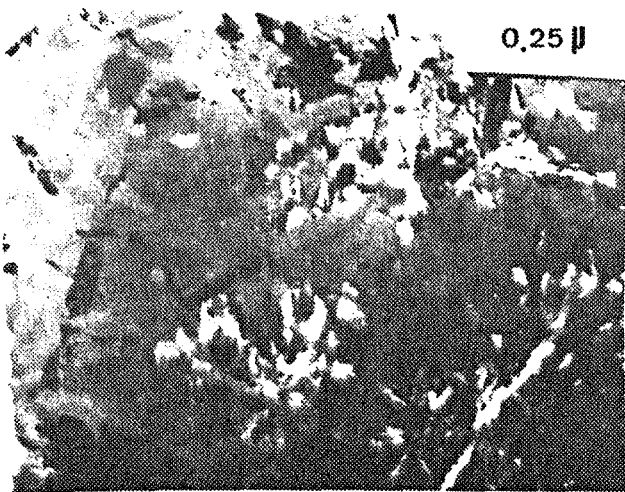


Figure 28 : Vue d'ensemble des cristaux de $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$.

a - Après la deuxième étape de cristallisation.

b - Après la troisième étape de cristallisation.

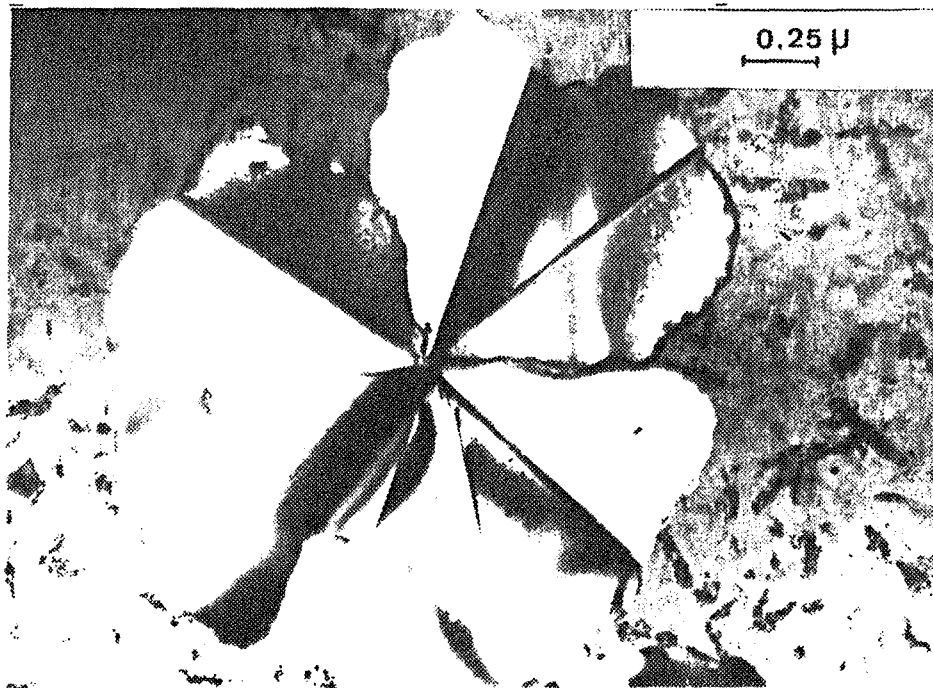
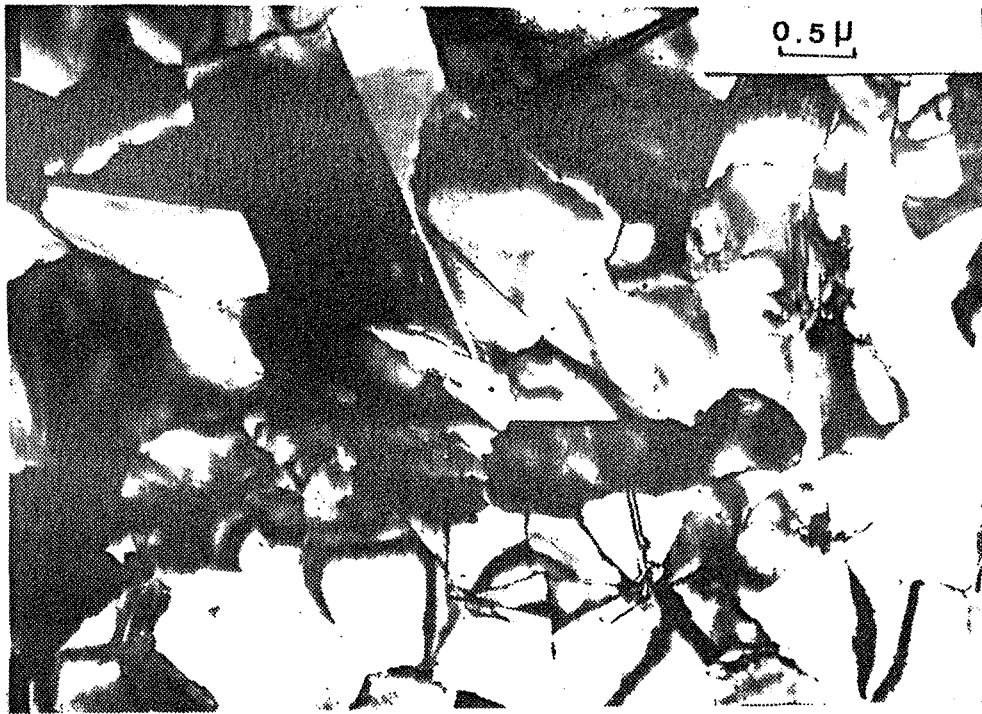


Figure 31 : Alliage $\text{Cr}_{0.58}\text{C}_{0.42}$
a - Vue d'ensemble
b - Cristal de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$

obtenu par cristallisation de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{0.64}\text{C}_{0.36}$, à l'exception des deux bosses dont il est fait mention précédemment. Les morphologies des cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ sont similaires à celles des cristaux de ce carbure pour l'alliage $\text{Cr}_{0.64}\text{C}_{0.36}$ (figure 27).

Vers $T = 650^\circ\text{C}$, le carbure P se transforme en carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ qui présente, alors, une morphologie compacte (figure 28).

En résumé, la séquence de cristallisation pour l'alliage $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$ est :



(Am. = amorphe) (cristallisation primaire)

d - Domaine de teneur en carbone : $0,40 < y < 0,50$

*** Alliage $\text{Cr}_{0.58}\text{C}_{0.42}$**

La cristallisation de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{0.58}\text{C}_{0.42}$ est polymorphe : vers $T = 577^\circ\text{C}$, l'ensemble de la matrice amorphe se transforme en carbure P. Les cristaux de carbure P recouvrent alors toute la surface de l'échantillon. Leurs formes et leurs aspects sont différents de ceux des cristaux de carbure P obtenus par cristallisation de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$. Ils sont moins longs et plus larges. De plus, leurs contours sont mal définis. Enfin, ils ont un aspect feuilleté (figures 30-a et 30-b).

Le carbure P se transforme brutalement vers $T = 667^\circ\text{C}$ pour donner simultanément le carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ et le carbure d'équilibre Cr_3C_2 qui constitue cependant la phase minoritaire. Les réflexions du carbure Cr_3C_2 d'équilibre sont pointées d'une flèche sur le diffractogramme de RX de l'échantillon trempé après cette deuxième transformation (figure 29-a).

Les cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ ont, à cette composition de l'alliage amorphe, une morphologie très différente de celles qu'ils présentent, lorsqu'ils sont obtenus par cristallisation des alliages amorphes $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$ et $\text{Cr}_{0.64}\text{C}_{0.36}$. Alors que pour ces derniers alliages, les morphologies sont très divisées, elles sont au contraire très compactes pour l'alliage $\text{Cr}_{0.58}\text{C}_{0.42}$ (figure 31). La densité de défauts que présentent les cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est beaucoup moins élevée, les raies du diffractogramme de RX sont d'ailleurs plus fines (figure 29-a).

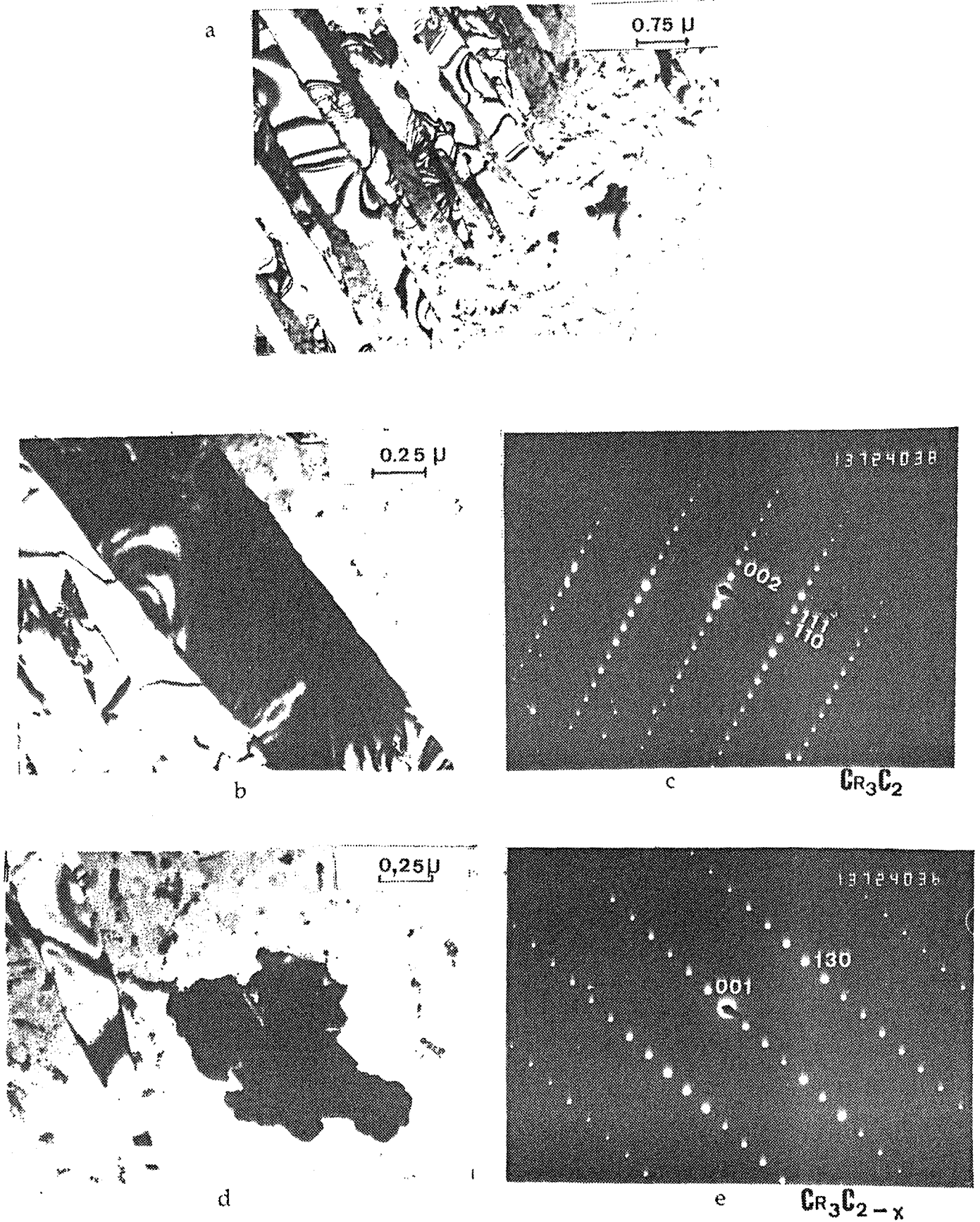


Figure 33 : Alliage $\text{Cr}_{0.55}\text{C}_{0.45}$

a-b - Cristaux du carbure d'équilibre Cr_3C_2 en forme de doigts.

c - Cliché de μ diffraction associé

d - Cristaux de carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ et de carbure d'équilibre Cr_3C_2 .

e - cliché de μ diffraction de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$

* Alliages $\text{Cr}_{0.55}\text{C}_{0.45}$ et $\text{Cr}_{0.52}\text{C}_{0.48}$

La séquence de cristallisation est la même que pour l'alliage précédent. A l'issue de la deuxième transformation, c'est maintenant, le carbure d'équilibre Cr_3C_2 qui constitue la phase majoritaire et le carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ la phase minoritaire. Les raies du carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ sont pointées d'une flèche sur les diffractogrammes de RX des échantillons trempés après la deuxième transformation (figure 31-b).

Les cristaux de carbure d'équilibre Cr_3C_2 croissent sous forme de doigts légèrement désorientés les uns par rapport aux autres, suivant la direction [001] comme le montrent la micrographie et le cliché de μ diffraction de la figure 33.

e - Domaine de teneur en carbone : $y > 0,50$

La cristallisation se fait en une seule étape vers $T = 642^\circ\text{C}$. Une partie de la matrice amorphe se transforme en carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ comme le montre le diffractogramme de RX (figure 34), où apparaît, en plus du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, la phase amorphe résiduelle sous la forme de deux bosses respectivement à 50° et à 75° en 2θ . Les cristaux ont une très petite taille : $0,1 \mu\text{m}$ de diamètre environ et paraissent enserrés dans la matrice amorphe (figure 35).

IV-2 - Récapitulatif

Le tableau récapitulatif indique pour chacun des cinq domaines de composition, la séquence de cristallisation.

Retenons que :

- le carbure métastable P apparaît par :

- * cristallisation primaire dans le domaine $0,36 < y < 0,40$ sous forme de cristaux oblongs,
- * cristallisation polymorphe dans le domaine $0,40 < y < 0,50$ sous forme de cristaux d'aspect feuilleté.

- le carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ apparaît par :

* cristallisation de l'alliage amorphe :

+ polymorphe dans le domaine $y \sim 0,36$,

+ primaire dans le domaine $0,36 < y < 0,40$

Les cristaux présentent alors une grande densité de défauts et ont des morphologies divisées.

* transformation du carbure P. Dans le domaine $0,40 < y < 0,50$, les cristaux présentent une faible densité de défauts et ont des morphologies compactes.

CHAPITRE III - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] A. INOUE, T. MASUMOTO
Scripta Met., 13 (1979) pp. 711.
- [2] M. NAKA, S. HANADA, I. OKAMOTO
Rapidly Quenched Metals, S. Steeb, H. Warlimont (eds.), 1985, pp. 361.
- [3] E. BAUER-GROSSE
Thèse d'Etat, Nancy, 1985.
- [4] M.A. ROUAULT
Thèse, Orsay, 1970.
- [5] E. BAUER-GROSSE, J.P. MORNIROLI, G. LE CAER, C. FRANTZ
Acta Met., 29 (1981) p. 1983.
- [6] E. BAUER-GROSSE, C. FRANTZ, G. LE CAER, N. HEIMAN
J. Non-Cryst. Solids, 277 (1981) p. 4412.
- [7] G. LE CAER, B. LEMIUS, J. WELFRINGER, E. BAUER-GROSSE, J.M. DUBOIS
in M. von Allmen (ed.), Amorphous Metals and Non-Equilibrium Processing,
Les Editions de Physique, Paris, 1984, p. 265.
- [8] G. LE CAER, J.M. DUBOIS, J.P. SENATEUR
J. Solid State Chem., 19 (1976) p. 19.
- [9] E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER
Mat. Sci. Eng., 97 (1988) pp. 273.
- [10] G. LE CAER, E. BAUER-GROSSE
Hyperfine Interactions, 47 (1989) pp. 55.
- [11] E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER
J. Phys. F., 16 (1986) p. 399-406.

- [12] S. HENDRICKS, E. TELLER
J. Chem. Phys., 10 (1942) p. 147.
- [13] S. NAGAKURA, Y. HIROTSU, M. KUSUNOKI, T. SUZUKI, Y. NAKAMURA
Met. Trans. A, 14A (1983) pp. 1025.
- [14] M. AUDIER, P. BOWEN, W. JONES
J. Crystal Growth, 64 (1983) p. 291.
- [15] A. WESTGREN
Lernkonnt. Annbr., 119, p. 231.
- [16] R. FRUCHART, A. ROUAULT
Ann. Chim., 4 (1969) p. 143.
- [17] G. LE CAER
Physica A, 157 (1989) pp. 669.
- [18] J.P. MORNIROLI, E. BAUER-GROSSE, M. GANTOIS
Phil. Mag. A, 48, 3 (1983) pp. 311.
- [19] S. ANDERSSON, B.G. HYDE
J. Solid State Chem., 9 (1974) pp. 92.
- [20] B. SCHMITT
Thèse d'Etat, Nancy, 1971.
- [21] S. RUNDQVIST
Summer School on Inorganic Crystal Chemistry, 21-24 July 1980,
University of Geneva.

CHAPITRE IV

UN NOUVEAU CARBURE DE CHROME METASTABLE $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ STRUCTURES ET DEFAUTS

-0-0-0-0-0-

CHAPITRE IV
UN NOUVEAU CARBURE DE CHROME METASTABLE : Cr₃C_{2-x}
STRUCTURE ET DEFAUTS



Dans ce chapitre, nous déterminons la structure d'un nouveau carbure de chrome métastable : Cr₃C_{2-x}. Puis, nous caractérisons les défauts et les morphologies que présentent ses cristaux. Enfin, nous proposons une interprétation structurale.

I - DETERMINATION ET DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE Cr₃C_{2-x}

Dans ce paragraphe, nous déterminons, par diffraction des électrons le groupe spatial et les paramètres réticulaires de Cr₃C_{2-x}. Nous proposons ensuite une structure compatible avec ces derniers, que nous validons en comparant les intensités calculées et mesurées des réflexions du diffractogramme de rayons X. Enfin, nous décrivons la structure.

I-1 - Détermination du groupe spatial et des paramètres de Cr₃C_{2-x} par diffraction des électrons

La détermination du groupe spatial d'une structure inconnue, par diffraction des rayons X ou des neutrons, nécessite de travailler avec un monocristal d'au moins quelques dizaines de microns. En revanche, la μ diffraction des électrons et plus encore, la $\mu\mu$ diffraction des électrons, permettent de mener une telle étude sur des monocristaux de taille inférieure au micron. Cependant, en raison de la forte interaction des électrons avec la matière, des effets dynamiques peuvent se produire. En particulier, des réflexions normalement interdites peuvent apparaître par double diffraction.

L'étude de microscopie électronique a été faite sur des cristaux du carbure Cr₃C_{2-x} ne présentant pas de défauts, obtenus par cristallisation de l'alliage amorphe Cr-C de teneur atomique en carbone 42%.

En tournant autour d'une rangée dense du réseau réciproque (qui correspond à une famille de plans de bas indices de Miller), nous obtenons une succession de coupes (figure 1) qui permettent de reconstituer l'espace réciproque de diffraction dans les trois dimensions (voir figure 2).

Comme le montre MORNIROLI [1], le simple examen de la symétrie réduite (seule est prise en compte la position des spots de diffraction) du cliché de diffraction entier (zone de Laue d'ordre 0 + zones de Laue d'ordre supérieur) des coupes principales [100], [010] et [001], suffit pour déterminer :

- le système cristallin,
- les paramètres,
- le mode de réseau,
- les plans de symétrie translatoire.

Le système cristallin : la symétrie réduite de la zone de Laue d'ordre 0 de chacune des coupes d'axe de zone [100], [010], [001] (figures 3, 4 et 5) est : $2/m$ (l'une des dix classes de symétrie plane centrosymétrique), la symétrie du réseau réciproque est donc : $2/m$, $2/m$, $2/m$; le système cristallin est orthorhombique.

Le mode de réseau : les extinctions de mode de réseau n'apparaissent pas par double diffraction, c'est pourquoi il est possible de le déterminer. La maille élémentaire bidimensionnelle de la zone de Laue d'ordre 0 d'axe de zone [001] (figure 5) est centrée, celle de la zone de Laue d'ordre 1 l'est également, il s'agit donc d'une extinction due au mode de réseau. Comme, par ailleurs, les mailles des autres coupes principales sont non centrées, le mode de réseau est : C.

Les paramètres : nous les avons déterminés à partir des réflexions présentes sur les clichés de diffraction. Le composé d'équilibre Cr_3C_2 , présent également dans l'échantillon, nous sert d'étalon interne et permet de calculer la constante du

microscope, l'incertitude ne provient donc que de l'erreur de mesure des distances sur le cliché de diffraction :

$$a = 2,85 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad b = 9,25 \pm 0,20 \text{ \AA} \quad c = 6,96 \pm 0,12 \text{ \AA}$$

Les miroirs translatoires : souvent, les réflexions normalement interdites à cause des éléments de symétrie translatoire, apparaissent par double diffraction. Cependant, lorsque le faisceau d'électrons est perpendiculaire au miroir translatoire, le phénomène de double diffraction ne se produit pas, tout simplement parce qu'il n'existe pas, dans ce cas, de chemin de double diffraction. Comme dans le système orthorhombique, les miroirs sont perpendiculaires aux axes principaux, il suffit pour déterminer les miroirs translatoires d'examiner les coupes principales. Or, pour la coupe d'axe de zone [010], outre les extinctions du mode de réseau C : $(h \ 0 \ l) \ h = 2n + 1$, il y a des extinctions $(h \ 0 \ l) \ l = 2n + 1$. Elles sont caractéristiques d'un miroir translatoire c perpendiculaire à \vec{b} .

Les tables internationales de cristallographie [2] donnent trois groupes spatiaux compatibles avec une classe de symétrie orthorhombique de mode de Bravais C et possédant un miroir translatoire c perpendiculaire à \vec{b} :

- l'un : Cmc_m appartient à l'holoédrie orthorhombique $m \ m \ m$,
- les deux autres : Cmc₂₁ et C2cm appartiennent à l'hémiédrie orthorhombique $m \ m \ 2$.

Pour lever l'ambiguïté, il serait nécessaire de recourir à la technique du faisceau convergent et d'utiliser la méthode de Buxton et al. [3] ou de Tanaka et al. [4].

I-2 - Hypothèse de structure

Il n'existe aucun carbure de métal de transition (M_T) binaire ayant la structure de Cr_3C_{2-x} . Nous nous sommes alors tournés vers les phases ternaires $M^I_T - M^{II}_T - X$ ou $M_T - X^I - X^{II}$ avec M_T : V, Cr, Mn, Mo et X : B, C, N (M^{II}_T et X^{II} sont choisis respectivement parmi les métaux de transition et les métalloïdes proches par la taille et/ou la structure électronique des éléments Cr et C).

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation
Cr1	8f	0	0.1422	0.0715	1.00
Cr2	4c	0	0.4067	1/4	1.00
C	4c(*)	0	0.7563	1/4	0.44
B					0,56
C	4b(*)	0.5	0	0	0.85

(*) Les sites 4-c et 4-b sont respectivement les sites interstitiels prismatiques et octaédriques.

Tableau 2 : Positions atomiques réduites de $\text{Cr}_3(\text{B}_{0,44}\text{C}_{0,56})\text{C}_{0,85}$ (extrait de [9]).

D_{HKL}	(H K L)	I MESUREE	I CALCULEE
2,544	(111)	42	51
2,314	(040)	40	40
2,196	(041)	15	16
2,148	(112)	46	57
2,094	(130)	40	42
2,078	(023)	100	100
2,006	(131)	47	53
1,795	(132)	24	32
1,770	(113)	13	18
1,744	(004)	03	03
1,516	(151)	06	06
1,468	(114)	11	12
1,425	(200)	16	18
1,418	(152)	14	14
1,411	(062)	13	12
1,291	(153)	14	18
1,285	(063)	08	08
1,241	(115)	11	11
1,213	(240)	09	10

Tableau 3 : Distances interréticulaires, intensités mesurées et calculées pour les différentes réflexions (hkl) pour $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$.

En effet, comme le souligne NOWOTNY [5], l'étude des phases ternaires est souvent intéressante dans la mesure où elle peut mettre en évidence des structures de phases binaires métastables, que l'ajout d'un autre métal de transition ou d'un autre métalloïde, même en faible quantité, stabilise.

Or, pour la composition $(M_T)_3X_2$, il existe toute une famille de phases ternaires stables à haute température et/ou haute pression de même structure-type : $Cr_3(C,N)_{2-x}$ [6] [7] ; $Cr_3(B,C)_{2-x}$ [8] ; $(Cr,V)_3C_{2-x}$ [9]. Cette structure est de type Re_3B remplie. Son groupe d'espace : $Cmcm$ est compatible avec ceux déterminés par diffraction électronique, les paramètres regroupés dans le tableau 1 sont également voisins de ceux déterminés par microscopie électronique.

I-3 - Validation de la structure par diffraction des rayons X

La figure 6-a présente le diffractogramme de rayons X de Cr_3C_{2-x} pour la composition de l'alliage amorphe $Cr_{62}C_{38}$ et la figure 6-b, le diffractogramme de rayons X calculé. Le diffractogramme a été calculé à l'aide du programme LAZY-PULV [10], en prenant comme positions atomiques réduites, celles déterminées par NOWOTNY et al. [11] par diffraction des neutrons pour $Cr_3(B,C)_{2-x}$ (voir tableau 2). Dans le tableau 3, nous présentons les intensités mesurées et calculées.

La comparaison entre les diffractogrammes expérimental et théorique montre que la structure de ce nouveau carbure de chrome Cr_3C_{2-x} est bien de type Re_3B remplie.

En prenant en compte toutes les réflexions du diffractogramme expérimental, on obtient un facteur résiduel R inférieur à 2% :

$$R = \frac{\sum (I_{cal} - I_{exp})^2}{\sum (I_{exp})^2}$$

Aussi, nous n'avons pas affiné la structure par une méthode d'essais et d'erreurs car le facteur de diffusion du carbone est très faible par rapport à celui du chrome, si bien que l'on a difficilement accès aux positions des atomes de carbone et surtout aux taux d'occupation des sites de carbone. La diffraction neutronique est plus appropriée pour une telle étude.

I-4 - Description de la structure

La structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, de type Re_3B remplie est représentée sur la figure 7 en projection sur le plan (100).

Pour la décrire, nous présentons d'abord celle de Re_3B . Elle est constituée de prismes d'atomes de métal de transition centrés par un atome de métalloïde. Ces prismes sont empilés en colonnes décalées d'une demie hauteur. Les colonnes de prismes laissent entre elles des interstices octaédriques à raison d'un octaèdre par prisme. Ils sont vides dans la structure type Re_3B . Dans la structure type Re_3B remplie, ils sont occupés. Si tous les octaèdres sont remplis par les atomes de C, la composition du carbure est Cr_3C_2 .

Cette structure appelle quelques commentaires. Elle présente, en effet, la particularité d'offrir à l'atome de carbone, deux types de sites interstitiels :

- un site interstitiel prismatique,
- et un site interstitiel octaédrique.

Ces deux sites correspondent à des environnements différents de l'atome de carbone. Les six atomes de chrome aux sommets d'un octaèdre sont à une distance moyenne de l'atome de carbone de 2,00 Å alors que les six atomes de chrome aux sommets du prisme sont à une distance moyenne de l'atome de carbone de 2,20 Å. Si l'on admet que plus la distance Cr-C est petite, plus l'interaction des paires Cr-C est intense, les octaèdres sont le siège d'une forte hybridation entre les états électroniques 2p de l'atome de carbone et les états électroniques 3d des atomes de chrome.

Par ailleurs, le site interstitiel octaédrique est caractéristique des structures de type NaCl ou de type hexagonal compact (structures qui sont celles des carbures de métaux de transition des colonnes 4 et 5) du tableau périodique. La structure de type Re_3B remplie se présente donc comme une structure hybride, intermédiaire entre les structures à base de prismes comme celle du carbure d'équilibre Cr_3C_2 et les structures à bases d'octaèdres comme celles de VC_{1-x} , V_2C , ...

On retrouve cette compétition entre les sites interstitiels octaédriques et prismatiques dans les carbures des métaux de transition qui appartiennent à la même colonne du tableau de la classification périodique que le chrome : les carbures de tungstène et de molybdène.

Ainsi, dans les carbures, α -W₂C et β -W₂C, les atomes de carbone sont en sites interstitiels octaédriques alors que dans le carbure WC, ils sont en sites interstitiels prismatiques. De même, les carbures α -MoC_x, β -Mo₂C et η -MoC_x sont constitués d'octaèdres alors que le carbure de γ -MoC est constitué de prismes. Surtout, le carbure γ' -MoC présente les deux types de sites : octaédrique et prismatique, comme Cr₃C_{2-x} (voir tableau 2, chapitre I).

Dans tous les carbures de chrome connus, l'atome de carbone occupe un seul type de site et ce site interstitiel n'est jamais octaédrique : il est prismatique dans les carbures métastables Cr₃C et Cr₅C₂ ou dans les carbures stables Cr₇C₃ et Cr₃C₂ ou antiprismatique dans le carbure Cr₂₃C₆.

Pourtant, à haute teneur en carbone, l'octaèdre formé par les atomes de chrome accomode l'atome de carbone et le carbure métastable Cr₃C_{2-x} adopte une structure de transition entre les carbures à structures simples constituées d'octaèdres et les carbures à structures complexes constituées de prismes.

II - DEFANTS ET MORPHOLOGIES

Dans ce paragraphe, nous identifions les défauts plans du carbure Cr₃C_{2-x} et, suivant la composition de l'alliage amorphe, nous étudions les différentes morphologies et discutons de la symétrie d'ordre dix qui leur est commune. Enfin, nous caractérisons l'écart à la stoechiométrie que présente Cr₃C_{2-x}.

II-1 - Défauts-plans

Quelle que soit la composition de l'alliage amorphe, les défauts observés sont identiques. Cependant, la densité de ces défauts est beaucoup plus importante lorsque le carbure Cr₃C_{2-x} est le produit de la cristallisation de l'amorphe, c'est-à-dire pour les

teneurs atomiques en carbone de l'alliage amorphe inférieures à 40%, que lorsque le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est le produit de la transformation du carbure P, c'est-à-dire pour les teneurs atomiques en carbone de l'alliage amorphe supérieures à 40% (voir les figures 16a et 16b, c, d, e).

II-1-1 - Identification des défauts-plans

Les défauts-plans sont des macles par mériédrie réticulaire suivant le plan (110) ou le plan équivalent $(1\bar{1}0)$. En effet, comme le montre le cliché de diffraction d'axe de zone [001] (figure 8-a) associé à l'image de deux cristaux en relation de macle (figure 8-b), les réseaux des deux individus maclés sont en relation de miroir par rapport à leur plan commun (110). On peut dire, de façon équivalente, que les réseaux des deux individus se déduisent l'un de l'autre par une rotation d'axe [001]. Or, l'angle de cette rotation est remarquable : il est voisin de $\pi/5$; exactement : $34,30^\circ$.

Nous déterminons comment se raccordent, au niveau atomique, les deux cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ en relation de macle suivant le plan (110).

Pour cela, la structure du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est représentée en projection sur le plan (001), donc perpendiculairement au plan de macle (figure 10-a). Elle est formée de couches de prismes identiques parallèles au plan (001).

- * Dans le plan (001), chaque couche est constituée de colonnes de prismes disposées parallèlement à \vec{a} et translattées l'une par rapport à l'autre de $\vec{a}/2$ (figure 9-a).
- * Dans la direction perpendiculaire au plan (001), les couches s'empilent tête-bêche et sont translattées de $\vec{a}/2$ de façon à ce que le prisme d'une colonne soit centré par les atomes de chrome des colonnes de prismes adjacentes.

La seule façon de raccorder sans distorsion les deux cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ de telle manière qu'ils soient en relation de macle suivant le plan (110), est celle représentée, en projection suivant [001], sur les figures 9-b et 10-b. Sur la figure 10-b, seule une

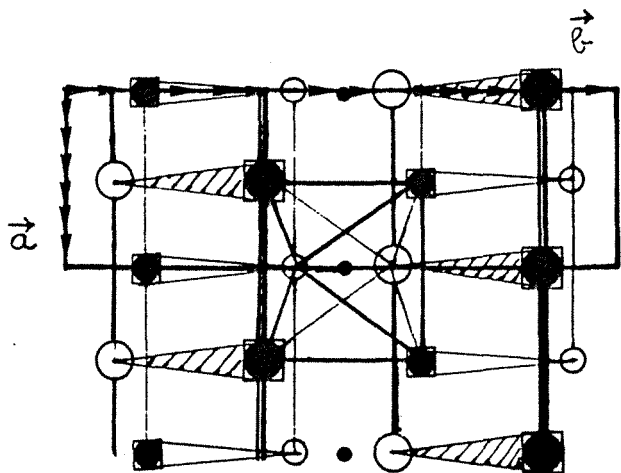
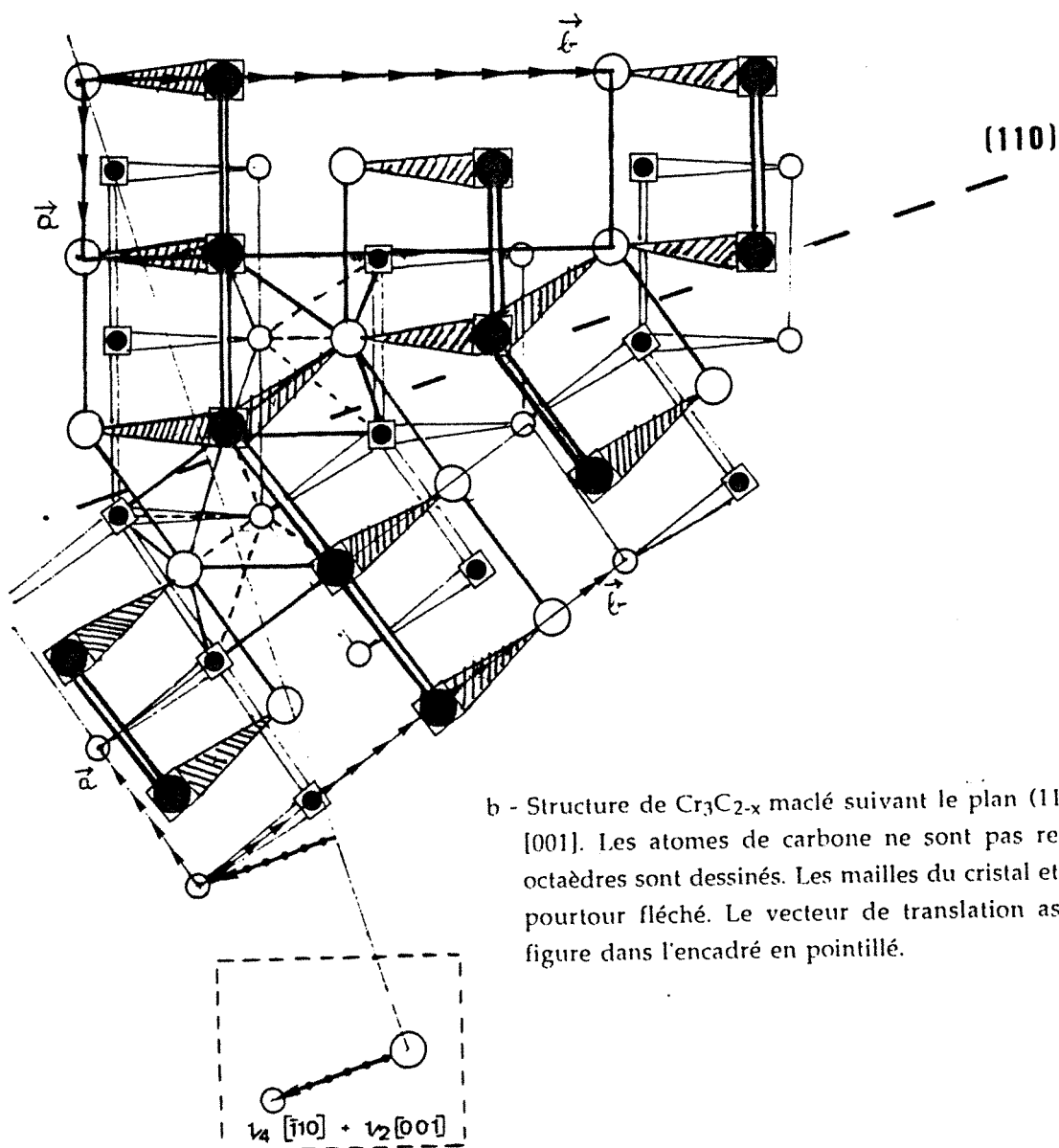


Figure 10 : a - Structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ en projection suivant $[001]$. Les atomes de carbone ne sont pas figurés. Les petits et grands cercles représentent respectivement les atomes de chrome appartenant à la couche de prismes du dessous et du dessus (hachurés). Les cercles pleins correspondent aux atomes de chrome aux sommets de la face rectangle du prisme perpendiculaire au plan de projection.



b - Structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ maclé suivant le plan (110) en projection suivant $[001]$. Les atomes de carbone ne sont pas représentés et seuls deux octaèdres sont dessinés. Les mailles du cristal et du cristal maclé ont leur pourtour fléché. Le vecteur de translation associé au plan de macle figure dans l'encadré en pointillé.

couche de prismes est représentée et sur la figure 10-a, l'ensemble de la structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est représentée.

Cette paroi de macle appelle quelques commentaires.

Le plan de macle est un miroir de glissement de vecteur de translation : $1/4 [\bar{1}10] + 1/2 [001]$. Au passage à travers la paroi de macle, l'ordre local (topologique et chimique) est invariant. En particulier, le maclage ne modifie pas, au niveau de la paroi de macle, la teneur en carbone de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ puisqu'il ne distord pas les octaèdres formés par les atomes de chrome : il est conservatif.

Au niveau de la paroi de macle, les prismes des deux individus maclés sont connectés comme le sont les prismes dans une structure de type Fe_3C : deux prismes ont en commun une arête de leur base triangle ; de plus, ils sont tournés l'un par rapport à l'autre de telle sorte qu'un sommet de l'un centre une face rectangle de l'autre (figure 11-a). Ainsi, si l'on double la macle suivant deux plans (110) successifs, on obtient dans la paroi de macle une maille de la structure de type Fe_3C remplie (figure 11-b). En fait, comme nous le verrons dans le paragraphe III, ce type de connexion entre prismes est commun à toutes les structures qui dérivent d'un hexagonal compact par maclage chimique simple : la cémentite Fe_3C et le carbure de Hägg Fe_5C_2 mais aussi FeB , ...

II-1-2 - Maclage multiple d'ordre 10

Suivant la composition, les cristaux d'axe de zone [001] présentent une grande variété de morphologies, que nous décrirons par la suite. Mais toutes ont en commun de présenter une pseudo-symétrie d'ordre 10. Le cliché de diffraction associé n'a pas de périodicité apparente : il a une symétrie décagonale semblable à celle que montrent les clichés de diffraction des quasicristaux (figure 12).

En réalité, ce sont des polycristaux multimaclés d'ordre 10.

En effet, nous pouvons ne faire diffracter qu'un seul domaine. Le cliché de diffraction correspondant est bien périodique, c'est la coupe du réseau réciproque de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ d'axe de zone [001] (figure 13-a). Si, (figure 14), à partir de cette coupe, on

construit celles qui correspondent à deux cristaux en relation de macles avec le précédent suivant les plans (110) et (1 $\bar{1}$ 0), on obtient le cliché de diffraction de la figure 12-c, et ainsi, de proche en proche, par rotations successives d'environ $\pi/5$, on reconstitue l'ensemble du diagramme de diffraction (figures 13-a, b, c, d, e).

Certaines réflexions sont communes à deux domaines comme par exemple les taches (110) ; d'autres sont particulières à chaque domaine comme par exemple les taches (020). Des images en champ sombre sur chacune des cinq taches (110) permettent d'identifier les différents domaines.

Le diagramme de diffraction d'un objet constitué de plusieurs domaines, ramène autour de l'origine de l'espace réciproque les figures de diffraction de chacun des domaines, de sorte qu'il correspond, en fait, à un réseau "moyen" qui reflète la symétrie d'orientation des différents domaines les uns par rapport aux autres.

Les carbures Cr_7C_3 et Fe_7C_3 [11] obtenus par cristallisation d'alliages amorphes et le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ ont en commun des clichés de diffraction dont la symétrie est déterminée par des défauts-plans.

Le maillage multiple d'ordre 3 de Cr_7C_3 ou Fe_7C_3 de symétrie orthorhombique conduit à un réseau moyen hexagonal ; le maillage multiple d'ordre 10 de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ de symétrie orthorhombique conduit à un réseau moyen aperiodique décagonal. Toutefois, la densité des défauts dans les carbures Cr_7C_3 et Fe_7C_3 est telle qu'elle leur confère une structure de microdomaines, que nous n'observons pas pour le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$. Cependant, des microstructures qui présentent une symétrie d'ordre 10 et qui sont constituées par des microdomaines périodiques ont été mises en évidence par KUO [13]. Ces structures sont à mi-chemin du quasicristal et du cristal. L'existence de microdomaines périodiques pourrait d'ailleurs expliquer la présence de plusieurs composantes dans les taches de diffraction de certains quasicristaux ainsi que les formes bien définies observées dans leurs figures de croissance [14].

L'intérêt pour les cristaux à maillage multiple 8, 10, 12 a été relancé depuis que PAULING [15, 16] a provoqué une controverse en affirmant que les quasicristaux à symétrie icosaédrique ou décagonale n'existent pas, qu'il s'agit simplement d'"icosatwins" ou de "décatwins"* .

Ainsi, FUNG et al. [17] ont observé sur un alliage Al-14%Fe rapidement solidifié, à la fois une phase décagonale et une phase multimaclée d'ordre 10 (l'angle entre les plans de macle est de $35,4^\circ$).

De même, la phase σ a été obtenue dans un alliage Ni-Cr rapidement solidifié à la fois sous forme d'une phase quasicristalline de symétrie 12 et d'une phase multimaclée d'ordre 12 (ISHIMASA et al. [18]).

Il semble donc qu'il y ait une filiation structurale entre la phase multimaclée et la phase quasicristalline et que, suivant les conditions de trempe, on favorise soit la croissance cristalline, soit la croissance quasicristalline [19] [34].

Néanmoins, JIANG et al. [19] ont observé dans un alliage Ni-Zr rapidement solidifié des cristaux maclés d'ordre 10. A notre connaissance, ils n'ont pas mis en évidence simultanément une phase décagonale bien qu'ils aient fait varier les conditions de trempe.

Le multimaillage d'ordre 10 que nous observons dans $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est semblable à celui que montre Ni-Zr. En effet, la structure du composé Ni-Zr de type CrB est aussi décrite par un empilement de prismes. Son groupe d'espace est Cmcm . Ses plans de macle sont également les plans (110) et $(1\bar{1}0)$. Bien que ces auteurs ne l'aient pas signalé, il nous semble qu'au niveau de la paroi de macle, les prismes sont connectés de la même façon dans Ni-Zr et $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$. Le vecteur de translation associé au plan de macle serait $1/4 [\bar{1}10] + 1/2 [001]$ et non $1/4 [\bar{1}10]$ comme ils l'affirment sur la foi d'une

* Il semblerait que le modèle de PAULING et le modèle du quasicristal soient en passe d'être réconciliés. Le modèle de PAULING décrit bien l'ordre à courte distance dans les alliages à symétrie icosaédrique tandis que le modèle du quasicristal décrit bien l'ordre d'orientation à longue distance. Le meilleur modèle structural des alliages à symétrie icosaédrique serait donc basé sur des clusters d'empilements d'atomes en relation de macle disposés sur un réseau de quasicristal (L. PAULING [37], P.A. BANCEL et al. [38]).

micrographie électronique à haute résolution (en l'absence de simulation d'image, le vecteur $1/2 [001]$ perpendiculaire au plan de la micrographie est inaccessible).

Pourquoi les phases multimaclées d'ordre 10 Ni-Zr et $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ ne sont-elles pas en relation avec une phase décagonale ?

Une différence importante existe entre les deux premiers exemples Al-Fe, Ni-Cr et les deux derniers : Ni-Zr, $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$. Dans le premier cas, les plans de macle sont des miroirs vrais, il y a croissance radiale à partir d'un germe à symétrie décagonale (figure 15). En revanche, lorsque les miroirs sont translatoires, il n'est pas possible que les plans de macle soient concourants. Il est donc naturel que la phase $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, qui n'a, en aucun de ses points, une symétrie locale d'ordre 10, ne soit pas en relation avec une phase décagonale.

II-2 - Morphologies

Ainsi qu'il est rappelé en début de paragraphe, les cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ ne se forment pas dans les mêmes conditions suivant la teneur en carbone de l'alliage amorphe. De plus, à teneur en carbone constante, le mode opératoire choisi (cristallisation "in situ" dans le microscope électronique à transmission) ne permet pas de maîtriser les paramètres de croissance. Nous observons, sur le même échantillon, des cristaux de morphologies différentes. Nous nous contenterons donc de décrire les différentes morphologies et tenterons de les classer en nous appuyant pour cela sur des études antérieures.

Les morphologies de croissance d'un cristal dépendent à la fois de sa structure et des phénomènes de diffusion (chaleur, matière). Ainsi, l'anisotropie cristalline du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est responsable de la symétrie d'ordre 10 commune à toutes les morphologies, tandis que ce sont les phénomènes de diffusion de la chaleur ou des espèces chimiques qui sont responsables des différentes formes.

R. TRIVEDI et V. LAORCHAN [20] ont étudié en détail la morphologie des cristaux de tridymite (une des formes allotropiques de SiO_2) obtenus par cristallisation

du verre Aventurine, à composition déterminée et dans des conditions isothermes. Ils observent des cristaux de tridymite dont la morphologie a une symétrie hexagonale ou trigonale. Ces deux types de cristaux présentent une morphologie à facettes lorsque la surfusion est faible. Pour un accroissement de la surfusion, des morphologies dendritiques se développent, et un nouvel accroissement de la surfusion provoque l'apparition de cristaux sphériques.

Nous observons, comme ces auteurs, des cristaux de morphologie à facettes (qui correspond à une croissance d'équilibre) et des cristaux à morphologie dendritique (qui correspond à une croissance instable).

Morphologie à facettes

Le cristal (figure 16-a) a la forme d'un demi-décagone presque parfait : il est constitué de cinq secteurs d'angle au sommet $\pi/5$ délimités par des parois de macle suivant les plans (110) et ($1\bar{1}0$). L'interface cristal-amorphe est plane et parallèle au plan (010).

Morphologie dendritique

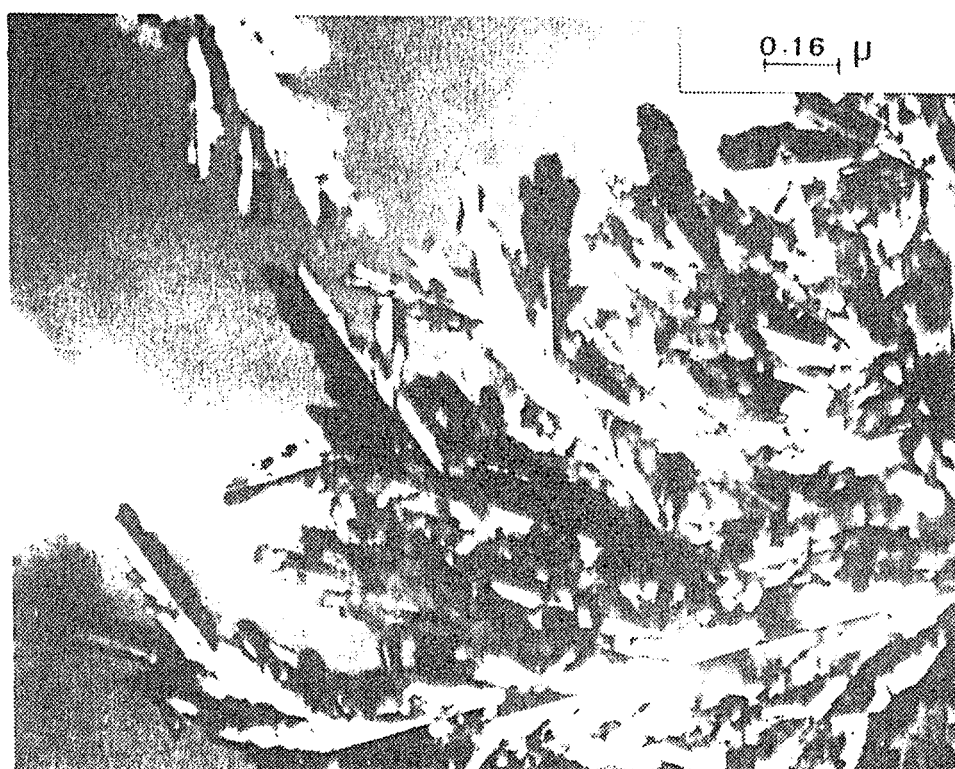
Le cristal (figure 16-b) a la morphologie caractéristique d'une croissance dendritique. Il est constitué de dix branches principales à $\pi/5$ l'une de l'autre. Chaque branche principale est formée d'une pointe unique arrondie au bout qui émet périodiquement sur ses côtés des branches secondaires, ces branches secondaires croissent, dans une direction faisant un angle de $\pi/5$ avec la direction de la branche principale dont elles sont issues. Les branches secondaires donnent naissance à des branches ternaires suivant le même processus ... Des branches ternaires et quaternaires sont indiquées sur la figure 16-b par des flèches.

Mais nous observons aussi un autre type de morphologie instable (figures 16-c, d, e). La partie la plus avancée de l'interface cristal-amorphe, que l'on appelle la pointe, tend à se diviser en deux. Cette tendance à la division est la manifestation de l'instabilité de la pointe. C'est ce mécanisme de croissance par division des pointes qui

c - Cristal du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentant une morphologie de structures denses radiales (morphologie de croissance instable).

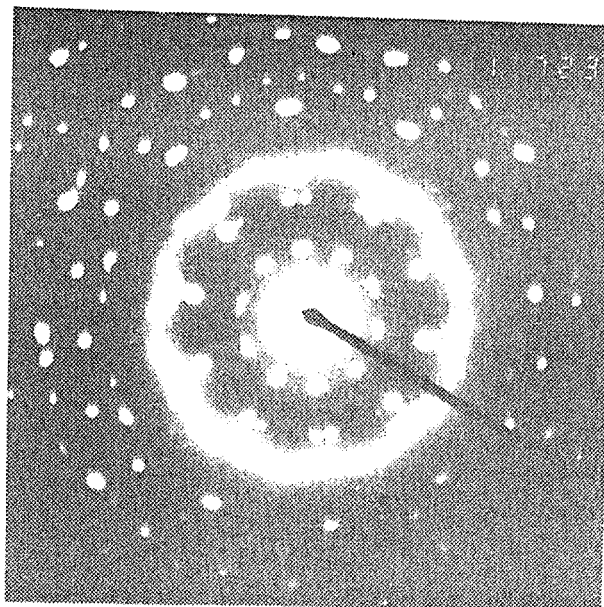


En haut : Vue d'ensemble. La symétrie de l'ensemble du cristal est radiale. La morphologie est très dense.

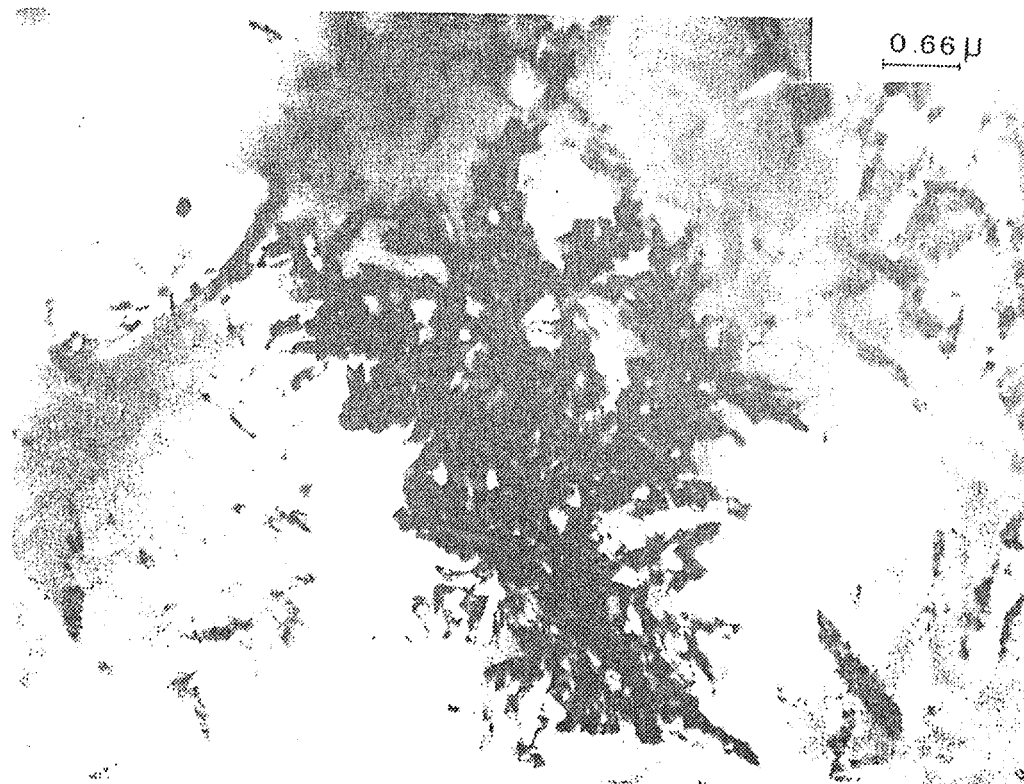


En bas : Vue de détail. Les pointes des branches se divisent en deux. Les branches sont plus épaisses que celles des morphologies dendritiques et les parois de macles à $\pi/5$ l'une de l'autre sont bien distinctes.

e - Cristal du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentant une morphologie de structures denses radiales.



En haut : Cliché de diffraction électronique caractéristique d'un maillage multiple d'ordre 10.



En bas : Image associée. L'ensemble du cristal a plutôt une symétrie de croissance en spirale. La morphologie est dense. La pointe des branches se divise en deux.

caractérise cette morphologie et la différence de la croissance dendritique pour laquelle, au contraire, la pointe est stable.

La morphologie d'ensemble du cristal n'a pas de symétrie apparente et semble désordonnée. La symétrie locale est cependant la même que celle des morphologies dendritiques ou à facettes : les domaines sont en relation de macles orientés à $\pi/5$ l'un de l'autre. On distingue nettement sur les micrographies 16-c et d, les parois de macle. Sur la micrographie 16-e, le cristal est divisé à si petite échelle qu'il n'y a pas même de symétrie locale apparente mais le cliché de diffraction associé témoigne d'un maillage multiple d'ordre 10.

La morphologie du cristal est assez compacte : le cristal par maillages successifs tend à recouvrir la surface. Par ailleurs, les domaines maclés ont des tailles du même ordre de grandeur lorsqu'on s'éloigne du centre vers la périphérie. La géométrie de la morphologie n'est donc pas fractale. Elle est caractéristique de structures denses radiales (figure 17) (VICSEK [36]).

Ces morphologies semblent intermédiaires entre la morphologie dendritique et la morphologie à facettes. Ainsi, les branches du cristal qui figurent sur la micrographie 16-c sont semblables à celles des dendrites aux différences près qu'elles sont plus épaisses et que les parois de macle sont bien distinctes. Les branches du cristal de la micrographie 16-d ont l'aspect de secteurs, comme ceux des cristaux à morphologie à facettes, emboîtés les uns dans les autres.

Les instabilités de croissance des cristaux ont fait l'objet de nombreuses études récentes. Nous nous intéressons à une série d'expériences d'interpénétration de fluides de viscosités différentes, réalisées par BEN JACOB et al. [21] dans une cellule de Hele-Shaw modifiée de façon à faire intervenir l'anisotropie. Dans ce système, la croissance est gouvernée par la surpression, qui comme la surfusion dans une cristallisation d'alliages amorphes, suit l'équation de Laplace. Sur la figure 18 est reproduit le diagramme indiquant les différentes morphologies en fonction de la surpression et de l'anisotropie. Ce diagramme met en évidence un type de morphologie appelé morphologie de division des pointes. D'une part, lorsque la surpression (élevée) est maintenue constante et que l'anisotropie diminue, c'est une

morphologie de transition entre les deux grandes familles de morphologies instables que sont les dendrites et les fractales. D'autre part, lorsque l'anisotropie est constante et que la surpression diminue, c'est une morphologie de transition entre la morphologie dendritique et la morphologie à facettes.

La morphologie des cristaux (figures 16-c, d, e) qui présente le même caractère de division de pointes que celle décrite ci-dessus, serait donc intermédiaire entre la morphologie dendritique et la morphologie à facettes.

II-3 - Non stoechiométrie

Sur le tableau 4 figurent les paramètres de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, calculés par la méthode des moindres carrés de COHEN, en fonction de la composition de l'alliage amorphe. Les paramètres b et c diminuent lorsque la teneur atomique de l'alliage amorphe décroît de 38 à 36%. Le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est donc non stoechiométrique, ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où les phases ternaires $\text{Cr}_3(\text{C},\text{N})_{2-x}$, $\text{Cr}_3(\text{B},\text{C})_{2-x}$ et $(\text{Cr},\text{V})_3\text{C}_{2-x}$ [9] le sont également.

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que la paroi de macule est un défaut-plan conservatif, l'écart à la stoechiométrie ne peut donc provenir que d'une occupation partielle des interstices par les atomes de carbone. Or, la taille relative des atomes de chrome et de carbone est telle que l'atome de carbone occupe préférentiellement le site interstitiel prismatique, aussi, comme pour les phases ternaires précitées, il y a variation de la stoechiométrie de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ par occupation partielle des sites interstitiels octaédriques.

Ainsi, $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ n'est pas un composé défini comme la phase d'équilibre Cr_3C_2 mais une phase sous-stoechiométrique par lacunes dans le sous-réseau des octaèdres comme le sont les phases de structure-type NaCl des carbures des métaux de transition des colonnes 3 et 4 : TiC_{1-x} , VC_{1-x} , ...

III - INTERPRETATION STRUCTURALE

NOWOTNY et al. [9] décrivent la structure de $(Cr,V)_3C_{2-x}$ (structure de type Re_3B remplie) comme une somme topologique presque parfaite du carbure d'équilibre Cr_3C_2 et de VC_{1-x} de structure de type NaCl.

Dans ce paragraphe, nous décrivons le carbure Cr_3C_{2-x} et ses défauts comme le produit du maclage chimique d'un empilement compact mixte. Puis, nous dégageons la filiation structurale qui existe entre le carbure Cr_3C_{2-x} et, en aval, le carbure d'équilibre Cr_3C_2 . Enfin, nous confrontons la structure et les défauts du carbure Cr_3C_{2-x} avec ce que laisse prévoir le modèle stéréochimique de l'amorphe.

III-1 - Maclage chimique d'un empilement compact mixte

Le maclage chimique défini au chapitre I [23] permet d'engendrer le carbure Cr_3C_{2-x} , à partir d'une solution solide interstitielle de carbone dans le réseau c.f.c. du chrome. Elle est représentée sur la figure 19-a en projection suivant $[\bar{1}10]$. Par maclage suivant le plan (113), tous les trois plans d'atomes de chrome, on obtient le carbure Cr_3C_{2-x} de structure-type Re_3B remplie. Il est important de souligner que, dans cette opération, un octaèdre sur deux seulement, est transformé en prisme, comme l'indique la figure 19-b, où pour plus de clarté, les octaèdres non transformés et les prismes sont représentés séparément.

La structure de type Re_3B remplie peut se décrire par maclage chimique. Pour rendre compte de la structure du carbure réellement observée, il faut alors introduire des macles dans cette structure. Une deuxième méthode consiste à engendrer directement la structure réellement observée par maclage chimique d'un empilement compact mixte.

La figure 20-a présente l'arrangement des prismes dans le plan de macle (113) c.f.c. lorsque c'est un réseau c.f.c. qui est maclé. Cette couche de colonnes de prismes décalées l'une par rapport à l'autre d'une demie hauteur de prisme est commune à tous les composés qui dérivent d'un réseau métallique c.f.c. par maclage chimique

simple : Re_3B , CrB , ... Seule varie suivant les composés, la séquence d'empilement de ces arrangements de prismes.

La figure 20-b présente les nappes de prismes dans le plan de macle $(11\bar{2}2)$ h.c. [$(11\bar{2}2)_{\text{h.c.}} = (113)_{\text{c.f.c.}}$] lorsque c'est un réseau h.c. qui est maclé.

L'arrangement des prismes dans le plan (001) lorsque le cristal $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est maclé suivant (110) ou $(1\bar{1}0)$ (figure 20-c) correspond à des intercroissances de nappes de prismes (h.c.) et de colonnes de prismes (c.f.c.). $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ maclé suivant les plans (110) ou $(1\bar{1}0)$ apparaît donc comme le résultat d'intercroissances de structures de type Re_3B remplie et Fe_3C remplie. Avec une autre séquence d'empilement, le même arrangement de prismes peut correspondre à des intercroissances de structures de type CrB et FeB (elles dérivent respectivement par maclage chimique $(1, 1, \dots)$ d'un réseau c.f.c. et d'un réseau h.c.). C'est la raison pour laquelle nous supposons dans le paragraphe précédent que NiZr de structure-type CrB présentait les mêmes connexions entre les prismes au niveau de la paroi de macle que $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$.

PARTHE et al., qui ont étudié des intercroissances ordonnées de type $\text{Fe}_3\text{C} + \text{Re}_3\text{B}$ [24] ainsi que des intercroissances ordonnées de type $\text{FeB} + \text{CrB}$ [25] ont montré que ces structures résultent du maclage chimique d'un empilement compact mixte : h.c. + c.f.c.

Ce type d'intercroissances est commun à de nombreux composés constitués d'empilements de prismes. Ainsi, outre $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ et NiZr , FeB présente en plus de sa forme haute température de structure-type FeB , une forme $\text{FeB}\alpha$ (obtenue par diffusion à l'état solide à basse température ou par cristallisation d'alliages amorphes) que KANAIZUKA [26] interprète comme résultant d'intercroissances désordonnées de type FeB et CrB [27] [28].

III-2 - Filiation structurale entre le carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ et le carbure d'équilibre Cr_3C_2

La structure du carbure d'équilibre Cr_3C_2 , à l'encontre de celle du carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, ne comporte que des sites interstitiels prismatiques. Elle est constituée de groupements de quatre prismes : deux prismes d'axes parallèles à \vec{a} et

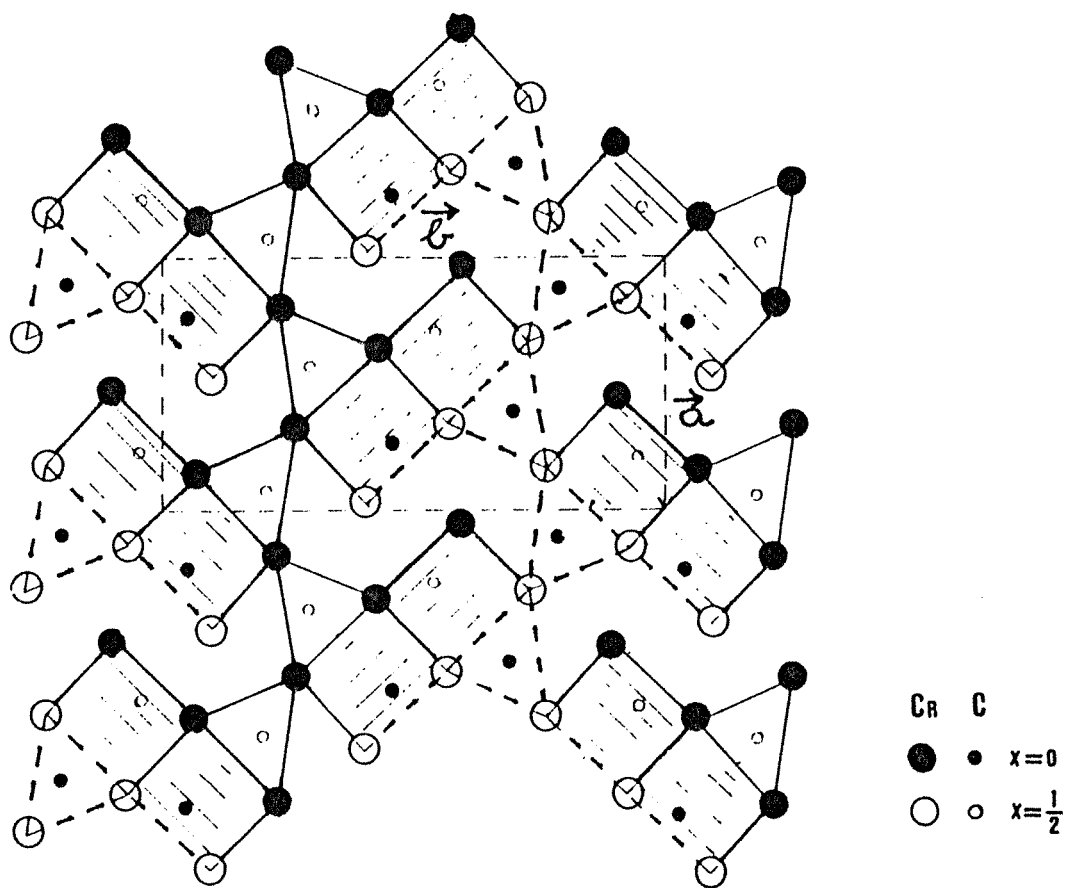


Figure 21 : Structure du carbure d'équilibre Cr_3C_2 en projection suivant $[010]$.

décalés d'une demie-hauteur sont reliés entre eux par deux prismes d'axes perpendiculaires à \vec{a} . Ces groupements ont deux orientations possibles (figure 21).

La structure du carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ comprend des interstices octaédriques et des interstices prismatiques. Par conséquent, l'opération qui, à partir du carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, engendrera le carbure d'équilibre Cr_3C_2 est celle qui transformera les octaèdres en prismes. Or, HYDE, ANDERSSON et al. [22] détaillent un mécanisme qui consiste en un cisaillement de l'octaèdre qui le transforme en prisme (figure 22). La structure ainsi engendrée est de type Hf_3P_2 (figure 23). La force motrice de cette transformation est la pression chimique qu'exercent les atomes de carbone sur les atomes de chrome. Par exemple, le sulfure d'uranium U_2S_3 est polymorphe : par application de hautes pressions, sa structure évolue du type Re_3B remplie au type Hf_3P_2 .

La structure de Hf_3P_2 est composée des mêmes groupements de prismes que la structure de Cr_3C_2 . Elles ne diffèrent que par la manière dont ces groupements sont connectés. Dans la structure de type Hf_3P_2 , ils sont reliés par un côté que se partagent un prisme d'axe parallèle à \vec{a} et un prisme d'axe perpendiculaire à \vec{a} , tandis qu'ils sont reliés par un côté que se partagent deux prismes d'axes parallèles à \vec{a} dans la structure de Cr_3C_2 .

Dans la structure de type Hf_3P_2 (R. BERGER [39]), le prisme est plus ouvert et permet donc d'accomoder un atome plus gros et de coordinence plus élevée que dans la structure de type Cr_3C_2 . Néanmoins, certains arséniures ou phosphures de scandium tels que Sc_3As_2 et Sc_3P_2 existent sous les deux formes [39].

Ces deux structures se déduisent l'une de l'autre par un simple cisaillement suivi d'un léger réarrangement atomique. Si les groupements de prismes de même orientation de la structure Hf_3P_2 sont translatés d'une demie-hauteur $\vec{a}/2$ et se raccordent aux groupements de prismes de l'autre orientation par le côté d'un prisme d'axe parallèle à \vec{a} , on obtient la structure de Cr_3C_2 .

III-3 - Filiation structurale entre $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ et l'alliage amorphe

Au début de ce travail, guidés par le modèle stéréochimique de l'amorphe, nous pensions obtenir, pour une teneur atomique en carbone de 40%, un alliage amorphe

dont l'ordre local et même l'ordre à moyenne distance seraient identiques à ceux du composé d'équilibre Cr_3C_2 . Et ceci pour deux raisons : d'une part, parce que le carbure d'équilibre Cr_3C_2 est constitué d'empilements de prismes d'atomes de chrome centrés par l'atome de carbone et, d'autre part parce que les liaisons entre ces prismes peuvent être décrites par une opération de maillage chimique.

Or, le carbure qui est obtenu en première étape de cristallisation n'est pas le carbure d'équilibre Cr_3C_2 mais un carbure métastable constitué d'empilements de prismes et d'octaèdres. Il semblerait donc, si l'on suppose que l'ordre local dans l'amorphe est identique à celui du composé cristallin obtenu en première étape de cristallisation, que la structure de l'alliage amorphe Cr-C, pour les teneurs atomiques en carbone comprises entre 36 et 40% (domaine d'apparition de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ par cristallisation directe), possède deux ordres locaux : un ordre local octaédrique et un ordre local prismatique. Cette hypothèse devra être vérifiée par une étude de l'ordre local par diffractométrie neutronique qui devrait permettre d'accéder aux distributions radiales partielles des paires Cr-C.

Par ailleurs, comme la densité des macles dans le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est beaucoup plus élevée lorsqu'il est obtenu par cristallisation directe de l'alliage amorphe, on peut même faire l'hypothèse que les macles préexistent dans l'état amorphe, à plus petite échelle, et que c'est le maillage multiple qui, en interdisant la symétrie de translation, est un des principaux facteurs de désordre responsable de l'amorphisation [29, 30, 31].

III-4 - Conclusions

La structure d'un nouveau carbure de chrome : $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est déterminée. Elle est de type Re_3B remplie. Cette structure qui offre à l'atome de carbone à la fois un site interstitiel prismatique et un site interstitiel octaédrique se situe à mi-chemin de celles des carbures de métaux de transition des colonnes 7 et 8 et de celles des carbures de métaux de transition des colonnes 4 et 5 du tableau périodique.

Ce carbure peut présenter un écart à la stoechiométrie par création de lacunes dans le sous-réseau des sites interstitiels octaédriques.

Les cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentent des macles suivant les plans (110) et $(1\bar{1}0)$ qui peuvent se décrire comme des intercroissances de structures de type Re_3B remplie et de type Fe_3C remplie. Cette sorte de macle est fréquente dans les structures à base de prismes qui dérivent d'un réseau h.c. ou c.f.c. par maclage chimique.

Les cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentent un pseudomaclage d'ordre 10 dont nous montrons qu'il n'est pas à mettre en relation avec une phase décagonale.

Les cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentent une grande variété de morphologies et parmi celles-ci, des morphologies de croissance instable intermédiaires entre les morphologies dendritiques et les morphologies à facettes : leur mécanisme de croissance est la division des pointes, cependant, ce ne sont pas des morphologies fractales mais des morphologies de structures denses radiales.

Enfin, nous relierons la structure du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ à celle de l'alliage amorphe, pour le domaine de composition où $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est obtenu en première étape de cristallisation. Nous faisons l'hypothèse que, tout comme pour le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, il existe dans l'alliage amorphe deux ordres locaux : un ordre local prismatique mais aussi un ordre local octaédrique.

CHAPITRE IV - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.P. MORNIROLI, M. GANTOIS
Colloque Franco-Suisse de Microscopie Electronique, Grenoble, 7-12 juillet 1989.
- [2] International Tables for X-Rays Cristallography, Vol. 1, 1969.
- [3] B.F. BUXTON, J.A. EADES, J.W. STEEDS, G.M. RACKHAM
Phil. Trans. Roy. Soc., 281, 1976, 171.
- [4] M. TANAKA, R. SAITO, H. SEKIJ
Acta Cryst., A39, 1983, 357.
- [5] H. NOWOTNY
Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transitions Elements,
edited by PAUL A. BECK, Interscience Publishers.
- [6] P. ETTMAYER, G. VINEK, H. RASSAERTS
Monatsh. Chem., 96, 1966, 1258.
- [7] H. RASSAERTS, R. KIEFFER, H. NOWOTNY
Monatsh. Chem., 96, 1965, 1536.
- [8] Y.D. KONDRASHEV
Kristallografija, 11, 1966, 559.
- [9] H. NOWOTNY, P. ROGL, J.C. SCHUSTER
J. Solid State Chem., 44, 1982, 126.
- [10] K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHE
J. Appl. Cryst., 10, 1977, 73.
- [11] E. BAUER-GROSSE, J.P. MORNIROLI, G. LE CAER, C. FRANTZ
Acta Metall., 29, 1981, 1983-1992.
- [12] E. BAUER-GROSSE, C. FRANTZ, G. LE CAER, N. HEIMAN
J. Non-Crystalline Solids, 44, 1981, 277.

- [13] K.H. KUO
Journal de Physique, C3, 47, 1986, 425.
- [14] B. DUBOST, J.M. LANG, M. TANAKA, P. SAINFORT, M. AUDIER
Nature, 324, 1986, 48.
- [15] L. PAULING
Nature, 317, 1985, 512.
- [16] L. PAULING
Phys. Rev. Lett., 58, 1987, 365.
- [17] K.K. FUNG, C.Y. YANG, Y.Q. ZHOU, J.G. ZHAO, W.S. ZHAN, B.G. SHEN
Phys. Rev. Lett., 56, 1986, 191.
- [18] T. ISHIMASA, H.U. NISSEN, Y. FUKANO
Phys. Rev. Lett., 55, 1985, 511.
- [19] W.J. JIANG, Z.K. HEI, Y.X. GUO, K.H. KUO
Phil. Mag. Lett., 52, 1985, L53.
- [20] R. TRIVEDI, V. LAORCHAN
Acta Met., 36, 8, 1988, 194.
- [21] E. BEN JACOB, R. GODBEY, N.D. GOLDENFELD, J. KOPLIK, H. LEVINE,
T. MUELLER, L.M. SANDER
Phys. Rev. Lett., 55, 12, 1985, 131.
- [22] B.G. HYDE, S. ANDERSSON, M. BAKKER, C.M. PLUG, M. O'KEEFFE
Prog. Sol. St. Chem., 12, 1979, 273.
- [23] S. ANDERSSON, B.G. HYDE
J. Solid State Chem., 9, 1974, 92.
- [24] B. CHABOT, E. PARTHE
Acta Cryst., B34, 1978, 3173.
- [25] E. PARTHE
Acta Cryst., B32, 1976, 2813.

- [26] T. KANAIZUKA
Phys. Stat. Sol. 69, 1982, 739 et J. Sol. Stat. Comm., 41, 1982, 195.
- [27] J. WELFRINGER
Thèse de Docteur-Ingénieur, Nancy, 1983.
- [28] R. FRUCHART
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1958.
- [29] J.M. DUBOIS, G. LE CAER
Le Courrier du CNRS, numéro spécial "Image des Matériaux", 66, 1987, 3.
- [30] J.M. DUBOIS, P.H. GASKELL, G. LE CAER
Proc. Roy. Soc. Lond., A402, 1985, 323.
- [31] J.M. DUBOIS, G. LE CAER
Acta Met., 32-11, 1984, 2101.
- [32] E. PARTHE, K. YVON
Acta Cryst., B26, 1970, 153.
- [33] K. YVON, E. PARTHE
Acta Cryst., B26, 1970, 149.
- [34] J. REYES-GASGA, G. VASQUEZ-POLO, PEREZ-RAMIREZ, M. JOSE YACAMAN
Mat. Sci. Forum, 22-24, 1987, pp. 175.
- [35] B. CHALMERS
Métallurgie Physique, ed. DUNOD, Paris, 1963, p. 311.
- [36] T. VICSEK
Fractal Growth Phenomena, World Scientific, 1989.
- [37] L. PAULING
Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 86, 1989, pp. 8595.
- [38] P.A. BANCEL, P.A. HEINEY, P.M. HORN, P.J. STEINHARDT
Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 86, 1989, pp. 8600.

CHAPITRE V

CARBURE P

-0-0-0-0-0-

CHAPITRE V

CARBURE P

Rappelons brièvement que le carbure P se forme en première étape de cristallisation de l'alliage amorphe chrome-carbone dans un large domaine de composition de teneurs atomiques en carbone allant de 38 à 50%.

* Pour les teneurs atomiques en carbone proches de 38%

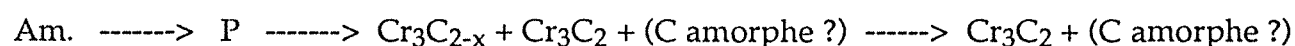
La cristallisation est primaire et la séquence des transformations qui ramènent au carbure d'équilibre Cr_3C_2 est :



(Am. = amorphe)

* Pour les teneurs atomiques en carbone supérieures à 40%

La cristallisation semble polymorphe et la séquence des transformations qui ramènent au carbure d'équilibre Cr_3C_2 , est :



Cette étude est faite sur le carbure P obtenu par cristallisation de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{55}\text{C}_{45}$. Elle poursuit plusieurs objectifs :

- Identifier la structure et les défauts d'un nouveau carbure métastable dont la teneur atomique en carbone est supérieure à celle du carbure d'équilibre le plus riche en carbone : Cr_3C_2 .

- Décrire la chaîne des transformations qui mène de l'alliage amorphe au carbure d'équilibre Cr_3C_2 .

I - STRUCTURE ET DEFAUTS

I-1 - Hypothèse de structure

Le diffractogramme de RX et le diagramme de diffraction électronique polycristallin du carbure P (figures 1-b et 2) présentent, à l'exception d'une réflexion et de la réflexion multiple d'ordre deux, des réflexions dont les domaines angulaires sont si larges qu'elles se fondent en deux pics (ou anneaux) dont les centres correspondent à ceux des deux premiers pics (ou anneaux) de l'alliage amorphe (figures 1-a et 1-b). Il est donc nécessaire de faire une hypothèse de structure.

Aux fortes concentrations, la nature polymorphe de la cristallisation nous conduit à rechercher des structures de carbures qui peuvent accommoder jusqu'à 50% d'atomes de carbone. L'examen des structures des carbures de métaux de transition nous incite à privilégier les structures de type NaCl. En effet, les carbures TiC, MoC et VC dissolvent le chrome et forment des solutions solides de structure de type NaCl jusqu'à des teneurs atomiques en chrome respectivement de 37%, 25% et 30% [1, 2, 3, 5]. Par ailleurs, les octaèdres constitués d'atomes de chrome peuvent accommoder les atomes de carbone puisque des sites interstitiels octaédriques existent dans le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ métastable.

La structure de type NaCl et de paramètre $a = 4,02 \text{ \AA}$ permet d'indexer toutes les réflexions du diagramme de diffraction électronique polycristallin et du diffractogramme de RX du carbure P (tableau 1). Le paramètre $a = 4,02 \text{ \AA}$ est calculé d'après la raie de diffraction (220) qui est la plus étroite. C'est le paramètre réticulaire qui correspondrait à un carbure de chrome de structure de type NaCl parfait, sans défaut.

Les solutions solides de structure c.f.c. $(\text{M}^{\text{I}}_{\text{T}}, \text{M}^{\text{II}}_{\text{T}})\text{C}$, où M_{T} est un métal de transition des colonnes 4, 5 et 6 du tableau périodique, suivent en général la loi de VEGARD [4, 5] : le paramètre réticulaire de la solution solide $(\text{M}^{\text{I}}_{\text{T}}, \text{M}^{\text{II}}_{\text{T}})\text{C}$ varie linéairement en fonction de la teneur en $\text{M}^{\text{I}}_{\text{T}}$ ou $\text{M}^{\text{II}}_{\text{T}}$. Si l'on extrapole linéairement le paramètre de la solution solide $(\text{V}, \text{Cr})\text{C}$ de structure-type NaCl, on obtient pour 100% d'atomes de chrome $a \approx 4,02 \text{ \AA}$ [2] (figure 3) en parfait accord avec notre résultat expérimental.

I-2 - Identification des défauts

En explorant l'espace réciproque de diffraction, on constate que la diffusion diffuse se concentre sur une famille de rangées du réseau réciproque et que, seule une rangée est constituée de réflexions ponctuelles. Le cliché de diffraction représenté sur la figure 4 correspond à une coupe d'axe de zone $[\bar{1}10]$ du carbure de chrome de structure de type NaCl. On observe que :

- La diffusion diffuse se répartit le long des rangées parallèles à la rangée $[001]^*$.
- Les réflexions $(hh0)$ sont ponctuelles.

La diffusion diffuse peut avoir ici plusieurs origines [6] :

- 1 - La taille des domaines cohérents,
- 2 - Le désordre de position des atomes de métal et de carbone,
- 3 - Le désordre de composition de la pseudosolution solide que pourraient former les atomes de carbone et des lacunes dans le sous-réseau interstitiel.

Dans la suite de cette étude, nous négligerons les effets du désordre de composition de la pseudosolution solide des atomes de carbone et des lacunes car la diffraction électronique, et plus encore, la diffraction des rayons X, sont surtout sensibles au désordre qui affecte les atomes de chrome.

L'effet de taille des domaines cohérents concerne toutes les réflexions. Or, les réflexions $(hh0)$ ne sont pas élargies. La diffusion diffuse ne peut donc pas s'expliquer par un seul effet de taille.

La diffusion diffuse le long des rangées du réseau réciproque parallèles à $[001]^*$ est, par conséquent, la manifestation d'un désordre de déplacement des plans (001) .

La connaissance des réflexions non affectées par le désordre de déplacement des plans (001) , renseigne sur la direction de ce déplacement. En effet, comme seules les réflexions $(hh0)$ ne sont pas modifiées, le vecteur déplacement $\Delta\vec{r}$ des plans (001) , est tel que :

$$\Delta\vec{r} \cdot \vec{R}_{hh0} = 0$$

$$\text{avec } \vec{R}_{hh0} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* \text{ et } \Delta\vec{r} = \Delta u\vec{a} + \Delta v\vec{b} + \Delta w\vec{c}$$

c'est-à-dire tel que : $\Delta u = -\Delta v$ et Δw quelconque.

Il y a donc combinaison de deux sortes de désordre de position des plans (001) :

- l'un par déplacement des plans (001) parallèlement à leur direction d'empilement,
- l'autre par déplacement des plans (001) suivant la direction $[\bar{1}10]$.

La structure de type NaCl du carbure P est représentée sur la figure 5 en projection suivant $[\bar{1}10]$. On peut la décrire comme un empilement de plans d'atomes de chrome suivant (001). La séquence d'empilement est alors ABAB ... où A et B désignent deux plans d'atomes de chrome suivant (001) translétés l'un par rapport à l'autre de $1/4$ ($[110] + [\bar{1}10]$). Aussi, pour créer un défaut plan (001) par déplacement suivant $[\bar{1}10]$, il suffit de cisailer la structure de type NaCl suivant le plan (001) d'un vecteur $1/4 [\bar{1}10]$. Cela revient à faire une faute d'empilement par blocs, la séquence est alors : AB A⁺B⁺A⁺ ... où A⁺ est un plan A d'atomes de chrome translété d'un vecteur $1/4 [\bar{1}10]$. On crée alors des interstices prismatiques dans le plan de cisaillement (figure 6).

Comme la hauteur de la base triangle d'un prisme d'atomes de chrome centré par un atome de carbone est supérieure à la demi-hauteur d'un octaèdre d'atomes de chrome centré par un atome de carbone, on engendre simultanément un désordre de déplacement des plans (001) parallèlement à leur direction d'empilement. La demi-hauteur de l'octaèdre dans la structure de type NaCl est : $\|001\| / 2$, soit 2,01 Å tandis que la hauteur de la base triangle du prisme dans la structure

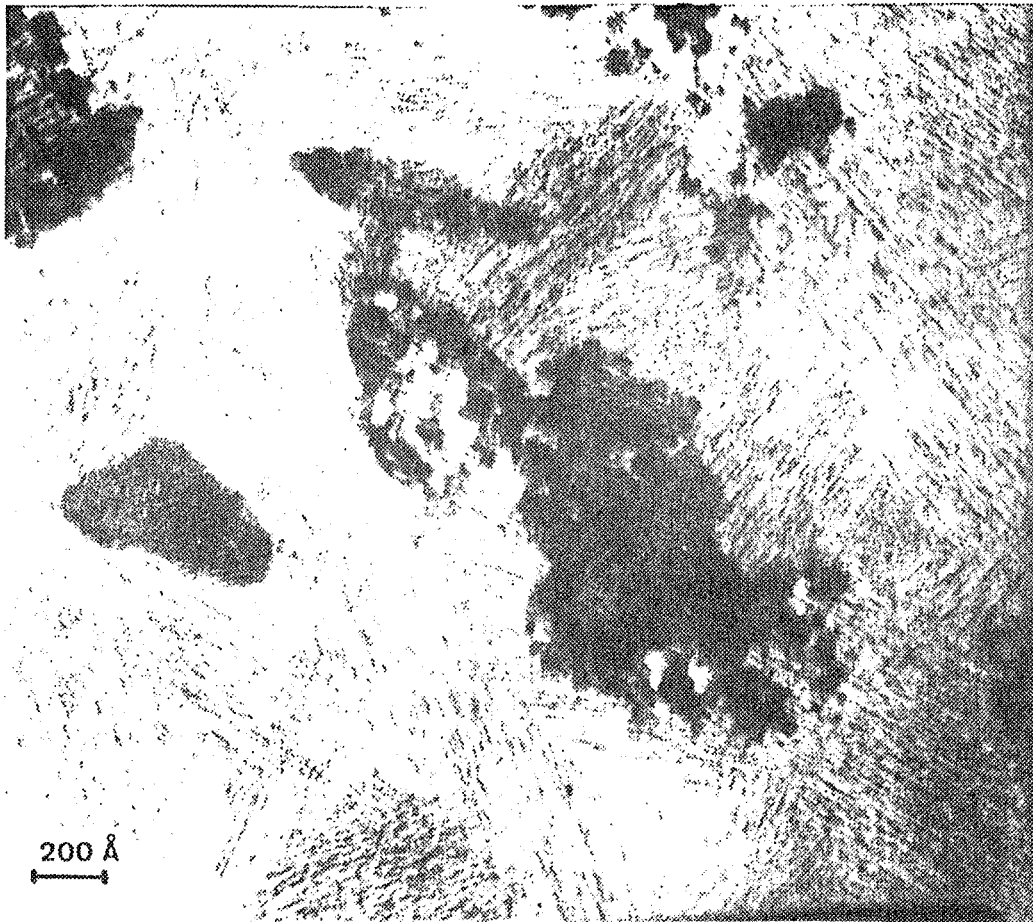
* du carbure d'équilibre Cr_3C_2 est : 2,25 Å

* du carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$: 2,45 Å

La structure du carbure P est une structure de type NaCl présentant des défauts-plans parallèlement à (001). Elle peut se décrire comme un empilement de couches de prismes et de couches d'octaèdres. De plus, il ne faut pas exclure que chacune de ses couches elles-mêmes, soit le siège de fluctuations de distances interréticulaires suivant $[001]$ ou $[\bar{1}10]$.

Les micrographies de microscopie électronique en fond clair et en fond noir (figures 7-a et 7-b) s'accordent bien avec cette description puisque les cristaux

(a)



(b)

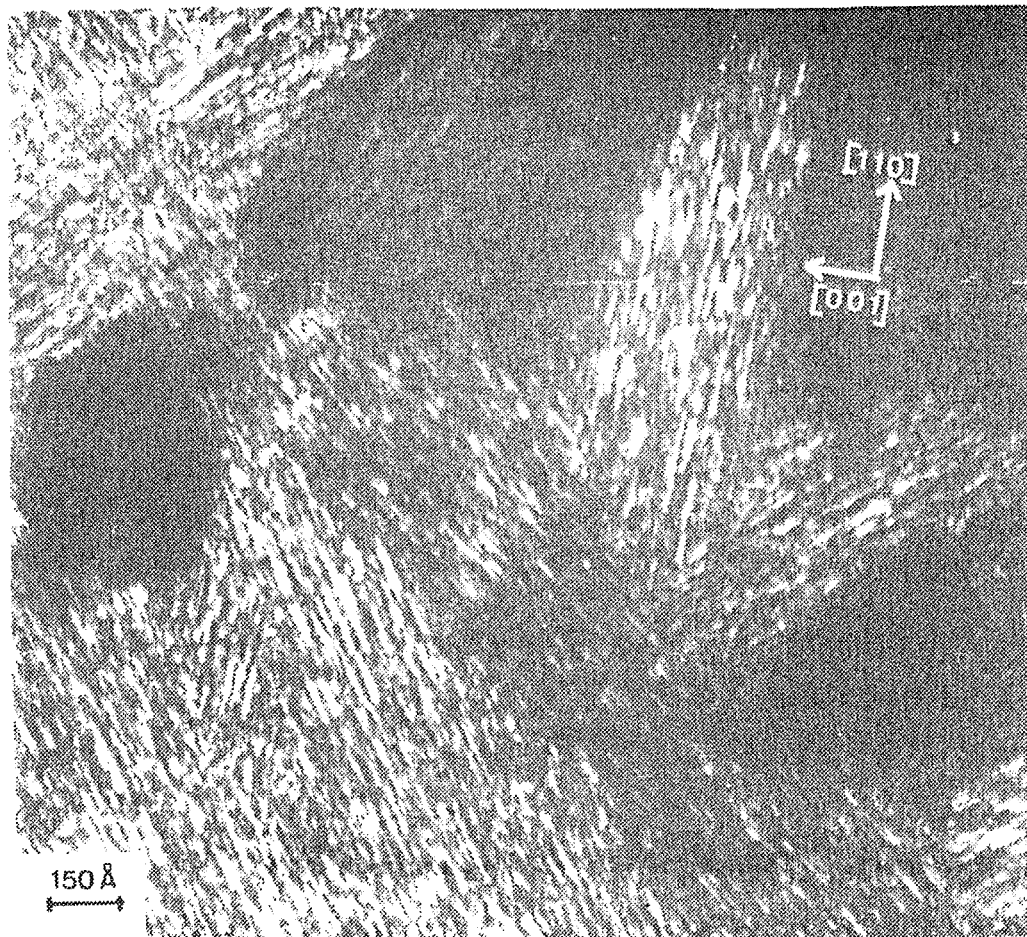


Figure 7 : a - Micrographie en fond clair du carbure P.
b - Micrographie en fond noir du carbure P.

apparaissent comme des empilements de feuillets disposés parallèlement. Les feuillets ont une longueur (direction parallèle à [110]) de 50 à 300 Å et une épaisseur (direction parallèle à [001]) inférieure à 10 Å.

I-3 - Empilement des couches de prismes et d'octaèdres

C'est l'étude des variations de l'intensité diffuse le long des rangées du réseau réciproque correspondant à des réflexions (hhl), h étant fixé, qui permet d'accéder au mode d'empilement des couches de prismes et d'octaèdres.

Il n'y a pas d'ordre à longue distance dans la direction d'empilement des plans (001) : les maxima de la fonction d'interférence $I(l)$ s'élargissent à mesure que l croît. Dès le troisième maximum, ils se fondent et leur superposition donne une somme constante (figure 4).

Le cliché de diffraction électronique d'axe de zone $[\bar{1}10]$ (figure 4) est constitué de réflexions (hhl). Il n'est donc affecté que par le désordre de déplacement parallèle à la direction d'empilement des plans (001). Il est formé de deux types de réflexions :

- Celles qui sont légèrement déplacées vers les plus grandes valeurs de d_{hkl} par rapport aux réflexions dues à une structure de type NaCl parfaite.
- Celles qui sont à la fois légèrement déplacées vers les plus petites valeurs de d_{hkl} (par rapport aux réflexions dues à une structure de type NaCl parfaite) et dédoublées (voir figure 9 et tableau 2).

Trois configurations extrêmes d'ordre peuvent être considérées :

- 1 - Désordre parfait
- 2 - Mise en ordre
- 3 - Démixion

1 - S'il y a désordre parfait, c'est-à-dire si les positions qu'occupent les couches de prismes dans la direction d'empilement [001] ne sont pas corrélées, les maxima

d'intensité se déplacent à la position qui correspondrait au paramètre moyen : $d_1 + \alpha (d_2 - d_1)$ [14] :

- α est la probabilité qu'une couche de prismes succède à une couche d'octaèdres (elle est égale dans le cas du désordre parfait à la concentration de défauts-plans).
- d_1 et d_2 sont respectivement la demi-hauteur de l'octaèdre et la hauteur de la base triangle du prisme.

2 - S'il y a **démixion**, c'est-à-dire si les couches de prismes se regroupent, le cliché de diffraction est constitué de la superposition de deux coupes de réseaux réciproques d'axe de zone $[\bar{1}10]$. Elles correspondent à la diffraction par la structure formée par l'empilement des couches d'octaèdres : la structure de type NaCl, et par les structures constituées d'empilements de couches de prismes. Plusieurs empilements sont compatibles avec les défauts-plans permis.

- La **structure type YO(OH)** est constituée d'empilements de couches de prismes, comme la structure de type CrB, mais la moitié des prismes seulement sont occupés par les atomes de carbone. En effet, à la différence des borures de métaux de transition où les atomes de bore forment des chaînes, les atomes de carbone tendent à maximiser leur distance dans toutes les structures des carbures. La composition correspondante est M_2C (figure 9).

- La **structure type WC** est la structure qui correspond au remplissage de l'espace par des prismes trigonaux (figure 10). C'est la structure des carbures WC et MoC. Comme ci-dessus, seul un prisme sur deux est occupé par un atome de carbone. La composition correspondante est MC (figure 10).

3 - S'il y a **mise en ordre**, l'intensité diffuse se concentre entre les réflexions de Bragg sur les réflexions de surstructure. Il existe d'ailleurs une structure constituée d'empilements périodiques de couches d'octaèdres et de couches de prismes : c'est la structure de la phase ternaire Mo_2BC [7]. Elle se décrit comme une structure de type NaCl pour laquelle il y a un défaut plan, comme celui que nous avons défini précédemment, tous les quatre plans d'atomes de molybdène. Elle est donc constituée d'empilements d'une couche et demie d'octaèdres et d'une couche de prismes. Les

atomes de carbone sont en site interstitiel octaédrique et les atomes de bore en site interstitiel prismatique (figure 11).

En fait, le cliché de diffraction électronique ne correspond à aucune de ces configurations. Il n'y a pas de désordre parfait puisque les taches ne sont pas toutes déplacées dans le même sens et que certaines, de plus, sont dédoublées. Il existe un ordre à courte distance mais il est difficile de savoir s'il exprime une tendance à la mise en ordre ou une tendance à la démixion.

Pour connaître la séquence d'empilement, il faudrait l'observer dans le réseau direct par microscopie électronique à haute résolution. Une autre solution consisterait à définir a priori un ordre à courte distance, calculer la fonction d'interférence $I(l)$ à l'aide de la théorie d'Hendricks et Teller [9] pour la diffraction des matériaux en couches et la comparer avec la fonction d'interférence expérimentale. Une telle étude a déjà été faite sur les carbures de fer aperiodiques [8]. Elle sera bientôt mise en oeuvre pour le carbure étudié ici.

I-4 - Description de la structure

La structure¹ du carbure P possède deux types de sites interstitiels, comme celle du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$:

- un site interstitiel prismatique,
- un site interstitiel octaédrique.

Cette structure mixte présente des analogies avec les structures de borocarbures ou de carbures des métaux de transition de la colonne 6 du tableau périodique. Ainsi, la structure de la phase ternaire Mo_2BC est constituée de couches de prismes et d'octaèdres qui s'empilent régulièrement suivant $[110]_{\text{NaCl}}$, tandis que la structure de

¹ Nous pouvons adopter deux points de vue pour décrire la structure du carbure P : (1) soit la considérer comme une structure de type NaCl parfaite qui contient une grande densité de défauts ; (2) soit comme une structure mixte qui contient à la fois des sites interstitiels octaédriques et des sites interstitiels prismatiques. Le type de description utilisé ne sera précisé qu'en cas d'ambiguïté.

γ' MoC est également constituée de couches de prismes et d'octaèdres mais qui s'empilent régulièrement suivant $[111]_{\text{NaCl}}$.

II - INTERPRETATION STRUCTURALE

Dans ce paragraphe, nous montrons en nous appuyant sur des calculs de structure électronique que la structure parfaite de type NaCl est instable pour un carbure de chrome riche en carbone et que l'introduction de défauts tels que ceux définis ci-dessus permet de la stabiliser. Ensuite, nous décrivons l'opération structurale qui engendre ces défauts : le cisaillement cristallographique. Nous discutons des opérations structurales qui permettent de ramener la structure parfaite du carbure P à celle du carbure d'équilibre. Enfin, nous confrontons la structure et les défauts du carbure P aux prédictions des modèles stéréochimiques d'alliages amorphes M_T-M_C .

II-1 - Modèles de structures de bandes électroniques

Quand on passe de la colonne 4 à la colonne 6 du tableau périodique, la stabilité et la largeur du domaine de composition des carbures de métaux de transition de structure de type NaCl décroissent. Il n'existe pas, dans le système Cr-C de carbures de structure de type NaCl. Dans les systèmes Mo-C et W-C, ces carbures ne sont stables qu'à haute température et n'existent que dans un étroit domaine de composition sous-stoechiométrique. En revanche, dans ces derniers systèmes, des carbures hexagonaux à base de prismes apparaissent qui, à l'inverse des précédents, sont stables à la température ambiante et stoechiométriques : MoC, WC.

Par des calculs de structure de bandes électroniques, D. PRICE et B. COOPER [15] ont, récemment, comparé la stabilité et la nature de la liaison chimique dans ces deux types de structures :

- NaCl : les atomes de métal forment des plans qui s'empilent suivant la séquence ABCA... Les atomes de carbone sont en site octaédrique.

- WC : les plans d'atomes de métal s'empilent suivant la séquence AA... et libèrent des interstices prismatiques occupés une fois sur deux par des atomes de carbone.

Les densités d'états électroniques projetées : T_{id} , C_p et C_s et la densité totale du carbure TiC de structure-type NaCl sont reproduites en fonction de l'énergie des états, sur les figures 12-a et 12-b. La bande de valence se divise en une bande liante et une bande ambiante.

Elles sont séparées par un domaine d'énergie de faible densité d'états au milieu duquel se trouve le niveau de Fermi : E_F . La bande d'énergie inférieure à E_F est liante parce qu'elle est occupée par des états C_{2p} et Ti_{3d} fortement hybridés et la bande d'énergie supérieure à E_F (donc correspondant à des états inoccupés dans le cas de TiC) est antiliante car elle est constituée d'états Ti_{id} non liants ou antiliants et d'états C_{2p} - Ti_{3d} antiliants.

La principale contribution à l'énergie de cohésion provient de la liaison de covalence entre les états $2p$ du carbone et les états $3d$ du métal, les contributions de la liaison métallique et de la liaison ionique sont secondaires. C'est le site octaédrique occupé par l'atome de carbone qui détermine la stabilité de la structure NaCl : la liaison la plus forte est celle qui correspond à une hybridation des orbitales p-d de type σ (figure 13-a) alors que les hybridations p-d de type π (figure 13-b) et d-d jouent un rôle mineur.

Si, le carbure de structure de type NaCl, au lieu d'être TiC, est un carbure de métal de transition de la colonne 6 comme Cr ou W, l'énergie de Fermi est déplacée vers les hautes énergies (figure 12-b) et, suivant un modèle de bande rigide (qui constitue une bonne approximation), les électrons de valence supplémentaires, deux par maille, peuplent les états de la bande antiliante et par conséquent, compromettent la stabilité de la structure.

La structure de bandes de carbure WC [15] est représentée sur la figure 14. Comme pour la structure de type NaCl, on retrouve la bande d'états C_{2p} et W_{5d} fortement hybridés. Elle est séparée de la bande d par un premier minimum où se trouverait l'énergie de Fermi s'il y avait deux électrons de moins par maille (comme TiC). Mais

la bande d est déplacée et divisée en une bande liante et une bande antiliante séparées par un deuxième minimum où se trouve l'énergie de Fermi du carbure WC.

La liaison de covalence entre les états 2p du carbone et les états 3d du métal reste prédominante. Les deux électrons par mailles supplémentaires (par rapport à TiC) viennent renforcer la liaison métallique de sorte que les distances W-W sont plus petites que dans la structure de type NaCl et sensiblement les mêmes que dans la structure du tungstène.

Il est intéressant de signaler que si l'atome de carbone est en site octaédrique, le recouvrement des orbitales dans une liaison de type σ est maximal car toutes les liaisons $(W-C-W)_a^*$ forment un angle de 90° . Si l'atome de carbone est en site prismatique, les angles des liaisons $(W-C-W)_a$ ne peuvent pas tous être simultanément égaux à 90° . Le meilleur recouvrement entre orbitales est assuré lorsque le rapport c/a est égal à 1. Dans ce cas, toutes les liaisons $(W-C-W)_a$ forment entre elles un angle de 82° (figure 13-c).

En résumé, la structure de type NaCl présente son maximum de stabilité pour les carbures des métaux de transition de la colonne 4 du tableau périodique car alors, l'énergie de Fermi tombe juste dans un minimum de la densité d'états entre la bande liante et la bande antiliante. A mesure que l'on s'éloigne de la colonne 4, la stabilité décroît car les électrons surnuméraires peuplent les états de la bande antiliante. Pour les carbures de métaux de transition de la colonne 6, apparaît une structure à base de prismes : WC qui, tout en préservant la forte liaison de covalence Cp-Wd de la structure de type NaCl, présente une plus grande compacité et donc un caractère métallique renforcé.

Aucun calcul de structure électronique n'a été effectué dans le système Cr-C. Bien que les tailles des atomes de chrome et de tungstène soient sensiblement différentes, les mêmes tendances sont attendues. Il n'existe pas de carbure de chrome de structure de type WC. Une solution de compromis est adoptée qui voit la structure de type NaCl stabilisée par l'introduction de défauts sous forme de couches de prismes.

* $(W-C-W)_a$ signifie que l'angle de la liaison est un angle aigu.

II-2 - Cisaillement cristallographique

L'opération de cisaillement cristallographique permet de passer d'une solution solide interstitielle de carbone dans un réseau c.f.c. de chrome à la structure réelle du carbure P. En effet, par cisaillement suivant le plan (001) d'un vecteur $1/4 [\bar{1}10]$, on crée dans le plan de cisaillement une couche de prismes. Appliqué périodiquement tous les trois plans d'atomes de chrome, le cisaillement cristallographique engendre la structure de la phase ternaire Mo_2BC . Appliqué irrégulièrement, il engendre la structure du carbure P.

II-2 - Transformations qui ramènent au carbure d'équilibre Cr_3C_2

La chaîne des transformations structurales qui ramènent au carbure d'équilibre Cr_3C_2 comporte deux étapes :

Structure de type NaCl	---->	Structure de type Re_3B remplie	---->	Structure du carbure d'équilibre Cr_3C_2
	①		②	

Les transformations structurales ① et ② ont déjà été décrites (voir Chapitre IV, § 3). La transformation ② est décrite sur la base d'un cisaillement de l'octaèdre formé par les atomes de chrome qui le change en prisme.

La transformation ① est décrite par le maillage chimique. A partir d'une solution solide interstitielle de carbone dans le réseau c.f.c. de chrome, le maillage chimique appliqué suivant le plan (113) tous les trois plans de chrome, engendre la structure du carbure Cr_3C_{2-x} .

Soulignons que la structure réelle du carbure P est une structure de type NaCl présentant une grande densité de défauts plans suivant (001). C'est parce que ce désordre planaire n'affecte pas toutes les réflexions (hkl) et en particulier, pas la réflexion (220), que nous avons accès au paramètre réticulaire d'un hypothétique carbure de chrome de structure de type NaCl sans défaut : $a = 4,02 \text{ \AA}$.

Connaissant la structure de départ sur laquelle s'applique le maillage chimique, il est alors possible de comparer la structure idéale engendrée par maillage chimique à la structure réelle : celle du carbure Cr_3C_{2-x} .

Les relations géométriques entre la structure de type NaCl, de paramètre 4,02 Å et la structure idéale de type Re₃B remplie, qui dérive de celle-ci par maillage chimique sont, comme le montre la figure 15, les suivantes :

$$* b_{\text{Re}_3\text{B remplie}} = \frac{1}{2} \|\overline{[3 \ 3 \ 2]}_{\text{NaCl}}\|$$

$$* c_{\text{Re}_3\text{B remplie}} = 2 \|[0 \ 0 \ 1]_{\text{NaCl}}\| \cos \alpha$$

$$\text{avec } \cos \alpha = \left(\frac{[0 \ 0 \ 1] \cdot [1 \ 1 \ 3]}{\|[0 \ 0 \ \overline{1}]\| \|[1 \ 1 \ 3]\|} \right)_{\text{NaCl}}$$

$$* a_{\text{Re}_3\text{B remplie}} = \frac{1}{2} \|\overline{[1 \ 1 \ 0]}\|$$

$$\text{soit : } a_{\text{Re}_3\text{B remplie}} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{\text{NaCl}}$$

$$b_{\text{Re}_3\text{B remplie}} = \sqrt{\frac{11}{2}} a_{\text{NaCl}}$$

$$c_{\text{Re}_3\text{B remplie}} = \frac{6}{\sqrt{11}} a_{\text{NaCl}}$$

Les paramètres réticulaires de la structure de type Re₃B remplie, engendrée par maillage chimique simple sans relaxation ultérieure, à partir d'une structure de type NaCl de paramètre réticulaire $a = 4,02 \text{ \AA}$ sont :

$$a = 2,84 \text{ \AA} \quad \text{\AA à comparer avec ceux de la structure de Cr}_3\text{C}_{2-x} \quad a = 2,85 \text{ \AA}$$

$$b = 9,43 \text{ \AA} \quad b = 9,26 \text{ \AA}$$

$$c = 7,27 \text{ \AA} \quad c = 6,96 \text{ \AA}$$

Ainsi, pour engendrer une structure identique à la structure réelle, l'opération de maillage chimique qui conserve le volume, devrait être suivie d'une contraction suivant \vec{b} et \vec{c} d'environ 2 et 4% respectivement.

Il est intéressant de noter que le passage de la structure hypothétique de type NaCl à celle du carbure Cr₃C_{2-x} se traduit par un accroissement de la compacité. Ceci se manifeste par un renforcement de la liaison métallique puisque les distances Cr-Cr sont plus courtes.

De plus, l'affaiblissement de la liaison covalente métal-carbone qui résulte du passage d'un site octaédrique à un site prismatique est, en partie au moins, compensé par l'existence de liaisons supplémentaires qu'engage l'atome de carbone avec les atomes de chrome qui centrent les faces rectangulaires du prisme.

Le maillage chimique peut être considéré comme une opération formelle qui permet d'engendrer et de décrire des structures complexes à partir de structures simples. Il peut être aussi envisagé comme un mécanisme effectif suivant lequel la transformation s'opère. Les deux exemples cités ci-dessous abondent dans ce sens.

Ainsi, quand on synthétise la cémentite par broyage mécanique (mechanical alloying) de fer et de graphite, on observe simultanément la présence de carbure ϵ hexagonal et de cémentite en accord avec les prédictions du modèle de maillage chimique (G. LE CAER et al. [10]) qui fait dériver la cémentite d'un réseau de fer h.c. maillé suivant le plan $(11\bar{2}2)$, tous les trois plans d'atomes de fer [11].

Lors du revenu de la martensite, le carbure ϵ hexagonal est en relation d'orientation avec le carbure de Hägg Fe_5C_2 :

$$\overline{(1122)}_{\epsilon} // (100)_{\text{Fe}_5\text{C}_2} ; \overline{(1100)}_{\epsilon} // (010)_{\text{Fe}_5\text{C}_2} ; \overline{(1124)}_{\epsilon} // (001)_{\text{Fe}_5\text{C}_2} \quad [12]$$

Or, ces relations d'orientation sont précisément celles que l'on attend, si le réseau du carbure Fe_5C_2 est en relation de cohérence avec le réseau h.c. du carbure ϵ dont il est issu par maillage chimique suivant le plan $(11\bar{2}2)$ [13].

II-3 - Relations entre le carbure P et l'alliage amorphe

La structure du carbure P peut se décrire comme constituée d'empilements de couches d'octaèdres et de couches de prismes. Ce résultat corrobore une hypothèse du chapitre précédent sur l'existence de deux ordres locaux dans les alliages amorphes $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$ à haute teneur en carbone : un ordre local octaédrique et un ordre local prismatique. Rappelons que cette hypothèse admet que l'ordre local dans l'alliage amorphe est identique à celui du carbure P obtenu directement par cristallisation polymorphe.

L'examen attentif des micrographies en fond clair et en fond noir (figures 9-a et 9-b) fournit des informations sur le mécanisme de la cristallisation. En effet, les cristaux de carbures P sont constitués de feuillets d'une épaisseur inférieure à 10 Å (direction [001]). Tandis que certains cristaux sont constitués de petits feuillets distordus d'une longueur d'environ 50 Å (direction [110]), d'autres cristaux sont constitués de feuillets rectilignes pouvant atteindre une longueur de 600 Å. Par ailleurs, les clichés de μ diffraction montrent que ces cristaux sont ordonnés à courte distance dans la direction d'empilement des plans (001). Il apparaît donc que la cristallisation s'opère en deux temps : d'abord les couches de prismes et/ou d'octaèdres se développent suivant le plan (001), ensuite ces couches s'empilent de manière cohérente.

III - CONCLUSIONS

La structure d'un nouveau carbure de chrome métastable, qui apparaît par cristallisation polymorphe de l'alliage amorphe $Cr_{1-y}C_y$ avec $0,40 \leq y \leq 0,50$ est déterminée. La structure parfaite du carbure P est une structure de type NaCl de paramètre réticulaire $a = 4,02$ Å. Le carbure présente un désordre planaire suivant (001) si bien qu'il est ordonné à courte distance dans la direction d'empilement [001]. Les défauts-plans créent des interstices prismatiques. La structure du carbure P se présente donc comme un empilement de couches d'octaèdres et de couches de prismes parallèles au plan (001). Le mode d'empilement reste à préciser.

Sur la base de calculs de structures électroniques de PRICE et COOPER [15], nous expliquons pourquoi la structure parfaite de type NaCl est instable et comment l'introduction de défauts tels que ceux décrits ci-dessus permet de la stabiliser.

La structure du carbure P se décrit très simplement comme dérivant de la structure parfaite par application d'une opération structurale : le cisaillement cristallographique.

Cette structure qui, comme celle de Cr_3C_{2-x} , offre à l'atome de carbone deux types de sites interstitiels : octaédrique et prismatique, est caractéristique de celles de phases ternaires comme Mo_2BC ou de celle du carbure γMoC . Elle confirme que pour les

hautes teneurs en carbone, les carbures de chrome sont intermédiaires entre les carbures des métaux de transition des colonnes 4 et 5 dont les structures sont constituées d'empilements d'octaèdres et les carbures des colonnes 7 et 8 du tableau périodique dont les structures sont constituées d'empilements de prismes.

Le domaine dans lequel le carbure P apparaît par cristallisation polymorphe s'étend d'une teneur atomique en carbone de 40 à 50%. La borne inférieure de ce domaine correspond à la teneur minimale en carbone que peut accommoder le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$; la borne supérieure correspond à la teneur en carbone maximale que peut admettre la structure du carbure P.

Il serait intéressant de savoir comment évolue la densité des défauts en fonction de la composition et si l'écart à la stoechiométrie provient de défauts-plans non conservatifs ou de lacunes sur les sites interstitiels.

CHAPITRE V - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W.B. PEARSON
A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys, vol. 2,
Pergamon Press, London, 1967.

- [2] T.F. FEDOROV, N.M. POPOVA, L.V. GORSHKOVA, R. SKOLOZDKA,
Y.B. KUZMA
Porosh. Met. 3, 1968, 42.

- [3] H. RASSAERTS, F. BENESOVSKY, H. NOWOTNY
Planseeber. Pulvermet., 13, 1965, 109.

- [4] L. VEGARD
Z. Physik, vol. 5, 1921, p. 17.
Z. Krist., vol. 67, 1928, p. 239.

- [5] H. HOLLECK
Priv.-Doz.Dr.habil., Metallwissenschaft und Technik, 35, 10, 1981, p. 999.

- [6] C.H. de NOVION
"L'ordre et le désordre dans les matériaux", Les Editions de Physique, 1984, p. 243.

- [7] W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, F. BENESOVSKY
Mh. Chem., 94, 1963, p. 565.
P. LEJAY, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, P. HAGENMULLER
J. Less-Comm. Met., 82, 1981, pp. 193.

- [8] G. LE CAER, E. BAUER-GROSSE
Hyperfine Interactions, 47, 1989, pp. 55.
E. BAUER-GROSSE, G. LE CAER
Materials Science and Engineering, 97, 1988, p. 273.

- [9] S. HENDRICKS, E. TELLER
J. Chem. Phys., 10, 1942, p. 147.

- [10] G. LE CAER, P. MATTEAZZI, E. BAUER-GROSSE, A. PIANELLI, E. BOUZY
J. of Mat. Sci., à paraître.

- [11] S. ANDERSSON, B.G. HYDE
J. Sol. State Chem., 9-1, 1974, pp. 92.

- [12] K.H. JACK
J. Iron Steel Res. Inst., 169, 26, 1951.

- [13] B.G. HYDE, S. ANDERSSON, M. BAKKER, C.M. PLUG, M. O'KEEFFE
Prog. Solid. St. Chem., 12, 1979, pp. 273.

- [14] A. GUINIER
Théorie et Technique de la Radiocristallographie, DUNOD, Paris, 1956.

- [15] D.L. PRICE, B.R. COOPER
Phys. Rev. B, 39, 8, 1989, pp. 4945.

CONCLUSIONS

-0-0-0-0-0-

CONCLUSIONS

De nouveaux carbures de chrome métastables sont obtenus par cristallisation d'alliages amorphes $\text{Cr}_{1-y}\text{C}_y$ dans un large domaine de composition : $0,25 \leq y \leq 0,50$.

Pour les basses teneurs en carbone ($x \leq 0,33$) :

- L'existence d'un carbure de chrome métastable isomorphe de la cémentite Fe_3C est confirmée. De plus, un nouveau carbure de chrome à nappes de prismes est identifié : Cr_5C_2 isomorphe du carbure de Hägg : Fe_5C_2 .
- Le carbure Cr_7C_3 , comme le carbure Fe_7C_3 présente une telle densité de défauts que la véritable symétrie orthorhombique est masquée. Les clichés de diffraction de ce carbure s'indexent dans une maille moyenne hexagonale caractéristique des différentes orientations des microdomaines.

Pour les hautes teneurs en carbone ($y \geq 0,33$) :

- La structure d'un nouveau carbure de chrome métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ est identifiée : elle est de type Re_3B remplie. Les défauts de macles sont caractérisés. Les cristaux du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentent un pseudomaclage multiple d'ordre dix. Il n'est pas à mettre en relation avec une phase décagonale. Enfin, les cristaux présentent une grande variété de morphologies de croissance instable : morphologie dendritique, morphologie de structures denses radiales, ...
- La structure d'un nouveau carbure métastable extrêmement fauté appelé carbure P, est déterminée : elle est de type NaCl. Il est ordonné à courte distance dans la direction d'empilement des défauts-plans. Ces défauts-plans sont en partie caractérisés. Pour préciser leur séquence d'empilement, il serait nécessaire

de l'observer directement par microscopie haute résolution ou de la modéliser et de comparer la fonction d'interférence calculée à la fonction d'interférence expérimentale.

Les structures des carbures qui se forment respectivement aux basses et hautes teneurs en carbone sont bien différenciées :

- En effet, pour les basses teneurs en carbone ($y \leq 0,33$), les carbures de chrome obtenus par cristallisation d'alliages amorphes $Cr_{1-y}C_y$:

- i - ont des structures constituées d'empilements de prismes connectés sous la forme de nappes ou de chaînes, caractéristiques de celles des carbures des métaux de transition des colonnes 7 et 8 du tableau périodique,
- ii - peuvent présenter un écart à la stoechiométrie (carbures à nappes de prismes) par fautes de séquence dans l'empilement des nappes.

- En revanche, pour les hautes teneurs en carbone ($y > 0,33$), les carbures de chrome obtenus par cristallisation d'alliages amorphes $Cr_{1-y}C_y$:

- i - ont des structures typiques de phases ternaires. Elles présentent, en effet, la particularité d'offrir à l'atome de carbone deux types de sites interstitiels : octaédrique et prismatique,
- ii - présentent un écart à la stoechiométrie par création de lacunes dans le sous-réseau des sites interstitiels octaédriques.

Cela met en lumière la place charnière qu'occupent, à haute teneur en carbone, les carbures de chrome parmi les carbures des métaux de transition : à mi-chemin des carbures des métaux de transition des colonnes 4 et 5 du tableau périodique dont les structures sont de type c.f.c. donc constituées d'empilements d'octaèdres et des carbures des métaux de transition des colonnes 7 et 8 dont les structures sont constituées d'empilements de prismes. On retrouve d'ailleurs cette ambivalence dans les carbures des métaux de transition appartenant à la même colonne du tableau périodique que le chrome : les carbures de molybdène et de tungstène.

La structure et les défauts des carbures métastables obtenus en première étape de cristallisation, la séquence de cristallisation fournissent des informations quant à la formation et à la structure de l'amorphe.

Le fait que les carbures métastables obtenus en première étape de cristallisation de l'alliage amorphe : le carbure P et le carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, aient des structures comportant à la fois des sites prismatiques et des sites octaédriques, nous conduit à faire l'hypothèse que, de la même façon, il existe dans l'alliage amorphe, deux ordres locaux : un ordre local prismatique et un ordre local octaédrique. Si cette hypothèse est vérifiée par une étude de l'ordre local des alliages amorphes Cr-C de hautes teneurs en carbone, à l'aide de la diffraction des neutrons par exemple, l'idée couramment admise suivant laquelle le prisme est la seule unité structurale des alliages amorphes $\text{M}_T\text{-M}_c$ serait remise en question.

En revanche, l'idée suivant laquelle l'alliage amorphe résulte d'une solution solide instable transformée par des opérations structurales telles que le maillage chimique ou le cisaillement cristallographique, est renforcée de ce travail.

1 - En effet, toutes les structures des carbures obtenus en première étape de cristallisation des alliages amorphes Cr-C peuvent être décrites comme dérivant d'une solution solide interstitielle de carbone dans un réseau compact de chrome par maillage chimique ou cisaillement cristallographique.

Ainsi, pour les basses teneurs atomiques en carbone : $y < 0,33$, les structures des carbures de chrome à nappes de prismes dérivent d'un réseau hexagonal compact de chrome par maillage chimique appliqué périodiquement (Cr_3C , Cr_5C_2). Remarquons que la teneur en carbone $y = 0,33$ est la teneur maximale que puisse avoir une solution solide interstitielle de carbone dans un réseau h.c. de métal lorsqu'une répulsion entre atomes de carbone interdit l'occupation des sites octaédriques voisins dans la direction \vec{c} .

Pour les hautes teneurs atomiques en carbone $y > 0,33$, les structures des carbures de chrome dérivent d'un réseau c.f.c. de chrome par maclage chimique appliqué régulièrement ($\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$) ou par cisaillement cristallographique appliqué irrégulièrement (carbure P).

2 - Par ailleurs, le fait que les structures des carbures métastables de hautes teneurs en carbone ($\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, carbure P) soient hybrides, puisqu'elles sont à la fois constituées des prismes du carbure d'équilibre Cr_3C_2 et des octaèdres de l'hypothétique solution solide de carbone dans un réseau c.f.c. de chrome, suggère de considérer cette dernière structure comme la structure de référence. En outre, le passage d'un carbure métastable ($\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$, carbure P) au carbure d'équilibre Cr_3C_2 , se manifeste par la transformation des octaèdres en prismes, il est donc logique de considérer l'état de référence ou l'état le plus instable comme constitué uniquement d'empilements d'octaèdres et légitime d'envisager l'amorphisation comme résultant de la déstabilisation de la solution solide interstitielle c.f.c. (hypothétique).

Des calculs récents de structure électronique permettent de comprendre à la fois l'instabilité de la solution solide interstitielle c.f.c. Cr-C riche en carbone et la stabilisation de cette dernière par des défauts qui créent une grande densité de sites prismatiques. Une étude des systèmes tels que V-C ou Ti-C devrait permettre de vérifier plus avant les idées relatives à la formation et à la structure des alliages amorphes métal de transition - métalloïde.

LEGENDE DES FIGURES

-0-0-0-0-0-0-

CHAPITRE I - LEGENDE DES FIGURES

Figure 1 : a - Représentation en perspective de la structure de type NaCl. Les disques noirs figurent les atomes de métal de transition et les petits cercles, les sites interstitiels octaédriques (ils ne sont pas forcément tous occupés par les atomes de carbone).

b - Octaèdre formé par six atomes de M_T au centre duquel se trouve l'atome de carbone.

Figure 2 : a - Structure du carbure Cr_3C_2 en projection suivant [010].

b - Prisme à base triangle centré par l'atome de carbone et aux sommets duquel se trouvent six atomes de chrome (extrait de [7]).

Figure 3 : Antiprisme d'Archimède à base carrée centré par l'atome de carbone aux sommets duquel se trouvent huit atomes de chrome.

Figure 4 : a - Empilements compacts d'atomes de M_T (le site interstitiel est octaédrique) :

a - c.f.c. : ABC/A ...

b - h.c. : AB/A ... (V_2C , βMo_2C , ...)

c - ABCACB/A ... (ηMoC_x)

(empilements mixtes compacts h.c. + c.f.c.)

d - ABCACABCBCAB/A ... (V_4C_{3-x} , Nb_4C_{3-x} , Ta_4C_{3-x})

(empilements mixtes compacts h.c. + c.f.c.)

b - Empilements non compacts d'atomes de M_T :

a - h. simple : AA/A ... (WC, γMoC)

b - empilement mixte : AABB/A ... ($\gamma' MoC$)

Tableau 1 : Structures des carbures de métaux de transition suivant la place que ces derniers occupent dans le tableau périodique (inspiré de [7]).

Figure 5 : Nappe de prismes (extrait de [18]).

Figure 6 : Structure de Fe_3C en projection suivant [001] (extrait de [9]).

Figure 7 : Structure de Fe_5C_2 en projection suivant [010] (extrait de [9]).

Figure 8 : Structure de Fe_2C en projection suivant $[100]$ (extrait de [9]).

Figure 9 : Structure hypothétique d'un carbure de fer à nappes de prismes aperiodique dont la composition sur quelques plans évolue continûment entre celle de Fe_3C et celle de Fe_2C .

Figure 10 : Maclage chimique d'un réseau métallique c.f.c. suivant les plans (113) les trois plans d'atomes de métal.

Figure 11 : Maclage chimique

- a - Solution solide interstitielle dans un réseau métallique c.f.c. en projection suivant $[110]$.
- b - Maclage suivant le plan (113) , les deux sites interstitiels octaédriques notés i sur la figure ne forment plus qu'un seul site interstitiel prismatique.

CHAPITRE II - LEGENDE DES FIGURES

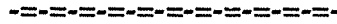


Figure 1 : Module de pulvérisation cathodique en configuration triode (extrait de [1]).

Tableau 1 : Valeurs des paramètres opératoires de pulvérisation.

Figure 3 : Microdiffraction à sélection par un diaphragme placé dans le plan image de l'objectif (extrait de [7]).

Figure 4 : Microdiffraction en faisceau convergent (extrait de [8]).

Figure 5 : Lignes de Kikuchi sur un cliché de $\mu\mu$ diffraction de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ d'axe de zone $[001]$

Figure 6 : Zones de Laue d'ordre supérieur sur un cliché de $\mu\mu$ diffraction de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ d'axe de zone $[\bar{3}02]$

CHAPITRE III - LEGENDE DES FIGURES

Figure 1 : Diagramme d'équilibre Cr-C. Les disques noirs désignent la teneur atomique en carbone des différents alliages amorphes élaborés.

Tableau 1 : Teneurs atomiques en carbone des différents dépôts en fonction de la nature de la cible et de la fraction molaire de méthane de l'atmosphère.

Figure 2 : Analyse enthalpique différentielle de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{0.73}\text{C}_{0.27}$ ($v = 3^\circ\text{C}/\text{mn}$).

Figure 3 : Diffractogramme X de l'alliage $\text{Cr}_{0.73}\text{C}_{0.27}$ trempé depuis $T = 588^\circ\text{C}$ (radiation $K_{\alpha 1}$ du Co). La raie $(200)_{\text{Cr}}$ est pointée par une flèche.

Figure 4 : a - Micrographie de l'alliage $\text{Cr}_{0.73}\text{C}_{0.27}$ après la première étape de cristallisation. On distingue des cubules de chrome dispersés dans la matrice amorphe.
b - Cliché de μ diffraction associé.

Figure 5 : Micrographies de l'alliage $\text{Cr}_{0.73}\text{C}_{0.27}$ après la deuxième étape de cristallisation.
a - Cristaux de carbures de chrome à nappes de prismes (aspect feuilleté) et chaînes de prismes : Cr_7C_3 .
b - Cristaux de carbures de chrome Cr_7C_3 .
Cristaux de carbures à nappes de prismes :
c - En forme de pointes de lance
d - En forme de quadrant

Figure 6 : Nappes de prismes (extrait de [11]).

Figure 7 : Projection des structures Fe_3C , Fe_5C_2 et Fe_2C sur (001), (010) et (100). Seule la moitié des prismes centrés par l'atome de carbone sont dessinés. La taille des cercles décroît comme la hauteur des sites par rapport au plan de projection. En haut, la séquence de maillage chimique est représentée. En bas, les différents sites de fer et la description en couches A et B sont données. Enfin, figure la rangée du réseau réciproque perpendiculaire à la direction d'empilement des nappes (extrait de [10]).

Figure 8 : Proportions P_I , P_{II} , P_{III} des différents sites de fer en fonction de la teneur atomique en carbone.

Figure 9 : Clichés de μ diffraction électronique de Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_2C d'axes de zone [100], [001], [010].

Figure 10 : Clichés de μ diffraction du carbure à nappes de prismes Cr_3C .

a - Axe de zone $[\bar{1}11]$.

b - Axe de zone $[10\bar{2}]$.

Figure 11 : Clichés de μ diffraction du carbure à nappes de prismes Cr_5C_2 :

a - Axe de zone $[001]$.

b et c - Coupes d'axes de zone respectivement $[0\bar{1}3]$ et $[010]$ d'un cristal de Cr_5C_2 présentant un micromaclage suivant le plan des nappes de prismes (100).

Figure 12 : Différents types de connexions entre nappes de prismes (la liaison entre l'atome de carbone d'un prisme et l'atome de métal d'une nappe adjacente est représentée par des pointillés).

a - connexion type Fe_3C

b - connexion type Fe_2C

c - connexion type FeB

d - connexion type FeB à moitié remplie

e - connexion type FeB au tiers rempli

Figure 13 : Portions de cristaux de Cr_5C_2 en relation de macles suivant le plan de la nappes de prismes (100)

a - Faute de séquence de type Fe_3C

b - Faute de séquence de type Fe_2C

c - Faute de séquence de type FeB au tiers remplie

d - Faute de séquence de type FeB à moitié remplie

Figure 14 : Structure orthorhombique de Cr_7C_3 en projection suivant [001] (extrait de [5]).

Figure 15 : Structure de Ru_7B_3 en projection suivant [001] (extrait de [5]).

Figure 16 : a - Groupement de trois prismes dirigés vers le haut.
b - Groupement de trois prismes dirigés vers le bas.
c - Chaîne de groupements dirigée vers le haut symbolisée par O.
d - Chaîne de groupements dirigée vers le bas symbolisée par X.
(extrait de [5]).

Figure 17 : a - Environnement tétraédrique caractéristique de la structure Ru_7B_3 .
b - Environnement tétraédrique caractéristique de la structure orthorhombique (extrait de [5]).

Figure 18 : a - Trois variétés orthorhombiques de la structure ordonnée à 120° l'une de l'autre.
b - Réseau hexagonal moyen de la structure désordonnée (extrait de [18]).

Figure 19 : Reconstitution du réseau réciproque de Fe_7C_3 .

Figure 20 : a - Modèle de cristal obtenu en distribuant au hasard les environnements locaux tétraédriques caractéristiques de la symétrie orthorhombique ou sur un réseau hexagonal moyen.
b - Image réciproque du modèle obtenue par diffraction laser.
c - Strate (OOl)* avec $l \neq 0$ du carbure Fe_7C_3 .

Figure 21 : Clichés de μ diffraction du carbure Cr_7C_3 .
a - Axe de zone $[4\bar{4}1]$
b - Axe de zone $[0\bar{3}1]$
c - Axe de zone $[02\bar{1}]$

Figure 22 : Alliage $Cr_{0.66}C_{0.34}$.
a - Analyse enthalpique différentielle ($v = 3^\circ C/mn$)
b - Diffractogramme X ($K_{\alpha 1}$ du Co)

Figure 23 : Alliage $Cr_{0.64}C_{0.36}$.
a - Analyse enthalpique différentielle ($v = 3^\circ C/mn$)
b - Diffractogramme X ($K_{\alpha 1}$ du Co)

Figure 24 : Alliage $Cr_{0.64}C_{0.36}$.
a - Vue d'ensemble.
b - Cristaux de Cr_3C_{2-x} regroupés en faisceau.
c - Cristal de Cr_3C_{2-x} à morphologie dendritique.

Figure 25 : Alliage $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$

a - Analyse enthalpique différentielle ($v = 3^\circ\text{C}/\text{mn}$)

b - Diffractogramme X de l'alliage $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$ trempé après la deuxième étape de cristallisation.

Figure 26 : Alliage $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$ Cristaux de carbure P obtenus en première étape de cristallisation.

a - μ graphie en fond clair.

b - μ graphie en fond noir sur l'anneau fin et ponctué.

c - Cliché de μ diffraction associé.

Figure 27 : Cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ obtenus en deuxième étape de cristallisation de l'alliage $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$.

a - Vue d'ensemble.

b - Cristal de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ à morphologie dendritique.

Figure 28 : Vue d'ensemble des cristaux de $\text{Cr}_{0.62}\text{C}_{0.38}$.

a - Après la deuxième étape de cristallisation.

b - Après la troisième étape de cristallisation.

Figure 29 : Alliage $\text{Cr}_{0.58}\text{C}_{0.42}$

a - Analyse enthalpique différentielle ($v = 3^\circ\text{C}/\text{mn}$)

b - Diffractogramme X de l'alliage $\text{Cr}_{0.58}\text{C}_{0.42}$ trempé après la deuxième étape de cristallisation (les raies du carbure d'équilibre Cr_3C_2 sont désignées par des flèches).

Figure 30 : Alliage $\text{Cr}_{0.58}\text{C}_{0.42}$

a-b - Cristaux de carbure P obtenus en première étape de cristallisation.

Figure 31 : Alliage $\text{Cr}_{0.58}\text{C}_{0.42}$

a - Vue d'ensemble

b - Cristal de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$

Figure 32 : Alliages $\text{Cr}_{0.55}\text{C}_{0.45}$ et $\text{Cr}_{0.52}\text{C}_{0.48}$

a-b - Analyses enthalpiques différentielles

c-d - Diffractogrammes X des alliages $\text{Cr}_{0.55}\text{C}_{0.45}$ et $\text{Cr}_{0.52}\text{C}_{0.48}$ trempés après la deuxième étape de cristallisation (les raies du carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ sont désignées par des flèches).

Figure 33 : Alliage $\text{Cr}_{0.55}\text{C}_{0.45}$

a-b - Cristaux du carbure d'équilibre Cr_3C_2 en forme de doigts.

c - Cliché de μ diffraction associé

d - Cristaux de carbure métastable $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ et de carbure d'équilibre Cr_3C_2 .

Figure 34 : Alliage $\text{Cr}_{0.48}\text{C}_{0.52}$

a - Analyse enthalpique différentielle ($v = 3^\circ\text{C}/\text{mn}$).

b - Diffractogramme de RX.

Figure 35 : Micrographie de l'alliage $\text{Cr}_{0.48}\text{C}_{0.52}$ après cristallisation. Vue d'ensemble.

Figure 36 : Tableau récapitulatif.

CHAPITRE IV - LEGENDE DES FIGURES

Figure 1 : Succession de clichés de μ diffraction obtenues en tournant autour de la rangée [001]* du réseau réciproque de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$.

Figure 2 : Reconstitution de l'espace réciproque de diffraction à partir des clichés de μ diffraction représentés sur la figure 1. Projection suivant [001]*.

Figure 3 : Cliché de μ diffraction électronique de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ d'axe de zone [110]. Les réflexions (00l) avec $l = 2n + 1$ apparaissent par double diffraction.

Figure 4 : Cliché de μ diffraction électronique de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ d'axe de zone [010].

Figure 5 : Cliché de μ diffraction électronique complet (zone de Laue 0 + zone de Laue d'ordre 1) de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ d'axe de zone [001].

Figure 6 : a - Diffractogramme de rayons X du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ obtenu par cristallisation de l'alliage amorphe $\text{Cr}_{62}\text{C}_{38}$.

b - Diffractogramme de rayons X calculé à l'aide du programme LAZY-PULV, en prenant comme positions atomiques réduites celles déterminées par diffraction des neutrons pour $\text{Cr}_3(\text{B,C})_{2-x}$.

Tableau 1 : Paramètres réticulaires des phases ternaires $(\text{Cr,V})_3\text{C}_{2-n}$, $\text{Cr}_3(\text{B,C})_{2-x}$ et $\text{Cr}_3(\text{C,N})_2$ (extrait de [9]).

Tableau 2 : Positions atomiques réduites de $\text{Cr}_3(\text{B}_{0,44}\text{C}_{0,56})\text{C}_{0,85}$ (extrait de [9]).

Tableau 3 : Distances interréticulaires, intensités mesurées et calculées pour les différentes réflexions (hkl) pour $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$.

Figure 7 : Structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$. Projection suivant [100]. Les grands et les petits cercles représentent respectivement les atomes de chrome et de carbone. Les cercles vides et pleins sont respectivement à la hauteur 0 et 1/2.

Figure 8 : a - Micrographie électronique montrant deux cristaux de Cr en relation de macle.

b - Cliché de μ diffraction associé d'axe de zone [001].

- Figure 9* : a - Structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ en projection suivant [001]. Une seule couche de prismes est représentée. Les atomes de carbone ne sont pas figurés. Les cercles vides correspondent à des atomes de chrome à la hauteur 1/2, et les cercles pleins à des atomes de chrome aux hauteurs 0 ou 1.
- b - Structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ maclé suivant le plan (110) en projection suivant [001]. Une seule couche de prismes est représentée et les atomes de carbone ne sont pas figurés.

- Figure 10* : a - Structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ en projection suivant [001]. Les atomes de carbone ne sont pas figurés. Les petits et grands cercles représentent respectivement les atomes de chrome appartenant à la couche de prismes du dessous et du dessus (hachurés). Les cercles pleins correspondent aux atomes de chrome aux sommets de la face rectangle du prisme perpendiculaire au plan de projection.
- b - Structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ maclé suivant le plan (110) en projection suivant [001]. Les atomes de carbone ne sont pas représentés et seuls deux octaèdres sont dessinés. Les mailles du cristal et du cristal maclé ont leur pourtour fléché. Le vecteur de translation associé au plan de macle figure dans l'encadré en pointillé.

- Figure 11* : a - Connexion des prismes dans une nappe de prismes. Ces nappes sont communes à toutes les structures qui dérivent d'un hexagonal compact par maclage chimique : Fe_3C , Fe_5C_2 , Fe_2C , FeB , ... Seule varie, suivant la composition, la façon dont elles sont assemblées.
- b - Paroi de macle lorsqu'elle est doublée suivant deux plan (110) successifs. Seule une couche de prismes est représentée. On distingue dans la paroi de macle un fragment de nappe de prismes. Si les deux couches de prismes étaient représentées, ce serait un fragment de la structure Fe_3C remplie.

- Figure 12* : a - Cliché de μ diffraction électronique d'axe de zone [001] de cristaux de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentant un pseudomaclage multiple d'ordre 10.
- b - Cliché théorique de μ diffraction électronique de cristaux présentant un maclage multiple d'ordre 5 ou 10 (l'angle entre les plans de macle est exactement égal à 72° ou 36° respectivement). Les différents motifs qui figurent les taches de diffraction désignent les cinq individus en relation de macle dont elles sont issues.

Figure 13 : Clichés de μ diffraction électronique d'axe de zone [001] :

- a - D'un cristal $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$
- b - De deux cristaux en relation de macle suivant le plan (110)
- c - De trois cristaux en relation de macle suivant le plan (110)
- d - De quatre cristaux en relation de macle suivant le plan (110)
- e - De cinq cristaux en relation de macle suivant le plan (110) et $(1\bar{1}0)$

Figure 14 : Schéma d'un cliché de μ diffraction électronique d'axe de zone [001] de deux cristaux en relation de macle par rapport à un troisième suivant les plans (110) et $(1\bar{1}0)$.

Figure 15 : Schéma illustrant la croissance radiale, à partir d'un germe à symétrie décagonale, de dix cristaux de symétrie orthorhombique et de mode de réseau : une face centrée, en relation de macle selon des miroirs vrais.

Figure 16 : a - Cristal de carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentant une morphologie à facettes (morphologie de croissance d'équilibre).

b - Cristal de carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentant une morphologie dendritique (morphologie de croissance instable). Les flèches, au bas de la micrographie indiquent des branches ternaires.

c - Cristal de carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentant une morphologie de structures denses radiales (morphologie de croissance instable).

En haut : Vue d'ensemble. La symétrie de l'ensemble du cristal est radiale. La morphologie est très dense.

En bas : Vue de détail. Les pointes des branches se divisent en deux. Les branches sont plus épaisses que celles des morphologies dendritiques et les parois de macles à $\pi/5$ l'une de l'autre sont bien distinctes.

d - Cristal de carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentant une morphologie de structures denses radiales (morphologie de croissance instable).

En haut : Vue d'ensemble. La symétrie de l'ensemble du cristal est radiale. La morphologie est très dense.

En bas : Les branches ont l'aspect de secteurs emboîtés les uns dans les autres. Les parois de macles à $\pi/5$ l'une de l'autre sont bien distinctes.

e - Cristal de carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ présentant une morphologie de structures denses radiales.

En haut : Cliché de diffraction électronique caractéristique d'un maillage multiple d'ordre 10.

En bas : Image associée. L'ensemble du cristal a plutôt une symétrie de croissance en spirale. La morphologie est dense. La pointe des branches se divise en deux.

Figure 17 : Morphologie de structures denses radiales (extrait de [36]). Ce sont des morphologies denses non fractales. La croissance se fait à partir du centre et l'enveloppe du cristal a une forme circulaire.

Figure 18 : Diagramme des morphologies de croissance en fonction de la surpression et de l'anisotropie. Ce diagramme résulte d'expériences d'interpénétration de fluides de viscosités différentes dans une cuve de Hele-Shaw modifiée de façon à faire intervenir l'anisotropie.

Tableau 4 : Paramètres réticulaires du carbure $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ en fonction de la teneur atomique en carbone de l'alliage amorphe dont il est issu.

Figure 19 : a - Structure de la solution solide interstitielle de carbone dans un réseau c.f.c. de chrome en projection suivant $[\bar{1}10]$.
b - Maclage suivant le plan (113) tous les trois plans d'atomes de chrome. Les prismes formés dans le plan de macle et les octaèdres non transformés sont représentés séparément.

Figure 20 : a - Arrangement des prismes dans le plan de macle lorsque c'est un réseau c.f.c. qui est maclé.
b - Arrangement des prismes au nappes de prismes suivant le plan de macle lorsque c'est un réseau h.c. qui est maclé.
c - Structure de $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ maclé suivant le plan (110) en projection suivant [001]. Une seule couche de prismes est représentée.

Figure 21 : Structure du carbure d'équilibre Cr_3C_2 en projection suivant [010].

Figure 22 : Mécanisme de transformation par cisaillement des octaèdres en prismes .

CHAPITRE V - LEGENDE DES FIGURES

Figure 1 : Diffractogramme de RX (raie $K\alpha_1$ du Mo) :

a - du carbure P obtenu par cristallisation de l'alliage amorphe Cr55C45

b - de l'alliage amorphe Cr55C45

Figure 2 : Diagramme de diffraction électronique polycristallin du carbure P.

Tableau 1 : Distances interréticulaires calculées d'un carbure de chrome de structure de type NaCl et de paramètre réticulaire $a = 4,02 \text{ \AA}$ et distances interréticulaires mesurées sur le diffractogramme de RX et le diagramme de diffraction électronique polycristallin du carbure P.

Figure 3 : Paramètre réticulaire de la solution solide (V,Cr)C de structure de type NaCl en fonction de la teneur en chrome (extrait de [2]).

Figure 4 : a - Cliché de μ diffraction électronique d'axe de zone $[\bar{1}10]$ du carbure P.

b - Schéma d'un cliché de μ diffraction théorique d'axe de zone $[\bar{1}10]$ d'une structure de type NaCl et de paramètre réticulaire $a = 4,02 \text{ \AA}$.

Figure 5 : Structure de type NaCl projetée suivant $[\bar{1}10]$.

Figure 6 : Structure de type NaCl cisainée d'un vecteur $[\bar{1}10]$ suivant le plan (001).

Figure 7 : a - Micrographie en fond clair du carbure P.

b - Micrographie en fond noir du carbure P.

Figure 8 : Schéma du cliché de μ diffraction du carbure P en projection suivant $[\bar{1}10]$. Les disques noirs indiquent les taches de diffraction légèrement déplacées par rapport à celles d'une structure de type NaCl parfaite. Les cercles indiquent les taches de diffraction dédoublées.

Figure 9 : Intercroissances de structures de type YO(OH) et de type NaCl en projection suivant $[\bar{1}10]_{\text{NaCl}}$.

Figure 10 : Intercroissances de structures de type WC et type NaCl en projection suivant $[\bar{1}10]_{\text{NaCl}}$.

Figure 11 : a - Projection de la structure de Mo_2BC suivant $[100]$.
b - Schéma du cliché de diffraction associé.

Figure 12 : a-b - Densités d'états électroniques projetées T_{id} , C_p et C_s a) et totale b) du carbure TiC de structure de type NaCl en fonction de l'énergie de ces états. La ligne verticale en trait plein indique l'énergie de Fermi de TiC , celle en pointillés indique l'énergie de Fermi s'il y a deux électrons en plus par maille.

Figure 13 : Schéma de la forme de la liaison covalente MTd-Cp dans le plan (100) de la structure de type NaCl .

a - Liaison σ

b - Liaison π

Figure 14 : Densités d'états électroniques projetées W_d , C_p et C_s a) et totale b) du carbure WC de structure hexagonale en fonction de l'énergie des états. La ligne verticale en trait plein indique l'énergie de Fermi du carbure WC , celle en pointillés l'énergie de Fermi s'il y a deux électrons de moins par maille.

Figure 15 : Projection suivant $[\bar{1}10]_{\text{NaCl}}$ illustrant les relations géométriques entre les paramètres réticulaires de la structure de type Re_3B remplie idéale et ceux de la structure de type NaCl , dont elle dérive par maillage chimique appliqué suivant le plan (113) tous les trois plans d'atomes de métal.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - GENERALITES	6
I - Les carbures de métaux de transition	7
I-1 - Techniques d'élaboration	7
I-2 - Structure des carbures de métaux de transition	8
II - Les carbures à nappes de prismes : exemple des carbures de fer	12
III - Opérations structurales : cisaillement cristallographique - Maclage chimique	13
IV - Aptitude à l'amorphisation et modèle de maclage chimique	15
Références bibliographiques	18
Légende des figures	111
CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	21
I - Elaboration et caractérisation des alliages amorphes	23
I-1 - Elaboration des alliages amorphes	23
I-2 - Caractérisation des alliages amorphes	25
II - Caractérisation des alliages cristallins	25
II-1 - Démarche expérimentale	25
II-2 - Analyse enthalpique différentielle	26
II-3 - Diffractométrie de rayons X	26
II-4 - Microscopie électronique à transmission	27
Références bibliographiques	29
Légende des figures	113
CHAPITRE III - CRISTALLISATION DES ALLIAGES AMORPHES	
$Cr_{1-y}C_y, 0,27 < y < 0,52$	30
I - Généralités	31
I-1 - Quelques données structurales sur le système Cr-C	31
I-2 - Etudes antérieures	31
II - Caractérisation des dépôts	33
III - Etude des produits de cristallisation des alliages amorphes	
$Cr_{1-y}C_y$ pour $0,27 < y < 0,33$	34
III-1 - Suivi de la cristallisation	34

III-2 - Carbures à nappes de prismes	35
a - Rappel	35
b - Carbures de chrome à nappes de prismes	38
c - Défauts dans les carbures de chrome à nappes de prismes	40
III-3 - Carbures à chaînes de prismes	43
a - Rappel	43
b - Carbure de chrome à chaînes de prismes Cr_7C_3	46
IV - Etude de la cristallisation des alliages amorphes $Cr_{1-y}C_y$	
de hautes teneurs en carbone : $y > 0,33$	47
IV-1 - Suivi de la cristallisation	47
a - Domaine de teneur atomique en carbone : $y \leq 0,34$;	
alliage $Cr_{0.66}C_{0.34}$	47
b - Domaine de teneur atomique en carbone : $y \sim 0,36$;	
alliage $Cr_{0.64}C_{0.36}$	48
c - Domaine de teneur atomique en carbone : $0,36 < y < 0,40$;	
alliage $Cr_{0.62}C_{0.38}$	48
d - Domaine de teneur en carbone : $0,40 < y < 0,50$	51
e - Domaine de teneur en carbone : $y > 0,50$	53
IV-2 - Récapitulatif	53
Références bibliographiques	55
Légende des figures	114
CHAPITRE IV - UN NOUVEAU CARBURE DE CHROME	
METASTABLE : Cr_3C_{2-x} - STRUCTURE ET DEFAUTS	57
I - Détermination et description de la structure de Cr_3C_{2-x}	58
I-1 - Détermination du groupe spatial et des paramètres de Cr_3C_{2-x}	
par diffraction des électrons	58
I-2 - Hypothèse de structure	60
I-3 - Validation de la structure par diffraction des rayons X	62
I-4 - Description de la structure	63
II - Défauts et morphologies	64
II-1 - Défauts-plans	64
II-1-1 - Identification des défauts-plans	65
II-1-2 - Maclage multiple d'ordre 10	67
II-2 - Morphologies	70
II-3 - Non stoechiométrie	75
III - Interprétation structurale	76
III-1 - Maclage chimique d'un empilement compact mixte	76
III-2 - Filiation structurale entre le carbure métastable Cr_3C_{2-x}	
et le carbure d'équilibre Cr_3C_2	77

III-3 - Filiation structurale entre $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ et l'alliage amorphe	79
III-4 - Conclusions	80
Références bibliographiques	82
Légende des figures	119
CHAPITRE V - CARBURE P	85
I - Structure et défauts	87
I-1 - Hypothèse de structure	87
I-2 - Identification des défauts	89
I-3 - Empilement des couches de prismes et d'octaèdres	92
I-4 - Description de la structure	94
II - Interprétation structurale	95
II-1 - Modèles de structures de bandes électroniques	95
II-2 - Cisaillement cristallographique	98
II-3 - Transformations qui ramènent au carbure d'équilibre Cr_3C_2	98
II-4 - Relations entre le carbure P et l'alliage amorphe	100
III - Conclusions	101
Références bibliographiques	103
Légende des figures	123
CONCLUSIONS	105

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur DE NOVION Ch., Professeur, Ecole Polytechnique Palaiseau,
Monsieur MALAMAN, Professeur, Université de Nancy I.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BOUZY Emmanuel

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse
intitulée :

"Structures et défauts des carbures produits par la cristallisation d'alliages amorphes chrome-carbone"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "Sciences et Génie des Matériaux"

Fait à Vandoeuvre, le 7 Mars 1990

Le Président de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

M. GANTOIS

