

4

Les diagrammes de phases

L'interprétation des diagrammes de phases binaires étant considérée comme acquise, ce chapitre présente de façon concise les particularités liées à la lecture des diagrammes ternaires ou même multiconstitués. Six systèmes ternaires sont analysés en détails à titre d'exemples, ce sont : Fe-Cr-C, Fe-Ni-Cr, Fe-Mn-S, Fe-Co-Cu, Fe-Mo-Cr et Fe-C-V. Ils ont été choisis parce qu'ils réunissent toutes les configurations des réactions typiques entre phases rencontrées dans les systèmes à base fer, ce qui les rend représentatifs des aciers.

Les représentations calculées⁶ seront largement utilisées dans cette partie d'initiation à la lecture des diagrammes ternaires car, elles seules, permettent de tracer un grand nombre de coupes isothermes et d'isoplètes nécessaires pour une étude homogène et cohérente de leur évolution en fonction des divers paramètres.

4-1 Equilibres entre phases condensées

Rappel des règles fondamentales

Dans la métallurgie des aciers, en particulier dans l'étude de la microstructure en fonction de la température et de la composition, les résultats expérimentaux constituent les faits primordiaux. Or, ils proviennent d'un grand nombre de techniques physiques et chimiques. La thermodynamique des équilibres de phases est le seul cadre unitaire permettant leur comparaison et leur validation.

Un système est une quantité de matière fixée. Le nombre total de moles est fixé, mais non défini. Seule est définie la composition, c'est-à-dire la concentration des différents constituants structuraux soit des éléments, soit des composés. Si le système comporte N constituants, la composition est définie par $N - 1$ concentrations. Elle peut être définie par les fractions atomiques ou molaires, les pourcentages atomiques ou massiques. L'usage dans le domaine des aciers est d'utiliser les pourcentages massiques. Par la suite, la plupart des diagrammes seront établis ainsi, excepté lorsqu'il est intéressant de mettre en évidence une stoechiométrie particulière.

6. Dans la majorité des cas les calculs ont été effectués en utilisant les logiciels Thermocalc ou Pandat avec les données de la base SGTE disponibles en 2003

Le système est soumis à des conditions d'équilibre formulées à partir du premier et du deuxième principe de thermodynamique chimique. Chaque constituant a la même valeur de la fonction *potentiel chimique* dans toutes les phases présentes. *L'équilibre est unique*. A l'état d'équilibre le nombre de phases est fixé avec une composition et une proportion données pour chacune.

La *règle de la variance (Phase Rule)* fut formulée par J.W. Gibbs en 1876. La variance v exprime le nombre de variables indépendantes de l'état d'équilibre appelées aussi degrés de liberté, variables à choisir parmi la pression P , la température T et la composition. Pour un alliage :

$$v = Nb \text{ constituants} + (P, T) - Nb \text{ phases} \quad (4-1-1)$$

Pour les systèmes métalliques condensés, la pression n'a pas d'influence la plupart du temps dans la gamme de températures utilisées. Il n'est pas nécessaire de la prendre en compte.

Les transformations de phases considérées conservent le nombre d'atomes de chaque espèce. Elles opèrent seulement une redistribution entre phases. Cette règle de conservation de masse prend la forme bien connue de *règle du levier* dans les systèmes binaires (voir § 5-1) qui est en fait une expression particulière de la *règle du barycentre* dans les systèmes multiconstitués.

Représentation des équilibres de phases

Les équilibres de phases sont traduits en représentations qui obéissent aux règles rappelées dans le précédent paragraphe. Dans un système à deux constituants, l'équilibre à deux phases est fonction d'une seule variable d'après la règle de la variance. Par exemple, sur un diagramme température/compositions, l'équilibre liquide-solide est décrit par un couple de points à la même température T . Ces points constituent une ligne de conjugaison appelée conode (ou *tie-line* en anglais). Ils décrivent des courbes en fonction de T , respectivement *liquidus* et *solidus*. Pour une composition donnée, la température de *liquidus* T_L est la température d'apparition du premier solide et celle du *solidus* T_S (appelé T_{Stb} par la suite § 4-6) la disparition du dernier liquide. L'équilibre à trois phases est représenté par un ensemble de trois points. La présence de trois phases correspond à une variance égale à zéro, c'est-à-dire que les compositions et les proportions des phases sont fixées.

La lecture des diagrammes de phases binaires étant supposée acquise, le propos qui suit est centré sur la description des particularités liées aux systèmes à plus de deux éléments.

Le lecteur trouvera des exposés exhaustifs dans des ouvrages de base publiés sur les diagrammes de phases [Pri66] et West (première édition 1965) [Wes82] et de courtes introductions dans certains recueils de diagrammes de phases [ASM92].

La prise en compte des systèmes multiconstitués est indispensable pour la compréhension des aciers qui comportent un grand nombre d'éléments. Or, dans un système à N constituants, les seules représentations possibles sont des projections particulières et des sections de façon à se ramener à deux variables (ou deux variables plus une cote). A l'usage, cette limitation est moins restrictive qu'elle ne paraît. En effet, l'essentiel est de faire figurer

toutes les phases concernées, en particulier les phases intermétalliques. Plusieurs parmi ces dernières n'existent pas dans les systèmes binaires. Cependant, elles peuvent être trouvées dans au moins un des systèmes ternaires de base. Cette idée est à la base du présent chapitre qui accorde une grande place aux systèmes ternaires car ils constituent de bons guides, indispensables et souvent suffisants pour comprendre les structures d'alliages de type industriel. Enfin, un aspect pratique essentiel est que les systèmes ternaires offrent plusieurs possibilités de représentations géométriques.

L'addition d'un élément à un système donné incrémente la variance d'une unité, ce qui donne un degré de liberté supplémentaire. Par exemple, sur une représentation géométrique, un équilibre à trois phases est représenté par un ensemble de trois lignes polythermales dites *monovariantes* dans un système ternaire au lieu de trois points dans un système binaire. La *ligne liquidus* d'un système binaire devient une surface dans un système ternaire. L'ensemble des nappes qui correspondent à l'équilibre entre le liquide et chacune des phases concernées constitue la surface *liquidus*. Pour les mêmes équilibres concernés dans un système quaternaire, les lignes deviennent des surfaces et les surfaces volumes.

Utilisation de la règle du barycentre

Un système à trois éléments peut être représenté au moyen de coordonnées triangulaires permettant une lecture géométrique commode du diagramme. Les coordonnées des trois compositions ont des poids équivalents. Un exemple de section isotherme est présenté figure 4-1-3. Dans les domaines à deux phases les conodes relient les points représentatifs des phases en équilibre. Les conodes ne se croisent jamais car ce serait une violation des règles d'équilibre. Les proportions de phases peuvent être calculées par la règle des segments inverses appliquée à la conode. Par exemple à la composition globale représentée en p les deux phases en équilibre sont h et k et les pourcentages notés (*h*) et (*k*) sont :

$$(h) = kp/kh \text{ et } (k) = ph/kh \quad (4-1-2)$$

Dans le domaine à trois phases a, b, c, les proportions de phases sont définies en fonction des segments déterminés sur les conodes en reliant la composition globale avec les points représentatifs des phases (fig. 4-1-3 et relation 4-1-4). Les proportions ainsi définies se rapportent à l'unité qui a servi à construire le diagramme : fraction molaire, pourcentage massique ou atomique habituellement. La relation n'est pas directe avec la proportion observée sur la micrographie ou mesurée en analyse d'images. Il faut utiliser le volume molaire de chaque phase pour établir une correspondance.

$$(a) = rm/ar ; (b) = sm/bs ; (c) = tm/ct \\ \text{ou aussi } (a) = cs/ac ; (a) = bt/ab \quad (4-1-4)$$

Les règles de voisinage entre les domaines adjacents sont bien définies par rapport au nombre de phases, aux angles de raccordement et aux tangentes entre domaines [Pri66]. Un domaine à une phase ne peut pas être adjacent à un domaine à trois phases, ni à un autre domaine monophasé (excepté dans le cas de réactions du second ordre comme la mise en ordre). Il est obligatoirement entouré de domaines biphasés sur les côtés et triphasés aux sommets. Toutefois, certains tracés peuvent comporter des domaines qui se

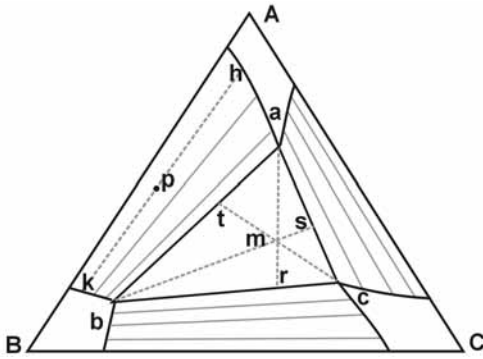


Figure 4-1-3 :

Représentation d'un diagramme ternaire et règle du barycentre.

Il y a trois sortes de domaines : monophasé autour des phases A, B et C ; biphasé dans lesquels sont dessinées quelques conodes et enfin triphasé à l'intérieur du triangle de conodes abc. Les pourcentages de phases sont exprimés par les relations 4-1-2 et 4-1-4. Les extensions métastables des courbes de limites de phases qui se coupent en a, b ou c doivent se trouver toutes les deux à l'intérieur ou à l'extérieur du domaine triphasé au voisinage des points d'intersection.

réduisent en apparence à une courbe lorsqu'ils sont très étroits. Ces règles découlent des propriétés des fonctions thermodynamiques, en particulier de leur continuité en fonction de la température. Elles sont donc respectées lors du calcul des diagrammes.

Les réactions

Puisque l'état d'équilibre est unique, le passage d'un état d'équilibre à la température T_1 à un autre état d'équilibre à la température T_2 est considéré comme réversible. L'état d'équilibre à T_2 est l'aboutissement d'une réaction qui se produit au cours du changement de température entre T_1 et T_2 . Dans un système binaire, les équilibres entre trois phases sont invariants. Aussi le passage à une autre température inférieure implique la disparition d'au moins une phase pour que le système puisse à nouveau évoluer. Par exemple, si c'est le liquide qui disparaît, la réaction s'écrit $L \rightarrow a + b$. Cette réaction est dite eutectique.

Un nom a été attribué à toutes les réactions qui se passent *au refroidissement* à partir d'un état invariant à trois phases, suivant les produits formés. Ces réactions portent un nom avec le suffixe *ique* pour les réactions entre un liquide et deux solides et *oïde* pour les réactions entre trois solides. Soient L_1 et L_2 les phases liquides et a, b et c les phases solides :

$L \rightarrow a + b$	réaction eutectique
$c \rightarrow a + b$	réaction eutectoïde
$L + a \rightarrow b$	réaction péritectique
$a + b \rightarrow c$	réaction péritectoïde
$a \rightarrow b + L$	réaction métatectique
$L_1 \rightarrow a + L_2$	réaction monotectique
$L_1 + L_2 \rightarrow a$	réaction syntectique

Par extension, les mêmes noms de réactions sont utilisés pour les systèmes ternaires lorsque l'équilibre de départ n'est plus invariant mais monovariant. Il y a aussi des réactions ternaires à partir d'équilibres invariants à quatre phases. Celles qui sont le plus évoquées par la suite sont :

$L \rightarrow a + b + c$	réaction eutectique ternaire
$L + a + b \rightarrow c$	réaction péritectique ternaire
$L + a \rightarrow b + c$	réaction péritectique appelée quelquefois quasi-péritectique

Le terme d'eutectique triphasé sera utilisé pour les systèmes multiconstitués dans le cas où l'équilibre non-invariant comporte trois phases solides et le liquide. La phase liquide est souvent omise, oubliée car elle n'est pas présente sur les micrographies.

Critère de Hillert

L'évolution de la proportion des phases est la caractéristique déterminante du *type de la réaction*. Considérons le cas d'un système ternaire pour une composition globale déterminée par la présence de trois phases a , b (solides) et l (liquide) en proportions respectives m_a , m_b et m_l , les teneurs en élément i dans chacune des phases étant X_i^a , X_i^b , X_i^l . Un abaissement de température ΔT provoque une variation de proportion Δm_a , Δm_b , et Δm_l de chacune des phases (relation 4-1-5). Si l'alliage comporte n éléments, $n - 1$ sont indépendants. Le principe de conservation permet d'écrire la relation 4-1-6 [Pri66], [Hil79].

$$\Delta m_a + \Delta m_b + \Delta m_l = 0 \quad (4-1-5)$$

$$m_a \Delta X_i^a + X_i^a \Delta m_a + m_b \Delta X_i^b + X_i^b \Delta m_b + m_l \Delta X_i^l + X_i^l \Delta m_l = 0 \quad (4-1-6)$$

Si tous les termes Δm pour a , b et l sont positifs, la relation 4-1-5 n'est pas vérifiable. Donc supposons Δm_l est négatif, soit une diminution de la proportion de liquide :

la réaction est eutectique si Δm_a **et** Δm_b sont positifs,

la réaction est péritectique si Δm_a **ou** Δm_b est négatif.

A partir d'un état d'équilibre à une température donnée avec les trois phases en présence, le caractère de la réaction *dépend de leurs proportions respectives* représentées par la position du point de composition dans le triangle de conodes. D'après la relation 4-1-6, il est possible que la réaction soit péritectique dans certaines zones de ce triangle, et eutectique dans d'autres.

Règle de la tangente pour un système ternaire

La distinction entre péritectique et eutectique est simplifiée dans le cas particulier où il n'y a pas encore de solide à la température T et que *la composition globale du liquide est représentée par un point de la ligne monovariante*. Ce cas est illustré par le système ternaire bordé par deux systèmes binaires (fig. 4-1-7) comportant respectivement une réaction péritectique à la température T_1 et une réaction eutectique à la température T_5 . L'évolution des équilibres monovariants est représentée par les triangles de conodes à T_2 , T_3 et T_4 dans la représentation spatiale (fig. 4-1-7 A). La projection de la tangente à la ligne monovariante a été tracée sur l'agrandissement (fig. 4-1-7 B). Elle coupe la ligne a_1b_1 en un point indiqué tg.

La règle de la tangente s'énonce :

- si la projection de la tangente à la ligne monovariante dans le plan des conodes coupe la conode des points représentatifs des deux solides à l'intérieur du segment, la réaction est eutectique ;

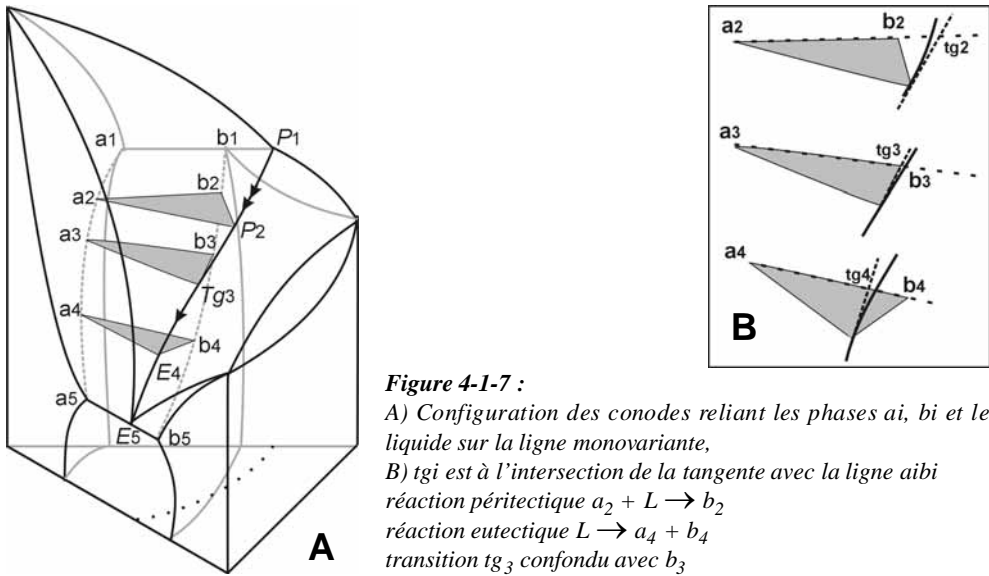


Figure 4-1-7 :

A) Configuration des conodes reliant les phases a_i , b_i et le liquide sur la ligne monovariante,
 B) t_{g_i} est à l'intersection de la tangente avec la ligne $a_i b_i$
 réaction péritectique $a_2 + L \rightarrow b_2$
 réaction eutectique $L \rightarrow a_4 + b_4$
 transition t_{g_3} confondu avec b_3

- si la projection de la tangente à la ligne monovariante dans le plan des conodes coupe la conode des points représentatifs des deux solides à l'extérieur du segment la réaction est péritectique.

Les lignes où les réactions sont de nature péritectique sont indiquées par un double flèche et celles de nature eutectique par une simple flèche, suivant une convention classique. Le fait que les lignes polythermales *liquide* et *b* se coupent dans le plan de projection est l'indice d'un changement de configuration des triangles de conodes par rapport à la ligne monovariante (fig. 4-1-7). De la même façon, il existe des configurations dans lesquelles ce sont les deux lignes limites des solutions solides *a* et *b* qui se coupent dans le plan de projection. Il y a encore un changement de configuration, la transition concernée se produit entre les réactions péritectique et métatectique.

4-2 Diagrammes résultants d'un calcul théorique

Fondement des calculs

Dans un système à l'état d'équilibre, il n'y a pas d'énergie libre excédentaire et par conséquent pas de force motrice susceptible d'initier un changement. L'équilibre à pression et température imposées correspond à un minimum d'enthalpie libre du système et, lorsque plusieurs phases sont en jeu, il faut prendre en compte chaque constituant dans chacune des phases. La formulation de l'équilibre entre les phases revient à chercher le minimum de la fonction enthalpie libre G pour P et T constants (ou d'une autre fonction *potentiel* pour des contraintes différentes), minimum lié par les règles de conservation de masse. C'est de ce lien que découle la notion de potentiel chimique. Le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans chaque phase. La résolution du problème a une

solution géométrique bien connue dans le cas d'un système binaire qui revient à chercher la tangente commune aux courbes d'enthalpies libres de chaque phase en fonction de sa composition pour une température donnée. La généralisation aux diagrammes ternaires consiste à construire les plans tangents communs aux surfaces d'enthalpie libre.

Le calcul des diagrammes d'équilibre nécessite de connaître les valeurs d'enthalpie libre de toutes les phases présentes en fonction de la composition et de la température. Le problème est que les valeurs intrinsèques des enthalpies libres ne sont pas connues, ce sont les différences d'enthalpie libre des phases qui sont exprimées par rapport à un état de référence commun. Ces différences sont estimées ou déterminées expérimentalement.

L'enthalpie libre de mélange ΔH pour former un composé AB est la différence d'enthalpie libre entre l'état initial des corps purs A, B et l'état final du mélange AB. Un usage commode consiste à prendre comme état de comparaison un mélange *idéal* dans lequel le potentiel chimique du constituant référence est représenté par une fonction $RT\ln(x_j)$ (R constante des gaz parfaits ; T température absolue ; x_j concentration de l'élément j). L'écart à l'idéalité est exprimée par une enthalpie libre d'excès de mélange ΔG^{xs} exprimée par la relation 4-2-1 :

$$\Delta G^{xs} = \Delta H - T\Delta S^{xs} \quad (4-2-1)$$

Le signe de l'enthalpie libre d'excès de mélange ΔG^{xs} donne une indication sur le caractère des liaisons entre les éléments A et B. Une valeur positive est l'indication de forces répulsives alors qu'une valeur négative est l'indication de forces attractives. Il est souvent fait référence globalement à l'enthalpie libre d'excès pour qualifier un système. Une valeur négative forte implique la formation de composés intermétalliques comme dans le système Fe-Mo-Cr (§ 4-11). Une valeur positive implique une tendance à la démixtion comme dans le système Fe-Co-Cu (§ 4-10). Ces caractéristiques bien différentes ont motivé le choix de ces deux systèmes.

Différentes méthodes existent pour donner une expression à l'enthalpie libre ou à la fonction exprimant les interactions atomiques, les méthodes *ab initio* et les méthodes par optimisation des paramètres thermodynamiques.

Méthodes dites “*ab initio*”

Les méthodes dites *ab initio* de calcul des diagrammes de phases combinent la mécanique quantique et la mécanique statistique. Les énergies totales ou de formation de structure parfaitement ordonnée à $T=0$ K sont obtenues par des codes de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (électronique) dans l'approximation de la densité locale. Un calcul statistique basé sur la méthode variationnelle des amas, CVM (*Cluster Variation Method*) ou des simulations Monte Carlo permet d'obtenir les grandeurs thermodynamiques à température finie [Col02]. Les données ainsi obtenues peuvent être utilisées pour d'autres modes de calculs de diagrammes de phases. Les méthodes *ab initio* sont souvent très lourdes au point de vue des calculs par ordinateur, elles ne peuvent pas considérer des systèmes à plus de deux ou exceptionnellement trois éléments. Elles se sont

développées rapidement depuis 1990. Elles sont qualifiées *ab initio*, puisqu'il suffit, en principe, de connaître les numéros atomiques des éléments du système considéré et la structure cristalline de/des composés considérés [Col01]. Les calculs de ce type sont quelquefois dits *a priori* soulignant ainsi leur aspect en amont des méthodes d'optimisation.

Méthodes par optimisation des paramètres thermodynamiques

Dans ces méthodes la fonction ΔG de chaque phase (ou ΔG^{XS}) reçoit une formulation qui exprime la réponse aux variations de T et de la composition à l'aide d'un ensemble minimal de paramètres phénoménologiques. La description thermodynamique de la modélisation est expliquée simplement dans un article de synthèse [Kat97].

Des ensembles de paramètres des phases d'un système sont optimisés pour rendre compte au mieux des équilibres de phases. Les paramètres optimisés sont réunis sous forme de Banques de Données comme SGTE [SGTE]. Une bibliothèque générale est accessible à tous les utilisateurs des divers logiciels. Certaines bases de données spécifiques ciblant certains types d'alliages (aciers, superalliages, alliages d'aluminium) sont commercialisées indépendamment. Au fur et à mesure que de nouveaux résultats sont disponibles, ils sont collectés, analysés, critiqués de façon à éventuellement être pris en compte pour établir de nouvelles données [Ans97], [Sau98].

Des codes de calcul sont disponibles, ils deviennent de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases ; citons par ordre alphabétique ChemCAD[®], FactSage[®], MTDATA[®], Pandat[®], Thermocalc[®], Thermodata[®]7. Ces techniques s'appliquent à des systèmes à deux, trois, et davantage d'éléments. Toutefois le nombre de paramètres croît plus vite que le nombre de combinaisons des éléments deux à deux. Le calcul devient très lourd, même pour des ordinateurs puissants.

Cinq points sont à vérifier en vue de l'utilisation des calculs :

Données expérimentales mentionnées dans la base de données

Les logiciels modernes indiquent les références qui ont servi à l'établissement de la base de données appropriée. Il est fortement recommandé de les consulter afin d'apprécier sur quelles données expérimentales sont fondées les optimisations. En général, l'optimisation par calcul est *entièrement dépendante* des données expérimentales existantes. Si une phase n'a pas été reconnue dans un système, elle ne sera prise en compte par le calcul qui ne l'inventera pas. Certains systèmes n'ont pas été vérifiés et ré-actualisés avec des techniques modernes et l'expérimentation peut remonter à plus de soixante ans pour certains domaines de composition. De nombreux résultats anciens, publiés depuis plusieurs

7. sites à consulter :

ChemCAD <http://www.chemcad.fr>
 FactSage <http://www.Factsage.com>
 MTDATA <http://www.npl.co.uk>
 Pandat <http://www.computherm.com>
 Thermocalc <http://www.thermocalc.se>
 Thermodata <http://online.fr>

dizaines d'années, servent encore de données de base. Même si les faits expérimentaux restent d'actualité, l'interprétation doit être analysée de façon critique compte tenu de la précision des mesures et de la sensibilité des moyens de l'époque.

Date de mise à jour

Un décalage peut exister entre la publication de résultats expérimentaux et la prise en compte de ces résultats. La correction d'une base de données est un travail très lourd, de plusieurs années, car *il n'est pas possible de modifier les données d'une phase isolément*. Les données de base des phases sont remises en question de façon à éviter une utilisation excessive de paramètres d'ajustement. Quelques systèmes de base ont été révisés un grand nombre de fois.

Modélisation des phases

Certaines phases sont difficiles à modéliser. Par exemple, la seule phase σ des aciers a fait l'objet de nombreuses tentatives de modélisation [Ans97], [Wat01]. En effet, cette phase comprend 30 atomes par maille qui sont répartis sur cinq sous-réseaux cristallographiquement indépendants. Idéalement, la modélisation devrait aussi comporter cinq sous-réseaux mais cela impliquerait un très grand nombre de paramètres (selon le type de modélisation). En conséquence, la phase est décrite avec seulement trois sous-réseaux : $(A,B)_{18}(A)_{14}(B)_8$ ou $(A,B)_{10}(A)_4(B)_{16}$, le fer étant représenté par les atomes B. Des paramètres d'énergie de mélange (enthalpie libre d'excès de Gibbs) permettent d'ajuster les possibilités de substitutions d'atomes A ou B. Seulement, ces mêmes paramètres peuvent intervenir aussi dans d'autres équilibres, α/γ par exemple, et dans d'autres systèmes. Leur ajustement est laborieux afin de prendre en compte l'ensemble des systèmes impliqués.

Les simplifications

De nombreux éléments interviennent dans le cas des aciers. Le calcul des équilibres de phases est alourdi dans des proportions telles qu'il est impossible de prendre en compte toutes les interactions possibles. La nécessaire simplification du calcul conduit la plupart du temps à négliger certains paramètres.

Le champ d'utilisation

Les données optimisées pour les équilibres d'un système donné produisent souvent un diagramme en excellent accord avec le diagramme de phases expérimental consacré. Cependant, les données extraites de telles bases peuvent s'avérer inexploitable lorsqu'elles sont utilisées dans un autre contexte, par exemple dans une gamme de température ou de composition marginales par rapport aux sources expérimentales. C'est le cas de données extrapolées à des températures relativement basses.

4-3 Les diagrammes de phases expérimentaux

Le rôle du carbone associé au fer pour constituer l'acier a été compris seulement au milieu du 19^{ème} siècle. Les premières ébauches du diagramme de phases Fe-C remontent à 1895–1899 (cité par [Le_99], voir aussi [Wad02]). La détermination de la majeure partie

des diagrammes de phases a commencé pendant la première moitié du 20^{ème} siècle. L'investigation uniquement expérimentale reposait principalement, et repose encore, sur les observations micrographiques optiques, les méthodes de rayons X, l'analyse chimique et des expériences de dilatométrie et d'analyse thermique. Il suffit de consulter quelques publications pour se rendre compte de l'impressionnant travail accompli. La publication d'un diagramme consacrait l'aboutissement d'un grand nombre d'expériences. La composition des phases était déterminée initialement par analyse chimique par voie humide après extraction. De ce fait, la chimie minérale a tenu une grande place dans ce travail de défrichage. Dans de nombreux cas, les résultats expérimentaux, même anciens, restent encore d'actualité car le travail a été soigneusement fait.

La microscopie électronique en transmission a permis de mieux comprendre les phénomènes de durcissement déjà établis par des méthodes de rayons X, comme par exemple les zones Guinier-Preston dans les alliages aluminium-cuivre. Un grand progrès a été franchi avec l'utilisation de la microsonde électronique dans les années 60 et celle du microscope électronique à balayage dans les années 70. L'utilisation de méthodes d'investigation à l'échelle micronique a permis de découvrir quantité de nouvelles phases et d'affiner, voire de corriger et réactualiser sans cesse les diagrammes.

La littérature des diagrammes est devenue volumineuse. Les synthèses, l'examen critique comparatif des résultats sont devenus indispensables. Citons le célèbre *Handbook* de Hansen [Han58] qui est un des premiers recueils de diagrammes binaires provenant de la compilation des résultats expérimentaux. Pour les raisons citées ci-dessus, même les compilations plus anciennes méritent l'attention car elles comportent des références non informatisées par les bibliothèques standard. Depuis les années 80, ce travail de compilation critique a été développé et réactualisé régulièrement en recueils spécialisés : *Handbook*, livre rouge, séries de diagrammes ternaires publiés par l'Indian Institute of Metals, VCH, ASM. Une indication particulière signale ce genre d'ouvrages dans la liste des références.

4-4 Le système Fe-Cr-C : nappes *liquidus*

Les systèmes binaires limitrophes: Fe-C, Fe-Cr et Cr-C

Le système **Fe-C** comporte deux variantes, l'une dite stable avec formation de graphite et l'autre dite métastable avec formation de cémentite. Le diagramme publié en 1948 a longtemps servi de référence (cité par [Han58]). Depuis, la correction majeure porte sur l'extension du domaine de l'austénite. Par exemple, la limite de solubilité du carbone dans l'austénite à la température eutectique en présence de Fe₃C est reconnue à 2,14 % de carbone au lieu de 1,7⁸. Il est présenté figure 4-4-1 [Mas90].

8. Rappel : en l'absence d'indication spécifique, les concentrations sont exprimées en pourcentage pondéral.

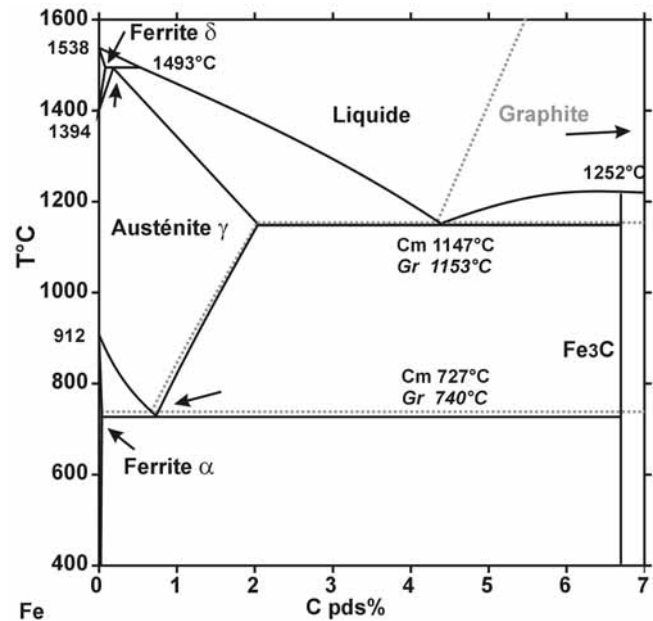


Figure 4-4-1 :
Systèmes Fe-Graphite (en gris) et Fe-cémentite (en noir).
Diagramme de phases calculé

Compositions des phases des réactions invariantes (par ordre croissant de carbone)	Fer-cémentite		Fer-graphite	
	pds % C et (at %)C	T °C	pds % C et (at %)C	T °C
Péritectique	0,09(0,4)-0,16(0,74)-0,53(2,43)	1493	0,09(0,4)-0,16(0,74)-0,53(2,43)	1493
Eutectique	2,14(9,23)-4,3(17,3)-6,69(25)	1147	2,1(9,06)-4,2(17,1)-100(100)	1153
Eutectoïde	0,022(0,104)-0,76(3,46)-6,69(25)	727	0,021(0,096)-0,65(2,97)-100(100)	740

Le système **Fe-Cr** a trois caractéristiques importantes (fig. 4-4-2) :

- l'existence d'un domaine biphasé séparant l'austénite et la ferrite appelé boucle γ ;
- la formation de la phase intermétallique σ en dessous de 812 °C ;
- la séparation de phases α/α' à basse température (transformation décrite § 13-1).

Ce système est trouvé dans la littérature sous plusieurs versions. Les modifications les plus récentes concernent le domaine de la phase σ et la séparation de phases α/α' .

Le système **Cr-C** comporte aussi deux variantes, stable et métastable. La différence entre elles est la forme du carbone, diamant ou graphite (fig. 4-4-3). Cette différence n'affecte pas le domaine des aciers.

Le système Fe-Cr-C

Comme pour le système Fe-C il faut considérer deux possibilités, stable et métastable. En fait, le chrome est un élément fortement carburigène qui stabilise tous les carbures, y compris la cémentite. C'est le système métastable qui est la référence dans le cas des aciers puisque le graphite ne se forme jamais dans la gamme de composition et les conditions de

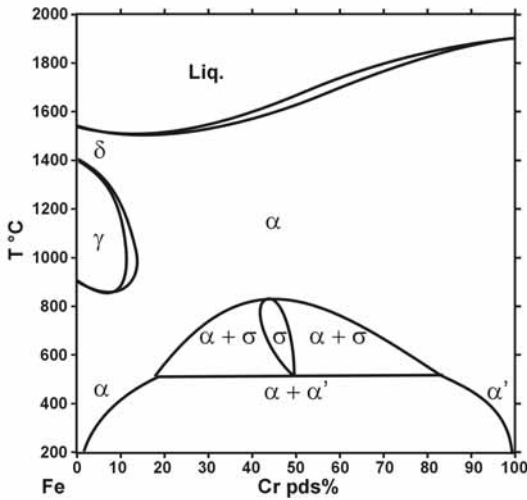


Figure 4-4-2 :
Système Fe-Cr.
Diagramme de phases calculé.

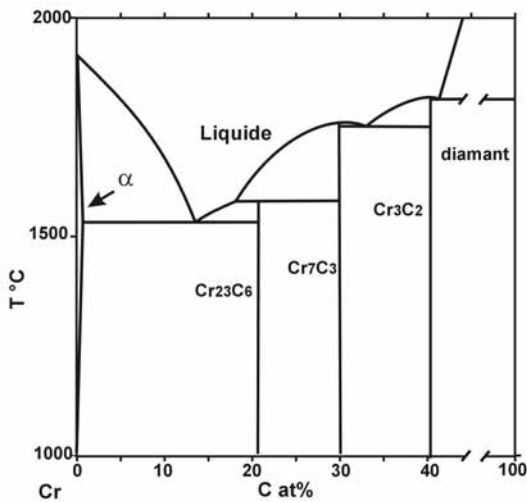


Figure 4-4-3 :
Système Cr-diamant.
Diagramme de phases calculé.

leur élaboration. Le problème est différent pour les fontes dans lesquelles certains éléments d'addition et certaines conditions opératoires favorisent l'apparition de graphite.

Plusieurs versions des diagrammes stables et métastables ont été publiées parmi lesquelles [Bun58], [Gri62], [Jac70], [For73], [Riv84] (compilation), [Tho85], [And88]. Les modifications ont porté essentiellement sur l'étendue du domaine de la phase $Cr_{23}C_6$ qui a été longtemps l'objet de controverses. Le domaine était primitivement raccordée à la nappe primaire de l'austénite vers des teneurs de 20 % en chrome. La divergence peut s'expliquer par le fait que les carbures primaires M_7C_3 ne sont plus stables au refroidissement et se transforment facilement en carbures $M_{23}C_6$ à des températures encore élevées. Depuis la fin des années 90, il y a une bonne convergence entre les auteurs, aussi bien pour les versions expérimentales que calculées.

Figure 4-4-4 :

Système Fe-Cr-C métastable.

Vue perspective simplifiée adaptée d'après [Jac70] pour des teneurs en carbone inférieures à 5 %. Les lignes noires sont les lignes monovariantes qui séparent les nappes primaires. Conventionnellement les équilibres eutectiques sont signalés par une flèche et les équilibres péritectiques par deux flèches. Les lignes en pointillés sont aussi des lignes polythermales, elles représentent les compositions des phases en équilibre avec un liquide sur la ligne monovariante. Il y a trois équilibres invariants:

Liquide + α + $M_{23}C_6$ + M_7C_3

Liquide + α + γ + M_7C_3

Liquide + γ + M_7C_3 + M_3C

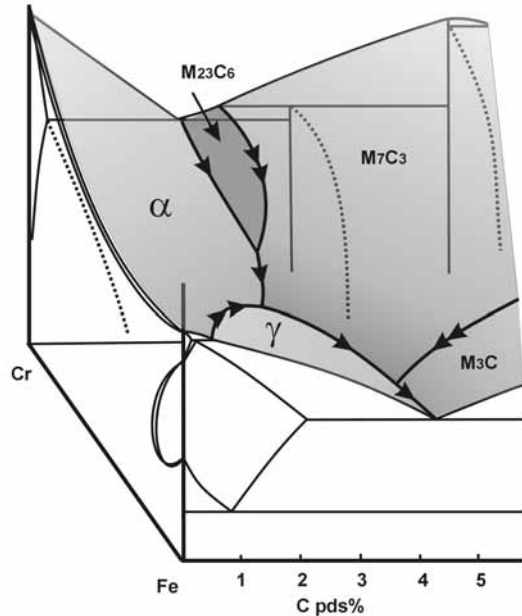
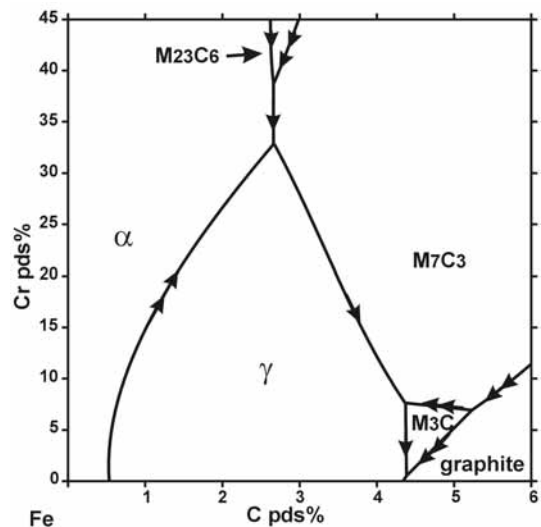


Figure 4-4-5 :

Système Fe-Cr-C (graphite) dit stable.

Projection du liquidus calculée dans le coin riche en fer. Dans le diagramme Fe-Cr-C avec cémentite, dit métastable, le domaine du graphite n'existe pas.



Nappes liquidus du système Fe-Cr-C

L'ensemble des nappes qui forment la surface *liquidus* du système Fe-Cr-C est présenté schématiquement (fig. 4-4-4). Les nappes s'appuient sur les systèmes binaires Fe-Cr, Cr-C et Fe-C dans la version dite *métastable* pour ce dernier. Le *liquidus* de la version stable est présenté en projection dans le domaine des compositions (fig. 4-4-5) et la projection de la version métastable se trouve plus loin (fig. 6-3-3). Chaque nappe correspond à la solidification primaire d'une des cinq phases déjà présentes dans un des systèmes binaires, soit

Fe_3C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , la ferrite et l'austénite. La différence entre les deux versions provient de la présence de la nappe primaire du graphite dans la version stable. La ferrite est appelée $\alpha\text{-Cr}$ du côté chrome et $\delta\text{-Fe}$ du côté fer mais il s'agit de la même phase cubique centrée ; il y a miscibilité totale. Les lignes qui séparent ces nappes sont les lignes monovariantes eutectiques et péritectiques.

4-5 Le système Fe-Cr-C : sections isothermes, isoplètes

Isothermes

Dans un diagramme ternaire, l'*isotherme* T_i est la section du diagramme par un plan représentatif d'une température donnée (fig. 4-5-1 A). Deux sortes de lignes figurent sur l'isotherme : d'une part les limites de phases qui sont les traces courbes des volumes monophasés sur le plan de la température T_i et d'autre part les conodes, segments de droites qui relient les phases en équilibre. Par application de la règle du barycentre dans le triangle délimité par les conodes il est possible de déterminer la proportion de chaque phase (par exemple M_{23}C_6 , α et le liquide) en fonction de la composition globale.

Isoplètes

L'*isoplète* C_i est la trace du diagramme dans un plan vertical pour lequel une seule variable de composition a été fixée (fig. 4-5-1 B). Les lignes sont les frontières des domaines dans lesquels apparaissent le même ensemble de phases. Cette représentation permet seulement de connaître quelles phases seront présentes pour une composition donnée dans le plan à une température donnée. En général, les conodes ne sont pas contenues dans cette section (sauf en cas de section quasi-binaire) et *la règle du levier ne s'applique pas*.

Les deux sections des figures 4-5-1 A et B sont perpendiculaires, elles ont une trace commune pour la teneur en chrome de 80 % sur l'isotherme et la température de 1427 °C sur l'isoplète. Ces sections peu habituelles dans le cas des aciers ont été choisies à cause du caractère exemplaire de la configuration des domaines de phases. Les lignes monovariantes polythermales figurées en gris sont situées hors des plans. Leur intersection avec ces derniers se limitent à un point. Lors du refroidissement :

- la *réaction eutectique* est : $\text{L} \rightarrow \alpha + \text{M}_{23}\text{C}_6$. Il y a disparition du liquide au profit des deux solides. Le plan tangent à la ligne monovariante coupe la conode $\alpha/\text{M}_{23}\text{C}_6$ à l'intérieur du triangle (voir § 4-1).
- la *réaction péritectique* est : $\text{L} + \text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6$. Il y a disparition d'une phase solide. Le plan tangent à la ligne monovariante coupe la conode $\text{M}_{23}\text{C}_6/\text{M}_7\text{C}_3$ à l'extérieur du triangle.

Equilibre invariant

Pour un système ternaire, à l'intersection de deux lignes monovariantes, quatre phases sont en présence, *la réaction est invariante* (fig. 4-5-1 C, D et E). Toujours dans la même fourchette de compositions, trois isothermes sont tracées, dont deux pour des températures

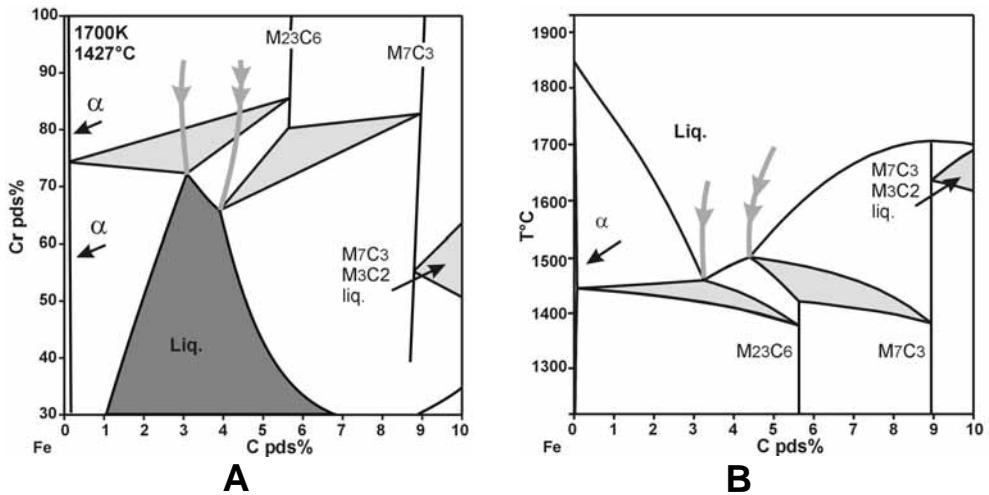


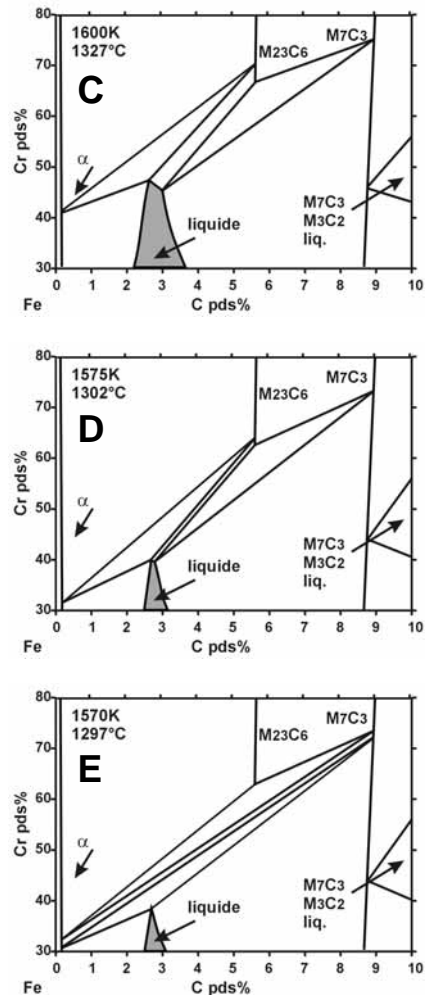
Figure 4-5-1 :
 Système Fe-Cr-C. Les lignes grises représentent les lignes monovariantes eutectique et péritectique, elles se situent hors du plan considéré.
 Les domaines à trois phases concernés :
 α /Liquide/ $M_{23}C_6$; Liquide/ $M_{23}C_6$ / M_7C_3 ;
 Liquide/ $M_{23}C_6$ / M_3C_2 , sont colorés en gris clair ;
 A) Isotherme calculée à 1427 °C ;
 B) Isoplète calculée pour une teneur de 80 % Cr ;

C, D, E) Série de trois sections isothermes calculées pour montrer l'évolution des équilibres de part et d'autre de la température (1299 °C) d'un équilibre invariant qui comporte quatre phases :
 Liquide/ α / $M_{23}C_6$ / M_7C_3 .
 Le domaine de la phase α (Fe,Cr) est une mince bande le long de l'axe Fe-Cr et les carbures sont représentés par des traits car ils sont considérés comme parfaitement stœchiométrique.

C) 1327 °C : deux équilibres à trois phases:
 Liquide/ $M_{23}C_6$ / M_7C_3
 Liquide/ $M_{23}C_6$ / α

D) 1302 °C : ce sont les mêmes équilibres mais les phases communes ont des compositions très proches, à 1299 °C les triangles de conodes fusionnent à une température légèrement inférieure. Les conodes forment un quadrilatère.

E) 1297 °C : ce sont de nouveaux équilibres, l'un en phase solide avec $M_{23}C_6$ / M_7C_3 / α , l'autre eutectique avec Liquide/ M_7C_3 / α



légèrement au dessus et une pour une température en dessous de la température de l'équilibre invariant T_i . Les triangles de conodes se soudent à T_i et forment un quadrilatère qui se scinde en deux nouveaux triangles en dessous de cette température.

Systèmes multiconstitués

Dans le cas de système à plus de trois éléments, les conodes ne sont pas dans le plan de la section isotherme et il n'est plus possible d'appliquer géométriquement la règle du barycentre. Une exception existe lorsque la section peut être considérée comme quasi-ternaire avec la composition d'un élément fixé, par exemple entre trois composés stœchiométriques $A_3B/A_3C/A_3D$. La section isotherme et l'isoplethe permettent seulement de savoir en fonction de la température le nombre et la nature des phases rencontrées mais pas leur composition.

4-6 Le système Fe-Cr-C: chemins de cristallisation

Conditions réversibles

Lorsqu'un alliage liquide est refroidi dans des conditions dites réversibles, il est supposé passer par une succession d'états d'équilibre entre les phases homogènes à l'état liquide et à l'état solide. Le principe de conservation de la masse fait que les conodes aux différentes températures passent toutes par la composition du liquide initial.

Le chemin de cristallisation est le lieu des compositions de la phase liquide pour chaque température. Les deux chemins de cristallisation analysés (fig. 4-6-1 A et B) sont imaginés pour deux compositions initiales différentes m et p et les phases solides appelées a et c pour alléger le dessin. En continuité avec les schémas précédents dans le domaine riche en chrome, les phases concernées pourraient être $M_{23}C_6$ et M_7C_3 . En résumé :

<i>A : cristallisation de la composition m</i>	<i>B : cristallisation de la composition p</i>
<i>mI_1 cristallisation de c seule</i>	<i>pI_1 cristallisation de c seule</i>
<i>I_1I_3 cristallisation $c + a$, en I_3 disparition du liquide</i>	<i>I_1I_3 cristallisation $c + a$, disparition de c</i>
	<i>I_3I_4 cristallisation de a, en I_4 disparition du liquide</i>

Conditions sans diffusion dans la phase solide

Les conditions d'équilibre total sont rarement atteintes en pratique ; aussi, il est commode de considérer d'autres conditions où le liquide serait effectivement totalement homogène en équilibre avec le solide seulement à l'interface et que le solide une fois formé soit entièrement soustrait aux échanges de soluté. Ces conditions sont connues en solidification comme les conditions de Scheil-Gulliver (§ 5-1 et 5-2). Le chemin de cristallisation est défini de la même façon comme le lieu des compositions de la phase liquide. Il démarre comme dans les conditions réversibles *tangentiellement au plan défini par l'axe des températures et la première conode* à la température considérée. Le liquide est enrichi/appauvri par formation d'une phase solide moins/plus concentrée en soluté, et sa composition est un nouveau

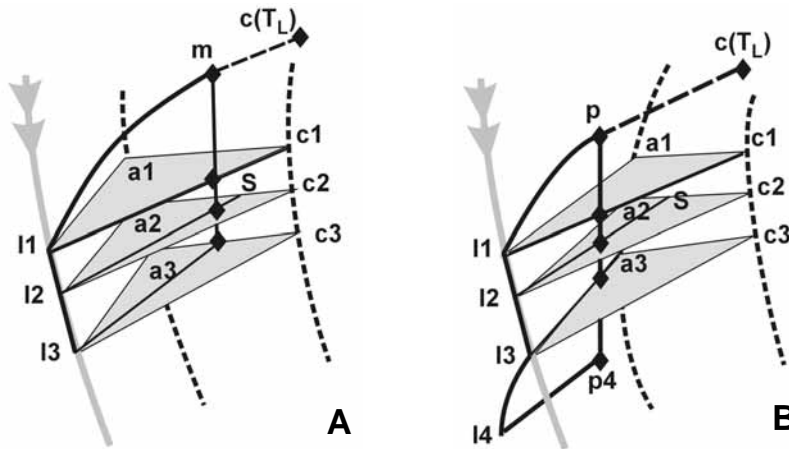


Figure 4-6-1 :

Evolution de la composition du liquide pour deux compositions initiales m et p entre les températures décroissantes T_L , T_1 , T_2 , T_3 et T_4 dans les conditions réversibles. Les lignes a , c (traits pointillés) et l (ligne grise) sont des lignes polythermales, lieu des compositions des solides a et b et du liquide associées à l'équilibre monovariant péritectique. En gris, les triangles de conodes à T_i .

A) T_L est la température du liquidus et $T_L m c_{T_L}$ est la première conode (tirets);

à T_1 le liquide l_1 est en équilibre avec c_1 et apparition de a_1 ;

à T_2 les proportions de a_2 et c_2 en équilibre avec le liquide l_2 sont respectivement $c_{2s}/a_2 c_2$, $a_{2s}/a_2 c_2$;

à T_3 le point m est sur la ligne $a_3 c_3$; il n'y a plus de liquide.

B) Les étapes du chemin de cristallisation pour T_1 et T_2 sont identiques mais le liquide n'est pas épuisé à T_3 , il est en équilibre avec une seule phase a , le chemin de cristallisation se prolonge jusqu'à épuisement de l lorsque le point p rencontre la surface solidus en p_4 .

point de départ. Le processus se répète de proche en proche pour chaque nouvelle température (fig. 4-6-2). Le chemin de cristallisation s'arrête à l'épuisement du liquide à une température appelée aussi *solidus*

Des chemins de cristallisation dans des conditions plus complexes et plus proches de la réalité expérimentale sont analysés § 6-3.

Toujours pour la même configuration d'une composition sur la nappe *liquidus* du carbure M_7C_3 , les deux chemins de cristallisation sont présentés sur la figure 4-6-2. Le chemin sans diffusion forme la succession de phases ou de constituants : M_7C_3 primaire, $M_{23}C_6$ péritectique, $M_{23}C_6/\alpha$ eutectique, M_7C_3/α eutectique, puis (hors schéma) M_7C_3/γ eutectique, M_3C/γ eutectique. L'ultime goutte de liquide a la composition de l'eutectique au plus bas point de fusion.

Pour éviter toute confusion, comme il est précisé sur le schéma de la figure 4-6-2, la fin du chemin de cristallisation est notée T_{Sth} pour les conditions d'équilibre complet, c'est-à-dire avec toutes les phases en équilibre et homogènes et T_{Sp} pour les conditions sans diffusion ou avec diffusion partielle. Il faut remarquer que dans ces dernières conditions les lignes péritectiques sont toujours franchies comme le montre le cas considéré.

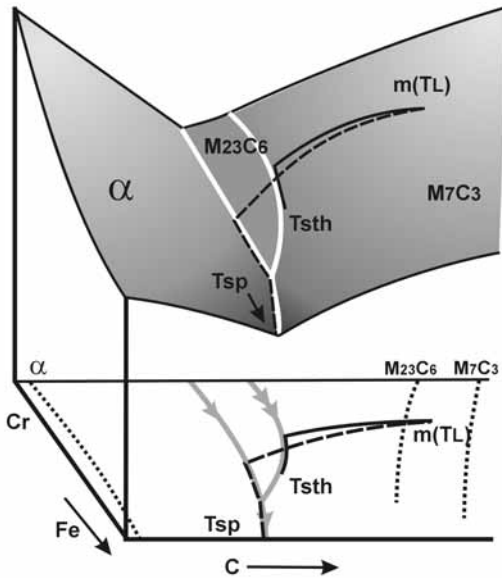


Figure 4-6-2 :

Système Fe-Cr-C, chemin de cristallisation dans le cas réversible et dans le cas sans diffusion. Vue perspective et projection dans le plan de composition.

Les lignes fléchées en gris sont les projections des lignes monovariantes eutectique et péritectique dans le plan des compositions, les lignes en pointillés sont les projections des lignes polythermales des limites de phases α , $M_{23}C_6$, et M_7C_3 associées aux équilibres monovariants.

Le chemin $m_{TL-T_{sth}}$ correspondant aux conditions d'équilibre réversible s'arrête à l'épuisement du liquide. Le chemin $m_{TL-T_{sp}}$ correspondant aux conditions sans diffusion dans le solide formé franchit la ligne péritectique puis suit la ligne eutectique jusqu'à un équilibre eutectique invariant ternaire ou dans le cas présent un eutectique binaire γ/M_3C .

Dans un diagramme binaire, le chemin de cristallisation se lit le long de la ligne du liquidus ; dans un diagramme ternaire, il emprunte aussi la surface. Une exception est la section quasi-binaire. C'est une section dans laquelle un système à trois éléments est représenté comme un binaire par exemple Fe-WC, Fe-VC, Fe-NbC. Les composés XC ont une stœchiométrie bien rigoureuse vis-à-vis du carbone de telle sorte que les conodes liquide/XC se trouvent dans le même plan défini par Fe et XC. Le raisonnement en système "binaire" est correct seulement dans le cas où les conodes sont coplanaires. Cependant, l'eutectique Fe/XC n'est pas invariant.

Le terme pseudo-binaire sera réservé à la représentation d'une section d'un système à n éléments entre deux composés sans implication pour les conodes, par exemple le système $Fe_3C-V_4C_3$ cité dans la référence [Rag84]. Les règles propres aux systèmes binaires (levier, chemin de cristallisation) ne sont pas applicables.

4-7 Le système Fe-Cr-C : domaine de l'austénite

Sections isothermes, sections isoplètes

La connaissance du contour du domaine de l'austénite et des équilibres associés est essentielle pour les aciers, à cause de deux aspects pratiques :

- certains carbures sont peu favorables pour les propriétés d'emploi, en particulier pour le comportement en corrosion ;
- suivant que l'acier se trouve dans un domaine de l'austénite ou en dehors, il y a ou il n'y a pas la possibilité d'obtention de martensite par trempe.

Figure 4-7-1 :

Système Fe-Cr-C, section isotherme à 880 °C. Les phases présentes sont indiquées seulement pour les domaines mono et triphasés.

La loupe indique le domaine triphasé $\alpha/\gamma/M_{23}C_6$ à faire correspondre au domaine correspondant de l'isoplethe à 14 % de chrome.

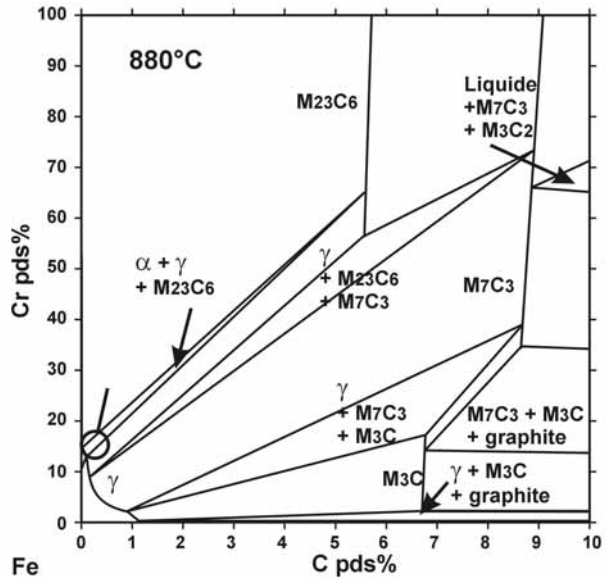
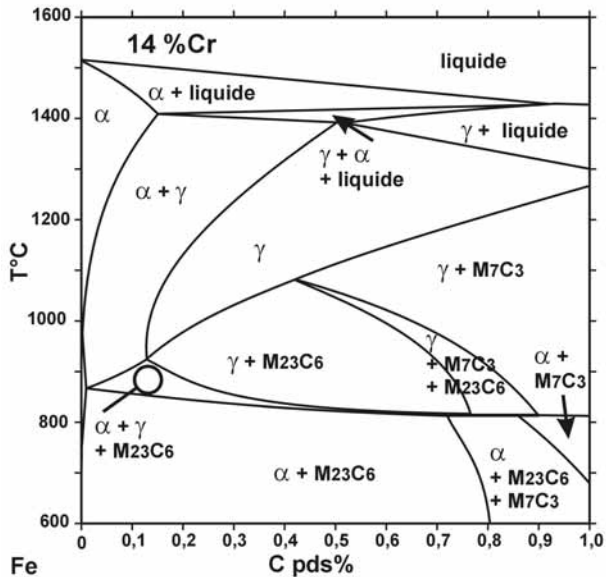


Figure 4-7-2 :

Système Fe-Cr-C, section isoplethe à 14 % de chrome.

Ce diagramme indique quelles phases sont présentes dans les conditions d'équilibre. La loupe indique le domaine $\alpha/\gamma/M_{23}C_6$ à faire correspondre au domaine correspondant de l'isotherme à 880 °C



La répartition des domaines d'existence des carbures apparaît sur une section isotherme à 880 °C (fig. 4-7-1). L'échelle de concentration en carbone a été étendue jusqu'à 10 % pour inclure entièrement les triangles de domaines à trois phases. Les trois carbures M_3C , M_7C_3 et $M_{23}C_6$ sont représentés par des droites. La stœchiométrie rigoureuse est imposée par le calcul, mais elle est proche de la réalité. Grâce à la section isotherme à 880 °C, il est possible d'évaluer la proportion de carbure $M_{23}C_6$ en appliquant la règle du barycentre au

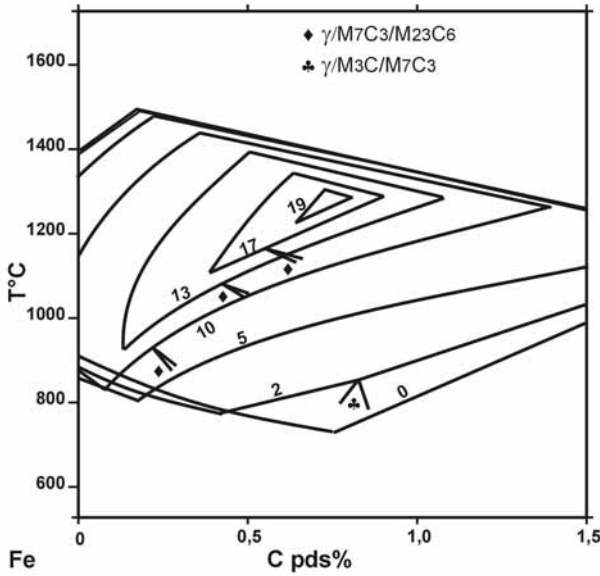


Figure 4-7-3 :
 Système Fe-Cr-C, superposition des isoplètes calculées pour différentes teneurs en chrome.
 Le schéma est limité au domaine austénitique avec l'indication du raccordement des domaines à trois phases : $\gamma/M_3C/M_7C_3$ et $\gamma/M_7C_3/M_{23}C_6$.

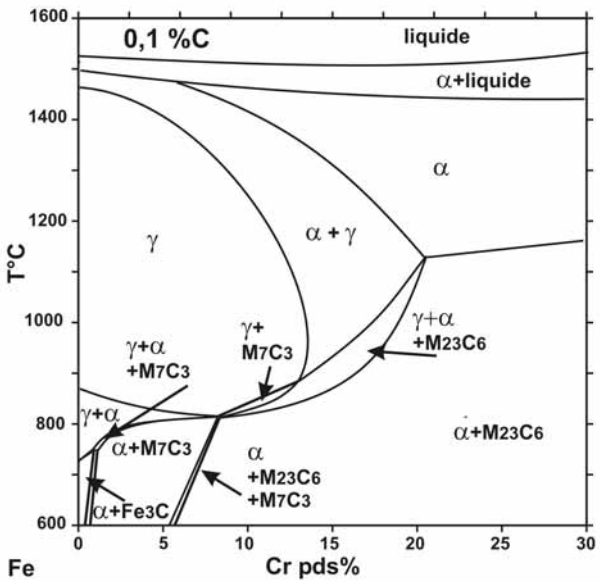


Figure 4-7-4 :
 Système Fe-Cr-C, section isoplète à 0,1 % C.

triangle de conodes $\alpha/\gamma/M_{23}C_6$. Cette proportion est très faible dans le domaine des aciers à 14 % de chrome. L'isoplète (fig. 4-7-2) a une trace commune à 880 °C avec l'isotherme précédente. Elle est focalisée sur le domaine de l'austénite, aussi l'échelle de concentration est restreinte entre 0 et 1 % C.

L'addition de chrome change considérablement l'extension du domaine de l'austénite : elle le réduit jusqu'à disparition vers 20 % de chrome. Cette évolution est illustrée sur la figure 4-7-3 par la superposition des différentes isoplètes tracées pour des teneurs entre 0 et

19% de chrome. Ce schéma d'isoplètes simplifiées, publié en 1962, est devenu classique ; il a été repris dans de nombreux livres de métallurgie [Rob62]. La présentation actuelle est réactualisée puisqu'elle est basée sur des isoplètes calculées à l'aide du diagramme Fe-Cr-C récemment optimisé. La transition entre les domaines M_7C_3/γ et $M_{23}C_6/\gamma$ est mentionnée. Elle est matérialisée par la position du domaine triphasé (fig. 4-7-3). D'un point de vue pratique, il faut remarquer que plus la teneur en chrome est grande, plus le domaine de stabilité du carbure M_7C_3 régresse vers les températures élevées.

Une autre isoplète à carbone constant est souvent utilisée car elle traduit les modifications induites par le carbone sur le système Fe-Cr. La version calculée (fig. 4-7-4) pour 0,1 % de carbone n'est pas très différente de la version expérimentale publiée en 1958 [Bun58].