

# Partie A

## ELABORATION, MICROSTRUCTURES ET PROPRIETES DES METAUX ET ALLIAGES DE BASE

### Chapitre I

## DIAGRAMMES DE PHASES

Dans ce chapitre sont rappelées les propriétés et les règles de lecture des diagrammes de phases à travers la présentation de quelques exemples significatifs, dont le *diagramme fer-carbone*. En cas de difficultés on pourra se reporter à un ouvrage plus généraliste<sup>8</sup>.

### 1- QUELQUES RAPPELS

Les diagrammes de phases permettent de représenter graphiquement, en accord avec les lois de la thermodynamique, les équilibres entre phases présentes dans un système chimique. Pour construire un tel système il faut réunir  $c$  constituants indépendants qui vont permettre la formation de  $\varphi$  phases.

Une phase est, selon Gibbs, une partie homogène d'un système : phase gazeuse, phase liquide, phase solide. Dans un système on peut trouver différents types de phases solides : différentes formes allotropiques d'un même corps cristallin (fer cubique centré, fer cubique faces centrées) ou différentes solutions solides (insertion ou substitution). Plus rarement on peut trouver simultanément deux phases liquides (cas des liquides non miscibles).

Les diagrammes de phases représentent le lieu d'existence des phases dans le plan température - composition. Ils montrent aussi des domaines hétérogènes constitués par des mélanges de phases (domaine liquide + solide, par exemple). Dans ce dernier cas les phases des mélanges sont en équilibre entre-elles. Par exemple :

---

<sup>8</sup> Par exemple, l'ouvrage signalé dans la note 5.

- A pression atmosphérique, un système constitué par de l'eau pure présente un équilibre eau-glace à 0°C. Toute tentative pour faire varier la température se traduit par une destruction de l'équilibre par fusion ou solidification complète.
- Si, dans les mêmes conditions, le système est constitué par de l'eau et du sel, on constate que l'on peut maintenir l'équilibre liquide-solide sur une certaine plage de températures (effet bien connu pour le déverglaçage des routes !). On fait seulement varier la proportion entre le solide et le liquide sans détruire l'équilibre.

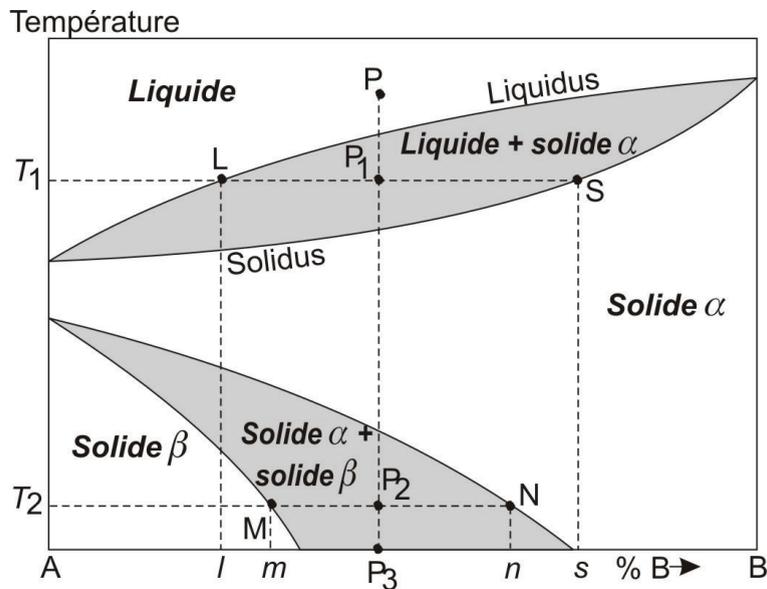
Pour de tels équilibres, on appelle *variance*,  $v$ , le nombre des paramètres que l'on peut faire varier sans détruire cet équilibre. La variance est donnée par :

$$v = c + 2 - \varphi \quad (\text{I.1})$$

Ou, si le système est à pression constante (pression atmosphérique) :

$$v = c + 1 - \varphi \quad (\text{I.2})$$

Sur les diagrammes on représente les frontières entre phases. Quel que soit le diagramme, on désigne par *liquidus* la frontière entre liquide et mélange liquide + solide et par *solidus*, celle entre solide et mélange liquide + solide. Les désignations des lignes qui séparent les phases solides dépendent de chaque diagramme. Par exemple, dans le diagramme fer-carbone on utilisera des termes consacrés comme Ac1, Ac3, Ac4, Acm.



**Figure I-1.** Allure générale d'un diagramme binaire d'équilibre entre phases. Sauf indications particulières on utilise des pourcentages massiques.

Les formes des diagrammes varient du plus simple (figure I.1) au plus compliqué. En réalité les diagrammes compliqués associent différentes transformations à l'état liquide (*fuseau* comme celui de la figure I.1, *eutectique*, *péritectique*) ou à l'état solide (*eutectoïde*). Le système fer-carbone est un bon exemple de telles associations. Dans tous les cas on peut interpréter facilement les diagrammes en les scindant en éléments simples et en leur appliquant des règles de lecture également très simples :

- Règle de la verticale : après refroidissement, le point figuratif, P, d'un alliage liquide se retrouve en P<sub>3</sub>, la composition ne pouvant pas varier. L'alliage est constitué d'un mélange de solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ .
- Règle de l'horizontale : à une température donnée, il y a équilibre entre les points homologues situés sur les frontières d'un domaine biphasé. Ainsi à la température T<sub>1</sub> on dit que le point L est en équilibre avec le point S, ce qui signifie que dans la zone en grisé, pour la température considérée, on a un mélange diphasique de liquide de composition (massique)  $l$  et de solide de composition  $s$ . De même à T<sub>2</sub> on a un mélange diphasique de solution solide  $\beta$  (composition  $m$ ) et de solution solide  $\alpha$  (composition  $n$ ).
- Règle des segments inverses<sup>9</sup> : étant donné que dans les zones grisées de la figure I.1 l'alliage est constitué d'un mélange de deux phases (pour un système binaire) bien identifiées, il est important de connaître les proportions (% massiques) de ces deux phases. Ces proportions dépendent de la composition initiale. On a :

$$\begin{aligned}
 T_1 : \quad \% \text{ liquide} &= 100 \frac{P_1S}{LS} ; \quad \% \text{ solide} = 100 \frac{P_1L}{LS} \\
 T_2 : \quad \% \text{ solide } \beta &= 100 \frac{P_2N}{MN} ; \quad \% \text{ solide } \alpha = 100 \frac{P_2M}{MN}
 \end{aligned}
 \tag{I.3}$$

Les systèmes binaires se représentent facilement dans un plan mais à partir des *systèmes ternaires* il faut envisager des représentations en trois dimensions très peu pratiques (dans le cas des systèmes ternaires la composition correspond à un point d'un triangle équilatéral et la température est représentée sur un axe perpendiculaire au plan de ce triangle). Pour revenir à une représentation plane il est préférable d'extraire un sous-système binaire en maintenant constante la valeur des autres éléments (*diagrammes pseudo-binaires*). On peut aussi projeter sur le triangle de base des courbes de niveau, c'est à dire des isothermes, qui représentent les surfaces du liquidus ou du solidus, comme on le fait pour représenter le relief sur les cartes. On trouvera des exemples de diagrammes pseudo-binaires dans la suite.

## 2- DIAGRAMMES FER CARBONE

Le diagramme fer-carbone est indispensable pour étudier tous les alliages binaires fer-carbone tels que les aciers et les fontes. Ce diagramme ou plutôt ces diagrammes permettent la prévision ou la compréhension de la plupart des structures et de toutes les transformations, sauf celles associées aux traitements thermiques qui relèvent d'autres équilibres.

Les diagrammes sont intéressants en raison, à la fois, du comportement du fer pur et du comportement du carbone qui peut se combiner au fer de diverses manières. Ils ont été étudiés par plusieurs métallurgistes à la fin du XIX et au début du XX<sup>ième</sup> siècle. Parmi eux, on peut mentionner (liste non exhaustive) les français Osmond, déjà cité, Le Chatelier<sup>10</sup>, Charpy<sup>11</sup>, Grenet, Portevin<sup>12</sup>..., le

<sup>9</sup> Appelée également règle des bras de leviers.

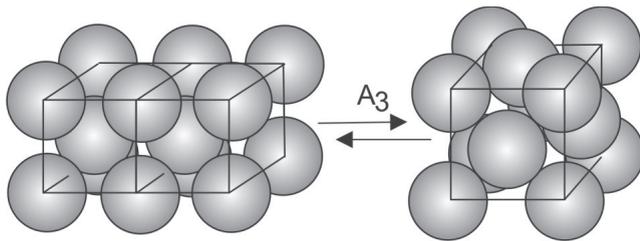
<sup>10</sup> Henry Le Chatelier (1850-1936), ingénieur, enseignant et académicien. Chimiste et métallurgiste : travaux sur la dilatométrie, sur les alliages ...

<sup>11</sup> Georges Charpy (1865-1945), né à Oullins, ingénieur, co-fondateur de la métallographie.

<sup>12</sup> Albert Portevin (1880-1962), ingénieur, enseignant et académicien. Généraliste de la métallurgie et de la sidérurgie.

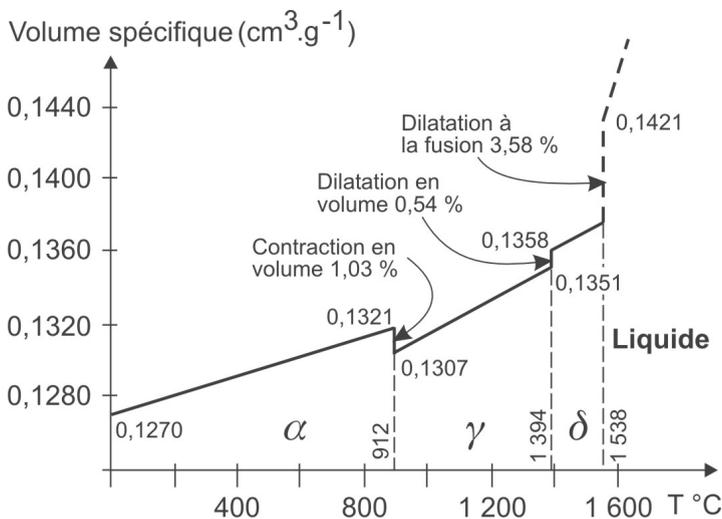
russe Tchernov, l'allemand Martens<sup>13</sup>, le suédois Brinell<sup>14</sup>, l'anglais Roberts-Austen<sup>15</sup>, le hollandais Roozeboom<sup>16</sup>.

A température ambiante le fer pur possède une structure du type cubique centrée ( $a = 0,286$  nm). Il est appelé *fer  $\alpha$*  (masse volumique :  $7,8$  kg/dm<sup>3</sup>, module d'Young :  $182\,000$  MPa, résistance à la rupture en traction :  $280$  MPa).



A  $912$  °C le fer subit une transformation allotropique<sup>17</sup> en passant de la structure cubique centrée à la structure cubique faces centrées ( $a = 0,363$  nm). Cette structure qui reste stable jusqu'à  $1\,394$  °C est appelée *fer  $\gamma$*

**Figure I-2.** Transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \gamma$ . On passe de deux mailles de type cubique centré à une maille de type cubique à faces centrées. Cette dernière étant plus compacte, on observe une légère réduction du volume<sup>18</sup> (on rappelle qu'un atome au centre d'une maille est comptabilisé pour 1, au milieu d'une face pour  $1/2$  et sur un sommet pour  $1/8$ ).



Au-dessus de  $1\,394$  °C le fer redevient du type cubique centré : *fer  $\delta$* .

Les variations de compacité (figure ci-contre) accompagnant les transformations peuvent être mises en évidence par des expériences de dilatométrie).

**Figure I-3.** Evolution du volume spécifique du fer pur en fonction de la température.

<sup>13</sup> Adolf Karl Gottfried Martens (1850-1914), métallurgiste allemand et enseignant à Berlin : travaux sur l'influence des microstructures sur le comportement mécanique des aciers.

<sup>14</sup> Joan August Brinell (1849-1925), découverte du rôle de la teneur en carbone des aciers.

<sup>15</sup> Sir William Chandler Roberts-Austen (1843-1902), né à Kennington, ingénieur, enseignant, membre de la Société Royale. Travaux sur la théorie des alliages de fer, sur la trempe et le revenu des aciers, sur la diffusion...

<sup>16</sup> H. W. Bakhuys Roozeboom (1854-1904), né à Alkmaar (Hollande), chimiste, il s'intéressa à la constitution de l'acier.

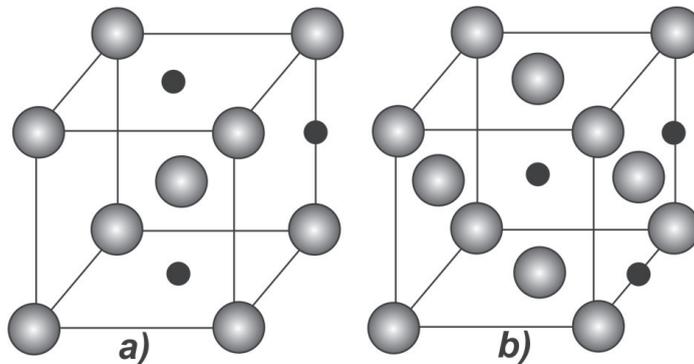
<sup>17</sup> La perte du magnétisme du fer (vers  $780$  °C) avait été mise en évidence au début du XX<sup>ème</sup> siècle mais n'a été expliquée qu'une quarantaine d'années plus tard, bien après l'établissement du diagramme fer-carbone. On pensait auparavant qu'elle correspondait à une nouvelle structure, pour laquelle on avait réservé la lettre  $\beta$ .

<sup>18</sup> Logiquement la structure la plus compacte devrait se trouver aux basses températures (moins d'agitation thermique) mais la nature a ses exceptions !

Le carbone a divers comportements possibles :

- Formation de solutions solides d'insertion, soit dans le fer  $\alpha$ , soit dans le fer  $\gamma$ . Par abus de langage on désigne également par  $\gamma$  la solution solide de carbone dans le fer ou *austénite* (du nom de Roberts-Austen) et par  $\alpha$  la solution solide de carbone dans le fer ou *ferrite*. La solution solide de carbone dans le fer  $\delta$  est appelée *ferrite  $\delta$* .

Le carbone est plus soluble dans le fer  $\gamma$  que dans le fer  $\alpha$ , en raison de la forme plus favorable des vides entre les atomes de fer. Toutefois la solubilité maximale du carbone dans le fer  $\gamma$  n'est que de 2,1 % (poids) bien que le volume total des vides représente 25 %. En effet le rayon maximal des vides est de 0,052 nm alors que l'atome de carbone a un rayon de 0,077 nm : l'insertion d'un atome nécessite une forte distorsion du réseau cristallin et le site suivant ne peut être utilisé que lorsque la distorsion est atténuée. Pour cette même raison et bien que le fer  $\alpha$  soit encore moins compact que le fer  $\gamma$  (volume des vides 32 %) le carbone y est encore moins soluble (0,02 % en poids), car le rayon maximal des sites n'est que de 0,036 nm.



**Figure I-4.** **a)** Ferrite : les sites (octaédriques) possibles pour le carbone sont le milieu des faces et le milieu des arêtes. **b)** Austénite : les sites du carbone sont le centre des cubes et le milieu des arêtes.

- Formation de cémentite : le fer est un *élément carburigène*, c'est à dire un élément qui tend à se combiner avec le carbone pour former des carbures tels que la *cémentite*  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

La cémentite est un composé complexe dans lequel chaque atome de carbone est entouré de 6 atomes de fer placés aux sommets d'un prisme (système orthorhombique). Sa formule est  $\text{Fe}_3\text{C}$ , comme le carbone est tétravalent il faut admettre, d'une part l'existence d'une double liaison, d'autre part le fait que chaque atome de carbone n'est lié, à un instant donné, qu'à 3 atomes de fer sur les 6 (liaisons résonantes). La cémentite est très dure et instable, elle peut se décomposer selon la réaction :



Cette décomposition nécessite des conditions thermiques appropriées qui seront exposées avec l'étude des fontes (chapitre 5). En raison de cette possibilité de décomposition le *diagramme fer-cémentite* est appelé *diagramme métastable*. La cémentite n'est pas le seul carbure de fer qui existe, on peut en trouver d'autres, en particulier lors du revenu après trempe des aciers (chapitre 7).

- Formation de graphite : ce graphite (carbone pur de structure hexagonale) peut résulter de la décomposition de la cémentite et être obtenu directement dans le cas des fontes grises. Il en résulte un *diagramme fer-graphite* appelé *diagramme stable*.

La figure I-5 représente les diagrammes fer-carbone. Le diagramme fer-cémentite est représenté en traits pleins alors que celui relatif au diagramme fer-graphite est représenté en traits pointillés. Certaines lignes sont communes aux deux diagrammes. Chacun de ces diagrammes possède un eutectique, appelé *lédeburite*<sup>19</sup> pour le diagramme fer cémentite, un eutectoïde, appelé *perlite*<sup>20</sup> pour le diagramme fer cémentite et une transformation péritectique correspondant au fer  $\delta$ . Les lignes de transformation à l'équilibre sont repérées par des désignations consacrées introduites par les premiers auteurs des diagrammes<sup>21</sup> : Ae1, Ae3, Ae4, Acm.

Elles ont été déterminées par dilatométrie, par des mesures magnétiques, par analyse thermique<sup>22</sup> et par des mesures de résistivité. Les transformations se font avec un hystérésis (figure I-6) qui est fonction de la vitesse et du sens de cette transformation. Elles se passent à température plus basse lors du refroidissement que lors du chauffage. L'hystérésis est toutefois d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est plus faible (car il s'agit de transformations par germination et croissance faisant intervenir des phénomènes de *diffusion*).

L'indice c sur les lignes du diagramme indique qu'elles ont été relevées lors d'un chauffage entre 150 et 300 °C/h. On préfère généralement tracer ces lignes au chauffage car elles sont plus faciles à obtenir de façon reproductible que lors du refroidissement. Toutefois pour les traitements thermiques on utilise les lignes tracées au refroidissement (indice r).

Une phase a été définie comme une partie homogène d'un système. Un *constituant de structure* est un objet particulier, homogène (une phase) ou hétérogène (plusieurs phases), identifiable par la métallographie optique ou électronique. Par exemple, dans le diagramme fer-cémentite, en dessous de Ae1 : la perlite est, comme on le verra plus loin, un mélange très caractéristique de ferrite et de cémentite, c'est typiquement un constituant de structure. On ne doit pas confondre phases et constituants de structures.

Les aciers, ainsi que les fontes blanches, sont concernés uniquement par le diagramme fer-cémentite alors que les fontes grises effectuent leur solidification et leurs transformations en commençant par le diagramme fer-graphite et en terminant selon le diagramme fer-cémentite.

L'obtention de cémentite ou de graphite (fonte blanche ou grise) est régie par la présence de certains éléments (*éléments graphitisants*) et par les conditions thermiques du refroidissement (chapitre V).

---

<sup>19</sup> Du nom du métallographe allemand A. Ledebur.

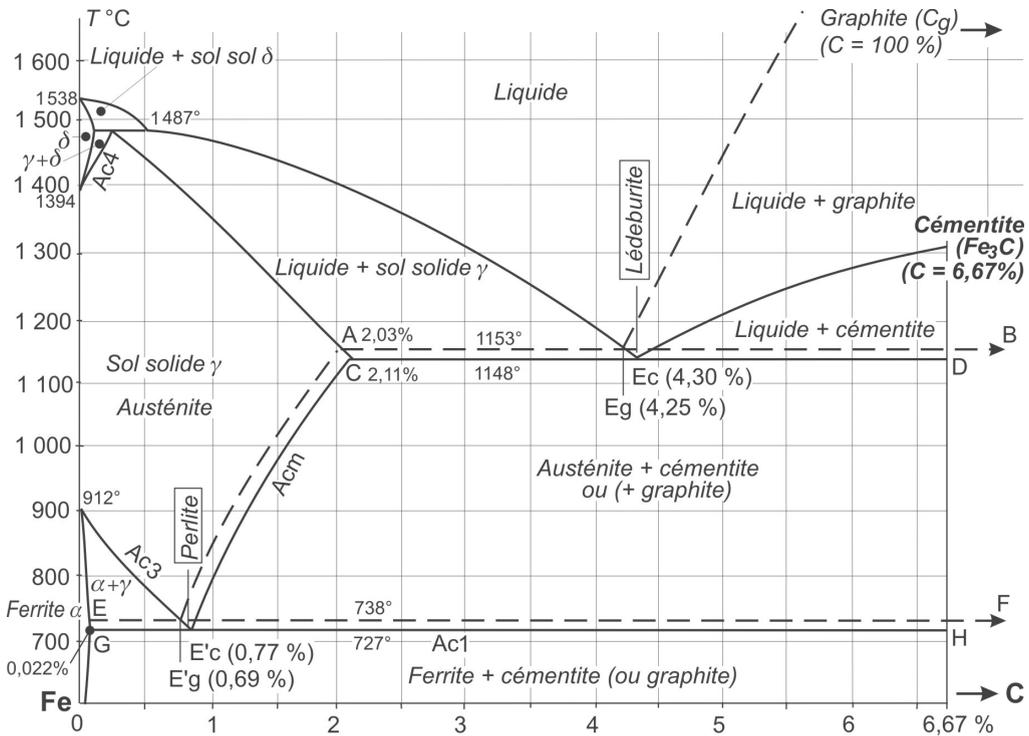
<sup>20</sup> Ce nom provient du fait que la perlite est un eutectoïde lamellaire qui peut diffracter la lumière en provoquant des irisations nacrées.

<sup>21</sup> Il n'y a pas de ligne Ae2. Elle était réservée pour la frontière de l'hypothétique phase  $\beta$  (voir note 17).

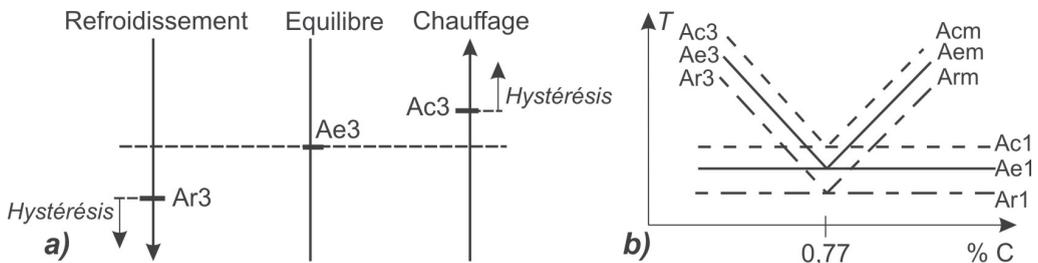
<sup>22</sup> Bien que les dégagements de chaleur soient moins importants que lors de la solidification, ils ne sont pas négligeables. Ainsi le refroidissement d'un acier à teneur en carbone élevée (voisinage de l'eutectoïde) se remarque par une augmentation d'éclat lors du passage de Ae1, c'est le phénomène de recalescence.

Le domaine d'existence des aciers est limité par le point C (2,11 % C) : un acier est monophasé après solidification (à l'exception de rares cas d'aciers lédeburitiques).

La représentation du diagramme fer-cémentite au-delà de 5 ou 6 % de carbone n'a pas grand sens (sauf pour appliquer la règle des bras de leviers) car il n'est pas possible d'isoler la cémentite pure qui se décompose alors à haute température. Il en est de même pour le diagramme fer-graphite en raison des températures très élevées et surtout du fait que le graphite très léger aurait tendance à se séparer du liquide.



**Figure I-5.** Diagramme fer-cémentite (en traits pleins) et diagramme fer-graphite (en traits interrompus). Les constituants de structure sont encadrés pour les distinguer des phases.



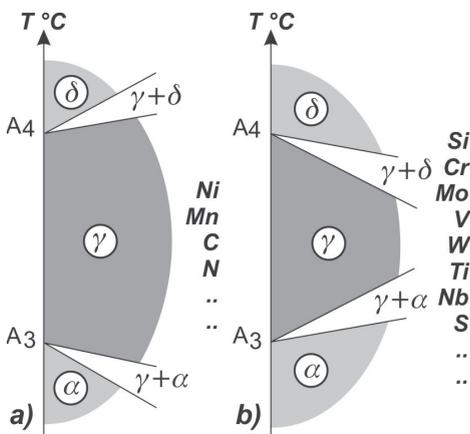
**Figure I-6.** a) Hystérésis des transformations. b) Lignes de transformations à l'état solide autour du point eutectoïde.

### 3- INFLUENCE DES ÉLÉMENTS D'ADDITION

Les éléments d'addition modifient les diagrammes de phases. On s'intéressera plus particulièrement à leurs effets sur les transformations à l'état solide.

#### 3.1. Rôles spécifiques des éléments d'addition

- Les effets dépendent de la nature de l'élément
  - Les éléments cubiques à faces centrées (Ni, Co, Cu, Al) se dissolvent, dans des proportions plus ou moins importantes. Dans l'austénite et dans la ferrite ils donnent des solutions solides de substitution. Seul le plomb reste libre.
  - Tous les autres éléments, quel que soit le réseau cristallin : cubique centré (Cr, W, V, Mo, Nb...), quadratique (Mn...) ou hexagonal compact (Ti...) donnent des *carbures* dont la formule se situe, selon l'élément M, entre MC et M<sub>6</sub>C. Ces formules peuvent être complexes car il peut y avoir des combinaisons simultanées avec le fer.
  - Cr, Mo, W peuvent également former des *composés intermétalliques* avec le fer.
  - Dans le cas particulier des métalloïdes, B peut se substituer en faibles proportions au carbone de la cémentite et N donne des nitrures et des carbonitrures.
  - On constate souvent des substitutions entre fer et éléments carburigènes dans les divers carbures.
- Éléments alphagènes et éléments gammagènes



Dans le fer pur l'austénite ne peut exister en dessous de 912 °C mais, en présence de carbone, on voit que l'on a encore de l'austénite à 727 °C, pour C = 0,77 % (point eutectoïde). Le carbone étend le domaine  $\gamma$  : c'est un élément *gammagène*. Réciproquement tout élément réduisant le domaine  $\gamma$ , c'est à dire augmentant le domaine  $\alpha$ , est appelé élément *alphagène*.

Dans certains cas (aciers inoxydables austénitiques) on pourra même maintenir le domaine  $\gamma$  à la température ambiante.

**Figure I-7. a)** *Éléments gammagènes.*  
**b)** *Éléments alphagènes.*

- Types de diagrammes

On peut trouver quatre types de diagrammes (figure I-8) :

- Diagrammes de type A (éléments gammagènes)
  - En A<sub>I</sub> il n'y a pas formation de composé : Mn, Ni, Co.
  - En A<sub>II</sub> il y a formation d'un composé défini : Cu, Zn, Au, N, C
- Diagrammes de type B (éléments alphagènes)