

DEC 16 1966

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 258 p. 5424-5427 (1^{er} juin 1964).

Groupe 7.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du diagramme fer-niobium entre 0 et 12 at. % de niobium, dans l'intervalle 1200-1535°C.* Note (*) de MM. **ALBERT FERRIER**, **ERICH ÜBELACKER** et **ERNST WACHTEL**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une région du diagramme fer-niobium est étudiée au moyen de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse magnétique. Le tracé des limites du domaine à deux phases, δ + liquide, est compatible avec une chaleur de fusion du fer constante dans un intervalle de 135°C et égale à $3,38 \pm 0,06$ kcal/at-g. L'eutectique est déterminé à $11,99 \pm 0,15$ at. % de niobium et 1370 ± 1 °C; à cette température, la solubilité maximale du niobium dans le fer δ est de $3,27 \pm 0,09$ at. %.

L'étude la plus récente du diagramme fer-niobium (1) laissant encore le solidus très imprécis, nous avons repris l'examen de ce système dans la région riche en fer, sur des échantillons élaborés sous argon purifié, à partir de fer fondu sous vide ($C = 0,002$ %; $O_2 = 0,005$ %; $N_2 = 0,001$ %; $Al < 0,001$ %) et de niobium contenant moins de 1 % de tantale.

Les températures du liquidus et de l'eutectique ont été déterminées au moyen de l'analyse thermique différentielle à l'aide de couples thermo-électriques étalonnés aux points de fusion de l'or, 1063°C et du palladium, 1552°C. Les autres limites de phases (solidus, réaction eutectoïde, frontières entre δ et $\gamma + \delta$, ainsi qu'entre γ et $\gamma + \delta$) ont été déterminées en mesurant la susceptibilité magnétique (χ) selon une méthode exposée dans une Note précédente (2). Les mesures ont été exploitées à l'aide du tracé de $1/\chi$ en fonction de T°C comme dans une étude récente du diagramme Fe-P (3). Les figures 1 et 2 montrent que les limites de phases se manifestent par la naissance d'une courbure ou même par une discontinuité de la pente dans le cas de la formation, en quantité suffisante, d'un mélange eutectique ou eutectoïde. Les températures sont exprimées sous forme d'écart par rapport au liquidus précédemment déterminé par A. T. D. L'ensemble des mesures est résumé dans le tableau I, où il est précisé pour chaque échantillon : le nombre d'analyses chimiques, la teneur moyenne et son erreur possible avec une probabilité de 0,95.

La figure 3 présente le diagramme. Le tracé d'une limite de phase étant quelque peu arbitraire, nous avons tenté d'exprimer le liquidus et le solidus par une équation convenable; ce procédé permet de traiter objectivement toutes les mesures, de chiffrer l'incertitude du résultat et d'introduire directement ces informations dans un calcul thermodynamique en évitant les interprétations particulières à chaque lissage et à chaque lecture graphique. L'ajustement sur une expression linéaire, bien qu'apparemment le plus simple, impliquerait *a priori* que la chaleur de solidification du fer surfondu ou que les coefficients d'activité soient variables avec la température. Nous avons préféré éviter ces hypothèses implicites et retenir une relation de la forme

$$Nb = 1 - 10^{\varphi \left[1 - \frac{T_0}{T} \right]}$$

TABLEAU I.

Nombre de dosages.	Nb at. %.	Analyse thermique (température ± 1°C).		Mesures de susceptibilité magnétique. Écarts de température par rapport au liquidus.				
		$\frac{l}{l+\delta}$	$\frac{l+\delta}{\delta+\varepsilon}$	$\frac{l+\delta}{\delta}$	$\frac{\delta}{\delta+\gamma}$	$\frac{\delta+\gamma}{\gamma}$	$\frac{l+\delta}{\delta+\varepsilon}$	$\frac{\delta+\varepsilon}{\gamma+\varepsilon}$
	0	1535,0	-	-	147	-	-	-
(*)...	0,334 ± 0,01	-	-	13 ± 2	152 ± 4	179 ± 4	-	-
(*)...	0,684 ± 0,02	-	-	28 ± 2	179 ± 6	262 ± 6	-	-
9....	1,299 ± 0,03	1513,6	-	48 ± 3	234 ± 6	-	-	304 ± 6
(*)...	1,828 ± 0,06	-	-	70 ± 3	-	-	-	298 ± 6
(*)...	2,425 ± 0,08	-	-	93 ± 3	-	-	-	288 ± 6
4....	2,61 ± 0,09	1499,3	-	98 ± 3	-	-	-	296 ± 6
(*)...	2,82 ± 0,12	-	-	104 ± 5	-	-	-	292 ± 6
4....	4,11 ± 0,31	1477,0	-	-	-	-	109 ± 2	274 ± 6
3....	5,45 ± 0,24	1463,6	-	-	-	-	-	-
5....	7,38 ± 0,05	1428,7	-	-	-	-	-	-
4....	9,42 ± 0,18	1403,3	1370,4	-	-	-	-	-
6....	10,66 ± 0,13	1388,3	1370,2	-	-	-	-	-
3....	11,30 ± 0,26	1385,0	1370,3	-	-	-	-	-

(*) Ces échantillons ont été obtenus par synthèse de fer pur et d'un alliage, leurs teneurs ont été calculées par interpolation.

avec

T_0 , température de fusion du fer pur : 1808,2°K;

T , température

Nb, concentration atomique en niobium } à la limite de phase;

φ , paramètre caractéristique de la limite de phase.

Le liquidus déduit des seules mesures d'A. T. D. a été ajusté par itération en minimisant la somme des carrés des écarts, compte tenu de la dispersion et du nombre d'analyses chimiques, l'erreur affectant la température étant considérée comme négligeable. Le solidus déduit du liquidus et de

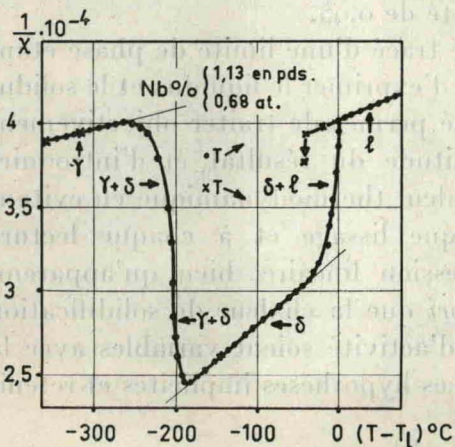


Fig. 1.

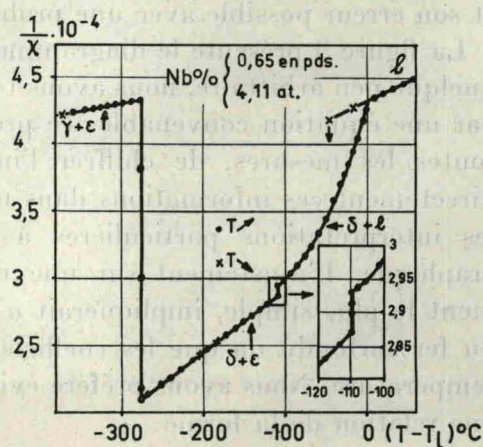


Fig. 2.

l'analyse magnétique, a été établi en considérant constante l'erreur relative affectant les différences de température entre le liquidus et le solidus et en négligeant les incertitudes de composition. (L'importance relative des erreurs varie avec la méthode d'expérimentation, l'intervalle de concentration et la pente considérés.) On obtient :

pour le liquidus : $\varphi_l = 0,5525$ d'écart type $\sigma(\varphi_l) = 0,002$;

pour le solidus : $\varphi_s = 0,1437$ d'écart type $\sigma(\varphi_s) = 0,003$.

- Dans une autre Note (⁴), nous avons exposé la méthode pour calculer la chaleur de fusion du solvant fer et son application aux systèmes Fe-P,

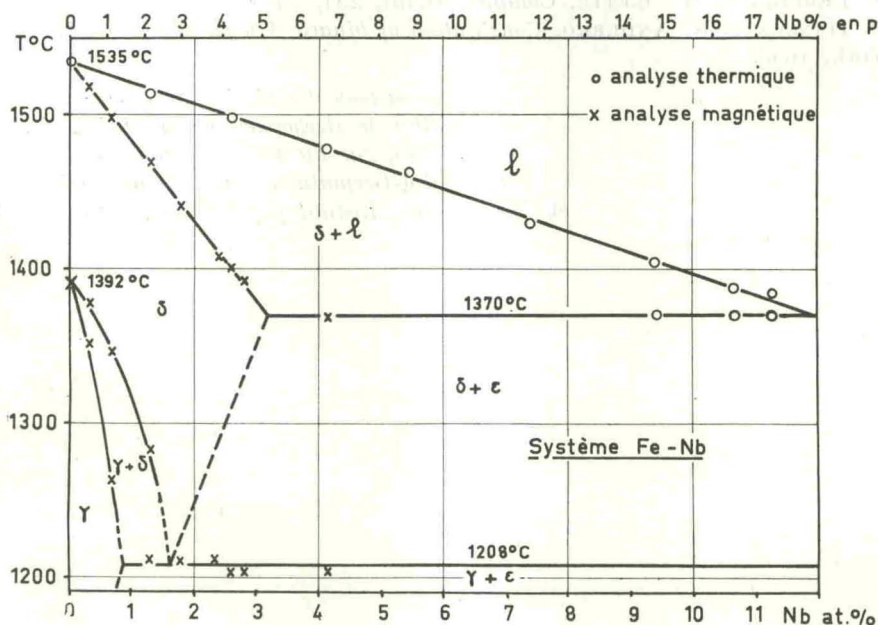


Fig. 3.

Fe-S et Fe-C, qui nous avait conduit à proposer : $\Delta H = 3,3 \pm 0,1$ kcal/at-g, en accord avec la valeur expérimentale $\Delta H = 3,29 \pm 0,08$ kcal/at-g (⁵). L'introduction des paramètres φ_l et φ_s et l'hypothèse d'un rapport constant entre les coefficients d'activité du fer, considérés aux concentrations du liquidus et du solidus à une même température, simplifient le calcul :

$$\Delta H = RT_0[\varphi_l - \varphi_s], \quad \text{où } R = 4,5755 \text{ cal/mole.}^\circ\text{K.}$$

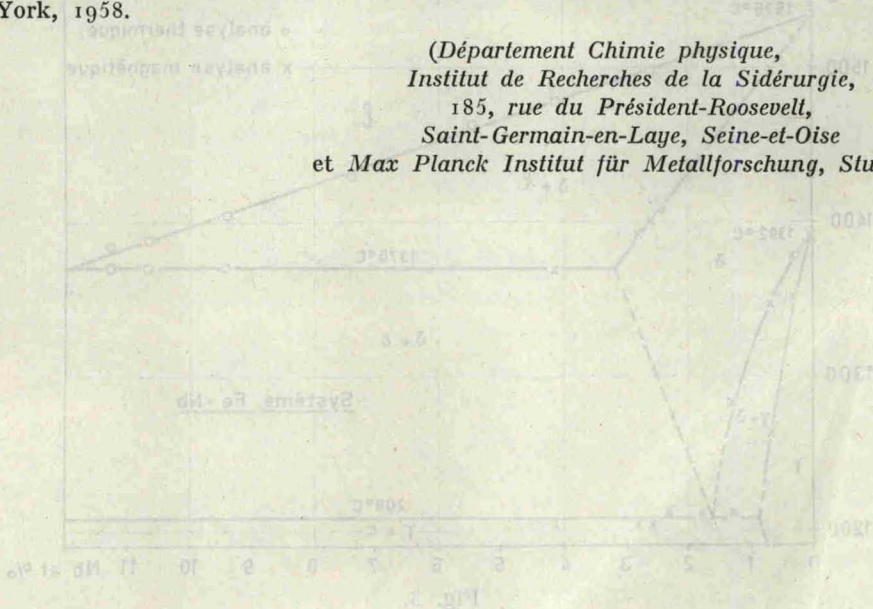
Son application au diagramme Fe-Nb aboutit à $\Delta H = 3,38 \pm 0,06$ kcal/at-g avec une probabilité de 0,95 entre 1535 et 1370°C. Nous ne connaissons actuellement aucun fait expérimental contredisant le modèle choisi.

Outre cette cohérence, nos résultats sont par ailleurs en bon accord avec la compilation de Hansen et Anderko (⁶), mais ils diffèrent sensiblement de ceux proposés par Gibson, Lee et Hume-Rothery (¹), sauf, pour la température de la réaction eutectique que nous situons à 1370 ± 1 °C.

En tenant compte de cette incertitude sur la température et d'une incertitude de ± 2 écarts type sur la définition des tracés nous obtenons la composition eutectique à $11,99 \pm 0,15$ at. % de niobium; à cette même température la solubilité maximale dans le fer solide δ est de $3,27 \pm 0,09$ at. % de niobium.

- (*) Séance du 25 mai 1964.
- (1) W. S. GIBSON, J. R. LEE et W. HUME-ROTHERY, *J. Iron Steel Inst.*, 198, 1961, p. 64.
- (2) E. WACHTEL et G. URBAIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2382.
- (3) E. WACHTEL, G. URBAIN et E. ÜBELACKER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2470.
- (4) A. FERRIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 104.
- (5) A. FERRIER et M. OLETTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2322.
- (6) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Constitution of binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book Co, New York, 1958.

(Département Chimie physique,
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, rue du Président-Roosevelt,
Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise
et Max Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart.)



Il s'agit de Fe-Nb. Les données expérimentales sont en accord avec la valeur expérimentale de $\Delta H = 3,27 \pm 0,09$ kcal/at. % Nb. L'introduction des paramètres γ et δ est l'hypothèse d'un rapport constant entre les coefficients d'activité du Fe considérés aux compositions du liquide et du solide à une même température simplifiant le calcul.

Son application au diagramme Fe-Nb aboutit à $\Delta H = 3,27 \pm 0,09$ kcal/at. % Nb avec une probabilité de 0,95. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats obtenus par ailleurs en bon accord avec la composition de l'acier et d'acier, mais la différence est probablement due à la composition de l'acier et d'acier.