

Chapitre II.

Matériaux métalliques

1. Transformations de phase

1.1. Définitions et concepts fondamentaux

Les **matériaux** sont les solides utilisés par l'homme pour la fabrication d'objets qui constituent le support de son cadre de vie. Tous les secteurs de l'activité humaine dépendent des matériaux, de la fabrication d'un circuit intégré à l'édification d'un barrage hydroélectrique. Ils apparaissent dans notre corps pour renforcer ou se substituer à nos biomatériaux endommagés.

1.1.1. Les trois classes de matériaux

Les matériaux sont classés suivant différents critères comme par exemple leur composition, leur structure ou leurs propriétés. Dans ce cours, nous faisons la distinction entre trois grandes classes de matériaux. Cette classification est basée sur la nature des liaisons et sur les structures atomiques :

- les métaux et leurs alliages (liaisons métalliques) ;
- les polymères organiques (liaisons covalentes et liaisons secondaires) ;
- les céramiques (liaisons ioniques et liaisons covalentes).

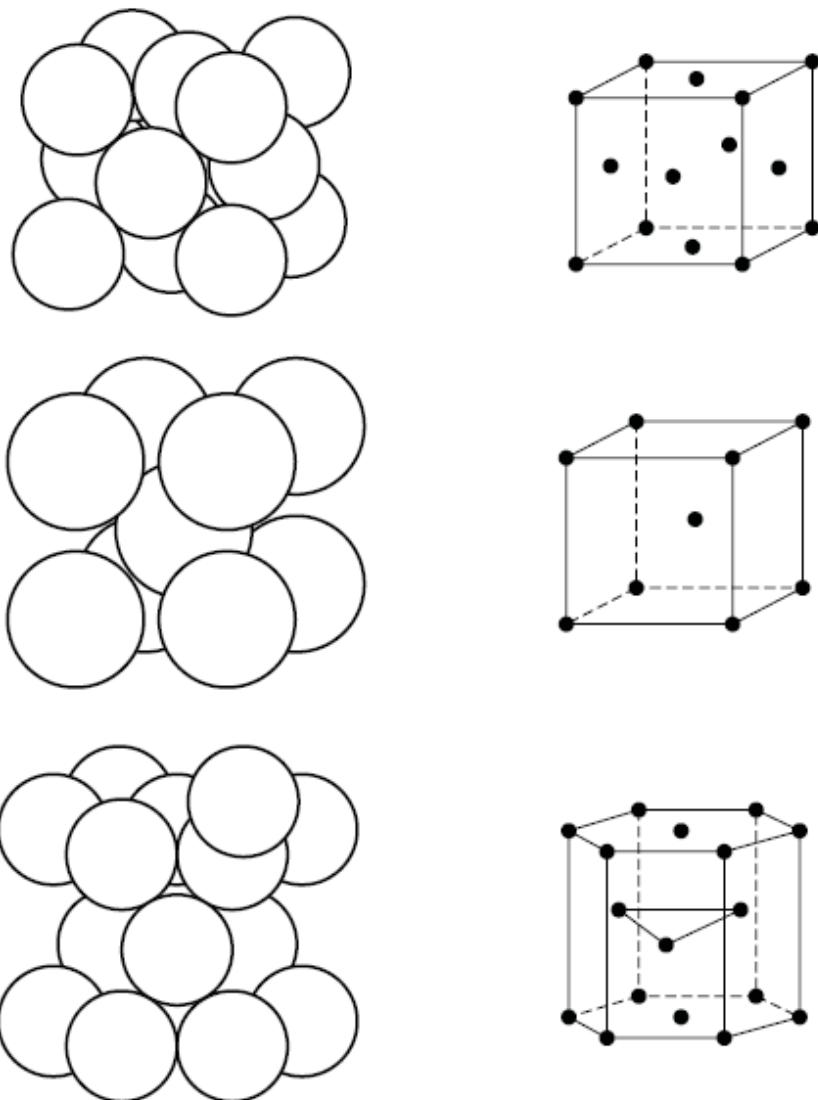
1.1.2. Matériaux métalliques

A température ambiante, la plupart des métaux sont des solides atomiques. Les métaux les plus utilisés sont le fer, l'aluminium et le cuivre. En métallurgie, un métal est pur lorsqu'il est présent à au moins 99% dans le composé. Les alliages métalliques sont, en général, les combinaisons de deux ou de plusieurs métaux comme dans le cas des laitons (alliages de cuivre et de zinc), mais ils peuvent également contenir des éléments non métalliques. Parmi ce type d'alliage on trouve, par exemple, la plupart des aciers (alliages fer-carbone).

Les métaux et leurs alliages sont ordinairement très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et opaques à la lumière visible qu'ils réfléchissent. Ils sont le plus souvent durs, rigides et plastiquement déformables. Un nombre important de métaux possèdent une température de fusion (T_f) élevée.

1.1.3. Structure des métaux

La liaison métallique est une liaison forte non orientée et les atomes des métaux ont tendance à adopter l'arrangement le plus compact possible. Les métaux forment des cristaux dont la structure élémentaire est relativement simple : maille cubique à faces centrées (fcf), maille cubique centrée (cc) et maille hexagonale compacte (hc).



1.2. Phénomène de la solidification

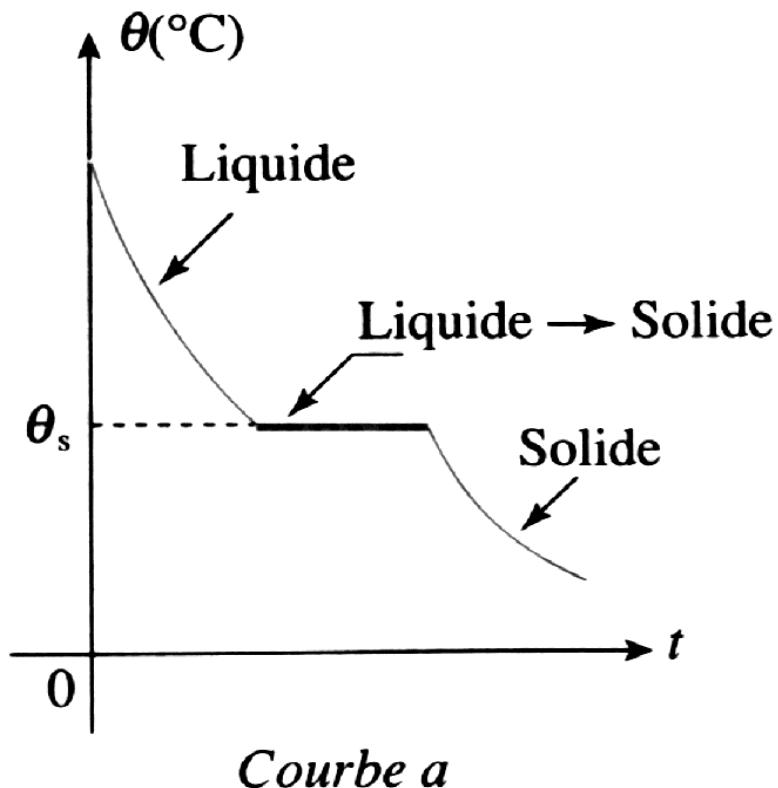
1.2.1. Solidification d'un métal pur

Le passage de la phase liquide à la phase solide s'appelle un changement de phase. Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante (pression atmosphérique par exemple), le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : le point de fusion qu'est la température de solidification. Au point de fusion, les deux phases liquide et solide coexistent. La courbe « température- temps » présente, dans le cas idéal, un palier à la température de solidification.

La durée du palier dépend de la quantité de matière à transformer. Pendant ce palier, la transformation s'effectue, selon la réaction réversible :



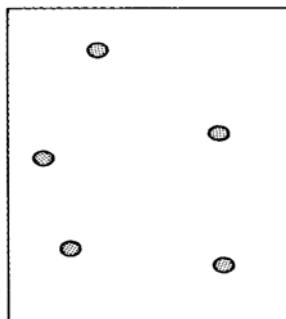
Où ΔH (en joules ou en calories) est l'**enthalpie de transformation**, appelée ici **chaleur latente de fusion ou de solidification**.



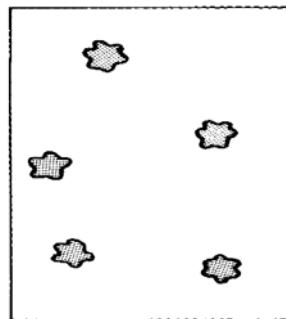
1.2.1.1. Solidification par germination

La germination d'une phase nouvelle résulte des fluctuations atomiques ou moléculaires qui se produisent dans la phase en transformation et il apparaît ainsi au hasard des îlots nanooptiques instables, les germes. L'amorçage d'une nouvelle phase est, en général, facilité par la présence des particules étrangères de taille microscopique (impuretés) qui sont toujours présentes en quantité plus ou moins importante dans la phase en transformation. Ainsi, la germination est dite homogène si les germes apparaissent spontanément au gré des fluctuations thermiques. Au contraire, la germination hétérogène nécessite la présence de corps étrangers.

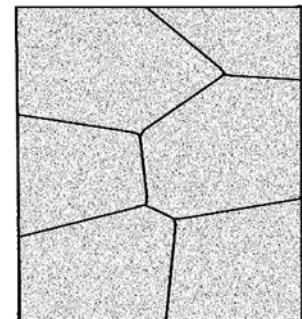
Les germes croissent progressivement pour former des grains. Si les conditions thermodynamiques restent favorables, la transformation se fait dans tout le volume disponible. On observe généralement la formation de dendrites qui, dans les métaux purs, ne sont plus visibles en fin de solidification.



Germes



Dendrites



Solaire

1.2.1.2. Solidification par croissance

Après formation d'un germe stable, la croissance de la nouvelle phase se fait par adjonction d'atomes ou de molécules à l'interface qui délimite la phase mère de la phase en formation. Il se produit un flux d'atomes ou de molécules de la phase mère vers la phase en développement. En effet, une interface très accidentée à l'échelle atomique(rugueuse) est favorable à l'absorption et une interface lisse lui est défavorable, et le mécanisme de croissance varie en fonction de la structure de l'interface.

1.2.2. Solidification des alliages

Les métaux purs ont souvent des propriétés technologiques peu intéressantes. La plupart d'entre eux sont des mélanges d'atomes ou de molécules de nature différente. La notion d'alliage était initialement réservée aux métaux. De manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Cette notion, qui est actuellement en pleine évolution, est progressivement étendue aux autres matériaux (céramiques, polymères), et on définit maintenant un alliage comme une combinaison d'atomes, d'ions, ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celles des constituants.

1.2.2.1. Structure microscopique d'un alliage

Un *alliage* est, en général, composé de deux ou de plusieurs constituants et comporte une ou plusieurs phases. Une *phase* est une partie du système dans laquelle la composition (nature et concentration des constituants présents) et l'organisation atomique (structure cristalline ou amorphe...) sont fixées.

1.2.2.2. Formes des alliages

- Alliages homogènes

Certains alliages montrent une structure uniforme. Ce sont des **alliages homogènes**, ils ne possèdent qu'une seule **phase**. On distingue :

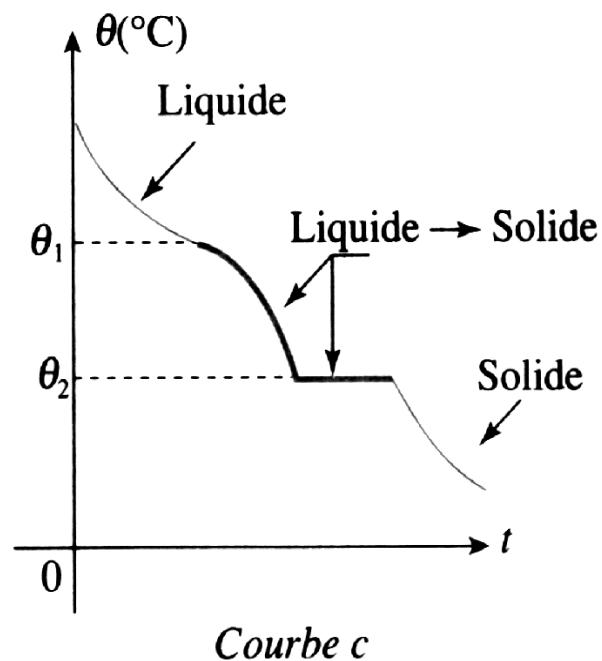
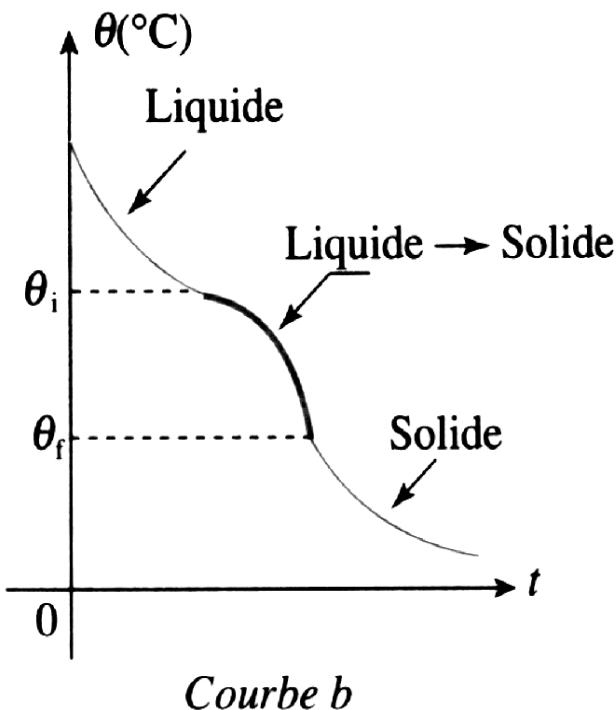
- les **solutions solides** : les deux éléments se dissolvent l'un dans l'autre.
- les **combinaisons chimiquement définies (CCD)** : ce sont des combinaisons chimiques de deux éléments, donc des corps purs. Ils sont représentés par une formule chimique (ex. la cémentite Fe₃C).

-Alliages hétérogènes

D'autres alliages comportent plusieurs phases. Ce sont des **alliages hétérogènes**. Ce sont des juxtapositions de différentes phases pouvant être : des métaux purs, des solutions solides et des combinaisons chimiquement définies.

1.2.2.3. Solidification des alliages binaires.

Lorsqu'on étudie des alliages, les courbes de solidification deviennent beaucoup plus complexes. Elles comportent alors plusieurs sections de courbes raccordées par des points d'inflexion (b). Parfois, elles comportent également des paliers de solidification isotherme (c).



1.2.2.4. Les solutions solides

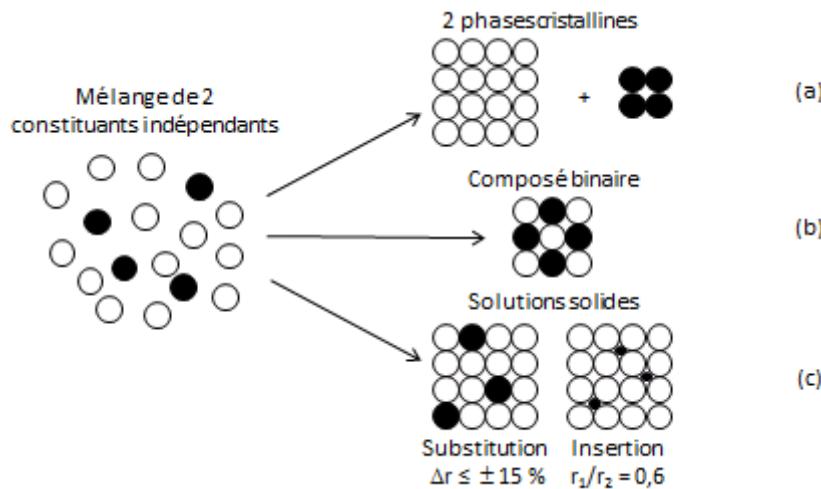
Le mélange de deux éléments A et B à l'état solide forme une **solution solide** dont l'élément mineur est le **soluté**. Dans le cas de solution solide *cristalline*, on parle de solution si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B, bien que la composition chimique globale soit différente. Il existait des solutions solides d'insertion et des solutions solides de substitution.

-Les solutions solides d'insertion

Elles sont obtenues lorsque les atomes du soluté B sont suffisamment petits pour se loger dans les sites intersticiels de la maille de la matrice A. Une condition nécessaire mais non suffisante : il faut que le rapport des diamètres atomiques soit compris entre 0.41 et 0.59.

-Les solutions solides de substitution

Elles sont obtenues lorsque les atomes du soluté B prennent la place d'atomes de la maille de la matrice A. Une condition nécessaire mais non suffisante : il faut que le rapport des diamètres atomiques soit entre 0.85 et 1.15.



1.3. Diagramme de phases

1.3.1. Règle des phases

Dans un système donné, il existe un nombre limité de variables que l'on peut choisir arbitrairement. Dans les systèmes qui intéressent la science des matériaux et les équilibres liquide-solide et solide-solide, l'influence de la pression est négligeable : ce paramètre n'est donc pas considéré comme une variable. À l'équilibre, le nombre V de variables indépendantes est fixé par l'équation de *Gibbs* :

$$V = N - \varphi + 1$$

Où N est le nombre de composants et φ , le nombre de phases en présence. Les variables considérés sont la température T et les compositions C_1, C_2, \dots, C_i des phases.

Dans un système binaire ($N = 2$), le nombre de variables indépendantes V est égal à $(3 - \varphi)$. Trois cas sont possibles :

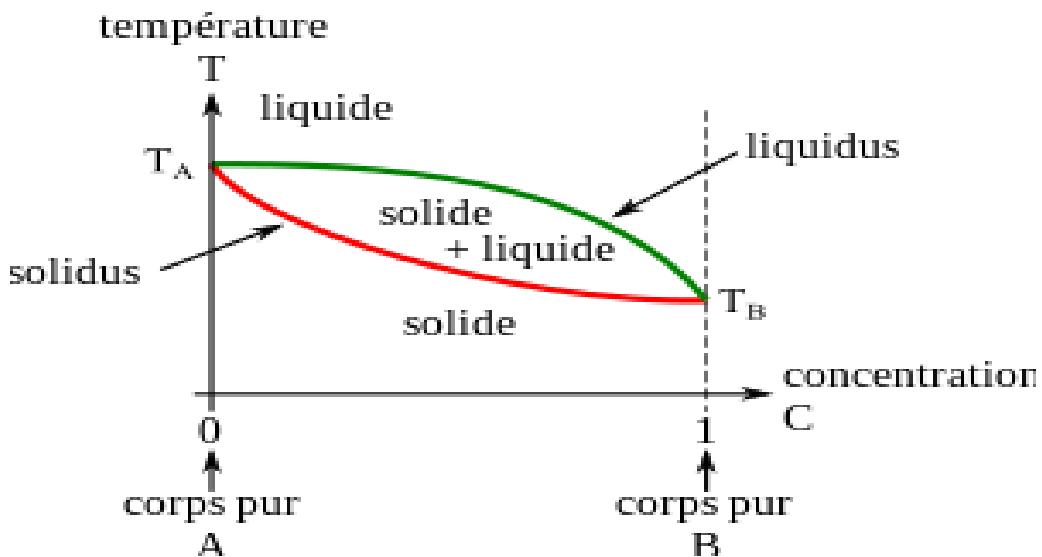
a) $\varphi = 1$. Il n'y a qu'une seule phase, et sa composition est celle de l'alliage. La composition C et la température T sont deux variables indépendantes : le système est *bivariant* ($V = 2$) ;

b) $\varphi = 2$. Les trois variables C_1 , C_2 et T sont fixés dès que l'une des trois est imposée. Le système est *monovariant* ($V = 1$) ;

c) $\varphi = 3$. Le système est alors invariant ($V = 0$) : l'équilibre entre les trois phases ne peut avoir lieu qu'à une température déterminée, à laquelle les trois compositions C_1 , C_2 et C_3 sont fixes.

1.3.2. Diagramme de phases binaires

Pour un système binaire (deux composants, $N = 2$), un diagramme de phases permet de représenter les domaines de stabilité des phases et les conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de deux variables, la température T et la composition C .



La verticale passant par l'origine des compositions ($CB = 0\%$, $CA = 100\%$) représente le diagramme de phase du composant A pur. Et la verticale passant par l'origine des compositions ($CB = 100\%$, $CA = 0\%$) représente le diagramme de phases du composant B pur.

Le diagramme de phases présenté à la figure I.2 comporte deux lignes ; le *liquidus* et le *solidus*. Au-dessus du liquidus, tous les mélanges de A et de B sont à l'état liquide. Sous le solidus, les mélanges sont à l'état solide ; les composants A et B sont miscibles, en toute proportion, à l'état solide. Entre le liquidus et le solidus, les deux phases liquide et solide coexistent.

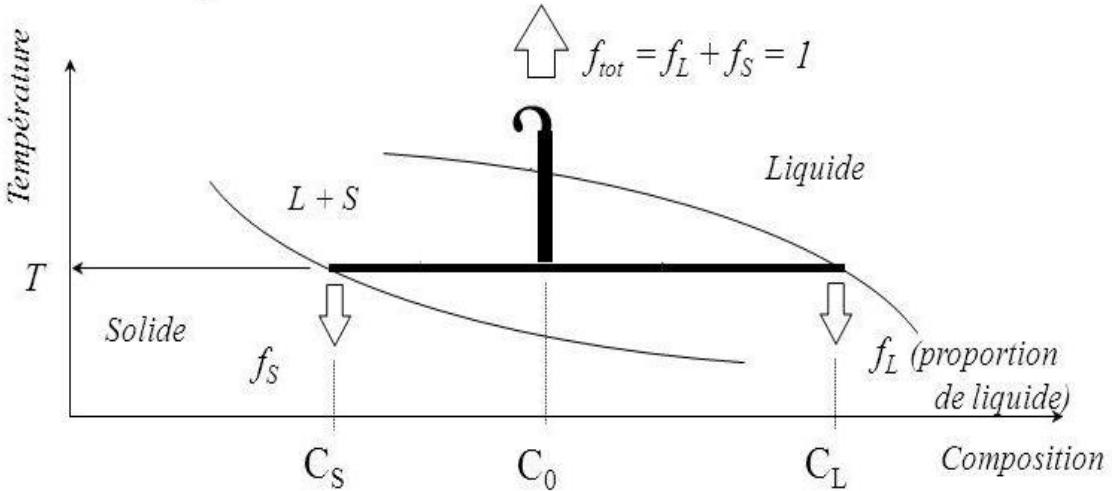
La différence de température entre le solidus et le liquidus d'une composition est appelée l'*intervalle de solidification* de l'alliage. Le segment de l'isotherme T_i est appelé une *ligne de conjugaison*.

1.3.2.1. Proportions des phases en présence

Un *diagramme d'équilibre* permet non seulement de déterminer la limite de solubilité des éléments en fonction de la température ainsi que les domaines de coexistence de deux phases, mais également de *calculer les quantités relatives des phases en équilibre isotherme*. Dans ce contexte il faut souligner que *la lecture d'un diagramme de phases doit toujours se faire de façon isotherme, c'est-à-dire selon des lignes parallèles à l'axe des concentrations*.

En considérant un mélange A-B de composition nominale C_0 . A la température T_c , la composition de la phase solide est C_s et celle de la phase liquide C_l .

- analogie avec une balance



Soit f_s et f_l , les proportions des phases solide et liquide respectivement. La conservation de la masse s'exprime par :

$$f_s + f_l = 1$$

$$f_s C_s + f_l C_l = C_0$$

Ainsi les proportions des deux phases sont données par :

$$f_s = \frac{C_l - C_0}{C_l - C_s}$$

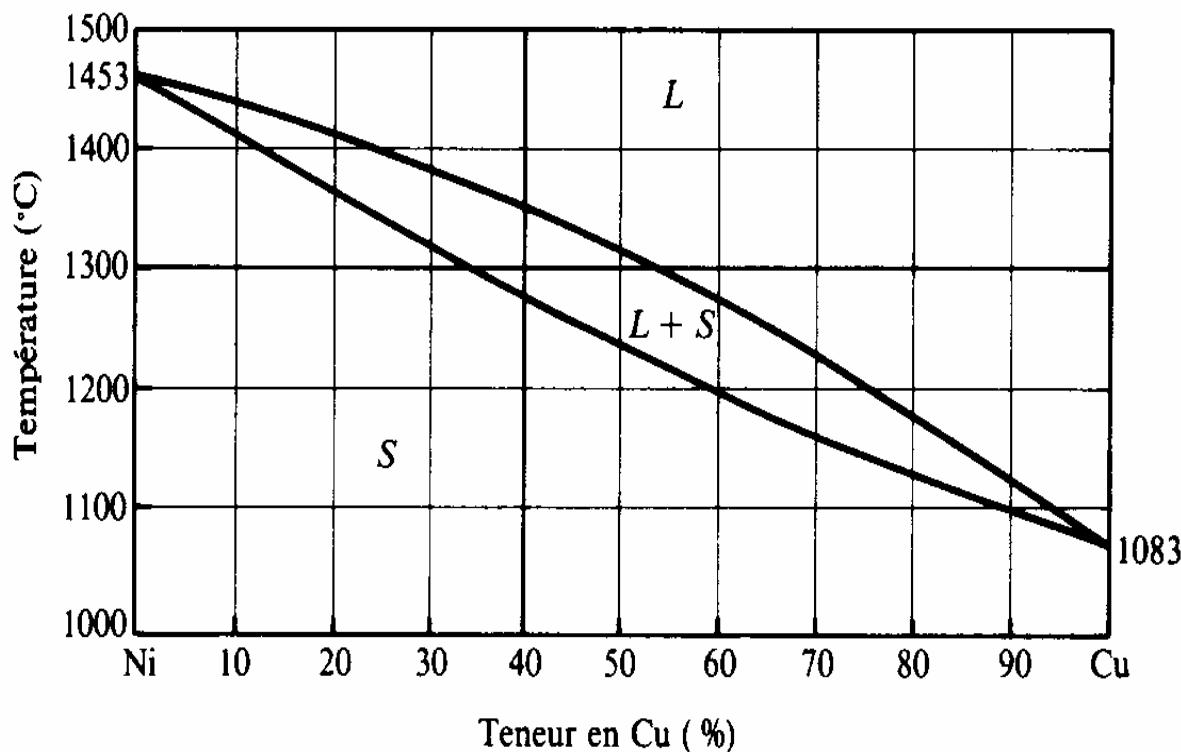
$$f_l = \frac{C_0 - C_s}{C_l - C_s}$$

Exemple. Un alliage Ni-Cu d'une composition de 40 % de cuivre. La solidification de cet alliage débute à 1350°C et se termine à 1280°C.

A la température 1300°C, l'alliage est dans le domaine biphasé. La composition de la phase liquide est de 53% et celle de la phase solide est de 35% de cuivre. Déterminer la proportion de la phase solide.

$$f_s = \frac{53 - 40}{53 - 35} = 0.72$$

$$f_l = 1 - 0.72 = 0.28$$



1.3.2.2. Règles de miscibilité

En général, pour que deux éléments A et B puissent être entièrement miscibles à l'état solide, les quatre conditions suivantes doivent être remplies:

- a) Le diamètre atomique des éléments A et B ne doit pas différer de plus de 15 % ;
- b) Les deux éléments A et B doivent avoir la même structure cristalline ;
- c) Les valences des deux éléments doivent être égales ;
- d) L'électronégativité de A et celle de B doivent être semblables.

Un écart plus ou moins important par rapport à l'une ou l'autre des règles énoncées plus haut conduit à une miscibilité partielle à l'état solide ou à la formation de composés intermédiaires.

1.3.2.3. Miscibilité partielle à l'état solide

Fréquemment, la miscibilité de deux composants ne peut être complète à l'état solide. Ainsi on obtient dans certains domaines de composition des solutions solides biphasées.

- α : Solution solide primaire de B dans A (riche en A)

- β : Solution solide primaire de A dans B (riche en B)

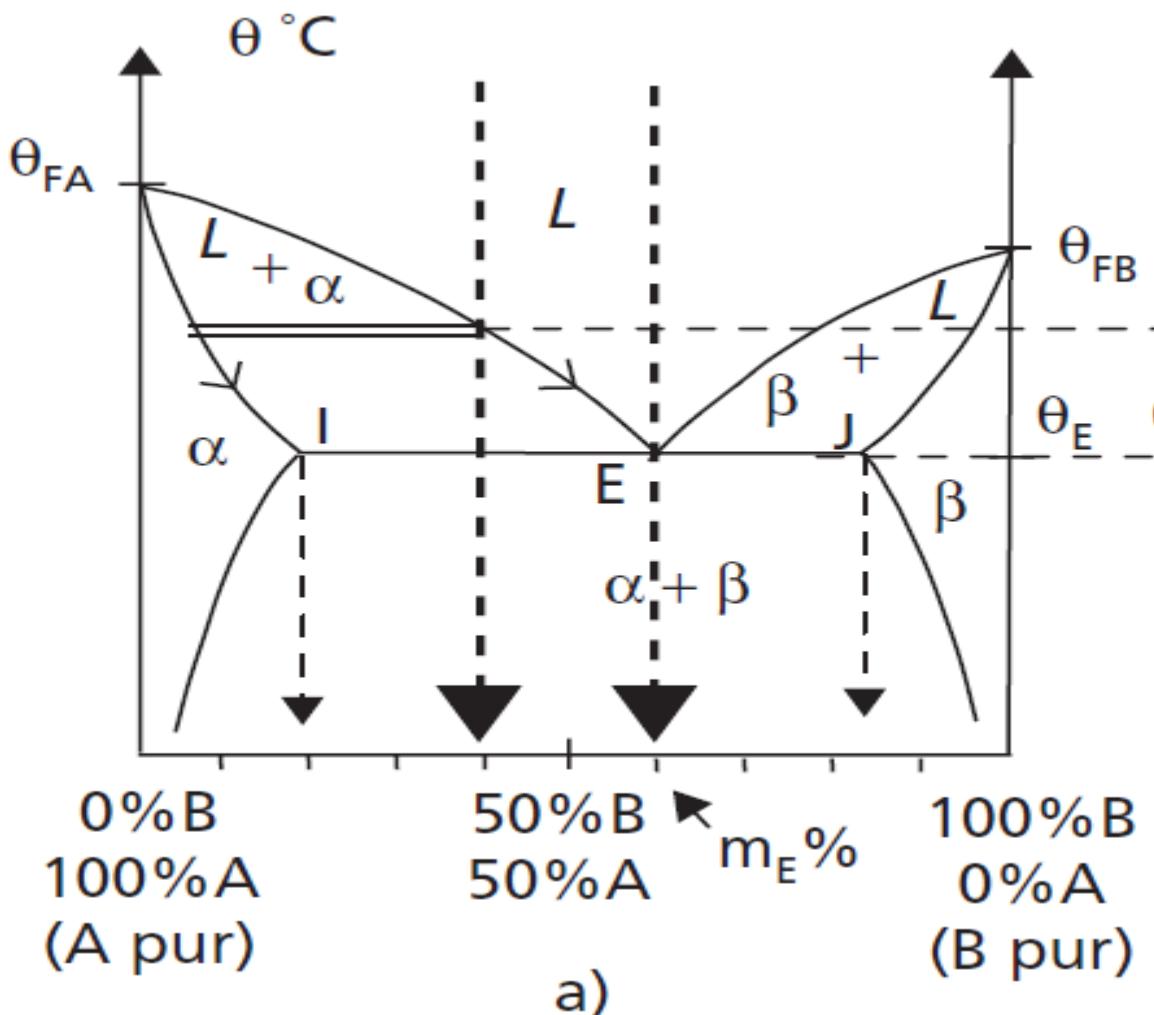
Les deux fuseaux de solidifications se raccordent dans la région centrale du diagramme en faisant apparaître un point d'équilibre invariant entre une phase liquide commune et deux phases appartenant respectivement aux deux solutions solides.

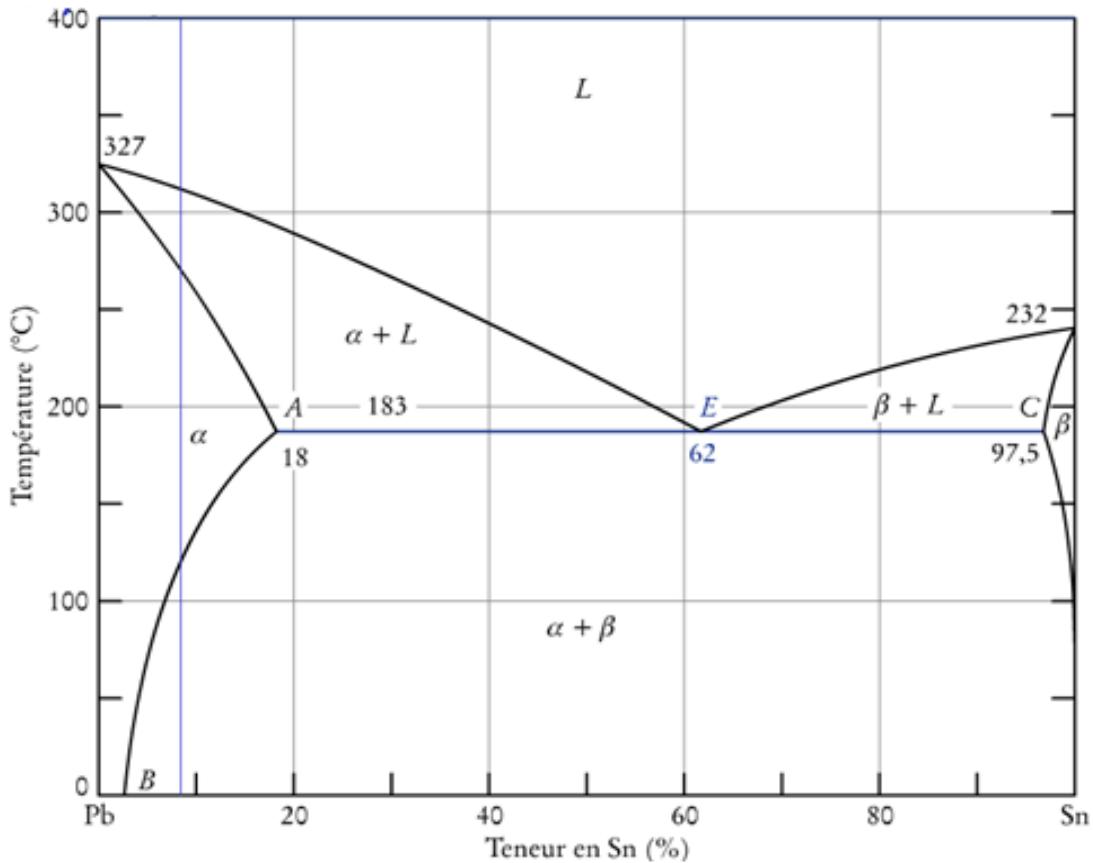
1.3.2.4. Transformation eutectique

Le diagramme à point eutectique est caractérisé par la présence d'une zone de démixtion et de deux fuseaux de solidification se raccordant en un point eutectique E. La courbe AB représente la limite de solubilité de l'étain dans le plomb et la courbe CD celle du plomb dans l'étain. Ces deux courbes constituent les lignes de Solvus. La solubilité d'un élément dans l'autre varie avec la température. Ainsi la solubilité de l'étain dans le plomb passe de 18% à 183°C à 2% à la température ambiante. Le domaine de composition et de température délimité par la température de fusion du plomb (327°C), les points A, B et O caractérisent la phase solide primaire α riche en plomb et l'alliage ainsi formé est monophasé.

La relation eutectique peut s'écrire de la façon suivante :

$$l_E \rightleftharpoons \alpha + \beta$$





Etude de l'exemple Pb-Sn

D'une façon analogue, on retrouve sur le diagramme d'équilibre un domaine monophasé : phase primaire β , riche en étain. Le point **E** est un point invariant, il caractérise le point eutectique à la température eutectique $TE=183^{\circ}\text{C}$ et le segment AC représente le palier eutectique. À ce point, trois phases sont en équilibre :

- Une phase liquide de composition $CL=CE=62\%$ Sn
- Une phase solide α de composition $C\alpha=18\%$ Sn
- Une phase solide β de composition $C\beta=97.5\%$ Sn

Lors de la solidification d'un alliage de composition eutectique (Figure 8), celui-ci se comporte comme un composant pur. En effet, sa solidification se produit à température constante (183°C) comme celle d'un corps pur donnant lieu simultanément à deux phases solides distinctes.

La règle des segments inverses permet de calculer la proportion de chaque phase. Leur mise en œuvre est similaire à celle illustrée dans le cas de la miscibilité totale.

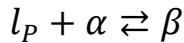
$$f_{\alpha} = \frac{97.5 - 62}{97.5 - 18} = 0.45$$

$$f_{\beta} = 1 - 0.45 = 0.55$$

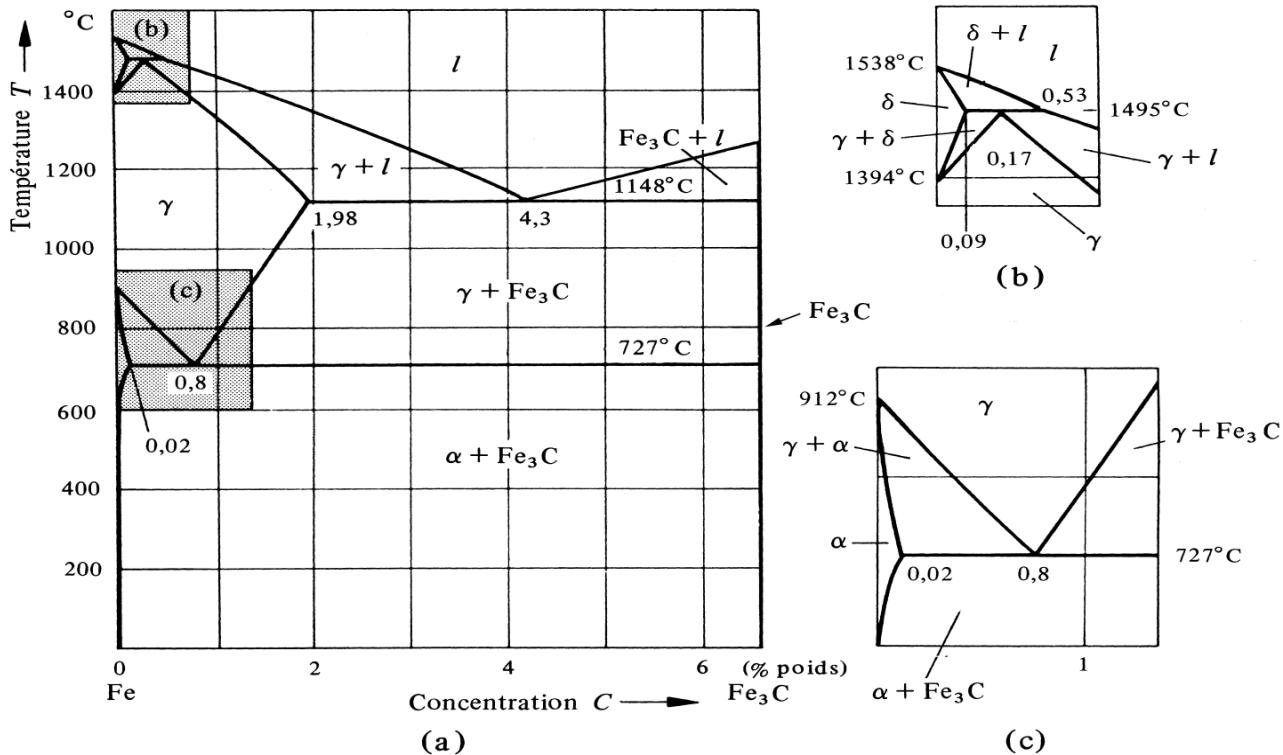
L'alliage ainsi formé est un mélange de deux phases α et β intimement mélangées.

1.3.2.5. Transformation péritectique

Une transformation péritectique implique la transformation d'une phase solide et d'une phase liquide en une nouvelle phase solide unique de composition parfaitement définie. Cette réaction peut s'écrire :



Tout comme la réaction eutectique, la réaction péritectique se produit à température constante. Au point péritectique, trois phases sont en équilibre.



1.4. Transformations à l'état solide avec et sans diffusion

1.4.1. Diffusion à l'état solide

La diffusion est un phénomène de transfert atomique ou moléculaire activé thermiquement. Les phénomènes de diffusion s'observent pratiquement dans tous les solides, aussi bien dans le cas des cristaux purs (autodiffusion) que dans celui des solutions et des solides amorphes.

Dans un métal, les ions sont en position stable dans le réseau cristallin, car ils se situent au niveau d'un puits de potentiel. Cependant, selon la loi de Maxwell-Boltzmann, sous l'effet de la température, ils sont en vibration au-dessus de l'énergie minimale. La distribution de cette énergie varie avec la température ; l'énergie moyenne de vibration est une mesure de cette température. Les ions qui ont une énergie suffisante pour sortir de leur puits de potentiel *GA* pourront changer de position et donc se déplacer dans le réseau cristallin. C'est le mécanisme de diffusion à l'état solide.

Deux processus principaux sont à l'origine de ces déplacements atomiques.

-Diffusion lacunaire

Dans les solutions solides de substitution, la diffusion se fait par l'intermédiaire des lacunes. Un atome ne peut en effet changer de position qu'en sautant dans une lacune voisine. Cela nécessite une énergie libre qui est l'énergie d'activation de la diffusion ; c'est l'énergie minimale qu'un atome doit posséder pour passer dans une lacune voisine. On conçoit donc que ce mécanisme dépende étroitement du nombre de lacunes existantes.

-Diffusion intersticielle

Les atomes en solution solide d'insertion se déplacent en sautant dans une position intersticielle voisine. Il y a, en général, un grand nombre de sites interstitiels et la présence de lacunes n'est plus nécessaire.

En résumé, la diffusion à l'état solide est toujours liée à la présence des défauts ponctuels, lacunes ou interstitiels. Les atomes de dimensions importantes se déplacent par l'intermédiaire des lacunes ; en effet, ils nécessiteraient une énergie très élevée pour se mettre en position intersticielle (sauf cas exceptionnels : irradiation). Les ions plus petits, carbone, azote, etc., au contraire, diffusent par sauts interstitiels. Dans tous les cas, la diffusion d'atomes ou d'ions correspond à un déplacement inverse des défauts ponctuels.

2. Traitements thermiques

Les traitements thermiques désignent l'ensemble des opérations de chauffage et de refroidissement contrôlé appliqués à des métaux et alliages. Ils agissent au niveau microstructural des métaux (matrice, précipités, distribution, etc.). Ils permettent de modifier les propriétés mécaniques (en les augmentant ou en les diminuant), les propriétés physiques (par exemple, les conductibilités thermiques et électriques) et les propriétés chimiques (par exemple, la résistance en corrosion). En bref, les traitements thermiques sont des opérations qui consistent à faire varier la température des métaux en fonction du temps ; il s'agit d'un cycle thermique (chauffage, maintien et refroidissement).

Les paramètres principaux des traitements thermiques sont : la température maximale ; la durée de maintien de la pièce à cette température ; le milieu dans lequel se trouve la pièce à cette température ; les lois du chauffage et de refroidissement.

2.1. Le recuit

Le **recuit** constitue un traitement thermique dont le but est l'obtention d'un état de grande stabilité thermodynamique. Le recuit est généralement un traitement adoucissant. Il vise principalement à :

- supprimer les effets sur la structure :
- mettre le métal dans un état adouci défini ou de le faire tendre vers un état si la structure a été perturbée par des traitements antérieurs ;

- former des structures favorables à l'usinage ou à la déformation à froid ;
- former une structure déterminée en vue de réaliser un traitement thermique ultérieur ;
- éliminer ou réduire les contraintes internes de la pièce ;
- atténuer l'hétérogénéité de la composition chimique.

Le cycle thermique de recuit comprend un chauffage jusqu'à une température dite de recuit ; puis un maintien isotherme à la température de recuit suivi d'un refroidissement généralement lent.

En fonction de l'état initial du métal et les propriétés recherchées, on distingue plusieurs types de recuit.

2.1.1. Le recuit d'homogénéisation

Ce traitement vise à la fois une composition chimique homogène et adoucissement du matériel, par chauffage et retenue prolongée à température élevée.

Cycle thermique : chauffage ; maintien pendant plusieurs heures à une température élevée, refroidissement lent.

2.1.2. Le recuit de régénération

Le recuit de régénération a pour but d'affiner les gros grains et de rendre au métal sa structure fine.

Cycle thermique : chauffage rapide avec fragmentation des grains ; maintien à une température un peu élevée ; refroidissement lent à l'air.

2.1.3. Le recuit d'adoucissement

Le recuit d'adoucissement s'effectue sur les pièces trempées dans le but de faire disparaître les effets de la trempe. Il permet par la suite un usinage plus facile.

Cycle thermique : chauffage ; maintien pendant une courte durée ; refroidissement très lent.

2.1.4. Le recuit de recristallisation

Ce recuit s'effectue sur les produits écrouis pour leur restituer la malléabilité nécessaire, soit à la poursuite des opérations de façonnage, soit à l'utilisation.

Cycle thermique : chauffage ; maintien pendant au moins 5 heures à une température (comprise entre 500 °C et 700 °C pour les aciers) ; refroidissement lent.

2.2.5. Le recuit de détente

Ce recuit est surtout utilisé pour éliminer ou atténuer les contraintes internes des produits mis en forme à froid.

Cycle thermique : chauffage ; maintien de 5 à 10 heures à une température (comprise entre 500 °C et 650 °C pour les aciers) ; refroidissement très lent dans le four.

2.1. La trempe

La trempe est un traitement thermique de durcissement qui consiste à chauffer la pièce à une température élevée puis la refroidir rapidement pour obtenir une dureté maximale.

En effet, ce traitement peut s'appliquer à tous les alliages dont la structure à température élevée est différente de structure d'équilibre à la température ambiante. En fonction de la nature de la transformation structurale, le processus et les effets de la trempe sont différents.

2.2.1. Trempe martensitique

La trempe martensitique consiste à amener rapidement le métal à une température inférieure à une valeur critique M_s , généralement inférieure ou égale à 20 °C. Dans les aciers, par exemple, le refroidissement rapide de l'austénite provoque un blocage des atomes de carbone insérés dans le réseau gamma. Ce réseau devient quadratique centré instantanément. Cette nouvelle structure (solution solide d'insertion) se nomme **martensite**.

2.2.2. Trempe fondée sur la variation de solubilité des éléments d'addition

Ce traitement appelé trempe de mise en solution s'applique aux alliages dans lesquels la solubilité des éléments d'addition augmente assez fortement avec la température ; il consiste à retenir à température ambiante, dans un état sursaturé métastable, la solution solide existant à haute température.

2.2.3. Trempe intermédiaire

Elle regroupe les traitements thermiques effectués dans des conditions telles que les structures résultantes ne sont, ni la solution stable à chaud ni de la martensite, ni la structure d'équilibre normale.

Selon le cas, le refroidissement peut être continu, avec des vitesses comprises entre celle du recuit et de la trempe martensitique, ou présenter des paliers isothermes de durées déterminées, ce qui limite l'influence des chocs thermiques.

Les structures ainsi obtenues présentent des caractéristiques intéressantes en raison de la finesse de la répartition particulière des constituants.

2.3 Le revenu

Ce traitement consiste à chauffer la structure métastable obtenue par trempe de façon à la faire évoluer vers l'état d'équilibre physico-chimique. Il vise à supprimer les tensions moléculaires internes dues au refroidissement rapide qui fragilise le matériau.

Selon qu'il s'agit d'une simple solution solide sursaturée ou d'une martensite, le revenu est respectivement durcissant ou adoucissant.