

Chap. 2. Matériaux métalliques

1. Introduction : (solution solide)

La plupart des matériaux sont des mélanges d'atomes ou de molécules de nature différente. Dans certains cas, les constituants (atomes ou molécules) du matériau sont solubles en toute proportion (mélanges homogènes). Dans d'autres cas, les constituants ne sont que partiellement miscibles. Le matériau contient alors plusieurs phases de composition et structure différentes. La combinaison de ces phases produit différentes microstructures qui influencent considérablement les propriétés et les caractéristiques techniques des matériaux.

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.

L'intervalle de concentration dans lequel la solution est stable est appelé **domaine de solubilité**.

Dans une solution solide (mélange intime d'atomes en édifice cristallin unique). Les éléments peuvent y entrer en proportions variables sans pouvoir établir de formule chimique. La solution solide peut être établie soit par insertion ou par substitution d'atomes du soluté dans le solvant.

Si dans certains cas, les constituants **A** et **B** de l'alliage **A-B** possèdent la même structure cristalline. La **solubilité est totale** de **A** dans **B**, ou de **B** dans **A**. Il n'existe alors qu'une seule phase solide (exemple Ni-Cu). Lorsque les rayons atomiques sont trop différents, pour assurer une solubilité complète. Dans ce cas, la **solubilité est limitée**.

2. Alliages :

2.1. Définitions :

Alliage : 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 utilisée pour les métaux, est actuellement 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.

Un alliage est généralement composé de plusieurs **phases** de taille microscopique ayant une composition et une structure différentes qui contribuent de manière synergique aux propriétés du matériau.

Une phase : un domaine du matériau dont les propriétés physiques et chimiques sont uniformes. Cette région ou cet ensemble de régions sont caractérisés par une structure et par un arrangement atomique identique.

Un composant : un corps pur. Il peut être simple (exemples : Ti, Ag, Cu...) ou être un composé chimique (H₂O, Al₂O₃, SiO₂...).

Les alliages métalliques : sont des systèmes mono ou polyphasés ayant des propriétés générales similaires à celles des métaux purs. Ils comprennent des éléments métalliques ou non métalliques.

Ils peuvent être étudiés en tant que systèmes physiques dont la variance est donnée par la relation de Gibbs :

$$V = C + n - \varphi$$

Avec

V : Est la variance du système physique en équilibre. C'est le nombre de variables indépendantes ou le nombre de degrés de liberté du système en fonction de ses constituants indépendants. Elle est toujours positive ou nulle, pour avoir un sens physique.

C : Est le nombre d'éléments qui constituent l'alliage.

n : Est le nombre de facteurs physiques susceptibles d'intervenir dans l'état de l'alliage (température, pression, composition)

φ : Représente le nombre de phases en présence.

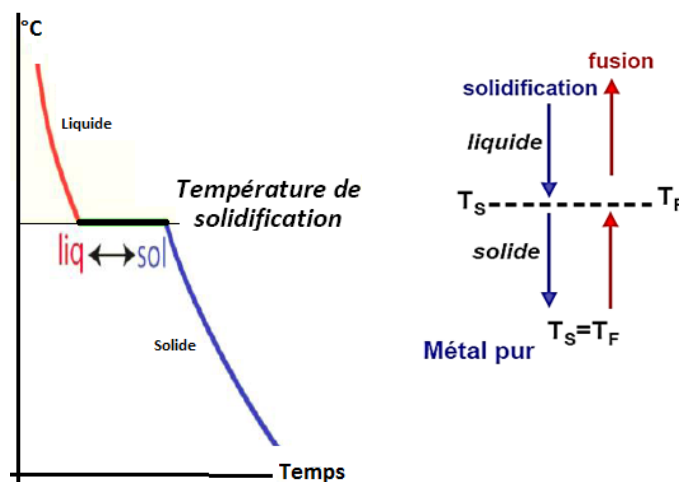
Chimiquement les alliages sont constitués par des métaux et des métalloïdes qui peuvent se combiner les uns aux autres, les nouveaux produits se groupent de diverses façons ;

- Lorsque les métaux contiennent un minimum d'impuretés on parle de corps purs simples. Les matériaux purs ont souvent des propriétés technologiques peu intéressantes
- Lorsque les deux métaux s'allient sans qu'il y ait formation d'une combinaison chimique, le soluté (métal ou métalloïde ajouté) s'incorpore dans le réseau cristallin du métal de base (ou le solvant) formant une solution solide.
- Lorsque les ions dissous occupent des places privilégiées dans le réseau du solvant dans des proportions constantes (A et B forment des composés intermédiaires avec une stœchiométrie ou formule chimique définie). On parle alors de **phases intermédiaires** ou **composés**.

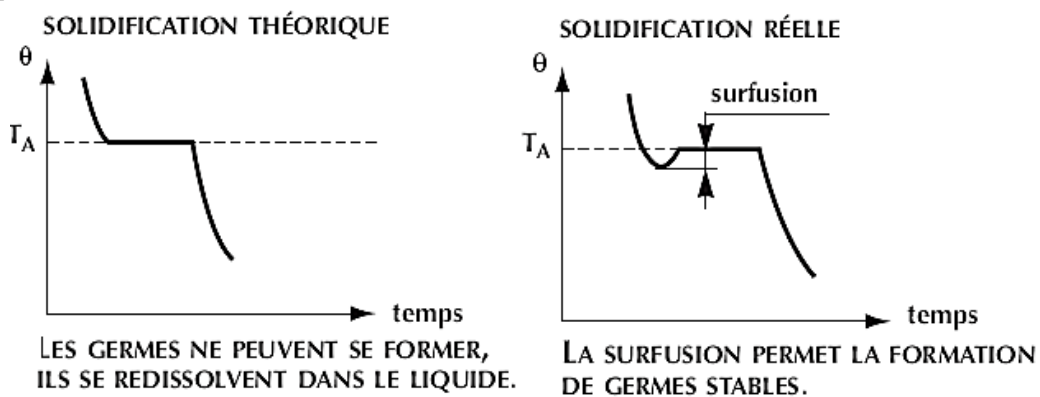
3. La solidification des alliages :

Lorsqu'un métal pur en fusion est refroidi, sous pression constante, le changement de phase s'effectue toujours à une température fixe : **palier de solidification** ou **température de solidification**.

Ce palier isotherme correspond à la période de coexistence du métal liquide et des cristaux solides déjà formés, il est caractérisé par un dégagement de chaleur appelée chaleur latente de solidification. Ce palier est d'autant plus marqué que le refroidissement est lent et que la masse d'alliage est plus grande.



en réalité, la solidification du métal liquide débute à une température inférieure à la température de solidification. **Phénomène de surfusion**.



3.1. Germination et croissance :

Lorsque une masse de métal liquide se refroidit, on constate à la température de solidification, des fragments de solide qui apparaissent (germination) et puis grandissent (croissance de germes).

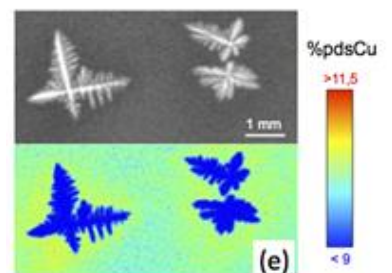
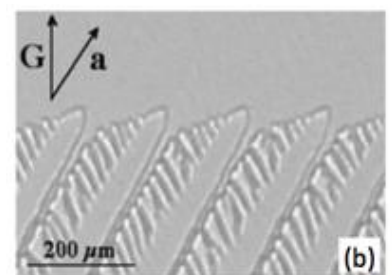
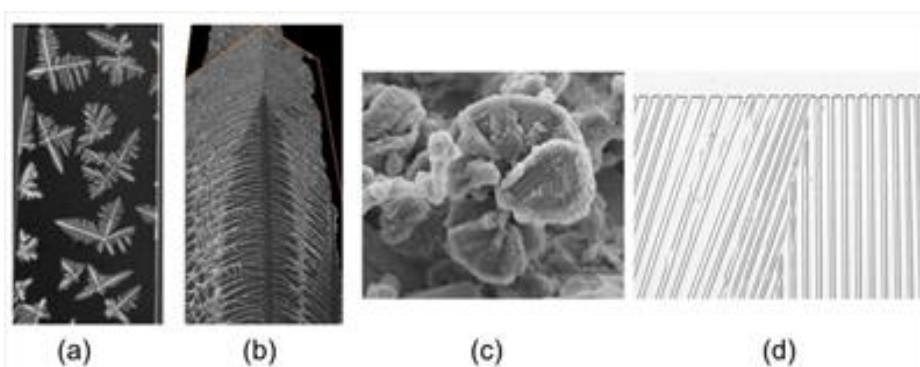
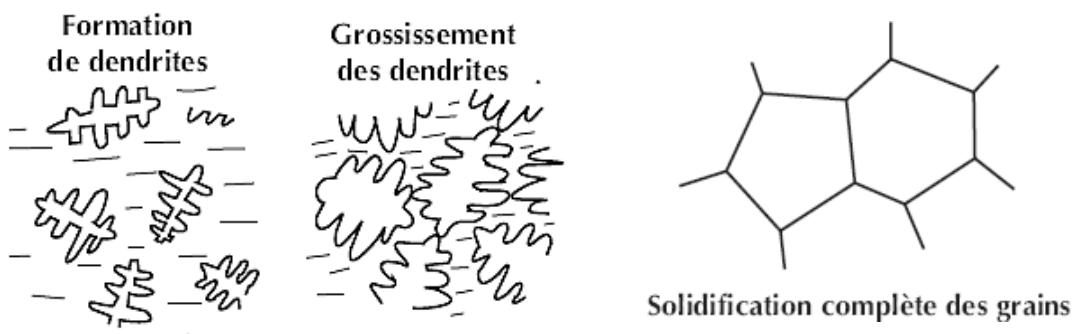
Les germes qui amorcent la solidification peuvent avoir 2 origines:

- soit être constitués de groupements d'atomes du métal qui prennent l'arrangement du réseau cristallin du solide. **germination homogène**
- soit être des fragments de corps étrangers (impuretés) insolubles dans le métal liquide : **germination hétérogène**.



Les germes et les impuretés donnent naissance à des arborescences appelées dendrites. Au fur et à mesure que progresse la solidification, les dendrites croissent jusqu'à la rencontre d'autres dendrites voisines, la solidification se poursuit alors dans l'espace interdendritique, la solidification se poursuit de la sorte jusqu'à épuisement du liquide en fusion.

Lorsque la solidification est terminée, l'aspect dendritique disparaît laissant place à des grains juxtaposés (structure)



La grosseur et la taille des grains formées a partir d'un métal liquide en refroidissement dépendent de :

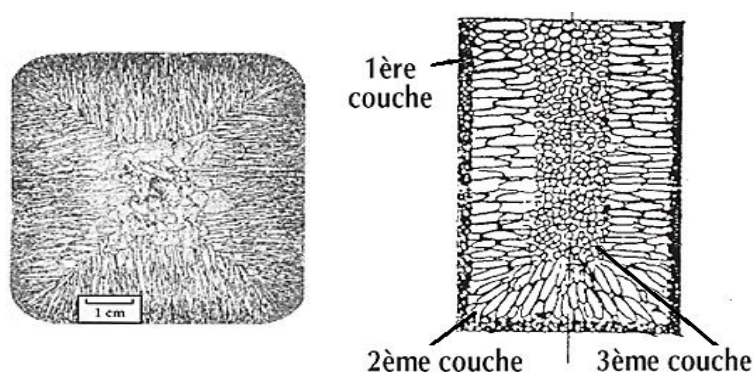
- Nombre de germes qui se sont formés dans le liquide,
- Vitesse de croissance des germes,
 - Si le refroidissement est rapide, surfusion importante il y a un grand nombre de grains : les grains sont fins.
 - Si le refroidissement est lent, il y a un petit nombre de grains : les grains sont gros.

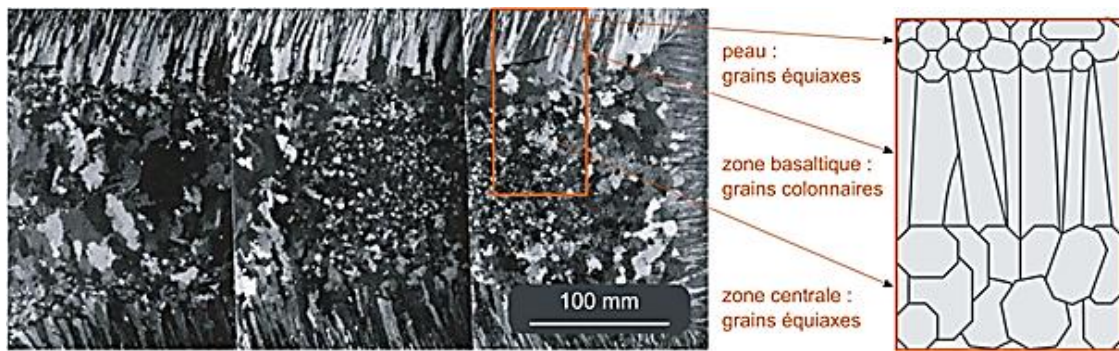
3.2. Différence de structure :

Une masse métallique en solidification présente des zones en formation dépendant des conditions de refroidissement

- **Zone de peau (1^{ère} couche)** : quand le matériau en fusion entre en contact avec le milieu externe de température très inférieure à celle du liquidus, il se produit un refroidissement brutal. Les germes sont nombreux donnant naissance à de nombreux grains fins qui amorcent la croissance dendritique orientée au hasard.
- **Zone basaltique (2^{ème} couche)** : une fois la zone de peau formée, la vitesse de refroidissement diminue (refroidissement moins brutal), de gros grains se sont développés par croissance dendritique perpendiculairement à la peau. Les grains formés à nombre moins important que celles de la couche précédente, mais ont la même section et la même orientation. La longueur du grain basaltique peut atteindre plusieurs centimètres.
- **Zone équiaxe (3^{ème} couche)**: en fin de solidification (lente), l'évolution de la zone basaltique est limitée car germination faible au sein du liquide restant. Les grains sont orientés au hasard.

Ces trois zones ne sont pas toujours présentes. Leur présence est liée à l'épaisseur de la pièce, à la pureté du matériau ou de l'alliage.



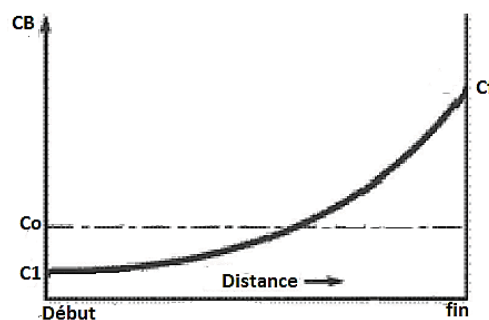


3.3. La Ségrégation :

Les diagrammes d'équilibre sont élaborés en supposant une série d'hypothèses telles que; solidification à l'équilibre, vitesse de refroidissement suffisante pour que la diffusion s'effectue à l'état solide, vitesse de refroidissement homogène pour tout le mélange, une composition pure en A et B,... En pratique il est difficile de respecter ces hypothèses notamment à l'échelle industrielle. En conséquence, plusieurs phénomènes d'hétérogénéité peuvent éventuellement apparaître.

a. Ségrégation mineure :

En pratique, une solidification entièrement à l'équilibre ne peut jamais se produire : le temps requis pour que la composition du solide s'uniformise serait excessivement long. Lorsqu'on dit qu'un alliage de composition C_0 moyenne. En réalité elle varie de C_1 composition du 1^{er} genre solide formé à C_F composition du dernier solide formé. De ce fait, au sein d'un grain on trouve une variation de composition. Ce phénomène est appelé ségrégation mineure. On observe donc une température de fin de solidification différente de celle prévue par le diagramme d'équilibre.



b. Ségrégation majeure :

Le centre de la pièce se solidifie en dernier. Sa composition est différente de celle de la zone qui s'est solidifié en premier (parois). Cette différence dans certains cas n'est pas négligeable. Cela affecte les propriétés mécaniques qui varient de façon importante de la surface au coeur.

4. Diagrammes d'équilibre binaire :

Le diagramme d'équilibre binaire est un système formé de deux composants (FeCu-Zn, Al_2O_3 -Cr $2O_3$, Cu-Mg,...) et qui permet de représenter les domaines de stabilité des phases et des conditions d'équilibre entre plusieurs phases en fonction de la température et la composition (exprimée en pourcentage massique, atomique ou molaire). Suivant la miscibilité des éléments du système, on distingue deux types de diagrammes binaires.

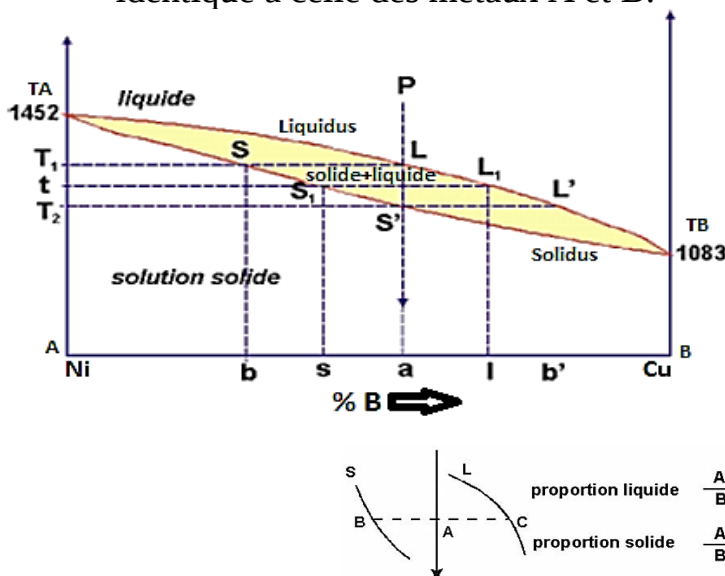
- Diagramme d'équilibre binaire d'un système à miscibilité totale à l'état solide,
- Diagramme d'équilibre binaire d'un système à miscibilité partielle à l'état solide.

Quel que soit le type d'alliage, la solubilité de l'élément "B" dans le métal "A" va dépendre de la température.

4.1. Diagramme binaire à solubilité mutuelle complète :

Ce diagramme est caractérisé par :

- Un "**fuseau de solidification**" délimité par 2 courbes correspondant à :
- début de solidification (**liquidus**)
- la fin de solidification (**solidus**).
- T_A : correspond à $T_{\text{solidification}}$ des deux métaux purs
- T_B : correspond à T_{fusion} des deux métaux purs.
- Le fuseau compris entre le liquidus et le solidus correspond à la coexistence de deux phases constituées l'une par un liquide et l'autre par des cristaux formés par une solution solide de substitution de structure cristalline identique à celle des métaux A et B.



Alliage de composition a au refroidissement

- $T > T_1$ liquide

4.2. Diagramme binaire à solubilité partielle ou limitée

Quand les règles de miscibilité ne sont pas respectées, on aboutit à la miscibilité partielle ou restreinte. Qui se traduit par des domaines de compositions, ou on obtient des solutions solides biphasées. Il existe trois types de diagrammes spécifiques (typiques)

- Diagramme eutectique caractérisé par une transformation eutectique,
- Diagramme péritectique caractérisé par une transformation péritectique,
- Diagramme monotectique caractérisé par une transformation monotectique.

4.2.1. Diagramme eutectique caractérisé par une transformation eutectique :

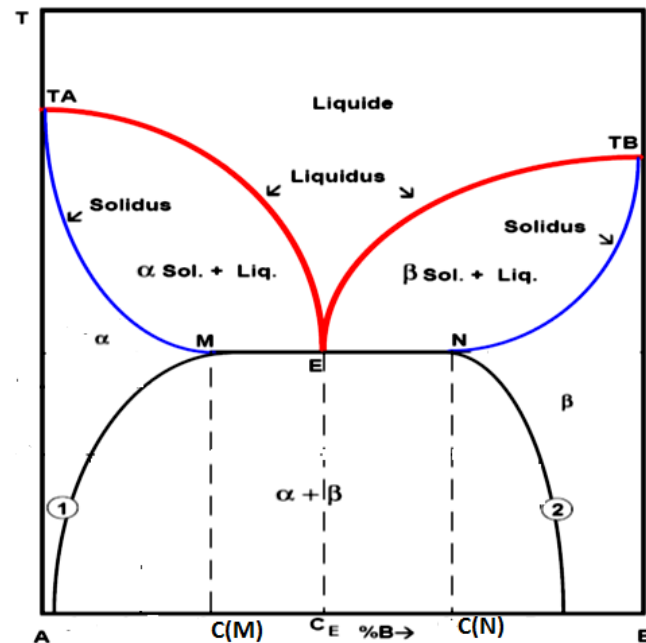
Aux extrémités de ce diagramme existent 2 domaines limités en composition et en température par les courbes 1 et 2 correspondant à :

- 1- Un liquide (L),
- 2- Une solution solide (α) de B dans A ayant la structure de A,
- 3- Une solution solide (β) de A dans B ayant la structure de B.

Six domaines sont donc présents (L, L+ α sol, L+ β sol, sol α , sol β , α + β).

- l'horizontale eutectique : le segment [M, N],
- point eutectique : le point (E),
- pour un alliage concerné par l'horizontale eutectique, la partie de la phase (α ou β) formée avant l'horizontale eutectique est appelée proeutectique
- pour un alliage concerné par l'horizontale eutectique, la partie de la phase (α ou β) formée après l'horizontale eutectique est appelée eutectique.
- l'alliage dont la verticale caractéristique passe par le point (E) est appelé eutectique, L'alliage de composition CE dénommé "eutectique" est caractérisé par une température de solidification constante comme les métaux purs, et présente une microstructure caractéristique constitué par des lamelles alternées des phases α et β de compositions respectives correspondant aux points M et N du palier eutectique.
- l'alliage dont la verticale caractéristique passe entre les points (M) et (E) est appelé alliage hypoeutectique, la seconde phase β précipite en général aux joints de grains de la solution solide α .

- l'alliage dont la verticale caractéristique passe entre les points (E) et (N) est appelé alliage hypereutectique, la seconde phase α précipite en général aux joints de grains de la solution solide β .



L'étude du refroidissement et la lecture du diagramme:

a- Alliage non concerné par l'horizontale eutectique : $C_0 < C(M)$:

Température	Etat du mélange
$\theta > \theta_L$	Le mélange est à l'état liquide de composition homogène $C_0\%$ de B.
$\theta = \theta_L$	C'est le début de la solidification. Les premiers cristaux de la phase (α) sont apparus.
$\theta_s < \theta < \theta_L$	La solidification continue. La détermination de la composition et du pourcentage du solide (α) et du liquide (L) est analogue à celle présentée pour le type précédent du diagramme d'équilibre.
$\theta = \theta_s$	C'est la fin de la solidification
$\theta_t < \theta < \theta_s$	Une fois la solidification est terminée, le mélange se trouve avec une composition uniforme C_0 sous la forme d'une solution solide de B dans A.
$\theta < \theta_t$	Une fois la température baisse au dessous de θ_t , une partie de la phase (α) se transforme en une solution solide de A dans B d'où la formation d'une nouvelle phase (β). On obtient donc un domaine biphasé ($\alpha + \beta$).

b- Alliage hypoeutectique : $C(M) < C_0 < C(E)$

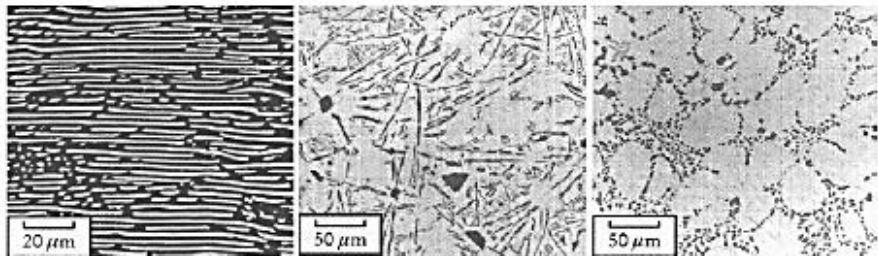
Tempéra.	Etat du mélange
$\theta > \theta_L$	le mélange est à l'état liquide de composition homogène $C_0\%$ de B.
$\theta = \theta_L$	C'est le début de la solidification. Les premiers cristaux de la phase (α) sont apparus. Les grains de la phase (α) formés avant l'eutectique sont dits proeutectiques.
$\theta_E < \theta < \theta_L$	La solidification continue et la détermination de la composition et du pourcentage du solide (α) et du liquide (L) est analogue à celle présentée pour le type précédent du diagramme d'équilibre.
$\theta = \theta_E$	C'est la fin de la solidification. La solution solide proeutectique ne subit aucune transformation. Seul le liquide va subir la transformation en phase (α) et (β).
$\theta < \theta_E$	Une fois la température baisse au-dessous de θ_E , l'alliage est biphasé. Il comporte des cristaux de solution solide (α) (proeutectique et eutectique) et des cristaux de solution solide (β) eutectique.

c- Alliage hypereutectique : $C(E) < C_0 < C(N)$

L'étude du refroidissement est similaire à celle faite pour l'hypoeutectique la phase proeutectique étant cette fois-ci la phase (β).

d- Alliage eutectique : $C_0 = C(E)$

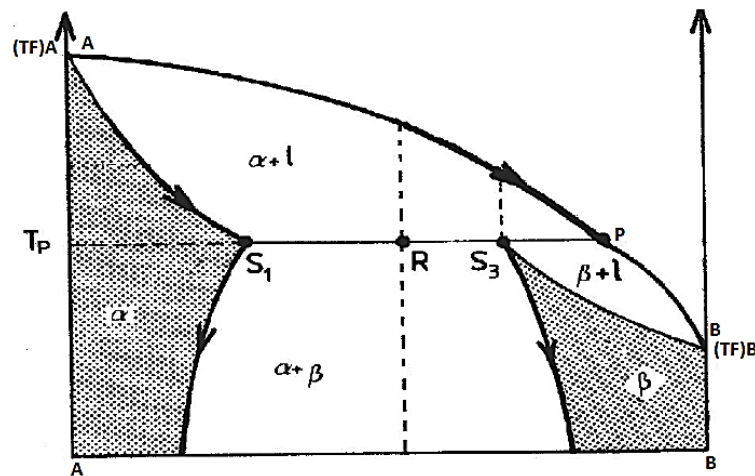
Une fois la composition de l'alliage est celle de l'eutectique. Il demeure liquide à la température la plus basse de tous les alliages A-B.

Température	Etat du mélange
$\theta > \theta_E$	le mélange est à l'état liquide de composition homogène $C_0\%$ de B.
$\theta = \theta_E$	Deux nouvelles phases (α) et (β) apparaissent par germination à partir du liquide.
$\theta < \theta_E$	La composition et la quantité des deux phases (α) et (β) de l'alliage évoluent suivant les règles décrites précédemment. Les deux phases apparaissent sous  forme de très fins agrégats. Les microstructures les plus rencontrées sont la structure lamellaire et globulaire, aciculaire et en bâtonnets.

3.2.2. Diagramme péritectique :

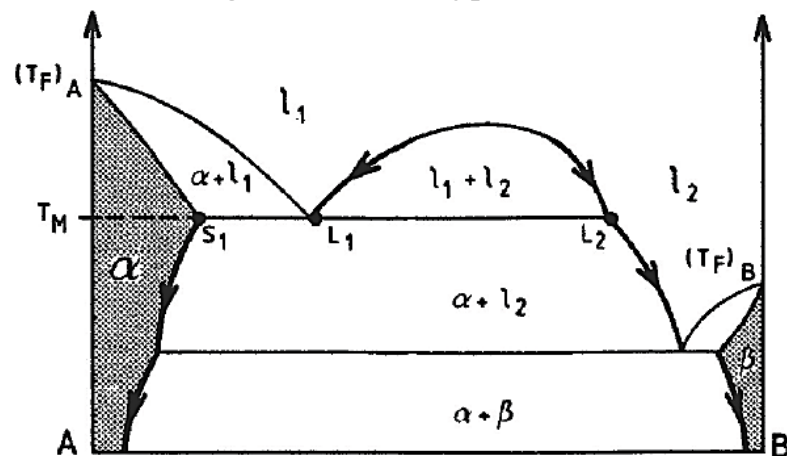
Le point (P) est appelé point péritectique. L'horizontale péritectique est le segment $[S_1, P]$.

Ce qui caractérise ce diagramme par rapport au diagramme eutectique les deux branches du liquidus et solidus sont situées de part et d'autre de l'horizontale péritectique. Ce type de diagramme est caractéristique des systèmes Ag-Au, Cu-Sn, ... Les lois de refroidissement d'un alliage de concentration donnée sont analogues à celles décrites pour un diagramme eutectique.



4.2.2. Diagramme monotectique :

La transformation monotectique présente dans le diagramme est caractérisée par l'existence d'un domaine à deux phases liquides non miscibles l_1 et l_2 . Deux éléments de masses volumiques très différentes comme le cas de Cu et Pb pourront s'allier suivant un diagramme de ce type.



Chap. 2. Matériaux métalliques

(Diagramme D'équilibre des alliages Fer-Carbone)

1. Variétés allotropiques du Fer :

1.1. Propriétés physiques et caractéristiques mécaniques du fer :

Le fer est un métal pur de masse volumique $\rho = 7.86 \text{ g/cm}^3$, ferromagnétique jusqu'à 768°C , sa température de fusion est de 1536°C , sa dureté est de 80 HB et sa résistance à la rupture à la traction est $R = 300 \text{ N/mm}^2$. Le fer cristallise dans un système cubique en général, les atomes de fer se trouvent aux sommets et aux centres des cubes ou aux sommets (cas de la maille CFC) ou et aux centres des faces du cube (cas de la maille cubique à faces centrées).

On distingue plusieurs formes de fer qui diffèrent par leur pouvoir de dissolution du carbone ou leur structure cristalline.

1.2. Fer α :

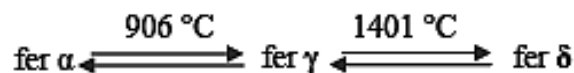
Forme qui existe en dessous de 906°C et cristallise dans le système CC, le côté du cube élémentaire $a_0 = 2.87 \times 10^{-8} \text{ cm}$ à la température 20°C . Ferromagnétique jusqu'à 768°C , entre 768 et 906°C le fer α n'est plus ferromagnétique.

1.3. Fer γ :

Cette forme existe entre 906 et 1401°C . Le fer γ est amagnétique, dissout facilement le carbone et dont la solubilité croît de 0.85% de carbone à 721°C jusqu'à 1.7% à 1145°C puis décroît jusqu'à 0.17% à 1487°C . Il cristallise dans le système CFC, le côté du cube élémentaire $a_0 = 3.63 \times 10^{-8} \text{ cm}$ à 1100°C . Le fer γ est plus dense et plus dilatable que le fer α .

1.4. Fer δ :

Le fer δ existe de 1401°C jusqu'à la température de fusion 1528°C . Il est amagnétique et de structure CC, le côté de sa maille mesure $a_0 = 2.93 \times 10^{-8} \text{ cm}$ et dissout un peu mieux le carbone (0.07% au maximum à 1487°C) que le fer α .



le fer α (0.02% C à 721°C) et pratiquement 0% de C à la température de 20°C. Cette variation joue un rôle très important lors des traitements thermiques des aciers.

2. Diagramme Fer-Carbone :

Les aciers et les fontes sont des alliages fer-carbone. La teneur théorique en carbone varie de 0 à 1.7% pour les aciers et de 1.7% à 6.7% pour les fontes. On y trouve en aussi de nombreux autres éléments comme le manganèse, le silicium, le phosphore et le soufre en proportion relativement faibles. La présence de ces éléments ne modifie que très peu les propriétés fondamentales des alliages fer-carbone car l'influence est beaucoup moins forte que celle du carbone. Il existe deux diagrammes d'équilibre fer-carbone:

- Diagramme d'équilibre métastable
- Diagramme d'équilibre stable.

2.1. Diagramme Fer-carbone métastable :

C'est le diagramme d'équilibre Fer-cémentite. Alliages contenant du carbone sous forme Fe_3C correspondent à un état métastable permettant l'étude des aciers et les fontes blanches. Le diagramme est limité à droite par la cémentite (6.67% C, matériau fragile, cassant, très dur) et fait apparaître les deux grandes familles de métaux ferreux :

- Les aciers (entre 0.008 et 1.7% C)
- Les fontes (de 1.7% à 6.67%C).

Pour chaque température et pour chaque teneur en carbone, ce diagramme indique la nature des phases et des constituants de l'alliage considéré (n'indique rien sur la répartition de ces constituants ou sur la structure micrographique).

tous ce qui concerne le fer δ et la solution solide de carbone dans le fer δ (occupe une petite région au-dessus de 1400°C et ne présente aucune utilité) a été supprimé pour simplifier.

2.1. Lecture du diagramme :

- **Les Lignes :**

ACD : Liquides

AEF : Solidus

ECF : Palier Eutectiques

PK : Palier Eutectoïde

A1 (723°C) : Marque la fin de la solidification de la perlite, (mixture de fer contenant 0.83% C, en Austénite) ; Au-dessus de 723°C la perlite n'existe plus.

A3 : Elle précise la fin de la transformation de la ferrite (fer α) en austénite ; la ferrite n'existe plus au-dessus de cette ligne.

Acm : Elle indique la fin de la dissolution, aux normes internationales. Après dissociation, de la cémentite (Fe_3C) dans l'austénite lorsque celle-ci existe.

- **Les phases :**

Ferrite : C'est une solution solide de carbone dans le fer α . Cette solution occupe seule le domaine GPQ et coexiste avec l'austénite dans le domaine GPS et avec la cémentite PQRK

Austénite : C'est une solution solide de carbone dans le fer γ . Cette solution solide occupe seule le domaine AESG (fer γ) et coexiste avec d'autres phases dans les domaines adjacents:

- avec la ferrite (GSP)
- avec la cémentite (ESKF)

Cémentite : C'est une combinaison chimiquement définie (carbure de fer à 6.67% de carbone). La cémentite coexiste avec l'austénite dans le domaine (SEFK) et avec la ferrite dans le domaine (PQRK).

- **Points particuliers :**

Point eutectiques : Point C à 4.3% de carbone A 1145°C, le liquide eutectique à 4.3% de carbone se solidifie en donnant la **lédéburite** (eutectique formé de Cémentite et d'austénite à 1.7% C).

La règle des segments inverses donne le rapport des masses de ces constituants.

$$\% \text{ Austénite} = \frac{CF}{EF} \cdot 100 = \frac{6.7-4.3}{6.7-1.7} \cdot 100$$

$$\% \text{ Cémentite} = \frac{CE}{EF} \cdot 100 = \frac{4.3-1.7}{6.7-1.7} \cdot 100$$

Point Eutectoides : Point S à 0.83% de carbone Au point S, l'austénite de composition 0.83% de carbone est convertie en **perlite eutectoïde** formée de ferrite et de cémentite dans des proportions :

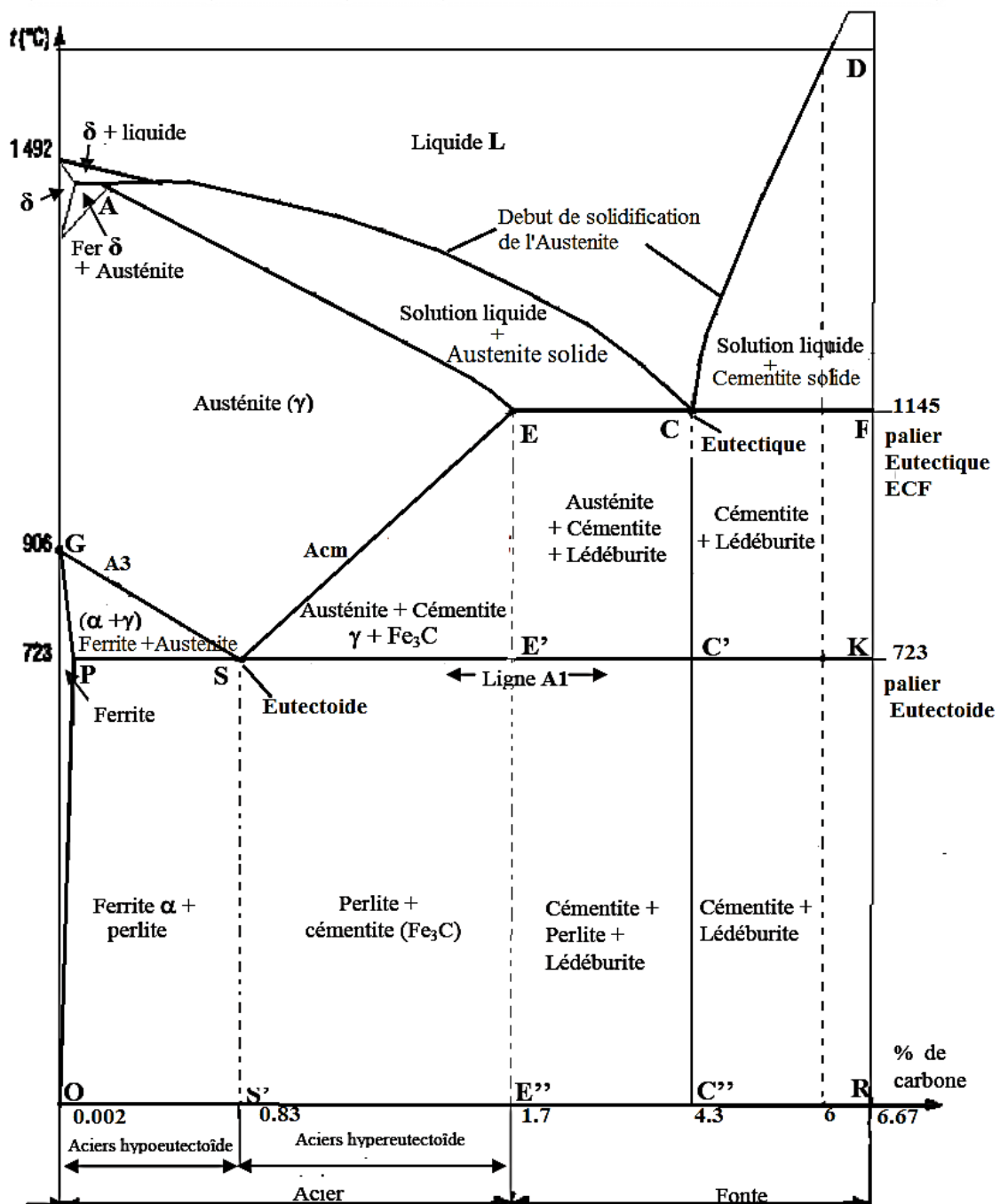
$$\% \text{ Cémentite} = \frac{SP}{PK} \cdot 100 = \frac{0.83-0}{6.7-0} \cdot 100$$

$$\% \text{ Ferrite} = \frac{SK}{PK} \cdot 100 = \frac{6.7-0.83}{6.7-0} \cdot 100$$

2.2. Interprétation :

Tout alliage contenant

Domaines	Zones	Phases	Constituants
AESG	AESG	1	1 (austénite)
GSP	GSP	2	2 (austénite + ferrite)
GPQ	GPQ	1	1 (ferrite)
ECFKS	EE'S	2	2 (austénite + cémentite)
	ECC'E'	2	3 (austénite + cémentite secondaire + lédéburite)
	CFKC'	2	2 (lédéburite + cémentite primaire)
PSKLQ	PSS'Q	2	2 (ferrite + perlite)
	SE'E''S	2	2 (cémentite secondaire + perlite)
	E'C'C''E''	2	3 (cémentite secondaire + perlite + lédéburite)
	C'KRC''	2	2 (cémentite primaire + lédéburite)



2.3. Diagramme Fer-carbone stable ou à graphite (fig2)

C'est le diagramme d'équilibre Fer-graphite. Alliages contenant du carbone sous forme graphite correspondent à un état stable permettant l'étude des aciers et les fontes blanches. Ce diagramme présente d'intérêt pratique que pour les alliages dont les teneurs en carbone sont supérieures à 2% puisque les seuls alliages industriels contenant du carbone libre sont les fontes.

Les températures de l'eutectique (1152°C au lieu de 1145°C) et de l'eutectoïde (735°C au lieu de 721°C), sont donc plus élevées de quelques degrés. Il s'ensuit que toutes les teneurs en carbone des points d'intersections des isothermes (paliers) correspondants avec les branches obliques du diagramme sont légèrement abaissées. C'est ainsi que la teneur en carbone de l'austénite à 1152°C est de 1.55% au lieu de 1.7% et que la lédéburite ne contient que 4.2% au lieu de 4.3%. De même la perlite ne contient que 0.77% au lieu de 0.85%.

Les proportions de l'austénite eutectique et du graphite dans la lédéburite sont donnés par:

$$\% \text{ Austénite eutectique} = \frac{CF}{EF} \cdot 100 = \frac{100-4.2}{100-1.55} \cdot 100$$

$$\% \text{ Graphite} = \frac{CE}{EF} \cdot 100 = \frac{4.2-1.55}{100-1.55} \cdot 100$$

