

**Objectifs du TD :**

- Germination et croissance de précipités.
- Principes d'un traitement thermique de trempe et revenu.
- Combinaison entre dureté (ou propriétés thermiques) et formabilité via un contrôle des phases en présence durant tout le procédé de fabrication du matériau

*Le TD comprend deux exercices qu'abordent tous les deux ces objectifs. Au libre choix de l'enseignant pour commencer par tel ou tel de ces deux exercices.*

**Exercice 1. Durcissement des alliages d'aluminium**

**1.1. Morphologie des phases**

Phases à l'équilibre à 20°C :  $\alpha$  (solution solide Al-Cu pauvre en Cu) et  $\theta$  -  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

NB : Les plus attentifs auront vu que la phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  à l'équilibre est la phase  $\theta$ ...

En fin de solidification, on s'attend, du fait du refroidissement lent, à des dendrites + phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$  assez grossière, donc en précipités éloignés les uns des autres, qui ne contribuent pas au durcissement. Ce n'est pas ce que l'on cherche et on « peut mieux faire » grâce au traitement thermique.

**1.2. Etude du palier à haute température**

- Au cours de la mise en solution, on passe dans le domaine où seule la solution solide est stable à l'équilibre, on redissout donc  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , d'où le nom de « mise en solution » donné à cette étape. Bien faire remarquer **qu'on reste à l'état solide** : une solution est souvent associée au concept de « liquide » chez les étudiants... et la tôle est priée de ne pas fondre dans le four !
- Pour calculer  $D_0$  et  $Q$ , il faut choisir deux points sur la courbe qui nous intéresse (Cu in Al). On propose de choisir les points suivants, faciles à trouver et à chiffrer : A ( $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1000/T = 0,8 \text{ K}^{-1}$ ) et B ( $D = 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1000/T = 1,375 \text{ K}^{-1}$ ). Bien faire attention ensuite à recalculer les **logarithmes népériens** et non les logarithmes en base 10 ! Pour trouver la pente (qui vaut  $-Q/R$ , avec  $Q$  en kJ/mol) il suffit de calculer la pente de la droite (AB). Pour trouver  $D_0$ , on part soit des valeurs de  $D$  et  $T$  pour A, soit de celles pour B (le résultat est le même !)
- Application numérique :  $D_0 = 3,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Q = 133 \text{ kJ/mol}$  (avec  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).
- A 495°C on trouve  $D = 3,2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour remettre en solution  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , il faut pouvoir évacuer le Cu « loin » du précipité en train de se dissoudre. Pour une distance  $(Dt)^{1/2}$  de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$  on trouve un temps de l'ordre de 500 secondes, soit un peu moins d'une dizaine de minutes. Ceci est cohérent avec la durée utilisée industriellement.
- Pour assurer une remise en solution rapide il faut se placer à la température la plus élevée possible. Il faut cependant éviter de passer dans le domaine biphasé solide-liquide. On lit donc la température maximale à la frontière du domaine  $\alpha$  et du domaine ( $\alpha$  + liquide) : vers 580°C pour Al-4% Cu. Comme la composition chimique n'est pas nécessairement homogène, en particulier aux joints de grains, on prend une marge de sécurité compatible avec la durée de traitement et la rentabilité des fours industriels. De plus les autres éléments d'alliage modifient le diagramme de phase, ce qui fait qu'à 495°C on est bien dans le domaine où seule la solution solide est stable thermodynamiquement.

**1.3. Trempe**

Si on refroidit l'alliage lentement, on précipitera de nouveau des phases grossières, qui est justement ce qu'on cherche à éviter. Un refroidissement très rapide permet de piéger le cuivre dans la solution solide et

d'augmenter ainsi la force motrice (et donc le nombre de germes) de la précipitation. Evidemment, l'alliage trempé est hors d'équilibre.

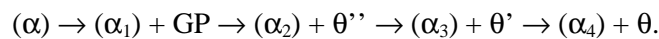
Pour obtenir une limite d'élasticité élevée, il faut une vitesse de refroidissement (entre 400 et 290°C) supérieure à 20°C/s environ (d'après la Figure 4a). Il faut donc une trempe à l'eau. La norme préconise, pour l'Alliage 2024, une trempe à l'eau dans une eau ne dépassant pas 40°C. Les tôles, suspendues dans le four de mise en solution, sont rapidement transférées dans une piscine située sous le four. Le temps de transfert ne doit pas dépasser une dizaine de secondes, voire moins pour les tôles très minces (< 0,8 mm). Cette étape est critique !

## 1.4. Maturation et revenu

**1.4.1.** Le début du revenu correspond non pas à un durcissement de solution solide mais à la formation d'une phase durcissante, riche en cuivre. Il s'agit donc d'un durcissement structural. A 20°C, on trouve un coefficient de diffusion de  $6,65 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Une distance de 10 nm est parcourue par un atome de cuivre en  $4 \cdot 10^8$  secondes, soit des années ! Or cette diffusion *doit se faire* pour assurer la précipitation. On en déduit qu'il ne faut pas extrapoler les valeurs des coefficients de diffusion à partir de la courbe ci-dessus.

*Information complémentaire : En fait, lors de la trempe, on a également figé la concentration en lacunes (qui augmente avec la température grâce au terme  $(-TS)$  de l'enthalpie libre) et ces lacunes vont aider le cuivre à diffuser pour former ces phases durcissantes.*

**1.4.2.** Les zones GP sont toutes petites et complètement cohérentes. La phase  $\theta''$  est également cohérente. Pour la phase  $\theta'$ , on a cohérence sur une face mais pas sur les autres : l'interface est alors semi-cohérente. La phase  $\theta$  est incohérente. Comme l'énergie d'interface est la plus élevée pour les interfaces incohérentes, c'est la phase  $\theta$  qui est la moins favorisée en termes de taille de germe critique. Ces arguments d'énergie d'interface conduisent à la séquence de précipitation suivante :



On a noté différemment les solutions solides car elles n'ont pas la même composition, étant à l'équilibre avec des phases d'enthalpies libres différentes, cf figure ci-dessous tirée du livre de Porter et Easterling *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2e édition, Chapman & Hall, 1992, p. 295.

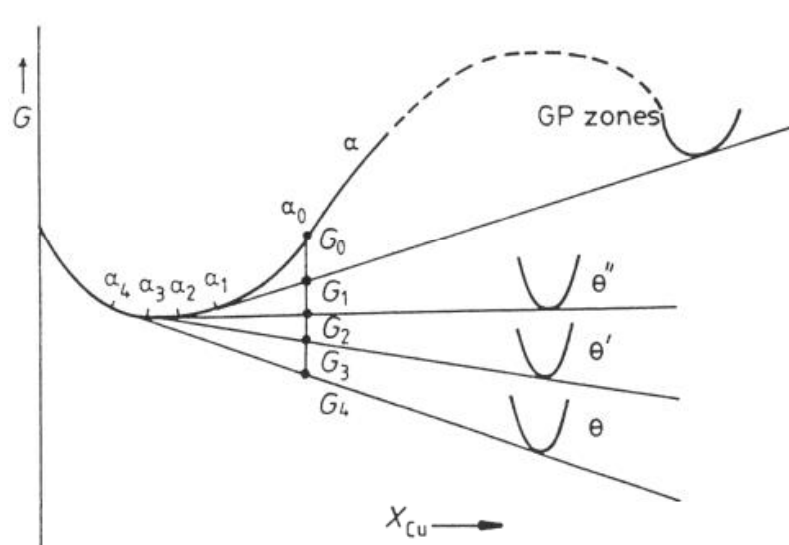


Fig. 5.27 A schematic molar free energy diagram for the Al-Cu system.

**1.4.3.** Les zones de Guinier-Preston durcissent le matériau par contraintes de cohérence. Il suffit de dire ici qu'elles font obstacle aux dislocations, qui doivent les cisailier pour se déplacer dans les grains de l'alliage... et qu'elles sont très nombreuses (car petites) et très resserrées. Le durcissement augmente avec la taille de ces zones (cf. cours : cisaillement des obstacles). Idem pour la phase  $\theta''$  mais la phase  $\theta$  ne peut être que contournée puisqu'elle est incohérente. Le maximum de dureté est atteint pour un mélange  $\theta'' + \theta'$  (transition entre cisaillement et contournement). La phase  $\theta$  étant plus grossière (typiquement quelques  $\mu\text{m}$  : sa taille de germe critique est élevée !), la distance entre obstacles devient donc élevée et le durcissement n'est plus très efficace.

*Information complémentaires : le durcissement des alliages d'aluminium a été observé dès le début du siècle (1906 pour la maturation) et expliqué simultanément (et indépendamment) par Guinier et Preston en 1938. Ce n'est que dans les années 1950 que le microscope électronique en transmission a permis d'observer directement ces phases !*

**1.4.4.** Cette question permet d'introduire les contraintes liées au procédé industriel qui doit être rentable (traitement le moins long possible) et robuste (grande reproductibilité des résultats et faible sensibilité à de petites variations des paramètres du procédé). On choisit donc une température pour laquelle le temps de traitement n'est pas trop long ( $< 24$  h) et pour lequel une variation de quelques dizaines de minutes n'entraînera pas de variation pénalisante de la dureté. La surface des pièces sera en effet plus longtemps en température que le cœur, car plus vite chauffée. On a donc un risque d'hétérogénéité des propriétés mécaniques à travers la pièce.

Proposition :  $190^\circ\text{C}$  pendant une dizaine d'heures : c'est la pratique industrielle rappelée sur la Figure 2 de l'énoncé.

## **Exercice 2 : Traitement thermique d'une vitrocéramique**

### **2.1. Etude du premier palier à haute température**

Le palier à haute température a pour objectifs :

- la fusion des constituants
- l'obtention d'une composition chimique homogène
- la mise en forme de la pièce, comme un verre.

Pour assurer la fusion il faut monter à une température de l'ordre de  $1700\text{ K}$  soit environ  $1430^\circ\text{C}$ . Après le refroidissement rapide, la pièce est complètement vitreuse.

Si le refroidissement était lent, d'après le diagramme d'équilibre, on obtiendrait des phases cristallines, sans doute de taille grossière donc mal contrôlées. On va donc tremper un verre puis contrôler la germination et la croissance des phases cristallines pour obtenir la microstructure recherchée.

### **2.2. Réchauffage**

Le réchauffage d'un verre est nécessairement lent car il faut limiter le gradient thermique entre la surface (qui est en traction) et le cœur du matériau (qui est en compression) afin d'éviter la rupture spontanée de la pièce en cours de chauffage. La rupture d'un verre se produit en effet à partir de la surface.

### 2.3. Premier palier : précipitation de la phase auxiliaire.

Une taille de grains de l'ordre de 50 nm suppose de trouver un germe tous les 50 nm dans les trois directions de l'espace, soit  $\frac{10^{-3}}{50 \cdot 10^{-9}} = 2 \cdot 10^4$  germes par mm ou encore  $8 \cdot 10^{12}$  germes par  $\text{mm}^3$ . Une taille de grains de 100 nm suppose de produire  $2 \cdot 10^{12}$  germes par  $\text{mm}^3$ .

Le traitement de germination dure une heure soit 3600 secondes, il faut donc faire germer  $\frac{8 \cdot 10^{12}}{3600} \approx 3 \cdot 10^9$  germes par  $\text{mm}^3$  et par seconde.

La valeur de  $740^\circ\text{C}$  est raisonnable car située près du « nez » de la courbe, c'est-à-dire de la valeur pour laquelle le temps de germination des cristaux est minimal. Elle est probablement suffisamment basse pour que la transformation (cristallisation) soit contrôlée par la germination, donc par le nombre de germes calculé plus haut.

### 2.4. Deuxième palier : précipitation des phases cristallines principales

Le diagramme de la Figure 8 est un peu compliqué à lire. On trouve deux phases à la composition chimique bien définie : l'encryptite  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2$  et le spodumène. L'encryptite a une structure qui ressemble à celle du quartz (on parle de « stuffed quartz »), d'où la mention « quartz en solution solide » qui apparaît dans le diagramme. Idem pour la kéatite. Les deux phases auxquelles on s'attend sont donc : encryptite et spodumène. Par la suite, comme l'énoncé des questions suivantes le laisse penser, on ne s'intéresse qu'à l'encryptite, qui se transforme en spodumène à partir de  $1000^\circ\text{C}$  et donne alors de gros grains. Restons-en donc à l'encryptite qui forme des grains fins, germés sur les phases évoquées à la question précédente.

Une raison possible (et évoquée par certains) de la formation préférentielle d'encryptite est une relation d'épitaxie avec la phase auxiliaire : un des plans cristallographiques de l'une des phases présente une bonne correspondance atomique avec un des plans cristallographiques de l'autre, réduisant ainsi l'énergie d'interface et la taille de germe critique de l'encryptite.

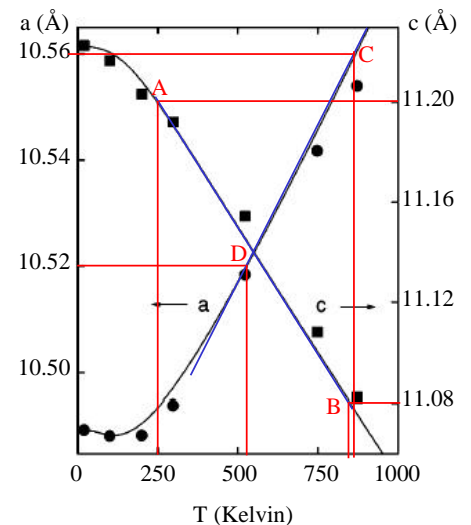
Le calcul des coefficients de dilatation thermique est donné sur la figure et le tableau ci-dessous.

Paramètre (points de mesure)	Longueur sur le graphique (cm)	Longueur unité (cm)	Unité de T ( $^\circ\text{C}$ )	Paramètre basse T (angström)	Paramètre haute T (angström)
c (A et B)	2.87	4.82	1000	11.2	11.08
a (C et D)	1.61	4.82	1000	10.52	10.56

Paramètre (points de mesure)	Ecart relatif de paramètre	Delta T ( $^\circ\text{C}$ )	Coef de dilatation thermique ( $\text{K}^{-1}$ )	Coef de dilatation volumique ( $\text{K}^{-1}$ )
c (A et B)	-0.010830	595	-1.82E-05	4.49E-06
a (C et D)	0.003788	334	1.13E-05	

Les valeurs trouvées sont tout à fait compatibles avec les courbes de la Figure 10c, tirée d'ailleurs de la même étude.

Le coefficient de dilatation volumique de l'encryptite est faible : on le calcule en prenant la maille de la figure 10a et en remarquant que la maille se dilate de  $\alpha_c$  selon c et de  $\alpha_a$  selon les deux axes. Le coefficient de dilatation volumique total est donc  $(\alpha_c + 2 \cdot \alpha_a)$ . La valeur est donnée dans le tableau ci-dessus : environ  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Elle est de deux fois inférieure à celle d'un verre classique.



L'intérêt de nombreux petits grains est d'effacer (par effet de moyenne), sur de faibles distances, les effets d'anisotropie qui sont très forts ici et de conduire à une dilatation thermique à la fois faible et homogène.

## **2.5. Résistance au choc thermique**

Lors d'un choc thermique, le risque de rupture est maximal lorsque la surface est sollicitée en traction. Cela signifie que la surface cherche à se contracter tandis que le cœur du matériau cherche à se dilater, donc qu'on pose une pièce de vitrocéramique chaude sur un substrat froid (ou une casserole d'eau froide sur une plaque de vitrocéramique chaude...).

En supposant que le matériau est élastique, la déformation thermique  $\alpha \cdot \Delta T$ , où  $\Delta T$  est le gradient thermique dans la couche de surface, est compensée élastiquement, donnant une contrainte de  $E \cdot \alpha \cdot \Delta T$ , où  $E$  est le module d'Young du matériau (supposé isotrope). En prenant comme contrainte maximale une valeur de 70 MPa comme demandé dans l'énoncé, on aboutit aux valeurs de résistance au choc thermique mentionnées dans le tableau ci-dessous. En plus des matériaux proposés, on a ajouté l'encryptite dont le coefficient de dilatation thermique correspond assez bien à celui des vitrocéramiques de grande diffusion. Faute de valeur chiffrée du module d'Young de l'encryptite, nous avons pris le même module que celui du Zerodur (mélange d'encryptite et de spodumène) et que celui des vitrocéramiques de grande diffusion.

Matériau	$\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	E (GPa)	$\sigma$ max (MPa)	$\Delta T$ max (°C)
Verre silico-sodocalcique	9	70	70	111
Verre au plomb	9.3	62	70	121
Pyrex	3.25	65	70	331
Porcelaine	6	70	70	167
Marbre	20	50	70	70
Zerodur	0.1	90	70	7778
Encryptite	4.5	90	70	173