

## Plan du TD n° 20 : Traitements thermiques

### Objectifs du TD :

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

Le TD comprend un seul exercice (jusqu'à ce que je trouve ENFIN des données sur le TT des vitrocéramiques...).

### Exercice 1 : durcissement structural des alliages d'aluminium

*Introduction* : Les ailes et le fuselage d'un avion sont soumises, en service, à de multiples sollicitations mécaniques et chimiques (corrosion par l'eau salée : penser à l'atterrissage par la mer à l'aéroport de Nice Côte d'Azur !). Dans cet exercice, on s'intéresse à la limite d'élasticité d'un alliage couramment utilisé pour le fuselage, l'Alliage 2024 (ou Duralumin), dont la composition chimique est donnée dans le **Tableau 1**.

**Tableau 1 : Composition chimique typique de l'Alliage 2024 (% en masse)** (norme EN)

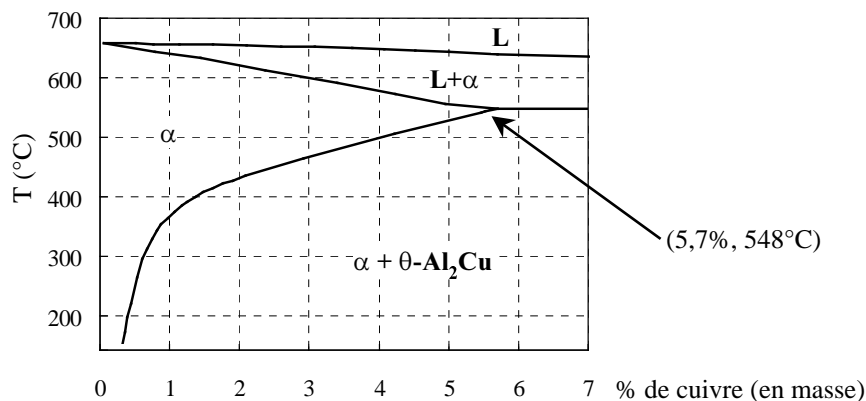
Elément	Al	Mg	Cu	Mn	Fe	Si
% en masse	base	1,2-1,8	3,8-4,9	0,3-0,9	≤ 0,5	≤ 0,5

La limite d'élasticité de l'aluminium pur (60 à 70 MPa), voire celle de la solution solide Al-Cu (< 150 MPa) sont notoirement insuffisante pour supporter les contraintes imposées en service. L'alliage est donc durci par précipitation et on se propose ici d'étudier comment la maîtrise de la nature et de la distribution de cette phase durcissante permet d'augmenter significativement la limite d'élasticité du matériau. Ce principe est appliqué au : durcissement de la plupart des alliages métalliques « légers », notamment d'aluminium et de magnésium.

*Données* : diagramme de phase (Al-Cu). Courbes de dureté en fonction du traitement de revenu. Structure des phases intermétalliques ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) et des zones GP. Composition chimique et traitement thermique de remise en solution, trempe et mûrissement de l'alliage 2024.

#### 1.1. Morphologie des phases

En ne tenant compte que de l'aluminium et du cuivre, quelles sont les phases à l'équilibre dans l'alliage à la température ambiante ? On s'aidera du diagramme d'équilibre binaire de la **Figure 1**.

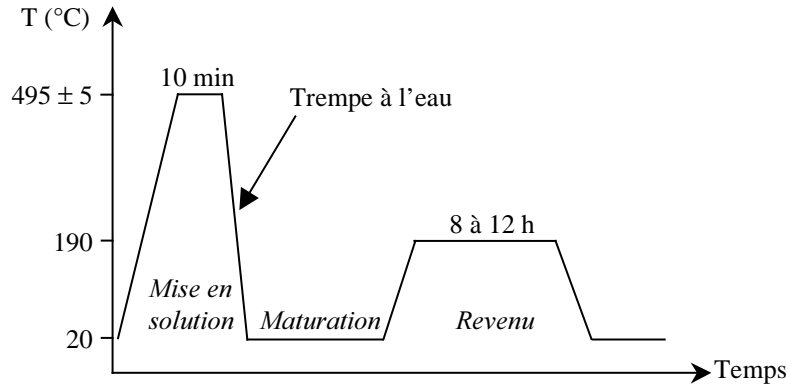


**Figure 1 : Partie riche en aluminium du diagramme d'équilibre Al-Cu, d'après la fiche M1290 des Techniques de l'Ingénieur (voir Références).**

Quelle est la morphologie attendue de la phase durcissante à la fin de la solidification ? Est-elle intéressante pour les propriétés attendues ?

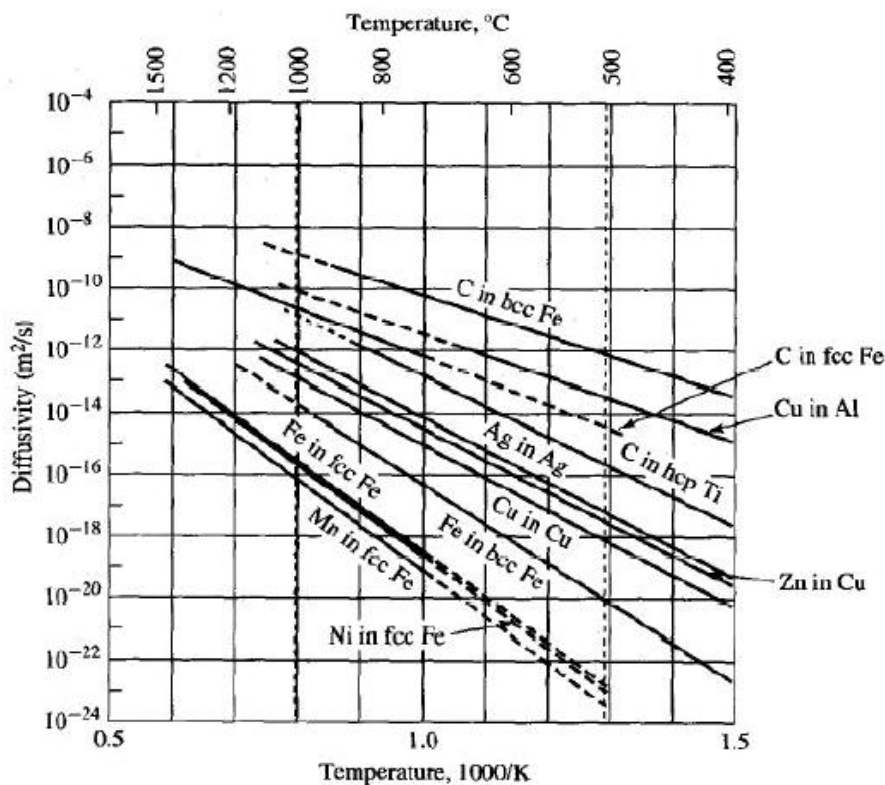
### 1.2. Etude du palier à haute température

La séquence de traitement thermique utilisée industriellement pour l'Alliage 2024 est donnée sur la **Figure 2**.



**Figure 2 : Traitement thermique industriel typique d'un Alliage 2024**

- Que se passe-t-il au cours du palier à haute température ?
- On suppose que la réaction est gouvernée par la diffusion du cuivre dans l'aluminium avec un coefficient de diffusion donné par l'équation usuelle  $D = D_0 \exp(Q/RT)$ .
- A l'aide de la **Figure 3**, trouver les valeurs de  $D_0$ , de  $Q$  et du coefficient de diffusion à la température de palier utilisée.
- Donner le temps minimum que l'alliage doit passer à cette température pour que la réaction soit terminée. On suppose que la taille des précipités après solidification est de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$ .
- Quelle est la fenêtre de température autorisée pour cet alliage ? Que se passe-t-il si la température est trop élevée ? Si elle est trop basse ?



**Figure 3 : Coefficient de diffusion du cuivre dans l'aluminium (Source : [www.eng.ox.ac.uk/~ftgamk/engall.pdf](http://www.eng.ox.ac.uk/~ftgamk/engall.pdf)).**

### 1.3. Trempe

Pourquoi trempe-t-on l'alliage (refroidissement très rapide) après le premier palier ? L'alliage trempé est-il alors à l'équilibre ? Utiliser la **Figure 4** pour déterminer le milieu de trempe à utiliser pour maximiser la limite d'élasticité du produit fini. Comment procéder industriellement pour ce faire ?

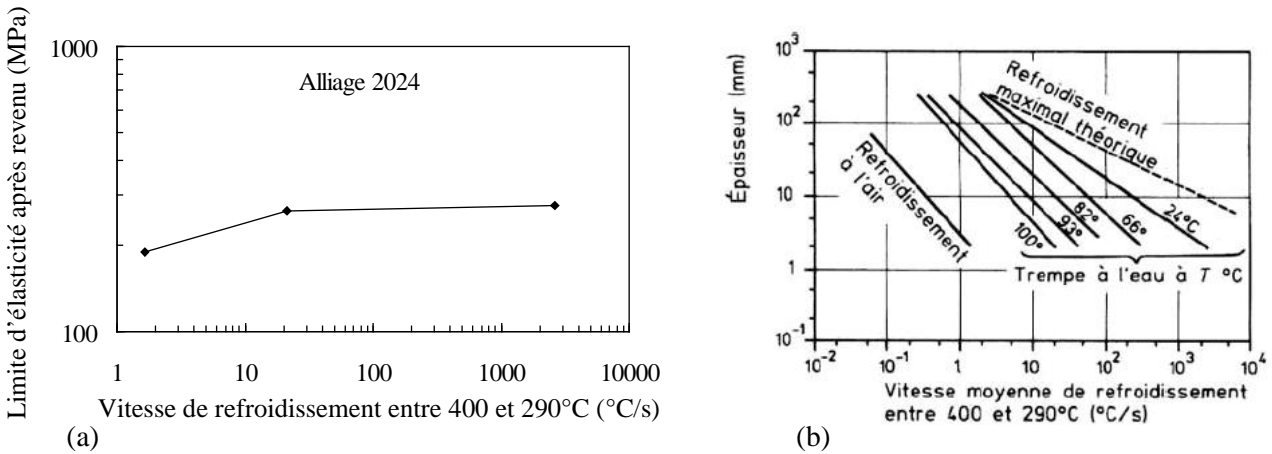


Figure 4 : Conditions de trempe pour l'Alliage 2024. Source : *Techniques de l'Ingénieur*, fiche M1290 (voir Références).

### 1.4. Maturation et revenu

On donne l'évolution de la limite d'élasticité en fonction du temps et de la température, pour une même condition de trempe, sur la **Figure 5**. La limite d'élasticité à 20°C (Figure 5b) a légèrement augmenté (par rapport à la Figure 5a) car la tôle, « gondolée » après la trempe du fait des contraintes thermiques, a subi entre-temps une légère traction (typiquement 2% de déformation plastique) pour être redressée.

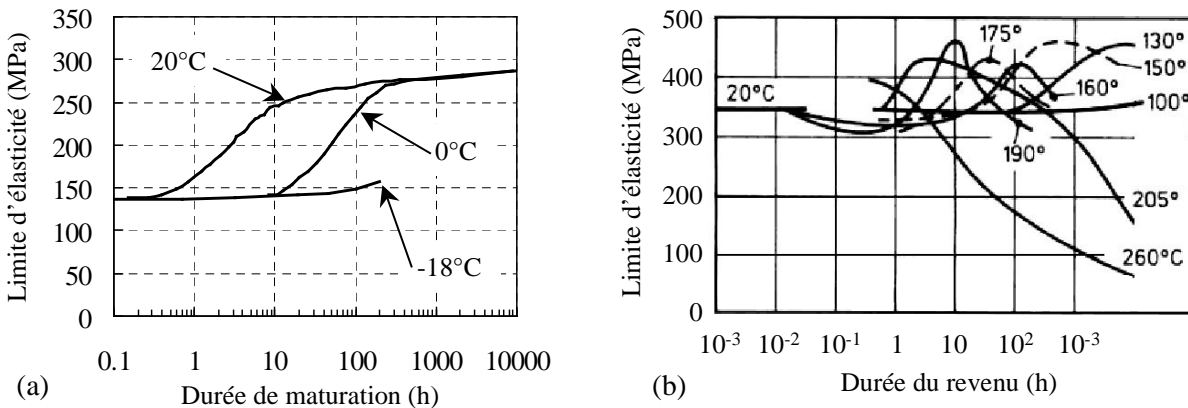


Figure 5 : Evolution de la limite d'élasticité d'un alliage 2024 (a) au cours du mûrissement et (b) au cours d'un revenu après mûrissement et légère traction. Sources : d'après la fiche M1290 des *Techniques de l'Ingénieur* (voir Références).

1.4.1. Pourquoi l'alliage durcit-il au cours de la maturation ? La diffusion du cuivre dans l'aluminium, telle qu'elle peut être calculée à partir des questions précédentes, peut-elle rendre compte d'une maturation complète en quelques jours ? (Utiliser une distance caractéristique de l'ordre de 10 nm).

1.4.2. Les différentes phases, stables ou non, présentes dans les alliages Al-Cu riches en Al sont données (pas nécessairement dans l'ordre chronologique de leur apparition) sur la **Figure 6**. Caractériser les interfaces et dire quelles sont les phases a priori les plus faciles à faire germer. En déduire la séquence de précipitation des alliages Al-Cu.

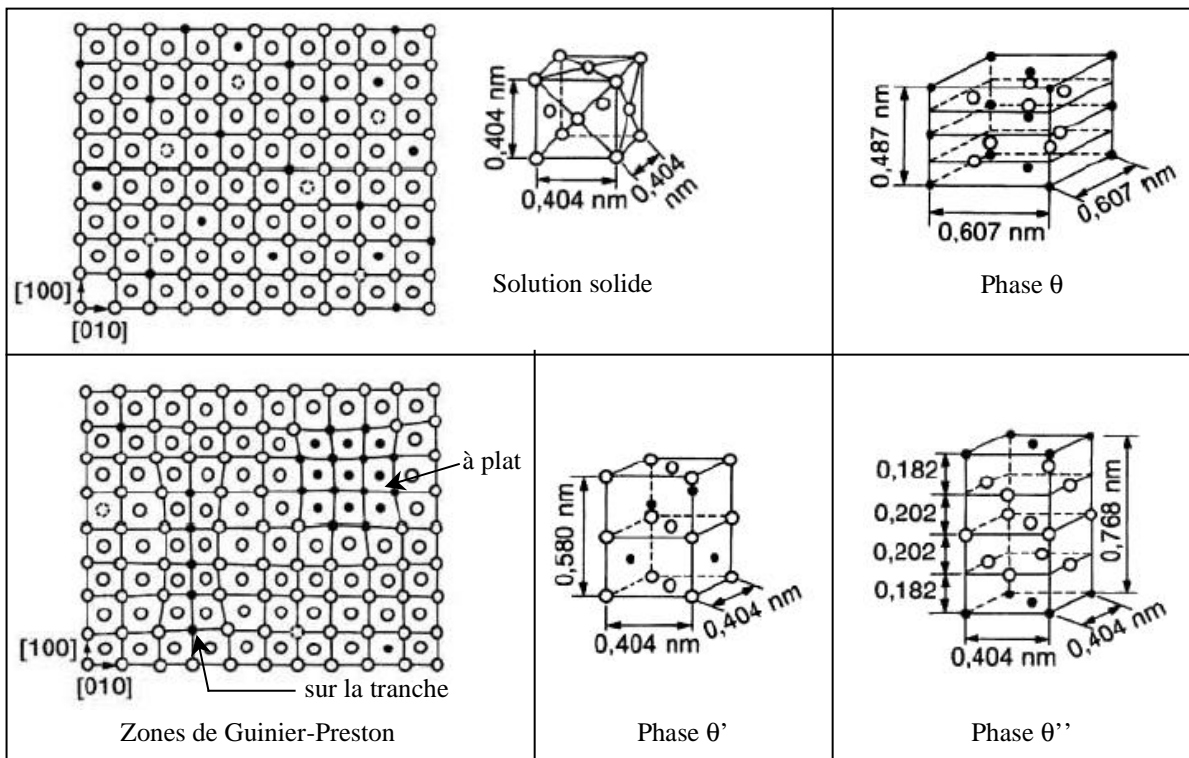


Figure 6 : Les différentes phases de durcissement des alliages Al-Cu. D'après la fiche M240 des *Techniques de l'Ingénieur* (voir Références).

1.4.3. Commenter alors l'évolution des courbes de limite d'élasticité en fonction du temps. Quels sont les mécanismes de durcissement successivement induits par la microstructure, en fonction du temps ?

1.4.4. On demande une limite d'élasticité d'au moins 420 MPa pour une pièce donnée. Quelles sont les conditions de traitement thermique que vous conseillerez à une usine pour atteindre cet objectif ? Pourquoi ?

## Exercice 2 : Traitement thermique d'une vitrocéramique

### Introduction

Le développement des vitrocéramiques a connu récemment une forte accélération car ce sont des matériaux relativement faciles à mettre en forme (comme un verre ou bien encore par usinage pour les vitrocéramiques contenant 60 à 70% de mica) et résistantes grâce à leurs nombreuses phases cristallines. Une propriété importante de ces matériaux est leur très faible coefficient de dilatation thermique (applications : électroménager, miroirs de grands télescopes...).

Un traitement thermique comme celui de la Figure 7 permet d'obtenir *in fine*, en passant par une étape de fusion et de vitrification, des phases cristallines les plus petites possible ( $< 1 \mu\text{m}$ ) pour maximiser la résistance mécanique du matériau, tout en évitant la porosité (presque inévitable par les procédés de frittage, du moins pour les matériaux de grande diffusion). On obtient un matériau contenant 95 à 98% de phases cristallines, dans une matrice vitreuse. Une autre voie, que nous n'aborderons pas ici, est la voie sol-gel, par laquelle un gel est vitrifié en une masse poreuse et sa cristallisation ultérieure est pilotée par la réduction de l'énergie de surface du verre.

On s'intéresse à un mélange d'oxydes dont la composition chimique est donnée dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Composition chimique d'une vitrocéramique à très faible dilatation thermique (C. Cantalini, M. Pelino, voir Références).

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	MgO	ZnO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Autres
% en masse	60,5	21,2	2,8	1,0	6,1	1,6	2,5	2,5	reste

Les oxydes sont livrés sous formes de poudres, longuement mélangés (11 heures), fondus plusieurs fois (et concassés entre-temps) avant le traitement thermique donné sur la Figure 7.

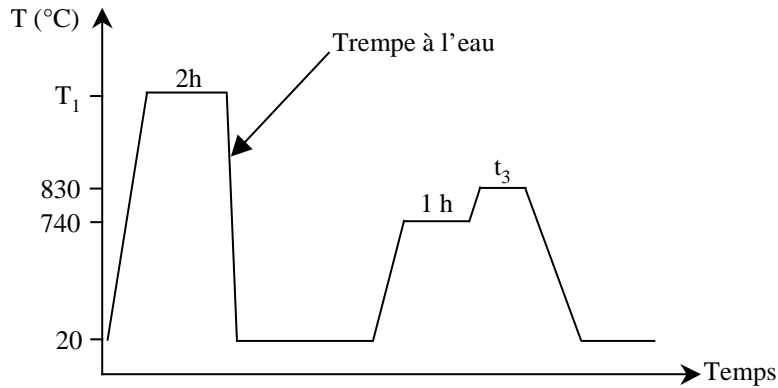


Figure 7 : Traitement thermique d'élaboration de la vitrocéramique (C. Cantalini, M. Pelino, voir Références).

### Questions

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

Quels sont les objectifs du palier à haute température ? Voyez-vous une autre opération à faire tant que le matériau est à haute température ? D'après le diagramme d'équilibre pseudo-binaire de la Figure 8, en ne considérant que les éléments Li, Al, O, Si, quelle est la valeur minimale de la température T<sub>1</sub> pour assurer les objectifs fixés à cette étape ?

Quel est l'état du matériau après le refroidissement rapide ? Toujours d'après le diagramme de la Figure 8, que se passerait-il si le refroidissement était lent ?

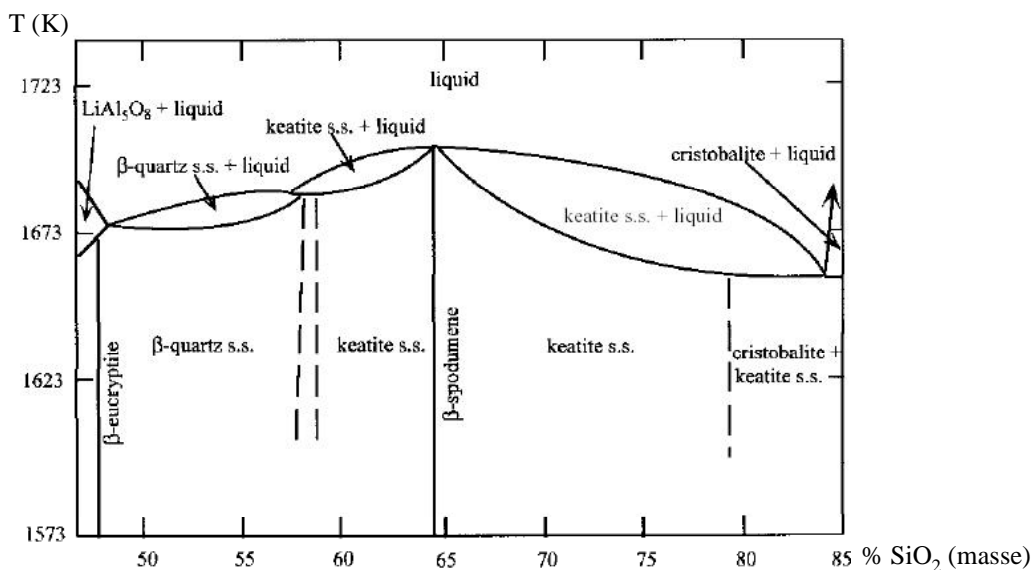


Figure 8 : Diagramme d'équilibre Li<sub>2</sub>O - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> : coupe pseudo-binaire le long de la ligne reliant SiO<sub>2</sub> à LiAlSiO<sub>4</sub>. Source : H. Xu et coll. (voir Références).

## 2.2. Réchauffage

En s'appuyant sur des considérations thermiques, dire pourquoi le réchauffage avant revenu est nécessairement lent.

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

La phase auxiliaire est généralement obtenue par précipitation de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{TiZrO}_4$  sur des hétérogénéités du verre.

En supposant (ce qui est effectivement le cas) qu'un précipité de phase auxiliaire fera germer un unique grain de phase « définitive », combien faut-il de germes par  $\text{mm}^3$  de matière pour que la taille de grains atteigne la valeur que l'on peut mesurer sur la Figure 9a après la fin du traitement ?

En supposant que la vitesse de germination est constante, quelle doit être sa valeur (en nombre de germes par  $\text{mm}^3$  et par seconde) pour le traitement thermique donné sur la Figure 7 ?

En considérant le diagramme temps-température-transformation (TTT) de la Figure 9b, la valeur de  $740^\circ\text{C}$  paraît-elle raisonnable, et pourquoi ?

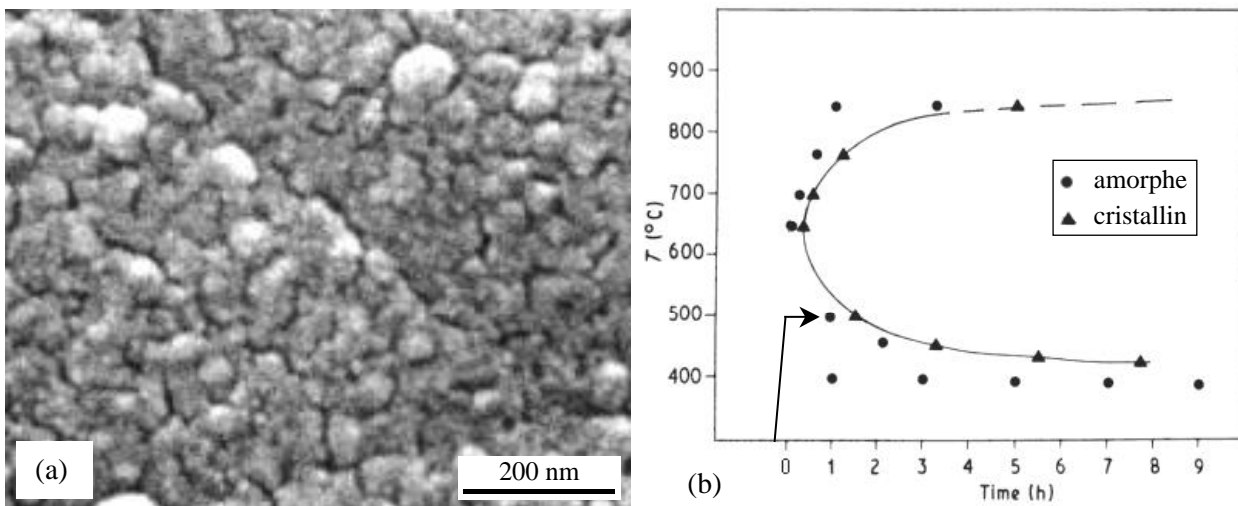


Figure 9 : (a) Microstructure finale et (b) diagramme temps-température-transformation (TTT) du matériau (un exemple de traitement thermique est donné par la flèche). La proportion d'agents de germination du matériau de la figure (b) est légèrement inférieure à celle donnée dans le Tableau 2. Source : C. Cantalini et coll. (voir Références).

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

Quelles sont les phases présentes à l'équilibre au-dessous de  $1320^\circ\text{C}$  ? (Figure 8).

On constate que pour des raisons cinétiques, c'est la phase contenant le moins de silice qui est formée en premier, l'autre phase apparaissant plus tard, par transformation à partir de la première. Quel mécanisme pourrait expliquer ce phénomène ?

On ne s'intéressera dans la suite qu'à la phase apparue en premier.

## 2.5. Calcul du coefficient de dilatation thermique de l'encryptite

L'encryptite a une structure hexagonale dont une maille est représentée sur la Figure 10a. Les coefficients de dilatation thermique selon les axes  $a$  et  $c$  sont calculés par simulation de résonance de phonons, les résultats sont donnés sur la Figure 10.



Calculer, à partir de la Figure 10b, les valeurs de ces coefficients entre 25 et 500°C. Confronter le résultat aux courbes de la Figure 10c.

Quel est le coefficient de dilatation volumique de l'eucryptite à 25°C ? A 500°C ? Quel est alors l'intérêt d'obtenir de nombreux petits grains d'orientations cristallographiques très différentes, dans la microstructure finale ?

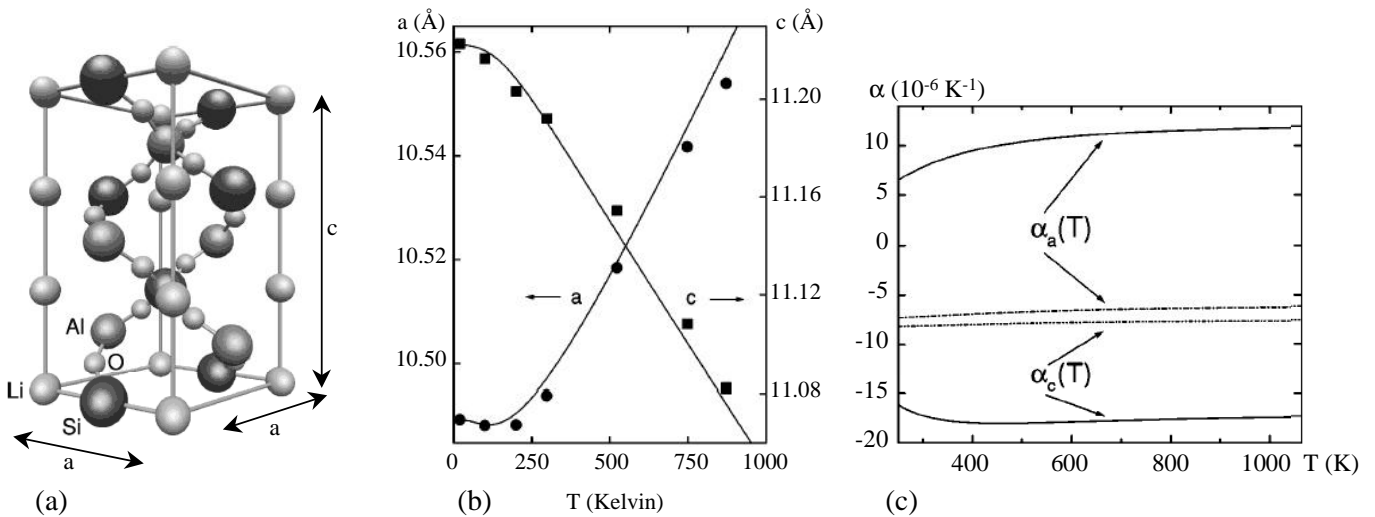


Figure 10 : Structure et coefficient de dilatation thermique de l'eucryptite calculée par vibration de phonons. Source : A.I. Liechtenstein et coll. (voir Références).

## 2.6. Résistance au choc thermique

La rupture par choc thermique s'amorce généralement en surface. Se produit-elle au contact d'un matériau plus chaud ou d'un matériau plus froid ?

En supposant que les matériaux du Tableau 3 ont une résistance à la rupture en traction de l'ordre de 70 MPa, trouver l'écart maximum de température que peut accommoder chacun de ces matériaux. Comment la vitrocéramique se place-t-elle par rapport aux autres matériaux ?

Tableau 3 : Quelques propriétés thermiques et mécaniques de matériaux céramiques. Le Zerodur® est une vitrocéramique utilisée pour les miroirs de grands télescopes.

Matériau	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	E (GPa)	Matériau	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	E (GPa)
Verre silico-sodocalcique	9	70	Porcelaine	6	70
Verre au plomb	9,3	62	Marbre	20	50
Pyrex	3,25	65	Zerodur	0,1	90

### Références :

- B. Dubost, P. Sainfort, « Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*, fiche M1290.
- C. Cantalini, M. Pelino, *Journal of Materials Science* 27 (1992), pp. 450 et 451
- R. Develay, « Traitement thermique des alliages d'aluminium », *Techniques de l'Ingénieur*, fiche M240
- A.I. Liechtenstein, R.O. Jones, S. de Gironcoli, S. Baroni, *Physical Review B* 62, 17 (2000), pp. 11487-11493.
- H. Xu, P.J. Heaney, A. Navrotsky, L. Topor, J. Liu, *American Mineralogist* 84 (1999), pp. 1360-1369.